



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201544488 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：104116282 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(51) Int. Cl. : C07C211/50 (2006.01) C08G73/10 (2006.01)
 G02F1/1337 (2006.01) G02F1/1335 (2006.01)

(30) 優先權：2014/05/29 南韓 10-2014-0065179
 2015/05/19 南韓 10-2015-0069598

(71) 申請人：東進世美肯股份有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)
 南韓

(72) 發明人：崔珍郁 CHOI, JIN WOOK (KR)；尹星壹 YOON, SUNG IL (KR)；姜少熙 KANG,
 SO HEE (KR)

(74) 代理人：陳達仁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 45 頁

(54) 名稱

二胺合成及用其製備的液晶配向劑

DIAMINE AND ALIGNING AGENT OF LIQUID CRYSTAL USING THE SAME

(57) 摘要

本發明揭露一種垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂及其製備方法，並提供一種具備均勻且較高預傾角而可作為聚醯亞胺配向膜的原料使用的側鏈型二胺聚醯亞胺化合物的製備方法、利用它的具有 90° 預傾角且均勻穩定的配向性的垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂及其製作方法。



201544488

【發明摘要】

申請日: 104.5.21

IPC分類:
C07C 211/50 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)

【中文發明名稱】二胺合成及其製備的液晶配向劑

【英文發明名稱】Diamine, and Aligning Agent of Liquid Crystal Using the Same

【中文】本發明揭露一種垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂及其製備方法，並提供一種具備均勻且較高預傾角而可作為聚醯亞胺配向膜的原料使用的側鏈型二胺聚醯亞胺化合物的製備方法、利用它的具有90°預傾角且均勻穩定的配向性的垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂及其製作方法。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】二胺合成及其製備的液晶配向劑

【英文發明名稱】Diamine, and Aligning Agent of Liquid Crystal Using the Same

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種液晶配向劑用聚醯亞胺樹脂及其製備方法，特別是有關於一種能夠簡便控制預傾角而具備良好的液晶配向性的可作為聚醯亞胺配向膜的原料使用的二胺化合物的製備方法、用其製備的液晶配向劑用聚醯胺酸或聚醯亞胺、包含其的液晶配向劑

【先前技術】

【0002】 為了提高顯示器性能，曾提議、開發出了多種多樣液晶驅動模式。液晶顯示元件的驅動方式分為，在透明電極上塗布配向膜而成的兩張透明電極基板之間排列向列型液晶分子的扭轉向列(Twist Nematic，下稱“TN”)模式；超級扭轉向列(Super Twist Nematic，下稱“STN”)模式；平面轉換(下稱“IPS”)模式；垂直配向(Vertical Alignment，下稱“VA”)模式；使用薄膜電晶體(Thin Film Transistor，下稱“TFT”)的 TFT 型。

【0003】 根據如上不同驅動模式而需要特定的預傾角，從而用於穩定產生這種預傾角的配向膜，則成為決定 LCD 性能的重要因素。

【0004】 作為配向膜的材料，曾經應用了從無機物到有機高分子的很多種。其中最為普遍使用的典型高分子化合物是將聚醯胺轉變為亞胺而使用的聚醯胺類及可溶性聚醯亞胺類等聚合物。由於其具備良好的耐熱性及耐化學性，從而作為配向液晶的配向劑得到了工業上的廣泛應用。另一方面，這種高分子化合

物是聚合二胺與四羧酸二酐而成的，單體的結構實現了高分子化合物的物質特徵。

【0005】 對配向膜的基本要求是控制預傾角。正如所知配向膜表面的形狀、側鏈的長度會顯著影響液晶分子的預傾角。主要在二胺或四羧酸二酐上導入側鏈結構，而大多數情況下會使用能夠簡易連接側鏈的二胺。例如、日本公開專利公報昭 64-25126 號、日本公開專利公報平 5-27244 號中，公開了一種作為原料使用具備長鏈烷基等二胺的由聚醯胺酸或聚醯亞胺而成的液晶配向劑。

● 【0006】 此外另一聚醯亞胺液晶配向劑也廣為所知，其作為單體使用了將直線烷氧基、烷基酯或全氟烷基用於側鏈的脂肪族側鏈型二胺。側鏈型聚醯亞胺根據芳香族或脂肪族成分，具備不同的配向膜的特徵。芳香族成分在分子鏈中作為堅硬的核使用，在有機溶劑中其溶解性低，因此工業加工性欠佳。相反富含脂肪族或環脂肪族的配向膜則能夠改善上述缺陷。然而脂肪族聚醯胺類配向劑，具備液晶配向性欠佳並且脂肪族可溶性聚醯亞胺對基板的粘附性欠佳，從而輕微摩擦（Rubbing）其塗膜也輕易脫離的缺點。為了彌補這種缺點，還有一種混合聚醯亞胺與聚醯胺酸的配向劑，然而存在由於熱而兩者分離的問題，尤其利用嵌段共聚方法製備的液晶配向劑，存在其製備方法過於繁瑣的問題。

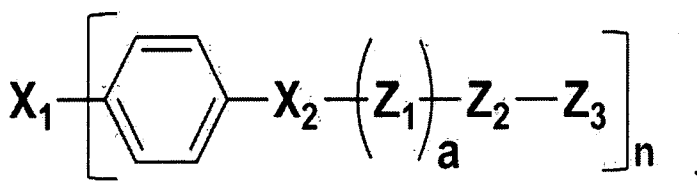
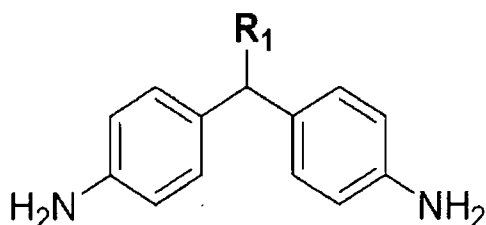
● 【發明內容】

【0007】 以前提出的具備側鏈的二胺，存在根據導入量的預傾角控制效率、或聚合反應效率差的問題。若二胺反應效率差，聚合高分子化合物所需時間拖長，甚至有時幾乎不發生聚合。若聚合時間拉長就會引發工業生產問題，若高分子化合物聚合不足，作為液晶配向膜其耐久性上就會發生問題。

【0008】 針對上述問題，本發明目的在於提供一種用少量導入量即可增加預傾角調節效果，並且聚合反應效率優秀的新型二胺化合物、及用該二胺合成的聚醯胺酸或聚醯亞胺、以及包含該聚合物而成的液晶配向劑。

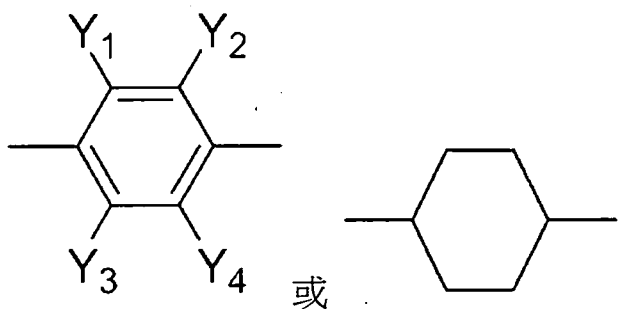
【0009】 為實現上述目的，本發明提供一種能夠簡易控制預傾角而具備良好的液晶配向性的可作為聚醯亞胺配向膜的原料使用的如下述化學式1所示的二胺化合物及其製備方法。

【化學式1】



(上述化學式1中R₁為

當n=0時，X₁為碳數12至20的烷基末端基，當n=1時，X₁為CH₂連接基；n為0或1；
X₂為選自-O-或-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂-
的連接基；



Z₁及Z₂分別為單鍵，

Y₁、Y₂、Y₃、Y₄分別為H或F；

Z_3 選自烷基、氟基、烷氧基、全氟烷基、全氟烷氧基； a 為0至5之間的值）。

【0010】 根據本發明，可製備能夠簡易控制液晶的預傾角的二胺化合物、用上述二胺化合物而成最大限度提高液晶分子與聚醯亞胺側鏈之間的相互作用效果而具備均勻穩定的配向性的液晶配向劑。並且提供一種利用上述配向劑而成的液晶配向膜、及具備上述液晶配向膜的液晶顯示元件。

【圖式簡單說明】 無

【實施方式】

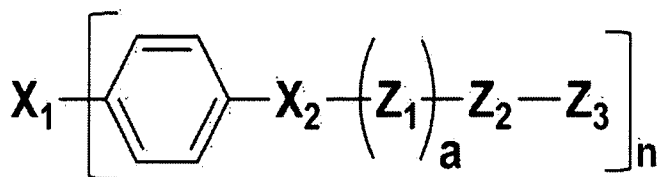
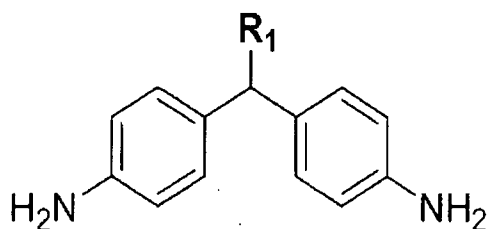
【0011】 本發明的一些實施例將詳細描述如下。然而，除了如下描述外，本發明還可以廣泛地在其他的實施例施行，且本發明的範圍並不受實施例之限定，其以之後的專利範圍為準。

【0012】 若無其他定義，在本說明書中使用的所有技術及科學詞彙具備與本發明所屬技術領域專業工作人員通常所知的相同的意思。本說明書中使用的命名法使用了本技術領域習知並通用的方式。

【0013】 本發明揭露一種能夠簡易控制預傾角從而具備良好的液晶配向性的可作為聚醯亞胺配向膜的原料使用的二胺化合物及其製備方法、用其製備的液晶配向劑用聚醯胺酸或聚醯亞胺、及其製備方法。

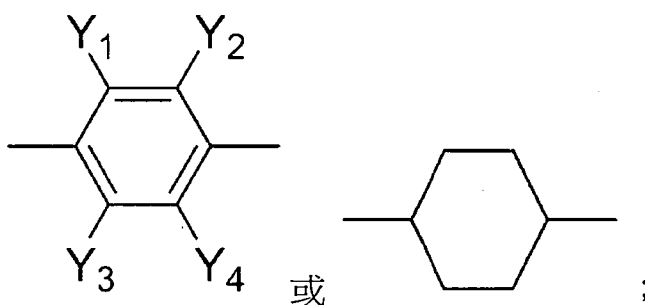
【0014】 為實現上述目的，提供一種如下述化學式1所示的苯二胺衍生物其製備方法。

【化學式1】



(上述化學式1中R₁為

當n=0時，X₁為碳數12至20的烷基末端基，當n=1時，X₁為CH₂連接基；n為0或1；X₂為選自-O-或-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂-的連接基；



Z₁及Z₂分別為單鍵，

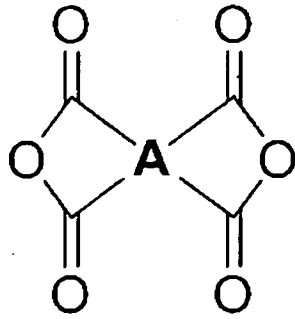
Y₁、Y₂、Y₃、Y₄分別為H或F；

Z₃選自烷基、氟基、烷氧基、全氟烷基、全氟烷氧基；a為0至5之間的值）。

【0015】 提供一種液晶顯示裝置的垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂的製備方法，其包括：

(a) 在溶劑中，將上述化學式1所示側鏈型二胺化合物與、下述化學式2所示的四羧酸酐及化學式3所示無側鏈的二胺化合物進行反應，而製備聚醯胺酸類嵌段共聚物的步驟；及

【化學式2】



上述化學式2所示的環脂肪族酸二酐為選自：

1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐、反-3,7-二丁基環辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、5-(2,5-二氧基四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烯-2:3、5:6-二酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5-甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5-乙基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-7-甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-7-乙基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-8-甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-8-乙基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5,8-二甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧基四氫呋喃)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]-

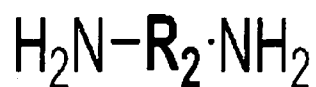
辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'-二酮)的一種或其組合，但並不限於此。

【0016】 並且，上述化學式2所示的芳香族酸二酐為選自：

均苯四甲酸二酐、4,4'-鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基砒烷四甲酸二酐、3,3',4,4'-四苯基砒烷四甲酸二酐、1,2,3,4-呋喃四甲酸二酐、4,4'-雙(3,4-二羧酸基苯氧基)二苯硫醚二酐、4,4'-雙(3,4-二羧酸基苯氧基)二苯基砒二酐、4,4'-雙(3,4-二羧酸基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟異丙基二酞酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、雙(鄰苯二甲酸)氧化膦二酐、對苯-雙(三苯基鄰苯二甲酸)二酐、間苯-雙(三苯基鄰苯二甲酸)二酐、雙(三苯基鄰苯二甲酸)-4,4'-二苯醚二酐、雙(三苯基鄰苯二甲酸)-4,4'-二苯甲烷二酐、乙二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、丙二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、1,6-己二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、1,8-辛二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷-雙(脫水偏苯三酸酯)的一種或其組合，但並不限於此。

【0017】

【化學式3】



上述化學式3所示的二胺為選自：

對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯乙烷、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯砒、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、4,4'-二氨基苯醌

替苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、9,9-雙(4-氨基苯基)-10-氫基蒽、2,7-二氨基苈、9,9-雙(4-氨基苯基)苈、4,4'-亞甲基-雙(2-氨基苯胺)、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基聯苯、2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基聯苯、3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基聯苯、1,4,4'-(對苯異丙酯)雙苯胺、4,4'-(間苯異丙酯)雙苯胺、2,2'-雙[4-(4-氨基-2-三氟苯氧基)苯]六氟丙烷、4,4'-二氨基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、4,4'-雙[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟聯苯、二(4-氨基苯)聯苯胺、1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-胺、1,1-間苯二甲胺、1,3-丙二胺、四甲撐二胺、戊撐二胺、己撐二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、1,4-二氨基環己烷、異佛爾酮二胺、四氫二聚環戊二烯基二胺、三環[6.2.1.0^{2,7}]-十一碳烯二甲基二胺、4,4'-亞基雙環己胺、1,3-雙(氨基)環己烷等脂肪族或環脂肪族二胺；

2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基吡啶、5,6-二氨基-2,3-二氫基吡嗪、5,6-二氨基-2,4-二羥基吡啶、2,4-二氨基-6-二甲氨基-1,3,5-三嗪、1,4-雙(3-氨基丙基) 呱嗪、2,4-二氨基-6-異丙氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-s-三嗪、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-2-乙烯基-s-三嗪、2,4-二氨基-5-苯基噁唑、2,6-二氨基嘌呤、5,6-二氨基-1,3-二甲基脲嘧啶、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、6,9-二氨基-2-乙氧基嘧啶尿酸、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基呱水合物、3,6-

二氨基吡啶、雙(4-氨基苯基)苯胺、1-(3,5-二氨基苯基)-3-十二烷基琥珀醯亞胺、1-(3,5-二氨基苯基)-3-十八烷基琥珀醯亞胺的一種或其組合。

(上述化學式2及化學式3中，A為構成四羧酸的四價有機基；R₂為無側鏈的二價有機基。)

【0018】 (b)將反應上述化學式2及化學式3而製備的聚醯胺酸類嵌段共聚物進行熱處理，通過脫水閉環反應轉變成聚醯亞胺的步驟。

【0019】 並且，本發明提供一種包括上述液晶配向膜的液晶顯示元件。

【0020】 下面詳細說明本發明。

【0021】 本發明的液晶配向材料為了減少聚合時由於側鏈而發生的立體阻礙，如上述化學式1所示在各個苯環上將兩個氨基取代，並在氨基被取代的兩個苯環上連接甲基以使液晶更為均勻地配向，並顯著提高了對有機溶劑的可溶性及透明性。此時側鏈為了簡易調節預傾角，具備如上述化學式1所示的烷基鏈、芳香族、環脂肪族。通過這種結構，使側鏈具備環脂肪結構時，可改善由於摩擦(Rubbing)而粘附性降低的問題，具有這種效果。

【0022】 上述化學式1中這些側鏈設計成能夠實現本發明目的。位於側鏈末端的烷基鏈可減少表面張力，並且在分子鏈之間形成有機溶劑滲入的空間從而增加溶解性。

【0023】 並且脂肪族的環不僅能夠支撐液晶分子，還將堅硬的核與末端的烷基連接成如液晶一樣的條形，而液晶位於側鏈周圍時，通過與液晶側面的相互作用提高液晶配向性。

【0024】 並且具備側鏈的聚醯亞胺樹脂，根據液晶分子長軸的平均長度與所需預傾角大小，決定二胺側鏈的長度及側鏈間隔的長度。本發明可通過調節這些因素，而調節聚醯亞胺類共聚物的性質。

【0025】 上述製備方法的步驟（a）中的溶劑為選自由N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基亞砜（DMSO）、二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、六甲基磷醯三胺、六甲基磷醯胺、四氫噻吩砜、四甲基脲、對氯苯酚、對溴苯酚、2-氯-4-羥基甲苯、二噁烷、四氫呋喃（THF）、以及環己酮組成的組中的一種以上的非活性溶劑。有機溶劑的使用量，通常調節成固形粉（二胺及二酐化合物）的總量占反應溶液總量的0.1至30重量百分比為佳。

【0026】 特徵在於，通過本發明的上述製備方法製備的聚醯亞胺樹脂，重均分子量為1,000至200,000的液晶顯示裝置的液晶配向劑用聚醯亞胺樹脂。

【0027】 並且，特徵在於，本發明中上述聚醯亞胺樹脂的側鏈長度為液晶分子長軸長度的0.8倍至1.5倍，側鏈間的長度為液晶分子長軸長度的1.5倍至3.5倍。

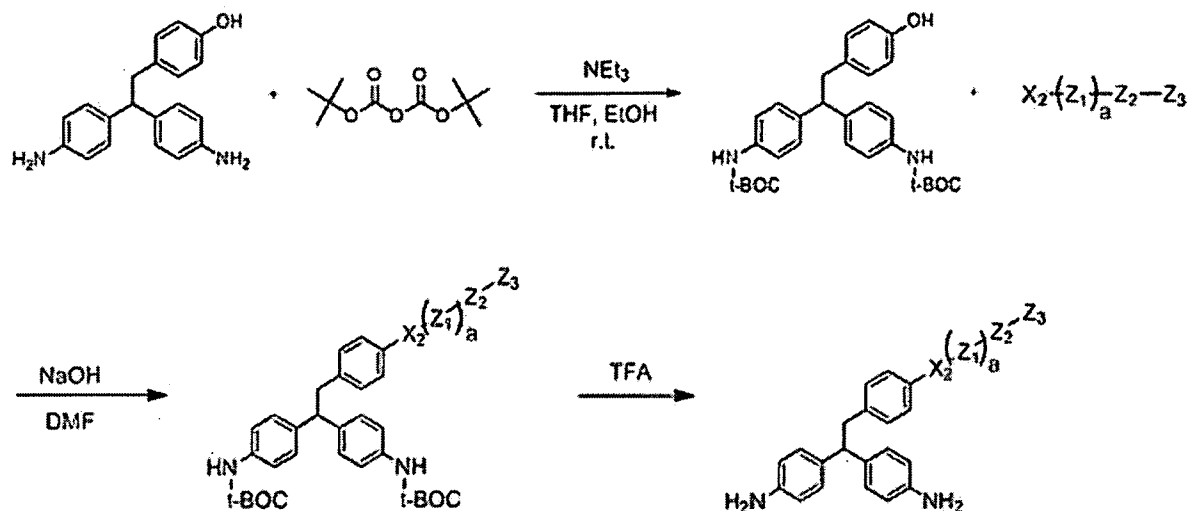
【0028】 並且，本發明提供一種利用上述液晶顯示裝置的液晶配向劑用聚醯亞胺樹脂而製備的液晶配向膜及包含它的液晶顯示元件。

【0029】 下面詳細說明本發明的液晶配向劑用側鏈型二胺聚醯亞胺樹脂的製備方法。

【0030】 上述化學式1的二胺化合物可通過反應式1或反應式2的方法製備。

【0031】 首先，當化學式1中 $n=1$ 時，反應式1中各步驟的製備方法如下。

【反應式1】



【0032】

第一步驟

在反應容器中加入4-(2,2-雙(4-氨基苯基)乙基)苯並加入二氯甲烷進行溶解。滴加二碳酸二叔丁酯後攪拌，在反應容器中加入水而完成反應後，提取二氯甲烷，然後蒸發全部有機溶劑。將製得混合物用柱層析法(column chromatography) (二氧化矽，己烷/醋酸乙酯=1/1) 進行分離而製取嫩黃色固體二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸。

【0033】

第二步驟

連接部X₂為醚基團(-O-)，酯基團(-COO-)等連接基，這些連接基可通過通常使用的有機合成法製備。

【0034】 具體來說，在醚及酯中對應的鹵素X₃被取代的苯衍生物、或鹵素X₃被取代的烷基衍生物、與包括連接部X₂的羥基衍生物，在鹼性條件下進行反應。

【0035】 作為典型的合成例，若要製備醚基團，在反應容器中將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)-二羧酸溶解在二甲基甲醯胺(DMF)中，加入氫氧化鈉(NaOH)，在室溫進行反應，然後將要連接的鹵元素取代化

合物溶解在二甲基甲醯胺(DMF)中後，進行反應而製備。若要製備酯基團，則在反應容器中將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸溶解在氯甲烷中，加入羧酸取代化合物、二環己基碳二亞胺(DCC)(3.68g, 17.86mmol)、4-二甲氨基吡啶(DMAP) (0.22g, 1.79mmol) ，在室溫進行反應而製備。

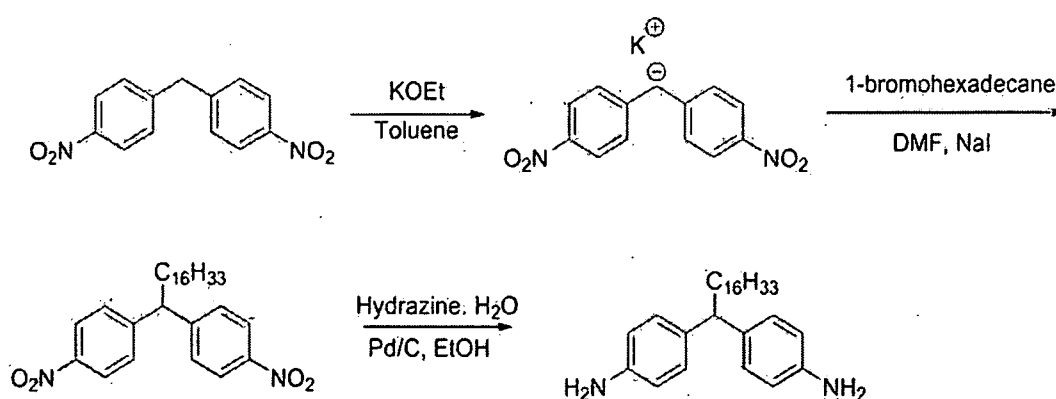
【0036】

第三步驟

在前一步驟中在叔丁氧羰基保護基中加入三氟乙酸(TFA)後，脫保護基而製取所需二胺化合物。

【0037】 並且，當化學式1中n=0時，反應式2的各步驟的製備方法如下。

【反應式2】



【0038】

第一步驟

加入雙(4-硝基苯基)甲烷後用N₂取代後，溶解在甲苯中，並降溫為0°C。將乙醇鉀溶解在5ml乙醇(EtOH)中後，緩慢滴加到降溫為0°C的溶液中。升溫為室溫後攪拌4小時，然後過濾並將濾出的固體用甲苯清洗後，在真空乾燥箱中乾燥14小時，而製取青紫色固體即雙(4-硝基苯基)甲烷、鉀鹽。

【0039】

第二步驟

構築單鍵可使用很多種方法，例如可使用格氏（Grignard）反應、傅-克反應（Friedel-Crafts）醯化方法、凱惜納（Kishner）還原方法等普通有機合成法，進行適當連接。

【0040】 具體說，將雙(4-硝基苯基)甲烷、鉀鹽溶解在二甲基甲醯胺(DMF)後，降溫為0°C。緩慢滴加1-溴十六烷。升溫為室溫攪拌12小時。用柱層析法製取(4,4'-十七烷-1,1-二基)雙(硝基苯)。

【0041】

第三步驟

用於將二硝基化合物還原的方法沒有特別限制，通常作為催化劑使用鈀碳、二氧化鉑、雷尼鎳、鉑黑、銻鋁、硫化鉑碳等，並在乙酸乙酯、甲苯、四氫呋喃、二噁烷、醇類等溶劑中，通過氫氣、聯氨、氯化氫等進行。

【0042】 具體說，將(4,4'-十七烷-1,1-二基)雙(硝基苯)溶解在乙醇（EtOH）中後，緩慢加入5重量百分比Pd/C。滴加多量水合肼。在室溫攪拌2小時後進行過濾除去Pd/C後，減壓蒸餾溶劑而去除，並用水（H₂O）與乙酸乙酯（EA）進行提取後，用柱層析法製取(4,4'-十七烷-1,1-二基)雙(二苯胺)。

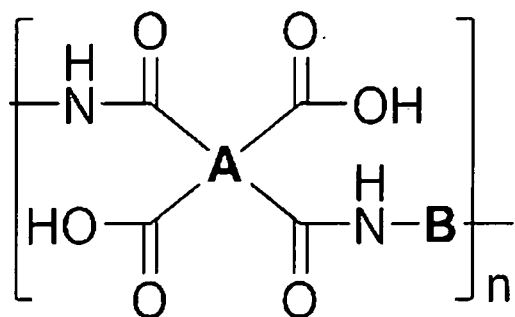
【0043】

下面，提供使用化學式1的二胺化合物製備的聚醯亞胺樹脂及其製備方法。

根據本發明的用化學式1製備聚醯亞胺樹脂的步驟，其特徵在於，包括：

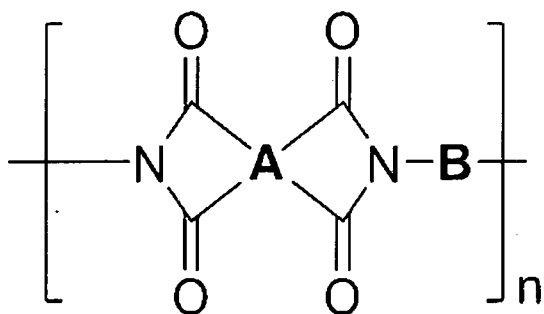
(a) 在溶劑中，將上述化學式1所示側鏈型二胺化合物與、化學式2所示的四羧酸酐及化學式3所示無側鏈的二胺化合物進行反應，而製備下述化學式4的聚醯胺酸類嵌段共聚物的步驟；及

【化學式4】



(b) 將上述聚醯胺酸類嵌段共聚物進行熱處理，通過脫水閉環反應轉變成化學式5所示的聚醯亞胺的步驟。

● 【化學式5】



(上述化學式4及化學式5中A為構成四羧酸的四價有機基;B為構成來自化學式1及化學式3的二胺的二價有機基)

● 【0044】 作為具體的例，將上述化學式1的側鏈型二胺化合物與上述化學式3的二胺，溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮的反應溶液，維持5°C，並在氮氣氣氛下緩慢滴加上述化學式2的四羧酸二酐後，在室溫攪拌6小時而製備聚醯胺酸類嵌段共聚物。此時，可利用乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚等纖維素溶劑調節粘度。

● 【0045】 然後，本發明將聚醯胺酸類嵌段共聚物用100至250°C溫度熱處理30分至2小時，通過脫水閉環反應轉變成聚醯亞胺。

【0046】 並且，也可以在有鹼性催化劑與酸酐的條件下，將聚醯胺酸在0至180℃下攪拌1至100小時，通過化學的二胺化反應而轉變成聚醯亞胺。製得的聚醯亞胺溶液利用如在合成上述聚醯胺酸時所提及一樣的沉澱分離法為佳。

【0047】 在製備上述聚醯胺酸時使用的溶劑，只要是能夠溶解聚醯胺酸就沒有特別限制，作為具體的例子，有N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、二甲基亞砜（DMSO）、二甲基乙醯胺、 γ -丁內酯、六甲基磷醯三胺、六甲基磷醯胺、四氫噻吩砜、四甲基脲、對氯苯酚、對溴苯酚、2-氯-4-羥基甲苯、二噁烷、四氫呋喃（THF）、環己酮等。並且即使是不能溶解聚醯胺酸的溶劑，只要不會析出生成的聚醯胺酸，可與上述溶劑混合使用。進而由於有機溶劑中的水會阻礙聚合反應並對所生成的聚醯胺酸進行水解，因此使用脫水乾燥的有機溶劑為佳。

【0048】 在聚醯胺酸製備步驟中的四羧酸酐中A是四價有機基。作為具體的例子，有3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐（BPDA）、1,2,4,5-均苯四甲酸二酐（PMDA）、環丁烷四甲酸二酐（CBDA）及4-(2,5-二氧化四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二甲酸酐（TDA）等。

【0049】 並且，上述化學式4或化學式5中帶氮原子的二胺是構成上述化學式1的二價有機基。與位於二胺側鏈末端的亞甲基相連接的苄基衍生物可具備液晶配向性，大量包括芳香族的主鏈與側鏈二胺、及四羧酸酐可增加表面極性，同時降低配向膜的表面張力從而對預傾角的調節有影響。並且，與二胺相連的苄基形成有機溶劑能夠滲入鏈之間的空間，從而增加溶解性。

【0050】 並且，上述化學式4或化學式5中帶氮原子的二胺化合物，可使用來自化學式3（無側面取代基的二胺化合物）中的二價有機基。具體有4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、4,4'-亞甲基雙環己烷胺(PACM)、4,4'-亞甲基-2-甲基環己胺(ANCAMINE)、4,4'-亞甲基二苯胺、二氨基二苯甲酮、4,4'-亞甲基二苯基二胺(MDA)、4,4'-六氟異丙基二苯基二胺(6FDA)、對苯二胺(p-PDA)等。

【0051】 為了製取聚醯胺酸而在有機溶劑中反應四羧酸二酐成分與二胺成分時，通常保持5°C至100°C為佳。若溫度很高，雖然可快速完成聚合，但高分子分子量會變得過高，因此要慎重。並且，反應濃度在5%至30%重量百分比時，可進行均勻地攪拌而製取所需分子量。製備的聚醯胺酸可利用反應溶液稀釋後使用，也可通過沉澱分離進行再溶解後使用。對於沉澱分離中使用的不良溶劑沒有特別限制，可舉例甲醇、乙醇、己烷、丙酮、丁基溶纖劑、丁酮、甲苯、苯、乙醚等。通過加入不良溶劑而形成的聚醯胺酸沉澱，進行過濾、清洗而分離後，在常壓或減壓條件下，室溫乾燥或加熱乾燥而製得固形粉。

【0052】 在上述聚醯亞胺側鏈型中二價有機基 R_2 用於對聚醯亞胺增添液晶配向性、溶解性及膜穿透性等功能，無側鏈的二價有機基 R_2 則用於調節側鏈間間距而決定側鏈基團的分佈率。上述化學式7及化學式8中 n 為1至10中的整數，更優先為2至4。

【0053】 上述側鏈型中二價有機基 R_2 的側鏈長度，設計成液晶分子長軸平均長度的0.8至1.5倍為佳，並且側鏈間的長度設計成液晶分子長軸長度的1.5倍至3.5倍，並且需要選擇性地決定無側鏈的二價有機基 R_2 的類型與使用量。通過上述方法聚醯亞胺具備良好的配向性，並且可製備在溶解性、膜穿透性、化學穩

定性上具備良好的性質的特定結構的聚醯亞胺樹脂。上述聚醯亞胺樹脂的重均分子量優先為1,000至200,000。

【0054】 並且，本發明提供一種利用上述聚醯亞胺樹脂的液晶配向膜，上述液晶配向膜在圖案化的基板上塗布包括上述聚醯亞胺化合物的配向液後進行燒制而成。在上述配向液中使用的溶劑，只要是通常用於液晶配向液且可溶解上述聚醯亞胺化合物即可，沒有特別限制，在配向液中包含1至30重量百分比的上述聚醯亞胺化合物為佳。

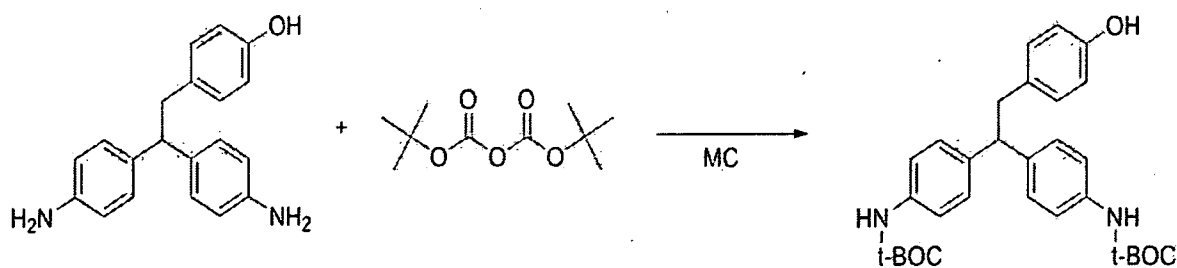
【0055】 本發明的液晶配向膜具有良好的液晶配向性與磨擦(Rubbing)耐性，並且電壓保持率、對比度高，並且用於降低電荷累積的液晶預傾角的調節比較簡易，利用側鏈型二胺化合物可最大限度提高液晶分子與聚醯亞胺側鏈之間的相互作用效果，而具備90°C預傾角，從而可獲得均勻穩定的配向性。

【0056】 下面，參照下述實施例詳細敘述本發明，但本發明的範圍並不限於上述實施例。

【0057】

【合成例1】

合成二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸
(di-tert-butyl((2-(4-hydroxyphenyl)ethane-1,1-diyl)bis(4,1-phenylene))dicarbamate)



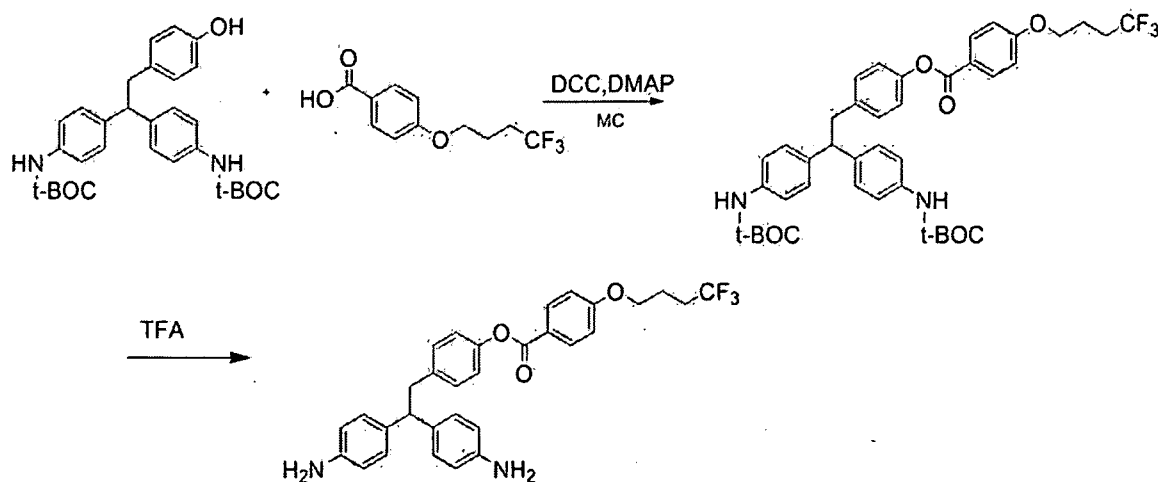
在反應容器中加入4-(2,2-雙(4-氨基苯)乙基)苯 (15.0, 49.3mmol) 後，再加入二氯甲烷 (20mL) 進行溶解。在冰浴的反應容器中滴加二羧酸二叔丁酯 (24.9mL, 108.4mmol) 後室溫攪拌12小時。在反應容器中加水而完成反應後，提取二氯甲烷，然後蒸發全部有機溶劑。將製得混合物用柱層析法 (二氧化矽，己烷/醋酸乙酯=1/1) 進行分離而製取嫩黃色固體 (14.9g, 61%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.20 (d, 4H), 7.06 (d, 4H), 6.81 (d, 2H), 6.61 (d, 2H), 6.35 (s, 2H), 4.50 (s, 1H), 1.53 (s, 18H)。

【0058】

合成4-(2,2-雙(4-氨基苯)甲基)苯4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸

(4-(2,2-bis(4-aminophenyl)methyl)phenyl 4-(4,4,4-trifluorobutoxy)benzoate)



在反應容器將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(9g, 17.86mmol)溶解在二氯甲烷(200mL)中，加入4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸(4.43, 17.86mmol)、二環己基碳二亞胺(DCC)(3.68g, 17.86mmol)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)(0.22g, 1.79mmol)，在室溫反應12小時而製備4-(2,2-雙(4-叔丁氧羰基)甲基)苯4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸 (9g, 68%)。在0°C下加入4-(2,2-雙(4-叔丁氧羰基)甲基)苯 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸(7g, 9.5mmol)與三氟乙酸

(TFA)(40mL)後，反應1小時製取4-(2,2-雙(4-氨基苯)甲基)苯 4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酸 (4g, 78%)。

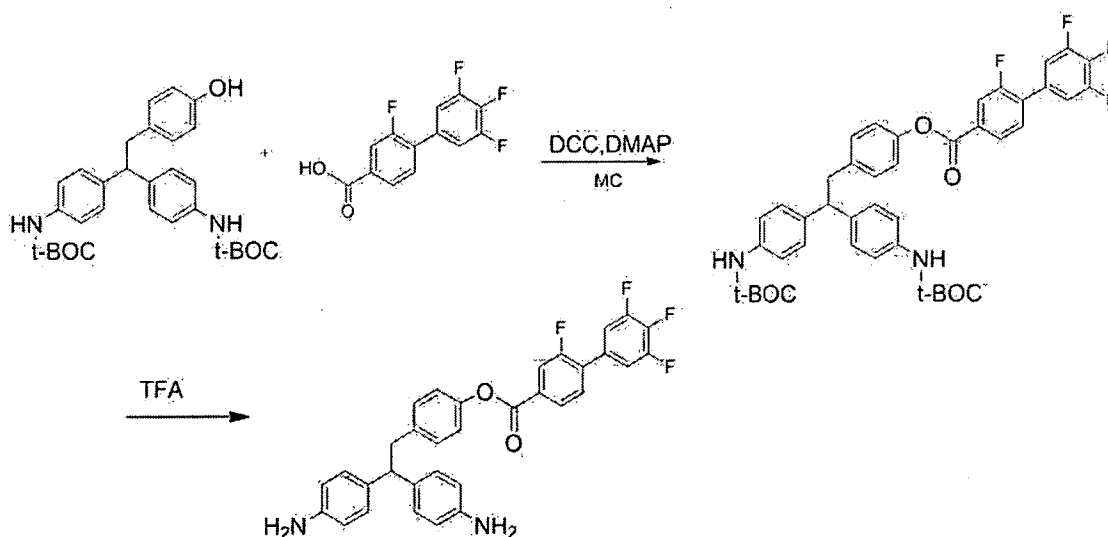
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 8.01 (d, 2H), 7.12 (m, 4H), 6.99 (d, 2H), 6.88 (d, 4H), 6.40 (d, 4H), 4.75 (s, 4H), 4.13 (t, 2H), 3.90 (t, 1H), 3.16 (d, 2H), 2.41 (m, 2H), 1.95 (m, 2H)。

【0059】

【合成例2】

合成4-(2,2-雙(4-氨基苯)乙基)苯2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-羧酸

(4-(2,2-bis(4-aminophenyl)ethyl)phenyl)2,3',4',5'-tetrafluoro-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate)



在反應容器中將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸 (9g, 17.86mmol)溶解在二氯甲烷 (200mL) 中，加入2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-羧酸 (4.83g, 17.86mmol)、二環己基碳二亞胺(DCC) (3.68g, 17.86mmol)、4-二甲氨基吡啶(DMAP) (0.22g, 1.79mmol)，在室溫反應12小時而製備4-(2,2-雙(4-叔丁氧羰基)乙基)苯2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-羧酸 (9g, 67%)。

在0°C下加入4-(2,2-雙((4-叔丁氧羰基)氨基)苯基)乙基)苯2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-羧酸 (9g, 11.97mmol) 與三氟乙酸(TFA) (50mL) 後，反應1小時製取4-(2,2-雙(4-氨基苯基)乙基)苯2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-羧酸 (5g, 74%)。

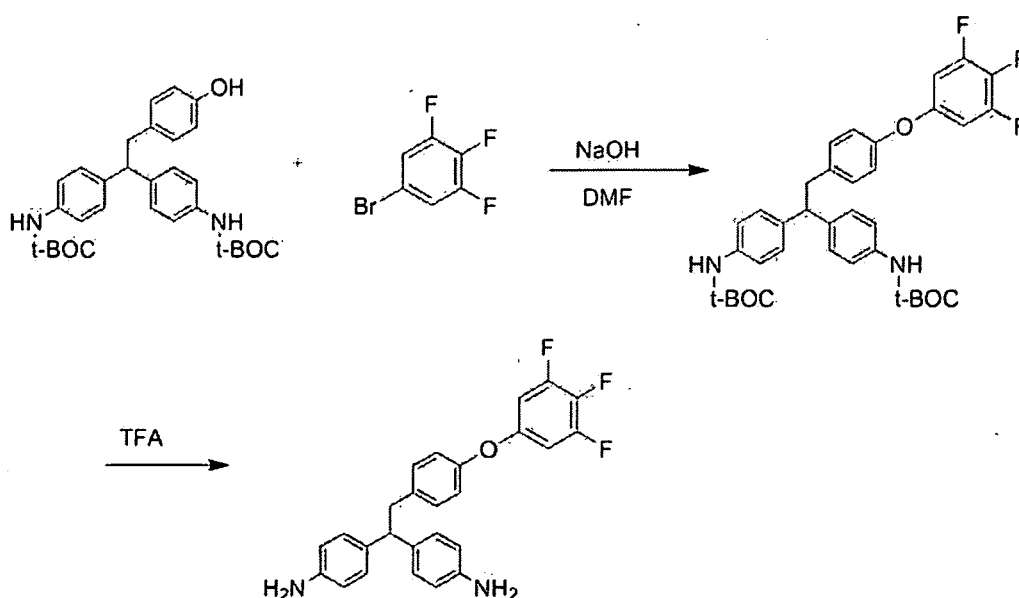
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ8.19 (dd, 1H), 7.99 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.27-7.21 (m, 6H), 6.95 (d, 4H), 6.34 (d, 4H), 4.44 (t, 1H), 3.9(s, 4H, NH), 3.17(d, 2H)。

【0060】

【合成例3】

合成4,4'-(2-(4-(3,4,5-三氟苯氧基) 苯基) 乙烷-1,1-二基)二苯胺

(4,4'-(2-(4-(3,4,5-trifluorophenoxy)phenyl)ethane-1,1-diyl)dianiline)



在反應容器將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(5g, 9.9mmol)溶解在二甲基甲醯胺(DMF)(100mL)中，加入氫氧化鈉(NaOH)(1.6g, 39.6mmol)並在室溫反應1小時後，將5-溴-1,2,3-三氟苯(2.1g, 9.9mmol)用二甲基甲醯胺(DMF)溶解後加入，反應5小時而製備二叔丁基(2-(4(3,4,5-三氟苯氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(5.5g, 87%)。在0°C下加入將二叔丁基(2-(4(3,4,5-三氟苯氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(5.5g,

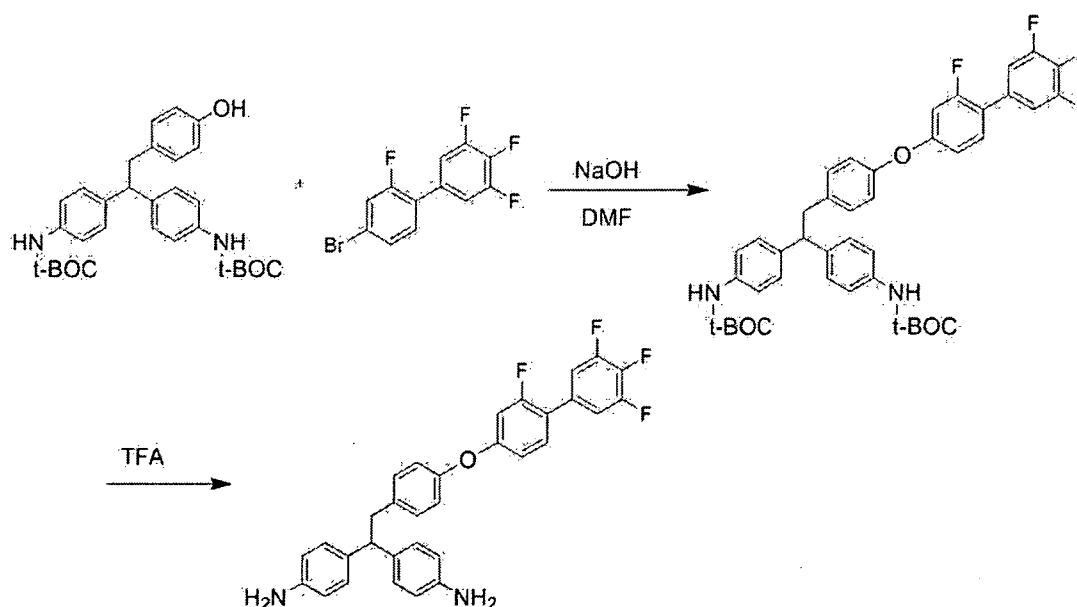
8.66mmol) 與三氟乙酸(TFA) (30mL) 後，反應1小時而製取4,4'-(2-(4-(3,4,5-三氟苯氧基) 苯基) 乙烷-1,1-二基) 二苯胺化合物 (3g, 80%)。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ 7.58 (t, 1H), 7.09 (d, 2H), 6.88 (m, 7H), 6.34 (d, 4H), 4.75 (s, 4H), 3.86 (t, 1H), 3.13 (d, 2H)。

【0061】

【合成例4】

合成4,4'-(2-(4-((2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-基)氧基) 苯基) 乙烷-1,1-二基) 二苯胺 (4,4'-(2-(4-((2,3',4',5'-tetrafluoro-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)phenyl)ethane-1,1-diyl)dianiline)



在反應容器中將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸 (5g, 9.9mmol) 溶解在二甲基甲醯胺(DMF) (100mL) 中，加入氫氧化鈉(NaOH) (1.6g, 39.6mmol) 並在室溫反應1小時後，將4-溴-2,3',4',5'-四氟-1-1'-聯苯 (3.02g, 9.9mmol) 用二甲基甲醯胺(DMF) 溶解後加入，反應5小時而製備二叔丁基(2-(4(2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-基)氧基) 苯基) 乙烷-1,1-二基) 雙(4,1-亞苯基) 二羧酸 (5g, 73%)。在0°C 下加入二叔丁基(2-(4(2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-基)

氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(5g, 7.23mmol)與三氟乙酸(TFA)(30mL)後,反應1小時製取4,4'-(2-(4-((2,3',4',5'-四氟-[1,1'-聯苯]-4-基)氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)二苯胺(3g, 72%)化合物。

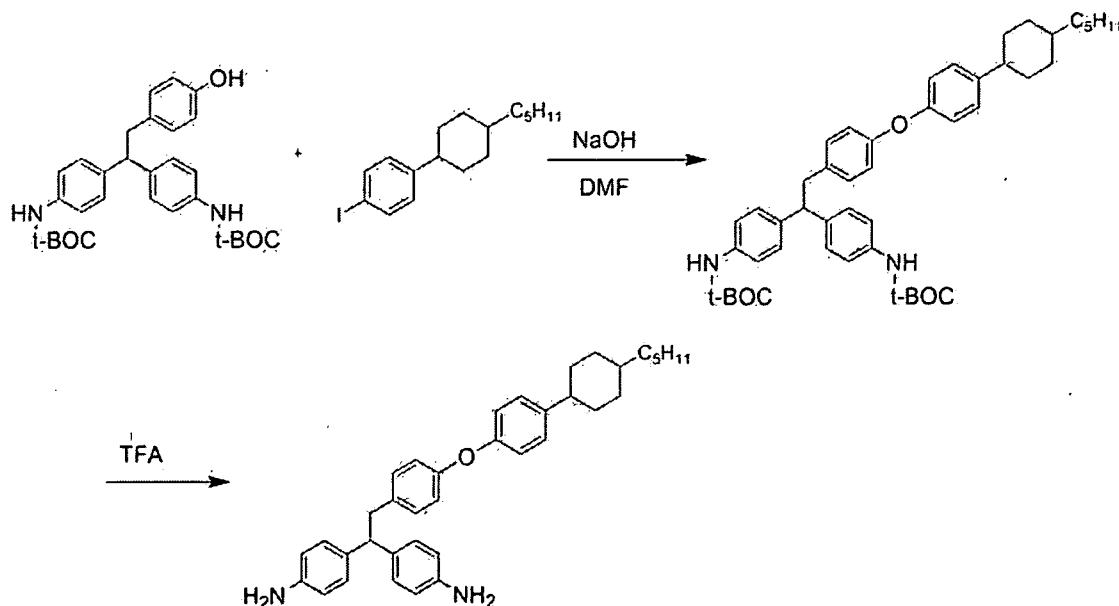
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.00 (dd, 1H), 7.36-7.27 (m, 5H), 7.14 (d, 2H), 7.02-6.95 (m, 5H), 6.34 (d, 4H), 4.44 (t, 1H), 3.9(s, 4H, NH), 3.17(d, 2H)。

【0062】

【合成例5】

合成4,4'-(2-(4-(4-(4-戊基環己基)苯氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)二苯胺

(4,4'-(2-(4-(4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy)phenyl)ethane-1,1-diyl)dianiline)



在反應容器中將二叔丁基(2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(5g, 9.9mmol)溶解在二甲基甲醯胺(DMF)(100mL)中,加入氫氧化鈉(NaOH)(1.6g, 39.6mmol)並在室溫反應1小時後,將1-碘-4-(4-戊基環己基)苯(3.53g, 9.9mmol)用二甲基甲醯胺(DMF)溶解後加入,反應5小時而製備二叔丁基(2-(4-(4-(4-戊基環己基)苯氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(6g, 81%)。在 0°C 下加入二叔丁基(2-(4-(4-(4-戊基環己基)苯氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)

雙(4,1-亞苯基)二羧酸 (6g, 8.02mmol) 與三氟乙酸(TFA) (30mL) 後, 反應1小時製取4,4'-(2-(4-(4-(4-戊基環己基)苯氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)二苯胺 (3g, 77%) 化合物。

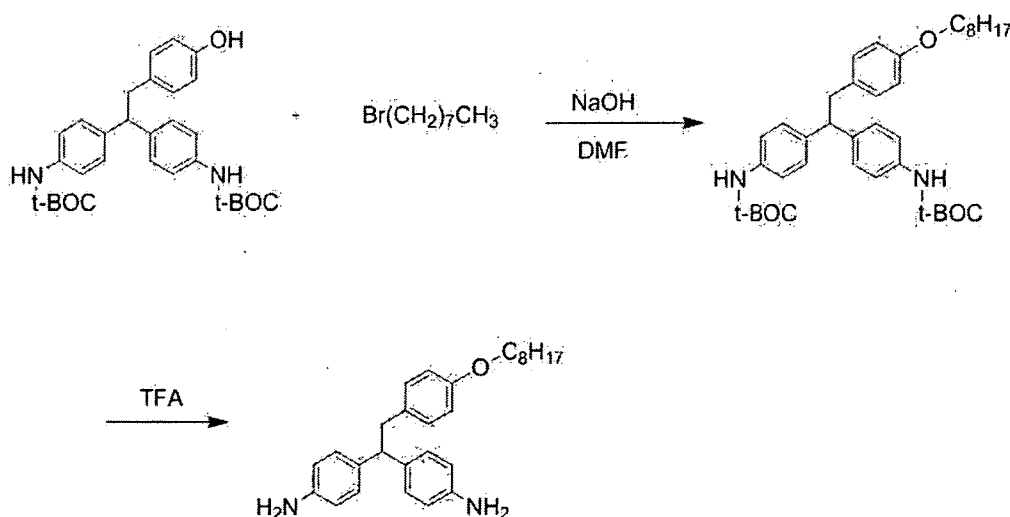
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.33-7.35 (m, 6H), 7.14 (d, 2H), 6.95 (d, 4H), 6.34 (d, 4H), 4.44 (t, 1H), 3.9(s, 4H, NH), 3.17(d, 2H), 2.72 (m, 1H), 1.86-1.25 (m, 17H), 0.89 (t, 3H)。

【0063】

【合成例6】

合成4,4'-(2-(4-(辛氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)二苯胺

(4,4'-(2-(4-(octyloxy)phenyl)ethane-1,1-diyl)dianiline)



在反應容器中將二叔丁基((2-(4-羥基苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(5g, 9.9mmol)溶解在二甲基甲醯胺(DMF) (100mL) 中, 加入氫氧化鈉(NaOH) (1.6g, 39.6mmol) 在室溫反應1小時後, 將1-溴辛烷 (1.91g, 9.9mmol) 用二甲基甲醯胺(DMF)溶解後加入, 反應5小時而製備二叔丁基(2-(4-(辛氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸 (4g, 66%)。在 0°C 下加入二叔丁基((2-(4-(辛氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)雙(4,1-亞苯基)二羧酸(4g, 6.53mmol)與三氟乙酸(TFA)

(30mL)後，反應1小時製取4,4'-(2-(4-(辛氧基)苯基)乙烷-1,1-二基)二苯胺(2g, 80%)化合物。

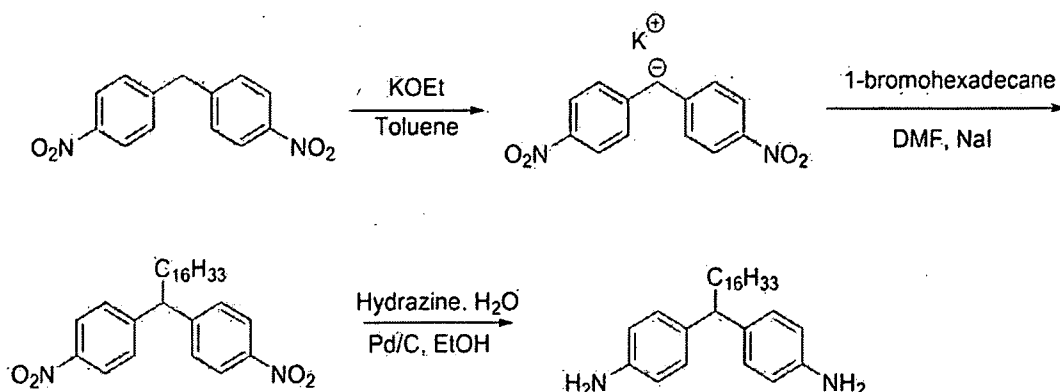
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 7.18 (d, 2H), 6.95 (d, 4H), 6.86 (d, 2H), 6.34 (d, 4H), 4.44 (t, 1H), 4.11 (t, 2H), 3.9(s, 4H, NH), 3.17(d, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.43-1.26 (m, 10H), 0.89 (t, 3H)。

【0064】

【合成例7】

合成4,4'-(十七烷-1,1-二基)二苯胺

(4,4'-(heptadecane-1,1-diyl)dianiline)



在反應容器中，將雙(4-硝基苯基)甲烷(10g, 38.7mmol)，用 N_2 取代後，溶解在甲苯(100ml)，降溫為 0°C 。將乙醇鉀(3.25g, 38.7mmol)用乙醇(EtOH)(5ml)溶解後，緩慢滴加到降溫為 0°C 的溶液中。升溫為室溫並攪拌4小時後過濾，將濾出的固體用甲苯清洗後，在真空乾燥箱中乾燥14小時而製取青紫色的固體雙(4-硝基苯基)甲烷、鉀鹽(10.35g, 90%)。將雙(4-硝基苯基)甲烷與鉀鹽(10g, 33.6mmol)溶解在二甲基甲醯胺(DMF)後降溫為 0°C 。緩慢滴加1-溴十六烷(11.29g, 36.99mmol)。升溫為室溫攪拌12小時。用柱層析法製取4,4'-(十七烷-1,1-二基)雙(硝基苯基)(11.37g, 70%)。將4,4'-(十七烷-1,1-二基)雙(硝基苯基)(10g, 20.7mmol)溶解在乙醇(EtOH)(100ml)中，緩慢加入Pd/C(5wt.%)。

第 24 頁，共 38 頁(發明說明書)

大量滴加水合肼(hydrazine) (41.44g, 828mmol)。在室溫攪拌2小時後過濾而去除Pd/C, 然後通過減壓蒸餾而去除溶劑, 用水(H₂O)與乙酸乙酯(EA)提取三次後, 用柱層析法製取4,4'-(十七烷-1,1-二基)二苯胺 (7g, 89%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ6.95 (d, 4H), 6.34 (d, 4H), 3.96 (t, 1H), 3.9 (s, 4H), 1.89 (q, 2H), 1.33-1.25 (m, 14H), 0.8 (t, 3H)。

【0065】

【實施例1】

將4,4'-亞甲基二苯胺(2.97g, 15.0mmol)及在上述合成例1中製取的二苯胺(2.00g, 3.7mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(31.41g)的反應溶液, 保持室溫, 並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.83g, 9.4mmol)及均苯四甲酸二酐(2.04g, 9.4mmol)溶解在γ-丁內酯(18.69g)的反應溶液, 反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0066】

【實施例2】

將對苯二胺(1.62g, 15.0mmol)及在上述合成例1中製取的二苯胺(2.00g, 3.7mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(26.62g)的反應溶液, 保持室溫, 並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.83g, 9.4mmol)及均苯四甲酸二酐(2.04g, 9.4mmol)溶解在γ-丁內酯(15.84g)的反應溶液, 反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0067】

【實施例3】

將4,4'-亞甲基二苯胺(1.48g, 7.5mmol)、對苯二胺(0.81g, 7.5mmol)及在上述合成例1中製取的二苯胺(2.00g, 3.7mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(29.02g)

的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.83g，9.4mmol)及均苯四甲酸二酐(2.04g，9.4mmol)溶解在 γ -丁內酯(17.26g)的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0068】**【實施例4】**

將4,4'-亞甲基二苯胺(1.48g，7.5mmol)、對苯二胺(0.81g，7.5mmol)及在上述合成例1中製取的二苯胺(2.00g，3.7mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(29.02g)的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐(2.10g，9.4mmol)及均苯四甲酸二酐(2.04g，9.4mmol)溶解在 γ -丁內酯(17.82g)的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0069】**【實施例5】**

將4,4'-亞甲基二苯胺(2.85g，14.4mmol)及在上述合成例2中製取的二苯胺(2.00g，3.6mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(30.45g)的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.76g，9.0mmol)及均苯四甲酸二酐(1.96g，9.0mmol)溶解在 γ -丁內酯(18.12g)的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0070】**【實施例6】**

將對苯二胺(1.55g，14.4mmol)及在上述合成例2中製取的二苯胺(2.00g，3.6mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(25.85g)的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.76g，9.0mmol)及均苯四甲酸二酐(1.96g，

9.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (15.38g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0071】

【實施例7】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.42g, 7.2mmol)、對苯二胺 (0.78g, 7.2mmol) 及在上述合成例2中製取的二苯胺(2.00g, 3.6mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(28.15g)的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.76g, 9.0mmol)及均苯四甲酸二酐 (1.96g, 9.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (16.75g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0072】

【實施例8】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.42g, 7.2mmol)、對苯二胺 (0.78g, 7.2mmol) 及在上述合成例2中製取的二苯胺(2.00g, 3.6mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(28.15g)的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐 (2.01g, 9.0mmol) 及均苯四甲酸二酐 (1.96g, 9.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (17.28g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0073】

【實施例9】

將4,4'-亞甲基二苯胺(3.65g, 18.4mmol)及在上述合成例3中製取的二苯胺(2.00g, 4.6mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (37.01g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.26g, 11.5mmol) 及均苯四甲酸二

酐 (2.51g, 11.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (22.02g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0074】**【實施例10】**

將對苯二胺 (1.99g, 18.4mmol) 及在上述合成例3中製取的二苯胺 (2.00g, 4.6mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (31.12g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.26g, 11.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.51g, 11.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (18.51g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0075】**【實施例11】**

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.83g, 9.2mmol)、對苯二胺 (1.00g, 9.2mmol) 及在上述合成例3中製取的二苯胺 (2.00g, 4.6mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (34.07g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.26g, 11.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.51g, 11.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (20.27g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0076】**【實施例12】**

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.83g, 9.2mmol)、對苯二胺 (1.00g, 9.2mmol) 及在上述合成例3中製取的二苯胺 (2.00g, 4.6mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (34.07g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐 (2.58g,

11.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.51g, 11.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (20.95g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0077】

【實施例13】

將4,4'-亞甲基二苯胺(3.00g, 15.1mmol)及在上述合成例4中製取的二苯胺(2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (31.69g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (1.86g, 9.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.06g, 9.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (18.85g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0078】

【實施例14】

將對苯二胺(1.64g, 15.1mmol)及在上述合成例4中製取的二苯胺(2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (26.84g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (1.86g, 9.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.06g, 9.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (15.97g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0079】

【實施例15】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.50g, 7.6mmol)、對苯二胺 (0.82g, 7.6mmol) 及在上述合成例4中製取的二苯胺(2.00g, 3.8mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(29.27g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(1.86g,

9.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.06g, 9.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (17.41g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0080】

【實施例16】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.50g, 7.6mmol)、對苯二胺 (0.82g, 7.6mmol) 及在上述合成例4中製取的二苯胺(2.00g, 3.8mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(29.27g)的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐 (2.12g, 9.5mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.06g, 9.5mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (17.97g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0081】

【實施例17】

將4,4'-亞甲基二苯胺(2.98g, 15.0mmol)及在上述合成例5中製取的二苯胺(2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (31.50g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (1.84g, 9.4mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.05g, 9.4mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (18.74g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0082】

【實施例18】

將對苯二胺(1.62g, 15.0mmol)及在上述合成例5中製取的二苯胺(2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (26.69g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (1.84g, 9.4mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.05g,

9.4mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (15.88g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0083】

【實施例19】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.49g, 7.5mmol)、對苯二胺 (0.81g, 7.5mmol) 及在上述合成例5中製取的二苯胺 (2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (29.09g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (1.84g, 9.4mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.05g, 9.4mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (17.31g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0084】

【實施例20】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.49g, 7.5mmol)、對苯二胺 (0.81g, 7.5mmol) 及在上述合成例5中製取的二苯胺 (2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (29.09g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐 (2.10g, 9.4mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.05g, 9.4mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (17.86g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0085】

【實施例21】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (3.81g, 19.2mmol) 及在上述合成例6中製取的二苯胺 (2.00g, 4.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (38.30g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.35g, 12.0mmol) 及均苯四甲

酸二酐 (2.62g, 12.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (22.78g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0086】

【實施例22】

將對苯二胺(2.08g, 19.2mmol)及在上述合成例6中製取的二苯胺(2.00g, 4.8mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (32.15g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.35g, 12.0mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.62g, 12.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (19.12g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0087】

【實施例23】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.90g, 9.6mmol)、對苯二胺 (1.04g, 9.6mmol) 及在上述合成例6中製取的二苯胺(2.00g, 4.8mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(35.22g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(2.35g, 12.0mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.62g, 12.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (20.95g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0088】

【實施例24】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.90g, 9.6mmol)、對苯二胺 (1.04g, 9.6mmol) 及在上述合成例6中製取的二苯胺(2.00g, 4.8mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(35.22g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐 (2.69g,

12.0mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.62g, 12.0mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (21.67g) 的反應溶液, 反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0089】

【實施例25】

將4,4'-亞甲基二苯胺(3.75g, 18.9mmol)及在上述合成例7中製取的二苯胺(2.00g, 4.7mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (37.85g) 的反應溶液, 保持室溫, 並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.32g, 11.8mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.58g, 11.8mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (22.51g) 的反應溶液, 反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0090】

【實施例26】

將對苯二胺(2.05g, 18.9mmol)及在上述合成例7中製取的二苯胺(2.00g, 4.7mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (31.79g) 的反應溶液, 保持室溫, 並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (2.32g, 11.8mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.58g, 11.8mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (18.91g) 的反應溶液, 反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0091】

【實施例27】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.88g, 9.5mmol)、對苯二胺 (1.02g, 9.5mmol) 及在上述合成例7中製取的二苯胺(2.00g, 4.7mmol)溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮(34.82g) 的反應溶液, 保持室溫, 並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(2.32g,

11.8mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.58g, 11.8mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (20.71g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0092】

【實施例28】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.88g, 9.5mmol)、對苯二胺 (1.02g, 9.5mmol) 及在上述合成例7中製取的二苯胺 (2.00g, 4.7mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (36.00g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐 (2.65g, 11.8mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.58g, 11.8mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (21.41g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0093】

【實施例29至56】

將實施例1至28中製取的聚醯胺酸溶液用混合 γ -丁內酯及丁基溶纖劑而成的溶劑進行溶解，形成濃度5重量百分比的溶液，並用0.1 μ m的篩檢程式過濾而製備聚醯亞胺液晶配向劑。

【0094】

【比較例1】

將4,4'-亞甲基二苯胺 (1.52g, 7.7mmol)、對苯二胺 (0.83g, 7.7mmol) 及膽甾烷-3-醇、3,5-二氨基苯甲酸甲酯 (2.00g, 3.8mmol) 溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮 (29.51g) 的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 (1.88g, 9.6mmol) 及均苯四甲酸二酐 (2.09g, 9.6mmol) 溶解在 γ -丁內酯 (17.56g) 的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0095】

【比較例2】

將4,4'-亞甲基二苯胺（1.52g，7.7mmol）、對苯二胺（0.83g，7.7mmol）及膽甾烷-3-醇、3,5-二氨基苯甲酸甲酯（2.00g，3.8mmol）溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮（30.46g）的反應溶液，保持室溫，並且2小時緩慢滴加將2,3,5-環四羧酸二酐（2.14g，9.6mmol）及均苯四甲酸二酐（2.09g，9.6mmol）溶解在 γ -丁內酯（18.12g）的反應溶液，反應6小時而製取聚醯胺酸溶液。

【0096】**【比較例3至4】**

將比較例1至2中製取的聚醯胺酸溶液，利用與實施例29至56的製備方法相同的方法而製備液晶配向劑。

【0097】**【實施例57】**

1) 形成聚醯亞胺配向膜

將上述實施例29至56及比較例3至4中製取的液晶配向劑，利用旋轉塗布法（spinner），塗布在透明導電膜被圖案化的玻璃基板上。塗布後，在100°C下預燒30分鐘，在250°C下燒制1小時而製取具備膜厚為700Å的聚醯亞胺配向膜的基板。

【0098】

2) 製備液晶顯示元件

如上製作的具備液晶配向膜的兩張基板的配向膜面不進行摩擦（Rubbing），而相隔一定間隔（液晶層間隙）面向佈置兩張基板，用密封劑粘接兩張基板的邊緣部，通過基板表面及密封劑形成的盒間隙內注入並充填液晶，封閉注入孔而完成了液晶面板。並且液晶面板的表面即構成液晶面板的各個基板的反對面上，

粘接偏光板而使其偏光軸方向相互垂直，而製得液晶顯示元件。在此作為密封劑使用了熱固性樹脂及作為隔離件使用了含有氧化鋁的環氧樹脂等。通過下述方法，評價了應用本發明中製備的聚醯亞胺樹脂而成的液晶配向劑的①預傾角、②配向性等特徵，該結果如下表1所示。

①液晶顯示元件的預傾角

按照文獻（T.J. Schffer, et.al., J., Appl., Phys., vol.19, 2013 (1980)）中記載的方法，利用氦氖鐳射通過旋轉結晶法進行了測定。

②液晶的配向均勻性

用顯微鏡觀察了當開/關液晶顯示元件的電壓時液晶面板中有無異常象限，若沒有異常象限，就判定為“良好”。

【表1】

實施例	聚醯胺酸 (實施例)	二胺 (合成例)	預傾角 (°)	均勻配向性
29	1	1	4.5	O
30	2	1	4.5	O
31	3	1	4.5	O
32	4	1	4.5	0
33	5	2	89.0	O
34	6	2	89.0	O
35	7	2	89.0	O
36	8	2	89.0	0
37	9	3	1.5	O
38	10	3	1.5	O
39	11	3	1.5	O

第 36 頁，共 38 頁(發明說明書)

40	12	3	1.5	0
41	13	4	89.0	0
42	14	4	89.0	0
43	15	4	89.0	0
44	16	4	89.0	0
45	17	5	89.0	0
46	18	5	89.0	0
47	19	5	89.0	0
48	20	5	89.0	0
49	21	6	89.0	0
50	22	6	89.0	0
51	23	6	89.0	0
52	24	6	89.0	0
53	25	7	89.0	0
54	26	7	89.0	0
55	27	7	89.0	0
56	28	7	89.0	0
比較例				
3	1		88.5	X
4	2		88.5	X

【0099】 上述實施例中，用合成例2的二胺而成的聚醯亞胺樹脂的實施例29至32，適用於扭轉向列（TN）模式（4至5°），用合成例4的二胺而成的聚醯亞胺樹脂的實施例37至40（1至2°），則適用於平面轉換（IPS）模式。

【0100】

比較實施例與比較例的性能值，除了根據本發明的實施例29至32、37至40以外，其他聚醯胺酸比比較例中記載的聚醯胺酸具備更為均勻的配向性，形成了垂直配向（VA）模式（89至90°）所需較高預傾角。

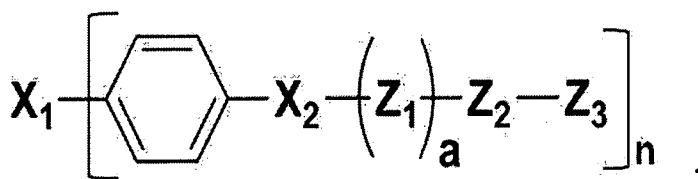
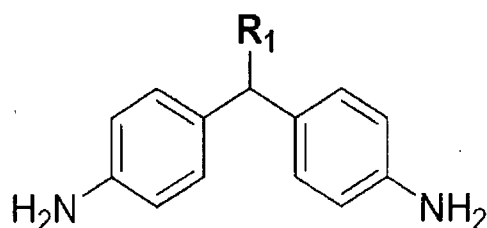
【0101】 上述之實施例僅係為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟悉此技藝之人士能了解本發明之內容並據以實施，當不能據以限定本發明之專利範圍，即凡其他未脫離本發明所揭示精神所完成之各種等效改變或修飾都涵蓋在本發明所揭露的範圍內，均應包含在以下之申請專利範圍內。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

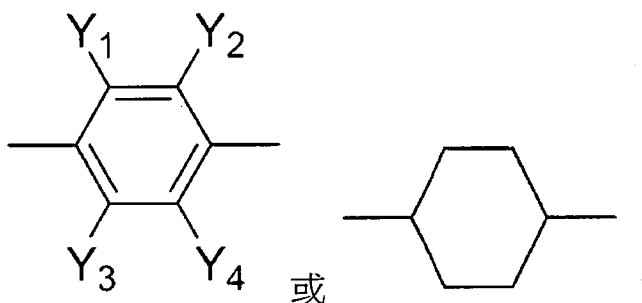
【第1項】 一種苯二胺衍生物，上述苯二胺衍生物如下述化學式1所示，

【化學式1】



(上述化學式1中R₁為

當n=0時，X₁為碳數12至20的烷基末端基，當n=1時，X₁為CH₂連接基；n為0或1；X₂為選自-O-或-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂-的連接基；



Z₁及Z₂分別為單鍵、

Y₁、Y₂、Y₃、Y₄分別為H或F；

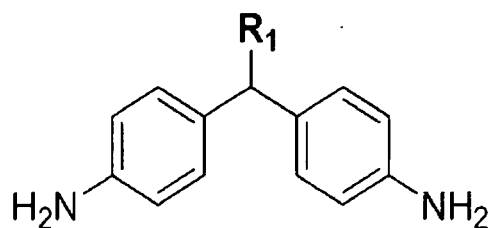
Z₃選自烷基、氟基、烷氧基、全氟烷基、全氟烷氧基；a為0至5之間的值）。

【第2項】 一種液晶顯示裝置的垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂的製備方法，包含：

(a) 在溶劑中，將化學式1所示側鏈型二胺化合物與、下述化學式2所示的四羧酸酐及化學式3所示無側鏈的二胺化合物進行反應而製備聚醯胺酸類嵌段共聚物的步驟；及

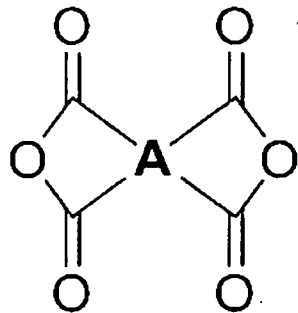
(b) 將步驟(a)的聚醯胺酸類嵌段共聚物進行熱處理，通過脫水閉環反應轉變成聚醯亞胺的步驟，

【化學式1】

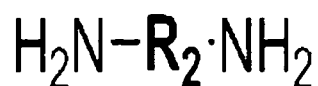


(上述化學式1中的取代基與申請專利範圍1中記載的內容相同。)

【化學式2】



【化學式3】



(上述化學式2及化學式3中，A為構成四羧酸的四價有機基；R₂為無側鏈的二價有機基。)

【第3項】 如申請專利範圍第2項所述的液晶顯示裝置的垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂的製備方法，其中

上述化學式3所示的二胺為選自：

對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯乙烷、4,4'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、4,4'-二氨基苯醯替苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、5-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、6-氨基-1-(4'-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛滿、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、1,4-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、9,9-雙(4-氨基苯基)-10-氨基蒽、2,7-二氨基芴、9,9-雙(4-氨基苯基)芴、4,4'-亞甲基-雙(2-氨基苯胺)、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基聯苯、2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基聯苯、3,3'-二甲氧-4,4'-二氨基聯苯、1,4,4'-(對苯異丙酯)雙苯胺、4,4'-(間苯異丙酯)雙苯胺、2,2'-雙[4-(4-氨基-2-三氟苯氧基)苯]六氟丙烷、4,4'-二氨基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯、4,4'-雙[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]-八氟聯苯、二(4-氨基苯)聯苯胺、1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-胺、1,1-間苯二甲胺、1,3-丙二胺、四甲撐二胺、戊撐二胺、已撐二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、1,4-二氨基環己烷、異佛爾酮二胺、四氫二聚環戊二烯基二胺、三環[6.2.1.0^{2,7}]-十一碳烯二甲基二胺、4,4'-亞基雙環己胺、1,3-雙(氨基)環己烷等脂肪族或環脂肪族二胺；

2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基吡啶、5,6-二氨基-2,3-二氫基吡嗪、5,6-二氨基-2,4-二氫基吡啶、2,4-二氨基-6-二甲基氨基

-1,3,5-三嗪、1,4-雙(3-氨基) 呋嗪、2,4-二氨基-6-異丙氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-s-三嗪、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、4,6-二氨基-2-乙炔基-s-三嗪、2,4-二氨基-5-苯基噻啉、2,6-二氨基嘌呤、5,6-二氨基-1,3-二甲基脲嘧啶、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、6,9-二氨基-2-乙氧基嘧啶乳酸、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基呋水合物、3,6-二氨基吡啶、雙(4-氨基苯基)苯胺、1-(3,5-二氨基苯基)-3-十二烷基琥珀醯亞胺、1-(3,5-二氨基苯基)-3-十八烷基琥珀醯亞胺的一種或其組合。

● 【第4項】 如申請專利範圍第2項所述的液晶顯示裝置的垂直配向劑用聚醯亞胺樹脂的製備方法，其中

上述化學式2所示的環脂肪族酸二酐為選自：

1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,3-二氯-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐、反-3,7-二丁基環辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基乙酸二酐、5-(2,5-二氧基四氫-3-呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧基降冰片烯-2:3、5:6-二酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5-甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5-乙基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-7-甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-7-乙基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-8-

甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-8-乙基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫基-5,8-二甲基-5(四氫基-2,5-二氧基-3-呋喃)-萘並[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧基四氫呋喃)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、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)的一種或其組合；

並且，上述化學式2所示的芳香族酸二酐為選自：

均苯四甲酸二酐、4,4'-鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基砒烷四甲酸二酐、3,3',4,4'-四苯基砒烷四甲酸二酐、1,2,3,4-呋喃四甲酸二酐、4,4'-雙(3,4-二羧酸基苯氧基)二苯硫醚二酐、4,4'-雙(3,4-二羧酸基苯氧基)二苯基砒二酐、4,4'-雙(3,4-二羧酸基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟異丙基二酐酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、雙(鄰苯二甲酸)氧化磷二酐、對苯-雙(三苯基鄰苯二甲酸)二酐、間苯-雙(三苯基鄰苯二甲酸)二酐、雙(三苯基鄰苯二甲酸)-4,4'-二苯醚二酐、雙(三苯基鄰苯二甲酸)-4,4'-二苯甲烷二酐、乙二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、丙二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、1,4-丁二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、1,6-己二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、1,8-辛二醇-雙(脫水偏苯三酸酯)、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷-雙(脫水偏苯三酸酯)的一種或其組合。

【第5項】如申請專利範圍第2項所述的液晶顯示裝置的液晶配向劑用聚醯亞胺樹脂的製備方法，其中

上述溶劑為選自由N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砜(DMSO)、六甲基磷醯胺、環丁砜、對氯苯酚、對溴苯酚、2-氯-4-羥基甲苯、二噁烷、四氫呋喃(THF)、以及環己酮組成的組中的一種以上的非活性溶劑。

【第6項】 一種液晶顯示裝置的液晶配向劑用聚醯亞胺樹脂，根據申請專利範圍第2項所述的製備方法製備成重均分子量為1,000至200,000。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述的聚醯亞胺樹脂，該聚醯亞胺樹脂的側鏈長度為液晶分子長軸長度的0.8倍至1.5倍，而側鏈間的長度為液晶分子長軸長度的1.5倍至3.5倍。

【第8項】 一種液晶配向膜，其利用申請專利範圍第6項所述的液晶顯示裝置的液晶配向劑用聚醯亞胺樹脂製成。

【第9項】 一種液晶顯示元件，包含申請專利範圍第8項所述的液晶配向膜。