

# 公 告 本

申請日期	90.8.27
案 號	90121017
類 別	C07D 207/44, G02F 1/337

(以上各欄由本局填註)

0116986

553932

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	光配向膜用材料、光配向膜及其製法
	英 文	MATERIAL FOR LIGHT-ORIENTED FILM, LIGHT-ORIENTED FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 福田昌宣 2. 早川均 3. 高田宏和
	國 籍	1. ~ 3. 日本
	住、居所	1. 日本國千葉縣佐倉市大崎台 1-27-1-B212 2. 日本國千葉縣八千代市村上 4510-4 3. 日本國千葉縣佐倉市大崎台 2-21-13
三、申請人	姓 名 (名稱)	大日本油墨化學工業股份有限公司 (大日本インキ化学工業株式会社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都板橋區坂下 3 丁目 35 番 58
	代 表 人 姓 名	奧村晃三

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2000.08.30 特願 2000-260764 (主張優先權)

2000.09.21 特願 2000-286902 (無主張優先權)

2001.02.16 特願 2001-44025 (無主張優先權)

2001.07.30 特願 2001-229471 (無主張優先權)

有關微生物已寄存於：

, 寄存日期：

, 寄存號碼：

## 五、發明說明（1）

### 【技術領域】

本發明係有關一種液晶顯示元件所使用的光配向膜，更詳言之，係有關一種藉由光照射、不會進行積層、可使液晶分子配向之光配向膜的 formed 材料、由該材料所成的光配向膜、其製法及使用該光配向膜之液晶顯示元件。

### 【先前技術】

於液晶顯示裝置中，利用使液晶之分子配列狀態藉由電場等作用變化、伴隨該變化顯示光學特性變化。

多數時候，液晶使用夾在二張基板之間隙的狀態，惟此處為使液晶分子朝特定方向配列，在基板內側須進行配向處理。

通常，配向處理係使用在玻璃等基板上設有聚醯亞胺等高分子膜，以布等朝一方向擦拭該物、予以積層的方法。藉此接於基板之液晶分子的長軸直接平行配列於積層方向。例如扭轉配列(TN)晶胞係在二張直交的偏光板間使二張塗覆有配向膜之基板對向，使其積層方向相互直交配置、且可藉由光透過率變化予以顯示。

然而，積層法雖具有製造裝置簡單的優點，惟於製造工程中會有靜電與塵埃產生的情形，故於配向處理後必須進行洗淨工程，特別是近年來大多使用 TFT 方式的液晶晶胞，由於靜電會破壞基板上所設置的 TFT 元件，係為降低製造時之處理性的原因。另外，為使液晶顯示元件所構成的液晶分子具有方向性，因液晶元件之方向會有顯示色與對

## 五、發明說明 ( 2 )

比變化等視野角之相關性的問題。

改善此點方法之一係分割畫面、在範圍內改變液晶分子之預傾角(日本特開昭 62-159119 號)或配向方向(特開昭 63-106624 號公報)的配向分割法。該分割範圍之配向因習知方法的工程煩雜，不適合實用化。

為解決該方法時，近年來著重於進行積層之液晶配向控制技術。該積層之配向技術係進行檢討斜方蒸熔法、LB(蘭米爾-普羅傑特)膜法、微影術法、光配向法等。換言之，使偏光照射於基板上所設置的塗膜上、產生液晶配向性的光配向法極為簡便、於配向處理後不須洗淨工程，且藉由使用微影術等可容易地進行上述配向分割，故盛行研究。該光配向法提案有藉由有機分子中具有光配向功能之光配向基、例如藉由偶氮基等光異性化者、肉桂醯基、香豆素基、苯丙烯醯苯基等光二聚合法者、藉由二苯甲酮基等之光交聯或聚醯亞胺樹脂等之光分解者等。

此等利用光異性化、光二聚合或光交聯的光配向膜材料大多使用塗覆於玻璃等基板上時可得均勻膜之高分子材料，上述之光配向性基大多導入該高分子材料之側鏈或主鏈上。而且，以具有光配向性之主分子，且分散於由高分子化合物所成的主要化合物。

然而，為光異性化時由於利用偏光紫外線照射使分子正反(cis-trans)異性化，故於光配向處理後會有光安定性的問題。另外，為光分解型時由於進行光配向處理時產生

### 五、發明說明 ( 3 )

的分解生成物使液晶受到污染，故於處理後必須洗淨基板、會失去不須洗淨光配向膜之特徵。此外，大多數使用高分子材料之光配向材料對溶劑而言溶解性低，會有塗覆於基板時可使用溶劑的種類有限之問題。

例如於 W09637807 號公報(美國專利第 6001277 號說明書、特開平 8-328005 號公報)中揭示，使用具有可光異性化之二色向性的構造單位及具有反應性官能基之樹脂的液晶配向膜，惟該材料為高分子化合物，塗覆於基板時可使用的溶劑種類有限，一般而言可使用 N,N-二甲基乙醯胺或 N-甲基-2-吡咯烷酮等高沸點極性溶劑。此時，該材料由於樹脂中之反應性官能基的比例低，故交聯密度低、結果由該材料所成的配向膜之耐熱性不充分。

為解決此等問題、且可製得光配向膜之液晶配向能長期間安定性的方法，例如藉由偏光照射使加成有具配向性之光配向性基的聚合性單聚物以熱或光聚合，且藉由偏光照射予以光配向的方法。然而多數時候於使單聚物以熱或光聚合時必須添加聚合起始劑。由於該聚合起始劑為低分子化合物即使於光配向膜硬化後，經過長時間後在晶胞內液晶層擴散於聚合起始劑，且恐怕會使作為液晶顯示元件之特性、例如電壓保持率惡化的問題。

聚合起始劑不需的光聚合性基為聚合性馬來醯亞胺基。該使用具有聚合性馬來醯亞胺基之化合物的光配向膜係如特開 2000-53766 號公報(美國專利第 6218501 號說明書)

## 五、發明說明（4）

或專利 2962473 號公報(特開平 11-2815 號公報、美國專利第 6048928 號說明書)揭示。此等光配向膜係為在聚醯亞胺之主鏈上加成有具有光配向之官能基作為側鏈者，惟此等光配向膜對耐熱性或液晶配向能之長期安定性不充分。

### 【發明之揭示】

本發明所解決的課題係提供一種具有良好液晶顯示元件特性、例如電壓保持率、且具有良好的配向安定性與對光或熱而言充分耐久性之液晶顯示元件用光配向膜。

本發明為解決上述課題提供一種光配向膜用材料，其特徵為由在一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基(Photo-alignment moiety)與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體所形成。

而且，本發明為解決上述課題提供一種光配向膜，其係由在一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體所形成，且具有藉由光配向基之光二聚合而顯現光配向功能與藉由聚合性馬來醯亞胺基聚合產生的交聯構造。

另外，本發明為解決上述課題提供一種光配向膜之製法，其特徵為將一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體塗覆於基板上，該塗膜上藉由光照

## 五、發明說明（5）

射產生構造單位之光二聚合反應與聚合性馬來醯亞胺基之光聚合反應、形成交聯的高分子膜，且該高分子膜具有光配向功能。

此外，本發明為解決上述課題提供一種光配向膜之製法，其特徵為將一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體塗覆於基板上，該塗膜上藉由加熱產生聚合性馬來醯亞胺基之熱聚合反應、形成交聯的高分子膜，且該高分子膜藉由光照射產生構造單位之光二聚合反應，該高分子膜具有光配向功能。

而且，本發明為解決上述課題提供一種液晶顯示元件，其係於具有在內側具配向膜之二張基板間夾住液晶構造的液晶顯示元件中，其特徵為一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體所成，具有藉由光配向基之光二聚合所具的光配向功能與藉由聚合性馬來醯亞胺基聚合產生的交聯構造。

藉由使用本發明由馬來醯亞胺衍生物所成的光配向膜用材料，可製得具有良好液晶顯示元件特性、例如電壓保持率、且具有良好的配向安定性與對光或熱而言充分耐久性之光配向膜。

本發明之光配向膜用材料所使用的在一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與

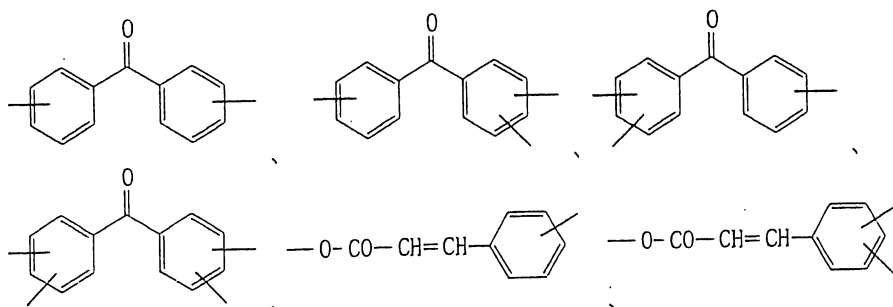
### 五、發明說明 (6)

具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體中，藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基係為藉由照射偏光、可得二聚合配向性之產生光反應的官能基即可，沒有特別限制，惟其中以使用具有至少一個  $C=C$ 、 $C=O$  所示雙鍵(惟除形成芳香環之雙鍵外)之構造單位較佳。

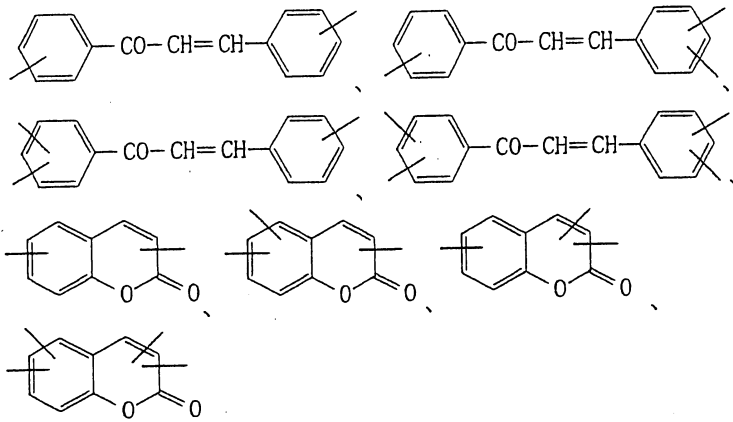
藉由此等二聚合反應而顯現光配向性功能之光配向性基的基本構造例如下述者。

藉由具有  $C=C$  鍵之二聚合反應而顯現光配向性功能之光配向性基例如具有聚烯基、二苯乙烯基、二苯乙烯唑基、苯乙基哌錠基、肉桂醯基、半硫靛藍基、苯丙烯醯苯基等構造之基。藉由具有  $C=O$  鍵之二聚合反應而顯現光配向性功能之光配向性基例如具有二苯甲酮基、香豆素基等構造之基。

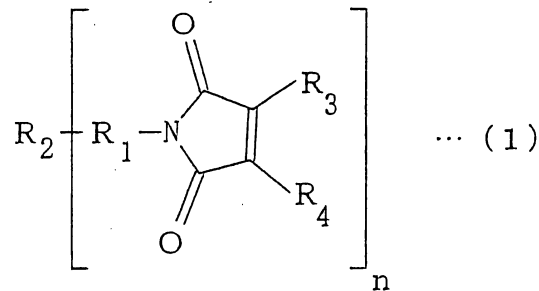
具體而言，例如具有下述構造之基。當然，在此等構造中亦可具有烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、醯基、烷氧基羰基、羥基、磺酸基、鹵化烷基等之取代基。



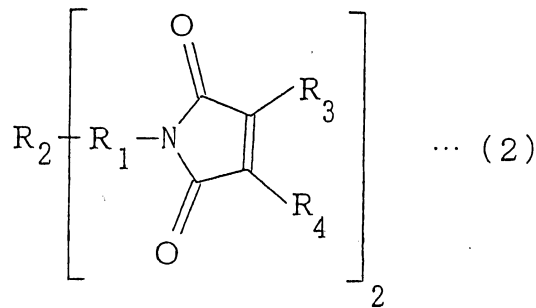
## 五、發明說明 (7)



具體而言，在一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體係以通式 (1) 所示之化合物較佳



其中，以通式 (2) 所示化合物更佳。



## 五、發明說明 ( 8 )

於通式(1)及(2)中， $R_1$  係表示至少一種選自於碳數 1~30 之直鏈狀或支鏈狀伸烷基、碳數 3~12 之伸環烷基、芳基伸烷基及環烷基伸烷基之基。

$R_1$  所示之有機基的具體例如伸甲基、伸乙基、三伸甲基、四伸甲基、五伸甲基、六伸甲基、七伸甲基、八伸甲基、九伸甲基、十伸甲基、十一伸甲基、十二伸甲基之直鏈狀伸烷基；1-甲基伸乙基、1-甲基-三甲基、2-甲基-三甲基、1-甲基-四伸甲基、2-甲基-四伸甲基、1-甲基-五伸甲基、2-甲基-五伸甲基、3-甲基-五伸甲基、新戊基之具支鏈烷基的伸烷基；

環伸戊基、環伸己基之伸環烷基；伸苯基、2,2-二苯基-三伸甲基、1-苯基-伸乙基、1-苯基-四伸乙基之在主鏈或側鏈上具有芳基之芳基伸烷基；環己基伸甲基、1-環己基-伸乙基、1-環己基-四伸乙基之在主鏈或側鏈上具有環烷基之環烷基-伸烷基等。於此等之中以碳數 1~30 之伸烷基或碳數 3~12 之伸環烷基較佳。

另外， $R_1$  亦可以為 2~5 個此等上述例舉之基以單鍵、酯鍵、醚鍵或胺基甲酸酯鍵連結的基。

該鍵結的基例如有至少 2 個伸烷基以醚鍵連結的(聚)醚構成之基、至少 2 個伸烷基以酯鍵連結的(聚)酯構成之基、至少 2 個伸烷基以胺基甲酸酯鍵連結的(聚)胺基甲酸酯構成的基、至少 2 個伸烷基以醚鍵連結的(聚)醚(聚)醇與(聚)羧酸酯化所得的(聚)羧酸{(聚)醚(聚)醇}酯構成的基

## 五、發明說明 ( 9 )

等。

上述通式(1)及(2)中， $R_2$  係表示藉由上述光二聚合反應而顯現光配向功能之上述光配向性基。

於上述藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基中，使用具有二苯甲酮構造而具有光配性功能的光配向性基之馬來醯亞胺衍生物的光配向材料，由於具有光配向功能之必要偏光照射量很少、且所得的光配向膜之熱安定性、經時安定性優異故更佳

於通式(1)及(2)所示化合物中，此等  $R_2$  所示藉由二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基係經由單鍵、酯鍵或胺基甲酸酯鍵與  $R_1$  所示之基鍵結。藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基的鍵結數為與一分子中具有的聚合性馬來醯亞胺數相同，惟本發明所使用的馬來醯亞胺衍生物由於具有數個聚合性馬來醯亞胺基，故該數以 2~4 較佳。其中，由於容易進行聚合性馬來醯亞胺基之聚合、且形成安定的馬來醯亞胺聚合物、使具有光配向功能之光配向基的光配向所需必要的能量較少，故藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基的鍵結數以 2 個較佳。

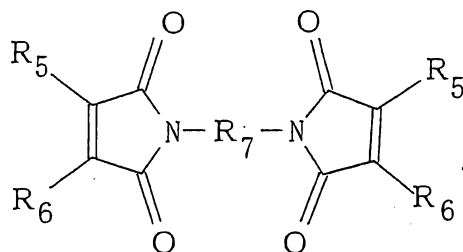
於上述通式(1)及(2)中， $R_3$  及  $R_4$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8 之烷基、苯基或鹵素原子。

於上述通式(1)中， $n$  係表示 2~4 之整數。其中，由於容易進行聚合性馬來醯亞胺基之聚合、且形成安定的馬來醯亞胺聚合物、使具有光配向功能之光配向基的光配向所

### 五、發明說明 ( 10 )

需必要的能量較少，故以  $n$  為 2 之通式 (2) 所示化合物更佳。

於本發明之光配向材料中，以調整藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基的導入密度、且提高液晶之配向狀態為目的時，或以改善對溶劑之溶解度、且提高對基板之塗覆性為目的時，亦可適當地混合下述通式 (3) 所示馬來醯亞胺化合物。而且，為得到為光配向時對照射光之良好感度時，亦可使通式 (2) 所示含有藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基的馬來醯亞胺衍生物、與通式 (3) 所示不含藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基的馬來醯亞胺衍生物共聚合。



該不含藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基的馬來醯亞胺衍生物對全部而言以 0~80 重量%較佳、更佳者為 0~50 重量%。

於上述通式 (3) 中， $R_7$  係表示至少一個選自於 (1) 碳數 1~30 之直鏈狀伸烷基、(2) 碳數 1~30 之支鏈狀伸烷基、(3) 碳數 3~12 之伸環烷基、(4) 芳基伸烷基及 (5) 環烷基伸烷基之基。 $R_5$  及  $R_4$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8

## 五、發明說明 ( 11 )

之烷基、苯基或鹵素原子。

通式(3)之  $R_7$  的具體例如伸甲基、伸乙基、三伸甲基、四伸甲基、五伸甲基、六伸甲基、七伸甲基、八伸甲基、九伸甲基、十伸甲基、十一伸甲基、十二伸甲基之直鏈狀伸烷基；1-甲基伸乙基、1-甲基-三甲基、2-甲基-三甲基、1-甲基-四伸甲基、2-甲基-四伸甲基、1-甲基-五伸甲基、2-甲基-五伸甲基、3-甲基-五伸甲基、新戊基之具支鏈烷基的伸烷基；

環伸戊基、環伸己基之伸環烷基；伸苯基、2,2-二苯基-三伸甲基、1-苯基-伸乙基、1-苯基-四伸乙基之在主鏈或側鏈上具有芳基之芳基伸烷基；環己基伸甲基、1-環己基-伸乙基、1-環己基-四伸乙基之在主鏈或側鏈上具有環烷基之環烷基-伸烷基等。

另外，通式(3)之  $R_7$  亦可為數個此等上述例舉之基以單鍵、酯鍵、醚鍵或胺基甲酸酯鍵連結的基。

該鍵結的基例如有至少 2 個伸烷基以醚鍵連結的(聚)醚構成之基、至少 2 個伸烷基乙酯鍵連結的(聚)酯構成之基、至少 2 個伸烷基以胺基甲酸酯鍵連結的(聚)胺基甲酸酯構成的基、至少 2 個伸烷基以醚鍵連結的(聚)醚(聚)醇與(聚)羧酸酯化所得的(聚)羧酸{(聚)醚(聚)醇}酯構成的基等。

其次，說明使用本發明之光配向膜用材料、製造光配向膜與具該物之液晶顯示元件的方法例。

## 五、發明說明 ( 12 )

首先，將本發明之光配向材料溶解於適當的溶劑中。此時，溶劑沒有特別的限制，惟一般使用 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、丁基溶纖劑、 $\gamma$ -丁內酯、氯苯、二甲基亞砷、二甲基乙醯胺、四氫呋喃等。其中，丁基溶纖劑、 $\gamma$ -丁內酯由於塗覆性佳、可得均勻的膜、故更佳。此等溶劑就考慮塗覆性、或塗覆後在短時間內使溶劑揮發而言，可混合 2 種以上使用。

使上述光配向材料之溶液藉由旋轉塗覆法、印刷法等方法塗覆、乾燥後，進行聚合性馬來醯亞胺基之聚合及光配向操作。

本發明所使用的基板係為一般光配向膜所使用的基板，為具有可耐熱硬化之耐熱性者。該基板例如有玻璃基板。

藉由光或熱之聚合性馬來醯亞胺基的聚合操作，由於會因光二聚合反應而使光配合的構造單位受到影響，故以預先進行配合操作更佳。

聚合性馬來醯亞胺基之聚合係藉由紫外線等光照射或加熱進行。以光照射進行時，以光配向性基不具光配向功能之波長光較佳。另外，以加熱聚合時進行光配向操作前於塗覆於基板時可同時乾燥溶劑，故更佳。而且，為使聚合性馬來醯亞胺基完全聚合，亦可以先以光照射或加熱進行聚合，再藉由光照射進行具有光配向的操作後，進行加熱或適合聚合性馬來醯亞胺基光聚合之無偏光光照射。

另外，使聚合性馬來醯亞胺基聚合的光波長與具有光配

## 五、發明說明（13）

向功能之光波長相近時，可同時以一次光照射聚合性馬來醯亞胺基之聚合與具有光配向功能之操作。該聚合性馬來醯亞胺基光聚合所使用的照射光沒有特別的限制，惟以使用紫外線較佳。有關照射方法亦沒有特別限制，可使用無偏光或直線偏光、橢圓偏光等之偏光。

藉由二聚合反應而顯現光配向之操作係藉由照射偏光進行。偏光之波長可選自光配向性基之效率佳之二聚合波長，例如有可視光、紫外線等，其中以紫外線較佳。而且，偏光大多使用直線偏光或橢圓偏光。此時，為得到液晶分子之預傾角時，亦可使用使偏光自對基板而言之斜向方向照射的方法、或於偏光照射後自斜向方向照射無偏光之光的方法。

本發明係將含有在一分子中具藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基、與數種具聚合性馬來醯亞胺基的聚合性單體之聚合性單體的光配向膜用材料塗覆於基板後，使聚合性馬來醯亞胺基聚合，再藉由產生聚光配性功能之光配向基的光二聚合反應以製得光配向膜。本發明所使用的馬來醯亞胺化合物由於為低分子，故具有溶劑溶解性高、容易塗覆的特徵。而且，本發明由於藉由聚合性馬來醯亞胺基聚合形成交聯構造、且可藉由上述光配向性基之光二聚合反應實現光配向，故可製得對光或熱而言安定性高的光配向膜。

另外，藉由馬來醯亞胺基聚合時由於不須聚合起始劑，

## 五、發明說明 ( 14 )

故可除去降低電壓保持率等、液晶顯示元件之性能惡化的原因。

### 【實施例】

於下述中使用合成例、實施例及比較例等更詳細地說明本發明。本發明不受此等實施例之範圍所限制。

#### 合成例 1

具有二苯甲酮構造之馬來醯亞胺系光配向膜用材料之合成

##### a. 馬來醯亞胺醋酸之合成

在具備有攪拌機、溫度計、滴下漏斗、申史塔克(譯音)分餾器及冷卻管之容量 500ml 的四口燒瓶中，順序加入 140g 甲苯、5.2g 對-甲苯磺酸一水合物及 2.8g 三乙胺，攪拌且加入 30g 馬來酸酐後，昇溫至 30℃ 且予以溶解。另外，加入 23g 甘氨酸後，攪拌且在 70℃ 下反應 3 小時。加入 50g 甲苯、60g 三乙胺，使溶劑加熱回流、除去生成的水且反應 1 小時。自反應混合物餾去溶劑所得的殘留物中加入 4 莫耳 / dm<sup>3</sup> 之鹽酸使 pH 值調整為 2 後，予以加熱-再結晶、製得 7.3g 馬來醯亞胺醋酸之淡黃色固體。

##### b. 4,4'-雙(2-羥基乙氧基)二苯甲酮之合成

在具備有攪拌機、溫度計、滴下漏斗及冷卻管之容量 300ml 四口燒瓶中加入 62.5g 2-溴化乙醇，在冰浴中冷卻下、攪拌且加入 100g N-甲基吡咯烷酮。於其中加入 10mg 對-甲苯磺酸一水合物。在約 10 分鐘內滴入 42.1g 二氫吡

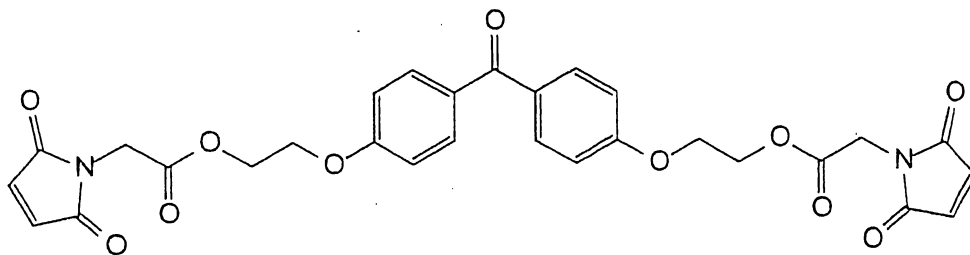
### 五、發明說明 ( 15 )

喃。在冰冷下攪拌 2 小時，且在室溫下攪拌 2 小時後，加入 42.8g 4,4'-二羥基二苯甲酮及 69.1g 碳酸鈣，在 120°C 下反應 3 小時。冷卻後，在 400ml 水中加入反應混合物，以 400ml 甲苯萃取 2 次、且使所得的甲苯層以無水硫酸鈉乾燥、以蒸餾去溶劑。

在所得的殘渣中加入 450g 甲醇、70g 水、1.0g 濃鹽酸，在室溫下攪拌 1 晚、過濾所生成的沉澱、且以甲醇充分洗淨後予以乾燥，製得 52g 4,4'-雙(2-羥基乙氧基)二苯甲酮。

#### c. 馬來醯亞胺系光配向膜用材料之合成

在具備有攪拌機、溫度計、申史塔克分餾器及冷卻管之容量 500ml 的三口燒瓶中，順序加入 8.8g 合成例 1 之 a 所得的馬來醯亞胺醋酸、6.1g 以合成例 1 之 b 所得的 4,4'-雙(2-羥基乙氧基)二苯甲酮、0.4g 對-甲苯磺酸一水合物、20mg 氫醌及 150ml 甲苯，在減壓下加熱至 90°C、使溶劑加熱回流、除去生成的水且反應 15 小時。反應終了後，熱時過濾反應混合物、以甲醇充分洗淨所得的固體、予以乾燥，製得 8.6g 以式(4)所示 2 官能基馬來醯亞胺系光配向膜用材料。

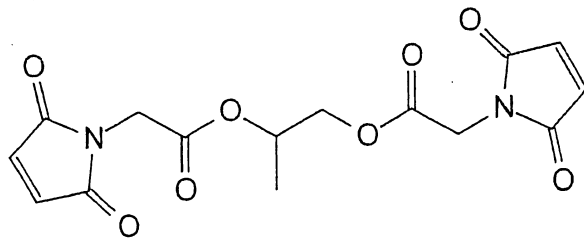


## 五、發明說明 ( 16 )

### 合成例 2

不具二苯甲酮構造之馬來醯亞胺衍生物的合成

在具備有攪拌機、溫度計、申史塔克分餾器及冷卻管之容量 500ml 的三口燒瓶中，順序加入 8.8g 合成例 1 之 a 所得的馬來醯亞胺醋酸、5.0g 數平均分子量 400 之聚丙二醇、0.4g 對-甲苯磺酸一水合物、20mg 氫醌及 150ml 甲苯，在減壓下加熱至 90℃、使溶劑加熱回流、除去生成的水且反應 15 小時。反應終了後，使反應混合物以稀氫氧化鈉溶液洗淨 2 次、再以純水洗淨 3 次，餾去甲苯、製得 7.7g 以式 (5) 所示 2 官能基馬來醯亞胺衍生物。



### 合成例 3

#### a. 4-(2-羥基乙氧基)-肉桂酸-2-羥基乙酯之合成

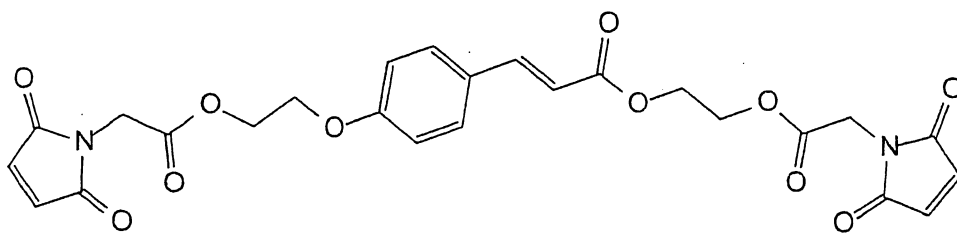
在容量 500ml 之壓熱鍋中加入 40.0g (1.0 莫耳) 氫氧化鈉之 80ml 乙醇、100ml 水之混合溶液，加入 82.1g (0.5 莫耳) 4-羥基肉桂酸予以溶解、冰冷且加入 132.2g (3.0 莫耳) 環氧乙烷、密閉，且在 80℃ 下反應 6 小時。加入 200ml 水予以稀釋、以 100ml 醋酸乙酯萃取 2 次。以矽膠色層分析法精製萃取液後，使醋酸乙酯在減壓下餾去、乾固、且以丁醇再結晶，製得 90.8g (72%) 4-(2-羥基乙氧基)肉桂酸-

## 五、發明說明 ( 17 )

2-羥基乙酯。

b. 具有肉桂醯基之馬來醯亞胺衍生物之合成

在具備有攪拌機、溫度計、申史塔克分餾器及冷卻管之容量 500ml 的三口燒瓶中，順序加入 8.8g 成例 1 之 a 所得的馬來醯亞胺醋酸、5.1g 以合成例 3 之 a 所得的 4-(2-羥基乙氧基)肉桂酸-2-羥基乙酯、0.4g 對-甲苯磺酸一水合物、20mg 氫醌及 150ml 甲苯，在減壓下加熱至 90°C、使溶劑加熱回流、除去生成的水且反應 15 小時。反應終了後，熱時過濾反應混合物、以甲醇充分洗淨所得的固體、予以乾燥，製得 7.8g 以式(6)所示 2 官能基馬來醯亞胺衍生物。



$^1\text{H-NMR}$  (300MHz、 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )

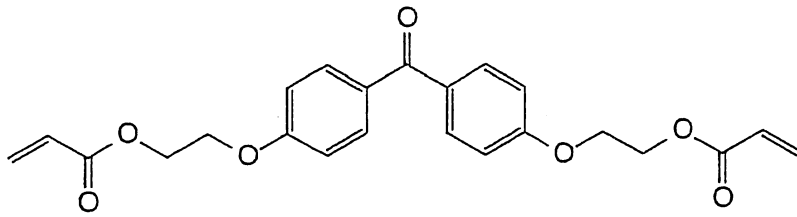
$\delta = 3.75 \sim 4.47$  (m, 12H)、 $6.84 \sim 7.15$  (m, 8H)、 $7.63 \sim 8.18$  (m, 6H)

比較合成例 1

具有二苯甲酮構造之 2 官能基丙烯酸酯的合成

於合成例 1 之 c. 馬來醯亞胺衍生物之合成中，使用丙烯酸取代馬來醯亞胺醋酸以製得式(7)所示 2 官能基丙烯酸酯。

## 五、發明說明 ( 18 )



## 比較合成例 2

在主鏈上具有聚馬來醯亞胺、且在側鏈上具有對氟苯甲醯基肉桂醯基之光配向膜用材料的合成

## a. 聚羥基苯基馬來醯亞胺之合成

在填充有氮氣之三口燒瓶中加入 5g 美國聚科學公司 (Polyscience co., U.S.A.) 之馬來酸酐聚合物與 3g 胺基苯酚加入 100ml 二甲苯中，在常溫下攪拌 30 分鐘、且加入 2.9g 異喹啉、徐徐地昇溫至 150°C 後，繼續除去反應中生成的水且繼續反應 3 小時。確認完全沒有水生成時使反應終了，使溫度降為常溫後注入 50ml 甲醇以使生成物沉澱，減壓過濾後在 100°C 下真空乾燥、製得聚羥基苯基馬來醯亞胺。

## b. 對氟苯甲醯基肉桂醯基氯化物之合成

在 100ml 水與 100ml 二甲基亞砷 (DMSO) 中溶解 16.42g (0.1 莫耳) 對羥基肉桂酸與 8g 氫氧化鈉，在 0°C 下激烈攪拌且慢慢地滴入 15.86g (0.1 莫耳) 對氟苯甲醯基氯化物。在常溫下反應約 2 小時後，以稀鹽酸中和至 pH=6~7。使所得的固體中間物過濾、以水完全洗淨。在真空下完全乾燥後，在乙醇中再結晶、製得收率 90% 之對氟苯甲

## 五、發明說明 ( 19 )

醯氧基肉桂酸。於其中添加 1.2 當量氯化亞硫醯與 50ml 氯化伸甲基，在常溫下反應製得透明溶液。於反應後，在真空下除去溶劑與氯化亞硫醯，完全乾燥、製得對氟苯甲醯基肉桂醯基氯化物。

c. 在主鏈上具有聚馬來醯亞胺、且在側鏈上具有對氟苯甲醯基肉桂醯基之光配向膜用材料的合成

使 1.7g 比較合成例 2 之 a. 所得的聚羥基苯基馬來醯亞胺溶解於 50ml N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，加入 1.0g 三乙胺、攪拌 30 分鐘。使反應溫度降低 5°C、激烈攪拌且慢慢地滴入 2.13g 上述比較合成例 2 之 b. 所得的對氟苯甲醯基肉桂醯基氯化物。完全滴入對氟苯甲醯基肉桂醯基氯化物後，持續攪拌 1 小時使反應終了。使反應液注入混合有各 200ml 水與甲醇之燒杯中使生成物沉澱，再以過量的水與甲醇徹底洗淨後，減壓過濾、真空乾燥、最終製得在主鏈上具有聚馬來醯亞胺、且在側鏈上具有對氟苯甲醯基肉桂醯基之光配向膜用材料。

使用藉由上述合成例及比較合成例所得的光配向膜用材料，作成光配向膜進行物性評估。光配向膜之作成方法及物性評估方法係如下述方法進行。

光配向膜之作成方法

a. 光配向材料溶液之調製

使以合成例所得的馬來醯亞胺衍生物溶解於 N-甲基吡咯烷酮 / 丁基溶纖劑 = 1 / 1 之混合溶劑中，不揮發成分濃度 5%

## 五、發明說明 ( 20 )

溶液、且使其以  $0.1 \mu\text{m}$  之過濾器過濾成光配向膜用材料溶劑。

### b-1. 光配向膜作成(熱硬化方法)

使上述 a. 之方法所得的光配向膜用材料溶液藉由旋轉塗覆器均勻地塗覆於附有 ITO 電極之玻璃基板上，在  $190^\circ\text{C}$  下進行乾燥及硬化 1 小時。然後，在所得的塗膜表面上藉由超高壓水銀燈、以積算光量  $30\text{J}/\text{cm}^2$  之  $365\text{nm}$  附近直線偏光的紫外光照射，且作成光配向膜。

### b-2. 光配向膜作成(光硬化方法)

使上述 a. 之方法所得的光配向膜用材料溶液藉由旋轉塗覆器均勻地塗覆於附有 ITO 電極之玻璃基板上，在  $100^\circ\text{C}$  下進行乾燥 15 分鐘後，在塗膜表面上藉由超高壓水銀燈、以積算光量  $2\text{J}/\text{cm}^2$  之波長  $313\text{nm}$  附近的紫外光照射。然後，在所得的塗膜表面上藉由超高壓水銀燈、以積算光量  $30\text{J}/\text{cm}^2$  之  $365\text{nm}$  附近之直線偏光的紫外光照射，且作成光配向膜。

### c. 液晶晶胞之作成

在上述 b-1 或 2 所得的光配向膜基板之周圍上塗覆含有直徑  $8 \mu\text{m}$  之苯乙烯珠的環氧系黏合劑、殘留液晶注入口，且使配向面相對、偏光方向直交下重疊壓熔，且使黏合劑在  $150^\circ\text{C}$  下硬化 90 分鐘。

然後，自液晶注入口以同位素相真空注入扭轉液晶 (5CB) 予以填充後，以環氧系黏合劑將液晶注入口密封。

## 五、發明說明 ( 22 )

熱性皆佳。

### 實施例 2

自合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)以上述光配向膜用材料溶液之調製方法調製光配向膜用材料溶液，再以 b-2. 之光配向膜的熱硬化作成方法作成光配向膜。使用所得的光配向膜作成液晶晶胞，且以上述評估方法進行物性評估。

結果，電壓保持率為 99%、且液晶配向性、耐久性、耐熱性皆佳。

### 實施例 3

除使用合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)及合成例 2 所得的馬來醯亞胺衍生物(5)之重量比為 1:1 的混合物取代合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)外，與實施例 1 相同地進行評估。

結果，電壓保持率為 99%、且液晶配向性、耐久性、耐熱性皆佳。

### 實施例 4

除使用合成例 3 所得的馬來醯亞胺衍生物(6)取代合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)外，與實施例 1 相同地進行評估。

結果，電壓保持率為 99%、且液晶配向性、耐久性、耐熱性皆佳。

### 比較例 1

## 五、發明說明 ( 23 )

除使用比較合成例 1 所合成的丙烯酸衍生物(7)及對此而言加入 0.1%2,2'-偶氮雙異丁腈者取代合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)外，與實施例 1 相同地進行評估。

結果，液晶配向性、耐久性、耐熱性雖佳、惟電壓保持率為 89%。

### 比較例 2

除使用比較合成例 2 所合成的在主鏈上具有聚馬來醯亞胺、且在側鏈上具有對氟苯甲醯基肉桂醯基之光配向膜用材料取代合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)外，與實施例 1 相同地進行評估。

結果，電壓保持率為 98%、且液晶配向性佳，惟耐久性或耐熱性試驗後明暗之切換不清楚、配向性降低。

## 四、中文發明摘要（發明之名稱： 光配向膜用材料、光配向膜及其製法）

本發明係提供一種具有良好液晶顯示元件特性、例如電壓保持率、且具有良好配向安定性與對光及熱而言具有充分耐久性之液晶顯示元件用光配向膜。使在一分子內具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體塗覆於基板上，在該塗膜上藉由光照射產生上述構造單位之光二聚合反應與上述聚合性馬來醯亞胺基之光聚合反應、形成交聯的高分子膜，且藉由使上述高分子膜具有光配向功能製造光配向膜。

英文發明摘要（發明之名稱： )

四、英文發明摘要 (發明之名稱：

MATERIAL FOR LIGHT-ORIENTED FILM, LIGHT-ORIENTED  
FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

The present invention provides a photo-alignment layer for a liquid crystal display device, which has good liquid crystal display device characteristics such as a good voltage holding ratio and also has good alignment stability and sufficient resistance to light and heat. The photo-alignment layer is manufactured by coating a polymerizable monomer having at least one photo-alignment moiety, which carries out a photo-alignment function by the photo dimerization reaction, and at least two polymerizable maleimide groups per molecule on a substrate, and exposing the coating layer to light to cause the photo dimerization reaction of the structural unit and the photopolymerization reaction of the polymerizable maleimide group, thereby to form a crosslinked polymeric layer and to enable the polymeric layer to carry out the photo-alignment function.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

92. 2. 21 修正  
年 月 日  
補充

## 五、發明說明 ( 21 )

光配向膜之評估方法

### a. 液晶配向性評估

使上述 c. 之方法所得的液晶晶胞夾在二張偏光方向直交的偏光板之間，在電極間外加 5V 之電壓為 ON/OFF、切換明暗予以評估液晶之配向性。

### b. 電壓保持率之測定

在以上述 c. 之方法所得的液晶晶胞上施加 5V 直流電壓 64 微秒，再測定開放 16.6 毫秒後之對初期施加電壓而言電壓保持率。

### c. 耐久性之測定

使該液晶晶胞在 80°C 下保持 1000 小時後，以目視評估配向性。

### d. 耐熱性之評估

使以上述 b-1 或 b-2 的方法所得的光配向膜在 180°C 下加熱 60 分鐘後，以上述 c. 之方法作成液晶晶胞，且以目視評估液晶配向性。

### 實施例 1

自合成例 1 所得的馬來醯亞胺衍生物(4)以上述光配向膜用材料溶液之調製方法調製光配向膜用材料溶液，再以 b-1. 之光配向膜的熱硬化作成方法作成光配向膜。使用所得的光配向膜作成液晶晶胞，且以上述評估方法進行物性評估。

結果，電壓保持率為 99%、且液晶配向性、耐久性、耐

92.2.21 修正  
年 月 日  
補充

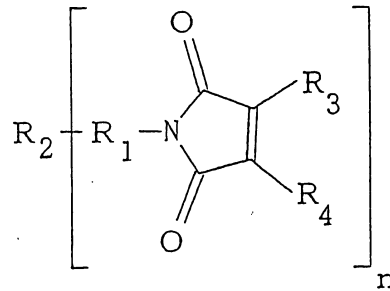
## 六、申請專利範圍

第 90121017 號「光配向膜用材料、光配向膜及其製法」  
專利案

(92 年 2 月 21 日修正)

## 六申請專利範圍：

1. 一種光配向膜用材料，其特徵為由在一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基 (Photo-alignment moiety) 且具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體所形成，其中具有馬來醯亞胺基之聚合性單體係為下述通式所示之化合物，



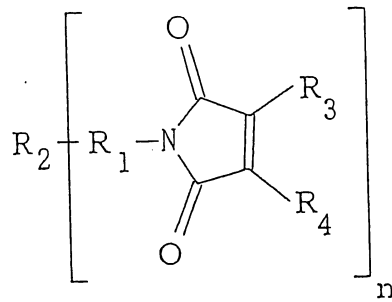
式中  $\text{R}_1$  係表示碳數 1~30 之伸烷基或碳數 3~12 之伸環烷基，或此等基中 2~5 個以單鍵、酯鍵、醚鍵或胺基甲酸酯鍵連結之基， $\text{R}_2$  係表示選自於二苯甲酮基、肉桂醯基、苯丙烯醯苯基及香豆素基之光配向基， $\text{R}_3$  及  $\text{R}_4$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8 之烷基、苯基或鹵素原子， $n$  係 2~4 之整數。

2. 一種光配向膜，其特徵為由一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基且具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體所形成，具有

## 六、申請專利範圍

藉由光配向基之光二聚合所具的光配向功能與藉由聚合性馬來醯亞胺基聚合產生的交聯構造。

3. 如申請專利範圍第 2 項之光配向膜，其中具有馬來醯亞胺基之聚合性單體係為下述通式所示之化合物，



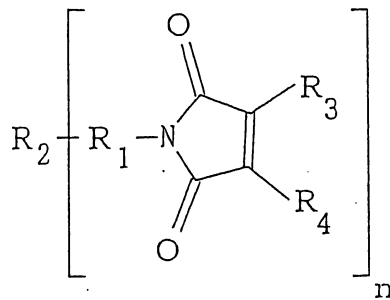
其中  $R_1$  係表示碳數 1~30 之伸烷基或碳數 3~12 之伸環烷基，或此等基中 2~5 個以單鍵、酯鍵、醚鍵或胺基甲酸酯鍵連結之基， $R_2$  係表示選自於二苯甲酮基、肉桂醯基、苯丙烯醯苯基及香豆素基之光配向基， $R_3$  及  $R_4$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8 之烷基、苯基或鹵素原子。

4. 一種光配向膜之製法，其特徵為將一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體塗覆於基板上，藉由光照射使該塗膜產生上述構造單位之光二聚合反應與聚合性馬來醯亞胺基之光聚合反應，形成交聯的高分子膜，且該高分子膜顯現光配向功能。
5. 一種光配向膜之製法，其特徵為將一分子中具有至少 1 個藉由光二聚合反應而顯現光配向功能之光配向性基與

## 六、申請專利範圍

具有至少 2 個聚合性馬來醯亞胺基之聚合性單體塗覆於基板上，藉由加熱使該塗膜產生聚合性馬來醯亞胺基之熱聚合反應，形成交聯的高分子膜，且該高分子膜藉由光照射產生上述構造單位之光二聚合反應，該高分子膜顯現光配向功能。

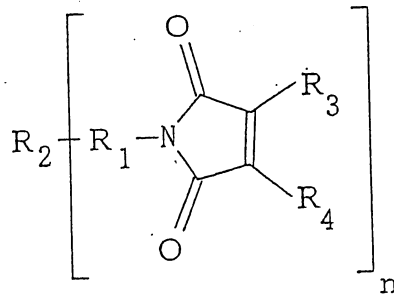
6. 如申請專利範圍第 4 項之光配向膜之製法，其中馬來醯亞胺化合物係為下述通式所示之化合物，



其中  $R_1$  係表示碳數 1~30 之伸烷基或碳數 3~12 之伸環烷基，或此等基中 2~5 個以單鍵、酯鍵、醚鍵或胺基甲酸酯鍵連結之基， $R_2$  係表示選自於二苯甲酮基、肉桂醯基、苯丙烯醯苯基及香豆素基之光配向基， $R_3$  及  $R_4$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8 之烷基、苯基或鹵素原子。

7. 如申請專利範圍第 5 項之光配向膜之製法，其中馬來醯亞胺化合物係為下述通式所示之化合物，

## 六、申請專利範圍



其中  $R_1$  係表示碳數 1~30 之伸烷基或碳數 3~12 之伸環烷基、或此等基中 2~5 個以單鍵、酯鍵、醚鍵或胺基甲酸酯鍵連結之基， $R_2$  係表示選自於二苯甲酮基、肉桂醯基、苯丙烯醯苯基及香豆素基之光配向基， $R_3$  及  $R_4$  各自獨立地表示氫原子、碳數 1~8 之烷基、苯基或鹵素原子。

8. 如申請專利範圍第 1 項之光配向膜用材料，其係用於液晶顯示元件。