

(21)申請案號：112117471

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C07D209/48 (2006.01)

C07D487/04 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C09K19/56 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2022/05/13 日本

2022-079186

(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：橋本淳 HASHIMOTO, JUN (JP)；森内正人 MORIUCHI, MASATO (JP)

(74)代理人：周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 71 頁

(54)名稱

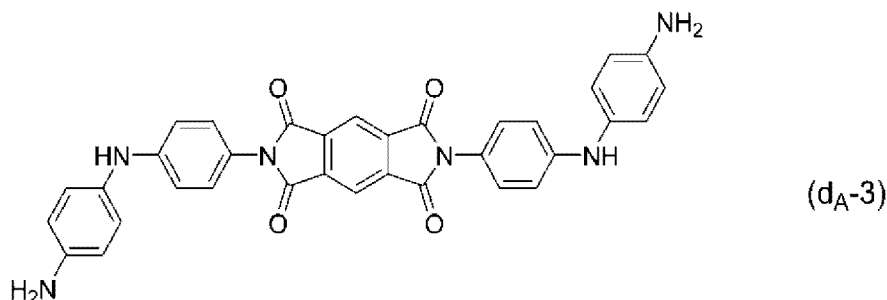
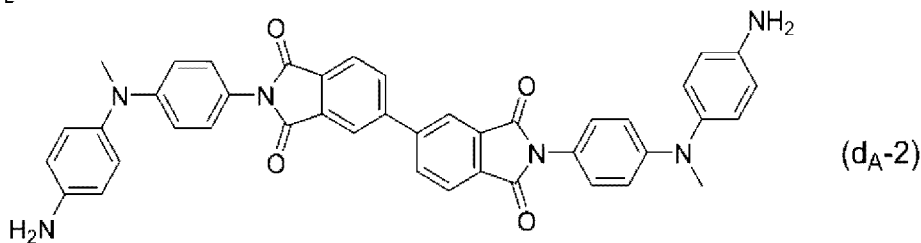
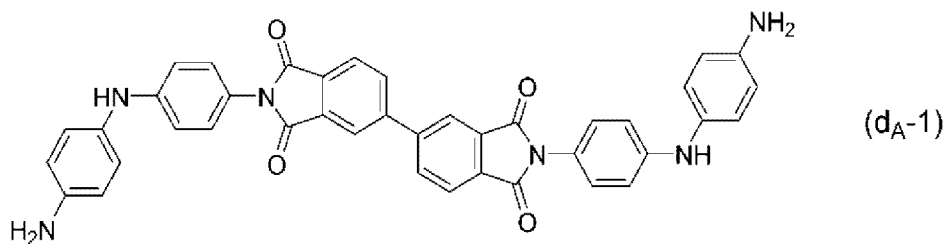
新穎之二胺化合物、使用該二胺而得之聚合物、液晶配向劑、液晶配向膜、及液晶顯示元件

(57)摘要

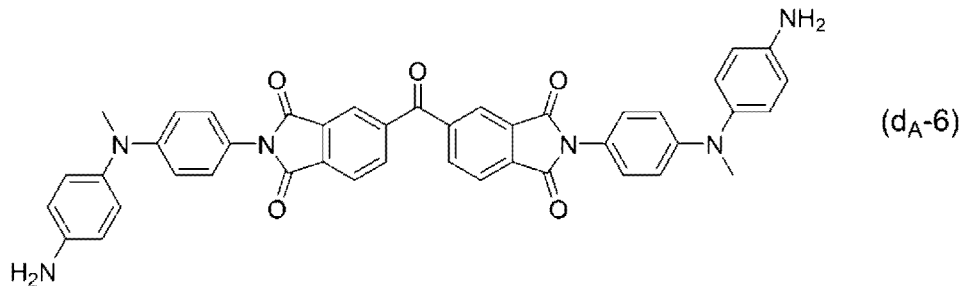
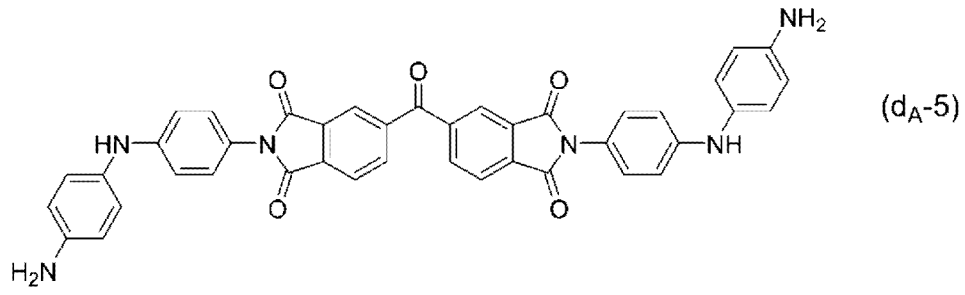
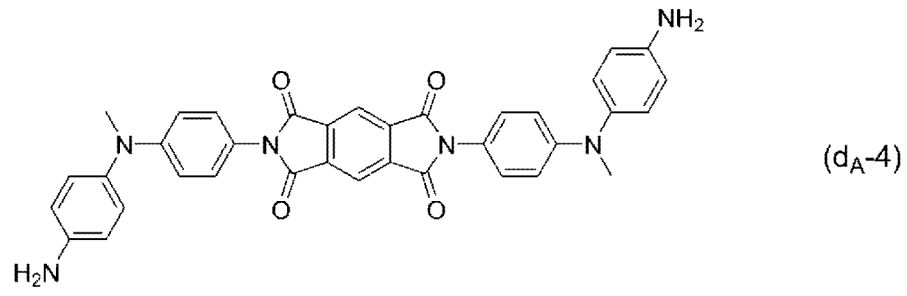
本發明提供一種新穎的二胺，在將其作為構成液晶配向膜之聚合物的原料使用時，可形成能夠抑制煅燒時聚合物的分子量降低並且具有高電壓保持率的液晶配向膜。

本發明之二胺係如下式(d_A-1)~(d_A-6)任一者所示之二胺。

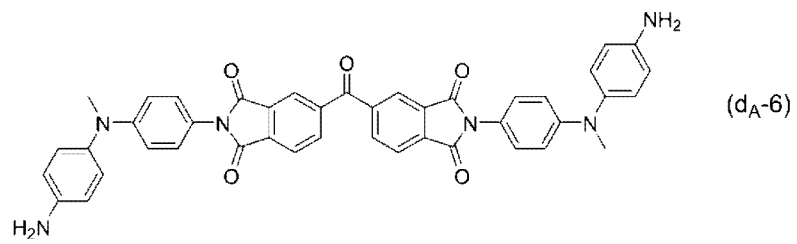
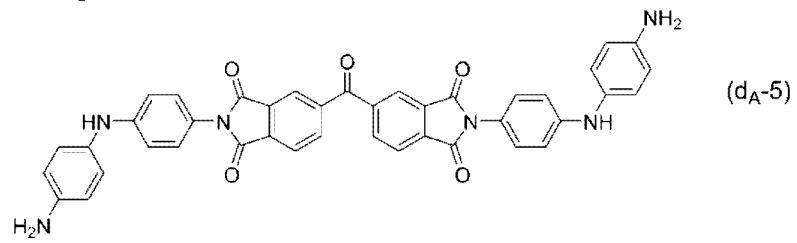
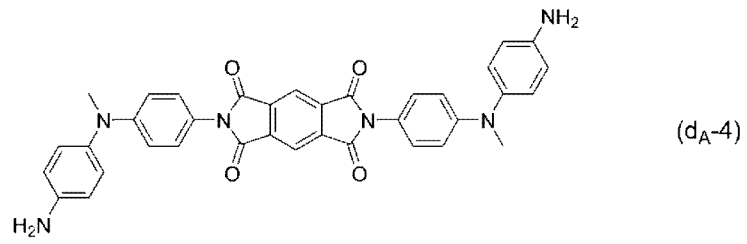
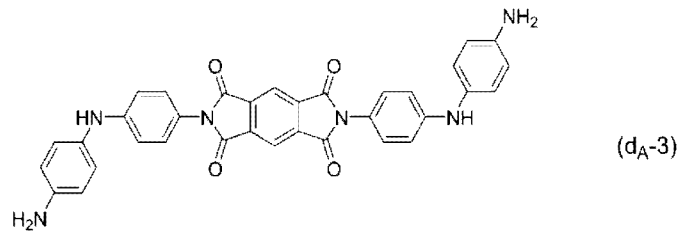
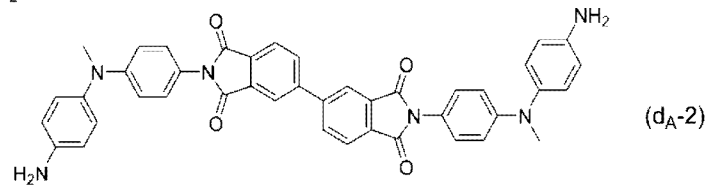
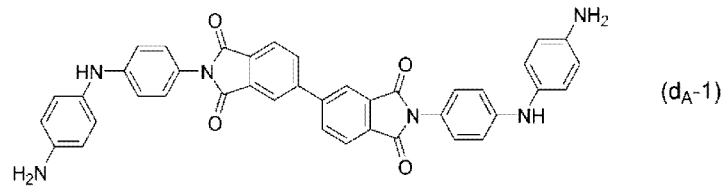
[化1]



[化2]



特徵化學式：



【發明摘要】

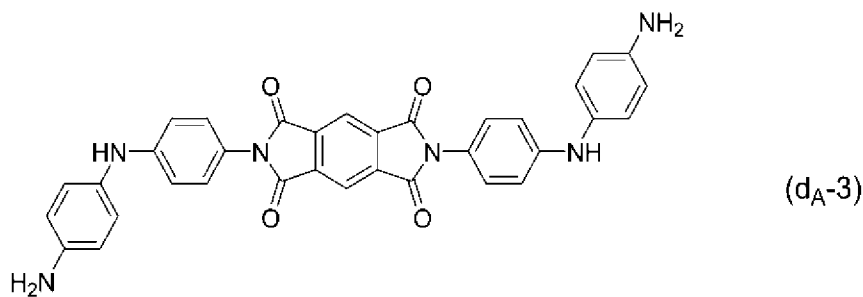
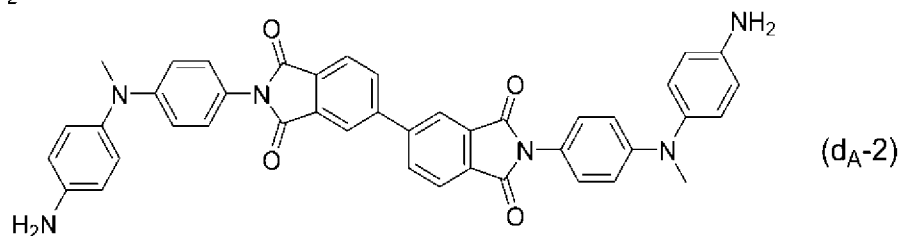
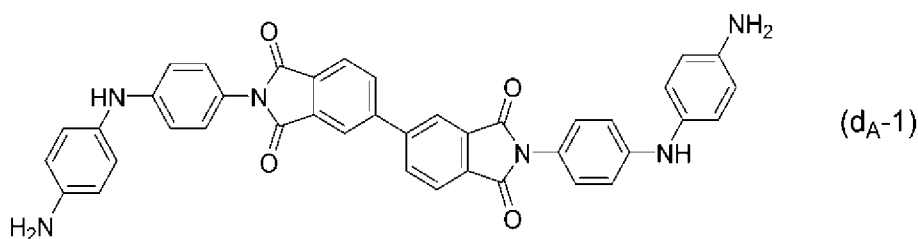
【中文發明名稱】 新穎之二胺化合物、使用該二胺而得之聚合物、液晶配向劑、液晶配向膜、及液晶顯示元件

【中文】

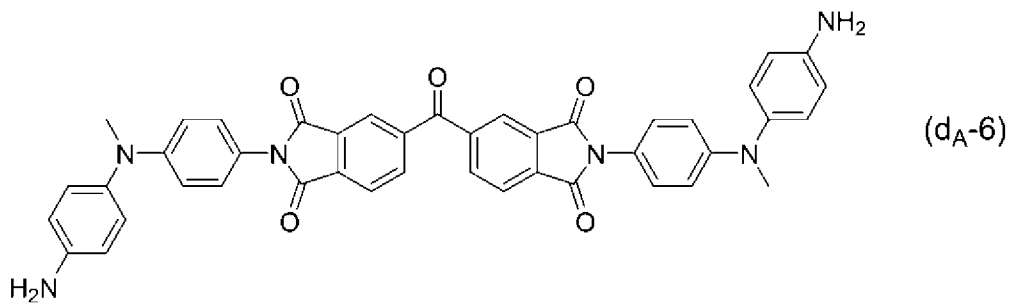
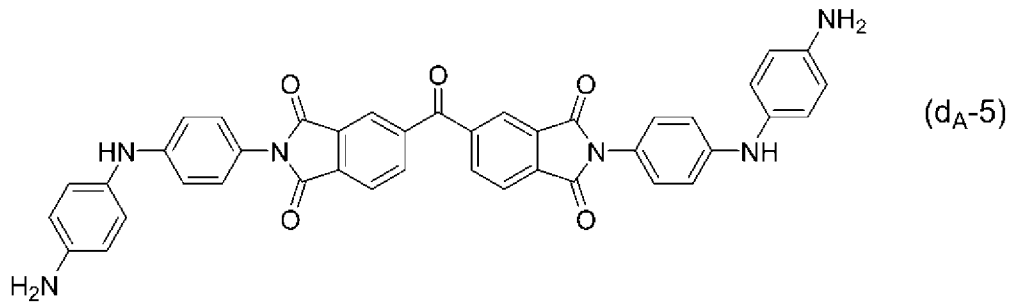
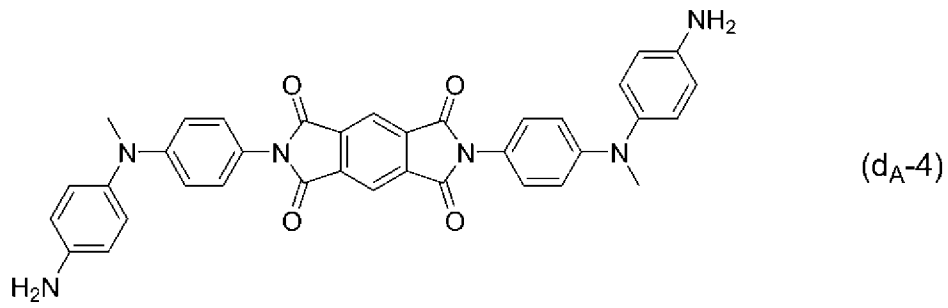
本發明提供一種新穎的二胺，在將其作為構成液晶配向膜之聚合物的原料使用時，可形成能夠抑制煨燒時聚合物的分子量降低並且具有高電壓保持率的液晶配向膜。

本發明之二胺係如下式(d_A-1)~(d_A-6)任一者所示之二胺。

[化1]



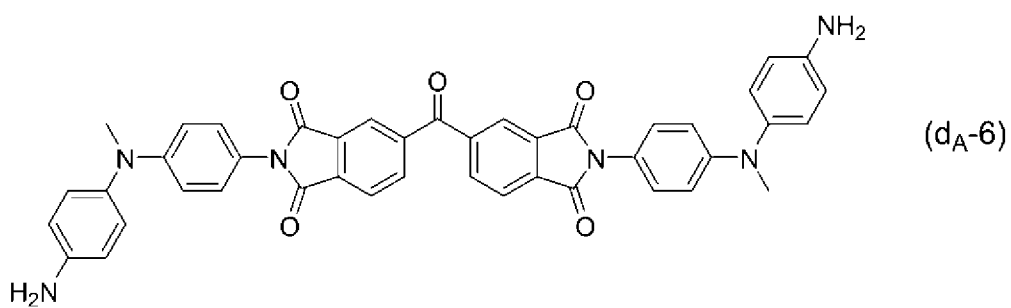
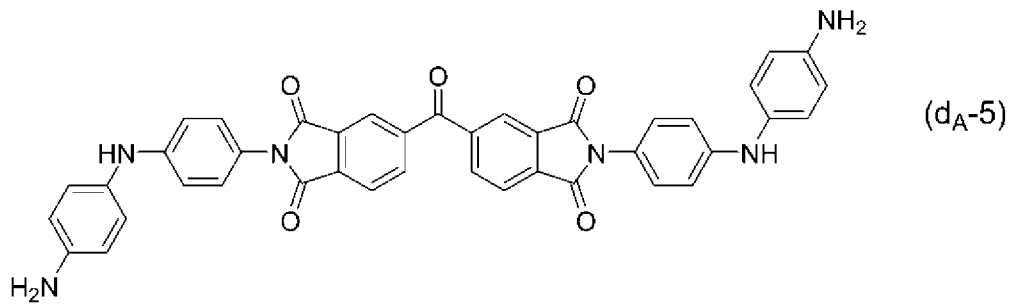
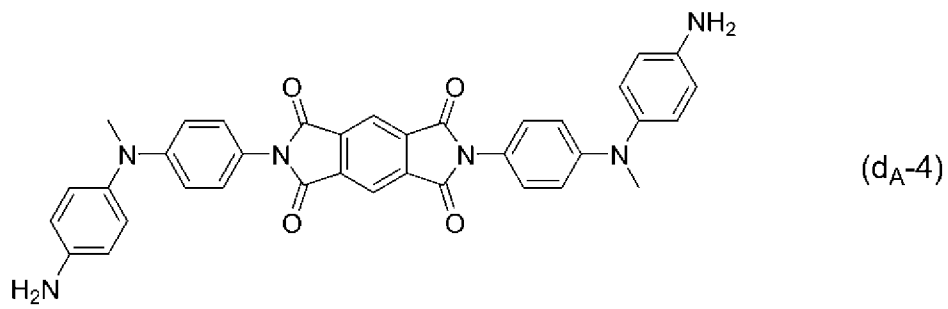
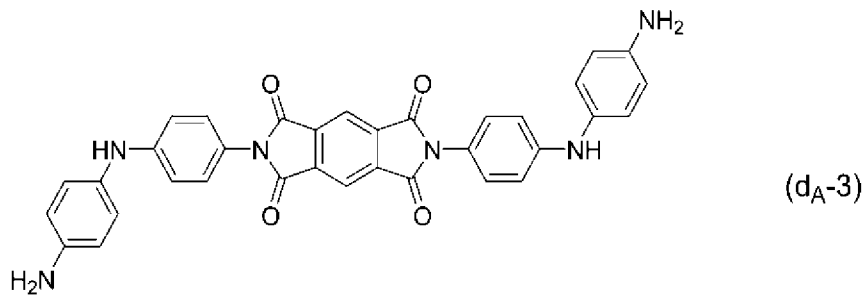
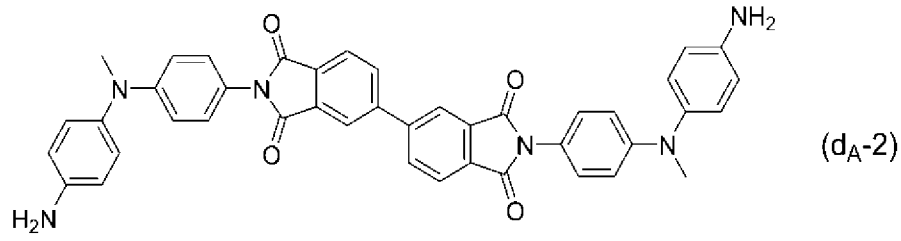
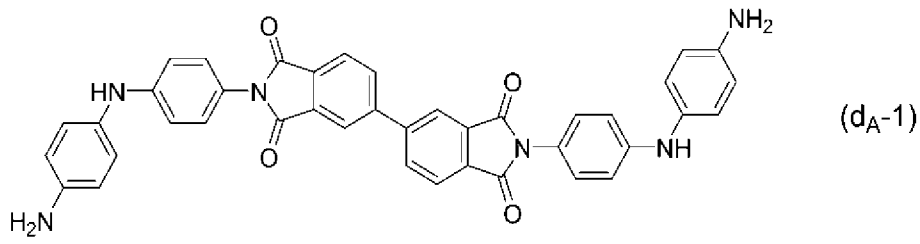
[化2]



【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 新穎之二胺化合物、使用該二胺而得之聚合物、液晶配向劑、液晶配向膜、及液晶顯示元件

【技術領域】

【0001】

本發明係關於新穎之二胺化合物、使用該二胺而得之聚合物、液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件。

【先前技術】

【0002】

目前在液晶顯示元件中所使用的液晶配向膜，大多係使用聚醯亞胺膜，此聚醯亞胺膜係由將聚醯亞胺之前驅物、例如聚醯胺酸的溶液或溶劑可溶性聚醯亞胺的溶液塗布於基板上再進行煅燒的方法形成。此聚醯胺酸或溶劑可溶性聚醯亞胺，一般係由四羧酸二酐等四羧酸衍生物與二胺的反應合成。

【0003】

液晶顯示元件，例如具備夾在元件基板與濾色片基板之間的液晶層、對於液晶層施加電場的像素電極及共通電極、控制液晶層的液晶分子之配向性的液晶配向膜及切換供給至像素電極之電訊號的薄膜電晶體(TFT)等。作為液晶分子的驅動方式，已知有扭轉向列(TN, Twisted Nematic)方式、垂直排列(VA, Vertical Alignment)方式等垂直電場方式、面內開關(IPS, In Plane Switching)方式、邊緣電場開關(FFS, Fringe Field Switching)方式等橫電場方式。

【0004】

目前工業上最普及的液晶配向膜，係藉由進行所謂的摩擦處理來製作，該摩擦處理，係以棉、尼龍、聚酯等布料在一方向上磨擦形成於電極基板上之由以聚醯胺酸及/或對其進行醯亞胺化而得之聚醯亞胺為代表的聚合物構成之薄膜的表面。摩擦處理係簡易且生產性優良而在工業上有用的方法。另一方面，隨著液晶顯示元件的高性能化、高精細化、大型化，作為代替摩擦處理的配向處理方法，已知藉由照射偏光的放射線來賦予液晶配向能力的光配向法。就光配向法而言，已有人提出利用光異構化反應的方法、利用光交聯反應的方法、利用光分解反應的方法等(例如，參照非專利文獻1、專利文獻1)。

【0005】

近年來在智慧型手機等行動用途及車用導航等車載用途中，要求可承受在嚴苛使用環境中長期使用的特性。其中使用的液晶配向膜被要求高於以往的可靠度，例如關於所謂電壓保持率的液晶配向膜之電特性，不僅要求初期特性良好，亦要求其即使長時間暴露於高溫之後仍能維持良好的特性。作為解決上述課題的手段，專利文獻2提出了一種液晶配向劑，其係使用具有二胺基二苯胺結構的二胺作為聚醯亞胺(前驅物)原料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開1997-297313號公報

[專利文獻2]WO2004/021076號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻1]「液晶光配向膜」木戶脇，市村 功能材料 1997年11月號

Vol.17， No.11 第13~22頁

第 2 頁，共 64 頁(發明說明書)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】

隨著液晶顯示元件的高精密化，對於上述要求的水準變得更高，而要求可滿足更高水準的液晶配向膜。

又，在智慧型手機等行動用途及車用導航等之中所使用的液晶顯示元件中，從輕量化的觀點來看，有時會使構成液晶面板的基板(例如玻璃基板等)的厚度變薄。因此，從抑制伴隨基板薄化而發生的液晶配向膜之薄膜損失的觀點來看，要求薄膜強度高的液晶配向膜。

再者，IPS方式、FFS驅動方式中，液晶配向的穩定性亦變得重要。若配向的穩定性低，則在長時間驅動液晶時，液晶不會回到初始狀態，而成為對比降低、燒痕(以下稱為AC殘影)的原因，因此亦要求AC殘影經過抑制的液晶配向膜。

【0009】

上述專利文獻2記載的使用具有二苯胺結構之二胺所得之聚醯亞胺(前驅物)，在製作液晶配向膜時的煅燒步驟中，聚合物的分子量大幅降低，並無法充分解決上述的課題。

【0010】

由於上述之內容，本發明的第一目的在於提供新穎之二胺、使用該二胺而得之聚合物，另外提供在使用該聚合物的情況中可得到即使長時間暴露於高溫後電壓保持率亦高之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得之液晶配向膜、以及使用了該液晶配向膜的液晶顯示元件。另外提供可抑制在製作液晶配向膜時的煅燒時聚合物之分子量降低的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得之液晶配向膜、以及使用該液晶配向膜的液晶顯示元件。進一步提供可得到長時

間暴露於高溫之後電壓保持率亦高、薄膜強度高且抑制了AC殘影之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得之液晶配向膜、以及使用了液晶配向膜的液晶顯示元件。

[解決課題之手段]

【0011】

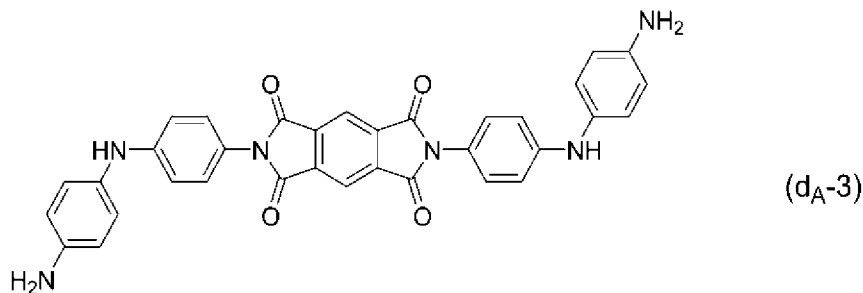
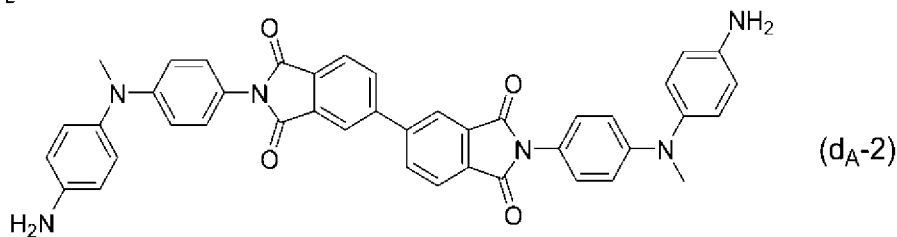
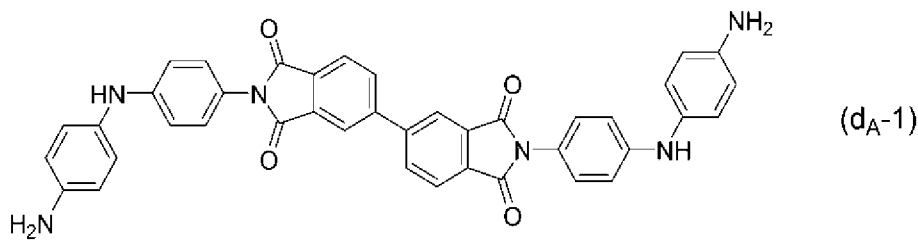
本案發明人為了達成上述課題而進行詳細研究，結果發現含有具有特定二胺作為構成成分之聚合物的液晶配向劑對於達成上述目的極為有效，進而完成本發明。

【0012】

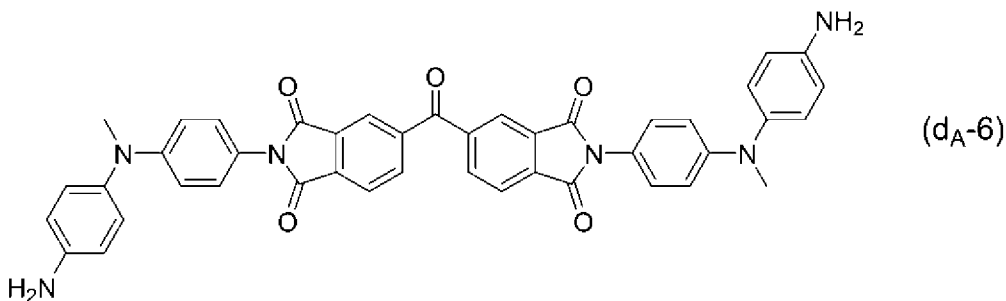
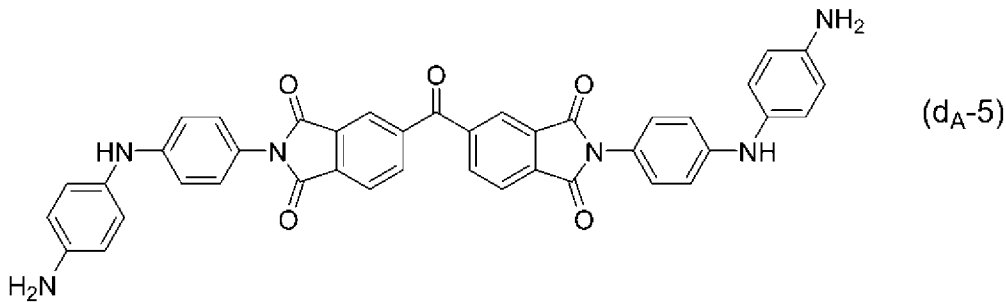
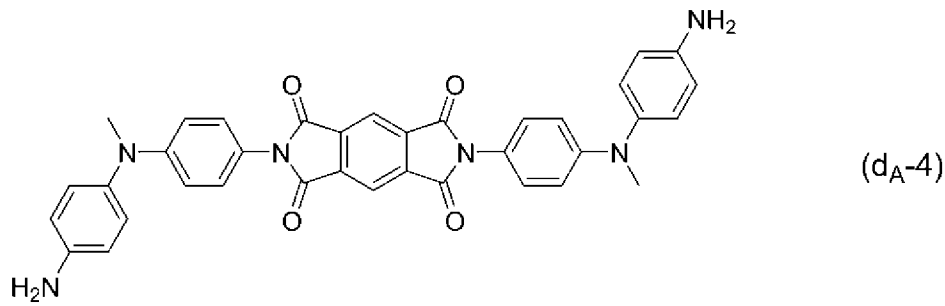
本發明包含下述態樣。

1.一種二胺，其係如下式(d_A-1)~(d_A-6)任一者所示之二胺。

[化1]



[化2]



2.一種聚合物，其係選自由使用包含如上述1之二胺的二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物及係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中的至少1種聚合物。

3.如上述2之聚合物，其中，該二胺成分更包含分子內具有選自由脲鍵、醯胺鍵、羧基及羥基構成之群組中的至少1種基的二胺。

4.如上述2或3之聚合物，其中，上述1之二胺的使用量相對於該二胺成分為5莫耳%以上。

5.如上述2至4中任一項之聚合物，其中，該聚合物係由該二胺成分與四羧酸成分的聚合反應所獲得，該四羧酸成分包含四羧酸二酐或其衍生物。

6.如上述5之聚合物，其中，該四羧酸二酐或其衍生物係非環族脂肪族四羧酸二酐、脂環族四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐或此等的衍生物。

7.如上述5或6之聚合物，其中，該四羧酸二酐或其衍生物係下述者：

係1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐的非環族脂肪族四羧酸二酐；

選自1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-雙(三氟甲基)-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)四氫萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐及2,4,6,8-四羧基雙環[3.3.0]辛烷-2：4,6：8-二酐之中的脂環族四羧酸二酐；

選自苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)-2,2-二苯基丙烷二酐、乙二醇雙苯三甲酸酐、4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-羰基二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(1,4-伸苯基二氧基)雙(鄰苯二甲酸酐)及4,4'-(1,4-伸苯基二亞甲基)雙(鄰苯二甲酸酐)之中的芳香族四羧酸二酐；或

此等的衍生物。

8.一種液晶配向劑，其特徵為含有如上述2至7中任一項之聚合物。

9.如上述8之液晶配向劑，其更含有使用不含如上述1之二胺的二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物及係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中的至少1種聚合物(B)。

10.如上述9之液晶配向劑，其中，該聚合物(B)係由該二胺成分與四羧酸成分的聚合反應所得，該四羧酸成分包含四羧酸二酐或其衍生物。

11.如請求項8至10中任一項之液晶配向劑，其中，該液晶配向劑更含有選自交聯性化合物、官能性矽烷化合物、金屬螯合物化合物、硬化促進劑、界面活性劑、抗氧化劑、增感劑、防腐劑、用以調整獲得之液晶配向膜之介電常數、電阻的化合物以及用以促進醯亞胺化的化合物之中的至少1種添加劑，該交聯性化合物係選自由具有選自環氧乙烷基、氧雜環丁烷基、封端異氰酸酯基、噁唑啉基、環碳酸酯基、羥基及烷氧基之中的至少1種取代基的交聯性化合物(c-1)以及具有聚合性不飽和基的交聯性化合物(c-2)構成之群組中的至少1種交聯性化合物。

12.一種液晶配向膜，其係由如上述8至11中任一項之液晶配向劑所獲得。

13.一種液晶顯示元件，其具備如上述12之液晶配向膜。

14.一種液晶顯示元件的製造方法，其包含下述步驟(1)~(3)。

步驟(1)：將如上述8至11中任一項之液晶配向劑塗布於基板上的步驟

步驟(2)：對於已塗布之該液晶配向劑進行煅燒而得到薄膜的步驟

步驟(3)：對於步驟(2)中所得到的該薄膜進行配向處理的步驟

15.如上述14之液晶顯示元件的製造方法，其中，該配向處理為光配向處理。

[發明之效果]

【0013】

本發明之二胺，在作為構成液晶配向膜之聚合物的原料使用時，可得到能夠形成可抑制在煅燒時的聚合物之分子量降低且具有高電壓保持率之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得之液晶配向膜、以及具備該液晶配向膜的高性能液晶顯示元件。

再者，本發明的二胺，在作為構成液晶配向膜之聚合物的原料使用時，可提供能夠得到薄膜強度高、AC殘影經過抑制且即使長時間暴露於高溫後電壓保

持率亦高之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得之液晶配向膜、以及使用了該液晶配向膜的液晶顯示元件。

【0014】

得到本發明之上述效果的機制雖未必明確，但大致推定如下。據認為藉由預先將在煅燒時分子量明顯降低的芳香族四羧酸二酐骨架部分予以醯亞胺化，藉此抑制逆反應與其所造成之分子量降低，因此可得到上述效果。

【實施方式】

【0015】

以下詳細說明新穎二胺、使用該二胺而得之聚合物、含有該聚合物之液晶配向劑、使用該液晶配向劑形成的液晶配向膜、及具有該液晶配向膜的液晶顯示元件，但以下記載的構成要件之說明僅為本發明之一實施態樣的一例，並不特定於此等的內容。

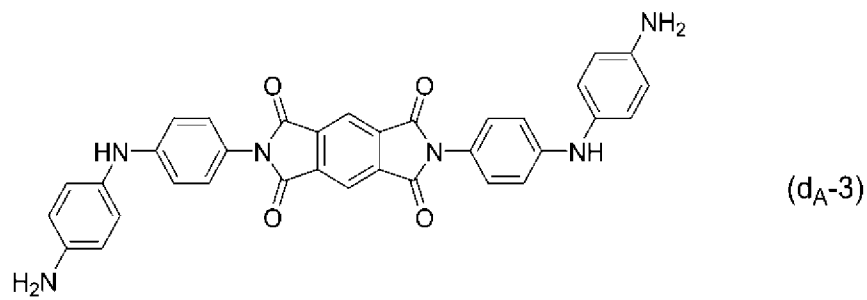
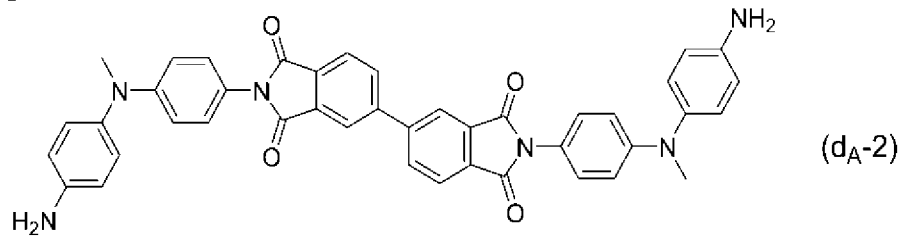
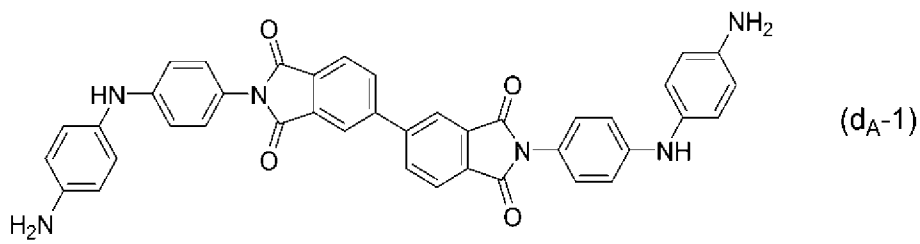
以下的說明中，作為「鹵素原子」，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。「Boc」表示第三丁氧基羰基，「*」表示鍵結位置。

【0016】

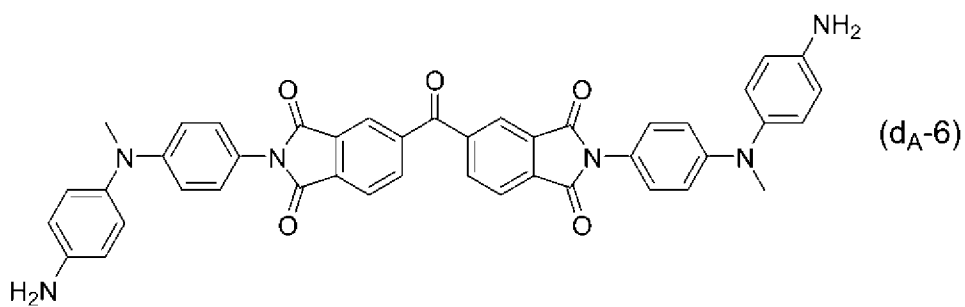
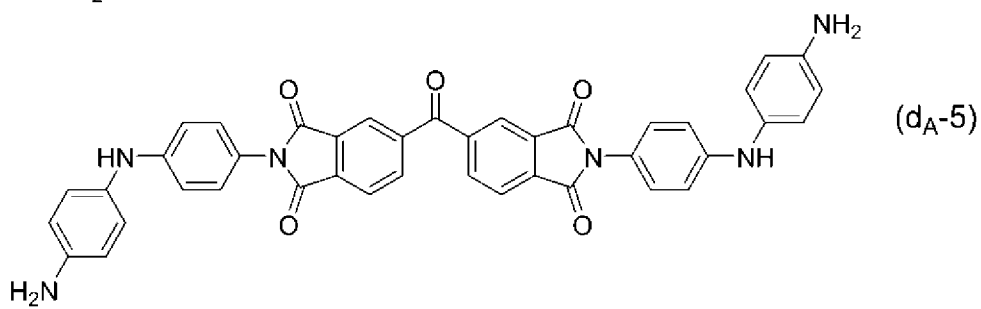
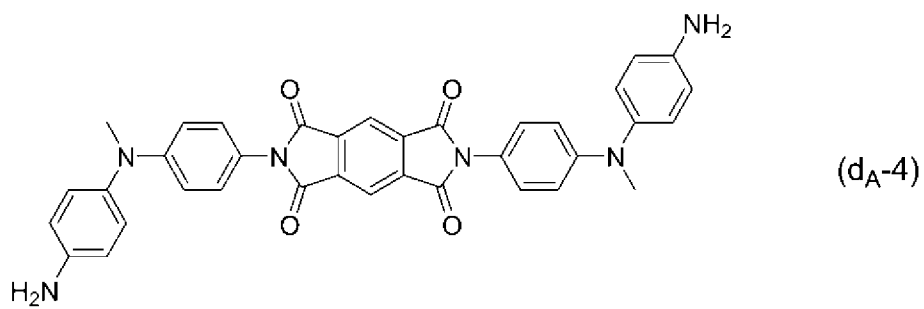
(特定二胺)

本發明的二胺係下式(d_A-1)~(d_A-6)任一者所示之二胺(0)(本發明中亦稱為特定二胺)。

[化3]



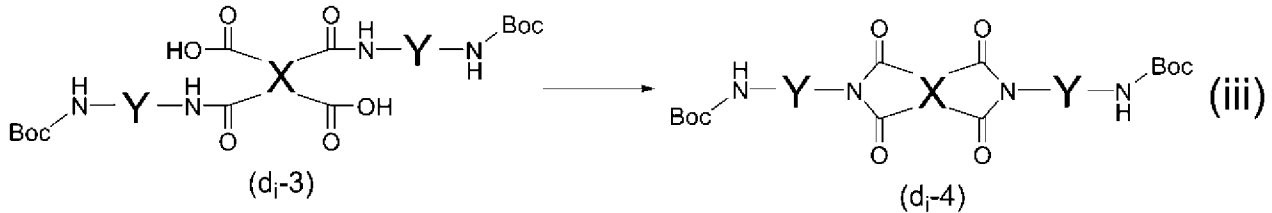
[化4]



【0017】

將上述式(d_i-3)所示之化合物予以醯亞胺化，得到胺基被Boc基保護的二醯亞胺化合物(di-4)。

[化7]



【0021】

<步驟(iv)>

使上述化合物(di-4)與鹽酸等無機酸反應，進行脫保護反應，得到本發明之二胺化合物。反應溫度並無特別限定，亦可使其在0~100°C反應。

【0022】

特定二胺的合成反應中，可因應需求使用溶劑。作為上述溶劑，只要可溶解化合物，則無特別限定。作為具體例，可列舉：水、或是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇類；二乙醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類；丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類；乙酸乙酯等酯類；其他可列舉：N,N-二甲基亞砜、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺或N-甲基-2-吡咯烷酮等有機溶劑，可因應反應的種類適當使用。

【0023】

作為上述步驟(iii)的醯亞胺化之方法，可列舉：將式(d_i-3)所示之化合物的溶液直接加熱的熱醯亞胺化之方法、或是在式(d_i-3)所示之化合物的溶液中添加觸媒的觸媒醯亞胺化之方法，從容易合成的觀點來看，宜為觸媒醯亞胺化的方法。

上述觸媒醯亞胺化可藉由下述方式進行：在式(d_i-3)所示之化合物的溶液中添加鹼性觸媒與酸酐，宜在0~120°C、更佳係在0~100°C使其反應。鹼性觸媒的量宜為式(d_i-3)所示之化合物所具有之醯胺酸基的0.5~30莫耳倍，更佳為2~20莫耳倍。酸酐的量宜為式(d_i-3)所示之化合物所具有之醯胺酸基的1~50莫耳倍，更

佳為1~30莫耳倍。作為鹼性觸媒，可列舉：吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺或三辛胺等，其中，吡啶因為具有適合進行反應的適當鹼性而較佳。作為酸酐，可列舉：乙酸酐、偏苯三甲酸酐或苯均四酸酐等，其中若使用乙酸酐則反應結束後的精製變得容易，因而較佳。

【0024】

本發明的二胺可作為構成液晶配向膜的聚合物之原料使用。作為該聚合物，可列舉例如：選自由使用包含式(d_A-1)~(d_A-6)任一者所示之二胺(O)的二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物及係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中的至少1種聚合物(P)。

【0025】

(聚合物(P))

本發明的聚合物(P)係使用含有上述二胺(O)之二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物、或是係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺。其中，聚醯亞胺前驅物係可藉由聚醯胺酸、聚醯胺酸酯等的醯亞胺化而得到聚醯亞胺的聚合物。

係上述聚合物(P)之聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸(P')，可藉由含有上述二胺(O)的二胺成分與四羧酸成分的聚合反應而獲得。上述二胺(O)可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

二胺(O)的使用量，相對於所有二胺成分，宜為5莫耳%以上，更佳為10莫耳%以上，再佳為20莫耳%以上。

【0026】

上述聚醯胺酸(P')的製造中所使用的二胺成分，亦可包含二胺(O)以外的二胺(以下亦稱為其他二胺)。上述二胺(O)之外併用其他二胺的情況，相對於二胺成分，二胺(O)的使用量宜為90莫耳%以下，更佳為80莫耳%以下。

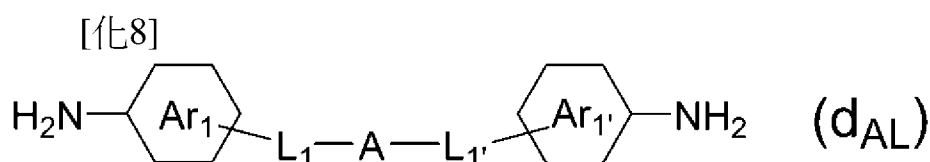
【0027】

以下舉出其他二胺的例子，但不限於此等。上述其他二胺可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。對苯二胺、2,3,5,6-四甲基對苯二胺、2,5-二甲基對苯二胺、間苯二胺、2,4-二甲基間苯二胺、2,5-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、2,2'-二胺基聯苯、2,3'-二胺基聯苯、下式(d_{AL})所示之二胺(宜為下式(d_{AL}-1)~(d_{AL}-10)所示之二胺、1,7-雙(4-胺基苯氧基)庚烷、1,7-雙(3-胺基苯氧基)庚烷、1,8-雙(4-胺基苯氧基)辛烷、1,8-雙(3-胺基苯氧基)辛烷、1,9-雙(4-胺基苯氧基)壬烷、1,9-雙(3-胺基苯氧基)壬烷、1,10-雙(4-胺基苯氧基)癸烷、1,10-雙(3-胺基苯氧基)癸烷、1,11-雙(4-胺基苯氧基)十一烷、1,11-雙(3-胺基苯氧基)十一烷、1,12-雙(4-胺基苯氧基)十二烷、1,12-雙(3-胺基苯氧基)十二烷、1,2-雙(6-胺基-2-萘氧基)乙烷、1,2-雙(6-胺基-2-萘基)乙烷、或6-[2-(4-胺基苯氧基)乙氧基]-2-萘胺)、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-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、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)二苯醚、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯、1,4-仲苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、1,4-仲苯基雙(3-胺基苯甲酸酯)、1,3-仲苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、1,3-仲苯基雙(3-胺基苯甲酸酯)、雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯、雙(3-胺基苯基)對苯二甲酸酯、雙(4-胺基苯基)間苯二甲酸、雙(3-胺基苯基)間苯二甲酸；N,N'-雙(4-胺基苯基)-環丁烷-(1,2,3,4)-四羧酸二醯亞胺、N,N'-雙(4-胺基苯基)-1,3-二甲基環丁烷-(1,2,3,4)-四羧酸二醯亞胺、N,N'-雙(2,2'-雙(三氟甲基)-4'-胺基-1,1'-聯苯-4-基)-環丁烷-(1,2,3,4)-四羧酸二醯亞胺等特定二胺以外的具有四羧酸二醯亞胺結構的二胺；4,4'-二胺基偶氮苯或二胺基二苯基乙炔(diaminotolan)等具有光配向性基之二胺；甲基丙烯酸2-(2,4-二胺基苯氧基)乙

酯或2,4-二胺基-N,N-二烯丙基苯胺等末端具有光聚合性基的二胺；1-(4-(2-(2,4-二胺基苯氧基)乙氧基)苯基)-2-羥基-2-甲基丙酮、2-(4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苯氧基)乙基-3,5-二胺基苯甲酸酯等具有自由基聚合起始劑功能的二胺；4,4'-二胺基苯醯替苯胺等具有醯胺鍵的二胺、1,3-雙(4-胺基苯基)脲、1,3-雙(4-胺基苄基)脲、1,3-雙(4-胺基苄乙基)脲等具有脲鍵的二胺；3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)丙烷、4,4'-二胺基二苯基酮、1,4-雙(4-胺基苄基)苯；2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘓啶、3,6-二胺基咪唑、N-甲基-3,6-二胺基咪唑、1,4-雙-(4-胺基苯基)-哌啶、3,6-二胺基吡啶、N-乙基-3,6-二胺基咪唑、N-苯基-3,6-二胺基咪唑、N-[3-(1H-咪唑-1-基)丙基]-3,5-二胺基苯甲醯胺、4-[4-[(4-胺基苯氧基)甲基]-4,5-二氫-4-甲基-2-噁唑基]-苯胺、或下式(z-1)~式(z-13)所示之二胺等含有雜環之二胺、或4,4'-二胺基二苯胺、4,4'-二胺基二苯基-N-甲胺、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、或N,N'-雙(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基-1,4-苯二胺等具有二苯胺結構之二胺為代表之具有選自由含氮原子之雜環、二級胺基及三級胺基構成之群組中之至少1種含氮原子之結構(以下亦稱為特定之含氮原子之結構)的二胺(惟分子內不具有鍵結了因加熱而脫離且取代成氮原子之保護基的胺基)；2,4-二胺基酚、3,5-二胺基酚、3,5-二胺基苯甲醇、2,4-二胺基苯甲醇、4,6-二胺基間苯二酚、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯；2,4-二胺基苯甲酸、2,5-二胺基苯甲酸、3,5-二胺基苯甲酸、4,4'-二胺基聯苯-3-羧酸、4,4'-二胺基二苯基甲烷-3-羧酸、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷-3-羧酸、4,4'-二胺基聯苯-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基聯苯-2,2'-二羧酸、3,3'-二胺基聯苯-4,4'-二羧酸、3,3'-二胺基聯苯-2,4'-二羧酸、4,4'-二胺基二苯基

甲烷-3,3'-二羧酸、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基二苯醚-3,3'-二羧酸等具有羧基之二胺；4-(2-(甲胺基)乙基)苯胺、4-(2-胺基乙基)苯胺、1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基-1H-二氫茛-5-胺、1-(4-胺基苯基)-2,3-二氫-1,3,3-三甲基-1H-茛-6-胺；下式(5-1)~(5-6)等具有基「-N(D)-」(D表示因加熱而脫離並取代成氫原子的保護基，宜為胺甲酸酯系保護基，更佳為第三丁氧基羰基；惟上述特定二胺除外)的二胺、膽甾烷基氧基-3,5-二胺基苯、膽甾烯基氧基-3,5-二胺基苯、膽甾烷基氧基-2,4-二胺基苯、3,5-二胺基苯甲酸膽甾烷酯、3,5-二胺基苯甲酸膽甾烯酯、3,5-二胺基苯甲酸羊毛甾烷酯及3,6-雙(4-胺基苯甲醯氧基)膽甾烷等具有類固醇骨架之二胺、下式(V-1)~(V-2)所示之二胺；1,3-雙(3-胺基丙基)-四甲基二矽氧烷等具有矽氧烷鍵之二胺；間亞二甲苯二胺、1,3-丙烷二胺、四亞甲基二胺、五亞甲基二胺、六亞甲基二胺、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、國際公開第WO2018/117239號記載的式(Y-1)~(Y-167)中任一者表示之基鍵結了2個胺基而成的二胺等。

【0028】

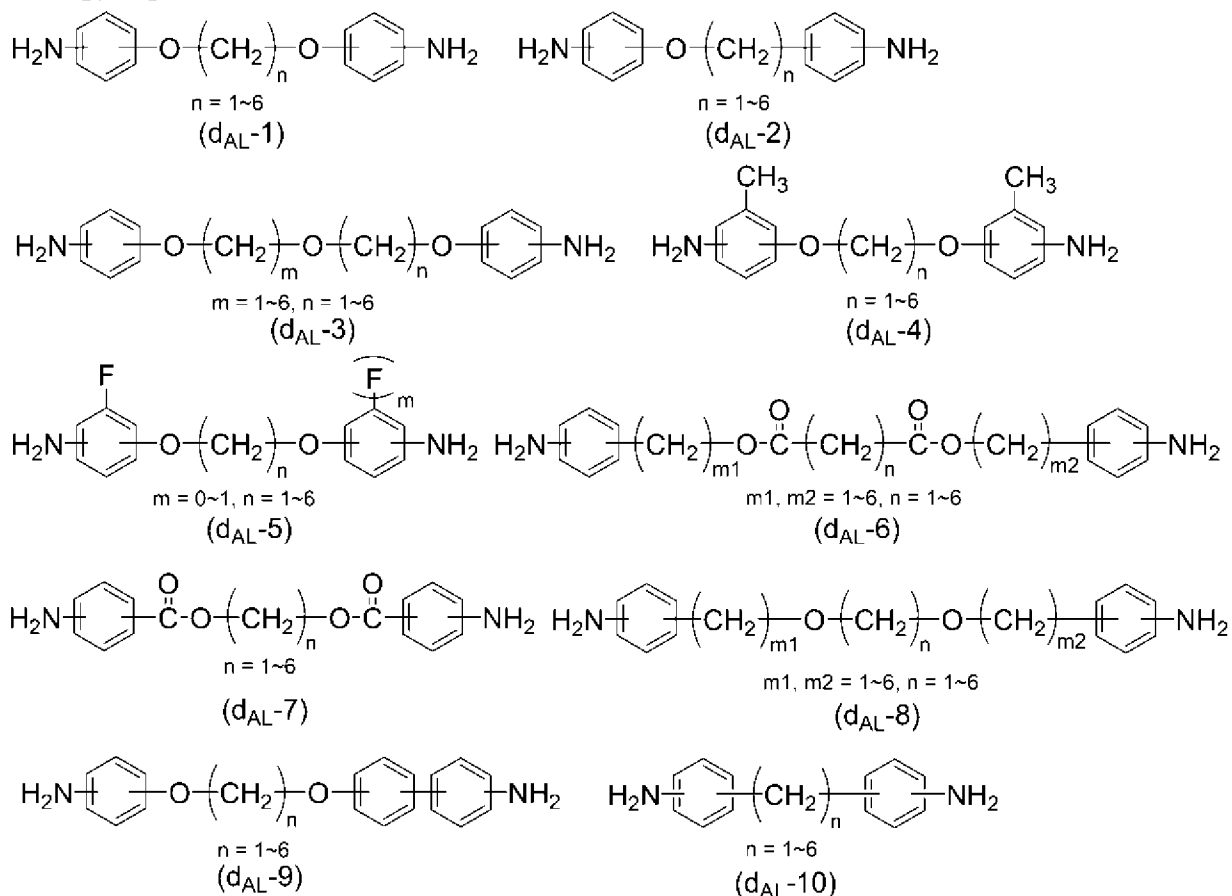


(Ar₁及Ar_{1'}分別獨立地表示苯環、聯苯結構或萘環，該苯環、該聯苯結構或該萘環上的1個以上之氫原子亦可由1價基取代；L₁及L_{1'}分別獨立地表示單鍵、-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-；A表示-CH₂-、碳數2~12的伸烷基、或該伸烷基的碳-碳鍵之間插入-O-、-C(=O)-O-及-O-C(=O)-中的至少任一種基而成的2價有機基；A所具有的任意之氫原子亦可被鹵素原子取代；

上述苯環、聯苯結構或萘環上的1個以上的氫原子亦可被1價基取代，作為該1價基，可列舉：鹵素原子、碳數1~3的烷基、碳數2~3的烯基、碳數1~3的烷

氧基、碳數1~3的氟烷基、碳數2~3的氟烯基、碳數1~3的氟烷氧基、碳數2~3的烷氧基羰基、氰基、硝基等)。

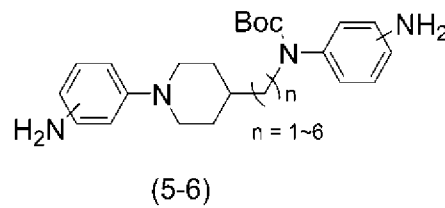
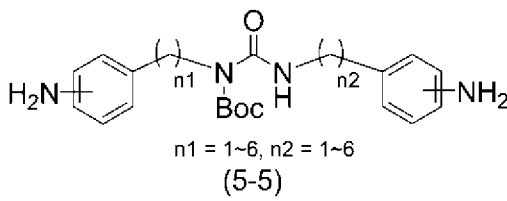
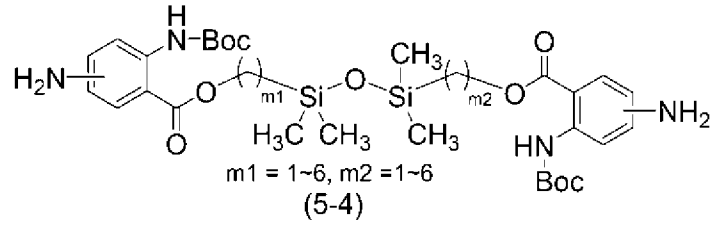
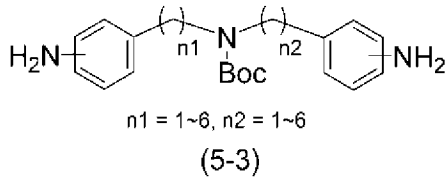
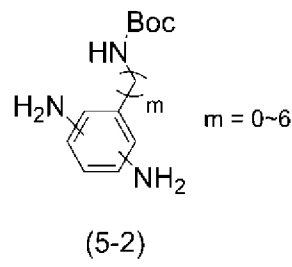
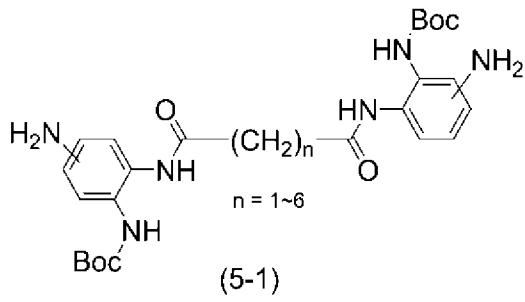
[化9]



(式(dAL-6)中， $m1$ 、 $m2$ 及 n 的總和為3~12；式(dAL-8)中， $m1$ 、 $m2$ 及 n 的總和為3~12)。

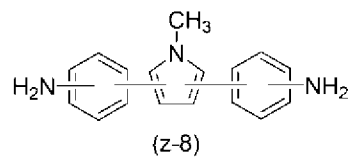
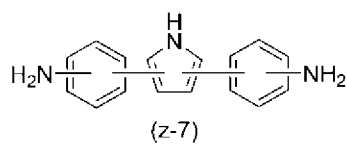
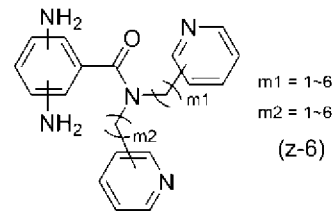
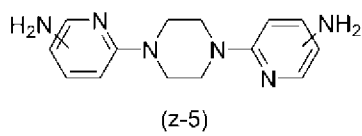
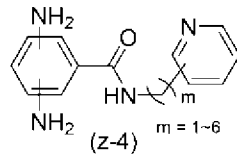
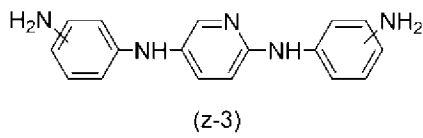
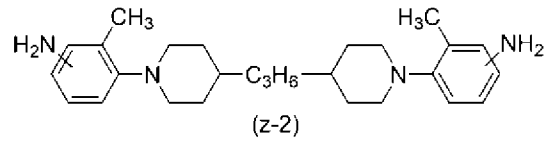
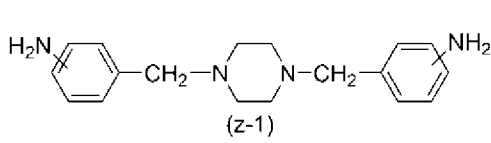
【0029】

[化10]



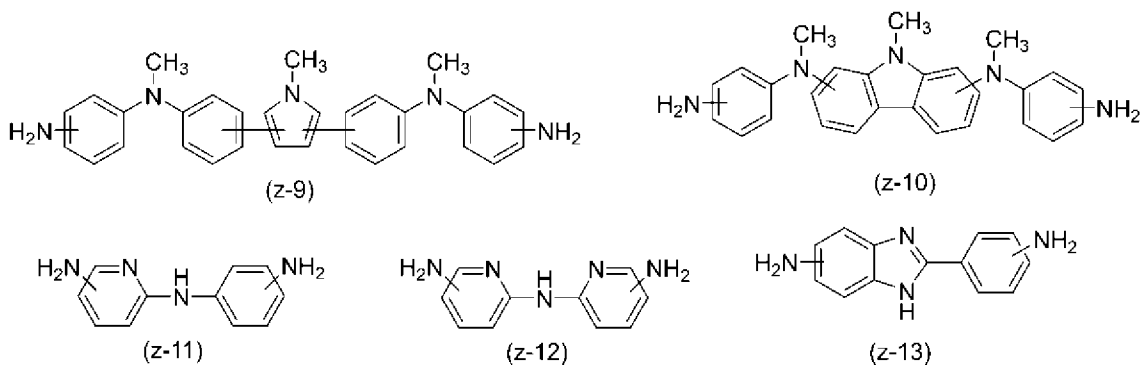
【0030】

[化11]

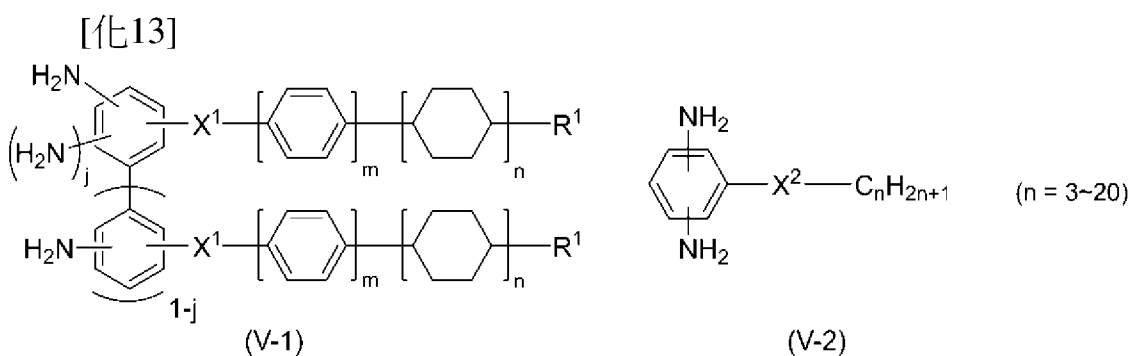


【0031】

[化12]



【0032】



上述式(V-1)中， m 、 n 分別獨立地為0~3的整數，滿足 $1 \leq m+n \leq 4$ ； j 為0或1的整數； X^1 表示 $-(CH_2)_a$ (a 為1~15的整數)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-N(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； R^1 表示氟原子、碳數1~10的含氟原子之烷基、碳數1~10的含氟原子之烷氧基、碳數1~10的烷基、碳數1~10的烷氧基、及碳數2~10的烷氧基烷基等1價基；上述式(V-2)中， X^2 表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 。M、 n 、 X^1 、 R^1 存在2個時，分別獨立地具有上述定義。

【0033】

除了上述二胺(0)更使用其他二胺時，上述其他二胺的使用量，相對於使用的所有二胺成分，宜為10~90莫耳%，更佳為20~80莫耳%。

上述其他二胺可因應目的使用多種，例如，作為液晶配向膜使用時，從提高電壓保持特性的觀點來看，宜選自由分子內具有選自脲鍵、醯胺鍵、羧基及經基構成之群組中的至少1種基的二胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、

4,4'-二胺基二苯醚及上述具有特定含氮原子之結構的二胺構成之群組中的至少1種二胺。

上述其他二胺的使用量，相對於聚合物(P)之製造中使用的所有二胺成分，宜為10~90莫耳%，更佳為20~80莫耳%。

【0034】

(四羧酸成分)

製造上述聚醯胺酸(P')的情況，與二胺成分反應的四羧酸成分，不僅可使用四羧酸二酐，亦可使用四羧酸、四羧醯二鹵化物、四羧酸二烷酯或四羧酸二烷酯二鹵化物等四羧酸二酐之衍生物。

【0035】

上述四羧酸二酐或其衍生物，可列舉：非環族脂肪族四羧酸二酐、脂環族四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐或此等的衍生物。其中，更佳為包含具有選自由苯環、環丁烷環、環戊烷環及環己烷環構成之群組中之至少1種次結構的四羧酸二酐或此等的衍生物。尤其再佳為包含具有選自由環丁烷環、環戊烷環及環己烷環構成之群組中的至少1種結構的四羧酸二酐或此等的衍生物。

【0036】

此處，非環族脂肪族四羧酸二酐，係藉由鍵結於鏈狀烴結構的4個羧基進行分子內脫水所得之酸二酐。惟無需僅以鏈狀烴結構構成，其一部分亦可具有脂環族結構、芳香環結構。

脂環族四羧酸二酐係藉由包含鍵結於脂環族結構的至少1個羧基在內的4個羧基進行分子內脫水所得之酸二酐。惟此等4個羧基皆不鍵結於芳香環。又，無需僅以脂環族結構構成，其一部分亦可具有鏈狀烴結構、芳香環結構。

芳香族四羧酸二酐係藉由包含鍵結於芳香環的至少1個羧基在內的4個羧基進行分子內脫水所得之酸二酐。惟無需僅以芳香環結構構成，其一部分亦可具有鏈狀烴結構、脂環族結構。

【0037】

作為可用於製造上述聚醯胺酸(P')的四羧酸成分，宜包含以下的四羧酸二酐或其衍生物(本發明中亦將此等統稱為特定的四羧酸衍生物)。

1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等非環族脂肪族四羧酸二酐；1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-雙(三氟甲基)-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、4-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)四氫萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,4,6,8-四羧基雙環[3.3.0]辛烷-2：4,6：8-二酐等脂環族四羧酸二酐；苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)-2,2-二苯基丙烷二酐、乙二醇雙苯三甲酸酐、4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-羰基二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(1,4-伸苯基二氧基)雙(鄰苯二甲酸酐)、或4,4'-(1,4-伸苯基二亞甲基)雙(鄰苯二甲酸酐)等芳香族四羧酸二酐；此外，日本特開2010-97188號公報記載的四羧酸二酐等。

【0038】

作為上述特定的四羧酸衍生物的較佳例，係1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-雙(三氟甲基)-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、2,4,6,8-四羧基雙環[3.3.0]辛烷-2:4,6:8-二酐、苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐或此等的衍生物。

【0039】

上述特定的四羧酸衍生物的使用比例，相對於使用之所有四羧酸成分，宜為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，再佳為50莫耳%以上。

【0040】

(液晶配向劑)

本發明的液晶配向劑，係聚合物(P)及因應需求使用的其他成分理想地分散或溶解於適當溶劑中而成的液態組成物。

本發明的液晶配向劑所包含的聚合物之總含量，可取決於欲形成之塗膜的厚度設定而適當變更，但從形成均勻且無缺陷之塗膜這樣的觀點來看，宜為1質量%以上，從溶液的保存穩定性之觀點來看，宜為10質量%以下。特佳的聚合物之總含量為2~8質量%。

本發明中所使用的聚合物(P)的含量，相對於液晶配向劑所含有之聚合物的總量，宜為1~100質量%，更佳為10~100質量%，特佳為20~100質量%。

【0041】

本發明的液晶配向劑，亦可含有聚合物(P)以外的其他聚合物。若舉出其他聚合物的具體例，除了上述聚合物(P)以外，可列舉：從由使用選自由不具有上述特定二胺的二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物及係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中的至少1種聚合物(本發明中亦稱為聚合物(B))、聚矽氧烷、聚酯、聚醯胺、聚脲、聚有機矽氧烷、纖維素衍生物、聚縮醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-馬來酸酐)共聚物、聚(異丁烯-馬來酸酐)共聚物、聚(乙烯醚-馬來酸酐)共聚物、聚(苯乙烯-苯基馬來醯亞胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯構成之群組中選出之聚合物等。

【0042】

作為聚(苯乙烯-馬來酸酐)共聚物的具體例，可列舉：SMA1000、SMA2000、SMA3000(Cray Valley公司製)、GSM301(GIFUSHELLAC製造所公司製)等，作為聚(異丁烯-馬來酸酐)共聚物的具體例，可列舉：ISOBAM-600(可樂麗公司製)。作為聚(乙烯醚-馬來酸酐)共聚物的具體例，可列舉：Gantrez AN-139(甲基乙烯醚馬來酸酐樹脂、ASHLAND公司製)。

其中，從維持電壓保持率的觀點及減少來自殘留DC之殘影的觀點來看，更佳為聚合物(B)。

上述其他聚合物，可單獨使用一種，另外亦可將兩種以上組合使用。其他聚合物的含有比例，相對於液晶配向劑中所包含的聚合物共100質量份，宜為90質量份以下，更佳為10~90質量份，再佳為20~80質量份。

【0043】

(聚合物(B))

上述聚合物(B)的製造中所使用的四羧酸成分的具體例，包含較佳的具體例，可舉出與聚合物(P)中例示的化合物相同的化合物。聚合物(B)的製造中所使

用的四羧酸成分，更佳為包含具有選自由苯環、環丁烷環、環戊烷環及環己烷環所構成之群組中的至少1種次結構的四羧酸二酐或此等的衍生物，再佳為使用上述特定的四羧酸衍生物，最佳為使用上述特定四羧酸衍生物的更佳具體例。聚合物(B)的製造中所使用的四羧酸成分，從適當地得到本發明之效果的觀點來看，宜為非環族脂肪族四羧酸二酐、脂環族四羧酸二酐或此等的衍生物。

又，上述特定四羧酸衍生物的使用量，相對於聚合物(B)的製造中使用的所有四羧酸成分，宜為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，再佳為50莫耳%以上。

【0044】

作為用以得到聚合物(B)的二胺成分，可列舉例如：上述聚合物(P)中例示的二胺。用以得到聚合物(B)的二胺成分，其中，從提高液晶配向性的觀點來看，宜包含對苯二胺、2,3,5,6-四甲基對苯二胺、2,5-二甲基對苯二胺、間苯二胺、2,4-二甲基間苯二胺、2,5-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、2,2'-二胺基聯苯、2,3'-二胺基聯苯、上述式(d_{AL})所示之二胺、或上述特定二胺以外的具有四羧酸二醯亞胺結構的二胺(以下將此等統稱為二胺(c))。上述式(d_{AL})所示之二胺的較佳具體例，係上述式(d_{AL}-1)~(d_{AL}-10)所示之二胺、1,7-雙(4-胺基苯氧基)庚烷、1,7-雙(3-胺基苯氧基)庚烷、1,8-雙(4-胺基苯氧基)辛烷、1,8-雙(3-胺基苯氧基)辛烷、1,9-雙(4-胺基苯氧基)壬烷、1,9-雙(3-胺基苯氧基)壬烷、1,10-雙(4-胺基苯氧基)癸烷、1,10-雙(3-胺基苯氧基)癸烷、1,11-雙(4-胺基苯氧基)十一烷、1,11-雙(3-胺基苯氧基)十一烷、1,12-雙(4-胺基苯氧基)十二烷、1,12-雙(3-胺基苯氧基)十二烷、1,2-雙(6-胺基-2-

萘氧基)乙烷、1,2-雙(6-胺基-2-萘基)乙烷、或6-[2-(4-胺基苯氧基)乙氧基]-2-萘胺。上述二胺成分可單獨使用一種二胺，亦可將兩種以上組合使用。

使用上述二胺(c)時，其使用量宜為聚合物(B)的製造中所使用的所有二胺成分的10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上。使用二胺(c)以外之二胺時，其使用量宜為聚合物(B)的製造中所使用的所有二胺成分的90莫耳%以下，更佳為80莫耳%以下。

【0045】

(聚醯胺酸之製造)

聚醯胺酸的製造，係藉由使二胺成分與四羧酸成分在有機溶劑中反應而進行。提供至聚醯胺酸之製造反應的四羧酸成分與二胺成分的使用比例，宜為相對於二胺成分的胺基1當量，四羧酸成分的酸酐基成為0.5~2當量的比例，更佳為0.8~1.2當量。與一般的聚縮合反應相同，該四羧酸成分的酸酐基之當量越接近1當量，則生成的聚醯胺酸之分子量變得越大。

聚醯胺酸之製造中的反應溫度宜為-20~150°C，更佳為0~100°C。又，反應時間宜為0.1~24小時，更佳為0.5~12小時。聚醯胺酸的製造可以任意的濃度進行，但聚醯胺酸的濃度宜為1~50質量%，更佳為5~30質量%。反應初期係以高濃度進行，亦可後續追加溶劑。

【0046】

作為上述有機溶劑的具體例，可列舉：環己酮、環戊酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮。又，聚合物的溶劑溶解性高的情況，可使用甲乙酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、二乙二醇單甲醚、或二乙二醇單乙醚等溶劑。

【0047】

(聚醯胺酸酯之製造)

聚醯胺酸酯，例如可以下述已知的方法獲得：[I]使上述方法獲得之聚醯胺酸與酯化劑反應的方法、[II]使四羧酸二酯與二胺反應的方法、[III]使四羧酸二酯二鹵化物與二胺反應的方法等。

【0048】

(聚醯亞胺之製造)

聚醯亞胺可藉由使上述聚醯胺酸或聚醯胺酸酯等聚醯亞胺前驅物予以閉環(醯亞胺化)而獲得。另外，本說明書中所述的醯亞胺化率，係指在源自四羧酸二酐或其衍生物的醯亞胺基與羧基(或其衍生物)的總量中，醯亞胺基所佔的比例。醯亞胺化率無需為100%，可因應用途、目的任意調整。

【0049】

作為使聚醯亞胺前驅物醯亞胺化的方法，可列舉將聚醯亞胺前驅物之溶液直接加熱的熱醯亞胺化或在聚醯亞胺前驅物的溶液中添加觸媒的觸媒醯亞胺化。

在溶液中使聚醯亞胺前驅物進行熱醯亞胺化時的溫度宜為100~400°C，更佳為120~250°C，宜一邊將由醯亞胺化反應生成的水排出至系外一邊進行。

【0050】

聚醯亞胺前驅物的觸媒醯亞胺化可藉由下述方法實施：在聚醯亞胺前驅物的溶液中添加鹼性觸媒與酸酐，宜在-20~250°C，更佳係在0~180°C進行攪拌。鹼性觸媒的量宜為醯胺酸基的0.5~30莫耳倍，更佳為2~20莫耳倍，酸酐的量宜為醯胺酸基的1~50莫耳倍，更佳為3~30莫耳倍。作為鹼性觸媒，可列舉：吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺或三辛胺等，其中，吡啶因為具有適合反應進行的鹼性而較佳。作為酸酐，可列舉：乙酸酐、偏苯三甲酸酐或苯均四酸酐等，其中

若使用乙酸酐，則反應結束後的精製變得容易而較佳。利用觸媒醯亞胺化所為之醯亞胺化率，可藉由調節觸媒量與反應溫度、反應時間來控制。

【0051】

從聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺的反應溶液回收所生成之聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺的情況，只要將反應溶液注入溶劑中使其沉澱即可。作為用於沉澱的溶劑，可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、己烷、丁基賽路蘇、庚烷、甲乙酮、甲基異丁基酮、甲苯、苯、水等。注入溶劑而沉澱之聚合物在濾過並回收後，可在常壓或減壓下於常溫乾燥或予以加熱來乾燥。又，將已回收之聚合物再次溶解於有機溶劑中，並且進行再沉澱回收，若重複此操作2~10次，則可減少聚合物中的雜質。作為此時的溶劑，可列舉例如：醇、酮或烴等，若使用選自此等之中的3種以上之溶劑，則精製的效率更加提升，因而較佳。

【0052】

在製造本發明中的聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺時，亦可與包含四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸成分及包含上述二胺的二胺成分一併使用適當的封端劑以製造末端密封型的聚合物。末端密封型的聚合物具有由塗膜所得之配向膜的膜硬度提升、密封劑與配向膜之密合特性提升這樣的效果。

作為本發明中的聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺之末端的例子，可列舉胺基、羧基、酸酐基或源自後述封端劑之基。胺基、羧基、酸酐基可藉由一般的縮合反應獲得，或是藉由使用以下的封端劑將末端予以封端而獲得。

【0053】

作為封端劑，可列舉例如：乙酸酐、馬來酸酐、納迪克酸酐、鄰苯二甲酸酐、伊康酸酐、1,2-環己烷二羧酸酐、3-羥基鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、3-(3-三甲氧基矽基)丙基)-3,4-二氫呋喃-2,5-二酮、4,5,6,7-四氟異苯并呋喃-1,3-二酮、4-乙炔基鄰苯二甲酸酐等酸酐；二碳酸二-第三丁酯、二碳酸二烯丙酯等二碳酸

二酯化合物；丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯、菸鹼醯氯等氯羰基化合物；苯胺、2-胺基酚、3-胺基酚、4-胺基柳酸、5-胺基柳酸、6-胺基柳酸、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、4-胺基苯甲酸、環己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺等單胺化合物；異氰酸乙酯、異氰酸苯酯、異氰酸萘酯或異氰酸2-丙烯醯氧基乙酯及異氰酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯等具有不飽和鍵之異氰酸酯等。

封端劑的使用比例，係相對於使用之二胺成分共100莫耳份，宜為0.01~20莫耳份，更佳為0.01~10莫耳份。

【0054】

聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺由凝膠滲透層析法(GPC)所測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)宜為1,000~500,000，更佳為2,000~300,000。又，以Mw與由GPC測定的聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)的比表示的分子量分布(Mw/Mn)宜為15以下，更佳為10以下。藉由使其在該分子量範圍內，可確保液晶顯示元件的良好配向性。

【0055】

本發明之液晶配向劑所含有之有機溶劑，只要可均勻地將聚合物(P)、因應需求添加的其他聚合物溶解，則無特別限定。可列舉例如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基乳醯胺、N,N-二甲基丙醯胺、四甲基脲、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、甲乙酮、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、N-(正丙基)-2-吡咯烷酮、N-異丙基-2-吡咯烷酮、N-(正丁基)-2-吡咯烷酮、N-(第三丁基)-2-吡咯烷酮、N-(正戊基)-2-吡咯烷酮、N-甲氧基丙基-2-吡咯烷酮、N-乙氧基乙基-2-吡咯烷酮、N-甲氧基丁基-2-吡咯烷酮、N-環己基-2-吡咯烷酮(將此等統稱為良溶劑)等。其中宜為N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、

3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺或 γ -丁內酯。良溶劑的含量宜為液晶配向劑所含有之溶劑整體的20~99質量%，更佳為20~90質量%，特佳為30~80質量%。

【0056】

又，液晶配向劑所含有之有機溶劑，除了上述溶劑以外，宜係使用併用了使塗布液晶配向劑時之塗布性、塗膜之表面平滑性提升之溶劑(亦稱為不良溶劑)的混合溶劑。不良溶劑的具體例如以下所述，但不限定於此等。不良溶劑的含量宜為液晶配向劑所含有之溶劑整體的1~80質量%，更佳為10~80質量%，特佳為20~70質量%。不良溶劑的種類及含量係因應液晶配向劑的塗布裝置、塗布條件、塗布環境等適當選擇。

【0057】

作為不良溶劑，可列舉例如：二異丙醚、二異丁醚、二異丁基甲醇(2,6-二甲基-4-庚醇)、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、1,2-二丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、乙酸3-乙氧基丁酯、乙酸1-甲基戊酯、乙酸2-乙基丁酯、乙酸2-乙基己酯、單乙酸乙二醇酯、二乙酸乙二醇酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、乙二醇單丁醚、乙二醇單異戊醚、乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、1-(2-丁氧基乙氧基)-2-丙醇、2-(2-丁氧基乙氧基)-1-丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、二乙酸丙二醇酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇單乙醚、乙酸環己酯、乙酸4-甲基-2-戊酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸正丁酯、乳酸異戊酯、二乙二醇單乙醚、二異丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。

【0058】

其中，宜為二異丁基甲醇、丙二醇單丁醚、二乙酸丙二醇酯、二乙二醇二乙醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二甲醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇單丁醚、乙二醇單丁醚乙酸酯或二異丁基酮。

【0059】

作為良溶劑與不良溶劑的理想溶劑之組合，可列舉：N-甲基-2-吡咯烷酮與乙二醇單丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與乙二醇單丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與丙二醇單丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮、N-乙基-2-吡咯烷酮與二乙酸丙二醇酯、N,N-二甲基乳醯胺與二異丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮與3-乙氧基丙酸乙酯、N-乙基-2-吡咯烷酮與3-乙氧基丙酸乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮與3-乙氧基丙酸乙酯與二丙二醇單甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與3-乙氧基丙酸乙酯與丙二醇單丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與3-乙氧基丙酸乙酯與二乙二醇單丙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與3-乙氧基丙酸乙酯與二乙二醇單丙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與乙二醇單丁醚乙酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮與二丙二醇二甲醚、N,N-二甲基乳醯胺與乙二醇單丁醚、N,N-二甲基乳醯胺與二乙酸丙二醇酯、N-乙基-2-吡咯烷酮與二乙二醇二乙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與二乙二醇單乙醚與丁基賽路蘇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮與二乙二醇單甲醚與丁基賽路蘇乙酸酯、N,N-二甲基乳醯胺與二乙二醇二乙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二乙二醇二乙醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與N-甲基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮、N-乙基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與丙二醇單丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二異丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二丙二醇單甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與丙二醇單丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二乙酸丙二醇酯、N-乙基-2-吡咯烷酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二丙二醇二甲醚、 γ -丁內酯與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二異丁

基酮、 γ -丁內酯與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二乙酸丙二醇酯、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁醚與二異丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁醚與二異丙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁醚與二異丁基甲醇、N-甲基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與二丙二醇二甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與丙二醇單丁醚與二丙二醇二甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與丙二醇單丁醚與二丙二醇單甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與二乙二醇二乙醚與二丙二醇單甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與丙二醇單丁醚與二乙酸丙二醇酯、N-乙基-2-吡咯烷酮與丙二醇單丁醚與二異丁基酮、N-乙基-2-吡咯烷酮與 γ -丁內酯與二異丁基酮、N-乙基-2-吡咯烷酮與N,N-二甲基乳醯胺與二異丁基酮、N-甲基-2-吡咯烷酮與乙二醇單丁醚與乙二醇單丁醚乙酸酯、 γ -丁內酯與乙二醇單丁醚乙酸酯與二丙二醇二甲醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與乙二醇單丁醚乙酸酯與丙二醇二甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與乙酸4-甲基-2-戊基與乙二醇單丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與乙酸環己基與4-羥基-4-甲基-2-戊酮、環己酮與丙二醇單甲醚、環戊酮與丙二醇單甲醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與環己酮與丙二醇單甲醚等。

【0060】

(添加劑)

本發明的液晶配向劑中，除了上述聚合物(P)、上述其他聚合物及上述有機溶劑以外，亦可含有其以外的成分(以下亦稱為添加劑成分)。作為此添加劑成分，可列舉例如：選自由具有選自環氧乙烷基、氧雜環丁烷基、封端異氰酸酯基、噁唑啉基、環碳酸酯基、羥基及烷氧基中的至少1種取代基的交聯性化合物(c-1)以及具有聚合性不飽和基的交聯性化合物(c-2)構成之群組中的至少1種交聯性化合物、官能性矽烷化合物、金屬螯合物化合物、硬化促進劑、界面活性劑、抗氧化劑、增感劑、防腐劑、用以調整獲得之液晶配向膜的介電常數、電阻的化合物、用以促進醯亞胺化的化合物等。

【0061】

作為上述交聯性化合物(c-1)及(c-2)的較佳具體例，可列舉：乙二醇二環氧丙醚、聚乙二醇二環氧丙醚、丙二醇二環氧丙醚、三丙二醇二環氧丙醚、聚丙二醇二環氧丙醚、新戊二醇二環氧丙醚、1,6-己二醇二環氧丙醚、甘油二環氧丙醚、二溴新戊二醇二環氧丙醚、1,3,5,6-四環氧丙基-2,4-己二醇、EPIKOTE828(三菱化學公司製)等雙酚A型環氧樹脂、EPIKOTE807(三菱化學公司製)等雙酚F型環氧樹脂、YX-8000(三菱化學公司製)等氫化雙酚A型環氧樹脂、YX6954BH30(三菱化學公司製)等含聯苯骨架之環氧樹脂、EPPN-201(日本化藥公司製)等苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、EOCN-102S(日本化藥公司製)等(鄰位、間位、對位)甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、TEPIC(日產化學公司製)等三環氧丙基異氰尿酸酯、CELLOXIDE2021P(Daicel公司製)等脂環族環氧樹脂、N,N,N',N'-四環氧丙基間亞二甲苯二胺、1,3-雙(N,N-二環氧丙基胺基甲基)環己烷或N,N,N',N'-四環氧丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷為代表的含有三級氮原子的化合物、肆(環氧丙氧基甲基)甲烷等具有2個以上之環氧乙烷基的化合物；WO2011/132751號公報的段落[0170]~[0175]記載的具有2個以上之氧雜環丁烷基的化合物；CORONATEAP Stable M、CORONATE2503、2515、2507、2513、2555、MILLIONATE MS-50(以上為東曹公司製)、TAKENATE B-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上為三井化學公司製)等具有封端異氰酸酯基之化合物；2,2'-雙(2-噁唑啉)、2,2'-雙(4-甲基-2-噁唑啉)、2,2'-雙(5-甲基-2-噁唑啉)、1,2,4-參(2-噁唑啉基)-苯、EPOCROS(日本觸媒公司製)之類的具有噁唑啉基之化合物；WO2011/155577號公報的段落[0025]~[0030]、[0032]記載的具有環碳酸酯基之化合物；N,N,N',N'-肆(2-羥乙基)己二醯胺、2,2-雙(4-羥基-3,5-二羥基甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二羥基甲基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷等具有羥基、烷氧基之化合物；甘油單(甲基)丙烯酸

酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯(1,2-,1,3-體混合物)、甘油參(甲基)丙烯酸酯、甘油1,3-二甘油二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、五乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、六乙二醇單(甲基)丙烯酸酯所示之化合物。

本發明的液晶配向劑所含有的上述交聯性化合物(c-1)及(c-2)的含量，相對於液晶配向劑所包含的聚合物成分100質量份，宜為0.1~30質量份，更佳為0.1~20質量份，再佳為5~20質量份。

【0062】

作為用以調整上述介電常數、電阻的化合物，可列舉：3-吡啶甲基胺等具有含氮原子之芳香族雜環的單胺。具有含氮原子之芳香族雜環的單胺之含量，相對於液晶配向劑所包含的聚合物成分100質量份，宜為0.1~30質量份，更佳為0.1~20質量份。

【0063】

作為上述官能性矽烷化合物的較佳具體例，可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、2-胺基丙基三甲氧基矽烷、2-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、參(3-三甲氧基矽基丙基)異氰尿酸酯、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-

巯基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。官能性矽烷化合物的含量，相對於液晶配向劑所包含的聚合物成分100質量份，宜為0.1~30質量份，更佳為0.1~20質量份。

【0064】

作為用以促進上述醯亞胺化的化合物，宜為具有鹼性部位(例如：一級胺基、脂肪族雜環(例：吡咯啉骨架)、芳香族雜環(例：咪唑環、吡啶環)或胍基等)的化合物(惟上述交聯性化合物及密合助劑除外)、或是在煅燒時上述鹼性部位所產生之化合物。更佳為在煅燒時上述鹼性部位所產生之化合物，若舉出較佳的具體例，則可列舉胺基酸所具有的鹼性部位的一部分或全部被保護的胺基酸。作為上述胺基酸所具有的鹼性部位的保護基，可列舉：Boc基等胺甲酸酯系保護基。作為上述胺基酸的具體例，可列舉：甘胺酸、丙胺酸、半胱胺酸、甲硫胺酸、天冬醯胺、麩醯胺酸、纈胺酸、白胺酸、苯丙胺酸、酪胺酸、色胺酸、脯胺酸、羥基脯胺酸、精胺酸、組胺酸、離胺酸、鳥胺酸。若舉出用以促進醯亞胺化之化合物的更佳具體例，則可列舉：N- α -(9-萘基甲氧基羰基)-N- τ -(第三丁氧基羰基)-L-組胺酸。本發明的液晶配向劑所含有的用以促進上述醯亞胺化之化合物的含量，相對於液晶配向劑所包含的聚合物成分100質量份，宜為0.1~30質量份，更佳為0.1~20質量份，再佳為5~20質量份。

【0065】

液晶配向劑中的固體成分濃度(液晶配向劑的溶劑以外的成分之總質量在液晶配向劑的總質量中所佔的比例)，係考量黏性、揮發性等而適當選擇，但宜為1~10質量%。

特佳的固體成分濃度之範圍，根據將液晶配向劑塗布於基板時所使用之方法而有所不同。例如使用旋塗法時，固體成分濃度特佳為1.5~4.5質量%。藉由印刷法進行時，特佳係使固體成分濃度為3~9質量%，藉此使溶液黏度為12~50mPa

·s。藉由噴墨法進行時，特佳係使固體成分濃度為1~5質量%，藉此使溶液黏度為3~15mPa·s。製備聚合物組成物時的溫度宜為10~50°C，更佳為20~30°C。

【0066】

(液晶配向膜及液晶顯示元件)

本發明之液晶顯示元件具備使用上述液晶配向劑形成的液晶配向膜。液晶顯示元件的動作模式並未特別限定，例如可應用於TN型、STN型、垂直配向型(包含VA-MVA型、VA-PVA型等)、面內開關型(IPS型、FFS型)、光學補償彎曲型(OCB型)等各種動作模式。

【0067】

本發明的液晶顯示元件，例如可藉由以下包含步驟(1)~(4)的方法、包含步驟(1)~(2)及(4)的方法、包含步驟(1)~(3)、(4-2)及(4-4)的方法或是包含步驟(1)~(3)、(4-3)及(4-4)的方法製造。

【0068】

<步驟(1)：將液晶配向劑塗布於基板上的步驟>

步驟(1)係將液晶配向劑塗布於基板上的步驟。步驟(1)的具體例如以下所述。

將液晶配向劑以例如輥塗法、旋塗法、印刷法、噴墨法等適當的塗布方法塗布於設有經圖案化的透明導電膜之基板的一面上。此處，作為基板的材質，只要是透明性高的基板則無特別限定，可將壓克力、聚碳酸酯等塑膠與玻璃、氮化矽一起使用等。又，反射型的液晶顯示元件中，若僅為單側基板，則亦可使用矽晶圓等不透明物，此情形之電極亦可使用鋁等會反射光的材料。又，製造IPS型或FFS型液晶顯示元件時，係使用設有經過圖案化而成為梳齒型的透明導電膜或金屬膜所構成之電極的基板與未設有電極的對向基板。

IPS型的液晶顯示元件中使用的係梳齒電極基板的IPS基板，例如具有基材、形成於基材上且配置成梳齒狀的多個線狀電極、及以覆蓋線狀電極的方式形成於基材上的液晶配向膜。

另外，FFS型的液晶顯示元件中使用的係梳齒電極基板的FFS基板，例如具有基材、形成於基材上的面電極、形成於面電極上的絕緣膜、形成於絕緣膜上且配置成梳齒狀的多個線狀電極、及以覆蓋線狀電極的方式形成於絕緣膜上的液晶配向膜。

【0069】

作為將液晶配向劑塗布於基板並進行成膜的方法，可列舉：網版印刷、平版印刷、柔版印刷、噴墨法或噴霧法等。其中宜使用利用噴墨法所為之塗布、成膜法。

【0070】

<步驟(2)：將已塗布之液晶配向劑予以煨燒的步驟>

步驟(2)係將已塗布於基板上的液晶配向劑予以煨燒而形成膜的步驟。步驟(2)的具體例如以下所述。

在步驟(1)中將液晶配向劑塗布於基板上之後，可藉由加熱板、熱風循環型烘箱或IR(紅外線)型烘箱等加熱手段使溶劑蒸發，或是可進行聚醯胺酸的熱醯亞胺化。塗布液晶配向劑之後的乾燥、煨燒步驟，可選擇任意的溫度與時間，亦可進行多次。作為將液晶配向劑進行煨燒的溫度，例如可在40~180°C進行。從縮短製程的觀點來看，亦可在40~150°C進行。煨燒時間並無特別限定，可列舉1~10分鐘或1~5分鐘。進行聚醯胺酸之熱醯亞胺化的情況中，在上述步驟之後，例如亦可追加在150~300°C或150~250°C進行煨燒的步驟。煨燒時間並無特別限定，可列舉5~40分鐘或5~30分鐘的煨燒時間。

煅燒後之膜狀物的膜厚若太薄則可能導致液晶顯示元件的可靠度降低，因此宜為5~300nm，更佳為10~200nm。

【0071】

<步驟(3)：對於步驟(2)中所得之膜進行配向處理的步驟>

步驟(3)係視情況對於步驟(2)中所得之膜進行配向處理的步驟。亦即，在IPS方式或FFS方式等水平配向型液晶顯示元件中，對於該塗膜進行賦予配向能力之處理。另一方面，在VA方式或PSA模式等垂直配向型液晶顯示元件中，可將所形成之塗膜直接作為液晶配向膜使用，亦可對於該塗膜實施賦予配向能力之處理。作為液晶配向膜的配向處理方法，可列舉：摩擦配向處理法、光配向處理法。作為光配向處理法，可列舉：對於上述膜狀物的表面照射已偏光為一定方向的放射線，並視情況宜以150~250°C的溫度進行加熱處理而賦予液晶配向性(亦稱為液晶配向能力)的方法。作為放射線，可使用具有100~800nm之波長的紫外線或可見光。其中，宜為具有100~400nm、更佳為具有200~400nm之波長的紫外線。

【0072】

上述放射線的照射量宜為1~10,000mJ/cm²，其中更佳為100~5,000mJ/cm²。又，照射放射線時，為了改善液晶配向性，亦可一邊以50~250°C將具有上述膜狀物的基板加熱，一邊進行照射。如此製作的上述液晶配向膜，可使液晶分子穩定地在固定方向上配向。

【0073】

再者，在上述的方法中，亦可使用水、溶劑對於照射了經偏光之放射線的塗膜、經過摩擦配向處理之塗膜進行接觸處理。又，進行了上述配向處理的膜亦可不進行接觸處理即進行加熱處理。再者，亦可對於進行了上述接觸處理的膜進一步進行加熱處理。

【0074】

作為上述接觸處理中使用的溶劑，只要是可將因放射線之照射而從膜狀生成之分解物溶解的溶劑，則未特別限定。作為具體例，可列舉：水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基賽路蘇、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、乙酸環己酯等。溶劑可為1種，亦可為2種以上之組合。

【0075】

對於上述照射了放射線的塗膜進行加熱處理的溫度，宜為50~300°C，再佳為120~250°C。加熱處理的時間分別宜為1~30分鐘。

【0076】

<步驟(4)：製作液晶胞之步驟>

準備2片以上述方式形成有液晶配向膜的基板，在對向配置的2片基板之間配置液晶。具體可列舉以下的2個方法。

第一方法中，首先以各液晶配向膜對向的方式隔著間隙(晶胞隙)將2片基板對向配置。然後，使用密封劑將2片基板的周邊部貼合，在由基板表面及密封劑區隔出的晶胞隙內填充注入液晶組成物以使其接觸膜面後，將注入孔予以密封。

【0077】

又，第二方法係稱為ODF(One Drop Fill)方式的手法。在形成有液晶配向膜的2片基板之中的一基板上的預定處，塗布例如紫外光硬化性的密封劑，再將液晶組成物滴至液晶配向膜面上的預定數處。之後，以液晶配向膜對向的方式貼合另一基板，將液晶組成物推壓至基板的整個面上而使其與膜面接觸。然後，對於基板的整個面照射紫外光，使密封劑硬化。以任一方法進行的情況中，皆期望進一步加熱至使用之液晶組成物採取等向相之溫度後，徐冷至室溫，以去除液晶填充時的流動配向。

另外，對於塗膜進行摩擦配向處理時，2片基板係以各塗膜中的摩擦方向彼此成為預定角度、例如正交或逆平行的方式對向配置。

作為密封劑，可使用例如含有硬化劑及作為間隔件之氧化鋁球的環氧樹脂等。

作為上述液晶組成物，並無特別限制，可列舉包含至少1種液晶化合物(液晶分子)的組成物，其係呈現向列相的液晶組成物(以下亦稱為向列液晶)、呈現層列相的液晶、或是呈現膽固醇相的液晶組成物，其中宜為向列液晶。又，可使用介電常數異向性為正或負的各種液晶組成物。另外，以下亦將介電常數異向性為正的液晶組成物稱為正型液晶，將介電異向性為負的液晶組成物稱為負型液晶。

上述液晶組成物亦可包含具有氟原子、羥基、胺基、含氟原子之基(例如，三氟甲基)、氰基、烷基、烷氧基、烯基、異硫基氰酸酯基、雜環、環烷、環烯、類固醇骨架、苯環或萘環的液晶化合物，亦可包含分子內具有2個以上的展現液晶性之剛直部位(液晶原(mesogen)骨架)的化合物(例如，剛直的兩個聯苯結構或聯三苯結構經由烷基連結而成的雙液晶原化合物)。

又，上述液晶組成物，從提升液晶配向性的觀點來看，亦可更具有添加物。這樣的添加物可列舉：具有聚合性基的化合物等光聚合性單體；光學活性化合物(例：默克股份有限公司製的S-811等)；抗氧化劑；紫外線吸收劑；色素；消泡劑；聚合起始劑；或聚合抑制劑等。

作為正型液晶，可列舉：默克公司製的ZLI-2293、ZLI-4792、MLC-2003、MLC-2041、MLC-3019或MLC-7081等。

作為負型液晶，可列舉例如：默克公司製的MLC-6608、MLC-6609、MLC-6610、MLC-7026或MLC-7026-100等。

又，作為含有具有聚合性基之化合物的液晶，可列舉：默克公司製的MLC-3023。

【0078】

本發明的液晶配向劑亦適用於在具備電極的一對基板之間具有液晶層而成的液晶顯示元件，其係在一對基板之間配置包含藉由活性能量線及熱的至少一者而聚合之聚合性化合物的液晶組成物，並且經由一方面在電極間施加電壓一方面藉由活性能量線的照射及加熱的至少一者使聚合性化合物聚合的步驟所製造的液晶顯示元件(PSA型液晶顯示元件)。

又，本發明的液晶配向劑亦適用於在具備電極的一對基板之間具有液晶層而成的液晶顯示元件，其係在上述一對基板之間配置包含藉由活性能量線及熱的至少一者而聚合之聚合性基的液晶配向膜，並且經由在電極間施加電壓的步驟所製造的液晶顯示元件(SC-PVA模式型的液晶顯示元件)。

【0079】

<步驟(4-2)：PSA型液晶顯示元件之情況>

注入或滴入含有聚合性化合物的液晶組成物，除了此點之外，與上述(4)相同地實施。作為聚合性化合物，可列舉例如：分子內具有1個以上之丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基等聚合性不飽和基的聚合性化合物。

【0080】

<步驟(4-3)：SC-PVA模式型液晶顯示元件之情況>

亦可採用在與上述(4)相同地操作之後經由後述照射紫外線之步驟製造液晶顯示元件的方法。根據此方法，與製造上述PSA型液晶顯示元件的情況相同，可以較少的照光量得到響應速度優良的液晶顯示元件。具有聚合性基的化合物，亦可為分子內具有1個以上之上述聚合性不飽和基的化合物，其含量相對於所有的聚合物成分100質量份，宜為0.1~30質量份，更佳為1~20質量份。又，液晶配

向劑使用之聚合物亦可具有上述聚合性基，作為這樣的聚合物，可列舉例如：在反應中使用含有末端具有上述光聚合性基之二胺的二胺成分所獲得的聚合物。

【0081】

<步驟(4-4)：照射紫外線之步驟>

在上述(4-2)或(4-3)中所得之一對基板所具有的導電膜之間施加電壓的狀態下對於液晶胞照光。此處施加的電壓可為例如5~50V的直流或交流。又，作為照射的光，可使用例如包含波長150~800nm之光的紫外線及可見光，但宜為含有波長300~400nm之光的紫外線。作為照射光的光源，例如可使用低壓汞燈、高壓汞燈、氙燈、金屬鹵化物燈、氬氣共振燈、氬氣燈、準分子雷射等。光的照射量宜為1,000~200,000J/m²，更佳為1,000~100,000J/m²。

【0082】

然後，因應需求在液晶胞的外側表面貼合偏光板，藉此可得到液晶顯示元件。作為貼合於液晶胞外表面的偏光板，可列舉：以乙酸纖維素保護膜將一邊使聚乙烯醇延伸配向一邊使其吸附碘而成的所謂「H膜」之偏光膜夾住而成的偏光板、或是由H膜本身所構成的偏光板。

[實施例]

【0083】

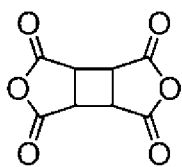
以下舉出實施例以更詳細說明本發明，但本發明不應解釋為限定於此等實施例。使用之化合物的簡稱及各物性的測定方法如下。

【0084】

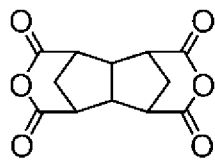
(四羧酸二酐)

CA-1~CA-6：分別為下式(CA-1)~(CA-6)所示之化合物

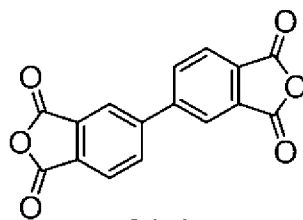
[化14]



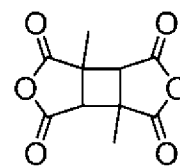
CA-1



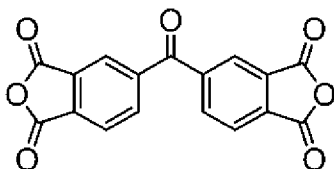
CA-2



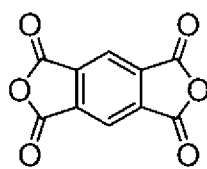
CA-3



CA-4



CA-5



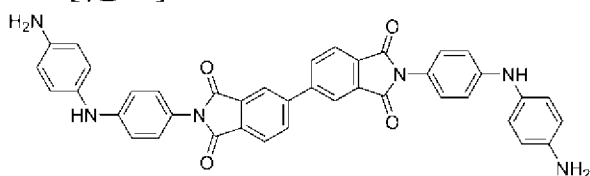
CA-6

【0085】

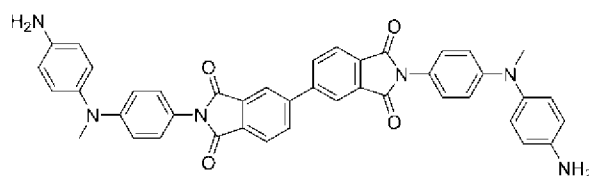
(特定二胺)

DA-W1~DA-W6：分別為下式(DA-W1)~(DA-W6)所示之化合物(另外，下式(DA-W1)~(DA-W6)所示之化合物與上述式(d_A-1)~(d_A-6)所示之二胺相同)。

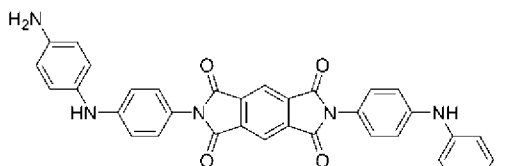
[化15]



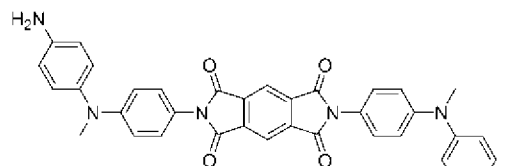
DA-W1



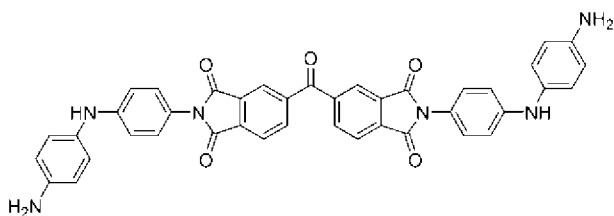
DA-W2



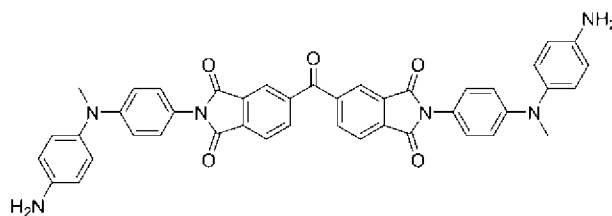
DA-W3



DA-W4



DA-W5



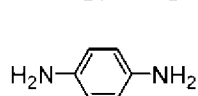
DA-W6

【0086】

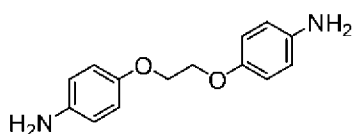
(其他二胺)

DA-1~DA-9：分別為下式(DA-1)~(DA-9)所示之化合物

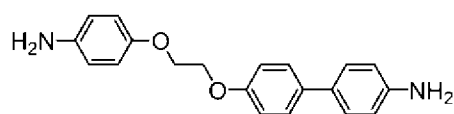
[化16]



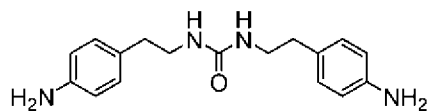
DA-1



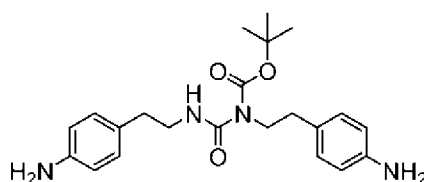
DA-2



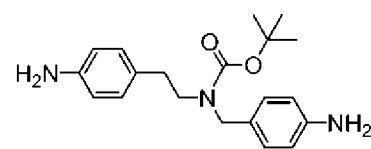
DA-3



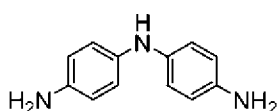
DA-4



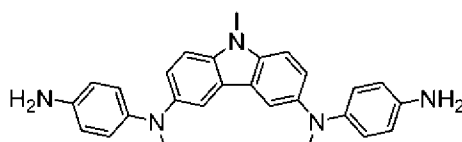
DA-5



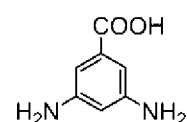
DA-6



DA-7



DA-8



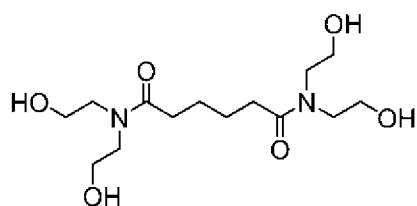
DA-9

【0087】

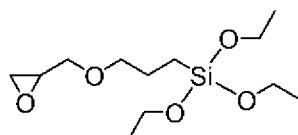
(添加劑)

AD-1~AD-3：分別為下式(AD-1)~(AD-3)所示之化合物

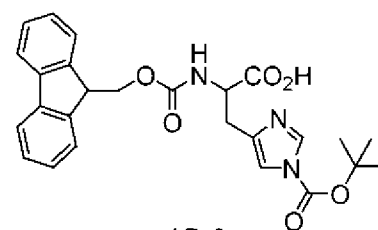
[化17]



AD-1



AD-2



AD-3

【0088】

(溶劑)

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

GBL：γ-丁內酯

BCS：乙二醇單丁醚

AcOEt：乙酸乙酯

MeCN：乙腈

THF：四氫呋喃

CHCl₃：氯仿

【0089】

[黏度的測定]

使用E型黏度計TVE-22H(東機產業公司製)，樣本量1.1mL，使用錐形轉子TE-1(1°34'，R24)，於溫度25°C進行測定。

【0090】

[分子量的測定]

藉由下述的常溫凝膠滲透層析(GPC, Gel Permeation Chromatography)裝置進行測定，並且按聚乙二醇、聚環氧乙烷換算值進行計算。

GPC裝置：SSC-7200(Senshu Scientific公司製)、管柱：GPC KD-803、GPC KD-805(昭和電工公司製)的串聯，管柱溫度：50°C，溶離液：N,N-二甲基甲醯胺(添加劑為溴化鋰一水合物(LiBr·H₂O)為30mmol/L，磷酸無水結晶(正磷酸)為30mmol/L，四氫呋喃(THF)為10mL/L)，流速：1.0mL/分鐘

檢量線製作用標準樣本：TSK 標準聚環氧乙烷(分子量；約900,000，150,000，100,000及30,000)(Tosoh公司製)及聚乙二醇(分子量；約12,000、4,000及1,000)(Polymer Laboratories公司製)。

【0091】

[單體的合成]

DA-W1~DA-W6係文獻等未公開的新穎化合物，以下詳述合成法。

【0092】

<¹H-NMR的測定>

【0097】

在3L的四頸燒瓶中添加4,4'-二胺基二苯基-N-甲胺(128g, 600mmol)及THF(1900g)後，在水浴中滴入二碳酸二第三丁酯(43.7g, 200mmol)，在室溫下進行攪拌，以使其反應。反應結束後，將反應液濃縮，以矽膠管柱層析(乙酸乙酯：己烷=1：1(體積比))將所得之殘渣單離，藉此得到[DA-W2-1](55.5g, 177mmol, 產率：89%)。

【0098】

在1L的四頸燒瓶中添加[DA-W2-1](55.5g, 177mmol)及NMP(550g)後，在水浴中對其添加CA-3(26.0g, 89mmol)，在室溫下進行攪拌，以使其反應。由NMR確認胺基的消失後，在反應液中添加吡啶(42.0g, 531mmol)及乙酸酐(27.1g, 266mmol)後，於60°C進行攪拌，以使其反應。反應結束後，將反應液注入純水(2500g)，濾出析出物。在所得之粗製物中加入AcOEt(1000g)，於70°C進行再漿化清洗，藉此得到[DA-W2-2](36.3g, 41.0mmol, 產率：92%)。

【0099】

在3L的四頸燒瓶中添加[DA-W2-2](36.3g, 41.0mmol)、12N鹽酸(16.7g)、及AcOEt(720g)後，於70°C進行攪拌，以使其反應。反應結束後，濾出析出物，在所得之粗製物中加入MeCN(600g)，使用三乙胺中和至成為鹼性為止，濾出沉澱物。在所得之粗製物中加入NMP(60g)，使其完全溶解後，將其注入MeCN(800g)。濾出析出物，再次於粗製物中加入MeCN(300g)，於80°C進行再漿化清洗，藉此得到目標[DA-W2](褐色固體)(25.8g, 37.7mmol, 產率：92%)。目標物的¹H-NMR的結果顯示如下。由此結果可確認所得之固體為目標[DA-W2]。

¹H-NMR(500MHz, [D₆]-DMSO) : δ(ppm)=8.33-8.36(m, 4H), 8.04-8.05(d, 2H), 7.15-7.17(d, 4H), 6.90-6.92(d, 4H), 6.68-6.70(d, 4H), 6.62-6.64(d, 4H), 5.08(s, 4H), 3.19(s, 6H)

在300mL的四頸燒瓶中添加[DA-W2-1](11.5g, 36.7mmol)及NMP(120g)後，在水浴中對其添加CA-5(5.9.0g, 18.3mmol)，在室溫下進行攪拌，以使其反應。由NMR確認胺基的消失後，將反應液注入AcOEt(500g)，使用純水(400g)清洗有機層，並進行濃縮。在所得之粗製物中加入吡啶(8.70g, 110mmol)、乙酸酐(5.60g, 55.3mmol)及NMP(180g)後，於60°C進行攪拌，以使其反應。反應結束後，將反應液注入純水(600g)，濾出析出物。在所得之粗製物中加入MeCN(500g)，在室溫下進行再漿化清洗，藉此得到[DA-W6-1](16.1g, 17.6mmol, 產率：96%)。

【0111】

在3L的四頸燒瓶中添加[DA-W6-1](16.1g, 17.6mmol)、12N鹽酸(29.7g)、及AcOEt(320g)後，於70°C進行攪拌，以使其反應。反應結束後，濾出析出物，在所得之粗製物中加入MeCN(700g)，使用三乙胺中和至成為鹼性為止，濾出沉澱物。在所得之粗製物中加入NMP(60g)，使其完全溶解後，將其注入MeCN(360g)。濾出析出物，再次於粗製物中加入MeCN(100g)，於80°C進行再漿化清洗，藉此得到目標[DA-W6](褐色固體)(5.5g, 7.72mmol, 產率：44%)。目標物的¹H-NMR的結果顯示如下。由此結果可確認所得之固體為目標[DA-W6]。

¹H-NMR(500MHz, [D₆]-DMSO) : δ(ppm)=8.22-8.24(d, 2H), 8.12-8.14(m, 4H), 7.15-7.17(d, 4H), 6.90-6.91(d, 4H), 6.68-6.70(d, 4H), 6.61-6.63(d, 4H), 5.09(s, 4H), 3.19(s, 6H)

【0112】

[聚合物的合成]

<實施例2-1>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W1(2.56g, 3.90mmol)、DA-4(0.626g, 2.10mmol)及NMP(28.7g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(0.977g, 4.98mmol)及NMP(1.85g)，

第 51 頁，共 64 頁(發明說明書)

在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-A1)之溶液(黏度：563mPa·s)。

【0113】

<實施例2-2>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W1(2.15g，3.28mmol)、DA-4(0.734g，2.46mmol)、DA-8(1.04g，2.46mmol)及NMP(35.3g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(1.42g，7.23mmol)及NMP(3.86g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-A2)之溶液(黏度：402mPa·s)。

【0114】

<實施例2-3>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W1(2.99g，4.55mmol)、DA-4(0.731g，2.45mmol)及NMP(27.3g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(0.153g，0.781mmol)及NMP(1.13g)，在室溫下攪拌1小時。之後加入CA-2(1.31g，5.25mmol)及NMP(9.63g)，於50°C攪拌12小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-A3)之溶液(黏度：396mPa·s)。

【0115】

<實施例2-4>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W2(2.67g，3.90mmol)、DA-4(0.627g，2.10mmol)及NMP(30.1g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(1.06g，5.40mmol)及NMP(2.26g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-A4)之溶液(黏度：411mPa·s)。

【0116】

<實施例2-5>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W2(2.25g，3.28mmol)、DA-4(0.734g，2.46mmol)、DA-8(1.04g，2.46mmol)及NMP(36.2g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(1.50g，7.67mmol)及NMP(4.33g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-A5)之溶液(黏度：396mPa·s)。

【0117】

<實施例2-6>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W3(1.89g，3.25mmol)、DA-4(0.522g，1.75mmol)及NMP(25.9g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(0.804g，4.10mmol)及NMP(2.99g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度10質量%的聚醯胺酸(PAA-A6)之溶液(黏度：237mPa·s)。

【0118】

<實施例2-7>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-W4(2.37g，3.90mmol)、DA-4(0.627g，2.10mmol)及NMP(27.0g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-1(1.02g，5.22mmol)及NMP(2.49g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-A7)之溶液(黏度：413mPa·s)。

【0119】

<比較例2-1>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-7(3.79g，19.0mmol)、DA-4(1.42g，4.76mmol)及NMP(46.9g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-3(2.80g，9.52mmol)及NMP(11.9g)，於70°C攪拌4小時。之後加入CA-1(2.52g，12.8mmol)及NMP(18.5g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-B1)之溶液(黏度：423mPa·s)。

【0120】

<比較例2-2>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-7(2.85g，14.3mmol)、DA-4(1.42g，4.76mmol)、DA-8(2.01g，4.76mmol)及NMP(56.5g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-3(2.80g，9.52mmol)及NMP(10.1g)，於70°C攪拌4小時。之後加入CA-1(2.58g，13.2mmol)及NMP(18.9g)，在室溫下攪拌2小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-B2)之溶液(黏度：378mPa·s)。

【0121】

<比較例2-3>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-7(3.79g，19.0mmol)、DA-4(1.42g，4.76mmol)及NMP(46.9g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-3(2.80g，9.52mmol)及NMP(11.9g)，於70°C攪拌4小時。之後加入CA-1(0.513g，2.62mmol)及NMP(3.76g)，在室溫下攪拌1小時。之後加入CA-2(2.68g，10.7mmol)及NMP(19.6g)，於50°C攪拌12小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-B3)之溶液(黏度：410mPa·s)。

【0122】

<製備例2-1>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-1(0.540g，4.99mmol)、DA-2(1.83g，7.49mmol)、DA-3(2.40g，7.49mmol)、DA-5(1.99g，4.99mmol)及NMP(68.4g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-4(5.31g，23.7mmol)及NMP(20.1g)，於50°C攪拌12小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-U1)之溶液(黏度：402mPa·s)。

【0123】

<製備例2-2>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的100mL的四頸燒瓶中加入DA-1(1.62g，15.0mmol)、DA-2(2.20g，9.01mmol)、DA-6(2.04g，5.97mmol)及NMP(59.3g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-4(6.32g，28.2mmol)及NMP(30.0g)，於40°C攪拌3小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-U2)之溶液(黏度：220mPa·s)。

【0124】

<製備例2-3>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的100mL的四頸燒瓶中加入DA-7(4.78g，24.0mmol)、DA-4(2.39g，8.01mmol)、DA-8(3.37g，7.99mmol)及NMP(77.3g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-3(11.3g，38.4mmol)及NMP(82.9g)，於70°C攪拌24小時，藉此得到固體成分濃度12質量%的聚醯胺酸(PAA-C1)的溶液。

【0125】

<製備例2-4>

在附攪拌裝置及附氮氣導入管的50mL之四頸燒瓶中加入DA-7(2.55g，12.8mmol)、DA-9(0.487g，3.20mmol)及NMP(22.3g)，一邊通入氮氣，一邊在室溫下進行攪拌，以使其溶解。之後加入CA-3(4.50g，15.3mmol)及NMP(20.5g)，

於50°C攪拌16小時，藉此得到固體成分濃度15質量%的聚醯胺酸(PAA-C2)之溶液(黏度：350mPa·s)。

【0126】

上述合成例中所得之聚醯胺酸的規格顯示於表1。表中，四羧酸成分及二胺成分的括弧內之數值係表示相對於聚合中所使用之二胺成分的總量100莫耳份，所使用之各四羧酸成分或各二胺的量(莫耳份)。

【0127】

[表1]

	聚醯胺酸	四羧酸成分			二胺成分				
					特定二胺	其他二胺			
實施例2-1	PAA-A1	CA-1 (83)	—	—	DA-W1 (65)	DA-4 (35)	—	—	—
實施例 2-2	PAA-A2	CA-1 (88)	—	—	DA-W1 (40)	DA-4 (30)	DA-8 (30)	—	—
實施例 2-3	PAA-A3	CA-1 (11)	CA-2 (75)	—	DA-W1 (65)	DA-4 (35)	—	—	—
實施例 2-4	PAA-A4	CA-1 (90)	—	—	DA-W2 (65)	DA-4 (35)	—	—	—
實施例 2-5	PAA-A5	CA-1 (94)	—	—	DA-W2 (40)	DA-4 (30)	DA-8 (30)	—	—
實施例 2-6	PAA-A6	CA-1 (82)	—	—	DA-W3 (65)	DA-4 (35)	—	—	—
實施例 2-7	PAA-A7	CA-1 (87)	—	—	DA-W4 (65)	DA-4 (35)	—	—	—
比較例 2-1	PAA-B1	CA-1 (54)	CA-3 (40)	—	—	DA-7 (80)	DA-4 (20)	—	—
比較例 2-2	PAA-B2	CA-1 (55)	CA-3 (40)	—	—	DA-7 (60)	DA-4 (20)	DA-8 (20)	—
比較例 2-3	PAA-B3	CA-1 (11)	CA-2 (45)	CA-3 (40)	—	DA-7 (80)	DA-4 (20)	—	—
製備例 2-1	PAA-U1	CA-4 (95)	—	—	—	DA-1 (20)	DA-2 (30)	DA-3 (30)	DA-5 (20)
製備例 2-2	PAA-U2	CA-4 (94)	—	—	—	DA-1 (50)	DA-2 (30)	DA-6 (20)	—
製備例 2-3	PAA-C1	CA-3 (96)	—	—	—	DA-7 (60)	DA-4 (20)	DA-8 (20)	—
製備例 2-4	PAA-C2	CA-3 (96)	—	—	—	DA-7 (80)	DA-9 (20)	—	—

【0128】

此處，特定二胺DA-W1係使1分子的四羧酸二酐CA-3與2分子的二胺DA-7反應所得之結構，實施例2-1的聚醯胺酸PAA-A1之合成，相當於使用包含

4.98mmol之CA-1、3.90mmol之CA-3、7.80mmol之DA-7、2.10mmol之DA-4的單體成分以使其反應。

上述單體成分中，若將DA-4與DA-7合計設為100莫耳份，則各單體成分的莫耳比係CA-1為50莫耳份，CA-3為39莫耳份，DA-7為79莫耳份，DA-4為21莫耳份，而成為與比較例2-1之聚醯胺酸PAA-B1大致相同的單體組成。另一方面，實施例2-1的聚醯胺酸PAA-A1係具有醯亞胺結構且醯亞胺結構存在於相鄰位置的聚合物，相對於此，比較例2-1的聚醯胺酸PAA-B1係僅具有醯胺酸結構的聚合物，所得之液晶配向膜如後述具有不同的性質。

相同地，聚醯胺酸PAA-A2~PAA-A3分別成為與聚醯胺酸PAA-B2~PAA-B3大致相同的單體組成。

【0129】

[液晶配向劑的製備]

<實施例3-1>

使用實施例2-1中所得之聚醯胺酸(PAA-A1)的溶液，以NMP、GBL及BCS稀釋，在室溫下攪拌2小時，藉此得到聚合物固體成分與各溶劑之質量比(聚合物固體成分：NMP：GBL：BCS)成為4.5：45.5：30：20的液晶配向劑(AL-1)。

【0130】

<實施例3-2~3-3、比較例3-1~3-3>

如表2所示，將使用之聚醯胺酸從PAA-A1替換成PAA-A2~PAA-A3、PAA-B1~PAA-B3，除此之外，與實施例3-1相同地實施，藉此得到液晶配向劑(AL-2)~(AL-3)、(AL-C1)~(AL-C3)。

【0131】

<實施例3-4>

使用製備例2-1中所得之聚醯胺酸(PAA-U1)的溶液及實施例2-1中所得之聚醯胺酸(PAA-A1)的溶液，以NMP、GBL及BCS進行稀釋，在室溫下攪拌2小時，藉此得到聚合物的固體成分比例(PAA-U1：PAA-A1)成為5：5、聚合物的所有固體成分與各溶劑的質量比(聚合物固體成分：NMP：GBL：BCS)成為5.5：44.5：30：20的液晶配向劑(AL-4)。

【0132】

<實施例3-5~3-6>

如表2所示，將使用之聚醯胺酸從PAA-A1替換成PAA-A2~PAA-A3，除此之外，與實施例3-4相同地實施，藉此得到液晶配向劑(AL-5)~(AL-6)。

【0133】

<實施例3-7>

使用製備例2-1中所得之聚醯胺酸(PAA-U1)的溶液及實施例2-1中所得之聚醯胺酸(PAA-A1)的溶液，以NMP、GBL及BCS進行稀釋，再加入AD-1，在室溫下攪拌2小時，藉此得到聚合物的固體成分比例(PAA-U1：PAA-A1)成為5：5、聚合物的所有固體成分與各溶劑的質量比(聚合物固體成分：NMP：GBL：BCS)成為5.5：44.5：30：20且AD-1之摻合比例相對於聚合物的總量100質量份成為5質量份的液晶配向劑(AL-7)。

【0134】

<實施例3-8~3-11、比較例3-4>

如表2所示，將使用的聚醯胺酸從PAA-A1替換成PAA-A2~PAA-A5、PAA-C1，除此之外，與實施例3-7相同地實施，藉此得到液晶配向劑(AL-8)~(AL-11)、(AL-C4)。

【0135】

<比較例3-5>

使用製備例2-2中所得之聚醯胺酸(PAA-U2)的溶液及製備例2-4中所得之聚醯胺酸(PAA-C2)的溶液，以NMP、GBL及BCS進行稀釋，再加入AD-1~AD-3，在室溫下攪拌2小時，藉此得到聚合物的固體成分比例(PAA-U2：PAA-C2)成為3：7、聚合物的所有固體成分與各溶劑之質量比(聚合物固體成分：NMP：GBL：BCS)成為5.5：44.5：30：20且AD-1、AD-2、AD-3的摻合比例相對於聚合物的總量100質量份分別成為5質量份、1質量份、14質量份的液晶配向劑(AL-C5)。

【0136】

[表2]

	液晶配向劑	聚醯胺酸		添加劑	固體成分 [wt%]	溶劑組成[wt%]		
						NMP	GBL	BCS
實施例 3-1	AL-1	PAA-A1(100)		—	4.5	45.5	30	20
實施例 3-2	AL-2	PAA-A2(100)		—	4.5	45.5	30	20
實施例 3-3	AL-3	PAA-A3(100)		—	4.5	45.5	30	20
比較例 3-1	AL-C1	PAA-B1(100)		—	4.5	45.5	30	20
比較例 3-2	AL-C2	PAA-B2(100)		—	4.5	45.5	30	20
比較例 3-3	AL-C3	PAA-B3(100)		—	4.5	45.5	30	20
實施例 3-4	AL-4	PAA-U1(50)	PAA-A1(50)	—	5.5	44.5	30	20
實施例 3-5	AL-5	PAA-U1(50)	PAA-A2(50)	—	5.5	44.5	30	20
實施例 3-6	AL-6	PAA-U1(50)	PAA-A3(50)	—	5.5	44.5	30	20
實施例 3-7	AL-7	PAA-U1(50)	PAA-A1(50)	AD-1(5)	5.5	44.5	30	20
實施例 3-8	AL-8	PAA-U1(50)	PAA-A2(50)	AD-1(5)	5.5	44.5	30	20
實施例 3-9	AL-9	PAA-U1(50)	PAA-A3(50)	AD-1(5)	5.5	44.5	30	20
實施例 3-10	AL-10	PAA-U1(50)	PAA-A4(50)	AD-1(5)	5.5	44.5	30	20
實施例 3-11	AL-11	PAA-U1(50)	PAA-A5(50)	AD-1(5)	5.5	44.5	30	20
比較例 3-4	AL-C4	PAA-U1(50)	PAA-C1(50)	AD-1(5)	5.5	44.5	30	20
比較例 3-5	AL-C5	PAA-U2(30)	PAA-C2(70)	AD-1(5) AD-2(1) AD-3(14)	5.5	44.5	30	20

【0137】

表中，聚醯胺酸的括弧內的數值係表示相對於各液晶配向劑含有之聚合物的總量100質量份，各聚醯胺酸的含量(質量份)。添加劑的括弧內的數值係表示相對於各液晶配向劑含有之聚合物的總量100質量份，各添加劑的含量(質量份)。

【0138】

[液晶胞的製作]

製作具備FFS模式液晶顯示元件之構成的液晶胞。

首先準備附電極的基板。基板係使用30mm×50mm的長方形且厚度為0.7mm的玻璃基板。在基板上形成構成對向電極的具備滿版狀圖案之ITO電極以作為第1層，在第1層的對向電極上形成由CVD(化學蒸鍍)法成膜的SiN(氮化矽)膜以作為第2層。第2層的SiN膜係使用膜厚300nm的膜，其發揮作為層間絕緣膜之功能。在第2層的SiN膜上配置將ITO膜圖案化而形成的梳齒狀像素電極以作為第3層，其中形成有第1像素及第2像素的2種像素，各像素的尺寸為縱向10mm，橫向約5mm。此時，第1層的對向電極與第3層的像素電極因為第2層的SiN膜之作用而電絕緣。

第3層的像素電極具有中央部分以內角160°彎折的寬度3 μ m之電極要件以相隔6 μ m之間隔而成為平行的方式排列多個而成的梳齒形狀，1個像素中，以將多個電極要件的彎折部連結的線為交界，分別具有第1區域與第2區域。

然後，將上述實施例3-1~3-11及比較例3-1~3-5中所得之液晶配向劑AL-1~AL11及AL-C1~AL-C5分別以孔徑1.0 μ m的過濾器過濾後，以旋塗法將其塗布於上述準備的附電極之基板(第1玻璃基板)的表面、及背面形成有ITO膜的具有高度4 μ m之柱狀間隔器的玻璃基板(第2玻璃基板)的表面。然後，在80°C的加熱板上使其乾燥2分鐘後，在230°C的熱風循環式烘箱中進行煅燒30分鐘，形成厚度100nm的塗膜。隔著偏光板以300mJ/cm²對該塗膜面照射經過消光比26:1之直線偏光的波長254nm的紫外線以實施配向處理，得到附液晶配向膜的基板。另

外，上述形成於附電極之基板上的液晶配向膜，係以將像素彎折部之內角等分的方向與液晶之配向方向正交的方式進行配向處理，形成於第2玻璃基板上的液晶配向膜，係以在製作液晶胞時第1玻璃基板上的液晶之配向方向與第2玻璃基板上的液晶之配向方向一致的方式進行配向處理。將上述2片基板設為一組，以保留液晶注入口的方式在其周圍印刷密封劑(三井化學公司製 XN-1500T)，再以液晶配向膜面對向的配向方向成為 0° 的方式貼合另一片基板。之後，使密封劑硬化以製作空胞。藉由減壓注入法對於該空胞注入正型液晶MLC-3019(默克公司製)，密封注入口，得到FFS驅動液晶胞。之後，於 110°C 將所得之液晶胞加熱1小時，放置一晚後用於評價。

【0139】

[電壓保持率的評價]

對於依上述程序製作而成的FFS驅動液晶胞在 60°C 的溫度下施加1V的電壓 $60\mu\text{sec}$ ，測定1000msec後的電壓，算出可保持電壓的程度，以作為電壓保持率。電壓保持率的測定係使用東陽科技公司製的VHR-1。另外，電壓保持率的值越高越好。結果顯示於表3。

【0140】

[液晶配向的穩定性之評價]

本評價係對於因長期交流驅動中液晶配向膜之配向性能降低所產生的殘影(亦稱為AC殘影)進行評價。

對於上述製作的FFS驅動液晶胞，於 60°C 的恆溫環境下，以頻率60Hz施加 $\pm 4\text{V}$ 的交流電壓120小時。之後，使液晶胞的像素電極與對向電極之間成為短路的狀態，在此狀態下放置於室溫一天。針對經過上述處理的液晶胞，算出無施加電壓之狀態下像素的第1區域之液晶的配向方向與第2區域之液晶的配向方向的偏差角度。具體而言，在以偏光軸正交的方式配置的2片偏光板之間設置液晶

胞，使背光點燈，以第1像素之第1區域之穿透光強度變得最小的方式調整液晶胞的配置角度，然後算出以第1像素的第2區域之穿透光強度變得最小的方式將液晶胞旋轉時所需要的旋轉角度，並將其作為角度 Δ 。第2像素亦相同地比較第1區域與第2區，並相同地算出角度 Δ 。然後，算出第1像素與第2像素之角度 Δ 的平均值，以作為液晶胞的旋轉角度 Δ 。就液晶配向的穩定性而言，可說是該旋轉角度 Δ 的值越小越好。作為評價基準，將上述中所得之液晶胞的旋轉角度 Δ 的值在 0.10° 以下的情況評為「○」，大於 0.10° 的情況則評為「×」。結果顯示於表3。

【0141】

[膜硬度的評價]

將上述實施例3-7~3-11及比較例3-4~3-5中所得之液晶配向劑AL-7~AL-11及AL-C4~AL-C5分別以旋塗法塗布於ITO基板上。在 80°C 的加熱板上使其乾燥2分鐘後，在 230°C 的IR烘箱中進行煅燒30分鐘，形成厚度100nm的塗膜。隔著偏光板對於該塗膜面以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射經過消光比26:1之直線偏光的波長254nm的紫外線以實施配向處理，再於 230°C 的IR烘箱中進行煅燒30分鐘，得到附液晶配向膜的基板。之後，以螺縷布(吉川化工製，YA-20R)對於此液晶配向膜進行摩擦處理(輓直徑：120mm，輓旋轉數：1000rpm，移動速度：20mm/sec，推入長度：0.5mm)，使用霧度計(Suga Test Instruments公司製，HZ-V3)評價膜的霧度值(濁度)。霧度值越小，可說是薄膜未被刮刨，亦即膜硬度越高。作為評價基準，將霧度值為0.20以下的情況評為「○」，大於0.20的情況評為「×」。結果顯示於表3。

【0142】

[煅燒前後的分子量變化之評價]

將上述實施例3-1~3-3及比較例3-1~3-3中所得之液晶配向劑AL-1~AL-3及AL-C1~AL-C3分別以旋塗法塗布於ITO基板上。在 80°C 的加熱板上使其乾燥2分

鐘後，在230°C的IR烘箱中進行煅燒30分鐘，形成厚度100nm的塗膜。刮取該煅燒後的塗膜，測定分子量，評價在煅燒前後的分子量變化(煅燒後的重量平均分子量÷煅燒前的重量平均分子量×100[%])。結果顯示於表3。

【0143】

[表3]

	液晶配向劑	VHR[%]	液晶配向穩定性 角度 Δ [°]	膜硬度 霧度值	分子量[%]
實施例 3-1	AL-1	96.7	—	—	126
實施例 3-2	AL-2	94.7	—	—	137
實施例 3-3	AL-3	95.8	—	—	123
比較例 3-1	AL-C1	89.1	—	—	72
比較例 3-2	AL-C2	88.6	—	—	69
比較例 3-3	AL-C3	90.8	—	—	65
實施例 3-4	AL-4	98.6	—	—	—
實施例 3-5	AL-5	97.9	—	—	—
實施例 3-6	AL-6	98.0	—	—	—
實施例 3-7	AL-7	98.7	0.09(O)	0.13(O)	—
實施例 3-8	AL-8	97.9	0.10(O)	0.10(O)	—
實施例 3-9	AL-9	97.7	0.09(O)	0.11(O)	—
實施例 3-10	AL-10	98.1	0.07(O)	0.13(O)	—
實施例 3-11	AL-11	97.9	0.08(O)	0.11(O)	—
比較例 3-4	AL-C4	93.3	0.14(X)	0.13(O)	—
比較例 3-5	AL-C5	95.4	0.22(X)	0.35(X)	—

【0144】

如表3所示，從使用了含有特定二胺之二胺成分的液晶配向劑所得之液晶配向膜，相較於使用了不含特定二胺之二胺成分的液晶配向劑所得之液晶配向膜，抑制了煅燒時的分子量降低，即使長時間暴露於高溫下，仍顯示出高的電壓保持率。又，從使用了含有特定二胺之二胺成分的液晶配向劑所得之液晶配向膜，顯示出高度的液晶配向穩定性及高度的膜硬度。

再者，在液晶配向劑中，除了從含有特定二胺之二胺成分所得之聚合物(P)以外，若進一步使用從不含特定二胺之二胺成分所得之聚合物(B)，則可觀察到電壓保持率進一步提升。(實施例3-1~3-3與實施例3-4~3-6的比較)。

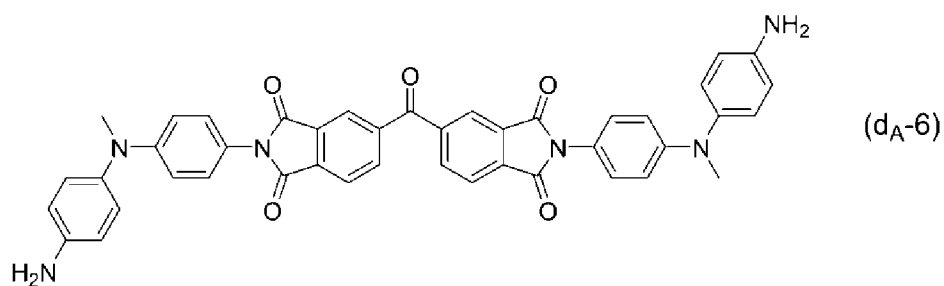
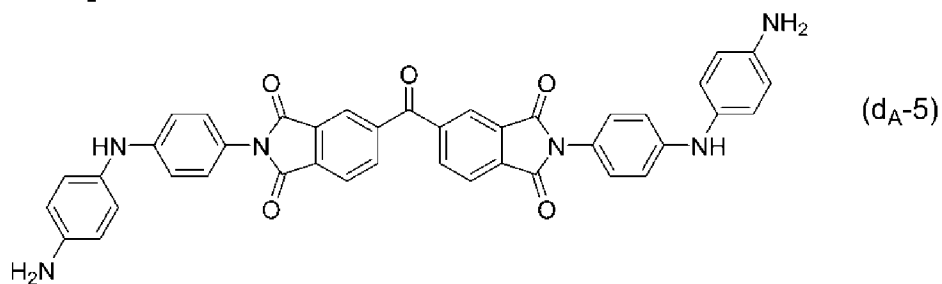
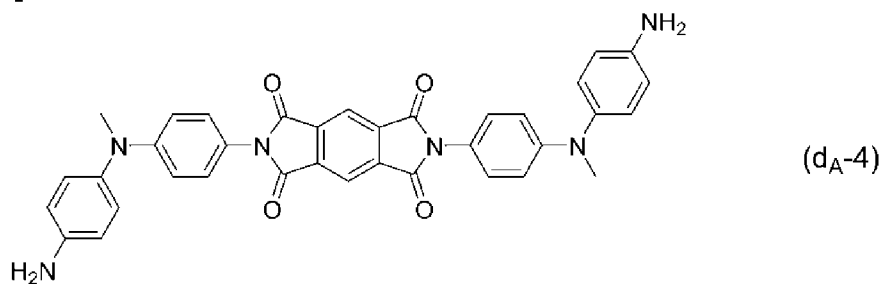
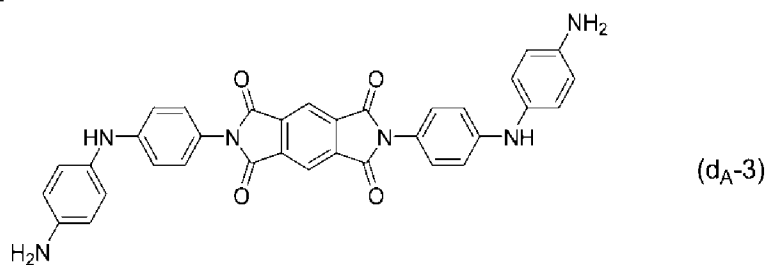
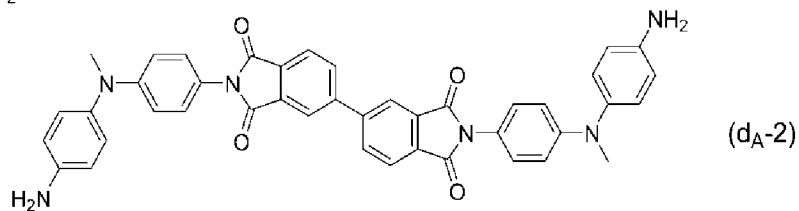
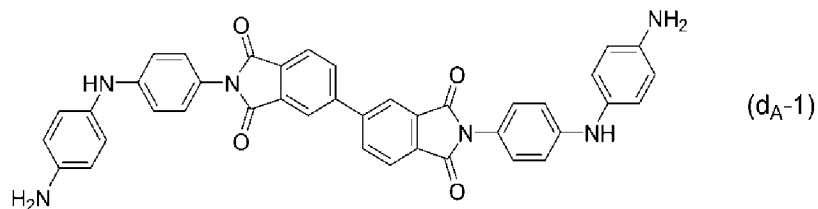
【0145】

另外，將2022年5月13日提出申請的日本專利申請案2022-079186號的說明書、申請專利範圍、圖式及摘要的所有內容引用至此，並將其納入本發明之說明書的揭示。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種二胺，其係下式(d_A-1)~(d_A-6)任一者所示之二胺：



【請求項2】

一種聚合物，其係選自由使用包含如請求項1之二胺的二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物及係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組的至少1種聚合物。

【請求項3】

如請求項2之聚合物，其中，該二胺成分更包含分子內具有選自由脲鍵、醯胺鍵、羧基及羥基構成之群組中的至少1種基的二胺。

【請求項4】

如請求項2或3之聚合物，其中，如請求項1之二胺的使用量相對於該二胺成分為5莫耳%以上。

【請求項5】

如請求項2至4中任一項之聚合物，其中，該聚合物係由該二胺成分與四羧酸成分的聚合反應而獲得，該四羧酸成分包含四羧酸二酐或其衍生物。

【請求項6】

如請求項5之聚合物，其中，該四羧酸二酐或其衍生物為非環族脂肪族四羧酸二酐、脂環族四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐或此等的衍生物。

【請求項7】

如請求項5或6之聚合物，其中，

該四羧酸二酐或其衍生物為下述者：

係1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐的非環族脂肪族四羧酸二酐；

選自1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氟-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-雙(三氟甲基)-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、4-(2,5-

二側氧基四氫呋喃-3-基)四氫萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二側氧基四氫呋喃-3-基)-8-甲基-3a,4,5,9b-四氫萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐及2,4,6,8-四羧基雙環[3.3.0]辛烷-2：4,6：8-二酐之中的脂環族四羧酸二酐；

選自苯均四酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)-2,2-二苯基丙烷二酐、乙二醇雙苯三甲酸酐、4,4'-(六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸酐、4,4'-羰基二鄰苯二甲酸酐、4,4'-(1,4-伸苯基二氧基)雙(鄰苯二甲酸酐)、及4,4'-(1,4-伸苯基二亞甲基)雙(鄰苯二甲酸酐)之中的芳香族四羧酸二酐；或

此等的衍生物。

【請求項8】

一種液晶配向劑，其含有如請求項2至7中任一項之聚合物。

【請求項9】

如請求項8之液晶配向劑，其更含有選自由使用不含如請求項1之二胺的二胺成分所得之聚醯亞胺前驅物及係該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中的至少1種聚合物(B)。

【請求項10】

如請求項9之液晶配向劑，其中，該聚合物(B)係由該二胺成分與四羧酸成分的聚合反應而獲得，該四羧酸成分包含四羧酸二酐或其衍生物。

【請求項11】

如請求項8至10中任一項之液晶配向劑，其中，該液晶配向劑更含有選自交聯性化合物、官能性矽烷化合物、金屬螯合物化合物、硬化促進劑、界面活性

劑、抗氧化劑、增感劑、防腐劑、用以調整獲得之液晶配向膜之介電常數、電阻的化合物以及用以促進醯亞胺化的化合物之中的至少1種添加劑，該交聯性化合物係選自由具有選自環氧乙烷基、氧雜環丁烷基、封端異氰酸酯基、噁唑啉基、環碳酸酯基、羥基及烷氧基之中的至少1種取代基的交聯性化合物(c-1)以及具有聚合性不飽和基的交聯性化合物(c-2)構成之群組中的至少1種交聯性化合物。

【請求項12】

一種液晶配向膜，其係由如請求項8至11中任一項之液晶配向劑所獲得。

【請求項13】

一種液晶顯示元件，其具備如請求項12之液晶配向膜。

【請求項14】

一種液晶顯示元件的製造方法，包含下述的步驟(1)~(3)：

步驟(1)：將如請求項8至11中任一項之液晶配向劑塗布於基板上的步驟

步驟(2)：對於已塗布之該液晶配向劑進行煅燒而得到薄膜的步驟

步驟(3)：對於步驟(2)中所得到的該薄膜進行配向處理的步驟。

【請求項15】

如請求項14之液晶顯示元件的製造方法，其中，該配向處理為光配向處理。