

公告本

90年6月28日 修正
補充

申請日期	86年12月30日
案號	86119984
類別	G02F1/133

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(修正本)

發明專利說明書 464786

一、發明名稱	中文	液晶配向處理劑
	英文	TREATING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT
二、發明人	姓名	(1) 佐野俊一 (2) 澤畑清 (3) 袋裕善
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業株式會社中央研究所內 (2) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業株式會社中央研究所內 (3) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業株式會社中央研究所內
三、申請人	姓名 (名稱)	(1) 日產化學工業股份有限公司 日產化學工業株式會社
	國籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
	代表人姓名	(1) 柏木史朗

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1997年 1月 10日 9-2675 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關用於以顯示器為代表之液晶元件的液晶配向處理劑，更詳細說明，即本發明為有關可使製得之液晶分子基板具有極低傾斜配向角，及具有電壓保持率，電荷蓄積特性等優良液晶元件應有之電氣特性的液晶配向膜之液晶配向處理劑。

近年來，對使用薄膜晶體之動態向列驅動方式之優良顯示特性之研究正積極地在進行，其中，又，以所謂 T F T 顯示方式最具代表性，此顯示方式可使顯示性能更向上提升。隨著此性能之提升，對液晶配向膜之種種特性亦同時被要求向上提升。一般所謂 T F T 顯示方式中必要之液晶配向膜特性例如，液晶分子之傾斜配向角，電壓保持率，直流電壓之電荷蓄積特性等皆為最基本之特性，因此正針對能完全滿足此些特性之配向膜材料作更深入之開發。即，一般為得到數度以上之較高傾斜配向角，電壓保持率較高，且可以直流電壓使電荷充分蓄積之小型液晶配向膜時，液晶配向處理劑為必要之物品。

因此，此種液晶配向處理劑之例，如特開平 8 - 2 2 0 5 4 1 號公報所揭示之內容。

但，近年來在尋求開發新的液晶顯示元件或提高性能之目標上，必須有一個可製得具有現在標準的液晶分子的傾斜配向角低於 2° ，具高電壓保持率，且可以直流電壓使電荷充分蓄積之小型液晶配向膜之配向處理劑。

此點而言，以往雖有低傾斜配向角及高電壓保持率之材料，但在具有 2° 以下傾斜配向角之物質中，未具有可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

滿足極低的電荷蓄積特性要求之物。

即，目前的液晶配向處理劑，一般係使用一種聚醯胺或聚醯亞胺前驅物，並對其結構作種種之選擇，而使膜之特性作一改良。但此些特性，任何人皆可由所使用之聚醯胺構造而推測對特性之影響，而配向膜實際上如眾所皆知般無法由一個聚合物結構即可充分達成所有的特性。又，以往的配向處理劑，例如具有優良電壓保持率特性而電荷蓄積度較大，或具有優良電壓保持率，電荷蓄積特性而配向角較大等，而目前具有此三種特性且可同時發揮特性之材料仍未開發出，況液晶元件實際上在大量生產之時，除上述基礎特性以外，與基板之密著性、印刷性、耐磨擦性等種種特性皆是必須的。

由上述所記在目前必須具有各種基礎特性之生產性時，就單一聚醯亞胺樹脂而言，目前仍無法發揮所應具有各種特性。

以往的液晶配向處理劑，係將溶劑可溶性聚醯亞胺溶於溶劑所成之漆塗佈於基板上，以燒成方式形成聚醯亞胺膜，其次再作，磨擦處理作為液晶配向膜使用，或將聚醯亞胺前驅物溶液塗布於基板上，再將其以 150°C 以上之溫度燒成，使其醯亞胺化而成型，對其進行磨擦處理而作為液晶配向膜使用，為目前一般的方法。

其中，以溶劑可溶性聚醯亞胺所形成之液晶配向膜，即使在具有 2° 以下之較低傾斜配向角時，其熱安定性亦不十分穩定，而具有低且安定之傾斜配向角，及優良電壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

1

保持率時，便會產生電荷蓄積特性無法降低等問題。又，一般而言仍有著與基板之密著性、印刷性等特性不佳之缺點。

又，使用聚醯亞胺前驅物之物質，具有較高及更安定之傾斜配向角或較小的電荷蓄積性等優點，或具有優良的基板密著性或印刷性等優點。但仍有未能得到極低傾斜配向角或電壓保持率不良，甚至對產生特性之燒成溫度有相對的依賴性，未能充分醯亞胺化等情形，使膜表面耐溶劑性惡化等缺點。

如上所述般，溶劑可溶性聚醯亞胺、聚醯亞胺前驅物兩者對液晶配向膜而言，皆具有相對的長、短處，因此皆無法達成所謂的 T F T 用配向膜的所有必要之特性。

如上述般，對新的液晶顯示元件或對以往的元件在性能之提升上，極需要一種同時可達成具有 2° 以下之較低且安定之傾斜配向角，且具高電壓保持率、極低之電荷蓄積特性等性質之液晶配向處理劑。

即，本發明之目的，即在提供一種可產生優良配向膜特性之液晶配向處理劑。

本發明者們，為解決上述問題，對於在附有透明電極之基板上塗佈、燒成，對該膜表面進行摩擦處理等配向處理所使用之液晶配向膜，在成型上所使用之液晶配向處理劑，經刻意之研究後進而完成了本發明。

即本發明之液晶配向處理劑，係包含式〔1〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

合物重量而言，式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺含有1~80、重量%。

以下，將對本發明作詳細之說明。

本發明之液晶配向處理劑，係在塗佈於附有透明電極之基板上後，經乾燥、燒成而製得聚醯亞胺膜，而可在膜表面進行摩擦處理等配向處理之液晶配向膜。

本發明之液晶配向處理劑，係含有上述〔1〕所示聚醯亞胺前驅物與式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺為特徵。

其中，式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物，係由四羧酸及其衍生物與二胺在極性溶劑中反應，聚合而得之物質。

式〔1〕中四羧酸及其衍生物之具體例，例如以下所列舉之化合物。

均苯四甲酸、二苯甲酮四羧酸、雙苯四羧酸及萘四羧酸等芳香族四羧酸及其二無水物及其二羧酸二酸鹵化物、環丁烷四羧酸、環戊烷四羧酸、環己烷四羧酸及3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二無水物等脂環式四羧酸及其二無水物及其二羧酸二酸鹵化物、丁烷四羧酸等脂肪族四羧酸及其二無水物及其二羧酸二酸鹵化物等。

又，此些四羧酸及其衍生物可以1種或2種以上混合使用。特別是，將2種以上前記四羧酸群中之化合物混合使用時，在改良電荷蓄積特性上，式〔1〕之聚醯亞胺前驅物，在構成共聚物成份單體之式〔1〕中，R¹以構成芳香族四羧酸及其衍生物之4價有機基為佳。其中含有構成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

芳香族四羧酸及其衍生物之 4 價有機基的單體成份，其比例雖沒有特別限定，但對全部四羧酸及其衍生物成份而言，以佔 30 莫耳% 以上為佳。

式〔1〕之二胺的具體例，例如以下列舉之化合物，但本發明並非為下列所限定之物質。

P - 苯二胺、

1, 4 - 雙(4 - 胺基苯基) 苯、

4, 4' - 二胺基聯苯、

3, 3' - 二甲基 - 4, 4' - 二胺基聯苯、

3, 3' - 二甲氧基 - 4, 4' - 二胺基聯苯、

3, 3' - 二羥基 - 4, 4' - 二胺基聯苯、

3, 3' - 二氯基 - 4, 4' - 二胺基聯苯、

3, 3' - 二羧基 - 4, 4' - 二胺基聯苯、

4, 4' - 雙(4 - 胺基苯氧基) 聯苯、二胺基二苯
甲烷、二胺基二苯基醚、

2, 2 - 二胺基二苯基丙烷、

4, 4' - 二胺基二苯基硫、

二胺基二苯甲酮、

1, 3 - 雙(4 - 胺基苯氧基) 苯、

1, 4 - 雙(4 - 胺基苯氧基) 苯、

4, 4' - 二(4 - 胺基苯氧基) 二苯硫、

2, 2 - 雙〔4 - (4 - 胺基苯氧基) 苯基〕丙烷、

1, 1, 1, 3, 3, 3, - 六氟基 - 2, 2 - 雙〔
4 - (4 - 胺基苯氧基) 苯基〕丙烷等芳香族二胺、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

二胺基二環己基甲烷、

二胺基二環己基醚、

二胺基環己烷等脂環式二胺、

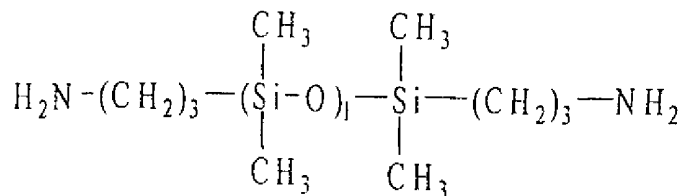
1, 2 - 二胺乙烷、

1, 3 - 二胺丙烷、

1, 4 - 二胺丁烷、

1, 6 - 二胺己烷等脂肪族二胺等。

其他如



(1 為 1 ~ 10 的整數)

等二胺基矽氧烷。

又，為得到較低之傾斜配向角，此些二胺中以不具有含氟烷基或不具有碳數 6 以上長鏈烷基者為佳。又，此些二胺得以 1 種或 2 種以上混合使用。

四羧酸及其衍生物與二胺反應、聚合而得聚醯亞胺前驅物中，作為四羧酸衍生物使用者一般係使用四羧酸二無水物。而四羧酸及其衍生物與二胺之莫耳數比以 0.8 ~ 1.2 為佳。一般之聚縮合反應亦相同，此莫耳比愈靠近 1 時聚合體之聚合度愈大。

聚合度過小時聚醯胺塗層之強度不佳，又聚合度過大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(β)

時於製作聚醯胺塗膜時之操作性不佳。

因此，本反應所得產物之聚合度，換算為聚醯亞胺前驅物溶液之還原粘度為 $0.05 \sim 5.0 \text{ dl/g}$ (溫度 30°C 之 N -甲基吡咯烷酮中，溫度 0.5 g/dl) 者為佳。

四羧酸及其衍生物與二胺之反應，聚合方法並無特別之限定，一般聚醯胺之聚合法以溶液法為佳。一般係在 N -甲基吡咯烷酮等有機極性溶媒中，將四羧酸二無水物與二胺反應以合成聚醯亞胺前驅物。此時之反應溫度為 -20°C 至 150°C ，較佳為 -5°C 至 100°C 間任意之溫度皆可進行。

又，溶液聚合法中所使用溶劑之具體例，例如， N ， N -二甲基甲醯胺、 N ， N -二甲基乙醯胺、 N -甲基-2-吡咯烷酮、 N -甲基己內醯胺、二甲基亞磺、四甲基脲、吡啶、二甲基砒、己基甲基磷醯胺及丁基內脂等。其可單獨，或混合使用。又，既使未能溶解聚醯亞胺前驅物之溶劑，亦可在製得均勻溶液之範圍內加入於上記溶劑之中。

在製造本發明之式〔2〕具有重覆單位之有機溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之方法並無特別之限定，一般可以四羧酸及其衍生物與二胺反應、聚合而得聚醯亞胺前驅物，其次再進行脫水閉環醯胺化而製得。

構成式〔2〕中 R^3 之四羧酸及其衍生物，在不損及所製得聚醯亞胺樹脂之有機溶劑可溶性上，並無特別之限制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

1

。其具體例則例如以下列舉之化合物，但本發明並不受以下內容所限制。

均苯四甲酸、二苯甲酮四羧酸、聯苯四羧酸及萘四羧酸等芳香族四羧酸及其二無水物及其二羧酸二酸鹵化物、環丁烷四羧酸、環戊烷四羧酸、環己烷四羧酸及3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘基琥珀酸二無水物等脂環式四羧酸及其二無水物及其二羧酸二酸鹵化物、丁烷四羧酸等脂肪族四羧酸及其二無水物及其二羧酸二酸鹵化物等。

又，此些四羧酸及其衍生物可以1種或2種以上混合使用。上記四羧酸及其衍生物中特別是使用3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘基琥珀酸及其衍生物，可使電壓保持率提高，而為較佳之化合物。

構成式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺之二胺的具體例，在對所得之聚醯亞胺樹脂之有機溶劑可溶性無損害作用時，並不特別限定化合物之種類。其具體例則如以下列舉之化合物。

P-苯二胺

1,4-雙(4-胺基苯基)苯、

4,4'-二胺基聯苯、

3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、

3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、

3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、

3,3'-二氯基-4,4'-二胺基聯苯、

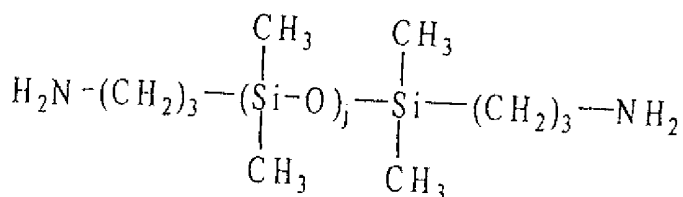
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

- 3, 3' - 二羧基 - 4, 4' - 二胺基聯苯、
 4, 4' - 雙(4 - 胺基苯氧基)聯苯、
 二胺基二苯甲烷、
 二胺基二苯基醚、
 2, 2 - 二胺基二苯基丙烷、
 4, 4' - 二胺基二苯基硫、
 二胺基二苯甲酮、
 1, 3 - 雙(4 - 胺基苯氧基)苯、
 1, 4 - 雙(4 - 胺基苯氧基)苯、
 4, 4' - 二(4 - 胺基苯氧基)二苯硫、
 2, 2 - 雙〔4 - (4 - 胺基苯氧基)苯基〕丙烷等
 芳香族二胺、
 二胺基二環己基甲烷、
 二胺基二環己基醚、
 二胺基環己烷等脂環式二胺、
 1, 2 - 二胺乙烷、
 1, 3 - 二胺丙烷、
 1, 4 - 二胺丁烷、
 1, 6 - 二胺己烷等脂肪族二胺等。
 其他如



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(1)

(j 爲 1 ~ 10 的整數)

等二胺基矽氧烷。

又，此些二胺得以 1 種或 2 種以上混合使用。

本發明並未對此些二胺作限定，但其中較佳者爲 P- 苯二胺、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二氨基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二羧基-4,4'-二胺基聯苯或 4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯等等。

又，構成式(2)所示溶劑可溶性聚醯胺之二胺，爲得到較低傾斜配向角下，必須不含有含氟烷基或不含有碳數 6 以上之長鏈烷基。若含有上述長鏈基團時，一般並不能得極低的傾斜配向角，而無法使用。因此例如特開平

8-220541 號公報等所記載之液晶配向處理劑因其傾斜配向角較高而無法達到可解決本發明問題之程度。構成式(2)所示溶劑可溶性聚醯胺之二胺，因導入上述二胺基矽氧烷等低極性之結構，而使本發明之效果得以充分發揮。

製造本發明之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之方法並沒有特別的限定。一般聚醯亞胺樹脂聚合法之溶液法即可。一般爲將四羧酸及其衍生物與二胺在莫耳比爲 0.8 ~

1.2 範圍內於有機溶劑中反應，聚合，製得還原粘度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

0.05 ~ 5.0 dl / g (溫度 30 °C 之 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中，濃度 0.5 g / dl) 之聚醯亞胺樹脂前驅體，其次將其脫水閉環而製得聚醯亞胺樹脂。

四羧酸及其衍生物與二胺之反應聚合溫度為 - 20 ~ 150 °C 間皆可進行，其中以 - 5 ~ 100 °C 之範圍為佳。又，溶液聚合法所使用溶劑之具體例如，N，N - 二甲基甲醯胺，N，N - 二甲基乙醯胺、N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮、N - 甲基己內醯胺、二甲基亞磺、四甲基脲、吡啶、二甲基磺、己基甲基鄰醯胺及丁基內酯等。

一般為使式〔2〕所示聚醯亞胺樹脂可溶解於溶媒中，係先將四羧酸及其衍生物與二胺反應所得聚醯亞胺前驅物於溶液中醯胺化，即可得溶劑可溶性聚醯胺溶液。

而要將溶液中之聚醯亞胺前驅物轉化為聚醯胺時，一般多採用加熱以使其脫水閉環之方法。此種加熱脫水之閉環溫度，可於 100 °C ~ 350 °C，較佳為 120 °C ~ 250 °C 中任意之溫度。

又，使聚醯亞胺前驅物轉化為聚醯胺之其他方法，例如可使用公知之脫水閉環觸媒而以化學方法閉環。

可將如上所得之聚醯胺溶液隨即使用，或使用由甲醇、乙醇等弱溶媒沈澱單離所得之醯胺而得之粉末，或可使用由該聚醯胺粉末經合適之溶媒溶解所得溶液。此一溶媒，只要可將聚醯亞胺樹脂溶解即可，例如 2 - 吡咯烷酮、N - 甲基吡咯烷酮、N - 乙基吡咯烷酮、N - 乙基吡咯烷酮、N，N - 二甲基丙酮醯胺、N，N - 二甲基甲醯胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

、 γ -丁內脂等。

為製得含有上記式〔1〕及〔2〕所示聚醯亞胺前驅物、及溶劑可溶性聚醯胺之液晶配向處理劑用組成物時，可以式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物與式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺之總量，即對全聚合物重量而言，式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺為1~80重量%，即可於溶媒中溶解。

對式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物之式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺之混合比例，在以調整液晶之傾斜配向角等特性之目的上，可於上記範圍中任意選擇。對全聚合物重量而言式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺超越80重量%時，或未達1重量%時，則未能將本發明之效果充分發揮，而為不良之比例範圍。

此時，於式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物溶液中，添加式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺之方法中，可將聚醯胺粉末直接添加，或將聚醯胺溶於有機溶劑後再予添加之方法等，對添加方法本身並無特別之限定。

用於本發明組成物之溶媒，只要可溶解聚醯亞胺樹脂者皆可使用，例如2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N,N-二甲基丙酮胺、N,N-二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等。

又，既使有未能單獨將聚合物溶解之溶媒存在時，可在不損及溶解性之範圍內添加入上記溶媒之中。

其例如，乙基乙氧基乙醇、乙基乙氧基乙醇、乙基卡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸鹽、乙烯基乙二醇等。

又，特開平 7-109438 號公報，特開平 7-228839 號公報所載之 1-甲氧基-2-丁氧基-丙醇等仲丙基乙二醇衍生物、乳酸甲酯等乳酸衍生物等皆可使用。

且，為提升聚醯亞胺樹脂膜與基板之密著性，一般對製得之樹脂溶液可再添加偶合劑等添加劑。

本發明之液晶配向處理劑組成物，可塗佈於附有透明電極之玻璃或塑膠等透明基板上，經燒成而形成聚醯亞胺膜，該膜表面經過摩擦處理等配向處理後即可作為液晶配向膜使用。

此時之塗佈方法，可用一般之方法，而無特別之限定，例如旋轉塗佈法、滾軸塗佈法、膠板印刷、凹版印刷等之。

形成聚醯亞胺塗膜之加熱處理溫度，一般為 50 ~ 400 °C，較佳為 100 ~ 300 °C 中任意的溫度。

以下為本發明較佳之實施例態樣。

(1) 一種液晶配向處理劑，其係含有式〔1〕所示之重覆單位，且其聚合度換算為還原粘度時為 0.05 ~ 5.0 dl/g (溫度 30 °C 之 N-甲基吡咯烷酮中，溫度 0.5 g/dl) 之聚醯亞胺前驅物及，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

1

具有含氟烷基或不具有碳數6以上長鏈烷基之二胺的二價有機基。

(3) 一種本發明申請或實施例態樣(1)或(2)之液晶配向處理劑，其中式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物中， R^1 為構成至少2種四羧酸及其衍生物之具有4價有機基之共聚物，且，若該共聚物為至少1種的構成單體成份時， R^1 為構成芳香族四羧酸及其衍生物之4價有機基。

(4) 一種本發明申請或實施例態樣(1)至(3)之液晶配向處理劑，其中式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯胺之 R^3 為構成3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫基-1-萘基琥珀酸及其衍生物之4價有機基。

(實施例)

以下將列舉實施例對本發明作更詳細之說明，但並未限制本發明之內容。

實施例 1

將4,4'-二胺基二苯基醚20.02g(0.1mol)溶解於N-甲基吡咯烷酮(NMP)230g，再添加環丁烷四羧酸二無水物19.60g(0.1mol)，於室溫下反應4小時，得還原粘度1.0dl/g(溫度30℃之N-甲基-2-吡咯烷酮中，濃度0.5g/dl)之聚醯亞胺前驅物。將此溶液稀釋於含有固形體濃度6%之NMP中，得聚醯亞胺前驅物溶液(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

A - 1)。

將 3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫基-1-萘基琥珀酸二無水物(以下略稱 TDA) 30.03 g (0.1 mol), 4,4'-二胺基二苯甲烷 19.83 g (0.1 mol) 置於 NMP 283 g 中, 於 10°C 進行 20 小時反應以製得聚醯亞胺前驅物溶液。

於此聚醯亞胺前驅物溶液 50 g 中, 加入聚醯化觸媒之無水醋酸 15.3 g, 吡嗪 7.1 g, 於 40°C 及 80°C 各自反應 1 小時, 以製得聚醯亞胺樹脂溶液。將此溶液倒入 550 ml 甲醇中, 將白色沈澱過濾, 乾燥, 得白色聚醯亞胺樹脂粉末。所得聚醯亞胺樹脂之還原粘度 η_{sp}/c 為 0.43 dl/g (0.5 重量% NMP 溶液, 30°C)。

將此粉末 0.6 g 溶解於 γ -丁內酯 9.4 g, 得固形體濃度 6% 之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液 (B - 1)。

其次將聚醯亞胺前驅物溶液 (A - 1) 與溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液 (B - 1) 以重量比 (A - 1) / (B - 1) = 4 / 1 方式混合, 以 NMP 稀釋後充分攪拌得總固形體濃度 4% 之均勻溶液。將此溶液以 3700 rpm 方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃基板, 經 180°C / 60 分燒成後得膜厚 1000 Å 之聚醯亞胺膜。

將此塗膜以布摩擦, 使挾有 50 μ 調距板之摩擦方向以反平行方式組成, 並注入液晶 (莫爾可公司製 ZLI -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(18)

4792)製成晶元。

此晶元之配向狀態以偏光顯微鏡觀察得知為無缺陷之均勻配向狀態。又，此晶元以結晶回轉法測定液晶之傾斜配向角得知為 1.2° ，為極低之傾斜配向角。

又於注入液晶後於 120°C 加熱60分鐘，其傾斜配向角仍為 1.2° ，得知於熱處理下配向角亦未產生變化。

其次為測定晶元之電特性，先予製得與上述相同之聚醯亞胺膜，使用經摩擦後之基板，將 6μ 之調距板散布於膜面後使摩擦方向以近乎直線之方式進行，注入液晶（莫爾可公司製MLC-2003）後製得扭轉晶元。此晶元之配向狀態經偏光顯微鏡觀察確認為無缺陷之均勻配向狀態。

對此晶元測定其電壓保持率得知於 23°C 時為98%， 90°C 時為80%之高數值。又對此晶元於 23°C 施加以3V直流電重疊而得之 $30\text{Hz} / \pm 3\text{V}$ 之矩形波60分鐘，於60分鐘後切除直流電3V，殘存於晶元內之電壓以光學閃光去除法測定得知為0.1V之較小電荷蓄積。

實施例2

將4,4'-二胺基二苯基醚20.02g(0.1mol)溶於N-甲基吡咯烷酮(NMP)230g中，並添加環己烷四羧酸二無水物9.80g(0.05

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

m o l) , 均苯四甲酸二無水物 1 0 . 9 0 (0 . 0 5 m o l) g , 於室溫下反應 4 小時 , 得還原粘度為 0 . 9 d l / g (溫度 3 0 ° C 之 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮中 , 濃度 0 . 5 g / d l) 之聚醯亞胺前驅物。將此溶液稀釋於含有固形體濃度 6 % 之 N M P 中 , 得聚醯亞胺前驅物溶液 (A - 2) 。

將聚醯亞胺前驅物溶液 (A - 1) 與實施例 1 所得之可溶性聚醯亞胺樹脂溶液 (B - 1) 以重量比 (A - 2) / (B - 1) = 4 : 1 方式混合 , 以 N M P 稀釋後充分攪拌得總固形體濃度 4 % 之均勻溶液 , 將此溶液以 3 0 0 0 r p m 方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃基板 , 經 1 8 0 ° C / 6 0 分燒成後得膜厚 1 0 0 0 Å 之聚醯亞胺膜。

將此塗膜以布摩擦 , 使挾有 5 0 μ 調距板之摩擦方法以反平行方式組成 , 並注入液晶 (莫爾可公司製 Z L I - 4 7 9 2) 製成晶元。

此晶元之配向狀態以偏光顯微鏡觀察得知為無缺陷之均勻配向狀態。又 , 此晶元以結晶回轉法測定液晶之傾斜配向角得知為 1 . 0 ° , 為極低之傾斜配向角。

又於注入液晶後於 1 2 0 ° C 加熱 6 0 分鐘後其傾斜配向角為 1 . 1 ° , 得知於熱處理下配向角變化極小且安定。

其次為測定晶元之電特性 , 先予製得與上述相同之聚醯亞胺膜 , 使用經摩擦後之基板 , 將 6 μ 之調距板散布於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

膜而後使摩擦方向以近乎直線之方式進行，注入液晶（莫爾可公司製 M L C - 2 0 0 3）後製得扭轉晶元。此晶元之配向狀態經偏光顯微鏡觀察確認為無缺陷之均勻配向狀態。

對此晶元測定其電壓保持率得知於 23℃ 為 98%，90℃ 時為 80% 之高數值。又對此晶元於 23℃ 施加以 3V 直流電重疊而得之 30 Hz / ± 3 V 之矩形波 60 分鐘，於 60 分鐘後切除直流電 3 V，殘存於晶元內之電壓以光學閃光去除法測定得知為 0.1 V 之較小電荷蓄積。

實施例 3

將實施例 2 所製得之聚醯亞胺前驅物溶液（A - 2）與依實施例 1 方法製得之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液（B - 1）以重量比（A - 2） / （B - 1） = 1 / 4 方式混合，以 N M P 稀釋後充份攪拌得總固形體濃度為 4% 之均勻溶液。將此溶液以 2600 r p m 方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃基板，經 180℃ / 60 分燒成後得膜厚 1000 Å 之聚醯亞胺膜。

以下步驟依實施例 2 之步驟製得晶元。

此晶元之配向狀態以偏光顯微鏡觀察得知為無缺陷之均勻配向狀態。又，此晶元以結晶回轉法測定液晶之傾斜配向角得知為 1.1°，為極低之傾斜配向角。又於注入液晶後於 120° 加熱 60 分鐘後其傾斜配向角為 1.1°，得知於加熱處理下未有變化。其次測定與實施例 1 相

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

編

五、發明說明(1)

同之電壓保持率，得知其於 23℃ 為 98%，90℃ 時為 85% 之高數值。又測定晶元內殘留之電壓得知為 0.3 V，為較小之電荷蓄積。

實施例 4

將 4,4'-二胺基二苯基醚 20.02 g (0.1 mol) 溶於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 237 g 中，並添加均苯四甲酸二無水物 21.4 (0.1 mol) g，於室溫下反應 4 小時，得還原粘度為 1.0 dl/g (溫度 30℃ 之 N-甲基-2-吡咯烷酮中，濃度 0.5 g/dl) 之聚醯亞胺前驅物。將此溶液稀釋於含有固形體濃度為 6% 之 NMP 中，得聚醯亞胺前驅物溶液 (A-3)。

以下使用依實施例 1 相同方法製得之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液 (B-1)，將聚醯亞胺前驅物溶液 (A-3) 與溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液 (B-1) 以重量比 (A-3) / (B-1) = 4 / 1 方式混合，以 NMP 稀釋後充份攪拌得總固形體濃度 4% 之均勻溶液。將此溶液以 3000 rpm 方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃基板，經 180℃ / 60 分燒成後得膜厚 1000 Å 之聚醯亞胺膜。

以下依實施例 2 之相同方法製得晶元。

液晶之傾斜配向角為 1.0°，又注入液晶後於 120℃ 加熱 60 分鐘其傾斜配向角為 1.1°，得知其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

因熱處理之變化極小。又其電壓保持率於 23 °C 為 97%
 · 90 °C 時為 82% 之高數值。又殘留電壓為 0.0 V 之
 極低值。

實施例 5

將 4,4'-二胺基二苯基醚 20.02 g (0.1
 mol) 溶於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 170 g 中，
 並添加環丁烷四羧酸二無水物 7.84 g (0.08
 mol)，均苯四甲酸二無水物 2.18 (0.02
 mol) g，於室溫下反應 4 小時，得還原粘度為 1.0
 dl / g (溫度 30 °C 之 N-甲基-2-吡咯烷酮中，濃
 度 0.5 g / dl) 之聚醯亞胺前驅物。將此溶液稀釋於
 含有固形體濃度為 6% 之 NMP 中，得聚醯亞胺前驅物溶
 液 (A-4)。

以下使用依實施例 1 相同方法製得之溶劑可溶性聚醯
 亞胺樹脂溶液 (B-1)，將聚醯亞胺前驅物溶液 (A-
 4) 與溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液 (B-1) 以重量比
 (A-4 /) / (B-1) = 4 : 1 方式混合，以 NMP
 稀釋後充分攪拌得總固形體濃度 4% 之均勻溶液。將此溶
 液以 3000 rpm 方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃
 基板，經 180 °C / 60 分燒成後得膜厚 1000 Å 之聚
 醯亞胺膜。

以下依實施例 2 之相同方法製得晶元。

液晶之傾斜配向角為 1.2°，又注入液晶後於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

120℃加熱60分鐘其傾斜配向角為1.2°，得知未有因熱處理而有所變化。又其電壓保持率於23℃為97%，90℃時為82%之高數值。又殘留電壓為0.2之較低值。

實施例6

將4,4'-二胺基二苯基甲烷19.83g (0.1mol) 溶於N-甲基吡咯烷酮(NMP) 228g中，並添加環丁烷四羧酸二無水物9.80g (0.05mol)，均苯四甲酸二無水物10.90g (0.05mol) g，於室溫下反應4小時，得還原粘度為0.9dl/g (溫度30℃之N-甲基-2吡咯烷酮中，濃度0.5g/dl) 之聚醯亞胺前驅物。將此溶液稀釋於含有固形體濃度6%之NMP中，得聚醯亞胺前驅物溶液(A-5)。

其次與實施例2相同般，將聚醯亞胺前驅物溶液(A-5) 與溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液(B-1) 以重量比(A-5)/(B-1) = 4/1方式混合，以NMP稀釋後充分攪拌得總固形體濃度4%之均勻溶液。將此溶液以3000rpm方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃基板，經180℃/60分燒成後得膜厚1000Å之聚醯亞胺膜。

以下依實施例2之相同方法製得晶元。

液晶之傾斜配向角為1.0°，又注入液晶後於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(24)

120℃加熱60分鐘其傾斜配向角為1.1°，得知其經熱處理後變化極小且具安定性。又電壓保持率於23℃為98%，90℃時為82%之高數值，又殘留電壓為0.1V之低值。

實施例7

將3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫基-1-萘基琥珀酸二無水物(以下略稱TDA)30.03g(0.1mol)4,4'-二胺基二苯基甲烷15.86g(0.08mol)及下記1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷4.97g(0.02mol)於NPM288g中，以30℃經15小時反應製得聚醯亞胺前驅物溶液。

於此聚醯亞胺前驅物溶液50g中，加入聚醯化觸媒之無水醋酸15.1g，吡啶7.0g，於40℃反應3小時，製得聚醯亞胺樹脂溶液。將此溶液倒入500ml甲醇中，將所得白色沈澱濾過，乾燥，得白色聚醯亞胺樹脂粉末。所得聚醯亞胺樹脂之還原粘度 η_{sp}/c 為0.43dl/g(0.5重量% NPM溶液，30℃)。

將此粉末0.6g溶於 γ -丁內酯9.4g中得固形體濃度6%之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂溶液(B-2)。

其次將實施例6之聚醯亞胺前驅物溶液(A-5)與可溶性聚醯亞胺樹脂溶液(B-2)以重量比(A-5)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

／(B-2) = 4 / 1 方式混合，以 N M P 稀釋後充份攪拌得總固形體濃度 4 % 之均勻溶液。將此溶液以 3700 r p m 方式旋轉塗覆於附有透明電極之玻璃基板，經 200 °C / 60 分鐘燒成後得膜厚 1000 Å 之聚醯亞胺膜。

以下依實施例 2 之相同方法製得晶元。

液晶之傾斜配向角為極低之 1.2 °，又注入液晶後於 120 °C 加熱 60 分鐘其傾斜配向角為 1.1 °，得知其經熱處理後幾乎沒有變化。又電壓保持率於 23 °C 為 98 %，90 °C 時為 90 % 之高數值，又殘留電壓為 0.0 V 之極低值。

比較例 1

僅使用實施例 1 所製得之聚醯亞胺前驅物溶液 (A-1) 塗覆於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下依實施例 1 方式製得晶元。

其結果，液晶之傾斜配向角為 2.1 ° 並非極低值。又，殘留電壓雖為 0.8 V 之低值，但電壓保持率於室溫下為 90 %，90 °C 為 70 % 之低值，而無法得到低傾斜配向角、電壓保持率、低電荷蓄積特性之物質。

比較例 2

僅使用實施例 2 之聚醯亞胺前驅物溶液 (A-2) 於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下依實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

例 1 之方法製得晶元。

其結果，液晶之傾斜配向角為 2.1° 並非極低值。又，殘留電壓雖為 0.3 V 之低值，但電壓保持率於室溫下為 80% ， 90°C 為 70% 之低值，而無法得到低傾斜配向角、電壓保持率、低電荷蓄積特性之物質。

比較例 3

僅使用實施例 1 所得之溶劑可溶性聚醯胺溶液 (B-1) 於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下依實施例 1 之方法製得晶元。

其結果，液晶傾斜配向角雖為 1.0° 之低值，又電壓保持率於室溫下為 99% ， 90°C 為 90% 之高值，殘留電壓為 1.0 V 之較大值，而無法製得低傾斜配向角、電壓保持率、低電荷蓄積特性之物質。

比較例 4

將實施例 4 所製得之聚醯亞胺前驅物溶液 (A-3) 以固形體濃度 4% 之 NMP 稀釋，得聚醯亞胺前驅物溶液 (A-6)。僅使用此聚醯亞胺前驅物溶液於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下則依實施例 1 相同方法製得晶元。

其結果，液晶傾斜配向角為 2.2° 並非十分低之值。又，殘留電壓雖為 0.2 V 之低值，但電壓保持率於室溫為 78% ， 90°C 為 40% 之低值，而無法得到低傾斜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(27)

配向角、電壓保持率、低電荷蓄積性等特性之物質。

比較例 5

僅使用實施例 5 製得之聚醯亞胺前驅物溶液 (A - 4) 於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下則依 1 實施例 1 相同步驟製得晶元。

其結果，液晶傾斜配向角為 2.2° 並非十分低之值。又，殘留電壓雖為 0.4 V 之低值，但電壓保持率於室溫為 92% ， 90°C 為 60% 之低值，而無法得到低傾斜配向角、電壓保持率、低電荷蓄積特性之物質。

比較例 6

僅使用實施例 6 製得之聚醯亞胺前驅物溶液 (A - 5) 於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下依實施例 1 相同方法製得晶元。

其結果，液晶之傾斜配向角為 2.0° 並非十分低值。又，殘留電壓為 0.1 V 雖為較低值，但電壓保持率於室溫為 95% ， 90°C 為 70% ，而無法得到低傾斜配向角、電壓保持率、低電荷蓄積特性之物質。

比較例 7

僅使用實施例 7 製得之聚醯胺溶液 (B - 2) 於附有透明電極之玻璃基板上形成聚醯亞胺膜，以下依實施例 1 相同方法製得晶元。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(28)

其結果，液晶之傾斜配向角為 0.8° 。雖為極低值，又電壓保持率於室溫為 95%， 90°C 為 90%，但殘留電壓為 1.0 V 之較高值，而無法得到低傾斜配向角、電壓保持率、低電荷蓄積特性之物質。

本發明之液晶配向處理劑，可得到液晶分子之傾斜配向角具極低且安定之值，且同時滿足高電壓保持率及極低之電荷蓄積特性之液晶配向膜，而可得到較以往性能更佳之液晶元件。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

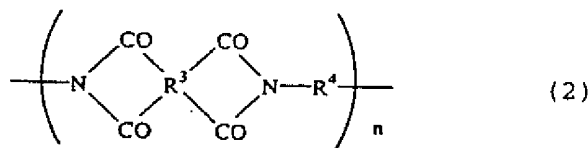
四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

(式中, R^3 為構成四羧酸及其衍生物之 4 價有機基, R^2 為構成二胺之 2 價有機基, R^4 為構成不具有含氟烷基或不具有碳數 6 以上長鏈烷基之二胺的 2 價有機基, m , n 為正整數。)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱:)



wherein each of R^1 and R^3 is a tetravalent organic group constituting a tetracarboxylic acid or its derivative, R^2 is a bivalent organic group constituting a diamine, R^4 is a bivalent organic group constituting a diamine having no fluorine-containing alkyl group or no long chain alkyl group having at least 6 carbon atoms, and each of m and n is a positive integer.

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

n 為正整數)

所示之重覆單位，且聚合度換算為還原粘度為 0.05 ~ 5.0 dl / g (溫度 30 °C 之 N - 甲基吡咯烷酮中，濃度 0.5 g / dl) 之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，且對全聚合物重量而言，式〔2〕所示溶劑可溶性聚醯亞胺含量為 1 ~ 80 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之配向處理劑，其中式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物中，R² 為構成 4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷與 P - 萘二胺中所選出之至少 1 種二胺的 2 價有機基；式〔2〕所示可溶性聚醯亞胺樹脂中，R¹ 為成 4,4'-二胺基二苯甲烷，1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷與 P - 苯二胺之二胺中所選出之至少 1 種二胺的 2 價有機基。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之液晶配向處理劑，其中式〔1〕所示聚醯亞胺前驅物中，R¹ 為構成環丁烷四羧酸與均苯四甲酸之 2 種四羧酸及其衍生物之 4 價有機基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

公告本

90年6月28日 修正
補充

申請日期	86年12月30日
案號	86119984
類別	G02F1/133

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

(修正本)

發明專利說明書 464786

一、發明 名稱	中文	液晶配向處理劑
	英文	TREATING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT
二、發明 人	姓名	(1) 佐野俊一 (2) 澤畑清 (3) 袋裕善
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業株式會社中央研究所內 (2) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業株式會社中央研究所內 (3) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業株式會社中央研究所內
三、申請人	姓名 (名稱)	(1) 日產化學工業股份有限公司 日產化學工業株式會社
	國籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
	代表人 姓名	(1) 柏木史朗

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

