



(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 I828752 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：108133067

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 12 日

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

C08G73/10 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2018/09/14 日本

2018-173034

(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：野田尚宏 NODA, TAKAHIRO (JP)；三宅一世 MIYAKE, KAZUNARI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

期刊 Qing Liu et al., "Cyclobutane derivative as novel nonpeptidic small molecule agonists of glucagon-like peptide-1 receptor.", Journal of medicinal chemistry, Vol.55, 無, 2012, pages 250-267.

審查人員：羅尹秀

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 87 頁

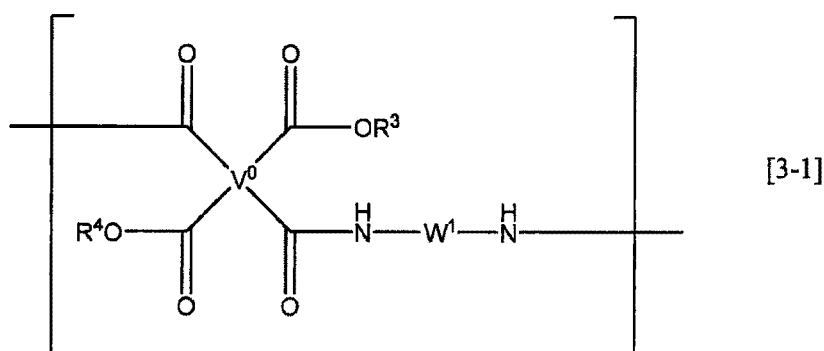
(54)名稱

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件，與二胺及其製造方法與聚合物

(57)摘要

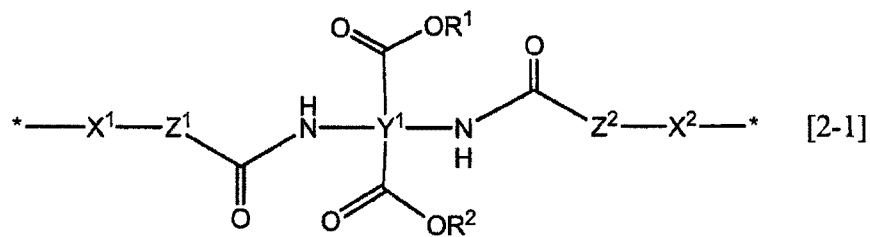
一種液晶配向劑，其為含有：由含有下述式[3-1]所表示之結構單位的聚醯亞胺前驅體及其醯亞胺化合物之聚醯亞胺所選出之至少一種的聚合物。

[化 1]



式中， V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基； W^1 為下述式[2-1]所表示之二價之有機基； R^3 及 R^4 各別獨立表示氫原子或碳原子數 1 ~ 5 之烷基。

[化2]

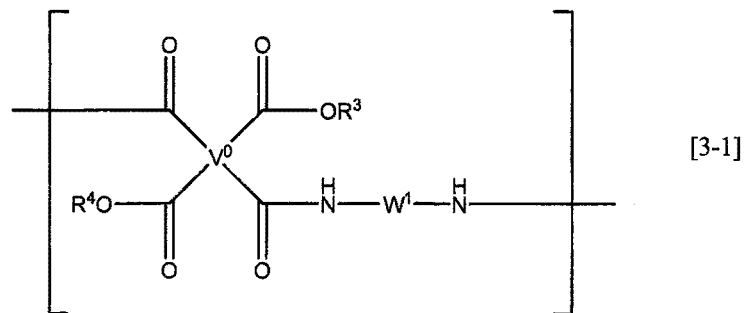


式中， Y^1 為具有脂環式結構的 4 價之有機基； X^1 、 X^2 為 2 價之有機基； Z^1 、 Z^2 各別獨立為單鍵、 $-\text{NH}-$ ，或 $-\text{O}-$ ； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數 1 ~ 5 之烷基；* 表示鍵結之部位。

特徵化學式：

式(3-1)

[化1]





I828752

公告本

【發明摘要】

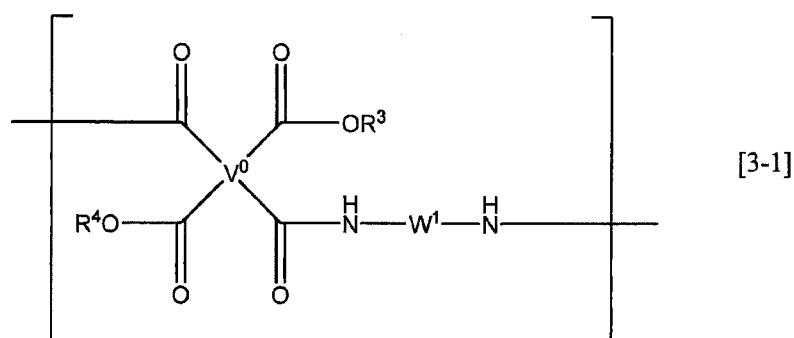
【中文發明名稱】

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件，與二胺及其製造方法與聚合物

【中文】

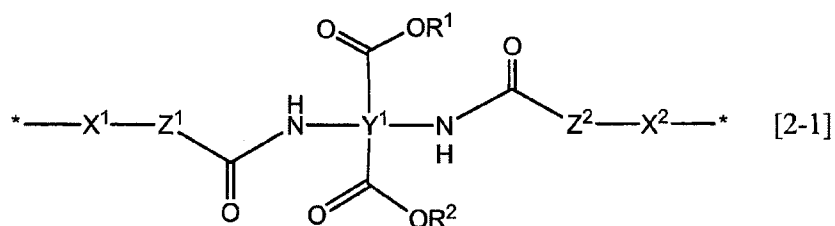
一種液晶配向劑，其為含有：由含有下述式[3-1]所表示之結構單位的聚醯亞胺前驅體及其醯亞胺化合物之聚醯亞胺所選出之至少一種的聚合物。

[化1]



式中， V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基； W^1 為下述式[2-1]所表示之二價之有機基； R^3 及 R^4 各別獨立表示氫原子或碳原子數1~5之烷基。

[化2]



式中， Y^1 為具有脂環式結構的4價之有機基； X^1 、 X^2

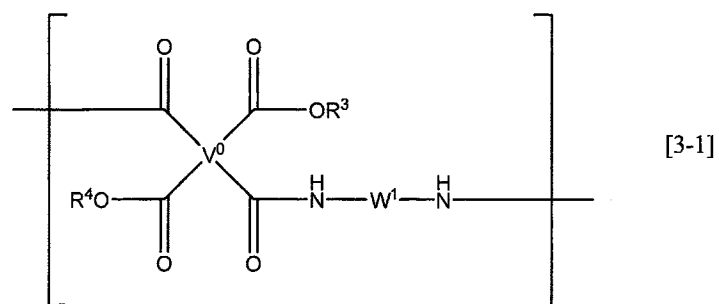
為 2 價之有機基； Z^1 、 Z^2 各別獨立為單鍵、-NH-，或 -O-； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數 1～5 之烷基；* 表示鍵結之部位。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 式(3-1)

[化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，與二胺及其製造方法與聚合物

【技術領域】

【0001】本發明為有關新穎的液晶配向劑及液晶配向膜，及液晶顯示元件，與新穎的二胺及其製造方法與聚合物。

【先前技術】

【0002】目前，液晶顯示元件廣泛地被使用於個人電腦或手提電話、電視影像受像機等的顯像部。液晶顯示元件，多具有備有例如於元件基板與濾色器基板之間挾持之液晶層、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、供應畫素電極以開閉電氣訊號的薄膜電晶體(TFT)等。該些之中，液晶配向膜，多將聚醯亞胺前驅體聚醯胺酸(亦稱為「聚醯胺酸」)，或其醯亞胺化物之聚醯亞胺的溶液所形成的聚醯亞胺系之液晶配向劑，塗佈於基板而形成膜之方式製造。

【0003】近年來，伴隨液晶顯示元件的高性能化、大面積化、顯像裝置之省電化等，除前述特徵外，因需對應於各種環境下之使用，故對於液晶配向膜特性之要求已日漸嚴苛。其中，對於聚醯胺酸或聚醯亞胺結構之變更、摻

合不同特性的聚醯胺酸或聚醯亞胺，或加入添加劑等各種方式，以改善液晶配向性或電氣特性等以外，亦開始研究預傾角之控制等。

【0004】提高液晶配向膜特性的方法之一例，已有提出對聚醯胺酸之原料，使用具有新穎結構的二胺之提案。例如：專利文獻1中，揭示一種含有具有新穎結構的二胺與脂肪族四羧酸衍生物之液晶配向劑，並使用該液晶配向劑時，可提供一種於維持優良的電壓保持率以外，且可降低電荷之蓄積的液晶顯示元件。

【0005】但，伴隨液晶顯示元件之高性能化，對於液晶配向膜要求的特性亦日漸嚴苛，故僅使用以往的技術時，將難以完全滿足所需求的全部特性。

【0006】另一方面，一般使液晶配向之方法，為將聚醯亞胺等的高分子薄膜塗佈於玻璃等的基板上，並使用尼龍或聚酯等的纖維於其表面依特定方向摩擦之摩擦法。但，該摩擦法，經由纖維與高分子薄膜之摩擦會發生微細之塵埃或釋出靜電，而於液晶面板製造時會有引起嚴重問題之疑慮。

【0007】因此，就解決摩擦法產生之問題點，已知有不使用高分子膜進行摩擦，而使用光照射使液晶形成配向，以誘發異向性之光配向法。光配向法，可經由照射偏光的紫外線之方式，使液晶配向膜所含有的聚合物引發光分解反應或光二聚化反應等的光反應，而使液晶的配向方向固定化。該些光配向法，一般對液晶顯示元件要求高精

細化、高品位化之領域中，為適用於橫電場驅動方式之IPS方式(In-Plane Switching)或FFS方式(Fringe Field Switching)的液晶顯示元件(例如：專利文獻2)。又，IPS方式中，近年來，就配向能力之再提升，已有開發出與PSA方式組合之方法。

【0008】但。光配向法所使用的聚醯亞胺，一般對於溶劑之溶解性並不佳，故將聚醯亞胺以溶液狀態塗佈形成配向膜之過程中，不易將聚醯亞胺直接塗佈。因此，多先塗佈具有優良溶解性的聚醯胺酸或聚醯胺酸酯等之前驅體，再經由熱處理步驟形成聚醯亞胺之後，進行光照射使其形成配向，但對聚醯亞胺膜施以光照射以充分形成液晶配向時，將需要極大之能量。因此，實際上將難以確保生產性；且欲得到光照射後的配向安定性等，必須再施以熱處理步驟等約束。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1] 國際公開第2010/053128號

[專利文獻2] 特開2013-080193號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0010】本發明為鑑於該些情事，而以提出一種可提

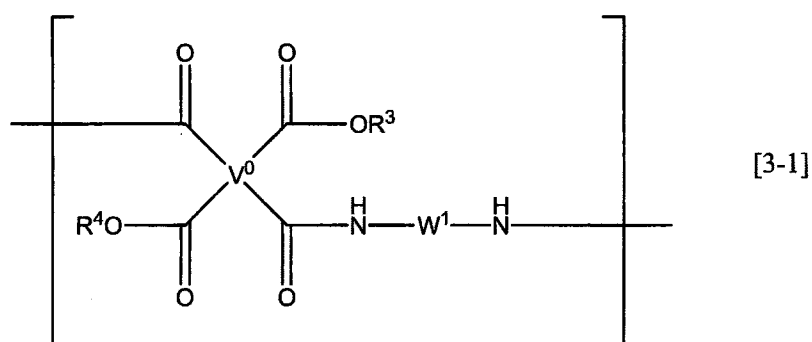
高液晶顯示元件特性的使用新穎二胺之液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件，與二胺及其製造方法與聚合物為目的。

[解決問題之方法]

【0011】解決前述問題的本發明之態樣，為含有由含有下述式[3-1]所表示之結構單位的聚醯亞胺前驅體及其醯亞胺化合物之聚醯亞胺所選出之至少一種的聚合物之液晶配向劑。

【0012】

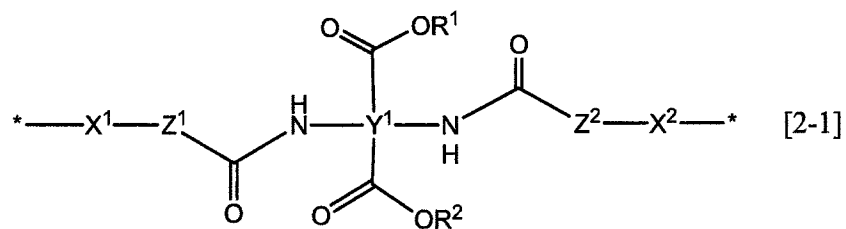
[化1]



式中， V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基； W^1 為下述式[2-1]所表示之二價之有機基； R^3 及 R^4 各別獨立表示氫原子或碳原子數1~5之烷基。

【0013】

[化2]



式中， Y^1 為具有脂環式結構的四價之有機基； X^1 、 X^2 為二價之有機基； Z^1 、 Z^2 各別獨立為單鍵、-NH-，或-O-； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數1~5之烷基；*表示鍵結之部位。

[發明之效果]

【0014】本發明為提供一種可提高液晶顯示元件特性之新穎的液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件，與新穎的二胺及其製造方法與聚合物。

【實施方式】

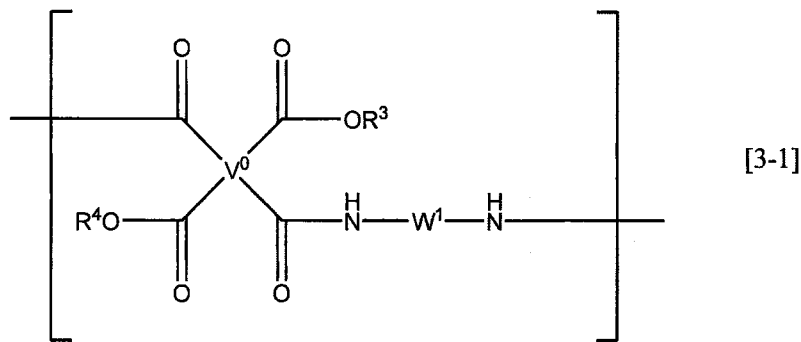
[實施發明之形態]

【0015】以下，將對本發明進行更詳細之說明。

【0016】本發明之液晶配向劑含有由含有下述式[3-1]所表示之結構單位的聚醯亞胺前驅體及其醯亞胺化合物之聚醯亞胺所選出之至少一種的聚合物(以下，亦稱為特定聚合物A)。又，具體而言，為含有該特定聚合物A與有機溶劑者。

【0017】

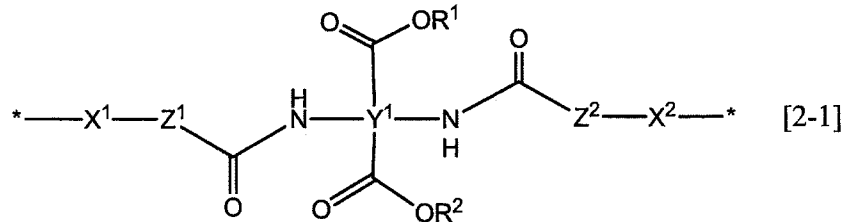
[化3]



式中， V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基； W^1 為下述式[2-1]所表示之二價之有機基； R^3 及 R^4 各別獨立表示氫原子或碳原子數1~5之烷基。

【0018】

[化4]



式中， Y^1 為具有脂環式結構的四價之有機基； X^1 、 X^2 為二價之有機基； Z^1 、 Z^2 各別獨立為單鍵、-NH-，或-O-； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數1~5之烷基；*表示鍵結之部位。

【0019】上述內容中，式[2-1]之結構為生成下述式[1]所表示之二胺(以下，亦稱為本發明之二胺)的二價之基，故首先將說明本發明之二胺。又，式[2-1]中的 Y^1 、 X^1 、 X^2 、 Z^1 、 Z^2 、 R^1 及 R^2 中之具體例或較佳之結構，分別與式[1]之說明所示之具體例或較佳結構為相同內容。

第 108133067 號

民國 112 年 9 月 8 日修正

又，式[3-1]中， W^1 為式[2-1]所表示之二價之有機基時，可於同一聚合物中存在1種類，或混合2種類以上亦可。

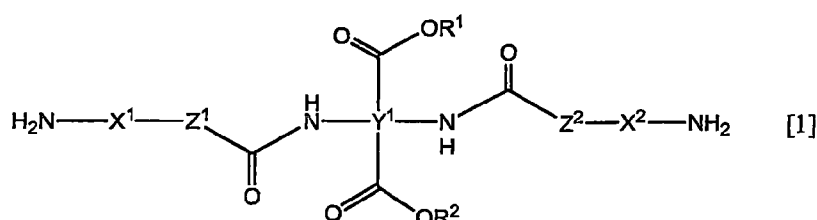
【0020】

<二胺>

本發明之二胺為下述式[1]所表示者。

【0021】

[化5]



式中， Y^1 為具有脂環式結構的四價之有機基； X^1 、 X^2 為二價之有機基； Z^1 、 Z^2 各別獨立為單鍵、-NH-，或-O-； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數1~5之烷基。

【0022】 R^1 及 R^2 表示的碳原子數1~5之烷基，例如：甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、t-丁基、n-戊基、異戊基、s-戊基、t-戊基等；碳原子數2~5之烯基，例如：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基等；碳原子數2~5之炔基，例如：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(2-propargyl group)、3-丁炔基、戊炔基等。該些之中，就液晶配向性之觀點， R^1 及 R^2 以甲基或乙基為佳，以甲基為較佳。

【0023】 X^1 、 X^2 為二價之有機基；其結構並未有特別

第 108133067 號

民國 112 年 9 月 8 日修正

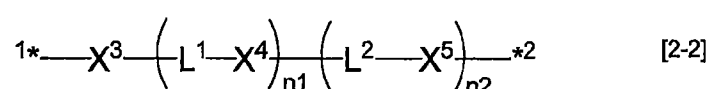
之限定，又以碳數30以下之有機基為佳。

又，就液晶配向性之觀點，以具有伸苯基者為佳。

特佳之結構，可列舉如下述式[2-2]所表示之二價之基等。

【 0024 】

[化6]



【 0025 】 式中， X^3 、 X^5 表示各別獨立且可具有取代基之伸苯基； X^4 表示碳數10以下的二價之基； L^1 、 L^2 表示各別獨立之單鍵、-O-，或-S-； $n1$ 、 $n2$ 表示各別獨立之0或1； $*1$ 、 $*2$ 表示鍵結之部位。 $*1$ 、 $*2$ 中，其中一者為與 Z^1 或 Z^2 ，另一者為與氮原子鍵結。

【 0026 】 X^3 、 X^5 之伸苯基可具有的取代基之具體例，例如：碳數1～5之烷基及烷氧基、碳數1～5之氟烷基及氟烷氧基、氟原子等。

【 0027 】 X^4 之較佳具體例，可列舉如：由下述(a)～(d)所選出的二價之基等。

(a)：由碳數1～10之烴去除2個氫原子而得之基。

(b)：前述(a)所具有的一個以上的碳-碳鍵結間，具有挾夾由-O-、-S-、-SO₂-所選出的連結基之結構的基。

(c)：前述(a)或(b)所具有的一個以上的碳原子被矽原子或氮原子取代而得之結構的基。

(d)：前述(a)～(c)所具有的一個以上的伸甲基(-CH₂-)

被羰基(-CO-)取代而得之結構的基。

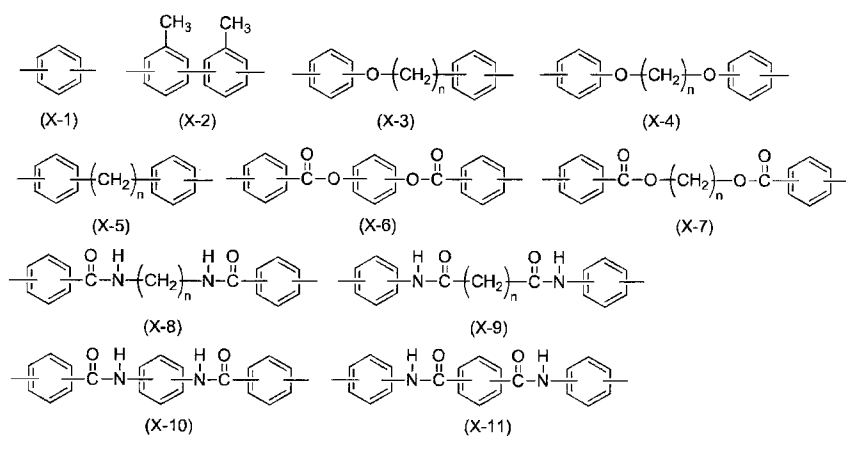
前述(a)之「烴」，可為飽和之烴亦可、不飽和之烴亦可，又可為具有直鏈狀或分支之鏈狀結構者亦可、環狀結構或含有環狀結構之結構者亦可。

又，前述(c)之碳原子被氮原子取代之結構時，於原本碳原子為鍵結氫原子之情形時，被氮原子取代後的結構中，則視為該氫原子被去除者。

【0028】 X^1 、 X^2 之更佳的結構，可列舉如：(X-1)~(X-11)所表示之結構等。

【0029】

[化7]

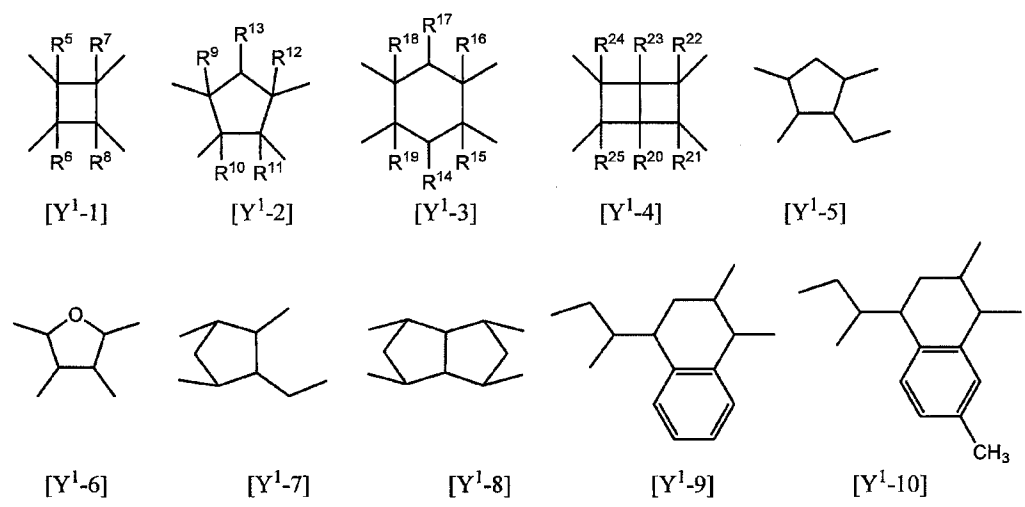


(n表示1~6之整數)。

【0030】上述式[1]中，具有脂環式結構的四價之有機基，其結構並未有特別之限定，具體例如下述式[Y¹-1]~式[Y¹-20]等。

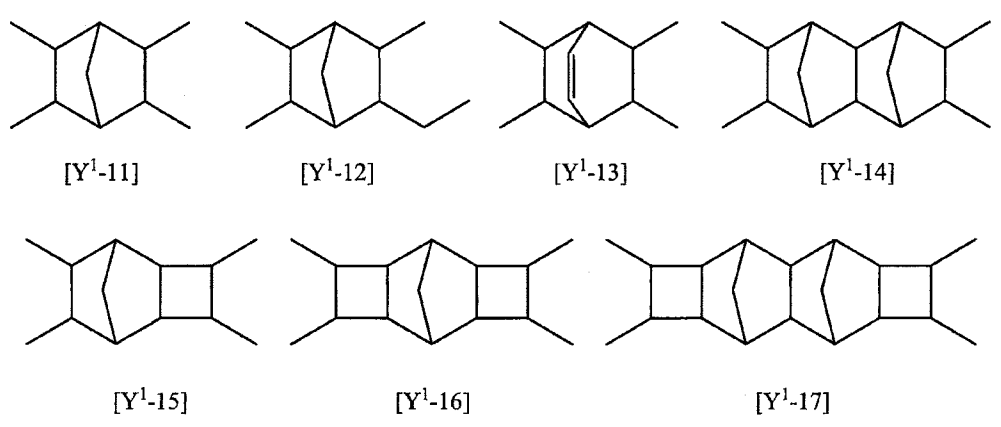
【0031】

[化8]



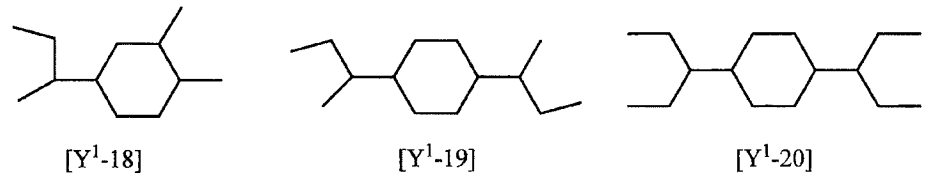
【 0032 】

[化9]



【 0033 】

[化10]



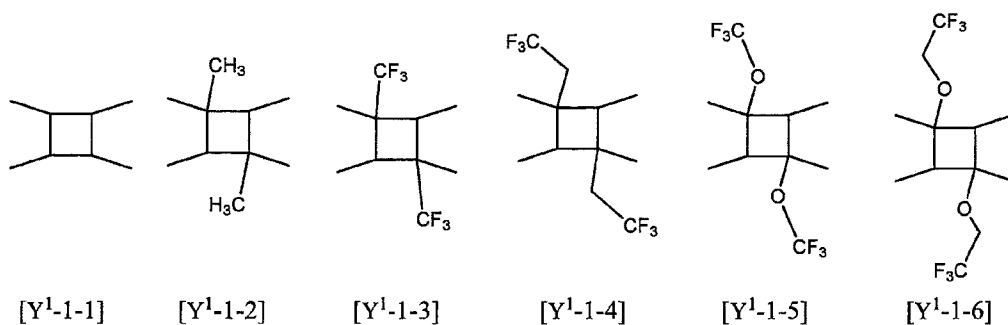
式 [Y¹-1] ~ 式 [Y¹-4] 中，R⁵ ~ R²⁵ 為各別獨立之氫原子、鹵素原子、碳原子數 1 ~ 6 之烷基、碳原子數 2 ~ 6 之烯基、碳原子數 2 ~ 6 之炔基、含有氟原子的碳原子數 1 ~ 6 的

1價有機基或苯基；其可為相同或相異。就液晶配向性之觀點， $R^5 \sim R^{25}$ 以氫原子、鹵素原子、甲基或乙基為佳，以氫原子或甲基為較佳。

【0034】上述之中，又以式 $[Y^1-1]$ 為佳，式 $[Y^1-1]$ 的具體結構，可列舉如：下述式 $[Y^1-1-1] \sim$ 式 $[Y^1-1-6]$ 所表示之結構。就液晶配向劑的液晶配向性及光反應之感度等觀點，以下述式 $[Y^1-1-1]$ 所表示之結構為特佳。

【0035】

[化11]



【0036】以下，將說明二胺之合成方法。

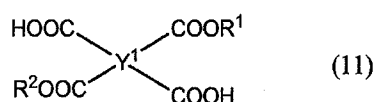
【0037】式[1]的二胺之合成方法，為具有：將具有以下式(11)所表示之脂環式結構的四羧酸二烷酯作為起始原料，經由生成式(12)之異氰酸酯化合物或異氰酸酯化合物之過程，而製得式(13)之胺衍生物的第1步驟。

【0038】由式(11)之具有脂環式結構的四羧酸二烷酯製得式(12)的異氰酸酯化合物之方法，例如可使用由式(11)的羧酸(-COOH)生成羧酸疊氮(-COON₃)，再經由庫爾提斯重排反應或施密特重排反應等的轉移反應而生成異氰酸酯化合物(-NCO)之方法，或由羧酸(-COOH)經由羧基醯

胺衍生物(-CONHOH、-CONHOTs；Ts為甲苯磺醯基(p-甲苯磺酸基))而生成異氰酸酯化合物的洛森重排反應之方法等。又，依該方式生成的異氰酸酯化合物，經與水或tert-丁醇等進行反應時，即可形成式(13)之胺衍生物，該化合物可由式(11)之化合物直接生成。又，式(13)的化合物中之 R^{31} 及 R^{32} 為氫原子時，即式(12)之二異氰酸酯化合物與水進行反應時，例如與二碳酸二-tert-丁酯或4-硝基苄基氯化物、氯基甲酸苄酯、氯基甲酸苄甲酯等的胺基保護試劑進行反應時，可使胺基保護體容易純化，其結果將可容易進行合成反應。

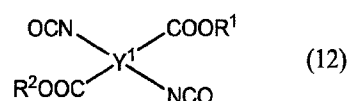
【 0039 】

[化12]



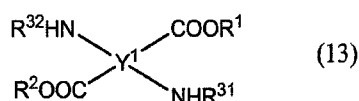
【 0040 】

[化13]



【 0041 】

[化14]



【 0042 】 式(11)～(13)中， Y^1 為具有脂環式結構的二價之有機基； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數1～5之烷基。

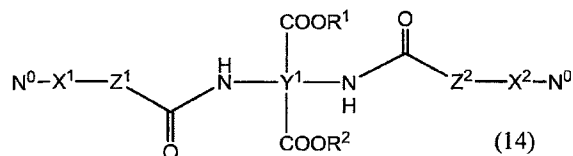
又，式(13)中， R^{31} 及 R^{32} 表示氫原子或胺基的保護基。

其中， R^{31} 及 R^{32} 所表示之胺基的保護基，可列舉如：苄基、硝基苄基、CBz基(苄氧羰基)、Boc基(tert-丁氧羰基)、Fmoc基(9-芴甲基氧羰基)等，但不僅限定於該些內容。

【0043】本發明之二胺化合物之合成方法，例如具備有：式(12)的異氰酸酯化合物與 $H-Z^2-X^2-N^0$ (Z^2 表示-O-或-NH-， X^2 表示2價之有機基， N^0 表示可變換為胺基之基， X^2 的具體例或較佳結構，分別與式[1]的說明所示之具體例或較佳結構為相同內容)所表示之胺化合物或醇化合物進行反應之方法，或式(13)的胺化合物，於必要時，可經由去保護等的步驟而變換為活性的胺化合物，再與 $Cl-C(=O)-X^2-N^0$ (X^2 表示2價之有機基， N^0 表示可變換為胺基之基)所表示之氯化酸化合物或 $OCN-X^2-N^0$ (X^2 表示2價之有機基， N^0 表示可變換為胺基之基)所表示之異氰酸酯化合物、 $Cl-C(=O)-O-X^2-N^0$ (X^2 表示2價之有機基， N^0 表示可變換為胺基之基)所表示之氯基甲酸衍生物等進行反應，而製得下述式(14)之二胺化合物前驅體的第2步驟。 N^0 為可變換為胺基之基，可列舉如：硝基或經保護之胺基等。又，經保護之胺基，只要為容易進行去保護而變換為胺基之基時，並未有特別之限定，其可列舉如：胺基中的1個之氫，被苄基、硝基苄基、CBz基(苄氧羰基)、Boc基(tert-丁氧羰基)、Fmoc基(9-芴甲基氧羰基)取代而得之基等。

【 0044 】

[化15]

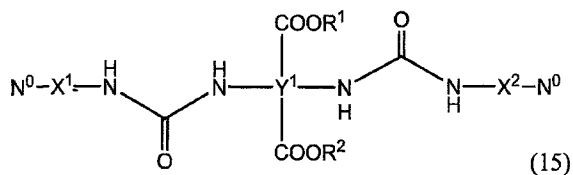


N⁰表示硝基或被保護之胺基。

【 0045 】式(14)的化合物之具體例，可列舉如：以下之式(15)～式(17)等。其中，式(15)之化合物，為由式(12)之異氰酸酯化合物，與具備胺基與硝基或被保護之胺基的化合物(例如：H₂N-X²-N⁰所表示之化合物)進行反應而生成者。又，式(16)之化合物，為由式(12)之異氰酸酯化合物，與具備羥基與硝基或被保護之胺基的化合物(例如：HO-X²-N⁰所表示之化合物)進行反應而生成者。又，式(17)之化合物，為由式(13)之二醯胺化合物，與具有硝基或被保護之胺基的氯化酸化合物，或適當的縮合劑之存在下，與具有硝基或被保護之胺基的羧酸進行反應而生成者。

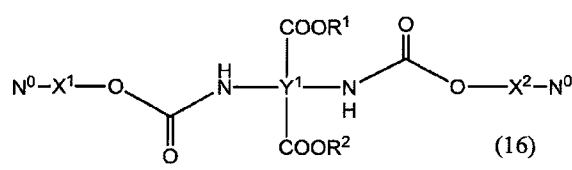
【 0046 】

[化16]



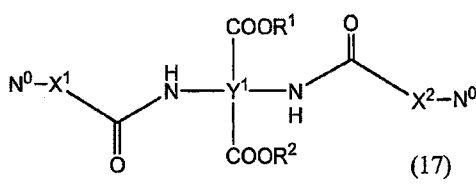
【 0047 】

[化17]



【 0048 】

[化18]



【 0049 】 本發明之二胺化合物之合成方法，為具有使式(14)之化合物的硝基或被保護之胺基變換為胺基之第3步驟，經此步驟，即可製得式(1)之二胺化合物。又，本發明中，第1步驟及第2步驟，可分別進行，或連續進行第1步驟及第2步驟或整合為一步驟之方式進行皆可。

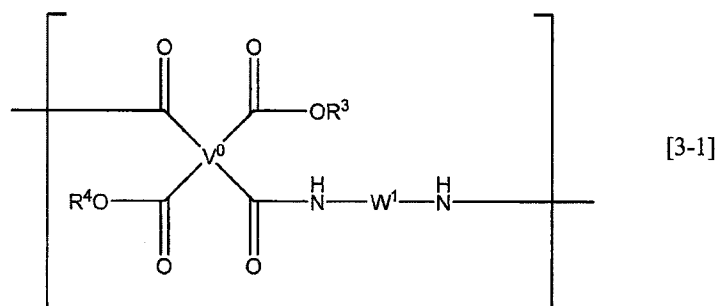
【 0050 】

< 特定聚合物 A >

本發明之特定聚合物 A，為含有由下述式[3-1]所表示之結構單位的聚醯亞胺前驅體及其醯亞胺化合物之聚醯亞胺所選出之至少一種的聚合物；其可由上述式[1]所表示之二胺與四羧酸衍生物反應而製得。

【 0051 】

[化19]



式中， R^3 及 R^4 各別獨立表示氫原子或碳原子數1~5之烷基。碳原子數1~5之烷基，例如：甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*t*-丁基、*n*-戊基、異戊基、*s*-戊基、*t*-戊基等；碳原子數2~5之烯基，例如：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基等；碳原子數2~5之炔基，例如：乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基(2-propargyl group)基、3-丁炔基、戊炔基等。該些之中，就於加熱時容易進行醯亞胺化反應之觀點， R^3 及 R^4 以氫原子、甲基或乙基為佳，以氫原子或甲基為較佳。

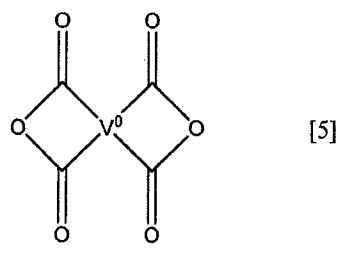
【0052】 V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基；其結構並未有特別之限定。又， V^0 可配合聚合物對溶劑之溶解性或形成液晶配向劑之塗佈性、作為液晶配向膜時液晶之配向性、電壓保持率、蓄積電荷等必要的特性程度作適當之選擇，其於同一聚合物中可使用1種類亦可、將2種類以上混合使用亦可。

【0053】四羧酸衍生物，可列舉如：四羧酸二酐、四羧酸二鹵化合物、四羧酸二烷酯化合物或四羧酸二烷酯二

鹵化合物等。例如：生成式[3-1]中之 V^0 的四羧酸二酐為下述式[5]所表示之化合物。

【 0054】

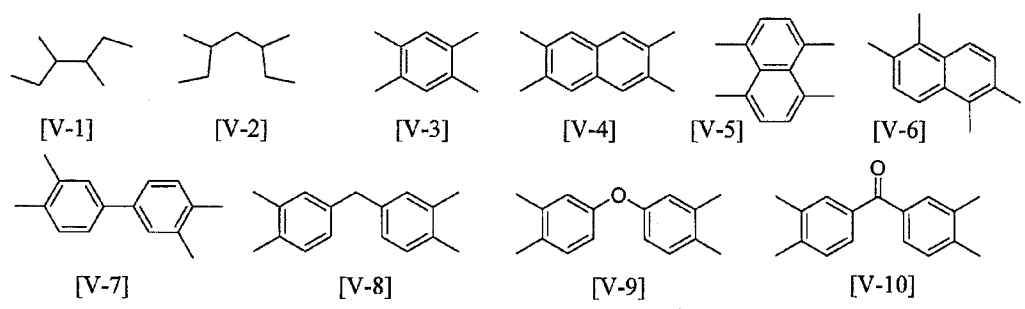
[化20]



式[3-1]及式[5]中的 V^0 之具體例，可列舉如：前述式[1]中被列舉作為 Y^1 具體例的具有脂環式結構的四價之有機基，及下述式[V-1]~[V-16]所示的四價之有機基等，但本發明並不受該些內容所限定。

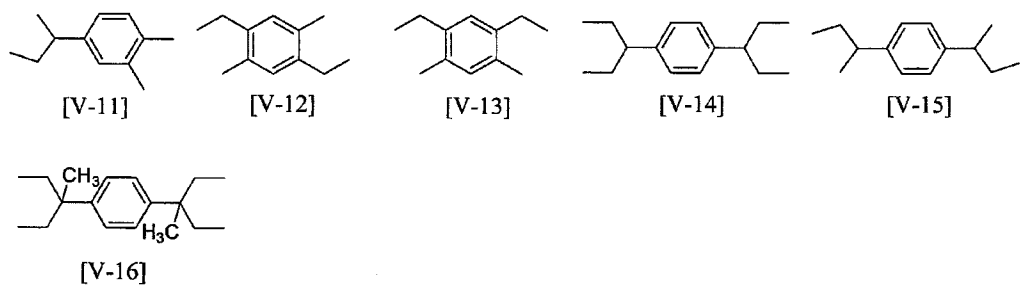
【 0055】

[化21]



【 0056】

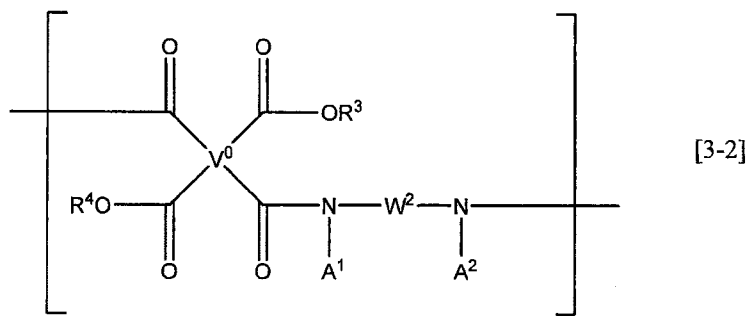
[化22]



【 0057 】 本發明之特定聚合物 A，可含有前述式 [3-1] 所表示之結構單位以外的結構單位。例如：式 [3-1] 以外的結構單位可列舉如下述式 [3-2] 所表示之結構單位等。

【 0058 】

[化23]



式中， V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基； W^2 為前述式 [2-1] 所表示之結構以外的二價之有機基； R^3 、 R^4 、 A^1 及 A^2 各別獨立表示氫原子或碳原子數 1~5 之烷基。

V^0 、 R^3 、 R^4 的具體例及較佳之結構，例如分別與式 [3-1] 為相同內容等。但，本發明之實施形態中，式 [3-1] 所表示之結構單位與式 [3-2] 所表示之結構單位中， V^0 、 R^3 、 R^4 之具體結構並無須必須相同者。

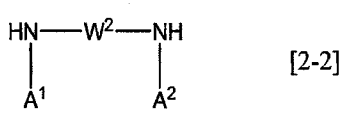
A^1 及 A^2 中之碳原子數 1~5 之烷基的具體例，可列舉如

R³及 R⁴所示之具體例等。就液晶配向性之觀點，A¹及 A²以氫原子或甲基為佳。

【0059】 W²為生成前述式[1]所表示之二胺以外的二胺(以下，亦稱為其他的二胺)的二價之有機基；只要為前述式[2-1]所表示之結構以外的二價之有機基時，其結構並未有特別限定者。其他的二胺，可列舉如：下述式[2-2]所表示之化合物等。

【0060】

[化24]

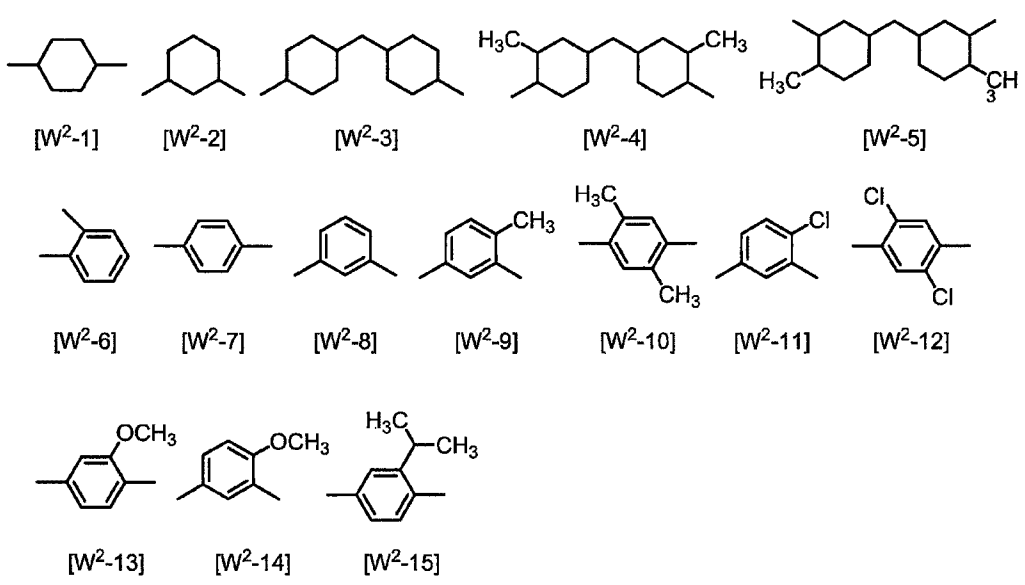


W²、A¹及 A²分別表示與式[3-2]為相同之內容。

【0061】 以下為列舉 W²結構之具體例，但本發明並不受該些例示所限定。

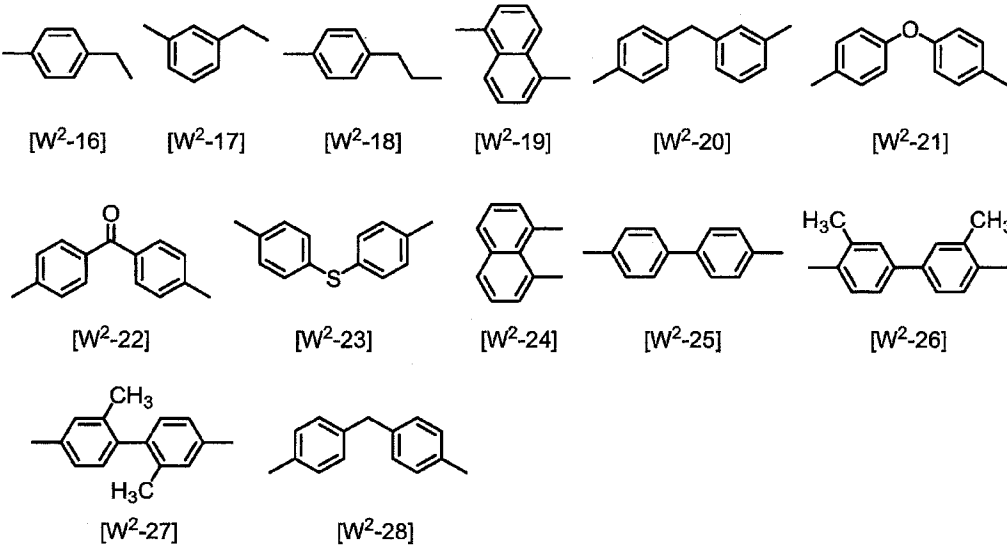
【0062】

[化25]



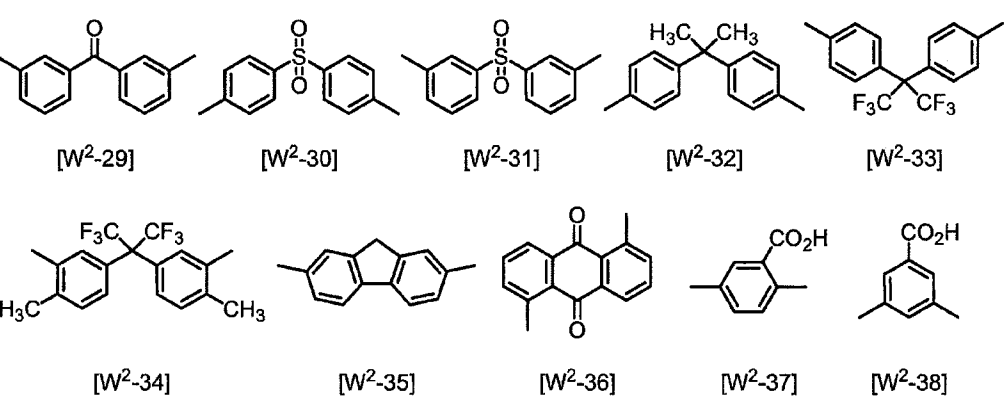
【 0063 】

[化26]



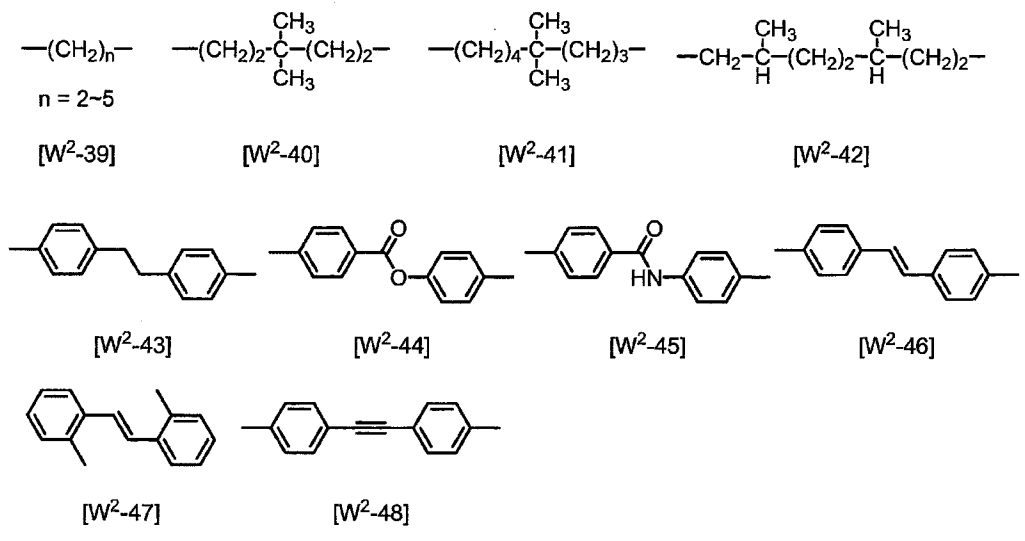
【 0064 】

[化27]



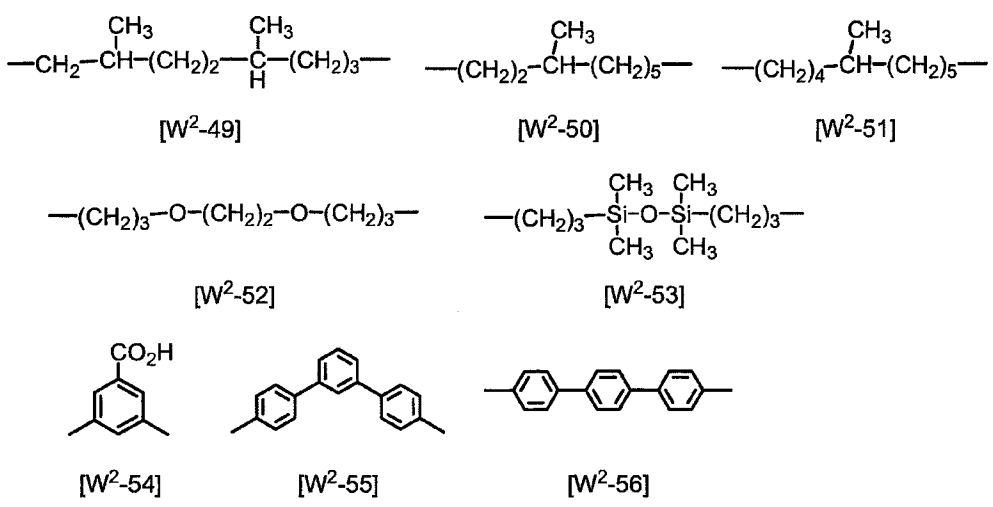
【 0065 】

[化28]



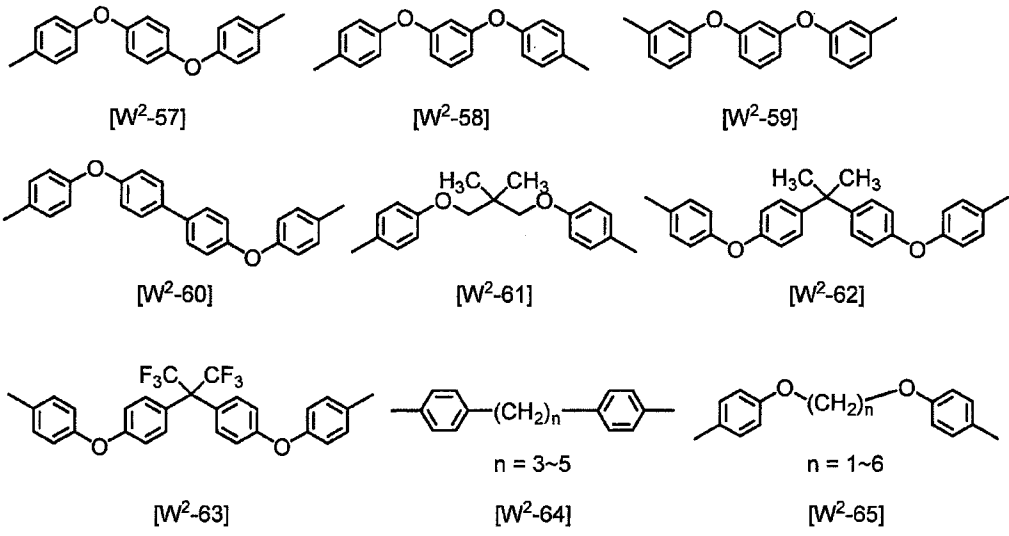
【 0066 】

[化29]



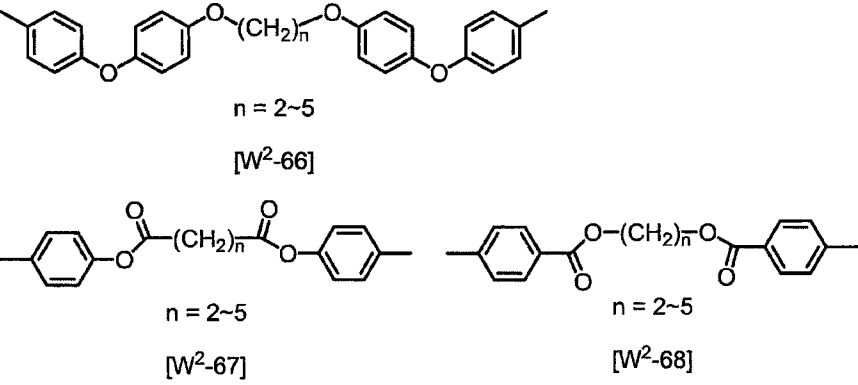
【 0067 】

[化30]



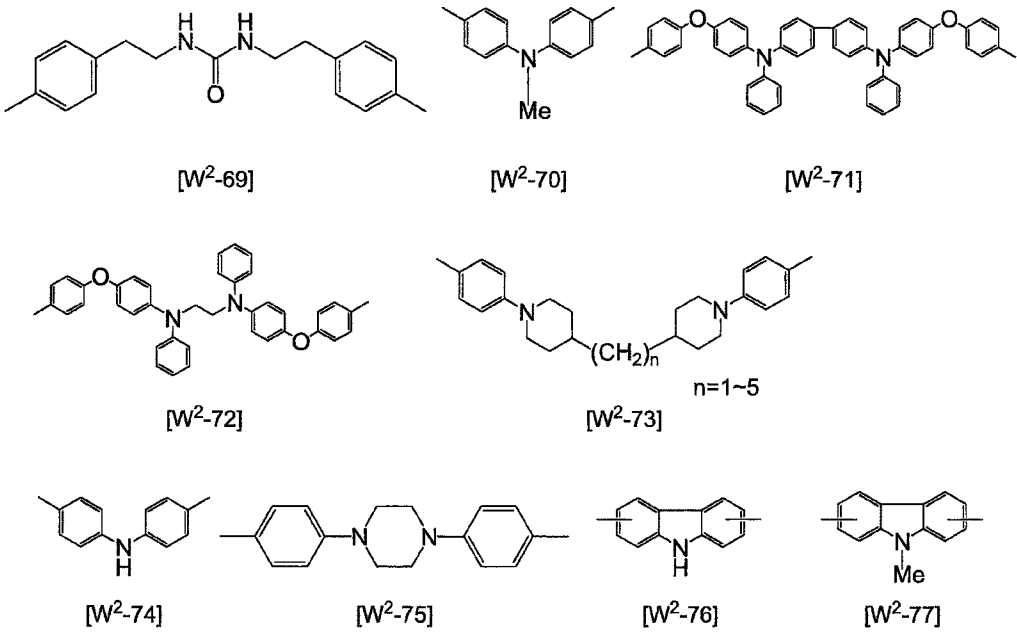
【 0068 】

[化31]



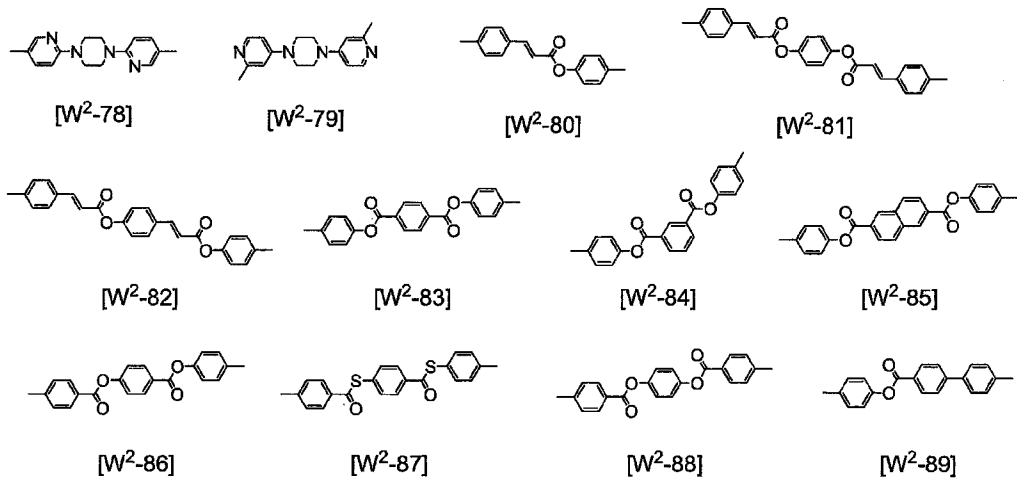
【 0069 】

[化32]



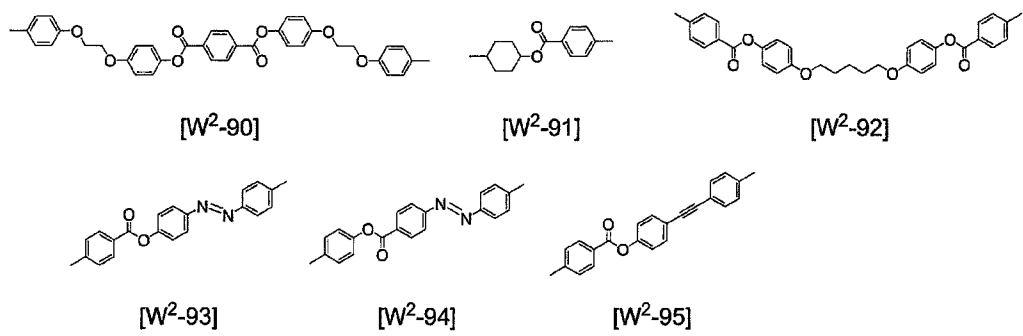
【 0070 】

[化33]



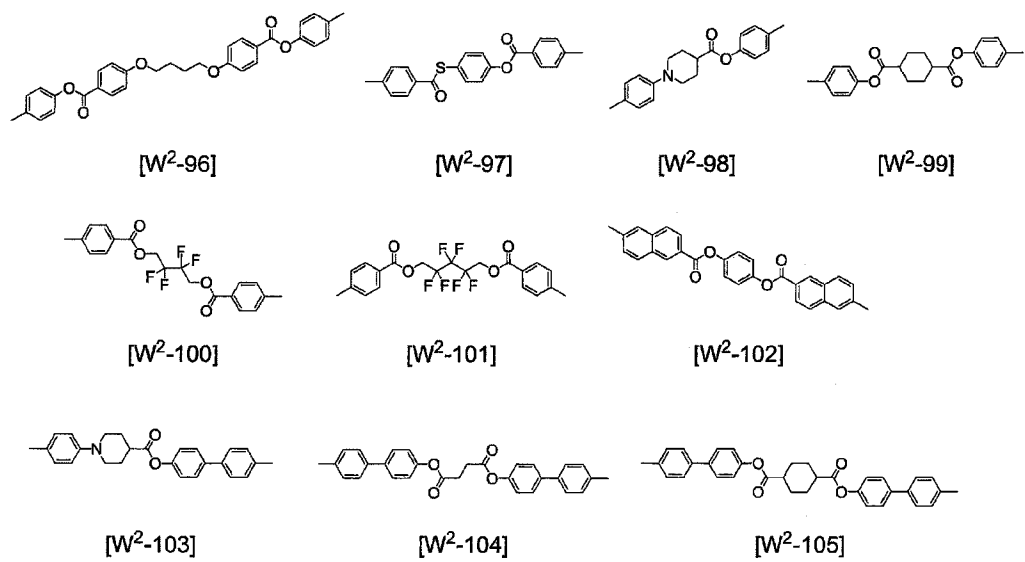
【 0071 】

[化34]



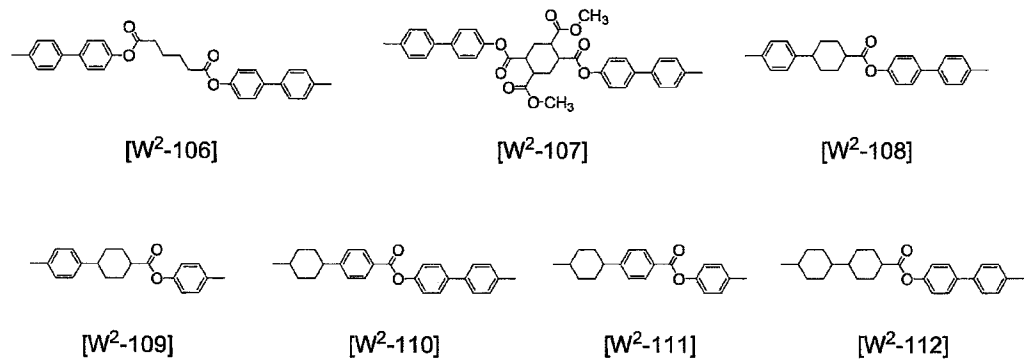
【 0072 】

[化35]



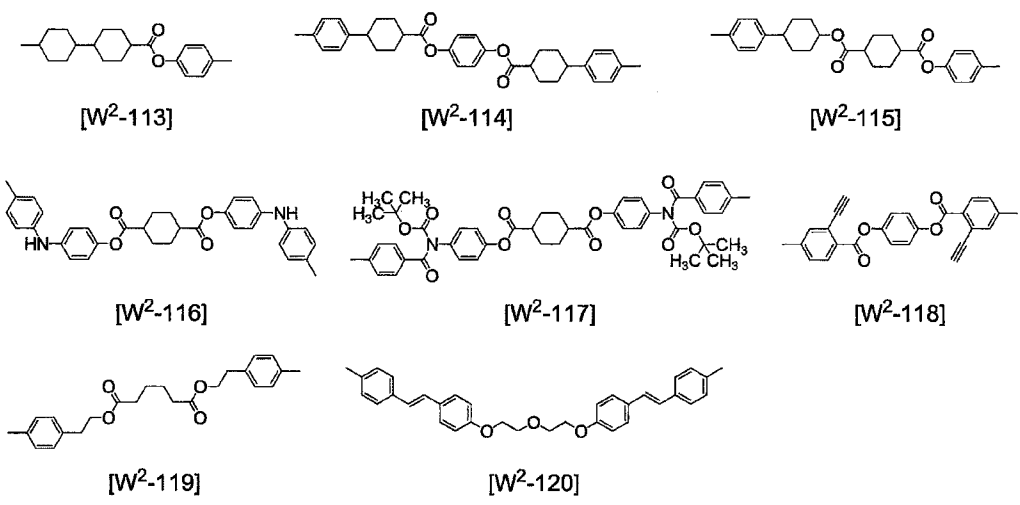
【 0073 】

[化36]



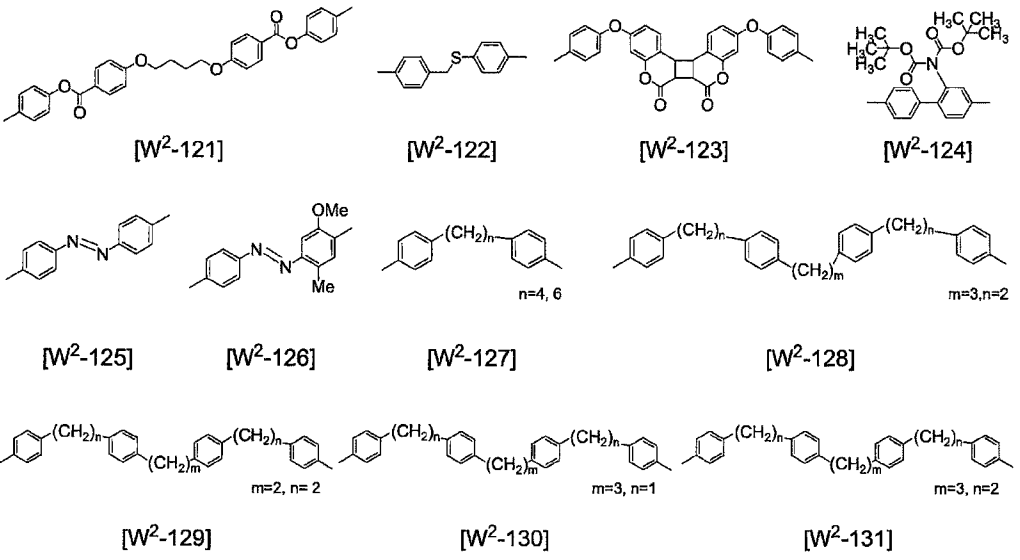
【 0074 】

[化37]



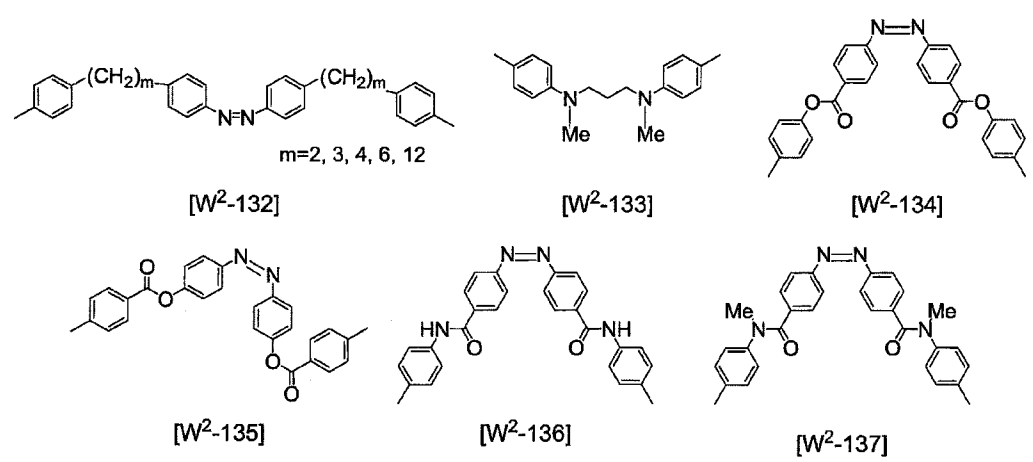
【 0075 】

[化38]



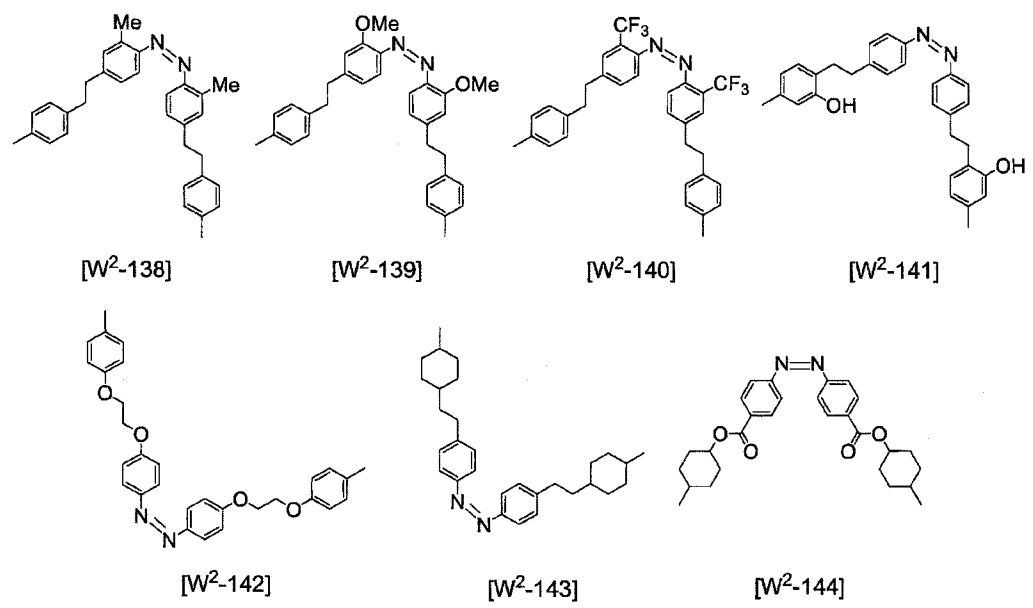
【 0076 】

[化39]



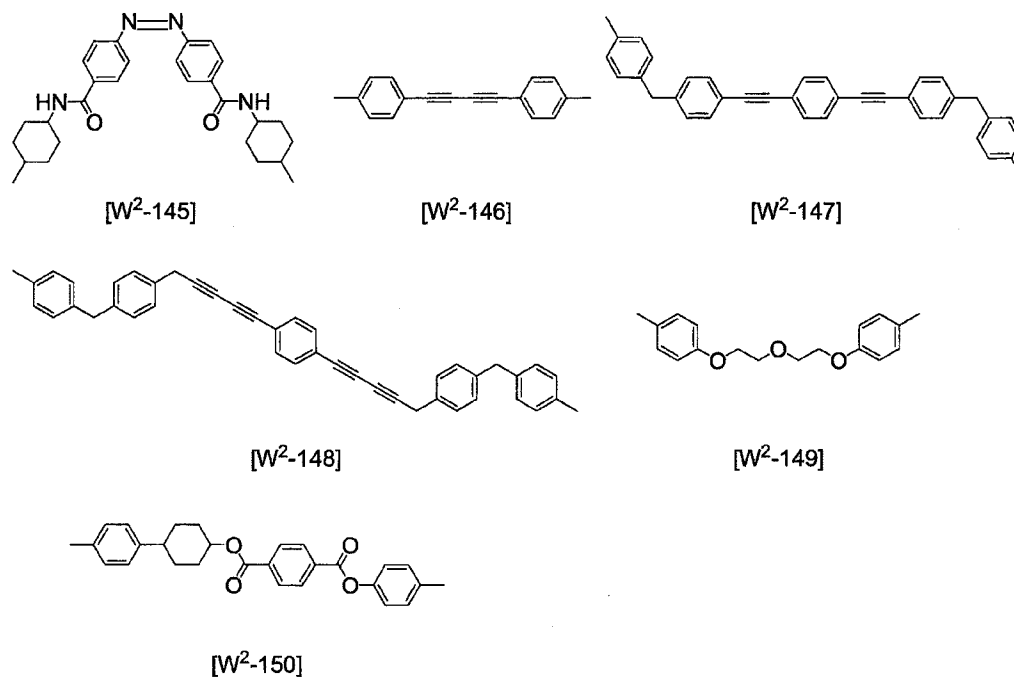
【 0077 】

[化40]



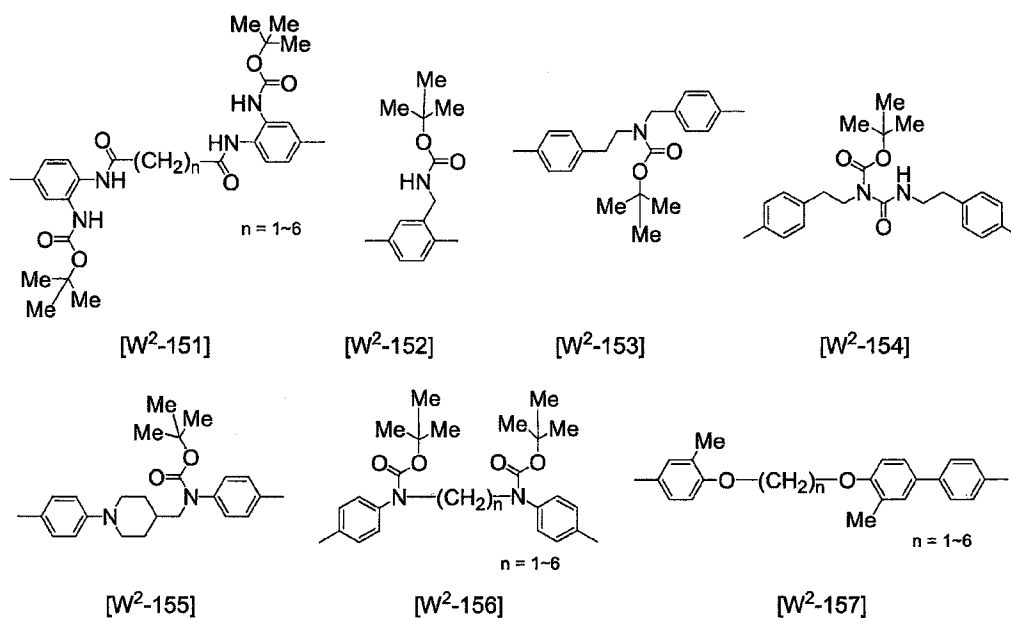
【 0078 】

[化41]



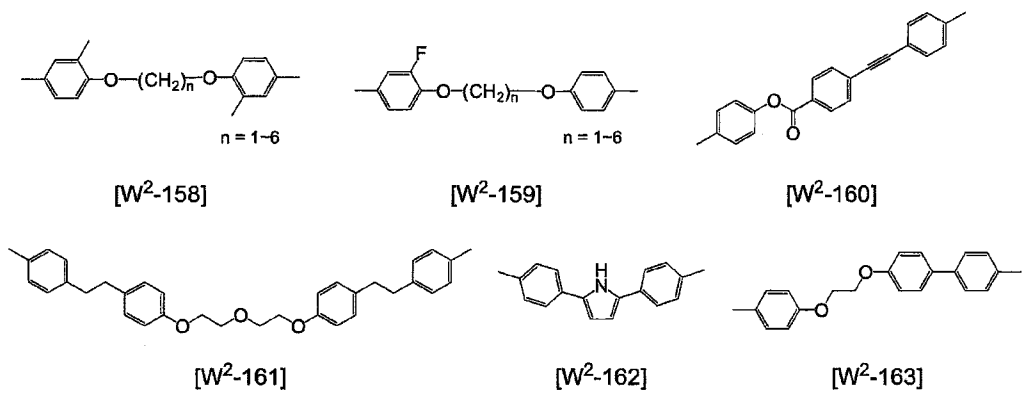
【 0079 】

[化42]



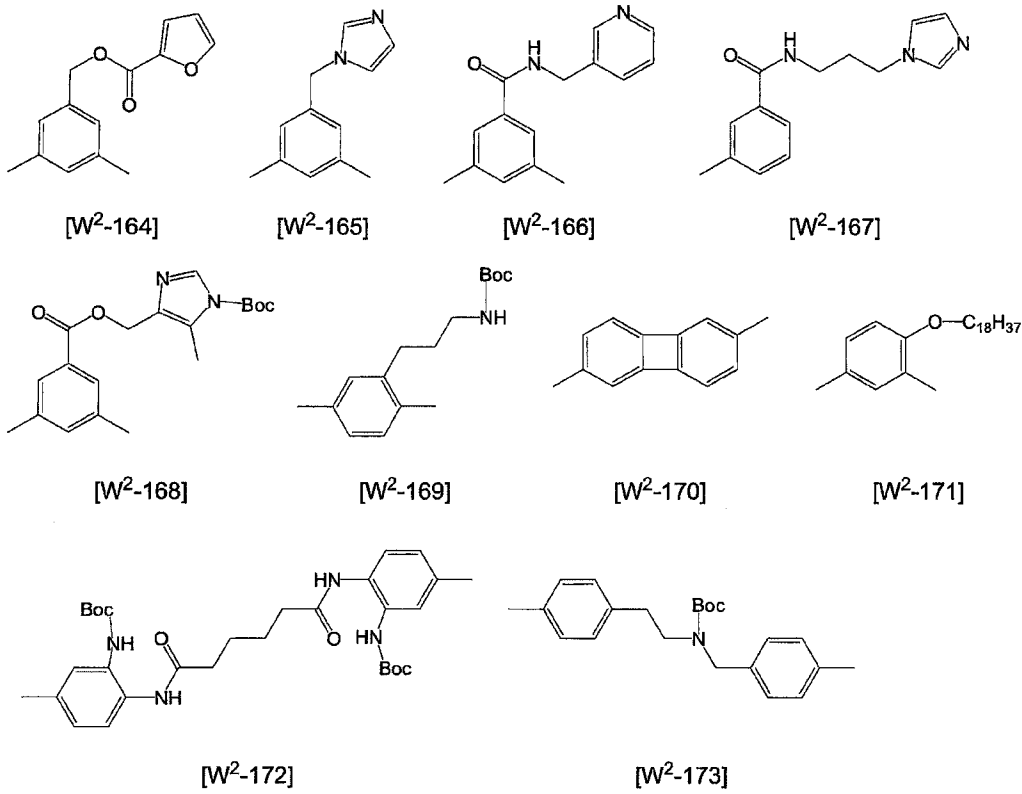
【 0080 】

[化43]



【 0081 】

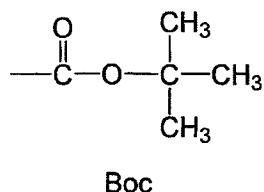
[化44]



【 0082 】 又，式中之 Boc 基，為下述所表示之 tert-丁氧羰基。

【 0083 】

[化45]



【0084】特定聚合物A，除式[3-1]之結構單位以外，同時含有式[3-2]之結構單位時，式[3-1]之結構單位，相對於式[3-1]之結構單位與式[3-2]之結構單位之合計，以10莫耳%以上為佳，更佳為20莫耳%以上；特佳為30莫耳%以上。

【0085】特定聚合物A之分子量，就可由含有該聚合物的液晶配向劑製得液晶配向膜時，所考量的塗膜(液晶配向膜)之強度、塗膜形成時的作業性，及塗膜的均勻性時，以依GPC(Gel Permeation Chromatography)法測定而得的重量平均分子量為2,000～500,000為佳，以5,000～300,000為較佳，以10,000～100,000為更佳。

【0086】

< 聚合物之製造方法 >

其次，將說明本發明之液晶配向劑所含的聚合物之主要的製造方法。又，以下說明之方法為製造例，但並不僅限定於該些內容。

【0087】例如：特定聚合物A為聚醯胺酸時，該聚合物可使作為四羧酸衍生物的四羧酸二酐與二胺成份進行反應而可製得。經由該反應而製得聚醯胺酸之製程，可使用公知的合成方法。該合成方法，為使四羧酸二酐與二胺成

份於有機溶劑中進行反應之方法。以該方法較容易於有機溶劑中進行，且不會生成副產物等觀點而為有利者。

【0088】上述反應所使用的有機溶劑，只要為可溶解所生成的聚醯胺酸(聚合物)之溶劑時，並未有特別之限定，例如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、二甲基磺酸酯、四甲基脲、吡啶、二甲基磺、六甲基磺酸酯、 γ -丁內酯、異丙醇、甲氧甲基戊醇、二戊烯、乙基戊酮、甲基壬酮、甲基乙酮、甲基異戊酮、甲基異丙酮、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇單乙酸酯、乙二醇單異丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇-*tert*-丁醚、二丙二醇單甲醚、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇單乙酸酯單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單乙酸酯單乙醚、二丙二醇單丙醚、二丙二醇單乙酸酯單丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二異丙醚、乙基異丁醚、二異仲丁酯、戊基乙酸酯、丁基丁酸酯、丁醚、二異丁酮、甲基環己烯、丙醚、二己醚、二噁烷、*n*-己烷、*n*-戊烷、*n*-辛烷、二乙醚、環己酮、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸*n*-丁酯、乙酸丙二醇單乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、3-甲氧基丙

酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二乙二醇二醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙烷醯胺等。該些可單獨使用亦可、混合使用亦可。又，即使為不會溶解聚醯胺酸(聚合物)之溶劑，於不會使所生成的聚醯胺酸發生析出之範圍內，亦可與上述有機溶劑混合使用。特別是有機溶劑中的水份，會阻礙聚合反應，甚至為造成所生成的聚醯胺酸發生水解之原因，故有機溶劑以盡可能使用脫水乾燥者為佳。

【0089】四羧酸二酐與二胺成份於有機溶劑中進行反應之方法，例如：將四羧酸二酐或分散或溶解四羧酸二酐的有機溶劑，添加於攪拌中的分散或溶解二胺成份的有機溶劑而得的溶液之方法、將二胺成份添加於分散或溶解四羧酸二酐的有機溶劑而得的溶液之方法、將四羧酸二酐與二胺成份進行交互添加之方法等，而可使用該些之任一方法。又，四羧酸二酐或二胺成份為由複數種化合物形成時，可於預先混合之狀態下進行反應亦可、各別依序進行反應亦可，或將各別反應的低分子量體施以混合反應而形成高分子量體亦可。

【0090】此時的聚縮合溫度可任意地選擇 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之溫度，較佳為 $-5^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍。又，聚縮合反應可於任意的濃度下進行，但濃度過低時將難以製得高分子量的聚合物，濃度過高時因反應液的黏性過高而會不易進

行均勻的攪拌，故四羧酸二酐與二胺成份之反應溶液中的合計濃度，較佳為1～50質量%，更佳為5～30質量%。或反應初期以高濃度進行，隨後再追加有機溶劑亦可。

【0091】聚醯胺酸的聚合反應中，四羧酸二酐之合計莫耳數，與二胺成份之合計莫耳數之比(四羧酸二酐之合計莫耳數/二胺成份之合計莫耳數)，以0.8～1.2為佳。其與通常的聚縮合反應相同般，其莫耳比越接近1.0時，所生成的聚醯胺酸的分子量越大。

【0092】特定聚合物A，為聚醯胺酸酯之情形時，可經由四羧酸二酯二氯化物與二胺成份之反應，或四羧酸二酯與二胺成份於適當的縮合劑或鹼的存在下進行反應之方式製得。或，先依上述方法預先合成聚醯胺酸，再利用高分子反應使醯胺酸中的羧酸酯化之方式亦可製得。

【0093】具體而言，例如使四羧酸二酯二氯化物與二胺，於鹼與有機溶劑之存在下，於-20℃～150℃、較佳為0℃～50℃間，施以30分鐘～24小時、較佳為1小時～4小時之反應，即可合成聚醯胺酸酯。

【0094】鹼，可使用吡啶、三乙胺、4-二甲胺基吡啶等，就使反應得以穩定進行之觀點，以使用吡啶為佳。鹼之添加量，就可容易去除之量，且容易製得高分子量體之觀點，相對於四羧酸二酯二氯化物，以添加2倍莫耳～4倍莫耳為佳。

【0095】又，四羧酸二酯與二胺成份，於縮合劑存在下進行聚縮合之情形時，鹼，可使用三苯基亞磷酸酯、二

環己基碳二亞胺、1-乙基-3-(3-二甲胺基丙基)碳二亞胺鹽酸鹽、N,N'-羰二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三吡啶基嗎啉鎘、O-(苯併三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲四氟硼酸鹽、O-(苯併三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸鹽、(2,3-二氫-2-硫基-3-苯併噁唑基)膦酸二苯酯、4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三吡啶-2-基)4-甲氧基嗎啉鎘氯化物 n -水和物等。

【0096】又，於使用上述縮合劑之方法中，可加入作為添加劑的路易士酸，以使反應得以有效率地進行。路易士酸，以氯化鋰、溴化鋰等的鹵化鋰為佳。路易士酸之添加量，相對於進行反應的二胺或四羧酸二酯，以添加0.1倍莫耳量～1.0倍莫耳量為佳。

【0097】上述反應所使用的溶劑，可使用與上述所示之合成聚醯胺酸之際所使用的溶劑為相同的溶劑進行，就單體與聚合物之溶解性等觀點，以使用N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯為佳，亦可將該些中之1種或2種以上混合使用。合成時之濃度，就不易引起聚合物析出，且容易製得高分子量體之觀點，一般於四羧酸二酯二氯化物或四羧酸二酯等的四羧酸衍生物與二胺成份的反應溶液中之合計濃度，以1質量%～30質量%為佳，以5質量%～20質量%為較佳。又，就防止四羧酸二酯二氯化物之水解時，合成聚醯胺酸酯時所使用的溶劑，以盡可能使用脫水者為佳，又，反應以於氮氣氛圍中，防止外氣混入者為佳。

【0098】特定聚合物A，為聚醯亞胺之情形時，可使聚醯亞胺前驅體聚醯胺酸或聚醯胺酸酯進行閉環醯亞胺化

之方式而可製得。該聚醯亞胺中，閉環率(醯亞胺化率)並無須為100%，而可配合用途或目的作任意之調整。

【0099】使聚醯胺酸醯亞胺化之方法，可列舉如：將聚醯胺酸之溶液於無加工下進行加熱之熱醯亞胺化，或於聚醯胺酸溶液中添加觸媒之觸媒醯亞胺化等方法。

【0100】聚醯胺酸於溶液中進行熱醯亞胺化時的溫度，通常為 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ；一般以同時將醯亞胺化反應所生成之水份排除於反應系外之方式進行者為佳。

【0101】聚醯胺酸的觸媒醯亞胺化之方法，可於聚醯胺酸之溶液中，添加鹼性觸媒與酸酐，再於 $-20^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 間進行攪拌之方式進行。鹼性觸媒之量為醯胺酸基的0.5莫耳倍 $\sim$ 30莫耳倍、較佳為2莫耳倍 $\sim$ 20莫耳倍；酸酐之量為醯胺酸基的1莫耳倍 $\sim$ 50莫耳倍、較佳為3莫耳倍 $\sim$ 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等而為較佳。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，以於反應結束後容易進行純化，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。

【0102】又，如上所述般，亦可將聚醯胺酸酯於高溫下加熱，促進脫醇反應使其閉環之方式，而製得聚醯亞胺。

【0103】又，將由聚醯胺酸、聚醯胺酸酯等的聚醯亞胺前驅體，或聚醯亞胺之反應溶液中，回收生成的聚醯胺酸、聚醯胺酸酯、聚醯亞胺時，只要將反應溶液投入貧溶劑中使其沈澱即可。沈澱所使用的貧溶劑，可列舉如：甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纖劑、庚烷、甲基乙酮、甲基異丁酮、乙醇、甲苯、苯、水等。將投入貧溶劑使其產生沈澱的聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺進行過濾回收後，可於常壓或減壓下、於常溫或加熱下使其乾燥。又，於重複2～10次將沈澱回收的聚醯亞胺前驅體或聚醯亞胺，再溶解於有機溶劑、再沈澱回收之操作時，即可降低聚合物中的雜質。此時之貧溶劑，例如：醇類、酮類、烴等。又以使用由該些內容中所選出的3種類以上的貧溶劑時，得以更提高純化之效率等，而為較佳。

【0104】依此方式所得的本發明之聚合物，可將其溶解於特定有機溶劑中作為液晶配向劑使用。該液晶配向劑，於液晶顯示元件中，為作為控制液晶層的液晶分子之配向性的液晶配向膜使用者。以下，將對含有本發明之聚合物的液晶配向劑進行說明。

【0105】

< 液晶配向劑 >

本發明之液晶配向劑，為含有由上述特定聚合物A所選出之至少一種的聚合物。

【0106】但，本發明之液晶配向劑中所含有的聚合物，可全部為本發明之特定聚合物A，又，本發明之特定

聚合物A中，可含有具有2種以上不同結構者。或，除本發明之特定聚合物A以外，可再含有其他的聚合物。該其他的聚合物之種類，可列舉如：聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺酸酯、聚酯、聚醯胺、聚脲、聚有機矽氧烷、纖維素衍生物、聚縮醛、聚苯乙烯或其衍生物、聚(苯乙烯-苯基馬來醯亞胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。

其中，又以聚醯胺酸為佳。該其他的聚合物之聚醯胺酸，可列舉如：前述式[3-2]中， R^3 、 R^4 同為氫原子的結構單位所形成的聚醯胺酸等。特別是式[3-2]之 W^2 中鍵結於含氮芳香族雜環或芳香族基的具有氮原子的聚醯胺酸，與本發明之液晶配向劑混合後，作為本發明之液晶配向劑使用時所製得的液晶顯示元件，就可提高蓄積電荷的緩和速度之觀點，而為較佳。

【0107】本發明之液晶配向劑中，含有其他聚合物時，相對於全聚合物成份，本發明之聚合物之比例，以5質量%以上為佳，舉一例而言，例如5～95質量%。本發明之聚合物之比例，可配合液晶配向劑或液晶配向膜之特性適當地選擇。

【0108】本發明之液晶配向劑，為使用作為製造液晶配向膜者；就可形成均勻薄膜之觀點，一般而言為使用塗佈液之形態。本發明之液晶配向劑，又以含有前述之聚合物成份，與可溶解該聚合物成份的有機溶劑之塗佈液為佳。此時，液晶配向劑中的聚合物之濃度，可配合所欲形成的塗膜厚度之設定，作適當之變更。就形成均勻且無缺

陷的塗膜之觀點，以1質量%以上為佳，就溶液的保存安定性之觀點，以10質量%以下為佳。特佳的聚合物之濃度為2～8質量%。

【0109】本發明之液晶配向劑所含有的有機溶劑，只要為可溶解聚合物的有機溶劑時，並未有特別之限定。其具體例，可列舉如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、二甲基磺酸酯、 γ -丁內酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲基乙酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等。其中，又以使用N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯為佳。又，此處所例示的有機溶劑，可單獨使用亦可、混合使用亦可。此外，即使為不會溶解聚合物的溶劑時，只要不會造成生成的聚合物發生析出之範圍內，亦可與有機溶劑混合使用。

【0110】又，液晶配向劑所含有的有機溶劑，一般為使用上述溶劑以外，尚併用於塗佈液晶配向劑之際可提高塗佈性或塗膜的表面平滑性的溶劑而得的混合溶劑；本發明之液晶配向劑中，亦適合使用該些混合溶劑。可合併使用的有機溶劑之具體例，例如下述內容，但並不受該些內容所限定。

【0111】例如：乙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、tert-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、異戊醇、tert-戊醇、3-甲基-2-丁醇、新戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、1-

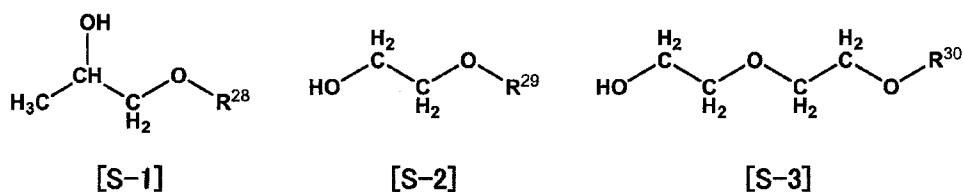
庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、環己醇、1-甲基環己醇、2-甲基環己醇、3-甲基環己醇、1,2-乙烷二醇、1,2-丙烷二醇、1,3-丙烷二醇、1,2-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇、1,4-丁烷二醇、2,3-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、2-甲基-2,4-戊烷二醇、2-乙基-1,3-己烷二醇、二丙醚、二丁醚、二己醚、二噁烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、1,2-丁氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二丁醚、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、2-庚酮、4-庚酮、3-乙氧基丁基乙酸酯、1-甲基戊基乙酸酯、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、丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、2-(甲氧基甲氧基)乙醇、乙二醇單丁醚、乙二醇單異戊醚、乙二醇單己醚、2-(己氧基)乙醇、糠醇、二乙二醇、丙二醇、丙二醇單丁醚、1-(丁氧基乙氧基)丙醇、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇二甲醚、三丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、乙二醇單乙酸酯、乙二醇二乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基乙酸酯、二乙二醇乙酸酯、三乙二醇、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸n-丁酯、乙酸丙二醇單乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基

乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸 n-丙酯、乳酸 n-丁酯、乳酸異戊酯等的溶劑。

【0112】又，上述溶劑以外，亦可使用例如下述式 [S-1]～式 [S-3] 所示之溶劑。

【0113】

[化46]



式 [S-1] 及式 [S-2] 中， R^{28} 及 R^{29} 表示碳原子數 1～3 之烷基。碳原子數 1～3 之烷基，例如：甲基、乙基、n-丙基、異丙基等。又，式 [S-3] 中， R^{30} 表示碳原子數 1～4 之烷基。碳原子數 1～4 之烷基，例如：甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基等。

【0114】可合併使用的有機溶劑中，又以使用 1-己醇、環己醇、1,2-乙烷二醇、1,2-丙烷二醇、丙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇單丁醚或二丙二醇二甲醚為佳。該些溶劑的種類及含量，可配合液晶配向劑的塗佈裝置、塗佈條件、塗佈環境等作適當之選擇。

【0115】又，該些溶劑，以佔液晶配向劑所含溶劑全體的 20 質量%～99 質量%為佳。其中，又以 20 質量%～90

質量%為佳。更佳為20質量%～70質量%。

【0116】本發明之液晶配向劑，亦可在追加含有聚合物成份及有機溶劑以外的成份。該些追加成份，可列舉如：提高液晶配向膜與基板的密著性或提高液晶配向膜與密封劑的密著性之密著輔助劑、提高液晶配向膜強度的交聯劑、調整液晶配向膜的介電常數或調整電阻的介電體或導電物質等。該些追加成份之具體例中，有關液晶配向劑部份，已於公知的文獻中有者各種的揭示，舉一例說明，可例如國際公開第2015/060357號之段落[0105]～[0116]所揭示之成份等。

【0117】

< 液晶配向膜 >

本發明之液晶配向膜，為由上述液晶配向劑所製得者。舉一例說明液晶配向劑製得液晶配向膜之方法，例如：將塗佈液形態的液晶配向劑塗佈於基板，並對經乾燥、燒結後而得之膜，施以摩擦處理法或光配向處理法等配向處理之方法等。

【0118】可塗佈本發明之液晶配向劑的基板，只要為具有高透明性之基板時，並未有特別之限定，其除可使用玻璃基板、氮化矽基板同時，亦可丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等的塑膠基板等。此時，於使用形成有可驅動液晶的ITO電極等之基板時，就使製程簡易化之觀點為較佳者。又，反射型之液晶顯示元件中，若僅為片側之基板時，亦可使用矽晶圓等的不透明物，該情形的電極，亦可使用鋁

等的可反射光線之材料。

【0119】液晶配向劑之塗佈方法並未有特別之限定，於工業上，一般為使用網版印刷、平版印刷、凸版(Flexo)印刷、噴墨法等。其他的塗佈方法，例如有浸漬法、滾筒塗覆法、縫狀塗佈法、旋轉塗佈器法、噴霧法等，亦可配合目的使用該些方法。

【0120】將液晶配向劑塗佈於基板上之後的燒結處理，可使用加熱板、熱風循環爐、紅外線爐等的加熱手段，於 $50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ 間進行，使溶劑蒸發而形成塗膜(液晶配向膜)。燒結後形成的塗膜之厚度，若過厚時對於液晶顯示元件的消耗電力方面為不利，若過薄時會有降低液晶顯示元件的信賴性等情形，故較佳為 $5\text{nm}\sim 300\text{nm}$ ，更佳為 $10\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。使液晶水平配向或傾斜配向時，可將燒結後的塗膜施以摩擦或偏光紫外線照射等處理。

【0121】液晶配向劑塗佈於基板上之後，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，使溶劑蒸發、燒結。塗佈液晶配向劑後之乾燥、燒結步驟，可選擇任意的溫度與時間。通常就可充分去除所含有的溶劑時，例如可使用於 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下燒結1分鐘 $\sim$ 10分鐘，隨後再於 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下，燒結5分鐘 $\sim$ 120分鐘之條件等。

【0122】本發明之液晶配向膜，適合作為IPS方式或FFS方式等的橫電場方式的液晶顯示元件之液晶配向膜；

特別是適合作為FFS方式的液晶顯示元件之液晶配向膜。

【0123】

< 液晶顯示元件 >

本發明之液晶顯示元件，為具備上述液晶配向膜者；於製得附有由上述液晶配向劑所得的液晶配向膜之基板後，可使用已知方法製作液晶晶胞，並製得使用該液晶晶胞之元件。舉一例說明時，為具備：具有對向配置的2片之基板，與設置於基板之間的液晶層，與設置於基板與液晶層之間的由本發明之液晶配向劑所形成的液晶配向膜的液晶晶胞之液晶顯示元件。

【0124】 本發明之液晶顯示元件所使用的基板，只要為具有高透明性之基板時，並未有特別之限定，通常為於基板上形成一驅動液晶的透明電極之基板。其具體例，可列舉如與上述液晶配向膜所記載的基板為相同之內容等。

【0125】 又，液晶配向膜，為於該基板上塗佈本發明之液晶配向劑後，經燒結處理而形成者；其詳細內容係如上述說明。

【0126】 構成本發明之液晶顯示元件的液晶層之液晶材料並未有特別之限定，可列舉如向列型液晶及層列型液晶等，其中又以向列型液晶為佳，其可使用正型液晶材料或負型液晶材料之任一者。具體而言，例如可使用美克公司製之MLC-2003、MLC-6608、MLC-6609、MLC-3019、MLC-2041、MLC-7026-100等。

【0127】 具體而言為，首先準備透明的玻璃製基板，

一側的基板上設置共用電極(Common Electrode)、另一側的基板上設置節段電極(Segment electrode)。該些電極，例如可為ITO電極，其可依所期待之的畫素顯示方式形成圖型(Patterning)。隨後，於各基板上，以被覆共用電極與節段電極之方式設置絕緣膜。絕緣膜，例如可使用由溶膠-凝膠法形成的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 形成之膜。其次，依如前述般之條件，於各基板上形成液晶配向膜。

【0128】隨後，於形成液晶配向膜的2片基板中之一的基板上的特定位置配置例如紫外線硬化性之密封劑，再將液晶配置於液晶配向膜面上特定數處的位置之後，將液晶配向膜以對向方式與另一基板貼合、壓著，使液晶擠壓擴散至液晶配向膜前面之後，使用紫外線對基板進行全面照射，使密封劑硬化而製得液晶晶胞。

【0129】或，於基板上形成液晶配向膜之後的步驟，可於其中一基板上的特定位置配置密封劑時，設置可由外部填充液晶的開口部，再貼合未配置液晶的基板之後，經由設於密封劑間的開口部，將液晶材料注入液晶晶胞內，隨後，將該開口部使用接著劑密封，而製得液晶晶胞。液晶材料的注入方式，可使用真空注入法，或利用大氣中的毛細管現象之方法。

【0130】上述任一方法中，為確保液晶材料於液晶晶胞內的填充空間時，以使用於其中一基板上設置柱狀之突起，另一基板上散佈間隔器，或於密封劑中混入間隔器，或該些組合等的手段為佳。

【0131】其次，進行偏光板之設置。具體而言，以於與2片基板的液晶層為相反側之面上，貼合一對的偏光板者為佳。

【0132】又，本發明之液晶配向膜及液晶顯示元件，只要為使用本發明之液晶配向劑者時，即不受上述記載所限定，其亦可使用其他公知方法製得者。由液晶配向劑至製得液晶顯示元件為止之步驟，除例如揭示於特開2015-135393號公報之段落[0074]～段落[0081]等以外，亦揭示於其他多數之文獻中。

【0133】如以上所示，使用本發明之液晶配向劑製得的液晶顯示元件，為具有優良的信賴性者，而適合使用於大畫面且高精細度的液晶電視等。

[實施例]

【0134】以下將列舉實施例，對本發明作更具體的說明。但，本發明並不受該些實施例所限定、解釋者。

【0135】溶解實施例所使用的各材料之廣用溶劑，及作為實施例使用的各材料之原料的單體之化學結構式，係如以下所示之內容。

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

GBL： γ -丁內酯

BCS：丁基溶纖劑

DC-1：1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐

DC-2：雙環[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

DC-3：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐

DC-4：均苯四甲酸酐

DC-5：四氫-1H-5,9-甲橋吡喃[3,4-d]氧環庚三烯-1,3,6,8(4H)-四酮

DA-1：二甲基 2,4-雙((4-胺基苯甲醯胺)環丁烷-1,3-二羧酸酯

DA-2：二甲基 2,4-雙((4-胺基苯基)胺甲醯基)環丁烷-1,3-二羧酸酯

DA-3：1,2-雙(4-胺基苯氧基)乙烷

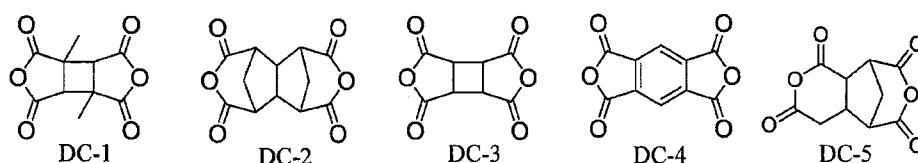
DA-4：1,2-雙(4-胺基苯氧基)己烷

DA-5：1-tert丁氧基羰基-1,3-雙(4-胺基苯乙基)胺基甲酸酯

DA-6：二甲基 2,4-雙((4-胺基苯基)醯脲)環丁烷-1,3-二羧酸酯

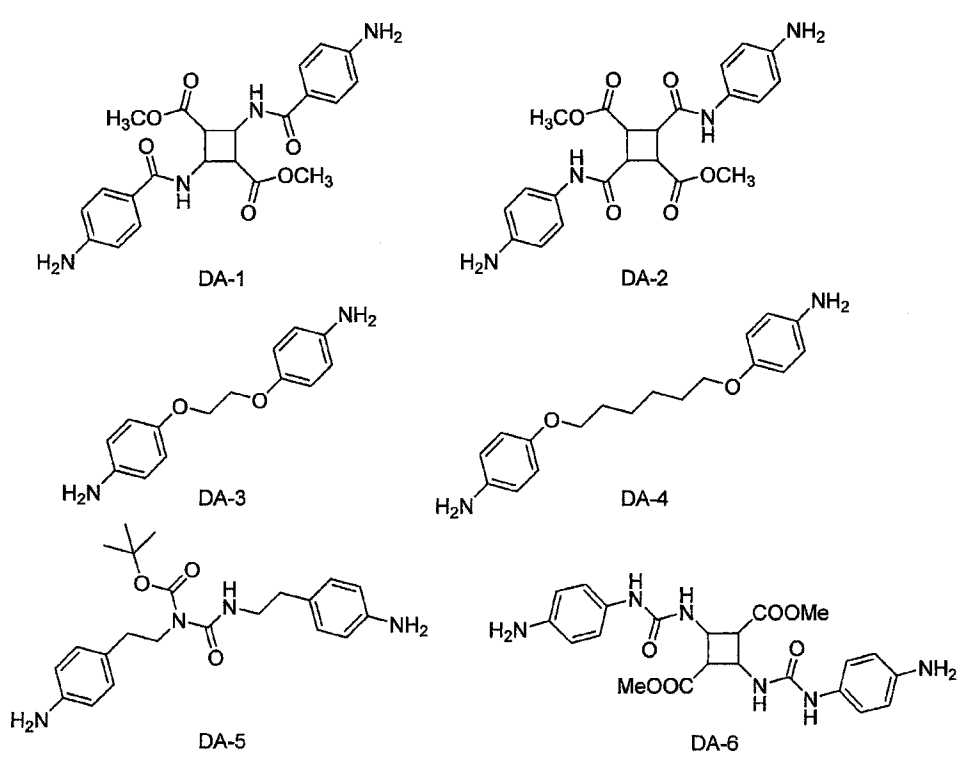
【0136】

[化47]



【0137】

[化48]



【 0138】 實施例所使用的各材料之合成方法、各特性之測定方法，係如以下所示之內容。

【 0139】

[黏度]

合成例中，聚醯胺酸溶液之黏度，為使用E型黏度計TVE-22H(東機產業公司製)，以樣品量1.1mL、錐形轉子TE-1(1°34'、R24)、溫度25℃之條件測定者。

【 0140】

[分子量]

分子量為使用GPC(常溫凝膠滲透色層分析)裝置所測定，並依聚乙二醇、聚環氧乙烷換算值算出數平均分子量(Mn)與重量平均分子量(Mw)。

【0141】GPC裝置：使用Shodex公司製(GPC-101)、管柱：Shodex公司製(KD803、KD805之直列)、管柱溫度：50℃、溶離液：N,N-二甲基甲醯胺(添加劑為使用溴化鋰-水和物($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$)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

製作檢量線之標準樣品：東曹公司製 TSK 標準聚環氧乙烷(重量平均分子量(M_w)約900,000、150,000、100,000、30,000)，及、聚合物博物公司製聚乙二醇(波峰分子量(M_p)約12,000、4,000、1,000)。測定中，為避免波峰重疊，而分別使用混合900,000、100,000、12,000、1,000等4種類之樣品，及混合150,000、30,000、4,000等3種類之樣品等2種樣品予以測定。

【0142】

[醯亞胺化率之測定]

將聚醯亞胺粉末20mg加入NMR樣品管(NMR標準試劑管， $\phi 5$ (草野科學公司製))中，再添加重氫化二甲基磺酸酯(DMSO-d_6 ，0.05%TMS(四甲基矽烷)混合品)(0.53ml)，施以超音波使其完全溶解。使用NMR測定機(JNW-ECA500)(日本電子數據公司製)測定該溶液的500MHz之質子NMR。醯亞胺化率，為依據醯亞胺化前後未發生變化的結構所生成的質子作為基準質子之方式決定者，其為將該質子的波峰積算值，與出現於9.5ppm~11.0ppm附近的醯胺酸之NH基所生成的質子波峰積算值，依下述計算式求得者。但，下述式所算出之醯亞胺化率，為不包含與聚合反

應無關的單體中含有的NH基所生成的質子波峰之數值。

【0143】

$$\text{醯亞胺化率}(\%) = (1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$$

【0144】上述式中，x為醯胺酸之NH基所生成的質子波峰積算值、y為基準質子的波峰積算值、 α 為聚醯胺酸(醯亞胺化率為0%)的情形中，相對於醯胺酸的1個NH基質子的基準質子之個數比例。

【0145】

[FFS模式用液晶晶胞的製作]

具備有廣視角應答(Fringe Field Switching：FFS)模式液晶顯示元件構成內容的液晶晶胞之製作。

【0146】首先，準備附有電極的基板。基板為30mm×35mm的厚度0.7mm之玻璃基板。基板上之1層，為構成對向電極的形成具備黏滯狀圖型的ITO電極。於第1層的對向電極上為第2層，其為形成依CVD法成膜的SiN(氮化矽)膜。第2層的SiN膜之膜厚為500nm；為具有作為層間絕緣膜之機能。第2層之SiN膜上，為配置作為第3層的以圖型形成(Patterning)ITO膜的櫛齒狀之畫素電極，其為形成第1畫素及第2畫素等2個畫素。各畫素之尺寸，其縱約10mm、橫約5mm。此時，第1層之對向電極與第3層之畫素電極，經第2層之SiN膜的作用而形成電氣絕緣狀態。

【0147】第3層之畫素電極，為具有由中央部份形成屈曲狀的「<」字形狀的電極元件以複數配列方式構成的櫛齒狀之形狀。各電極元件的短邊方向的寬為3 μ m；電極

元件間的間隔為 $6\mu\text{m}$ 。形成各畫素的畫素電極，因由中央部份形成屈曲狀的「 $\angle$ 」字形狀的電極元件以複數配列方式構成者，故各畫素的形狀並非長方形，而與電極元件相同般，為具備類似中央部份為屈曲狀的粗體「 $\angle$ 」字之形狀。因此，各畫素以其中間的屈曲部份作為境界而分割為上下區域，而為具有屈曲部份的上側之第1區域與下側的第2區域。

【0148】各畫素的第1區域與第2區域比較時，得知構成該些的畫素電極之電極元件的形成方向為相異者。即，以後述液晶配向膜的直線偏光紫外線(LPUV)的偏光方向為基準時，畫素的第1區域中，畫素電極的電極元件為以 $+80^\circ$ 角度(順時鐘方向)之方式形成，畫素的第2區域中，畫素電極的電極元件為以 -80° 角度(逆時鐘方向)之方式形成。即，各畫素的第1區域與第2區域為具有將電壓施加於畫素電極與對向電極之間所引發的液晶之於基板面內的迴轉動作(面內開閉)為相反方向之構成。

【0149】其次，將液晶配向劑使用 $1.0\mu\text{m}$ 的過濾器過濾之後，將其旋轉塗佈於所準備的具有附有上述電極的基板與內面形成ITO膜的具有高度 $4\mu\text{m}$ 柱狀間隔器的玻璃基板上。於 80°C 的加熱板上乾燥2分鐘，再介由偏光板對塗膜面照射消光比為26:1以上的直線偏光之波長 254nm 的紫外線後，於 230°C 的熱風循環式烘箱進行30分鐘之燒結處理，而形成膜厚 100nm 之塗膜。將上述2片的基板作為一組，於基板上印刷密封劑後，將另1片基板，以液晶配向

膜面互相面對且配向方向為 0° 之方式貼合後，使密封劑硬化而製得空晶胞。以減壓注入法將液晶MLC-3019(美克公司製)注入該空晶胞、將注入口密封，而製得FFS驅動液晶晶胞。

【0150】

[殘影評估]

使2片偏光鏡所成角度為 90° 之方式配置偏光鏡，該狀態稱為正交偏光。於該2片偏光鏡之間，配置上述殘影評估用的液晶晶胞，並觀察注入液晶後的配向狀態。具體的評估方法為，觀察注入的液晶於液晶晶胞中是否呈均勻配向與否而進行判斷。液晶晶胞中的液晶未均勻配向時，則會發現亮線，而由2片的偏光鏡與液晶的配向方向所形成之角度，則無法明確地觀察出明/暗之視野。另一方面，液晶晶胞中的液晶形成均勻配向時，則不會觀察出亮線，由2片的偏光鏡與液晶的配向方向所形成之角度，可明確地觀察出明/暗之視野。評估基準為：完全無發現上述亮線、而觀察出明確的明/暗視野時則標記為「良好」、雖觀察出明確的明/暗之視野，但僅有些許亮線者時則標記為「可」、無法明確地觀察出明/暗之視野，但幹出明確的亮線者時則標記為「不良」。

【0151】

[顯像不良之評估]

對依上述方法製得之液晶晶胞進行顯像狀態之評估。評估方式為，將依上述方法製得之液晶晶胞，於 60°C 的加

熱烘箱進行2週以上之加熱後，使用偏光顯微鏡(ECLIPSE E600WPOL)(尼康公司製)進行觀察。具體而言，將液晶晶胞以相對偏光鏡為正交偏光方式設置，並使用透鏡倍率5倍之偏光顯微鏡觀察，並計數經確認之亮點數，該亮點數未達5個時標記為「良好」，於5個以上時則標記為「不良」。

【0152】

[液晶配向性之評估]

對依上述方法製得之液晶晶胞的配向性進行評估。評估方法為，將液晶晶胞於偏光板正交偏光下配置於亮度最小的狀態，並對製得後的配向狀態及經再配向處理(於110℃下加熱1小時後，回復至室溫)後的配向狀態進行比較。於製得液晶晶胞後未觀察出流動配向(Flow orientation)或區域(domain)等時則標記為○、經再配向處理後，流動配向或區域等消失時標記為△、經再配向後仍觀察出前述配向缺陷時則標記為x。

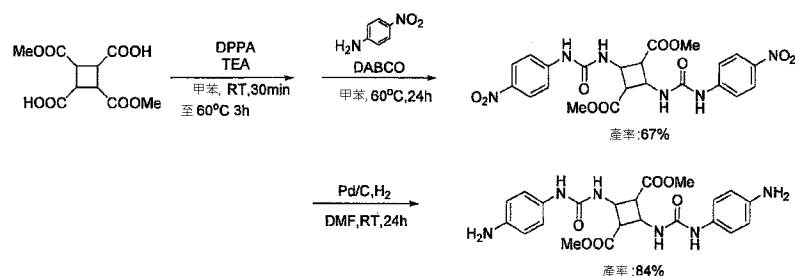
【0153】

「單體合成例」

合成例1 二甲基 2,4-雙(3-(4-胺基苯基)脲基)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

【0154】

[化49]



【 0155 】

< 第 1 步驟 >

二甲基 2,4-雙(3-(4-硝基苯基)脲基)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

於設置氮氣導入管的 1L 之四口燒瓶中，量取雙(甲氧羰基)環丁烷-1,3-二羧酸(100.0g：384.23mmol)，加入甲苯(500.0g)，再加入三乙胺(97.2g：960.58mmol)、疊氮磷酸二苯酯[DPPA](232.6g：845.31mmol)，於氮氣氛圍、室溫下攪拌 30 分鐘後，升溫至 60℃，再進行 3 小時反應。反應進行時會發生氣體，並確認氣體至停止發生為止。將反應溶液回復至室溫，加入 1,4-二氮雜-二環[2.2.2]辛烷[DABCO](2.15g：19.21mmol)、4-硝基苯胺(116.76g：845.31mmol)、四氫呋喃(200.0g)，再升溫至 60℃，於氮氣氛圍下進行 24 小時反應。使用 TLC 確認原料消失之後，將反應溶液移至分液漏斗。此時有機層為分離為 2 層，將下層分取後，投入甲醇中進行攪拌使固體析出。該固體經過濾方式回收。另一方面，將上層使用 100ml 純水洗淨 3 次，有機層使用旋轉式蒸發器餾除溶劑後，使固體析出。將該粗產物回收，與前述製得之固體混合，使用甲醇(300.0g)

進行2次加熱洗淨(迴流：1時間)，進行真空乾燥處理結果，製得淡黃色固體(136.56g：產率67%)。結構確認方式為使用核磁共振圖譜 [$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz})$] 確認該標的物。其顯示出以下的測定數據。

【 0156 】 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz} : \text{D6-DMSO})\delta : 9.34(\text{s} : 2\text{H})、8.11(\text{q} : 4\text{H})、7.60(\text{q} : 4\text{H})、7.04(\text{d} : 2\text{H})、4.78(\text{q} : 2\text{H})、4.07(\text{m} : 2\text{H})、3.60(\text{s} : 6\text{H})$

【 0157 】

< 第2步驟 >

二甲基 2,4-雙(3-(4-胺基苯基)脲基)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

於1L之四口燒瓶中，加入依前述操作所得之二甲基 2,4-雙(3-(4-硝基-苯基)脲基)-環丁烷-1,3-二羧酸酯(100.0g：188.52mmol)、10%鈹碳(10.0g)、充分排氣後的N,N-二甲基甲醯胺(500.0g)，經使用氫氣體取代後，於60℃下強力攪拌持續進行24小時反應。確認其原料消失後，於加熱狀態下過濾，去除鈹碳，再加入活性碳(30g)，於60℃下進行3小時攪拌，進行熱時過濾。將濾液投入1L之甲醇中，於10℃下攪拌些許時間後，使固體析出。將所得固體以過濾方式回收，使用300.0g的甲醇進行2次加熱洗淨，進行真空乾燥處理結果，製得標的物之乳白色固體74.5g。結構確認方式為使用核磁共振圖譜 [$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz})$] 確認其標的物。其顯示出以下的測定數據。

【 0158 】 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz} : \text{D6-DMSO})\delta : 8.01(\text{s} :$

4H)、6.95(q : 4H)、6.49(d : 2H)、6.45(q : 4H)、4.75(q : 2H)、4.73(br : 4H)、3.64(s : 6H), 3.35(m : 2H)

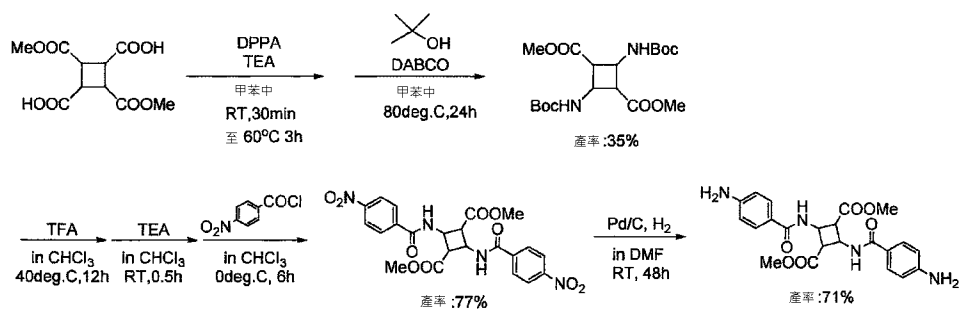
【 0159 】

合成例 2

二甲基 2,4-雙(4-胺基苯甲醯胺基)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

【 0160 】

[化50]



【 0161 】

< 第 1 步驟 >

二甲基 2,4-雙((叔丁氧羰基)胺基)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

於設置氮氣導入管的 2L 之四口燒瓶中，量取雙(甲氧羰基)環丁烷-1,3-二羧酸(100g : 418mmol)，加入甲苯(1000g)，再加入三乙胺(92.0g : 916mmol)、疊氮磷酸二苯酯[DPPA](252g : 916mmol)，於氮氣氛圍、室溫下攪拌 30 分鐘後，升溫至 60℃，再進行 3 小時反應。反應進行時會發生氣體，確認氣體至停止發生為止。將反應溶液冷卻至室溫，加入 1,4 二氮雜-二環[2.2.2]辛烷[DABCO](2.35 : 20.9mmol)、叔丁醇(155g : 2.09×10³mmol)，再升溫至 80

℃，於氮氣氛圍下進行24小時加熱攪拌。反應結束後，將反應溶液冷卻至-20℃，使產物再結晶。該固體使用良溶劑之乙酸乙酯、貧溶劑之己烷進行再結晶，將其進行真空乾燥處理結果，製得標的之白色固體(60.0g：145mmol、產率：35%)。產物之結構確認方法為使用核磁共振圖譜[¹H-NMR(400MHz)]確認其標的物。其顯示出以下的測定數據。

【0162】 ¹H-NMR(400MHz：D₆-DMSO)δ：7.40-7.38(s-s：2H)、4.51-4.49(q：2H)、3.56(s：6H)、3.42-3.38(q：2H)、1.36(s：18H)

【0163】

<第2步驟>

二甲基 2,4-雙(4-nitrobenzamido)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

於設置氮氣導入管的2L之四口燒瓶中，量取前述操作所製得之二甲基 2,4-雙((叔丁氧羰基)胺基)環丁烷-1,3-二羧酸酯(60.0g：145mmol)，加入氯仿(600.0g)，於冰浴中加入三氟乙酸[TFA](164g：1.45×10³mmol)，於40℃下進行12小時加熱攪拌。將該反應溶液冷卻至0℃左右，加入三乙胺(32.1g：318mmol)，於室溫進行0.5小時之攪拌。隨後，將其滴入靜置狀態的溶解有4-硝基安息香酸氯化物(67.0g：602mmol)的氯仿670g中，於室溫下進行6小時攪拌。反應結束後，將反應溶液濃縮，使用純水200ml洗淨3次、飽和食鹽水200ml洗淨1次。隨後，使用良溶劑之氮

仿、貧溶劑之己烷進行再結晶，將所得固體進行真空乾燥處理結果，製得標的之薄黃色固體 56.0g(112mmol)。產物結構之確認方式為使用核磁共振圖譜 [$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz})$] 確認其標的物。其顯示出以下的測定數據。

【 0164 】 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz} : \text{D6-DMSO})\delta : 9.29-9.27$
(d : 2H)、8.37(d-d : 4H)、8.06(d-d : 4H)、5.23-5.17(m : 2H)、3.86-3.82(m : 2H)、3.55(s : 6H)

【 0165 】

< 第3步驟 >

二甲基 2,4-雙(4-胺基苯甲醯胺基)環丁烷-1,3-二羧酸酯之合成

於 1L 之四口燒瓶中，加入依前述操作所製得之二甲基 2,4-雙(4-nitrobenzamido)環丁烷-1,3-二羧酸酯(20.0g : 112mmol)、載持 10% 鈀的活性碳(11.2g)、充分排氣後的 N,N-二甲基甲醯胺(500g)，將反應系以填充氫氣取代，於室溫下進行 48 小時強力攪拌。反應結束後，去除鈀碳，將 N,N-二甲基甲醯胺減壓濃縮。使析出的固體溶解於最少量的 DMF，使用貧溶劑之己烷進行再結晶。將所得固體分散於甲醇中，於 80℃ 下進行 6 小時加熱攪拌。隨後，經由過濾回收固體，經減壓乾燥處理結果製得標的之白色固體(35.0g : 79.5mmol、產率 : 71%)。結構確認方式為使用核磁共振圖譜 [$^1\text{H-NMR}(400\text{MHz})$] 確認其標的物。其顯示出以下的測定數據。

【 0166 】 $^1\text{H-NMR}(400\text{MHz} : \text{D6-DMSO})\delta : 8.36-8.34$

(d-d : 2H)、7.56-7.53(q : 4H)、6.55-6.52(q : 4H)、5.65
(br : 4H)、5.14-5.08(q : 2H)、3.76-3.72(q : 2H)、3.49(s :
6H)

【0167】

[合成例1]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的50mL四口燒瓶中，量取DA-1 5.06g(11.5mmol)，加入NMP 20.3g，於送入氮氣間，進行70℃、30分鐘之加熱攪拌，使其溶解。該二胺溶液經由水冷卻至室溫之後，於攪拌中加入DC-1 2.37g(11.3mmol)，再加入NMP 9.50g，於40℃下進行24小時加熱攪拌，製得聚醯胺酸之溶液(PAA-1)。該聚醯胺酸之溶液於溫度25℃下之黏度為300mPa·s。又，該聚醯胺酸的分子量及分子量分佈為 $M_n=1.27 \times 10^4$ 、 $M_w=3.07 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.41$ 。

【0168】

[合成例2、3、4、5、6]

使用如下述表1所示之二胺成份、四羧酸成份，及NMP，分別依與合成例1為相同之反應溫度、固形成份濃度等進行實施，分別製得下述表1所示聚醯胺酸溶液PAA-2、PAA-3、PAA-4、PAA-5、PAA-6。又，製得之聚醯胺酸之黏度，及分子量，係如下述表2所示。

【0169】

[表1]

合成例	聚醯胺酸 聚合物	二胺成份					四羧酸成份	
		DA-1 (mmol)	DA-2 (mmol)	DA-3 (mmol)	DA-4 (mmol)	DA-5 (mmol)	DC-1 (mmol)	DC-2 (mmol)
合成例 1	PAA-1	11.5	0	0	0	0	11.3	0
合成例 2	PAA-2	0	11.5	0	0	0	11.3	0
合成例 3	PAA-3	8.16	0	5.44	0	0	13.2	0
合成例 4	PAA-4	6.60	0	0	4.40	0	10.8	0
合成例 5	PAA-5	0	0	11.2	0	2.80	11.0	2.10
合成例 6	PAA-6	0	0	11.2	0	2.80	12.9	0

【0170】

[表2]

聚醯胺酸 聚合物	物性值			
	Mn	Mw	Mw/Mn	黏度
PAA-1	12747	30725	2.41	300
PAA-2	9436	27888	2.96	200
PAA-3	11800	27958	2.37	224
PAA-4	9027	21383	2.37	172
PAA-5	10077	24506	2.43	184
PAA-6	9527	23063	2.42	181

【0171】

[合成例7]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的100ml四口燒瓶中，量取所製得之聚醯胺酸溶液(PAA-1)55.0g，加入NMP 18.3g，於室溫下進行30分鐘攪拌處理。於所得聚醯胺酸溶液中，加入乙酸酐5.12g(50.7mmol)、吡啶1.59g(20.1mmol)，於55℃下進行6小時加熱攪拌，以進行化學醯亞胺化反應。將所得反應液於攪拌中投入218ml的甲醇中，回

收析出後之沈澱物，隨後，使用218ml的甲醇洗淨3次。所得樹脂粉末於60℃下進行12小時乾燥處理結果，製得聚醯亞胺樹脂粉末(PIP-1)。該聚醯亞胺樹脂粉末之醯亞胺化率為95%以上。

【0172】

[合成例8]

使用聚醯胺酸溶液(PAA-2)，其各別的乙酸酐及吡啶之導入量，或反應溫度等，皆依與合成例7為相同方式實施化學醯亞胺化。但，於加熱攪拌中則生成凝膠狀的固形物而發生析出，因而無法正確地完成化學醯亞胺化。

【0173】

[合成例9]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的50ml四口燒瓶中，量取所製得之聚醯胺酸溶液(PAA-3)24.0g，加入NMP 8.00g，於室溫下進行30分鐘攪拌處理。於所得聚醯胺酸溶液中，加入乙酸酐2.56g(25.0mmol)、吡啶1.19g(15.1mmol)，於55℃下進行4小時加熱攪拌，以進行化學醯亞胺化反應。將所得之反應液於攪拌中投入107ml之甲醇中，回收析出後之沈澱物，隨後，使用107ml之甲醇洗淨3次。所得樹脂粉末於60℃下進行12小時乾燥處理結果，製得聚醯亞胺樹脂粉末(PIP-3)。該聚醯亞胺樹脂粉末之醯亞胺化率為95%以上。

【0174】

[合成例10]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的50ml四口燒瓶中，量取所製得之聚醯胺酸溶液(PAA-3)18.0g，加入NMP 6.00g，於室溫下進行30分鐘攪拌處理。於所得聚醯胺酸溶液中，加入乙酸酐0.77g(7.53mmol)、吡啶0.30g(3.80mmol)，於55℃下進行2小時加熱攪拌，進行化學醯亞胺化反應。將所得之反應液於攪拌中投入75.2ml之甲醇中，回收析出後之沈澱物，隨後，使用75.2ml之甲醇洗淨3次。所得樹脂粉末於60℃下進行12小時乾燥處理結果，製得聚醯亞胺樹脂粉末(PIP-4)。該聚醯亞胺樹脂粉末之醯亞胺化率為73%。

【0175】

[合成例11]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的50ml四口燒瓶中，量取所製得之聚醯胺酸溶液(PAA-4)44.0g，加入NMP 14.7g，於室溫下進行30分鐘攪拌處理。於所得聚醯胺酸溶液，加入乙酸酐4.50g(44.1mmol)、吡啶2.09g(26.5mmol)，於55℃下進行2小時加熱攪拌，進行化學醯亞胺化反應。將所得之反應液於攪拌中投入196ml之甲醇中，回收析出後之沈澱物，隨後，使用196ml之甲醇洗淨3次。所得樹脂粉末於60℃下進行12小時乾燥處理結果，製得聚醯亞胺樹脂粉末(PIP-5)。該聚醯亞胺樹脂粉末之醯亞胺化率為95%以上。

【0176】

[合成例12]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的 100ml 四口燒瓶中，量取所製得之聚醯胺酸溶液 (PAA-5) 96.5g，加入 NMP 32.2g，於室溫下進行 30 分鐘攪拌處理。於所得聚醯胺酸溶液中，加入乙酸酐 7.03g (68.9mmol)、吡啶 3.64g (46.0mmol)，於 55℃ 下進行 2 小時加熱攪拌，進行化學醯亞胺化反應。將所得之反應液於攪拌中投入 433ml 之甲醇中，回收析出後之沈澱物，隨後，使用 433ml 之甲醇洗淨 3 次。所得樹脂粉末於 60℃ 下進行 12 小時乾燥處理結果，製得聚醯亞胺樹脂粉末 (PIP-6)。該聚醯亞胺樹脂粉末之醯亞胺化率為 62%。

【0177】

[合成例 13]

使用聚醯胺酸溶液 (PAA-6)，其各別的乙酸酐及吡啶之導入量，或反應溫度等，皆依與合成例 12 為相同之方法實施化學醯亞胺化，而製得聚醯亞胺樹脂粉末 (PIP-7)。該聚醯亞胺樹脂粉末之醯亞胺化率為 68%。

【0178】合成例 7、8、9、10、11、12、13 所製得之聚醯亞胺樹脂粉末的醯亞胺化率，係如下述表 3 所示。

【0179】

[表3]

	聚醯胺酸 聚合物	聚醯亞胺 樹脂粉末	醯亞胺化率 (%)
合成例 7	P A A - 1	P I P - 1	> 9 5
合成例 8	P A A - 2	P I P - 2	析出固形物
合成例 9	P A A - 3	P I P - 3	> 9 5
合成例 1 0	P A A - 3	P I P - 4	7 3
合成例 1 1	P A A - 4	P I P - 5	> 9 5
合成例 1 2	P A A - 5	P I P - 6	6 2
合成例 1 3	P A A - 6	P I P - 7	6 8

【 0180】

[合成例 14]

於 50ml 茄型燒瓶中，量取聚醯亞胺樹脂粉末 (PIP-1)5.56g，以使固形成份濃度達 12% 之方式添加 NMP 40.7g，於 70℃ 下進行 24 小時攪拌，製得溶解後之聚醯亞胺溶液 (PIS-1)。該液晶配向劑中，並未發現混濁或析出等的異常現象，而確認其為均勻溶液。該聚醯亞胺溶液的分子量及分子量分佈為 $M_n=1.30\times10^4$ 、 $M_w=3.35\times10^4$ 、 $M_w/M_n=2.56$ 。

【 0181】

[合成例 15]

使用聚醯亞胺樹脂固體 (PIP-2)，依與合成例 14 為相同方法製得聚醯亞胺溶液 (PIS-2)。但，因生成不需要之物質，故無法製得均勻的聚醯亞胺溶液。

【 0182】

[合成例 16、17、18、19、20]

使用聚醯亞胺樹脂粉末 (PIP-3、PIP-4、PIP-5、PIP-6、PIP-7)，依與合成例 14 為相同之方法，製得聚醯亞胺溶液 (PIS-3、PIS-4、PIS-5、PIS-6、PIS-7)。又，所得的聚醯亞胺溶液之分子量，係如下述表 4 所示。

【 0183 】

[表4]

	聚醯亞胺溶液	物性值		
		M n	M w	M w/M n
合成例 1 4	P I S - 1	1 3 0 2 9	3 3 5 3 0	2 . 5 6
合成例 1 5	P I S - 2	n o n e	n o n e	n o n e
合成例 1 6	P I S - 3	1 3 0 5 0	3 0 3 0 0	2 . 3 2
合成例 1 7	P I S - 4	9 3 9 1	2 6 6 1 3	2 . 8 3
合成例 1 8	P I S - 5	1 0 3 4 7	2 3 4 3 6	2 . 2 6
合成例 1 9	P I S - 6	1 1 8 2 4	2 7 3 0 3	2 . 3 1
合成例 2 0	P I S - 7	8 7 1 3	1 9 7 1 5	2 . 2 6

【 0184 】 於將 DA-1 或 DA-2 與 DC-1 逐次聚合所製得的聚醯胺酸溶液進行化學醯亞胺化反應時，相對於 DA-1 所形成的聚醯胺酸為進行正常的化學閉環反應，DA-2 所形成的聚醯胺酸於化學閉環反應中則出現凝膠狀的固形物析出，而無法進行評估。

【 0185 】 使用本合成例所含的 DA-1 類似物，與使用 DA-2 類似物進行比較時，得知聚醯胺酸及其進行化學閉環後形成聚醯亞胺之際，對於溶劑之溶解性為非常優良。又，本實施例所含的材料 PIS-1、PIS-3、PIS-4、PIS-5，於作為液晶配向膜時，顯示出極佳的實用性，且可降低顯像不良的缺陷等效果，係如以下所示。

【 0186】**[合成例 21]**

於放置有攪拌子的 20ml 樣品管中，量取合成例 1 所製得之聚醯亞胺溶液 (PIS-1) 6.50g，加入 NMP 1.00g、GBL 溶液 3.53g，及 BCS 3.00g，使用磁性攪拌子進行 2 小時攪拌，製得液晶配向劑 (A-1)。使用該液晶配向劑 (A-1) 依以下所示順序，進行製作液晶配向性評估用及亮點評估用液晶晶胞。

【 0187】**[合成例 22]**

使用聚醯亞胺溶液 (PIS-3、PIS-4、PIS-5、PIS-6、PIS-7)，依與合成例 21 為相同之方法製得液晶配向劑 (A-2、A-3、A-4、A-5、A-6、A-7)。

【 0188】 使用液晶配向劑 (A-2、A-3、A-4、A-5、A-6、A-7)，依以下所示順序製得液晶配向性評估用及亮點評估用液晶晶胞。

【 0189】**[實施例 1]**

將合成例 21 所製得之液晶配向劑 (A-1) 使用 1.0 μ m 過濾器過濾後，將液晶配向劑使用旋轉塗佈器塗佈於 30mm $\times$ 40mm 的 ITO 基板上，於 80 $^{\circ}$ C 之加熱板上進行 2 分鐘乾燥，使用消光比 26：1 經直線偏光後之波長 254nm 的紫外線，以 0.15J/cm² 至 0.40J/cm² 間的各種曝光量介由偏光板照射塗膜面之後，於 230 $^{\circ}$ C 的熱風循環式烘箱中，進行 17 分鐘之

燒結處理，製得附有液晶配向膜之基板。將所得的上述2片之基板作為一組，於基板上印刷密封劑，將另一片基板，以液晶配向膜面為對向時的配向方向為 0° 之方式貼合後，將密封劑硬化而製得空晶胞。將液晶MLC-3019(美克公司製)，使用減壓注入法注入該空晶胞中，將注入口密封，製得液晶配向性液晶晶胞。其各個殘影評估結果係如下述表5所示。又，液晶配向性為依據前述評估基準進行評估。

【0190】

[實施例2、3、4]

分別使用各個液晶配向劑(A-2、A-3、A-4)替代液晶配向劑(A-1)使用，又，紫外線之照射量，及燒結溫度皆依與實施例1為相同方法，製得殘影評估用液晶晶胞。其各個殘影評估結果係如下述表5所示。

【0191】

[比較例1、2]

分別使用各個液晶配向劑(A-5、A-6)替代液晶配向劑(A-1)使用，又，紫外線之照射量，及燒結溫度皆依與實施例1為相同方法，製得殘影評估用液晶晶胞。其各個殘影評估結果係如下述表5所示。

【0192】

[表5]

	聚醯亞胺 聚合物 /醯亞胺化率	液晶 配向劑	曝光量 (mJ/cm ²)							
			100<	100	150	200	250	300	350	400
實施例 1	PIS-1 />95%	A-1	×	×	×	△	○	○	○	○
實施例 2	PIS-3 />95%	A-2	△	△	○	○	○	○	○	○
實施例 3	PIS-4 /73%	A-3	△	○	○	△	×	×	×	×
實施例 4	PIS-5 />95%	A-4	△	○	○	△	×	×	×	×
比較例 1	PIS-6 /62%	A-5	×	×	△	○	○	○	△	×
比較例 2	PIS-7 /68%	A-6	×	×	×	×	×	×	×	×

【0193】由本實施例記載之DA-1與DC-1所形成的液晶配向劑(A-1、A-2、A-3、A-4)，於曝光量0.10J/cm²至0.40J/cm²之間顯示出極為良好的殘影特性。又，DA-1與其他種的二胺成份與使用DC-1的共聚型聚醯亞胺中，雖顯示出良好的殘影特性，但依所組合的二胺成份之差異，使得殘影特性優良或惡化或使曝光量產生變動。舉例而言，由DA-1與DA-3共聚而得的液晶配向劑(A-2)，其於曝光量由0.10J/cm²至0.40J/cm²之間的廣泛曝光量範圍中，皆顯示出良好的殘影特性。此外，由DA-1與DA-3所形成的聚醯亞胺於化學醯亞胺化之步驟中，使用聚醯亞胺溶液(PIS-3)的經控制醯亞胺化率而製得的液晶配向劑(A-3)，因於0.10J/cm²前後皆顯示出良好的殘影特性，故為於極低曝光量下即可得到良好殘影特性的材料。又，由DA-1與DA-4所形成的液晶配向劑(A-4)，亦與前述液晶配向劑(A-3)相同般，於極低曝光量下即可得到非常良好的殘影特性。

【0194】另一方面，比較例1所示之DA-3與DA-5及DC-1與DC-2所形成的液晶配向劑(A-5)雖顯示出良好的殘

影特性，但其必須為 $0.20\text{J}/\text{cm}^2$ 以上的曝光量。就必要曝光量之觀點，上述液晶配向劑(A-2、A-3、A-4)於顯示出良好的殘影特性時的必要曝光量於 $0.10\text{J}/\text{cm}^2$ 左右即可達成，故本實施例所含的DA-1顯示出其優位性能。此外，可經由組合高分子單位而調整必要的曝光量，故於考量實際上的製造現場時，亦可實現使用者所期待的輪班工作時間。

【0195】又，由DA-3及DA-5與DC-1所得的液晶配向劑(A-6)，因不具有與上述液晶配向劑(A-1、A-2、A-3、A-4)類似的基本骨架，故無從得到良好的殘影特性，因此可顯示出使用本實施例所含有的DA-1之優位性能。

【0196】

[實施例5]

將使用實施例1的液晶配向劑(A-1)所製得的殘影評估用之液晶晶胞，於 60°C 的加熱烘箱中進行2週以上的加熱處理後，使用偏光顯微鏡(ECLIPSE E600WPOL)(尼康公司製)進行觀察。又，判斷基準係如前所述，相應於偏光顯微鏡觀察確認所得之亮點數，該亮點之數未達5個時則標記為「良好」、於其以上時則標記為「不良」。其各別經長期交流驅動後的該液晶晶胞的亮點之評估結果係如表6所示。

【0197】

[實施例6、7、8]

分別使用液晶配向劑(A-2、A-3、A-4)替代液晶配向劑(A-1)，又，紫外線之照射量，及燒結溫度等皆依與實

施例 5 為相同方法製得評估顯像不良用之液晶晶胞。其各個顯像不良之評估結果係如下述表 6 所示。

【 0198】

[比較例 3、4]

分別使用液晶配向劑 (A-5、A-6) 替代液晶配向劑 (A-1)，又，紫外線之照射量，及燒結溫度等皆依與實施例 5 為相同方法製得評估顯像不良用之液晶晶胞。其各個顯像不良之評估結果係如下述表 6 所示。

【 0199】

[表6]

實施例	聚醯亞胺聚合物 /醯亞胺化率	液晶配向劑	顯像不良評估
實施例 5	P I S - 1 /> 9 5 %	A - 1	良好
實施例 6	P I S - 3 /> 9 5 %	A - 2	良好
實施例 7	P I S - 4 / 7 3 %	A - 3	良好
實施例 8	P I S - 5 /> 9 5 %	A - 4	良好
比較例 3	P I S - 6 / 6 2 %	A - 5	不良
比較例 4	P I S - 7 / 6 8 %	A - 6	不良

【 0200】 本實施例記載之 DA-1 與 DC-1 所形成的液晶配向劑 (A-1、A-2、A-3、A-4)，於顯像不良評估中，顯示出非常良好的結果。另一方面，比較例 1 所示之由 DA-3 及 DA-5 與 DC-1 及 DC-2 共聚而得的可溶性聚醯亞胺或由 DA-3 及 DA-5 與 DC-1 共聚而得之可溶性聚醯亞胺所形成的液晶配向劑則出現顯像不良狀態。得知使用本實施例所含 DA-1 的可溶性聚醯亞胺所形成的液晶配向劑，對於抑制顯像不良亦具有效果。

【 0201】**[合成例 23]****DC-3/DA-6 聚醯胺酸之聚合**

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的 50mL 四口燒瓶中，量取 DA-6 4.00g(8.50mmol)，加入 NMP 40.58g，於送入氮氣中、室溫℃下進行 10 分鐘攪拌，使其溶解。該二胺溶液於攪拌中添加 DC-3 1.54g(7.64mmol)，於室溫℃下進行 24 小時加攪拌，製得濃度 12 質量 % 之聚醯胺酸溶液 (PAA-8)。該聚醯胺酸之溶液於溫度 25℃ 下之黏度為 420mPa·s。又，該聚醯胺酸的分子量及分子量分佈為 $M_n=9.82 \times 10^3$ 、 $M_w=2.16 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.20$ 。

【 0202】**[合成例 24、25、26、27、28、29]**

使用下述表 7 所示之二胺成份、四羧酸成份，及 NMP，該各個反應溫度、固形成份濃度等分別依與合成例 1 為相同方式予以實施，製得下述表 7 所示聚醯胺酸溶液 PAA-9、PAA-10、PAA-11、PAA-12、PAA-13、PAA-14。又，製得之聚醯胺酸之黏度，及分子量，係如下述表 8 所示。

【 0203】

[表7]

合成例	聚醯胺酸 聚合物	二胺成份		四羧酸成份			
		DA-3 (mmol)	DA-6 (mmol)	DC-1 (mmol)	DC-3 (mmol)	DC-4 (mmol)	DC-5 (mmol)
合成例 2 3	P A A - 8	0	8.50	0	7.64	0	0
合成例 2 4	P A A - 9	0	8.50	7.64	0	0	0
合成例 2 5	P A A - 1 0	0	8.50	4.25	3.57	0	0
合成例 2 6	P A A - 1 1	0	8.50	0	3.40	4.25	0
合成例 2 7	P A A - 1 2	0	8.50	0	3.57	0	4.25
合成例 2 8	P A A - 1 3	4.25	4.25	7.64	0	0	0
合成例 2 9	P A A - 1 4	17.9	0	0	16.7	0	0

【 0204】

[表8]

聚醯胺酸聚合物	物性值			
	M n	M w	M w / M n	黏度
P A A - 8	9 8 2 0	2 1 6 0 0	2 . 2 0	2 5 0
P A A - 9	1 0 1 2 4	2 3 6 9 2	2 . 3 4	3 0 0
P A A - 1 0	9 4 5 0	2 6 4 6 0	2 . 4 5	2 8 0
P A A - 1 1	8 8 7 3	2 5 4 6 6	2 . 8 7	3 2 0
P A A - 1 2	9 1 3 3	2 3 1 0 6	2 . 5 3	2 5 0
P A A - 1 3	9 4 3 7	2 4 7 2 4	2 , 6 2	1 8 0
P A A - 1 4	1 0 6 7 0	2 4 8 6 1	2 . 3 3	1 2 0

【 0205】

[合成例 30]

於附有攪拌裝置與氮氣導入管的100ml四口燒瓶中，量取所製得之聚醯胺酸溶液(PAA-8、PAA-9、PAA-10、PAA-11、PAA-12、PAA-13、PAA-14)各30.0g，加入NMP 30.0g，於室溫下進行30分鐘攪拌處理。於所得聚醯胺酸溶液中，相對於聚醯胺酸的羧酸，加入5mol倍量的乙酸

酞，及5mol倍量的吡啶，於70℃下進行3小時加熱攪拌，進行化學醯亞胺化反應。將所得之反應液於攪拌中投入500ml中，回收析出後之沈澱物，隨後，使用300ml的甲醇洗淨3次。將所得樹脂粉末於80℃下進行12小時乾燥處理，製得聚醯亞胺樹脂粉末(PIP-8、PIP-9、PIP-10、PIP-11、PIP-12、PIP-13)。因PIP-14於化學醯亞胺化中形成凝膠化，故無法製得聚醯亞胺。該聚醯亞胺樹脂粉末的分子量及醯亞胺化率係如以下表9所示。

【 0206】

[表9]

聚醯胺酸聚合物	物性值			
	M n	M w	M w/M n	醯亞胺化率 (%)
P I P - 8	9253	21600	2. 17	>95
P I P - 9	9735	23692	2. 24	>95
P I P - 1 0	9330	26460	2. 25	>95
P I P - 1 1	8311	25466	2. 33	>95
P I P - 1 2	8753	23106	2. 42	>73
P I P - 1 3	9029	24724	2. 35	>95
P I P - 1 4	—	—	—	—

【 0207】

[實施例 7～12]

於50ml茄型燒瓶中，量取上述所製得之聚醯胺酸溶液(PAA-8～PAA-14)10.0g，加入NMP 4.00g、BCS 6.0g，於室溫下進行24小時攪拌，製得液晶配向劑(A-8～A-14)。又，A-14為作為比較對象使用。

【 0208】

[實施例 13～18]

於 50ml 茄型燒瓶中，量取上述所製得之聚醯亞胺樹脂粉末 (PIP-8～PIP-13) 2.0g，加入 NMP 18.0g，於室溫下進行 24 小時攪拌，再加入 NMP 6.67g、BCS 6.67g，進行 1 小時攪拌，製得液晶配向劑 (A-15～A-20)。

【0209】

[試驗例 1]

將實施例 7～18 所製得之配向劑 A-8～A-20，依下述方法實施液晶配向膜之評估。又，比較對象為使用 A-14 (比較例 3) 及日產化學(株)製之 SE-6414 (比較例 4)。

【0210】

< 液晶配向性及電壓保持率、預傾角之評估 >

液晶配向性及電壓保持率、預傾角，係依以下方式進行評估。

【0211】

[液晶配向性觀察及電壓保持率・預傾角測定用液晶晶胞的製作]

將液晶配向劑使用 1.0 μ m 的過濾器過濾後，使用旋轉塗佈器塗佈於附有電極之基板 (大小為橫 30mm×縱 40mm、厚度為 0.7mm 之玻璃基板。電極為寬度 10mm×長度 40mm 之矩形，厚度為 35nm 之 ITO 電極)。並準備於 80℃ 的加熱板上進行 1 分鐘乾燥後，以 IR 式烘箱進行 120℃、20 分鐘燒結的基板，與進行 230℃ 燒結後的基板。膜厚度經燒結後為 100nm。將該液晶配向膜使用尼龍布 (吉川化工製 YA-20R)

摩擦(輥直徑：120mm、輥迴轉數：1000rpm、移動速度：20mm/sec、擠壓深度：0.4mm)後，於純水中照射1分鐘超音波進行洗淨，再使用鼓風器去除水滴後，於80℃下進行15分鐘乾燥處理，製得附有液晶配向膜之基板。

【0212】準備2片附有上述液晶配向膜之基板，於其中1片的液晶配向膜面上散佈4 μ m間隔器之後，在於其上印刷密封劑，再將另1片基板以摩擦方向為相逆方向，且膜面為互相相向之方式貼合後，將密封劑硬化而製得空晶胞。將MLC-3019(美克股份有限公司製)使用減壓注入法注入該空晶胞中，將注入口密封後製得液晶晶胞。隨後，觀察液晶配向性之後，再將液晶晶胞於110℃下加熱1小時，於23℃下放置一晚後，製得測定電壓保持率用之液晶晶胞。

【0213】使用依上述順序所製得之測定電壓保持率用之液晶晶胞，於60℃的溫度下施加60 μ s左右之1V的電壓，並測定166.7ms後之電壓，以計算電壓可保持至何種程度之方式作為電壓保持率。又，電壓保持率之測定為使用東陽科技公司製之VHR-1電壓保持率測定裝置。

【0214】

[預傾角之評估]

預傾角之測定為使用Optometrics公司製 Axo Scan 穆勒矩陣偏振器。

【0215】

[耐摩擦性之評估]

將液晶配向劑使用 $1.0\mu\text{m}$ 過濾器過濾後，使用旋轉塗佈器塗佈於附有電極之基板(大小為橫 $30\text{mm}\times$ 縱 40mm 、厚度為 1.1mm 之玻璃基板。電極為寬度 $10\text{mm}\times$ 長度 40mm 之矩形，厚度為 35nm 之 ITO 電極)。準備於 80°C 加熱板上進行 1 分鐘乾燥後，使用 IR 式烘箱進行 120°C 、20 分鐘燒結之基板，與進行 230°C 燒結之基板。膜厚度為燒結後達 100nm 。該液晶配向膜使用尼龍布(吉川化工製 YA-20R)摩擦(輥直徑： 120mm 、輥迴轉數： 1000rpm 、移動速度： 20mm/sec 、擠壓深度： 0.5mm)後，使用共焦點雷射顯微鏡進行耐摩擦性之評估。發現剝離時則標記為「剝離」、發現多數切削屑或傷痕時則標記為「不良」、為良好時則標記為「良好」。

【0216】

[液晶配向性之評估]

依與實施例 1 相同之評估基準，進行液晶配向性之評估。又，前述評估基準為「○」時表示「良好」，前述評估基準為「×」實則表示「不良」。

上述各種評估結果係如表 10～表 13 所示。

【0217】

< 配向劑印刷性、耐摩擦性、晶胞顯示特性之評估結果 >

【0218】

[表10]

120℃ 燒結

實施例	液晶配向劑	材料	耐摩擦性	液晶配向性
7	A-8	PAA-8	良好	良好
8	A-9	PAA-9	良好	良好
9	A-10	PAA-10	良好	良好
10	A-11	PAA-11	良好	良好
11	A-12	PAA-12	良好	良好
12	A-13	PAA-13	良好	良好
13	A-15	PIP-8	良好	良好
14	A-16	PIP-9	良好	良好
15	A-17	PIP-10	良好	良好
16	A-18	PIP-11	良好	良好
17	A-19	PIP-12	良好	良好
18	A-20	PIP-13	良好	良好
比較例 3	A-14	PAA-14	不良	不良
比較例 4	SE-6414	—	不良	不良

【 0219 】

[表11]

120℃ 燒結

實施例	液晶配向劑	材料	預傾角 [°]	VHR [%] 60℃、1667ms
7	A-8	PAA-8	0.6	92.2
8	A-9	PAA-9	0.7	95.3
9	A-10	PAA-10	0.5	94.2
10	A-11	PAA-11	0.6	92.2
11	A-12	PAA-12	0.4	95.5
12	A-13	PAA-13	0.6	93.3
13	A-15	PIP-8	1.0	97.9
14	A-16	PIP-9	0.9	98.1
15	A-17	PIP-10	1.0	98.8
16	A-18	PIP-11	0.9	96.9
17	A-19	PIP-12	1.2	97.9
18	A-20	PIP-13	1.1	96.5
比較例 3	A-14	PAA-14	1.7	48.6
比較例 4	SE-6414	—	2.8	21.5

【 0220 】

[表12]

230℃ 燒結

實施例	液晶配向劑	材料	耐摩擦性	液晶配向性
7	A-8	PAA-8	良好	良好
8	A-9	PAA-9	良好	良好
9	A-10	PAA-10	良好	良好
10	A-11	PAA-11	良好	良好
11	A-12	PAA-12	良好	良好
12	A-13	PAA-13	良好	良好
13	A-15	PIP-8	良好	良好
14	A-16	PIP-9	良好	良好
15	A-17	PIP-10	良好	良好
16	A-18	PIP-11	良好	良好
17	A-19	PIP-12	良好	良好
18	A-20	PIP-13	良好	良好
比較例 3	A-14	PAA-14	不良	良好
比較例 4	SE-6414	—	良好	良好

【0221】

[表13]

230℃ 燒結

實施例	液晶配向劑	材料	預傾角 [°]	VHR [%] 60℃、1667ms
7	A-8	PAA-8	1.2	96.5
8	A-9	PAA-9	0.9	98.0
9	A-10	PAA-10	1.0	98.6
10	A-11	PAA-11	0.8	97.1
11	A-12	PAA-12	1.0	97.9
12	A-13	PAA-13	0.9	97.4
13	A-15	PIP-8	1.0	96.3
14	A-16	PIP-9	1.1	98.5
15	A-17	PIP-10	0.9	99.0
16	A-18	PIP-11	1.1	97.9
17	A-19	PIP-12	1.0	97.9
18	A-20	PIP-13	1.0	98.8
比較例 3	A-14	PAA-14	2.2	91.8
比較例 4	SE-6414	—	2.5	94.5

【0222】於 120℃ 下燒結成膜之情形，特別是因聚醯胺酸於該條件下無法進行醯亞胺化，故物理性強度為非常之弱，且經摩擦處理會有造成膜消滅，且液晶配向亦不佳之傾向，但使用本發明之二胺的聚醯胺酸及聚醯亞胺，即使低溫燒結時亦可得到非常優良的耐摩擦性，且液晶配向

性亦良好。此外，具有極小預傾角、高VHR之特徵。

【0223】此外，本發明之二胺可達到非常高的溶解性，未導入的PAA-14則無法進行化學醯亞胺化反應，但導入二胺成份為50mol%的PIP-13，則可毫無疑問的將醯亞胺化率調整至95%以上，而可得到良好的配向膜特性。一般而言，與DC-1或DC-4等溶解性極差的成份組合時，大多會造成難以進行化學醯亞胺化之情形，而使用本發明之二胺時，則可將調整至高醯亞胺化率的可溶性聚醯亞胺。因此更能有效地提高製得可溶性聚醯亞胺的信賴性。

【0224】於230℃燒結時，因比較例的材料亦進行醯亞胺化，故仍可提高耐摩擦性與液晶配向性、信賴性等，但本發明之配向劑顯示出良好的特性，而有提高預傾角的傾向，此點較比較對象為小小之優點。且其信賴性亦為極高。

【0225】因此，使用本發明之二胺時，可對應低溫燒結至高溫燒結方式製作液晶配向劑，此外，亦可製得非常低的預傾角之配向膜。

【0226】

[試驗例2]

將實施例14、實施例15、實施例18所製得之液晶配向劑(A-16、A-17、A-20)及比較例的液晶配向劑A-5使用1.0μm之過濾器過濾後，將液晶配向劑使用旋轉塗佈器塗佈於30mm×40mm的ITO基板上，於80℃之加熱板上進行2分鐘乾燥，使用消光比26:1之經直線偏光的波長254nm之

紫外線，於 0.1 ~ 1.0J/cm²之範圍介由偏光板分別照射塗膜面之後，於 150℃ 之熱風循環式烘箱進行 20 分鐘燒結處理，製得附有液晶配向膜之基板。將所得的上述 2 片之基板作為一組，於基板上印刷密封劑，將另一片基板，以液晶配向膜面為對向時的配向方向為 0°之方式貼合後，將密封劑硬化而製得空晶胞。將液晶 MLC-3019(美克公司製)，使用減壓注入法注入該空晶胞中，將注入口密封，製得液晶配向性液晶晶胞。其各別所得之液晶配向性結果係如下表 14 所示。又，亦依與實施例 1 相同評估基準進行評估。

【 0227 】

[表14]

	液晶 配向劑	聚醯亞胺聚合物	液晶配向性
實施例 1 4	A - 1 6	P I P - 9 > 9 5 %	○ (0 . 2 J)
實施例 1 5	A - 1 7	P I P - 1 0 > 9 5 %	○ (0 . 2 J)
實施例 1 8	A - 2 0	P I P - 1 3 > 9 5 %	○ (0 . 1 J)
比較例 1	A - 5	P I S - 6 6 2 %	×

【 0228 】 使用本發明之二胺與 DC-1 的可溶性聚醯亞胺，得知於預乾燥後照射 UV、於 150℃ 燒結後，亦顯示出配向性。比較例 1 之材料於高溫時雖顯示出配向性，但於低溫中，依 UV 照射強度之差異，而仍有不顯示配向性之狀態。因此，得知使用本發明之二胺時，於低溫下亦可進行光配向。

[產業上利用性]

【0229】由本發明之二胺所得之聚醯胺酸、聚醯亞胺，因對溶劑具有優良溶解性，故可實現目前為止就溶解性觀點無法實現的液晶配向劑及膜之製造方式。又，可應用於摩擦用配向膜至光配向膜為止之廣泛技術領域。特別是可對應今後橫電場方式潮流的低溫燒結或低預傾角材料、光配向步驟之簡易化等。

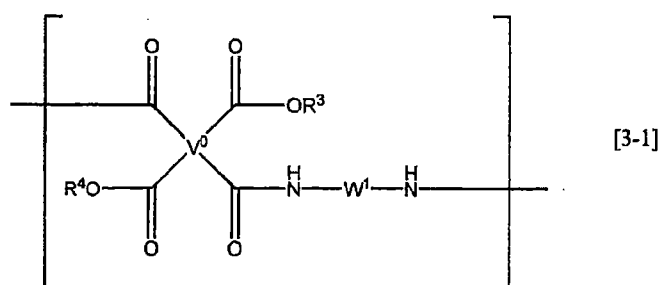
【0230】具有本發明之材料所製得的液晶配向膜之液晶顯示元件，為具有安定且優良的殘影特性或長期顯像性者，故適合使用於大畫面且高精細度的液晶電視或中小型之汽車導航系統或智慧型手機等。此外，於製造步驟中，因可簡便地製作，故可提高產率或生產效率等。

第 108133067 號

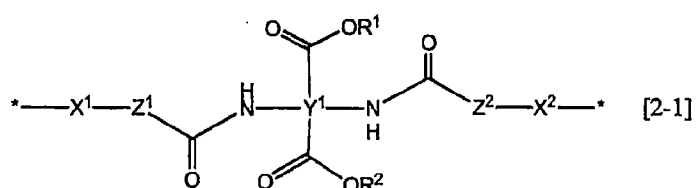
民國 112 年 9 月 8 日修正

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種液晶配向劑，其特徵為，含有由含有下述式 [3-1] 所表示之結構單位的聚醯亞胺前驅體及其醯亞胺化合物之聚醯亞胺所選出之至少一種的聚合物；



式中， V^0 為由四羧酸衍生物所生成的四價之有機基； W^1 為下述式 [2-1] 所表示之二價之有機基； R^3 及 R^4 各別獨立表示氫原子或碳原子數 1~5 之烷基；



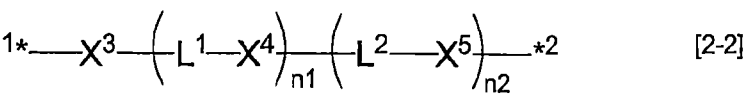
式中， Y^1 為具有脂環式結構的四價之有機基； X^1 、 X^2 為二價之有機基； Z^1 、 Z^2 各別獨立為單鍵、 $-NH-$ ，或 $-O-$ ； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數 1~5 之烷基；* 表示鍵結之部位。

【請求項 2】如請求項 1 之液晶配向劑，其中前述式 [2-1] 之 X^1 、 X^2 為具有伸苯基之二價之有機基。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之液晶配向劑，其中前述式 [2-1] 之 X^1 、 X^2 為下述式 [2-2] 所表示之二價之有機基，

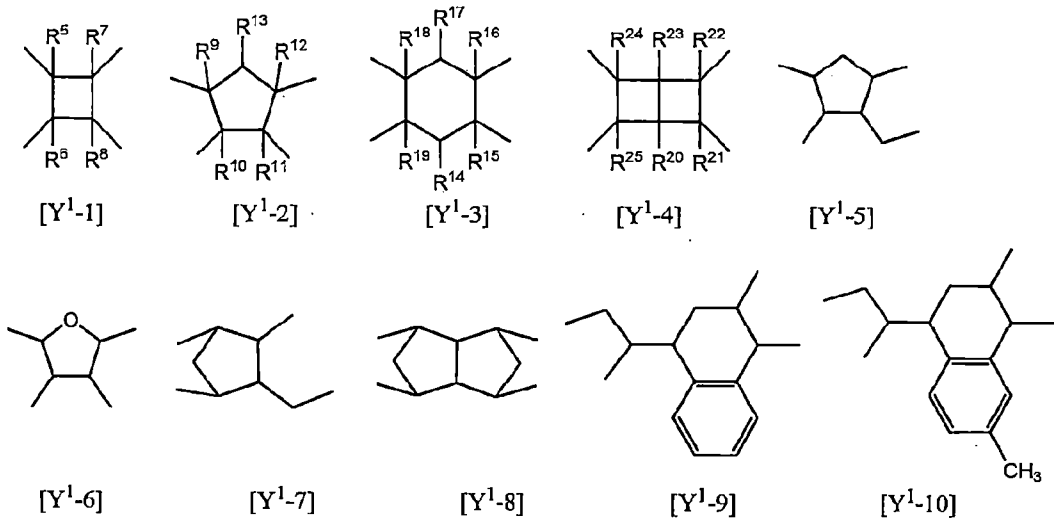
第 108133067 號

民國 112 年 9 月 8 日修正



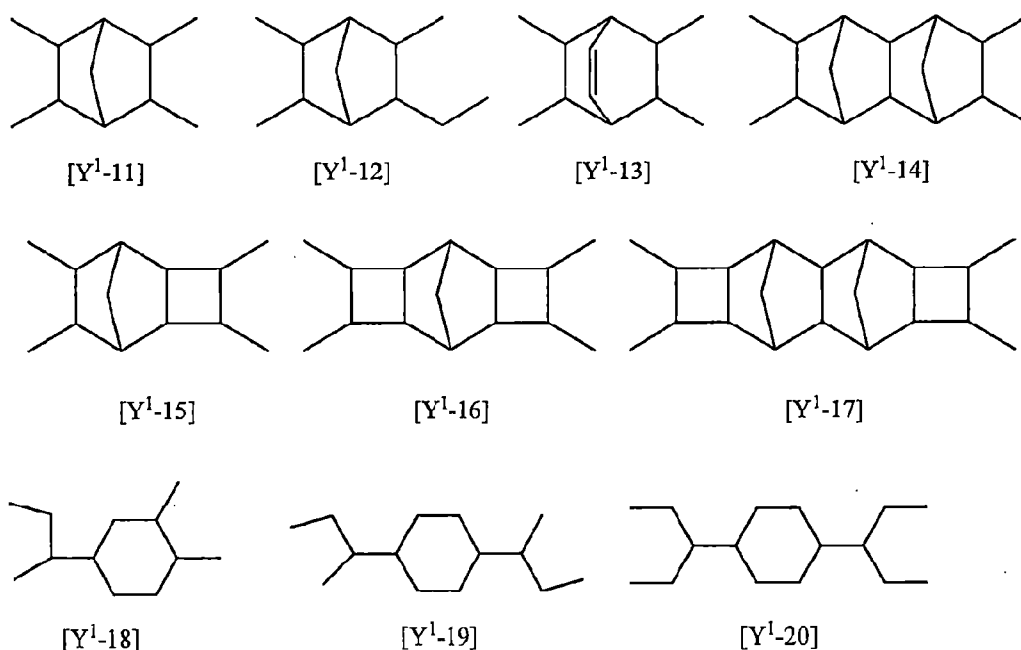
(式中，X³、X⁵獨立表示可具有取代基之伸苯基；X⁴表示碳數10以下的二價之基；L¹、L²獨立表示單鍵、-O-，或-S-；n1、n2獨立表示0或1；*1、*2表示鍵結之部位；*1、*2中，其中一者為與Z¹或Z²，另一者為與氮原子鍵結)。

【請求項4】如請求項1或2之液晶配向劑，其中前述式[2-1]中，具有脂環式結構的四價之有機基，係由下述式[Y¹-1]～式[Y¹-20]所選出，



第 108133067 號

民國 112 年 9 月 8 日修正

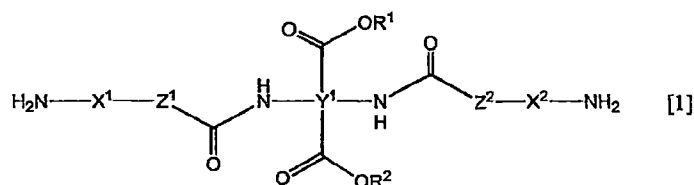


(式[Y¹-1]～式[Y¹-4]中，R⁵～R²⁵各別獨立為氫原子、鹵素原子、碳原子數1～6之烷基、碳原子數2～6之烯基、碳原子數2～6之炔基、含有氟原子的碳原子數1～6的1價有機基或苯基；其可為相同或相異)。

【請求項5】一種液晶配向膜，其特徵為，由請求項1～4中任一項之液晶配向劑所得者。

【請求項6】一種液晶顯示元件，其特徵為，具備請求項5之液晶配向膜者。

【請求項7】一種下述式[1]所表示之二胺；



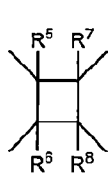
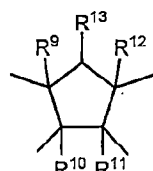
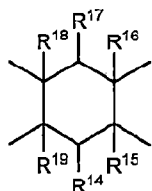
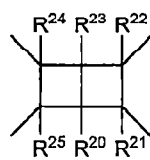
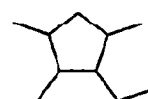
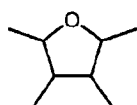
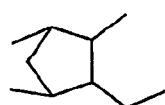
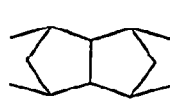
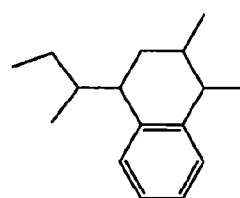
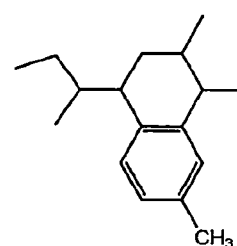
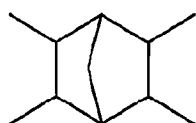
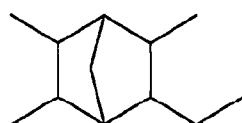
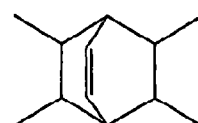
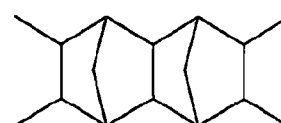
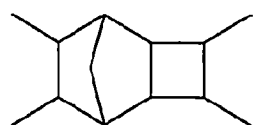
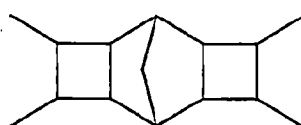
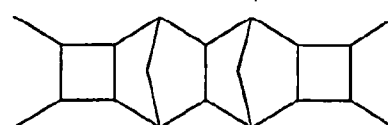
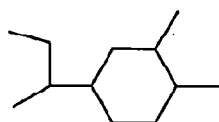
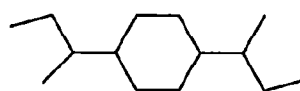
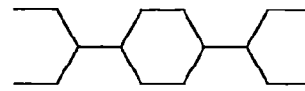
式[1]中，Y¹為具有脂環式結構的四價之有機基；X¹、X²為二價之有機基；Z¹、Z²各別獨立為單鍵、-NH-

第 108133067 號

民國 112 年 9 月 8 日修正

或 -O-； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數 1~5 之烷基。

【請求項 8】如請求項 7 之二胺，其中前述 Y^1 係由下述式 [Y¹-1]~式 [Y¹-20] 所選出，

[Y¹-1][Y¹-2][Y¹-3][Y¹-4][Y¹-5][Y¹-6][Y¹-7][Y¹-8][Y¹-9][Y¹-10][Y¹-11][Y¹-12][Y¹-13][Y¹-14][Y¹-15][Y¹-16][Y¹-17][Y¹-18][Y¹-19][Y¹-20]

(式 [Y¹-1]~式 [Y¹-4] 中， $R^5 \sim R^{25}$ 各別獨立為氫原子、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷基、碳原子數 2~6 之烯基、碳原子數 2~6 之炔基、含有氟原子的碳原子數 1~6 的 1 價

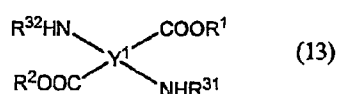
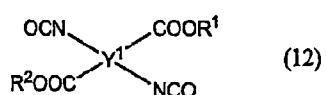
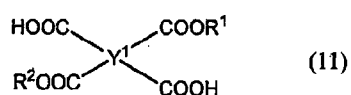
第 108133067 號

民國 112 年 9 月 8 日修正

有機基或苯基；其可為相同或相異)。

【請求項 9】一種聚合物，其特徵為，由含有請求項 7 或 8 之二胺的二胺成份所得者。

【請求項 10】一種二胺化合物之製造方法，其特徵為，將下述式(11)之化合物作為起始原料，經合成下述式(12)之化合物或下述式(13)之化合物，而生成請求項 7 或 8 之二胺；



式(11)～(13)中， Y^1 為具有脂環式結構的二價之有機基； R^1 及 R^2 各別獨立表示碳原子數 1～5 之烷基；又，式(13)中， R^{31} 及 R^{32} 表示氫原子或胺基之保護基。