



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103443696 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201280014144. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 09. 05

G02F 1/1337(2006. 01)

(30) 优先权数据

G02F 1/13(2006. 01)

2012-083069 2012. 03. 30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2012/072606 2012. 09. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02013/145368 JA 2013. 10. 03

(71) 申请人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小川真治 岩下芳典 栗山毅

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟晶 於毓桢

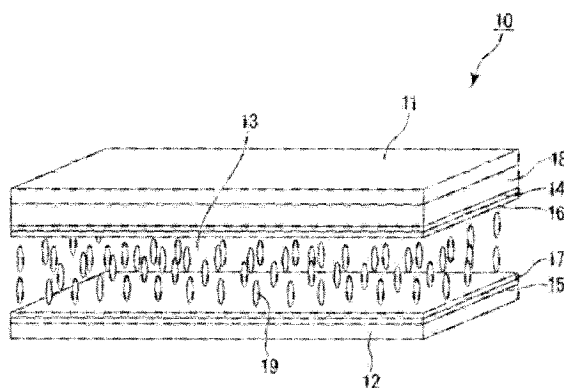
权利要求书2页 说明书35页 附图1页

(54) 发明名称

液晶显示元件及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种不使介电常数各向异性、粘度、向列相上限温度、旋转粘度 ( $\gamma_d$ ) 等作为液晶显示元件的诸多特性以及液晶显示元件的图像保留特性恶化的、制造时的滴下痕迹不易发生的液晶显示元件及其制造方法。本发明的液晶显示元件 10 的特征是,包括:夹持于第一基板 11 和第二基板 12 之间的液晶组合物层 13,以及含有具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物的垂直取向膜 16、17,构成液晶组合物层 13 的液晶组合物含有通式 (I)、(II) 表示的化合物。

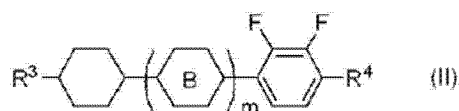


1. 一种液晶显示元件,其特征在于,所述液晶显示元件包括具有共同电极的第一基板、具有像素电极的第二基板、以及夹持于所述第一基板和所述第二基板之间的液晶组合层,并且在所述共同电极和所述像素电极之间,与所述第一基板和所述第二基板大致垂直地施加电荷,并控制所述液晶组合层中的液晶分子;

在所述第一基板和所述第二基板中的至少一方具有将所述液晶组合层中的液晶分子的取向方向控制为相对于所述第一基板和所述第二基板中与所述液晶组合层邻接的面大致垂直的垂直取向膜,该垂直取向膜包含具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物,构成所述液晶组合层的液晶组合物含有下述通式 (I) 表示的化合物、以及下述通式 (II) 表示的化合物,



式中, $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,A 表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基,1 表示 1 或 2,1 为 2 时两个 A 可以相同也可以不同,



式中, $R^3$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基, $R^4$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基,B 表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基,m 表示 0、1 或 2,m 为 2 时两个 B 可以相同也可以不同。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,其具有多个像素,且该像素中具有预倾角不同的 2 个以上区域。

3. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,所述垂直取向膜含有聚酰亚胺结构。

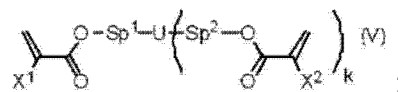
4. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,在所述第一基板和所述第二基板的与所述液晶组合层邻接的面具有所述垂直取向膜,在所述第一基板具有滤色器层。

5. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,所述像素电极在从像素的中心出发的 4 个方向上梳齿状地具有狭缝,且所述液晶组合层中的液晶分子具有以不同方向取向的 4 个区域。

6. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,所述液晶组合层通过滴下法而形成。

7. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,所述液晶组合物含有所述通式 (I) 表示的化合物 30 ~ 50 质量%,含有所述通式 (II) 表示的化合物 30 ~ 65 质量%。

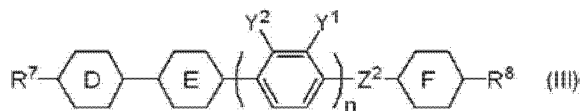
8. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,所述聚合性化合物含有下述通式 (V) 表示的聚合性化合物,



式中, $X^1$  和  $X^2$  各自独立地表示氢原子或者甲基, $\text{Sp}^1$  和  $\text{Sp}^2$  各自独立地表示单键、碳原子数 1 ~ 8 的亚烷基或者  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ ,式中,s 表示 2 ~ 7 的整数,氧原子与芳香环结合;U 表示碳原子数 2 ~ 20 的直链或支链多价亚烷基或者碳原子数 5 ~ 30 的多价环状取代基,

多价亚烷基中的亚烷基在氧原子不邻接的范围内可被氧原子取代,也可被碳原子数 5 ~ 20 的烷基、环状取代基取代,其中,所述碳原子数 5 ~ 20 的烷基基团中的亚烷基在氧原子不邻接的范围内可被氧原子取代;k 表示 1 ~ 5 的整数。

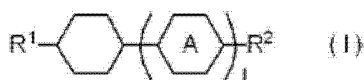
9. 根据权利要求 1 所述的液晶显示元件,其中,所述液晶组合物含有下述通式 (III) 表示的化合物 5 ~ 20 质量%,



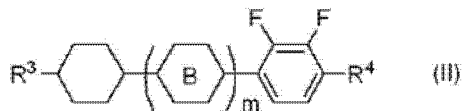
式中,  $R^7$  和  $R^8$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,  $Y^1$  和  $Y^2$  各自独立地表示氢原子或氟原子, D、E 和 F 各自独立地表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基,  $Z^2$  表示单键、 $-OCH_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$  或  $-COO-$ ,  $n$  表示 0 或 1。

10. 一种制造方法,其特征在于,所述制造方法是液晶显示元件的制造方法,其在具有共同电极的第一基板和具有像素电极的第二基板中的至少一方涂布含有具有反应性基团的聚合性化合物以及垂直取向材料的取向材料,通过加热形成取向膜之后,利用所述第一基板和所述第二基板夹持液晶组合物,在所述共同电极和所述像素电极之间在施加了电压的状态下照射活性能量射线,从而使所述取向膜中的聚合性化合物聚合;

所述液晶组合物含有下述通式 (I) 表示的化合物、以及下述通式 (II) 表示的化合物,



式中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基, A 表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基, 1 表示 1 或 2, 1 为 2 时两个 A 可以相同也可以不同,



式中,  $R^3$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,  $R^4$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基, B 表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基,  $m$  表示 0、1 或 2,  $m$  为 2 时两个 B 可以相同也可以不同。

11. 根据权利要求 10 所述的液晶显示元件的制造方法,其中,所述活性能量射线为紫外线,其强度为  $2mW/cm^2 \sim 100mW/cm^2$ ,照射总能量为  $10J \sim 300J$ 。

12. 根据权利要求 10 所述的液晶显示元件的制造方法,其中,所述液晶组合物含有所述通式 (I) 表示的化合物 30 ~ 50 质量%,且含有所述通式 (II) 表示的化合物 30 ~ 50 质量%。

## 液晶显示元件及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及作为液晶 TV 等的构成部件有用的液晶显示元件及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 液晶显示元件用于以钟表、电子计算器为代表,各种测定仪器、汽车用面板(panel)、文字处理器、电子记事本、打印机、计算机、电视机、钟表、广告显示板等。作为液晶显示方式,其代表性的可以举出 TN(扭曲向列)型、STN(超扭曲向列)型、使用 TFT(薄膜晶体管)的垂直取向型(垂直取向,VA)、IPS(平面转换)型等。要求用于这些液晶显示元件的液晶组合物对于水分、空气、热、光等外在因素稳定,另外在以室温为中心的尽可能宽的温度范围内显示液晶相,粘性低,并且驱动电压低。进一步,为了使对于每个液晶显示元件,介电常数各向异性( $\Delta\epsilon$ )、折射率各向异性( $\Delta n$ )等取到最适宜的值,液晶组合物由几种至几十种的化合物构成。

[0003] VA型显示器中使用 $\Delta\epsilon$ 为负的液晶组合物,广泛用于液晶 TV 等。另一方面,所有的驱动方式中都要求低电压驱动、高速响应、宽操作温度范围。即,要求 $\Delta\epsilon$ 的绝对值大,粘度( $\eta$ )小,向列相-各向同性液相转变温度( $T_{ni}$ )高。另外,有必要设定作为 $\Delta n$ 和单元间隙( $d$ )之积的 $\Delta n \times d$ ,将液晶组合物的 $\Delta n$ 与单元间隙结合而调节至适当的范围内。另外,在将液晶显示元件用于电视机等的情况中重视高速响应性,因此要求旋转粘度( $\gamma_1$ )小的液晶组合物。

[0004] 另一方面,为了改善 VA 型显示器的视角特性,从而广泛使用通过在基板上设置突起结构物而将像素中的液晶分子的取向方向分割为多个的 MVA(多畴垂直取向)型液晶显示元件。MVA 型液晶显示元件从视角特性的方面来看优异,但与基板上的突起结构物附近相分离的部位相比,液晶分子的响应速度不同,由于从突起结构物分离的响应速度慢的液晶分子的影响,而存在整体的响应速度不足的问题,以及存在突起结构物引起的透射率降低的问题。为了解决该问题,与通常的 MVA 型液晶显示元件不同,作为在单元中不设置非透过性的突起结构物、在分割的像素内赋予均一的预倾角的方法,开发了 PSA 液晶显示元件(polymer sustained alignment:聚合物稳定取向,含有 PS 液晶显示元件(polymer stabilised:聚合物稳定化))。PSA 液晶显示元件是通过将少量的反应性单体添加至液晶组合物,将该液晶组合物导入液晶单元后,通过一边在电极间施加电压一边照射活性能量射线,使液晶组合物中的反应性单体聚合,从而制造。因此,能够在分割像素中赋予适当的预倾角,结果,能够通过透射率的提高来实现对比度的提高,以及通过赋予均一的预倾角从而实现高速响应性(例如,参照专利文献 1)。然而,在 PSA 液晶显示元件中,需要在液晶组合物中添加反应性单体,在要求高电压保持率的有源矩阵液晶显示元件中问题多,还存在发生图像保留等显示不良的问题。

[0005] 作为改良 PSA 液晶显示元件的缺点、不在液晶组合物中混入液晶材料以外的异物、对液晶分子赋予均一的预倾角的方法,开发了将反应性单体混入取向膜材料中、将液晶组合物导入液晶单元后、通过一边在电极间施加电压一边照射活性能量射线而使取向膜中

的反应性单体聚合的方式（例如，参照专利文献 2、3 和 4）。

[0006] 另一方面，随着液晶显示元件的大画面化，液晶显示元件的制造方法也发生着大的变化。也就是说，以往的真空注入法在制造大型的面板时，制造过程需要大量的时间，因此在大型面板的制造中，利用 ODF (one-drop-fill, 滴注) 方式的制造方法成为主流（例如，参照专利文献 5）。该方式与真空注入法相比，由于能够缩短注入时间，因此成为液晶显示元件的制造方法的主流。但是，出现了新的问题，即：将液晶组合物滴下的滴下痕迹在制作液晶显示元件后仍以滴下的形状在液晶显示元件中残留的现象。这里，滴下痕迹定义为在显示黑色的情况中将液晶组合物滴下的痕迹浮现出白色的现象。特别地，在前述取向膜材料中添加反应性单体以对液晶分子赋予预倾角的方式中，由于在液晶组合物向基板滴下时作为异物的反应性单体存在于取向膜中，因此容易发生滴下痕迹的问题。另外，通常滴下痕迹的发生大多由于液晶材料的选择而发生，其原因不明。

[0007] 作为滴下痕迹的抑制方法，公开了液晶组合物中混合的聚合性化合物进行聚合以在液晶组合物层中形成聚合物层，从而利用与取向控制膜的关系来抑制产生的滴下痕迹的方法（例如，参照专利文献 6）。然而，在该方法中，与 PSA 方式等同样地，存在液晶组合物中添加的反应性单体引起的显示上的图像保留的问题，对于滴下痕迹的抑制而言其效果也不充分，需要开发一种维持作为液晶显示元件的基本特性、并且图像保留、滴下痕迹不易发生的液晶显示元件。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1：日本特开 2002-357830 号公报

[0011] 专利文献 2：日本特开 2010-107536 号公报

[0012] 专利文献 3：美国专利申请公开第 2011/261295 号说明书

[0013] 专利文献 4：日本特开 2011-227284 号公报

[0014] 专利文献 5：日本特开平 6-235925 号公报

[0015] 专利文献 6：日本特开 2006-58755 号公报

## 发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明是鉴于上述情况而做出的，目的在于提供一种不使介电常数各向异性、粘度、向列相上限温度、旋转粘度 ( $\gamma_1$ ) 等作为液晶显示元件的诸多特性以及液晶显示元件的图像保留特性恶化的、制造时的滴下痕迹不易发生的液晶显示元件及其制造方法。

[0018] 用于解决问题的方法

[0019] 本发明人等为了解决上述问题，研究了各种液晶组合物与液晶显示元件中的预倾角的赋予方法的组合，结果发现，在使垂直取向膜中含有反应性单体、将液晶组合物导入液晶单元后、通过一边在电极间施加电压一边照射活性能量射线以使取向膜中的反应性单体聚合的方式中，通过组合特定的液晶组合物，能够解决前述问题，从而完成了本发明。

[0020] 即，本发明涉及一种液晶显示元件，其特征在于，所述液晶显示元件包括具有共同电极的第一基板、具有像素电极的第二基板、以及夹持于前述第一基板和前述第二基板之间的液晶组合物层，在前述共同电极和前述像素电极之间，与前述第一基板和前述第二基

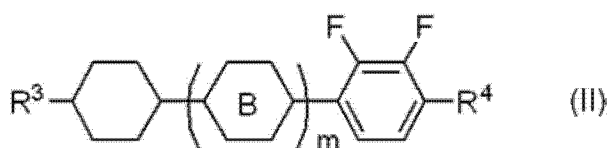
板大致垂直地施加电荷,并控制前述液晶组合物层中的液晶分子;在前述第一基板和前述第二基板中的至少一方具有将前述液晶组合物层中的液晶分子的取向方向控制为相对于前述第一基板和前述第二基板中与前述液晶组合物层邻接的面大致垂直的垂直取向膜,该垂直取向膜包含具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物,构成前述液晶组合物层的液晶组合物含有下述通式 (I) 表示的化合物、以及下述通式 (II) 表示的化合物。

[0021]



[0022] (式中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 2~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 2~8 的烯氧基, A 表示 1,4-亚苯基或者反式-1,4-亚环己基, 1 表示 1 或 2, 1 为 2 时两个 A 可以相同也可以不同。)

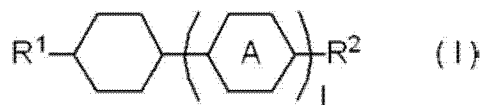
[0023]



[0024] (式中,  $R^3$  表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 2~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 2~8 的烯氧基,  $R^4$  表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 4~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 3~8 的烯氧基, B 表示 1,4-亚苯基或者反式-1,4-亚环己基, m 表示 0、1 或 2, m 为 2 时两个 B 可以相同也可以不同。)

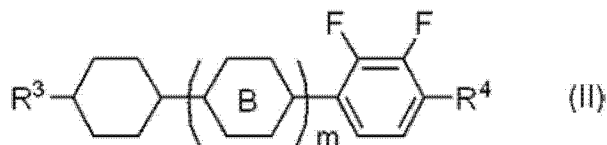
[0025] 另外,本发明涉及一种制造方法,其特征在于,该制造方法是液晶显示元件的制造方法,其在具有共同电极的第一基板和具有像素电极的第二基板中的至少一方涂布含有具有反应性基团的聚合性化合物以及垂直取向材料的取向材料,通过加热形成取向膜之后,利用前述第一基板和前述第二基板夹持液晶组合物,在前述共同电极和前述像素电极之间在施加了电压的状态下照射活性能量射线,从而使前述取向膜中的聚合性化合物聚合;前述液晶组合物含有下述通式 (I) 表示的化合物、以及下述通式 (II) 表示的化合物。

[0026]



[0027] (式中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 2~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 2~8 的烯氧基, A 表示 1,4-亚苯基或者反式-1,4-亚环己基, 1 表示 1 或 2, 1 为 2 时两个 A 可以相同也可以不同。)

[0028]



[0029] (式中,  $R^3$  表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 2~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 2~8 的烯氧基,  $R^4$  表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 4~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 3~8 的烯氧基, B 表示 1,4-亚苯基或者反

式 -1,4- 亚环己基,  $m$  表示 0、1 或 2,  $m$  为 2 时两个 B 可以相同也可以不同。)

[0030] 发明效果

[0031] 根据本发明, 由于作为液晶显示元件的高速响应性优异、图像保留的发生少、其制造时滴下痕迹的发生少, 因此能够有效地用作液晶 TV、监控器等显示元件。

[0032] 另外, 根据本发明, 能够滴下痕迹不易发生的有效率地制造液晶显示元件。

## 附图说明

[0033] 图 1 为表示本发明的液晶显示元件的一个实施方式的概略立体图;

[0034] 图 2 为表示本发明的液晶显示元件中使用的狭缝电极 (梳形电极) 的一个例子的概略平面图;

[0035] 图 3 为表示本发明的液晶显示元件中预倾角的定义的图。

## 具体实施方式

[0036] 对本发明的液晶显示元件及其制造方法的实施方式进行说明。

[0037] 这里, 本实施方式是为了更好地理解发明的主旨而具体说明的实施方式, 在没有特别指定的情况下, 不限定本发明。

[0038] [液晶显示元件]

[0039] 本发明的液晶显示元件是具有夹持于一对基板之间的液晶组合物层的液晶显示元件, 是基于对液晶组合物层施加电压、使液晶组合物层中的液晶分子发生 Frederick's 转移从而作为光学转换而使其工作的原理, 对于这一点而言, 可以使用公知的惯用技术。

[0040] 对于两个基板具有用于使液晶分子 Frederick's 转移的电极的通常的垂直取向液晶显示元件而言, 一般地, 采用在两个基板间垂直施加电荷的方式。这种情况下, 一个电极成为共同电极, 另一个电极成为像素电极。以下示出该方式的最典型的实施方式。

[0041] 图 1 为示出本发明的液晶显示元件的一个实施方式的概略立体图。

[0042] 本实施方式的液晶显示元件 10 概略地由以下构成: 第一基板 11、第二基板 12、夹持于第一基板 11 和第二基板 12 之间的液晶组合物层 13、设于第一基板 11 中与液晶组合物层 13 相对的面上的共同电极 14、设于第二基板 12 中与液晶组合物层 13 相对的面上的像素电极 15、设于共同电极 14 中与液晶组合物层 13 相对的面上的垂直取向膜 16、设于像素电极 15 中与液晶组合物层 13 相对的面上的垂直取向膜 17、以及设于第一基板 11 和共同电极 14 之间的滤色器 18。

[0043] 作为第一基板 11 和第二基板 12, 可以使用玻璃基板或塑料基板。

[0044] 作为塑料基板, 可以使用由丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、环状烯烃树脂等树脂构成的基板。

[0045] 共同电极 14 通常由钼添加氧化锡 (ITO) 等具有透明性的材料构成。

[0046] 像素电极 15 通常由钼添加氧化锡 (ITO) 等具有透明性的材料构成。

[0047] 像素电极 15 在第二基板 12 配置为矩阵状。像素电极 15 通过以 TFT 转换元件为代表的有源元件的漏电极来控制, 该 TFT 转换元件以矩阵状具有作为地址信号线的门线以及作为数据线的源线。而在这里, 图中没有示出 TFT 转换元件的构成。

[0048] 在为了提高视角特性而进行将像素内的液晶分子的倾倒方向分割为若干区域的

像素分割的情况下,可在各像素内设置具有带有条纹状、V 字状图案的狭缝(不形成电极的部分)的像素电极。

[0049] 图 2 为表示将像素内分割为 4 个区域的情况下的狭缝电极(梳形电极)的典型方式的概略平面图。该狭缝电极通过在从像素的中心出发的 4 个方向上梳齿状地具有狭缝,从而不施加电压时相对于基板大致垂直取向的各像素内的液晶分子随着电压的施加而在四个不同方向上朝向液晶分子的导向器、接近水平取向。其结果,由于能够将像素内的液晶的取向方位分割为多个,因此具有极宽的视角特性。

[0050] 作为用于像素分割的方法,除了在前述像素电极中设置狭缝的方法以外,可以使用在像素内设置线状突起等结构物的方法;设置像素电极、共同电极以外的电极的方法等。通过这些方法,能够分割液晶分子的取向方向,从透射率、制造容易程度来看,优选使用狭缝电极的结构。设有狭缝的像素电极由于在不施加电压时对液晶分子没有驱动力,因此不能对液晶分子赋予预倾角。但是,通过并用本发明中使用的取向膜材料而能够赋予预倾角,并且,通过与像素分割的狭缝电极组合而能够达成利用像素分割的宽视角。

[0051] 本发明中,具有预倾角是指,在不施加电压的状态下,与相对于基板面(第一基板 11 和第二基板 12 中与液晶组合层 13 邻接的面)垂直的方向相比,液晶分子的导向器稍微不同的状态。

[0052] 本发明的液晶显示元件为垂直取向(VA)型液晶显示元件,因此不施加电压时液晶分子的导向器相对于基板面大致垂直取向。为了使液晶分子垂直取向,通常使用垂直取向膜。作为形成垂直取向膜的材料(垂直取向膜材料),可以使用聚酰亚胺、聚酰胺、聚硅氧烷等,它们之中优选聚酰亚胺。

[0053] 垂直取向膜材料可含有介晶性部位,但优选与后述的聚合性化合物不同,不含有介晶性部位。若垂直取向膜材料含有介晶性部位,则通过反复施加电压,有可能发生分子排列混乱引起的图像保留等。

[0054] 在垂直取向膜由聚酰亚胺构成的情况下,优选使用四羧酸二酐和二异氰酸酯的混合物、聚酰胺酸、聚酰亚胺在溶剂中溶解或分散的聚酰亚胺溶液,这种情况下,聚酰亚胺溶液中聚酰亚胺的含量优选为 1 质量%以上 10 质量%以下,更优选为 3 质量%以上 5 质量%以下,进一步优选为 10 质量%以下。

[0055] 另一方面,在使用聚硅氧烷系的垂直取向膜的情况下,可以使用使聚硅氧烷溶解的聚硅氧烷溶液,所述聚硅氧烷是通过将具有烷氧基的硅化合物、乙醇衍生物和草酸衍生物以规定的配合量比混合并加热从而制造的。

[0056] 本发明的液晶显示元件中,由聚酰亚胺等形成的前述垂直取向膜含有通过具有反应性基团的聚合性化合物的聚合而形成的聚合物。该聚合性化合物赋予固定液晶分子的预倾角的功能。即,使用狭缝电极等,能够使像素内的液晶分子的导向器在电压施加时向不同方向倾倒。但是,在使用狭缝电极的结构中,在不施加电压时,液晶分子相对于基板面基本垂直取向,不发生预倾角。

[0057] 在上述 PSA 方式的情况中,在电极间施加电压,在使液晶分子稍微倾倒的状态下照射紫外线等,使液晶组合物中的反应性单体聚合,从而赋予适当的预倾角。

[0058] 在本发明的液晶显示元件中,与 PSA 方式同样地在电极间施加电压、在使液晶分子稍微倾倒的状态下照射紫外线等并赋予预倾角,但与 PSA 方式不同,液晶组合物中不含

有聚合性化合物。对于本发明,使前述聚酰亚胺等垂直取向膜材料预先含有具有反应性基团的聚合性化合物、在将液晶组合物夹持在基板间之后、一边施加电压一边使聚合性化合物固化从而赋予预倾角,与 PSA 方式相比从不利用聚合性化合物的相分离的方面来看是本质不同的。

[0059] 本发明中,大致垂直的意思是垂直取向的液晶分子的导向器从垂直方向稍微倾倒从而赋予了预倾角的状态。若将预倾角完全垂直取向的情况记为  $90^\circ$ 、均质取向(与基板面水平地取向)的情况记为  $0^\circ$ ,则大致垂直是指优选为  $89 \sim 85^\circ$ ,更优选为  $89 \sim 87^\circ$ 。

[0060] 含有具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物的垂直取向膜是通过垂直取向膜材料中混合的聚合性化合物的效果而形成。因此,垂直取向膜与聚合性化合物发生复杂的络合,推断形成一种聚合物合金,但无法显示其正确的结构。

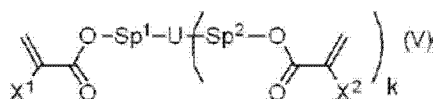
[0061] (具有反应性基团的聚合性化合物)

[0062] 具有反应性基团的聚合性化合物可以含有介晶性部位,也可以不含有。另外,具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物从耐久性的观点来看,优选具有交联结构,从耐久性的观点来看,具有反应性基团的聚合性化合物优选为具有二官能或三官能等两个以上反应性基团的聚合性化合物。

[0063] 具有反应性基团的聚合性化合物中,反应性基团优选为由于光而具有聚合性的取代基。特别地,在通过热聚合生成垂直取向膜时,能够抑制垂直取向膜材料热聚合时具有反应性基团的聚合性化合物的反应,因此反应性基团特别优选由于光而具有聚合性的取代基。

[0064] 作为具有反应性基团的聚合性化合物,具体地,优选为下述通式(V)表示的聚合性化合物。

[0065]



[0066] (式中, $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 各自独立地表示氢原子或者甲基, $\text{Sp}^1$ 和 $\text{Sp}^2$ 各自独立地表示单键、碳原子数1~8的亚烷基或者 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ (式中,s表示2~7的整数,氧原子与芳香环结合。),U表示碳原子数2~20的直链或支链多价亚烷基或者碳原子数5~30的多价环状取代基,多价亚烷基中的亚烷基在氧原子不邻接的范围内可被氧原子取代,也可被碳原子数5~20的烷基(基团中的亚烷基在氧原子不邻接的范围内可被氧原子取代。)、环状取代基取代,k表示1~5的整数。)

[0067] 上述通式(V)中, $\text{X}^1$ 和 $\text{X}^2$ 各自独立地表示氢原子或者甲基,在重视反应速度的情况下优选氢原子,在重视减少反应残留量的情况下优选甲基。

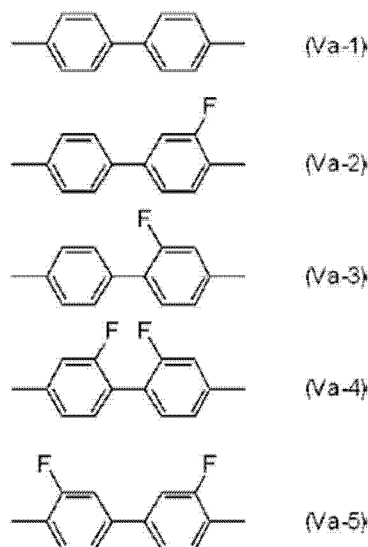
[0068] 上述通式(V)中, $\text{Sp}^1$ 和 $\text{Sp}^2$ 各自独立地表示单键、碳原子数1~8的亚烷基或者 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ (式中,s表示2~7的整数,氧原子与芳香环结合。),优选地碳链不太长,优选单键或者碳原子数1~5的亚烷基,更优选单键或者碳原子数1~3的亚烷基。另外, $\text{Sp}^1$ 和 $\text{Sp}^2$ 表示 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ 的情况下,s也优选1~5,更优选1~3,更优选 $\text{Sp}^1$ 和 $\text{Sp}^2$ 中的至少一个为单键,特别优选均为单键。

[0069] 上述通式(V)中,U表示碳原子数2~20的直链或支链多价亚烷基或者碳原子数5~30的多价环状取代基,多价亚烷基中的亚烷基在氧原子不邻接的范围内可被氧原子取

代,也可被碳原子数 5 ~ 20 的烷基(基团中的亚烷基在氧原子不邻接的范围内可被氧原子取代。)、环状取代基取代,优选被 2 个以上环状取代基取代。

[0070] 上述通式 (V) 中, U 具体地优选表示下式 (Va-1) 至式 (Va-5), 更优选表示式 (Va-1) 至式 (Va-3), 特别优选表示式 (Va-1)。

[0071]



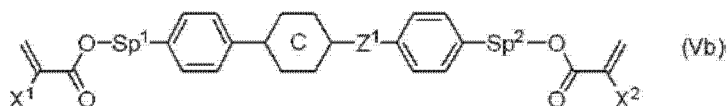
[0072] (式中, 两端结合至  $Sp^1$  或  $Sp^2$ 。)

[0073] 在 U 具有环结构的情况下, 前述  $Sp^1$  和  $Sp^2$  优选至少一个表示单键, 也优选两者均表示单键。

[0074] 上述通式 (V) 中, k 表示 1 ~ 5 的整数, 优选 k 为 1 的二官能化合物、或 k 为 2 的三官能化合物, 更优选二官能化合物。

[0075] 上述通式 (V) 表示的化合物具体地优选为以下通式 (Vb) 表示的化合物。

[0076]



[0077] (式中,  $X^1$  和  $X^2$  各自独立地表示氢原子或者甲基,  $Sp^1$  和  $Sp^2$  各自独立地表示单键、碳原子数 1 ~ 8 的亚烷基或者  $-O-(CH_2)_s-$  (式中, s 表示 2 ~ 7 的整数, 氧原子与芳香环结合。),  $Z^1$  表示  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C\equiv C-$  或单键, C 表示 1,4-亚苯基、反式-1,4-亚环己基或者单键, 式中所有的 1,4-亚苯基中任意的氢原子可被氟原子取代。)

[0078] 上述通式 (Vb) 中,  $X^1$  和  $X^2$  各自独立地表示氢原子或者甲基, 优选均表示氢原子的二丙烯酸酯衍生物、或均具有甲基的二甲基丙烯酸酯衍生物, 也优选一个表示氢原子、另一个表示甲基的化合物。这些化合物的聚合速度为二丙烯酸酯衍生物最快, 二甲基丙烯酸酯衍生物慢, 非对称化合物介于中间, 可以根据其用途而使用优选的形态。在 PSA 液晶显示元件中, 特别优选二甲基丙烯酸酯衍生物。

[0079] 上述通式 (Vb) 中,  $Sp^1$  和  $Sp^2$  各自独立地表示单键、碳原子数 1 ~ 8 的亚烷基或

者  $-O-(CH_2)_s-$ , 但 PSA 液晶显示元件中优选至少一个为单键, 优选均表示单键的化合物或一个为单键而另一个表示碳原子数 1 ~ 8 的亚烷基或者  $-O-(CH_2)_s-$  的形态。这种情况下, 优选碳原子数 1 ~ 4 的亚烷基,  $s$  优选为 1 ~ 4。

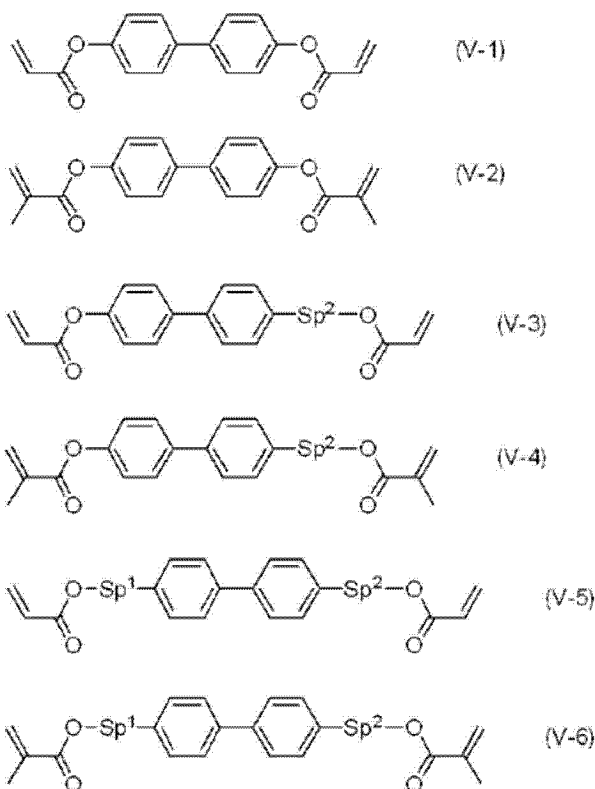
[0080] 上述通式 (Vb) 中,  $Z^1$  表示  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CY^1=CY^2-$ 、 $-C\equiv C-$  或单键, 优选  $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$  或单键, 更优选  $-COO-$ 、 $-OCO-$  或单键, 特别优选单键。

[0081] 上述通式 (Vb) 中,  $C$  表示任意的氢原子可被氟原子取代的、1,4-亚苯基、反式-1,4-亚环己基或者单键, 优选 1,4-亚苯基或者单键。

[0082] 在  $C$  表示单键以外的环结构的情况下,  $Z^1$  也优选单键以外的连接基团, 在  $C$  为单键的情况下,  $Z^1$  优选为单键。

[0083] 如上所述, 上述通式 (Vb) 中, 优选  $C$  表示单键、环结构由两个环形成的情况, 作为具有环结构的聚合性化合物, 具体地优选以下的通式 (V-1) 至 (V-6) 表示的化合物, 特别优选通式 (V-1) 至 (V-4) 表示的化合物, 最优选通式 (V-2) 表示的化合物。

[0084]



[0085] (液晶组合物)

[0086] 本发明中的液晶组合物中, 作为第一成分, 优选含有以下的通式 (I) 表示的化合物 30 ~ 65 质量%, 更优选含有 30 ~ 50 质量%, 进一步优选含有 35 ~ 45 质量%, 最优选含有 38 ~ 42 质量%。

[0087]



[0088] (式中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 2~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 2~8 的烯氧基, A 表示 1,4-亚苯基或者反式 -1,4-亚环己基, 1 表示 1 或 2, 1 为 2 时两个 A 可以相同也可以不同。)

[0089] 上述通式 (I) 中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1~8 的烷基、碳原子数 2~8 的烯基、碳原子数 1~8 的烷氧基或者碳原子数 2~8 的烯氧基,

[0090] 优选表示碳原子数 1~5 的烷基、碳原子数 2~5 的烯基、碳原子数 1~5 的烷氧基或者碳原子数 2~5 的烯氧基,

[0091] 更优选表示碳原子数 2~5 的烷基、碳原子数 2~4 的烯基、碳原子数 1~4 的烷氧基或者碳原子数 2~4 的烯氧基,

[0092] 特别优选表示碳原子数 2~5 的烷基、碳原子数 2~4 的烯基。

[0093] 在  $R^1$  表示烷基的情况中, 特别优选碳原子数 1,3 或 5 的烷基。在  $R^1$  表示烯基的情况下优选以下的结构。

[0094]



[0095] (式中, 以右端向环结构结合。)

[0096] 上述结构中, 进一步优选作为碳原子数 2 或 3 的烯基的乙烯基或者 1-丙烯基。

[0097] 上述通式 (I) 中,  $R^1$  和  $R^2$  可以相同也可以不同, 优选不同, 在  $R^1$  和  $R^2$  均为烷基的情况下, 特别优选原子数相互不同的碳原子数 1,3 或 5 的烷基。

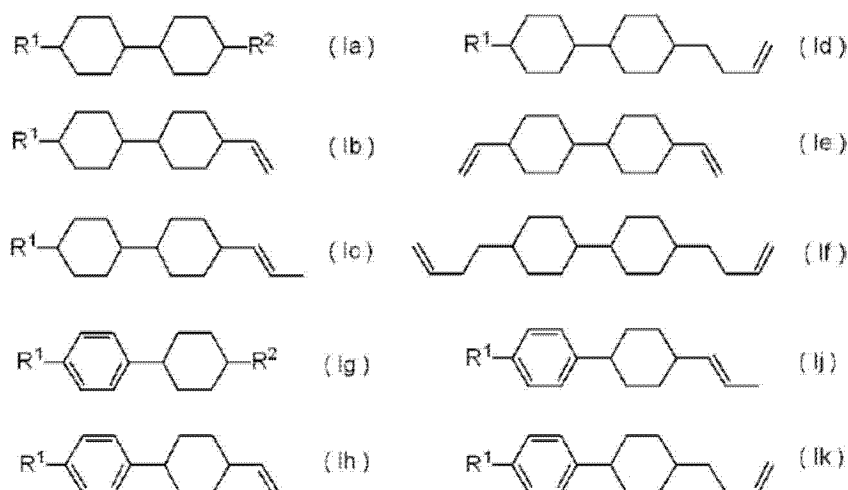
[0098]  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个取代基为碳原子数 3~5 的烷基的、上述通式 (I) 表示的化合物的含量优选为上述通式 (I) 表示的化合物中的 50 质量%以上, 更优选为 70 质量%以上, 进一步优选为 80 质量%以上。

[0099] 另外,  $R^1$  和  $R^2$  中的至少一个取代基为碳原子数 3 的烷基的、上述通式 (I) 表示的化合物的含量优选为上述通式 (I) 表示的化合物中的 50 质量%以上, 更优选为 70 质量%以上, 进一步优选为 80 质量%以上, 最优选为 100%。

[0100] 上述通式 (I) 中, A 表示 1,4-亚苯基或者反式 -1,4-亚环己基, 优选表示反式 -1,4-亚环己基。另外, A 表示反式 -1,4-亚环己基的、上述通式 (I) 表示的化合物的含量优选为上述通式 (I) 表示的化合物中的 50 质量%以上, 更优选为 70 质量%以上, 进一步优选为 80 质量%以上。

[0101] 上述通式 (I) 表示的化合物具体地优选为以下的通式 (Ia) 至通式 (Ik) 表示的化合物。

[0102]



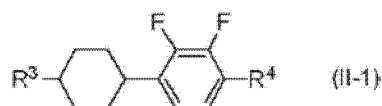
[0103] (式中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基, 优选与通式 (I) 中  $R^1$  和  $R^2$  相同的实施方式。)

[0104] 上述通式 (Ia) 至通式 (Ik) 中, 优选通式 (Ia)、通式 (Ib) 和通式 (Ig), 更优选通式 (Ia) 和通式 (Ig), 为了以良好地平衡来改善响应速度、图像保留特性的降低以及滴下痕迹的抑制, 特别优选通式 (Ia), 在重视响应速度的情况下优选通式 (Ib), 在更加重视响应速度的情况下优选通式 (Ib)、通式 (Ie)、通式 (If) 和通式 (Ih), 通式 (Ie) 和通式 (If) 的二烯化合物在特别重视响应速度的情况下优选。

[0105] 从这些方面来看, 上述通式 (Ia) 和通式 (Ig) 表示的化合物的含量优选为上述通式 (I) 表示的化合物中的 50 质量%以上, 更优选为 70 质量%以上, 进一步优选为 80 质量%以上, 最优选为 100 质量%。另外, 上述通式 (Ia) 表示的化合物的含量优选为上述通式 (I) 表示的化合物中的 50 质量%以上, 更优选为 70 质量%以上, 进一步优选为 80 质量%以上。

[0106] 本发明中的液晶组合物中, 作为第二成分, 优选含有以下的通式 (II-1) 表示的化合物 5 ~ 20 质量%, 更优选含有 10 ~ 15 质量%, 进一步优选含有 12 ~ 14 质量%。

[0107]



[0108] (式中,  $R^3$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,  $R^4$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基。)

[0109] 上述通式 (II-1) 中,  $R^3$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,

[0110] 优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 5 的烯基,

[0111] 更优选表示碳原子数 2 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 4 的烯基,

[0112] 进一步优选表示碳原子数 3 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 的烯基,

[0113] 特别优选表示碳原子数 3 的烷基。

[0114] 上述通式 (II-1) 中,  $R^4$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基,

[0115] 优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基,

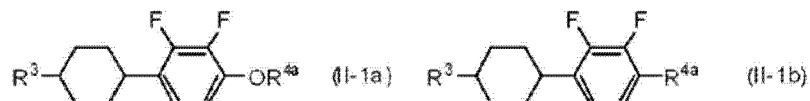
[0116] 更优选表示碳原子数 1 ~ 3 的烷基或者碳原子数 1 ~ 3 的烷氧基,

[0117] 进一步优选表示碳原子数 3 的烷基或者碳原子数 2 的烷氧基,

[0118] 特别优选表示碳原子数 2 的烷氧基。

[0119] 上述通式 (II-1) 表示的化合物具体地优选为以下的通式 (II-1a) 和通式 (II-1b) 表示的化合物。

[0120]



[0121] (式中,  $R^3$  表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 5 的烯基,  $R^{4a}$  表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基。)

[0122] 上述通式 (II-1a) 中,  $R^3$  优选为与上述通式 (II-1) 中相同的实施方式。

[0123] 上述通式 (II-1a) 中,  $R^4$  优选为碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 更优选碳原子数 1 或 2 的烷基, 特别优选碳原子数 2 的烷基。

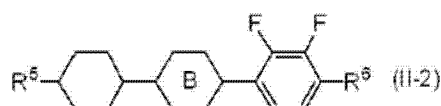
[0124] 上述通式 (II-1b) 中,  $R^3$  优选为与上述通式 (II-1) 中相同的实施方式。

[0125] 上述通式 (II-1b) 中,  $R^4$  优选为碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 更优选碳原子数 1 或 3 的烷基, 特别优选碳原子数 3 的烷基。

[0126] 上述通式 (II-1a) 和通式 (II-1b) 中, 为了增大介电常数各向异性的绝对值, 优选通式 (II-1a)。

[0127] 本发明中的液晶组合物中, 作为第三成分, 优选含有以下的通式 (II-2) 表示的化合物 25 ~ 45 质量%, 更优选含有 30 ~ 40 质量%, 进一步优选含有 31 ~ 36 质量%。

[0128]



[0129] (式中,  $R^3$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,  $R^4$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基, B 表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基, m 表示 0、1 或 2, m 为 2 时两个 B 可以相同也可以不同。)

[0130] 上述通式 (II-2) 中,  $R^5$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,

[0131] 优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 5 的烯基,

[0132] 更优选表示碳原子数 2 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 4 的烯基,

[0133] 进一步优选表示碳原子数 3 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 的烯基,

[0134] 特别优选表示碳原子数 3 的烷基。

[0135] 上述通式 (II-2) 中,  $R^6$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基,

[0136] 优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基,

[0137] 更优选表示碳原子数 1 ~ 3 的烷基或者碳原子数 1 ~ 3 的烷氧基,

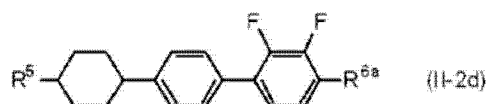
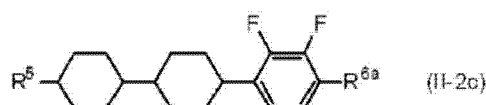
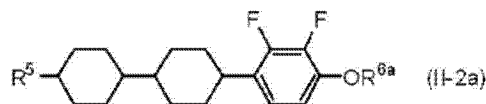
[0138] 进一步优选表示碳原子数 3 的烷基或者碳原子数 2 的烷氧基,

[0139] 特别优选表示碳原子数 2 的烷氧基。

[0140] 上述通式 (II-2) 中, B 表示可被氟取代的、1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基, 优选无取代的 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基, 更优选反式 -1,4- 亚环己基。

[0141] 上述通式 (II-2) 表示的化合物具体地优选以下的通式 (II-2a) 至通式 (II-2d) 表示的化合物。

[0142]



[0143] (式中,  $R^5$  表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 5 的烯基,  $R^{6a}$  表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基, 优选与通式 (II-2) 中  $R^5$  和  $R^6$  相同的实施方式。)

[0144] 上述通式 (II-2a) 和通式 (II-2b) 中,  $R^5$  优选与通式 (II-2) 中相同的实施方式。

[0145] 上述通式 (II-2a) 和通式 (II-2b) 中,  $R^{6a}$  优选为碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 更优选碳原子数 1 或 2 的烷基, 特别优选碳原子数 2 的烷基。

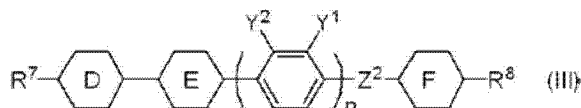
[0146] 上述通式 (II-2c) 和通式 (II-2d) 中,  $R^5$  优选与通式 (II-2) 中相同的实施方式。

[0147] 上述通式 (II-2c) 和通式 (II-2d) 中,  $R^{6a}$  优选为碳原子数 1 ~ 3 的烷基, 更优选碳原子数 1 或 3 的烷基, 特别优选碳原子数 3 的烷基。

[0148] 上述通式 (II-2a) 和通式 (II-2b) 中, 为了增大介电常数各向异性的绝对值, 优选通式 (II-2a),  $\Delta n$  大的组合物中优选通式 (II-2b)。

[0149] 本发明中的液晶组合物中, 作为第四成分, 优选含有以下的通式 (III) 表示的化合物 5 ~ 20 质量%, 更优选含有 8 ~ 15 质量%, 进一步优选含有 10 ~ 13 质量%。

[0150]



[0151] (式中,  $R^7$  和  $R^8$  各自独立地表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,  $Y^1$  和  $Y^2$  各自独立地表示氢原子或氟原子, D、E 和 F 各自独立地表示 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基,  $Z^2$  表示单键、 $-OCH_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$  或  $-COO-$ ,  $n$  表示 0 或 1。)

[0152] 上述通式 (III) 中,  $R^7$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 2 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 2 ~ 8 的烯氧基,

[0153] 在 D 表示反式 -1,4- 亚环己基的情况下, 优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳

原子数 2 ~ 5 的烯基,更优选表示碳原子数 2 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 4 的烯基,进一步优选表示碳原子数 3 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 的烯基,特别优选表示碳原子数 3 的烷基,

[0154] 在 D 表示可被氟取代的 1,4- 亚苯基的情况下,优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 4 或 5 的烯基,更优选表示碳原子数 2 ~ 5 的烷基或者碳原子数 4 的烯基,进一步优选表示碳原子数 2 ~ 4 的烷基。

[0155] 上述通式 (III) 中,  $R^8$  表示碳原子数 1 ~ 8 的烷基、碳原子数 4 ~ 8 的烯基、碳原子数 1 ~ 8 的烷氧基或者碳原子数 3 ~ 8 的烯氧基,

[0156] 在 F 表示反式 -1,4- 亚环己基的情况下,优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 5 的烯基,更优选表示碳原子数 2 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 ~ 4 的烯基,进一步优选表示碳原子数 3 ~ 5 的烷基或者碳原子数 2 的烯基,特别优选表示碳原子数 3 的烷基,

[0157] 在 F 表示可被氟取代的 1,4- 亚苯基的情况下,优选表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基或者碳原子数 4 或 5 的烯基,更优选表示碳原子数 2 ~ 5 的烷基或者碳原子数 4 的烯基,进一步优选表示碳原子数 2 ~ 4 的烷基。

[0158] 上述通式 (III) 中,在  $R^7$  和  $R^8$  表示烯基、结合的 D 或 F 表示可被氟取代的 1,4- 亚苯基的情况下,作为碳原子数 4 或 5 的烯基,优选下式表示的结构。

[0159]



[0160] (式中,以右端向环结构结合。)

[0161] 该情况中,进一步优选碳原子数 4 的烯基。

[0162] 上述通式 (III) 中,  $Y^1$  和  $Y^2$  各自独立地表示氢原子或氟原子,优选  $Y^1$  和  $Y^2$  中的一个表示氟原子,在重视介电常数各向异性的绝对值的情况下,优选  $Y^1$  和  $Y^2$  均表示氟原子。

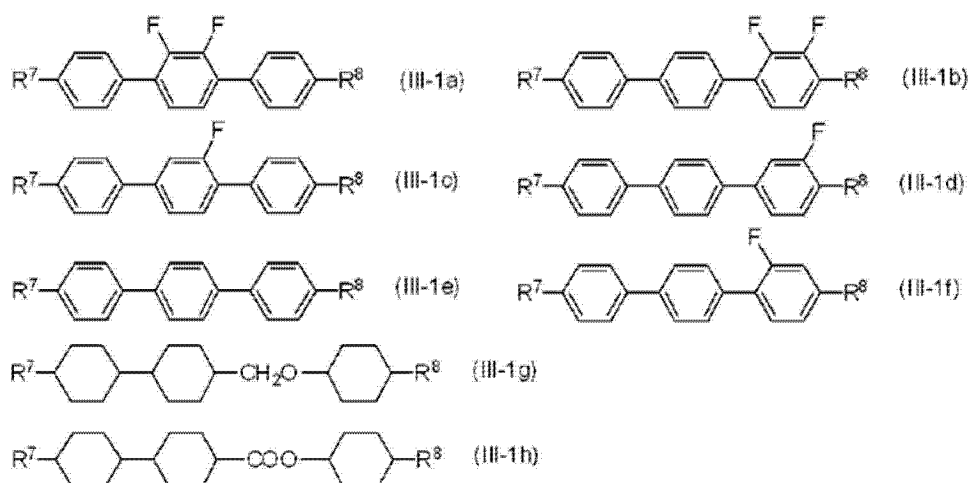
[0163] 上述通式 (III) 中, D、E 和 F 各自独立地表示可被氟取代的、1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基,优选表示无取代的 1,4- 亚苯基或者反式 -1,4- 亚环己基。

[0164] 上述通式 (III) 中,  $Z^2$  表示单键、 $-OCH_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$  或  $-COO-$ ,优选表示单键、 $-CH_2O-$  或  $-COO-$ ,更优选表示单键。

[0165] 上述通式 (III) 中, n 表示 0 或 1,在  $Z^2$  表示单键以外的取代基的情况下,优选表示 0。

[0166] 在 n 表示 0 的情况下,上述通式 (III) 表示的化合物具体地优选以下的通式 (III-1a) 至通式 (III-1h) 表示的化合物。

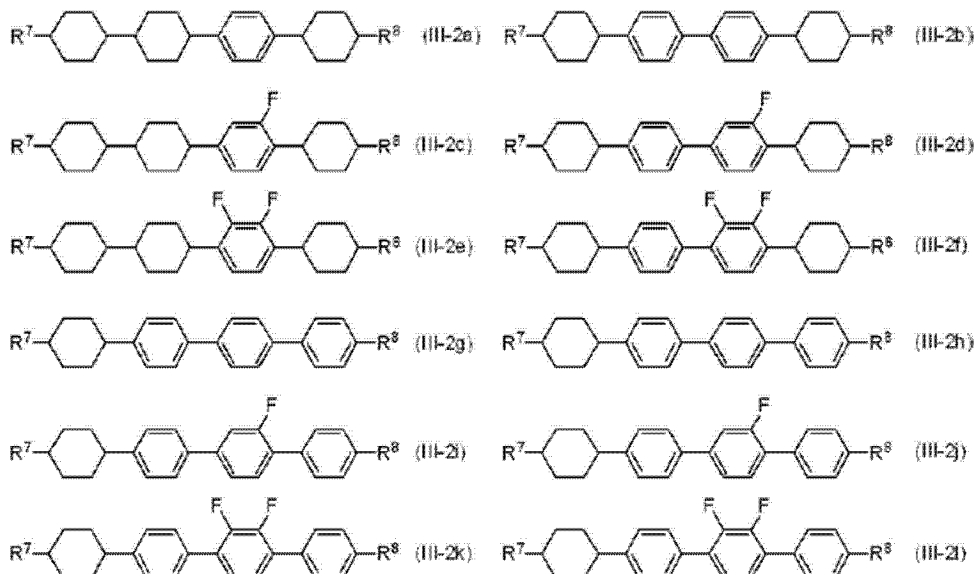
[0167]



[0168] (式中, R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基, 优选与通式 (III) 中 R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 相同的实施方式。)

[0169] 在 n 表示 1 的情况下, 上述通式 (III) 表示的化合物具体地优选以下的通式 (III-2a) 至通式 (III-2i) 表示的化合物。

[0170]



[0171] (式中, R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 5 的烷基、碳原子数 2 ~ 5 的烯基或者碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基, 优选与通式 (III) 中 R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 相同的实施方式。)

[0172] 本发明中的液晶组合物由上述通式 (I) 至通式 (III) 表示的化合物的组合构成, 作为它们的组合, 优选如下的含量。

[0173] 上述通式 (II-1) 和通式 (II-2) 表示的化合物均是介电常数各向异性为负、其绝对值比较大的化合物, 液晶组合物中这些化合物的合计含量优选为 30 ~ 65 质量%, 更优选为 40 ~ 55 质量%, 特别优选为 43 ~ 50 质量%。

[0174] 上述通式 (III) 表示的化合物既包含介电常数各向异性为正的化合物也包含为负的化合物, 在使用介电常数各向异性为负、其绝对值为 0.3 以上的化合物的情况下, 液晶组合物中的通式 (II-1)、通式 (II-2) 和通式 (III) 表示的化合物的合计含量优选为 35 ~ 70 质量%, 更优选为 45 ~ 65 质量%, 特别优选为 50 ~ 60 质量%。

[0175] 另外, 本发明中的液晶组合物优选含有上述通式 (I) 表示的化合物 30 ~ 50 质

量%，优选含有通式 (II-1)、通式 (II-2) 和通式 (III) 表示的化合物 35 ~ 70 质量%，

[0176] 更优选含有上述通式 (I) 表示的化合物 35 ~ 45 质量%，更优选含有通式 (II-1)、通式 (II-2) 和通式 (III) 表示的化合物 45 ~ 65 质量%，

[0177] 特别优选含有上述通式 (I) 表示的化合物 38 ~ 42 质量%，特别优选含有通式 (II-1)、通式 (II-2) 和通式 (III) 表示的化合物 50 ~ 60 质量%。

[0178] 另外，上述通式 (I)、通式 (II-1)、通式 (II-2) 和通式 (III) 表示的化合物的合计含量相对于液晶组合物整体优选为 80 ~ 100 质量%，更优选为 90 ~ 100 质量%，特别优选为 95 ~ 100 质量%。

[0179] 本发明中的液晶组合物可在向列相 - 各向同性液相转变温度 (T<sub>ni</sub>) 很宽的范围内使用，向列相 - 各向同性液相转变温度 (T<sub>ni</sub>) 优选为 60 ~ 120℃，更优选为 70 ~ 100℃，特别优选为 70 ~ 85℃。

[0180] 本发明中的液晶组合物的介电常数各向异性在 25℃ 优选为 -2.0 ~ -6.0，更优选为 -2.5 ~ -5.0，特别优选为 -2.5 ~ -3.5。

[0181] 本发明中的液晶组合物的折射率各向异性在 25℃ 优选为 0.08 ~ 0.13，更优选为 0.09 ~ 0.12。更详细地说，在对应于薄单元间隙的情况下，本发明中的液晶组合物的折射率各向异性在 25℃ 优选为 0.10 ~ 0.12，在对应于厚单元间隙的情况下，本发明中的液晶组合物的折射率各向异性在 25℃ 优选为 0.08 ~ 0.10。

[0182] [液晶显示元件的制造方法]

[0183] 接着，参照图 1，说明本发明的液晶显示元件的制造方法。

[0184] 在第一基板 11 的形成有共同电极 14 的面和第二基板 12 的形成有像素电极 15 的面处涂布含有具有反应性基团的聚合性化合物和垂直取向材料的取向材料并加热，从而形成垂直取向膜 16、17。

[0185] 这里，首先，调制含有成为第 1 高分子化合物的高分子化合物前体（聚合性化合物）、以及上述通式 (V) 表示的化合物等聚合性化合物或具有光聚合性和光交联性的化合物的取向材料。

[0186] 在第 1 高分子化合物为聚酰亚胺的情况下，作为高分子化合物前体，例如可以举出四羧酸二酐和二异氰酸酯的混合物、聚酰胺酸、聚酰亚胺在溶剂中溶解或分散的聚酰亚胺溶液等。该聚酰亚胺溶液中的聚酰亚胺的含量优选为 1 质量%以上 10 质量%以下，更优选为 3 质量%以上 5 质量%以下。

[0187] 另外，在第 1 高分子化合物为聚硅氧烷的情况下，作为高分子化合物前体，例如可以举出将具有烷氧基的硅化合物、具有卤化烷氧基的硅化合物、乙醇和草酸以规定的配合量比混合并加热从而合成聚硅氧烷、使其在溶剂中溶解的聚硅氧烷溶液等。

[0188] 这里，可根据需要向取向材料添加具有光交联性的化合物、光聚合引发剂、溶剂等。

[0189] 调整取向材料后，将该取向材料在第一基板 11 和第二基板 12 上分别以覆盖共同电极 14 以及像素电极 15 及其狭缝部（图示省略）的方式涂布或印刷后，进行加热等处理。由此，涂布或印刷的取向材料中含有的高分子化合物前体聚合并固化从而成为第 1 高分子化合物，形成第 1 高分子化合物和聚合性化合物混合存在的垂直取向膜 16、17。

[0190] 这里，在加热处理的情况下，其温度优选 80℃ 以上，更优选 150 ~ 200℃。

[0191] 这里,含有第1高分子化合物的取向控制部在该阶段中形成。此后,可根据需要实施摩擦等处理。

[0192] 接着,将第一基板11和第二基板12重合,在它们之间密封含有液晶分子的液晶组合物层13。

[0193] 具体地,在第一基板11和第二基板12的任一个处的、相对于形成有垂直取向膜16、17的面散布用于确保单元间隙的间隔突起物,例如塑料珠等,并且例如通过丝网印刷法使用环氧粘接剂等来印刷密封部。

[0194] 此后,将第一基板11和第二基板12以使垂直取向膜16、17相对的方式介由间隔突起物和密封部而贴合,注入含有液晶分子的液晶组合物。

[0195] 此后,进行加热等以使密封部固化,从而将液晶组合物密封在第一基板11和第二基板12之间。

[0196] 接着,在共同电极14和像素电极15之间,利用电压施加装置施加电压。电压例如施加5~30(V)的大小。由此,产生相对于第一基板11中与液晶组合物层13邻接的面(与液晶组合物层13相对的面)以及第二基板12中与液晶组合物层13邻接的面(与液晶组合物层13相对的面)成为规定的角度的方向的电场,液晶分子19从第一基板11和第二基板12的法线方向倾斜规定方向而取向。此时,液晶分子19的倾斜角与后述的工序中赋予液晶分子19的预倾角 $\theta$ 大致相等。因此,通过适宜调节电压的大小,能够控制液晶分子19的预倾角 $\theta$ 的大小(参照图3)。

[0197] 进一步,在施加了电压的状态下,例如从第一基板11的外侧向液晶组合物层13照射紫外光UV,从而使垂直取向膜16、17中的聚合性化合物聚合,生成第2高分子化合物。

[0198] 这种情况下,照射的紫外光UV的强度可以是一定的,也可以不是一定的,使照射强度变化时的各个强度下的照射时间也是任意的,在采用2个阶段以上的照射工序的情况下,第2阶段以后的照射工序的照射强度优选选择比第1阶段的照射强度弱的强度,优选地第2阶段以后的总照射时间比第1阶段的照射时间长并且照射总能量大。另外,在使照射强度不连续变化的情况下,期望整个照射工序时间的前半部分的平均照射光强度比后半部分的平均照射强度高,更期望照射刚刚开始之后的强度最强,进一步优选地,随着照射时间的推移,照射强度一直持续减少至某个一定的值。这种情况下的紫外线UV强度优选为 $2\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ ,更优选地,多阶段照射的情况下的第1阶段或者使照射强度不连续变化的情况下的整个照射工序中的最高照射强度为 $10\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$ ,并且多阶段照射的情况下的第2阶段以后、或者使照射强度不连续变化的情况下的最低照射强度为 $2\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^2$ 。另外,照射总能量优选为 $10\text{J} \sim 300\text{J}$ ,更优选为 $50\text{J} \sim 250\text{J}$ ,进一步优选为 $100\text{J} \sim 250\text{J}$ 。

[0199] 这种情况下,施加电压可以是交流也可以是直流。

[0200] 其结果,形成与垂直取向膜16、17的取向控制部粘着的含有第2高分子化合物的取向限制部(图示省略)。在非驱动状态下,该取向限制部具有对液晶组合物层13中位于垂直取向膜16、17的界面附近的液晶分子19赋予预倾角 $\theta$ 的功能。然而,这里,从第一基板11的外侧照射紫外光UV,但可以从第二基板12的外侧照射、也可以从第一基板11和第二基板12两个基板的外侧照射。

[0201] 如此一来,对于本发明的液晶显示元件而言,液晶组合物层13中液晶分子19具有

规定的预倾角  $\theta$ 。由此,与完全不实施预倾角处理的液晶显示元件以及具备该液晶显示元件的液晶显示装置相比,能够大幅提高相对于驱动电压的响应速度。

[0202] 本发明的液晶显示元件中,作为构成垂直取向膜 16、17 的高分子化合物前体,优选无感光性的聚酰亚胺前体。

[0203] 聚合性化合物特别是上述通式 (V) 表示的化合物在前述高分子化合物前体中的含量优选为 0.5 ~ 4 质量%,更优选为 1 ~ 2 质量%。

[0204] 实施例

[0205] 以下,通过实施例和比较例进一步具体说明本发明,但本发明不受到以下的实施例的限定。另外,以下的实施例和比较例的组合物中的“%”的意思是“质量%”。

[0206] 以下的实施例和比较例中, $T_{ni}$ 、 $\Delta n$ 、 $\Delta \epsilon$ 、 $\eta$ 、 $\gamma_1$  分别定义如下。

[0207]  $T_{ni}$ :向列相 - 各向同性液相转变温度 (°C)

[0208]  $\Delta n$ :25°C 的折射率各向异性

[0209]  $\Delta \epsilon$ :25°C 的介电常数各向异性

[0210]  $\eta$ :20°C 的粘度 (mPa · s)

[0211]  $\gamma_1$ :25°C 的旋转粘度 (mPa · s)

[0212] 以下的实施例和比较例中,利用下述方法,评价液晶显示元件的图像保留、滴下痕迹。

[0213] (图像保留)

[0214] 液晶显示元件的图像保留评价,是在显示区域内使规定的固定图案显示 1000 小时后,通过目测在整个画面进行均一显示时的固定图案的余像水平而以以下的 4 个阶段评价进行。

[0215] ◎:无余像

[0216] ○:存在极少余像,为可容许的水平

[0217] △:存在余像,为不可容许的水平

[0218] ×:存在余像,非常恶劣

[0219] (滴下痕迹)

[0220] 液晶显示装置的滴下痕迹的评价,是通过目测在整面显示黑色的情况下浮现白色的滴下痕迹从而以以下的 4 个阶段评价进行。

[0221] ◎:无余像

[0222] ○:存在极少余像,为可容许的水平

[0223] △:存在余像,为不可容许的水平

[0224] ×:存在余像,非常恶劣

[0225] 这里,关于实施例中化合物的记载,使用以下的缩写。

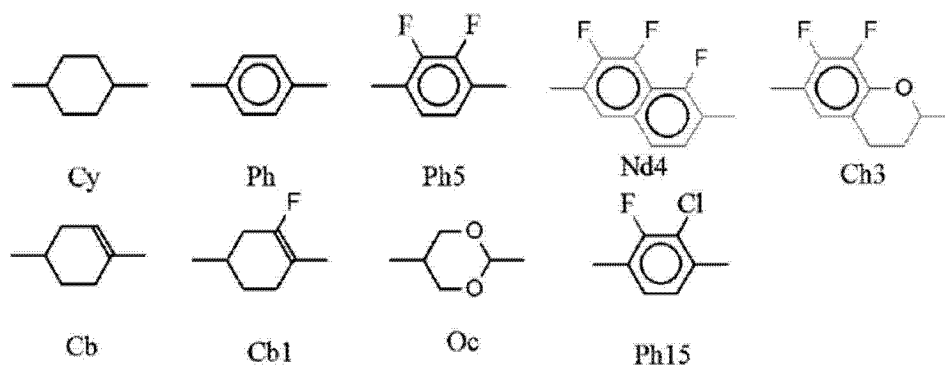
[0226] (侧链)

[0227] -n 表示  $-C_nH_{2n+1}$  (碳原子数 n 的直链状烷基)。

[0228] -0n 表示  $-OC_nH_{2n+1}$  (碳原子数 n 的直链状烷氧基)。

[0229] (环结构)

[0230]



[0231] (实施例 1)

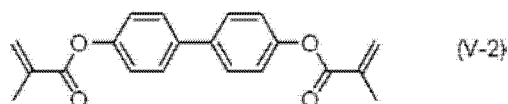
[0232] 制作第一基板(共同电极基板)以及第二基板(像素电极基板),所述第一基板(共同电极基板)具备由透明的共同电极构成的透明电极层和滤色器层,所述第二基板(像素电极基板)具备具有利用有源元件驱动的透明像素电极的像素电极层。

[0233] 像素电极基板中,作为各像素电极,为了分割液晶分子的取向,使用将 ITO 进行了蚀刻的像素电极,使得像素电极中存在不具有电极的狭缝。

[0234] 分别在共同电极基板和像素电极基板处通过旋涂法涂布含有聚酰亚胺前体和具有反应性基团的聚合性化合物的垂直取向膜材料,将该涂布膜在 200℃ 加热,从而使垂直取向膜材料中的聚酰亚胺前体固化,在各基板的表面形成 100nm 的垂直取向膜。在该阶段中,该垂直取向膜中具有反应性基团的聚合性化合物不固化。

[0235] 作为垂直取向膜形成材料,使用在含有聚酰亚胺前体 3% 的聚酰亚胺溶液(商品名:JALS2131-R6, JSR 社制)中,含有下式(V-2)表示的具有反应性基团的聚合性化合物 3% 的溶液。

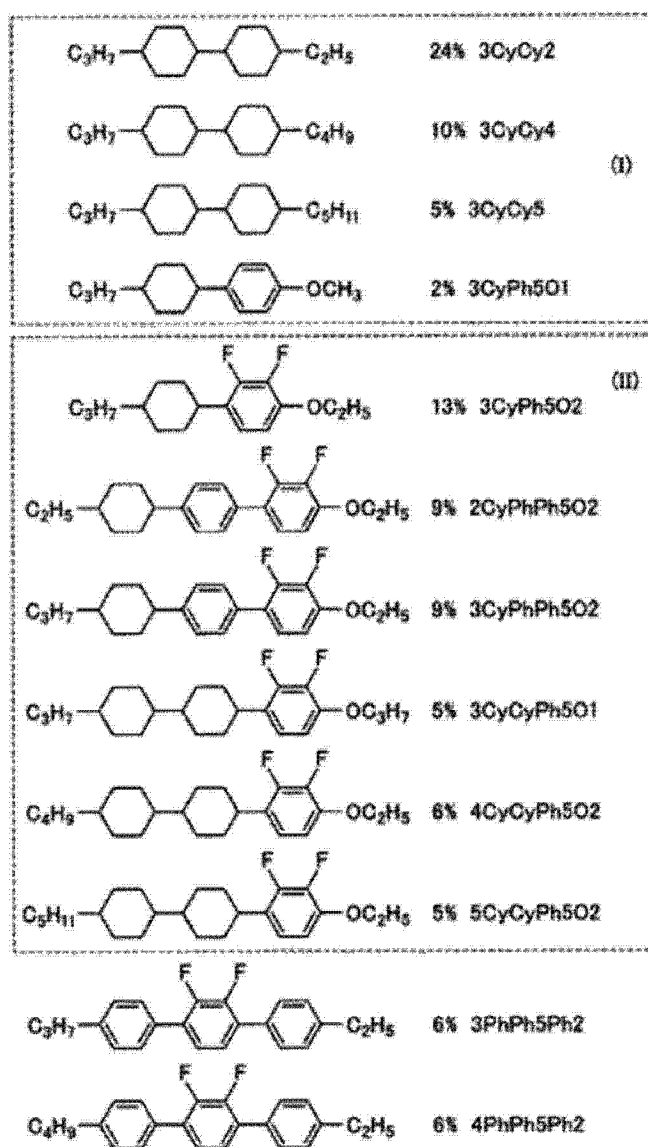
[0236]



[0237] 在形成了垂直取向膜的共同电极基板和像素电极基板处夹持含有以下所示的化学式表示的化合物的液晶组合物后,使密封材固化,以形成液晶组合物层。此时,使用厚度 4 μm 的间隔物,使液晶组合物层的厚度为 4 μm。

[0238] 这里,以下所示的化学式中,属于(I)组的化合物为上述通式(I)表示的化合物,属于(II)组的化合物为上述通式(II)表示的化合物。

[0239]



[0240] 对所得的液晶显示元件在施加矩形交流电场的状态下照射紫外线,使前述具有反应性基团的聚合性化合物固化。作为照射装置,使用USHIO电机社制UIS-S2511RZ,并且作为紫外灯,使用USHIO电机社制USH-250BY,以20mW对液晶显示元件照射紫外线10分钟,得到实施例1的液晶显示元件。通过该工序,从而形成含有具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物的垂直取向膜,并且对液晶组合物层中的液晶分子赋予预倾角。

[0241] 这里,预倾角如图3所示被定义。在完全垂直取向的情况下预倾角( $\theta$ )为 $90^\circ$ ,在赋予预倾角的情况下预倾角( $\theta$ )小于 $90^\circ$ 。

[0242] 实施例1的液晶显示元件按照图2所示那样的像素电极的狭缝而具有在4个区间中不同方向的预倾角,前述聚合性化合物固化后,在切断交流电场的状态下也能维持预倾角。维持的预倾角为 $87^\circ$ 。

[0243] 可以看出,如此所得的实施例1的液晶显示元件如表1所示显示出优异的响应速度、滴下痕迹不易发生、在图像保留方面也优异。

[0244] [表1]

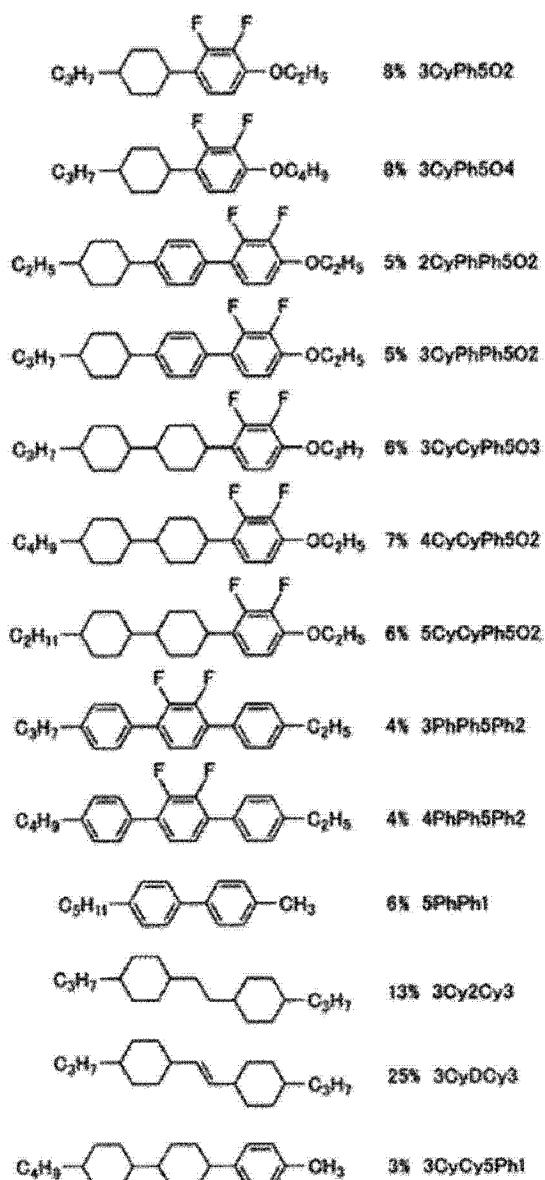
[0245]

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$            | 81.0  |
| $\Delta n$                           | 0.103 |
| $n_0$                                | 1.483 |
| $\varepsilon_{\parallel}$            | 3.3   |
| $\varepsilon_{\perp}$                | 6.2   |
| $\Delta \varepsilon$                 | -2.9  |
| $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$     | 20.3  |
| $\gamma_1/\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 112   |
| $\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 104   |
| 滴下痕迹评价                               | ◎     |
| 图像保留评价                               | ◎     |
| 响应速度 /ms                             | 8.0   |

[0246] (比较例 1)

[0247] 除了调制含有以下所示的化学式表示的化合物的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 1 的液晶显示元件。

[0248]



[0249] 对于比较例 1 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 2。

[0250] 其结果,比较例 1 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比显示出差的结果。另外,比较例 1 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比响应速度差。

[0251] [表 2]

[0252]

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$ | 80.2  |
| $\Delta n$                | 0.104 |
| $n_0$                     | 1.481 |
| $\varepsilon_{\parallel}$ | 3.1   |

|                                        |             |
|----------------------------------------|-------------|
| $\varepsilon_{\perp}$                  | 6.0         |
| $\Delta \varepsilon$                   | -3.0        |
| $\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$     | 19.6        |
| $\gamma_1 / \text{mPa} \cdot \text{s}$ | 143         |
| $\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 131         |
| 滴下痕迹评价                                 | $\triangle$ |
| 图像保留评价                                 | $\times$    |
| 响应速度 /ms                               | 10.9        |

[0253] (比较例 2)

[0254] 除了调制由表 3 所示的组成构成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 2 的液晶显示元件。

[0255] [表 3]

[0256]

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$              | 80.2  |
| $\Delta n$                             | 0.103 |
| $n_0$                                  | 1.479 |
| $\varepsilon_{\parallel}$              | 3.1   |
| $\varepsilon_{\perp}$                  | 6.2   |
| $\Delta \varepsilon$                   | -3.0  |
| $\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$     | 18.5  |
| $\gamma_1 / \text{mPa} \cdot \text{s}$ | 132   |
| $\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 125   |
| 3CyPh502                               | 9%    |
| 3CyPh502                               | 9%    |
| 2CyPhPh502                             | 4%    |
| 3CyPhPh502                             | 4%    |

|             |      |
|-------------|------|
| 3CyCyPh503  | 7%   |
| 4CyCyPh502  | 7%   |
| 5CyCyPh502  | 7%   |
| 3PhPh502    | 3%   |
| 4PhPh502    | 3%   |
| 5PhPh1      | 3%   |
| 3Cy2Cy3     | 15%  |
| 3CyDCy3     | 25%  |
| 0d3PhTPh3d0 | 2%   |
| 3CyPhTPh2   | 2%   |
| 滴下痕迹评价      | ×    |
| 图像保留评价      | △    |
| 响应速度 /ms    | 10.2 |

[0257] 对于比较例 2 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 3。

[0258] 其结果,比较例 2 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比显示出差的结果。另外,比较例 2 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比响应速度差。

[0259] (比较例 3)

[0260] 除了调制由表 4 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 3 的液晶显示元件。

[0261] [表 4]

[0262]

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$ | 81.1  |
| $\Delta n$                | 0.104 |
| $n_0$                     | 1.488 |
| $\varepsilon_{\parallel}$ | 3.7   |
| $\varepsilon_{\perp}$     | 6.5   |

|                                        |             |
|----------------------------------------|-------------|
| $\Delta \varepsilon$                   | -2.9        |
| $\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$     | 26.6        |
| $\gamma_1 / \text{mPa} \cdot \text{s}$ | 146         |
| $\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 135         |
| 3CyCy2                                 | 24%         |
| 3CyCy4                                 | 7%          |
| 3CyPh01                                | 23%         |
| 3PhPh5Ph2                              | 5%          |
| 4PhPh5Ph2                              | 5%          |
| 3Cy10Nd404                             | 3%          |
| 5Cy10Nd402                             | 3%          |
| 5Cy10Nd403                             | 2%          |
| 3Cy2Cy10Nd402                          | 7%          |
| 3Cy2Cy10Nd403                          | 7%          |
| 2CyCy10Nd402                           | 7%          |
| 3CyCy10Nd404                           | 7%          |
| 滴下痕迹评价                                 | $\triangle$ |
| 图像保留评价                                 | $\triangle$ |
| 响应速度 /ms                               | 10.6        |

[0263] 对于比较例 3 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 4。

[0264] 其结果,比较例 3 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比显示出差的结果。另外,比较例 3 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比响应速度差。

[0265] (比较例 4)

[0266] 除了调制由表 5 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 4 的液晶显示元件。

[0267] [表 5]  
[0268]

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}C$                     | 79.9  |
| $\Delta n$                             | 0.104 |
| $n_0$                                  | 1.486 |
| $\varepsilon_{\parallel}$              | 3.7   |
| $\varepsilon_{\perp}$                  | 6.5   |
| $\Delta \varepsilon$                   | -2.9  |
| $\eta /mPa \cdot s$                    | 29.7  |
| $\gamma_1 /mPa \cdot s$                | 144   |
| $\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 132   |
| 3CyCy2                                 | 24%   |
| 3CyCy4                                 | 2%    |
| 3CyPh01                                | 19%   |
| 3PhPh5Ph2                              | 6%    |
| 4PhPh5Ph2                              | 6%    |
| 3Cy10Nd404                             | 3%    |
| 5Cy10Nd402                             | 3%    |
| 5Cy10Nd403                             | 2%    |
| 3Cy2Cy10Nd402                          | 4%    |
| 3Cy2Cy10Nd403                          | 4%    |
| 2CyCy10Nd402                           | 4%    |
| 3CyCy10Nd404                           | 4%    |
| 3Cy2Ph504                              | 2%    |
| 4Cy2Ph502                              | 2%    |

|             |             |
|-------------|-------------|
| 3CyCy2Ph503 | 5%          |
| 3CyCy2Ph504 | 5%          |
| 3CyCy2Ph502 | 5%          |
| 滴下痕迹评价      | $\triangle$ |
| 图像保留评价      | $\triangle$ |
| 响应速度 /ms    | 10.5        |

[0269] 对于比较例 4 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 5。

[0270] 其结果,比较例 4 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比显示出差的结果。另外,比较例 4 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比响应速度差。

[0271] (比较例 5)

[0272] 除了调制由表 6 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 5 的液晶显示元件。

[0273] [表 6]

[0274]

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$            | 80.2  |
| $\Delta n$                           | 0.093 |
| $n_0$                                | 1.484 |
| $\varepsilon_{\parallel}$            | 3.9   |
| $\varepsilon_{\perp}$                | 7.7   |
| $\Delta \varepsilon$                 | -3.7  |
| $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$     | 30.5  |
| $\gamma_1/\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 153   |
| $\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 175   |
| 3CyCy2                               | 24%   |
| 3CyCy4                               | 6%    |
| 3CyPh01                              | 25%   |

|               |      |
|---------------|------|
| 3Cy10Nd404    | 5%   |
| 5Cy10Nd402    | 5%   |
| 5Cy10Nd403    | 5%   |
| 3Cy2Cy10Nd402 | 8%   |
| 3Cy2Cy10Nd403 | 8%   |
| 2CyCy10Nd402  | 7%   |
| 3CyCy10Nd404  | 7%   |
| 滴下痕迹评价        | ×    |
| 图像保留评价        | ×    |
| 响应速度 /ms      | 13.6 |

[0275] 对于比较例 5 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 6。

[0276] 其结果,比较例 5 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比显示出差的结果。另外,比较例 5 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比响应速度差。

[0277] (比较例 6)

[0278] 除了调制由表 7 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到比较例 6 的液晶显示元件。

[0279] [表 7]

[0280]

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$            | 80.7  |
| $\Delta n$                           | 0.089 |
| $n_0$                                | 1.482 |
| $\varepsilon_{\parallel}$            | 3.7   |
| $\varepsilon_{\perp}$                | 6.8   |
| $\Delta \varepsilon$                 | -3.1  |
| $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$     | 29.9  |
| $\gamma_1/\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 130   |

|                                        |      |
|----------------------------------------|------|
| $\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 164  |
| 3CyCy2                                 | 24%  |
| 3CyCy4                                 | 2%   |
| 3CyPh01                                | 25%  |
| 3Cy10Nd404                             | 2%   |
| 5Cy10Nd402                             | 2%   |
| 5Cy10Nd403                             | 2%   |
| 3Cy2Cy10Nd402                          | 6%   |
| 3Cy2Cy10Nd403                          | 6%   |
| 2CyCy10Nd402                           | 6%   |
| 3CyCy10Nd404                           | 5%   |
| 3Cy2Ph504                              | 2%   |
| 4Cy2Ph502                              | 2%   |
| 3CyCy2Ph503                            | 5%   |
| 3CyCy2Ph504                            | 6%   |
| 3CyCy2Ph502                            | 5%   |
| 滴下痕迹评价                                 | ×    |
| 图像保留评价                                 | ×    |
| 响应速度 /ms                               | 12.8 |

[0281] 对于比较例 6 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 7。

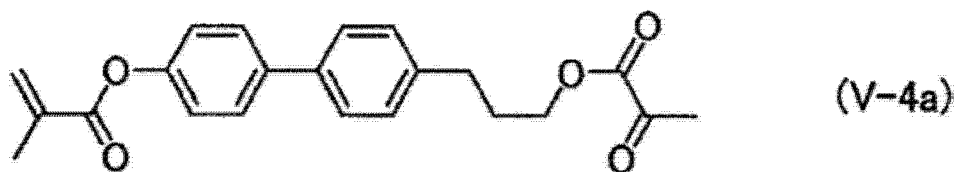
[0282] 其结果,比较例 6 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比显示出差的结果。另外,比较例 6 中调制的液晶组合物与实施例 1 中调制的液晶组合物相比响应速度差。

[0283] (实施例 2)

[0284] 作为垂直取向膜形成材料,使用含有聚酰亚胺前体 3% 的聚酰亚胺溶液(商品名: JALS2131-R6, JSR 社制)中含有下式(V-4a)表示的具有反应性基团的聚合性化合物 3% 的

溶液,除此之外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 2 的液晶显示元件。

[0285]



[0286] 对于实施例 2 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 8。

[0287] 其结果,可以看出,实施例 2 的液晶显示元件与实施例 1 的液晶显示元件相比稍差,但显示出优异的响应速度,滴下痕迹不易发生,在图像保留方面也优异。

[0288] [表 8]

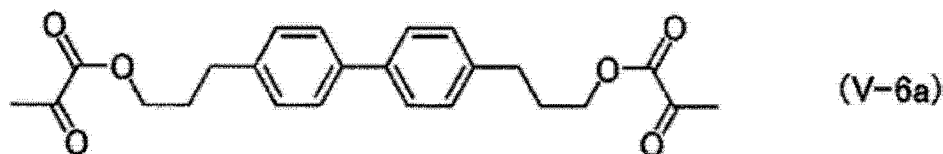
[0289]

|          |     |
|----------|-----|
| 滴下痕迹评价   | ○   |
| 图像保留评价   | ○   |
| 响应速度 /ms | 8.3 |

[0290] (实施例 3)

[0291] 作为垂直取向膜形成材料,使用在含有聚酰亚胺前体 3% 的聚酰亚胺溶液(商品名:JALS2131-R6, JSR 社制)中含有下式(V-6a)表示的具有反应性基团的聚合性化合物 3% 的溶液,除此之外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 3 的液晶显示元件。

[0292]



[0293] 对于实施例 3 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 9。

[0294] 其结果,可以看出,实施例 3 的液晶显示元件与实施例 1 的液晶显示元件相比稍差,但显示出优异的响应速度,滴下痕迹不易发生,在图像保留方面也优异。

[0295] [表 9]

[0296]

|          |     |
|----------|-----|
| 滴下痕迹评价   | ○   |
| 图像保留评价   | ○   |
| 响应速度 /ms | 8.2 |

[0297] (实施例 4)

[0298] 除了调制由表 10 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 4 的液晶显示元件。

[0299] [表 10]  
[0300]

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}C$                   | 80.2  |
| $\Delta n$                           | 0.105 |
| $n_0$                                | 1.485 |
| $\varepsilon_{\parallel}$            | 3.2   |
| $\varepsilon_{\perp}$                | 6.1   |
| $\Delta \varepsilon$                 | -2.9  |
| $\eta /mPa \cdot s$                  | 22.7  |
| $\gamma_1/mPa \cdot s$               | 124   |
| $\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 112   |
| 3CyCy2                               | 20%   |
| 3CyCy4                               | 10%   |
| 3CyPh502                             | 7%    |
| 3CyPh504                             | 7%    |
| 2CyPhPh502                           | 6%    |
| 3CyPhPh502                           | 7%    |
| 3CyCyPh503                           | 7%    |
| 4CyCyPh502                           | 8%    |
| 5CyCyPh502                           | 7%    |
| 3PhPh5Ph2                            | 4%    |
| 4PhPh5Ph2                            | 4%    |
| 5PhPh1                               | 8%    |
| 3CyCyPh1                             | 5%    |
| 滴下痕迹评价                               | ○     |

|          |     |
|----------|-----|
| 图像保留评价   | ○   |
| 响应速度 /ms | 9.1 |

[0301] 对于实施例 4 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 10。

[0302] 其结果,可以看出,实施例 4 的液晶显示元件与实施例 1 的液晶显示元件相比稍差,但表现出比较优异的响应速度,滴下痕迹不易发生,在图像保留方面也优异。

[0303] (实施例 5)

[0304] 除了调制由表 11 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 5 的液晶显示元件。

[0305] [表 11]

[0306]

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$            | 80.3  |
| $\Delta n$                           | 0.106 |
| $n_0$                                | 1.486 |
| $\varepsilon_{\parallel}$            | 3.3   |
| $\varepsilon_{\perp}$                | 6.2   |
| $\Delta \varepsilon$                 | -2.9  |
| $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$     | 21.4  |
| $\gamma_1/\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 121   |
| $\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 107   |
| 3CyCy2                               | 23%   |
| 3CyCy4                               | 5%    |
| 3CyPh01                              | 7%    |
| 2CyPh502                             | 8%    |
| 3CyPh504                             | 7%    |
| 2CyPhPh502                           | 7%    |
| 3CyPhPh502                           | 9%    |

|            |     |
|------------|-----|
| 3CyCyPh503 | 5%  |
| 4CyCyPh502 | 6%  |
| 5CyCyPh502 | 5%  |
| 3PhPh5Ph2  | 5%  |
| 4PhPh5Ph2  | 6%  |
| 3CyCyPh1   | 7%  |
| 滴下痕迹评价     | ○   |
| 图像保留评价     | ○   |
| 响应速度 /ms   | 8.4 |

[0307] 对于实施例 5 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 11。

[0308] 其结果,可以看出,实施例 5 的液晶显示元件与实施例 1 的液晶显示元件相比稍差,但表现出比较优异的响应速度,滴下痕迹不易发生,在图像保留方面也优异。

[0309] (实施例 6)

[0310] 除了调制由表 12 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 6 的液晶显示元件。

[0311] [表 12]

[0312]

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$            | 81.3  |
| $\Delta n$                           | 0.106 |
| $n_0$                                | 1.483 |
| $\varepsilon_{\parallel}$            | 3.2   |
| $\varepsilon_{\perp}$                | 6.0   |
| $\Delta \varepsilon$                 | -2.8  |
| $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$     | 20.7  |
| $\gamma_1/\text{mPa} \cdot \text{s}$ | 117   |
| $\gamma_1/\Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 105   |

|            |     |
|------------|-----|
| 3CyCy2     | 21% |
| 3CyCy4     | 12% |
| 3CyCy5     | 5%  |
| 2CyPh502   | 7%  |
| 3CyPh504   | 8%  |
| 2CyPhPh502 | 7%  |
| 3CyPhPh502 | 7%  |
| 3CyCyPh503 | 5%  |
| 4CyCyPh502 | 5%  |
| 5CyCyPh502 | 5%  |
| 3PhPh5Ph2  | 7%  |
| 4PhPh5Ph2  | 8%  |
| 3CyCyPh1   | 3%  |
| 滴下痕迹评价     | ○   |
| 图像保留评价     | ○   |
| 响应速度 /ms   | 82  |

[0313] 对于实施例 6 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 12。

[0314] 其结果,可以看出,实施例 6 的液晶显示元件与实施例 1 的液晶显示元件相比稍差,但表现出比较优异的响应速度,滴下痕迹不易发生,在图像保留方面也优异。

[0315] (实施例 7)

[0316] 除了调制由表 13 所示的组成形成的液晶组合物并使用该液晶组合物以外与实施例 1 同样地进行,得到实施例 7 的液晶显示元件。

[0317] [表 13]

[0318]

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| $T_{NI}/^{\circ}\text{C}$ | 82.7  |
| $\Delta n$                | 0.107 |

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| $n_0$                                  | 1.486 |
| $\varepsilon_{\parallel}$              | 3.3   |
| $\varepsilon_{\perp}$                  | 6.3   |
| $\Delta \varepsilon$                   | -3.0  |
| $\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$     | 24.2  |
| $\gamma_1 / \text{mPa} \cdot \text{s}$ | 141   |
| $\gamma_1 / \Delta n^2 \times 10^{-2}$ | 123   |
| 3CyCy2                                 | 24%   |
| 3CyCy4                                 | 5%    |
| 3CyPh01                                | 6%    |
| 2CyPh502                               | 5%    |
| 3CyPh504                               | 5%    |
| 2CyPhPh502                             | 7%    |
| 3CyPhPh502                             | 9%    |
| 3CyCyPh503                             | 8%    |
| 4CyCyPh502                             | 9%    |
| 5CyCyPh502                             | 8%    |
| 3PhPh5Ph2                              | 5%    |
| 4PhPh5Ph2                              | 5%    |
| 5PhPh1                                 | 4%    |
| 滴下痕迹评价                                 | ○     |
| 图像保留评价                                 | ○     |
| 响应速度 /ms                               | 9.7   |

[0319] 对于实施例 7 的液晶显示元件,与实施例 1 同样地测定图像保留和滴下痕迹。结果示于表 13。

[0320] 其结果,可以看出,实施例 7 的液晶显示元件与实施例 1 的液晶显示元件相比稍差,但表现出比较优异的响应速度,滴下痕迹不易发生,在图像保留方面也优异。

[0321] 符号说明

[0322] 10...液晶显示元件,11...第一基板,12...第二基板,13...液晶组合物层,14...共同电极,15...像素电极,16...垂直取向膜,17...垂直取向膜,18...滤色器,19...液晶分子。

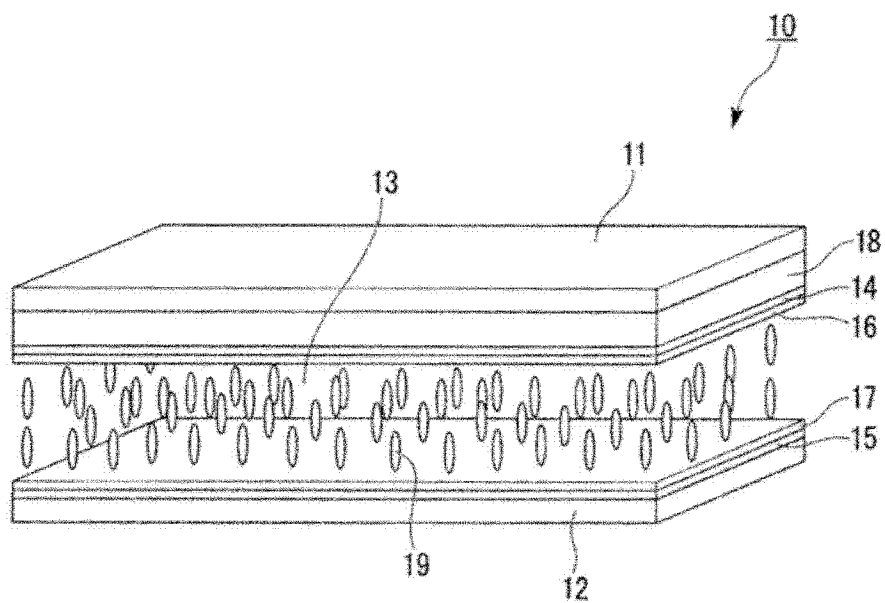


图 1

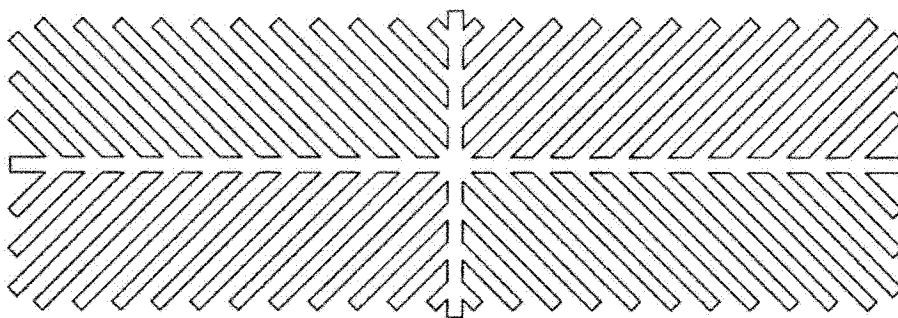


图 2

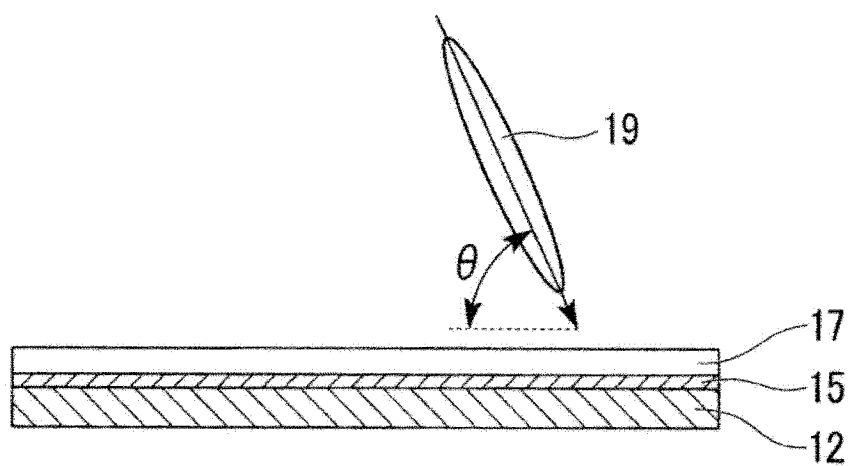


图 3

|                |                                                                                                                                                                            |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 液晶显示元件及其制造方法                                                                                                                                                               |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN103443696A</a>                                                                                                                                               | 公开(公告)日 | 2013-12-11 |
| 申请号            | CN201280014144.1                                                                                                                                                           | 申请日     | 2012-09-05 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 大日本油墨化学工业株式会社                                                                                                                                                              |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | DIC公司                                                                                                                                                                      |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | DIC公司                                                                                                                                                                      |         |            |
| [标]发明人         | 小川真治<br>岩下芳典<br>栗山毅                                                                                                                                                        |         |            |
| 发明人            | 小川真治<br>岩下芳典<br>栗山毅                                                                                                                                                        |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1337 G02F1/13                                                                                                                                                        |         |            |
| CPC分类号         | G02F1/133711 C09K19/44 C09K2019/0448 C09K2019/122 C09K2019/123 C09K2019/3004 C09K2019/3009 C09K2019/301 C09K2019/3016 C09K2019/3027 C09K2019/303 C09K2019/305 G02F1/133788 |         |            |
| 代理人(译)         | 钟晶                                                                                                                                                                         |         |            |
| 优先权            | 2012083069 2012-03-30 JP                                                                                                                                                   |         |            |
| 其他公开文献         | CN103443696B                                                                                                                                                               |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                                                                                                             |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供一种不使介电常数各向异性、粘度、向列相上限温度、旋转粘度( $\gamma_1$ )等作为液晶显示元件的诸多特性以及液晶显示元件的图像保留特性恶化的、制造时的滴下痕迹不易发生的液晶显示元件及其制造方法。本发明的液晶显示元件10的特征是，包括：夹持于第一基板11和第二基板12之间的液晶组合层13，以及含有具有反应性基团的聚合性化合物的聚合物的垂直取向膜16、17，构成液晶组合层13的液晶组合物含有通式(I)、(II)表示的化合物。

