



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202334380 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：111139154

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl.：

C09K19/56 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/18

日本

2021-170564

(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：小西玲久 KONISHI, REIKU (JP)；結城達也 YUKI, TATSUYA (JP)；原田佳和
HARADA, YOSHIKAZU (JP)；福田一平 FUKUDA, IPPEI (JP)；慈道圭太 JIDO,
KEITA (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 57 頁

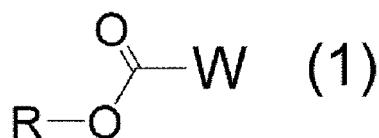
(54)名稱

液晶配向劑、液晶配向膜、液晶顯示元件、化合物、及聚合物

(57)摘要

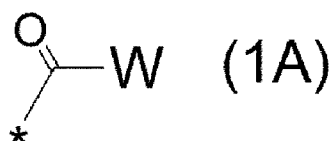
本發明提供能獲得液晶於液晶配向膜面內之扭轉角度之變異(不均勻性)小之液晶配向膜之液晶配向劑、由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及使用了該液晶配向膜之液晶顯示元件、及能夠用於他們之化合物、及聚合物。一種液晶配向劑，含有聚合物(A)，該聚合物(A)係選自由使含有選自由四羧酸二酐及其衍生物構成之群組中之至少一個化合物之四羧酸衍生物成分、二胺成分、及下式(1)表示之活性酯化合物(B)反應而獲得之聚醯亞胺前驅物、為該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中之一者以上，且前述聚合物(A)含有來自前述活性酯化合物(B)之下式(1A)表示之基。

[化1]



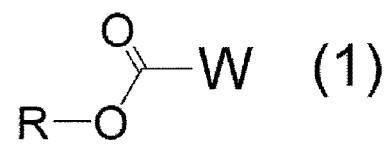
各記號之定義如同說明書所記載。

[化2]



各記號之定義如同說明書所記載。

特徵化學式：



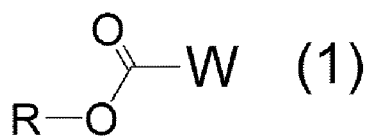
【發明摘要】

【中文發明名稱】 液晶配向劑、液晶配向膜、液晶顯示元件、化合物、及聚合物

【中文】

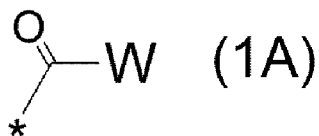
本發明提供能獲得液晶於液晶配向膜面內之扭轉角度之變異(不均勻性)小之液晶配向膜之液晶配向劑、由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及使用了該液晶配向膜之液晶顯示元件、及能夠用於他們之化合物、及聚合物。一種液晶配向劑，含有聚合物(A)，該聚合物(A)係選自由使含有選自由四羧酸二酐及其衍生物構成之群組中之至少一個化合物之四羧酸衍生物成分、二胺成分、及下式(1)表示之活性酯化合物(B)反應而獲得之聚醯亞胺前驅物、為該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物的聚醯亞胺構成之群組中之一者以上，且前述聚合物(A)含有來自前述活性酯化合物(B)之下式(1A)表示之基。

[化1]



各記號之定義如同說明書所記載。

[化2]

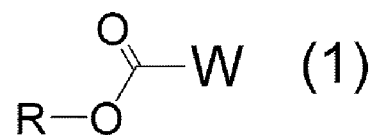


各記號之定義如同說明書所記載。

【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】 液晶配向劑、液晶配向膜、液晶顯示元件、化合物、及聚合物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於液晶配向劑、液晶配向膜、液晶顯示元件、及它們能夠使用之化合物、及聚合物。

【先前技術】

【0002】

自以往，液晶顯示裝置被廣泛用來作為個人電腦、智慧手機、行動電話、電視接收機等的顯示部。液晶顯示裝置，例如具備：夾持在元件基板與彩色濾光片基板之間之液晶層、對於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之配向性之配向膜、切換對於畫素電極供給之電信號之薄膜電晶體(TFT)等。液晶分子之驅動方式已知有TN(扭轉向列，Twisted Nematic)方式、VA(垂直排列，Vertical Alignment)方式等縱電場方式、IPS(面內切換，In-Plane Switching)方式、FFS(邊緣場切換，Fringe Field Switching)方式等橫電場方式。

【0003】

現在工業上最普及之液晶配向膜，係藉由將電極基板上形成之由聚醯胺酸及/或將其予以醯亞胺化之聚醯亞胺為代表之聚合物構成之膜之表面以綿、尼龍、聚酯等布沿一方向進行摩擦之所謂摩擦處理以製作。摩擦處理為簡便且生產性優異之工業上有用的方法。但是伴隨液晶顯示元件之高性能化、高精細化、大型化，由於摩擦處理產生之配向膜之表面之傷痕、揚塵、機械力、靜電所致

之影響，進而配向處理面內之不均勻性等各種問題變得明顯。作為替代摩擦處理之配向處理方法，已知有藉由照射經偏光之放射線以賦予液晶配向能力之光配向法。針對光配向法，有人提案利用了光異構化反應之方法、利用了光交聯反應之方法、利用了光分解反應之方法等(例如參照非專利文獻1、專利文獻1)。

【0004】

針對IPS驅動方式、FFS驅動方式之液晶顯示元件要求高對比度，專利文獻2提案在採用了提高對比度之負型液晶時亦可獲得良好的顯示特性的適合液晶顯示元件之含有具有特定結構之聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺之液晶配向劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開平9-297313號公報

[專利文獻2]WO2016/152928號公報

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻1]「液晶光配向膜」木戸脇、市村 機能材料 1997年11月號
Vol.17， No.11 ，13~22頁

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0007】

近年來，大畫面且高精細的液晶顯示元件成為主體，對於液晶顯示元件之高品質化之要求比起以往更為增高。尤其伴隨液晶顯示元件大型化，因製造步驟之變異會導致發生液晶在液晶顯示元件面內之扭轉角度些微變異的不良現

象。如此的變異，在液晶顯示元件中，當進行黑顯示時，明亮度在面內會變得不均勻，造成液晶顯示元件之品位下降。

【0008】

如以上，本發明之目的在於提供能獲得液晶在液晶配向膜面內之扭轉角度之變異(不均勻性)小之液晶配向膜之液晶配向劑、由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及使用了該液晶配向膜之液晶顯示元件、及它們能夠使用之化合物、及聚合物。

(解決課題之方式)

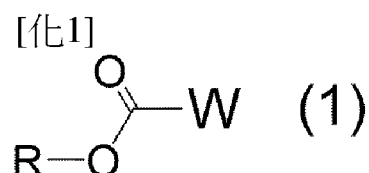
【0009】

本案發明人為了達成上述課題而努力研究，結果發現含有具有特定化合物作為構成成分之聚合物之液晶配向劑對於達成上述目的極為有效，乃完成了本發明。

【0010】

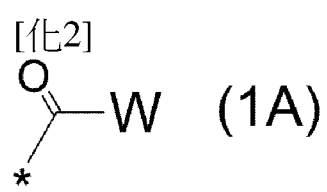
本發明包括以下之態樣。

一種液晶配向劑，含有聚合物(A)，該聚合物(A)係選自由使含有選自由四羧酸二酐及其衍生物構成之群組中之至少一個化合物之四羧酸衍生物成分、二胺成分、及下式(1)表示之活性酯化合物(B)反應而獲得之聚醯亞胺前驅物、為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之一者以上，且該聚合物(A)含有來自該活性酯化合物(B)之下式(1A)表示之基，



式(1)中，W表示具有1個以上之選自由 * 1-NH(Boc)、* 1-N(Boc)₂、及「* 1-N(Boc)- * 1)」(* 1表示和碳原子鍵結之原子鍵)構成之群組中之保護胺基部位之基且不為Boc基之碳數1~30之有機基，Boc表示第三丁氧基羰基。

R表示活性酯形成基，惟R表示來自N-羥基琥珀醯亞胺之基時，W具有2個以上之前述保護胺基部位，



W和式(1)同義。*表示和聚合物鍵結之原子鍵。

(發明之效果)

【0011】

依照本發明，能提供可獲得液晶於液晶配向膜面內之扭轉角度之變異(不均勻性)小之液晶配向膜之液晶配向劑、由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及使用了該液晶配向膜之液晶顯示元件、及它們能夠使用之化合物、及聚合物。

依本發明可獲得上述效果機轉未必明朗，但據認為以下所述情事為其一因。活性酯化合物(B)和聚合物末端反應，獲得末端導入了保護胺基之疏水性高之聚合物。若為如此，則當種類不同的聚合物混合時，已導入保護胺基之聚合物易集中在膜表面，故可獲得配向均勻性提升的液晶配向膜。又，藉由活性酯化合物(B)和聚合物末端反應，聚合物末端受保護。其結果，據認為膜煅燒時發生之醯胺交換導致之聚合物之分子量下降受抑制，故可獲得配向均勻性高之液晶配向膜。

【實施方式】

【0012】

以下針對含有特定聚合物之液晶配向劑、使用該液晶配向劑形成之液晶配向膜、及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件詳細說明，但以下記載之構成要件之說明係作為本發明之一實施態樣之一例，並非限於該等內容。

以下之說明中，「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。

【0013】

<聚合物(A)>

本發明之液晶配向劑含有聚合物(A)(以下也稱為聚醯亞胺系聚合物(A)。)。

聚合物(A)，係選自由聚醯亞胺前驅物、及為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之1個以上。

聚合物(A)中，聚醯亞胺前驅物係藉由使四羧酸衍生物成分、二胺成分、及上述活性酯化合物(B)反應以獲得。

四羧酸衍生物成分，含有選自由四羧酸二酐及其衍生物構成之群組中之至少一個化合物(以下亦將它們總稱為四羧酸二酐系化合物)。

聚合物(A)具有來自活性酯化合物(B)之上式(1A)表示之基。

上述聚醯亞胺前驅物可列舉聚醯胺酸、聚醯胺酸酯。上述四羧酸二酐之衍生物可列舉四羧醯二鹵化物、四羧酸二烷酯、或四羧酸二烷酯二鹵化物。

又，獨立於本發明之液晶配向劑，聚合物(A)本身亦為本發明之對象。

【0014】

<<聚醯亞胺系聚合物(A)>>

上述聚醯亞胺系聚合物(A)為聚醯胺酸時，聚醯亞胺系聚合物(A)，例如可藉由使含有四羧酸二酐之四羧酸衍生物成分、二胺成分、及活性酯化合物(B)進行聚合(縮聚)反應以獲得。或亦可使含有四羧酸二酐之四羧酸衍生物成分與二胺成分反應，獲得含有未修飾之聚醯胺酸之聚合物溶液後，於該聚合物溶液中添加

活性酯化合物(B)，製備成為聚醯亞胺系聚合物(A)之聚醯胺酸。又，上述聚醯亞胺系聚合物(A)中，聚醯亞胺係藉由將上述聚醯胺酸予以醯亞胺化而獲得。再者，上述聚醯亞胺系聚合物(A)為聚醯胺酸酯時，可依後述方法獲得，可將該聚醯胺酸酯予以醯亞胺化而獲得聚醯亞胺。

【0015】

<<<四羧酸二酐系化合物>>>

上述四羧酸二酐系化合物，例如：芳香族四羧酸二酐、非環族脂肪族四羧酸二酐或脂環族四羧酸二酐、或該等之衍生物。在此，芳香族四羧酸二酐，係將包括鍵結在芳香環之至少1個羧基在內的4個羧基予以分子內脫水以獲得之酸二酐。非環族脂肪族四羧酸二酐，係藉由將鍵結在鏈狀烴結構之4個羧基進行分子內脫水以獲得之酸二酐。惟並非需僅由鏈狀烴結構構成，亦可其一部分具有脂環族結構、芳香環結構。

上述芳香族四羧酸二酐、或該等之衍生物中，考量提高液晶配向性之觀點，宜為具有選自由苯環結構、萘環結構及芳香族雜環結構構成之群組中之至少一種次結構之四羧酸二酐或該等之衍生物較佳。

【0016】

又，脂環族四羧酸二酐，係藉由將包括鍵結在脂環族結構之至少1個羧基在內的4個羧基予以分子內脫水而獲得之酸二酐。惟此等4個羧基皆不鍵結於芳香環。

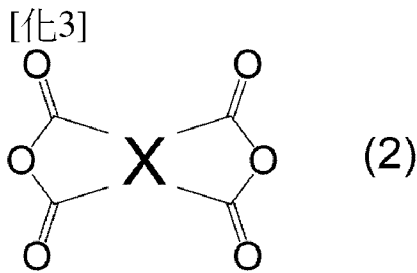
又，無需僅由脂環族結構構成，亦可其一部分具有鏈狀烴結構、芳香環結構。

上述非環族脂肪族或脂環族四羧酸二酐、或該等之衍生物中，考量提高液晶配向性之觀點，宜為具有選自由環丁烷環結構、環戊烷環結構及環己烷環結構構成之群組中之至少一種次結構之四羧酸二酐或該等之衍生物較佳。

【0017】

上述芳香族四羧酸二酐、非環族脂肪族四羧酸二酐或脂環族四羧酸二酐之中，下式(2)表示之四羧酸二酐為較佳。

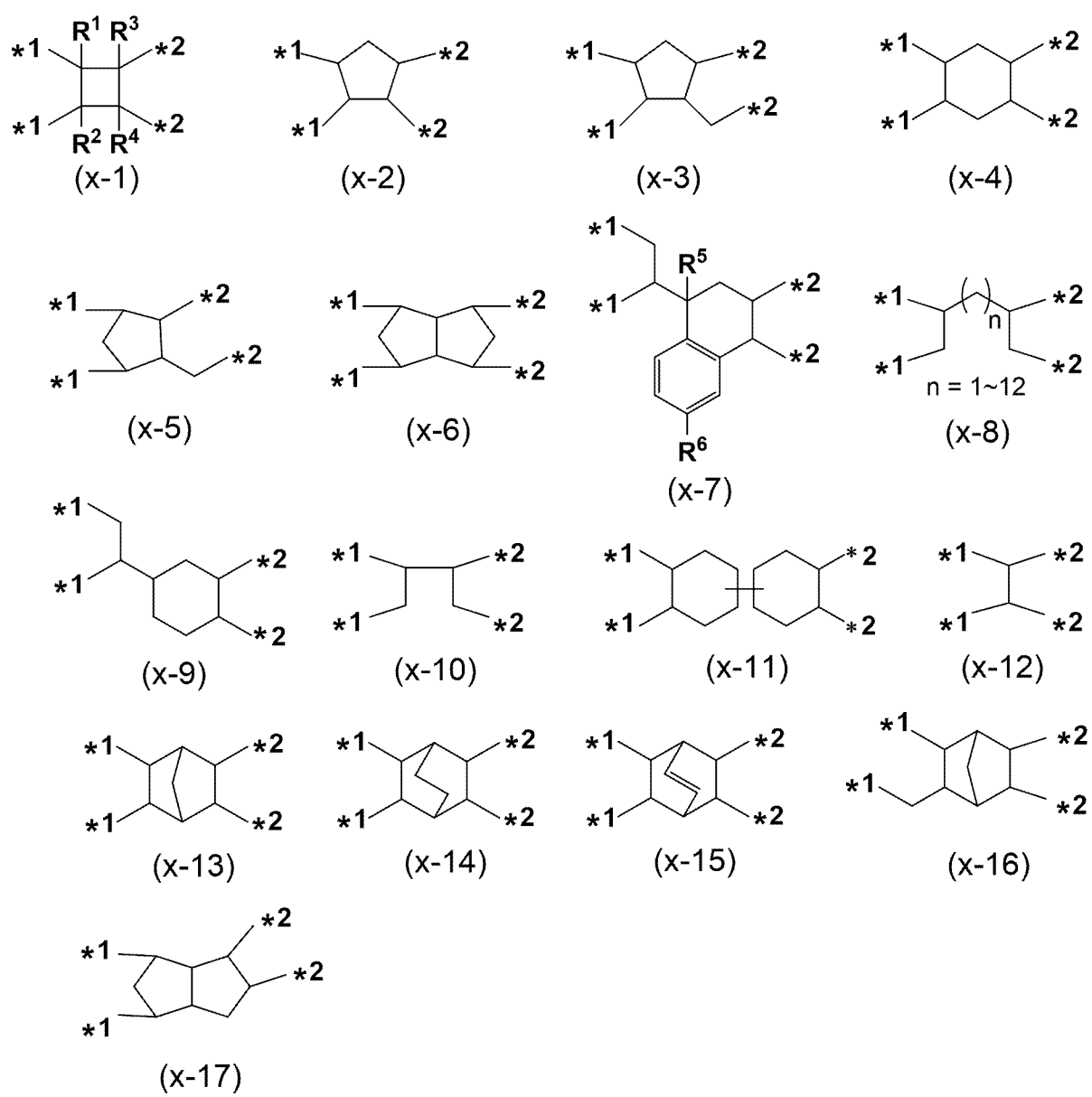
【0018】



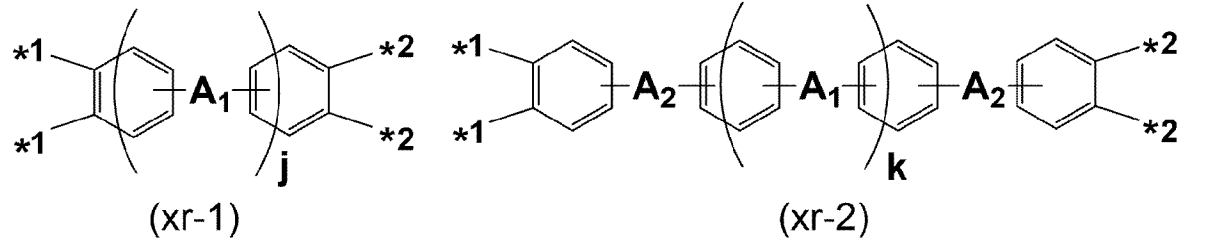
式(2)中，X表示選自由下式(x-1)~(x-17)、及下式(xr-1)~(xr-2)構成之群組中之結構。

【0019】

[化4]



[化5]



式(x-1)中，R¹~R⁴各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~6之炔基、含有氟原子之碳數1~6之1價有機基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之烷氧基烷基、碳數2~6之烷氧基羰基、或苯基。式(x-7)中，R⁵及R⁶各自獨立地表示氫原子或甲基。式(xr-1)~(xr-2)中，j及k為0或1之整數，

A₁及A₂各自獨立地表示單鍵、-O-、-CO-、-COO-、伸苯基、磺醯基、或醯胺基。
式(xr-2)中之多個A₂可各相同也可不同。*1係鍵結於其中一酸酐基之原子鍵，*2係鍵結於另一酸酐基之原子鍵。

【0020】

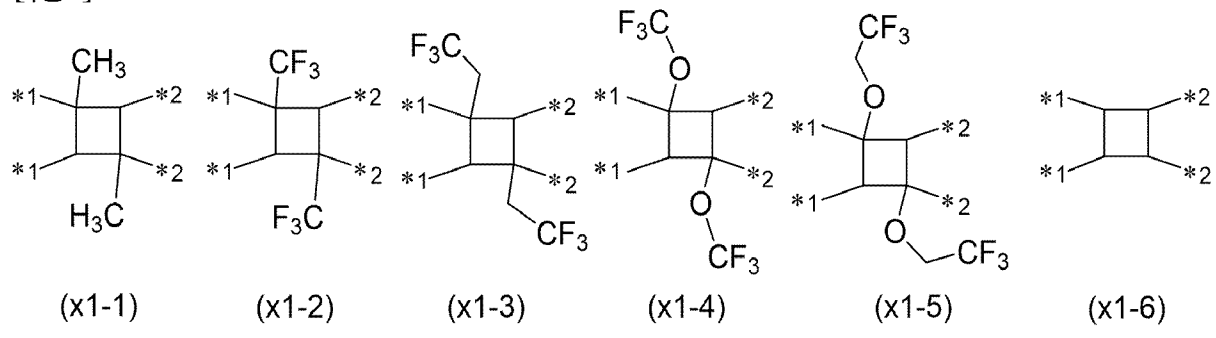
上式(2)表示之四羧酸二酐之理想具體例，可列舉X選自上式(x-1)~(x-8)、
(x-10)~(x-11)、及(xr-1)~(xr-2)之例。

【0021】

上式(x-1)之中，宜為選自由下式(x1-1)~(x1-6)構成之群組中之例較佳。

【0022】

[化6]



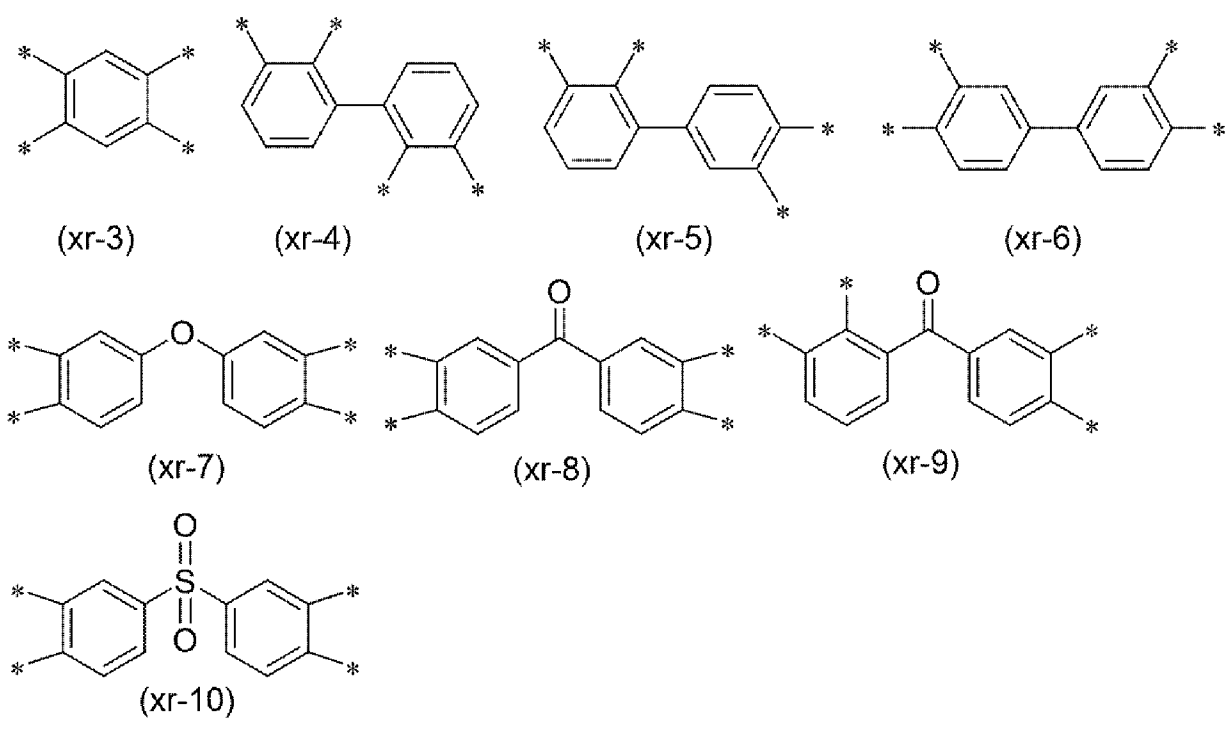
*1係鍵結於其中一酸酐基之原子鍵，*2係鍵結於另一酸酐基之原子鍵。

【0023】

上式(xr-1)、(xr-2)之理想具體例可列舉下式(xr-3)~(xr-18)。

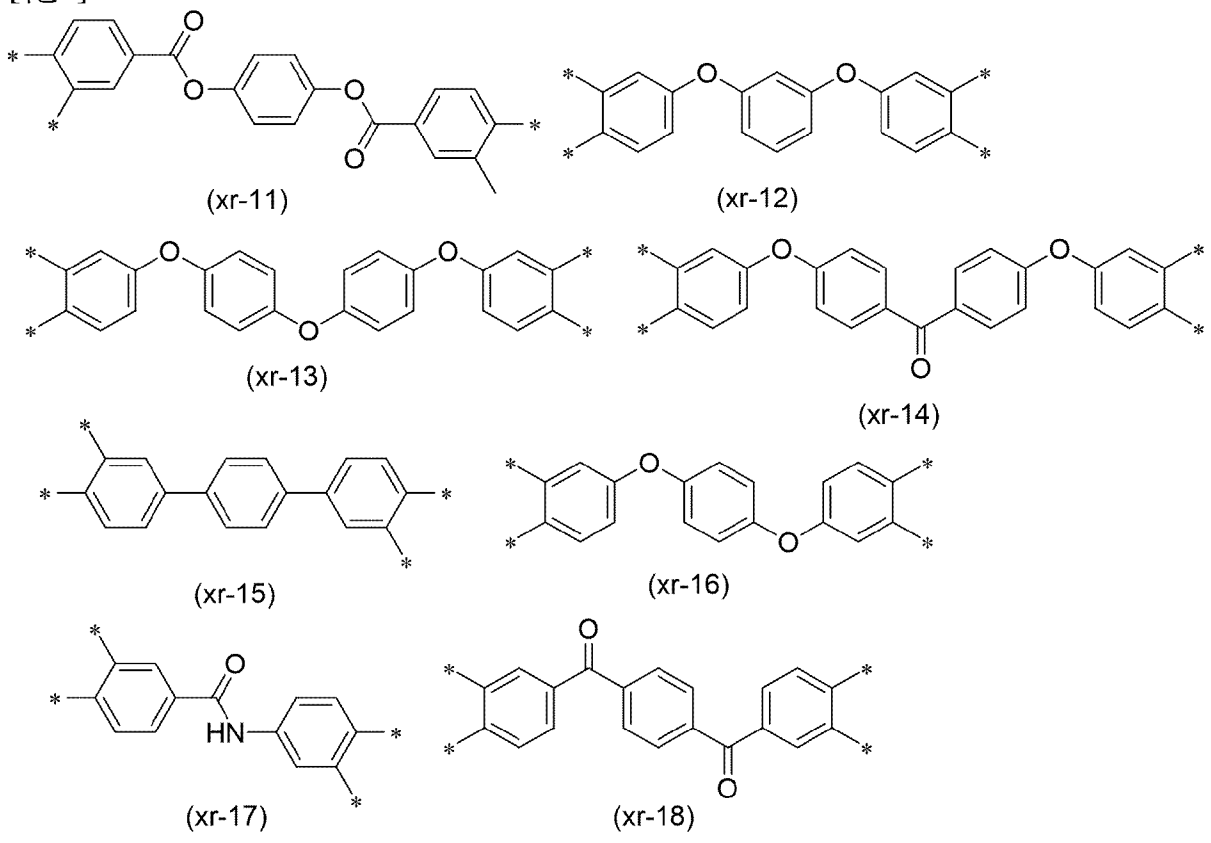
【0024】

[化7]



【0025】

[化8]



上式中，*係鍵結於酸酐基之原子鍵。

【0026】

製造聚醯亞胺系聚合物(A)時，上式(2)表示之四羧酸二酐或其衍生物之使用量相對於和二胺成分反應之全部四羧酸衍生物成分1莫耳，為5莫耳%以上較理想，10莫耳%以上更佳，20莫耳%以上更理想。

【0027】

<<<活性酯化合物(B)>>>

本發明之聚醯亞胺系聚合物(A)係藉由使用上式(1)表示之活性酯化合物(B)以獲得。藉由成為如此的態樣，能賦予製成液晶顯示元件時之扭轉角度之變異(不均勻性)小之功能。

又，獨立於本發明之液晶配向劑，活性酯化合物(B)本身亦為本發明之對象。

【0028】

上式(1)中，R表示活性酯形成基。

在此，「活性酯形成基」，係指和其所鍵結之羰基一起，針對和形成醯胺基之含胺基之化合物之偶聯反應、其他偶聯反應，形成將前述羰基予以活化之酯之化學基。

【0029】

活性酯形成基之例，可列舉從1-羥基苯并三唑(HOBt)、1-羥基-7-氮雜苯并三唑(HOAt)、N-羥基琥珀醯亞胺(HOSu)、2-氰基-2-(羥基亞胺基)乙酸乙酯(oxyma)、3,4-二氫-3-羥基-4-側氧基-1,2,3-苯并三吡(HOObt或HODhbt)、N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺(HONB)、2,3,4,5,6-五氟苯酚(HOPfp)、或6-氯-1-羥基-1H-苯并三唑(Cl-HOBt)等羥基化合物(例如:參照WATANABE Chemical之型錄、Amino acids and chiral building blocks to new medicine。以下也將它們總稱為羥基化合物(Ae)。)取走了羥基之基。該等之中，考量理想地獲得本發明之效果之觀點，從HOBt、HOAt、HOSu或HOObt取走了羥基之基較理想，從HOBt、HOAt、或HOObt取走了羥基之基更理想。

又，活性酯形成基表示來自HOSu之基時，W具有2個以上之前述保護胺基部位。

來自HOSu之活性酯，據認為比較不易和聚合物末端反應，故此情形藉由導入2個以上保護胺基部位，能獲得充分的效果。

【0030】

上式(1)之W，表示具有1個以上之選自由 $*1-NH(Boc)$ 、 $*1-N(Boc)_2$ 、及「 $*1-N(Boc)-*1$ 」($*1$ 表示和碳原子鍵結之原子鍵。)構成之群組之保護胺基部位之基且不為Boc基之碳數1~30之有機基。保護胺基部位為2個以上時，各保護胺基部位可相同也可不同。

考量理想地獲得本發明之效果之觀點，保護胺基部位之數目宜為1個以上，考量液晶配向性之效果之觀點，保護胺基部位之數目為4個以下較佳。

W中之不是上述Boc基之碳數1~30之有機基，宜為碳數1~12之有機基較佳，碳數為1~6之有機基更佳。

針對W，具體而言，可列舉從「W-COOH」(W和式(1)同義。以下亦稱為羧酸(W)。)表示之羧酸取走了羧基之基。上述活性酯化合物(B)，例如可由羧酸(W)、與上述羥基化合物(Ae)合成。

上述羧酸(W)，於分子內具有具選自由 $*1-NH(Boc)$ 、 $*1-N(Boc)_2$ 、及「 $*1-N(Boc)-*1$ 」($*1$ 表示和碳原子鍵結之原子鍵。)構成之群組中之保護胺基部位之基。

上述羧酸(W)，可藉由將例如含羧基之單胺(mA)、或含羧基之二胺為代表之具有2個以上之胺基之含羧基之多胺(pA)擁有之胺基予以保護以獲得。又，胺基之保護，可以係胺擁有之胺基之一部分受到保護，亦可係全部胺基受到保護。

【0031】

單胺(mA)之具體例可列舉1-羧基-8-胺基萘、1-羧基-7-胺基萘、1-羧基-6-胺基萘、1-羧基-5-胺基萘、1-羧基-4-胺基萘、1-羧基-3-胺基萘、1-羧基-2-胺基萘、1-胺基-7-羧基萘、2-羧基-7-胺基萘、2-羧基-6-胺基萘、2-羧基-5-胺基萘、2-羧基-4-胺基萘、2-羧基-3-胺基萘、1-胺基-2-羧基萘、2-胺基菸鹼酸、4-胺基菸鹼酸、5-胺基菸鹼酸、6-胺基菸鹼酸、3-胺基鄰甲苯甲醯基酸、2-胺基苯甲酸、3-胺基苯甲酸、或4-胺基苯甲酸等芳香族單胺；甘胺酸、丙胺酸、甲硫胺酸、異白胺酸、正白胺酸、苯基丙胺酸、或脯胺酸等脂肪族單胺。

【0032】

多胺(pA)之具體例可列舉3,5-二胺基苯甲酸等二胺基苯甲酸類；4,4'-二胺基聯苯-3-羧酸等羧基聯苯系化合物；4,4'-二胺基二苯基甲烷-3-羧酸、或4,4'-二胺基二苯基乙烷-3-羧酸等羧基二苯基烷類；4,4'-二胺基二苯醚-3-羧酸、或4,4'-二胺基二苯醚-3-羧酸等羧基二苯醚類為代表之芳香族多胺；精胺酸、離胺酸、鳥胺酸、或組胺酸等脂肪族多胺。

【0033】

考量理想地獲得本發明之效果之觀點，上述羧酸(W)、單胺(mA)、及多胺(pA)之中，具有含氮原子之雜環或其衍生物較佳。該含氮原子之雜環之具體例可列舉氮丙啶、吡啶、吡咯、咪唑、咪唑啉啶、吡咯啶、哌啶、哌啶、咪啉、吡啶、吡啶、吡啶、或咪唑。又，含氮原子之雜環之衍生物之具體例，可列舉該含氮原子之雜環擁有之任意氫原子被取代基取代而成之化合物。

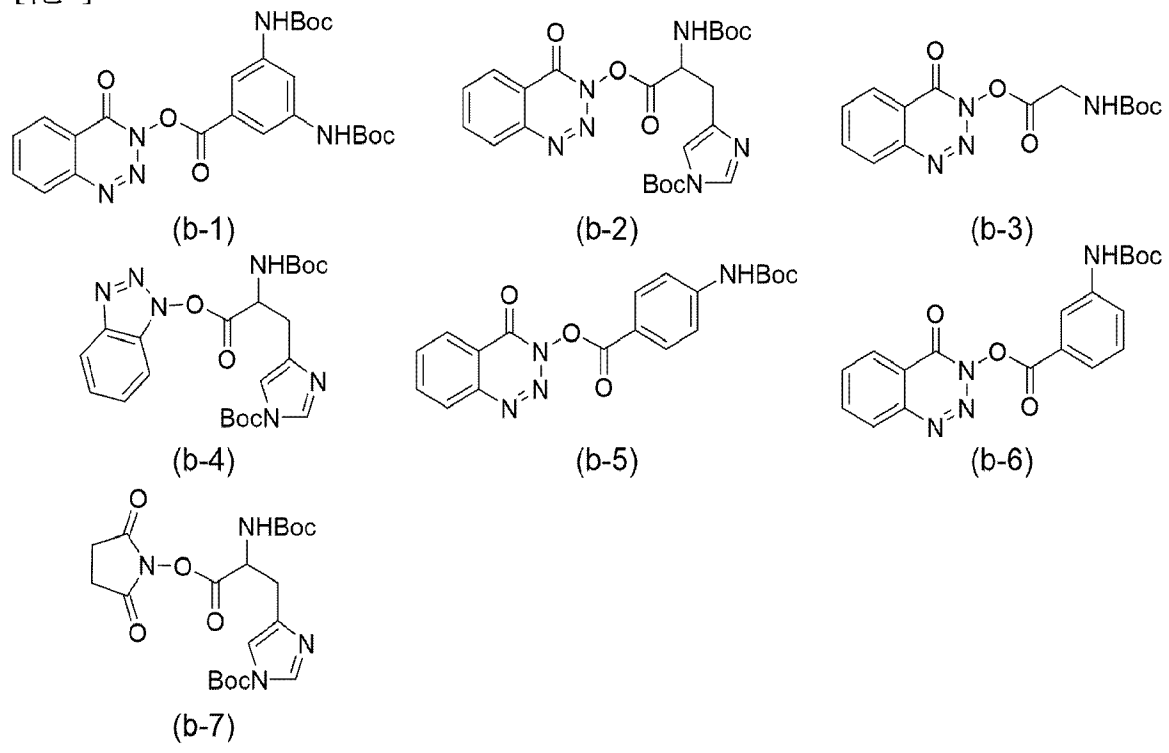
上述取代基，例如：直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~4之烷基、直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~4之烷氧基、羥基、鹵素原子、硝基、氰基、三氟甲基、-NR₇R₈、或-CONR₇R₈基，R₇及R₈各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~4之烷基。

【0034】

上式(1)表示之活性酯化合物，宜為下式(b-1)~(b-7)表示之化合物中之任一者較佳。

【0035】

[化9]



【0036】

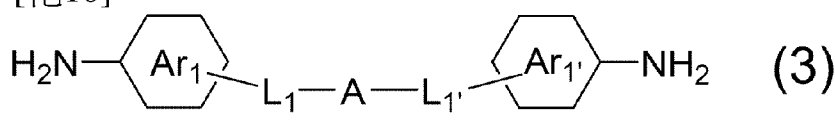
製造聚醯亞胺系聚合物(A)時之活性酯化合物(B)之使用比例，相對於使用之二胺成分之合計100莫耳份為0.01~50莫耳份較理想，0.1~30莫耳份更理想。

【0037】

<<<二胺成分>>>

聚醯亞胺前驅物之製造中使用的二胺成分不特別限定，為含有下式(3)表示之二胺之二胺成分為較佳。

[化10]



式(3)中，Ar₁及Ar₁'各自獨立地表示苯環、聯苯結構、或萘環，該苯環、該聯苯結構、或該萘環上之1個以上之氫原子亦可被1價基取代。L₁及L₁'各自獨立地表示單鍵、-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-。A表示-CH₂-、碳數2~12之伸烷基、或該伸烷基之碳-碳鍵之間插入了-O-、-C(=O)-O-、及-O-C(=O)-中之至少任一基而成之2價有機基。A擁有之任意氫原子亦可被鹵素原子取代。

【0038】

上式(3)中之Ar₁及Ar₁'各自獨立地表示苯環、聯苯結構、或萘環。該苯環、該聯苯結構、或該萘環上之1個以上之氫原子也可被1價基取代，該1價基可列舉鹵素原子、碳數1~3之烷基、碳數2~3之烯基、碳數1~3之烷氧基、碳數1~3之氟烷基、碳數2~3之氟烯基、碳數1~3之氟烷氧基、碳數2~3之烷氧基羰基、氰基、硝基等。

【0039】

上式(3)之Ar₁及Ar₁'中，胺基與L₁或L₁'相對於苯環之鍵結位置，為1,4-位或1,3-位較佳，1,4-位更佳。胺基與L₁或L₁'相對於聯苯結構之鍵結位置，為4,4'-位或3,3'-位較理想，4,4'-位更佳。胺基與L₁或L₁'相對於萘環之鍵結位置，為1,5-位或2,6-位較理想，2,6-位更佳。

Ar₁及Ar₁'之理想具體例可列舉苯環、聯苯結構、萘環。

【0040】

上式(3)之A表示-CH₂-、或碳數2~12之伸烷基、或該伸烷基之碳-碳鍵之間插入了-O-、-C(=O)-O-、及-O-C(=O)-中之至少任一基而成之2價有機基。A擁有之任意氫原子亦可被鹵素原子取代。

碳數2~12之伸烷基為直鏈狀、分支狀皆可，但直鏈狀較佳。

插入於2價有機基之-O-、-C(=O)-O-、及-O-C(=O)-，可各為1個也可為多個。

A之理想具體例可列舉碳數2~6之直鏈狀伸烷基。

【0041】

上式(3)中之基-L₁-A-L₁'-之理想具體例可列舉如下。

- (CH₂)_n- 、

- O- (CH₂)_n- 、

- O- (CH₂)_n- O- 、

- C(=O)- (CH₂)_n- C(=O)- 、

- O- C(=O)- (CH₂)_n- O- 、

- O- C(=O)- (CH₂)_n- O- C(=O)- 、

- O- C(=O)- (CH₂)_n- C(=O)- O- 、

- C(=O)- O- (CH₂)_n- O- C(=O)- 、

- (CH₂)_{m1}- O- (CH₂)_{n'}- O- (CH₂)_{m2}- 、

- (CH₂)_{m1}- O- C(=O)- (CH₂)_{n'}- C(=O)- O- (CH₂)_{m2}- 、

- (CH₂)_{m1}- C(=O)- O- (CH₂)_{n'}- O- C(=O)- (CH₂)_{m2}-

【0042】

上述基-L₁-A-L₁'-之理想具體例中，n為1~12之整數，更佳為2~12之整數，又更佳為2~6之整數。

m₁、m₂及n'之合計為3~12之整數，較佳為6~12之整數。m₁、及m₂各為1~4之整數較理想，2~4之整數更理想。n'為1~6之整數較理想，2~6之整數更佳，2~4之整數更理想。

【0043】

式(3)表示之二胺之比例，相對於二胺成分1莫耳為1莫耳%以上較佳，10莫耳%以上更佳，20莫耳%以上又更佳。

【0044】

聚醯亞胺系聚合物(A)亦可含有上述記載之二胺以外之其他二胺。以下列舉其他二胺之例，但本發明不限於此等。上式(3)表示之二胺以外，併用其他二胺時，式(3)表示之二胺相對於二胺成分之使用量為90莫耳%以下較理想，80莫耳%以下更理想。以下列舉其他二胺之例，但本發明不限於此等。上述其他二胺可單獨使用一種也可將二種以上組合使用。

【0045】

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、1,4-二胺基-2,5-二甲氧基苯、2,5-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯、4-胺基苄胺、2-(4-胺基苯基)乙胺、具有二級胺基及一級胺基之半芳香族二胺(較佳為4-(2-(甲胺基)乙基)苯胺。)(在此，半芳香族二胺，係指其中一胺基鍵結於芳香環，另一胺基未鍵結於芳香環之二胺。)、4-(2-胺基乙基)苯胺、2-(6-胺基-2-萘基)乙胺、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、3-三氟甲基-4,4'-二胺基聯苯、2-三氟甲基-4,4'-二胺基聯苯、3-氟-4,4'-二胺基聯苯、2-氟-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、1,5-二胺基萘、1,6-二胺基萘、1,7-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,7-二胺基萘；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)-四羧酸二醯亞胺等具有四羧酸二醯亞胺結構之二胺；

【0046】

1,4-伸苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、1,4-伸苯基雙(3-胺基苯甲酸酯)、1,3-伸苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、1,3-伸苯基雙(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)間苯二甲酸酯、雙(3-胺基苯基)間苯二甲酸酯；4,4'-二胺基偶氮苯、二胺基二苯基乙炔、4,4'-二胺基查耳酮、或[4-[(E)-3-[2-(2,4-二胺基苯基)乙氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯、或[4-[(E)-3-[[5-胺基-2-[4-胺基-2-[(E)-3-[4-[4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲醯基]氧苯基]丙-2-烯醯基]氧甲基]苯基]苯基]甲氧基]-3-側氧基-丙-1-烯基]苯基]4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸酯為代表之具有桂皮酸酯結構之芳香族二胺等具光配向性基之二胺；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之二胺；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作用之二胺；4,4'-二胺基苯醯替苯胺等具有醯胺鍵之二胺；1,3-雙(4-胺基苯基)脲等具有脲鍵之二胺； $H_2N-Y_D-NH_2$ (Y_D 表示分子內具有-N(D)-(D表示因加熱而脫離並取代為氫原子之保護基。)之2價有機基。)等具有熱脫離性基之二胺；

【0047】

3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-磺醯基二苯胺、3,3'-磺醯基二苯胺、雙(4-胺基苯基)矽烷、雙(3-胺基苯基)矽烷、二甲基-雙(4-胺基苯基)矽烷、二甲基-雙(3-胺基苯基)矽烷、4,4'-硫二苯胺、3,3'-硫二苯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)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-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、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、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基呋唑、N-甲基-3,6-二胺基呋唑、1,4-雙-(4-胺基苯基)-哌咻、3,6-二胺基吡啶、N-乙基-3,6-二胺基呋唑、N-苯基-3,6-二胺基呋唑、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、4-[4-[(4-胺基苯

氧基)甲基]-4,5-二氫-2-噁唑基]-苯胺、1,4-雙(對胺基苄基)哌啶、4,4'-[丙烷-1,3-二基雙(哌啶-1,4-二基)]二苯胺、4-(4-胺基苯氧基羰基)-1-(4-胺基苯基)哌啶、2,5-雙(4-胺基苯基)吡咯、4,4'-(1-甲基-1H-吡咯-2,5-二基)雙[苯胺]、1,4-雙-(4-胺基苯基)-哌啶、2-N-(4-胺基苯基)吡啶-2,5-二胺、2-N-(5-胺基吡啶-2-基)吡啶-2,5-二胺、2-(4-胺基苯基)-5-胺基苯并咪唑、2-(4-胺基苯基)-6-胺基苯并咪唑、5-(1H-苯并咪唑-2-基)苯-1,3-二胺、或下式(z-1)~式(z-5)表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有氮原子之雜環、二級或三級胺基構成之群中之至少一種含氮原子之結構(惟不包括來自-N(D)-(D表示因加熱而脫離並取代為氫原子之保護基。)-之胺基)-之二胺；

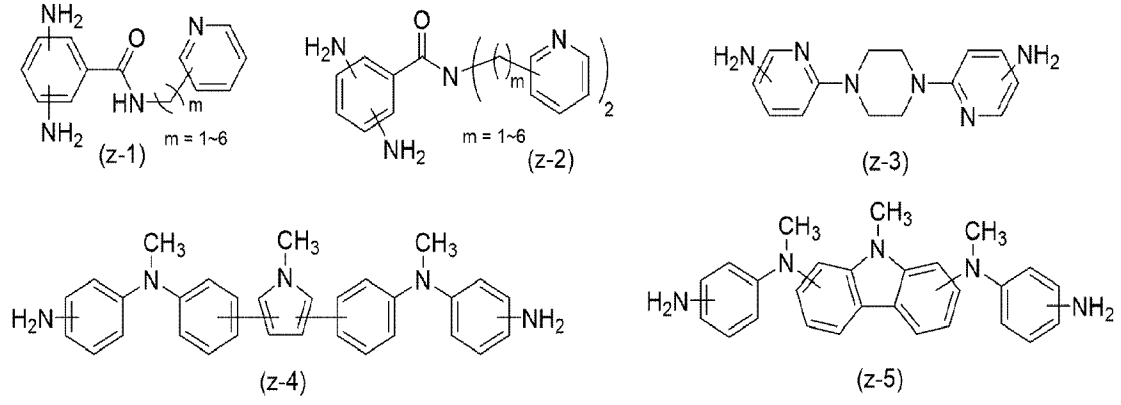
【0048】

2,4-二胺基苯酚、3,5-二胺基苯酚、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'-二胺基二苯基醚-3,3'-二羧酸等具有羧基之二胺；1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基-1H-二氫茚-5-胺、1-(4-胺基苯基)-2,3-二氫-1,3,3-三甲基-1H-茚-6-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-胺基苯甲酰氧基)膽甾烷等具有類固醇骨架之二胺；下式(V-1)~(V-2)表示之二胺；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、六亞甲基二胺等非環族脂肪族二胺、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)等脂環族二胺、WO2018/117239號記載之式(Y-1)~(Y-167)中之任一者表示之基鏈結了2個胺基之二胺等。

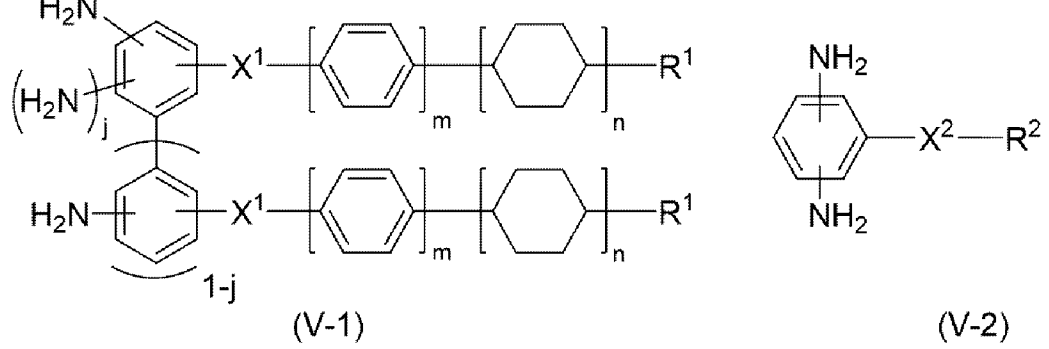
【0049】

[化11]



【0050】

[化12]



式(V-1)中，m、及n各為0~3之整數(惟符合 $1 \leq m + n \leq 4$)，j為0或1之整數， X^1 表示 $-(CH_2)_a$ (a為1~15之整數。)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-N(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ 、或 $-OCO-$ 。 R^1 表示氟原子、碳數1~10之含氟原子之烷基、碳數1~10之含氟原子之烷氧基、碳數3~10之烷基、碳數3~10之烷氧基、或碳數3~10之烷氧基烷基。式(V-2)中， X^2 表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、

-COO-、或-OCO-， R^2 表示碳數3~30之烷基、碳數3~20之含氟原子之烷基。 m 、 n 、 X^1 、及 R^1 存在2個時，各自獨立地具有上述定義。

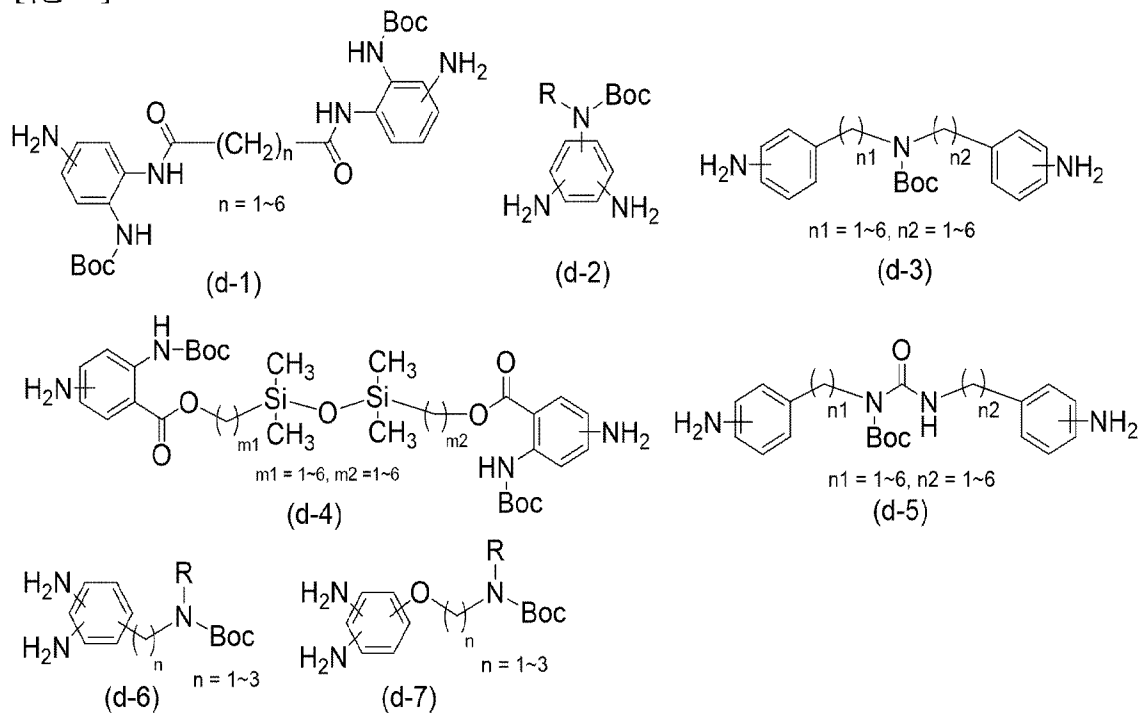
【0051】

又，上述其他二胺擁有之-N(D)-中之D，宜為苄氧基羰基、9-芴基甲氧基羰基、烯丙氧基羰基、Boc等為代表之胺甲酸酯系之保護基較理想，考量利用熱所為之脫離之效率良好、可於比較低的溫度脫離且脫離時以無害氣體的形式排出之觀點，宜為Boc尤佳。

【0052】

就上述其他二胺例示之具熱脫離性基之二胺之理想例，可列舉選自下式(d-1)~(d-7)之二胺。

[化13]



式(d-2)、(d-6)、及(d-7)中，R表示氫原子或Boc。

【0053】

針對聚醯亞胺前驅物之製造中使用的二胺成分，當使用上述具有熱脫離性基之二胺時，考量理想地獲得本發明之效果之觀點，較佳為相對於二胺成分1莫耳為5~40莫耳%較佳，5~35莫耳%更佳，5~30莫耳%又更佳。

【0054】

本發明之液晶配向劑亦可含有聚合物(A)以外之其他聚合物。其他聚合物之具體例，可列舉不使用上式(1)表示之活性酯化合物(B)作為原料而從由係選自由使用四羧酸衍生物成分與二胺成分獲得之聚醯亞胺前驅物及為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之至少1種之聚合物(Q)、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、及聚(甲基)丙烯酸酯構成之群組中選出之聚合物等。針對上述聚合物(Q)，考量提高電壓保持率之觀點，可列舉選自由使用上述含有具有含氮原子之結構之二胺之二胺成分獲得之聚醯亞胺前驅物及為該聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化物構成之群組中之至少1種之聚合物(以下亦稱為聚醯亞胺系聚合物(Q))。聚(苯乙烯-馬來酸酐)共聚物之具體例，可列舉SMA1000、SMA2000、SMA3000(Cray Valley公司製)、GSM301(GIFUSHELLAC製造所公司製)等，聚(異丁烯-馬來酸酐)共聚物之具體例，可列舉ISOBAM-600(可樂麗公司製)，聚(乙烯醚-馬來酸酐)共聚物之具體例，可列舉Gantrez AN-139(甲基乙烯醚馬來酸酐樹脂、ASHLAND公司製)。

其他聚合物可單獨使用一種，也可將二種以上組合使用。其他聚合物之含有比例，相對於液晶配向劑中含有的聚合物成分100質量份為10~90質量份較理想，20~80質量份更理想。

又，本說明書中，聚合物成分係液晶配向劑含有之聚合物(A)及聚合物(A)以外之其他聚合物之總稱。液晶配向劑含有之聚合物僅為聚合物(A)時，聚合物成分係指聚合物(A)。

【0055】

用以獲得上述聚醯亞胺系聚合物(Q)之四羧酸衍生物成分，例如：含有於上述聚醯亞胺系聚合物(A)例示之四羧酸二酐系化合物之四羧酸衍生物成分。用以獲得聚醯亞胺系聚合物(Q)之四羧酸二酐系化合物中，上式(2)表示之四羧酸二酐或其衍生物為較佳。上式(2)表示之四羧酸二酐或其衍生物之使用量，相對於和二胺成分反應之全部四羧酸衍生物成分1莫耳，為10莫耳%以上較理想，20莫耳%以上更理想。

【0056】

<聚醯亞胺前驅物之製造方法>

為聚醯亞胺前驅物之一之聚醯胺酸，可按以下之方法製造。具體而言，可使含有四羧酸二酐之四羧酸衍生物成分與上述二胺成分於有機溶劑存在下，較佳為-20~150℃，更佳為0~50℃，較佳為進行30分~24小時，更佳為進行1~12小時反應(縮聚反應)以合成。

上述反應使用之有機溶劑之具體例可列舉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、二甲基亞砷、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮。又，聚合物之溶劑溶解性高時，可使用甲乙酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、或丙二醇單甲醚、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。亦可將它們中的2種以上混合使用。

【0057】

反應可於任意濃度進行，較佳為1~50質量%，更佳為5~30質量%。反應初期於高濃度進行，之後亦可追加溶劑。反應時，二胺成分之合計莫耳數與四羧酸衍生物成分之合計莫耳數之比為0.8~1.2較佳。和通常之縮聚反應同樣，此莫耳比越接近1.0，則生成之聚醯胺酸之分子量變得越大。

【0058】

上述反應獲得之聚醯胺酸，可藉由邊將反應溶液充分攪拌，邊注入到不良溶劑，以使聚醯胺酸析出並回收。又，進行數次析出，以不良溶劑洗淨後，於常溫或加熱乾燥，可獲得經精製之聚醯胺酸之粉末。不良溶劑不特別限定，可列舉水、甲醇、乙醇、己烷、丁基賽珞蘇、丙酮、甲苯等。

【0059】

為聚醯亞胺前驅物之一之聚醯胺酸酯，可利用(1)將上述聚醯胺酸予以酯化之方法、(2)利用含有四羧酸二酯二氯化物之四羧酸衍生物成分與二胺成分之反應之方法、(3)使含有四羧酸二酯之四羧酸衍生物成分與二胺縮聚之方法等既知之方法製造。

【0060】

當製造上述聚醯胺酸、聚醯胺酸酯時，可為使用如上述四羧酸衍生物成分及二胺成分並使用適當封端劑獲得之末端修飾型之聚合物。

封端劑，例如乙酸酐、馬來酸酐、奈地酸酐、鄰苯二甲酸酐、衣康酸酐、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一酐；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-胺基苯酚、3-胺基苯酚、4-胺基水楊酸、5-胺基水楊酸、6-胺基水楊酸、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、異氰酸2-丙烯醯氧基乙酯及異氰酸2-甲基丙烯醯氧乙酯等具有不飽和鍵之異氰酸酯等單異氰酸酯化合物；異硫氰酸乙酯、異硫氰酸烯丙酯等異硫氰酸酯化合物等。

封端劑之使用比例，相對於使用之二胺成分合計100莫耳份，為40莫耳份以下較佳，30莫耳份以下更佳。又，封端劑之使用比例，相對於使用之二胺成分合計100莫耳份，為0.01莫耳份以上較佳，0.1莫耳份以上更佳。

【0061】

<聚醯亞胺之製造方法>

本發明中使用的聚醯亞胺，可將上述聚醯亞胺前驅物依既知之方法予以醯亞胺化以製造。

聚醯亞胺中，聚醯胺酸或聚醯胺酸酯擁有之官能基之閉環率(亦稱為醯亞胺化率)未必需為100%，可因應用途、目的任意調整。

本發明之聚合物(A)中，聚醯亞胺之醯亞胺化率，例如考量使顯示不良之發生率低之觀點，可為20~100%、或50~99%、或70~99%。

【0062】

將上述聚醯胺酸或聚醯胺酸酯予以醯亞胺化而獲得聚醯亞胺之方法，可列舉將上述聚醯胺酸或聚醯胺酸酯之溶液直接加熱之熱醯亞胺化、或於上述聚醯胺酸或聚醯胺酸酯之溶液中添加觸媒(例：吡啶等鹼性觸媒、乙酸酐等酸酐)之觸媒醯亞胺化。

【0063】

<聚合物之溶液黏度、分子量>

本發明中使用的聚醯胺酸、聚醯胺酸酯及聚醯亞胺，將其製成濃度10~15質量%之溶液時，例如帶有10~1000mPa·s之溶液黏度時，就作業性之觀點較理想，但無特殊限制。又，上述聚合物之溶液黏度(mPa·s)，係就使用該聚合物之良溶

劑(例如 γ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等)製備之濃度10~15質量%之聚合物溶液，使用E型旋轉黏度計於25°C測得之值。

【0064】

上述聚醯胺酸、聚醯胺酸酯及聚醯亞胺之利用凝膠滲透層析(GPC)測得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)較佳為1,000~500,000，更佳為2,000~500,000。又，以Mw、與利用GPC測得之聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)之比表示之分子量分布(Mw/Mn)較佳為15以下，更佳為10以下。藉由為如此的分子量範圍，可確保液晶顯示元件之良好的液晶配向性。

【0065】

<液晶配向劑>

本發明之液晶配向劑係用來製作液晶配向膜，考量形成均勻薄膜之觀點，採用塗佈液之形態。本發明之液晶配向劑宜為含有上述聚合物成分與溶劑之塗佈液較佳。

本發明之液晶配向劑含有之聚合物成分之含量(濃度)，可按欲形成之塗膜之厚度之設定來適當變更，考量形成均勻且無缺陷之塗膜之觀點，相對於液晶配向劑之全體量為1質量%以上較理想，考量溶液之保存安定性之觀點，為10質量%以下較佳。

液晶配向劑中之聚合物(A)之含有比例，考量理想地獲得本揭示之效果之觀點，相對於液晶配向劑中含有的聚合物之合計100質量份，較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，又更佳為50質量份以上。液晶配向劑含有其他聚合物時之聚合物(A)之含有比例，相對於液晶配向劑中含有的聚合物成分100質量份為10~90質量份較理想，20~80質量份更理想。

【0066】

液晶配向劑含有之溶劑，只要聚合物成分能均勻溶解即無特殊限制。其具體例可列舉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-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砜、 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-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、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-(3-甲氧基丙基)-2-吡咯烷酮、N-(2-乙氧基乙基)-2-吡咯烷酮、N-(4-甲氧基丁基)-2-吡咯烷酮、N-環己基-2-吡咯烷酮(亦可將它們總稱為「良溶劑」)等。其中，N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺或 γ -丁內酯為較佳。良溶劑之含量為液晶配向劑中含有的溶劑全體之20~99質量%較佳，20~90質量%更佳，30~80質量%特別理想。

【0067】

又，液晶配向劑含有之溶劑，宜使用上述溶劑並且併用了使塗佈液晶配向劑時之塗佈性、塗膜之表面平滑性更好的溶劑(亦稱為不良溶劑)之混合溶劑較佳。併用之不良溶劑之具體例如下列，但不限定於此等。

【0068】

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、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、3-乙氧基丁基乙酸酯、1-甲基戊基乙酸酯、2-乙基丁基乙酸酯、2-乙基己基乙酸酯、乙二醇單乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、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、丙二醇二乙酸酯、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、二乙二醇二乙酸酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇單乙醚、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸正丁酯、乳酸異戊酯、二乙二醇單乙醚、二異丁基酮(2,6-二甲基-4-庚酮)等。不良溶劑之含量為液晶配向劑中含有的溶劑全體之1~80質量%較理想，10~80質量%更佳，20~70質量%尤佳。不良溶劑之種類及含量可因應液晶配向劑之塗佈裝置、塗佈條件、塗佈環境等而適當選擇。

【0069】

其中，二異丁基甲醇、丙二醇單丁醚、丙二醇二乙酸酯、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、或二異丁基酮為較佳。

【0070】

良溶劑與不良溶劑之理想溶劑之組合，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-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-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等。

【0071】

本發明之液晶配向劑亦可追加含有聚合物成分及溶劑以外之成分(以下也稱為添加劑成分。)。如此的添加劑成分，可列舉用以提高液晶配向膜之強度之化合物(以下也稱為交聯性化合物。)、用以提高液晶配向膜與基板之密合性、液晶

配向膜與密封劑之密合性之密合助劑、用以調整液晶配向膜之介電常數、電阻之介電體、導電物質等。

【0072】

上述交聯性化合物，例如選自由具有選自環氧基、環氧丙烷基、呋啉結構、環碳酸酯基、封端異氰酸酯基、羥基及烷氧基中之至少1種取代基之聯性化合物(c-1)、及具有聚合性不飽和基之交聯性化合物(c-2)構成之群組中之至少1種之交聯性化合物。

上述交聯性化合物(c-1)、(c-2)之理想具體例可列舉以下之化合物。具有環氧基之化合物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-己烷二醇二環氧丙醚、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-己烷二醇、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、間、對)甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、肆(環氧丙氧基甲基)甲烷、N,N,N',N'-四環氧丙基-1,4-苯二胺、N,N,N',N'-四環氧丙基-2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、2,2-雙[4-(N,N-二環氧丙基-4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、N,N,N',N'-四環氧丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷等三級氮原子和芳香族碳原子鍵結之化合物；N,N,N',N'-四環氧丙基-1,2-二胺基環己烷、N,N,N',N'-四環氧丙基-1,3-二胺基環己烷、N,N,N',N'-四環氧丙基-1,4-二胺基環己烷、雙(N,N-二環氧丙基-4-胺基環己基)甲烷、雙(N,N-二環氧丙基-2-甲基-4-胺基環己基)甲烷、雙(N,N-二環氧丙基-3-甲基-4-胺基環己基)甲烷、1,3-雙(N,N-二環氧丙胺基甲基)環己烷、1,4-雙(N,N-二環氧丙胺基甲基)環己烷、1,3-雙(N,N-二環氧丙胺基甲基)苯、

1,4-雙(N,N-二環氧丙胺基甲基)苯、1,3,5-參(N,N-二環氧丙胺基甲基)環己烷、1,3,5-參(N,N-二環氧丙胺基甲基)苯等三級氮原子和脂肪族碳原子鍵結之化合物、TEPIC(日產化學公司製)等異氰尿酸三環氧丙酯等異氰尿酸酯化合物、日本特開平10-338880號公報之段落[0037]記載之化合物、WO2017/170483號公報記載之化合物等；

具有環氧丙烷基之化合物，1,4-雙{[(3-乙基-3-環氧丙烷基)甲氧基]甲基}苯(ARON OXETANEOXT-121(XDO))、雙[2-(3-環氧丙烷基)丁基]醚(ARON OXETANEOXT-221(DOX))、1,4-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯(HQOX)、1,3-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯(RSOX)、1,2-雙[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]苯(CTOX)、WO2011/132751號公報之段落[0170]~[0175]記載之具有2個以上之環氧丙烷基之化合物等；

具有嘔唑啉結構之化合物，可列舉如2,2'-雙(2-嘔唑啉)、2,2'-雙(4-甲基-2-嘔唑啉)等化合物、EPOCROS(商品名、日本觸媒(股)公司製)之具有嘔唑啉基之聚合物、寡聚物、日本特開2007-286597號公報之段落[0115]記載之化合物等；

具有環碳酸酯基之化合物，可列舉N,N,N',N'-四[(2-側氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N,N',-二[(2-側氧基-1,3-二氧戊環-4-基)甲基]-1,3-苯二胺、WO2011/155577號公報之段落[0025]~[0030]、[0032]記載之化合物等；

具有封端異氰酸酯基之化合物可列舉CORONATEAP STABLE M、CORONATE2503、2515、2507、2513、2555、MILLIONATEMS-50(以上為東曹公司製)、TAKENATEB-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)、日本特開2014-224978號公報之段落[0046]~[0047]記載之具有2個以上之保護異氰酸酯基之化合物、WO2015/141598號公報之段落[0119]~[0120]記載之具有3個以上之保護異氰酸酯基之化合物等；

具有羥基及/或烷氧基之化合物，可列舉N,N,N',N'-肆(2-羥基乙基)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、WO2015/072554號公報、日本特開2016-118753號公報之段落[0058]記載之化合物、日本特開2016-200798號公報記載之化合物、WO2010/074269號公報記載之化合物等；

具有聚合性不飽和基之交聯性化合物，可列舉甘油單(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1,3-二甘油酸二(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)丙烯酸酯等。

【0073】

上述化合物為交聯性化合物之一例，不限於此等。例如:WO2015/060357號公報之53頁[0105]~55頁[0116]揭示之上述以外之成分等。又，交聯性化合物也可將2種以上組合。

【0074】

使用交聯性化合物時，液晶配向劑中之交聯性化合物之含量，相對於液晶配向劑中含有的聚合物成分100質量份為0.5~20質量份較佳，更佳為1~15質量份。

【0075】

上述密合助劑，例如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、N-乙氧基羰基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙氧基羰基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-3-三乙氧基矽基丙基三仲乙基四胺、N-3-三甲氧基矽基丙基三仲乙基四胺、10-三

甲氧基矽基-1,4,7-三氮雜癸烷、10-三乙氧基矽基-1,4,7-三氮雜癸烷、9-三甲氧基矽基-3,6-二氮雜壬基乙酸酯、9-三乙氧基矽基-3,6-二氮雜壬基乙酸酯、N-苄基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苄基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺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-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等矽烷偶聯劑。

使用密合助劑時，液晶配向劑中之密合助劑之含量，相對於液晶配向劑中含有的聚合物成分100質量份為0.1~30質量份較佳，更佳為0.1~20質量份。

介電體或導電物質，例如3-吡啶甲基胺等具有含氮之芳香族雜環之單胺等。

使用介電體或導電物質時，液晶配向劑中之介電體或導電物質之含量相對於液晶配向劑中含有的聚合物成分100質量份為0.1~30質量份較佳，更佳為0.1~20質量份。

【0076】

(液晶配向膜)

本發明之液晶配向膜係使用上述本發明之液晶配向劑形成。

本發明之液晶配向膜之製造方法，例如包括將上述液晶配向劑塗佈在基板，煅燒並對於獲得之膜照射經偏光之放射線之步驟。

本發明之液晶配向膜之製造方法之理想態樣，例如包括將上述液晶配向劑塗佈在基板之步驟(步驟(1))、對於塗佈之液晶配向劑進行煅燒之步驟(步驟(2))、依情形對於步驟(2)獲得之膜進行配向處理之步驟(步驟(3))之液晶配向膜之製造方法。

【0077】

<步驟(1)>

塗佈本發明中使用的液晶配向劑之基板，只要是透明性高之基板即不特別限定，亦可使用玻璃基板、氮化矽基板、壓克力基板、聚碳酸酯基板等塑膠基板等。此時，若使用形成了用以驅動液晶之ITO(Indium Tin Oxide)電極等之基板，則從處理簡化之觀點較理想。又，反射型之液晶顯示元件，若只是單側基板，則也可使用矽晶圓等不透明物，此情形之電極亦可使用鋁等反射光之材料。

【0078】

將液晶配向劑塗佈於基板並成膜之方法，可列舉網版印刷、平版印刷、柔版印刷、噴墨法、或噴塗法等。其中，利用噴墨法之塗佈、成膜法較理想。

【0079】

<步驟(2)>

步驟(2)，係將已塗佈在基板上之液晶配向劑煅燒並形成膜之步驟。液晶配向劑塗佈在基板上後，能以熱板、熱循環型烘箱或IR(紅外線)型烘箱等加熱手段使上述溶劑蒸發、或進行聚合物中之醯胺酸或醯胺酸酯之熱醯亞胺化。本發明之液晶配向劑塗佈後之乾燥、煅燒步驟，可選擇任意溫度及時間，也可進行多次。使液晶配向劑之溶劑蒸發之溫度，就加熱手段之溫度可於例如40~180℃進行，考量縮短處理之觀點，亦可於40~150℃進行。煅燒時間不特別限定，例如1~10分，較佳為1~5分。當進行使溶劑蒸發之步驟外，更進行聚合物中之醯胺酸或醯胺酸酯之熱醯亞胺化之步驟時，在上述使溶劑蒸發之步驟後，可於例如加

熱手段之溫度150~300°C，較佳為150~250°C之溫度範圍更進行煅燒之步驟。熱醯亞胺化之步驟之煅燒時間不特別限定，例如5~40分，較佳為5~30分。

煅燒後之膜狀物若過薄，則有時液晶顯示元件之可靠性會降低，5~300nm較理想，10~200nm更理想。

【0080】

<步驟(3)>

步驟(3)，係視情形對於步驟(2)獲得之膜進行配向處理之步驟。亦即VA方式或PSA(Polymer Sustained Alignment)方式等垂直配向型之液晶顯示元件中，可將形成之塗膜直接作為液晶配向膜使用，但也可對於該塗膜施以配向能力賦予處理。液晶配向膜之配向處理方法可為摩擦處理法，但光配向處理法較理想。光配向處理法可列舉對於上述膜狀物之表面照射沿一定方向偏光過的放射線，並視情形進行加熱處理，賦予液晶配向性(亦稱為液晶配向能力)之方法。放射線可使用具有100~800nm之波長之紫外線或可見光線。其中，較佳為具有100~400nm，更佳為200~400nm之波長之紫外線。

【0081】

上述放射線之照射量為1~10,000mJ/cm²較理想，100~5,000mJ/cm²更理想。又，照射放射線時，為了改善液晶配向性，可對具有上述膜狀物之基板邊於50~250°C加熱邊照射。依此方式製作之上述液晶配向膜，能使液晶分子沿一定的方向安定配向。

又，可對於以上述方法照射了經偏光之放射線之液晶配向膜，使用溶劑和其進行接觸處理、或將經放射線照射之液晶配向膜進行加熱處理。

【0082】

上述接觸處理使用之溶劑，若為會將因放射線照射而從膜狀物生成之分解物溶解之溶劑即無特殊限制。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、丁基賽珞蘇、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。其中，考量泛用性、溶劑之安全性之觀點，水、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯為較佳。更佳為水、1-甲氧基-2-丙醇或乳酸乙酯。溶劑可為1種也可為2種以上的組合。

【0083】

上述接觸處理可列舉浸漬處理、噴霧處理(亦稱噴灑處理)。該等處理之處理時間，考量使因放射線照射從膜狀物生成之分解物有效率地溶解之觀點，為10秒~1小時較佳。其中，1分~30分鐘浸漬處理更佳。又，上述接觸處理時之溶劑，為常溫、加溫皆可，較佳為10~80°C，20~50°C更理想。此外，考量分解物之溶解性之觀點，視需要進行超音波處理等亦可。

【0084】

上述接觸處理之後，利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮等低沸點溶劑進行沖洗(亦稱淋洗)、煅燒較佳。此時，可進行淋洗、煅燒中任一者或兩者皆進行。煅燒之溫度為150~300°C較佳，180~250°C更佳，更理想為200~230°C。又，煅燒時間為10秒~30分較理想，1分~10分更理想。

對於經上述放射線照射之塗膜之加熱處理，於50~300°C實施1分~30分較佳，於120~250°C實施1分~30分更佳。

【0085】

(液晶顯示元件)

本發明之液晶顯示元件具有本發明之液晶配向膜。

本發明之液晶配向膜，考量獲得高液晶配向性之觀點，適合作為IPS方式、FFS方式等橫電場方式之液晶顯示元件之液晶配向膜，尤其作為FFS方式之液晶顯示元件之液晶配向膜有用。

液晶顯示元件，可藉由獲得附由本發明之液晶配向劑得到之液晶配向膜之基板後，以既知之方法製作液晶胞並在該液晶胞內配置液晶以製造。具體而言可列舉以下2個方法。

【0086】

第一方法，首先係以各自的液晶配向膜對向的方式，隔著間隙(晶胞隙)將2片基板予以對向配置。然後，將2片基板之周邊部使用密封劑貼合，在由基板表面及密封劑區隔的晶胞隙內注入填充液晶組成物而和膜面接觸後，將注入孔予以密封。

【0087】

第二方法，係稱為ODF(One Drop Fill)方式之方法。在已形成液晶配向膜之2片基板中之一基板上之預定處塗佈例如紫外光硬化性之密封劑，再於液晶配向膜面上之預定數處滴加液晶組成物。之後，以液晶配向膜面對的方式貼合另一基板，將液晶組成物拓開在基板全面，使其接觸膜面。然後，對於基板之全面照射紫外光，使密封劑硬化。

【0088】

利用第一方法及第二方法方法時，皆宜將使用之液晶組成物加熱到成為等向相之溫度後，緩慢冷卻到室溫以去除液晶填充時之流動配向。

又，對於塗膜實施摩擦處理時，宜將2片基板以各塗膜之摩擦方向互相成預定角度，例如直交或逆平行的方式對向配置。進行光配向處理時亦同樣，以配向方向互相成預定角度，例如直交或逆平行的方式對向配置。

密封劑，可使用例如含有硬化劑及作為間隔件之氧化鋁球之環氧樹脂等。液晶可列舉向列液晶及層列液晶，其中向列液晶為較佳。

【0089】

液晶組成物無特殊限制，可使用含有至少一種液晶化合物(液晶分子)且介電常數異向性為正之液晶組成物(正型液晶組成物，亦稱正型液晶)、介電常數異向性為負之液晶組成物(負型液晶組成物，亦稱負型液晶。)中之任一者，負型液晶材料較佳。

上述液晶組成物亦可含有具有氟原子、羥基、胺基、含氟原子之基(例：三氟甲基)、氰基、烷基、烷氧基、烯基、異硫氰酸酯基、雜環、環烷、環烯、類固醇骨架、苯環、或萘環之液晶化合物，亦可含有分子內具有2個以上之展現液晶性之剛直部位(液晶原骨架)之化合物(例如：剛直的二個聯苯結構、或聯三苯結構以烷基連結成之雙液晶原化合物等)。液晶組成物亦可為呈向列相之液晶組成物、呈層列相之液晶組成物、或呈膽固醇相之液晶組成物。

又，上述液晶組成物中，考量使液晶配向性提升之觀點，亦可更添加添加物。如此的添加物可列舉下列具有聚合性基之化合物等光聚合性單體、光學活性之化合物(例：默克公司製之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。

正型液晶可列舉默克公司製之ZLI-2293、ZLI-4792、MLC-2003、MLC-2041、MLC-3019或MLC-7081等。

負型液晶，例如默克公司製之MLC-6608、MLC-6609、MLC-6610、MLC-6882、MLC-6886、MLC-7026、MLC-7026-000、MLC-7026-100、或MLC-7029等。

又，PSA模式中，含有具有聚合性基之化合物之液晶可列舉默克公司製之MLC-3023。

然後進行偏光板之設置。具體而言，在2片基板之和液晶層為相反側之面貼附一對偏光板。偏光板可列舉以乙酸纖維素保護膜夾持邊將聚乙烯醇延伸配向

邊使其吸收碘而得之稱為「H膜」之偏光薄膜而成的偏光板或H膜本身構成的偏光板。

[實施例]

【0090】

以下舉實施例對於本發明更詳細說明，但本發明不限於此解釋。使用之化合物之簡稱及各物性之測定方法如下。

【0091】

(有機溶劑)

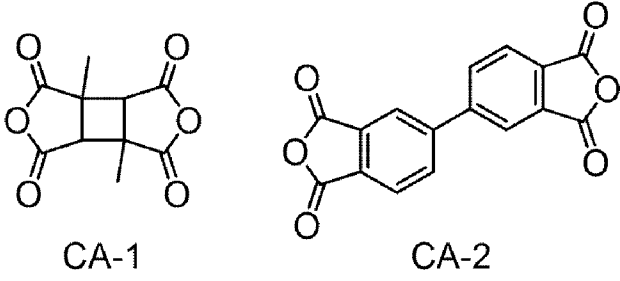
NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

BCS：丁基賽珞蘇(乙二醇單丁醚)

【0092】

(四羧酸二酐)

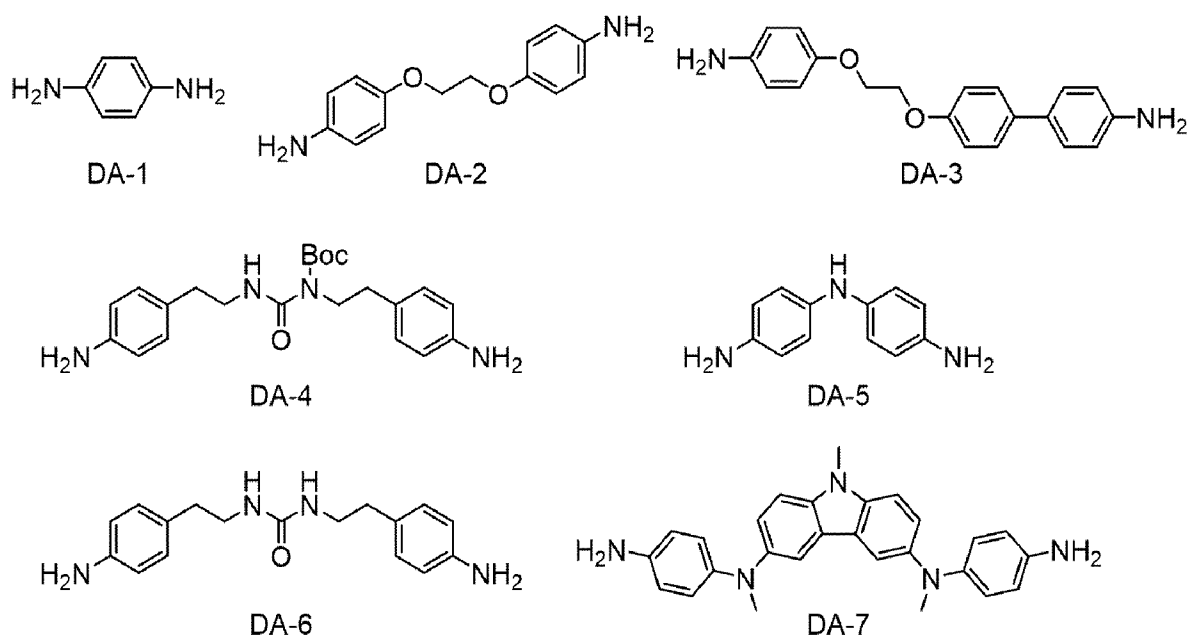
[化14]



【0093】

(二胺)

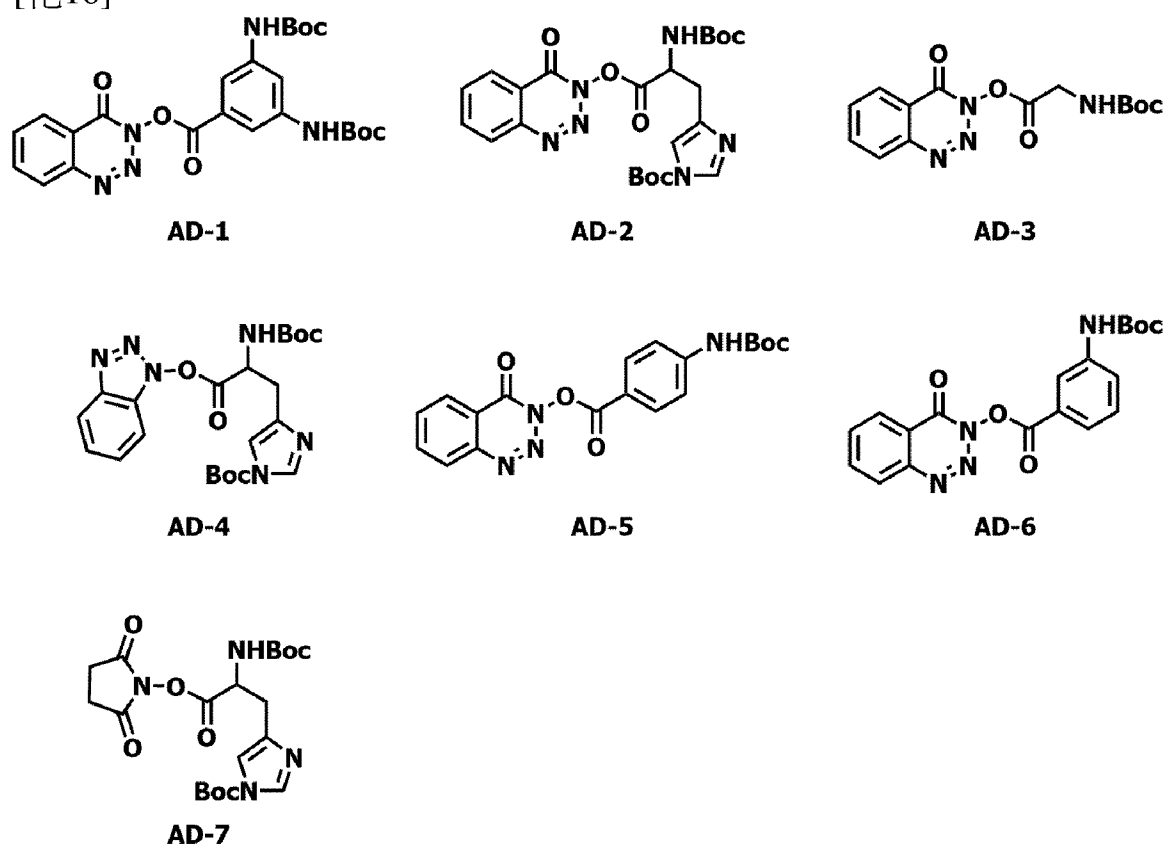
[化15]



【0094】

(末端修飾劑)

[化16]



【0095】

<黏度之測定>

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

【0096】

[末端修飾劑之合成]

AD-1~AD-6為文獻等未公開的新穎化合物，以下詳述合成法。又，AD-7係購買使用市售品(默克公司製)。

【0097】

下列單體合成例1~6記載之產物，係依¹H-NMR分析鑑定(分析條件如下)。

裝置：BRUKER公司製 ADVANCE III-500MHz

測定溶劑：氘代二甲基亞砷(DMSO-d₆)或氘代氯仿(CDCl₃)

基準物質：四甲基矽烷(TMS)(^1H 為 $\delta 0.0$ ppm)

【0098】

本發明中之簡稱，各代表如下之含意。

Boc₂O：二碳酸二第三丁酯

THF：四氫呋喃

DMF：N,N-二甲基甲酰胺

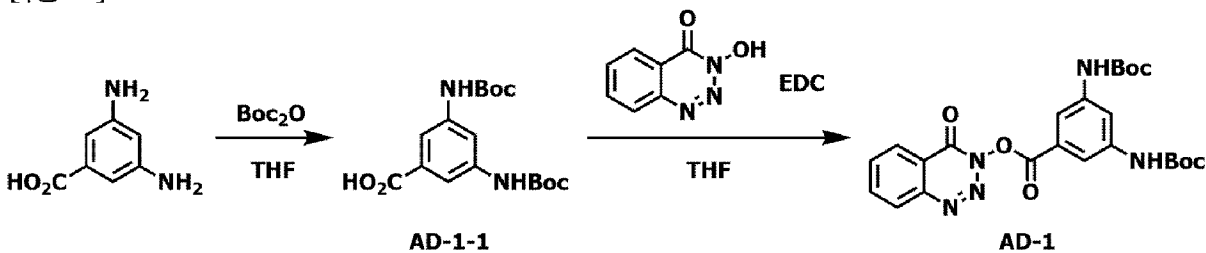
EDC：1-乙基-3-(3-二甲胺基丙基)碳二亞胺

BOP試藥：苯并三唑基-N-羥基參(二甲胺基)磷六氟磷化物鹽

【0099】

<單體合成例1 AD-1之合成>

[化17]



<AD-1-1之合成>

於燒瓶內加入3,5-二氨基苯甲酸(6.08g, 40mmol)及THF(50g), 使其溶解後, 於上述燒瓶內加入Boc₂O(21.8g, 100mmol)溶於THF(10g)之溶液, 於60°C攪拌15小時, 使其反應。反應結束後, 加入乙酸乙酯(60g)及純水(60g), 進行分液操作, 將有機層以純水洗淨2次。將獲得之有機層濃縮, 於40°C進行真空乾燥, 獲得AD-1-1。(產量: 12.7g, 36mmol, 白色固體, 產率: 90%)。

【0100】

<AD-1之合成>

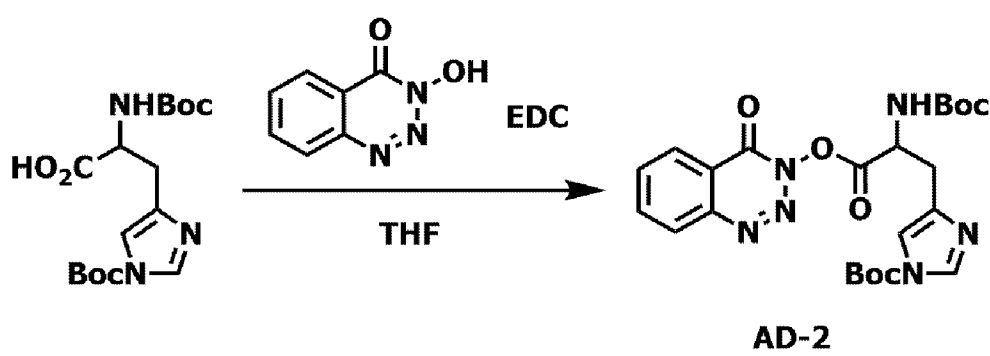
於燒瓶內加入AD-1-1(1.75g, 4.96mmol)及THF(12.3g), 使其溶解, 加入EDC(1.16g, 7.44mmol), 於室溫(25°C)攪拌30分鐘。之後加入3,4-二氫-3-羥基-4-側氧基-1,2,3-苯并三吡(0.816g, 5.00mmol)溶於THF(5.3g)之溶液, 於室溫(25°C)攪拌15小時。反應結束後加入乙酸乙酯(18g)及純水(18g), 進行分液操作, 將有機層以純水洗淨2次。將獲得之有機層濃縮, 於40°C進行真空乾燥, 獲得AD-1(產量: 1.80g, 3.62mmol, 茶褐色固體, 產率: 73%)。由以下所示之¹H-NMR之結果, 確認此固體為AD-1。

¹H-NMR(500MHz), 於DMSO-d₆: δ(ppm)=9.78(s, 2H)、8.39-8.37(m, 2H)、8.25-8.18(m, 1H)、8.08-8.04(m, 4H)、1.49(s, 18H)。

【0101】

<單體合成例2 AD-2之合成>

[化18]



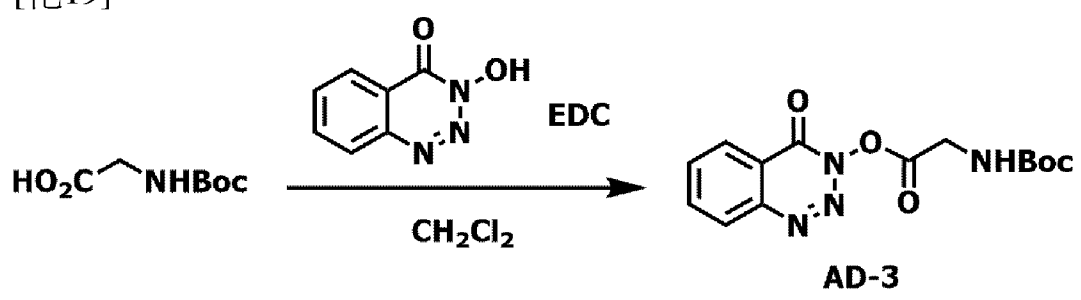
於燒瓶內加入N,N'-二(第三丁氧基羰基)-L-組胺酸(1.86g，5.23mmol)及THF(18.6g)，使其溶解，加入EDC(0.812g，5.23mmol)，於室溫(25°C)攪拌30分鐘。之後於上述燒瓶內滴加3,4-二氫-3-羥基-4-側氧基-1,2,3-苯并三吡啶(0.853g，5.23mmol)溶於THF(3.7g)之溶液，於室溫(25°C)攪拌12小時，使其反應。於反應液中加入乙酸乙酯(37g)及純水(37g)，進行分液操作，將有機層以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨，並將獲得之有機層濃縮，獲得AD-2之粗製體。將粗製體以矽膠管柱層析(溶離液；乙酸乙酯/庚烷=1/1(容量比))精製，獲得AD-2(產量：1.10g，2.20mmol，黃褐色固體，產率：42%)。由以下所示之¹H-NMR之結果，確認此固體為AD-2。

¹H-NMR(500MHz)，於 DMSO-d₆：δ(ppm) = 8.35-8.32(m,2H)，8.22-8.18(m,2H)、8.05-8.02(m,1H)、7.74-7.72(m,1H)、7.43-7.38(m,1H)、4.84-4.79(m,1H)、3.32-3.07(m,2H)、1.58-1.42(m、18H)。

【0102】

<單體合成例3 AD-3之合成>

[化19]

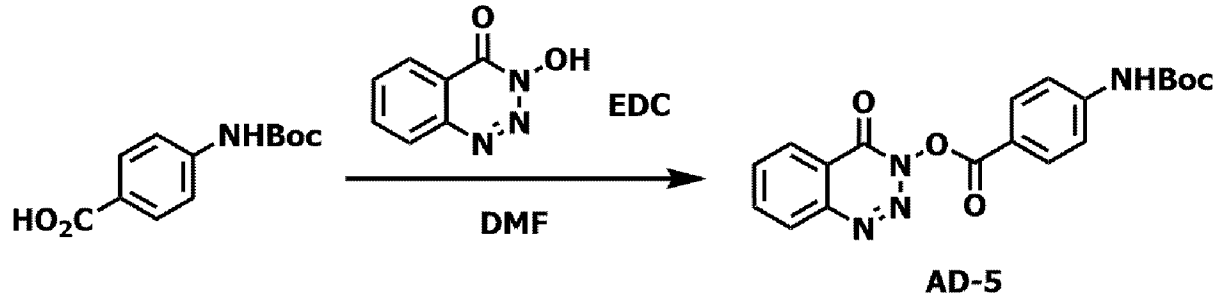


¹H-NMR(500MHz) , 於CDCl₃ : δ(ppm)=8.09(d,1H,J=1.0Hz) , 8.03(d,1H,J=8.4Hz) , 7.61(d,1H,J = 8.3Hz) , 7.52(t,1H,J = 7.2Hz) , 7.41(t,1H,J = 8.0Hz) , 7.38(s,1H) , 6.18(d,1H,J = 7.0Hz) , 4.99(q , 1H,J = 6.7Hz) , 3.39-3.25(m,2H) , 1.63(s,9H) , 1.48(s,9H)

【0104】

<單體合成例5 AD-5之合成>

[化21]



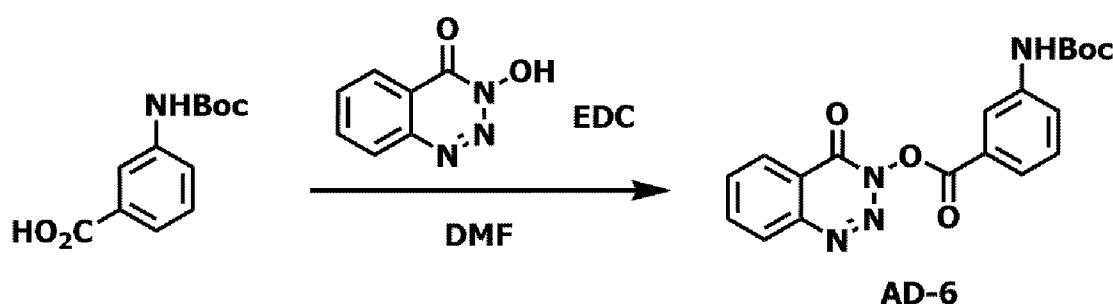
於燒瓶內使4-(第三丁氧基羰胺基)苯甲酸(5.12g , 21.6mmol)溶於DMF(51g) , 加入3,4-二氫-3-羥基-4-側氧基-1,2,3-苯并三吡(3.88g , 23.8mmol) , 於室溫(25°C)攪拌30分鐘。之後於反應液中加入EDC(3.52g , 22.7mmol) , 於室溫(25°C)攪拌18小時使其反應。反應結束後加入純水(150g)及甲苯(100g) , 進行分液操作。將獲得之有機層以飽和碳酸氫鈉水溶液洗淨 , 結果有機層析出了白色固體 , 故將其分濾 , 於40°C真空乾燥 , 獲得AD-5(產量 : 7.10g , 18.6mmol , 產率 : 86%)。由以下所示之¹H-NMR之結果 , 確認此固體為AD-5。

¹H-NMR(500MHz) , 於DMSO-d₆ : δ(ppm)=10.01(s,1H) , 8.39-8.36(m,2H) 、 8.24-8.22(m,1H) 、 8.16-8.14(m,2H) 、 8.06-8.04(m,1H) 、 7.85-7.78(m,2H) 、 1.50(s,9H)

【0105】

<單體合成例6 AD-6之合成>

[化22]



不使用4-(第三丁氧基羰胺基)苯甲酸而使用3-(第三丁氧基羰胺基)苯甲酸，除此以外和單體合成例5同樣實施，獲得AD-6(產量：4.70g，12.3mmol，產率：93%)。由以下所示之¹H-NMR之結果，確認此固體為AD-6。

¹H-NMR(500MHz)，於 DMSO-d₆：δ(ppm) = 9.82(s,1H)，8.50(s,1H)、8.40-8.37(m,2H)、8.25-8.22(m,1H)、8.08-8.05(m,1H)、7.85-7.82(m,2H)、7.62-7.59(m,1H)、1.50(s,9H)

【0106】

[聚合物之合成]

<合成例1>

於附攪拌裝置並附氮氣導入管之100mL四口燒瓶中加入DA-1(1.08g，9.99mmol)、DA-2(3.66g，15.0mmol)、DA-3(4.81g，15.0mmol)、DA-4(3.98g，9.99mmol)及NMP(132.0g)，邊輸送氮氣邊於室溫攪拌1小時。之後加入CA-1(10.6g，47.2mmol)及NMP(44.4g)，於40℃攪拌12小時，以獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸(PAA-0)之溶液(黏度：440mPa・s)。

【0107】

<合成例2>

將聚醯胺酸PAA-0之溶液(40.0g)量取至裝有攪拌子之50mL三角燒瓶中，加入末端修飾劑AD-1(1.00g，1.094mmol)，於40℃攪拌12小時，以獲得經末端修飾之聚醯胺酸(PAA-1)之溶液。

【0108】

<合成例3~8>

將作為末端修飾劑之AD-1替換為使用AD-2~AD-7，各添加1.094mmol，除此以外依和合成例2同樣的程序獲得經末端修飾之聚醯胺酸(PAA-2)~(PAA-7)之溶液。

【0109】

<合成例9>

於附攪拌裝置並附氮氣導入管之50mL四口燒瓶中加入DA-5(1.59g，7.98mmol)、DA-6(0.790g，2.65mmol)、DA-7(1.12g，2.66mmol)及NMP(47.8g)，邊輸送氮氣邊於室溫攪拌1小時。之後，加入CA-2(3.73g，12.7mmol)及NMP(5.30g)，於70℃攪拌12小時，以獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸(PAA-B1)之溶液(黏度：390mPa・s)。

【0110】

[試樣溶液之製備]

<比較例1>

將合成例1獲得之聚醯胺酸(PAA-0)之溶液(1.50g)量取至裝有攪拌子之50mL之三角燒瓶中，添加合成例9獲得之聚醯胺酸(PAA-B1)之溶液(3.50g)。再加入NMP(2.00g)及BCS(3.00g)，以磁性攪拌器終夜攪拌，獲得液晶配向劑(AL-C1)。

【0111】

<實施例1~7>

將聚醯胺酸(PAA-0)替換為使用(PAA-1)~(PAA-7)，各使用1.50g，除此以外依和比較例1同樣的程序，獲得液晶配向劑(AL-1)~(AL-7)。

針對上述製備之試樣溶液，彙整如下列表1。

【0112】

[表1]

	液晶配向劑	聚醯胺酸 1	末端修飾劑		聚醯胺酸 2
			種類	添加量 (mmol)	
比較例 1	AL-C1	PAA-0	無	-	PAA-B1
實施例 1	AL-1	PAA-1	AD-1	1.094	
實施例 2	AL-2	PAA-2	AD-2	1.094	
實施例 3	AL-3	PAA-3	AD-3	1.094	
實施例 4	AL-4	PAA-4	AD-4	1.094	
實施例 5	AL-5	PAA-5	AD-5	1.094	
實施例 6	AL-6	PAA-6	AD-6	1.094	
實施例 7	AL-7	PAA-7	AD-7	1.094	

【0113】

[液晶胞之製作]

製作具備FFS模式液晶顯示元件之構成之液晶胞。

首先準備附電極之基板。基板使用為35mm×40mm之長方形且厚度為0.7mm之玻璃基板。在基板上形成構成作為第1層之對向電極之具滿版狀之圖案之ITO電極(厚度：50nm 電極寬：縱20mm 橫10mm)，在第1層之對向電極之上形成了作為第2層之依CVD(化學蒸鍍)法成膜之SiN(氮化矽)膜。第2層之SiN膜，係使用作為層間絕緣膜作用之膜厚300nm之膜。第2層之SiN膜之上，配置作為第3層之將ITO膜圖案化而形成之梳齒狀之畫素電極，形成第1畫素及第2畫素2個畫素，各畫素之尺寸為縱10mm，橫約5mm。此時第1層之對向電極與第3層之畫素電極，利用第2層之SiN膜之作用而電絕緣。

第3層之畫素電極，具有中央部分以內角160°彎曲之寬3μm之電極要素被以隔開6μm之間隔而成平行之方式多個排列之梳齒形狀，1個畫素以連接多個電極要素之彎曲部之線為邊界，各別具有第1區及第2區。

然後將上述比較例1及實施例1~7獲得之液晶配向劑AL-C1及AL-1~AL-7各別以孔徑1.0μm之濾器過濾後，以旋塗法塗佈在上述準備之附電極之基板(第1玻璃基板)之表面、及背面已成膜ITO膜之具有高度4μm之柱狀間隔件之玻璃基板(第2玻璃基板)之表面。然後，於80°C之熱板上使其乾燥2分鐘後，於230°C之IR

型烘箱進行30分鐘煅燒，形成厚度100nm之塗膜。對於此塗膜面通過偏光板照射經消光比26：1之直線偏光之波長254nm之紫外線500mJ/cm²，施以配向處理，再於230°C之IR型烘箱進行30分鐘煅燒，獲得附液晶配向膜之基板。又，上述附電極之基板形成之液晶配向膜，經使以畫素折曲部之內角等分方向與液晶之配向方向成直交之方式配向處理，第2玻璃基板形成之液晶配向膜經使製作液晶胞時第1玻璃基板上之液晶之配向方向與第2玻璃基板上之液晶之配向方向成一致之方式進行配向處理。將上述2片基板作為一組，保留液晶注入口而於周圍印刷密封劑(三井化學公司製XN-1500T)，貼合另1片基板，使液晶配向膜面面對的配向方向成為0°。之後將密封劑於150°C進行60分鐘加熱處理，使其硬化而製作空胞。對此空胞利用減壓注入法注入液晶MLC-3019(默克公司製)，將注入口密封，獲得FFS驅動液晶胞。之後將獲得之液晶胞於120°C加熱1小時，放置一晚後用於評價。

【0114】

[對比度之面內均勻性之評價]

使用AXOMETRICS公司製之AxoStep高精度Mueller矩陣成像偏光計，實施液晶胞之扭轉角度之變異之評價。將上述製作之液晶胞設置在測定台座，於無施加電壓之狀態，測定畫素面內之圓形延遲(Circular Retardance)之分布，算出標準偏差 σ 之3倍 3σ 。針對面內均勻性，若此 3σ 之值越小則可謂越良好。針對評價基準，當上述 3σ 值各為1.50以下時評為「◎」，比1.50大且為2.00以下時評為「○」，比2.00大時評為「×」。

比較例1及實施例1~7中之對比度之面內均勻性之評價結果，如下列表2所示。

【0115】

[表2]

	液晶配向劑	末端修飾劑種類	對比面內均勻性	
			3σ 值(°)	評價
比較例 1	AL-C1	無	2.10	×
實施例 1	AL-1	AD-1	1.69	○
實施例 2	AL-2	AD-2	1.45	◎
實施例 3	AL-3	AD-3	1.62	○
實施例 4	AL-4	AD-4	1.43	◎
實施例 5	AL-5	AD-5	1.78	○
實施例 6	AL-6	AD-6	1.62	○
實施例 7	AL-7	AD-7	1.79	○

【0116】

如表2所示，使用含有經末端修飾劑AD-1~AD-7予以末端修飾之聚醯胺酸之實施例1~7之液晶配向劑AL-1~AL-7獲得之液晶配向膜，相較於使用未含有經末端修飾之聚醯胺酸之比較例1之液晶配向劑AL-C1獲得之液晶配向膜，對比度之面內均勻性較良好。

[產業利用性]

【0117】

由本發明之液晶配向劑獲得之液晶配向膜，能合適地使用在IPS驅動方式、FFS驅動方式之液晶顯示元件為代表之各種液晶顯示元件。且該等顯示元件不限於以顯示為目的之液晶顯示器，在控制透光及阻斷光之調光窗、光閘等亦有用。

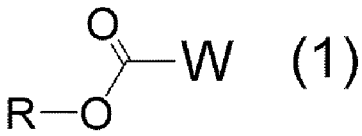
【0118】

又，在此引用2021年10月18日提申之日本專利出願2021-170564號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容且援用作為本發明之說明書之揭示。

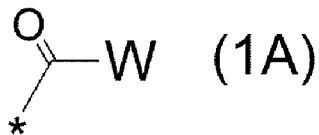
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種液晶配向劑，含有聚合物(A)，該聚合物(A)係選自由使含有選自由四羧酸二酐及其衍生物構成之群組中之至少一個化合物之四羧酸衍生物成分、二胺成分、及下式(1)表示之活性酯化合物(B)反應而獲得之聚醯亞胺前驅物、為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之一者以上，且該聚合物(A)含有來自該活性酯化合物(B)之下式(1A)表示之基，



式(1)中，W表示具有1個以上之選自由 * 1-NH(Boc)、* 1-N(Boc)₂、及「* 1-N(Boc)-* 1)」(* 1表示和碳原子鍵結之原子鍵)構成之群組中之保護胺基部位之基且不為Boc基之碳數1~30之有機基，Boc表示第三丁氧基羰基，R表示活性酯形成基，惟R表示來自N-羥基琥珀醯亞胺之基時，W具有2個以上之該保護胺基部位，



式(1A)中，W和式(1)同義，*表示和聚合物鍵結之原子鍵。

【請求項2】

如請求項1之液晶配向劑，其中，該R係從選自1-羥基苯并三唑、1-羥基-7-氮雜苯并三唑、N-羥基琥珀醯亞胺、2-氰基-2-(羥基亞胺基)乙酸乙酯、3,4-二氫-3-羥基-4-側氧基-1,2,3-苯并三吡啶、N-羥基-5-降莖烯-2,3-二羧基醯亞胺、2,3,4,5,6-五氟苯酚、及6-氯-1-羥基-1H-苯并三唑之羥基化合物取走了羥基之基。

【請求項3】

如請求項1或2之液晶配向劑，其中，該W係從「W-COOH」(W和式(1)同義)表示之羧酸(W)取走了羧基之基，

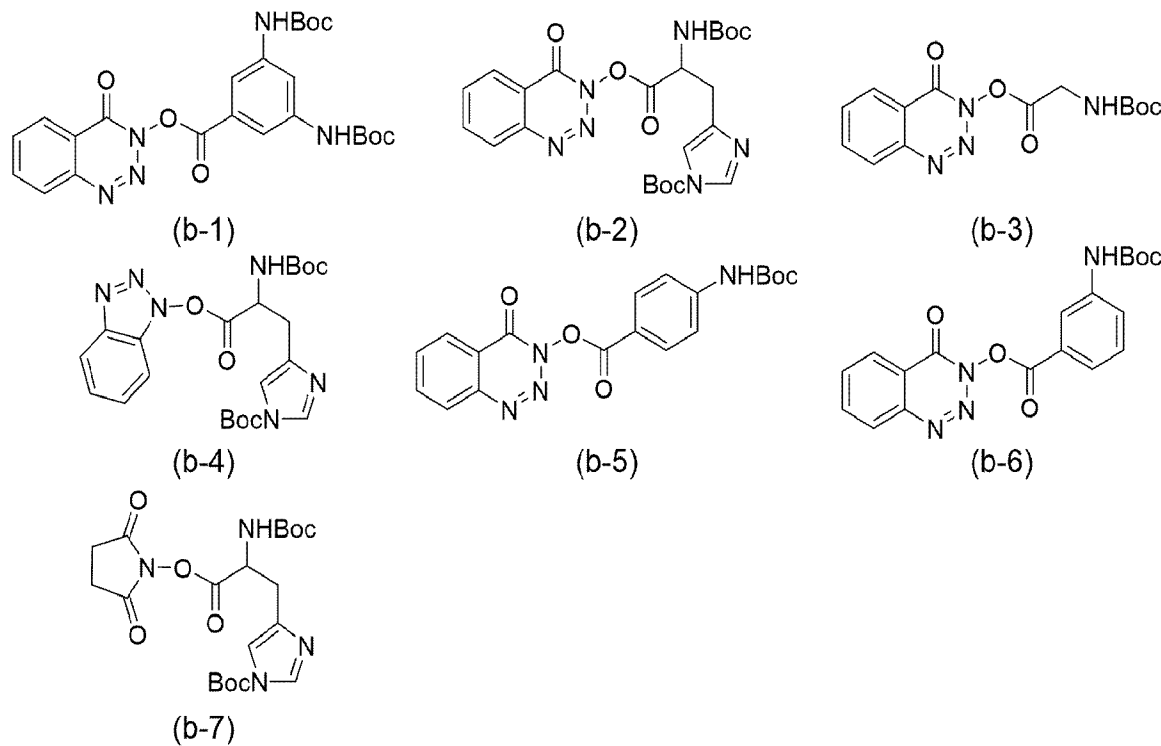
該羧酸(W)係藉由將含羧基之單胺(mA)、或具有2個以上之胺基之含羧基之多胺(pA)擁有之胺基予以保護而獲得。

【請求項4】

如請求項3之液晶配向劑，其中，該羧酸(W)、單胺(mA)、及多胺(pA)具有含氮原子之雜環或其衍生物。

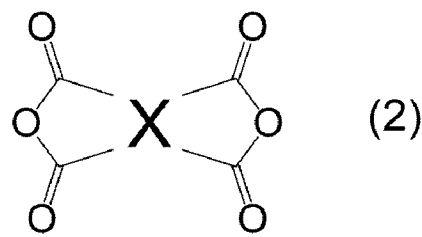
【請求項5】

如請求項1至4中任一項之液晶配向劑，其中，該活性酯化合物(B)為下式(b-1)~(b-7)表示之化合物中之至少任一者，

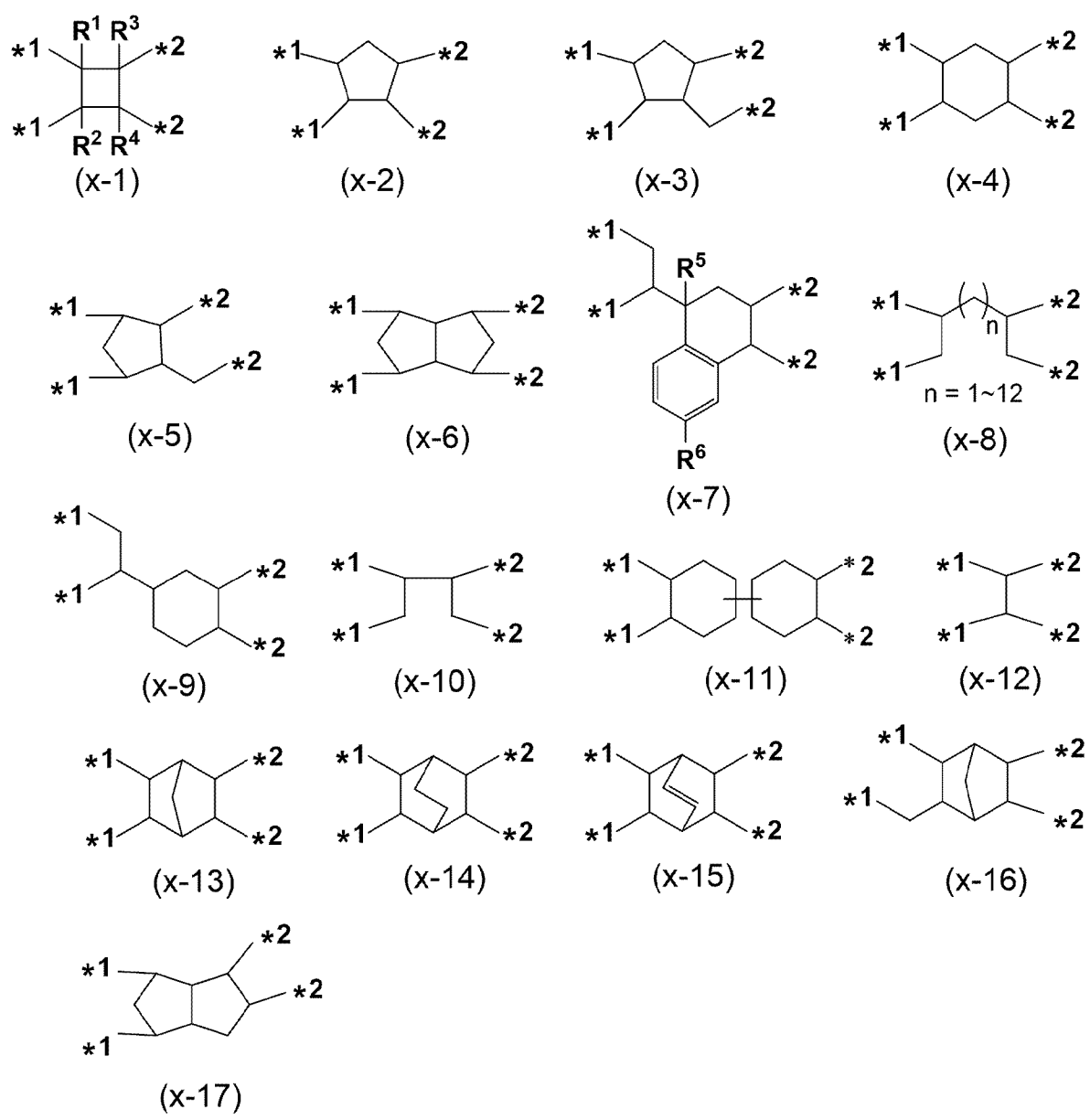


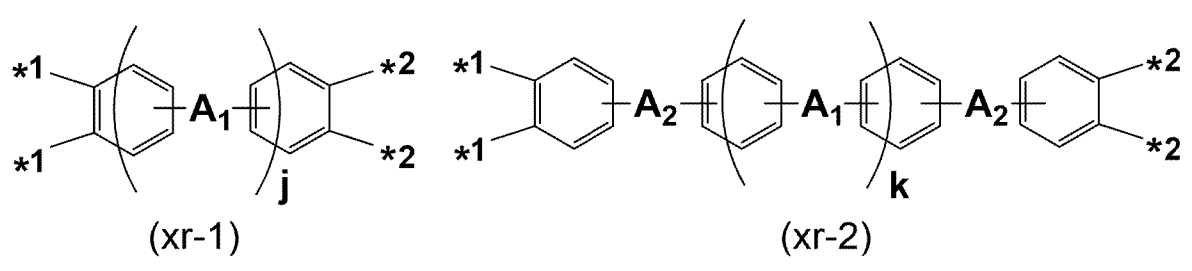
【請求項6】

如請求項1至5中任一項之液晶配向劑，其中，該四羧酸衍生物成分含有下式(2)表示之四羧酸二酐，



式(2)中，X表示選自由下式(x-1)~(x-17)、及下式(xr-1)~(xr-2)構成之群組中之結構，

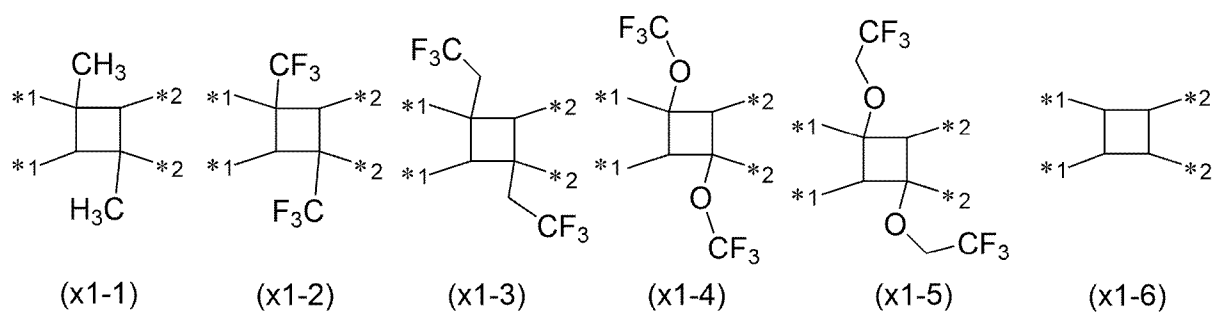




式(x-1)中，R¹~R⁴各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~6之炔基、含有氟原子之碳數1~6之1價有機基、碳數1~6之烷氧基、碳數2~6之烷氧基烷基、碳數2~6之烷氧基羰基、或苯基，式(x-7)中，R⁵及R⁶各自獨立地表示氫原子或甲基，式(xr-1)~(xr-2)中，j及k為0或1之整數，A₁及A₂各自獨立地表示單鍵、-O-、-CO-、-COO-、伸苯基、磺醯基、或醯胺基，式(xr-2)中之多個A₂可各相同也可不同，*1係鍵結於其中一酸酐基之原子鍵，*2係鍵結於另一酸酐基之原子鍵。

【請求項7】

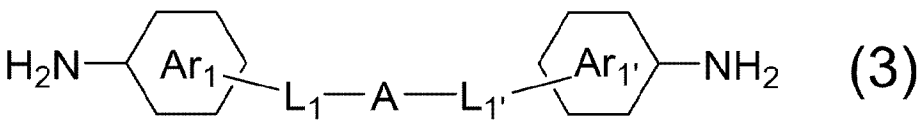
如請求項6之液晶配向劑，其中，該式(x-1)係選自由下式(x1-1)~(x1-6)構成之群組，



*1係鍵結於其中一酸酐基之原子鍵，*2係鍵結於另一酸酐基之原子鍵。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之液晶配向劑，其中，該二胺成分含有下式(3)表示之二胺，



式(3)中，Ar₁及Ar₁'各自獨立地表示苯環、聯苯結構、或萘環，該苯環、該聯苯結構、或該萘環上之1個以上之氫原子亦可被1價基取代，L₁及L₁'各自獨立地表示單鍵、-O-、-C(=O)-、-C(=O)-O-或-O-C(=O)-，A表示-CH₂-、碳數2~12之伸烷基、或該伸烷基之碳-碳鍵之間插入了-O-、-C(=O)-O-、及-O-C(=O)-中之至少任一基而成之2價有機基，A擁有之任意氫原子亦可被鹵素原子取代。

【請求項9】

一種液晶配向膜之製造方法，包括下列步驟：

將如請求項1至8中任一項之液晶配向劑塗佈在基板並煅燒，視需要對於獲得之膜照射經偏光之放射線。

【請求項10】

如請求項9之液晶配向膜之製造方法，其中，該煅燒之煅燒溫度為150~250℃。

【請求項11】

一種液晶配向膜，係由如請求項1至8中任一項之液晶配向劑形成而成。

【請求項12】

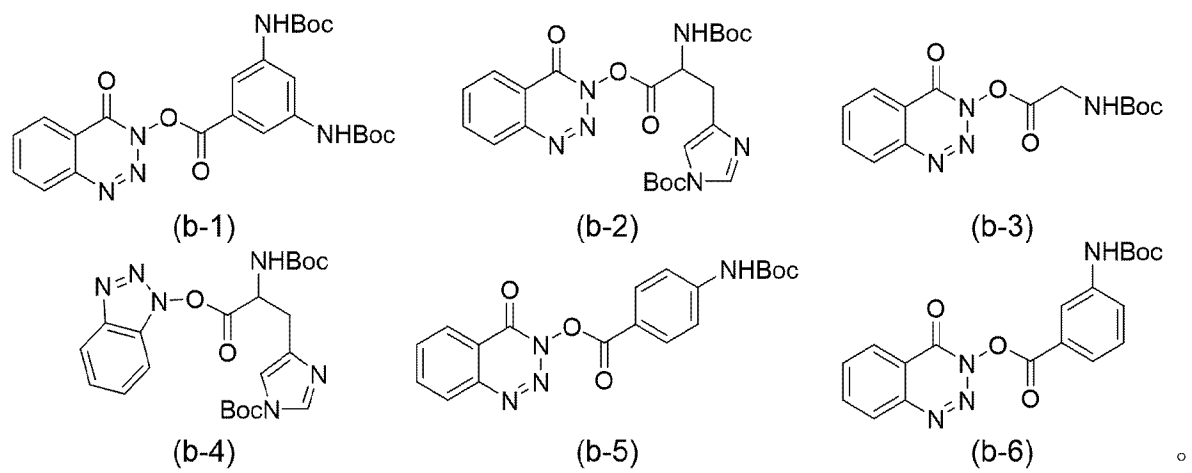
一種液晶顯示元件，具備如請求項11之液晶配向膜。

【請求項13】

如請求項12之液晶顯示元件，係IPS驅動方式或FFS驅動方式。

【請求項14】

一種下式(b-1)~(b-6)表示之化合物，



【請求項15】

一種聚合物(A)，該聚合物(A)係選自由使含有選自由四羧酸二酐及其衍生物構成之群組中之至少一個化合物之四羧酸衍生物成分、二胺成分、及下式(b-1)~(b-7)表示之活性酯化合物反應而獲得之聚醯亞胺前驅物、為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之一者以上，且該聚合物(A)含有來自該活性酯化合物之基，

