



(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 I628214 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：102105392

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 08 日

(51) Int. Cl. : C08K5/3492 (2006.01)

C08K5/20 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

(30) 優先權：2012/02/13 日本

2012-028352

(71) 申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本(72) 發明人：江崎加名子 ESAKI, KANAKO (JP) ; 畑中真 HATANAKA, TADASHI (JP) ; 石井
秀則 ISHII, HIDENORI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

CN 101283048A

JP 2011-117988A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 58 頁

(54) 名稱

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

(57) 摘要

提供一種可形成具有高摩擦耐性之液晶配向膜之液晶配向劑，提供一種使用其之液晶配向膜，並提供一種液晶顯示元件。

使液晶配向劑含有聚醯亞胺前驅物及醯亞胺化其而得到之聚醯亞胺中所選出的至少 1 種聚合物與具有嵌段化異氰酸酯基之化合物而調製。使用其液晶配向劑而形成液晶配向膜。使用其液晶配向膜而製造液晶顯示元件。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

【技術領域】

[0001] 本發明係關於液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件。

【先前技術】

[0002] 液晶配向膜係在使用液晶顯示元件或聚合性液晶之位相差板等，用以一定方向控制液晶分子的配向之膜。例如液晶顯示元件係成為液晶層之液晶分子，具有以形成於一對基板之分別的表面之液晶配向膜挾持之結構。而且，於液晶顯示元件，液晶分子係藉由液晶配向膜伴隨預傾角配向於一定方向，設置於基板與液晶配向膜之間藉由對電極之施加電壓而反應。其結果，液晶顯示元件係藉由液晶分子之反應應答利用配向變化進行所希望圖像的顯示。液晶配向膜在液晶顯示元件等，與液晶分子等同時成為主要之構成構件。

[0003] 液晶配向膜，可形成高分子膜於基板上而構成。作為高分子膜，於高耐熱性可使用高信賴性之聚醯亞胺膜等。

作為於基板上形成成為液晶配向膜之高分子膜的方

法，已知使用包含爲了高分子膜形成之成分之液晶配向劑，於基板上得到形成其塗膜而成爲液晶配向膜之高分子膜的方法。

[0004] 例如，作爲於基板上成爲液晶配向膜之高分子膜而形成聚醯亞胺膜時，在方法上，已知有使用以含有聚醯胺酸等之聚醯亞胺前驅物之使用而調製之清漆之液晶配向劑，作成其塗膜，使其於基板上醯亞胺化之方法。又，其他方法方面，則有將預先使其醯亞胺化之聚醯亞胺溶解於溶劑，即所謂調製溶劑可溶性聚醯亞胺清漆，使用以該聚醯亞胺清漆所得之液晶配向劑而形成聚醯亞胺膜的方法。

[0005] 近年來，在日益進步之液晶顯示元件領域，液晶配向膜除了控制液晶分子配向之性能（以下亦稱爲液晶配向性）之外，液晶顯示元件如可發揮高度性能般，正追求多樣特性。例如作爲關於提昇液晶顯示元件之顯示品質之特性，正追求關於改善顯示不良之特性或透過率之提昇。

[0006] 而且，考量液晶配向膜對製造步驟之適用性，正追求耐熱性或耐溶劑性等。總而言之，液晶配向膜從對液晶顯示元件之製造步驟之適用性觀點而言，對於摩擦處理強烈要求高度耐性。摩擦處理係在液晶顯示元件之製造步驟，已知係作爲從形成於基板上之高分子膜形成液晶配向膜之方法，目前亦廣泛被用在工業上。於摩擦處理，對於形成於基板上之聚醯亞胺等之高分子膜，進行以

布擦拭其表面之配向處理。

[0007] 在如此之摩擦處理，已知有藉由切削液晶配向膜所產生之粉塵或附在液晶配向膜之傷痕，降低顯示品質之類的問題。因此，於液晶配向膜正追求對於摩擦處理之耐性（以下亦稱為摩擦耐性）。

[0008] 作為用以形成具有高摩擦耐性之液晶配向膜的方法，已知有於用以形成成為液晶配向膜之聚醯亞胺、或其聚醯亞胺之聚醯亞胺前驅物加入各種添加劑的方法（例如參照專利文獻 1、2）。其他亦提案摩擦耐性良好之聚醯亞胺結構等（例如參照專利文獻 3、4）。藉由如此之方法，可減低摩擦處理時之液晶配向膜之切削（亦稱為摩擦切削）或液晶配向膜之傷痕（亦稱為摩擦傷痕）的發生。

[0009] 然而，近年來，液晶顯示元件之部份用途上，摩擦處理係有以布進行更強烈擦拭聚醯亞胺等之高分子膜以進行配向處理的傾向。如此之強烈摩擦處理，藉由目的係為了提昇液晶顯示元件之顯示品質，會因欲使液晶分子之配向狀態更均一、且成為更強固者而為之。因此，對於液晶配向膜，正追求更高水準之摩擦耐性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0010]

[專利文獻 1] 日本特開平 7-120769 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 9-146100 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2008-90297 號公報

[專利文獻 4] 日本特開平 9-258229 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0011] 如上述，在液晶顯示元件，對於強烈摩擦處理，正追求防止摩擦切削或摩擦傷痕的發生，可適用強烈摩擦處理之液晶配向膜。因此，正追求在液晶配向膜高度摩擦耐性之實現。

而且正追求可形成具有高度摩擦耐性之液晶配向膜之液晶配向劑。

[0012] 本發明目的係提供一種可形成具有高摩擦耐性之液晶配向膜之液晶配向劑。

又，本發明之目的，係提供一種具有高摩擦耐性之液晶配向膜。進而提供一種具有其液晶配向膜之液晶顯示元件。

本發明之其他目的及優點由以下之記載即可明白。

[解決課題之手段]

[0013] 本發明為係將下述之(1)~(9)作為要旨者。

(1) 一種液晶配向劑，其特徵係含有由聚醯亞胺前驅物及將其醯亞胺化所得到的聚醯亞胺所成之群選出的至

【實施方式】

[0020] 本發明者們進行銳意研究的結果，得到以下之見解而完成本發明。

亦即，在顯示裝置之液晶顯示元件，如上述般，於液晶配向膜使用高分子膜，具體而言，以高耐熱性適合使用高強度之聚醯亞胺膜。

[0021] 而且，於構成液晶顯示元件之基板上形成成為液晶配向膜之聚醯亞胺膜時，適合使用液晶配向劑。

該液晶配向劑方面，如上述般，已知有使用含有聚醯胺酸等之聚醯亞胺前驅物而調製之清漆之液晶配向劑，於基板上形成其塗膜，並使其醯亞胺化之方法。又，將預先使其醯亞胺化之聚醯亞胺溶解於溶劑，即所謂調製溶劑可溶性聚醯亞胺清漆，藉由使用該聚醯亞胺清漆之液晶配向劑而形成聚醯亞胺膜的方法。

[0022] 本發明者們，於上述之聚醯亞胺系液晶配向劑，藉由添加特定之化合物，發現可提昇所形成之液晶配向膜的摩擦耐性。

具體而言，包含醯亞胺化聚醯亞胺前驅物及／或聚醯亞胺前驅物之聚醯亞胺之液晶配向劑中，使於液晶配向劑之保管狀態等之通常溫度下不反應般來保護異氰酸酯基，使其含有具有嵌段化（Blocked）異氰酸酯基之化合物。含有具有嵌段化異氰酸酯基之化合物之液晶配向劑，發現在使用其而形成之液晶配向膜，可實現高摩擦耐性。

[0023] 另外，日本特開平 10-212484 號公報中，係揭示關於添加從異氰酸酯化合物與二胺化合物中選出至少 1 種化合物之液晶配向劑之技術。惟，如此添加之成分，提昇與所形成之液晶配向膜之基板之密著性，又，係用以提昇具備其液晶配向膜之液晶顯示元件之電壓保持特性者，並未揭示對提昇液晶配向膜之摩擦耐性的效果。此外，含有異氰酸酯化合物之液晶配向劑於保存穩定性係有疑慮。

[0024] 本發明之液晶配向劑，含有具有嵌段化異氰酸酯基之化合物，提昇所形成之液晶配向膜的摩擦耐性的同時，並因為具有嵌段化異氰酸酯基之化合物具有適度之反應性，故亦不會降低液晶配向劑的保存穩定性。

而且，含有本發明之具有嵌段化異氰酸酯基之化合物之液晶配向劑，可提供高摩擦耐性的液晶配向膜，可提供具有其液晶配向膜之液晶顯示元件。

以下對於本發明更詳細說明。

[0025] 本發明之液晶配向劑，係含有由使四羧酸衍生物與二胺成分反應而得到之聚醯亞胺前驅物及醯亞胺化聚醯亞胺前驅物而得到之聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物。作為聚醯亞胺前驅物係包含聚醯胺酸、聚醯胺酸酯等。而且，本發明之液晶配向劑係由聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物的同時，並含有具有嵌段化異氰酸酯基之化合物（以下亦單稱為嵌段化異氰酸酯化合物）。

[0026] 於以下，作為可含有於本發明之液晶配向劑之成分，對於聚醯亞胺前驅物、聚醯亞胺、具有嵌段化異氰酸酯基之化合物進行說明。而且，對於含有該等而構成之本發明之液晶配向劑進行說明。

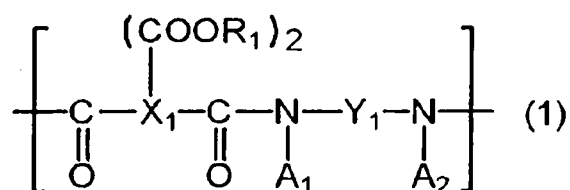
[0027]

< 聚醯亞胺前驅物 >

含有於本發明之液晶配向劑之聚醯亞胺前驅物係指聚醯胺酸及聚醯胺酸酯，具有下述式（1）所示的結構單元。

[0028]

[化2]



[0029] 在上述式（1）， R_1 為氫原子或碳數 1~5 之烷基， A_1 ~ A_2 分別獨立為氫原子、或為可具有取代基之碳數 1~10 之烷基、烯基、炔基。

[0030] 在上述式（1）， R_1 為氫原子或碳數 1~5，較佳為 1~2 之烷基。聚醯胺酸酯遵循增加烷基碳數進行醯亞胺化並增高溫度。因此，從 R_1 因著熱而容易醯亞胺化的觀點而言，以甲基為特佳。

[0031] 在上述式（1）， A_1 及 A_2 分別獨立為氫原子、或為可具有取代基之碳數 1~10 之烷基、烯基、炔基。作為上述烷基之具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、

丁基、t-丁基、己基、辛基、癸基、環戊基、環己基、雙環己基等。作為烯基，可列舉將存在於上述烷基之 1 個以上的 CH-CH 結構取代為 C=C 結構者，更具體而言，可列舉乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-己烯基、環丙烯基、環戊烯基、環己烯基等。作為炔基，可列舉將存在於上述烷基之 1 個以上的 CH₂-CH₂ 結構取代為 C≡C 結構者，更具體而言，可列舉乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基等。

[0032] 上述之烷基、烯基、炔基作為整體若為碳數 1~10 可具有取代基，進而藉由取代基亦可形成環結構。尚，所謂藉由取代基而形成環結構，係意味著取代基之間或取代基與母骨架的一部份鍵結而成為環結構。

[0033] 作為此取代基之例，可列舉鹵素基、羥基、硫醇基、硝基、芳基、有機氧基、有機硫基、有機甲矽烷基、醯基、酯基、硫酸酯基、磷酸酯基、醯胺基、烷基、烯基、炔基。

[0034] 作為取代基之鹵素基可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

作為取代基之芳基可列舉苯基。於此芳基可進一步被前述之其他取代基取代。

[0035] 作為取代基之有機氧基，可表示 -O-R 所示的結構。此 R 可為相同或相異，可例示前述之烷基、烯基、炔基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。作為有機氧基之具體例，可列舉甲氧基、乙氧基、丙

氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等。

[0036] 作為取代基之有機硫基，可表示 $-S-R$ 所示的結構。作為此 R 可例示前述之烷基、烯基、炔基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。作為有機硫基之具體例，可列舉甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基等。

[0037] 作為取代基之有機甲矽烷基，可表示 $-Si-(R)_3$ 所示的結構。此 R 可為相同或相異，可例示前述之烷基、烯基、炔基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。作為有機甲矽烷基之具體例，可列舉三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、三丙基甲矽烷基、三丁基甲矽烷基、三戊基甲矽烷基、三己基甲矽烷基、戊基二甲基甲矽烷基、己基二甲基甲矽烷基等。

[0038] 作為取代基之醯基，可表示 $-C(O)-R$ 所示的結構。作為此 R ，可例示前述之烷基、烯基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。作為醯基之具體例，可列舉甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、苯甲醯基等。

[0039] 作為取代基之酯基，可表示 $-C(O)O-R$ 、或 $-OC(O)-R$ 所示的結構。作為此 R ，可例示前述之烷基、烯基、炔基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。

作為取代基之硫酸酯基，可表示 $-C(S)O-R$ 、或 $-OC(S)-R$ 所示的結構。作為此 R ，可例示前述之烷基、烯基、炔

基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。

[0040] 作為取代基之磷酸酯基，可表示 $-OP(O)-(OR)_2$ 所示的結構。此 R 可為相同或相異，可例示前述之烷基、烯基、炔基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。

作為取代基之醯胺基，可表示 $-C(O)NH_2$ 、 $-C(O)NHR$ 、 $-NHC(O)R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、或、 $-NRC(O)R$ 所示的結構。此 R 可為相同或相異，可例示前述之烷基、烯基、炔基、芳基等。於此等之 R 可進一步被前述之取代基取代。

[0041] 作為取代基之芳基，可列舉與前述之芳基相同者。於此芳基可進一步被前述之其他取代基取代。

作為取代基之烷基，可列舉與前述之烷基相同者。於此烷基可進一步被前述之其他取代基取代。

作為取代基之烯基，可列舉與前述之烯基相同者。於此烯基可進一步被前述之其他取代基取代。

作為取代基之炔基，可列舉與前述之炔基相同者。於此炔基可進一步被前述之其他取代基取代。

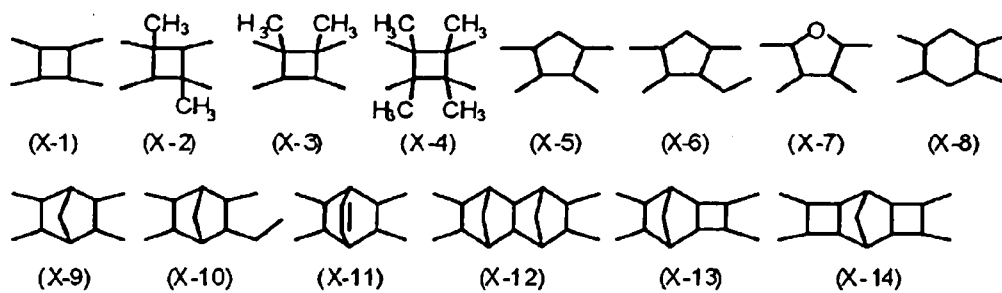
[0042] 一般而言，導入體積龐大結構時，因為有使胺基之反應性或液晶配向性降低之可能性，作為 A_1 及 A_2 ，以氫原子、或可具有取代基之碳數 1~5 之烷基為更佳，以氫原子、甲基或乙基為特佳。

[0043] 在上述式 (1)， X_1 若為 4 價有機基，其結構並未特別限定，可混合 2 種類以上。若表示 X_1 之具體

例，可列舉以下所示之 X-1~X-46。其中，從單體的取得性，X₁ 以 X-1、X-2、X-3、X-4、X-5、X-6、X-8、X-16、X-19、X-21、X-25、X-26、X-27、X-28 或 X-32 為佳。

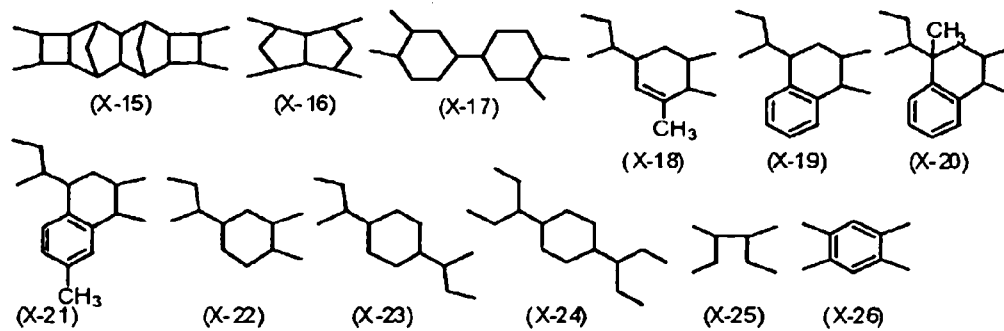
[0044]

[化3]



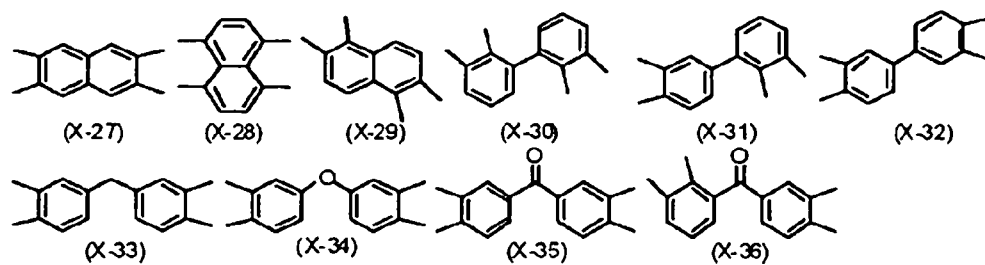
[0045]

[化4]



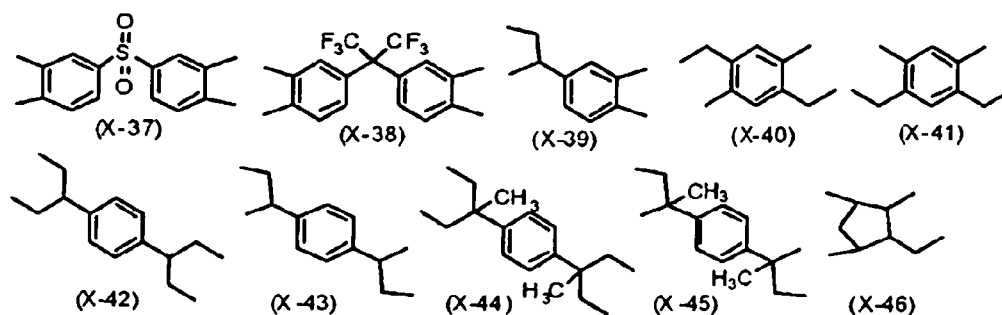
[0046]

[化5]



[0047]

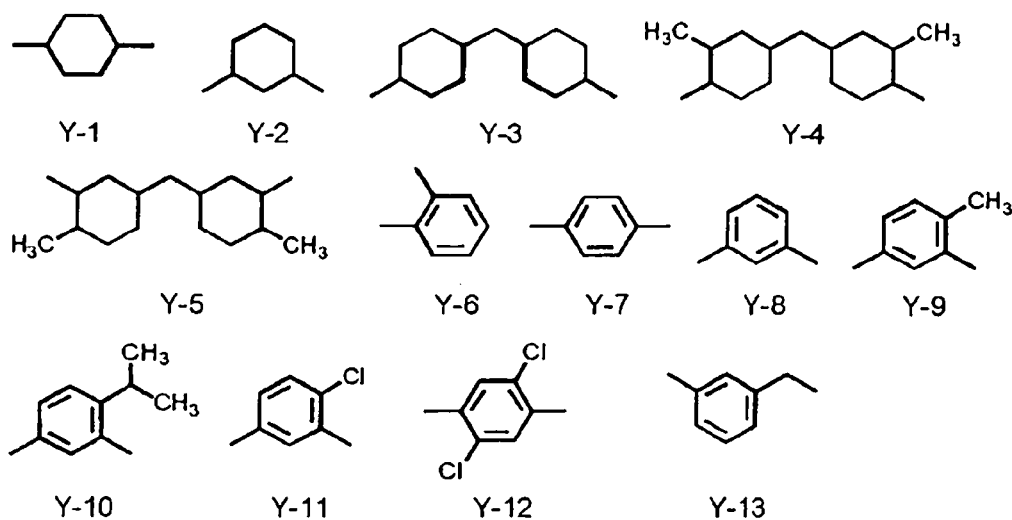
[化6]



[0048] 在上述式(1)，Y₁ 為二價有機基，可混合 2 種類以上。若表示 Y₁ 之具體結構之例，雖可列舉以下所示之 Y-1~Y-106，但並非被限定於此等者。此等當中，從為了得到上述式(1)之聚醯亞胺前驅物所使用之原料二胺的反應性、聚合物的溶解性觀點而言，以使用 Y-7、Y-8、Y-13、Y-18、Y-19、Y-42、Y-43、Y-45、Y-55、Y-59、Y-74、Y-78、Y-79、Y-80、Y-81、Y-82 結構的二價有機基為更佳。

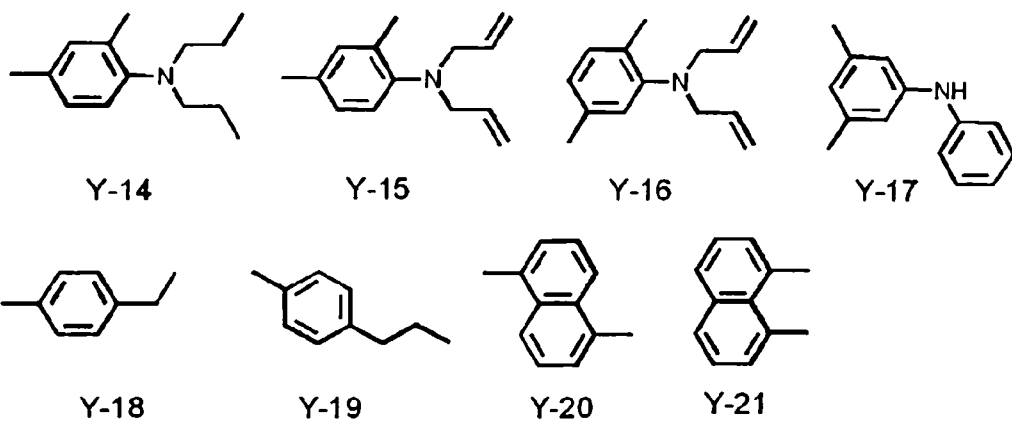
[0049]

[化7]



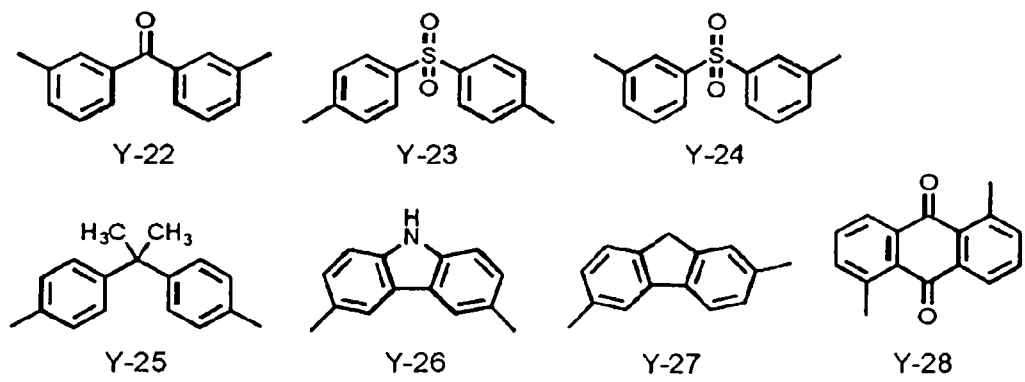
[0050]

[化8]



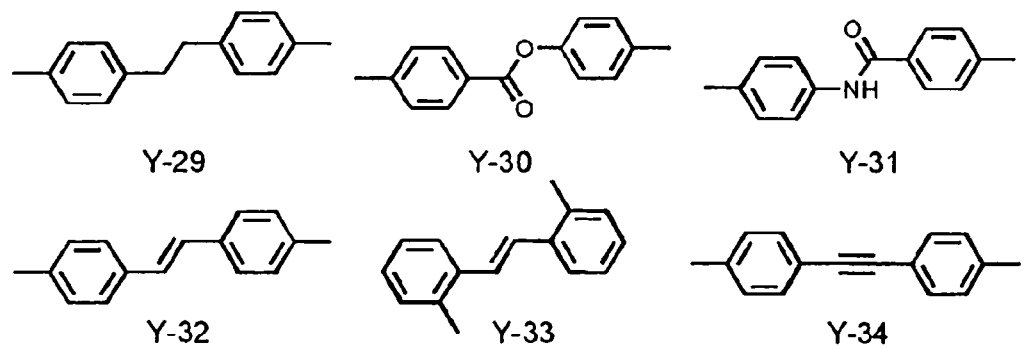
[0051]

[化9]



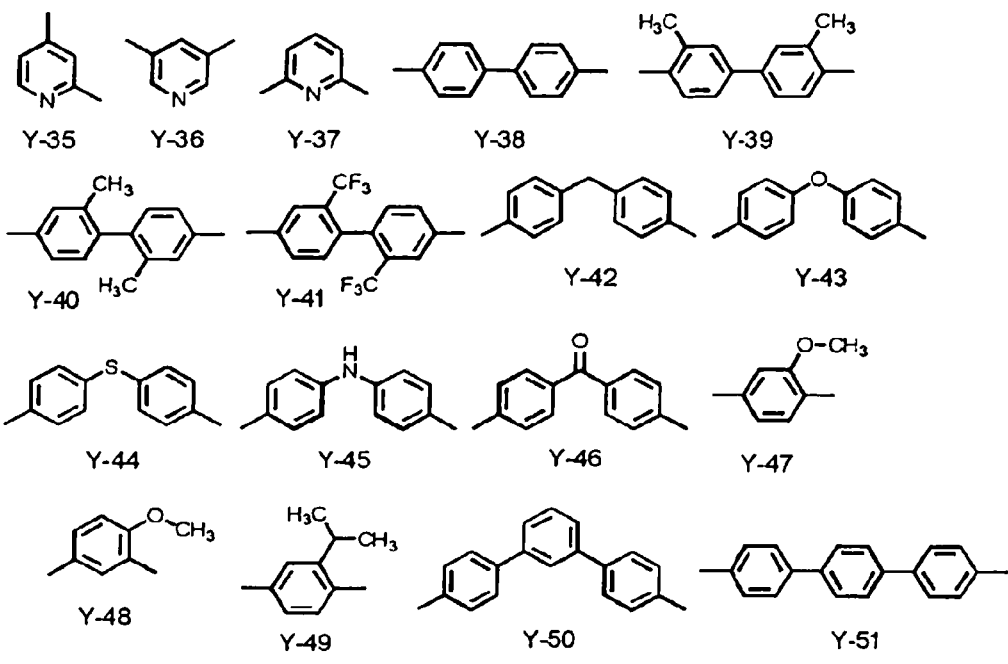
[0052]

[化10]



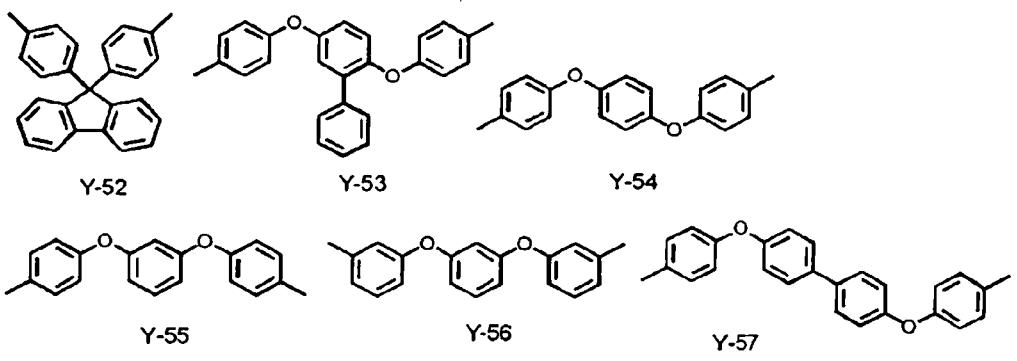
[0053]

[化11]



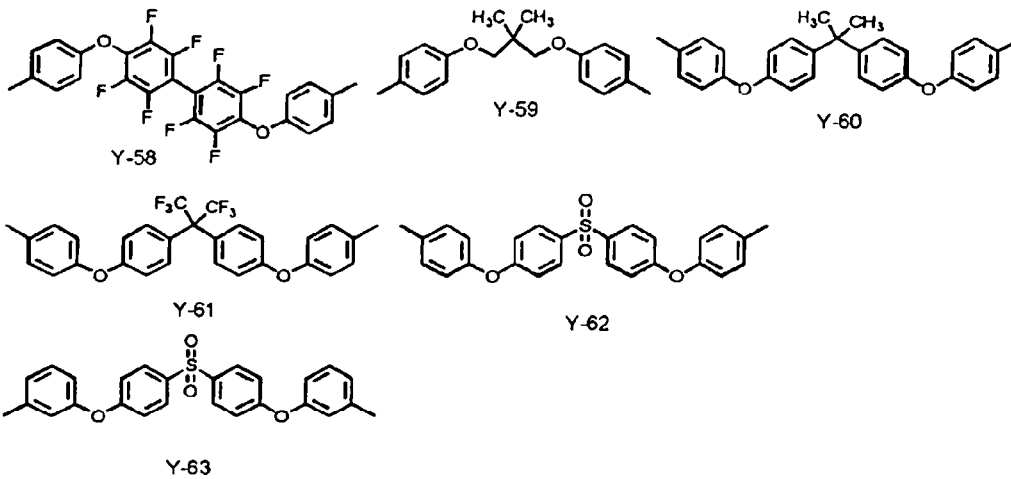
[0054]

[化12]



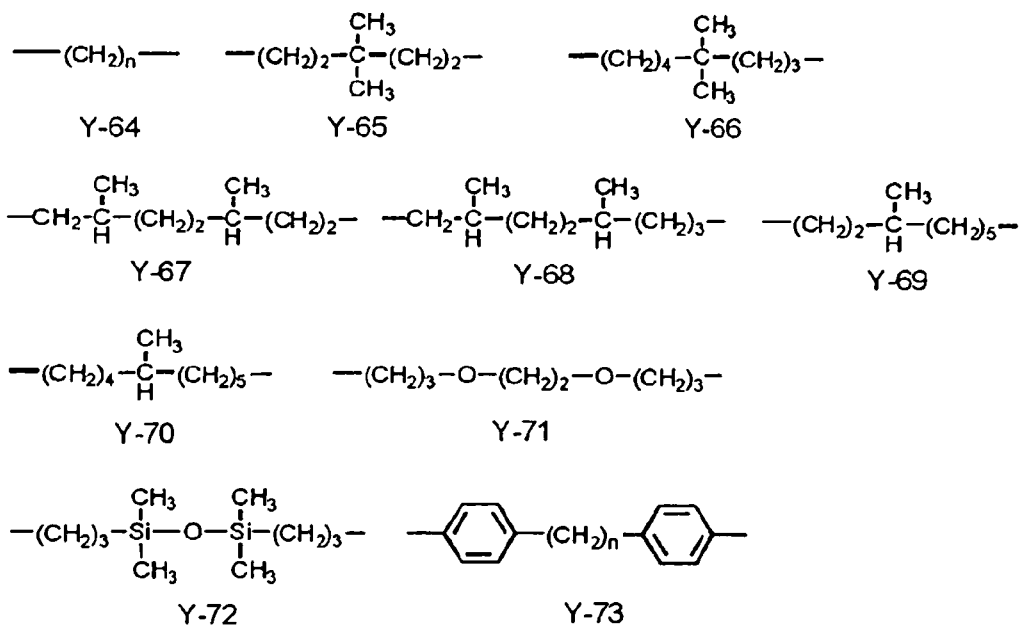
[0055]

[化13]



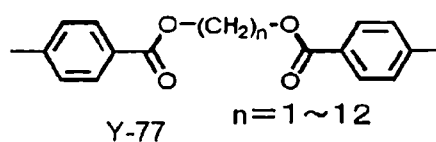
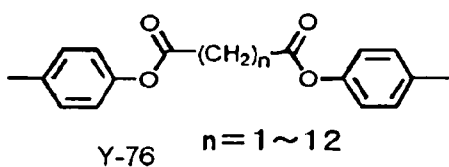
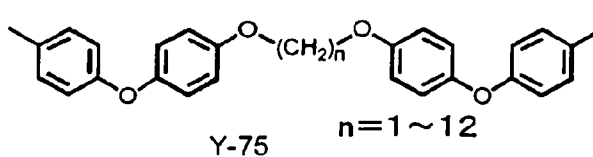
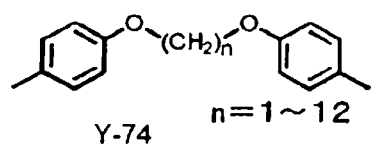
[0056]

[化14]

在 Y-64 及 Y-73, $n = 1 \sim 5$ 。

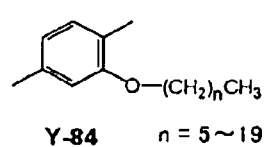
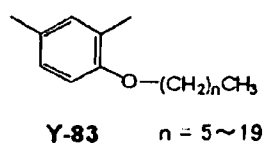
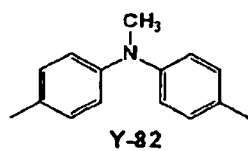
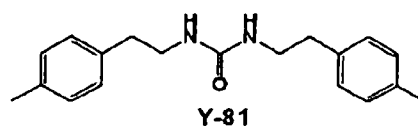
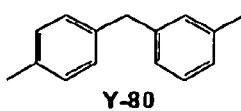
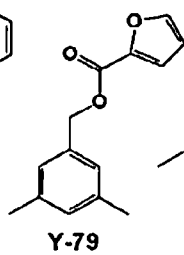
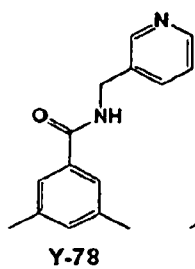
[0057]

[化15]



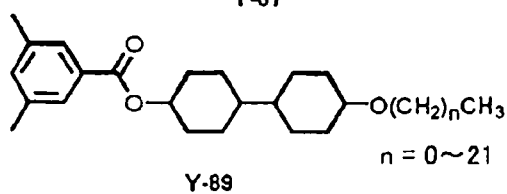
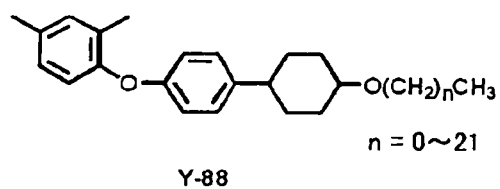
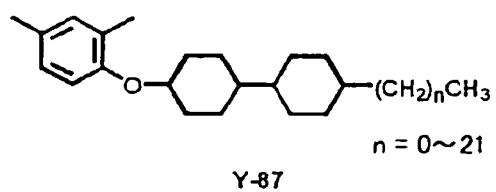
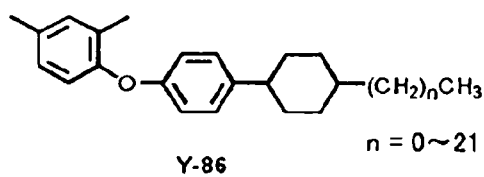
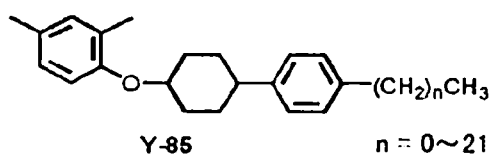
[0058]

[化16]



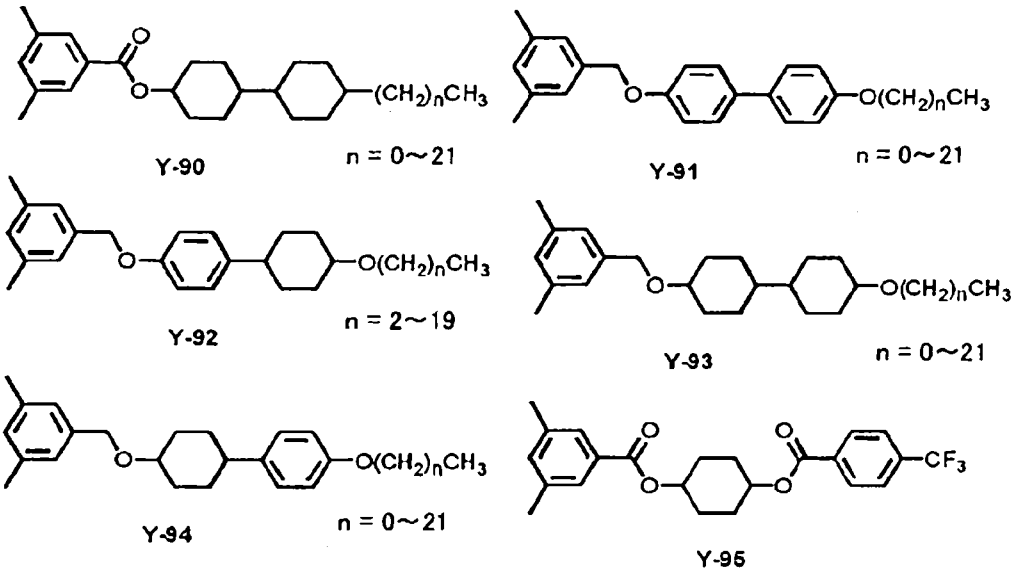
[0059]

[化17]



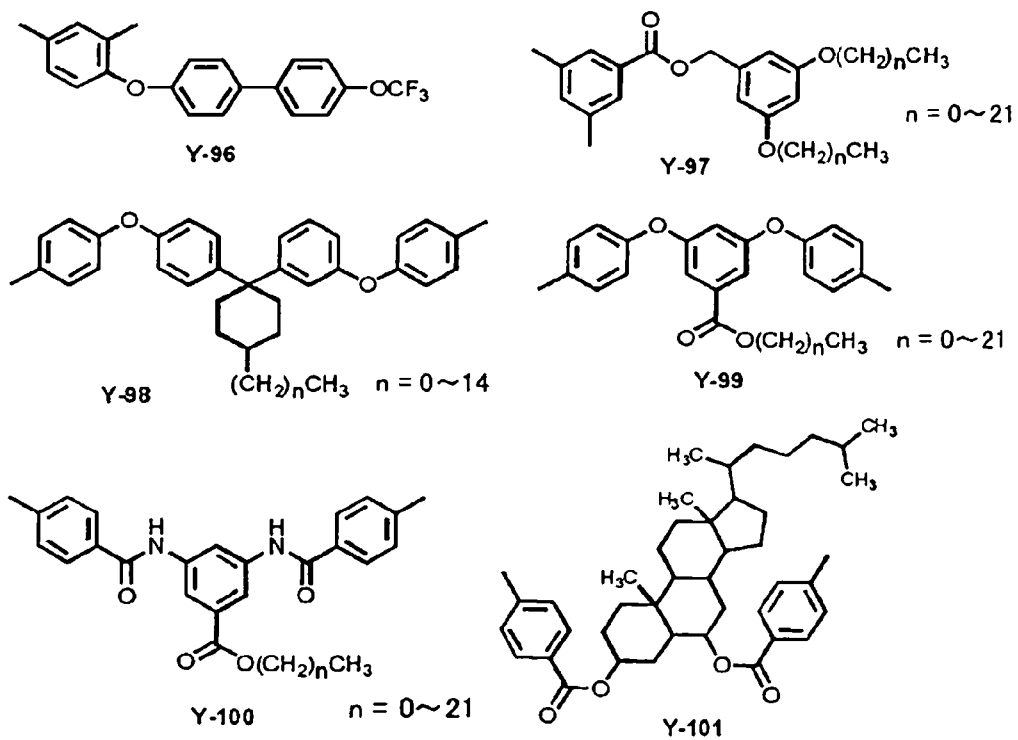
[0060]

[化18]



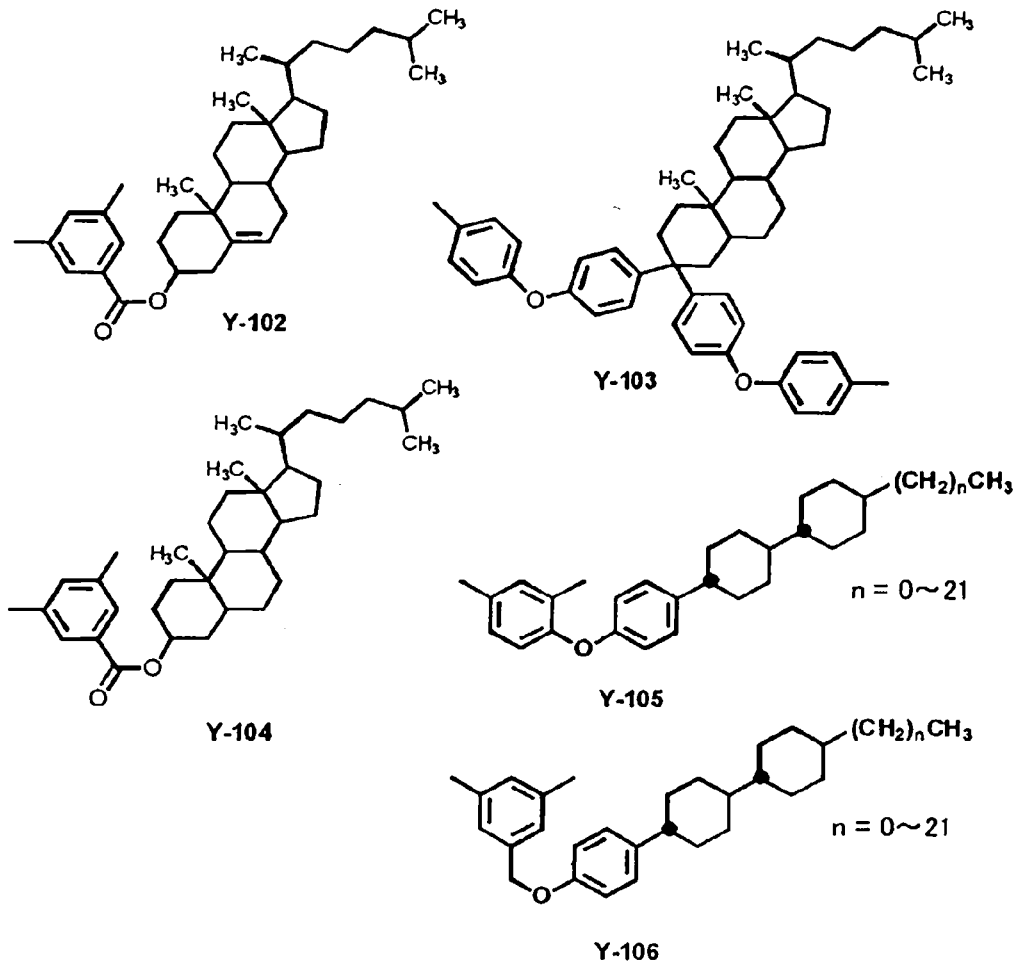
[0061]

[化19]



[0062]

[化20]



[0063] 可含於本發明之液晶配向劑中的聚醯亞胺前驅物，係以於後述之具有嵌段化異氰酸酯基之化合物之間可適於進行交聯反應的結構之聚醯亞胺前驅物為佳。

具體而言，以具有胺基及尿素基當中至少一者之聚醯亞胺前驅物為佳。

[0064] 藉由含有如此結構之聚醯亞胺前驅物，本發明之液晶配向劑可提供具有更高摩擦耐性之本發明的液晶配向膜。

[0065]

< 聚醯胺酸之製造方法 >

可含有上述式 (1) 之聚醯亞胺前驅物於本發明之液晶配向劑，如上述為聚醯胺酸及聚醯胺酸酯。藉由為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸、為四羧酸衍生物之四羧酸二酐與二胺成分之反應而得到。

[0066] 藉由四羧酸二酐與二胺成分之反應，當得到在本發明之聚醯胺酸，可使用公知之合成方法。其合成方法係將四羧酸二酐與二胺成分於有機溶劑中反應之方法。四羧酸二酐與二胺之反應，比較容易於有機溶劑中進行，且未產生副生成物故為有利。

[0067] 作為用於四羧酸二酐與二胺成分之反應之有機溶劑，若為溶解生成之聚醯胺酸者即無特別限制。其具體例列舉於以下。

[0068] 可列舉 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、二甲基亞砷、四甲基尿素、吡啶、二甲基砒、六甲基亞砒、 γ -丁內酯、異丙基醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基異戊基酮、甲基異丙基酮、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、乙酸甲賽路蘇、乙酸乙賽路蘇、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇單乙酸酯、乙二醇單異丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇-tert-丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇單乙酸酯單甲

基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單乙酸酯單乙基醚、二丙二醇單丙基醚、二丙二醇單乙酸酯單丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二異丙基醚、乙基異丁基醚、二異丁烯、乙酸戊基酯、丁酸丁基酯、丁基醚、二異丁基酮、甲基環己烯、丙基醚、二己基醚、二噁烷、n-己烷、n-戊烷、n-辛烷、二乙基醚、環己酮、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸丙二醇單乙基醚、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、二甘二甲醚、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。

[0069] 此等所例示之溶劑可單獨使用，亦可混合使用。進而，即使為無法溶解聚醯胺酸之溶劑，於未析出生成之聚醯胺酸範圍，可混合於上述溶劑使用。

[0070] 又，有機溶劑中之水分阻礙聚合反應，進而因為成為水解生成之聚醯胺酸的原因，有機溶劑儘可能以使用使其脫水乾燥者為佳。

[0071] 使四羧酸二酐與二胺成分於有機溶劑中反應之際，可列舉攪拌已將二胺成分分散或溶解於有機溶劑之溶液，並直接添加四羧酸二酐，或使四羧酸二酐分散或溶

解於有機溶劑而添加之方法，反之於將四羧酸二酐分散或溶解於有機溶劑所成的溶液中添加二胺成分之方法、交替添加四羧酸二酐與二胺成分之方法等，使用此等之任一方法皆可。又，四羧酸二酐或二胺成分係由複數種之化合物所構成的情況時，可以預先混合之狀態反應，亦可個別依順序反應，進而可使已經個別反應之低分子量體予以混合反應而為高分子量體。

[0072] 此時之聚合溫度雖可選擇 -20°C ~ 150°C 之任意溫度，但較佳為 -5°C ~ 100°C 之範圍。又，反應雖可以任意之濃度進行，濃度過低時使得到高分子量之聚合物變為困難，濃度過高時因為反應液的黏性變得過高使均勻攪拌變為困難，四羧酸二酐與二胺成分於反應溶液中的合計濃度較佳為 1 質量%~50 質量%，更佳為 5 質量%~30 質量%。反應初期以高濃度進行，然後可追加有機溶劑。

[0073] 在聚醯胺酸之聚合反應，四羧酸二酐的合計莫耳數、與二胺成分的合計莫耳數之比以 0.8~1.2 為佳。與通常的聚縮合反應相同，此莫耳比越接近 1.0 所生成之聚醯胺酸的分子量越大。

[0074]

< 聚醯胺酸酯之製造方法 >

可含有上述式(1)之聚醯亞胺前驅物於本發明之液晶配向劑，如上述般為聚醯胺酸及聚醯胺酸酯。為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸酯，使用四羧酸衍生物及二胺化合物，可以如下所示(1)~(3)之方法合成。

[0075]

(1) 由聚醯胺酸合成之方法

聚醯胺酸酯係可藉由酯化由四羧酸二酐與二胺所得到之聚醯胺酸而合成。

具體而言，聚醯胺酸與酯化劑於有機溶劑存在下於 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，可藉由使其反應 30 分鐘 ~ 24 小時，較佳為 1 小時 ~ 4 小時而合成。

[0076] 作為上述之酯化劑，以藉由純化簡單去除者為佳，可列舉 N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二丙基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二新戊基丁基縮醛、N,N-二甲基甲醯胺二-t-丁基縮醛、1-甲基-3-p-甲苯基三氮烯、1-乙基-3-p-甲苯基三氮烯、1-丙基-3-p-甲苯基三氮烯、4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三吡啶-2-基)-4-甲基嗎福啉氯化物等。酯化劑之添加量，相對於聚醯胺酸之重複單元 1 莫耳，以 2 莫耳當量 ~ 6 莫耳當量為佳。

[0077] 用於上述反應之溶劑，從聚合物之溶解性以 N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、或 γ -丁內酯為佳，此等可混合 1 種或 2 種以上使用。合成時之濃度，從難以引起聚合物之析出、且容易得到高分子量體觀點而言，以 1 質量% ~ 30 質量% 為佳，以 5 質量% ~ 20 質量% 為更佳。

[0078]

(2) 藉由四羧酸二酯二氯化物與二胺之反應而合成之方

法

聚醯胺酸酯可藉由四羧酸二酯二氯化物與二胺合成。

[0079] 具體而言，將四羧酸二酯二氯化物與二胺於鹼與有機溶劑存在下於 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ ，可藉由使其反應 30 分鐘~24 小時，較佳為 1~4 小時而合成。

於前述鹼，雖可使用吡啶、三乙基胺、4-二甲基胺基吡啶等，因為和緩進行反應以吡啶為佳。鹼之添加量，從容易去除的量、且容易得到高分子量體觀點而言，相對於四羧酸二酯二氯化物，以 2 莫耳倍~4 莫耳倍為佳。

[0080] 用於上述反應之溶劑，從單體及聚合物之溶解性以 N-甲基-2-吡咯啉酮、或 γ -丁內酯為佳，此等可混合 1 種或 2 種以上使用。合成時之聚合物濃度，從難以引起聚合物之析出、且容易得到高分子量體觀點而言，以 1 質量%~30 質量%為佳，以 5 質量%~20 質量%為更佳。又，為了防止四羧酸二酯二氯化物之水解，用於聚醯胺酸酯合成之溶劑以儘量脫水為佳，於氮環境中，以防止外氣混入為佳。

[0081]

(3) 由四羧酸二酯與二胺合成之方法

聚醯胺酸酯係可藉由聚縮合四羧酸二酯與二胺而合成。

[0082] 具體而言，將四羧酸二酯與二胺於縮合劑、鹼、及有機溶劑存在下於 $0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 100$

5

℃，可藉由使其反應 30 分鐘~24 小時，較佳為 3 小時~15 小時而合成。

[0083] 於前述縮合劑，可使用三苯基亞磷酸酯、二環己基碳二醯亞胺、1-乙基-3-(3-二甲基胺基丙基)碳二醯亞胺鹽酸鹽、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三吡基甲基嗎福啉、O-(苯並三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎘四氟硼酸酯、O-(苯並三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲鎘六氟磷酸酯、(2,3-二氫-2-硫基-3-苯並噁唑基)磷酸二苯酯等。縮合劑之添加量相對於四羧酸二酯，以 2 莫耳倍~3 莫耳倍為佳。

[0084] 於前述鹼，可使用吡啶、三乙基胺等之 3 級胺。鹼之添加量，從容易去除的量、且容易得到高分子量體觀點而言，相對於二胺成分以 2 莫耳倍~4 莫耳倍為佳。

[0085] 又，在上述反應，藉由將路易斯酸作為添加劑加入使反應有效率地進行。作為路易斯酸，以氯化鋰、溴化鋰等之鹵化鋰為佳。路易斯酸之添加量相對於二胺成分以 0 莫耳倍~1.0 莫耳倍為佳。

[0086] 上述之 3 個聚醯胺酸酯的合成方法當中，為了得到高分子量之聚醯胺酸酯，以上述(1)或上述(2)之合成方法為特佳。

[0087] 遵循上述之方法而得到之聚醯胺酸酯溶液，藉由一邊充分攪拌一邊注入貧溶劑，可析出聚合物。進行數次析出，以貧溶劑洗淨後，進行常溫或加熱乾燥可得到

純化之聚醯胺酸酯粉末。貧溶劑並未特別限定，可列舉水、甲醇、乙醇、己烷、丁基賽璐蘇、丙酮、甲苯等。

[0088]

< 聚醯亞胺 >

本發明之液晶配向劑含有由上述之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物。含有於本發明之液晶配向劑之聚醯亞胺，係脫水閉環上述之上述式 (1) 之聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸而得到之聚醯亞胺。此聚醯亞胺含有於本發明之液晶配向劑，作為為了得到液晶配向膜之聚合物係有用。

[0089] 本發明之液晶配向劑中可含的聚醯亞胺，以適合於後述之具有嵌段化異氰酸酯基之化合物之間進行交聯反應之結構之聚醯亞胺為佳。

具體而言，以具有胺基及尿素基當中至少一者之聚醯亞胺為佳。

[0090] 藉由含有如此結構之聚醯亞胺，本發明之液晶配向劑可提供具有更高摩擦耐性之液晶配向膜。

尚，在本發明之液晶配向劑所含有之聚醯亞胺，醯胺酸基之脫水閉環率（醯亞胺化率）不必為 100%，可因應用途或目的而任意調整。

[0091]

< 聚醯亞胺之製造方法 >

於使用上述之聚醯胺酸得到聚醯亞胺之際，作為醯亞胺化聚醯胺酸之方法，可列舉直接加熱聚醯胺酸之溶液而

熱醯亞胺化、添加觸媒於聚醯胺酸之溶液而觸媒醯亞胺化。

[0092] 將醯胺酸於溶液中熱醯亞胺化時之溫度為 100℃~400℃，較佳為 120℃~250℃，以一邊將藉由醯亞胺化而生成之水排除於系統外一邊進行者為佳。

[0093] 聚醯胺酸之觸媒醯亞胺化，添加鹼性觸媒與酸酐於聚醯胺酸之溶液，可藉由於 -20℃~250℃，較佳為 0℃~180℃ 攪拌進行。鹼性觸媒之量為醯胺酸基之 0.5 莫耳倍~30 莫耳倍，較佳為 2 莫耳倍~20 莫耳倍，酸酐之量為醯胺酸基之 1 莫耳倍~50 莫耳倍，較佳為 3 莫耳倍~30 莫耳倍。

[0094] 作為用於上述之觸媒醯亞胺化之鹼性觸媒，可列舉吡啶、三乙基胺、三甲基胺、三丁基胺、三辛基胺等，其中以吡啶為了進行反應而具有適度之鹼性為佳。

[0095] 作為用於上述之觸媒醯亞胺化之酸酐，可列舉乙酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸二酐等。其中因為使用乙酸酐時反應終了後之純化變為容易故為佳。

藉由觸媒醯亞胺化之醯亞胺化率，可藉由調節觸媒量與反應溫度、反應時間加以控制。

[0096]

< 嵌段化異氰酸酯化合物 >

本發明之液晶配向劑係由聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物的同時，並含有嵌段化異氰酸酯化合物。

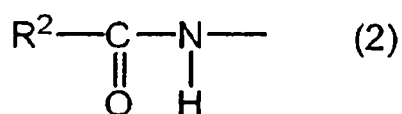
含有嵌段化異氰酸酯化合物之本發明之液晶配向劑，在使用其而形成之液晶配向膜，可實現高度摩擦耐性。

[0097] 嵌段化異氰酸酯化合物，於使用本發明之液晶配向劑形成液晶配向膜之際的加熱燒成溫度，對於構成其液晶配向膜之聚醯亞胺等聚合物的膜，若為可如熱硬化般於分子中具有嵌段化異氰酸酯基之化合物，對於其種類及結構則並未特別限定。

[0098] 嵌段化異氰酸酯化合物係於分子中具有異氰酸酯基（-NCO）藉由適當之保護基而嵌段之異氰酸酯基，於液晶配向膜形成時之加熱燒成之際若曝露於高溫則保護基（嵌段部分）會熱解離脫離，透過所產生之異氰酸酯基，於構成液晶配向膜之聚醯亞胺等聚合物之間進行交聯反應者。例如可列舉於分子中具有式（2）所示的基之化合物。

[0099]

[化21]



（式（2）中， R^2 示為嵌段部之有機基）

[0100] 嵌段化異氰酸酯化合物，例如對於於分子中具有異氰酸酯基之化合物，可藉由使適當嵌段化劑作用而得到。

在上述式（2）之 R^2 之嵌段部的有機基，為嵌段化劑的殘基，藉由所使用之嵌段化劑而變化。作為嵌段化劑，

例如可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、n-丁醇、2-乙氧基己醇、2-N,N-二甲基氨基乙醇、2-乙氧基乙醇、環己醇等之醇類、酚、o-硝基酚、p-氨基酚、o-、m-或 p-甲酚等之酚類、 ϵ -己內醯胺等之內醯胺類、丙酮肟、甲基乙基酮肟、甲基異丁基酮肟、環己酮肟、苯乙酮肟、二苯基酮肟等之肟類、吡啶、3,5-二甲基吡啶、3-甲基吡啶、等之吡啶類、十二烷硫醇、苯硫醇等之硫醇類。

[0101] 嵌段化異氰酸酯化合物，於如液晶配向膜形成時加熱燒成之溫度般的高溫狀態，嵌段部分之熱解離雖為透過所產生之異氰酸酯基而進行交聯反應者，於如液晶配向劑保存時般的低溫狀態，以未藉由異氰酸酯基進行交聯者為佳。為了實現如此熱反應性，嵌段化異氰酸酯化合物，嵌段部分熱解離的溫度比液晶配向劑保存時更高，適合較佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

[0102] 嵌段化異氰酸酯化合物，如上述般，在使用含有其之液晶配向劑而形成之液晶配向膜，可實現摩擦耐性之提昇。其情況，尤其是 1 分子中具有 3 個以上嵌段化異氰酸酯基之嵌段化異氰酸酯化合物，於液晶配向膜的摩擦耐性之提昇成為有效。

1 分子中具有 3 個以上嵌段化異氰酸酯基之化合物，例如對於於 1 分子中具有 3 個以上異氰酸酯基之化合物，如上述般可藉由使適當之嵌段化劑作用而得到。

[0103] 作為如此之於 1 分子中具有 3 個以上嵌段化異氰酸酯基之化合物，例如可列舉以下之式 (Z-1) ~ 式

[0110] 本發明之液晶配向劑所含有之嵌段化異氰酸酯化合物，如上述般，為藉由液晶配向膜形成時之加熱進行交聯反應之化合物。因此，本發明之液晶配向劑含有進行交聯反應之嵌段化異氰酸酯化合物的同時，保存穩定性亦優異。

[0111] 用於本發明之液晶配向劑之有機溶劑，若為溶解上述之聚合物等之樹脂成分及上述之嵌段化異氰酸酯化合物之有機溶劑，則無特別之限定。將其具體例列舉於以下。

[0112] 可列舉 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-甲基己內醯胺、2-吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、二甲基亞砷、四甲基尿素、吡啶、二甲基砷、六甲基亞砷、 γ -丁內酯、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、1,3-二甲基-咪唑啉酮、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基異戊基酮、甲基異丙基酮、環己酮、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、二甘二甲醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等。此等可單獨使用，可混合使用。

[0113] 本發明之液晶配向劑可含有上述以外之成分。作為其例，為塗佈液晶配向劑之際提昇膜厚均勻性或表面平滑性之溶劑或化合物、提昇液晶配向膜與基板之密著性之化合物等。

[0114] 作為提昇膜厚之均勻性或表面平滑性之溶劑

(貧溶劑)之具體例可列舉以下者。

例如可列舉異丙基醇、甲氧基甲基戊醇、甲基賽璐蘇、乙基賽璐蘇、丁基賽璐蘇、乙酸甲賽璐蘇、乙酸乙賽璐蘇、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、乙二醇單乙酸酯、乙二醇單異丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇-tert-丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇單乙酸酯單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單乙酸酯單乙基醚、二丙二醇單丙基醚、二丙二醇單乙酸酯單丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二異丙基醚、乙基異丁基醚、二異丁烯、戊基乙酸酯、丁基丁酸酯、丁基醚、二異丁基酮、甲基環己烯、丙基醚、二己基醚、1-己醇、n-己烷、n-戊烷、n-辛烷、二乙基醚、乳酸甲基、乳酸乙基、乙酸甲基、乙酸乙基、乙酸 n-丁基、乙酸丙二醇單乙基醚、丙酮酸甲基、丙酮酸乙基、3-甲氧基丙酸甲基、3-乙氧基丙酸甲基乙基、3-甲氧基丙酸乙基、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙基、3-甲氧基丙酸丁基、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇單乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-單甲基醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-單乙基醚-2-乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲基酯、乳酸乙基酯、乳酸 n-丙基酯、乳酸 n-丁基酯、乳酸異戊基酯

等具有低表面張力之溶劑等。

[0115] 此等之貧溶劑可 1 種或複數種混合使用。使用如上述般之溶劑時，以包含於液晶配向劑之溶劑整體為 5 質量%~80 質量%者為佳，更佳為 20 質量%~60 質量%。

[0116] 作為提昇膜厚之均勻性或表面平滑性之化合物，可列舉氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑、非離子系界面活性劑等。

更具體而言，例如可列舉 EFTOP（註冊商標）EF301、EF303、EF352（Tohkem Products 公司製）、Mega Fuck（註冊商標）F171、F173、R-30（大日本油墨公司製）、FloradFC430、FC431（住友 3M 公司製）、Asahi Guard（註冊商標）AG710、Surflon（註冊商標）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子公司製）等。

[0117] 此等之界面活性劑的使用比例，相對於液晶配向劑所含有之樹脂成分之 100 質量份，較佳為從 0.01 質量份至 2 質量份，更佳為從 0.01 質量份至 1 質量份。

[0118] 作為提昇液晶配向膜與基板之密著性之化合物之具體例，可列舉示於以下之含有官能性矽烷之化合物或含有環氧基之化合物等。

例如可列舉 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、2-胺基丙基三甲氧基矽烷、2-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-（2-胺基乙基）-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、

N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-脲基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、N-乙氧基羰基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙氧基羰基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-三乙氧基矽烷基丙基三伸乙三胺、N-三甲氧基矽烷基丙基三伸乙三胺、10-三甲氧基矽烷基-1,4,7-三氮癸烷、10-三乙氧基矽烷基-1,4,7-三氮癸烷、9-三甲氧基矽烷基-3,6-二吡壬基乙酸酯、9-三乙氧基矽烷基-3,6-二吡壬基乙酸酯、N-苄基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苄基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-雙(氧乙烯)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-雙(氧乙烯)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、乙二醇二縮水甘油醚、聚乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、三丙二醇二縮水甘油醚、聚丙二醇二縮水甘油醚、新戊二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘油二縮水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二縮水甘油醚、1,3,5,6-四縮水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N',-四縮水甘油基-m-二甲苯二胺、1,3-雙(N,N-二縮水甘油胺基甲基)環己烷、N,N,N',N',-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷等。

[0119] 使用提昇與基板之密著性之化合物時，其使用量相對於液晶配向處理劑所含有之樹脂成分之 100 質量份，以從 0.1 質量份至 30 質量份者為佳，更佳為從 1 質量份至 20 質量份。使用量未滿 0.1 質量份時無法期待提昇密著性之效果，多於 30 質量份時，有降低所形成之液

晶配向膜之液晶配向性的情況。

[0120] 於本發明之液晶配向劑，除上述外，若為不損及本發明之效果的範圍，係可以使液晶配向膜之介電率或導電性等電氣特性變化為目的，添加以提高介電質或導電物質進而提高作為液晶配向膜時的膜之硬度或緻密度為目的之交聯性化合物。

[0121]

< 液晶配向膜及液晶顯示元件 >

本發明之液晶配向劑，較佳為在塗佈於基板前予以過濾後，塗佈於基板，藉由預烘烤而乾燥，接著，可藉由進行加熱燒成而成塗膜。而且，藉由摩擦處理此塗膜面，可形成液晶配向膜。上述之本發明之液晶配向劑，係含有上述之嵌段化異氰酸酯化合物，所形成之液晶配向膜具有高摩擦耐性。

[0122] 將本發明之液晶配向劑塗佈於基板時，作為使用之基板，可使用透明性高之基板。作為如此之基板，例如玻璃基板之外，可使用丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等之塑膠基板。在液晶顯示元件之製造使用本發明之液晶配向劑時，使用形成有液晶驅動用之 ITO (Indium Tin Oxide) 電極等之基板，而形成液晶配向膜者為佳。又，製造反射型之液晶顯示元件時，若僅為單側之基板可使用矽晶圓等之不透明基板，此情況之電極亦可使用反射鋁等之光之材料。

[0123] 作為使用本發明之液晶配向劑，塗佈於基板

上之塗佈方法，並未特別限定，工業上一般為以網板印刷、平板印刷、快乾印刷或噴墨法等進行之方法。作為其他之塗佈方法，為浸漬法、輥塗佈法、縫塗佈法、旋轉器法或噴霧法等，亦可因應目的使用此等之方法。本發明之液晶配向劑即使使用以上之塗佈法的情況塗佈性為良好。

[0124] 藉由塗佈液晶配向劑後之預烘烤所為之乾燥的步驟，並非必定需要，從塗佈後至加熱燒成為止的時間每一基板並非一定時、或塗佈後並未立即加熱燒成時，以包含乾燥步驟為佳。藉由此預烘烤所為之乾燥，若不因基板之搬送等使塗膜形狀變形之程度來蒸發溶劑即可，又，以液晶配向劑所含有之上述之嵌段化異氰酸酯化合物不反應之溫度下進行者為佳。

對於乾燥手段並未特別限定。若列舉具體例，係於 50°C ~ 120°C，較佳為於 80°C ~ 120°C 之熱板上，使其乾燥 0.5 分 ~ 30 分鐘，較佳為 1 分 ~ 5 分鐘之方法為佳。

[0125] 塗佈液晶配向劑之基板的燒成，藉由熱板、熱循環型烤箱或 IR（紅外線）型烤箱等之加熱手段，可於 120°C ~ 350°C 之溫度下進行。燒成溫度考量液晶配向劑所含有之嵌段化異氰酸酯化合物的反應性，較佳為 140°C ~ 300°C，更佳為 180°C ~ 250°C。惟，於液晶顯示元件之製造步驟為必要，以高於密封劑硬化等之熱處理溫度 10°C 以上之溫度燒成為佳。

燒成後塗膜的厚度，過厚時於液晶顯示元件消費電力方面為不利，過薄時因為有降低液晶顯示元件信賴性的情

況，故較佳為 10nm~200nm，更佳為 50nm~100nm。

如上述般進行於基板上所形成之塗膜面的摩擦處理，可使用既存的摩擦裝置。作為此時之摩擦布的材質，可列舉棉、人造絲、尼龍等。

[0126] 本發明之液晶配向劑可藉由上述之方法於基板上形成液晶配向膜。如此所形成之液晶配向膜具有高度摩擦耐性，由摩擦處理並藉由切削液晶配向膜可減低產生粉塵的問題、或附著於液晶配向膜之傷痕降低液晶顯示元件的顯示品質之類的問題。進而，近年來於液晶顯示元件一部份的用途，在摩擦處理，於基板上所形成之塗膜面有藉由摩擦布進行強力擦拭之配向處理之傾向既已說明。如此強力摩擦處理係為了提昇液晶顯示元件的顯示品質，目的為使液晶分子的配向狀態成為更均一、且更強固者。本發明之液晶配向膜具有高度摩擦耐性，對於如此強力摩擦處理亦可適合適用。

本發明之液晶配向劑藉由上述之方法於基板上形成液晶配向膜之後，可使用附其液晶配向膜之基板，以公知之方法製造液晶顯示。

[0127] 其次說明液晶顯示元件製造之一例。

準備使用本發明之液晶配向劑之液晶配向膜所形成之 1 對基板。而且，將該等以較佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 之間隔挾住，摩擦方向成為如 $0^\circ\sim 270^\circ$ 之任意角度設置以密封劑固定周圍。其次，於基板間注入液晶密封。對液晶密封之方法並未特別限制，可例示減壓製作之

液晶晶胞內之後注入液晶之真空法、滴下液晶後進行密封之滴下法等。

[0128] 如此進行所製造之液晶顯示元件，具有從本發明之液晶配向劑所形成之液晶配向膜。而且，其液晶顯示元件係無起因於液晶配向膜之傷痕等造成顯示品質的降低、並具備優異之顯示品質，進而具有高度賴性。

[實施例]

[0129] 以下列舉實施例，進一步詳細說明本發明。尚，本發明並非被限定於此等所解釋者。

於實施例及比較例所使用之主要化合物的結構與簡稱係如以下所述。

尚，嵌段化異氰酸酯化合物（B-1）為上述之式（Z-1）所示的化合物，嵌段化異氰酸酯化合物（B-2）為上述之式（Z-2）所示的化合物，嵌段化異氰酸酯化合物（B-3）為上述之式（Z-3）所示的化合物，嵌段異氰酸酯化合物（B-4）為上述之式（Z-4）所示的化合物。

[0130]

<結構式>

[0131]

[0135]

< 二胺 >

DA-3MG : 1,3-雙 (4-胺基苯氧基) 丙烷

BAPU : 1,3-雙 (4-胺基苯硫基) 尿素

DADPA : 4,4'-二胺基二苯基胺

< 縮合劑 >

DBOP : 二苯基 (2,3-二氫 -2-硫基 -3-苯並噁唑基) 磷酸酯

[0136]

< 添加成分 >

(嵌段化異氰酸酯化合物)

B-1 : VESTANAT B 1358 & B 1370

B-2 : B-882N

B-3 : B-830

B-5 : VESTAGON 1065

(交聯劑)

B-4 : 二苯基甲烷二異氰酸酯

[0137] 以下表示對本實施例所進行之評估方法。

[黏度]

藉由合成例聚醯胺酸溶液及聚醯胺酸酯溶液的黏度，使用 E 型黏度計 TVE-22H (東機產業公司製)，於試料

量 1.1mL、對照組 TE-1 (1°34'、R24)、溫度 25°C 之條件下測定。

[0138]

[固體含量濃度]

藉由合成例聚醯胺酸溶液及聚醯胺酸酯溶液之固體含量濃度的算出如以下般進行。

於附把手之鋁杯 No.2 (As One 公司製) 量取約 1.1g 溶液，於烤箱 DNF400 (Yamato 公司製) 200°C 下加熱 2 小時後於室溫放置 5 分鐘，計量殘留於鋁杯內之固體含量之重量。從此固體含量重量、及原本溶液重量之值算出固體含量濃度。

[0139]

[分子量]

藉由合成例聚醯胺酸及聚醯胺酸酯之分子量，藉由 GPC (常溫凝膠浸透色譜法) 裝置測定，算出數平均分子量 (以下亦稱為 M_n) 與重量平均分子量 (以下亦稱為 M_w) 作為聚乙二醇、聚環氧乙烷換算值。

GPC 裝置：Shodex 公司製 (GPC-101)

管柱：Shodex 公司製 (KD803、KD805 之直列)

管柱溫度：50°C

溶離液：N,N-二甲基甲醯胺 (作為添加劑，溴化鋰-水合物 ($\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 為 30mmol/L、磷酸·無水結晶 (o-磷酸) 為 30mmol/L、四氫呋喃 (THF) 為 10ml/L)

流速：1.0ml/分鐘

檢量線作成用標準試料：東曹公司製 TSK 標準聚乙
烯氧化物（重量平均分子量（Mw）約 900000、150000、
100000、30000）、及、Polymer Laboratory 公司製聚乙二
醇（峰頂（Peak top）分子量（Mp）約 12000、4000、
1000）。測定爲了避免峰值重複，各別混合 900000、
100000、12000、1000 之 4 種類試料、及混合 150000、
30000、4000 之 3 種類之試料的 2 試料進行測定。

[0140]

[摩擦耐性]

摩擦耐性之評估係藉由觀察形成於基板上之聚醯亞胺
膜的摩擦處理後之附著物量而進行。具體而言，藉由後述
之實施例及比較例而得到之液晶配向劑以 $1.0\ \mu\text{m}$ 之過濾
器過濾之後，於 ITO 蒸著玻璃基板上旋塗，於溫度 80°C
之熱板上以 5 分鐘之乾燥、溫度 230°C 下經過 20 分鐘之
燒成得到膜厚 100nm 之聚醯亞胺膜。此聚醯亞胺膜以棉
布摩擦（輥筒徑 120mm、旋轉數 1000rpm、移動速度
 20mm/sec 、按壓長 0.2mm），形成液晶配向膜。其次，使
用共焦雷射顯微鏡觀察液晶配向膜之膜表面狀態，以倍率
10 倍觀察附著物（觀察領域：約 $680\ \mu\text{m}\times 680\ \mu\text{m}$ 、顯微
鏡倍率：100 倍）。幾乎無附著物時記爲「◎」、觀察到
少量附著物時記爲「○」、觀察到多量附著物時記爲「×
」。將所得到之結果表示於表 1。

[0141]

[保存穩定性]

在後述之實施例及比較例之液晶配向劑的調製，於添加嵌段化異氰酸酯化合物、或其他之交聯劑前後之黏度的差為 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下時記為「○」、 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上時記為「×」。將所得到之結果表示於表 1。

[0142] 其次，對於本實施例所進行之合成的方法進行說明。

[0143]

(合成例 1)

於置入攪拌子之 200mL 之四口燒瓶取出 7.23g (28.0mmol) DA-3MG，加入 76.47g N-甲基-2-吡咯啉酮，一邊輸送氮氣一邊攪拌使其溶解。一邊攪拌此二胺溶液一邊添加 5.84g (26.8mmol) PMDA，進而加入 N-甲基-2-吡咯啉酮使固體含量濃度成為 10 質量%，於氮環境下，以 50°C 攪拌 24 小時而得到聚醯胺酸溶液。此聚醯胺酸溶液在溫度 25°C 之黏度為 $135\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。又，此聚醯胺酸的分子量為 $M_n = 12600$ 、 $M_w = 30900$ 。

[0144] 分取 106.5g 此聚醯胺酸溶液於放入攪拌子之 200mL 三角燒瓶，並加入 19.69g N-甲基-2-吡咯啉酮、54.08g 丁基賽璐蘇，以磁力攪拌器攪拌 2 小時而得到固體含量濃度 5.52 質量%之聚醯胺酸溶液 (A-1)。

[0145]

(合成例 2)

於放入攪拌子之 500mL 之四口燒瓶投入 12.24g (47.0mmol) CBDE 後，加入 251.4g N-甲基-2-吡咯啉酮

並攪拌使其溶解。其次，加入 10.21g (100.8mmol) 三乙基胺、及 14.32g (48.0mmol) BAPU 並攪拌使其溶解。

一邊攪拌此溶液，一邊添加 38.64g (100.8mmol) DBOP，進而加入 34.54g N-甲基-2-吡咯啉酮，於室溫攪拌 15.0 小時而得到聚醯胺酸酯之溶液。此聚醯胺酸酯溶液在溫度 25°C 之黏度為 138.8mPa·s。

將此聚醯胺酸酯溶液投入 2168g 甲醇中，濾別所得到之沉澱物。將此沉澱物以甲醇洗淨後於溫度 100°C 下減壓乾燥，而得到聚醯胺酸酯之粉末。此聚醯胺酸酯的分子量為 $M_n = 23900$ 、 $M_w = 51000$ 。

4.533g 此聚醯胺酸酯粉末取置於放入攪拌子之 200mL 三角燒瓶，加入 74.81g N-甲基-2-吡咯啉酮，於室溫攪拌 5 小時使其溶解。接著，加入 34.00g 丁基賽璐蘇，攪拌 2 小時得到固體含量濃度 3.70 質量%之聚醯胺酸酯溶液 (A-2)。

[0146]

(合成例 3)

於放入攪拌子之 500mL 四口燒瓶投入 10.96g (42.1mmol) CBDE 後，加入 182.1g N-甲基-2-吡咯啉酮攪拌並使其溶解。其次，加入 9.14g (90.3mmol) 三乙基胺、及 8.57g (43.0mmol) DADPA 攪拌並使其溶解。

一邊攪拌此溶液，一邊添加 34.62g (90.3mmol) DBOP，進而加入 25.0g N-甲基-2-吡咯啉酮，於室溫攪拌 4.0 小時而得到聚醯胺酸酯之溶液。此聚醯胺酸酯溶液在

S

溫度 25°C 之黏度為 30.1mPa · s。

將此聚醯胺酸酯溶液投入甲醇 { 1623g } 中，濾別所得到之沉澱物。將此沉澱物以甲醇洗淨後於溫度 100°C 下減壓乾燥，而得到聚醯胺酸酯之粉末。此聚醯胺酸酯的分子量為 $M_n = 7400$ 、 $M_w = 12700$ 。

[0147] 6.15g 此聚醯胺酸酯粉末取置於放入攪拌子之 100mL 三角燒瓶，加入 73.29g N-甲基-2-吡咯啉酮，於室溫攪拌 5 小時使其溶解。接著，加入 19.61g 丁基賽璐蘇，攪拌 2 小時得到固體含量濃度 6.27 質量%之聚醯胺酸酯溶液 (A-3)。

其次，對本實施例進行具體說明。

[0148]

(實施例 1)

使用與合成例 1 以相同方式進行而得到之聚醯胺酸溶液 (A-1)，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成為 3.00mol % 的量，加入係添加成分之嵌段化異氰酸酯化合物 (B-1) 並攪拌 2 小時，調製液晶配向劑。使用此液晶配向劑，遵循上述之摩擦耐性之評估方法形成液晶配向膜，評估液晶配向膜的摩擦耐性。

而且，使用所調製之液晶配向劑的一部份，來評估保存穩定性。

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

[0149]

(實施例 2~實施例 3)

使用聚醯胺酸溶液 (A-1)，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成爲 3.00mol% 的量，除了加入係添加成分之嵌段化異氰酸酯化合物 (B-2) 以外其他與實施例 1 以相同方式進行，調製實施例 2 之液晶配向劑。

[0150] 使用聚醯胺酸溶液 (A-1)，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成爲 3.00mol% 的量，除了加入係添加成分之嵌段化異氰酸酯化合物 (B-3) 以外其他與實施例 1 以相同方式進行，調製實施例 3 之液晶配向劑。

使用聚醯胺酸溶液 (A-1)，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成爲 3.00mol% 的量，除了加入係添加成分之嵌段化異氰酸酯化合物 (B-5) 以外其他與實施例 1 以相同方式進行，調製實施例 6 之液晶配向劑。

[0151] 其次，與實施例 1 相同，使用經調製之各液晶配向劑，遵循上述之摩擦耐性的評估方法分別形成液晶配向膜，評估各液晶配向膜的摩擦耐性。

而且，使用所調製之各液晶配向劑的一部份，來分別評估保存穩定性

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

[0152]

(實施例 4)

將與合成例 1 相同方式進行所得到之聚醯胺酸酯溶液 (A-2) 19.49g 分取於已放入攪拌子之 100mL 三角燒瓶，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成爲 3.00mol% 的量，加入係添加成分之嵌段化異氰酸酯化合物 (B-1) 並攪拌 2

小時，調製液晶配向劑。使用此液晶配向劑，遵循上述之摩擦耐性之評估方法形成液晶配向膜，評估液晶配向膜的摩擦耐性。

而且，使用所調製之液晶配向劑的一部份，來評估保存穩定性。

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

[0153]

(實施例 5)

將與合成例 3 相同方式進行所得到之聚醯胺酸酯溶液 (A-3) 20.94g 分取於放入攪拌子之 100mL 三角燒瓶，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成爲 3.00mol% 的量，加入係添加成分之嵌段化異氰酸酯化合物 (B-1) 並攪拌 2 小時，調製液晶配向劑。使用此液晶配向劑，遵循上述之摩擦耐性之評估方法形成液晶配向膜，評估液晶配向膜的摩擦耐性。

而且，使用所調製之液晶配向劑的一部份，來評估保存穩定性。

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

(比較例 1)

使用與合成例 1 相同方式進行所得到之聚醯胺酸酯溶液 (A-1)，以相對於聚醯胺酸等之固體含量成爲 4.50mol% 的量，加入係添加成分之交聯劑 (B-4 (二苯基甲烷二異氰酸酯)) 並攪拌 2 小時，調製液晶配向劑。使用所調

製之液晶配向劑的一部份，來評估保存穩定性。

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

[0154]

(比較例 2)

使用與合成例 1 相同方式進行所得到之聚醯胺酸酯溶液 (A-1)，未加入添加成分，直接作為液晶配向劑。使用此液晶配向劑，遵循上述之摩擦耐性之評估方法形成液晶配向膜，評估液晶配向膜的摩擦耐性。

而且，使用所調製之液晶配向劑的一部份，來評估保存穩定性。

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

[0155]

(比較例 3)

使用與合成例 2 相同方式進行所得到之聚醯胺酸酯溶液 (A-2)，未加入添加成分，直接作為液晶配向劑。使用此液晶配向劑，遵循上述之摩擦耐性之評估方法形成液晶配向膜，評估液晶配向膜的摩擦耐性。

而且，使用所調製之液晶配向劑的一部份，來評估保存穩定性。

以上之評估結果匯集於表 1 表示。

[0156] 如以上，實施例 1~實施例 4 及比較例 1~比較例 3 所得到之液晶配向劑的保存穩定性、與由其所得到之液晶配向膜之摩擦耐性的評估結果匯集於表 1 表示。

尚，於表 1 之成分欄，記載為了得到實施例 1~實施

例 4 及比較例 1~比較例 3 之液晶配向劑所使用之聚醯胺酸溶液 (A-1) 或聚醯胺酸酯溶液 (A-2)。又，表 1 之添加成分欄之「-」表示，係表示未含有該添加成分。

[0157]

[表1]

	成分	添加成分		摩擦耐性	保存穩定性
		嵌段化異氰酸酯化合物	交聯劑		
實施例 1	A-1	B-1	-	◎	○
實施例 2	A-1	B-2	-	○	○
實施例 3	A-1	B-3	-	○	○
實施例 4	A-2	B-1	-	◎	○
實施例 5	A-3	B-1	-	○	○
比較例 1	A-1	-	B-4	-	×
比較例 2	A-1	-	-	×	○
比較例 3	A-2	-	-	×	○
實施例 6	A-1	B-5	-	◎	○

[0158] 如表 1 所示，實施例 1~實施例 6 之液晶配向劑係保存穩定性優異。而且，瞭解到使用實施例 1~實施例 6 之液晶配向劑所形成之液晶配向膜具有良好之摩擦耐性，尤其是藉由實施例 1、實施例 4 及實施例 6 之液晶配向劑使液晶配向膜具有高度摩擦耐性。

[0159] 另外，比較例 1 之液晶配向劑保存穩定性貧乏。而且，瞭解到比較例 2 及比較例 3 之液晶配向劑，使用其所形成之液晶配向膜的摩擦耐性為低。

[0160] 從以上，瞭解到實施例 1~實施例 6 之液晶配向劑，可形成保存穩定性優異、且具有高度摩擦耐性之液晶配向膜。

[產業上之可利用性]

[0161] 使用本發明之液晶配向劑所形成之液晶配向膜係具有高度摩擦耐性。因此，爲了實現優異之顯示品質，強力摩擦處理係爲必要，可適合作爲大型液晶 TV、或顯示高精細圖像之智慧型手機等攜帶用情報端末用之液晶顯示元件用的配向膜使用。亦即，具有本發明之液晶配向膜之本發明之液晶顯示元件，可適合作爲大型 TV、或顯示高精細圖像之智慧型手機等可攜式資訊終端用的顯示元件使用。

[0162] 尙且，2012 年 2 月 13 日所申請之日本特許出願 2012-028352 號之說明書，將申請專利範圍、及摘要之全部內容引用於此，作爲本發明之說明書之揭示所納入者。

公告本

發明摘要

※申請案號：102105392

※申請日：102年02月08日

※IPC分類：

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

液晶配向劑、液晶配向膜及液晶顯示元件

【中文】

提供一種可形成具有高摩擦耐性之液晶配向膜之液晶配向劑，提供一種使用其之液晶配向膜，並提供一種液晶顯示元件。

使液晶配向劑含有聚醯亞胺前驅物及醯亞胺化其而得到之聚醯亞胺中所選出的至少 1 種聚合物與具有嵌段化異氰酸酯基之化合物而調製。使用其液晶配向劑而形成液晶配向膜。使用其液晶配向膜而製造液晶顯示元件。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無

少 1 種聚合物、與具有嵌段化異氰酸酯基之化合物。

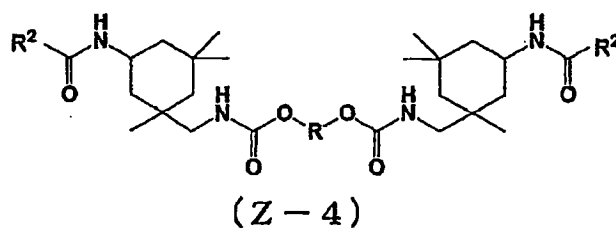
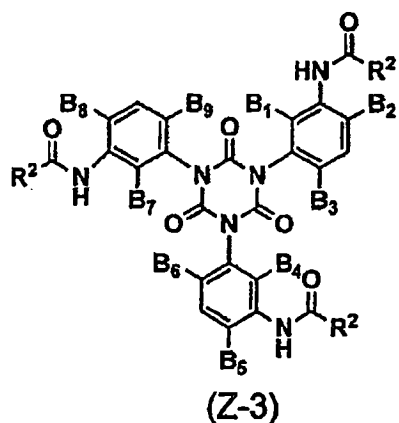
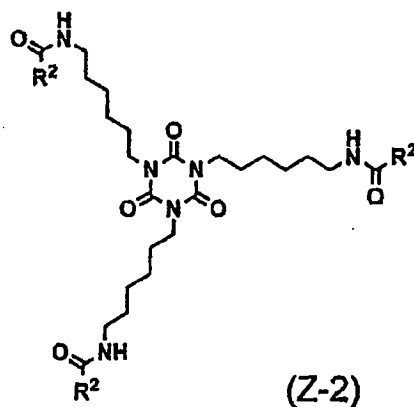
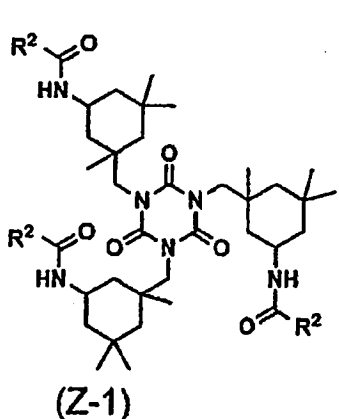
[0014] (2) 如上述 (1) 之液晶配向劑，其中前述具有嵌段化異氰酸酯基之化合物為具有 3 個以上的嵌段化異氰酸酯基之化合物。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 之液晶配向劑，其中相對於前述聚合物，係含有前述具有嵌段化異氰酸酯基之化合物 0.1 莫耳%~20 莫耳%。

[0015] (4) 如上述 (1) ~ (3) 中任一項之液晶配向劑，其中前述化合物為下述式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) 中任一項所示的化合物，

[0016]

[化1]



(式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) 中， R^2 示為嵌段部之有機基；式

(Z-3) 中， $B_1 \sim B_3$ 中任一個示為甲基，其餘二個示為氫，在 $B_4 \sim B_6$ 及 $B_7 \sim B_9$ 中亦與 $B_1 \sim B_3$ 相同，任一個示為甲基，其餘二個示為氫)。

[0017] (5) 如上述 (4) 之液晶配向劑，其中 R^2 為 C_4H_8NO 。

(6) 如上述 (1) ~ (5) 中任一項之液晶配向劑，其中前述聚合物為由具有胺基及尿素基中之至少一者之聚醯亞胺前驅物與將其醯亞胺化所得到的聚醯亞胺所成之群選出的至少 1 種。

[0018] (7) 如上述 (1) ~ (6) 中任一項之液晶配向劑，其中包含前述聚合物之樹脂成分為溶解於有機溶劑之溶液。

(8) 一種液晶配向膜，其係由上述 (1) ~ (7) 中任一項之液晶配向劑所得者。

(9) 一種液晶顯示元件，其係具有上述 (8) 之液晶配向膜者。

[發明的效果]

[0019] 根據本發明，可提供一種可形成具有高摩擦耐性之液晶配向膜之液晶配向劑。

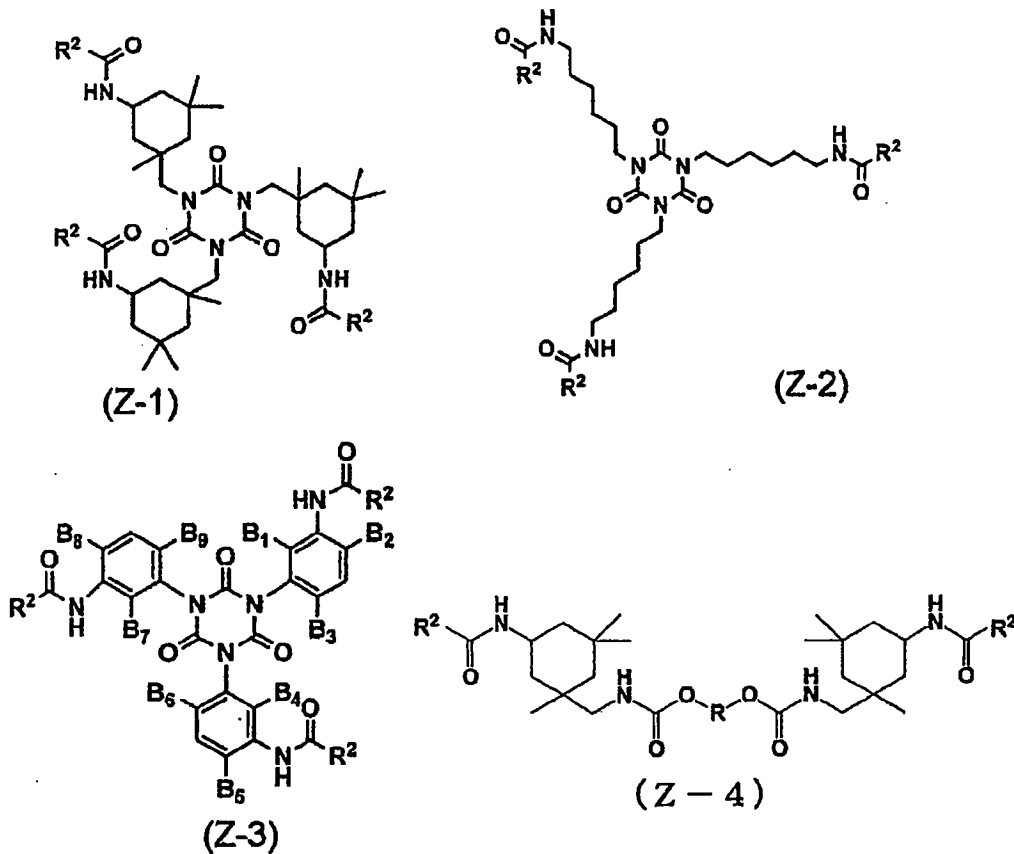
根據本發明，可提供一種具有高摩擦耐性之液晶配向膜。

根據本發明，可提供一種具有高摩擦耐性之液晶配向膜之液晶顯示元件。

(Z-4) 之任一者所示的化合物等之具體例。

[0104]

[化22]



(式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) 中， R^2 示為嵌段部之有機基。

式 (Z-3) 中， $B_1 \sim B_3$ 中任一為甲基，其餘二個示為氫。即使在 $B_4 \sim B_6$ 、及、 $B_7 \sim B_9$ ，與 $B_1 \sim B_3$ 相同，任一為甲基，其餘二個示為氫)

[0105] 於本發明之液晶配向劑含有嵌段化異氰酸酯化合物時，嵌段化異氰酸酯化合物可 1 種單獨使用，又可組合 2 種以上使用。

[0106] 又，嵌段化異氰酸酯化合物係含有於液晶配向劑，相對於由聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物以 0.1 莫耳% ~ 20 莫耳%，較

佳為 0.2 莫耳%~10 莫耳%，更佳為 0.2 莫耳%~8 莫耳%的比例使用。嵌段化異氰酸酯化合物之含有量為未滿前述範圍下限之過少量時，熱硬化變為不夠充分，得不到提昇於滿足之液晶配向膜的摩擦耐性效果。另外，嵌段化異氰酸酯化合物之使用量超過前述範圍之上限為過多量時，所形成之液晶配向膜的液晶配向性恐有降低之虞。

[0107]

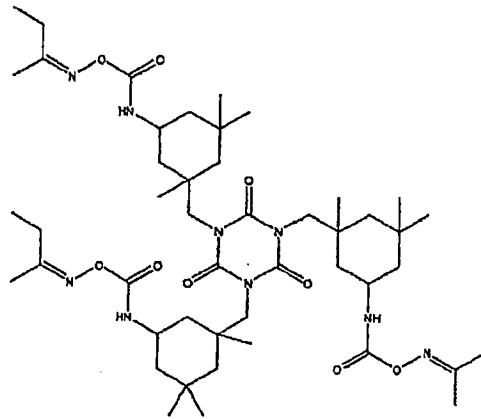
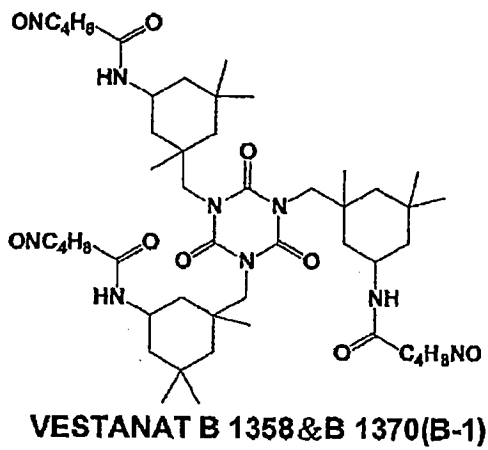
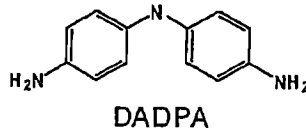
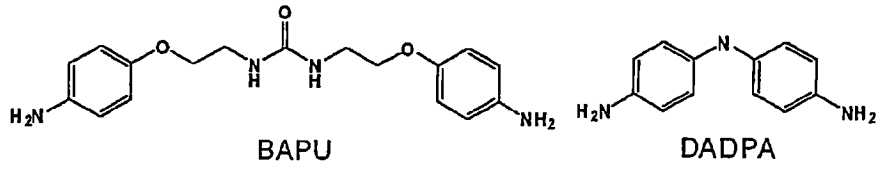
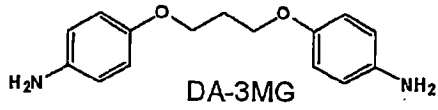
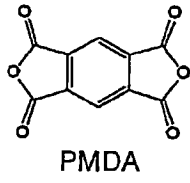
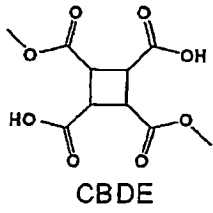
< 液晶配向劑 >

本發明之液晶配向劑為用以形成液晶配向膜之塗佈液，用以形成樹脂被膜之樹脂成分為溶解於有機溶劑之溶液。於此，前述之樹脂成分係包含由上述之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物之樹脂成分。此時，樹脂成分的含有量以 1 質量%~20 質量%為佳，更佳為 3 質量%~15 質量%，再更佳為 3 質量%~10 質量%。

[0108] 尚，本發明中，前述之樹脂成分可全部為上述之聚合物，可混合為其以外之其他聚合物。此時，在樹脂成分中上述之聚合物以外之其他聚合物的含有量為 0.5 質量%~15 質量%，較佳為 1 質量%~10 質量%。

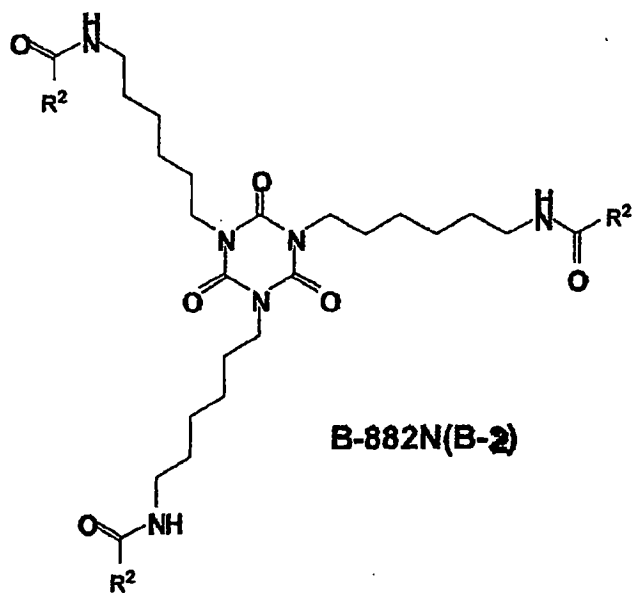
[0109] 而且，本發明之液晶配向劑含有上述之嵌段化異氰酸酯化合物。其含有量如上述般，係相對於由聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺所構成之群中所選出的至少 1 種之聚合物以 0.1 莫耳%~20 莫耳%，較佳為 0.2 莫耳%~10 莫耳%之比例使用。

[化23]

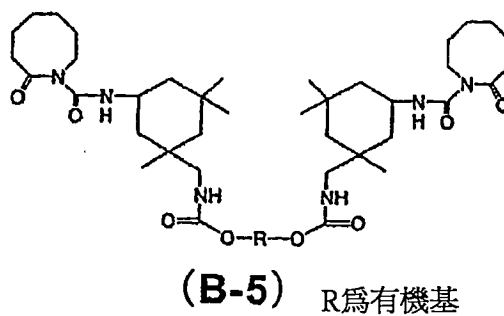
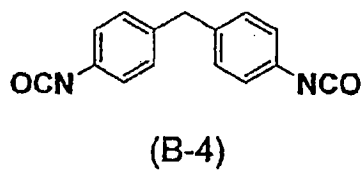
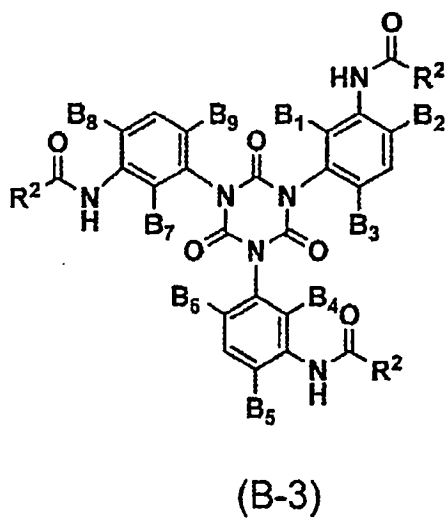


[0132]

[化24]



[0133]



[0134]

< 二酯二羧酸 >

CBDE：2,4-雙（甲氧基羰基）環丁烷-1,3-二羧酸

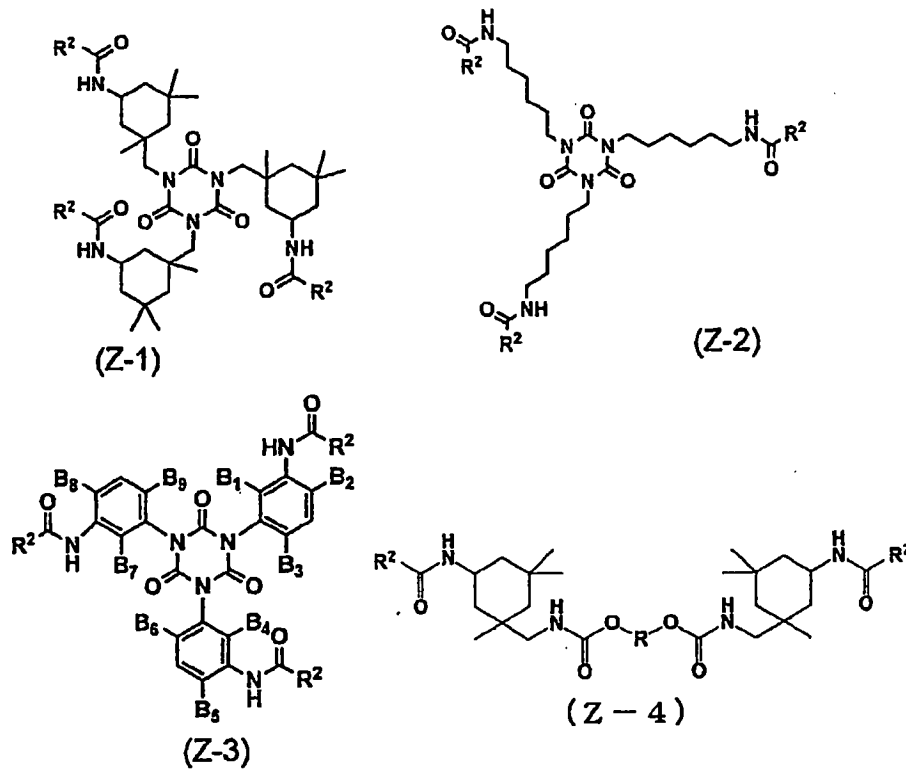
< 四羧酸二酐 >

PMDA：苯均四酸二酐

申請專利範圍

1. 一種液晶配向劑，其特徵係含有
由聚醯亞胺前驅物及將其醯亞胺化所得到的聚醯亞胺所成之群選出的至少 1 種且具有二級胺基及尿素基中之至少一者的聚合物、與
具有嵌段化異氰酸酯基之化合物。
2. 如請求項 1 之液晶配向劑，其中前述具有嵌段化異氰酸酯基之化合物為具有 3 個以上的嵌段化異氰酸酯基之化合物。
3. 如請求項 1 之液晶配向劑，其中相對於前述聚合物，係含有前述具有嵌段化異氰酸酯基之化合物 0.1 莫耳%~20 莫耳%。
4. 如請求項 1~3 中任一項之液晶配向劑，其中前述化合物為下述式 (Z-1)~式 (Z-4) 中任一項所示的化合物，

[化1]



(式 (Z-1) ~ 式 (Z-4) 中， R^2 示為嵌段部之有機基；式 (Z-3) 中， $B_1 \sim B_3$ 中任一個示為甲基，其餘二個示為氫，在 $B_4 \sim B_6$ 及 $B_7 \sim B_9$ 中亦與 $B_1 \sim B_3$ 相同，任一個示為甲基，其餘二個示為氫)。

5. 如請求項 4 之液晶配向劑，其中 R^2 為 C_4H_8NO 。

6. 如請求項 1 之液晶配向劑，其中前述聚合物為由將 4,4'-二胺基二苯基胺或 1,3-雙(4-胺基苯硫基)尿素作為原料所得之聚醯亞胺前驅物及將其醯亞胺化所得到的聚醯亞胺所成之群選出的至少 1 種。

7. 如請求項 1 之液晶配向劑，其中包含前述聚合物之樹脂成分為溶解於有機溶劑之溶液。

8. 一種液晶配向膜，其係由請求項 1~7 中任一項之液晶配向劑所得者。

9. 一種液晶顯示元件，其係具有請求項 8 之液晶配向膜者。