

發明專利說明書

PD1072382(3)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96121640

※ 申請日期： 96 6 15

※IPC 分類： G08L 19/08, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G02F 1/1337 (2006.01)

噴墨塗敷用液晶配向劑及液晶顯示元件

LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT FOR INK-JET COATING AND LIQUID
CRYSTAL DISPLAY DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

JSR 股份有限公司(JSR 株式会社)

JSR CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

吉田淑則

YOSHIDA, YOSHINORI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區築地 5 丁目 6 番 10 號

6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共4人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.宮本佳和/MIYAMOTO, YOSHIKAZU
- 2.松本貴博/MATSUMOTO, TAKAHIRO
- 3.林英治/HAYASHI, EIJI
- 4.西川通則/NISHIKAWA, MICHINORI

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/06/16 特願 2006-167812

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：(共4人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.宮本佳和/MIYAMOTO, YOSHIKAZU
- 2.松本貴博/MATSUMOTO, TAKAHIRO
- 3.林英治/HAYASHI, EIJI
- 4.西川通則/NISHIKAWA, MICHINORI

國 籍：(中文/英文)

- 1.~4.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本 2006/06/16 特願 2006-167812

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及噴墨塗敷用液晶配向劑和具有由該配向劑形成的液晶配向膜的液晶顯示元件。更具體地說，涉及在通過噴墨塗敷法在基板上形成液晶配向膜時不會產生由噴嘴堵塞等引起的塗敷不好、塗敷不均，能夠形成膜厚均一性優良的液晶配向膜的液晶配向劑以及具有優美圖像的液晶顯示元件。

【先前技術】

從節省空間、降低耗電量等角度出發，自液晶電子計算器開始量產化以來，以液晶顯示器為代表的液晶顯示元件已應用到鐘錶、可攜式遊戲機、文字處理器、筆記本型個人電腦、汽車導航器、可攜式攝影機、PDA、數位相機、行動電話、各種監控器、液晶電視機等多領域，並且還在繼續進行著活躍的開發。作為液晶顯示元件，採用具有正介電各向異性的向列型液晶、液晶分子的長軸從一塊基板向另一塊基板連續地扭轉90度的TN(Twisted Nematic)型液晶顯示元件和比TN型液晶顯示元件對比度高的STN(Super Twisted Nematic)型液晶顯示元件已被廣泛應用。並且近年來，為了進一步提高液晶顯示器的顯示品質，已開發了視角依賴性小的VA(Vertical Alignment)型液晶顯示元件、IPS(In Plane Switching)型液晶顯示元件、視角依賴性小的同時影像畫面高速回應性能也優良的光學補償彎曲(OCB)型液晶顯示元件等。

在液晶顯示元件中，控制液晶配向的構件為液晶配向

膜。對於液晶配向膜，以前已研究了通過輥塗法、旋塗法、撓性版印刷法等將由含有聚醯胺酸和該聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物等的液晶配向劑塗敷於基板上，然後加熱乾燥塗敷面而形成的方法。其中，由於撓性版印刷法能夠適應各種基板尺寸，且生產力高，因而對其進行了專門的研究。但是，撓性版印刷法存在(1)由於是通過印刷版接觸而塗敷的方法而會混入污染物質、(2)液晶配向劑的用量多(成本高)、(3)由於必須根據每種基板尺寸而改變印刷版，因而多品種生產性差、(4)向凹凸大的基板或曲面基板塗敷很困難等問題，因而迫切需要開發代替塗敷法。對此，將液晶配向劑通過噴墨塗敷法製膜的方法作為解決上述撓性版印刷法問題的方法而受人注目。噴墨塗敷法具有(1)能夠適應各種基板尺寸、(2)是一種非接觸塗敷法，因而能夠避免混入污染物質、(3)僅使用必需量的液晶配向劑，能夠降低成本、(4)即使改變面板的大小，也可以僅通過改變噴射模式而很好地適應多品種等優點。

噴墨塗敷法由於必須由非常微細的噴嘴使液晶配向劑高速噴出，因而噴墨塗敷所用的液晶配向劑要求具有在施加強外力時沒有阻力、流動性優良的特性。另外，為了獲得潤濕性均一的液晶配向膜，對落在基板上的液滴的潤濕擴散性的控制很重要。即，若液滴的潤濕擴散性過大，則塗敷的液晶配向膜的邊緣形狀不均一，另外，若液滴的潤濕擴散性過小，則會損害液晶配向膜的面內均一性。至今，為了改善噴墨用液晶配向劑的塗敷性，以液晶配向劑的表面張力、液晶配向劑所用溶劑的種類、固體成分濃度、黏

度等作為參數對液晶配向劑組成的最優化進行了研究(參考專利文獻 1~5)。但是，在實際生產中當連續進行噴墨塗敷時，產生了僅通過使所用溶劑、表面張力、固體成分濃度、黏度等液晶配向劑的上述參數最優化所不能解決的問題。例如，通常液晶配向劑考慮保存穩定性要在 0℃ 以下的低溫下冷凍保存後，再在室溫下解凍使用，但是以往的液晶配向劑在冷凍保存時會產生聚合物凝聚體，且即使在室溫解凍後該凝聚體也不能完全消除，其在連續運行噴墨裝置時，將成為噴墨嘴堵塞的起因，其結果將導致產生塗敷不好和塗敷不勻。基於這些例子，對於噴墨用液晶配向劑，除了使溶劑、表面張力、固體成分濃度、黏度等參數最優化以外，還迫切需要通過改良所用聚合物，作為配向劑中凝聚體的顆粒的數量少、在連續運行噴墨裝置時也顯示出優良的塗敷穩定性。

【專利文獻 1】日本特開 2000-204250 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2003-295195 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2004-195296 號公報

【專利文獻 4】日本特開 2001-42330 號公報

【專利文獻 5】日本特開 2006-10995 號公報

【發明內容】

本發明是基於以上情況而作出的，因此，本發明的目的是提供在通過噴墨塗敷法在基板上形成液晶配向膜時不會產生由於噴嘴堵塞而引起的塗敷不好、塗敷不勻，能夠形成膜厚均一性優良的液晶配向膜的液晶配向劑以及具有由該液晶配向劑形成的液晶配向膜實現的優美圖像的液晶顯

示元件。

根據本發明，本發明的上述目的，首先由一種噴墨用液晶配向劑達成，其特徵在於含有選自使四羧酸二酸酐與二胺化合物進行加成聚合反應而合成的聚醯胺酸和使上述聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物中的至少一種聚合物，表示上述聚合物總量中醯亞胺鍵結單元的比率的平均醯亞胺化率為 0~55 莫耳 % 的範圍。

另外，根據本發明，本發明的上述目的，第 2 由具有上述噴墨用液晶配向劑形成的液晶配向膜的液晶顯示元件達成。

本發明的液晶配向劑適合於噴墨塗敷使用，在通過噴墨塗敷法在基板上形成液晶配向膜時，不會產生由於噴嘴堵塞而引起的塗敷不好、塗敷不均，能夠獲得膜厚均一性優良的液晶配向膜，根據該液晶配向劑形成的液晶配向膜，能夠獲得具備優美圖像的液晶顯示元件。

具有本發明液晶配向膜的液晶顯示元件除了可適用於 TN 型、STN 型、VA 型、IPS 型、OCB 型以外，還可以通過選擇所用的液晶，適用於 SH(Super Homeotropic)型、鐵電性和反鐵電性液晶顯示元件等。

並且，具有本發明液晶配向膜的液晶顯示元件可有效地用於各種裝置，例如可用於桌上型計算器、鐘錶、計數顯示板、可攜式遊戲機、文字處理器、筆記本型個人電腦、汽車導航器、可攜式攝影機、PDA、數位相機、行動電話、各種監控器、液晶電視機等的顯示裝置。

【實施方式】

[聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物]

以下，對本發明進行具體的說明。

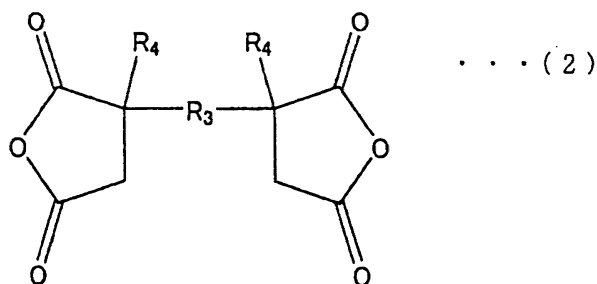
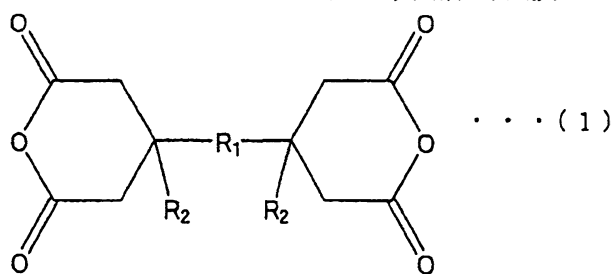
本發明的液晶配向劑含有選自使四羧酸二酸酐與二胺化合物加成聚合反應而合成的聚醯胺酸和上述聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物中的至少一種聚合物。表示上述聚合物總量中醯亞胺鍵單元的比率的平均醯亞胺化率為0~55 莫耳%的範圍。當平均醯亞胺化率高於55 莫耳%時，在液晶配向劑冷凍保存過程中產生聚合物的凝聚物，該凝聚物成為噴墨嘴堵塞或針孔產生的起因。本發明中通過使聚合物的平均醯亞胺化率為55 莫耳%以下，實現了提供不產生上述問題的噴墨用液晶配向劑。

[四羧酸二酸酐]

本發明的液晶配向劑中所含的聚醯胺酸和使上述聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物以例如以下所述的四羧酸二酸酐作為原料合成。

作為四羧酸二酸酐，可以舉出例如丁烷四羧酸二酸酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二氯-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酸酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、3,5,6-三羧基降冰片烷-2-醋酸二酸酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-甲基-5-(四氫

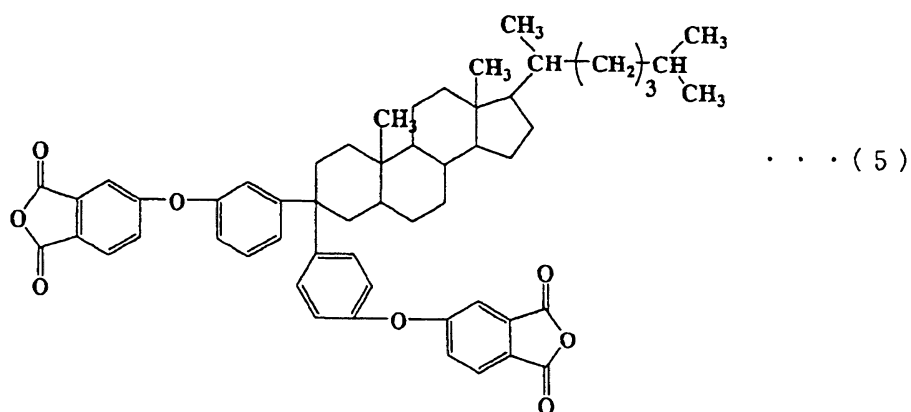
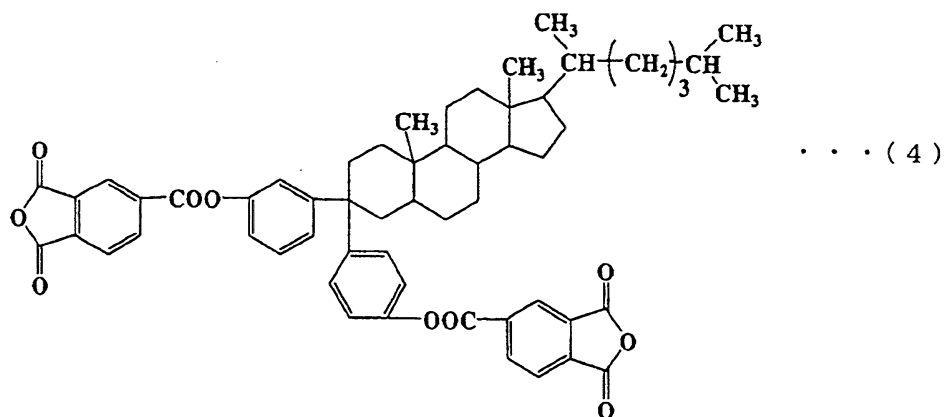
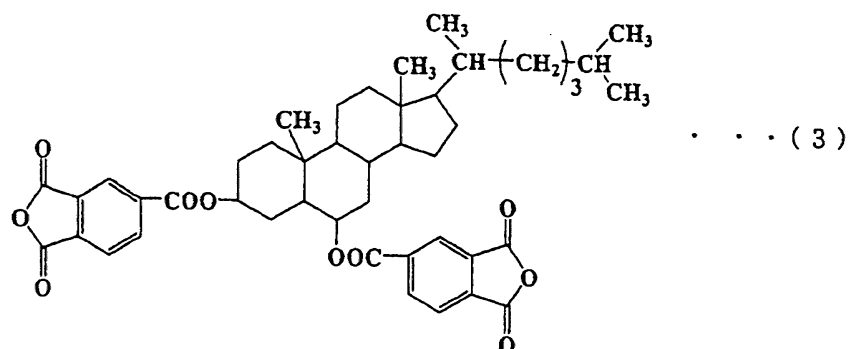
-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-乙基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-
 萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-7-甲基-5-(四
 氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 1,3,3a,4,5,9b-六氫-7-乙基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-
 萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四
 氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-乙基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-
 萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5,8-二甲基
 -5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 5-(2,5-二氧代四氫呋喃亞甲基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧
 酸二酸酐、雙環[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酸酐、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-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二
 酸酐、二環[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酸酐、4,9-二氧雜
 三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、下述式(1)和(2)表示
 的化合物等脂肪族和/或脂環族四羧酸二酸酐；



(式中， R_1 和 R_3 表示具有芳香環的 2 價有機基團， R_2 和

R_4 表示氫原子或者烷基，多個存在的 R_2 和 R_4 各自可以相同，也可以不同)；和

均苯四酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐、2,3,3',4'-二苯酮四羧酸二酸酐、2,2',3,3'-二苯酮四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酸酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酸酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基矽烷四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-四苯基矽烷四羧酸二酸酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酸酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酸酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砒二酸酐、4,4'-二(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酸酐、3,3',4,4'-全氟異亞丙基二苯二甲酸二酸酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酸酐、二(苯二甲酸)苯膦氧化物二酸酐、對-伸苯基-二(三苯基苯二甲酸)二酸酐、間-伸苯基-二(三苯基苯二甲酸)二酸酐、二(三苯基苯二甲酸)-4,4'-二苯醚二酸酐、二(三苯基苯二甲酸)-4,4'-二苯基甲烷二酸酐、乙二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、丙二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、1,6-己二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、1,8-辛二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、2,2-二(4-羥苯基)丙烷-二(脫水偏苯三酸酯)、下述式(3)~(5)各自表示的芳香族四羧酸二酸酐。

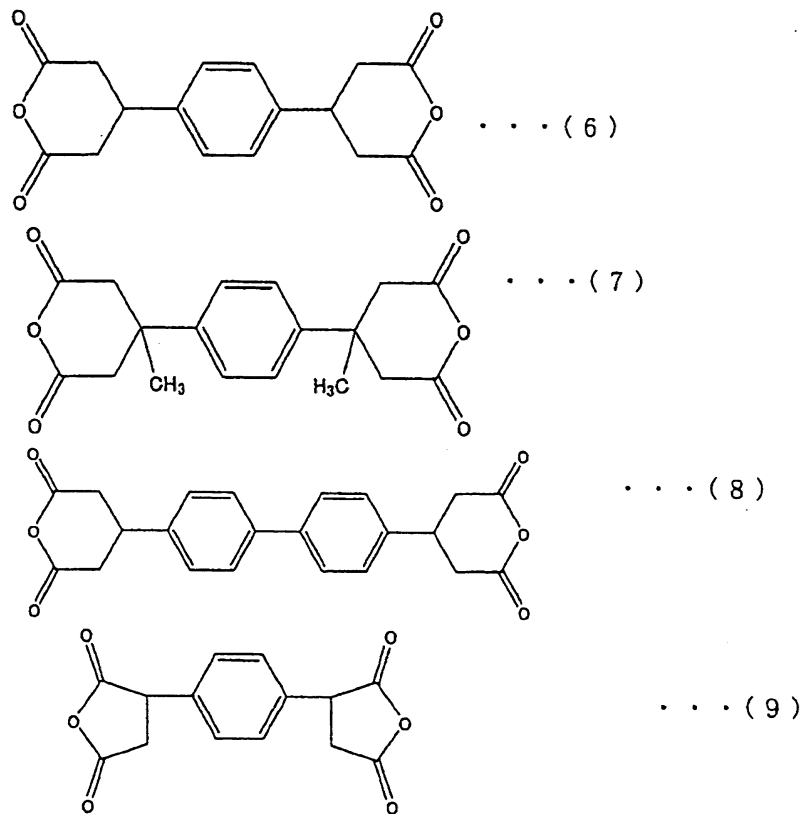


這些四羧酸二酸酐可以 1 種單獨或者 2 種以上組合使用。

上述四羧酸二酸酐中，從能夠表現良好的液晶配向性的角度出發，較佳為 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酸酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、5-(2,5-二氧代四氫呋喃亞甲基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸二酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-

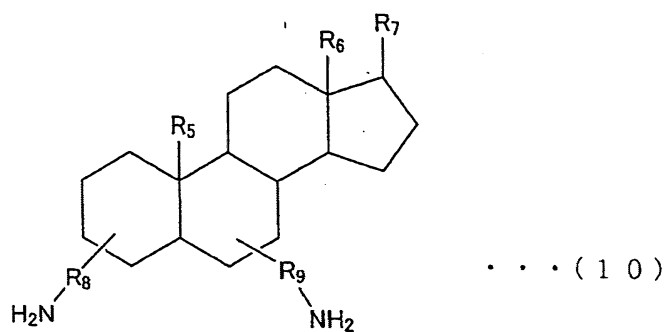
六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5,8-二甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、雙環[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酸酐、3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'-二酮)、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐、二環[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酸酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、上述式(1)表示的化合物中的下述式(6)~(8)各自表示的化合物以及上述式(2)表示的化合物中的下述式(9)表示的化合物、均苯四酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐、2,3,3',4'-二苯酮四羧酸二酸酐、2,2',3,3'-二苯酮四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酸酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酸酐。

在冷凍保存中難以產生聚合物凝聚物的方面，特佳為由以 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、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-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐、二環[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酸酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、均苯四酸二酸酐和 3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐作為原料合成的聚合物組成的液晶配向劑。

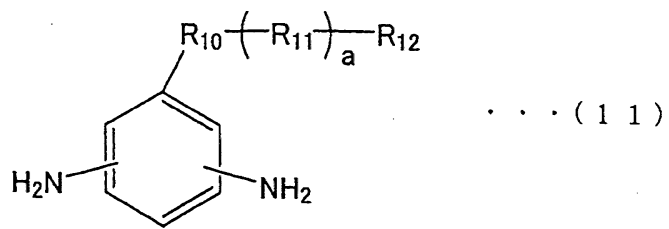


[二胺化合物]

本發明的液晶配向劑當用於 TN 型、STN 型、OCB 型、VA 型時，較佳為聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物合成中所用的二胺化合物含有下述式(10)或下述式(11)各自表示的具有表現預傾角的成分的二胺化合物。



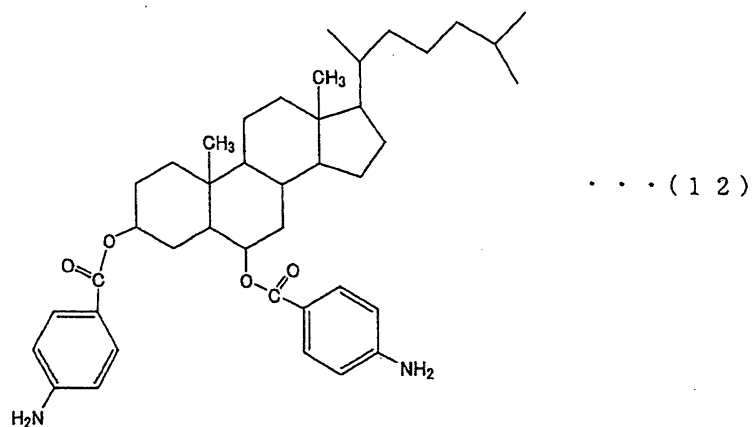
(式中， R_5 和 R_6 各自獨立地為氫原子或甲基， R_7 為直鏈或支鏈的碳原子數為 1~20 的烷基。並且， R_8 和 R_9 各自獨立地為 2 價的有機基團)。

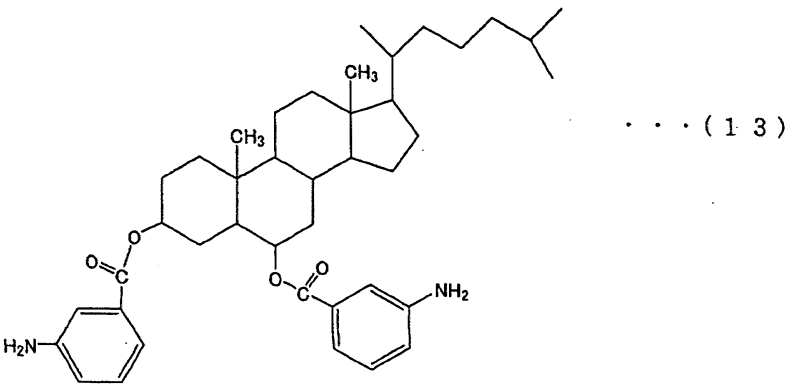


(式中， a 為 0 或 1， R_{10} 為選自醚鍵 (-O-)、羰基 (-CO-)、羧基 (-COO-)、氧基羰基 (-OCO-)、醯胺鍵 (-NHCO-、-CONH-)、硫醚鍵 (-S-) 和伸甲基的 2 價有機基團， R_{11} 為與 R_{10} 不同的 2 價有機基團。 R_{12} 為具有選自具有甾體骨架的基團、具有氟原子的基團或者碳原子數為 1~22 的直鏈烷基的基團)。

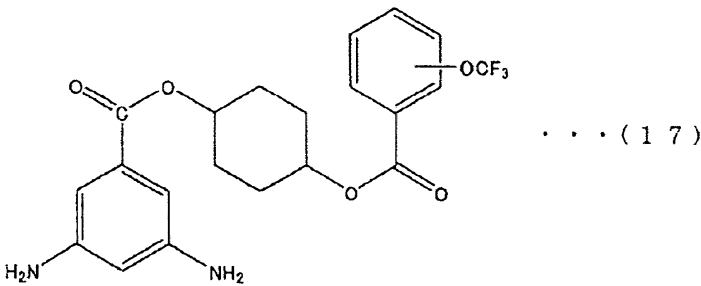
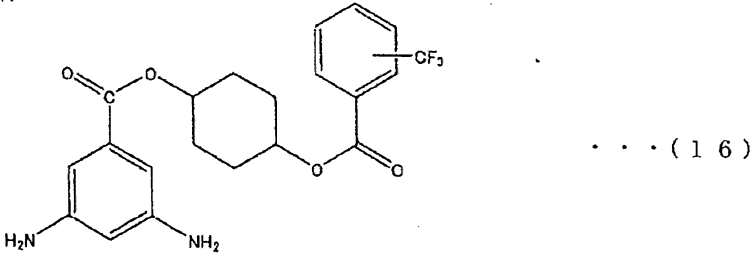
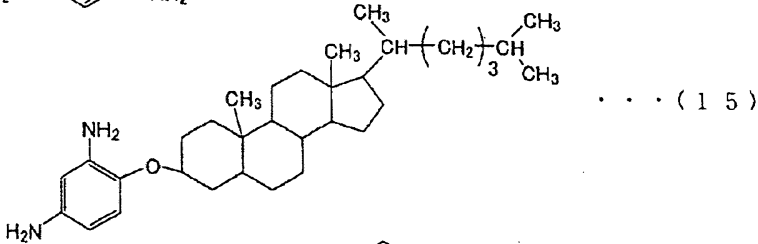
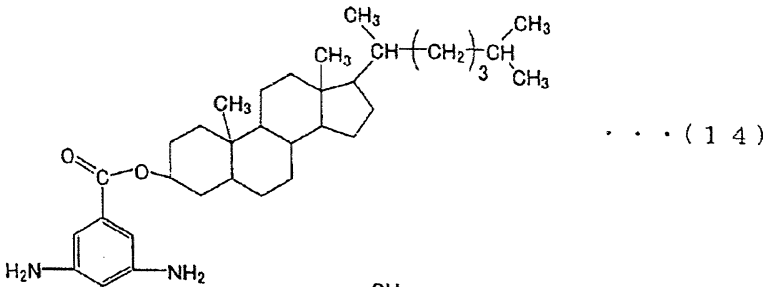
這些具有表現預傾角的成分的二胺化合物以 1 種單獨或兩種以上組合使用。

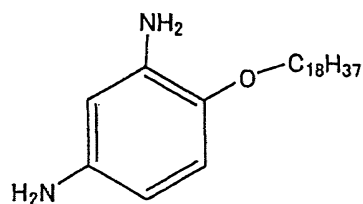
作為上述式 (10) 表示的二胺的具體例子，例如，可以例示下述式 (12) 和 (13) 各自表示的化合物。





作為上述式(11)表示的二胺的具體例子，例如，可以例示下述式(14)~(18)各自表示的化合物。





... (18)

本發明的液晶配向劑當用於 TN 型、STN 型、OCB 型時，通過使用上述 (12)~(18) 各自表示的具有表現預傾角的成分的二胺，可以穩定地表現出 $1\sim 30^\circ$ 的液晶預傾角。這時，這些具有表現預傾角的成分的二胺的比率，基於全部二胺，較佳為 0.5~30 莫耳%，更佳為 0.7~20 莫耳%，特佳為 1~15 莫耳%。

本發明的液晶配向劑當用於 VA 型時，從表現優良的液晶垂直配向性的角度考慮，上述具有表現預傾角的成分的二胺中，特佳為使用式 (14)、(15) 各自表示的化合物。這些二胺的比率，基於全部二胺，較佳為 8~60 莫耳%，更佳為 9~50 莫耳%，特佳為 10~25 莫耳%。

本發明的液晶配向劑當用於 IPS 型或 FFS 型時，雖然也可以使用上述具有表現預傾角的成分的二胺，但通常可僅使用後述的與上述具有表現預傾角成分的二胺化合物不同的其他二胺化合物合成聚合物。

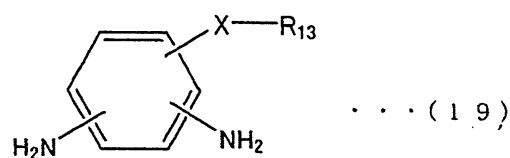
作為本發明液晶配向劑所用聚合物的合成中使用的與上述具有表現預傾角成分的二胺化合物不同的其他二胺化合物，可以舉出例如以下的二胺。

可以舉出對-苯二胺、間-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基二苯醚、1,5-二胺

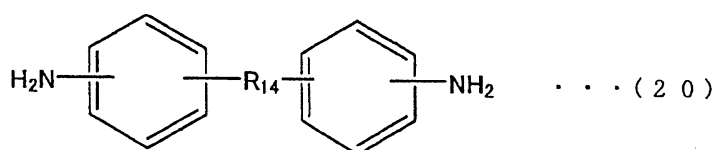
基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯酮、3,4'-二胺基二苯酮、4,4'-二胺基二苯酮、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-二(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,4-二(4-胺基苯氧基)苯、1,3-二(4-胺基苯氧基)苯、1,3-二(3-胺基苯氧基)苯、9,9-二(4-胺基苯基)-10-氫蒽、2,7-二胺基芴、9,9-二(4-胺基苯基)芴、4,4'-伸甲基-二(2-氯苯胺)、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二胺基聯苯、2,2'-二氯-4,4'-二胺基-5,5'-二甲氧基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、1,4,4'-(對-伸苯基異亞丙基)二苯胺、4,4'-(間-伸苯基異亞丙基)二苯胺、2,2'-二[4-(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-二胺基-2,2'-二(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二[(4-胺基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟聯苯、1,3-二(4-胺基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、4,4'-二(4-胺基苯氧基)聯苯、9,9-二甲基-2,7-二胺基芴等芳香族二胺；

3,6-二胺基吡啶、N-甲基-3,6-二胺基吡啶、N-乙基-3,6-二胺基吡啶、N-苯基-3,6-二胺基吡啶、N,N'-二(4-胺基苯基)-聯苯胺、N,N'-二(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基-聯苯胺、2,3-二胺基吡啶、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、5,6-二胺基-2,3-二氰基吡嗪、5,6-二胺基-2,4-二羥基嘧啶、2,4-二胺基-6-二甲胺基-1,3,5-三嗪、1,4-二(3-胺基丙基)呱嗪、2,4-二胺基-6-異丙氧基-1,3,5-三嗪、

2,4-二胺基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二胺基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二胺基-6-甲基-s-三嗪、2,4-二胺基-1,3,5-三嗪、4,6-二胺基-2-乙烯基-s-三嗪、2,4-二胺基-5-苯基噁唑、2,6-二胺基嘌呤、5,6-二胺基-1,3-二甲基尿嘧啶、3,5-二胺基-1,2,4-三唑、6,9-二胺基-2-乙氧基吡啶乳酸酯、3,8-二胺基-6-苯基菲啶、1,4-二胺基呋嗪、3,6-二胺基吡啶、二(4-胺基苯基)苯基胺和下述式(19)、(20)各自表示的化合物那樣的分子內具有2個1級胺基以及該1級胺基以外的氮原子的二胺；



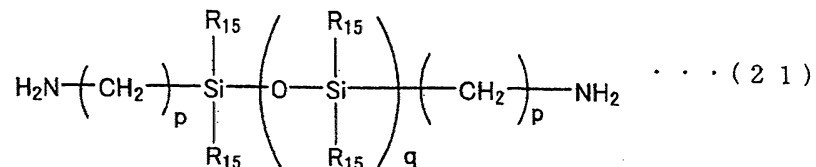
(式中， R_{13} 表示選自吡啶、嘧啶、三嗪、呋啶以及呋嗪的具有含氮原子環狀結構的1價有機基團，X表示2價有機基團)。



(式中， R_{14} 表示選自吡啶、嘧啶、三嗪、呋啶以及呋嗪的具有含氮原子環狀結構的2價有機基團)。

1,3-二(胺甲基)環己烷、1,3-丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、4,4-二胺基庚二胺、1,4-二胺基環己烷、異佛爾酮二胺、四氫二環戊二烯二胺、六

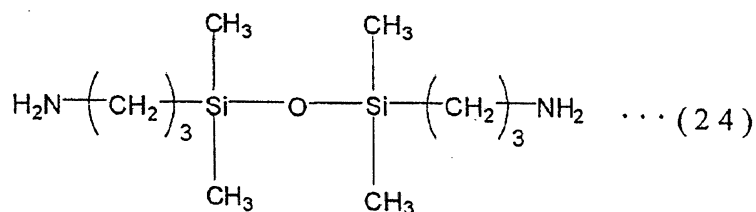
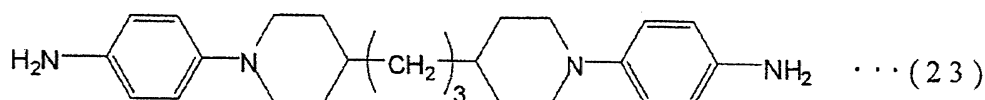
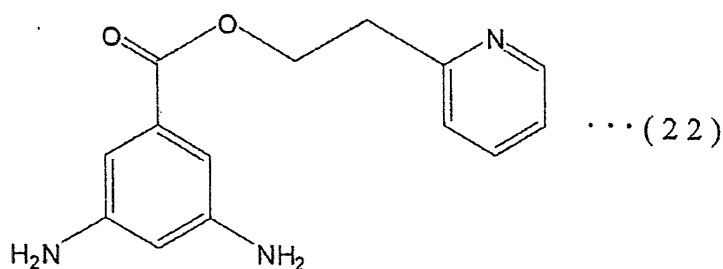
氫-4,7-甲撐茛二伸甲基二胺、三環[6.2.1.0^{2,7}]-十一碳烯二甲基二胺、4,4'-伸甲基二(環己胺)等脂肪族和脂環式二胺；下述式(21)表示的二胺基有機矽氧烷；



(式中，R₁₅表示碳原子數為1~12的烴基，多個存在的R₁₅各自可以相同也可以不同，p為1~3的整數，q為1~20的整數)。與具有表現預傾角的成分的二胺化合物不同的這些二胺化合物可以單獨或者2種以上組合使用。

其中，較佳為對-苯二胺、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯硫醚、1,5-二胺基萘、2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基二苯醚、9,9-二(4-胺基苯基)芴、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-二(4-胺基苯基)六氟丙烷、1,4-二(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-二(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、N,N'-二(4-胺基苯基)-聯苯胺、N,N'-二(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基-聯苯胺、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基吡啶、上述式(19)表示的化合物中的下述式(22)表示的化合物、上述式(20)表示的化合物中的下述式(23)表示的化合物、1,3-二(胺甲基)環己烷、1,4-環己烷二胺、4,4'-伸甲基二(環己基胺)、上述式(21)表示的化合物中的下述式(24)表示的3,3'-(四甲基二矽氧烷-1,3-二基)

二(丙胺)。



作為特佳的，可以舉出對-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯、4,4'-二胺基二苯基醚、2,7-二胺基芴、9,9-二(4-胺基苯基)芴、3,3'-(四甲基矽氧烷-1,3-二基)二(丙胺)、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-二(胺基甲基)環己烷、2,2-二(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基-2,2'-二(三氟甲基)聯苯、N,N'-二(4-胺基苯基)-聯苯胺、N,N'-二(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基-聯苯胺。

<聚醯胺酸的合成>

本發明的聚醯胺酸合成反應中使用的四羧酸二酸酐與二胺化合物的使用比率，較佳為相對於 1 當量二胺化合物中

所含的胺基，使四羧酸二酸酐的酸酐基為 0.2~2 當量的比率，更佳為使其為 0.3~1.2 當量的比率。

聚醯胺酸的合成反應，在有機溶劑中較佳為於 -20~150℃、更佳為於 0~100℃ 的溫度條件下進行。這裡，作為有機溶劑，只要能夠溶解合成的聚醯胺酸，則對其沒有特別的限制，可以例示例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、四甲基脲、六甲基磷醯三胺等非質子極性溶劑；間甲基酚、二甲苯酚、苯酚、鹵代苯酚等酚類溶劑，這些溶劑可以單獨或兩種以上組合使用。並且，當四羧酸二酸酐和二胺化合物的總量為(b)時，有機溶劑的用量(a)較佳為使(b)的值相對於反應溶液的總量(a+b)為 0.1~30 重量%的量。

另外，在不使生成的聚醯胺酸析出的範圍內，上述有機溶劑中還可以聯合使用聚醯胺酸的不良溶劑(poor solvent)醇類、酮類、酯類、醚類、鹵代烴類和烴類等。作為這種不良溶劑的具體例子，可以舉出例如甲醇、乙醇、異丙醇、環己醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甘醇、雙丙酮醇、乙二醇單甲醚、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、碳酸丙二酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、二乙醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇異丙醚、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、乙二醇二甲基醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單甲醚乙酸酯、二甘醇單乙醚乙酸酯、四氫呋喃、二氯甲烷、

1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、鄰二氯苯、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯、二異丁基酮、丙酸異戊酯、異丁酸異戊酯、二異戊醚等。這些不良溶劑可以單獨或者2種以上組合使用。

液晶配向劑的調製中，可以將如此得到的反應溶液原樣採用。又，將該反應溶液投入到大量的不良溶劑中，獲得析出物，通過減壓乾燥該析出物或用蒸發器將反應溶液減壓餾出能夠獲得聚醯胺酸。進一步，將該聚醯胺酸再次溶解於有機溶劑中，然後用不良溶劑析出的製程，或用蒸發器減壓餾出的製程進行一次或數次，由此能夠精製聚醯胺酸。

<醯亞胺化聚合物>

本發明液晶配向劑中所用的醯亞胺化聚合物可以通過將上述聚醯胺酸脫水閉環而合成。這裏所謂的醯亞胺化聚合物，包括部分醯亞胺化上述聚醯胺酸的部分醯亞胺化聚合物和100%醯亞胺化的聚合物，以下，將其總稱記作「醯亞胺化聚合物」。

本發明液晶配向劑中所用的醯亞胺化聚合物中較佳的醯亞胺化率為10—100莫耳%，更佳為20—95莫耳%，特佳為45—90莫耳%。但是，當使用醯亞胺化率高於55莫耳%的醯亞胺化聚合物時，其不能單獨使用，需要添加適量的選自聚醯胺酸和醯亞胺化率為55莫耳%以下的醯亞胺化聚合物中的至少一種聚合物，使液晶配向劑中所含的全部聚合物中平均醯亞胺化率調節到55莫耳%以下。這裏，所謂「醯亞胺化率」是指相對於聚合物中醯胺酸重複單元與醯亞

胺重複單元的總數，醯亞胺重複單元數的比率用%表示的值。此時，醯亞胺環的一部分為異醯亞胺環的也包括在醯亞胺重複單元數內。

作為醯亞胺化聚合物的合成方法，可以採用：(I)通過加熱上述聚醯胺酸進行脫水閉環而合成的方法，(II)通過將上述聚醯胺酸溶解於有機溶劑中，向該溶液中加入脫水劑和脫水閉環催化劑並根據需要加熱進行脫水閉環而合成的方法，通過適當地控制上述反應條件，可以獲得具有所需醯亞胺化率的聚合物。

上述(I)加熱聚醯胺酸的方法中反應溫度較佳為 50~300℃，更佳為 100~250℃。當反應溫度不足 50℃時，則脫水閉環反應不能進行完全，如果反應溫度超過 300℃，則會出現所得醯亞胺化聚合物的分子量下降的情況。

另一方面，在上述(II)的向聚醯胺酸溶液中加入脫水劑和脫水閉環催化劑的方法中，作為脫水劑，可以使用例如醋酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐等酸酐。脫水劑的用量，相對於 1 莫耳聚醯胺酸重複單元，較佳為 0.01~20 莫耳。此外，作為脫水閉環催化劑，可以使用例如吡啶、三甲基吡啶、二甲基吡啶、三乙胺等 3 級胺。但是，脫水劑和脫水閉環催化劑並不局限於這些例子。脫水閉環催化劑的用量，相對於 1 莫耳所用脫水劑，較佳為 0.01~10 莫耳。另外，作為脫水閉環反應中使用的有機溶劑，可以舉出與作為聚醯胺酸合成中所用溶劑而例示的相同的有機溶劑。並且，脫水閉環反應的反應溫度較佳為 0~180℃，更佳為 60~150℃。此外，通過對如此得到的反應溶液進行與聚醯胺酸精製方

法同樣的操作，可以精製醯亞胺化聚合物。

<末端修飾型聚合物>

構成本發明液晶配向劑的聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物還可以是進行了分子量調節的末端修飾型聚合物。通過使用該末端修飾型聚合物，可以在不損害本發明效果的前提下改善液晶配向劑的塗敷特性等。這種末端修飾型聚合物可以通過在合成聚醯胺酸時，向反應體系中加入例如一元酸酐、單胺化合物、單異氰酸酯化合物等而合成。這裏，作為一元酸酐，可以舉出二羧酸一元酸酐，例如可以舉出馬來酸酐、苯二甲酸酐、衣康酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二烷基琥珀酸酐、正十四烷基琥珀酸酐、正十六烷基琥珀酸酐等。此外，作為單胺化合物，可以舉出例如苯胺、環己胺、對乙基苯胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷胺、正十二烷胺、正十三烷胺、正十四烷胺、正十五烷胺、正十六烷胺、正十七烷胺、正十八烷胺、正二十烷胺等。此外，作為單異氰酸酯化合物，可以舉出例如異氰酸苯酯、異氰酸萘酯等。

<聚合物的分子量>

構成本發明液晶配向劑的聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物在通過凝膠滲透層析法(GPC、二甲基甲醯胺溶劑、換算成聚苯乙烯)進行的分子量測定中，重量平均分子量(M_w)為1萬~30萬，更佳為2萬~25萬，特佳為3萬~20萬，數量平均分子量(M_n)為1000~15萬，更佳為2000~13萬，更佳為5000~10萬。

如果上述數量平均分子量(M_n)不足1000，或者重量平均

分子量(Mw)不足 1 萬，則會出現所形成的液晶配向膜的電壓保持率等電性能顯著下降的情況。另一方面，當數量平均分子量(Mn)為 15 萬以上，或者重量平均分子量(Mw)為 30 萬以上，則當配向劑在 0℃ 以下的溫度下保存時，容易產生聚合物的凝聚物，發生噴墨噴嘴堵塞，使噴墨噴出量不穩定，從而導致塗敷不好的情況。

<液晶配向劑>

本發明的液晶配向劑通過將選自使四羧酸二酸酐與二胺化合物加成聚合反應而合成的聚醯胺酸和使上述聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物的至少一種聚合物和根據需要的其他添加劑較佳為溶解含於有機溶劑中而構成。

構成液晶配向劑的聚合物，其表示聚合物總量中醯亞胺鍵單元比率的平均醯亞胺化率調節至 0~55 莫耳%的範圍。作為本發明中所用的聚合物，可以舉出(A)1 種以上聚醯胺酸(平均醯亞胺化率 = 0%)、(B)選自聚醯胺酸和醯亞胺化率為 55 莫耳%以下的一種以上醯亞胺化聚合物的至少一種聚合物、(C)選自醯亞胺化率為 0~55 莫耳%的聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物的至少一種聚合物與醯亞胺化率高於 55 莫耳%的醯亞胺化聚合物(以下記作為「高醯亞胺化率聚合物」)的混合物，且全部聚合物的平均醯亞胺化率調節至 55 莫耳%以下。其中，從使電壓保持率、抗影像殘留性(殘留 DC)等性能良好的理由考慮，較佳為使用(B)選自聚醯胺酸和醯亞胺化率為 55 莫耳%以下的一種以上醯亞胺化聚合物的至少一種聚合物、(C)選自醯亞胺化率為 0~55 莫耳%的聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物的至少一種聚合物與高醯亞胺化率聚

合物的混合物。並且，聚合物中平均醯亞胺化率較佳為 10~55 莫耳%，特佳為 15~55 莫耳%，因為這樣能夠獲得高電壓保持率。

另外，當使用(C)選自醯亞胺化率為 0~55 莫耳%的聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物的至少一種聚合物與高醯亞胺化率聚合物的混合物時，高醯亞胺化率聚合物的醯亞胺化率較佳為 60~100 莫耳%，特佳為醯亞胺化率為 70~97 莫耳%。該高醯亞胺化聚合物較佳為與聚醯胺酸混合使用，特別是當其與使選自 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐和均苯四酸二酸酐的 1 種以上四羧酸二酸酐與選自對-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基二苯基醚、9,9-二(4-胺基苯基)芴、2,2-二(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基-2,2'-二(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯和 3,3'-(四甲基二矽氧烷-1,3-二基)二(丙胺)、N,N'-二(4-胺基苯基)-聯苯胺、N,N'-二(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基-聯苯胺的一種以上二胺反應所得的聚醯胺酸混合使用時，從能夠獲得顯示高電壓保持率、且抗影像殘留性(殘留 DC)、配向劑塗敷性等性能良好的液晶配向膜這一方面考慮是較佳的。這時，上述聚醯胺酸與高醯亞胺化率聚合物的重量比較佳為聚醯胺酸：高醯亞胺化率聚合物 = 10:90~90:10 的範圍，更佳為聚醯胺酸：高醯亞胺化率聚合物 = 30:70~85:15 的範圍，特佳為聚醯胺酸：高醯亞胺化率聚合

物 = 50:50~80:20 的範圍。

配製本發明液晶配向劑時的溫度較佳為 0~200℃，更佳為 20~60℃。

作為構成本發明液晶配向劑的有機溶劑，可以舉出與作為聚醯胺酸合成反應中使用的溶劑而例示的相同的溶劑。其中從印刷性的角度出發，較佳為沸點為 160℃ 以上的溶劑，可以舉出例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、 γ -丁內酯、四甲基脲、六甲基亞磷酸三醯胺、間甲基酚、二甲苯酚、苯酚、環己醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甘醇、雙丙酮醇、乳酸丁酯、醋酸丁酯、乙氧基丙酸乙酯、碳酸丙烯酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇單甲醚、二甘醇單乙醚、二甘醇單甲醚乙酸酯、二甘醇單乙醚乙酸酯、1,4-二氯丁烷、鄰二氯苯等，其中，較佳為 N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁內酯、雙丙酮醇、乙二醇單丁醚(丁基溶纖劑)、碳酸丙烯酯、二甘醇二乙醚。特佳的溶劑組成為使上述溶劑組合而成的組成，是不使配向劑中的聚合物析出，並且，使配向劑表面張力為 25~40mN/m 的範圍的組成。

本發明液晶配向劑中固體成分濃度考慮黏性、揮發性等而進行選擇，較佳為 1~10 重量%的範圍，更佳為 1~5 重量%，特佳為 1~4 重量%。本發明液晶配向劑塗敷於基板表面，形成作為液晶配向膜的塗膜。當固體成分濃度不足 1 重量%時，將導致該塗膜的厚度過小，從而不能得到良好的液晶配向膜；當固體成分濃度超過 10 重量%時，則會出現配向

劑黏度過高而不能穩定地塗敷，並且塗膜厚度過厚而不能得到具有均一膜厚的液晶配向膜的情況。

本發明液晶配向劑的黏度是用旋轉型黏度計在 25℃ 下測定液晶配向劑所得的黏度，該黏度需要根據所用噴墨塗敷裝置進行適當的調整，較佳為 3~15mPa·s，更佳為 4~10mPa·s，特佳為 5~9mPa·s。

本發明的液晶配向劑根據需要還可以含有其他添加劑。作為添加劑，例如，從提高對基板表面的黏合性，並提高電壓保持率的角度考慮，可以舉出含官能性矽烷的化合物或者含環氧基的化合物。作為這種含官能性矽烷的化合物，可以舉出例如 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-乙氧羰基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-乙氧羰基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-三乙氧基矽烷基丙基三伸乙基三胺、N-三甲氧基矽烷基丙基三伸乙基三胺、10-三甲氧基矽烷基-1,4,7-三氮雜癸烷、10-三乙氧基矽烷基-1,4,7-三氮雜癸烷、9-三甲氧基矽烷基-3,6-二氮雜壬基乙酸酯、9-三乙氧基矽烷基-3,6-二氮雜壬基乙酸酯、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、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、N-二(氧伸乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-二(氧伸乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷等。

此外，作為含環氧基的化合物，較佳的可以舉出例如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、丙三醇二縮水甘油醚、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-間-苯二甲胺、1,3-二(N,N-二縮水甘油基胺基甲基)環己烷、N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、N,N-二縮水甘油基-苄胺、N,N-二縮水甘油基-胺基甲基環己烷等。這些含官能性矽烷的化合物和含環氧基的化合物的混合比率，相對於100重量份聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物的總量，較佳為60重量份以下，更佳為50重量份以下。

本發明的液晶配向劑在冷凍保存後，充分解凍至室溫，然後用粒子計數器測定的大小為 $1.0\mu\text{m}$ 以上的粒子異物的數量(RION(股)製造，液體中粒子感測器測定的值)，較佳為10個/ml以下，更佳為8個/ml以下，特佳為5個/ml以下。當大小為 $1.0\mu\text{m}$ 以上的粒子異物的數量多於10個/ml時，在連續使用噴墨塗敷裝置時，會發生噴嘴堵塞，使噴墨噴出量不穩定，從而導致塗敷不好的情況。

<液晶顯示元件>

本發明的液晶顯示元件，可以通過例如以下的方法製造。

(1)通過噴墨法將本發明液晶配向劑塗敷在設有形成圖案的透明導電膜的基板一面上，接著，通過對塗敷面進行加熱形成液晶配向膜。作為基板，可以使用例如浮法玻璃、

鈉鈣玻璃等玻璃；聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚醚砜、聚碳酸酯、脂環式聚烯烴等塑膠製透明基板。作為基板一面上所設置的透明導電膜，可以使用氧化錫(SnO_2)製的 NES-A 膜(美國 PPG 公司註冊商標)、氧化銦－氧化錫($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)製的 ITO 膜等。這些透明導電膜的形成圖案採用光刻蝕法或預先使用遮罩的方法。反射電極可以使用 Al 或 Ag 等金屬，或者含這些金屬的合金等，只要具有足夠的反射率，則並不局限於這些。在液晶配向劑的塗敷時，為了進一步改善基板表面和透明導電膜或反射電極與液晶配向膜的密合性，還可以在基板的該表面上預先塗敷含官能性矽烷的化合物、含官能性鈦的化合物等。塗敷液晶配向劑後，為了防止塗敷的配向劑液體下垂等的目的，較佳為進行預加熱(預烘焙)。預烘焙溫度較佳為 $30\sim 300^\circ\text{C}$ ，更佳為 $40\sim 200^\circ\text{C}$ ，特佳為 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 。然後，完全除去溶劑，為了使聚醯胺酸熱醯亞胺化的目的，進行焙燒(後烘焙)製程。該焙燒(後烘焙)溫度較佳為 $80\sim 300^\circ\text{C}$ ，更佳為 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 。這樣，含聚醯胺酸的本發明液晶配向劑，通過塗敷後除去有機溶劑，形成作為液晶配向膜的塗膜，通過進一步加熱使其進行脫水閉環，可以形成進一步醯亞胺化的液晶配向膜。所形成的液晶配向膜的厚度較佳為 $0.001\sim 1\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.005\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。

(2)根據需要，對所形成的塗膜表面用纏有例如尼龍、人造纖維、棉花等纖維製的布的輥以一定的方向摩擦進行打磨處理。這樣，形成使塗膜具有液晶分子配向能的液晶配向膜。另外，除了採用打磨處理的方法以外，還可以應用

對塗膜表面照射偏光紫外光控制配向能的方法。另外，爲了除去打磨處理時等產生的微粉(異物)，使塗膜表面達到清潔的狀態，較佳爲將形成的液晶配向膜用異丙醇和/或純水等進行洗滌。此外，通過對由本發明液晶配向劑形成的液晶配向膜進行例如特開平 6-222366 號公報或特開平 6-281937 號公報中所示，部分照射紫外線而使預傾角改變的處理，或者進行特開平 5-107544 號公報中所示的在實施打磨處理後的液晶配向膜上部分地形成保護膜(resist film)，並以與先前打磨處理不同的方向進行打磨處理後，除去上述保護膜，使液晶配向膜的配向能改變的處理，能夠改善液晶顯示元件的視野特性。

(3)製作 2 片如上形成液晶配向膜的基板，將 2 片基板通過間隙(盒(cell)間隙)相對放置，使各自液晶配向膜的打磨方向相互垂直或者逆平行，將 2 片基板周邊部位用密封劑貼合，向由基板表面和密封劑分割出的盒間隙(cell gap)內注入充填液晶，封閉注入孔，構成液晶盒。然後，在液晶盒的外表面，即構成液晶盒的各基板外側面上設置偏光板，製得液晶顯示元件。

這裏，作爲密封劑，可以使用例如作爲固化劑和間隙物(spacer)的含氧化鋁球的環氧樹脂等。

作爲液晶，可以舉出向列型液晶和碟狀型液晶。其中較佳爲向列型液晶，可以使用例如希夫氏鹼類液晶、氧化偶氮基類液晶、聯苯類液晶、苯基環己烷類液晶、酯類液晶、三聯苯類液晶、聯苯基環己烷類液晶、嘧啶類液晶、二氧雜環己烷類液晶、雙環辛烷類液晶、立方烷類液晶等。此

外，這些液晶中也可以添加例如氯化膽甾醇、膽甾醇壬酸酯、膽甾醇碳酸酯等膽甾型液晶和以商品名「C-15」、「CB-15」(梅魯可公司製造)銷售的手性劑等而進行使用。並且，還可以使用對-癸氧基苯亞甲基-對-胺基-2-甲基丁基肉桂酸酯等鐵電性液晶。

此外，作為液晶盒外表面上貼合的偏光板，可以舉出將聚乙烯醇延伸配向同時吸收碘所得的稱作為H膜的偏光膜夾在醋酸纖維素保護膜中而製成的偏光板或者H膜本身製成的偏光板。

實施例

以下，通過實施例對本發明進行更具體的說明，但是本發明並不局限於這些實施例。實施例和比較例中聚合物分子量測定、醯亞胺化率的測定和液晶配向劑的噴墨塗敷性、黏度、粒子數測定、製作的盒(cell)的電壓保持率的測定通過以下的方法進行評價。

[重量平均分子量和分子量分佈]

採用凝膠滲透層析儀(GPC, Tosoh(股)製造，商品名：HLC-8020/管柱3根：Tosoh(股)製造，商品名：TSK guardcolumn α ，TSK gel α -M，TSK gel α -2500)，用二甲基甲醯胺(DMF；向3L之DMF中添加9.4g溴化鋰·一水合物、1.7g磷酸)作為溶劑，測定聚苯乙烯換算的重量平均分子量(M_w)和分子量分佈(M_w/M_n)。其中，上述 M_n 為數量平均分子量。

[醯亞胺化率]

將聚合物在室溫下減壓乾燥後，採用超導核磁共振吸收裝置(NMR，日本電子股份有限公司製造，商品名：EX-

90A)，在氘代二甲基亞砷(DMSO- d_6)中，以四甲基矽烷為基準物，進行 ^1H -NMR 測定。在所得資料中，由源於聚合物中 NH 基的質子峰面積(10ppm 附近)與源於其他質子的峰面積的比計算鹽亞胺化率。

[液晶配向劑的噴墨塗敷性]

將固體成分濃度調節為 3.5 重量%的液晶配向劑在 -15°C 的冷凍庫中保存 7 天後，將該配向劑解凍至室溫，採用 JET-CM 連續式噴墨印表機(紀州技研工業(股)製造)，以形成 60nm 乾燥膜厚的液體量連續向 ITO 基板塗敷 10 分鐘。連續塗敷 10 分鐘後，進一步進行塗敷，將所得的塗敷配向膜的基板在 80°C 下進行預烘焙(加熱板上)1 分鐘，然後在 200°C 下焙燒(潔淨烘箱內，氮氣環境下)60 分鐘後，在 20 倍率的顯微鏡觀察液晶配向膜周邊部位和中央部位，當沒有塗敷不勻時判斷為「良好」，觀測到針孔或塗敷不勻(膜厚不勻等)時判斷為「不好」。對各配向劑噴墨塗敷性的評價結果一併列於表 2。

[黏度]

採用 VISCOMETER RE100(東機產業(股)製造)的 E 型黏度測定裝置進行測定。

[粒子數]

使用液體中粒子感測器(RION(股)製造的 KL-20A)，對 10ml 液晶配向劑中大小為 $1.0\mu\text{m}$ 以上的粒子數目進行 2 次測定，以其平均值作為大小為 $1.0\mu\text{m}$ 以上的粒子數目。在光源波長為 780nm、樣品抽吸速度為 10ml/min 的條件下測定。

[電壓保持率]

在 167 毫秒的跨度內，給液晶顯示元件施加 5V 的電壓，電壓施加時間為 60 微秒，在 60℃ 的環境下測定從電壓解除至 167 毫秒後的電壓保持率。測定裝置採用(股)東陽科技(股)製造的 VHR-1。當電壓保持率為 98.0%以上時，判斷為良好，除此以外的情況判斷為不好。

合成例 1(聚醯胺酸 P-1 的合成)

將作為四羧酸二酸酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐 38g(0.17 莫耳)、均苯四酸二酸酐 12g(0.057 莫耳)，作為二胺化合物的對-苯二胺 19g(0.17 莫耳)和上述式(14)表示的二胺 30g(0.058 莫耳)溶於 400g N-甲基-2-吡咯烷酮中，在 60℃ 下反應 4 小時。液晶配向劑的調製中，將該聚合溶液原樣採用。又，本聚合液中的聚醯胺酸(將其作為「聚合物 P-1」)的分子量採用凝膠滲透層析法測定的值為 $M_w = 153,000$ 、 $M_w/M_n = 6.36$ 。

合成例 2(醯亞胺化聚合物 P-2 的合成)

將作為四羧酸二酸酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐 21g(0.093 莫耳)，作為二胺化合物的對-苯二胺 9.2g(0.085 莫耳)、上述式(14)表示的二胺 4.9g(0.0095 莫耳)溶於 140g N-甲基-2-吡咯烷酮中，在 60℃ 下反應 5 小時。在得到的聚合液中添加 360g N-甲基-2-吡咯烷酮，充分攪拌後，添加 7.4g 吡啶和 9.5g 醋酸酐，在 110℃ 下脫水閉環 4 小時。醯亞胺化反應後，在體系內的溶劑以新的 N-甲基-2-吡咯烷酮進行溶劑置換(在本操作中，在體系外除去醯亞胺化反應中使用的吡啶、醋酸酐)，得到固體成分濃度 17wt%的醯亞胺

化聚合物溶液。又，醯亞胺化聚合物溶液中的醯亞胺化聚合物(其作為「聚合物 P-2」)的分子量採用凝膠滲透層析法進行測定的值為 $M_w = 111,000$ 、 $M_w / M_n = 5.23$ ，又，醯亞胺化率為 51%。

合成例 5(醯亞胺化聚合物 P-5 的合成)

將作為四羧酸二酸酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐 18g(0.080 莫耳)，作為二胺化合物的對-苯二胺 2.9g(0.027 莫耳)、上述式(14)表示的二胺 6.2g(0.012 莫耳)和 4,4'-二胺基二苯基甲烷 7.9g(0.040 莫耳)和作為末端修飾用單胺的苯胺 0.15g(0.0016 莫耳)溶於 140g N-甲基-2-吡咯烷酮中，在 60℃ 下反應 4 小時。在得到的聚合液中添加 360g N-甲基-2-吡咯烷酮，充分攪拌後，添加 13g 吡啶和 16g 醋酸酐，在 110℃ 下脫水閉環 4 小時。醯亞胺化反應後，在體系內的溶劑以新的 N-甲基-2-吡咯烷酮進行溶劑置換(在本操作中，在體系外除去醯亞胺化反應中使用的吡啶、醋酸酐)，得到固體成分濃度 17wt%的醯亞胺化聚合物溶液。又，醯亞胺化聚合物溶液中的醯亞胺化聚合物(其作為「聚合物 P-5」)的分子量採用凝膠滲透層析法進行測定的值為 $M_w = 91,000$ 、 $M_w / M_n = 4.19$ ，又，醯亞胺化率為 75%。

合成例 3、4 和 6~19 以及比較合成例 1、2

除了將四羧酸二酸酐和二胺化合物替換為表 1 中所列的以外，與合成例 1、合成例 2 和合成例 5 同樣地操作，得到表 1 所示的聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物(它們作為聚合物「P-3」、「P-4」、「P-6」~「P-19」以及「P-20」、「P-21」)。各聚合物通過在該聚醯胺酸的合成時，適當地調整所使用的四羧酸二酸酐和二胺的莫耳比，可以獲得具有表 1 中所

示黏度的聚合物。另外，鹽亞胺化率通過適當地調整吡啶和醋酸酐的添加量，可以獲得具有表 1 中所示鹽亞胺化率的各聚合物。另外，在表 1 中，酸二酐 A~D 和二胺 E~L 分別表示以下的化合物。

酸二酐 A：2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐

酸二酐 B：均苯四酸二酸酐

酸二酐 C：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐

酸二酐 D：1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、

二胺 E：上述式(14)表示的二胺化合物

二胺 F：對-苯二胺

二胺 G：4,4'-二胺基二苯基甲烷

二胺 H：上述式(12)表示的二胺化合物

二胺 I：上述式(24)表示的二胺化合物

二胺 J：下述式(25)表示的二胺化合物

二胺 K：2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯

二胺 L：上述式(15)表示的二胺化合物

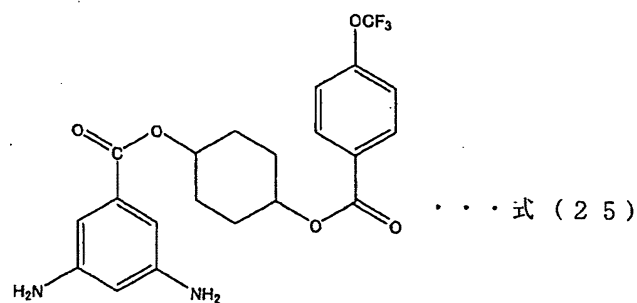


表 1

	聚合物	酸二酐 括弧中表示相對於全部 酸二酐量的莫耳比	二胺和胺 括弧中表示相對於全部 二胺+胺量的莫耳比	Mw (Mw/Mn)	醯亞胺 化率(%)
合成例 1	P-1	A(75)・B(25)	E(25)・F(75)	153,000 (6.36)	0
合成例 2	P-2	A(100)	E(10)・F(90)	111,000 (5.23)	51
合成例 3	P-3	A(100)	E(20)・F(80)	105,000 (4.20)	50
合成例 4	P-4	A(100)	E(10)・F(70)・G(20)	122,000 (5.44)	80
合成例 5	P-5	A(100)	E(15)・F(34)・G(50)・苯胺(2)	91,000 (4.19)	75
合成例 6	P-6	B(50)・C(50)	G(100)	46,000 (4.04)	0
合成例 7	P-7	A(100)	G(100)	149,000 (5.71)	90
合成例 8	P-8	A(50)・D(50)	H(1.5)・I(10)・F(87)・十八烷基胺(3)	32,000 (4.32)	95
合成例 9	P-9	A(50)・D(50)	I(10)・F(88.5)・十八烷基胺(3)	51,000 (4.32)	94
合成例 10	P-10	A(50)・D(50)	J(3)・I(10)・F(86.25)・苯胺(1.5)	40,000 (4.79)	89
合成例 11	P-11	A(50)・D(50)	J(5)・I(10)・F(84.25)・苯胺(1.5)	26,000 (3.40)	90
合成例 12	P-12	C(100)	K(100)	48,000 (3.45)	0
合成例 13	P-13	B(50)・C(50)	K(100)	57,000 (4.34)	0
合成例 14	P-14	A(100)	E(50)・F(50)	115,000 (8.34)	0
合成例 15	P-15	A(100)	L(10)・F(90)	123,000 (7.64)	52
合成例 16	P-16	A(100)	L(20)・F(80)	115,000 (8.34)	49
合成例 17	P-17	A(100)	L(10)・F(70)・G(20)	146,000 (5.82)	82
合成例 18	P-18	A(100)	L(15)・F(34)・G(50)・苯胺(2)	88,000 (3.99)	76
合成例 19	P-19	C(100)	F(100)	110,000 (6.45)	0
比較 合成例 1	P-20	A(100)	E(20)・F(80)	98,000 (4.79)	85
比較 合成例 2	P-21	A(100)	E(20)・F(80)	350,000 (9.11)	60

向合成例 1 中製得的聚合物(P-1)中以成為 N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 30/70 之方式加入 N-甲基-2-吡咯烷酮和乙二醇單丁基醚，進一步相對於聚合物(P-1)加入 20 重量%的 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，製成全部固體成分濃度為 3.5 重量%的 VA 型用液晶配向劑。將其充分攪拌後，用孔徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 的濾器過濾，製得本發明的 VA 型用液晶配向劑。將所得液晶配向劑在 -15°C 的冷凍庫中保存 7 天後，將該配向劑解凍至室溫，進行黏度、粒子數的測定和噴墨塗敷性實驗。結果表示於表 2。並且，如下製作 VA 型液晶顯示元件，進行電壓保持率的測定。採用噴墨塗敷裝置將本發明 VA 型用液晶配向劑塗敷於設置在玻璃基板一面上的 ITO 膜製透明導電膜上，在加熱板上於 80°C 下進行 1 分鐘的預乾燥，接著在潔淨的烘箱中(氮氣環境下)於 200°C 下焙燒 1 小時，製成具有膜厚約為 60nm 的液晶配向膜的透明電極基板。然後，在一對透明電極/透明電極基板的上述液晶配向膜塗敷基板的具有液晶配向膜的各外緣上，塗敷加入了直徑為 $5.5\ \mu\text{m}$ 的氧化鋁球的環氧樹脂黏合劑，然後，使液晶配向膜面相對地重合並壓合，使黏合劑固化。接著，通過液晶注入口向基板間填充負型液晶(梅魯可公司製造，MLC-2038)後，用丙烯酸類光固化黏合劑將液晶注入口封閉，在基板外側的兩面上貼合偏光板，製成 VA 型液晶顯示元件。對所得 VA 型液晶顯示元件電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 2

用合成例 2 中製得的聚合物(P-2)替代聚合物(P-1)，且

不添加 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷。並且使溶劑組成爲 N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 50/50，除此以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 3

除了用合成例 3 中製得的聚合物(P-3)替代聚合物(P-1)，使溶劑組成爲 N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 50/50 以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 4

除了以 (P-4):(P-6) = 50:50(重量比)混合使用合成例 4 中製得的聚合物(P-4)和合成例 6 中製得的聚合物(P-6)替代聚合物(P-1)，使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 40/35/25 以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 5

除了以 (P-5):(P-6) = 50:50(重量比)混合使用合成例 5 中製得的聚合物(P-5)和合成例 6 中製得的聚合物(P-6)替代聚合物(P-1)，並使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 40/35/25 以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 6

將合成例 7 中製得的聚合物 (P-7) 和合成例 19 中製得的聚合物 (P-19) 以 (P-7):(P-19)=20:80(重量比)進行混合使用，以成為 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚=30/40/30(重量比)之方式加入 γ -丁內酯、N-甲基-2-吡咯烷酮和乙二醇單丁基醚，進一步相對於聚合物 (P-19) 和聚合物 (P-7) 的總量加入 10 重量 % 的 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，製成全部固體成分濃度為 3.5 重量 % 的 IPS 型用液晶配向劑。將其充分攪拌後，用孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 的濾器過濾，製成本發明的 IPS 型用液晶配向劑。將所得液晶配向劑在 -15°C 的冷凍庫中保存 7 天後，將該配向劑解凍至室溫，進行黏度、粒子數的測定和噴墨塗敷性實驗，結果示於表 2。並且，如下製作 IPS 型液晶顯示元件，進行電壓保持率的測定。採用噴墨塗敷裝置將如上調製的本發明 IPS 型用液晶配向劑塗敷於厚度為 1mm 的玻璃基板一面上以梳齒狀設置的 ITO 膜製透明導電膜上，經在 180°C 下乾燥 1 小時，形成乾燥膜厚約為 80nm 的覆膜。採用裝有纏繞尼龍布的輥的打磨機對所形成的塗膜面進行打磨處理，製成液晶配向膜。這裏，打磨處理條件為：輥轉速 400rpm，操作臺移動速度 3cm/秒，絨毛擠入長度為 0.4mm。(該基板作為基板 A)。

採用噴墨塗敷裝置將如上調製的本發明 IPS 型用液晶配向劑塗敷於厚度為 1mm 的玻璃基板的一面上，經在 180°C 下乾燥 1 小時，形成乾燥膜厚約為 80nm 的覆膜。採用裝有纏繞尼龍布的輥的打磨機對所形成的塗膜面進行打磨處理，製成液晶配向膜。這裏，打磨處理條件為：輥轉速 400rpm，操作臺移動速度 3cm/秒，絨毛擠入長度為 0.4mm。

(該基板作為基板 B)。

在基板 A、B 的塗膜面外緣部位，通過網版印刷法塗敷含直徑為 $17\mu\text{m}$ 的氧化鋁球的環氧樹脂黏合劑後，使各液晶配向膜的打磨方向相互逆平行而將 2 片基板隔著間隙相對設置，使外緣部位相互接觸並壓合，再使黏合劑固化。

接著，通過液晶注入口向一對基板間填充向列型液晶(梅魯可公司製造，MLC-2019)後，用環氧類黏合劑將液晶注入口封閉，在基板外側的兩面上貼合偏光板，使偏光板的偏光方向與各自基板液晶配向膜的打磨方向一致，製作 IPS 型液晶顯示元件。對所得 IPS 型液晶顯示元件電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 7

將合成例 8 中製得的聚合物(P-8)和合成例 12 中製得的聚合物(P-12)以成為 $(P-8):(P-12)=20:80$ (重量比)之方式溶解於 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合溶劑(溶劑重量比 68/17/15)中，並進一步分別相對於上述聚合物總量加入 2 重量%的 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，相對於上述聚合物總量加入 1 重量%的 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷，製成全部固體成分濃度為 3.5 重量%的 TN 型用液晶配向劑。將其充分攪拌後，用孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 的濾器過濾，製成本發明 TN 型用液晶配向劑。將所得液晶配向劑在 -15°C 的冷凍庫中保存 7 天後，將該配向劑解凍至室溫，進行黏度、粒子數的測定和噴墨塗敷性實驗，結果表示於表 2。並且，如下製作 TN 型液晶顯示元件，進行電壓保持率的測定。採用噴墨塗敷裝置將本發明 TN 型用液晶配向劑塗敷於設置在玻璃基板一面上的 ITO 膜製透明導電膜上，在加熱板上於 80°C 下進

行 1 分鐘的預乾燥，接著在加熱板上於 210℃ 下焙燒 10 分鐘，製成具有膜厚約為 60nm 的液晶配向膜的透明電極基板。採用裝有纏繞人造纖維布的輥的打磨機，以輥轉速 400rpm、操作臺移動速度 30mm/秒，絨毛擠入長度為 0.4mm 的條件，對該覆膜進行 1 次打磨處理。將上述液晶配向膜塗敷基板在純水中通過超音波洗滌 1 分鐘後，置於 100℃ 的潔淨烘箱中乾燥 10 分鐘。然後，在一對透明電極/透明電極基板的上述液晶配向膜塗敷基板的具有液晶配向膜的各外緣上，塗敷加入了直徑為 5.5 μ m 的氧化鋁球的環氧樹脂黏合劑，然後，使液晶配向膜面相對地重合並壓合，使黏合劑固化。接著，通過液晶注入口向基板間填充向列型液晶(梅魯可公司製造，MLC-6221)後，用丙烯酸類光固化黏合劑將液晶注入口封閉，在基板外側的兩面上貼合偏光板，製成 TN 型液晶顯示元件。對所得 TN 型液晶顯示元件電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 8

以 (P-9):(P-6) = 50:50(重量比)使用合成例 9 中製得的聚合物 (P-9) 和合成例 6 中製得的聚合物 (P-6) 替代聚合物 (P-8)、(P-12)。另外，將 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷的添加量相對於上述聚合物總量改為 20 重量%。並使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 71/17/12，除此以外，與實施例 7 同樣地製得本發明 TN 型用液晶配向劑和 TN 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 9

使用合成例 10 中製得的聚合物 (P-10) 替代聚合物 (P-

8)。將 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷的添加量相對於聚合物總量改為 10 重量%，不添加 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷。並使溶劑組成為 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 72/15/13，除此以外，與實施例 7 同樣地製得本發明 TN 型用液晶配向劑和 TN 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 10

使用合成例 11 中製得的聚合物 (P-11) 替代聚合物 (P-8)。並且，將 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷的添加量相對於聚合物總量改為 10 重量%，不添加 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷。並使溶劑組成為 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 72/15/13，除此以外，與實施例 7 同樣地製得本發明 TN 型用液晶配向劑和 TN 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 11

除了使用合成例 13 中製得的聚合物 (P-13) 替代聚合物 (P-12)，並使溶劑組成為 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 72/16/12 以外，與實施例 7 同樣地製得本發明 TN 型用液晶配向劑和 TN 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 12

除了使用合成例 14 中製得的聚合物 (P-14) 替代聚合物 (P-1) 以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、

電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 13

使用合成例 15 中製得的聚合物(P-15)替代聚合物(P-1)，不添加 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷。並且使溶劑組成爲 N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 50/50，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 14

使用合成例 16 中製得的聚合物(P-16)替代聚合物(P-1)，不添加 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷。並且使溶劑組成爲 N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 50/50，除此以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 15

除了以 (P-17):(P-6) = 20:80(重量比)混合使用合成例 17 中製得的聚合物(P-17)和合成例 6 中製得的聚合物(P-6)替代聚合物(P-1)，並使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 40/35/25 以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

實施例 16

除了以 (P-18):(P-12) = 50:50(重量比)混合使用合成例 18 中製得的聚合物(P-18)和合成例 12 中製得的聚合物(P-12)替代聚合物(P-1)，並使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲

基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 40/35/25 以外，與實施例 1 同樣地製得本發明 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

比較例 1

除了使用比較合成例 1 中製得的聚合物(P-20)替代聚合物(P-1)，並使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 30/50/20 以外，與實施例 1 同樣地製得 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

比較例 2

除了使用比較合成例 2 中製得的聚合物(P-21)替代聚合物(P-1)，並使溶劑組成爲 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/乙二醇單丁基醚的混合重量比 = 30/50/20 以外，與實施例 1 同樣地製得 VA 型用液晶配向劑和 VA 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

比較例 3

除了僅使用聚合物(P-8)以外，與實施例 7 同樣地製得 TN 型用液晶配向劑和 TN 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

比較例 4

除了僅使用聚合物(P-9)以外，與實施例 8 同樣地製得 TN 型用液晶配向劑和 TN 型液晶顯示元件。黏度、粒子數、噴墨塗敷性、電壓保持率的評價結果列於表 2。

表 2

	聚合物 括弧內為混合重量比		全部聚合物的平均醯亞胺化率(%)	黏度 (mPas)	1.0 μ m 以上的 粒子數 (個/ml)	噴墨 塗敷性	電壓 保持率
	聚醯胺酸	醯亞胺化 聚合物					
實施例 1	P-1(100)	—	0	10.0	0	良好	良好
實施例 2	—	P-2(100)	51	7.5	1	良好	良好
實施例 3	—	P-3(100)	50	7.0	3	良好	良好
實施例 4	P-6(50)	P-4(50)	40	6.6	4	良好	良好
實施例 5	P-6(50)	P-5(20)	38	6.1	2	良好	良好
實施例 6	P-19(80)	P-7(20)	18	9.8	1	良好	良好
實施例 7	P-12(80)	P-8(20)	19	5.6	3	良好	良好
實施例 8	P-6(50)	P-9(50)	47	6.0	4	良好	良好
實施例 9	P-12(80)	P-10(20)	18	5.7	3	良好	良好
實施例 10	P-12(80)	P-11(20)	18	5.1	2	良好	良好
實施例 11	P-13(80)	P-8(20)	19	6.0	1	良好	良好
實施例 12	P-14(100)	—	0	8.0	2	良好	良好
實施例 13	—	P-15(100)	52	7.7	1	良好	良好
實施例 14	—	P-16(100)	49	7.2	1	良好	良好
實施例 15	P-6(80)	P-17(20)	16	6.8	1	良好	良好
實施例 16	P-12(50)	P-18(50)	38	6.5	2	良好	良好
比較例 1	—	P-20(100)	85	6.9	15	不好	良好
比較例 2	—	P-21(100)	60	15.0	13	不好	良好
比較例 3	—	P-8(100)	95	5.0	32	不好	良好
比較例 4	—	P-9(100)	94	5.2	27	不好	良好

由上述表 2 可知，由實施例 1~實施例 16 獲得的液晶配向劑在 -15℃ 的冷凍庫中保存後，解凍至室溫，由 RION 的液體中粒子計數器觀測 1.0 μ m 以上粒子數，得到 5 個 /ml 以下的較少結果。另外，本發明液晶配向劑通過噴墨法連續塗敷時，不會堵塞噴嘴，顯示出良好的噴墨塗敷性，所得液晶配向膜無塗敷不均和針孔等，是膜厚均一性優良的液

晶配向膜。相比之下，在比較例中調製的液晶配向劑相應粒子數多於 10 個/ml，在進行噴墨塗敷時，發生了噴嘴堵塞，所製作的液晶配向膜上觀測到塗敷不勻、針孔等塗敷不好。由表 2 的結果可知，本發明液晶配向劑的良好噴墨塗敷性可以通過調節所含聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物總量中的平均醯亞胺化率而獲得。如上所述，根據本發明，可以提供在通過噴墨塗敷法於基板上形成液晶配向膜時不會產生由噴嘴堵塞引起的塗敷不好、塗敷不勻，能形成膜厚均一性優良的液晶配向膜的液晶配向劑，以及具有由該液晶配向膜實現的優美圖像的液晶顯示元件。

【圖式簡單說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種噴墨塗敷用液晶配向劑和液晶顯示元件。提供在通過噴墨塗敷法在基板上形成液晶配向膜時不會產生由噴嘴堵塞等引起的塗敷不好、塗敷不均，能夠形成膜厚均一性優良的液晶配向膜的液晶配向劑。一種噴墨用液晶配向劑，含有使四羧酸二酸酐與二胺化合物加成聚合反應而合成的聚醯胺酸和/或使上述聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物，並且表示上述聚合物總量中醯亞胺鍵單元的比率的平均醯亞胺化率為 0~55 莫耳 % 的範圍。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a liquid crystal alignment agent for ink-jet coating and liquid crystal display device, and provides the liquid crystal alignment agent to form liquid crystal alignment film without poor coating and unevenness of coating due to jam of nozzle, and so can form the liquid crystal alignment film with even thickness by ink-jet coating on a substrate. The liquid crystal alignment agent for ink-jet coating is a polymer including a polyamic acid synthesized by the addition reaction of a tetracarboxylic acid dianhydride and a diamine compound and/or a imidized polymer made from imidizing the polyamic acid, and the average imidized ratio that represents the ratio of imidized bonding unit in the total amount of the aforementioned polymer is within the range of 0~55 mol%.

十、申請專利範圍：

- 1.一種噴墨用液晶配向劑，其特徵在於由選自使四羧酸二酸酐與二胺化合物進行加成聚合反應而合成的聚醯胺酸和使上述聚醯胺酸醯亞胺化所得的醯亞胺化聚合物中的至少一種聚合物所製成，表示上述聚合物總量中醯亞胺鍵結單元的比率的平均醯亞胺化率為0~55莫耳%的範圍。
- 2.如申請專利範圍第1項之噴墨用液晶配向劑，其中該液晶配向劑中所含聚合物的重量平均分子量通過凝膠滲透層析法以聚苯乙烯換算的數值測定的值在1萬~30萬的範圍。
- 3.如申請專利範圍第1項或第2項之噴墨用液晶配向劑，其中由液體中粒子計數器測定的大小為 $1.0\mu\text{m}$ 以上的粒子數為10個/ml以下。
- 4.如申請專利範圍第1項至第3項中任一項之噴墨用液晶配向劑，其中作為上述聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物的合成原料的四羧酸二酸酐為選自2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、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-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐、二環[3.3.0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-

四酮和均苯四酸二酸酐的至少一種。

- 5.如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之噴墨用液晶配向劑，其中含有使選自 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐和均苯四酸二酸酐的至少 1 種四羧酸二酸酐與選自對-苯二胺、4,4'-二胺基二苯甲烷、2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基二苯基醚、9,9-二(4-胺基苯基)芴、2,2-二(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基-2,2'-二(三氟甲基)聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二甲基聯苯和 3,3'-(四甲基二矽氧烷-1,3-二基)二(丙胺)、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮的至少 1 種二胺反應所得的聚醯胺酸。
- 6.一種液晶顯示元件，其特徵在於具有由申請專利範圍 1 項至第 5 項中任一項之噴墨用液晶配向劑形成的液晶配向膜。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：