

發明專利說明書

PD1072808(7)

(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： 96133792

※ 申請日期：96.9.11

※IPC 分類：C09D 179/08 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

一、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

LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AGENT, LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM
AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

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3人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 安田博幸/YASUDA, HIROYUKI
2. 林英治/HAYASHI, EIJI
3. 西川通則/NISHIKAWA, MICHINORI

國 籍：(中文/英文)

1. ~3. 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 2006/9/11 特願 2006-245045

☐ 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3人)

姓 名：(中文/英文) ID：

1. 安田博幸/YASUDA, HIROYUKI
2. 林英治/HAYASHI, EIJI
3. 西川通則/NISHIKAWA, MICHINORI

國 籍：(中文/英文)

1. ~3. 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 2006/9/11 特願 2006-245045

☐ 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】

本發明涉及形成液晶顯示元件的液晶配向膜用的液晶配向劑。更具體地說，涉及電性能良好且印刷性良好的液晶配向膜以及能夠形成該液晶配向膜的液晶配向劑。

【先前技術】

目前，作為液晶顯示元件，已知具有所謂 TN 型 (Twisted Nematic) 液晶胞的 TN 型液晶顯示元件，其在設置了透明導電膜的基板表面上形成由聚醯胺酸、聚醯亞胺等形成的液晶配向膜，作為液晶顯示元件用的基板，將 2 塊該基板相對設置，在其間隙內形成具有正介電各向異性的向列型液晶層，構成夾層結構的晶胞，液晶分子的長軸從一片基板向另一片基板連續地扭轉 90 度。並且，還開發了與 TN 型液晶顯示元件相比對比度更高、其視角依賴性更小的 STN (Super Twisted Nematic) 型液晶顯示元件和垂直配向型液晶顯示元件。該 STN 型液晶顯示元件將在向列型液晶中摻合了作為光學活性物質的手性劑的液晶作為液晶使用，其利用通過使液晶分子的長軸在基板間處於連續扭轉 180 度以上的狀態而產生的雙折射效果。相比之下，如非專利文獻 1 和專利文獻 1 所述，提出了在 ITO 上形成突起來控制液晶的配向方向的被稱作為 MVA 型的垂直配向型液晶顯示元件。MVA 型液晶顯示元件不僅視角、對比度等優良，而且在形成液晶配向膜的過程中還可以不進行打磨處理等，在製造製程方面也是優良的。作為適用於 TN、STN、

MVA 型的液晶配向膜，需要液晶顯示元件的殘像消除時間短等性能。另外，作為形成該等液晶配向膜所用的配向劑，要求和平版印刷中具有優良的印刷性。作為縮短液晶顯示元件的殘像消除時間的先前技術，可以舉出專利文獻 2 記載的技術。專利文獻 2 中，通過在配向膜中含有以二苯基聯苯胺為代表的添加物質，或者與聚醯亞胺共聚合來消除殘像、殘影。但是，該在先前技術記載的方法中，添加的物質和聚醯亞胺的結合力弱，具有添加劑從配向膜中擴散到液晶中，從而電壓保持率降低等問題。

【非專利文獻 1】“液晶” Vol. 3 No. 2 117(1999 年)

【專利文獻 1】日本特開平 11-258605 號公報

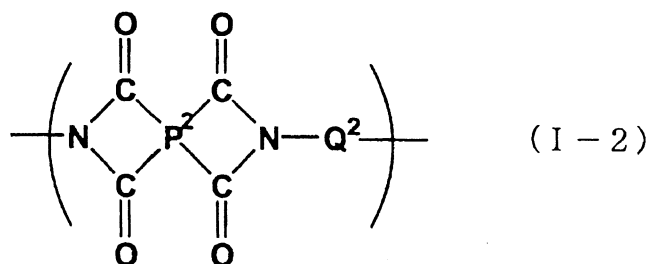
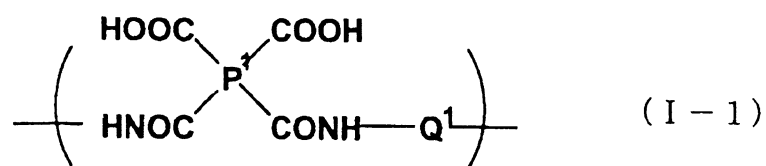
【專利文獻 2】日本特開平 6-331990 號公報

【發明內容】

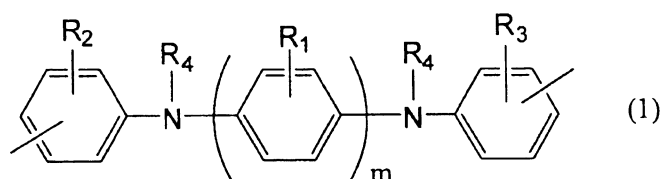
本發明是鑒於上述問題而作出的，其目的是提供在聚醯亞胺系液晶配向膜中保持電壓保持率的同時，又能夠減少殘影性相關的蓄積電荷，並且，具有優良的印刷性的液晶配向劑，以及用該液晶配向劑製成的液晶顯示元件。

本發明的其他目的和優點可以由以下的說明看出。

根據本發明，本發明的上述目的和優點，第 1，由一種液晶配向劑達成，其含有聚合物，該聚合物為從由下述式(I-1)表示的重複單元所構成的聚醯胺酸及由下述式(I-2)表示的重複單元所構成的聚醯亞胺構成的群組中選出的至少一種。



在這裏， P^1 和 P^2 表示 4 價有機基團， Q^1 和 Q^2 為包含下述式(1)表示的結構的 2 價有機基團，



(式中， R_1 、 R_2 和 R_3 各自獨立地為氫、烷基、烷氧基或者芳香族基團， R_4 為氫或烷基， m 為 2 或 3)。

較佳的液晶配向劑為上述式(1)中 R_1 為氫， m 為 2。更佳為上述式(1)中， R_1 、 R_2 和 R_3 為氫， m 為 2，特佳為 R_1 、 R_2 和 R_3 為氫， R_4 為甲基， m 為 2。

另外，上述式(I-1)中的 P^1 和上述式(I-2)中的 P^2 之至少一部分較佳為來源於 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐。

另外，本發明的上述目的和優點，第 2，由一種液晶

配向膜達成，其使用如上所述的液晶配向劑製得，並且醯亞胺化率為 30~80%。

根據本發明，本發明的上述目的和優點，第 3，由一種液晶顯示元件達成，其特徵在於具有本發明的液晶配向膜。

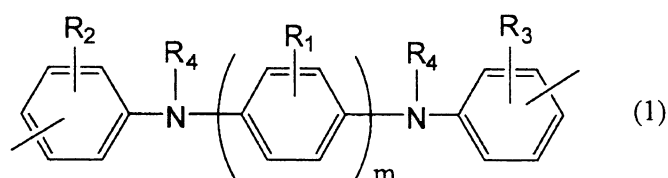
【實施方式】

以下，對本發明進行更具體的說明。

本發明的液晶配向劑由特定構造的聚醯胺酸聚合物(以下稱為特定聚醯胺酸)以及特定構造的聚醯亞胺(以下稱為特定聚醯亞胺)中至少一種構成。

[特定聚醯胺酸，特定聚醯亞胺]

特定聚醯胺酸和特定聚醯亞胺中的二胺成分 Q^1 和 Q^2 由下述式(1)表示。

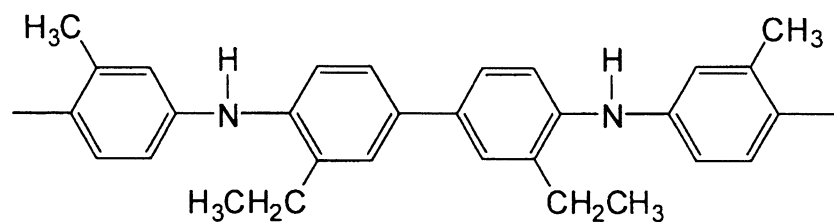
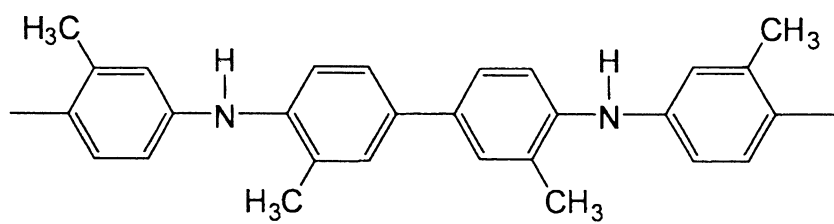
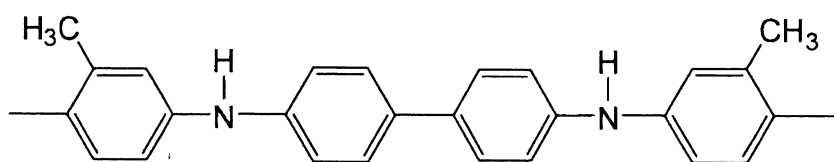
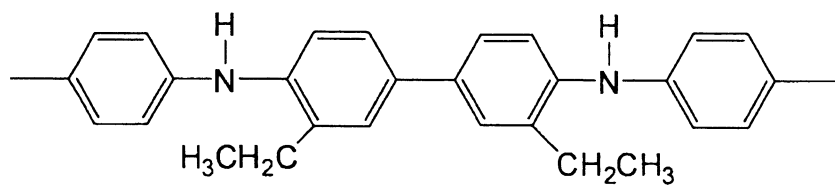
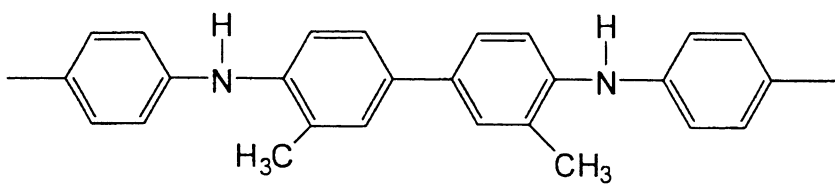
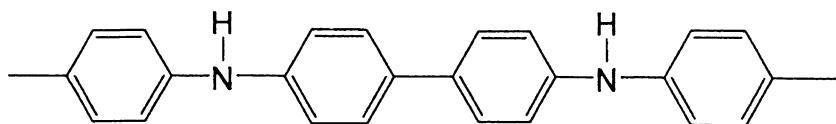


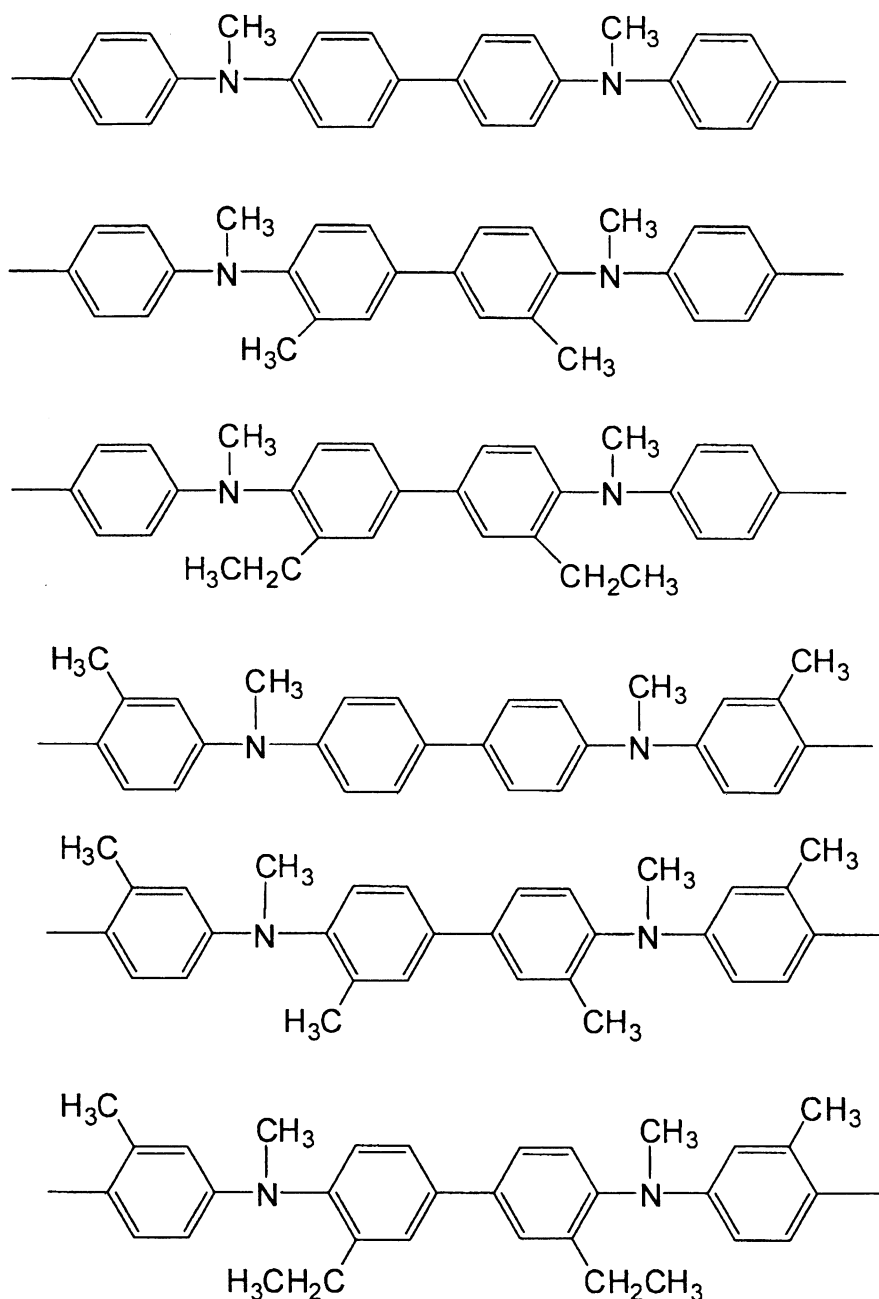
上述式(1)中， R_1 、 R_2 和 R_3 各自獨立地為氫、烷基、烷氧基、胺基或芳香族基團。其中作為烷基、烷氧基，較佳為碳數為 1~6 的烷基、碳數為 1~6 的烷氧基。作為這種烷基和烷氧基中所含的烷基，可以舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基-丙基、3-甲基-丙基、正戊基、正己基。作為芳香族基團，可以舉例如苯基、甲苯基、萘

基等。其中 R_1 較佳為氫或甲基， R_2 、 R_3 較佳為氫、胺基、甲基、乙基、正丙基、甲氧基、乙氧基、苯基。 R_4 各自獨立地為氫或烷基。其中作為烷基，較佳為碳數為 1~6 的烷基。可以舉例如甲基、乙基、正丙基等。

上述式(1)中， m 為 2 或 3，較佳為 2。

作為特定化合物的具體化合物，可以舉出以下的化合物。



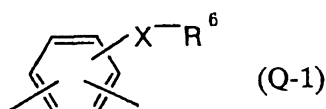


在合成上述式 (I-1)(I-2) 中表示的特定聚醯胺酸和特定聚醯亞胺時，作為酸酐，對其沒有特別的限制，但是作為較佳的，可以舉出 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、順式-3,7-二丁基環辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酸酐、3,5,6-三羰基-2-羧基降冰片烷

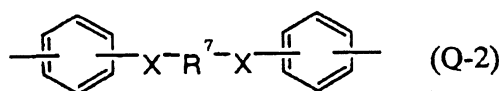
-2:3,5:6-二酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮、均苯四酸二酸酐等。這些酸酐可以 1 種單獨或 2 種以上組合使用。

另外，在合成上述式(I-1)、(I-2)之分別表示的聚醯胺酸和特定聚醯亞胺時，除了包含式(1)表示的結構的二胺化合物，還可併用其他的二胺。作為較佳的其他二胺化合物，可以舉例如對-苯二胺、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯硫醚、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,5-二胺基萘、2,7-二胺基芴、9,9-二甲基-2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基二苯基醚、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-二(4-胺基苯基)芴、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、4,4'-(對-伸苯基二異亞丙基)二苯胺、4,4'-(間-伸苯基二異亞丙基)二苯胺、1,4-環己烷二胺、4,4'-伸甲基二(環己胺)、1,4-二(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-二(4-胺基苯氧基)聯苯、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基吡啶、3,6-二胺基咪唑、N-甲基-3,6-二胺基咪唑、N-乙基-3,6-二胺基咪唑、N-苯基-3,6-二胺基咪唑等。這些其他二胺化合物可以單獨或 2 種以上組合使用。

在使本發明液晶配向劑具有預傾角表現性能時，較佳為上述式(I-1)和(I-2)中的 Q^1 、 Q^2 的一部分或全部為下述式(Q-1)和下述式(Q-2)表示的至少一種基團。即，使用具有下式(Q-1)或下述式(Q-2)表示的基團的二胺(以下也稱為“特定二胺化合物”)。它們可以1種單獨或2種以上組合使用。



(式中，X為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-或伸芳基， R^6 是碳數為10~20的烷基、碳數為4~40的具有脂環式骨架的1價有機基團或者碳數為6~20的含氟原子的1價有機基團)。



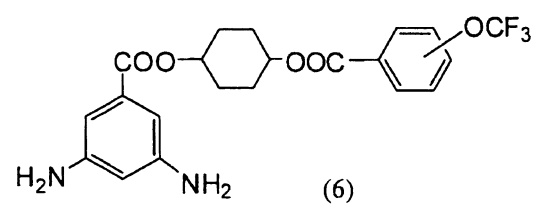
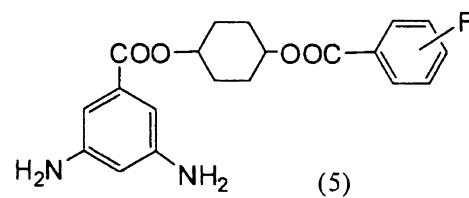
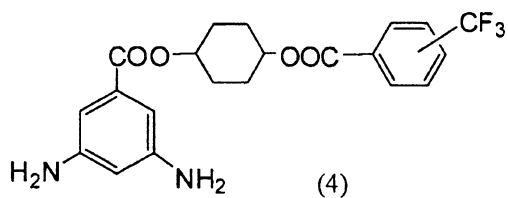
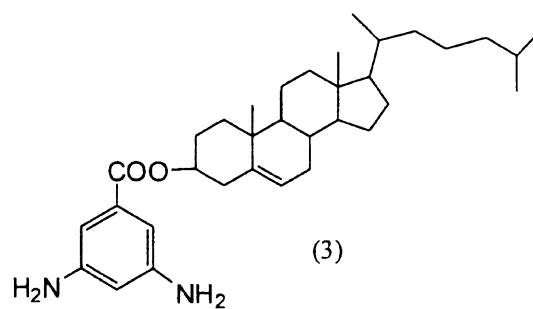
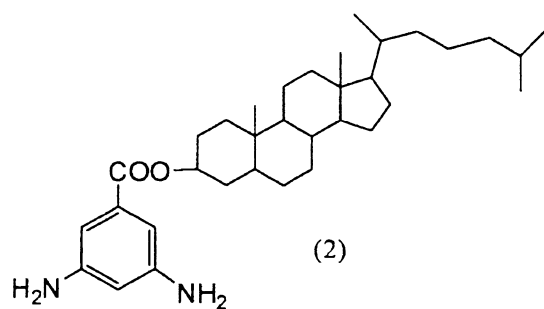
(式中，X為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-或伸芳基， R^7 是碳數為4~40的具有脂環式骨架的2價有機基團)。

上述式(Q-1)中，作為 R^6 表示的碳數為10~20的烷基，可以舉例如正癸基、正十二烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基等。另外，作為上述式(Q-1)的 R^6 和上述式(Q-2)的 R^7 表示的碳數為4~40的具有脂

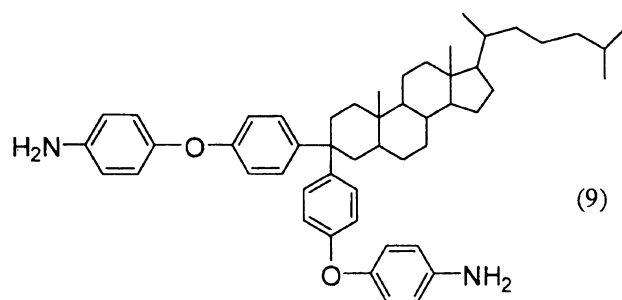
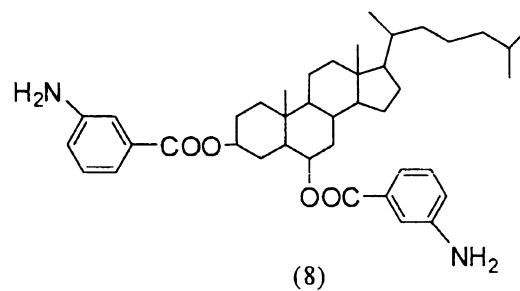
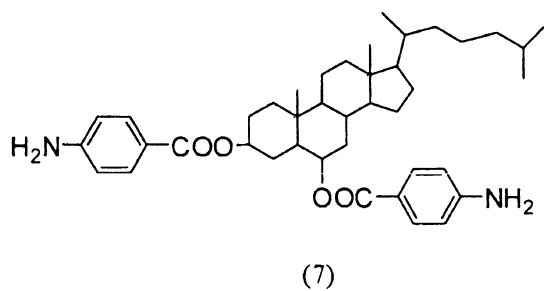
環式骨架的有機基團，可以舉例如具有來源於環丁烷、環戊烷、環己烷、環癸烷等環烷的脂環式骨架的基團；具有膽甾醇、膽甾烷醇等甾體骨架的基團；具有降冰片烯、金剛烷等有橋脂環式骨架的基團等。其中，特佳為具有甾體骨架的基團。具有上述脂環式骨架的有機基團還可以是被鹵素原子，較佳為氟原子或氟代烷基，較佳為三氟甲基取代的基團。

此外，作為上述式(Q-1)的 R^6 表示的碳數為 6~20 的含氟原子的基團，可以舉例如正己基、正辛基、正癸基等碳數為 6 以上的直鏈狀烷基；環己基、環辛基等碳數為 6 以上的脂環式烴基；苯基、聯苯基等碳數為 6 以上的芳香族烴基等有機基團的氫原子之一部分或全部被氟原子或三氟甲基等氟代烷基取代的基團。

另外，上述式(Q-1)和上述式(Q-2)中的 X 為單鍵、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-S-或者伸芳基。作為伸芳基，可以舉例如伸苯基、伸甲苯基、伸聯苯基、伸萘基等。其中，特佳為-O-、-COO-、-OCO-表示的基團。作為具有上述式(Q-1)表示的基團的二胺的具體例子，較佳為可舉出十二烷氧基-2,4-二胺基苯、十五烷氧基-2,4-二胺基苯、十六烷氧基-2,4-二胺基苯、十八烷氧基-2,4-二胺基苯、下述式(2)~(6)表示的化合物。



另外，作為具有上述式(Q-2)表示的基團的二胺化合物的具體例子，較佳的可以舉出下述式(7)~(9)表示的二胺化合物。



其中，作為特佳的，可以舉出上述式(2)、(4)、(6)、(7)表示的化合物。

特定二胺相對於全部二胺量的使用比率，隨著所要使其表現的預傾角的大小而不同，但是對於 TN 型、STN 型液晶顯示元件的情況，較佳為 0~5 莫耳%，對於垂直配向型液晶顯示元件的情況，較佳為 5~50 莫耳%，更佳為由 1 莫耳%至 40 莫耳%。

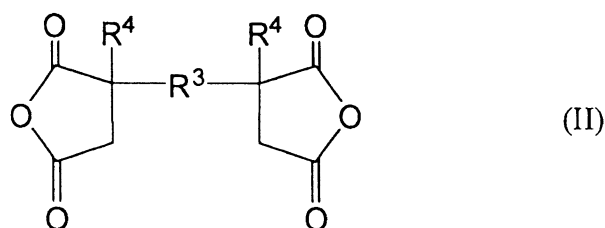
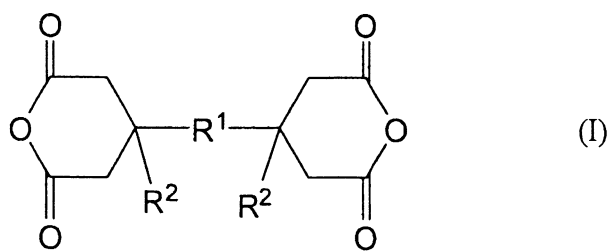
本發明的液晶配向劑中，除了特定聚醯胺酸、特定聚醯亞胺之外，還可併用其他的聚醯胺酸、聚醯亞胺。

[其他的聚醯胺酸]

<四羧酸二酸酐>

作為其他的聚醯胺酸的合成中所用的四羧酸二酸酐，較佳為例如脂環式四羧酸二酸酐、脂肪族四羧酸二酸酐和芳香族四羧酸二酸酐。作為脂環式四羧酸二酸酐的具體例子，例如，可以舉出 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、順式-3,7-二丁基環辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酸酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐、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

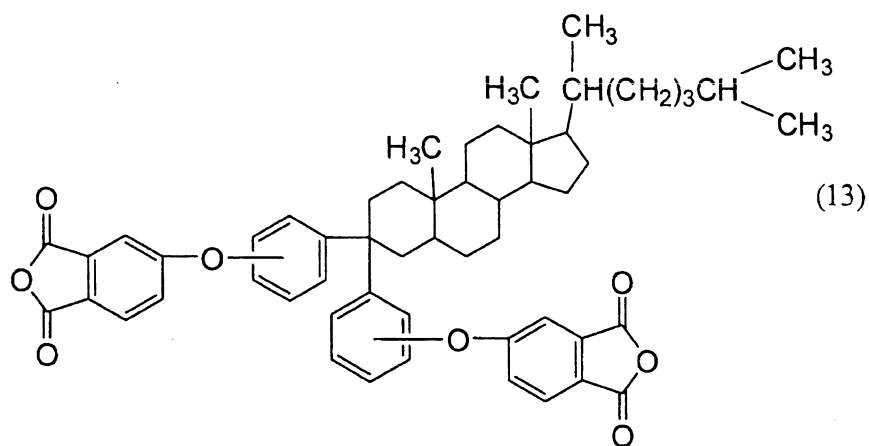
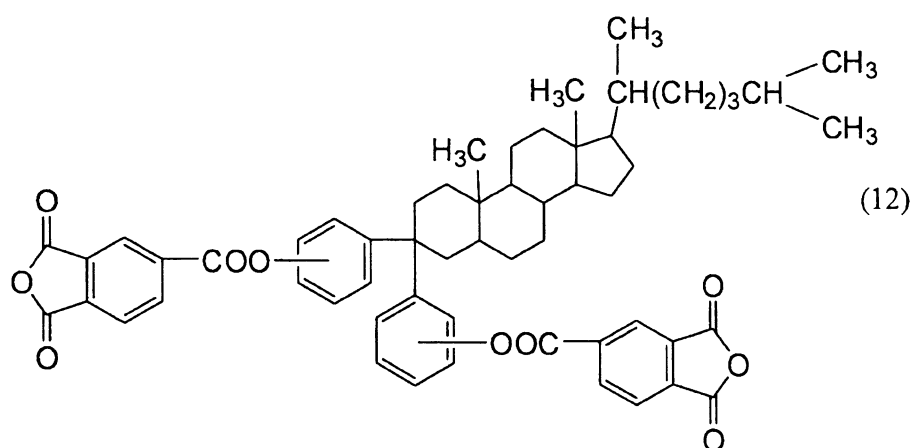
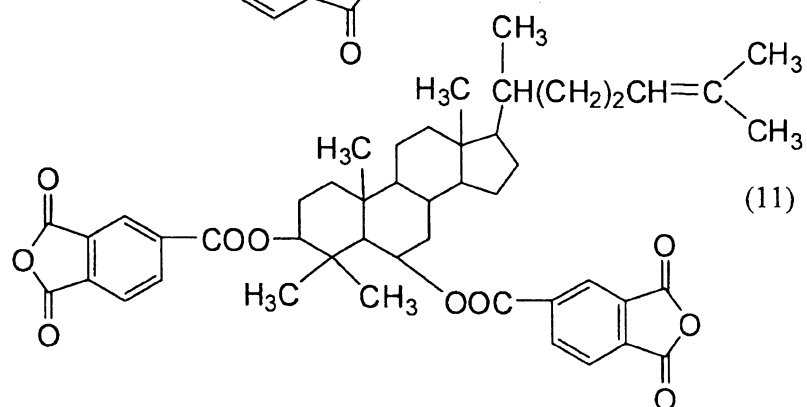
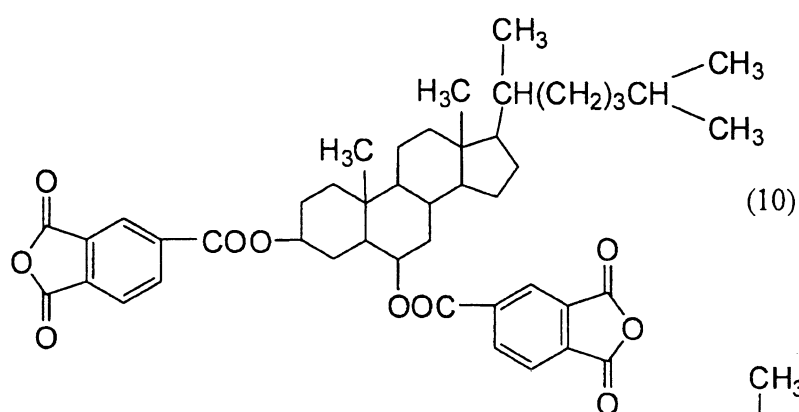
-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-
 萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-乙基-5-(四
 氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 1,3,3a,4,5,9b-六氫-7-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-
 萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-7-乙基-5-(四
 氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、
 1,3,3a,4,5,9b-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)、5-(2,5-二氧代四氫-3-
 呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-
 羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐、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(I)和(II)表示的化合物，



(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)。

另外，還可以舉出丁烷四羧酸二酸酐等脂肪族四羧酸二酸酐；均苯四酸二酸酐、3,3',4,4'-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、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酸酐、二(苯二甲酸)苯磷氧化物二酸酐、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

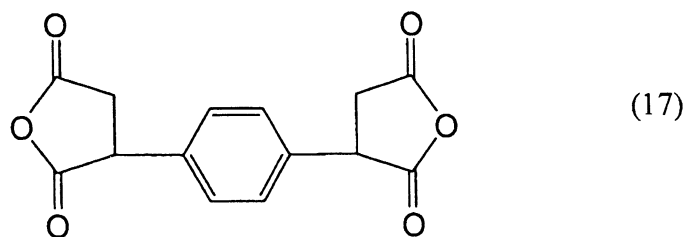
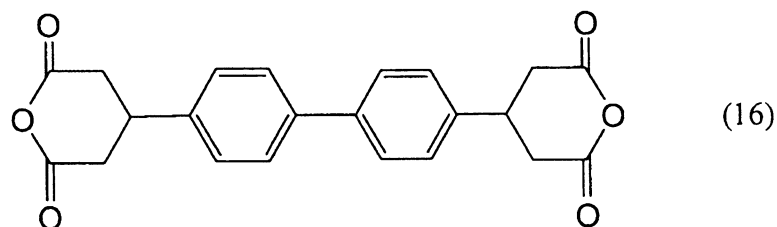
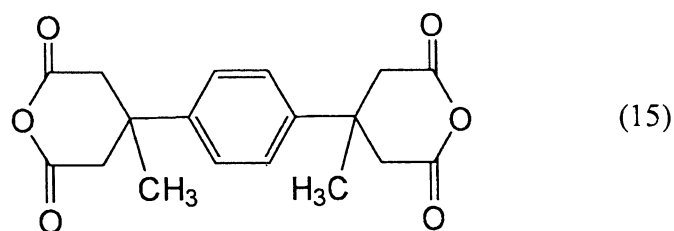
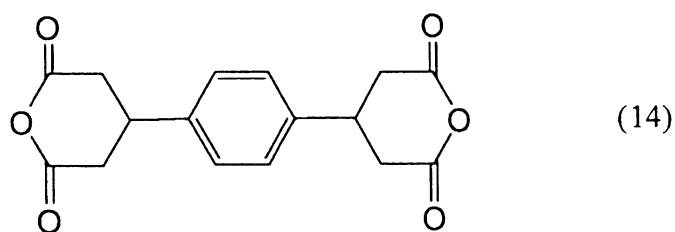
基甲烷二酸酐、乙二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、丙二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、1,6-己二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、1,8-辛二醇-二(脫水偏苯三酸酯)、2,2-二(4-羥苯基)丙烷-二(脫水偏苯三酸酯)、下述式(10)~(13)表示的化合物等芳香族四羧酸二酸酐。它們可以1種單獨或2種以上組合使用。



上述四羧酸二酐中，從使其能夠表現良好的液晶配向性的角度出發，較佳為 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-

二 甲 基 -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 、 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 、 順 式 -3,7- 二 丁 基 環 辛 -1,5- 二 烯 -1,2,5,6- 四 羧 酸 二 酸 酐 、 3,5,6- 三 羧 基 -2- 羧 基 降 冰 片 烷 -2:3,5:6- 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) 、 5-(2,5- 二 氧 代 四 氫 -3- 呋 喃 基)-3- 甲 基 -3- 環 己 烯 -1,2- 二 羧 酸 二 酸 酐 、 3,5,6- 三 羧 基 -2- 羧 基 降 冰 片 烷 -2:3,5:6- 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 (I) 表 示 的 化 合 物 中 的 下 述 式 (14)~(16) 表 示 的 化 合 物 等 脂 環 式 四 羧 酸 二 酸 酐 以 及 上 述 式 (II) 表 示 的 化 合 物 中 的 下 述 式 (17) 表 示 的 化 合 物 等 脂 環 式 四 羧 酸 二 酸 酐 , 作 為 特 佳 的 , 可 以 舉 出 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 、 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 、 順 式 -3,7- 二 丁 基 環 辛 -1,5- 二 烯 -1,2,5,6- 四 羧 酸 二 酸 酐 、 3,5,6- 三 羧 基 -2- 羧 基 降 冰 片 烷 -2:3,5:6- 二 酸

酐、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)、5-(2,5-二氧代四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0^{2,6}]十一烷-3,5,8,10-四酮和下述式(14)表示的化合物。



作為脂環式四羧酸二酸酐以外的其他四羧酸二酸酐中較佳的四羧酸二酸酐，可以舉例如丁烷四羧酸二酸酐、均

苯四酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酸酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酸酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酸酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酸酐等。

這些四羧酸二酸酐中，較佳為脂環式四羧酸二酸酐相對於全部四羧酸二酸酐為 50 莫耳 % 以上。

<二胺化合物>

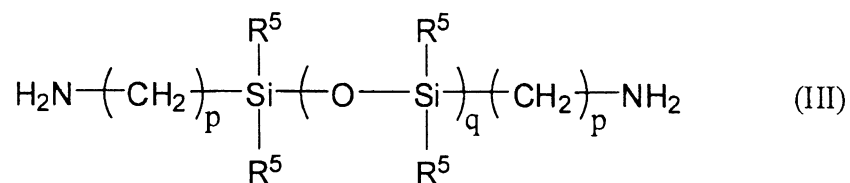
作為其他的聚醯胺酸的合成中所用的二胺化合物，例如，可以舉出對-苯二胺、間-苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基砒、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基二苯醚、1,5-二胺基萘、5-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、6-胺基-1-(4'-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、3,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯酮、3,4'-二胺基二苯酮、4,4'-二胺基二苯酮、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二[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、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、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、9,9-二甲基-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[(4-胺基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟聯苯等芳香族二胺；

1,1-間苯二甲胺、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-甲撐茚二伸甲基二胺、三環[6.2.1.0^{2,7}]-十一碳烯二甲二胺、4,4'-伸甲基二(環己胺)等脂肪族和脂環式二胺；

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-2,3-二氟基吡嗪、5,6-二胺基-2,4-二羥基嘧啶、2,4-二胺基-6-二甲基胺基-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-苯基噻唑、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、1,4-二胺基呱嗪、3,6-二胺基吡啶、二(4-胺基苯基)苯基胺、3,6-二胺基吡嗪、N-甲基-3,6-二胺基吡嗪、N-乙基-3,6-二胺基吡嗪、N-苯基-3,6-二胺基吡嗪等之分子內具有2個1級胺基以及該1級胺基以外的氮原子

的二胺；下述式(III)表示的二胺基有機矽氧烷等。這些二胺可以單獨或者2種以上組合使用。



(式中， R^5 表示碳數為1~12的烴基，多個存在的 R^5 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)。

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、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,5-二胺基萘、2,7-二胺基芴、9,9-二甲基-2,7-二胺基芴、4,4'-二胺基二苯醚、2,2-二[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-二(4-胺基苯基)芴、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、4,4'-(對-伸苯基二異亞丙基)二苯胺、4,4'-(間-伸苯基二異亞丙基)二苯胺、1,4-環己烷二胺、4,4'-伸甲基二(環己胺)、1,4-二(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-二(4-胺基苯氧基)聯苯、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、2,4-二胺基嘧啶、3,6-二胺基吡啶、3,6-二胺基咪唑、N-甲基-3,6-二胺基咪唑、N-乙基-3,6-二胺基咪唑、N-苯基-3,6-二胺基咪唑。

另外，其他的聚醯亞胺可以通過使上述其他的聚醯胺酸脫水閉環而製備。

<聚醯胺酸的合成>

供給聚醯胺酸合成反應的四羧酸二酸酐與二胺的使用比率，較佳為相對於 1 當量二胺的胺基，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。

這裏，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 1-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-甲氧基 N,N-二甲基丙醯胺、3-己氧基-N,N-二甲基丙醯胺等之醯胺類溶劑；二甲基亞砷、 γ -丁內酯、四甲基脲、六甲基磷醯三胺等之非質子類極性溶劑；間甲基酚、二甲苯酚、苯酚、鹵代苯酚等之酚類溶劑。此外，有機溶劑的用量(α)較佳為使四羧酸二酸酐和二胺化合物的總量(β)相對於反應溶液的總量($\alpha + \beta$)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併用聚醯胺酸的不良溶劑(poor solvent)之醇類、酮類、酯類、醚類、鹵代烴類、烴類等。作為這種不良溶劑的具體例子，可以舉例如甲醇、乙醇、異丙醇、環己醇、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甘醇、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、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、二乙基醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇異丙醚、乙二醇正丁醚、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、二異戊基醚等。

如上所述，得到溶解了聚醯胺酸而形成的反應溶液。然後，將該反應溶液投入到大量的不良溶劑中，得到析出物，通過減壓下乾燥該析出物可得聚醯胺酸。並且，使該聚醯胺酸再次溶解於有機溶劑中，然後用不良溶劑使其析出，通過進行一次或者數次此製程，可以精製聚醯胺酸。

<脫水閉環反應>

構成本發明液晶配向劑的聚醯亞胺可以通過將上述聚醯胺酸的一部分或全部脫水閉環而合成。

聚醯胺酸的脫水閉環可以(i)通過加熱聚醯胺酸的方法，或者(ii)通過將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的方法而進行。

在上述(i)的加熱聚醯胺酸的方法中，反應溫度較佳為

50~200℃，更佳為 60~170℃。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 200℃，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)的在聚醯胺酸溶液中添加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，根據所需醯亞胺化率而定，較佳為相對於 1 莫耳聚醯胺酸的重複單元，為 0.01~20 莫耳。另外，作為脫水閉環催化劑，可以使用例如吡啶、三甲吡啶、二甲基吡啶、三乙胺等叔胺。但是，並不局限於這些。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。上述脫水劑、脫水閉環催化劑的用量越多，則可使醯亞胺化率越高。此外，作為脫水閉環反應中使用的有機溶劑，可以舉出作為聚醯胺酸合成中所用溶劑而例示的有機溶劑。並且，脫水閉環反應的反應溫度較佳為 0~180℃，更佳為 10~150℃。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，可以精製所得聚醯亞胺。

本發明中使用的聚醯亞胺，全部重複單元中具有醯亞胺環的重複單元的比例(以下也稱為“醯亞胺化率”)為 40 莫耳%以上，較佳為 50 莫耳%以上。通過使用醯亞胺化率為 40 莫耳%以上的聚合物，可以獲得能夠形成殘像消除時間短的液晶配向膜的液晶配向劑。

醯亞胺化率可通過下述方法求出。

[醯亞胺化聚合物的醯亞胺化率測定方法]

在室溫下對醯亞胺化聚合物進行減壓乾燥後，使其溶解於氘化二甲基亞砷中，將四甲基矽烷作為基準物質，在室溫下測定 $^1\text{H-NMR}$ ，可通過下述式(ii)表示的公式求出。

$$\text{醯亞胺化率}(\%) = (1 - A^1/A^2 \times \alpha) \times 100 \text{---(ii)}$$

A^1 ：來自 NH 基團的質子的峰值面積(10ppm)

A^2 ：來自其他質子的峰值面積

α ：聚合物之前驅物(聚醯胺酸)中，相對於 1 個 NH 基團的質子的其他質子的個數比例。

<末端修飾型聚合物>

本發明中所用的聚醯胺酸、聚醯亞胺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，向反應體系中加入一元酸酐、單胺化合物、單異氰酸酯化合物等而合成。其中，作為一元酸酐，可以舉例如馬來酸酐、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，可以舉例如苯胺、環己胺、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，

可以舉例如異氰酸苯酯、異氰酸萘基酯等。

[溶液黏度]

使用於本發明的配向劑的聚合物，在 10% 的溶液的情況下，較佳為具有 20~800mPa·s 黏度，更佳為具有 30~500mPa·s 黏度。

另外，使用特定的溶劑，對於稀釋為特定的固體成分濃度的溶液，用 E 型旋轉黏度計在 25℃ 下測定聚合物的溶液黏度 (mPa·s)。

[液晶配向劑]

本發明的液晶配向劑係通常將上述特定聚合物溶解含有於有機溶劑中而構成。

調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，可以舉出作為聚醯胺酸的合成反應中使用的溶劑而例示的溶劑。另外，也可適當選擇作為可在聚醯胺酸的合成反應時併用的溶劑而例示的不良溶劑來併用。

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。換句話說，將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，將導致塗膜厚度過厚，從而不能得

到良好的液晶配向膜，並且，液晶配向劑的黏性增大，塗敷特性變差。

另外，特佳的固體成分濃度的範圍，因向基板上塗敷液晶配向劑時所使用的方法而不同。例如，使用旋塗法的場合，特佳為 1.5~4.5 重量 % 的範圍。使用印刷法的場合，固體成分濃度為 3~9 重量 % 的範圍，由此，特佳的溶液黏度為在 12~50mPa·s 的範圍。使用噴墨印刷法的場合，固體成分濃度為 1~5 重量 % 範圍，由此，特佳的溶液黏度為在 3~15mPa·s 的範圍。

作為構成本發明液晶配向劑的有機溶劑，例如，可以舉出 1-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁內酯、 γ -丁內醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇單甲醚、乳酸丁酯、乙酸丁酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇異丙醚、乙二醇正丁醚(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、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-己氧基-N,N-二甲基丙醯胺、二異丁基酮(DIBK)、異戊基丙酸酯、異戊基異丁酸酯、二異戊基醚等。它們可以單獨使用，或者將 2 種以上混合使用。其中，3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-己氧基-N,N-二甲基丙醯胺由於顯示

良好的印刷性而特佳。

本發明的液晶配向劑在不損害目的之物性的範圍內，從提高對基板表面接著性的角度考慮，還可以含有含官能性矽烷的化合物、環氧基化合物。作為這種含官能性矽烷的化合物，可以舉例如 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、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。作為這種環氧基化合物，可以舉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、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-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、3-(N-烯丙基-N-縮水甘油基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-(N,N-二縮水甘油基)胺基丙基三甲氧基矽烷、N,N-二縮水甘油基-苄基胺、N,N-二縮水甘油基-胺基甲基環己烷等。這些含官能性矽烷化合物和含環氧基化合物的配合比例，相對於 100 重量份聚合物，較佳為 40 重量份以下，更佳為 30 重量份以下。

<液晶顯示元件>

用本發明液晶配向劑製得的液晶顯示元件，可以通過例如以下的方法製造。

(1)通過例如平版印刷法、旋塗法或者噴墨印刷法，將本發明的液晶配向劑塗敷在設有形成圖案的透明導電膜的基板之一面上，接著，通過對塗敷面進行加熱形成塗膜。這裏，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、聚碳酸酯等由塑膠所構成之透明基板。作為基板之一面上所設置的透明導電膜，可以使用由氧化錫(SnO_2)所構成的 NESA 膜(美國 PPG 公司註冊商標)、由氧化銦-氧化錫($\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$)所構成的 ITO 膜等，這些透明導電膜圖案的形成使用光蝕刻法或預先使用掩模的方法。在塗敷液晶配向劑時，為了進一步改善基板表面和透明導電膜與塗膜

的接著性，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，以防止已塗敷的配向劑的液體下垂等目的，較佳為實施預備加熱(預焙燒，pre-bake)。預先焙燒的溫度較佳為 30~300℃，更佳為 40~200℃，特佳為 50~150℃。之後，將溶劑完全除去，以將聚醯胺酸進行熱醯亞胺化為目的，實施焙燒製程(後焙燒，post-bake)。該焙燒(後焙燒)溫度較佳為 80~300℃，更佳為 120~250℃。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，還可以通過進一步加熱使其進行脫水閉環，形成進一步醯亞胺化的液晶配向膜。形成的塗膜的厚度通常為 0.001~1 μm ，較佳為 0.005~0.5 μm 。

(2)對所形成的塗膜面用纏有例如尼龍、人造纖維、棉花等由纖維所構成的布的輥進行以一定方向摩擦的打磨處理。這樣，製成在塗膜上產生了液晶分子配向能的液晶配向膜。另外，對由本發明液晶配向劑形成的液晶配向膜，例如進行如日本特開平 6-222366 號公報或日本特開平 6-281937 號公報中所示的部分照射紫外線而使預傾角改變的處理，或者進行如日本特開平 5-107544 號公報中所示的在已實施打磨處理的液晶配向膜表面上部分地形成保護膜，以與先前打磨處理不同的方向進行打磨處理後，除去保護膜，藉由進行使液晶配向膜的液晶配向能改變的處理，這樣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(晶胞間隙)相對放置，使各自液晶配向膜的打磨方向相互垂直或逆平行，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劃分出的晶胞間隙內注入充填液晶，封閉注入孔，構成液晶胞。然後，在液晶胞的外表面，即構成液晶胞的各自基板的另一面側上貼合偏光板，使其偏光方向與該基板之一面上所形成的液晶配向膜的打磨方向一致或者垂直，製得液晶顯示元件。

這裏，作為密封劑，可以使用例如作為固化劑和隔隙物的含氧化鋁球的環氧樹脂等。

作為液晶，可以舉出向列型液晶和碟狀型液晶，其中較佳為向列型液晶，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、二氧陸園類液晶、雙環辛烷類液晶、立方烷類液晶等。此外，這些液晶中還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”(默克公司製)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。

另外，作為貼合於液晶胞外表面的偏光板，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由 H 膜自

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。

[印刷性評價]

準備在單面的整面上形成了 ITO 膜的 127mm(D)×127mm(W)×1.1mm(H)之玻璃基板，將上述實驗中得到的液晶配向劑在孔徑為 0.2 μ m 的微孔濾器過濾後，用液晶配向膜塗敷用印刷機(日本寫真印刷(股)製造，Angstromer S-40L)塗敷於該玻璃基板的透明電極面上。通過設定為 80℃ 的加熱板密著式預乾燥機進行乾燥，再以 200℃ 焙燒 10 分鐘，在帶有 ITO 膜的玻璃基板上形成液晶配向膜。對所得配向膜的不勻進行目視評價，無不勻的記為“○”，發現不勻的記為“×”。

[電壓保持率]

以 167 毫秒的時間間隔，給液晶顯示元件施加 5V 的電壓，電壓施加時間為 60 微秒，然後測定從電壓解除至 167 毫秒後的電壓保持率。測定裝置使用東陽科技(製)的 VHR-1。

[殘影實驗]

製作如第 1 圖所示的帶有 ITO 電極的晶胞。在室溫下向電極 A 施加 24 小時 6.0V 直流電壓，向電極 B 施加 24 小時 0.5V 直流電壓。釋放應力後，向電極 A、B 以 0.1V 的梯

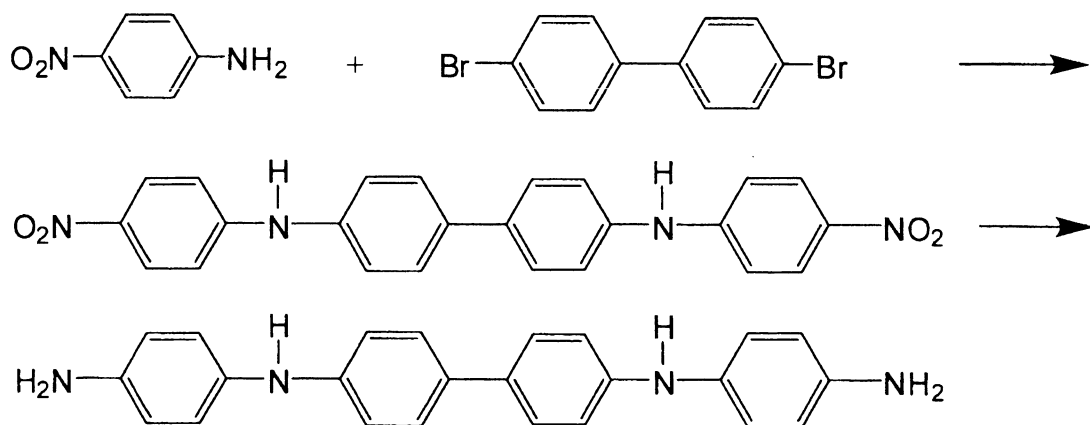
度施加 0.1~5.0V 直流電壓。通過各自電壓下電極 A、B 的亮度差判斷殘影特性。當亮度差大時，殘影特性判斷為差。沒有發現殘影的記為○，殘影發生較弱的記為△，殘影發生較強的記為×。

[配向膜之醯亞胺化率評價]

配向膜之醯亞胺化率的測定通過紅外線吸收測定法進行。通過紅外線吸收測定法的醯亞胺化率測定法，是在紅外線透光率高的矽晶圓上形成配向膜，注意隨著固化溫度的變化而吸光度變化的特定原子團的光譜而定量化的方法，參考文獻(J. DURAN 和 N. S. VISWANATHAN(IBM Research Laboratory), POLYMER IN ELECTRONICS, 239-258(1984))進行。醯亞胺化率評價用樣品為使用從基板剝離上述記載之印刷性評價後的樣品。

<特定聚醯胺酸合成例>

○形成上述式(1)的結構的二胺 A-1 的合成

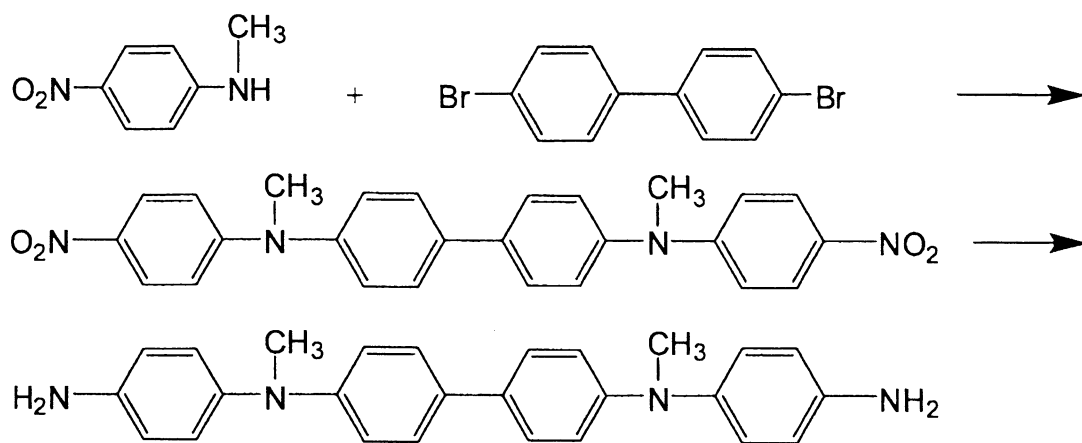


在氮氣環境下，將 4,4'-二溴聯苯 12.5g(40mmol)、4-

硝基苯胺 13.3g(96mmol)、3 級 -丁氧基鈉 11.5g(120mmol)、三(二亞苄基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)1.5g(1.6mmol)、2-(二-3 級 -丁基磷)聯苯 1.0g(3.2mmol)加入到 500ml 的三頸燒瓶中，加入 250ml 甲苯使其溶解。將反應溶液在氮氣下於 120℃ 攪拌 10 小時使其反應。反應結束後，使反應溶液降回到室溫後進行過濾，使所得的析出物溶解於 400ml 丙酮與氯仿的混合溶劑(丙酮/氯仿=1/1 體積比)中。使用分液漏斗，用 100ml 10wt%的鹽酸水與 400ml 離子交換水對有機溶劑層進行洗滌。將有機溶劑層用硫酸鎂脫水後，用旋轉蒸發儀濃縮，將所得粗產物通過氧化矽凝膠層析進行精製，得到 13.9g 二硝基中間體。

接著，將於上述所合成的二硝基中間體 6.4g(15mmol)、Pd/C 5.1g 加入到 300ml 的三頸燒瓶中，加入 75ml THF 在 70℃ 加熱攪拌 1 小時。之後加入 9ml 聯氨水合物，然後在氮氣下於 80℃ 攪拌 3 小時使其反應。反應結束後，通過過濾將溶劑除去，將濾液濃縮、乾燥。將所得的固體在乙醇中再結晶，得到 4.2g 二胺 A-1。將二胺 A-1 的 ^1H -NMR 的光譜示於第 2 圖中。

○ 形成上述式(1)的結構的二胺 A-2 的合成



在氮氣環境下，將 4,4'-二溴聯苯 12.5 g (40 mmol)、N-甲基-4-硝基苯胺 14.6 g (96 mmol)、3 級 - 丁氧基鈉 11.5 g (120 mmol)、三(二亞苺基丙酮)二鈀 ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 1.5 g (1.6 mmol)、2-(二-3 級 - 丁基膦)聯苯 1.0 g (3.2 mmol) 加入到 500 ml 的三頸燒瓶中，加入 250 ml 甲苯使其溶解。將反應溶液在氮氣下於 120℃ 攪拌 10 小時使其反應。反應結束後，使反應溶液降回到室溫後進行過濾，使所得的析出物溶解於 400 ml 丙酮與氯仿的混合溶劑(丙酮/氯仿 = 1/1 體積比)中。使用分液漏斗，用 100 ml 10 wt% 的鹽酸水與 400 ml 離子交換水對有機溶劑層進行洗滌。將有機溶劑層用硫酸鎂脫水後，用旋轉蒸發儀濃縮，將所得粗產物通過氧化矽凝膠層析進行精製，得到 14.5 g 二硝基中間體。

接著，在氮氣環境下，將於上述所合成的二硝基中間體 6.8 g (15 mmol)、Pd/C 5.1 g 加入到 300 ml 的三頸燒瓶中，加入 75 ml THF 在 70℃ 加熱攪拌 1 小時。之後加入 9 ml 聯氨水合物，然後在氮氣下於 80℃ 攪拌 3 小時使其反應。反應結束後，通過過濾將溶劑除去，將濾液濃縮、乾燥。將所

得的固體在乙醇中再結晶，得到 4.1g 二胺 A-2。將二胺 A-2 的 $^1\text{H-NMR}$ 的光譜示於第 3 圖中。

○ 特定聚醯胺酸 (B-1) 合成

將作為四羧酸二酸酐的 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐 196g(1.0 莫耳)，作為二胺化合物的 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯 191g(0.9 莫耳)、A-1 36.6g(0.1 莫耳)溶於 382g N-甲基-2-吡咯烷酮、3430g γ -丁內酯中，獲得大約 3800g 在 40℃ 下反應 3 小時之溶液黏度為 170mPa·s 的聚醯胺酸 (將其作為特定聚醯胺酸 (B-1)) 溶液。

○ 特定聚醯胺酸 (B-2) 合成

將作為四羧酸二酸酐的 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐 196g(1.0 莫耳)，作為二胺化合物的 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯 191g(0.9 莫耳)、A-2 39g(0.1 莫耳)溶於 383g N-甲基-2-吡咯烷酮、3450g γ -丁內酯中，獲得大約 3800g 在 40℃ 下反應 3 小時之溶液黏度為 180mPa·s 的聚醯胺酸 (將其作為特定聚醯胺酸 (B-2)) 溶液。

○ 特定聚醯胺酸 (B-3) 合成

將作為四羧酸二酸酐的 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酸酐 196g(1.0 莫耳)，作為二胺化合物的 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯 127g(0.6 莫耳)、A-2 156g(0.4 莫耳)溶於 430g N-甲基-2-吡咯烷酮、3880g γ -丁內酯中，獲得大約 3800g 在 40℃ 下反應 3 小時之溶液黏度為 190mPa·s 的聚醯胺酸 (將其作為特定聚醯胺酸 (B-3)) 溶液。

<特定聚醯亞胺的合成>

將作為四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐 112g(0.50 莫耳)和 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 157g(0.50 莫耳)，作為二胺化合物的對-苯二胺 77g(0.71 莫耳)、N,N'-二(4-胺基苯基)-N,N'-二甲基-聯苯胺 39g(0.1 莫耳)、二胺基丙基四甲基二矽氧烷 25g(0.10 莫耳)、以及 4-(4'-三氟甲氧基苯甲酸基)環己基-3,5-二胺基苯甲酸酯 35g(0.080 莫耳)、作為單胺的苯胺 1.4g(0.015 莫耳)溶於 960g N-甲基-2-吡咯烷酮中，使其在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得的聚醯胺酸溶液，加入 NMP，在固體成分濃度為 10% 的溶液中測定黏度，為 42mPa·s。接著，於所得到的聚醯胺酸溶液中追加 2700g N-甲基-2-吡咯烷酮，添加 396g 吡啶和 409g 醋酸酐，使其在 110℃ 下脫水閉環 4 小時。醯亞胺化反應後，用新的 γ -丁內酯將體系內的溶劑進行溶劑置換(藉由本操作，將用於醯亞胺化反應的吡啶和醋酸酐除去至體系外)，得到約 3600g 固體成分濃度 9.7 重量%，溶液黏度 30mPa·s，醯亞胺化率約為 95% 的醯亞胺化聚合物(其作為“醯亞胺化聚合物(C-1)”)溶液。

<其他的聚醯亞胺合成例>

其他的聚醯亞胺合成例 1

將作為四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐 112g(0.50 莫耳)和 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 157g(0.50 莫耳)，作為二胺化合物的對-苯二胺 96g(0.89 莫耳)、3,3'-(四甲基二矽氧烷-1,3-二基)二(丙胺)25g(0.10 莫耳)和 3,6-二(4-胺基苯甲醯氧基)膽甾烷 13g(0.02 莫耳)、作為單胺的正十八烷基胺 8.1g(0.03 莫耳)溶於 960g N-甲基-2-吡咯烷酮中，使其在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得的聚醯胺酸溶液，加入 NMP，在固體成分濃度為 10% 的溶液中測定黏度，為 60mPa·s。接著，於所得到的聚醯胺酸溶液中追加 2700g N-甲基-2-吡咯烷酮，添加 396g 吡啶和 409g 醋酸酐，使其在 110℃ 下脫水閉環 4 小時。醯亞胺化反應後，用新的 γ -丁內酯將體系內的溶劑進行溶劑置換(藉由本操作，將用於醯亞胺化反應的吡啶和醋酸酐除去至體系外)，得到約 2000g 固體成分濃度 15wt%、固體成分濃度 6.0% 時(γ -丁內酯溶液)的溶液黏度為 16mPa·s、醯亞胺化率約 95% 的醯亞胺化聚合物(其作為“聚醯亞胺(a-1)”)溶液。

其他的聚醯亞胺合成例 2

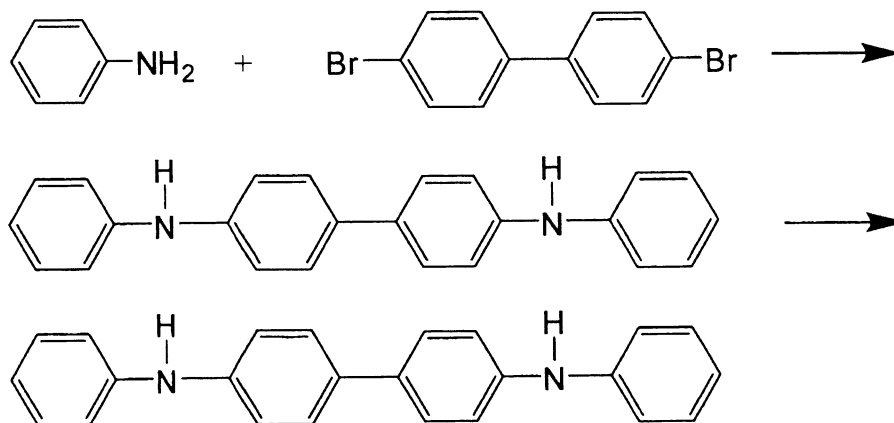
將作為四羧酸二酸酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐 112g(0.50 莫耳)和 1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮 157g(0.50 莫耳)，作為二胺化合物的對-苯二胺 88g(0.81 莫耳)、二胺基丙基四甲基二矽氧烷 25g(0.10 莫耳)、以及 4-(4'-三氟甲氧基苯甲酸基)環己基-3,5-二胺基苯甲酸酯 35g(0.080 莫耳)、作為單胺的苯胺 1.4g(0.015 莫耳)溶於 960g N-甲基-2-

吡咯烷酮中，使其在 60°C 下反應 6 小時。取少量所得的聚醯胺酸溶液，加入 NMP，在固體成分濃度為 10% 的溶液中測定黏度，為 $40\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。接著，於所得到的聚醯胺酸溶液中追加 2700g N-甲基-2-吡咯烷酮，添加 396g 吡啶和 409g 醋酸酐，使其在 110°C 下脫水閉環 4 小時。醯亞胺化反應後，用新的 γ -丁內酯將體系內的溶劑進行溶劑置換(藉由本操作，將用於醯亞胺化反應的吡啶和醋酸酐除去至體系外)，得到約 3600g 固體成分濃度 9.7wt%(γ -丁內酯溶液)的溶液黏度 $26\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，醯亞胺化率約為 89% 的醯亞胺化聚合物(其作為“聚醯亞胺(a-2)”)溶液。

<其他的聚醯胺酸合成例>

將作為四羧酸二酸酐的 1,2,3,4-環己烷四羧酸二酸酐 196g(1.0 莫耳)，作為二胺化合物的 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯 212g(1.0 莫耳)溶於 370g N-甲基-2-吡咯烷酮、3300g γ -丁內酯中，獲得約 3700g 在 40°C 下反應 3 小時的，溶液黏度 $160\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚醯胺酸(其作為“聚醯胺酸(b-1)”)溶液。

<比較物質合成例>



反應參考文獻(K. Hasegawa, Polymer Journal. Vol. 31, No. 2, 206(1999))進行。在氮氣環境下，將 4,4'-二溴聯苯 3.1g(10mmol)、苯胺 1.86g(20mmol)加入到 300ml 的三頸燒瓶中，加入 80ml 甲苯使其溶解。在室溫下加入 3 級-丁氧基鈉 5.8g(60mmol)、三(二亞苄基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)0.46g(0.5mmol)、2,2'-二(二苯基膦)-1,1'-二萘基(BINAP)0.93g(1.5mmol)。將反應溶液在氮氣下於 100℃ 攪拌 16 小時使其反應。然後使反應溶液降回到室溫，使用分液漏斗，用 2 升氨水與甲醇的混合溶液(氨水/甲醇 = 1/4 體積比)進行洗滌。將有機溶劑層用硫酸鈉脫水後，用旋轉蒸發儀濃縮，將所得粗產物通過氧化矽凝膠層析進行精製，得到 2.1g 比較物質。

實施例 1

將聚醯亞胺合成例 1 中製得的聚醯亞胺(a-1)和聚醯胺酸合成例 1 中製得的聚醯胺酸(B-1)以成為聚醯亞胺:聚醯胺酸 = 20:80(重量比)的方式溶解於 γ -丁內酯/N-甲基-2-吡咯烷酮/丁基溶纖劑混合溶劑(重量比 71/17/12)中，相對於聚合物 100 重量份加入 2 重量份 N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二胺基二苯基甲烷，製成固體成分濃度為 3.5 重量%的溶液和 6.0 重量%的溶液。將各溶液充分攪拌後，用孔徑為 1 μm 的濾器過濾，調製出本發明的液晶配向劑。

使用旋塗機將上述液晶配向劑中固體成分濃度為 3.5 重量%的溶液塗敷於厚度為 1mm 的玻璃基板的一面上所設

置的由 ITO 膜所構成之透明導電膜上(轉速：2500rpm，塗敷時間：1 分鐘)，藉由在 200℃ 下乾燥 1 小時，形成乾燥膜厚為 0.08 μ m 的覆膜。使用裝有纏繞人造纖維布的輥的打磨機，在輥轉速為 400 rpm、操作臺移動速度為 3cm/秒、絨毛押入長度為 0.4mm 的條件下，對該覆膜進行打磨處理。在超純水中進行 1 分鐘的超音波洗滌，在 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接著劑，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(默克公司製，MLC-6221)，然後用丙烯酸類光固化接著劑將液晶注入口封閉，在基板外側的兩面上貼合偏光板，製成液晶顯示元件。對所得液晶顯示元件的電壓保持率評價和殘影評價按照上述方法進行。

另外，使用固體成分濃度為 6.0 重量%的溶液，按照上述方法進行印刷性評價。並且，使用印刷性評價後的樣品進行醯亞胺化率評價。

實施例 2~13

作為特定聚醯亞胺、特定聚醯胺酸、其他聚醯亞胺、其他聚醯胺酸，除了按照表 1 中的組成比使用表 1 中記載的物質之外，按照與實施例 1 相同的步驟進行。

比較例 1~4

其他聚醯亞胺、其他聚醯胺酸除了按照表 1 中的組成比使用表 1 中記載的物質之外，按照與實施例 1 相同的步驟進行。

比較例 5~8

其他聚醯亞胺、其他聚醯胺酸除了按照表 1 中的組成比使用表 1 中記載的物質，進而相對於 100 重量份聚合物添加 10 重量份比較物質之外，按照與實施例 1 相同的步驟進行。

表 1

	特定聚 醯胺酸	其他聚 醯胺酸	特定聚 醯亞胺	其他聚 醯亞胺	(特定聚醯胺酸+其他聚醯胺酸):(特 定聚醯亞胺+其他聚醯亞胺)	添加比 較物質	電壓 保持率	殘影	印刷性	醯亞胺 化率
實施例 1	B-1	—	—	a-1	80 : 20	無	99%	○	○	47%
實施例 2	B-2	—	—	a-1	80 : 20	無	99%	◎	○	47%
實施例 3	B-3	—	—	a-1	80 : 20	無	99%	◎	○	46%
實施例 4	B-1	—	—	a-2	80 : 20	無	99%	○	○	45%
實施例 5	B-2	—	—	a-2	80 : 20	無	99%	◎	○	45%
實施例 6	B-3	—	—	a-2	80 : 20	無	99%	◎	○	44%
實施例 7	B-1	—	—	a-1	90 : 10	無	99%	○	○	35%
實施例 8	B-2	—	—	a-1	90 : 10	無	99%	◎	○	35%
實施例 9	B-1	—	—	a-2	90 : 10	無	99%	○	○	32%
實施例 10	B-2	—	—	a-2	90 : 10	無	99%	◎	○	32%
實施例 11	—	—	C-1	—	0 : 100	無	99%	○	○	96%
實施例 12	B-1	—	C-1	—	80 : 20	無	99%	◎	○	46%
實施例 13	B-2	—	C-1	—	80 : 20	無	99%	◎	○	46%
比較例 1	—	—	—	a-1	0 : 100	無	99%	×	△	96%
比較例 2	—	—	—	a-2	0 : 100	無	99%	×	△	90%
比較例 3	—	b-1	—	a-1	80 : 20	無	99%	△	○	48%
比較例 4	—	b-1	—	a-2	80 : 20	無	99%	△	○	45%
比較例 5	—	—	—	a-1	0 : 100	有	97%	△	△	96%
比較例 6	—	—	—	a-2	0 : 100	有	97%	△	△	90%
比較例 7	—	b-1	—	a-1	80 : 20	有	97%	○	○	48%
比較例 8	—	b-1	—	a-2	80 : 20	有	97%	○	○	45%

【圖式簡單說明】

第 1 圖為殘影實驗評價而製作的晶胞的說明圖。

第 2 圖為二胺 A-1 的 ^1H -NMR 光譜圖。

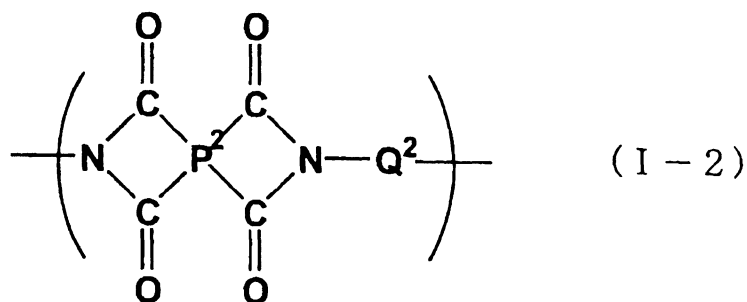
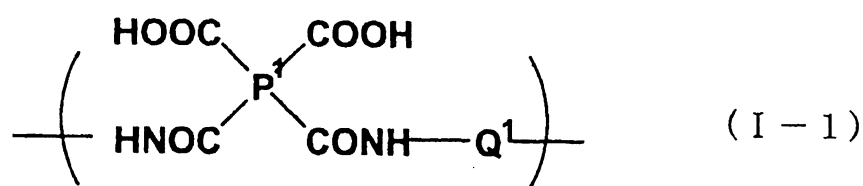
第 3 圖為二胺 A-2 的 ^1H -NMR 光譜圖。

【主要元件符號說明】

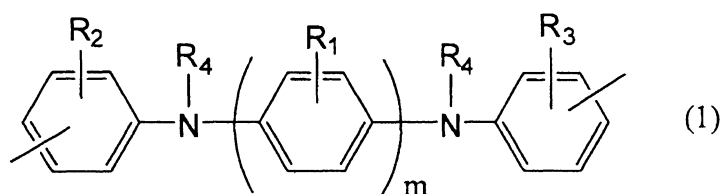
無。

五、中文發明摘要：

提供一種能夠形成電特性優良的液晶配向膜的液晶配向劑。一種液晶配向劑，其特徵在於含有聚合物，該聚合物為從由下述式(I-1)表示的重複單元所構成的聚醯胺酸和由下述式(I-2)表示的重複單元所構成的聚醯亞胺中選出的至少一種，



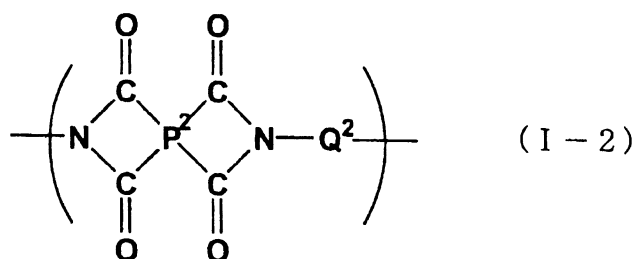
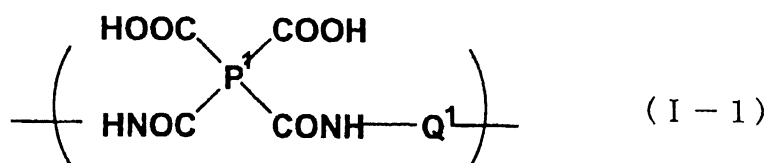
在這裏， P^1 和 P^2 表示 4 價有機基團， Q^1 和 Q^2 為包含下述式(1)表示的結構的 2 價有機基團，



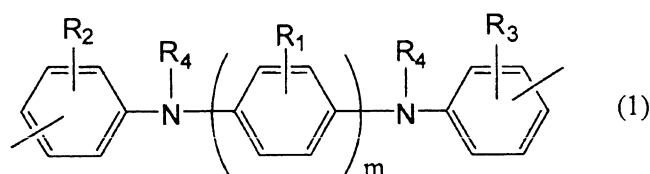
(式中， R_1 、 R_2 和 R_3 各自獨立地為氫、烷基、烷氧基、或者芳香族基團， R_4 為氫或烷基， m 為 2 或 3)。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a liquid crystal alignment agent which can form a liquid crystal alignment film having outstanding property of electricity. The liquid crystal alignment agent is characterized by comprising a polymer which is at least one selected from the group consisting of a polyamic acid made from the repeating unit as shown in following formula (I-1) and a polyimide made from the repeating unit as shown in following formula (I-2).



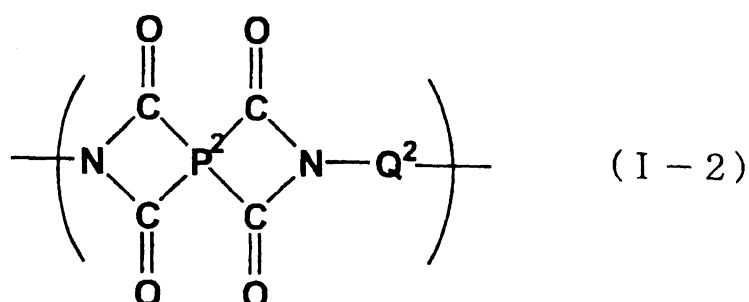
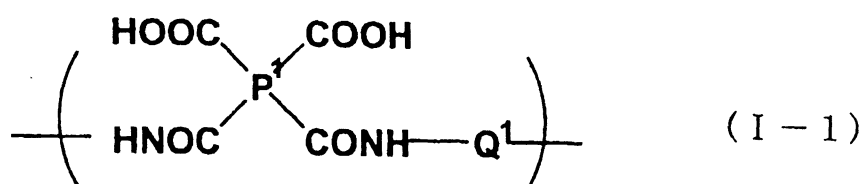
Where, P^1 and P^2 are an organic group having four valence bonds, Q^1 and Q^2 are an organic group having two valence bonds which comprises a structure as shown in following formula (1).



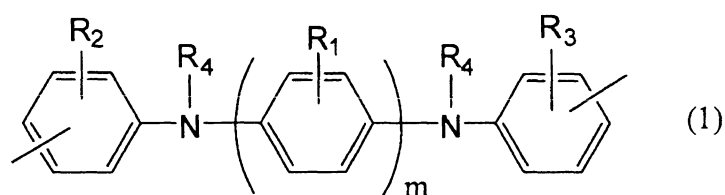
(wherein, R_1 , R_2 and R_3 are individually hydrogen, alkyl, alkoxy or aromatic group, R_4 is hydrogen or alkyl, m is 2 or 3.)

十、申請專利範圍：

1. 一種液晶配向劑，其特徵在於含有聚合物，該聚合物為從由下述式 (I-1) 表示的重複單元所構成的聚醯胺酸和由下述式 (I-2) 表示的重複單元所構成的聚醯亞胺中選出的至少一種，



在這裏， P^1 和 P^2 表示 4 價有機基團， Q^1 和 Q^2 為包含下述式 (1) 表示的結構的 2 價有機基團，



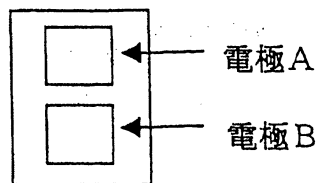
(式中， R_1 、 R_2 和 R_3 各自獨立地為氫、烷基、烷氧基、或者芳香族基團， R_4 為氫或烷基， m 為 2 或 3)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之液晶配向劑，其中上述式 (1) 中， R_1 為氫， m 為 2。

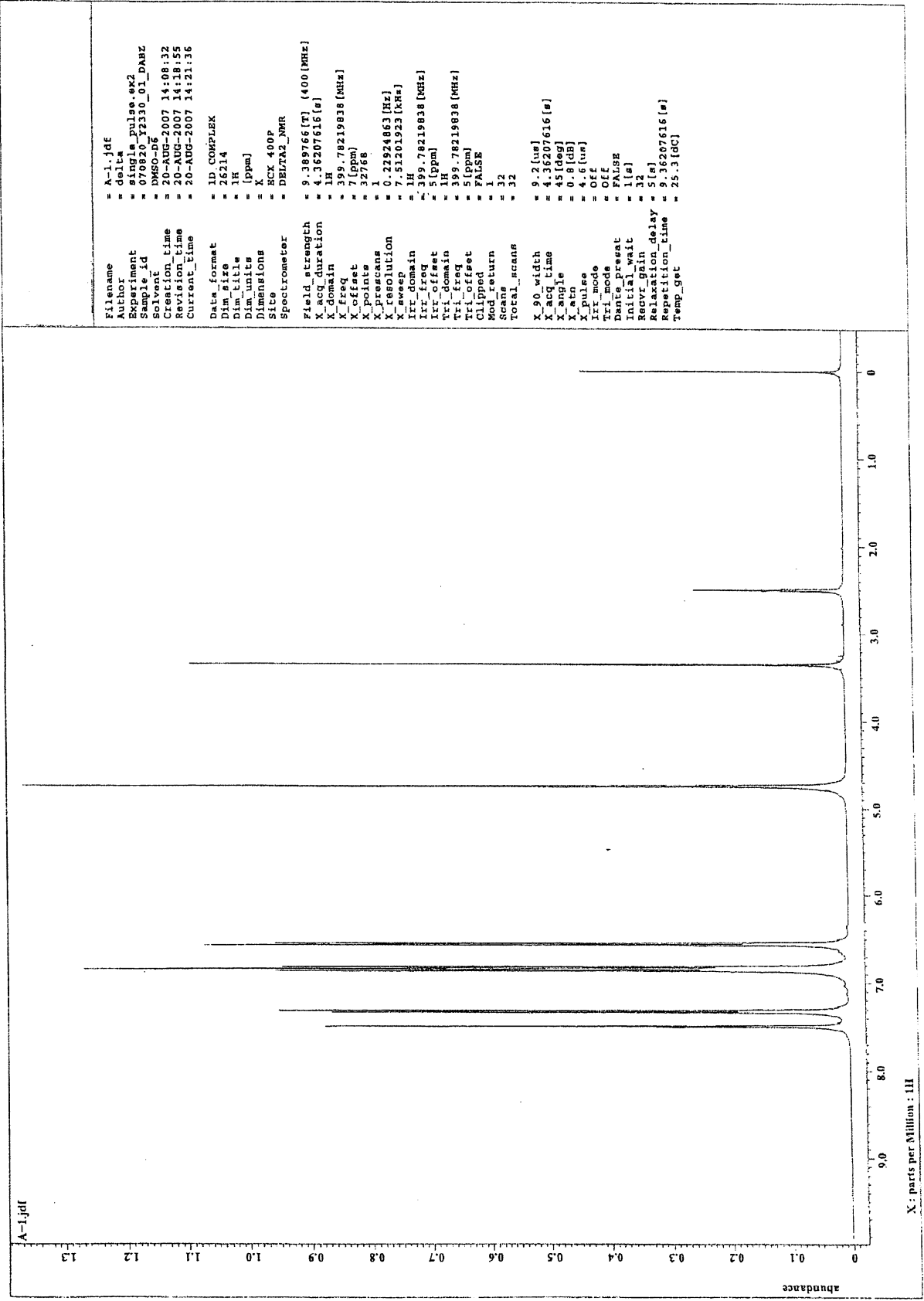
- 3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之液晶配向劑，其中上述式 (1) 中， R_1 、 R_2 和 R_3 為氫， m 為 2。
- 4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之液晶配向劑，其中上述式 (1) 中 R_1 、 R_2 和 R_3 為氫， R_4 為甲基， m 為 2。
- 5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之液晶配向劑，其中上述式 (I-1) 中的 P^1 和上述式 (I-2) 中的 P^2 之中至少一部分為來源於 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酸酐。
- 6.一種液晶配向膜，其特徵在於使用如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之液晶配向劑製得，並且醯亞胺化率為 30~80%。
- 7.一種液晶顯示元件，其特徵在於具有如申請專利範圍第 6 項液晶配向膜。

十一、圖式：

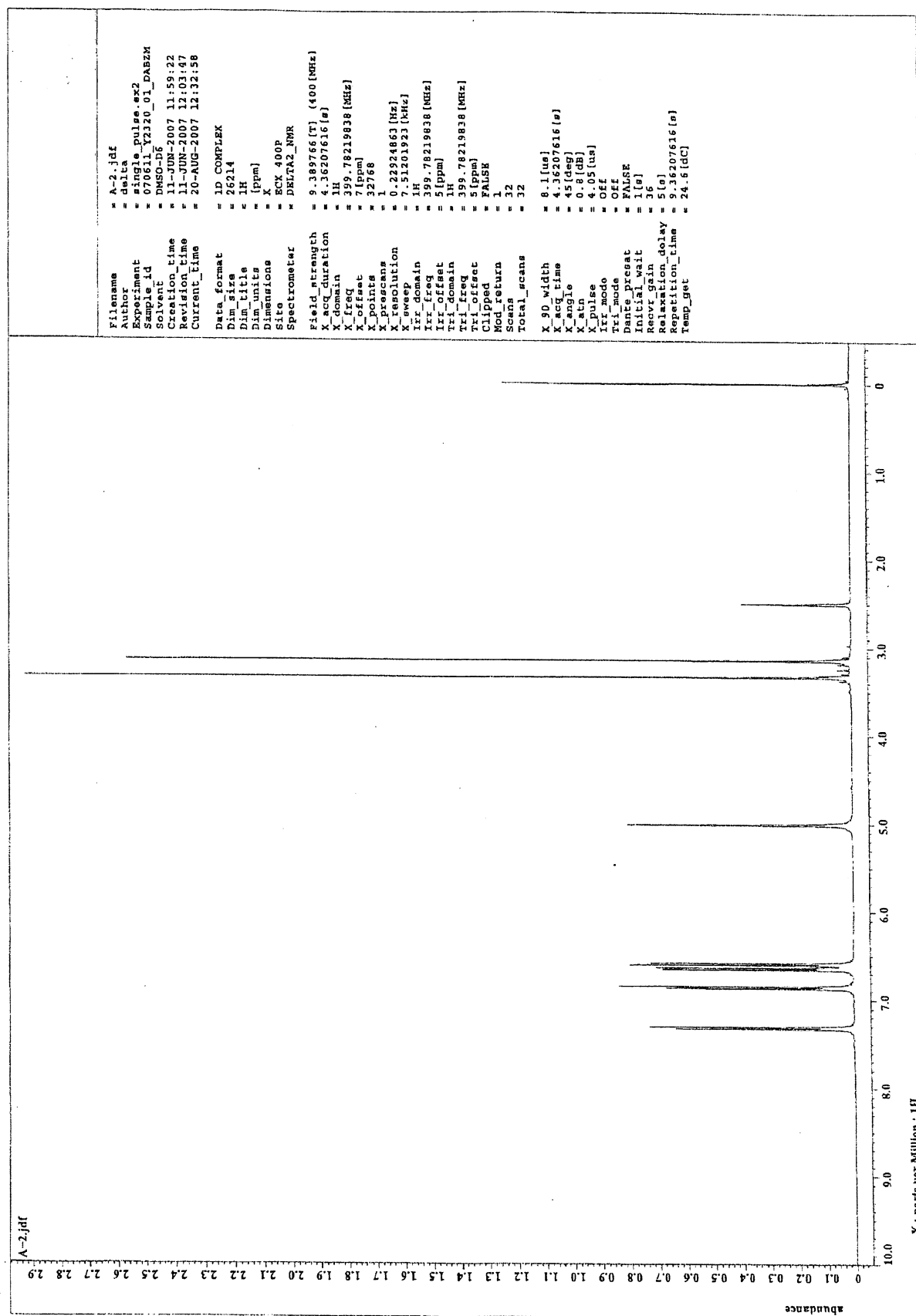
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



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：