



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I433870 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：098108523

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

C07C217/90 (2006.01)

C07C229/60 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/18 日本

2008-069302

2008/05/23 日本

2008-135447

(71)申請人：J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：林英治 HAYASHI, EIJI (JP)；中田正一 NAKATA, SHOUICHI (JP)；阿部翼 ABE,

TSUBASA (JP)；伊東忍 ITOU, SHINOBU (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

TW I236497B

JP 2004-67589A

JP 2007-248637A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 0 頁

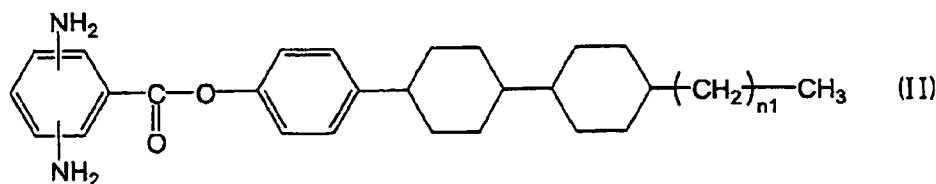
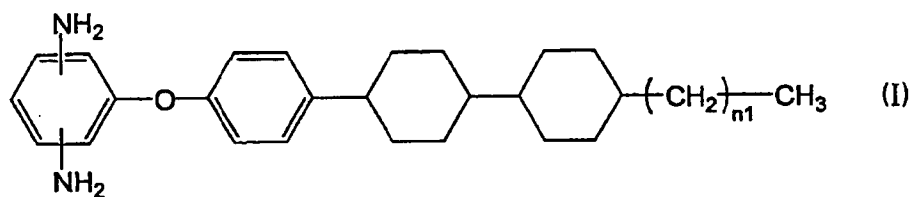
(54)名稱

液晶配向劑及液晶顯示元件

LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)摘要

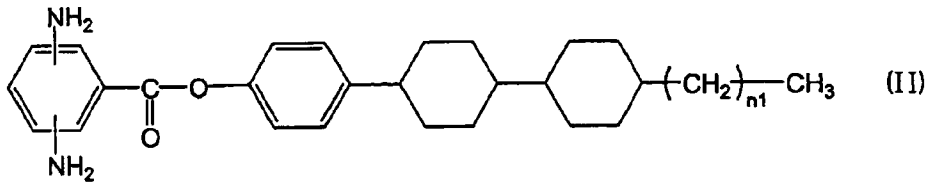
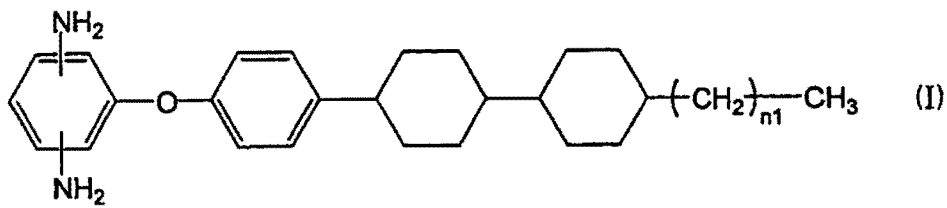
本發明涉及一種液晶配向劑和液晶顯示元件。上述液晶配向劑提供能夠形成電壓保持率和殘像性能優良的液晶配向膜。上述液晶配向劑包括選自聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物，該聚醯胺酸係使四羧酸二酐與含有下述式(I)或(II)表示的化合物的二胺反應而製得。



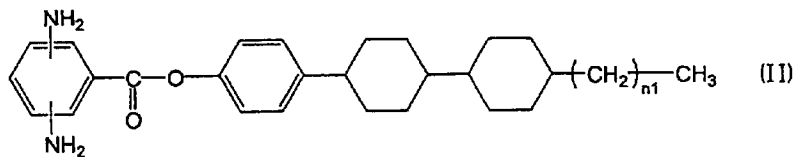
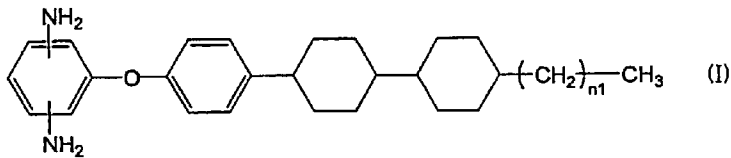
上述式中， $n_1$  各自獨立地為 1 ~ 8 的整數。

The present invention provides a liquid crystal aligning agent which providing a liquid crystal aligning film with good voltage hold ratio and afterimage properties The above liquid cryastal aligning agent comprising at least one polymer selected from the group consist of a polyamic acid and an imide polymer

thereof, wherein the polyamic acid is obtained by reacting a tetracarboxylic dianhydride with a diamine which comprising a compound represented by the formula (I) or (II) below:



wherein,  $n_1$  are integers of 1~8 respectively.



## 發明專利說明書

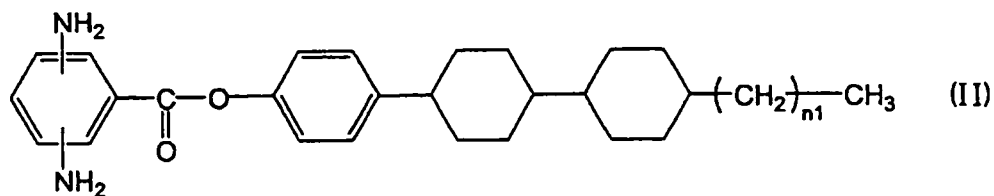
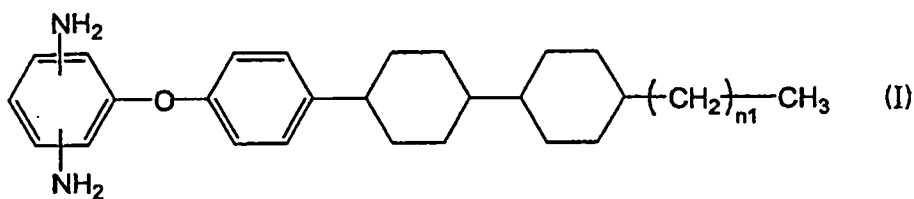
PD1095012(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98108523  $C08G$   $97/0$  (2006.01)  
 ※申請日： 98.3.19 ※IPC 分類：  $G02F$   $1/377$  (2006.01)  
 一、發明名稱：(中文/英文)  $G07C$   $217/90$  (2006.01)  
 液晶配向劑及液晶顯示元件  $G07C$   $223/60$  (2006.01)  
 LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT AND LIQUID CRYSTAL  
 DISPLAY ELEMENT

## 二、中文發明摘要：

本發明涉及一種液晶配向劑和液晶顯示元件。上述液晶配向劑提供能夠形成電壓保持率和殘像性能優良的液晶配向膜。上述液晶配向劑包括選自聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物，該聚醯胺酸係使四羧酸二酐與含有下述式(I)或(II)表示的化合物的二胺反應而製得。

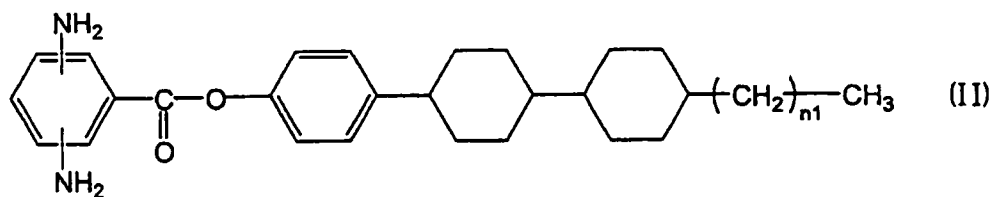
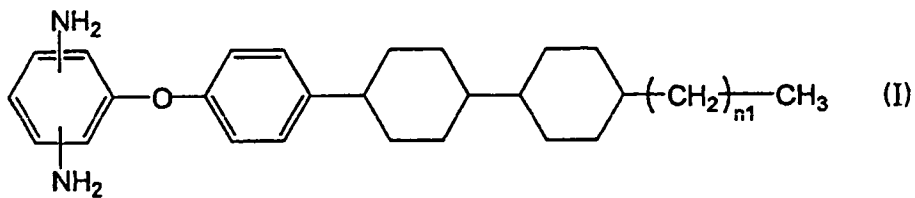


上述式中， $n1$  各自獨立地為 1~8 的整數。

### 三、英文發明摘要：

The present invention provides a liquid crystal aligning agent which providing a liquid crystal aligning film with good voltage hold ratio and afterimage properties

The above liquid crystal aligning agent comprising at least one polymer selected from the group consist of a polyamic acid and an imide polymer thereof, wherein the polyamic acid is obtained by reacting a tetracarboxylic dianhydride with a diamine which comprising a compound represented by the formula (I) or (II) below:



wherein,  $n_1$  are integers of 1~8. respectively.

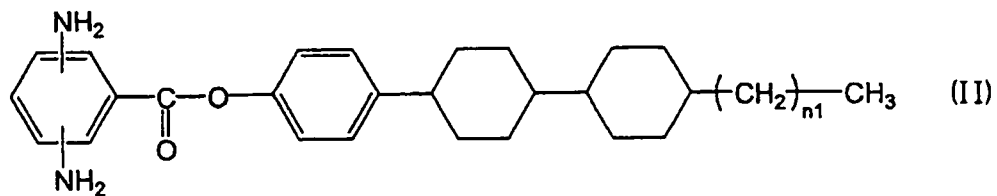
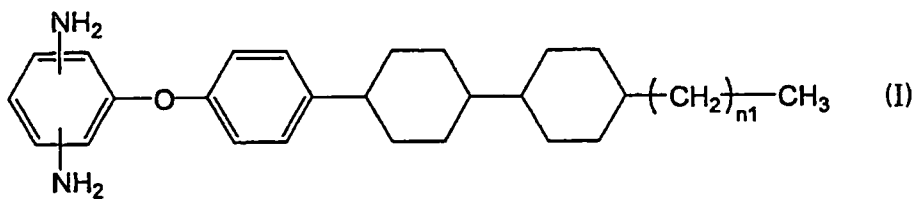
## 四、指定代表圖：

(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。

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明涉及液晶配向劑和液晶顯示元件。

### 【先前技術】

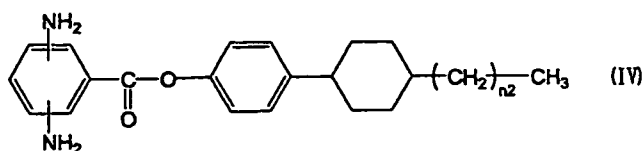
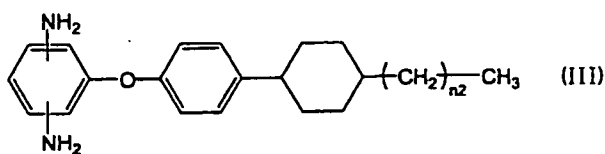
目前，作為液晶顯示元件，已知具有所謂 TN 型(扭曲向列)液晶胞的 TN 型液晶顯示元件，其在設置了透明導電膜的基板表面上形成由聚醯亞胺等製成的液晶配向膜，作為液晶顯示元件用的基板，將其一對(兩塊)相對設置，在其間隙內填充具有正介電各向異性的向列型液晶層，構成夾層結構的胞，該液晶分子的長軸從一塊基板向另一塊基板連續地扭轉 90 度。另外，最近還開發了比 TN 型液晶顯示元件負荷比高的 STN(超扭曲向列)型液晶顯示元件。這種 STN 型液晶顯示元件將在向列型液晶中摻合了作為光學活性物質的手性劑的物質作為液晶使用，其利用由該液晶分子的長軸在基板間處於連續扭轉 180 度以上幅度的狀態所產生的雙折射效應。這些 TN 型液晶顯示元件和 STN 型液晶顯示元件中液晶的配向，通常由進行了打磨處理的液晶配向膜產生。

此外，作為與這些不同類型的液晶顯示元件，還已知使具有負介電各向異性的液晶分子在基板上垂直配向的 VA(垂直配向)型液晶顯示元件。在 VA 型液晶顯示元件中，在向基板間施加電壓使液晶分子朝向與基板平行的方向傾斜時，必須使液晶分子自基板法線方向向基板面內的一個方向傾斜。作為為此目的的手段，已提出了例如在 ITO 上

形成突起以控制液晶配向方向的 MVA 方式 (專利文獻 1 和非專利文獻 1)、設計電極結構以控制配向方向的 EVA 方式 (非專利文獻 2)、通過光照射使配向膜改性而控制配向方向的光配向方式 (參見非專利文獻 3) 等方案。

而由四羧酸二酐與二胺縮聚製得的聚醯亞胺，已知其耐熱性和耐化學試劑性優良。因而，聚醯亞胺被用於各種用途，特別是在電學、電子材料領域，作為保護材料、絕緣材料等已被廣泛應用。特別是在液晶顯示元件的配向膜用途中，從塗膜的耐久性角度考慮，迄今還主要是使用聚醯亞胺。但是，為了液晶顯示元件的高性能化、顯示的高密度化等目的，聚醯亞胺的表面性能特受注重，對於以前的聚醯亞胺配向膜，也提高對優良性能的要求。例如對於液晶配向控制力、預傾角性能、殘像性能等，要求表現更高的性能。

由聚醯亞胺製作的液晶配向膜，通常，可以通過將作為聚醯亞胺前體的聚醯胺酸或其脫水閉環而成的可溶性醯亞胺化聚合物的有機溶劑溶液的這種液晶配向劑塗敷於基板上，經加熱使其醯亞胺化而製得。根據專利文獻 2，通過使用含有由下述式 (III) 或 (IV)



(式(III)和(IV)中， $n_2$ 各自為4或6)

表示的結構的二胺合成的聚醯胺酸或其醯亞胺化聚合物的液晶配向劑，可形成能夠產生穩定的預傾角的液晶配向膜。該技術是通過在液晶配向膜上導入來自於上述式(III)或(IV)表示的二胺的液晶類似骨架而實現預傾角的穩定化的。據說通過應用具有這種結構的聚合物，能夠形成垂直配向性優良的VA型液晶顯示元件用液晶配向膜(以下也稱為“垂直配向型液晶配向膜”)。但是，在專利文獻2中，沒有改善電壓保持率和殘像性能。

另外，在專利文獻3中，報導了通過使用含有採用3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐作為四羧酸二酐所合成的聚合物的液晶配向劑，能夠實現高溫領域的高電壓保持率。但是，該技術仍然沒有實現殘像性能的改善。

在此，若注目於液晶顯示元件的製造步驟，近年來的發展有著明顯的進展。例如，作為向一對基板間的空隙內填充液晶材料的方法，以前通過空隙將一對基板相對設置後，採用向其空隙內收入液晶的方法。而近年來，作為取代它的新方法，提出了液晶滴下(One Drop Fill = ODF)方式(專利文獻4)。ODF方式是將液晶材料的液滴滴在基板的液晶配向膜上，將該液晶滴用相對向的基板擠壓擴展，同時在真空下將基板貼合的方法。若採用該方法，具有能夠大幅縮短液晶填充步驟所需要的時間的優點，但是，在液晶滴下部分會產生滴痕，當將其製成液晶顯示元件時，可以指出能夠目視到該滴痕產生液晶配向不均的問題。該液晶



配向不均，被認為是由於向液晶配向膜滴下液晶材料時的撞擊而局部地擾亂液晶配向膜的配向性緣故。為了解決該問題，進行了通過液晶配向膜材料來解決的嘗試(專利文獻5)，但是仍不夠理想，特別是當採用ODF方式製造VA型液晶顯示元件時，要求抑制上述液晶配向不均。

【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 09-278724 號公報

【專利文獻 3】日本特開平 11-84391 號公報

【專利文獻 4】日本特開平 6-3635 號公報

【專利文獻 5】日本特開 2007-183564 號公報

【專利文獻 6】日本特開平 6-222366 號公報

【專利文獻 7】日本特開平 6-281937 號公報

【專利文獻 8】日本特開平 5-107544 號公報

【專利文獻 9】日本特開平 4-281427 號公報

【非專利文獻 1】“液晶”，Vol. 3，No. 2,117(1999年)

【非專利文獻 2】“液晶”，Vol. 3，No. 4,272(1999年)

【非專利文獻 3】“Jpn J. Appl. phys.” Vol 36，L428(1997年)

### 【發明內容】

本發明的第一目的是，提供能夠形成電壓保持率和殘像性能優良的液晶配向膜的液晶配向劑。本發明的第二目的是，提供即使在液晶填充步驟中採用ODF方式的情況下，也能形成不會因液晶滴下而發生液晶配向不均的液晶

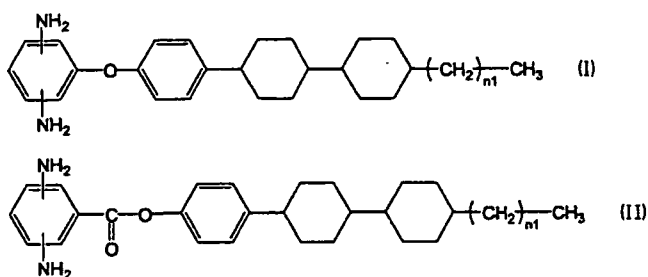
配向膜的液晶配向劑。這種本發明的液晶配向劑，可特佳用於垂直配向型液晶顯示元件的液晶配向膜的形成。

本發明的另一目的是，提供一種顯示品質優異的液晶顯示元件。

本發明的其他目的和優點，可以由以下的說明看出。

本發明者們鑑於上述情況而進行了專心研究，結果發現，通過使用含有用具有特定結構的二胺合成的特定聚合物的液晶配向劑，能夠形成電壓保持率和殘像性能優良的液晶配向膜，從而達成了本發明。

即，本發明的上述目的和優點，第一，由一種液晶配向劑達成，其包括選自聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物，該聚醯胺酸使四羧酸二酐與含有選自下述式(I)和(II)各自表示的化合物中的至少一種的二胺反應所製得，



(上述式中， $n$  各自獨立地為 1~8 的整數)。

本發明的上述目的和優點，第二，由一種液晶顯示元件達成，其具有由上述液晶配向劑形成的液晶配向膜。

本發明的上述目的和優點，第三，由上述式(I)或(II)表示的化合物達成。

本發明的液晶配向劑能夠形成電壓保持率和殘像性能

優良的液晶配向膜。並且，本發明的液晶配向劑，即使在液晶填充步驟中採用 ODF 方式的情況下，也能形成不會因液晶滴下而發生液晶配向不均的液晶配向膜。本發明的液晶配向劑可以用於 TN 型和 STN 型液晶顯示元件等，特別是可特別適用於 VA 型液晶顯示元件。

本發明的液晶顯示元件可以有效地用於各種裝置，例如可適用於計算器、手錶、臺鐘、計數顯示幕、文字處理器、個人電腦、液晶電視機等的顯示裝置。

### 【實施方式】

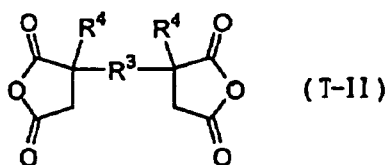
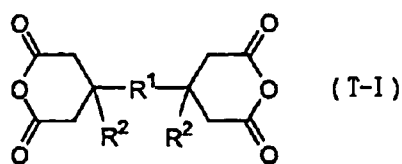
以下，對本發明進行具體說明。

本發明的液晶配向劑包括選自聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物，該聚醯胺酸使四羧酸二酐與含有選自上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種的二胺反應所製得。

#### <四羧酸二酐>

作為可用於合成本發明中所用的聚醯胺酸的四羧酸二酐，可以列舉例如丁烷四羧酸二酐、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'-二環己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酐、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

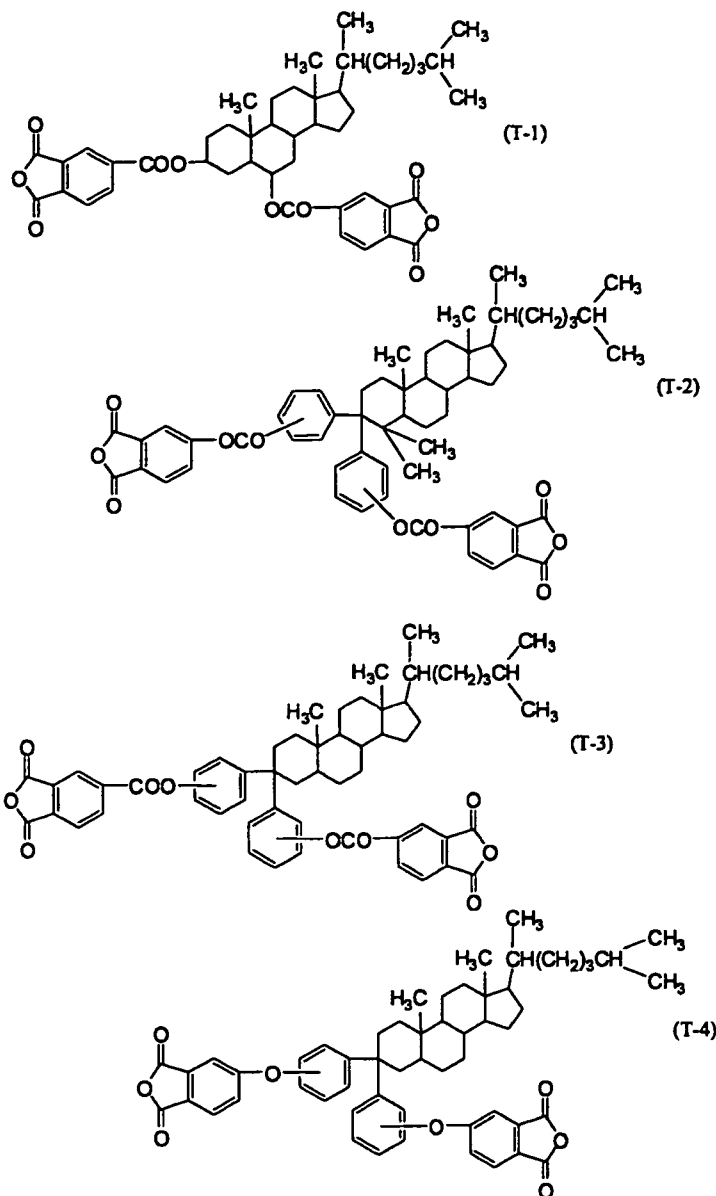
基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-乙基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-7-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-7-乙基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-乙基-5-(四氫-2,5-二氧代-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基)-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)、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-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0<sup>2,6</sup>]十一烷-3,5,8,10-四酮、下述式(T-I)和(T-II)各自表示的化合物等脂肪族或脂環式四羧酸二酐；



(式中， $R^1$  和  $R^3$  各自表示具有芳香環的 2 價有機基團， $R^2$  和  $R^4$  各自表示氫原子或者烷基，存在的多個  $R^2$  和  $R^4$

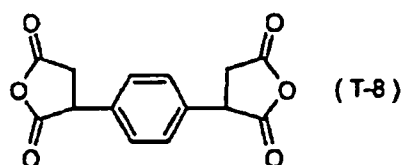
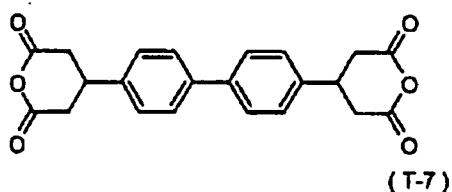
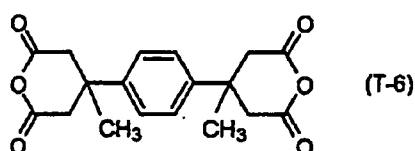
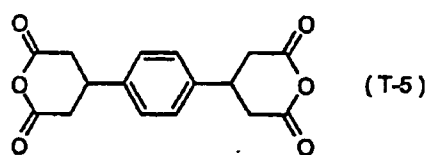
各自可以相同，也可以不同)；

均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基矽烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基矽烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砒二酐、4,4'-雙(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟異亞丙基二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、雙(鄰苯二甲酸)苯膦氧化物二酐、對亞苯基-雙(三苯基鄰苯二甲酸)二酐、間亞苯基-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'-二苯基甲烷二酐、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)、下述式(T-1)~(T-4)各自表示的化合物等芳香族四羧酸二酐等。它們可以一種單獨或兩種以上組合使用。



本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的四羧酸二酐，上述當中，從能夠使其表現良好的液晶配向性的角度出發，較佳含有選自丁烷四羧酸二酐、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、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐、3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-咪喃基)-萘[1,2-c]-咪喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-咪喃基)-萘[1,2-c]-咪喃-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-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0<sup>2,6</sup>]十一烷-3,5,8,10-四酮、均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、上述式(T-I)表示的化合物中的下述式(T-5)~(T-7)各自表示的化合物以及上述式(T-II)表示的化合物中的下述式(T-8)表示的化合物構成的群組中的至少一種(以下稱為“特定四羧酸二酐”)的四羧酸二酐。



作為特定四羧酸二酐，較佳選自 1,2,3,4-環丁烷四羧酸

二酐、2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氫-5-(四氫-2,5-二氧代-3-咪喃基)-萘[1,2-c]-咪喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氫-8-甲基-5-(四氫-2,5-二氧代-3-咪喃基)-萘[1,2-c]-咪喃-1,3-二酮、3-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫咪喃-2',5'-二酮)、5-(2,5-二氧代四氫-3-咪喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐、4,9-二氧雜三環[5.3.1.0<sup>2,6</sup>]十一烷-3,5,8,10-四酮、均苯四酸二酐以及上述式(T-1)表示的化合物構成的群組中的至少一種，特佳為3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐。

本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的四羧酸二酐，較佳相對於全部四羧酸二酐，含有80莫耳%以上如上所述的特定四羧酸二酐，更佳為含有90莫耳%以上，特佳為含有95莫耳%以上。

#### <二胺>

本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的二胺，含有選自上述式(I)和(II)各自表示的化合物中的至少一種。

在上述式(I)和(II)中，n1較佳各自為3~6的整數。鍵合在苯環上的兩個氨基，相對於其他的取代基，較佳位於2,4位或者3,5位。

上述式(I)表示的化合物，可以通過例如使相應的4-(4-(4-正烷基環己基)環己基)苯酚與鹵代二硝基苯進行脫鹵化氫縮合後，將所得的二硝基化合物還原而合成。上述式(II)表示的化合物，可以通過例如使相應的4-(4-(4-正烷基環己基)環己基)苯酚與二硝基苯甲醯氯進行酯化反應

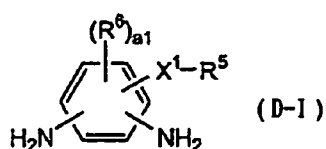


後，將所得的二硝基化合物還原而合成。

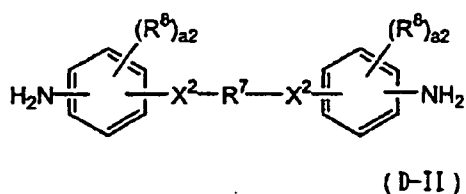
上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物，其所具有的苯環任選可被一個或兩個以上碳原子數為 1~4 的烷基(較佳甲基)取代。

作為本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的二胺，可以僅使用選自上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種，或者也可以將選自上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種與其他二胺聯用。

作為可以在這裏聯用的其他二胺，可以列舉例如下述式 (D-I) 表示的化合物，



(式 (D-I) 中， $X^1$  表示選自  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$  和  $-CO-$  的 2 價有機基團， $R^5$  表示具有甾體骨架的 1 價有機基團， $R^6$  表示碳原子數為 1~4 的烷基， $a_1$  表示 0~3 的整數)、下述式 (D-II) 表示的化合物，



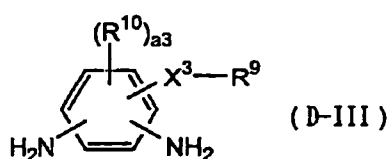
(式 (D-II) 中， $X^2$  各自表示選自  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$  和  $-CO-$  的 2 價有機基團， $R^7$  表示具有甾體骨架的 2 價有機基團， $R^8$  各自表示碳原子數為 1~4 的烷基， $a_2$  各自表示 0~3 的整數) 等具有甾體骨架的二胺；

對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基乙烷、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基苯甲醯苯胺、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、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二氨基聯苯、3,3'-雙(三氟甲基)-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'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯酮、3,4'-二氨基二苯酮、4,4'-二氨基二苯酮、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、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-氫蒽、2,7-二氨基芴、9,9-二甲基-2,7-二氨基芴、9,9-雙(4-氨基苯基)芴、4,4'-亞甲基-雙(2-氯苯胺)、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'-二甲氧基-4,4'-二氨基聯苯、4,4'-(對亞苯基二異亞丙基)雙苯胺、4,4'-(間亞苯基二異亞丙基)雙苯胺、2,2'-雙[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]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、4,4'-雙(4-氨基苯氧基)聯苯等芳香族二胺；

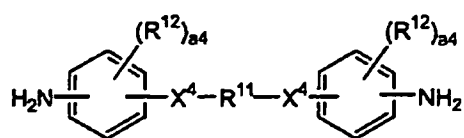
1,1-間苯二甲胺、1,3-丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、1,4-二氨基環己烷、異佛爾酮二胺、四氫二環戊二烯二胺、六氫-4,7-甲撐茛二亞甲

基二胺、三環[6.2.1.0<sup>2,7</sup>]十一碳烯二甲二胺、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、1,3-雙(氨基甲基)環己烷、1,4-雙(氨基甲基)環己烷等脂肪族二胺和脂環式二胺；

2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、5,6-二氨基-2,3-二氰基吡啶、5,6-二氨基-2,4-二羥基嘧啶、2,4-二氨基-6-二甲氨基-1,3,5-三吡啶、1,4-雙(3-氨基丙基)哌啶、2,4-二氨基-6-異丙氧基-1,3,5-三吡啶、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三吡啶、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三吡啶、2,4-二氨基-6-甲基-s-三吡啶、2,4-二氨基-1,3,5-三吡啶、4,6-二氨基-2-乙烯基-s-三吡啶、2,4-二氨基-5-苯基噁唑、2,6-二氨基噁吩、5,6-二氨基-1,3-二甲基尿嘧啶、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、6,9-二氨基-2-乙氧基吡啶乳酸酯、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基哌啶、3,6-二氨基吡啶、雙(4-氨基苯基)苯基胺、3,6-二氨基咪唑、N-甲基-3,6-二氨基咪唑、N-乙基-3,6-二氨基咪唑、N-苯基-3,6-二氨基咪唑、N,N'-雙(4-氨基苯基)聯苯胺、N,N'-雙(4-氨基苯基)-N,N'-二甲基聯苯胺、下述式(D-III)表示的化合物，



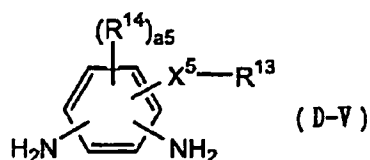
(式(D-III)中， $R^9$ 表示具有選自吡啶、嘧啶、三吡啶、哌啶以及哌啶的含氮原子環狀結構的1價有機基團， $X^3$ 表示2價的有機基團， $R^{10}$ 表示碳原子數為1~4的烷基， $a_3$ 表示0~3的整數)、下述式(D-IV)表示的化合物，



(D-IV)

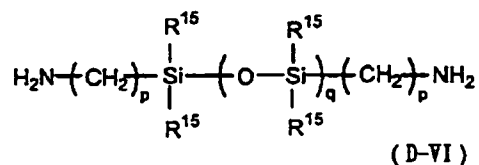
(式(D-IV)中， $R^{11}$ 表示具有選自吡啶、嘧啶、三吡、哌啶以及哌啶的含氮原子環狀結構的2價有機基團， $X^4$ 各自表示2價的有機基團，存在的多個 $X^4$ 各自可以相同，也可以不同， $R^{12}$ 各自表示碳原子數為1~4的烷基， $a_4$ 各自表示0~3的整數)等分子內具有兩個一級氨基以及該一級氨基以外的氮原子的二胺；

下述式(D-V)表示的化合物等單取代苯二胺，



(D-V)

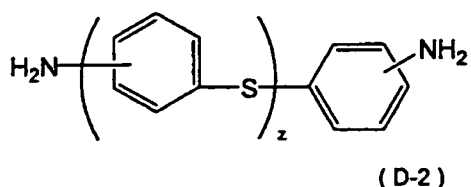
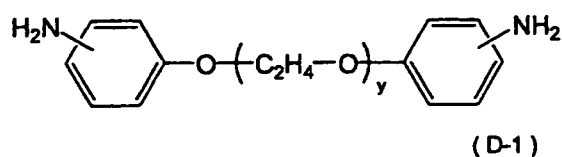
(式(D-V)中， $X^5$ 表示選自-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-以及-CO-的2價有機基團， $R^{13}$ 表示具有選自三氟甲基苯基、三氟甲氧基苯基和氟代苯基中的基團的1價有機基團或者碳原子數為6~30的烷基， $R^{14}$ 表示碳原子數為1~4的烷基， $a_5$ 表示0~3的整數)；下述式(D-VI)表示的化合物等二氨基有機矽氧烷，



(D-VI)

(式(D-VI)中， $R^{15}$ 各自表示碳原子數為1~12的烴基，存在的多個 $R^{15}$ 各自可以相同，也可以不同， $p$ 各自為1~3的整數， $q$ 為1~20的整數)；下述式(D-1)~(D-2)各自

表示的化合物等，



(式(D-1)中的  $y$  為 2~12 的整數，式(D-2)中的  $z$  為 1~5 的整數)。上述芳香族二胺以及上述式(D-1)和(D-2)各自表示的化合物的苯環任選可被一個或兩個以上碳原子數為 1~4 的烷基(較佳為甲基)取代。

這些二胺可以單獨或者兩種以上組合使用。

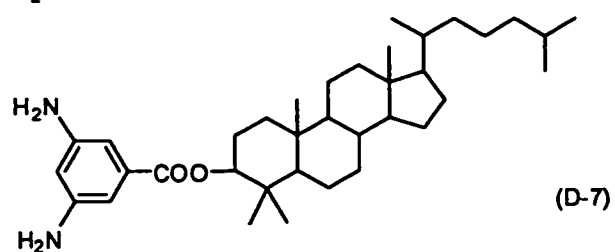
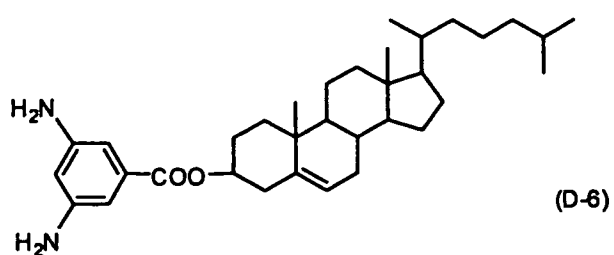
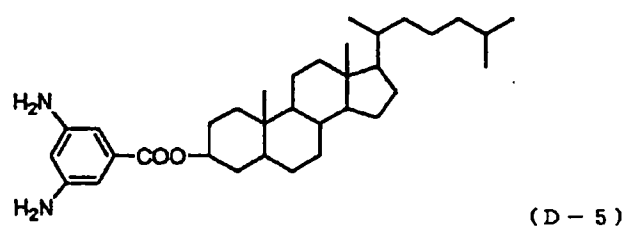
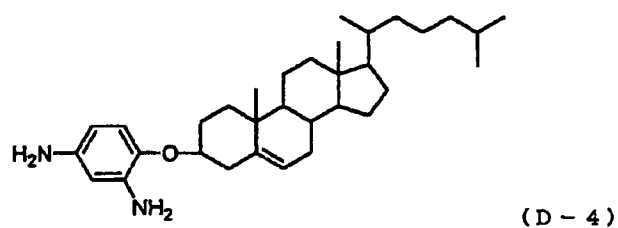
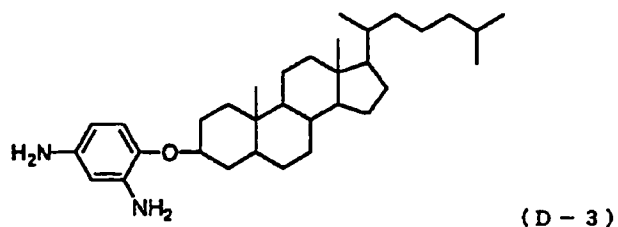
上述式(D-I)、(D-II)、(D-III)、(D-IV)和(D-V)中的  $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{12}$  和  $R^{14}$  各自較佳為甲基， $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$  和  $a_5$  各自較佳為 0 或 1，更佳為 0。

上述式(D-I)和(D-II)的  $R^5$  和  $R^6$  中的甾體骨架，是指由環戊烷-全氫菲核構成的骨架或其碳-碳鍵中的一個或兩個以上改為雙鍵的骨架。作為具有這種甾體骨架的  $R^5$  的 1 價有機基團和  $R^6$  的 2 價有機基團，各自較佳碳原子數為 17~40 的基團，更佳碳原子數為 17~30 的基團。

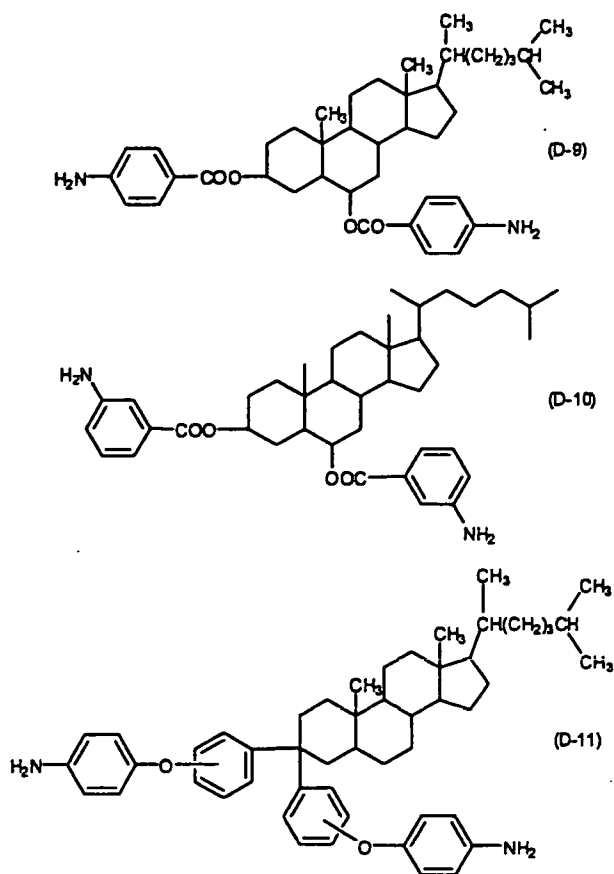
作為  $R^5$  的具體例子，可以列舉例如膽甾烷-3-基、膽甾-5-烯-3-基、膽甾-24-烯-3-基、膽甾-5,24-二烯-3-基、羊毛甾烷-3-基、羊毛甾-5-烯-3-基、羊毛甾-24-烯-3-基、羊毛甾-5,24-二烯-3-基等；作為  $R^6$  的具體例子，可以列舉例如膽甾烷-3,6-二基、膽甾-5-烯-3,6-二基、膽甾-24-烯-3,6-

二基、膽甾烷-3,3-二基、羊毛甾烷-3,6-二基、羊毛甾烷-3,3-二基等。

作為上述式(D-I)表示的化合物的具體例子，可以列舉例如下述式(D-3)~(D-7)各自表示的化合物，

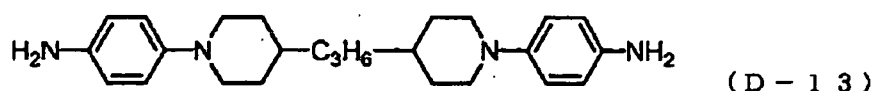
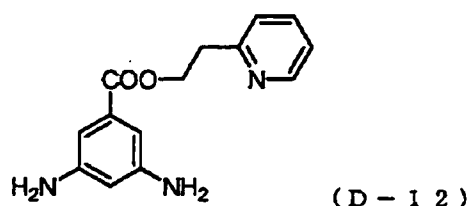


作為上述式(D-II)表示的化合物的具體例子，可以列舉例如下述式(D-9)~(D-11)各自表示的化合物。



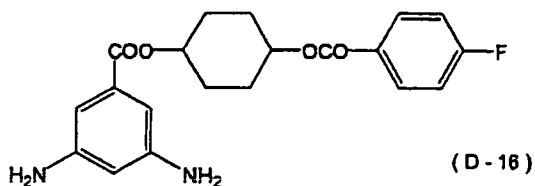
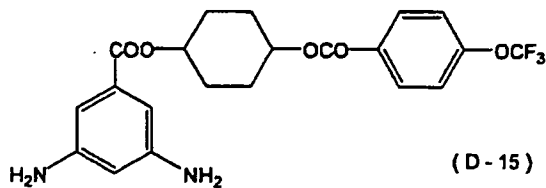
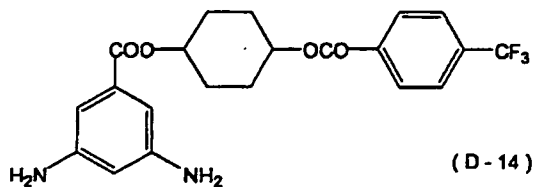
上述其他二胺中，作為較佳的，可以列舉選自上述式 (D-I) 表示的化合物和上述式 (D-II) 表示的化合物構成的群組中的至少一種 (以下稱為“其他特定二胺(1)”) 以及選自對苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯硫醚、1,5-二氨基萘、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二氨基聯苯、2,7-二氨基芴、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、9,9-雙(4-氨基苯基)芴、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙(4-氨基苯基)六氟丙烷、4,4'-(對亞苯基二異亞丙基)雙苯胺、4,4'-(間亞苯基二異亞丙基)雙苯胺、1,4-雙(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-氨基苯氧基)聯苯、1,4-環己烷二胺、4,4'-亞甲基二(環己胺)、1,3-雙(氨基甲基)環己烷、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、3,6-二氨基

吡啶、3,6-二氨基吡啶、N-甲基-3,6-二氨基吡啶、N-乙基-3,6-二氨基吡啶、N-苯基-3,6-二氨基吡啶、N,N'-雙(4-氨基苯基)聯苯胺、上述式(D-III)表示的化合物中的下述式(D-12)表示的化合物、上述式(D-IV)表示的化合物中的下述式(D-13)表示的化合物、



上述式(D-V)表示的化合物中的十二烷氧基-2,4-二氨基苯、十五烷氧基-2,4-二氨基苯、十六烷氧基-2,4-二氨基苯、十八烷氧基-2,4-二氨基苯、十二烷氧基-2,5-二氨基苯、十五烷氧基-2,5-二氨基苯、十六烷氧基-2,5-二氨基苯、十八烷氧基-2,5-二氨基苯、下述式(D-14)~(D-16)各自表示的化合物和上述式(D-VI)表示的化合物中的1,3-雙(3-氨基丙基)-四甲基二矽氧烷構成的群組中的至少一種(以下稱為“其他特定二胺(2)”)。





本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的二胺，較佳相對於全部二胺，含有 5 莫耳%以上選自上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種，更佳為含有 10~90 莫耳%，進一步較佳為含有 20~80 莫耳%，特佳為含有 30~50 莫耳%。

本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的二胺，除了選自上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種以外，較佳還含有選自如上所述的其他特定二胺 (1) 和特定二胺 (2) 構成的群組中的至少一種，較佳相對於全部二胺，含有 10~90 莫耳%這些二胺，更佳含有 20~80 莫耳%，進一步較佳含有 50~70 莫耳%。

本發明中所用的聚醯胺酸的合成中使用的二胺，特佳為以下 (1) 或 (2) 中的任意一者。

(1) 以上述比率含有選自上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種，並且相對於全部二胺，較佳含有 10~90 莫耳%其他特定二胺 (2)，更佳含有 20~80 莫耳%，進一

步較佳含有 50~70 莫耳%。

(2)以上述比率含有選自上述式(I)和(II)各自表示的化合物中的至少一種，並且相對於全部二胺，較佳為含有 1~20 莫耳%其他特定二胺(1)，更佳為含有 5~10 莫耳%。

對於上述式(2)的情況，其中較佳含有選自上述式(I)和(II)各自表示的化合物中的至少一種、其他特定二胺(1)和其他特定二胺(2)的二胺。作為它們的含量比率，對於選自上述式(I)和(II)各自表示的化合物中的至少一種以及其他特定二胺(1)，各自為上述的比率，對於特定二胺(2)，相對於全部二胺，較佳為 10~80 莫耳%，更佳為 20~70 莫耳%。

#### <聚醯胺酸的合成>

本發明中所用的聚醯胺酸，可以通過使如上所述的四羧酸二酐與二胺反應而合成。

供給聚醯胺酸合成反應的四羧酸二酐與二胺的使用比率，較佳相對於二胺中所含的 1 當量氨基，使四羧酸二酐的酸酐基為 0.5~2 當量的比率，更佳使其為 0.7~1.2 當量的比率。

聚醯胺酸的合成反應，較佳在有機溶劑中，較佳於 -20~150℃、更佳於 0~100℃ 的溫度條件下進行，較佳以 0.5~120 小時，更佳以 2~10 小時的反應時間進行。

這裏，作為有機溶劑，只要是能夠溶解合成的聚醯胺酸的溶劑，則對其沒有特別的限制，可以列舉例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、 $\gamma$ -丁內酯、四甲基脲、六甲基磷醯三胺等非質

子類極性溶劑；間甲基酚、二甲苯酚、苯酚、鹵代苯酚等酚類溶劑。有機溶劑的用量(a)，較佳為使四羧酸二酐和二胺化合物的總量(b)相對於反應溶液的總量(a+b)為0.1~30重量%的量。另外，當有機溶劑與下述不良溶劑聯用時，該有機溶劑的用量應理解為有機溶劑與不良溶劑的合計用量的含義。

上述有機溶劑中，在不使生成的聚醯胺酸析出的範圍內，還可以聯用聚醯胺酸的不良溶劑醇類、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，可以列舉例如甲醇、乙醇、異丙醇、環己醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、三甘醇、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、乙醚、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇異丙醚、乙二醇正丁醚、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、丙酸異戊酯、異丁酸異戊酯、異戊醚等。

在聚醯胺酸的合成時，當將有機溶劑與不良溶劑聯用時，不良溶劑的使用比率，相對於有機溶劑和不良溶劑的合計量，較佳為20重量%以下，更佳為10重量%以下。

如上所述，得到溶解了聚醯胺酸的反應溶液。該反應

溶液可以直接供給液晶配向劑的配製，也可以將反應溶液中所含的聚醯胺酸分離出來後供給液晶配向劑的配製，或者也可以將分離出的聚醯胺酸精製後再供給液晶配向劑的配製。聚醯胺酸的分離，可以通過將上述反應溶液投入到大量的不良溶劑中，得到析出物，再減壓乾燥該析出物的方法，或者將反應溶液用蒸發器減壓蒸餾的方法而進行。另外，通過進行一次或者幾次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的方法，或用蒸發器減壓蒸餾的步驟，可以精製聚醯胺酸。

#### <醯亞胺化聚合物>

本發明中使用的醯亞胺化聚合物，可以通過將如上所述的聚醯胺酸的醯胺酸結構脫水閉環以醯亞胺化而製得。在此，可以是聚醯胺酸所具有的醯胺酸結構全部脫水閉環的完全醯亞胺化物，也可以是醯胺酸結構與醯亞胺環並存的醯亞胺化聚合物。本發明中使用的醯亞胺化聚合物的醯亞胺化率較佳為50%以上，更佳為55~95%，特佳為60~90%。這裏，所謂“醯亞胺化率”，是指相對於醯亞胺化聚合物中的醯胺酸結構數量與醯亞胺環數量的合計數量，醯亞胺環數量的比率用百分率表示的值。此時，醯亞胺環的一部分也可以是異醯亞胺環。

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進行。

上述(i)的加熱聚醯胺酸的方法中的反應溫度，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充分，若反應溫度超過200℃，則會出現所得醯亞胺化聚合物的分子量下降的情況。反應時間較佳為1~120小時，更佳為2~30小時。

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，較佳相對於聚醯胺酸的1莫耳重複單元為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、二甲吡啶、三乙胺等三級胺。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。另外，作為脫水閉環反應中使用的有機溶劑，可以列舉作為聚醯胺酸合成中所用溶劑而例示的有機溶劑。脫水閉環反應的反應溫度，較佳為0~180℃，更佳為10~150℃，反應時間較佳為0.5~30小時，更佳為2~10小時。

上述方法(i)中製得的醯亞胺化聚合物，可以將其直接供給液晶配向劑的配製，或者也可以將製得的醯亞胺化聚合物精製後再供給液晶配向劑的配製。另外，在上述方法(ii)中，得到含醯亞胺化聚合物的反應溶液。該反應溶液，可以將其直接供給液晶配向劑的配製，也可以從反應溶液中除去脫水劑和脫水閉環催化劑之後供給液晶配向劑的配製，還可以將醯亞胺化聚合物分離出來後供給液晶配向劑的配製，或者也可以將分離的醯亞胺化聚合物精製後再供給液晶配向劑的配製。從反應溶液中除去脫水劑和脫水閉

環催化劑，可以採用例如溶劑置換等方法。醯亞胺化聚合物的分離、精製，可以採取與以上作為聚醯胺酸的分離、精製方法所描述的同樣的操作而進行。

#### <末端修飾型的聚合物>

上述聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物，各自還可以是進行了分子量調節的末端修飾型聚合物。這種末端修飾型聚合物可以通過在聚醯胺酸的合成時，向反應體系中加入單酐、單胺化合物、單異氰酸酯化合物等合適的分子量調節劑而合成。這裏，作為單酐，可以列舉例如馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、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。作為單胺化合物，可以列舉例如苯胺、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。作為單異氰酸酯化合物，可以列舉例如異氰酸苯酯、異氰酸萘基酯等。

分子量調節劑的使用比率，相對於 100 重量份聚醯胺酸合成時所使用的四羧酸二酐和二胺的合計量，較佳為 20 重量份以下，更佳為 10 重量份以下。

#### <聚合物的溶液黏度>

如上製得的聚醯胺酸或醯亞胺化聚合物，當分別配成濃度為 10 重量%的溶液時，較佳具有 20~800 mPa·s 的溶液黏度，更佳具有 30~500 mPa·s 的溶液黏度。

上述聚合物的溶液黏度(mPa·s)，是對採用該聚合物的

良溶劑(例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁內酯等)配成的濃度 10 重量%的聚合物溶液，用 E 型旋轉黏度計在 25℃ 下測定的值。

<其他成分>

本發明液晶配向劑，含有選自如上所述的聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物作為必需成分，除此以外，在不損害本發明效果和優點的前題下，還可以進一步含有其他成分。作為這種其他成分，可以列舉例如其他聚合物、分子內具有至少一個環氧基的化合物(以下稱為“環氧基化合物”)、官能性矽烷化合物。

作為上述其他聚合物，可以列舉例如聚有機矽氧烷、四羧酸二酐與不含上述式(I)和(II)各自表示的化合物中的任何化合物的二胺反應所製得的聚醯胺酸(以下稱為“其他聚醯胺酸”)及其醯亞胺化聚合物(以下稱為“其他醯亞胺化聚合物”)、聚醯胺酸酯、聚酯、聚醯胺、纖維素衍生物、聚縮醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基馬來醯亞胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯等。其中，從清漆性狀和電學性能優良的方面考慮，較佳為其他聚醯胺酸或其他醯亞胺化聚合物。

合成其他聚醯胺酸和其他醯亞胺化聚合物所使用的四羧酸二酐，與作為上述聚醯胺酸的合成中使用的四羧酸二酐而例示的相同。合成其他聚醯胺酸和其他醯亞胺化聚合物所使用的二胺，與作為上述聚醯胺酸的合成中可以使用的其他二胺而例示的相同。此時，相對於全部二胺，較佳含有 70 莫耳%以上選自其他特定二胺(1)和(2)中的至少一

種的二胺，特佳含有 90 莫耳%以上的二胺。其他聚醯胺酸和其他醯亞胺化聚合物，作為二胺，除了使用不含上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的任何化合物的二胺以外，可以分別按照以上作為聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物的合成方法所描述的方法同樣地合成。其他聚醯胺酸和其他醯亞胺化聚合物中，較佳其他聚醯胺酸。

本發明液晶配向劑中的其他聚合物的使用比率，相對於聚合物的合計量(是指四羧酸二酐與含有上述式 (I) 或 (II) 表示的化合物的二胺反應製得的聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物以及任選使用的其他聚合物的合計量。下同)，較佳為 80 重量%以下，更佳為 60 重量%以下，進一步較佳為 40 重量%以下。

上述環氧基化合物，可以是從進一步提高由本發明液晶配向劑形成的液晶配向膜對基板表面的黏附性的角度出發而使用，較佳的可以列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、三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚、甘油二縮水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二縮水甘油醚、N,N,N',N'-四縮水甘油基-間苯二甲胺、1,3-雙(N,N-二縮水甘油基氨基甲基)環己烷、N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N-二縮水甘油基-苄胺、N,N-二縮水甘油基-氨基甲基環己烷等。這些環氧基化合物的混合比率，相對於 100 重量份聚合物的合計量，較佳為 40 重量份以下，更佳為 0.1~30 重量份。



作為上述官能性矽烷化合物，可以列舉例如 3-氨基丙基三甲氧基矽烷、3-氨基丙基三乙氧基矽烷、2-氨基丙基三甲氧基矽烷、2-氨基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨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-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-乙氧羰基-3-氨基丙基三乙氧基矽烷、N-三乙氧基矽烷基丙基三亞乙基三胺、N-三甲氧基矽烷基丙基三亞乙基三胺、10-三甲氧基矽烷-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、9-三甲氧基矽烷基-3,6-二氮雜壬酸甲酯、9-三乙氧基矽烷基-3,6-二氮雜壬酸甲酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基甲基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基甲基三乙氧基矽烷、2-環氧丙氧基乙基三甲氧基矽烷、2-環氧丙氧基乙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等。

這些官能性矽烷化合物的混合比率，相對於 100 重量份聚合物合計量，較佳為 2 重量份以下，更佳為 0.2 重量份以下。

#### <液晶配向劑>

本發明的液晶配向劑是將選自如上所述的聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物以及根

據需要任選添加的其他成分，較佳為溶解含於有機溶劑中而構成的。

作為上述聚合物，可以僅使用聚醯胺酸，也可以僅使用醯亞胺化聚合物，或者也可以聚醯胺酸和醯亞胺化聚合物兩者一起使用。本發明液晶配向劑中所含的聚合物，較佳為醯亞胺化聚合物或者聚醯胺酸與醯亞胺化聚合物的組合。這裏，相對於液晶配向劑中所含的聚醯胺酸所具有的醯胺酸結構數量以及醯亞胺化聚合物所具有的醯胺酸結構數量和醯亞胺環數量的合計數量，醯亞胺化聚合物所具有的醯亞胺環的數量比率(以下稱為“平均醯亞胺化率”。當本發明液晶配向劑含有其他聚醯胺酸和其他醯亞胺化聚合物時，平均醯亞胺化率應當理解為也包括它們而計算得的數值)較佳為40%以上，更佳為45~90%，特佳為50~80%。

作為本發明液晶配向劑中可以使用的有機溶劑，可以列舉以上作為聚醯胺酸的合成反應中所用的溶劑而例示的溶劑。並且，還可以適當地選擇聯用作為聚醯胺酸的合成反應時可以聯用的不良溶劑而例示的溶劑。

作為本發明液晶配向劑中可以含有的特佳的有機溶劑，可以列舉例如N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -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、丙酸異戊酯、異丁酸異戊酯、二異丁基酮、異戊醚、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等。它們可以單獨使用，或者也可以兩種以上混合使用。特佳的溶劑組成，是使上述溶劑組合所得的組成，是聚合物不會從配向劑中析出，且使配向劑的表面張力落在 25 ~ 40 mN/m 範圍的組成。

本發明液晶配向劑的固體含量濃度(液晶配向劑中所含溶劑以外的成分的總重量占液晶配向劑總重量的比率)考慮黏性、揮發性等而進行選擇，較佳為 1 ~ 10 重量%。也就是說，本發明的液晶配向劑，通過塗敷於基板表面並除去溶劑而形成作為液晶配向膜的塗膜，當固體含量濃度不足 1 重量%時，將會出現該塗膜的厚度過小而難以獲得良好的液晶配向膜的情況，當固體含量濃度超過 10 重量%時，將導致塗膜的厚度過厚而同樣難以獲得良好的液晶配向膜，並且，液晶配向劑的黏性增大，導致塗敷性能變差。

特佳的固體含量濃度範圍，根據將液晶配向劑塗敷於基板時所採用的方法而不同。例如，當採用旋塗法時，特佳 1.5 ~ 4.5 重量%的範圍。當採用印刷法時，特佳使固體含量濃度為 3 ~ 9 重量%的範圍，這樣，可以使溶液黏度落在 12 ~ 50 mPa·s 的範圍。當採用噴墨法時，特佳使固體含量濃度為 1 ~ 5 重量%的範圍，這樣，可以使溶液黏度落在 3 ~ 15 mPa·s 的範圍。

配製本發明液晶配向劑時的溫度，較佳為 0°C ~ 200°C，更佳為 20°C ~ 60°C。

<液晶顯示元件>

本發明的液晶顯示元件具有由如上所述的本發明液晶配向劑形成的液晶配向膜。本發明液晶配向劑形成的液晶配向膜，特別是當作爲垂直配向型液晶配向膜使用時，可以最大限度地表現出高的電壓保持率和良好的殘像性能。

本發明的液晶顯示元件可以通過例如以下的方法製造。

(1)採用例如輥塗法、旋塗法、印刷法、噴墨法等適當的塗敷方法，將本發明的液晶配向劑塗敷於設有形成圖案的透明導電膜的基板一面上，接著，通過加熱塗敷面形成塗膜。這裏，作爲基板，可以使用例如浮法玻璃、鈉鈣玻璃等玻璃；聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚醚砜、聚碳酸酯、脂環式聚烯烴等塑膠製透明基板等。作爲基板一面上設置的透明導電膜，可以使用例如氧化錫( $\text{SnO}_2$ )製的 NESA 膜(美國 PPG 公司註冊商標)、氧化銦-氧化錫( $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ )製的 ITO 膜等。這些透明導電膜圖案的形成，可採用光刻蝕法，或者在形成透明導電膜時預先使用光罩的方法。在液晶配向劑的塗敷時，爲了進一步改善基板表面和透明導電膜與塗膜的黏附性，還可以在基板的該表面上，預先塗敷官能性矽烷化合物、官能性鈦化合物等。液晶配向劑塗敷後，爲了防止塗敷的配向劑液體下垂等的目的，較佳先進行預加熱(預烘焙)。預烘焙溫度較佳爲  $30\sim 200^\circ\text{C}$ ，更佳爲  $40\sim 150^\circ\text{C}$ ，特佳  $40\sim 100^\circ\text{C}$ 。預烘焙時間較佳爲  $0.25\sim 10$  分鐘，更佳爲  $0.5\sim 5$  分鐘。然後完全除去溶劑後，較佳進一步進行加熱(後烘焙)步驟。該後烘焙溫度較佳爲  $80\sim 300^\circ\text{C}$ ，更佳爲  $120\sim 250^\circ\text{C}$ 。後

烘焙時間較佳為 5~200 分鐘，更佳為 10~100 分鐘。本發明的液晶配向劑通過如上所述塗敷後除去有機溶劑而形成作為配向膜的塗膜，而當本發明的液晶配向劑中所含的聚合物為聚醯胺酸或者同時存在醯亞胺環結構和醯胺酸結構的醯亞胺化聚合物時，還可以在形成塗膜後通過進一步加熱使其進行脫水閉環反應，以形成進一步醯亞胺化的塗膜。

這裏形成的塗膜的厚度，較佳為 0.001~1 $\mu\text{m}$ ，更佳為 0.005~0.5 $\mu\text{m}$ 。

(2)如上形成的塗膜，可以將其直接作為垂直配向型液晶配向膜使用，也可以任選地採用纏有例如尼龍、人造纖維、棉花等適當的纖維製的布的輓對塗膜面進行以一定方向摩擦的打磨處理後再作為液晶配向膜使用。並且，通過對打磨處理後的塗膜，進行例如專利文獻 6(日本特開平 6-222366 號公報)或專利文獻 7(日本特開平 6-281937 號公報)中所示的、對液晶配向膜的一部分照射紫外線而使液晶配向膜一部分區域預傾角改變的處理，或者進行專利文獻 8(日本特開平 5-107544 號公報)中所示的、在液晶配向膜的部分表面上形成保護膜後，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的處理，使液晶配向膜每一區域具有不同的液晶配向能，能夠改善所得液晶顯示元件的視場性能。在對塗膜面進行打磨處理時，也可根據需要進行清洗。

(3)預製兩塊如上形成了液晶配向膜的基板，通過在該兩塊基板間佈置液晶，製造液晶胞。液晶胞的製造，可以列舉例如以下的兩種方法。

第一種方法，是以前已知的方法。首先，將兩塊基板通過間隙（胞間隙）相對設置，使各自的液晶配向膜相對向，將兩塊基板的周邊部位用密封劑貼合，向由基板表面和密封劑圍成的胞間隙內注充液晶後，封閉注入孔，即可製得液晶胞。

第二種方法，是被稱作爲 ODF(One Drop Fill)方式的方法。在形成液晶配向膜的兩塊基板中的一塊基板上的規定部位，塗敷例如紫外線固化性密封劑材料，再在液晶配向膜面上滴下液晶後，貼合另一塊基板，使液晶配向膜相對向，然後對基板整面照射紫外線，使密封劑固化，即可製得液晶胞。本發明的液晶配向劑，具有即使採用 ODF 方法製造 VA 型液晶顯示元件時，也能夠製得不會產生由液晶滴痕導致的液晶配向不均的液晶顯示元件的優點。當本發明的液晶配向劑包括採用除上述式 (I) 和 (II) 各自表示的化合物中的至少一種以外還含有特定二胺 (1) 的二胺合成的聚合物時，這種優點特別顯著。

在採用上述第一和第二中的任一方法的情況下，均需要接著將液晶胞加熱至所用液晶呈各向同性相的溫度後，緩慢冷卻至室溫，來除去液晶填充時的流動配向。

然後，通過在液晶胞的外側表面上貼合偏光板，即可製得本發明的液晶顯示元件。

這裏，作爲密封劑，可以使用例如含作爲固化劑和間隔物的氧化鋁球的環氧樹脂等。作爲液晶，可以列舉向列型液晶和碟狀型液晶，其中較佳向列型液晶，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、二氧六環類液晶、雙環辛烷類液晶、立方烷類液晶等。並且，這些液晶中還可以進一步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；以商品名“C-15”、“CB-15”(MERCK 公司製)銷售的手性劑而進行使用。

作為液晶胞外表面上貼合的偏光板，可以列舉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保護膜中而製成的偏光板，或者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。以下的合成例中聚合物的溶液黏度和醯亞胺化聚合物的醯亞胺化率，分別採用以下的方法評價。

#### [聚合物的溶液黏度]

聚合物的溶液黏度是對各合成例中指出的聚合物溶液採用E型黏度計在25℃下測定的值。

#### [醯亞胺化聚合物的醯亞胺率]

將醯亞胺化聚合物在室溫下減壓乾燥後，使其溶於氘代二甲亞砜中，以四甲基矽烷為基準物，在室溫下測定<sup>1</sup>H-NMR，由下述式(i)所示的公式求出。

$$\text{醯亞胺化率(\%)} = (1 - A1/A2 \times \alpha) \times 100 \quad (i)$$

A1：10 ppm 附近出現的源於NH基質子的峰面積

A2：源於其他質子的峰面積

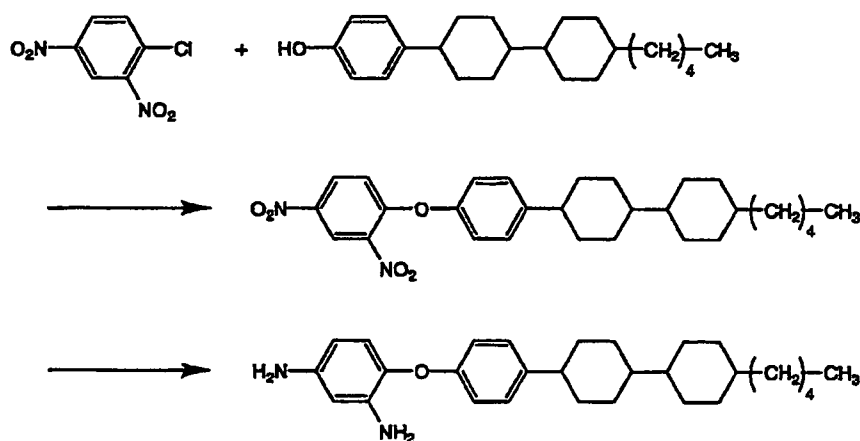
$\alpha$  : 相對於聚合物前體(聚醯胺酸)中的 1 個 NH 基質子，其他質子的個數比率。

<上述式(I)或(II)表示的二胺的合成>

以下的各合成例，通過根據需要重複下述合成規模，以確保之後合成例中必需量的產物。

合成例 1 (1-(2,4-二氨基苯氧基)-4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯的合成)

按照下述合成路線 1 合成 1-(2,4-二氨基苯氧基)-4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯(以下，也稱為“二胺 A”)。



合成路線 1

在氮氣環境下，將 1-氯-2,4-二硝基苯 20.3 g(0.1 莫耳)、4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯酚 32.9 g(0.1 莫耳)和碳酸鉀 41.4 g(0.3 莫耳)溶於 500 ml 二甲基甲醯胺中，在室溫下進行 6 小時反應。向反應溶液中加入 500 ml 蒸餾水並充分攪拌後，用 500 ml 氯仿萃取，將所得的有機層用蒸餾水萃取洗滌。將洗滌後的有機層用硫酸鎂脫水後，採用旋轉蒸發器除去溶劑，得到 47.0 g 1-(2,4-二硝基苯氧

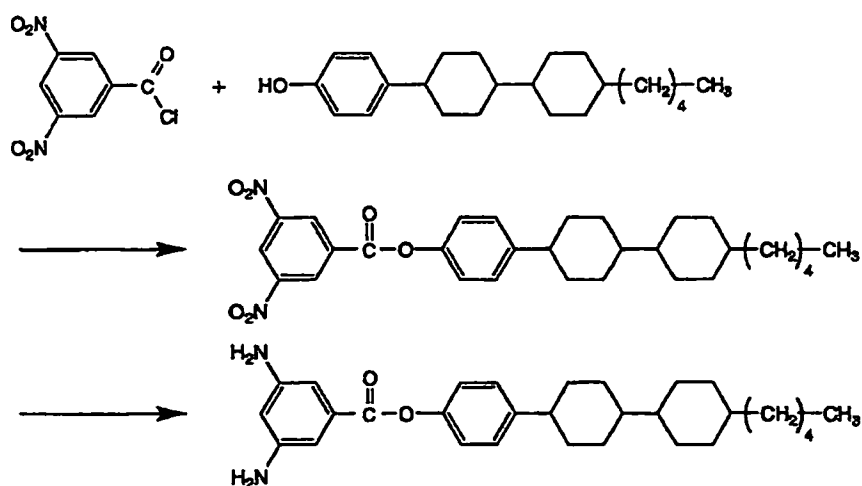


基)-4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯。

然後，在氮氣環境下，向上述 1-(2,4-二硝基苯氧基)-4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯 24.8g(0.05 莫耳)中，加入鈀/碳(Pd/C)18.2g 和四氫呋喃 300 ml，在 70℃ 下攪拌 1 小時。向該混合物中加入肼一水合物 30ml，在氮氣下於 80℃ 攪拌 3 小時進行反應。反應結束後，濾出催化劑，濃縮濾液，再加入 300 ml 氯仿使其全部溶解後，將有機溶劑層用蒸餾水萃取洗滌。將有機溶劑層用硫酸鎂脫水後，用旋轉蒸發器濃縮，得到二胺 A 的粗製品。將該粗製品通過柱層析進行精製，再除去溶劑，製得 18.1g 二胺 A。

合成例 2 (3,5-二氨基苯甲酸 4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯基酯的合成)

按照下述合成路線 2 合成 3,5-二氨基苯甲酸 4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯基酯(以下，也稱為“二胺 B”)。



合成路線 2

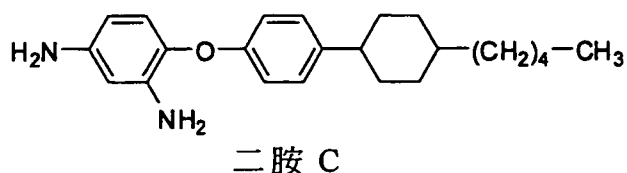
在氮氣環境下，將 4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯酚 32.9g(0.1 莫耳)、三乙胺 10.6g(0.105 莫耳)和四氫呋喃 300 ml 進行混合，在 0℃ 下攪拌溶解。向該溶液中經 30 分鐘滴

加 3,5-二硝基苯甲醯氯 21.8g(0.105 莫耳)與四氫呋喃 100 ml 的混合溶液，再在室溫下攪拌 3 小時進行反應。濾出析出的鹽後，濃縮濾液，再加入 300 ml 氯仿使其全部溶解，用蒸餾水萃取洗滌。將有機層用硫酸鎂脫水後，用旋轉蒸發器濃縮。將製得的粗產物通過柱層析進行精製，再除去溶劑，得到 51.2g 3,5-二硝基苯甲酸 4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯基酯。

然後，在氮氣環境下，向上述 3,5-二硝基苯甲酸 4-(4-(4-正戊基環己基)環己基)苯基酯 26.1g(0.05 莫耳)中加入氯化錫二水合物 112.8g(0.5 莫耳)和乙酸乙酯 400 ml，加熱回流 3 小時進行反應。反應結束後，將反應溶液與 400 ml 飽和氟化鉀水溶液混合，充分攪拌後分液，將得到有機層用蒸餾水萃取洗滌。然後將有機層用硫酸鎂脫水後，用旋轉蒸發器濃縮，再通過柱層析進行精製，然後除去溶劑，得到 17.4g 二胺 B。

### 合成例 3

按照專利文獻 2(日本特開平 09-278724 號公報)中記載的方法，合成下述式表示的二胺 C。



### 合成例 4

按照專利文獻 9(日本特開平 4-281427 號公報)中記載的方法，合成上述式(D-5)表示的化合物(以下稱為“化合物(D-5)”)。

### <醯亞胺化聚合物的合成>

#### 合成例 5

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐 12.5g(0.05 莫耳)以及作為二胺的對苯二胺 3.2g(0.03 莫耳)和上述合成例 1 中合成的二胺 A 8.7g(0.02 莫耳)溶於 98g N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量%的溶液，測定的溶液黏度為 51 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 120g NMP，再加入 20g 吡啶和 20g 醋酸酐，在 110℃ 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換(通過該溶劑置換操作，將脫水閉環反應中使用的吡啶和醋酸酐除去至體系外。下同)，得到約 170g 含有醯亞胺化率約為 90%的醯亞胺化聚合物(A-1)的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量%的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 62 mPa·s。

#### 合成例 6

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐 12.5g(0.05 莫耳)以及作為二胺的對苯二胺 3.2g(0.03 莫耳)和二胺 B 9.2g(0.02 莫耳)溶於 98g NMP 中，在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量%的溶液，測定的溶液黏度為 61 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 120g NMP，再加入 20g 吡啶和 20g 醋酸酐，在 110℃ 下進行 4 小時脫水閉環反

應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換，得到約 160g 含有醯亞胺化率約為 90% 的醯亞胺化聚合物 (A-2) 的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量% 的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 71 mPa·s。

合成例 7

將作為四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐 11g (0.05 莫耳) 以及作為二胺的對苯二胺 3.2g (0.03 莫耳) 和二胺 A 8.7g (0.02 莫耳) 溶於 93g NMP 中，在 60°C 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量% 的溶液，測定的溶液黏度為 48 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 120g N-甲基-2-吡咯烷酮，再加入 20g 吡啶和 20g 醋酸酐，在 110°C 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換，得到約 160g 含有醯亞胺化率約為 90% 的醯亞胺化聚合物 (A-3) 的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量% 的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 58 mPa·s。

#### 合成例 8

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐 12.5g (0.05 莫耳)，以及作為二胺的對苯二胺 3.2g (0.03 莫耳)、二胺 A 6.5g (0.015 莫耳) 和化合物 (D-5) 2.6g (0.005 莫耳) 溶於 100g NMP 中，在 60°C 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量% 的溶液，測定的溶液黏度為 47 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 124g NMP，再加入

20g 吡啶和 20g 醋酸酐，在 110℃ 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換，得到約 180g 含有醯亞胺化率約為 90% 的醯亞胺化聚合物 (A-4) 的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量% 的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 57 mPa·s。

合成例 9

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐 12.5g(0.05 莫耳)，作為二胺的對苯二胺 3.2g(0.03 莫耳)、二胺 B 6.9g(0.015 莫耳)和化合物 (D-5) 2.6g(0.005 莫耳) 溶於 101g NMP 中，在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量% 的溶液，測定的溶液黏度為 46 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 126g NMP，再加入 20g 吡啶和 20g 醋酸酐，在 110℃ 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換，得到約 185g 含有醯亞胺化率約為 90% 的醯亞胺化聚合物 (A-5) 的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量% 的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 56 mPa·s。

合成例 10

將作為四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基環戊基醋酸二酐 11.2g(0.05 莫耳)，作為二胺的對苯二胺 3.2g(0.03 莫耳)、二胺 A 6.5g(0.015 莫耳)和化合物 (D-5) 2.6g(0.005 莫耳) 溶於 94g NMP 中，在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量% 的溶液，測定的溶液黏度為 45 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 118g NMP，再加入 20g 吡啶和 20g 醋酸酐，在 110℃ 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換，得到約 180g 含有醯亞胺化率約為 90% 的醯亞胺化聚合物 (A-6) 的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量% 的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 58 mPa·s。

#### 合成例 11

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐 12.5g (0.05 莫耳)，以及作為二胺的對苯二胺 3.2g (0.03 莫耳)、二胺 A 6.5g (0.015 莫耳) 和化合物 (D-5) 2.6g (0.005 莫耳) 溶於 100g NMP 中，在 60℃ 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量% 的溶液，測定的溶液黏度為 47 mPa·s。

然後，向所得聚醯胺酸溶液中追加 1243g NMP，再加入 4g 吡啶和 5.1g 醋酸酐，在 110℃ 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後，通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換，得到約 170g 含有醯亞胺化率約為 45% 的醯亞胺化聚合物 (A-7) 的溶液。對該溶液，配成聚合物濃度為 10 重量% 的  $\gamma$ -丁內酯溶液，測定的溶液黏度為 63 mPa·s。

#### <其他聚合物的合成>

(其他醯亞胺化聚合物的合成)

#### 合成例 12

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷

-2:3,5:6-二酐 125g(0.5 莫耳), 作為二胺的對苯二胺 32g(0.3 莫耳)和二胺 C 70g(0.2 莫耳)溶於 910g NMP 中, 在 60°C 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液, 加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量%的溶液, 測定的溶液黏度為 55 mPa·s。

然後, 向所得聚醯胺酸溶液中追加 1100g NMP, 再加入 200g 吡啶和 200g 醋酸酐, 在 110°C 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後, 通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換, 得到約 1600g 含有醯亞胺化率約為 90%的醯亞胺化聚合物(A-8)的溶液。對該溶液, 配成聚合物濃度為 10 重量%的  $\gamma$ -丁內酯溶液, 測定的溶液黏度為 65 mPa·s。

#### 合成例 13

將作為四羧酸二酐的 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酸酐 12.5g(0.05 莫耳), 以及作為二胺的對苯二胺 4.3g(0.04 莫耳)和化合物(D-5)5.2g(0.01 莫耳)溶於 88g NMP 中, 在 60°C 下反應 6 小時。取少量所得聚醯胺酸溶液, 加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量%的溶液, 測定的溶液黏度為 45 mPa·s。

然後, 向所得聚醯胺酸溶液中追加 110g NMP, 再加入 20g 吡啶和 20g 醋酸酐, 在 110°C 下進行 4 小時脫水閉環反應。脫水閉環反應後, 通過將體系內的溶劑用新的  $\gamma$ -丁內酯進行溶劑置換, 得到約 170g 含有醯亞胺化率約為 90%的醯亞胺化聚合物(A-9)的溶液。對該溶液, 配成聚合物濃度為 10 重量%的  $\gamma$ -丁內酯溶液, 測定的溶液黏度為 55 mPa·s。

s。

(其他聚醯胺酸的合成)

#### 合成例 14

將作為四羧酸二酐的均苯四酸二酐 55g(0.25 莫耳)和 1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐 49g(0.25 莫耳)，作為二胺的對苯二胺 54g(0.5 莫耳)溶於 630g NMP 中，在 60℃ 下反應 6 小時。得到約 1200g 含有 20 重量%聚醯胺酸(B-1)的溶液。取少量該聚醯胺酸溶液，加入 NMP 配成聚醯胺酸濃度為 10 重量%的溶液，測定的溶液黏度為 70 mPa·s。

#### 實施例 1

<液晶配向劑的配製>

將上述合成例 5 中製得的含醯亞胺化聚合物(A-1)的溶液和上述實施例 14 中製得的含聚醯胺酸(B-1)的溶液，以各溶液中所含的聚合物的重量比為(A-1):(B-1)=80 : 20 進行混合，向其中加入  $\gamma$ -丁內酯、NMP 和丁基溶纖劑，配成溶劑組成為  $\gamma$ -丁內酯 : NMP : 丁基溶纖劑 = 71 : 17 : 12(重量比)、固體含量濃度為 2.5 重量%的溶液。將該溶液用孔徑為 1 $\mu$ m 的濾器過濾，配製出液晶配向劑(S-1)。該液晶配向劑中所含的聚合物的平均醯亞胺化率列於表 1。

<垂直配向型液晶胞的製造>

採用旋塗法將上述液晶配向劑(S-1)塗敷在帶有 ITO 膜製透明電極的玻璃基板的透明電極面上，在 80℃ 的加熱板上預烘焙 1 分鐘後，再在 200℃ 的加熱板上後烘焙 10 分鐘，形成平均厚度為 60nm 的塗膜(液晶配向膜)。重複該操作，製作一對(兩塊)在透明電極面上具有液晶配向膜的基



板。

在上述一對帶有液晶配向膜的基板的具有液晶配向膜的各外緣上，塗敷加入了直徑為  $5.5\mu\text{m}$  的氧化鋁球的環氧樹脂黏合劑後，使液晶配向膜面相對地重合並壓合，再使黏合劑固化。接著，通過液晶注入口向一對基板間填充負型液晶 (MERCCK 公司製，MLC-6608) 後，用丙烯酸類光固化黏合劑將液晶注入口封閉，製造出垂直配向型液晶胞。對該液晶胞，如下進行電壓保持率和殘像性能的評價。評價結果列於表 1。

#### <電壓保持率的評價>

在  $65^\circ\text{C}$  下，在 167 毫秒的時間跨度內，對上述垂直配向型液晶胞施加 1V 的電壓，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。測定裝置採用 TOYO Corporation 製的 VHR-1。

#### <殘像性能的評價>

除了基板採用具有圖 1 所示圖案的兩個 ITO 製透明電極的玻璃基板以外，與上述<垂直配向型液晶胞的製造>同樣地製造垂直配向型液晶胞。

在  $40\sim 50^\circ\text{C}$  的環境下，一邊對該液晶胞照射背光，一邊同時向電極 A 施加 6.0V、向電極 B 施加 0.5V 168 小時的直流電壓。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，在各電壓下根據電極 A、B 的亮度差判斷殘像性能。當沒有鑑定出亮度差的時，殘像性能判定為“優”，當亮度差很小時，殘像性能判定為“良”，當亮度差較大時，殘像性能判定為“不良”。

## 實施例 2 ~ 12 和比較例 1 ~ 3

除了按照表 1 中所列的聚合物組成以外，分別與實施例 1 同樣地配製液晶配向劑 (S-2) ~ (S-12) 和 (R-1) ~ (R-3)，製造液晶胞，並進行評價。評價結果列於表 1。

另外，表 1 中聚合物種類名稱之後括弧中的數值，是所用聚合物溶液中所含的聚合物的量(重量份)，實施例 9 ~ 11 和比較例 3 中沒有使用聚醯胺酸溶液。

表 1

	液晶配向劑				液晶胞	
	名稱	聚合物		平均醯亞胺化率	電壓保持率	殘像性能
		醯亞胺化聚合物種類 (重量份)	聚醯胺酸種類 (重量份)			
實施例 1	S-1	A-1(80)	B-1(20)	66%	99%	優
實施例 2	S-2	A-2(80)	B-1(20)	66%	99%	良
實施例 3	S-3	A-1(60)	B-1(40)	46%	98%	優
實施例 4	S-4	A-2(60)	B-1(40)	45%	97%	良
實施例 5	S-5	A-3(80)	B-1(20)	67%	99%	優
實施例 6	S-6	A-4(80)	B-1(20)	66%	99%	優
實施例 7	S-7	A-5(80)	B-1(20)	66%	99%	良
實施例 8	S-8	A-6(80)	B-1(20)	67%	99%	優
實施例 9	S-9	A-4(100)	無	90%	99%	優
實施例 10	S-10	A-5(100)	無	90%	99%	良
實施例 11	S-11	A-6(100)	無	90%	99%	優
實施例 12	S-12	A-7(80)	B-1(20)	36%	98%	優
比較例 1	R-1	A-8(80)	B-1(20)	68%	96%	不良
比較例 2	R-2	A-9(80)	B-1(20)	68%	98%	良
比較例 3	R-3	A-9(100)	無	90%	99%	優

## 實施例 13

## &lt;液晶配向不均性能的評價&gt;

採用旋塗法將上述實施例 6 中配製的液晶配向劑 (S-6) 塗敷在帶有 ITO 膜製透明電極的玻璃基板的透明電極面上，在 80℃ 的加熱板上預烘焙 1 分鐘後，再在 200℃ 的加熱板上後烘焙 10 分鐘，形成平均厚度為 60nm 的塗膜 (液晶配向膜)。重複該操作，製作一對 (兩塊) 在透明電極面上具有液晶配向膜的基板。

在上述製造的具有液晶配向膜的基板中的一塊的液晶配向膜面上，用微吸移管從高 5mm 的位置滴下 5 $\mu$ l 超純水的水滴，將其原樣地在室溫下自然乾燥。

除了使用包括如上所述通過液滴滴落對液晶配向膜面產生過撞擊的基板的一對基板以外，與上述實施例 1 同樣地製造垂直配向型液晶胞。

在室溫下對該液晶胞施加交流 6.0V (峰-峰)、30Hz 的矩形波，同時在正交尼科耳稜鏡下進行觀察時，當沒有觀察到作為液晶配向不均的超純水滴痕時，液晶配向不均性能評價為“優”，當觀察到細微的滴痕時，液晶配向不均性能評價為“良”，當明顯地觀察到滴痕時，液晶配向不均性能評價為“不良”。結果列於表 2。

其中，上述超純水水滴的滴下，是用於調查在 ODF 步驟中液晶滴下產生的撞擊影響的替代評價。

## 實施例 14~19 以及比較例 4 和 5

除了液晶配向劑分別使用表 2 中所列的以外，與上述實施例 13 同樣地採用包括通過超純水滴落對液晶配向膜

面產生過撞擊的基板的一對基板製造垂直配向型液晶胞，並進行液晶配向不均性能的評價。結果列於表 2。

表 2

	液晶配向劑名稱	液晶配向不均性能
實施例 13	S-6	優
實施例 14	S-7	優
實施例 15	S-8	優
實施例 16	S-9	優
實施例 17	S-10	優
實施例 18	S-11	優
實施例 19	S-12	良
比較例 4	R-2	不良
比較例 5	R-3	不良

### 【圖式簡單說明】

第 1 圖為殘像性能評價用的透明電極構造的示意圖。

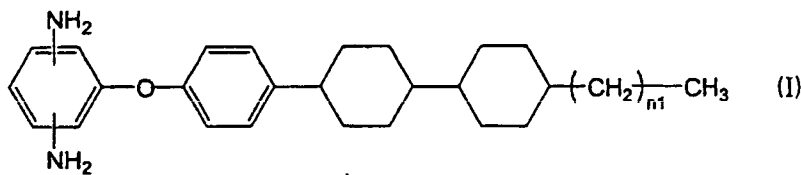
### 【主要元件符號說明】

無。

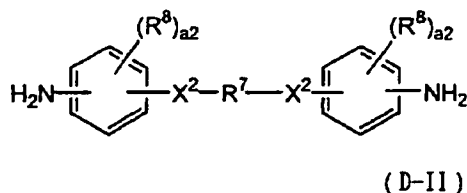
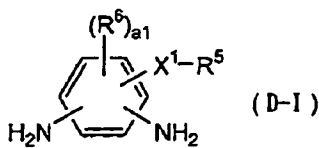
102年12月6日	修正	頁(本)
-----------	----	------

## 七、申請專利範圍：

1. 一種液晶配向劑，其特徵在於包括選自聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物，該聚醯胺酸係使四羧酸二酐與二胺反應而製得，上述二胺含有下述式(I)表示的化合物，更含有相對於全部二胺為10~90莫耳%的選自下述式(D-I)和下述式(D-II)各自表示的化合物中的至少一種，



上述式中， $n_1$  各自獨立地為1~8的整數；

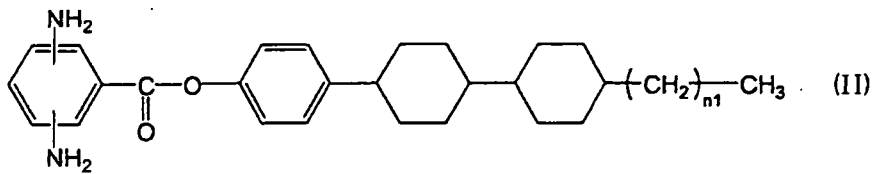


式(D-I)中， $X^1$  表示選自-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-和-CO-的2價有機基團， $R^5$  表示具有甾體骨架的1價有機基團， $R^6$  表示碳原子數為1~4的烷基， $a_1$  表示0~3的整數，式(D-II)中， $X^2$  各自表示選自-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-和-CO-的2價有機基團， $R^7$  表示具有甾體骨架的2價有機基團， $R^8$  各自表示碳原子數為1~4的烷基， $a_2$  各自表示0~3的整數。

2. 如申請專利範圍第1項的液晶配向劑，其中四羧酸二酐

含有 3,5,6-三羧基-2-羧甲基降冰片烷-2:3,5:6-二酐。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的液晶配向劑，其進一步包括選自聚醯胺酸及其醯亞胺化聚合物構成的群組中的至少一種聚合物，該聚醯胺酸係使四羧酸二酐與不含上述式 (I) 和下述式 (II) 各自表示的化合物中的任何化合物的二胺反應而製得，



4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的液晶配向劑，其中相對於上述液晶配向劑中所含的聚醯胺酸所具有的醯胺酸結構數量以及醯亞胺化聚合物所具有的醯胺酸結構數量和醯亞胺環數量的合計數量，醯亞胺化聚合物所具有的醯亞胺環的數量比率為 40% 以上。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的液晶配向劑，其特徵在於用於形成垂直配向型液晶配向膜。
6. 一種液晶顯示元件，其特徵在於具有由如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的液晶配向劑形成的液晶配向膜。

八、圖式：

第 1 圖

