



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104937480 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201380049349.8

(22)申请日 2013.07.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104937480 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(30)优先权数据
2012-163989 2012.07.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/069939 2013.07.23

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/017497 JA 2014.01.30

(73)专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京
专利权人 公立大学法人兵库县立大学

(72)发明人 后藤耕平 根木隆之 川月喜弘
近藤瑞穗

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 胡烨 刘多益

(51)Int.Cl.
G02F 1/1337(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)
C08F 290/14(2006.01)

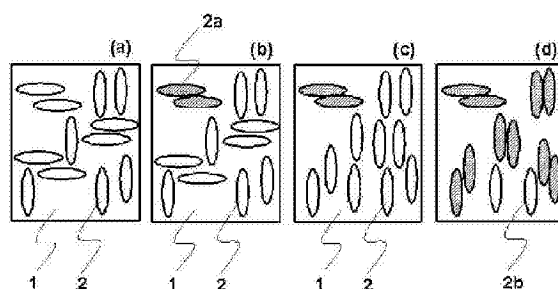
(56)对比文件
WO 2009069724 A1, 2009.06.04,
WO 2012014915 A1, 2012.02.02,
JP 2008276149 A, 2008.11.13,
CN 1340592 A, 2002.03.20,
CN 103959152 A, 2014.07.30,
审查员 张鹏
权利要求书3页 说明书25页 附图3页

(54)发明名称

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜、液晶显示元件、聚合物以及液晶取向剂

(57)摘要

本发明提供一种使用光的高效率的液晶取向膜的制造法、液晶取向膜以及液晶显示元件。本发明中使聚硅氧烷、和具有液晶性且感光性的基团以及自由基聚合性基团的单体进行聚合而得到聚合物，以此制备液晶取向剂。由该液晶取向剂得到侧链型高分子膜(1)后，照射偏振紫外线进行取向处理，接着进行加热，使侧链型高分子膜(1)的侧链(2)重取向。接着，进一步在高温下进行加热，将重取向状态固定化，制作液晶取向膜。用于重取向的加热温度设为例如200℃以下等、比侧链型高分子膜1呈现液晶性的温度范围的下限高10℃的温度到比其上限低10℃的温度的温度范围。使用得到的液晶取向膜来制造液晶显示元件。



1. 一种液晶取向膜的制造方法,其特征在于,具有:

在基板上形成在规定的温度范围内体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的工序[I],

对所述侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序[II],

将紫外线的照射后的所述侧链型高分子膜在该侧链型高分子膜呈现液晶性的范围内的温度下进行加热的工序[III],以及

将加热后的所述侧链高分子膜在工序[III]的加热温度以上的温度下进一步进行加热的工序[IV]。

2. 如权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,工序[III]的加热温度是比所述侧链型高分子膜呈现液晶性的温度范围的下限高10℃的温度到比该液晶温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

3. 如权利要求1或2所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,工序[III]的加热温度为200℃以下的温度。

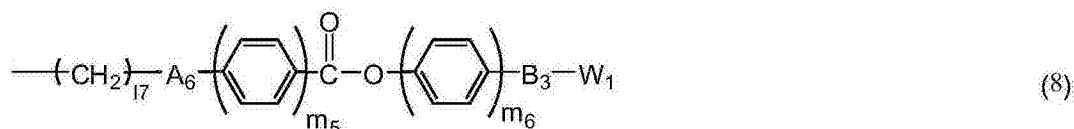
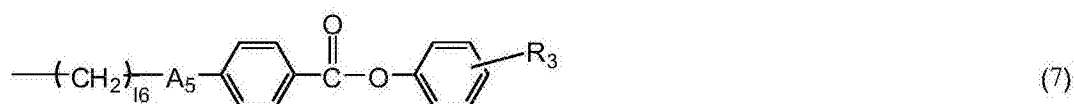
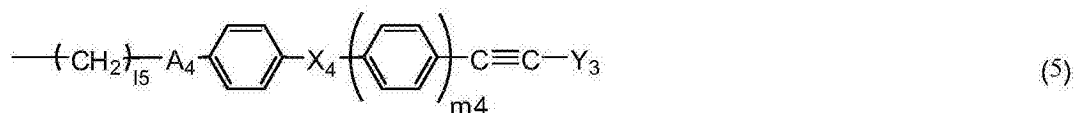
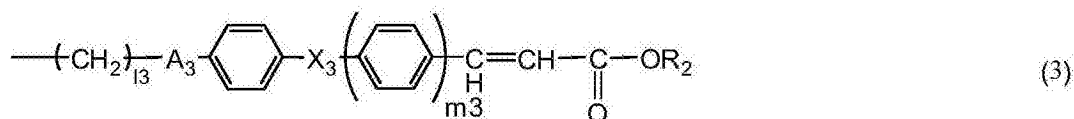
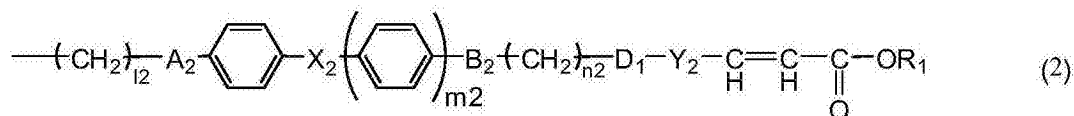
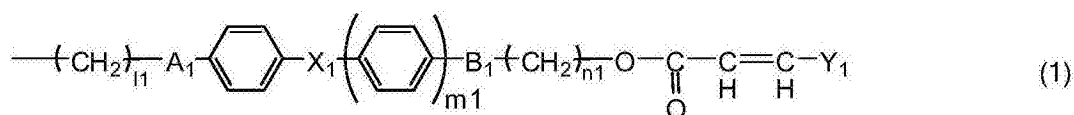
4. 如权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,工序[III]的加热温度为所述侧链型高分子膜的侧链进行重取向的温度。

5. 如权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,工序[III]的加热温度为所述侧链型高分子膜的侧链进行重取向的温度,工序[IV]的加热温度为使工序[III]的重取向固定化的温度。

6. 如权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,所述呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜中所含有的感光性基团为选自偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯的至少1种所衍生的基团。

7. 如权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,所述侧链型高分子膜含有以下结构:所述结构具备选自聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、 α -亚甲基- γ -丁内酯以及硅氧烷的至少1种构成的主链,和选自下式(1)~式(5)、式(7)、以及式(8)的至少1种侧链;

[化1]



式(1)中, A_1 、以及 B_1 分别独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$, Y_1 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代, X_1 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- , l_1 表示1~12的整数, m_1 表示1~3的整数, n_1 表示1~12的整数;

式(2)中, A_2 、 B_2 、以及 D_1 分别独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$, Y_2 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代, X_2 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- , R_1 表示氢原子、或碳数1~6的烷基, l_2 表示1~12的整数, m_2 表示1~3的整数, n_2 表示1~12的整数;

式(3)中, A_3 表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$, X_3 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- , R_2 表示氢原子、或碳数1~6的烷基, l_3 表示1~12的整数, m_3 表示1~3的整数;

式(4)中, l_4 表示1~12的整数;

式(5)中, A_4 表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$, X_4 表示 $-\text{COO}-$, Y_3 是选自苯环、萘环、联苯环、或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-

NO_2 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代, I_5 表示1~12的整数, m_4 表示1~3的整数;

式(7)中, A_5 表示单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$, R_3 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数1~6的烷基、碳数1~6的烷氧基、或其组合而成的基团, I_6 表示1~12的整数, 式(7)中的苯环上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基、或烷氧基取代;

式(8)中, A_6 表示单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$, B_3 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- , W_1 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代, I_7 表示1~12的整数, m_5 、以及 m_6 分别独立地表示1~3的整数。

8. 如权利要求1所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述侧链型高分子膜含有聚合物, 所述聚合物是使具有自由基聚合性基团的聚硅氧烷(a), 和具有液晶性且感光性的基团以及自由基聚合性基团的单体(b)进行自由基聚合而得的聚合物。

9. 如权利要求8所述的液晶取向膜的制造方法, 其特征在于, 所述单体(b)的液晶性且感光性的基团为选自偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯的至少1种所衍生的基团。

10. 一种液晶取向膜, 其特征在于, 通过权利要求1~9中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而制成。

11. 一种液晶显示元件, 其特征在于, 具有权利要求10所述的液晶取向膜。

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜、液晶显示元件、聚合物以及液晶取向剂

技术领域

[0001] 本发明涉及适合使用光的高效的液晶取向膜的制造方法的聚合物以及液晶取向剂,以及液晶取向膜以及液晶显示元件。

背景技术

[0002] 液晶显示元件作为轻量、薄型且低耗电的显示器件众所周知,近年来被应用于大型的电视机用途等,已取得了惊人的发展。

[0003] 液晶显示元件例如用具有电极的透明的一对基板将液晶层夹住而构成。在这样的液晶显示元件中,为使液晶在基板间呈所需的取向状态,使用由有机材料构成的有机膜作为液晶取向膜。

[0004] 即,液晶取向膜是液晶显示元件的构成构件,形成在将液晶夹住的基板的与液晶接触的面上,起到在该基板间使液晶朝一定方向取向的作用。

[0005] 此外,对于液晶取向膜,除了例如使液晶朝与基板平行的方向等一定方向取向的作用以外,有时还要求控制液晶的预倾角的作用。这样的液晶取向膜的控制液晶取向的能力(下称取向控制能力。)是通过对构成液晶取向膜的有机膜进行取向处理来赋予的。

[0006] 作为用于赋予取向控制能力的液晶取向膜的取向处理方法,一直以来已知摩擦法。摩擦法是指如下方法:对于基板上的聚乙烯醇、聚酰胺、聚酰亚胺等有机膜,将其表面用棉、尼龙、聚酯等的布朝一定方向擦拭(摩擦),使液晶朝擦拭的方向(摩擦方向)取向。该摩擦法能简便地实现较为稳定的液晶的取向状态,因此在现有的液晶显示元件的制造工艺中一直都有使用。于是,作为液晶取向膜中使用的有机膜,以往主要选择耐热性等可靠性和电特性优异的聚酰亚胺类的有机膜。

[0007] 然而,对由聚酰亚胺等构成的液晶取向膜表面进行摩擦的摩擦法中,扬尘和静电的产生有时成为问题。此外,由于近年来的液晶显示元件的高精细化、或对应的基板上的电极或液晶驱动用的开关有源元件所导致的凹凸,有时无法用布对液晶取向膜表面进行均匀地摩擦,无法实现均匀的液晶取向。

[0008] 于是,作为不进行摩擦的液晶取向膜的其它取向处理方法,对光取向法进行了大量研究。

[0009] 光取向法有各种各样的方法,但都是利用直线偏振光或准直的光在构成液晶取向膜的有机膜内形成各向异性,沿着该各向异性使液晶取向。

[0010] 作为主要的光取向法,已知分解型的光取向法。例如对聚酰亚胺膜照射偏振紫外线,利用分子结构的紫外线吸收的偏振方向依赖性使其发生各向异性的分解。然后,利用未分解而残留的聚酰亚胺使液晶取向(例如,参照专利文献1)。

[0011] 此外,也已知光交联型或光异构化型的光取向法。例如使用聚肉桂酸乙烯酯,照射偏振紫外线,在与偏振光平行的2条侧链的双键部分发生二聚化反应(交联反应)。然后,使液晶朝与偏振方向正交的方向取向(例如,参照非专利文献1)。此外,使用侧链具有偶氮苯

的侧链型高分子的情况下,照射偏振紫外线,在与偏振光平行的侧链的偶氮苯部分发生异构化反应,使液晶朝与偏振方向正交的方向取向(例如,参照非专利文献2)。

[0012] 此外,近年在光取向法中,还研究了在光照射处理的同时组合加热工序,提高液晶取向膜的取向控制能力的技术(例如,参照专利文献2~4)。

[0013] 如以上的例子,利用光取向法的液晶取向膜的取向处理方法是利用光交联反应或光异构化反应等光的反应。因此,对用于液晶取向膜的形成的材料,要求能够实现该目的的光反应性。例如,上述的非专利文献1中,将聚肉桂酸乙烯酯用于液晶取向膜的材料中。

[0014] 另一方面,对液晶取向膜要求如上所述的优良可靠性等。为此,在以往的利用摩擦处理的液晶取向膜中,可使用如上所述的耐热性等可靠性和电特性优良的聚酰亚胺类有机膜。因此,在利用光取向法的液晶取向膜中,也要求兼顾光反应性和可靠性。

[0015] 最近,在高分子材料的领域中,已知例如将丙烯酸聚合物和硅氧烷聚合物分别聚合物化并进行混合而得到丙烯酸-硅氧烷混合材料等高可靠性的高分子材料的技术(例如,参照专利文献5~9)。

[0016] 然而,在利用必须适用于光反应的光取向法的液晶取向膜的领域中,还没有导入过这样高可靠性的混合材料等。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:日本专利第3893659号说明书

[0020] 专利文献2:日本专利特开2007-304215号公报

[0021] 专利文献3:日本专利特开2007-232934号公报

[0022] 专利文献4:日本专利特开2008-276149号公报

[0023] 专利文献5:日本专利特开平7-243173号公报

[0024] 专利文献6:日本专利特开平9-208642号公报

[0025] 专利文献7:日本专利特开平4-261454号公报

[0026] 专利文献8:日本专利特开2003-313233号公报

[0027] 专利文献9:日本专利特开平1-168971号公报

[0028] 非专利文献

[0029] 非专利文献1:M.Shadt等,Jpn.J.Appl.Phys.31,2155(1992)

[0030] 非专利文献2:K.Ichimura等,Chem.Rev.100,1847(2000)

发明内容

[0031] 发明所要解决的技术问题

[0032] 如上所述,作为液晶显示元件的取向处理方法,光取向法与以往工业上所应用的摩擦法相比不需要进行摩擦工序,因此具备很大优点。例如,可对表面上有凹凸的液晶显示元件的基板实施取向处理,是适用于工业生产工艺的液晶取向膜的取向处理方法。此外,与通过摩擦使取向控制能力几乎恒定的摩擦法相比,在光取向法中可通过使偏振光的照射量变化来控制取向控制能力。

[0033] 然而,光取向法中,在要实现与采用摩擦法时相同程度的取向控制能力的情况下,有时需要大量的偏振光的照射量而导致低效,或是无法实现稳定的液晶取向。

[0034] 例如上述专利文献1中记载的分解型的光取向法中,需要对聚酰亚胺膜照射来源于输出功率500W的高压汞灯的紫外光60分钟等,需要长时间且大量的紫外线照射。此外,二聚化型或光异构化型的光取向法的情况下,有时也需要数J(焦耳)~数十J左右的大量的紫外线照射。还有,光交联型或光异构化型的光取向法的情况下,液晶的取向的热稳定性和光稳定性差,因此制成液晶显示元件时存在发生取向不良或显示烧屏的问题。

[0035] 虽然如上所述研究了在光照射处理的同时组合加热工序,提高液晶取向膜的取向控制能力的技术,但在材料的耐热性上存在问题,而且在耐热性足够的情况下存在溶剂溶解性极差等问题。

[0036] 此外,还没有开发出充分兼顾光反应性和可靠性的用于光取向法的材料。

[0037] 因此,光取向法中,要求实现取向处理的高效率化和稳定的液晶取向,要求开发出可高效地赋予液晶取向膜以优良的取向控制能力的液晶取向膜的制造方法。而且,该液晶取向膜的制造方法理想的是使用高可靠性的聚合物来实现。

[0038] 本发明的目的在于提供使用光的高效的液晶取向膜的制造方法、以及液晶取向膜,以及提供具有所得液晶取向膜的液晶显示元件。

[0039] 此外,本发明的目的在于提供适用于使用光的高效的液晶取向膜的制造方法的聚合物、以及含有该聚合物的液晶取向剂。

[0040] 解决技术问题所采用的技术方案

[0041] 即,本发明具有以下要点。

[0042] (1) 一种液晶取向膜的制造方法,其特征在于,具有:

[0043] 在基板上形成在规定的温度范围内体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的工序[I];

[0044] 对上述侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序[II],

[0045] 将紫外线的照射后的上述侧链型高分子膜在该侧链型高分子膜呈现液晶性的范围内的温度下进行加热的工序[III],以及

[0046] 将加热后的上述侧链高分子膜在工序[III]的加热温度以上的温度下进一步进行加热的工序[IV]。

[0047] (2) 上述(1)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,工序[III]的加热温度是比上述侧链型高分子膜呈现液晶性的温度范围的下限高10℃的温度到比该液晶温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

[0048] (3) 上述(1)或(2)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,工序[III]的加热温度为200℃以下的温度。

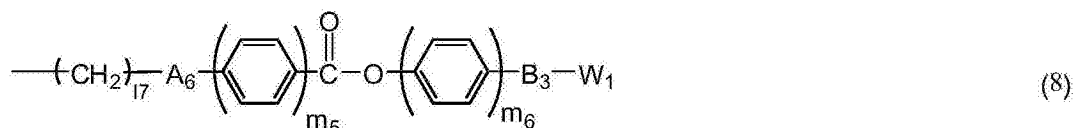
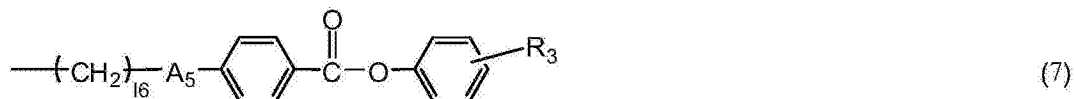
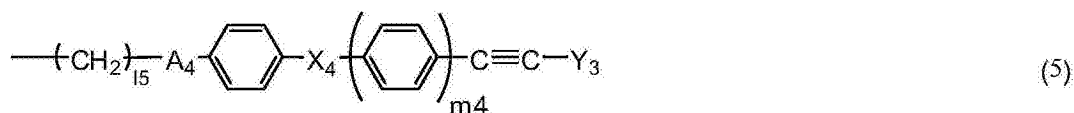
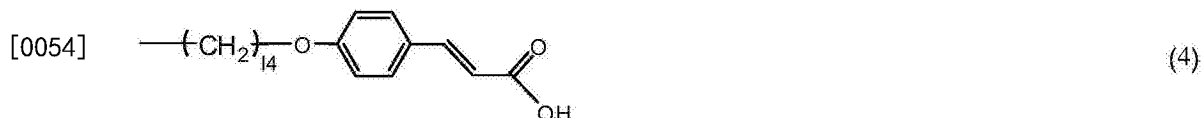
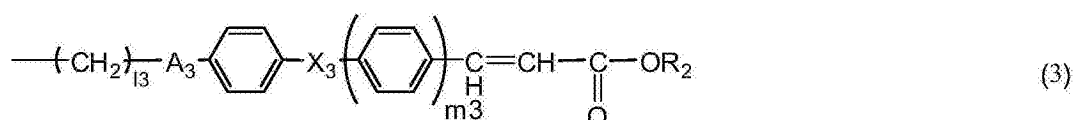
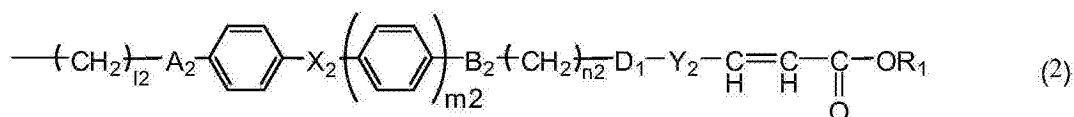
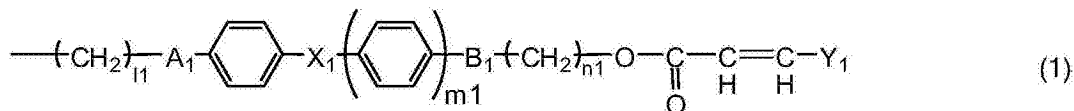
[0049] (4) 上述(1)~(3)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,工序[III]的加热温度为上述侧链型高分子膜的侧链进行重取向的温度。

[0050] (5) 上述(1)~(4)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,工序[III]的加热温度为上述侧链型高分子膜的侧链进行重取向的温度,工序[IV]的加热温度为使工序[III]的重取向固定化的温度。

[0051] (6) 上述(1)~(5)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜中所含有的感光性基团为选自偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯的至少1种所衍生的基团。

[0052] (7) 上述 (1) ~ (6) 中任一项所述的液晶取向膜的制造方法, 其中, 上述侧链型高分子膜含有以下结构: 所述结构具备选自聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、 α -亚甲基- γ -丁内酯以及硅氧烷的至少1种构成的主链, 和选自下式 (1) ~ 式 (5)、式 (7)、以及式 (8) 的至少1种侧链。

[0053] [化1]



[0055] (式 (1) 中, A_1 、以及 B_1 分别独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH-CO}-$ 。 Y_1 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代。 X_1 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- 。 l_1 表示 1~12 的整数, m_1 表示 1~3 的整数, n_1 表示 1~12 的整数。

[0056] 式 (2) 中, A_2 、 B_2 、以及 D_1 分别独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH-CO}-$ 。 Y_2 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代。 X_2 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- 。 R_1 表示氢原子、或碳数 1~6 的烷基。 l_2 表示 1~12 的整数, m_2 表示 1~3 的整数, n_2 表示 1~12 的整数。

[0057] 式 (3) 中, A_3 表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH-CO}-$ 。 X_3 表示单键、

COO- 、 -OCO- 、 -N=N- 、 -CH=CH- 、 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 、或 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ 。 R_2 表示氢原子、或碳数1~6的烷基。 I_3 表示1~12的整数, m_3 表示1~3的整数。

[0058] 式(4)中, I_4 表示1~12的整数。

[0059] 式(5)中, A_4 表示单键、 -O- 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 -COO- 、 -OCO- 、 -CONH- 、或 -NH-CO- 。 X_4 表示 -COO- 。 Y_3 是选自苯环、萘环、联苯环、或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 -NO_2 、 -CN 、 -CH=C(CN)_2 、 -CH=CH-CN 、卤素基团、烷基或烷氧基取代。 I_5 表示1~12的整数, m_4 表示1~3的整数。

[0060] 式(7)中, A_5 表示单键、 -O- 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 -COO- 、 -OCO- 、 -CONH- 、或 -NH-CO- 。 R_3 表示氢原子、 -NO_2 、 -CN 、 -CH=C(CN)_2 、 -CH=CH-CN 、卤素基团、碳数1~6的烷基、碳数1~6的烷氧基、或其组合而成的基团。 I_6 表示1~12的整数。式(7)中的苯环上键合的氢原子可以分别独立地被 -NO_2 、 -CN 、 -CH=C(CN)_2 、 -CH=CH-CN 、卤素基团、烷基、或烷氧基取代。

[0061] 式(8)中, A_6 表示单键、 -O- 、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 -COO- 、 -OCO- 、 -CONH- 、或 -NH-CO- 。 B_3 表示单键、 -COO- 、 -OCO- 、 -N=N- 、 -CH=CH- 、 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ 、或 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$ 。 W_1 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 -NO_2 、 -CN 、 -CH=C(CN)_2 、 -CH=CH-CN 、卤素基团、烷基或烷氧基取代。

[0062] I_7 表示1~12的整数, m_5 、以及 m_6 分别独立地表示1~3的整数。)

[0063] (8)上述(1)~(7)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述侧链型高分子膜含有聚合物,所述聚合物是使具有自由基聚合性基团的聚硅氧烷(a),和具有液晶性且感光性的基团以及自由基聚合性基团的单体(b)进行自由基聚合而得的聚合物。

[0064] (9)上述(8)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,上述单体(b)的液晶性且感光性的基团为选自偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯的至少1种所衍生的基团。

[0065] (10)一种液晶取向膜,其通过上述(1)~(9)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而制成。

[0066] (11)一种液晶显示元件,其具有上述(10)所述的液晶取向膜。

[0067] (12)一种聚合物,使具有自由基聚合性基团的聚硅氧烷(a),和具有液晶性且感光性的基团以及自由基聚合性基团的单体(b)进行自由基聚合而得。

[0068] (13)上述(12)所述的聚合物,其中,上述聚硅氧烷(a)为将含有下式(10)的烷氧基硅烷的烷氧基硅烷进行缩聚而得的聚硅氧烷。

[0069] $\text{R}^{13}\text{Si}(\text{OR}^{14})_{\text{S}2}$ (10)

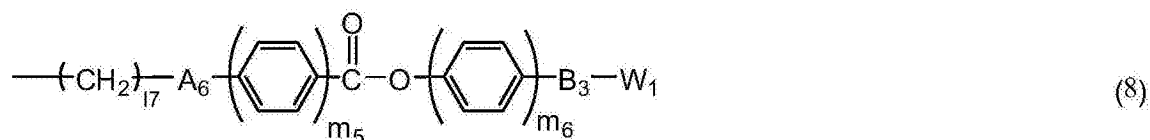
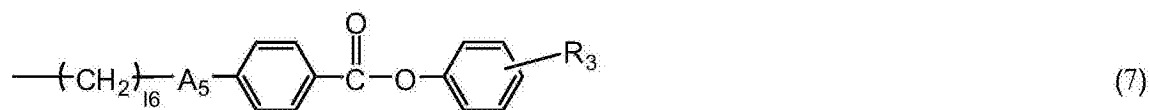
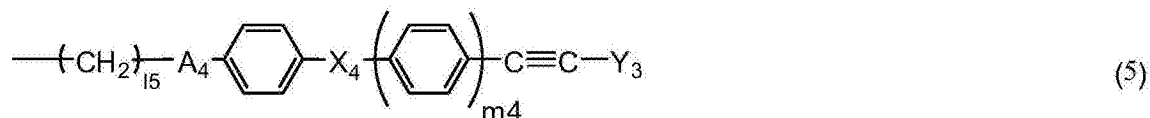
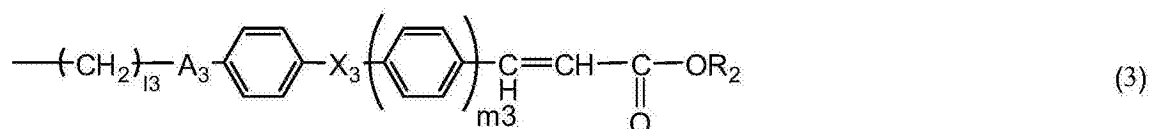
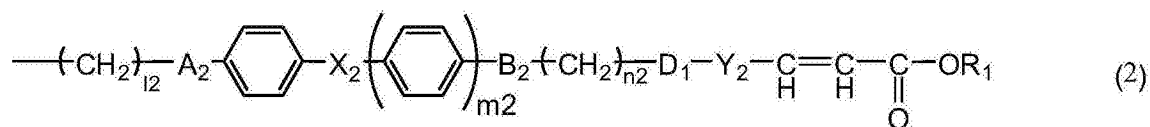
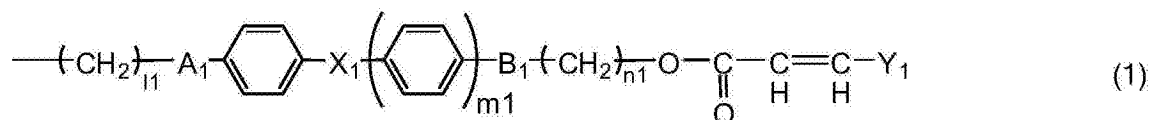
[0070] (式(10)中, R^{13} 为被丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基或芳基取代的烷基。 R^{14} 表示氢、或碳数1~5的烷基。 S_1 为1或2, S_2 为2或3。)

[0071] (14)上述(12)或(13)所述的聚合物,其中,上述单体(b)的液晶性且感光性的基团为选自偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯的至少1种所衍生的基团。

[0072] (15)上述(12)~(14)中任一项所述的聚合物,其中,上述单体(b)为具有由选自烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺以及 α -亚甲基- γ -丁内酯的至少1种构成的聚合性基团,和选自下式(1)~式(5)、式(7)、以及式(8)的至少1种侧链的单体。

[0073] [化2]

[0074]



[0075] (式(1)中, A_1 、以及 B_1 分别独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 。 Y_1 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代。 X_1 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- 。 i_1 表示1~12的整数, m_1 表示1~3的整数, n_1 表示1~12的整数。

[0076] 式(2)中, A_2 、 B_2 、以及 D_1 分别独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 。 Y_2 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团, 这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代。 X_2 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- 。 R_1 表示氢原子、或碳数1~6的烷基。 i_2 表示1~12的整数, m_2 表示1~3的整数, n_2 表示1~12的整数。

[0077] 式(3)中, A_3 表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 。 X_3 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、或 C_6H_4- 。 R_2 表示氢原子、或碳数1~6的烷基。 i_3 表示1~12的整数, m_3 表示1~3的整数。

[0078] 式(4)中,I4表示1~12的整数。

[0079] 式(5)中,A4表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。X4表示-COO-。Y3是选自苯环、萘环、联苯环、或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。I5表示1~12的整数,m4表示1~3的整数。

[0080] 式(7)中,A5表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。R3表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~6的烷基、碳数1~6的烷氧基、或其组合而成的基团。I6表示1~12的整数。式(7)中的苯环上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基、或烷氧基取代。

[0081] 式(8)中,A6表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。B3表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、或C₆H₄-。W1是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。I7表示1~12的整数,m5、以及m6分别独立地表示1~3的整数。)

[0082] (16)上述(12)~(15)中任一项所述的聚合物,其中,相对于1摩尔得到聚硅氧烷(a)时的烷氧基硅烷,上述单体(b)的使用量为0.5~50摩尔。

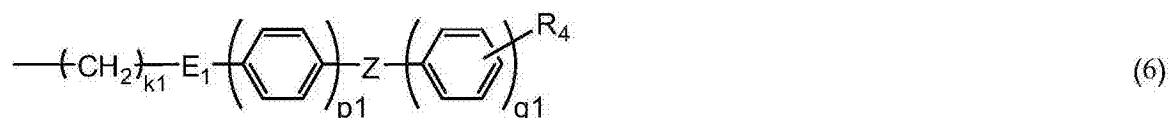
[0083] (17)一种液晶取向剂,其含有上述(12)~(16)中任一项所述的聚合物。

[0084] 另外,本发明中的侧链型高分子膜可以在不丧失液晶性和光反应性的范围内并用不具有光反应性的侧链结构作为所包含的结构。

[0085] 如果要例举不具有光反应性的侧链结构的例子,可例举如下式(6)的的结构。

[0086] [化3]

[0087]



[0088] 上式(6)中,E1表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0089] Z表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、或C₆H₄-。

[0090] k1表示1~12的整数,p1、以及q1分别独立地表示0~3的整数。

[0091] R4表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~6的烷氧基、羧基、或其组合而成的基团。

[0092] 发明的效果

[0093] 如果采用本发明,可通过能够进行高效的取向处理的液晶取向膜的制造方法实现使用光的高效的取向处理、得到液晶取向膜,可得到具备该液晶取向膜的液晶显示元件。

[0094] 而且,如果采用本发明,可得到适用于如上所述的液晶取向膜的聚合物,以及含有该聚合物的液晶取向剂。

附图说明

[0095] 图1是模式地对本发明的第一形态的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的引入处理进行说明的图;

- [0096] (a) 是表示偏振光照射前的侧链型高分子膜状态的图，
- [0097] (b) 是表示偏振光照射后的侧链型高分子膜状态的图，
- [0098] (c) 是表示加热后的侧链型高分子膜状态的图，
- [0099] (d) 是表示加热后进行第2加热处理将取向固定化后的侧链型高分子膜状态的图。
- [0100] 图2是模式地对本发明的第一形态的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的引入处理进行说明的图；
- [0101] (a) 是表示偏振光照射前的侧链型高分子膜状态的图，
- [0102] (b) 是表示偏振光照射后的侧链型高分子膜状态的图，
- [0103] (c) 是表示加热后的侧链型高分子膜状态的图，
- [0104] (d) 是表示加热后进行第2加热处理将取向固定化后的侧链型高分子膜状态的图。
- [0105] 图3是模式地对本发明的第二形态的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的引入处理进行说明的图；
- [0106] (a) 是表示偏振光照射前的侧链型高分子膜状态的图，
- [0107] (b) 是表示偏振光照射后的侧链型高分子膜状态的图，
- [0108] (c) 是表示加热后的侧链型高分子膜状态的图。
- [0109] 图4是模式地对本发明的第二形态的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的引入处理进行说明的图；
- [0110] (a) 是表示偏振光照射前的侧链型高分子膜状态的图，
- [0111] (b) 是表示偏振光照射后的侧链型高分子膜状态的图，
- [0112] (c) 是表示加热后的侧链型高分子膜状态的图。
- [0113] 图5是实施例4所得的液晶取向膜的与经照射的紫外线偏振光电场矢量平行以及垂直的紫外线吸收光谱。
- [0114] 图6是实施例6所得的液晶取向膜的与经照射的紫外线偏振光电场矢量平行以及垂直的紫外线吸收光谱。

具体实施方式

- [0115] 本发明人进行了认真研究，结果获得以下发现，从而完成了本发明。
- [0116] 本发明的液晶取向膜的制造方法采用的是使用能体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜、不进行摩擦处理、而是通过偏振光照射进行取向处理的方法。
- [0117] 可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜含有聚合物而形成，所述聚合物是使具有自由基聚合性基团的聚硅氧烷(a)，和具有液晶性且感光性的基团和自由基聚合性基团的单体(b)进行自由基聚合而成的聚合物。
- [0118] 在偏振光照射后，设置对上述侧链型高分子膜进行加热的工序，制造液晶取向膜。此时，设置为与加热工序温度不同的第一加热工序和第二加热工序2个阶段。进一步，通过对偏振光照射量和偏振光照射后的第一加热工序的加热温度进行优化，在液晶取向膜中实现高效的取向处理。之后，在第二加热工序中，对液晶取向膜中形成的取向状态进行固定化。其结果是，在本发明中，在液晶取向膜中可实现以高效赋予良好的取向控制能力。
- [0119] 下面对本发明进行详细说明。
- [0120] <侧链型高分子(聚合物)以及侧链型高分子膜>

[0121] 本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的、能体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜是在规定的温度范围内体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜、即聚合物的膜。而且,聚合物的主链上键合的侧链具有感光性,能感应到光而发生交联反应、异构化反应或光弗利斯重排。

[0122] 主链上键合的具有感光性的基团无特别限定,优选感应到光而发生交联反应或光弗利斯重排的结构。此时,即使暴露于热等外部压力,也能长期稳定地保持所实现的取向控制能力。

[0123] 在本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的、在规定的温度范围下可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜的结构只要可满足其特性则没有特别限制,优选在该侧链型高分子的侧链结构中具有刚性的基元(mesogen)成分。此时,将该侧链型高分子用于液晶取向膜时,可获得稳定的液晶取向。

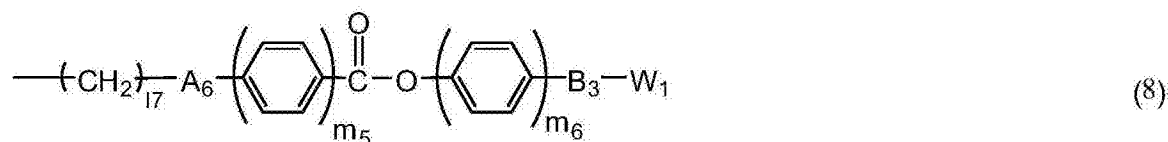
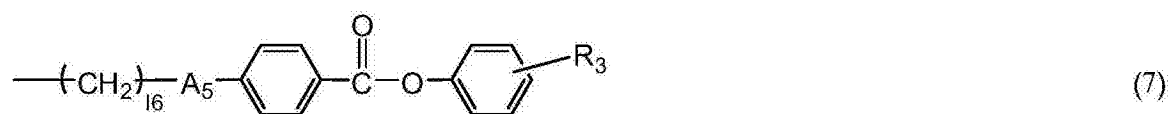
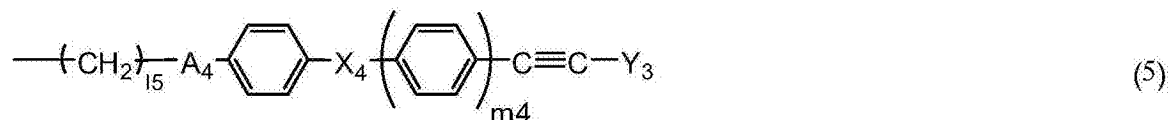
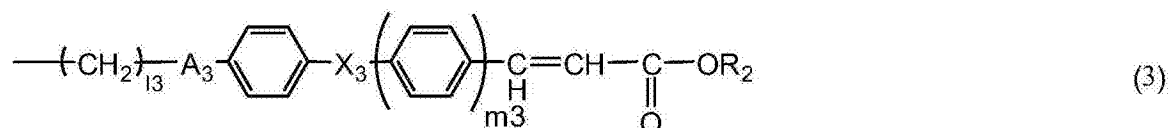
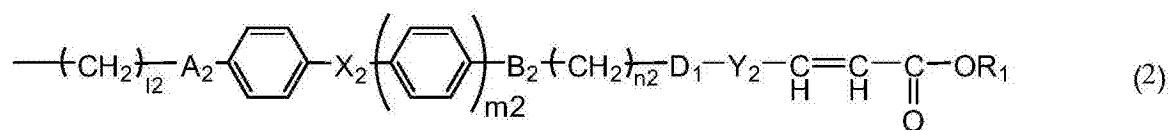
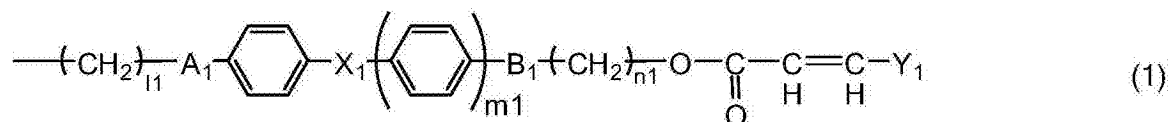
[0124] 作为这样的侧链型高分子的结构,例如可以是包括主链和与其键合的侧链、该侧链具有联苯基、联三苯基、苯基环己基、苯甲酸苯酯基、偶氮苯基等基元成分以及键合在前端部、感应到光而进行交联反应或异构化反应的感光性基团的结构,或者可以是包括主链和与其键合的侧链、该侧链也是基元成分、且具有进行光弗利斯重排反应的苯甲酸苯酯基的结构。

[0125] 此外,以下对本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的、可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜适当地称为可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜,或者简称为本发明的侧链型高分子膜。

[0126] 作为本发明的可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜的具体例,优选具备如下构造;所述构造具备由选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺、 α -亚甲基- γ -丁内酯、硅氧烷、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯、聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚脲、聚酰胺、聚醚、以及聚酰胺酸酯的至少1种构成的主链,和选自下述的式(1)~式(5)、式(7)、以及式(8)的至少1种侧链。

[0127] [化4]

[0128]



[0129] 上式(1)中,A₁、以及B₁分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0130] Y₁是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。

[0131] X₁表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、或C₆H₄-。

[0132] l₁表示1~12的整数,m₁表示1~3的整数,n₁表示1~12的整数。

[0133] 上式(2)中,A₂、B₂、以及D₁分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0134] Y₂是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。

[0135] X₂表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、或C₆H₄-。

[0136] R₁表示氢原子、或碳数1~6的烷基。

[0137] I2表示1~12的整数,m2表示1~3的整数,n2表示1~12的整数。

[0138] 上式(3)中,A3表示单键、-O-、-CH2-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0139] X3表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-或C6H4-,R2表示氢原子或碳数1~6的烷基。

[0140] I3表示1~12的整数,m3表示1~3的整数。

[0141] 上式(4)中,I4表示1~12的整数。

[0142] 上式(5)中,A4表示单键、-O-、-CH2-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0143] X4表示-COO-。

[0144] Y3是选自苯环、萘环、联苯环、或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO2、-CN、-CH=C(CN)2、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。

[0145] I5表示1~12的整数,m4表示1~3的整数。

[0146] 上式(7)中,A5表示单键、-O-、-CH2-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0147] R3表示氢原子、-NO2、-CN、-CH=C(CN)2、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~6的烷基、碳数1~6的烷氧基、或其组合而成的基团。

[0148] I6表示1~12的整数。

[0149] 式(7)中的苯环上键合的氢原子可以分别独立地被-NO2、-CN、-CH=C(CN)2、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基、或烷氧基取代。

[0150] 上式(8)中,A6表示单键、-O-、-CH2-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0151] B3表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、或C6H4-。

[0152] W1是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的环状烃或这些组合的基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO2、-CN、-CH=C(CN)2、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代。

[0153] I7表示1~12的整数,m5、以及m6分别独立地表示1~3的整数。

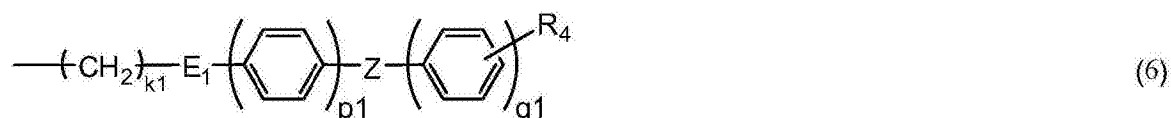
[0154] 上式(1)~式(5)、式(7)、以及式(8)所表示的侧链包括具有联苯、联三苯、苯基环己基、苯甲酸苯酯、偶氮苯等的基团作为基元成分的结构。而且,其前端部具有下述至少任一方基团,即,具有感应到光而发生二聚化反应、进行交联反应的感光性基团,或者包括主链和与其键合的侧链、该侧链也是基元成分、且具有进行光弗利斯重排反应的苯甲酸苯酯基。

[0155] 本发明的可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜可以是以下结构,所述结构除了含有上述主链以及选自上述式(1)~式(5)、式(7)、以及式(8)的至少1种侧链之外,在不失去液晶性和光反应性的范围内并用不具有光反应性的侧链结构。

[0156] 如果要例举不具有光反应性的侧链结构的例子,可例举如下式(6)的结构。

[0157] [化5]

[0158]



[0159] 上式(6)中,E1表示单键、-O-、-CH2-、-COO-、-OCO-、-CONH-、或-NH-CO-。

[0160] Z表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、或C6H4-。

[0161] k_1 表示1~12的整数, p_1 、以及 q_1 分别独立地表示0~3的整数。

[0162] R_4 表示氢原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~6的烷氧基、羧基、或其组合而成的基团。

[0163] <聚硅氧烷(a)>

[0164] 对本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜的形成中所使用的具有自由基聚合性基团的聚硅氧烷(a)进行说明。

[0165] 用作侧链型高分子膜的材料聚硅氧烷(a)是将含有下式(10)所表示的烷氧基硅烷的烷氧基硅烷缩聚而得的聚硅氧烷。

[0166] $R^{13}_sSi(OR^{14})_{s_2}$ (10)

[0167] 上式(10)中, R^{13} 为被丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基或芳基取代的烷基。

[0168] R^{14} 表示氢、或碳数1~5的烷基。

[0169] S_1 为1或2, S_2 为2或3。

[0170] 上式(10)所表示的烷氧基硅烷的 R^{13} (以下,也称为第二特定有机基团)为被选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、以及芳基的至少一种取代的烷基。被取代的氢原子为1个以上,优选1个。

[0171] 烷基的碳数优选1~30,更优选1~20。进一步优选1~10。烷基可以是直链状也可以是支链状,更优选直链状。

[0172] 上式(10)所表示的烷氧基硅烷的 R^{14} 为碳数1~5的烷基,优选碳数1~3,特别优选碳数1~2。

[0173] 例举上式(10)所表示的烷氧基硅烷的具体例,但并不限于此。

[0174] 作为上式(10)所表示的烷氧基硅烷,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-苯乙基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷。

[0175] 在聚硅氧烷(a)的制造中,在上式(10)所表示的烷氧基硅烷以外,以改善与基板的密合性、与液晶分子的亲和性等为目的,在不损害本发明的效果的范围内,也可使用一种或多种下式(11)所表示的烷氧基硅烷。下式(11)所表示的烷氧基硅烷能够赋予聚硅氧烷各种特性,因此可以根据特性选择一种或多种。

[0176] $(R^{18})_nSi(OR^{19})_{4-n}$ (11)

[0177] 上式(11)中, R^{18} 为氢原子、或可被杂原子、卤素原子、氨基、环氧丙氧基、巯基、异氰酸酯基或脲基取代的碳数1~10的烃基。

[0178] 上式(11)中, R^{19} 为碳数1~5、优选碳数1~3的烷基。

[0179] 上式(11)中, n 为0~3、优选0~2的整数。

[0180] 上式(11)所表示的烷氧基硅烷的 R^{18} 为氢原子或者碳数1~10的烃基(以下,也称为第三特定有机基团)。

[0181] 作为第三特定有机基团的例子,有脂肪族烃基;脂肪族环、芳香族环和杂环这样的环结构的烃基;具有不饱和键的烃基;以及可含有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子等、也可

具有支链结构的碳数1~6的烃基。而且,该第三特定有机基团可被卤素原子、氨基、环氧丙氧基、巯基、异氰酸酯基、脲基等取代。

[0182] 以下例举上式(11)所表示的烷氧基硅烷的具体例,但不限于此。可例举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-氨基乙基硫代乙基)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-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、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-氨基丙基二甲乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、 γ -脲基丙基三乙氧基硅烷、 γ -脲基丙基三甲氧基硅烷以及 γ -脲基丙基三丙氧基硅烷等。

[0183] 在上式(11)所表示的烷氧基硅烷中,n为0的烷氧基硅烷是四烷氧基硅烷。由于四烷氧基硅烷容易与式(10)所表示的烷氧基硅烷缩合得到本发明所使用的聚硅氧烷(a),因而优选。

[0184] 作为式(11)中n为0的烷氧基硅烷,更优选四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷或四丁氧基硅烷,特别优选四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。

[0185] 本发明中,在聚硅氧烷(a)的制造中使用的全部烷氧基硅烷中含有1~30摩尔%式(10)所表示的烷氧基硅烷,特别优选含有5~20摩尔%。

[0186] <单体(b)>

[0187] 本发明的液晶取向膜的制造方法中使用的可呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜的形成所使用的单体(b)具有液晶性且感光性的基团和自由基聚合性基团。

[0188] 单体(b)的液晶性且感光性的基团为选自偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯的至少1种所衍生的基团。

[0189] 例如,单体(b)为具有由选自炔、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺以及 α -亚甲基- γ -丁内酯的至少1种构成的聚合性基团,和选自上式(1)~式(5)、式(7)、以及式(8)的至少1种侧链的单体。

[0190] 单体(b)可与上述的聚硅氧烷(a)一起使用、形成聚合物,可用于形成本发明的侧链型高分子膜。

[0191] <侧链型高分子的制造>

[0192] 本发明的侧链型高分子膜中的侧链型高分子含有通过使上述聚硅氧烷(a)、和具有液晶性且感光性的基团和自由基聚合性基团的单体(b)进行自由基聚合而得的聚合物。

[0193] 聚合物例如可通过如下聚合反应而得:使聚硅氧烷(a)、和具有液晶性且感光性的基团和自由基聚合性基团的单体(b)在与聚合引发剂等共存的溶剂中,在50~110℃的温度下进行的聚合反应。

[0194] 单体(b)的使用量相对于1摩尔得到聚硅氧烷(a)时的烷氧基硅烷,优选0.5~50摩尔,进一步优选1~10摩尔。

[0195] 得到聚合物时所使用的溶剂只要可溶解聚硅氧烷(a)以及具有液晶性且感光性的基团和自由基聚合性基团的单体(b)、根据需要添加的聚合引发剂等即可,没有特别限制。

[0196] 作为溶剂的具体例,例如可例举乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙

酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-丁酮、3-甲基-2-戊酮、2-戊酮、2-庚酮、 γ -丁内酯、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮等。

[0197] 作为上述的聚合引发剂,例如可例举2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物,过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化新戊酸叔丁酯、1,1'-双-(叔丁基过氧基)环己烷等有机过氧化物以及过氧化氢。其中,例如优选偶氮二异丁腈(AIBN)。

[0198] 聚合引发剂的含量相对于1摩尔上述单体(b)优选3~50摩尔%,进一步优选5~30摩尔%。

[0199] <液晶取向膜的制造方法>

[0200] 接着,对本发明的液晶取向膜的制造方法进行说明。

[0201] 本发明的液晶取向膜的制造方法中,用上述侧链型高分子在基板上形成涂膜后,照射偏振紫外线。接着,通过进行第1次加热高效地实现向侧链型高分子膜引入各向异性,再通过第2次加热进行固定化,制造具备优良的液晶取向控制能力的液晶取向膜。

[0202] 更详细地,利用上述侧链型高分子膜的侧链型高分子中的光反应和通过基于液晶性的自组装而诱发的分子重取向的原理,高效地向侧链型高分子膜引入各向异性。

[0203] 而且,在本发明的液晶取向膜的制造方法中,在作为侧链型高分子的光反应性基团具有光交联性基团的结构的情况下,使用该侧链型高分子在基板上形成涂膜后,照射偏振紫外线进行第一取向处理,接着,在侧链型高分子膜呈现液晶性的范围内的温度下进行第1次加热(称第一加热处理),实施作为第二取向处理的重取向处理。

[0204] 接着,进行上述重取向处理后,在上述第1次加热温度以上的温度下,再进行第2次加热(称第二加热处理),使含有的聚硅氧烷结构部分缩合。然后,通过第二加热处理中进行以光照射和第一加热处理在侧链型高分子膜中引入的各向异性的固定化,能够完成高效率的液晶取向膜的制造。同时,可提供基于聚硅氧烷结构的可靠性高的液晶取向膜。

[0205] 更具体而言,本发明的液晶取向膜的制造方法包括:

[0206] [I]在基板上形成在规定的温度范围内体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的工序,

[0207] [II]对工序[I]中得到的侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序,

[0208] [III]对工序[II]中经偏振紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序,以及

[0209] [IV]对工序[III]中加热的侧链型高分子膜在与工序[III]不同的温度下进一步进行加热的工序。

[0210] 以下,将使用作为光反应性基团具有光交联性基团的结构侧链型高分子的本发明称为第一形态,将使用作为光反应性基团具有光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的本发明称为第二形态,参照图1(a)~(d)、图2(a)~(d)、图3(a)~(c)、以及图4(a)~(c)进一步进行说明。

[0211] 通过图1(a)~(d)所示的本发明的第一形态的液晶取向膜的制造方法中的侧链型高分子膜中的各向异性的引入处理,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内,首先在基板上形成本发明的侧链型高分子膜1。如图1(a)所示,形成在基板上的侧链型高分子膜1中侧链2具有随机排列的结构。顺着侧链型高分子膜1的侧链2的随机排列,侧链2的基元成分和感光性基团也随机取向,该侧链型高分子膜1呈各向同性。

[0212] 此外, ΔA 是指本发明的侧链型高分子膜中的、与偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。

[0213] 通过图2(a)~(d)所示的本发明的第一形态的液晶取向膜的制造方法中的侧链型高分子膜中的各向异性的引入处理,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内,首先在基板上形成本发明的侧链型高分子膜3。如图2(a)所示,形成在基板上的侧链型高分子膜3中侧链4具有随机排列的结构。顺着侧链型高分子膜3的侧链4的随机排列,侧链4的基元成分和感光性基团也随机取向,该侧链型高分子膜3呈各向同性。

[0214] 通过图3(a)~(c)所示的本发明的第二形态的液晶取向膜的制造方法中的侧链型高分子膜中的各向异性的引入处理,在使用上式(7)所表示的具有光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的情况下,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,首先在基板上形成侧链型高分子膜5。如图3(a)所示,形成在基板上的侧链型高分子膜5中侧链6具有随机排列的结构。顺着侧链型高分子膜5的侧链6的随机排列,侧链6的基元成分和感光性基团也随机取向,该侧链型高分子膜5呈各向同性。

[0215] 通过图4(a)~(c)所示的本发明的第二形态的液晶取向膜的制造方法中的侧链型高分子膜中的各向异性的引入处理,在使用上式(8)所表示的具有光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的情况下,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,首先在基板上形成侧链型高分子膜7。如图4(a)所示,形成在基板上的本实施方式的侧链型高分子膜7中侧链8具有随机排列的结构。顺着侧链型高分子膜7的侧链8的随机排列,侧链8的基元成分和感光性基团也随机取向,该侧链型高分子膜7呈各向同性。

[0216] 图1(a)~(d)所示的本发明的第一形态中,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内,对该各向同性的侧链型高分子膜1照射偏振紫外线。于是,如图1(b)所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链2中的具有感光性基团的侧链2a的感光性基团优先发生二聚化反应等光反应。其结果是,光反应后的侧链2a的密度在照射紫外线的偏振方向上略微升高,结果赋予侧链型高分子膜1以非常小的各向异性。

[0217] 图2(a)~(d)所示的本发明的第一形态中,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内,对该各向同性的侧链型高分子膜3照射偏振紫外线。于是,如图2(b)所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链4中的具有感光性基团的侧链4a的感光性基团优先发生二聚化反应等光反应。其结果是,光反应后的侧链4a的密度在照射紫外线的偏振方向上升高,结果赋予侧链型高分子膜3以较小

的各向异性。

[0218] 图3(a)~(c)所示的本发明的第二形态中,采用使用具有上式(7)表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,对该各向同性的侧链型高分子膜5照射偏振紫外线。于是,如图3(b)所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链6中的具有感光性基团的侧链6a的感光性基团优先发生光弗利斯重排等光反应。其结果是,光反应后的侧链6a的密度在照射紫外线的偏振方向上略微升高,结果赋予本发明的侧链型高分子膜5以非常小的各向异性。

[0219] 图4(a)~(c)所示的本发明的第二形态中,采用使用具有上式(8)表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,对该各向同性的侧链型高分子膜7照射偏振紫外线。于是,如图4(b)所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链8中的具有感光性基团的侧链8a的感光性基团优先发生光弗利斯重排等光反应。其结果是,光反应后的侧链8a的密度在照射紫外线的偏振方向上升高,结果赋予侧链型高分子膜7以较小的各向异性。

[0220] 接着,在图1(a)~(d)所示的本发明的第一形态中,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内,对偏振光照射后的本发明的侧链型高分子膜1加热,使其呈液晶状态。于是,如图1(c)所示,侧链型高分子膜1中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和垂直的方向之间发生的交联反应的量是不同的。此时,与照射紫外线的偏振方向平行的方向上发生的交联反应的量非常小,因此该交联反应部位起到增塑剂的作用。因此,与照射紫外线的偏振方向垂直的方向的液晶性比平行方向的液晶性高,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向上自组装,包含基元成分的侧链2发生重取向。其结果是,由光交联反应诱发的侧链型高分子膜1的非常小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予侧链型高分子膜1以更大的各向异性。

[0221] 同样地,在图2(a)~(d)所示的本发明的第一形态中,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内,对偏振光照射后的侧链型高分子膜3加热,使其呈液晶状态。于是,如图2(c)所示,侧链型高分子膜3中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和垂直的方向之间发生的交联反应的量是不同的。因此,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向上自组装,包含基元成分的侧链4发生重取向。其结果是,由光交联反应诱发的侧链型高分子膜3的较小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予侧链型高分子膜3以更大的各向异性。

[0222] 同样地,在图3(a)~(c)所示的本发明的第二形态中,采用使用具有上式(7)表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,对偏振光照射后的侧链型高分子膜5加热,使其呈液晶状态。于是,如图3(c)所示,侧链型高分子膜5中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和垂直的方向之间发生的光弗利斯重排反应的量是不同的。此时,与照射紫外线的偏振方向垂直的方向上生成的光弗利斯重排体的液晶取向力比反应前的侧链的液晶取向力强,因此在与照射紫外线的偏振方向垂直的方向上自组装,包含基元成分的侧链6发生重取向。其结果是,由光弗利斯重排反应诱发的侧链型高分子膜5的非常小的

各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予侧链型高分子膜5以更大的各向异性。

[0223] 同样地,在图4(a)~(c)所示的本发明的第二形态中,采用使用具有上式(8)表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜,工序[II]的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,对偏振光照射后的侧链型高分子膜7加热,使其呈液晶状态。于是,如图4(c)所示,侧链型高分子膜7中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和垂直的方向之间发生的光弗利斯重排反应的量是不同的。光弗利斯重排体8(a)的锚固力比重排前的侧链8强,因此如果生成某个规定量以上的光弗利斯重排体,则在照射紫外线的偏振方向平行的方向上自组装,包含基元成分的侧链8发生重取向。其结果是,由光弗利斯重排反应诱发的侧链型高分子膜7的较小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予侧链型高分子膜7以更大的各向异性。

[0224] 进一步,在本发明的第一形态中,该侧链型高分子具有来源于上述聚硅氧烷(a)的聚硅氧烷结构。为此,本发明的侧链型高分子膜如图1(c)或图2(c)所示,在通过基元的自组装诱发各向异性后,通过在由该聚硅氧烷结构导致的热反应(交联反应)所产生的温度下进行第二加热处理,可将该各向异性固定化。即,本发明的侧链型高分子膜如图1(d)或图2(d)所示,可通过第二加热处理将诱发的侧链2B或侧链4B的取向方向的较大的各向异性固定化。第二加热处理的温度优选设为硅氧烷的热反应所产生的温度,例如可设为200℃以上的温度。

[0225] 进一步,在本发明的第二形态中,该侧链型高分子也具有来源于上述聚硅氧烷(a)的聚硅氧烷结构。为此,本发明的侧链型高分子膜如图3(c)或图4(c)所示,在通过基元的自组装诱发各向异性后,通过在由该聚硅氧烷结构导致的热反应(交联反应)所产生的温度下进行第二加热处理,可将该各向异性固定化。即,虽未图示,但本发明的侧链型高分子膜与上述第一形态相同,可通过第二加热处理将诱发的较大的各向异性固定化。第二加热处理的温度与上述第一形态相同,优选设为硅氧烷的热反应所产生的温度,例如可设为200℃以上的温度。

[0226] 因此,本发明的液晶取向膜的制造方法中,通过依次进行对侧链型高分子膜的偏振紫外线照射和用于重取向的第一加热处理、以及进一步用于固定化的第二加热处理,可高效地获得引入了各向异性的液晶取向膜。

[0227] 此外,在本发明的液晶取向膜的制造方法中,对侧链型高分子膜的偏振紫外线的照射量和第一加热处理以及第二加热处理中的加热温度根据各自目的进行优化。藉此,能高效地向侧链型高分子膜中引入各向异性。

[0228] 高效地向本发明的侧链型高分子膜引入各向异性的最佳偏振紫外线的照射量与使该侧链型高分子膜中的感光性基团进行光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的量达到最佳的偏振紫外线的照射量相对应。

[0229] 对本发明的侧链型高分子膜照射偏振紫外线的结果是,如果进行光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的侧链的感光性基团少,则不能达到足够的光反应量。此时,即使随后进行加热也无法进行充分的自组装。

[0230] 另一方面,本发明的侧链型高分子膜中,对具有光交联性基团的结构照射偏振紫外线的结果是,进行交联反应的侧链的感光性基团如果过量,则侧链上的交联反应过度进行。此时,所得的膜呈刚性,有时会妨碍随后通过加热实施的自组装的进行。

[0231] 此外,本发明的侧链型高分子膜中,对具有光弗利斯重排基团的结构照射偏振紫外线的结果是,进行光弗利斯重排反应的侧链的感光性基团如果过量,则侧链型高分子膜的液晶性过度降低。此时,所得的膜的液晶性也降低,有时会妨碍随后通过加热实施的自组装的进行。

[0232] 而且,对具有光弗利斯重排基团的结构照射偏振紫外线的情况下,紫外线的照射量如果过多,则本发明的侧链型高分子发生光解,有时会妨碍随后通过加热实施的自组装的进行。

[0233] 因此,本发明的侧链型高分子膜中,通过偏振紫外线的照射,侧链的感光性基团进行光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的最佳的量优选为该侧链型高分子膜所具有的感光性基团的0.1~40摩尔%,更优选0.1~20摩尔%。通过将进行光反应的侧链的感光性基团的量设置在这样的范围内,能够在之后的加热处理中使自组装高效进行,在膜中高效形成各向异性。

[0234] 本发明的液晶取向膜的制造方法中,通过偏振紫外线的照射量的优化,来优化侧链型高分子膜的侧链上的感光性基团的光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的量。于是,再加上随后的加热处理,能高效地向侧链型高分子膜中引入各向异性。该情况下,关于合适的偏振紫外线的量,可基于侧链型高分子膜的紫外吸收的评价来确定。

[0235] 即,对于本发明的侧链型高分子膜,分别测定偏振紫外线照射后的、与偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸收和与偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸收。根据紫外线吸收的测定结果来评价 ΔA ,该 ΔA 是侧链型高分子膜中的、与偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。接着,求出本发明的侧链型高分子膜中所实现的 ΔA 的最大值($\Delta A_{\max}$)和实现该最大值的偏振紫外线的照射量。

[0236] 本发明的液晶取向膜的制造方法中,可以以实现该 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线照射量为基准来确定液晶取向膜的制造过程中照射的优选的偏振紫外线量。

[0237] 本发明的液晶取向膜的制造方法中,对侧链型高分子膜的偏振紫外线的照射量优选在实现 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线的量的1~70%的范围内,更优选在1~50%的范围内。

[0238] 本发明的侧链型高分子膜中,实现 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线的量的1~50%的范围内的偏振紫外线的照射量相当于使该侧链型高分子膜所具有的所有感光性基团的0.1~20摩尔%进行光交联反应的偏振紫外线的量。

[0239] 接着,本发明的液晶取向膜的制造方法中,对侧链型高分子膜照射偏振紫外线后,进行该侧链型高分子膜的加热(第一加热处理)。

[0240] 本发明的侧链型高分子膜是能在规定的温度范围内体现出液晶性的高分子膜。

[0241] 偏振紫外线照射后的第一加热处理可以以体现出该侧链型高分子膜的液晶性的温度为基准来确定。即,偏振紫外线照射后的第一加热处理的加热温度设为本发明的侧链型高分子膜呈现液晶性的范围内的温度。于是,偏振紫外线照射后的加热温度优选比本发明的侧链型高分子膜体现出液晶性的温度范围(以下,称为液晶温度范围)的下限高10℃的温度到比该液晶温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

[0242] 本发明的侧链型高分子膜在偏振紫外线的照射后被加热,成为液晶状态,在与偏振方向平行或垂直的方向上自组装,发生重取向。其结果是,由光交联反应、光异构化反应

或光弗利斯重排反应诱发的侧链型高分子膜的较小的各向异性在热量的作用下被放大。但是,即使侧链型高分子膜通过加热而呈液晶状态的情况下,如果加热温度低,则液晶状态的侧链型高分子膜的粘度高,难以通过自组装而重取向。例如,加热温度在最高不超过比本发明的侧链型高分子膜的液晶温度范围的下限高10℃的温度的范围内的情况下,不能得到侧链型高分子膜中的由热量导致的各向异性的放大效果,该效果不足。

[0243] 此外,即使本发明的侧链型高分子膜通过加热而呈液晶状态,如果加热温度高,则侧链型高分子膜的状态接近于各向同性的液体状态,难以通过自组装而朝一个方向重取向。例如,加热温度比本发明的侧链型高分子膜的液晶温度范围的上限低10℃的温度高的温度的情况下,不能得到侧链型高分子膜中的由热量导致的各向异性的放大效果,该效果不足。

[0244] 而且,第一加热处理的加热温度是比本发明的侧链型高分子膜的液晶温度范围的上限低10℃的温度高的温度,例如在200℃以上等硅氧烷的反应温度以上的情况下,有时在重取向时会进行硅氧烷部分的热反应。在该情况下,侧链型高分子膜变得难以通过自组装向一个方向进行重取向。例如,在加热温度为超过200℃的温度的情况下,无法产生足够的侧链型高分子膜中的由热量导致的各向异性的放大效果。

[0245] 如上所述,本发明的液晶取向膜的制造方法中,为了高效地向侧链型高分子膜中引入各向异性,以侧链型高分子膜的液晶温度范围以及硅氧烷部分反应温度范围为基准来确定合适的加热温度。如上所述,将偏振紫外线照射后的加热的温度设为以比该侧链型高分子膜的液晶温度范围的下限高10℃的温度为下限、在200℃以下、以比液晶温度范围的上限低10℃的温度为上限的范围内的温度。因此,例如本发明的侧链型高分子膜的液晶温度范围为100℃~200℃、硅氧烷部分在高于200℃的高温下进行反应的情况下,偏振紫外线照射后的加热的温度优选为110℃~190℃。藉此,可赋予侧链型高分子膜以更大的各向异性。

[0246] 接着,对本发明的液晶取向膜的制造方法的各工序进一步进行具体说明。

[0247] 如上所述,本发明的液晶取向膜的制造方法按照以下顺序具有以下[I]~[IV]的工序。藉此,可制造以高效率引入了各向异性的液晶取向膜。

[0248] [I]在基板上形成在规定的温度范围内体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的工序,

[0249] [II]对工序[I]中得到的侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序,

[0250] [III]对工序[II]中经偏振紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序,以及

[0251] [IV]对工序[III]中加热的侧链型高分子膜在工序[III]的加热温度以上的温度下进一步进行加热的工序,

[0252] 以下,对本发明的液晶取向膜的制造方法所具备的[I]~[IV]各工序进行说明。

[0253] 工序[I]中,在基板上形成本发明的侧链型高分子膜。

[0254] 对基板无特别限定。例如,除玻璃基板外,可以使用丙烯酸基板和聚碳酸酯基板等塑料基板等透明基板。考虑到所得液晶取向膜的应用,从液晶显示元件的制造工艺的简化的观点考虑,也可以使用形成有液晶驱动用的ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)电极等的基板。另外,考虑到反射型液晶显示元件中的应用,也可以使用硅晶片等不透明的基板,此时的电极也可以使用铝等反射光的材料。

[0255] 本发明的侧链型高分子膜呈溶解于所需溶剂的溶液状的情况下,基板上的膜形成

通过涂布该溶液状的侧链型高分子膜来进行。

[0256] 对涂布方法没有特别限定,工业上通常采用通过丝网印刷、胶版印刷、柔版印刷、喷墨法等进行涂布的方法。作为其他涂布方法,有浸涂法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法(旋转涂布法)、喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0257] 在基板上涂布溶液状的本发明的侧链型高分子膜后,可以通过加热板、热循环式炉、IR(红外线)型炉等加热装置在20~180℃、优选40~150℃下使溶剂蒸发,从而得到侧链型高分子膜。

[0258] 侧链型高分子膜的厚度如果过厚,则在使用液晶取向膜的液晶显示元件的耗电方面不利;如果过薄,则有时液晶显示元件的可靠性降低,因此优选5~300nm,更优选10~100nm。

[0259] 另外,也可以在工序[I]之后、后续的工序[II]之前设置将形成有侧链型高分子膜的基板冷却至室温的工序。

[0260] 工序[II]中,对工序[I]所得到的侧链型高分子膜照射偏振紫外线进行第一取向处理。对侧链型高分子膜的膜面照射偏振紫外线的情况下,从一定方向隔着偏振片对基板照射偏振紫外线。

[0261] 作为所用的紫外线,可以使用波长100~400nm的范围内的紫外线。优选根据所用的侧链型高分子膜的种类通过滤波器等选择合适的波长。例如,为了能选择性地诱发光交联反应,可以选择使用波长290~400nm的范围内的紫外线。作为紫外线,例如可以使用由高压汞灯发射出的光。

[0262] 关于偏振紫外线的照射量,如上所述,优选在所使用的本发明的侧链型高分子膜的实现 $\Delta A_{\max}$ 的偏振紫外线的量的1~70%的范围内,更优选在1~50%的范围内。

[0263] 工序[III]中,作为第一加热处理,对工序[II]中经偏振紫外线照射的侧链型高分子膜进行加热。加热处理采用加热板、热循环式炉、IR(红外线)型炉等加热方式。

[0264] 关于加热的温度,如上所述,可以考虑到本发明的侧链型高分子膜呈现液晶性的温度来确定。即,本工序的加热温度为在上述侧链型高分子膜中发生重取向的温度。

[0265] 工序[II]中偏振紫外线照射后的本工序的加热温度优选以比所使用的本发明的侧链型高分子膜体现出液晶性的液晶温度范围的下限高10℃的温度为下限、在200℃以下、以比液晶温度范围的上限低10℃的温度为上限的范围内的温度。本发明的侧链型高分子膜可显示出液晶性,而且,作为不产生热反应的温度范围,优选60℃以上180℃以下。

[0266] 工序[IV]中,作为第二加热处理,将经工序[III]加热的侧链型高分子膜进一步在与工序[III]的加热温度不同的温度下进行加热。工序[III]中,选择使本发明的侧链型高分子膜形成液晶状态的温度且其硅氧烷部分不发生热反应的范围内的温度进行加热处理(第一加热处理)。因此,本工序中,选择高于工序[III]的加热温度的加热温度进行加热处理(第二加热处理)。本工序的加热温度是使利用工序[III]的侧链型高分子膜的重取向固定化的温度。

[0267] 加热处理与工序[III]相同,可采用加热板、热循环式炉、IR(红外线)型炉等加热方式。

[0268] 对加热温度,如上所述,可考虑本发明的侧链型高分子膜中的硅氧烷部分的反应温度来决定。例如,本工序的加热温度优选设为200℃以上。此外,优选设为侧链型高分子膜

的热劣化可能性低的300℃以下的温度,特别优选250℃以下的温度。

[0269] 通过包括以上工序,藉由本发明的液晶取向膜的制造方法,可高效地实现向侧链型高分子膜中引入各向异性。

[0270] 而且可高效制得高可靠性的本发明的液晶取向膜。

[0271] [实施例]

[0272] 以下举出实施例对本发明进一步进行详细说明。此外,本发明不应被解释为局限于此。

[0273] 以下的合成例、实施例以及比较例所使用的化合物以及有机溶剂的缩写以及结构如下所述。

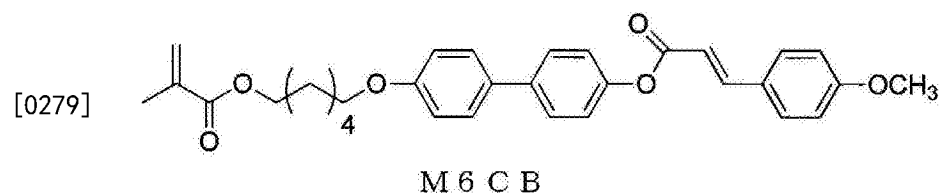
[0274] (硅烷单体)

[0275] TEOS:四乙氧基硅烷

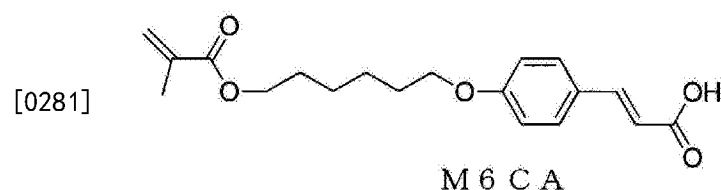
[0276] ACPS:3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷

[0277] (甲基丙烯酸酯单体)

[0278] [化6]



[0280] [化7]



[0282] (有机溶剂)

[0283] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0284] BCS:丁基溶纤剂

[0285] PGME:丙二醇单甲基醚

[0286] (聚合引发剂)

[0287] AIBN:偶氮二异丁腈

[0288] [分子量测定]

[0289] 丙烯酸共聚物的数均分子量以及重均分子量使用日本分光株式会社(日本分光社)制的GPC装置(SHODEX(注册商标)柱KF803L以及KF804L),按照以下条件进行测定:使作为洗脱溶剂的四氢呋喃以流量1mL(毫升)/分钟在柱中(柱温度40℃)流通使其洗提。此外,下述数均分子量(以下,称为Mn)以及重均分子量(以下,称为Mw)用聚苯乙烯换算值表示。

[0290] <聚硅氧烷的合成>

[0291] <合成例1>

[0292] 聚硅氧烷(A):在带有回流管的4口反应烧瓶中放入PGME(15.6g)、TEOS(18.8g)、以及ACPS(2.3g),在室温下搅拌10分钟。接着,在该溶液中滴下PGME(7.8g)、草酸(0.1g)、以及

H₂O (5.4g) 的混合物。滴下后,加热回流3小时,之后,放冷至室温。冷却后,用PGME (50g) 进行稀释,制备聚硅氧烷 (A) 溶液。

[0293] [残存烷氧基硅烷单体的测定方法]

[0294] 用气相色谱法(以下,称为GC。)测定制备的聚硅氧烷 (A) 的溶液中的残存烷氧基硅烷单体。

[0295] GC测定使用株式会社岛津制作所(島津製作所社)制的Shimadzu GC-14B在下述的条件下进行。

[0296] 柱:毛细管柱CBP1-W25-100(长25mm,直径0.53mm,壁厚1μm)

[0297] 柱温:从开始温度50℃以15℃/分钟升温,达到温度设为290℃(保持3分钟)。

[0298] 样品注入量:1μL,进样温度:240℃,检测器温度:290℃,载气:氮(流量30mL/分钟),检测方法:FID法。

[0299] 测定的结果是没有在聚硅氧烷 (A) 溶液中检出烷氧基硅烷单体。

[0300] <聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合物的合成和液晶取向处理剂的制备>

[0301] <合成例2>

[0302] 将合成例1得到的聚硅氧烷 (A) 1.0g、M6CB2g (3.9mmoI)、作为聚合引发剂的AIBN0.08g (0.47mmoI) 加入20mI的NMP中,在室温下搅拌至固体全部溶解为止,在反应体系内进行氮置换后,慢慢提高反应温度,通过在50℃下搅拌15小时使其反应。反应结束后,将反应溶液注入500mI的二乙基醚中,分离聚合物,去除AIBN后,过滤分离沉淀物,得到聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合 (P6CBS) 粉末 (B)。

[0303] 将该P6CBS粉末 (B) 在偏光显微镜下一边升温一边进行观察,在60~300℃以上为止的温度范围内呈现液晶性。之后,继续将P6CBS在300℃下持续加热,进行硅氧烷的缩合反应,P6CBS变为热固化物,慢慢失去液晶性。该聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合物 (P6CBS) 的相转移行为汇总示于表1。

[0304] <合成例3>

[0305] 将合成例1得到的聚硅氧烷 (A) 2.5g、M6CA2g (6.0mmoI)、作为聚合引发剂的AIBN0.13g (0.79mmoI) 加入22mI的NMP中,在室温下搅拌至固体全部溶解为止,在反应体系内进行氮置换后,慢慢提高反应温度,通过在50℃下搅拌15h使其反应。反应结束后,将反应溶液注入500mI的二乙基醚中,分离聚合物,去除AIBN后,过滤分离沉淀物,得到聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合 (P6CAS) 粉末 (C)。

[0306] 将该P6CBS粉末 (C) 在偏光显微镜下一边升温一边进行观察,在80~190℃下呈现液晶性。之后,继续将P6CAS加热到200℃以上,进行硅氧烷的缩合反应,P6CAS变为热固化物,失去液晶性。该聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合物 (P6CAS) 的相转移行为汇总示于表1。

[0307] [表1]

[0308]

	液晶温度范围(℃)	聚合物固化温度
合成例2 (P6CBS)	60~300℃	300℃以上
合成例3 (P6CAS)	80~190℃	190℃以上

[0309] <实施例1>

[0310] 在合成例2得到聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合 (P6CBS) (粉末 (B)) 中加入NMP以及

BCS, 稀释为4质量%, 得到液晶取向处理剂(I)。确认到该液晶取向处理剂中没有发现混浊或析出等异常, 树脂成分均匀地溶解在其中。通过以GPC测定该液晶取向处理剂, 测定P6CBS的分子量, M_n 为35000。

[0311] [混合聚合物中的硅氧烷含量的测定方法]

[0312] 由GPC算出聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合物(粉末(B))中的硅氧烷含量。通过比较自由基聚合后的GPC图的甲基丙烯酸酯单体的峰和聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合物的峰的比例, 算出硅氧烷含量。

[0313] 算出的P6CBS中的硅氧烷-甲基丙烯酸酯比例以重量比计为1:5。

[0314] <实施例2>

[0315] 在合成例3得到聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合(P6CAS)(粉末(C))中加入NMP以及BCS, 稀释为4质量%, 得到液晶取向处理剂(II)。确认到该液晶取向处理剂中没有发现混浊或析出等异常, 树脂成分均匀地溶解在其中。通过以GPC测定该液晶取向处理剂, 测定P6CAS的分子量, M_n 为48000。此外由GPC算出的P6CAS中的硅氧烷-甲基丙烯酸酯比例以重量比计为2:3.5。

[0316] <液晶取向膜的制造>

[0317] <实施例3>

[0318] 使用实施例1得到的含有聚硅氧烷-聚甲基丙烯酸酯混合物(P6CBS)的液晶取向处理剂(I), 在石英基板(纵10×横10×厚度1(mm))上进行旋涂, 在80℃的加热板上干燥5分钟后, 形成膜厚50nm的涂膜, 得到带取向处理前的液晶取向膜的基板。

[0319] <实施例4>

[0320] 使用实施例3得到的带取向处理前的液晶取向膜的基板, 从一定的方向对基板上的液晶取向膜面隔着偏振板照射偏振紫外线。偏振紫外线的强度以波长365nm计为14mW, 紫外线照射量为600mJ。之后, 将该经紫外线照射的基板在150℃下加热5分钟, 在涂膜的P6CBS为液晶状态的情况下对涂膜(高分子膜)实施重取向处理, 得到带经取向处理的液晶取向膜的基板。如后所述, 将得到的带液晶取向膜的基板用于紫外线吸收光谱(图5)的测定。

[0321] <实施例5>

[0322] 使用实施例3得到的带取向处理前的液晶取向膜的基板, 从一定的方向对基板上的液晶取向膜面隔着偏振板照射偏振紫外线。偏振紫外线的强度以波长365nm计为14mW, 紫外线照射量为600mJ。之后, 将该经紫外线照射的基板在150℃下加热5分钟, 在涂膜的P6CBS为液晶状态的情况下对涂膜实施重取向处理。接着, 将实施了重取向处理的基板加热至200℃, 通过在该温度下烧成15分钟使硅氧烷进行缩合反应, 固定取向。这样, 得到带经取向处理的液晶取向膜的基板。

[0323] <实施例6>

[0324] 使用实施例3得到的带取向处理前的液晶取向膜的基板, 从一定的方向对基板上的液晶取向膜面隔着偏振板照射偏振紫外线。偏振紫外线的强度以波长365nm计为14mW, 紫外线照射量为800mJ。之后, 将该经紫外线照射的基板在150℃下加热5分钟, 在涂膜的P6CBS为液晶状态的情况下对涂膜实施重取向处理, 得到带经取向处理的液晶取向膜的基板。

[0325] 如后所述, 将得到的带液晶取向膜的基板用于紫外线吸收光谱(图6)的测定。

[0326] <实施例7>

[0327] 使用实施例3得到的带取向处理前的液晶取向膜的基板,从一定的方向对基板上的液晶取向膜面隔着偏振板照射偏振紫外线。偏振紫外线的强度以波长365nm计为14mW,紫外线照射量为800mJ。之后,将该经紫外线照射的基板在150℃下加热5分钟,在涂膜的P6CBS为液晶状态的情况下对涂膜实施重取向处理。接着,将实施了重取向处理的基板加热至200℃,通过在该温度下烧成15分钟使硅氧烷进行缩合反应,固定取向。这样,得到带经取向处理的液晶取向膜的基板。

[0328] <液晶取向膜的评价>

[0329] <实施例8>

[0330] 使用实施例4得到的带经取向处理的液晶取向膜的基板,测定液晶取向膜的紫外线吸收光谱。

[0331] 图5是实施例4所得的液晶取向膜的与经照射的紫外线偏振光电场矢量平行以及垂直的紫外线吸收光谱。

[0332] 图5中,示出实施例4得到的液晶取向膜的紫外线吸收光谱(图中,示为“加热后平行”以及“加热后垂直”),作为比较对象,示出仅进行偏振紫外线照射的(实施例4的加热处理前)液晶取向膜的紫外线吸收光谱(图中,示为“偏振光照射后平行”以及“偏振光照射后垂直”)。

[0333] 如图5所示,如果对实施例4的液晶取向膜的紫外线吸收光谱和仅进行偏振紫外线照射(实施例4的加热处理前)的基板的紫外吸收光谱进行比较,则实施例4的紫外线吸收光谱中与照射的偏振紫外线的偏振光电场平行方向和垂直方向的紫外线吸收光谱的差大于仅进行偏振紫外线照射(实施例4的加热处理前)的基板的与照射偏振紫外线的偏振光电场平行方向和垂直方向的紫外线吸收光谱的差,可知通过偏振紫外线照射后的加热,实施例4得到的液晶取向膜被重取向处理。

[0334] 图6是实施例6所得的液晶取向膜的与经照射的紫外线偏振光电场矢量平行以及垂直的紫外线吸收光谱。

[0335] 图6中,示出实施例6得到的液晶取向膜的紫外线吸收光谱(图中,示为“加热后平行”以及“加热后垂直”),作为比较对象,示出仅进行偏振紫外线照射的(实施例6的加热处理前)液晶取向膜的紫外线吸收光谱(图中,示为“偏振光照射后平行”以及“偏振光照射后垂直”)。

[0336] 如图6所示,实施例6得到的液晶取向膜也与实施例4得到的液晶取向膜相同,通过偏振紫外线照射后的加热,与照射的偏振紫外线的偏振光电场平行的紫外线吸收和垂直方向的紫外线吸收的差大于仅进行偏振紫外线照射(实施例4的加热处理前)的基板的与照射的偏振紫外线的偏振光电场平行方向和垂直方向的紫外线吸收光谱的差,可知通过偏振紫外线照射后的加热,实施例6得到的液晶取向膜被重取向处理。

[0337] <液晶晶胞的制造>

[0338] <实施例9>

[0339] 使用实施例1得到的液晶取向处理剂(I)制造液晶取向膜,并制造使用了该液晶取向膜的液晶晶胞。对应液晶取向膜的特性,将液晶晶胞设为平行取向的液晶晶胞。可通过用一对偏振板挟持得到的液晶晶胞,构成液晶显示元件。

[0340] 作为液晶晶胞的制造方法,将液晶取向处理剂(I)旋涂于带ITO电极的玻璃基板

上,在80℃的加热板上干燥5分钟后,形成作为液晶取向膜的膜厚50nm的涂膜,得到带取向处理前的液晶取向膜的基板。在基板上所形成的液晶取向膜的膜厚的均匀性都优异,可知液晶取向处理剂(I)表现出优异的涂布性。

[0341] 使用得到的带取向处理前的液晶取向膜的基板,从一定的方向对基板上的液晶取向膜面隔着偏振板照射偏振紫外线。偏振紫外线的强度以波长365nm计为14mW,紫外线照射量为600mJ。之后,将该经紫外线照射的基板在150℃下加热5分钟,在涂膜的P6CBS为液晶状态的情况下对涂膜实施重取向处理。接着,将实施了重取向处理的基板在250℃下加热,通过在该温度下烧成15分钟使硅氧烷进行缩合反应,固定取向。这样,得到带经取向处理的液晶取向膜的基板。

[0342] 准备两片该带液晶取向膜的基板,在一片的液晶取向膜面上散布14μm的间隔物后,在其上涂布密封剂。接着,以使液晶取向膜与另一方的基板相对的方式进行贴合后,将密封剂固化来制造空晶胞。对该空晶胞利用毛细管现象,在液晶的各向同性相温度以上的105℃下,注入向列型液晶(默克公司(メルク社)制ZLI-4792),得到液晶晶胞。

[0343] <实施例10>

[0344] 除了将偏振的紫外线的照射量设为800mJ之外,根据与上述实施例9相同的方法制造液晶晶胞。

[0345] <液晶显示元件的评价>

[0346] <实施例11>

[0347] 使用实施例9、以及实施例10得到的液晶晶胞,使用偏振显微镜进行液晶的取向状态的评价。即,使用偏振显微镜对用一对偏振板挟持液晶晶胞而构成的液晶显示元件进行评价。观察到液晶晶胞中均没有取向缺陷,液晶的取向状态良好。评价结果汇总示于表2。

[0348] [表2]

[0349]

	液晶的取向状态	
实施例9	良好	
实施例10	良好	

[0350] 产业上的利用可能性

[0351] 本发明提供适合使用光的高效率的液晶取向膜的制造的聚合物以及液晶取向剂,由该液晶取向剂而得的液晶取向膜以及液晶显示元件能够作为轻量、薄型且低耗电的显示器件使用。

[0352] 另外,在这里引用2012年7月24提出申请的日本专利申请2012-163989号的说明书、权利要求书、附图和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。

[0353] 符号说明

[0354] 1,3,5,7 侧链型高分子膜

[0355] 2,2a,2b,4,4a,4b,6,6a,8,8a 侧链

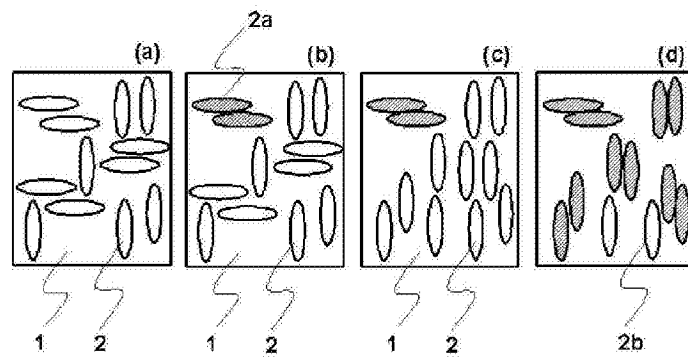


图1

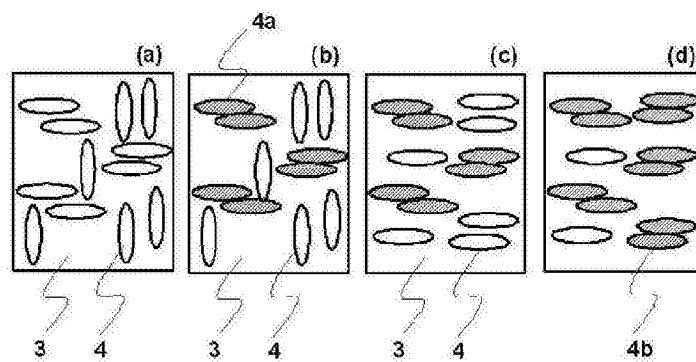


图2

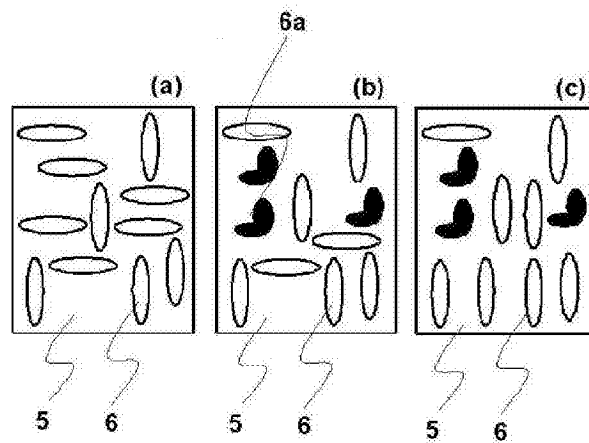


图3

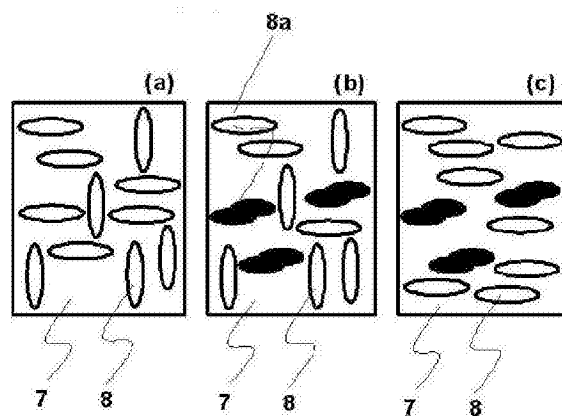


图4

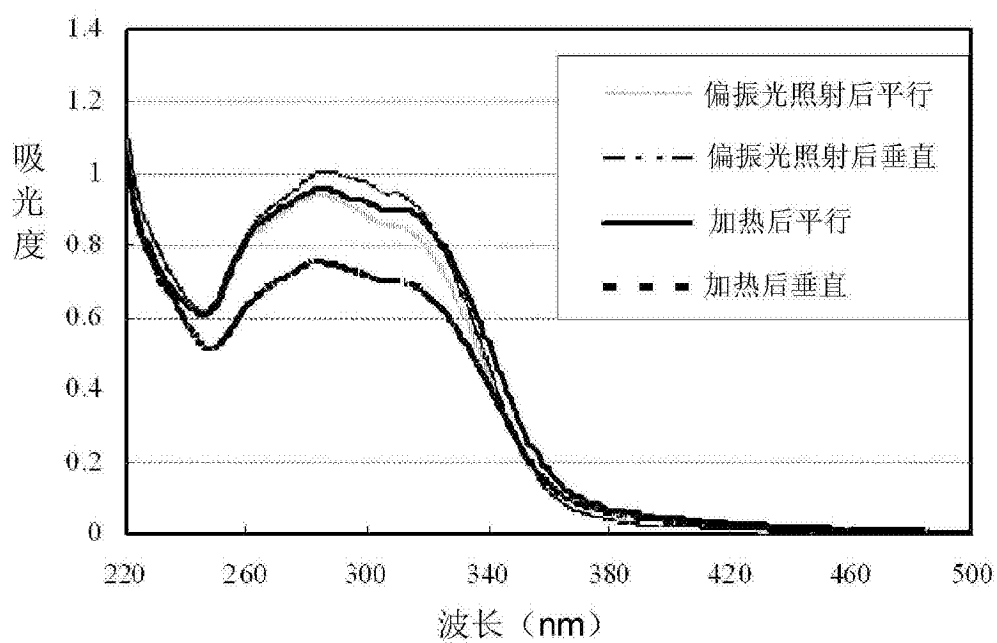


图5

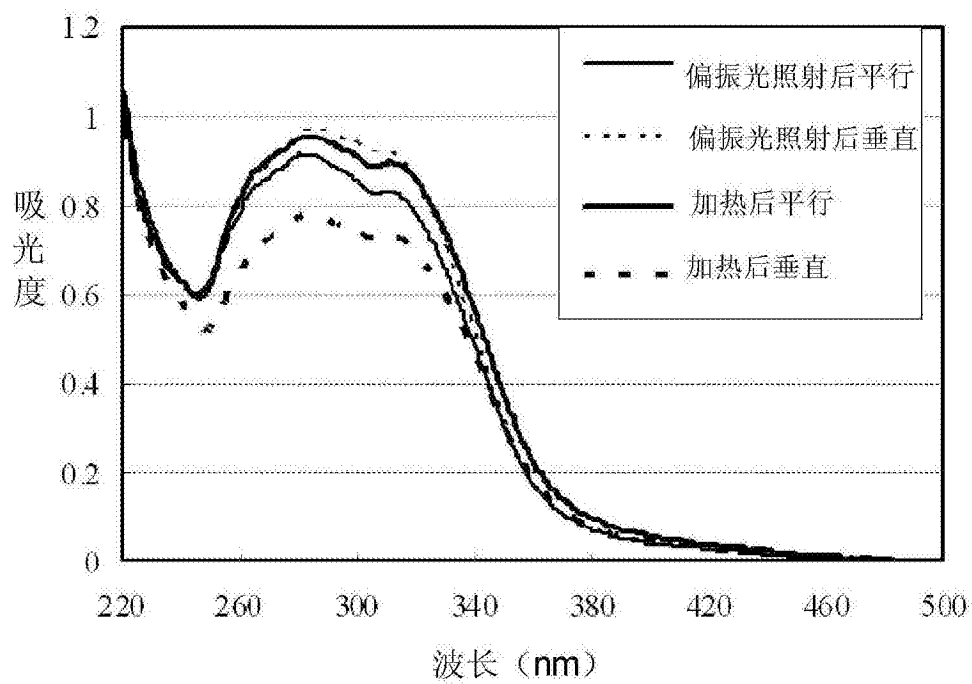


图6

专利名称(译)	液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜、液晶显示元件、聚合物以及液晶取向剂		
公开(公告)号	CN104937480B	公开(公告)日	2018-01-16
申请号	CN201380049349.8	申请日	2013-07-23
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社 公立大学法人兵库县立大学		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社 公立大学法人兵库县立大学		
[标]发明人	后藤耕平 根木隆之 川月喜弘 近藤瑞穗		
发明人	后藤耕平 根木隆之 川月喜弘 近藤瑞穗		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F2/44 C08F290/14		
CPC分类号	C08F2/06 C08F283/124 C08F290/148 C09K19/542 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2001/133726 C08F220/40 C08F290/14		
代理人(译)	胡烨		
审查员(译)	张鹏		
优先权	2012163989 2012-07-24 JP		
其他公开文献	CN104937480A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种使用光的高效率的液晶取向膜的制造法、液晶取向膜以及液晶显示元件。本发明中使聚硅氧烷、和具有液晶性且感光性的基团以及自由基聚合性基团的单体进行聚合而得到聚合物，以此制备液晶取向剂。由该液晶取向剂得到侧链型高分子膜(1)后，照射偏振紫外线进行取向处理，接着进行加热，使侧链型高分子膜(1)的侧链(2)重取向。接着，进一步在高温下进行加热，将重取向状态固定化，制作液晶取向膜。用于重取向的加热温度设为例如200℃以下等、比侧链型高分子膜1呈现液晶性的温度范围的下限高10℃的温度到比其上限低10℃的温度的温度范围。使用得到的液晶取向膜来制造液晶显示元件。

