



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136976 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201280070337. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 21

G02F 1/1337(2006. 01)

C08G 73/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-281552 2011. 12. 22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/083259 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/094734 JA 2013. 06. 27

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 万代淳彦 芦泽亮一 山之内洋一

南悟志

(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

权利要求书2页 说明书34页

(54) 发明名称

横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法

(57) 摘要

本发明是一种横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,包括在基板上涂布液晶取向剂形成液晶取向膜并实施取向处理后,介由液晶将形成了该液晶取向膜的一对基板按照使上述液晶取向膜相对的条件对向配置,制作液晶晶胞,然后对该液晶晶胞进行光照射,使液晶中和/或液晶取向膜中的光聚合性基团进行反应的工序。

1. 一种横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,包括在基板上涂布液晶取向剂形成液晶取向膜并实施取向处理后,介由液晶将形成了该液晶取向膜的一对基板按照使所述液晶取向膜相对的条件对向配置,制作液晶晶胞,然后对该液晶晶胞进行光照射,使液晶中和 / 或液晶取向膜中的光聚合性基团进行反应的工序。

2. 如权利要求 1 所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶含有具有所述光聚合性基团的聚合性化合物。

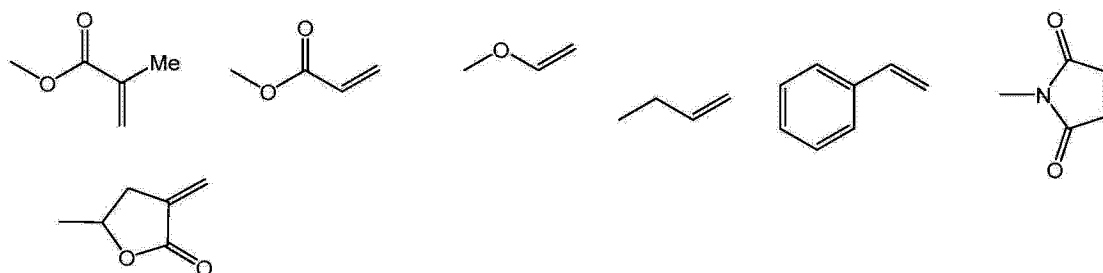
3. 如权利要求 1 或 2 所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂含有所述光聚合性基团。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂含有在侧链上具有所述光聚合性基团的聚合物。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂含有具有所述光聚合性基团的聚合性化合物。

6. 如权利要求 3 ~ 5 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述光聚合性基团为选自以下所示的光聚合性基团中的基团;

[化 1]

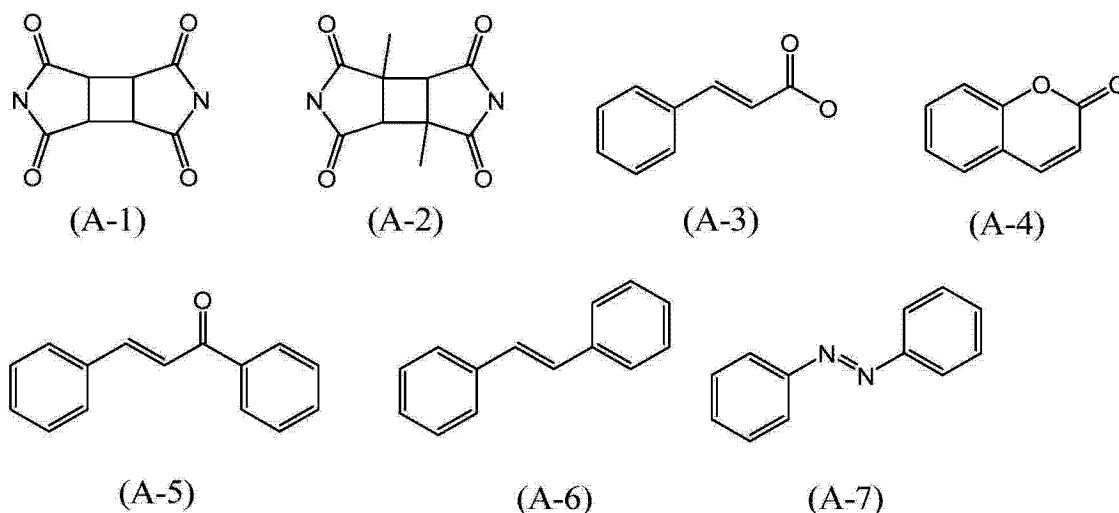


式中, Me 表示甲基。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述取向处理通过偏振紫外线的照射进行。

8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述取向处理中,具有选自下式 (A-1) ~ (A-7) 的结构的光反应性基团发生反应,

[化 2]



9. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂所包含的聚合物含有选自聚酰亚胺前体和将其酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少 1 种。

10. 如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂所含有的聚合物包含聚硅氧烷。

11. 如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂所含有的聚合物包含聚(甲基)丙烯酸酯。

横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法。

背景技术

[0002] 用于液晶电视、液晶显示器等的液晶显示元件通常在元件内设有用于控制液晶的取向状态的液晶取向膜。

[0003] 目前,根据工业上最普遍的方法,该液晶取向膜是通过用棉、尼龙、聚酯等布朝一方向擦拭形成于电极基板上的由聚酰胺酸和 / 或将其酰亚胺化了的聚酰亚胺形成的膜表面、即所谓的摩擦处理来制作的。

[0004] 在液晶取向膜的取向过程中,对膜面进行摩擦处理的方法是简便且生产性优良的工业上有用的方法。但是,对液晶显示元件的高性能化、高清晰化、大型化的要求日益提高,由摩擦处理引起的液晶取向膜表面的损伤、扬尘、机械力或静电的影响、进而取向处理面内的不均匀性等各种问题日渐明显。

[0005] 作为代替摩擦处理的方法,已知通过照射偏振紫外线来赋予液晶取向能力的光取向法。对基于光取向法的液晶取向处理,根据机理提出了利用光异构化反应的处理、利用光二聚化的处理、利用光分解反应的处理等(参考非专利文献 1)。

[0006] 例如,在专利文献 1 中,提出了将主链上具有环丁烷环等脂环结构的聚酰亚胺膜用于光取向法的方法。在使用采用了该光取向法的聚酰亚胺膜作为液晶取向膜的情况下,与其他方法相比具有高耐热性,因此可期待其有用性。

[0007] 这样的具有环丁烷环等脂环结构的聚酰亚胺膜,通过照射短波长的紫外线,尤其是 254nm 附近的偏振紫外线,呈现出高各向异性,得到液晶取向性优良的液晶取向膜。但是,由于 254nm 附近的紫外线能量高,照射需要大量电力,不仅用于光取向处理的成本高,对环境的负荷也大。此外,为了使用能量更强的短波长的紫外线,认为也有给基板上形成的电极或薄膜晶体管(以下也记作 TFT)带来损伤的可能性。

[0008] 另一方面,利用光异构化或光二聚化的光取向法可通过照射波长 300nm 以上的偏振紫外线,赋予各向异性。但是,利用光异构化或光二聚化的光取向法所得到的液晶取向膜的取向限制力弱,在用于液晶显示元件的情况下,有产生残影的问题。

[0009] 这里,已知对基板在水平方向(横向)上施加电场而驱动液晶分子的横向电场驱动方式(IPS:In-Plane Switching)的液晶显示元件。该横向电场驱动方式的液晶显示元件由于视角宽而有用,但由于容易受到液晶的取向状态的影响,有特别容易产生如上所述的残影的问题。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1:日本专利特开平 9-297313 号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献 1:“液晶光取向膜”木户肋、市村功能材料 1997 年 11 月号 Vol. 17

No. 1113-22 页

发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 本发明的目的在于提供一种可强化液晶的取向限制力、抑制残影的发生的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法。

[0017] 解决技术问题所采用的技术方案

[0018] 本发明者为了实现上述目的,进行认真研究时发现,通过以下方法而得的横向电场驱动用的液晶显示元件可以实现上述目的,从而完成了本发明;该方法是使用添加了具有光聚合性基团的聚合性化合物的液晶,或使用由具有光聚合性基团的液晶取向剂而得的液晶取向膜,利用摩擦或光取向法实施取向处理,制作液晶晶胞后,藉由照射光使存在于液晶取向膜和液晶接触部分的光聚合性基团发生反应,藉此将与液晶取向膜接触的部分的液晶固化的方法。综上所述,本发明的技术内容如下所述。

[0019] 1. 一种横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,包括在基板上涂布液晶取向剂形成液晶取向膜并实施取向处理后,介由液晶将形成了该液晶取向膜的一对基板按照使所述液晶取向膜相对的条件对向配置,制作液晶晶胞,然后对该液晶晶胞进行光照射,使液晶中和/或液晶取向膜中的光聚合性基团进行反应的工序。

[0020] 2. 如 1 所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶含有具有所述光聚合性基团的聚合性化合物。

[0021] 3. 如 1 或 2 所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂含有所述光聚合性基团。

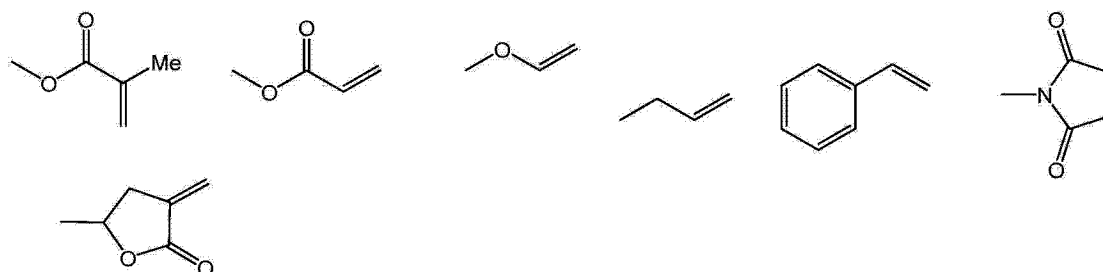
[0022] 4. 如 1~3 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂含有在侧链上具有所述光聚合性基团的聚合物。

[0023] 5. 如 1~4 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂含有具有所述光聚合性基团的聚合性化合物。

[0024] 6. 如 3~5 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述光聚合性基团为选自以下所示的光聚合性基团中的基团。

[0025] [化 1]

[0026]



[0027] (式中, Me 表示甲基。)

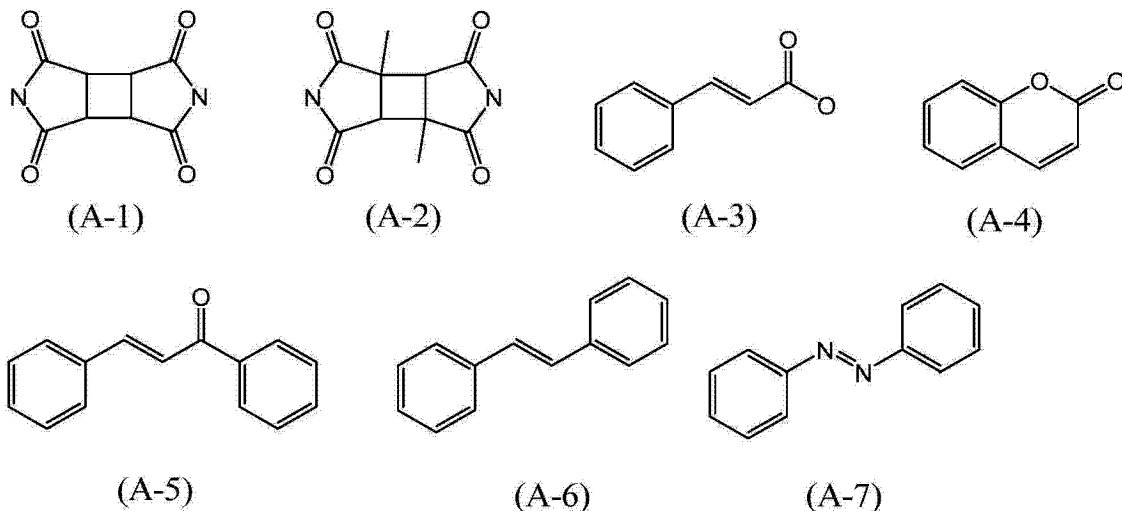
[0028] 7. 如 1~6 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述取向处理通过偏振紫外线的照射进行。

[0029] 8. 如 1~7 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在

于,所述取向处理中,具有选自下式 (A-1) ~ (A-7) 的结构的光反应性基团发生反应。

[0030] [化 2]

[0031]



[0032] 9. 如 1 ~ 8 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂所含有的聚合物包含选自聚酰亚胺前体和将其酰亚胺化而得的聚酰亚胺的至少 1 种。

[0033] 10. 如 1 ~ 9 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂所含有的聚合物包含聚硅氧烷。

[0034] 11. 如 1 ~ 10 中任一项所述的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,所述液晶取向剂所含有的聚合物包含聚(甲基)丙烯酸酯。

[0035] 发明的效果

[0036] 如果采用本发明,可得到具备通过摩擦或光取向法实施取向处理、特别是通过光取向实施取向处理的液晶取向膜,可强化液晶的取向限制力、抑制残影的发生的横向电场驱动用的液晶显示元件。

具体实施方式

[0037] 本发明是一种横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法,其特征在于,包括在基板上涂布液晶取向剂形成液晶取向膜并实施取向处理后,介由液晶将形成了该液晶取向膜的一对基板按照使上述液晶取向膜相对的条件对向配置,制作液晶晶胞,然后对该液晶晶胞进行光照射,使液晶中和 / 或液晶取向膜中的光聚合性基团进行反应的工序。以下,分别对构成要件进行详述。

[0038] < 光聚合性基团 >

[0039] 本发明的制造方法所使用的液晶取向剂和 / 或液晶含有光聚合性基团。含有光聚合性基团的液晶是通过在液晶中添加含有光聚合性基团的化合物(以下也称为聚合性化合物)而得的。此外,为了得到含有光聚合性基团的液晶取向剂,可以在液晶取向剂中添加聚合性化合物,也可以在液晶取向剂所含有的聚合物的侧链上导入光聚合性基团,也可以是这两者。使用这样的液晶取向剂而得的液晶取向膜含有光聚合性基团。在液晶中添加聚合性化合物的情况下,其添加比例,相对于液晶,例如可以使聚合性化合物为 0.1 ~ 30 (质

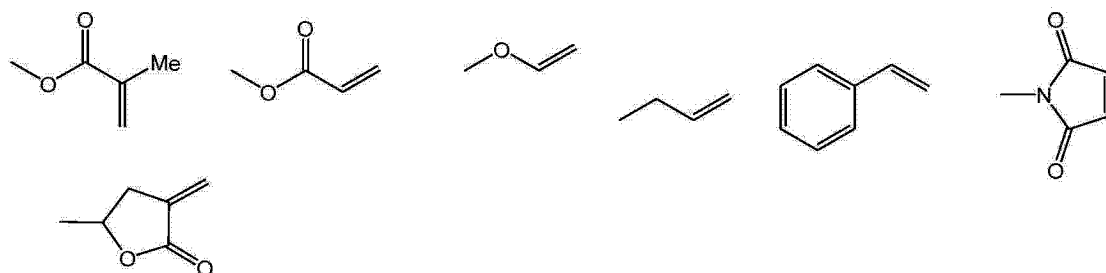
量) %。此外,在液晶取向剂中添加聚合性化合物的情况下,其添加比例,相对于液晶取向剂,例如可以使聚合性化合物为 0.1 ~ 30(质量) %。

[0040] 如果对在液晶取向膜中和 / 或液晶中含有光聚合性基团的液晶显示元件照射紫外线等光,则位于与液晶取向膜和液晶接触的面的光聚合性基团发生反应,位于液晶取向膜的表面的液晶的取向被固化。由此,如后述的实施例所示,在得到良好的液晶取向性的同时,强化液晶的取向限制力,其结果是,由液晶取向混乱而引起的残影现象等的电特性得到了改善。

[0041] 光聚合性基团是通过紫外线等光发生聚合反应的基团,例如,只要是通过紫外线等光进行聚合的基团(以下也称为光聚合的基团)或光交联的基团(以下也称为光交联的基团)则无特别限定,但优选使用以下所示的结构。

[0042] [化 3]

[0043]

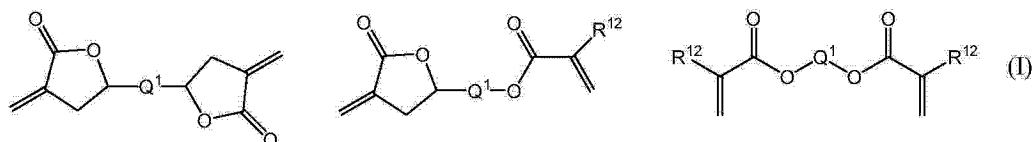


[0044] (式中, Me 表示甲基。)

[0045] 作为聚合性化合物的具体例,可例举下式 (I) 所表示的 2 个末端分别具有光聚合的基团的化合物,下式 (II) 所表示的包含具有光聚合的基团的末端和具有光交联的基团的末端的化合物,下式 (III) 所表示的 2 个末端分别具有光交联的基团的化合物。另外,下式 (I) ~ (III) 中, R^{12} 为 H 或碳数 1 ~ 4 的烷基, Z^1 为可被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的二价芳环或者杂环, Z^2 为可被碳数 1 ~ 12 的烷基或碳数 1 ~ 12 的烷氧基取代的一价芳环或者杂环, Q^1 为二价有机基团。 Q^1 优选具有亚苯基 ($-C_6H_4-$)、亚联苯基 ($-C_6H_4-C_6H_4-$) 或亚环己基 ($-C_6H_{10}-$) 等环结构。这是因为与液晶的相互作用容易增大。

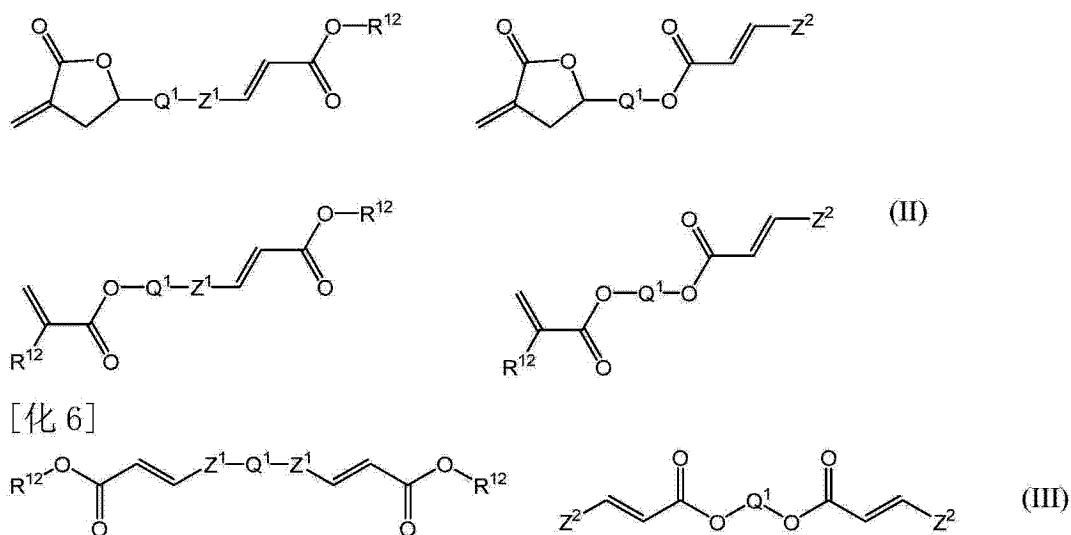
[0046] [化 4]

[0047]



[0048] [化 5]

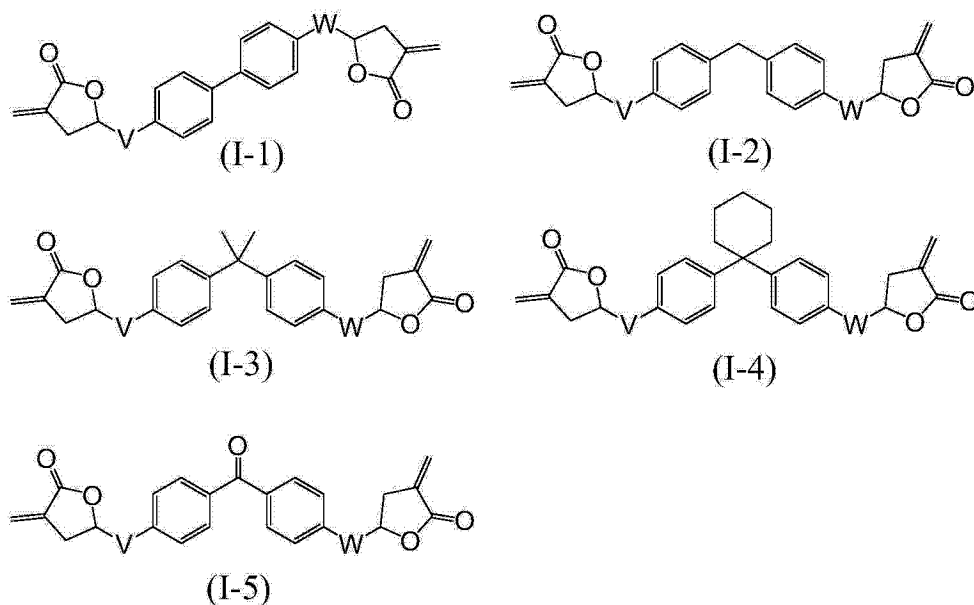
[0049]



[0050] 作为式 (I) 所表示的聚合性化合物的具体例,可例举下式 (I-1) ~ (I-5) 所表示的聚合性化合物。下式中, V 为单键或以 $-R^1O-$ 表示、其中 R^1 为直链或支链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,优选以 $-R^1O-$ 表示、其中 R^1 为直链或支链的碳数 2 ~ 6 的亚烷基。此外, W 为单键或以 $-OR^2-$ 表示、其中 R^2 为直链或支链的碳数 1 ~ 10 的亚烷基,优选以 $-OR^2-$ 表示、其中 R^2 为直链或支链的碳数 2 ~ 6 的亚烷基。另外, V 和 W 可以为相同的结构也可以为不同的结构,如果相同则容易合成。

[0051] [化 7]

[0052]

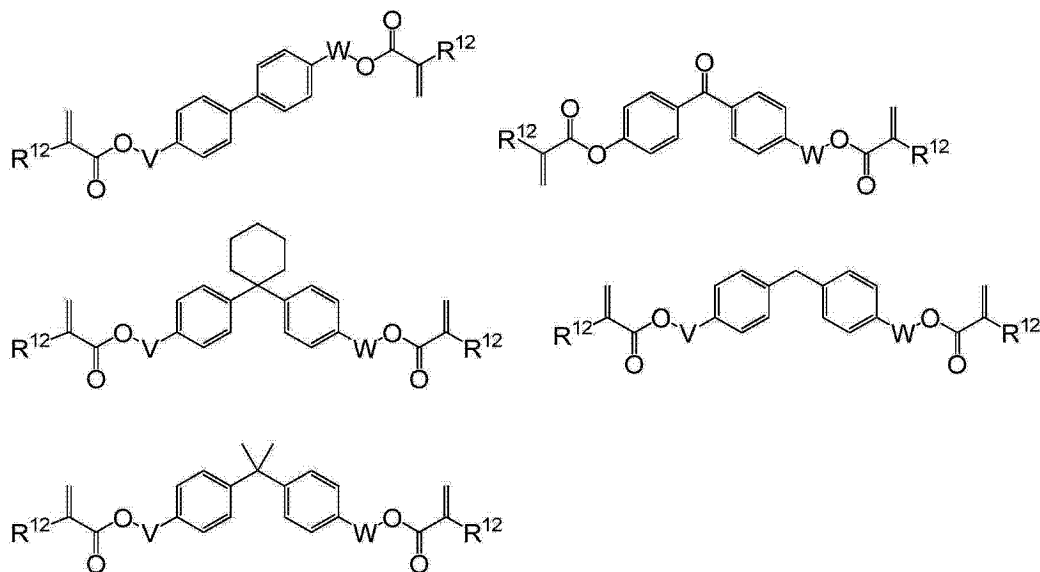


[0053] 另外,即使是作为光聚合的基团或光交联的基团不具有 α -亚甲基- γ -丁内酯基而具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基的聚合性化合物,只要是具有该丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基介由氧化烯基等间隔基团与亚苯基结合的结构聚合性化合物,则与上述在两个末端上分别具有 α -亚甲基- γ -丁内酯基的聚合性化合物相同,可使 AC 应激的残影特性大幅提高,即,可大幅抑制因交流电流 (AC) 的施加而产生的残影。此外,如果是具有丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基介由氧化烯基等间隔基团与亚苯基结合的结构聚合性化合物,则可能由于提高了对热的稳定性,所以可充分耐受高温如 200℃ 以上的烧成温度。

[0054] 此外,作为式(I)所表示的聚合性化合物的具体例,还可例举下式的聚合性化合物。

[0055] [化8]

[0056]

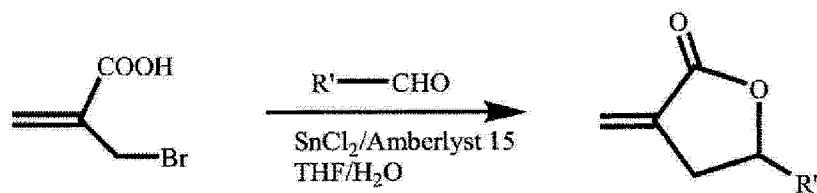


[0057] (式中, R^{12} 、V、W的定义与上述相同。)

[0058] 这种聚合性化合物的制造方法没有特别限定,例如可根据后述的合成例来制造。例如,上式(I-1)所表示的聚合性化合物可通过将有机合成化学中的技术加以组合来进行合成。例如,可通过以下述反应式表示的塔拉格(Talaga)等 P. Talaga, M. Schaeffer, C. Benezra 和 J. L. Stampf 在 Synthesis(《合成》杂志), 530(1990)中提出的方法,使用 SnCl_2 使 2-(溴甲基)丙烯酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)与醛或酮反应来进行合成。另外,Amberlyst15为罗门哈斯公司(ロームアンドハース社)制的强酸性离子交换树脂,THF为四氢呋喃。

[0059] [化9]

[0060]

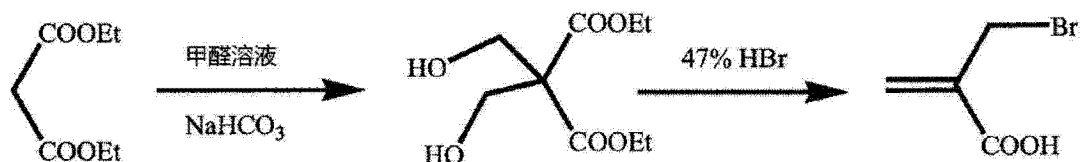


[0061] (式中, R' 表示一价有机基团。)

[0062] 此外,2-(溴甲基)丙烯酸可通过以下述反应式表示的拉马拉恩(Ramarajan)等 K. Ramarajan, K. Kamalingam, D. J. O'Donnell 和 K. D. Berlin 在 Organic Synthesis(《有机合成》杂志), vol. 61, 56-59(1983)中提出的方法来合成。

[0063] [化10]

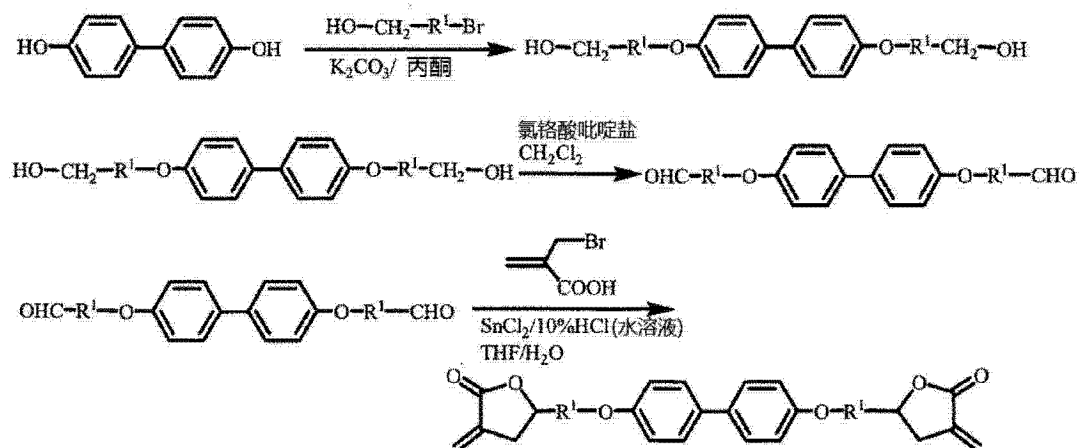
[0064]



[0065] 作为具体的合成例,在合成 V 为 $-R^1O-$, W 为 $-OR^2-$, R^1 和 R^2 相同的上式 (I-1) 所表示的聚合性化合物的情况下,可例举下述反应式所表示的 2 个方法。

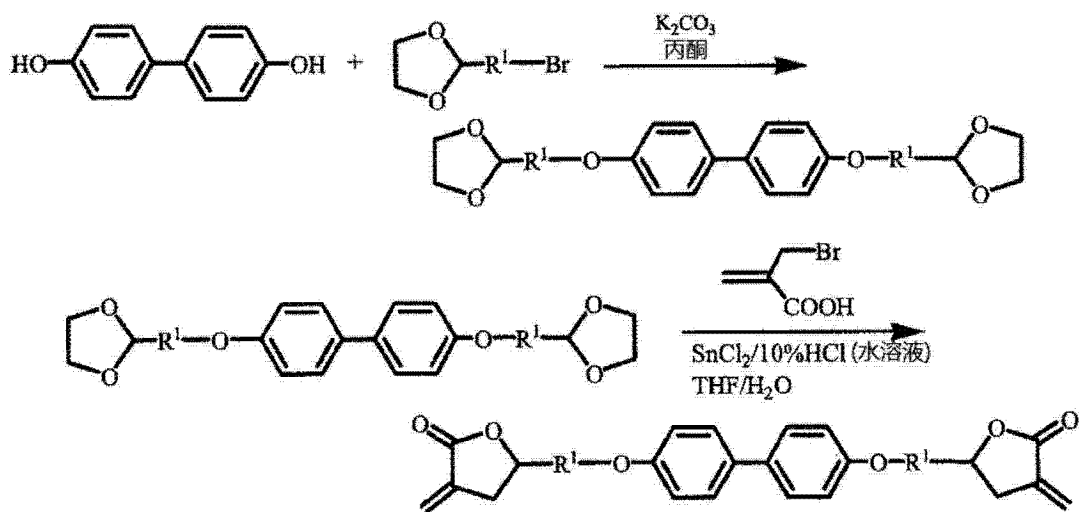
[0066] [化 11]

[0067]



[0068] [化 12]

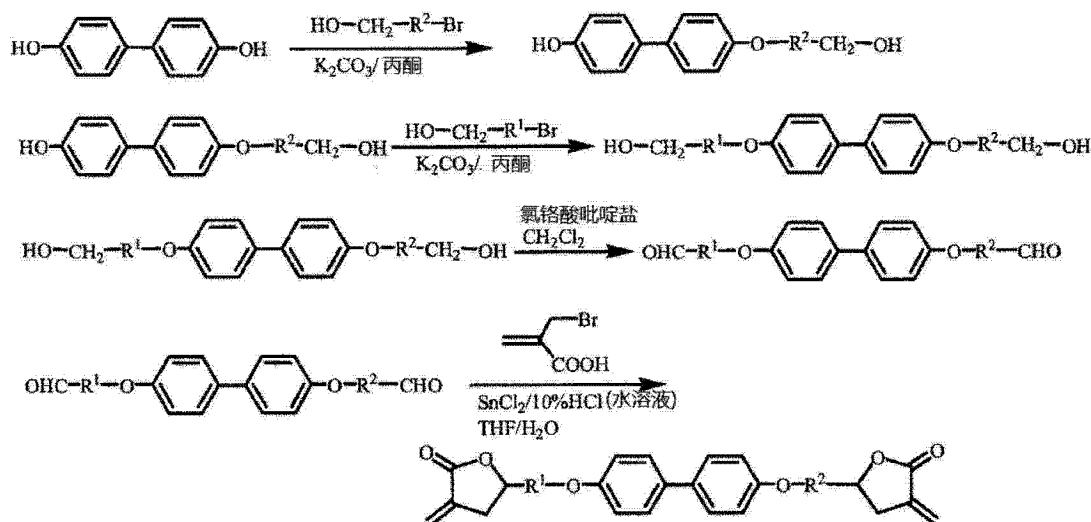
[0069]



[0070] 此外,在合成 R^1 和 R^2 不同的上式 (1) 所表示的聚合性化合物的情况下,可例举下述反应式所表示的方法。

[0071] [化 13]

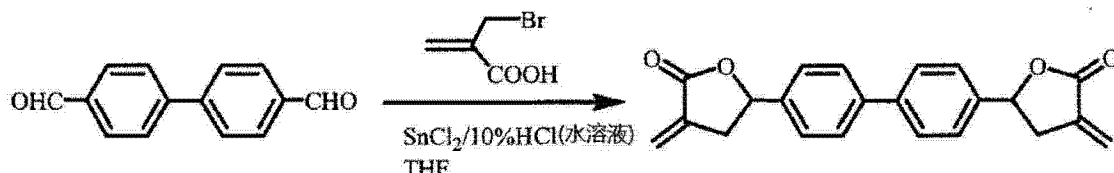
[0072]



[0073] 此外,在合成 V 和 W 为单键的上式 (I-1) 所表示的聚合性化合物的情况下,可例举下述反应式所表示的方法。

[0074] [化 14]

[0075]



[0076] 在液晶取向剂所含有的聚合物的侧链上导入光聚合性基团的情况下,即使在液晶中或液晶取向剂中聚合性化合物少或者没有的情况下,也能够得到本发明的效果。当然,液晶中或液晶取向剂中也可以存在聚合性化合物,在该情况下,可以进一步期待效果。导入了光聚合性基团的侧链(以下也称为光聚合性的侧链)指,含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的侧链。像这样,液晶取向剂所含有的聚酰亚胺前体和将该聚酰亚胺前体酰亚胺化而得的聚酰亚胺中的至少一种等的聚合物成为具有含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光聚合性的侧链的聚合物,通过与上述聚合性化合物同时用于液晶取向剂,如后述的实施例所示,可显著提高 AC 应激等的残影特性。

[0077] 光聚合性的侧链可以直接结合在聚酰亚胺前体或聚酰亚胺等聚合物的主链上,或者也可以介由适当的结合基团进行结合。作为光聚合性的侧链,例如可例举以下式 (b) 所表示的侧链。

[0078] [化 15]

[0079] $-R^8-R^9-R^{10}$ (b)

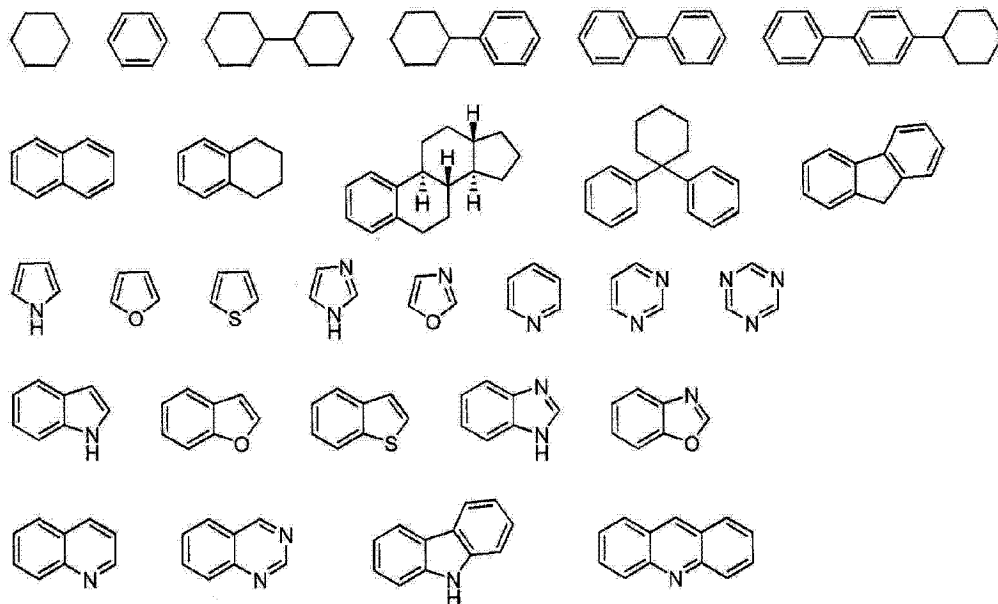
[0080] (式 (b) 中, R^8 表示单键或 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 中的任一个; R^9 表示单键、或者非取代或被氟原子取代的碳数 1 ~ 20 的亚烷基,亚烷基的 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CF}_2-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 任意取代,以下举出的任何基团互不相邻的情况下,也可以被这些基团取代: $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、二价的碳环、二价的杂环。 R^{10} 表示甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基。)

[0081] 另外,虽然可通过常规的有机合成技术来形成,但从合成的容易性的观点考虑,上式(b)中的 R^8 优选 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 。

[0082] 此外,作为可取代 R^9 的任意的 $-\text{CH}_2-$ 的二价的碳环或二价的杂环的碳环或杂环,具体可例举如下的结构,但并不局限于此。

[0083] [化16]

[0084]



[0085] R^{10} 从光聚合性的观点考虑,优选甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基或 α -亚甲基- γ -丁内酯基。

[0086] 光聚合性的侧链的存在量,优选在可通过由紫外线光的照射进行反应来形成共价键将取向固化的范围内,为了进一步提高AC残影特性,在对其他特性没有影响的范围内优选尽可能多。

[0087] 这样,对制造选自具有含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光聚合性的侧链的聚酰亚胺前体,以及将该聚酰亚胺前体酰亚胺化而得的聚酰亚胺中的至少一种聚合物的方法没有特别的限定,例如,在通过二胺和四羧酸二酐的反应得到聚酰胺酸的方法中,可将二胺或四羧酸二酐进行共聚,所述二胺或四羧酸二酐具有含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光聚合性的侧链。

[0088] < 聚合物 >

[0089] 本发明所使用的液晶取向剂含有的聚合物,在聚酰亚胺前体、将其酰亚胺化而得的聚酰亚胺之外,优选使用聚硅氧烷或聚(甲基)丙烯酸酯。此处,聚酰亚胺前体指聚酰胺酸(Polyamic acid,也称 Polyamide acid)或聚酰胺酸酯。此外,在液晶取向剂中,可以同时含有这些不同的聚合物,它们的含有比例可根据液晶显示元件的特性进行各种选择。液晶取向剂含有的聚合物的总量优选0.1~20(质量)%。另外,本发明的液晶取向剂含有的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚硅氧烷或聚(甲基)丙烯酸酯等聚合物,需要能够溶解在液晶取向剂所含的溶剂中。

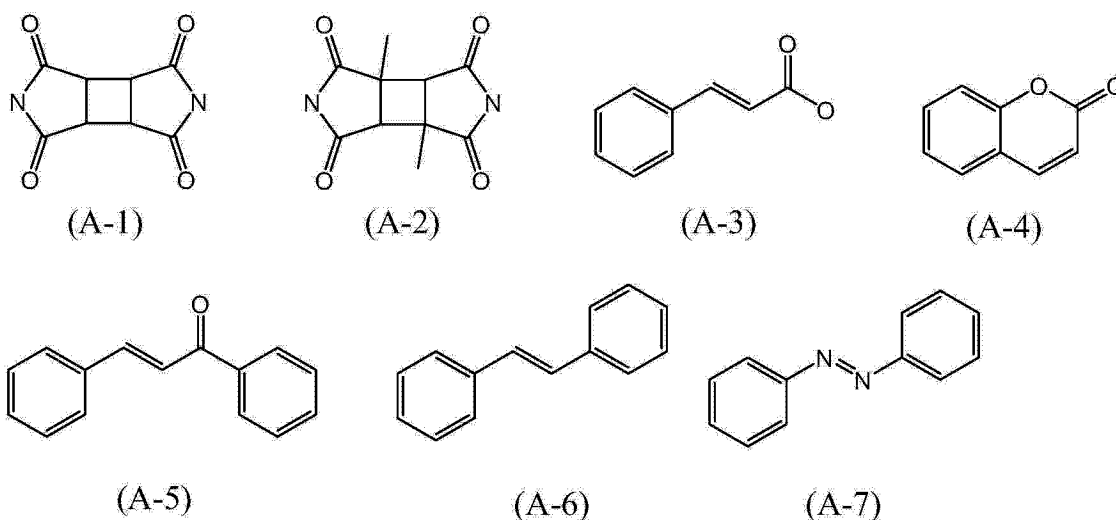
[0090] < 光反应性基团 >

[0091] 本发明的制造方法中的取向处理的工序中,在使用偏振紫外线的情况下,在液晶取向剂含有的聚合物中,需要导入通过偏振紫外线的利用呈现液晶取向能力的光反应性基团。这样的光反应性基团可以导入在聚合物的主链上,也可以导入在侧链上。

[0092] 通过对由含有导入了光反应性基团的聚合物的液晶取向剂而得的液晶取向膜照射偏振紫外线来进行光反应,赋予与偏振方向同一方向、或偏振方向的垂直方向上的各向异性,对液晶进行取向。光反应有光分解、光二聚化、光异构化。如果举其具体例,作为进行光二聚化反应的结构,可例举下式(A-3)、(A-4)、(A-5)所表示的结构。作为进行光异构化反应的结构,可例举下式(A-6)、(A-7)所表示的结构。作为进行光分解反应的结构,可例举下式(A-1)、(A-2)所表示的结构。另外,具有选自下式(A-1)~(A-7)的结构的光反应性基团指,这些式(A-1)~(A-7)的结构中取任意数的H后的基团、式(A-1)~(A-2)中N为键的基团、式(A-3)中O为键的基团、或这些结构与其他结构(例如亚烷基等)结合的基团。

[0093] [化 17]

[0094]

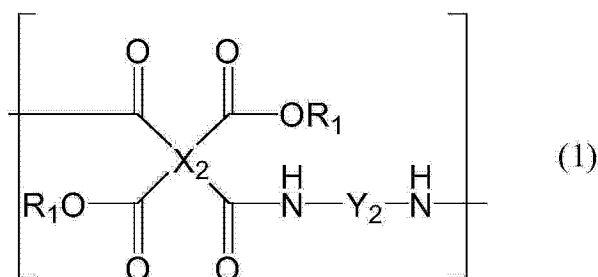


[0095] < 聚酰亚胺前体和将其酰亚胺化而得的聚酰亚胺 >

[0096] 本发明所使用的液晶取向剂所含有的聚酰亚胺前体,例如具有下式(1)所表示的重复单元(结构单元)。

[0097] [化 18]

[0098]

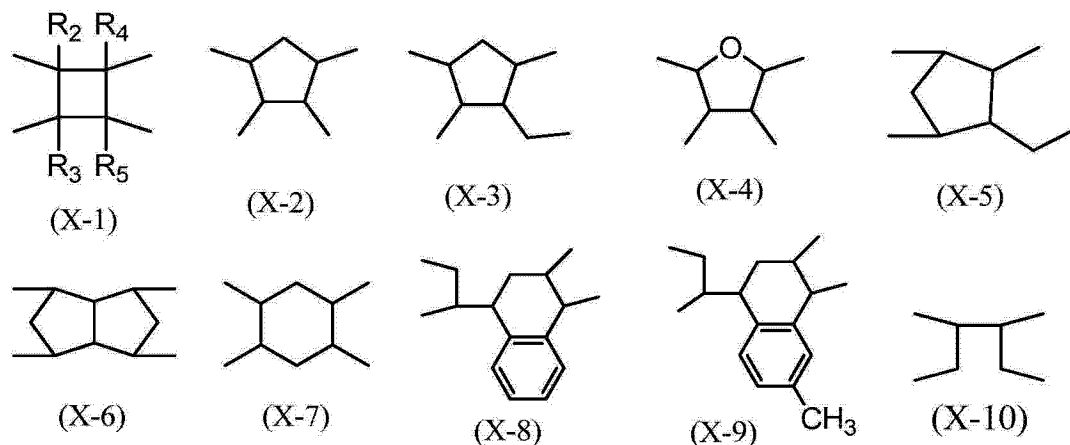


[0099] 式(1)中, R_1 为氢原子或碳数 1~4 的烷基。从通过加热进行酰亚胺化的难易程度的观点来看,特别优选氢原子或甲基。 X_2 为 4 价有机基团,其结构没有特别限定。如果要举出具体例,则可例举下式(X-1)~(X-43)。从液晶取向性的观点来看, X_2 优选(X-1)~

(X-10)、(X-26) ~ (X-28)、(X-31) ~ (X-37)。此外,从获得在直流电压的作用下蓄积的残留电荷的缓和快的液晶取向膜的观点考虑,优选将具有芳香族环结构的四羧酸二酐作为原料,作为式(1)的 X_2 的结构,更优选(X-26)、(X-27)、(X-28)、(X-32)、(X-35)或(X-37)。

[0100] [化 19]

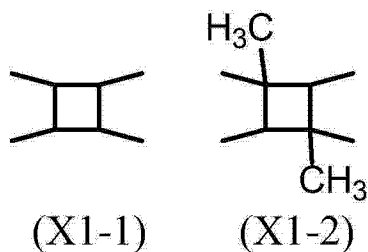
[0101]



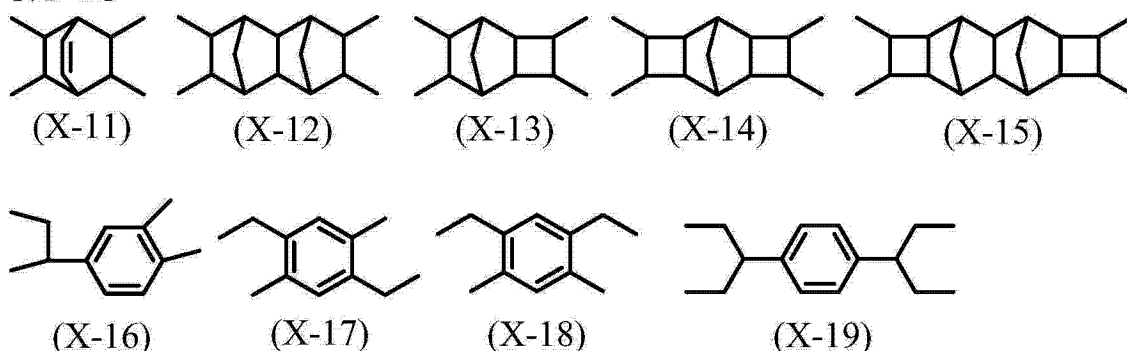
[0102] (式(X-1)中, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 分别独立地为氢原子、卤素原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的链烯基、链烯基或苯基。从液晶取向性的观点来看, R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 优选氢原子、卤素原子、甲基或乙基,更优选氢原子或甲基,进一步优选选自下式(X1-1)~(X1-2)所表示的结构的至少1种。)

[0103] [化 20]

[0104]

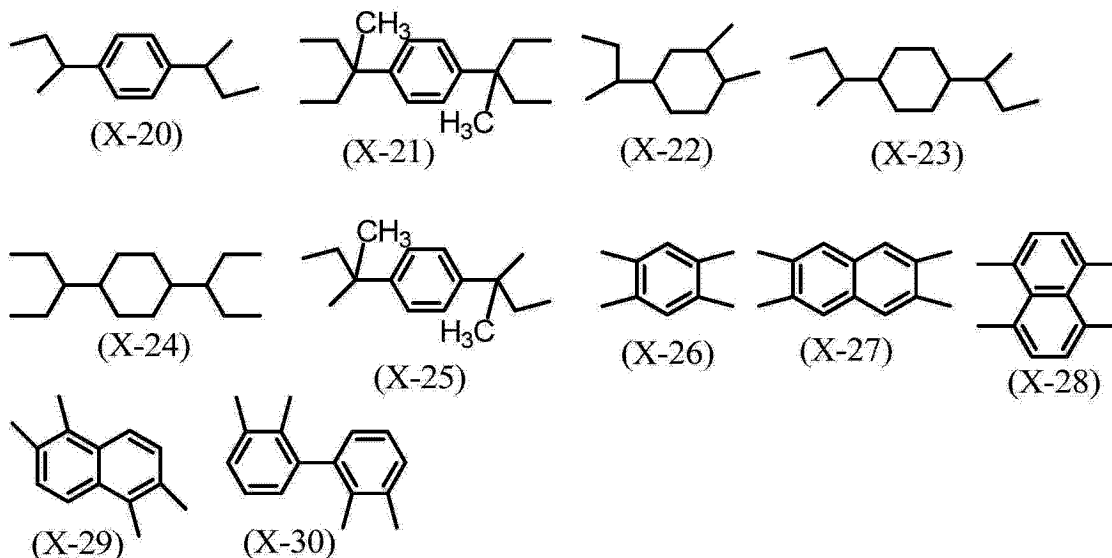


[化 21]



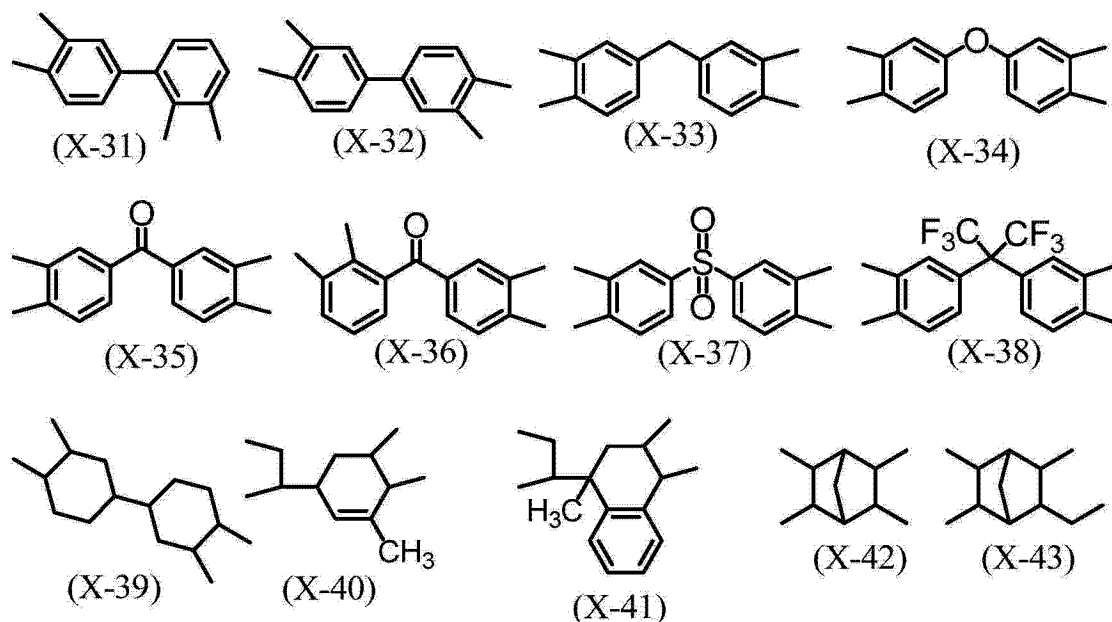
[0105] [化 22]

[0106]



[0107] [化 23]

[0108]

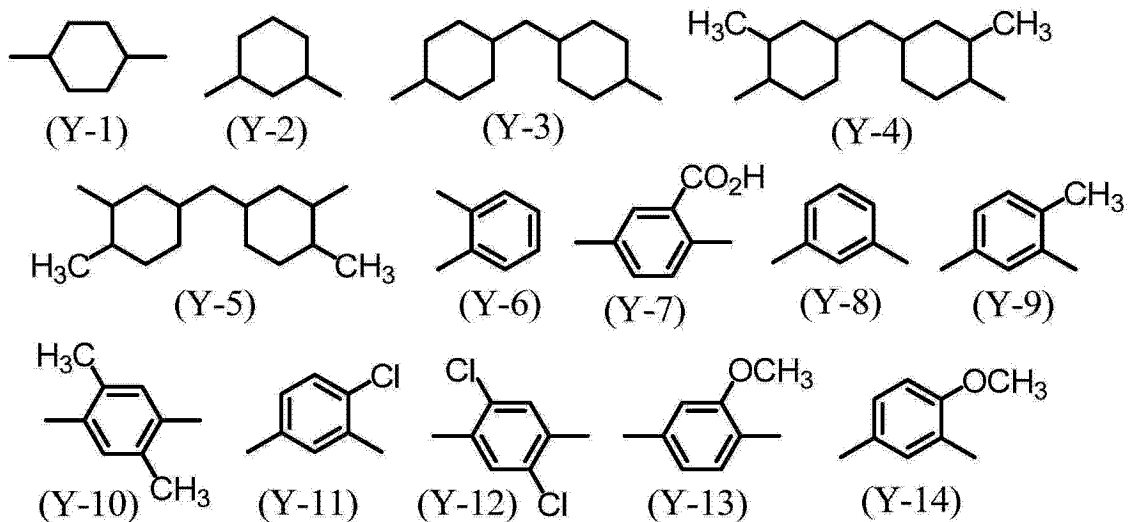


[0109] 本发明的制造方法中的取向处理的工序中,在使用偏振紫外线的情况下,作为 X_2 的优选结构,可例举 (X1-1)、(X1-2)、(X-2)、(X-3)、(X-5)、(X-7)、(X-8)、(X-9)、(X-10),特别优选 (X1-1)、(X1-2) 和 (X-6)。

[0110] 上述式 (1) 中, Y_2 为 2 价有机基团,其结构没有特别限定。如果要举出 Y_2 的具体例,则可例举下式 (Y-1) ~ (Y-73)。

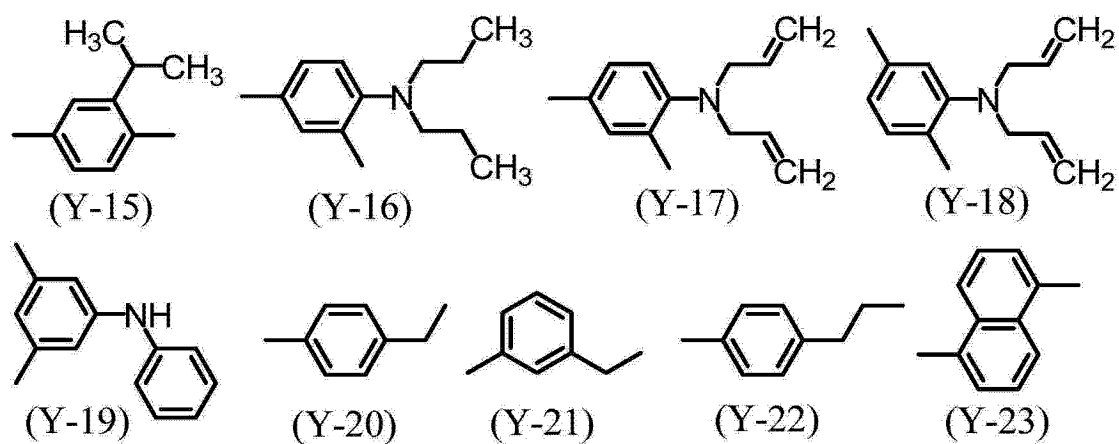
[0111] [化 24]

[0112]



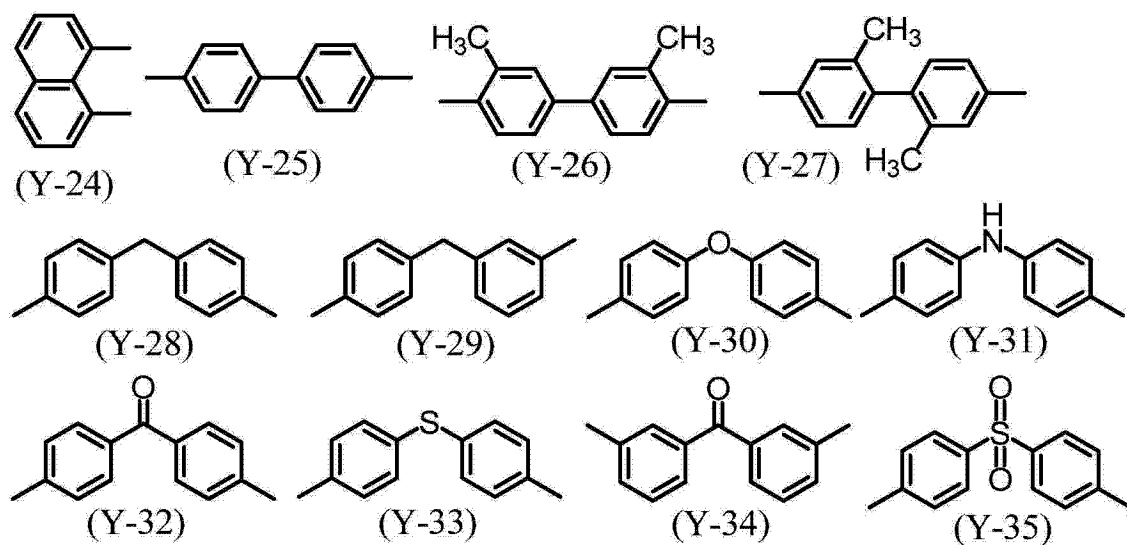
[0113] [化 25]

[0114]



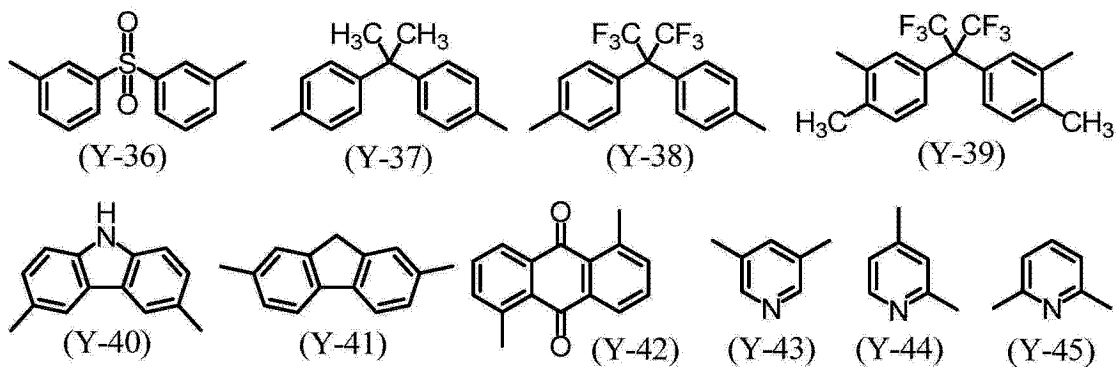
[0115] [化 26]

[0116]



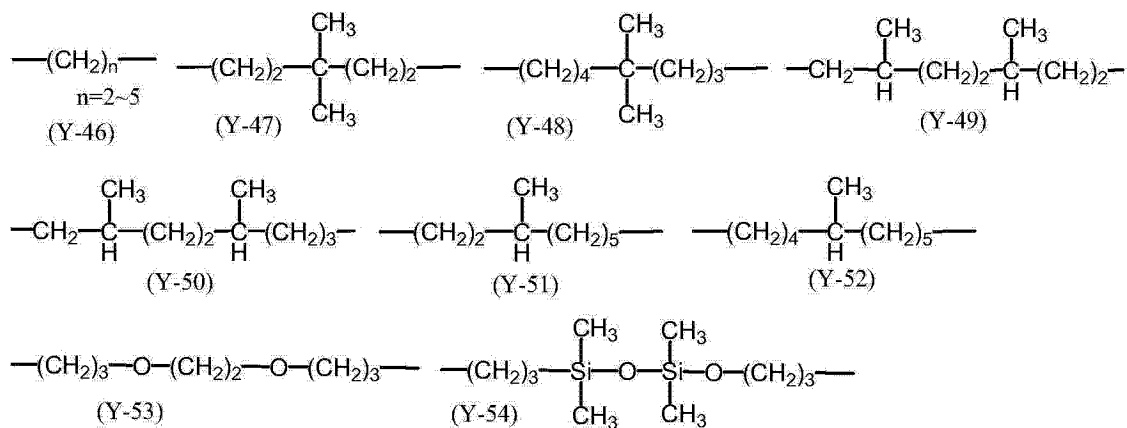
[0117] [化 27]

[0118]



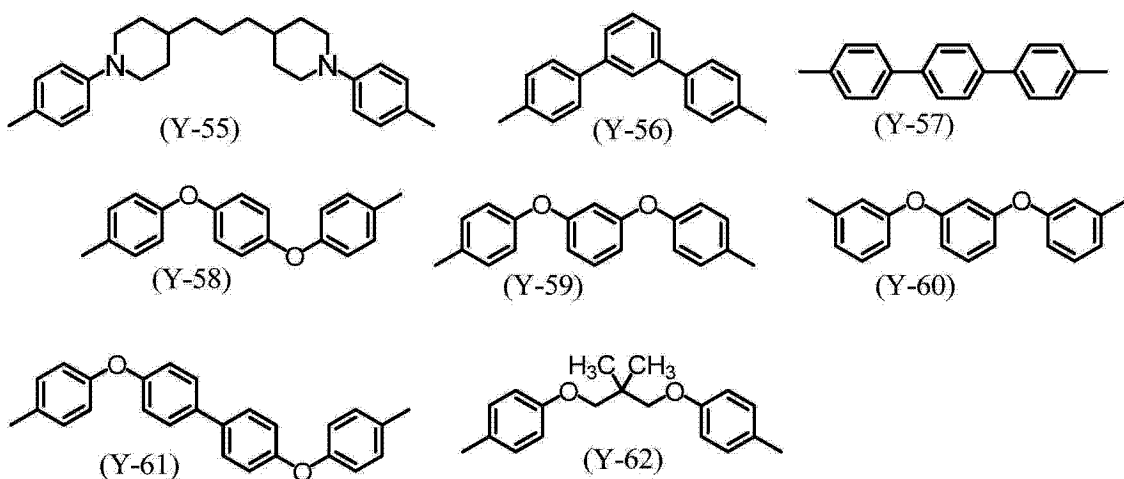
[0119] [化 28]

[0120]



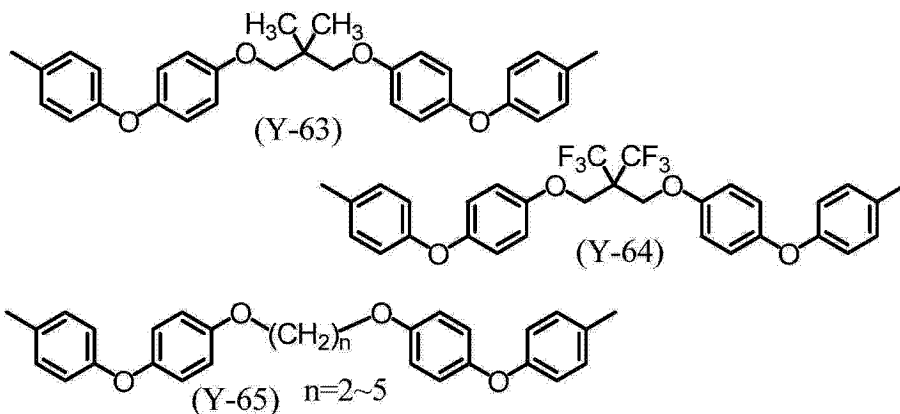
[0121] [化 29]

[0122]



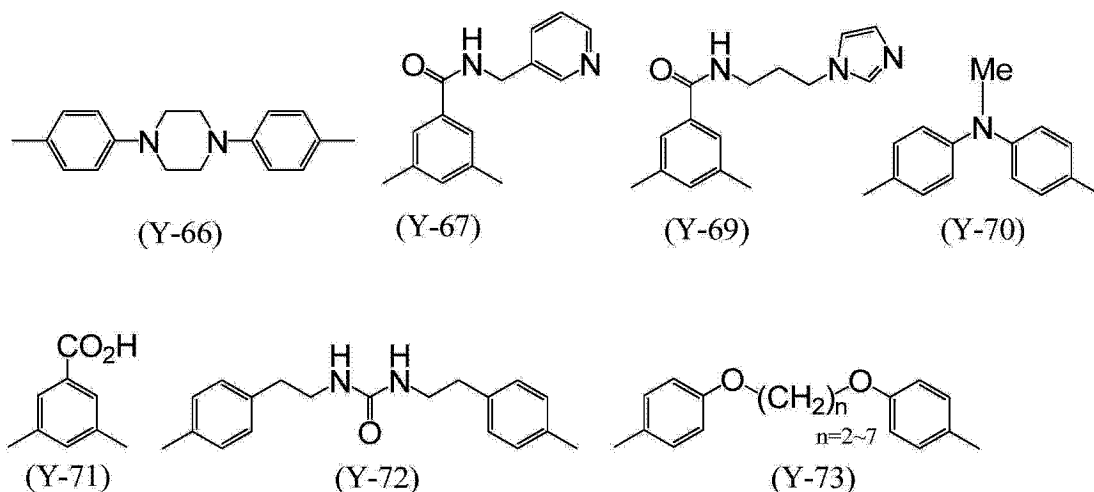
[0123] [化 30]

[0124]



[0125] [化 31]

[0126]



[0127] (式中, Me 表示甲基。)

[0128] 为了能够期待聚酰亚胺前体或聚酰亚胺等对有机溶剂的溶解性的提高,优选含有具有 (Y-8)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-28)、(Y-29) 或 (Y-30) 的结构的结构单元。

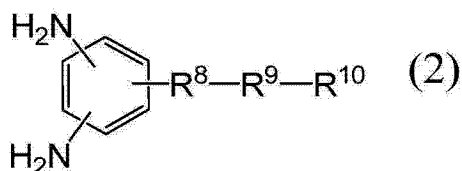
[0129] 本发明所使用的液晶取向剂所含有的聚酰亚胺前体通过二胺成分(例如后述的具有光聚合性的侧链的二胺、或具有光反应性基团的二胺等二胺)和四羧酸二酐成分(例如后述的四羧酸二酐、四羧酸二酯二酰氯或四羧酸二酯等)的反应而得。具体而言,聚酰胺酸是通过二胺成分与四羧酸二酐的反应获得的。聚酰胺酸酯是通过由二胺成分与四羧酸二酯二酰氯在碱存在下进行反应、或者由四羧酸二酯与二胺成分在适当的缩合剂、碱的存在下进行反应获得的。此外,聚酰亚胺可通过使该聚酰胺酸进行脱水闭环、或者对聚酰胺酸酯进行加热以使其闭环来获得。作为用于获得液晶取向膜的聚合物,所述聚酰胺酸、聚酰胺酸酯和聚酰亚胺中的任一种均有用。

[0130] <具有光聚合性的侧链的二胺>

[0131] 作为具有含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光聚合性的侧链的二胺,例如,可例举具有上式 (b) 所表示的侧链的二胺。更具体而言,例如可例举以下述通式 (2) 表示的二胺,但并不局限于此。

[0132] [化 32]

[0133]



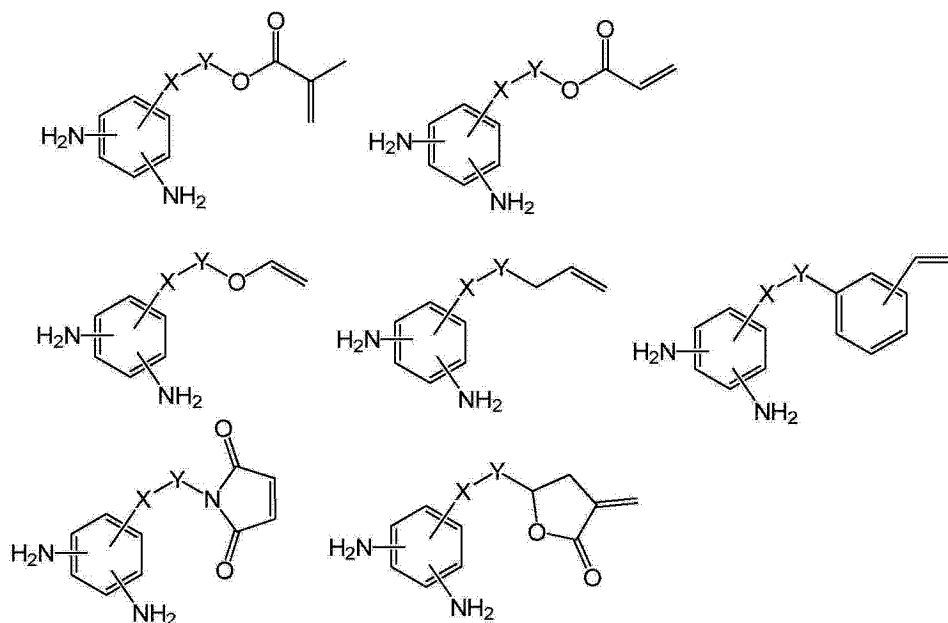
[0134] (式(2)中的 R^8 、 R^9 及 R^{10} 的定义与上式(b)相同。)

[0135] 对式(2)中的两个氨基($-\text{NH}_2$)的结合位置没有限定。具体而言,可例举相对于侧链的结合基团的苯环上的2,3位、2,4位、2,5位、2,6位、3,4位、3,5位。其中,从合成聚酰胺酸时的反应性的观点考虑,优选2,4位、2,5位或3,5位。如果还考虑合成二胺时的容易性,则更优选2,4位或3,5位。

[0136] 作为具有含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光聚合性的侧链的二胺,具体而言可例举如下化合物,但并不局限于此。

[0137] [化33]

[0138]



[0139] (式中,X表示单键,或选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 的结合基团,Y表示单键,或非取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。)

[0140] 上述具有包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光反应性的侧链的二胺可以根据制成液晶取向膜之际的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶显示元件时的液晶响应速度等,使用一种或将两种以上混合使用。

[0141] 此外,这样的具有含有选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基的至少一种的光聚合性的侧链的二胺,优选使用达到在聚酰胺酸的合成时所使用的二胺成分的总量的10~70摩尔%的量,更优选20~60摩尔%,特别优选30~50摩尔%。

[0142] <具有光反应性基团的二胺>

[0143] 本发明的制造方法中的取向处理的工序中,在使用偏振紫外线的情况下,在液晶

取向剂含有的聚合物中,需要导入光反应性基团。

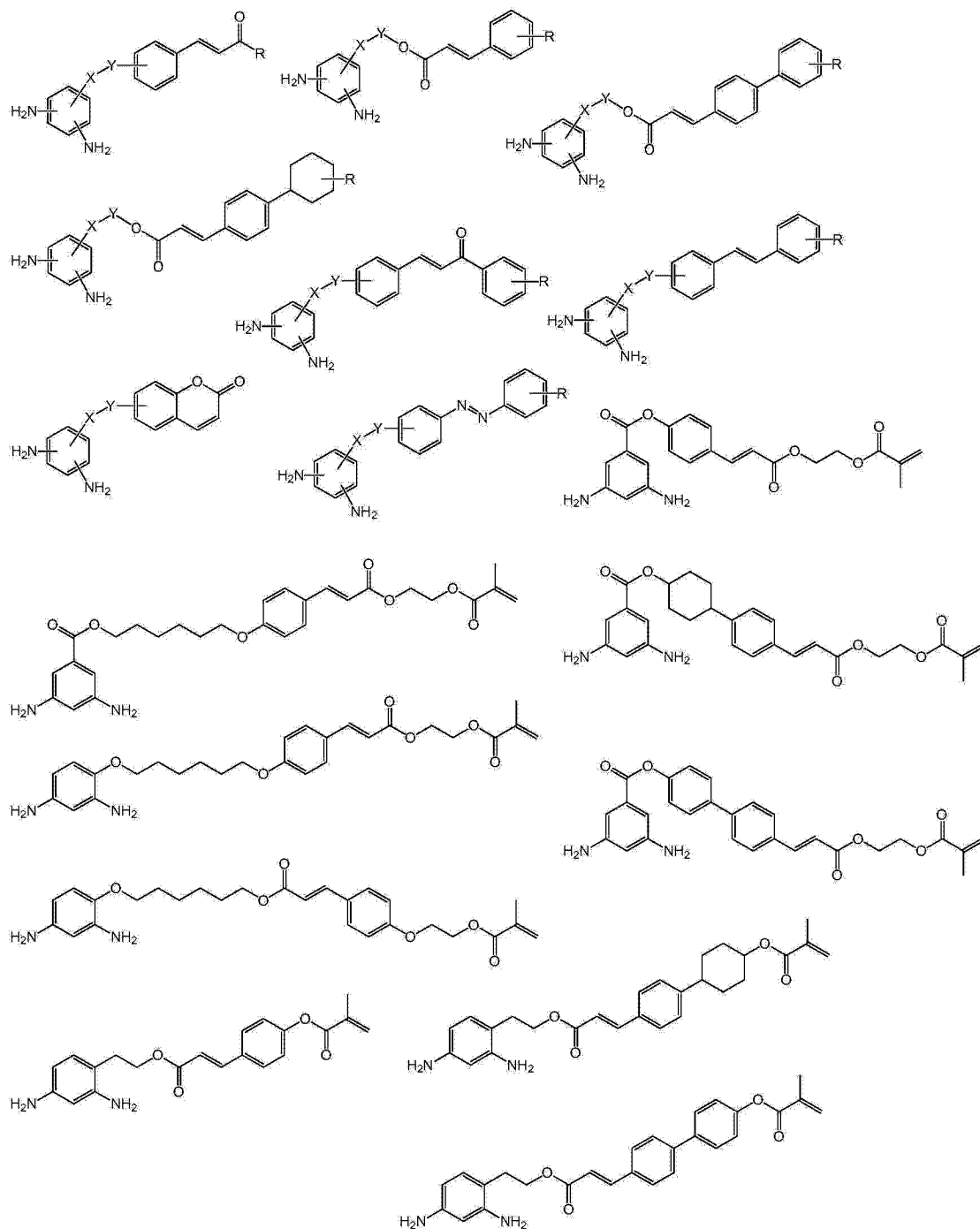
[0144] 在使用通过偏振紫外线的照射进行光分解反应而使各向异性产生的取向处理方法的情况下,可以将上式 (A-1)、(A-2) 的结构导入聚酰亚胺前体和聚酰亚胺的主链。

[0145] 在使用通过偏振紫外线的照射进行光二聚化或光异构化反应而使各向异性产生的取向处理方法的情况下,可以将上式 (A-3)、(A-7) 的结构导入聚合物的主链或侧链。

[0146] 作为液晶取向剂中所含有的聚合物,在使用聚酰亚胺前体和将其酰亚胺化而得的聚酰亚胺的情况下,有使用在主链或侧链中含有上式 (A-3) ~ (A-7) 的结构的四羧酸二酐或二胺的方法,但从合成的容易性的观点来看,优选使用在侧链中含有上式 (A-3) ~ (A-7) 的结构二胺。另外,二胺的侧链指从连接二胺的 2 个氨基的结构中分支出来的结构。作为这样的二胺的具体例,可例举下式所表示的化合物,但并不受这些的局限。

[0147] [化 34]

[0148]



[0149] (式中, X 表示单键, 或选自 -O-、-COO-、-NHC(O)-、-NH- 的结合基团, Y 表示单键, 或非取代或被氟原子取代的碳数 1 ~ 20 的亚烷基。R 表示氢原子, 或非取代或被氟原子取代的碳数 1 ~ 5 的烷基或烷基醚基。)

[0150] < 四羧酸二酐成分 >

[0151] 为了得到本发明所使用的液晶取向剂中所含有的聚酰胺酸, 对于与二胺成分反应的四羧酸二酐没有特别限定。下面例举其具体例。

[0152] 作为具有脂环式结构或脂肪族结构四羧酸二酐, 可例举 1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐、1, 2- 二甲基 -1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐、1, 3- 二甲基 -1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐、1, 2, 3, 4- 四甲基 -1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐、1, 2, 3, 4- 环戊烷四羧酸二酐、2, 3, 4, 5- 四氢呋喃四羧酸二酐、1, 2, 4, 5- 环己烷四羧酸二酐、3, 4- 二羧基 -1- 环己基琥

珀酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、顺-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、三环[4.2.1.0^{2,5}]壬烷-3,4,7,8-四羧酸-3,4:7,8-二酐、六环[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]十六烷-4,5,11,12-四羧酸-4,5:11,12-二酐、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸酐等。

[0153] 还有,如果在上述具有脂环族结构或脂肪族结构的四羧酸二酐外还使用芳香族四羧酸二酐,则液晶取向性提高,并且可以减少液晶晶胞的蓄积电荷,因而优选。作为芳香族四羧酸二酐,可例举均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、2,3,3',4-二苯酮四羧酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐等。

[0154] 四羧酸二酐可以根据形成液晶取向膜时的液晶取向性、电压保持性、蓄积电荷等特性,使用1种或将2种以上并用。

[0155] 为了得到本发明所使用的液晶取向剂中所含有的聚酰胺酸酯,对于与二胺成分反应的四羧酸二烷基酯没有特别限定。下面例举其具体例。

[0156] 作为脂肪族四羧酸二酯的具体例子,可例举1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二烷基酯、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二烷基酯、1,2,4,5-环己烷四羧酸二烷基酯、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二烷基酯、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二烷基酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸二烷基酯、二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二烷基酯、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二烷基酯、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二烷基酯、顺-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二烷基酯、三环[4.2.1.0^{2,5}]壬烷-3,4,7,8-四羧酸-3,4:7,8-二烷基酯、六环[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]十六烷-4,5,11,12-四羧酸-4,5:11,12-二烷基酯、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸二烷基酯等。

[0157] 作为芳香族四羧酸二烷基酯,可例举均苯四甲酸二烷基酯、3,3',4,4'-联苯四羧酸二烷基酯、2,2',3,3'-联苯四羧酸二烷基酯、2,3,3',4-联苯四羧酸二烷基酯、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二烷基酯、2,3,3',4-二苯酮四羧酸二烷基酯、双(3,4-二羧基苯基)醚二烷基酯、双(3,4-二羧基苯基)砜二烷基酯、1,2,5,6-萘四羧酸二烷基酯、2,3,6,7-萘四羧酸二烷基酯等。

[0158] <聚酰胺酸的制造方法>

[0159] 作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯可通过以下所示的方法来合成。

[0160] 具体而言,可通过使四羧酸二酐和二胺在有机溶剂的存在下,于-20℃~150℃、优选0℃~50℃反应30分钟~24小时、优选1~12小时来合成。

[0161] 上述反应中所使用的有机溶剂,从单体和聚合物的溶解性考虑,优选N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯,这些可以使用1种或2种以上混合使用。聚合物的浓度,从不易发生聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点来看,优选1~30质

量%，更优选 5～20 质量%。

[0162] 如上所述制得的聚酰胺酸可以按照一边充分搅拌反应溶液，一边注入到不良溶剂中的方式来使聚合物析出并回收。此外，进行数次析出并用不良溶剂清洗后，通过常温或加热干燥可获得纯化了的聚酰胺酸的粉末。对不良溶剂没有特别限定，可例举水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0163] < 聚酰胺酸酯的制造方法 >

[0164] 作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸酯，可通过以下示出的 (1)～(3) 的方法进行合成。

[0165] (1) 由聚酰胺酸进行合成的情况

[0166] 聚酰胺酸酯可通过将由四羧酸二酐和二胺获得的聚酰胺酸进行酯化来合成。

[0167] 具体而言，可通过使聚酰胺酸和酯化剂在有机溶剂的存在下，于 -20°C ～ 150°C 、优选 0°C ～ 50°C 反应 30 分钟～24 小时、优选 1～4 小时来合成。

[0168] 作为酯化剂，优选可通过纯化容易地除去的酯化剂，可例举 N,N-二甲基甲酰胺二甲基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二乙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二丙基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二新戊基丁基缩醛、N,N-二甲基甲酰胺二叔丁基缩醛、1-甲基-3-对甲苯基三氮烯、1-乙基-3-对甲苯基三氮烯、1-丙基-3-对甲苯基三氮烯、氯化 4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉鎓盐等。酯化剂的添加量，相对于 1 摩尔聚酰胺酸的重复单元，优选 2～6 摩尔当量。

[0169] 上述反应中所使用的溶剂，从聚合物的溶解性来看，优选 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或 γ -丁内酯，这些溶剂可以使用 1 种或将 2 种以上混合使用。从不易发生聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑，合成时的浓度优选 1～30 质量%，更优选 5～20 质量%。

[0170] (2) 通过四羧酸二酯二酰氯和二胺的反应进行合成的情况

[0171] 聚酰胺酸酯可由四羧酸二酯二酰氯和二胺合成。

[0172] 具体而言，可通过使四羧酸二酯二酰氯和二胺在碱和有机溶剂的存在下，于 -20 ～ 150°C 、优选 0 ～ 50°C 反应 30 分钟～24 小时、优选 1～4 小时来合成。

[0173] 上述碱可使用吡啶、三乙胺、4-二甲基氨基吡啶等，为了使反应温和地进行，优选吡啶。碱的添加量从容易除去的量且容易获得高分子量体的观点考虑，相对于四羧酸二酯二酰氯，优选 2～4 倍摩尔。

[0174] 上述反应中所使用的溶剂，从单体以及聚合物的溶解性考虑，优选 N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯，这些可以 1 种或 2 种以上混合使用。从不易发生聚合物的析出、且容易获得高分子量体的观点考虑，合成时聚合物浓度优选 1～30 质量%，更优选 5～20 质量%。此外，为了防止四羧酸二酯二酰氯的水解，聚酰胺酸酯的合成中所使用的溶剂优选尽可能脱水的状态，优选在氮气气氛中进行，以防止外来气体的混入。

[0175] (3) 由四羧酸二酯和二胺来合成聚酰胺酸的情况

[0176] 聚酰胺酸酯可通过使四羧酸二酯和二胺缩聚来合成。

[0177] 具体而言，可通过使四羧酸二酯和二胺在缩合剂、碱、有机溶剂的存在下，于 0°C ～ 150°C 、优选 0°C ～ 100°C 反应 30 分钟～24 小时、优选 3～15 小时来合成。

[0178] 作为上述缩合剂，可使用亚磷酸三苯酯、二环己基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、N,N'-羰基二咪唑、二甲氧基-1,3,5-三嗪甲基吗啉、O-(苯

并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟硼酸盐、O-(苯并三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸盐、(2,3-二氢-2-硫代-3-苯并噻唑基)膦酸二苯酯等。缩合剂的添加量相对于四羧酸二酯,优选2~3倍摩尔。

[0179] 上述碱可使用吡啶、三乙胺等叔胺。从容易除去的量且容易获得高分子量体的观点来看,碱的添加量相对于二胺成分,优选2~4倍摩尔。

[0180] 此外,上述反应中,加入路易斯酸作为添加剂可使反应高效地进行。作为路易斯酸,优选氯化锂、溴化锂等卤化锂。路易斯酸的添加量相对于二胺成分优选为0~1.0倍摩尔。

[0181] 在上述3种聚酰胺酸酯的合成方法中,为了得到高分子量的聚酰胺酸酯,特别优选上述(1)或上述(2)的合成方法。

[0182] 如上所述制得的聚酰胺酸酯的溶液可以按照一边充分搅拌反应溶液,一边注入到不良溶剂中的方式来使聚合物析出。进行数次析出并用不良溶剂清洗后,在常温下或加热干燥,可以获得纯化了的聚酰胺酸酯的粉末。对不良溶剂没有特别限定,可例举水、甲醇、乙醇、己烷、丁基溶纤剂、丙酮、甲苯等。

[0183] <可溶性聚酰亚胺的制造方法>

[0184] 上述聚酰亚胺可通过将上述聚酰胺酸或聚酰胺酸酯酰亚胺化进行制造。在由聚酰胺酸酯制造聚酰亚胺的情况下,简便的是化学酰亚胺化,该化学酰亚胺化是使上述聚酰胺酸酯溶液或聚酰胺酸酯粉末溶解于有机溶剂,在所得的聚酰胺酸溶液中添加碱性催化剂。化学酰亚胺化在较低的温度下进行酰亚胺化反应,并且在酰亚胺化的过程中不易发生聚合物分子量的降低,因而优选。

[0185] 化学酰亚胺化可通过将欲酰亚胺化的聚酰胺酸酯在有机溶剂中、在碱性催化剂的存在下搅拌来进行。作为有机溶剂,可使用上述聚合反应时所用的溶剂。作为碱性催化剂,可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中三乙胺由于具有使反应进行的足够的碱性而优选。

[0186] 进行酰亚胺化反应时的温度可以为-20℃~140℃,优选0℃~100℃,反应时间可以为1~100小时。碱性催化剂的量为酰胺酸酯基的0.5~30摩尔倍,优选为2~20摩尔倍。获得的聚合物的酰亚胺化率可通过调节催化剂量、温度、反应时间来控制。酰亚胺化反应后的溶液中残留有添加的催化剂等,因此优选通过下述方法回收制得的酰亚胺化聚合物并用有机溶剂再溶解后,用作为液晶取向剂。

[0187] 由聚酰胺酸制造聚酰亚胺的情况下,简便的是化学酰亚胺化,该化学酰亚胺化是在由二胺成分和四羧酸二酐的反应制得的上述聚酰胺酸的溶液中添加催化剂。化学酰亚胺化是在较低的温度下进行酰亚胺化反应,并且在酰亚胺化的过程中不易发生聚合物分子量的降低,因而优选。

[0188] 化学酰亚胺化可通过在有机溶剂中、在碱性催化剂和酸酐的存在下搅拌欲酰亚胺化的聚合物来进行。作为有机溶剂,可使用上述聚合反应时所用的溶剂。作为碱性催化剂,可例举吡啶、三乙胺、三甲胺、三丁胺、三辛胺等。其中吡啶因为具有使反应进行的合适的碱性而优选。此外,作为酸酐,可例举乙酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐等,其中,使用乙酸酐时易于进行反应结束后的纯化,因而优选。

[0189] 进行酰亚胺化反应时的温度可以为-20℃~140℃,优选0℃~100℃,反应时间可

以为 1 ~ 100 小时。碱性催化剂的量为酰胺酸基的 0.5 ~ 30 摩尔倍,优选 2 ~ 20 摩尔倍,酸酐的量为酰胺酸基的 1 ~ 50 摩尔倍,优选 3 ~ 30 摩尔倍。获得的聚合物的酰亚胺化率可通过调节催化剂量、温度、反应时间来控制。

[0190] 聚酰胺酸酯或聚酰胺酸的酰亚胺化反应后的溶液中残留有添加的催化剂等,因此优选通过下述方法,回收制得的酰亚胺化聚合物并用有机溶剂再溶解后,用作为本发明的液晶取向剂。

[0191] 如上所述制得的聚酰亚胺的溶液可通过在充分搅拌的同时注入到不良溶剂中来使聚合物析出。进行数次析出并用不良溶剂清洗后,在常温下或加热干燥,可以获得纯化了的聚酰胺酸酯的粉末。

[0192] 对前述不良溶剂无特别限定,可例举甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯等。

[0193] < 聚硅氧烷的制造方法 >

[0194] 得到本发明中使用的聚硅氧烷的方法没有特别限定,例如将烷氧基硅烷在有机溶剂中进行缩合而得。通常,聚硅氧烷可作为将上述烷氧基硅烷缩聚后均匀地溶解于有机溶剂中而成的溶液获得。

[0195] 作为将烷氧基硅烷缩聚的方法,例如可例举将烷氧基硅烷在醇或二醇等溶剂中水解、缩合的方法。

[0196] 此时,水解缩合反应可以是部分水解和完全水解中的任一种。完全水解时,理论上加入烷氧基硅烷中的全部烷氧基的 0.5 倍摩尔的水即可,但通常优选加入超过 0.5 倍摩尔的量的水。

[0197] 在本发明中,上述反应所用的水的量可以根据需要适当选择,但通常优选烷氧基硅烷中的全部烷氧基的 0.5 ~ 2.5 倍摩尔。

[0198] 此外,通常在促进水解、缩合反应的目的下,使用盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、甲酸、草酸、马来酸、富马酸等酸,氨、甲胺、乙胺、乙醇胺、三乙胺等碱,盐酸、硫酸、硝酸等的金属盐等催化剂。此外,一般还通过将溶解了烷氧基硅烷的溶液进行加热,进一步促进水解、缩合反应。此时,加热温度及加热时间可以根据需要适当选择。例如可例举在 50℃ 下加热、搅拌 24 小时的方法,在回流下加热、搅拌 1 小时的方法等。

[0199] 此外,作为其它的方法,例如可例举加热烷氧基硅烷、溶剂及草酸的混合物来进行缩聚的方法。具体而言,为预先在醇中加入草酸,形成草酸的醇溶液后,在将该溶液加热的状态下混入烷氧基硅烷的方法。此时,草酸的用量相对于烷氧基硅烷所含有的全部烷氧基 1 摩尔,优选 0.2 ~ 2 摩尔。该方法中的加热,可以在液温 50 ~ 180℃ 下进行。为了避免发生液体的蒸发、挥散等,优选在回流下加热几十分钟~十几小时的方法。

[0200] 在制造聚硅氧烷时使用多种烷氧基硅烷的情况下,可以将烷氧基硅烷以预先混合而得的混合物的形式进行混合,也可以依次混合多种烷氧基硅烷。

[0201] 作为为了得到聚硅氧烷所使用的烷氧基硅烷,例示如下的化合物。

[0202] 作为在侧链上具有光聚合性基团的烷氧基硅烷化合物,可例举 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

乙烯乙基三甲氧基硅烷、苯乙烯乙基三乙氧基硅烷、3-(N- 苯乙烯甲基 -2- 氨基乙基氨基) 丙基三甲氧基硅烷、乙烯基苯基乙基三甲氧基硅烷、乙烯基苯基乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等。

[0203] 作为其他烷氧基硅烷化合物,可例举甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、3- 氨基丙基三甲氧基硅烷、3- 氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3- 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、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- 氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、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。

[0204] 烷氧基硅烷缩聚时所用的溶剂(以下也称为聚合溶剂)只要是溶解烷氧基硅烷的溶剂即可,没有特别的限定。此外,即使在烷氧基硅烷不溶解的情况下,只要是在烷氧基硅烷的缩聚反应进行的同时溶解的溶剂即可。一般而言,由于通过烷氧基硅烷的缩聚反应生成醇,因此使用醇类、二元醇类、二元醇醚类或与醇类相溶性良好的有机溶剂。

[0205] 作为上述聚合溶剂的具体例,可例举甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、双丙酮醇等醇类;乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、己二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,2- 戊二醇、1,3- 戊二醇、1,4- 戊二醇、1,5- 戊二醇、2,4- 戊二醇、2,3- 戊二醇、1,6- 己二醇等二醇类;乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、乙二醇一丙基醚、乙二醇一丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丙基醚、乙二醇二丁基醚、二甘醇一甲基醚、二甘醇一乙基醚、二甘醇一丙基醚、二甘醇一丁基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、二甘醇二丙基醚、二甘醇二丁基醚、丙二醇一甲基醚、丙二醇一乙基醚、丙二醇一丙基醚、丙二醇一丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二丙基醚、丙二醇二丁基醚等二醇醚类;N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺、 γ - 丁内酯、二甲亚砜、四甲基脲、六甲基磷酰三胺、间甲酚等。

[0206] 本发明中,上述聚合溶剂可将多种混合后使用。

[0207] < 聚(甲基)丙烯酸酯的制造方法 >

[0208] 对得到本发明所使用的聚(甲基)丙烯酸酯的方法没有特别的限定。可以通过使丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物等的单体,和根据需要使用的具有光聚合性基团或光反应性基团的单体,和根据需要使用的聚合引发剂等,在溶剂中以 50℃~110℃ 的温度进行聚合反应而得。这时所使用的溶剂只要是溶解单体和得到的聚合物的溶剂即可,没有特别限定。

[0209] 作为丙烯酸酯化合物,例如可例举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸 2,2,2- 三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异龙脑酯、丙烯酸 2- 甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基三乙

二醇酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸 3-甲氧基丁酯、丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸 2-丙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸 8-甲基-8-三环癸酯和丙烯酸 8-乙基-8-三环癸酯等。

[0210] 作为甲基丙烯酸酯化合物,例如可例举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异龙脑酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸 3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2-丙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 8-甲基-8-三环癸酯和甲基丙烯酸 8-乙基-8-三环癸酯等。

[0211] 作为溶剂的具体例,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、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-戊酮、 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-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮等。

[0212] 将如上而得的聚合物的溶液投入搅拌下的甲醇、乙醇、水等中进行再沉淀,将生成的沉淀物过滤清洗后,在常压或减压下,通过常温或加热干燥可制成所要的聚合物的粉体。通过这样的操作,可除去与聚合物共存的聚合引发剂或未反应单体,其结果是可得到纯化了的聚合物的粉体。在一次操作不能充分纯化的情况下,可将得到的粉体再次溶解在溶剂中,重复上述操作。

[0213] <液晶取向剂>

[0214] 在使用聚酰亚胺前体或聚酰亚胺作为液晶取向剂所含有的聚合物的情况下,聚酰亚胺前体或聚酰亚胺的分子量,以重均分子量计优选 2000 ~ 500000,更优选 5000 ~ 300000,进一步优选 10000 ~ 100000。另外,数均分子量优选 1000 ~ 250000,更优选 2500 ~ 150000,进一步优选 5000 ~ 50000。

[0215] 在使用聚硅氧烷作为液晶取向剂所含有的聚合物的情况下,聚硅氧烷的分子量,以重均分子量计优选 2000 ~ 500000,更优选 5000 ~ 300000,进一步优选 10000 ~ 100000。此外,数均分子量优选 1000 ~ 250000,更优选 2500 ~ 150000,进一步优选 5000 ~ 50000。

[0216] 在使用聚(甲基)丙烯酸酯作为液晶取向剂所含有的聚合物的情况下,聚(甲基)丙烯酸酯的分子量,以重均分子量计优选 2000 ~ 500000,更优选 5000 ~ 300000,进一步优选 10000 ~ 100000。此外,数均分子量优选 1000 ~ 250000,更优选 2500 ~ 150000,进一步优选 5000 ~ 50000。

[0217] 本发明所使用的液晶取向剂中含有的有机溶剂,只要是能均匀溶解液晶取向剂所含有的上述聚合物或聚合性化合物的溶剂即可,没有特别的限定。如果要举出其具体例,在使用聚酰亚胺前体或聚酰亚胺作为聚合物的情况下,可例举 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪

唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。此外,在使用聚硅氧烷作为聚合物的情况下,例如可例举乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇化合物,N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺化合物等。此外,在使用聚(甲基)丙烯酸酯作为聚合物的情况下,例如可例举醇化合物、酮化合物、酰胺化合物或酯化合物或者其他的非质子性化合物等。这些溶剂可以使用1种或2种以上混合使用。此外,即使是不能单独地均匀地溶解聚合物或聚合性化合物的溶剂,只要在聚合物或聚合性化合物不析出的范围内,也可与上述有机溶剂混合。

[0218] 本发明的液晶取向剂除了包含以溶解聚合物或聚合性化合物为目的的有机溶剂之外,还可以包含以提高将液晶取向剂涂布于基板时的涂膜均匀性为目的的溶剂。该溶剂通常使用与上述有机溶剂相比低表面张力的溶剂。若例举其具体例,则可举出乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡比醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、单乙酸丙二醇酯、二乙酸丙二醇酯、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙醚-2-乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等。这些溶剂可并用2种以上。

[0219] 本发明所使用的液晶取向剂中,除了上述成分外,只要在不损害本发明的效果的范围,也可以添加上述聚合物以外的聚合物、以改变液晶取向膜的介电常数或导电性等电特性为目的的电介质或导电物质、以提高液晶取向膜与基板的密合性为目的的硅烷偶联剂、以提高制成液晶取向膜时的膜的硬度或致密度为目的的交联性化合物、以及以在烧成涂膜时使聚酰亚胺前体的酰亚胺化高效地进行为目的的酰亚胺化促进剂等。

[0220] <液晶取向膜的制造>

[0221] 本发明的制造方法所使用的液晶取向膜是将上述液晶取向剂涂布于基板上,根据需要进行干燥后烧成,对所得的涂膜面进行取向处理而得的。

[0222] 作为涂布液晶取向剂的基板,只要是透明性高的基板则无特别限定,可以使用玻璃基板、氮化硅基板、丙烯酸基板或聚碳酸酯基板等塑料基板等,从使生产工艺简化的观点出发,优选使用形成有用于液晶驱动的ITO(Indium Tin Oxide)电极等的基板。此外,反射型液晶显示元件中,可以使用硅晶片等不透明的物质,但仅限于一侧的基板,此时的电极也可以使用铝等反光材料。作为本发明所记载的液晶取向剂的涂布方法,可例举旋涂法、印刷法、喷墨法等。

[0223] 涂布液晶取向剂后的干燥、烧成工序可选择任意温度和时间。通常,为了充分除去含有的有机溶剂,优选在50℃~120℃下优选使其干燥1分钟~10分钟,然后优选在150℃~300℃下优选烧成5分钟~120分钟。烧成后的涂膜的厚度没有特别限定,但如果过薄,则有时液晶显示元件的可靠性会降低,因此优选5~300nm,更优选10~200nm。

[0224] <取向处理>

[0225] 本发明的制造方法中所使用的取向处理,是通过摩擦的取向处理,和通过照射偏振紫外线的所谓利用光取向法的取向处理。

[0226] 作为利用光取向法的取向处理的优选具体例,可例举在上述涂膜表面上照射含有波长200nm以上400nm以下、优选210nm以上380nm以下、例如300nm以上350nm以下的紫外线的向一定方向偏振的紫外线,根据情况,进一步以150~250℃的温度进行加热处理,赋予液晶取向能力的方法。此外,为了改善液晶取向性,可于50~250℃下加热涂膜基板的同

时照射紫外线。前述紫外线的照射量优选 $1 \sim 10000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围,特别优选 $1 \sim 2000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围。

[0227] 进一步,上述照射过偏振紫外线的膜也可随后用水、或含特定有机溶剂的溶液进行接触处理。对上述的有机溶剂没有特别的限定,可例举水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、1-甲氧基-2-丙酮、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、双丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯,和乙酸环己酯等。上述溶剂中,从容易获得各向异性高、无不均的液晶取向膜的方面来看,优选选自 1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、丁基溶纤剂、乳酸乙酯、乳酸甲酯、双丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸环己酯的至少 1 种。特别优选选自 1-甲氧基-2-丙醇和乳酸乙酯的至少 1 种。

[0228] 照射过偏振紫外线的膜与包含有机溶剂的溶液的接触处理优选通过浸渍处理、喷雾处理等使膜和液体充分接触的处理来进行。其中,优选将膜在含有机溶剂的溶液中浸渍处理 10 秒 $\sim$ 1 小时、更优选 1 $\sim$ 30 分钟的方法。接触处理可以在常温下进行也可以在加温下进行,优选 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、更优选 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 下实施。另外,可以根据需要实施超声波等加强接触的方法。

[0229] 上述接触处理后,为了除去所使用的溶液中的有机溶剂,可以用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等低沸点溶剂进行洗涤(冲洗)和干燥中的任一方或两方。作为干燥时的温度,优选 $80 \sim 250^\circ\text{C}$,更优选 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0230] 如上所述得到的液晶取向膜能够使液晶分子朝一定方向稳定地取向。

[0231] < 横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法 >

[0232] 本发明的制造方法所制造的横向电场驱动用液晶显示元件是在得到上述带液晶取向膜的基板后,用已知的方法制造横向电场驱动用的液晶晶胞,使用该横向电场驱动用的液晶晶胞制成横向电场驱动用液晶显示元件。另外,横向电场驱动方式(IPS:In-Plane Switching)的液晶显示元件指,对于基板在水平方向(横方向)上施加电场而驱动液晶分子的方式的液晶显示元件。

[0233] 作为横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法的一例,以无源矩阵结构的液晶显示元件为例进行说明。另外,也可以是在构成图像显示的各像素部分设有 TFT(薄膜晶体管(Thin Film Transistor))等开关元件的有源矩阵结构的横向电场驱动用液晶显示元件。

[0234] 作为用于本发明所制造的横向电场驱动用液晶显示元件的基板,只要是透明性高的基板即可,没有特别限定,通常是在基板上形成有用于驱动液晶的透明电极的基板。作为具体例,可例举与上述液晶取向膜的制造中所记载的基板同样的基板。

[0235] 此外,液晶取向膜是在该基板上涂布上述液晶取向剂后烧成,根据需要通过摩擦处理或照射偏振紫外线等放射线而形成的。接着,在一方的基板上以彼此的液晶取向膜面相向的方式重叠另一方的基板,将周边用密封材料接合。为了控制基板间隙,在密封材料中通常预先混入间隔物。另外,较好是在未设置密封材料的面内部分也预先散布用于控制基板间隙的间隔物。在密封材料的一部分预先设置能从外部填充液晶的开口部。

[0236] 接着,通过设置于密封材料的开口部,向由两块基板和密封材料围成的空间内注入液晶材料。作为液晶材料,例如可例举液晶 MLC-2041(默克股份公司(メルク株式会社)制)等。然后,将该开口部用接合剂密封。注入可以使用真空注入法,也可以使用在大气中

利用毛细现象的方法。藉此制作横向电场驱动用的液晶晶胞。

[0237] 接着,向该横向电场驱动用的液晶晶胞照射紫外线等光。这里,紫外线的照射量例如为 1 ~ 60J,优选 40J 以下,紫外线照射量少可以抑制因构成液晶显示元件的构件的破坏而产生的可靠性下降,且减少紫外线照射时间可以提高制造效率,因而合适。照射的紫外线的波长例如为 200nm ~ 400nm。

[0238] 如果对以上制得的液晶晶胞照射紫外线等光,即、对液晶取向膜或液晶照射紫外线等光,则位于与液晶取向膜和液晶相接的面上的光聚合性基团发生反应,位于液晶取向膜的表面的液晶的取向被固化。由此,如后述的实施例所示,液晶的取向限制力被强化,其结果是,得到了由液晶取向混乱而引起的残影现象等的电特性得到了改善的横向电场驱动用液晶显示元件。

[0239] 接着,进行偏振片的设置。具体而言,在 2 块基板的与液晶层相反的一侧的面上粘贴一对偏振片。经过以上工序,可获得横向电场驱动用液晶显示元件。

[0240] 通过如上所述的本发明的横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法制造的横向电场驱动用液晶显示元件,由于是液晶的取向限制力强、抑制了残影产生的元件,因此可很好地用于大画面且高清晰的液晶电视等。

[0241] 实施例

[0242] 以下,例举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于此。

[0243] < 液晶取向剂的制备 >

[0244] 下述液晶取向剂的制备中使用的缩写如下所示。

[0245] (四羧酸二酐)

[0246] BODA : 双环 [3, 3, 0] 辛烷 -2, 4, 6, 8- 四羧酸二酐

[0247] CBDA : 1, 2, 3, 4- 环丁烷四羧酸二酐

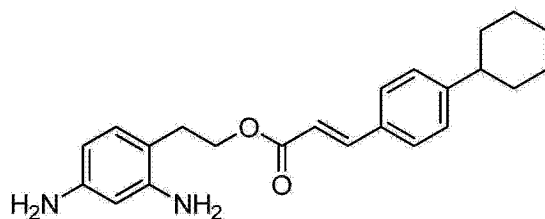
[0248] (二胺)

[0249] p-PDA : 对苯二胺

[0250] DA-1 : 下式所表示的 (E)-2, 4 二氨基苯乙基 3-(4- 环己基苯基) 丙烯酸酯

[0251] [化 35]

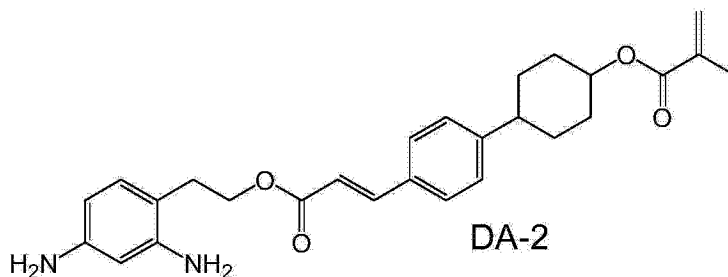
[0252]



[0253] DA-2 : 下式所表示的二胺化合物

[0254] [化 36]

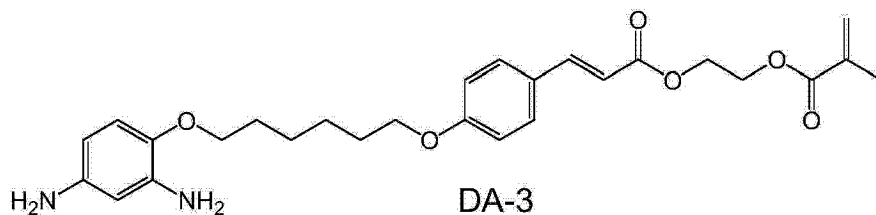
[0255]



[0256] DA-3 :下式所表示的二胺化合物

[0257] [化 37]

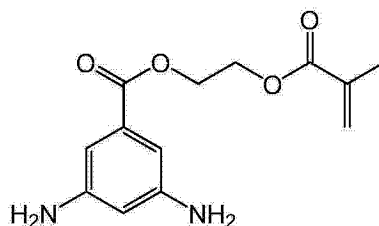
[0258]



[0259] BEM-S :下式所表示的 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基 3,5- 二氨基苯甲酸酯

[0260] [化 38]

[0261]

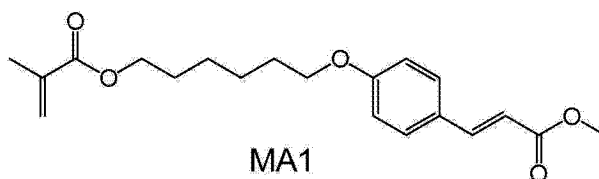


[0262] (甲基丙烯酸单体)

[0263] MA1 :下式所表示的甲基丙烯酸单体

[0264] [化 39]

[0265]



[0266] MA1 以日本专利特开 2010-18807 号公报所记载的合成方法合成。

[0267] (自由基聚合引发剂)

[0268] AIBN :2,2'-偶氮二异丁腈

[0269] (有机溶剂)

[0270] NMP :N- 甲基 -2- 吡咯烷酮

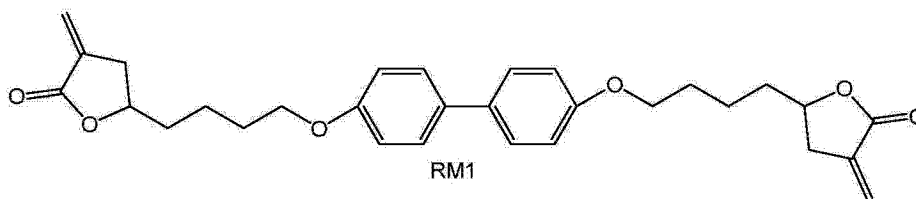
[0271] BCS :丁基溶纤剂

[0272] (聚合性化合物)

[0273] RM1 :下式所表示的 5,5'-(4,4'-(双苯基-4,4'-二基双(氧基))双(丁烷-4,1-二基))双(3-亚甲基二氢呋喃-2(3H)-酮)

[0274] [化 40]

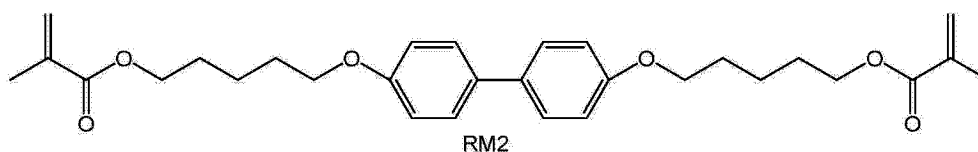
[0275]



[0276] RM2 :下式所表示的聚合性化合物

[0277] [化 41]

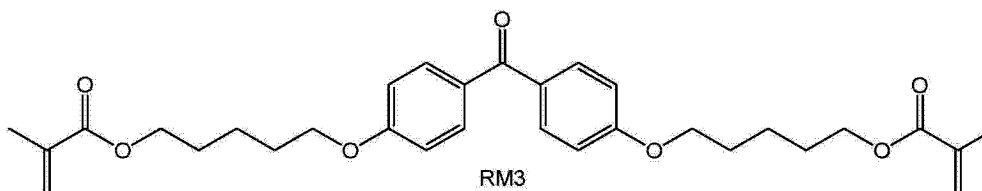
[0278]



[0279] RM3 :下式所表示的聚合性化合物

[0280] [化 42]

[0281]



[0282] 此外,聚合物(聚酰胺酸、聚酰亚胺)的分子量测定条件如下。

[0283] 装置:森秀科学株式会社(センシユー科学社)制的常温凝胶渗透色谱法(GPC)装置(SSC-7200)、

[0284] 柱:昭和电工株式会社(Shodex 社)制的柱(KD803、KD805)

[0285] 柱温:50℃

[0286] 洗脱液:N,N'-二甲基甲酰胺(作为添加剂,溴化锂水合物(LiBr·H₂O)为30毫摩尔/升、磷酸酐结晶(正磷酸)为30毫摩尔/升、四氢呋喃(THF)为10毫升/升)

[0287] 流速:1.0毫升/分钟

[0288] 校正曲线制作用标准试样:东曹公司(東ソー社)制TSK标准聚环氧乙烷(分子量约为900000、150000、100000、30000)及聚合物实验室公司(ポリマーラボラトリー社)制聚乙二醇(分子量约为12000、4000、1000)。

[0289] (合成例 1)

[0290] 在DA-1(5.10g,14.0毫摩尔)中加入NMP(22.0g),在室温下搅拌使其完全溶解后,加入CBDA(2.66g,13.6毫摩尔)和NMP(22.0g),在室温下反应10小时得到聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液(40g)中加入NMP(40.0g)、和BCS(20.0g),通过在室温下搅拌5小时得到液晶取向剂(A1)。该聚酰胺酸的数均分子量为6500,重均分子量为26000。

[0291] 此外,相对于10.0g的上述液晶取向剂(A1)添加60mg(相对于固形成分为10质量%)的聚合性化合物RM1,在室温下3时间搅拌使其溶解,制备液晶取向剂(A2)。

[0292] (合成例 2)

[0293] 在 DA-1 (3.57g, 9.8 毫摩尔) 和 BEM-S (1.11g, 4.2 毫摩尔) 中加入 NMP (20.8g), 在室温下搅拌使其完全溶解后, 加入 CBDA (2.66g, 13.6 毫摩尔) 和 NMP (20.8g), 在室温下反应 10 小时得到聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液 (40g) 中加入 NMP (40.0g)、和 BCS (20.0g), 通过在室温下搅拌 5 小时得到液晶取向剂 (B1)。该聚酰胺酸的数均分子量为 7500, 重均分子量为 25000。

[0294] 此外, 相对于 10.0g 的上述液晶取向剂 (B1) 添加 60mg (相对于固形成分为 10 质量%) 的聚合性化合物 RM1, 在室温下 3 时间搅拌使其溶解, 制备液晶取向剂 (B2)。

[0295] < 液晶晶胞的制作 1>

[0296] (比较例 1)

[0297] 使用合成例 1 中得到的液晶取向剂 (A2), 按照如下所示的步骤进行液晶晶胞的制造。基板为 30mm×40mm 大小、厚度 0.7mm 的玻璃基板, 使用配置了将 ITO 膜图案化而形成的、篦齿状的像素电极的基板。像素电极具有排列多个中央部分弯曲的、“<”字形状的电极元件而构成的篦齿状的形状。各电极元件的短边方向宽度为 3 μm, 电极元件间的间隔为 6 μm。形成各像素的像素电极由排列多个中央部分弯曲的、“<”字形状的电极元件而构成, 所以各像素的形状不是长方形状, 而是具有与电极元件同样地中央部分弯曲的、像粗的“<”字的形状。于是, 各像素以其中央的弯曲部分为界被上下分割, 具有弯曲部分的上侧的第 1 区域和下侧的第 2 区域。对各像素的第 1 区域和第 2 区域进行比较时, 发现构成它们的像素电极的电极元件的形成方向是不同的。即、将后述的液晶取向膜的取向处理方向作为基准的情况下, 像素的第 1 区域中, 像素电极的电极元件以呈 +10° 的角度 (顺时针方向) 的方式形成, 像素的第 2 区域中, 像素电极的电极元件以呈 -10° 的角度 (顺时针方向) 的方式形成。即、各像素的第 1 区域和第 2 区域中, 以由像素电极和对置电极之间的电压施加而激起的液晶在基板面内的旋转动作 (平面内切换) 的方向为彼此相反的方向的方式构成。将合成例 1 得到的液晶取向剂 (A2) 旋涂于准备好的上述带电极的基板。接着, 在 90℃ 的热板上干燥 60 秒后, 在 200℃ 的热风循环式炉内烧成 30 分钟, 形成膜厚 100nm 的液晶取向膜。然后, 隔着偏振板向涂膜面照射 313nm 的紫外线 20mJ/cm², 得到带液晶取向膜的基板。此外, 在作为相向基板的未形成有电极的具有高度为 4 μm 的柱状间隔物的玻璃基板上也使用液晶取向剂 (A2) 同样形成涂膜, 实施取向处理。在一侧基板的液晶取向膜上印刷密封剂 (协立化学株式会社 (協立化学) 制 XN-1500T)。接着, 将另一侧的基板以使液晶取向膜的相对取向方向为 0° 的条件进行贴合后, 固化密封剂, 制得空晶胞。对该空晶胞利用减压注入法注入液晶 MLC-2041 (默克股份公司制), 密封注入口, 得到具备 IPS (In-Plane Switching) 模式液晶显示元件 (横向电场驱动方式的液晶显示元件) 结构的液晶晶胞。

[0298] (实施例 1)

[0299] 对于与比较例 1 进行相同的操作制造的液晶晶胞, 从液晶晶胞的外侧照射 365nm 的紫外线 20J/cm² (2 次照射), 得到实施例 1 的液晶晶胞。

[0300] (比较例 2)

[0301] 除了使用液晶取向剂 (B2) 代替液晶取向剂 (A2) 以外, 进行与比较例 1 相同的操作, 得到比较例 2 的液晶晶胞。

[0302] (实施例 2)

[0303] 对于与比较例 2 进行相同的操作制造的液晶晶胞, 从液晶晶胞的外侧照射 365nm

的紫外线 20J/cm² (2 次照射), 得到实施例 2 的液晶晶胞。

[0304] (比较例 3)

[0305] 除了使用液晶取向剂 (A1) 代替液晶取向剂 (A2) 以外, 进行与比较例 1 相同的操作, 得到比较例 3 的液晶晶胞。

[0306] (残影评价 1)

[0307] 将各实施例 1 ~ 2 和比较例 1 ~ 3 所准备的 IPS 模式用液晶晶胞设置在以偏光轴正交的方式配置的两块偏光板之间, 在未施加电压的状态下使背光源发光, 以使透射光的亮度达到最小的条件调整了液晶晶胞的配置角度。接着, 将从像素的第 2 区域达到最暗的角度起到第 1 区域达到最暗的角度为止使液晶晶胞旋转时的旋转角度作为初期取向方位角算出。接着, 在室温环境下, 以频率 30Hz 施加 24 小时的 8V_{pp} 的交流电压。然后, 使液晶晶胞的像素电极和对置电极之间处于短路状态, 在该状态下于室温放置 1 小时。放置后, 以相同方式测定取向方位角, 将交流驱动前后的取向方位角的差作为角度 Δ (deg.) 算出。

[0308] [表 1]

[0309]

	液晶取向剂	聚合性化合物 (重量%)	液晶晶胞有无 UV处理 (2次照射)	角度Δ (deg.)
比较例 1	A 2	RM1 10重量%	无	0.2
实施例 1	A 2	RM1 10重量%	有	0
比较例 2	B 2	RM1 10重量%	无	0.1
实施例 2	B 2	RM1 10重量%	有	0
比较例 3	A 1	—	无	0.3

[0310] 该结果如表 1 所示, 添加聚合性化合物或液晶晶胞制造后照射了 UV 的实施例 1 和 2, 与没有添加聚合性化合物、在液晶晶胞制作后没有 UV 照射 (2 次照射) 的比较例 3 或在液晶晶胞制作后没有 UV 照射的比较例 1 和 2 相比, 交流驱动前后的取向方位角的差非常小。但是, 可以认为实施例 1 和 2 的取向限制力强、残影特性非常优良。这认为是液晶晶胞制造后通过进行来自外部的 UV 照射, 添加的光聚合性化合物在取向膜表面形成聚合层, 藉此使取向固化的缘故。另外, 由于实施例 1 和实施例 2 这两者交流驱动前后的取向方位角的差都为零而难以比较, 但从使用导入了具有光聚合性的 BEM-S 的聚合物的比较例 2 交流驱动前后的取向方位角的差比较例 1 小可确认, 通过使用导入了具有光聚合性的 BEM-S 的聚合物可进一步提高残影特性。

[0311] (合成例 3)

[0312] 将 CBDA (1.94g, 10.0 毫摩尔)、DA-2 (4.49g, 10.0 毫摩尔) 在 NMP (25.7g) 中混合, 在室温下反应 10 小时得到聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液 (32.1g) 中加入 NMP (32.1g)、和 BCS (42.9g) 并稀释至 6 重量%后, 通过在室温下搅拌 10 小时得到液晶取向剂 (C)。该聚酰胺酸的数均分子量为 13000, 重均分子量为 19000。

[0313] 此外, 在 10.0g 的液晶取向剂 (C) 中添加 30mg (相对于固形成分为 5 质量%) 的聚合性化合物 RM1, 在室温下 3 时间搅拌使其溶解, 制备液晶取向剂 (C1)。

[0314] 此外,在 10.0g 的液晶取向剂 (C) 中添加 30mg(相对于固形成分为 5 质量%)的聚合性化合物 RM2,在室温下 3 时间搅拌使其溶解,制备液晶取向剂 (C2)。

[0315] 此外,在 10.0g 的液晶取向剂 (C) 中添加 30mg(相对于固形成分为 5 质量%)的聚合性化合物 RM3,在室温下 3 时间搅拌使其溶解,制备液晶取向剂 (C3)。

[0316] (合成例 4)

[0317] 将 BODA(2.50g,10.0 毫摩尔)、DA-3(9.65g,20.0 毫摩尔)在 NMP(42.3g)中混合,以 80℃反应 5 小时后,加入 CBDA(1.92g,10.0 毫摩尔)和 NMP(14.1g),以 40℃反应 10 小时得到聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液(70.4g)中加入 NMP(70.4g)、和 BCS(93.8g)并稀释至 6 重量%后,通过在室温下搅拌 10 小时得到液晶取向剂 (D)。该聚酰胺酸的数均分子量为 12000,重均分子量为 21000。

[0318] 此外,在 10.0g 的液晶取向剂 (D) 中添加 30mg(相对于固形成分为 5 质量%)的聚合性化合物 RM1,在室温下 3 时间搅拌使其溶解,制备液晶取向剂 (D1)。

[0319] (合成例 5)

[0320] 将 CBDA(1.92g,10.0 毫摩尔)、p-PDA(0.54g,5.0 毫摩尔)、DA-2(2.24g,5.0 毫摩尔)在 NMP(18.9g)中混合,在室温下反应 10 小时得到聚酰胺酸溶液。在该聚酰胺酸溶液(23.6g)中加入 NMP(23.6g)、和 BCS(31.5g)并稀释至 6 重量%后,通过在室温下搅拌 10 小时得到液晶取向剂 (E)。该聚酰胺酸的数均分子量为 19000,重均分子量为 28000。

[0321] 此外,在 10.0g 的液晶取向剂 (E) 中添加 30mg(相对于固形成分为 5 质量%)的聚合性化合物 RM1,在室温下 3 时间搅拌使其溶解,制备液晶取向剂 (E1)。

[0322] (合成例 6)

[0323] 将 MA1(5.54g,16.0 毫摩尔)在 NMP(51.1g)中溶解,用隔膜泵进行 6 分钟脱气后,加入 AIBN(0.131g,0.8 毫摩尔)再次进行 6 分钟脱气。之后以 65℃反应 20 小时,得到甲基丙烯酸酯聚合物溶液。在该聚合物溶液中加入 BCS(37.8g)并稀释至 6 质量%,通过在室温下搅拌 5 小时得到液晶取向剂 (F)。该聚合物的数均分子量为 16000,重均分子量为 39000。

[0324] 此外,在 10.0g 的液晶取向剂 (F) 中添加 30mg(相对于固形成分为 5 质量%)的聚合性化合物 RM1,在室温下 3 时间搅拌使其溶解,制备液晶取向剂 (F1)。

[0325] <液晶晶胞的制作 2>

[0326] (实施例 3)

[0327] 使用合成例 3 中得到的液晶取向剂 (C1),按照如下所示的步骤进行液晶晶胞的制造。基板为 30mm×40mm 大小、厚度 0.7mm 的玻璃基板,使用配置了将 ITO 膜图案化而形成的、篦齿状的像素电极的基板。像素电极具有排列多个中央部分弯曲的、“<”字形状的电极元件而构成的篦齿状的形状。各电极元件的短边方向宽度为 10 μm,电极元件间的间隔为 20 μm。形成各像素的像素电极由排列多个中央部分弯曲的、“<”字形状的电极元件而构成,所以各像素的形状不是长方形状,而是具有与电极元件同样地中央部分弯曲的、像粗的“<”字的形状。于是,各像素以其中央的弯曲部分为界被上下分割,具有弯曲部分的上侧的第 1 区域和下侧的第 2 区域。对各像素的第 1 区域和第 2 区域进行比较时,发现构成它们的像素电极的电极元件的形成方向是不同的。即、将后述的液晶取向膜的取向处理方向作为基准的情况下,像素的第 1 区域中,像素电极的电极元件以呈 +15° 的角度(顺时针方向)的方式形成,像素的第 2 区域中,像素电极的电极元件以呈 -15° 的角度(顺时针方

向)的方式形成。即、各像素的第1区域和第2区域中,以由像素电极和对置电极之间的电压施加而激起的液晶在基板面内的旋转动作(平面内切换)的方向为彼此相反的方向的方式构成。将合成例3得到的液晶取向剂(C1)旋涂于准备好的上述带电极的基板。接着,在80℃的热板上干燥90秒后,在160℃的热风循环式炉内烧成30分钟,形成膜厚100nm的液晶取向膜。然后,隔着偏振板向涂膜面照射313nm的偏振紫外线50mJ/cm²(1次照射),得到带液晶取向膜的基板。此外,在作为相向基板的未形成有电极的具有高度为4μm的柱状间隔物的玻璃基板上也使用液晶取向剂(C1)同样形成涂膜,实施取向处理。在一侧基板的液晶取向膜上印刷密封剂(协立化学株式会社制XN-1500T)。接着,将另一侧的基板以使液晶取向膜的相对取向方向为0°的条件进行贴合后,固化密封剂,制得空晶胞。对该空晶胞利用减压注入法注入液晶MLC-2041(默克股份公司制),密封注入口,得到具备IPS(In-Plane Switching)模式液晶显示元件(横向电场驱动方式的液晶显示元件)结构的液晶晶胞。

[0328] 制造液晶晶胞后,用120℃的烘箱进行60分钟的再取向处理。之后,使液晶晶胞的像素电极和对置电极之间处于短路状态,向液晶晶胞照射通过365nm带通滤波器的紫外线20J/cm²(2次照射)。

[0329] (残影评价2)

[0330] 将实施例3所准备的IPS模式用液晶晶胞设置在以偏光轴正交的方式配置的两块偏光板之间,在未施加电压的状态下使背光源发光,以使透射光的亮度达到最小的条件调整了液晶晶胞的配置角度。接着,将从像素的第2区域达到最暗的角度起到第1区域达到最暗的角度为止使液晶晶胞旋转时的旋转角度作为初期取向方位角算出。接着,在60℃烘箱中,以频率30Hz施加168小时的16V_{pp}的交流电压。然后,使液晶晶胞的像素电极和对置电极之间处于短路状态,在该状态下于室温放置1小时。放置后,以相同方式测定取向方位角,将交流驱动前后的取向方位角的差作为角度Δ(deg.)算出。残影评价结果示于表2。

[0331] (实施例4)

[0332] 除了使用液晶取向剂(C2)代替液晶取向剂(C1)以外,以与实施例3相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0333] (实施例5)

[0334] 除了使用液晶取向剂(C3)代替液晶取向剂(C1)以外,以与实施例3相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0335] (实施例6)

[0336] 除了使用液晶取向剂(D1)代替液晶取向剂(C1),将偏振紫外线的照射量设为500mJ/cm²以外,以与实施例3相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0337] (实施例7)

[0338] 除了使用液晶取向剂(E1)代替液晶取向剂(C1)以外,以与实施例3相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0339] (实施例8)

[0340] 除了使用液晶取向剂(F1)代替液晶取向剂(C1),将偏振紫外线的照射量设为500mJ/cm²以外,以与实施例3相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0341] (实施例9)

[0342] 除了使用液晶取向剂(C)代替液晶取向剂(C1)以外,以与实施例3相同的步骤制

造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0343] (比较例 4)

[0344] 除了使用液晶取向剂 (C) 代替液晶取向剂 (C1),不进行 2 次照射以外,以与实施例 3 相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0345] (比较例 5)

[0346] 除了使用液晶取向剂 (D) 代替液晶取向剂 (C1),将偏振紫外线的照射量设为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$,不进行 2 次照射以外,以与实施例 3 相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0347] (比较例 6)

[0348] 除了使用液晶取向剂 (E) 代替液晶取向剂 (C1),不进行 2 次照射以外,以与实施例 3 相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0349] (比较例 7)

[0350] 除了使用液晶取向剂 (F) 代替液晶取向剂 (C1),将偏振紫外线的照射量设为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$,不进行 2 次照射以外,以与实施例 3 相同的步骤制造液晶晶胞后,进行残影评价。

[0351] [表 2]

[0352]

	液晶取向剂	聚合性化合物 5 重量%	1次照射 (313nm)	2次照射 (365nm)	角度 Δ (deg.)
实施例 3	C1	RM1	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.1
实施例 4	C2	RM2	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.1
实施例 5	C3	RM3	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.2
实施例 6	D1	RM1	$500\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.0
实施例 7	E1	RM1	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.1
实施例 8	F1	RM1	$500\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.0
实施例 9	C	无	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	$20\text{J}/\text{cm}^2$	0.7
比较例 4	C	无	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	无	3.2
比较例 5	D	无	$500\text{mJ}/\text{cm}^2$	无	1.6
比较例 6	E	无	$50\text{mJ}/\text{cm}^2$	无	4.5
比较例 7	F	无	$500\text{mJ}/\text{cm}^2$	无	1.2

[0353] 由表 2 的结果确认,没有添加聚合性化合物的比较例 4~7 中的任一个在 AC 驱动后取向方位角大幅偏离,但添加了聚合性化合物并且在液晶晶胞制造后进行 UV 照射(2 次照射)的实施例 3~8 即使在 AC 驱动后与比较例 4~7 相比,其取向方位角也几乎没有偏离。此外,可知含有在侧链上具有光聚合性基团的聚合物并且在液晶晶胞制造后进行 UV 照射(2 次照射)的实施例 9 与没有进行 2 次照射的比较例 4 相比,取向方位角的偏离小。其原因推测如下:实施例 3~9 通过 2 次照射在取向膜界面上聚合性化合物或聚合物的光聚合性基团发生聚合,将液晶取向膜表面固化,因此取向方位角的偏离非常小。

专利名称(译)	横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法		
公开(公告)号	CN104136976A	公开(公告)日	2014-11-05
申请号	CN201280070337.9	申请日	2012-12-21
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	万代淳彦 芦泽亮一 山之内洋一 南悟志		
发明人	万代淳彦 芦泽亮一 山之内洋一 南悟志		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10		
CPC分类号	G02F1/133788 C08L79/08 C08G73/1042 C08G73/1075 C08G73/1078		
代理人(译)	胡烨		
优先权	2011281552 2011-12-22 JP		
其他公开文献	CN104136976B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明是一种横向电场驱动用液晶显示元件的制造方法，其特征在于，包括在基板上涂布液晶取向剂形成液晶取向膜并实施取向处理后，介由液晶将形成了该液晶取向膜的一对基板按照使上述液晶取向膜相对的条件对向配置，制作液晶晶胞，然后对该液晶晶胞进行光照射，使液晶中和/或液晶取向膜中的光聚合性基团进行反应的工序。

