



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I869550 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：110106240

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 23 日

(51) Int. Cl. : C09K19/56 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08G73/08 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(30) 優先權：2020/04/10 日本

2020-070904

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

(72) 發明人：大田政太郎 OTA, SYOTARO (JP)；中家直樹 NAKAIE, NAOKI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201223992A

TW 201343720A

TW 201936911A

TW 2011139386A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 80 頁

(54) 名稱

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

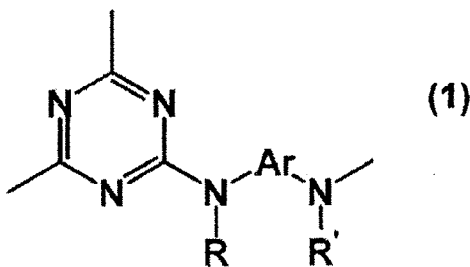
(57) 摘要

提供形成具有高的折射率但不具有著色性，因此具有高的光透過率之液晶配向膜的液晶配向劑，及形成在上述特性以外一併具有高的垂直配向性之液晶配向膜的液晶配向劑。

含有下述(A)成分及(B)成分之液晶配向劑：

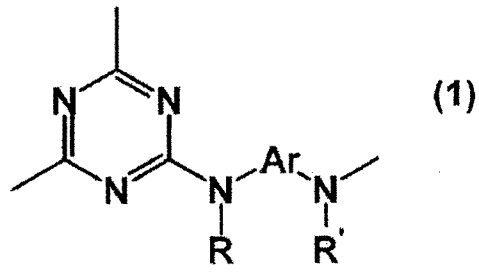
(A)成分：選自由聚醯亞胺前驅體及該聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化物的聚醯亞胺所成之群的至少 1 種聚合物(A)、

(B)成分：以包含下述式(1)表示之重複單位結構，具有至少 1 個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，經具有交聯基之芳基胺基封端為特徵的聚合物(B)。



特徵化學式：

式(1)





I869550

【發明摘要】

【中文發明名稱】

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

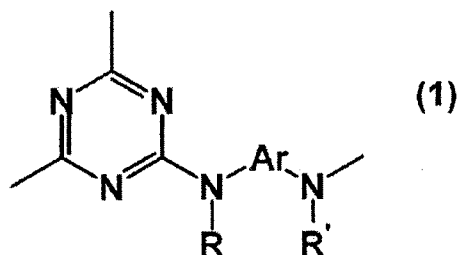
【中文】

提供形成具有高的折射率但不具有著色性，因此具有高的光透過率之液晶配向膜的液晶配向劑，及形成在上述特性以外一併具有高的垂直配向性之液晶配向膜的液晶配向劑。

含有下述(A)成分及(B)成分之液晶配向劑：

(A)成分：選自由聚醯亞胺前驅體及該聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化物的聚醯亞胺所成之群的至少1種聚合物(A)、

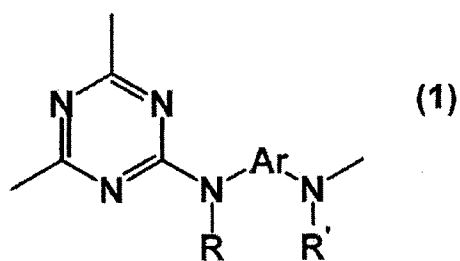
(B)成分：以包含下述式(1)表示之重複單位結構，具有至少1個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，經具有交聯基之芳基胺基封端為特徵的聚合物(B)。



【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

【技術領域】

【0001】本發明係關於液晶配向劑、由該液晶配向劑所得到的液晶配向膜及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。

【先前技術】

【0002】以往，作為液晶顯示元件，係開發了電極結構或所使用的液晶分子之物性等不同的各種驅動方式，例如已知有 TN(Twisted Nematic) 型或 STN(Super Twisted Nematic) 型、VA(Vertical Alignment) 型、IPS(In-Plane Switching)型、FFS(fringe field switching)型等之各種顯示元件。

液晶顯示元件，一般而言，係將一對電極基板配置為以特定間隙(數 μm)互為對向，並且於電極基板之間封入液晶而構成。此外，係藉由在構成電極基板之各電極的透明導電膜間施加電壓，來進行液晶顯示元件的顯示。又，此等液晶顯示元件，具有用以使液晶分子配向之液晶配向膜。液晶配向膜之材料，例如已知有聚醯胺酸(聚醯胺酸)或聚醯胺酸酯、聚醯亞胺等(參照專利文獻1等)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2016-080458號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 液晶顯示元件中的上述透明導電膜，通常，係藉由以氧化銦為主成分，並於其中摻雜數%之氧化錫的組成物(ITO)而形成，但其折射率係與液晶配向膜之折射率不同而具有高值。因此，欲使來自顯示光源的光透過電極基板時，光會於各電極基板中透明導電膜與液晶配向膜之界面反射。其結果，無法充分得到電極基板之光透過率，會招致顯示輝度降低的不良狀況。

特別是近年來如4K或8K之超高精細面板係被開發，但此等面板中黑色矩陣(BM)或TFT等之占有率變大，面板之開口率降低，因此顯示部之透過率提高受到重視。

【0005】 因而，本發明者等，由若使透明導電膜的折射率與液晶配向膜的折射率之差縮小，則可消除上述不良狀況的觀點，為了提高液晶配向膜之折射率，對於其形成材料進行各種探討。具體而言，為了提高液晶配向膜之折射率，係探索了各種於形成液晶配向膜之液晶配向劑中所含有的聚合物種類。

【0006】 其結果，得知藉由選擇特定之聚合物，可得到具有近似於透明導電膜的折射率之高的折射率之液晶配

向膜，但另一方面，形成具有高的折射率之液晶配向膜的聚合物，在多數情況下具有著色性。因此，由含有具有著色性之聚合物的液晶配向劑所形成之液晶配向膜，光的透過率降低，招致顯示亮度之降低，結果上述目的未達成。又，得知垂直配向性高的液晶配向膜，因側鏈結構的影響，難以得到高的折射率，具有高的折射率與垂直配向性之液晶配向膜受到需求。

【0007】 鑑於上述實情，本發明之目的為提供形成具有高的折射率但不具有著色性，因此具有高的光透過率之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得到的液晶配向膜，及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。進一步係提供形成在上述特性以外一併具有高的垂直配向性之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得到的液晶配向膜，及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本發明者為了達成上述課題而進行深入研究的結果，發現含有特定聚合物之液晶配向劑，就達成上述目的而言為有效，而完成本發明。

【0009】 本發明為包含以下態樣者。

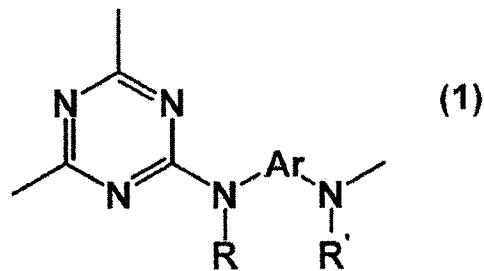
[1]一種液晶配向劑，其特徵為含有下述(A)成分及(B)成分；

(A)成分：選自由聚醯亞胺前驅體及該聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化物的聚醯亞胺所成之群的至少1種聚合物

(A)、

(B)成分：以包含下述式(1)表示之重複單位結構，具有至少1個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，經具有交聯基之芳基胺基封端為特徵的聚合物(B)；

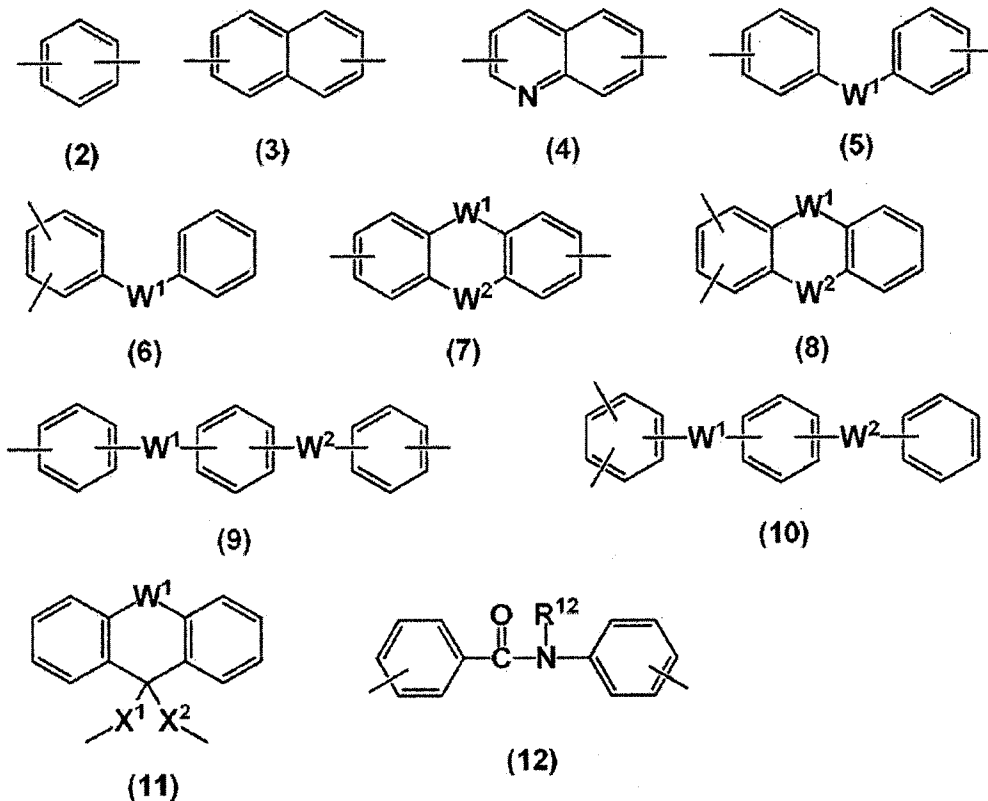
【化1】



(R及、R'，係彼此獨立地表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基，或芳烷基，

Ar表示選自式(2)~(12)表示之群的至少1種)；

【化2】



(式(2)~(12)之芳香環上的任意氫原子亦可被取代，

R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之烷基，

W^1 及 W^2 ，係彼此獨立地表示單鍵、 $-CR^{95}R^{96}-$ (R^{95} 及 R^{96} ，係彼此獨立地表示氫原子或碳數1~10之烷基(惟，此等亦可一起形成環))、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ ，或 $-NR^{97}-$ (R^{97} 表示氫原子、碳數1~10之烷基或苯基)，

X^1 及 X^2 ，係彼此獨立地表示單鍵、碳數1~10之伸烷基，或 $-Y_1-Ph-Y_2-$ (Ph 表示伸苯基，伸苯基上的任意氫原子亦可被取代， Y_1 及 Y_2 ，係彼此獨立地表示單鍵或碳數1~10之伸烷基)表示之基)。

[發明之效果]

【0010】 依照本發明，可提供形成具有高的折射率但不具有著色性，因此具有高的光透過率之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得到的液晶配向膜，及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。進一步地，可提供形成在上述特性以外一併具有高的垂直配向性之液晶配向膜的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得到的液晶配向膜，及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]為顯示實施例所合成之化合物T-1之 ^1H-NMR 光

譜的測定結果之圖。

[圖2]為顯示實施例所合成之化合物 T-2 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的測定結果之圖。

【實施方式】

【0012】以下，詳細說明本發明之液晶配向劑、由該液晶配向劑所得到的液晶配向膜，及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件，但以下所記載之構成要件的說明，為作為本發明之一實施態樣之一例，並非特定於此等內容。

【0013】

(液晶配向劑)

本發明之液晶配向劑，含有下述(A)成分及(B)成分。

(A)成分：選自由聚醯亞胺前驅體及該聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化物的聚醯亞胺所成之群的至少1種聚合物(A)、

(B)成分：以包含上述式(1)表示之重複單位結構，具有至少1個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，經具有交聯基之芳基胺基封端為特徵的聚合物(B)。

以下各詳細說明(A)成分之聚合物(A)及(B)成分之聚合物(B)。

【0014】

<聚合物(A)>

本發明之液晶配向劑，含有選自由聚醯亞胺前驅體及該聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化物的聚醯亞胺所成之群的至

少1種聚合物(A)。構成(A)成分之聚合物，可由1種或2種以上之聚合物構成。

再者，聚醯亞胺前驅體，可列舉聚醯胺酸、聚醯胺酸酯，或聚醯胺酸-聚醯胺酸酯共聚物等，該聚醯亞胺前驅體較佳藉由使二胺成分與四羧酸成分進行聚合反應而得到。

【0015】

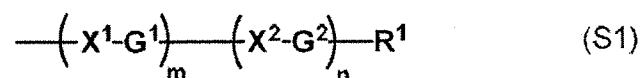
<<二胺成分>>

二胺成分可列舉具有選自由下述式(S1)~(S3)表示之結構所成之群的至少1種之二胺(a)；p-苯二胺、m-苯二胺、4-(2-(甲基胺基)乙基)苯胺、2,4-二胺基苯甲酸、2,5-二胺基苯甲酸、3,5-二胺基苯甲酸，或下述式(3b-1)~式(3b-4)表示之二胺化合物等之具有羧基之二胺；4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、1,2-雙(4-胺基苯基)乙烷、1,3-雙(4-胺基苯基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯基)丁烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,2-雙(4-胺基苯氧基)乙烷、1,2-雙(4-胺基-2-甲基苯氧基)乙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)丁烷、1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊烷、1,6-雙(4-胺基苯氧基)己烷、4-(2-(4-胺基苯氧基)乙氧基)-3-氟苯胺、二(2-(4-胺基苯氧基)乙基)醚、4-胺基-4'-(2-(4-胺基苯氧基)乙氧基)聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、1,4-二胺基萘、1,5-二胺

基萘、2,6-二胺基萘、2,7-二胺基萘、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)丙烷、1,3-雙(4-胺基苯乙基)脲等之具有脲鍵之二胺、甲基丙烯酸2-(2,4-二胺基苯氧基)乙酯、2,4-二胺基-N,N-二烯丙基苯胺等之末端具有光聚合性基之二胺、下述式(R1)~(R5)等之具有自由基起始功能之二胺、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽等之具有藉由光照射而顯示增感作用的光增感功能之二胺、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基咪唑、N-甲基-3,6-二胺基咪唑、下述式(z-1)~(z-18)等之具有雜環之二胺、下述式(Dp-1)~(Dp-9)等之具有二苯基胺骨架之二胺、具有下述式(5-1)~(5-10)等之基「-N(D)-」(D表示藉由加熱而脫離而取代為氫原子之保護基，較佳為tert-丁氧基羰基)之二胺、下述式(Ox-1)~(Ox-2)等之具有噁唑啉結構之二胺等之芳香族二胺，但不限定於此等。二胺成分可由1種或2種以上之二胺構成。

【0016】

【化3】



(X¹及X²係分別獨立地表示單鍵、-(CH₂)_a-(a為1~15之整數)、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或-((CH₂)_{a1}-A₁)_{m1}-(a₁為1~15之整數，A₁表

示氧原子或 $-\text{COO}-$ ， m_1 為 1~2 之整數。 m_1 為 2 時，複數個 a_1 及 A_1 係分別獨立地具有上述定義)。 G^1 及 G^2 係分別獨立地表示由碳數 6~12 之 2 價之芳香族基及碳數 3~8 之 2 價之脂環式基中選出的 2 價環狀基。前述環狀基上之任意氫原子，亦可經碳數 1~3 之烷基、碳數 1~3 之烷氧基、碳數 1~3 之含氟原子之烷基、碳數 1~3 之含氟原子之烷氧基或氟原子取代。 m 及 n 係分別獨立地為 0~3 之整數， $m+n$ 為 1~6 之整數、較佳為 1~4 之整數。 R^1 表示碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之烷氧基或碳數 2~20 之烷氧基烷基，形成 R^1 的任意氫原子亦可經氟原子取代)。

【0017】

【化 4】



(X^3 表示單鍵、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。 R^2 表示碳數 1~20 之烷基或碳數 2~20 之烷氧基烷基，形成 R^2 的任意氫原子亦可經氟原子取代)。

【0018】

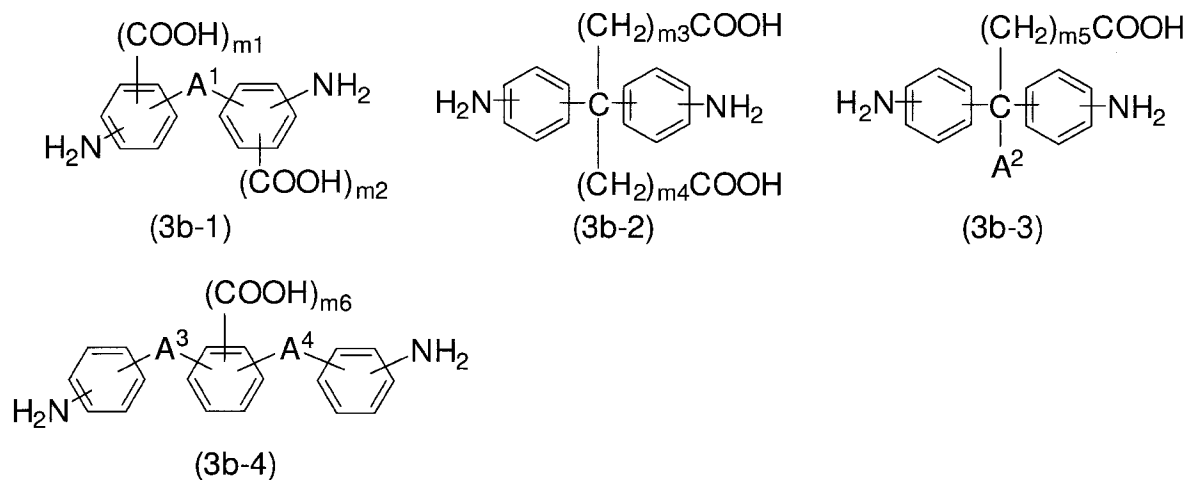
【化 5】



(X^4 表示 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。 R^3 表示具有類固醇骨架之結構)。

【0019】

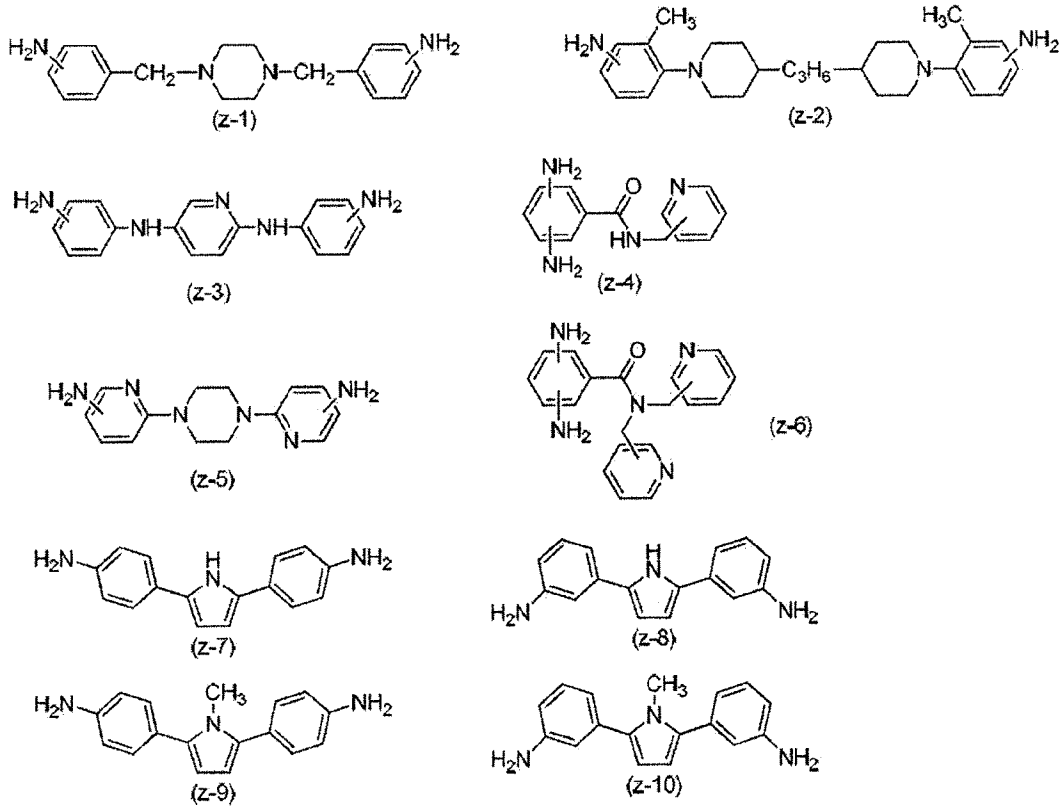
【化 6】



(式(3b-1)中， A^1 表示單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ ， m_1 及 m_2 係分別獨立地為0~4之整數，且 m_1+m_2 為1~4之整數。式(3b-2)中， m_3 及 m_4 係分別獨立地為1~5之整數。式(3b-3)中， A^2 表示碳數1~5之直鏈或分支烷基， m_5 為1~5之整數。式(3b-4)中， A^3 及 A^4 係分別獨立地表示單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 或 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ ， m_6 為1~4之整數)。

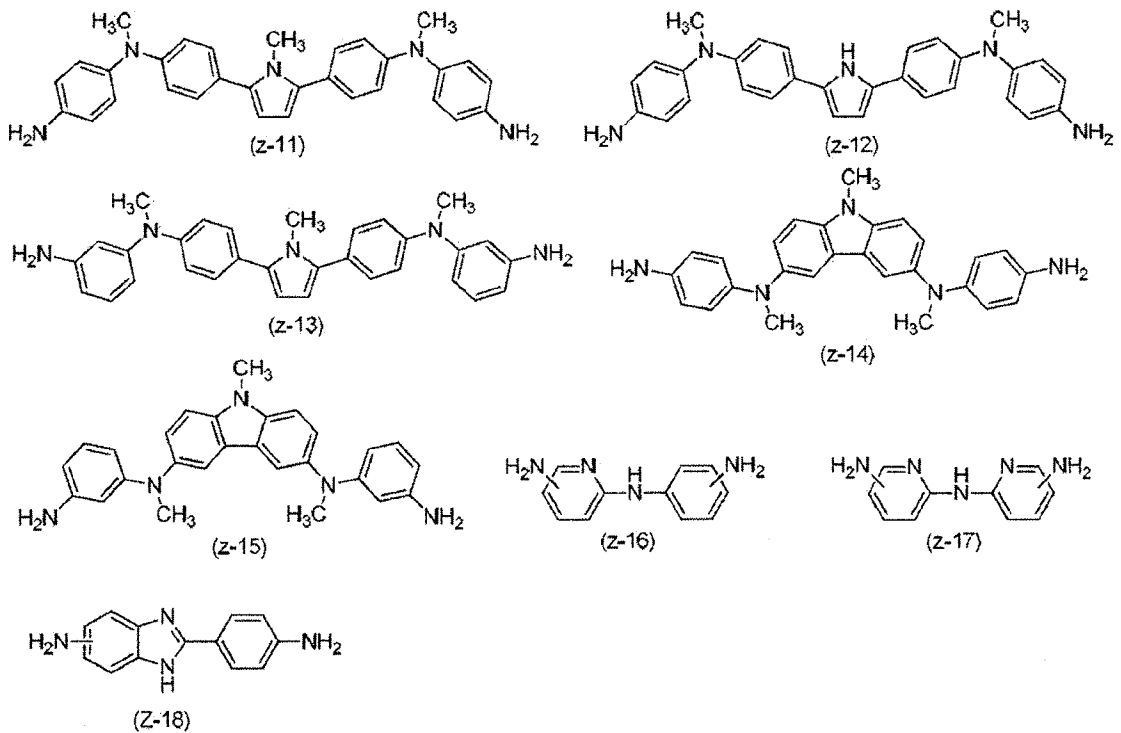
【 0020】

【化 7】



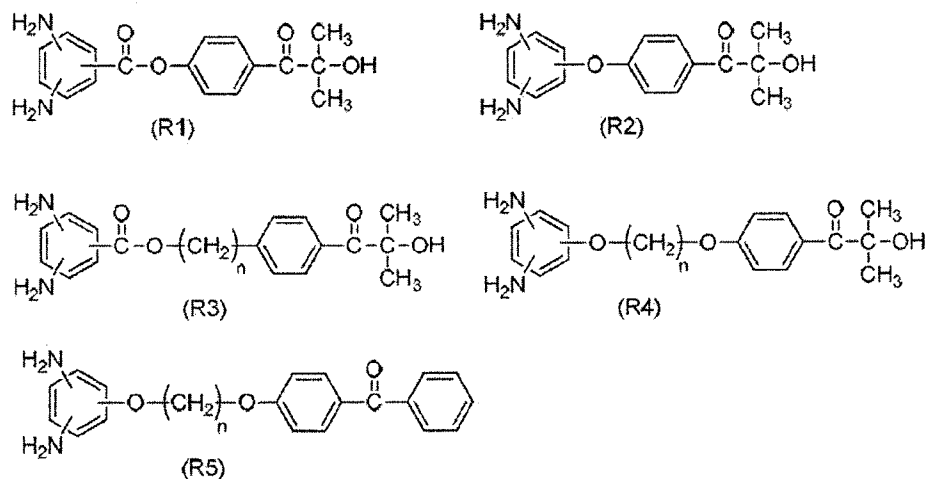
【 0021】

【化 8】



【 0022 】

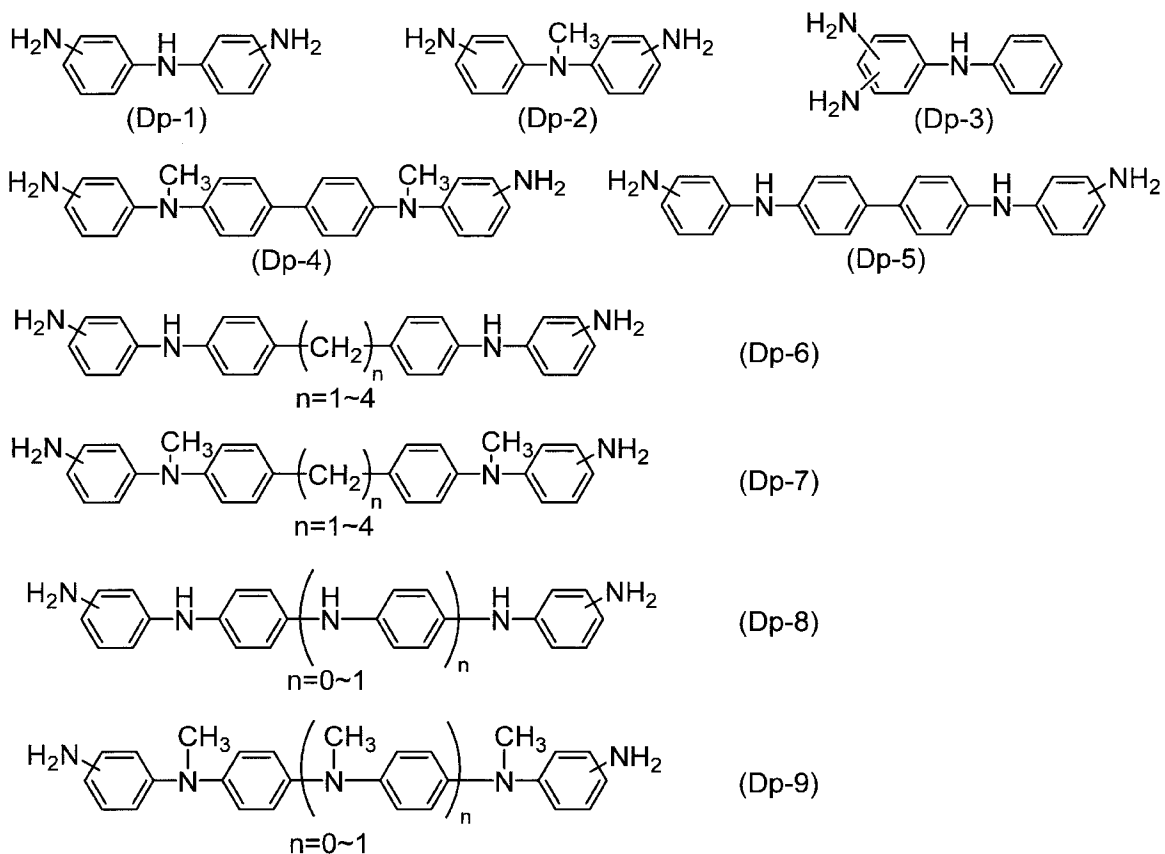
【化 9】



((R3)~(R5)中，n為1~6之整數)。

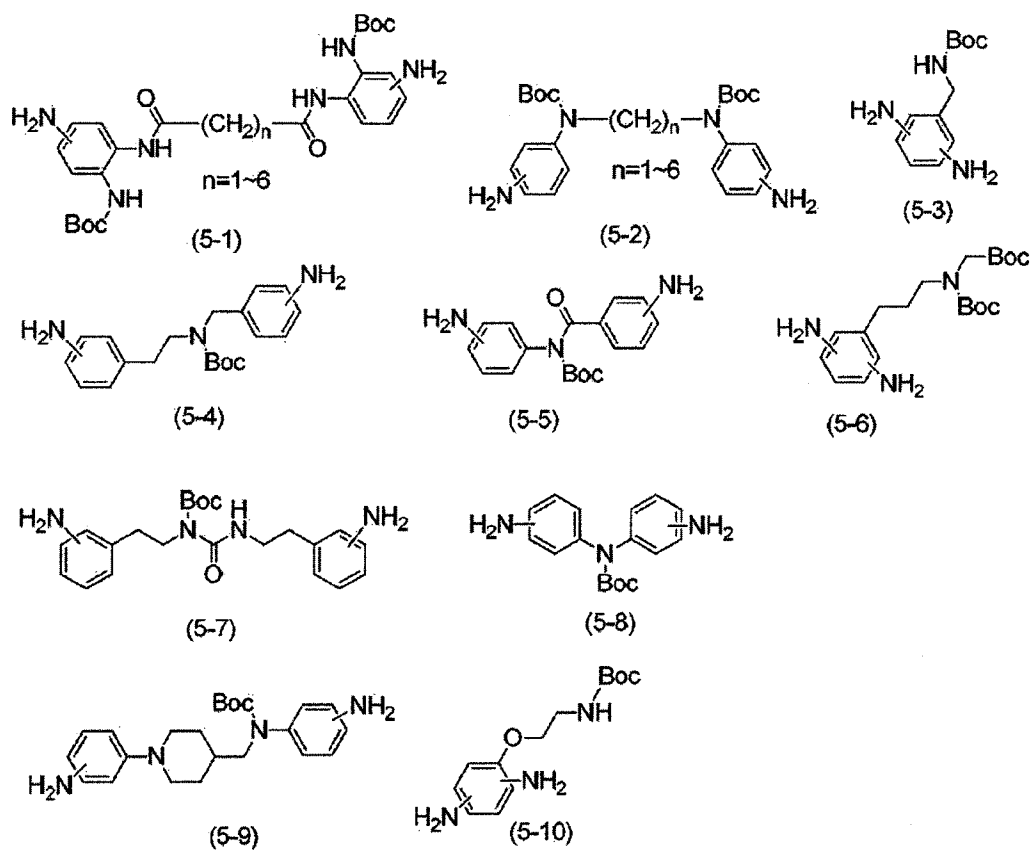
【 0023 】

【化 10】



【 0024 】

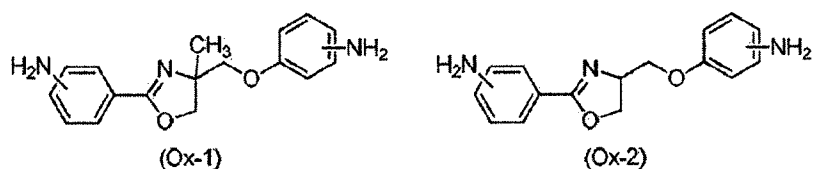
【化 1 1】



(Boc表示tert-丁氧基羰基)。

【 0025 】

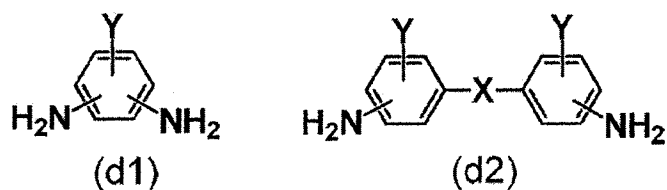
【化 1 2】



【 0026 】 作為二胺 (a)，較佳為具有至少一個苯環。更佳的具體例子可列舉下述式 (d1) 或式 (d2) 表示之二胺。

【 0027 】

【化 1 3】

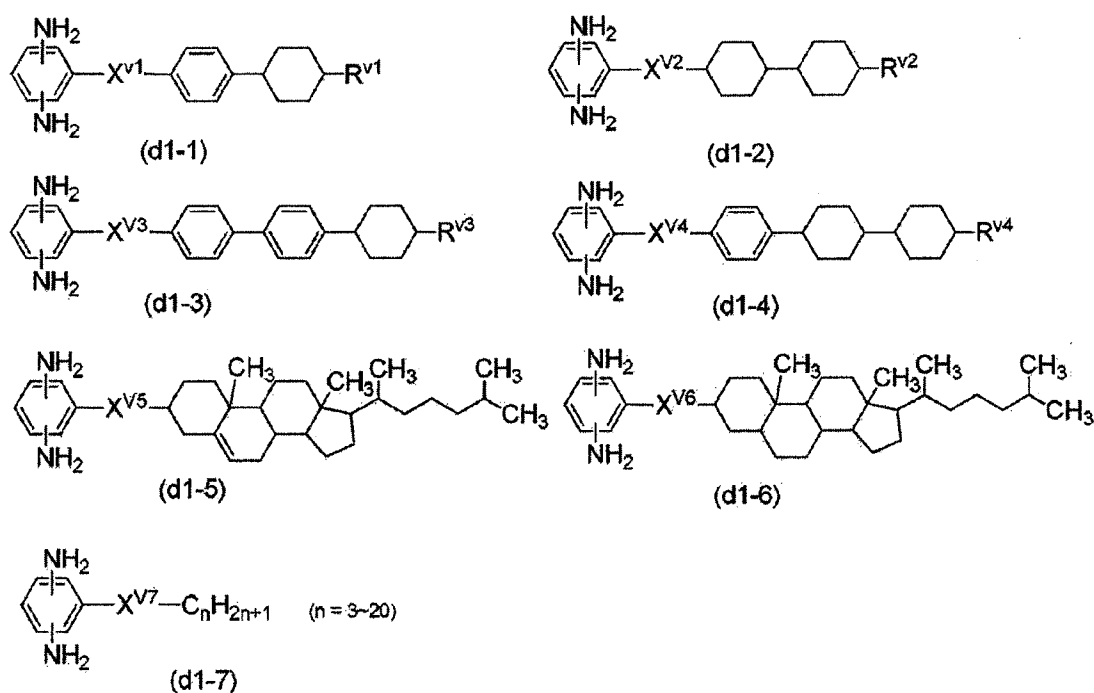


(X表示單鍵、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ ，或 $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ 。m為1~8之整數。Y表示上述式(S1)~(S3)之任一者的結構。式(d2)中，2個Y可彼此相同亦可相異)。

【0028】上述式(d1)表示之二胺之較佳例子，可列舉下述式(d1-1)~(d1-7)。上述式(d2)表示之二胺之較佳例子，可列舉下述式(d2-1)~(d2-6)。

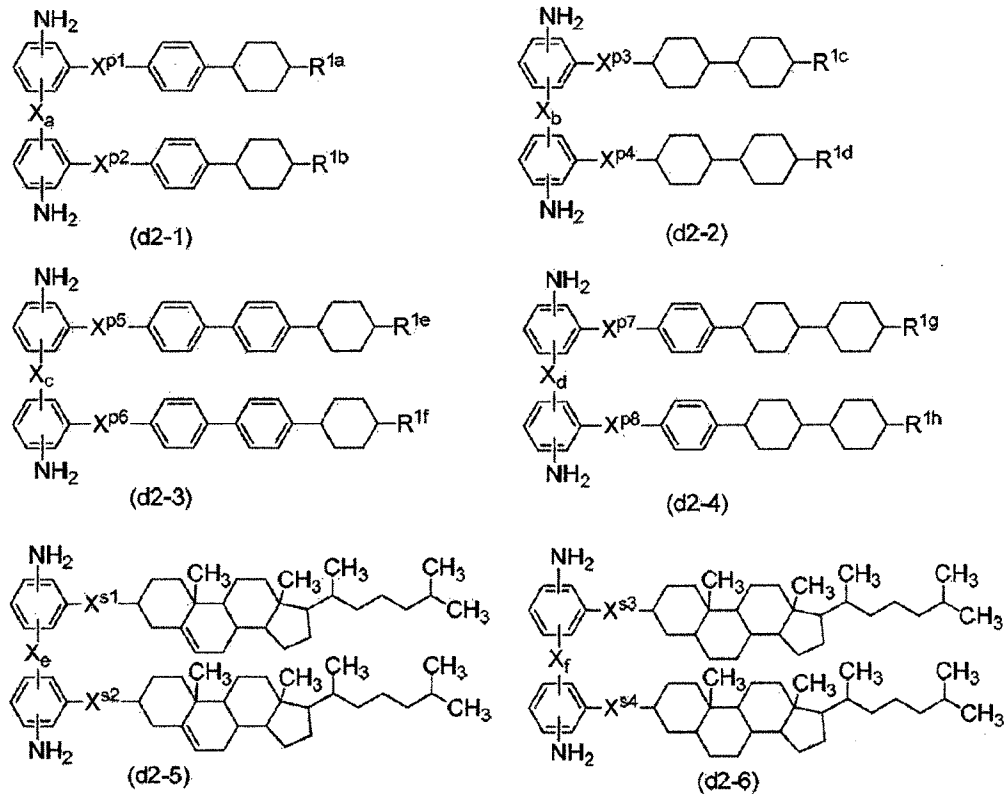
【0029】

【化 1 4】



【 0030 】

【化 1 5】



($X^{v1} \sim X^{v4}$ 、 $X^{p1} \sim X^{p8}$ 係分別獨立地表示 $-(CH_2)_a-$ (a 為 1~15 之整數)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ ，或 $-OCO-$ ， $X^{v5} \sim X^{v6}$ 、 $X^{s1} \sim X^{s4}$ 係分別獨立地表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ 。 X^{v7} 表示 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-COO-$ ，或 $-OCO-$ 。 $X_a \sim X_f$ 表示單鍵、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ (m 為 1~8 之整數)， $R^{v1} \sim R^{v4}$ 、 $R^{1a} \sim R^{1h}$ 係分別獨立地表示 $-C_nH_{2n+1}$ (n 為 1~20 之整數)、 $-O-C_nH_{2n+1}$ (n 為 2~20 之整數))。

【0031】具有上述自由基起始功能之二胺，或具有藉由光照射而顯示增感作用的光增感功能之二胺，就提高 PSA 型液晶顯示元件或 SC-PVA 模式用液晶顯示元件等之液

晶顯示元件的反應速度之觀點，於製造聚合物(A)時可使用1種或2種以上。

【0032】作為上述二胺成分，於上述之中，就適合地得到本發明之效果的觀點，尤佳為p-苯二胺、3,5-二胺基苯甲酸、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯甲酮、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、甲基丙烯酸2-(2,4-二胺基苯氧基)乙酯、2,4-二胺基-N,N-二烯丙基苯胺、上述式(R1)~(R5)表示之二胺、上述式(z-1)~(z-18)表示之二胺、上述式(Dp-1)~(Dp-9)表示之二胺、上述式(Ox-1)~(Ox-2)表示之二胺。

【0033】又，上述二胺成分，亦可列舉間苯二甲胺等之脂肪族二胺、4,4-亞甲基雙(環己基胺)等之脂環式二胺、國際公開第2016/125870號記載之二胺等。

【0034】

<<四羧酸成分>>

四羧酸成分，係指包含由四羧酸及四羧酸衍生物中選擇的至少一種之成分。四羧酸衍生物，可列舉四羧酸二鹵化物、四羧酸二酐、四羧酸二酯二鹵化物、四羧酸二酯等。四羧酸成分，可由1種或2種以上之四羧酸及四羧酸衍生物構成。

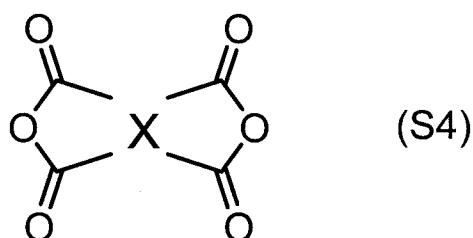
用以製造聚合物(A)之四羧酸成分，可列舉芳香族四羧酸二酐、脂肪族四羧酸二酐、脂環式四羧酸二酐，或此等之衍生物。此處，芳香族四羧酸二酐，為藉由包含鍵結於芳香環的至少1個羧基之4個羧基，進行分子內脫水所得

之酸二酐。脂肪族四羧酸二酐，為藉由鍵結於鏈狀烴結構之4個羧基進行分子內脫水所得之酸二酐。惟，不需要僅以鏈狀烴結構構成，其一部分亦可具有脂環式結構或芳香環結構。脂環式四羧酸二酐，為藉由包含鍵結於脂環式結構的至少1個羧基之4個羧基，進行分子內脫水所得之酸二酐。惟，此等4個羧基均未鍵結於芳香環。又，不需要僅以脂環式結構構成，其一部分亦可具有鏈狀烴結構或芳香環結構。

【0035】四羧酸成分，較佳為包含下述式(S4)表示之四羧酸二酐。

【0036】

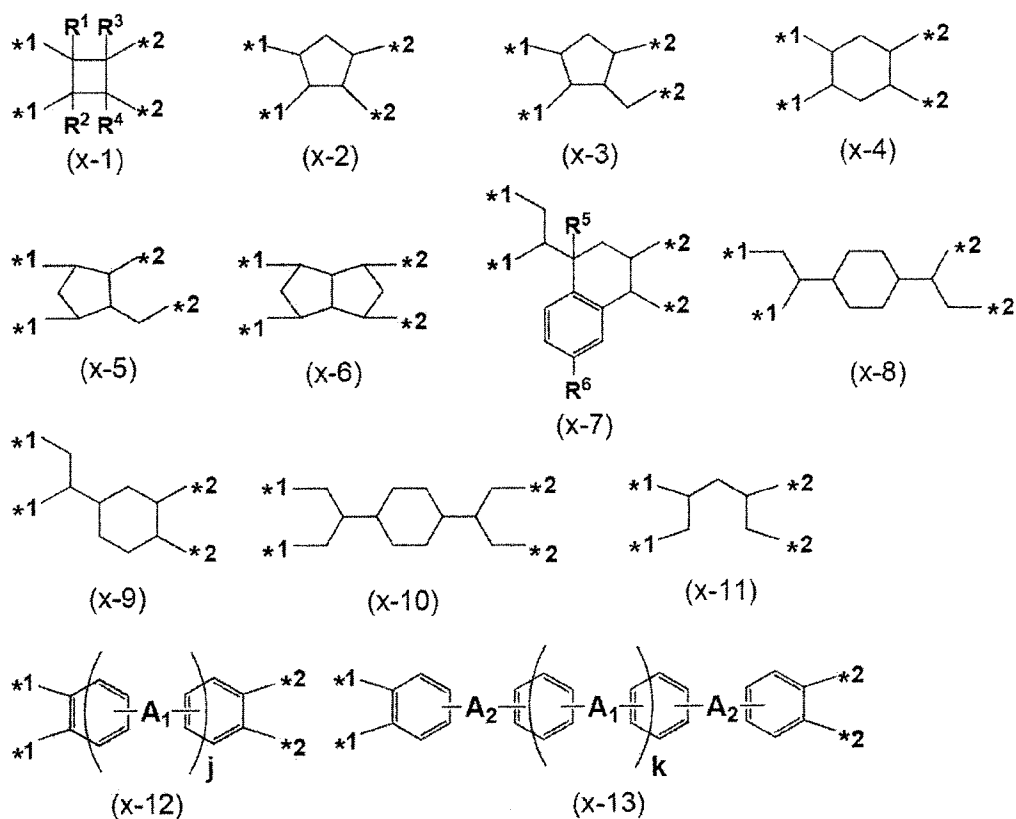
【化16】



(X表示選自由下述(x-1)~(x-13)所成之群的結構)。

【0037】

【化 1 7】

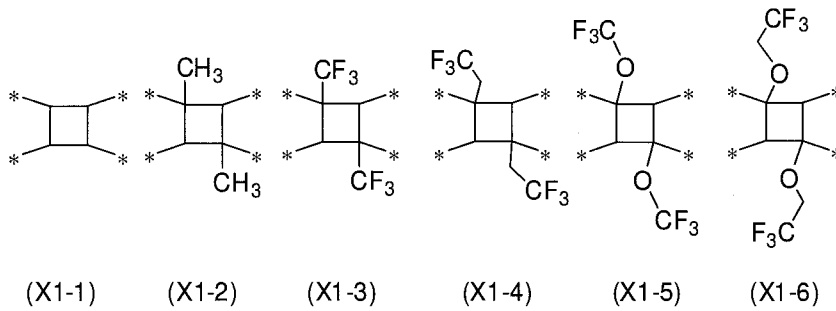


($R^1 \sim R^4$ 係分別獨立地表示氫原子；含有甲基、乙基、丙基、氯原子、氟原子之碳數1~6之1價有機基，或苯基。 R^5 及 R^6 係分別獨立地表示氫原子或甲基。 j 及 k 為0或1之整數， A_1 及 A_2 係分別獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、伸苯基、磺醯基，或醯胺鍵。 $*1$ 為鍵結於一方之酸酐基的鍵結部位， $*2$ 為鍵結於另一方之酸酐基的鍵結部位)。

【0038】上述式(x-1)之更佳的具體例子，可列舉下述式(X1-1)~(X1-6)。式中，*表示鍵結部位。

【0039】

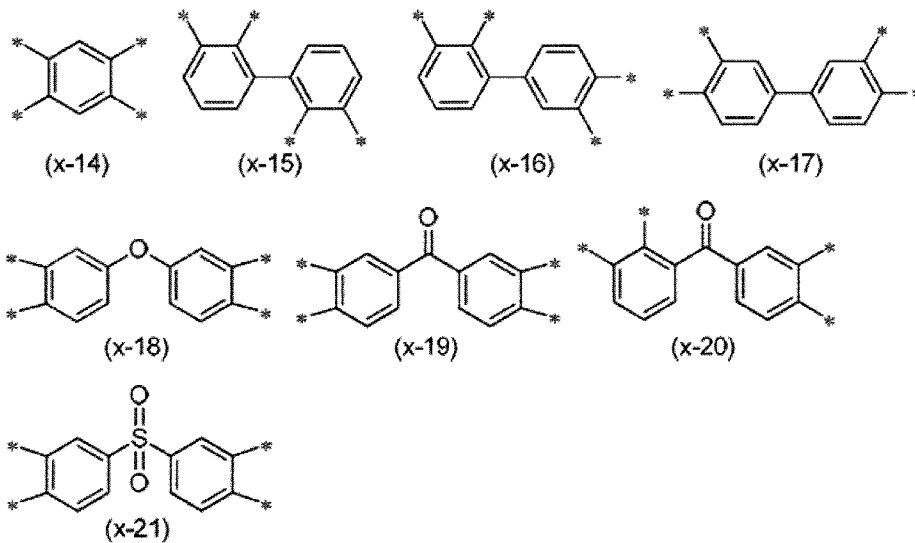
【化 1 8】



【 0040】 上述 (x-12) 及 (x-13) 之較佳的具體例子，可列舉下述式 (x-14)~(x-29)。再者，式中「*」表示鍵結部位。

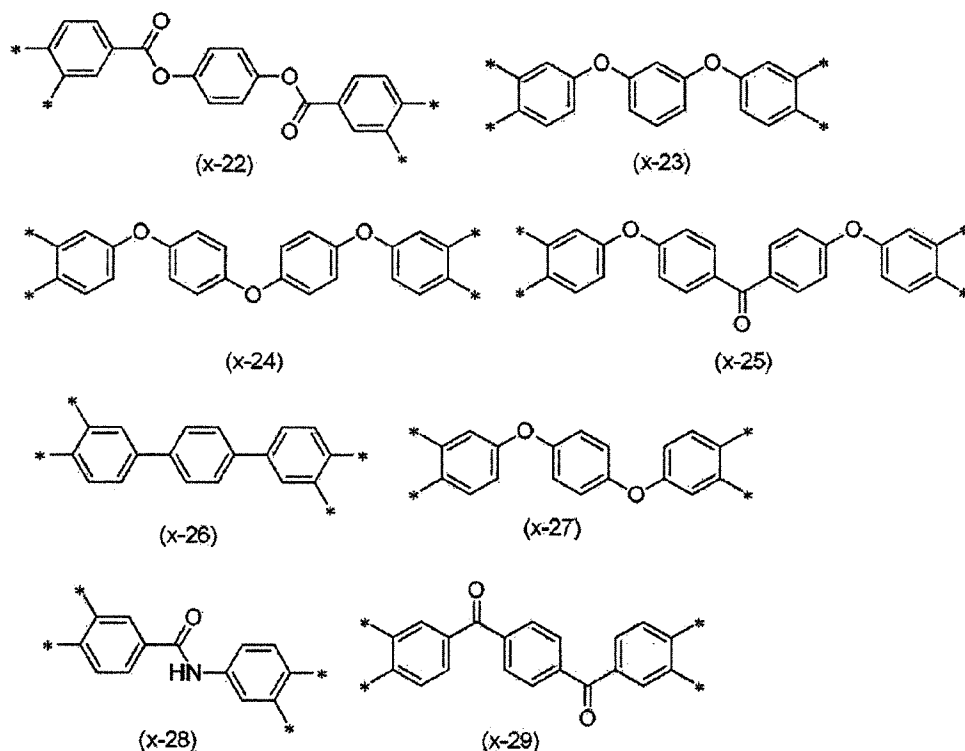
【 0041】

【化 1 9】



【 0042】

【化 2 0】



【0043】上述式(S4)表示之四羧酸二酐或其衍生物之較佳例子，可列舉X為上述式(x-1)~(x-7)及(x-11)~(x-13)的式(3)表示之四羧酸二酐或其衍生物。

【0044】

<聚合物(A)之製造方法>

本發明所用的聚合物(A)，例如可藉由如國際公開公報WO2013/157586記載之公知方法合成。

【0045】藉由使聚合物(A)中所得之聚醯亞胺前驅體閉環(醯亞胺化)，可得到聚醯亞胺。再者，本說明書中所稱之醯亞胺化率，係源自四羧酸二酐或其衍生物之醯亞胺基與羧基(或其衍生物)的合計量中，醯亞胺基所佔之比例。

【0046】本發明中使用的聚合物(A)之分子量，當考

慮到由其所得到的液晶配向膜之強度、膜形成時之作業性及塗膜性時，以藉由GPC(Gel Permeation Chromatography)法所測定之重量平均分子量計，較佳為5,000~1,000,000、更佳為10,000~150,000。

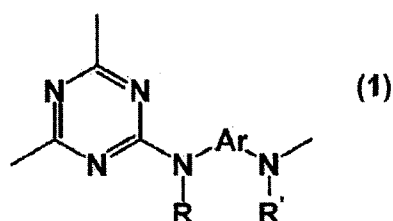
【0047】

<聚合物(B)>

本發明之液晶配向劑，含有以包含下述式(1)表示之重複單位結構，具有至少1個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，經具有交聯基之芳基胺基封端為特徵的聚合物(B)。構成(B)成分的聚合物，可由1種或2種以上之聚合物構成。

【0048】

【化21】

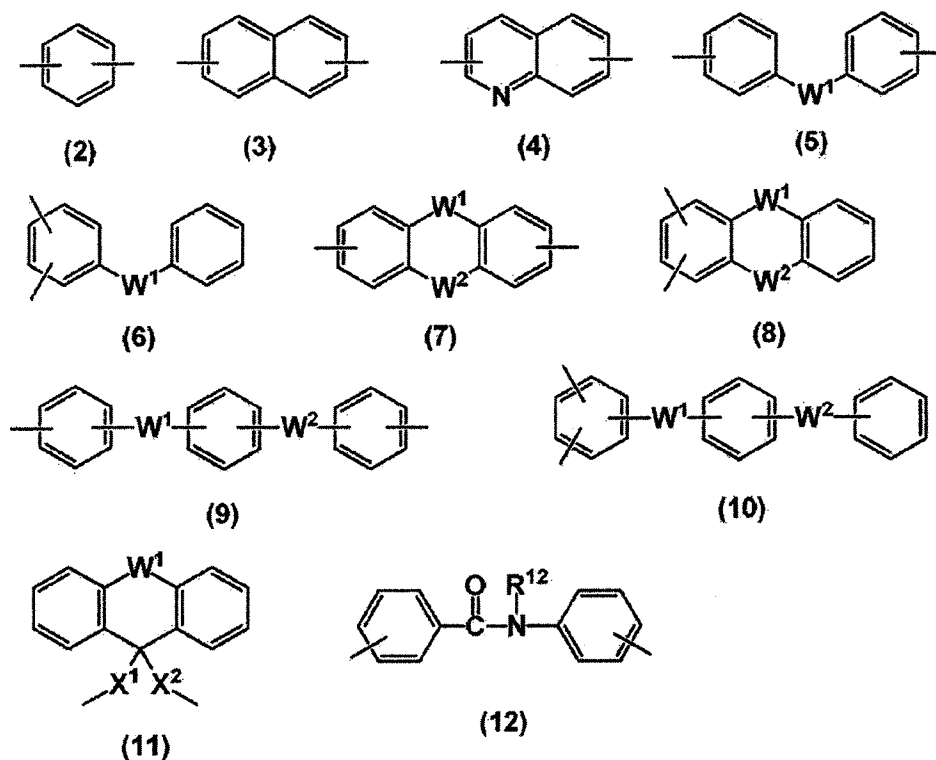


(R及R'，係彼此獨立地表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基，或芳烷基，

Ar表示選自式(2)~(12)表示之群的至少1種。

【0049】

【化 2 2】



(式(2)~(12)之芳香環上的任意氫原子亦可被取代，

R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之烷基，

W^1 及 W^2 ，係彼此獨立地表示單鍵、 $-CR^{95}R^{96}-$ (R^{95} 及 R^{96} ，係彼此獨立地表示氫原子或碳數1~10之烷基(惟，此等亦可一起形成環))、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ ，或 $-NR^{97}-$ (R^{97} 表示氫原子、碳數1~10之烷基或苯基)，

X^1 及 X^2 ，係彼此獨立地表示單鍵、碳數1~10之伸烷基，或 $-Y_1-Ph-Y_2-$ (Ph 表示伸苯基，伸苯基上的任意氫原子亦可被取代， Y_1 及 Y_2 ，係彼此獨立地表示單鍵或碳數1~10之伸烷基)表示之基)。

【0050】上述式(1)中， R 及 R' ，係彼此獨立地表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基，或芳烷基，就更提高折射率

之觀點，較佳均為氫原子。

本發明中，上述式(1)中的R、R'之烷基的碳數並無特殊限定，較佳為1~20，考慮到更加提高聚合物之耐熱性時，更佳為碳數1~10、又更佳為1~3。又，其結構係鏈狀、分支狀、環狀均可。

【0051】上述式(1)中的R、R'之烷基之具體例子，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、環丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基、1-乙基-2-甲基-n-丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙

基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等。

【0052】上述式(1)中的R、R'之烷氧基之碳數並無特殊限定，較佳為1~20，考慮到更提高聚合物之耐熱性時，更佳為碳數1~10、又更佳為1~3。又，其烷基部分之結構係鏈狀、分支狀、環狀均可。

【0053】上述式(1)中的R、R'之烷氧基之具體例子，可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、tert-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己氧基、1-甲基-n-戊氧基、2-甲基-n-戊氧基、3-甲基-n-戊氧基、4-甲基-n-戊氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基、1-乙基-2-甲基-n-丙氧基等。

【0054】上述式(1)中的R、R'之芳基之碳數並無特殊限定，較佳為6~40，考慮到更提高聚合物之耐熱性時，更佳為碳數6~16、又更佳為6~13。

上述式(1)中的R、R'之芳基之具體例子，可列舉苯

基、o-氯苯基、m-氯苯基、p-氯苯基、o-氟苯基、p-氟苯基、o-甲氧基苯基、p-甲氧基苯基、p-硝基苯基、p-氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、o-聯苯基、m-聯苯基、p-聯苯基、1-蔥基、2-蔥基、9-蔥基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等。

【0055】上述式(1)中的R、R'之芳烷基之碳數並無特殊限定，較佳為碳數7~20，其烷基部分，係直鏈、分支、環狀均可。

其具體例子，可列舉苄基、p-甲基苯基甲基、m-甲基苯基甲基、o-乙基苯基甲基、m-乙基苯基甲基、p-乙基苯基甲基、2-丙基苯基甲基、4-異丙基苯基甲基、4-異丁基苯基甲基、 α -萘基甲基等。

【0056】上述式(2)~(12)中的芳香環上之任意氫原子，亦可經鹵素原子、羧基、磺基、碳數1~10之可具有分支結構之烷基、碳數1~10之可具有分支結構之鹵化烷基，或碳數1~10之可具有分支結構之烷氧基取代。

【0057】上述式(2)~(12)中的芳香環上之取代基的鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

再者，上述式(2)~(12)中的芳香環上之取代基的烷基、烷氧基，可列舉與上述式(1)所例示的結構相同者。

【0058】上述式(2)~(12)中的芳香環上之取代基的碳數1~10之鹵化烷基，為上述碳數1~10之可具有分支結構之烷基中的至少1個氫原子經鹵素原子取代者，其具體例子，可列舉三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、3,3,3-

三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基、全氟丙基、4,4,4-三氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、全氟丁基、2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、全氟戊基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十一氟己基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟己基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基，及全氟己基。

【0059】上述式(11)中的 X^1 、 X^2 中的碳數1~10之伸烷基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基等。

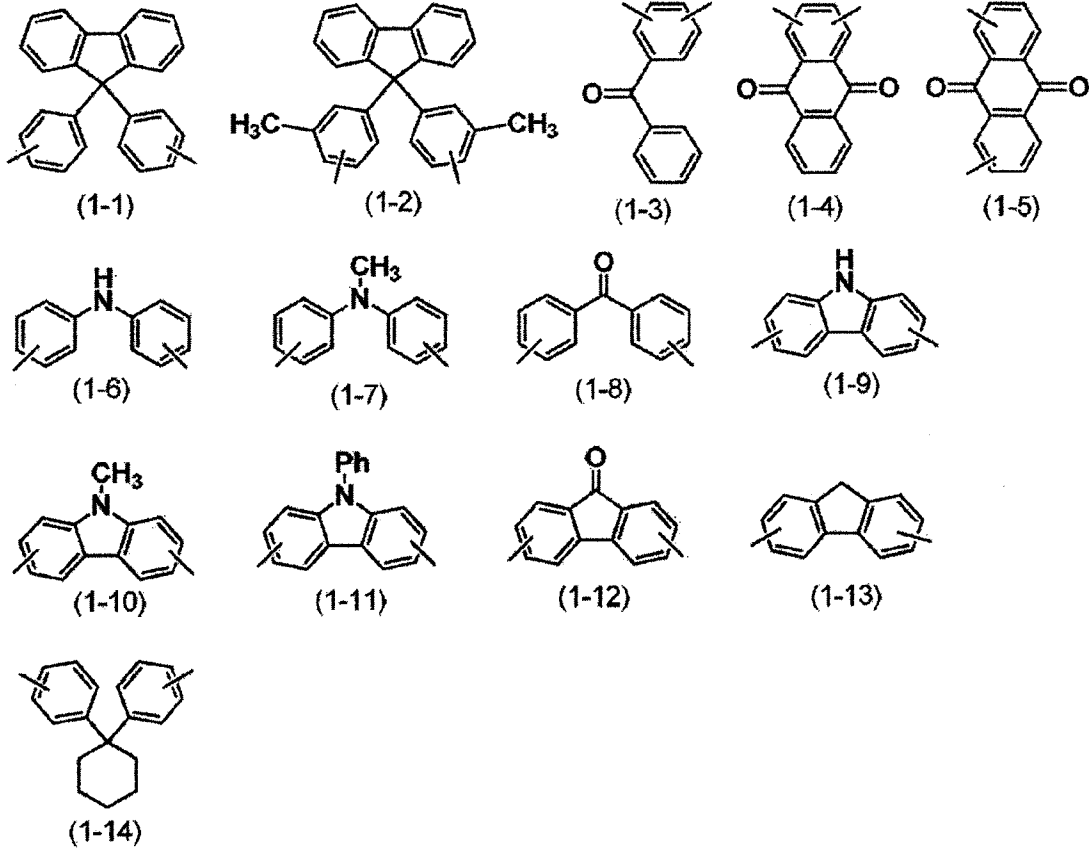
【0060】上述基「 $-Y_1-Ph-Y_2-$ 」中的伸苯基上之任意氫原子，亦可經鹵素原子、羧基、磺基、碳數1~10之可具有分支結構之烷基、碳數1~10之可具有分支結構之鹵化烷基，或碳數1~10之可具有分支結構之烷氧基取代。

【0061】上述式(2)~(12)中的芳香環上之任意氫原子及基「 $-Y_1-Ph-Y_2-$ 」中的伸苯基上之任意氫原子被取代時，於上述所例示之中，尤佳為鹵素原子、磺基、碳數1~5之可具有分支結構之烷基、碳數1~5之可具有分支結構之鹵化烷基，或碳數1~5之可具有分支結構之烷氧基。

【0062】上述式(1)中的Ar，較佳為式(2)、(5)~(12)表示之至少1種；更佳為式(2)、(5)、(7)、(8)、(11)~(12)表示之至少1種。上述式(2)~(12)表示之芳基之具體例子，可列舉下述式(1-1)~(1-25)表示者，但不限定於此等。式中Ph表示苯基。

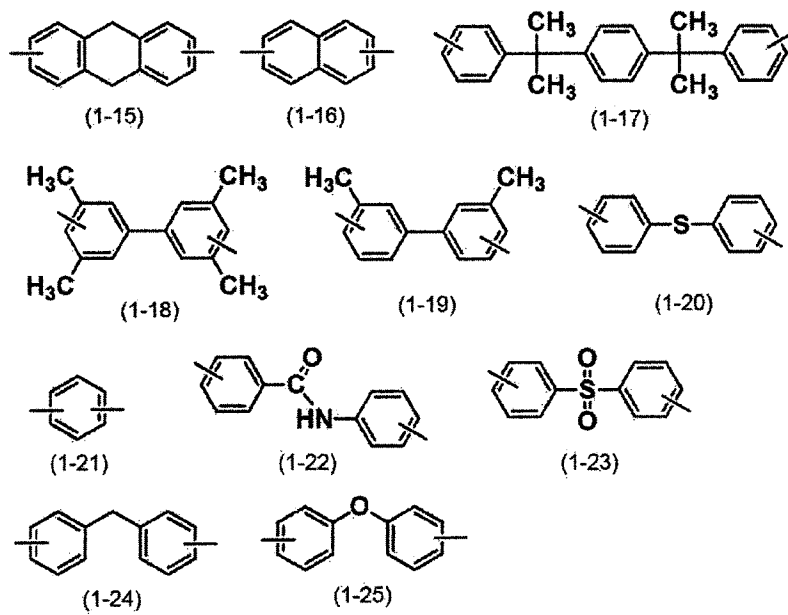
【 0063 】

【化 2 3】



【 0064 】

【化 2 4】

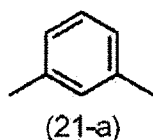


【0065】此等之中，就得到更高的折射率之聚合物而言，尤更佳為上述式(1-1)、(1-2)、(1-5)~(1-15)、(1-18)~(1-21)、(1-23)~(1-25)表示之芳基。

【0066】特別是考慮到更提高聚合物對有機溶劑的溶解性時，Ar較佳為式(21-a)表示之m-伸苯基。

【0067】

【化25】



【0068】又，本發明之聚合物(B)，具有至少1個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，係經具有交聯基之芳基胺基封端。

再者，本發明之聚合物(B)，具有至少1個三嗪環末端，該末端的三嗪環，通常具有2個可與上述具有交聯基之芳基胺基取代的鹵素原子。因此，上述具有交聯基之芳基胺基，可鍵結於相同的三嗪環末端，又，有複數個三嗪環末端時，亦可各自鍵結於不同的三嗪環末端。

【0069】具有上述交聯基之芳基胺基之芳基，可列舉與上述相同者，特佳為苯基。

【0070】交聯基可列舉含羥基之基、含乙烯基之基、含環氧基之基、含氧雜環丁烷之基、含羧基之基、含磺基之基、含硫醇之基、含(甲基)丙烯醯基之基等，考慮到提高聚合物(B)之耐熱性時，較佳為含羥基之基及含(甲基)丙

烯醯基之基。

【0071】含羥基之基，可列舉羥基及羥基烷基等。羥基及羥基烷基均為較佳，更佳為碳數1~10之羥基烷基。

碳數1~10之羥基烷基，可列舉羥基甲基、2-羥基乙基、3-羥基丙基、4-羥基丁基、5-羥基戊基、6-羥基己基、7-羥基庚基、8-羥基辛基、9-羥基壬基、10-羥基癸基、2-羥基-1-甲基乙基、2-羥基-1,1-二甲基乙基、3-羥基-1-甲基丙基、3-羥基-2-甲基丙基、3-羥基-1,1-二甲基丙基、3-羥基-1,2-二甲基丙基、3-羥基-2,2-二甲基丙基、4-羥基-1-甲基丁基、4-羥基-2-甲基丁基、4-羥基-3-甲基丁基等之羥基所鍵結的碳原子為一級碳原子者；1-羥基乙基、1-羥基丙基、2-羥基丙基、1-羥基丁基、2-羥基丁基、1-羥基己基、2-羥基己基、1-羥基辛基、2-羥基辛基、1-羥基癸基、2-羥基癸基、1-羥基-1-甲基乙基、2-羥基-2-甲基丙基等之羥基所鍵結的碳原子為第二級或第三級碳原子者。

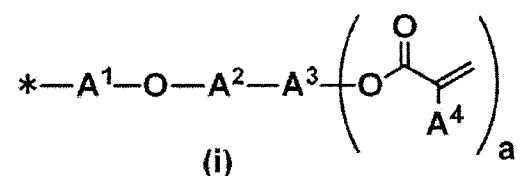
【0072】特別是考慮到提高耐熱性及高溫高濕耐性時，較佳為羥基所鍵結的碳原子為一級碳原子者，其中尤更佳為碳數1~5之羥基烷基、又更佳為碳數1~3之羥基烷基、又再更佳為羥基甲基及2-羥基乙基、最佳為2-羥基乙基。

【0073】含(甲基)丙烯醯基之基，可列舉(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯氧基烷基及下述式(i)表示之基等，較佳為具有碳數1~10之烷基的(甲基)丙烯醯氧基烷基及下述

式(i)表示之基、更佳為下述式(i)表示之基。

【0074】

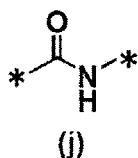
【化26】



(式中， A^1 表示碳數1~10之伸烷基， A^2 表示單鍵或下述式(j)表示之基， A^3 表示可經羥基取代之2價或3價之脂肪族烴基， A^4 表示氫原子或甲基， a 表示1或2，*表示鍵結部位)。

【0075】

【化27】



(*表示鍵結部位)。

【0076】具有碳數1~10之烷基的(甲基)丙烯醯氧基烷基中所含的烷基，可列舉甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基、*n*-庚基、*n*-辛基、*n*-壬基、*n*-癸基等。考慮到提高耐熱性及高溫高濕耐性時，此等之中尤佳為具有碳數1~5之烷基者、較佳為具有碳數1~3之烷基者、更佳為具有碳數1或2之烷基者。

【0077】上述(甲基)丙烯醯氧基烷基之具體例子，例

如可列舉(甲基)丙烯醯氧基甲基、2-(甲基)丙烯醯氧基乙基、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基、4-(甲基)丙烯醯氧基丁基。

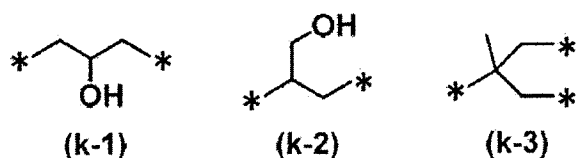
【0078】式(i)中， A^1 為碳數1~10之伸烷基，較佳為碳數1~5之伸烷基、更佳為亞甲基及伸乙基。碳數1~10之伸烷基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基等。

【0079】 A^2 表示單鍵或式(j)表示之基，較佳為式(j)表示之基。

【0080】 A^3 為可經羥基取代之2價或3價之脂肪族烴基，其具體例子，例如可列舉碳數1~5之伸烷基及下述式(k-1)~(k-3)表示之基，較佳為碳數1~5之伸烷基、更佳為碳數1~3之伸烷基、又更佳為亞甲基及伸乙基。作為 A^3 之伸烷基，可列舉於 A^1 所例示之伸烷基當中，碳數1~5之伸烷基。

【0081】

【化28】



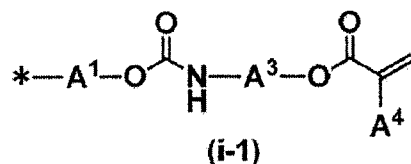
(式中，*係與上述相同)。

【0082】式(i)中， a 表示1或2，較佳為1。

【0083】式(i)表示之基的適合的態樣，可列舉下述式(i-1)表示者。

【0084】

【化29】

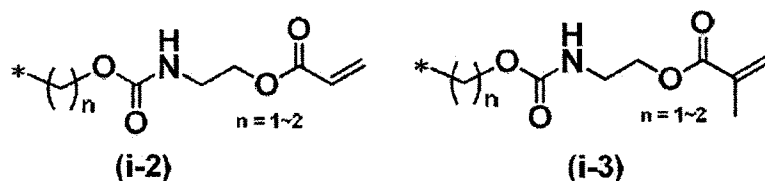


(式中，A¹、A³、A⁴及*係與上述相同)。

【0085】式(i)表示之基之更適合的態樣，可列舉下述式(i-2)~(i-3)表示者。

【0086】

【化30】



(式中，*係與上述相同)。

【0087】含乙烯基之基，可列舉末端具有乙烯基之碳數2~10之烯基等。具體例子可列舉乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、2-戊烯基等。

【0088】含環氧基之基，可列舉環氧基、環氧丙基、環氧丙基烷基、環氧丙氧基等。具體例子可列舉環氧丙基甲基、2-環氧丙基乙基、3-環氧丙基丙基、4-環氧丙基丁基等。

【0089】含氧雜環丁烷之基，可列舉氧雜環丁烷-3-基、(氧雜環丁烷-3-基)甲基、2-(氧雜環丁烷-3-基)乙基、3-(氧雜環丁烷-3-基)丙基、4-(氧雜環丁烷-3-基)丁基等。

【0090】含羧基之基，可列舉羧基及碳數1~10之羧基烷基等。碳數1~10之羧基烷基，較佳為羧基所鍵結的碳原子為一級碳原子者，具體例子可列舉羧基甲基、2-羧基乙基、3-羧基丙基及4-羧基丁基等。

【0091】含磺基之基，可列舉磺基及碳數1~10之磺烷基等。碳數1~10之磺烷基，較佳為磺基所鍵結的碳原子為一級碳原子者，具體例子可列舉磺甲基、2-磺乙基、3-磺丙基及4-磺丁基等。

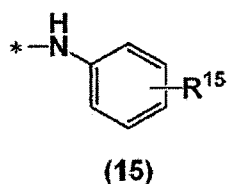
【0092】含硫醇之基，可列舉硫醇基及碳數1~10之巯基烷基等。碳數1~10之巯基烷基，較佳為硫醇基所鍵結的碳原子為一級碳原子者，具體例子可列舉巯基甲基、2-巯基乙基、3-巯基丙基及4-巯基丁基等。

【0093】交聯基之數目並無特殊限定，可為可於芳基上取代的任意數，較佳為1~4個、更佳為1~2個、又更佳為1個。

【0094】具有適合的交聯基之芳基胺基，可列舉式(15)表示者，特佳為相對於胺基而言於對位上具有交聯基的式(16)表示者。

【0095】

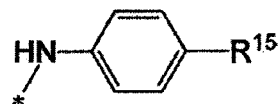
【化31】



(式中， R^{15} 表示交聯基。*表示鍵結部位)。

【 0096】

【化 3 2】



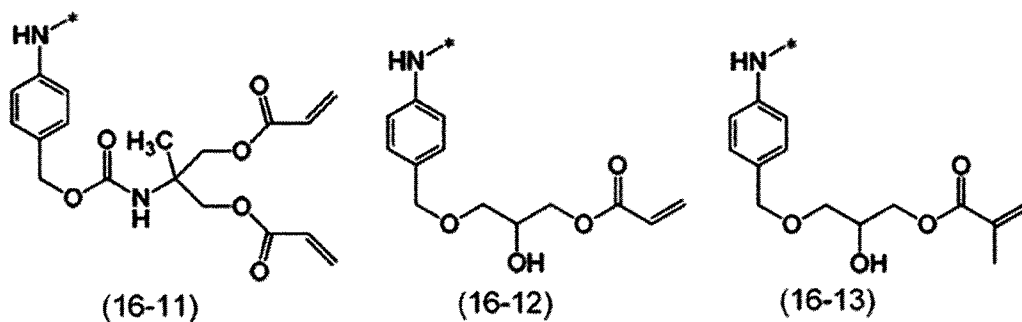
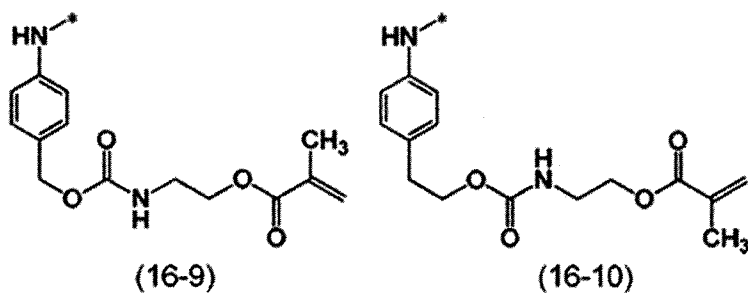
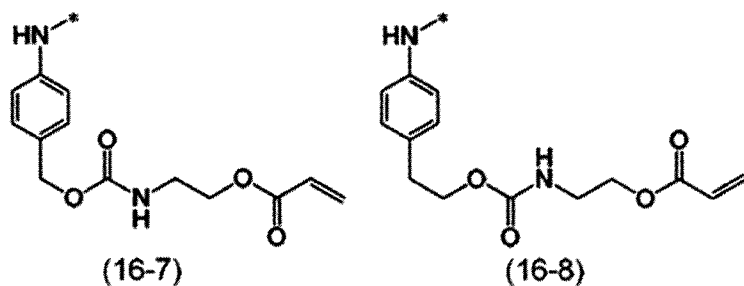
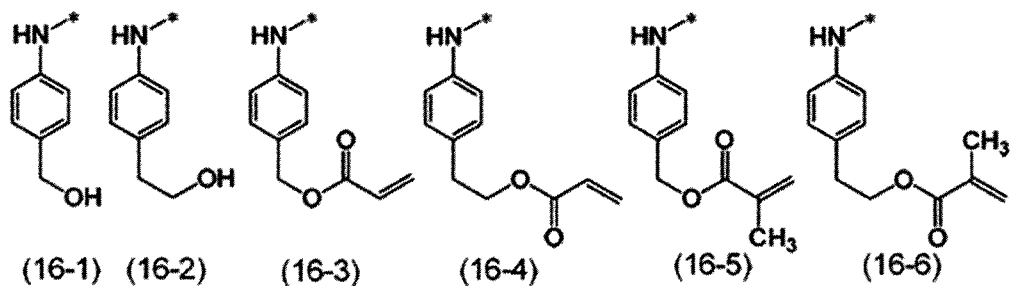
(16)

(式中，R¹⁵表示與上述相同意義。*表示鍵結部位)。

【0097】具有交聯基之芳基胺基之具體例子，可列舉下述式(16-1)~(16-13)表示者，但不限定於此等。式中，*表示鍵結部位。

【 0098】

【化 3 3】



【0099】再者，具有羥基烷基之芳基胺基，可於後述之製造法中，使用對應的經羥基烷基取代的芳基胺基化合物而導入。

經羥基烷基取代的芳基胺基化合物之具體例子，可列舉(4-胺基苯基)甲醇及2-(4-胺基苯基)乙醇等。

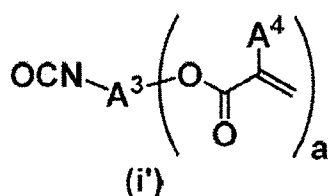
【0100】具有(甲基)丙烯醯氧基烷基之芳基胺基，可

藉由如下方法而導入：使用對應之經(甲基)丙烯醯氧基烷基取代的芳基胺基化合物之方法，或對聚合物(B)導入具有羥基烷基之芳基胺基後，進一步對上述羥基烷基中所含的羥基，使(甲基)丙烯酸鹵化物或(甲基)丙烯酸環氧丙酯進行作用之方法。

【0101】具有式(i)表示之基的芳基胺基，可藉由如下方法而導入：使用作為目標的具有交聯基之芳基胺基化合物之方法，或對聚合物(B)導入具有羥基烷基之芳基胺基後，進一步對上述羥基烷基中所含的羥基，使下述式(i')表示之具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯化合物進行作用的方法。

【0102】

【化34】



(式中， A^3 、 A^4 及 a 係與上述相同)。

【0103】經(甲基)丙烯醯氧基烷基取代的芳基胺基化合物之具體例子，例如可列舉對上述經羥基烷基取代的芳基胺基化合物之羥基，使(甲基)丙烯酸鹵化物或(甲基)丙烯酸環氧丙酯進行作用所得到的酯化合物。

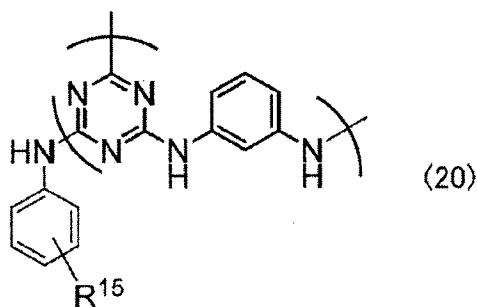
上述(甲基)丙烯酸鹵化物，可列舉(甲基)丙烯酸氯化物、(甲基)丙烯酸溴化物及(甲基)丙烯酸碘化物。

上述式(i')表示之具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯化

(18)同義。惟， $R^1 \sim R^4$ 全部為氫原子的情況除外)。

【0107】

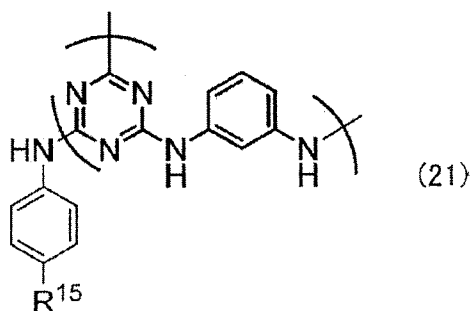
【化37】



(式中， R^{15} 表示與上述相同意義)。

【0108】

【化38】



(式中， R^{15} 表示與上述相同意義)。

【0109】本發明中之聚合物(B)之重量平均分子量並無特殊限定，較佳為500~500,000、更佳為500~100,000，就更提高耐熱性，並且使收縮率為低的觀點，較佳為2,000以上，就更提高溶解性，降低所得溶液之黏度的觀點，較佳為50,000以下、更佳為30,000以下、又更佳為15,000以下、特佳為10,000以下。

再者，本發明中之重量平均分子量，為藉由凝膠滲透層析(以下稱GPC)分析，以標準聚苯乙烯換算所得的平均

分子量。

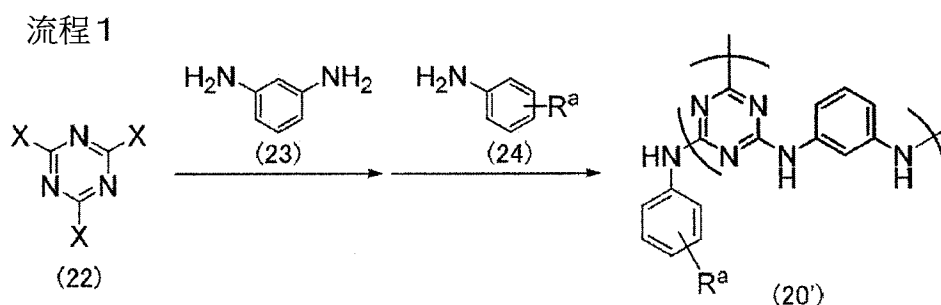
【0110】本發明之聚合物(B)(超分支聚合物)，可根據上述國際公開第2010/128661號揭示的手法製造。

亦即，使三鹵化三嗪化合物與芳基二胺基化合物在有機溶劑中反應後，例如與末端封端劑的由具有羥基烷基(含羥基之基)之芳基胺基化合物、具有丙烯醯氧基烷基(含丙烯醯基之基)之芳基胺基化合物及具有式(i)表示之基(含丙烯醯基之基)之芳基胺基化合物中選出的至少1種之芳基胺基化合物反應，藉此可得到本發明之聚合物(B)。

【0111】例如，如下述流程1所示，聚合物(B)(20')，可使三嗪化合物(22)及芳基二胺基化合物(23)在適當的有機溶劑中反應後，與末端封端劑的由具有羥基烷基之芳基胺基化合物及具有式(i)表示之基之芳基胺基化合物中選出的至少1種之芳基胺基化合物(24)反應而得到。

【0112】

【化39】



(式中，X係彼此獨立地表示鹵素原子，R^a表示羥基烷基或式(i)表示之基)。

【0113】上述反應中，芳基二胺基化合物(23)之給入

比，只要可得到作為目標的聚合物則為任意，相對於三嗪化合物(22)1當量而言，芳基二胺基化合物(23)較佳為0.01~10當量、更佳為1~5當量。

芳基二胺基化合物(23)，可無溶劑地添加、亦可以溶解於有機溶劑之溶液形態添加，考慮到操作之容易性或反應之控制容易性等時，係以後者的手法較適宜。

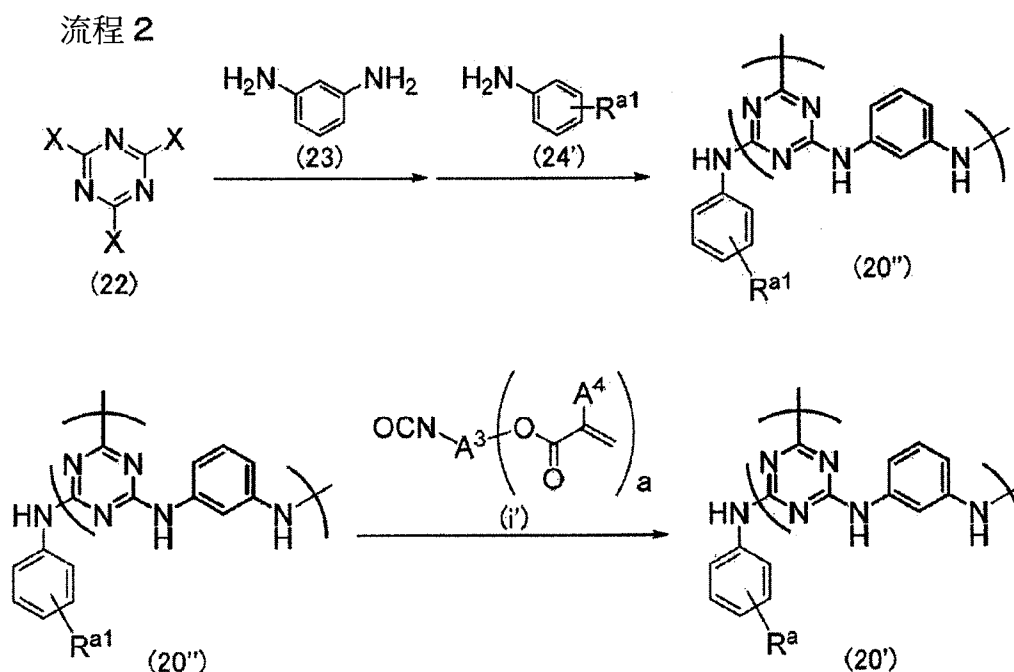
反應溫度，只要於所用溶劑之融點至溶劑之沸點為止的範圍適當設定即可，特別以-30~150℃左右為佳、更佳為-10~100℃。

【0114】 別的態樣可列舉下述流程2所示之手法。該手法中，聚合物(B)(20')，可藉由使三嗪化合物(22)及芳基二胺基化合物(23)在適當的有機溶劑中反應後，與末端封端劑的具有羥基烷基之芳基胺基化合物(24')反應，得到聚合物(B)(20'')(第1階段)，之後，進一步對該聚合物(B)(20'')中所含的羥基烷基之羥基，使式(i')表示之具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯化合物進行作用(第2階段)而得到。

再者，以聚合物(B)(20'')為目標物時，係不實施第2階段之反應，而於第1階段結束即可。

【0115】

【化 4 0】



(式中， $\text{R}^{\text{a}1}$ 表示羥基烷基， X 、 A^3 、 A^4 、 R^{a} 及 a 表示與上述相同意義)。

【0116】上述反應中，於第1階段之芳基二胺基化合物(23)之給入比及添加方法、至得到聚合物(B)(20'')為止的反應中之反應溫度，可與流程1中所說明者相同。

又，第2階段中，相對於聚合物(B)(20'')而言，式(i')表示之具有異氰酸酯基之(甲基)丙烯酸酯化合物的給入比，可依羥基烷基與式(i)表示之基之比而任意設定，相對於所使用的具有羥基烷基之芳基胺基化合物1當量而言，較佳為0.1~10當量、更佳為0.5~5當量、又更佳為0.7~3當量、又再更佳為0.9~1.5當量。例如，將聚合物(B)(20'')中所含的羥基烷基全部設為式(i)表示之基時，其給入比，相對於所使用的具有羥基烷基之芳基胺基化合物1當量而言，上述(甲基)丙烯酸酯化合物較佳為1.0~10當量、更佳

為 1.0~5 當量、又更佳為 1.0~3 當量、又再更佳為 1.0~1.5 當量。

該反應中之反應溫度，係與得到聚合物(B)(20'')之反應中的反應溫度相同，考慮到反應中使(甲基)丙烯醯基不引起聚合時，較佳為 30~80°C、更佳為 40~70°C、又更佳為 50~60°C。

【0117】有機溶劑，可使用此種反應中通常所用之各種溶劑，例如可列舉四氫呋喃(THF)、1,4-二噁烷、二甲基亞砷；N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、四甲基脲、六甲基磷醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基伸乙脲、N,N,N',N'-四甲基丙二醯胺、N-甲基- ϵ -己內醯胺、N-乙醯基吡咯啉、N,N-二乙基乙醯胺、N-乙基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基丙醯胺、N,N-二甲基異丁基醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N'-二甲基伸丙脲等之醯胺系溶劑，及該等之混合溶劑。

其中尤佳為 N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺，及該等之混合系，特別以 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮為適宜。

【0118】又，上述流程 1 之第 1 階段的反應中，亦可於聚合時或聚合後添加通常所使用的各種鹼。

該鹼之具體例子，可列舉碳酸鉀、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸氫鈉、乙氧化鈉、乙酸鈉、碳酸鋰、氫氧化鋰、氧化鋰、乙酸鉀、氧化鎂、氧化鈣、氫氧化鋇、磷酸三鋰、磷酸三鈉、磷酸三鉀、氟化銫、氧化鋁、

氨、n-丙基胺、三甲基胺、三乙基胺、二異丙基胺、二異丙基乙基胺、N-甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基-N-甲基哌啶、吡啶、4-二甲基胺基吡啶、N-甲基嗎啉等。

鹼之添加量，相對於三嗪化合物(22)1當量而言，較佳為1~100當量、更佳為1~10當量。再者，此等之鹼亦可以水溶液的形態使用。

所得到的聚合物中，較佳不殘存原料成分，但只要不損及本發明之效果則亦可殘存有一部分的原料。

反應結束後，生成物可藉由再沈澱法等而容易地精製。

【0119】 使用具有交聯基之芳基胺基化合物的封端方法，只要採用公知之方法即可。

此時，末端封端劑之使用量，相對於源自未使用於聚合反應的多餘之三嗪化合物的鹵素原子1當量而言，較佳為0.05~10當量左右、更佳為0.1~5當量、又更佳為0.5~2當量。

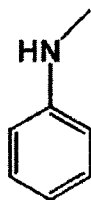
反應溶劑或反應溫度，可列舉與上述流程1之第1階段的反應中所述者相同之條件，又，末端封端劑，亦可與芳基二胺基化合物(23)同時給入。

再者，亦可使用不具有交聯基之無取代芳基胺基化合物，以2種以上之基來進行封端。該無取代芳基胺基化合物之芳基，可列舉與上述相同者。

【0120】 具體的無取代芳基胺基，可列舉下述式(26)表示者，但不限定於此。

【0121】

【化41】



(26)

【0122】再者，無取代芳基胺基，可於後述之製造法中，使用對應之無取代芳基胺基化合物來導入。

無取代芳基胺基化合物之具體例子，可列舉苯胺等。

【0123】又，導入無取代芳基胺基時，具有交聯基之芳基胺基化合物及無取代芳基胺基化合物之比率，就平衡良好地發揮對有機溶劑之溶解性與耐黃變性之觀點，相對於具有交聯基之芳基胺基化合物1莫耳而言，無取代芳基胺基化合物較佳為0.1~1.0莫耳、更佳為0.1~0.5莫耳、又更佳為0.1~0.3莫耳。

【0124】

(液晶配向劑)

液晶配向劑，為用於製作液晶配向膜者，就形成均勻的薄膜之觀點，係採取塗佈液之形態。本發明之液晶配向劑中亦以含有上述聚合物成分與有機溶劑之塗佈液為佳。此時，液晶配向劑中之聚合物成分之濃度，可依所欲形成之塗膜的厚度設定而適當變更。就形成均勻且無缺陷的塗膜之觀點，較佳為0.5質量%以上，就溶液之保存安定性的觀點，較佳為15質量%以下。特佳之聚合物成分之濃度，

為1~10質量%。

【0125】就提高液晶配向性之觀點，本發明之液晶配向劑中含有的(A)成分與(B)成分之含有比例，以[(A)成分]/[(B)成分]之質量比計可為10/90~90/10、可為20/80~90/10、亦可為20/80~80/20。

【0126】又，液晶配向膜之製造所使用的液晶配向劑，聚合物成分，係聚合物(A)或聚合物(B)，又，亦可混合有此等以外之其他聚合物。此時，其他聚合物之含量，為聚合物成分全部量之0.5質量%~15質量%、較佳為1質量%~10質量%。其以外之其他聚合物，可列舉丙烯酸聚合物、甲基丙烯酸聚合物、聚苯乙烯、聚醯胺或聚矽氧烷等。

【0127】液晶配向劑所含有的溶劑，只要係可溶解聚合物(A)、聚合物(B)者，則無特殊限定，例如可列舉 γ -戊內酯、 γ -丁內酯等之內酯溶劑； γ -丁內醯胺、N-(n-丙基)-2-吡咯啉酮、N-異丙基-2-吡咯啉酮、N-(n-丁基)-2-吡咯啉酮、N-(t-丁基)-2-吡咯啉酮、N-(n-戊基)-2-吡咯啉酮、N-甲氧基丙基-2-吡咯啉酮、N-乙氧基乙基-2-吡咯啉酮、N-甲氧基丁基-2-吡咯啉酮、N-環己基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等之內醯胺溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基乳醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-己氧基-N,N-二甲基丙醯胺、異丙氧基-N-異丙基-丙醯胺、n-丁氧基-N-異丙基-丙醯胺等之醯胺溶劑；4-羥基-

4-甲基-2-戊酮、2,6-二甲基-4-庚酮(二異丁基酮)、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸n-丙酯、乳酸n-丁酯、乳酸異戊酯、乙酸n-丁酯、乙酸丙二醇單乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酸甲基甲氧酯、丙酸乙基乙氧酯、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單異丙基醚、乙二醇單-n-丁基醚(丁基賽路蘇)、乙二醇二甲基醚、乙二醇乙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚、丙二醇二乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇二甲基醚、三丙二醇單甲基醚、丙酸異戊酯、異丁酸異戊酯、二異丙基醚、二異戊基醚；碳酸仲乙酯、碳酸丙烯酯等之碳酸酯溶劑；1-己醇、環己醇、1,2-乙二醇、2,6-二甲基-4-庚醇(二異丁基甲醇)、碳酸丙烯酯等。此等可單獨或混合2種以上使用。

【0128】較佳的溶劑之組合，可列舉N-甲基-2-吡咯啉酮與乙二醇單丁基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與乙二醇單丁基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁基醚、N-乙基-2-吡咯啉酮與丙二醇單丁基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二乙二醇二乙基醚、N-乙基-2-吡咯啉酮與N-甲基-2-吡咯啉酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮、N-甲基-2-吡咯啉酮與4-羥基-4-

甲基-2-戊酮與二異丁基酮、N-甲基-2-吡咯啉酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二丙二醇單甲基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與丙二醇單丁基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與丙二醇二乙酸酯、 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-戊酮與丙二醇二乙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁基醚與二異丁基酮、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁基醚與二異丙基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與丙二醇單丁基醚與二異丁基甲醇、N-甲基-2-吡咯啉酮與 γ -丁內酯與二丙二醇二甲基醚、N-甲基-2-吡咯啉酮與丙二醇單丁基醚與二丙二醇二甲基醚等。如此的溶劑之種類及含量，係依液晶配向劑之塗佈裝置、塗佈條件、塗佈環境等適當選擇。

【0129】

<其他成分>

本發明之液晶配向劑，亦可依需要添加上述以外之其他成分，例如交聯性化合物、官能性矽烷化合物、界面活性劑、具有光聚合性基之化合物等。

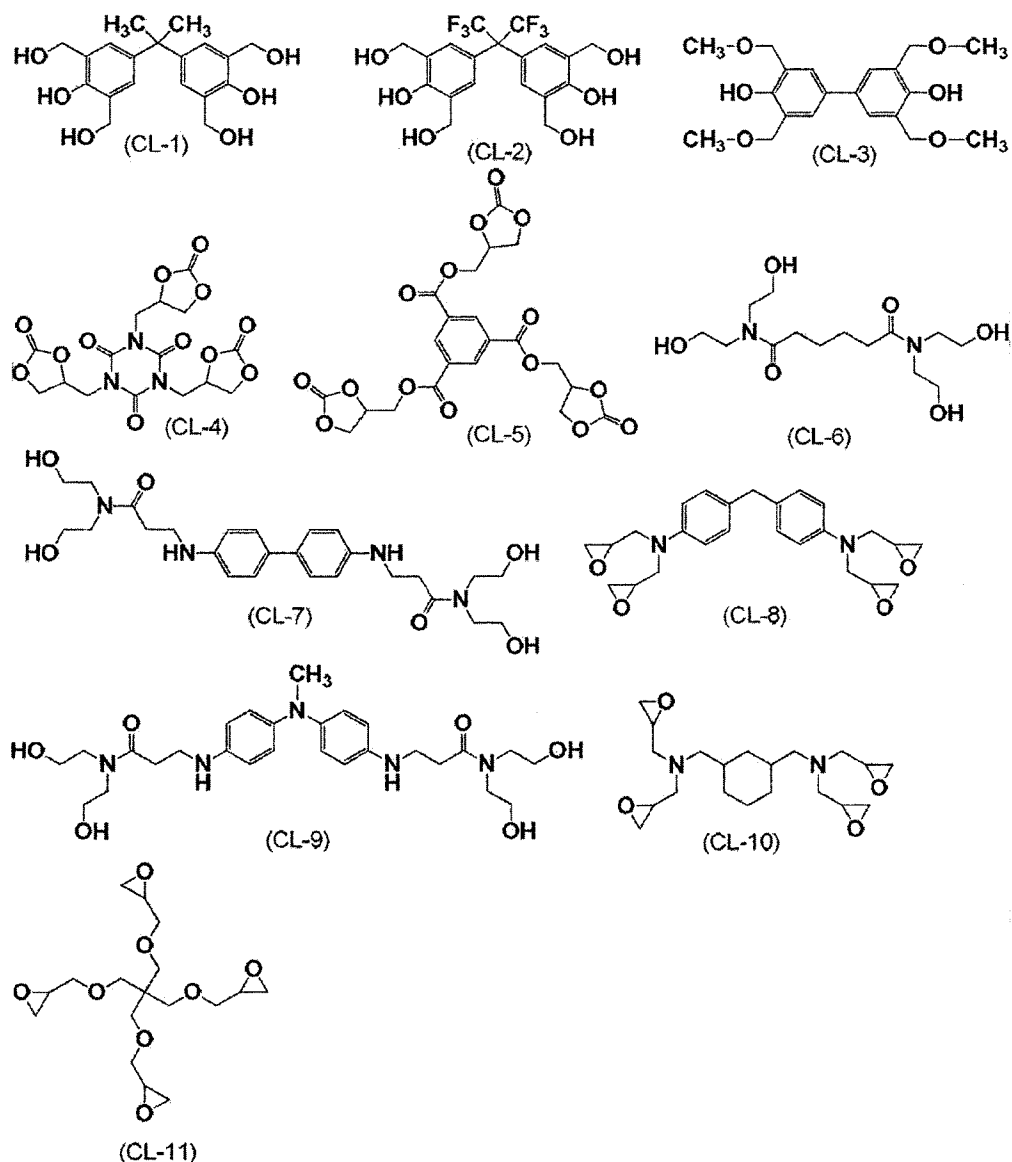
【0130】交聯性化合物，能夠以提高液晶配向膜之強度為目的來使用。該交聯性化合物，可列舉國際公開公報WO2016/047771之段落[0109]~[0113]記載的具有異氰酸酯基或環碳酸酯基之化合物，或具有選自由低級烷氧基烷基所成之群的至少1種基之化合物，此外可列舉具有封端異氰酸酯基之化合物等。

【0131】封端異氰酸酯化合物，可作為市售品獲得，例如，較佳可使用Coronate AP Stable M、Coronate 2503、2515、2507、2513、2555、Millionate MS-50(以上，東曹公司製)、Takenate B-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N(以上，三井化學公司製)等。

【0132】較佳的交聯性化合物之具體例子，可列舉下述式(CL-1)~(CL-11)表示之化合物。

【0133】

【化 4 2】



【0134】上述為交聯性化合物之一例，不限定於此等。又，用於本發明之液晶配向劑之交聯性化合物，可為1種、亦可為2種以上之組合。

【0135】本發明之液晶配向劑中，其他交聯性化合物之含量，相對於全部的聚合物成分100質量份而言，為0.1~150質量份，或0.1~100質量份，或1~50質量份。

【0136】官能性矽烷化合物，能夠以提高液晶配向膜

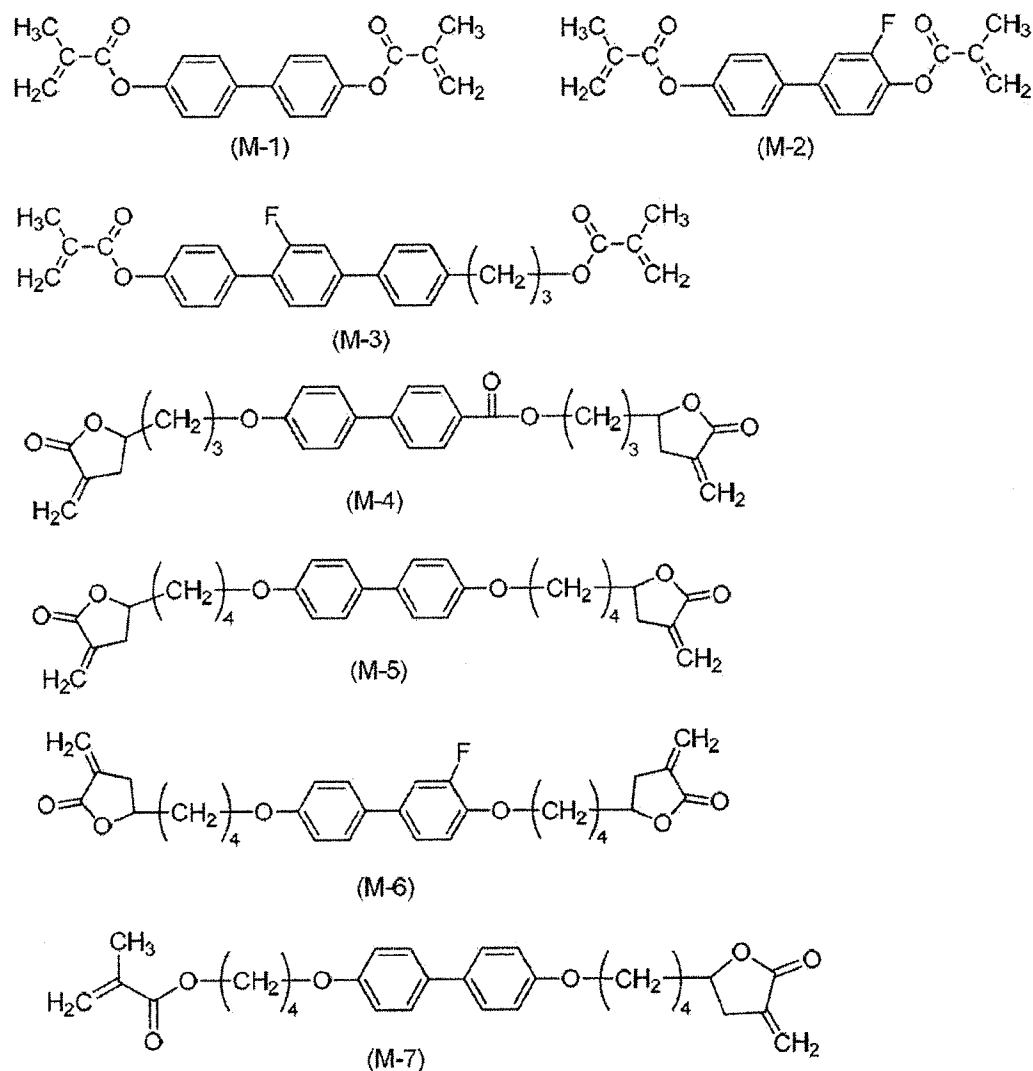
與基底基板之密著性為目的來使用。具體例子可列舉國際公開公報2014/119682之段落[0019]記載的矽烷化合物。官能性矽烷化合物之含量，相對於全部的聚合物成分100質量份而言，較佳為0.1~30質量份、更佳為0.5~20質量份。

【0137】界面活性劑，能夠以提高液晶配向膜之膜厚均勻性或表面平滑性為目的來使用。界面活性劑可列舉氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑、非離子系界面活性劑等。此等之具體例子，可列舉國際公開公報WO2016/047771之段落[0117]記載之界面活性劑。界面活性劑之使用量，相對於液晶配向劑中含有的全部的聚合物成分100質量份而言，較佳為0.01~2質量份、更佳為0.01~1質量份。

【0138】具有光聚合性基之化合物，可列舉分子內具有1個以上的丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基等之聚合性不飽和基之化合物，例如下述式(M-1)~(M-7)表示之化合物。

【0139】

【化 4 3】



【0140】進一步地，本發明之液晶配向劑中，作為促進液晶配向膜中之電荷移動，而促進元件之電荷缺失的化合物，可添加國際公開公報 WO2011/132751 號 (2011.10.27 公開) 之段落 [0194]~[0200] 揭示的式 [M1]~式 [M156] 表示之含氮雜環胺化合物，更佳為 3-吡啶甲胺 (3-picolyamine)、4-吡啶甲胺。該胺化合物，亦可直接添加於液晶配向劑，但較佳係成為濃度 0.1~10 質量%、較佳為 1~7 質量% 之溶液後添加。該溶劑只要會溶解聚合物成分則無特殊限定。

【0141】本發明之液晶配向劑中，亦能夠以使燒成塗膜時加熱所致的醯亞胺化效率良好地進行為目的，而添加醯亞胺化促進劑等。

【0142】液晶配向劑中之固體成分濃度(液晶配向劑之溶劑以外的成分之合計質量佔液晶配向劑全部質量之比例)，係考慮黏性、揮發性等來適當選擇，較佳為0.5~15質量%、更佳為1~10質量%之範圍。

特佳的固體成分濃度之範圍，係依於基板塗佈液晶配向劑時所用的方法而異。例如以旋轉塗佈法進行時，固體成分濃度特佳為1.5~4.5質量%之範圍。以印刷法進行時，特佳使固體成分濃度成為3~9質量%之範圍，而藉此使溶液黏度成為12~50mPa·s之範圍。以噴墨法進行時，特佳使固體成分濃度成為1~5質量%之範圍，藉此使溶液黏度成為3~15mPa·s之範圍。

【0143】

(液晶配向膜/液晶顯示元件)

本發明之液晶配向膜，係由上述液晶配向劑得到。本發明之液晶配向膜，可使用於水平配向型或垂直配向型之液晶配向膜，其中尤其是適合於VA型液晶顯示元件或PSA型液晶顯示元件等之垂直配向型之液晶顯示元件的液晶配向膜。本發明之液晶顯示元件，為具備上述液晶配向膜者。本發明之液晶顯示元件，例如可藉由包含以下之步驟(1)~(3)或步驟(1)~(4)的方法來製造。又，本發明之液晶配向膜，較佳可使用於一種液晶顯示元件，該液晶顯示元件

係藉由如下之液晶顯示元件之製造方法而得到：於具有導電膜之一對基板上塗佈而形成塗膜，以隔著液晶分子之層使前述塗膜相對的方式進行對向配置，而形成液晶晶胞，於在前述一對基板所具有的導電膜間施加電壓之狀態下對前述液晶晶胞進行光照射。更具體而言，為後述之PSA型液晶顯示元件或SC-PVA模式用液晶顯示元件。

【0144】

(1)將液晶配向劑塗佈於基板上之步驟

於設置有經圖型化之透明導電膜的基板之一面上，將本發明之液晶配向劑，例如藉由輥塗佈器法、旋轉塗佈法、印刷法、噴墨法等之適當塗佈方法進行塗佈。此處，作為基板，只要係透明性高的基板則無特殊限定，可使用玻璃基板、氮化矽基板，也可以使用壓克力基板或聚碳酸酯基板等之塑膠基板等。又，於反射型之液晶顯示元件中，若僅於單側的基板，則亦可使用矽晶圓等之不透明之物，此時的電極，亦可使用鋁等之會反射光的材料。

【0145】

(2)將塗膜燒成之步驟

液晶配向劑塗佈後，以防止經塗佈之配向劑的滴垂等為目的，較佳為首先實施預備加熱(預烘烤)。預烘烤溫度較佳為30~200℃、更佳為40~150℃、特佳為40~100℃。預烘烤時間較佳為0.25~10分鐘、更佳為0.5~5分鐘。而為了將溶劑完全去除，較佳進一步實施加熱(後烘烤)步驟。

之後烘烤溫度較佳為80~300℃、更佳為120~250℃。

後烘烤時間較佳為5~200分鐘、更佳為10~100分鐘。如此方式所形成之膜的膜厚，較佳為5~300nm、更佳為10~200nm。

【0146】可將上述步驟(1)所形成的塗膜直接作為液晶配向膜使用，但亦可對該塗膜實施配向能力賦予處理。配向能力賦予處理，可列舉將塗膜以捲繞有例如由含耐綸、縲縈、棉等之纖維所成的布之滾筒朝一定方向摩擦的摩擦處理；對塗膜照射偏光或非偏光的放射線之光配向處理等。

【0147】光配向處理中，對塗膜所照射的放射線，例如可使用含150~800nm之波長的光之紫外線及可見光線。放射線為偏光時，可為直線偏光亦可為部分偏光。又，所使用的放射線為直線偏光或部分偏光時，照射可由垂直於基板面之方向進行、可由斜方向進行，或亦可組合此等來進行。照射非偏光之放射線時，照射方向係為斜方向。

【0148】

(3)形成液晶層之步驟

(3-1)VA型液晶顯示元件的情況

準備2片如上述般形成有液晶配向膜之基板，於對向配置的2片基板間配置液晶。具體而言可列舉以下2個方法。第一方法，為自以往所知之方法。首先，以各自的液晶配向膜呈對向的方式，隔著間隙(晶胞間隙)將2片基板予以對向配置。接著，將2片基板之周邊部使用密封劑貼合，於藉由基板表面及密封劑所區分的晶胞間隙內注入填

充液晶組成物，接觸於膜面後，將注入孔密封。

【0149】 又，第二方法，為稱作 ODF(One Drop Fill) 方式之手法。於形成有液晶配向膜之 2 片基板中一方之基板上的特定場所，例如塗佈紫外光硬化性之密封劑，進一步地於液晶配向膜面上之特定的數個部位滴下液晶組成物。之後，以液晶配向膜呈對向的方式，貼合另一方的基板，將液晶組成物塗開於基板整面，接觸於膜面。接著，對基板整面照射紫外光，使密封劑硬化。不管以何種方法進行，均較期望為藉由進一步加熱至所用的液晶組成物採取各向同相(isotropic phase)之溫度後，慢慢冷卻至室溫，來去除液晶填充時之流動配向。

【0150】

(3-2)製造 PSA 型液晶顯示元件的情況

除了將含有聚合性化合物之液晶組成物予以注入或滴下的這點以外，係與上述(3-1)相同。聚合性化合物，例如可列舉如上述式(M-1)~(M-7)表示之聚合性化合物。

【0151】

(3-3)使用含有具有聚合性基之化合物的液晶配向劑，於基板上形成塗膜的情況(SC-PVA 模式用液晶顯示元件)

亦可採用與上述(3-1)同樣地進行後，經後述照射紫外線之步驟來製造液晶顯示元件之方法。依照該方法，可與製造上述 PSA 型液晶顯示元件的情況同樣地，以少的光照量得到反應速度優良的液晶顯示元件。具有聚合性基之化合物，可為如上述式(M-1)~(M-7)表示之分子內具有 1 個

以上的丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基等之聚合性不飽和基的化合物，其含量，相對於全部的聚合物成分100質量份而言，較佳為0.1~30質量份、更佳為1~20質量份。又，液晶配向劑所用的聚合物可具有上述聚合性基，如此的聚合物，例如可列舉將上述包含末端具有光聚合性基之二胺的二胺成分使用於反應所得到的聚合物。

【0152】

(4)照射紫外線之步驟

於在上述(3-2)或(3-3)所得到的一對基板所具有的導電膜間施加電壓之狀態下對液晶晶胞照射光。此處所施加之電壓，例如可為5~50V之直流或交流。又，所照射之光，例如可使用包含150~800nm之波長的光之紫外線及可見光線，較佳為包含300~400nm之波長的光之紫外線。照射光之光源，例如可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、重氫燈、金屬鹵化物燈、氫共振燈、氙燈、準分子雷射等。光的照射量，較佳為1,000~200,000J/m²、更佳為1,000~100,000J/m²。

【0153】此外，可藉由於液晶晶胞之外側表面貼合偏光板而得到液晶顯示元件。於液晶晶胞之外表面所貼合的偏光板，可列舉將使聚乙烯醇延伸配向並且吸收碘之稱為「H膜」的偏光薄膜以乙酸纖維素保護膜夾住的偏光板或由H膜本身所構成的偏光板。

【0154】本發明之液晶顯示元件，可有效地應用於各種裝置，例如可用於時鐘、攜帶型電玩、文書處理器、筆

記型電腦、汽車導航系統、攝錄影機、PDA、數位相機、行動電話、智慧型手機、各種螢幕、液晶電視、資訊顯示器等之各種顯示裝置。

[實施例]

【0155】以下列舉實施例，以更詳細說明本發明，但本發明不限定於此等。實施例中使用的化合物之縮寫的意義如以下所示。

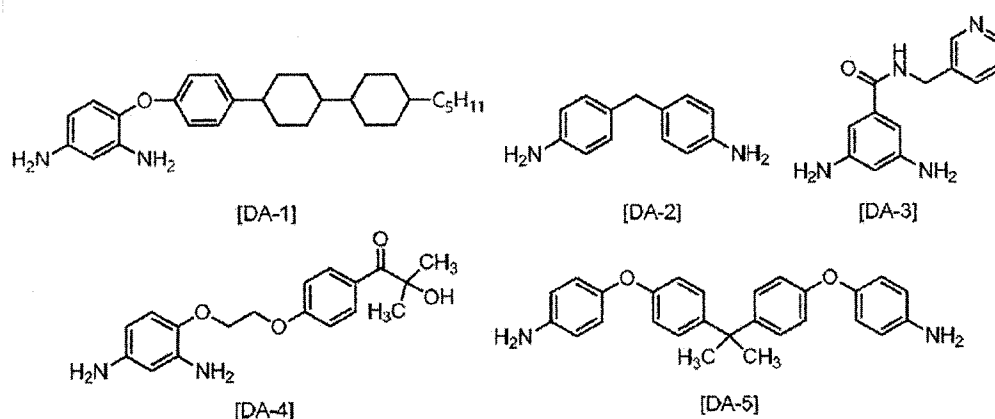
【0156】

(特定二胺)

DA-1~DA-5：分別以下述式[DA-1]~[DA-5]表示之化合物

【0157】

【化44】



【0158】

(四羧酸成分)

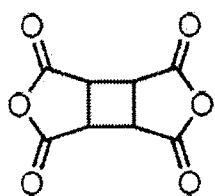
D1：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐

D2：雙環[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

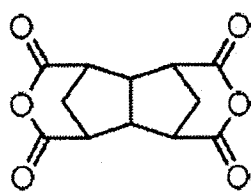
D3：苯-1,2,4,5-四羧酸酐

【0159】

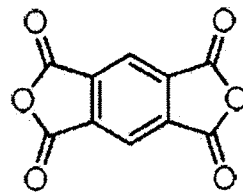
【化45】



[D1]



[D2]



[D3]

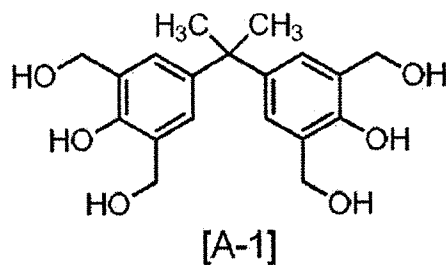
【0160】

(添加劑成分)

A-1：下述式[A-1]表示之化合物

【0161】

【化46】



[A-1]

【0162】

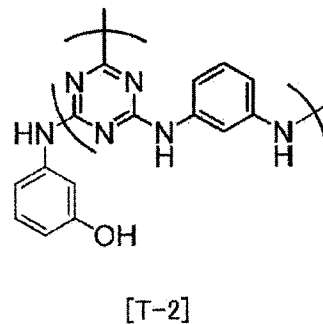
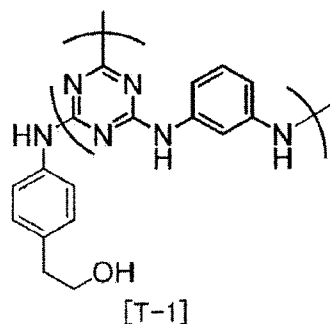
(含三嗪環之聚合物)

T-1：具有下述式[T-1]表示之重複單位結構的化合物

T-2：具有下述式[T-2]表示之重複單位結構的化合物

【0163】

【化 4 7】



【 0164】

(溶劑)

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

BCS：乙二醇單丁基醚

THF：四氫呋喃

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

【 0165】

(聚合物(A)之分子量測定)

合成例中之聚合物(A)之分子量，係使用 Senshu 科學公司製 常溫凝膠滲透層析(GPC)裝置(SSC-7200)、Shodex 公司製管柱(KD-803、KD-805)，如以下般測定。

管柱溫度：50℃

溶離液：N,N-二甲基甲醯胺(含作為添加劑之溴化鋰一水合物(LiBr·H₂O)30mmol/L、磷酸·無水結晶(o-磷酸)30mmol/L、四氫呋喃(THF)10ml/L)

流速：1.0ml/分鐘

檢量線製成用標準樣品：東曹公司製 TSK 標準聚環氧乙烷(分子量 約900,000、150,000、100,000、30,000)，

及 Polymer Laboratories 公司製 聚乙二醇 (分子量 約 12,000、4,000、1,000)。

【0166】

(聚合物(A)之合成)

<合成例 1>

將四羧酸二酐 D2(15.01g)、二胺成分 DA-1(15.65g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.3)、DA-2(8.33g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.35)、DA-3(5.95g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.2)，及 DA-4(5.81g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.15)，於 NMP 溶劑 (203.00g) 中混合，於 60℃ 反應 3 小時後，添加並混合四羧酸二酐 D1(11.30g) 與 NMP(44.24g)，於 40℃ 反應 12 小時藉以得到聚醯胺酸溶液 (A)。該聚醯胺酸聚合物之數平均分子量為 9,600、重量平均分子量為 22,900。

【0167】

<合成例 2>

將四羧酸二酐 D1(14.43g)、二胺成分 DA-2(9.12g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.4)、DA-3(8.36g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.3)，及 DA-5(14.16g、相對於全部二胺成分而言莫耳比 0.3)，於 NMP 溶劑 (221.94g) 中混合，於室溫反應 1 小時後，添加並混合四羧酸二酐 D3(7.52g) 與 NMP(81.79g)，於室溫反應 12 小時藉以得到聚醯胺酸溶液 (B)。該聚醯胺酸聚合物之數平均分子量為 10,800、重量平均分子量為 32,500。

加 THF(369g)、乙酸銨(415g)及離子交換水(415g)，攪拌 30 分鐘。攪拌停止後，將溶液移至分液漏斗，分為有機層與水層，回收有機層。將回收的有機層滴下至甲醇(461g)及離子交換水(1,845g)之混合液中，進行再沈澱。濾離所得之沈澱物，使用減壓乾燥機於 120°C 乾燥 8 小時，得到目標之高分子化合物 [10](以下稱 T-1)89.3g。化合物 T-1 之 ¹H-NMR 光譜的測定結果示於圖 1。

化合物 T-1 之藉由 GPC 以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為 23,350、多分散度 M_w/M_n 為 6.5。

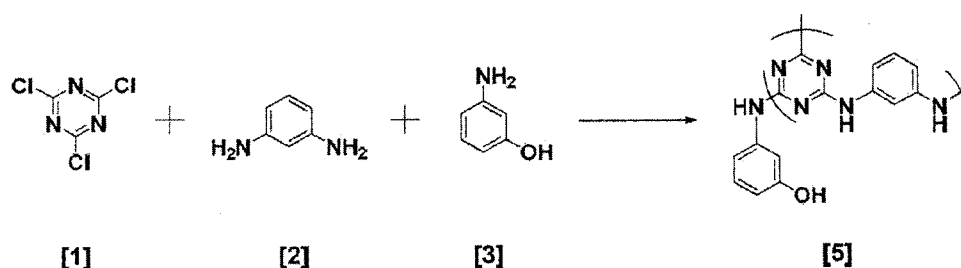
將含三嗪環之聚合物 (T-1)(5.00g) 與 NMP 溶劑 (20.0g) 於 40°C 攪拌 12 小時使其溶解，得到含三嗪環之聚合物溶液 (C)。

【 0171 】

<合成例 4>

【 0172 】

【化 4 9】



【 0173 】 於 1,000mL 四口燒瓶中，添加 1,3-苯二胺 [2] (45.15g、0.418mol)，及 DMAc(685.16g)，進行氮取代後，攪拌而使 1,3-苯二胺 [2] 溶解於 DMAc。之後，藉由乙醇-乾冰浴冷卻至 -10°C，一邊確認內溫不成為 0°C 以上，一邊投

入2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪[1](70.00g、0.380mol)。30分鐘攪拌後，將整個反應容器移動至設定為90~110℃之油浴中，將反應溶液昇溫至內溫成為 $85\pm 5^\circ\text{C}$ 。1小時攪拌後，滴下溶解於DMAc(120.91g)之3-胺基酚[3](49.71g、0.456mol、東京化成工業公司製)，攪拌3小時。之後，滴下2-胺基乙醇(69.56g、東京化成工業公司製)，攪拌30分鐘後，停止攪拌。於反應溶液中添加THF(416g)、乙酸銨(468.2g)及離子交換水(468.2g)，攪拌30分鐘。攪拌停止後，將溶液移至分液漏斗，分為有機層與水層，回收有機層。將回收的有機層滴下至甲醇(1,040g)及離子交換水(1,561g)之混合液中，進行再沈澱。濾離所得之沈澱物，使用減壓乾燥機於 120°C 乾燥8小時，得到目標之高分子化合物[5](以下稱T-2) 95.1g。

化合物T-2之藉由GPC以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為12,384、多分散度 M_w/M_n 為3.3。化合物T-2之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜的測定結果示於圖2。

將含三嗪環之聚合物(T-2)(5.00g)與NMP溶劑(20.0g)於 40°C 攪拌12小時使其溶解，得到含三嗪環之聚合物溶液(D)。

【0174】

<液晶配向劑之調製>

<實施例1>

對合成例1所得之聚醯胺酸溶液(A)(1.8g)、合成例3所得之含三嗪環之聚合物溶液(C)(4.2g)及添加劑[A-1]

(0.12g)，添加 NMP(3.88g)及 BCS(10.0g)，攪拌 5 小時，藉以得到實施例 1 之液晶配向劑[1]。該液晶配向劑中並未見到混濁或析出等之異常，確認到樹脂成分均勻溶解。

【0175】

<實施例 2~6、比較例 1、2>

實施例 1 中，除了變更為下述表 1 記載之摻含量以外，係依實施例 1 之手法，得到實施例 2~6 之液晶配向劑[2]~[6] 及比較例 1、2 之液晶配向劑[7]、[8]。此等液晶配向劑中並未見到混濁或析出等之異常，確認到樹脂成分均勻溶解。

【0176】

【表 1】

實施例	液晶配向劑	溶液			添加劑 [A-1]	NMP	BCS
		聚醯胺酸溶液		含三嗪環之 聚合物溶液			
實施例 1	液晶配向劑[1]	(A)1.8g	—	(C)4.2g			
實施例 2	液晶配向劑[2]	(A)1.8g	(B)3.6g	(C)0.6g			
實施例 3	液晶配向劑[3]	(A)1.8g	(B)3.0g	(C)1.2g			
實施例 4	液晶配向劑[4]	(A)1.8g	—	(D)4.2g	0.12g	3.88g	10.0g
實施例 5	液晶配向劑[5]	(A)1.8g	(B)3.6g	(D)0.6g			
實施例 6	液晶配向劑[6]	(A)1.8g	(B)3.0g	(D)1.2g			
比較例 1	液晶配向劑[7]	(A)6.0g	—	—			
比較例 2	液晶配向劑[8]	(A)1.8g	(B)4.2g	—			

【0177】

(折射率之測定)

將上述所得之實施例 1~6 及比較例 1、2 之液晶配向劑旋轉塗佈於矽基板，於 70℃ 在加熱板燒成 90 秒後，於 230℃ 之紅外線加熱爐進行 20 分鐘燒成，製作膜厚 100nm 之塗佈有液晶配向劑之 Si 基板。

【0178】接著以 J.A. Woollam Japan 公司製 M-2000 測定折射率，比較 550nm 之折射率。

實施例 1~6 及比較例 1、2 中之折射率的測定結果示於下述表 2。

【0179】

(透過率之測定)

將上述所得之實施例 1~6 及比較例 1、2 之液晶配向劑旋轉塗佈於石英基板，於 70℃ 在加熱板燒成 90 秒後，於 230℃ 之紅外線加熱爐進行 20 分鐘燒成，製作膜厚 100nm 之塗佈有液晶配向劑之石英基板。

【0180】 接著，以島津製作所公司製 UV-2600，使用液晶配向劑塗佈前之石英基板作為參考物，測定可見光區域 (380nm~780nm) 之透過率。之後，計算以 CIE 規定之 XYZ 表色系中的平均透過率 Y，作為視覺平均透過率。

實施例 1~6 及比較例 1、2 中之透過率的測定結果示於下述表 2。

【0181】

【表 2】

實施例	液晶配向劑	折射率 (550nm)	視覺平均 透過率 (%)
實施例 1	液晶配向劑 [1]	1.72	96
實施例 2	液晶配向劑 [2]	1.66	96
實施例 3	液晶配向劑 [3]	1.66	96
實施例 4	液晶配向劑 [4]	1.76	95
實施例 5	液晶配向劑 [5]	1.66	96
實施例 6	液晶配向劑 [6]	1.67	95
比較例 1	液晶配向劑 [7]	1.61	97
比較例 2	液晶配向劑 [8]	1.64	97

【0182】 如表 2 所示，可確認到比較例 1、2 中折射率為 1.64 以下，相對於此，實施例 1~6 中顯示 1.66 以上之高的

折射率。又，確認到實施例1~6中，在擔保高的折射率的同時，視覺平均透過率亦顯示95%以上之高的透過率。

【0183】

(電壓保持率之評估)

<電壓保持率評估用之液晶晶胞之製作>

將上述所得之實施例1~6及比較例1、2之液晶配向劑，分別旋轉塗佈於經純水及IPA(異丙醇)洗淨的附ITO之玻璃基板(縱30mm、橫40mm、厚度0.7mm)之ITO面，於70℃在加熱板燒成90秒後，於230℃之紅外線加熱爐進行20分鐘燒成，製作膜厚100nm之塗佈有聚醯亞胺之基板。

【0184】以上述方法製作二片塗佈有液晶配向劑之基板，於一方之基板的液晶配向膜面上散佈4 μ m之珠狀間隙子(beads spacer)後，由其上方印刷熱硬化性密封劑(協立化學產業公司製 XN-1500T)。接著，以另一方之基板的形成有液晶配向膜之側的面為內側，與先前之基板貼合後，將密封劑硬化而製作空晶胞。對該空晶胞將含有PSA用聚合性化合物之液晶MLC-3023(默克公司製)以減壓注入法注入，製作液晶晶胞。測定該液晶晶胞之電壓保持率。

【0185】接著，在對該液晶晶胞施加15V之直流電壓的狀態下，由該液晶晶胞之外側通過325nm截止濾波器照射10J/cm²的UV(亦稱為1次PSA處理)。再者，UV之照度，係使用ORC公司製UV-MO3A測定。

【0186】之後，以使液晶晶胞中所殘存的未反應之聚合性化合物失活為目的，於未施加電壓的狀態下使用

Toshiba Lighting & Technology公司製UV-FL照射裝置，照射UV(UV燈：FLR40SUV32/A-1)30分鐘(稱為2次PSA處理)。之後，進行電壓保持率之測定。

【0187】

<電壓保持率之測定>

使用上述所製作的液晶晶胞，於60℃之熱風循環烘箱中施加1V之電壓60 μ s，之後測定1667msec後之電壓，計算電壓可保持何種程度，作為電壓保持率(VHR)。電壓保持率之測定，係使用東陽Technica公司製之VHR-1。

實施例1~6及比較例1、2中之電壓保持率的測定結果示於下述表3。

【0188】

【表3】

實施例	液晶配向劑	VHR(%)	
		初期	2次PSA處理
實施例1	液晶配向劑[1]	91.5	86.7
實施例2	液晶配向劑[2]	94.2	89.1
實施例3	液晶配向劑[3]	93.3	88.9
實施例4	液晶配向劑[4]	91.1	85.8
實施例5	液晶配向劑[5]	94.2	88.6
實施例6	液晶配向劑[6]	93.8	89.9
比較例1	液晶配向劑[7]	89.5	84.7
比較例2	液晶配向劑[8]	93.9	87.3

【0189】如表3所示，確認到實施例1~6中，2次PSA處理後之VHR全部為90%左右，與比較例同等。

可確認到實施例1~6之液晶元件，為顯示實用上良好的電壓保持率者。

【0190】

(預傾角之評估)

<預傾角評估用之液晶晶胞的製作>

將上述所得之實施例 1~6 及比較例 1、2 之液晶配向劑，分別旋轉塗佈於經純水及 IPA(異丙醇)洗淨，畫素大小 $200\mu\text{m}\times 600\mu\text{m}$ 且形成有線/間隙分別為 $3\mu\text{m}$ 之 ITO 電極圖型的 ITO 電極基板(縱 35mm、橫 30mm、厚度 0.5mm)，與高度 $3.2\mu\text{m}$ 之感光間隙子經圖型化的附 ITO 電極之玻璃基板(縱 35mm、橫 30mm、厚度 0.7mm)的 ITO 面上，於 70°C 在加熱板燒成 90 秒後，於 230°C 之紅外線加熱爐進行 20 分鐘或 60 分鐘燒成，製作膜厚 100nm 之塗佈有聚醯亞胺之基板。

再者，該形成有 ITO 電極圖型的 ITO 電極基板，係分割為 4 個棋盤格(格紋)花紋，而成為可於各自 4 個區域各別驅動。

【0191】以上述方法製作二片塗佈有聚醯亞胺之基板，由其上方印刷熱硬化性密封劑(協立化學產業公司製 XN-1500T)。接著，以另一方之基板的形成有液晶配向膜之側的面為內側，與先前的基板貼合後，將密封劑硬化而製作空晶胞。對該空晶胞將含有 PSA 用聚合性化合物之液晶 MLC-3023(默克公司製)以減壓注入法注入，製作液晶晶胞。測定該液晶晶胞之電壓保持率。

【0192】接著，於對該液晶晶胞施加 15V 之直流電壓的狀態下，由該液晶晶胞之外側通過 325nm 截止濾波器照射 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 的 UV(亦稱為 1 次 PSA 處理)。再者，UV 之照度，係使用 ORC 公司製 UV-MO3A 測定。

【0193】之後，以使液晶晶胞中所殘存的未反應之聚合性化合物失活為目的，於未施加電壓的狀態下使用 Toshiba Lighting & Technology 公司製 UV-FL 照射裝置照射 UV (UV 燈：FLR40SUV32/A-1) 30 分鐘 (稱為 2 次 PSA 處理)。之後，進行預傾角之測定。

【0194】

<預傾角之測定>

使用 LCD 分析儀 (名菱 Technica 公司製 LCA-LUV42A)，進行上述所製作的預傾角評估用之液晶晶胞的預傾角測定。由使用於 230°C 之紅外線加熱爐燒成 20 分鐘而得的塗佈有聚醯亞胺之基板所測定的預傾角，減去使用燒成 60 分鐘而得的塗佈有聚醯亞胺之基板所測定的預傾角，將該值作為預傾角差。

實施例 1~6 及比較例 1、2 中之預傾角的測定結果示於下述表 4。

【0195】

【表 4】

實施例	液晶配向劑	預傾角 (°)		預傾角差 (°)
		20 分鐘	60 分鐘	
實施例 1	液晶配向劑 [1]	88.4	88.3	0.1
實施例 2	液晶配向劑 [2]	88.5	88.4	0.1
實施例 3	液晶配向劑 [3]	88.5	88.4	0.1
實施例 4	液晶配向劑 [4]	88.6	88.5	0.1
實施例 5	液晶配向劑 [5]	88.5	88.5	0.0
實施例 6	液晶配向劑 [6]	88.6	88.5	0.1
比較例 1	液晶配向劑 [7]	88.5	88.4	0.1
比較例 2	液晶配向劑 [8]	88.5	88.4	0.1

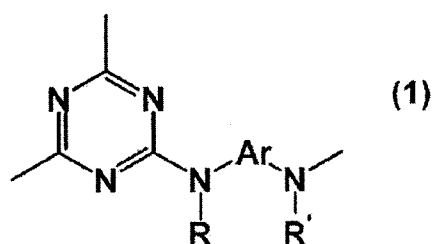
【0196】如表 4 所示，可確認到實施例 1~6 顯示與比較例 1、2 同等之傾角特性，且顯示良好的垂直配向性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種液晶配向劑，其特徵為含有下述(A)成分及(B)成分；

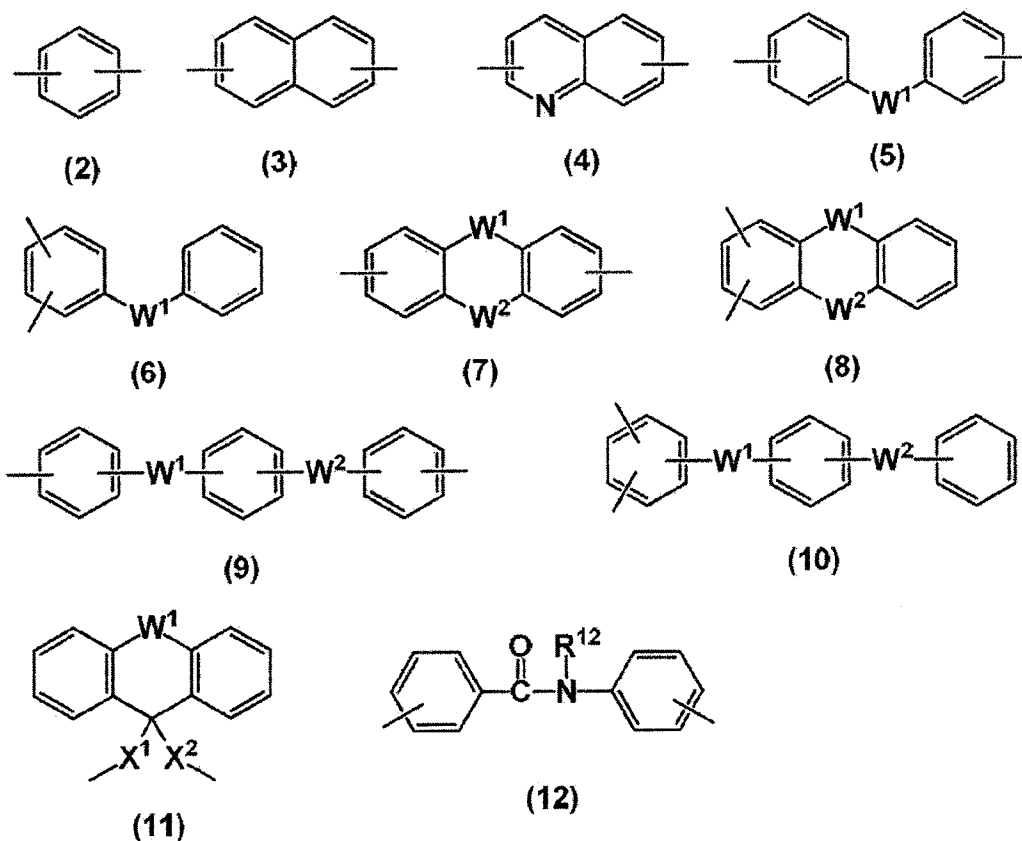
(A)成分：選自由聚醯亞胺前驅體及該聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化物的聚醯亞胺所成之群的至少1種聚合物(A)；

(B)成分：以包含下述式(1)表示之重複單位結構，具有至少1個三嗪環末端，且該三嗪環末端之至少一部分，經具有交聯基之芳基胺基封端為特徵的聚合物(B)；



(R及R'，係彼此獨立地表示氫原子、烷基、烷氧基、芳基，或芳烷基，

Ar表示選自式(2)~(12)表示之群的至少1種)；



(式(2)~(12)之芳香環上的任意氫原子亦可被取代，

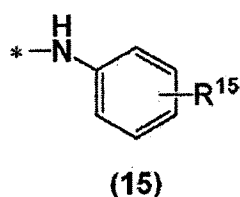
R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之烷基，

W^1 及 W^2 ，係彼此獨立地表示單鍵、 $-CR^{95}R^{96}-$ (R^{95} 及 R^{96} ，係彼此獨立地表示氫原子或碳數1~10之烷基(惟，此等亦可一起形成環))、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ ，或 $-NR^{97}-$ (R^{97} 表示氫原子、碳數1~10之烷基或苯基)，

X^1 及 X^2 ，係彼此獨立地表示單鍵、碳數1~10之伸烷基，或 $-Y_1-Ph-Y_2-$ (Ph 表示伸苯基，伸苯基上的任意氫原子亦可被取代， Y_1 及 Y_2 ，係彼此獨立地表示單鍵或碳數1~10之伸烷基)表示之基)。

【請求項2】如請求項1之液晶配向劑，其中前述聚合

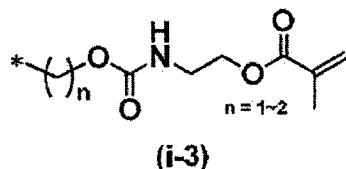
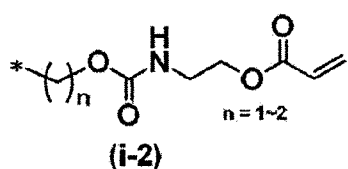
物(B)之具有交聯基之芳基胺基，係以式(15)表示；



(式中，R¹⁵表示交聯基)。

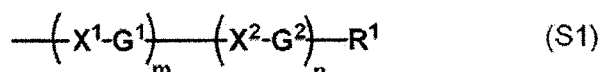
【請求項3】如請求項2之液晶配向劑，其中前述聚合物(B)之交聯基，為含羥基之基，或含(甲基)丙烯酸醯基之基。

【請求項4】如請求項3之液晶配向劑，其中前述聚合物(B)之交聯基，為由羥基、羥基甲基、2-羥基乙基、(甲基)丙烯酸醯氧基甲基、(甲基)丙烯酸醯氧基乙基，及下述式(i-2)~式(i-3)表示之基中選出的1種以上；



【請求項5】如請求項4之液晶配向劑，其中前述聚合物(B)之三嗪環末端的一部分，係進一步經無取代芳基胺基封端。

【請求項6】如請求項1~5中任一項之液晶配向劑，其中前述聚合物(A)，係使用含有具有選自由下述式(S1)~(S3)表示之結構所成之群的至少1種之二胺(a)的二胺成分而得到；



(X^1 及 X^2 係分別獨立地表示單鍵、 $-(CH_2)_a-$ (a 為1~15之整數)、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$ (a_1 為1~15之整數， A_1 表示氧原子或 $-COO-$ ， m_1 為1~2之整數； m_1 為2時，複數個 a_1 及 A_1 係分別獨立地具有上述定義)； G^1 及 G^2 係分別獨立地表示由碳數6~12之2價之芳香族基及碳數3~8之2價之脂環式基中選出的2價之環狀基；前述環狀基上之任意氫原子，亦可經碳數1~3之烷基、碳數1~3之烷氧基、碳數1~3之含氟原子之烷基、碳數1~3之含氟原子之烷氧基或氟原子取代； m 及 n 係分別獨立地為0~3之整數， $m+n$ 為1~6之整數； R^1 表示碳數1~20之烷基、碳數1~20之烷氧基或碳數2~20之烷氧基烷基，形成 R^1 的任意氫原子亦可經氟原子取代)；

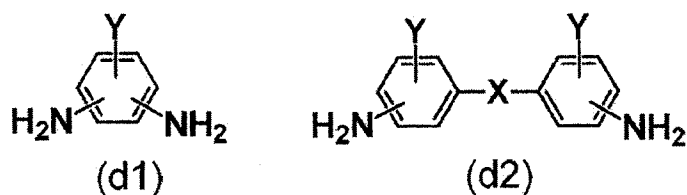


(X^3 表示單鍵、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CON(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； R^2 表示碳數1~20之烷基或碳數2~20之烷氧基烷基，形成 R^2 的任意氫原子亦可經氟原子取代)；



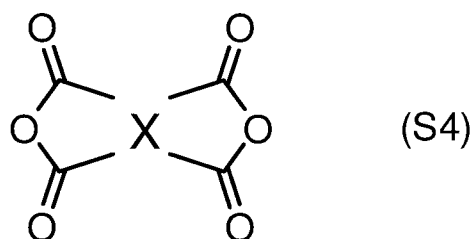
(X^4 表示 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ； R^3 表示具有類固醇骨架之結構)。

【請求項7】如請求項6之液晶配向劑，其中前述二胺(a)，為下述式(d1)或式(d2)表示之二胺；

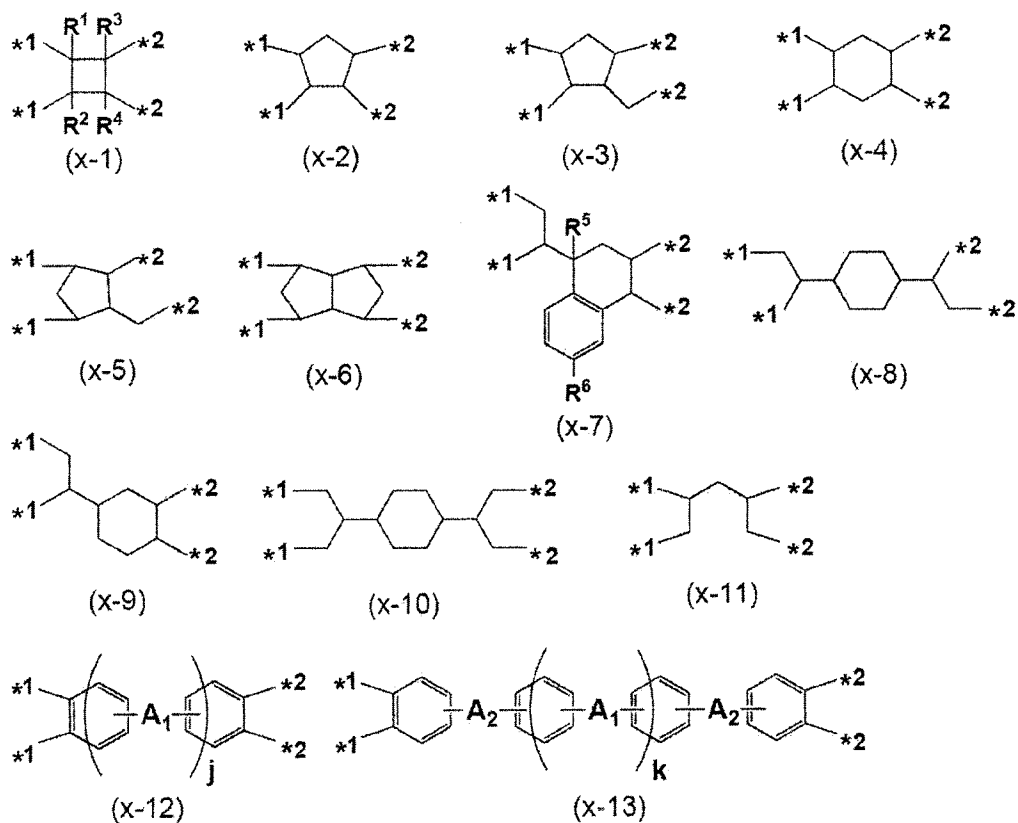


(X表示單鍵、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-(CH_2)_m-O-$ 、 $-O-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-(CH_2)_m-$ 、 $-NH-(CH_2)_m-$ 、 $-SO_2-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-$ 、 $-CONH-(CH_2)_m-NHCO-$ ，或 $-COO-(CH_2)_m-OCO-$ 之2價有機基；m為1~8之整數；Y表示前述式(S1)~(S3)的任一結構；式(d2)中，2個Y可彼此相同亦可相異)。

【請求項8】如請求項7之液晶配向劑，其中前述聚合物(A)，係使用含有下述式(S4)表示之四羧酸二酐或其衍生物的四羧酸成分而得到；



(X表示選自由下述(x-1)~(x-13)所成之群的結構)；



($R^1 \sim R^4$ 係分別獨立地表示氫原子；含有甲基、乙基、丙基、氯原子、氟原子之碳數1~6之1價有機基，或苯基； R^5 及 R^6 表示氫原子或甲基； j 及 k 為0或1之整數， A_1 及 A_2 係分別獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、伸苯基、磺醯基，或醯胺鍵；*1為鍵結於一方之酸酐基的鍵結部位，*2為鍵結於另一方之酸酐基的鍵結部位)。

【請求項9】如請求項8之液晶配向劑，其中前述式(S4)表示之四羧酸二酐或其衍生物，係X為前述式(x-1)~(x-7)、(x-11)~(x-13)之四羧酸二酐或其衍生物。

【請求項10】如請求項9之液晶配向劑，其中前述(A)成分與(B)成分之含有比例，以[(A)成分]/[(B)成分]之質量比計，為10/90~90/10。

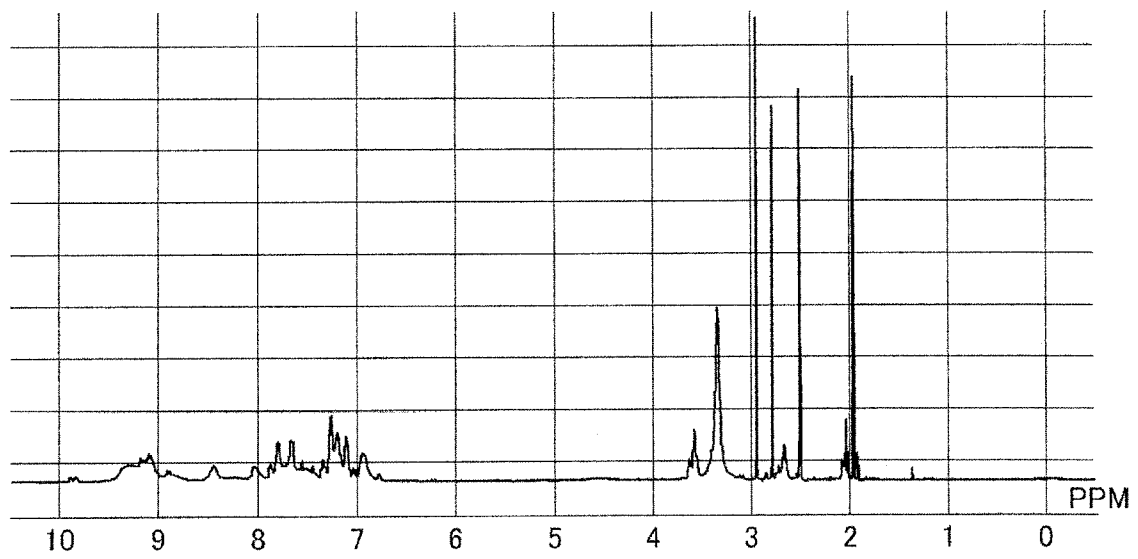
【請求項 11】一種液晶配向膜，其係使用如請求項 1~10 中任一項之液晶配向劑而形成。

【請求項 12】一種液晶顯示元件，其具備如請求項 11 之液晶配向膜。

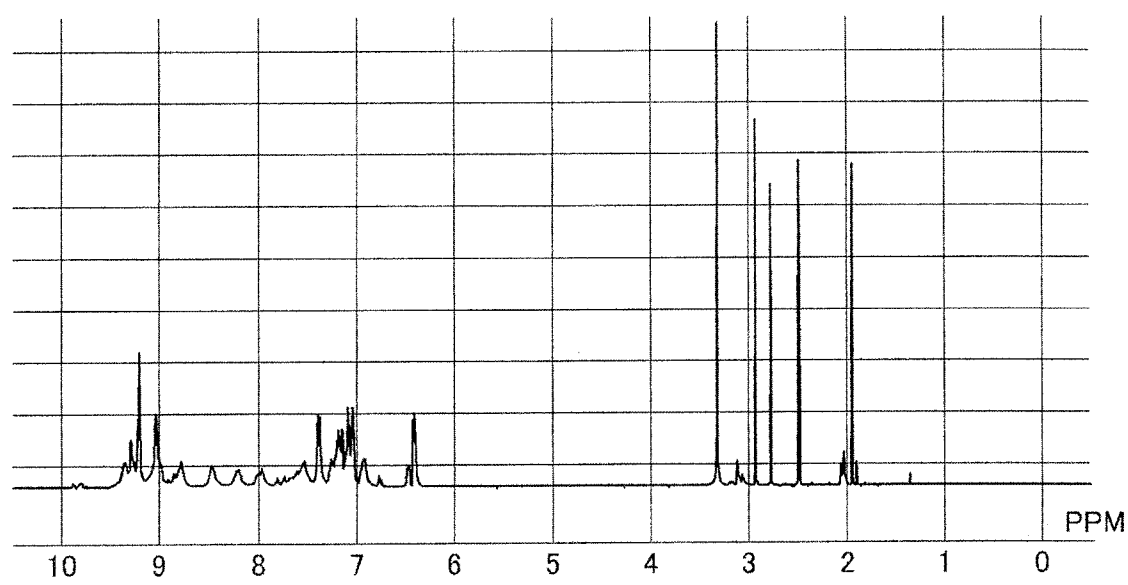
【請求項 13】一種液晶顯示元件之製造方法，其包含將如請求項 1~10 中任一項之液晶配向劑塗佈於基板上之步驟。

【請求項 14】如請求項 13 之液晶顯示元件之製造方法，其中將如請求項 1~10 中任一項之液晶配向劑，塗佈於具有導電膜之一對基板上而形成塗膜，以隔著液晶分子之層使前述塗膜相對的方式進行對向配置，而形成液晶晶胞，於在前述一對基板所具有的導電膜間施加電壓之狀態下對前述液晶晶胞進行光照射。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】