I884135

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I884135 B

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：108121366 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl.： *C08G73/10 (2006.01)* *C07C271/16 (2006.01)*
G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/19 日本 2018-116471

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：大田政太郎 OTA, SYOTARO (JP) ；山本雄介 YAMAMOTO, YUSUKE (JP) ；軍司里枝 GUNJI, RIE (JP) ；豊田美希 TOYODA, MIKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2018/062353A1

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 71 頁

(54)名稱

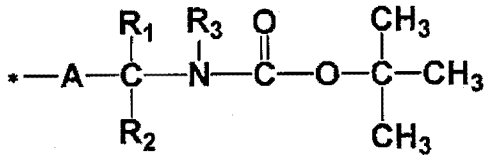
液晶配向劑、液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種可取得即使在高溫・高濕下經過長時間仍能確保高電壓保持率之液晶配向膜之液晶配向劑、該液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件，以及該液晶顯示元件之製造方法。

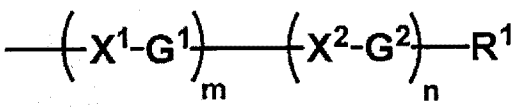
其解決手段為一種液晶配向劑，其係含有：選自由從二胺成分與四羧酸成分所得之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所成群之至少 1 種聚合物(P)，該二胺成分包含：具有下述式(1)之構造之二胺及具有選自由下述式(S1)~(S3)所示構造所成群之至少 1 種之二胺(v)。

【化 1】



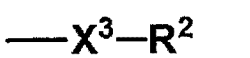
(1)

【化 2】



(S1)

【化 3】



(S2)

【化4】

$$—X^4—R^3 \qquad (S3)$$

式中之記號定義係如同說明書之記載所述。

專利案號：108121366

I884135

【發明摘要】

【中文發明名稱】

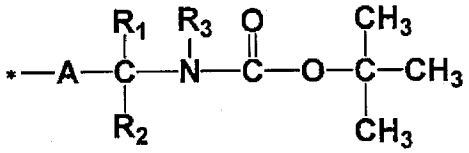
液晶配向劑、液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種可取得即使在高溫・高濕下經過長時間仍能確保高電壓保持率之液晶配向膜之液晶配向劑、該液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件，以及該液晶顯示元件之製造方法。

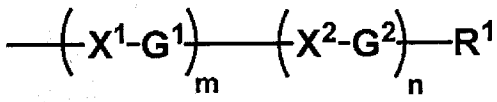
其解決手段為一種液晶配向劑，其係含有：選自由從二胺成分與四羧酸成分所得之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所成群之至少1種聚合物(P)，該二胺成分包含：具有下述式(1)之構造之二胺及具有選自由下述式(S1)~(S3)所示構造所成群之至少1種之二胺(v)。

【化1】



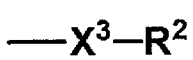
(1)

【化2】



(S1)

【化3】



(S2)

【化4】

$$—X^4—R^3 \qquad (S3)$$

式中之記號定義係如同說明書之記載所述。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

液晶配向劑、液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於液晶配向劑、液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法。尤其，關於藉由電場而使相對於基板經垂直配向之液晶分子應答之VA方式之液晶顯示元件所適宜之液晶配向劑、液晶配向膜及使用此之該液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法。

【先前技術】

【0002】液晶顯示元件係廣泛使用於個人電腦、行動電話、智慧型電話、電視等。近年來，搭載於車輛上之汽車導航、設置於屋外之產業機器或計測機器之顯示部等之在高溫・高濕下使用液晶顯示元件之機會亦逐漸變多。

【0003】此種液晶顯示元件一般係具備：在元件基板與濾色器基板之間被挾持之液晶層、對液晶層施加電場之畫素電極及共通電極、控制液晶層之液晶分子配向性之液晶配向膜、開關供給至畫素電極之電氣信號之薄膜電晶體(TFT)等。

【0004】液晶顯示元件中，液晶層被畫素電極及共通

電極挾持者係功用作為液晶單元。液晶單元在其之電壓保持率(VHR)為低時，會變得即使施加電壓，仍難以對液晶分子施加充足電壓。因此，由於在高溫・高濕下之使用或長期使用等，有顯示對比降低，顯示出現閃爍(flicker)等而變得難以辨識顯示。

【0005】此種液晶顯示元件之驅動方式之一，如有藉由電場而使相對於基板為經垂直配向之液晶分子應答之方式(亦稱為垂直配向(VA)方式)。垂直配向方式之液晶顯示元件係已知有藉由預先在液晶組成物中添加光聚合性化合物，且使用聚醯亞胺系等之垂直配向膜，對液晶單元施加電壓並同時照射紫外線，而加快液晶之應答速度之技術(聚合物穩定配向(PSA，Polymer Sustained Alignment)方式元件，例如，參照專利文獻1及非專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2003-307720號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻1]K.Hanaoka,SID 04 DIGEST、P1200-1202

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】然而，近年來伴隨液晶顯示元件之高性能化，對液晶配向膜期待之特性亦逐漸變得嚴格。因此，過往之技術難以因應近年來伴隨高性能化所產生之對液晶配向膜或液晶顯示元件特性之期待。

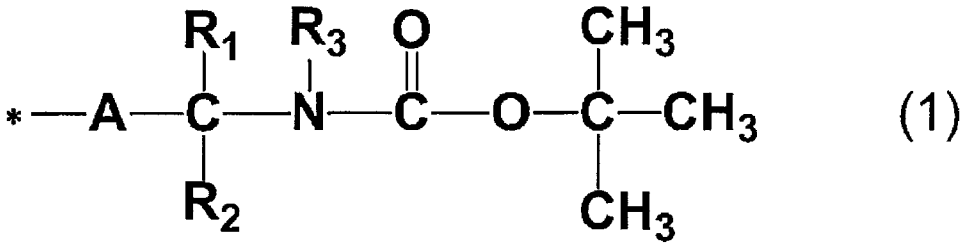
【0009】本發明係有鑑於上述情況所完成者，其目的在於提供可取得即使在高溫・高濕下經過長時間仍能確保高電壓保持率之液晶配向膜的液晶配向劑、該液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0010】1.一種液晶配向劑，其係含有：選自由從二胺成分與四羧酸成分所得之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所成群之至少1種聚合物(P)，該二胺成分包含：具有下述式(1)之構造之二胺(以下，亦成為特定二胺)及具有選自由下述式(S1)~(S3)所示構造所成群之至少1種之二胺(v)。

【0011】

[化1]



(1)

【0012】式中，A為單鍵或2價有機基，R_1、R_2、及R_3係各自獨立為氫原子或碳數1~20之1價有機基。

[發明之效果]

【0013】根據本發明之液晶配向劑，可提供即使在高溫・高濕下經過長時間仍能確保高電壓保持率之液晶配向膜及使用該液晶配向膜之液晶顯示元件。

【實施方式】

【0014】本發明之液晶配向劑含有：選自由從二胺成分與四羧酸成分所得之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所成群之至少1種聚合物(P)，該二胺成分含有：具有式(1)之構造之特定二胺及具有選自式(S1)~(S3)所示側鏈構造所成群之至少1種之二胺(v)。

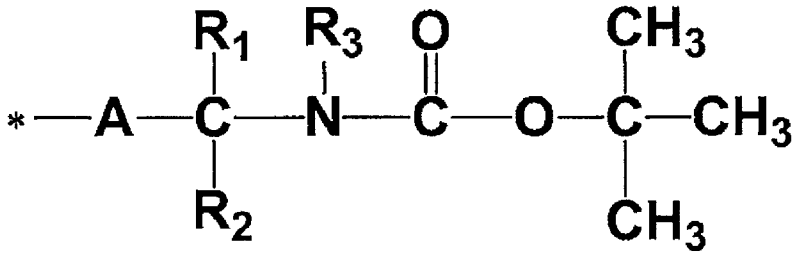
【0015】

<特定二胺>

本發明之液晶配向劑所使用之特定二胺具有下述式(1)之構造。

【0016】

[化2]



(1)

【0017】式中，A為單鍵或2價有機基，R_1、R_2、及R_3係各自獨立為氫原子或碳數1~20之1價有機基。

【0018】前述式(1)中，A為單鍵或2價有機基。作為2價有機基，其構造係例如下述式(12)所示。

【0019】

[化3]

$$*—R_5—B—R_6—*\qquad(12)$$

【0020】式中，B為2價連結基，R_5及R_6係各自獨立為單鍵或碳數1~20，較佳為1~10之2價烴基。作為B之具體例，可舉出如$-CH_2-$、$-CHR_7-$、$-CR_7R_8-$、$-CR_7=CR_8-$、$-C\equiv C-$、-O-、-S-、$-NR_9-$、$-C(=O)O-$、$-OC(=O)-$、$-C(=O)NR_{10}-$、$-NR_{10}C(=O)-$、$-NR_{10}C(=O)NR_{11}-$，但並非受限於此等。

【0021】上述R_7、R_8、R_9、R_{10}、及R_{11}係各自獨立為氫原子或碳數1~20之1價烴基。在此，1價烴基可舉出如甲基、乙基、丙基、丁基、t-丁基、己基、辛基、癸基等之烷基；環戊基、環己基等之環烷基；聯環己基等之聯環烷基；乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、己烯基等之烯基；苯基、茬基、聯苯基、萘基等之芳基；苄基、苯基乙基、苯基環己基等之芳烷基等。

【0022】尚且，該等1價烴基之氫原子之一部分或全部亦可經鹵素原子、羥基、巰基、羧基、硫酯基、醯胺基、烷基、環烷基、聯環烷基、烯基、芳基、芳烷基等所取代。

【0023】R_7、R_8、R_9、R_{10}、及R_{11}為芳香環或脂環構

造等之高體積構造時，由於會有使聚合物之溶解性降低之可能性，故以甲基、乙基、丙基、丁基等之烷基、或氫原子為佳，以氫原子為較佳。

【0024】式(1)中之R_1、R_2及R_3係各自獨立為氫原子或碳數1~20，較佳為1~10，更佳為1~6之1價有機基。作為1價有機基，可舉出如1價烴基、羥基、巯基、酯基、羧基、硫酯基、醯胺基、有機氧基、有機矽基、有機硫基、醯基等。作為1價有機基，從高溫高濕耐性為高之觀點，以1價烴基為佳。作為1價烴基之具體例，可舉出如前述1價之烴之例，且該等1價烴基之氫原子之一部分或全部除了亦可經前述R_7、R_8、R_9、R_{10}所例示之能取代之基所取代之外，亦可經吡咯基、咪唑基、吡唑基等之基所取代。

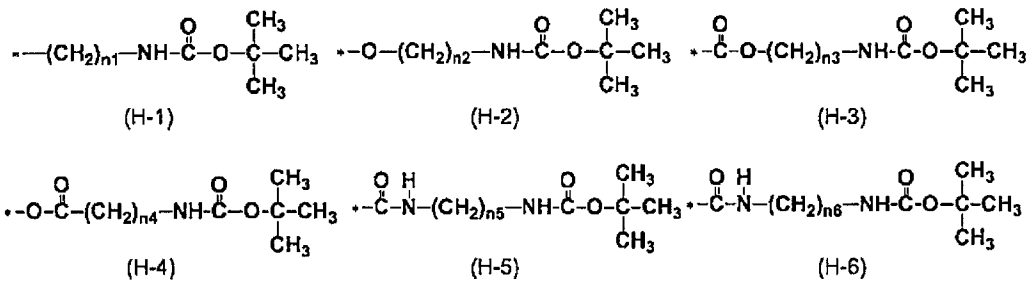
【0025】作為R_1及R_2，從高溫高濕耐性為高之觀點，以甲基、乙基、丙基、丁基等之烷基、或氫原子為佳，以氫原子為較佳。

【0026】作為R_3，從高溫高濕耐性為高之觀點，以甲基、乙基、丙基、丁基等之烷基、或氫原子為佳，以氫原子為較佳。

【0027】作為式(1)所示構造之具體例，以下述式(H-1)~(H-6)之構造為特佳。

【0028】

[化4]



(H-1) (H-2) (H-3)

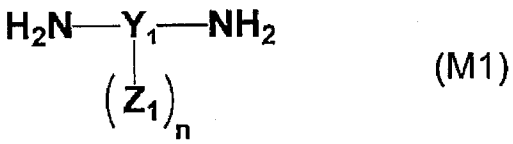
(H-4) (H-5) (H-6)

【0029】n1、n2、n3、n4、n5、n6係各自獨立表示1~10之整數。

【0030】前述特定二胺在從液晶配向膜之高溫高濕耐性為高之觀點，以下述式(M1)所示之二胺為佳。特定二胺係可單獨使用1種或可混合2種以上使用。

【0031】

[化5]



(M1)

【0032】Z_1為具有上述式(1)所示構造之取代基，n為1~4之整數。Y_1為碳數5~40之(n+2)價之有機基。

【0033】作為前述Y_1中之碳數5~40之(n+2)價之有機基，可舉出如例如稱為鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基之烴基，或在該烴基中之碳-碳鍵結間導入-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-NHCO-、-S-、-NH-、2價之雜環，或包含類固醇骨架之2價之基等之官能基而成之基、(n+2)價之雜環等。又，該等之各基係可具有鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、烷氧基等之取

代基。

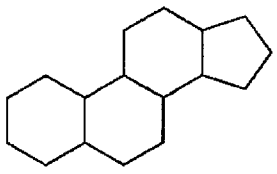
【0034】在此，作為(n+2)價之鏈狀烴基，可舉出如從R_7、R_8、R_9、R_{10}、及R_{11}中之前述1價之烷基去除(n+1)個氫原子之基，從前述1價之烯基去除(n+1)個氫原子之基等。作為(n+2)價之脂環式烴基，可舉出如從R_7、R_8、R_9、R_{10}、及R_{11}中之前述1價之環烷基去除(n+1)個氫原子之基，從前述1價之聯環烷基去除(n+1)個氫原子之基等。作為(n+2)價之芳香族烴基，可舉出如從R_7、R_8、R_9、R_{10}、及R_{11}中之前述1價之芳基去除(n+1)個氫原子之基，從前述1價之芳烷基去除(n+1)個氫原子之基等。

【0035】作為上述2價之雜環，可舉出如2價之吡咯環、2價之噻吩環、2價之呋喃環、伸吡咯啶基等之五員環之雜環、伸哌啶基、伸哌嗪基、伸吡啶基、伸噠嗪基、伸嘧啶基等之六員環之雜環等。

【0036】前述類固醇骨架係具有3個六員環及1個五員環結合而成之下述式(st)所示之骨架。

【0037】

[化6]



(st)

【0038】Y_1在從液晶配向膜之高溫高濕耐性為高之觀點，以具有芳香環之碳數5~40之(n+2)價之有機基為佳，具體而言以碳數5~40之(n+2)價之芳香族烴基、在該烴基

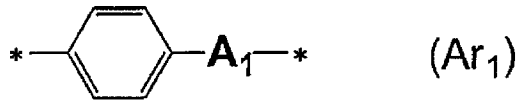
中之碳-碳鍵結間導入-O-、-COO-、-OCO-、-CO-、-NHCO-、-S-、-NH-、2價之雜環、或包含類固醇骨架之2價之基等之官能基而成之基、具有芳香族雜環之(n+2)價之基為佳。

【0039】Y_1中之具有芳香族雜環之(n+2)價之基中，作為芳香族雜環，以在環部分具有氮原子之含氮芳香族雜環為佳。具體而言，可舉出例如吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、嗒嗪環、三嗪環等，以吡啶環、嘧啶環或三嗪環為較佳。

【0040】作為Y_1，在高電壓保持率之觀點上，以碳數5~40之(n+2)價之芳香族烴基為佳，以具有下述式(Ar_1)所示構造之碳數5~40之(n+2)價之基為佳。

【0041】

[化7]



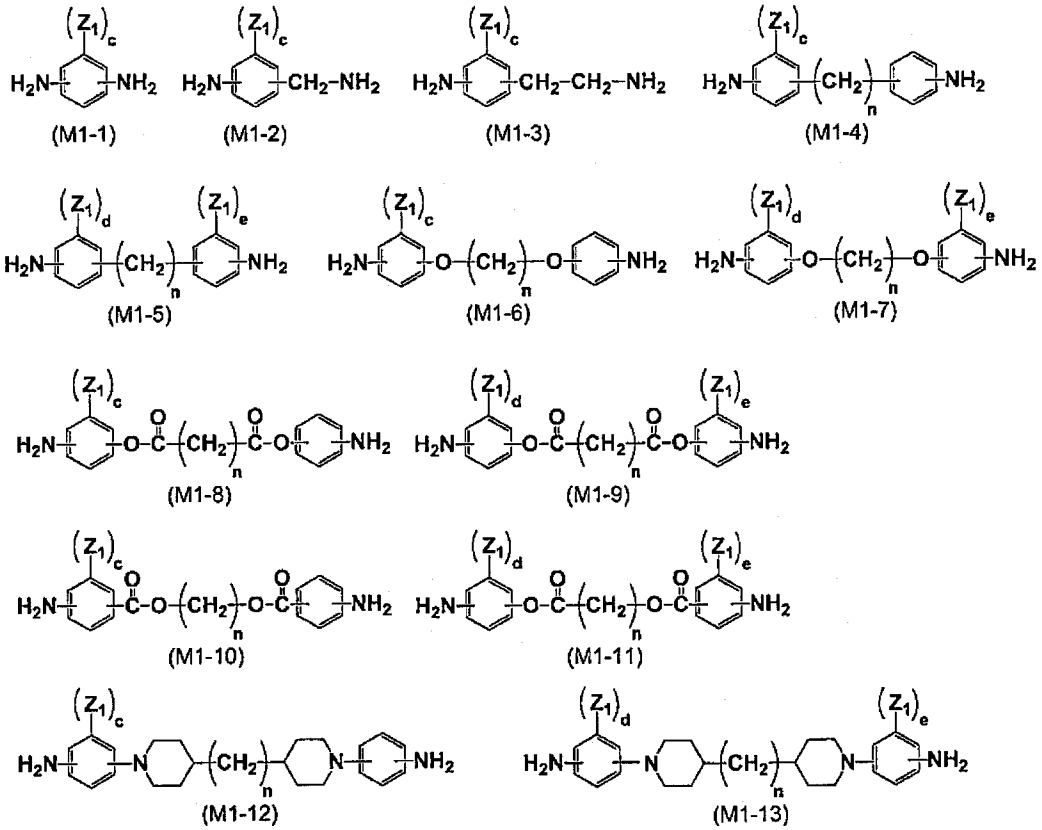
(Ar_1)

【0042】A_1表示單鍵或具有芳香環之2價有機基。

【0043】作為前述式(M1)之較佳具體例，可舉出如下述式(M1-1)~(M1-13)。

【0044】

[化8]

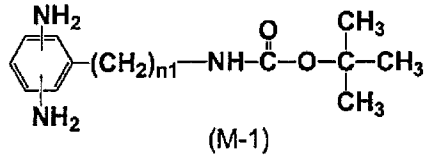


【0045】Z_1為上述式(1)所示構造，c為1~4之整數，d及e為1~2之整數，n為2~6之整數。

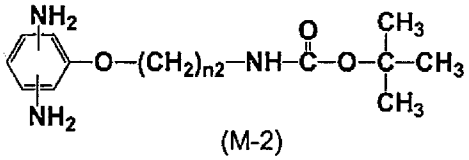
【0046】從提高垂直配向性之觀點，前述特定二胺係以選自由下述式(M-1)~(M-6)所示之二胺所成群之至少1種為佳。

【0047】

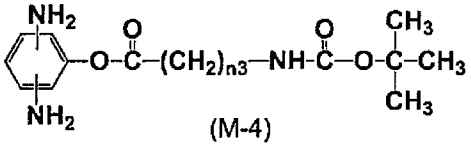
[化9]



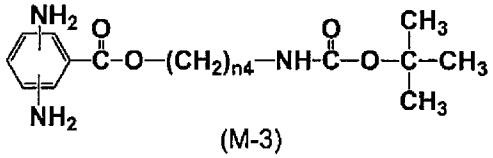
(M-1)



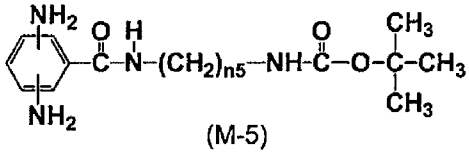
(M-2)



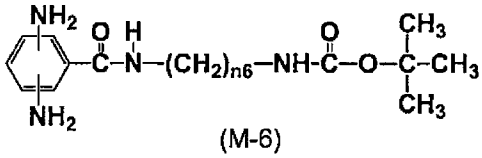
(M-4)



(M-3)



(M-5)



(M-6)

【0048】n1、n2、n3、n4、n5、n6係各自獨立表示1~10之整數。

【0049】從賦予液晶配向性之觀點，前述特定二胺之含量在相對於二胺成分全體而言，以5~95莫耳%為佳，以5~85莫耳%為較佳，以5~70莫耳%為較佳。

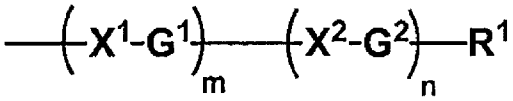
【0050】

<二胺(v)>

本發明之二胺(v)具有選自由下述式(S1)~(S3)所示構造所成群之至少1種。

【0051】

[化10]



(S1)

【0052】

[化11]

$$—X^3—R^2 \qquad (S2)$$

【0053】

[化12]

$$—X^4—R^3 \qquad (S3)$$

【0054】式(S1)中，X^1及X^2係各自獨立表示單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1~15之整數)、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或$-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$。其中，複數之a1係各自獨立為1~15之整數，複數之A_1係各自獨立表示氧原子或-COO-，m_1為1~2。從原料取得性或合成容易度之觀點，X_1及X_2係以各自獨立為單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1~15之整數)、-O-、$-CH_2O-$或-COO-為佳，以單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1~10之整數)、-O-、$-CH_2O-$或-COO-為較佳。

【0055】G_1及G_2係各自獨立表示選自碳數6~12之2價之芳香族基或碳數3~8之2價之脂環式基之2價環狀基。該環狀基上之任意氫原子係可經碳數1~3之烷基、碳數1~3之烷氧基、碳數1~3之含氟烷基、碳數1~3之含氟烷氧基或氟原子所取代。m及n係各自獨立為0~3之整數且m及n之合計為1~4。

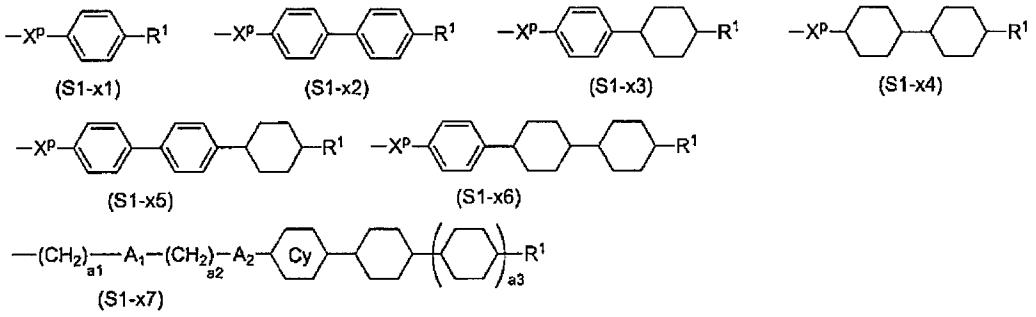
【0056】R^1表示碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基或碳數2~20之烷氧基烷基。形成R^1之任意之氫亦可經氟所取代。其中，作為碳數6~12之2價之芳香族基之例，可舉

出如伸苯基、伸聯苯基、萘等。又，作為碳數3~8之2價之脂環式基之例，可舉出如環伸丙基、環伸己基等。

【0057】因此，作為上述式(S1)之較佳具體例，可舉出如下述式(S1-x1)~(S1-x7)，但並非係受限於此等。

【0058】

[化13]



【0059】式中，R^1為碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、或碳數2~20之烷氧基烷基，X^p表示$-(CH_2)_a-$(a為1~15之整數)、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、$-CH_2O-$、$-CH_2OCO-$、-COO-、或-OCO-，A_1為氧原子或-COO-＊(但，附加「＊」之鍵結處係與$(CH_2)_{a2}$鍵結)，A_2為氧原子或＊-COO-(但，附加「＊」之鍵結處係與$(CH_2)_{a2}$鍵結)，a_1、a_3係各自獨立為0或1之整數，a_2為1~10之整數，Cy為1,4-伸環己基或1,4-伸苯基。

【0060】式(S2)中，X^3表示單鍵、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、$-CH_2O-$、-COO-或-OCO-。其中，從液晶配向性之觀點，亦以-CONH-、-NHCO-、-O-、$-CH_2O-$、-COO-或-OCO-為佳。

【0061】R^2表示碳數1~20之烷基或碳數2~20之烷氧基

烷基，形成R^2之任意之氫可經氟所取代。其中，從液晶配向性之觀點，亦以碳數3~20之烷基或碳數2~20之烷氧基烷基為佳。

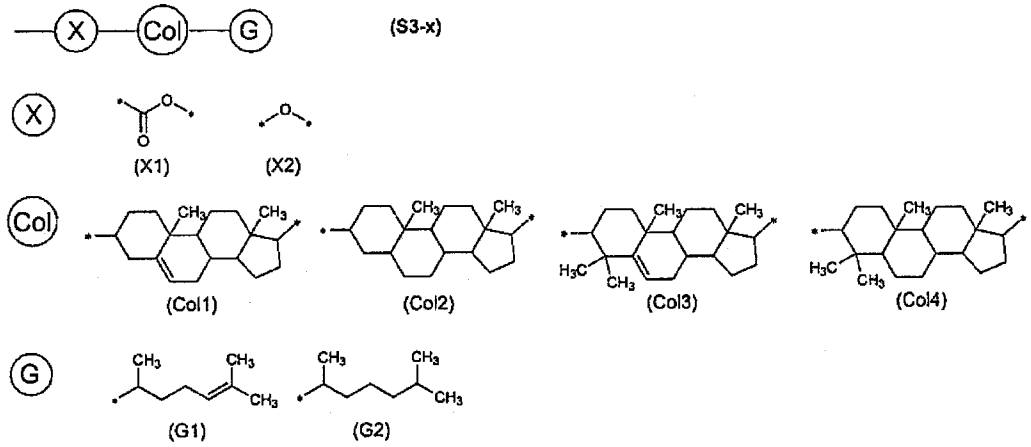
【0062】式(S3)中，X^4表示-CONH-、-NHCO-、-O-、-COO-或-OCO-。

【0063】R^3表示具有類固醇骨架之構造，作為具體例，可舉出如具有前述式(st)所示骨架之構造。

【0064】作為上述式(S3)之例，可舉出如下述式(S3-x)，但並非受限於此。

【0065】

[化14]

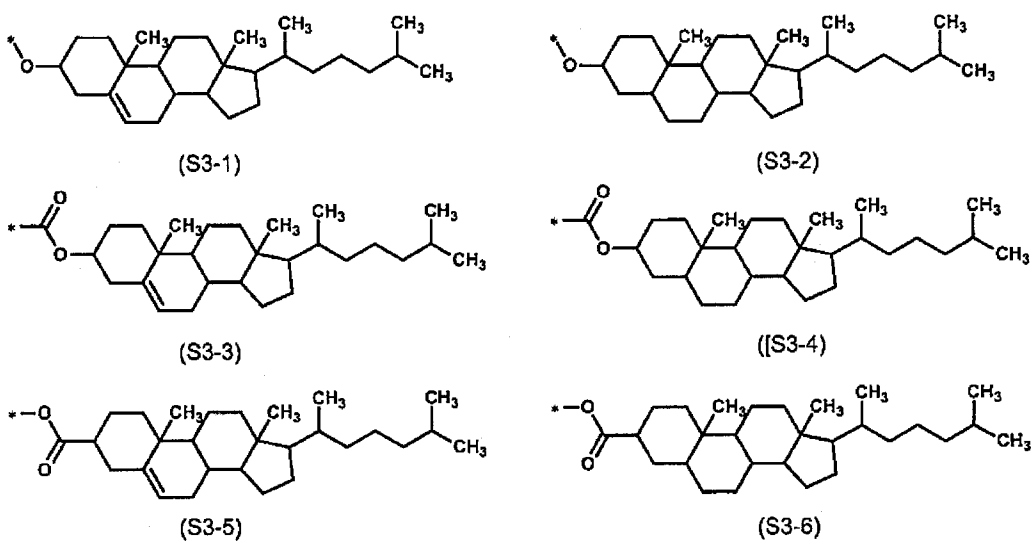


【0066】X表示上述式(X1)或(X2)。又，Col表示選自由上述式(Col1)~(Col4)所成群之至少1種，G表示上述式(G1)或(G2)。＊表示與其他基鍵結之部位。

【0067】作為式(S3)之較佳構造，可舉出如下述式(S3-1)~(S3-6)所示之構造。

【0068】

[化15]

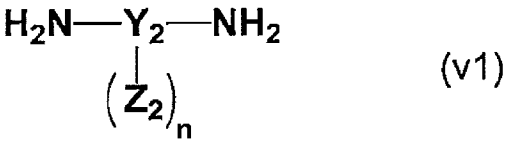


【0069】式中，＊表示鍵結位置。

【0070】前述二胺(v)在從高聚合反應性之觀點，以下述式(v1)之二胺為佳。二胺(v)係可單獨使用1種或可混合2種以上使用。

【0071】

[化16]

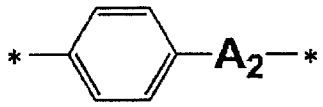


(v1)

【0072】Y_2為下述式(Ar2)所示構造，Z_2為具有選自由前述式(S1)~(S3)所成群之基的取代基。n表示1~2之整數。

【0073】

[化17]



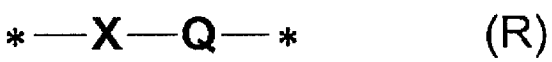
(Ar2)

【0074】A_2表示單鍵或具有芳香族基之2價有機基。

【0075】作為Ar_2中之具有芳香族基之2價有機基，可舉出例如，下述式(R)之構造。

【0076】

[化18]



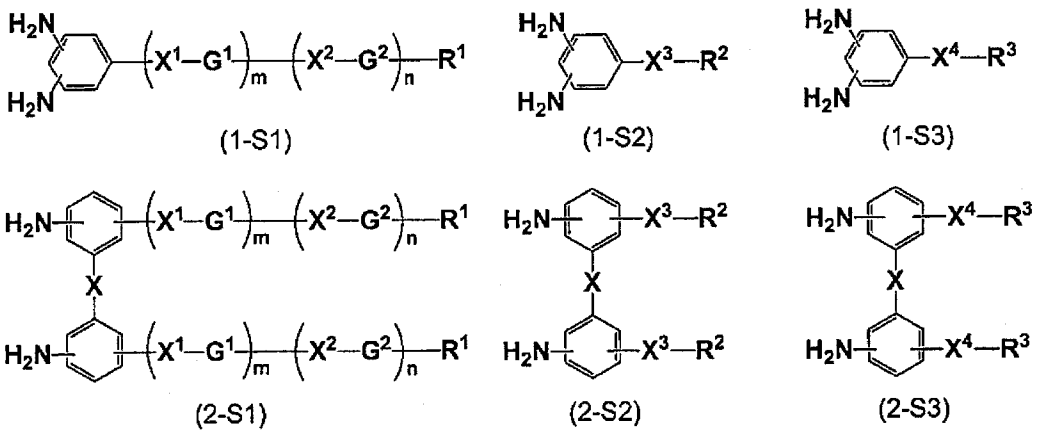
(R)

【0077】X可舉出如單鍵、-O-、$-C(CH_3)_2-$、-NH-、-CO-、-NHCO-、-COO-、$-(CH_2)_m-$、$-SO_2-$、$-O-(CH2)_m-O-$、$-O-C(CH_3)_2-$、$-CO-(CH_2)_m-$、$-NH-(CH_2)_m-$、$-SO_2-(CH_2)_m-$、$-CONH-(CH_2)_m-$、$-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$、$-COO-(CH_2)_m-OCO-$等，但並非係受限於該等。作為Q，可舉出如苯環、萘基環等之碳數6~20之芳香族烴基。m為1~8之整數。

【0078】作為二胺(v)之較佳具體例，可舉出如下述式(1-S1)~(1-S3)或(2-S1)~(2-S3)所示構造。

【0079】

[化19]

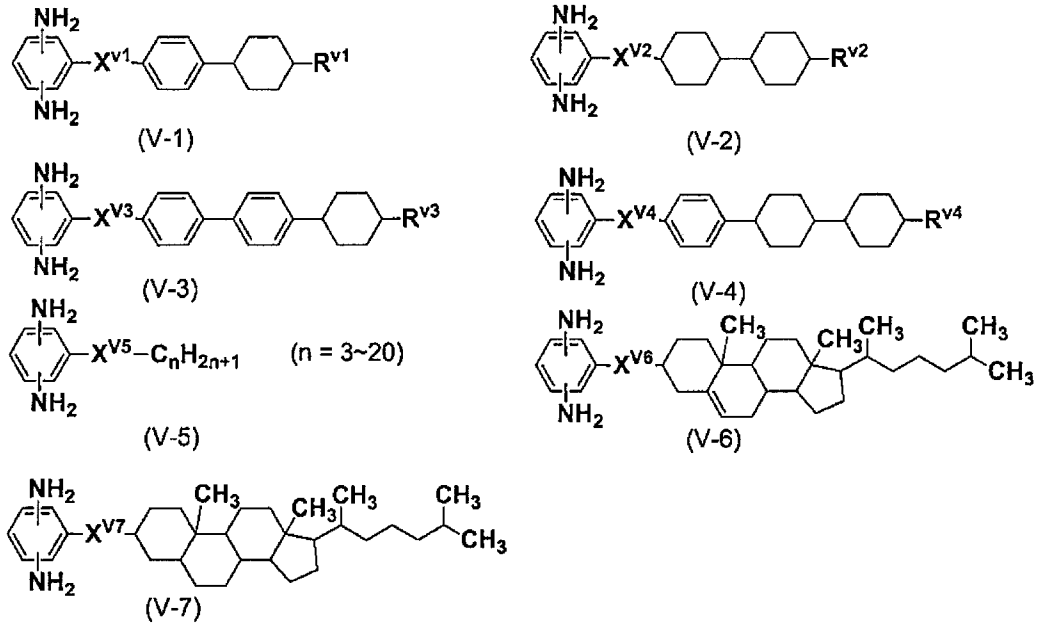


【0080】上述式(1-S1)或(2-S1)中，X^1、X^2、G^1、G^2、R^1、m及n係與上述式(S1)中之情況相同。上述式(1-S2)或(2-S2)中，X^3及R^2係與上述式(S2)中之情況相同。上述式(1-S3)或(2-S3)中，X^4及R^3係與上述式(S3)中之情況相同。X係與上述式(R)中之X同義。

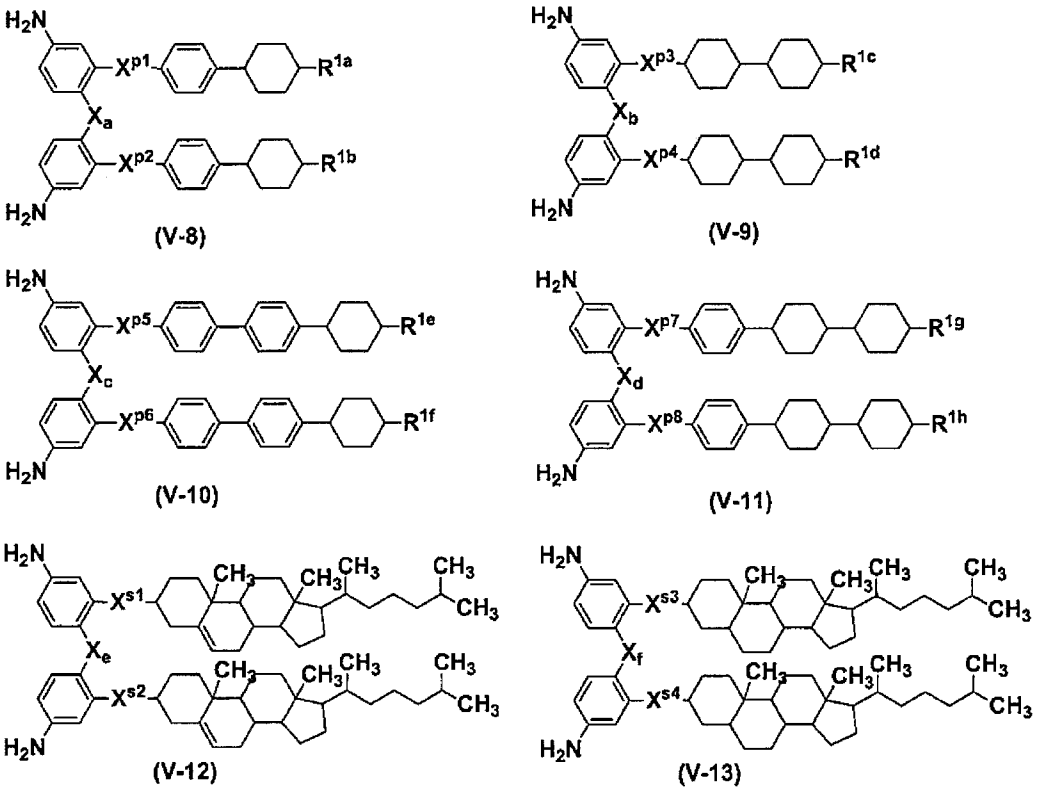
【0081】若例舉二胺(v)之具體例時，可舉出如下述式(V-1)~(V-13)之二胺。

【0082】

[化20]



[化21]



【0083】式中，X^{v1}~X^{v4}、X^{p1}~X^{p8}係各自獨立表示$-(CH_2)_a-$(a為1~15之整數)、-CONH-、-NHCO-、

$-CON(CH_3)-$、$-NH-$、$-O-$、$-CH_2O-$、$-CH_2OCO-$、$-COO-$、或$-OCO-$，X^{v5}表示$-O-$、$-CH_2O-$、$-CH_2OCO-$、$-COO-$、或$-OCO-$，X^{V6}~X^{V7}、X^{s1}~X^{s4}係各自獨立表示$-O-$、$-COO-$或$-OCO-$。X_a~X_f表示單鍵、$-O-$、$-NH-$、$-O-(CH_2)_m-O-$，R^{v1}~R^{v4}、R^{1a}~R^{1h}係各自獨立表示碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基或碳數2~20之烷氧基烷基。m表示1~8之整數。

【0084】前述二胺(v)之含量在從賦予液晶配向性之觀點，相對於二胺成分全體而言，以5~95莫耳%為佳，以5~90莫耳%為較佳，以5~80莫耳%為較佳。

【0085】

<其他二胺：上述以外之二胺>

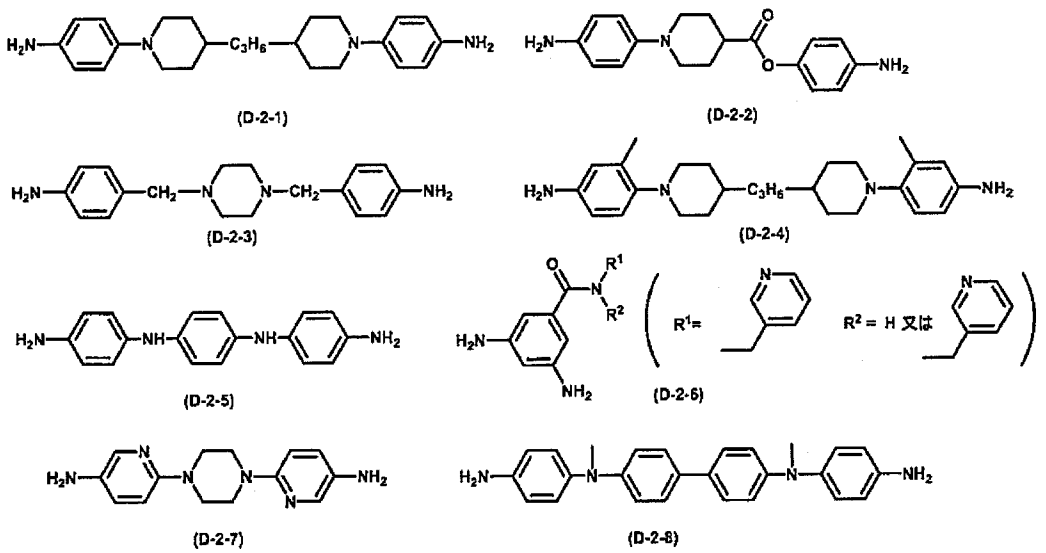
本實施形態之二胺成分中，作為其他二胺，可舉出如具有因光照射而聚合或產生自由基之機能之二胺或國際公開公報WO2015/046374段落[0169]記載之二胺、段落[0171]~[0172]記載之具有羧基或羥基之二胺、段落[0173]~[0188]記載之具有含氮雜環之二胺或日本特開2016-218149號公報段落[0050]記載之具有含氮構造之二胺、1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-雙(4-胺基丁基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等之有機矽氧烷含有二胺。該等之中，在製作聚合物穩定配向(PSA，Polymer Sustained Alignment)方式之液晶顯示元件的情況，從提高應答速度之觀點，以使用具有因光照射而聚合或產生自由基之機能之二胺為佳。

作為其他二胺之較佳具體例，可舉出如m-伸苯基二胺、p-伸苯基二胺、4,4’-二胺基聯苯、3,3’-二甲基-4,4’-二胺基聯苯、3,3’-二氟-4,4’-二胺基聯苯、4,4’-二胺基二苯基甲烷、4,4’-二胺基二苯基醚、4,4’-二胺基二苯基胺、N-甲基(4,4’-二胺基二苯基)胺、4,4’-二胺基二苯甲酮、1,4-二胺基萘、2,6-二胺基萘、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、1,3-雙(4-胺基苯基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)丁烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、1,4-雙(4-胺基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4’-[1,4-伸苯基雙(亞甲基)]二苯胺、1,4-伸苯基雙[(4-胺基苯基)甲酮]、1,4-伸苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯、雙(4-胺基苯基)間苯二甲酸酯、N,N’-(1,4-伸苯基)雙(4-胺基苄醯胺)、N,N’-雙(4-胺基苯基)對酞醯胺、N,N’-雙(4-胺基苯基)異酞醯胺、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、2,2’-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2’-雙(4-胺基苯基)丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)丁烷、1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊烷、1,6-雙(4-胺基苯氧基)己烷、1,7-雙(4-胺基苯氧基)庚烷、1,8-雙(4-胺基苯氧基)辛烷、1,9-雙(4-胺基苯氧基)壬烷、1,10-(4-胺基苯氧基)癸烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、2,4-二胺基安息香酸、2,5-二胺基安息香酸、3,5-二胺基安息香酸、4,4’-二胺基聯苯基-3-羧酸、4,4’-二胺基二苯基甲烷-3-羧酸、4,4’-二胺基二苯基乙烷-3-羧酸、

4,4'-二胺基聯苯基-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基聯苯基-2,2'-二羧酸、3,3'-二胺基聯苯基-4,4'-二羧酸、3,3'-二胺基聯苯基-2,4'-二羧酸、4,4'-二胺基二苯基甲烷-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基二苯基乙烷-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基二苯基醚-3,3'-二羧酸、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基咔唑、N-甲基-3,6-二胺基咔唑、1,4-雙-(4-胺基苯基)-哌嗪、3,6-二胺基吖啶、N-乙基-3,6-二胺基咔唑、N-苯基-3,6-二胺基咔唑、N,N'-雙(4-胺基苯基)-聯苯胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基聯苯胺、下述式(D-2-1)~式(D-2-8)分別所示之化合物、

【0086】

[化22]



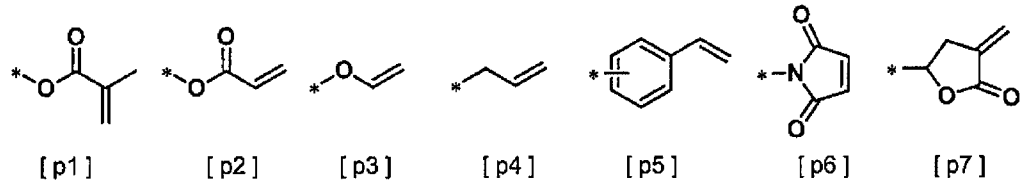
【0087】以及，該等之胺基為2級胺基之二胺化合物。

【0088】作為具有因光照射而聚合之機能之二胺，可舉出例如下述式[p1]~[p7]所示構造直接或經由連結基而與

苯環等之芳香族環鍵結之二胺。

【0089】

[化23]

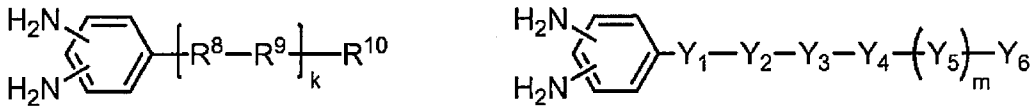


[p1] [p2] [p3] [p4] [p5] [p6] [p7]

【0090】作為具體例，可舉出如下述式[P-a]或[P-b]所示之二胺。

【0091】

[化24]



[P-a] [P-b]

【0092】式[P-a]、式[P-b]中之二個胺基(-NH_2)之鍵結位置並無限定，從二胺反應性之觀點，以2,4位之位置、2,5位之位置、或3,5位之位置為佳。若加上考量合成二胺時之容易性，以2,4位之位置、或3,5位之位置為較佳。

【0093】式[P-a]中，R^8表示單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-CH_2O-、-N(CH_3)-、-CON(CH_3)-、或-N(CH_3)CO-，從合成容易性來看，以單鍵、-O-、-COO-、-NHCO-、或-CONH-為佳。

【0094】R^9表示單鍵、可經氟原子取代之碳數1~20之伸烷基，選自苯環、萘環等之碳數6~12之芳香族環之2價之基，環己烷環等之碳數3~8之2價之脂環式基，選自吡

咯、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、嗒嗪、三嗪、吲哚、喹啉、咔唑、噻唑、噁唑、噁吟、四氫呋喃、噻吩等之五員環以上之雜環之2價環狀基。在此，伸烷基之-CH_2-係可經-CF_2-或-CH=CH-所任意取代。從合成容易性來看，以單鍵或碳數1~12之伸烷基為佳。k表示0~4之整數。

R^{10}表示選自上述式[p1]~[p7]之構造。從光反應性之觀點，以[p1]、[p2]、[p4]為佳。

【0095】式[P-b]中，Y_1、Y_3係各自獨立表示-CH_2-、-O-、-CONH-、-NHCO-、-COO-、-OCO-、-NH-、或-CO-。Y_2、Y_5係各自獨立表示與上述[P-a]中之R_9同義。Y_4表示桂皮醯基。Y_6表示選自上述式[p1]~[p7]之構造。從光反應性之觀點，以[p1]、[p2]、[p4]為佳。m表示0或1。

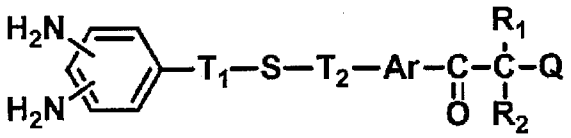
【0096】具有因光照射而聚合之機能之二胺在因應作成液晶配向膜時之液晶配向性、預傾角、電壓保持特性、蓄積電荷等之特性，作成液晶顯示元件時之液晶之應答速度等，可使用1種類或混合2種類以上使用。

【0097】具有因光照射而聚合之機能之二胺之含量在相對於二胺成分全體而言，以使用5~70莫耳%為佳，較佳為5~60莫耳%，特佳為5~50莫耳%。

作為具有因光照射而產生自由基之機能之二胺，可舉出例如在側鏈具有因紫外線照射而分解產生自由基之自由基產生構造部位的二胺，可舉出例如下述式(R)所示之二胺。

【0098】

[化25]

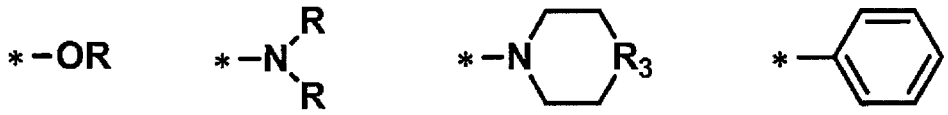


(R)

【0099】上述式(R)中之Ar、R_1、R_2、T_1、T_2、S及Q具有以下之定義。即，Ar表示選自伸苯基、伸萘基、及伸聯苯基之芳香族烴基，且該等係可亦經有機基所取代，氫原子亦可經鹵素原子所取代。R_1、R_2係各自獨立為碳原子數1~10之烷基或烷氧基。T_1、T_2係各自獨立為單鍵或-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、$-CH_2O-$、$-N(CH_3)-$、$-CON(CH_3)-$、$-N(CH_3)CO-$之結合基。S係與上述[P-a]中之R^9同義。Q表示選自下述式[q-1]~[q-4]之構造(構造式中，R表示氫原子或碳原子數1~4之烷基，R_3表示$-CH_2-$、-NR-、-O-、或-S-)。

【0100】

[化26]



[q-1] [q-2] [q-3] [q-4]

【0101】式中，＊表示鍵結位置。

【0102】上述式(R)中，羰基鍵結之Ar在從作成有效率吸收紫外線之觀點，以如伸萘基或伸聯苯基般之共軛長度為長之構造為佳。又，Ar上亦可經取代基所取代，該取代基係以如烷基、羥基、烷氧基、胺基等之供電子性之有

機基為佳。紫外線之波長只要在250nm~380nm之範圍，即便係苯基也能取得充分之特性，故以苯基為最佳。

【0103】又，R_1、R_2係各自獨立為碳原子數1~10之烷基、烷氧基、苄基、或苯乙基，在烷基或烷氧基之情況，亦可利用R_1、R_2形成環。

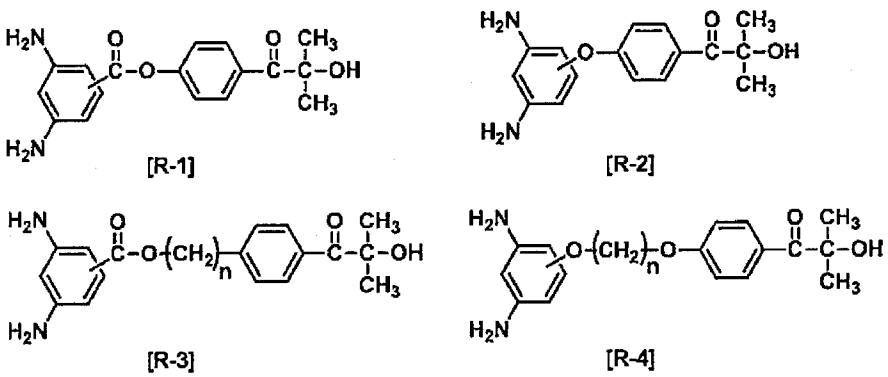
【0104】從容易製造特定聚合物之觀點，Q係較佳為羥基或烷氧基。

【0105】式(R)中之二胺基苯可為o-伸苯基二胺、m-伸苯基二胺、或p-伸苯基二胺之任意之構造，從與四羧酸成分之反應性為高之觀點，以m-伸苯基二胺、或p-伸苯基二胺為佳。

【0106】具體而言，從合成容易度、高度泛用性、特性等之觀點，以下述式[R-1]~[R-4]所示構造為最佳。尚且，式中，n為2~8之整數。

【0107】

[化27]



【0108】具有因光照射而產生自由基之機能之二胺之含量在相對於二胺成分全體而言，以使用5~70莫耳%為

佳，從提高電壓保持率之觀點，較佳為5~60莫耳%，特佳為5~50莫耳%。

【0109】

<四羧酸成分>

作為取得聚合物(P)用之四羧酸成分之例，可舉出如四羧酸、四羧酸二酐、四羧酸二鹵化物、四羧酸二烷基酯或四羧酸二烷基酯二鹵化物，本發明中將該等皆予以總稱為四羧酸成分。

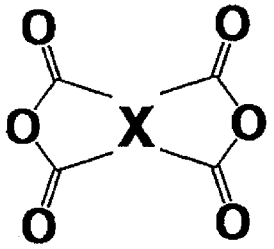
【0110】作為四羧酸成分，也可使用如四羧酸二酐或其衍生物、四羧酸、四羧酸二鹵化物、四羧酸二烷基酯、或四羧酸二烷基酯二鹵化物(將該等總稱為第1四羧酸成分)。

【0111】作為四羧酸二酐之具體例，可舉出如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'-聯苯基四羧酸、2,3,3',4-聯苯基四羧酸、雙(3,4-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、雙(3,4-二羧基苯基)碸、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、雙(3,4-二羧基苯基)二甲基矽烷、雙(3,4-二羧基苯基)二苯基矽烷、2,3,4,5-吡啶四羧酸、2,6-雙(3,4-二羧基苯基)吡啶、3,3',4,4'-二苯基碸四羧酸、3,4,9,10-苝四羧酸或1,3-二苯基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸等之從四羧酸所得之酸二酐、下述式[4]所示之四羧酸二酐、或其衍生物之四羧酸二鹵化物化合物、四羧酸二烷基酯化合物或四羧酸二烷

基酯二鹵化物化合物。其中，從液晶配向膜之高溫高濕耐性為高之觀點，前述四羧酸成分係以包含下述式(4)所示之四羧酸二酐(T)為佳。

【0112】

[化28]

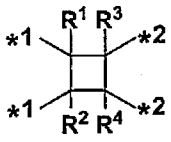


(4)

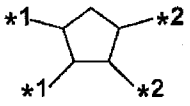
【0113】X表示選自下述(x-1)~(x-11)之構造。

【0114】

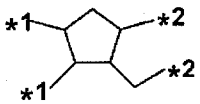
[化29]



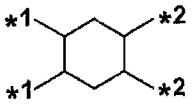
(x-1)



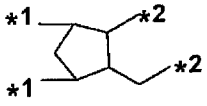
(x-2)



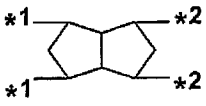
(x-3)



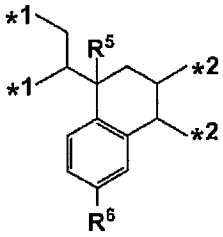
(x-4)



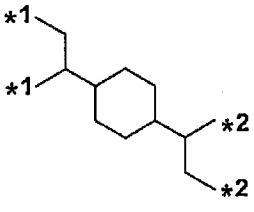
(x-5)



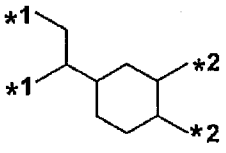
(x-6)



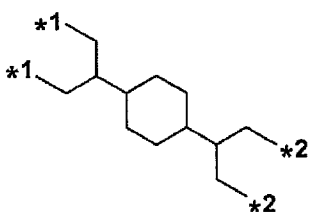
(x-7)



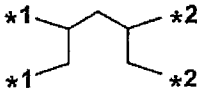
(x-8)



(x-9)



(x-10)



(x-11)

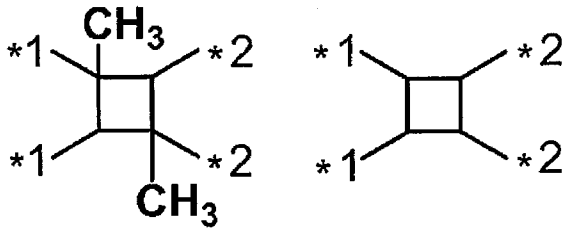
【0115】式中，＊1為鍵結於一側之酸酐基之鍵結

處，＊2為鍵結於另一側之酸酐基之鍵結處。

【0116】式(x-1)中，R^1~R^4表示氫原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯環，分別可為相同亦可為相異。作為(x-1)之較佳具體例，可舉出如下述式(x1-1)或(x1-2)之構造。

【0117】

[化30]



(X1-1)　　(X1-2)

【0118】式中，＊1為鍵結於一側之酸酐基之鍵結處，＊2為鍵結於另一側之酸酐基之鍵結處。

【0119】式(x-7)中，R^5及R^6表示氫原子或甲基，分別可為相同亦可為相異。

【0120】式(4)中之X當中，從合成容易度或製造聚合物時之聚合反應性之容易度之觀點，以式(x-1)、式(x-3)~式(x-7)或式(x-11)所示構造之四羧酸二酐及其之四羧酸衍生物為佳。

【0121】本發明之聚合物中之式(4)所示之四羧酸二酐之含量，在提高聚合物之溶解性之觀點上，相對於四羧酸成分全體而言，以10莫耳%以上為佳。其中，以15莫耳%以上為佳，較佳為20莫耳%以上。

【0122】本發明之四羧酸化合物在因應本發明之聚合物對溶劑之溶解性或液晶配向劑之塗布性、作成液晶配向膜時之液晶配向性、電壓保持率、蓄積電荷等之特性，可使用1種類或混合2種類以上使用。

【0123】本發明使用之聚醯亞胺前驅物係可舉出如聚醯胺酸、聚醯胺酸酯。尚且，聚醯胺酸酯可為構成單位全部皆為醯胺酸酯構造，亦可為一部分包含醯胺酸構造。

【0124】

<聚醯胺酸>

本發明使用之聚醯胺酸係可使上述二胺成分與上述四羧酸二酐進行反應而得，但並不受限於該方法。一般而言，藉由在溶劑中混合使其反應而可作成聚醯胺酸，作為此時使用之溶劑，只要會溶解已生成之聚醯亞胺前驅物者，即無特別限定。作為在此之溶劑之例，可舉出如N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮或γ-丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞碸或1,3-二甲基-咪唑啉酮等。又，在聚醯亞胺前驅物之溶劑溶解性為高之情況，可使用如甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丙基醚所代表之溶劑等。

【0125】

<聚醯胺酸酯>

作為製造本發明之聚醯胺酸酯用之具體方法，可舉出如(1)使羧酸基已二烷基酯化之四羧酸與1級或2級二胺進行縮聚合之方法、(2)使羧酸基已二烷基酯化或二鹵化之四羧酸二烷基二鹵化物與1級或2級二胺進行縮聚合之方法，或(3)將聚醯胺酸之羧基轉換成酯之方法的3種方法。聚醯胺酸烷基酯係以上述(2)或(3)之製造方法為佳。

【0126】

<聚醯亞胺>

本發明使用之聚醯亞胺係可藉由使上述聚醯亞胺前驅物進行脫水閉環而得。在此所稱之聚醯亞胺中，醯胺酸基或醯胺酸酯基之閉環率(亦稱為醯亞胺化率)並不必須為100%，可因應用途或目的而任意調整。作為使聚醯亞胺前驅物進行醯亞胺化之方法，可舉出如直接加熱聚醯亞胺前驅物溶液之熱醯亞胺化，或對聚醯亞胺前驅物溶液添加觸媒之觸媒醯亞胺化。

【0127】

<液晶配向劑>

本發明之液晶配向劑含有1種或2種以上之上述聚合物(P)。又，亦可含有聚合物(P)以外之其他聚合物。作為聚合物之形式，可舉出如聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺酸酯、聚酯、聚醯胺、聚脲、聚有機矽氧烷、纖維素衍生物、聚縮醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯-苯基馬來醯亞胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。本發明之液晶配向劑在含有其他聚合物時，特定聚合物對全聚合物成分之比

例係以5質量%以上為佳，可舉出例如5~95質量%。

【0128】從形成均勻薄膜之觀點，液晶配向劑一般係採用塗布液之形態。本發明之液晶配向劑也係以含有上述聚合物成分與使該聚合物成分溶解之有機溶劑之塗布液為佳。此時，液晶配向劑中之聚合物之濃度係可根據所欲形成之塗膜厚度之設定來適宜變更。從形成均勻且無缺陷之塗膜之觀點，以1質量%以上為佳，從溶液保存安定性之觀點，以10質量%以下為佳。特佳為之聚合物之濃度為2~8質量%。

【0129】液晶配向劑所含有之有機溶劑只要會均勻溶解聚合物成分者，即無特別限定。若例舉具體例，如有N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-丁基-2-吡咯啶酮、二甲亞碸、γ-丁內酯、γ-戊內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇單甲基醚、乳酸丁酯、乙酸丁酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇-n-丙基醚、乙二醇-i-丙基醚、乙二醇單丁基醚(丁基溶纖劑)、乙二醇二甲基醚、乙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丁基醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚、

二丙二醇二甲基醚、二異丁基酮、丙酸異戊基酯、異丁酸異戊基酯、二異戊基醚、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯(以下，將該等亦稱為「特定溶劑」)之外，尚有如國際公開公報WO2014/171493之段落[0105]~[0107]記載之溶劑等。

【0130】作為本發明之液晶配向劑所使用之有機溶劑，從改善印刷性之觀點，以包含選自上述特定溶劑所成群之至少1種者為佳，較佳為選自由N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮、N-丁基-2-吡咯啶酮、γ-丁內酯、γ-戊內酯、環己酮、環戊酮、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯及1,3-二甲基-2-咪唑啉所成群之至少1種(以下，稱為「特定有機溶劑(1)」)，與選自由丁基溶纖劑、乙二醇單丁基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丁基醚、二丙酮醇、碳酸伸丙酯、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二異丁基酮、丙酸異戊基酯、異丁酸異戊基酯、二異戊基醚及丙酸乙基-3-乙氧基酯所成群之至少1種(以下，稱為「特定有機溶劑(2)」)為佳。

【0131】本發明之液晶配向劑所使用之有機溶劑更佳係以相對於有機溶劑總量而包含上述特定有機溶劑(1)5~95重量%者為佳，以包含10~95重量%者為較佳。本發明之液晶配向劑所使用之有機溶劑係以相對於有機溶劑總量而包含上述特定有機溶劑(2)5~95重量%者為佳，以包含5~90重量%者為較佳。

【0132】本發明之液晶配向劑亦可追加含有聚合物成分及有機溶劑以外之成分。作為此種追加成分，可舉出如

使聚合物(P)交聯之化合物即交聯性化合物、調整液晶配向膜之介電率或電阻用之化合物(B)、提高液晶配向膜與基板之密著性或提高液晶配向膜與密封劑之密著性用之密著助劑等。

【0133】

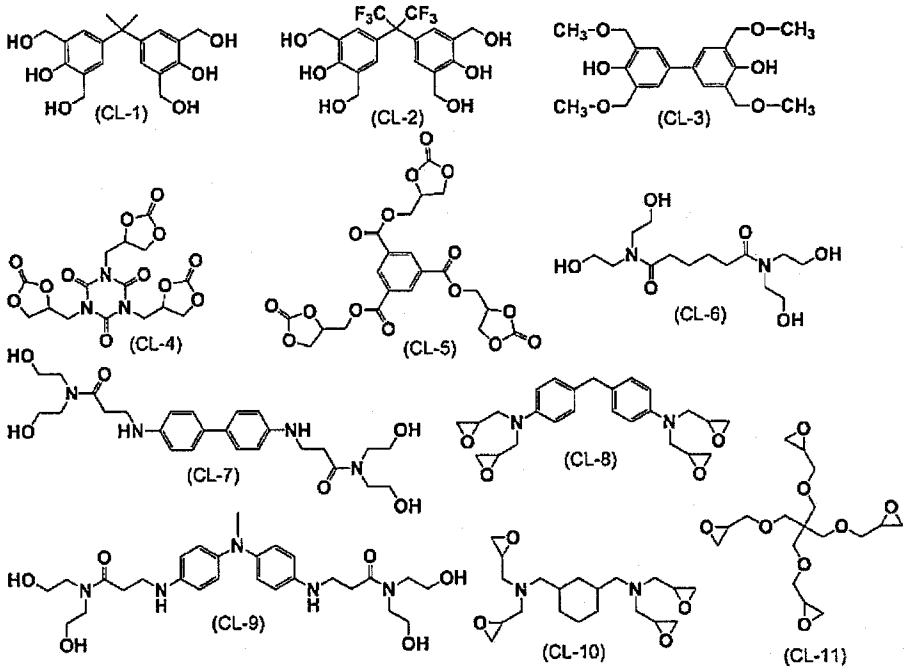
(交聯性化合物)

作為交聯性化合物，以導入選自由，具有選自環氧基、異氰酸酯基、環氧丙烷基、環碳酸酯基、封閉異氰酸酯基、羥基及烷氧基之至少1種取代基之交聯性化合物，以及，具有聚合性不飽和基之交聯性化合物所成群之至少1種化合物為佳。尚且，從提高交聯性之觀點，以交聯性化合物中具有2個以上該等取代基或聚合性不飽和鍵為佳。作為交聯性化合物之具體例，可舉出如國際公開公報2011/132751號段落[0169]~[0190]記載之具有環氧基或異氰酸酯基之化合物、具有環氧丙烷基之化合物、具有羥基、烷氧基或低級烷氧基烷基之胺基樹脂、具有羥基或烷氧基之苯或酚性化合物、國際公開公報2012/014898號段落[0103]~[0112]記載之具有環碳酸酯基之化合物、國際公開公報2015/072554號記載具有羥基烷基醯胺基之化合物、國際公開公報2015/141598記載之具有封閉異氰酸酯基之化合物等。

【0134】作為較佳之交聯性化合物之具體例，可舉出如下述式(CL-1)~(CL-11)所示之化合物。

【0135】

[化31]



【0136】相對於本發明之全部聚合物100重量份，上述交聯性化合物之含量係以0.1~100重量份為佳，從提高液晶之配向性之觀點，較佳為0.1~50重量份，更佳為1~50重量份。

【0137】

(化合物(B))

作為化合物(B)，從取得垂直配向性與高電壓保持特性之觀點，以分子內具有1個胺基(-NH_2)與含氮芳香族雜環，且前述胺基係與脂肪族烴基或非芳香族系環式烴基鍵結之胺化合物為佳。具體地可舉出如下述式(B-1)所示之胺化合物。

【0138】

[化32]

$H_2N—X_1—X_2$ (B-1)

【0139】X_1為具有脂肪族烴基或非芳香族環式烴基之2價有機基，X_2為含氮芳香族雜環。

【0140】作為X_1之脂肪族烴基，可舉出如碳數1~20之直鏈狀烷基、具有分枝構造之烷基、具有不飽和鍵之烴基等。作為非芳香族環式烴基，可舉出如環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環等之碳數3~20之非芳香族環式烴基。又，不與胺基鄰接之任意之脂肪族烴基或非芳香族環式烴基中之$-CH_2-$亦可被-O-、-NH-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CO-、-S-、$-S(O)_2-$、$-CF_2-$、$-C(CF_3)_2-$、$-C(CH_3)_2-$、$-Si(CH_3)_2-$、$-O-Si(CH_3)_2-$、$-Si(CH_3)_2-O-$、$-O-Si(CH_3)_2-O-$、環狀烴基及含氮雜環所取代。又，任意之碳原子上鍵結之氫原子亦可被碳數1~20之直鏈或分枝烷基、環狀烴基、碳數1~10之含氟烷基、含氮雜環、氟原子、羥基所取代。

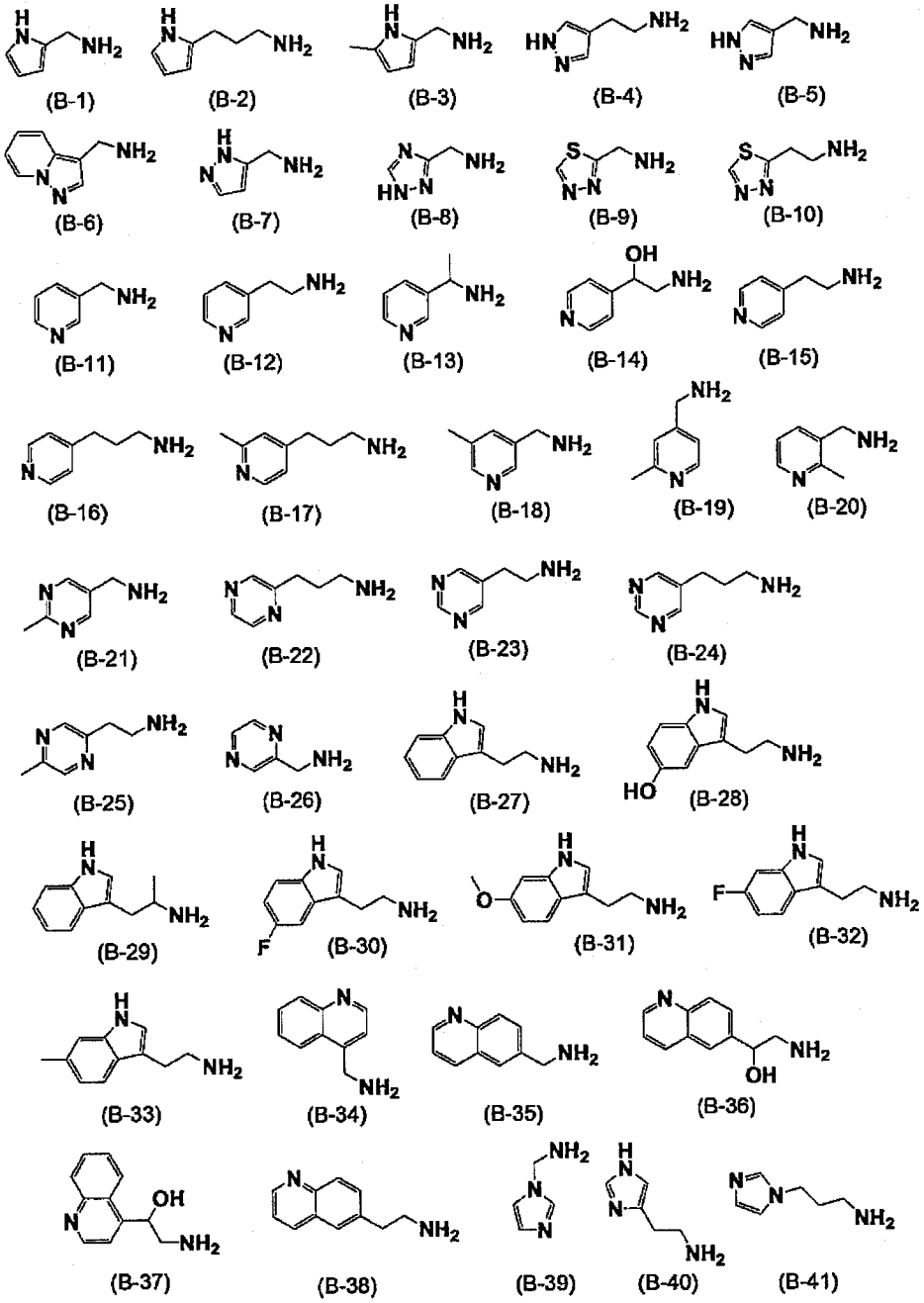
【0141】作為含氮雜環之具體例，可舉出如吡咯環、咪唑環、吡唑環、吡啶環、嘧啶環、嗒嗪環、三嗪環、三唑環、吡嗪環、苯並咪唑環、苯並咪唑環、喹喔啉環、氮呼環、二氮呼環、萘啶環、菲嗪環、酞嗪環等。

【0142】作為化合物(B)之較佳具體例，可舉出如國際公開公報2011/132751號段落[0194]~[0200]記載之化合物。較佳具體例可舉出如下述式(B-1)~(B-41)所示之構

造。

【0143】

[化33]



【0144】相對於本發明之全部聚合物100重量份，上述化合物(B)之含量係以0.1~50重量份為佳，從提高液晶之配向性之觀點，較佳為0.1~40重量份，更佳為1~30重量

份。

【0145】

<液晶配向膜>

本發明之液晶配向膜係由上述液晶配向劑所得者。由本發明之液晶配向劑所得之液晶配向膜係可使用成水平配向型或垂直配向型之液晶配向膜，其中亦係VA方式或PSA模式等之垂直配向型之液晶顯示元件所適宜之液晶配向膜，即使在高溫・高濕下經過長時間仍能確保高電壓保持率。尤其，從抑制液晶組成物所含之雜質造成之電壓保持率降低之觀點，適宜作為PSA模式之液晶顯示元件所使用之液晶配向膜。

【0146】

<液晶顯示元件及其之製造方法>

本發明之液晶顯示元件為具備上述液晶配向膜者。本發明之液晶顯示元件係藉由例如包含以下步驟(1)~(3)或步驟(1)~(4)之方法來製造。

【0147】

(1)在基板上塗布液晶配向劑之步驟

在設有已圖型化之透明導電膜之基板一面上藉由例如輥塗法、旋轉塗佈法、印刷法、噴墨法等之適宜塗布方法來塗布本發明之液晶配向劑。在此，作為基板，只要係高透明性之基板，即無特別限定，可使用如玻璃基板、氮化矽基板，亦可使用如丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等之塑膠基板等。又，反射型之液晶顯示元件中，不僅可使用單側

之基板，也能使用矽晶圓等之不透明物，此時之電極也能使用鋁等之反射光之材料。

【0148】

(2)燒成塗膜之步驟

液晶配向劑塗布後，以防止經塗布之配向劑之液滴滴落等為目的，較佳係首先實施預備加熱(預烘烤)。預烘烤溫度係以30~200℃為佳，較佳為40~150℃，特佳為40~100℃。預烘烤時間係以0.25~10分為佳，較佳為0.5~5分。且，以完全去除溶劑後，更實施加熱(後烘烤)步驟為佳。該後烘烤溫度係以80~300℃為佳，較佳為120~250℃。後烘烤時間係以5~200分為佳，較佳為10~100分。藉此而形成之膜之膜厚係以5~300nm為佳，以10~200nm為較佳。

【0149】上述步驟(1)所形成之塗膜係可直接使用作為液晶配向膜，亦可對該塗膜施加配向能力賦予處理。作為配向能力賦予處理，可舉出例如使用捲繞有由尼龍、嫘縈、棉等之纖維所構成之布之輥，對塗膜往固定方向摩擦之摩擦處理，對塗膜照射偏光或非偏光之放射線之光配向處理等。

【0150】光配向處理中，作為對塗膜照射之放射線，可使用例如包括150~800nm波長光之紫外線及可見光線。放射線為偏光之情況，可為直線偏光亦可為部分偏光。又，所使用之放射線為直線偏光或部分偏光之情況，照射係可對基板面從垂直方向進行，可從斜面方向進行，或亦可組合該等來進行。照射非偏光放射線時，照射方向係作

成斜面方向。

【0151】

(3)形成液晶層之步驟

(3-1)VA型液晶顯示元件之情況

準備藉由上述操作而形成有液晶配向膜之基板2枚，在經對向配置之2枚基板間配置液晶。具體而言，可舉出如以下之2種方法。第一方法為自過往已知之方法。首先，使個別之液晶配向膜成為對向之方式隔著間隙(單元間隙(cell gap))來對向配置2枚基板。其次，使用密封劑貼合2枚基板之周邊部，在藉由基板表面及密封劑所分隔之單元間隙內注入填充液晶組成物與膜面接觸後，密封注入孔。

【0152】又，第二方法係稱為一滴填充(ODF，One Drop Fill)方式之手法。對已形成液晶配向膜之2枚基板之中之一側基板上之規定場所塗布例如紫外光硬化性之密封劑，並且在液晶配向膜面上之規定數個部位滴下液晶組成物。其後，使液晶配向膜成為對向之方式來貼合另一側之基板，並將液晶組成物壓向基板全面使其擴展來與膜面接觸。其次，對基板全面照射紫外線光而使密封劑硬化。在使用任一方法之情況，以更加藉由加熱所使用之液晶組成物達成均質相之溫度後徐冷至室溫，而去除液晶填充時之流動配向為理想。

【0153】

(3-2)製造PSA型液晶顯示元件之情況

除了係注入或滴下含有聚合性化合物之液晶組成物以外，其他係與上述(3-1)同樣地操作。

【0154】

(4)照射紫外線之步驟

在對上述(3-2)取得之一對基板所具有之導電膜間施加電壓之狀態下，對液晶單元進行光照射。在此施加之電壓係可作成例如5~50V之直流或交流。又，作為照射之光，可使用例如包含150~800nm波長光之紫外線及可見光線，以包含300~400nm波長光之紫外線為佳。作為照射光之光源，可使用例如低壓水銀燈、高壓水銀燈、氙燈、金屬鹵素燈、氬共振燈、氙氣燈、準分子雷射等。作為光之照射量，以1,000~200,000J/m^2為佳，較佳為1,000~100,000 J/m^2。

【0155】使用包含具有光聚合性基之化合物(聚合物或添加劑)之液晶配向劑在基板上形成塗膜之情況，與上述(3-1)同樣地操作後，亦可採用藉由經由在一對基板所具有之導電膜間施加電壓之狀態下對液晶單元進行光照射之步驟，而製造液晶顯示元件之方法。根據該方法，能較少光照射量實現PSA模式之優點。

【0156】其後，藉由在液晶單元之外側表面貼合偏光板而可取得液晶顯示元件。作為貼合在液晶單元外表面之偏光板，可舉出如使聚乙烯醇延伸配向並同時吸收碘而成之稱為「H膜」之偏光膜被乙酸纖維素保護膜挾持之偏光板或由H膜本身所構成之偏光板。

【0157】本發明之液晶顯示元件係能有效適用於各種裝置，可使用於例如，時鐘、攜帶型遊戲機、文字處理機、筆記型個人電腦、汽車導航系統、攝影機、PDA、數位相機、行動電話、智慧型電話、各種螢幕、液晶電視、資訊展示器等之各種顯示裝置。

[實施例]

【0158】以下例舉實施例更詳細說明本發明，但本發明並非係解釋成受到該等所限定者。所使用之化合物係如以下所示。

(二胺成分)

下述式[DA-1]~[DA-11]所示之化合物

DA-1：式[DA-1]所示之化合物

DA-2：式[DA-2]所示之化合物

DA-3：式[DA-3]所示之化合物

DA-4：式[DA-4]所示之化合物

DA-5：式[DA-5]所示之化合物

DA-6：式[DA-6]所示之化合物

DA-7：式[DA-7]所示之化合物(特定二胺)

DA-8：式[DA-8]所示之化合物(特定二胺)

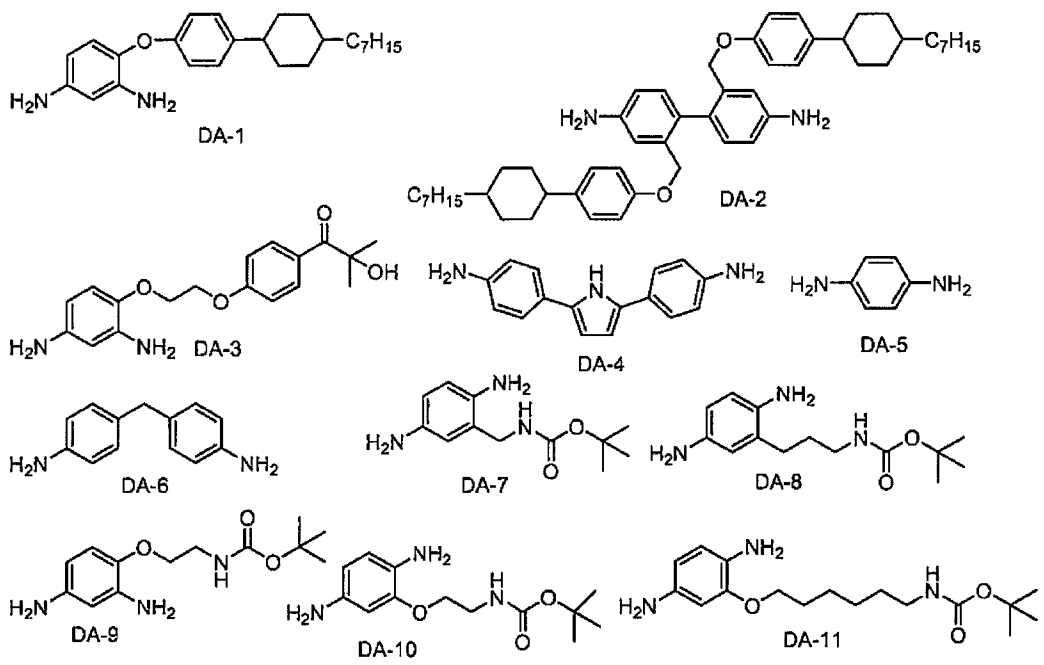
DA-9：式[DA-9]所示之化合物(特定二胺)

DA-10：式[DA-10]所示之化合物(特定二胺)

DA-11：式[DA-11]所示之化合物(特定二胺)

【0159】

[化34]



【0160】

(新穎二胺成分)

詳述下述式[DA-9]~[DA-11]所示之化合物[W-A1]~[W-A3]之合成例。

下述合成例1~7記載之生成物係藉由^{1}H-NMR分析來識別(分析條件係如同下述)。

裝置：Varian NMR System 400 NB (400 MHz)

測量溶劑：$CDCl_3$、DMSO-d_6

基準物質：四甲基矽烷(TMS)(δ0.0 ppm for ^{1}H)

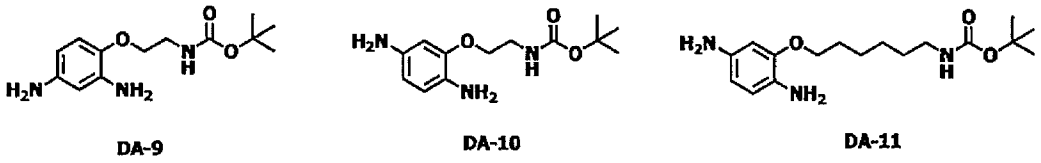
以下，略稱係分別代表以下之意思。

THF：四氫呋喃

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

【0161】

[化35]

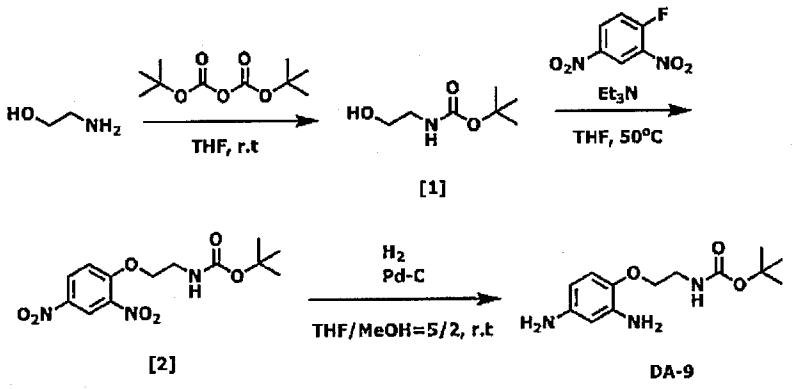


【0162】

<<化合物合成例1 DA-9之合成>>

【0163】

[化36]



【0164】

<化合物[1]之合成>

在四氫呋喃(160g)中放入2-胺基乙醇(40.0g，655mmol)，在氮環境下冰冷條件下進行攪拌。注意發熱並同時花費1小時滴下溶解有二碳酸二-tert-丁基酯(150g，687mmol)之四氫呋喃(150g)，在變得不會發熱時，在室溫條件下攪拌2小時。停止攪拌並靜置16小後，藉由過濾來分離已產生之白色沉澱，濃縮濾液並使其乾燥，而取得化合物[1]之粗物(收量：117g)。取得之化合物係直接使用於

下個步驟。

^{1}H-NMR(400MHz) in $CDCl_3$：5.04ppm(br,1H)、3.72-3.68ppm(m,2H)、3.31-3.27ppm(m,2H)、2.78ppm(br,1H)、1.45ppm(s,9H)

【0165】

<化合物[2]之合成>

在四氫呋喃(190g)中放入化合物[1]粗物(60.4g)、三乙基胺(42.5g，420mmol)，在氮環境下50℃條件下滴下溶解於四氫呋喃(59.2g)之2,4-二硝基氟苯(60.4g，325mmol)，攪拌25小時後，並且追加添加溶解於四氫呋喃(30.0g)之化合物[1]粗物(26.0g)、三乙基胺(16.3g，161mmol)使其反應3小時。其後，再添加溶解於四氫呋喃(30.0g)之化合物[1]粗物(30.0g)，使其反應16小時後結束反應。對反應液加入乙酸乙酯(208g)，以純水(153g×3次)進行分液洗淨。回收有機相後，進行減壓濃縮，使用甲醇(180g)將析出之結晶進行漿液洗淨後，使用甲醇(60.0g×3次)將過濾取得之結晶予以濾餅洗淨，使其乾燥而取得化合物[2](收量：52.8g，161mmol)。

^{1}H-NMR(400MHz) in $CDCl_3$：

8.80ppm(d,1H,J=2.8Hz)、8.45ppm(dd,1H,J=9.2Hz,2.8Hz)、7.23ppm(d,1H,J=9.2Hz)、5.06ppm(br,1H)、4.31ppm(t,2H,J=5.0Hz)、3.63ppm(dd,2H,J=11.2Hz,4.8Hz)、1.45ppm(s,9H)

【0166】

<DA-9之合成>

在四氫呋喃(264g)及甲醇(106g)中，放入化合物[2](52.8g，162mmol)、5%鈀碳(palladium on carbon)(含水品)(4.23g)，在氫環境下室溫條件下攪拌約5天。反應結束後，藉由過濾而去除鈀碳並進行減壓濃縮。對濃縮粗物添加乙酸乙酯(398g)使其溶解，添加己烷(367g)使結晶析出，在室溫條件下攪拌後進行過濾。使用己烷(106g×2次)將取得之結晶予以濾餅洗淨，使其乾燥而取得DA-9(收量：37.3g，140mmol)。

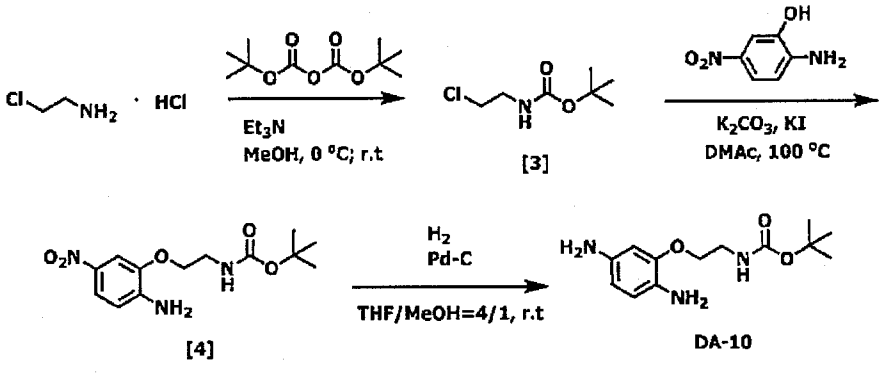
^{1}H-NMR(400MHz) in $CDCl_3$：6.60ppm(d,1H,J=8.4Hz)、6.14ppm(d,1H,J=2.8Hz)、6.05ppm(dd,1H,J=8.4Hz,2.8Hz)、5.07ppm(br,1H)、3.97ppm(t,2H,J=5.0Hz)、3.76ppm(br,2H)、3.49ppm(m,2H)、3.38ppm(br,2H)、1.44ppm(s,9H)

【0167】

<<化合物合成例2 DA-10之合成>>

【0168】

[化37]



【0169】

<化合物[3]之合成>

在甲醇(204g)中放入2-氯乙基胺鹽酸鹽(51.9g，447mmol)、三乙基胺(49.6g，490mmol)，在氮環境下冰冷條件下進行攪拌。注意發熱並同時花費1小時滴下溶解於甲醇(102g)之二碳酸二-tert-丁基酯(117g，536mmol)，在變得不會發熱時，在室溫條件下攪拌15小時。反應結束後，添加4-二甲基胺基吡啶(0.543g，4.44mmol)，以60℃攪拌1小時，使過剩之二碳酸二-tert-丁基酯與甲醇反應來去除後，減壓濃縮反應液。對濃縮粗物添加乙酸乙酯(300g)，以純水(300g×3次)進行分液洗淨，減壓濃縮有機相，使其乾燥而取得化合物[3]粗物(收量：77.8g)。取得之化合物[3]係直接使用於下個步驟。

^{1}H-NMR(400MHz) in DMSO-d_6：7.08ppm(br,1H)、3.57-3.54ppm(m,2H)、3.25-3.20ppm(m,2H)、1.38ppm(s,9H)

【0170】

<化合物[4]之合成>

在N,N-二甲基乙醯胺(210g)中，放入2-胺基-5-硝基酚(54.8g，356mmol)、碳酸鉀(54.9g，397mmol)、碘化鉀(5.90g，35.5mmol)並升溫至100℃。其後，低下溶解於N,N-二甲基乙醯胺(70.0g)之化合物[3]粗物(70.0g)並攪拌4小時。其後更追加添加碳酸鉀(6.85g，49.6mmol)、化合物[3]粗物(7.78g)，攪拌17小時候結束反應。對反應液添加

乙酸乙酯(280g)及純水(280g)，藉由過濾來分離已析出之結晶，而取得化合物[4]粗物。又，濃縮濾液，添加乙酸乙酯(90.0g)及甲醇(340g)進行攪拌而使結晶析出後，施以過濾。使用甲醇(140g)將取得之結晶予以濾餅洗淨而取得化合物[4]粗物。總合上述2種方式取得之粗物，藉由乙酸乙酯(480g)及甲苯(480g)來晶析後進行過濾，並使取得之結晶乾燥而取得化合物[4](收量：63.3g，213mmol)。

^{1}H-NMR(400MHz) in DMSO-d_6：7.74ppm(dd,1H,J=8.8Hz,2.4Hz)、7.53ppm(d,1H,J=2.4Hz)、6.64ppm(d,1H,J=8.8Hz),7.20ppm(t,1H,J=6.0Hz)、4.00-3.97ppm(m,2H)、6.54ppm(br,2H)、3.39-3.34ppm(m,2H)、1.93ppm(s,9H)

【0171】

<DA-10之合成>

在四氫呋喃(240g)及甲醇(60.0g)中，放入化合物[4](60.0g，202mmol)與5%鈀碳(含水品)(2.40g)，在氫環境下室溫條件下攪拌30小時。反應結束後，藉由過濾去除鈀碳，減壓濃縮濾液而取得紅紫色之液狀粗物。對粗物添加乙酸乙酯(120g)及己烷(360g)並進行攪拌而使結晶析出後，進行過濾並使取得之結晶，而取得DA-10(收量：16.5g，61.7mmol)。

^{1}H-NMR(400MHz) in DMSO-d_6：7.11ppm(t,1H,J=6.0Hz)、6.35ppm(d,1H,J=8.0Hz)、6.13ppm(d,1H,J=2.4Hz)、5.97ppm(dd,1H,J=8.0Hz,2.0Hz)、4.24(br,2H)、4.00(br,2H)、3.76ppm(t,2H,J=5.2Hz)、3.35-

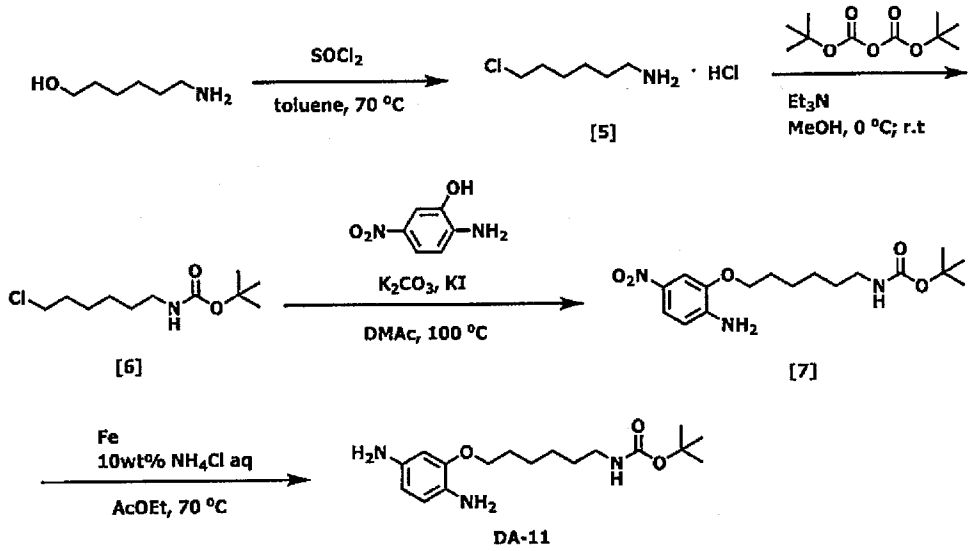
3.27ppm(m,2H)、1.39ppm(s,9H)

【0172】

<<化合物合成例3 DA-11之合成>>

【0173】

[化38]



【0174】

<化合物[5]之合成>

在甲苯(325g)中放入6-胺基-1-己醇(66.0g，563mmol)，在冰冷下放入溶解於甲苯(90.0g)之氯化亞硫醯基(79.8g，671mmol)，在70℃條件下加熱攪拌5小時。反應結束後，減壓濃縮反應液，而取得化合物[5]粗物(收量：98.9g)。取得之化合物係直接使用於下個步驟。

^{1}H-NMR(400MHz) in $CDCl_3$：5.58ppm(br,3H)、3.56-3.53ppm(m,2H)、3.01-2.98ppm(m,2H)、1.83-1.76ppm(m,4H)、1.53-1.40ppm(m,4H)

【0175】

<化合物[6]之合成>

在甲醇(310g)中放入化合物[5]粗物(98.9g)、三乙基胺(64.0g，632mmol)，在氮環境下冰冷條件下進行攪拌。注意發熱並同時花費1小時滴下溶解於甲醇(60.7g)之二碳酸二-tert-丁基酯(151g，692mmol)，在變得不會發熱時，在室溫條件下攪拌24小時。反應結束後，添加4-二甲基胺基吡啶(0.700g，5.73mmol)，藉由在60℃攪拌1小時使過剩之二碳酸二-tert-丁基與甲醇反應而除去。對反應液添加乙酸乙酯(328g)，以純水(300g×2次)進行分液洗淨，減壓濃縮有機相，使其乾燥而取得化合物[6]粗物。又，對分液之水相再度添加乙酸乙酯(320g)，以純水(300g×2次)進行分液洗淨，減壓濃縮有機相，使其乾燥而取得化合物[6]粗物。合計上述2種方式之化合物[6]粗物(收量：129g)所得之化合物係直接使用於下個步驟。

^{1}H-NMR(400MHz) in $CDCl_3$：4.54ppm(br,1H)、3.55-3.52ppm(m,2H)、3.16-3.09ppm(m,2H)、1.81-1.74ppm(m,2H)、1.53-1.37ppm(m,13H)、1.37-1.30ppm(m,2H)

【0176】

<化合物[7]之合成>

在N,N-二甲基乙醯胺(270g)中放入2-胺基-5-硝基酚(67.2g，436mmol)、碳酸鉀(72.3g，523mmol)、碘化鉀(7.26g，43.7mmol)並升溫至100℃後，滴下溶解於N,N-二甲基乙醯胺(90.0g)之化合物[6](粗物)(90.7g)後攪拌4小時。並且，追加碳酸鉀(25.9g，187mmol)、化合物[6](粗

物)(22.5g)，攪拌18小時後結束反應。對反應液添加乙酸乙酯(450g)，以純水(300g×6次)進行分液洗淨，減壓濃縮有機相。對於取得之濃縮粗物，藉由矽膠管柱層析(展開溶劑：乙酸乙酯/己烷=1/2混合溶劑)進行純化，施以減壓濃縮並使其乾燥而取得化合物[7](收量：146g，413mmol)。

^{1}H-NMR(400MHz) in DMSO-d_6：
7.73ppm(dd,1H,J=8.8Hz,2.4Hz)、7.55-7.54ppm(d,1H,J=2.4Hz)、6.79ppm(t,1H,J=6.0Hz)、6.67ppm(d,1H,J=8.8Hz)、6.37ppm(br,2H)、2.94-2.90ppm(m,2H)、1.77-1.73ppm(m,2H)、1.47-1.40ppm(m,6H)、1.37ppm(s,9H)、1.36-1.28ppm(m,2H)

【0177】

<DA-11之合成>

在乙酸乙酯(658g)中放入化合物[7](82.0g，232mmol)、10wt%氯化銨水溶液(372g)、還原鐵(粉末)(64.8g，1.16mol)，在70℃下加熱攪拌24小時。其後，再追加10wt%氯化銨水溶液(248g)、還原鐵(粉末)(51.8g，927mmol)，攪拌3天使反應完成。反應結束後，藉由過濾去除鐵粉，使用飽和碳酸氫鈉水溶液(328g×3次)來分液洗淨已添加乙酸乙酯(200g)之濾液並減壓濃縮有機相。對取得之濃縮粗物添加四氫呋喃(174g)、特製白鷺活性碳(4.10g)，在60℃下攪拌2小時，藉由過濾去除活性碳後，減壓濃縮濾液。對於取得之濃縮粗物，藉由矽膠管柱層析

(展開溶劑：乙酸乙酯)進行純化，並減壓濃縮使其乾燥而取得DA-11(收量：39.2g，121mmol)。

^{1}H-NMR(400MHz) in DMSO-d_6：6.79ppm(t,1H,J=6.0Hz)、6.38ppm(d,1H,J=8.0Hz)、6.17ppm(d,1H,J=2.4Hz)、5.97ppm(dd,1H,J=8.4Hz,2.0Hz)、4.24(br,2H)、3.82(br,2H)、3.82(m,2H)、2.93-2.88ppm(m,2H)、1.70-1.67ppm(m,2H)、1.42-1.37ppm(m,4H)、1.37ppm(s,9H)、1.32-1.27ppm(m,2H)

【0178】

(四羧酸成分)

下述式[D1]~[D2]所示之化合物

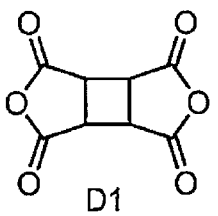
D1：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐

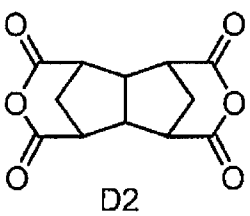
D2：雙環[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

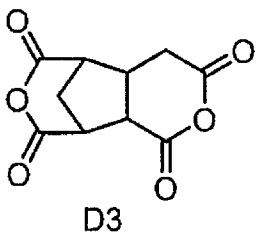
D3：2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐

【0179】

[化39]


D1


D2


D3

【0180】

(溶劑)

NMP：N-甲基-2-吡咯啶酮

BCS：乙二醇單丁基醚

【0181】

<聚醯亞胺之分子量測量>

合成例中之聚醯亞胺之分子量係使用(股)泉州科學公司製常溫凝膠滲透層析(GPC)裝置(SSC-7200)，Shodex公司製管柱(KD-803，KD-805)藉由以下操作進行測量。

管柱溫度：50℃

溶析液：N,N'-二甲基甲醯胺(作為添加劑，溴化鋰-水合物(LiBr・H2O)為30mmol/L，磷酸・無水結晶(o-磷酸)為30mmol/L、四氫呋喃(THF)為10ml/L)

流速：1.0ml/分

檢量線作成用標準試樣：東曹公司製TSK標準聚環氧乙烷(分子量約9,000,000、150,000、100,000、30,000)，及，聚合物實驗室公司製聚乙二醇(分子量約12,000、4,000、1,000)。

【0182】

<醯亞胺化率之測量>

合成例中之聚醯亞胺之醯亞胺化率係藉由以下操作進行測量。將聚醯亞胺粉末20mg放入NMR試樣管(草野科學製NMR取樣管標準 ϕ 5)，添加氘化二甲亞碸(DMSO-d_6、0.05%TMS混合品)0.53ml，施加超音波使其完全溶解。

【0183】將該溶液以日本電子資料(股)製NMR測量器(JNW-ECA500)測量500MHz之質子NMR。醯亞胺化率係將源自醯亞胺化前後皆未變化之構造之質子決定作為基準質子，使用該質子之峰累積值，與9.5~10.0ppm附近出現之

源自醯胺酸之NH基之質子峰累積值，藉由以下之計算式來求出。

【0184】醯亞胺化率(%)=(1-α・x/y)×100

【0185】

<聚醯亞胺系聚合物之合成>

<合成例1>

在溶劑NMP(表1之N1：64.86g)中混合四羧酸二酐之D2(5.00g，相對於全二胺之莫耳比0.5mol)、二胺成分之DA-1(4.57g，全二胺中之莫耳比0.3mol)、DA-7(6.64g，全二胺中之莫耳比0.7mol)，在60℃下使其反應3小時後，添加D1(3.84g，相對於全二胺之莫耳比0.49mol)及NMP(表1之N2：15.37g)，在40℃下反應6小時而取得聚醯胺酸溶液。

【0186】對該聚醯胺酸溶液(20.0g)添加NMP(41.54g)稀釋成6.5質量%後，添加作為醯亞胺化觸媒之無水乙酸(4.06g)、吡啶(1.26g)，在80℃下反應3小時。將該反應溶液投入甲醇(233.98g)中，過濾分離取得之沉澱物。以甲醇洗淨該沉澱物，在60℃下減壓乾燥而取得合成例1之聚醯亞胺粉末(A)。該聚醯亞胺之醯亞胺化率為83%，數平均分子量為11,600，重量平均分子量為32,200。

【0187】

<合成例2~7>

沿用合成例1之手法，將材料或比例變更成表1及2所示，而取得合成例2~7之聚醯亞胺粉末(B~G)。

【0188】

<合成例8>

在溶劑NMP(表1之N1：80.70g)中混合四羧酸二酐之D3(7.63g，相對於全二胺之莫耳比0.99mol)、二胺成分之DA-2(5.21g，全二胺中之莫耳比0.2mol)、DA-3(2.84g，全二胺中之莫耳比0.25mol)、DA-7(4.49g，全二胺中之莫耳比0.55mol)，在60℃下反應6小時而取得聚醯胺酸溶液。

【0189】對該聚醯胺酸溶液(20.0g)添加NMP(41.54g)稀釋成6.5質量%後，添加作為醯亞胺化觸媒之無水乙酸(3.48g)、吡啶(1.08g)，在100℃下反應3小時。將該反應溶液投入甲醇(231.35g)中，過濾分離取得之沉澱物。以甲醇洗淨該沉澱物，在60℃下減壓乾燥而取得合成例8之聚醯亞胺粉末(H)。該聚醯亞胺之醯亞胺化率為75%，數平均分子量為11,100，重量平均分子量為40,600。

【0190】

<合成例9>

沿用合成例8之手法，將材料或比例變更成如表1及2所示，而取得合成例9之聚醯亞胺粉末(I)。

【0191】

<比較合成例1>

在NMP61.73g中混合四羧酸二酐之D2(6.13g，相對於全二胺之莫耳比0.5mol)、二胺成分之DA-1(5.59g，全二胺中之莫耳比0.3mol)、DA-5(3.71g，全二胺中之莫耳比0.7mol)，在60℃下反應3小時後，添加D1(4.71g，相對於

全二胺之莫耳比0.49mol)與NMP18.83g，在40℃下反應6小時而取得聚醯胺酸溶液。

【0192】對該聚醯胺酸溶液20.0g添加NMP41.54g稀釋成6.5質量%後，添加作為醯亞胺化觸媒之無水乙酸(4.94g)、吡啶(1.53g)，在50℃下反應3小時。將該反應溶液投入甲醇(238.05g)中，過濾分離取得之沉澱物。以甲醇洗淨該沉澱物，在60℃下減壓乾燥而取得比較合成例1之聚醯亞胺粉末(J)。該聚醯亞胺之醯亞胺化率為54%，數平均分子量為7,700，重量平均分子量為17,900。

【0193】

<比較合成例2>

在NMP(65.90g)中混合四羧酸二酐之D2(6.01g，相對於全二胺之莫耳比0.5mol)、二胺成分之DA-1(5.48g，全二胺中之莫耳比0.3mol)、DA-4(2.39g，全二胺中之莫耳比0.2mol)、DA-5(2.60g，全二胺中之莫耳比0.5mol)，在60℃下反應3小時後，添加D1(4.47g，相對於全二胺之莫耳比0.475mol)與NMP(17.88g)，在40℃下反應6小時而取得聚醯胺酸溶液。

【0194】對該聚醯胺酸溶液(20.0g)添加NMP(41.54g)稀釋成6.5質量%後，添加作為醯亞胺化觸媒之無水乙酸(4.63g)、吡啶(1.43g)，在80℃下反應3小時。將該反應溶液投入甲醇(236.60g)中，過濾分離取得之沉澱物。以甲醇洗淨該沉澱物，在60℃下減壓乾燥而取得比較合成例1之聚醯亞胺粉末(K)。該聚醯亞胺之醯亞胺化率為73%，數平

均分子量為11,100，重量平均分子量為29,100。

【0195】

[表1]

合成例	四羧酸二酐		二胺				NMP	
							N1	N2
合成例1	D1(3.84g)	D2(5.00g)	DA-1(4.57g)	DA-7(6.64g)	—	—	64.86g	15.37g
合成例2	D1(3.84g)	D2(5.00g)	DA-1(4.57g)	DA-8(7.43g)	—	—	68.00g	15.37g
合成例3	D1(3.84g)	D2(5.00g)	DA-1(4.57g)	DA-9(7.49g)	—	—	68.23g	15.37g
合成例4	D1(3.88g)	D2(5.00g)	DA-1(4.57g)	DA-10(4.28g)	DA-5(1.30g)	—	60.58g	15.53g
合成例5	D1(3.88g)	D2(5.00g)	DA-1(4.57g)	DA-11(5.18g)	DA-5(1.30g)	—	64.18g	15.53g
合成例6	D1(0.93g)	D2(7.44g)	DA-2(5.30g)	DA-3(1.16g)	DA-6(3.47g)	DA-7(1.66g)	76.12g	3.71g
合成例7	D1(2.16g)	D2(7.01g)	DA-1(4.57g)	DA-4(1.99g)	DA-6(2.38g)	DA-7(1.90g)	71.38g	8.63g
合成例8	D3(7.63g)		DA-2(5.21g)	DA-3(2.84g)	DA-7(4.49g)		80.70g	
合成例9	D3(9.05g)		DA-1(4.68g)	DA-4(2.04g)	DA-6(2.44g)	DA-7(1.95g)	80.65g	
比較合成例1	D1(4.71g)	D2(6.13g)	DA-1(5.59g)	DA-5(3.71g)	—	—	61.73g	18.83g
比較合成例2	D1(4.47g)	D2(6.01g)	DA-1(5.48g)	DA-4(2.39g)	DA-5(2.60g)	—	65.90g	17.88g

【0196】

[表2]

合成例	聚醯亞胺粉末	無水乙酸	吡啶	甲醇	反應溫度	醯亞胺化率	數平均分子量	重量平均分子量
合成例1	A	4.06g	1.26g	233.98g	80℃	83%	11,600	32,200
合成例2	B	3.90g	1.21g	233.28g	80℃	75%	10,700	34,000
合成例3	C	3.89g	1.21g	233.24g	80℃	77%	13,300	42,200
合成例4	D	4.28g	1.32g	235.02g	50℃	58%	12,600	38,000
合成例5	E	4.11g	1.27g	234.22g	50℃	62%	5,800	12,555
合成例6	F	3.58g	1.11g	231.80g	100℃	75%	10,500	30,500
合成例7	G	4.04g	1.25g	233.93g	100℃	75%	12,500	35,300
合成例8	H	3.48g	1.08g	231.35g	100℃	75%	11,100	40,600
合成例9	I	4.15g	1.29g	234.42g	100℃	75%	17,100	55,700
比較合成例1	J	4.94g	1.53g	238.05g	50℃	54%	7,700	17,900
比較合成例2	K	4.63g	1.43g	236.60g	80℃	73%	11,100	29,100

【0197】

<實施例1>

對合成例1取得之聚醯亞胺粉末(A)(6.0g)添加NMP(54.0g)，在70℃下攪拌40小時使其溶解。對該溶液添加BCS(40.0g)，藉由攪拌5小時而取得實施例1之液晶配向劑[1]。該液晶配向劑並未發現混濁或析出等之異常，且確認樹脂成分已均勻溶解。

【0198】

<實施例2~5>

沿用實施例1之手法，將聚醯亞胺材料變更成如表3所

示，而取得實施例2~5之配向處理劑[2]~[5]。該等液晶配向劑並未發現混濁或析出等之異常，且確認樹脂成分已均勻溶解。

【0199】

<比較例1、2>

沿用實施例1之手法，將聚醯亞胺材料變更成如表3所示，而取得比較例1之配向處理劑[6]及比較例2之配向處理劑[7]。該等液晶配向劑並未發現混濁或析出等之異常，且確認樹脂成分已均勻溶解。

【0200】

<液晶單元之製作>

分別將上述取得之實施例1~5及比較例1之液晶配向劑旋轉塗布於3×4cm附ITO之玻璃基板之ITO面，在70℃下以加熱板燒成1分30秒鐘後，再以230℃之紅外線加熱爐進行燒成20分鐘，而製作出膜厚100nm之聚醯亞胺塗布基板。

【0201】以上述方法製作2枚聚醯亞胺塗布基板，在一側基板之液晶配向膜面上散佈4μm之珠粒間隔器後，從上方印刷熱硬化性密封劑(協立化學公司製XN-1500T)。其次，將另一側之基板之已形成液晶配向膜側之面朝向內側來與先前之基板貼合後，使密封劑硬化而製作出空單元。藉由減壓注入法對該空單元注入含PSA用聚合性化合物之液晶MLC-3023(默克公司製商品名)，而製作出液晶單元。測量該液晶單元之電壓保持率。

【0202】其次，在對液晶單元施加15V之DC電壓之狀

態下，從該液晶單元之外側照射通過325nm截止濾波器之UV　10J/cm^2(亦稱為1次PSA處理)。尚且，UV之照度係使用ORC公司製UV-MO3A進行測量。

【0203】其後，在為了使殘留於液晶單元中之未反應聚合性化合物失活之目的上，在未施加電壓之狀態下使用東芝光科技公司製UV-FL照射裝置UV(UV燈：FLR40SUV32/A-1)照射30分鐘(稱為2次PSA處理)。其後，進行電壓保持率之測量。

【0204】

<電壓保持率之評價>

使用上述已製作之液晶單元，在60℃之熱風循環烤箱中施加1V之電壓60μs，其後測量1667msec後之電壓，將電壓能保持何種程度計算作為電壓保持率。電壓保持率之測量係使用東陽科技公司製之VHR-1。

【0205】

<高溫高濕耐性之評價>

將上述已製作之液晶單元在設成溫度85℃、濕度85%之狀態之恆溫恆濕器(ESPEC公司製PR-2KP)內靜置7天後，進行電壓保持率之測量。在此所測量之電壓保持率與2次PSA處理後之電壓保持率之差作為VHR變化量。

【0206】

[表3]

實施例	液晶配向處理劑	聚醯亞胺粉末	VHR(%)			VHR 變化量(%)
			初期	2次PSA處理	暴露高溫高濕	
實施例1	液晶配向處理劑 [1]	A	99.0	97.8	86.5	12
實施例2	液晶配向處理劑 [2]	B	99.2	97.8	87.6	10
實施例3	液晶配向處理劑 [3]	C	97.8	96.8	75.3	22
實施例4	液晶配向處理劑 [4]	D	95.3	92.2	64.4	30
實施例5	液晶配向處理劑 [5]	E	95.8	90.2	56.3	38
實施例6	液晶配向處理劑 [6]	F	96.0	92.1	50.7	45
實施例7	液晶配向處理劑 [7]	G	96.0	93.6	66.9	28
實施例8	液晶配向處理劑 [8]	H	96.1	92.5	66.5	28
實施例9	液晶配向處理劑 [9]	I	93.6	91.5	75.0	18
比較例1	液晶配向處理劑 [10]	J	93.2	88.7	36.4	59
比較例2	液晶配向處理劑 [11]	K	94.0	91.2	3.3	96

【0207】如表3所示，可確認到比較例1藉由在高溫・高濕下放置液晶單元，而VHR變化量為59%之大幅變化，但實施例1~5中則能將VHR變化量作成在40%以下之較少變化量。

【0208】根據上述，可知使用實施例1~5之液晶配向劑[1]~[5]形成而成之液晶配向膜，且藉由該液晶配向膜所得之液晶顯示元件，例如，搭載於車輛上之汽車導航或儀表板、設置於屋外之產業機器或量測機器之顯示部等，即使在高溫・高濕下使用，經過長時間仍可確保高電壓保持率。

【0209】理所當然地，使用實施例1~5之液晶配向劑[1]~[5]形成而成之液晶配向膜，又藉由該液晶配向膜所得之液晶顯示元件即使並非在高溫・高濕下，經過長時間也能確保高電壓保持率。如以上所述，得知在與比較例之物相比，使用實施例1~5之液晶配向劑[1]~[5]形成而成之液晶配向膜，又藉由該液晶配向膜而得之液晶顯示元件，其初期電壓保持率也高，即也能成功確保高驅動信賴性。

[產業上之可利用性]

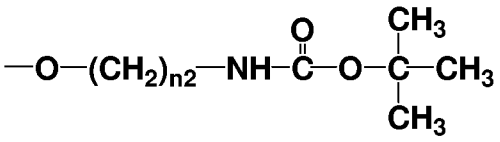
【0210】本發明係實現可取得即使在高溫・高濕下經過長時間仍能確保高電壓保持率之液晶配向膜之液晶配向劑、該液晶配向膜及使用此之液晶顯示元件以及該液晶顯示元件之製造方法，且液晶顯示元件係能使用於個人電腦、行動電話、智慧型電話、電視、搭載於車輛上之汽車導航、設置於屋外之產業機器或量測機器之顯示部等。

【發明申請專利範圍】

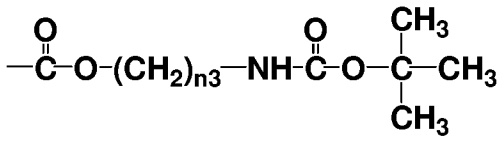
【第1項】

一種液晶配向劑，其含有：選自由從二胺成分與四羧酸成分所得之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所成群之至少1種之聚合物(P)，

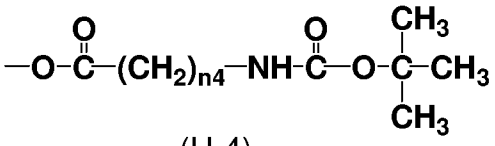
該二胺成分包含：具有選自由下述式(H-2)~(H-5)所示構造所成群之構造之特定二胺，及，具有選自由下述式(S1)~(S3)所示構造之基所成群之至少1種之基之二胺(v)；



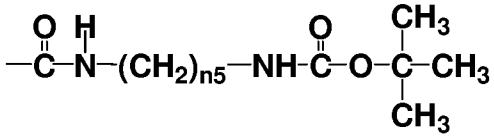
(H-2)



(H-3)

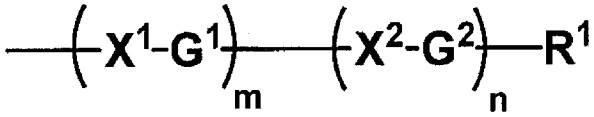


(H-4)



(H-5)

$n2$、$n3$、$n4$、$n5$係各自獨立表示1~10之整數；



(S1)

X^1及X^2係各自獨立表示單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1~15之整數)、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或$-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$；其中，複數之a1係各自獨立為1~15之整數，複數之A_1係各自獨立表示氧原子或-COO-，m_1為1~2；G^1及G^2係各自獨立表示選自碳數6~12之2價芳香族基或碳數3~8之2價脂環式基的2價環狀基；前

述環狀基上之任意之氫原子可被選自由碳數1~3之烷基、碳數1~3之烷氧基、碳數1~3之含氟烷基、碳數1~3之含氟烷氧基或氟原子所成群之至少1種所取代；m及n各自獨立為0~3之整數，且m及n之合計為1~4；R^1表示碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基、或碳數2~20之烷氧基烷基，且形成R^1之任意之氫可被氟所取代；



(S2)

X^3表示單鍵、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH_3)-、-NH-、-O-、-CH_2O-、-COO-或-OCO-；R^2表示碳數1~20之烷基或碳數2~20之烷氧基烷基，且形成R^2之任意之氫可被氟所取代；



(S3)

X^4表示-CONH-、-NHCO-、-O-、-COO-或-OCO-，R^3表示具有類固醇骨架之構造。

【第2項】

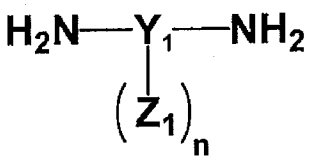
如請求項1之液晶配向劑，其中相對於二胺成分全體，前述特定二胺之含量為5~95莫耳%。

【第3項】

如請求項1之液晶配向劑，其中相對於二胺成分全體，前述二胺(v)之含量為5~95莫耳%。

【第4項】

如請求項1之液晶配向劑，其中前述特定二胺為下述式(M1)所示之二胺；



(M1)

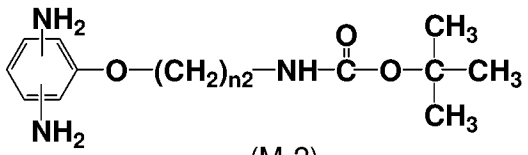
Z_1為具有選自由上述式(H-2)~(H-5)所示構造所成群之構造之取代基，n為1~4之整數，Y_1為碳數5~40之(n+2)價之有機基。

【第5項】

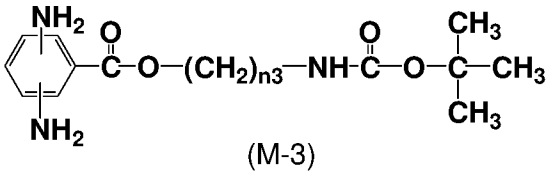
如請求項4之液晶配向劑，其中前述特定二胺為前述式(M1)中之Z1具有式(H-2)所示之構造之二胺。

【第6項】

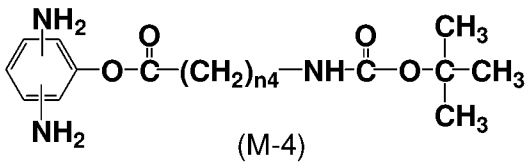
如請求項1之液晶配向劑，其中前述特定二胺為選自由下述式(M-2)~(M-5)所示二胺所成群之至少1種；



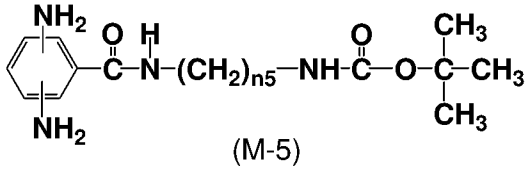
(M-2)



(M-3)



(M-4)

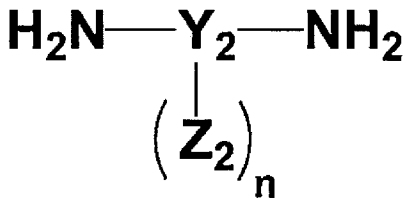


(M-5)

n2、n3、n4、n5係各自獨立表示1~10之整數。

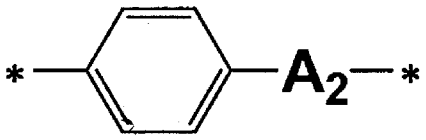
【第7項】

如請求項1之液晶配向劑，其中前述二胺(v)為下述式(v1)所示之二胺；



(v1)

Y_2為下述式(Ar_2)所示之構造，Z_2為具有選自由前述式(S1)~(S3)所成群之基的取代基，n表示1~2之整數；

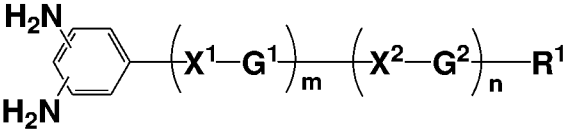


(Ar_2)

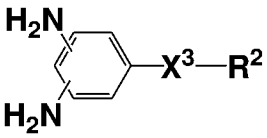
A_2表示單鍵或具有芳香族基之2價有機基，式(Ar_2)中之＊表示與NH_2之鍵結位置，但1個或2個Z_2係與芳香環或A_2之有機基鍵結者。

【第8項】

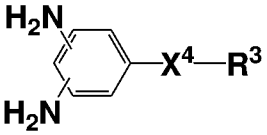
如請求項7之液晶配向劑，其中前述二胺(v)為選自由下述式(1-S1)~(1-S3)所示構造所成群之至少一種；



(1-S1)



(1-S2)



(1-S3)

上述式(1-S1)中，X^1、X^2、G^1、G^2、R^1、m及n係與上述式(S1)中之情況相同；上述式(1-S2)中，X^3及R^2係與上述式(S2)中之情況相同；上述式(1-S3)中，X^4及R^3係與上述式(S3)中之情況相同。

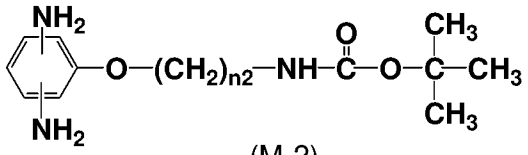
【第9項】

如請求項8之液晶配向劑，其中相對於前述二胺成分

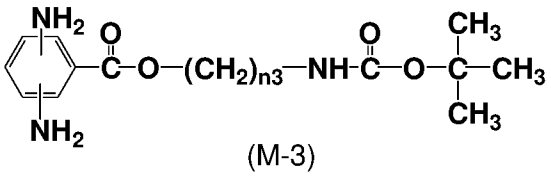
全體，前述二胺(v)之含量為5~95莫耳%。

【第10項】

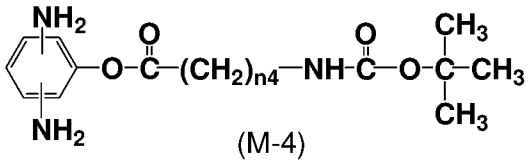
如請求項8之液晶配向劑，其中前述特定二胺為選自由下述式(M-2)~(M-5)所示之二胺所成群之至少一種；



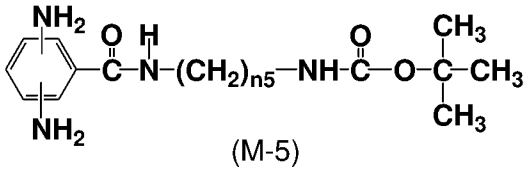
(M-2)



(M-3)



(M-4)



(M-5)

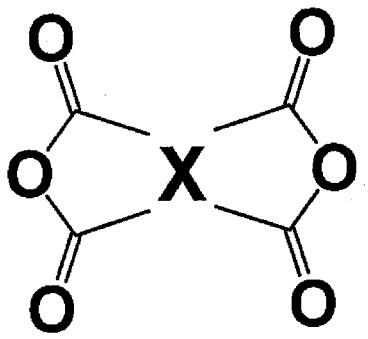
n2、n3、n4、n5係各自獨立表示1~10之整數。

【第11項】

如請求項7之液晶配向劑，其中相對於前述二胺成分全體，前述特定二胺之含量為5~95莫耳%。

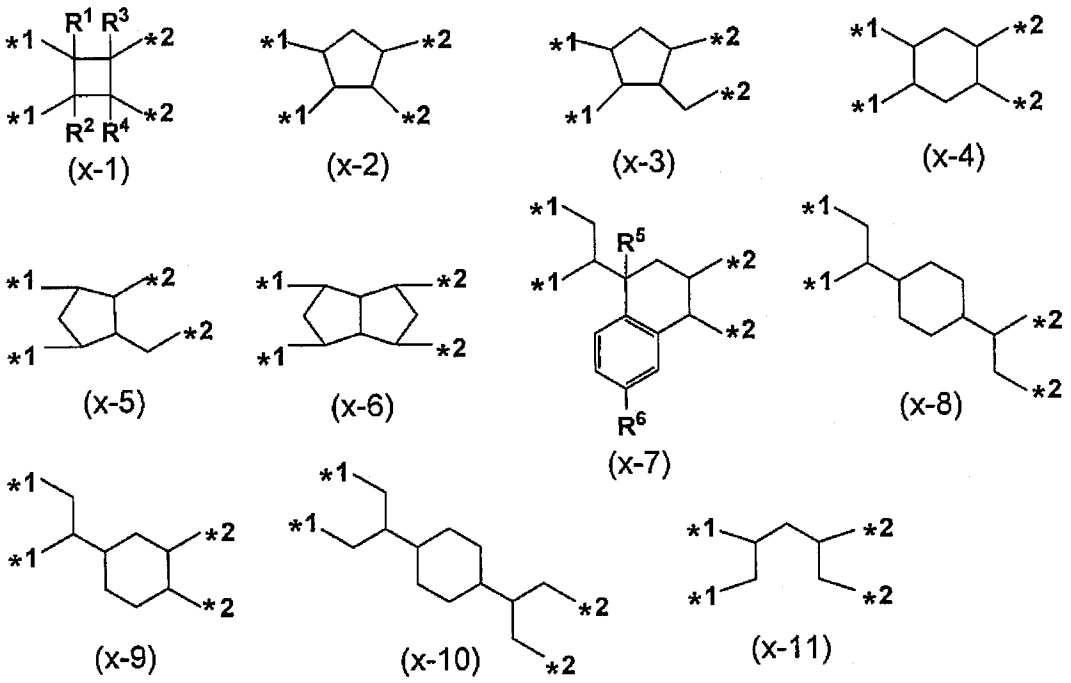
【第12項】

如請求項11之液晶配向劑，其中前述四羧酸成分包含下述式(4)所示之四羧酸二酐(T)；



(4)

X表示選自下述(x-1)~(x-11)之構造；



式中，＊1為與一側之酸酐基鍵結之鍵結處，＊2為與另一側之酸酐基鍵結之鍵結處；

式(x-1)中，R^1~R^4表示氫原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯環，且分別可為相同亦可為相異；

式(x-7)中，R^5及R^6表示氫原子或甲基，且分別可為相同亦可為相異。

【第13項】

如請求項12之液晶配向劑，其中相對於四羧酸成分全體，前述四羧酸二酐(T)之含量為10莫耳%以上。

【第14項】

如請求項13之液晶配向劑，其中更包含：選自由具有選自環氧基、異氰酸酯基、環氧丙烷基、環碳酸酯基、封閉異氰酸酯基、羥基及烷氧基之至少1種取代基之交聯性化合物，以及，具有聚合性不飽和基之交聯性化合物所成

群之至少1種化合物。

【第15項】

如請求項14之液晶配向劑，其中更含有：分子內具有1個胺基(-NH_2)與含氮芳香族雜環且前述胺基係鍵結於脂肪族烴基或非芳香族系環式烴基之胺化合物。

【第16項】

一種液晶配向膜，其特徵為使用如請求項1~15中任一項之液晶配向劑進行形成而成者。

【第17項】

一種液晶顯示元件，其特徵為具備如請求項16之液晶配向膜。

【第18項】

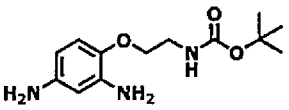
一種液晶顯示元件之製造方法，其係包括：在基板上塗布如請求項1至請求項15中任一項之液晶配向劑而形成塗膜之步驟、燒成前述塗膜之步驟，及，使取得之燒成膜與液晶組成物接觸而形成液晶層之步驟。

【第19項】

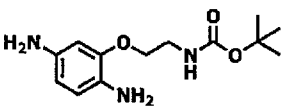
一種液晶顯示元件之製造方法，其係包括：在基板上塗布如請求項1至請求項15中任一項之液晶配向劑而形成塗膜之步驟、燒成前述塗膜之步驟、使取得之燒成膜與含有聚合性化合物之液晶組成物接觸而形成液晶層之步驟，及，對前述液晶層照射紫外線之步驟。

【第20項】

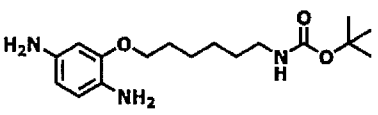
一種下述式[W-A1]~[W-A3]之任一式所示之二胺；



W-A1



W-A2



W-A3

。