



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103562782 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201280024793. X

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2012. 03. 30

代理人 冯雅

(30) 优先权数据

2011-080764 2011. 03. 31 JP

2011-080763 2011. 03. 31 JP

2011-252102 2011. 11. 17 JP

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

C08G 73/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/058678 2012. 03. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/133820 JA 2012. 10. 04

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 南悟志 山之内洋一 芦泽亮一

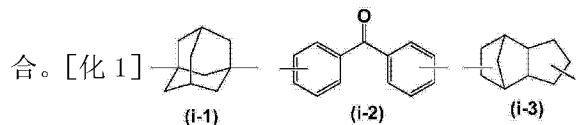
权利要求书3页 说明书39页

(54) 发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及液晶显示元件的制造方法

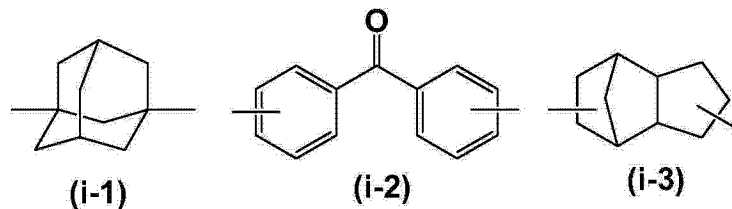
(57) 摘要

一种液晶取向剂,其包含选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、聚合性化合物和溶剂;所述聚合物具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链;所述聚合性化合物具有选自下述式(i-1)~(i-3)的至少一种的母核和在1个以上的末端的光聚合或光交联的基团,所述光聚合或光交联的基团直接或通过结合基团与所述母核结

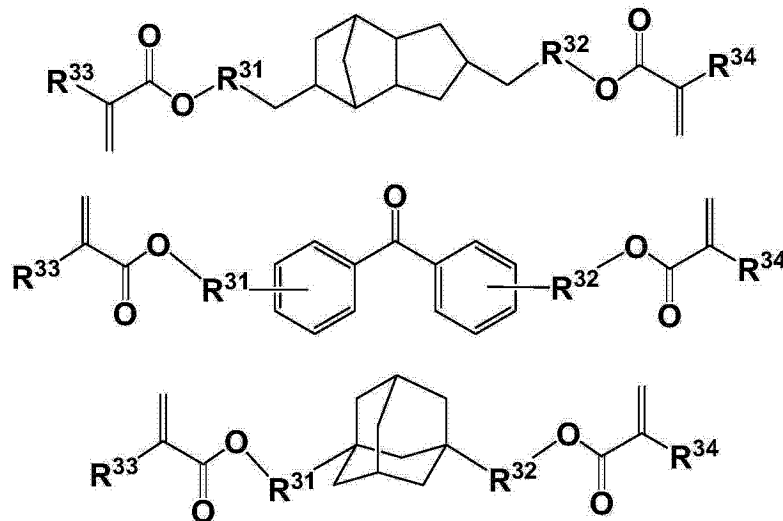


1. 液晶取向剂,其特征在於,包含选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、聚合性化合物和溶剂;所述聚合物具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链;所述聚合性化合物具有选自下述式(i-1)~(i-3)的至少一种的母核和在1个以上的末端的光聚合或光交联的基团,所述光聚合或光交联的基团直接或通过结合基团与所述母核结合,

[化1]



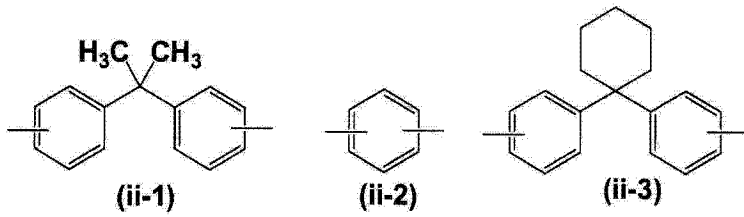
2. 如权利要求1所述的液晶取向剂,其特征在於,所述聚合性化合物选自下述式,  
[化2]



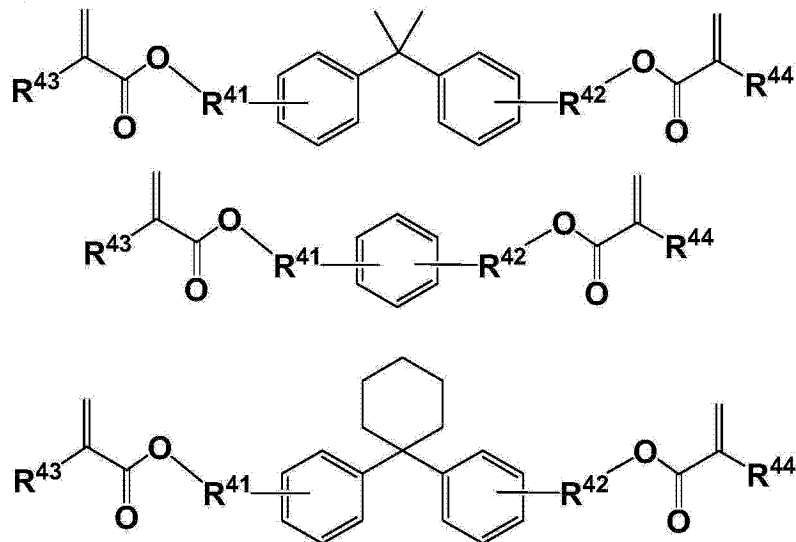
式中,R<sup>31</sup>表示单键或-R<sup>35</sup>O-,R<sup>35</sup>是直链的碳数1~10的亚烷基,R<sup>32</sup>表示单键或-OR<sup>36</sup>-,R<sup>36</sup>是直链的碳数1~10的亚烷基,R<sup>33</sup>及R<sup>34</sup>分别独立地为氢原子或甲基。

3. 液晶取向剂,其特征在於,包含选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、聚合性化合物和溶剂;所述聚合物具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链;所述聚合性化合物具有选自下述式(ii-1)~(ii-3)的至少一种的母核和在1个以上的末端的光聚合或光交联的基团,所述光聚合或光交联的基团通过氧化烯基与所述母核结合,

[化3]

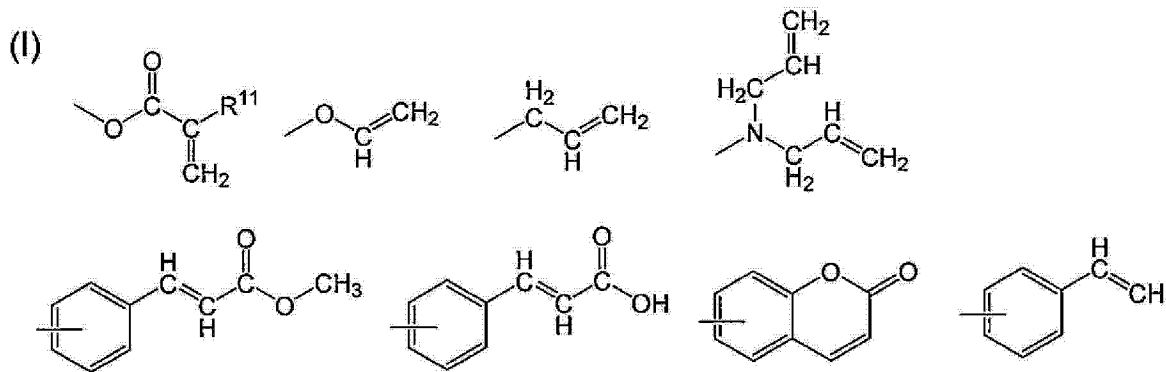


4. 如权利要求 3 所述的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合性化合物选自下述式, [化 4]



式中,  $R^{41}$  表示单键或  $-R^{45}O-$ ,  $R^{45}$  是直链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,  $R^{42}$  表示单键或  $-OR^{46}-$ ,  $R^{46}$  是直链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,  $R^{43}$  及  $R^{44}$  分别独立地为氢原子或甲基。

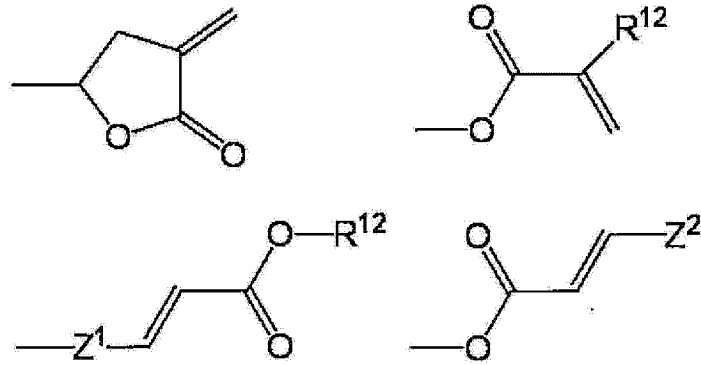
5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,所述光反应性的侧链包含选自下述式 (I) 的基团, [化 5]



式中,  $R^{11}$  为 H 或甲基。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,所述光聚合或光交联的基团选自下述式 (II), [化 6]

(II)



式中,  $R^{12}$  是 H 或碳数 1 ~ 4 的烷基,  $Z^1$  是可以被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的二价的芳环或者杂环,  $Z^2$  是可以被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的一价的芳环或者杂环。

7. 液晶取向膜, 其特征在于, 通过将权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的液晶取向剂涂布于基板、进行烧成而获得。

8. 液晶显示元件, 其特征在于, 具备通过以下方法制得的液晶晶胞: 使液晶层与将权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的液晶取向剂涂布于基板、进行烧成而得到的液晶取向膜接触而设置液晶层, 对该液晶层一边施加电压一边照射紫外线而制得液晶晶胞。

9. 液晶显示元件的制造方法, 其特征在于, 使液晶层与将权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的液晶取向剂涂布于基板、进行烧成而得到的液晶取向膜接触而设置液晶层, 对该液晶层一边施加电压一边照射紫外线来制造液晶晶胞。

## 液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及液晶显示元件的 制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能够在通过对液晶分子施加电压的状态下照射紫外线而制作的垂直取向方式的液晶显示元件的制造中使用的液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及液晶显示元件的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在通过电场使相对于基板垂直取向的液晶分子响应的方式（也称为垂直取向（VA）方式）的液晶显示元件中，其制造过程中包括对液晶分子一边施加电压一边照射紫外线的工序。

[0003] 这种垂直取向方式的液晶显示元件的情况下，已知下述技术：通过预先在液晶组合物中添加光聚合性化合物，将其与聚酰亚胺等的垂直取向膜一同使用，对液晶晶胞一边施加电压一边照射紫外线，从而加快液晶的响应速度的技术（例如参照专利文献 1 及非专利文献 1）（PSA（Polymer Sustained Alignment：聚合物稳定取向）型液晶显示器）。通常，响应电场的液晶分子的倾斜方向由设置在基板上的突起或设置在显示用电极上的狭缝等来控制，但是据称通过在液晶组合物中添加光聚合性化合物且对液晶晶胞一边施加电压一边照射紫外线，从而在液晶取向膜上形成记忆了液晶分子的倾斜方向的聚合物结构物，所以与仅通过突起或狭缝来控制液晶分子的倾斜方向的方法相比，液晶显示元件的响应速度变快。

[0004] 在该 PSA 方式的液晶显示元件中，存在添加入液晶的聚合性化合物的溶解性低、若增加添加量则在低温时会发生析出的问题。另一方面，如果减少聚合性化合物的添加量，则无法获得良好的取向状态。另外，还存在由于残留在液晶中的未反应的聚合性化合物成为液晶中的杂质（污染物）而使液晶显示元件的可靠性降低的问题。

[0005] 对此，有报道称通过向液晶取向膜中而不是液晶组合物中添加光聚合性化合物也会使液晶显示元件的响应速度加快（SC-PVA 型液晶显示器）（例如参照非专利文献 2）。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1：日本专利特开 2003-307720 号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献 1：K. Hanaoka, SID04DIGEST、P. 1200-1202

[0011] 非专利文献 2：K. H. Y. -J. Lee, SID09DIGEST、P. 666-668

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的技术问题

[0013] 这种 SC-PVA 模式的情况下，虽然使聚合性化合物包含在液晶取向剂中，但存在该液晶取向剂的保存稳定性差、导致成分析出的问题。例如，即使在制造液晶取向剂的阶段中

成分暂时溶解,在冷冻保存液晶取向剂时成分也容易析出。而且,若该光聚合性化合物在制作液晶显示元件时被混合入液晶中而以未反应的状态残留,就会成为杂质,成为使液晶显示元件的可靠性下降的原因。

[0014] 此外,由于期望进一步加快液晶显示元件的响应速度,所以考虑通过增大光聚合性化合物的添加量来加快液晶显示元件的响应速度,但是如果增大光聚合性化合物的添加量,就会发生上述保存稳定性变得更差的问题。

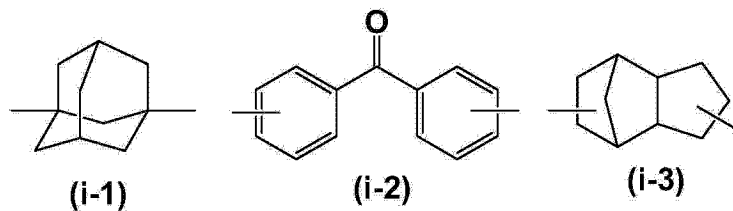
[0015] 本发明的技术问题是解决上述的现有技术的问题,提供能提高垂直取向方式的液晶显示元件的响应速度并且保存稳定性优异的液晶取向剂、液晶取向膜、液晶显示元件及液晶显示元件的制造方法。

[0016] 解决技术问题所采用的技术方案

[0017] 解决上述技术问题的本发明的液晶取向剂的特征是,包含选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、聚合性化合物和溶剂;上述聚合物具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链;上述聚合性化合物具有选自下述式(i-1)~(i-3)的至少一种的母核和在1个以上的末端的光聚合或光交联的基团,上述光聚合或光交联的基团直接或通过结合基团与上述母核结合。

[0018] [化1]

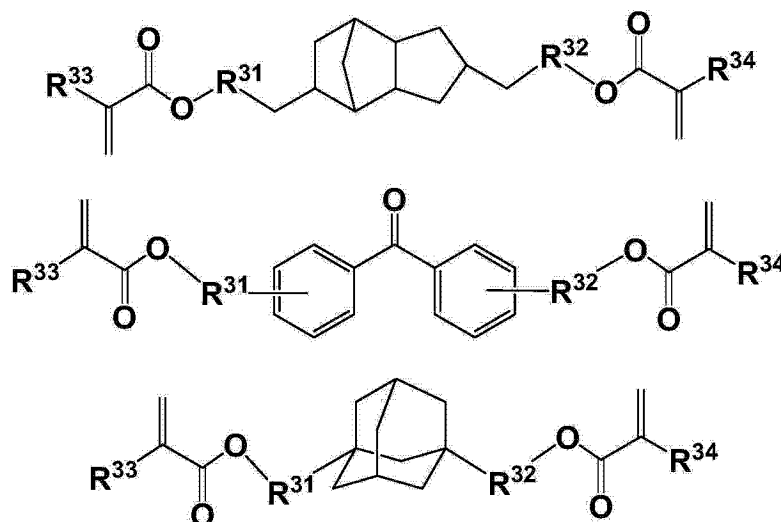
[0019]



[0020] 而且,上述聚合性化合物优选选自下述式。

[0021] [化2]

[0022]

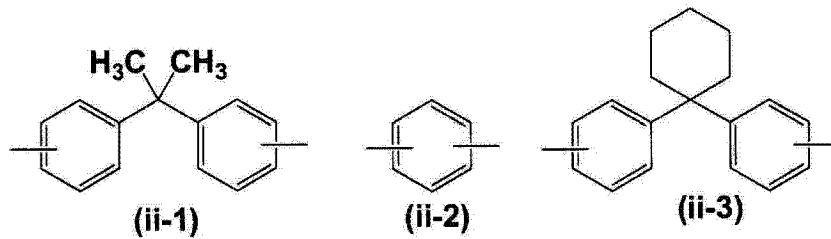


[0023] (式中, R<sup>31</sup> 表示单键或 -R<sup>35</sup>O-, R<sup>35</sup> 是直链的碳数 1~10 的亚烷基, R<sup>32</sup> 表示单键或 -OR<sup>36</sup>-, R<sup>36</sup> 是直链的碳数 1~10 的亚烷基, R<sup>33</sup> 及 R<sup>34</sup> 分别独立地为氢原子或甲基。)

[0024] 此外,本发明的另一液晶取向剂的特征是,包含选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、聚合性化合物和溶剂;上述聚合物具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链;上述聚合性化合物具有选自下述式(ii-1)~(ii-3)的至少一种的母核和在1个以上的末端的光聚合或光交联的基团,上述光聚合或光交联的基团通过氧化烯基与上述母核结合。

[0025] [化3]

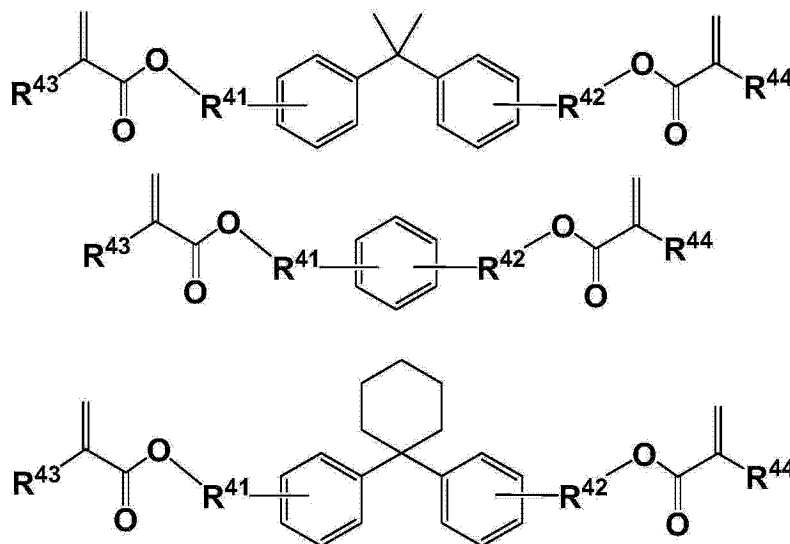
[0026]



[0027] 而且,上述聚合性化合物优选选自下述式。

[0028] [化4]

[0029]

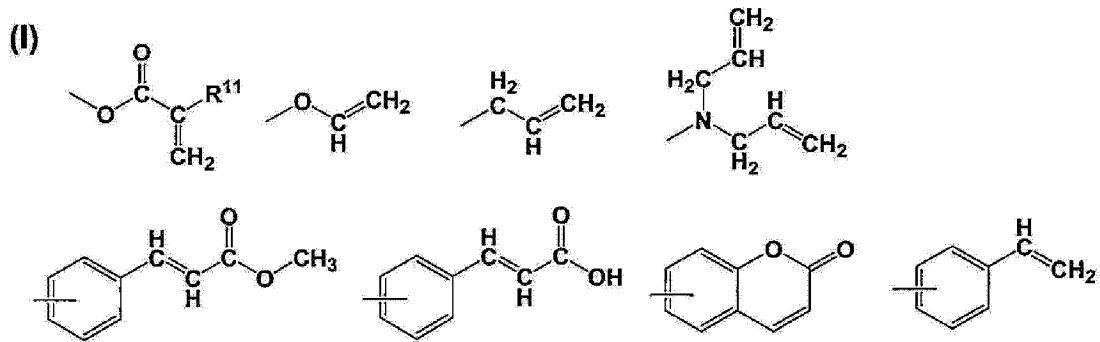


[0030] (式中, R<sup>41</sup> 表示单键或 -R<sup>45</sup>O-, R<sup>45</sup> 是直链的碳数 1~10 的亚烷基, R<sup>42</sup> 表示单键或 -OR<sup>46</sup>-, R<sup>46</sup> 是直链的碳数 1~10 的亚烷基, R<sup>43</sup> 及 R<sup>44</sup> 分别独立地为氢原子或甲基。)

[0031] 此外,上述光反应性的侧链优选包含选自下述式(I)的基团。

[0032] [化5]

[0033]

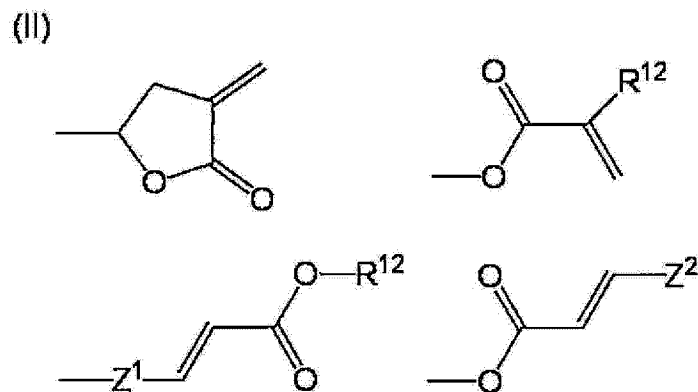


[0034] (式中,  $R^{11}$  为 H 或甲基。)

[0035] 此外, 上述光聚合或光交联的基团优选选自下述式 (II)。

[0036] [化 6]

[0037]



[0038] (式中,  $R^{12}$  是 H 或碳数 1 ~ 4 的烷基,  $Z^1$  是可以被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的二价的芳环或者杂环,  $Z^2$  是可以被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的一价的芳环或者杂环。)

[0039] 本发明的液晶取向膜的特征是, 通过将上述液晶取向剂涂布于基板、进行烧成而获得。

[0040] 本发明的液晶显示元件的特征是, 具备通过以下方法制得的液晶晶胞: 使液晶层与将上述液晶取向剂涂布于基板、进行烧成而得到的液晶取向膜接触而设置液晶层, 对该液晶层一边施加电压一边照射紫外线而制得液晶晶胞。

[0041] 本发明的液晶显示元件的制造方法的特征, 是使液晶层与将上述液晶取向剂涂布于基板、进行烧成而得到的液晶取向膜接触而设置液晶层, 对该液晶层一边施加电压一边照射紫外线来制造液晶晶胞。

[0042] 发明的效果

[0043] 根据本发明, 能够提供能提高液晶显示元件的响应速度、并且保存稳定性优异的液晶取向剂。

## 具体实施方式

[0044] 以下, 对本发明进行详细说明。

[0045] 本发明的液晶取向剂包含选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、聚合性化合物和溶剂; 上述聚合物具有使液晶垂直



取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链；上述聚合性化合物是具有选自上述式 (i-1) ~ (i-3) 的至少一种的母核和在 1 个以上的末端的光聚合或光交联的基团且该光聚合或光交联的基团直接或通过结合基团与母核结合的聚合性化合物、和 / 或具有选自下述式 (ii-1) ~ (ii-3) 的至少一种的母核和在 1 个以上的末端的光聚合或光交联的基团且光聚合或光交联的基团直接或通过氧化烯基与母核结合的聚合性化合物。液晶取向剂是指用于制作液晶取向膜的溶液；液晶取向膜是指用于使液晶沿规定的方向、本发明中为垂直方向取向的膜。

[0046] 首先,对本发明的液晶取向剂含有的聚合性化合物进行详述。本发明的液晶取向剂含有至少一种以上的具有选自上述式 (i-1) ~ (i-3) 的至少一种的母核和在 1 个以上的末端的光聚合或光交联的基团且该光聚合或光交联的基团直接或通过结合基团与上述以式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核结合的聚合性化合物(以下也记作“具有以式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物”)。即,本发明的液晶取向剂含有的聚合性化合物是下述化合物:具有 1 个以上的具有光聚合或光交联的基团的末端,该光聚合或光交联的基团与选自上述式 (i-1) ~ (i-3) 的至少一种的结构(母核)直接或通过结合基团结合。

[0047] 此外,本发明的液晶取向剂也可以在含有具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物的同时,或者作为具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物的代替,含有至少一种以上的具有选自上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 的至少一种的母核和在 1 个以上的末端的光聚合或光交联的基团且光聚合或光交联的基团通过氧化烯基与母核结合的聚合性化合物(以下也记作“具有以式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物”)。

[0048] 另外,具有光聚合的基团的聚合性化合物是指具有通过照射光使其发生聚合的官能团的化合物。此外,具有光交联的基团的化合物是指具有能够通过照射光与选自聚合性化合物的聚合物以及聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到聚酰亚胺的至少一种的聚合物反应、从而与它们交联的官能团的化合物。另外,具有光交联的基团的化合物与具有光交联的基团的化合物之间也会发生反应。

[0049] 通过在液晶取向剂中使这样的具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物与后面详述的具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得到聚酰亚胺的至少一种的聚合物同时含有,并且将该液晶取向剂用于 SC-PVA 型液晶显示器等的垂直取向方式的液晶显示元件的制造中,从而与单独使用具有使该液晶垂直取向的侧链及光反应性的侧链的聚合物或这些聚合性化合物的情况相比,能急剧提高响应速度,制成响应速度快的液晶显示元件。而且,聚合性化合物的添加量即使较少也能充分提高响应速度。此外,本发明的液晶取向剂与使用并非具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物或具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的聚合性化合物、例如作为母核具有联苯结构的聚合性化合物的情况相比,是冷冻保存时(例如 -20℃ 左右的冷冻保存时)的保存稳定性优异的液晶取向剂。

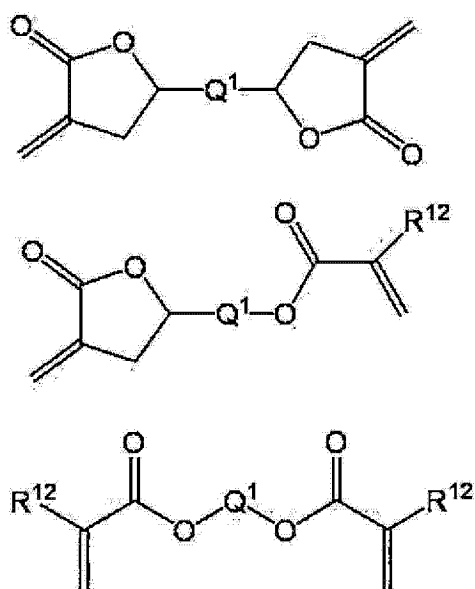
[0050] 作为光聚合或光交联的基团,可例举以上述式 (II) 表示的一价基团。

[0051] 作为具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的具体例,可例举如以下述式 (III) 表示的 2 个末端分别具有光聚合的基团的化合物,如以下述式 (IV) 表示的包含具有光聚合的基团的末端和具有光交联的基团的末端的化合物、及如以下述式 (V) 表示的 2 个末端分别具有光交联的基团的化合物。另外,下述式 (III) ~ (V) 中, $R^{12}$ 、 $Z^1$  及  $Z^2$  与上述式 (II) 中的  $R^{12}$ 、 $Z^1$  及  $Z^2$  相同, $Q^1$  是具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的结构的二价有机基团,或者在以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的结构的两端结合有氧化烯基的二价有机基团。 $Q^1$  优选具有氧化烯基或亚烷基。这是因为与液晶的相互作用容易增大。

[0052] [化 7]

[0053]

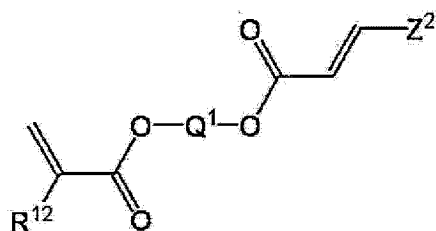
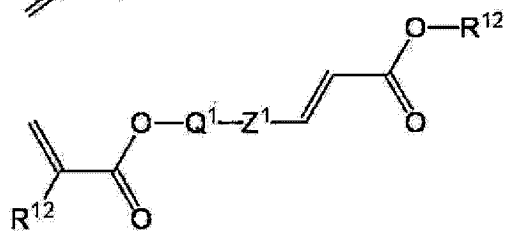
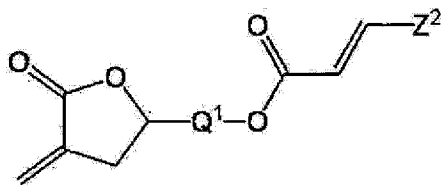
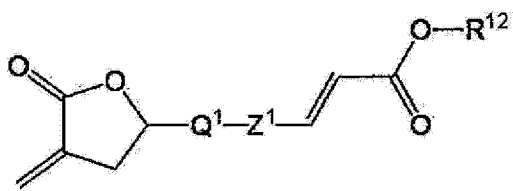
(III)



[0054] [化 8]

[0055]

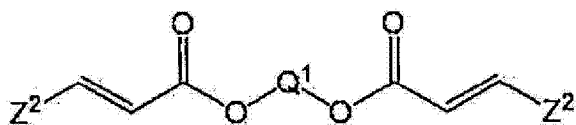
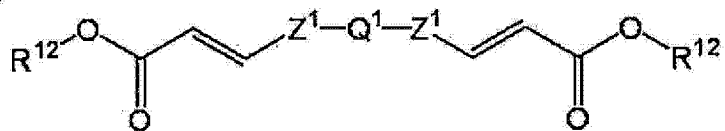
(IV)



[0056] [化 9]

[0057]

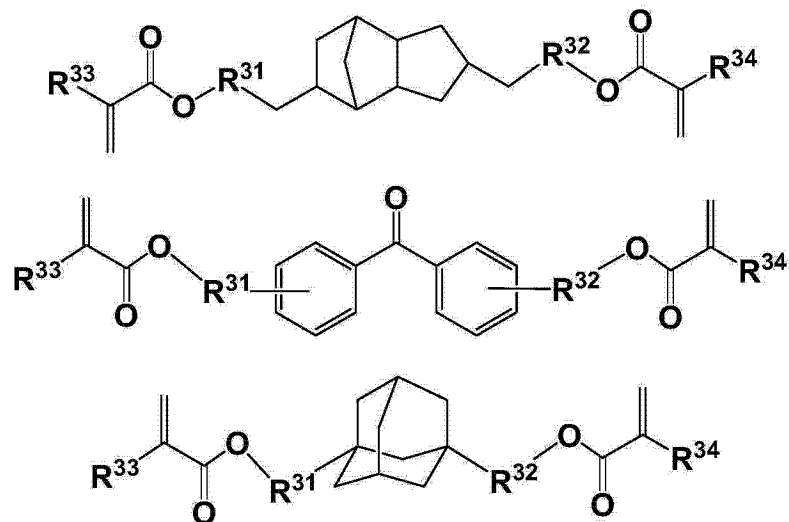
(V)



[0058] 作为具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物的具体例,可例举以下述式表示的化合物。

[0059] [化 10]

[0060]

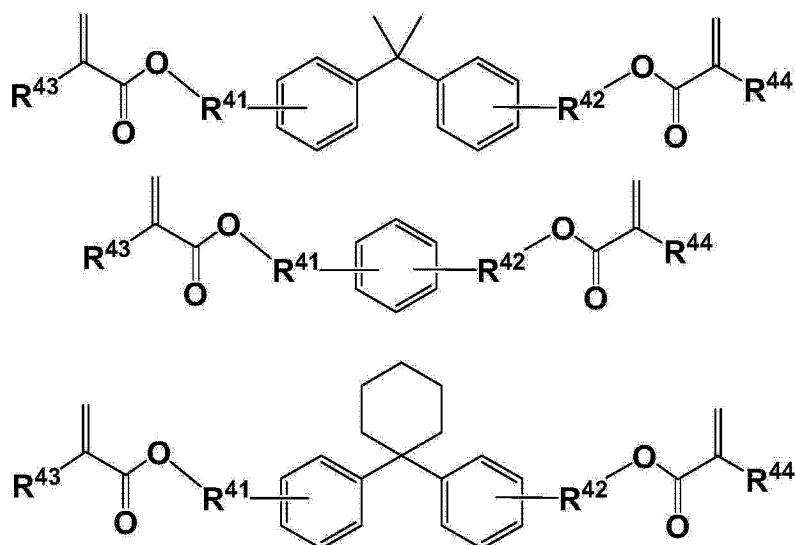


[0061] (式中,  $R^{31}$  表示单键或  $-R^{35}O-$ ,  $R^{35}$  是直链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,  $R^{32}$  表示单键或  $-OR^{36}-$ ,  $R^{36}$  是直链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,  $R^{33}$  及  $R^{34}$  分别独立地为氢原子或甲基。)

[0062] 此外,作为具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的具体例,可列举以下述式表示的化合物。

[0063] [化 11]

[0064]



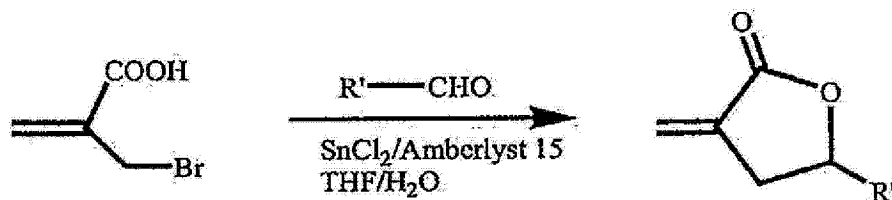
[0065] (式中,  $R^{41}$  表示单键或  $-R^{45}O-$ ,  $R^{45}$  是直链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,  $R^{42}$  表示单键或  $-OR^{46}-$ ,  $R^{46}$  是直链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,  $R^{43}$  及  $R^{44}$  分别独立地为氢原子或甲基。)

[0066] 通常液晶取向膜的形成过程包括为了将溶剂完全除去而在高温下进行烧成的工序,如果采用两末端具有作为聚合性基团(光聚合的基团)的  $\alpha$ -亚甲基- $\gamma$ -丁内酯基的聚合性化合物,则可能由于是热聚合性不足的结构而能充分耐受高温、例如 200°C 以上的烧成温度。另外,采用作为光聚合或光交联的基团不仅具有  $\alpha$ -亚甲基- $\gamma$ -丁内酯基还具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的聚合性化合物,只要是具有该丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基通过氧化烯基等间隔基与亚苯基结合的结构聚合性化合物,也与上述末端具有  $\alpha$ -亚甲基- $\gamma$ -丁内酯基的聚合性化合物同样,由于对热的稳定性提高而能充分耐受高温、例如 200°C 以上的烧成温度。

[0067] 对这种聚合性化合物的制造方法没有特别限定,例如可根据后述的合成例来制造。例如,聚合性化合物可通过将有机合成化学中的技术加以组合来合成。例如,可通过以下述反应式表示的塔拉格(Talaga)等在 P. Talaga, M. Schaeffer, C. Benezra and J. L. Stampf, *Synthesis*, 530(1990) 中提出的方法,使用  $\text{SnCl}_2$  使 2-(溴甲基)丙烯酸(2-(bromomethyl)propenoic acid) 与醛或酮反应来进行合成。另外,Amberlyst15 是罗门哈斯公司(ロームアンドハース社)制的强酸性离子交换树脂。

[0068] [化 12]

[0069]

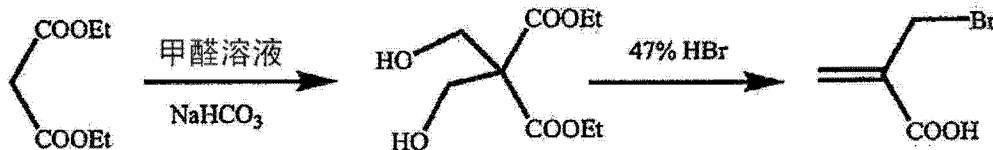


[0070] (式中,  $\text{R}'$  表示一价有机基团。)

[0071] 此外,2-(溴甲基)丙烯酸可通过以下述反应式表示的拉马拉恩(Ramarajan)等在 K. Ramarajan, K. Kamalingam, D. J. O' Donnell and K. D. Berlin, *Organic Synthesis*, vol. 61, 56-59(1983) 中提出的方法来合成。

[0072] [化 13]

[0073]



[0074] 另外,本发明的液晶取向剂可以含有两种以上的这种具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物。

[0075] 此外,除了具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物之外,还可以含有 1 种或 2 种以上的并非具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物或具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的聚合性化合物(以下也记为“其他聚合性化合物”)。

[0076] 作为上述其他聚合性化合物的光聚合或光交联的基团,可例举以上述式 (II) 表示的一价基团。

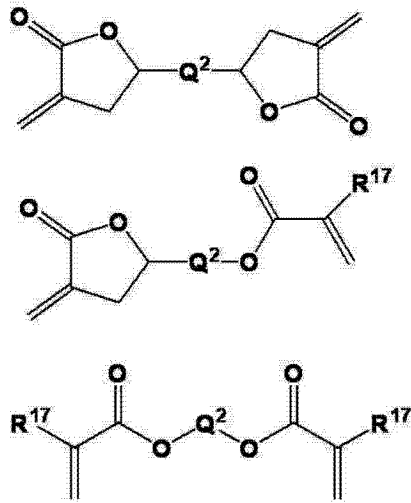
[0077] 作为上述其他聚合性化合物的具体例,可例举如下述式 (XV) 表示的 2 个末端分别具有光聚合的基团的化合物,如下述式 (XVI) 表示的包含具有光聚合的基团的末端和具有光交联的基团的末端的化合物,及如下述式 (XVII) 表示的 2 个末端分别具有光交联的基团的化合物。另外,下述式 (XV) ~ (XVII) 中,  $\text{R}^{17}$  是 H 或碳数 1 ~ 4 的烷基,  $\text{Z}^3$  是可以被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的二价的芳环或者杂环,  $\text{Z}^4$  是可以被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的一价的芳环或者杂环。此外,  $\text{Q}^2$  是不具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的结构、且在以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的结构的两端没有结合氧化烯基的二价有机基团。  $\text{Q}^2$  优选具有亚苯基 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-$ )、亚联苯基 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ )

或亚环己基 (-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-) 等环结构。这是因为与液晶的相互作用容易增大。

[0078] [化 14]

[0079]

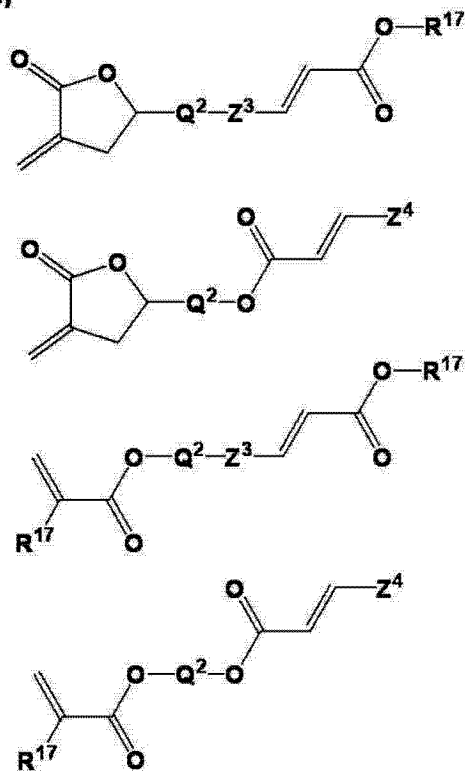
(XV)



[0080] [化 15]

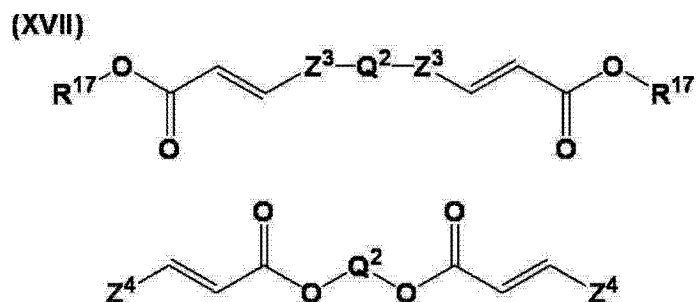
[0081]

(XVI)



[0082] [化 16]

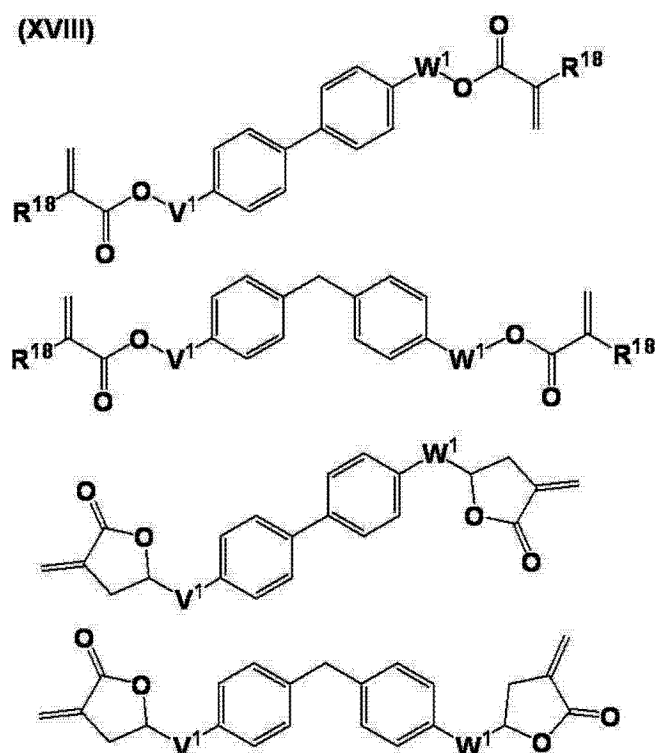
[0083]



[0084] 作为以式 (XV) 表示的聚合性化合物,可例举以下述式 (XVIII) 表示的聚合性化合物。下述式 (XVIII) 中, $V^1$  是单键或以  $-R^{21}O-$  表示的基团,其中  $R^{21}$  是直链或分枝的碳数 1 ~ 10 的亚烷基; $W^1$  是单键或以  $-OR^{22}-$  表示的基团,其中  $R^{22}$  是直链或分枝的碳数 1 ~ 10 的亚烷基; $R^{18}$  是氢原子或甲基。

[0085] [化 17]

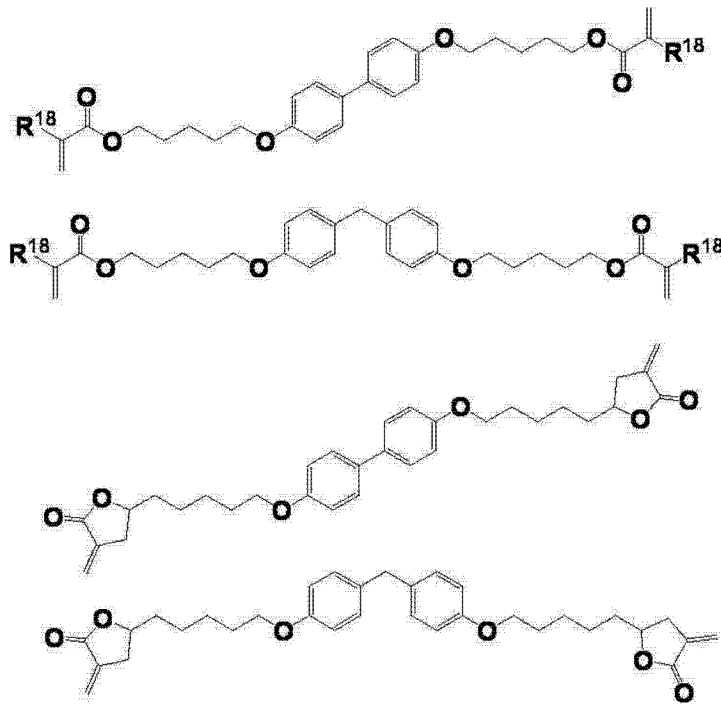
[0086]



[0087] 作为以上述式 (XVIII) 表示的化合物的具体例,可例举以下述式表示的聚合性化合物。

[0088] [化 18]

[0089]

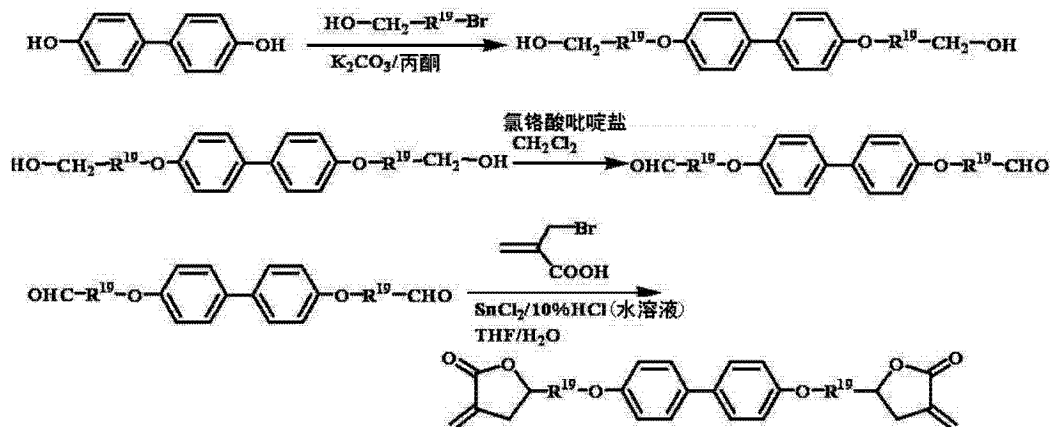


[0090] (式中,  $R^{18}$  是 H 或甲基。)

[0091] 对这样的其他聚合性化合物的制造方法也没有特别限定,例如聚合性化合物可通过将有机合成化学中的技术加以组合来进行合成。作为具体的合成例,如果是例如式 (XV), 则可以通过下述式的反应来合成。另外,下述反应式中,  $R^{19}$  及  $R^{20}$  分别独立地为直链或分枝的碳数 1 ~ 10 的亚烷基。此外, THF 是四氢呋喃的缩写。

[0092] [化 19]

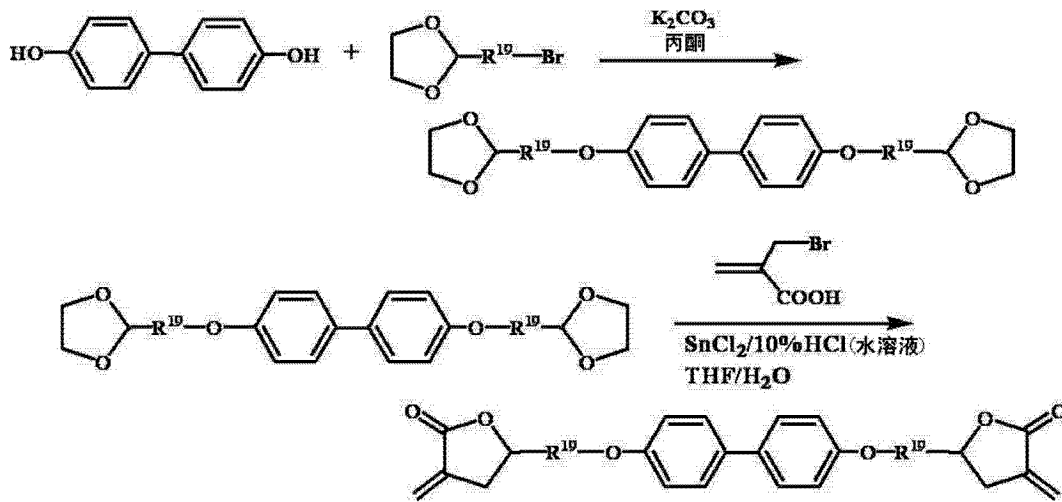
[0093]



[0094] [化 20]

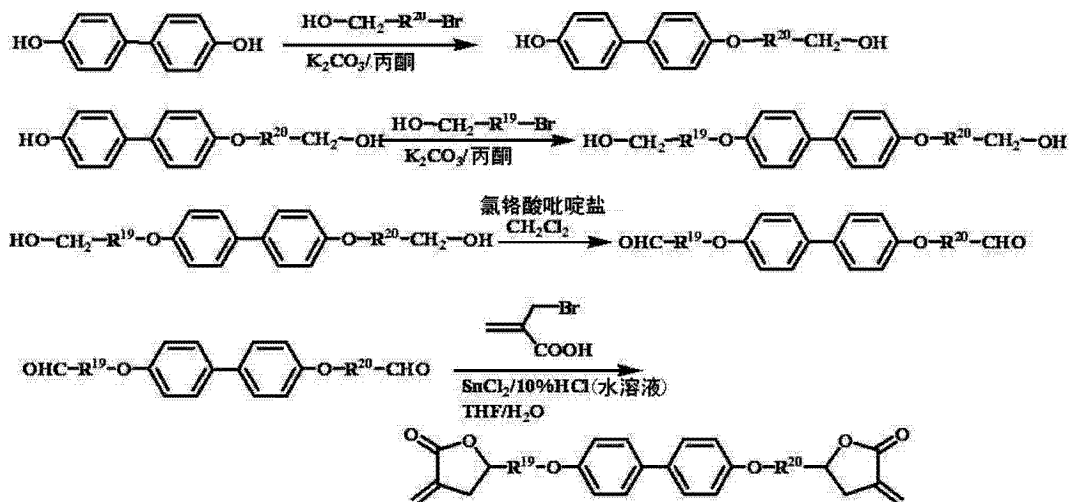
[0095]





[0096] [化 21]

[0097]

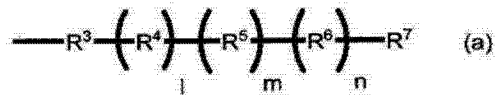


[0098] 此外,本发明的液晶取向剂含有具有使液晶垂直取向的侧链和光反应性的侧链的聚合物,该聚合物是选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种。另外,作为聚酰亚胺前体,可例举聚酰胺酸 (polyamic acid) 或聚酰胺酸酯等。

[0099] 该聚合物所具有的使液晶垂直取向的侧链只要是能使液晶相对于基板垂直取向的结构就没有限定,例如可例举长链的烷基、在长链烷基当中具有环结构或分枝结构的基团、类固醇基等烃基、或这些基团的氢原子的一部分或全部被氟原子取代了的基团等。当然,也可以具有两种以上的使液晶垂直取向的侧链。使液晶垂直取向的侧链可以与聚酰胺酸或聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的主链、即聚酰胺酸骨架或聚酰亚胺骨架等直接结合,此外,也可以通过适当的结合基团而结合。作为使液晶垂直取向的侧链,例如是氢原子可被氟取代的碳数 8~30、优选 8~22 的烃基,具体可例举烷基、氟代烷基、链烯基、苯乙基、苯乙烯基烷基、萘基、氟苯基烷基等。作为其他的使液晶垂直取向的侧链,例如可例举以下述式 (a) 表示的侧链。

[0100] [化 22]

[0101]



[0102] (式(a)中1、m及n分别独立地表示0或1的整数, R<sup>3</sup>表示碳数2~6的亚烷基、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-或碳数1~3的亚烷基-醚基, R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>分别独立地表示亚苯基或亚环烷基, R<sup>7</sup>表示氢原子、碳数2~24的烷基或含氟烷基、一价的芳环、一价的脂肪族环、一价的杂环或由这些基团形成的一价的大环状取代物。)

[0103] 从合成容易性的观点考虑, 上述式(a)中的R<sup>3</sup>优选-O-、-COO-、-CONH-、碳数1~3的亚烷基-醚基。

[0104] 此外, 从合成的容易性及使液晶垂直取向的能力的观点考虑, 式(a)中的R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>优选下表1所示的l、m、n、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>的组合。

[0105] [表1]

[0106]

l	m	n	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1	1	1	亚苯基	亚苯基	亚环己基
1	1	1	亚苯基	亚环己基	亚环己基
1	1	1	亚环己基	亚环己基	亚环己基
1	1	0	亚苯基	亚苯基	-
1	1	0	亚苯基	亚环己基	-
1	1	0	亚环己基	亚环己基	-

[0107] l、m、n中的至少一个是1时, 式(a)中的R<sup>7</sup>优选为氢原子、或者碳数2~14的烷基或含氟烷基, 更优选氢原子、或者碳数2~12的烷基或含氟烷基。此外, l、m、n都是0时, R<sup>7</sup>优选为碳数12~22的烷基或含氟烷基、一价的芳环、一价的脂肪族环、一价的杂环、由这些基团形成的一价的大环状取代物, 更优选碳数12~20的烷基或含氟烷基。

[0108] 使液晶垂直取向的侧链的存在量只要在液晶取向膜能使液晶垂直取向的范围内就没有特别限定。但是, 在具备上述液晶取向膜的液晶显示元件中, 在不妨害电压保持率及残留DC电压的蓄积等元件的显示特性的范围内, 优选使液晶垂直取向的侧链的存在量尽可能少。

[0109] 另外, 具有使液晶垂直取向的侧链的聚合物的使液晶垂直取向的能力随着使液晶垂直取向的侧链的结构不同而不同, 通常而言, 如果使液晶垂直取向的侧链的量增多, 则使液晶垂直取向的能力升高, 如果减少则下降。此外, 如果具有环状结构, 则与不具有环状结构的情况相比, 存在使液晶垂直取向的能力高的倾向。

[0110] 此外, 本发明的液晶取向剂所含有的由聚酰胺酸及聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体和聚酰亚胺的至少一种形成的聚合物具有光反应性的侧链。光反应性的侧链是指具有通过紫外线(UV)等光的照射进行反应、且能形成共价键的官能团(以下也称为光反应性基团)的

侧链,本发明中,作为光反应性基团包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种。这样,通过将液晶取向剂所含有的由聚酰胺酸及聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体和聚酰亚胺的至少一种形成的聚合物制成具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的聚合物,并将其与上述聚合性化合物一起用于液晶取向剂,从而如后述的实施例所示,能显著提高响应速度。

[0111] 光反应性的侧链可以直接结合在聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的主链上,或者通过适当的结合基团进行结合。作为光反应性的侧链,例如可例举以下述式 (b) 表示的侧链。

[0112] [化 23]

[0113]



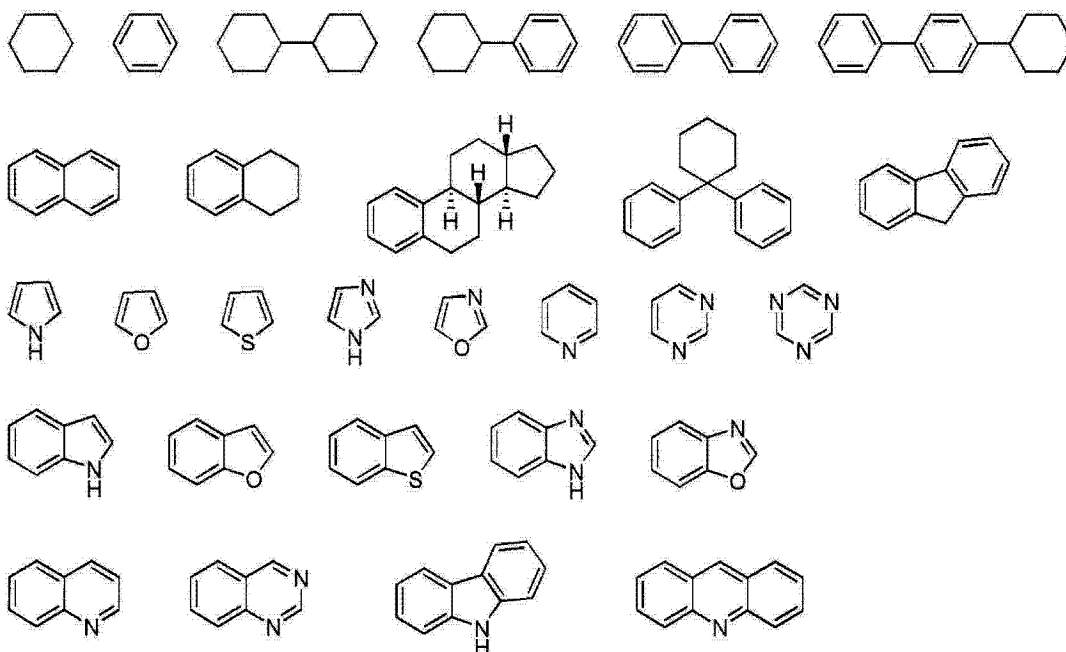
[0114] (式 (b) 中,  $R^8$  表示单键或  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$  中的任一个;  $R^9$  表示单键、或者非取代或被氟原子取代的碳数 1 ~ 20 的亚烷基;亚烷基的  $-\text{CH}_2-$  可以被  $-\text{CF}_2-$  或  $-\text{CH}=\text{CH}-$  任意取代,以下举出的任何基团互相不相邻的情况下,也可以被这些基团取代:  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二价的碳环、二价的杂环。  $R^{10}$  表示甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基、肉桂酰基。)

[0115] 另外,上述式 (b) 中的  $R^8$  虽然可通过常规的有机合成技术来形成,但从合成的容易性的观点考虑,优选  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

[0116] 此外,作为可取代  $R^9$  的任意的  $-\text{CH}_2-$  的二价的碳环或二价的杂环的碳环或杂环,具体可例举如下的结构,但并不局限于此。

[0117] [化 24]

[0118]



[0119] 从光反应性的角度考虑,  $R^{10}$  优选甲基丙烯酸基、丙烯酸基或乙烯基。

[0120] 此外,上述式 (b) 更优选为包含选自上述式 (I) 的基团的结构。

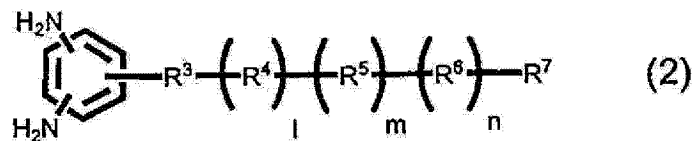
[0121] 光反应性的侧链的存在量优选在能通过紫外线的照射进行反应而形成共价键、从而加快液晶的响应速度的范围内,为了进一步加快液晶的响应速度,优选在对其他特性没有影响的范围内尽可能多。例如,光反应性的侧链在聚酰亚胺前体或聚酰亚胺中的导入量优选 10 ~ 70 摩尔%,更优选 20 ~ 60 摩尔%,特别优选 30 ~ 50 摩尔%。

[0122] 对于制造这种具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物的方法没有特别限定,例如,在通过二胺和四羧酸二酐的反应来获得聚酰胺酸的方法中,使具有使液晶垂直取向的侧链的二胺或具有使液晶垂直取向的侧链的四羧酸二酐、具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的二胺或具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的四羧酸二酐共聚即可。

[0123] 作为具有使液晶垂直取向的侧链的二胺,可例举具有长链的烷基、在长链烷基当中具有环结构或分枝结构的基团、类固醇基等的烃基、或将这些基团的氢原子的一部分或全部取代为氟原子而得的基团作为侧链的二胺,例如可例举具有以上述式 (a) 表示的侧链的二胺。更具体而言,例如可例举具有氢原子可以被氟取代的碳数为 8 ~ 30 的烃基等的二胺、或以下述式 (2)、(3)、(4)、(5) 表示的二胺,但并不局限于此。

[0124] [化 25]

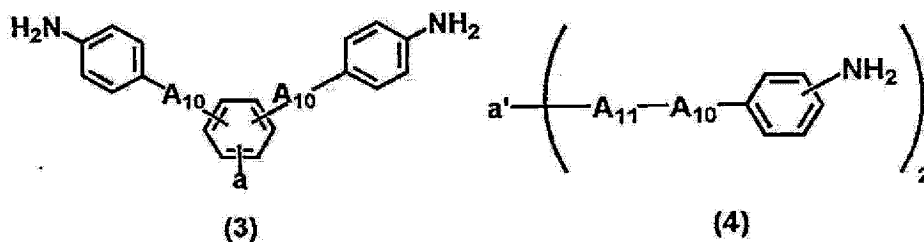
[0125]



[0126] (式 (2) 中的 1、m、n、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^7$  的定义与上述式 (a) 相同。)

[0127] [化 34]

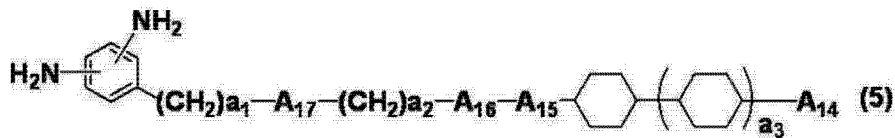
[0128]



[0129] (式 (3) 及式 (4) 中,  $\text{A}_{10}$  表示  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$  或  $-\text{NH}-$ ,  $\text{A}_{11}$  表示单键或亚苯基, a 表示与以上述式 (a) 表示的使液晶垂直取向的侧链相同的结构, a' 表示二价基团、即从与以上述式 (a) 表示的使液晶垂直取向的侧链相同的结构去掉一个氢等元素而得的结构。)

[0130] [化 27]

[0131]



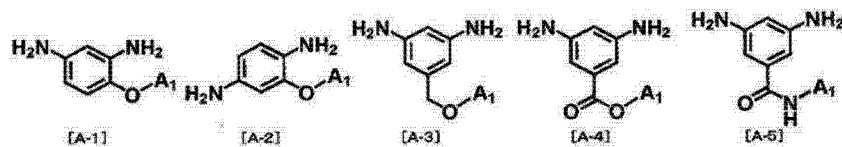
[0132] (式(5)中,  $A_{14}$  是可以被氟原子取代的碳数 3 ~ 20 的烷基,  $A_{15}$  是 1,4-亚环己基或 1,4-亚苯基,  $A_{16}$  是氧原子或  $-COO-*$  (这里, 标有“\*”的键与  $A_{15}$  结合),  $A_{17}$  是氧原子或  $-COO-*$  (这里, 标有“\*”的键与  $(CH_2)_{a_2}$  结合)。此外,  $a_1$  是 0 或 1 的整数,  $a_2$  是 2 ~ 10 的整数,  $a_3$  是 0 或 1 的整数。)

[0133] 对式(2)中的两个氨基 ( $-NH_2$ ) 的结合位置没有限定。具体可例举相对于侧链的结合基团, 位于苯环上的 2,3 位、2,4 位、2,5 位、2,6 位、3,4 位、3,5 位。其中, 从合成聚酰胺酸时的反应性的观点考虑, 优选 2,4 位、2,5 位或 3,5 位。如果还考虑合成二胺时的容易性, 则更优选 2,4 位或 3,5 位。

[0134] 作为式(2)的具体结构, 可例示以下述式 [A-1] ~ 式 [A-24] 表示的二胺, 但并不局限于此。

[0135] [化 28]

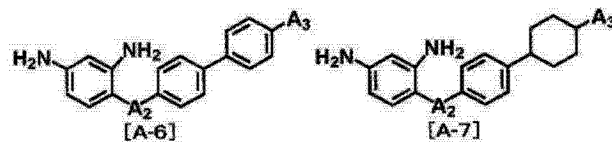
[0136]



[0137] (式 [A-1] ~ 式 [A-5] 中,  $A_1$  是碳数 2 ~ 24 的烷基或含氟烷基。)

[0138] [化 29]

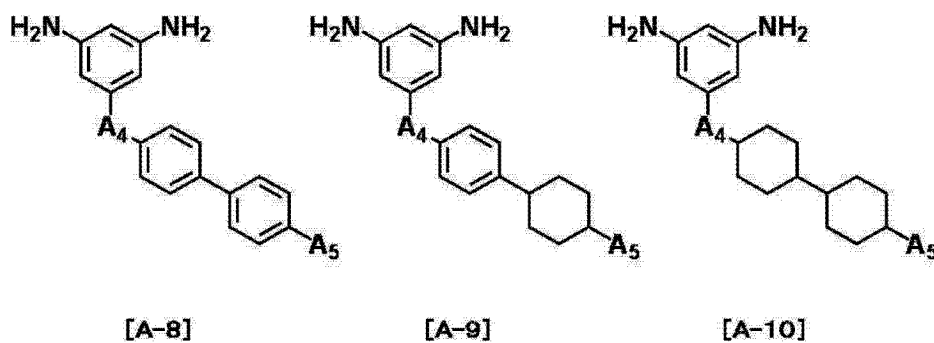
[0139]



[0140] (式 [A-6] 及式 [A-7] 中,  $A_2$  表示  $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$  或  $-CH_2OCO-$ ,  $A_3$  是碳数 1 ~ 22 的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

[0141] [化 30]

[0142]



[0143] (式 [A-8] ~ 式 [A-10] 中,  $A_4$  表示  $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$  或  $-CH_2-$ ,  $A_5$  是碳数 1 ~ 22 的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

[0144] [化 31]

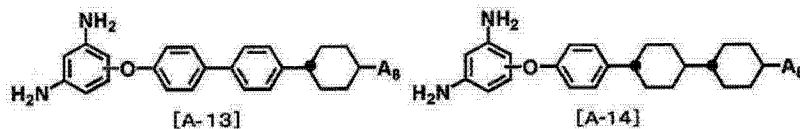
[0145]



[0146] (式 [A-11] 及式 [A-12] 中,  $A_6$  表示  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$  或  $-\text{NH}-$ ,  $A_7$  是氟基、氰基、三氟甲基、硝基、偶氮基、甲酰基、乙酰基、乙酰氧基或羟基。)

[0147] [化 32]

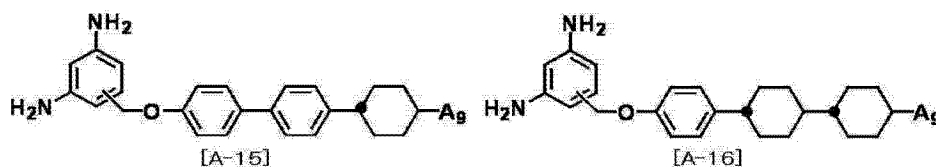
[0148]



[0149] (式 [A-13] 及式 [A-14] 中,  $A_8$  是碳数 3 ~ 12 的烷基, 1, 4- 亚环己基的顺-反异构性分别为反式异构体。)

[0150] [化 33]

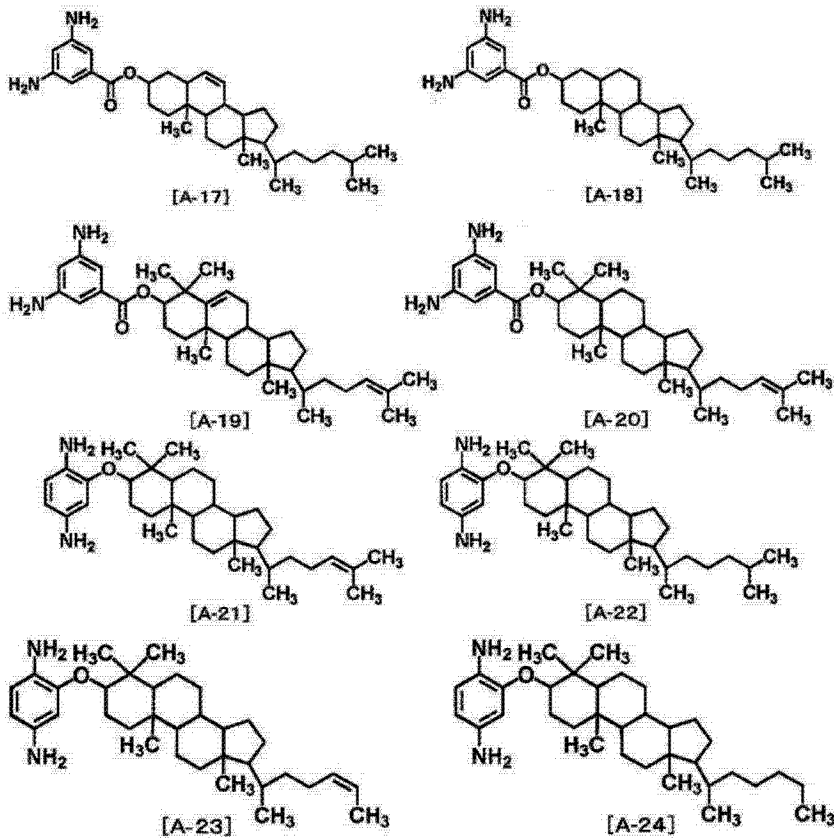
[0151]



[0152] (式 [A-15] 及式 [A-16] 中,  $A_9$  是碳数 3 ~ 12 的烷基, 1, 4- 亚环己基的顺-反异构性分别为反式异构体。)

[0153] [化 34]

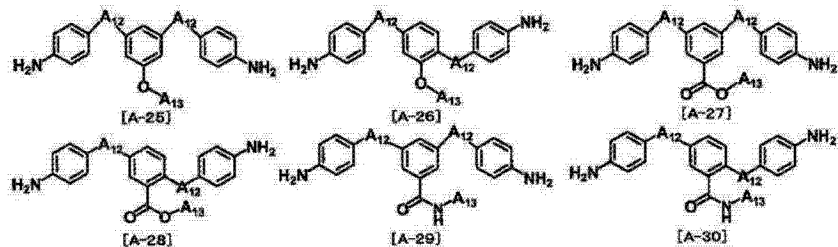
[0154]



[0155] 作为以式 (3) 表示的二胺的具体例,可列举以下述式 [A-25] ~式 [A-30] 表示的二胺,但并不局限于此。

[0156] [化 35]

[0157]

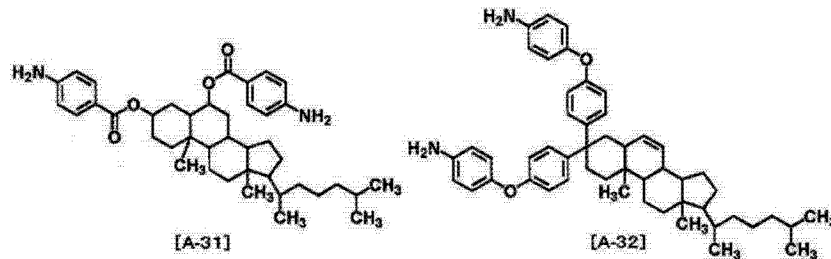


[0158] (式 [A-25] ~式 [A-30] 中,  $A_{12}$  表示  $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$  或  $-NH-$ ,  $A_{13}$  表示碳数 1 ~ 22 的烷基或含氟烷基。)

[0159] 作为以式 (4) 表示的二胺的具体例,可列举以下述式 [A-31] ~式 [A-32] 表示的二胺,但并不局限于此。

[0160] [化 36]

[0161]



[0162] 其中,从使液晶垂直取向的能力、液晶的响应速度的观点考虑,优选 [A-1]、[A-2]、[A-3]、[A-4]、[A-5]、[A-25]、[A-26]、[A-27]、[A-28]、[A-29]、[A-30] 的二胺。

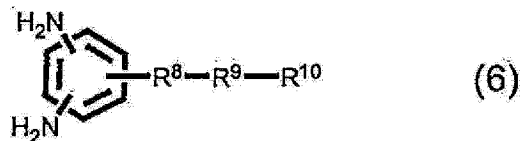
[0163] 上述二胺可以根据制成液晶取向膜之际的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性,使用一种或将两种以上混合使用。

[0164] 这种具有使液晶垂直取向的侧链的二胺,优选使用达到用于聚酰胺酸的合成的二胺成分的 5 ~ 50 摩尔%的量,更优选二胺成分的 10 ~ 40 摩尔%是具有使液晶垂直取向的侧链的二胺,特别优选 15 ~ 30 摩尔%。这样,如果以用于聚酰胺酸的合成的二胺成分的 5 ~ 50 摩尔%的量使用具有使液晶垂直取向的侧链的二胺,则在响应速度的提高和液晶的取向固定化能力方面特别优异。

[0165] 作为具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的二胺,例如可例举具有以上述式 (b) 表示的侧链的二胺。更具体而言,例如可例举以下述通式 (6) 表示的二胺,但并不局限于此。

[0166] [化 37]

[0167]



[0168] (式 (6) 中的  $R^8$ 、 $R^9$  及  $R^{10}$  的定义与上述式 (b) 相同。)

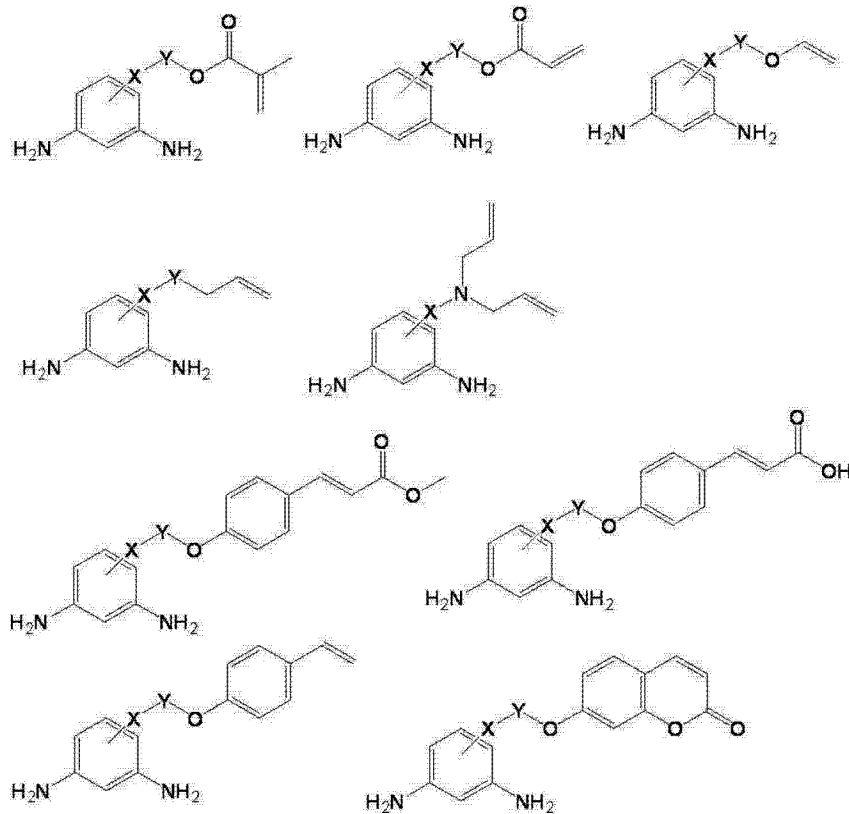
[0169] 对式 (6) 中的两个氨基 ( $-NH_2$ ) 的结合位置没有限定。具体可例举相对于侧链的结合基团,位于苯环上的 2,3 位、2,4 位、2,5 位、2,6 位、3,4 位、3,5 位。其中,从合成聚酰胺酸时的反应性的观点考虑,优选 2,4 位、2,5 位或 3,5 位。如果还考虑合成二胺时的容易性,则更优选 2,4 位或 3,5 位。

[0170] 作为具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的二胺,具体可例举如下的化合物,但并不局限于此。

[0171] [化 38]

[0172]





[0173] (式中, X 表示单键或选自  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NH-$  的结合基团, Y 表示非取代或被氟原子取代的碳数 1 ~ 20 的亚烷基。)

[0174] 上述具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的二胺可以根据制成液晶取向膜之际的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶显示元件之际的液晶响应速度等, 使用一种或将两种以上混合使用。

[0175] 此外, 这种具有包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的二胺优选使用达到用于聚酰胺酸的合成的二胺成分的 10 ~ 70 摩尔% 的量, 更优选 20 ~ 60 摩尔%, 特别优选 30 ~ 50 摩尔%。

[0176] 另外, 在不损害本发明的效果的范围内, 聚酰胺酸可以将上述具有使液晶垂直取向的侧链的二胺及具有光反应性基团的二胺以外的其他二胺作为二胺成分同时使用。具体而言, 例如可例举对苯二胺、2, 3, 5, 6-四甲基对苯二胺、2, 5-二甲基对苯二胺、间苯二胺、2, 4-二甲基间苯二胺、2, 5-二氨基苯、2, 6-二氨基苯、2, 5-二氨基苯酚、2, 4-二氨基苯酚、3, 5-二氨基苯酚、3, 5-二氨基苄醇、2, 4-二氨基苄醇、4, 6-二氨基间苯二酚、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、3, 3'-二羟基-4, 4'-二氨基联苯、3, 3'-二羧基-4, 4'-二氨基联苯、3, 3'-二氟-4, 4'-联苯、3, 3'-三氟甲基-4, 4'-二氨基联苯、3, 4'-二氨基联苯、3, 3'-二氨基联苯、2, 2'-二氨基联苯、2, 3'-二氨基联苯、4, 4'-二氨基二苯基甲烷、3, 3'-二氨基二苯基甲烷、3, 4'-二氨基二苯基甲烷、2, 2'-二氨基二苯基甲烷、2, 3'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯醚、3, 3'-二氨基二苯醚、3, 4'-二氨基二苯醚、2, 2'-二氨基二苯醚、2, 3'-二氨基二苯醚、4, 4'-磺酰基双苯胺、3, 3'-磺酰基双苯胺、双(4-氨基苯基)硅烷、双(3-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(4-氨基苯基)硅烷、二甲基-双(3-氨基苯基)硅烷、4, 4'-二氨基二

苯硫醚、3,3'-二氨基二苯硫醚、4,4'-二氨基二苯胺、3,3'-二氨基二苯胺、3,4'-二氨基二苯胺、2,2'-二氨基二苯胺、2,3'-二氨基二苯胺、N-甲基(4,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,3'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(3,4'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,2'-二氨基二苯基)胺、N-甲基(2,3'-二氨基二苯基)胺、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、1,4-二氨基萘、2,2'-二氨基二苯甲酮、2,3'-二氨基二苯甲酮、1,5-二氨基萘、1,6-二氨基萘、1,7-二氨基萘、1,8-二氨基萘、2,5-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,7-二氨基萘、2,8-二氨基萘、1,2-双(4-氨基苯基)乙烷、1,2-双(3-氨基苯基)乙烷、1,3-双(4-氨基苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯基)丁烷、双(3,5-二乙基-4-氨基苯基)甲烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯基)苯、1,4-双(4-氨基苯基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、4,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,4'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,4-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、3,3'-[1,3-亚苯基双(亚甲基)]二苯胺、1,4-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(4-氨基苯基)甲酮]、1,3-亚苯基双[(3-氨基苯基)甲酮]、1,4-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,4-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(4-氨基苯甲酸酯)、1,3-亚苯基双(3-氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)对苯二甲酸酯、双(4-氨基苯基)间苯二甲酸酯、双(3-氨基苯基)间苯二甲酸酯、N,N'-(1,4-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(4-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,4-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-(1,3-亚苯基)双(3-氨基苯甲酰胺)、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-双(3-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-双(4-氨基苯基)间苯二甲酰胺、N,N'-双(3-氨基苯基)间苯二甲酰胺、9,10-双(4-氨基苯基)蒽、4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯砜、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-甲基苯基)丙烷、3,5-二氨基苯甲酸、2,5-二氨基苯甲酸、1,3-双(4-氨基苯氧基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)丙烷、1,4-双(4-氨基苯氧基)丁烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)丁烷、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、1,5-双(3-氨基苯氧基)戊烷、1,6-双(4-氨基苯氧基)己烷、1,6-双(3-氨基苯氧基)己烷、1,7-双(4-氨基苯氧基)庚烷、1,7-(3-氨基苯氧基)庚烷、1,8-双(4-氨基苯氧基)辛烷、1,8-双(3-氨基苯氧基)辛烷、1,9-双(4-氨基苯氧基)壬烷、1,9-双(3-氨基苯氧基)壬烷、1,10-(4-氨基苯氧基)癸烷、1,10-(3-氨基苯氧基)癸烷、1,11-(4-氨基苯氧基)十一烷、1,11-(3-氨基苯氧基)十一烷、1,12-(4-氨基苯氧基)十二烷、1,12-(3-氨基苯氧基)十二烷等芳香族二胺；双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷等脂环式二胺；1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,11-二氨基十一烷、1,12-二氨基十二烷等脂肪族二胺。

[0177] 上述其他二胺也可以根据制成液晶取向膜之际的液晶取向性、预倾角、电压保持

特性、蓄积电荷等特性,使用一种或将两种以上混合使用。

[0178] 对聚酰胺酸的合成中与上述的二胺成分反应的四羧酸二酐没有特别限定。具体而言,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'-二苯基四羧酸、2,3,3',4'-二苯基四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)醚、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、双(3,4-二羧基苯基)砜、双(3,4-二羧基苯基)甲烷、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟-2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷、双(3,4-二羧基苯基)二甲基硅烷、双(3,4-二羧基苯基)二苯基硅烷、2,3,4,5-吡啶四羧酸、2,6-双(3,4-二羧基苯基)吡啶、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸、3,4,9,10-茈四羧酸、1,3-二苯基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸、氧化双邻苯四羧酸、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、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸、1,2,3,4-环庚烷四羧酸、2,3,4,5-四氢咪喃四羧酸、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸、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、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸、双环[4,3,0]壬烷-2,4,7,9-四羧酸、双环[4,4,0]癸烷-2,4,7,9-四羧酸、双环[4,4,0]癸烷-2,4,8,10-四羧酸、三环[6.3.0.0<2,6>]十一烷-3,5,9,11-四羧酸、1,2,3,4-丁烷四羧酸、4-(2,5-二氧化四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、5-(2,5-二氧化四氢糠基)-3-甲基-3-环己烷-1,2-二羧酸、四环[6,2,1,1,0,2,7]十二-4,5,9,10-四羧酸、3,5,6-三羧基降冰片烷-2:3,5:6二羧酸、1,2,4,5-环己烷四羧酸等。当然,四羧酸二酐也可以根据制成液晶取向膜之际的液晶取向性、电压保持特性、蓄积电荷等特性,使用一种或同时使用两种以上。

[0179] 通过二胺成分和四羧酸二酐的反应获得聚酰胺酸时,可以采用公知的合成方法。通常是使二胺成分和四羧酸二酐在有机溶剂中反应的方法。二胺成分和四羧酸二酐的反应在有机溶剂中比较容易进行,且在不生成副产物这一点上是有利的。

[0180] 上述反应中使用的有机溶剂只要能够溶解生成的聚酰胺酸即可,没有特别的限定。另外,即使是不溶解聚酰胺酸的有机溶剂,只要是在生成的聚酰胺酸不会析出的范围内,也可以与上述溶剂混合使用。因为有机溶剂中的水分阻碍聚合反应,并且导致生成的聚酰胺酸水解,所以优选使用脱水干燥后的有机溶剂。作为反应中使用的有机溶剂,例如可例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、N-甲基己内酰胺、二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲砜、六甲亚砜、 $\gamma$ -丁内酯、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇叔丁基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇单乙酸酯单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙酸酯单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单乙酸酯单丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙

基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、二噁烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、二乙醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇酯单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、2-乙基-1-己醇等。这些有机溶剂可以单独使用，也可以混合使用。

[0181] 使二胺成分和四羧酸二酐成分在有机溶剂中反应时可使用下述方法中的任一种，例如，对使二胺成分分散或溶解于有机溶剂而得的溶液进行搅拌，然后直接添加四羧酸二酐成分或者使四羧酸二酐成分分散或溶解于有机溶剂后再添加的方法；相反地在将四羧酸二酐成分分散或溶解于有机溶剂而得的溶液中添加二胺成分的方法；交替添加四羧酸二酐成分和二胺成分的方法等。另外，二胺成分或四羧酸二酐成分包括多种化合物时，可以在预先混合的状态下使其反应，也可以使其分别依次反应，还可以使分别反应而得的低分子量体混合反应而获得高分子体。

[0182] 使二胺成分和四羧酸二酐成分反应时的温度可以选择任意的温度，例如  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $150^{\circ}\text{C}$ ，优选  $-5^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$  的范围。此外，反应可以在任意的浓度下进行，例如二胺成分和四羧酸二酐成分的总量相对于反应液为 1 ~ 50 质量%，优选 5 ~ 30 质量%。

[0183] 上述聚合反应中，四羧酸二酐成分的总摩尔数相对于二胺成分的总摩尔数的比例可以根据想要得到的聚酰胺酸的分子量选择任意的值。与通常的缩聚反应相同，该摩尔比越接近于 1.0，生成的聚酰胺酸的分子量越大。要说优选的范围，可以是 0.8 ~ 1.2。

[0184] 本发明使用的合成聚酰胺酸的方法不限于上述方法，与一般的聚酰胺酸的合成方法同样，使用对应结构的四羧酸或四羧酸二酐等四羧酸衍生物代替上述四羧酸二酐，通过公知的方法使其反应，这样也可以得到对应的聚酰胺酸。

[0185] 作为使上述聚酰胺酸进行酰亚胺化而制成聚酰亚胺的方法，可例举直接加热聚酰胺酸的溶液的热酰亚胺化、在聚酰胺酸的溶液中添加催化剂的催化酰亚胺化。由聚酰胺酸到聚酰亚胺的酰亚胺化率不必非要是 100%。

[0186] 在溶液中使聚酰胺酸进行热酰亚胺化时的温度为  $100 \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，优选  $120 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，较好是在将由酰亚胺化反应生成的水排至体系外的同时进行酰亚胺化。

[0187] 聚酰胺酸的催化酰亚胺化可以通过在聚酰胺酸溶液中添加碱性催化剂和酸酐，在  $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，优选在  $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$  下搅拌而进行。碱性催化剂的量是酰胺酸基的 0.5 ~ 30 摩尔倍，优选 2 ~ 20 摩尔倍，酸酐的量是酰胺酸基的 1 ~ 50 摩尔倍，优选 3 ~ 30 摩尔倍。作为碱性催化剂，可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等，其中吡啶具有对于使反应进行而言适度的碱性，因此优选。作为酸酐，可例举乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等，其中，使用乙酸酐时易于进行反应结束后的纯化，因此优选。采用催化酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调整催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0188] 此外，聚酰胺酸酯可以通过四羧酸二酐二酰氯和与上述聚酰胺酸的合成中同样的二胺的反应、或使四羧酸二酐和与上述聚酰胺酸的合成中同样的二胺在适当的缩合剂或碱的存在下等反应来制造。或者，也可以通过用上述的方法预先合成聚酰胺酸，再利用高分子反应对聚酰胺酸中的羧酸进行酯化来获得。具体而言，可以通过例如使四羧酸二酐二酰氯和二胺在碱和有机溶剂的存在下，且在  $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、优选  $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$  下反应 30 分钟 ~ 24 小

时、优选 1 ~ 4 小时,来合成聚酰胺酸酯。此外,也可以通过在高温下加热聚酰胺酸酯以促进脱醇、使其闭环,来获得聚酰亚胺。

[0189] 从聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的反应溶液回收生成的聚酰胺酸、聚酰胺酸酯等聚酰亚胺前体或聚酰亚胺时,将反应溶液倒入不良溶剂使其沉淀即可。作为用于沉淀的不良溶剂,可例举甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯、水等。投入到不良溶剂中而沉淀的聚合物可以在过滤回收之后,在常压或减压下于常温或加热来进行干燥。另外,如果使沉淀回收的聚合物再溶解于有机溶剂并重复进行 2 ~ 10 次再沉淀回收的操作,则可以减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,例如可例举醇类、酮类、烃类等,如果使用选自这些溶剂的 3 种以上的不良溶剂,则纯化效率进一步提高,因此优选。

[0190] 本发明的液晶取向剂如上所述只要包含具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物和 / 或具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物、和溶剂即可,对于它们的掺合比例没有特别限定,但相对于具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物 100 质量份,具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物和具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的总含量优选为 1 ~ 50 质量份,更优选 5 ~ 30 质量份。这样,本发明的液晶取向剂中具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的添加量即使较少,响应速度也足够快。而且,本发明的液晶取向剂的保存稳定性优异,所以即使为了进一步提高响应速度而稍微增加具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的添加量,保存稳定性也良好。此外,液晶取向剂中所含有的具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物的含量优选为 1 质量% ~ 20 质量%,更优选 3 质量% ~ 15 质量%,特别优选 3 质量% ~ 10 质量%。

[0191] 此外,本发明的液晶取向剂也可以含有除具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体及将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物以外的其他聚合物。此时,聚合物总成分中的该其他聚合物的含量优选为 0.5 质量% ~ 15 质量%,更优选 1 质量% ~ 10 质量%。

[0192] 液晶取向剂含有的聚合物的分子量在考虑涂布液晶取向剂而得的液晶取向膜的强度及涂膜形成时的操作性、涂膜的均匀性的情况下,以利用 GPC(Gel Permeation Chromatography:凝胶渗透色谱)法测定的重均分子量计优选为 5000 ~ 1000000,更优选 10000 ~ 150000。

[0193] 对液晶取向剂所含有的溶剂没有特别限定,只要是能将上述具有使液晶垂直取向

的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体及将聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物、以及具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物和具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物等含有成分溶解或分散的溶剂即可。例如,可例举上述的聚酰胺酸的合成中例示的有机溶剂。其中,从溶解性的观点考虑,优选 N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲氧基-2-咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺。当然,也可以使用两种以上的混合溶剂。

[0194] 此外,优选将能提高涂膜的均匀性和平滑性的溶剂混合在对液晶取向剂中的含有成分的溶解性高的溶剂中使用。作为能提高膜厚的均匀性和平滑性的溶剂,例如可例举异丙醇、甲氧基甲基戊醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单丁基醚、丙二醇叔丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇单乙酸酯单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙酸酯单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单乙酸酯单丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇酯单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙基酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、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、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙基醚-2-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、乳酸异戊酯、2-乙基-1-己醇等。这些溶剂可以将多种混合。使用这些溶剂时,优选为液晶取向剂中包含的溶剂总量的 5 ~ 80 质量%,更优选 20 ~ 60 质量%。

[0195] 液晶取向剂中可以含有上述以外的成分。作为其例子,可例举能提高涂布液晶取向剂时的膜厚均匀性和表面平滑性的化合物、能提高液晶取向膜和基板的密合性的化合物、聚合引发剂及阻聚剂等。另外,阻聚剂是为了使具有高聚合性的聚合性化合物的处理变得容易而添加的。

[0196] 作为提高膜厚均匀性及表面平滑性的化合物,可例举氟类表面活性剂、硅氧烷类表面活性剂、非离子性表面活性剂等。更具体而言,可例举例如エフトップ EF301、EF303、EF352(托凯姆产品株式会社(トーケムプロダクツ社)制)、メガファック F171、F173、R-30(大日本油墨化学株式会社(大日本インキ社)制)、フロラード FC430、FC431(住友 3M 株式会社(住友スリーエム社)制)、アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子株式会社(旭硝子社)制)等。使用这些表面活性剂的情况下,其使用比例相对于液晶取向剂中含有的聚合物的总量 100 质量份,优选为 0.01 ~ 2 质量份,更优选为 0.01 ~ 1 质量份。

[0197] 作为能提高液晶取向膜和基板的密合性的化合物的具体例子,可例举含官能性硅

烷的化合物、含环氧基的化合物等。例如,可例举 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧乙烷基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧乙烷基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3-(N-烯丙基-N-缩水甘油基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N,N-二缩水甘油基)氨基丙基三甲氧基硅烷等。此外,为了进一步提高液晶取向膜的膜强度,也可以添加 2,2'-双(4-羟基-3,5-二羟基甲基苯基)丙烷、四(甲氧基甲基)双酚等酚类化合物。使用这些化合物时,相对于液晶取向剂中含有的聚合物总量 100 质量份,优选 0.1~30 质量份,更优选 1~20 质量份。

[0198] 此外,作为聚合引发剂,可例举自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂,可例举由苯偶姻衍生物、过氧化物形成的化合物等。

[0199] 作为苯偶姻衍生物的优选例子,可例举(±)-樟脑醌、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,4-二乙基噻吨-9-酮、2-苯甲酰苯甲酸、2-氯二苯甲酮、2-氯噻吨酮、2-乙基蒽醌、2-异亚硝基苯丙酮、2-异丙基噻吨酮、2-苯基-2-(对甲苯磺酰氧基)苯乙酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯甲酰苯甲酸、4-氯二苯甲酮、苯乙酮、二苯基乙二酮、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻甲醚、二苯甲酮、二苯并环庚酮、9-芴酮、2-邻苯甲酰苯甲酸甲酯、4,4'-二甲氧基苯甲酰、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、米其勒酮、汽巴特殊品株式会社(チバ・スペシヤリティー(株))制「DAROCUR(ダロキユアー)系列 1173、4265」、「IRGACURE(イルガキユアー)系列 184、500、651、819、2959」等。作为苯偶姻衍生物中特别优选的例子,可例举汽巴特殊品株式会社制的 IRGACURE651。

[0200] 此外,作为由过氧化物形成的化合物的优选例子,可例举日油株式会社(日油(株))制的 PERTETRA A、PERHEXA HC、PERHEXA C、PERHEXA V、PERHEXA22、PERBUTYL D、PERHEXL D、PEROYL355、PEROYL L、NYPER BW、NYPER BMT、PEROYL TCP、PERCUMYL ND、PEROCTA ND、PERHEXL ND、PERBUTYL NHP、PERHEXL PV、PERBUTYL PV、PERHEXA250、PEROCTA O、PERHEXL O、PERBUTYL O、PERBUTYL L、PERBUTYL355、PERHEXL I、PERBUTYL E、PERHEXA25Z、PERBUTYL A、PERHEXL Z、PERBUTYL Z、PERBUTYL ZT 等。作为由过氧化物形成的化合物中特别优选的例子,可例举日油株式会社制的“PEROYL L、NYPER BW、NYPER BMT、PEROCTA O、PERHEXL O、PERBUTYL O”。

[0201] 此外,也可以将这些聚合引发剂的两种以上组合,作为优选的组合的例子,可例举二苯酮和米其勒酮的混合物。

[0202] 使用聚合引发剂的情况下,为了防止聚合引发剂起到杂质的作用而导致显示元件的显示品质降低,其使用比例相对于聚合性化合物的总量优选为 10 质量%以下。

[0203] 此外,添加阻聚剂的情况下,为了防止阻聚剂起到杂质的作用,其使用比例相对于聚合性化合物的总量优选为 10 重量%以下。

[0204] 还有,液晶取向剂中除了上述物质外,可以在不损害本发明的效果的范围内添加以改变液晶取向膜的介电常数和导电性等电特性为目的的电介质和导电物质。

[0205] 通过将该液晶取向剂涂布在基板上并进行烧成,可形成使液晶垂直取向的液晶取向膜。本发明的液晶取向剂中含有具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物,并且含有具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物,所以可以使采用了所得的液晶取向膜的液晶取向元件的响应速度变快。此外,本发明的液晶取向剂的保存稳定性优异,即使冷冻保存也可抑制成分的析出,所以可以将液晶取向剂在制造、冷冻保存后制造液晶取向膜。

[0206] 例如,可以通过将本发明的液晶取向剂涂布于基板后,根据需要进行干燥、烧成,将所得的固化膜直接用作液晶取向膜。此外,也可以对该固化膜进行摩擦、或照射偏振光或特定波长的光等、或进行离子束等的处理、或作为 SC-PVA 用取向膜在对填充液晶后的液晶显示元件施加电压的状态下照射 UV。

[0207] 此时,作为所使用的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,可使用玻璃板、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚醚砜、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚砜、聚醚、聚醚酮、三甲基戊烯、聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、(甲基)丙烯腈、三乙酰基纤维素、二乙酰基纤维素、乙酸丁酸纤维素等。另外,从工艺简化的观点考虑,优选使用形成有用于液晶驱动的 ITO(Indium Tin Oxide: 氧化铟锡)电极等的基板。另外,反射型液晶显示元件中,可以使用硅晶片等不透明的物质,但仅限于一侧的基板,此时的电极也可以使用铝等反光材料。

[0208] 对液晶取向剂的涂布方法没有特别限定,可例举丝网印刷、胶版印刷、柔版印刷等印刷法、喷墨法、喷雾法、辊涂法、及浸涂法、辊涂器、狭缝涂布法、旋涂法等。从生产性方面考虑,工业上广泛使用转印印刷法,在本发明中也优选采用。

[0209] 用上述方法涂布液晶取向剂所形成的涂膜可以进行烧成而制成固化膜。涂布液晶取向剂之后的干燥工序虽然并不是必需的,但在涂布后至烧成前的这段时间对每一块基板而言都不固定的情况下、或者在涂布后不立即进行烧成的情况下,优选进行干燥工序。该干燥中,以达到涂膜形状不因基板的搬运等而变形的程度除去溶剂即可,对于该干燥方法没有特别限定。例如,可例举使其在温度 40℃ ~ 150℃、优选 60℃ ~ 100℃ 的加热板上干燥 0.5 分钟 ~ 30 分钟、优选 1 分钟 ~ 5 分钟的方法。

[0210] 对通过涂布液晶取向剂而形成的涂膜的烧成温度没有限定,例如可在 100 ~ 350℃ 的任意温度下进行,优选 120℃ ~ 300℃,更优选 150℃ ~ 250℃。烧成时间可以在 5 分钟 ~ 240 分钟的任意时间内进行烧成。优选 10 分钟 ~ 90 分钟,更优选 20 分钟 ~ 90 分钟。加热可采用通常公知的方法、例如加热板、热风循环炉、红外线炉等来实施。



[0211] 此外,烧成所得的液晶取向膜的厚度没有特别限定,优选 5 ~ 300nm、更优选 10 ~ 120nm。

[0212] 此外,本发明的液晶显示元件可以通过用上述的方法在基板上形成液晶取向膜后,用公知的方法制作液晶晶胞而得到。作为液晶显示元件的具体例,有具备下述液晶晶胞的垂直取向方式的液晶显示元件,即,包括相向配置的两块基板、设置在基板间的液晶层、和设置在基板和液晶层之间的由本发明的液晶取向剂形成的上述液晶取向膜的液晶晶胞。具体是具备通过下述方法制造的液晶晶胞的垂直取向方式的液晶显示元件:将本发明的液晶取向剂涂布在两块基板上进行烧成从而形成液晶取向膜,以使该液晶取向膜相向的方式配置两块基板,在该两块基板间夹持由液晶构成的液晶层,即,使液晶层与液晶取向膜接触而设置液晶层,对液晶取向膜及液晶层一边施加电压一边照射紫外线,从而制得液晶晶胞。这样,使用由本发明的液晶取向剂形成的液晶取向膜,在对液晶取向膜及液晶层一边施加电压一边照射紫外线而使聚合性化合物聚合的同时,使聚合物所具有的光反应性的侧链之间、或聚合物所具有的光反应性的侧链和聚合性化合物反应,从而更高效地将液晶的取向固定,形成响应速度显著优异的液晶显示元件。

[0213] 作为用于本发明的液晶显示元件的基板,只要是透明性高的基板即可,没有特别限定,通常是在基板上形成有用于驱动液晶的透明电极的基板。作为具体例,可以例举与上述液晶取向膜中记载的基板同样的基板。也可以使用现有的设置有电极图案或突起图案的基板,但在本发明的液晶显示元件中,因为使用上述本发明的液晶取向剂作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂,所以在单侧基板上形成例如 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  的线 / 狭缝电极图案、在相对基板上没有形成狭缝图案或突起图案的结构中也能工作,通过该结构的液晶显示元件,可简化制造时的工艺,获得高透射率。

[0214] 此外,在 TFT 型元件等高性能元件中,可使用在用于液晶驱动的电极和基板之间形成有如晶体管等元件的构件。

[0215] 透射型的液晶元件的情况下,通常使用如上所述的基板,但对于反射型的液晶显示元件,也可以仅在单侧基板使用硅晶片等不透明基板。此时,在基板上形成的电极也可使用反射光材料,例如铝。

[0216] 液晶取向膜是通过在该基板上涂布本发明的液晶取向剂后进行烧成而形成的,详细内容如上所述。

[0217] 对构成本发明的液晶显示元件的液晶层的液晶材料没有特别限定,可使用现有的以垂直取向方式被使用的液晶材料、例如默克公司(メルク社)制的 MLC-6608 及 MLC-6609 等负型的液晶。

[0218] 作为在两块基板间夹持该液晶层的方法,可例举公知的方法。例如,可例举下述方法:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一方的基板的液晶取向膜上散布珠料等间隔物,以使形成有液晶取向膜的一侧的面成为内侧的方式贴合另一方的基板,减压注入液晶后进行密封的方法。或者,也可以用下述方法来制造液晶晶胞:准备形成有液晶取向膜的一对基板,在一方的基板的液晶取向膜上散布珠料等间隔物后滴加液晶,然后以使形成有液晶取向膜的一侧的面成为内侧的方式贴合另一方的基板并进行密封。此时,间隔物的厚度优选 1 ~ 30  $\mu\text{m}$ ,更优选 2 ~ 10  $\mu\text{m}$ 。

[0219] 作为通过向液晶取向膜及液晶层一边施加电压一边照射紫外线来制造液晶晶胞

的工序,例如可例举通过对设置在基板上的电极间施加电压来从而对液晶取向膜及液晶层施加电场、在保持该电场的状态下照射紫外线的方法。这里,作为施加在电极间的电压,例如是 5 ~ 30V<sub>p-p</sub>,优选 5 ~ 20V<sub>p-p</sub>。紫外线的照射量例如是 1 ~ 60J,优选 40J 以下,更优选 20J 以下。紫外线照射量少,则可抑制由于构成液晶显示元件的液晶及构件的破坏而产生的可靠性降低,并且通过减少紫外线照射时间可提高制造效率,因而优选。

[0220] 这样,如果对液晶取向膜及液晶层一边施加电压一边照射紫外线,则聚合性化合物反应而形成聚合物,通过由该聚合物记忆液晶分子倾斜的方向,能够加快所得的液晶显示元件的响应速度。此外,如果对液晶取向膜及液晶层一边施加电压一边照射紫外线,则具有使液晶垂直取向的侧链和包含选自甲基丙烯酸基、丙烯酸基、乙烯基、烯丙基、香豆素基、苯乙烯基及肉桂酰基的至少一种的光反应性的侧链的选自聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少一种的聚合物所具有的光反应性的侧链之间、及聚合物所具有的光反应性的侧链与聚合性化合物反应,所以能加快所得的液晶显示元件的响应速度。

[0221] 此外,上述液晶取向剂不仅作为用于制造 PSA 型液晶显示器及 SC-PVA 型液晶显示器等垂直取向方式的液晶显示元件的液晶取向剂是有用的,也适用于通过摩擦处理或光取向处理而制造的液晶取向膜的用途。

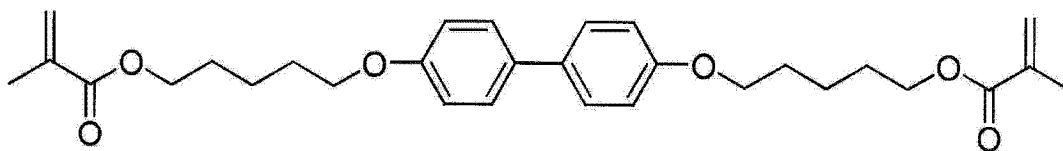
[0222] 实施例

[0223] 下面,基于实施例进行进一步详述,但本发明不受该实施例的任何限定。

[0224] 添加到液晶取向剂中的聚合性聚合物是以下的结构。

[0225] [化 39]

[0226]

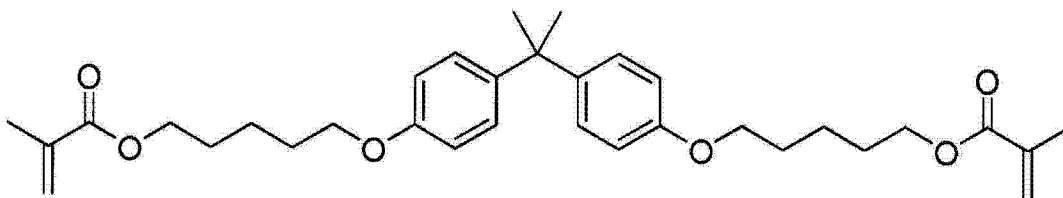


分子量：494.62

R M 1

[0227] [化 40]

[0228]

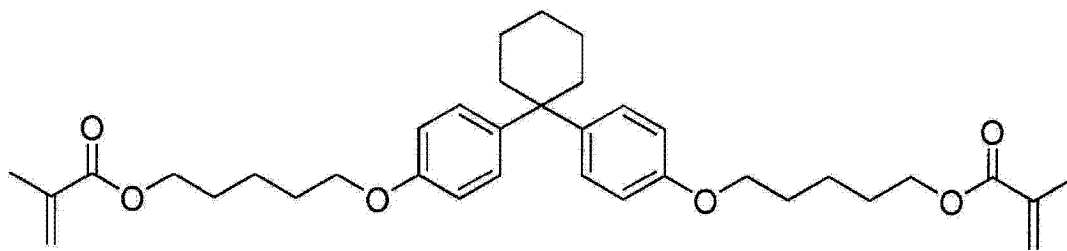


分子量：536.70

R M 2

[0229] [化 41]

[0230]

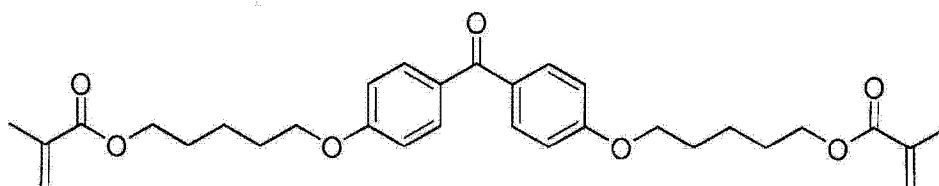


分子量：576.76

R M 3

[0231] [化 42]

[0232]

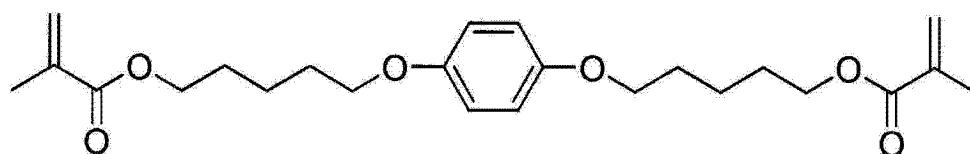


分子量：522.63

R M 4

[0233] [化 43]

[0234]

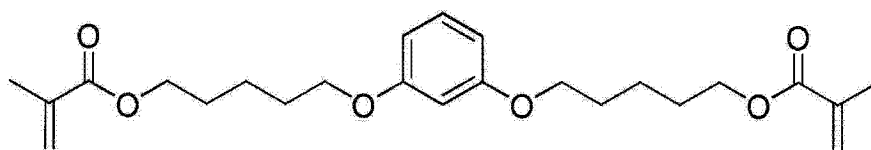


分子量：418.52

R M 5

[0235] [化 44]

[0236]

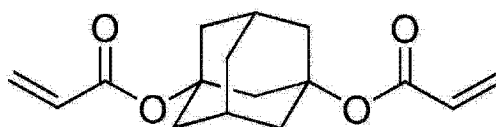


分子量：418.52

R M 6

[0237] [化 45]

[0238]



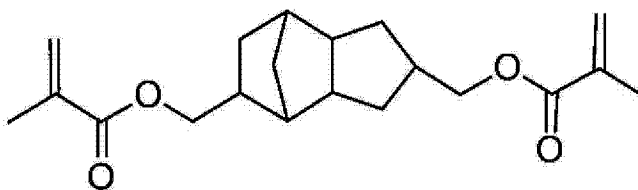
分子量：276.33

R M 7

[0239] RM7 是出光兴产株式会社（出光興産株式会社）制的 ADAMANTATE X-DA。

[0240] [化 46]

[0241]



RM 8

[0242] RM8 是新中村化学工业株式会社（新中村化学工業株式会社）制的 DCP。

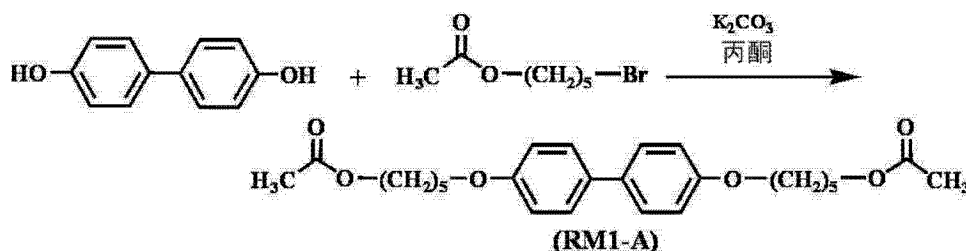
[0243] （聚合性化合物 RM1 (5, 5-(联苯 -4, 4'-二基双(氧基)) 双(戊烷 -5, 1-二基) 双(2-甲基丙烯酸酯)) 的合成)

[0244] 在带冷却管的 500ml 茄型烧瓶中添加联苯酚 14.9g (80.0 毫摩尔)、乙酸(5-溴代戊基)酯 35g (167.0 毫摩尔)、碳酸钾 41.5g (300 毫摩尔) 和丙酮 250ml 以形成混合物, 一边在温度 60°C 下搅拌 48 小时一边使其反应。反应结束后, 将反应液注入纯水 600ml 中, 得到白色固体 33.6g。用 NMR 测定该固体的结果如下所示。从该结果可确认该白色固体是以下述反应式表示的化合物 (RM1-A)。收率为 95%。

[0245]  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3) \delta : 1.57(\text{m}, 4\text{H}), 1.74(\text{m}, 4\text{H}), 1.86(\text{m}, 4\text{H}), 2.06(\text{s}, 6\text{H}), 4.02(\text{t}, 4\text{H}), 4.12(\text{t}, 4\text{H}), 6.95(\text{d}, 4\text{H}), 7.47(\text{d}, 4\text{H})$ 。

[0246] [化 47]

[0247]

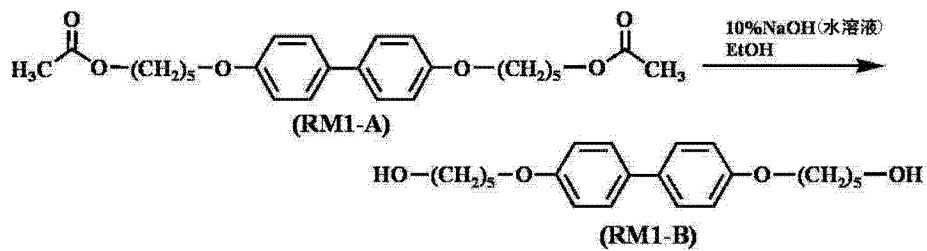


[0248] 在带冷却管的 1L 茄型烧瓶中添加乙醇 250ml、上述所得的化合物 (RM1-A) 18.0g (41 毫摩尔) 和 10% 氢氧化钠水溶液 100ml 以形成混合物, 一边在温度 85°C 下搅拌 5 小时一边使其反应。反应结束后, 在 1000ml 的烧杯中添加水 500ml 和反应液, 在室温下搅拌 30 分钟后, 滴加 10% HCl 水溶液 80ml, 然后过滤, 得到白色固体 12.2g。用 NMR 测定该固体的结果如下所示。从该结果可确认该白色固体是以下述反应式表示的化合物 (RM1-B)。收率为 83%。

[0249]  $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6) \delta : 1.46(\text{m}, 8\text{H}), 1.71(\text{m}, 4\text{H}), 3.41(\text{m}, 4\text{H}), 3.98(\text{m}, 4\text{H}), 4.39(\text{m}, 2\text{H}), 6.96(\text{m}, 4\text{H}), 7.51(\text{m}, 4\text{H})$ 。

[0250] [化 48]

[0251]

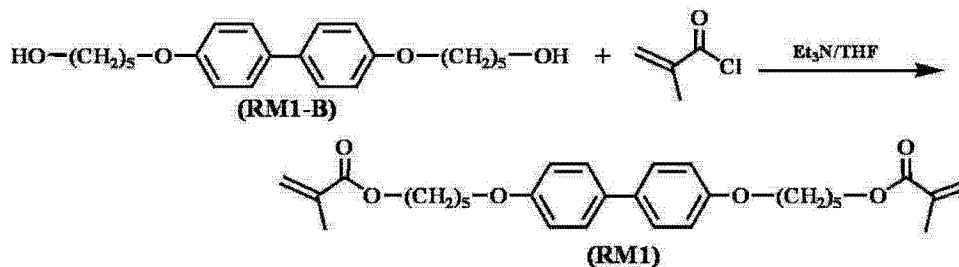


[0252] 将上述所得的化合物 (RM1-B) 5.0g (14.0 毫摩尔) 与三乙胺 ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) 3.2g 和少量的 2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 一起溶解于四氢呋喃 (THF) 30ml, 于室温进行搅拌, 在水浴的冷却下, 用 15 分钟滴加在 THF 20ml 中溶有甲基丙烯酰氯 3.3g (32 毫摩尔) 的溶液。滴加后搅拌 30 分钟, 除去水浴, 一边恢复至室温一边持续搅拌一整夜。反应结束后, 将反应液注入纯水 200ml 中, 过滤后得到白色固体。将该固体溶解于氯仿中, 用己烷 (己烷 / 氯仿 = 2/1) 沉淀后, 得到白色固体 2.6g。用 NMR 测定该固体的结果如下所示。从该结果可确认该白色固体是以下述反应式表示的聚合物化合物 RM1。收率为 38%。

[0253]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.56 (m, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.97 (s, 6H), 4.03 (m, 4H), 4.20 (m, 4H), 5.55 (m, 2H), 6.10 (m, 2H), 6.94 (d, 4H), 7.45 (d, 4H).

[0254] [化 49]

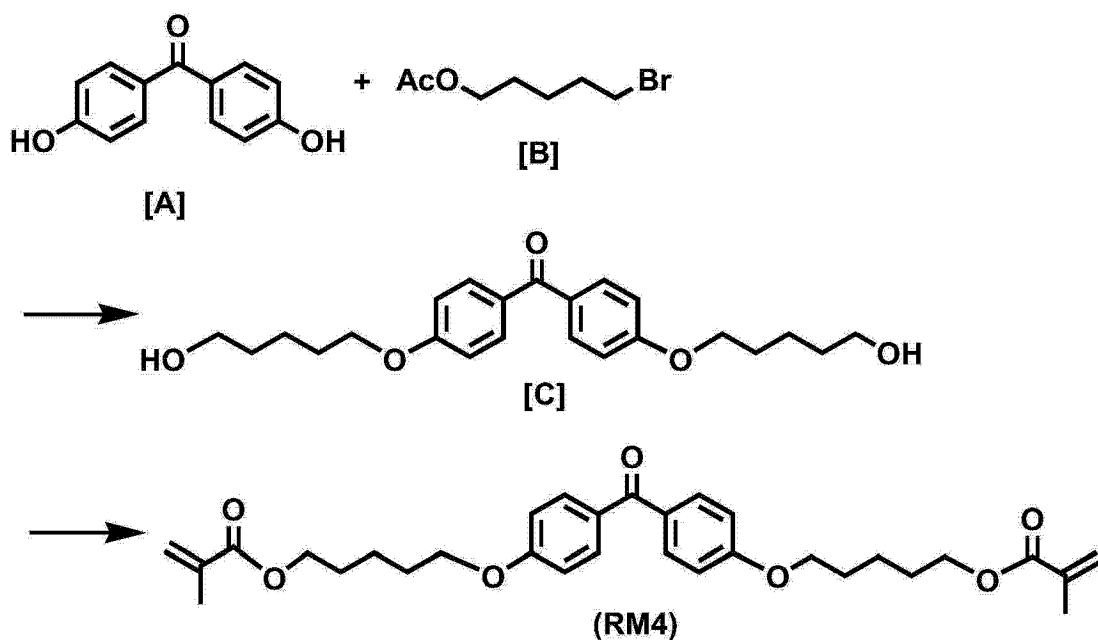
[0255]



[0256] (聚合性化合物 RM4 的合成)

[0257] [化 50]

[0258]



[0259] (上式中, Ac 表示  $\text{CH}_3\text{CO}-$ 。)

[0260] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [A] (17.00g、79.2 毫摩尔)、化合物 [B] (50.00g、239 毫摩尔)、碳酸钾 (66.09g、239 毫摩尔)、N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF) (200g), 进行氮置换后, 在 100℃ 下进行加热搅拌。用高效液相色谱 (HPLC) 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (1.6L) 中, 过滤析出的固体, 用蒸馏水进行清洗得到粗产物。

[0261]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$  ppm): 7.79-7.76 (4H, m), 6.96-6.94 (4H, m), 4.11-4.08 (8H, m), 2.06-1.94 (6H, m), 1.88-1.85 (4H, m), 1.75-1.69 (4H, m), 1.64-1.54 (4H, m)。

[0262] 接着, 将所得的粗产物转移至反应容器中, 添加乙醇 (350g)、10 重量% 的氢氧化钠水溶液 (245g), 在 85℃ 下进行加热搅拌。用 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 10 重量% 的盐酸水溶液 (500g) 中, 过滤析出的固体。通过依次用蒸馏水、乙醇、乙酸乙酯进行清洗, 减压干燥, 得到 14.53g 化合物 [C] (收率 51%)。

[0263]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.79-7.75 (4H, m), 6.96-6.93 (4H, m), 4.10-4.04 (4H, m), 3.71-3.69 (4H, t), 1.90-1.83 (4H, m), 1.70-1.53 (12H, m)。

[0264] 接着, 在 1L 四口烧瓶中投入上述所得的化合物 [C] (14.53g、37.6 毫摩尔)、三乙胺 (5.33g、52.6 毫摩尔) 和 THF (200g), 进行氮置换, 将反应溶液冷却至 10℃ 以下。此时, 一边注意发热一边滴加甲基丙烯酰氯 (6.87g、52.6 毫摩尔) 的 THF (25g) 溶液。滴加结束后, 将反应溶液恢复至 23℃, 进一步继续搅拌。用 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (1.7L) 中。对其添加乙酸乙酯 / 己烷混合溶剂, 通过分液操作除去水层。接着, 将有机层依次用 10 重量% 碳酸钾水溶液、盐水进行三次清洗后, 用硫酸镁将有机层干燥后, 进行过滤, 用蒸发器将溶剂蒸馏除去, 从而得到聚合性化合物 RM4 的粗产物。将所得的粗产物用 2-丙醇 / 己烷清洗, 对所得的固体进行减压干燥, 从而获得 13.1g 聚合性化合物 RM4 (收率 66%)。

[0265]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7.78-7.76 (4H, m), 6.95-6.93 (4H, m), 6.12-6.11 (2H, m), 5.57-5.56 (2H, m), 4.18 (4H, t), 4.06 (4H, t), 1.95-1.92 (6H, m), 1.92-1.76 (6H, m), 1.67-1.28 (6H, m)。

[0266] < 液晶取向剂的制备 >

[0267] 下述液晶取向剂的制备中使用的缩写如下所示。

[0268] BODA : 双环 [3, 3, 0] 辛烷 -2, 4, 6, 8- 四羧酸二酐

[0269] CBDA : 1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐

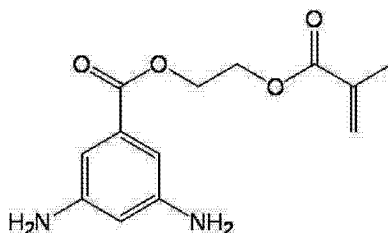
[0270] DBA : 3, 5- 二氨基苯甲酸

[0271] PCH : 1, 3- 二氨基 -4-[4-(4- 庚基环己基) 苯氧基] 苯

[0272] BEM-S : 以下述式表示的 3, 5- 二氨基苯甲酸 2-( 甲基丙烯酰氧基 ) 乙酯

[0273] [ 化 51 ]

[0274]



[0275] NMP :N- 甲基 -2- 吡咯烷酮

[0276] BCS :丁基溶纤剂

[0277] 此外,聚酰亚胺的分子量测定条件如下所示。

[0278] 装置 :森秀科学株式会社 ( センシユー科学社 ) 制的常温凝胶渗透色谱 (GPC) 装置 (SSC-7200)、

[0279] 柱 :昭和电工株式会社 ( S h o d e x 社 ) 制的柱 (KD803、KD805)

[0280] 柱温 :50℃

[0281] 洗脱液 :N, N' - 二甲基甲酰胺 ( 作为添加剂,溴化锂水合物 (LiBr ·H<sub>2</sub>O) 为 30 毫摩尔 / 升、磷酸酐结晶 (o- 磷酸) 为 30 毫摩尔 / 升、四氢呋喃 (THF) 为 10ml/L)

[0282] 流速 :1.0ml / 分钟

[0283] 校正曲线制作用标准试样 :东曹公司 ( 東ソー社 ) 制 TSK 标准聚环氧乙烷 ( 分子量约为 900000、150000、100000、30000) 及聚合物实验室公司 ( ポリマーラボラトリー社 ) 制聚乙二醇 ( 分子量约为 12000、4000、1000)。

[0284] 此外,聚酰亚胺的酰亚胺化率如下测定。将 20mg 的聚酰亚胺粉末加入到 NMR 取样管 ( 草野科学株式会社 (草野科学社製) 制 NMR 取样管的规格 φ5), 添加 1.0ml 的氘化二甲亚砜 (DMSO-d<sub>6</sub>、0.05% TMS (四甲基硅烷) 混合物), 施加超声波使其完全溶解。对于该溶液,用日本电子丹丁株式会社 (日本電子データム社) 制的 NMR 测定仪 (JNW-ECA500) 测定了 500MHz 的质子 NMR。酰亚胺化率如下求得 :将来自于酰亚胺化前后无变化的结构的质子定为标准质子,使用该质子的峰积分值和 在 9.5 ~ 10.0ppm 附近出现的来自酰胺酸的 NH 基的质子峰积分值通过下式求得。下式中, x 是来自于酰胺酸的 NH 基的质子峰积分值, y 是标准质子的峰积分值, α 是为聚酰胺酸 ( 酰亚胺化率为 0% ) 时相对于酰胺酸的 1 个 NH 基质子的标准质子的个数比例。

[0285] 酰亚胺化率 (%) = (1 - α · x/y) × 100

[0286] ( 实施例 1)

[0287] 将 BODA (17.01g、68.0 毫摩尔)、DBA (10.35g、68.0 毫摩尔)、PCH (19.41g、51.0 毫摩尔)、BEM-S (13.48g、51.0 毫摩尔) 溶解于 NMP (239.75g) 中,使其在 80℃ 下反应 5 小时后,添加 CBDA (19.67g、100.3 毫摩尔) 和 NMP (79.92g),使其在 40℃ 下反应 10 小时,得到聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液 (399g) 中添加 NMP 以稀释至 6 质量%后,作为酰亚胺化催化剂添加乙酸酐 (43.33g) 和吡啶 (134.33g),使其于 50℃ 反应 3 小时。将该反应溶液投入到甲醇 (5300ml) 中,过滤分离所获得的沉淀物。将该沉淀物用甲醇清洗,在 100℃ 下减压干燥而获得聚酰亚胺粉末 (A)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为 60%,数均分子量为 20000,重均分子量为 55000。

[0288] 在所得的聚酰亚胺粉末 (A) (6.0g) 中添加 NMP (64.0g),于 50℃ 搅拌 12 小时以使其溶解。在该溶液中添加 BCS (30.0g),通过于 50℃ 搅拌 5 小时,从而得到液晶取向剂 (B)。

[0289] 此外,在上述的液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM2 (相对于固体成分为 10 质量%),在室温下搅拌 3 小时使其溶解,制得液晶取向剂 (B1)。

[0290] ( 实施例 2)

[0291] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM3 (相对于固体成分为 10 质量%),在室温下搅拌 3 小时使其溶解,制得液晶取向剂 (B2)。

[0292] (实施例 3)

[0293] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM4 (相对于固体成分为 10 质量%), 在室温下搅拌 3 小时使其溶解, 制得液晶取向剂 (B3)。

[0294] (实施例 4)

[0295] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM5 (相对于固体成分为 10 质量%), 在室温下搅拌 3 小时使其溶解, 制得液晶取向剂 (B4)。

[0296] (实施例 5)

[0297] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM6 (相对于固体成分为 10 质量%), 在室温下搅拌 3 小时使其溶解, 制得液晶取向剂 (B5)。

[0298] (实施例 6)

[0299] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM7 (相对于固体成分为 10 质量%), 在室温下搅拌 3 小时使其溶解, 制得液晶取向剂 (B6)。

[0300] (实施例 7)

[0301] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM8 (相对于固体成分为 10 质量%), 在室温下搅拌 3 小时使其溶解, 制得液晶取向剂 (B7)。

[0302] (比较例 1)

[0303] 在液晶取向剂 (B) 10.0g 中添加 0.06g 聚合性化合物 RM1 (相对于固体成分为 10 质量%), 在室温下搅拌 3 小时使其溶解, 制得液晶取向剂 (B8)。

[0304] < 液晶晶胞的制作 >

[0305] (实施例 8)

[0306] 使用实施例 1 中所得的液晶取向剂 (B1), 按照如下所示的步骤进行液晶晶胞的制造。在像素尺寸为  $100\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  且线宽/间距 (日文: ライン/スペース) 分别为  $5\ \mu\text{m}$  的形成有 ITO 电极图案的 ITO 电极基板的 ITO 面上旋涂实施例 1 中所得的液晶取向剂 (B1), 用  $80^\circ\text{C}$  的加热板干燥 90 秒后, 用  $200^\circ\text{C}$  的热风循环式炉烧成 30 分钟, 形成膜厚 100nm 的液晶取向膜。

[0307] 此外, 将液晶取向剂 (B1) 旋涂在未形成有电极图案的 ITO 面, 用  $80^\circ\text{C}$  的加热板干燥 90 秒后, 用  $200^\circ\text{C}$  的热风循环式炉烧成 30 分钟, 形成膜厚 100nm 的液晶取向膜。

[0308] 对于上述两块基板, 在一方的基板的液晶取向膜上散布  $6\ \mu\text{m}$  的珠间隔物后, 在其上印刷密封剂 (协立化学株式会社 (协立化学) 制 XN-1500T)。接着, 将另一方的基板的形成有液晶取向膜的一侧的面作为内侧, 使其与之前的基板贴合后, 使密封剂固化, 制得空晶胞。通过减压注入法向该空晶胞中注入液晶 MLC-6608 (默克公司制, 商品名), 在  $120^\circ\text{C}$  的炉中进行各向同性的处理 (采用加热的液晶的再取向处理), 制得液晶晶胞。

[0309] 所得的液晶晶胞的刚制造后的响应速度通过下述方法测定。之后, 在对该液晶晶胞施加  $20\text{Vp-p}$  的电压的状态下, 从该液晶晶胞的外侧照射 20J 的通过 313nm 带通滤波器的 UV。然后, 再次测定响应速度, 比较 UV 照射前后的响应速度。液晶晶胞刚制造后 (表中记为“初期”) 及照射 UV 后 (表中记为“UV 后”) 的响应速度的结果示于表 2。

[0310] < 响应速度的测定方法 >

[0311] 首先, 在依次由背光源、处于正交尼科耳的状态的一组偏光板、光量检测器构成的测定装置中, 在一组偏光板之间配置液晶晶胞。此时, 形成有线宽/间距的 ITO 电极的图案



相对于正交尼科耳呈  $45^\circ$  的角度。接着,对上述的液晶晶胞施加电压  $\pm 4V$ 、频率  $1kHz$  的矩形波,用示波器读取由光量检测器所观测的亮度到饱和为止的变化,将不施加电压时的亮度记作  $0\%$ ,将施加  $\pm 4V$  的电压、饱和的亮度值记作  $100\%$ ,将亮度从  $10\%$  到  $90\%$  发生变化所需的时间作为响应速度。

[0312] (实施例 9)

[0313] 除了使用液晶取向剂 (B2) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0314] (实施例 10)

[0315] 除了使用液晶取向剂 (B3) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0316] (实施例 11)

[0317] 除了将烧成温度由  $200^\circ C$  改为  $140^\circ C$ 、使用液晶取向剂 (B4) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0318] (实施例 12)

[0319] 除了将烧成温度由  $200^\circ C$  改为  $140^\circ C$ 、使用液晶取向剂 (B5) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0320] (实施例 13)

[0321] 除了将烧成温度由  $200^\circ C$  改为  $140^\circ C$ 、使用液晶取向剂 (B6) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0322] (实施例 14)

[0323] 除了将烧成温度由  $200^\circ C$  改为  $140^\circ C$ 、使用液晶取向剂 (B7) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0324] (比较例 2)

[0325] 除了使用液晶取向剂 (B8) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 8 同样的操作,比较 UV 照射前后的响应速度。

[0326] < 保存稳定性试验 >

[0327] (实施例 15)

[0328] 使用实施例 1 中所得的液晶取向剂 (B1),按照如下所示的步骤进行液晶取向剂的保存稳定性试验。将实施例 1 中所得的液晶取向剂 (B1) 保存在保持于零下  $20^\circ C$  的冷藏库中,观测 24 小时后的液晶取向剂。添加在液晶取向剂中的聚合性化合物溶解的情况下记作“溶解”,析出的情况下记作“析出”,结果示于表 2 中。

[0329] (实施例 16)

[0330] 除了使用液晶取向剂 (B2) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操作,进行保存稳定性试验。

[0331] (实施例 17)

[0332] 除了使用液晶取向剂 (B3) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操作,进行保存稳定性试验。

[0333] (实施例 18)

[0334] 除了使用液晶取向剂 (B4) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操

作,进行保存稳定性试验。

[0335] (实施例 19)

[0336] 除了使用液晶取向剂 (B5) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操作,进行保存稳定性试验。

[0337] (实施例 20)

[0338] 除了使用液晶取向剂 (B6) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操作,进行保存稳定性试验。

[0339] (实施例 21)

[0340] 除了使用液晶取向剂 (B7) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操作,进行保存稳定性试验。

[0341] (比较例 3)

[0342] 除了使用液晶取向剂 (B8) 代替液晶取向剂 (B1) 以外,进行与实施例 15 同样的操作,进行保存稳定性试验。

[0343] 其结果如表 2 所示,实施例 8 ~ 14 中任一个的响应速度都非常快。此外,含有作为特定的聚合性化合物的具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物的实施例 15 ~ 21 中,即使冷冻保存,聚合性化合物也没有析出,而含有其他聚合性化合物的比较例 3 中发生了析出。

[0344] 因而,通过使液晶取向剂含有具有光反应性的侧链的聚酰亚胺等聚合物和具有以上述式 (i-1) ~ (i-3) 表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式 (ii-1) ~ (ii-3) 表示的母核的聚合性化合物,确认到可以使响应速度非常快,且形成保存稳定性也优异的液晶取向剂。

[0345] [表 2]

[0346]

响应速度评价	保存稳定性试验	液晶取向剂	聚合性化合物	烧成温度[°C]	响应速度[毫秒]		保存稳定性
					初期	UV 后	
比较例 2	比较例 3	B8	RM1	200	725	36	析出
实施例 8	实施例 15	B1	RM2		670	16	溶解
实施例 9	实施例 16	B2	RM3		711	30	溶解

[0347]

实施例 10	实施例 17	B3	RM4	140	717	20	溶解
实施例 11	实施例 18	B4	RM5		735	33	溶解
实施例 12	实施例 19	B5	RM6		735	34	溶解
实施例 13	实施例 20	B6	RM7		768	40	溶解
实施例 14	实施例 21	B7	RM8		753	32	溶解

[0348] 此外,除了将获得液晶取向剂 (B) 时的 NMP 和 BCS 的质量比 NMP/BCS 改为下表 3 的值以外,与实施例 1 ~ 6 及比较例 1 同样地分别制造各溶剂组成的液晶取向剂。另外,各液晶取向剂的聚合性化合物的掺合比例与上述同样,在任一聚合性化合物中相对于固体成分都是 10 质量%。

[0349] 对于改变了该溶剂组成的各液晶取向剂,通过与上述同样的方法进行保存稳定性

试验,结果示于表3中。该结果如表3所示,包含具有以上述式(i-1)~(i-3)表示的母核的聚合性化合物、具有以上述式(ii-1)~(ii-3)表示的母核的聚合性化合物的液晶取向剂中,以任何溶剂组成进行冷冻保存后聚合性化合物都没有析出,而包含作为其他聚合性化合物的RM1的液晶取向剂中发生了析出。

[0350] [表3]

[0351]

聚合性化合物	溶剂组成比 (NMP/BCS)			
	80/20	70/30	60/40	50/50
RM1	析出	析出	析出	析出
RM2	溶解	溶解	溶解	溶解
RM3	溶解	溶解	溶解	溶解
RM4	溶解	溶解	溶解	溶解
RM5	溶解	溶解	溶解	溶解
RM6	溶解	溶解	溶解	溶解
RM7	溶解	溶解	溶解	溶解