



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120004765 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 16

(21) 申请号 202510123741.7 *G02F 1/1339* (2006.01)

(22) 申请日 2021.02.09 *G08G 73/10* (2006.01)

(30) 优先权数据 *G07C 271/16* (2006.01)
2020-023546 2020.02.14 JP *G09K 19/56* (2006.01)

(62) 分案原申请数据
202180014254.7 2021.02.09

(71) 申请人 日产化学株式会社
地址 日本

(72) 发明人 山本雄介 国见奈穗 大野慎耀

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int. Cl.
G07C 271/20 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)

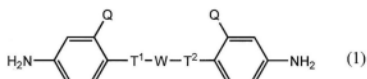
权利要求书1页 说明书40页

(54) 发明名称

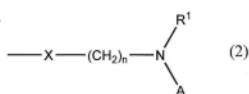
液晶取向剂、液晶取向膜、液晶表示元件和二胺

(57) 摘要

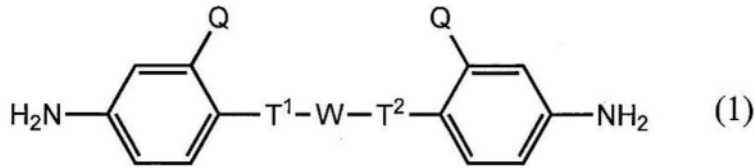
本发明涉及液晶取向剂、液晶取向膜、液晶表示元件和二胺。本申请提供聚酰亚胺系液晶取向膜与密封剂、基板的粘接性(密合性)优异的液晶取向膜、能得到该液晶取向膜的液晶取向剂和具备该液晶取向膜的液晶表示元件。具有式(1)所示的结构二胺、由其得到的聚合物和含有该聚合物的液晶取向剂。式(1)中, T¹和T²各自独立地为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-和-N(CH₃)CO-中的任意者, W为单键或2价的有机基团, Q表示式(2)所示的取代基。存在于分子内的2个Q彼此相同或不



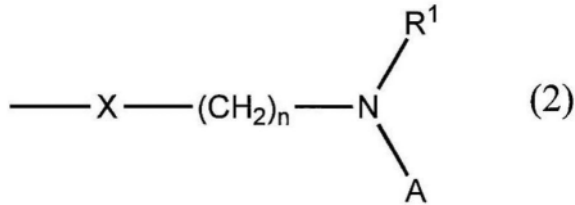
同,



1. 一种下述通式(1)所示的二胺,

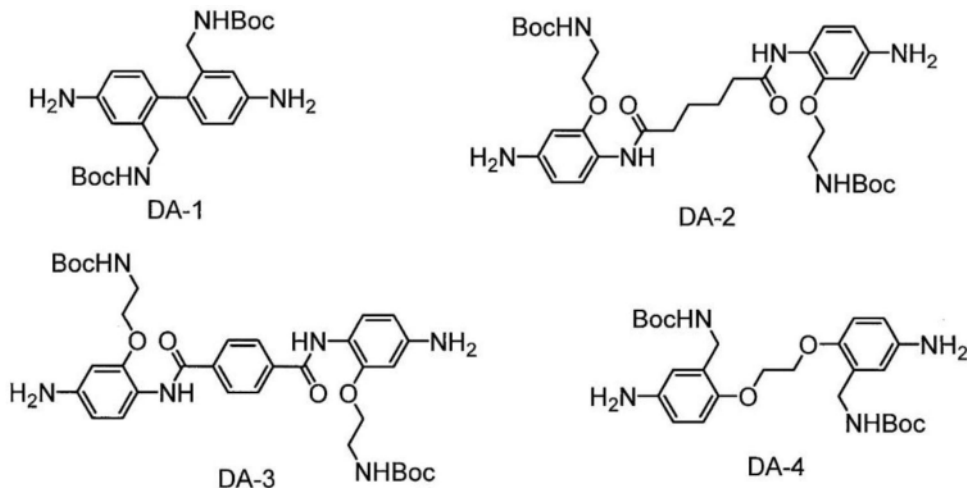


式(1)中, T^1 和 T^2 各自独立地为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-NHC0-、-CONH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-和-N(CH₃)CO-中的任意者,W表示单键或2价的有机基团,其中, T^1 或 T^2 为单键时,W为单键,Q表示下述式(2)所示的取代基,存在于分子内的2个Q彼此相同或不同,



式(2)中,X为单键、-O-、-COO-、-OCO-和-S-中的任意者, R^1 为氢原子或碳数1~5的烷基,A为通过热而被氢原子替换的保护基,n为1~6的整数,

所述二胺如下述DA-1~DA-4中的任意者所示,



液晶取向剂、液晶取向膜、液晶表示元件和二胺

[0001] 本申请是申请日为2021年2月9日、申请号为202180014254.7、发明名称为“液晶取向剂、液晶取向膜、液晶表示元件和二胺”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于液晶表示元件的、具有通过热而被氢原子替换的保护基的聚合物、液晶取向剂、液晶取向膜和使用其的液晶表示元件、以及其中使用的新型二胺。

背景技术

[0003] 作为液晶表示元件,已开发出电极结构、所使用的液晶分子的物性、制造工序等各异的各种驱动方式,例如,已知有TN(twisted nematic,扭曲向列)型、STN(super-twisted nematic,超扭曲向列)型、VA(vertical alignment,垂直排列)型、MVA(multi-domain vertical alignment,多畴垂直排列)型、IPS(in-plane switching,平面转换)型、FFS(fringe field switching,边缘场转换)型、PSA(polymer-sustained alignment,聚合物稳定取向)型等的液晶表示元件。

[0004] 这些液晶表示元件具备液晶取向膜以使液晶分子取向。从耐热性、机械强度、与液晶的亲合性等各种特性良好的角度出发,液晶取向膜的材料一般使用包含聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚硅氧烷等聚合物的被膜。

[0005] 随着液晶表示元件的高精密化,从抑制液晶表示元件的对比度下降、减少残影现象的要求出发,对于液晶取向膜而言,除了表现出优异的液晶取向性、稳定的预倾角以外,高的电压保持率、抑制由交流驱动导致的残影、施加直流电压时残留电荷少、和/或快速缓和由直流电压而累积的残留电荷之类的特性日益变得重要。为了响应上述那样的要求,对于聚酰亚胺系的液晶取向膜已经提出了各种方案(参照专利文献1~5)。

[0006] 现有技术文献:

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平9-316200号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平10-104633号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平8-76128号公报

[0011] 专利文献4:日本特开平9-138414号公报

[0012] 专利文献5:日本特开平11-38415号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

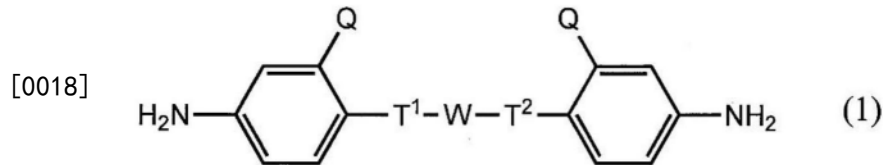
[0014] 在最近的液晶表示元件中,为了扩大有效像素面积而要求进一步缩小基板上的周边外缘部不形成像素的所谓边框区域。随着面板的窄边框化,在将两片基板粘接而制作液晶表示元件时使用的密封剂被涂布到聚酰亚胺系液晶取向膜上,但是由于聚酰亚胺上没有极性基团,因此密封剂与液晶取向膜表面不能形成共价键,存在基板彼此的粘接变得不充

分的问题。因此,提高聚酰亚胺系液晶取向膜与密封剂、基板的粘接性(密合性)成为课题。

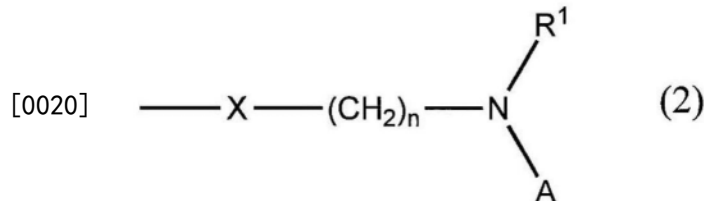
[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人们为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过向液晶取向剂所含的聚合物中导入特定结构可同时改善各种特性,从而完成了本发明。本发明基于所述见解,主旨如下。

[0017] 1.一种液晶取向剂,其含有由下述通式(1)所示的二胺得到的聚合物和有机溶剂。



[0019] (式(1)中, T^1 和 T^2 各自独立地为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-中的任意者,W为单键或2价的有机基团(其中, T^1 或 T^2 为单键时,W为单键)、Q表示下述式(2)所示的取代基。存在于分子内的2个Q彼此相同或不同。)



[0021] (式(2)中,X为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-S-中的任意者, R^1 为氢原子或碳数1~5的烷基,A为通过热而被氢原子替换的保护基,n为1~6的整数。)

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明的液晶取向剂,可得到聚酰亚胺系液晶取向膜与密封剂、基板的粘接性(密合性)优异的液晶表示元件和提供该元件的液晶取向膜。

[0024] 根据本发明的液晶取向剂,可得到与密封剂的密合性优异的液晶取向膜。通过使用该液晶取向膜,可得到基板彼此的密合性优异、抗冲击的液晶表示元件。与密封剂的密合性提高的机制可能并不明确,可认为具有N-A结构的基团处于苯环的规定位置,从而在A基团从二胺所具有的N-A基团离去而被氢原子替换时分子内环化得到抑制。认为其结果是,加热使保护基离去而生成的氨基在液晶取向膜的表面露出,由于该基团与密封剂中的官能团之间的相互作用,液晶取向膜与密封剂的密合性得到提高。

具体实施方式

[0025] 本发明的液晶取向剂是含有由具有上述式(1)所示的结构(以下也称为特定结构。)的二胺得到的聚合物(以下也称为特定聚合物。)的液晶取向剂。以下对各条件进行详述。

[0026] <具有特定结构的二胺>

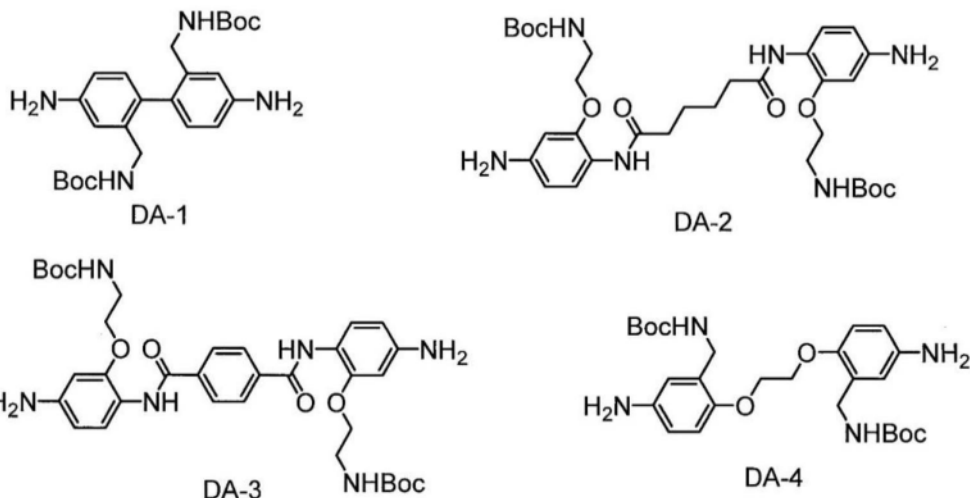
[0027] 上述式(1)中, T^1 、 T^2 、W、和Q的含义如上所述。

[0028] 上述式(1)中, T^1 和 T^2 优选各自独立地为单键、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、和-N(CH₃)-中的任意者,W优选为单键或包含直链状、支链状或环状结构的烃基。烃基的碳数优选为1~20,烃基的一部分任选被-O-、-COO-或-OCO-取代。作为环状结构的优选的

具体例,可列举亚苯基、亚环己基。

[0029] 上述式(2)中,X优选为单键、-O-、-COO-和-OCO-中的任意者,R¹优选为氢原子。A优选为叔丁氧基羰基,n优选为1~6的整数。

[0030] 作为上述式(1)的二胺的具体例,可例示以下的DA-1~DA-4所示的二胺,但是不限于这些。需要说明的是,式中,Boc表示叔丁氧基羰基。

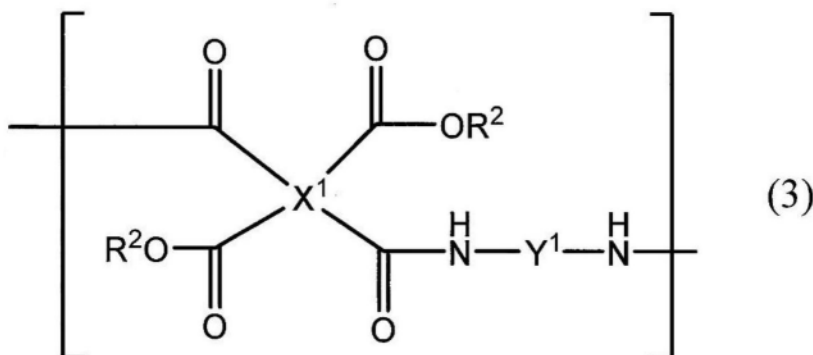


[0031]

[0032] <聚合物>

[0033] 本发明的聚合物是使用上述二胺得到的聚合物。作为具体例,可列举聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰亚胺、聚脲、聚酰胺等,从用作液晶取向剂的观点出发,更优选为选自具有下述式(3)所示的结构单元的聚酰亚胺前体和作为其酰亚胺化物的聚酰亚胺中的至少1种。

[0034]



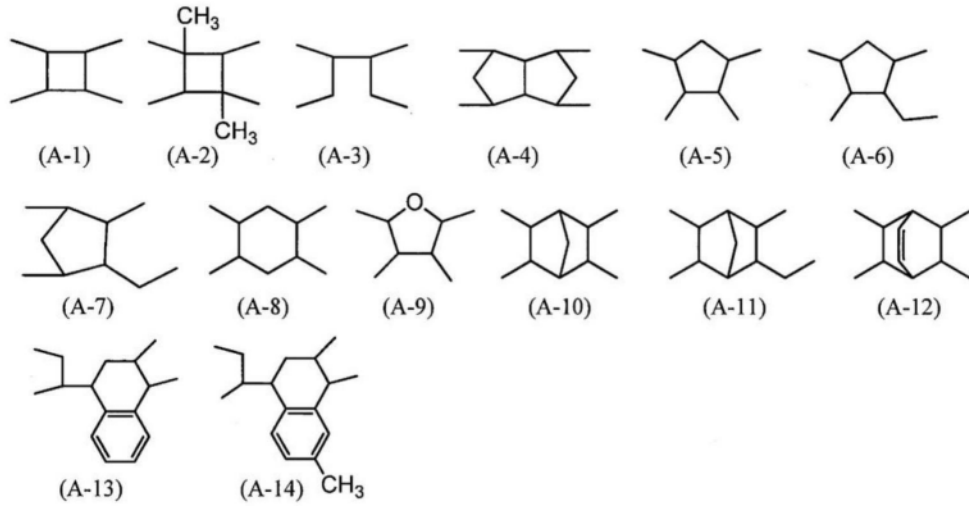
[0035] 其中,X¹是来自四羧酸衍生物的4价的有机基团,Y¹是来自具有上述式(1)所示的结构二胺的2价的有机基团,R²是氢原子或碳数1~5的烷基。从容易通过加热而酰亚胺化的角度出发,R²优选为氢原子、甲基或乙基。存在2个的R²彼此相同或不同。

[0036] <四羧酸二酐>

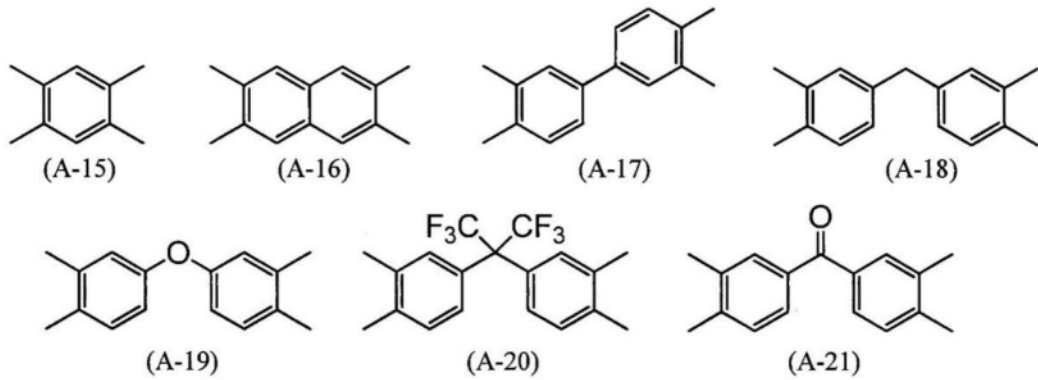
[0037] X₁是来自四羧酸衍生物的4价的有机基团,其结构没有特别限定。另外,聚酰亚胺前体中的X₁可根据聚合物在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、累积电荷等所需特性的程度来适宜选择,同一聚合物中可以作为一种,也可以混杂有两种以上。

[0038] 若示出X₁的具体例,可列举国际公开公报2015/119168的项13~项14所揭示的式(X-1)~(X-46)的结构等。

[0039] 以下示出优选的X₁的结构,但是本发明不受这些的限定。



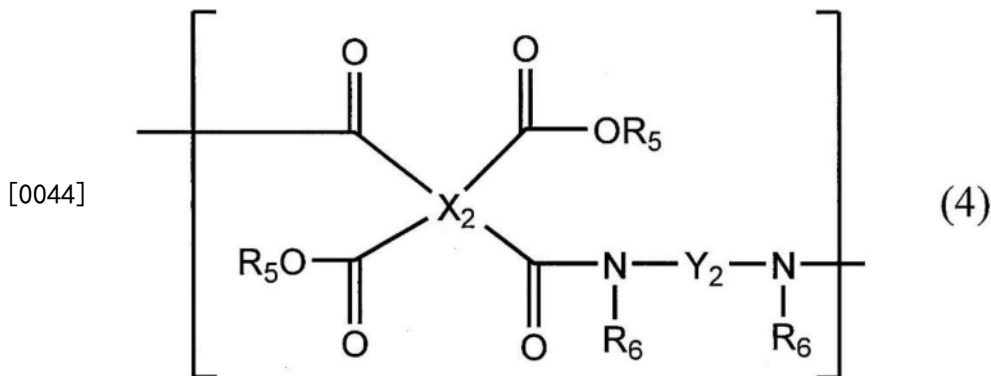
[0040]



[0041] 上述结构中,从光取向性的观点出发,特别优选(A-1)、(A-2),从进一步提高累积电荷的缓和速度的观点出发,特别优选(A-4),从进一步提高液晶取向性和累积电荷的缓和速度的观点出发,特别优选(A-15)~(A-17)等。

[0042] <聚合物(其它结构单元)>

[0043] 具有式(3)所示的结构单元的聚酰亚胺前体可以在不损害本发明的效果的范围内还具有选自下述式(4)所示的结构单元和其酰亚胺化结构中的至少1种。



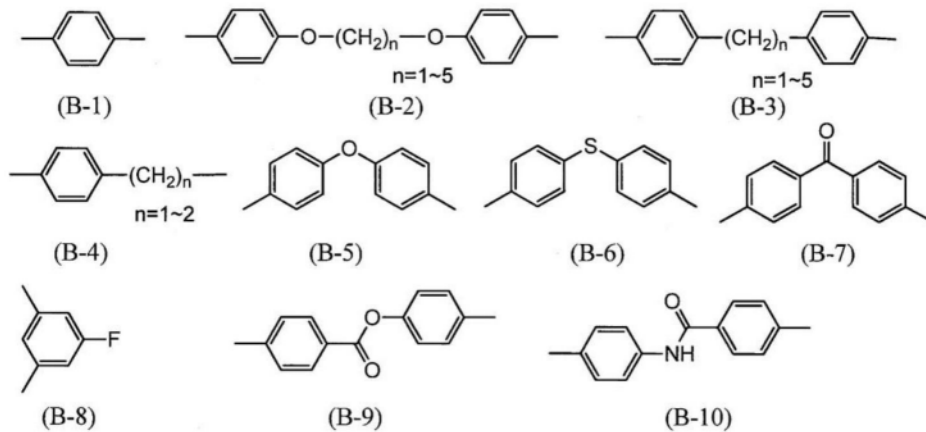
[0045] 式(4)中, X_2 是来自四羧酸衍生物的4价的有机基团, Y_2 是来自在主链方向不含式(1)的结构二胺的2价的有机基团, R_5 与上述式(3)的 R_2 的定义相同, R_6 表示氢原子或碳数1~4的烷基。另外,存在2个的 R_6 中的至少一个优选为氢原子。存在2个的 R_5 和 R_6 分别彼此相同

或不同。

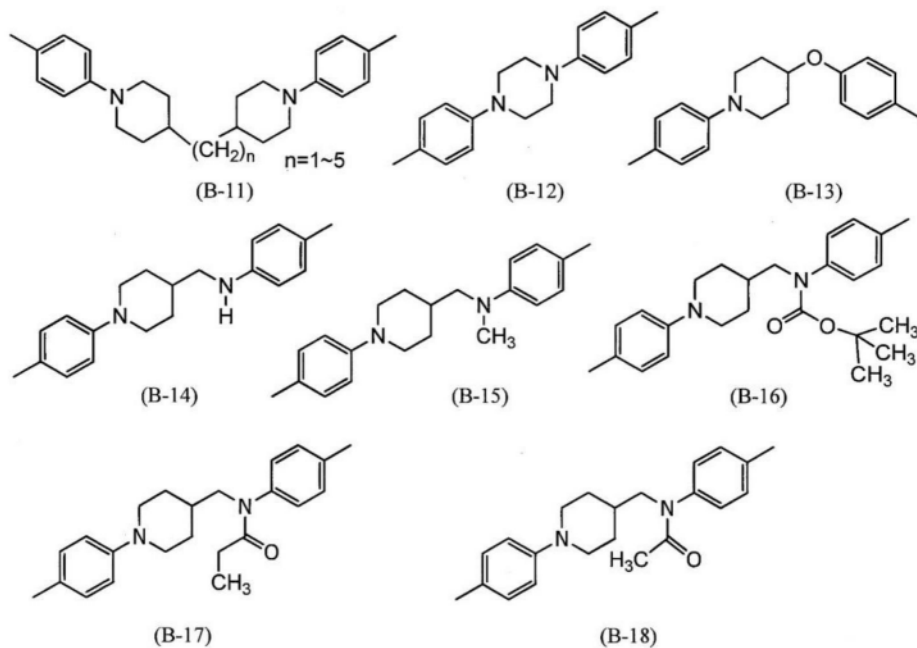
[0046] 作为 X_2 的具体例、包括优选例在内,可列举与式(3)的 X_1 所例示的例子相同的结构。另外,聚酰亚胺前体中的 Y_2 是来自在主链方向不含式(1)的结构的二胺的二价的有机基团,其结构没有特别限定。另外, Y_2 可根据聚合物在溶剂中的溶解性、液晶取向剂的涂布性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持率、累积电荷等所需特性的程度来适宜选择,在同一聚合物中可以作为一种,也可以混杂有两种以上。

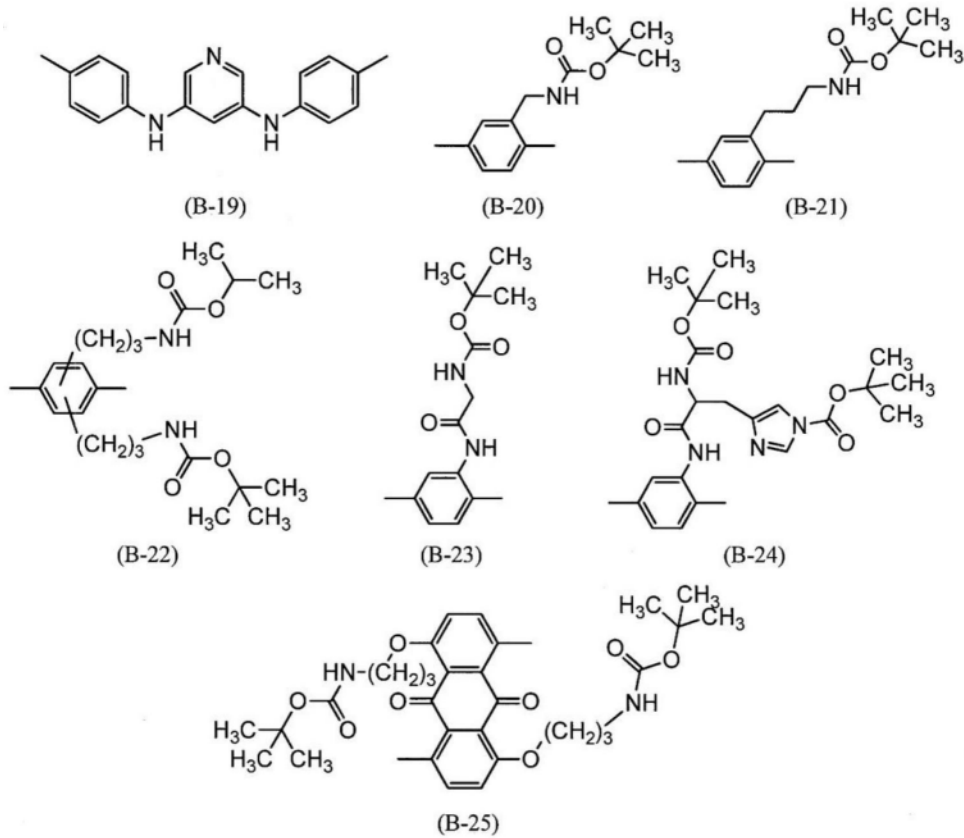
[0047] 若例示 Y_2 的具体例,可列举国际公开公报2015/119168的项4所揭示的式(2)的结构和项8~项12所揭示的式(Y-1)~(Y-97)、(Y-101)~(Y-118)的结构;国际公开公报2013/008906的项6所揭示的式(2)中去除2个氨基而成的二价的有机基团;国际公开公报2015/122413的项8所揭示的式(1)中去除2个氨基而成的二价的有机基团;国际公开公报2015/060360的项8所揭示的式(3)的结构;日本公开专利公报2012-173514的项8所记载的式(1)中去除2个氨基而成的二价的有机基团;国际公开公报2010-050523的项9所揭示的式(A)~(F)中去除2个氨基而成的二价的有机基团等。

[0048] 以下示出优选的 Y_2 的结构,但是本发明不受这些的限定。

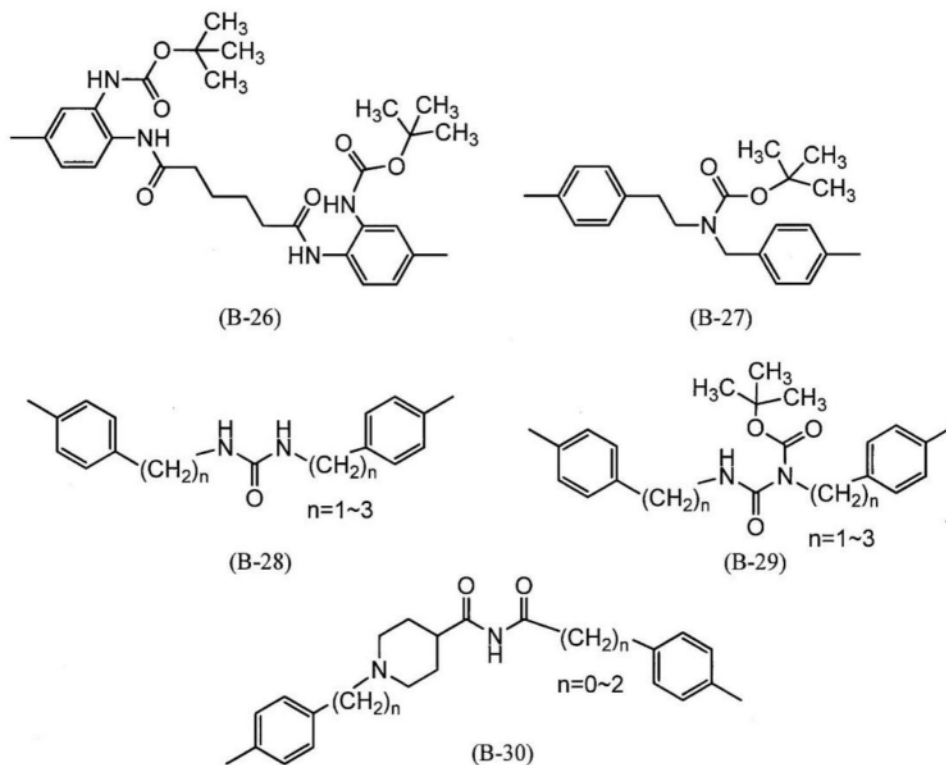


[0049]





[0050]



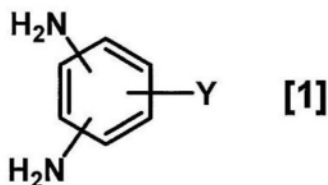
[0051] 上述结构中,从进一步提高膜硬度的观点出发,特别优选(B-28)、(B-29)等,从进一步提高液晶取向性的观点出发,特别优选(B-1)~(B-3)等,从进一步提高累积电荷的缓和速度的观点出发,特别优选(B-14)~(B-18)和(B-27)等,从进一步提高电压保持率的观

点出发,优选(B-26)等。

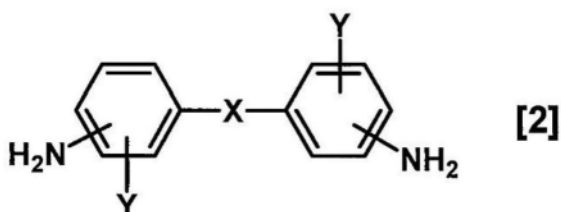
[0052] 需要说明的是,(B-28)~(B-30)中,存在2个的n彼此相同或不同。

[0053] <具有特定侧链结构的二胺>

[0054] 另外,作为 Y^2 ,还优选使用具有特定侧链结构的二胺。具有特定侧链结构的二胺例如如下述式[1]、[2]所示。



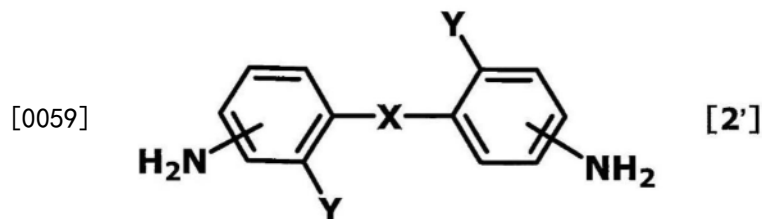
[0055]



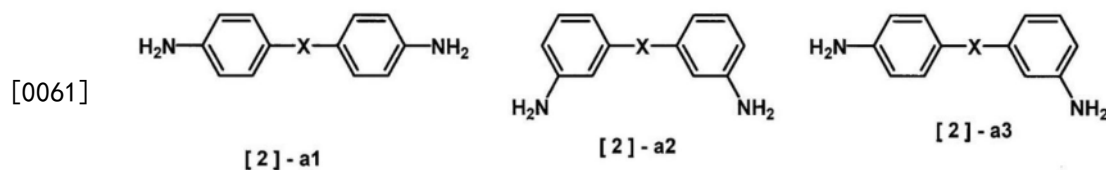
[0056] 上述式[2]中,X表示单键、-O-、-C(CH₃)₂-、-NH-、-CO-、-NHCO-、-COO-、-(CH₂)_m-、-SO₂-或由它们的任意组合构成的2价的有机基团。其中,X优选为单键、-O-、-NH-、-O-(CH₂)_m-O-。作为“它们的任意组合”,可列举-O-(CH₂)_m-O-、-O-C(CH₃)₂-、-CO-(CH₂)_m-、-NH-(CH₂)_m-、-SO₂-(CH₂)_m-、-CONH-(CH₂)_m-、-CONH-(CH₂)_m-NHCO-、-COO-(CH₂)_m-OCO-等,但是不限于这些。m为1~8的整数。

[0057] 另外,上述式[1]、[2]中,Y各自独立地表示选自式[S1]~[S3]所示的侧链结构中的至少1种。上述式[2]中存在2个的Y彼此相同或不同。式[S1]~[S3]所示的侧链结构的详细情况如后所述。

[0058] 另外,上述式[2]中,Y相对于X的位置可以为间位,也可以为邻位,可以优选为邻位。即,上述式[2]优选为下述式[2']。

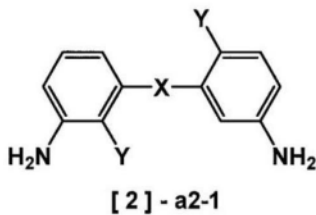
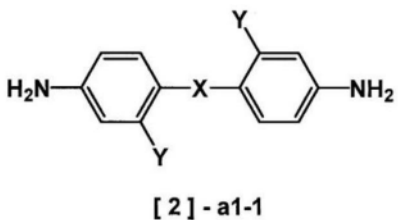


[0060] 另外,上述式[2]中,2个氨基(-NH₂)的位置可以为苯环上的任意位置,优选下述式[2]-a1~[2]-a3所示的位置,更优选为下述式[2]-a1。下述式中,X与上述式[2]时同样。需要说明的是,下述式[2]-a1~[2]-a3用于说明2个氨基的位置,省略了上述式[2]中所示的Y的记载。

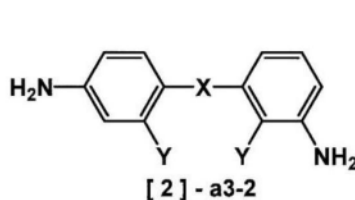
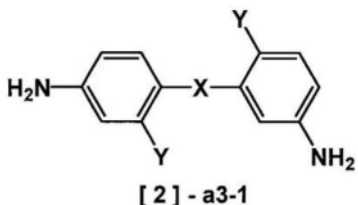
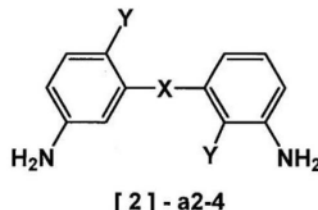
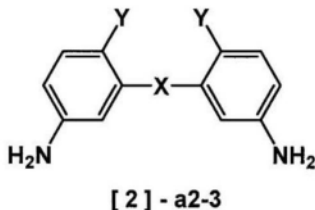
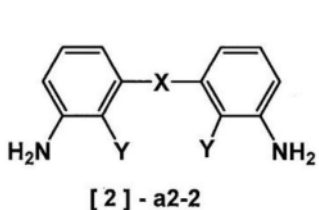


[0062] 因此,若基于上述式[2']和[2]-a1~[2]-a3,上述式[2]优选为选自下述式[2]-a1-1~[2]-a3-2中的任意结构,更优选下述式[2]-a1-1所示的结构。下述式中,X和Y分别与

式[2]时同样。



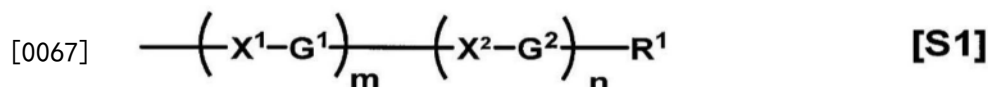
[0063]



[0064] 这些上述式[2]所示的二侧链二胺可以单独使用一种或将两种以上混合使用。可以根据液晶取向膜、液晶表示元件所要求的特性单独使用一种或将两种以上混合使用,另外在将两种以上混合使用的情况下,可以适宜调整其比例等。

[0065] 上述式[1]、[2]中,Y表示选自下述式[S1]~[S3]所示的组中的特定侧链结构。以下按照式[S1]~[S3]的顺序对该特定侧链结构进行说明。

[0066] 作为特定侧链结构的例子,包括具有下述式[S1]所示的特定侧链结构的二胺。



[0068] 上述式[S1]中, X^1 和 X^2 各自独立地表示单键、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a为1~15的整数)、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-0-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 或 $-\left((\text{CH}_2)_{a1}-\text{A}_1\right)_{m1}-$ 。其中,多个a1各自独立地为1~15的整数,多个 A_1 各自独立地表示氧原子或 $-\text{COO}-$, m_1 为1~2。

[0069] 其中,从原料的入手性、合成的容易性方面的观点出发, X^1 和 X^2 各自独立地优选为单键、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a为1~15的整数)、 $-0-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{COO}-$ 。更优选 X^1 和 X^2 各自独立地为单键、 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a为1~10的整数)、 $-0-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{COO}-$ 。

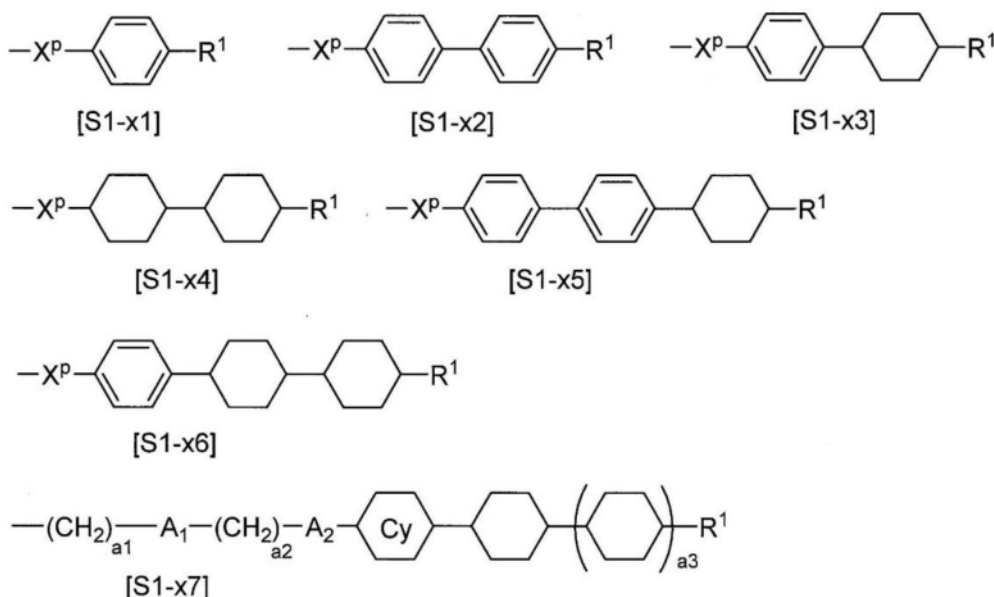
[0070] 另外,上述式[S1]中, G^1 和 G^2 各自独立地表示选自碳数6~12的2价的芳香族基团或碳数3~8的2价的脂环式基团中的2价的环状基团。该环状基团上的任意的氢原子任选被碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基、碳数1~3的含氟烷基、碳数1~3的含氟烷氧基或氟原子取代。 m 和 n 各自独立地为0~3的整数, m 和 n 的合计为1~4。

[0071] X^1 、 X^2 、 G^1 和 G^2 存在多个时,多个存在的 X^1 、 X^2 、 G^1 和 G^2 分别彼此相同或不同。

[0072] 另外,上述式[S1]中, R^1 表示碳数1~20的烷基、碳数1~20的烷氧基或碳数2~20的烷氧基烷基,形成 R^1 的任意的氢任选被氟取代。其中,作为碳数6~12的2价的芳香族基团

的例子,可列举亚苯基、亚联苯基、亚萘基等。另外,作为碳数3~8的2价的脂环式基团的例子,可列举亚环丙基、亚环己基等。

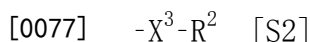
[0073] 因此,作为上述式[S1]的优选的具体例,可列举下述式[S1-x1]~[S1-x7],但是不限于这些。



[0074]

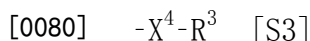
[0075] 上述式[S1-x1]~[S1-x7]中, R^1 与上述式[S1]时同样。 X^{P} 表示 $-(\text{CH}_2)_a-$ (a 为1~15的整数)、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。 A_1 表示氧原子或 $\text{COO}-*$ (带有“*”的连接键与 $(\text{CH}_2)_{a_1}$ 键合)。 A_2 表示氧原子或 $*-\text{COO}-$ (带有“*”的连接键与 $(\text{CH}_2)_{a_2}$ 键合)。 a_1 为0或1的整数, a_2 为2~10的整数。 Cy 、即环己烷环中记载为“Cy”的基团表示1,4-亚环己基或1,4-亚苯基。

[0076] 另外,作为特定侧链结构的例子,有下述式[S2]所示的特定侧链结构。

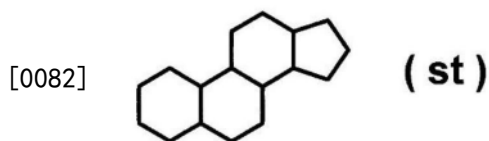


[0078] 上述式[S2]中, X^3 表示单键、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。其中,从液晶取向性的观点出发, X^3 优选为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。 R^2 表示碳数1~20的烷基或碳数2~20的烷氧基烷基,形成 R^2 的任意的氢任选被氟取代。其中,从液晶取向性的观点出发, R^2 优选为碳数3~20的烷基或碳数2~20的烷氧基烷基。

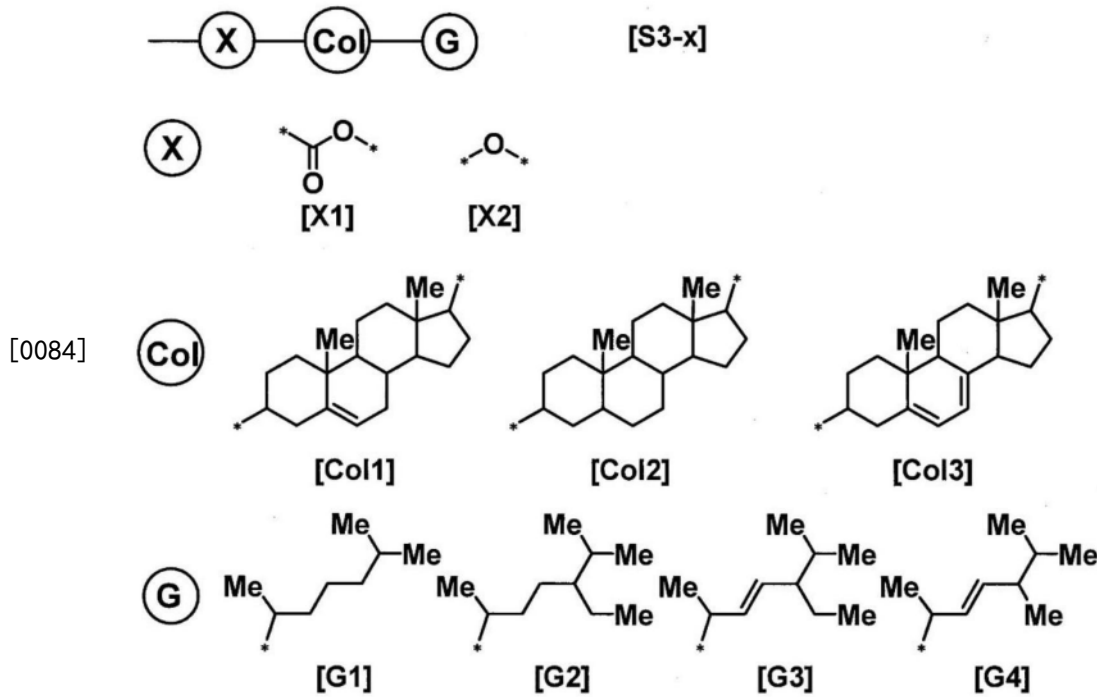
[0079] 进而,作为特定侧链结构的例子,有下述式[S3]所示的特定侧链结构。



[0081] 上述式[S3]中, X^4 表示 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。 R^3 表示具有类固醇骨架的结构。这里的类固醇骨架具有3个六元环与1个五元环键合而成的下述式(st)所示的骨架。



[0083] 作为上述式[S3]的例子,可列举下述式[S3-x],但是不限定此。



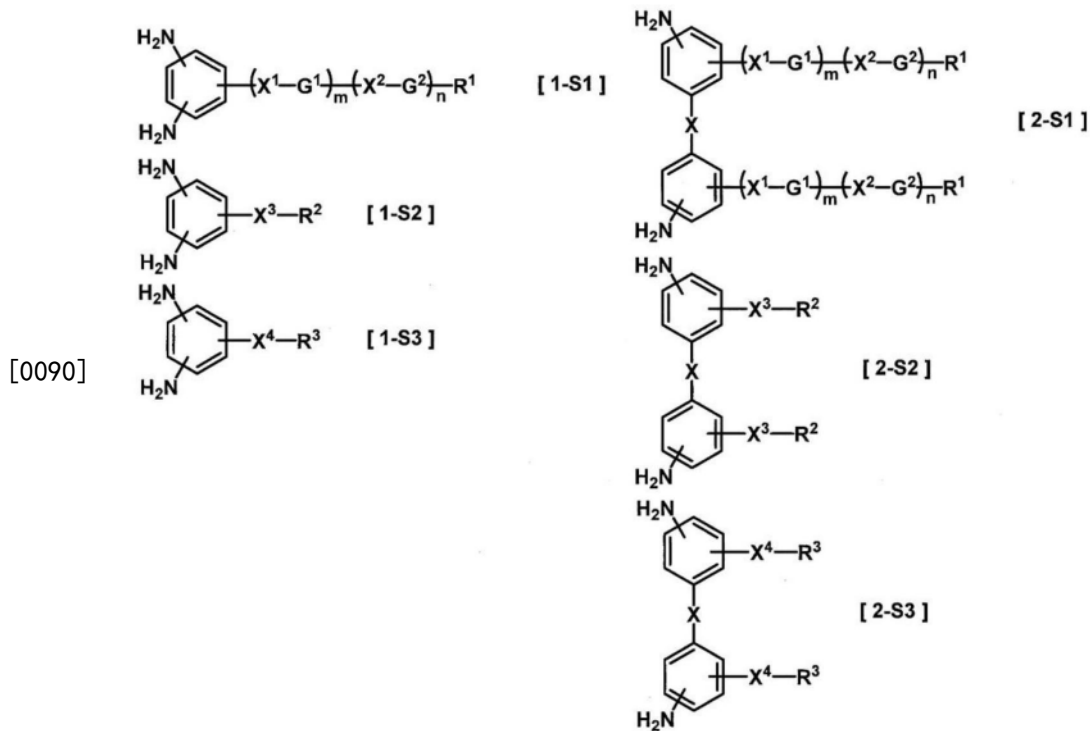
[0085] 上述式[S3-x]中,X表示上述式[X1]或[X2]。另外,Co1表示选自由上述式[Co11]~[Co13]组成的组中的基团,G表示选自由上述式[G1]~[G4]组成的组中的基团。*表示与其它基团键合的部位。

[0086] 作为上述式[S3-x]中的X、Co1和G的优选组合的例子,可列举式[X1]与式[Co11]与[G2]的组合、式[X1]与式[Co12]与[G2]的组合、式[X2]与式[Co11]与[G2]的组合、式[X2]与式[Co12]与[G2]的组合、式[X1]与式[Co13]与[G1]的组合。

[0087] 另外,作为上述式[S3]的具体结构,可列举日本特开平4-281427号公报的段落[0024]中记载的类固醇化合物去除羟基(hydroxyl group)而成的结构、该公报的段落[0030]中记载的类固醇化合物去除酰氨基而成的结构、该公报的段落[0038]中记载的类固醇化合物去除氨基而成的结构、该公报的段落[0042]的类固醇化合物去除卤素基而成的结构、和日本特开平8-146421的段落[0018]~[0022]中记载的结构等。

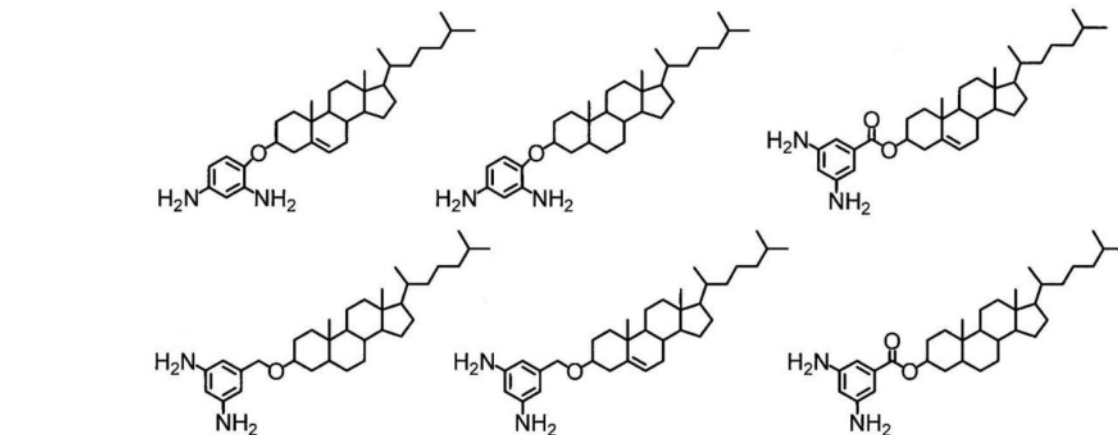
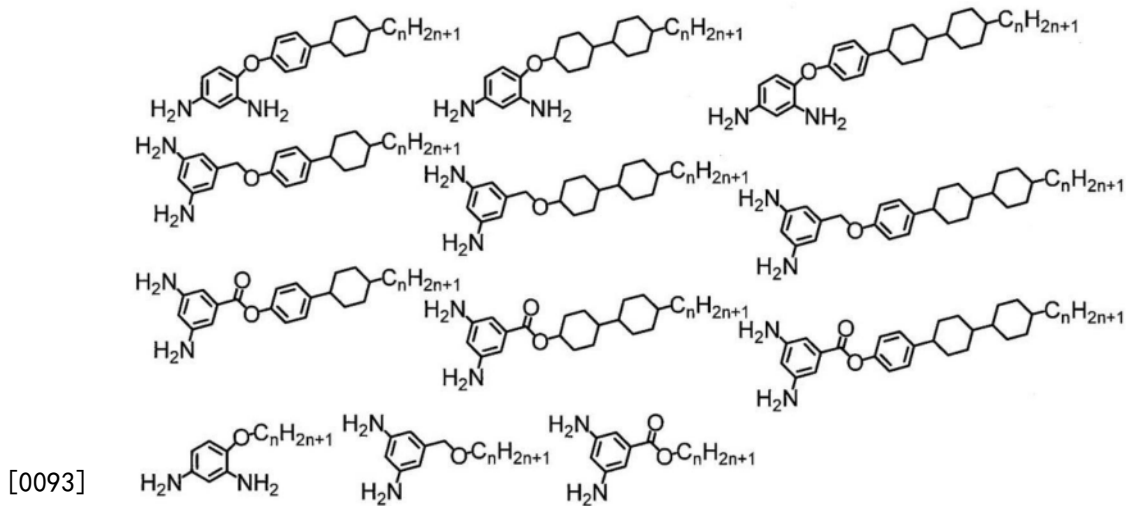
[0088] 这些具有上述式[S1]~[S3]所示的特定侧链结构的二胺可以单独使用一种或将两种以上混合使用。可以根据液晶取向膜、液晶表示元件所要求的特性单独使用一种或将两种以上混合使用,另外,在将两种以上混合使用的情况下,可以适宜调整其比例等。

[0089] 其中,作为具有选自上述式[S1]~[S3]所示的组中的侧链结构的二胺,可列举例如分别具有下述式[1-S1]~[1-S3]、[2-S1]~[1-S3]的结构二胺。

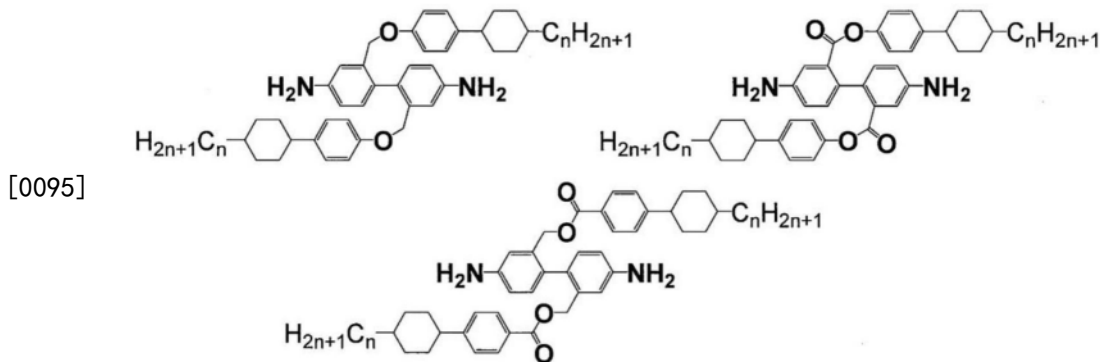


[0091] 上述式[1-S1]、[2-S1]中, X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 R^1 、 m 和 n 与上述式[S1]时同样。上述式[1-S2]中, X^3 和 R^2 与上述式[S2]时同样。上述式[1-S3]中, X^4 和 R^3 与上述式[S3]时同样。上述式[1-S1]和[2-S1]~[2-S3]中, X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 X^3 、 R^2 、 X^4 、 R^3 、 m 和 n 存在多个时,多个存在的 X^1 、 X^2 、 G^1 、 G^2 、 X^3 、 R^2 、 X^4 、 R^3 、 m 和 n 分别彼此相同或不同。

[0092] 其中,作为上述式[1-S1]~[1-S3]所示的二胺,可列举例如如下所示的具体结构,但是不限于此。



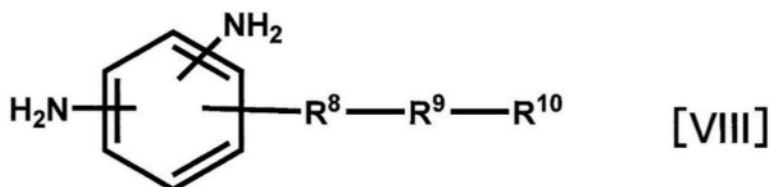
[0094] 作为上述式[2-S1]~[2-S3]所示的二胺,可列举例如如下所示的具体结构,但是不限于此。



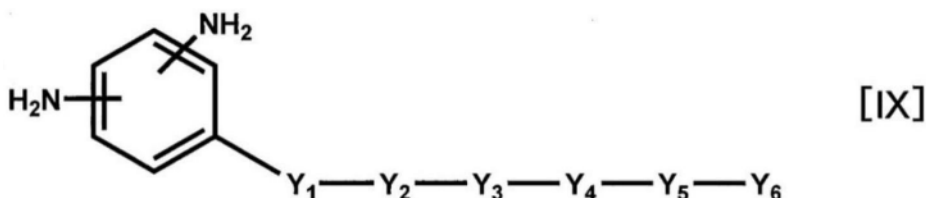
[0096] <其它二胺:具有光反应性侧链的二胺>

[0097] 另外,作为 Y^2 ,还优选使用具有光反应性侧链的二胺。通过使二胺成分含有具有光反应性侧链的二胺,能够向特定聚合物、其他的聚合物导入光反应性侧链。

[0098] 作为具有光反应性侧链的二胺,可列举例如下述式[VIII]或[IX]所示的二胺,但是不限于这些。



[0099]

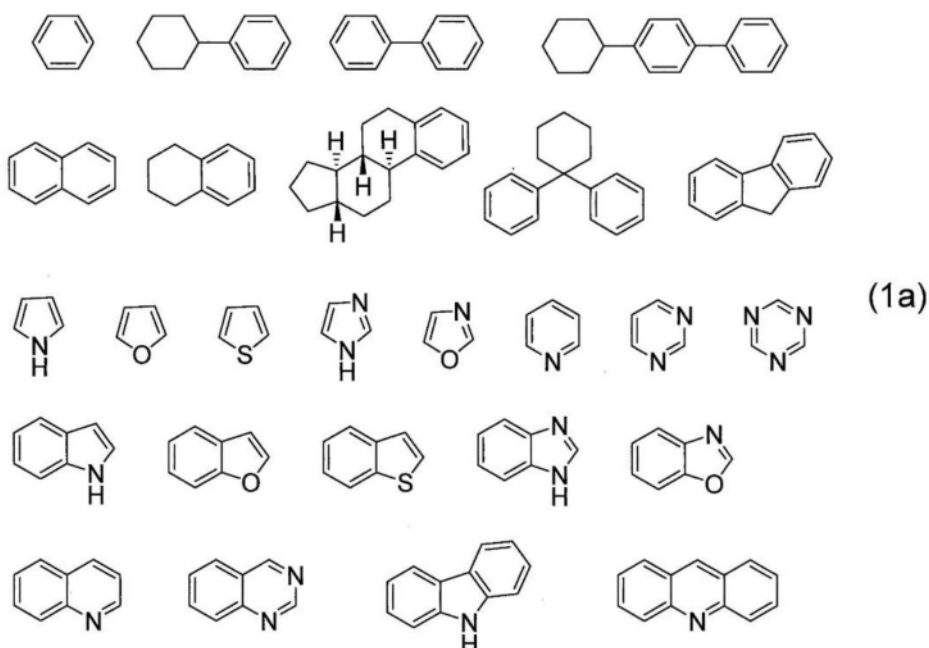


[0100] 上述式[VIII]和[IX]中,2个氨基(-NH₂)的位置可以为苯环上的任意位置,例如,相对于侧链的连接基团,可列举苯环上的2,3位、2,4位、2,5位、2,6位、3,4位或3,5位。从合成聚酰胺酸时的反应性方面出发,优选2,4位、2,5位或3,5位。如果也考虑合成二胺时的容易性,则更优选2,4位或3,5位。

[0101] 另外,上述式[VIII]中,R⁸表示单键、-CH₂-、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-CH₂O-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-或-N(CH₃)CO-。R⁸特别优选为单键、-O-、-COO-、-NHCO-或-CONH-。

[0102] 另外,上述式[VIII]中,R⁹表示单键或任选被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。这里的亚烷基的-CH₂-可任选被-CF₂-或-CH=CH-替换,在以下的任意基团互不相邻的情况下,任选被这些基团替换:-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、或者二价的碳环或杂环。

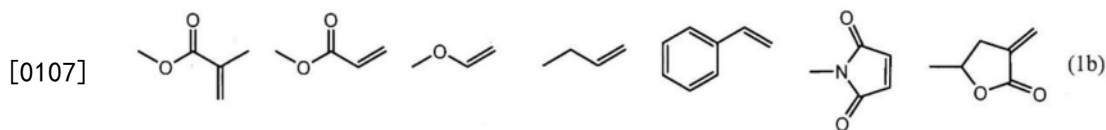
[0103] 上述之中,二价的碳环或杂环可以具体示出选自下述式(1a)中的结构,但是不限定此。



[0104]

[0105] 另外,上述式[VIII]中,R⁹可以利用通常的有机合成方法来形成,从合成容易性的观点出发,优选为单键或碳原子数1~12的亚烷基。

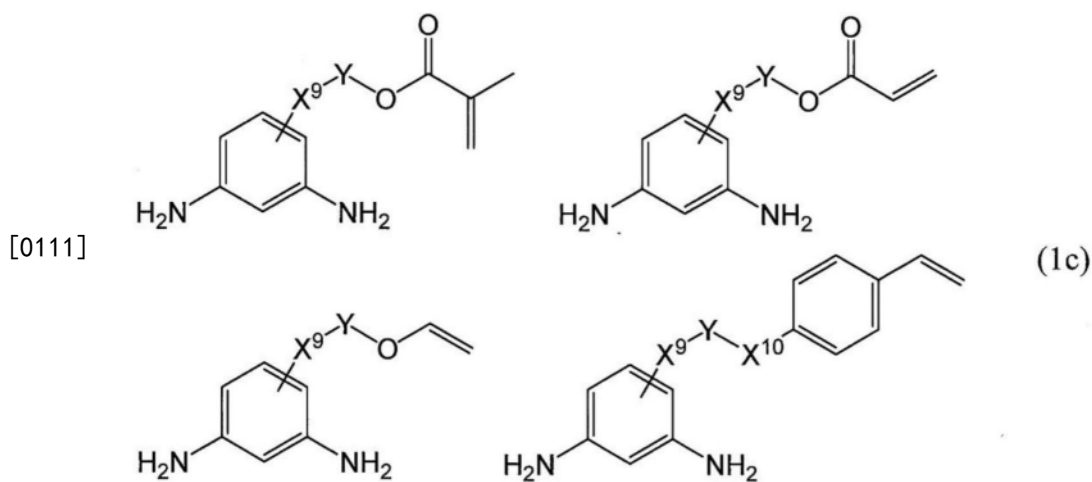
[0106] 另外,上述式[VIII]中, R^{10} 表示选自由下述式(1b)组成的组中的光反应性基团。其中,从光反应性的观点出发, R^{10} 优选为甲基丙烯酰基、丙烯酰基或乙烯基。



[0108] 另外,上述式[IX]中, Y_1 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CO}-$ 。 Y_2 表示碳数1~30的亚烷基或者二价的碳环或杂环。这里的亚烷基、二价的碳环或杂环中的1个或多个氢原子任选被氟原子或有机基团取代。在以下的基团互不相邻的情况下, Y_2 的 $-\text{CH}_2-$ 任选被这些基团替换: $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 。需要说明的是,作为上述有机基团,可列举例如选自由下述基团组成的组中的取代基:含有卤素原子的烷基、含有卤素原子的烷氧基、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烯基;以及,上述含有卤素原子的烷基、含有卤素原子的烷氧基、烷基、烷氧基和烯基的任意的亚甲基所具有的碳-碳键被氧原子中断的含有杂原子的基团。

[0109] 另外,上述式[IX]中, Y_3 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或单键。 Y_4 表示肉桂酰基。 Y_5 表示单键、碳数1~30的亚烷基、或者二价的碳环或杂环。这里的亚烷基、二价的碳环或杂环中的1个或多个氢原子任选被氟原子或有机基团取代。以下的基团互不相邻的情况下, Y_5 中的 $-\text{CH}_2-$ 任选被这些基团替换: $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 。 Y_6 表示丙烯酰基或甲基丙烯酰基等光聚合性基团。需要说明的是,作为上述有机基团,可列举例如选自由下述基团组成的组中的取代基:含有卤素原子的烷基、含有卤素原子的烷氧基、碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烯基;以及,上述含有卤素原子的烷基、含有卤素原子的烷氧基、烷基、烷氧基和烯基的任意的亚甲基所具有的碳-碳键被氧原子中断的含有杂原子的基团。

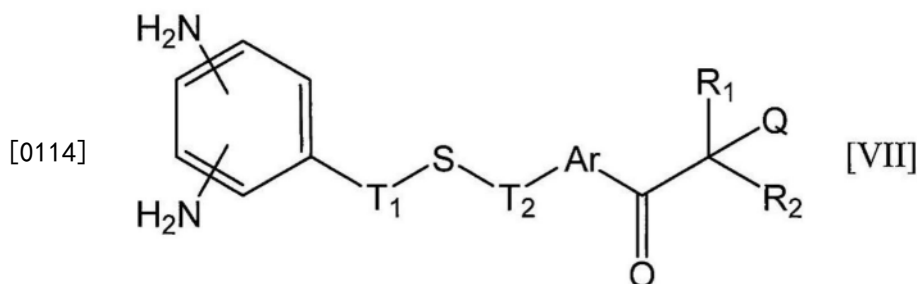
[0110] 作为这样的上述式[VIII]或[IX]所示的具有光反应性侧链的二胺的具体例,可列举选自下述式(1c)的二胺,但是不限定此。



[0112] 上述式(1c)中, X^9 和 X^{10} 各自独立地表示单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 或 $-\text{NH}-$ 。 Y 表示任选被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。

[0113] 作为具有光反应性侧链的二胺,还可列举下述式[VII]的二胺。式[VII]的二胺在侧链包含具有自由基产生结构的部位。自由基产生结构因紫外线照射而分解并产生自由

基。



[0115] 上述式[VII]中,Ar表示选自由亚苯基、亚萘基和亚联苯基组成的组中的至少1种芳香族烃基,所述芳香族烃基的氢原子任选被卤素原子取代。羰基所键合的Ar会干预紫外线的吸收波长,因此,在长波长化的情况下,优选为亚萘基、亚联苯基那样的共轭长度较长的结构。另一方面,若Ar成为亚萘基、亚联苯基那样的结构,则溶解性有时变差,此时,合成难度变高。如果紫外线的波长为250nm~380nm的范围,则即使是苯基也能够获得充分的特性,因此,Ar最优选为苯基。

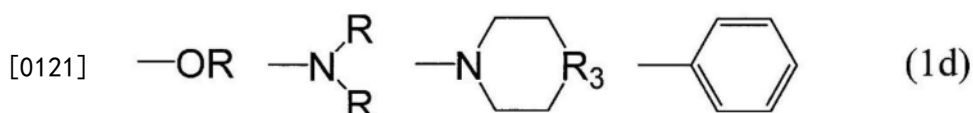
[0116] 上述Ar中,芳香族烃基可以设有除卤素原子以外的取代基。作为这里的取代基的例子,优选为烷基、羟基、烷氧基、氨基等供电子性有机基团。

[0117] 另外,上述式[VII]中, R_1 和 R_2 各自独立地表示碳原子数1~10的烷基、烷氧基、苄基或苯乙基。在烷基、烷氧基的情况下,任选由 R_1 和 R_2 形成环。

[0118] 另外,上述式[VII]中, T_1 和 T_2 各自独立地表示单键、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-CH₂O-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-或-N(CH₃)CO-的连接基团。

[0119] 另外,式[VII]中,S表示单键、或者未取代或被氟原子取代的碳原子数1~20的亚烷基。这里的亚烷基中的-CH₂-或-CF₂-可被-CH=CH-任选替换,在以下列举的任意基团互不相邻的情况下,任选被这些基团替换;-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、二价的碳环、二价的杂环。

[0120] 另外,式[VII]中,Q表示选自下述式(1d)的结构。

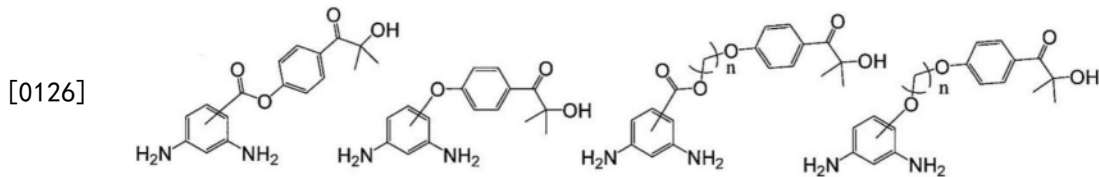


[0122] 上述式(1d)中,R表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。 R_3 表示-CH₂-、-NR-、-O-或-S-。存在2个的R彼此相同或不同。

[0123] 另外,上述式[VII]中,Q优选为供电子性的有机基团,优选为在上述Ar的例子中也列举的羟基、烷氧基、氨基等。Q为氨基衍生物时,在作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的聚合时,有可能发生所产生的羧酸基与氨基形成盐等不良情况,因此,更优选为羟基或烷氧基。

[0124] 另外,上述式[VII]中,关于2个氨基(-NH₂)的位置,可以为邻苯二胺、间苯二胺或对苯二胺中的任意者,从与酸二酐的反应性的观点出发,优选为间苯二胺或对苯二胺。

[0125] 因此,作为上述式[VII]的优选具体例,从合成容易度、通用性高、特性等观点出发,可列举下述式。需要说明的是,下述式中,n为2~8的整数。



[0127] 这些上述式[VII]、[VIII]或[IX]所示的具有光反应性侧链的二胺可以单独使用一种或将两种以上混合使用。根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、累积电荷等特性、制成液晶表示元件时的液晶响应速度等,单独使用一种或将两种以上混合使用,另外,在将两种以上混合使用的情况下,可以适宜调整其比例等。

[0128] 具有式(3)所示的结构单元的聚酰亚胺前体同时具有式(4)所示的结构单元时,式(3)所示的结构单元相对于式(3)与式(4)的合计优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上,特别优选为20摩尔%以上。

[0129] 本发明中使用的聚酰亚胺前体的分子量以重均分子量计优选为2,000~500,000,更优选为5,000~300,000,进一步优选为10,000~100,000。

[0130] 作为主链具有式(1)所示的2价基团的聚酰亚胺,可列举使上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。)没有必要必须为100%,可以根据用途、目的任意调整。

[0131] 作为使聚酰亚胺前体酰亚胺化的方法,可列举直接加热聚酰亚胺前体的溶液的热酰亚胺化、或向聚酰亚胺前体的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。

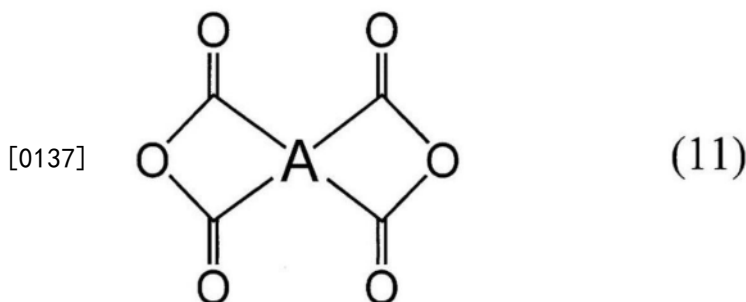
[0132] 本发明的液晶取向剂是含有上述特定聚合物和有机溶剂的组合物,可以含有2种以上不同结构的特定聚合物。另外,只要发挥本发明所记载的效果,则本发明的液晶取向剂也可以含有除特定聚合物以外的聚合物(以下也称为第2聚合物。)、各种添加剂。

[0133] 本发明的液晶取向剂含有第2聚合物时,特定聚合物相对于全部聚合物成分的比例优选为5质量%以上,作为其一例,可列举5~95质量%。

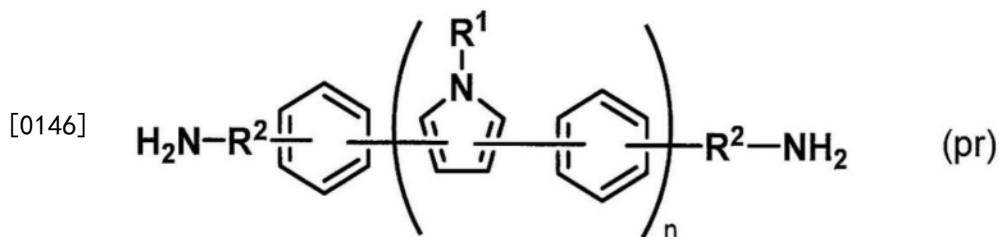
[0134] 作为第2聚合物,可列举聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0135] 特别优选的是,将由四羧酸二酐成分与二胺成分得到的聚酰胺酸(以下也称为第2聚酰胺酸。)作为第2聚合物。

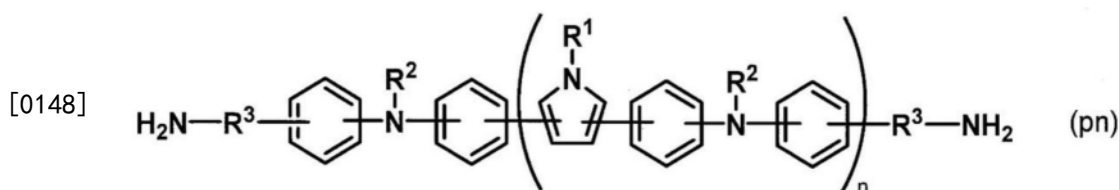
[0136] 作为用于得到第2聚酰胺酸的四羧酸二酐成分,可以列举下述式(11)所示的化合物。该酸二酐成分可以是由1种化合物形成的物质,也可以是由2种以上的化合物形成的物质。



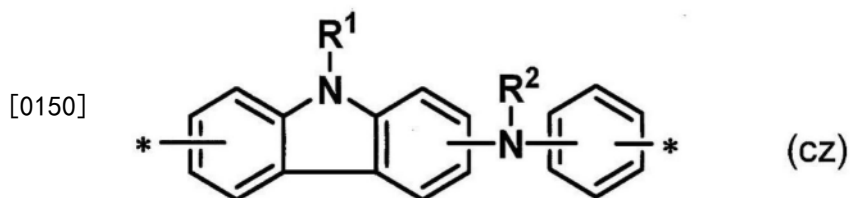
[0138] 式(11)中,A为4价的有机基团,优选为碳数4~30的4价的有机基团。



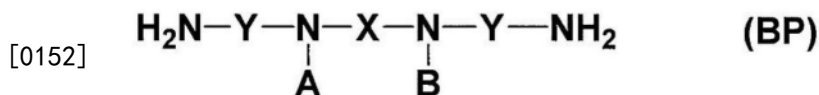
[0147] (R^1 表示氢原子、氢、氟原子、氨基、羟基、甲基, R^2 各自独立地为单键或基团“*1- R^3 -Ph-*2”, R^3 表示单键、选自-O-、-COO-、-OCO-、-(CH_2)₁-、-O(CH_2)_mO-、-CONH-和-NHCO-中的2价的有机基团(1、m表示1~5的整数), *1表示与式(pr)中的苯环键合的部位, *2表示与式(pr)中的氨基键合的部位。Ph表示亚苯基。n表示1~3。 R^1 和 R^2 存在2个以上时, 2个以上的 R^1 和 R^2 分别彼此相同或不同。); 国际公开公报W02018/062197中记载的具有吡咯结构的二胺, 优选为具有下式(pn)所示的结构二胺,



[0149] (R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子或甲基, R^3 表示单键或基团“*1- R^4 -Ph-*2”, R^4 表示单键、选自-O-、-COO-、-OCO-、-(CH_2)₁-、-O(CH_2)_mO-、-CONH-和-NHCO-中的2价的有机基团(1、m表示1~5的整数), *1表示与式(pn)中的苯环键合的部位, *2表示与式(pn)中的氨基键合的部位。Ph表示亚苯基。n表示1~3。存在2个以上的 R^1 、 R^2 和 R^3 时, 2个以上的 R^1 、 R^2 和 R^3 分别彼此相同或不同。); 国际公开公报W02018/110354中记载的具有咪唑结构的二胺、优选为具有下式(cz)所示的结构二胺。

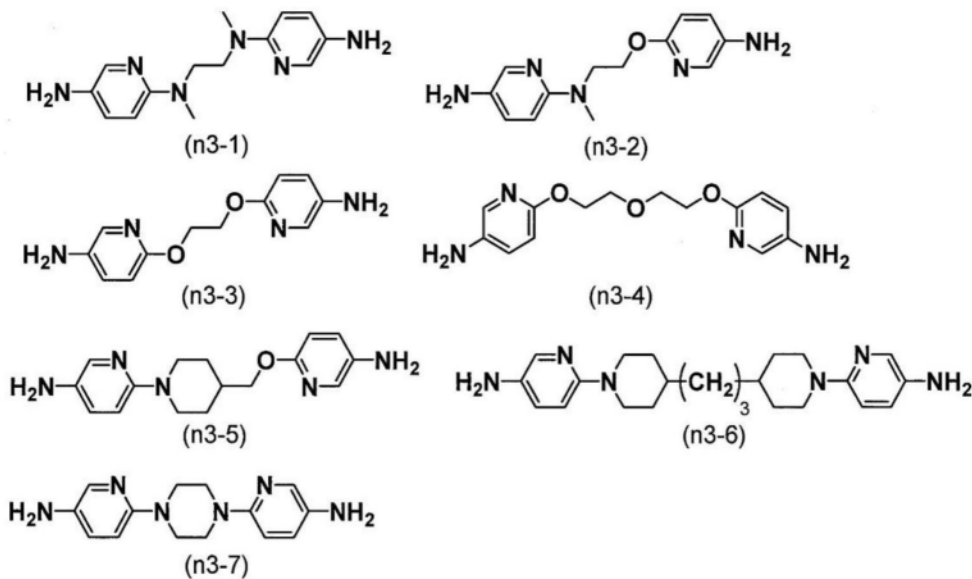


[0151] (R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示甲基。); 国际公开公报W02015/046374的段落[0173]~[0188]中记载的具有含氮杂环的二胺、日本特开2016-218149号公报的段落[0050]中记载的具有含氮结构的二胺、下述式(BP)所示的二胺,

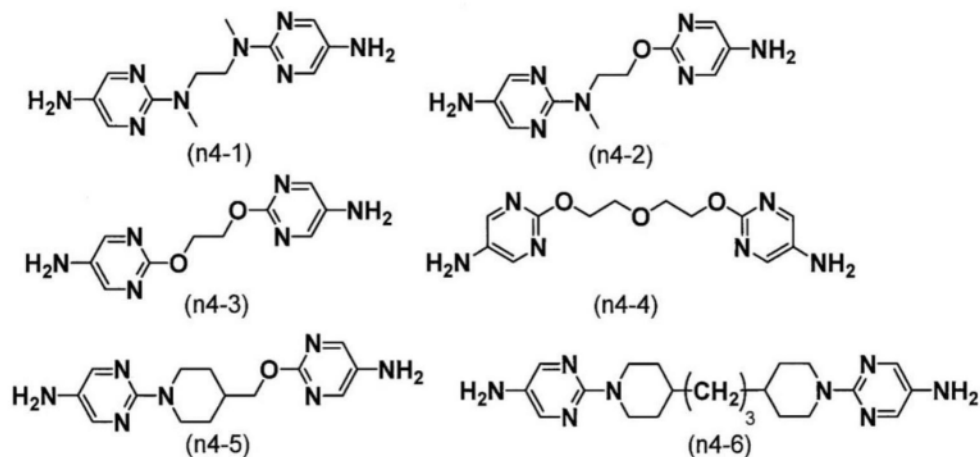


[0153] (X为联苯环或苄环, Y为选自苯环、联苯环或-亚苯基-Z-亚苯基-中的基团, Z为-O-、-NH-、-CH₂-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-或-C(CF₃)₂-所示的2价的基团。A和B各自独立地为氢原子或甲基。)、2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、5,6-二氨基-2,3-二氰基吡嗪、5,6-二氨基-2,4-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-二甲基氨基-1,3,5-三嗪、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、4,4'-[4,4'-丙烷-1,3-二基双(哌啶-1,4-二基)]二苯胺、2,4-二氨基-6-异丙氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-均三嗪、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、4,6-二氨基-2-乙

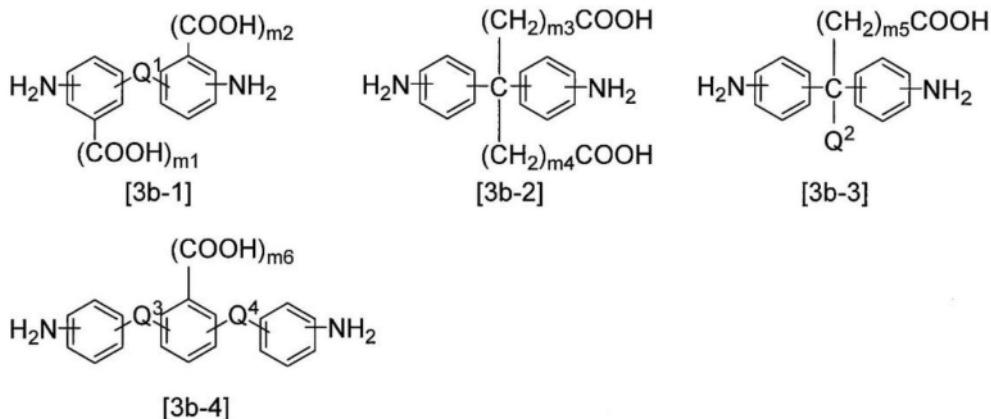
[0158] 作为上述式(w1)~(w2)所示的二胺的优选的具体例,可列举下述式(n3-1)~(n3-7)所示的二胺、下述式(n4-1)~(n4-6)所示的二胺等。



[0159]



[0160] 为了改善印刷性,也可以使用具有羧基(-COOH基)、羟基(-OH基)的二胺化合物。具体而言,可列举2,4-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯酚、3,5-二氨基苯甲醇、2,4-二氨基苯甲醇、4,6-二氨基间苯二酚、2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸或3,5-二氨基苯甲酸。其中,优选2,4-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸或3,5-二氨基苯甲酸。另外,也可以使用下述的式[3b-1]~式[3b-4]所示的二胺化合物以及它们的氨基为仲氨基的二胺化合物。



[0162] (式[3b-1]中, Q^1 表示单键、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 或 $-N(CH_3)CO-$, m_1 和 m_2 各自独立地表示0~4的整数且 m_1+m_2 表示1~4的整数,式[3b-2]中, m_3 和 m_4 各自独立地表示1~5的整数,式[3b-3]中, Q^2 表示碳数1~5的直链或支链烷基, m_5 表示1~5的整数,式[3b-4]中, Q^3 和 Q^4 各自独立地表示单键、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 或 $-N(CH_3)CO-$, m_6 表示1~4的整数。)

[0163] 作为用于得到第2聚酰胺酸的二胺成分,除了上述以外可以使用特定聚合物中使用的二胺、公知的二胺,但是本发明不受这些的限定。用于得到第2聚酰胺酸的二胺成分可以为一种二胺,也可以组合使用两种以上的二胺。

[0164] <聚酰胺酸、聚酰胺酸酯和聚酰亚胺的制造方法>

[0165] 作为本发明中使用的聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯、聚酰胺酸和聚酰亚胺例如可以通过国际公开公报W02013/157586中记载的公知方法来合成。

[0166] <液晶取向剂>

[0167] 本发明的液晶取向剂含有特定聚合物。本发明的液晶取向剂可以在特定聚合物和根据期望使用的第2聚合物的基础上含有其它聚合物。作为其它聚合物的种类,可列举聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

[0168] 液晶取向剂用于制作液晶取向膜,从形成均匀的薄膜的观点出发,采用涂布液的形式。对于本发明的液晶取向剂而言,优选为含有包含特定聚合物的聚合物成分和有机溶剂的涂布液。此时,液晶取向剂中的聚合物的浓度可以根据想要形成的涂膜的厚度的设定而适当变更。从形成均匀且没有缺陷的涂膜的观点出发,优选为1质量%以上,从溶液的保存稳定性的观点出发,优选为10质量%以下。聚合物的浓度特别优选为2~8质量%。

[0169] 液晶取向剂所含有的有机溶剂只要为聚合物成分可均匀地溶解的溶剂,就没有特别限定。若举出其具体例,可列举: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、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺(也将它们统称为“良溶剂”)等。其中,优选使用N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺或 γ -丁内酯。本发明的液晶取向剂中的良溶剂优选为液晶取向剂所含的溶剂整体的20~99质量%,更优选为20~90质量%,特别优

选为30~80质量%。

[0170] 另外,液晶取向剂所含有的有机溶剂优选使用在上述那样的溶剂的基础上组合使用了提高涂布液晶取向剂时的涂布性、涂膜的表面平滑性的溶剂(也称为不良溶剂。)的混合溶剂。所组合使用的有机溶剂的具体例列举如下,但并不限定于这些例子。

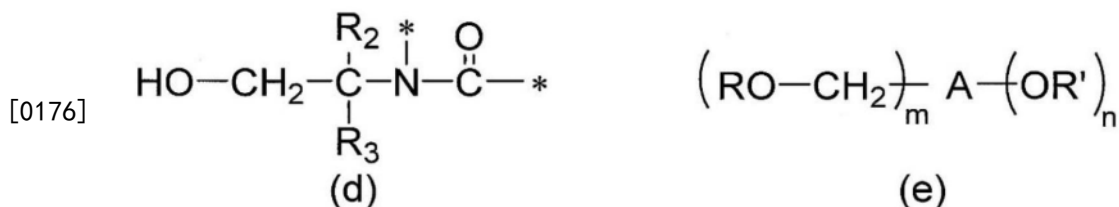
[0171] 可列举例如:二异丙基醚、二异丁基醚、二异丁基甲醇(2,6-二甲基-4-庚醇)、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、1,2-丁氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二丁基醚、3-乙氧基丁基乙酸酯、乙酸1-甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、乙二醇单丁基醚、乙二醇单异戊基醚、乙二醇单己基醚、丙二醇单丁基醚、1-(2-丁氧基乙氧基)-2-丙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)-1-丙醇、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、乙二醇单乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇单丁基醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙基醚、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、二乙二醇单乙基醚、二异丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。

[0172] 其中,优选使用二异丁基甲醇、丙二醇单丁基醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇二甲基醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇单丁基醚、乙二醇单丁基醚乙酸酯、二异丁基酮。

[0173] 作为良溶剂与不良溶剂的优选的溶剂组合,可列举:N-甲基-2-吡咯烷酮与乙二醇单丁基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与乙二醇单丁基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁基醚、N-乙基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与4-羟基-4-甲基-2-戊酮与二乙二醇二乙基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁基醚与2,6-二甲基-4-庚酮、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁基醚与二异丙基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与丙二醇单丁基醚与2,6-二甲基-4-庚醇、N-甲基-2-吡咯烷酮与 γ -丁内酯与二丙二醇二甲基醚、N-甲基-2-吡咯烷酮与丙二醇单丁基醚与二丙二醇二甲基醚等。这些不良溶剂优选为液晶取向剂所含的溶剂整体的1~80质量%,更优选为10~80质量%,特别优选为20~70质量%。这样的溶剂的种类和含量根据液晶取向剂的涂布装置、涂布条件、涂布环境等适当选择。

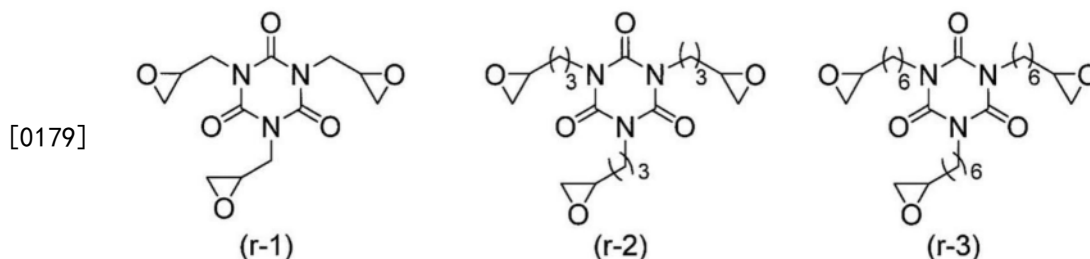
[0174] 本发明的液晶取向剂也可以追加含有除聚合物成分和有机溶剂以外的成分。作为这样的追加成分,可列举:用于提高液晶取向膜与基板的密合性、液晶取向膜与密封材料的密合性的密合助剂、用于提高液晶取向膜的强度的化合物(以下也称为交联性化合物)、用于调整液晶取向膜的介电常数、电阻的电介质、导电物质等。

[0175] 作为上述交联性化合物,从AC残影的产生少,膜强度的改善效果高的观点出发,优选具有选自自由环氧乙烷基(oxiranyl)、氧杂环丁烷基、保护异氰酸酯基、保护异硫氰酸酯基、包含噁唑啉环结构的基团、包含米氏酸(Meldrum Acid)结构的基团、环碳酸酯基以及下述式(d)所示的基团组成的组中的至少1种基团的化合物、或选自下述式(e)所示的化合物中的化合物(以下,也将它们总称为化合物(C))。



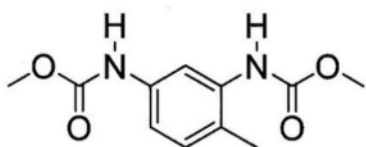
[0177] (式(d)中, R_2 和 R_3 各自独立地为氢原子、碳数1~3的烷基或“* - CH_2 -OH”。*表示连接键。式(e)中, A表示具有芳香环的(m+n)价的有机基团, R、R'表示氢原子或碳数1~5的烷基, m表示1~6的整数, n表示0~4的整数。上述芳香环的任意的氢原子任选被卤素原子、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的氟烷基、碳数2~10的氟烯基或碳数1~10的氟烷氧基替换。)

[0178] 作为具有环氧乙烷基的化合物的具体例,可列举例如:日本特开平10-338880号公报的段落[0037]中记载的化合物、国际公开公报W02017/170483号中记载的骨架中具有三嗪环的化合物等具有2个以上的环氧乙烷基的化合物。其中,特别优选N,N,N',N'-四缩水甘油基间二甲苯二胺、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,N',N'-四缩水甘油基对苯二胺、下述式(r-1)~(r-3)所示的化合物等含有氮原子的化合物。

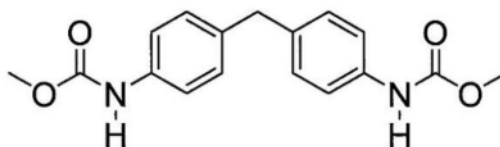


[0180] 作为具有氧杂环丁烷基的化合物的具体例,可列举例如国际公开公报2011/132751号的段落[0170]~[0175]中记载的具有2个以上的氧杂环丁烷基的化合物等。

[0181] 作为具有保护异氰酸酯基的化合物的具体例,可列举例如日本特开2014-224978号公报的段落[0046]~[0047]中记载的具有2个以上的保护异氰酸酯基的化合物、国际公开公报2015/141598号的段落[0119]~[0120]中记载的具有3个以上的保护异氰酸酯基的化合物等。这些中,优选下述式(bi-1)~(bi-3)所示的化合物。

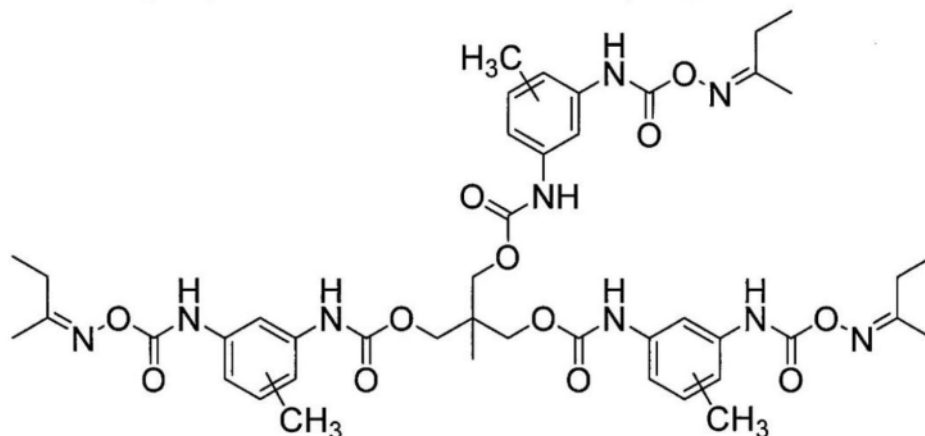


(bi-1)



(bi-2)

[0182]



(bi-3)

[0183] 作为具有保护异硫代氰酸酯基的化合物的具体例,可列举例如日本特开2016-200798号公报中记载的具有2个以上的保护异硫代氰酸酯基的化合物。

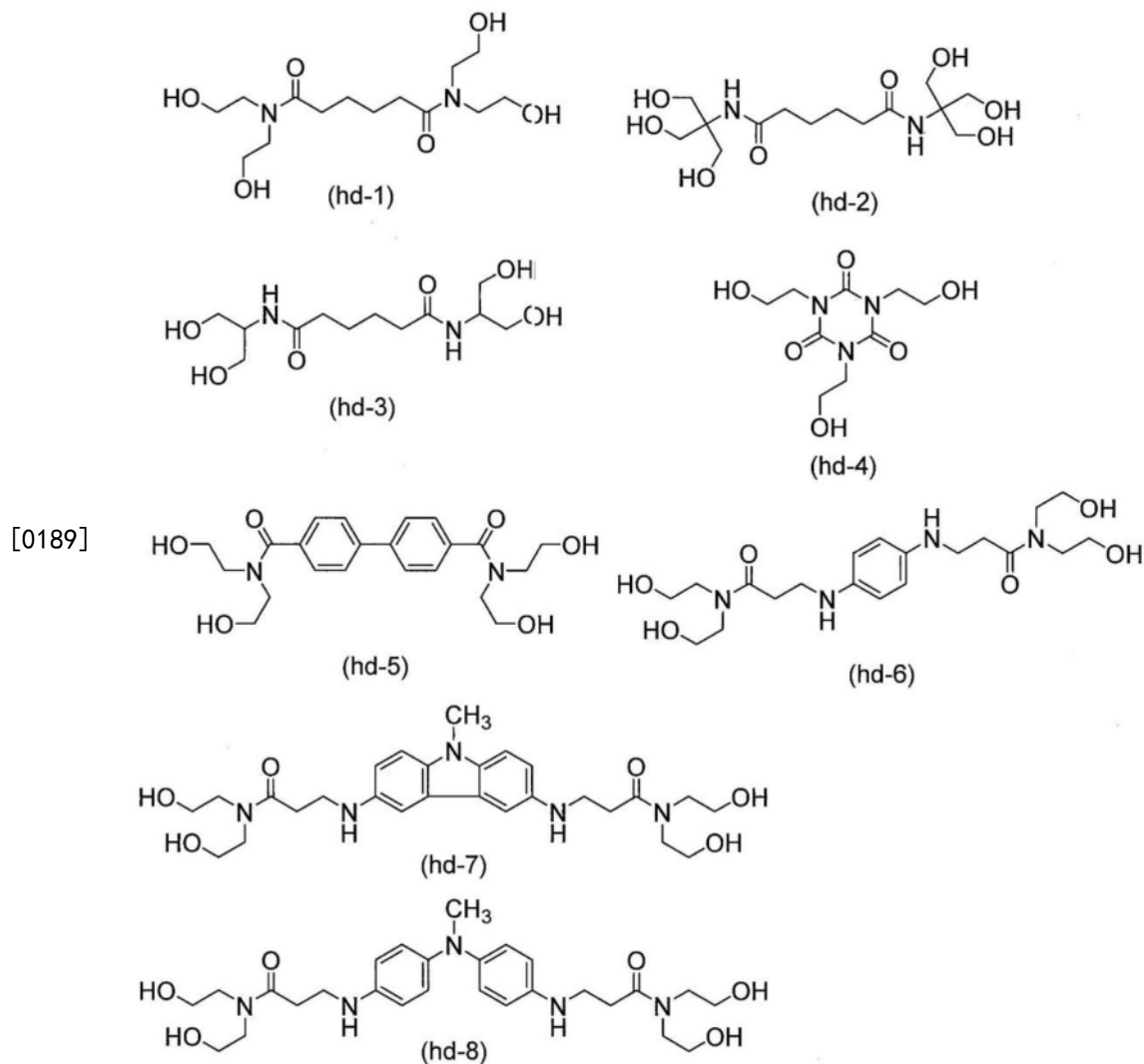
[0184] 作为具有包含噁唑啉环结构的基团的化合物的具体例,可列举例如日本特开2007-286597号公报的段落[0115]中记载的包含2个以上的噁唑啉结构的化合物。

[0185] 作为具有包含米氏酸结构的基团的化合物的具体例,可列举例如国际公开公报W02012/091088号中记载的具有2个以上米氏酸结构的化合物。

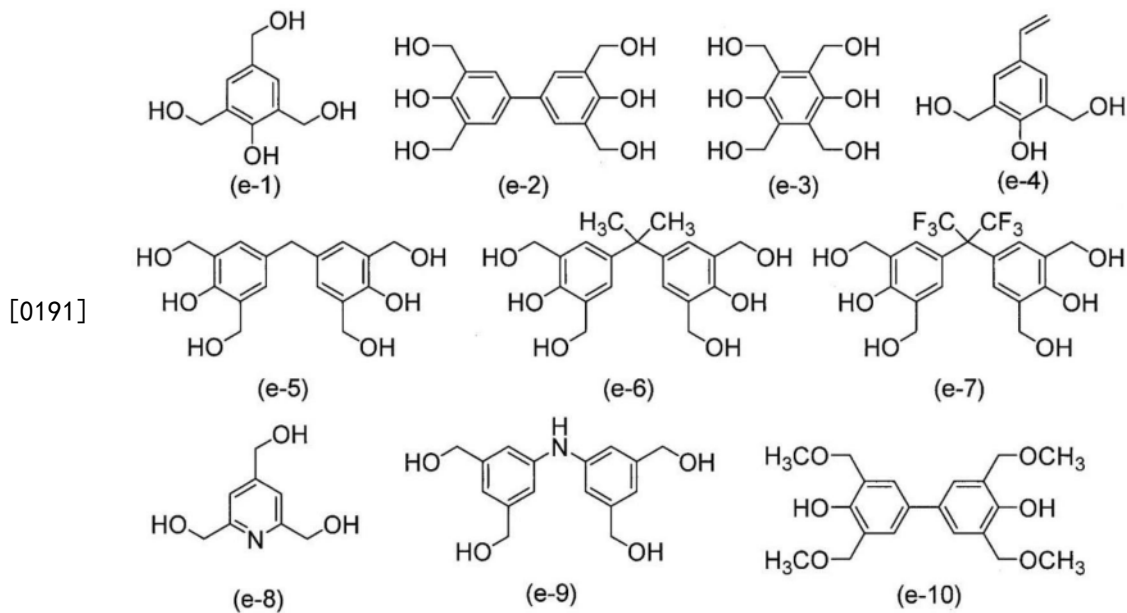
[0186] 作为具有环碳酸酯基的化合物的具体例,可列举例如国际公开公报W02011/155577号中记载的化合物。

[0187] 作为上述式(d)所示的基团中的 R_2 、 R_3 的碳数1~3的烷基,可列举上述式(1)、(n)中例示的基团。

[0188] 作为具有上述式(d)所示的基团的化合物的具体例,可列举例如国际公开公报W02015/072554号、日本特开2016-118753号公报的段落[0058]中记载的具有2个以上的上述式(d)所示的基团的化合物、日本特开2016-200798号公报中记载的化合物等。这些中,优选下述式(hd-1)~(hd-8)所示的化合物。



[0190] 作为上述式 (e) 的A中的具有芳香环的 (m+n) 价的有机基团,可列举:碳数5~30的 (m+n) 价芳香族烃基、碳数5~30的芳香族烃基直接或借助连接基团键合的 (m+n) 价的有机基团、具有芳香族杂环的 (m+n) 价的基团。作为上述芳香族烃基,可列举例如苯、萘等。作为芳香族杂环,可列举例如:吡咯环、咪唑环、吡啶环、吡啶环、嘧啶环、喹啉环、异喹啉环、呋唑环、哒嗪环、吡嗪环、苯基咪唑环、苯并咪唑环、吡啶环、喹啉环、吡啶环等。作为上述连接基团,可列举:碳数1~10的亚烷基、或从上述亚烷基去除一个氢原子而成的基团、2价或3价环己烷环等。需要说明的是,上述亚烷基的任意的氢原子任选被氟原子或三氟甲基等有机基团取代。若举出具体例,可列举国际公开公报W02010/074269号记载的化合物等。作为优选的具体例子,可列举下述式 (e-1) ~ (e-10)。



[0192] 上述化合物为交联性化合物的一个例子,并不限于此。例如,可列举国际公开公报2015/060357号的53页[0105]~55页[0116]所公开的上述以外的成分等。另外,本发明的液晶取向剂所含有的交联性化合物可以为一种,也可以组合两种以上。

[0193] 本发明的液晶取向剂中的交联性化合物的含量相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份,优选为0.5~20质量份,从交联反应进行、表现出目标效果,且AC残影的产生少的观点出发,更优选为1~15质量份。

[0194] 作为上述密合助剂,可列举例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、三-(三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰尿酸酯、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等硅烷偶联剂。在使用这些硅烷偶联剂时,从AC残影的产生少的观点出发,相对于液晶取向剂所含的聚合物成分100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为0.1~20质量份。

[0195] <液晶取向膜和液晶表示元件>

[0196] 通过使用上述液晶取向剂可以制造液晶取向膜。另外,本发明的液晶表示元件具备使用上述液晶取向剂形成的液晶取向膜。本发明的液晶表示元件的动作模式没有特别限定,例如可应用于TN(Twisted Nematic,扭曲向列)型、STN型、垂直取向型(包括VA-MVA型、VA-PVA型等。)、平面转换型(IPS型)、FFS(Fringe Field Switching,边缘场转换)型、光学补偿弯曲型(OCB型)等各种动作模式。

[0197] 本发明的液晶表示元件例如可以通过包括以下的工序(1-1)~(1-3)的工序来制造。工序(1-1)中,根据期望的动作模式,使用的基板有所不同。工序(1-2)与工序(1-3)对于各动作模式是共通的。

[0198] [工序(1-1):涂膜的形成]

[0199] 首先,在基板上涂布本发明的液晶取向剂,接着加热涂布面,由此在基板上形成涂膜。

[0200] (1-1A)

[0201] 例如,在制造TN型、STN型或VA型的液晶表示元件的情况下,首先,将两片设有经图案化的透明导电膜的基板作为一对,优选通过胶版印刷法、旋涂法、辊涂机法或喷墨印刷法将上述所制备的液晶取向剂分别涂布在其各透明性导电膜形成面上。作为基板,可以使用例如由浮法玻璃、钠玻璃等玻璃;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚醚砜、聚碳酸酯、聚(脂环式烯炔)等塑料形成的透明基板。作为设置在基板的一面的透明导电膜,可以使用由氧化锡(SnO_2)形成的NESA膜(美国PPG公司注册商标)、由氧化铟-氧化锡(In_2O_3 - SnO_2)形成的ITO膜等。为了得到经图案化的透明导电膜,例如可以利用如下方法:无图案地形成了透明导电膜后,通过光蚀刻形成图案的方法;在形成透明导电膜时,使用具有所期望的图案的掩模的方法;等。在涂布液晶取向剂时,为了使基板表面和透明导电膜与涂膜的粘接性变得更加良好,也可以实施预先在基板表面中的要形成涂膜的面涂布官能性硅烷化合物、官能性钛化合物等的预处理。

[0202] 在涂布了液晶取向剂后,出于防止涂布的液晶取向剂的流挂等目的,优选实施预备加热(预烘烤)。预烘烤温度优选为 $30\sim 200^\circ\text{C}$,更优选为 $40\sim 150^\circ\text{C}$,特别优选为 $40\sim 100^\circ\text{C}$ 。预烘烤时间优选为 $0.25\sim 10$ 分钟,更优选为 $0.5\sim 5$ 分钟。之后,完全去除溶剂,根据需要,为了使存在于聚合物中的酰胺酸结构热酰亚胺化而实施烧成(后烘烤)工序。此时的烧成温度(后烘烤温度)优选为 $80\sim 300^\circ\text{C}$,更优选为 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 。后烘烤时间优选为 $5\sim 200$ 分钟,更优选为 $10\sim 100$ 分钟。这样形成的膜的膜厚优选为 $0.001\sim 1\mu\text{m}$,更优选为 $0.005\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0203] (1-1B)

[0204] 在制造IPS型或FFS型的液晶表示元件的情况下,将液晶取向剂分别涂布于设有图案化为梳齿型的由透明导电膜或金属膜构成的电极的基板的电极形成面和未设有电极的对置基板的一面,接着加热各涂布面,由此形成涂膜。关于此时使用的基板和透明导电膜的材质、涂布方法、涂布后的加热条件、透明导电膜或金属膜的图案化方法、基板的预处理、以及形成的涂膜的优选的膜厚,与上述(1-1A)相同。作为金属膜,例如可以使用由铬等金属形成的膜。

[0205] 在上述(1-1A)和(1-1B)中的任意情况下,均通过在将液晶取向剂涂布基板上后去除有机溶剂而形成液晶取向膜或成为液晶取向膜的涂膜。此时,也可以在涂膜形成后进一步

步进行加热,由此进行本发明的液晶取向剂中配合的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯以及聚酰亚胺的脱水闭环反应,制成经进一步酰亚胺化的涂膜。

[0206] [工序(1-2):取向能力赋予处理]

[0207] 在制造TN型、STN型、IPS型或FFS型的液晶表示元件的情况下,对上述工序(1-1)中形成的涂膜实施赋予液晶取向能力的处理。由此,对涂膜赋予液晶分子的取向能力,成为液晶取向膜。作为取向能力赋予处理,可列举例如:用将由尼龙、人造丝、棉等纤维形成的布卷绕成的卷沿着一定方向对涂膜进行摩擦的摩擦处理;对涂膜照射偏光或非偏光的辐射线的光取向处理等。另一方面,在制造VA型液晶表示元件的情况下,可以将上述工序(1-1)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。

[0208] 在通过光取向处理对涂膜赋予液晶取向能力的情况下,作为对涂膜照射的辐射线,例如,可以使用包含150~800nm的波长的光的紫外线和可见光线。在辐射线为偏光的情况下,可以为直线偏光,也可以为部分偏光。另外,在使用的辐射线为直线偏光或部分偏光的情况下,照射可以从与基板面垂直的方向进行,也可以从倾斜方向进行,或也可以将它们组合进行。在照射非偏光的辐射线的情况下,照射的方向设为倾斜方向。

[0209] 作为使用的光源,例如可以使用低压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯、氙共振灯、氙灯、准分子激光等。优选的波长区域的紫外线可以通过将光源例如与滤波器、衍射光栅等组合使用的手段等得到。辐射线的照射量优选为10~5,000mJ/cm²,更优选为30~2,000mJ/cm²。

[0210] 另外,为了提高反应性,对涂膜的光照射可以一边加热涂膜一边进行。加热时的温度通常为30~250℃,优选为40~200℃,更优选为50~150℃。

[0211] 另外,在使用包含150~800nm的波长的光的紫外线的情况下,可以将上述工序中得到的光照射膜直接用作液晶取向膜,也可以对该光照射膜实施烧成、利用水或有机溶剂进行的清洗、或它们的组合。此时的烧成温度优选为80~300℃,更优选为80~250℃。烧成时间优选为5~200分钟,更优选为10~100分钟。需要说明的是,烧成的次数可以进行1次也可以进行2次以上。这里的光取向处理相当于不与液晶层接触的状态下的光照射处理。

[0212] 作为上述清洗中使用的有机溶剂,没有特别限定,作为具体例,可列举:水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或乙酸环己酯等。

[0213] 需要说明的是,对于摩擦处理后的液晶取向膜也可以进一步进行如下处理以使液晶取向膜的各区域具有不同的液晶取向能力,所述处理为:通过对液晶取向膜的一部分照射紫外线,使液晶取向膜的一部分区域的预倾角变化的处理;在一部分液晶取向膜表面上形成抗蚀膜的基础上,沿着与之前的摩擦处理不同的方向进行摩擦处理后,去除抗蚀膜的处理。在该情况下,能改善所得到的液晶表示元件的视场特性。适合于VA型液晶表示元件的液晶取向膜也可以优选用于PSA(Polymer sustained alignment)型的液晶表示元件中。

[0214] [工序(1-3):液晶单元的构建]

[0215] (1-3A)

[0216] 准备两片如上所述形成有液晶取向膜的基板,在对置配置的两片基板之间配置液晶,由此制造液晶单元。在制造液晶单元时,例如可列举以下2种方法。第一方法是以往公知

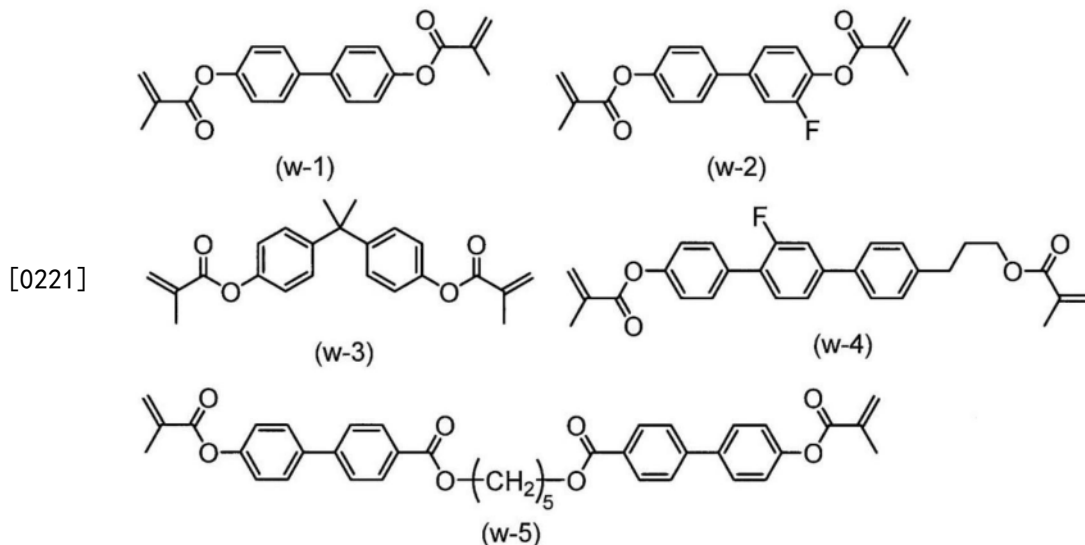
的方法。首先,以各液晶取向膜对置的方式隔着间隙(单元间隙)将两片基板对置配置,利用密封剂将两片基板的周边部贴合,向由基板表面和密封剂划分出的单元间隙内注入填充液晶后,密封注入孔,由此制造液晶单元。第二方法是被称为ODF(One Drop Fill:液晶滴注)方式的方法。在形成有液晶取向膜的两片基板中的一片基板上的规定位置涂布例如紫外光固化性的密封剂,进一步向液晶取向膜面上的规定的数个位置滴加液晶后,以液晶取向膜对置的方式贴合另一片基板,并且将液晶推开到基板的整面,接着对基板的整面照射紫外光,使密封剂固化,由此制造液晶单元。在利用任一方法的情况下,均期望对如上述那样制造的液晶单元进一步加热到所使用的液晶成为各向同性的温度后,缓慢冷却至室温,由此去除液晶填充时的流动取向。

[0217] 作为密封剂,例如可以使用含有固化剂和作为间隔物的氧化铝球的环氧树脂等。

[0218] 作为液晶,可列举:向列型液晶和近晶型液晶,其中优选向列型液晶,例如可以使用席夫碱(schiff base)系液晶、氧化偶氮系液晶、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,也可以向这些液晶中添加例如氯化胆甾醇、胆甾醇壬酸酯、胆甾醇碳酸酯等胆甾相液晶;以商品名“C-15”、“CB-15”(MERCK公司制)销售的手性剂;对癸基亚苄基对氨基-2-甲基丁基肉桂酸酯等强介电性液晶等来使用。另外,液晶中可以追加包含各向异性染料。术语“染料”是指,在可见光区域、例如400nm或700nm波长范围内能集中地吸收至少一部分或整个范围内的光或使其变形的物质,术语“各向异性染料”是指,在上述可见光区域的至少一部分或整个范围内能够进行光的各向异性吸收的物质。通过使用上述那样的染料,能够调节液晶单元的色感。各向异性染料的种类没有特别限制,例如,可以使用黑色染料(black dye)或彩色染料(color dye)。可在不损害本发明的目标物性的范围内适宜地选择各向异性染料相对于液晶的比例,例如,相对于液晶化合物100质量份,可以以0.01质量份~5质量份的比例包含各向异性染料,上述比例可以根据需要在适当范围内变更。

[0219] (1-3B)

[0220] 在制造PSA型液晶表示元件的情况下,除了与液晶一起注入或滴加例如下述式(w-1)~(w-5)等光聚合性化合物以外,与上述(1-3A)同样地构建液晶单元。



[0222] 然后,在向一对基板所具有的导电膜之间施加电压的状态下对液晶单元进行光照射。在此施加的电压例如可以设为5~50V的直流或交流。另外,作为照射的光,例如可以使用包含150~800nm的波长的光的紫外线和可见光线,优选包含300~400nm的波长的光的紫外线。作为照射光的光源,例如可以使用低压汞灯、高压汞灯、氙灯、金属卤化物灯、氩共振灯、氦灯、准分子激光等。需要说明的是,上述的优选波长区域的紫外线可以通过将光源与例如滤波器、衍射光栅等组合使用的手段等来得到。作为光的照射量,优选为100mJ/cm²以上且小于30,000mJ/cm²,更优选为100~20,000mJ/cm²。

[0223] (1-3C)

[0224] 使用包含具有光聚合性基团的化合物(聚合物或添加剂)的液晶取向剂在基板上形成涂膜的情况下,也可以采用如下的方法:与上述(1-3A)同样地构建液晶单元,之后经过在向一对基板所具有的导电膜之间施加电压的状态下对液晶单元进行光照射的工序,由此制造液晶表示元件。根据该方法,能以少光照射量实现PSA模式的优点。对液晶单元的光照射可以在通过施加电压来驱动液晶的状态下进行,或者也可以在以不驱动液晶的程度施加低电压的状态下进行。施加的电压例如可以设为0.1~30V的直流或交流。关于照射的光的条件,可以应用上述(1-3B)的说明。这里的光照射处理相当于与液晶层接触的状态下的光照射的处理。

[0225] 然后,在液晶单元的外侧表面贴合偏光板,由此可以得到本发明的液晶表示元件。作为贴合于液晶单元的外表面的偏光板,可列举:用醋酸纤维素保护膜夹持使聚乙烯醇边拉伸取向边吸收碘而成的、被称为“H膜”的偏光膜而形成的偏光板;或由H膜本身构成的偏光板。

[0226] 本发明的液晶表示元件可以有效用于各种装置,例如可以用于钟表、便携式游戏机、文字处理机、笔记本电脑、车载导航系统、摄像机、PDA、数码相机、手机、智能手机、各种监视器、液晶电视、信息显示器等各种表示装置。

[0227] 实施例

[0228] 以下列举实施例进一步具体地说明本发明。但是,本发明不限于这些实施例来解释。以下的化合物的缩写和各特性的测定方法如下。

[0229] (酸二酐)

[0230] DC-1~DC-3:分别为下述式(DC-1)~式(DC-3)所示的化合物

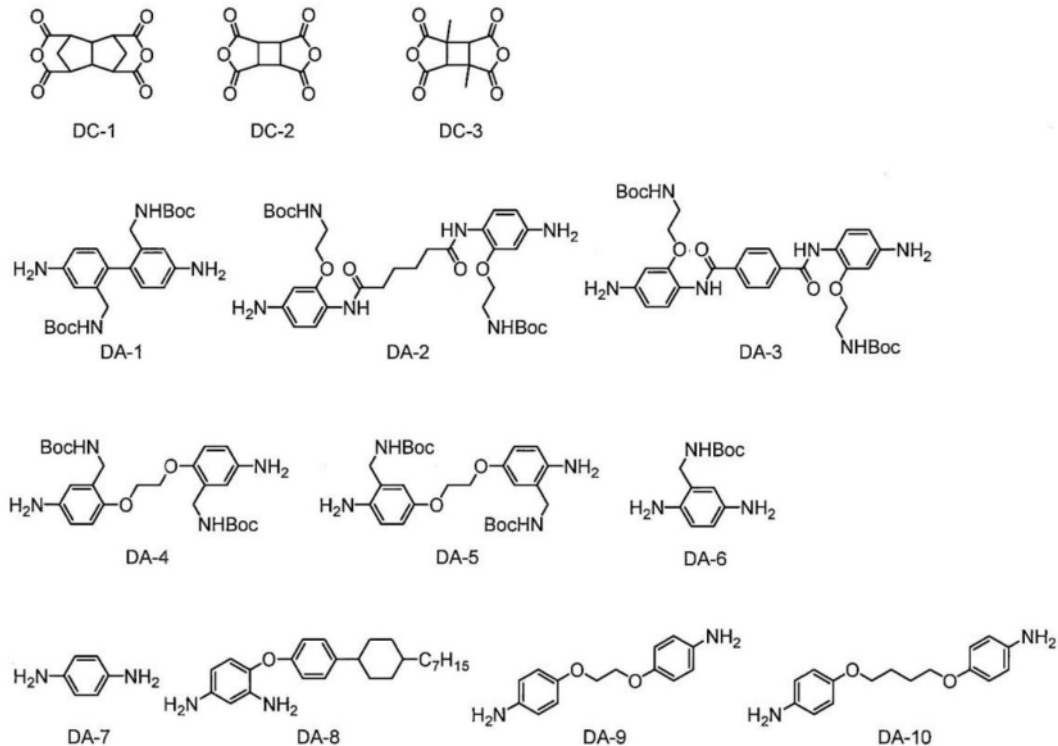
[0231] (二胺)

[0232] DA-1~DA-10:分别为下述式(DA-1)~式(DA-10)所示的化合物

[0233] (溶剂)

[0234] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0235] BCS:丁基溶纤剂



[0236]

[0237] (Boc表示叔丁氧基羰基。)

[0238] 以下的各特性的测定方法和用于所述测定的测定样品等的制作方法如下述记载那样。

[0239] <粘度的测定>

[0240] 聚酰胺酸溶液等的粘度使用E型粘度计TVE-22H(东机产业公司制)在样品量1.1mL(毫升)、圆锥转子TE-1(1°34'、R24)、温度25°C下测定。

[0241] <分子量的测定>

[0242] 聚酰亚胺前体和聚酰亚胺等的分子量使用常温凝胶渗透色谱(GPC)装置(GPC-101)(昭和电工公司制)、柱(KD-803、KD-805)(昭和电工公司制),如下操作来进行测定。

[0243] 柱温度:50°C

[0244] 洗脱液:N,N-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂一水合物(LiBr·H₂O)为30mmol/L(升)、磷酸无水晶体(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L)

[0245] 流速:1.0ml/分钟

[0246] 标准曲线制作用标准样品:TSK标准聚环氧乙烷(分子量:约900,000、150,000、100,000和30,000)(东曹公司制)和聚乙二醇(分子量:约12,000、4,000和1,000)(Polymer Laboratories公司制)。

[0247] <酰亚胺化率的测定>

[0248] 将聚酰亚胺粉末20mg加入到NMR(核磁共振)样品管(NMR取样管标准,φ5(草野科学公司制)),添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆,0.05质量%TMS(四甲基硅烷)混合品)(0.53mL),施加超声波使其完全溶解。将该溶液用NMR测定仪(JNW-ECA500)(JEOL DATUM公司制)测定500MHz的质子NMR。关于酰亚胺化率,将来自在酰亚胺化前后没有变化的结构的质子确定为基准质子,使用该质子的峰累计值和出现在9.5~10.0ppm附近的来自酰胺酸的NH基的质子峰累计值由下式来求出。

[0249] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0250] 上述式中, x 为来自酰胺酸的NH基的质子峰累计值、 y 为基准质子的峰累计值、 α 为聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)时基准质子相对于酰胺酸的1个NH基质子的个数比例。

[0251] DA-1至DA-4为文献等中未公开的新型化合物,以下详细说明合成方法。

[0252] 下述合成例1~4中记载的生成物利用 $^1\text{H-NMR}$ 分析进行了鉴定(分析条件如下所述)。

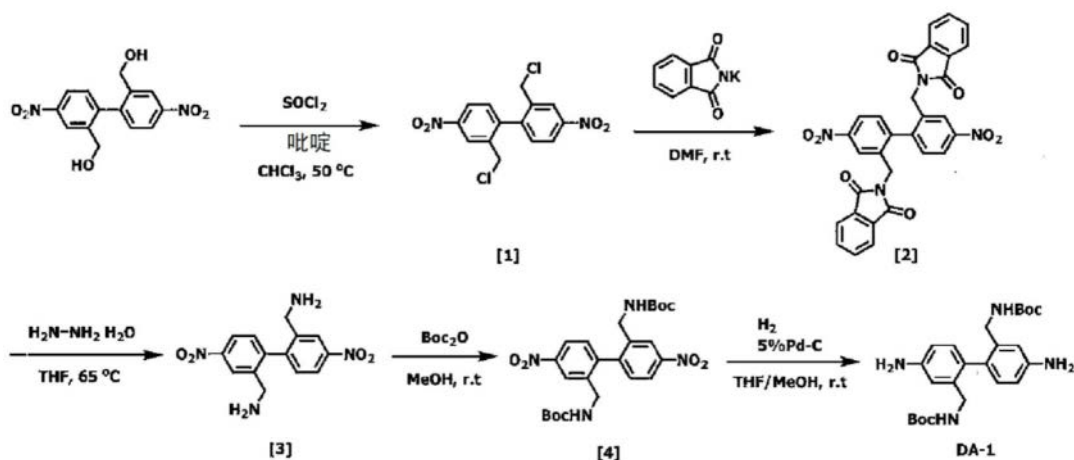
[0253] 装置:BRUKER ADVANCE III-500MHz

[0254] 测定溶剂:DMSO- d_6

[0255] 基准物质:四甲基硅烷(TMS) ($\delta 0.0\text{ppm}$ for ^1H)

[0256] (合成例1:DA-1的合成)

[0257] 通过以下的步骤合成了DA-1。



[0259] <化合物[1]的合成>

[0260] 相对于(4,4'-二硝基-[1,1'-联苯]-2,2'-二基)二甲醇(120g, 0.394mol), 加入氯仿(720g)、亚硫酸氯(117g, 0.986mol), 添加吡啶(1mL), 在50°C下搅拌19小时。反应结束后, 向反应液中加入水(720g)进行分液清洗, 加入氯仿(720g)进行分液提取。将得到的有机相浓缩, 将晶体用己烷(20.0g)进行浆料清洗, 过滤。将得到的晶体干燥, 得到化合物[1] (收量: 115g, 0.337mol, 收率85%)。

[0261] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO- d_6 : 8.59 (d, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 8.36-8.32 (m, 2H), 7.63 (m, 2H), 4.69 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 2H), 4.48 (d, $J=14.5\text{Hz}$, 2H)。

[0262] <化合物[2]的合成>

[0263] 相对于化合物[1] (115g, 0.337mol), 加入N,N-二甲基甲酰胺(460g)、邻苯二甲酰亚胺钾(131g, 0.708mol), 在25°C下搅拌19小时。反应结束后, 加入乙酸乙酯(960g)、水(960g), 结果析出了白色晶体, 因此将其滤出并用水(600g)清洗, 将得到的晶体干燥, 得到化合物[2] (收量: 125g, 0.222mol, 收率66%)。

[0264] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO- d_6 : 8.26 (d, $J=2.5\text{Hz}$, 2H), 8.17-8.14 (m, 2H), 7.85-7.80 (m, 8H), 7.56 (d, $J=10.5\text{Hz}$, 2H), 4.74-4.62 (m, 4H)。

[0265] <化合物[3]的合成>

[0266] 相对于化合物[2] (119g, 0.212mol), 加入四氢呋喃(595g)、一水合肼(79%) (174g, 4.29mol), 在65°C下搅拌约3天。反应结束后, 白色晶体逐渐析出到体系外, 因此通过

过滤将其去除,将滤液浓缩、干燥,得到化合物[3]的粗产物(收量:65.6g)。得到的化合物直接用于下一工序。

[0267] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 8.55(d, $J=2.4\text{Hz}$, 2H), 8.18-8.15(m, 2H), 7.41(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 3.50-3.38(m, 4H), 3.26(br, 4H) .

[0268] <化合物[4]的合成>

[0269] 相对于化合物[3]的粗产物(50.0g, 0.165mol), 加入甲醇(300g), 一边用冰浴冷却一边搅拌。一边注意放热一边滴加用甲醇(50.0g) 稀释的二碳酸二叔丁酯(74.0g, 0.339mol), 滴加结束后在 25°C 下搅拌3小时。由于白色晶体逐渐析出到体系外, 因此一边过滤一边用甲醇(150g) 进行滤渣清洗, 将得到的晶体干燥, 得到化合物[4](收量:65.7g, 0.131mol, 收率79%)。

[0270] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 8.27(s, 2H), 8.22(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H), 7.47-7.37(m, 4H), 3.95-3.76(m, 4H), 1.36(s, 18H) .

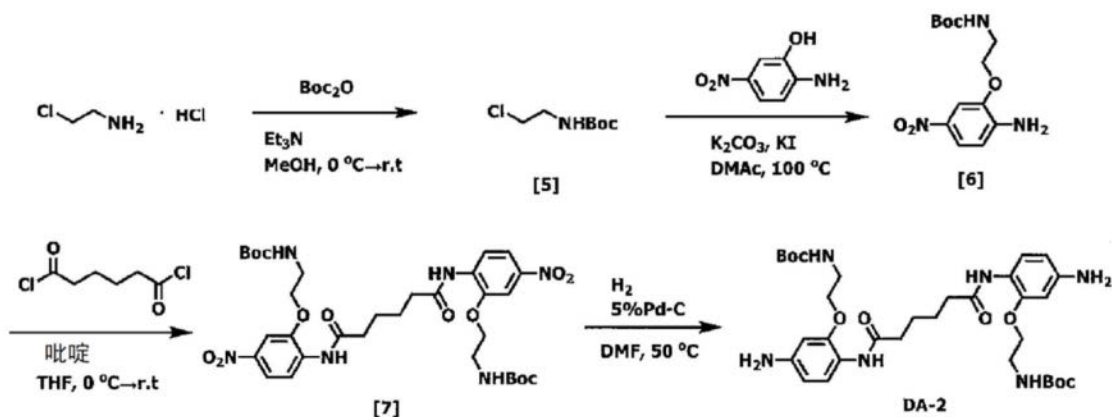
[0271] <DA-1的合成>

[0272] 相对于化合物[4](50.0g, 0.0995mol), 加入四氢呋喃(300g)、甲醇(60.0g), 进行氮气置换后, 加入5%钯碳(含水品)(4.00g) 并进行氮气置换, 连接氢气采集袋(Tedlar Bag), 在 25°C 下搅拌24小时。反应结束后, 使其通过膜滤器而去除钯碳后, 将滤液浓缩、干燥, 得到DA-1(收量:42.9g, 0.0969mol, 收率97%)。

[0273] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 6.95(t, $J=5.0\text{Hz}$, 2H), 6.66(d, $J=10.0\text{Hz}$, 2H), 6.56(s, 2H), 6.44(m, 2H), 4.97(s, 4H), 3.82-3.74(m, 8H), 1.38(s, 18H) .

[0274] (合成例2:DA-2的合成)

[0275] 通过以下的步骤合成了DA-2。



[0277] <化合物[5]的合成>

[0278] 向甲醇(204g) 中加入2-氯乙胺盐酸盐(51.9g, 0.447mol)、三乙胺(49.6g, 0.490mol), 在氮气气氛下、冰冷却条件下进行搅拌。一边注意放热一边滴加溶解于甲醇(102g) 的二碳酸二叔丁酯(117g, 0.536mol), 于不再放热时在 25°C 下搅拌15小时。反应结束后, 加入4-二甲基氨基吡啶(0.543g, 4.44mmol), 在 60°C 下搅拌1小时, 使过量的二碳酸二叔丁酯与甲醇反应, 将反应液浓缩。向浓缩粗产物中加入乙酸乙酯(300g), 用纯水(300g \times 3次) 分液清洗, 将有机相减压浓缩、干燥, 得到化合物[5]的粗产物(收量:77.8g)。得到的化合物直接用于下一工序。

[0279] <化合物[6]的合成>

[0280] 向N,N-二甲基乙酰胺(210g)中加入2-氨基-5-硝基苯酚(54.8g,0.356mol)、碳酸钾(61.8g,0.447mol)、碘化钾(5.90g,0.0355mol),升温到100°C。滴加溶解于N,N-二甲基乙酰胺(70.0g)的化合物[5]的粗产物(77.8g),在100°C下搅拌21小时。向反应液中加入乙酸乙酯(280g)和纯水(280g),通过过滤来分离析出的晶体,得到化合物[6]的粗产物。将滤液浓缩,加入乙酸乙酯(90.0g)和甲醇(340g)并搅拌,在析出晶体后进行过滤,将得到的晶体用甲醇(140g)进行滤渣清洗,得到化合物[6]的粗产物。将通过上述2次操作而得到的粗产物合并,利用乙酸乙酯(480g)和甲苯(480g)析晶后进行过滤,将得到的晶体干燥,得到化合物[6](收量:63.3g,0.213mol)。

[0281] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 7.74 (dd, 1H, $J=8.8\text{Hz}, 2.4\text{Hz}$), 7.53 (d, 1H, $J=2.4\text{Hz}$), 6.64 (d, 1H, $J=8.8\text{Hz}$), 7.20 (t, 1H, $J=6.0\text{Hz}$), 4.00-3.97 (m, 2H), 6.54 (br, 2H), 3.39-3.34 (m, 2H), 1.93 (s, 9H) .

[0282] <化合物[7]的合成>

[0283] 相对于化合物[6] (15.0g,0.0505mol),加入四氢呋喃(90.0g)、吡啶(4.28g,0.0541mol),一边在冰浴中冷却到5°C一边进行搅拌。滴加用四氢呋喃(15.0g)稀释的己二酰氯(4.50g,0.0246mol),滴加结束后在25°C下搅拌19小时。反应结束后,向反应液中加入水(105g),加入甲醇(315g)并搅拌40分钟而析出晶体。对其进行过滤,将得到的晶体干燥,得到化合物[7](收量:15.6g,0.0221mol,收率90%)。

[0284] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 9.23 (s, 2H), 8.49 (d, $J=9.0\text{Hz}, 2\text{H}$), 7.90-7.87 (m, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.23 (t, $J=5.5\text{Hz}, 2\text{H}$), 4.14 (br, 4H), 3.40 (br, 4H), 2.59 (br, 4H), 1.70 (br, 4H), 1.42 (s, 18H) .

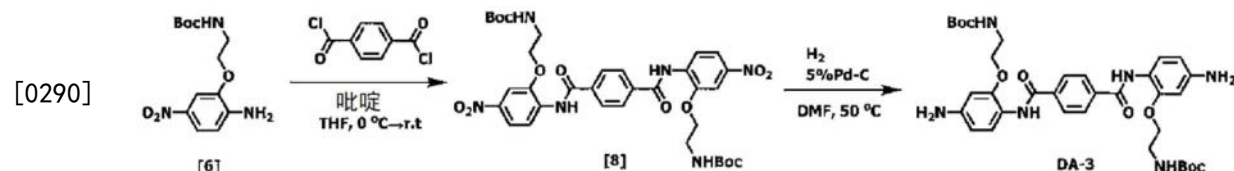
[0285] <DA-2的合成>

[0286] 相对于化合物[7] (15.5g,0.0220mol),加入N,N-二甲基甲酰胺(465g),进行氮气置换后,加入5%钯碳(含水晶)(1.24g)并进行氮气置换,连接氢气采集袋,在50°C下搅拌5天。反应结束后,使其通过膜滤器而去除钯碳后,向滤液中加入乙酸乙酯(930g),用水(800g)进行3次分液清洗。将有机相浓缩、干燥,得到DA-2(收量:9.41g,0.0146mol,收率66%)。

[0287] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 8.54 (s, 2H), 7.46 (d, $J=8.5\text{Hz}, 2\text{H}$), 7.05 (t, $J=5.5\text{Hz}, 2\text{H}$), 6.20 (d, $J=2.0\text{Hz}, 2\text{H}$), 6.09-6.07 (m, 2H), 4.90 (s, 4H), 3.83 (t, $J=5.5\text{Hz}, 4\text{H}$), 3.30 (br, 4H), 2.33 (br, 4H), 1.62 (br, 4H), 1.42 (s, 18H) .

[0288] (合成例3:DA-3的合成)

[0289] 通过以下的步骤合成了DA-3。



[0291] <化合物[8]的合成>

[0292] 相对于化合物[6] (15.0g,0.0505mol),加入四氢呋喃(90.0g)、吡啶(4.28g,0.0541mol),边在冰浴中冷却到5°C边进行搅拌。滴加用四氢呋喃(15.0g)稀释的对苯二甲酰氯(5.00g,0.0246mol),滴加结束后在25°C下搅拌20小时。反应结束后,向反应液中加入

水(105g),加入甲醇(315g),搅拌40分钟而使晶体析出。对其进行过滤,将得到的晶体干燥,得到化合物[8](收量:14.4g,0.0198mol,收率81%)。

[0293] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 9.80 (s, 2H), 8.49 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 8.17 (s, 4H), 7.98-7.96 (m, 2H), 7.87 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 2H), 7.21 (t, $J=5.5\text{Hz}$, 2H), 4.24-4.22 (m, 4H), 3.47-3.46 (m, 4H), 1.27 (s, 18H)。

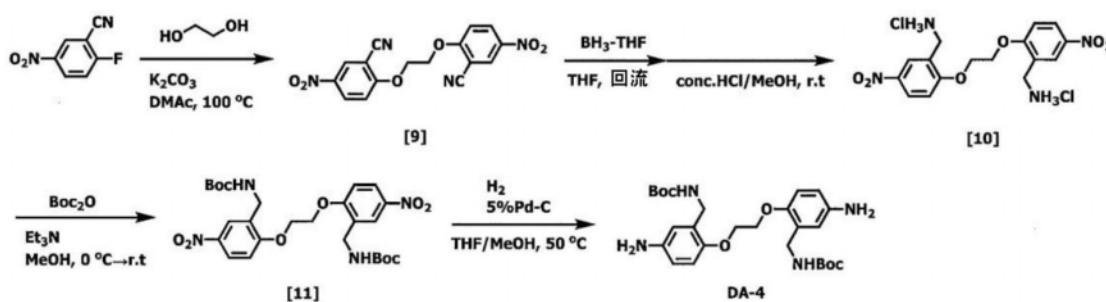
[0294] <DA-3的合成>

[0295] 相对于化合物[8](14.3g,0.0203mol),加入N,N-二甲基甲酰胺(489g),进行氮气置换后,加入5%钯碳(含水晶)(1.14g)并进行氮气置换,连接氢气采集袋,在50°C下搅拌约5天。反应结束后,使其通过膜滤器而去除钯碳后,向滤液中加入乙酸乙酯(978g),用水(800g)进行3次分液清洗。将有机相浓缩,干燥,得到DA-3粗结晶。将其用乙酸乙酯和己烷析晶后进行过滤,将得到的晶体干燥,得到DA-3(收量:10.0g,0.0151mol,收率74%)。

[0296] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 9.30 (s, 2H), 8.05 (s, 4H), 7.44 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.01 (t, $J=5.5\text{Hz}$, 2H), 6.29 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 2H), 6.18-6.16 (m, 2H), 5.06 (s, 4H), 3.91 (t, $J=5.0\text{Hz}$, 4H), 3.33 (br, 4H), 1.62 (br, 4H), 1.42 (s, 18H)。

[0297] (合成例4:DA-4的合成)

[0298] 通过以下的步骤合成了DA-4。



[0299]

[0300] <化合物[9]的合成>

[0301] 相对于乙二醇(13.7g,0.221mol),加入N,N-二甲基乙酰胺(150g)、碳酸钾(67.0g,0.485mol),以内温100°C进行加热搅拌。通过滴液漏斗用50分钟滴加溶解于N,N-二甲基乙酰胺(300g)的2-氟-5-硝基苯甲腈(76.0g,0.458mol),从滴加结束时起加热搅拌6小时。反应结束后,将反应液冷却,然后倒入搅拌状态的水(2250g)中而进行加水析晶。将该混合液过滤,对于得到的湿晶体加入四氢呋喃(100g)并搅拌,加入浓盐酸/甲醇=1/1混合溶剂(100g),过滤。将滤取的晶体干燥,得到化合物[9](收量:54.6g,0.700mol,收率70%)。

[0302] <化合物[10]的合成>

[0303] 相对于化合物[9](30.5g,0.0861mol),加入四氢呋喃(305g)并进行氮气置换,在25°C下滴加硼烷-四氢呋喃复合物(287mL,0.9mol/L溶液:0.258mol)。滴加结束后,在65°C加热回流条件下反应17小时。反应结束后,加入甲醇将剩余的硼烷骤冷,加入浓盐酸/甲醇=1/1混合溶剂(400g),在25°C下搅拌14小时。用布氏漏斗对其进行过滤而滤出,用四氢呋喃清洗后进行干燥,由此得到化合物[10](收量:19.3g,0.0443mol,收率51%)。

[0304] <化合物[11]的合成>

[0305] 相对于化合物[10](19.3g,0.0443mol),加入甲醇(77.2g)、三乙胺(10.3g,0.0976mol),在氮气气氛、冰冷条件下搅拌。滴加溶解于甲醇(19.3g)的二碳酸二叔丁酯

(21.3g, 0.0976mol), 在45°C下搅拌15小时。反应结束后, 将反应液导入水(96.5g)中进行加水析晶。进而, 在加入甲醇(128g)后进行过滤, 由此得到有黏腻感的黄色晶体。将其用四氢呋喃/甲醇清洗而去除黏腻感, 过滤, 由此滤出黄色晶体(11A)。将滤液浓缩, 同样用四氢呋喃/甲醇清洗, 滤出黄色晶体(11B)。将得到的晶体(11A、11B)干燥, 得到化合物[11](收量: 17.1g, 0.0304mol, 收率69%)。

[0306] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 8.23-8.18 (m, 2H), 8.02 (d, $J=1.0\text{Hz}$, 2H), 7.39 (br, 2H), 7.31 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 2H), 4.61 (s, 4H), 4.12 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 4H), 1.41 (s, 18H)。

[0307] <DA-4的合成>

[0308] 相对于化合物[12](27.0g, 0.0480mol), 加入四氢呋喃(459g)、甲醇(27g), 进行氮气置换后, 加入5%钨碳(含水晶)(2.16g)并进行氮气置换, 连接氢气采集袋, 在25°C下搅拌3天。由于反应未进行彻底, 因此使其通过膜滤器而去除钨碳后, 再次加入5%钨碳(含水晶)(2.16g)并进行氮气置换, 连接氢气采集袋, 在45°C下搅拌2天而使反应完成。反应结束后, 使其通过膜滤器而去除钨碳后, 将滤液浓缩, 将粗产物通过柱色谱(乙酸乙酯/己烷=2/1(体积比))纯化, 得到DA-4(收量: 13.7g, 0.0273mol, 收率57%)。

[0309] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in DMSO-d_6 : 6.93 (t, $J=5.5\text{Hz}$, 2H), 6.71 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 6.44 (s, 2H), 6.41-6.39 (m, 2H), 4.63 (s, 4H), 4.11 (s, 4H), 4.06 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 4H), 1.34 (s, 18H)。

[0310] “聚酰胺酸的合成”

[0311] (合成例5)

[0312] 向带搅拌装置的50mL四口烧瓶中量取DA-1的60wt%NMP溶液1.62g(2.2mmol)、DA-7 1.43g(13.2mmol)、和DA-8 2.51g(6.6mmol), 加入NMP 19.7g, 进行搅拌而使其溶解。边搅拌该二胺溶液边添加DC-1 2.75g(11.0mmol), 再加入NMP 11.0g, 在60°C下搅拌3小时。接着, 边搅拌该溶液边添加DC-2 1.94g(9.89mmol), 再加入NMP 7.06g, 在40°C下搅拌15小时, 得到聚酰胺酸溶液(A-1、粘度: 721mPa·s、数均分子量: 10, 143)。

[0313] (合成例6~9)

[0314] 如下表所示那样变更二胺成分和酸二酐成分, 除此以外与合成例5同样地实施, 由此得到下述表1所示的聚酰胺酸溶液(A-2)~(A-5)。得到的聚酰胺酸的粘度、分子量如下述表1所示。

[0315] 【表1】

[0316] [表1]

[0317]

| | 聚酰胺酸溶液 | 酸二酐成分 | | 二胺成分 | | | 粘度 [mPa·s] | 数均分子量 Mn |
|------|--------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------|----------|
| | | DC-1 | DC-2 | DA-2 | DA-7 | DA-8 | | |
| 合成例6 | A-2 | 2.25g (9.0mmol) | 1.59g (8.1mmol) | 1.16g (1.8mmol) | 1.17g (10.8mmol) | 2.06g (5.4mmol) | 857 | 16525 |
| 合成例7 | A-3 | 2.25g (9.0mmol) | 1.59g (8.1mmol) | 1.16g (1.8mmol) | 1.17g (10.8mmol) | 2.06g (5.4mmol) | 963 | 17821 |
| 合成例8 | A-4 | 2.75g (11.0mmol) | 2.07g (10.6mmol) | 0.52g (2.2mmol) | 1.43g (13.2mmol) | 2.51g (6.6mmol) | 1201 | 12303 |
| 合成例9 | A-5 | 2.75g (11.0mmol) | 2.07g (10.6mmol) | 1.04g (4.4mmol) | 1.19g (11.0mmol) | 2.51g (6.6mmol) | 1129 | 11843 |

[0318] “可溶性聚酰亚胺的合成”

[0319] (合成例10)

[0320] 向合成例5中得到的聚酰胺酸溶液(A-1)(25g)中加入NMP而稀释为6.5质量%后,

加入作为酰亚胺化催化剂的乙酸酐 (5.76g)、吡啶 (1.79g), 在50°C下反应3小时。将该反应溶液投入甲醇 (300mL) 中, 将得到的沉淀物滤出。用甲醇清洗该沉淀物, 在100°C下减压干燥, 得到聚酰亚胺粉末 (A-1-PI)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为52%。向上述所得到的聚酰亚胺粉末 (A-1-PI) (2.4g) 中加入NMP (21.6g), 在80°C下搅拌20小时使其溶解, 得到可溶性聚酰亚胺 (A-1-PI) 溶液。

[0321] (合成例11~14)

[0322] 将聚酰胺酸溶液变更为如下述表2所示, 除此以外与合成例10同样地实施, 由此得到下述表2所示的可溶性聚酰亚胺溶液 (A-2-PI) ~ (A-5-PI)。得到的可溶性聚酰亚胺的酰亚胺化率如下述表2所示。

[0323] 【表2】

[0324] [表2]

| | 可溶性 聚酰亚胺 | 聚合物 | 酰亚胺化条件 | | | | 酰亚胺化率 [%] |
|--------------|-------------|-----|-----------|--------------|------------|-----------|--------------|
| | | | 浓度 [%] | 反应温度 [°C] | 乙酸酐 [g] | 吡啶 [g] | |
| [0325] 合成例11 | A-2-PI | A-2 | 6.5 | 40 | 5.5 | 1.7 | 58 |
| 合成例12 | A-3-PI | A-3 | 6.5 | 40 | 5.5 | 1.7 | 44 |
| 合成例13 | A-4-PI | A-4 | 6.5 | 40 | 6.0 | 1.9 | 54 |
| 合成例14 | A-5-PI | A-5 | 6.5 | 40 | 5.8 | 1.8 | 57 |

[0326] “液晶取向剂的制备”

[0327] (实施例1)

[0328] 向合成例5中得到的聚酰胺酸 (A-1) 溶液 (6.0g) 中加入NMP (6.0g) 和BCS (8.0g), 在室温下搅拌10小时, 得到聚酰胺酸 (A-1) 为6质量%、NMP为54质量%、BCS为40质量%的液晶取向剂 (PAA-1)。

[0329] (实施例2)

[0330] 向合成例10中得到的可溶性聚酰亚胺 (A-1-PI) 溶液 (24.0g) 中加入BCS (16.0g), 在室温下搅拌10小时, 得到可溶性聚酰亚胺 (A-1-PI) 为6质量%、NMP为54质量%、BCS为40质量%的液晶取向剂 (SPI-1)。

[0331] (实施例3~6和比较例1~4)

[0332] 将聚酰胺酸溶液或可溶性聚酰亚胺溶液变更为如下述表3所示, 除此以外与实施例1或实施例2同样地实施, 由此得到液晶取向剂 (PAA-2) ~ (PAA-5) 和 (SPI-2) ~ (SPI-5)。

[0333] 【表3】

[0334] [表3]

[0335]

| | 液晶取向剂 | 聚合物 | 比率[质量%] | | |
|------|-------|--------|---------|-----|-----|
| | | | 固体成分 | NMP | BCS |
| 实施例1 | PAA-1 | A-1 | 6 | 54 | 40 |
| 实施例2 | SPI-1 | A-1-PI | 6 | 54 | 40 |
| 实施例3 | PAA-2 | A-2 | 6 | 54 | 40 |
| 实施例4 | SPI-2 | A-2-PI | 6 | 54 | 40 |
| 实施例5 | PAA-3 | A-3 | 6 | 54 | 40 |
| 实施例6 | SPI-3 | A-3-PI | 6 | 54 | 40 |
| 比较例1 | PAA-4 | A-4 | 6 | 54 | 40 |
| 比较例2 | SPI-4 | A-4-PI | 6 | 54 | 40 |
| 比较例3 | PAA-5 | A-5 | 6 | 54 | 40 |
| 比较例4 | SPI-5 | A-5-PI | 6 | 54 | 40 |

[0336] “密封密合性评价样品的制作”

[0337] 将上述实施例1~6和比较例1~4中制备的液晶取向剂旋涂于纵30mm×横40mm×厚1.1mm的长方形的带透明电极的玻璃基板上,用70℃的热板干燥90秒后,用230℃的热风循环式烘箱进行20分钟烧成,形成膜厚100nm的液晶取向膜。

[0338] 准备两片如此得到的基板,在一片基板的液晶取向膜面上涂布4 μ m微珠间隔物后,涂布密封剂(协立化学产业公司制723K1)。接着,以这些基板的液晶取向膜面相互面对、基板的重合宽度为1cm的方式进行贴合。此时,调整密封剂的滴加量以使贴合后的密封剂的直径为3mm。将经贴合的两片基板用夹子固定后,照射以365nm的波长换算为4J/cm²的紫外线,在120℃下热固化1小时,由此制作密合性评价用样品。

[0339] “密封密合性的测定”

[0340] 密合性的评价使用台式精密万能试验机(AGS-X 500N)(岛津制作所公司制)进行。将得到的评价样品的上下基板的端部部分固定后,从基板中央部的上部进行挤压,测定剥离时的强度(N)。然后,使用将压力(N)用所测定的密封剂的直径(mm)标准化而得的值来实施密封密合性(N/mm)的评价。将结果示于表4。

[0341] 其结果是,与由具有一个Boc氨基的二胺DA-6得到的比较例1~2相比,由具有两个Boc氨基的二胺DA-1、DA-2、DA-3得到的实施例1~6的密封密合性大。另外,与统一成和实施例1~6的组成中所含的Boc氨基为等摩尔%的比较例3~4相比,实施例1~6的密封密合性高。

[0342] 【表4】

[0343] [表4]

| | 液晶取向剂 | 密封密合性 [N/mm] |
|-------------|-------|-----------------|
| [0344] 实施例1 | PAA-1 | 7.8 |
| 实施例2 | SPI-1 | 8.0 |
| 实施例3 | PAA-2 | 8.8 |
| 实施例4 | SPI-2 | 8.5 |
| 实施例5 | PAA-3 | 9.5 |
| 实施例6 | SPI-3 | 8.3 |
| 比较例1 | PAA-4 | 4.2 |
| 比较例2 | SPI-4 | 2.0 |
| 比较例3 | PAA-5 | 4.2 |
| 比较例4 | SPI-5 | 2.2 |

[0345] “聚酰胺酸的合成”

[0346] (合成例15~17)

[0347] 使用下述表5所示的二胺成分和酸二酐成分,将全部二胺成分溶解于NMP,向其中加入酸二酐成分并在40°C下搅拌15小时,由此得到聚酰胺酸溶液(A-6)~(A-8)。

[0348] 关于表5中的括弧内的数值,在二胺成分时,表示各化合物相对于合成中使用的二胺的合计量100摩尔份的配合比例(摩尔份),在酸二酐成分时,表示各化合物相对于合成中使用的酸二酐的合计量100摩尔份的配合比例(摩尔份)。在有机溶剂时,表示各有机溶剂相对于所制备的溶液中含有的有机溶剂的合计量100质量份的配合比例(质量份)。

[0349] 【表5】

[0350] [表5]

| | 聚合物 | 二胺成分 | | | | 酸二酐成分 | 固体成分 浓度[%] | 有机溶剂 |
|--------------|-----|----------|----------|----------|-----------|-----------|---------------|----------|
| [0351] 合成例15 | A-6 | DA-4(20) | DA-7(30) | DA-9(30) | DA-10(20) | DC-3(100) | 12 | NMP(100) |
| 合成例16 | A-7 | DA-5(20) | DA-7(30) | DA-9(30) | DA-10(20) | DC-3(100) | 12 | NMP(100) |
| 合成例17 | A-8 | DA-6(20) | DA-7(30) | DA-9(30) | DA-10(20) | DC-3(100) | 12 | NMP(100) |

[0352] “液晶取向剂的制备”

[0353] (实施例7和比较例5~6)

[0354] 将聚酰胺酸溶液变更为如下述表6所示,除此以外与实施例1同样地实施,由此得到液晶取向剂(PAA-6)~(PAA-8)。

[0355] 【表6】

[0356] [表6]

| | 液晶取向剂 | 聚合物 | 比率[质量%] | | |
|-------------|-------|-----|---------|-----|-----|
| | | | 固体成分 | NMP | BCS |
| [0357] 实施例7 | PAA-6 | A-6 | 6 | 74 | 20 |
| 比较例5 | PAA-7 | A-7 | 6 | 74 | 20 |
| 比较例6 | PAA-8 | A-8 | 6 | 74 | 20 |

[0358] “密封密合性评价样品的制作”

[0359] 将实施例7和比较例5~6中得到的液晶取向剂用孔径1.0 μ m的过滤器过滤后,旋涂于纵30mm \times 横40mm \times 厚1.1mm的长方形的ITO基板。在80°C的热板上干燥2分钟后,用230°C

的热风循环式烘箱进行30分钟烧成,形成膜厚100nm的涂膜。对该涂膜面,隔着偏光板以 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射消光比26:1的经直线偏光化的波长254nm的紫外线。将该基板在 230°C 的热板上加热30分钟,得到带液晶取向膜的基板。

[0360] 在如此得到的基板的液晶取向膜面上涂布粒径 $4\mu\text{m}$ 微珠间隔物后,在距离基板短边侧5mm的位置滴加密封剂(协立化学产业制XN-1500T)。此时,以贴合后的密封剂的直径为3mm的方式调整密封剂滴加量。接着,准备未涂布液晶取向剂的与上述相同大小的ITO基板,以基板的重合宽度为1cm的方式进行贴合。将经贴合的两片基板用夹子固定后,以 150°C 热固化1小时,制作密合性评价用样品。

[0361] “密封密合性的测定”

[0362] 通过与上述同样的方法实施密封密合性(N/mm)的评价。将结果示于表7。

[0363] 其结果为:与由具有一个Boc氨基的二胺DA-6得到的比较例6相比,由具有两个Boc氨基的二胺DA-4得到的实施例7的密封密合性大。另外,与由氨基的邻位被具有Boc氨基的取代基取代的二胺DA-5得到的比较例5相比,由氨基的间位被具有Boc氨基的取代基取代的二胺DA-4得到的实施例7的密封密合性大。

[0364] 【表7】

[0365] [表7]

| | 液晶取向剂 | 密封密合性 [N/mm] |
|-------------|-------|-----------------|
| [0366] 实施例7 | PAA-6 | 6.8 |
| 比较例5 | PAA-7 | 4.6 |
| 比较例6 | PAA-8 | 2.5 |

[0367] 由上述结果可知,在密合性评价中,由使用二胺化合物DA-1、DA-2、DA-3或DA-4的液晶取向剂得到的液晶取向膜显示出比由使用二胺化合物DA-5或DA-6的液晶取向处理剂得到的液晶取向膜更高的密合性。具体而言,通过表4所示的实施例1~6与比较例1~4的比较和表7中的实施例7与比较例5~6的比较而显示出来。

[0368] 根据以上,使用本申请的式(1)所示的二胺能够提高密封密合性。

[0369] 产业上的可利用性

[0370] 使用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可以适宜地用于液晶表示元件。并且,这些元件在以表示为目标的液晶显示器、进而在控制光的透过和遮挡的调光窗、光快门等中也有用。

[0371] 需要说明的是,将2020年2月14日提出申请的日本专利申请2020-23546号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容引用于此,作为本发明的说明书的公开而并入。