



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103959152 B

(45)授权公告日 2016.11.30

(21)申请号 201280058353.6

(22)申请日 2012.11.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103959152 A

(43)申请公布日 2014.07.30

(30)优先权数据
2011-260180 2011.11.29 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/080977 2012.11.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/081066 JA 2013.06.06

(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 大阪有机化学工业株式会社
公立大学法人兵库县立大学

(72)发明人 后藤耕平 川月喜弘 近藤瑞穗
安藤昌幸 北川大桂夫 椿幸树

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 胡焯

(51)Int.Cl.
G02F 1/1337(2006.01)
C08F 20/30(2006.01)

(56)对比文件
CN 1576909 A,2005.02.09,
CN 101781570 A,2010.07.21,
CN 1652927 A,2005.08.10,
CN 101408638 A,2009.04.15,
US 2006097225 A1,2006.05.11,
JP 2007304215 A,2007.11.22,

审查员 谭欣

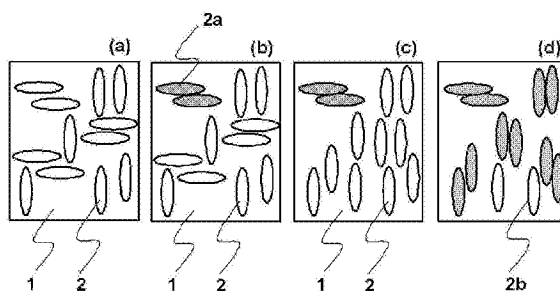
权利要求书3页 说明书20页 附图2页

(54)发明名称

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件

(57)摘要

本发明提供一种不通过摩擦就能高效地向膜中引入各向异性的液晶取向膜的制造方法,提供一种液晶取向膜和液晶显示元件。液晶取向膜的制造方法包括:[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:[II]对所述侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;以及[III]对经所述紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序;其特征在于,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内, ΔA 是所述侧链型高分子膜的、与所述偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与所述偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。



1. 一种液晶取向膜的制造方法,其包括:

[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;

[II]对所述侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;以及

[III]对经所述紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序;

其特征在于,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内, ΔA 是所述侧链型高分子膜的与所述偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和所述侧链型高分子膜的与所述偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。

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,[II]工序的紫外线照射量在所述 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~50%的范围内。

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,[III]工序的加热温度是比所述侧链型高分子膜体现出液晶性的温度范围的下限高10℃的温度~比该温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

4. 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,所述体现出液晶性的感光性的侧链型高分子中所含有的感光性基团是偶氮苯、芪、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯或其衍生物。

5. 一种液晶取向膜的制造方法,其包括:

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

[II]对所述光交联性侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;以及

[III]对经所述紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序;

[IV]对照射过所述紫外线、然后经过加热的侧链型高分子膜照射非偏振紫外线的工序;

其特征在于,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内, ΔA 是所述侧链型高分子膜的与所述偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和所述侧链型高分子膜的与所述偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。

6. 如权利要求5所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,[II]工序的紫外线照射量在所述 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~50%的范围内。

7. 如权利要求5或6所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,[III]工序的加热温度是比所述侧链型高分子膜体现出液晶性的温度范围的下限高10℃的温度~比该温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

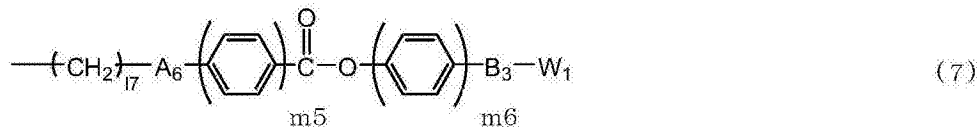
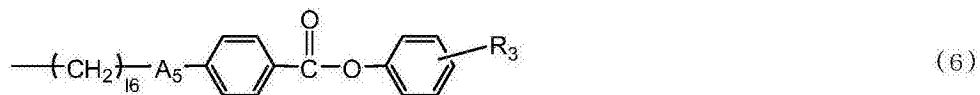
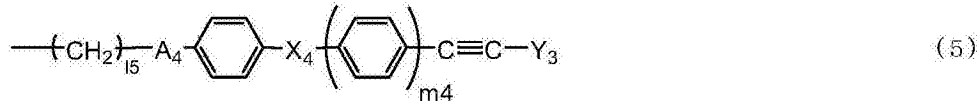
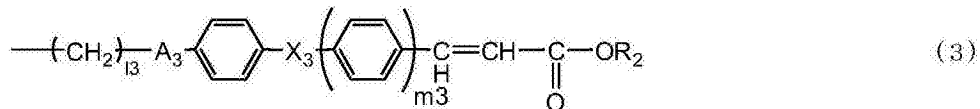
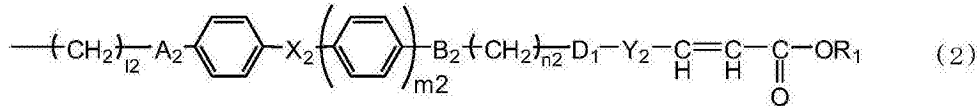
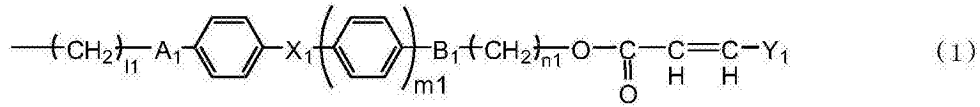
8. 如权利要求5或6所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,通过[IV]工序的紫外线照射,所述侧链型高分子膜所具有的光交联性基团的20摩尔%以上发生反应。

9. 如权利要求5或6所述的液晶取向膜的制造方法,其特征在于,所述体现出液晶性的光交联性的侧链型高分子中所含有的感光性基团是肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔或其衍生物。

10. 如权利要求5或6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

是包括主链和侧链的结构,所述主链由选自炔、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种构成,所述侧链以下式(1)~(7)中的至少一种表示;

[化1]



式(1)中,A₁、B₁分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-或NH-CO-,Y₁是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的环状烃的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代;X₁表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-C=C-、-C≡C-或C₆H₄-,I₁表示1~12的整数,m₁表示1~3的整数,n₁表示1~12的整数;式(2)中,A₂、B₂、D₁分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-或NH-CO-,Y₂是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的环状烃的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代;X₂表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-C=C-、-C≡C-或C₆H₄-,R₁表示氢原子或碳数1~6的烷基;I₂表示1~12的整数,m₂表示1~3的整数,n₂表示1~12的整数;式(3)中,A₃表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-或NH-CO-,X₃表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-C=C-、-C≡C-或C₆H₄-,R₂表示氢原子或碳数1~6的烷基;I₃表示1~12的整数,m₃表示1~3的整数;式(4)中,I₄表示1~12的整数;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、萘环和联苯环的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=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;式(6)中,A₅表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-或NH-CO-,R₃表示选自氢原子、-NO₂、-CN、-

$C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~6的烷基和碳数1~6的烷氧基的至少一种基团； I_6 表示1~12的整数；式(6)中的苯环上键合的氢原子可以分别独立地被 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代；式(7)中， A_6 表示单键、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 或 $NH-CO-$ ， B_3 表示单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 C_6H_4- ； W_1 是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的环状烃的至少一种基团，这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-C=C(CN)_2$ 、 $-C=CH-CN$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代； I_7 表示1~12的整数， m_5 、 m_6 分别表示1~3的整数。

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

12. 一种液晶显示元件，其特征在于，具有权利要求11所述的液晶取向膜。

液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件,特别是涉及液晶显示元件中使用的液晶取向膜的制造方法、通过该制造方法而得的液晶取向膜、以及使用该液晶取向膜的液晶显示元件。

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。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。于是,在液晶显示元件中,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。

[0003] 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。于是,对于液晶取向膜,除了使液晶朝例如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。

[0004] 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。

[0005] 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、由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。

[0006] 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。

[0007] 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。

[0008] 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(参照专利文献1)。

[0009] 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(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(参照非专利文献2)。

[0010] 如以上例子所述,采用光取向法的液晶取向膜的取向处理方法中,不需要摩擦,不用担心扬尘和静电的产生。于是,即使对于表面有凹凸的液晶显示元件的基板也能实施取向处理,是适合于工业领域的生产工艺的液晶取向膜的取向处理方法。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本专利第3893659号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献1:M.Shadt等,Jpn.J.Appl.Phys.31,2155(1992)

[0016] 非专利文献2:K.Ichimura等,Chem.Rev.100,1847(2000)

发明内容

[0017] 发明所要解决的技术问题

[0018] 如上所述,光取向法与一直以来作为液晶显示元件的取向处理方法在工业领域应用的摩擦法相比,不需要摩擦工序本身,因此具有很大优点。而且,与通过摩擦的取向控制能力大致恒定的摩擦法相比,光取向法能改变偏振光的照射量来控制取向控制能力。然而,光取向法中,欲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,或是无法实现稳定的液晶取向。

[0019] 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。

[0020] 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,要求开发出能高效地赋予液晶取向膜以高取向控制能力的液晶取向膜的制造方法。

[0021] 于是,本发明的目的是提供一种能用光高效地进行良好的液晶取向控制的液晶取向膜的制造方法。

[0022] 此外,本发明的目的是提供一种采用该液晶取向膜的制造方法来实现使用光的高效率的取向处理而制成的液晶取向膜。

[0023] 本发明的目的还提供一种具有实现使用光的高效率的取向处理而制成的液晶取向膜的液晶显示元件。

[0024] 解决技术问题所采用的技术方案

[0025] 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。

[0026] 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。然后,在偏振光照射后,设置对该侧链型高分子膜加热的工序,制造液晶取向膜。此时,通过优化偏振光的照射量和偏振光照射后的加热工序中的加热温度,可通过液晶取向膜实现高效率的取向处理,能以高效率赋予良好的取向控制能力。

[0027] 本发明具有以下技术内容。

[0028] (1)一种液晶取向膜的制造方法,其包括:

[0029] [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;

[0030] [II]对所述侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;以及

[0031] [III]对经所述紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序;

[0032] 其特征在于,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内, ΔA 是所述侧链型高分子膜的、与所述偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与所述偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。

[0033] (2)上述(1)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,[II]工序的紫外线照射量在所述 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~50%的范围内。

[0034] (3)上述(1)或(2)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,[III]工序的加热温度是比所述侧链型高分子膜体现出液晶性的温度范围的下限高10℃的温度~比该温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

[0035] (4)上述(1)~(3)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述体现出液晶性的感光性的侧链型高分子中所含有的感光性基团是偶氮苯、茈、肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔、苯甲酸苯酯或其衍生物。

[0036] (5)一种液晶取向膜的制造方法,其包括:

[0037] [I]在基板上形成在规定的温度范围内体现出液晶性的光交联性的侧链型高分子膜的工序;

[0038] [II]对所述光交联性侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序;以及

[0039] [III]对经所述紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序;

[0040] [IV]对照射过所述紫外线、然后经过加热的侧链型高分子膜照射非偏振紫外线的工序;

[0041] 其特征在于,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内, ΔA 是所述侧链型高分子膜的、与所述偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与所述偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。

[0042] (6)上述(5)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,[II]工序的紫外线照射量在所述 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~50%的范围内。

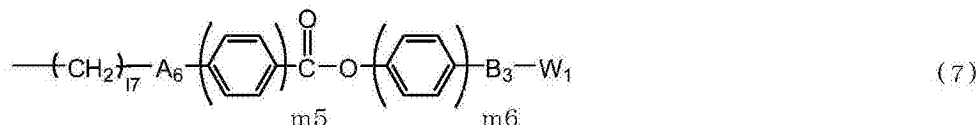
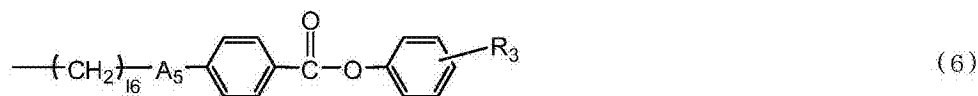
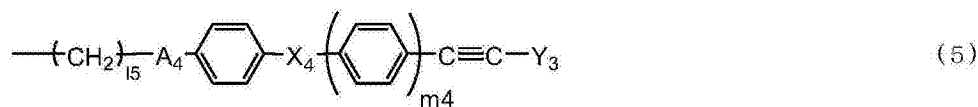
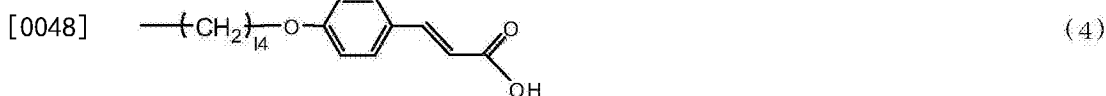
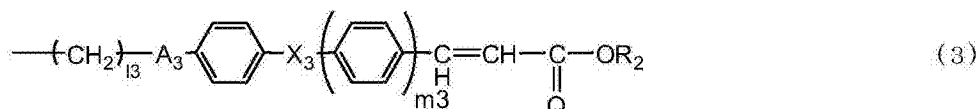
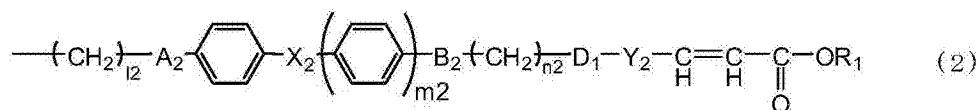
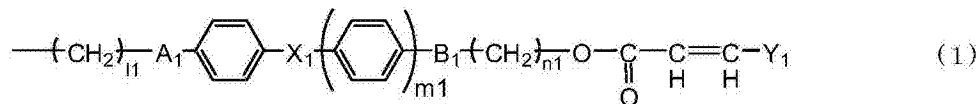
[0043] (7)上述(5)或(6)所述的液晶取向膜的制造方法,其中,[III]工序的加热温度是比所述侧链型高分子膜体现出液晶性的温度范围的下限高10℃的温度~比该温度范围的上限低10℃的温度的范围内的温度。

[0044] (8)上述(5)~(7)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,通过[IV]工序的紫外线照射,所述侧链型高分子膜所具有的光交联性基团的20摩尔%以上发生反应。

[0045] (9)上述(5)~(8)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述体现出液晶性的光交联性的侧链型高分子中所含有的感光性基团是肉桂酸、肉桂酸酯、查耳酮、香豆素、二苯乙炔或其衍生物。

[0046] (10)上述(1)~(9)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法,其中,所述侧链型高分子膜是包括主链和侧链的结构,所述主链由选自烃、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的至少一种构成,所述侧链以下式(1)~(7)中的至少一种表示;

[0047] [化1]



[0049] 式(1)中, A_1 、 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、吡咯环和碳数5~8的环状烃的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代; X_1 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 C_6H_4- , I_1 (也称 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;式(2)中, A_2 、 B_2 、 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、吡咯环和碳数5~8的环状烃的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代; X_2 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 C_6H_4- , R_1 表示氢原子或碳数1~6的烷基; I_2 (也称 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;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、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 C_6H_4- , R_2 表示氢原子或碳数1~6的烷基; I_3 (也称 I_3)表示1~12的整数, m_3 表示1~3的整数;式(4)中, I_4 (也称 I_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、萘环和联苯环的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、烷基或烷氧基取代; I_5 (也称 I_5)表示1~12的整数, m_4 表示1~3的整数;式(6)中, A_5 表示单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 或 $\text{NH}-\text{CO}-$, R_3 表示选自氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳

数1~6的烷基和碳数1~6的烷氧基的至少一种基团;I6(也称I₆)表示1~12的整数;式(6)中的苯环上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代;式(7)中,A₆表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-或NH-CO-,B₃表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-C=C-、-C≡C-或C₆H₄-;W₁是选自苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的环状烃的至少一种基团,这些基团上键合的氢原子可以分别独立地被-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、卤素基团、烷基或烷氧基取代;I7表示1~12的整数,m₅、m₆分别表示1~3的整数。

[0050] (11)一种液晶取向膜,其通过上述(1)~(10)中任一项所述的液晶取向膜的制造方法而制成。

[0051] (12)一种液晶显示元件,其具有上述(11)所述的液晶取向膜。

[0052] 发明的效果

[0053] 通过本发明,可提供一种能实现高效率的取向处理的液晶取向膜的制造方法。

[0054] 此外,采用该液晶取向膜的制造方法,可提供一种能实现高效率的取向处理的液晶取向膜。采用该液晶取向膜,还可提供一种具有实现高效率的取向处理而制成的液晶取向膜的液晶显示元件。

附图说明

[0055] 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一例的图。(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,特别是引入的各向异性小的情况、即本发明的包括上述[I]~[IV]工序的液晶取向膜的制造方法中的[II]工序的紫外线照射量在ΔA达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内的情况的模式图。(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图,图(d)是模式地表示加热后经非偏振光照射的侧链型高分子膜的状态的图。对上述第一形态如后所述。

[0056] 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一例的图,特别是引入的各向异性大的情况、即本发明的包括上述[I]~[IV]工序的液晶取向膜的制造方法中的[II]工序的紫外线照射量在ΔA达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内的情况的模式图。(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图,图(d)是模式地表示加热后经非偏振光照射的侧链型高分子膜的状态的图。

[0057] 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一例的图,特别是侧链型高分子是上式(6)表示的结构的情况、即本发明的包括上述[I]~[III]工序的制造方法中、使用式(6)表示的结构的侧链型高分子膜时、[II]工序的紫外线照射量在ΔA达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况的模式图。(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图。对上述第二形态如后所述。

[0058] 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

处理进行说明的一例的图,特别是侧链型高分子是上式(7)表示的结构的情况、即本发明的包括上述[I]~[III]工序的制造方法中、使用式(7)表示的结构的侧链型高分子时、[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况的模式图。(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图。

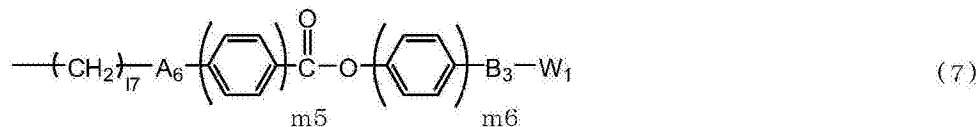
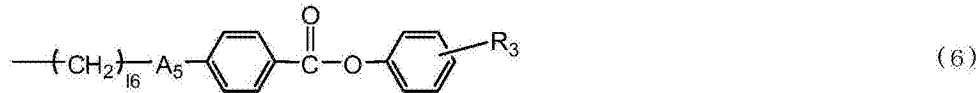
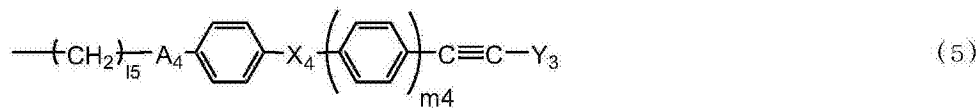
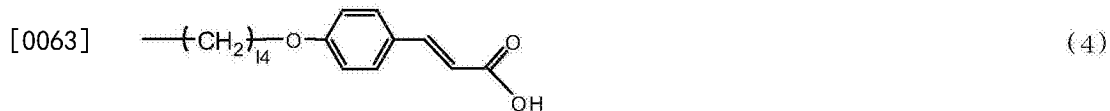
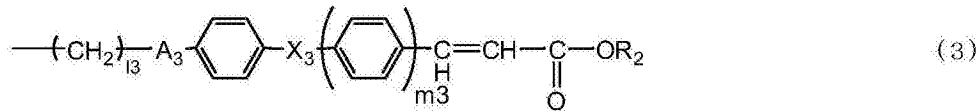
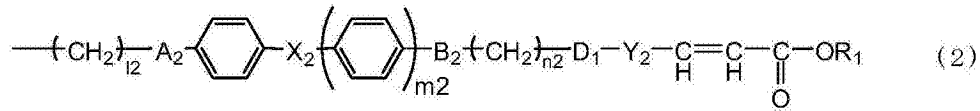
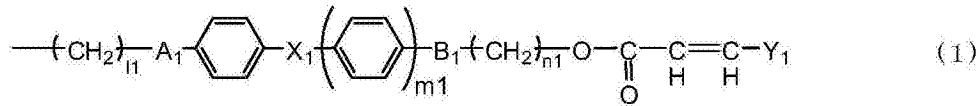
具体实施方式

[0059] 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。而且,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。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。能体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的结构只要满足该特性就没有特别限定,优选侧链结构中具有刚性的基元成分(日文:メソゲン成分)。

[0060] 此时,将该侧链型高分子制成液晶取向膜时,可获得稳定的液晶取向。该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。

[0061] 作为能体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的结构的具体例子,优选包括由选自烃、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酰亚胺和环己烷的至少一种构成的主链以及由下式(1)~(7)中的至少一种构成的侧链的结构。

[0062] [化2]

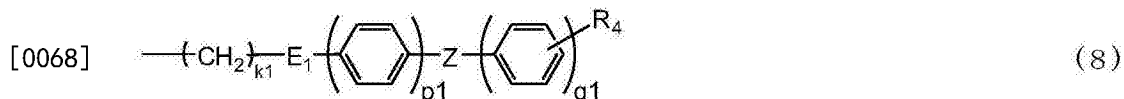


[0064] (式(1)中的A₁、B₁、X₁、Y₁、I₁、m₁、n₁如上文中定义,式(2)中的A₂、B₂、D₁、X₂、Y₂、R₁、I₂、m₂、n₂如上文中定义,式(3)中的A₃、X₃、R₂、I₃、m₃如上文中定义,式(4)中的I₄如上文中定义,式(5)中的A₄、X₄、Y₃、I₅、m₄如上文中定义,式(6)中的A₅、R₃、I₆如上文中定义。式(7)中的A₆、B₃、W₁、I₇、m₅、m₆如上文中定义。)

[0065] 上式(1)~(7)表示的侧链包括具有联苯、联三苯、苯基环己基、苯甲酸苯酯、偶氮苯等基团作为基元成分的结构。而且,其前端部具有下述结构中的至少任一者,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。

[0066] 本发明中,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与不具有光反应性的侧链结构并用。如果要举例,则可例举下式(8)的结构。

[0067] [化3]



[0069] 上式(8)中,E₁表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-,Z表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-C=C-、-C≡C-或C₆H₄-,k₁表示1~12的整数,p₁、q₁分别独立地表示0~3的整数,R₄表示氢原子、-NO₂、-CN、-C=C(CN)₂、-C=CH-CN、卤素基团、碳数1~6的烷氧基、羧基或由其组合而成的基团。

[0070] 以下,对于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,将其简称为本发明的侧链型高分子膜。

[0071] 本发明的液晶取向膜的制造方法中,用本发明的侧链型高分子在基板上形成涂膜后,照射偏振紫外线。接着,通过进行加热来高效地向侧链型高分子膜中引入各向异性,制成具有液晶的取向控制能力的液晶取向膜。本发明的液晶取向膜的制造方法中,利用本发明的侧链型高分子膜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中引入各向异性。还有,本发明的液晶取向膜的制造方法中,是具有光交联性基团作为光反应性基团的结构的情况下,用本发明的侧链型高分子在基板上形成涂膜后,照射偏振紫外线,接着进行加热后,照射非偏振紫外线,藉此可将引入高分子膜中的各向异性固定化。

[0072] 图1是模式地对本发明的液晶取向膜的制造方法中、使用具有光交联性基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子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一例的图。图1(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,图1(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,图1(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图,图1(d)是模式地表示非偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,特别是引入的各向异性小的情况、即本发明的包括上述[I]~[IV]工序的液晶取向膜的制造方法中的[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内的情况的模式图。

[0073] 图2是模式地对本发明的液晶取向膜的制造方法中、使用具有光交联性基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子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一例的图。图2(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,图2(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,图2(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图,图2(d)是模式地表示非偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,特别是引入的各向异性大的情况、即本发明的包括上述[I]~[IV]工序的液晶取向膜的制造方法中的[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内的情况的模式图。

[0074] 图3是模式地对本发明的液晶取向膜的制造方法中、使用具有上式(6)表示的光弗利斯重排基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子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一例的图。图3(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,图3(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,图3(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图,特别是引入的各向异性小的情况、即本发明的包括上述[I]~[III]工序的制造方法中的[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况的模式图。

[0075] 图4是模式地对本发明的液晶取向膜的制造方法中、使用具有上式(7)表示的光弗利斯重排基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子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一例的图。图4(a)是模式地表示偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图,图4(b)是模式地表示偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图,图4(c)是模式地表示加热后的侧链型高分子膜的状态的图,特别是引入的各向异性大的情况、即本发明的包括上述[I]~[III]工序的制造方法中的[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况的模式图。

[0076] 以下,将使用具有光交联性基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的实施方式称为第一形态,将使用具有光弗利斯重排基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的实施方式称为第二形态,进行说明。

[0077] 通过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,[II]工序的紫外线照射量在 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,形成在基板上的本发明的侧链型高分子膜1具有侧链2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。

[0078] 通过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,[II]工序的紫外线照射量在 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实施方式的侧链型高分子膜3。如图2(a)所示,形成在基板上的本发明的侧链型高分子膜3具有侧链4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2呈各向同性。

[0079] 通过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,采用使用具有上式(6)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的情况下,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,首先在基板上形成本发明的侧链型高分子膜5。如图3(a)所示,形成在基板上的本发明的侧链型高分子膜5具有侧链6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。

[0080] 通过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,采用使用具有上式(7)表示的光弗利斯重排基团作为的结构侧链型高分子的液晶取向膜的情况下,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,首先在基板上形成本发明的侧链型高分子膜7。如图4(a)所示,形成在基板上的本发明的侧链型高分子膜7具有侧链8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。

[0081] 本发明的第一形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内,对该各向同性的本发明的侧链型高分子膜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,结果赋予本发明的侧链型高分子膜1以非常小的各向异性。

[0082] 本发明的第一形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内,对该各向同性的本发明的侧链型高分子膜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,结果赋予本发明的侧链型高分子膜3以较小的各向异性。

[0083] 本发明的第二形态中,采用使用具有上式(6)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的情况下,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况下,对该各向同性的本发明的侧链型高分子膜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。

[0084] 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的情况下,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况下,对该各向同性的本发明的侧链型高分子膜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,结果赋予本发明的侧链型高分子膜7以较小的各向异性。

[0085] 接着,本发明的第一形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内的情况下,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本发明的侧链型高分子膜1的非常小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予本发明的侧链型高分子膜1以更大的各向异性。

[0086] 同样地,本发明的第一形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内的情况下,对偏振光照射后的本发明的侧链型高分子膜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本发明的侧链型高分子膜3的较小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予本发明的侧链型高分子膜3以更大的各向异性。

[0087] 同样地,本发明的第二形态中,采用使用具有上式(6)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的情况下,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内的情况下,对偏振光照射后的本发明的侧链型高分子膜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本发明的侧链型高分子膜5的非常小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予本发明的侧链型高分子膜5以更大的各向异性。

[0088] 同样地,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的情况下,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内,对偏振光照射后的本发明的侧链型高分子膜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8发生重取向。其结果是,由光弗利斯重排反应诱发的本发明的侧链型高分子膜7的较小的各向异性在热量的作用下被放大,从而赋予本发明的侧链型高分子膜7以更大的各向异性。

[0089] 还有,本发明的第一形态中,如图1(d)和图2(d)所示,本发明的侧链型高分子的光反应性基团是光交联性基团的情况下,如图1(c)和图2(c)所示通过基元的自组装而在侧链高分子膜中诱发各向异性后,进行非偏振光照射,藉此将诱发的较大程度的各向异性固定化。

[0090] 因此,本发明的液晶取向膜的制造方法中,通过依次进行对本发明的侧链型高分子膜的偏振紫外线照射和加热处理、以及本发明的第一形态的情况下的加热处理后的非偏振光照射。可高效地获得引入了各向异性的液晶取向膜。

[0091] 而且,本发明的液晶取向膜的制造方法中,优化对本发明的侧链型高分子膜的偏振紫外线的照射量和加热处理中的加热温度。藉此,能高效地向侧链型高分子膜中引入各向异性。

[0092] 本发明人经认真研究后,得到了如下知识。即,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。对本发明的侧链型高分子膜照射偏振紫外线的结果是,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如果少,则达不到足够的光反应量。此时,即使随后进行加热也无法进行充分的自组装。

[0093] 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。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。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。

[0094] 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摩尔%~40摩尔%,更优选为0.1摩尔%~20摩尔%。本发明中,通

过使进行光反应的侧链的感光性基团的量在该范围内,随后的藉由加热处理的自组装高效地进行,能高效地在膜中形成各向异性。

[0095] 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。此时,关于合适的偏振紫外线的量,可基于本发明的侧链型高分子膜的紫外吸收的评价来进行。

[0096] 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。根据紫外吸收的测定结果来评价 ΔA , 该 ΔA 是该侧链型高分子膜的、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 (ΔA_{max}) 和实现该最大值的偏振紫外线的照射量。本发明的液晶取向膜的制造方法中,可以以该实现该 ΔA_{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。

[0097] 本发明的液晶取向膜的制造方法中,对本发明的侧链型高分子膜的偏振紫外线的照射量优选在实现 ΔA_{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。本发明的侧链型高分子膜中,实现 ΔA_{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 摩尔%~20 摩尔% 进行光交联反应的偏振紫外线的量。

[0098] 接着,本发明的液晶取向膜的制造方法中,对本发明的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。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。偏振紫外线照射后的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(下称液晶温度范围)的下限高 10°C 的温度~比该液晶温度范围的上限低 10°C 的温度的范围内的温度。

[0099] 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、光异构化反应和光弗利斯重排反应诱发的本发明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,即使本发明的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°C 的温度的范围内的情况下,无法产生足够的本发明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。

[0100] 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,加热温度是与比本发明的侧链型高分子膜的液晶温度范围的上限低 10°C 的温度相比更高的温度的情况下,无法产生足够的本发明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。

[0101] 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,以该侧链型高分子膜的液晶温度范围为基准来确定合适的加热温度。并且如上所述,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、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℃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,可赋予本发明的侧链型高分子膜以更大的各向异性。

[0102] 上文中对本发明的液晶取向膜的制造方法中的取向处理进行了说明,接着对本发明的液晶取向膜的制造方法进行说明。

[0103] 本发明的液晶取向膜的制造方法以如下顺序包括下述[I]~[III]的工序或下述[I]~[IV]的工序。能制造以高效率引入了各向异性的液晶取向膜。

[0104] [I]在基板上形成能体现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的工序;

[0105] [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;

[0106] [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;

[0107] [IV]对照射过所述紫外线、然后经过加热的侧链型高分子膜照射非偏振紫外线的工序。

[0108] 以下,对本发明的液晶取向膜的制造方法所包括的[I]~[III]的工序或下述[I]~[IV]的工序的各工序进行说明。

[0109] 工序[I]中,在基板上形成本发明的侧链型高分子膜。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。

[0110] 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。对涂布方法没有特别限定,工业领域通常采用通过丝网印刷、胶版印刷、柔版印刷或喷墨法等进行涂布的方法。作为其它涂布方法,有浸涂法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法(旋转涂布法)或喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0111] 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、热循环式炉或IR(红外线)型炉等加热装置在20℃~180℃、优选在40℃~150℃下使溶剂蒸发,从而得到本发明的侧链型高分子膜。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5nm~300nm,更优选10nm~100nm。

[0112] 另外,也可以在[I]工序之后、后续的[II]工序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。

[0113] 在工序[II]中,对工序[I]中得到的侧链型高分子膜照射偏振紫外线。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。作为所用的紫外线,可以使用波长100nm~400nm的范围内的紫外线。较好是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250nm~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。

[0114] 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 ΔA_{\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。

[0115] 工序[III]中,对工序[II]中经偏振紫外线照射的侧链型高分子膜加热。加热采用加热板、热循环式炉或IR(红外线)型炉等加热装置。关于加热的温度,如上所述,可以考虑所使用的本发明的侧链型高分子膜体现出液晶性的温度来确定。即,偏振紫外线照射后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、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。

[0116] 通过包括以上工序,藉由本发明的液晶取向膜的制造方法,能高效地向侧链型高分子膜中引入各向异性。而且可高效地制造本发明的液晶取向膜。

[0117] 工序[IV]中,对照射过所述紫外线、然后经过加热的侧链型高分子膜照射非偏振紫外线。通过该工序,在[II]工序中未反应而残留、在[III]工序中发生重取向的本发明的侧链型高分子膜发生交联反应,取向稳定化。

[0118] 较好是通过[IV]工序的紫外线照射,使所述侧链型高分子膜所具有的光交联性基团的20摩尔%以上发生反应。换言之,如果在[II]工序中没有20摩尔%以上的光交联性基团残留下来,则该工序中不容易充分实现取向稳定化。其原因在于,重取向的光反应性基团难以保持其取向状态而固定化。上式(6)、(7)的情况下,如果进行该工序,则本发明的效果反而不容易发挥。

[0119] 实施例

[0120] 举出实施例对本发明的实施方式进行更详细的说明。但是,本发明不应被解释为局限于此。

[0121] <合成例1>

[0122] 将4,4'-联苯二酚和1,6-二溴己烷在碱性条件下加热,从而合成4'-(6-溴己氧基)联苯-4-酚。使该生成物与甲基丙烯酸锂反应,得到2-(4'-羟基联苯-4-基氧基)己氧基甲基丙烯酸酯。接着,在碱性条件下添加4-甲氧基肉桂酰氯,合成下式(9)所示的化合物。

[0123] <合成例2>

[0124] 将1-羟基肉桂酸和1-羟基-6-己醇在碱性条件下加热,从而合成4-(6-羟基己氧基)肉桂酸。使该生成物与甲基丙烯酰氯在碱性条件下反应,得到下式(10)所示的化合物。

[0125] <合成例3>

[0126] 将1-羟基苯甲酸和1-羟基-6-己醇在碱性条件下加热,从而合成4-(6-羟基己氧基)苯甲酸。使该生成物与甲基丙烯酰氯在碱性条件下反应,得到下式(11)所示的化合物。

[0127] <合成例4>

[0128] 将4-碘苯酚和6-氯-1-己醇在碱性条件下加热,从而合成4-(6-羟基己氧基)碘苯酚。使该生成物与2-甲基-3-丁炔-2-醇反应后,在碱性条件下加热,从而得到4-(6-羟基己氧基)乙炔苯(化合物A)。此外,通过别的途径使4-甲氧基肉桂酰氯与4-碘苯酚反应,合成4-碘苯基-3-(4-甲氧基苯基)丙烯酸酯(化合物B)。接着,使化合物A和化合物B在碱性条件下反应,从而得到下式(12)所示的化合物。

[0129] <合成例5>

[0130] 将1-羟基苯甲酸和1-羟基-6-己醇在碱性条件下加热,从而合成4-(6-羟基己氧

基)苯甲酸后,添加亚硫酸氯,从而得到4-(6-羟基己氧基)苯甲酰氯。使该生成物与对甲氧基苯酚在碱性条件下反应,得到下式(13)所示的化合物。

[0131] <合成例6>

[0132] 将上式(9)所示的甲基丙烯酸酯溶解在四氢呋喃中,添加偶氮二异丁腈(AIBN)作为反应引发剂进行聚合,从而得到聚合物1。该聚合物1在116℃~315℃的温度范围内显示出液晶性。

[0133] <合成例7>

[0134] 将上式(10)所示的甲基丙烯酸酯溶解在四氢呋喃中,添加偶氮二异丁腈(AIBN)作为反应引发剂进行聚合,从而得到聚合物2。该聚合物2在135℃~187℃的温度范围内显示出液晶性。

[0135] <合成例8>

[0136] 将上式(10)所示的甲基丙烯酸酯和上式(11)所示的甲基丙烯酸酯以25比75的比例溶解在四氢呋喃中,添加偶氮二异丁腈(AIBN)作为反应引发剂进行聚合,从而得到聚合物3。该聚合物3在146℃~183℃的温度范围内显示出液晶性。

[0137] <合成例9>

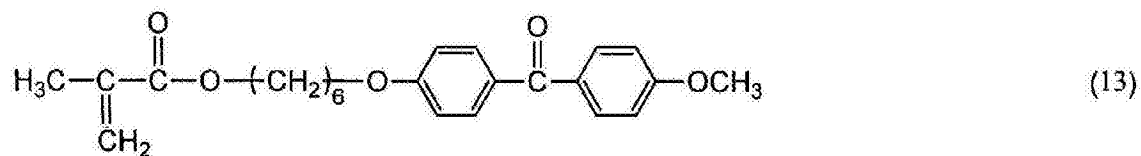
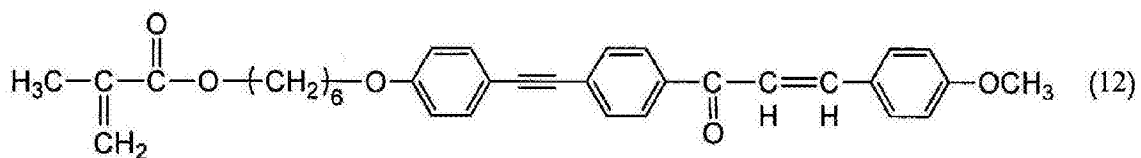
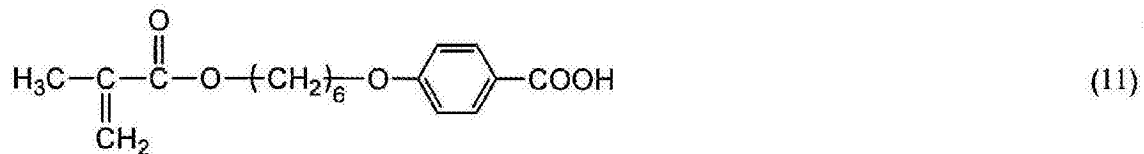
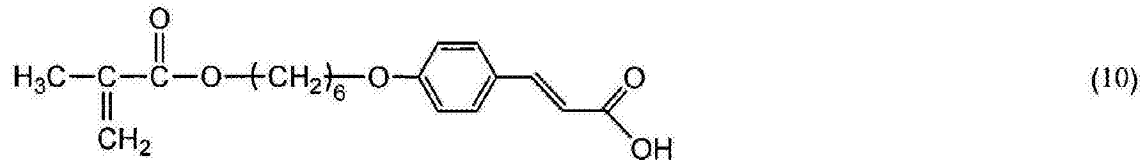
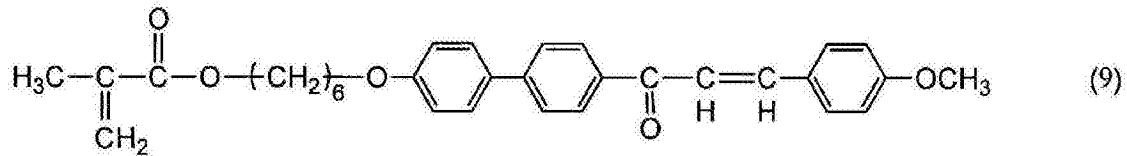
[0138] 将上式(12)所示的甲基丙烯酸酯溶解在四氢呋喃中,添加偶氮二异丁腈(AIBN)作为反应引发剂进行聚合,从而得到聚合物4。该聚合物4在66℃~320℃的温度范围内显示出液晶性。

[0139] <合成例10>

[0140] 将上式(13)所示的甲基丙烯酸酯溶解在四氢呋喃中,添加偶氮二异丁腈(AIBN)作为反应引发剂进行聚合,从而得到聚合物5。该聚合物5在143℃~283℃的温度范围内显示出液晶性。

[0141] [化4]

[0142]



[0143] <引入了各向异性的液晶取向膜的制备>

[0144] <实施例1>

[0145] 使用合成例6中得到的聚合物1,溶解于二氯甲烷,以约190nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上,从而在基板上形成侧链型高分子膜。用该基板测定紫外吸收光谱,结果最大吸光度在314nm处为0.89。对所得的基板上的侧链型高分子膜照射用格兰-泰勒棱镜转换成直线偏振光的紫外线。

[0146] 用如上所述得到的基板上的侧链型高分子膜测定紫外吸收光谱,评价 ΔA ,该 ΔA 是侧链型高分子膜的、与照射的偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与照射的偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。照射以波长365nm换算为4500mJ的偏振紫外线时, ΔA 在314nm处最大为0.2,照射650mJ的偏振紫外线以使 ΔA 达到0.065(相对于最大值有32%的差),接着将该基板加热至155℃,使侧链型高分子膜呈液晶相,以该状态保持5分钟。然后冷却至室温,得到具有向膜中引入了各向异性的侧链型高分子膜的基板。此时的 ΔA 放大到1.8,取向度为0.73。接着,对具有引入了各向异性的侧链型高分子膜的基板照射以波长365nm换算为1500mJ的非偏振紫外线,从而得到具有液晶取向膜的基板。

[0147] <实施例2>

[0148] 除了使用合成例6中得到的聚合物1、偏振紫外线的照射量为500mJ(ΔA 达到 ΔA 最大值的25%的照射量)以外,与实施例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理。其结果是,热处理前后的 ΔA 从0.05放大到1.85,此时的取向度在314nm处为0.74。然后与实施例1同样地照射非偏振紫外线,得到具有液晶取向膜的基板。

[0149] <实施例3>

[0150] 除了将合成例7中得到的聚合物2溶解于四氢呋喃、以约150nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上、偏振紫外线的照射量为5mJ(ΔA 达到 ΔA 最大值的10%的照射量)、随后的热处理为165℃下5分钟以外,与实施例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理。其结果是,热处理前后的 ΔA 从0.03放大到1.6,此时的取向度在314nm处为0.72。然后与实施例1同样地照射1000mJ的非偏振紫外线,得到具有液晶取向膜的基板。

[0151] <实施例4>

[0152] 除了使用合成例8中得到的聚合物3、偏振紫外线的照射量为20mJ(ΔA 达到 ΔA 最大值的40%的照射量)以外,与实施例3同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理。其结果是,热处理前后的 ΔA 从0.12放大到1.6,此时的取向度在314nm处为0.62。然后与实施例1同样地照射1000mJ的非偏振紫外线,得到具有液晶取向膜的基板。

[0153] <实施例5>

[0154] 除了将合成例9中得到的聚合物4溶解于二氯甲烷、以约220nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上而在基板上形成侧链型高分子膜、偏振紫外线的照射量为300mJ(ΔA 达到 ΔA 最大值的29%的照射量)、随后的热处理为200℃下5分钟以外,与实施例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理。其结果是,热处理前后的 ΔA 从0.04放大到1.4,此时的取向度在294nm处为0.62。然后与实施例1同样地照射5000mJ的非偏振紫外线,得到具有液晶取向膜的基板。

[0155] <实施例6>

[0156] 除了将合成例10中得到的聚合物5溶解于二氯甲烷、以约220nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上而在基板上形成侧链型高分子膜、偏振紫外线的照射量为1000mJ(ΔA 达到 ΔA 最大值的49%的照射量)、随后的热处理为180℃下5分钟以外,与实施例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理。其结果是,得到具有热处理前后的 ΔA 从0.07放大到1.7、此时的取向度在262nm处为0.72的液晶取向膜的基板。

[0157] <比较例1>

[0158] 使用合成例6中得到的聚合物1,溶解于二氯甲烷,以约190nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上而在基板上形成侧链型高分子膜。用该基板测定紫外吸收光谱,结果最大吸光度在314nm处为0.89。对所得的基板上的侧链型高分子膜照射用格兰-泰勒棱镜转换成直线偏振光的紫外线。

[0159] 用如上所述得到的基板上的侧链型高分子膜测定紫外吸收光谱,评价 ΔA ,该 ΔA 是侧链型高分子膜的、与照射的偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与照射的偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。照射以波长365nm换算为4500mJ的偏振紫外线时, ΔA 在314nm处最大为0.2,照射650mJ的偏振紫外线以使 ΔA 达到0.065(相对于最大值有32%的差),接着将该基板加热至155℃,使侧链型高分子膜呈液晶相,以该状态保持5分钟。然后冷却至室温,得到具有向膜中引入了各向异性的液晶取向膜的基板。此时的 ΔA 放大到1.8,取向度为0.73。

[0160] <比较例2>

[0161] 除了将合成例6中得到的聚合物1溶解于二氯甲烷、以约190nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上而在基板上形成侧链型高分子膜、偏振紫外线的照射量为4500mJ(ΔA 达

到最大值的照射量)以外,与比较例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理,得到向膜中引入了各向异性的液晶取向膜。此时,热处理前后的 ΔA 未发生变化,仍为0.07,取向度也在314nm处为0.12,未确认到 ΔA 和取向度的放大。

[0162] <比较例3>

[0163] 除了将合成例7中得到的聚合物2溶解于四氢呋喃、以约150nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上而在基板上形成侧链型高分子膜、偏振紫外线的照射量为900mJ(ΔA 达到最大值的照射量)、随后的热处理为165℃以外,与比较例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理,得到向膜中引入了各向异性的液晶取向膜。此时,热处理前后的 ΔA 未发生变化,仍为0.07,取向度也在314nm处为0.12,未确认到 ΔA 和取向度的放大。

[0164] <比较例4>

[0165] 除了将合成例7中得到的聚合物2溶解于四氢呋喃、以约150nm的厚度旋涂在光学各向同性的基板上而在基板上形成侧链型高分子膜、偏振紫外线的照射量为5mJ(ΔA 达到 ΔA 最大值的10%的照射量)、随后的热处理为200℃、在聚合物2的液晶温度范围以上以外,与比较例1同样地进行偏振紫外线照射和随后的热处理,得到液晶取向膜。此时,热处理前后的 ΔA 从0.07减少到0,取向也在314nm处为0,高分子薄膜中的各向异性消失。

[0166] <液晶晶胞的制备和评价>

[0167] <实施例7>

[0168] 用两块实施例1中制成的具有液晶取向膜的基板将默克日本株式会社(メルクジャパン)制的液晶ZLI-4792夹住,得到反平行型液晶晶胞。在正交尼科耳下观察所得液晶晶胞,结果观察到无取向不良的均匀的液晶取向。此外,制作两块带有该引入了各向异性的液晶取向膜的ITO基板,将液晶ZLI-4792夹在它们之间,再用一对直线偏振片将所得液晶晶胞夹住,从而制成液晶的厚度为6 μ m的TN(Twisted Nematic:扭曲向列)型液晶显示元件。该TN型液晶显示元件中,通过对ITO电极施加电压,能确认到液晶的驱动。确认液晶显示元件在整面上都没有取向缺陷,通过施加电压确认到均匀的液晶的取向变化。使用本实施方式的液晶取向膜,可制成本实施方式的液晶显示元件。评价结果汇总于表1。

[0169] <实施例8>

[0170] 使用两块实施例2中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0171] <实施例9>

[0172] 使用两块实施例3中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0173] <实施例10>

[0174] 使用两块实施例4中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0175] <实施例11>

[0176] 使用两块实施例5中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0177] <实施例12>

[0178] 使用两块实施例6中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制

成液晶晶胞。结果示于表1。

[0179] <比较例5>

[0180] 使用两块比较例1中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0181] <比较例6>

[0182] 使用两块比较例2中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0183] <比较例7>

[0184] 使用两块比较例3中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0185] <比较例8>

[0186] 使用两块比较例4中制成的具有液晶取向膜的基板,通过与实施例7同样的方法制成液晶晶胞。结果示于表1。

[0187] 由以上评价结果可知,采用本发明的液晶取向膜的制造方法、以较少的紫外线照射量制得的本发明的液晶取向膜可提供液晶显示元件。

[0188] [表1]

[0189]

实施例和比较例	液晶的取向性
实施例7	良好
实施例8	良好
实施例9	良好
实施例10	良好
实施例11	良好
实施例12	良好
比较例5	大量取向缺陷
比较例6	无取向
比较例7	无取向
比较例8	无取向

[0190] 产业上利用的可能性

[0191] 本发明的制造方法可用于能实现高效率的取向处理的液晶取向膜的制造。

[0192] 另外,在这里引用2011年11月29提出申请的日本专利申请2011-260180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。

[0193] 符号的说明

[0194] 1 侧链型高分子膜

[0195] 2、2a 侧链

[0196] 3 侧链型高分子膜

[0197] 4、4a 侧链

[0198] 5 侧链型高分子膜

[0199] 6、6a 侧链

-
- [0200] 7 侧链型高分子膜
[0201] 8、8a 侧链

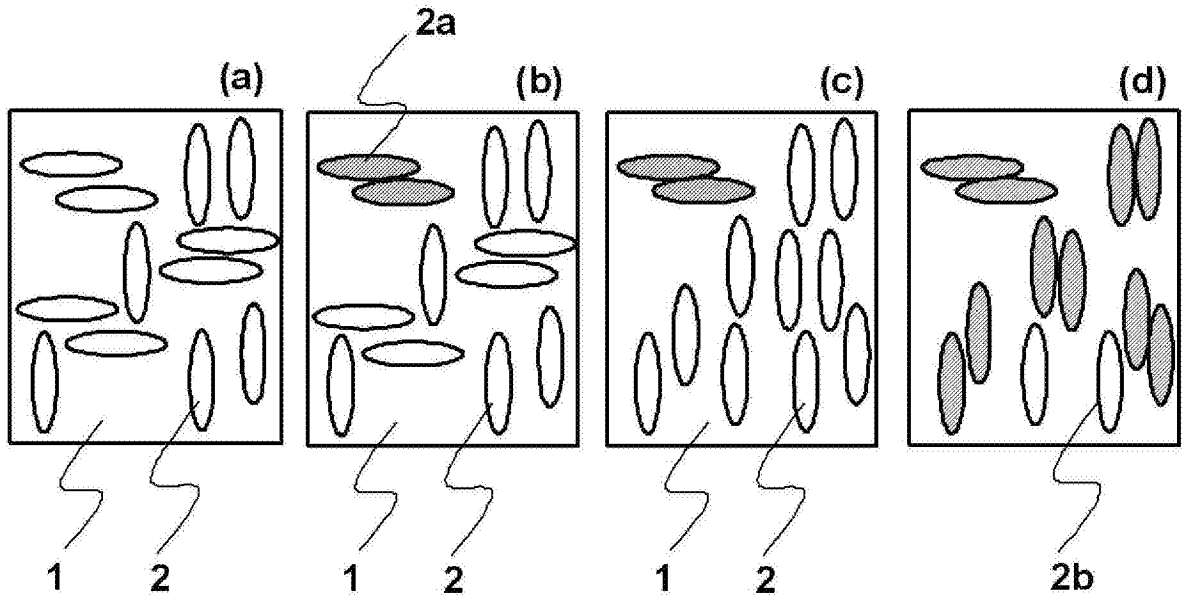


图1

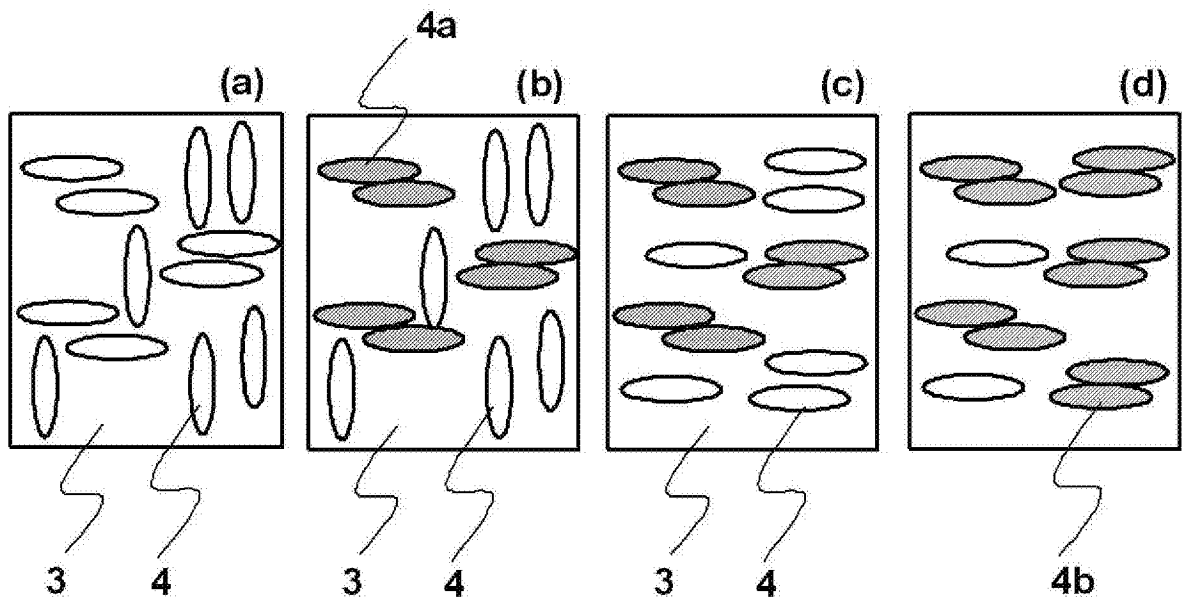


图2

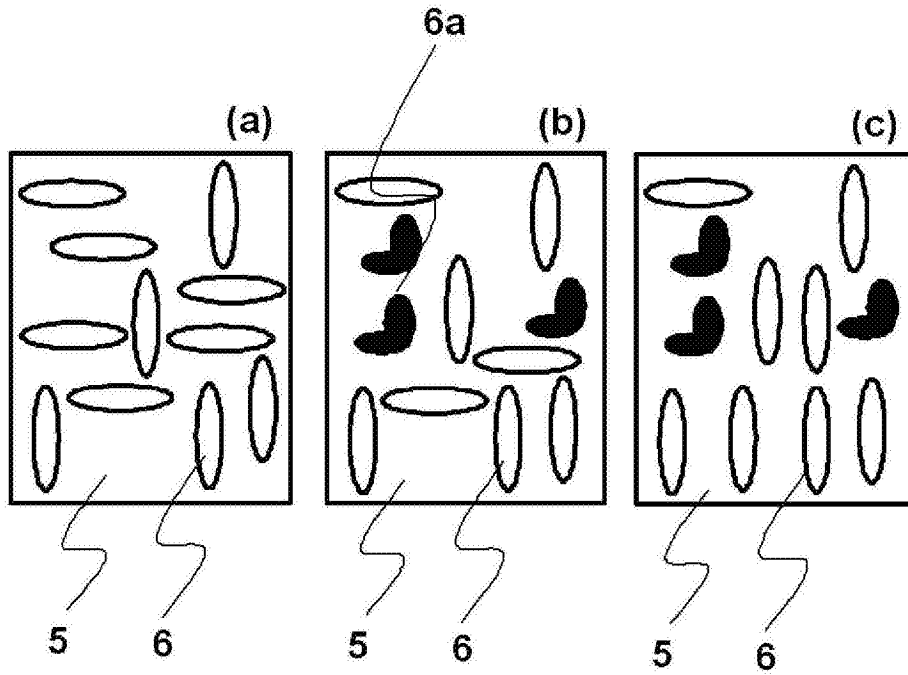


图3

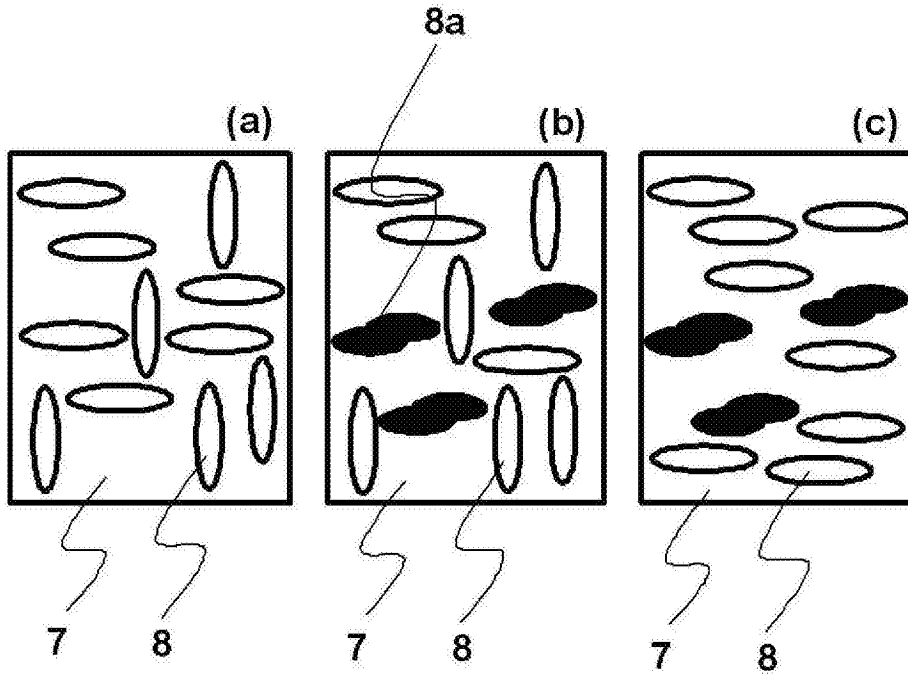


图4

专利名称(译)	液晶取向膜的制造方法、液晶取向膜及液晶显示元件		
公开(公告)号	CN103959152B	公开(公告)日	2016-11-30
申请号	CN201280058353.6	申请日	2012-11-29
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社 大阪有机化学工业株式会社 公立大学法人兵库县立大学		
[标]发明人	后藤耕平 川月喜弘 近藤瑞穗 安藤昌幸 北川大桂夫 椿幸树		
发明人	后藤耕平 川月喜弘 近藤瑞穗 安藤昌幸 北川大桂夫 椿幸树		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30		
代理人(译)	胡烨		
审查员(译)	谭欣		
优先权	2011260180 2011-11-29 JP		
其他公开文献	CN103959152A		
外部链接	SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种不通过摩擦就能高效地向膜中引入各向异性的液晶取向膜的制造方法，提供一种液晶取向膜和液晶显示元件。液晶取向膜的制造方法包括：[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；[II]对所述侧链型高分子膜照射偏振紫外线的工序；以及[III]对经所述紫外线照射的侧链型高分子膜加热的工序；其特征在于，[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内， ΔA 是所述侧链型高分子膜的、与所述偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与所述偏振紫外线的偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度之差。

