

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031425.3

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427529C

[22] 申请日 2004.11.26

US6111059A 2000.8.29

[21] 申请号 200480031425.3

审查员 陈 辉

[30] 优先权

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

[32] 2003.11.26 [33] JP [31] 395013/2003

代理人 沙永生

[86] 国际申请 PCT/JP2004/017606 2004.11.26

[87] 国际公布 WO2005/052028 日 2005.6.9

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.24

[73] 专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 今村哲也 近藤光正

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[56] 参考文献

US6194039B1 2001.2.27

CN1440516A 2003.9.3

CN1253635A 2000.5.17

JP2001311080A 2001.11.9

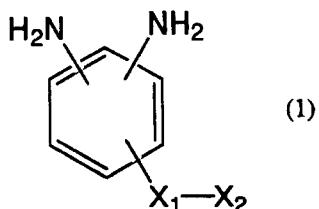
[54] 发明名称

垂直定向用液晶定向处理剂及液晶显示元件

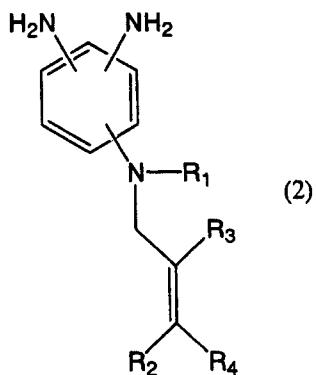
[57] 摘要

本发明提供可形成高温下的电压保持特性及耐老化性良好的垂直定向用液晶定向膜的垂直定向用液晶定向处理剂及使用了该液晶定向处理剂的可长期稳定地获得高品质的显示的液晶显示元件。该垂直定向用液晶定向处理剂含有聚酰胺酸或该聚酰胺酸的脱水闭环体中的至少任一方的聚合物，所述聚酰胺酸由具有含芳环的规定结构的二胺、具有含芳环及碳—碳不饱和键的规定结构的二胺及具有脂环结构的四羧酸二酐反应而得。

1. 垂直定向用液晶定向处理剂，其特征在于，含有聚酰胺酸或该聚酰胺酸的脱水闭环体中的至少任一方的聚合物，所述聚酰胺酸由二胺成分及具有脂环结构的四羧酸二酐反应而得，所述二胺成分以下式(1)所示结构的二胺及下式(2)所示结构的二胺为必需成分，



式(1)中， $X_1$ 表示单键或选自醚、酯、酰胺及氨基甲酸酯的2价结合基团， $X_2$ 表示碳原子数8~20的直链状烷基或具有碳原子数4~40的脂环式骨架的1价有机基团，



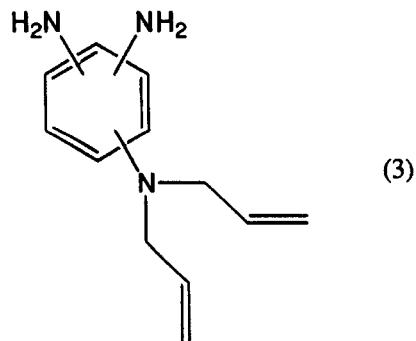
式(2)中， $R_1$ 表示碳原子数1~12的线形烃基或碳原子数1~12的支链状烃基， $R_2$ 表示氢原子、碳原子数1~12的线形烃基或碳原子数1~12的支链状烃基， $R_3$ 及 $R_4$ 独立地表示氢原子或甲基。

2. 如权利要求1所述的垂直定向用液晶定向处理剂，其特征还在于，二胺成分中式(1)所示结构的二胺占10~80摩尔%，且式(2)所示结构的二胺占20~90摩尔%。

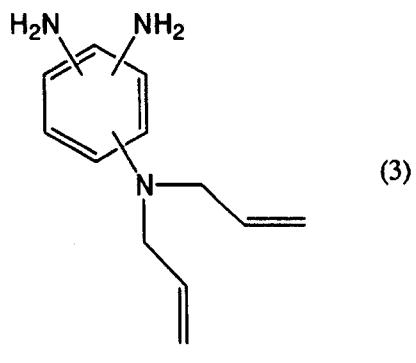
3. 如权利要求1或2所述的垂直定向用液晶定向处理剂，其特征还在于，式(1)所示结构的二胺为4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯及/或(4-反-正戊基二环己基)-3,5-二氨基苯甲酸酯。

4. 如权利要求1或2所述的垂直定向用液晶定向处理剂，其特征还在于，

式(2)所示结构的二胺为下式(3)所示结构的二胺



5. 如权利要求3所述的垂直定向用液晶定向处理剂，其特征还在于，式(2)所示结构的二胺为下式(3)所示结构的二胺



6. 液晶显示元件，使用了权利要求1~5中任一项所述的垂直定向用液晶定向处理剂。

## 垂直定向用液晶定向处理剂及液晶显示元件

### 技术领域

本发明涉及用于形成垂直定向型液晶显示元件的液晶定向膜的液晶定向处理剂及使用该处理剂制得的液晶显示元件。

### 背景技术

液晶显示元件的基本结构是由在对置的2块基板间填充了液晶物质的结构构成，该液晶物质通过被设置于基板表面的液晶定向膜的作用维持所希望的初始定向状态。作为该液晶定向膜，主要使用耐热性良好的聚酰亚胺系树脂膜，实现相对于基板的垂直定向和水平定向。作为实现垂直定向的方法，已知的有在聚酰胺酸或聚酰亚胺中导入长链的烷基链的方法(例如，参照专利文献1)，或者导入环状取代基的方法(例如，参照专利文献2、3)。

垂直定向型液晶显示元件具备应答速度快、超广角视野、高对比度的特征，提出了MVA、ASV及PVA等新的垂直定向型液晶显示元件。此外，作为这些液晶显示元件的驱动方式，以往已知的有电极在基板上以条纹状或格子状等显示图形形成的矩阵显示，但最近的垂直定向型液晶显示元件采用高清晰、低耗电的薄膜晶体管(TFT)液晶显示元件。作为这些垂直定向型液晶显示元件的用途，以往有用于计算机及可动装置等的监视器的例子，最近尝试将其用于要求具有长期可靠性的电视机的用途。

作为TFT液晶显示元件的不论定向方式如何表示可靠性的指标之一，已知有电压保持率这一由简单的液晶单元可获得的特性。作为提高电压保持特性的方法，以往已知的有利用聚酰亚胺系树脂的结构的尝试，已知有通过使用具有脂肪族环状结构的酸二酐获得高电压保持率的技术(例如，参照专利文献4、5、6)。

但是，这些都是提高高温下的电压保持率的方法，目前不仅高温下的电压保持率高、而且表示长期可靠性的指标的耐高温老化(ageing)使电压保持率稳定化的方法还未有报道。

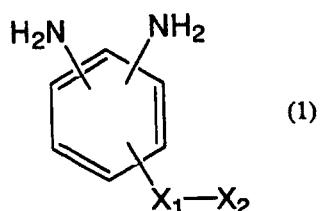
- 专利文献 1：日本专利特开平 6—3678 号公报  
 专利文献 2：日本专利特开平 9—278724 号公报  
 专利文献 3：日本专利特开 2001—311080 号公报  
 专利文献 4：日本专利特开平 5—341291 号公报  
 专利文献 5：日本专利特开平 8—169954 号公报  
 专利文献 6：日本专利特开平 11—84391 号公报

### 发明的揭示

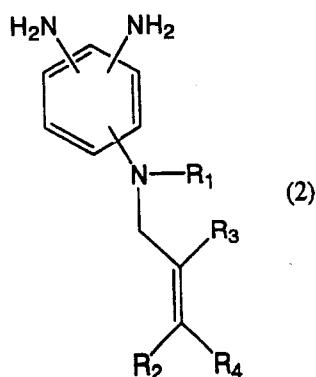
本发明提供能够形成高温下的电压保持特性良好、且高温下的耐老化性优良的垂直定向用液晶定向膜的垂直定向用液晶定向处理剂，以及可长期稳定地获得高品质的显示的液晶显示元件。

上述本发明的课题可通过以下所示的液晶定向处理剂及液晶显示元件来解决。

1. 垂直定向用液晶定向处理剂，该处理剂含有聚酰胺酸或该聚酰胺酸的脱水闭环体中的至少任一方的聚合物，所述聚酰胺酸由二胺成分及具有脂环结构的四羧酸二酐反应而得，所述二胺成分以下式(1)所示结构的二胺及下式(2)所示结构的二胺为必须成分，



式(1)中， $X_1$ 表示单键或选自醚、酯、酰胺及氨基甲酸酯的 2 价结合基团， $X_2$ 表示碳原子数 8~20 的直链状烷基或具有碳原子数 4~40 的脂环式骨架的 1 价有机基团，

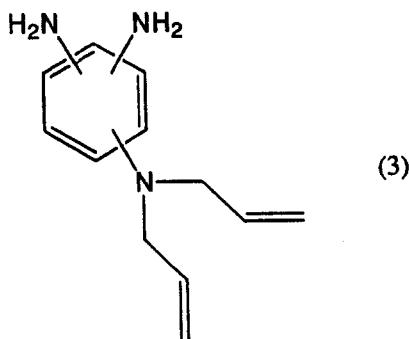


式(2)中， $R_1$ 表示碳原子数1~12的线形烃基或碳原子数1~12的支链状烃基， $R_2$ 表示氢原子、碳原子数1~12的线形烃基或碳原子数1~12的支链状烃基， $R_3$ 及 $R_4$ 独立地表示氢原子或甲基。

2. 上述1记载的垂直定向用液晶定向处理剂，二胺成分中式(1)所示结构的二胺占10~80摩尔%，且式(2)所示结构的二胺占20~90摩尔%。

3. 上述1或2记载的垂直定向用液晶定向处理剂，式(1)所示结构的二胺为4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯及/或(4-反-正戊基二环己基)-3,5-二氨基苯甲酸酯。

4. 上述1~3中任一项记载的垂直定向用液晶定向处理剂，式(2)所示结构的二胺为下式(3)所示结构的二胺。



5. 液晶显示元件，该元件使用了上述1~4中任一项记载的垂直定向用液晶定向处理剂。

通过本发明，能够形成高温下的电压保持特性良好、且高温下的耐老化性优良的垂直定向用液晶定向膜，还可获得可长期稳定地获得高品质的显示的液晶显示元件。

### 实施发明的最佳方式

以下详细说明本发明。

本发明的垂直定向型液晶定向处理剂是含有聚酰胺酸或该聚酰胺酸的脱水闭环体中的至少任一方的聚合物的垂直定向用液晶定向处理剂，所述聚酰胺酸由二胺成分及具有脂环结构的四羧酸二酐反应而得，所述二胺成分以前述式(1)所示结构的二胺及前述式(2)所示结构的二胺为必须成分。

#### (式(1)所示结构的二胺成分)

式(1)所示结构的二胺被用于赋予由本发明的液晶定向处理剂获得的液晶定向膜以垂直定向性。其用量较好为用于获得聚酰胺酸的反应的二胺成分总量

的 10 摩尔% 以上，为确保垂直定向的稳定性，更好为 20 摩尔% 以上，特好为 30 摩尔% 以上。

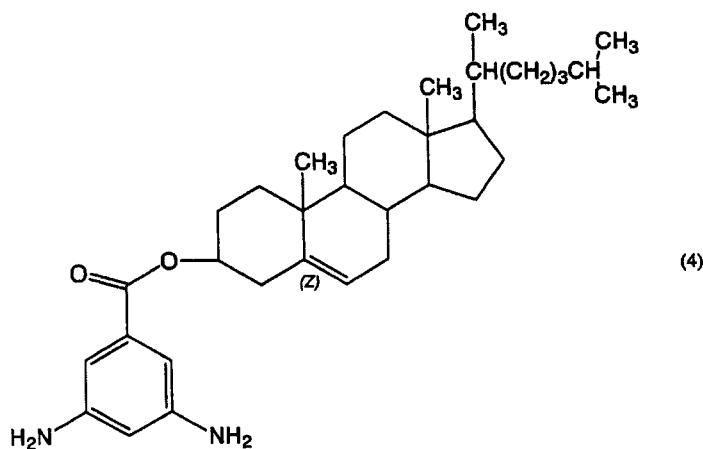
另外，基于与后述的式(2)所示结构的二胺的理想用量的关系，较好为 80 摩尔% 以下，更好为 70 摩尔% 以下。此外，从将本发明的液晶定向处理剂作为涂布液时的印刷性考虑，较好为 60 摩尔% 以下。

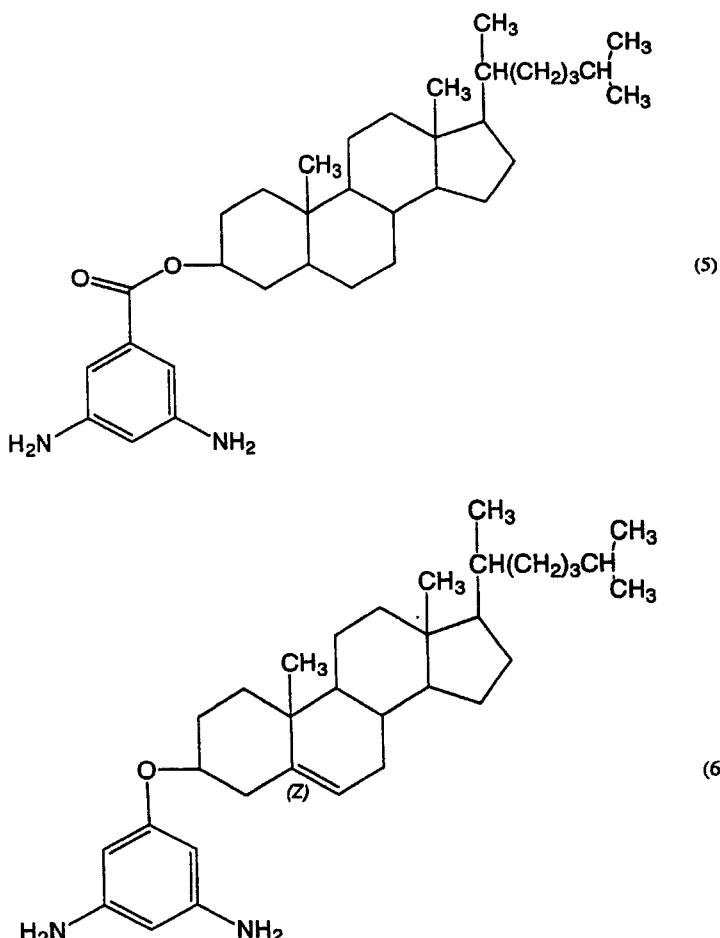
式(1)中， $X_1$  表示单键或选自醚、酯、酰胺及氨基甲酸酯的 2 价结合基团。其中，较好为醚、酯或酰胺。此外，可并用  $X_1$  不同的式(1)所示的二胺。

式(1)中， $X_2$  表示碳原子数 8~20 的直链状烷基或具有碳原子数 4~40 的脂环式骨架的 1 价有机基团。作为直链状烷基，较好为碳原子数 12~18 的直链状烷基，更好为碳原子数 16~18 的直链状烷基。作为碳原子数 4~40 的脂环式骨架，可例举环丁烷、环庚烷、环己烷等单环式骨架，这些单环 2 个以上组合而成的骨架，胆甾醇、胆甾烷醇等甾类化合物骨架等。具有这些脂环式骨架的 1 价有机基团较好具有 1 个以上的碳原子数 5~12 的烷基。

式(1)中，2 个氨基的较好位置是对应于  $X_1$ ，苯环上的 2,4 位置、2,5 位置或 3,5 位置。

以下例举式(1)所示结构的二胺的具体例，但并不仅限于此。1,3—二氨基—4—十八烷氧基苯、1,3—二氨基—4—十六烷氧基苯、1,3—二氨基—4—十二烷氧基苯等具有烷基的二胺，4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯、(4-反-正戊基二环己基)-3,5-二氨基苯甲酸酯等侧链具有类似液晶结构的二胺，下述式(4)~(6)所示的具有甾类化合物结构的二胺。





上述二胺中，4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯、(4-反-正戊基二环己基)-3,5-二氨基苯甲酸酯等侧链具有类似液晶结构的二胺由于垂直定向的稳定性较好，所以比较理想。

#### (式(2)所示结构的二胺成分)

式(2)所示结构的二胺的特征是，被用于赋予电压保持率的耐老化的稳定性，具有N-烯丙基苯胺结构。其用量较好是获得聚酰胺酸的反应所用的二胺成分总量的20摩尔%以上，更好是30摩尔%以上。

此外，基于与前述的式(1)所述结构的二胺的理想用量的关系，较好为90摩尔%以下，更好为80摩尔%以下，特好为70摩尔%以下。

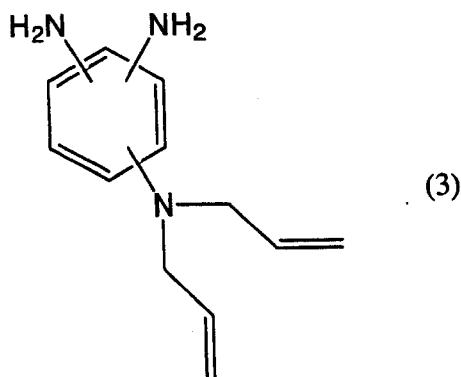
式(2)中，2个氨基的较好位置是对应于N-烯丙基，苯环上的2,4位置、2,5位置或3,5位置。

式(2)中，R<sub>1</sub>表示碳原子数1~12的线形烃基或碳原子数1~12的支链状烃基。较好的是该烃基包含碳一碳双键，更好的是该双键位于从氮原子开始第2位的碳和第3位的碳之间。此外，从液晶定向处理剂的印刷性考虑，R<sub>1</sub>的碳原子数较好为6以下，更好为3以下。

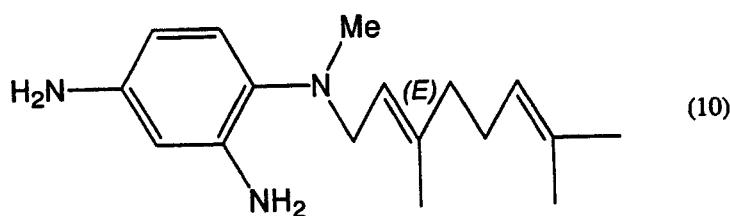
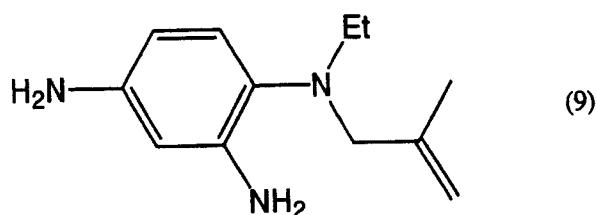
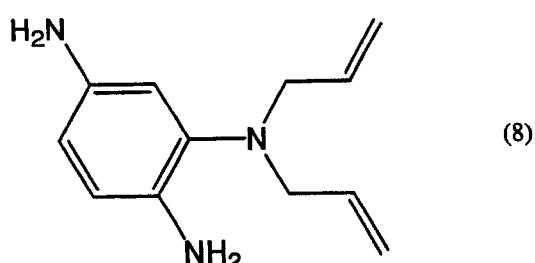
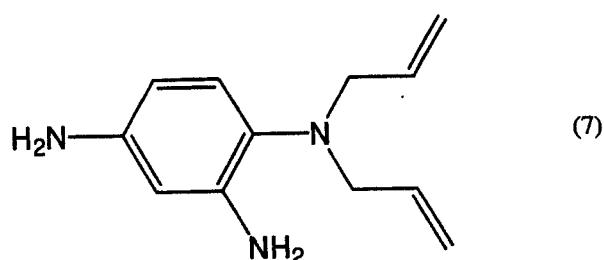
式(2)中,  $R_2$ 表示氢原子、碳原子数1~12的线形烃基或碳原子数1~12的支链状烃基。该烃基可包含碳一碳双键。此外,  $R_2$ 的碳原子数较好为6以下, 更好为3以下,  $R_2$ 特好为氢原子。

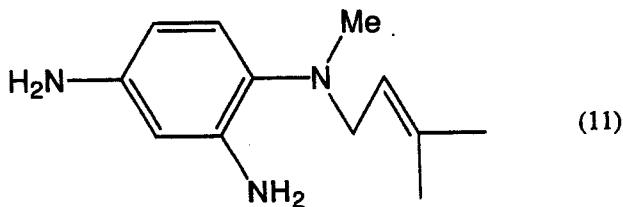
式(2)中,  $R_3$ 及 $R_4$ 独立地表示氢原子或甲基, 但较好为氢原子。

作为式(2)所示结构的二胺的较好例子, 可例举下述式(3)的结构。



以下所示为式(2)所示结构的二胺的具体例, 但并不仅限于此。





上述二胺中，特好为(7)或(8)的二胺。

#### (其它二胺成分)

以控制液晶定向处理剂的印刷特性、液晶单元的残留 DC 电压特性等各种特性为目的，可使以前述式(1)所示结构的二胺及前述式(2)所示结构的二胺为必须成分的本发明的二胺成分中含有其它二胺成分。该其它二胺成分的用量较好为获得聚酰胺酸的反应所用的二胺成分总量的 70 摩尔%以下，更好为 60 摩尔%以下，特好为 40~10 摩尔%。

对该二胺无特别限定，其具体例可例举对苯二胺、间苯二胺、2,5-二氨基苯甲腈、2,5-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、二氨基二苯基胺、2,2'-二氨基二苯基丙烷、二(3,5-二乙基-4-氨基苯基)甲烷、二氨基二苯基砜、二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基查耳酮、4,4'-二氨基查耳酮、3,3'-二氨基茋、4,4'-二氨基茋、二氨基萘、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、1,4-二(4-氨基苯基)苯、9,10-二(4-氨基苯基)蒽、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、4,4-二(4-氨基苯氧基)二苯基砜、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-二(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等芳香族二胺，2,6-二氨基吡啶、2,4-二氨基吡啶、2,7-二氨基苯并呋喃、2,7-二氨基咔唑、3,7-二氨基吩噻嗪、2,5-二氨基-1,3,4-噻二唑、2,4-二氨基-s-三嗪等杂环式二胺，二(4-氨基环己基)甲烷、二(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷等脂环式二胺及1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷等脂肪族二胺，1,3-二(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷等硅二胺等。

#### (具有脂环结构的四羧酸二酐)

作为具有脂环结构的四羧酸二酐，可例举1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,2,3,4-环戊烷四羧酸、1,2,4,5-环己烷四羧酸、2,3,5-三羧基环戊基乙酸、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸、二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8

一四羧酸等，但并不仅限于此。此外，也可采用 2 种以上的这些四羧酸二酐进行共聚。从与二胺成分的聚合反应性考虑，较好为 1, 2, 3, 4—环丁烷四羧酸。

#### (聚酰胺酸的合成反应)

本发明的聚酰胺酸由含有式(1)所示结构的二胺及式(2)所示结构的二胺的二胺成分和具有脂环结构的四羧酸二酐成分反应而得。较好是对应于 1 摩尔的二胺成分以 0.9~1.1 摩尔的比例供给四羧酸二酐成分进行反应，特好为 0.95~1.05 摩尔。

聚酰胺酸的合成反应通常于 0~150℃ 的反应温度下在有机溶剂中进行，反应温度更好为 0~100℃。作为此时的有机溶剂，只要是可溶解所得的聚酰胺酸的溶剂即可，无特别限定。其具体例可例举 N,N—二甲基甲酰胺、N,N—二甲基乙酰胺、N—甲基—2—吡咯烷酮、N—甲基己内酰胺、二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、γ—丁内酯等。它们可单独使用也可混合使用。此外，即使是不溶解聚酰胺酸的溶剂，只要是在不会使聚合反应生成的聚酰胺酸析出的范围内，都可与上述溶剂混合使用。

本发明的液晶定向处理剂中所用的聚酰胺酸通过 GPC(凝胶渗透色谱法)测得的重均分子量( $M_w$ )较好为 2 千~50 万，特好为 5 千~20 万。该分子量如果过小，则由此获得的涂膜的强度不够充分，如果分子量过大，则涂膜形成时的作业性有时会变差。聚酰胺酸的分子量控制可通过调整用于聚酰胺酸的合成反应的二胺成分和四羧酸二酐的摩尔比来实现。与通常的缩聚反应同样，该摩尔比越接近 1.0 生成的聚合物的聚合度越大。

#### (聚酰胺酸的脱水闭环体)

作为聚酰胺酸的脱水闭环体，可例举聚酰亚胺。这里所述的聚酰胺酸的脱水闭环体也可以是聚酰胺酸的重复单元未全部脱水闭环的产物，该产物也包含在聚酰胺酸的脱水闭环体的范围内，同样适用于本发明的液晶定向处理剂。

通常的聚酰胺酸的酰亚胺化(脱水闭环)可在溶液中进行。在溶液中使聚酰胺酸酰亚胺化的方法的反应温度通常为 50~200℃，较好为 60~170℃。反应温度如果未满 50℃，则脱水闭环反应无法充分进行，反应温度如果超过 200℃，则所得的酰亚胺化聚合物的分子量有时会下降。该酰亚胺化反应时，添加脱水剂及/或脱水闭环催化剂可使在较低温度下进行酰亚胺化反应而获得的聚酰亚胺的分子量不易下降，所以比较理想。作为脱水剂，例如可使用乙酸酐、丙酸酐等酸酐。脱水剂的用量对应于聚酰胺酸的重复单元 1 摩尔较好为 0.01~20

摩尔。此外，作为脱水闭环催化剂，例如可使用吡啶、三乙胺等叔胺。脱水闭环催化剂的用量对应于所用的脱水剂 1 摩尔较好为 0.01~10 摩尔。作为被用于脱水闭环反应的有机溶剂，可例举聚酰胺酸的合成中所例示的有机溶剂。添加了脱水剂及/或脱水闭环催化剂时的反应温度通常为 0~180℃，较好为 10~150℃。

以上获得的聚酰胺酸或聚酰亚胺可直接使用，也可使其在甲醇、乙醇等贫溶剂中沉淀分离回收后再使用。

#### (本发明的液晶定向处理剂)

本发明的液晶定向处理剂是作为必须成分含有上述特定结构的聚酰胺酸或该聚酰胺酸的脱水闭环体中的至少任一方的聚合物的处理剂，通常以涂布液的形式被使用。该涂布液中所含的溶剂只要可溶解前述聚合物成分即可，无特别限定。这些溶剂可单独使用也可 2 种以上组合使用。即使是单独使用时不使聚合物溶解的溶剂，只要在不析出聚合物成分的范围内也可添加使用。此外，涂布液的固形成分浓度可根据所用涂布装置或所要获得的液晶定向膜的厚度设定为任意值，根据通常采用的涂布方法及液晶定向膜的厚度，较好是设定为 1~10 重量% 左右。

以下所示为上述涂布液中所含的溶剂成分的具体例，但并不仅限于此。N—甲基—2—吡咯烷酮、N,N—二甲基甲酰胺、N,N—二甲基乙酰胺、γ—丁内酯、二甲亚砜、四甲基脲、六甲基磷三酰胺、间甲酚、甲醇、乙醇、乙醚、乙二醇单甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丁醚、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单丁醚等。

以控制液晶定向处理剂的印刷特性、液晶单元的残留 DC 电压特性等各种特性为目的，作为本发明的液晶定向处理剂中所含的聚合物成分，除了前述特定结构的聚酰胺酸及/或其脱水闭环体之外，也可混入与这些特定结构的聚合物不同的其它结构的聚合物。这种其它结构的聚合物较好为本发明的液晶定向处理剂中所含的聚合物成分总量的 95 重量% 以下，特好为 90~10 重量%。

作为该其它结构的聚合物的例子，可例举选自以下所示的四羧酸二酐及二胺化合物的 1 种以上的四羧酸二酐和 1 种以上的二胺化合物反应而得的聚酰胺酸及其脱水闭环体，但并不仅限于此。

作为四羧酸二酐可例举均苯四甲酸、2,3,6,7—萘四羧酸、1,2,5,6—萘四羧酸、1,4,5,8—萘四羧酸、2,3,6,7—蒽四羧酸、1,2,5,6—蒽四羧酸、3,3',4,4'

—联苯四羧酸、2, 3, 3', 4—联苯四羧酸、二(3, 4—二羧基苯基)醚、3, 3', 4, 4'  
 —二苯甲酮四羧酸、3, 3', 4, 4'—查耳酮四羧酸、二(3, 4—二羧基苯基)砜、二  
 (3, 4—二羧基苯基)甲烷、2, 2—二(3, 4—二羧基苯基)丙烷、1, 1, 1, 3, 3, 3—六  
 氟—2, 2—二(3, 4—二羧基苯基)丙烷、二(3, 4—二羧基苯基)二甲基硅烷、二  
 (3, 4—二羧基苯基)二苯基硅烷、2, 3, 4, 5—吡啶四羧酸、2, 6—二(3, 4—二羧  
 基苯基)吡啶等芳香族四羧酸的二酐，1, 2, 3, 4—环丁烷四羧酸、1, 2, 3, 4—环  
 戊环四羧酸、1, 2, 4, 5—环己烷四羧酸、2, 3, 5—三羧基环戊基乙酸、3, 4—二  
 羧基—1, 2, 3, 4—四氢—1—萘琥珀酸、二环[3, 3, 0]辛烷—2, 4, 6, 8—四羧酸等  
 脂环式四羧酸的二酐，1, 2, 3, 4—丁烷四羧酸等脂肪族四羧酸的二酐等。

作为二胺化合物可例举对苯二胺、间苯二胺、2, 4—二氨基—N, N—二烯丙  
 基苯胺、2, 5—二氨基苯甲腈、2, 5—二氨基甲苯、2, 6—二氨基甲苯、4, 4'—二  
 氨基联苯、3, 3'—二甲基—4, 4'—二氨基联苯、3, 3'—二甲氧基—4, 4'—二氨基  
 联苯、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基醚、二氨基二苯基胺、2, 2'—二氨基  
 二苯基丙烷、二(3, 5—二乙基—4—氨基苯基)甲烷、二氨基二苯基砜、二氨基  
 二苯甲酮、3, 3'—二氨基查耳酮、4, 4'—二氨基查耳酮、3, 3'—二氨基芪、4, 4'  
 —二氨基芪、二氨基萘、1, 4—二(4—氨基苯氧基)苯、1, 4—二(4—氨基苯基)  
 苯、9, 10—二(4—氨基苯基)蒽、1, 3—二(4—氨基苯氧基)苯、4, 4—二(4—氨基  
 苯氧基)二苯基砜、2, 2—二[4—(4—氨基苯氧基)苯基]丙烷、2, 2—二(4—氨基  
 苯基)六氟丙烷、2, 2—二[4—(4—氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等芳香族二  
 胍，2, 6—二氨基吡啶、2, 4—二氨基吡啶、2, 7—二氨基苯并呋喃、2, 7—二氨基  
 吡唑、3, 7—二氨基吩噻嗪、2, 5—二氨基—1, 3, 4—噻二唑、2, 4—二氨基—  
 s—三嗪等杂环式二胺，二(4—氨基环己基)甲烷、二(4—氨基—3—甲基环己  
 基)甲烷等脂环式二胺及1, 2—二氨基乙烷、1, 3—二氨基丙烷、1, 4—二氨基丁  
 烷、1, 6—二氨基己烷等脂肪族二胺，1, 3—二氨基—4—十八烷氧基苯、1, 3—  
 二氨基—4—十六烷氧基苯、1, 3—二氨基—4—十二烷氧基苯、4—[4—(4—反  
 —正庚基环己基)苯氧基]—1, 3—二氨基苯、(4—反—正戊基二环己基)—3, 5  
 —二氨基苯甲酸酯等侧链具有烷基或类似液晶结构的二胺，1, 3—二(3—氨基  
 丙基)—1, 1, 3, 3—四甲基二硅氧烷等硅二胺等。

本发明的液晶定向处理剂还可含有赋予与基板的粘合性的含官能性硅烷  
 的化合物。例如，N—三甲基甲硅烷基乙酰胺、二乙酰氧基二甲基硅烷、四甲  
 氧基硅烷、3—氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、3—氨基丙基三乙氧基硅烷、1, 4

—二(二甲基甲硅烷基)苯、二(二甲基氨基)二甲基硅烷、二(乙基氨基)二甲基硅烷、1—三甲基甲硅烷基咪唑、甲基三乙酰氧基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基硅烷二醇等，但并不仅限于此。

#### (液晶定向膜)

将本发明的液晶定向处理剂涂布于基板后进行干燥·焙烧，可形成垂直定向用液晶定向膜。

作为液晶定向处理剂的涂布方法，可例举旋涂法、印刷法、喷墨法等，但从生产性方面考虑，工业上广泛使用转印法，该方法也适用于本发明的液晶定向处理剂。

涂布液晶定向处理剂后的干燥工序并不是必须的，但是在涂布后至焙烧的时间对于每块基板并不是一定的情况下，以及涂布后没有马上进行焙烧的情况下，最好进行该干燥工序。该干燥工序只要是使溶剂蒸发至不会因基板的运送等而发生涂膜形状变形的程度即可，对干燥手段无特别限定，如果例举具体例，则可例举在50～150℃、较好是80～120℃的热板上进行0.5～30分钟、较好为1～5分钟的干燥的方法。

液晶定向处理剂的焙烧可在100～350℃的任意温度下进行，焙烧温度较好为150℃～300℃，更好为200℃～250℃。液晶定向处理剂中含有聚酰胺酸时，由聚酰胺酸转化为聚酰亚胺的转化率虽然会随该焙烧温度而发生变化，但本发明的液晶定向处理剂并不一定要100%酰亚胺化。但是，不论是否含有聚酰胺酸，最好在高于液晶单元制造过程中必须进行的密封剂固化等的热处理温度10℃以上的温度下进行焙烧。

焙烧后的涂膜如果过厚，则液晶显示元件的耗电量较大，不太理想，如果过薄，则液晶显示元件的可靠性有时会下降，所以该厚度一般为5～300nm，较好为10～100nm。

#### (液晶显示元件)

利用上述方法由本发明的液晶定向处理剂获得附有液晶定向膜的基板后，通过公知的方法制得液晶单元，形成本发明的液晶显示元件。液晶单元的制作的一例例举如下，即，一般的方法是使形成了液晶定向膜的1对基板夹着1～30μm、较好为2～10μm的间隙控制物，用密封剂进行固定，注入液晶后密封。对封入液晶的方法无特别限定，可例示对制得的液晶单元内减压后注入液晶的真空法，滴入液晶后进行密封的滴入法等。

作为用于液晶显示元件的基板，只要是透明度高的基板即可，无特别限定，可采用玻璃基板、丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等塑料基板等，从简化工序的角度考虑，较好是采用形成了用于液晶驱动的 ITO 电极等的基板。此外，反射型液晶显示元件中，一侧的基板可使用硅片等不透明的材料，此时的电极也可采用铝等反射光的材料。

以下，例举实施例对本发明进行更详细地说明，但本发明并不仅限于此。

### 实施例

#### (实施例 1)

将前述式(7)所示的 2,4-二氨基-N,N-二烯丙基苯胺 12.20g(0.06 摩尔)和 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯 15.22g(0.04 摩尔)溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮(以下简称为 NMP)187.3g，在其中添加 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐 19.41g(0.099 摩尔)，室温下进行 24 小时的反应，获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量 {M<sub>w</sub>} 为 40000。在 30g 该溶液中加入 NMP 50g 和乙二醇正丁醚 20g，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度 6wt% 的本发明的液晶定向处理剂。

用孔径 0.5 μm 的膜滤器对该液晶定向处理剂进行加压过滤后，将其旋涂于附有透明电极的玻璃基板。将该基板放置于 80℃ 的热板上干燥 5 分钟后，用 210℃ 的热风循环式炉焙烧 60 分钟，在基板上获得膜厚 100nm 的涂膜。

准备 2 块上述附有液晶定向膜的基板，在 1 块基板的液晶定向膜面散布 6 μm 的间隙控制物后，将 2 块基板合上，注入负型向列型液晶(メルク株式会社制 MLC-6608)，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

将该液晶单元装入 80℃ 的恒温槽中，使用电压保持率测定装置{东阳テクニカ株式会社制 VHR-1}，在电压±4V、脉冲幅度 0.06ms 秒、帧周期 16.67ms 秒的条件下，由电压比测定电压保持率。其结果是，80℃ 的电压保持率达到 97.9% 这样的非常高的值。另外，于 120℃ 对该液晶单元进行 1 周的老化处理后，再次同样地测定 80℃ 的电压保持率，获得了 94.1% 这样非常高的值。此外，用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

### (实施例 2)

将 4, 4'-一二氨基二苯基甲烷 19.83g (0.1 摩尔) 溶于 228.6g 的 NMP, 在其中添加均苯四甲酸二酐 10.91g (0.05 摩尔) 和 1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐 9.61g (0.049 摩尔), 室温下进行 24 小时的反应, 获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量 {Mw} 为 65000。在 40g 该溶液中加入 NMP 40g 和乙二醇正丁醚 20g, 充分搅拌形成浓度为 6wt% 的均一的溶液。接着, 混合该浓度为 6wt% 的聚酰胺酸溶液 40g 和实施例 1 调制的液晶定向处理剂 10g, 充分搅拌形成均一的溶液, 获得本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理, 制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态, 确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外, 与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是, 老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 97.7% 的非常高的值。另外, 于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 96.1%, 保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态, 确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

### (实施例 3)

将 4, 4'-一二氨基二苯基醚 20.02g (0.1 摩尔) 溶于 253.8g 的 NMP, 在其中添加二环 [3, 3, 0] 辛烷-2, 4, 6, 8-四羧酸二酐 24.77g (0.099 摩尔), 室温下进行 24 小时的反应, 获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量 {Mw} 为 36000。在 30g 该溶液中加入 50g 的 NMP 和 20g 乙二醇正丁醚, 形成浓度为 6wt% 的溶液, 充分搅拌获得均一的溶液。接着, 混合该浓度为 6wt% 的聚酰胺酸溶液 40g 和实施例 1 调制的液晶定向处理剂 10g, 充分搅拌形成均一的溶液, 获得本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理, 制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态, 确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外, 与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是, 老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 97.9% 的非常高的值。另外, 于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 95.5%, 保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态, 确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

### (实施例 4)

将前述式 (7) 所示的 2, 4-二氨基-N, N-二烯丙基苯胺 12.20g (0.06 摩尔)

和 1, 3—二氨基—4—十八烷氧基苯 15. 07g(0. 04 摩尔)溶于 186. 7g 的 NMP 中，在其中添加 1, 2, 3, 4—环丁烷四羧酸二酐 19. 41g(0. 099 摩尔)，室温下进行 24 小时的反应，获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量 {M<sub>w</sub>} 为 44000。在 30g 该溶液中加入 50g 的 NMP 和 20g 的乙二醇正丁醚，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度为 6wt% 的本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 96. 4% 的非常高的值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 92. 2%，保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

#### (实施例 5)

将前述式(7)所示的 2, 4—二氨基—N, N—二烯丙基苯胺 12. 20g(0. 06 摩尔)和 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1, 3-二氨基苯 15. 22g(0. 04 摩尔)溶于 187. 3g 的 NMP 中，在其中添加 1, 2, 3, 4—环丁烷四羧酸二酐 19. 41g(0. 099 摩尔)，室温下进行 24 小时的反应，获得聚酰胺酸溶液。

然后，用 351. 26g 的 NMP 稀释该溶液，加入 30. 50g 乙酸酐和 13. 00g 吡啶，于 30℃ 进行 4 小时的反应。将该反应溶液冷却至室温左右后将其投入甲醇中，回收沉淀的固体物。接着，用甲醇洗涤该固体物数次，于 80℃ 进行减压干燥，获得白色的聚酰亚胺粉末。所得聚酰亚胺的重均分子量 {M<sub>w</sub>} 为 35000。此外，该聚酰亚胺的酰亚胺化率(脱水闭环率)为 59%。另外，通过 <sup>1</sup>H-NMR 的测定，由来自残存的酰胺基的质子和来自甲基的质子的积分比算出并确认酰亚胺化率。

使以上获得的聚酰亚胺粉末 6g 溶于 74g 的 NMP，再加入 20g 的乙二醇正丁醚，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度为 6wt% 的本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 97. 9% 的非常高的值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 93. 0%，保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

### (实施例 6)

除了将实施例 5 中的聚酰胺酸溶液的酰亚胺化条件由 30℃/4 小时变为 40℃/4 小时之外，其它操作相同，获得聚酰亚胺粉末。所得聚酰亚胺的重均分子量 {Mw} 为 35000，酰亚胺化率为 87%。

使以上获得的聚酰亚胺粉末 6g 溶于 74g 的 NMP，再加入 20g 的乙二醇正丁醚，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度为 6wt% 的本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 97.8% 的非常高的值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 95.5%，保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

### (实施例 7)

混合实施例 6 调制的液晶定向处理剂 25g 和实施例 2 合成调制的浓度为 6wt% 的聚酰胺酸溶液 25g，充分搅拌形成均一的溶液，获得本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 97.2% 的非常高的值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 96.8%，保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

### (实施例 8)

除了将实施例 5 中的聚酰胺酸溶液的酰亚胺化条件由 30℃/4 小时变为 50℃/4 小时之外，其它操作相同，获得聚酰亚胺粉末。所得聚酰亚胺的重均分子量 {Mw} 为 35000，酰亚胺化率为 97%。

使以上获得的聚酰亚胺粉末 6g 溶于 74g 的 NMP，再加入 20g 的乙二醇正丁醚，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度为 6wt% 的本发明的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前

的 80℃ 的电压保持率显现出 98.1% 的非常高的值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 98.1%，保持了非常高的值。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

#### (比较例 1)

将前述式(7)所示的 2,4—二氨基—N,N—二烯丙基苯胺 12.20g(0.06 摩尔)和 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯 15.22g(0.04 摩尔)溶于 196.0g 的 NMP，在其中添加均苯四甲酸二酐 21.59g(0.099 摩尔)，室温下进行 24 小时的反应，获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量{M<sub>w</sub>}为 44000。在 30g 该溶液中加入 50g 的 NMP 和 20g 的乙二醇正丁醚，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度 6wt% 的比较用液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 74.0% 的非常低的值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 10.0%，与初期相比有大幅下降。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

#### (比较例 2)

将前述式(7)所示的 2,4—二氨基—N,N—二烯丙基苯胺 12.20g(0.06 摩尔)和 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1,3-二氨基苯 15.22g(0.04 摩尔)溶于 237.3g 的 NMP，在其中添加 3,3',4,4'—二苯甲酮四羧酸二酐 31.90g(0.099 摩尔)，室温下进行 24 小时的反应，获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量{M<sub>w</sub>}为 48000。在 30g 该溶液中加入 50g 的 NMP 和 20g 的乙二醇正丁醚，充分搅拌形成均一的溶液，获得浓度 6wt% 的用于进行比较的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理，制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外，与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是，老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 89.3% 的低值。另外，于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 62.1%，与初期相比有大幅下降。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态，确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

## (比较例 3)

将对苯二胺 6.49g(0.06 摩尔)和 4-[4-(4-反-正庚基环己基)苯氧基]-1, 3-二氨基苯 15.22g(0.04 摩尔)溶于 233.0g 的 NMP, 在其中添加 1, 2, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐 19.41g(0.099 摩尔), 室温下进行 24 小时的反应, 获得聚酰胺酸溶液。所得聚酰胺酸的重均分子量 $\{M_w\}$ 为 48000。在 40g 该溶液中加入 40g 的 NMP 和 20g 的乙二醇正丁醚, 充分搅拌形成均一的溶液, 获得浓度 6wt% 的用于进行比较的液晶定向处理剂。

对该液晶定向处理剂进行与实施例 1 同样的处理, 制得液晶单元。用偏光显微镜观察液晶的定向状态, 确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

此外, 与实施例 1 同样评价该液晶单元的电压保持率。其结果是, 老化前的 80℃ 的电压保持率显现出 97.3% 的高值。但是, 于 120℃ 进行了 1 周的老化处理后的 80℃ 的电压保持率为 87.9%, 与初期相比有所下降。用偏光显微镜观察老化处理后的液晶的定向状态, 确认呈无缺陷的均一的垂直定向。

以下所示为实施例 1~8 及比较例 1~3 的电压保持率的测定结果。

表 1

	80℃的电压保持率 (%)	
	老化前	老化后
实施例 1	97.9	94.9
实施例 2	97.7	96.1
实施例 3	97.9	95.5
实施例 4	96.4	92.2
实施例 5	97.9	93.0
实施例 6	97.8	95.5
实施例 7	97.2	96.8
实施例 8	98.1	98.1
比较例 1	74.0	10.0
比较例 2	89.3	62.1
比较例 3	97.3	87.9