



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101923240 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 22

(21) 申请号 201010196217. 6

G02F 1/1337(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 03

(30) 优先权数据

2009-138521 2009. 06. 09 JP

(71) 申请人 JSR 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 林英治 米仓勇 秋池利之  
吉泽纯司

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所  
11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

G02F 1/1333(2006. 01)

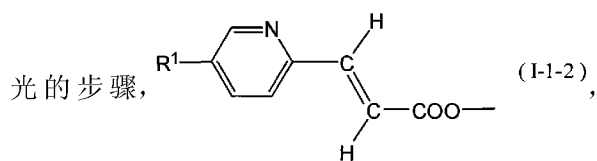
权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 2 页

(54) 发明名称

液晶显示元件的制造方法

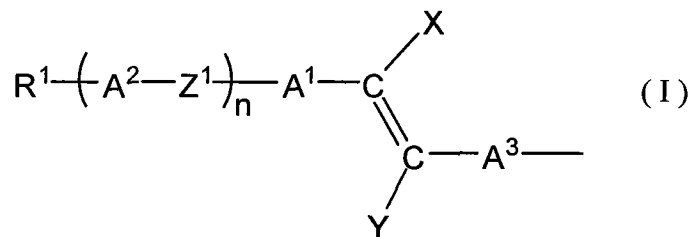
(57) 摘要

本发明提供一种在高亮度下能高速响应且电特性优良的液晶显示元件的制造方法。上述液晶显示元件的制造方法的特征在于,在形成具有下式(I-1-2)表示的结构为代表的特定结构的高分子膜的两块基板各自的膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶,进行在上述两块基板的各透明像素电极间施加电压,在液晶取向的状态下照射



式(I-1-2)中,R<sup>1</sup>是氢原子、卤素原子、氰基、硝基或NCS基或碳原子数为1~12的烷基,该烷基可以用氟取代,一个或两个不相邻的-CH<sub>2</sub>-基可以被氧原子、-COO-、-OCO-或-CO-替换,-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基可以被-CH=CH-替换。

1. 一种液晶显示元件的制造方法,其特征在于进行如下步骤:在具有透明像素电极的基板的所述透明像素电极上形成具有下式 (I) 表示的结构的高分子构成的膜,在形成该膜的两块基板各膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶,在上述两块基板的各透明像素电极间施加电压,在液晶取向的状态下照射光,



式 (I) 中,  $\text{A}^1$  和  $\text{A}^3$  其中之一是可以选自卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基和碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基构成的群组中的 1 种以上基团取代的亚苯基,或者是吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基,或者是 CH 基可以被氮原子替换的 1,4- 亚萘基或 2,6- 亚萘基,上述亚苯基上的取代基中,烷基和烷氧基分别可以用卤素原子取代,  $\text{A}^1$  和  $\text{A}^3$  中另一个是可以选自卤素原子、氰基和硝基构成的群组中的 1 种以上取代的亚苯基,或吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基、CH 基可以被氮替换的 1,4- 亚萘基或 2,6- 亚萘基或  $^*\text{-COO-}$ 、 $^*\text{-CONH-}$  或  $^*\text{-CO-E-}$ , 上面带“\*”的连接键与  $-\text{CH}=\text{CH}-$  连接, E 是可以选自卤素原子、氰基和硝基构成的群组中的 1 种以上取代的 1,4- 亚苯基,或吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基或 CH 基可以被氮替换的 1,4- 亚萘基或 2,6- 亚萘基;

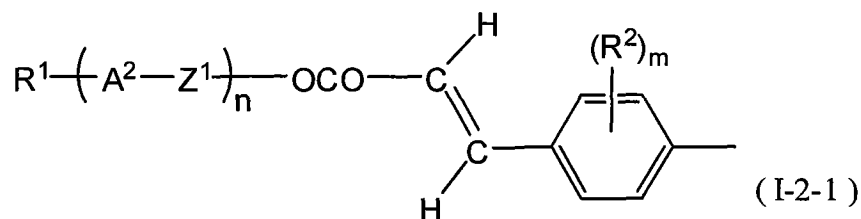
$\text{A}^2$  是可以选自卤素原子、氰基和硝基构成的群组中的 1 种以上取代的 1,4- 亚苯基,或吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基、反 -1,4- 环己撑基、反 -1,3- 二噁烷 -2,5- 二基或 1,4- 哌啶基;

$\text{Z}^1$  表示单键、 $^*\text{-CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $^*\text{-COO-}$ 、 $^*\text{-OCO-}$ 、 $^*\text{-OCH}_2-$ 、 $^*\text{-CH}_2\text{O-}$ 、 $^*\text{-C}\equiv\text{C-}$ 、 $^*\text{-(CH}_2)_4-$ 、 $^*\text{-O(CH}_2)_3-$  或  $^*\text{-(CH}_2)_3\text{O-}$  或反式构型的  $^*\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH-}$ 、 $^*\text{-CH}=\text{CHCH}_2\text{O-}$ 、 $^*\text{-(CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH-}$  或  $^*\text{-CH}=\text{CH(CH}_2)_2-$ , 上面带“\*”的连接键与  $\text{A}^2$  连接;

$\text{R}^1$  是氢原子、卤素原子、氰基、硝基或 NC S 基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,该烷基可以用氟取代,一个或两个的不相邻的  $-\text{CH}_2-$  基可以被氧原子、 $-\text{COO-}$ 、 $-\text{OCO-}$  或  $-\text{CO-}$  替换,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  基可以被  $-\text{CH}=\text{CH}-$  替换,或  $\text{R}^1$  是具有类固醇骨架的基团;

X 和 Y 分别独立地表示氢原子、卤素原子、氰基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,该烷基可以用氟原子取代,一个或两个不相邻的  $-\text{CH}_2-$  基可以被氧原子、 $-\text{COO-}$ 、 $-\text{OCO-}$  或  $-\text{CO-}$  替换; n 是 0 ~ 4 的整数, n 为 0 时  $\text{R}^1$  不是氢原子。

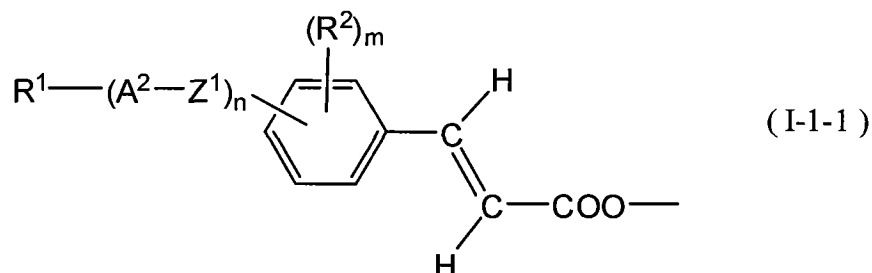
2. 如权利要求 1 所述的液晶显示元件的制造方法,其中上述式 (I) 表示的结构是下式 (I-2-1) 表示的结构,



式 (I-2-1) 中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{Z}^1$  和 n 分别和上述式 (I) 中相同,  $\text{R}^2$  是卤素原子、氰基、硝基、碳

原子数为 1 ~ 12 的烷基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基,这些烷基和烷氧基分别可以用卤素原子取代,  $m$  是 0 ~ 4 的整数。

3. 如权利要求 1 所述的液晶显示元件的制造方法,其中上述式 (I) 表示的结构是下式 (I-1-1) 表示的基团,



式 (I-1-1) 中,  $R^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$  和  $n$  分别和上述式 (I) 中的相同,  $R^2$  是卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基,这些烷基和烷氧基分别可以用卤素原子取代,  $m$  是 0 ~ 4 的整数。

4. 如权利要求 1 所述的液晶显示元件的制造方法,其中上述高分子是由下述物质构成的群组中选出的至少一种:具有上述式 (I) 表示结构的(甲基)丙烯酸衍生物、苯乙烯衍生物、乙烯基醚、乙烯基酯或不饱和羧酸衍生物的(共)聚合物;具有上述式 (I) 表示结构的聚有机硅氧烷;具有上述式 (I) 表示结构的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物。

5. 如权利要求 1 ~ 4 的任何一项所述的液晶显示元件的制造方法,其中上述光是在波长 280 ~ 350nm 范围内含有明线的无偏光的紫外光。

## 液晶显示元件的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶显示元件的制造方法。更详细的该液晶显示元件的制造方法特别的涉及一种液晶取向性和电特性特别优良的、适合于制造 MVA 方式的液晶显示元件。

### 背景技术

[0002] 目前,作为液晶显示元件,公知的有在设置透明导电膜的基板表面上形成液晶取向膜,制成液晶显示元件用基板,将该两块基板相对配置,在其间隙内形成具有正的介电各向异性的向列型液晶层,制成夹层结构的盒,具有液晶分子的长轴从一块基板向另一块基板连续捻转  $90^\circ$  的所谓的 TN 型(扭曲向列型)液晶盒的 TN 型液晶显示元件(专利文献 1)。并且,与 TN 型液晶显示元件相比,能实现高对比度的 STN(超扭曲向列)型液晶显示元件(专利文献 2)、视角依赖性少且图像画面的高速响应性优良的光学补偿弯曲(OCB)型液晶显示元件(专利文献 3)、使用具有负的介电各向异性的向列型液晶的 VA(垂直取向)型液晶显示元件(专利文献 4)、能在基板的水平面内取向规定液晶分子实现视角依赖性少的画面的 IPS(面内切换)型液晶显示元件(专利文献 5)等。

[0003] 这其中,在 VA 型液晶显示元件中,通过在基板上设置线状突起、缝隙结构等取向控制用结构物,在施加电压时能将液晶取向方向以多个方位控制在像素内,由此实现宽的视角的 MVA(多畴垂直取向)方式的液晶显示元件是公知的(专利文献 6)。该 MVA 方式的液晶显示元件虽然具有视角特性优良的优点,但是也具有白亮度低、显示暗的缺点。该缺点的主要原因是取向控制用结构物上的区域成为液晶取向的分割界限,该区域光学上是暗的,因而认为像素整体的光透过率变低。为了改善这种情况,提出了将取向控制用结构物的间隔控制在非常宽,但是这样由于取向控制用结构物的数目相对变少,取向达到稳定所需要的时间变长,响应速度变慢。因而该对策的改善存在限制。

[0004] 为了实现在高亮度下能高速响应的 MVA 方式的液晶显示元件,提出使用聚合物来规定液晶分子的预倾角和电压施加时的倾斜方向的方法(专利文献 6)。专利文献 6 中记载的方法是混合了通过光或热聚合的单体和液晶的液晶组合物封闭在两块基板间,在基板间施加电压,使液晶分子倾斜、取向确定的状态下在液晶层上施加光或热,由此聚合单体,制备聚合物,通过该聚合物固定液晶分子的取向方向和预倾角的技术。但是,根据专利文献 6 的技术,未反应的聚合性单体会残留在液晶中,或聚合性单体的一部分会由于光或热而分解,其聚合性单体和 / 或其分解物在液晶中扩散,会产生电压保持率降低的副作用,期望对其进行改善。

[0005] 近年来,提出了改善专利文献 6 的技术的部分缺点的方法(专利文献 38)。该技术是在具有交联性部位的液晶取向膜间夹持液晶分子,在其上施加电场,在液晶分子取向的状态下照射紫外光,将交联性部位交联,由此固定液晶分子的取向方向和预倾角的技术。根据该技术,的确能消除聚合性单体残存引起的问题,但是除了交联所需的紫外线照射量大以外,存在在 ON/OFF 时的液晶分子的响应速度慢的问题,在性能要求严苛的目前的液晶显示元件领域中不实用。

- [0006] 现有技术文献
- [0007] 专利文献
- [0008] 【专利文献 1】日本特开平 4-153622 号公报
- [0009] 【专利文献 2】日本特开 60-107020 号公报
- [0010] 【专利文献 3】日本特开 2009-48211 号公报
- [0011] 【专利文献 4】日本特开平 11-258605 号公报
- [0012] 【专利文献 5】日本特开 56-91277 号公报
- [0013] 【专利文献 6】日本特开 2002-23199 号公报
- [0014] 【专利文献 7】日本特开平 6-287453 号公报
- [0015] 【专利文献 8】日本特表 2003-520878 号公报
- [0016] 【专利文献 9】日本特开 2007-286641 号公报
- [0017] 【专利文献 10】日本特开 57-114532 号公报
- [0018] 【专利文献 11】日本特开平 2-4725 号公报
- [0019] 【专利文献 12】日本特开平 4-224885 号公报
- [0020] 【专利文献 13】日本特开平 8-40953 号公报
- [0021] 【专利文献 14】日本特开平 8-104869 号公报
- [0022] 【专利文献 15】日本特开平 10-168076 号公报
- [0023] 【专利文献 16】日本特开平 10-168453 号公报
- [0024] 【专利文献 17】日本特开平 10-236989 号公报
- [0025] 【专利文献 18】日本特开平 10-236990 号公报
- [0026] 【专利文献 19】日本特开平 10-236992 号公报
- [0027] 【专利文献 20】日本特开平 10-236993 号公报
- [0028] 【专利文献 21】日本特开平 10-236994 号公报
- [0029] 【专利文献 22】日本特开平 10-237000 号公报
- [0030] 【专利文献 23】日本特开平 10-237004 号公报
- [0031] 【专利文献 24】日本特开平 10-237024 号公报
- [0032] 【专利文献 25】日本特开平 10-237035 号公报
- [0033] 【专利文献 26】日本特开平 10-237075 号公报
- [0034] 【专利文献 27】日本特开平 10-237076 号公报
- [0035] 【专利文献 28】日本特开平 10-237448 号公报
- [0036] 【专利文献 29】日本特开平 10-287874 号公报
- [0037] 【专利文献 30】日本特开平 10-287875 号公报
- [0038] 【专利文献 31】日本特开平 10-291945 号公报
- [0039] 【专利文献 32】日本特开平 11-029581 号公报
- [0040] 【专利文献 33】日本特开平 11-080049 号公报
- [0041] 【专利文献 34】日本特开 2000-256307 公报
- [0042] 【专利文献 35】日本特开 2001-019965 公报
- [0043] 【专利文献 36】日本特开 2001-072626 公报
- [0044] 【专利文献 37】日本特开 2001-192657 公报

[0045] 【专利文献 38】美国第 2009/0325453 号专利申请公开说明书

[0046] 【非专利文献】

[0047] 【非专利文献 1】T. J. Scheffer et. al., J. Appl. Phys. vo. 19, p. 2013 (1980)

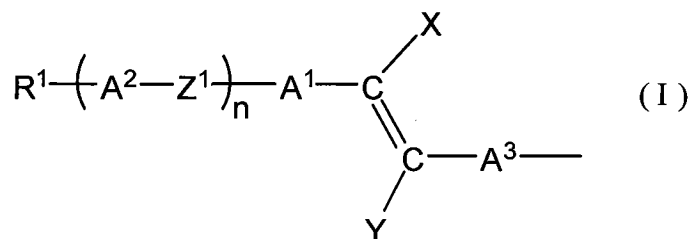
## 发明内容

[0048] 本发明鉴于上述问题,其目的在于提供一种在高亮度下能高速响应且电特性优良的液晶显示元件,特别是 MVA 方式的液晶显示元件的制造方法。

[0049] 本发明的上述目的和优点通过下述方案来实现:

[0050] 一种液晶显示元件的制造方法,其特征在于进行如下步骤:在具有透明像素电极的基板的所述透明像素电极上形成具有下式 (I) 表示的结构的高分子构成的膜,在形成该膜的两块基板各膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶,在上述两块基板的各透明像素电极间施加电压,在液晶取向的状态下照射光,

[0051]



[0052] (式 (I) 中,  $\text{A}^1$  和  $\text{A}^3$  其中之一是可以用由卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基和碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基 (这些烷基和烷氧基分别可以用卤素原子取代) 构成的群组中选出的一种以上取代的亚苯基,或者吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基或 CH 基可以被氮原子替换的 1,4- 亚萘基或 2,6- 亚萘基,另一个是可以用由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的一种以上取代的亚苯基,或者吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基、CH 基可以被氮替换的 1,4- 亚萘基或 2,6- 亚萘基或 \*-COO-、\*-CONH- 或 \*-CO-E- (上面带“\*”的连接键与 -CH = CH- 连接, E 是可以用由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的一种以上取代的 1,4- 亚苯基,或吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基或 CH 基可以被氮替换的 1,4- 亚萘基或 2,6- 亚萘基);

[0053]  $\text{A}^2$  是可以用由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的一种以上取代的 1,4- 亚苯基,或者吡啶 -2,5- 二基、嘧啶 -2,5- 二基、2,5- 噻吩二基、2,5- 亚呋喃基、反 -1,4- 环己撑基、反 -1,3- 二噁烷 -2,5- 二基或 1,4- 哌啶基;

[0054]  $\text{Z}^1$  表示单键、\*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, \*-COO-, \*-OCO-, \*-OCH<sub>2</sub>-, \*-CH<sub>2</sub>O-, \*-C ≡ C-, \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, \*-O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- 或 \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O- 或反式构型的 \*-OCH<sub>2</sub>CH = CH-, \*-CH = CHCH<sub>2</sub>O-, \*-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH = CH- 或 -CH = CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- (上面带“\*”的连接键与  $\text{A}^2$  连接);

[0055]  $\text{R}^1$  是氢原子、卤素原子、氰基、硝基或 NC S 基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,该烷基可以用氟取代,一个或两个的不相邻的 -CH<sub>2</sub>- 基可以被氧原子、-COO-、-OCO- 或 -CO- 替换, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 基可以被 -CH = CH- 替换,或具有类固醇骨架的基团;

[0056] X 和 Y 分别独立地表示氢原子、卤素原子、氰基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,该烷基可以用氟原子取代,一个或两个不相邻的 -CH<sub>2</sub>- 基可以被氧原子、-COO-、-OCO- 或 -CO- 替

换； $n$  是  $0 \sim 4$  的整数， $n$  为  $0$  时  $R^1$  不是氢原子）。

[0057] 本发明能提供一种在高亮度下能高速响应且电特性优良的液晶显示元件的制造方法。根据本发明的方法制造的液晶显示元件特别适合用于 MVA 方式的液晶显示元件。

## 附图说明

[0058] 图 1(a) 是沿法线方向观察基板面的像素 2 的结构示意图，图 1(b) 是图 1(a) 的 A-A 线的部分剖视图。

[0059] 图 2 是图 1(a) 的 B-B 线的部分剖视图。

[0060] 图 3 表示实施例中制造的液晶盒中透明导电膜的图案的说明图。

[0061] 图 4 表示实施例中制造的液晶盒中透明导电膜的图案的说明图。

## 具体实施方式

[0062] 本发明的液晶显示元件的制造方法的特征是在形成具有上述式 (I) 所示结构的高分子构成的膜的两块基板各膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶，在上述两块基板的各透明像素电极间施加电压，进行在液晶取向的状态下照射光的步骤。

[0063] 上述式 (I) 所示的结构优选通过光或热能异构化或二聚化的结构。

[0064] 上述式 (I) 中的  $A^1$  和  $A^3$ ，优选其中之一为可以用由卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为  $1 \sim 12$  的烷基和碳原子数为  $1 \sim 12$  的烷氧基（这些烷基和烷氧基分别可以用卤素原子取代）构成的群组中选出的的一种以上取代的亚苯基，或者吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、2,5-噻吩二基、2,5-亚呋喃基、1,4-亚萘基或 2,6-亚萘基，另一个为可以用由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的的一种以上取代的亚苯基，或  $^*-COO-$  或  $^*-CO-E-$ （上面带“\*”的连接键与  $-CH=CH-$  连接，E 为可以用由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的的一种以上取代的 1,4-亚苯基）。

[0065] 上述式 (I) 中优选的  $Z^1$  是单键、 $^*-CH_2CH_2-$ 、 $^*-COO-$ 、 $^*-OCH_2-$ 、 $^*-(CH_2)_4-$ 、 $^*-O(CH_2)_3-$  或  $^*-(CH_2)_3O-$ （上面带“\*”的连接键与  $A^2$  连接）；

[0066]  $R^1$  是氢原子、卤素原子、氰基或硝基或碳原子数为  $1 \sim 12$  的烷基，该烷基可以用氟取代，一个或两个不相邻的  $-CH_2-$  基可以被氧原子、 $-COO-$  或  $-OCO-$  替换， $-CH_2CH_2-$  基可以被  $-CH=CH-$  替换，或具有类固醇骨架的基团；

[0067] X 为氢原子或碳原子数为  $1 \sim 6$  的烷基，该烷基可以用氟原子取代；

[0068] Y 为氢原子、氰基、碳原子数为  $1 \sim 6$  的烷基，该烷基可以用氟取代，或  $-COO-$  烷基，该烷基的碳原子数为  $1 \sim 3$ 。

[0069] 上述式 (I) 表示的结构更优选上述式 (I) 中， $A^1$  为由卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为  $1 \sim 12$  的烷基和碳原子数为  $1 \sim 12$  的烷氧基（这些烷基和烷氧基分别可以用卤素原子取代）构成的群组中选出的的一种以上取代的亚苯基，或者吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、2,5-噻吩二基、2,5-亚呋喃基、1,4-亚萘基或 2,6-亚萘基；

[0070]  $A^3$  为由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的的一种以上取代的亚苯基，或者  $^*-COO-$  或  $^*-CO-E-$ （上面带“\*”的连接键与  $-CH=CH-$  连接，E 是可以由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的的一种以上取代的 1,4-亚苯基）的结构（下面称为“结构 (I-1)”），或上述式 (I) 中， $A^1$  是可以由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的的一种以上取代的

1,4-亚苯基,或者<sup>\*</sup>-COO-或<sup>\*</sup>-CO-E-(上面带“\*”的连接键与-CH=CH-连接,E为可以由卤素原子、氰基和硝基构成的群组中选出的一种以上取代的1,4-亚苯基);

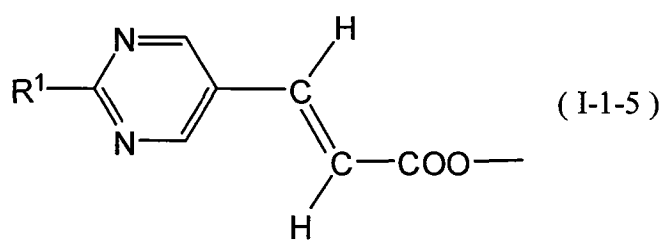
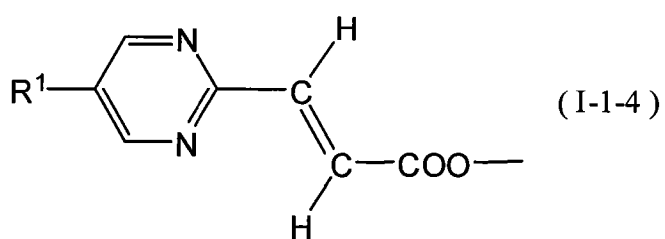
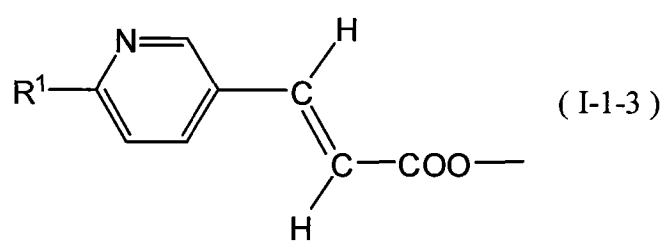
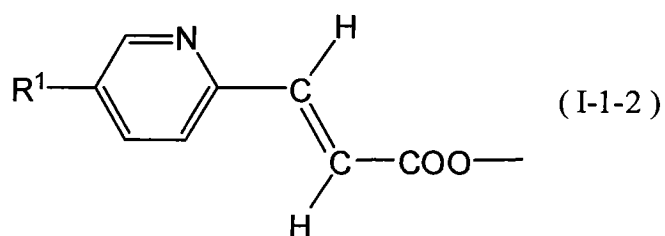
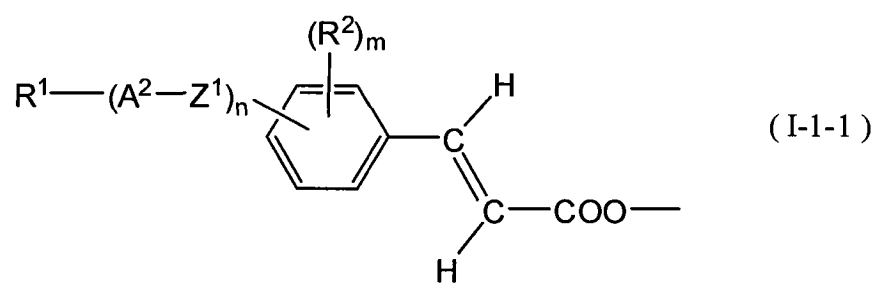
[0071] A<sup>3</sup>是由碳原子数为1~12的烷基和碳原子数为1~12的烷氧基(这些烷基和烷氧基分别可以由卤素原子取代)构成的群组中选出的一种以上取代的1,4-亚苯基,或者吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、2,5-噻吩二基、2,5-亚呋喃基、1,4-亚萘基或2,6-亚萘基的结构(下面称为“结构(I-2)”)。

[0072] 上述式(I)中的A<sup>1</sup>和A<sup>3</sup>中的至少一个是亚苯基(包括取代的情况)时,该亚苯基可以是1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,它们中优选1,4-亚苯基。

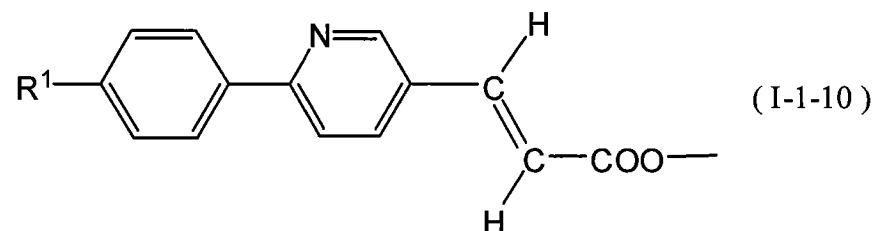
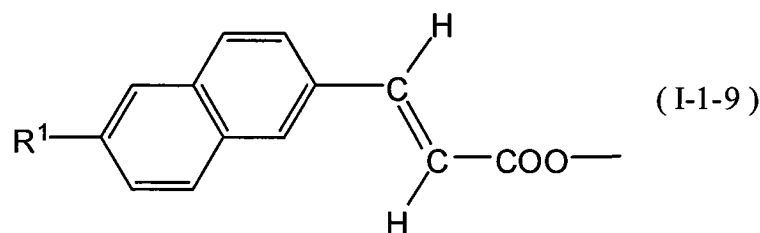
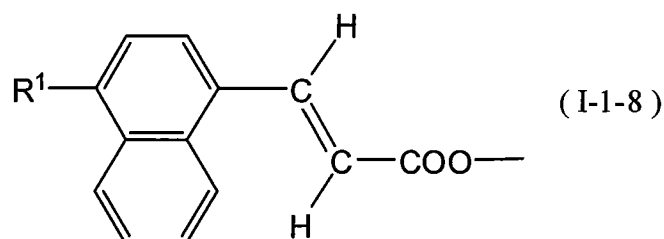
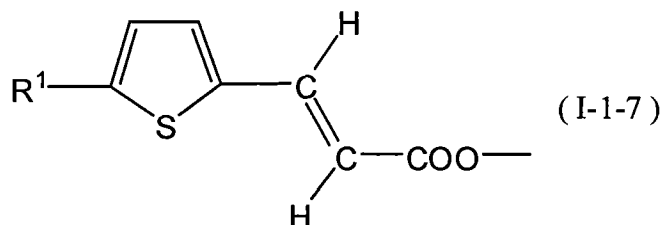
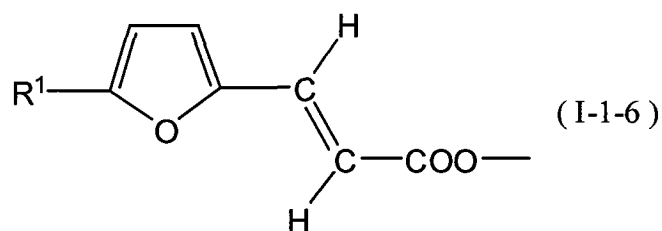
[0073] 上述式(I)中的R<sup>1</sup>的具有类固醇骨架的基团,例如能列举有胆甾烷-3-基、胆甾-5-烯-3-基、胆甾-24-烯-3-基、胆甾-5,24-烯-3-基、羊毛甾烷-3-基等。R<sup>1</sup>是具有类固醇骨架的基团时,n优选为0。

[0074] 作为上述结构(I-1)的例子,例如能列举有下式(I-1-1)~(I-1-10)

[0075]



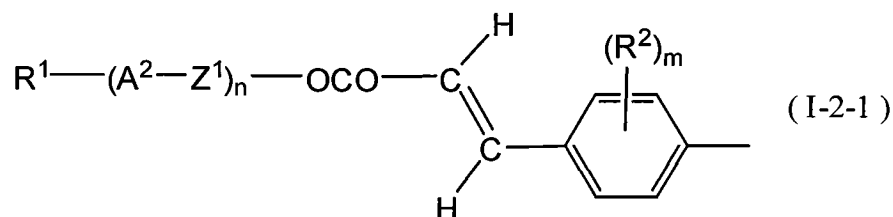
[0076]



[0077] (上述式中,  $R^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$  和  $n$  分别和上述式 (I) 中的相同,  $R^2$  是卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基 (这些烷基和烷氧基分别用卤素原子取代),  $m$  为 0 ~ 4 的整数) 分别表示的结构等,

[0078] 作为上述结构 (I-2) 的例子, 例如能列举有下式 (I-2-1)

[0079]



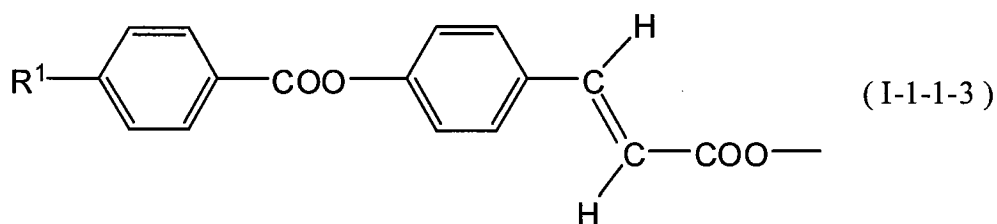
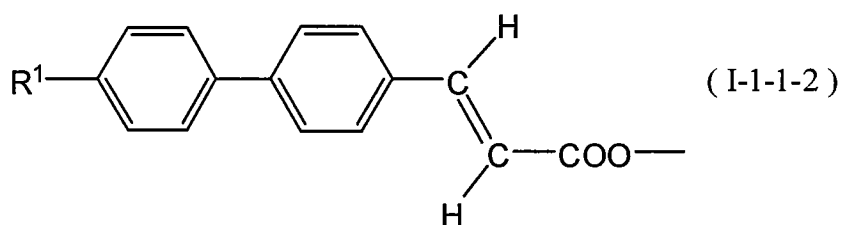
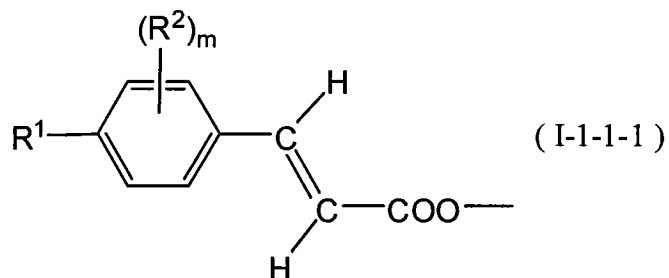
[0080] (式 (I-2-1) 中,  $R^1$ 、 $A^2$ 、 $Z^1$  和  $n$  分别和上述式 (I) 中的相同,  $R^2$  是卤素原子、氰基、硝基、碳原子数为 1 ~ 12 的烷基或碳原子数为 1 ~ 12 的烷氧基 (这些烷基和烷氧基分别

可以用卤素原子取代),  $m$  是  $0 \sim 4$  的整数) 表示的结构等。

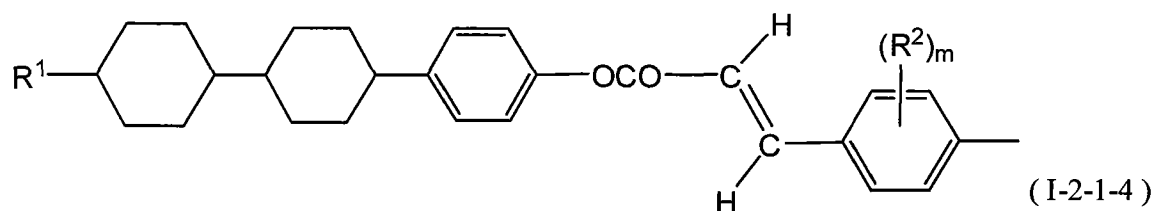
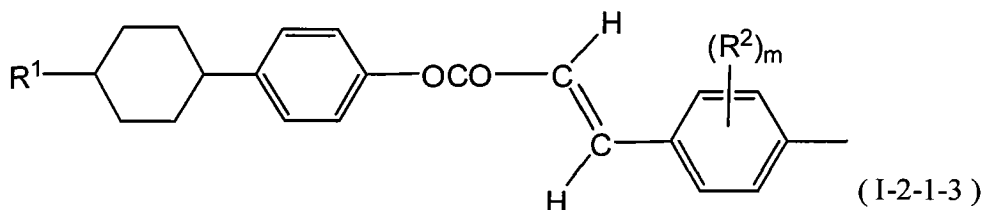
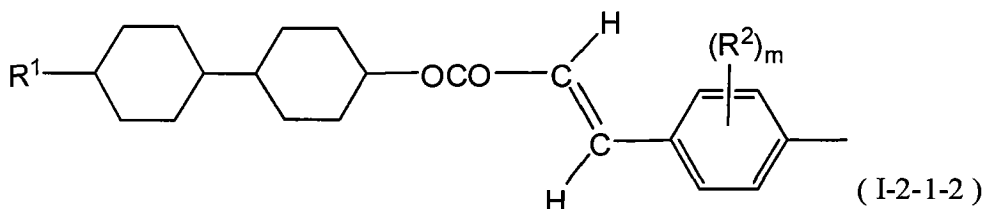
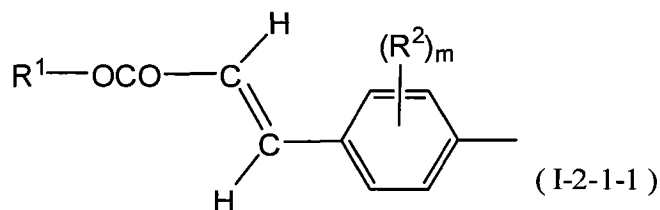
[0081] 上述式 (I-1-1) 中的苯环上的基团  $R^1-(A^2-Z^1)_n-$  可以在相对于  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$  的 2 位、3 位或 4 位, 特别优选在 4 位。

[0082] 作为上述式 (I) 表示的结构更优选上述式 (I-1-1) 和上述式 (I-2-1) 分别表示的结构, 特别优选下式 (I-1-1-1)  $\sim$  (I-1-1-3) 和 (I-2-1-1)  $\sim$  (I-2-1-4)

[0083]



[0084]



[0085] (上述式中,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $m$  分别和上述式 (I-1-1) 或 (I-2-1) 中的相同) 分别表示的结构。

[0086] 这样的具有如上述式 (I) 所示结构的高分子膜优选为由下述物质构成的群组中选出的至少一种：

[0087] 具有上述式 (I) 表示结构的(甲基)丙烯酸衍生物、苯乙烯衍生物、乙烯基醚、乙烯基酯或不饱和羧酸衍生物的(共)聚合物；

[0088] 具有上述式 (I) 所示结构的聚有机硅氧烷；

[0089] 和具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸和其酰亚胺化聚合物。

[0090] 具有上述式 (I) 所示结构的聚有机硅氧烷例如可以是具有上述式 (I) 所示结构和能水解、缩合的基团的硅氧烷的水解·(共)缩合物、或具有环氧基的聚有机硅氧烷和具有上述式 (I) 所示结构的羧酸的反应产物, 优选其后者。

[0091] 具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物例如可以是含有带上上述式 (I) 所示结构的四羧酸二酐的四羧酸二酐和二胺反应得到的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物、或四羧酸二酐和包括具有上述式 (I) 所示结构的二胺的二胺反应得到的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物, 优选后者。

[0092] 它们中, 优选具有上述式 (I) 所示结构的(甲基)丙烯酸衍生物的(共)聚合物、具有环氧基的聚有机硅氧烷和具有上述式 (I) 所示结构的羧酸的反应产物以及四羧酸二酐和具有上述式 (I) 所示结构的二胺反应得到的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物的至少一

种。

[0093] 具有上述式 (I) 所示结构的 (甲基) 丙烯酸衍生物的 (共) 聚合物可以通过将具有上述式 (I) 所示结构的 (甲基) 丙烯酸衍生物或具有上述式 (I) 所示结构的 (甲基) 丙烯酸衍生物和其他单体的混合物聚合得到。

[0094] 作为具有上述式 (I) 所示结构的 (甲基) 丙烯酸衍生物,例如能列举有甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(4-氰基-4'-联苯基) 丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(3-氰基苯基) 丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(4-氯苯基) 丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(4-甲氧基苯基) 丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(3-硝基苯基) 丙烯酸酯、3-甲基丙烯酰基氨基丙基 (E)-3-(4-氰基苯基) 丙烯酰胺、1-(1-(E)-3-(4-甲氧基-苯基)-丙烯酰基)-哌啶-4-基氧基羰基)-1-甲基-乙烯、甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-联苯基丙烯酸酯等,此外还可以适合地使用专利文献 7(日本特开平 6-287453 号公报) 中记载的化合物等。

[0095] 作为上述其他单体,例如能列举有丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、 $\alpha$ -氯代丙烯酸、肉桂酸之类的不饱和单羧酸;

[0096] 马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、甲基富马酸之类的不饱和二羧酸和不饱和羧酸酐;

[0097] 3 元以上的不饱和多元羧酸和 3 元以上的不饱和多元羧酸酐;

[0098] 琥珀酸单(2-丙烯酰氧基乙基)、琥珀酸单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)、邻苯二甲酸单(2-丙烯酰氧基乙基)酯、邻苯二甲酸单(2-甲基丙烯酰氧基乙基)酯之类的非聚合性二羧酸的单(2-丙烯酰氧基乙基)酯和非聚合性二羧酸的单(2-丙烯酰氧基乙基)酯;

[0099]  $\omega$ -羧基-聚己内酯单丙烯酸酯、 $\omega$ -羧基-聚己内酯单甲基丙烯酸酯之类的具有羧基的不饱和单体;

[0100] 苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻乙烯基甲苯、间乙烯基甲苯、对乙烯基甲苯、对氯代苯乙烯、邻甲氧基苯乙烯、间甲氧基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对乙烯基苄基甲基醚、对乙烯基苄基缩水甘油基醚之类的芳香族乙烯基化合物;

[0101] 茛、1-甲基茛之类的茛及其衍生物;

[0102] 丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苯基酯、丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、丙烯酸甲氧基二丙二醇酯、甲基丙烯酸甲氧基二丙二醇酯、甘油单丙烯酸酯、甘油单甲基丙烯酸酯之类的不饱和羧酸酯;

[0103] 丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 3-羟基丙酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙酯、丙烯酸 2-羟基丁酯、甲基丙烯酸 2-羟基丁酯、丙烯酸 3-羟基丁酯、甲基丙烯酸 3-羟基丁酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、(甲基) 丙烯酸 5-羟基戊酯、(甲基) 丙烯酸 6-羟基己酯、(甲基) 丙烯酸 7-羟基庚酯、(甲基) 丙烯酸 8-羟基辛酯、(甲基) 丙烯酸 9-羟基壬酯、(甲基) 丙烯酸 10-羟基癸酯、(甲基) 丙烯酸 11-羟基十一烷酯、(甲基) 丙烯酸 12-羟基十二烷

酯、(甲基)丙烯酸 2-(6-羟基乙基己酰氧基)乙基酯、(甲基)丙烯酸 3-(6-羟基乙基己酰氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸 4-(6-羟基乙基己酰氧基)丁酯、(甲基)丙烯酸 5-(6-羟基乙基己酰氧基)戊酯、(甲基)丙烯酸 6-(6-羟基乙基己酰氧基)己酯、(甲基)丙烯酸 2-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基羰基氧基)-乙基酯、(甲基)丙烯酸 3-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基羰基氧基)-丙酯、(甲基)丙烯酸 4-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基羰基氧基)-丁酯、(甲基)丙烯酸 5-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基羰基氧基)-戊酯、(甲基)丙烯酸 6-(3-羟基-2,2-二甲基-丙氧基羰基氧基)-己酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基-环己酯、丙烯酸 4-羟基甲基-环己基甲基酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基乙基-环己基乙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基甲基-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基乙基-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基乙基酯、(甲基)丙烯酸 8-羟基-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基-八氢-4,7-亚甲基-茛-5-基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基甲基-八氢-4,7-亚甲基-茛-5-基甲基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基-八氢-4,7-亚甲基-茛-5-基乙基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-金刚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基甲基-金刚烷-1-基甲基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基乙基-金刚烷-1-基乙基酯之类的饱和羧酸羟基烷基酯；

[0104] 丙烯酸 2-氨基乙基酯、甲基丙烯酸 2-氨基乙基酯、丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯、甲基丙烯酸 2-二甲基氨基乙基酯、丙烯酸 2-氨基丙基酯、甲基丙烯酸 2-氨基丙基酯、丙烯酸 2-二甲基氨基丙基酯、甲基丙烯酸 2-二甲基氨基丙基酯、丙烯酸 3-氨基丙基酯、甲基丙烯酸 3-氨基丙基酯、丙烯酸 3-二甲基氨基丙基酯、甲基丙烯酸 3-二甲基氨基丙基酯之类的饱和羧酸氨基烷基酯；

[0105] (甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、丙烯酸缩水甘油基  $\alpha$ -乙基酯、丙烯酸缩水甘油基  $\alpha$ -正丙基酯、丙烯酸缩水甘油基  $\alpha$ -正丁基酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧基丁基酯、(甲基)丙烯酸-6,7-环氧基庚基酯、 $\alpha$ -乙基丙烯酸-6,7-环氧基庚基酯、(甲基)丙烯酸- $\beta$ -甲基缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸- $\beta$ -乙基缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸- $\beta$ -丙基缩水甘油基酯、丙烯酸- $\beta$ -甲基缩水甘油基  $\alpha$ -乙基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-3,4-环氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-3-乙基-3,4-环氧基丁酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基-4,5-环氧基戊酯、(甲基)丙烯酸-5-甲基-5,6-环氧基己酯、(甲基)丙烯酸- $\beta$ -甲基缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸-3-甲基-3,4-环氧基丁酯之类的饱和羧酸缩水甘油基酯；

[0106] 醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、酪酸乙烯酯、安息香酸乙烯酯之类的羧酸乙烯基酯；

[0107] 乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、烯丙基缩水甘油基醚、甲基烯丙基缩水甘油基醚、邻乙烯基苄基缩水甘油基醚、间乙烯基苄基缩水甘油基醚、对乙烯基苄基缩水甘油基醚之类的饱和醚；

[0108] 丙烯腈、甲基丙烯腈、 $\alpha$ -氯丙烯腈、氰化亚乙烯之类的氰化乙烯化合物；

[0109] 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 $\alpha$ -氯丙烯酰胺、N-2-羟基乙基丙烯酰胺、N-2-羟基乙基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺之类的饱和酰胺；

[0110] N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-邻羟基苯基马来酰亚胺、N-间羟基苯基马来酰亚胺、N-对羟基苯基马来酰亚胺、N-邻甲基苯基马来酰亚胺、N-间甲基苯基马来酰亚胺、N-对甲基苯基马来酰亚胺、N-邻甲氧基苯基马来酰亚胺、N-间甲氧基苯基马来

酰亚胺、N- 对甲氧基苯基马来酰亚胺之类的 N- 取代马来酰亚胺；

[0111] 1,3- 丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯之类的脂肪族共轭二烯等。

[0112] 具有上述式 (I) 所示结构的 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物的 ( 共 ) 聚合物的合成可以根据公知的自由基聚合法来进行,例如优选在适当溶剂中,在适当的聚合引发剂存在下,将如上述具有上述式 (I) 所示结构的 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物或具有上述式 (I) 所示结构的 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物与其他单体的混合物进行反应来得到。

[0113] 作为能在这里使用的溶剂,例如能列举有二乙二醇甲基乙基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯等。溶剂的使用比例是相对于合计为 100 重量份的使用的单体,优选在 150 ~ 300 重量份。

[0114] 作为能在这里使用的聚合引发剂,例如能列举有偶氮二异丁腈 ( 本领域技术人员一般简称为“ AIBN” )、2,2'- 偶氮二 (2,4- 二甲基戊腈) 等自由基聚合引发剂。聚合引发剂的使用比例,相对于合计为 100 重量份的使用的单体,优选为 0.5 ~ 10 重量份。

[0115] 聚合温度优选为 70 ~ 100℃,聚合时间优选为 3 ~ 10 小时。对具有上述式 (I) 所示结构的 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物的 ( 共 ) 聚合物,通过凝胶渗透色谱法测定的、换算成聚苯乙烯的重均分子量,优选为 1,000 ~ 1,000,000,更优选为 5,000 ~ 100,000。

[0116] 具有上述式 (I) 所示结构的 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物的 ( 共 ) 聚合物,优选使用具有上述式 (I) 所示结构的 ( 甲基 ) 丙烯酸衍生物的均聚物,特别优选使用由聚 ( 甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(4- 氰基 -4'- 联苯基) 丙烯酸酯 )、聚 ( 甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(3- 氰基苯基) 丙烯酸酯 )、聚 ( 甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(4- 氯苯基) 丙烯酸酯 )、聚 ( 甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(4- 甲氧基苯基) 丙烯酸酯 )、聚 ( 甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)-(3- 硝基苯基) 丙烯酸酯 )、聚 (3- 甲基丙烯酰基氨基丙基 (E)-3-(4- 氰基苯基) 丙烯酰胺 )、聚 (1- (1- ((E)-3-(4- 甲氧基 - 苯基) - 丙烯酰基) - 哌啶 -4- 基氧基羰基) -1- 甲基 - 乙烯) 和聚 ( 甲基丙烯酰氧基乙基 3-(E)- 联苯基丙烯酸酯 ) 构成的群组选出的至少一种。

[0117] 具有上述式 (I) 所示结构的聚有机硅氧烷优选含有环氧基和水解性基团的硅烷化合物的硅烷化合物,优选在有机溶剂、水和催化剂的存在下水解缩合,首先合成具有环氧基的聚有机硅氧烷,接着将该聚有机硅氧烷与具有上述式 (I) 所示结构的羧酸反应来合成。

[0118] 作为具有上述环氧基和水解性基团的硅烷化合物,例如能列举有 3- 缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷、3- 缩水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3- 缩水甘油基氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3- 缩水甘油基氧基丙基二甲基甲氧基硅烷、3- 缩水甘油基氧基丙基二甲基乙氧基硅烷、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4- 环氧基环己基) 乙基三乙氧基硅烷等,它们中可以选择一种以上使用。

[0119] 用于合成具有环氧基的聚有机硅氧烷所使用的硅烷化合物可以只由上述具有环氧基和水解性基团的硅烷化合物构成,或除了上述硅烷化合物以外,还含有其他硅烷化合物。

[0120] 作为能在这里使用的其他硅烷化合物,例如能列举有甲基三氯硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基二氯硅烷、甲基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二

甲基二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、氯二甲基硅烷、甲氧基二甲基硅烷、乙氧基二甲基硅烷、氯三甲基硅烷、溴三甲基硅烷、碘三甲基硅烷、甲氧基三甲基硅烷、乙氧基三甲基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三氯硅烷、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、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷等,它们中可以选择一种以上来使用。

[0121] 用于合成具有环氧基的聚有机硅氧烷的硅烷化合物优选相对于全部硅烷化合物含有 50 摩尔%以上上述那样具有环氧基和水解性基团的硅烷化合物,更优选含有 60 ~ 100 摩尔%。

[0122] 能在合成具有环氧基的聚有机硅氧烷中使用的有机溶剂例如能列举有烃、酮、酯、醚、烷醇等。

[0123] 作为上述烃,例如有甲苯、二甲苯等;

[0124] 作为上述酮,例如有甲乙酮、甲基异丁酮、甲基正戊酮、二乙基酮、环己酮等;

[0125] 作为上述酯,例如有醋酸乙酯、醋酸正丁酯、醋酸异戊酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸乙酯等;

[0126] 作为上述醚,例如有乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷等;

[0127] 作为上述烷醇,例如有 1-己醇、4-甲基-2-戊醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单正丁基醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚等,它们中可以选择一种以上来使用。它们中优选使用非水溶性的溶剂。

[0128] 有机溶剂的使用量相对于 100 重量份全部的硅烷化合物,优选为 10 ~ 10,000 重量份,更优选为 50 ~ 1,000 重量份。

[0129] 合成具有环氧基的聚有机硅氧烷时的水使用量,相对于合计 1 摩尔的硅烷化合物,优选为 0.5 ~ 100 摩尔,更优选 1 ~ 30 摩尔。

[0130] 作为上述催化剂,例如能使用酸、碱金属化合物、有机碱、钛化合物、锆化合物等,它们中优选使用碱金属化合物或有机碱。作为催化剂通过使用碱金属化合物或有机碱,能促进三维结构的形成,获得硅烷醇基的含量比例少的聚有机硅氧烷。因此,与后述羧酸反应时和制成含有该反应产物的液晶取向剂后,为了抑制硅烷醇基相互之间的缩合反应,获得保存稳定性优良的液晶取向剂考虑是优选的。

[0131] 作为上述碱金属化合物,例如能列举有氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠、乙醇钾等。

[0132] 作为上述有机碱,例如乙胺、二乙胺、哌嗪、哌啶、吡咯烷、吡咯之类的伯、仲有机胺;

[0133] 三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶、二氮二环十一碳烯之类的叔有机胺;

[0134] 四甲基铵氢氧化物之类的季有机胺等。这些有机碱中,优选三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶之类的叔有机胺;四甲基铵氢氧化物之类的季有机胺。

[0135] 作为催化剂,特别优选有机碱。有机碱的使用量根据有机碱的种类、温度等的反应条件等而不同,可以适宜设定,例如优选相对于合计 1 摩尔的硅烷化合物为 0.01 ~ 3 摩尔,更优选为 0.05 ~ 1 摩尔。

[0136] 合成具有环氧基的聚有机硅氧烷时的水解缩合反应优选在有机溶剂中溶解硅烷化合物和根据需要的其他硅烷化合物,将该溶液与有机碱、水混合,例如通过使用油浴等适当的加热装置进行加热来实施。

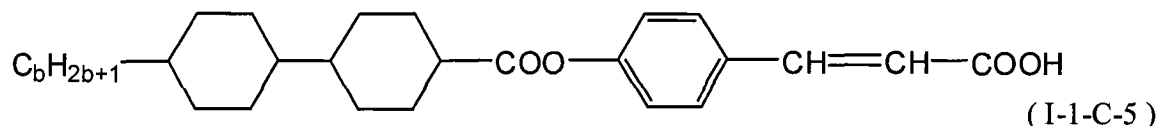
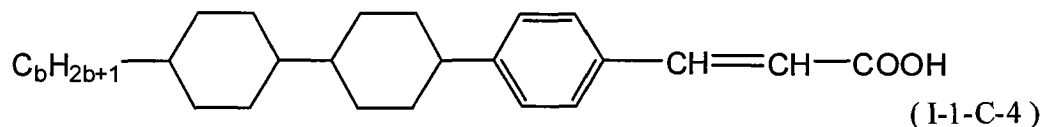
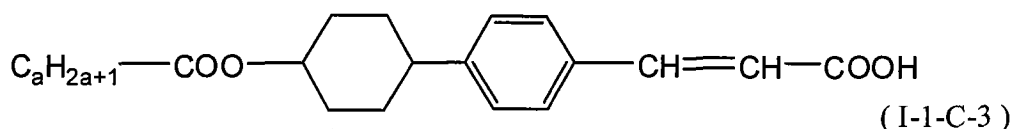
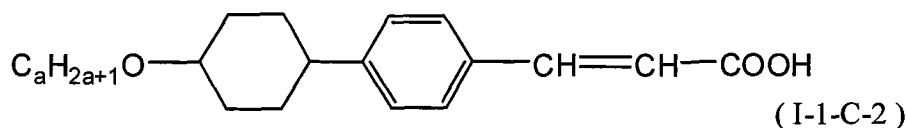
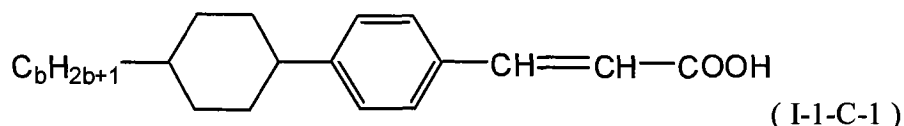
[0137] 水解缩合反应时的加热温度优选为 130℃ 以下,更优选为 40 ~ 100℃,优选为 0.5 ~ 12 小时,更优选为 1 ~ 8 小时。加热中可以搅拌混合液,也可以不搅拌,或将混合液置于回流下。

[0138] 反应终止后,优选用水清洗从反应混合物分离的有机溶剂层。该清洗时从容易进行清洗操作考虑,优选含有少量盐的水、例如 0.2 重量%左右的硝酸铵水溶液等清洗。清洗进行到清洗后的水层呈中性,然后将有机溶剂层用根据需要的无水硫酸钙、分子筛等适当的干燥剂干燥后,除去溶剂,获得目标的具有环氧基的聚有机硅氧烷。

[0139] 这样获得的具有环氧基的聚有机硅氧烷接着在优选为催化剂和有机溶剂的存在下,通过具有上述式 (I) 所示结构的羧酸反应,能获得具有上述式 (I) 所示结构的聚有机硅氧烷。

[0140] 作为具有上述式 (I) 所示结构的羧酸,作为具有上述式 (I-1-1) 所示结构的制品能列举有例如下式 (I-1-C-1) ~ (I-1-C-5)

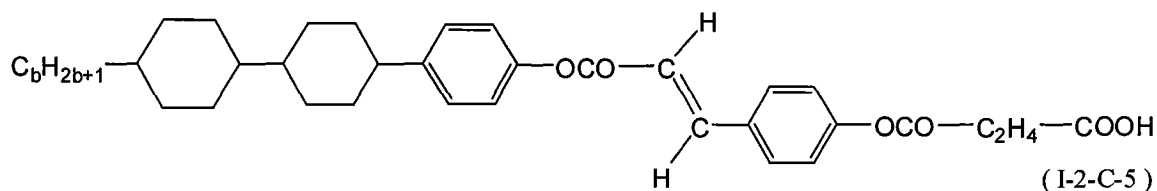
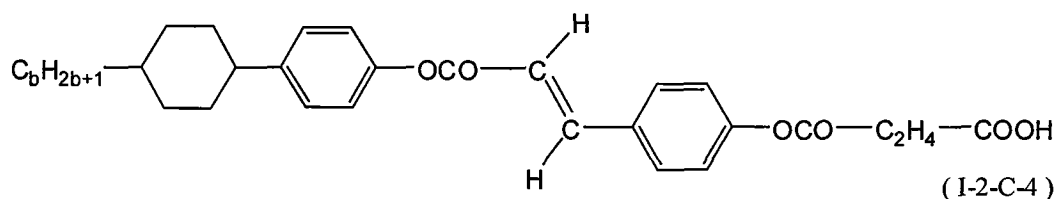
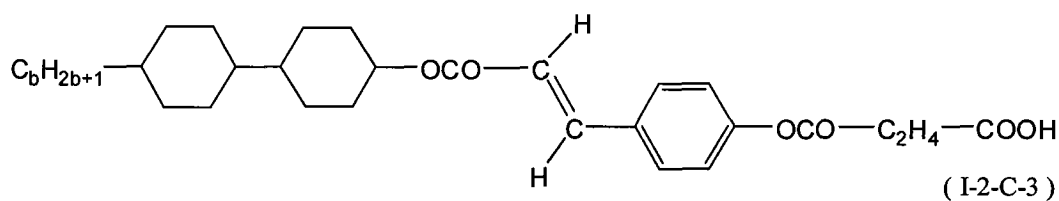
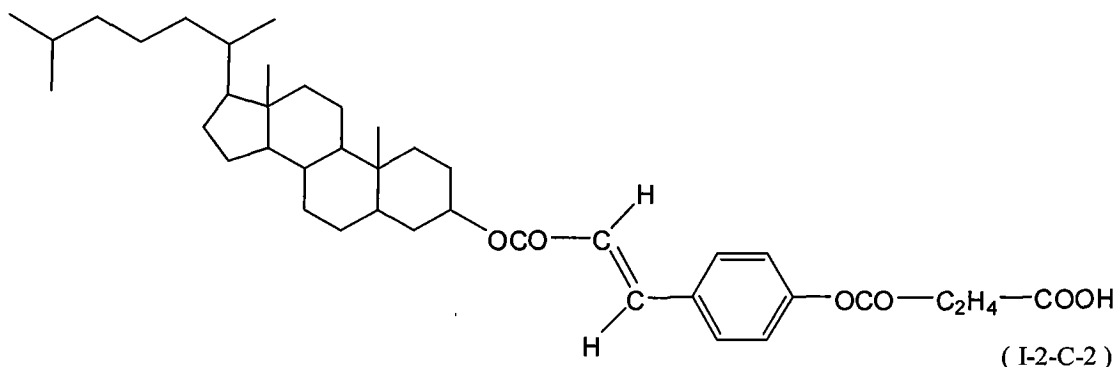
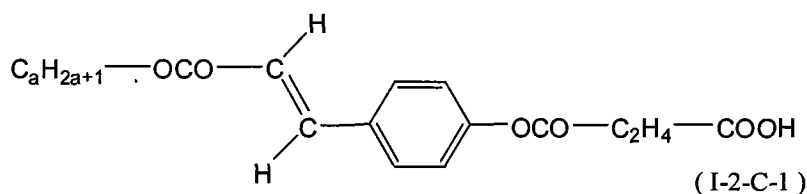
[0141]



[0142] (上述式中, a 是 1 ~ 12 的整数, b 是 0 ~ 12 的整数) 分别表示的化合物;

[0143] 作为具有上述式 (I-2-1) 所示结构的制品,例如能列举有下式 (I-2-C-1) ~ (I-2-C-5)

[0144]



[0145] (上述式中, a 是 1 ~ 12 的整数, b 是 0 ~ 12 的整数) 分别表示的化合物。

[0146] 作为具有上述式 (I) 所示结构的羧酸的使用比例, 相对于 1 摩尔具有环氧基的聚有机硅氧烷的环氧基, 优选为 0.1 ~ 0.8 摩尔, 更优选为 0.2 ~ 0.7 摩尔。

[0147] 作为上述催化剂, 能使用公知的化合物作为促进有机碱、或环氧化合物和酸酐的反应的所谓固化加速剂。

[0148] 作为上述有机碱, 例如有乙胺、二乙胺、哌嗪、哌啶、吡咯烷、吡咯之类的伯、仲有机胺;

[0149] 三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶、二氮二环十一碳烯之类的叔有机胺;

[0150] 四甲基铵氢氧化物之类的季有机胺等。这些有机碱中, 优选三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、吡啶、4-二甲基氨基吡啶之类的叔有机胺; 四甲基铵氢氧化物之类的季有机胺。

[0151] 作为上述固化加速剂, 例如能列举有叔胺、咪唑化合物、有机磷化合物、季磷盐、二氮二环链烯、有机金属化合物、季铵盐、硼化合物、金属卤素化合物等, 此外还可以使用公

知的潜在性固化加速剂。

[0152] 催化剂相对于 100 重量份具有环氧基的聚有机硅氧烷,优选为 100 重量份以下,更优选为 0.01 ~ 100 重量份、进而优选为 0.1 ~ 20 重量份的比例使用。

[0153] 作为上述有机溶剂,例如能列举有烃、醚、酯、酮、酰胺、醇等。它们中,考虑原料和产物的溶解性和容易精制产物,优选醚、酯或酮。溶剂中,以固体成分浓度(反应溶液中溶剂以外的成分的重量占溶液的总重量的比例)优选为 0.1 重量%以上,更优选为 5 ~ 50 重量%的比例使用。

[0154] 反应温度优选为 0 ~ 200℃,更优选为 50 ~ 150℃。反应时间优选为 0.1 ~ 50 小时,更优选为 0.5 ~ 20 小时。

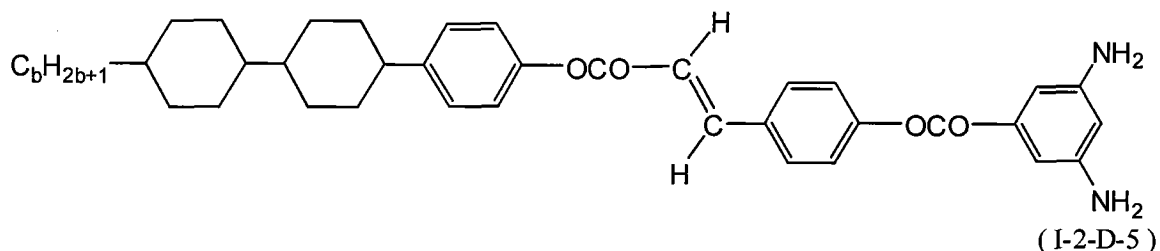
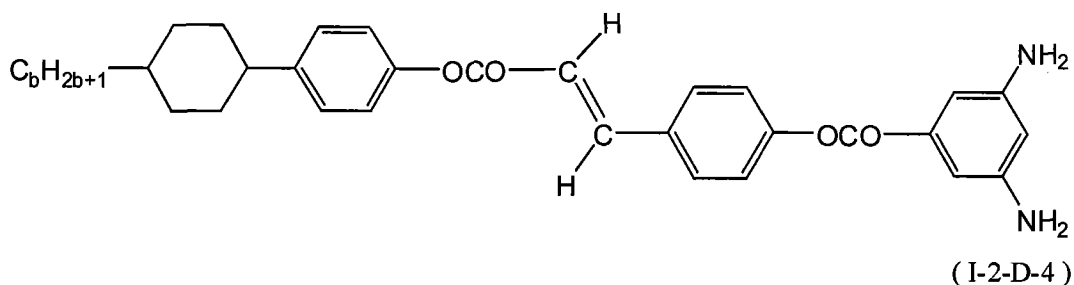
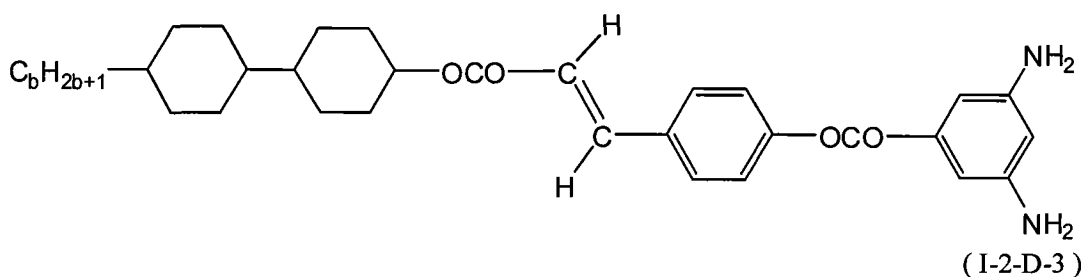
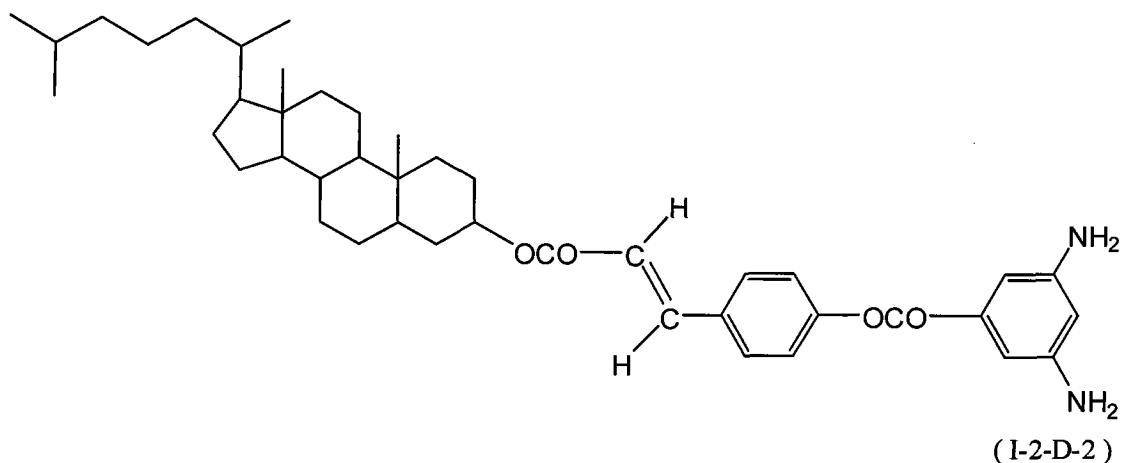
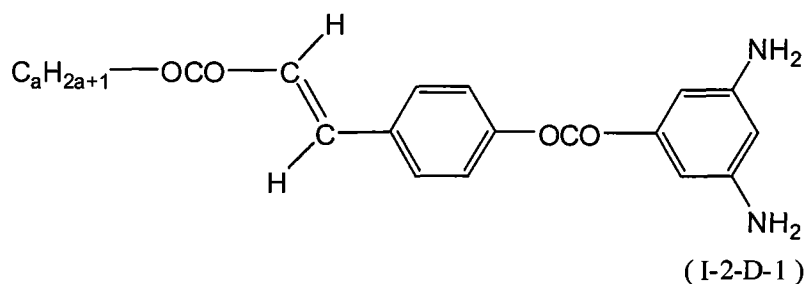
[0155] 用于合成具有上述式(I)所示结构的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物的优选的四羧酸二酐,例如有脂肪族四羧酸二酐、脂环式四羧酸二酐、芳香族四羧酸二酐,其具体例子,作为脂肪族四羧酸二酐或脂环式四羧酸二酐,例如能列举有 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、乙烯马来酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、3,5,6-三羧基降冰片烷基醋酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)四氢萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、二环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二环(2.2.2)辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐、1,8-二甲基二环(2.2.2)辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐等;

[0156] 作为芳香族四羧酸二酐,例如能列举有均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砒二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、乙二醇双(偏苯三酸)二酐、4,4'-(1,4-苯撑)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-(1,3-苯撑)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二(1,4-苯撑)双(邻苯二甲酸)二酐、4,4'-亚甲基二(1,4-苯撑)双(邻苯二甲酸)二酐等。

[0157] 作为具有上述式(I)所示结构的二胺,具有上述式(I-1-1)所示结构例如有 3,5-二氨基安息香酸 6-(3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰基氧基)己基酯、2-(2,4-二氨基苯基)乙基(2E)3-{4-[(4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰)氧基]苯基}丙烯酸酯等;

[0158] 具有上述式(I-2-1)所示结构的例如下式(I-2-D-1)~(I-2-D-5)

[0159]



[0160] (上述式中, a 是 1 ~ 12 的整数, b 是 0 ~ 12 的整数) 分别表示的化合物等, 这些能选择其中的至少一种来使用。

[0161] 作为用于合成上述聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物使用的二胺, 可以只使用具有上述式 (I) 所示结构的二胺, 或将具有上述式 (I) 所示结构的二胺和其他二胺结合使用。

[0162] 作为能在这里使用的其他二胺, 能列举有脂肪族二胺、脂环式二胺、芳香族二胺, 其具体例子, 作为脂肪族二胺或脂环式二胺, 例如能列举有乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁

二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺、1,12-十二烷二胺、 $\alpha, \alpha'$ -二氨基-间二甲苯、 $\alpha, \alpha'$ -二氨基-对二甲苯、(5-氨基-2,2,4-三甲基环戊基)甲基胺、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,3-双(甲基氨基)环己烷、4,9-二噁十二烷-1,12-二胺等；

[0163] 作为芳香族二胺,例如能列举有 3,5-二氨基安息香酸甲基酯、3,5-二氨基安息香酸己基酯、3,5-二氨基安息香酸十二烷基酯、3,5-二氨基安息香酸异丙酯、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚乙基二苯胺、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基醚、1,5-二氨基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯基、3,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基二苄基、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、2,7-二氨基芴、9,9-双(4-氨基苯基)芴、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯基、2,2',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯基、2,2'-二氯-4,4'-二氨基-5,5'-二甲氧基联苯基、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯基、4,4'-(1,4-苯撑异丙叉基)双苯胺、4,4'-(1,3-苯撑异丙叉基)双苯胺、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(3-(4-氨基苯氧基)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)六氟丙烷、2,2'-双(4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基)六氟丙烷、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯基、4,4'-双((4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基)-2,3,5,6,2',3',5',6'-八氟联苯基等。

[0164] 具有上述式(I)所示结构的二胺和其他二胺结合使用时,具有上述式(I)所示结构的二胺相对于全部二胺,优选使用 10 摩尔%以上,更优选使用 20 摩尔%以上。

[0165] 上述聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物可以根据公知的方法来合成。例如上述聚酰胺酸优选是在适当的溶剂中将如上述的四羧酸二酐和二胺的混合物在 40~100℃下反应 1~6 小时得到的,因而得到的聚酰胺酸通过脱水闭环酰亚胺化,能得到上述酰亚胺化聚合物。为了合成酰亚胺化聚合物的脱水闭环反应例如能通过加热(优选为 60~250℃下进行 2~6 小时),或在适当的脱水剂(例如醋酸酐、丙酸酐、邻苯二甲酸酐、三氟醋酸酐等)和脱水催化剂(例如三甲胺、三乙胺、三丁胺、吡啶、N,N-二甲基苯胺、二甲基吡啶、三甲基吡啶等)的存在下优选为 90~120℃下反应 2~4 小时容易地进行。

[0166] 如上述获得的聚酰胺酸和聚酰亚胺各自制成浓度为 10 重量%的溶液时,优选具有 20~800mPa·s 的溶液粘度,更优选具有 30~500mPa·s 的溶液粘度。该聚酰胺酸和聚酰亚胺的溶液粘度(mPa·s)各自使用该聚合物的良溶剂(例如  $\gamma$ -丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等),制备浓度为 10 重量%的聚合物溶液,对该聚合物溶液使用 E 型旋转粘度计测定 25℃下的值。

[0167] 本发明的液晶显示元件的制造方法中,首先在基板上形成具有如上述获得的具有上述式(I)所示结构的高分子膜。

[0168] 作为这里使用的基板,例如能列举有专利文献 9(日本特开 2007-286641 号公报)中记载的条纹图案电极结构为代表的、液晶驱动时具有规则的倾斜液晶的方位角方向的像素电极结构的基板。

[0169] 优选的液晶显示元件的结构示于图 1 和图 2 中。图 1(a) 是沿法线方向观察基板

面的像素 2 的结构的示意图,图 1(b) 是沿图 1(a) 的 A-A 线的部分剖视图,图 2 是沿图 1(a) 的 B-B 线的部分剖视图。图 1(a) 的液晶显示元件的像素电极是在包括玻璃基板 20 的阵列基板上形成 n- 通道 TFT16、漏极总线 6、栅极总线 4 和连接电极 12 和 14、多个条纹状电极 8。包括玻璃基板 30 的对向基板上形成彩色滤光层 28 和对向电极 26。作为基板材料,例如能列举有板厚 0.7mm 左右的玻璃基板。多个条纹状电极 8 分别从像素中央部向 4 个方位(右上、右下、左上、左下)延伸来形成。条纹状电极 8 的电极宽度 L 例如为  $3\mu\text{m}$ ,隔片 10 的宽度 S 例如为  $3\mu\text{m}$ 。

[0170] 该基板上形成高分子膜的过程,可以是例如在适当的溶剂中溶解具有上述式 (I) 所示结构的高分子制成溶液状的组合物(液晶取向剂),将其涂布在基板上后,除去溶剂的方法。

[0171] 这里使用的液晶取向剂中,除了具有上述式 (I) 所示结构的高分子和溶剂以外,在无损目标物性的范围内,可以含有其他聚合物、官能性硅烷化合物、环氧化合物等。

[0172] 上述其他聚合物是不具有上述式 (I) 所示结构的聚合物,例如能列举有不具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物、聚酰胺酸酯、聚酯、聚酰胺、聚有机硅氧烷、纤维素衍生物、聚缩醛衍生物、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯衍生物等,从它们中可以适宜选择使用一种以上。

[0173] 作为本发明中的其他聚合物,优选由聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物、聚有机硅氧烷构成的群组中选出的至少一种。

[0174] 不具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸,可以通过将四羧酸二酐和上述其他二胺反应来得到。通过将该聚酰胺酸脱水闭环,能得到不具有上述式 (I) 所示结构的酰亚胺化聚合物。不具有特定结构的聚有机硅氧烷可以通过将由如上述的具有环氧基和水解性基团的硅烷化合物和其他硅烷化合物构成的群组选出的至少一种水解缩合来得到。本领域技术人员均知晓它们的合成可以基于上述例子来进行。

[0175] 其他聚合物的优选使用比例根据具有上述式 (I) 所示结构的高分子的种类不同。

[0176] 具有上述式 (I) 所示结构的高分子是具有上述式 (I) 所示结构的(甲基)丙烯酸衍生物、苯乙烯衍生物、乙烯基醚、乙烯基酯或不饱和羧酸衍生物的(共)聚合物时,其他聚合物的使用比例相对于具有上述式 (I) 所示结构的高分子和其他聚合物合计重量,优选 30 重量%以下,更优选 15 重量%以下。

[0177] 具有上述式 (I) 所示结构的高分子为具有上述式 (I) 所示结构的聚有机硅氧烷时,其他聚合物的使用比例相对于具有上述式 (I) 所示结构的高分子和其他聚合物的合计重量,优选为 95 重量%以下,更优选为 90 重量%以下,特别优选为 75 重量%以下。此时,作为其他聚合物,优选不具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物的至少一种。

[0178] 具有上述式 (I) 所示结构的高分子为由具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物构成的群组中选出的至少一种时,其他聚合物的使用比例相对于具有上述式 (I) 所示结构的高分子和其他聚合物的合计重量,优选为 50 重量%以下,更优选为 20 重量%以下,特别优选不使用其他聚合物。

[0179] 上述官能性硅烷化合物和环氧化合物分别能用于进一步提高对高分子膜的基板表面的粘合性。作为这样的官能性硅烷化合物,例如能列举有 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-酰脲丙基三甲氧基硅烷、3-酰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乙烯三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三乙烯三胺、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-3,6-二氮壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮壬基乙酸酯、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(氧基乙烯)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧基乙烯)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。作为该环氧化合物,例如能列举有乙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、三丙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、新戊二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、甘油二缩水甘油基醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油基醚、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。

[0180] 作为这些官能性硅烷化合物和环氧基化合物的混合比例,分别相对于具有上述式(I)所示结构的高分子和其他聚合物合计100重量份,优选为40重量份以下,更优选为0.1~30重量份。

[0181] 作为这里使用的溶剂,在分子是具有上式(I)表示结构的(甲基)丙烯酸衍生物的(共)聚合物时,例如能列举有烷醇、醚、二醇醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、二乙二醇、二丙二醇、丙二醇单烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、丙二醇烷基醚丙酸酯、芳香族烃、酮、酯等。其具体例子,作为烷醇,例如有甲醇、乙醇、苄基醇、2-苯乙基醇、3-苯基-1-丙醇等;

[0182] 作为醚,例如有四氢呋喃等;

[0183] 作为二醇醚,例如有乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚等;

[0184] 作为乙二醇烷基醚乙酸酯,例如有甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯等;

[0185] 作为二乙二醇,例如有二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚等;

[0186] 作为二丙二醇,例如有二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、二丙二醇乙基甲基醚等;

[0187] 作为丙二醇单烷基醚,例如有丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等;

[0188] 作为丙二醇烷基醚丙酸酯,例如有丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯等;

[0189] 作为丙二醇烷基醚乙酸酯,例如有丙二醇甲基醚丙酸酯、丙二醇乙基醚丙酸酯、丙二醇丙基醚丙酸酯、丙二醇丁基醚丙酸酯等;

[0190] 作为芳香族烃,例如有甲苯、二甲苯等;

[0191] 作为酮,例如有甲乙酮、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等;

[0192] 作为酯,例如有醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸甲酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、羟基醋酸甲酯、羟基醋酸乙酯、羟基醋酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、3-羟基丙酸甲酯、3-羟基丙酸乙酯、3-羟基丙酸丙酯、3-羟基丙酸丁酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基醋酸甲酯、甲氧基醋酸乙酯、甲氧基醋酸丙酯、甲氧基醋酸丁酯、乙氧基醋酸甲酯、乙氧基醋酸乙酯、乙氧基醋酸丙酯、乙氧基醋酸丁酯、丙氧基醋酸甲酯、丙氧基醋酸乙酯、丙氧基醋酸丙酯、丙氧基醋酸丁酯、丁氧基醋酸甲酯、丁氧基醋酸乙酯、丁氧基醋酸丙酯、丁氧基醋酸丁酯、醋酸 3-甲氧基丁酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-甲氧基丙酸丁酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-乙氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸丁酯、2-丁氧基丙酸甲酯、2-丁氧基丙酸乙酯、2-丁氧基丙酸丙酯、2-丁氧基丙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸丙酯、3-乙氧基丙酸丁酯、3-丙氧基丙酸甲酯、3-丙氧基丙酸乙酯、3-丙氧基丙酸丙酯、3-丙氧基丙酸丁酯、3-丁氧基丙酸甲酯、3-丁氧基丙酸乙酯、3-丁氧基丙酸丙酯、3-丁氧基丙酸丁酯等酯。

[0193] 它们中,优选乙二醇烷基醚乙酸酯、二乙二醇、二丙二醇、丙二醇单烷基醚或丙二醇烷基醚乙酸酯,其中特别优选二乙二醇二甲基醚、二乙二醇乙基甲基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇乙基甲基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯或醋酸 3-甲氧基丁酯。

[0194] 上述溶剂可以单独使用或两种以上混合使用。

[0195] 高分子是具有上述式 (I) 表示结构的聚有机硅氧烷,不含其它聚合物,或其它聚合物是不具有上述式 (I) 表示结构的聚有机硅氧烷时,作为上述有机溶剂,例如能列举有 1-乙氧基-2-丙醇、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单乙酸酯、二丙二醇甲基醚、二丙二醇乙基醚、二丙二醇丙基醚、二丙二醇二甲基醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚(丁基溶纤剂)、乙二醇单戊醚、乙二醇单己醚、二乙二醇、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、甲基卡比醇、乙基卡比醇、丙基卡比醇、丁基卡比醇、醋酸正丙醇、醋酸异丙醇、醋酸正丁醇、醋酸异丁醇、醋酸仲丁醇、醋酸正戊醇、醋酸仲戊醇、醋酸 3-甲氧基丁酯、醋酸甲基戊酯、醋酸 2-乙基丁酯、醋酸 2-乙基己酯、醋酸苄基酯、醋酸正己酯、醋酸环己酯、醋酸辛酯、醋酸戊酯、醋酸异戊酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、乙二醇-正丁基醚(丁基溶纤剂)等。

[0196] 高分子是由具有上式 (I) 表示结构的聚酰胺酸和其酰亚胺化聚合物构成的群组中选出的至少一种时,或高分子是由具有上式 (I) 表示结构的聚有机硅氧烷、其它聚合物是不具有上式 (I) 表示结构的聚酰胺酸和其酰亚胺化聚合物构成的群组中选出的至少一种时,作为上述有机溶剂,例如能列举有 N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -丁内酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、乙二醇单甲醚、乳酸丁酯、醋酸丁酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、乙二醇甲基醚、乙二醇乙基醚、乙二醇-正丙醚、乙二醇-异丙醚、乙二醇-正丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇乙基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-己基氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。它们中从显示良好的印刷性的角度特别优选 3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-己基氧基-N,N-二甲基

丙酰胺。

[0197] 上述液晶取向剂中的固体成分浓度（液晶取向剂除溶剂以外的成分的合计重量占液晶取向剂总重量的比例）优选 1 ~ 15 重量%，更优选 1 ~ 10 重量%。

[0198] 在基板上涂布液晶取向剂可以采用例如旋涂法、胶版印刷法、浸渍法、滴加法、喷墨印刷法等适宜的涂布方法。然后，加热除去溶剂，能在基板上形成由高分子构成的膜。

[0199] 这里进行的加热例如可以在 50 ~ 120℃ 下进行如 0.1 ~ 5 分钟的预焙烤，和例如在 80 ~ 300℃、优选为 120 ~ 250℃ 下进行如 5 ~ 200 分钟、优选为 10 ~ 100 分钟的后焙烤。后焙烤优选使用循环式清洁烤炉、IR 烤炉或热板来进行。在上述预焙烤中液晶取向剂中的溶剂的大部分被除去后，通过后焙烤能完全除去溶剂。

[0200] 这里形成的涂膜的膜厚优选为 0.001 ~ 1 μm，更优选为 0.005 ~ 0.5 μm。

[0201] 因此，准备两块形成有高分子膜的基板，接着在该两块基板具有的各膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶。

[0202] 作为能在这里使用的介电各向异性为负的向列型液晶的例子，例如能列举有专利文献 10 ~ 37 等中记载的液晶。

[0203] 在两块基板具有的高分子膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶，例如能通过真空注入方式、液晶滴加方式（贴合两基板前在基板上滴加液晶，然后贴合另一块基板的方法）等方法来进行。

[0204] 高分子膜的间隙、即液晶层的厚度优选为 2 ~ 6 μm，更优选为 3 ~ 5 μm。

[0205] 接着，在上述两块基板的各透明像素电极间施加电压，在液晶取向的状态下照射光，可以制造液晶盒。

[0206] 这里施加的电压根据使用的液晶的介电各向异性值而不同，例如为 10 ~ 50V。这里施加的电压可以是直流电压，也可以是交流电压。

[0207] 作为照射的光，优选高压水银灯或金属卤化物等作光源的无偏光紫外光，更优选其在波长 280 ~ 350nm 范围包括亮线的紫外光。作为曝光量优选在波长 313nm 下的照射量为 1,000J/m<sup>2</sup> 以上、不到 100,000J/m<sup>2</sup>，更优选为 1,000 ~ 50,000J/m<sup>2</sup>。专利文献 38（美国第 2009/0325453 号专利申请公开说明书）中记载的方法中，必须照射 100,000J/m<sup>2</sup> 左右的光，但是本发明的方法中，光照射量在 50,000J/m<sup>2</sup> 以下、进而在 10,000J/m<sup>2</sup> 以下能得到期望的液晶显示元件，除了能削减液晶显示元件的制造成本以外，能避免由强光照射引起的电特性降低、长期可靠性降低。

[0208] 光照射时的温度优选在不到液晶的各向同性温度的温度下照射，例如为 20 ~ 60℃，优选为 25 ~ 50℃。

[0209] 通过在像这样制造的液晶盒的两面上配置偏光板，能得到本发明的液晶显示元件。本发明的液晶显示元件上除了偏光板，可以进一步安装波长板、光散射薄膜、驱动电路等。

[0210] 如上述制造的本发明的液晶显示元件其液晶取向性和电特性优良，适合用于各种装置、例如液晶电视等为代表的动态图像显示装置等中。

## 【实施例】

[0211] 下面，通过实施例来更具体地说明本发明，但是本发明不限于这些实施例。

[0212] 下面实施例中的重均分子量是根据下面的条件的凝胶渗透色谱法测定的用聚苯乙烯换算的值。

[0213] 柱：东ソー（株）制造的 TSKgelGRCXLII

[0214] 溶剂：四氢呋喃

[0215] 温度：40℃

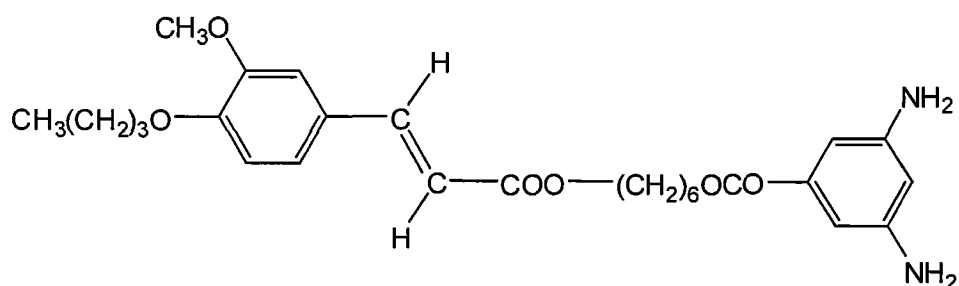
[0216] 压力：68kgf/cm<sup>2</sup>

[0217] 环氧当量是根据 JIS C2105 的“盐酸－乙酰酮法”测定的。

[0218] < 具有上述式 (I) 所示结构的二胺的合成 >

[0219] 在下述合成例中使用的 3,5-二氨基安息香酸 6-(3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰基氧基)己酯（下式表示的化合物）是根据专利文献 8（日本特表 2003-520878 号公报）记载的方法合成的。

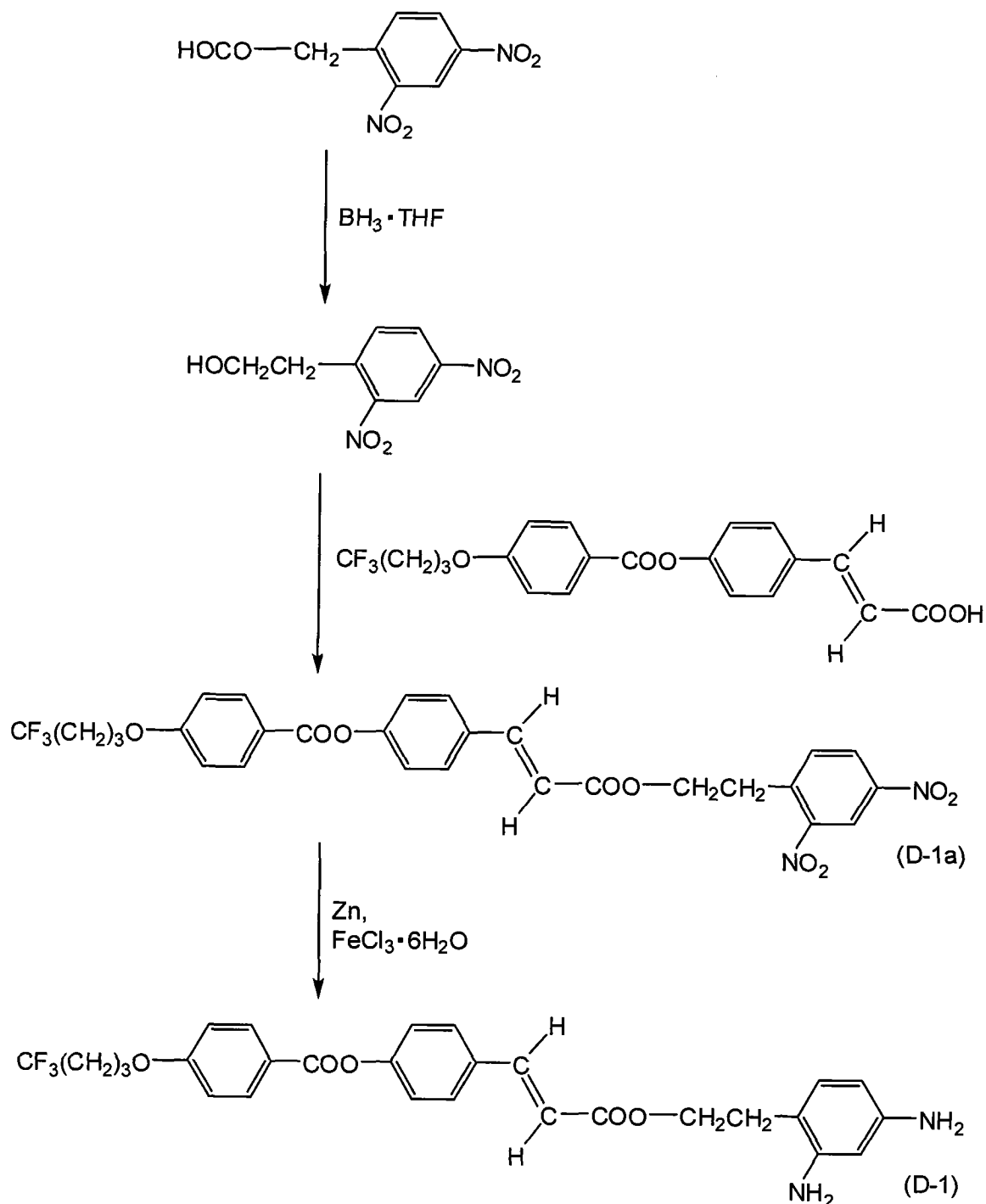
[0220]



[0221] 合成例 1

[0222] 根据下述合成线路图 1, 合成化合物 (D-1)。

[0223]



合成线路图 1

[0224] 在 150mL 四氢呋喃中溶解 22.6g (100mmol) 2,4-二硝基苯基醋酸, 此时在 2 小时内滴加 300mL 含有 1.0mol/L 的硼烷 THF (四氢呋喃) 复合物的 THF 溶液 (换算成硼烷 THF 复合物的量相当于 300mmol)。接着在 25℃ 下搅拌 3 小时后, 慢慢加入 200mL 水。获得的溶液中加入醋酸乙酯进行萃取, 用水清洗有机层, 用硫酸钠干燥后, 用旋转蒸发器浓缩、干燥, 获得粗产品。对获得的粗产品, 作为显影溶剂使用甲苯: 醋酸乙酯 = 1 : 1 (体积比) 的混合溶剂, 通过填充了 400g 的硅胶的柱精制, 进而通过醋酸乙酯和己烷的混合溶液再结晶, 获得 20.7g 2-(2,4-二硝基苯基)乙醇 (产率 98%)。

[0225] 将 2.5g (11.8mmol) 上述获得的 2-(2,4-二硝基苯基)乙醇、4.65g (11.8mmol)

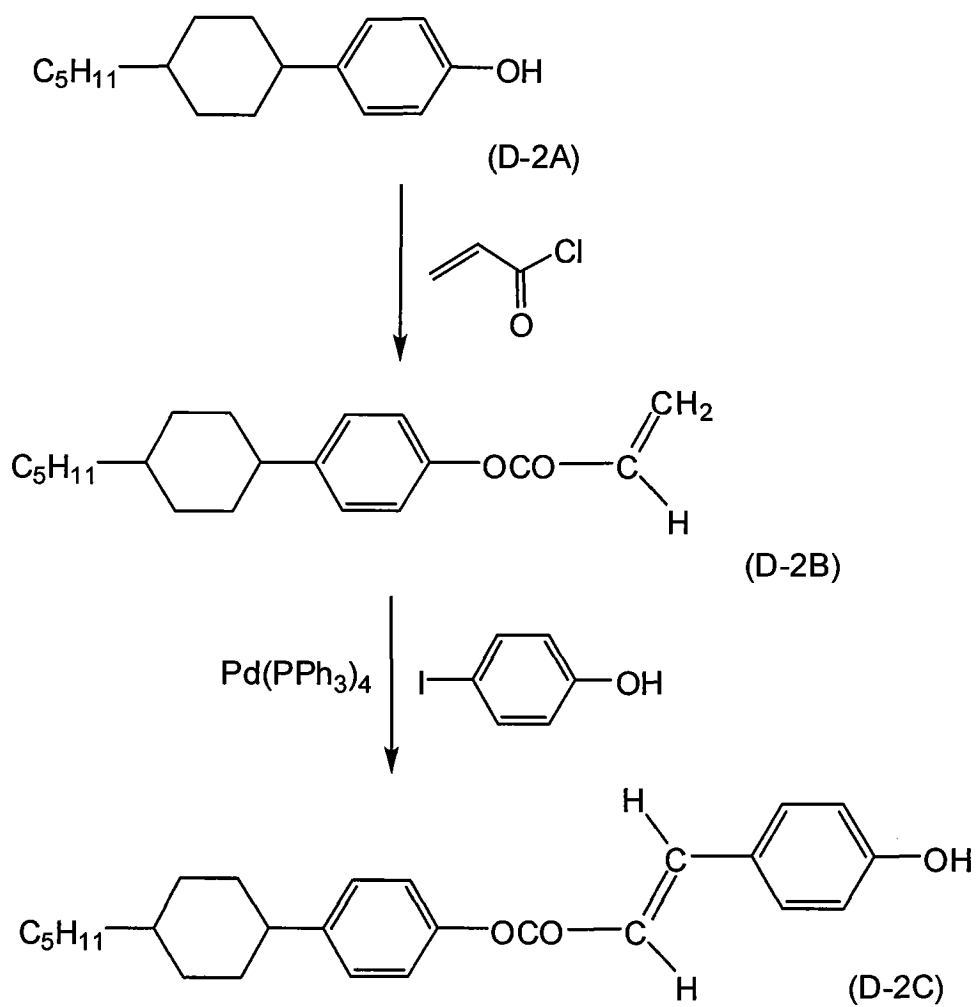
(2E)-3-{4-[(4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰)氧基]苯基}丙烯酸和 144mg (1.2mmol) 4-二甲基氨基吡啶溶解在 30mL 二氯甲烷中,冷却到 0℃。在该温度在此加入 2.48g (13.0mmol) N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-乙基碳化二亚胺的盐酸盐,进而在 0℃ 下搅拌 1 小时。然后将反应混合物升温到室温,在室温下搅拌 22 小时,进行反应。获得的反应溶液中加入二氯甲烷和水进行萃取清洗,有机层再用水清洗,用硫酸钠干燥后,用旋转蒸发器浓缩、干燥,获得粗产品。对获得的粗产品,使用作为显影溶剂的甲苯:醋酸乙酯=95:5(体积比)的混合溶剂通过填充了 200g 的硅胶的柱精制,在用醋酸乙酯和己烷的混合溶液再结晶,获得 4.93g 化合物 (D-1a) (2-(2,4-二硝基苯基)乙基 (2E)-3-{4-[(4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰)氧基]苯基}丙烯酸酯)(产率 71%)。

[0226] 将上述获得的 4.93g (8.38mmol) 化合物 (D-1a) 溶解在 50mL N,N-二甲基甲酰胺和 6mL 水构成的混合溶液中。此时在 60 分钟内分批加入 13.9g (51.4mmol) 氯化铁六水合物和 5.6g (85.7mmol) 锌粉末,进行 2 小时的反应。反应混合物中加入醋酸乙酯和水,萃取清洗后,过滤除去杂质后,分取有机层。用水清洗该有机层,用硫酸钠干燥后,用旋转蒸发器浓缩、干燥,获得粗产品。对获得的粗产品,使用作为显影溶剂的甲苯:醋酸乙酯=1:3(体积比)的混合溶剂,用填充了 200g 的硅胶的柱精制,进而用醋酸乙酯和己烷的混合溶液再结晶,获得 3.01g 化合物 (D-1) (2-(2,4-二氨基苯基)乙基 (2E)-3-{4-[(4-(4,4,4-三氟丁氧基)苯甲酰)氧基]苯基}丙烯酸酯)。

[0227] 合成例 2

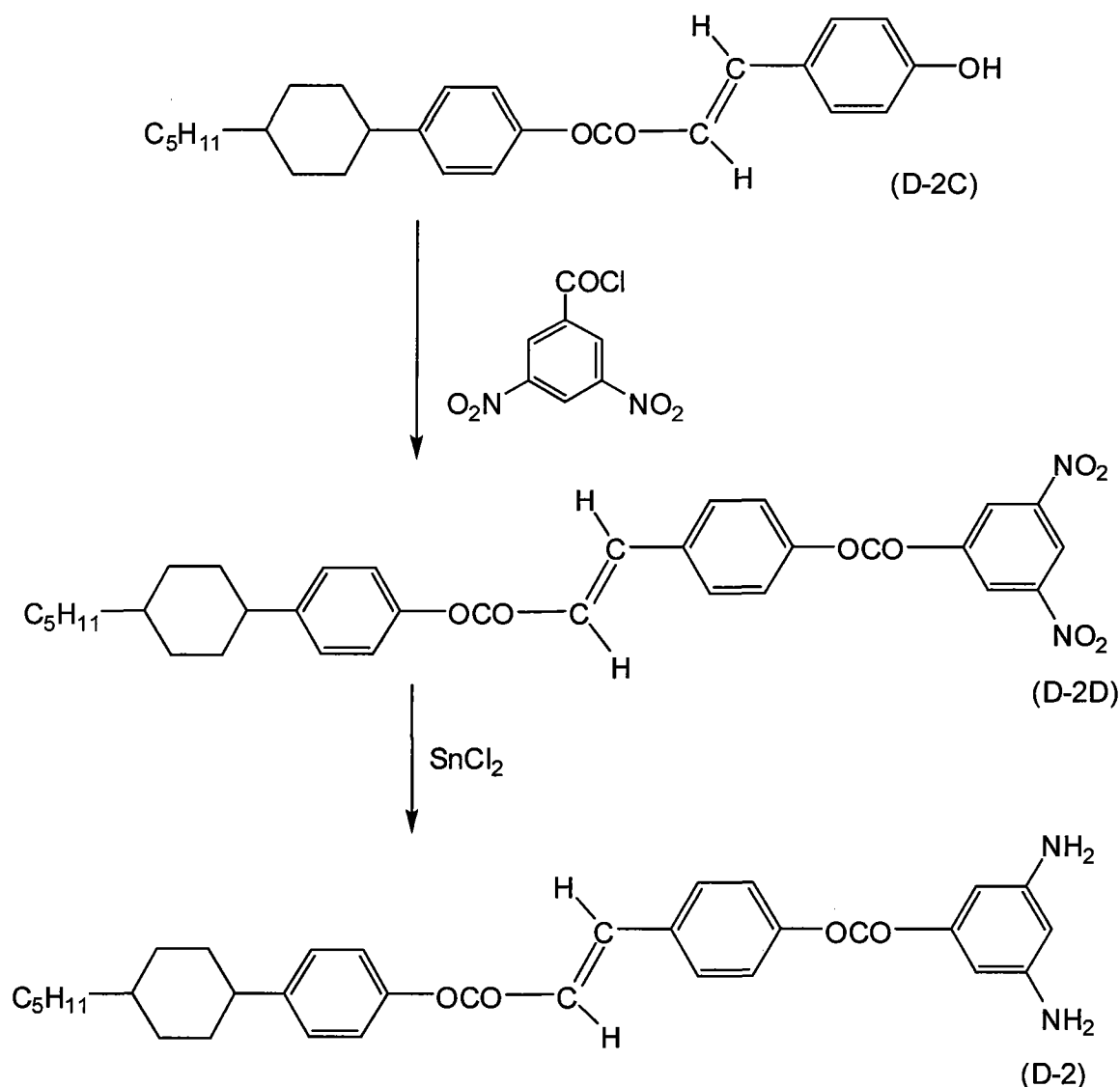
[0228] 根据下述合成线路图 2(1) 和 (2) 合成化合物 (D-2)。

[0229]



合成线路图 2(1)

[0230]



合成线路图 2(2)

[0231] 在1L带有温度计、滴液漏斗和氮导入管的三颈烧瓶中加入49g化合物(D-2A)、33g碳酸钾、6.4g四丁基铵溴化物、200mL水和100mL四氢呋喃,在5℃以下冰冷。边搅拌边用滴液漏斗在30分钟以上滴加60mL四氢呋喃和19g丙烯酰氯构成的溶液,再搅拌1小时进行反应。反应终止后,在反应混合物中加入醋酸乙酯,对获得的有机层,依次用稀盐酸清洗一次,用水清洗3次,用硫酸镁干燥后,减压下除去溶剂,获得60g化合物(D-2B)的固体。

[0232] 在带有温度计、氮导入管和冷却管的3L的三颈烧瓶中加入60g该化合物(D-2B),进而加入44g 4-碘代苯酚、2L N,N-二甲基甲酰胺、28mL三乙胺和4.6g四三苯基磷钼,在90℃下搅拌2小时。冷却到室温后,进行过滤,在滤液中加入醋酸乙酯,对获得的有机层依次用稀盐酸清洗1次,用水清洗3次后,用硫酸镁干燥,减压下除去溶剂,获得化合物(D-2C)的粗产品。对该粗产品,通过乙醇和四氢呋喃构成的混合溶剂进行再结晶,获得55g的化合物(D-2C)白色结晶。

[0233] 在带有温度计、氮导入管和滴液漏斗的1L三颈烧瓶中加入55g该化合物(D-2C),进而加入23g碳酸钾、4.5g四丁基铵溴化物、100mL四氢呋喃和200mL水,在5℃以下冰冷。边搅拌边用滴液漏斗在30分钟以上滴加32g 3,5-氯化二硝基苯甲酰和四氢呋喃构成的溶

液 150mL,再搅拌 1 小时以上,进行反应。反应终止后,在反应混合物中加入醋酸乙酯,获得的有机层依次用稀盐酸清洗 1 次,用水清洗 3 次,用硫酸镁干燥后,减压下除去溶剂,获得化合物 (D-2D) 的粗产品。对该粗产品,通过乙醇和四氢呋喃构成的混合溶剂进行再结晶,获得 65g 化合物 (D-2D) 的淡黄色结晶。

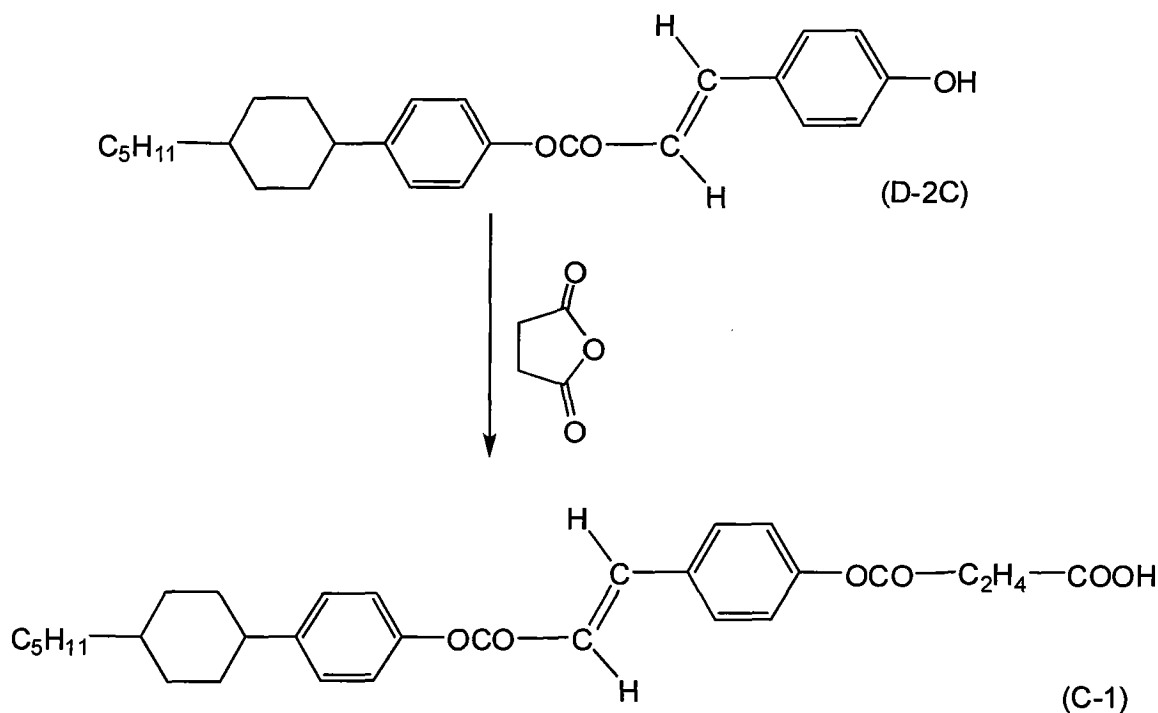
[0234] 在带有回流管和氮导入管的 2L 的茄形瓶中加入 65g 该化合物 (D-2D),再加入 250g 氯化锡二水合物和 1L 醋酸乙酯,在 4 小时回流下进行反应。反应终止后,用氟化钾水溶液清洗反应混合物 2 次,用水清洗 3 次后,减压下除去溶剂,获得粗产品。对该粗产品,用乙醇和四氢呋喃构成的混合溶剂进行再结晶,获得 23g 化合物 (D-2) 的白色结晶。

[0235] < 具有上述式 (I) 所示结构的羧酸的合成 >

[0236] 合成例 3

[0237] 根据下述合成线路图 3 合成化合物 (C-1)。

[0238]



合成线路图 3

[0239] 在带有回流管和氮导入管的 100mL 的三颈烧瓶中加入 7.8g 和上述合成例 2 中合成线路图 2(1) 一样获得的化合物 (D-2C)、4.0g 琥珀酸酐、0.30g N, N-二甲基氨基吡啶、40mL 醋酸乙酯和 3.4mL 三乙胺,8 小时回流下进行反应。反应终止后,依次用稀盐酸清洗一次、用水清洗三次反应混合物,用硫酸镁干燥后,减压下除去溶剂,得到粗产品。对于该粗产品,从醋酸乙酯进行再结晶,得到 7.9g 化合物 (C-1) 的白色结晶。

[0240] < 具有环氧基的聚有机硅氧烷的合成 >

[0241] 合成例 4

[0242] 在带有搅拌器、温度计、滴液漏斗和回流冷却管的反应容器中,加入 100.0g 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、500g 甲基异丁基酮和 10.0g 三乙胺,冷却到室温。接着,用滴液漏斗在 30 分钟内滴加 100g 去离子水后,一边回流下混合,一边在 80℃ 下反应 6 小时。反应终止后,从反应混合物取出有机层,通过 0.2 重量%硝酸铵水溶液清洗直到清洗

后的水呈中性后,在减压下馏去溶剂和水,获得粘稠的透明液体具有环氧基的聚有机硅氧烷 EPS-1。

[0243] 对该聚有机硅氧烷 EPS-1,进行  $^1\text{H-NMR}$  分析,基于在化学位移 ( $\delta$ ) = 3.2ppm 附近的环氧乙基求得峰的理论强度,确认反应中没有引起环氧基的副反应。

[0244] 该聚有机硅氧烷 EPS-1 的重均分子量  $M_w$  为 2,200,环氧基当量为 186g/摩尔。

[0245] < 具有上述式 (I) 所示结构的高分子的合成 >

[0246] 合成例 5

[0247] 在 3.1mL 四氢呋喃中溶解 0.500g (1.032mmol) 3,5-二氨基安息香酸 6-(3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰基氧基)己酯,此时加入 182.1mg (0.9285mmol) 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,在 0℃ 下搅拌 2 小时。接着再加入 20.2mg (0.1030mmol) 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐,在室温 (23℃) 下反应 22 小时。获得的反应混合物中加入 3.5mL 四氢呋喃,其全部加入到 200mL 二乙基醚中,回收生成的沉淀。获得的沉淀物再溶解在 10mL 四氢呋喃中,用 600mL 水再沉淀,减压下在室温下干燥 24 小时,获得 0.61g 具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸 (聚合物 A) 粉末。

[0248] 合成例 6

[0249] 代替 3,5-二氨基安息香酸 6-(3-(3-甲氧基-4-丁氧基苯基)丙烯酰基氧基)己酯,除了使用上述合成例 1 中获得的 0.545g (1.032mmol) 化合物 (D-1) 以外,和上述合成例 2 一样,获得 0.63g 具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸 (聚合物 B) 粉末。

[0250] 合成例 7

[0251] 在带有回流管的 200mL 三颈烧瓶中,加入 10g 上述合成例 4 中得到的具有环氧基的聚有机硅氧烷 EPS-1、13g 上述合成例 3 中得到的 (C-1)、92g 甲基异丁酮和 1.0g 四丁基铵溴化物,在 80℃ 下反应 12 小时。反应终止后,将反应混合物投入到大量甲醇中,回收生成的沉淀物,将其溶解在醋酸乙酯中,对得到的溶液,用水清洗 3 次后,减压下除去溶剂,获得具有上述式 (I) 所示结构的聚有机硅氧烷 (聚合物 C)。

[0252] 合成例 8

[0253] 将 30g 作为四羧酸二酐的 2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐和 70g 作为二胺的上述合成例 2 中得到的化合物 (D-2) 溶解在 400g N-甲基-2-吡咯烷酮中,在 60℃ 下反应 6 小时,获得含有 20 重量%的具有上述式 (I) 所示结构的聚酰胺酸 (聚合物 D) 的溶液。该聚酰胺酸溶液的溶液粘度为 1,700mPa · s。

[0254] < 其他聚合物的合成 >

[0255] 合成例 9

[0256] 将 196g 作为四羧酸二酐的 1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐 (1.0 摩尔) 和 212g (1.0 摩尔) 作为二胺的 2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯基溶解在 3,670g N-甲基-2-吡咯烷酮中,在 40℃ 下反应 3 小时,获得含有 10 重量%其他聚合物即聚酰胺酸 (聚合物 r) 的溶液。该聚酰胺酸溶液的溶液粘度为 170mPa · s。

[0257] < 液晶取向剂的制备以及液晶显示元件的制造和评价 >

[0258] 实施例 1

[0259] [ 液晶取向剂的制备 ]

[0260] 将上述合成例 5 中合成的聚合物 A 溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮和丁基溶纤剂中,

溶剂组成为 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮：丁基溶纤剂 = 50 : 50 (重量比), 制成固体成分浓度为 3.0 重量% 的溶液。该溶液通过孔径 1  $\mu\text{m}$  的过滤器过滤, 制备液晶取向剂。

[0261] < 液晶显示元件的评价 (1) >

[0262] [ 液晶显示元件的制造 ]

[0263] 在带条纹状图案的 ITO 膜构成的透明电极的玻璃基板的透明电极面上, 使用旋涂器涂布上述实施例中制备的液晶取向剂, 在 80℃ 的热板下预焙烧 1 分钟后, 用氮气置换炉内的烤炉中在 200℃ 下加热 1 小时, 形成膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  的高分子膜 (液晶取向膜)。重复同样的操作, 获得一对 (两张) 具有液晶取向膜的基板。

[0264] 在具有上述基板中的一块的液晶取向膜的面上的外周, 通过丝网印刷法涂布加入直径 5.5  $\mu\text{m}$  的氧化铝球的环氧树脂粘合剂后, 以一对基板的液晶取向膜面相对的方式配置两基板, 加压, 在 150℃ 下经 1 小时使粘合剂热固化。接着, 通过液晶注入口在两基板的间隙中填充负型液晶 (メルク公司制造, 商品名“MLC-6608”) 后, 用环氧基类粘合剂密封液晶注入口。进而, 为了除去液晶注入时的流动取向, 从将其在 150℃ 下加热到慢慢冷却至室温, 接着, 一边施加 32V 的直流电压, 一边使用高压水银灯照射无偏光紫外线, 制成液晶盒, 进而在基板的外侧两面上, 贴合两块偏光板使其偏光方向相互垂直, 制造液晶显示元件。

[0265] 对该液晶显示元件, 进行如下面的评价。评价结果示于表 1 中。

[0266] (1) 液晶取向性的评价

[0267] 在如上述制造的液晶显示元件上, 通过目视观察 ON • OFF (施加 • 解除) 5V 的电压时明暗变化有无异常的区域。

[0268] 电压 OFF 时, 从盒观察不到光泄露, 且电压施加时盒驱动区域为白显示, 此外的区域没有光泄露的情况为液晶取向性“好”, 电压 OFF 时从盒观察到光泄露或电压 ON 时从盒驱动区域以外的区域观察到光泄露的情况作为液晶取向性“不好”。

[0269] (2) 电压保持率的评价

[0270] 在上述制造的液晶显示元件上, 在 60℃ 以 60 微秒的施加时间、167 毫秒的间隔施加 5V 的电压后, 测定从解除施加到 167 毫秒后的电压保持率。电压保持率的测定装置使用株式会社東陽テクニカ制造、型号为“VHR-1”的产品。

[0271] 电压保持率为 98% 以上时评价为电压保持率“好”, 在 98% 以下时评价为“不好”。

[0272] < 液晶显示元件的评价 (2) >

[0273] 使用上述制备的液晶取向剂, 改变透明电极的图案 (2 种) 和紫外线照射量 (3 种水平), 制造共 6 个液晶显示元件, 如下进行评价。

[0274] [ 具有无图案的透明电极的液晶盒的制造 ]

[0275] 使用液晶取向膜印刷机 (日本写真印刷 (株) 制造), 在具有由 ITO 膜构成的透明电极的玻璃基板的透明电极面上涂布上述制备的液晶取向剂, 在 80℃ 的热板上加热 1 分钟 (预焙烤), 除去溶剂后, 在 150℃ 的热板上加热 10 分钟 (后焙烤), 形成平均膜厚 600Å 的涂膜。

[0276] 对该涂膜, 通过具有卷有人造纤维布的辊的摩擦机器, 以辊转速 400rpm、层移动速度为 3cm/秒、压入绒毛长度 0.1mm 进行摩擦处理。然后, 在超纯水中进行 1 分钟的超声波清洗, 接着在 100℃ 清洁烤炉中干燥 10 分钟, 获得具有液晶取向膜的基板。重复该操作, 获得一对 (两块) 具有液晶取向膜的基板。

[0277] 另外,上述摩擦处理出于控制液晶的倒入、以简易方法进行取向分割,可以是弱的摩擦处理。

[0278] 接着,对上述一对基板中的一块,在具有液晶取向膜的面外缘上涂布加入了直径  $5.5\mu\text{m}$  的氧化铝球的环氧基树脂粘合剂后,将一对基板的液晶取向膜面相对重叠,加压,使粘合剂固化。接着,在靠近液晶注入入口的一对基板间填充了向列型液晶(メルク公司制造,MLC-6608)后,用丙烯酸类光固化粘合剂密封液晶注入入口,制造液晶盒。

[0279] 重复进行上述操作,制造 3 个具有无图案的透明电极的液晶盒。其中的一个原样提供给后述的预倾角评价中。对残留的 2 个液晶盒,分别根据下述方法在导电膜间施加电压的状态下照射光后,提供到预倾角的评价中。

[0280] 对上述获得的液晶盒中的两个,分别在电极间施加频率为 60Hz 的交流电压 10V,在液晶驱动的状态下,光源使用金属卤化物灯的紫外线照射装置,以紫外线为  $10,000\text{J}/\text{m}^2$  或  $100,000\text{J}/\text{m}^2$  的照射量照射。该照射量是以波长 365nm 为基准,使用测量的光量计测量的值。

[0281] - 预倾角的评价 -

[0282] 对上述制造的各液晶盒,分别基于非专利文献 1(T. J. Scheffer et. al., J. Appl. Phys. vo. 19, p. 2013(1980)) 中记载的方法,使用 He-Ne 激光,将从根据结晶旋转法测定的液晶分子的基板面倾斜的角的值作为预倾角。

[0283] 光未照射的液晶盒、照射量  $10,000\text{J}/\text{m}^2$  的液晶盒和照射量  $100,000\text{J}/\text{m}^2$  的液晶盒各自的预倾角示于表 1 中。

[0284] [具有成图案的透明电极的液晶盒的制造]

[0285] 在分别具有 ITO 电极(该电极如图 3 所示以缝隙状成图形,在多个区域进行区划)的两块玻璃基板的各电极面上,使用液晶取向膜印刷机(日本写真印刷(株)制造)涂布上述制备的液晶取向剂,在  $80^\circ\text{C}$  的热板上加热 1 分钟(预焙烤),除去溶剂后,在  $150^\circ\text{C}$  的热板上加热 10 分钟(后焙烤),形成平均膜厚  $600\text{\AA}$  的涂膜。对该涂膜,在超纯水中进行 1 分钟的超声波清洗后,在  $100^\circ\text{C}$  的清洁烤炉中干燥 10 分钟,获得具有液晶取向膜的基板。重复该操作,获得一对(两块)具有液晶取向膜的基板。

[0286] 接着,对上述一对基板中的一块基板,在具有液晶取向膜的面外缘上涂布加入了直径  $5.5\mu\text{m}$  的氧化铝球的环氧基树脂粘合剂后,将一对基板的液晶取向膜面相对重叠,加压,使粘合剂固化。接着,在靠近液晶注入入口的一对基板间填充了向列型液晶(メルク公司制造,MLC-6608)后,用丙烯酸类光固化粘合剂密封液晶注入入口,制造液晶元件。

[0287] 重复进行上述操作,制造三个具有成像的透明电极的液晶盒。它们中的一个原样提供到后述的响应速度的评价中。剩下 2 个液晶盒通过与上述具有无图案的透明电极的液晶盒的制造中相同的方法,在导电膜间施加电压的状态下以  $10,000\text{J}/\text{m}^2$  或  $100,000\text{J}/\text{m}^2$  的照射量光照射后,提供到响应速度的评价中。

[0288] - 响应速度的评价 -

[0289] 将上述制造的各液晶盒夹入正交尼科耳镜上配置的一对偏光板中,然后,首先不施加电压,照射可见光灯,用光万用表测定透过液晶盒的光的亮度,该值作为相对透过率 0%。接着,和上述一样测定在液晶盒的电极间施加 60V 交流电压 5 秒钟时的透过率,该值作为相对透过率 100%。

[0290] 此时对各液晶盒施加 60V 交流电压时,测定相对透过率从 10%转变到 90%的时间,该时间定义为响应速度,进行评价。

[0291] 未照射光的液晶盒、照射量  $10,000\text{J}/\text{m}^2$  的液晶盒和照射量  $100,000\text{J}/\text{m}^2$  的液晶盒的各自响应速度示于表 1 中。

[0292] 实施例 2 和 4

[0293] 液晶取向剂的制备中,代替聚合物 A,分别使用上述合成例 6 中合成的聚合物 B 和上述合成例 8 中合成的聚合物 D 以外,和上述实施例 1 一样制备液晶取向剂,使用它们制造各种液晶显示元件,进行评价。评价结果示于表 1 中。

[0294] 实施例 3

[0295] 将含有上述合成例 9 中获得的聚合物 r 的溶液以相当于换算成聚合物 r 为 90 重量份的量,在其中加入 10 重量份上述合成例 7 中合成的聚合物 C,再加入 N-甲基-2-吡咯烷酮和丁基溶纤剂,制成溶剂组成为 N-甲基-2-吡咯烷酮:丁基溶纤剂=50:50(重量比)、固体成分浓度为 3.0 重量%的溶液。该溶液用孔径为  $1\mu\text{m}$  的过滤器过滤,制备液晶取向剂。

[0296] 使用上述制备的液晶取向剂,制造各种液晶显示元件进行评价。评价结果示于表 1。

[0297] 实施例 5

[0298] 在上述实施例 3 中,除了以表 1 中分别记载的聚合物 r 和聚合物 C 的使用量使用以外,和实施例 3 一样制备液晶取向剂。

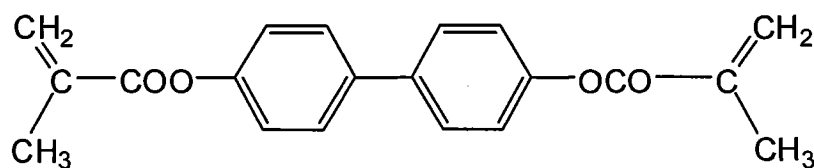
[0299] 使用该液晶取向剂,制造各种的液晶显示元件,进行评价。评价结果示于表 1 中。

[0300] 比较例 1

[0301] 本比较例是基于专利文献 6(日本特开 2002-23199 号公报)的比较例。

[0302] 在液晶显示元件的制造中,作为液晶取向剂使用 JSR 公司制造的市售品、商品名(JALS-684),进而作为在一对基板间夹持的液晶,除了使用メルク公司制造的液晶“MLC6608”中混合了 0.3 重量%的下式表示的化合物的制品以外,和上述实施例 1 一样制造各种的液晶显示元件,进行评价。评价结果示于表 1 中。

[0303]



[0304] 表 1

[0305]

|       | 液晶取向剂                |            |       |            | 评价结果                      |           |                  |                           |       |                   |    |    |
|-------|----------------------|------------|-------|------------|---------------------------|-----------|------------------|---------------------------|-------|-------------------|----|----|
|       | 具有上述式(I)所示<br>结构的高分子 |            | 其他聚合物 |            | 评价(1)                     |           | 评价(2)            |                           |       |                   |    |    |
|       |                      |            |       |            | 液晶<br>取向性                 | 电压<br>保持率 | 具有无图案的<br>电极的液晶盒 |                           |       | 具有形成图案的<br>电极的液晶盒 |    |    |
|       |                      |            |       |            |                           |           | 预倾角(度)           |                           |       | 响应速度(毫秒)          |    |    |
|       | 种类                   | 量<br>(重量份) | 种类    | 量<br>(重量份) | 紫外线照射量(J/m <sup>2</sup> ) |           |                  | 紫外线照射量(J/m <sup>2</sup> ) |       |                   |    |    |
|       |                      |            |       |            | 0                         | 10000     | 100000           | 0                         | 10000 | 100000            |    |    |
| 实施例 1 | 聚合物 A                | 100        | -     | 0          | 良                         | 良         | 89.7             | 89.2                      | 88.8  | 53                | 48 | 35 |
| 实施例 2 | 聚合物 B                | 100        | -     | 0          | 良                         | 良         | 89.7             | 89.1                      | 88.9  | 54                | 48 | 36 |
| 实施例 3 | 聚合物 C                | 10         | 聚合物 r | 90         | 良                         | 良         | 89.8             | 88.5                      | 88.1  | 54                | 44 | 31 |
| 实施例 4 | 聚合物 D                | 100        | -     | 0          | 良                         | 良         | 89.7             | 88.5                      | 88.1  | 54                | 44 | 31 |
| 实施例 5 | 聚合物 D                | 60         | 聚合物 r | 40         | 良                         | 良         | 89.8             | 88.6                      | 88.2  | 53                | 45 | 32 |
| 比较例 1 | JALS-684             |            |       |            | 良                         | 不良        | 89.8             | 89.4                      | 88.3  | 54                | 50 | 33 |

[0306] 从表 1 的结果可知,本发明的方法中,控制紫外线照射量为 100,000J/m<sup>2</sup> 的话,得到的预倾角的程度太大,在 10,000J/m<sup>2</sup> 或其以下的照射量下能获得合适的预倾角。并且,即使照射量少的情況也能得到充分快速的响应速度,进而电压保持率也优良。

[0307] 进而,使用在上述实施例 1~5 中使用的各聚合物组合物,改变玻璃基板具有的 ITO 电极的图案以外,和实施例 1 一样制造并评价各种液晶盒。使用任何一个聚合物组合物时,对图 1 所示图案和图 4 所示图案两者,能获得与实施例 1~5 分别相同的效果。

[0308] 符号说明

[0309] 18:累积容量总线

[0310] 20:阵列基板侧玻璃基板

[0311] 22:绝缘膜

[0312] 24:液晶层

[0313] 24a:液晶分子

[0314] 30:对向基板侧玻璃基板

[0315] 32 和 34:取向膜

[0316] d:盒间隙

[0317] 100:ITO 电极

[0318] 200:狭缝部

[0319] 300:遮光膜



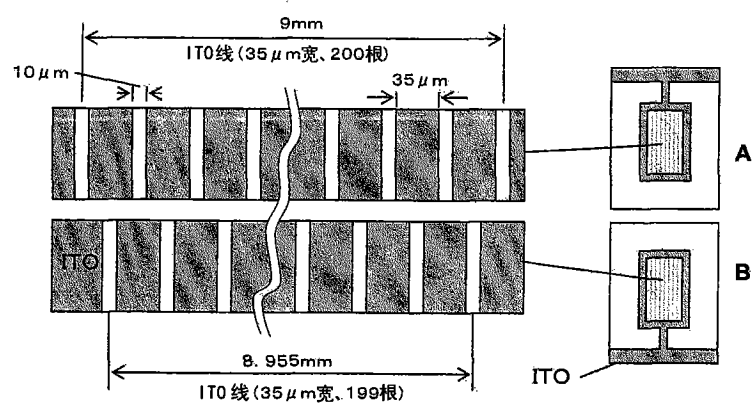


图 3

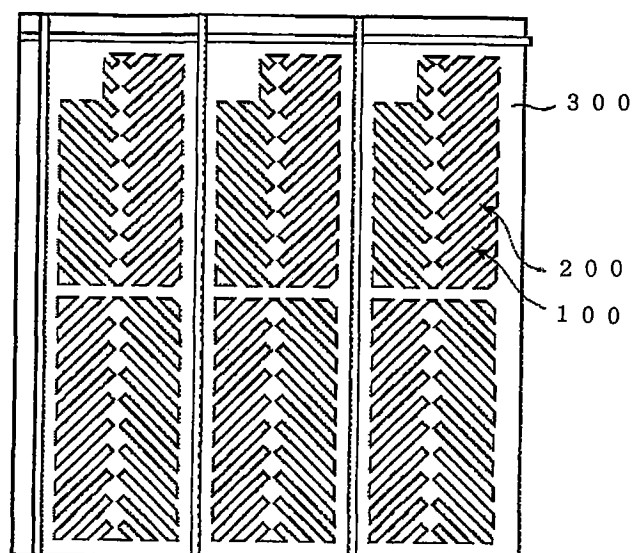


图 4

|                |                                                |         |            |
|----------------|------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶显示元件的制造方法                                    |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN101923240A</a>                   | 公开(公告)日 | 2010-12-22 |
| 申请号            | CN201010196217.6                               | 申请日     | 2010-06-03 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 杰瑟股份有限公司                                       |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | JSR株式会社                                        |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | JSR株式会社                                        |         |            |
| [标]发明人         | 林英治<br>米仓勇<br>秋池利之<br>吉泽纯司                     |         |            |
| 发明人            | 林英治<br>米仓勇<br>秋池利之<br>吉泽纯司                     |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1333 G02F1/1337                          |         |            |
| 代理人(译)         | 刘激扬                                            |         |            |
| 优先权            | 2009138521 2009-06-09 JP                       |         |            |
| 其他公开文献         | CN101923240B                                   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a> |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种在高亮度下能高速响应且电特性优良的液晶显示元件的制造方法。上述液晶显示元件的制造方法的特征在于，在形成具有下式(I-1-2)表示的结构为代表的特定结构的高分子膜的两块基板各自的膜间夹持介电各向异性为负的向列型液晶，进行在上述两块基板的各透明像素电极间施加电压，在液晶取向的状态下照射光的步骤，式(I-1-2)中，R<sup>1</sup>是氢原子、卤素原子、氰基、硝基或NCS基或碳原子数为1~12的烷基，该烷基可以用氟取代，一个或两个不相邻的-CH<sub>2</sub>-基可以被氧原子、-COO-、-OCO-或-CO-替换，-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基可以被-CH=CH-替换。

