201945526

(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 201945526 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108111108 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl.： *C09K19/56 (2006.01)* *C08G73/10 (2006.01)*
G02F1/1337 (2006.01) *G02F1/13 (2006.01)*

(30)優先權：2018/03/30 日本 2018-068720

(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：豊田美希 TOYODA, MIKI (JP) ；原田佳和 HARADA, YOSHIKAZU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

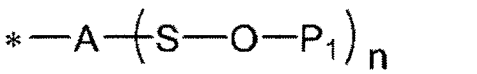
新穎的液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

(57)摘要

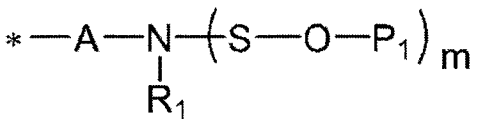
本發明提供一種可製得具有優良電壓保持特性及耐高溫高濕性的液晶顯示元件之液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件。

一種液晶配向劑，其特徵為含有：具有下述式(I-1)或式(I-2)所表示的部份結構之聚合物(P)。

［化 1］



(I-1)

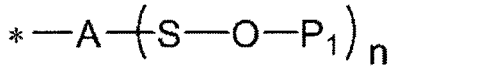


(I-2)

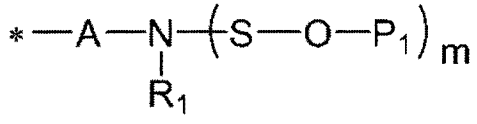
(A 表示碳數 1 ～ 18 之(n+1)價之烴基，或烴基的碳-碳鍵結間具有-O-、-COO-、-CO-或-NHCO-之基。S 表示單鍵或碳數 1 ～ 4 之烴基。P_1 表示被熱解離性基保護的羥基。n 為 1 ～ 5 之整數，m 為 1 ～ 2 之整數，m 為 1 時，R_1 表示碳數 1 ～ 4 之烴基，m 為 2 時，R_1 表示氫原子。＊表示鍵結於烴基之鍵結鍵)。

特徵化學式：

式 (I-1)、(I-2)



(I-1)



(I-2)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

新穎的液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

【技術領域】

【0001】本發明為有關一種可製得具有優良電壓保持特性及耐高溫高濕性的液晶顯示元件之液晶配向劑，使用其之液晶配向膜及液晶顯示元件。

【先前技術】

【0002】液晶顯示元件，被廣泛地使用於個人電腦、手提電話、智慧型手機、電視等的顯示部份。液晶顯示元件，例如具備有挾夾於元件基板與濾色器基板間的液晶層、對液晶層施加電場的畫素電極及共通電極、控制液晶層的液晶分子之配向性的液晶配向膜、開閉供應畫素電極的電氣信號之薄膜電晶體(TFT)等。

以往，伴隨液晶顯示元件的高精細化，而要求的抑制液晶顯示元件對比之降低或抑制殘影現象之降低等需求，於液晶配向膜中，除具有優良的液晶配向性或可產生穩定的預傾角以外，對於抑制因高電壓保持率、交流驅動所產生的殘影現象、快速地緩和因施加直流電壓之際產生的少量殘留電荷，及/或因直流電壓而蓄積的殘留電荷等特性，以日漸成為重要之特徵。

【0003】以往，液晶配向膜，一般為使用將聚醯胺酸

(Polyamide acid)等的聚醯亞胺前驅物或可溶性聚醯亞胺的溶液作為主成份的液晶配向劑，塗佈於玻璃基板等，再進行燒結而製得的聚醯亞胺系之液晶配向膜。

對應上述之要求，有關聚醯亞胺系之液晶配向膜，目前有著各種的提案。例如：一種可縮短因直流電壓造成的殘影現象的消失時間之液晶配向膜，為使用聚醯胺酸或含醯亞胺基的聚醯胺酸以外，尚含有特定結構的三級胺之液晶配向劑者(例如：專利文獻1)，或使用含有將具有吡啶骨架等的特定的二胺化合物作為原料使用的可溶性聚醯亞胺之液晶配向劑者(例如：專利文獻2)等的提案。又，具有高電壓保持率，且可縮短因直流電壓造成的殘影現象之消失時間之液晶配向膜，又有使用一種含有極少量的由聚醯胺酸或其醯亞胺化聚合物等以外，於分子內含有1個羧酸基的化合物、分子內含有1個羧酸酐基的化合物及分子內含有1個三級胺基的化合物所成之群所選出之化合物的液晶配向劑(例如：專利文獻3)之提案。

【0004】又，目前對於具有優良液晶配向性、高電壓保持率、低殘影現象、優良信賴性，且具有高預傾角之液晶配向膜，已知有使用含有由具有特定結構的四羧酸二酐與環丁烷之四羧酸二酐與特定的二胺化合物所得的聚醯胺酸或其醯亞胺化聚合物的液晶配向劑者(例如：專利文獻4)。又，於橫電場驅動方式的液晶顯示元件中，可抑制因交流驅動發生的殘影現象之方法，已有提出使用具有良好液晶配向性，且液晶分子具有更大相互作用的特定液晶配

向膜之方法(專利文獻5)的提案。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開平9-316200號公報

[專利文獻2]日本特開平10-104633號公報

[專利文獻3]日本特開平8-76128號公報

[專利文獻4]日本特開平9-138414號公報

[專利文獻5]日本特開平11-38415號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】但，近年來，伴隨智慧型手機等的液晶顯示元件的高性能化，對液晶配向膜特性之期待日漸高漲，特別是對於可製得具有於高能階下，即使於長期的高溫、高濕下，也可與基板保持密著性的同時，也可保持高電壓等特性的液晶顯示元件之液晶配向劑的需求。又，近年於液晶顯示元件之製造流程中，已趨向極大型化，因而於液晶配向膜之製程中，極易發生燒結溫度不均(nonuniformity)、塗佈不均(nonuniformity)等。因此，對於垂直配向方式的液晶顯示元件，也需求可承受嚴苛製程的高垂直配向能力。

【0007】本發明即為鑑於上述情事所提出者，而以提出一種可於更高階段的能階中，製得具有與基板之密著性、電壓保持特性及耐高溫高濕性的液晶顯示元件之液晶

配向劑、使用其的液晶配向膜及液晶顯示元件為目的。又以提供一種於嚴苛的製程下，可產生安定的預傾角之具有高垂直配向能力的液晶配向膜為目的。

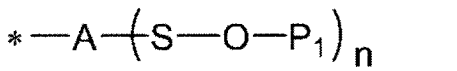
[解決問題之方法]

【0008】本發明者，對於達成上述目的，經進行深入研究結果，發現含有具有特定的部份結構之聚合物之液晶配向劑，對於達成上述目的極為有效，因而完成本發明。

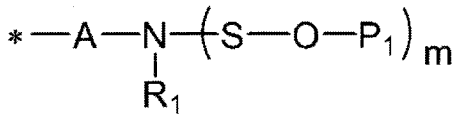
【0009】即，本發明具有下述主要內容。

(1)一種液晶配向劑，其特徵為含有：具有下述式(I-1)或式(I-2)所表示的部份結構之聚合物(P)。

[化1]



(I-1)



(I-2)

(A表示碳數1～18之(n+1)價之烴基，或烴基的碳-碳鍵結間具有-O-、-COO-、-CO-，或-NHCO-之基；S表示單鍵或碳數1～4之烴基；P_1表示被熱解離性基保護的羥基；n為1～5之整數，m為1～2之整數，m為1時，R_1表示碳數1～4之烴基，m為2時，R_1表示氫原子。＊表示鍵結於烴基之鍵結鍵)。

(2)如上述(1)記載之液晶配向劑，其中，前述聚合物(P)，尚具有被熱解離性基保護之胺基。

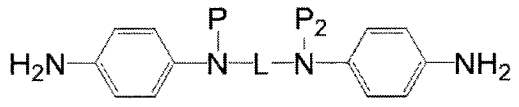
(3)如上述(1)或(2)記載之液晶配向劑，其中，前述聚

合物(P)，為由聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物經醯亞胺化而得的聚醯亞胺所成群所選出之至少一種的聚合物。

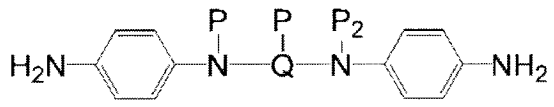
(4)如上述(1)～(3)中任一項記載的液晶配向劑，其中，前述聚醯亞胺前驅物，為使用前述式(I-1)或(I-2)所表示之部份結構，及具有被熱解離性基保護的胺基的二胺而製得的聚合物。

(5)如上述(4)記載之液晶配向劑，其中，前述二胺為由下述式(II-1)～(II-3)所表示的二胺所選出之至少1種。

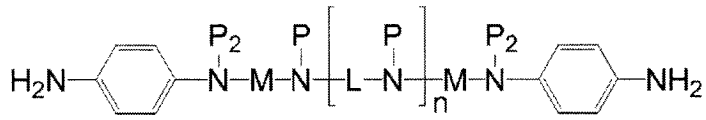
[化2]



(II-1)



(II-2)



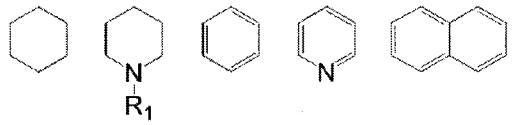
(II-3)

(L、M表示2價之有機基，Q表示3價之有機基，n為0～2之整數；P表示前述式(I-1)或式(I-2)所表示之結構；P_2表示被熱解離性基保護之胺基)。

(6)如上述(5)記載之液晶配向劑，其中，前述式(II-1)～(II-3)中，L、M，表示具有碳數1～11之伸烷基、2價之脂肪族環結構或2價之芳香族環結構；伸烷基中任意-CH_2-為不互相相鄰的組合時，可被-O-、-COO-或-Si-O-Si-所取代，亦可被以下所示環結構所取代。R_2表示碳原1～5之烴

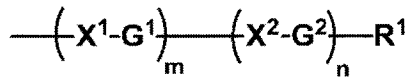
基。

[化3]



(7)如上述(4)～(6)中任一項記載的液晶配向劑，其中，前述聚醯亞胺前驅物，亦可為使用具有由下述式[S1]～[S3]所成之群所選出之側鏈結構的二胺而製得之聚合物。

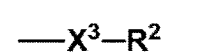
[化4]



[S1]

(X^1及X^2各自獨立表示單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1～15之整數)、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或$-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$；其中，複數個a1各自獨立表示1～15之整數，複數個A_1各自獨立表示氧原子或-COO-；m_1為1～2。G^1及G^2各自獨立表示由碳數6～12的2價之芳香族基或碳數3～8的2價之脂環式基所選出之2價之環狀基。前述環狀基上的任意氫原子，可被由碳數1～3之烷基、碳數1～3之烷氧基、碳數1～3之含氟烷基、碳數1～3之含氟烷氧基或氟原子所成之群所選出之至少1種所取代。m及n各自獨立表示0～3之整數，且m及n之總計為1～4。R^1表示碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基，或碳數2～20之烷氧烷基；形成R^1的任意之氫可被氟所取代)。

[化5]



[S2]

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

[化6]

$$—X^4—R^3 \qquad [S3]$$

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

(8)如上述(1)～(7)中任一項記載的液晶配向劑，其中，前述熱解離性基，為於150～300℃間被取代為氫原子之基。

(9)前述熱解離性基為t-丁氧羰基。

(10)如上述(1)～(8)中任一項記載的液晶配向劑，其特徵為，由上述(1)～(9)中任一項記載的液晶配向劑所形成的液晶配向膜。

(11)一種液晶顯示元件，其特徵為，具備上述(10)記載之液晶配向膜。

[發明之效果]

【0010】依本發明內容，可製得一種即使於長期的高溫、高濕下，也對基板具有良好密著性的液晶配向膜，又，使用本發明之液晶配向劑時，可製得於長保存期間也具有優良電壓保持特性及耐高溫高濕性的液晶顯示元件。又，即使過度施加燒結製程之情形時，也可提供一種顯示

良好的垂直配向性之液晶顯示元件。

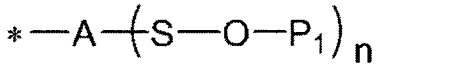
[實施發明之形態]

【0011】

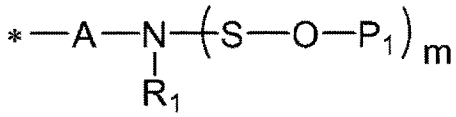
[聚合物(P)]

本發明之液晶配向劑，為含有具有下述式(I-1)或式(I-2)所表示的部份結構之聚合物(本發明中，亦稱為聚合物(P))。

[化7]



(I-1)

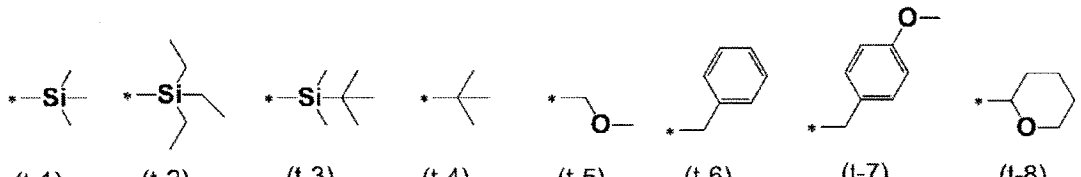


(I-2)

上述式(1-1)、式(1-2)中，A、S、R_1、P_1、n、m、＊之定義係如上述內容。

【0012】又，P_1中，又以於較佳為於150～300℃，最佳為於180～250℃間形成解離，而被氫所取代的熱解離性基為佳。較佳之具體例，可列舉如：t-丁氧羰基、苄基氧羰基、9-芴基甲基氧羰基、烯丙基氧羰基，或下述式(t-1)～式(t-8)所表示之基等。又，下式中，＊表示與氧原子的鍵結鍵。

[化8]



(t-1) (t-2) (t-3) (t-4) (t-5) (t-6) (t-7) (t-8)

【0013】其中，就使P_1對熱具有高解離性之觀點，以t-丁氧羰基(Boc基)、苄基氧羰基、9-芴基甲基氧羰基，或烯丙基氧羰基為佳，更佳為t-丁氧羰基，或9-芴基甲基氧羰基。

【0014】上述聚合物(P)中，又以具有被熱解離性基保護的胺基為佳。為該具有被熱解離性基保護的胺基時，可使所製得的液晶配向膜具有更高的耐高溫、耐濕性。

該保護胺基的熱解離性基，為經由熱而解離，而被氫所取代之熱解離性基，其中，又以較佳為於150～300℃，最佳為於180～250℃間被氫所取代的熱解離性基為佳。該較佳具體例，可列舉如：與上述保護羥基的熱解離性基為相同之內容。

其中，就提高受熱所產生的解離性之觀點，P_1以t-丁氧羰基(Boc基)、苄基氧羰基、9-芴基甲基氧羰基，或烯丙基氧羰基為佳，更佳為t-丁氧羰基，或9-芴基甲基氧羰基。

【0015】上述聚合物(P)之主骨架並未有特別之限定，其可例如：聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚矽氧烷、聚酯、聚醯胺、纖維素衍生物、聚縮醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基馬來醯亞胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等的主骨架。又，(甲基)丙烯酸酯，為包含丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之意。聚醯亞胺前驅物，例如：聚醯胺、聚醯胺酸酯等。聚合物(P)，可單獨使用1種，或將2種以上組合。

【0016】上述聚合物(P)中，又以由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺、聚有機矽氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯及聚酯所成之群所選出之至少一種為佳，以由聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所成之群所選出之至少一種的聚合物為較佳。

【0017】

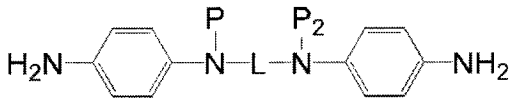
[特定的二胺]

上述聚合物(P)之聚醯亞胺前驅物及/或聚醯亞胺，可由上述式(I-1)或(I-2)所表示之部份結構，及較佳為具有被熱解離性基保護的胺基的二胺(本發明中，亦稱為特定的二胺)而製得。

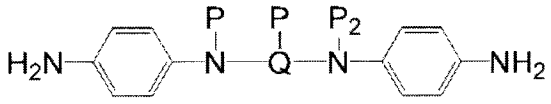
本發明中，使用特定的二胺時，即使於嚴苛的元件製造過程中，也可製得產生安定的預傾角的高垂直配向能力之液晶配向膜，但其作用機制尚未明確化。但，推測應為特定的二胺經加熱後而去保護、生成羥基所得之效果。一般而言，已知羥基會與存在於聚醯亞胺中的羧酸引起交聯反應，而該反應廣泛使用於實際的交聯劑等。推測因本發明為使用特定的二胺，經由加熱進行去保護反應而進行聚醯亞胺系聚合物的交聯反應，故可使聚合物或具有垂直配向能力的側鏈結構趨向安定化，因而使得於嚴苛的燒結條件下，也不會造成垂直配向性之降低。

【0018】該特定的二胺，以由下述式(II-1)～(II-3)所成之群所選出之至少1種為佳。

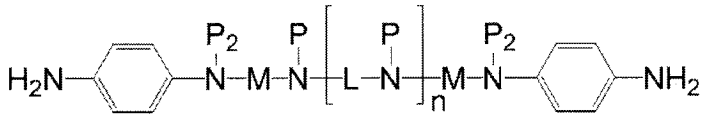
[化9]



(Ⅱ-1)



(Ⅱ-2)

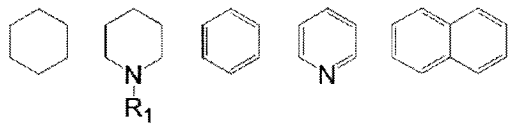


(Ⅱ-3)

【0019】上述式(II-1)～(II-3)中，L、M表示2價之有機基，Q表示3價之有機基，n為0～2之整數；P表示前述式(I-1)或式(I-2)所表示之結構；P_2表示被熱解離性基保護之胺基。

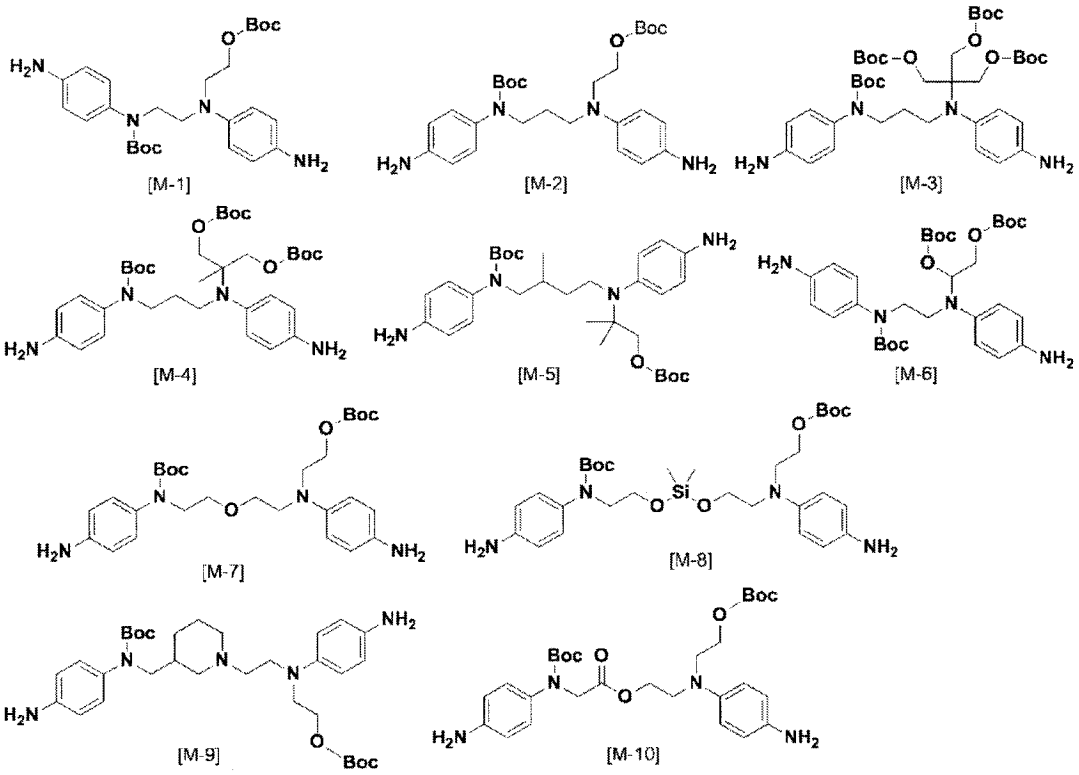
上述L、M，為各自獨立表示具有碳數1～11之伸烷基、2價之脂肪族環結構或2價之芳香族環結構。上述伸烷基中任意$-CH_2-$為不互相鄰接之組合時，可被-O-、-COO-或-Si-O-Si-所取代，亦可被下述所示之環結構所取代。R_2表示碳原1～5之烴基。

[化10]



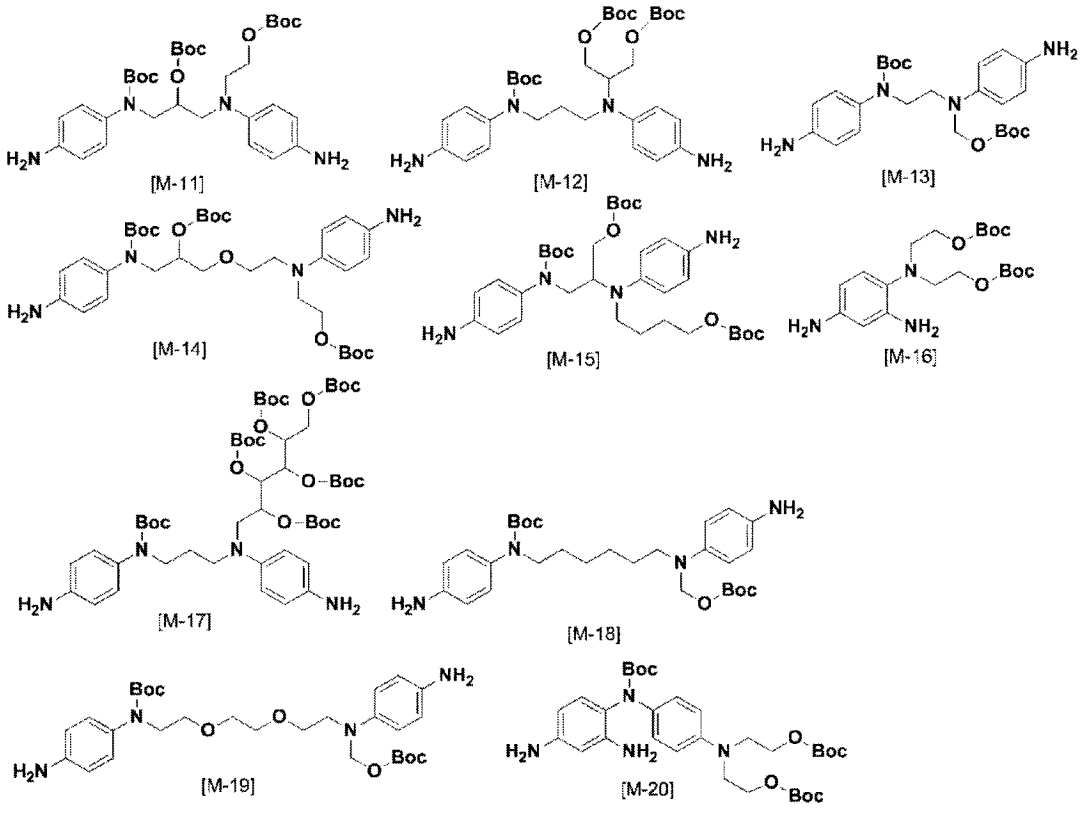
【0020】製造上述聚合物(P)所使用的二胺之具體例，可列舉如：下述式[M-1]～式[M-34]等。又，二胺可單獨使用1種，或將2種以上組合使用。

[化11]


[M-1]
[M-2]
[M-3]
[M-4]
[M-5]
[M-6]
[M-7]
[M-8]
[M-9]
[M-10]

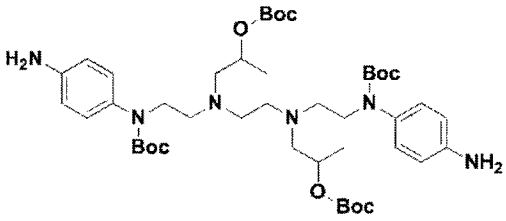
【0021】

[化12]

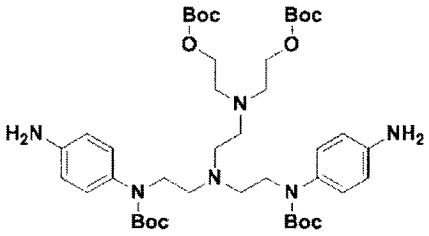

[M-11]
[M-12]
[M-13]
[M-14]
[M-15]
[M-16]
[M-17]
[M-18]
[M-19]
[M-20]

【0022】

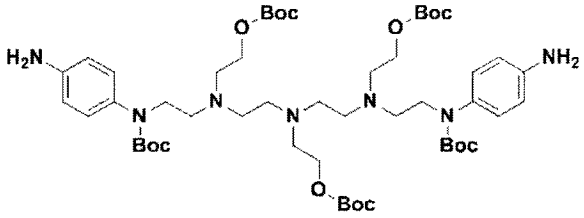
[化13]



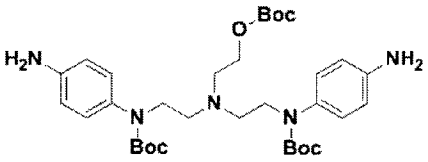
[M-21]



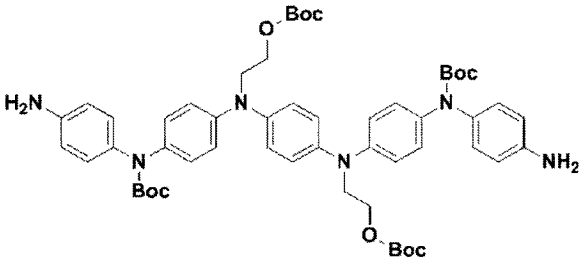
[M-22]



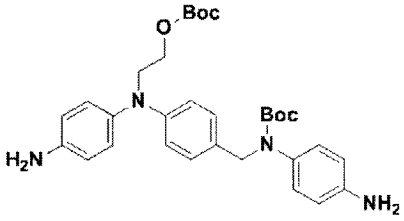
[M-23]



[M-24]



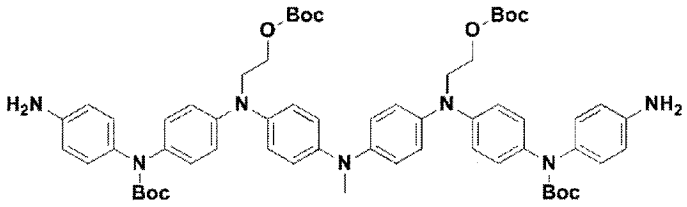
[M-25]



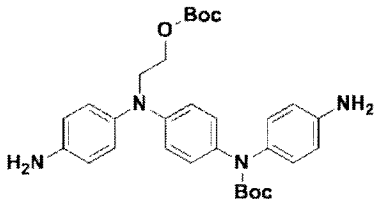
[M-26]

【0023】

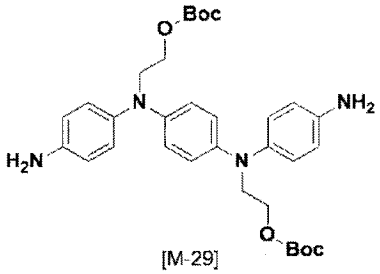
[化14]



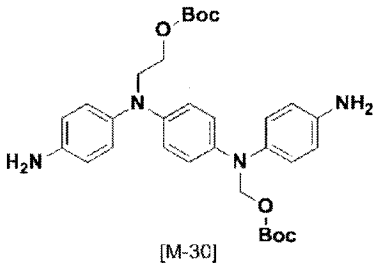
[M-27]



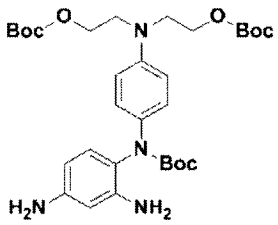
[M-28]



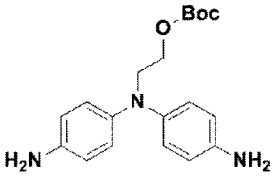
[M-29]



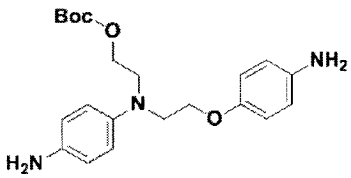
[M-30]



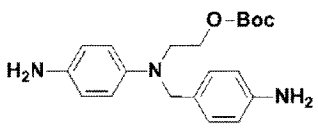
[M-31]



[M-32]



[M-33]



[M-34]

【0024】

[四羧酸成份]

聚合物(P)的聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸，可將上述特定的二胺，與四羧酸成份經由聚縮合反應而可製得。

上述四羧酸成份之例，例如：四羧酸、四羧酸二酐、四羧酸二鹵化物、四羧酸二烷酯或四羧酸二烷酯二鹵化物等。

【0025】上述四羧酸二酐之例，例如：脂肪族四羧酸二酐、脂環式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐等。該些具體例，例如：下述[1]～[5]之群所分別列舉者。

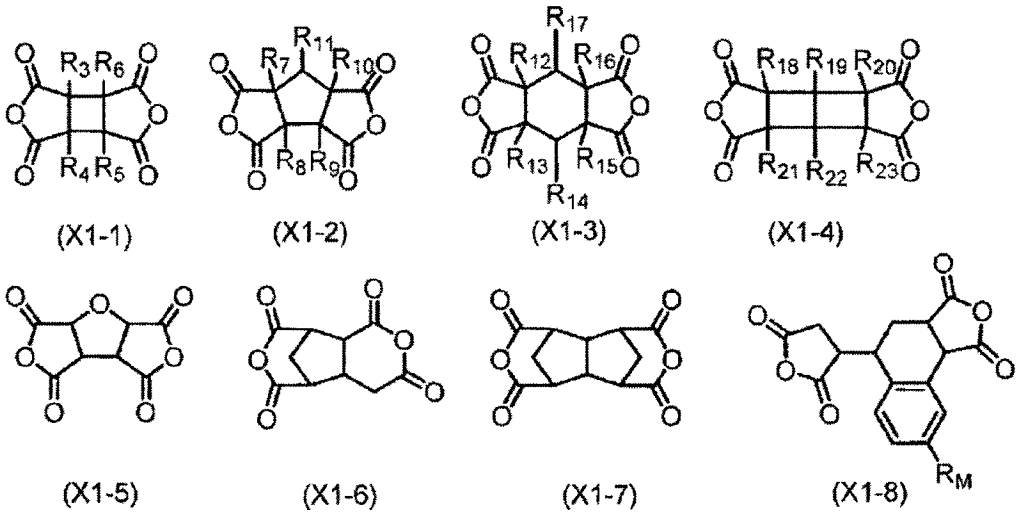
【0026】[1]脂肪族四羧酸二酐，例如：1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等。

[2]脂環式四羧酸二酐，例如：下述式(X1-1)～(X1-

13)等的酸二酐。

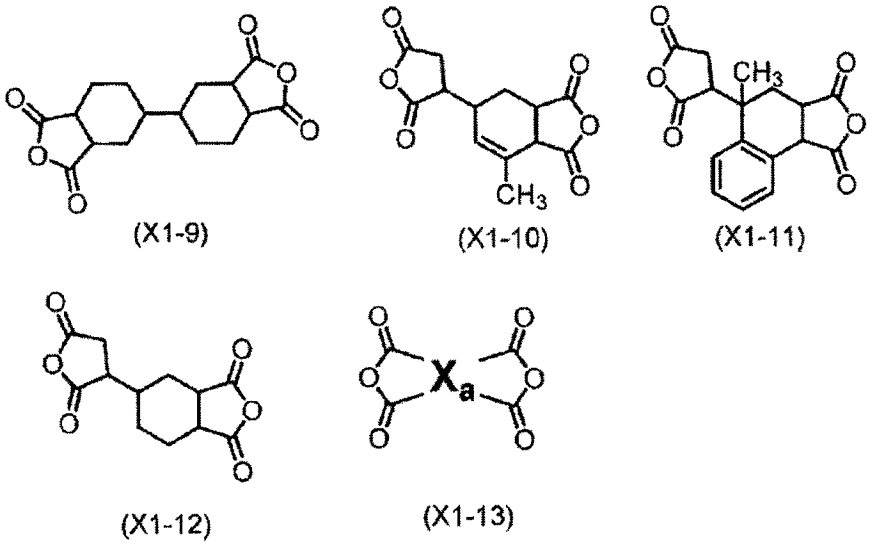
【0027】

[化15]



【0028】

[化16]

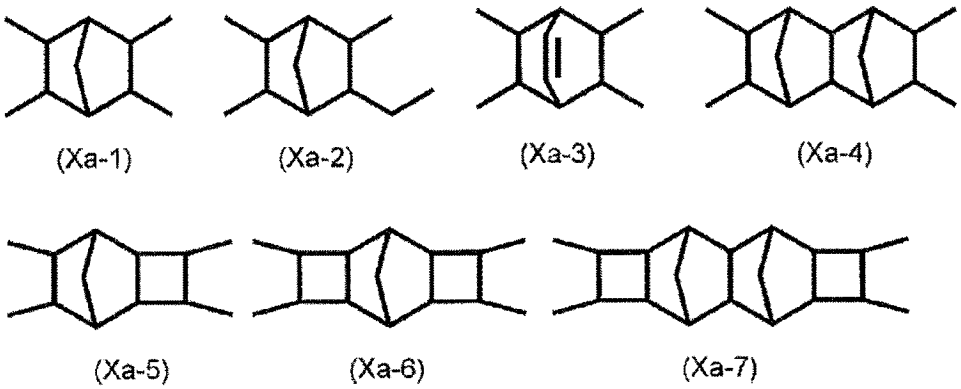


【0029】上述式(X1-1)～(X1-4)中，R_3～R_{23}各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳數1～6之烷基、碳數2～6之烯基、碳數2～6之炔基、含有氟原子之碳數1～6的1價之有機基或苯基。R_M表示氫原子或甲基。又，上述式(X1-13)

中，Xa表示下述式(Xa-1)～(Xa-7)所表示之4價之有機基。

【0030】

[化17]

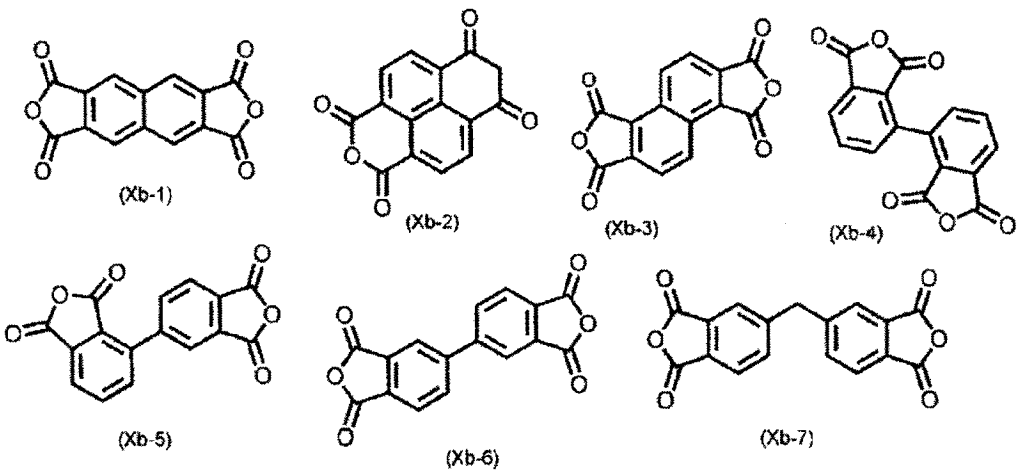


【0031】[3]3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'-二酮)、3,5,6-三羧基-2-羧基甲基降莰烷-2：3,5：6-二酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.$0^{2,6}$]十一烷-3,5,8,10-四酮等。

【0032】[4]芳香族四羧酸二酐，例如：苯均四酸酐、4,4'-(六氟異亞丙基)二苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯碸四羧酸二酐、下述式(Xb-1)～(Xb-10)所表示之酸二酐，及下述之(Xb-1)～(Xb-10)等。

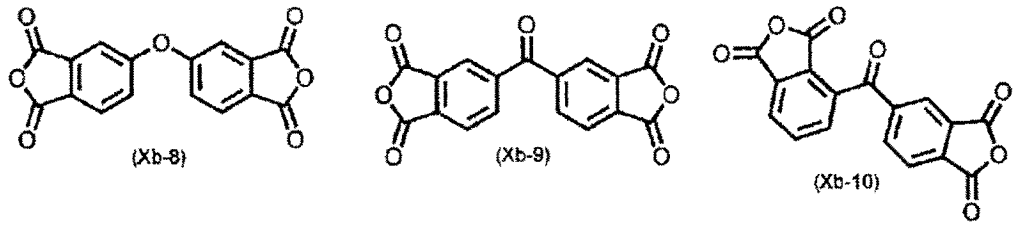
【0033】

[化18]



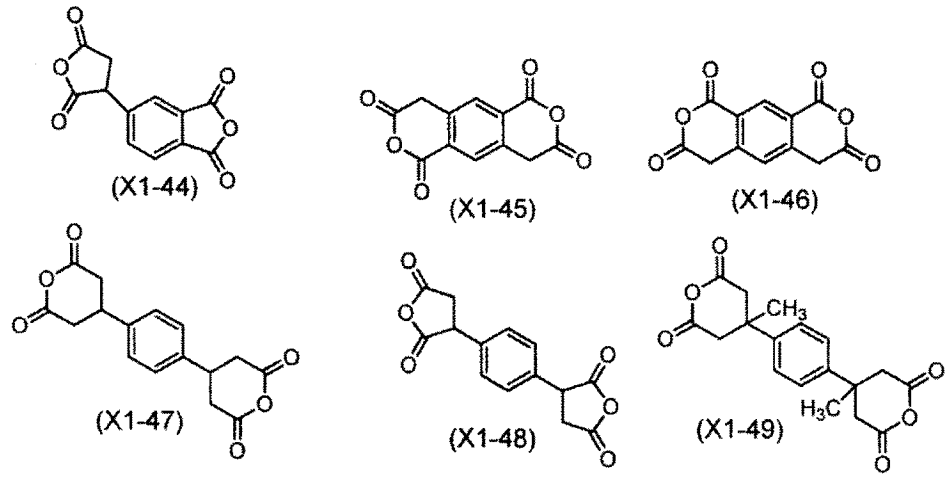
【0034】

[化19]



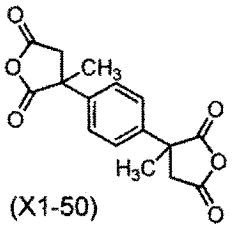
【0035】[5]下述式(X1-44)～(X1-52)所表示之酸二酐、日本特開2010-97188號公報記載的四羧酸二酐等。

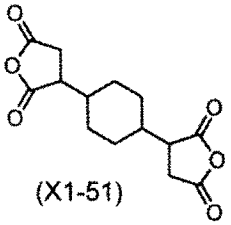
[化20]

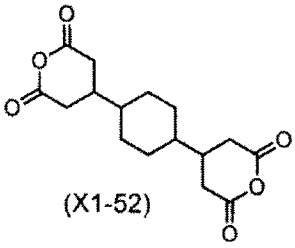


【0036】

[化21]


(X1-50)


(X1-51)


(X1-52)

【0037】上述四羧酸成份，可單獨使用1種或將2種以上混合使用皆可。其可配合液晶配向膜或液晶顯示元件所要求的特性，單獨使用1種或將2種以上混合使用，又，2種以上混合使用時，其比例等皆可適當地調整。

【0038】

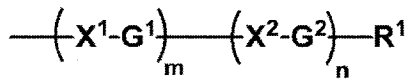
(其他的二胺)

製造上述聚合物(P)所使用的二胺，除上述特定的二胺以外，又如具有由下述式[S1]～[S3]所表示之群所選出之側鏈結構(以下，亦稱為特定側鏈結構)的二胺；具有經由光線照射而產生聚合或發生自由基之機能的二胺；國際公開公報WO2015/046374之段落0169記載的二胺、段落0171～0172記載的羧基或具有羥基的二胺、段落0173～0188記載的具有含氮雜環的二胺或日本特開2016-218149號公報的段落0050記載的具有含氮結構的二胺、1,3-雙(3-胺基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-雙(4-胺基丁基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等的含有機矽氧烷的二胺等。將具有特定側鏈結構的二胺作為原料的至少一部份而製得的聚合物，就提高液晶配向膜耐熱性之觀點為較佳。又，使用含有羧基的二胺作為原料的至少一部份的聚合物，就可

提高液晶配向劑塗佈性(印刷性)的改善效果之觀點為較佳。

【0039】

[化22]

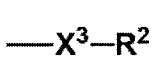


[S1]

式[S1]中，X^1及X^2各自獨立表示單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1～15之整數)、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或$-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$；其中，複數個a1各自獨立表示1～15之整數，複數個A_1各自獨立表示氧原子或-COO-；m_1為1～2。G^1及G^2各自獨立表示碳數6～12的2價之芳香族基或碳數3～8的2價之脂環式基所選出之2價之環狀基。前述環狀基上的任意氫原子，可被由碳數1～3之烷基、碳數1～3之烷氧基、碳數1～3之含氟烷基、碳數1～3之含氟烷氧基或氟原子所成之群所選出之至少1種所取代。m及n各自獨立表示0～3之整數，且m及n之總計為1～4。R^1表示碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基，或碳數2～20之烷氧烷基；形成R^1的任意之氫可被氟所取代。

【0040】

[化23]



[S2]

式[S2]中，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之烷氧烷基；形成R^2的任

意之氫可被氟所取代。

【0041】

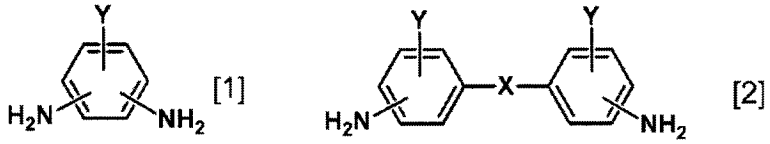
[化24]

$$—X^4—R^3 \qquad [S3]$$

(式[S3]中，X^4表示-CONH-、-NHCO-、-O-、-COO-或-OCO-。R^3表示具有膽固醇骨架之結構。

【0042】具有特定側鏈結構的二胺，例如：下述式[1]或式[2]所表示的二胺。又，該些可單獨使用1種或將2種以上組合使用皆可。

[化25]



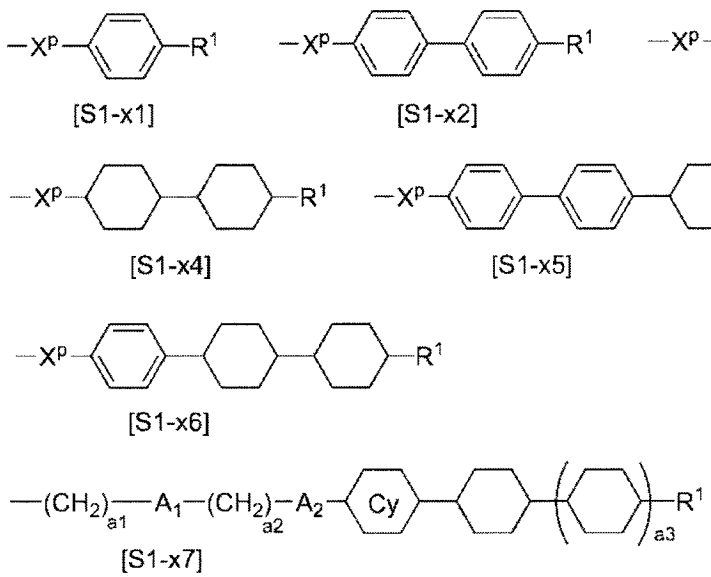
[1]

[2]

【0043】上述式[2]中，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$-COO-(CH_2)_m-OCO-$的2價之有機基。m為1～8之整數。Y表示上述式[S1]～[S3]所表示之側鏈結構。

【0044】式[S1]的較佳具體例，可列舉如：下述式[S1-x1]～[S1-x7]之結構。

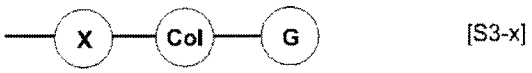
[化26]



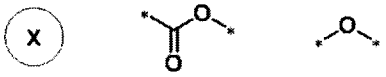
【0045】上述式中，R^1表示碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基，或碳數2～20之烷氧烷基。X^p表示-$(CH_2)_a$-(a為1～15之整數)、-CONH-、-NHCO-、-$CON(CH_3)$-、-NH-、-O-、-CH_2O-、-CH_2OCO-、-COO-，或-OCO-。A_1為氧原子或-COO-＊(其中，附有「＊」之鍵結鍵為與$(CH_2)_{a2}$鍵結)、A_2為氧原子＊-COO-(其中，附有「＊」之鍵結鍵為與$(CH_2)_{a2}$鍵結)，a_1、a_3各自獨立為01之整數，a_2為1～10之整數，Cy為1,4-伸環己基1,4-伸苯基。

【0046】上述式[S3]的較佳具體例，可列舉如：下述式[S3-x]。

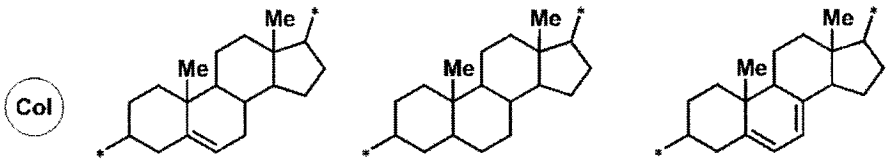
[化27]



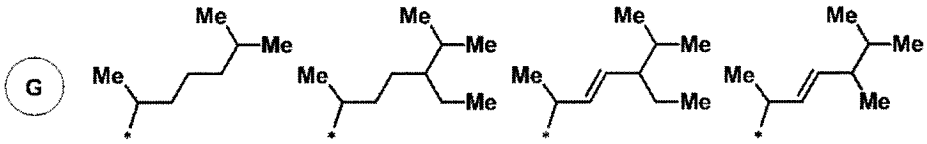
[S3-x]



[X1] [X2]



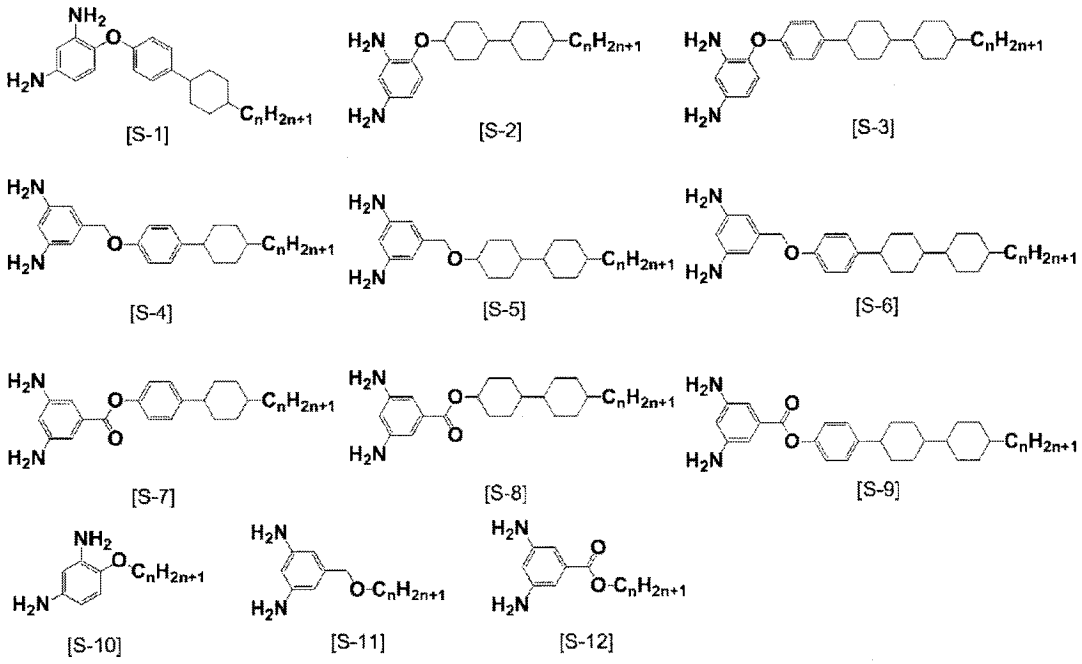
[Col1] [Col2] [Col3]



[G1] [G2] [G3] [G4]

【0047】上述式[1]的二胺之具體例，可列舉如：下述式[S-1]～[S-18]等。

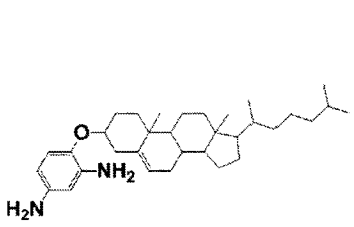
[化28]

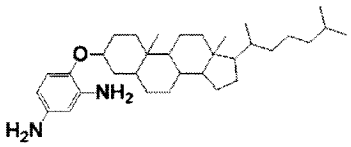


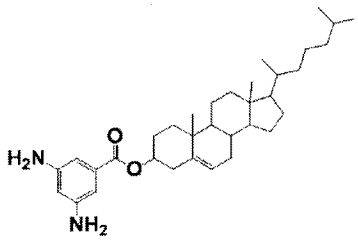
(n表示1～20之整數)。

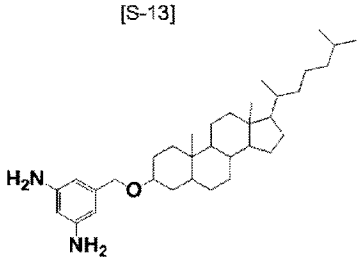
【0048】

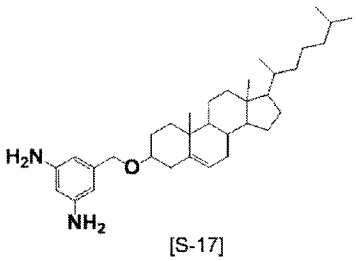
[化29]

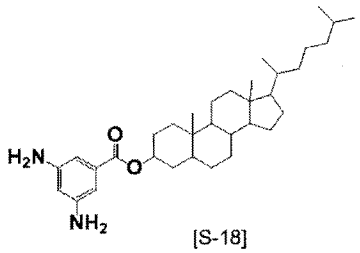

[S-13]


[S-14]


[S-15]

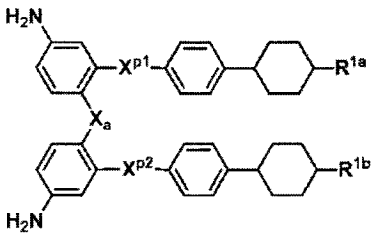

[S-16]

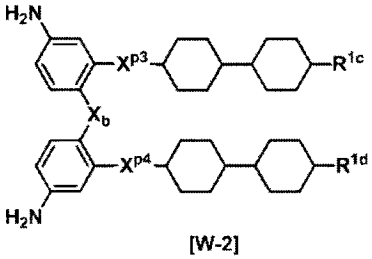

[S-17]

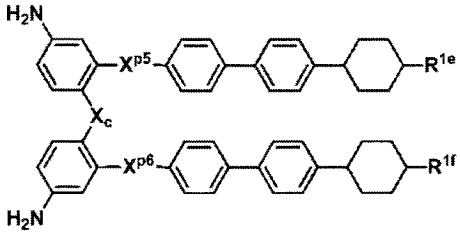

[S-18]

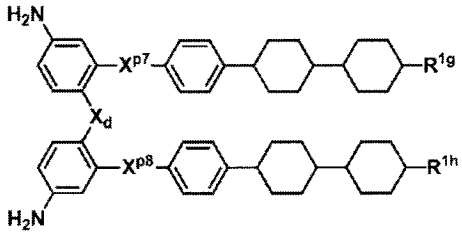
【0049】上述式[2]所表示的二胺，可列舉如：由下述式[W-1]～[W-6]所成之群所選出之結構等。

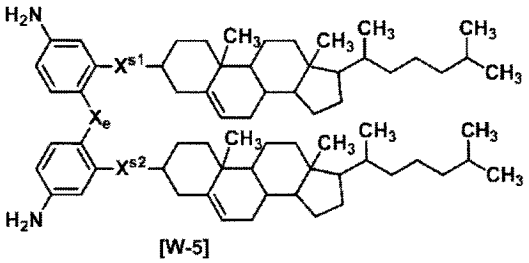
[化30]

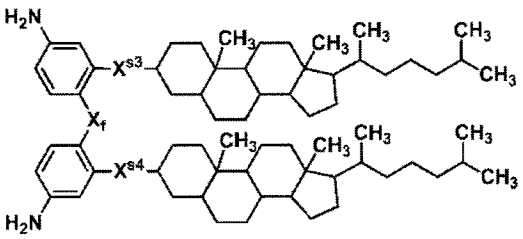

[W-1]


[W-2]


[W-3]


[W-4]


[W-5]


[W-6]

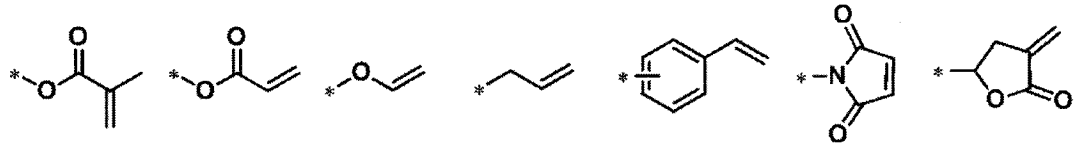
【0050】上述式中，X^{p1}～X^{p8}，各自獨立為-$(CH_2)_a$-(a

為1～15之整數)、-CONH-、-NHCO-、-CON(CH_3)-、-NH-、-O-、-CH_2O-、-CH_2OCO-、-COO-，或-OCO-；X^{s1}～X^{s4}各自獨立表示-O-、-COO-或-OCO-；X_a～X_f表示-O-、-NH-、-O-(CH_2)$_m$-O-；R^{1a}～R^{1h}各自獨立表示碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基碳數2～20之烷氧烷基。m表示1～8之整數。

具有特定側鏈結構的二胺，相對於特定的二胺，以1莫耳%以上為佳，以2莫耳%以上為較佳。又，較佳為90莫耳%以下，更佳為85莫耳%以下。

【0051】具有經光線照射而聚合之機能的二胺，例如：下述式[p1]～[p7]所表示之結構介由直接連結基鍵結於苯環等的芳香族環之二胺等。

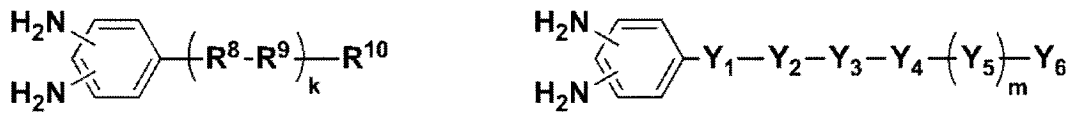
[化31]



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

【0052】具體而言，例如：下述式[P_a]或[P_b]所示二胺等。

[化32]



[P_a] [P_b]

式[P_a]、式[P_b]中之2個胺基(-NH_2)之鍵結位置，就反應性之觀點，以2,4位之位置、2,5位之位置，或3,5位之位

置為佳。再加上合成二胺之際的簡易性時，以2,4位之位置，或3,5位之位置為較佳。

【0053】式[P_a]中，R^8表示單鍵、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-CH_2O-、-$N(CH_3)$-、-$CON(CH_3)$-，或-$N(CH_3)CO$-；就製造上之簡易性而言，以單鍵、-O-、-COO-、-NHCO-，或-CONH-為佳。

【0054】R^9表示單鍵、由可被氟原子取代的碳數1～20之伸烷基、苯環、萘環等的碳數6～12之芳香族環所選出之2價之基、環己烷環等的碳數3～8的2價之脂環式基、由吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、吡咔、嗒咔、三咔、吲哚、喹啉、咔唑、噻唑、噁唑、噁吩等的5員環以上的雜環所選出之2價之環狀基等。其中，伸烷基中之-CH_2-，可被-CF_2-或-CH＝CH-所任意取代。就合成之簡易性而言，以單鍵或碳數1～12之伸烷基為佳。k表示0～4之整數。

R^{10}表示由上述式[p1]～[p7]所選出之結構。就光反應性之觀點，以[p1]、[p2]、[p4]為佳。

【0055】式[P_b]中，Y_1、Y_3，各自獨立表示-CH_2-、-O-、-CONH-、-NHCO-、-COO-、-OCO-、-NH-，或-CO-。Y_2、Y_5，各自獨立表示與上述[P-a]中之R_9為相同之意義；Y_4表示桂皮醯基(cinnamoyl)。Y_6表示由上述式[p1]～[p7]所選出之結構。就光反應性之觀點，以[p1]、[p2]、[p4]為佳。m表示0或1。

【0056】具有經光線照射而聚合之機能的二胺，可配

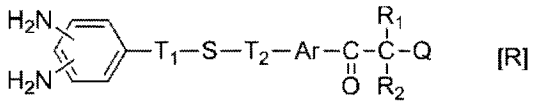
合作為液晶配向膜之際的液晶配向性、預傾角、電壓保持特性、蓄積電荷等的特性、作為液晶顯示元件之際的液晶應答速度等，可使用1種或將2種以上混合使用。

【0057】具有經光線照射而聚合之機能的二胺，相對於合成上述聚合物(P)所使用的二胺全體量，以1莫耳%以上為佳，以2莫耳%以上為較佳。又，該使用比例之上限，可於100莫耳%以下範圍做任意之設定。較佳為90莫耳%以下，更佳為85莫耳%以下。

【0058】具有經光線照射而產生自由基之機能的二胺，例如側鏈具有具經由紫外線照射而分解、產生自由基的自由基產生結構之部位的二胺等，又例如下述式[R]所示之二胺等。

【0059】

[化33]



[R]

【0060】上述式[R]中之Ar、R_1、R_2、T_1、T_2、S及Q，具有下述之定義。

即，Ar表示由伸苯基、伸萘基，及伸聯苯基所選出之芳香族烴基；該些中，可被有機基所取代，氫原子亦可被鹵素原子所取代。R_1、R_2各自獨立表示碳原子數1～10之烷基或烷氧基。

T_1、T_2各自獨立表示單鍵或-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、$-CH_2O-$、$-N(CH_3)-$、

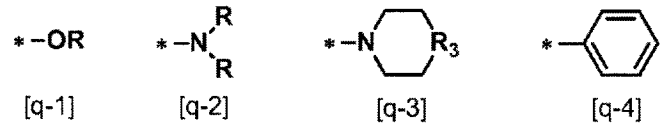
-CON(CH_3)-、-N(CH_3)CO-之鍵結基。

【0061】上述式[R]中之S，與上述[P_a]中之R^9為相同之意義；

Q表示由下述式[q-1]～[q-4]所選出之結構(R表示氫原子或碳原子數1～4之烷基，R_3表示-CH_2-、-NR-、-O-，或-S-)。

【0062】

[化34]



(式中，＊表示鍵結位置)。

【0063】上述式[R]中，羰基所鍵結的Ar，就可有效地吸收紫外線之觀點，以具有伸萘或伸聯苯基等較長的共軛長度之結構為佳。又，Ar中可被取代基所取代，該取代基以烷基、羥基、烷氧基、胺基等的具有推電子性之有機基為佳。紫外線之波長為250nm～380nm之範圍時，即使為苯基時亦可達到充份之特性，故以苯基為最佳。

又，R_1、R_2，各自獨立為碳原子數1～10之烷基、烷氧基、苄基，或苯乙基，烷基或烷氧基時，R_1、R_2可形成環。

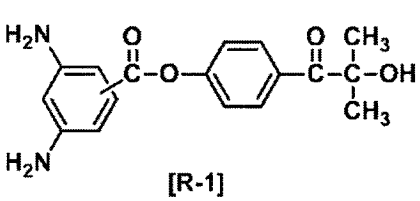
Q更佳為羥基或烷氧基。

【0064】式(R)中之二胺基苯，可為o-苯二胺、m-苯二胺，或p-苯二胺之任一結構，就與四羧酸成份具有高度反應性之觀點，以m-苯二胺，或p-苯二胺為佳。

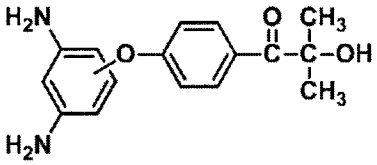
具體而言，例如就合成之容易度、高常用性、特性等觀點，以下述式[R-1]～[R-4]所表示之結構為最佳。又，式中，n為2～8之整數。

【0065】

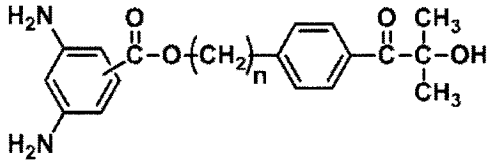
[化35]



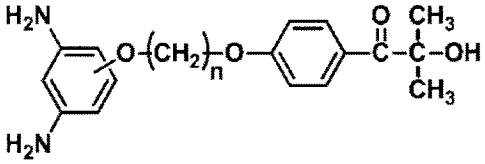
[R-1]



[R-2]



[R-3]



[R-4]

【0066】具有經光線照射而產生自由基之機能的二胺，相對於上述聚合物(P)之合成所使用的二胺全體量，以1莫耳%以上為佳，以2莫耳%以上為較佳，以5莫耳%以上為更佳。又，該使用比例之上限，可於100莫耳%以下範圍任意設定。較佳為70莫耳%以下，更佳為60莫耳%以下，特佳為50莫耳%以下。

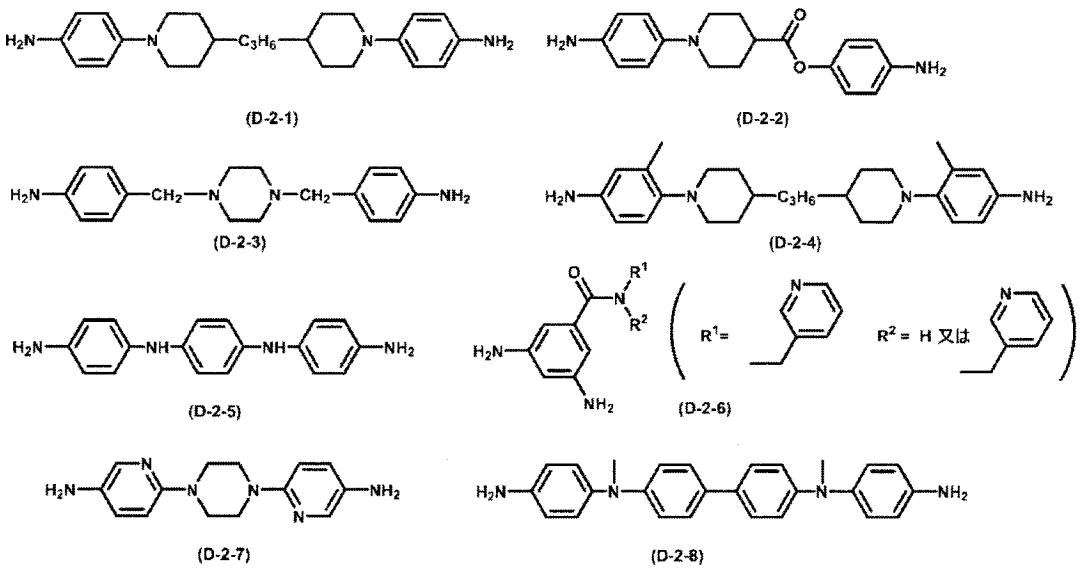
【0067】上述具有特定側鏈結構的二胺，或具有經由光線照射進行聚合或產生自由基機能的二胺以外，其他的二胺之較佳具體例，可列舉如：m-苯二胺、p-苯二胺、4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氟-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯胺、N-甲基(4,4'-二胺基二苯基)胺、4,4'-二胺基二苯甲酮、1,4-二胺基萘、2,6-二胺基

萘、1,2-雙(4-胺苯基)乙烷、1,3-雙(4-胺苯基)丙烷、1,4-雙(4-胺苯基)丁烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺苯基)苯、1,3-雙(4-胺苯基)苯、1,4-雙(4-胺基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-[1,4-伸苯基雙(伸甲基)]二苯胺、1,4-伸苯基雙[(4-胺苯基)甲酮]、1,4-伸苯基雙(4-胺基苯甲酸酯)、雙(4-胺苯基)對苯二甲酸酯、雙(4-胺苯基)間苯二甲酸酯、N,N'-(1,4-伸苯基)雙(4-胺基苯甲醯胺)、N,N'-雙(4-胺苯基)對苯二醯胺、N,N'-雙(4-胺苯基)異苯二醯胺、9,10-雙(4-胺苯基)蒽、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-雙(4-胺苯基)丙烷、1,3-雙(4-胺基苯氧基)丙烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)丁烷、1,5-雙(4-胺基苯氧基)戊烷、1,6-雙(4-胺基苯氧基)己烷、1,7-雙(4-胺基苯氧基)庚烷、1,8-雙(4-胺基苯氧基)辛烷、1,9-雙(4-胺基苯氧基)壬烷、1,10-(4-胺基苯氧基)癸烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、2,4-二胺基安息香酸、2,5-二胺基安息香酸、3,5-二胺基安息香酸、4,4'-二胺基聯苯-3-羧酸、4,4'-二胺基二苯基甲烷-3-羧酸、4,4'-二胺基二苯基乙烷-3-羧酸、4,4'-二胺基聯苯-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、4,4'-二胺基二苯基乙烷-3,3'-二羧酸、4,4'-二胺基二苯醚-3,3'-二羧酸、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基咔唑、N-甲基-3,6-二胺基咔唑、1,4-雙-(4-

胺苯基)-哌嗪、3,6-二胺基吖啶、N-乙基-3,6-二胺基咔唑、N-苯基-3,6-二胺基咔唑、N,N'-雙(4-胺苯基)-聯苯胺、N,N'-雙(4-胺苯基)-N,N'-二甲基聯苯胺、下述式(D-2-1)～式(D-2-8)等各別表示之化合物等。

【0068】

[化36]



【0069】

(聚醯胺酸之製造)

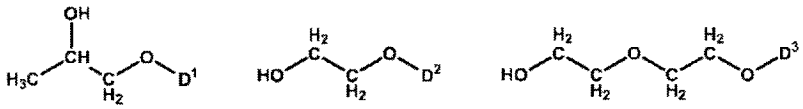
聚醯胺酸之製造，通常為將二胺與四羧酸化合物於溶劑中進行。上述溶劑，只要可溶解所生成的聚合物者時，並未有特別之限定。

【0070】上述溶劑之具體例，可列舉如：N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙基-2-吡咯啶酮γ-丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基磺酸酯1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。又，聚合物具有高溶劑溶解性時，可使用甲基乙酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮，或下述式

[D-1]～式[D-3]所示之溶劑。

【0071】

[化37]



[D-1]　　[D-2]　　[D-3]

(式[D-1]中，D^1表示碳數1～3之伸烷基；式[D-2]中，D^2表示碳數1～3之伸烷基；式[D-3]中，D^3表示碳數1～4之伸烷基)。

【0072】該些溶劑可單獨使用亦可、混合使用亦可。又，即使不會使聚合物溶解之溶劑，只要於不會析出所生成的聚合物之範圍，亦可與上述溶劑混合使用。又，溶劑中的水份，為阻礙聚合反應，甚至造成所生成的聚合物發生水解之原因，故溶劑以使用脫水乾燥者為佳。

【0073】該二胺與四羧酸化合物於溶劑中進行反應之際，該反應可於任意濃度下進行，但濃度過低時將難以製得高分子量聚合物，濃度過高時將因反應液黏性過高而難以進行均勻攪拌。因此，較佳為1～50質量%，更佳為5～30質量%。或反應初期於高濃度下進行，其後，再追加溶劑之方法。

聚合物(P)之聚合反應中，二胺的總莫耳數與四羧酸化合物的總莫耳數之比，以0.8～1.2為佳。與通常的聚縮合反應相同般，該莫耳比越接近1.0時，所生成的特定聚合物之分子量越大。

【0074】

[聚醯胺酸酯]

聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸酯，例如可使用：

[I]將依上述合成反應製得的聚醯胺酸與酯化劑進行反應之方法、

[II]使四羧酸二酯與二胺進行反應之方法、

[III]使四羧酸二酯二鹵化物與二胺進行反應之方法

等的公知方法而製得。

【0075】

[聚醯亞胺]

聚醯亞胺為使上述聚醯亞胺前驅物形成閉環而得的聚醯亞胺，該聚醯亞胺中，醯胺酸基的閉環率(亦稱為醯亞胺化率)並無必須為100%，而可配合用途或目的作任意的調整。

使聚醯亞胺前驅物醯亞胺化之方法，例如：將聚醯亞胺前驅物的溶液直接加熱之熱醯亞胺化，或於聚醯亞胺前驅物的溶液中添加觸媒之觸媒醯亞胺化等。

使聚醯亞胺前驅物於溶液中進行熱醯亞胺化時的溫度為100℃～400℃間，較佳為120℃～250℃間，並以同時將醯亞胺化反應所生成的水排除於反應系外之方式進行為佳。

【0076】作為聚醯亞胺前驅物的觸媒醯亞胺化處理，可於聚醯亞胺前驅物之溶液中，添加鹼性觸媒與酸酐，並於-20℃～250℃，較佳為0℃～180℃間進行攪拌之方式進

行。鹼性觸媒之量為醯胺酸基之0.5～30莫耳倍，較佳為2～20莫耳倍，酸酐之量為醯胺酸基之1～50莫耳倍，較佳為3～30莫耳倍。鹼性觸媒，可列舉如：吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺三辛胺等，其中，又以吡啶於反應進行中可維持適當的鹼性而為較佳。酸酐，可列舉如：乙酸酐、偏苯三甲酸酐、苯均四酸酐等，其中，又以使用乙酸酐時，於反應結束後容易進行純化等而為較佳。觸媒醯亞胺化之醯亞胺化率，可以調節觸媒量與反應溫度、反應時間等方式予以控制。

【0077】由聚醯亞胺前驅物聚醯亞胺之反應溶液回收所生成的聚醯亞胺前驅物聚醯亞胺時，可將反應溶液投入溶劑中使其沈澱即可。沈澱所使用的溶劑，可列舉如：甲醇、乙醇、異丙醇、丙酮、己烷、丁基溶纖劑、庚烷、甲基乙酮、甲基異丁酮、甲苯、苯、水等。將投入溶劑後沈澱的聚合物過濾回收後，可於常壓或減壓下、常溫或加熱下，進行乾燥處理。又，沈澱回收後之聚合物，於重複2次～10次將其再溶解於溶劑、再沈澱回收處理後，即可降低聚合物中的雜質。此時之溶劑，可列舉如：醇類、酮類烴等，使用由該些內容所選出之3種以上之溶劑時，就更能提高純化效率之觀點，而為更佳。

【0078】聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺的凝膠滲透色層分析(GPC)測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)，較佳為1,000～500,000，更佳為2,000～300,000。又，由Mw，與由GPC測定之聚苯乙烯換算之數平均分子量(Mn)

之比所表示之分子量分佈(Mw/Mn)，較佳為15以下，更佳為10以下。於該些分子量範圍時，可確保液晶顯示元件的良好配向性。

【0079】本發明之液晶配向劑含有聚合物(P)時，就改善電氣特性或溶液特性等目的時，可於聚合物(P)同時，再含有其以外的聚合物(以下，亦稱為其他聚合物)。該情形時的其他聚合物之使用比例，相對於液晶配向劑中所含的聚合物之總計100質量份，以80質量份以下為佳，以0.1～80質量份為較佳，以0.3～70質量份為特佳。

【0080】其他聚合物的主骨架，並未有特別之限定，例如：聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚矽氧烷、聚酯、聚醯胺、纖維素衍生物、聚縮醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基馬來醯亞胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等的主骨架。其中，又以由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、聚醯胺、聚有機矽氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯及聚酯所成之群所選出之至少一種者為佳，以由聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺及聚矽氧烷所成之群所選出之至少一種為較佳。又，其他聚合物，可使用1種或將2種以上組合使用皆可。

【0081】本發明之液晶配向劑中，必要時，可含有上述以外之其他成份。該成份，例如：分子內至少具有一個環氧基之化合物、分子內至少具有一個氧環丁烷基之化合物、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、防腐劑等。

【0082】

＜溶劑＞

本發明之液晶配向劑，為將聚合物(P)及必要時使用的其他成份，較佳為分散或溶解於適當溶劑中，形成液狀組成物之方式而製得。

【0083】所使用的有機溶劑，例如：N-甲基-2-吡咯啶酮、1,3-二甲基-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、γ-丁內酯、γ-丁內醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇單甲醚、乳酸丁基、乙酸丁酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇-n-丙醚、乙二醇-i-丙醚、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、乙二醇二甲醚、乙二醇單丁醚醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二甲醚、二異丁酮、異戊基丙酸酯、異戊基異丁酸酯、二異戊醚、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等。該些可單獨使用或將2種以上混合使用皆可。

【0084】液晶配向劑中，固形成份濃度(液晶配向劑的全質量中，液晶配向劑的溶劑以外之成份的總計質量所佔之比例)，可於考量黏性、揮發性等後，作適當之選擇，較佳為1～10質量%的範圍。就形成均勻且無缺陷的塗膜之觀點，以1質量%以上為佳，就溶液保存安定性之

觀點，以10質量%以下為佳。特佳的聚合物之濃度為2～8質量%。

【0085】

＜液晶配向膜・液晶顯示元件＞

本發明之液晶配向劑，為使用於塗佈基板上，經燒結後，進行摩擦處理或光線照射等配向處理後，作為液晶配向膜者。又，於垂直配向用途等情形時，可於不進行配向處理下作為液晶配向膜使用。此時所使用的基板，只要為具有高透明性的基板時，並未有特別之限定，除玻璃基板以外，亦可丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等的塑膠基板等。就製程簡易化之觀點，又以使用形成有作為液晶驅動的ITO電極等之基板為佳。又，於反射型的液晶顯示元件中，若僅為單側的基板時，亦可使用矽晶圓等的不透明基板，該情形時的電極，可使用鋁等的可反射光線之材料。

【0086】液晶配向劑之塗佈方法，可列舉如：網版印刷、平版印刷、凸版(Flexo)印刷、噴墨法、浸漬法、滾筒塗佈法、縫狀塗佈法、旋轉塗佈器法、噴霧法等，就提高液晶配向膜的製造效率之觀點，以使用凸版印刷或噴墨法塗佈之方法為佳。

【0087】將液晶配向劑塗佈於基板上後，可使用加熱板、熱循環型烘箱IR(紅外線)型烘箱等的加熱手段，配合液晶配向劑所使用的溶劑，較佳為於40～150℃間乾燥，其次，較佳為於150～300℃，更佳為於180～250℃之溫度間進行燒結而形成液晶配向膜。其中，於該燒結處理中，

因聚合物(P)具有的被熱解離性基保護之羥基，或被熱解離性基保護的胺基，因熱解離性基產生解離，而分別產生未被保護的羥基或胺基。所生成的羥基或胺基，因與聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺等所具有的羧基或醯胺基等進行反應，而形成交聯結構。依此方式，可使所製得的液晶配向膜，具有優良的耐高溫高濕性或高電壓保持率。

燒結後的液晶配向膜之厚度，若過厚時，就液晶顯示元件的電力消耗之觀點為不利，過薄時，會有降低液晶顯示元件信賴性之問題，故較佳為5～300nm，更佳為10～100nm。

【0088】所製得的液晶顯示元件之顯示模式為VA型時，可將依上述方式所形成的塗膜立即作為液晶配向膜使用，但必要時，亦可進行摩擦處理或後述的PSA處理。另一方面，所製得的液晶顯示元件之顯示模式為VA型以外的垂直電場方式及橫電場方式時，對所形成的塗膜面，可實施摩擦處理或偏光紫外線照射等處理以進行配向處理。

【0089】本發明之液晶配向劑，亦適合使用於具備電極的一對基板之間具有液晶層，且該一對基板之間配置有含有經由活性能量線及加熱處理中至少一者而聚合的聚合性化合物之液晶組成物，於對電極間施加電壓的同時，經施以活性能量線照射及加熱處理中之至少一方式，使聚合性化合物進行聚合之步驟而製得之液晶顯示元件。其中，施加之電壓，例如可為5～50V之直流或交流電壓。又，活性能量線，又以紫外線為佳。紫外線，為包含波長為300

～400nm波長之光線的紫外線，較佳為310～360nm波長之光線的紫外線。光線照射量較佳為0.1～20J/cm^2，更佳為1～20J/cm^2。

上述液晶顯示元件，為經由PSA(Polymer Sustained Alignment)方式，控制液晶分子的預傾角者。PSA方式，為於液晶材料中混入少量的光聚合性化合物，例如光聚合性單體，組成液晶晶胞後，對液晶層施加特定電壓的狀態下，對光聚合性化合物照射紫外線等，以所生成的聚合物控制液晶分子的預傾角。因去除電壓後，仍記憶著生成聚合物時的液晶分子之配向狀態，故經由控制形成於液晶層之電場等時，即可調整液晶分子之預傾角。又，PSA方式中，摩擦處理並非必要，故適合於形成難以使用摩擦處理控制預傾角的垂直配向型之液晶層。

【0090】本發明之液晶顯示元件，為使用上述方法，將本發明之液晶配向劑製得附有液晶配向膜的基板之後，再以公知方法製作液晶晶胞而作為液晶顯示元件者。

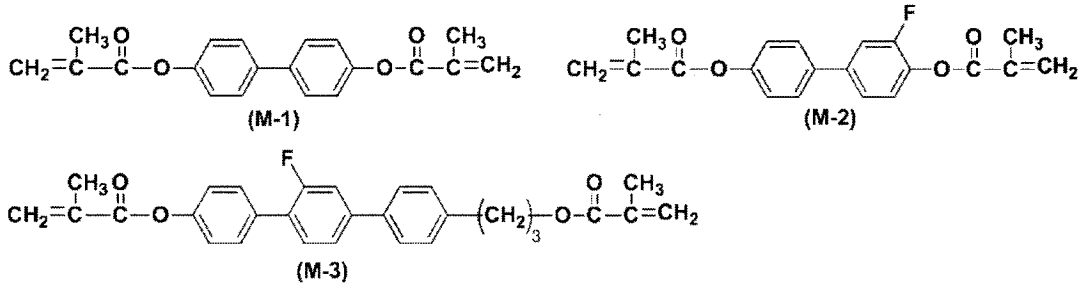
液晶晶胞的製作方法，例如：準備形成有液晶配向膜的一對基板，並於單側基板的液晶配向膜上散佈間隔器，以液晶配向膜面向內側之方式，貼合於另一側之基板，再將液晶減壓注入、封閉之方法，或於散佈間隔器的液晶配向膜面上，滴入液晶後再貼合基板、進行封閉等方法等。

【0091】液晶中，可混合如前所述之經由紫外線照射或加熱處理而進行聚合的聚合性化合物。聚合性化合物，分子內具有1個以上的丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基等的

聚合性不飽和基之化合物，例如下述式(M-1)～(M-3)所表示之聚合性化合物等。

【0092】

[化38]



【0093】此時，聚合性化合物之含量，相對於液晶成份100質量份，以0.01～10質量份者為佳，更佳為0.1～5質量份。聚合性化合物未達0.01質量份時，聚合性化合物將無法聚合而無法控制液晶之配向，多於10質量份時，因未反應的聚合性化合物過多，而會造成液晶顯示元件的殘影特性降低。一般於製造液晶晶胞後，於對液晶晶胞施加交流直流電壓的同時，進行加熱處理或照射紫外線等，使聚合性化合物進行聚合。依此方式，即可控制液晶分子之配向。

【0094】本發明之液晶配向劑，亦適用於具備有電極的一對基板之間具有液晶層，且上述一對基板之間配置有含有可經由活性能量線及加熱處理中至少一者而進行聚合的聚合性基之液晶配向膜，經由對電極間施加電壓之步驟而製得的液晶顯示元件，即，亦適用於SC-PVA模式。其中，活性能量線，又以紫外線為佳。紫外線，又適用包含上述PSA方式的紫外線之較佳態樣。加熱處理進行聚合

時，加熱溫度為40～120℃，較佳為60～80℃。又，亦可同時進行紫外線照射與加熱處理。

【0095】欲製得含有經由活性能量線及加熱處理中之一者而進行聚合的聚合性基之液晶配向膜時，可列舉如：將含有該聚合性基的化合物添加於液晶配向劑中之方法，或使用含有聚合性基的聚合物成份之方法等。含有聚合性基的聚合物之具體例，可列舉如：使用上述具有經光線照射而聚合之機能的二胺所得的聚合物等。

【實施方式】

[實施例]

【0096】以下將列舉實施例，對本發明作更詳細之說明，但本發明並不僅限定於該些內容。又，化合物之簡稱，及特性評估之方法，係如以下所述。

【0097】Boc_2O：二碳酸二-tert-丁酯、DMAP：二甲胺基吡啶

NMP：N-甲基-2-吡咯啶酮、BCS：丁基溶纖劑

【0098】

(四羧酸二酐)

BODA：雙環[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐(下述式「BODA」所示化合物)

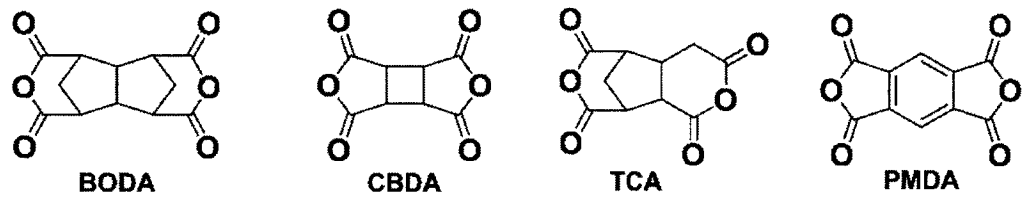
CBDA：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(下述式「CBDA」所示化合物)

TCA：2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐(下述式「TCA」

所示化合物)

PMDA：苯均四酸酐(下述式「PMDA」所示化合物)

[化39]



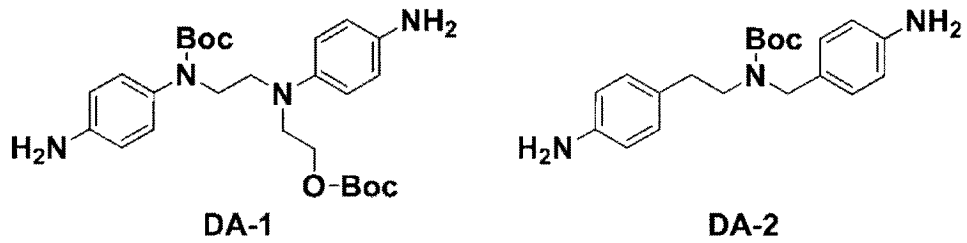
【0099】

(特定的二胺)

DA-1：下述式「DA-1」所示化合物

DA-2：下述式「DA-2」所示化合物

[化40]



【0100】

(具有特定側鏈結構的二胺)

DA-3：1,3-二胺基-4-[4-(反-4-n-庚基環己基)苯氧基]苯

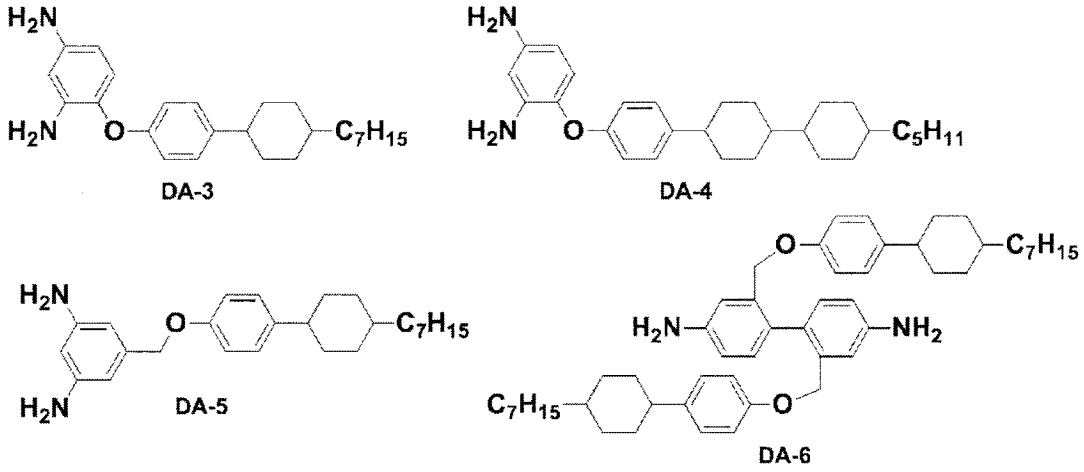
DA-4：下述式所表示之具有特定側鏈結構的二胺

DA-5：下述式所表示之具有特定側鏈結構的二胺

DA-6：下述式所表示之具有特定側鏈結構的二胺

【0101】

[化41]

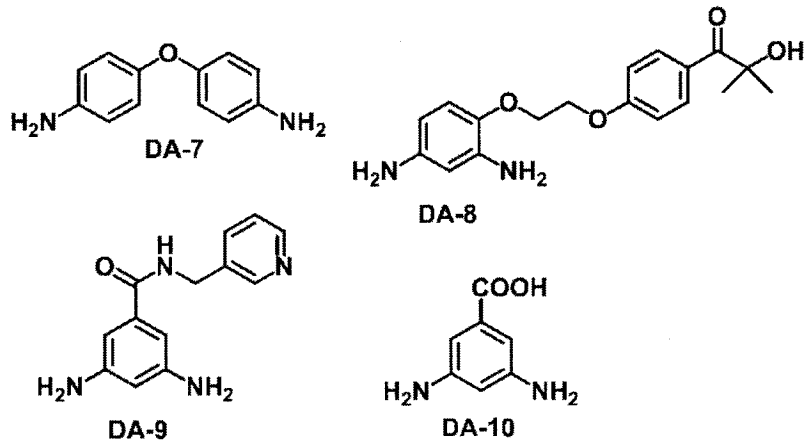


【0102】

(其他的二胺)

下述結構所表示之DA-7～DA-10的二胺

[化42]



(添加劑)

3AMP：3-吡啶胺

【0103】

<聚合物之數平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)>

使用常溫凝膠浸透層析儀裝置(GPC、先端科學公司製、SSC-7200)與Shodex公司製管柱(KD-803、KD-805)，

溶離液為N,N'-二甲基甲醯胺(溴化鋰-水和物($LiBr \cdot H_2O$)為含有30mmol/L、磷酸・無水結晶(o-磷酸)為含有30mmol/L、四氫呋喃為含有10ml/L之濃度)、流速為1.0ml/分鐘、管柱溫度為50℃、東曹公司製TSK標準聚環氧乙烷(分子量約9000,000、150,000、100,000、30,000)及聚合物博物公司製聚乙二醇(分子量約12,000、4,000、1,000)作為標準溶液進行測定。

【0104】

＜醯亞胺化率＞

將聚醯亞胺粉末20mg加入於NMR樣品管(草野科學公司製　NMR樣品標準管　ϕ5)中，添加重氫化二甲基磺酸酯(DMSO-d_6、0.05%TMS混合物)1.0ml，施加超音波使其完全溶解。該溶液使用日本電子數據公司製NMR測定器(JNW-ECA500)測定500MHz之質子NMR。醯亞胺化率，為依醯亞胺化前後未發生變化的結構所產生的質子作為基準質子予以決定，並使用該質子的波峰積算值，與於9.5～10.0ppm附近出現的由醯胺酸的NH基產生的質子波峰積算值，依下述計算式而求得。

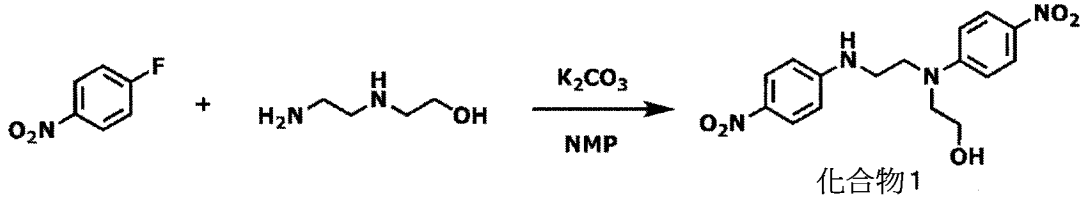
醯亞胺化率(%) ＝ (1－α・x／y) ×100

(式中，x為由醯胺酸的NH基產生的質子波峰積算值、y為基準質子之波峰積算值、α為聚醯胺酸(醯亞胺化率為0%)時，相對於醯胺酸的1個NH基之質子，該基準質子之個數比例)。

【0105】

[合成例1]：化合物1之合成

[化43]



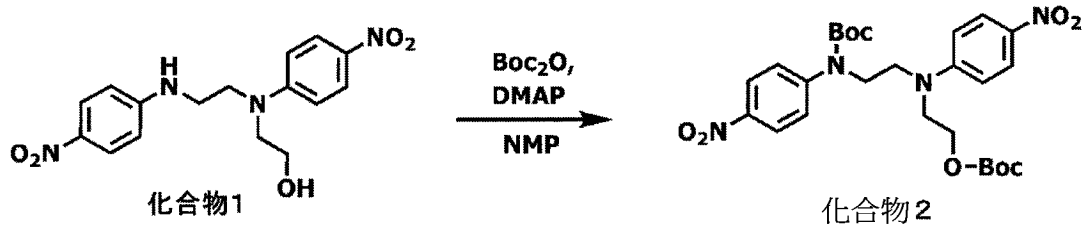
化合物1

【0106】於氮氛圍下，將二甲基甲醯胺(1100g)、2-(2-胺基乙胺基)-乙醇(45.3g)、4-氟硝基苯(126g)、碳酸鉀(145g)，加入於4口燒瓶中，於室溫下攪拌168小時。其後，將經由過濾去除碳酸鉀後所得的濾液，投入以2000ml水稀釋濃鹽酸50ml而得的稀鹽酸水溶液中，將析出的化合物1進行過濾而製得粗產物。將粗產物於750ml乙醇中形成懸濁狀，於迴流條件下攪拌2小時後，冷卻至室溫後予以過濾，將濾餅使用乙醇100ml洗淨2次。將所得結晶於四氫呋喃1250ml中形成懸濁狀，於60℃下攪拌24小時後，冷卻至室溫後進行過濾。所得濾餅使用四氫呋喃100ml洗淨2次之後，製得乾燥後的化合物1　62.3g(產率41.4%)。

【0107】

[合成例2]：化合物2之合成

[化44]



化合物1　　化合物2

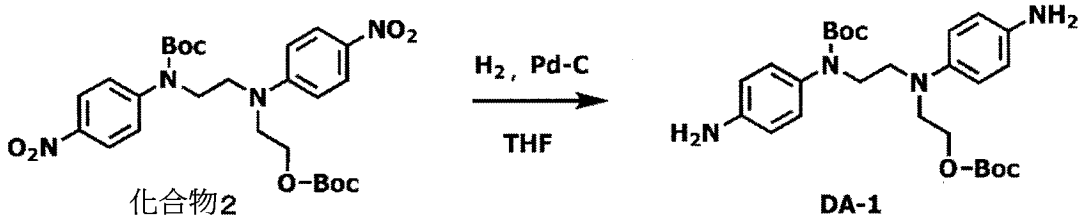
於氮氛圍下，將化合物1(20.4g)、DMAP(0.362g)、NMP(170g)加入4口燒瓶中，再將以NMP30ml稀釋

Boc_2O(30.1g)所得的混合溶液，於室溫下滴入其中。於室溫下攪拌17小時後，加入水250ml，將析出的化合物2過濾，將所得濾餅以水100ml洗淨4次，製得乾燥後的化合物2　30.1g(產率93.6%)。

【0108】

[合成例3]化合物(DA-1)之合成

[化45]



於氮氛圍下，將化合物2(30.1g)、5%鈀碳粉末50%含水物(3.01g)、四氫呋喃(240g)加入4口燒瓶中，於使用氫環境取代後，於室溫常壓下攪拌120小時。反應結束後，使用0.45μmPTFE膜式過濾器將鈀碳過濾，將所得濾液濃縮、乾燥後，製得DA-1　26.5g(產率99.0%)。

【0109】化合物(DA-1)之結構，經^{1}H-NMR測定而確認具有下述圖譜數據。尚，又NMR測定為使用日本電子數據公司製JNW-ECA500。^{1}H-NMR(DMSO-d_6)：δ＝6.78-6.76(br，2H)，6.46(t，4H)，6.41(t，2H)，5.01(s，2H)，4.37(s，2H)，3.94(t，2H)，3.45(t，2H)，3.30-3.19(br，4H)，1.40-1.35(br，18H)。

【0110】

[合成實施例1]

將BODA(3.38g、13.5mmol)、DA-1(6.13g、12.6mmol)、DA-3(2.06g、5.4mmol)，溶解於NMP(46.2g)中，於80℃下反應5小時後，加入CBDA(0.830g、4.23mmol)與NMP(3.11g)，再於40℃下反應11小時，而製得聚醯胺酸溶液。

將NMP加入該聚醯胺酸溶液(40g)稀釋至6.5質量%後，再加入作為醯亞胺化觸媒的乙酸酐(5.9g)，及吡啶(1.8g)，於100℃下反應3小時。將該反應溶液投入甲醇(560ml)，將所得沈澱物濾出。該沈澱物使用甲醇洗淨，於100℃下進行減壓乾燥後，製得聚醯亞胺粉末(A)。該聚醯亞胺的醯亞胺化率為72%，Mn為17,000、Mw為132,000。

【0111】

[合成比較例1]

除將所使用的二胺DA-1，以使用DA-2替代以外，其他皆依與合成實施例1為相同之實施方法，而製得聚醯亞胺粉末(B)。該聚醯亞胺的醯亞胺化率為74%，Mn為14,000、Mw為56,000。

【0112】

[合成實施例2]～[合成比較例5]

依與合成實施例1為相同之實施方法，使用各種四羧酸成份與二胺成份，而製得聚醯胺酸溶液及聚醯亞胺粉末。表1為表示所合成的聚合物之組成內容。

【0113】

[表 1]

	聚醯亞胺粉末	四羧酸成份 (mol%)				二胺成份(mol%)										醯亞胺化率 (%)
		CBDA	BODA	TCA	PMDA	DA -1	DA -2	DA -3	DA -4	DA -5	DA -6	DA -7	DA -8	DA -9	DA -10	
合成實施例1	A	25	75			70		30								72
合成實施例2	C			100		70			30							68
合成實施例3	D	25	75			70				30						76
合成實施例4	E			100		60					20		20			70
合成比較例1	B	25	75				70	30								74
合成比較例2	F	25	75						30						70	73
合成比較例3	G	25	75					30				70				71
合成比較例4	H	100						30				70				聚醯胺酸
合成比較例5	I	60	20		20			30						30	40	75

【0114】表1中之數值中，四羧酸二酐為表示相對於反應使用的四羧酸二酐之全體量的使用比例(莫耳%)，二胺為表示相對於反應所使用的二胺成份之使用比例(莫耳%)。

【0115】

＜液晶配向劑之製造及評估＞

[實施例1]

將NMP(44.0g)加入依上述方法所得的聚醯亞胺粉末(A)(6.0g)中，於80℃下攪拌17小時使其溶解。於該溶液中，加入3AMP的6質量%NMP稀釋溶液(1.0g)、NMP(9.0g)、BCS(40.0g)，於室溫下攪拌5小時，製得液晶配向劑(A1)。

【0116】

(PSA型液晶顯示元件之製作)

使用上述所製得的液晶配向劑(A1)，依下所示順序進行液晶顯示元件之製作。將液晶配向劑(A1)，旋轉塗佈於形成有畫素尺寸為100μm×300μm的線路/空間分別為5μm的ITO電極圖型之ITO電極基板的ITO面上，於80℃之加熱板上乾燥90秒鐘後，使用230℃的紅外線加熱爐進行20分鐘之燒結，形成膜厚100nm的液晶配向膜。

又，液晶配向膜的垂直配向性評估之嚴苛條件，為於230℃的紅外線加熱爐進行60分鐘燒結而形成膜厚100nm的液晶配向膜。

【0117】使用2片上述之基板，於其中一片基板的液晶配向膜上，散佈孔徑4μm的顆粒間隔器後，於其上印刷密封劑(溶劑型熱硬化形式之環氧樹脂)。其次，將另一片基板以形成液晶配向膜之側的面向內側之方式，貼合於先前基板之後，再使密封劑硬化而製得空晶胞。將含有PSA用聚合性化合物的負型液晶MLC-3023(美克公司製商品名)，以減壓注入法注入該空晶胞之方式，製得液晶晶胞。

【0118】隨後，以15V的DC電壓施加於該液晶晶胞之狀態下，經由325nm的帶通濾波器，由該液晶晶胞的外側照射10J/cm^2(亦稱為1次PSA處理)之UV。又，UV之照度，為使用ORC公司製UV-MO3A予以測定。其後，就使殘留於液晶晶胞中的未反應聚合性化合物鈍化之目的，於不施加電壓之狀態下，使用東芝光科技公司製UV-FL照射裝置，照射30分鐘之UV(UV燈：FLR40SUV32/A-1)(亦稱為2次PSA處理)，而製得液晶顯示元件。

【0119】

(1)電壓保持率之評估

使用上述所製得的液晶顯示元件，於60℃的熱風循環烘箱中，於以1V電壓實施60微秒之施加時間後，測定解除施加1667毫秒後的電壓保持率。將該值設為電壓保持率(VHR_{BF})。又，測定裝置為使用東陽科技公司製、VHR-1。VHR_{BF}越高時表示越佳。

【0120】

(2)耐高溫高濕性之評估

將上述液晶顯示元件置於溫度85℃、濕度85%狀態的恆溫恆濕器(Espec公司製PR-2KP)內靜置8日之後，實施電壓保持率之測定。將該值設為電壓保持率(VHR_{AF})。電壓保持率之降低量ΔVHR(%)，為由下述計算式而求得，作為耐高溫高濕性之評估值。ΔVHR越低時表示越佳。其結果係如表1所示。

$$\Delta VHR = VHR_{BF} - VHR_{AF}$$

【0121】

(3)密著性之評估

密著性評估之樣品，為依下述順序製作。將液晶配向劑使用旋轉塗佈器塗佈於30mm×40mm之ITO基板上。於80℃的加熱板上乾燥90秒鐘後，再於230℃的紅外線加熱爐中，進行20分鐘之燒結，形成膜厚100nm之塗膜。準備依此方式所得的2片基板，於其中一片之基板的液晶配向膜面上塗佈孔徑4μm顆粒間隔器後，將密封劑(UV硬化型形式)滴入。其次，將另一片的基板以形成液晶配向膜之側的面向內側之方式，貼合於先前基板後，使密封劑硬化而製得空晶胞。此時，以貼合後的密封劑直徑為3mm之方式，調整密封劑之滴入量。使用夾具固定貼合後的2片基板後，進行120℃/1小時之熱硬化處理，而製得密著性評估用樣品。

其後，將該樣品基板使用島津製作所公司製之桌上型精密萬能試驗機AGS-X　500N，固定上下基板之前端部份

後，由基板中央部的上方進行壓入測試，測定剝離時的壓力(N)。使用游標卡尺測定殘留於基板的剝離痕之直徑，再除以剝離時壓力(N)下的剝離痕之直徑所得之值(每一單元長度邊的剝離強度)作為密著性之評估。所得結果係如表2所示。

【0122】

(4)垂直配向性之評估

使用LCD分析器(名菱科技公司製LCA-LUV42A)，測定依上述方法製得的液晶顯示元件之預傾角。並計算通常的燒結條件(20min)與嚴苛條件(60min)的預傾角之差(通常條件-嚴苛條件＝Δ預傾角)。Δ預傾角越小時，表示液晶配向膜的垂直配向性越佳。其結果係如表2所示。

【0123】

[比較例1]

將依上述方法所得之聚醯亞胺粉末(B)，依與實施例1相同的實施方法，而製得液晶配向劑(B1)。

又，使用所得液晶配向劑(B1)，依與實施例1相同的操作，以進行(1)～(4)之評估。

【0124】

[實施例2]～[比較例4]

依與實施例1為相同之實施方法，而製得液晶配向劑(C1)～(I1)。

又，將液晶配向劑(E1)(3.0g)與液晶配向劑(I1)(7.0g)混合，攪拌3小時後，製得液晶配向劑(E2)。

【0125】

[表2]

	液晶配向膜	電壓保持率[%]		密著性[N/mm]	預傾角[°]		
		VHR_{BF}	ΔVHR		通常條件	嚴苛條件	Δ預傾角
實施例1	A1	96.9	22.0	6.31	87.5	87.3	0.2
實施例2	C1	97.7	10.3	5.94	88.3	88.0	0.3
實施例3	D1	97.3	19.3	6.21	88.1	87.6	0.5
實施例4	E1	96.3	18.3	6.71	88.2	88.1	0.1
實施例5	E2	96.3	23.5	5.83	88.3	88.1	0.2
比較例1	B1	97.1	21.0	6.50	88.4	83.6	4.8
比較例2	F1	97.2	54.0	1.97	88.1	87.7	0.4
比較例3	G1	94.3	48.0	2.14	87.6	84.5	3.1
比較例4	H1	92.1	57.9	6.25	88.2	87.8	0.4

【0126】由上述評估結果得知，確認含有本發明的二胺化合物之樣品，無論任一者皆具有良好的密封、密著性，且，具有優良的耐高溫高濕性、預傾角安定性等。

另一方面，使用DA-2的液晶配向劑時，得知其具有優良的耐高溫高濕性，但於預傾角的安定性上，仍存在有改良的空間(比較例1)。

又，一般就提高傾斜角的安定性之目的時，多為導入具有巨大環結構的側鏈結構，但具有高疏水性的側鏈結構時，會有降低與密封劑或玻璃基板的密著性之傾向(比較例2)。

又，密封密著性中，雖可經由聚醯胺酸的材料設計等而可改善，但以往的聚醯胺酸受到濕度或熱量等的刺激會顯示出不穩定之狀態，故得知其耐高溫高濕性不佳(比較例4)。

[產業上利用性]

【0127】使用由本發明之液晶配向劑所得的液晶配向膜之液晶顯示元件，適合使用於以顯示為目的的液晶顯示器，此外，亦適合使用於控制光線透過與遮斷光線的調光窗或光簾等廣大範圍。

又，2018年3月30日申請之日本專利申請2018-068720號之說明書、申請專利範圍、圖面，及摘要等全部內容皆予引用，提供作為本發明說明書之揭示內容。

201945526

【發明摘要】

【中文發明名稱】

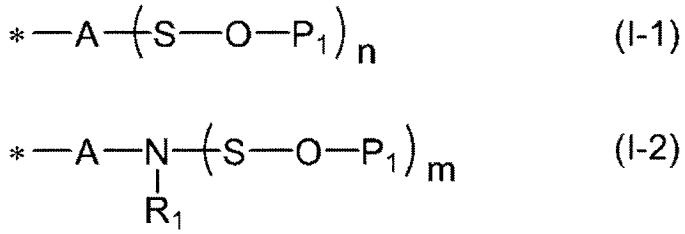
新穎的液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

【中文】

本發明提供一種可製得具有優良電壓保持特性及耐高溫高濕性的液晶顯示元件之液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件。

一種液晶配向劑，其特徵為含有：具有下述式(I-1)或式(I-2)所表示的部份結構之聚合物(P)。

[化1]



(I-1)

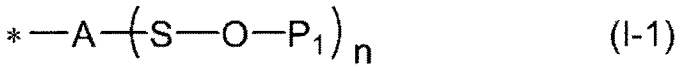
(I-2)

(A表示碳數1～18之(n+1)價之烴基，或烴基的碳-碳鍵結間具有-O-、-COO-、-CO-或-NHCO-之基。S表示單鍵或碳數1～4之烴基。P_1表示被熱解離性基保護的羥基。n為1～5之整數，m為1～2之整數，m為1時，R_1表示碳數1～4之烴基，m為2時，R_1表示氫原子。＊表示鍵結於烴基之鍵結鍵)。

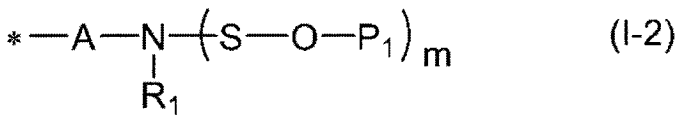
【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(I-1)、(I-2)



(I-1)

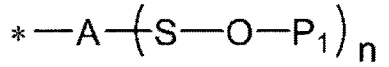


(I-2)

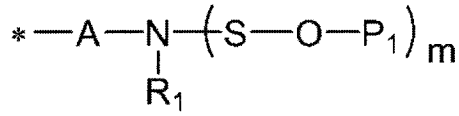
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種液晶配向劑，其特徵為：含有具有下述式(I-1)或式(I-2)所表示的部份結構之聚合物(P)；



(I-1)



(I-2)

(A表示碳數1～18之(n+1)價之烴基，或烴基的碳-碳鍵結間具有-O-、-COO-、-CO-，或-NHCO-之基；S表示單鍵或碳數1～4之烴基；P_1表示被熱解離性基保護的羥基；n為1～5之整數，m為1～2之整數，m為1時，R_1表示碳數1～4之烴基，m為2時，R_1表示氫原子。＊表示鍵結於烴基之鍵結鍵)。

【第2項】

如請求項1之液晶配向劑，其中，前述聚合物(P)，尚具有被熱解離性基保護之胺基。

【第3項】

如請求項1或2之液晶配向劑，其中，前述聚合物(P)，為由聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物經醯亞胺化而得的聚醯亞胺所成群所選出之至少一種的聚合物。

【第4項】

如請求項1～3中任一項之液晶配向劑，其中，前述聚醯亞胺前驅物，為使用前述式(I-1)或(I-2)所表示之部份結

構，及具有被熱解離性基保護的胺基的二胺而製得的聚合物。

【第5項】

如請求項4之液晶配向劑，其中，前述二胺，為由下述式(II-1)～(II-3)所成之群所選出之至少1種；



(II-1)



(II-2)

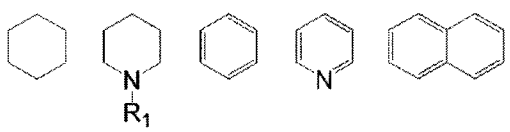


(II-3)

(式中，L、M表示2價之有機基，Q表示3價之有機基，n為0～2之整數；P表示前述式(I-1)或式(I-2)所表示之結構；P_2表示被熱解離性基保護之胺基)。

【第6項】

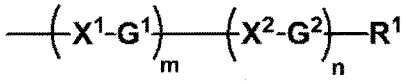
如請求項5之液晶配向劑，其中，前述式(II-1)～(II-3)中，L、M，表示具有碳數1～11之伸烷基、2價之脂肪族環結構或2價之芳香族環結構；伸烷基中任意-CH_2-為不互相相鄰的組合時，可被-O-、-COO-或-Si-O-Si-所取代，亦可被以下所示環結構所取代；R_2表示碳原1～5之烴基；



。

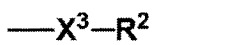
【第7項】

如請求項4～6中任一項之液晶配向劑，其中，前述聚醯亞胺前驅物，為使用具有由下述式[S1]～[S3]所表示之群所選出之側鏈結構的二胺所得之聚合物；



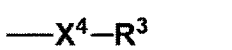
[S1]

(X^1及X^2各自獨立表示單鍵、$-(CH_2)_a-$(a為1～15之整數)、-CONH-、-NHCO-、$-CON(CH_3)-$、-NH-、-O-、-COO-、-OCO-或$-((CH_2)_{a1}-A_1)_{m1}-$；其中，複數個a1各自獨立表示1～15之整數，複數個A_1各自獨立表示氧原子或-COO-；m_1為1～2；G^1及G^2各自獨立表示碳數6～12的2價之芳香族基或碳數3～8的2價之脂環式基所選出之2價之環狀基；前述環狀基上的任意氫原子，可被由碳數1～3之烷基、碳數1～3之烷氧基、碳數1～3之含氟烷基、碳數1～3之含氟烷氧基或氟原子所成之群所選出之至少1種所取代；m及n各自獨立表示0～3之整數，且m及n之總計為1～4；R^1表示碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基，或碳數2～20之烷氧烷基；形成R^1的任意之氫可被氟所取代)



[S2]

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



[S3]

(X^4表示-CONH-、-NHCO-、-O-、-COO-或-OCO-；R^3表示

具有膽固醇骨架之結構)。

【第8項】

如請求項1～7中任一項之液晶配向劑，其中，前述熱解離性基，為於150～300℃之溫度間可被取代為氫原子之基。

【第9項】

如請求項1～8中任一項之液晶配向劑，其中，前述熱解離性基為t-丁氧羰基。

【第10項】

一種液晶配向膜，其特徵為，由請求項1～9中任一項之液晶配向劑所形成。

【第11項】

一種液晶顯示元件，其特徵為，具備請求項10之液晶配向膜。