



(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 I798337 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：108102129

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 19 日

(51)Int. Cl. : C09K19/56 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

G02F1/1337 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/19 日本

2018-007030

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：杉山崇明 SUGIYAMA, TAKAAKI (JP) ; 原田佳和 HARADA, YOSHIKAZU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201531527A

TW 201739837A

審查人員：趙玉琪

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

液晶配向劑、液晶配向膜以及使用其之液晶顯示元件

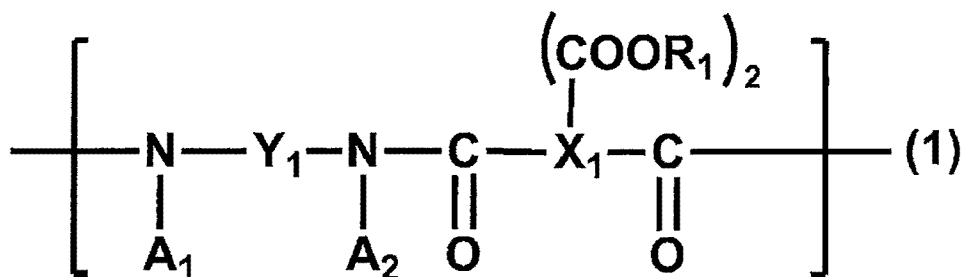
(57)摘要

一種液晶配向劑，其含有下述(A)成分、(B)成分及有機溶劑。

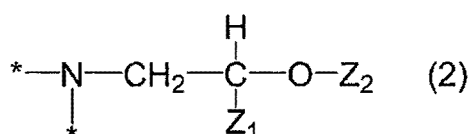
(A)成分：選自由具有下述式(1)之構造單位之聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物，

(B)成分：具有 2 個以上下述式(2)之構造的化合物，

【化1】



【化2】



式中符號定義如說明書所記載。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

液晶配向劑、液晶配向膜以及使用其之液晶顯示元件

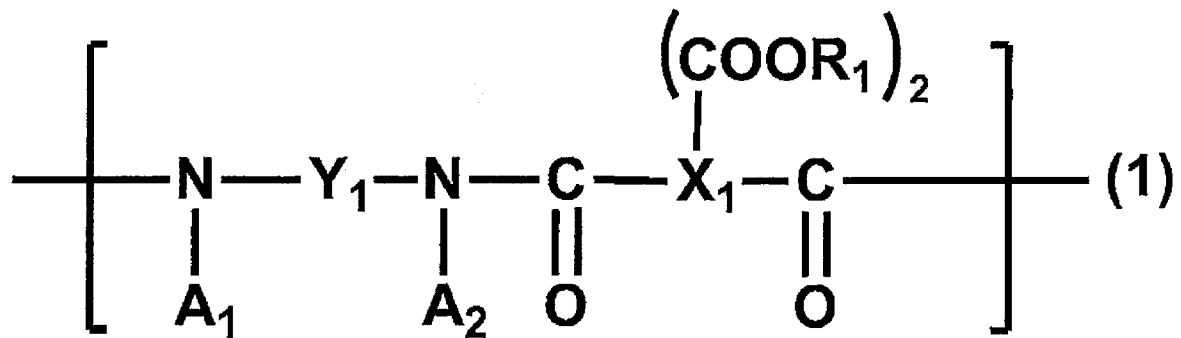
【中文】

一種液晶配向劑，其含有下述(A)成分、(B)成分及有機溶劑。

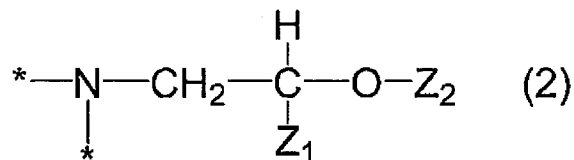
(A)成分：選自由具有下述式(1)之構造單位之聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物，

(B)成分：具有2個以上下述式(2)之構造的化合物，

【化1】



【化2】



式中符號定義如說明書所記載。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

液晶配向劑、液晶配向膜以及使用其之液晶顯示元件

【技術領域】

【0001】本發明有關液晶配向劑、自液晶配向劑所得之液晶配向膜及使用液晶配向膜之液晶顯示元件。

【先前技術】

【0002】液晶電視、液晶顯示器等所用之液晶顯示元件通常係於元件內設置用以控制液晶排列狀態之液晶配向膜。

【0003】目前，工業上最普及之液晶配向膜係藉由以棉、尼龍、聚酯等布朝一定方向摩擦於電極基板上形成之由聚醯胺酸及/或使之醯亞胺化後之聚醯亞胺所成之膜之表面之所謂摩擦處理而製作。

【0004】摩擦處理係簡便且生產性優異之工業上有用之方法。然而，隨著液晶顯示元件之高性能化、高精細化、大型化，而有因摩擦處理產生之配向膜表面之刮傷、發塵、因機械力或靜電之影響，進而，有配向處理面內之不均一性等之各種問題。

【0005】作為替代摩擦處理之方法，已知有藉由照射經偏光之放射線，而賦予液晶配向能之光配向法。利用光配向法之液晶配向處理已提案有利用光異構化反應者，利

用光交聯反應者，利用光分解反應者(參照非專利文獻1)。

【0006】專利文獻1中，提案有將於主鏈具有環丁烷環等之脂環構造之聚醯亞胺膜用於光配向法。

如上述之光配向法，作為無摩擦配向處理方法，不僅可以工業上簡便地製造製程進行生產，於IPS驅動方式或邊緣場開關(Fringe-Field Switching)(以下稱為FFS)驅動方式之液晶顯示元件中，與藉摩擦處理法所得之液晶配向膜相比，由於可期待液晶顯示元件之對比度或視野角特性之提高，故作為渴望之液晶配向處理方法備受矚目。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】[專利文獻1]：日本特開平9-297313號公報

[非專利文獻]

【0008】非專利文獻1：「液晶光配向膜」 木戶脇，市村，機能材料，1997年11月號，Vol. 17 No.11 13-22頁

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】作為智慧型手機或行動電話等之移動用途及車載用顯示器用途之液晶顯示元件之信賴性試驗，有實施面板之振動試驗。該振動試驗中，要求不發生亮點等之缺陷。為了獲得於振動試驗後不發生缺陷之液晶顯示元件，而有必要提高液晶配向膜之機械強度。作為改善液晶配向

膜之機械強度尤其是硬度之方法，舉例有於液晶配向劑中添加交聯劑之方法。然而，本發明人等之檢討中，添加交聯劑時，雖改善了所得液晶配向膜之膜硬度，但有源自液晶顯示元件之黑亮度惡化的對比度惡化或因長期交流驅動所致之殘像惡化之虞。

因此，本發明之目的在於提供用以獲得膜硬度高、可抑制IPS驅動方式或FFS驅動方式之液晶顯示元件所發生之因長期交流驅動所致之殘像、且液晶顯示元件之對比度良好之液晶顯示元件的液晶配向劑、由該液晶配向劑所得之液晶配向膜、具有該液晶配向膜之液晶顯示元件。

[用以解決課題之手段]

【0010】 本發明人等為解決上述課題而進行積極檢討之結果，因而完成本發明。亦即，本發明之主旨係如以下所示。

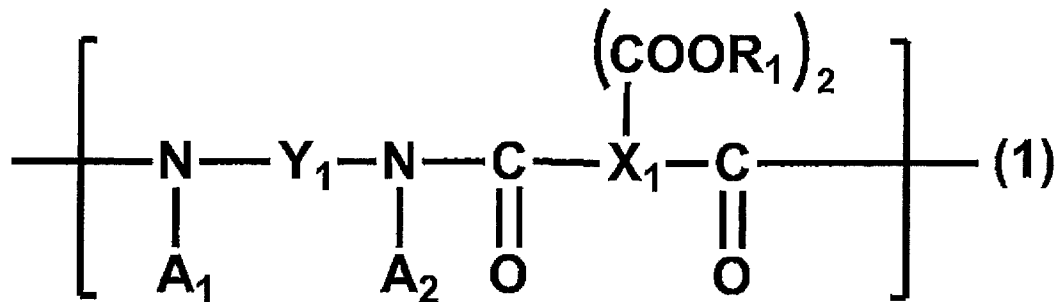
1. 一種液晶配向劑，其含有下述(A)成分、(B)成分及有機溶劑：

(A)成分：選自由具有下述式(1)之構造單位之聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物，

(B)成分：具有2個以上下述式(2)之構造的化合物，

【0011】

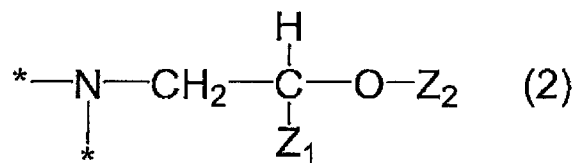
[化1]



【0012】X₁為4價有機基，Y₁為2價有機基，R₁為氫原子、或碳數1~5之烷基，A₁~A₂分別獨立為氫原子或碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基或碳數2~10之炔基，

【0013】

[化2]



【0014】Z₁為碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基，Z₂為氫原子或碳數1~4之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基，「*」表示鍵結鍵。

[發明效果]

【0015】藉由使用本發明之液晶配向劑，可獲得膜硬度高的液晶配向膜。又，藉由使用本發明之液晶配向膜，儘管導入有交聯劑，亦可獲得對比度良好之液晶顯示元件。進而，藉由使用本發明之液晶配向劑，可不使液晶配向性或電特性降低而可達成上述課題。

【實施方式】

【0016】 本發明之液晶配向劑之特徵係其含有下述(A)成分、(B)成分及有機溶劑。

(A)成分：選自由具有下述式(1)之構造單位之聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物，

(B)成分：具有2個以上下述式(2)之構造的化合物。

以下，針對各成分加以詳述。

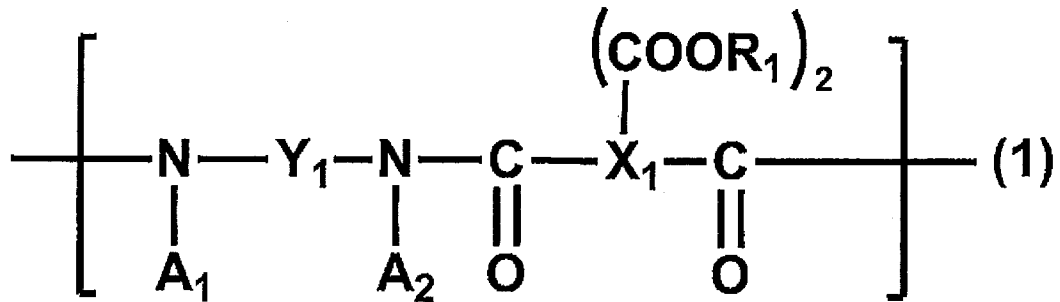
【0017】

<(A)成分>

本發明之液晶配向劑所含之(A)成分係選自由具有下述式(1)之構造單位之聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物。作為聚醯亞胺前驅物若為聚醯胺酸、聚醯胺酸酯等之藉由加熱或利用觸媒之化學醯亞胺化，而形成醯亞胺環之聚醯亞胺前驅物，則未特別限制。基於容易進行加熱或化學醯亞胺化之觀點，作為聚醯亞胺前驅物，更好為聚醯胺酸或聚醯胺酸酯。

【0018】

[化3]



【0019】 X_1 為4價有機基， Y_1 為2價有機基。 R_1 為氫原子、或碳數1~5之烷基， A_1 ~ A_2 分別獨立為氫原子或碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基或碳數2~10之炔基。

作為 R^1 中之上述烷基之具體例列舉為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等。基於易藉加熱而醯亞胺化之觀點， R^1 較好為氫原子或甲基。

A^1 及 A^2 分別獨立為氫原子或碳數1~10之烷基、可具有取代基之碳數2~10之烯基、可具有取代基之碳數2~10之炔基。

作為上述烷基之具體例，列舉為甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、己基、辛基、癸基、環戊基、環己基、雙環己基等。作為烯基，列舉為將上述烷基中存在之1個以上之 $\text{CH}-\text{CH}$ 構造置換成 $\text{C}=\text{C}$ 構造者，更具體列舉為乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、2-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-戊烯基、2-己烯基、環丙烯基、環戊烯基、環己烯基等。作為炔基列舉為將上述烷基中存在之1個以上之 CH_2-CH_2 構造置換成 $\text{C}\equiv\text{C}$ 構造者，更體列舉為乙炔基、1-

丙炔基、2-丙炔基等。

一般，若導入體積大的構造，則有降低胺基之反應性或液晶配向劑之可能性，故作為 A_1 及 A_2 ，更好為氫原子或碳數1~5之烷基，特佳為氫原子、甲基或乙基。

以下，針對成為聚合物之原料的各成分加以詳述。

【0020】

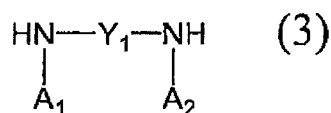
<二胺>

本發明之液晶配向劑所用之二胺成分其構造並未特別限制。

具有上述式(1)之構造的聚合物之聚合所用之二胺可藉以下之式(3)而通式化。若例示 Y_1 之構造，則如以下之(Y-1)~(Y-184)。

【0021】

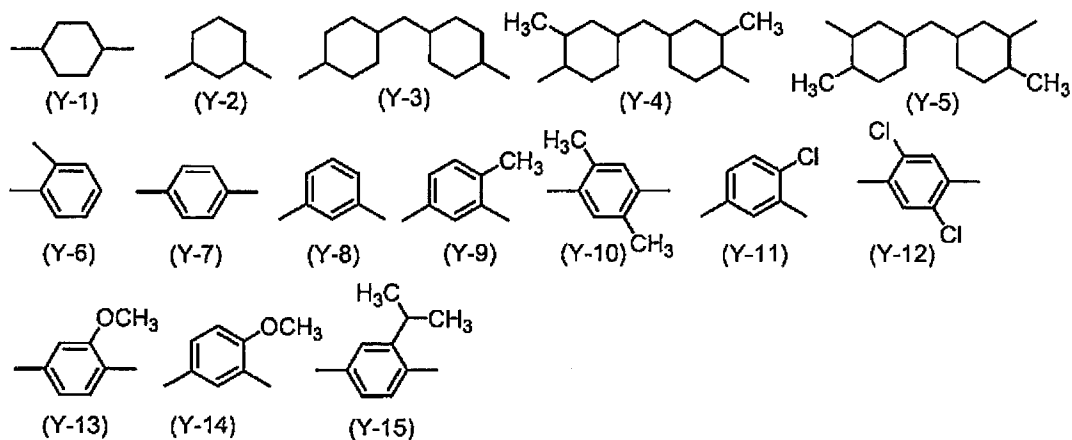
[化4]



【0022】上述式(3)之 A_1 及 A_2 ，亦包含較佳例在內，上述式(1)之 A_1 及 A_2 相同定義。

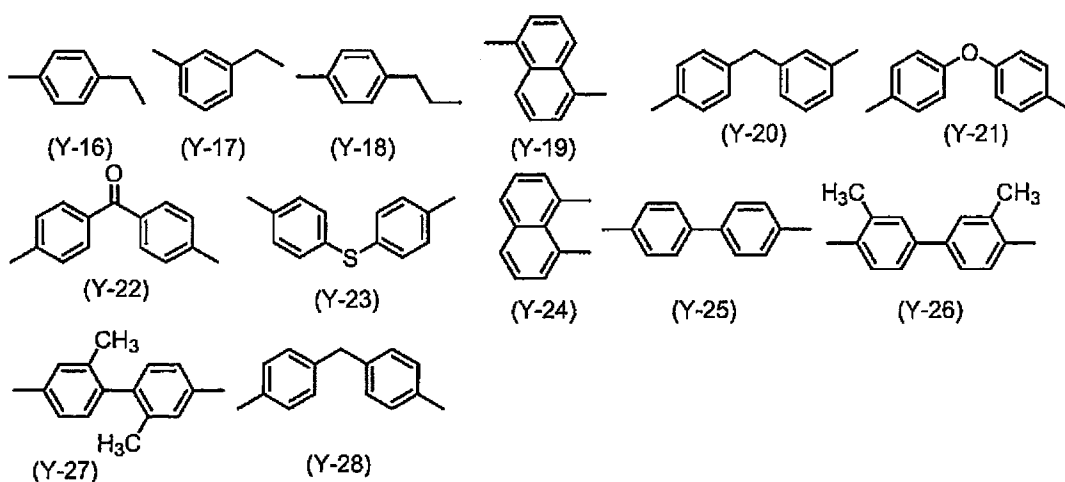
【0023】

【化5】



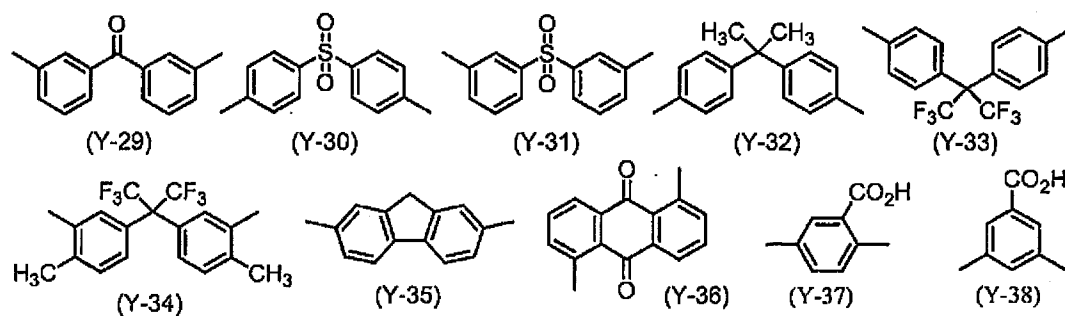
【 0024 】

【化6】



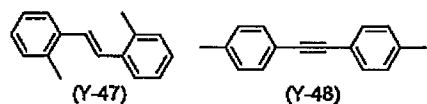
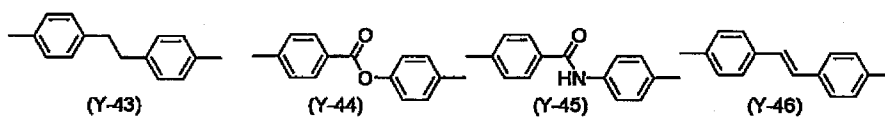
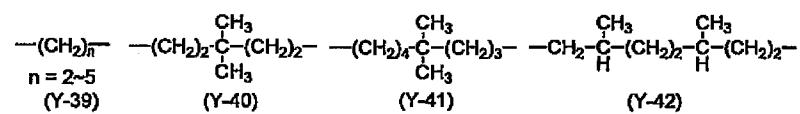
【 0025 】

【化7】



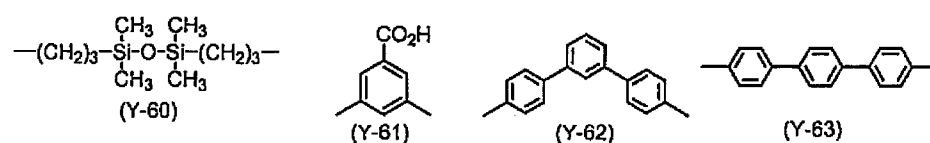
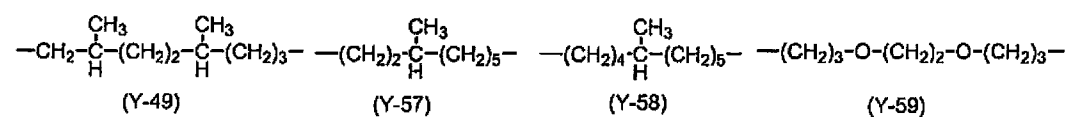
【 0026 】

[化8]



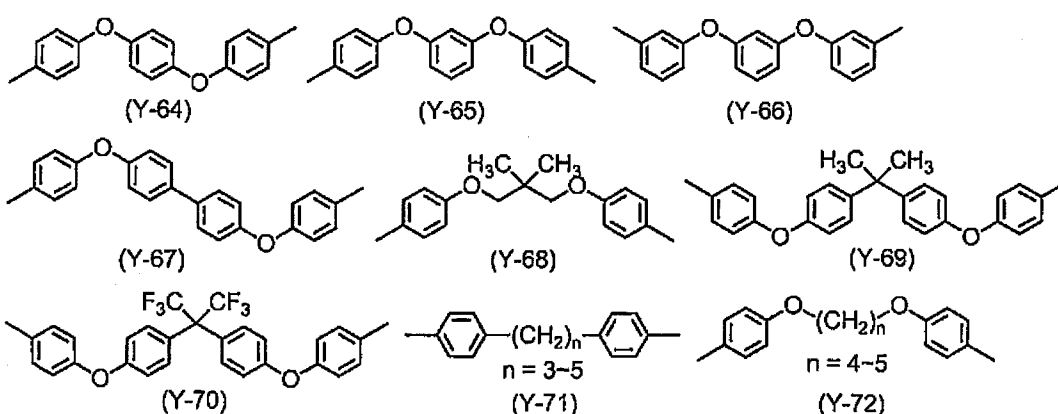
【 0027 】

[化9]



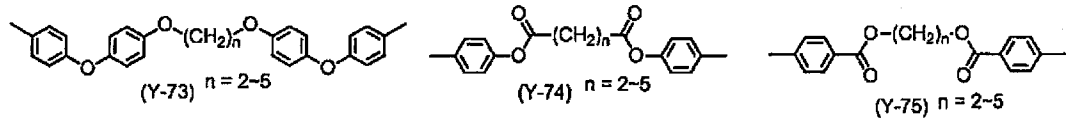
【 0028 】

[化10]



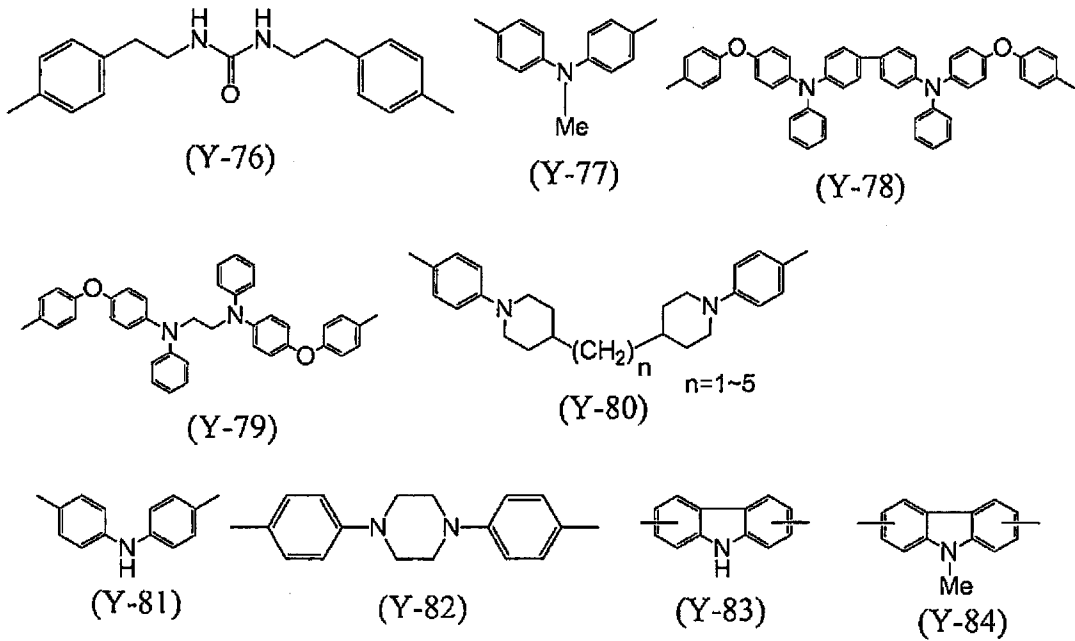
【 0029 】

[化11]



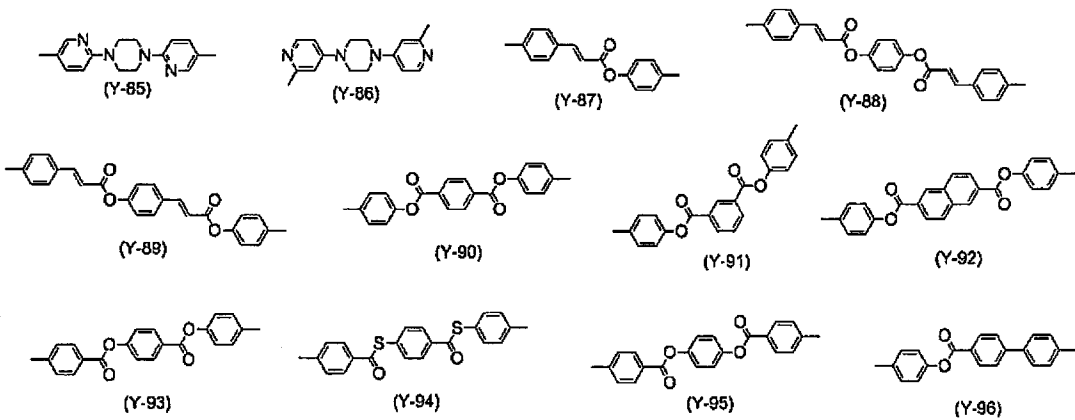
【 0030 】

[化12]



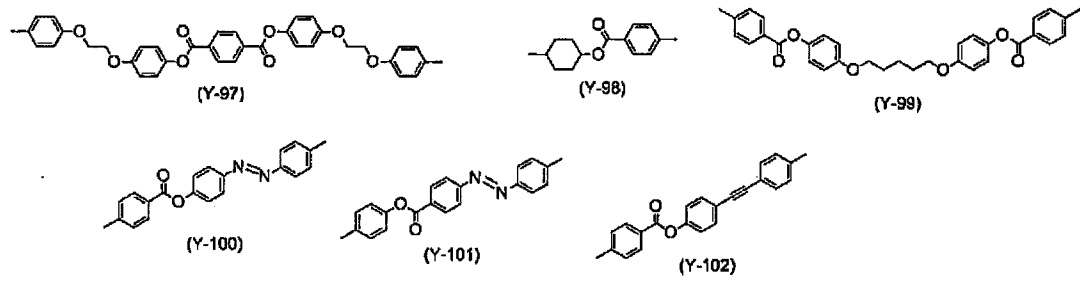
【 0031 】

[化13]



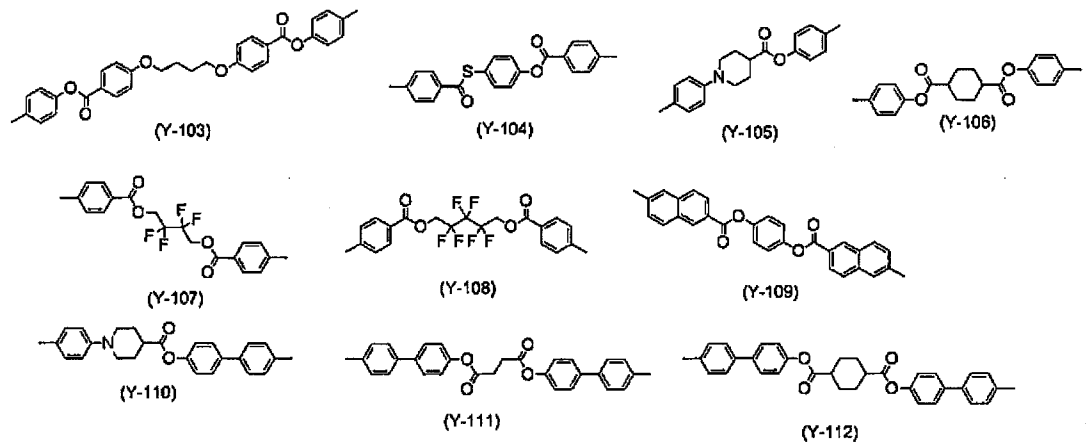
【 0032 】

[化14]



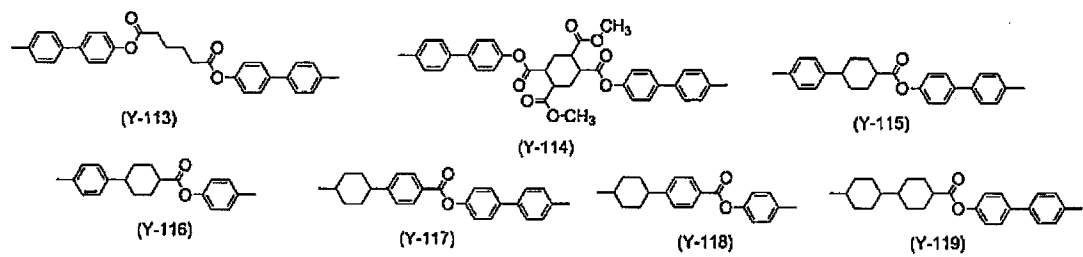
【 0033 】

[化15]



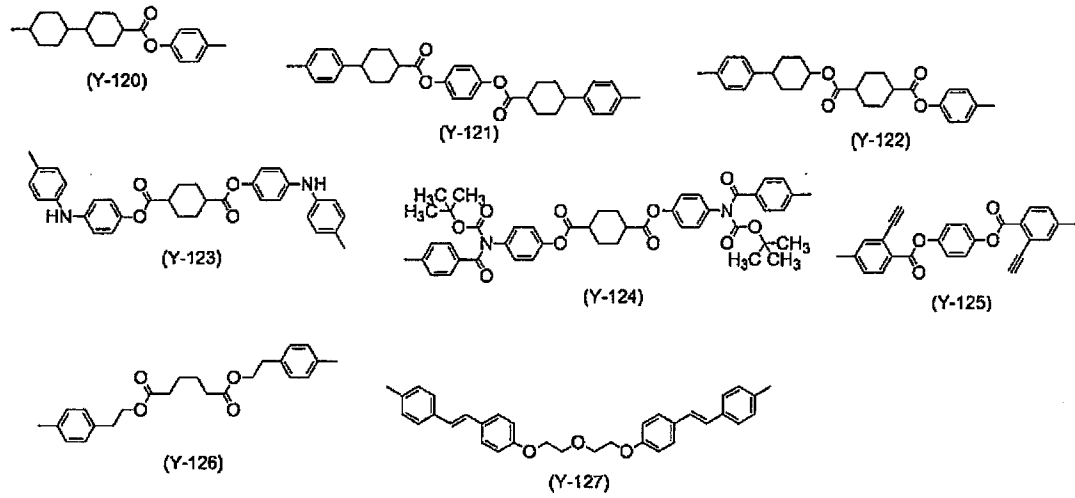
【 0034 】

[化16]



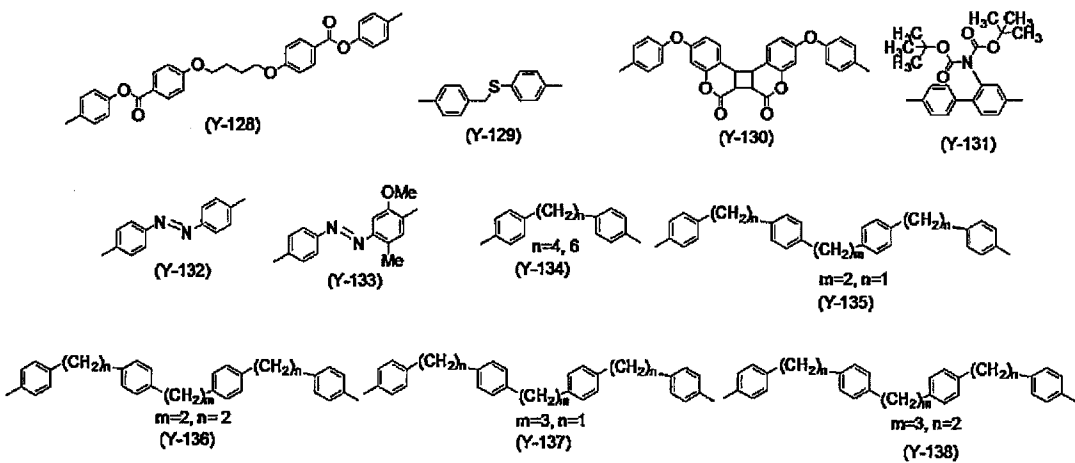
【 0035 】

[化17]



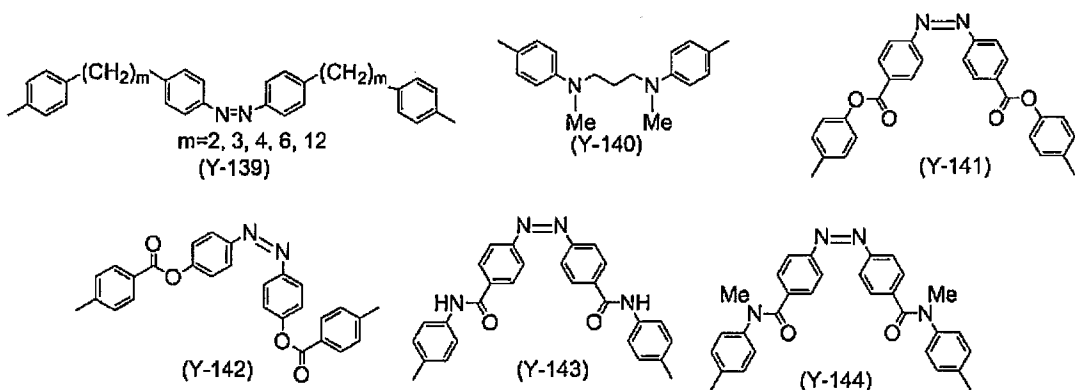
【 0036 】

[化18]



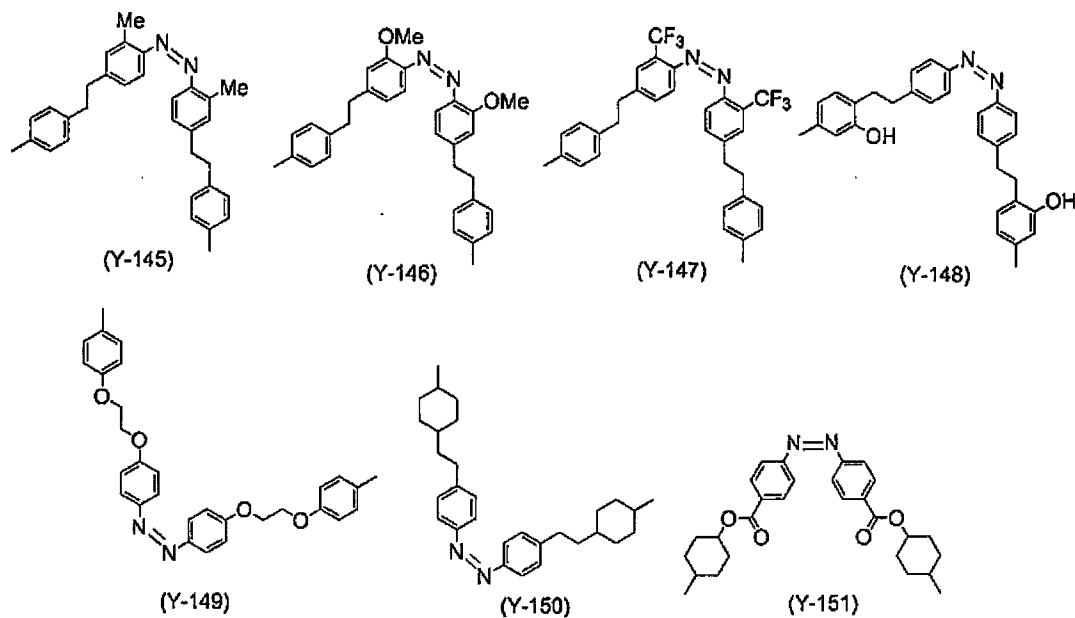
【 0037 】

[化19]



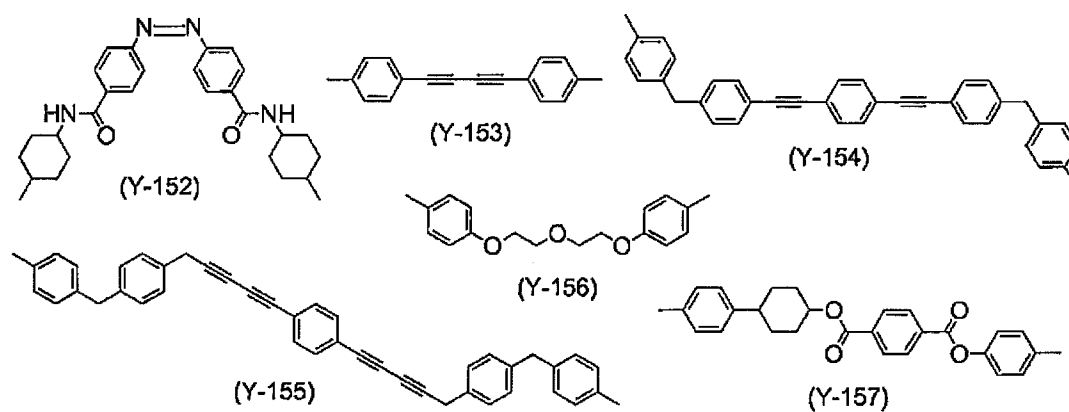
【 0038 】

[化20]



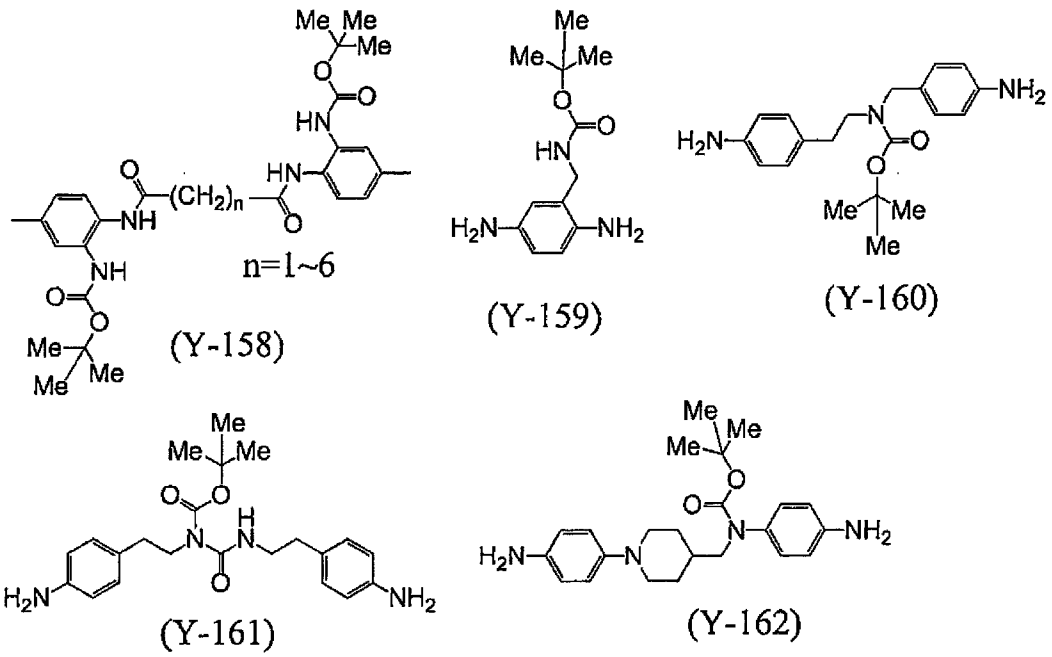
【 0039 】

[化21]



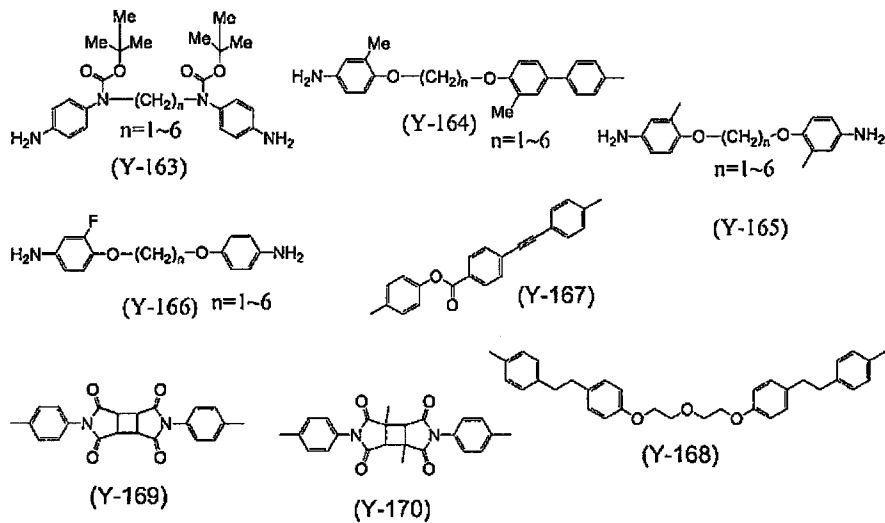
【 0040 】

[化22]



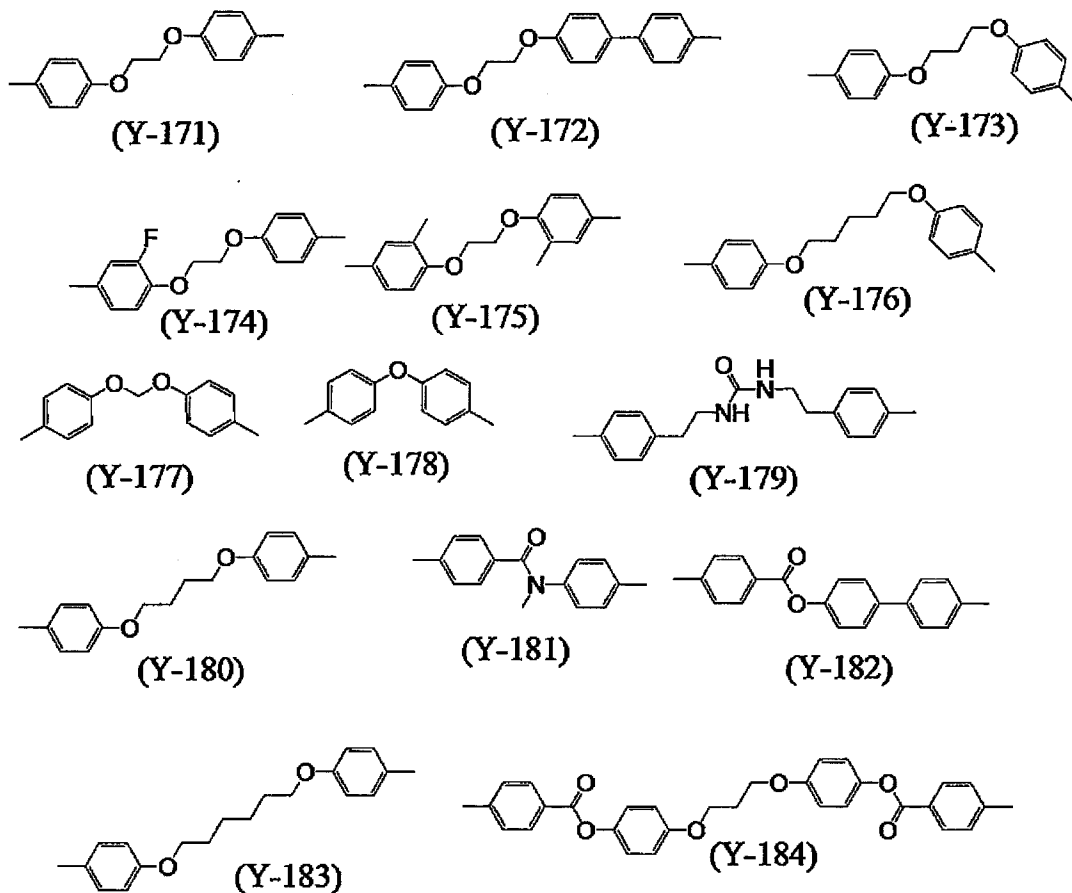
【 0041 】

[化23]



【 0042 】

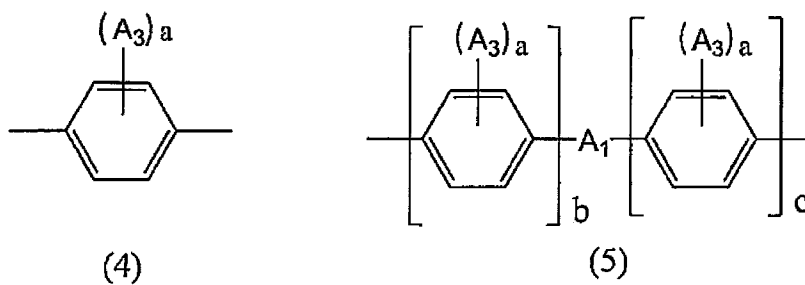
[化24]



【0043】又，基於液晶配向性之觀點，作為 Y_1 之構造，較好為直線性高的構造，舉例為下述式(4)及下述式(5)表示之構造。

【0044】

[化25]



【0045】式(4)及式(5)中， A_1 為單鍵、酯鍵、醯胺鍵、硫酯鍵或碳數2~20之2價有機基， A_3 為氫原子、鹵原

子、羥基、胺基、硫醇基、硝基、磷酸基或碳數 1~20 之 1 價有機基， a 為 1~4 之整數， a 為 2 以上時， A_1 之構造可相同亦可不同。 b 及 c 分別獨立為 1~2 之整數。

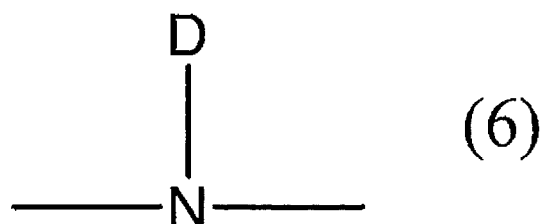
【0046】作為上述式(4)及式(5)表示之構造之具體例，較好為 Y-7、Y-25、Y-26、Y-27、Y-43、Y-44、Y-45、Y-46、Y-48、Y-71、Y-72、Y-73、Y-74、Y-75、Y-76、Y-82、Y-87、Y-88、Y-89、Y-90、Y-92、Y-93、Y-94、Y-95、Y-96、Y-100、Y-101、Y-102、Y-103、Y-104、Y-105、Y-106、Y-110、Y-111、Y-112、Y-113、Y-115、Y-116、Y-121、Y-122、Y-126、Y-127、Y-128、Y-129、Y-132、Y-134、Y-153、Y-156、Y-157、Y-158、Y-159、Y-160、Y-161、Y-162、Y-163、Y-164、Y-165、Y-166、Y-167、Y-168、Y-169 及 Y-170。

【0047】上述式(4)及式(5)表示之二胺含量，相對於總二胺成分 1 莫耳，較好為 50% 以上，更好為 70 莫耳 % 以上。

基於提高聚合物溶解性之觀點， Y_1 構造中，較好包含下述式(6)表示之構造。

【0048】

[化26]



【0049】上述式(6)中，D 為可藉由加熱而取代為氫原

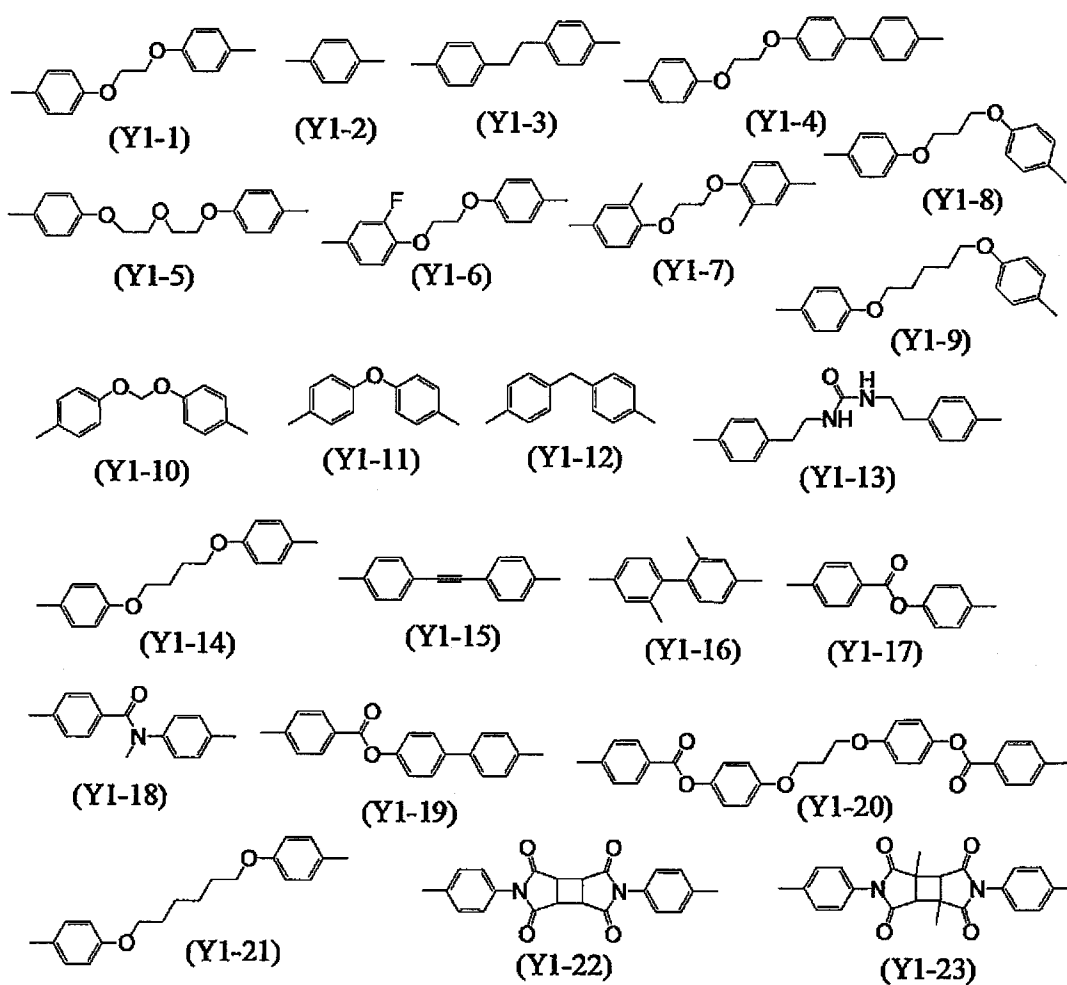
子之取代基，若為習知構造，則其構造未限定。基於熱脫離性之觀點，較好為第三丁氧羰基。包含上述式(6)表示之構造之Y₁之具體例，舉例為Y-158、Y-159、Y-160、Y-161、Y-162、Y-163。

包含上述式(6)表示之構造之二胺含量，相對於總二胺成分1莫耳，較好為0~50莫耳%，更好為5~30莫耳%。

【0050】又，作為Y₁之構造，於(Y-1)~(Y-184)中，特佳係如以下。

【0051】

[化27]



【0052】

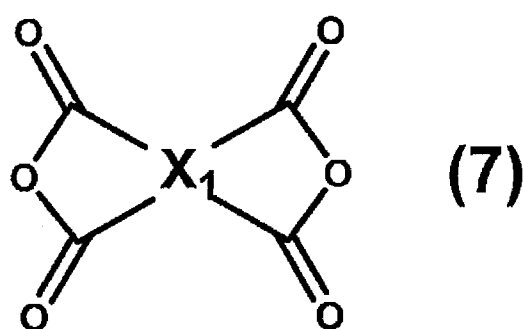
<四羧酸衍生物>

作為用以製作本發明之液晶配向劑中含有之具有上述式(1)之構造單位之聚合物的四羧酸衍生物成分，不僅可使用四羧酸二酐，亦可使用其四羧酸衍生物的四羧酸、四羧酸二鹵化合物、四羧酸二烷基酯化合物或四羧酸二烷基酯二鹵化合物。

【0053】作為四羧酸二酐或其衍生物，較好為具有光反應性之四羧酸二酐或其衍生物，其中，更好使用選自下述式(7)表示之四羧酸二酐之至少一者。

【0054】

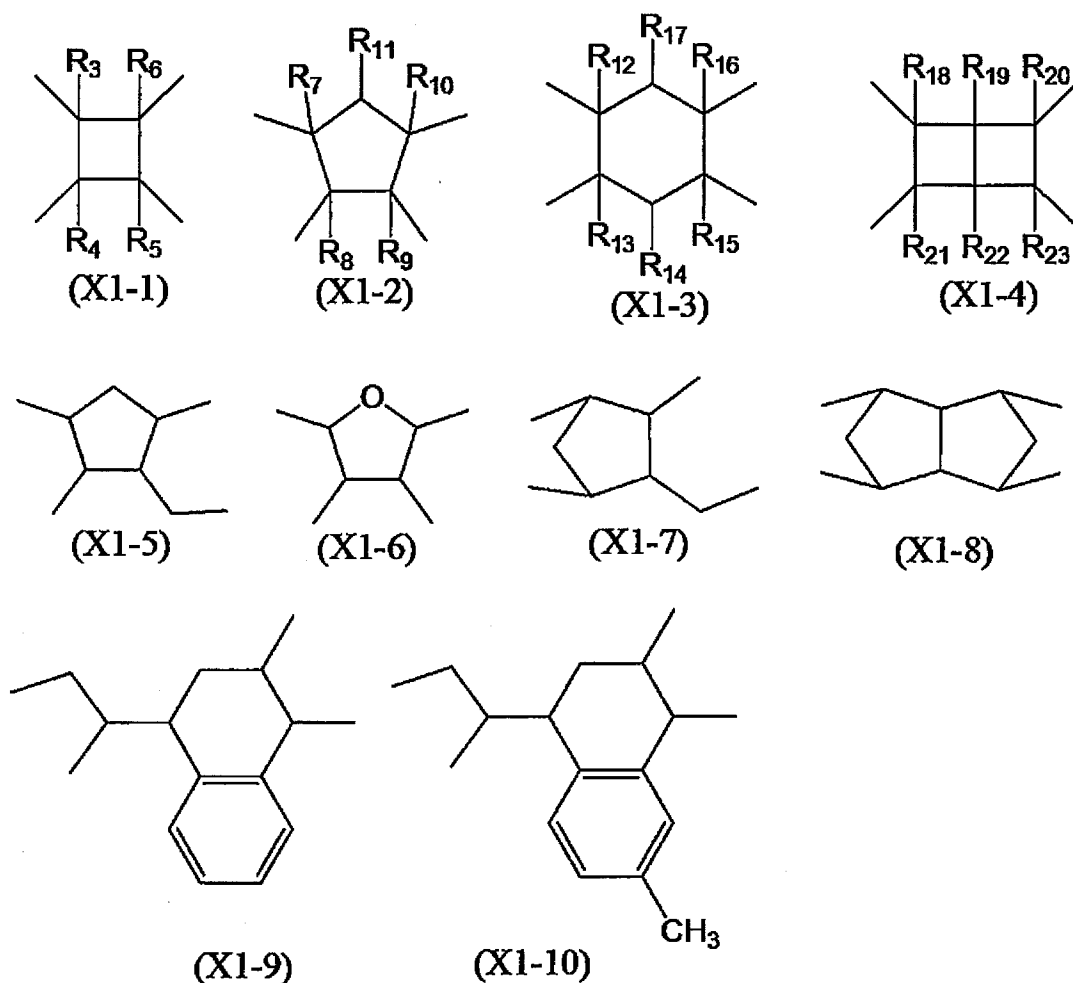
[化28]



【0055】 X_1 為具有脂環式構造之4價有機基，作為具體例，舉例為下述式(X1-1)~(X1-10)。

【0056】

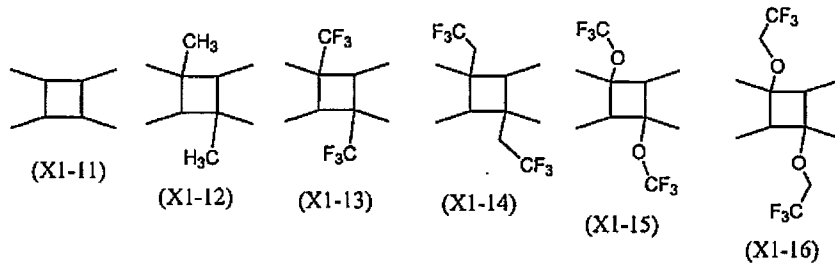
[化29]



【0057】 R_3 至 R_{23} 分別獨立為氫原子、鹵原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~6之炔基、含有氟原子之碳數1~6之1價有機基、或苯基，可為相同亦可不同。基於液晶配向性之觀點， R_3 至 R_{23} 較好為氫原子、鹵原子、甲基或乙基，更好為氫原子或甲基。作為式(X1-1)之具體構造，舉例為以下述式(X1-11)~(X1-16)表示之構造。基於液晶配向性及光反應之感度的觀點，特佳為(X1-12)。

【0058】

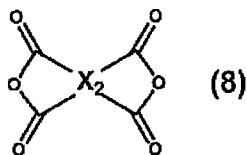
[化30]



【0059】本發明所用之四羧酸二酐，除上述式(7)以外，亦可使用下述式(8)表示之四羧酸二酐及其衍生物。

【0060】

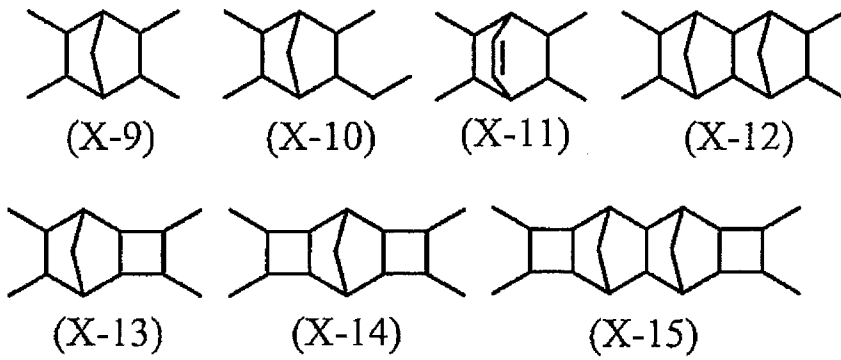
[化31]



【0061】 X_2 為4價有機基，其構造未特別限制。若舉具體例，則舉例為下述式(X-9)~(X-42)之構造。基於化合物之取得性之觀點， X 之構造舉例為X-17、X-25、X-26、X-27、X-28、X-32、X-35、X-37及X-39。又，基於獲得快速緩和因直流電壓而累積之殘留電荷之液晶配向膜之觀點，較好使用具有芳香族環構造之四羧酸二酐，作為 X 之構造，更好為X-26、X-27、X-28、X-32、X-35及X-37。

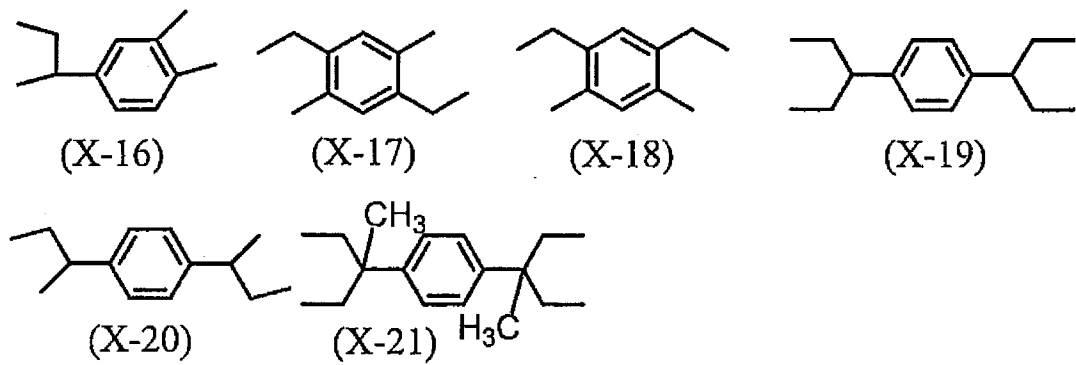
【0062】

[化32]



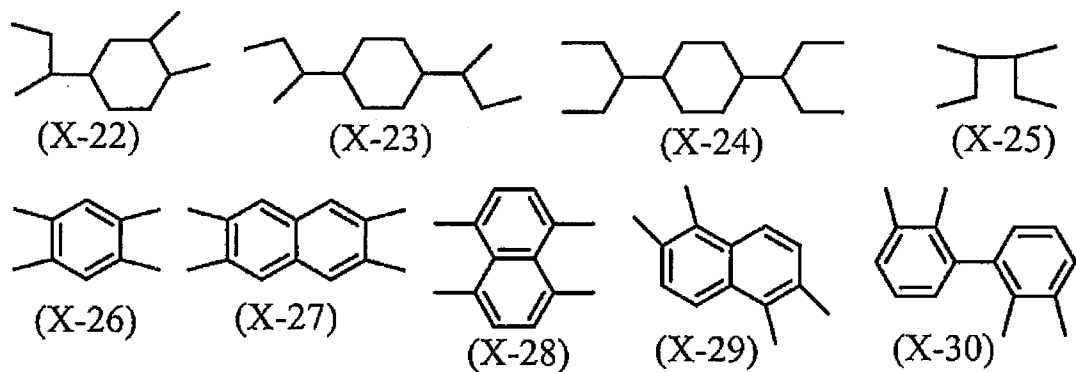
【 0063 】

[化33]



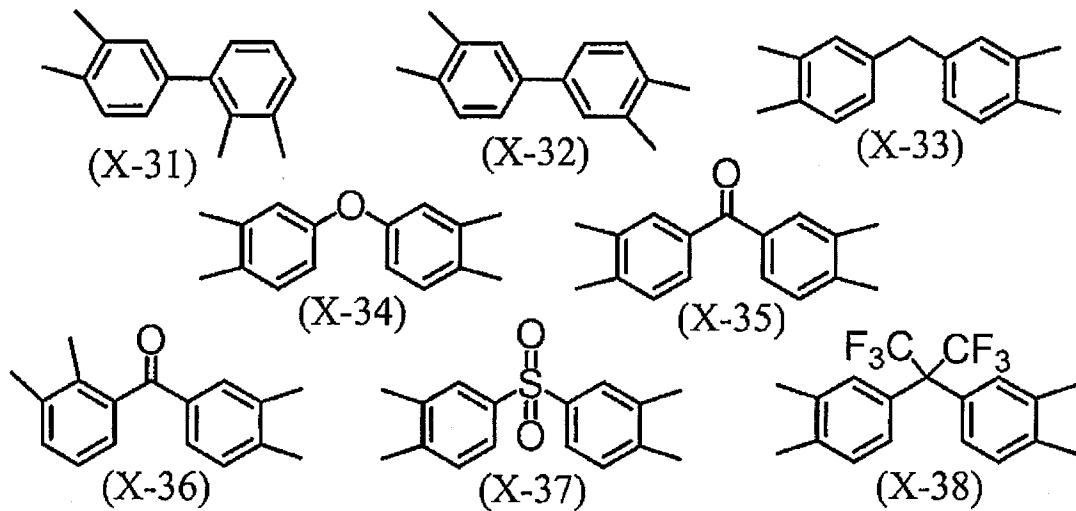
【 0064 】

[化34]



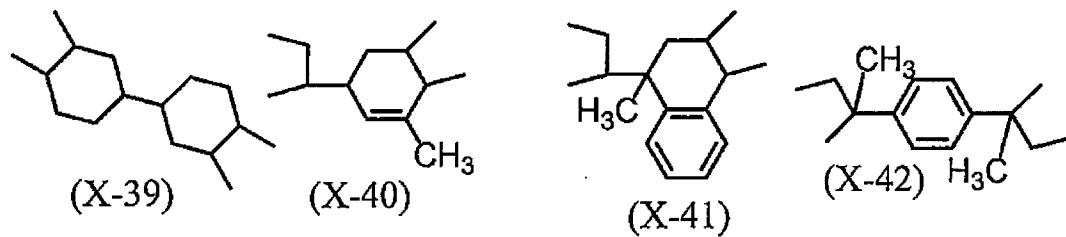
【 0065 】

[化35]



【 0066 】

[化36]



【 0067 】 作為本發明中記載之聚醯亞胺前驅物及聚醯亞胺原料的四羧酸二酐及其衍生物，相對於全部四羧酸二酐及其衍生物 1 莫耳，以上述式 (3) 表示之四羧酸二酐及其衍生物較好含 60~100 莫耳%。為了獲得具有良好液晶配向性之液晶配向膜，更好為 80 莫耳%~100 莫耳%，又更好為 90 莫耳%~100 莫耳%。

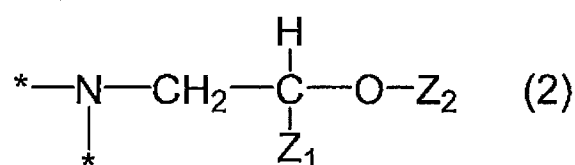
<(B)成分>

本發明之液晶配向劑中含有之 (B) 成分係具有 2 個以上下述式 (2) 之構造之化合物。

(B)成分若含有2個以上下述式(2)表示之構造，則其構造未特別限制。分子量若過高，則由於對液晶配向性造成影響，故較好分子量2,000以下，更好1,000以下。

【0068】

[化37]



【0069】Z₁係碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基。基於液晶配性向之觀點，Z₁較好為甲基、乙基，更好為甲基。

Z₂係氫原子或碳數1~4之烷基、碳數2~6之烯基或碳數2~6之炔基。基於交聯反應性之觀點，更好為氫原子。

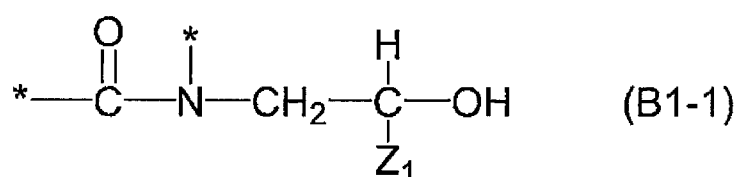
「*」表示鍵結鍵。

作為(B)成分，較好為具有2個以上之上述式(2)表示之構造的化合物，更好具有3個以上之上述式(2)表示之構造的化合物。

又，作為(B)成分，較好為具有2個以上之下述式(B1-1)表示之構造的化合物。

【0070】

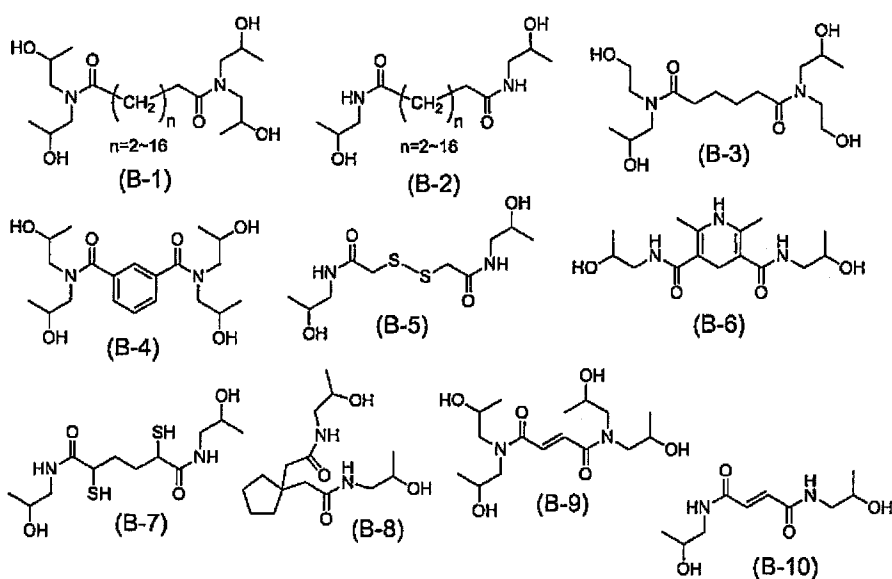
[化38]



【0071】 Z_1 ，亦包含較佳具體例，係使式(2)同樣之定義。作為(B)成分之具體例舉例為下述式(B-1)~(B-18)之化合物。

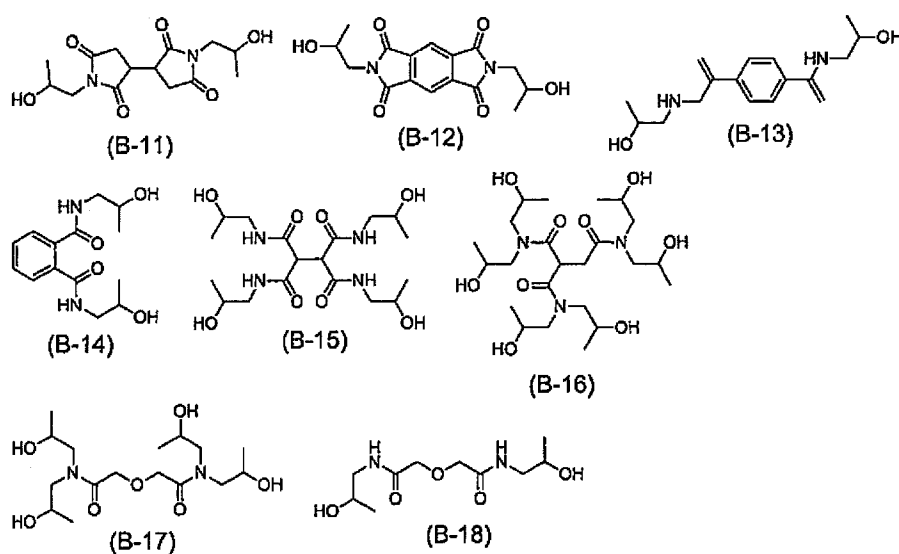
【0072】

[化39]



【0073】

[化40]



【0074】上述(B)成分若過多時，對液晶配向性或預

傾角造成影響，過少時，無法獲得本發明效果。因此，(B)成分之添加量，相對於(A)成分之聚合物，較好為0.1~30質量%，更好為0.1~20質量%，又更好為1~15質量%。

<聚醯胺酸酯、聚醯胺酸及聚醯亞胺之製造方法>

本發明所用之聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸酯、聚醯胺酸及聚醯亞胺可藉如例如國際公開公報WO2013/157586中記載之習知方法合成。

【0075】

<液晶配向劑>

本發明所用之液晶配向劑具有將前述之(A)成分的選自由聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物(以下稱為特定構造之聚合物)及(B)成分的化合物溶解於有機溶劑中之溶液形態。特定構造聚合物之分子量，以重量平均分子量計較好為2,000~500,000，更好為5,000~300,000，又更好為10,000~100,000。又，數平均分子量較好為1,000~250,000，更好為2,500~150,000，又更好為5,000~50,000。

【0076】本發明所用之液晶配向劑之聚合物濃度，可藉由欲形成之塗膜厚度之設定而適當變更，但基於形成均一且無缺陷之塗膜之觀點，較好為1重量%以上，基於溶液之保存安定性之觀點，較好為10重量%以下。

【0077】本發明所用之液晶配向劑中含有之有機溶劑

若為可均一溶解聚合物成分者，則未特別限制。若舉例其具體例，則可舉例為N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、2-吡咯啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、二甲基亞砷、二甲基砷、 γ -丁內酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺等。該等可使用1種或混合2種以上使用。又，即使為單獨無法均一溶解聚合物成分之聚合物，但於聚合物不析出之範圍內，則亦可混合於上述有機溶劑中。

【0078】本發明所用之液晶配向劑中，除了用以溶解聚合物成分之有機溶劑以外，亦可含有用以提高對基板塗佈液晶配向劑時之塗膜均一性之溶劑。該溶劑一般係使用表面張力比上述有機溶劑低的溶劑。作為其具體例，舉例為乙基溶纖素、丁基溶纖素、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇單乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-單甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-單乙醚-2-乙酸酯、丁基溶纖素乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸異戊酯等。該等溶劑亦可併用2種以上。

【0079】本發明所用之液晶配向劑中，除上述以外，若在不損及本發明效果之範圍內，亦可添加特定聚合物以外之聚合物、為改變液晶配向膜之介電率或導電性等之電

特性之介電體或導電物質、為提高液晶配向膜與基板之密著性之矽烷偶合劑、為提高作成液晶配向膜時之膜之硬度或緻密度之交聯性化合物、進而為了於塗膜燒成時使聚醯胺酸之醯亞胺化有效地進行之醯亞胺化促進劑等。

<液晶配向膜>

<液晶配向膜之製造方法>

本發明之液晶配向膜係將上述液晶配向劑塗佈於基板上，並乾燥、燒成所得之膜。作為塗佈本發明之液晶配向劑之基板若為透明性高之基板，則未特別限制，可使用玻璃基板、氮化矽基板、丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等塑膠基板等，使用形成有用於液晶驅動之ITO電極等之基板時，基於製程簡單化之方面係較佳。且，反射型之液晶顯示元件中，亦可僅於單側之基板使用矽晶圓等不透明物，該情況下之電極亦可使用鋁等使光反射之材料。

【0080】作為本發明之液晶配向劑之塗佈方法列舉為旋塗法、印刷法、噴墨法等。塗佈本發明之液晶配向劑後之乾燥、燒成步驟可選擇任意溫度及時間。通常為了充分去除所含有之有機溶劑而於50~120℃下乾燥1~10分鐘，隨後在150~300℃下燒成5~120分鐘。燒成後之塗膜厚度雖無特別限制，但太薄時會有液晶顯示元件之信賴性下降之情況，故較好為5~300nm，更好為10~200nm。

【0081】作為使所得液晶配向膜進行配向處理之方法，舉例為摩擦法、光配向處理法等。

摩擦處理可利用既有摩擦裝置進行。此時之摩擦布的材質舉例為棉、尼龍、縲縈等。作為摩擦處理條件一般使用旋轉速度300~ 2,000rpm、送給速度5~100mm/s、擠壓量0.1~1.0mm之條件。隨後，使用純水或醇利用超音波洗淨去除摩擦所產生之殘渣。

【0082】作為光配向處理法之具體例，舉例為於前述塗膜表面照射於一定方向偏光之放射線，根據情況進而進行於150~250℃之溫度的加熱處理，而賦予液晶配向能之方法。作為放射線，可使用具有100nm~ 800nm波長之紫外線及可見光。其中，較好為具有100~400nm波長之紫外線，特佳為具有200~400nm波長之紫外線。又，為了改善液晶配向性，亦可邊將塗膜基板於50~250℃加熱，邊照射放射線。前述放射線之照射量，較好為1~10,000mJ/cm²，特佳為100~5,000mJ/cm²。如上述製作之液晶配向膜可使液晶分子於一定方向安定地配向。

【0083】經偏光之紫外線之消光比越高，越可賦予更高向異性，故而較佳。具體而言，於直線偏光之紫外線之消光比較好為10：1以上，更好為20：1以上。

【0084】如上述，經照射經偏光放射線之膜接著亦可以包含選自水及有機溶劑之至少一種溶劑進行接觸處理。

【0085】作為接觸處理所使用之溶劑，若為可溶解因光照射所生成之分解物，則未特別限制。作為具體例，舉例為水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纖素、乳

酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯及乙酸環己酯等。該等溶劑亦可併用2種以上。

基於廣泛利用性及安全性之觀點，更好為自水、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇及乳酸乙酯所成之群選出之至少一種。特佳為水、2-丙醇、及水與2-丙醇之混合溶劑。

【0086】本發明中，經照射經偏光放射線之膜與包含有機溶劑之溶液之接觸處理，可藉浸漬處理、噴霧(spray)處理等之可使膜與液較好地充分接觸之處理。其中，較好為使膜於包含有機溶劑之溶液中較好浸漬處理10秒~1小時，更好1~30分鐘之方法。接觸處理可於常溫亦可於加溫下，但較好為10~80℃，更好於20~50℃實施。又，可根據需要實施超音波等之提高接觸之手段。

【0087】上述接觸處理後，基於去除使用之溶液中有機溶劑之目的，亦可進行利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等之低沸點溶劑沖洗(清洗)或乾燥之任一者或兩者。

再者，進行利用上述之溶劑之接觸處理的膜，基於溶劑乾燥及膜中之分子鏈之再配向目的，亦可於150℃以上加熱。

作為加熱溫度，較好為150~300℃。溫度越高，越促進分子鏈之再配向，但溫度過高時，有伴隨分子鏈分解之虞。因此，作為加熱溫度，較好為180~250℃，更好為200~230℃。

加熱時間過短時，有無法獲得分子鏈再配向之效果之可能性，過長時，有分子鏈分解之可能性，故較好為10秒~30分鐘，更好為1分鐘~10分鐘。

【0088】

<液晶顯示元件>

本發明之液晶顯示元件之特徵為具備藉由上述液晶配向膜之製造方法所得之液晶配向膜。

本發明之液晶顯示元件係自本發明之液晶配向劑利用前述液晶配向膜之製造方法獲得附液晶配向膜之基板後，藉習知方法製作液晶胞，使用其作成液晶顯示元件者。

【0089】作為液晶胞製作方法之一例，舉例被動式矩陣(passive matrix)構造之液晶顯示元件加以說明。又，亦可為於構成圖像顯示之各像素部分設置TFT(Thin Film Transistor，薄膜電晶體)等之開關元件之主動矩陣構造之液晶顯示元件。

【0090】首先，準備透明玻璃製之基板，於其一基板上設置共用電極，於另一基板上設置分段電極。該等電極可為例如ITO電極，且可以期望之圖像顯示之方式圖型化。接著，以被覆共用電極與分段電極之方式於各基板上設置絕緣膜。絕緣膜可為例如以溶凝膠法形成之由SiO₂-TiO₂所成之膜。

【0091】其次，於各基板上形成本發明之液晶配向膜。接著，以使配向膜面彼此對向之方式於其一基板上重疊另一基板，以密封劑接著周邊。密封劑中為了控制基板

間隙，通常預先混入隔離材。且，於未設置密封劑之面內部分較好亦預先散佈基板間隙控制用之隔離材。於密封劑之一部分設置可自外部填充液晶之開口部。

【0092】其次，通過設於密封劑之開口部，將液晶材料注入於以2片基板與密封劑包圍之空間內。隨後，以接著劑密封該開口部。注入可使用真空注入法，亦可使用在大氣中利用毛細管現象之方法。接著，進行偏光板之設置。具體而言，於2片基板之與液晶層相反側之面上貼合一對偏光板。經過以上步驟，而獲得本發明之液晶顯示元件。

【0093】本發明中，作為密封劑舉例為例如具有環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、羥基、烯丙基、乙醯基等之反應性基之藉由紫外線照射或加熱而硬化之樹脂。尤其，較好使用具有環氧基與(甲基)丙烯醯基兩者之反應性基之硬化樹脂系。

【0094】本發明之密封劑中，以提高接著性、耐濕性為目的，亦可調配無機填充劑。作為欲使用之無機填充劑，並未特別限定，但具體而言舉例為球狀氧化矽、熔融氧化矽、結晶氧化矽、氧化鈦、鈦黑、碳化矽、氮化矽、氮化硼、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鋇、硫酸鈣、雲母、滑石、黏土、氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯、氫氧化鋁、矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鋰鋁、矽酸鋯、鈦酸鋇、玻璃纖維、碳纖維、二硫化鋇、石綿等，較佳為球狀氧化矽、熔融氧化矽、結晶氧化矽、氧化鈦、鈦黑、氮化矽、氮化硼、碳酸

鈣、硫酸鋇、硫酸鈣、雲母、滑石、黏土、氧化鋁、氫氧化鋁、矽酸鈣、矽酸鋁。前述之無機填充劑亦可混合2種以上使用。

[實施例]

【0095】 以下列舉實施例更具體說明本發明，但本發明並不受限於此。以下之化合物的簡寫及各特性之測定方法如下。

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

GBL： γ -丁內酯

BCS：丁基溶纖素

DA-1：1,2-雙(4-胺基苯氧基)乙烷

DA-2：N-第三丁氧羰基-N-(2-(4-胺基苯基)乙基)-N-(4-胺基苄基)胺

DA-3：對-苯二胺

DA-4：參考下述式(DA-4)

DA-5：4,4'-二胺基二苯基胺

DA-6：4,4'-二胺基二苯基甲烷

CA-1：參考下述式(CA-1)

CA-2：參考下述式(CA-2)

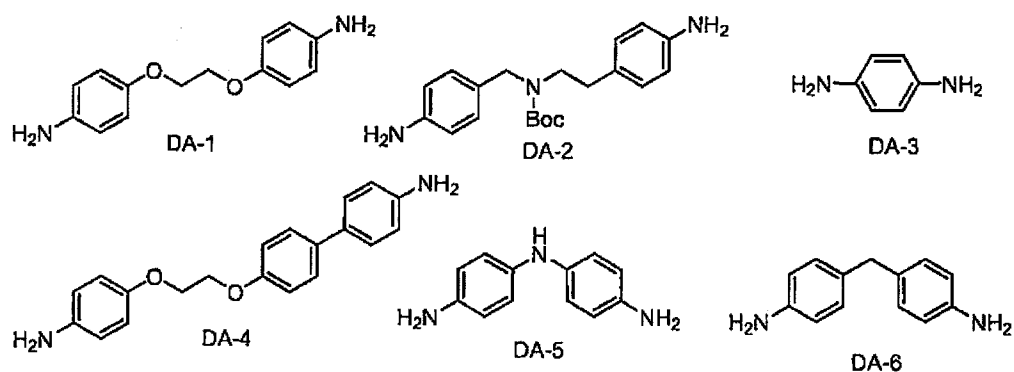
CA-3：參考下述式(CA-3)

AD-1：參考下述式(AD-1)

AD-2：參考下述式(AD-2)

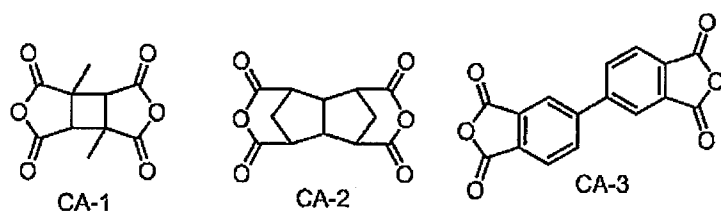
【0096】

[化41]



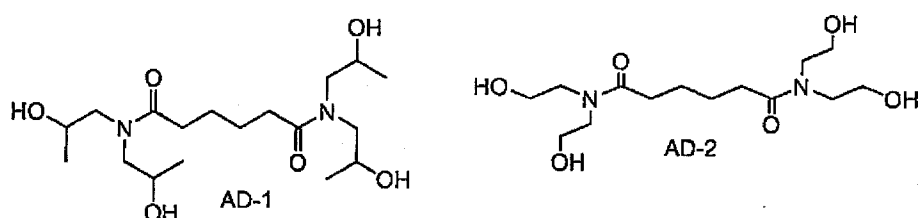
【 0097 】

[化42]



【 0098 】

[化43]



【 0099 】

[黏度]

溶液之黏度係使用E型黏度計TVE-22H(東機產業公司製), 樣品量1.1mL, 錐形轉子TE-1(1°34', R24), 在溫度25°C測定。

【 0100 】

[分子量]

分子量係藉由GPC(常溫凝膠滲透層析)裝置測定，以聚乙二醇、聚環氧乙烷換算值算出數平均分子量(Mn)與重量平均分子量(Mw)。

【0101】 GPC裝置：Shodex公司製(GPC-101)，管柱：Shodex公司製(KD803、KD805串聯)，管柱溫度：50℃，溶離液：N,N-二甲基甲醯胺(作為添加劑為溴化鋰一水合物(LiBr·H₂O)為30mmol/L，磷酸·無水結晶(o-磷酸)為30mmol/L，四氫呋喃(THF)為10mL/L)，流速：1.0mL/min。

【0102】製作校正線用標準樣品：TOSOH公司製TSK標準聚環氧乙烷(重量平均分子量(Mw)約900,000、150,000、100,000、30,000)及Polymer Laboratory公司製聚乙二醇(峰頂分子量(Mp)約12,000、4,000、1,000)。為了避免波峰重疊，測定係分別測定將900,000、100,000、12,000、1,000之4種混合成之樣品、及150,000、30,000、4,000之3種混合成之樣品的2種樣品。

【0103】

<醯亞胺化率之測定>

將聚醯亞胺粉末20mg放入NMR樣品管(NMR標準取樣管，φ5(草野科學公司製))，添加氘化二甲基亞砷(DMSO-d₆，0.05%TMS(四甲基矽烷)混合物)(0.53mL)，施加超音波使完全溶解。該溶液以NMR測定機(JNW-ECA500)(日本電子DATUM公司製)，測定500MHz之質子NMR。醯亞胺化率係將源自醯亞胺化前後為變化之構造之質子作為基準

質子而決定，使用該質子之波峰積分值與在9.5ppm~10.0 ppm附近出現之源自醯胺酸之NH基之質子波峰積分值由以下之式求出。

【0104】

$$\text{醯亞胺化率(\%)} = (1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$$

上述式中，x為源自醯胺酸之NH基之質子波峰積分值，y係基準質子之波峰積分值， α 係聚醯胺酸(醯亞胺化率為0%)時之基準質子相對於醯胺酸之NH基1個質子的個數比例。

【0105】

[液晶胞之製作]

製作具備邊緣場開關(Fringe-Field Switching: FFS)模式液晶顯示元件之構成之液晶胞。

【0106】 最初，準備附電極之基板。基板係30mm×50mm之大小，厚度為0.7mm之玻璃基板。於基板上形成作為第1層之構成對向電極之具備填滿狀圖型之ITO電極。於第1層之對向電極上形成作為第2層之藉由CVD法成膜之SiN(氮化矽)膜。第2層之SiN膜之膜厚為500nm，作為層間絕緣膜發揮功能。第2層之SiN膜上，配置作為第3層之將ITO膜圖型化而形成之梳齒狀像素電極，形成第1像素及第2像素之2個像素。各像素之尺寸為縱約10mm橫約5mm。此時，第1層之對向電極與第3層之像素電極係藉由第2層之SiN膜的作用而電性絕緣。

【0107】第3層之像素電極具有中央部分為彎曲〈字形狀之電極要素複數排列而構成之梳齒狀形狀。各電極要素之短邊方向之寬度為 $3\mu\text{m}$ ，電極要素間之間隔為 $6\mu\text{m}$ 。形成各像素之像素電極由於係中央部分之彎曲〈字形狀之電極要素複數排列而構成，故各像素之形狀不為長方形狀，與電極要素同樣為於中央部分彎曲之似粗字的〈字形狀。因此，各像素以其中央之彎曲部分為界分割為上下，具有彎曲部分之上側之第1區域與下側之第2區域。

【0108】若比較各像素之第1區域與第2區域，則構成該等之像素電極之電極要素的形成方向不同。亦即，以後述之液晶配向膜的摩擦方向為基準時，於像素之第1區域，像素電極之電極要素形成為 $+10^\circ$ 之角度(順時針)，於像素之第2區域，像素電極之電極要素形成為 -10° 之角度(順時針)。亦即各像素之第1區域與第2區域中，構成為藉由於像素電極與對向電極之間之電壓施加而誘發之液晶於基板面內之旋轉動作(平面間切換)之方向互為相反方向。

【0109】其次，液晶配向劑以 $1.0\mu\text{m}$ 之過濾器過濾後，藉由旋轉塗佈法塗佈於所準備之上述附電極之基板與於背面成膜有ITO膜之具有高 $4\mu\text{m}$ 之柱狀間隔物之玻璃基板上。於 80°C 之加熱板上乾燥2分鐘，對塗膜面經由偏光板照射消光比10：1以上之經直線偏光之波長 254nm 之紫外線後，以 230°C 之熱風循環式烘箱進行20分鐘燒成，形成膜厚 100nm 之塗膜。將上述2片基板設為一組，於基板上印刷密封劑，使另一片基板以使液晶配向膜面對向且配

向方向成為 0° 之方式貼合後，使密封劑硬化製作空胞。以減壓注入法將液晶MLC-3019(Merck公司製)注入於該空胞後，密封注入口，作成液晶胞。隨後，以 110°C 加熱所得之液晶胞1小時，放置一晚後使用於評價。

【0110】

[黑亮度評價]

將上述液晶胞配置於以偏光軸正交之方式配置之2片偏光板之間，以使於未施加電壓之狀態將背光點亮時，透過光之亮度成為最小之方式調整液晶胞的配置角度。隨後，使用亮度計(TOPCON製SR-UL2)測定於未施加電壓之狀態之透過光之亮度(黑亮度)。

【0111】

[鉛筆硬度之評價]

如以下般製作鉛筆硬度評價之樣品。於 $30\text{mm}\times 40\text{mm}$ 之ITO基板上，藉由旋轉塗佈法塗佈液晶配向劑。於 80°C 之加熱板上乾燥2分鐘，於塗膜面經由偏光板照射消光比10:1以上之經直線偏光之波長 254nm 之紫外線後，以 230°C 之熱風循環式烘箱進行20分鐘燒成，獲得附液晶配向膜之基板。以鉛筆硬度試驗法(JIS K5400)測定該基板。

【0112】

<合成例1>

於附攪拌裝置及氮氣導入管之 100mL 之四頸燒瓶中，取入DA-1 3.91g(16.0mmol)、DA-2 2.19(6.41mmol)、DA-3 0.519g(4.80mmol)、DA-4 1.54g(4.81mmol)，添加NMP

46.2g，邊送入氮氣邊攪拌而溶解。邊攪拌該二胺溶液邊添加CA-1 5.70g(25.4mmol)、CA-2 1.20g(4.80mmol)，進而以使固形分濃度成為15質量%之方式添加NMP 39.1g，於40℃攪拌24小時，獲得聚醯胺酸溶液(A)(黏度：450mPa·s)。聚醯胺酸之分子量係Mn=11200，Mw=26900。

【0113】

<合成例2>

於附攪拌裝置及氮氣導入管之100mL之四頸燒瓶中，取入DA-5 5.10g(25.6mmol)、DA-6 1.27(6.41mmol)，添加NMP 36.1g，邊送入氮氣邊攪拌而溶解。邊攪拌該二胺溶液邊添加CA-2 4.00g(16.0mmol)、CA-3 4.42g(15.0mmol)，進而以使固形分濃度成為15質量%之方式添加NMP 47.7g，於50℃攪拌24小時，獲得聚醯胺酸溶液(B)(黏度：904mPa·s)。聚醯胺酸之分子量係Mn=14600，Mw=37500。

【0114】

<合成例3>

於附攪拌裝置及氮氣導入管之100mL之四頸燒瓶中，取入所得聚醯胺酸溶液(A) 30g，添加NMP 15.0g，攪拌30分鐘。於所得聚醯胺酸溶液中，添加乙酸酐4.89g、吡啶1.51g，於50℃加熱2小時30分鐘，進行化學醯亞胺化。所得反應液邊攪拌邊投入154mL甲醇中，濾取析出之沉澱物，接著，以154mL之甲醇洗淨3次。所得樹脂粉末於60℃乾燥12小時，獲得聚醯亞胺樹脂粉末(A)。該聚醯亞胺

樹脂粉末之醯亞胺化率為64%， $M_n=9900$ ， $M_w=20000$ 。

【0115】

<合成例4>

將合成例3所得之聚醯亞胺樹脂粉末(A) 3.00g取入100mL三角燒瓶中，以使固形分濃度成為12%之方式添加NMP 22.0g，於70℃攪拌24小時予以溶解，獲得聚醯亞胺溶液(A)。

【0116】

<實施例1>

將合成例4所得之聚醯亞胺溶液(A) 3.80g與合成例2所得之聚醯胺酸溶液(B) 4.56g取入100mL三角燒瓶中，添加AD-1 0.114g、NMP 1.64g、GBL 6.00g、BCS 4.00g，於室溫攪拌3小時，獲得液晶配向劑(1)。於該液晶配向劑中，未見到混濁或析出等之異常，確認為均一溶液。

【0117】

<比較例1>

將合成例4所得之聚醯亞胺溶液(A) 3.80g與合成例2所得之聚醯胺酸溶液(B) 4.56g取入100mL三角燒瓶中，添加NMP 1.64g、GBL 6.00g、BCS 4.00g，於室溫攪拌3小時，獲得液晶配向劑(2)。於該液晶配向劑中，未見到混濁或析出等之異常，確認為均一溶液。

【0118】

<比較例2>

將合成例4所得之聚醯亞胺溶液(A) 3.80g與合成例2所

得之聚醯胺酸溶液(B) 4.56g取入100mL三角燒瓶中，添加AD-2 0.114g、NMP 1.64g、GBL 6.00g、BCS 4.00g，於室溫攪拌3小時，獲得液晶配向劑(1)。於該液晶配向劑中，未見到混濁或析出等之異常，確認為均一溶液。

<實施例2>

將實施例1所得之液晶配向劑(1)以 $1.0\mu\text{m}$ 之過濾器過濾後，藉由旋轉塗佈法塗佈於所準備之上述附電極之基板與於背面成膜有ITO膜之具有高 $4\mu\text{m}$ 之柱狀間隔物之玻璃基板上。於 80°C 之加熱板上乾燥2分鐘，對塗膜面經由偏光板照射消光比26：1之經直線偏光之波長 254nm 之紫外線 $0.25\text{J}/\text{cm}^2$ 後，以 230°C 之熱風循環式烘箱進行20分鐘燒成，形成膜厚 100nm 之附液晶配向膜之基板。

將所得之上述2片基板設為一組，於基板上印刷密封劑，使另一片基板以使液晶配向膜面對向且配向方向成為 0° 之方式貼合後，使密封劑硬化製作空胞。以減壓注入法將液晶MLC-3019(Merck公司製)注入於該空胞後，密封注入口，獲得液晶胞。隨後，以 110°C 加熱所得之液晶胞1小時，放置一晚後實施黑亮度評價。該液晶胞之未施加電壓狀態之透過光的亮度為 $27\text{cd}/\text{m}^2$ 。

【0119】

<比較例3~4>

取代液晶配向劑(1)，分別使用表1所示之液晶配向劑以外，以與實施例2同樣之方法製作液晶胞，實施黑亮度

評價。各所得之液晶胞之未施加電壓狀態的透過光的亮度示於表1。

【0120】

[表1]

	液晶配向劑	透過光之亮度 (cd/m ²)
實施例2	(1)	27
比較例3	(2)	27
比較例4	(3)	31

【0121】

<實施例3>

將實施例1所得之液晶配向劑(1)以1.0 μ m之過濾器過濾後，藉由旋轉塗佈法塗佈於所準備之上述附電極之基板與於背面成膜有ITO膜之具有高4 μ m之柱狀間隔物之玻璃基板上。於80 $^{\circ}$ C之加熱板上乾燥2分鐘，對塗膜面經由偏光板照射消光比26：1之經直線偏光之波長254nm之紫外線0.25J/cm²後，以230 $^{\circ}$ C之熱風循環式烘箱進行20分鐘燒成，形成膜厚100nm之附液晶配向膜之基板。該基板以鉛筆硬度試驗法(JIS K5400)測定之結果為3H。

【0122】

<比較例5~6>

取代液晶配向劑(1)，分別使用表2所示之液晶配向劑以外，以與實施例3同樣之方法分別製作鉛筆硬度試驗用之樣品。各進行鉛筆硬度試驗之評價結果示於表2。

【0123】

[表2]

	液晶配向劑	鉛筆硬度
實施例3	(1)	3H
比較例5	(2)	H
比較例6	(3)	3H

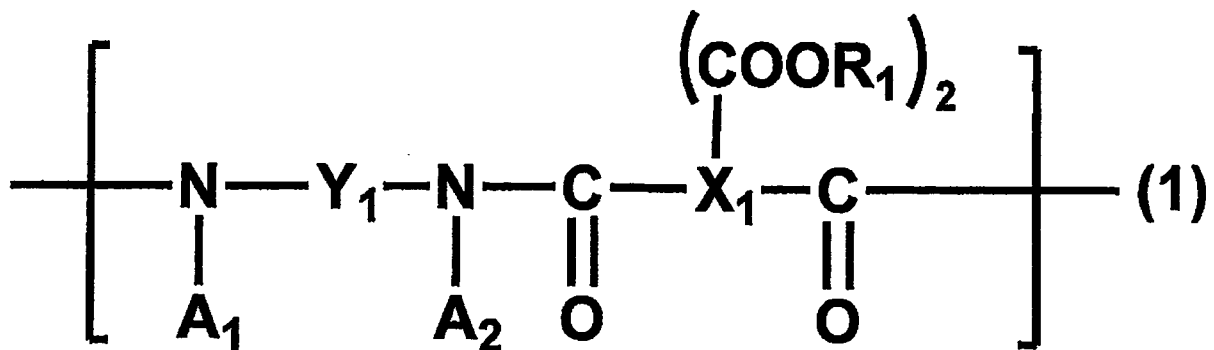
【發明申請專利範圍】

【第1項】

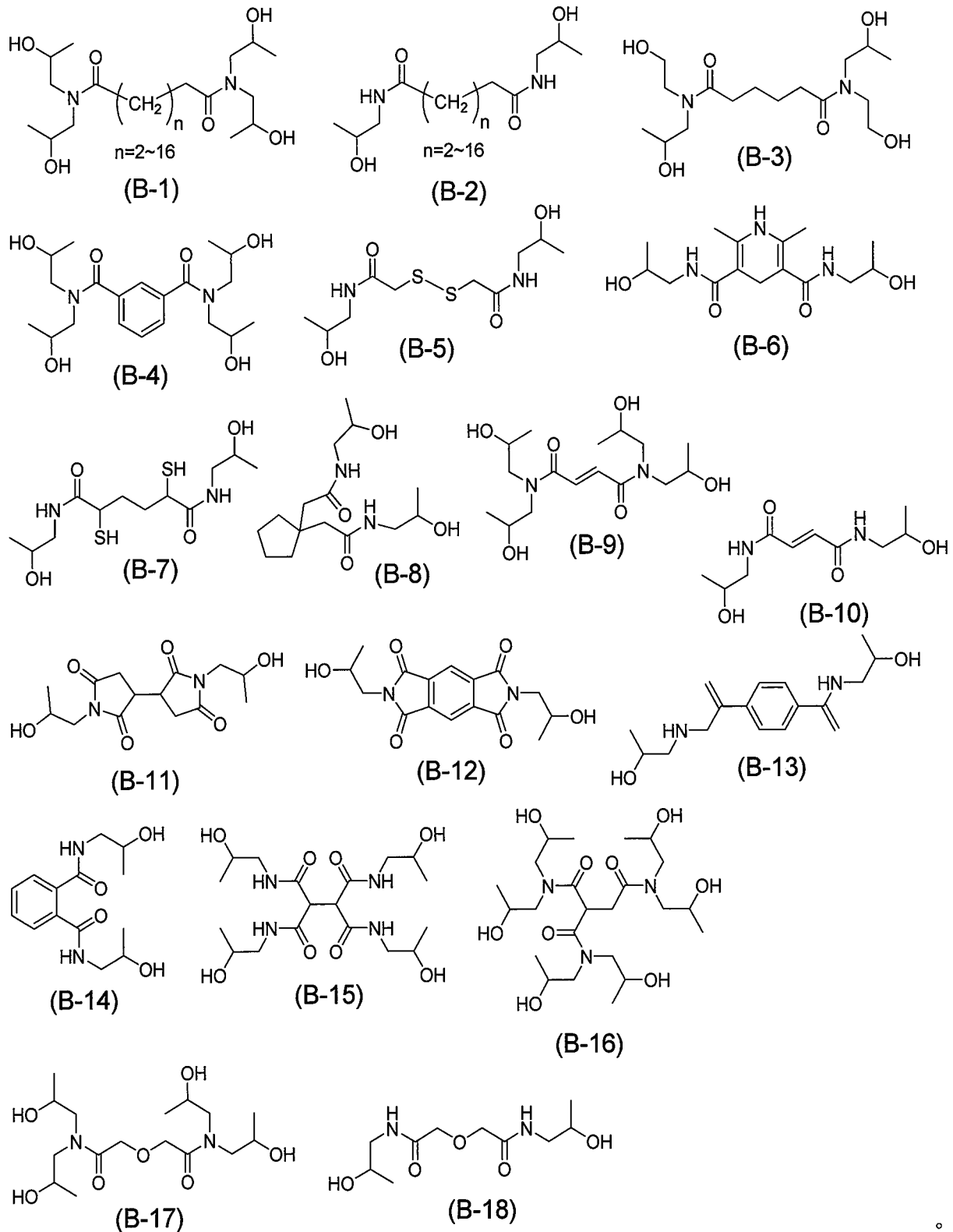
一種液晶配向劑，其含有下述(A)成分、(B)成分及有機溶劑：

(A)成分：選自由具有下述式(1)之構造單位之聚醯亞胺前驅物及該聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化聚合物所成之群之至少一種聚合物，

(B)成分：下述式(B-1)~(B-18)之任一者表示之化合物，



X₁為4價有機基，Y₁為2價有機基，R₁為氫原子、或碳數1~5之烷基，A₁~A₂分別獨立為氫原子或可具有取代基之碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基或碳數2~10之炔基，

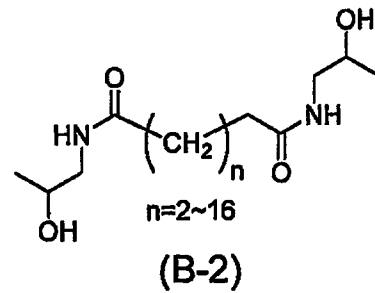
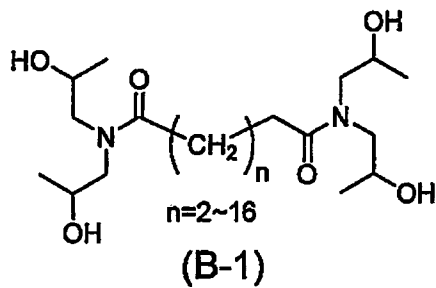


【第 2 項】

如請求項 1 之液晶配向劑，其中 (B) 成分相對於前述聚合物含有 0.1~20 質量%。

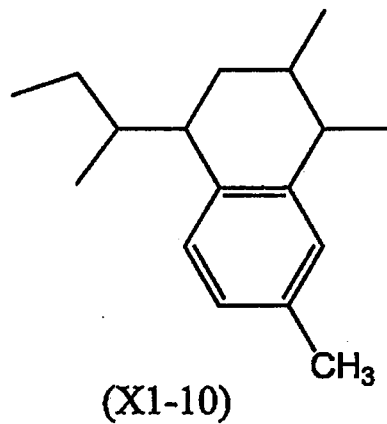
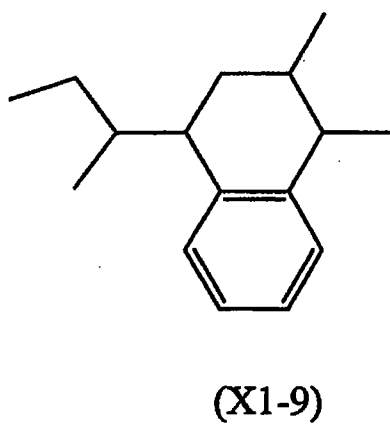
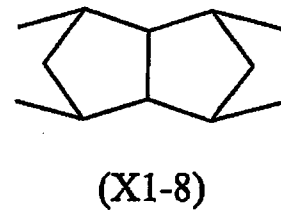
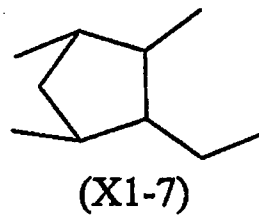
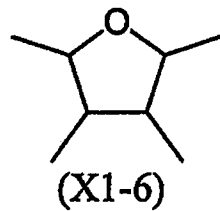
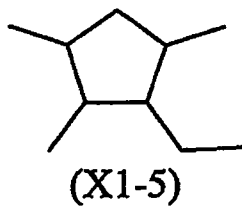
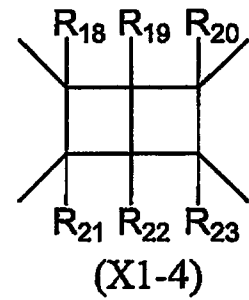
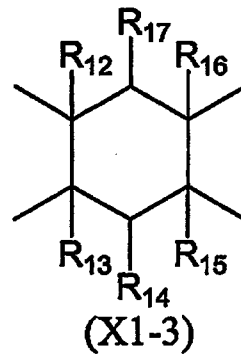
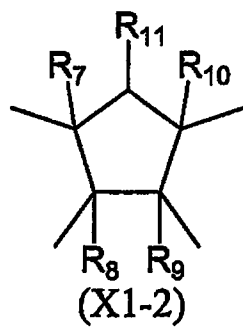
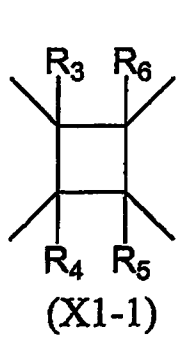
【第3項】

如請求項1之液晶配向劑，其中(B)成分係選自下述式(B-1)或(B-2)之至少一種，



【第4項】

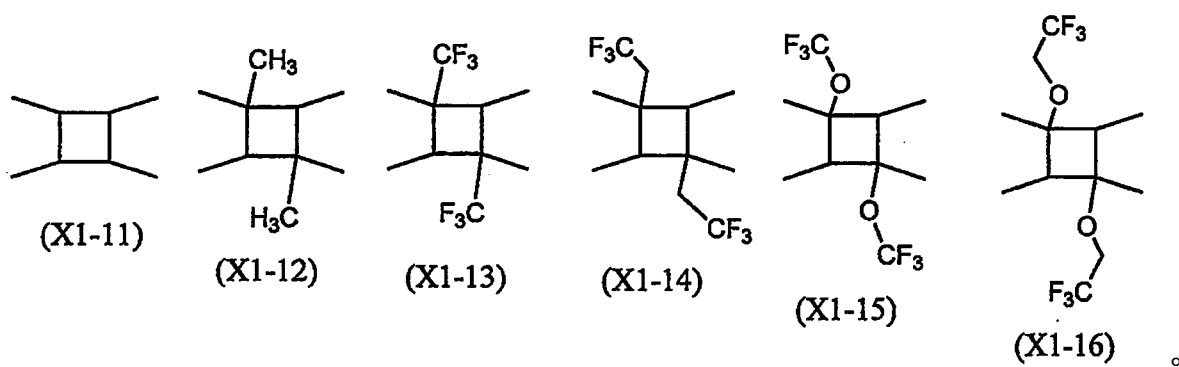
如請求項1之液晶配向劑，其中式(1)之 X_1 係選自下述式(X-1)~(X-10)之構造之至少一種，



R_3 至 R_{23} 分別獨立為氫原子、鹵原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 2~6 之烯基、碳數 2~6 之炔基、含有氟原子之碳數 1~6 之 1 價有機基、或苯基，可為相同或不同。

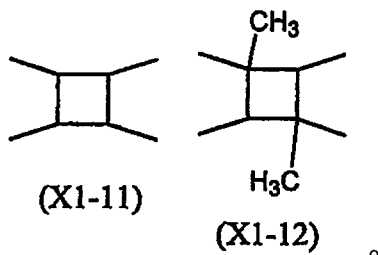
【第 5 項】

如請求項 1 之液晶配向劑，其中 X_1 係選自下述式 (X1-11)~ (X1-16) 之構造之至少一種，



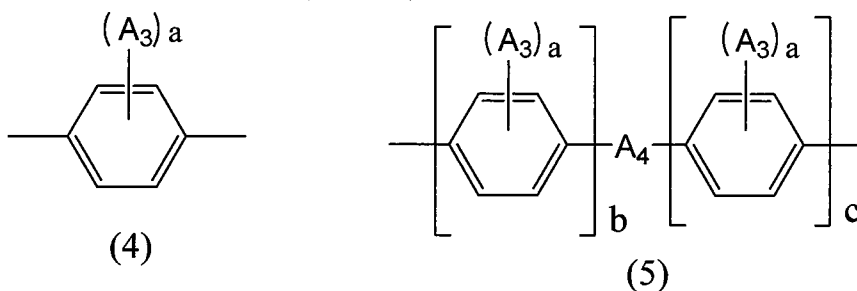
【第 6 項】

如請求項 1 之液晶配向劑，其中 X_1 係選自下述式 (X1-11) 或 (X1-12) 之至少一種，



【第 7 項】

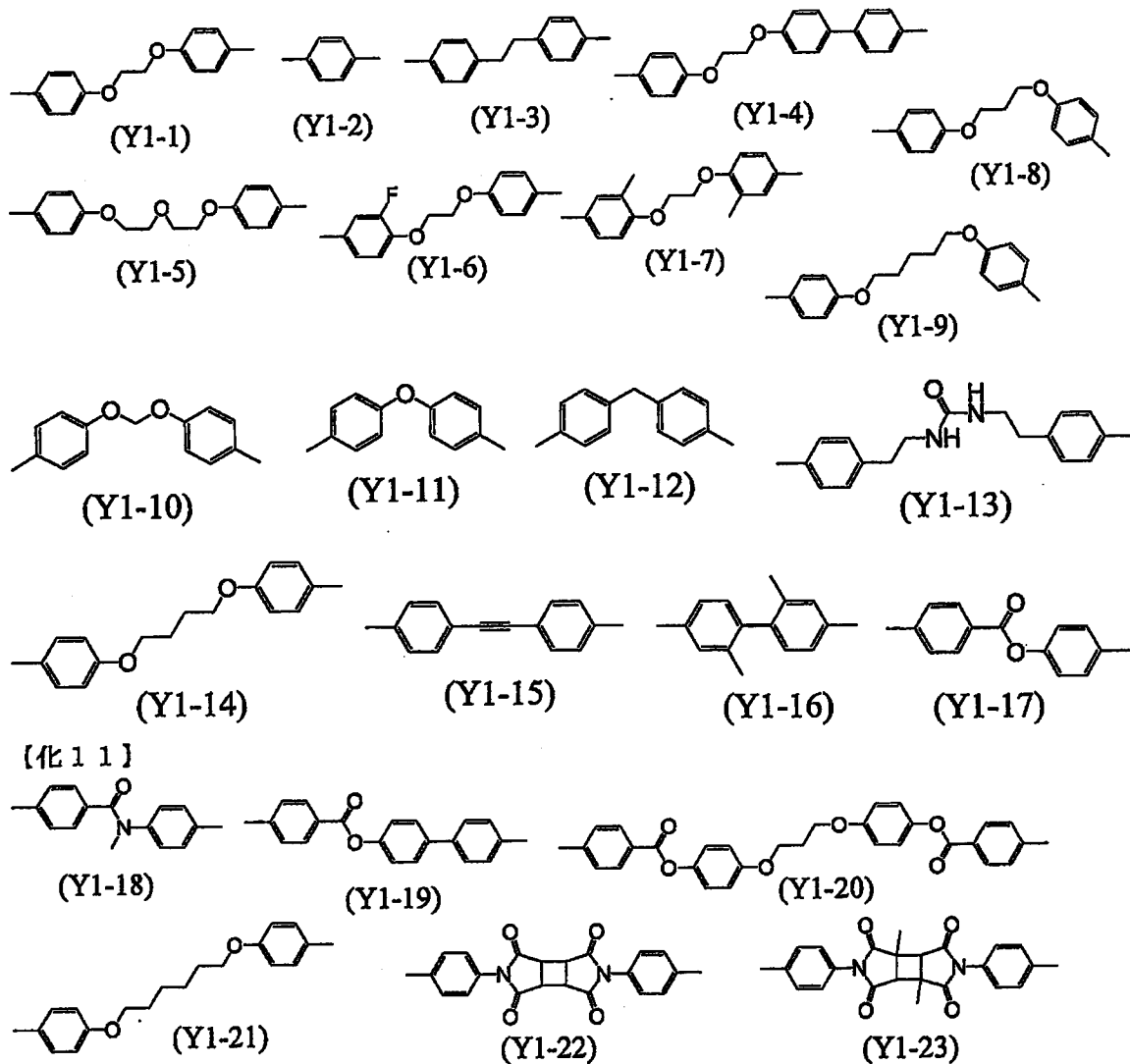
如請求項 1 之液晶配向劑，其中 Y_1 係選自下述式 (4) 或 (5) 表示之構造之至少一種，



A_4 為單鍵、酯鍵、醯胺鍵、硫酯鍵或碳數 2~20 之 2 價有機基， A_3 為氫原子、鹵原子、羥基、胺基、硫醇基、硝基、磷酸基或碳數 1~20 之 1 價有機基， a 為 1~4 之整數， a 為 2 以上時， A_3 之構造可相同亦可不同， b 及 c 分別獨立為 1~2 之整數。

【第 8 項】

如請求項 1 之液晶配向劑，其中 Y₁ 係選自下述式 (Y1-1)~(Y1-23) 之至少一種，



【第 9 項】

一種液晶配向膜，其係由如請求項 1 至 8 中任一項之液晶配向劑所得。

【第 10 項】

一種液晶顯示元件，其具備如請求項 9 之液晶配向膜。

【第 11 項】

一種橫電場驅動型液晶顯示元件，其具備如請求項 9 之液晶配向膜。