



(21)申請案號：111140789

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 27 日

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

C08G73/10 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/28 日本

2021-177005

2021/11/22 日本

2021-189680

(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：軍司里枝 GUNJI, RIE (JP)；原田佳和 HARADA, YOSHIKAZU (JP)；芦澤亮一  
ASHIZAWA, RYOICHI (JP)

(74)代理人：周良吉

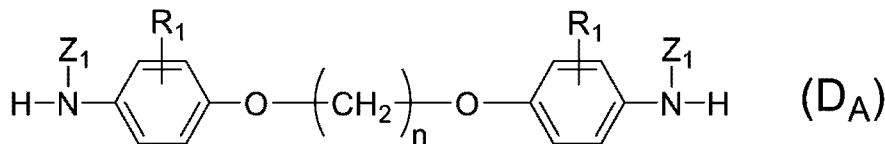
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

液晶配向劑、液晶配向膜以及液晶顯示元件

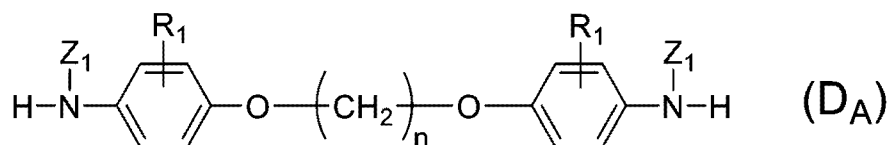
(57)摘要

本發明提供一種液晶配向劑，其能使光照射量之範圍擴大，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，且用以獲得不產生由於洗淨步驟引起之顯示不均之液晶配向膜、會形成具有高水接觸角之液晶配向膜。並提供由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、具備該液晶配向膜之高性能之液晶顯示元件。一種液晶配向劑，其特徵為含有聚合物(P)，該聚合物(P)係選自由使用含有下式(D<sub>A</sub>)表示之新穎二胺(O)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少 1 種，並提供由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及具備該液晶配向膜之液晶顯示元件。



各記號之定義如同說明書所記載。

特徵化學式：

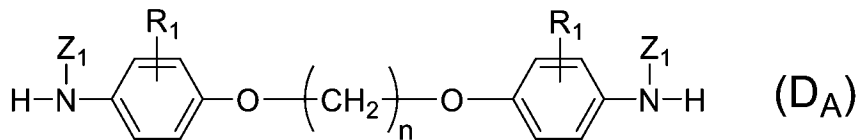


## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 液晶配向劑、液晶配向膜以及液晶顯示元件

【中文】

本發明提供一種液晶配向劑，其能使光照射量之範圍擴大，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，且用以獲得不產生由於洗淨步驟引起之顯示不均之液晶配向膜、會形成具有高水接觸角之液晶配向膜。並提供由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、具備該液晶配向膜之高性能之液晶顯示元件。一種液晶配向劑，其特徵為含有聚合物(P)，該聚合物(P)係選自由使用含有下式(D<sub>A</sub>)表示之新穎二胺(O)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種，並提供由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及具備該液晶配向膜之液晶顯示元件。

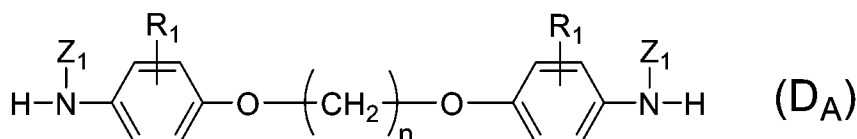


各記號之定義如同說明書所記載。

【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、液晶配向膜以及液晶顯示元件

【技術領域】

【0001】

本發明係關於液晶配向劑、由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及具備該液晶配向膜之液晶顯示元件、及適合它們的新穎二胺、及聚合物。

【先前技術】

【0002】

液晶顯示元件，廣泛使用在從行動電話、智慧手機等小型用途到電視用、螢幕用等之比較大型之用途。又，已開發出電極結構、使用之液晶分子之物性等不同的各種驅動方式，例如已知有使用了TN(扭轉向列，Twisted Nematic)方式、STN(超扭轉向列，Super Twisted Nematic)方式、VA(垂直排列，Vertical Alignment)方式、IPS(面內切換，In-Plane Switching)方式、FFS(邊緣場切換，Fringe Field Switching)方式等各種模式之液晶顯示元件。該等液晶顯示元件，一般而言具有為了控制液晶分子之排列狀態所不可欠缺的液晶配向膜。針對液晶配向膜的材料，考量耐熱性、機械強度、和液晶之親和性等各種特性良好的觀點，一般使用聚醯胺酸、聚醯亞胺。

【0003】

現在工業上最普及的液晶配向膜，係藉由將電極基板上形成之聚醯亞胺等樹脂膜之表面以綿、尼龍、聚酯等布沿一方向進行摩擦之所謂摩擦處理以製作。

摩擦配向處理為簡便且生產性優異之有用方法。作為替代摩擦配向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處理法。針對光配向處理法，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、專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0004】**

[專利文獻1]日本特開平9-297313號公報

[專利文獻2]日本特開2004-206091號公報

[非專利文獻]

**【0005】**

[非專利文獻1]「液晶光配向膜」、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)

**【0006】**

近年伴隨液晶顯示元件之高性能化，除了應用在大畫面且高精細的液晶電視等，也探討應用在車載用途，例如：汽車導航系統、儀表板、監視用攝影機、醫療用相機之螢幕等。所以，對於液晶顯示元件之特別是高精細化等高性能化之要求更高，針對液晶配向膜，要求在液晶顯示元件之各種特性更良好。

**【0007】**

又，液晶顯示元件伴隨其大型化，逐漸開始發生由於製造步驟之變異導致液晶在液晶顯示元件面內之扭轉角些微變異之不良現象。如此的變異，於液晶顯示元件，當為黑顯示時，明亮度在面內變得不均勻，造成液晶顯示元件之品位下降。

**【0008】**

再者，於上述摩擦配向處理、光配向處理，有時為了除去雜質，會在上述配向處理後實施利用溶劑所為之洗淨步驟。於此洗淨步驟，會發生溶劑之縮孔、以氣刀乾燥時之液滴發生等，膜表面進行局部性地不均勻的洗淨，獲得之液晶顯示元件有時會出現沿氣刀方向之線狀之顯示不均。

**【0009】**

本發明有鑑於上述情事，目的在於提供一種液晶配向劑，能使光照射量之範圍擴大，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，且用以獲得不產生由於洗淨步驟引起之顯示不均之液晶配向膜、會形成具有高水接觸角之液晶配向膜。並提供由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及具備該液晶配向膜之液晶顯示元件。

(解決課題之方式)

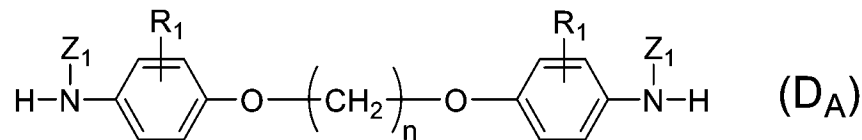
**【0010】**

本案發明人為了達成上述課題而努力研究，結果發現使用含有具有特定結構之新穎二胺之聚合物之液晶配向劑，對於達成上述目的為有效，乃完成本發明。

**【0011】**

本發明為一種液晶配向劑，其特徵為含有聚合物(P)，該聚合物(P)選自由使用含有下式(D<sub>A</sub>)表示之二胺(O)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種。本發明並為由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、及具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。

[化1]



R<sub>1</sub>互為獨立地表示氫原子、甲基、氟原子、具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基，R<sub>1</sub>之至少1個表示具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基。

Z<sub>1</sub>互為獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基，上述烷基、烯基、或炔基擁有之氫原子也可被1價基取代。n為1~6之整數。

又，本發明中，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。

(發明之效果)

### 【0012】

依照本發明，可獲得一種液晶配向劑，能使光照射量之範圍擴大，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，且用以獲得不產生由於洗淨步驟引起之顯示不均之液晶配向膜、會形成具有高水接觸角之

液晶配向膜。並可獲得由該液晶配向劑獲得之液晶配向膜、具備該液晶配向膜之高性能之液晶顯示元件、及在它們的製造中使用的新穎二胺、及聚合物。

### 【0013】

獲得本發明之上述效果之機轉未必明朗，但大致推定如下。利用本發明之二胺(0)中含有的氧基苯胺結構可獲得液晶之扭轉角之變異小的液晶配向膜，由於有多個疏水性高之氟原子取代的有機基的導入，會使水接觸角提高，故據認為可獲得上述效果。

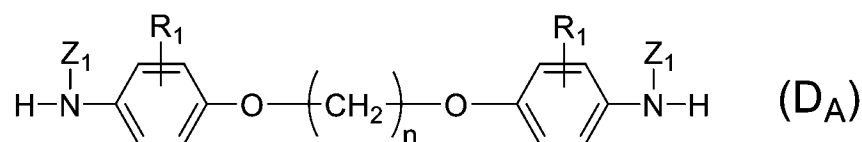
### 【實施方式】

#### 【0014】

<特定二胺>

本發明之液晶配向劑，如上述，其特徵為含有聚合物(P)，該聚合物(P)選自由使用含有下式(D<sub>A</sub>)表示之二胺(0)(本發明也稱為特定二胺)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種。

[化2]



上式(D<sub>A</sub>)中，R<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>及n各如同上述所定義。

#### 【0015】

上式(D<sub>A</sub>)中，考量獲得高液晶配向性之觀點，n為2~6之整數較理想，2~4更理想。

**【0016】**

上式(D<sub>A</sub>)中之Z<sub>1</sub>之烷基、烯基、或炔基擁有之氫原子也可被1價基取代，該1價基可列舉鹵素原子、羧基、羥基、氰基、硝基等。其中，鹵素原子為較佳。

上式(D<sub>A</sub>)中之Z<sub>1</sub>為氫原子、或甲基更理想。

**【0017】**

上式(D<sub>A</sub>)之R<sub>1</sub>中之具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基可列舉二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、3,3,3-三氟丙基、或1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基等。上式(D<sub>A</sub>)之R<sub>1</sub>中之具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基，可列舉二氟甲氧基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2,2-五氟乙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、或1,1,2,2,3,3,3-七氟丙氧基等。

**【0018】**

上式(D<sub>A</sub>)中，R<sub>1</sub>之至少1個為具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基。

上式(D<sub>A</sub>)中，R<sub>1</sub>之至少1個為有3個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或有3個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基較佳。

又，上式(D<sub>A</sub>)中，R<sub>1</sub>之至少1個為具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基較佳。

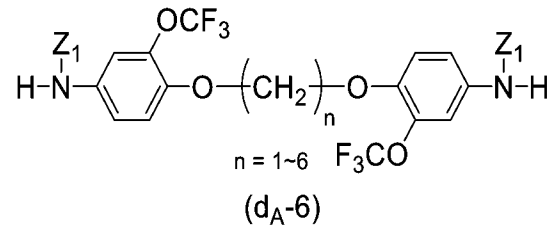
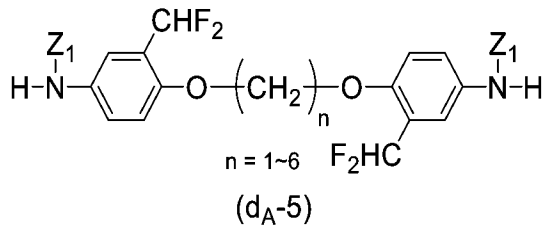
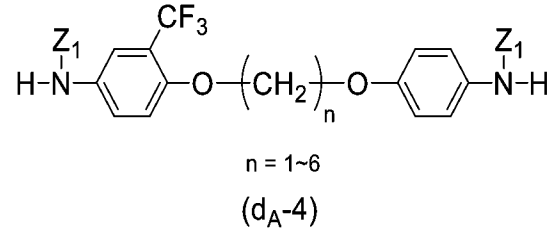
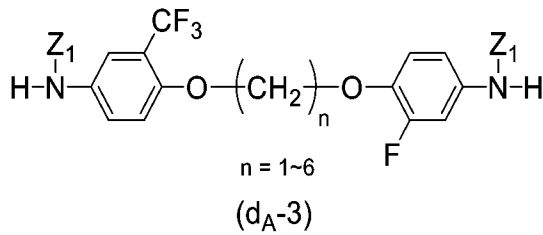
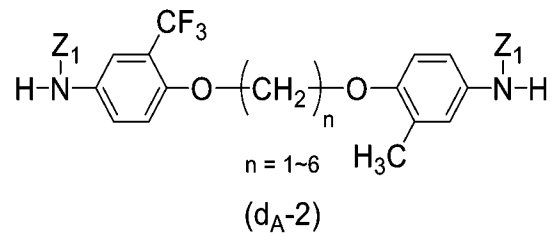
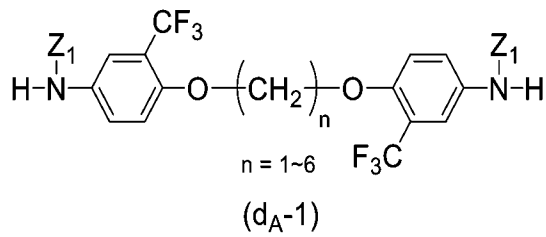
又，上式(D<sub>A</sub>)中，2個R<sub>1</sub>皆為具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或碳數1~3之氟烷氧基較佳。

其中，上式(D<sub>A</sub>)中，2個R<sub>1</sub>皆為有3個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基更佳。

**【0019】**

上式(D<sub>A</sub>)之理想例可列舉下式(d<sub>A-1</sub>)~(d<sub>A-6</sub>)。

[化3]



式中，Z<sub>1</sub>和式(D<sub>A</sub>)中之Z<sub>1</sub>為同義。

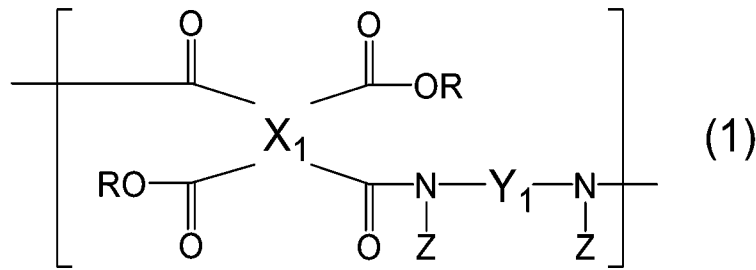
## 【0020】

## (聚合物(P))

本發明之液晶配向劑含有之聚合物(P)，為使用含有上述二胺(O)之二胺成分獲得之聚醯亞胺前驅物、或為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，為可藉由將聚醯胺酸、聚醯胺酸酯等予以醯亞胺化而獲得聚醯亞胺之聚合物。聚合物(P)可單獨使用一種也可將二種以上予以組合使用。

上述聚合物(P)，亦可為具有選自由下式(1)表示之重複單元(p1)及該重複單元(p1)之醯亞胺化結構單元構成之群組中之至少1種重複單元之聚合物。

[化4]



式(1)中， $X_1$ 表示4價有機基。 $Y_1$ 從上述特定二胺取走了2個胺基之2價有機基。 $R$ 及 $Z$ 各自獨立地表示氫原子或1價有機基。

上式(1)中， $R$ 、及 $Z$ 之1價有機基可列舉碳數1~6之1價烴基、該烴基之亞甲基被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-COS-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-CO-NR^3-$ 、 $-Si(R^3)_2-$ (惟 $R^3$ 為氫原子或碳數1~6之1價烴基)、 $-SO_2-$ 等取代而成之1價基A、上述1價烴基或上述1價基A之碳原子鍵結之氫原子之至少1個被鹵素原子、羥基、烷氧基、硝基、胺基、巰基、亞硝基、烷基矽基、烷氧基矽基、矽醇基、亞磺酸基、膦基、羧基、氰基、磺基、醯基等取代而成之1價基、具有雜環之1價基。

上式(1)中， $R$ 、及 $Z$ 之1價有機基，宜為碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~6之炔基、或第三丁氧基羰基較理想，碳數1~3之烷基更佳，甲基更理想。

針對 $R$ 及 $Z$ ，考量理想地獲得本發明之效果之觀點，各自獨立地為氫原子或碳數1~3之烷基較理想，氫原子或甲基更理想。

上式(1)中之 $X_1$ ，例如：來自後述四羧酸二酐或其衍生物之4價有機基。上述 $X_1$ 中之羧酸二酐或其衍生物之理想態樣，可列舉後述聚合物(P)之合成能使用之四羧酸二酐或其衍生物之理想態樣。

為上述聚合物(P)之聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸(P')，可藉由含有上述二胺(O)之二胺成分與四羧酸成分之聚合反應獲得。上述二胺(O)可單獨使用一種也可將二種以上予以組合使用。

二胺(O)之使用量，相對於全部二胺成分為5莫耳%以上較理想，10莫耳%以上更佳，20莫耳%以上又更佳。

### 【0021】

上述聚醯胺酸(P')之製造中使用的二胺成分，亦可含有二胺(O)以外之二胺(以下亦稱為其他二胺。)。上述二胺(O)以外更併用其他二胺時，二胺(O)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。

### 【0022】

以下列舉其他二胺之例但不限定於此等。上述其他二胺可單獨使用一種也可將二種以上予以組合使用。可列舉對苯二胺、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<sub>AL</sub>-1)~(d<sub>AL</sub>-10)表示之二胺、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

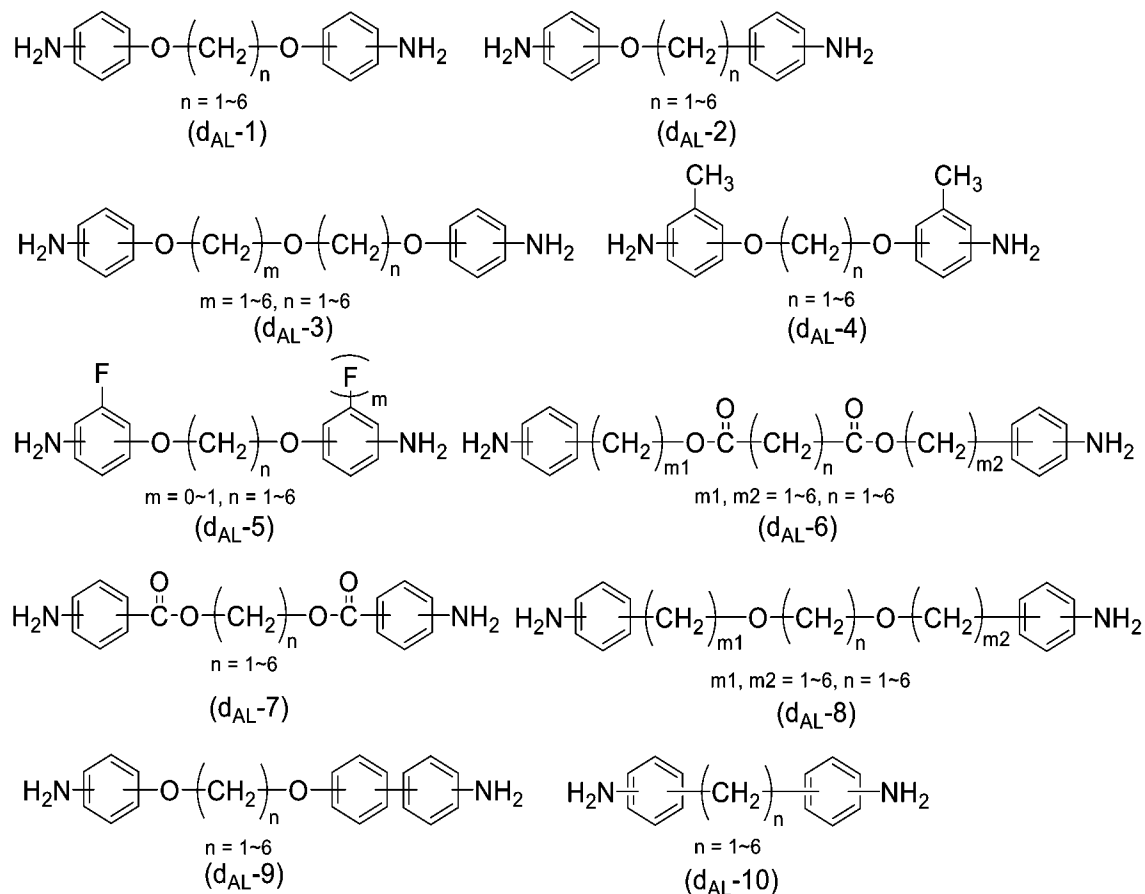
(3-胺基苯氧基)十二烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)二苯醚、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯、1,2-雙(6-胺基-2-萘氧基)乙烷、1,2-雙(6-胺基-2-萘基)乙烷、6-[2-(4-胺基苯氧基)乙氧基]-2-萘胺、1,4-伸苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、1,4-伸苯基雙(3-胺基苯甲酸酯)、1,3-伸苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、1,3-伸苯基雙(3-胺基苯甲酸酯)、雙(4-胺基苯基)對苯二甲酸酯、雙(3-胺基苯基)對苯二甲酸酯、雙(4-胺基苯基)間苯二甲酸酯、雙(3-胺基苯基)間苯二甲酸酯(以下將該等二胺亦稱為其他二胺(a))；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、3,5-二胺基苯甲酸2-(4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苯氧基)乙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、1,3-雙(4-胺基苄基)脲、1,3-雙(4-胺基苄基)脲等具有脲鍵之二胺；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-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、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、3,6-二胺基咪唑、N-甲基-3,6-二胺基咪唑、1,4-雙-(4-胺基苯基)-嘓啉、3,6-二胺基吡啶、N-乙基-3,6-二胺基咪唑、N-苄基-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)表示之二胺等含雜環之二胺、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一種含氮原子之結構(以下亦稱為特定之含氮原子之結構)之二胺(惟分子內不具有鍵結了因加熱脫離並取代為氫原子之保護基之胺基。); 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; 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表示因加熱脫離並取代為氫原子之保護基,較佳為胺甲酸酯系保護基,更佳為第三丁氧基羰基。)之二胺、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)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、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2018/117239號記載之式(Y-1)~(Y-167)中之任一者表示之基鍵結了2個胺基之二胺等。

## 【0023】

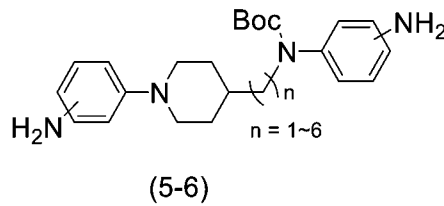
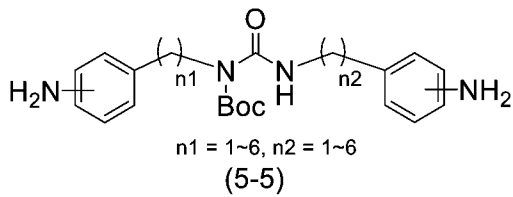
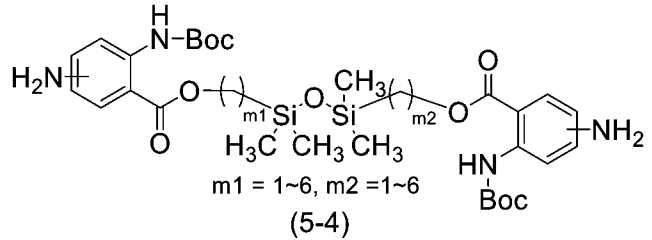
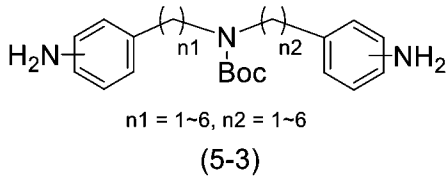
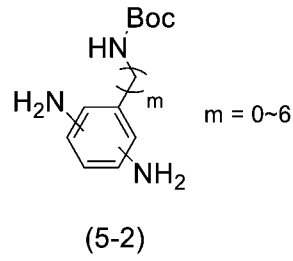
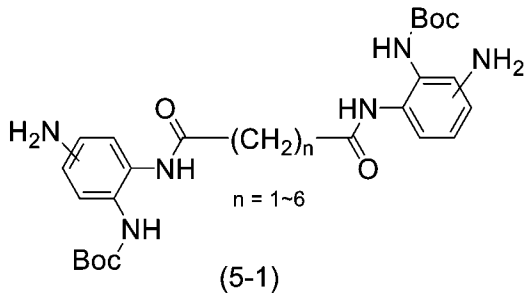
[化5]



式(dAL-6)及(dAL-8)中，m1及m2各自獨立地有上述定義。

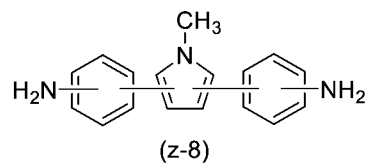
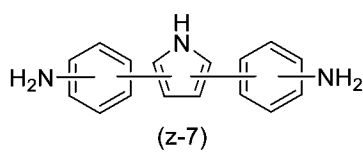
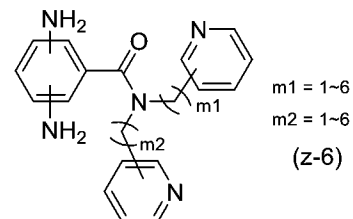
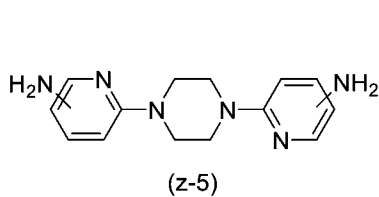
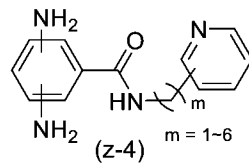
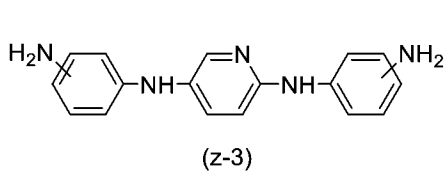
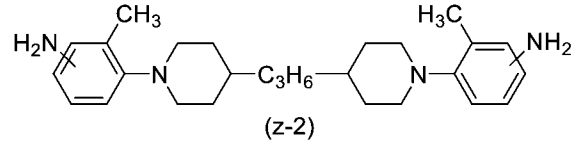
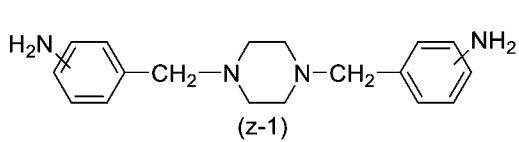
## 【0024】

[化6]



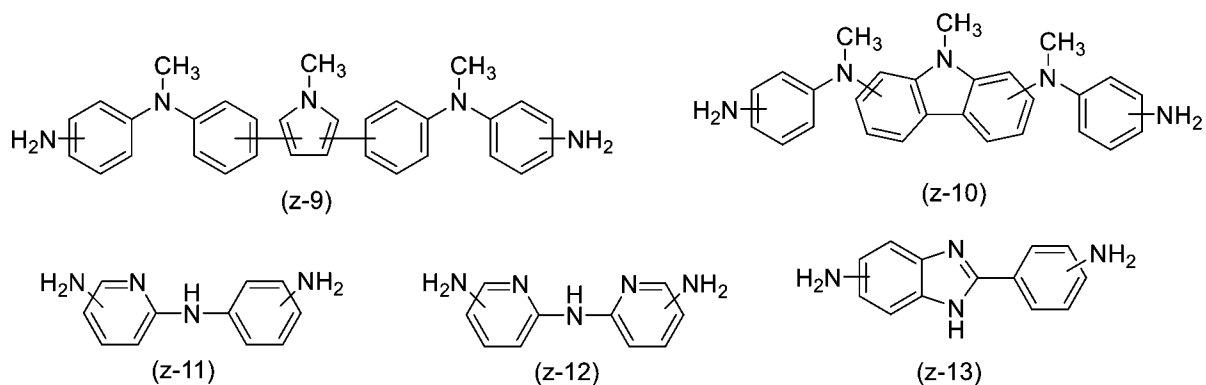
【0025】

[化7]



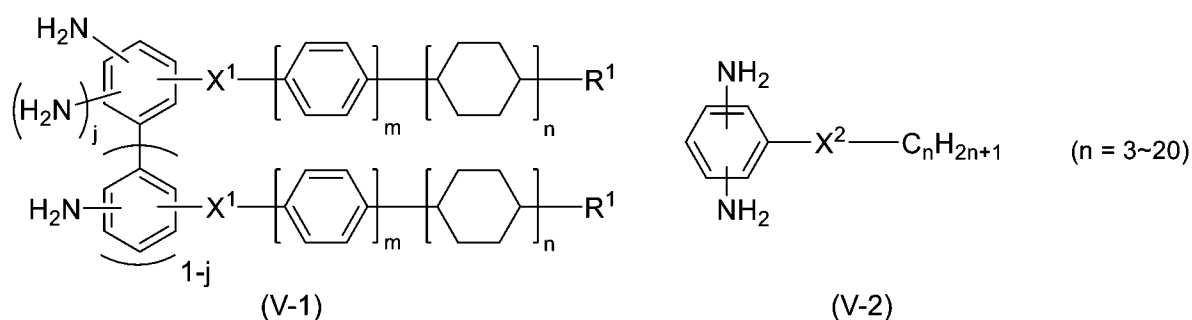
【0026】

[化8]



## 【0027】

[化9]



上式(V-1)中， $m$ 、 $n$ 各自獨立地為 $0\sim 3$ 之整數，且符合 $1\leq m+n\leq 4$ 。 $j$ 為 $0$ 或 $1$ 之整數。 $X^1$ 表示 $-(CH_2)_a-$ ( $a$ 為 $1\sim 15$ 之整數。)、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO-N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{OCO}-$ 。 $R^1$ 表示氟原子、碳數 $1\sim 10$ 之含氟原子之烷基、碳數 $1\sim 10$ 之含氟原子之烷氧基、碳數 $1\sim 10$ 之烷基、碳數 $1\sim 10$ 之烷氧基、及碳數 $2\sim 10$ 之烷氧基烷基等 $1$ 價基。上式(V-2)中， $X^2$ 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{-OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{OCO}-$ 。 $m$ 、 $n$ 、 $X^1$ 、 $R^1$ 有 $2$ 個存在時，各自獨立有上述定義。

## 【0028】

針對上述聚醯胺酸(P')之製造使用的二胺成分，考量理想地獲得本發明之效果之觀點，宜含有選自由上述其他二胺(a)構成之群組中之至少 $1$ 種二胺較佳。

## 【0029】

除了上述二胺(O)更使用其他二胺時，上述其他二胺之使用量相對於聚合物(P)之製造使用之全部二胺成分較佳為10~90莫耳%，更佳為20~80莫耳%。

### 【0030】

(四羧酸成分)

製造上述聚醯胺酸(P')時，和二胺成分反應之四羧酸成分，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。

### 【0031】

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、或該等之衍生物。其中，含有具有選自由苯環、環丁烷環、環戊烷環及環己烷環構成之群組中之至少一種次結構之四羧酸二酐或該等之衍生物更佳。尤其，含有具有選自由環丁烷環、環戊烷環及環己烷環構成之群組中之至少一種結構之四羧酸二酐或該等之衍生物更理想。

上述四羧酸二酐或其衍生物可單獨使用一種也可將二種以上予以組合使用。

又，非環族脂肪族四羧酸二酐，係鏈狀烴結構鍵結之4個羧基藉由分子內脫水而獲得之酸二酐。惟無須僅以鏈狀烴結構構成，其一部分也可具有脂環族結構、芳香環結構。

脂環族四羧酸二酐，係藉由將包括脂環族結構鍵結之至少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，不需僅由脂環族結構構成，其一部分也可具有鏈狀烴結構、芳香環結構。

芳香族四羧酸二酐，係藉由包括芳香環鍵結之至少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。惟無需僅由芳香環結構構成，也可其一部分具有鏈狀烴結構、脂環族結構。

### 【0032】

上述聚醯胺酸(P')之製造能使用之四羧酸成分，較佳為包括以下之四羧酸二酐或其衍生物(本發明亦將它們總稱為特定之四羧酸衍生物。)

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'-二苯基砜四羧酸二酐、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、乙二醇雙偏苯三甲酸酐、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'-氧基二(1,4-伸苯基二氧基)雙(鄰苯二甲

酸酐)、或4,4'-亞甲基二(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，可列舉日本特開2010-97188號公報記載之四羧酸二酐等。

### 【0033】

上述特定四羧酸衍生物之理想例，可列舉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'-二苯基砜四羧酸二酐、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、或該等之衍生物。

### 【0034】

上述特定四羧酸衍生物之使用比例，相對於使用之全部四羧酸成分為10莫耳%以上較理想，20莫耳%以上更佳，50莫耳%以上又更佳。

### 【0035】

(液晶配向劑)

本發明之液晶配向劑，係聚合物(P)、及視需要使用之其他成分，較佳為分散或溶解於適當溶劑中而成之液狀之組成物。

本發明之液晶配向劑中含有的聚合物成分之合計含量，可取決於欲形成之塗膜之厚度之設定適當變更，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部質量為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。

本發明中使用的聚合物(P)之含量，相對於液晶配向劑中含有的聚合物之合計100質量份為1~100質量份較理想，10~100質量份更佳，20~100質量份尤佳。

### 【0036】

本發明之液晶配向劑亦可含有聚合物(P)以外之其他聚合物。其他聚合物之具體例，可列舉選自由下列者構成之群組中之聚合物等：選自由使用不含上述特定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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種聚合物(本發明中也稱為聚合物(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。

### 【0037】

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)。

其中，考量減少來自殘留DC之殘影之觀點，聚合物(B)更理想。

上述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之合計100質量份為90質量份以下較理想，10~90質量份更佳，20~80質量份更理想。

上述聚合物(P)之含量，相對於液晶配向劑中含有的聚合物之合計100質量份可為90質量份以下，也可為80質量份以下。

### 【0038】

(聚合物(B))

上述聚合物(B)之製造中使用的四羧酸成分之具體例，包括理想具體例在內，可列舉和就聚合物(P)例示之化合物為同樣的化合物。聚合物(B)之製造中使用的四羧酸成分，使用含有具有選自由苯環、環丁烷環、環戊烷環及環己烷環構成之群組中之至少一種次結構之四羧酸二酐或該等之衍生物更佳，上述特定之四羧酸衍生物又更佳，上述特定四羧酸衍生物之更理想具體例最理想。

又，上述特定四羧酸衍生物之使用量，相對於聚合物(B)之製造使用之全部四羧酸成分為10莫耳%以上較理想，20莫耳%以上更佳，50莫耳%以上又更佳。

### 【0039】

用以獲得聚合物(B)之二胺成分，例如：上述聚合物(P)例示之二胺。其中，宜含有選自由下列構成之群組中之至少1種二胺(本發明，亦將它們稱為特定二胺(b))較佳：分子內具有選自由脲鍵、醯胺鍵、羧基及羥基構成之群組中之至少1種基之二胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、上式(d<sub>AL</sub>-1)~(d<sub>AL</sub>-10)表示之二胺及具有上述特定之含氮原子之結構之二胺。前述二胺成分可單獨使用一種二胺，亦可將二種以上組合使用。

使用上述特定二胺(b)時，其使用量宜為聚合物(B)之製造使用的全部二胺成分之10莫耳%以上較理想，20莫耳%以上更理想。使用特定二胺(b)以外之二胺時，其使用量為聚合物(B)之製造中使用的全部二胺成分之90莫耳%以下較理想，80莫耳%以下更理想。

#### 【0040】

(聚醯胺酸之製造)

聚醯胺酸之製造，係藉由使二胺成分與四羧酸成分有機溶劑中反應以進行。供聚醯胺酸之製造反應之四羧酸成分與二胺成分之使用比例，以相對於二胺成分之胺基1當量，四羧酸成分之酸酐基成為0.5~2當量之比例較理想，更佳為0.8~1.2當量。和通常之縮聚反應同樣，此四羧酸成分之酸酐基之當量越接近1當量，則生成之聚醯胺酸之分子量變得越大。

製造聚醯胺酸之反應溫度為-20~150°C較理想，0~100°C更理想。又，反應時間為0.1~24小時較理想，0.5~12小時更理想。聚醯胺酸之製造可於任意濃度進行。聚醯胺酸之濃度較佳為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。

#### 【0041】

上述有機溶劑之具體例，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、 $\gamma$ -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、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。

#### 【0042】

**(聚醯胺酸酯之製造)**

聚醯胺酸酯，例如可依下列既知之方法獲得：[I]使上述方法獲得之聚醯胺酸與酯化劑反應之方法、[II]使四羧酸二酯與二胺反應之方法、[III]使四羧酸二酯二鹵化物與二胺反應之方法等。

**【0043】****(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)而獲得聚醯亞胺。又，本說明說所指之醯亞胺化率，係醯亞胺基在來自四羧酸二酐或其衍生物之醯亞胺基與羧基(或其衍生物)之合計量所佔之比例。醯亞胺化率未必需為100%，可因應用途、目的任意調整。

**【0044】**

使聚醯亞胺前驅物予以醯亞胺化之方法，可列舉將聚醯亞胺前驅物之溶液直接加熱之熱醯亞胺化、或於聚醯亞胺前驅物之溶液添加觸媒之觸媒醯亞胺化。

使聚醯亞胺前驅物於溶液中予以熱醯亞胺化時之溫度較佳為100~400°C，更佳為120~250°C，宜邊將因醯亞胺化反應生成之水排到系外邊進行較佳。

**【0045】**

聚醯亞胺前驅物之觸媒醯亞胺化，可藉由於聚醯亞胺前驅物之溶液添加鹼性觸媒及酸酐，較佳為於-20~250°C，更佳為於0~180°C攪拌以進行。鹼性觸媒之量較佳為醯胺酸基之0.5~30莫耳倍，更佳為2~20莫耳倍，酸酐之量較佳為醯胺酸基之1~50莫耳倍，更佳為3~30莫耳倍。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，吡啶帶有使反應進行之適度鹼性，故為理想。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

則反應結束後之精製變得容易，故較理想。利用觸媒醯亞胺化得到的醯亞胺化率，可利用調整觸媒量及反應溫度、反應時間以控制。

#### 【0046】

當從聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺之反應溶液回收生成之聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺時，將反應溶液投入到溶劑並使其沉澱即可。沉澱使用之溶劑可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、己烷、丁基賽珞蘇、庚烷、甲乙酮、甲基異丁基酮、甲苯、苯、水等。將投入到溶劑並使其沉澱而得之聚合物予以過濾回收後，可於常壓或減壓下、於常溫乾燥或加熱乾燥。又，若將回收之聚合物再溶解於有機溶劑並進行再沉澱回收，重複此操作2~10次，則可減少聚合物中之雜質。此時之溶劑，例如：醇、酮或烴等，若使用從該等之中選出之3種以上之溶劑，則精製之效率更好，故為理想。

#### 【0047】

在製造本發明之聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺時，亦可將含有四羧酸二酐或其衍生物之四羧酸成分、及含有上述二胺之二胺成分一起使用適當封端劑製造成末端密封型之聚合物。末端密封型之聚合物，具有提升由塗膜獲得之液晶配向膜之膜硬度、提升密封劑與液晶配向膜之密合特性之效果。

本發明中，聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺之末端之例可列舉來自胺基、羧基、酸酐基或後述封端劑之基。胺基、羧基、酸酐基可由通常之縮合反應獲得、或藉由使用以下之封端劑將末端予以密封以獲得。

#### 【0048】

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、或異氰酸2-丙烯醯氧基乙酯、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。

封端劑之使用比例，相對於使用之二胺成分之合計100莫耳份為0.01~20莫耳份較佳，0.01~10莫耳份更佳。

#### 【0049】

聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺之利用凝膠滲透層析(GPC)測定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2,000~300,000。又，按Mw與依GPC測定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。藉由在此分子量範圍，能確保液晶顯示元件之良好液晶配向性。

#### 【0050】

本發明之液晶配向劑含有之有機溶劑，只要是會將聚合物(P)、視需要添加之其他聚合物均勻溶解即無特殊限制。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、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -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 $\gamma$ -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。

### 【0051】

又，液晶配向劑含有之有機溶劑，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。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、塗佈環境等適當選擇。

### 【0052】

不良溶劑，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、二乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、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。

### 【0053】

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。

### 【0054】

就良溶劑與不良溶劑之理想溶劑之組合而言，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 $\gamma$ -丁內酯與乙二醇單丁醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與 $\gamma$ -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-吡咯烷酮與丙二醇二乙酸酯、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-二甲基乳醯胺與丙二醇二乙酸酯、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珞蘇乙酸酯、N-甲基-2-吡咯烷酮

與二乙二醇單甲醚與丁基賽珞蘇乙酸酯、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 $\gamma$ -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-戊酮與丙二醇二乙酸酯、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、 $\gamma$ -丁內酯與4-羥基-4-甲基-2-戊酮與二異丁基酮、 $\gamma$ -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-吡咯烷酮與 $\gamma$ -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 $\gamma$ -丁內酯與丙二醇單丁醚與二異丙醚、N-甲基-2-吡咯烷酮與 $\gamma$ -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 $\gamma$ -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丙二醇二乙酸酯、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 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -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-戊酯與乙二醇單丁醚、N-乙基-2-吡咯烷酮與乙酸環己酯與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。

**【0055】**

(液晶配向劑)

本發明之液晶配向劑亦可除了含有上述聚合物(P)、上述其他聚合物、及上述有機溶劑，更含有其他成分(以下亦稱為添加劑成分)。此添加劑成分，例如：選自由具有選自環氧乙烷基、環氧丙烷基、封端異氰酸酯基、噁唑啉基、環碳酸酯基、羥基及烷氧基中之至少1種取代基之交聯性化合物、及具有聚合性不飽和基之交聯性化合物構成之群組中之至少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之介電常數、電阻之化合物等。

**【0056】**

上述交聯性化合物之理想具體例，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)等含有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)等異氰尿酸三環氧丙酯、CELLOXIDE2021P(大賽璐化學工業公司製)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之含有3級氮原子之化合物、肆(環氧

丙氧基甲基)甲烷等具有2個以上之環氧乙烷基之化合物；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；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)等具有封端異氰酸酯基之化合物；如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-2)-苯、EPOCROS(日本觸媒公司製)之具有噁唑啉基之化合物；WO2011/155577號公報之段落[0025]~[0030]、[0032]記載之具有環碳酸酯基之化合物；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-3,5-二甲氧基甲基苯基)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1,3-二甘油酸二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(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)丙烯酸酯表示之化合物。

上述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0.1~30質量份較佳，更佳為0.1~20質量份。

#### 【0057】

作為上述用以調整介電常數、電阻之化合物，可列舉3-吡啶甲基胺等具有含氮原子之芳香族雜環之單胺。具有含氮原子之芳香族雜環之單胺之含量，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。

#### 【0058】

上述官能性矽烷化合物之理想具體例，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-巯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。

#### 【0059】

液晶配向劑中之固體成分濃度(液晶配向劑之溶劑以外之成分之合計質量佔液晶配向劑之全部質量之比例)，可考慮黏性、揮發性等而適當選擇，較佳為1～10質量%。

固體成分濃度之特別理想的範圍，取決於在基板塗佈液晶配向劑時使用之方法而異。例如使用旋塗法時，固體成分濃度為1.5~4.5質量%尤佳。使用印刷法時，固體成分濃度為3~9質量%，藉此使溶液黏度為12~50mPa·s尤佳。使用噴墨法時，固體成分濃度為1~5質量%，藉此使溶液黏度為3~15mPa·s尤佳。製備液晶配向劑時之溫度較佳為10~50°C，更佳為20~30°C。

### 【0060】

(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之液晶配向膜。液晶顯示元件之動作模式無特殊限制，可採用例如：TN方式、STN方式、垂直配向方式(包括VA-MVA方式、VA-PVA方式等。)、面內切換方式(IPS方式、FFS方式)、光學補償彎曲方式(OCB方式)等各種動作模式。

### 【0061】

本發明之液晶顯示元件，可依例如包括以下之步驟(1)~(4)之方法、包括步驟(1)~(2)及(4)之方法、包括步驟(1)~(3)、(4-2)及(4-4)之方法、或包括步驟(1)~(3)、(4-3)及(4-4)之方法製造。

### 【0062】

<步驟(1)：將液晶配向劑塗佈在基板上之步驟>

步驟(1)，係將液晶配向劑塗佈在基板上之步驟。步驟(1)之具體例如下。

在設有經圖案化之透明導電膜之基板之一面，利用例如輥塗法、旋塗法、印刷法、噴墨法、或噴塗法等適當塗佈方法塗佈液晶配向劑。在此，基板之材質只要是透明性高的基板即不特別限定，可將玻璃、氮化矽和壓克力、聚碳酸酯等塑膠等一起使用。又，反射型之液晶顯示元件中，若僅是單側基板，則也

可使用矽晶圓等不透明之物，此時之電極亦可使用鋁等會反射光之材料。又，當製造IPS方式或FFS方式之液晶顯示元件時，係使用設有由圖案化成梳齒型之透明導電膜或金屬膜構成之電極之基板、及未設置電極之對向基板。

為在IPS方式之液晶顯示元件使用之梳齒電極基板的IPS基板，具有例如：基材；在基材上形成且配置成梳齒狀之多數線狀電極；及在基材上以被覆線狀電極之方式形成之液晶配向膜。

又，為在FFS方式之液晶顯示元件使用之梳齒電極基板的FFS基板，具有例如：基材；在基材上形成之面電極；在面電極上形成之絕緣膜；在絕緣膜上形成且配置成梳齒狀之多數線狀電極；及在絕緣膜上以被覆線狀電極之方式形成之液晶配向膜。

#### 【0063】

將液晶配向劑塗佈在基板並成膜之方法之更理想例，可列舉網版印刷、平版印刷、或柔版印刷等印刷法、旋塗法、噴墨法、或噴塗法等。其中，利用柔版印刷、旋塗法、或噴墨法之塗佈、成膜法可理想地使用。

#### 【0064】

<步驟(2)：將已塗佈之液晶配向劑煅燒之步驟>

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。步驟(2)之具體例如下。

步驟(1)中將液晶配向劑塗佈在基板上後，可利用熱板、熱循環型烘箱或IR(紅外線)型烘箱等加熱手段使溶劑蒸發、或進行聚醯胺酸為代表之聚醯亞胺前驅物之熱醯亞胺化。液晶配向劑塗佈後之乾燥、煅燒步驟，可選擇任意之溫度及時間，亦可進行多數次。將液晶配向劑煅燒之溫度，例如可於40~180°C進行。

考慮將處理縮短觀點，亦可於40~150°C進行。煅燒時間不特別限定，可為1~10分或1~5分。進行聚醯胺酸為代表之聚醯亞胺前驅物之熱醯亞胺化時，於上述步驟後，可追加例如於150~300°C、或150~250°C煅燒之步驟。煅燒時間不特別限定，例如5~40分，較佳為5~30分之煅燒時間。

煅燒後之膜狀物之膜厚若太薄，則液晶顯示元件之可靠性有時會降低，故5~300nm較理想，10~200nm更理想。

### 【0065】

<步驟(3)：對於步驟(2)獲得之膜進行配向處理之步驟>

步驟(3)，係視情形對於步驟(2)獲得之膜進行配向處理步驟。亦即IPS方式或FFS方式等水平配向方式之液晶顯示元件中，對於該塗膜進行配向能力賦予處理。另一方面，在VA方式或PSA(Polymer Sustained Alignment)方式等垂直配向方式之液晶顯示元件，可將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配向能力賦予處理。液晶配向膜之配向處理方法可列舉摩擦配向處理法、光配向處理法。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，視情形進行加熱處理並賦予液晶配向性(亦稱為液晶配向能力)之方法。就放射線而言，亦可使用具有100~800nm之波長之紫外線或可見光線。其中，較佳為具有100~400nm，更佳為具有200~400nm之波長之紫外線。

### 【0066】

上述放射線之照射量為1~10,000mJ/cm<sup>2</sup>較理想，其中，100~5,000mJ/cm<sup>2</sup>更理想。

又，照射放射線時，為了改善液晶配向性，亦可邊將上述具有膜狀物之基板於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。

#### 【0067】

又，也可對於按上述方法照射了經偏光之放射線之塗膜、經摩擦配向處理之塗膜，使用水、溶劑進行接觸處理。又，實施了上述配向處理之膜，亦可不進行接觸處理而進行加熱處理。再者，上述進行了接觸處理之膜可進一步進行加熱處理。

#### 【0068】

上述接觸處理使用之溶劑，只要是會溶解因放射線照射而從膜狀物生成之分解物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。溶劑可為1種也可為2種以上組合。

#### 【0069】

對於上述經放射線照射之塗膜進行加熱處理之溫度宜為50~300°C更佳，120~250°C又更佳。加熱處理之時間各設為1~30分較佳。

#### 【0070】

<步驟(4)：製作液晶胞之步驟>

準備2片如上述形成了液晶配向膜之基板，在面向配置之2片基板間配置液晶。具體而言，可列舉以下之2種方法。第一種方法，首先以各液晶配向膜係面對的方式，隔著間隙(晶胞間隙)將2片基板面向配置。其次，使用密封劑將2片基

板之周邊部貼合，將液晶組成物注入填充到由基板表面及密封劑區隔出的晶胞隙內並接觸膜面後，將注入孔予以密封。

上述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或負之各種液晶組成物。又，以下亦將介電常數異向性為正之液晶組成物稱為正型液晶，介電常數異向性為負之液晶組成物稱為負型液晶。

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，考量使液晶配向性更好的觀點，亦可更加入添加物。如此的添加物例如具有聚合性基(甲基丙烯酸酯基等)之化合物等光聚合性單體；光學活性之化合物(例：默克(股)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模式下，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。

### 【0071】

又，第二種方法係稱為ODF(液晶滴入式封填，One Drop Fill)方式之方法。在已形成液晶配向膜之2片基板中之其中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之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，而後將液晶組成物推壓在基板之整面，使其接觸膜面。然後，對於基板整面照射紫外光，將密封劑硬化。依任一方法進行時，皆宜更藉由使用之液晶組成物加熱到成為等向相之溫度後，緩慢放冷到室溫，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，2片基板係以各塗膜中之摩擦方向互相成預定之角度，例如成直交或反向平行之方式面向配置。

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

### 【0072】

本發明之液晶配向劑，也宜使用在於具備電極之一對基板之間具有液晶層而成，經過在一對基板之間配置含有因活性能量射線及熱中之至少一者而聚合之聚合性化合物之液晶組成物，邊對於電極間施加電壓，邊利用活性能量射線之照射及加熱中之至少一者使聚合性化合物聚合之步驟而製造之液晶顯示元件(PSA方式之液晶顯示元件)中。

又，本發明之液晶配向劑，也宜使用在於具備電極之一對基板間具有液晶層而成，經過在上述一對基板之間配置含有利用活性能量射線及熱中之至少一

者聚合之聚合性基之液晶配向膜，對於電極間施加電壓之步驟製造之液晶顯示元件(SC-PVA方式之液晶顯示元件)。

#### 【0073】

<步驟(4-2)：PSA方式之液晶顯示元件之情形>

除了注入或滴加含有聚合性化合物之液晶組成物之點以外，和上述(4)同樣實施。聚合性化合物，例如分子內具有1個以上之具有丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基等聚合性不飽和基之聚合性化合物。

#### 【0074】

<步驟(4-3)：SC-PVA方式之液晶顯示元件之情形>

和上述(4)同樣進行後，採用經後述紫外線照射之步驟而製造液晶顯示元件之方法亦可。依此方法，則和製造上述PSA方式之液晶顯示元件時同樣，能夠以少光照射量獲得響應速度優異之液晶顯示元件。具有聚合性基之化合物，可為分子內具有1個以上之上述聚合性不飽和基之化合物，其含量相對於全部聚合物成分100質量份為0.1～30質量份較佳，更佳為1～20質量份。又，在液晶配向劑使用之聚合物亦可擁有上述聚合性基，如此的聚合物，例如將含有末端具有上述光聚合性基之二胺之二胺成分於反應而獲得之聚合物。

#### 【0075】

<步驟(4-4)：照射紫外線之步驟>

以對於上述(4-2)或(4-3)獲得之一對基板擁有之導電膜間施加電壓之狀態，對於液晶胞照光。在此施加之電壓，例如5～50V之直流或交流。又，照射之光，例如可使用含有波長150～800nm之光之紫外線及可見光線，但宜為含有波長300～400nm之光之紫外線較佳。照射光之光源，例如可使用低壓水銀燈、高壓水銀

燈、氙燈、金屬鹵化物燈、氬氣共振燈、氙燈、準分子雷射等。光之照射量較佳為 $1,000\sim 200,000\text{J/m}^2$ ，更佳為 $1,000\sim 100,000\text{J/m}^2$ 。

**【0076】**

且視需要藉由於液晶胞之外側表面貼合偏光板，能獲得液晶顯示元件。於液晶胞之外表面貼合之偏光板，可列舉將邊使聚乙烯醇延伸配向邊吸收碘之稱為「H膜」之偏光薄膜以乙酸纖維素保護膜夾持而成之偏光板、或由H膜本身構成之偏光板。

[實施例]

**【0077】**

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

**【0078】**

(有機溶劑)

NMP：N-甲基-2-吡咯烷酮

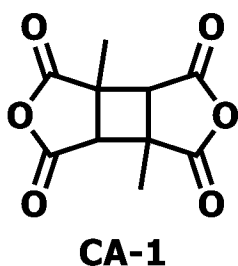
BCS：丁基賽珞蘇(乙二醇單丁醚)

**【0079】**

(酸二酐)

CA-1：下式(CA-1)表示之化合物

[化10]

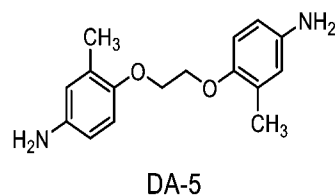
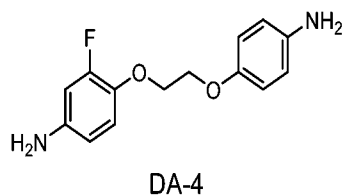
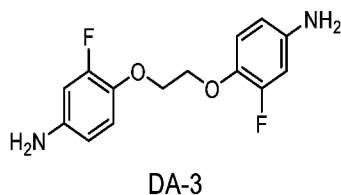
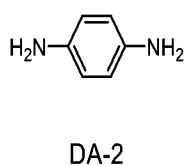
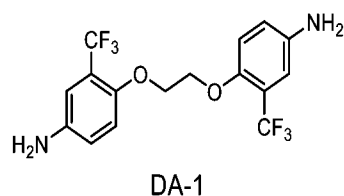


【0080】

(二胺)

DA-1~DA-5：各為下式(DA-1)~(DA-5)表示之化合物。本發明之特定二胺之範圍中含有的二胺為下式(DA-1)表示之化合物。

[化11]



【0081】

&lt;分子量之測定&gt;

利用下列常溫GPC(凝膠滲透層析)裝置測定，並就聚乙二醇、聚環氧乙烷換算值求算Mn及Mw。

GPC裝置：GPC-101(昭和電工公司製)、管柱：GPC KD-803、GPC KD-805(昭和電工公司製)之串聯、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·H<sub>2</sub>O)30mmol/L、磷酸·無水結晶(正磷酸)30mmol/L、四氫呋喃(THF)10mL/L)、流速：1.0mL/分

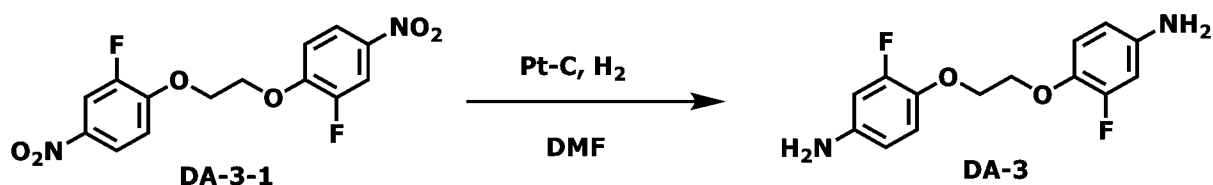




## 【0086】

於氮氣環境下在300mL四口燒瓶中加入2-氟-4-硝基苯酚(24.2g、154mmol)、1,2-二溴乙烷(13.2g、70.3mmol)、碳酸鉀(18.7g、135mmol)、及二甲基甲醯胺(120g)，於80°C攪拌15小時並反應。反應後將反應液移到1L燒杯，加入水(600g)使結晶析出。分濾結晶，以四氫呋喃(100g)實施1次濾餅洗淨後，使獲得之固體乾燥，獲得DA-3-1(14.2g、41.7mmol、產率60.0%)。

[化15]



## 【0087】

於氮氣環境下在200mL四口燒瓶中加入上述獲得之DA-3-1(14.2g、41.7mmol)、二甲基甲醯胺(61.2g)及碳載持鉑(3%Pt碳粉末(50%含水量)、Evonik公司製，1.42g)，取代為氮氣環境後，於室溫使其反應48小時。反應結束後，利用過濾去除碳載持鉑，將獲得之濾液移到分液漏斗，加入乙酸乙酯(400g)。之後以水(300g)實施2次分液洗淨，將獲得之有機層濃縮，再於50°C使其真空乾燥，獲得DA-3(8.00g、28.5mmol、產率68.3%)。由以下所示之<sup>1</sup>H-NMR之結果，確認此固體為DA-3。

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ(ppm)=6.86(t, 2H, J=9.0Hz)、6.39(dd, 2H, J=13.5Hz, 2.0Hz)6.30-6.28(m, 2H)、4.94(s, 4H)、4.07(s, 4H)

## 【0088】

[聚合物之合成]

## &lt;合成例1&gt;

於附攪拌裝置並附氮氣導入管之50mL四口燒瓶中，加入DA-2(0.541g、5.00mmol)、DA-1(1.90g、5.00mmol)及NMP(17.9g)，邊輸送氮氣邊於室溫攪拌，使其溶解。之後加入CA-1(2.15g、9.60mmol)及NMP(15.8g)，於40°C進行24小時攪拌，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸(PAA-1)之溶液。此聚醯胺酸之Mn為12,800、Mw為31,600。

## 【0089】

## &lt;合成例2&gt;

於附攪拌裝置並附氮氣導入管之50mL四口燒瓶中，加入DA-2(0.541g、5.00mmol)、DA-3(1.40g、5.00mmol)及NMP(14.2g)，邊輸送氮氣邊於室溫攪拌，使其溶解。之後加入CA-1(2.15g、9.60mmol)及NMP(15.8g)，於40°C進行24小時攪拌，獲得聚醯胺酸(PAA-2)之溶液。此聚醯胺酸之Mn為13,000、Mw為35,500。

## 【0090】

## &lt;合成例3&gt;

於附攪拌裝置並附氮氣導入管之50mL四口燒瓶中加入DA-2(0.541g、5.00mmol)、DA-4(1.31g、5.00mmol)及NMP(13.6g)，邊輸送氮氣邊於室溫攪拌，使其溶解。之後加入CA-1(2.15g、9.60mmol)及NMP(15.8g)，於40°C進行24小時攪拌，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸(PAA-3)之溶液。此聚醯胺酸之Mn為12,900、Mw為34,600。

## 【0091】

## &lt;合成例4&gt;

於附攪拌裝置並附氮氣導入管之50mL四口燒瓶中加入DA-2(0.541g、5.00mmol)、DA-5(1.36g、5.00mmol)及NMIP(14.0g)，邊輸送氮氣邊於室溫攪拌，使其溶解。之後加入CA-1(2.15g、9.60mmol)及NMIP(15.7g)，於40°C進行24小時攪拌，獲得固體成分濃度12質量%之聚醯胺酸(PAA-4)之溶液。此聚醯胺酸之Mn為13,000、Mw為31,700。

(0092)

將上述合成例獲得之聚醯胺酸溶液之規格示於表1。表1中，四羧酸成分及二胺成分之括弧內之數值，代表相對於各聚合步驟使用之二胺成分之合計量100莫耳份之各四羧酸成分及各二胺成分之使用量(莫耳份)。

(0093)

[表1]

合成例	聚醯胺酸	四羧酸成分	二胺成分		固體成分濃度(質量%)	分子量	
			結構二胺	其他二胺		Mn	Mw
合成例1	PAA-1	(CA-1)100	100	DA-100	12	13,000	31,700
合成例2	PAA-2	(CA-1)100	50	DA-100 DA-50	12	13,000	31,700
合成例3	PAA-3	(CA-1)100	50	DA-100 DA-50	12	13,000	31,700
合成例4	PAA-4	(CA-1)100	50	DA-100 DA-50	12	13,000	31,700

(0094)

### [液晶阻劑之製備]

#### <實施例1>

於上述合成例1獲得之聚醯胺酸(PAA-1)之溶液(10.0g)中加入NMIP(14.0g)及BCS(6.00g)，於室溫攪拌30分鐘，以獲得液晶阻劑(AL-1)。

[0095]

&lt;比較例1~3&gt;

將使用之聚醯胺酸之溶液由(PAA.1)替換成(PAA.2)~(PAA.4)，除此以外和實施例1同樣地實施，以獲得液晶配向劑(AL.2)~(AL.4)。

將上述實施例及比較例獲得之液晶配向劑之規格示於表2。

[0096]

[表2]

實施例	液晶配向劑	聚醯胺酸	固態成分	溶劑組成	總量
實施例1	100	100	100	100	100
比較例1	100	100	100	100	100
比較例2	100	100	100	100	100
比較例3	100	100	100	100	100

[0097]

如上述獲得之液晶配向劑(AL.1)~(AL.4)，未見到混濁、析出等異常，確認是均勻的溶液。使用獲得之液晶配向劑，實施對比度之面內均勻性之評價、及水接觸角之評價。

[0098]

[液晶胞之製作]

使用上述獲得之液晶配向劑，按下列所示之程序製作液晶胞。液晶配向劑分別以孔徑 $1.0\mu\text{m}$ 之濾器過濾後，以旋塗法塗佈在附ITO電極之玻璃基板(縱 $40\text{mm}$ ×橫 $30\text{mm}$ ×厚度 $0.7\text{mm}$ )，於 $80^\circ\text{C}$ 之熱板上進行60秒乾燥後，以 $230^\circ\text{C}$ 之紅外線加熱爐進行20分鐘熱退火，形成膜厚 $100\text{nm}$ 之液晶配向膜。對此塗膜面隨著偏

光板，照射消光比26：1之經直線偏光之波長254nm之紫外線400mJ/cm<sup>2</sup>或600mJ/cm<sup>2</sup>或800mJ/cm<sup>2</sup>中之任一者，施以配向處理，再以230°C之紅外線加熱爐進行30分鐘煅燒，獲得附液晶配向膜之基板(第1玻璃基板)。除了以配向方向和第1玻璃基板直交之方式進行配向處理外，同上所述，獲得附液晶配向膜之基板(第2玻璃基板)。將上述2片基板作為一組，在該1片液晶配向膜上塗佈直徑4μm之珠粒間隔件(日揮觸媒化成公司製，真絲球、SW-D1)，保留液晶注入口而在周圍印刷密封劑(三井化學公司製，XN-1500T)，並貼合另1片基板，使面對液晶配向膜面之配向方向成為0°。之後將密封劑於150°C進行60分鐘加熱處理使其硬化，製成空胞。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，獲得液晶胞。之後將獲得之液晶胞於120°C加熱1小時後，用於評價。

### 【0099】

[對比度之面內均勻性之評價]

使用AXOMETRICS公司製AxoStep，實施液晶胞之扭轉角之變異之評價。將上述製作之液晶胞設置在測定台座，於未施加電壓之狀態，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，若上述3σ值各為3.00以下時評為「○」、大於3.00且為5.00以下時評為「△」、比5.00大時評為「×」。結果示於表3。

### 【0100】

[水接觸角之評價]

將上述獲得之液晶配向劑各以孔徑 $1.0\mu\text{m}$ 之濾器過濾後，以旋塗法塗佈附ITO增極之玻璃基板(縱 $40\text{mm}\times$ 橫 $30\text{mm}\times$ 厚度 $1.1\text{mm}$ )，於 $80^\circ\text{C}$ 之熱板上進行60秒乾燥後，以 $230^\circ\text{C}$ 之紅外線加熱爐進行20分鐘煅燒，形成膜厚 $100\text{nm}$ 之液晶配向膜。對此塗膜而隔著偏光板照射消光比26:1之經直線偏光之波長 $254\text{nm}$ 之紫外線 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，再以 $230^\circ\text{C}$ 之紅外線加熱爐進行30分鐘煅燒，獲得附液晶配向膜之基板。對此基板利用全自動接觸角計(協和界面科學公司製，DMF-701)測定水之接觸角。就評價基準而言，水接觸角比 $50^\circ$ 大時評為'○'、 $50^\circ$ 以下時評為'×'。結果示於表3。

〔0101〕

〔表3〕

	面內均布性(眩暈之強度)			水接觸角
	$400\text{mJ}/\text{cm}^2$	$600\text{mJ}/\text{cm}^2$	$800\text{mJ}/\text{cm}^2$	
實施例1	1.00(○)	1.00(○)	1.00(○)	67(○)
比較例1	3.00(×)	3.00(×)	4.00(×)	40(×)
比較例2	4.00(×)	6.00(×)	6.00(×)	40(×)
比較例3	3.00(×)	4.00(×)	1.00(○)	40(×)

〔0102〕

如表3所示，使用實施例1之液晶配向劑(AL-1)獲得之液晶配向膜，相較於使用比較例1~3之液晶配向劑(AL-2)~(AL-4)獲得之液晶配向膜，在較廣曝光量範圍顯示良好的面內均勻性且水接觸角提高。

〔產業利用性〕

〔0103〕

由本發明之液晶配向劑獲得之液晶配向膜，廣泛使用在各種動作模式之液晶顯示元件，亦可作為例如：相位差薄膜用之液晶配向膜、掃描天線、液晶陣列天線用之液晶配向膜或透射散射型之液晶調光元件用之液晶配向膜使用。

**【0104】**

本發明之液晶顯示元件能有效地應用在具有各種作用之裝置，例如使用在液晶電視、鐘錶、攜帶式遊戲機、文書處理器、筆記型個人電腦、導航系統、攝錄影機、PDA、數位相機、行動電話、智慧手機、各種螢幕、資訊顯示器等。

**【0105】**

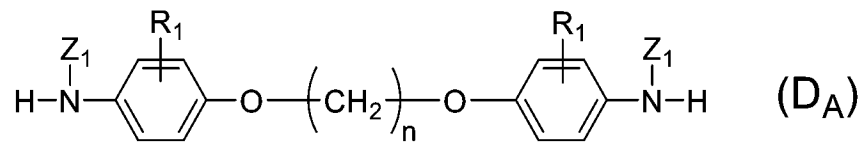
又，在此引用2021年10月28日提申之日本專利申請2021-177005號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要的全部內容，及2021年11月22日提申之日本專利申請2021-189680號之說明書、申請專利範圍、圖式及摘要之全部內容，並援用作為本發明之說明書之揭示內容。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種液晶配向劑，其特徵為含有聚合物(P)，

該聚合物(P)係選自由使用含有下式(D<sub>A</sub>)表示之二胺(O)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種，

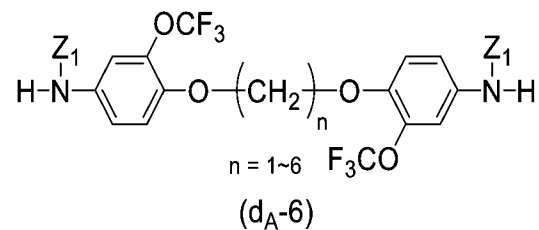
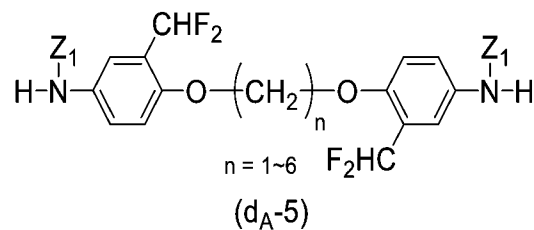
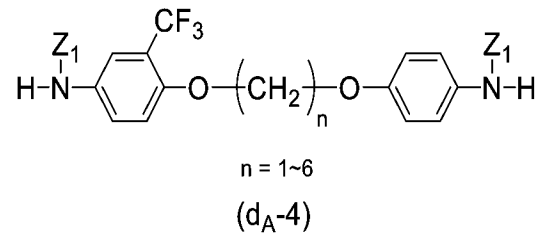
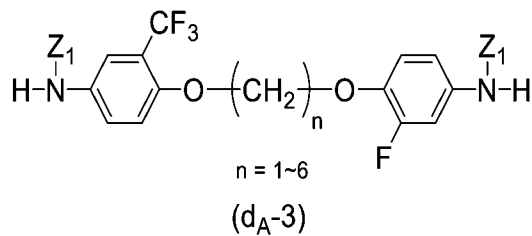
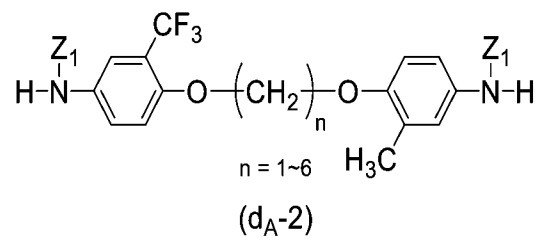
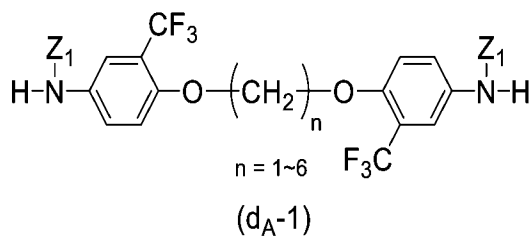


R<sub>1</sub>互為獨立地表示氫原子、甲基、氟原子、具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基，R<sub>1</sub>之至少1個表示具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基，

Z<sub>1</sub>互為獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基，該烷基、烯基、或炔基擁有之氫原子也可被1價基取代，n為1~6之整數。

### 【請求項2】

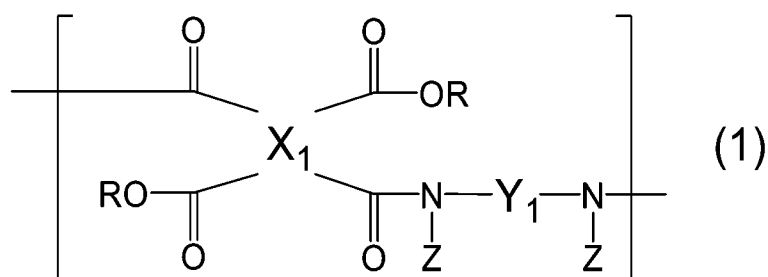
如請求項1或2之液晶配向劑，其中，該二胺(O)為選自由下式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-6)構成之群組中之任意二胺，



Z<sub>1</sub>和該式(D<sub>A</sub>)中之Z<sub>1</sub>為同義。

### 【請求項3】

如請求項1或2之液晶配向劑，其中，該聚合物(P)係具有選自由下式(1)表示之重複單元(p1)及該重複單元(p1)之醯亞胺化結構單元構成之群組中之至少1種重複單元之聚合物，



式(1)中，X<sub>1</sub>表示4價有機基，Y<sub>1</sub>係從該式(D<sub>A</sub>)表示之二胺(0)取走了2個胺基之2價有機基，R及Z各自獨立地表示氫原子或1價有機基。

### 【請求項4】

如請求項1至3中任一項之液晶配向劑，其中，該聚合物(P)係利用該二胺成分、與含有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、或它們之衍生物之四羧酸成分之縮聚反應獲得。

**【請求項5】**

如請求項1至4中任一項之液晶配向劑，其中，該二胺(O)之使用量相對於該二胺成分為5莫耳%以上。

**【請求項6】**

如請求項1至5中任一項之液晶配向劑，更含有係選自由使用不含該二胺(O)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種的聚合物(B)。

**【請求項7】**

一種液晶配向膜，係由如請求項1至6中任一項之液晶配向劑獲得。

**【請求項8】**

一種液晶顯示元件，具備如請求項7之液晶配向膜。

**【請求項9】**

一種液晶顯示元件之製造方法，包括下列步驟(1)~(3)，

步驟(1)：將如請求項1至6中任一項之液晶配向劑塗佈在基板上，

步驟(2)：將已塗佈之該液晶配向劑予以煅燒並獲得膜，

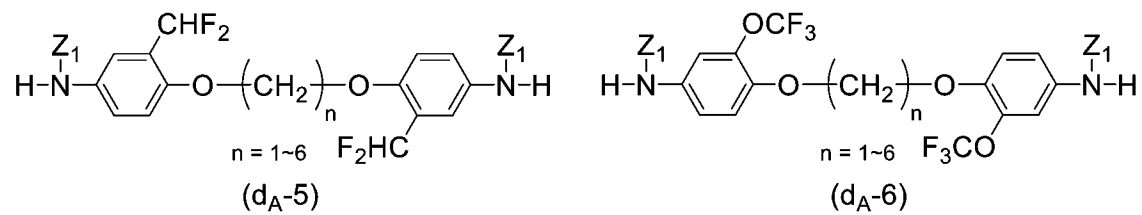
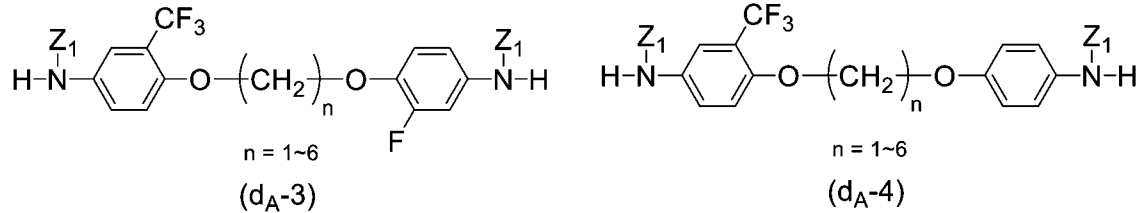
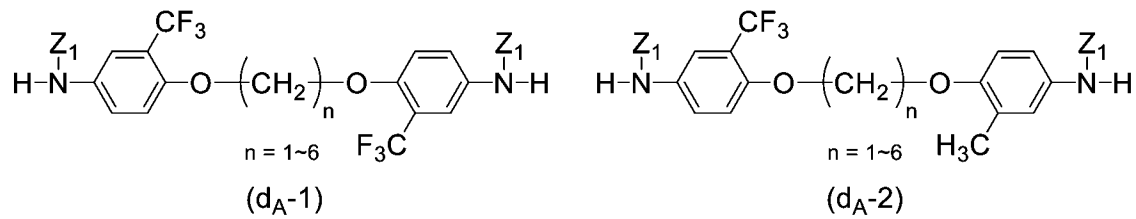
步驟(3)：對於步驟(2)獲得之該膜進行配向處理。

**【請求項10】**

如請求項9之液晶顯示元件之製造方法，其中，該配向處理為光配向處理。

**【請求項11】**

一種二胺，以下式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-6)表示，



Z<sub>1</sub>互為獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基，該烷基、烯基、或炔基擁有之氫原子也可被1價基取代，n為1~6之整數。

### 【請求項12】

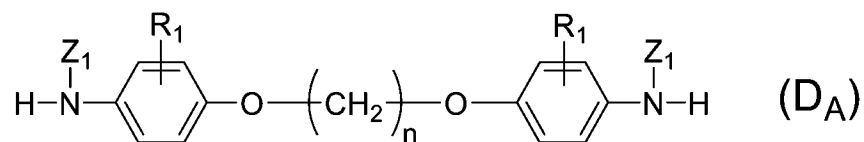
一種聚合物，係由含有如請求項11之二胺之二胺成分獲得。

### 【請求項13】

一種聚醯亞胺前驅物或係其醯亞胺化物之聚醯亞胺，該聚醯亞胺前驅物係利用含有如請求項11之二胺之二胺成分與四羧酸成分之縮聚反應獲得。

### 【請求項14】

一種聚合物，係選自由使用含有下式(D<sub>A</sub>)表示之二胺(O)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的聚醯亞胺構成之群組中之至少1種，



$\text{R}_1$ 互為獨立地表示氫原子、甲基、氟原子、具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基， $\text{R}_1$ 之至少1個表示具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷基、或具有2個以上之氟原子之碳數1~3之氟烷氧基，

$\text{Z}_1$ 互為獨立地表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基，該烷基、烯基、或炔基擁有之氫原子也可被1價基取代， $n$ 為1~6之整數。

**【請求項15】**

如請求項11之二胺，其中，該式(d<sub>A</sub>-1)~(d<sub>A</sub>-6)為下式DA-1，

