



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105849629 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201480066947.0

(22)申请日 2014.10.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105849629 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(30)优先权数据
2013-210499 2013.10.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/076726 2014.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/053233 JA 2015.04.16

(73)专利权人 日产化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 芦泽亮一 后藤耕平 南悟志
森内正人 川野勇太

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

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

(56)对比文件
CN 101271213 A, 2008.09.24,
CN 103080152 A, 2013.05.01,
CN 1367403 A, 2002.09.04,
US 2010103358 A1, 2010.04.29,
审查员 桑青

权利要求书3页 说明书39页

(54)发明名称

液晶表示元件和液晶表示元件的制造方法

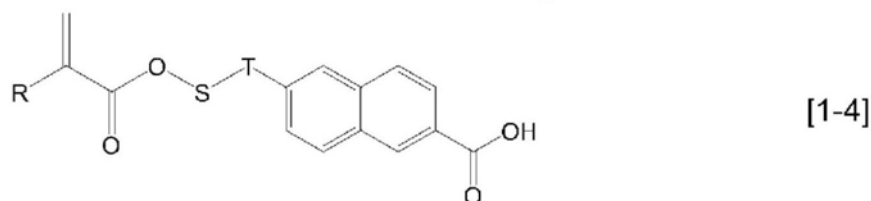
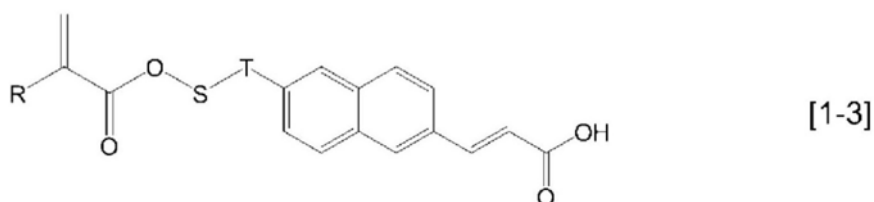
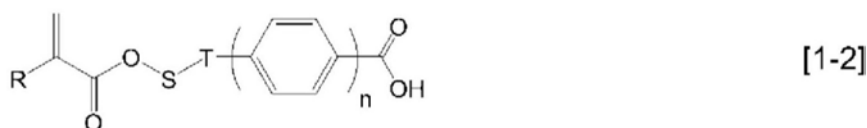
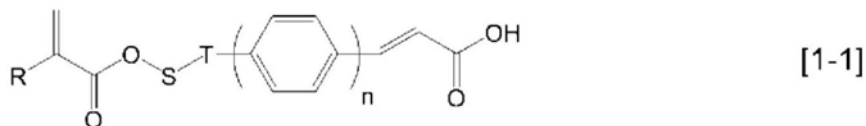
(57)摘要

一种液晶表示元件,其具备:彼此相对的一对基板、基板之间夹持的液晶层、至少一个基板的液晶层侧的液晶取向膜,所述液晶取向膜由含有聚合物的液晶取向剂得到,液晶层由含有聚合性化合物和液晶的液晶组合物形成,聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团的附近的至少1个以上的芳香环,官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

1. 一种液晶表示元件,其特征在于,其具备:彼此相对的一对基板、所述基板之间夹持的液晶层、以及至少一个所述基板的液晶层侧的液晶取向膜,所述液晶取向膜由含有聚合物的液晶取向剂得到,

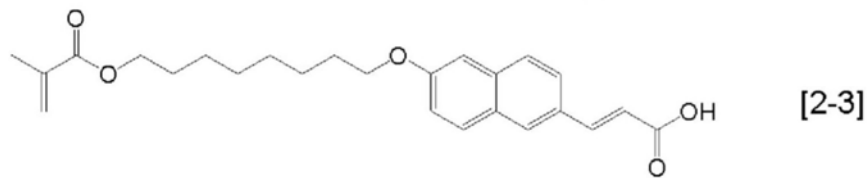
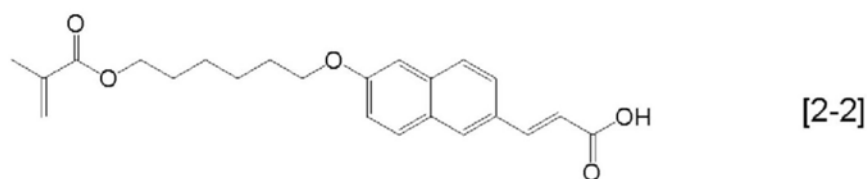
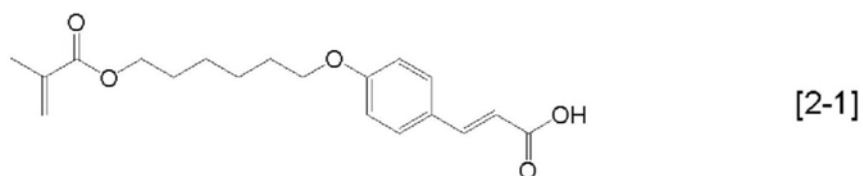
所述液晶层由含有聚合性化合物和液晶的液晶组合物形成,

所述聚合性化合物为选自下述式[1-1]~[1-4]中的至少1种:



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

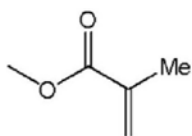
2. 根据权利要求1所述的液晶表示元件,其特征在于,所述聚合性化合物为选自下述式[2-1]~[2-3]中的至少1种:



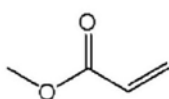
3. 根据权利要求1所述的液晶表示元件,其特征在于,所述聚合物的侧链具有使液晶垂直取向的基团。

4. 根据权利要求3所述的液晶表示元件,其特征在于,所述聚合物的侧链还具有光聚合性基团。

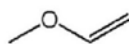
5. 根据权利要求4所述的液晶表示元件,其特征在于,所述光聚合性基团为选自下述式[3-1]~[3-7]中的至少1种,



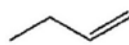
[3-1]



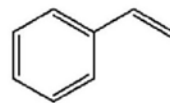
[3-2]



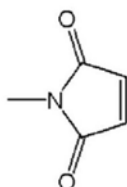
[3-3]



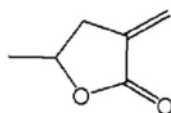
[3-4]



[3-5]



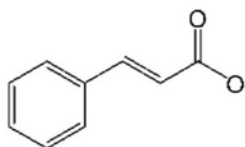
[3-6]



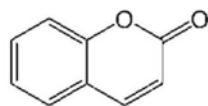
[3-7]

6. 根据权利要求1所述的液晶表示元件,其特征在于,所述聚合物具有光反应性基团。

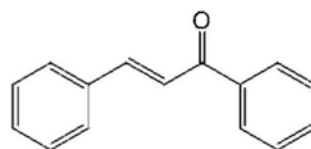
7. 根据权利要求6所述的液晶表示元件,其特征在于,所述光反应性基团为选自下述式[4-1]~[4-5]中的至少1种:



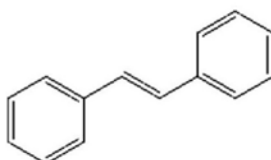
[4-1]



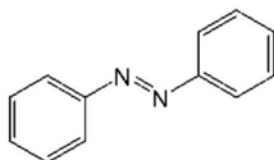
[4-2]



[4-3]



[4-4]



[4-5]

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的液晶表示元件,其特征在于,所述聚合物包含选自聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺中的至少1种、聚硅氧烷或聚(甲基)丙烯酸酯。

9. 根据权利要求3~5中任一项所述的液晶表示元件,其特征在于,其具备对所述液晶层边施加电压边照射紫外线而制作的液晶单元。

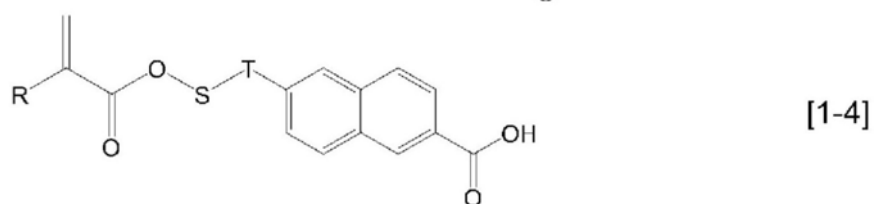
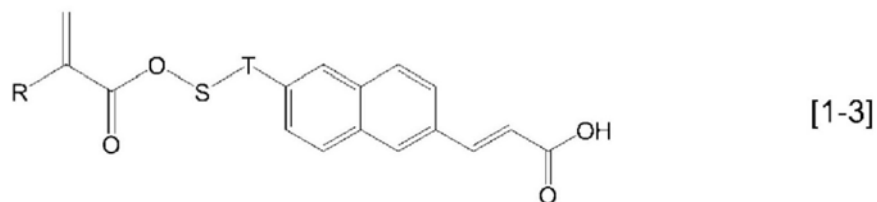
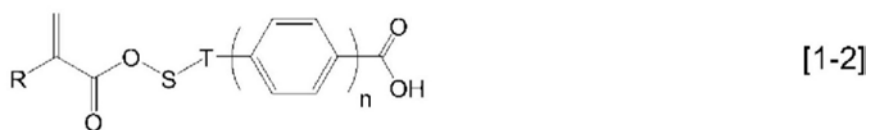
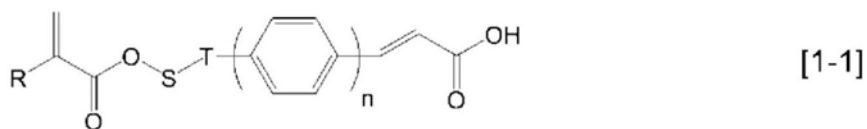
10. 根据权利要求6或权利要求7所述的液晶表示元件,其特征在于,其具备对所述液晶层照射偏振紫外线而制作的液晶单元。

11. 一种液晶表示元件的制造方法,其特征在于,在一对基板中的至少一个上,由含有聚合物的液晶取向剂形成液晶取向膜,

将所述一对基板以所述液晶取向膜朝向内侧的方式进行对向配置,

在所述基板之间夹持含有聚合性化合物和液晶的液晶组合物而形成液晶层,所述聚合

性化合物为选自下述式[1-1]～[1-4]中的至少1种：



T为醚键、酯键、酰胺键,S为碳原子数2～11的亚烷基,R为氢原子或甲基,n=1或2,对所述液晶层照射紫外线而使所述聚合性化合物进行聚合。

液晶表示元件和液晶表示元件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具备含有聚合性化合物的液晶材料的液晶表示元件、以及液晶表示元件的制造方法。

背景技术

[0002] 作为液晶电视、液晶显示器等中使用的液晶表示元件,已知有视野角特性优异的MVA (Multi-domain Vertical Alignment,多象限垂直取向)方式(例如参照专利文献1)。MVA方式中,通过在基板、表示用电极上形成用于控制液晶倾倒方向的突起、狭缝,使具有负的介电常数各向异性的液晶发生垂直取向。根据该MVA方式,即使不对液晶取向膜实施刷磨处理,也能够将施加电压时的液晶取向控制至不同的多种方位,由于自突起附近的液晶起依次发生倾斜,因此液晶的传播需要时间,存在响应速度降低的问题。

[0003] 作为改善该响应速度的技术,已知有PSA方式(Polymer sustained Alignment,聚合物稳定取向)。PSA方式中,向液晶中添加发生光聚合或热聚合的聚合性化合物,制作液晶单元后,一边施加电场一边在使液晶倾斜的状态下照射紫外线。由此,使聚合性化合物发生聚合或交联,使液晶沿着倾斜方向发生取向(例如参照专利文献2)。该PSA方式使液晶同时倾斜,因此,与MVA方式相比响应速度变快。进而,PSA方式不需要刷磨处理,因此,不会发生因刷磨处理而产生的液晶取向膜的表面划痕、产尘、机械外力和/或静电带来的影响等问题。

[0004] 另一方面,作为响应速度快且不实施刷磨处理的技术,已知有光取向法(例如参照专利文献3)。光取向法中,通过照射偏振紫外线,使液晶取向膜中含有的聚合物发生光分解反应、光二聚化反应等光反应,从而使液晶的取向方向进行固定。在对于液晶表示元件的高清晰化、高品质化的要求逐渐提高的情况下,这种光取向法被应用于横向电场驱动方式即IPS方式(In-Plane Switching,平面切换)、FFS方式(Fringe Field Switching,边界电场切换)的液晶表示元件(例如参照专利文献3)。另外,关于IPS方式,近年来为了进一步提高取向能力,开发了将其与PSA方式进行组合的方法。

[0005] 然而,PSA方式中,添加至液晶材料的聚合性化合物的溶解性低,存在未反应的聚合性化合物以杂质的形式残留在液晶材料中的问题。残留有未反应的聚合性化合物时,存在无法获得期望的光灵敏度、不会充分发挥出液晶取向能力的问题。另外,无法获得期望的光灵敏度时,还会出现产生残影的问题。为了进一步提高光灵敏度,想要使截止至紫外线的长波长侧为止均具有吸收时,需要延长聚合性化合物的共轭,产生如下问题:介晶结构变得更大,或者,因环结构等的刚直结构增加而导致其在液晶材料中的溶解性逐渐降低。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-097226号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2004-302061号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2013-080193号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于,鉴于这种情况,提供具有高灵敏度的取向固定化能力且抑制残影发生的液晶表示元件、以及液晶表示元件的制造方法。

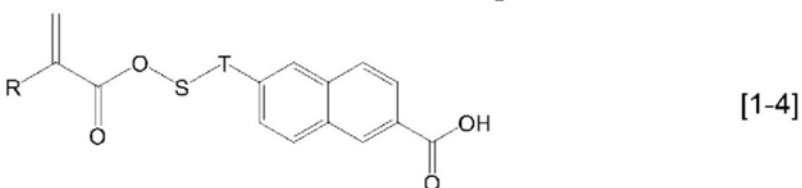
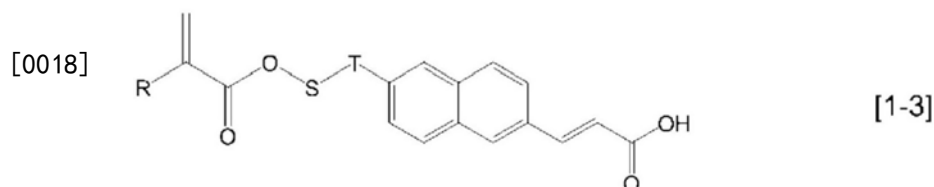
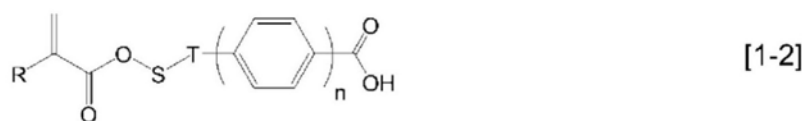
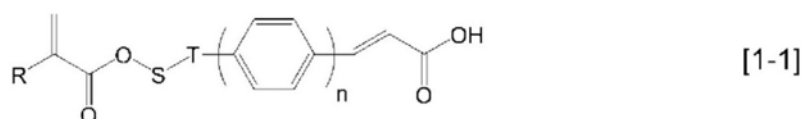
[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人进行了深入研究,结果发现:借助官能团在分子间形成介晶结构的聚合性化合物对于液晶具有高溶解性,从而完成了本发明。由此,本发明以下述技术方案作为主旨。

[0015] (1) 一种液晶表示元件,其特征在于,其具备:彼此相对的一对基板、前述基板之间夹持的液晶层、以及至少一个前述基板的液晶层侧的液晶取向膜,所述液晶取向膜由含有聚合物的液晶取向剂得到,前述液晶层由含有聚合性化合物和液晶的液晶组合物形成,前述聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及前述官能团的附近的至少个1以上的芳香环,前述官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

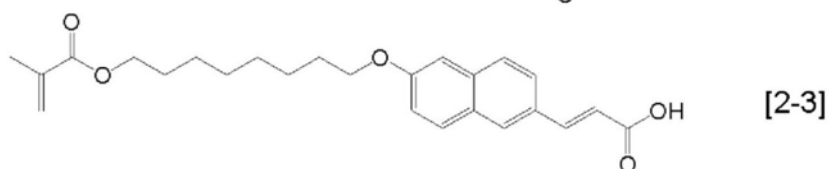
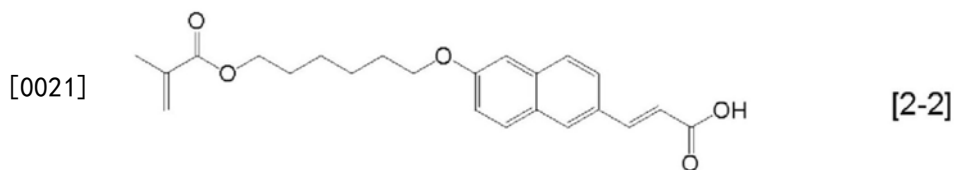
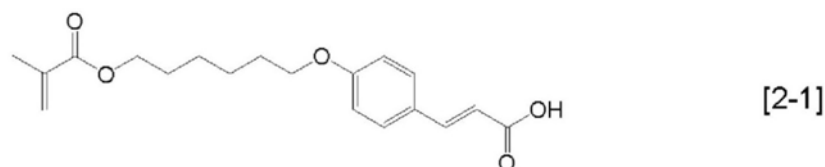
[0016] (2) 根据上述(1)所述的液晶表示元件,其特征在于,前述官能团为羧基。

[0017] (3) 根据上述(1)或(2)所述的液晶表示元件,其特征在于,前述聚合性化合物为选自下述式[1-1]~[1-4]中的至少1种。



[0019] (T为醚键、酯键、酰胺键,S为碳原子数2~11的亚烷基,R为氢原子或甲基,n=1或2)

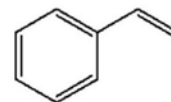
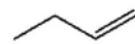
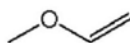
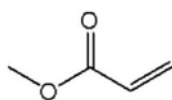
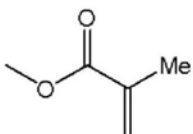
[0020] (4) 根据(1)~(3)中任一项所述的液晶表示元件,其特征在于,前述聚合性化合物为选自下述式[2-1]~[2-3]中的至少1种。



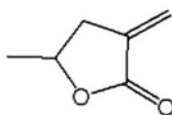
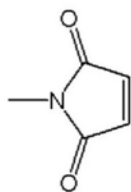
[0022] (5) 根据上述 (1) ~ (4) 中任一项所述的液晶表示元件, 其特征在于, 前述聚合物的侧链具有使液晶垂直取向的基团。

[0023] (6) 根据上述 (5) 所述的液晶表示元件, 其特征在于, 前述聚合物的侧链还具有光聚合性基团。

[0024] (7) 根据上述 (6) 所述的液晶表示元件, 其特征在于, 前述光聚合性基团为选自下述式 [3-1] ~ [3-7] 中的至少 1 种。



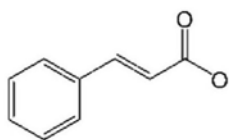
[0025]



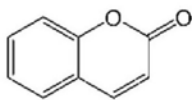
[0026] (式中, Me 表示甲基。)

[0027] (8) 根据上述 (1) ~ (4) 中任一项所述的液晶表示元件, 其特征在于, 前述聚合物具有光反应性基团。

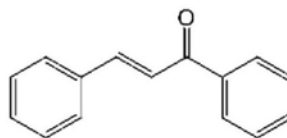
[0028] (9) 根据上述 (8) 所述的液晶表示元件, 其特征在于, 前述光反应性基团为选自下述式 [4-1] ~ [4-5] 中的至少 1 种。



[4-1]

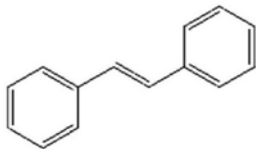


[4-2]

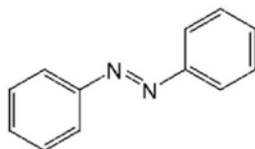


[4-3]

[0029]



[4-4]



[4-5]

[0030] (10) 根据上述 (1) ~ (9) 中任一项所述的液晶表示元件, 其特征在于, 前述聚合物包含选自聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺中的至少1种、聚硅氧烷或聚(甲基)丙烯酸酯。

[0031] (11) 根据上述 (5) ~ (7) 中任一项所述的液晶表示元件, 其特征在于, 其具备对前述液晶层边施加电压边照射紫外线而制作的液晶单元。

[0032] (12) 根据上述 (8) 或 (9) 所述的液晶表示元件, 其特征在于, 其具备对前述液晶层照射偏振紫外线而制作的液晶单元。

[0033] (13) 一种液晶表示元件的制造方法, 其特征在于, 在一对基板的至少一者上, 由含有聚合物的液晶取向剂形成液晶取向膜, 将前述一对基板以前述液晶取向膜朝向内侧的方式进行对向配置, 在所述基板之间夹持含有聚合性化合物和液晶的液晶组合物而形成液晶层, 所述聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、通过在分子间形成氢键而形成介晶结构的官能团、以及前述官能团的附近的至少1个以上的芳香环, 对前述液晶层照射紫外线而使前述聚合性化合物进行聚合。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明, 可实现具有高灵敏度的取向固定化能力且抑制残影发生的液晶表示元件、以及液晶表示元件的制造方法。

具体实施方式

[0036] 以下, 针对本发明进行详细说明。

[0037] 本发明是关于用具备液晶层的PSA方式进行驱动的液晶表示元件的发明, 所述液晶层由含有液晶和聚合性化合物的液晶组合物得到。

[0038] <聚合性化合物>

[0039] 用于制作液晶层的液晶组合物含有液晶和聚合性化合物。聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团的附近的至少1个以上的芳香环, 官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

[0040] 聚合性不饱和键合基团是指因热、紫外线等的刺激而有助于光聚合或光交联反应的烯属不饱和双键基团。具体而言, 可列举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基和异丙烯基、烯丙基、苯乙烯基、 α -亚甲基- γ -丁内酯基等自由基聚合性基团。

[0041] 另外, 本发明的氢键是指: 因官能团中的氢原子与邻接于该氢原子的电负性高的

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

[0042] 进而,形成氢键的官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。介晶结构是指用于表现出液晶性的刚直结构。通过借助这种氢键形成介晶结构、即形成刚直的结构,在液晶层的光灵敏度变高的同时,取向固定化能力也提高。

[0043] 需要说明的是,作为形成氢键的官能团,没有特别限定,可列举出羧基、羟基、胺基、酰胺基和酰亚胺基等。这些之中,鉴于形成二聚物的容易度,优选为羧基。

[0044] 另外,聚合性化合物具有的至少1个以上的芳香环是刚直的,因此,通过位于形成氢键的官能团的附近而与该官能团一同形成介晶结构。这些介晶结构疑似性地呈现巨大的介晶结构,因此共轭扩散,至长波长侧的紫外区域为止(例如至365nm为止)均具有吸收。因此,即使相对于长波长的紫外线照射,其灵敏度也变高,即使照射能量较弱的紫外线也能够实现取向固定化。作为芳香环,可列举出苯环、萘环和蒽环等烃芳香环;吡啶环、吡嗪环和吡咯环等杂芳香环。芳香环的数量没有特别限定,优选为1~4。需要说明的是,这些芳香环任选具有取代基。

[0045] 作为上述聚合性化合物的一例,可列举出具有羧基的上述式[1-1]~[1-4]、上述式[2-1]~[2-3]所示的聚合性化合物。羧基的氢原子与邻接于该氢原子的氧原子之间的电负性差异较大,因此,通过使用这些聚合性化合物,在分子间借助更强的氢键形成二聚物。这种聚合性化合物的分子非常小,因此,二聚物的各个分子也非常小。由此,聚合性化合物在溶剂中的溶解性进一步提高,液晶取向膜的光灵敏度变得更高。另外,上述式[1-1]~[1-4]、上述式[2-1]~[2-3]所示的聚合性化合物在羧基的附近具有与该羧基一同形成介晶结构的两个以上的芳香环。由此,液晶取向膜的光灵敏度进一步变得更高,取向固定化能力进一步提高。

[0046] 需要说明的是,关于添加至液晶中的聚合性化合物的添加比例,例如,聚合性化合物相对于液晶达到0.05~1.0质量%即可。需要说明的是,聚合性化合物可以添加至液晶取向剂,其添加比例相对于液晶取向剂优选为0.1~30(质量)%。

[0047] <液晶>

[0048] 液晶层由含有液晶和上述聚合性化合物的液晶组合物得到的。作为液晶,可以使用公知的向列液晶、近晶状液晶等各种液晶。向列液晶具有负的介电各向异性或者正的介电各向异性。作为具有负介电各向异性的向列液晶,可列举出例如二氰基苯系液晶、吡嗪系液晶、席夫碱系液晶、氧化偶氮系液晶、萘系液晶、联苯系液晶和苯基环己烷系液晶等。作为具有正介电各向异性的向列液晶,可列举出例如联苯系液晶、苯基环己烷系液晶、酯系液晶、三联苯系液晶、联苯基环己烷系液晶、嘧啶系液晶、二噁烷系液晶、双环辛烷系液晶、立方烷系液晶等。作为近晶状液晶,可列举出铁电性液晶和反铁电性液晶等。

[0049] <液晶取向剂>

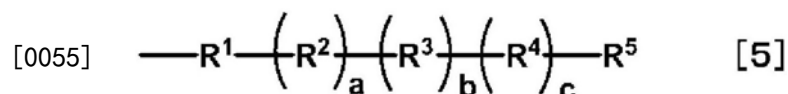
[0050] 液晶层在液晶取向膜上制作。用于制作液晶取向膜的液晶取向剂包含聚合物和用于溶解聚合物的溶剂。液晶取向剂被用于如下的液晶表示元件：1) 通过边对液晶单元施加电压边照射紫外线而制作的垂直取向方式、即纵向电场驱动方式的液晶表示元件；或者，2) 经由照射偏振紫外线（发生偏振的紫外线）的工序后，制作液晶单元，对该液晶单元照射紫外线而制作的IPS方式（In-Plane Switching）、FFS方式（Fringe Field Switching）等水平取向方式、即横向电场驱动方式的液晶表示元件。

[0051] 用于垂直取向方式的液晶表示元件时的液晶取向剂中，作为聚合物而含有在侧链具有使液晶垂直取向的基团的聚合物。另外，这些聚合物任选在侧链具有光反应性基团、光自由基产生基团。使用这些在侧链具有光反应性基团、光自由基产生基团的聚合物时，更容易通过照射紫外线而发生光聚合或光交联反应，取向固定化能力提高。

[0052] 用于水平取向方式的液晶表示元件时的液晶取向剂中，作为聚合物而任选具有光反应性基团。通过具有光反应性基团，因偏振紫外线的照射而发生光异构化反应等光反应，即使不进行刷磨处理也会对液晶取向膜赋予水平取向能力（所谓光取向）。以下，针对使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团和光反应性基团进行说明。

[0053] <使液晶垂直取向的基团>

[0054] 液晶表示元件为垂直取向方式时，液晶取向剂中含有的聚合物在其侧链具有使液晶垂直取向的基团。使液晶垂直取向的基团是指具备使液晶分子相对于基板垂直取向的能力的基团，只要具有该能力，则其结构没有特别限定。作为使液晶垂直取向的基团，可列举出直链的烷基、直链的氟烷基、末端具有烷基、氟烷基的环状基团、类固醇基等。作为具体例，可列举出下述式[5]所示的基团。



[0056] R^1 表示碳数2~6、优选2~4的亚烷基、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-，或者碳数1~3的亚烷基-醚基（-C-C-O-）。这些之中，从合成容易性的观点出发，优选为-O-、-COO-、-CONH-、或者碳数1~3的亚烷基-醚基。上述 R^2 、 R^3 、 R^4 分别独立地表示亚苯基或亚环烷基。从合成容易性和使液晶垂直取向的能力的观点出发，优选为表1所示的a、b、c、 R^2 、 R^3 和 R^4 的组合。

[0057] [表1]

[0058]

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

[0059] 上述 R^5 表示氢原子，碳数2~24、优选5~8的烷基或含氟烷基，芳香环、脂肪族环、杂环、或者包含它们的大环状基团。a、b和c中的至少一者为1时，作为 R^5 的结构，优选表示氢原子、碳数2~14的烷基或碳数2~14的含氟烷基，更优选表示氢原子，碳数2~12、优选2~10的烷基或含氟烷基。

[0060] 另外,a、b和c均为0时,作为R⁵的结构,优选为碳数12~22、优选12~20的烷基或含氟烷基,芳香环、脂肪族环、杂环、或者包含它们的大环状基团,更优选为碳数12~20、优选12~18的烷基或含氟烷基。

[0061] 需要说明的是,使液晶垂直取向的基团的侧链可以直接键合于聚合物的主链,另外,也可以借助适当的键合基团进行键合。像这样,向侧链导入使液晶垂直取向的基团的方法没有特别限定。

[0062] 另外,使液晶垂直取向的基团的存在量优选为能够使取向固定化的范围,为了进一步提高光灵敏度和取向固定化能力,在不影响其它特性的范围内,优选尽可能较多。

[0063] <光聚合性基团>

[0064] 液晶取向剂中含有的聚合物的侧链还可以具有光聚合性基团。光聚合性基团是因紫外线等光而发生聚合反应的基团,只要是例如因紫外线等光而发生聚合的基团(以下也称为光聚合基团)、发生光交联的基团(以下也称为光交联基团),就没有特别限定,优选使用选自上述式[3-1]~[3-7]所示的光聚合性基团中的至少1种。

[0065] 使用含有这种聚合物的液晶取向剂而得到的液晶取向膜中含有光聚合性基团。对液晶取向膜中含有光聚合性基团的液晶表示元件照射紫外线等光时,位于液晶取向膜与液晶接触一面的光聚合性基团、上述聚合性化合物的聚合性不饱和键合基团发生光聚合或光交联反应,位于液晶取向膜表面的液晶的取向可更有效地被固定。

[0066] 优选的是聚合物的侧链中导入的光聚合性基团(以下也称为光聚合性侧链)包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的侧链。

[0067] 这种光聚合性侧链可以直接键合于聚合物的主链,另外,也可以借助适当的键合基团进行键合。像这样,导入光聚合性侧链的方法没有特别限定。作为光聚合性侧链,可列举出例如下述式[6]所示的侧链。

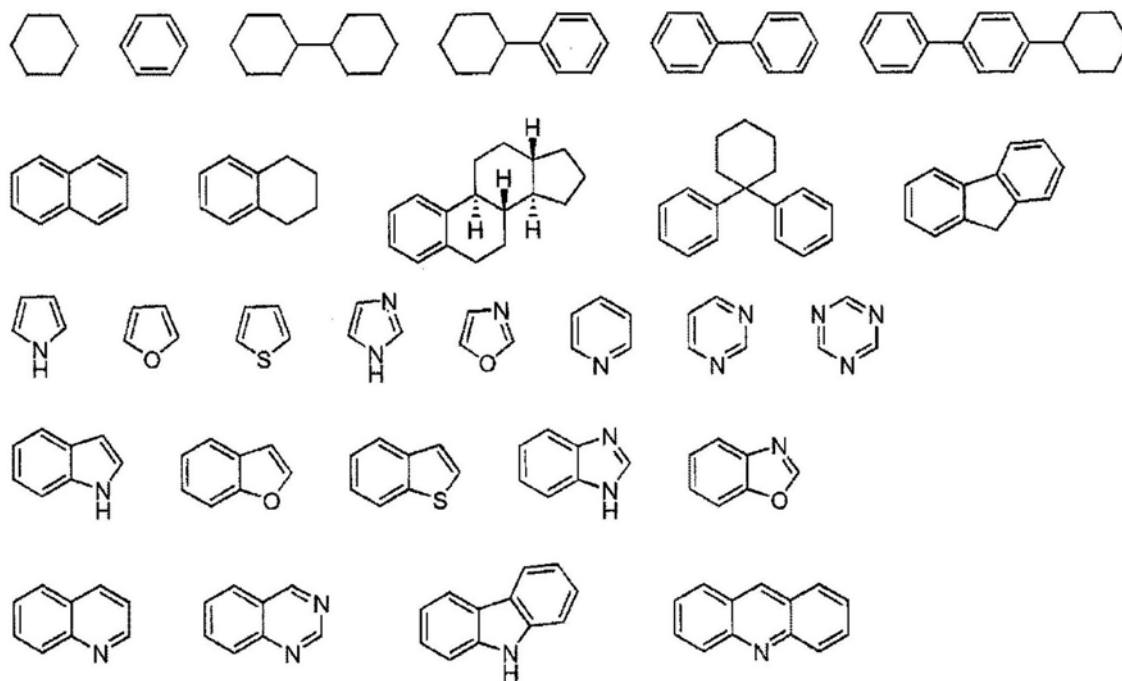
[0068] $-R^6-R^7-R^8$ [6]

[0069] 式[6]中,R⁶表示单键或-CH₂-、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、-CH₂O-、-N(CH₃)-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-中的任一者;R⁷表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基;亚烷基的-CH₂-可任意地置换成-CF₂-或-CH=CH-,在接下来列举的任意基团彼此不相邻的情况下,任选被这些基团置换:-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、-NH-、二价碳环、二价杂环。R⁸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。

[0070] 需要说明的是,上述式[6]中的R⁶可通过通常的有机合成方法来形成,但从合成容易性的观点出发,优选为-CH₂-、-O-、-COO-、-NHCO-、-NH-、-CH₂O-。

[0071] 另外,作为用于置换R⁷中的任意-CH₂-的二价碳环、二价杂环的碳环、杂环,具体而言可列举出下述那样的结构,但不限于此。

[0072]



[0073] 从光聚合性的观点出发, R^8 优选为甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基或 α -亚甲基- γ -丁内酯基。

[0074] 光聚合性侧链的存在量优选为通过照射紫外线等光而发生反应、形成共价键从而能够将取向固定的范围, 为了进一步提高光灵敏度和取向固定化能力, 在不影响其它特性的范围内, 优选尽可能较多。

[0075] <光反应性基团>

[0076] 通过对液晶表示元件照射偏振紫外线而制作的IPS方式、FFS方式等水平取向方式的情况下, 液晶取向剂中含有的聚合物优选通过利用偏振紫外线而导入了表现出液晶取向能力的光反应性基团。

[0077] 通过对由含有导入了光反应性基团的聚合物的液晶取向剂得到的液晶取向膜照射偏振紫外线, 光反应推进, 对与偏振方向相同的方向或垂直于偏振方向的方向赋予各向异性, 液晶发生取向。光反应中存在光二聚化、光异构化等。作为光反应性基团, 优选具有不饱和键、特别优选具有双键, 可列举出丙烯酰基、乙烯基、甲基丙烯酰基、蒽基、查尔酮基、香豆素基、茋基、马来酰亚胺基和肉桂酰基等。

[0078] 若列举出具体例, 作为推进光二聚化反应的结构, 可列举出上述式[4-1]~[4-3]所示的结构。另外, 作为推进光异构化反应的结构, 可列举出上述式[4-4]、[4-5]所示的结构。需要说明的是, 具有选自上述式[4-1]~[4-5]中的结构的光反应性基团是指: 从这些式[4-1]~[4-5]的结构中去除任意数量的H而得到的基团、上述式[4-1]中O为连接键的基团、这些结构与其它结构(例如亚烷基等)键合的基团。

[0079] 需要说明的是, 这种光反应性基团可以被导入至聚合物的主链, 也可以导入至侧链。像这样, 导入光反应性基团的方法没有特别限定。另外, 聚合物可以同时具有光反应性基团和上述使液晶垂直取向的基团。

[0080] 另外, 光反应性基团的存在量优选为发生光反应而能够固定取向的范围, 为了进

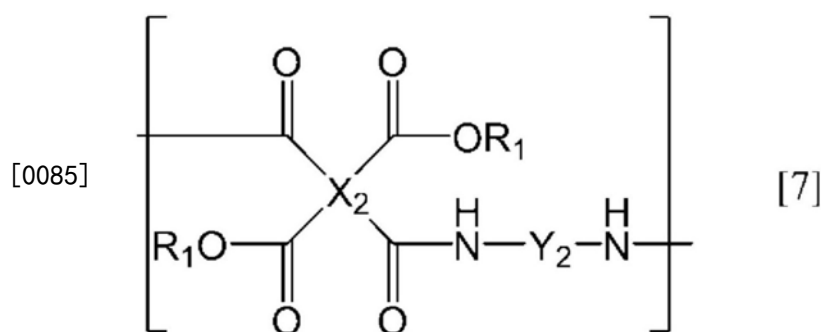
一步提高光灵敏度和取向固定化能力,在不影响其它特性的范围内,优选尽可能较多。

[0081] <聚合物>

[0082] 液晶取向剂中含有的聚合物除了使用聚酰亚胺前体、将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺之外,还优选使用聚硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯。此处,聚酰亚胺前体是指聚酰胺酸(也称为聚AMIC酸)、聚酰胺酸酯。另外,液晶取向剂中可以同时含有这些不同的聚合物,它们的含有比率可根据液晶表示元件的特性而做出各种选择。液晶取向剂中含有的聚合物的总量优选为0.1~20(质量)%。需要说明的是,液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体、聚酰亚胺、聚硅氧烷、聚(甲基)丙烯酸酯等聚合物需要能够溶解于液晶取向剂所含有的溶剂。以下,针对各聚合物进行说明。

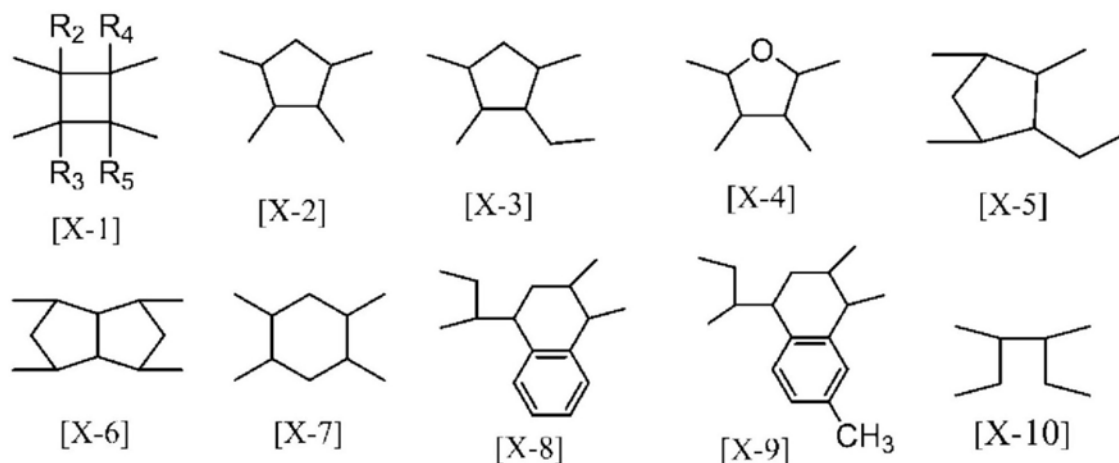
[0083] <聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺>

[0084] 液晶取向剂中含有的聚合物包含聚酰亚胺前体时,聚酰亚胺前体例如具有下述式[7]所示的重复单元(结构单元)。



[0086] 式[7]中,R₁为氢原子或碳数1~4的烷基。从通过加热而酰亚胺化的容易度的观点出发,特别优选为氢原子或甲基。X₂为四价有机基团,其结构没有特别限定。若列举出具体例,则可列举出下述式[X-1]~[X-43]。从液晶取向性的观点出发,X₂优选为[X-1]~[X-10]、[X-26]~[X-28]、[X-31]~[X-37]。

[0087]

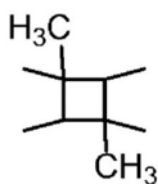


[0088] 式[X-1]中,R₂、R₃、R₄和R₅各自独立地为氢原子、卤原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、或者苯基。从液晶取向性的观点出发,R₂、R₃、R₄和R₅优选为氢原子、卤原子、甲基或乙基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为选自下述式[X1-1]~[X1-2]所示结构组成的组中的至少1种。

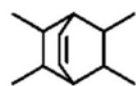
[0089]



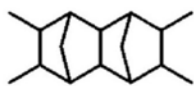
[X1-1]



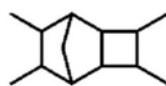
[X1-2]



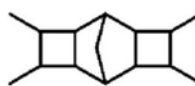
[X-11]



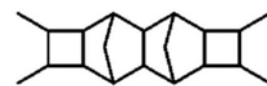
[X-12]



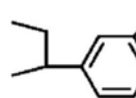
[X-13]



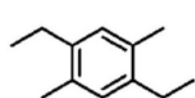
[X-14]



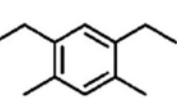
[X-15]



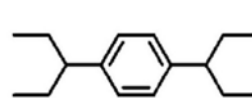
[X-16]



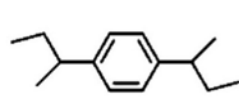
[X-17]



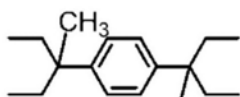
[X-18]



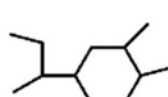
[X-19]



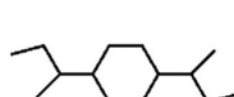
[X-20]



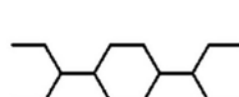
[X-21]



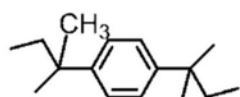
[X-22]



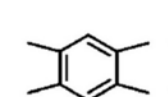
[X-23]



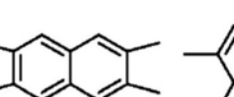
[X-24]



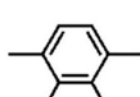
[X-25]



[X-26]

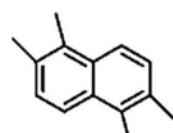


[X-27]

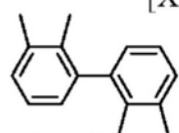


[X-28]

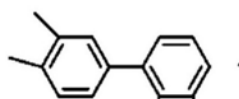
[0090]



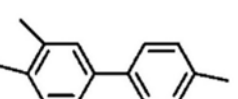
[X-29]



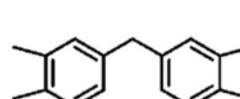
[X-30]



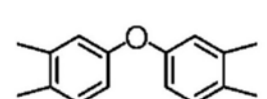
[X-31]



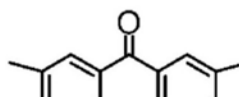
[X-32]



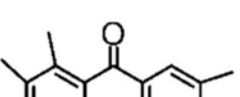
[X-33]



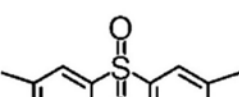
[X-34]



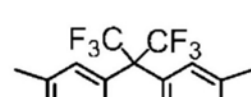
[X-35]



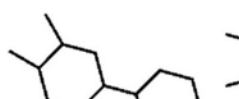
[X-36]



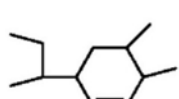
[X-37]



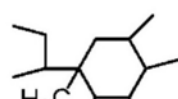
[X-38]



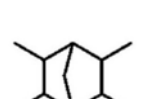
[X-39]



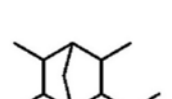
[X-40]



[X-41]



[X-42]

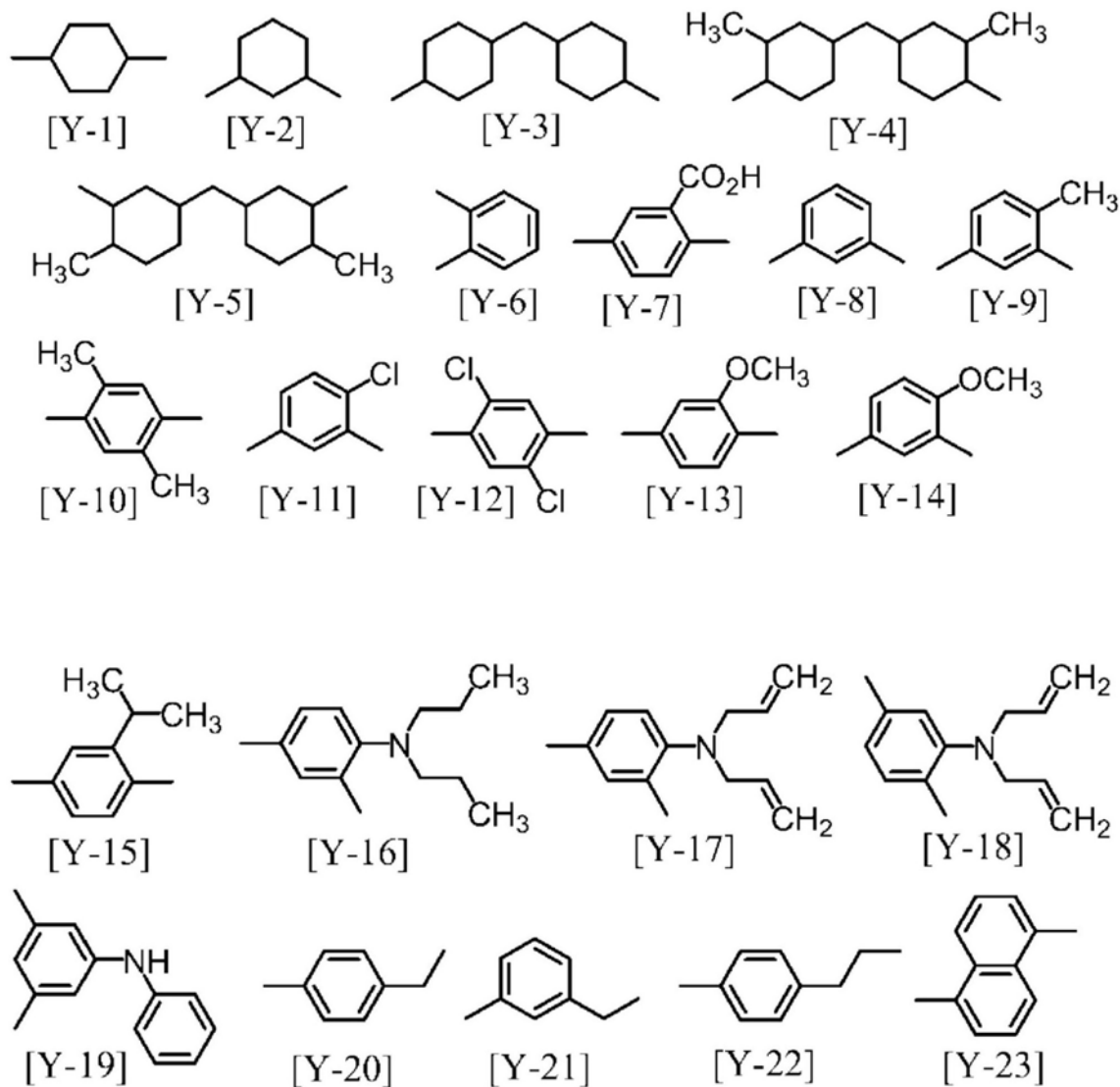


[X-43]

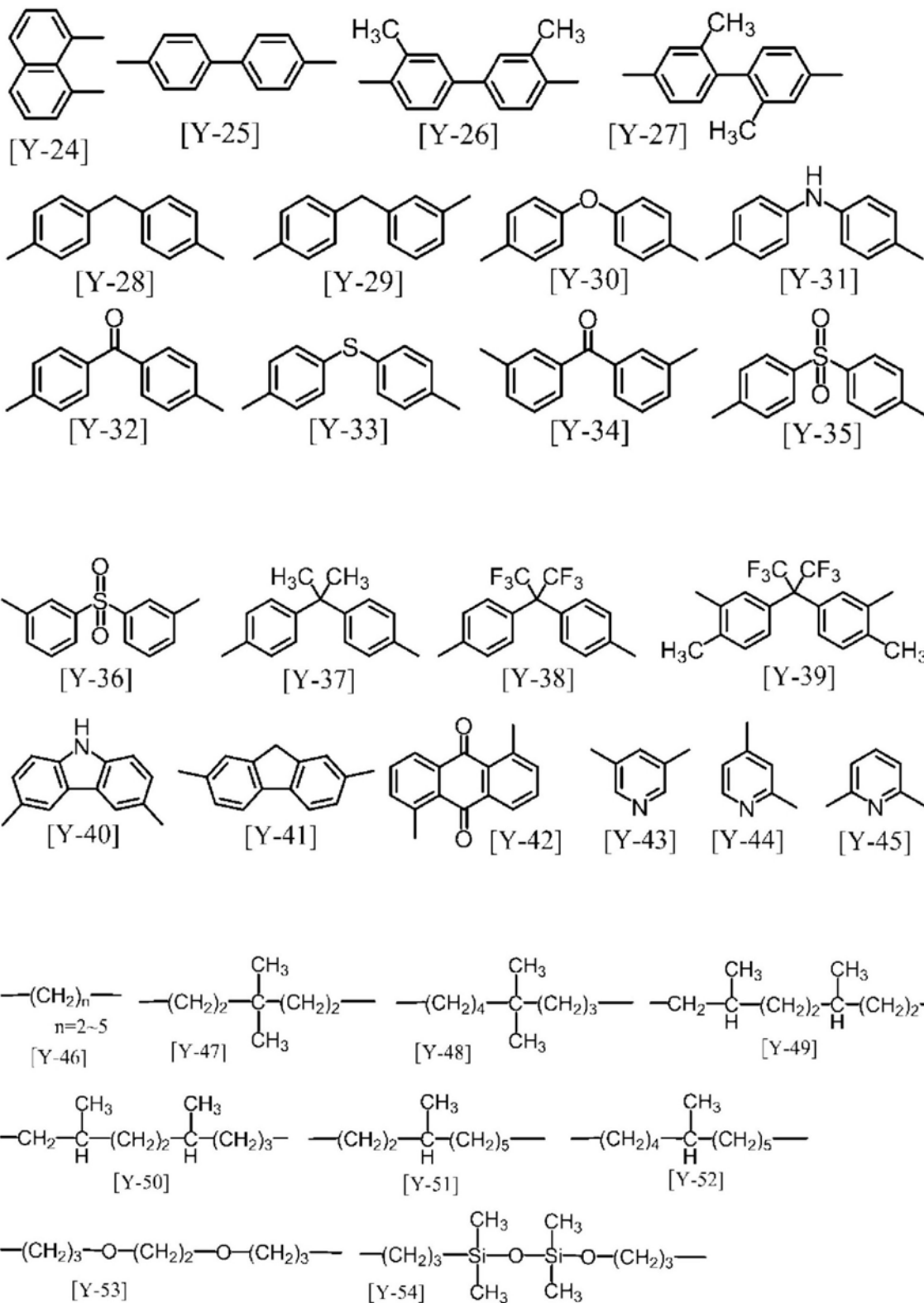
[0091] 将液晶取向剂用于通过照射偏振紫外线而制作的液晶表示元件时,作为X₂的优选结构,可列举出[X1-1]、[X1-2]、[X-2]、[X-3]、[X-5]、[X-6]、[X-7]、[X-8]、[X-9]、[X-10],特别优选为[X1-1]、[X1-2]和[X-6]。

[0092] 上述式[7]中,Y₂为二价有机基团,其结构没有特别限定。若列举出Y₂的具体例,则可列举出下述式[Y-1]~[Y-73]。

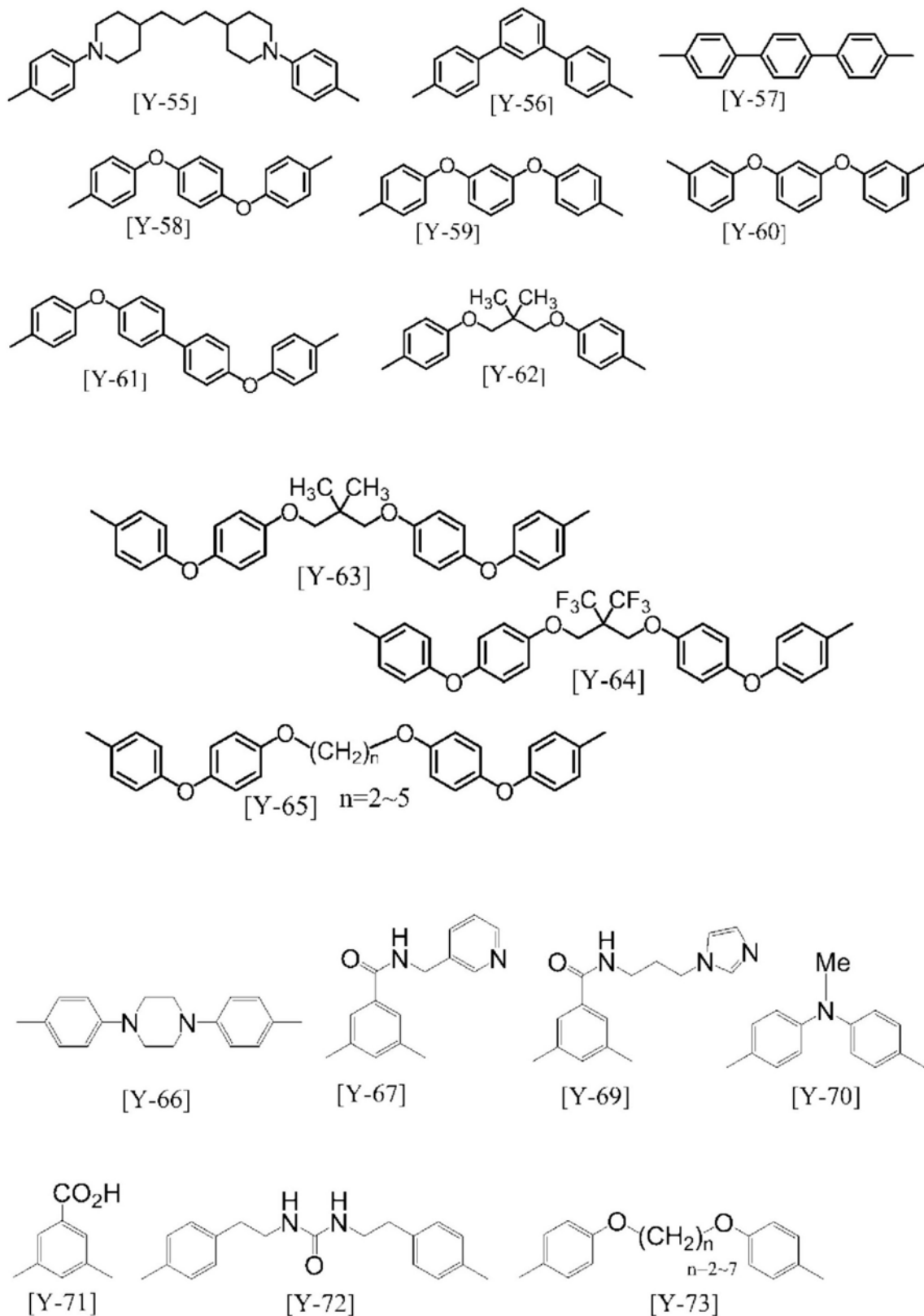
[0093]



[0094]



[0095]



[0096] (式中, Me表示甲基。)

[0097] 由于可期待提高聚酰亚胺前体、聚酰亚胺等在有机溶剂中的溶解性, 优选具有具备[Y-8]、[Y-20]、[Y-21]、[Y-22]、[Y-28]、[Y-29]或[Y-30]结构的结构单元。

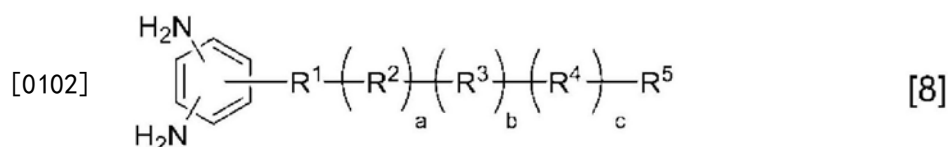
[0098] 液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体可通过二胺成分(例如, 后述具有使液晶垂直

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

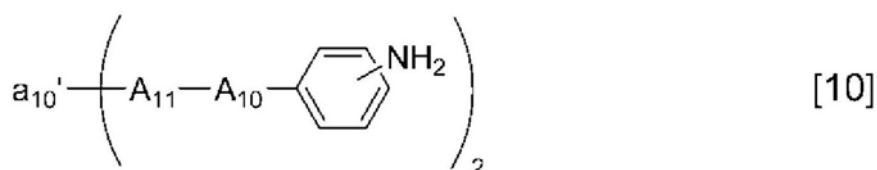
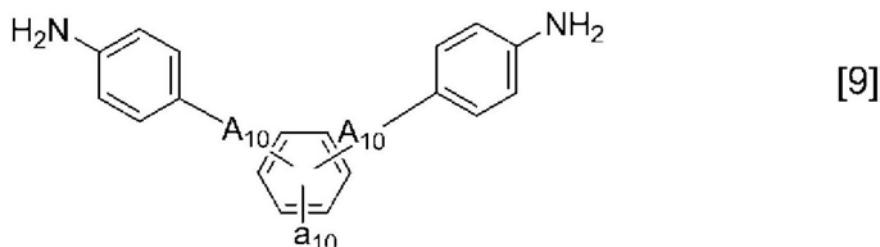
[0099] <具有使液晶垂直取向的侧链的二胺>

[0100] 液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,成为液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体的原料的二胺成分需要导入了使液晶垂直取向的侧链。

[0101] 作为具有使液晶垂直取向的侧链的二胺,可列举出:作为侧链而具有长链烷基、长链烷基的中途具有环结构和/或分枝结构的基团、类固醇基等烃基、这些基团的一部分或全部氢原子被氟原子取代的基团的二胺,例如具有上述式[5]所示侧链的二胺。更具体而言,可列举出例如具有氢原子任选被氟取代的碳数8~30的烃基等的二胺、下述式[8]~[11]所示的二胺,但不限于此。

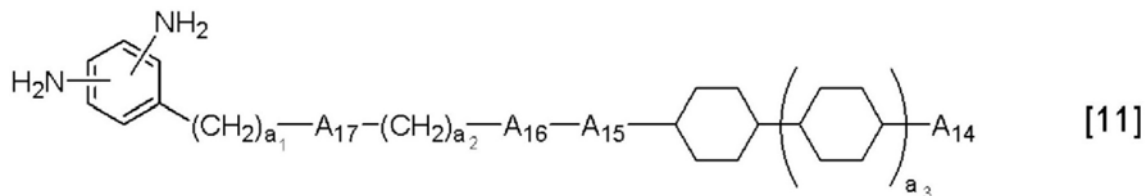


[0103] (式[8]中的a、b、c、R¹~R⁵的定义与上述式[5]相同。)



[0105] (式[9]和式[10]中,A₁₀表示-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CH₂-、-O-、-CO-或-NH-,A₁₁表示单键或亚苯基,a₁₀表示与上述式[5]所示的使液晶垂直取向的侧链相同的结构,a₁₀'表示从与上述式[5]所示的使液晶垂直取向的侧链相同的结构中去掉1个氢等元素而得到的结构即二价基团。)

[0106]

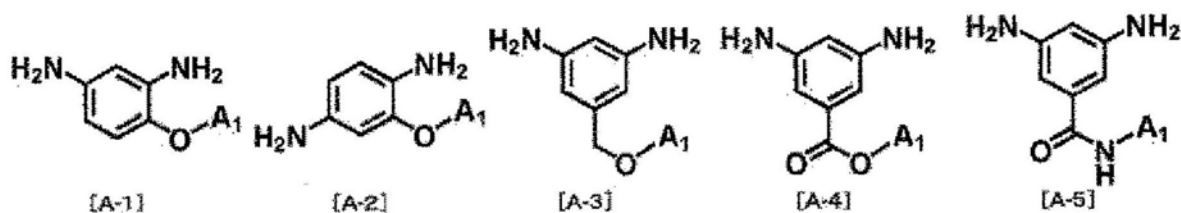


[0107] (式[11]中, A_{14} 为任选被氟原子取代的碳数3~20的烷基, A_{15} 为1,4-环亚己基或1,4-亚苯基, A_{16} 为氧原子或 $-COO-*$ (其中, 附带“*”的键与 A_{15} 进行键合), A_{17} 为氧原子或 $-COO-*$ (其中, 附带“*”的键与 $(CH_2)_{a_2}$ 进行键合。)。另外, a_1 为0或1的整数, a_2 为2~10的整数, a_3 为0或1的整数。)

[0108] 式[8]中的两个氨基($-NH_2$)的键合位置没有限定。具体而言, 相对于侧链的键合基团, 可列举出苯环上的2,3的位置、2,4的位置、2,5的位置、2,6的位置、3,4的位置、3,5的位置。其中, 从合成聚酰胺酸时的反应性的观点出发, 优选为2,4的位置、2,5的位置或3,5的位置。还考虑到合成二胺时的容易性时, 更优选为2,4的位置或3,5的位置。

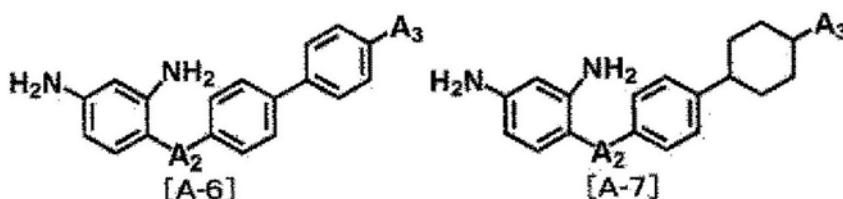
[0109] 作为式[8]的具体结构, 可例示出下述式[A-1]~式[A-24]所示的二胺, 但不限于此。

[0110]



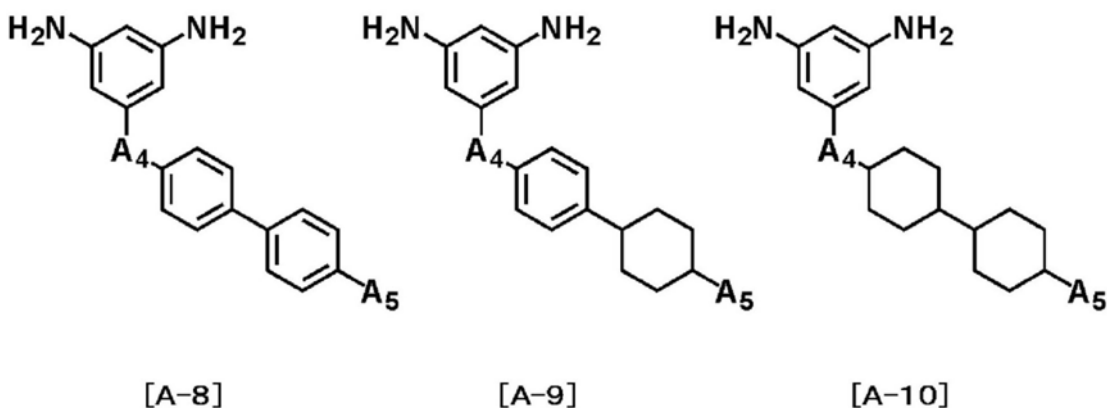
[0111] (式[A-1]~式[A-5]中, A_1 为碳数2~24的烷基或含氟烷基。)

[0112]



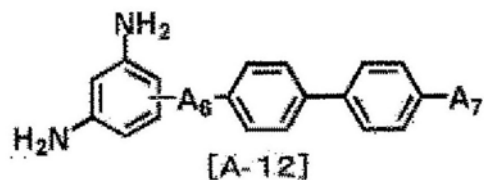
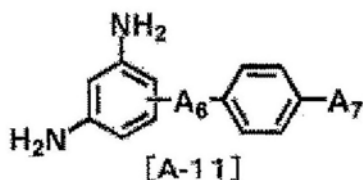
[0113] (式[A-6]和式[A-7]中, A_2 表示 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COOCH_2-$ 或 $-CH_2OCO-$, A_3 为碳数1~22的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

[0114]



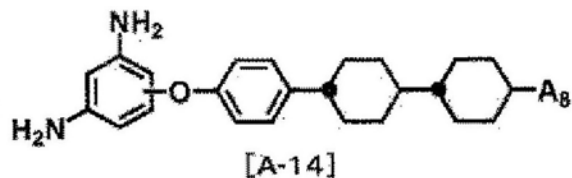
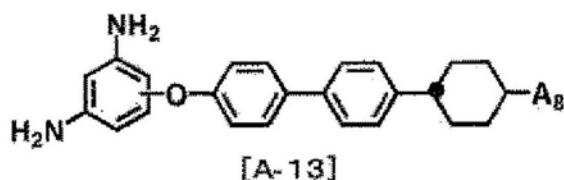
[0115] (式[A-8]~式[A-10]中, A_4 表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 或 $-CH_2-$, A_5 为碳数1~22的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧基。)

[0116]



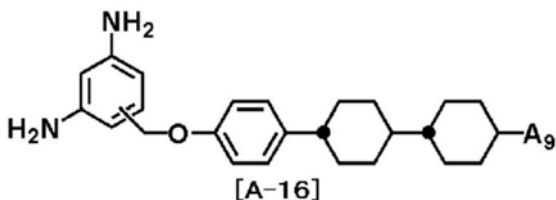
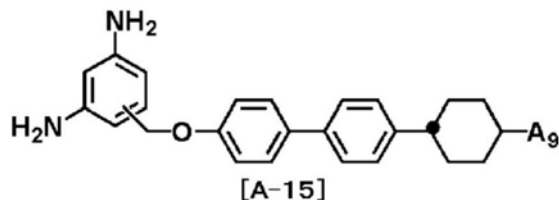
[0117] (式[A-11]和式[A-12]中, A_6 表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 或 $-NH-$, A_7 为氟基、氰基、三氟甲烷基、硝基、偶氮基、甲酰基、乙酰基、乙酰氧基或羟基。)

[0118]

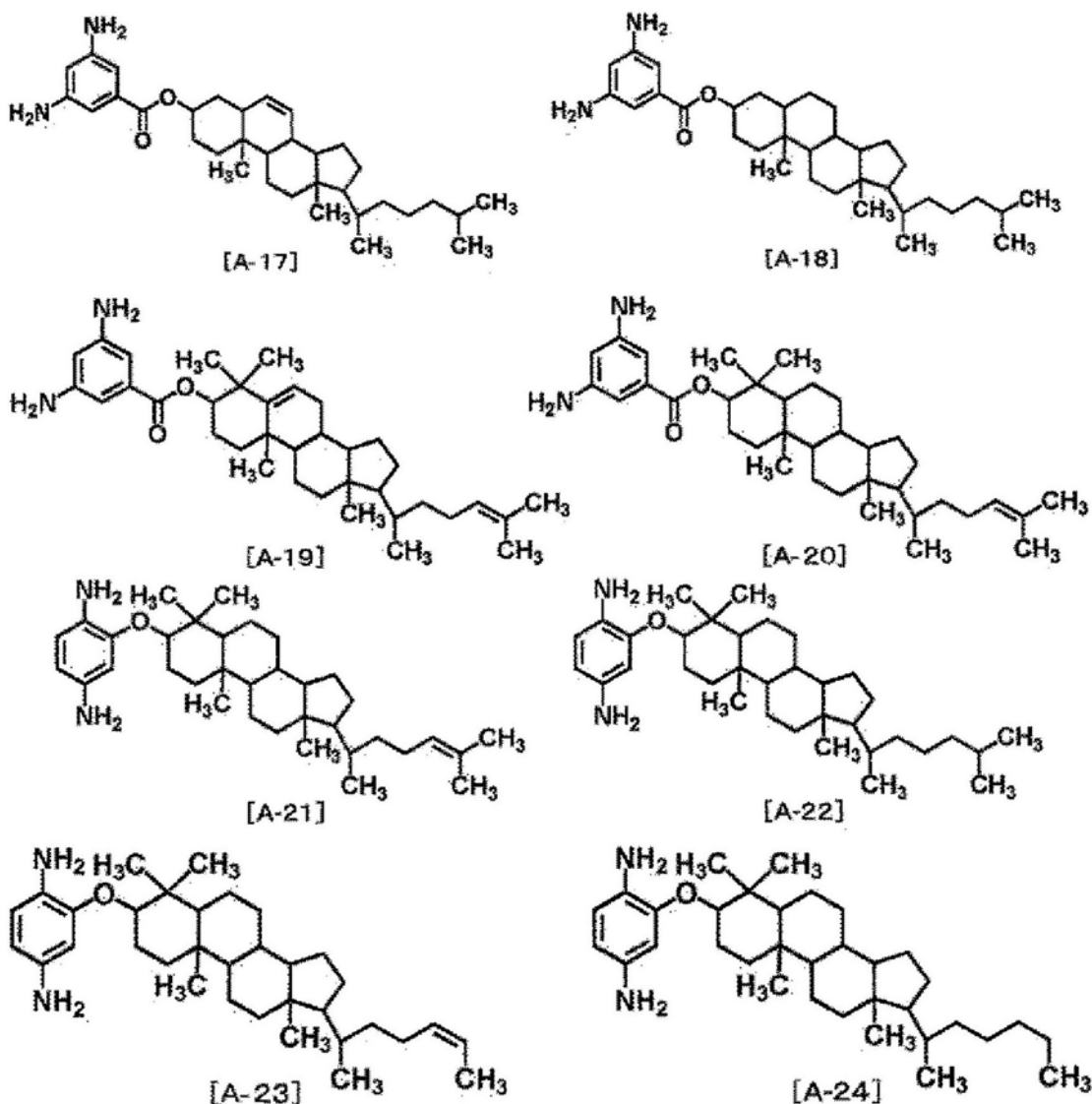


[0119] (式[A-13]和式[A-14]中, A_8 为碳数3~12的烷基, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体。)

[0120]

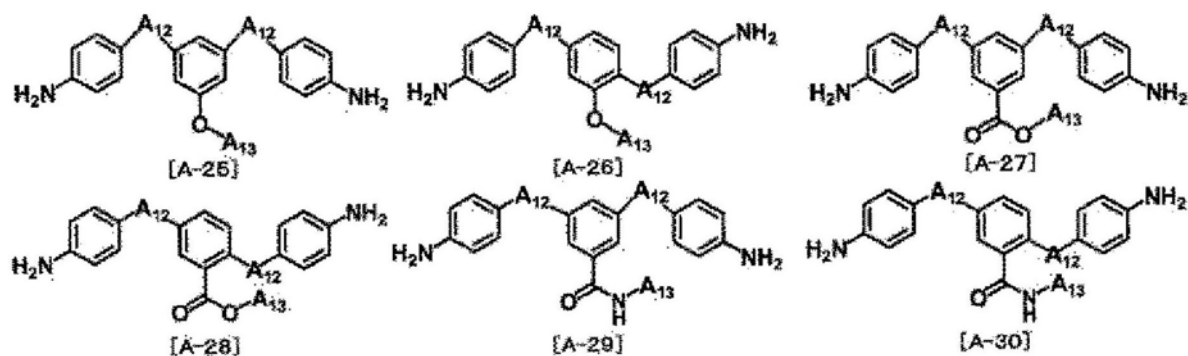


[0121] (式[A-15]和式[A-16]中, A_9 为碳数3~12的烷基, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体。)



[0123] 作为式[9]所示的二胺的具体例,可列举出下述式[A-25]~式[A-30]所示的二胺,但不限于此。

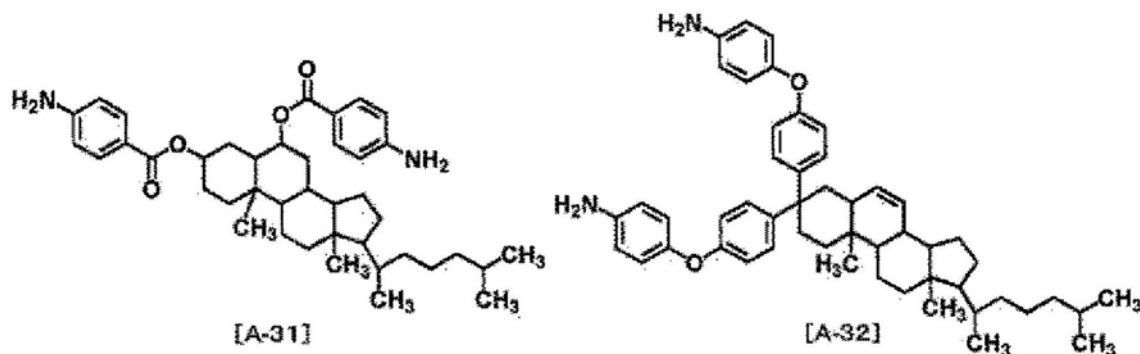
[0124]



[0125] (式[A-25]~式[A-30]中, A_{12} 表示 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-NH-$, A_{13} 表示碳数1~22的烷基或含氟烷基。)

[0126] 作为式[10]所示的二胺的具体例,可列举出下述式[A-31]~式[A-32]所示的二胺,但不限于此。

[0127]

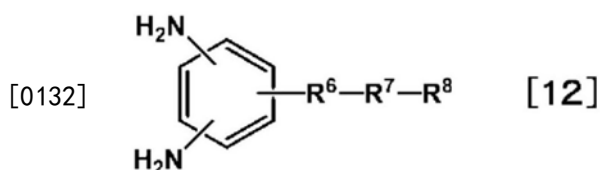


[0128] 其中,从使液晶垂直取向的能力、液晶的响应速度的观点出发,优选为[A-1]、[A-2]、[A-3]、[A-4]、[A-5]、[A-25]、[A-26]、[A-27]、[A-28]、[A-29]、[A-30]的二胺。

[0129] 上述二胺也可以根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性而使用1种或混合2种以上使用。

[0130] <具有光聚合性侧链的二胺>

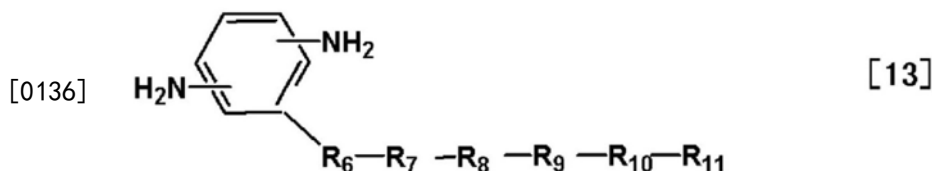
[0131] 液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,成为液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体的原料的二胺成分优选导入了光聚合性侧链。作为具有光聚合性侧链的二胺,可列举出:包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种、例如具有上述式[6]所示侧链的二胺。更具体而言,可列举出例如下述通式[12]所示的二胺,但不限于于此。



[0133] (式[12]中的 R^6 、 R^7 和 R^8 的定义与上述式[6]相同。)

[0134] 式[12]中的两个氨基($-NH_2$)的键合位置没有限定。具体而言,相对于侧链的键合基团,可列举出苯环上的2,3的位置、2,4的位置、2,5的位置、2,6的位置、3,4的位置、3,5的位置。其中,从合成聚酰胺酸时的反应性的观点出发,优选为2,4的位置、2,5的位置或3,5的位置。还考虑到合成二胺时的容易性时,更优选为2,4的位置或3,5的位置。

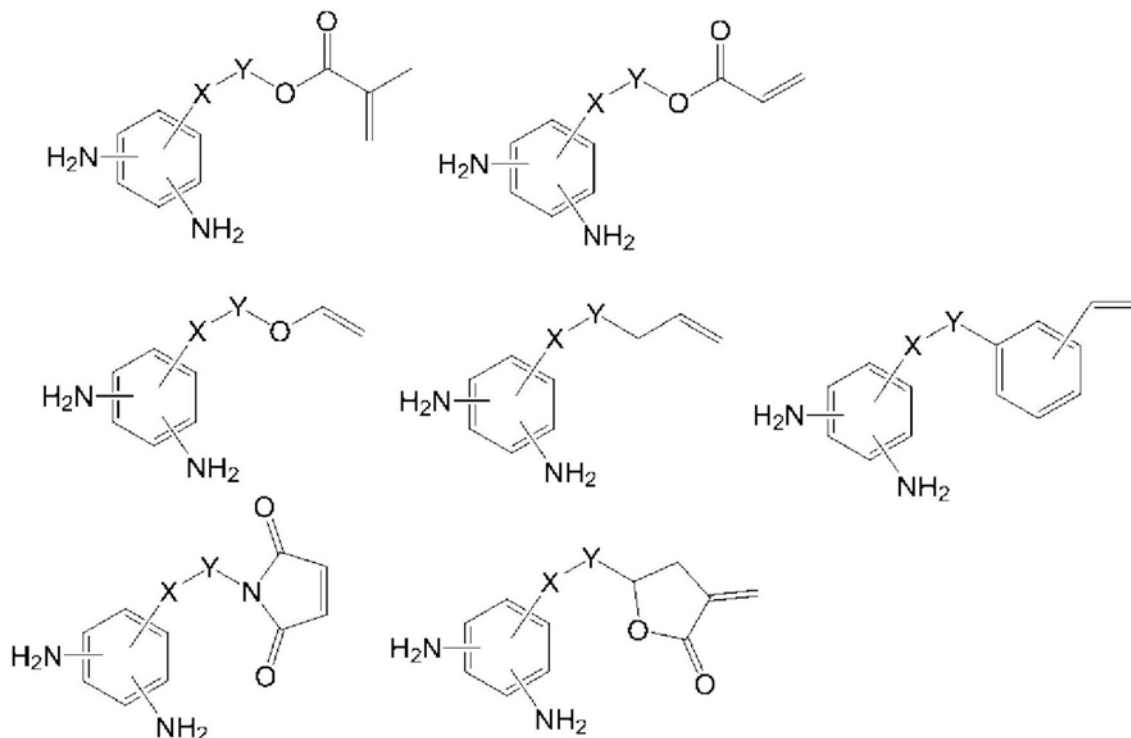
[0135] 作为具有包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的光聚合性侧链的二胺,具体而言,可列举出以下那样的化合物,但不限于于此。



[0137] (式中, R_6 表示选自 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 中的基团。 R_7 为由碳数1~碳数30形成的亚烷基、二价碳环或杂环,该亚烷基、二价碳环或杂环中的1个或多个氢原子任选被氟原子或有机基团取代。另外,在接下来列举的任意基团彼此不相邻的情况下, R_7 中的 $-CH_2-$ 任选被这些基团置换: $-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-CO-$ 。 R_8 表示 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、单键中的任一

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

[0138]



[0139] (X为单键或者选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 中的键合基团,Y表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。)

[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 -丁内酯基中的至少一种的光聚合性侧链的二胺也可根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、光灵敏度、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶表示元件时的液晶响应速度等而使用1种或混合2种以上使用。

[0141] 另外,这种具有包含选自甲基丙烯酰基、丙烯酰基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基和 α -亚甲基- γ -丁内酯基中的至少一种的光聚合性侧链的二胺优选以达到聚酰胺酸的合成中使用的二胺成分总量的10~70摩尔%的量的方式来使用,更优选为20~60摩尔%、特别优选为30~50摩尔%。

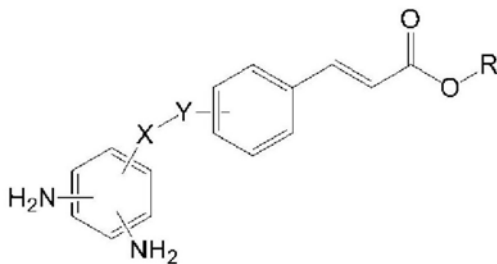
[0142] <具有光反应性基团的二胺>

[0143] 液晶取向剂被用于通过照射偏振紫外线而制作的水平取向方式的液晶表示元件时,成为液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体的原料的二胺成分优选导入了光反应性基团。

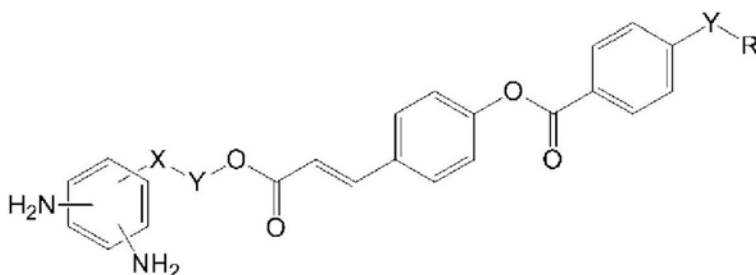
[0144] 使用通过照射偏振紫外线而推进光二聚化反应、光异构化反应并生成各向异性的取向处理方法时,可以将上述式[4-1]~[4-5]的结构导入至聚合物的主链或侧链。

[0145] 作为液晶取向剂中含有的聚合物而使用聚酰亚胺前体和将其进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺时,存在使用主链或侧链含有上述式[4-1]~[4-5]结构的四羧酸二酐或二胺

的方法,但从合成容易性的观点出发,优选使用侧链含有上述式[4-1]~[4-5]结构的二胺。需要说明的是,二胺的侧链是指从二胺的连结两个氨基的结构分枝出的结构。作为这种二胺的具体例,可列举出下述式所示的化合物,但不限于此。

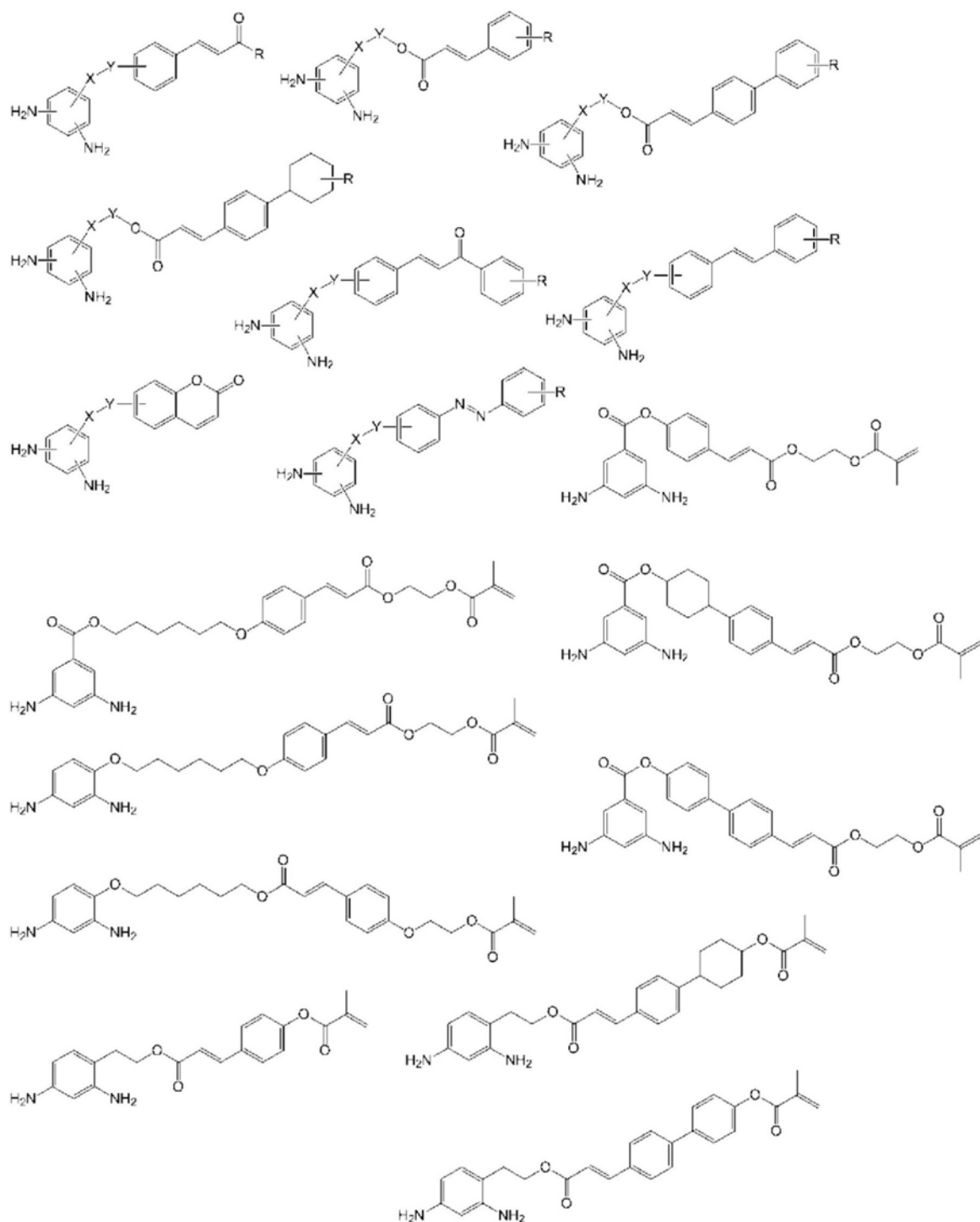


[0146]



[0147] (式中,X表示单键或者选自-O-、-COO-、-NHCO-、-NH-中的键合基团,Y表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基。R表示氢原子或者未取代或被氟原子取代的碳数1~5的烷基、或者烷基醚基。)

[0148]



[0149] (式中,X表示单键或者选自 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 中的键合基团,Y表示单键或者未取代或被氟原子取代的碳数1~20的亚烷基.R表示氢原子或者未取代或被氟原子取代的碳数1~5的烷基、或者烷基醚基。)

[0150] <四羧酸二酐>

[0151] 为了获得液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体即聚酰胺酸,要与二胺成分发生反应的四羧酸二酐没有特别限定。以下列举出其具体例。

[0152] 作为具有脂环式结构或脂肪族结构的四羧酸二酐,可列举出1,2,3,4-环丁烷四羧

酸二酐、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二酐、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二酐、三环[4.2.1.0^{2,5}]壬烷-3,4,7,8-四羧酸-3,4:7,8-二酐、六环[6.6.0.1^{2,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]十六烷-4,5,11,12-四羧酸-4,5:11,12-二酐、4-(2,5-二氧杂四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐等。

[0153] 进而,在上述具有脂环式结构或脂肪族结构的四羧酸二酐的基础上,使用芳香族四羧酸二酐时,液晶取向性提高且能够降低液晶单元的蓄积电荷,故而优选。作为芳香族四羧酸二酐,可列举出苯均四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4-二苯甲酮四羧酸二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐等。

[0154] 四羧酸二酐也可根据制成液晶取向膜时的液晶取向性、光灵敏度、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性而使用1种或者组合两种以上使用。

[0155] 为了获得液晶取向剂中含有的聚酰亚胺前体即聚酰胺酸酯,要与二胺成分发生反应的四羧酸二烷基酯没有特别限定。以下列举出其具体例。

[0156] 作为脂肪族四羧酸二酯的具体例,可列举出1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二烷基酯、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二烷基酯、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二烷基酯、1,2,4,5-环己烷四羧酸二烷基酯、3,4-二羧基-1-环己基琥珀酸二烷基酯、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二烷基酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸二烷基酯、双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二烷基酯、3,3',4,4'-二环己基四羧酸二烷基酯、2,3,5-三羧基环戊基醋酸二烷基酯、顺式-3,7-二丁基环辛-1,5-二烯-1,2,5,6-四羧酸二烷基酯、三环[4.2.1.0^{2,5}]壬烷-3,4,7,8-四羧酸-3,4:7,8-二烷基酯、六环[6.6.0.^{12,7}.0^{3,6}.1^{9,14}.0^{10,13}]十六烷-4,5,11,12-四羧酸-4,5:11,12-二烷基酯、4-(2,5-二氧杂四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸二烷基酯等。

[0157] 作为芳香族四羧酸二烷基酯,可列举出苯均四酸二烷基酯、3,3',4,4'-联苯四羧酸二烷基酯、2,2',3,3'-联苯四羧酸二烷基酯、2,3,3',4-联苯四羧酸二烷基酯、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二烷基酯、2,3,3',4-二苯甲酮四羧酸二烷基酯、双(3,4-二羧基苯基)醚二烷基酯、双(3,4-二羧基苯基)砜二烷基酯、1,2,5,6-萘四羧酸二烷基酯、2,3,6,7-萘四羧酸二烷基酯等。

[0158] <聚硅氧烷>

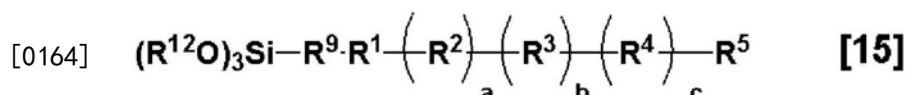
[0159] 液晶取向剂中含有的聚合物包含聚硅氧烷时,聚硅氧烷可通过使烷氧基硅烷成分在有机溶剂中发生反应(例如缩聚反应)来获得。烷氧基硅烷成分是指分子内具有1~4个烷氧基的烷氧基硅烷。例如,可通过使下述式[14]所示的烷氧基硅烷成分发生反应而得到聚硅氧烷。

[0160]
$$R^{11}Si(OR^{12})_3 \quad [14]$$

[0161] 式[14]中, R^{11} 表示1价有机基团, R^{12} 为碳数1~5、优选1~3的烷基。 R^{12} 更优选为甲基或乙基。

[0162] <具有垂直取向性侧链的烷氧基硅烷>

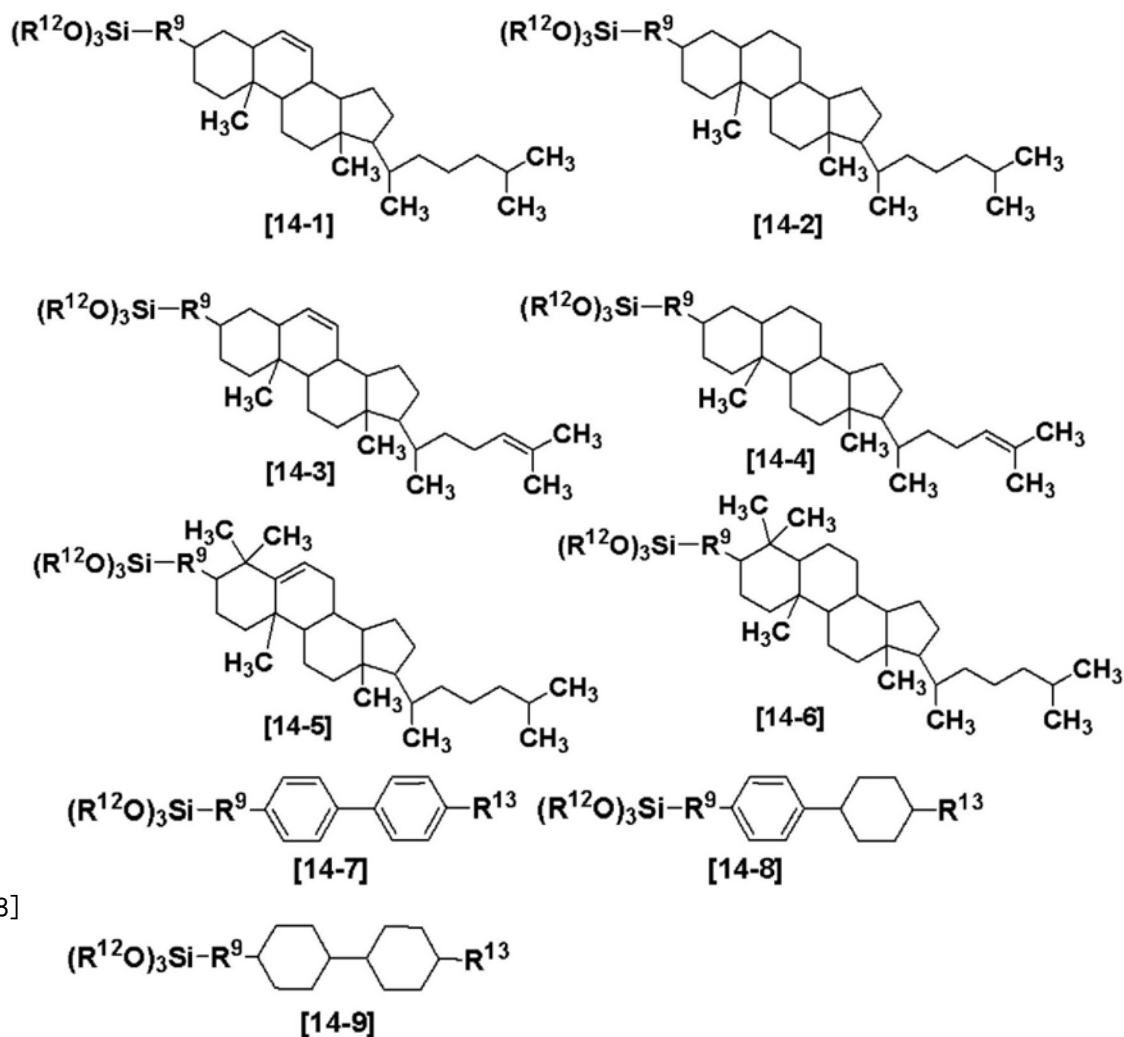
[0163] 作为具有使液晶垂直取向的侧链的烷氧基硅烷,可列举出:作为侧链而具有式[14]中的 R^{11} 为长链烷基、长链烷基的中途具有环结构和/或分枝结构的基团、类固醇基等烃基、这些基团的一部分或全部氢原子被氟原子取代的基团的烷氧基硅烷,例如具有上述式[5]所示侧链的二胺。更具体而言,可列举出例如具有氢原子任选被氟取代的碳数8~30的烃基等的二胺、下述式[15]所示的烷氧基硅烷,但不限于于此。



[0165] (式[15]中的a、b、c、 $R^1 \sim R^5$ 的定义与上述式[5]相同。式[15]中, R^9 表示单键或 $-(CH_2)_nO-$ (n为碳原子数0~5的烷基), R^{12} 表示碳数1~5、优选1~3的烷基。)

[0166] 此处,以下作为式[14]所示的具备垂直取向性侧链结构的烷氧基硅烷的具体例,可列举出式[14-1]~[14-13],但不限于于此。需要说明的是,下述式[14-1]~[14-13]中的 R^{12} 与式[14]中的 R^{12} 相同, R^9 与式[15]中的 R^9 相同。

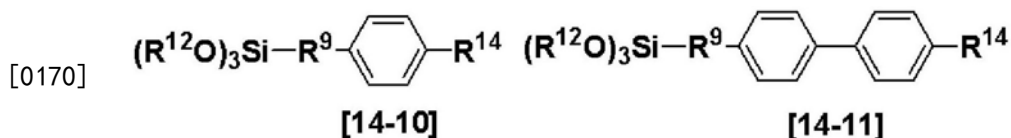
[0167]



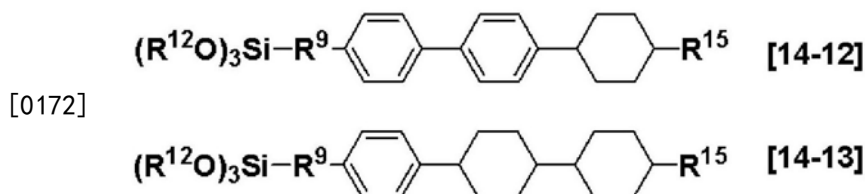
[0168]

[0169] (式[14-7]~式[14-9]中, R^{13} 为碳数1~22的烷基、烷氧基、含氟烷基或含氟烷氧

基。)



[0171] (式[14-10]和式[14-11]中, R^{14} 为氟基、氰基、三氟甲基、硝基、偶氮基、甲酰基、乙酰基、乙酰氧基或羟基。)



[0173] (式[14-12]和式[14-13]中, R^{15} 为碳数3~12的烷基, 1,4-环亚己基的顺-反异构分别为反式异构体。)

[0174] 式[14]所示的烷氧基硅烷可根据制成硅氧烷聚合物(聚硅氧烷)时在溶剂中的溶解性、制成液晶取向膜时的液晶取向性、光灵敏度、预倾角、电压保持特性、蓄积电荷等特性、制成液晶表示元件时的液晶响应速度等而使用1种或混合2种以上使用。另外,也可以与含有碳数10~18的长链烷基的烷氧基硅烷进行组合使用。

[0175] 像这样,式[14]所示的烷氧基硅烷可通过例如日本特开昭61-286393号公报中记载的公知方法来制造。

[0176] <具有光聚合性侧链的烷氧基硅烷>

[0177] 另外,作为用于获得聚硅氧烷的烷氧基硅烷成分,也可以使用例如下述式[16]所示那样的具有光聚合性基团的烷氧基硅烷。

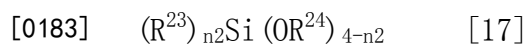


[0179] 式[16]中, R^{21} 是氢原子被丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基、甲基丙烯酰氧基或苯乙烯基取代的烷基。被取代的氢原子为1个以上,优选为1个。烷基的碳数优选为1~30,更优选为1~20。进一步优选为1~10。 R^{22} 为碳数1~5的烷基,优选为碳数1~3,特别优选为碳数1~2。

[0180] 列举出式[16]所示的烷氧基硅烷的具体例,但不限于于这些。例如为3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基乙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基乙基三乙氧基硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、苯乙烯基乙基三乙氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷。

[0181] <其它的烷氧基硅烷>

[0182] 进而,作为用于获得聚硅氧烷的烷氧基硅烷成分,还可以使用例如下述式[17]所示的烷氧基硅烷。



[0184] 式[17]所示的烷氧基硅烷的 R^{23} 是氢原子、或者氢原子任选被杂原子、卤原子、氨基、环氧丙氧基、巯基、异氰酸酯基、脲基取代的碳数1~10的烃基,优选为氨基、缩水甘油

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

[0185] 列举出这种式[17]所示的烷氧基硅烷的具体例,但不限于于此。例如可列举出3-(2-氨基乙基氨基丙基)三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基丙基)三乙氧基硅烷、2-氨基乙基氨基甲基三甲氧基硅烷、2-(2-氨基乙基氨基丙基)三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、氯丙基三乙氧基硅烷、溴丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、 γ -脲丙基三乙氧基硅烷、 γ -脲丙基三甲氧基硅烷和 γ -脲丙基三丙氧基硅烷等。

[0186] 式[17]所示的烷氧基硅烷中, n_2 为0的烷氧基硅烷为四烷氧基硅烷。四烷氧基硅烷容易与上述式[14]~式[16]所示的烷氧基硅烷发生缩聚反应,因此对于获得聚硅氧烷而言是优选的。

[0187] 作为这种式[17]中的 n_2 为0的烷氧基硅烷,更优选为四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷或四丁氧基硅烷,特别优选为四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。

[0188] 获得液晶取向剂中含有的聚硅氧烷的方法没有特别限定,例如可以使含有上述式[14]~式[17]所示的烷氧基硅烷的烷氧基硅烷成分在有机溶剂中发生反应(例如缩聚反应)来获得。通常,聚硅氧烷通过将这种烷氧基硅烷成分缩聚并制成均匀溶解于有机溶剂的溶液来获得。需要说明的是,含有上述式[14]~[17]等的烷氧基硅烷的烷氧基硅烷成分中的烷氧基硅烷的配混比例没有特别限定。

[0189] 作为为了获得聚硅氧烷而将烷氧基硅烷进行缩聚的方法,可列举出例如使烷氧基硅烷在醇或二醇等有机溶剂中进行水解·缩合的方法。此时,水解·缩合反应可以是部分水解和完全水解中的任一者。

[0190] 液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,如上说明的聚硅氧烷的侧链可以具有使液晶垂直取向的基团,侧链还可以具有光聚合性基团。另外,液晶取向剂被用于水平取向方式的液晶表示元件时,如上说明的聚硅氧烷可以具有光反应性基团。因此,对于作为单体的烷氧基硅烷成分而言,优选的是,向侧链导入使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团,向主链或侧链导入光反应性基团。这种具有使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团或光反应性基团的聚硅氧烷作为用于获得表现出液晶取向固定化能力的液晶取向膜的聚合物是有用的。

[0191] <聚(甲基)丙烯酸酯>

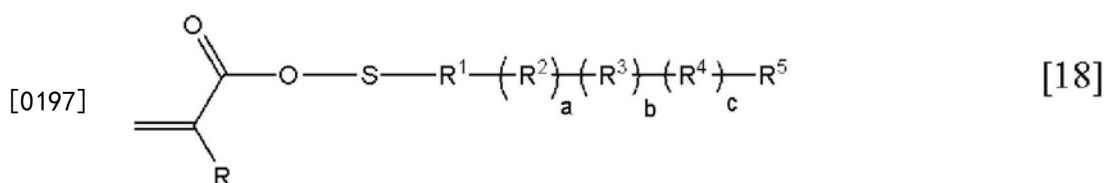
[0192] 液晶取向剂中含有的聚合物包含聚(甲基)丙烯酸酯时,聚(甲基)丙烯酸酯可通过使丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物等的单体与聚合引发剂等发生聚合反应来获得。

[0193] 作为丙烯酸酯化合物,可列举出例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、丙烯酸2-丙基-2-金刚烷酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯和丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯等。

[0194] 作为甲基丙烯酸酯化合物,可列举出例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、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、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸2-丙基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯和甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯等。

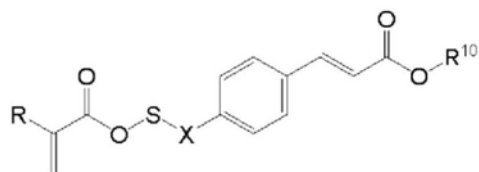
[0195] 关于如上说明的聚(甲基)丙烯酸酯,液晶取向剂被用于垂直取向方式的液晶表示元件时,侧链可以具有使液晶垂直取向的基团,侧链还可以具有光聚合性基团。另外,液晶取向剂被用于水平取向方式的液晶表示元件时,聚(甲基)丙烯酸酯可以具有光反应性基团。因此,对于作为单体的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物等而言,优选的是,向侧链导入使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团,向主链或侧链导入光反应性基团。这种具有使液晶垂直取向的基团、光聚合性基团或光反应性基团的聚(甲基)丙烯酸酯作为用于获得表现出液晶取向固定化能力的液晶取向膜的聚合物是有用的。

[0196] 此处,作为具有侧链的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物,可列举出例如具有上述式[5]所示侧链的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物。更具体而言,可列举出例如下述式[18]和下述式[19-1]~[19-3]所示的丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物,但不限于此。

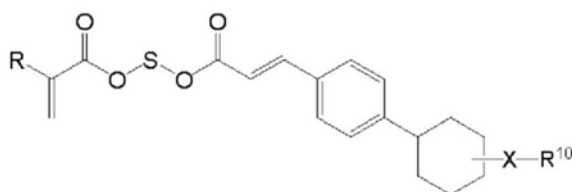


[0198] (式[18]中的a、b、c、R¹~R⁵的定义与上述式[5]相同。R为氢原子或甲基,S为碳原子数2~11的亚烷基。)

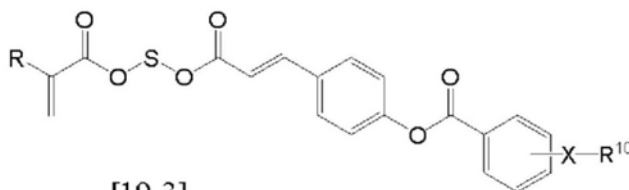
[0199]



[19-1]



[19-2]



[19-3]

[0200] (R为氢原子或甲基,S为碳原子数2~11的亚烷基,X为醚键、酯键、酰胺键,R¹⁰为氢原子或者未取代或被氟原子取代的碳数1~5的烷基。)

[0201] <溶剂>

[0202] 液晶取向剂中含有的溶剂只要是均匀溶解上述聚合物的溶剂就没有特别限定。另外,液晶取向剂含有上述聚合性化合物时,只要是均匀溶解聚合物和聚合性化合物的溶剂就没有特别限定。若列举出其具体例,作为聚合物而使用聚酰亚胺前体、聚酰亚胺时,可列举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基砷、 γ -丁内酯、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。另外,作为聚合物而使用聚硅氧烷时,而列举出例如乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇化合物,N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺化合物等。另外,作为聚合物而使用聚(甲基)丙烯酸酯时,可列举出例如醇化合物、酮化合物、酰胺化合物或酯化合物、或者其它的非质子性化合物等。它们可以使用1种或者混合使用2种以上。另外,即使是单独存在时无法均匀溶解聚合物、聚合性化合物的溶剂,只要在聚合物、聚合性化合物不会析出的范围内,则也可以混合至上述有机溶剂中。

[0203] 液晶取向剂中,除了用于溶解聚合物、聚合性化合物的溶剂之外,还可以含有用于提高将液晶取向剂涂布于基板时的涂膜均匀性的溶剂。所述溶剂通常可以使用表面张力比上述有机溶剂低的溶剂。若列举出其具体例,则可列举出乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙醚-2-乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等。这些溶剂可以组合使用两种以上。

[0204] 另外,液晶取向剂中,除了上述之外,只要在不损害本发明效果的范围内,也可以添加前述聚合物以外的聚合物、用于变更液晶取向膜的介电常数和/或导电性等电特性的介电体或导电物质、用于提高液晶取向膜与基板的密合性的硅烷偶联剂、用于在涂布液晶取向剂时提高膜厚均匀性和/或表面平滑性的化合物、用于在制成液晶取向膜时提高膜硬度和/或致密度的交联性化合物、以及用于在烧成涂膜时高效推进聚酰亚胺前体的酰亚胺化的酰亚胺化促进剂等。

[0205] 作为提高膜厚均匀性、表面平滑性的化合物,可列举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。更具体而言,可列举出例如Eftop EF301、EF303、EF352(Tohkem products Corporation制),Megafac F171、F173、R-30(大日本油墨株式会社制),Fluorad FC430、FC431(Sumitomo 3M Limited制),AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子株式会社制)等。使用这些表面活性剂时,其使用比例相对于液晶取向剂中含有的聚合物的总量100质量份优选为0.01~2质量份、更优选为0.01~1质量份。

[0206] 作为使液晶取向膜与基板的密合性提高的化合物的具体例,可列举出含官能性硅烷的化合物、含环氧基的化合物等。可列举出例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲丙基三甲氧基硅烷、3-脲丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-

氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧亚乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N'-四缩水甘油基间苯二甲胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3-(N-烯丙基-N-缩水甘油基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N,N-二缩水甘油基)氨基丙基三甲氧基硅烷等。另外,为了进一步提高液晶取向膜的膜强度,可以添加2,2'-双(4-羟基-3,5-二羟基甲基苯基)丙烷、四(甲氧基甲基)双酚等苯酚化合物。使用这些化合物时,相对于液晶取向剂中含有的聚合物的总量100质量份,优选为0.1~30质量份,更优选为1~20质量份。

[0207] <液晶取向膜>

[0208] 本发明的液晶表示元件中使用的液晶取向膜可通过将上述液晶取向剂涂布于基板,根据需要进行干燥后,对烧成而得到的涂膜面进行取向处理来获得。

[0209] 作为涂布液晶取向剂的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,可以使用玻璃基板、氮化硅基板、丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等,从简化工艺的观点出发,优选使用形成有用于驱动液晶的ITO(氧化铟锡,Indium Tin Oxide)电极等的基板。另外,在反射型的液晶表示元件中,若仅是单侧基板,则也可以使用硅晶片等不透明的物质,此时的电极也可以使用铝等会反射光的材料。

[0210] 液晶取向剂的涂布方法没有特别限定,工业上通常为利用丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷、或者喷墨法等进行的方法。作为其它的涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法或喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0211] 将液晶取向剂涂布在基板上,然后利用热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热手段,根据液晶取向剂中使用的溶剂,以30~300℃、优选以30~250℃的温度使溶剂蒸发,从而能够制成液晶取向膜。烧成后的液晶取向膜的厚度过厚时,在液晶表示元件的耗电方面变得不利,厚度过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此,优选为5~300nm、更优选为10~100nm。

[0212] <取向处理>

[0213] 对于IPS方式、FFS方式等水平取向方式的液晶表示元件而言,在其制造工序中,通过对液晶层和液晶取向膜照射偏振紫外线、利用所谓的光取向法来进行取向处理。另外,对于VA方式等垂直取向方式的液晶表示元件而言,对液晶层和液晶取向膜施加电场,在使液晶倾斜的状态下照射紫外线,从而进行取向处理。这种光取向法和基于垂直取向用途的取向处理即使不进行刷磨处理也能够固定液晶的取向方向。

[0214] 本发明中,通过照射偏振紫外线或紫外线,不仅使液晶取向膜中的聚合物发生反应,上述液晶层中含有的聚合性化合物也会发生光聚合或光交联,因此,可更确实地进行液

晶的取向方向的固定化。

[0215] 作为基于光取向法的取向处理的优选具体例,可列举出如下方法:对前述涂膜表面照射包含波长为200nm以上且400nm以下、优选为210nm以上且380nm以下、例如300nm以上且350nm以下的紫外线且沿着一定方向偏振的紫外线,有时进一步以150~250℃的温度进行加热处理,从而赋予液晶的取向固定化能力。另外,为了提高取向固定化能力,可以将涂膜基板以50~250℃进行加热且照射紫外线。前述紫外线的照射量优选处于1~10,000mJ/cm²的范围,特别优选处于1~2,000mJ/cm²的范围。

[0216] 进而,上述照射了偏振紫外线的膜接着可以用水或者包含特定有机溶剂的溶液进行接触处理。有机溶剂没有特别限定,可列举出水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮、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、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯和醋酸环己酯等。上述溶剂之中,由于各向异性高、容易获得均匀的液晶取向膜,因此,优选为选自由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、二丙酮醇、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸丁酯和醋酸环己酯组成的组中的至少1种。特别优选为选自由1-甲氧基-2-丙醇和乳酸乙酯组成的组中的至少1种。

[0217] 照射了偏振紫外线的膜与包含有机溶剂的溶液的接触处理通过浸渍处理、喷雾(喷涂)处理等的膜与液优选充分接触那样的处理来进行。其中,优选的是,将膜在包含有机溶剂的溶液中浸渍处理优选10秒~1小时、更优选1分钟~30分钟的方法。接触处理可以为常温也可以加热,优选在10~80℃下、更优选20~50℃下实施。另外,根据需要可以实施超声波等提高接触的手段。

[0218] 上述接触处理之后,为了去除所用溶液中的有机溶剂,可以利用水、甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲乙酮等低沸点溶剂进行冲洗(润洗)、干燥中的任一者或两者。作为干燥时的温度,优选为80~250℃,更优选为80~150℃。

[0219] 上述那样操作而得到的液晶取向膜可以使液晶沿着一定的方向稳定取向。

[0220] <横向电场驱动用液晶表示元件的制造方法>

[0221] 作为本发明的液晶表示元件,IPS方式、FFS方式等水平取向方式的横向电场驱动用液晶表示元件可通过在得到上述带液晶取向膜的基板后,用已知的方法制作横向电场驱动用的液晶单元,并使用该液晶单元来制作横向电场驱动用液晶表示元件。需要说明的是,横向电场驱动方式的液晶表示元件是指对基板施加水平方向(横向)的电场而对液晶分子进行转换的方式的液晶表示元件。

[0222] 作为横向电场驱动用液晶表示元件的制作方法的一例,以无源矩阵结构的液晶表示元件为例进行说明。需要说明的是,也可以是构成图像表示的各像素部分设置有TFT(薄膜晶体管,Thin Film Transistor)等转换元件的有源矩阵结构的横向电场驱动用液晶表示元件。

[0223] 作为横向电场驱动用液晶表示元件中使用的基板,只要是透明性高的基板就没有特别限定,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,可列举出与上述<液晶取向膜>中记载的基板相同的基板。

[0224] 另外,液晶取向膜通过在该基板上涂布上述液晶取向剂后进行烧成,根据需要进行研磨处理、照射偏振紫外线等放射线来形成。接着,在一个基板上以彼此的液晶取向膜面

面对面的方式重叠另一个基板,将周围用密封材料进行粘接。为了控制基板间隙,密封材料中通常预先混入有间隔物。另外,优选在未设置密封材料的面内部分也预先散布有用于控制基板间隙的间隔物。一部分密封材料预先设置能够从外部填充液晶的开口部。

[0225] 接着,通过设置于密封材料的开口部,向被2片基板和密封材料包围的空间内注入包含液晶和聚合性化合物的液晶组合物,从而形成液晶层。液晶组合物中含有的液晶没有特别限定,例如可以使用液晶MLC-2041 (MERCKCORPORATION制)等。聚合性化合物例如可以使用上述式[1-1]~[1-4]、上述式[2-1]~[2-3]所示的化合物等。需要说明的是,聚合性化合物可以含有在液晶取向剂中。

[0226] 其后,用粘接剂密封该开口部。注入可以使用真空注入法,也可以使用在大气中利用毛细管现象的方法。由此制作横向电场驱动用的液晶单元。

[0227] 接着,对该横向电场驱动用的液晶单元照射紫外线等光。此处,紫外线的照射量例如为1~60J、优选为40J以下,紫外线照射量少时,能够抑制因构成液晶表示元件的部件破损而发生的可靠性降低,并且通过减少紫外线照射时间而使制造效率提高,故而适合。要照射的紫外线的波长例如为200nm~400nm。

[0228] 像这样,对液晶单元照射紫外线等光、即对液晶层、液晶取向膜照射紫外线等光时,液晶层中的聚合性化合物所具有的聚合性不饱和键合基团、液晶取向膜中的聚合物所具有的光反应性基团发生反应,液晶层中的液晶和位于液晶取向膜表面的液晶的取向被固定。接着,进行偏振片的设置。具体而言,在2片基板的与液晶层相反一侧的表面粘贴一对偏振片。通过经由如上工序,能够得到横向电场驱动用液晶表示元件。

[0229] <纵向电场驱动用液晶表示元件的制造方法>

[0230] 作为本发明的液晶表示元件,VA方式等垂直取向方式的纵向电场驱动用液晶表示元件可通过在得到上述带液晶取向膜的基板后,用已知的方法制作液晶单元来获得。具体而言,通过将液晶取向剂涂布在2片基板上并烧成来形成液晶取向膜,以该液晶取向膜相对的方式配置2片基板,向该2片基板之间注入包含液晶和聚合性化合物的液晶组合物,从而形成液晶层。并且,通过对液晶层和液晶取向膜边施加电压边照射紫外线,能够得到具备液晶单元的垂直取向方式的纵向电场驱动用液晶表示元件。

[0231] 作为纵向电场驱动用液晶表示元件中使用的基板,可列举出与上述<液晶取向膜>中记载的基板相同的基板。另外,可以使用以往的设置电极图案、突起图案的基板。另外,TFT型元件之类的高功能元件中,可以使用在用于驱动液晶的电极与基板之间形成有晶体管之类的元件。针对液晶取向膜和液晶层的形成方法,与上述横向电场驱动用液晶表示元件的情况相同。

[0232] 边施加电压边照射紫外线的工序可列举出例如如下方法:通过对设置在基板上的电极之间施加电压而对液晶层和液晶取向膜施加电压,在保持该电压的条件下照射紫外线。此处,作为施加电压的手段,可以使用函数发生器,另外,作为照射紫外线的手段,可以使用高压汞灯等现有的装置。作为施加于电极之间的电压,例如为5~30V_{p-p}、优选为5~20V_{p-p}。紫外线的波长优选为250~400nm、更优选为300~400nm。紫外线的照射量例如为1~60J/cm²、优选为40J/cm²以下,紫外线照射量少时,能够抑制由构成液晶显示器的部件破损而导致的可靠性降低,并且通过减少紫外线照射时间而使制造效率提高,故而适合。

[0233] 通过边施加电压边照射紫外线的工序,液晶层中的聚合性化合物中具有聚合性

不饱和键合基团、液晶取向膜中的聚合物中具有使液晶垂直取向的基团和/或光聚合性基团发生反应,液晶层中的液晶和位于液晶取向膜表面的液晶的倾斜方向被记住。

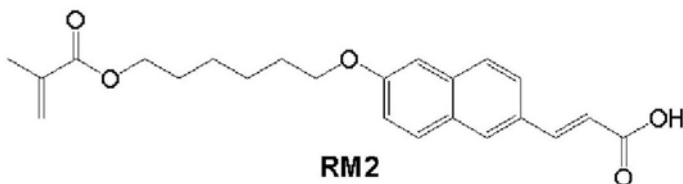
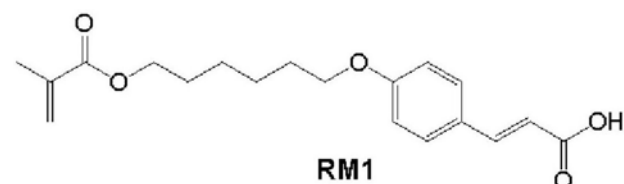
[0234] 利用上述本发明的液晶表示元件的制造方法制造的横向电场驱动用和纵向电场驱动用液晶表示元件具备含有聚合性化合物的液晶层。所述聚合性化合物由于具有羧基、羟基等高极性基团、即形成氢键的官能团,因此在液晶中的溶解性提高。由此,未反应的聚合性化合物不会以杂质的形式残留,液晶层的光灵敏度变高。另外,聚合性化合物在形成氢键的官能团附近具有芳香环,与形成氢键的官能团共同在液晶组合物中或液晶层中疑似性地形成巨大的介晶结构。由此,如后述实施例所示那样,能够实现相对于长波长的紫外线照射的灵敏度也变高、即使照射能量较弱的紫外线也能够进行取向固定化、且响应速度快、抑制残影发生的液晶表示元件。这种液晶表示元件可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视等。

[0235] 实施例

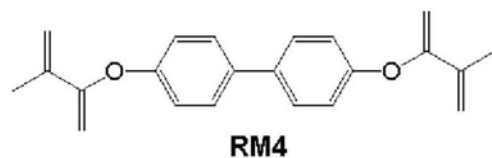
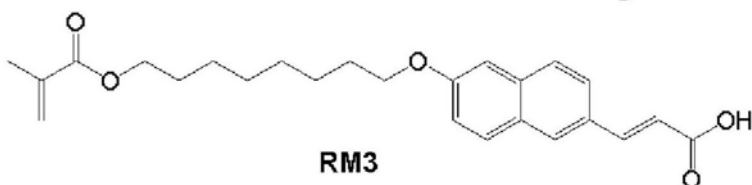
[0236] 以下,基于实施例进一步进行详述,本发明完全不限于该实施例。

[0237] <聚合性化合物的合成>

[0238] 本发明中,液晶组合物中含有的聚合性化合物的简称如下所示。需要说明的是,聚合性化合物[RM1]~[RM3]与上述式[2-1]~[2-3]的聚合性化合物相同。

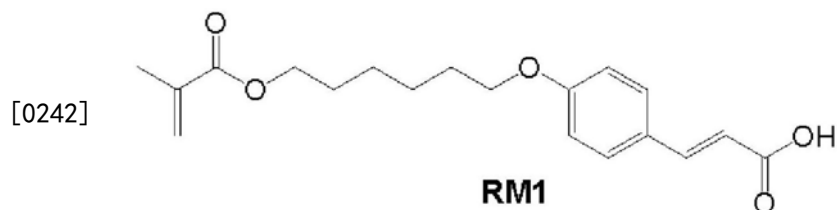


[0239]



[0240] <合成例1>

[0241] 将公知的下述式所示的聚合性化合物记作聚合性化合物[RM1]。

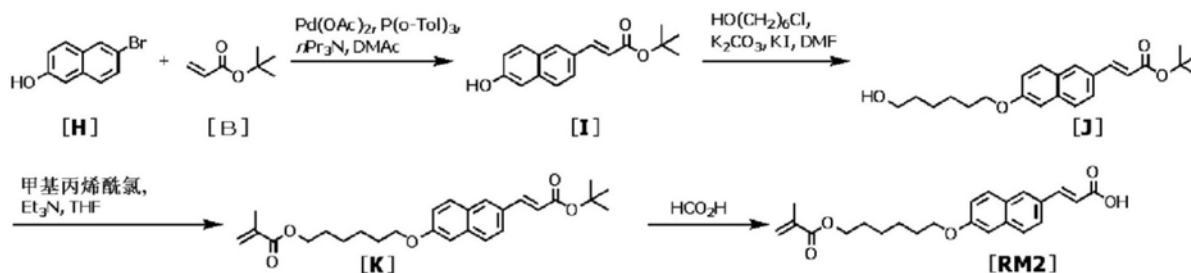


[0242]

[0243] <合成例2>

[0244] 聚合性化合物[RM2]的合成

[0245]



[0246] 向2L四口烧瓶中添加6-溴-2-萘酚[H] (150g、672mmol)、丙烯酸叔丁酯[B] (103.4g、807mmol)、醋酸钯 (3.02g、13.5mmol)、三(邻甲苯基)膦 (8.19g、26.9mmol)、三丙胺 (289.0g、2.02mol)、DMAc (700g), 以100℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近, 并注入至1M盐酸水溶液3L。向其中添加醋酸乙酯 (2L), 通过分液操作去除水层。将有机层用10%盐酸水溶液1L清洗2次, 并用饱和食盐水1L清洗3次后, 将有机层用硫酸镁干燥。其后, 过滤并用蒸发器蒸馏去除溶剂, 从而得到化合物[I] 181g (收率为99%)。

[0247] 化合物[I]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0248] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 10.01 (1H, s), 8.04 (1H, s), 7.81–7.74 (2H, m), 7.70–7.63 (2H, m), 7.14–7.10 (2H, m), 6.54 (1H, d), 1.51–1.48 (9H, m)。

[0249] 向具备机械搅拌器、搅拌叶片的2L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[I] (181g、672mmol)、6-氯-1-己醇 (110.2g、806mmol)、碳酸钾 (111.5g、806mmol)、碘化钾 (1.12g、6.7mmol)、DMF (900g), 以80℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪, 确认反应结束后, 向反应溶液中注入蒸馏水2L, 添加醋酸乙酯 (2L), 通过分液操作去除水层。其后, 将有机层用饱和食盐水 (1L) 清洗2次, 用硫酸镁使有机层干燥, 过滤后蒸馏去除溶剂, 从而得到粗产物。将所得粗产物用醋酸乙酯/己烷混合溶剂进行重结晶, 从而得到化合物[J] 185g (收率为74%)。

[0250] 化合物[J]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0251] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.06 (1H, s), 7.80 (1H, d), 7.77–7.76 (2H, m), 7.62 (1H, d), 7.34 (1H, d), 7.15 (1H, dd), 6.53 (1H, d), 4.34 (1H, t), 4.05 (2H, t), 3.39–3.33 (2H, m), 1.73 (2H, t), 1.46–1.31 (15H, m)。

[0252] 向3L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[J] (130.5g、352mmol)、三乙胺 (42.76g、423mmol)、THF (950g), 冷却反应溶液。一边注意不使内部温度超过10℃, 一边向其中滴加甲基丙烯酰氯 (44.2g、423mmol) 的THF (100g) 溶液。滴加结束后, 使反应溶液为23℃并进一步进行反应。用HPLC进行反应追踪, 确认反应结束后, 向反应溶液中注入蒸馏水6L, 添加醋酸乙酯2L, 用分液操作去除水层。其后, 依次用5%氢氧化钾水溶液、1M盐酸水溶液、饱和食盐水清洗有机层, 将有机层用硫酸镁进行干燥。其后, 过滤并用蒸发器蒸馏去除溶剂, 从而得到化合物[K] 140.9g (收率为92%)。

[0253] 化合物[K]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0254] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.09 (1H, s), 7.83 (1H, d), 7.80–7.79 (2H, m),

7.66 (1H,d) , 7.33 (1H,d) , 7.18 (1H,dd) , 6.57 (1H,d) , 6.02-6.01 (1H,m) , 5.66-5.65 (1H,m) , 4.12-4.06 (4H,m) , 1.88-1.87 (3H,m) , 1.84-1.42 (15H,m) .

[0255] 向3L四口烧瓶中添加上述得到的化合物[K] (140.9g、321mmol)、甲酸(700g),以40℃进行加热搅拌。用HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,向反应溶液中注入蒸馏水4.5L并过滤。将所得固体用IPA/己烷混合溶剂进行清洗,并使固体干燥,从而得到聚合性化合物[RM2]95.9g(收率为78%)。

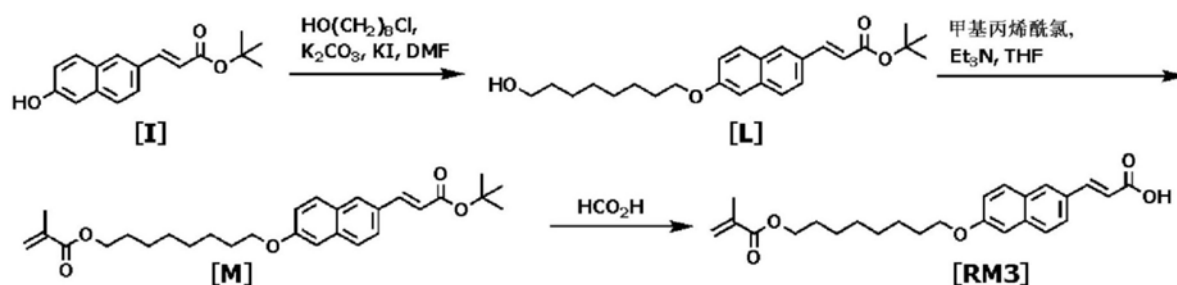
[0256] 聚合性化合物[RM2]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0257] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.4 (1H, brs) , 8.10 (1H, s) , 7.84 (1H, d) , 7.81-7.80 (2H, m) , 7.70 (1H, d) , 7.35 (1H, d) , 7.19 (1H, dd) , 6.59 (1H, d) , 6.03-6.02 (1H, m) , 5.67-5.65 (1H, m) , 4.13-4.07 (4H, m) , 1.88-1.87 (3H, m) , 1.83-1.41 (8H, m) .

[0258] <合成例3>

[0259] 聚合性化合物[RM3]的合成

[0260]



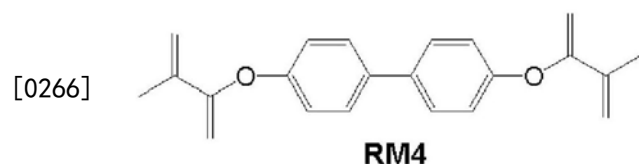
[0261] 将合成聚合性化合物[RM2]的中间体即化合物[J]时使用的6-氯-1-己醇变更成8-氯-1-己醇,除此之外,进行与实施例1相同的操作,从而得到聚合性化合物[RM3]171g。

[0262] 聚合性化合物[RM3]的核磁共振(NMR)的测定结果如下所示。

[0263] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 12.4 (1H, brs) , 7.94-7.88 (2H, m) , 7.77-7.71 (2H, m) , 7.70-7.63 (1H, m) , 7.17 (1H, dd) , 7.12-7.11 (1H, m) , 6.51 (1H, d) , 6.11-6.10 (1H, m) , 5.55-5.54 (1H, m) , 4.17-4.06 (4H, m) , 1.95-1.94 (3H, m) , 1.87-1.40 (12H, m) .

[0264] <比较合成例1>

[0265] 将公知的下述式所示的聚合性化合物记作聚合性化合物[RM4]。



[0267] <液晶组合物的制备>

[0268] <制备例1>

[0269] 相对于MERCK CORPORATION制造的负型液晶MLC-6608 (MERCK CORPORATION制, 商品名) 10.0g, 添加聚合性化合物[RM1]0.03g (0.3重量%), 在130℃的热板上加热而使RM1完全熔解, 从而制备液晶组合物(LC1)。

[0270] <制备例2>

[0271] 相对于MERCK CORPORATION制造的负型液晶MLC-6608 (MERCK CORPORATION制, 商品名) 10.0g, 添加聚合性化合物[RM2]0.03g (0.3重量%), 在130℃的热板上加热而使RM2完

全熔解,从而制备液晶组合物(LC2)。

[0272] <制备例3>

[0273] 相对于MERCK CORPORATION制造的负型液晶MLC-6608(MERCK CORPORATION制,商品名)10.0g,添加聚合性化合物[RM3]0.03g(0.3重量%),在130℃的热板上加热而使RM3完全熔解,从而制备液晶组合物(LC3)。

[0274] <比较制备例1>

[0275] 相对于MERCK CORPORATION制造的负型液晶MLC-6608(MERCK CORPORATION制,商品名)10.0g,添加聚合性化合物[RM4]0.03g(0.3重量%),在130℃的热板上加热而使RM4完全熔解,从而制备液晶组合物(LC4)。

[0276] <制备例4>

[0277] 相对于MERCK CORPORATION制造的正型液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制,商品名)10.0g,添加聚合性化合物[RM2]0.03g(0.3重量%),在130℃的热板上加热而使RM2完全熔解,从而制备液晶组合物(LC5)。

[0278] <比较制备例2>

[0279] 相对于MERCK CORPORATION制造的正型液晶MLC-2041(MERCK CORPORATION制,商品名)10.0g,添加聚合性化合物[RM4]0.03g(0.3重量%),在130℃的热板上加热而使RM4完全熔解,从而制备液晶组合物(LC6)。

[0280] <液晶取向剂的制备>

[0281] 液晶取向剂的制备中使用的简称如下所示。

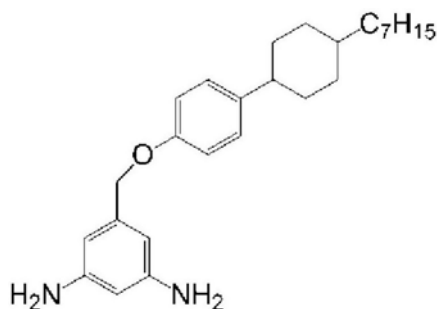
[0282] BODA:双环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四羧酸二酐

[0283] CBDA:1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐

[0284] DBA:3,5-二氨基苯甲酸

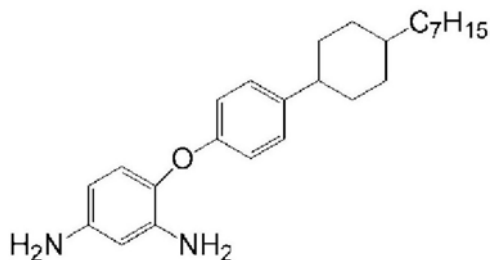
[0285] m-PCH7:下述式所示的1,3-二氨基-5-((4-(4-庚基环己基)苯氧基)甲基)苯

[0286]



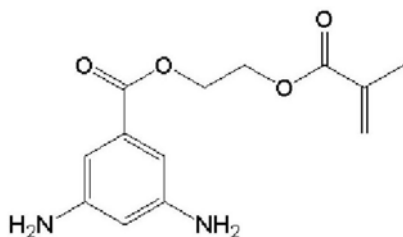
[0287] PCH7:下述式所示的1,3-二氨基-4-[4-(4-庚基环己基)苯氧基]苯

[0288]



[0289] BEM-S:下述式所示的2-(甲基丙烯酰氧基)乙基-3,5-二氨基苯甲酸酯

[0290]



[0291] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0292] BCS:丁基溶纤剂

[0293] <添加剂>

[0294] 3AMP:3-吡啶甲基胺

[0295] <液晶取向剂合成例1>

[0296] 将BODA (10.0g、40.0mmol)、DBA (5.3g、35.0mmol)、m-PCH7 (12.0g、30.0mmol)、BEM-S (9.2g、35.0mmol) 溶解在NMP (144.5g) 中,以60℃反应5小时后,添加CBDA (11.5g、58.5mmol) 和NMP (48.2g),以40℃反应10小时,从而得到聚酰胺酸溶液。向该聚酰胺酸溶液 (200g) 中添加NMP而稀释至6质量%后,作为酰亚胺化催化剂而添加醋酸酐 (17.0g) 和吡啶 (65.8g),以50℃反应3小时。将该反应溶液投入至甲醇 (3000ml),并滤取所得沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,以60℃进行减压干燥,从而得到聚酰亚胺粉末 (A1)。该聚酰亚胺的酰亚胺化率为60%,数均分子量为14,000、重均分子量为47,000。

[0297] 向所得聚酰亚胺粉末 (A1) (6.0g) 中添加NMP (44.0g),以50℃搅拌5小时而使其溶解。向该溶液中添加3AMP (1wt%NMP溶液) 6.0g、NMP (14.0g)、BCS (30.0g),在室温下搅拌5小时,从而得到液晶取向剂 (A)。

[0298] <液晶取向剂合成例2>

[0299] 将CBDA (1.92g、10.0mmol)、DA1 (3.97g、10.0mmol) 在室温下在NMP (23.6g) 中反应10小时后,添加NMP (39.3g)、BCS (29.3g),在室温下搅拌5小时,从而得到液晶取向剂 (B)。该聚酰胺酸的数均分子量为15,000、重均分子量为61,000。

[0300] 上述液晶取向剂合成例1、2中得到的液晶取向剂所包含的聚酰亚胺的分子量测定条件如下所示。

[0301] 装置:Senshu Scientific co.,ltd.制常温凝胶渗透色谱 (GPC) 装置 (SSC-7200)

[0302] 柱:Shodex公司制造的柱 (KD-803、KD-805)

[0303] 柱温:50℃

[0304] 洗脱液:N,N'-二甲基甲酰胺 (作为添加剂,溴化锂一水合物 (LiBr · H₂O) 为30mmol/L、磷酸·无水结晶 (正磷酸) 为30mmol/L、四氢呋喃 (THF) 为10ml/L)

[0305] 流速:1.0ml/分钟

[0306] 标准曲线制作用标准样品:东曹株式会社制造的TSK标准聚环氧乙烷 (分子量约9,000,000、150,000、100,000、30,000) 和Polymer Laboratories Ltd.制造的聚乙二醇 (分子量约12,000、4,000、1,000)。

[0307] 另外,聚酰亚胺的酰亚胺化率如下操作来测定。将聚酰亚胺粉末20mg投入至NMR样品管 (草野科学株式会社制,NMR样品管规格φ5),添加氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆、0.05% TMS混合品) 1.0ml,施加超声波而使其完全溶解。将该溶液利用JEOL DATUM公司制造的NMR测定器 (JNW-ECA500) 测定500MHz的质子NMR。关于酰亚胺化率,将源自酰亚胺化前后不发生

变化的结构的质子确定为基准质子,使用该质子的峰积算值和9.5~10.0ppm附近出现的源自酰胺酸的NH基的质子峰积算值,利用下式来求出。需要说明的是,下述式中,x为源自酰胺酸的NH基的质子峰积算值、y为基准质子的峰积算值、 α 为在聚酰胺酸(酰亚胺化率为0%)的情况下基准质子个数相对于1个酰胺酸的NH基质子的比例。

[0308] 酰亚胺化率(%) = $(1 - \alpha \cdot x/y) \times 100$

[0309] <PSA模式(方式)用液晶单元的制作>

[0310] (实施例1)

[0311] 使用制备例1中得到的液晶组合物(LC1)和液晶取向剂合成例1中得到的液晶取向剂(A),按照下述所示的步骤进行液晶单元的制作。将液晶取向剂(A)旋涂于形成有像素尺寸为 $100\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 且线/间隔分别为 $5\mu\text{m}$ 的ITO电极图案的ITO电极基板的ITO面上,用80℃的热板干燥90秒钟后,用200℃的热风循环式烘箱进行30分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的液晶取向膜。

[0312] 另外,将液晶取向剂(A)旋涂于未形成电极图案的ITO面,用80℃的热板干燥90秒后,用200℃的热风循环式烘箱进行30分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的液晶取向膜。

[0313] 针对上述2片基板,在一片基板的液晶取向膜上散布 $6\mu\text{m}$ 的珠间隔物后,从其上印刷密封剂(溶剂型热固化类的环氧树脂)。接着,以另一片基板的形成有液晶取向膜一侧的表面朝向内侧,与之前的基板进行粘贴后,使密封剂固化来制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入制备例1中得到的液晶组合物(LC1),从而制作液晶单元。

[0314] (实施例2)

[0315] 除了使用制备例2中得到的含有聚合性化合物[RM2]的液晶组合物(LC2)来代替液晶组合物(LC1)之外,进行与实施例1相同的操作,从而制作液晶单元。

[0316] (实施例3)

[0317] 除了使用制备例3中得到的含有聚合性化合物[RM3]的液晶组合物(LC3)来代替液晶组合物(LC1)之外,进行与实施例1相同的操作,从而制作液晶单元。

[0318] (实施例4)

[0319] 除了使用液晶垂直取向剂(日产化学工业株式会社制:SE-5561)来代替液晶取向剂(A)之外,进行与实施例1相同的操作,从而制作液晶单元。

[0320] (比较例1)

[0321] 除了使用比较制备例1中得到的含有聚合性化合物[RM4]的液晶组合物(LC4)来代替液晶组合物(LC1)之外,进行与实施例1相同的操作,从而制作液晶单元。

[0322] <响应速度的测定>

[0323] 利用下述方法来测定实施例1~4、比较例1中得到的液晶单元的响应速度。

[0324] 首先,由背光、制成交叉棱镜状态的一组偏振板、光量检测器的顺序构成的测定装置中,在一组偏振板之间配置液晶单元。此时,使形成有线/间隔的ITO电极的图案相对于交叉棱镜成45°的角度。并且,对上述液晶单元施加电压 $\pm 6\text{V}$ 、频率1kHz的矩形波,用示波器读取利用光量检测器观测到的亮度达到饱和为止的变化,将未施加电压时的亮度设为0%,并将施加 $\pm 4\text{V}$ 的电压而饱和的亮度值设为100%,将亮度从10%变化至90%所需的时间记作响应速度。

[0325] 测定响应速度后,在对该液晶单元施加 $\pm 10\text{V}$ 的AC电压的状态下,从该液晶单元的

外侧照射已透过365nm的带通滤波器的UV 5J。其后,再次测定响应速度,并对比UV照射前后的响应速度。

[0326] <预倾角的测定>

[0327] 针对实施例1~4、比较例1中得到的液晶单元,测定上述UV照射后的像素部分的预倾角。测定装置使用了MEIRYO TECHNICA CORPORATION制造的LCD分析仪LCA-LUV42A。

[0328] 表2示出UV照射前后的响应速度和预倾角的测定结果。

[0329] 如表2所示那样,与使用了不具有羧基的聚合性化合物[RM4]的比较例1相比,使用了具有形成氢键的官能团(羧基)的聚合性化合物、即分子间形成氢键的聚合性化合物[RM1]~[RM3]的实施例1~4的液晶单元的响应速度变得极快。考虑这是因为:由于聚合性化合物[RM1]~[RM3]具有极高性的羧基,因此在液晶中的溶解性提高,所述羧基与位于羧基附近的1个以上的芳香环在分子间疑似性地形成巨大的介晶结构。实施例1~4的液晶单元通过形成该巨大的介晶结构,对于长波长侧的紫外线(365nm)也具有灵敏度,即使照射365nm的紫外线也会实现充分快的响应速度。另外,能够得到良好的预倾角,取向固定化能力也变得优异。

[0330] 另一方面,使用比较例1的聚合性化合物[RM4]时,介晶部位为单纯的联苯结构,因此,对于365nm基本没有灵敏度,照射365nm时无法获得充分的响应速度。

[0331] 根据如上结果可知:液晶层含有在分子间形成氢键的聚合性化合物而得到的液晶表示元件具有光灵敏度高、可优异地取向固定,且能够实现较快的响应速度。

[0332] [表2]

[0333]

	液晶 取向剂	液晶 组合物	聚合性 化合物	响应速度(毫秒)		预倾角 (°)
				初期	UV 5 J后	
实施例1	A	LC1	RM1	300<	28	87.8
实施例2		LC2	RM2	300<	32	88.2
实施例3		LC3	RM3	300<	19	86.2
实施例4	SE- 5561	LC1	RM1	300<	29	88.5
比较例1	A	LC4	RM4	300<	181	89.9

[0334] <光IPS模式用液晶单元的制作>

[0335] (实施例5)

[0336] 使用合成例4中得到的液晶组合物(LC5)和液晶取向剂合成例2中得到的液晶取向剂(B),按照下述所示的步骤进行液晶单元的制作。基板是尺寸为30mm×40mm且厚度为0.7mm的玻璃基板,使用配置有将ITO膜图案化而形成的梳齿状像素电极的基板。像素电极具有中央部分发生弯曲的“<”字形电极要素经多个排列而构成的梳齿状形状。各电极要素的宽度方向的宽度是10μm,电极要素间的间隔为20μm。形成各像素的像素电极由中央部分发生弯曲的“<”字形的电极要素经多个排列而构成,因此各像素的形状不是长方形状,而是具备与电极要素同样地在中央部分发生弯曲的、类似于粗体的“<”字的形状。并且,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。

[0337] 对比各像素的第1区域和第2区域时,构成它们的像素电极的电极要素的形成方向不同。即,将后述液晶取向膜的取向处理方向作为基准时,在像素的第1区域中,以呈现+15°的角度(顺时针)的方式形成像素电极的电极要素,在像素的第2区域中,以呈现-15°的角度(顺时针)的方式形成像素电极的电极要素。即,各像素的第1区域与第2区域如下构成:通过在像素电极与对向电极之间施加电压而诱发的液晶的、基板面内的旋转动作(平面切换)的方向互为相反方向。将液晶取向剂合成例2中得到的液晶取向剂(B)旋涂于所准备的上述带电极的基板。

[0338] 接着,用80℃的热板干燥90秒钟后,并用200℃的热风循环式烘箱进行30分钟烧成,从而形成膜厚为100nm的液晶取向膜。接着,通过隔着偏振板以50mJ/cm²对涂膜面照射313nm的偏振紫外线。另外,作为对向基板,对未形成电极且具有高度为4μm的柱状间隔物的玻璃基板也同样地形成涂膜,实施取向处理。在一个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,以液晶取向膜面相对且取向方向达到0°的方式粘贴另一个基板后,使密封剂固化而制作空单元。通过减压注入法向该空单元中注入制备例5中得到的含聚合性化合物的液晶(LC5),密封注入口,从而得到具备IPS(In-Planes Switching)模式液晶表示元件的构成的液晶单元。

[0339] 制作液晶单元后,用120℃的烘箱进行60分钟的再取向处理。其后,在使液晶单元的像素电极与对向电极之间发生短路的状态下,对液晶单元照射(2次照射)已透过365nm的带通滤波器的紫外线5J/cm²。

[0340] (比较例2)

[0341] 除了使用比较制备例2中得到的含有聚合性化合物[RM4]的液晶组合物(LC6)来代替液晶组合物(LC5)之外,进行与实施例5相同的操作,从而制作液晶单元。

[0342] (比较例3)

[0343] 除了不进行2次照射之外,按照与实施例5相同的步骤制作液晶单元。

[0344] <残影评价>

[0345] 将实施例5和比较例2、3中制作的IPS模式用液晶单元设置在以偏振光轴垂直的方式配置的2片偏振片之间,在未施加电压的状态下点亮背光,以透过光的亮度达到最小的方式调整液晶单元的配置角度。并且,将使液晶单元从像素的第2区域达到最暗的角度旋转至第1区域达到最暗的角度时的旋转角度作为初期取向方位角来算出。接着,在室温下施加频率30Hz、8V_{PP}的交流电压72小时。其后,使液晶单元的像素电极与对向电极之间呈现短路状态,直接在室温下放置1小时。放置后,同样操作来测定取向方位角,将交流驱动前后的取向方位角之差作为角度Δ(度)来算出。

[0346] 表3示出残影评价的结果。如表3所示那样,与使用了不具有羧基的聚合性化合物[RM4]的比较例2、未进行2次照射的比较例3的液晶单元相比,使用了具有形成氢键的官能团(羧基)的聚合性化合物[RM2]的实施例5的液晶单元在交流驱动前后的取向方位角的差异非常小。考虑这是因为:与上述响应速度的测定结果同样地,由于聚合性化合物[RM2]具有高极性的羧基,因此在液晶中的溶解性提高,所述羧基与1个以上的芳香环在分子间疑似性地形成巨大的介晶结构。

[0347] 因而可知:液晶层含有在分子间形成氢键的聚合性化合物而得到的液晶表示元件即使在长波长侧的紫外线(365nm)的二次照射后也能够尽量减小取向方位角的差异,能够抑制残留的发生。

[0348] [表3]

[0349]

	液晶 取向剂	液晶 组合物	液晶	聚合性 化合物	2次照射 (365nm)	角度Δ (度)
实施例5	B	LC5	正型液晶	RM2	5 J/cm ²	0.2
比较例2		LC6	MLC-	RM4	5 J/cm ²	1.5
比较例3		LC5	2041	RM2	无	3.4

[0350] 产业上的可利用性

[0351] 本发明可应用于向液晶层中添加聚合性化合物并通过聚合性化合物的聚合来控制液晶取向方向的PSA方式的液晶表示元件以及液晶表示元件的制造方法。该PSA方式的液晶表示元件通过与光取向法组合,不仅可应用于纵向电场驱动方式(VA方式、TN方式、OCB方式等),还可以应用于横向电场驱动方式(IPS方式、FFS方式)的液晶表示元件。本发明的液晶表示元件具有高灵敏度的取向固定化能力和优异的残影特性,可适合地用于大画面且高清晰的液晶电视等。

专利名称(译)	液晶表示元件和液晶表示元件的制造方法		
公开(公告)号	CN105849629B	公开(公告)日	2019-04-12
申请号	CN201480066947.0	申请日	2014-10-06
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	芦泽亮一 后藤耕平 南悟志 森内正人 川野勇太		
发明人	芦泽亮一 后藤耕平 南悟志 森内正人 川野勇太		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/30		
CPC分类号	C08F20/30 G02F1/133711 G02F1/133788 G02F2001/133742		
代理人(译)	刘新宇		
审查员(译)	桑青		
优先权	2013210499 2013-10-07 JP		
其他公开文献	CN105849629A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种液晶表示元件，其具备：彼此相对的一对基板、基板之间夹持的液晶层、至少一个基板的液晶层侧的液晶取向膜，所述液晶取向膜由含有聚合物的液晶取向剂得到，液晶层由含有聚合性化合物和液晶的液晶组合物形成，聚合性化合物具有聚合性不饱和键合基团、形成氢键的官能团、以及官能团的附近的至少1个以上的芳香环，官能团通过在分子间形成氢键而形成介晶结构。

