



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105814478 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201480066711.7

(22)申请日 2014.10.06

(30)优先权数据

2013-210500 2013.10.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/076725 2014.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/053232 JA 2015.04.16

(71)申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 芦泽亮一 后藤耕平 南悟志

森内正人 川野勇太

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337(2006.01)

C08F 2/44(2006.01)

C08F 265/06(2006.01)

C08F 283/04(2006.01)

C08F 283/12(2006.01)

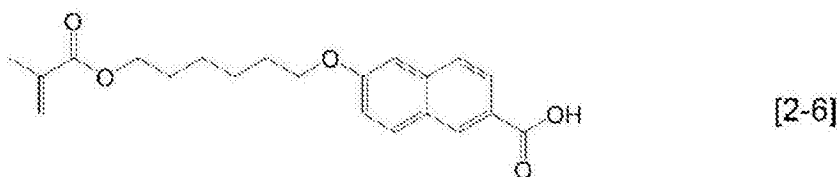
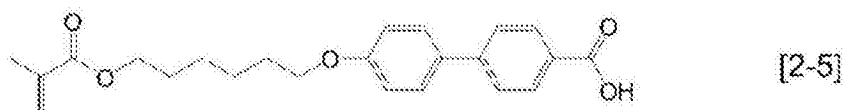
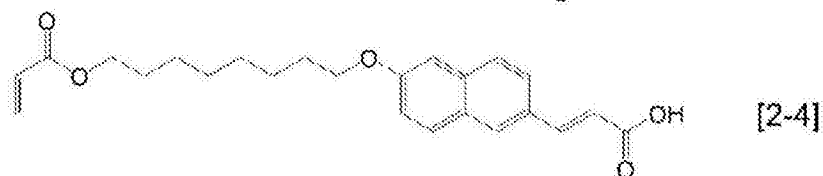
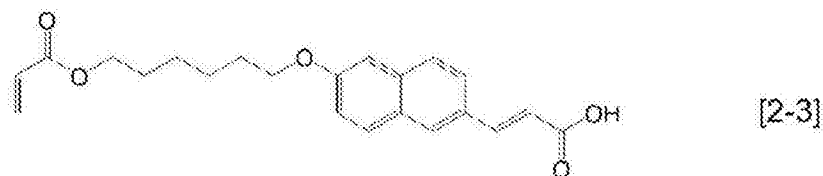
权利要求书3页 说明书44页

(54)发明名称

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

(57)摘要

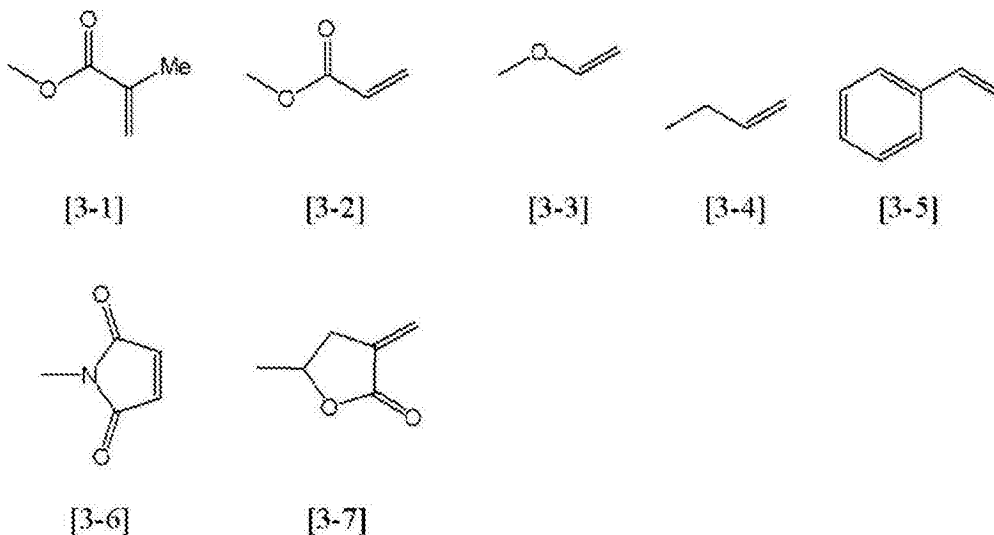
液晶取向剂含有聚合物、聚合性化合物和溶剂,聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团附近的至少1个以上的芳香环,官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。



5. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合物的侧链具有使液晶垂直取向的基团。

6. 根据权利要求5所述的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合物的侧链还具有光聚合性基团。

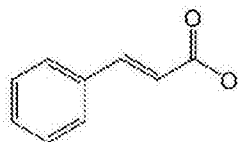
7. 根据权利要求6所述的液晶取向剂,其特征在于,所述光聚合性基团为选自下述式[3-1]~[3-7]中的至少1种,



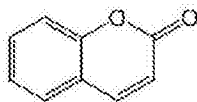
式[3-1]中,Me表示甲基。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合物具有光反应性基团。

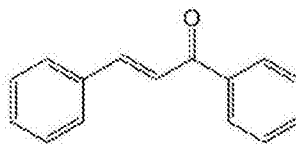
9. 根据权利要求8所述的液晶取向剂,其特征在于,所述光反应性基团为选自下述式[4-1]~[4-5]中的至少1种:



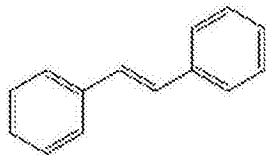
[4-1]



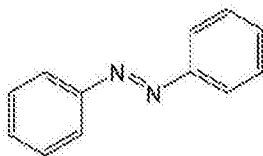
[4-2]



[4-3]



[4-4]



[4-5]

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,所述聚合物包含选自聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺中的至少1种、聚硅氧烷或聚(甲基)丙烯酸酯。

11. 一种液晶取向膜,其特征在于,其是使用权利要求5~7中任一项所述的液晶取向剂而制作的,经由一边施加电压一边照射紫外线的工序而得到。

12. 一种液晶表示元件,其特征在于,其具备权利要求11所述的液晶取向膜。

13. 一种液晶取向膜,其特征在于,其是使用权利要求8或权利要求9所述的液晶取向剂而制作的,经由照射偏振紫外线的工序而得到。

14. 一种液晶表示元件,其特征在于,其具备权利要求13所述的液晶取向膜。

液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及制作液晶取向膜时使用的液晶取向剂、由液晶取向剂得到的液晶取向膜和液晶表示元件。

背景技术

[0002] 液晶电视、液晶显示器等中使用的液晶表示元件通常在元件内设置有用于控制液晶排列状态的液晶取向膜。

[0003] 现在,根据工业上最普及的方法,液晶取向膜是通过用棉、尼龙、聚酯等的布沿着一个方向摩擦在电极基板上形成的由聚酰胺酸和/或对其进行酰亚胺化而成的聚酰亚胺形成的膜的表面、进行所谓的刷磨处理而制作的,通过该刷磨处理,对液晶取向膜赋予取向性。

[0004] 然而,针对液晶表示元件的高性能化、高清晰化、大型化的要求逐渐提高,通过刷磨处理而产生的液晶取向膜的表面划痕、产生尘、由机械外力和/或静电带来的影响、以及取向处理面内的不均匀性等各种问题变得明显。

[0005] 作为不实施刷磨处理的技术之一,已知有光取向法(例如参照专利文献1)。光取向法中,通过对液晶取向膜照射偏振紫外线,使液晶取向膜中含有的聚合物发生光异构化反应、光二聚化反应等,从而对液晶取向膜赋予取向能力。在对于液晶表示元件的高清晰化、高品质化的要求逐渐提高的情况下,光取向法被应用于IPS方式(平面转换,In-Plane Switching)、FFS方式(边界电场切换,Fringe Field Switching)的液晶表示元件(例如参照专利文献2)。另外,关于IPS方式,近年来为了进一步提高取向能力,开发了将其与使用了含聚合性化合物的液晶的PSA方式(Polymer sustained Alignment,聚合物稳定取向)进行组合的方法。

[0006] 另一方面,作为不实施刷磨处理的其它技术,已知有VA(垂直)方式。VA方式中,已知有如下方式:在TFT基板、滤色器基板上形成用于控制液晶倾倒方向的突起而得到的MVA(Multi Vertical Alignment,多象限垂直取向)方式;使基板的ITO电极形成狭缝并通过电场来控制液晶倾倒方向的PVA(Patterned Vertical Alignment)方式、PSA方式。VA方式之中,PSA方式是近年来备受关注的技术。

[0007] PSA方式中,向液晶中添加发生光聚合或热聚合的聚合性化合物,制作液晶单元后,一边施加电场一边在使液晶倾斜的状态下照射UV。由此,使聚合性化合物发生聚合或交联,使液晶沿着倾斜方向发生取向。根据该PSA方式,即使是对构成液晶单元的单侧电极制作狭缝、且对向侧的电极图案未设置有MVA之类的突起、PVA之类的狭缝的结构,也能够运作(例如参照专利文献3)。

[0008] 另外报告了:通过将上述聚合性化合物添加在液晶取向膜中,而非添加在液晶组合物中,液晶表示元件的响应速度也会变快(例如参照非专利文献1)。

[0009] 然而,液晶取向剂中添加的聚合性化合物的溶解性低,存在在液晶取向剂的保存过程中聚合性化合物发生析出等保存稳定性方面的问题。

[0010] 另外,未反应的聚合性化合物以杂质的形式残留在液晶表示元件中时,容易发生余像等,想要减少未反应的聚合性化合物时,若增加紫外线的照射量,则存在如下问题:紫外线对液晶、部件造成的损伤变大,有可能导致液晶表示元件的可靠性降低。因此,为了提高光灵敏度,想要使截止至紫外光的长波长侧为止均具有吸收时,需要进一步延长聚合性化合物的共轭,产生如下问题:介晶结构变得更大,或者,因环结构等的刚直结构增加而导致其在液晶取向剂中的溶解性逐渐降低。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2004-163646号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2013-080193号公报

[0015] 专利文献3:日本特开2004-302061号公报

[0016] 非专利文献

[0017] 非专利文献1:K.H Y.-J, Lee, S1D 09D1GEST, P666-668

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 本发明的目的在于,鉴于这种情况,提供使聚合性化合物的溶解性提高、具有高灵敏度的取向固定化能力的液晶取向剂、由液晶取向剂得到的液晶取向膜和液晶表示元件。

[0020] 用于解决问题的方案

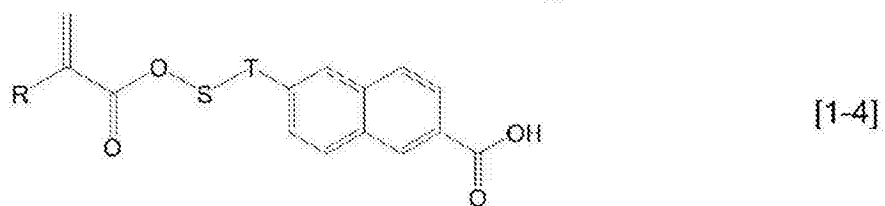
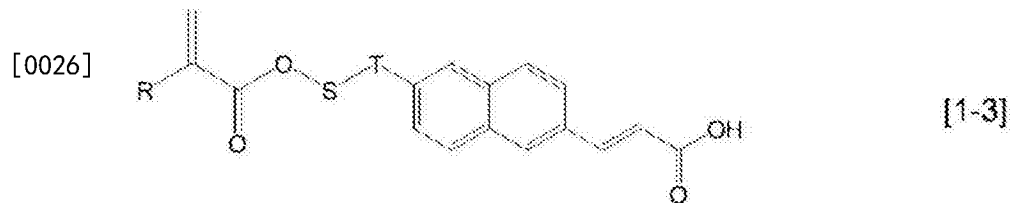
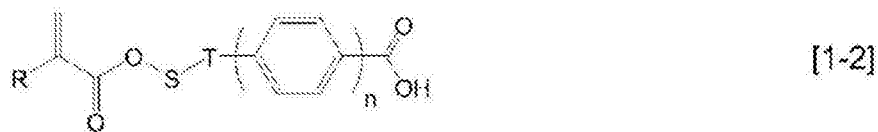
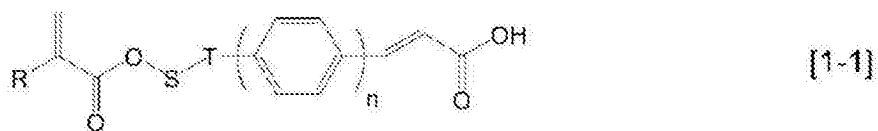
[0021] 本发明人进行了深入研究,结果发现:含有如下聚合性化合物的液晶取向剂对于实现上述目的是极其有效的,所述聚合性化合物含有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团附近的至少1个以上的芳香环,官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构,从而完成了本发明。

[0022] 本发明以下述技术方案作为主旨。

[0023] (1)一种液晶取向剂,其特征在于,其含有聚合物、聚合性化合物和溶剂,前述聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及前述官能团的附近的至少1个以上的芳香环,前述官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

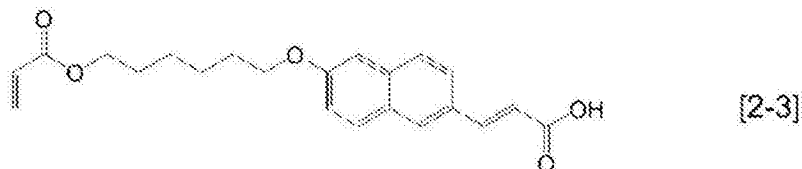
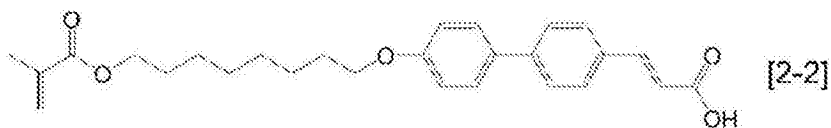
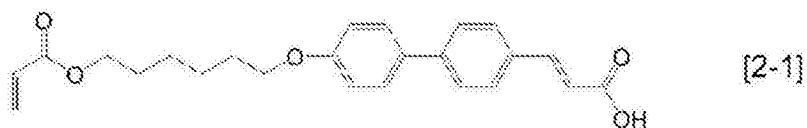
[0024] (2)根据上述(1)所述的液晶取向剂,其特征在于,前述官能团为羧基。

[0025] (3)根据上述(1)或(2)所述的液晶取向剂,其特征在于,前述聚合性化合物为选自下述式[1-1]~[1-4]中的至少1种。

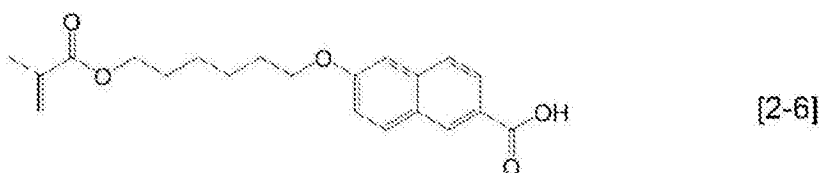
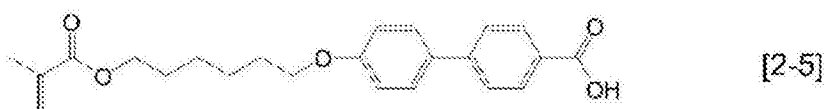
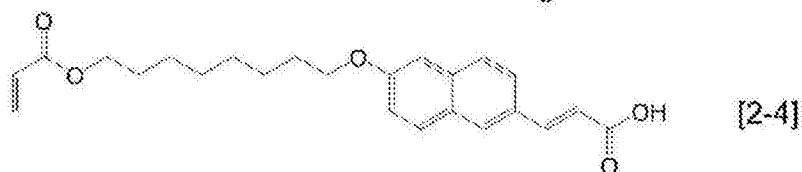


[0027] (T为醚键、酯键、酰胺键,S为碳原子数2~11的亚烷基,R为氢原子或甲基,n=1或2)

[0028] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,前述聚合性化合物为选自下述式[2-1]~[2-6]中的至少1种。



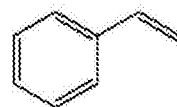
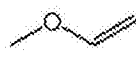
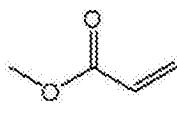
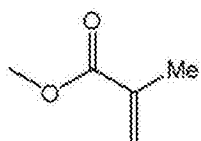
[0029]



[0030] (5)根据上述(1)~(4)中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,前述聚合物的侧链具有使液晶垂直取向的基团。

[0031] (6)根据上述(5)所述的液晶取向剂,其特征在于,前述聚合物的侧链还具有光聚合性基团。

[0032] (7)根据上述(6)所述的液晶取向剂,其特征在于,前述光聚合性基团为选自下述式[3-1]~[3-7]中的至少1种。



[3-1]

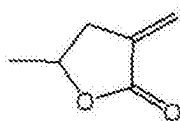
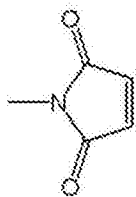
[3-2]

[3-3]

[3-4]

[3-5]

[0033]



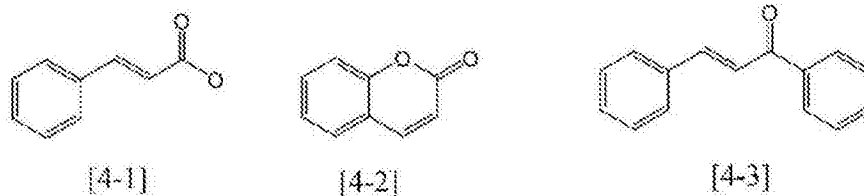
[3-6]

[3-7]

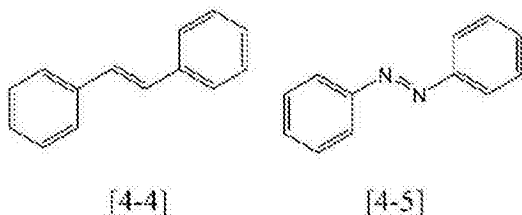
[0034] (式中, Me表示甲基。)

[0035] (8)根据上述(1)~(4)中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,前述聚合物具有光反应性基团。

[0036] (9)根据上述(8)所述的液晶取向剂,其特征在于,前述光反应性基团为选自下述式[4-1]~[4-5]中的至少1种。



[0037]



[0038] (10)根据上述(1)~(9)中任一项所述的液晶取向剂,其特征在于,前述聚合物包含选自聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺中的至少1种、聚硅氧烷或聚(甲基)丙烯酸酯。

[0039] (11)一种液晶取向膜,其特征在于,其是使用上述(5)~(7)中任一项所述的液晶取向剂而制作的,经由一边施加电压一边照射紫外线的工序而得到。

[0040] (12)一种液晶表示元件,其特征在于,其具备上述(11)所述的液晶取向膜。

[0041] (13)一种液晶取向膜,其特征在于,其是使用上述(8)或(9)所述的液晶取向剂而制作的,经由照射偏振紫外线的工序而得到。

[0042] (14)一种液晶表示元件,其特征在于,其具备上述(13)所述的液晶取向膜。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明,通过包含具有因氢键而形成介晶结构的官能团的聚合性化合物,能够提高聚合性化合物的溶解性,实现具有高灵敏度的取向固定化能力的液晶取向剂、由液晶取向剂得到的液晶取向膜和液晶表示元件。

具体实施方式

[0045] 以下,针对本发明进行详细说明。

[0046] <聚合性化合物>

[0047] 本发明的液晶取向剂含有聚合性化合物。聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团附近的至少1个以上的芳香环,形成氢键的官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

[0048] 聚合性不饱和键合基团是指因热、紫外线等的刺激而有助于光聚合或光交联反应的烯属不饱和和双键基团。具体而言,可列举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基和异丙烯基、烯丙基、苯乙烯基、 α -亚甲基- γ -丁内酯基等自由基聚合性基团。

[0049] 另外,本发明的氢键是指:因官能团中的氢原子与邻接于该氢原子的电负性高的

原子之间的电负性差异而产生电子的偏移,因此,在液晶取向剂的溶剂中或液晶取向膜中,氢原子与电负性高的其它原子之间产生引力的相互作用,分子间借助氢原子而形成的键。形成氢键的官能团是指在液晶取向膜中、液晶取向剂的溶剂中在分子间形成氢键的基团。这种形成氢键的官能团在液晶取向膜中、液晶取向剂的溶剂中在分子间主要形成二聚物。这种聚合性化合物具有羧基、羟基等极性基团,因此,与通常的聚合性化合物等相比,溶解性极高。因此,聚合性化合物在溶剂中的溶解性提高,保存液晶取向剂时(例如冷冻保存等)聚合性化合物也不易析出等。

[0050] 进而,形成氢键的官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。介晶结构是指用于表现出液晶性的刚直结构。通过借助这种氢键形成介晶结构、即形成刚直的结构,在液晶取向膜的光灵敏度变高的同时,液晶取向膜的取向固定化能力也提高。

[0051] 需要说明的是,作为形成氢键的官能团,没有特别限定,可列举出羧基、羟基、胺基、酰胺基和酰亚胺基等。这些之中,鉴于形成二聚物的容易度,优选为羧基。

[0052] 另外,聚合性化合物具有的至少1个以上的芳香环是刚直的,因此,通过位于形成氢键的官能团的附近而与该官能团一同形成介晶结构。这些介晶结构疑似性地呈现巨大的介晶结构,因此共轭扩散,至长波长侧的紫外区域为止(例如至365nm为止)均具有吸收。因此,即使相对于长波长的紫外线照射,其灵敏度也变高,即使照射能量较弱的紫外线也能够实现取向固定化。作为芳香环,可列举出苯环、萘环和蒽环等烃芳香环;吡啶环、吡嗪环和吡咯环等杂芳香环。芳香环的数量没有特别限定,优选为1~4。需要说明的是,这些芳香环任选具有取代基。

[0053] 作为上述聚合性化合物的一例,可列举出具有羧基的上述式[1-1]~[1-4]、上述式[2-1]~[2-6]所示的聚合性化合物。羧基的氢原子与邻接于该氢原子的氧原子之间的电负性差异较大,因此,通过使用这些聚合性化合物,在分子间借助更强的氢键形成二聚物。这种聚合性化合物的分子非常小,因此,二聚物的各个分子也非常小。由此,聚合性化合物在溶剂中的溶解性进一步提高,液晶取向膜的光灵敏度变得更高。另外,上述式[1-1]~[1-4]、上述式[2-1]~[2-6]所示的聚合性化合物在羧基的附近具有与该羧基一同形成介晶结构的两个以上的芳香环。由此,液晶取向膜的光灵敏度进一步变得更高,取向固定化能力进一步提高。

[0054] 需要说明的是,关于添加至液晶取向剂中的聚合性化合物的添加比例,例如,聚合性化合物相对于液晶取向剂达到0.1~30(质量)%即可。

[0055] <液晶取向剂>

[0056] 液晶取向剂用于制作液晶取向膜,包含上述聚合性化合物、聚合物和溶剂。本发明的液晶取向剂被用于如下的液晶表示元件:1)通过对液晶单元边施加电压边照射紫外线而制作的垂直取向方式、即纵向电场驱动方式的液晶表示元件;或者,2)经由照射偏振紫外线(发生偏振的紫外线)的工序后,制作液晶单元,对该液晶单元照射紫外线而制作的IPS方式(In-Plane Switching)、FFS方式(Fringe Field Switching)等水平取向方式、即横向电场驱动方式的液晶表示元件。

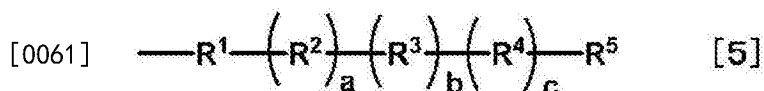
[0057] 用于垂直取向方式的液晶表示元件时的液晶取向剂中,作为聚合物而含有在侧链具有使液晶垂直取向的基团的聚合物。另外,这些聚合物任选在侧链具有光反应性基团、光自由基产生基团。使用这些在侧链具有光反应性基团、光自由基产生基团的聚合物时,更容

易通过照射紫外线而发生光聚合或光交联反应,取向固定化能力提高。

[0058] 用于水平取向方式的液晶表示元件时的液晶取向剂中,作为聚合物而任选具有光反应性基团。通过具有光反应性基团,因偏振紫外线的照射而发生光异构化反应等光反应,即使不进行刷磨处理也会对液晶取向膜赋予水平取向能力(所谓光取向)。以下,针对使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团和光反应性基团进行说明。

[0059] <使液晶垂直取向的基团>

[0060] 液晶表示元件为垂直取向方式时,液晶取向剂中含有的聚合物在其侧链具有使液晶垂直取向的基团。使液晶垂直取向的基团是指具备使液晶分子相对于基板垂直取向的能力的基团,只要具有该能力,则其结构没有特别限定。作为使液晶垂直取向的基团,可列举出直链的烷基、直链的氟烷基,末端具有烷基、氟烷基的环状基团,类固醇基等。作为具体例,可列举出下述式[5]所示的基团。



[0062] R^1 表示碳数2~6、优选2~4的亚烷基,-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-,或者碳数1~3的亚烷基-醚基(-C-C-O-)。这些之中,从合成容易性的观点出发,优选为-O-、-COO-、-CONH-,或者碳数1~3的亚烷基-醚基。上述 R^2 、 R^3 、 R^4 分别独立地表示亚苯基或亚环烷基。从合成容易性和使液晶垂直取向的能力的观点出发,优选为表1所示的a、b、c、 R^2 、 R^3 和 R^4 的组合。

[0063] [表1]

[0064]

a	b	c	R^2	R^3	R^4
1	1	1	亚苯基	亚苯基	环亚己基
1	1	1	亚苯基	环亚己基	环亚己基
1	1	1	环亚己基	环亚己基	环亚己基
1	1	0	亚苯基	亚苯基	-
1	1	0	亚苯基	环亚己基	-

[0065] 上述 R^5 表示氢原子,碳数2~24、优选5~8的烷基或含氟烷基,芳香环、脂肪族环、杂环、或者包含它们的大环状基团。a、b和c中的至少一者为1时,作为 R^5 的结构,优选表示氢原子、碳数2~14的烷基或碳数2~14的含氟烷基,更优选表示氢原子,碳数2~12、优选2~10的烷基或含氟烷基。

[0066] 另外,a、b和c均为0时,作为 R^5 的结构,优选为碳数12~22、优选12~20的烷基或含氟烷基,芳香环、脂肪族环、杂环、或者包含它们的大环状基团,更优选为碳数12~20、优选12~18的烷基或含氟烷基。

[0067] 需要说明的是,使液晶垂直取向的基团的侧链可以直接键合于聚合物的主链,另外,也可以借助适当的键合基团进行键合。像这样,向侧链导入使液晶垂直取向的基团的方法没有特别限定。

[0068] 另外,使液晶垂直取向的基团的存在量优选为能够使取向固定化的范围,为了进一步提高光灵敏度和取向固定化能力,在不影响其它特性的范围内,优选尽可能较多。

[0069] <光聚合性基团>

[0070] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物的侧链还可以具有光聚合性基团。光聚合性基团是因紫外线等光而发生聚合反应的基团,只要是例如因紫外线等光而发生聚合的基团(以下也称为光聚合基团)、发生光交联的基团(以下也称为光交联基团),就没有特别限定,优选使用选自上述式[3-1]~[3-7]所示的光聚合性基团中的至少1种。

[0071] 使用含有这种聚合物的液晶取向剂而得到的液晶取向膜中含有光聚合性基团。对液晶取向膜中含有光聚合性基团的液晶表示元件照射紫外线等光时,位于液晶取向膜与液晶接触一面的光聚合性基团、上述聚合性化合物的聚合性不饱和键合基团发生光聚合或光交联反应,位于液晶取向膜表面的液晶的取向可更有效地被固定。

[0072] 优选的是聚合物的侧链中导入的光聚合性基团(以下也称为光聚合性侧链)包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的侧链。

[0073] 这种光聚合性侧链可以直接键合于聚合物的主链,另外,也可以借助适当的键合基团进行键合。像这样,导入光聚合性侧链的方法没有特别限定。作为光聚合性侧链,可列举出例如下述式[6]所示的侧链。

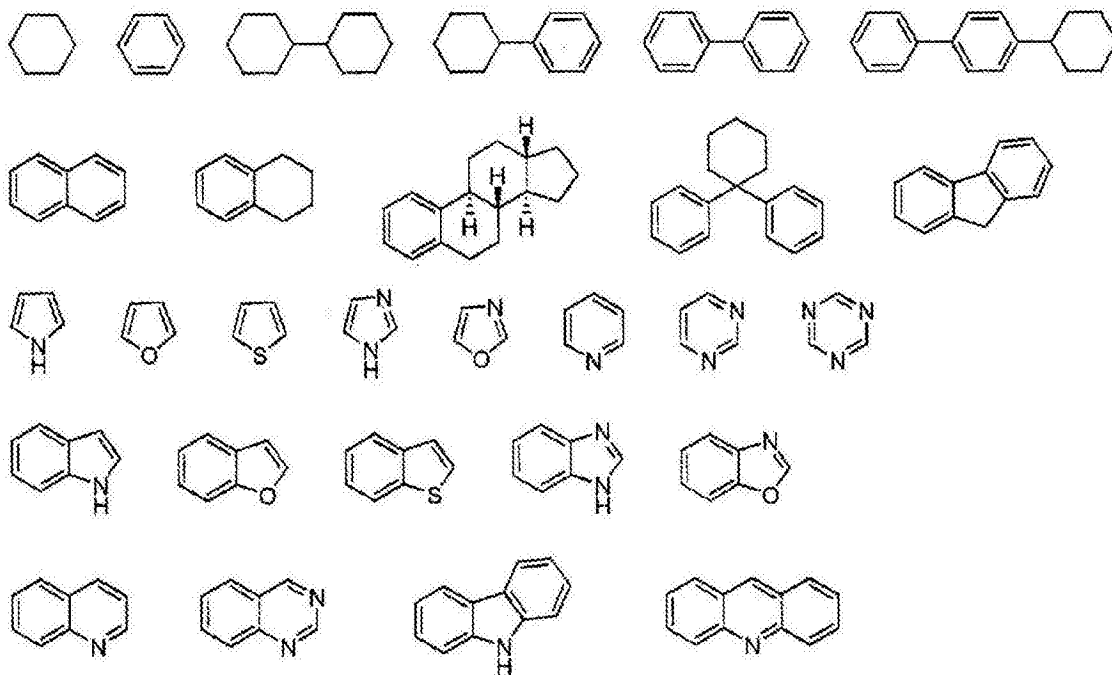
[0074] $-R^6-R^7-R^8$ [6]

[0075] 式[6]中, R^6 表示单键或 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 中的任一者; R^7 表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基;亚烷基的 $-\text{CH}_2-$ 可任意地置换成 $-\text{CF}_2-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$,在接下来列举的任意基团彼此不相邻的情况下,任选被这些基团置换: $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二价碳环、二价杂环。 R^8 表示甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基。

[0076] 需要说明的是,上述式[6]中的 R^6 可通过通常的有机合成方法来形成,但从合成容易性的观点出发,优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

[0077] 另外,作为用于置换 R^7 中的任意 $-\text{CH}_2-$ 的二价碳环、二价杂环的碳环、杂环,具体而言可列举出下述那样的结构,但限定于此。

[0078]



[0079] 从光聚合性的观点出发, R^8 优选为甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基或 α -亚甲基- γ -丁内酯基。

[0080] 光聚合性侧链的存在量优选为通过照射紫外线等光而发生反应、形成共价键从而能够将取向固定的范围, 为了进一步提高光灵敏度和取向固定化能力, 在不影响其它特性的范围内, 优选尽可能较多。

[0081] <光反应性基团>

[0082] 通过对液晶表示元件照射偏振紫外线而制作的IPS方式、FFS方式等水平取向方式的情况下, 液晶取向剂中含有的聚合物优选通过利用偏振紫外线而导入了表现出液晶取向能力的光反应性基团。

[0083] 通过对由含有导入了光反应性基团的聚合物的液晶取向剂得到的液晶取向膜照射偏振紫外线, 光反应推进, 对与偏振方向相同的方向或垂直于偏振方向的方向赋予各向异性, 液晶发生取向。光反应中存在光二聚化、光异构化等。作为光反应性基团, 优选具有不饱和键、特别优选具有双键, 可列举出丙烯酰基、乙烯基、甲基丙烯酰基、蒽基、查尔酮基、香豆素基、茈基、马来酰亚胺基和肉桂酰基等。

[0084] 若列举出具体例, 作为推进光二聚化反应的结构, 可列举出上述式[4-1]~[4-3]所示的结构。另外, 作为推进光异构化反应的结构, 可列举出上述式[4-4]、[4-5]所示的结构。需要说明的是, 具有选自上述式[4-1]~[4-5]中的结构的光反应性基团是指: 从这些式[4-1]~[4-5]的结构中去除任意数量的H而得到的基团、上述式[4-1]中O为连接键的基团、这些结构与其它结构(例如亚烷基等)键合的基团。

[0085] 需要说明的是, 这种光反应性基团可以被导入至聚合物的主链, 也可以导入至侧链。像这样, 导入光反应性基团的方法没有特别限定。另外, 聚合物可以同时具有光反应性基团和上述使液晶垂直取向的基团。

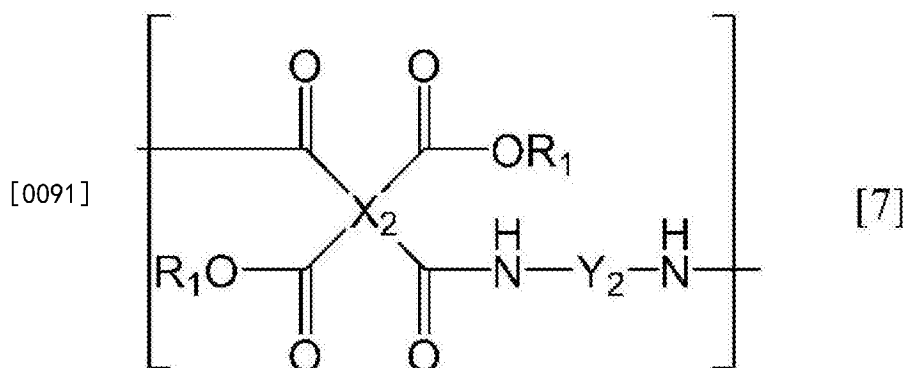
[0086] 另外, 光反应性基团的存在量优选为发生光反应而能够固定取向的范围, 为了进一步提高光灵敏度和取向固定化能力, 在不影响其它特性的范围内, 优选尽可能较多。

[0087] <聚合物>

[0088] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物除了使用聚酰亚胺前体、将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺之外,还优选使用聚硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯。此处,聚酰亚胺前体是指聚酰胺酸(也称为聚AMIC酸)、聚酰胺酸酯。另外,液晶取向剂中可以同时含有这些不同的聚合物,它们的含有比率可根据液晶表示元件的特性而做出各种选择。液晶取向剂中含有的聚合物的总量优选为0.1~20(质量) %。需要说明的是,本发明的液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯等聚合物需要能够溶解于液晶取向剂所含有的溶剂。以下,针对各聚合物进行说明。

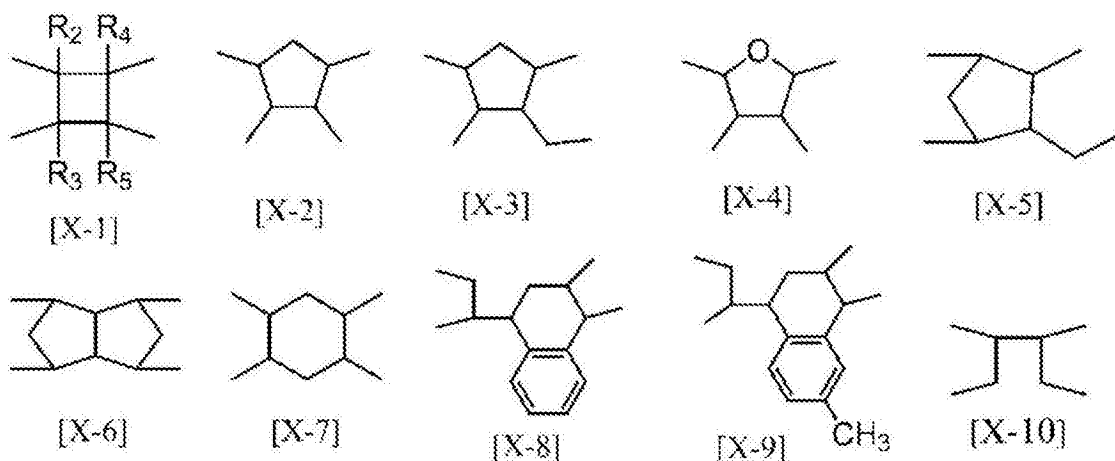
[0089] <聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺>

[0090] 本发明的液晶取向剂中含有的聚合物包含聚酰亚胺前体时,聚酰亚胺前体例如具有下述式[7]所示的重复单元(结构单元)。



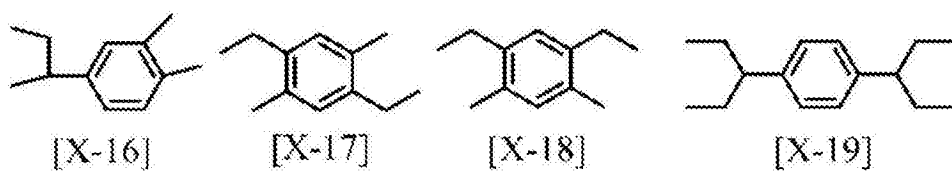
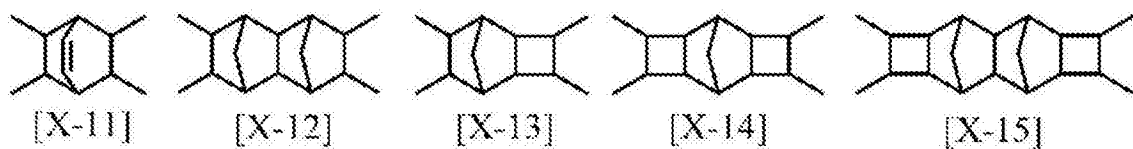
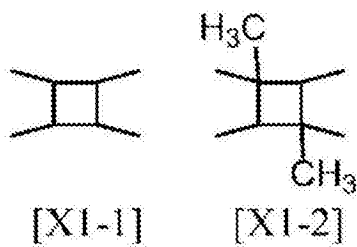
[0092] 式[7]中,R₁为氢原子或碳数1~4的烷基。从通过加热而酰亚胺化的容易度的观点出发,特别优选为氢原子或甲基。X₂为四价有机基团,其结构没有特别限定。若列举出具体例,则可列举出下述式[X-1]~[X-43]。从液晶取向性的观点出发,X₂优选为[X-1]~[X-10]、[X-26]~[X-28]、[X-31]~[X-37]。

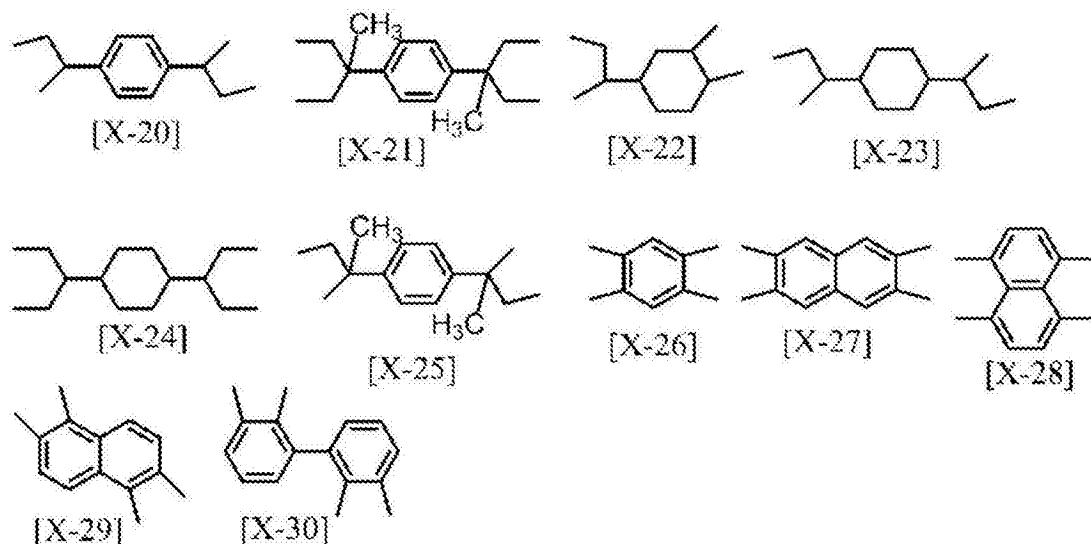
[0093]



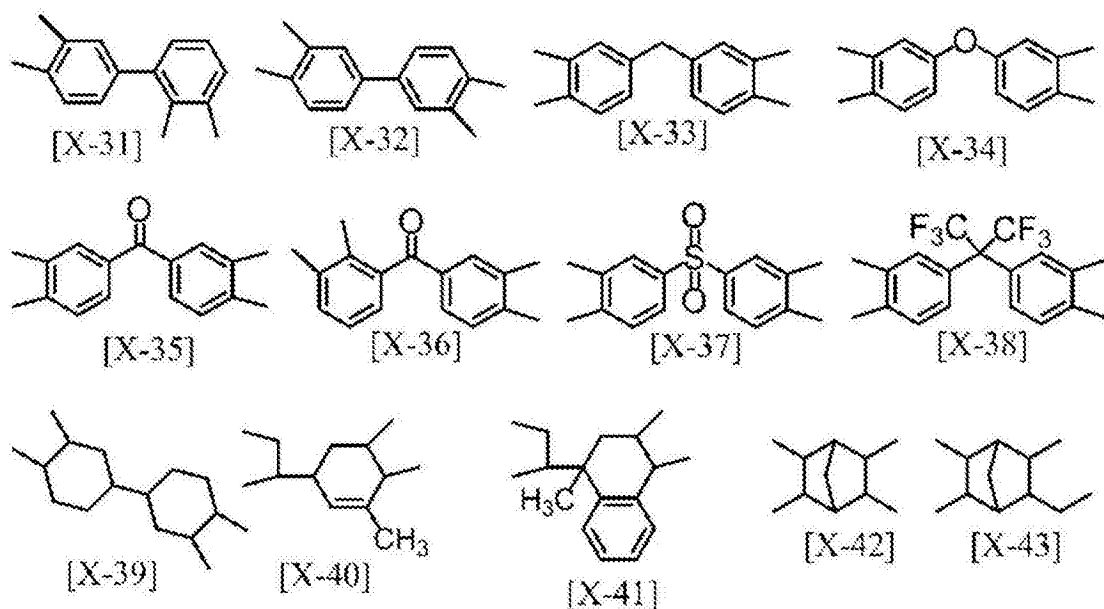
[0094] 式[X-1]中,R₂、R₃、R₄和R₅各自独立地为氢原子、卤原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、或者苯基。从液晶取向性的观点出发,R₂、R₃、R₄和R₅优选为氢原子、卤原子、甲基或乙基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为选自由下述式[X1-1]~[X1-2]所示结构组成的组中的至少1种。

[0095]





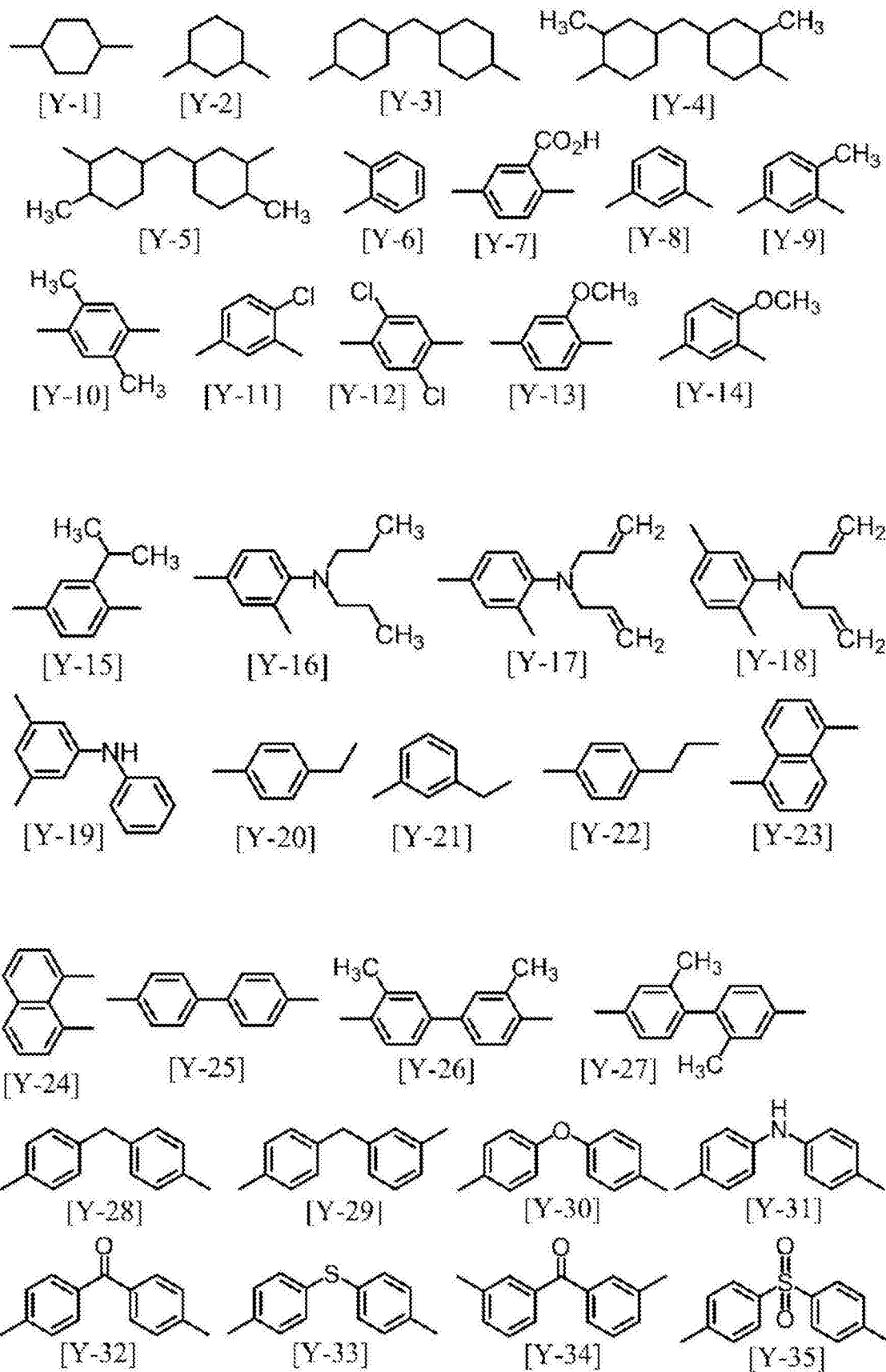
[0096]



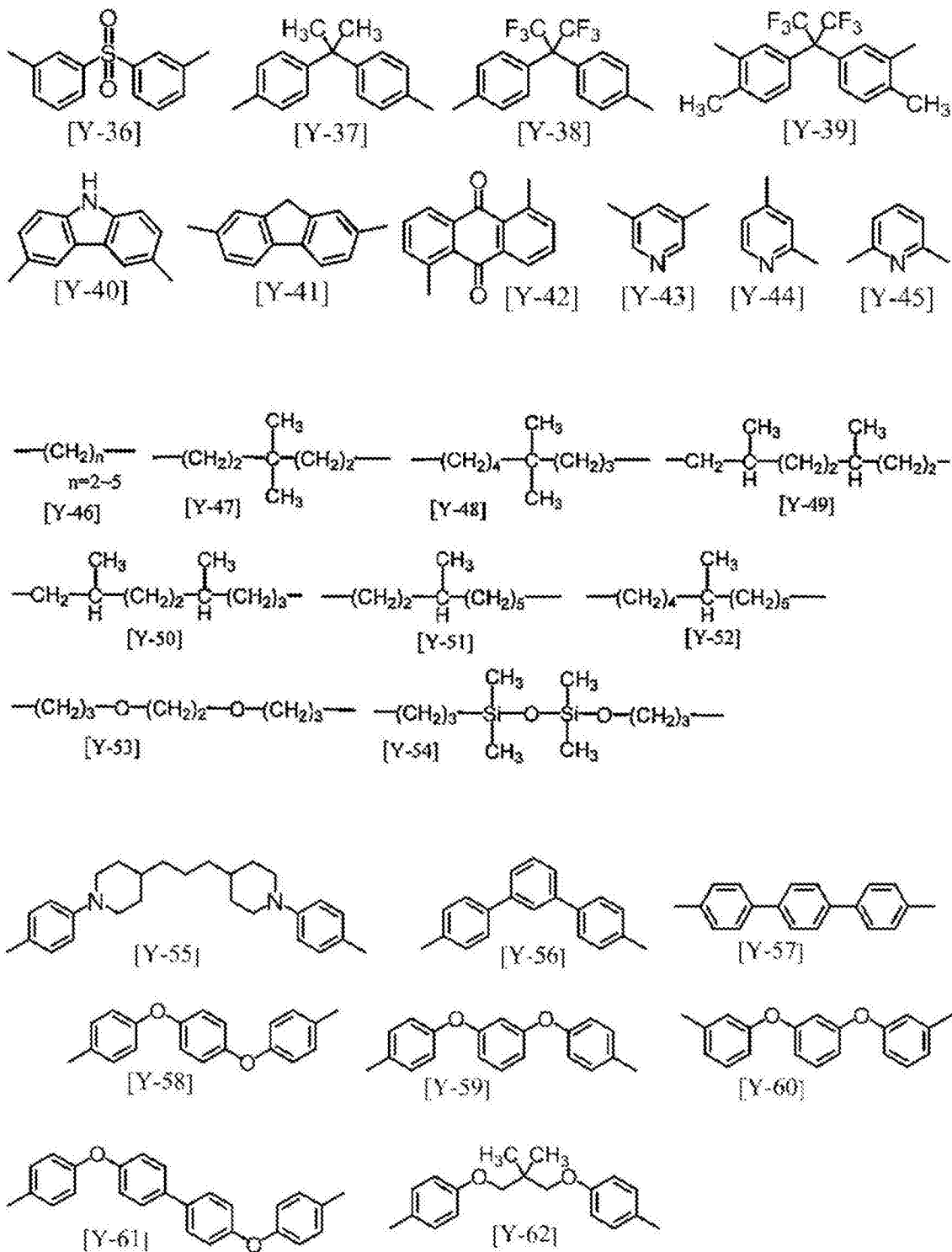
[0097] 将本发明的液晶取向剂用于通过照射偏振紫外线而制作的液晶表示元件时,作为X₂的优选结构,可列举出[X1-1]、[X1-2]、[X-2]、[X-3]、[X-5]、[X-6]、[X-7]、[X-8]、[X-9]、[X-10],特别优选为[X1-1]、[X1-2]和[X-6]。

[0098] 上述式[7]中,Y₂为二价有机基团,其结构没有特别限定。若列举出Y₂的具体例,则可列举出下述式[Y-1]~[Y-73]。

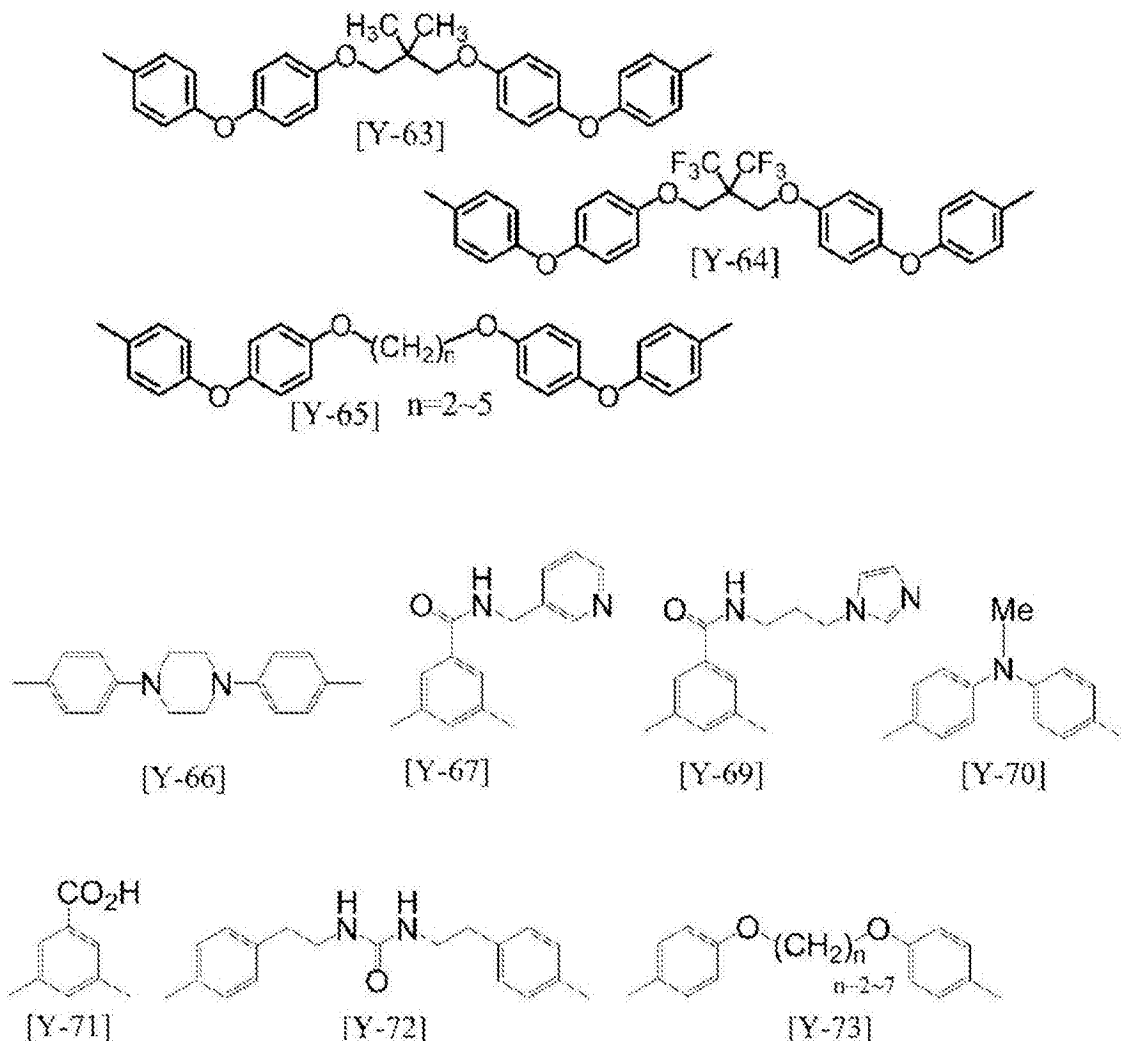
[0099]



[0100]



[0101]



[0102] (式中, Me表示甲基。)

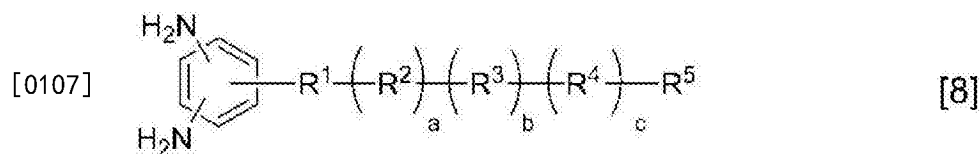
[0103] 由于可期待提高聚酰亚胺前体、聚酰亚胺等在有机溶剂中的溶解性, 优选具有具备[Y-8]、[Y-20]、[Y-21]、[Y-22]、[Y-28]、[Y-29]或[Y-30]结构的结构单元。

[0104] 本发明的液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体可通过二胺成分(例如, 后述具有使液晶垂直取向的侧链的二胺、具有光聚合性侧链的二胺、具有光反应性基团的二胺等二胺)与四羧酸二酐成分(例如, 后述的四羧酸二酐、四羧酸二酯二氯化物、四羧酸二酯等)的反应来获得。作为聚酰亚胺前体, 例如可列举出聚酰胺酸、聚酰胺酸酯。具体而言, 聚酰胺酸可通过二胺成分与四羧酸二酐的反应来获得。聚酰胺酸酯可通过使二胺成分与四羧酸二酯二氯化物在碱的存在下发生反应来获得, 或者可通过使二胺成分与四羧酸二酯在适当缩合剂、碱的存在下发生反应来获得。另外, 聚酰亚胺可通过使该聚酰胺酸进行脱水闭环来获得, 或者可通过使聚酰胺酸酯进行加热闭环来获得。所述聚酰胺酸、聚酰胺酸酯和聚酰亚胺作为用于获得液晶取向膜的聚合物均是有用的。

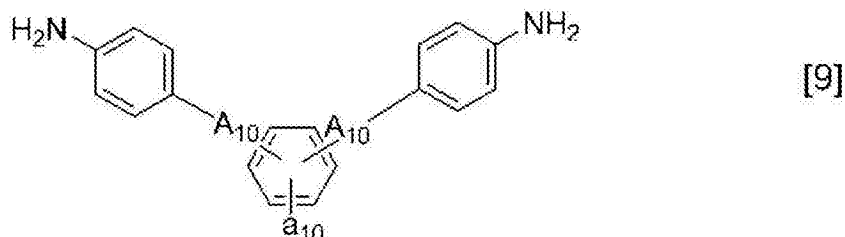
[0105] <具有使液晶垂直取向的侧链的二胺>

[0106] 作为具有使液晶垂直取向的侧链的二胺, 可列举出: 作为侧链而具有长链烷基、长链烷基的中途具有环结构和/或分枝结构的基团、类固醇基等烃基、这些基团的一部分或全部氢原子被氟原子取代的基团的二胺, 例如具有上述式[5]所示侧链的二胺。更具体而言,

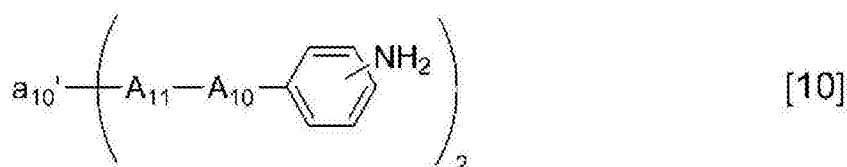
可列举出例如具有氢原子任选被氟取代的碳数8~30的烃基等的二胺、下述式[8]~[11]所示的二胺,但不限于于此。



[0108] (式[8]中的a、b、c、R¹~R⁵的定义与上述式[5]相同。)

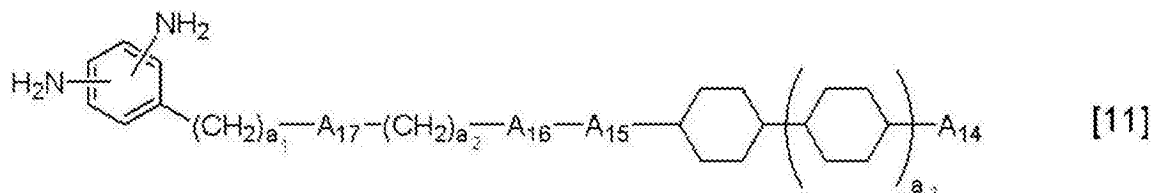


[0109]



[0110] (式[9]和式[10]中,A₁₀表示-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-或-NH-,A₁₁表示单键或亚苯基,a₁₀表示与上述式[5]所示的使液晶垂直取向的侧链相同的结构,a₁₀'表示从与上述式[5]所示的使液晶垂直取向的侧链相同的结构中去除1个氢等元素而得到的结构即二价基团。)

[0111]

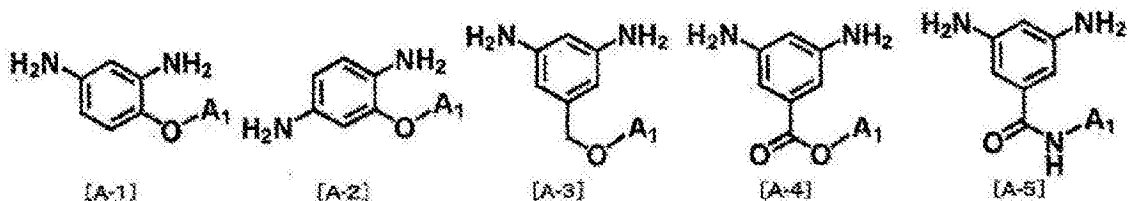


[0112] (式[11]中,A₁₄为任选被氟原子取代的碳数3~20的烷基,A₁₅为1,4-环亚己基或1,4-亚苯基,A₁₆为氧原子或-COO-* (其中,附带“*”的键与A₁₅进行键合),A₁₇为氧原子或-COO-* (其中,附带“*”的键与(CH₂)_{a2}进行键合。)。另外,a₁为0或1的整数,a₂为2~10的整数,a₃为0或1的整数。)

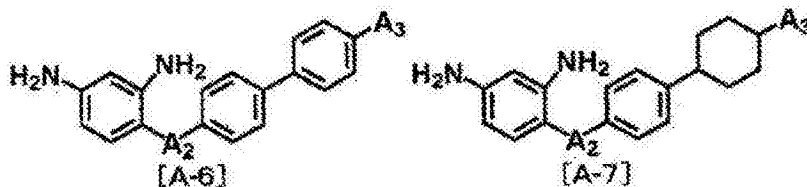
[0113] 式[8]中的两个氨基(-NH₂)的键合位置没有限定。具体而言,相对于侧链的键合基团,可列举出苯环上的2,3的位置、2,4的位置、2,5的位置、2,6的位置、3,4的位置、3,5的位置。其中,从合成聚酰胺酸时的反应性的观点出发,优选为2,4的位置、2,5的位置或3,5的位置。还考虑到合成二胺时的容易性时,更优选为2,4的位置或3,5的位置。

[0114] 作为式[8]的具体结构,可例示出下述式[A-1]~式[A-24]所示的二胺,但不限于于此。

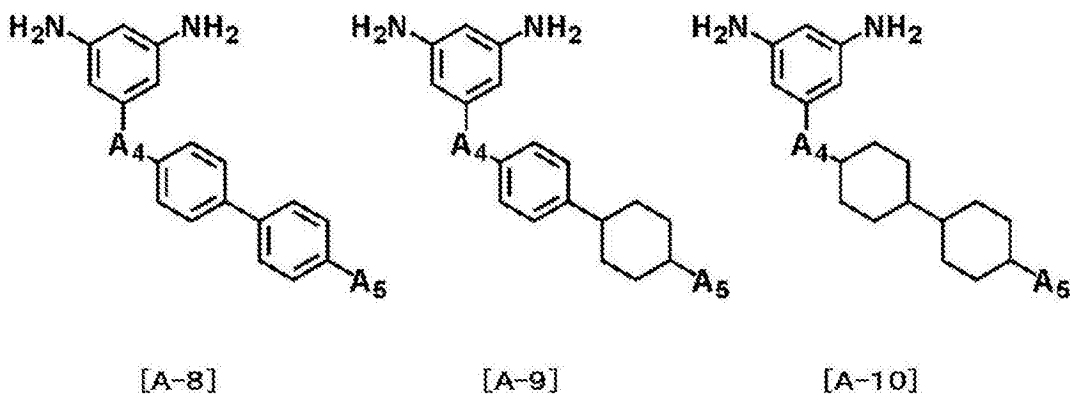
[0115]

[0116] (式[A-1]~式[A-5]中, A_1 为碳数2~24的烷基或含氟烷基。)

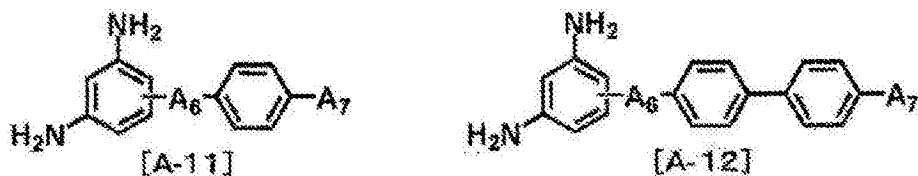
[0117]

[0118] (式[A-6]和式[A-7]中, A_2 表示 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 或 $-CH_2OCO-$, A_3 为碳数1~22的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

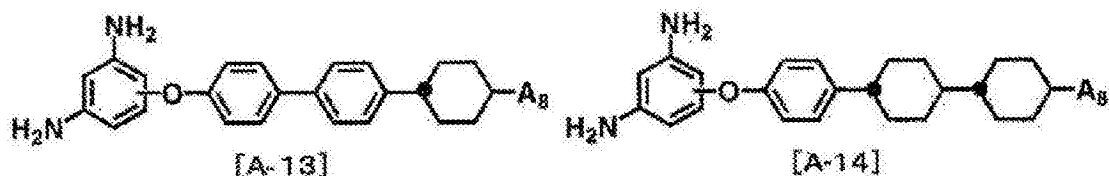
[0119]

[0120] (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 为碳数1~22的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

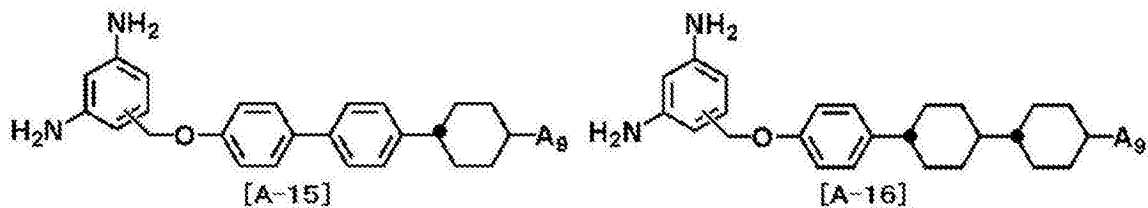
[0121]

[0122] (式[A-11]和式[A-12]中, A_6 表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 或 $-NH-$, A_7 为氟基、氰基、三氟甲烷基、硝基、偶氮基、甲酰基、乙酰基、乙酰氧基或羟基。)

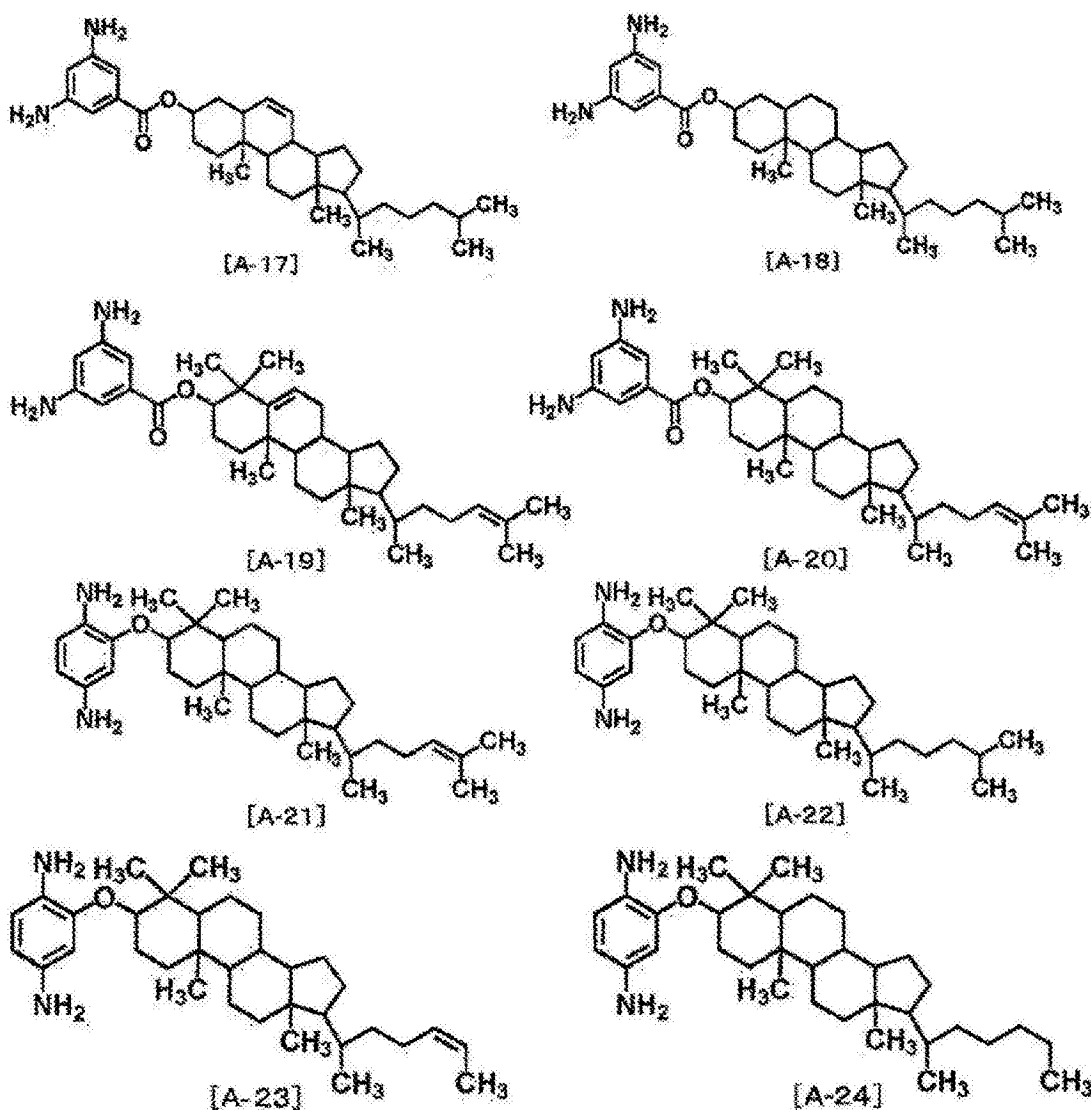
[0123]

[0124] (式[A-13]和式[A-14]中, A_8 为碳数3~12的烷基, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体。)

[0125]

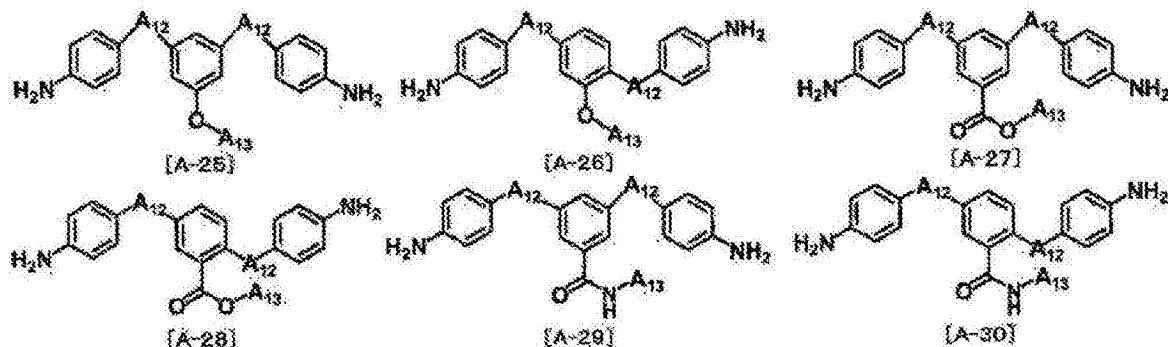


[0126] (式[A-15]和式[A-16]中, A₉为碳数3~12的烷基, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体。)



[0128] 作为式[9]所示的二胺的具体例,可列举出下述式[A-25]~式[A-30]所示的二胺,但不限于此。

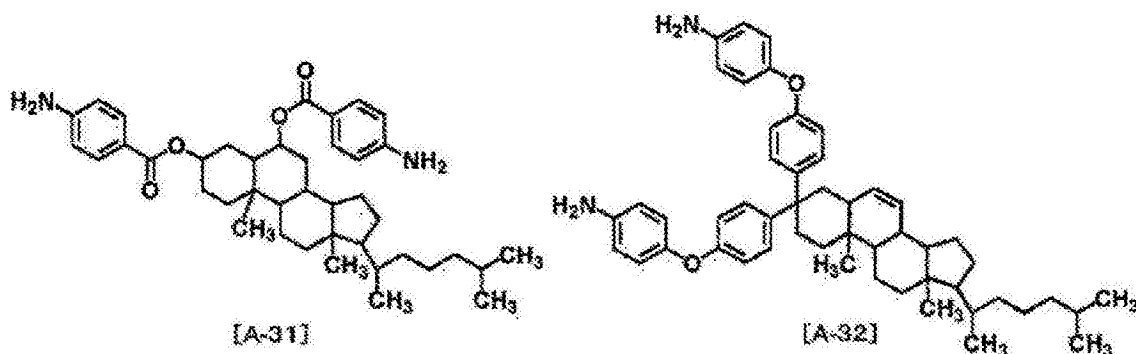
[0129]



[0130] (式[A-25]~式[A-30]中,A₁₂表示-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-或-NH-,A₁₃表示碳数1~22的烷基或含氟烷基。)

[0131] 作为式[10]所示的二胺的具体例,可列举出下述式[A-31]~式[A-32]所示的二胺,但不限于此。

[0132]



[0133] 其中,从使液晶垂直取向的能力、液晶的响应速度的观点出发,优选为[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。

[0134] 上述二胺也可以根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0135] <具有光聚合性侧链的二胺>

[0136] 本发明的液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,成为液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体的原料的二胺成分优选导入了光聚合性侧链。具有光聚合性侧链的二胺可列举出:包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和α-亚甲基-γ-丁内酯基中的至少一种、例如具有上述式[6]所示侧链的二胺。更具体而言,可列举出例如下述通式[12]所示的二胺,但不限于此。

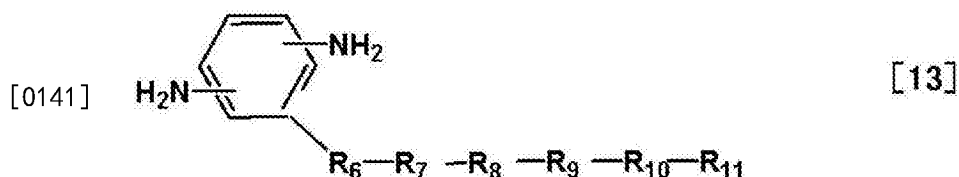


[0137] (式[12]中的R⁶、R⁷和R⁸的定义与上述式[6]相同。)

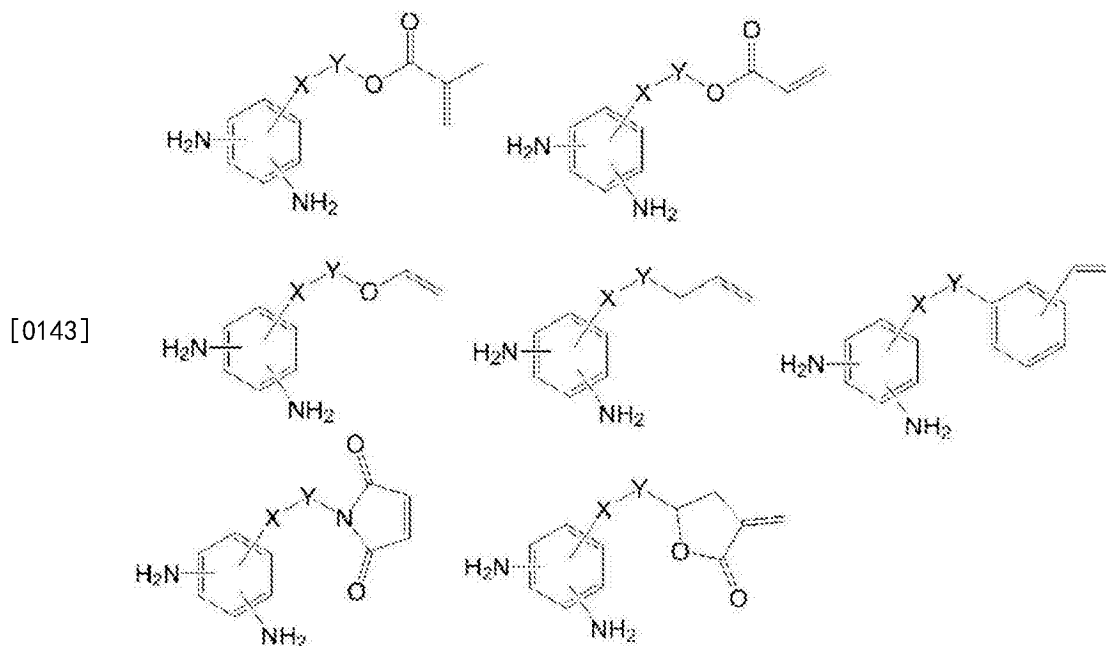
[0138] 式[12]中的两个氨基(-NH₂)的键合位置没有限定。具体而言,相对于侧链的键合基团,可列举出苯环上的2,3的位置、2,4的位置、2,5的位置、2,6的位置、3,4的位置、3,5的位置。其中,从合成聚酰胺酸时的反应性的观点出发,优选为2,4的位置、2,5的位置或3,5的位置。

位置。还考虑到合成二胺时的容易性时,更优选为2,4的位置或3,5的位置。

[0140] 作为具有包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的光聚合性侧链的二胺,具体而言,可列举出以下那样的化合物,但不限于于此。



[0142] (式中, R_6 表示选自 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 中的基团。 R_7 为由碳数1~碳数30形成的亚烷基、二价碳环或杂环,该亚烷基、二价碳环或杂环中的1个或多个氢原子任选被氟原子或有机基团取代。另外,在接下来列举的任意基团彼此不相邻的情况下, R_7 中的 $-\text{CH}_2-$ 任选被这些基团置换: $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 。 R_8 表示 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、单键中的任一者。 R_9 表示肉桂酰基。 R_{10} 为单键或者由碳数1~碳数30形成的亚烷基、二价碳环或杂环,该亚烷基、二价碳环或杂环中的1个或多个氢原子任选被氟原子或有机基团取代。另外,在接下来列举的任意基团彼此不相邻的情况下, R_{10} 中的 $-\text{CH}_2-$ 任选被这些基团置换: $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 。 R_{11} 表示选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基中的任一者的光聚合性基团。)



[0144] (X为单键或者选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 中的键合基团,Y表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。)

[0145] 上述具有包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的光聚合性侧链的二胺也可根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、光灵敏度、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶表示元件时的液晶响应速度等而使用1种或混合2种以上使用。

[0146] 另外,这种具有包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -

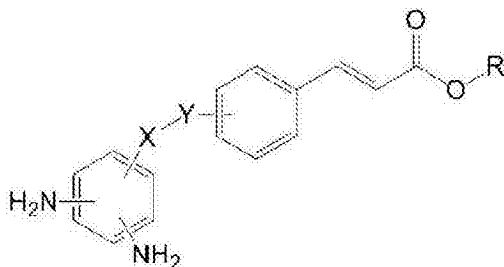
亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的光聚合性侧链的二胺优选以达到聚酰胺酸的合成中使用的二胺成分总量的10~70摩尔%的量的方式来使用,更优选为20~60摩尔%、特别优选为30~50摩尔%。

[0147] <具有光反应性基团的二胺>

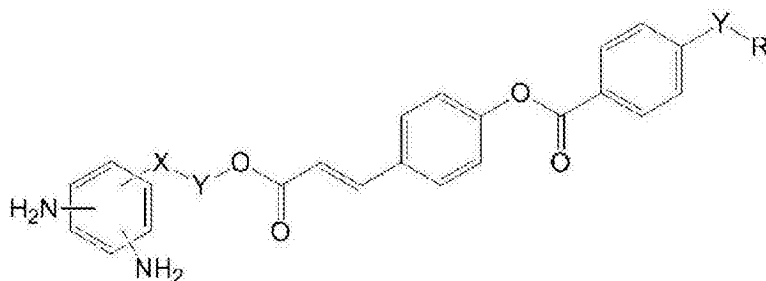
[0148] 本发明的液晶取向剂被用于通过照射偏振紫外线而制作的液晶表示元件时,成为液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体的原料的二胺成分优选导入了光反应性基团。

[0149] 使用通过照射偏振紫外线而推进光二聚化反应、光异构化反应并生成各向异性的取向处理方法时,可以将上述式[4-1]~[4-5]的结构导入至聚合物的主链或侧链。

[0150] 作为液晶取向剂中含有的聚合物而使用聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺时,存在使用主链或侧链含有上述式[4-1]~[4-5]结构的四羧酸二酐或二胺的方法,但从合成容易性的观点出发,优选使用侧链含有上述式[4-1]~[4-5]结构的二胺。需要说明的是,二胺的侧链是指从二胺的连结两个氨基的结构分枝出的结构。作为这种二胺的具体例,可列举出下述式所示的化合物,但不限于于此。

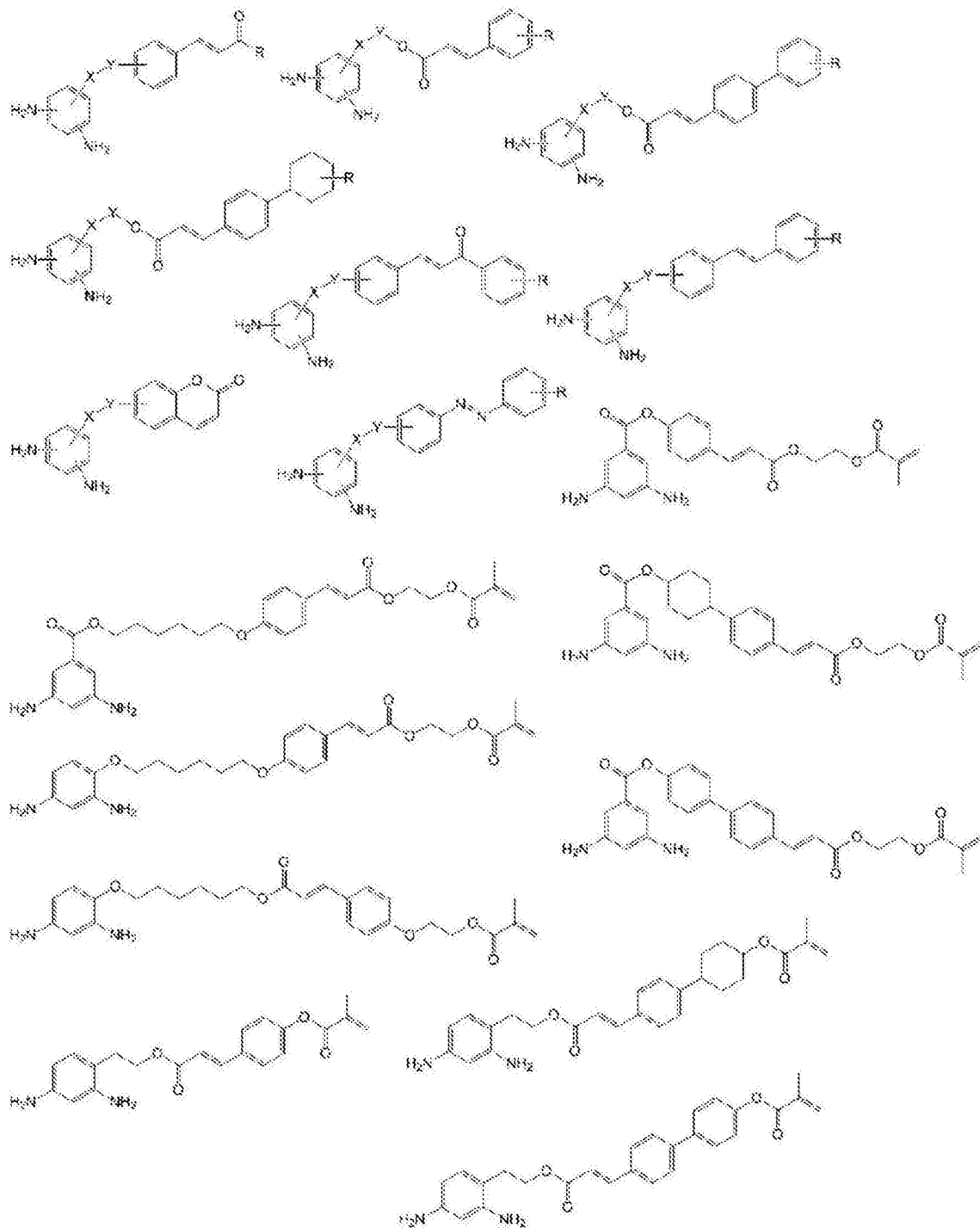


[0151]



[0152] (式中,X表示单键或者选自-O-、-COO-、-NHCO-、-NH-中的键合基团,Y表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。R表示氢原子或者未取代或被氟原子取代的碳数1~5的烷基、或者烷基醚基。)

[0153]



[0154] (式中,X表示单键或者选自-O-、-COO-、-NHCO-、-NH-中的键合基团,Y表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基.R表示氢原子或者未取代或被氟原子取代的碳数1~5的烷基、或者烷基醚基。)

[0155] <四羧酸二酐>

[0156] 为了获得本发明的液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体即聚酰胺酸,要与二胺成分发生反应的四羧酸二酐没有特别限定。以下列举出其具体例。

[0157] 作为具有脂环式结构或脂肪族结构四羧酸二酐,可列举出1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、三环[4.2.1.0^{2,5}]壬烷-3,4,7,8-四羧酸-3,4:7,8-二酐、六环[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]十六烷-4,5,11,12-四羧酸-4,5:11,12-二酐、4-(2,5-二氧杂四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐等。

[0158] 进而,在上述具有脂环式结构或脂肪族结构的四羧酸二酐的基础上,使用芳香族四羧酸二酐时,液晶取向性提高且能够降低液晶单元的蓄积电荷,故而优选。作为芳香族四羧酸二酐,可列举出苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4-二苯甲酮四羧酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐等。

[0159] 四羧酸二酐也可根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、光灵敏度、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性而使用1种或者组合两种以上使用。

[0160] 为了获得本发明的液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体即聚酰胺酸酯,要与二胺成分发生反应的四羧酸二烷基酯没有特别限定。以下列举出其具体例。

[0161] 作为脂肪族四羧酸二酯的具体例,可列举出1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二烷基酯、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二烷基酯、1,2,4,5-环己烷四羧酸二烷基酯、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二烷基酯、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二烷基酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸二烷基酯、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二烷基酯、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二烷基酯、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二烷基酯、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二烷基酯、三环[4.2.1.0^{2,5}]壬烷-3,4,7,8-四羧酸-3,4:7,8-二烷基酯、六环[6.6.0.^{12,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]十六烷-4,5,11,12-四羧酸-4,5:11,12-二烷基酯、4-(2,5-二氧杂四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸二烷基酯等。

[0162] 作为芳香族四羧酸二烷基酯,可列举出苯均四酸二烷基酯、3,3',4,4'-联苯四羧酸二烷基酯、2,2',3,3'-联苯四羧酸二烷基酯、2,3,3',4-联苯四羧酸二烷基酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二烷基酯、2,3,3',4-二苯甲酮四羧酸二烷基酯、双(3,4-二羧基苯基)醚二烷基酯、双(3,4-二羧基苯基)砜二烷基酯、1,2,5,6-萘四羧酸二烷基酯、2,3,6,7-萘四羧酸二烷基酯等。

[0163] <聚硅氧烷>

[0164] 液晶取向剂中含有的聚合物包含聚硅氧烷时,聚硅氧烷可通过使烷氧基硅烷成分在有机溶剂中发生反应(例如缩聚反应)来获得。烷氧基硅烷成分是指分子内具有1~4个烷氧基的烷氧基硅烷。例如,可通过使下述式[14]所示的烷氧基硅烷成分发生反应而得到聚硅氧烷。

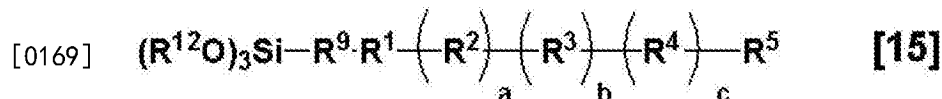
[0165]
$$R^{11}Si(OR^{12})_3 \quad [14]$$

[0166] 式[14]中, R^{11} 表示1价有机基团, R^{12} 为碳数1~5、优选1~3的烷基。 R^{12} 更优选为甲

基或乙基。

[0167] <具有垂直取向性侧链的烷氧基硅烷>

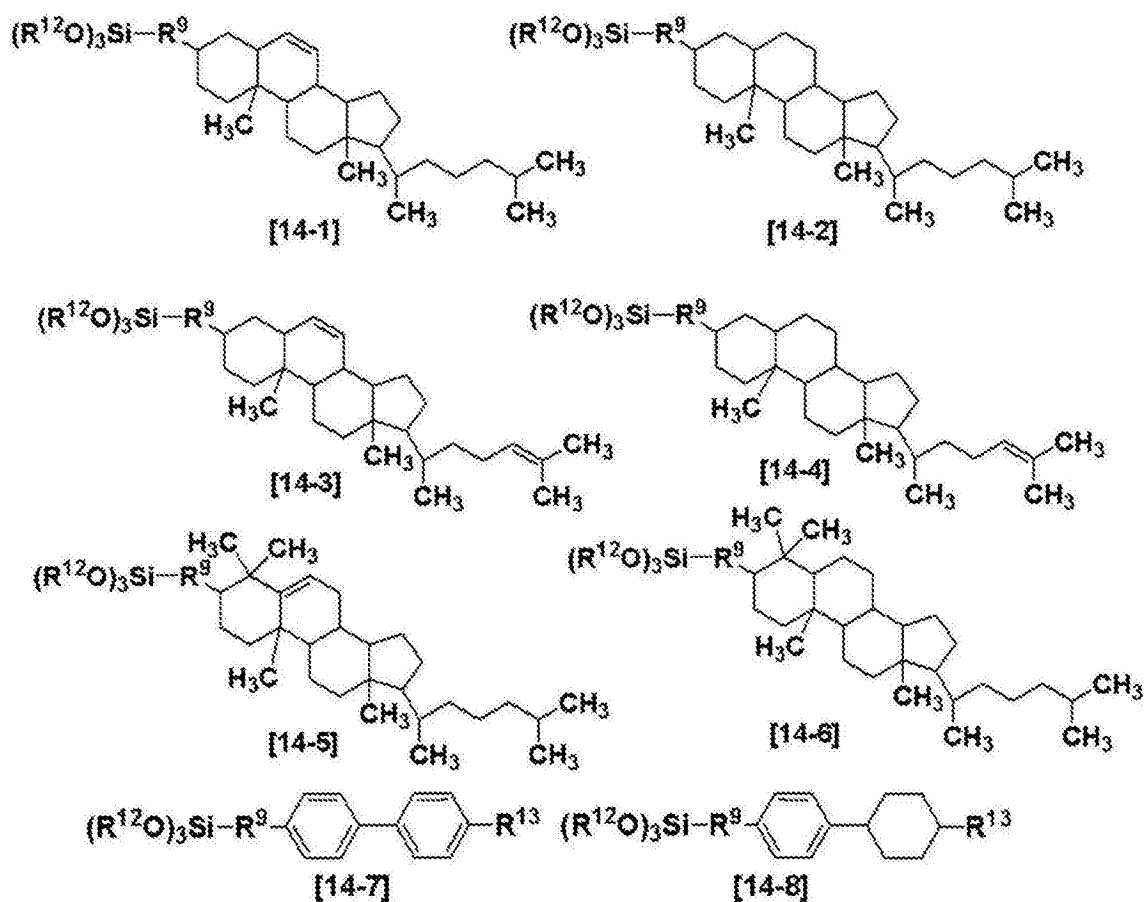
[0168] 作为具有使液晶垂直取向的侧链的烷氧基硅烷,可列举出:作为侧链而具有式[14]中的 R^{11} 为长链烷基、长链烷基的中途具有环结构和/或分枝结构的基团、类固醇基等烃基、这些基团的一部分或全部氢原子被氟原子取代的基团的烷氧基硅烷,例如具有上述式[5]所示侧链的二胺。更具体而言,可列举出例如具有氢原子任选被氟取代的碳数8~30的烃基等的二胺、下述式[15]所示的烷氧基硅烷,但不限于此。



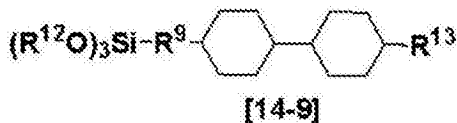
[0170] (式[15]中的a、b、c、 $R^1 \sim R^5$ 的定义与上述式[5]相同。式[15]中, R^9 表示单键或 $-(CH_2)_nO-$ (n为碳原子数0~5的烷基), R^{12} 表示碳数1~5、优选1~3的烷基。)

[0171] 此处,以下作为式[14]所示的具备垂直取向性侧链结构的烷氧基硅烷的具体例,可列举出式[14-1]~[14-13],但不限于此。需要说明的是,下述式[14-1]~[14-13]中的 R^{12} 与式[14]中的 R^{12} 相同, R^9 与式[15]中的 R^9 相同。

[0172]

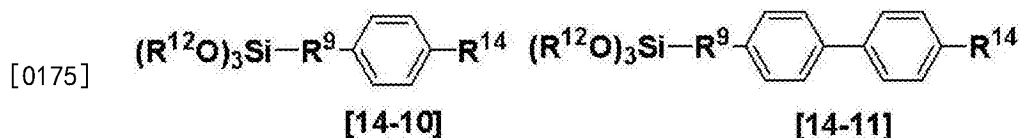


[0173]

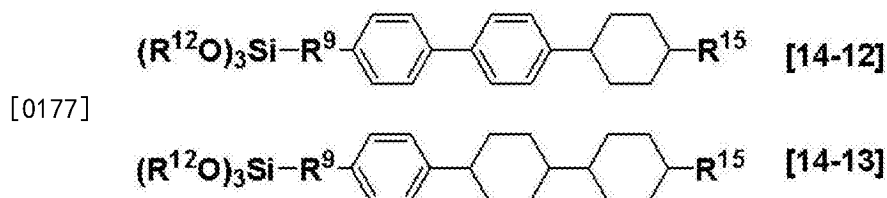


[0174] (式[14-7]~式[14-9]中, R^{13} 为碳数1~22的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧

基。)



[0176] (式[14-10]和式[14-11]中, R^{14} 为氟基、氰基、三氟甲基、硝基、偶氮基、甲酰基、乙酰基、乙酰氧基或羟基。)



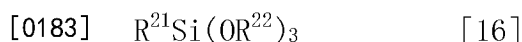
[0178] (式[14-12]和式[14-13]中, R^{15} 为碳数3~12的烷基, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体。)

[0179] 式[14]所示的烷氧基硅烷可根据制成硅氧烷聚合物(聚硅氧烷)时在溶剂中的溶解性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、光灵敏度、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶表示元件时的液晶响应速度等而使用1种或混合2种以上使用。另外,也可以与含有碳数10~18的长链烷基的烷氧基硅烷进行组合使用。

[0180] 像这样,式[14]所示的烷氧基硅烷可通过例如日本特开昭61-286393号公报中记载的公知方法来制造。

[0181] <具有光聚合性侧链的烷氧基硅烷>

[0182] 另外,作为用于获得聚硅氧烷的烷氧基硅烷成分,也可以使用例如下述式[16]所示那样的具有光聚合性基团的烷氧基硅烷。

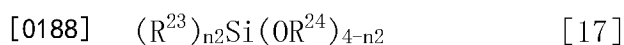


[0184] 式[16]中, R^{21} 是氢原子被丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基或苯乙烯基取代的烷基。被取代的氢原子为1个以上,优选为1个。烷基的碳数优选为1~30,更优选为1~20。进一步优选为1~10。 R^{22} 为碳数1~5的烷基,优选为碳数1~3,特别优选为碳数1~2。

[0185] 列举出式[16]所示的烷氧基硅烷的具体例,但不限于于这些。例如为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基三乙氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷。

[0186] <其它的烷氧基硅烷>

[0187] 进而,作为用于获得聚硅氧烷的烷氧基硅烷成分,还可以使用例如下述式[17]所示的烷氧基硅烷。



[0189] 式[17]所示的烷氧基硅烷的 R^{23} 是氢原子,或者氢原子任选被杂原子、卤原子、氨基、环氧丙氧基、巯基、异氰酸酯基、脲基取代的碳数1~10的烃基,优选为氨基、缩水甘油

基、脲基。 R^{24} 为碳数1~5、优选1~3的烷基, n_2 表示0~3、优选0~2的整数。

[0190] 列举出这种式[17]所示的烷氧基硅烷的具体例,但不限于于此。例如可列举出3-(2-氨基乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基丙基)三乙氧基硅烷、2-氨基乙基氨基甲基三甲氧基硅烷、2-(2-氨基乙基氨基丙基)三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、溴丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、 γ -脲丙基三乙氧基硅烷、 γ -脲丙基三甲氧基硅烷和 γ -脲丙基三丙氧基硅烷等。

[0191] 式[17]所示的烷氧基硅烷中, n_2 为0的烷氧基硅烷为四烷氧基硅烷。四烷氧基硅烷容易与上述式[14]~式[16]所示的烷氧基硅烷发生缩聚反应,因此对于获得聚硅氧烷而言是优选的。

[0192] 作为这种式[17]中的 n_2 为0的烷氧基硅烷,更优选为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷或四丁氧基硅烷,特别优选为四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。

[0193] 获得液晶取向剂中含有的聚硅氧烷的方法没有特别限定,例如可以使含有上述式[14]~式[17]所示的烷氧基硅烷的烷氧基硅烷成分在有机溶剂中发生反应(例如缩聚反应)来获得。通常,聚硅氧烷通过将这种烷氧基硅烷成分缩聚并制成均匀溶解于有机溶剂的溶液来获得。需要说明的是,含有上述式[14]~[17]等的烷氧基硅烷的烷氧基硅烷成分中的烷氧基硅烷的配混比例没有特别限定。

[0194] 作为为了获得聚硅氧烷而将烷氧基硅烷进行缩聚的方法,可列举出例如使烷氧基硅烷在醇或二醇等有机溶剂中进行水解·缩合的方法。此时,水解·缩合反应可以是部分水解和完全水解中的任一者。

[0195] 液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,如上说明的聚硅氧烷的侧链可以具有使液晶垂直取向的基团,侧链还可以具有光聚合性基团。另外,液晶取向剂被用于水平取向方式的液晶表示元件时,如上说明的聚硅氧烷可以具有光反应性基团。因此,对于作为单体的烷氧基硅烷成分而言,优选的是,向侧链导入使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团,向主链或侧链导入光反应性基团。这种具有使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团或光反应性基团的聚硅氧烷作为用于获得表现出液晶取向固定化能力的液晶取向膜的聚合物是有用的。

[0196] <聚(甲基)丙烯酸酯>

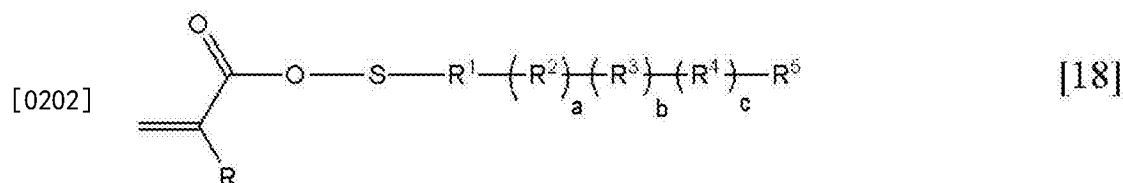
[0197] 液晶取向剂中含有的聚合物包含聚(甲基)丙烯酸酯时,聚(甲基)丙烯酸酯可通过使丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物等的单体与聚合引发剂等发生聚合反应来获得。

[0198] 作为丙烯酸酯化合物,可列举出例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、丙烯酸2-丙基-2-金刚烷酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯和丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯等。

[0199] 作为甲基丙烯酸酯化合物,可列举出例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒎酯、甲基丙烯酸蒎基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸2-丙基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯和甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯等。

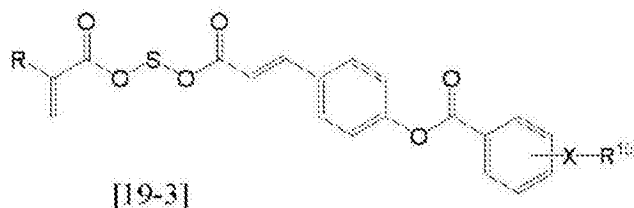
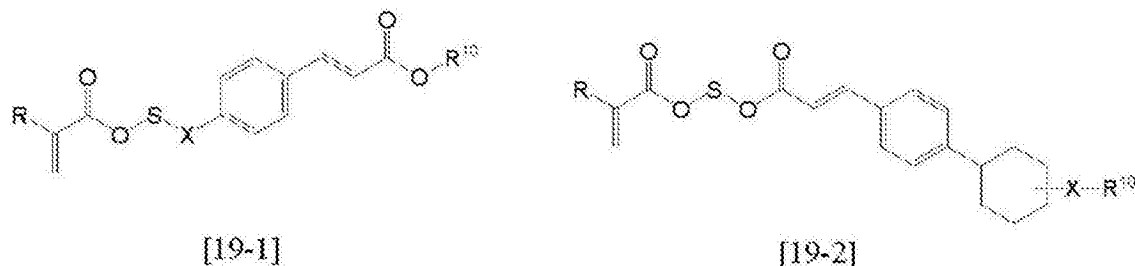
[0200] 关于如上说明的聚(甲基)丙烯酸酯,液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,侧链可以具有使液晶垂直取向的基团,侧链还可以具有光聚合性基团。另外,液晶取向剂被用于水平取向方式的液晶表示元件时,可以具有光反应性基团。因此,对于作为单体的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物等而言,优选的是,向侧链导入使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团,向主链或侧链导入光反应性基团。这种具有使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团或光反应性基团的聚(甲基)丙烯酸酯作为用于获得表现出液晶取向固定化能力的液晶取向膜的聚合物是有用的。

[0201] 此处,作为具有侧链的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物,可列举出例如具有上述式[5]所示侧链的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物。更具体而言,可列举出例如下述式[18]和下述式[19-1]~[19-3]所示的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物,但不限于此。



[0203] (式[18]中的a、b、c、R¹~R⁵的定义与上述式[5]相同。R为氢原子或甲基,S为碳原子数2~11的亚烷基。)

[0204]



[0205] (R为氢原子或甲基,S为碳原子数2~11的亚烷基,X为醚键、酯键、酰胺键,R¹⁰为氢原子或者未取代或被氟原子取代的碳数1~5的烷基。)

[0206] <溶剂>

[0207] 本发明的液晶取向剂中含有的溶剂只要是均匀溶解液晶取向剂中含有的上述聚合物、上述聚合性化合物的溶剂就没有特别限定。若列举出其具体例,作为聚合物而使用聚酰亚胺前体、聚酰亚胺时,可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基砷、 γ -丁内酯、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。另外,作为聚合物而使用聚硅氧烷时,而列举出例如乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇化合物,N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺化合物等。另外,作为聚合物而使用聚(甲基)丙烯酸酯时,可列举出例如醇化合物、酮化合物、酰胺化合物或酯化合物、或者其它的非质子性化合物等。它们可以使用1种或者混合使用2种以上。另外,即使是单独存在时无法均匀溶解聚合物、聚合性化合物的溶剂,只要在聚合物、聚合性化合物不会析出的范围内,则也可以混合至上述有机溶剂中。

[0208] 本发明的液晶取向剂中,除了用于溶解聚合物、聚合性化合物的溶剂之外,还可以含有用于提高将液晶取向剂涂布于基板时的涂膜均匀性的溶剂。所述溶剂通常可以使用表面张力比上述有机溶剂低的溶剂。若列举出其具体例,则可列举出乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、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、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙醚-2-乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、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、乳酸异戊酯等。这些溶剂可以组合使用两种以上。

[0209] 本发明的液晶取向剂中,除了上述之外,只要在不损害本发明效果的范围内,也可以添加前述聚合物以外的聚合物、用于变更液晶取向膜的介电常数和/或导电性等电特性的介电体或导电物质、用于提高液晶取向膜与基板的密合性的硅烷偶联剂、用于在涂布液晶取向剂时提高膜厚均匀性和/或表面平滑性的化合物、用于在制成液晶取向膜时提高膜硬度和/或致密度的交联性化合物、以及用于在烧成涂膜时高效推进聚酰亚胺前体的酰亚胺化的酰亚胺化促进剂等。

[0210] 作为提高膜厚均匀性、表面平滑性的化合物,可列举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。更具体而言,可列举出例如Eftop EF301、EF303、EF352(Tohkem products Corporation制),Megafac F171、F173、R-30(大日本油墨株式会社制),Fluorad FC430、FC431(Sumitomo 3M Limited制),AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子株式会社制)等。使用这些表面活性剂时,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。

[0211] 作为使液晶取向膜与基板的密合性提高的化合物的具体例,可列举出含官能性硅烷的化合物、含环氧基的化合物等。可列举出例如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-脲丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、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(氧亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-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'-四缩水甘油基间苯二甲胺、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。另外,为了进一步提高液晶取向膜的膜强度,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)双酚等苯酚化合物。使用这些化合物时,相对于液晶取向剂中含有的聚合物的总量100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为1~20质量份。

[0212] <液晶取向膜>

[0213] 本发明的液晶表示元件中使用的液晶取向膜可通过将上述液晶取向剂涂布于基板,根据需要进行干燥后,对烧成而得到的涂膜面进行取向处理来获得。

[0214] 作为涂布液晶取向剂的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,可以使用玻璃基板、氮化硅基板、丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等,从简化工艺的观点出发,优选使用形成有用于驱动液晶的ITO(氧化铟锡,Indium Tin Oxide)电极等的基板。另外,在反射型的液晶表示元件中,若仅是单侧基板,则也可以使用硅晶片等不透明的物质,此时的电极也可以使用铝等会反射光的材料。

[0215] 液晶取向剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常为利用丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷、或者喷墨法等进行的方法。作为其它的涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法或喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0216] 将液晶取向剂涂布在基板上,然后利用热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热手段,根据液晶取向剂中使用的溶剂,以30~300℃、优选以30~250℃的温度使溶剂蒸发,从而能够制成液晶取向膜。烧成后的液晶取向膜的厚度过厚时,在液晶表示元件的耗电方面变得不利,厚度过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此,优选为5~300nm、更优选为10~100nm。

[0217] <垂直取向方式的液晶表示元件>

[0218] 本发明的垂直取向方式的液晶表示元件可通过在得到带含有聚合性化合物的液晶取向膜的基板后,用已知的方法制作液晶单元来获得。具体而言,通过将液晶取向剂涂布在2片基板上并烧成来形成液晶取向膜,以该液晶取向膜相对的方式配置2片基板,向该2片基板之间注入包含液晶的液晶组合物,从而形成液晶层。并且,通过对液晶层和液晶取向膜一边施加电压一边照射紫外线,从而能够得到具备液晶单元的垂直取向方式的液晶表示元件。需要说明的是,液晶组合物可以含有聚合性化合物。

[0219] 通过一边施加电压一边照射紫外线的工序,聚合性化合物所具有的聚合性不饱和键合基团发生光聚合或光交联反应,从而控制液晶层的分子取向状态。由此,位于液晶取向

膜表面的液晶的取向即使不进行刷磨处理,也会在自垂直方向略微倾斜的状态下得以固定。

[0220] <水平取向方式的液晶表示元件>

[0221] 水平取向方式的液晶表示元件是指相对于基板沿着水平方向(横向)施加电场从而对液晶分子进行转换的方式的液晶表示元件。本发明的IPS方式、FFS方式等水平取向方式的液晶表示元件可如下获得:得到带含有聚合物化合物的液晶取向膜的基板后,用已知的方法制作液晶单元来获得。具体而言,通过将液晶取向剂涂布在2片基板上并烧成,根据需要进行刷磨处理后,照射偏振紫外线,从而形成液晶取向膜。接着,以液晶取向膜相对的方式配置2片基板,向该2片基板之间注入包含液晶的液晶组合物,从而形成液晶层。并且,通过对液晶层和液晶取向膜照射偏振紫外线,能够得到具备液晶单元的水平取向方式的液晶表示元件。需要说明的是,液晶组合物可以含有聚合性化合物。

[0222] 通过对液晶层和液晶取向膜照射紫外线的工序、即制作元件后从元件的外侧照射紫外线的工序,聚合性化合物中具有聚合性不饱和键合基团会发生光聚合、光交联等光反应。由此,位于液晶取向膜表面的液晶在沿着水平方向取向的条件下得以固定。

[0223] 上述本发明的垂直取向方式、水平取向方式的液晶表示元件具备由含有聚合性化合物的液晶取向剂得到的液晶取向膜。液晶取向剂中的聚合性化合物如上所述具有形成氢键的官能团,因此,液晶取向膜中、液晶取向剂中借助氢键形成二聚物。进而,本发明中使用的聚合性化合物具有刚直的芳香环,因此,形成氢键的官能团借助氢键形成介晶结构。该介晶结构通过氢键而疑似地呈现巨大的介晶结构,紫外区域的长波长侧具有吸收,因此,光灵敏度提高。因此,如后述实施例所示那样,具备这种液晶取向膜的液晶表示元件的光灵敏度提高,即使是长波长侧的紫外光,响应速度也充分变快,且取向固定化能力变得优异。

[0224] 实施例

[0225] 以下,基于实施例进一步进行详述,但本发明完全不限于该实施例。

[0226] 下述液晶取向剂的制备中使用的简称如下所示。

[0227] <液晶取向剂的制备>

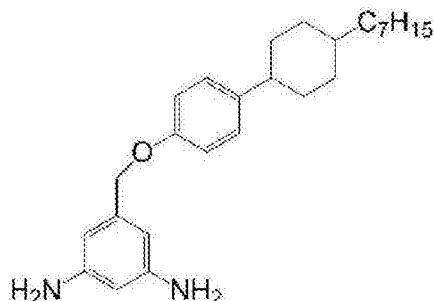
[0228] BODA:双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

[0229] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0230] DBA:3,5-二氨基苯甲酸

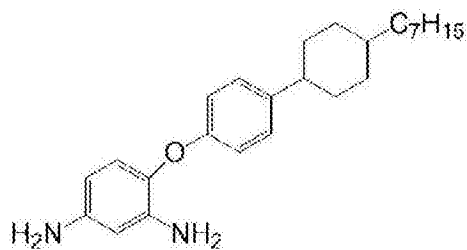
[0231] m-PCH7:下述式所示的1,3-二氨基-5-((4-(4-庚基环己基)苯氧基)甲基)苯

[0232]



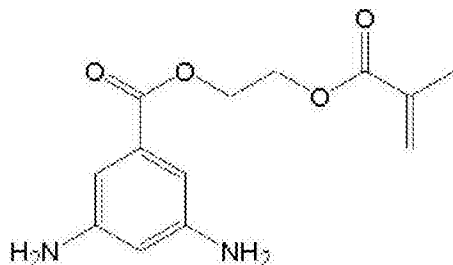
[0233] PCH7:下述式所示的1,3-二氨基-4-[4-(4-庚基环己基)苯氧基]苯

[0234]



[0235] BEM-S:下述式所示的2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-3,5-二氨基苯甲酸酯

[0236]



[0237] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

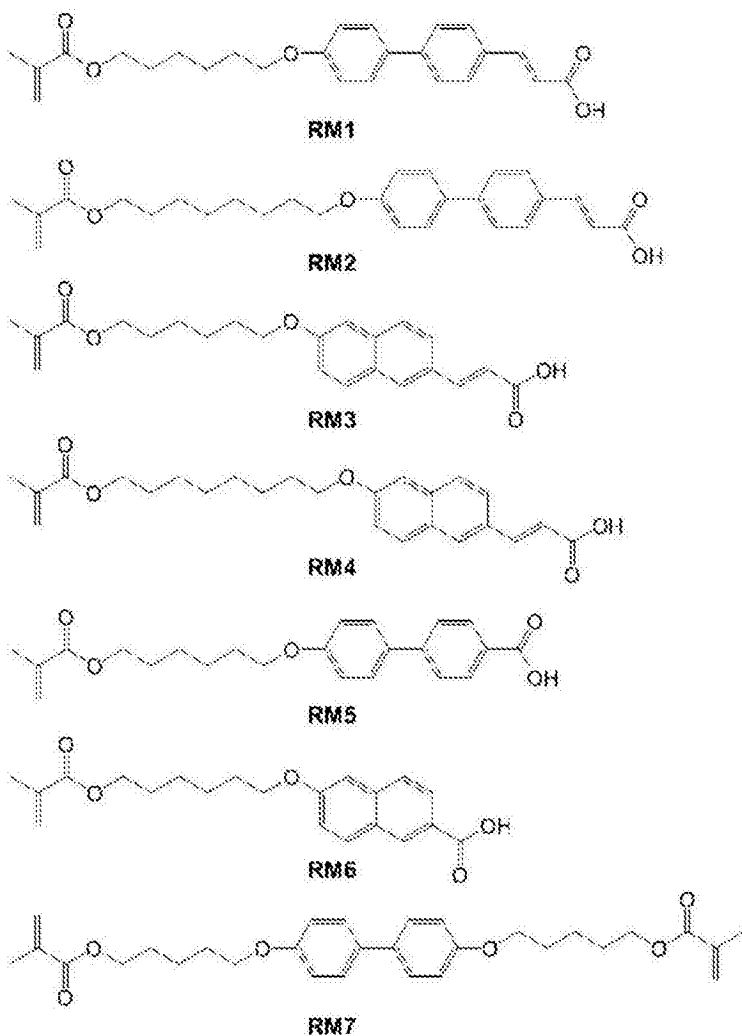
[0238] BCS:丁基溶纤剂

[0239] <添加剂>

[0240] 3AMP:3-吡啶甲基胺

[0241] <聚合性化合物>

[0242] 添加至液晶取向剂中的聚合性化合物[RM1]~[RM7]为以下的结构。需要说明的是,聚合性化合物[RM1]~[RM6]与上述式[2-1]~[2-6]的聚合性化合物相同。

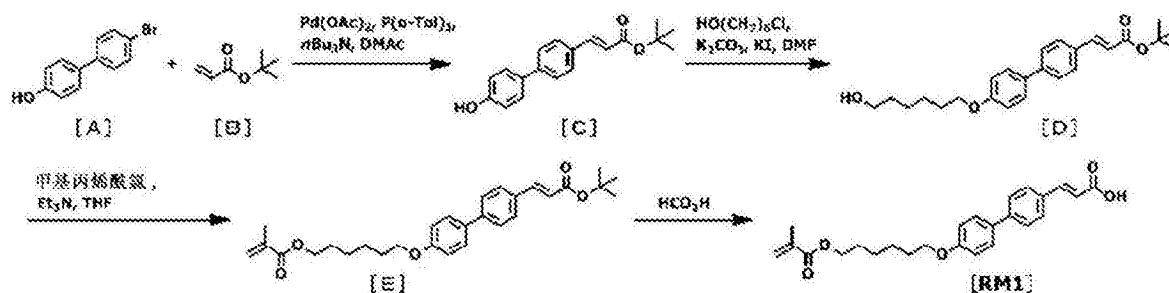


[0243]

[0244] <合成例1>

[0245] 聚合性化合物[RM1]的合成

[0246]



[0247] 向3L四口烧瓶中添加4-溴-4'-羟基联苯[A](150g、0.60mol)、丙烯酸叔丁酯[B](162g、1.3mol)、醋酸钯(2.7g、12mmol)、三(邻甲苯基)膦(7.3g、24mmol)、三丁胺(334g、1.8mol)、N,N-二甲基乙酰胺(以下简称为DMAc)(750g),以100℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液冷却至室温附近,并注入1M盐酸水溶液1.8L。向其中添加醋酸乙酯(1L),通过分液操作去除水层。将有机层用10%盐酸水溶液1L清洗2次,并用饱和食盐水1L清洗3次后,将有机层用硫酸镁干燥。其后,过滤并用蒸发器蒸馏去除溶剂,从而得到油状化合物形式的化合物[C]174g(收率为98%)。

[0248] 化合物[C]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0249] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 9.68(1H, s), 7.72(2H, d), 7.63(2H, d), 7.59-7.55(9H, m), 6.87-6.85(2H, m), 1.44(9H, s).

[0250] 向具备机械搅拌器、搅拌叶片的2L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[C](174g、0.59mol)、6-氯-1-己醇(96.7g、0.71mol)、碳酸钾(163g、1.2mol)、碘化钾(9.8g、59mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(以下简称为DMF)(1600g),以80℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液冷却至室温附近,向反应溶液中注入蒸馏水2L。对析出的固体进行过滤后,注入至甲醇/蒸馏水(1:1)溶液,再次过滤。通过对所得固体进行减压干燥,从而得到化合物[D]221g(收率为95%)。

[0251] 化合物[D]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0252] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.61(1H, d), 7.56-7.52(6H, m), 6.98-6.95(2H, m), 6.38(1H, d), 4.02(2H, t), 3.67(2H, t), 1.84-1.44(17H, m).

[0253] 向3L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[D](221g、0.56mol)、三乙胺(67.7g、0.67mol)、四氢呋喃(以下简称为THF)(1800g),将反应溶液冷却。一边注意不使内部温度超过10℃,一边向其中滴加甲基丙烯酰氯(70.0g、0.67mmol)的THF(200g)溶液。滴加结束后,使反应溶液为23℃并进一步进行反应。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,向反应溶液中注入蒸馏水6L,添加醋酸乙酯2L,用分液操作去除水层。其后,依次用5%氢氧化钾水溶液、1M盐酸水溶液、饱和食盐水清洗有机层,将有机层用硫酸镁进行干燥。其后,过滤并用蒸发器蒸馏去除溶剂,从而得到粗产物。将所得粗产物用2-丙醇(以下简称为IPA)100g进行清洗,过滤并干燥,从而得到化合物[E]127g(收率为49%)。

[0254] 化合物[E]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0255] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.73(2H, d), 7.70-7.63(4H, m), 7.58(1H, d), 7.02-7.00(2H, m), 6.53(1H, d), 6.03-6.02(1H, m), 5.67-5.66(1H, m), 4.11(2H, t), 4.00(2H, t), 1.88-1.87(3H, m), 1.79-1.25(17H, m).

[0256] 向1L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[E](81g、0.17mol)、甲酸(400g),以40℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,向反应溶液中注入蒸馏水3L并过滤。将所得固体用甲醇200g进行清洗,并使固体干燥,从而得到聚合性化合物[RM1]56g(收率为79%)。

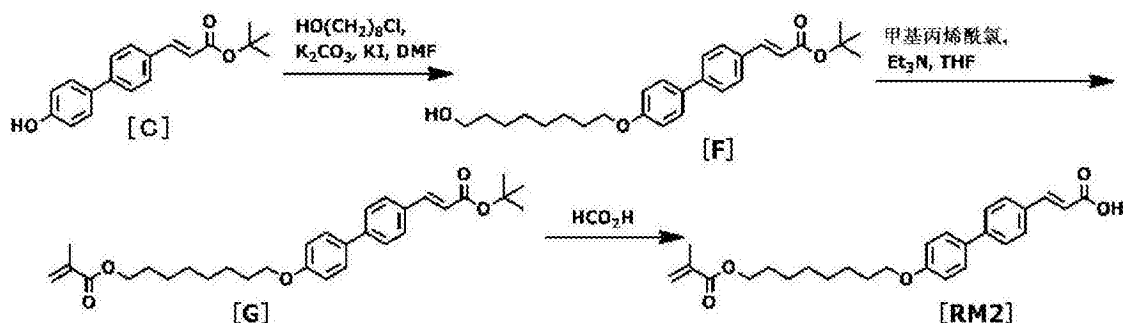
[0257] 聚合性化合物[RM1]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0258] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.81(1H, d), 7.60(4H, s), 7.55(2H, d), 6.97(2H, d), 6.47(2H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.52(1H, m), 4.17(2H, t), 4.00(2H, t), 1.95-1.94(2H, m), 1.85-1.82(3H, m), 1.75-1.71(2H, m), 1.55-1.48(4H, m).

[0259] <合成例2>

[0260] 聚合性化合物[RM2]的合成

[0261]



[0262] 将合成聚合性化合物[RM1]的中间体即化合物[D]时使用的6-氯-1-己醇变更成8-氯-1-己醇,除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而得到聚合性化合物[RM2]40.82g。

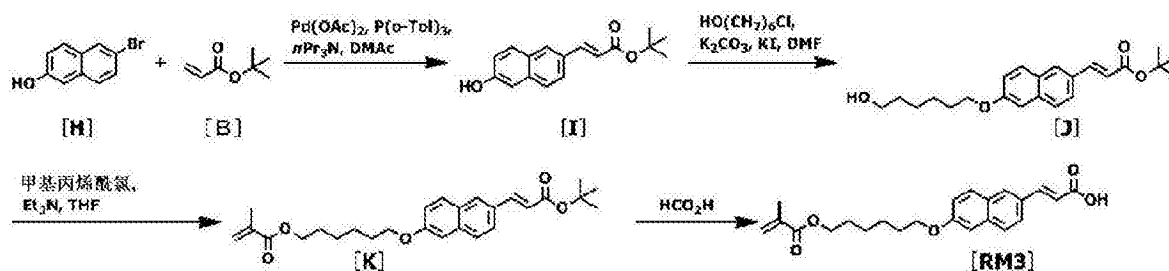
[0263] 聚合性化合物[RM2]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0264] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.70-7.56(7H, m), 6.97(2H, d), 6.51(1H, d), 5.98(1H, s), 5.62(1H, s), 4.04(2H, t), 3.94(2H, t), 1.83(3H, s), 1.70-1.10(12H).

[0265] <合成例3>

[0266] 聚合性化合物[RM3]的合成

[0267]



[0268] 向2L四口烧瓶中添加6-溴-2-萘酚[H](150g、672mmol)、丙烯酸叔丁酯[B](103.4g、807mmol)、醋酸钯(3.02g、13.5mmol)、三(邻甲苯基)膦(8.19g、26.9mmol)、三丙胺(289.0g、2.02mol)、DMAc(700g),以100℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液冷却至室温附近,并注入至1M盐酸水溶液3L。向其中添加醋酸乙酯(2L),通过分液操作去除水层。将有机层用10%盐酸水溶液1L清洗2次,并用饱和食盐水1L清洗3次后,将有机层用硫酸镁干燥。其后,过滤并用蒸发器蒸馏去除溶剂,从而得到化合物[I]181g(收率为99%)。

[0269] 化合物[I]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0270] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 10.01(1H, s), 8.04(1H, s), 7.81-7.74(2H, m), 7.70-7.63(2H, m), 7.14-7.10(2H, m), 6.54(1H, d), 1.51-1.48(9H, m)。

[0271] 向具备机械搅拌器、搅拌叶片的2L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[I](181g、672mmol)、6-氯-1-己醇(110.2g、806mmol)、碳酸钾(111.5g、806mmol)、碘化钾(1.12g、6.7mmol)、DMF(900g),以80℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,向反应溶液中注入蒸馏水2L,添加醋酸乙酯(2L),通过分液操作去除水层。其后,将有机层用饱和食盐水(1L)清洗2次,用硫酸镁使有机层干燥,过滤后蒸馏去除溶剂,从而得到粗产物。将所得粗产物用醋酸乙酯/己烷混合溶剂进行重结晶,从而得到化合物[J]185g(收率为74%)。

[0272] 化合物[J]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0273] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.06(1H, s), 7.80(1H, d), 7.77-7.76(2H, m), 7.62(1H, d), 7.34(1H, d), 7.15(1H, dd), 6.53(1H, d), 4.34(1H, t), 4.05(2H, t), 3.39-3.33(2H, m), 1.73(2H, t), 1.46-1.31(15H, m)。

[0274] 向3L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[J](130.5g、352mmol)、三乙胺(42.76g、423mmol)、THF(950g), 冷却反应溶液。一边注意不使内部温度超过10℃, 一边向其中滴加甲基丙烯酰氯(44.2g、423mmol)的THF(100g)溶液。滴加结束后, 使反应溶液为23℃并进一步进行反应。用HPLC进行反应追踪, 确认反应结束后, 向反应溶液中注入蒸馏水6L, 添加醋酸乙酯2L, 用分液操作去除水层。其后, 依次用5%氢氧化钾水溶液、1M盐酸水溶液、饱和食盐水清洗有机层, 将有机层用硫酸镁进行干燥。其后, 过滤并用蒸发器蒸馏去除溶剂, 从而得到化合物[K]140.9g(收率为92%)。

[0275] 化合物[K]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0276] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.09(1H, s), 7.83(1H, d), 7.80-7.79(2H, m), 7.66(1H, d), 7.33(1H, d), 7.18(1H, dd), 6.57(1H, d), 6.02-6.01(1H, m), 5.66-5.65(1H, m), 4.12-4.06(4H, m), 1.88-1.87(3H, m), 1.84-1.42(15H, m)。

[0277] 向3L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[K](140.9g、321mmol)、甲酸(700g), 以40℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪, 确认反应结束后, 向反应溶液中注入蒸馏水4.5L并过滤。将所得固体用IPA/己烷混合溶剂进行清洗, 并使固体干燥, 从而得到聚合性化合物[RM3]95.9g(收率为78%)。

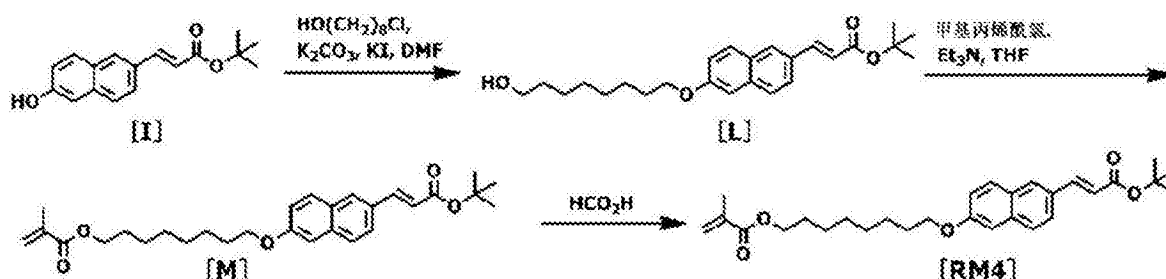
[0278] 聚合性化合物[RM3]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0279] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.4(1H, brs), 8.10(1H, s), 7.84(1H, d), 7.81-7.80(2H, m), 7.70(1H, d), 7.35(1H, d), 7.19(1H, dd), 6.59(1H, d), 6.03-6.02(1H, m), 5.67-5.65(1H, m), 4.13-4.07(4H, m), 1.88-1.87(3H, m), 1.83-1.41(8H, m)。

[0280] <合成例4>

[0281] 聚合性化合物[RM4]的合成

[0282]



[0283] 将合成聚合性化合物[RM3]的中间体即化合物[J]时使用的6-氯-1-己醇变更成8-氯-1-己醇, 除此之外, 进行与实施例1相同的操作, 从而得到聚合性化合物[RM4]171g。

[0284] 聚合性化合物[RM4]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0285] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, δ ppm): 12.4(1H, brs), 7.94-7.88(2H, m), 7.77-7.71(2H, m), 7.70-7.63(1H, m), 7.17(1H, dd), 7.12-7.11(1H, m), 6.51(1H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.55-5.54(1H, m), 4.17-4.06(4H, m), 1.95-1.94(3H, m), 1.87-1.40(12H, m)。

[0286] <合成例5>

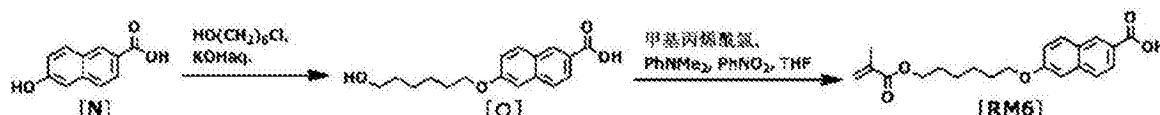
[0287] 将公知的下述式所示的聚合性化合物作为聚合性化合物[RM5]。



[0289] <合成例6>

[0290] 聚合性化合物[RM6]的合成

[0291]



[0292] 向2L四口烧瓶中添加6-羟基-2-萘羧酸[N](300g、1.59mol)、氢氧化钾(205g、3.66mol)、蒸馏水(1200g),以100℃进行加热搅拌。向其中滴加6-氯-1-己醇(261g、1.91mol)。滴加结束后,用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液冷却至室温附近,然后向冰水(3L)中注入反应溶液,添加35%盐酸进行中和。其后,将所析出的固体进行过滤,用蒸馏水进行清洗后,对固体进行减压干燥,从而得到化合物[O]275g(收率为60%)。

[0293] 化合物[O]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0294] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.53-8.52(1H, m), 8.06-7.87(3H, m), 7.40(1H, d), 7.27-7.23(1H, m), 4.32(1H, t), 4.12(2H, m), 3.44-3.33(2H, m), 1.82-1.76(2H, m), 1.51-1.3(6H)。

[0295] 向2L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[O](50.00g、173mmol)、二甲氨基苯酚(46.23g、382mmol)、硝基苯(2.13g、17.3mmol)、THF(500g)并用氮气置换后,在加热回流下进行搅拌。向其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯(38.1g、361mmol)的THF(100g)溶液。滴加结束后,用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液冷却至室温。其后,向1M盐酸水溶液3L中注入反应溶液,对所析出的固体进行过滤,从而得到粗产物。接着,将所得粗产物用乙醇/己烷混合溶剂清洗,接着用丙酮清洗,然后进行减压干燥,从而得到聚合性化合物[RM6]38.4g(收率为62%)。

[0296] 聚合性化合物[RM6]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0297] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.63(1H, s), 8.08(1H, dd), 7.87(1H, d), 7.76(1H, d), 7.22-7.19(1H, m), 7.16-7.15(1H, m), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.54(1H, m), 4.20-4.10(4H, m), 1.97-1.95(3H, m), 1.92-1.85(2H, m), 1.78-1.71(2H, m), 1.60-1.47(4H, m)。

[0298] <合成例7>

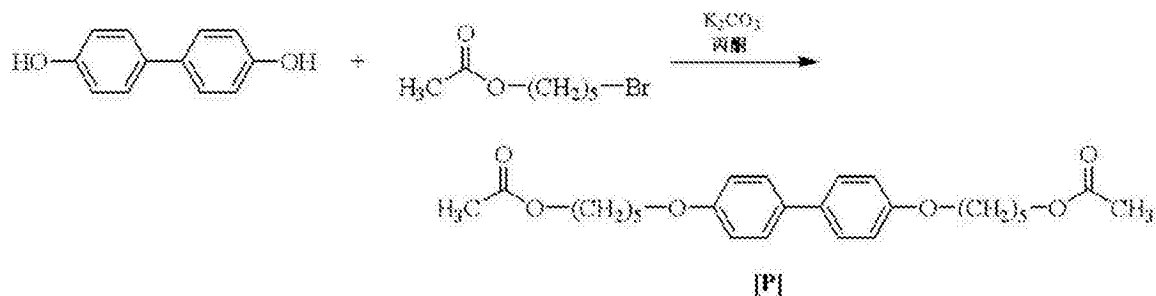
[0299] 聚合性化合物[RM7]的合成

[0300] 向附带冷凝管的500mL茄型烧杯中添加联苯酚14.9g(80.0mmol)、5-溴戊基乙酸酯35g(167.0mmol)、碳酸钾41.5g(300mmol)和丙酮250mL而制成混合物,一边以60℃的温度搅拌48小时一边使其反应。反应结束后,将反应液注入至纯水600mL中,得到白色固体的化合物[P]33.6g(收率为95%)。

[0301] 化合物[P]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0302] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$) δ : 1.57(m, 4H), 1.74(m, 4H), 1.86(m, 4H), 2.06(s, 6H), 4.02(t, 4H), 4.12(t, 4H), 6.95(d, 4H), 7.47(d, 4H)。

[0303]

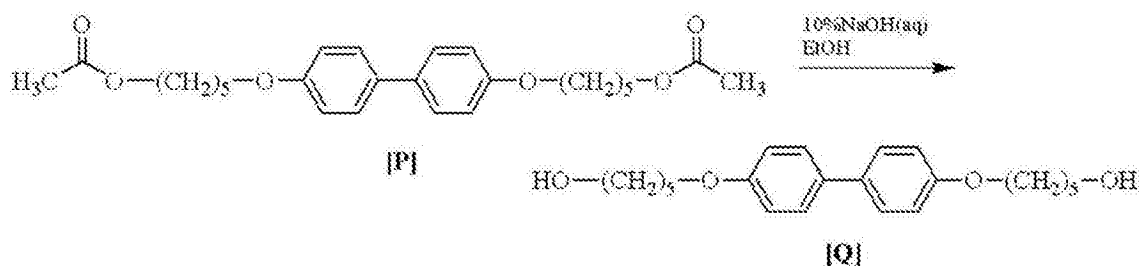


[0304] 向附带冷凝管的1L茄型烧杯中添加乙醇250mL、上述得到的化合物[P]18.0g (41mmol)和10%氢氧化钠水溶液100mL而制成混合物,一边以85℃的温度搅拌5小时一边使其反应。反应结束后,向1000mL的烧杯中添加水500mL和反应液,在室温下搅拌30分钟后,滴加10% HCl水溶液80mL,然后进行过滤,从而得到白色固体的化合物[Q]12.2g(收率为83%)。

[0305] 化合物[Q]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0306] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ :1.46(m,8H),1.71(m,4H),3.41(m,4H),3.98(m,4H),4.39(m,2H),6.96(m,4H),7.51(m,4H)。

[0307]

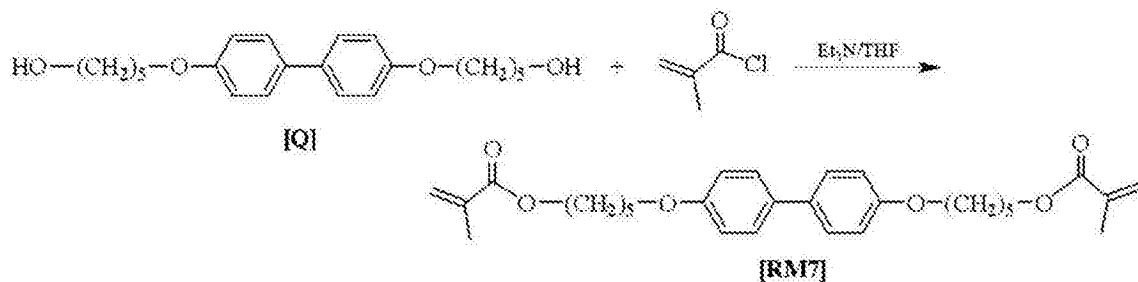


[0308] 使上述得到的化合物[Q]5.0g(14.0mmol)与三乙胺3.2g和少量的2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)一同溶解于THF 30mL,在室温下进行搅拌,在利用水浴进行冷却的条件下,耗费15分钟滴加在20mL THF中溶解有甲基丙烯酰氯3.3g(32mmol)的溶液。滴加后,搅拌30分钟,去除水浴而恢复至室温,并持续整夜搅拌。反应结束后,将反应液注入至纯水200mL中,经过滤后得到白色固体。使该固体溶解于氯仿,使用己烷(己烷/氯仿=2/1)进行沉淀后,得到白色固体的聚合性化合物[RM7]2.6g(收率为38%)。

[0309] 聚合性化合物[RM7]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0310] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ :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)。

[0311]



[0312] <聚酰亚胺的分子量测定>

[0313] 聚酰亚胺的分子量测定条件如下所示。

[0314] 装置: Senshu Scientific co., Ltd. 制常温凝胶渗透色谱(GPC)装置(SSC-7200)、

[0315] 柱: Shodex公司制造的柱(KD-803、KD-805)

[0316] 柱温: 50℃

[0317] 洗脱液: N,N'-二甲基甲酰胺(作为添加剂, 溴化锂一水合物(LiBr · H₂O)为30mmol/L、磷酸·无水结晶(正磷酸)为30mmol/L、四氢呋喃(THF)为10ml/L

[0318] 流速: 1.0ml/分钟

[0319] 标准曲线制作用标准样品: 东曹株式会社制造的TSK标准聚环氧乙烷(分子量约9000, 150,000、100,000、30,000)和Polymer Laboratories Ltd. 制造的聚乙二醇(分子量约12,000、4,000、1,000)。

[0320] 另外, 聚酰亚胺的酰亚胺化率如下操作来测定。将聚酰亚胺粉末20mg投入至NMR样品管(草野科学株式会社制, NMR样品管规格φ5), 添加氘代二甲基亚砷(DMSO-d₆、0.05% TMS混合品)1.0ml, 施加超声波而使其完全溶解。将该溶液利用JEOL DATUM公司制造的NMR测定器(JNW-ECA500)测定500MHz的质子NMR。关于酰亚胺化率, 将源自酰亚胺化前后不发生变化的结构的质子确定为基准质子, 使用该质子的峰积算值和9.5~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰积算值, 利用下式来求出。需要说明的是, 下述式中, x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积算值、y为基准质子的峰积算值、α为在聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下基准质子个数相对于1个酰胺酸的NH基质子的比例。

[0321] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0322] (实施例1)

[0323] 将BODA(10.0g、40.0mmol)、DBA(6.09g、40.0mmol)、PCH7(11.5g、30.0mmol)、BEM-S(7.93g、30.0mmol)溶解在NMP(140.7g)中, 以60℃反应5小时后, 添加CBDA(11.37g、58.0mmol)和NMP(46.9g), 以40℃反应10小时, 从而得到聚酰胺酸溶液。向该聚酰胺酸溶液(200g)中添加NMP而稀释至6质量%后, 作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(17.4g)和吡啶(67.6g), 以50℃反应3小时。将该反应溶液投入至甲醇(3000ml), 并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗, 在60℃下减压干燥, 从而得到聚酰亚胺粉末(A)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为60%, 数均分子量为12,000、重均分子量为26,000。

[0324] 向所得聚酰亚胺粉末(A)(6.0g)中添加NMP(44.0g), 以50℃搅拌5小时而使其溶解。向该溶液中添加3AMP(1wt% NMP溶液)6.0g、NMP(14.0g)、BCS(30.0g), 在室温下搅拌5小时, 从而得到液晶取向组合物(B)。

[0325] 另外, 相对于上述液晶取向组合物(B)10.0g, 添加合成例1中得到的聚合性化合物RM1 0.06g(相对于固体成分为10质量%), 在室温下搅拌3小时而使其溶解, 从而制备液晶取向剂(B1)。

[0326] (实施例2)

[0327] 相对于液晶取向组合物(B), 使用合成例2中得到的[RM2]来代替聚合性化合物[RM1], 除此之外, 进行与实施例1相同的操作, 从而制备液晶取向剂(B2)。

[0328] (实施例3)

[0329] 相对于液晶取向组合物(B), 使用合成例3中得到的[RM3]来代替聚合性化合物[RM1], 除此之外, 进行与实施例1相同的操作, 从而制备液晶取向剂(B3)。

[0330] (实施例4)

[0331] 相对于液晶取向组合物(B),使用合成例4中得到的[RM4]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而制备液晶取向剂(B4)。

[0332] (实施例5)

[0333] 相对于液晶取向组合物(B),使用合成例5中得到的[RM5]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而制备液晶取向剂(B5)。

[0334] (实施例6)

[0335] 相对于液晶取向组合物(B),使用合成例6中得到的[RM6]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而制备液晶取向剂(B6)。

[0336] (比较例1)

[0337] 相对于液晶取向组合物(B),使用合成例7中得到的[RM7]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而制备液晶取向剂(B7)。

[0338] (实施例7)

[0339] 将BODA(10.0g、40.0mmol)、DBA(5.3g、35.0mmol)、m-PCH7(12.0g、30.0mmol)、BEM-S(9.2g、35.0mmol)溶解在NMP(144.5g)中,以60℃反应5小时后,添加CBDA(11.5g、58.5mmol)和NMP(48.2g),以40℃反应10小时,从而得到聚酰胺酸溶液。向该聚酰胺酸溶液(200g)中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐(17.0g)和吡啶(65.8g),以50℃反应3小时。将该反应溶液投入至甲醇(3000ml),并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,在60℃下减压干燥,从而得到聚酰亚胺粉末(C)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为60%,数均分子量为14,000、重均分子量为47,000。

[0340] 向所得聚酰亚胺粉末(C)(6.0g)中添加NMP(44.0g),以50℃搅拌5小时而使其溶解。向该溶液中添加3AMP(1wt%NMP溶液)6.0g、NMP(14.0g)、BCS(30.0g),在室温下搅拌5小时,从而得到液晶取向组合物(D)。

[0341] 另外,相对于上述液晶取向组合物(D)10.0g,添加合成例1中得到的聚合性化合物[RM1]0.06g(相对于固体成分为10质量%),在室温下搅拌3小时而使其溶解,从而制备液晶取向剂(D1)。

[0342] (实施例8)

[0343] 相对于液晶取向组合物(D),使用合成例2中得到的[RM2]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例7相同的操作,从而制备液晶取向剂(D2)。

[0344] (实施例9)

[0345] 相对于液晶取向组合物(D),使用合成例3中得到的[RM3]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例7相同的操作,从而制备液晶取向剂(D3)。

[0346] (实施例10)

[0347] 相对于液晶取向组合物(D),使用合成例4中得到的[RM4]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例7相同的操作,从而制备液晶取向剂(D4)。

[0348] (比较例2)

[0349] 相对于液晶取向组合物(D),使用合成例7中得到的[RM7]来代替聚合性化合物[RM1],除此之外,进行与实施例7相同的操作,从而制备液晶取向剂(D5)。

[0350] <保存稳定性试验>

[0351] 将实施例1～实施例10、比较例1和比较例2中得到的液晶取向剂在-20℃的冷库中保管1星期后,目视确认是否有析出物等。完全没有析出物等时视作保存稳定性良好。表2示出液晶取向剂的构成和保存稳定性试验的结果。

[0352] 由表2所示可知,液晶取向组合物(B)中含有聚合性化合物[RM1]～[RM6]的实施例1～实施例6的液晶取向剂(B1)～(B6)完全没有析出物等,因此,保存稳定性良好。另一方面,液晶取向组合物(B)中含有聚合性化合物[RM7]的比较例1的液晶取向剂(B7)中产生了析出物。

[0353] 同样地,液晶取向组合物(D)中含有聚合性化合物[RM1]～[RM4]的实施例7～实施例10的液晶取向剂(D1)～(D4)完全没有析出物等,但液晶取向剂(D)中含有聚合性化合物[RM7]的比较例2的液晶取向剂(D5)中产生了析出物。

[0354] 根据以上的结果可认为:实施例1～实施例10的液晶取向剂含有形成氢键的官能团、即具有羧基的聚合性化合物[RM1]～[RM6],因此在溶剂中的溶解性极高,即使在-20℃的冷库中保管1星期后,也完全没有产生析出物等。因此可知:通过将液晶取向剂中使用的聚合性化合物设为具有羧基等形成氢键的官能团的聚合性化合物,能够使液晶取向剂的保存稳定性良好。

[0355] 另外可以认为:具有羧基的聚合性化合物[RM1]～[RM6]在分子间形成氢键而形成巨大的介晶结构,因此吸收延伸至紫外区域的长波长侧为止,对于紫外线的灵敏度提高,因此,在后述响应速度的测定中,响应速度变快。

[0356] [表2]

[0357]

	液晶取向组合物	液晶取向剂	聚合性化合物 (RM)	保存稳定性
实施例 1	B	B 1	RM 1	良好
实施例 2		B 2	RM 2	良好
实施例 3		B 3	RM 3	良好
实施例 4		B 4	RM 4	良好
实施例 5		B 5	RM 5	良好
实施例 6		B 6	RM 6	良好
比较例 1		B 7	RM 7	有析出物
实施例 7	D	D 1	RM 1	良好
实施例 8		D 2	RM 2	良好
实施例 9		D 3	RM 3	良好
实施例 10		D 4	RM 4	良好
比较例 2		D 5	RM 7	有析出物

[0358] <液晶单元的制作>

[0359] (实施例11)

[0360] 使用实施例1中得到的液晶取向剂(B1),按照下述所示的步骤进行液晶单元的制

作。

[0361] 将实施例1中得到的液晶取向剂(B1)旋涂于形成有像素尺寸为 $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 且线/间隔分别为 $5\mu\text{m}$ 的ITO电极图案的ITO电极基板的ITO面上,用 80°C 的热板干燥90秒钟后,用 200°C 的热风循环式烘箱进行30分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的液晶取向膜。

[0362] 另外,将液晶取向剂(B1)旋涂于未形成电极图案的ITO面,用 80°C 的热板干燥90秒后,用 200°C 的热风循环式烘箱进行30分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的液晶取向膜。

[0363] 针对上述2片基板,在一片基板的液晶取向膜上散布 $4\mu\text{m}$ 的珠间隔物后,从其上印刷密封剂(溶剂型热固化类的环氧树脂)。接着,以另一片基板的形成有液晶取向膜一侧的表面朝向内侧,与之前的基板进行粘贴后,使密封剂固化来制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-6608(MERCK CORPORATION制,商品名),从而制作液晶单元。

[0364] (实施例12)

[0365] 除了使用液晶取向剂(B2)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0366] (实施例13)

[0367] 除了使用液晶取向剂(B3)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0368] (实施例14)

[0369] 除了使用液晶取向剂(B4)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0370] (实施例15)

[0371] 除了使用液晶取向剂(B5)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0372] (实施例16)

[0373] 除了使用液晶取向剂(B6)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0374] (实施例17)

[0375] 除了使用液晶取向剂(D1)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0376] (实施例18)

[0377] 除了使用液晶取向剂(D2)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0378] (实施例19)

[0379] 除了使用液晶取向剂(D3)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0380] (实施例20)

[0381] 除了使用液晶取向剂(D4)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0382] (比较例3)

[0383] 除了使用液晶取向剂(B7)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操

作,从而制作液晶单元。

[0384] (比较例4)

[0385] 除了使用液晶取向剂(D5)来代替液晶取向剂(B1)之外,进行与实施例11相同的操作,从而制作液晶单元。

[0386] <响应速度的测定方法>

[0387] 通过下述方法来测定实施例11~实施例20、比较例3和比较例4中得到的液晶单元的对于UV照射的响应速度。

[0388] 首先,由背光、制成交叉棱镜状态的一组偏振板、光量检测器的顺序构成的测定装置中,在一组偏振板之间配置液晶单元。此时,使形成有线/间隔的ITO电极的图案相对于交叉棱镜成 45° 的角度。并且,对上述液晶单元施加电压 $\pm 6\text{V}$ 、频率 1kHz 的矩形波,用示波器读取利用光量检测器观测到的亮度达到饱和为止的变化,将未施加电压时的亮度设为 0% ,并将施加 $\pm 4\text{V}$ 的电压而饱和的亮度值设为 100% ,将亮度从 10% 变化至 90% 所需的时间记作响应速度。

[0389] 其后,在对该液晶单元施加 10V 的DC电压的状态下,从该液晶单元的外侧照射已透过 365nm 的带通滤波器的UV 10J 。其后,再次测定响应速度,并对比UV照射前后的响应速度。表3示出响应速度的测定结果。

[0390] <预倾角的测定>

[0391] 针对实施例11~实施例20、比较例3和比较例4中得到的液晶单元,测定UV照射后的像素部分的预倾角。测定装置使用了MEIRYO TECHNICA CORPORATION制造的LCD分析仪LCA-LUV42A。表3示出预倾角的测定结果。

[0392] [表3]

[0393]

	液晶取向剂	聚合性化合物 [RM]	响应速度(毫秒)		预倾角 (°)	保存稳定性
			初期	UV10J 后		
实施例11	B1	RM1	200<	24	88.8	良好
实施例12	B2	RM2	200<	22	88.5	良好
实施例13	B3	RM3	200<	19	87.9	良好
实施例14	B4	RM4	200<	17	87.1	良好
实施例15	B5	RM5	200<	25	89.0	良好
实施例16	B6	RM6	200<	31	89.3	良好
实施例17	D1	RM1	200<	31	89.1	良好
实施例18	D2	RM2	200<	35	88.8	良好
实施例19	D3	RM3	200<	24	88.5	良好
实施例20	D4	RM4	200<	21	88.1	良好
比较例3	B7	RM7	200<	141	89.8	有析出物
比较例4	D5	RM7	200<	200<	90.0	有析出物

[0394] 如表3所示那样,实施例11~实施例20的液晶单元是由包含具有形成氢键的官能团、即羧基的聚合性化合物[RM1]~[RM6]的液晶取向剂而得到的。可以认为:这些液晶单元通过源自羧基的氢键而在液晶取向膜中形成有巨大的介晶结构。实施例11~实施例20的液晶单元因该巨大的介晶结构的影响而在长波长侧的紫外光(365nm)也具有灵敏度,即使照射365nm的紫外线,也能够充分地实现较快的响应速度(17~35毫秒)。进而可知:实施例11~实施例20的液晶单元能够得到高的预倾角,因此,用于制作这些液晶单元的液晶取向剂能够赋予优异的取向固定化能力。

[0395] 另一方面,比较例3和比较例4的液晶单元是由添加了不具有形成氢键的官能团的聚合性化合物[RM7]的液晶取向剂而得到的。关于这些液晶单元,液晶取向膜中的介晶部位为单纯的联苯结构,因此,对长波长侧的紫外光(365nm)基本不具有灵敏度,照射365nm的紫外线时无法得到充分的响应速度。

[0396] 进而,聚合性化合物[RM7]的分子内不具有形成氢键的官能团,因此在溶剂中的溶解性低,冷冻时聚合性化合物[RM7]会析出。

[0397] 由以上的结果可知:通过包含具有羧基的聚合性化合物[RM1]~[RM6],可实现即使是长波长侧的紫外光也能够充分实现较快的响应速度、且能够赋予优异取向固定化能力的液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件。

[0398] 进而,具有羧基的聚合性化合物[RM1]~[RM6]在溶剂中无残留,因此,通过含有这些聚合性化合物,能够使液晶取向剂的保存稳定性良好,并且能够提高紫外线灵敏度。

[0399] 产业上的可利用性

[0400] 本发明的液晶取向剂含有高溶解性的聚合性化合物,因此,能够得到具有光灵敏

度优异的取向固定化能力的液晶取向膜。因而,具有由本发明的液晶取向剂得到的液晶取向膜的液晶表示元件的可靠性优异,可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视等,对于采用纵向电场驱动方式(VA方式、TN方式、OCB方式等)、横向电场驱动方式(IPS方式、FFS方式)的各种液晶表示元件是有用的。尤其是,对于具有通过照射紫外线或偏振紫外线来控制液晶取向的液晶取向膜的液晶表示元件是有用的。

专利名称(译)	液晶取向剂、液晶取向膜和液晶表示元件		
公开(公告)号	CN105814478A	公开(公告)日	2016-07-27
申请号	CN201480066711.7	申请日	2014-10-06
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	芦泽亮一 后藤耕平 南悟志 森内正人 川野勇太		
发明人	芦泽亮一 后藤耕平 南悟志 森内正人 川野勇太		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F2/44 C08F265/06 C08F283/04 C08F283/12		
CPC分类号	C08F220/303 C08F265/06 C08F283/04 C08F283/12 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2001/133742		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2013210500 2013-10-07 JP		
其他公开文献	CN105814478B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

液晶取向剂含有聚合物、聚合性化合物和溶剂，聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团附近的至少1个以上的芳香环，官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

