



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107924088 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680042799.8

(22)申请日 2016.05.20

(30)优先权数据

2015-102850 2015.05.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/064962 2016.05.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/186189 JA 2016.11.24

(71)申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 根木隆之 名木达哉 别府功一朗

(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)

C08L 33/04(2006.01)

权利要求书9页 说明书37页

(54)发明名称

聚合物组合物、液晶取向剂、液晶取向膜、具
有该液晶取向膜的基板及具有该液晶取向膜的
液晶表示元件

(57)摘要

本发明提供使稳定产生取向控制能力的光
照射量的范围扩大而能高效地获得品质良好的
液晶取向膜的、液晶取向膜制造用的聚合物组
合物,具体而言为横向电场驱动型液晶表示元件用
液晶取向膜制造用组合物。另外,本发明提供由
该组合物形成的液晶取向剂及液晶取向膜、以及
具有该液晶取向膜的基板及液晶表示元件。本发
明提供一种聚合物组合物,其含有(A)至少2种具
有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结
构的聚合物;以及(B)有机溶剂,特别是在至少2
种聚合物之中,一种聚合物(A1)与另一种聚合物
(A2)彼此表现出光反应性的结构的量不同。

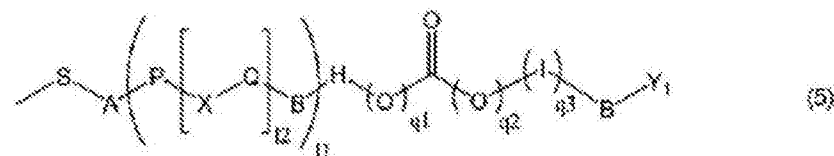
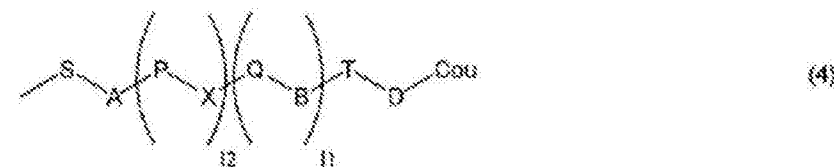
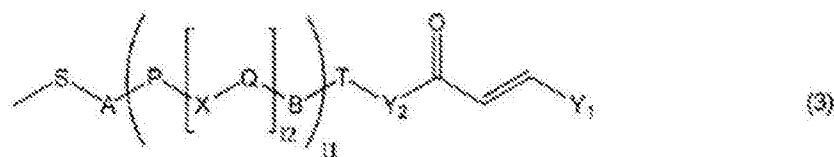
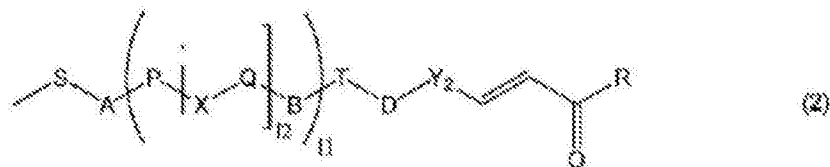
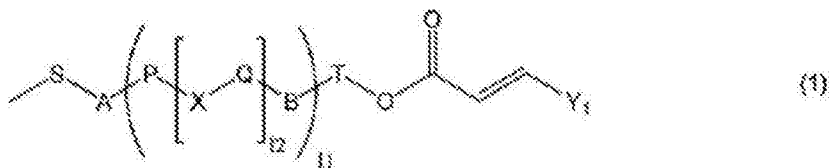
1. 一种聚合物组合物,其含有:

- (A) 至少2种具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物;以及
(B) 有机溶剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述至少2种聚合物之中,一种聚合物(A1)与另一种聚合物(A2)彼此表现出光反应性的结构的量不同。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的组合物,其中,所述至少2种聚合物各自具有表现出光反应性和液晶性的结构、以及仅表现出液晶性的结构。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,所述表现出光反应性的结构为选自由下述式(1)~(6)组成的组中的任一种结构,



式(1)~(6)中,A、B、D彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

S为碳数1~12的亚烷基,键合于它们的氢原子任选被卤素基团取代;

T为单键或碳数1~12的亚烷基,键合于它们的氢原子任选被卤素基团取代;

Y₁表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代,式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基;

Y₂为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的脂环式烃和它们的组合组成的组中的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

R表示羟基、碳数1~6的烷氧基,或者表示与Y₁相同的定义;

X表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-,X的个数为2时,任选X彼此相同或不同;

Cou表示香豆素-6-基或香豆素-7-基,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

q₁和q₂中一者为1且另一者为0;

q₃为0或1;

P和Q彼此独立地为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的脂环式烃和它们的组合组成的组中的基团;其中,X为-CH=CH-CO-O-、-O-CO-CH=CH-时,-CH=CH-键合的一侧的P或Q为芳香环,P的个数为2以上时,任选P彼此相同或不同,Q的个数为2以上时,任选Q彼此相同或不同;

l₁为0或1;

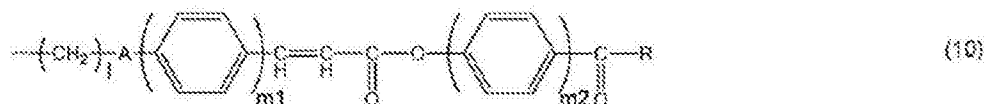
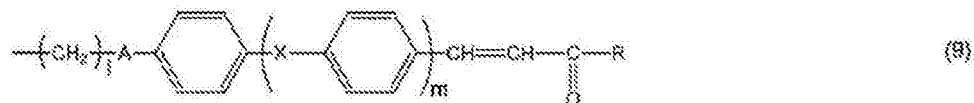
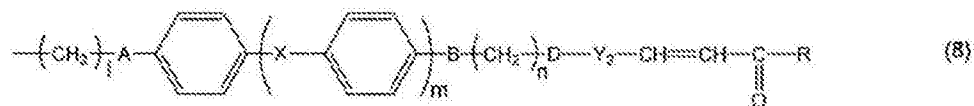
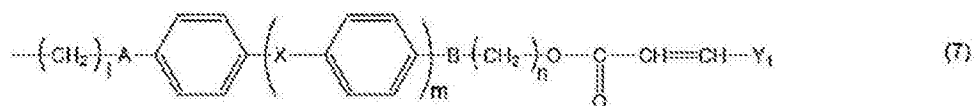
l₂为0~2的整数;

l₁和l₂均为0时,T为单键时A也表示单键;

l₁为1时,T为单键时B也表示单键;

H和l彼此独立地为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和它们的组合中的基团。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,所述表现出光反应性的结构为选自由下述式(7)~(10)组成的组中的任一种结构,



式(7)~(10)中,A、B、D彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

Y₁表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代,式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基;

X表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=

CH-, X的个数为2时, 任选X彼此相同或不同;

l表示1~12的整数;

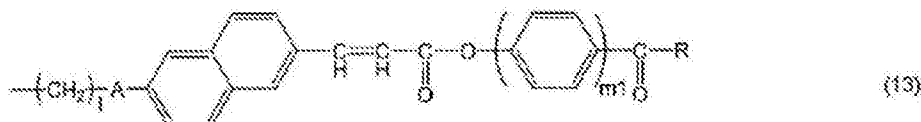
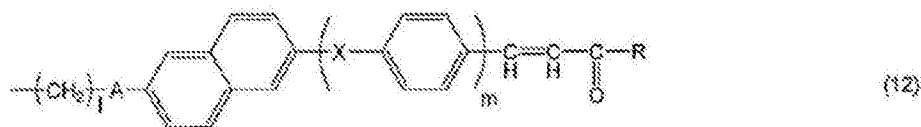
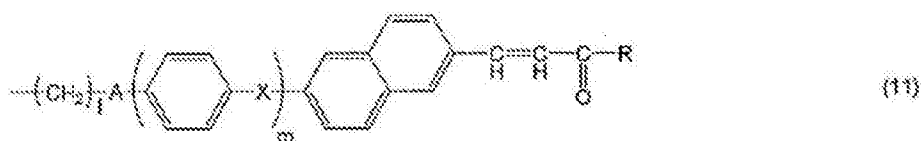
m表示0~2的整数, m₁、m₂表示1~3的整数;

n表示0~12的整数, 其中, n=0时B为单键;

Y₂为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的脂环式烃和它们的组合组成的组中的基团, 键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

R表示羟基、碳数1~6的烷氧基, 或者表示与Y₁相同的定义。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物, 其中, 所述表现出光反应性的结构为选自由下述式(11)~(13)组成的组中的任一种结构,



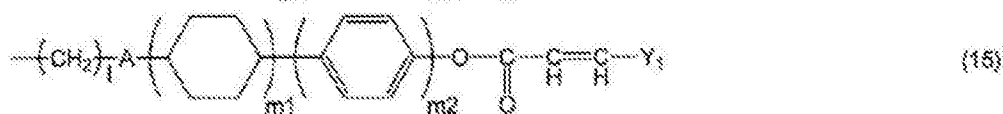
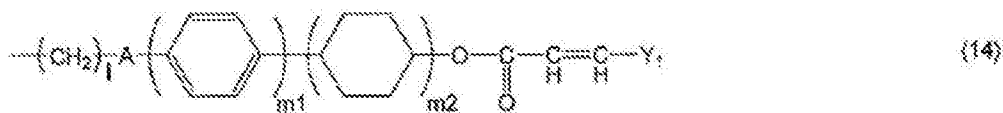
式(11)~(13)中, A彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

X表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-, X的个数为2时, 任选X彼此相同或不同;

l表示1~12的整数, m表示0~2的整数, m₁表示1~3的整数;

R表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环, 或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团, 键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代, 式中, R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基, 或者R表示羟基或碳数1~6的烷氧基。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物, 其中, 所述表现出光反应性的结构为下述式(14)或(15)所示的结构,

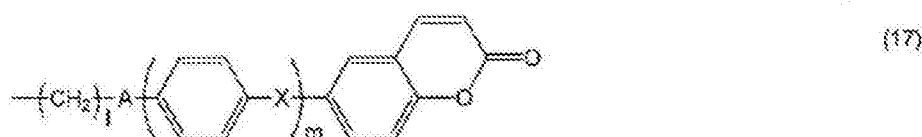
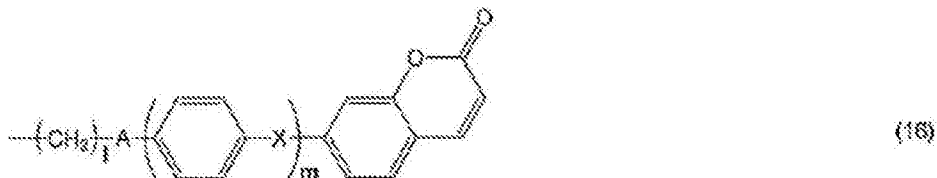


式(14)、(15)中, A彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

Y_1 表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环，或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团，键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-COOR_0$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代，式中， R_0 表示氢原子或碳数1~5的烷基；

1表示1~12的整数， m_1 、 m_2 表示1~3的整数。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物，其中，所述表现出光反应性的结构为下述式(16)或(17)所示的结构，

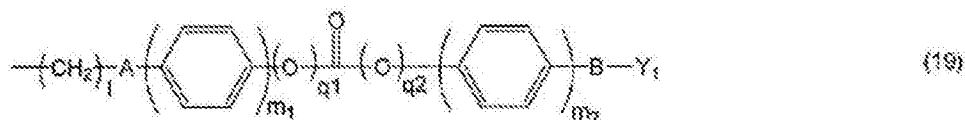
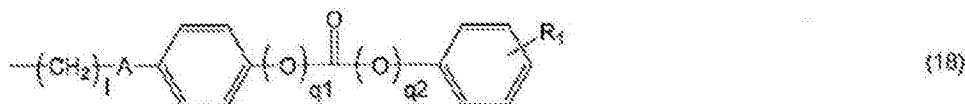


式(16)、(17)中，A表示单键、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 、 $-O-$ 、或 $-O-CO-CH=CH-$ ；

X表示单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、或 $-O-CO-CH=CH-$ ，X的个数为2时，任选X彼此相同或不同；

1表示1~12的整数，m表示0~2的整数。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物，其中，所述表现出光反应性的结构为选自由下述式(18)或(19)组成的组中的任一种结构，



式(18)、(19)中，A、B彼此独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、或 $-O-CO-CH=CH-$ ；

Y_1 表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环，或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团，键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-COOR_0$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代，式中， R_0 表示氢原子或碳数1~5的烷基；

q_1 和 q_2 中一者为1且另一者为0；

1表示1~12的整数， m_1 、 m_2 表示1~3的整数；

R_1 表示氢原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物，其中，所述表现出光反应性的结构为下述式(20)所示的结构，



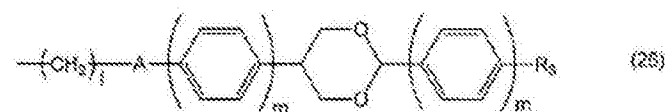
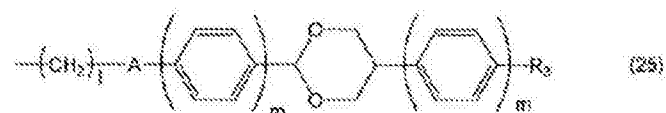
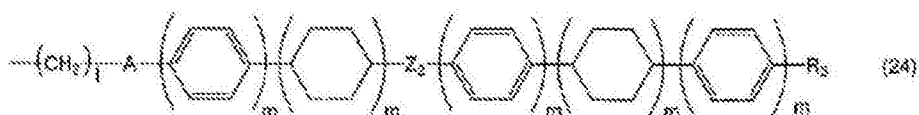
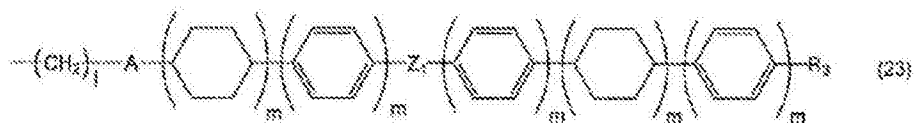
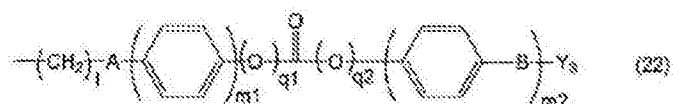
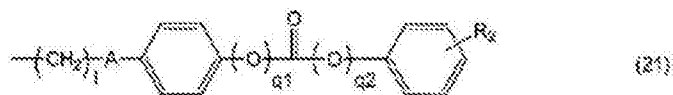
式(20)中,A表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

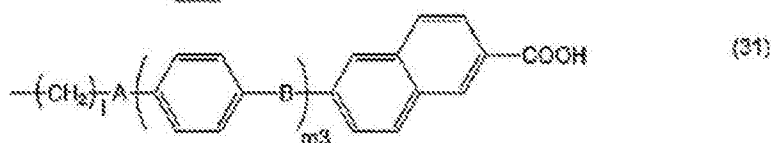
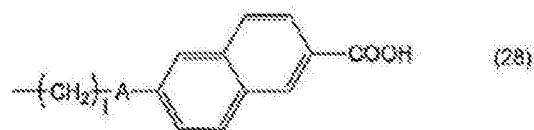
Y₁表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代,式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基;

X表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-,X的个数为2时,任选X彼此相同或不同;

l表示1~12的整数,m表示0~2的整数。

11. 根据权利要求3~10中任一项所述的组合物,其中,所述仅表现出液晶性的结构为选自由下述式(21)~(31)组成的组中的任一种结构,





式(21)~(31)中,A和B具有与上述相同的定义;

Y_3 为选自由一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数5~8的脂环式烃、以及它们的组合组成的组中的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

R_3 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环、碳数5~8的脂环式烃、碳数1~12的烷基、或碳数1~12的烷氧基;

q_1 和 q_2 中一者为1且另一者为0;

1表示1~12的整数, m 表示0~2的整数,其中,在式(23)~(24)中,全部 m 的总和为2以上,在式(25)~(26)中,全部 m 的总和为1以上, m_1 、 m_2 和 m_3 彼此独立地表示1~3的整数;

R_2 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素基团、一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数5~8的脂环式烃、以及烷基或烷氧基;

Z_1 、 Z_2 表示单键、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 。

12. 根据权利要求2~11中任一项所述的组合物,其中,将所述聚合物(A1)的表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的总和设为100摩尔%时,所述聚合物(A1)的表现出光反应性的结构的量为 α 摩尔%, α 为15以上,

将所述聚合物(A2)的表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构设为100摩尔%时,所述聚合物(A2)的表现出光反应性的结构的量为 0.95α 摩尔%以下。

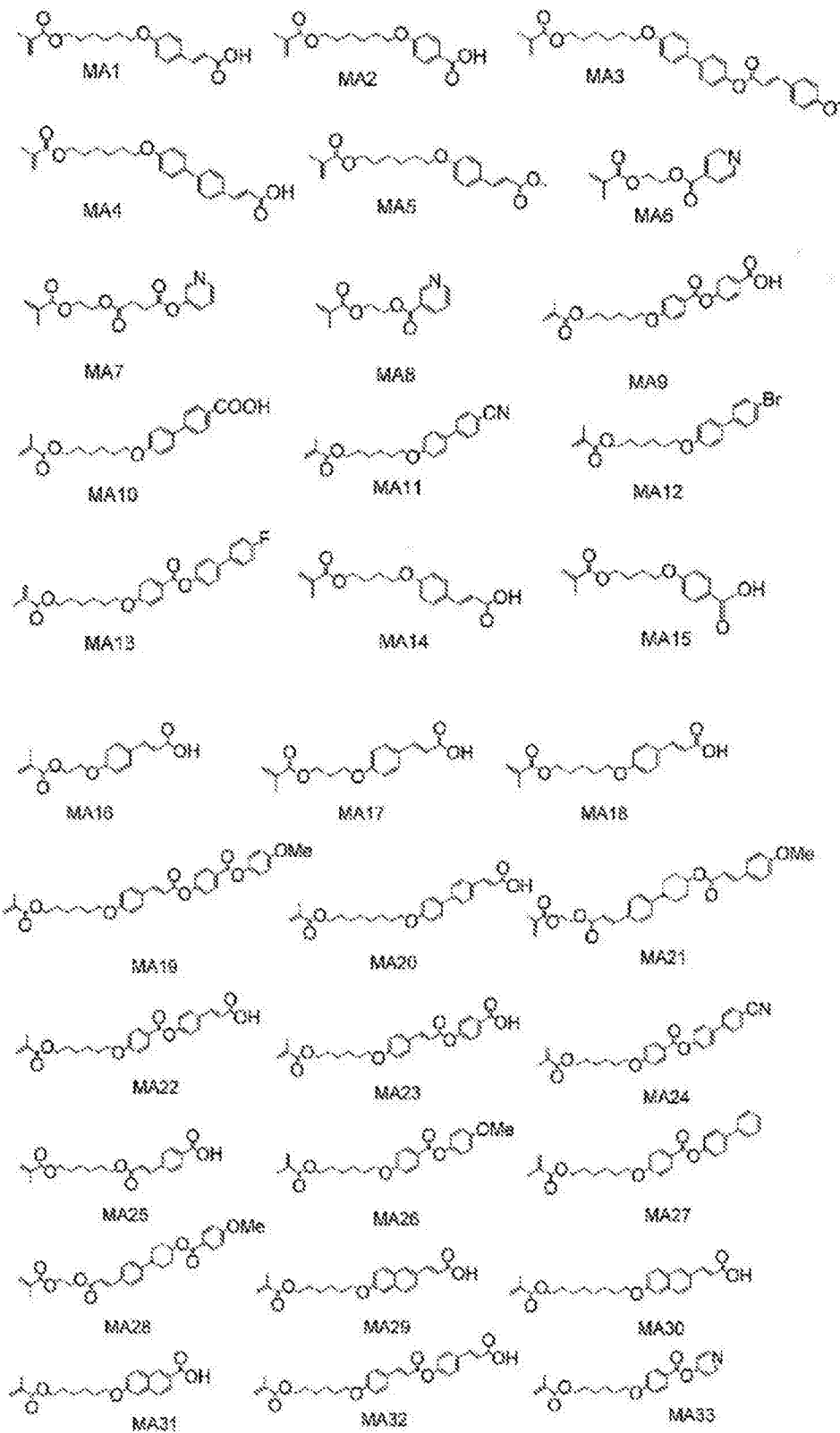
13. 根据权利要求2~12中任一项所述的组合物,其中,所述聚合物(A1)的重均分子量为 β , β 为3万以上,所述聚合物(A2)的重均分子量为 $0.1\beta \sim 0.9\beta$ 。

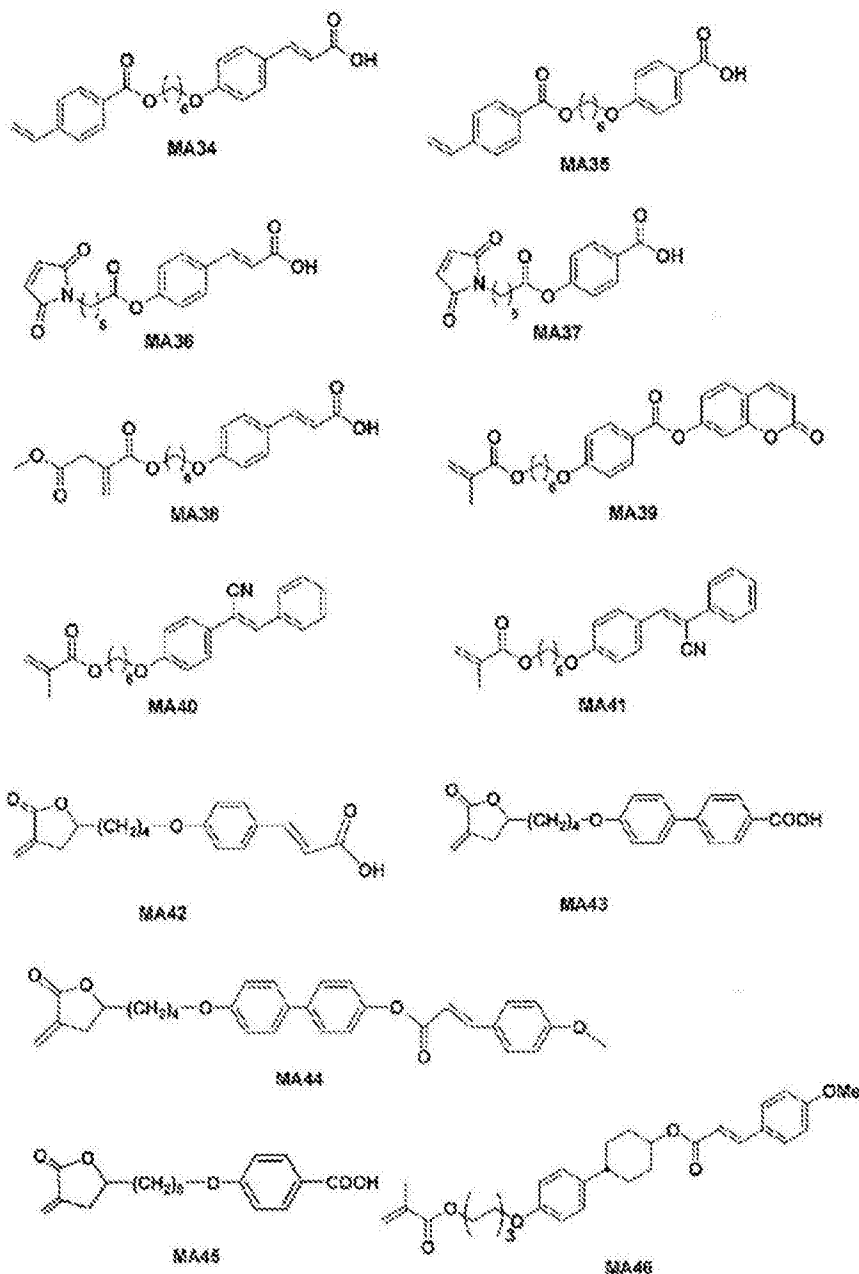
14. 根据权利要求1~13中任一项所述的组合物,其中,所述至少2种聚合物具备(M-1)具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体(M1)以及(M-2)具有仅表现出液晶性的结构的单体(M2)而形成。

15. 根据权利要求14所述的组合物,其中,所述单体(M1)具有所述式(1)~(20)中任意者所示的结构,所述单体(M2)具有所述式(21)~(31)所示的结构。

16. 根据权利要求14或15所述的组合物,其中,所述单体(M1)为选自由下述式MA1、MA3、MA4、MA5、MA14、MA16~MA23、MA25、MA28~MA30、MA32、MA34、MA36、MA38~MA42、MA44和MA46组成的组中的至少一种,

所述单体(M2)为选自由下述式MA2、MA9~MA13、MA15、MA24、MA26、MA27、MA31、MA35、MA37、MA43和MA45组成的组中的至少一种,





17. 根据权利要求14~16中任一项所述的组合物,其中,将所述单体(M1)和所述单体(M2)的总和设为100摩尔%时,

所述聚合物(A1)以所述单体(M1)为 α 摩尔%且所述单体(M2)为余量的方式形成, α 为15以上,

所述聚合物(A2)以所述单体(M1)为 0.95α 摩尔%以下且所述单体(M2)为余量的方式形成。

18. 一种液晶取向剂,其具有权利要求1~17中任一项所述的聚合物组合物。

19. 一种液晶取向膜,其由权利要求18所述的液晶取向剂形成。

20. 一种液晶取向膜的制造方法,其通过具有如下工序而得到赋予了取向控制能力的液晶取向膜:

[1]将权利要求1~17中任一项所述的聚合物组合物涂布到具有横向电场驱动用的导电膜的基板上而形成涂膜的工序;

[11]对通过[1]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

[111]对通过[11]得到的涂膜进行加热的工序。

21.一种基板,其具有权利要求19所述的液晶取向膜。

22.一种具有液晶取向膜的基板的制造方法,其通过具有如下工序而得到赋予了取向控制能力的液晶取向膜:

[1]将权利要求1~17中任一项所述的聚合物组合物涂布到具有横向电场驱动用的导电膜的基板上而形成涂膜的工序;

[11]对通过[1]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

[111]对通过[11]得到的涂膜进行加热的工序。

23.一种液晶表示元件,其具有权利要求21所述的基板。

24.一种液晶表示元件的制造方法,其通过具有如下工序而得到液晶表示元件:

准备权利要求21所述的基板即第一基板的工序;

得到具有液晶取向膜的第二基板的工序,其通过具有如下的[1']~[111']的工序而得到赋予了取向控制能力的所述液晶取向膜,

[1']在第二基板上涂布权利要求1~17中任一项所述的聚合物组合物而形成涂膜的工序、

[11']对通过[1']得到的涂膜照射偏振紫外线工序、

[111']对通过[11']得到的涂膜进行加热的工序;以及

[1V]隔着液晶以所述第一基板和第二基板的液晶取向膜相对的方式将所述第一基板和第二基板对向配置而得到液晶表示元件的工序。

聚合物组合物、液晶取向剂、液晶取向膜、具有该液晶取向膜的基板及具有该液晶取向膜的液晶表示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶取向剂用、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂用的聚合物组合物、仅由该组合物组成或实质上仅由该组合物组成或具有该组合物的液晶取向剂、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂、由该液晶取向剂形成的液晶取向膜、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜、具有该液晶取向膜的基板、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用基板、及具有该基板的液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件。

背景技术

[0002] 液晶表示元件作为轻量、薄型且耗电低的表示装置是已知的，近年来被用于大型电视用途等，实现了显著的发展。液晶表示元件例如是利用具备电极的一对透明基板夹持液晶层而构成的。并且，在液晶表示元件中，由有机材料形成的有机膜被用作液晶取向膜以使液晶在基板之间呈现期望取向状态。

[0003] 即，液晶取向膜是液晶表示元件的构成构件，其形成在夹持液晶的基板的与液晶接触的表面，承担使液晶在该基板之间沿着特定方向取向这一作用。并且，对于液晶取向膜而言，除了使液晶沿着例如平行于基板的方向等特定方向取向这一作用之外，有时还要求对液晶预倾角进行控制这一作用。这种液晶取向膜的控制液晶取向的能力（以下称为取向控制能力。）通过对构成液晶取向膜的有机膜进行取向处理而被赋予。

[0004] 作为用于赋予取向控制能力的液晶取向膜的取向处理方法，除了一直以来的刷磨法之外，还已知有光取向法。光取向法具有如下优点：与以往的刷磨法相比，不需要刷磨，不存在产生、产生静电的担心，对于表面存在凹凸的液晶表示元件的基板也能够实施取向处理。

[0005] 光取向法有各种方法，通过直线偏振光或经准直的光而在构成液晶取向膜的有机膜内形成各向异性，根据该各向异性而使液晶进行取向。

[0006] 作为光取向法，已知有分解型的光取向法、光交联型、光异构化型的光取向法等。

[0007] 分解型的光取向法是：例如，对聚酰亚胺膜照射偏振紫外线，利用分子结构的紫外线吸收的偏振方向依赖性而使其发生各向异性的分解，通过未分解而残留的聚酰亚胺使液晶进行取向的方法（例如参照专利文献1）。

[0008] 光交联型、光异构化型的光取向法是：例如，使用聚肉桂酸乙烯酯，照射偏振紫外线，使与偏振光平行的2个侧链的双键部分发生二聚反应（交联反应），使液晶沿着与偏振方向垂直的方向进行取向的方法（例如参照非专利文献1）。另外，使用在侧链具有偶氮苯的侧链型高分子时，照射偏振紫外线，使与偏振光平行的侧链的偶氮苯部分发生异构化反应，使液晶沿着与偏振方向垂直的方向进行取向（例如参照非专利文献2）。进而，专利文献3公开了使用基于光交联、光异构化或光弗利斯重排的光取向法得到的液晶取向膜。

[0009] 现有技术文献

- [0010] 专利文献
- [0011] 专利文献1:日本特许第3893659号公报
- [0012] 专利文献2:日本特开平2-37324号公报
- [0013] 专利文献3:W02014/054785
- [0014] 非专利文献
- [0015] 非专利文献1:M.Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992) .
- [0016] 非专利文献2:K.Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000) .

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 如以上所述,与作为液晶表示元件的取向处理方法而一直以来在工业上利用的刷磨法相比,光取向法无需刷磨工序本身,因此具备明显的优点。并且,与刷磨所产生的取向控制能力基本固定的刷磨法相比,光取向法能够变更偏振光的照射量来控制取向控制能力。

[0019] 然而,光取向法中使用的主成分的取向控制能力对偏振光的照射量过于敏感时,在液晶取向膜的一部分或整体,取向变得不完全,有时无法实现稳定的液晶取向。

[0020] 此处,本发明的目的在于,提供使稳定产生取向控制能力的光照射量的范围扩大而能高效地获得品质良好的液晶取向膜的、液晶取向膜制造用的聚合物组合物,具体而言为横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜制造用组合物。

[0021] 另外,本发明的目的除了上述目的之外或在上述目的的基础上还在于,提供具有该组合物的液晶取向剂、使用该液晶取向剂制造的液晶取向膜、具有该液晶取向膜的基板、具有该液晶取向膜和/或该基板的液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明人等发现了以下的发明。

[0024] <1>一种聚合物组合物、特别是液晶取向膜制造用的聚合物组合物、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜制造用组合物,其含有:

[0025] (A) 至少2种具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物;以及

[0026] (B) 有机溶剂。

[0027] <2>上述<1>中,较好的是,至少2种聚合物之中,一种聚合物(A1)与另一种聚合物(A2)彼此表现出光反应性的结构的量不同。

[0028] <3>上述<1>或<2>中,较好的是,至少2种聚合物各自具有表现出光反应性和液晶性的结构、以及仅表现出液晶性的结构。需要说明的是,本说明书中,“仅表现出液晶性的结构”的“仅液晶性”是指,在考虑“光反应性”和“液晶性”时使用的词语,用“仅”这一词语标表达不表现出“光反应性”而表现出“液晶性”。

[0029] <4>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为选自由下述式(1)~(6)组成的组中的任一种结构是较好的

[0030] (式中,A、B、D彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

[0031] S为碳数1~12的亚烷基,键合于它们的氢原子任选被卤素基团取代;

[0032] T为单键或碳数1~12的亚烷基,键合于它们的氢原子任选被卤素基团取代;

[0033] Y_1 表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-COOR_0$ (式中, R_0 表示氢原子或碳数1~5的烷基)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0034] Y_2 为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的脂环式烃和它们的组合组成的组中的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0035] R表示羟基、碳数1~6的烷氧基,或者表示与 Y_1 相同的定义;

[0036] X表示单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、或 $-O-CO-CH=CH-$,X的个数为2时,任选X彼此相同或不同;

[0037] Co_u 表示香豆素-6-基或香豆素-7-基,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0038] q_1 和 q_2 中一者为1且另一者为0;

[0039] q_3 为0或1;

[0040] P和Q彼此独立地为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的脂环式烃和它们的组合组成的组中的基团;其中,X为 $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ 时, $-CH=CH-$ 键合的一侧的P或Q为芳香环,P的个数为2以上时,任选P彼此相同或不同,Q的个数为2以上时,任选Q彼此相同或不同;

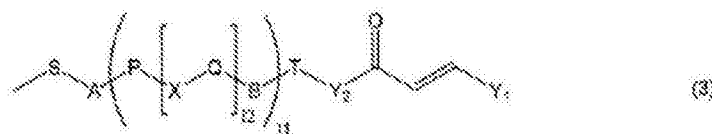
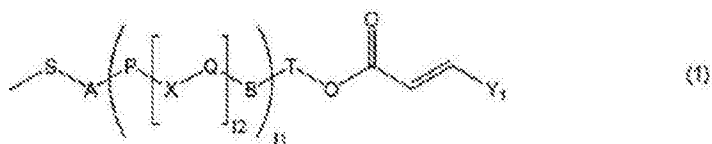
[0041] l_1 为0或1;

[0042] l_2 为0~2的整数;

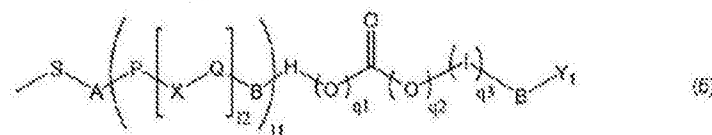
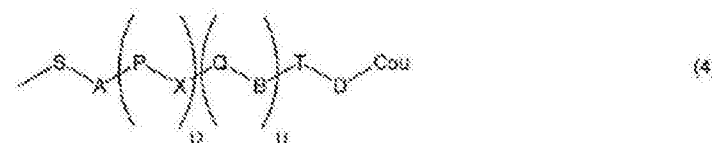
[0043] l_1 和 l_2 均为0时,T为单键时A也表示单键;

[0044] l_1 为1时,T为单键时B也表示单键;

[0045] H和1彼此独立地为选自二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和它们的组合中的基团。)



[0046]



[0047] <5>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为选自由下述式(7)~(10)组成的组中的任一种结构是较好的

[0048] (式中,A、B、D彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

[0049] Y₁表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀(式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0050] X表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-,X的个数为2时,任选X彼此相同或不同;

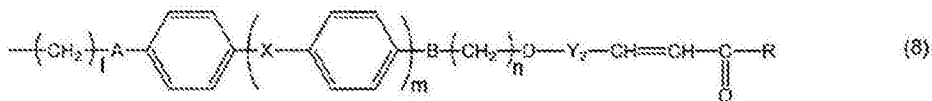
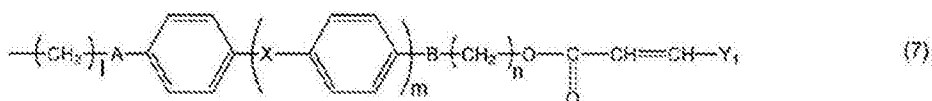
[0051] 1表示1~12的整数;

[0052] m表示0~2的整数,m₁、m₂表示1~3的整数;

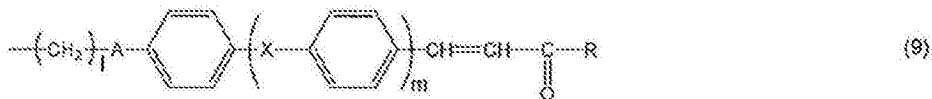
[0053] n表示0~12的整数(其中,n=0时B为单键);

[0054] Y₂为选自由二价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数5~8的脂环式烃和它们的组合组成的组中的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0055] R表示羟基、碳数1~6的烷氧基,或者表示与Y₁相同的定义)。



[0056]



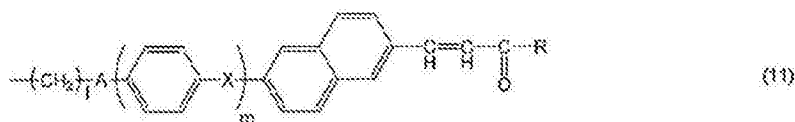
[0057] <6>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为选自由下述式(11)~(13)组成的组中的任一种结构是较好的

[0058] (式中,A彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

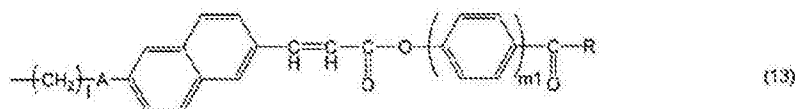
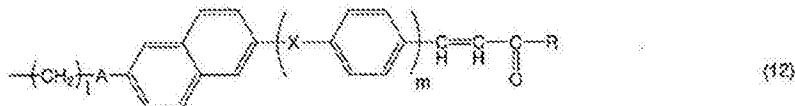
[0059] X表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-,X的个数为2时,任选X彼此相同或不同;

[0060] 1表示1~12的整数,m表示0~2的整数,m1表示1~3的整数;

[0061] R表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀(式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代,或者R表示羟基或碳数1~6的烷氧基)。



[0062]

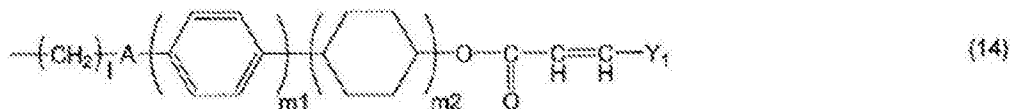


[0063] <7>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为下述式(14)或(15)所示的结构是较好的

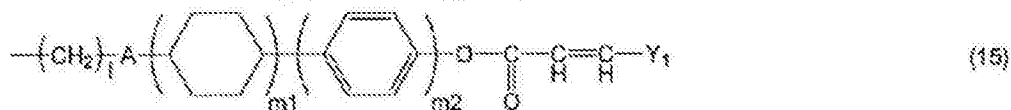
[0064] (式中,A彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

[0065] Y₁表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀(式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0066] 1表示1~12的整数,m1、m2表示1~3的整数)。



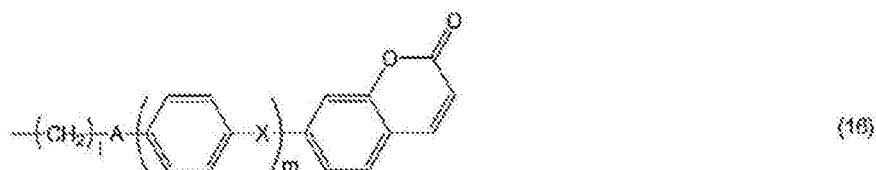
[0067]



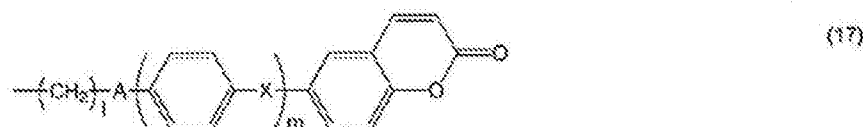
[0068] <8>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为下述式(16)或(17)所示的结构是较好的(式中,A表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

[0069] X表示单键、-C(=O)-、-O-C(=O)-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-C(=O)-O-、或-O-C(=O)-CH=CH-，X的个数为2时，任选X彼此相同或不同；

[0070] 1表示1~12的整数,m表示0~2的整数)。



[0071]



[0072] <9>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为选自由下述式(18)或(19)组成的组中的任一种结构是较好的

[0073] (式中,A、B彼此独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

[0074] Y₁表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被-COOR₀(式中,R₀表示氢原子或碳数1~5的烷基)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

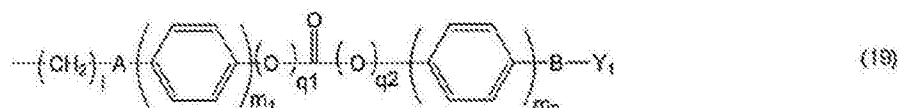
[0075] q1和q2中一者为1且另一者为0;

[0076] 1表示1~12的整数,m1、m2表示1~3的整数;

[0077] R₁表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基)。



[0078]



[0079] <10>上述<1>~<3>中的表现出光反应性的结构、特别是<3>中的表现出光反应性和液晶性的结构为下述式(20)所示的结构是较好的(式中,A表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或-O-CO-CH=CH-;

[0080] Y_1 表示选自一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数5~8的脂环式烃中的环,或者为选自这些取代基中的相同或不同的2~6个环借由连接基团B键合而成的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-COOR_0$ (式中, R_0 表示氢原子或碳数1~5的烷基)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

[0081] X 表示单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、或 $-O-CO-CH=CH-$, X 的个数为2时,任选 X 彼此相同或不同;

[0082] l 表示1~12的整数, m 表示0~2的整数)。



[0084] <11>上述<3>~<10>中的任一项中,仅表现出液晶性的结构为选自由由下述式(21)~(31)组成的组中的任一种结构是较好的

[0085] (式中, A 和 B 具有与上述相同的定义;

[0086] Y_3 为选自由一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数5~8的脂环式烃、以及它们的组合组成的组中的基团,键合于它们的氢原子彼此独立地任选被 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、卤素基团、碳数1~5的烷基、或碳数1~5的烷氧基取代;

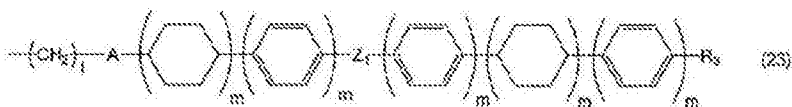
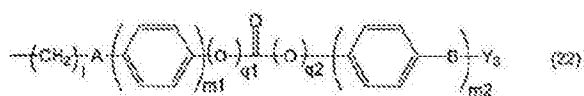
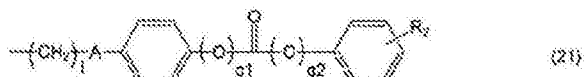
[0087] R_3 表示氢原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素基团、一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环、碳数5~8的脂环式烃、碳数1~12的烷基、或碳数1~12的烷氧基;

[0088] q_1 和 q_2 中一者为1且另一者为0;

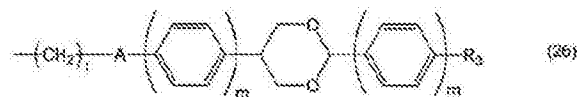
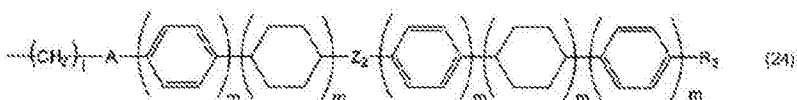
[0089] l 表示1~12的整数, m 表示0~2的整数,其中,在式(23)~(24)中,全部 m 的总和为2以上,在式(25)~(26)中,全部 m 的总和为1以上, m_1 、 m_2 和 m_3 彼此独立地表示1~3的整数;

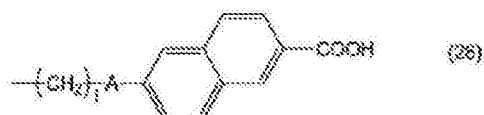
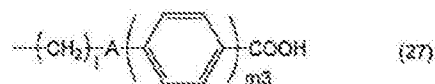
[0090] R_2 表示氢原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、卤素基团、一价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数5~8的脂环式烃、以及烷基或烷氧基;

[0091] Z_1 、 Z_2 表示单键、 $-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CF_2-$ 。

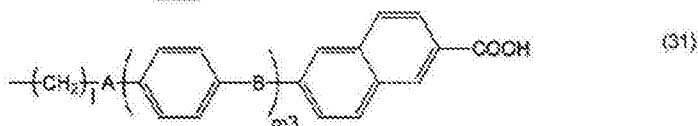
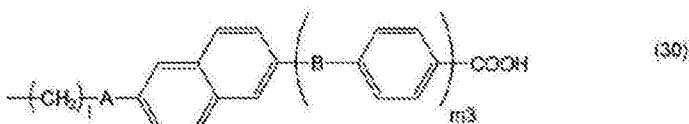


[0092]





[0093]



[0094] <12>上述<2>~<11>中的任一项中,较好的是,将聚合物(A1)的表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的总和设为100摩尔%时,聚合物(A1)的表现出光反应性的结构的量为 α 摩尔%(α 为15以上、优选为15~100、更优选为20~80),

[0095] 将聚合物(A2)的表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构设为100摩尔%时,聚合物(A2)的表现出光反应性的结构的量为0.95 α 摩尔%以下、优选为0.1 α ~0.8 α 摩尔%、更优选为0.25 α ~0.5 α 摩尔%。

[0096] <13>上述<2>~<12>中的任一项中,较好的是,聚合物(A1)的重均分子量为 β (β 为3万以上、优选为3万~30万、更优选为4万~20万、进一步优选为6万~15万),聚合物(A2)的重均分子量为0.1 β ~0.9 β 、优选为0.2 β ~0.8 β 、更优选为0.3 β ~0.7 β 。

[0097] <14>上述<2>~<13>中的任一项中,较好的是,将聚合物(A1)和聚合物(A2)的总重量设为100wt%时,聚合物(A1)为20~95wt%、优选为50~90wt%、更优选为60~80wt%。

[0098] <15>上述<1>~<14>中的任一项中,较好的是,至少2种聚合物具有(M-1)具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体(M1)以及(M-2)具有仅表现出液晶性的结构的单体(M2)而形成。

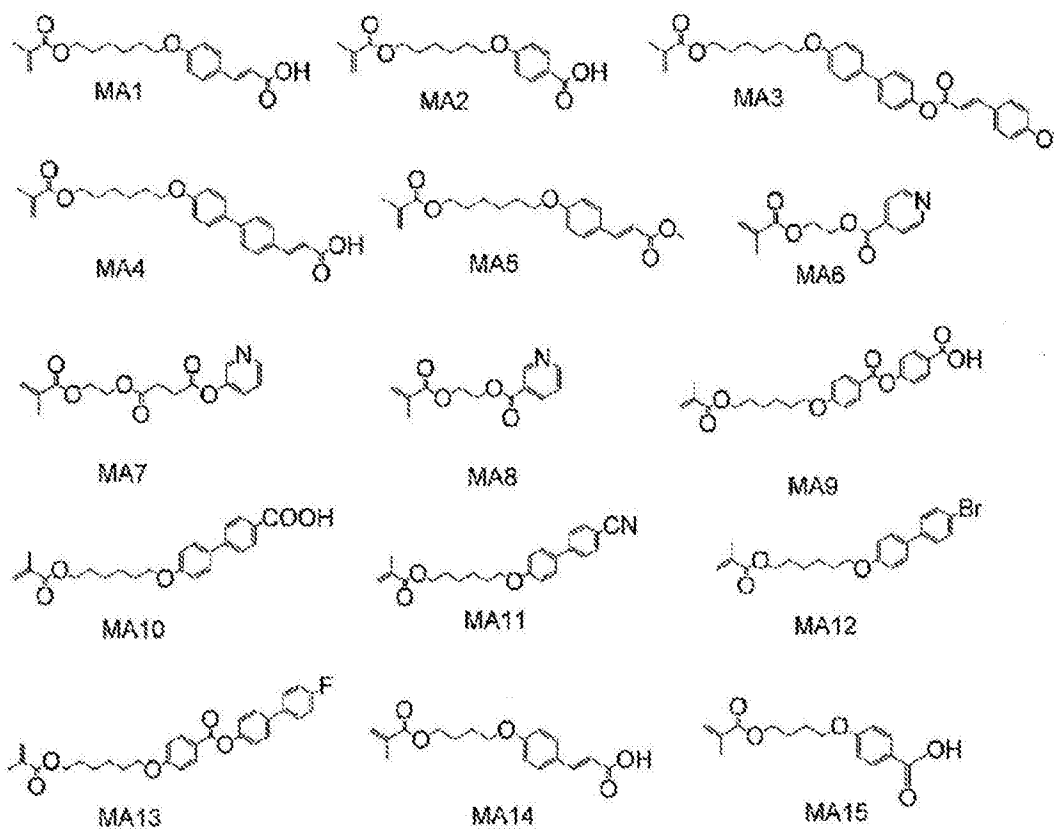
[0099] <16>上述<15>中,较好的是,单体(M1)具有上述式(1)~(20)中任意者所示的结构。

[0100] <17>上述<15>或<16>中,较好的是,单体(M2)具有上述式(21)~(31)所示的结构。

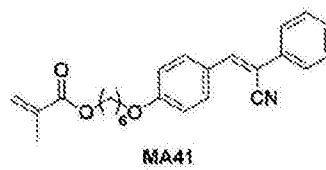
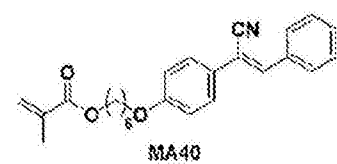
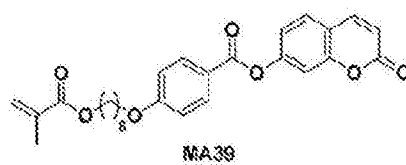
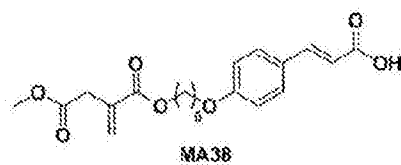
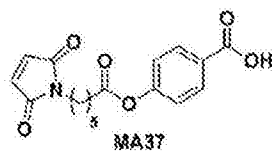
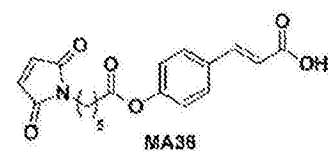
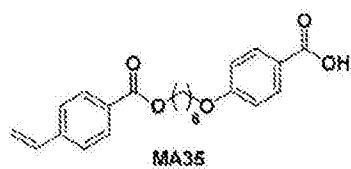
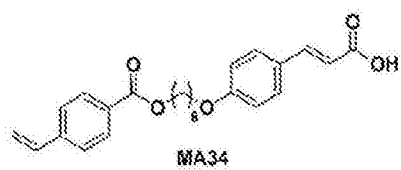
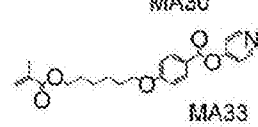
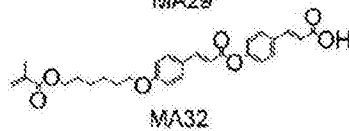
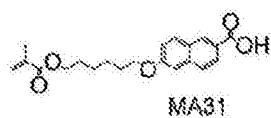
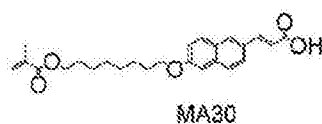
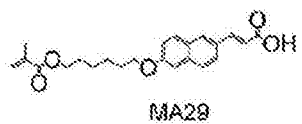
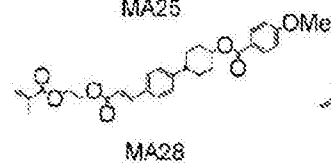
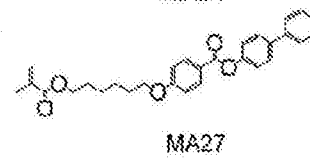
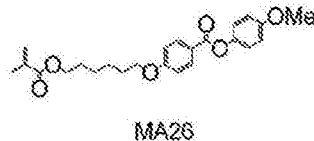
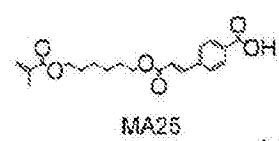
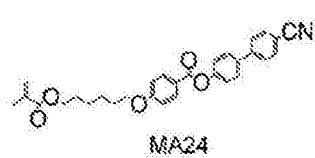
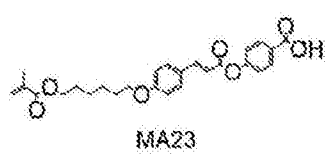
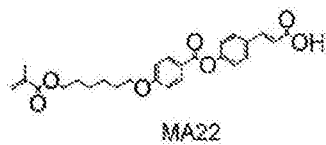
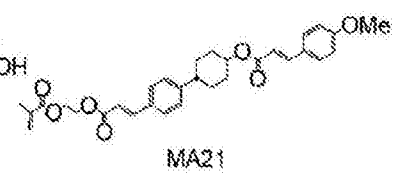
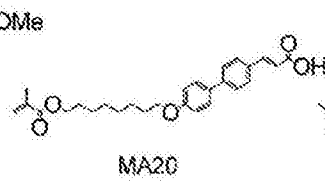
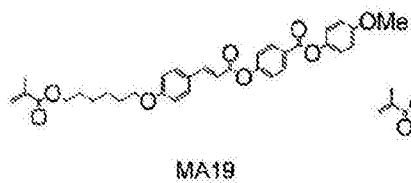
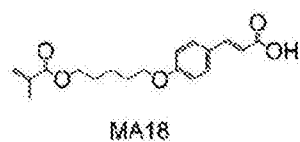
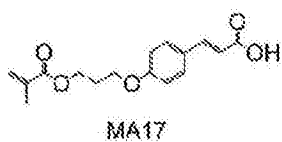
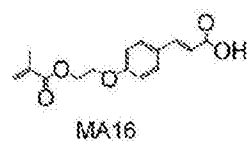
[0101] <18>上述<15>~<17>中的任一项中,较好的是,单体(M1)为选自由下述式MA1、MA3、MA4、MA5、MA14、MA16~MA23、MA25、MA28~MA30、MA32、MA34、MA36、MA38~MA42、MA44和MA46组成的组中的至少一种。

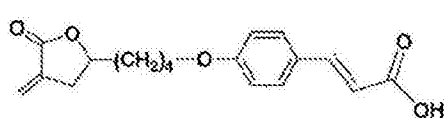
[0102] <19>上述<15>~<18>中的任一项中,较好的是,单体(M2)为选自由下述式MA2、MA9~MA13、MA15、MA24、MA26、MA27、MA31、MA35、MA37、MA43和MA45组成的组中的至少一种。

[0103]

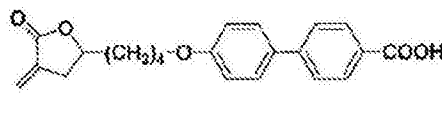


[0104]



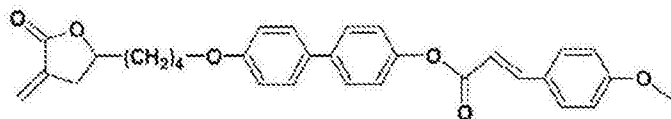


MA42

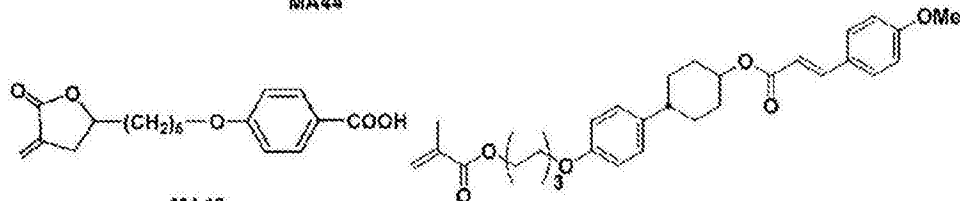


MA43

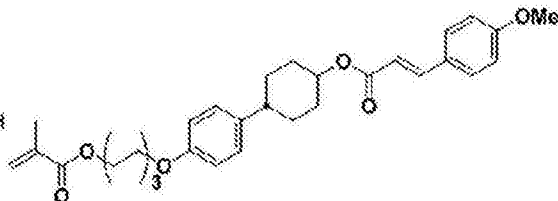
[0105]



MA44



MA45



MA46

[0106] <20>上述<15>~<19>中的任一项中,较好的是,将单体(M1)和单体(M2)的总和设为100摩尔%时,聚合物(A1)以单体(M1)为 α 摩尔%(α 15以上、优选为15~100、更优选为20~80)且余量为单体(M2)的方式形成,

[0107] 聚合物(A2)以单体(M1)为0.95 α 摩尔%以下、优选为0.1 α ~0.8 α 摩尔%、更优选为0.25 α ~0.5 α 摩尔%且余量为单体(M2)的方式形成。

[0108] <21>一种液晶取向剂、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂,其具有上述<1>~<20>中的任一项所述的聚合物组合物。

[0109] <22>一种液晶取向膜、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜,其由上述<21>所述的液晶取向剂、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂形成。

[0110] <23>一种该液晶取向膜的制造方法,其通过具有如下的工序而得到赋予了取向控制能力的液晶取向膜、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜:

[0111] [1]将上述<1>~<20>中的任一项所述的聚合物组合物涂布到具有横向电场驱动用的导电膜的基板上而形成涂膜的工序;

[0112] [11]对通过[1]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

[0113] [111]对通过[11]得到的涂膜进行加热的工序。

[0114] <24>一种基板、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用基板,其具有上述<22>的液晶取向膜、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜。

[0115] <25>一种具有液晶取向膜的基板的制造方法,其通过具有如下的工序而得到赋予了取向控制能力的液晶取向膜、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜:

[0116] [1]将上述<1>~<20>中的任一项所述的聚合物组合物涂布到具有横向电场驱动用的导电膜的基板上而形成涂膜的工序;

[0117] [11]对通过[1]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

[0118] [111]对通过[11]得到的涂膜进行加热的工序。

[0119] <26>一种液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件,其具有上述<24>的基板、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用基板。

[0120] <27>一种液晶表示元件的制造方法,其通过具有如下工序而得到液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件:

- [0121] 准备上述<24>的基板(第一基板)的工序;
- [0122] 得到具有液晶取向膜的基板(第二基板)的工序,其通过具有如下的[1']~[111']的工序而得到赋予了取向控制能力的所述液晶取向膜,
- [0123] [1']在第二基板上涂布上述<1>~<20>中的任一项所述的聚合物组合物而形成涂膜的工序、
- [0124] [11']对通过[1']得到的涂膜照射偏振紫外线工序、
- [0125] [111']对通过[11']得到的涂膜进行加热的工序;以及
- [0126] [1V]隔着液晶以前述第一基板和第二基板的液晶取向膜相对的方式将前述第一基板和第二基板对向配置而得到液晶表示元件的工序。
- [0127] 发明的效果
- [0128] 根据本发明,能够提供使稳定产生取向控制能力的光照射量的范围扩大而能高效地获得品质良好的液晶取向膜的、液晶取向膜制造用的聚合物组合物,具体而言为横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜制造用组合物。
- [0129] 另外,根据本发明,除了上述效果之外或在上述效果的基础上,能够提供具有该组合物的液晶取向剂、使用该液晶取向剂制造的液晶取向膜、具有该液晶取向膜的基板、具有该液晶取向膜和/或该基板的液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件。

具体实施方式

[0130] 本申请提供液晶取向剂用、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂用的聚合物组合物、仅由该组合物组成或实质上由该组合物组成或具有该组合物的液晶取向剂、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂、由该液晶取向剂形成的液晶取向膜、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向膜、具有该液晶取向膜的基板、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用基板、及具有该基板的液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件。以下,依次进行详细说明。

[0131] <聚合物组合物>

[0132] 本申请提供聚合物组合物、特别是液晶取向剂用的、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用液晶取向剂用的聚合物组合物。

[0133] 本申请的聚合物组合物含有:

[0134] (A) 至少2种具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物;以及

[0135] (B) 有机溶剂。

[0136] 另外,至少2种聚合物之中,一种聚合物(A1)与另一种聚合物(A2)彼此表现出光反应性的结构的量不同是较好的。

[0137] 至少2种聚合物各自具有表现出光反应性和液晶性的结构以及仅表现出液晶性的结构是较好的。需要说明的是,本说明书中,“仅表现出液晶性的结构”的“仅液晶性”是指,在考虑“光反应性”和“液晶性”时使用的词语,用“仅”这一词语表达不表现出“光反应性”而表现出“液晶性”。

[0138] <(A) 具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物>

[0139] 本说明书中,“表现出光反应性的结构”是指,利用某个波长范围的光、特别是250nm~400nm的波长范围的光而发生反应的结构,例如在聚合物的侧链中具有该结构是较

好的。

[0140] 另外,本说明书中,对于“光反应性”,没有特别限定,是指对光发生反应而显示出交联反应、异构化反应、或光弗利斯重排,优选显示出交联反应是较好的。使用具有“表现出光反应性的结构”的聚合物时,即使暴露于热等外部应力,也能长时间稳定地保持所实现的取向控制能力。

[0141] 本说明书中,“表现出液晶性的结构”是指,在某个温度范围、特别是100~300℃的温度范围内表现出液晶性的结构,例如在聚合物的侧链具有介晶基团或介晶成分的结构是较好的。

[0142] 使用具有“表现出液晶性的结构”的聚合物时,在将该聚合物制成液晶取向膜时能够得到稳定的液晶取向。

[0143] 该聚合物的结构例如具有主链和键合于其的侧链,该侧链具有“表现出光反应性的结构”和“表现出液晶性的结构”是较好的。需要说明的是,可以在同一侧链中具有“表现出光反应性的结构”和“表现出液晶性的结构”,也可以在不同侧链中具有“表现出光反应性的结构”和“表现出液晶性的结构”。优选的是,在某个侧链中具备表现出光反应性和液晶性的结构、且在另一个侧链中具备仅表现出液晶性的结构那样的聚合物是较好的。

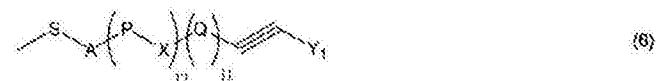
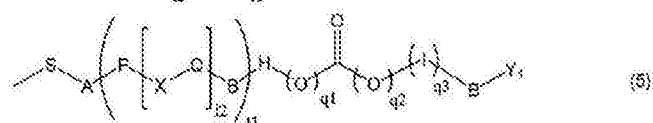
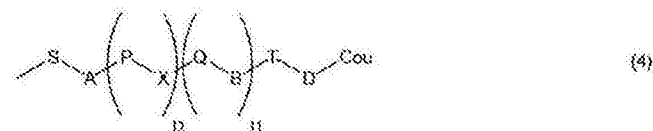
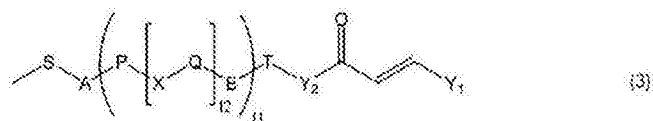
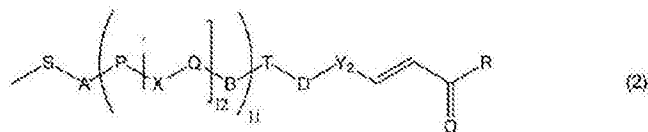
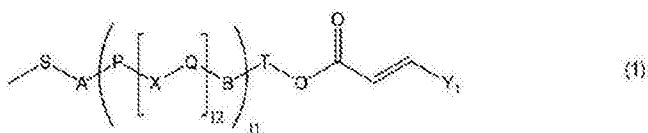
[0144] 在同一侧链中具有“表现出光反应性的结构”和“表现出液晶性的结构”时,存在如下的情况:侧链中具有联苯基、三联苯基、苯基环己基、苯甲酸苯酯基、偶氮苯基等介晶成分、以及键合于前端部的感应光而显示出交联反应、异构化反应的“表现出光反应性的结构”的情况;该侧链采取具有也作为属于“表现出液晶性的结构”的介晶成分、且作为“表现出光反应性的结构”的进行光弗利斯重排反应的苯甲酸苯酯基的结构的情况等。

[0145] 作为本发明的至少2种聚合物的主链的具体例,没有特别限定,各自独立地用选自由炔、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等自由基聚合性基团和硅氧烷组成的组中的至少一种而构成是较好的。

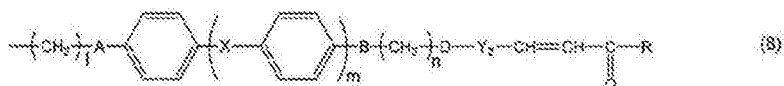
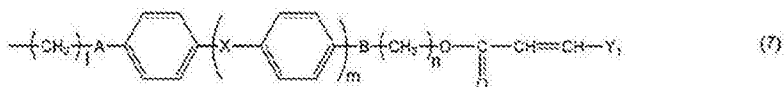
[0146] <<表现出光反应性的结构>>

[0147] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为选自由式(1)~(6)组成的组中的任一种所示的结构是较好的。需要说明的是,式中,A、B、D、S、Y₁、Y₂、R、X、Cou、q1和q2、q3、P及Q、l1、l2、H、以及1具有与上述同样的定义。

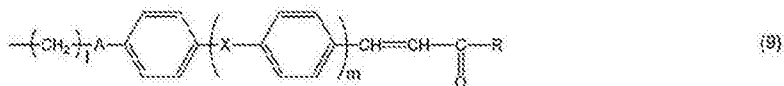
[0148]



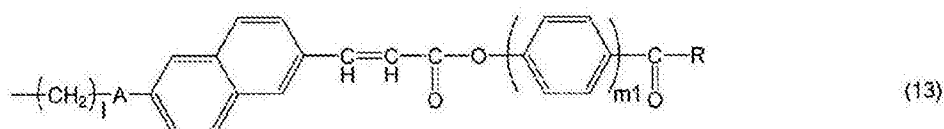
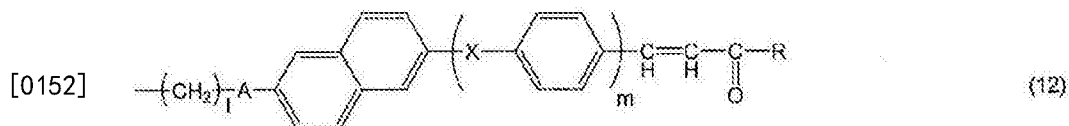
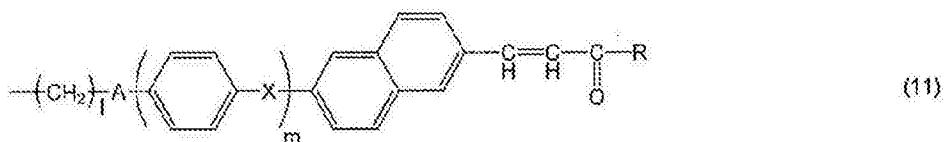
[0149] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为选自由式 (7) ~ (10) 组成的组中的任一种所示的结构是较好的。需要说明的是, 式中, A、B、D、Y₁、X、l、m、m₁、m₂、n、Y₂、及 R 具有与上述同样的定义。



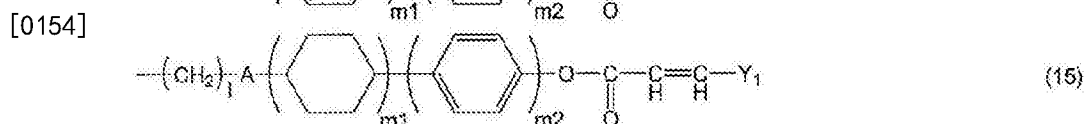
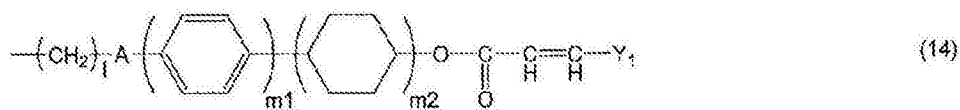
[0150]



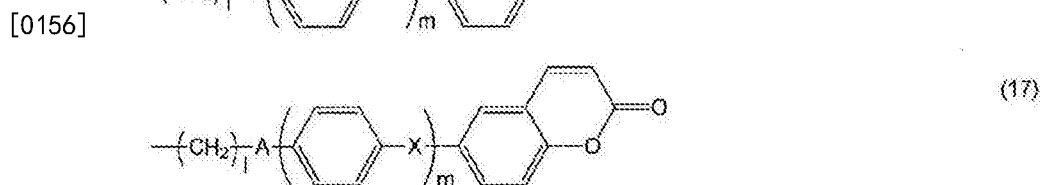
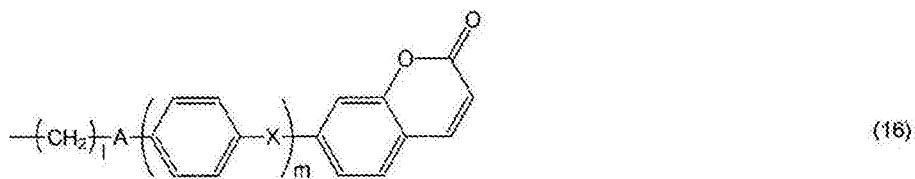
[0151] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为选自由式 (11) ~ (13) 组成的组中的任一种所示的结构是较好的。需要说明的是, 式中, A、X、l、m、m₁ 及 R 具有与上述同样的定义。



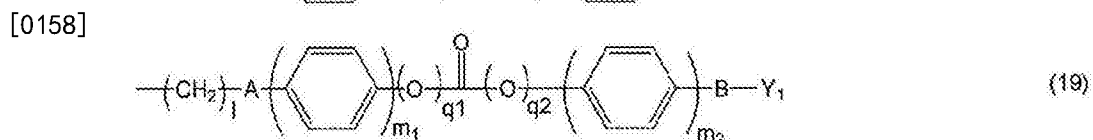
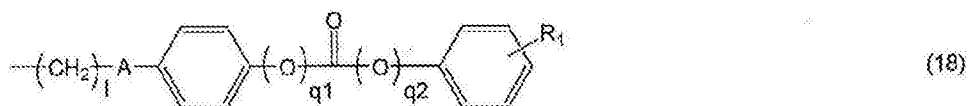
[0153] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为式(14)或(15)所示的结构是较好的。需要说明的是,式中,A、Y₁、l、m₁、m₂具有与上述同样的定义。



[0155] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为式(16)或(17)所示的结构是较好的。需要说明的是,式中,A、X、l、m具有与上述同样的定义。



[0157] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为式(18)或(19)所示的结构是较好的。需要说明的是,式中,A、B、Y₁、q₁、q₂、l、m₁、m₂、R₁具有与上述同样的定义。

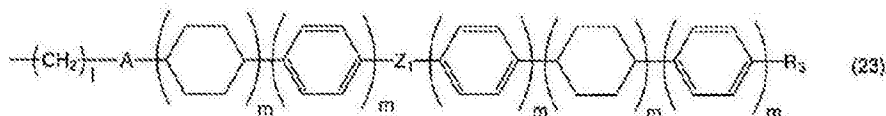
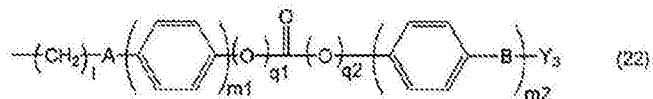
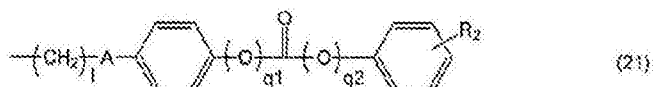


[0159] 表现出光反应性的结构、特别是表现出光反应性和液晶性的结构为式(20)所示的结构是较好的。需要说明的是,式中,A、Y₁、X、l及m具有与上述同样的定义。

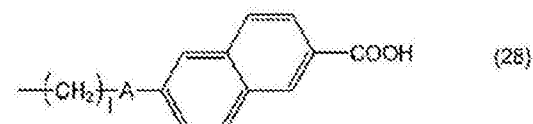
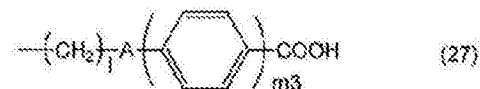
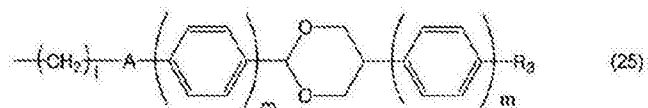
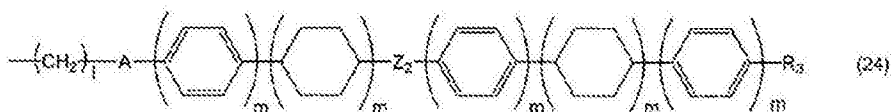


[0161] <<仅表现出液晶性的结构>>

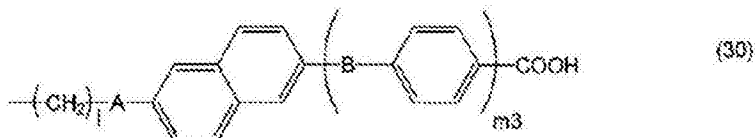
[0162] 仅表现出液晶性的结构为选自由式 (21) ~ (31) 组成的组中的任一种所示的结构是较好的。需要说明的是, 式中, A、B、Y₃、R₃、q₁、q₂、l、m、m₁、m₂、m₃、R₂、Z₁、Z₂ 具有与上述同样的定义。



[0163]



[0164]



[0165] <<至少2种聚合物各自的表现出光反应性的结构的量>>

[0166] 至少2种聚合物各自中, 在将表现出光反应性的结构和仅表现出液晶性的结构的总和设为100摩尔%时,

[0167] 聚合物(A1)的表现出光反应性的结构的量为α摩尔% (α为15以上、优选为15~

100、更优选为20~80)，

[0168] 聚合物(A2)的表现出光反应性的结构的量少于聚合物(A1)的表现出光反应性的结构的量是较好的，具体而言，为0.95 α 摩尔%以下、优选为0.1 α ~0.8 α 摩尔%、更优选为0.25 α ~0.5 α 摩尔%是较好的。

[0169] 通过使用表现出光反应性的结构的量彼此不同的聚合物，认为具有如下的作用。即，通过表现出光反应性的结构较多的聚合物(聚合物(A1))而确定基于紫外线照射的取向性。另一方面，表现出光反应性的结构较少但表现出液晶性的结构较多的聚合物(聚合物(A2))按照由聚合物(A1)确定的取向性而进行取向。至少2种聚合物之中，各聚合物能够分担各自所具有的作用并有效地发挥该作用。

[0170] <<至少2种聚合物各自的重均分子量>>

[0171] 另外，至少2种聚合物之中，一者的重均分子量为 β (β 为3万以上、优选为3万~30万、更优选为4万~20万、进一步优选为6万~15万)，

[0172] 另一者的重均分子量为0.1 β ~0.9 β 、优选为0.2 β ~0.8 β 、更优选为0.3 β ~0.7 β 是较好的。

[0173] 需要说明的是，本说明书中，在没有特别记载的情况下，重均分子量通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定。

[0174] 特别是表现出光反应性的结构的量较多的聚合物(A1)的重均分子量为 β (β 为3万以上、优选为3万~30万、更优选为4万~20万、进一步优选为6万~15万)，

[0175] 表现出光反应性的结构的量较少的聚合物(A2)的重均分子量为0.1 β ~0.9 β 、优选为0.2 β ~0.8 β 、更优选为0.3 β ~0.7 β 是较好的。

[0176] 通过使用至少2种具有不同重均分子量的聚合物，将该聚合物形成为液晶取向膜时，重均分子量大的聚合物倾向于形成为液晶取向膜的相对下层(相对靠近基板的层)，而重均分子量小的聚合物倾向于形成为液晶取向膜的相对上层(相对远离基板的层)。

[0177] 通过具有这种构成，认为起到如下的作用。

[0178] 即，表现出光反应性的结构较多且重均分子量大的聚合物(A1)形成为液晶取向膜的相对下层(相对靠近基板的层)。另一方面，表现出光反应性的结构较少且重均分子量小的聚合物(A2)形成为液晶取向膜的相对上层(相对远离基板的层)。认为在该状况下发挥如下作用：照射偏振紫外线时，相对下层(相对靠近基板的层)的聚合物(A1)根据偏振紫外线而进行取向；另一方面，相对上层(相对远离基板的层)的聚合物(A2)沿着聚合物(A1)的取向进行取向。

[0179] 需要说明的是，将聚合物(A1)和聚合物(A2)的总重量设为100wt%时，聚合物(A1)为20~95wt%、优选为50~90wt%、更优选为60~80wt%，而聚合物(A2)为其余量是较好的。

[0180] <至少2种聚合物各自的制造方法>

[0181] 本发明的至少2种聚合物只要具有上述构成，则对其制造方法没有特别限定。例如，本发明的至少2种聚合物具有(M-1)具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体(M1)以及(M-2)具有仅表现出液晶性的结构的单体(M2)而形成是较好的。需要说明的是，可以在不损害光反应性和/或液晶性的表现能力的范围内与其它单体共聚。

[0182] 如上所述，本发明的至少2种聚合物具有单体(M1)和单体(M2)而形成，在将单体

(M1) 和单体 (M2) 的总和设为100摩尔%时,至少2种聚合物之中的聚合物 (A1) 以单体 (M1) 为 α 摩尔% (α 为15以上、优选为15~100、更优选为20~80) 且余量为单体 (M2) 的方式形成是较好的。

[0183] 另外,聚合物 (A2) 以单体 (M1) 为 0.95α 摩尔%以下、优选为 $0.1\alpha \sim 0.8\alpha$ 摩尔%、更优选为 $0.25\alpha \sim 0.5\alpha$ 摩尔%且余量为单体 (M2) 的方式形成是较好的。

[0184] 需要说明的是,优选的是,聚合物 (A1) 和聚合物 (A2) 中使用的单体 (M1) 和单体 (M2) 彼此共通。

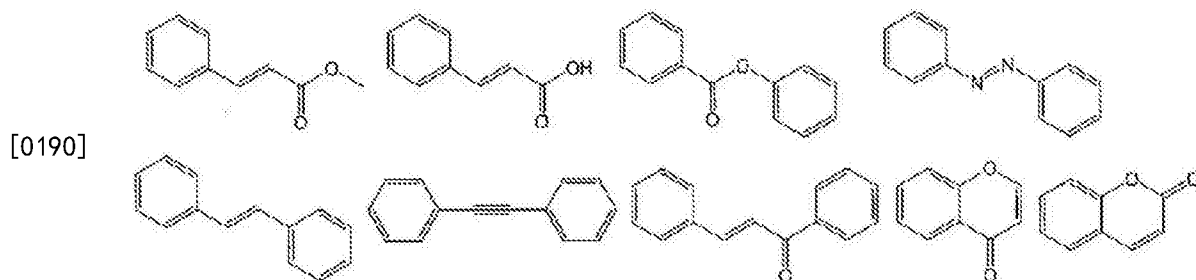
[0185] <<具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体 (M1) 及其制法>>

[0186] 本发明的至少2种聚合物具有上述具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体 (M1) 以及 (M-2) 具有仅表现出液晶性的结构的单体 (M2) 而形成,具体而言通过共聚而得到是较好的。

[0187] [具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体 (M1)]

[0188] 具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体 (M1) 是指,在形成聚合物时能够形成在聚合物的侧链部位具有表现出光反应性和液晶性的结构的聚合物的单体。

[0189] 在侧链部位,作为表现出光反应性的结构,优选下述结构及其衍生物。



[0191] 作为单体 (M1) 的更具体例,优选为如下的结构,即,该结构具有利用选自自由烃、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等自由基聚合性基团和硅氧烷组成的组中的至少一种而构成的聚合性基团,并且具有包含上述式 (1) ~ (6) 的至少一种的表现出光反应性和液晶性的结构、优选例如包含上述式 (7) ~ (10) 的至少一种的表现出光反应性和液晶性的结构、包含上述式 (11) ~ (13) 的至少一种的表现出光反应性和液晶性的结构、上述式 (14) 或 (15) 所示的表现出光反应性和液晶性的结构、上述式 (16) 或 (17) 所示的表现出光反应性和液晶性的结构、上述式 (18) 或 (19) 所示的表现出光反应性和液晶性的结构、上述式 (20) 所示的表现出光反应性和液晶性的结构。

[0192] 单体 (M1) 为选自下述式MA1、MA3、MA4、MA5、MA14、MA16~MA23、MA25、MA28~MA30、MA32、MA34、MA36、MA38~MA42、MA44和MA46、以及这些化合物中具有甲基丙烯酸酯作为聚合性基团的化合物的聚合性基团被如下的聚合性基团取代而成的化合物中的至少一种是较好的,即,所述聚合性基团选自自由丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯和硅氧烷组成的组中。特别优选单体 (M1) 具有(甲基)丙烯酸酯作为聚合性基团是较好的,优选的是,例如侧链的末端为COOH是较好的。

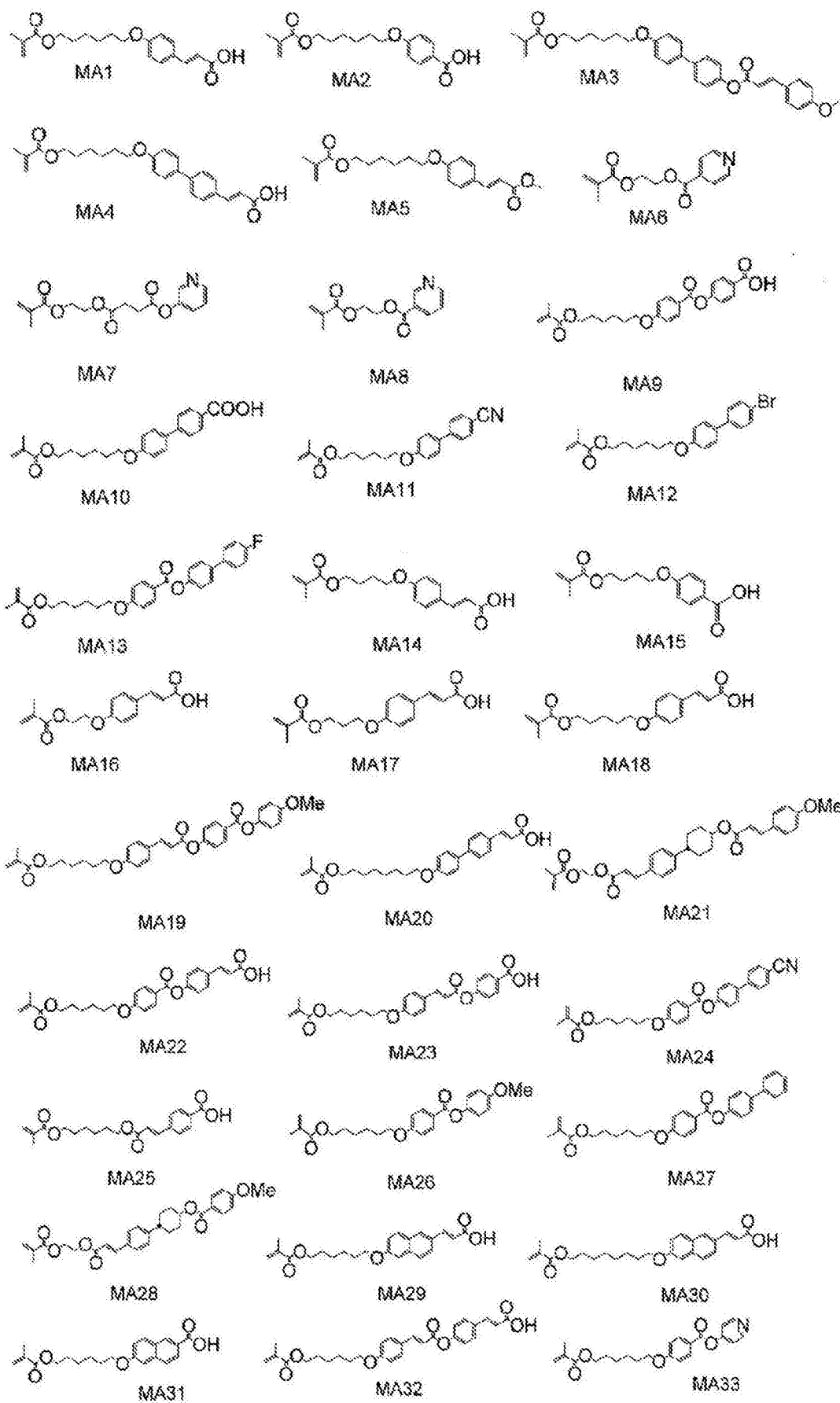
[0193] 需要说明的是,MA1~MA46可以如下合成。

[0194] MA1可以通过专利文献(WO2011-084546)中记载的合成法进行合成。

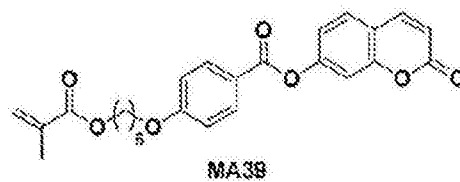
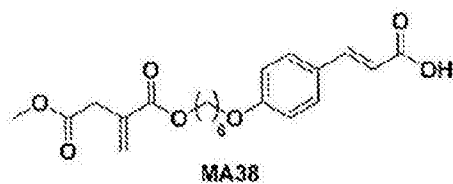
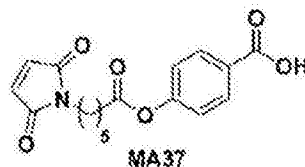
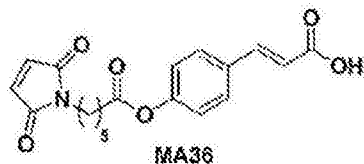
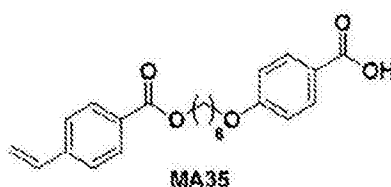
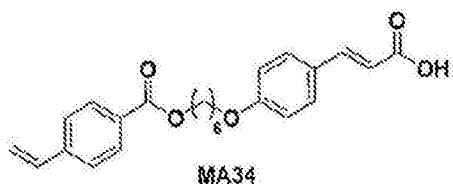
[0195] MA2可以通过专利文献(日本特开平9-118717)中记载的合成法进行合成。

- [0196] MA3可以通过非专利文献(Macromolecules 2002,35,706-713)中记载的合成法进行合成。
- [0197] MA4可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0198] MA5可以通过专利文献(日本特开2010-18807)中记载的合成法进行合成。
- [0199] MA6~MA9可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0200] MA10可以使用能商业购买的M6BC(Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)。
- [0201] MA11~13可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0202] MA14~18分别可以使用能商业购买的M4CA、M4BA、M2CA、M3CA、及M5CA(这些均为Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)。
- [0203] MA19~23可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0204] MA24可以通过非专利文献(Polymer Journal, Vol. 29, No. 4, pp303-308 (1997))中记载的合成方法进行合成。
- [0205] MA25可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0206] MA26及MA27分别可以通过非专利文献(Macromolecules (2012), 45 (21), 8547-8554)、非专利文献(Liquid Crystals (1995), 19 (4), 433-40)中记载的合成方法进行合成。
- [0207] MA28~33可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0208] MA34~39可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0209] MA40及41可以通过专利文献(特表2009-511431号)中记载的合成方法进行合成。
- [0210] MA42可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。
- [0211] MA43可以通过专利文献(WO2012-115129)中记载的合成方法进行合成。
- [0212] MA44可以通过专利文献(WO2013-133078)中记载的合成方法进行合成。
- [0213] MA45可以通过专利文献(WO2008-072652)中记载的合成方法进行合成。
- [0214] MA46可以通过专利文献(WO2014/054785)中记载的合成方法进行合成。

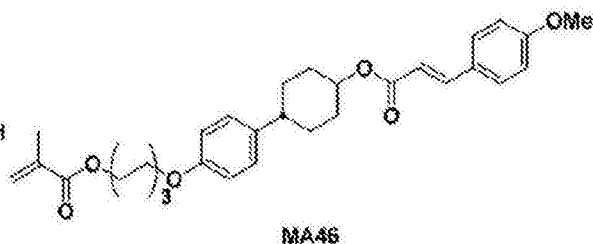
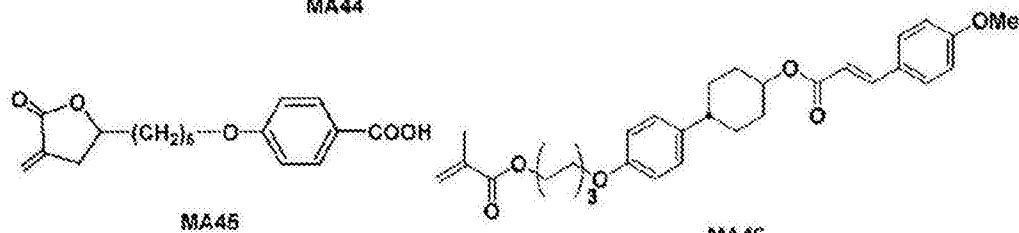
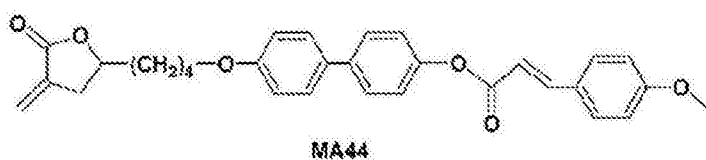
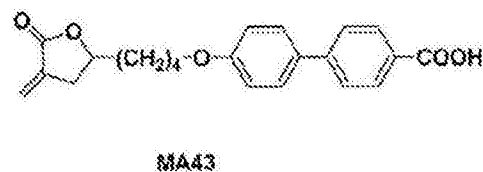
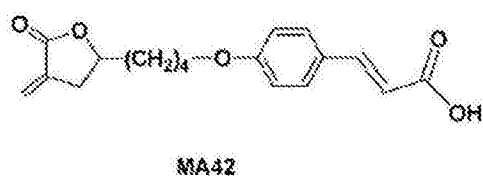
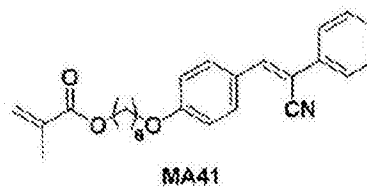
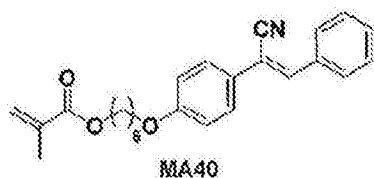
[0215]



[0216]



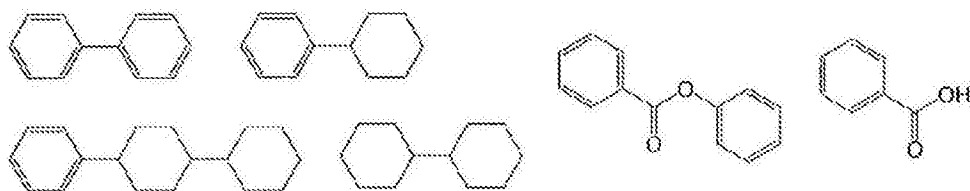
[0217]



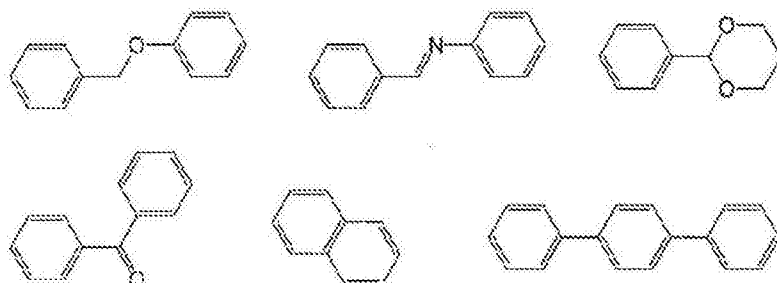
[0218] [具有仅表现出液晶性的结构的单体 (M2) 及其制造方法]

[0219] 具有仅表现出液晶性的结构的单体 (M2) 是指, 源自该单体的聚合物表现出液晶性、该聚合物能在侧链部位中形成介晶基团的单体。

[0220] 作为侧链所具有的介晶基团, 可以为联苯、苯甲酸苯酯等单独成为介晶结构的基团, 也可以为苯甲酸等那样通过侧链彼此形成氢键而成为介晶结构的基团。作为侧链所具有的介晶基团, 优选下述结构。



[0221]



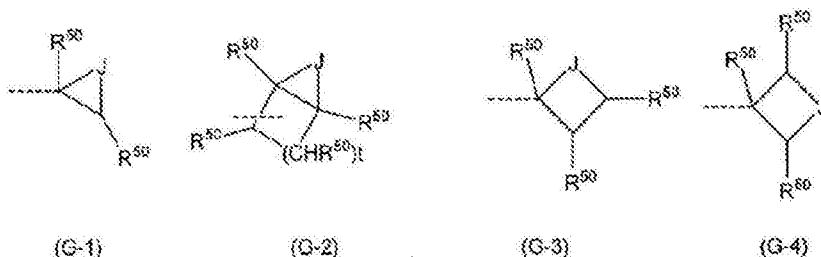
[0222] 作为具有仅表现出液晶性的结构的单体 (M2) 的更具体的例子, 优选为具有如下聚合性基团和包含上述式 (21) ~ (31) 中至少1种的结构的结构, 所述聚合性基团由选自由烃、(甲基) 丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等自由基聚合性基团和硅氧烷组成的组中的至少一种构成。

[0223] 单体 (M2) 为选自由上述式 MA2、MA9~MA13、MA15、MA24、MA26、MA27、MA31、MA35、MA37、MA43 及 MA45、以及这些化合物中具有甲基丙烯酸酯作为聚合性基团的化合物的聚合性基团被如下的聚合性基团取代而成的化合物组成的组中的至少一种是较好的, 即, 所述聚合性基团选自由丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯和硅氧烷组成的组中。特别是单体 (M2) 优选具有 (甲基) 丙烯酸酯作为聚合性基团是较好的, 优选的是, 例如侧链的末端为 COOH 是较好的。

[0224] <<具有交联性基团的单体 (M3)>>

[0225] 聚合物 (A1) 和/或聚合物 (A2) 也可以具有如下单体而形成: (M-3) 具有交联性基团的单体, 具体而言为具有选自由下述式 (G-1)、(G-2)、(G-3) 和 (G-4) 组成的组中的至少一种基团的单体 (M3), 更具体而言为具有下述式 (0) 所示的结构单体。

[0226] 式 (0) 中, A、B、S、T、X、P、Q、11 及 12 与前述式 (1) 中的定义相同, G 为选自式 (G-1)、(G-2)、(G-3) 和 (G-4) 中的基团, 式 (G-1)、(G-2)、(G-3) 和 (G-4) 中, 虚线表示连接键, R^{50} 表示选自氢原子、卤原子、碳数 1~3 的烷基、苯基中的基团, R^{50} 为多个时任选彼此相同或不同, t 为 1~7 的整数, J 表示 O、S、NH 或 NR^{51} , R^{51} 表示选自碳数 1~3 的烷基和苯基中的基团。



[0227]



[0228] [具有式 (0) 所示的结构单体]

[0229] 作为具有上述式 (0) 所示的结构的单体的更具体例, 优选具有选自自由烃、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等的自由基聚合性基团和硅氧烷组成的组中的至少一种而构成的聚合性基团、以及上述式 (0) 所示的结构。

[0230] 这种单体之中, 作为具有环氧基的单体, 具体而言, 可列举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、烯丙基缩水甘油醚等化合物, 其中, 可列举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、3-乙烯基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷、1,2-环氧-5-己烯、1,7-辛二烯单环氧化物等。

[0231] 作为具有环硫乙烷的单体, 具体而言, 可列举出例如将上述具有环氧基的单体的环氧结构替换为环硫乙烷而成的物质等。

[0232] 作为具有氮丙啶的单体, 具体而言, 可列举出例如, 将上述具有环氧基的单体的环氧结构替换为氮丙啶或1-甲基氮丙啶而成的物质等。

[0233] 作为具有氧杂环丁烷基的单体, 可列举出例如具有氧杂环丁烷基的(甲基)丙烯酸酯等。这种单体之中, 优选3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-甲基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-甲基-氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-三氟甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基-氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、2-(甲基丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷、2-(丙烯酰氧基甲基)-4-三氟甲基氧杂环丁烷, 可列举出3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基-氧杂环丁烷等。

[0234] 作为具有硫杂环丁烷基的单体, 例如优选具有氧杂环丁烷基的单体的氧杂环丁烷基被替换为硫杂环丁烷基而成的单体。

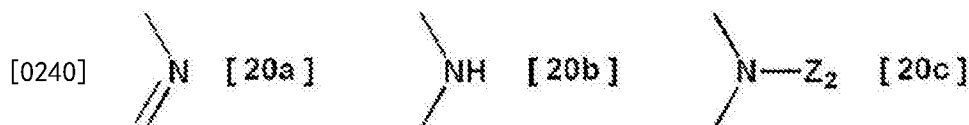
[0235] 作为具有氮杂环丁烷基的单体, 例如优选具有氧杂环丁烷基的单体的氧杂环丁烷基被替换为氮杂环丁烷基而成的单体。

[0236] 上述之中, 从获取性等观点出发优选具有环氧基的单体和具有氧杂环丁烷基的单体, 更优选具有环氧基的单体。其中, 从获取性等观点出发优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0237] <<具有含氮芳香族杂环基等的单体(M4)>>

[0238] 聚合物(A1)和/或聚合物(A2)也可以根据期望具有(M-4)具有选自自由含氮芳香族杂环基、酰胺基和氨基甲酸酯基组成的组中的至少一种基团的单体(M4)而形成。

[0239] 含氮芳香族杂环为含有至少1个、优选含有1个~4个选自下述式[20a]、式[20b]和式[20c](式中, Z_2 为碳数1~5的直链或支链烷基)组成的组中的结构的芳香族环式烃是较好的。



[0241] 具体而言, 可列举出吡咯环、咪唑环、噁唑环、噻唑环、吡啶环、嘧啶环、喹

啉环、吡唑啉环、异喹啉环、咪唑环、嘌呤环、噻二唑环、哒嗪环、吡唑啉环、三嗪环、吡唑烷环、三唑环、吡嗪环、苯并咪唑环、苯并咪唑环、喹啉环、菲咯啉环、吡啶环、喹啉环、苯并噻唑环、吩噻嗪环、噻二唑环、吡啶环等。进而,这些含氮芳香族杂环的碳原子上也可以具有包含杂原子的取代基。

[0242] 它们之中,例如优选吡啶环。

[0243] 聚合物(A1)或聚合物(A2)具有选自含氮芳香族杂环基、酰胺基和氨基甲酸酯基中的基团,从而在将本发明的聚合物组合物制成液晶取向膜时,减少离子性杂质的溶出,并且促进上述交联性基团的交联反应、更具体而言为上述式(0)所示的基团的交联反应,或许是因为这个原因而能够得到耐久性更高的液晶取向膜。为了制造具有选自含氮芳香族杂环基、酰胺基和氨基甲酸酯基中的基团的聚合物,使单体(M4)与上述单体(M1)和单体(M2)、根据期望而使用的单体(M3)进行共聚即可。

[0244] 作为单体(M4),优选具有:用选自由炔、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等的自由基聚合性基团和硅氧烷组成的组中的至少一种而构成的聚合性基团、以及具有含氮芳香族杂环基、酰胺基和氨基甲酸酯基的结构。酰胺基和氨基甲酸酯基的NH可以被取代也可以未取代。作为可以被取代时的取代基,可列举出烷基、氨基的保护基、苄基等。

[0245] 这种单体之中,作为具有含氮芳香族杂环基的单体,具体而言,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-(2-吡啶基羰基氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(3-吡啶基羰基氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(4-吡啶基羰基氧基)乙酯等。

[0246] 作为具有酰胺基或氨基甲酸酯基的单体,具体而言,可列举出例如(甲基)丙烯酸2-(4-甲基哌啶-1-基羰基氨基)乙酯、4-(6-甲基丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸N-(叔丁氧基羰基)哌啶-4-酯、4-(6-甲基丙烯酰氧基己氧基)苯甲酸2-(叔丁氧基羰基氨基)乙酯等。

[0247] (M-4)具有选自由含氮芳香族杂环基、酰胺基和氨基甲酸酯基组成的组中的至少一种基团的单体(M4)为选自由上述式MA6~MA8、及MA33、以及这些化合物中具有甲基丙烯酸酯作为聚合性基团的化合物的聚合性基团被替换为如下的聚合性基团而成的化合物组成的组中的至少一种是较好的,即,所述聚合性基团选自由丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯和硅氧烷组成的组中。

[0248] 如上所述,在不损害光反应性和/或液晶性的表现能力的范围内,也可以与其它单体进行共聚。

[0249] 作为其它单体,可列举出例如可工业获取的能够进行自由基聚合反应的单体。

[0250] 作为其它单体的具体例,可列举出不饱和羧酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、丙烯腈、马来酸酐、苯乙烯化合物和乙烯基化合物等。

[0251] 作为不饱和羧酸的具体例,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。

[0252] 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-

金刚烷基酯、丙烯酸2-丙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、以及丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯等。

[0253] 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、甲基丙烯酸蒎酯、甲基丙烯酸蒎基甲酯、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-金刚烷基酯、甲基丙烯酸2-丙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸8-甲基-8-三环癸酯、以及甲基丙烯酸8-乙基-8-三环癸酯等。

[0254] 作为乙烯基化合物,可列举出例如乙烯醚、甲基乙烯醚、苄基乙烯醚、2-羟基乙基乙烯醚、苯基乙烯醚、以及丙基乙烯醚等。

[0255] 作为苯乙烯化合物,可列举出例如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

[0256] 作为马来酰亚胺化合物,可列举出例如马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、以及N-环己基马来酰亚胺等。

[0257] 关于本发明的至少2种聚合物的制造方法,没有特别限定,可以利用工业上使用的通用方法。具体而言,可以通过上述具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体(M1)、以及(M-2)具有仅表现出液晶性的结构的单体(M2)利用乙烯基进行阳离子聚合、自由基聚合、阴离子聚合而制造。它们之中,从反应控制的容易度等观点出发,特别优选自由基聚合。

[0258] 作为自由基聚合的聚合引发剂,可以使用自由基聚合引发剂、可逆加成-断裂型链转移(RAFT)聚合试剂等公知的化合物。

[0259] 自由基热聚合引发剂是通过加热至分解温度以上而产生自由基的化合物。作为这种自由基热聚合引发剂,可列举出例如过氧化酮类(甲乙酮过氧化物、环己酮过氧化物等)、过氧化二酰基类(过氧化乙酰、过氧化苯甲酰等)、过氧化氢类(过氧化氢、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢等)、二烷基过氧化物类(二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、二月桂酰过氧化物等)、过氧化缩酮类(二丁基过氧化环己烷等)、烷基过酸酯类(过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化2-乙基环己甲酸叔戊酯等)、过硫酸盐类(过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等)、偶氮系化合物(偶氮双异丁腈和2,2'-二(2-羟基乙基)偶氮双异丁腈等)。这种自由基热聚合引发剂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。

[0260] 自由基光聚合引发剂只要是因光照射而引发自由基聚合的化合物,就没有特别限定。作为这种自由基光聚合引发剂,可列举出二苯甲酮、米蚩酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、氧杂蒎酮、噻吨酮、异丙基氧杂蒎酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-乙基蒎醌、苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基-4'-异丙基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、异丙基苯偶姻醚、异丁基苯偶姻醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、樟脑醌、苯并蒎酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、4,4'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-(4'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(2',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(2'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4'-戊氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)

均三嗪、4-[对-N,N-二(乙氧基羰基甲基)]-2,6-二(三氯甲基)均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(2'-氯苯基)均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(4'-甲氧基苯基)均三嗪、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-(对二甲氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑、3,3'-羰基双(7-二乙氨基香豆素)、2-(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧基羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、3-(2-甲基-2-二甲氨基丙酰基)吡唑、3,6-双(2-甲基-2-吗啉代丙酰基)-9-正十二烷基吡唑、1-羟基环己基苯基酮、双(5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己基过氧基羰基)二苯甲酮、3,3'-二(甲氧基羰基)-4,4'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、3,4'-二(甲氧基羰基)-4,3'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、4,4'-二(甲氧基羰基)-3,3'-二(叔丁基过氧基羰基)二苯甲酮、2-(3-甲基-3H-苯并噻唑-2-亚基)-1-萘-2-基-乙酮、或者2-(3-甲基-1,3-苯并噻唑-2(3H)-亚基)-1-(2-苯甲酰基)乙酮等。这些化合物可以单独使用,也可以混合两种以上使用。

[0261] 自由基聚合法没有特别限定,可以使用乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、沉淀聚合法、本体聚合法、溶液聚合法等。

[0262] 作为将具有表现出光反应性和液晶性的结构的单体(M1)、以及(M-2)具有仅表现出液晶性的结构的单体(M2)共聚而得到本发明的至少2种聚合物各自的反应中使用的有机溶剂,只要溶解所生成的聚合物,就没有特别限定。以下列举出其具体例。

[0263] 可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、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、二甲基亚砷、四甲基脲、吡啶、二甲基砷、六甲基亚砷、 γ -丁内酯、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、二噁烷、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二乙二醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。

[0264] 这些有机溶剂可以单独使用,也可以混合使用。进而,即使是不溶解所生成的聚合物的溶剂,只要在所生成的聚合物不会析出的范围内,则也可以混合至上述有机溶剂中使用。

[0265] 另外,在自由基聚合中,有机溶剂中的氧会成为阻碍聚合反应的原因,因此有机溶剂优选尽可能地脱气后使用。

[0266] 自由基聚合时的聚合温度能够选择30℃~150℃的任意温度,优选为50℃~100℃的范围。另外,反应可以以任意浓度进行,但浓度过低时难以获得高分子量的聚合物,浓度过高时,反应液的粘性变得过高而难以均匀地搅拌,因此单体浓度优选为1质量%~50质量%、更优选为5质量%~30质量%。可以在反应初期以高浓度进行,其后追加有机溶剂。

[0267] 在上述自由基聚合反应中,自由基聚合引发剂相对于单体的比率较多时,所得高分子的分子量变小,自由基聚合引发剂相对于单体的比率较少时,所得高分子的分子量变大,因此自由基引发剂的比率相对于要聚合的单体优选为0.1摩尔%~10摩尔%。另外,聚合时也可以追加各种单体成分、溶剂、引发剂等。

[0268] [聚合物的回收]

[0269] 从通过上述反应得到的反应溶液中回收所生成的聚合物时,将反应溶液投入至不良溶剂,使这些聚合物沉淀即可。作为用于沉淀的不良溶剂,可列举出甲醇、丙酮、己烷、庚烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲乙酮、甲基异丁酮、乙醇、甲苯、苯、二乙醚、甲乙醚、水等。投入至不良溶剂中而发生沉淀的聚合物可以在过滤回收后,在常压或减压下进行常温干燥或加热干燥。另外,重复进行2次~10次使沉淀回收的聚合物再溶解于有机溶剂并再沉淀回收的操作时,能够减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,可列举出例如醇类、酮类、烃等,使用选自这些之中的3种以上不良溶剂时,精制效率进一步提高,故而优选。

[0270] [聚合物组合物的制备]

[0271] 本发明中使用的聚合物组合物优选以适于形成液晶取向膜的方式制备成涂布液。即,本发明中使用的聚合物组合物优选制备成用于形成树脂覆膜的树脂成分溶解于有机溶剂而得到的溶液。此处,该树脂成分是指,上文说明过的包含至少2种(A)具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物的树脂成分。此时,树脂成分的含量优选为1质量%~20质量%、更优选为1质量%~15质量%、特别优选为1质量%~10质量%。

[0272] 本实施方式的聚合物组合物中,前述树脂成分可以全部为至少2种的上述(A)具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物,也可以在不损害液晶表现能力和感光性能的范围内混合有除此之外的其它聚合物。此时,树脂成分中的其它聚合物的含量为0.5质量%~80质量%、优选为1质量%~50质量%。

[0273] 这种其它聚合物可列举出例如包含聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺酸、聚酰亚胺等且不是具有表现出光反应性的结构和表现出液晶性的结构的聚合物的聚合物等。

[0274] <(B) 有机溶剂>

[0275] 本发明所使用的聚合物组合物中使用的有机溶剂只要是能够溶解树脂成分的有机溶剂就没有特别限定。以下列举出其具体例。

[0276] 可列举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、二甲基亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、 γ -丁内酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二乙二醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲

基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚等。它们可以单独使用,也可以混合使用。

[0277] 本发明中使用的聚合物组合物可以含有除上述(A)和(B)成分之外的成分。尤其在将本发明的聚合物组合物用于液晶表示元件用、特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的液晶取向膜时,可以含有除上述(A)和(B)成分之外的成分。作为其例子,可列举出将聚合物组合物涂布于基板、特别是液晶表示元件用的基板、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的基板时的、用于提高膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂、化合物、用于提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物等,但不限于此。

[0278] 作为用于提高膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂(不良溶剂)的具体例,可列举出以下溶剂。

[0279] 可列举出例如异丙醇、甲氧基甲基戊醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、1-己醇、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、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、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、乳酸异戊酯等具有低表面张力的溶剂等。

[0280] 这些不良溶剂可以使用1种,也可以混合使用多种。使用上述那样的溶剂时,为了不使聚合物组合物中包含的溶剂整体的溶解性显著降低,优选为溶剂整体的5质量%~80质量%、更优选为20质量%~60质量%。

[0281] 作为用于提高膜厚均匀性、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和非离子系表面活性剂等。

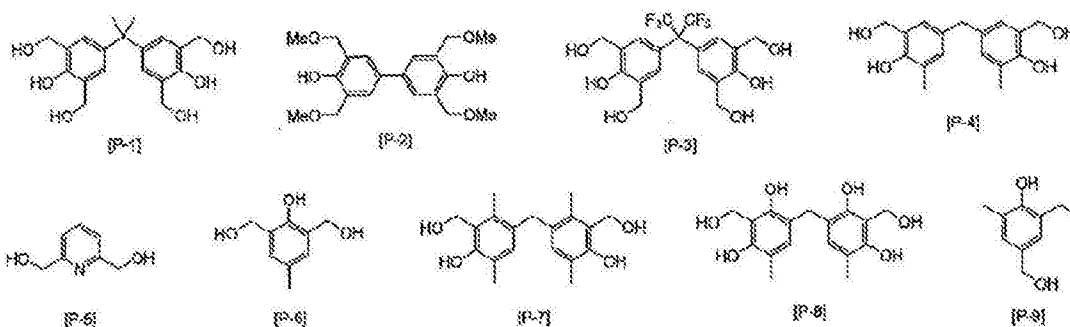
[0282] 更具体而言,可列举出例如Eftop(注册商标)301、EF303、EF352(Tohkem products Corporation制)、Megafac(注册商标)F171、F173、R-30(D1C CORPORATION制)、Fluorad FC430、FC431(Sumitomo 3M Limited制)、AsahiGuard(注册商标)AG710(旭硝子株式会社制)、Surflon(注册商标)S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD. 制)等。这些表面活性剂的使用比例相对于聚合物组合物中含有的树脂成分100质量份优选为0.01质量份~2质量份、更优选为0.01质量份~1质量份。

[0283] 作为用于提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物的具体例,可列举出以下示出的含官能性硅烷的化合物等。

[0284] 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乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三乙基三胺、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-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-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等。

[0285] 进而,为了提高基板与液晶取向膜的密合性、且防止构成液晶表示元件时由背光导致的电特性降低等,可以在聚合物组合物中含有如下那样的酚醛塑料系、含环氧基的化合物的添加剂。以下示出具体的酚醛塑料系添加剂,但不限于该结构。



[0287] 作为具体的含环氧基的化合物,可例示出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'-二氨基二苯基甲烷等。

[0288] 使用用于提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物时,其用量相对于聚合物组合物中含有的树脂成分100质量份优选为0.1质量份~30质量份、更优选为1质量份~20质量份。用量不足0.1质量份时,无法期待提高密合性的效果,多于30质量份时,液晶的取向性有时变差。

[0289] 作为添加剂,也可以使用光敏剂。优选为无色增敏剂和三重态增敏剂。

[0290] 作为光敏剂,有芳香族硝基化合物、香豆素(7-二乙氨基-4-甲基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素)、香豆素酮、羰基双香豆素、芳香族2-羟基酮、以及被氨基取代的芳香族2-羟基酮(2-羟基二苯甲酮、单对(二甲氨基)-2-羟基二苯甲酮或二对(二甲氨基)-2-羟基二苯甲酮)、苯乙酮、蒽醌、氧杂蒽酮、噻吨酮、苯并蒽酮、噻唑啉(2-苯甲酰基亚甲基-3-甲基-β-萘并噻唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(α-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噻唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噻唑啉、2-(对氟苯甲酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噻唑啉)、噁唑啉(2-苯甲酰基亚甲基-3-甲基-β-萘并噁唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噁唑啉、2-(α-萘酰基亚甲基)-3-甲基苯并噁唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基苯并噁唑啉、2-(β-萘酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噁唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噁唑啉、2-(对氟苯甲酰基亚甲基)-3-甲基-β-萘并噁唑啉)、苯并噻唑、

硝基苯胺(间硝基苯胺或对硝基苯胺、2,4,6-三硝基苯胺)或硝基萘(5-硝基萘)、(2-[(间羟基对甲氧基)苯乙炔基]苯并噻唑、苯偶姻烷基醚、N-烷基化酞酮、苯乙酮缩酮(2,2-二甲氧基苯基乙酮)、萘、蒽(2-萘甲醇、2-萘羧酸、9-蒽甲醇和9-蒽羧酸)、苯并吡喃、偶氮中氮茛、甲基香豆素等。

[0291] 优选为芳香族2-羟基酮(二苯甲酮)、香豆素、香豆素酮、羰基双香豆素、苯乙酮、蒽醌、氧杂蒽酮、噻吨酮和苯乙酮缩酮。

[0292] 聚合物组合物中除了上述物质之外,只要在不损害本发明效果的范围内,出于改变液晶取向膜的介电常数、导电性等电特性的目的,可以添加电介质、导电物质,进而出于在制成液晶取向膜时提高膜的硬度、致密度的目的,可以添加交联性化合物。

[0293] <液晶取向剂>

[0294] 本申请提供具有上述聚合物组合物、或基本上由上述聚合物组合物组成、或仅由上述聚合物组合物组成的液晶取向剂、特别是液晶表示元件用、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的液晶取向剂。

[0295] <液晶取向膜>或<具有液晶取向膜的基板>

[0296] 本申请提供由上述液晶取向剂形成的液晶取向膜、特别是液晶表示元件用、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的液晶取向膜。

[0297] 另外,本申请提供具有由上述液晶取向剂形成的液晶取向膜、特别是液晶表示元件用、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的液晶取向膜的基板、特别是液晶表示元件用、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的基板。

[0298] <液晶取向膜的制造方法>或<具有液晶取向膜的基板的制造方法>

[0299] 上述的液晶取向膜通过具有如下工序,能够得到赋予了取向控制能力的液晶取向膜、特别是液晶表示元件用、更加特别是横向电场驱动型液晶表示元件用的液晶取向膜或具有该液晶取向膜的基板:

[0300] [1]将上述聚合物组合物或上述液晶取向剂涂布到基板上,例如涂布到具有横向电场驱动用的导电膜的基板上,从而形成涂膜的工序;

[0301] [11]对通过[1]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

[0302] [111]对通过[11]得到的涂膜进行加热的工序。

[0303] <<基板>>

[0304] 对基板没有特别限定,所制造的液晶表示元件为透射型时,优选使用透明性高的基板。此时没有特别限定,可以使用玻璃基板或丙烯酸类基板、聚碳酸酯基板等塑料基板等。

[0305] 另外,考虑到在反射型液晶表示元件中的应用,也可以使用硅晶片等不透明基板。

[0306] <<横向电场驱动用的导电膜>>

[0307] 基板在用于横向电场驱动型液晶表示元件的情况下具有横向电场驱动用的导电膜。

[0308] 作为该导电膜,液晶表示元件为透射型时,可列举出ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)、IZO(Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)等,但不限定于它们。

[0309] 另外,为反射型液晶表示元件时,作为导电膜,可列举出铝等会反射光的材料等,但不限定于它们。

[0310] 在基板上形成导电膜的方法可以使用以往公知的方法。

[0311] <<工序[1]>>

[0312] 工序[1]中,在具有横向电场驱动用的导电膜的基板上涂布含有在规定的温度范围内表现出液晶性的本发明的(A)成分的聚合物和有机溶剂的聚合物组合物,形成涂膜。需要说明的是,此处,(A)成分的聚合物的液晶相表现温度是指,(A)成分的至少2种聚合物作为整体而表现出液晶相的温度的。

[0313] 将上述聚合物组合物或上述液晶取向剂涂布到具有横向电场驱动用的导电膜的基板上的方法没有特别限定。

[0314] 关于涂布方法,工业上通常是利用丝网印刷、胶版印刷、柔性印刷或喷墨法等进行的方法。作为其它涂布方法,有浸渍法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法(旋转涂布法)或喷涂法等,可根据目的使用它们。

[0315] 在具有横向电场驱动用的导电膜的基板上涂布聚合物组合物或液晶取向剂后,利用热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热手段以 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、优选以 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 使溶剂蒸发,从而能够得到涂膜。此时的干燥温度优选低于本发明的(A)成分的聚合物的液晶相表现温度。

[0316] 涂膜的厚度过厚时,在液晶表示元件的耗电方面是不利的,涂膜的厚度过薄时,液晶表示元件的可靠性有时会降低,因此优选为 $5\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 、更优选为 $10\text{nm}\sim 150\text{nm}$ 。

[0317] 另外,在[1]工序之后且下一[11]工序之前,还可以设置将形成有涂膜的基板冷却至室温的工序。

[0318] <<工序[11]>>

[0319] 在工序[11]中,对通过工序[1]得到的涂膜照射偏振紫外线。对涂膜的膜面照射偏振紫外线时,从特定方向隔着偏振板对基板照射偏振紫外线。作为要使用的紫外线,可以使用波长为 $100\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 范围的紫外线。优选的是,根据要使用的涂膜种类,借助滤波器等选择最佳的波长。并且,例如可以选择使用波长为 $290\text{nm}\sim 400\text{nm}$ 范围的紫外线,以便能够选择性地诱发光交联反应。作为紫外线,可以使用例如由高压汞灯发出的光。

[0320] 针对偏振紫外线的照射量,取决于要使用的涂膜。关于照射量,优选设为实现 ΔA 的最大值(以下也称为 ΔA_{max})的偏振紫外线的量的 $1\%\sim 70\%$ 的范围内、更优选设为 $1\%\sim 50\%$ 的范围内,所述 ΔA 是该涂膜的、平行于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度与垂直于偏振紫外线的偏振方向的方向的紫外线吸光度之差。

[0321] <<工序[111]>>

[0322] 工序[111]中,加热在工序[11]中照射了偏振紫外线的涂膜。通过加热而能够对涂膜赋予取向控制能力。

[0323] 加热可以使用热板、热循环型烘箱或IR(红外线)型烘箱等加热手段。加热温度可以考虑使所用的涂膜表现出液晶性的温度来确定。

[0324] 加热温度优选为本发明的(A)成分的聚合物会表现出液晶性的温度(以下称为液晶性表现温度)的温度范围内。预测在涂膜那样的薄膜表面的情况下,涂膜表面的液晶性表现温度低于整体观察本发明的(A)成分的聚合物时的液晶性表现温度。因此,加热温度更优选为涂膜表面的液晶性表现温度的温度范围内。即,偏振紫外线照射后的加热温度的温度范围优选是将比所使用的链型高分子的液晶性表现温度的温度范围的下限低 10°C 的温度

作为下限、且将比该液晶温度范围的上限低10℃的温度作为上限的范围的温度。加热温度低于上述温度范围时,存在涂膜中的由热带来的各向异性增幅效果不充分的倾向,另外,加热温度与上述温度范围相比过高时,存在涂膜状态接近于各向同性的液体状态(各向同性相)的倾向,此时,有时难以利用自组装化而沿一个方向进行再取向。

[0325] 需要说明的是,液晶性表现温度是指:本发明的(A)成分的聚合物或涂膜表面从固体相向液晶相发生相转变的玻璃化转变温度(T_g)以上、且从液晶相向各向同性相(isotropic phase)发生相转变的各向同性相转变温度(T_{iso})以下的温度。

[0326] 出于与工序[1]中记载的相同理由,加热后形成的涂膜的厚度优选为5nm~300nm、更优选为50nm~150nm是较好的。

[0327] 通过具有以上的工序,在本发明的制造方法中,能够实现对涂膜高效地导入各向异性。并且,能够高效地制造带液晶取向膜的基板。

[0328] <液晶表示元件>及<液晶表示元件的制造方法>

[0329] 本申请提供具备具有上述得到的液晶取向膜的基板的液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件。

[0330] 具体而言,通过在上述得到的具有液晶取向膜的基板(第一基板)的基础上准备第二基板,能够得到横向电场驱动型液晶表示元件。

[0331] 第二基板有时使用不具有横向电场驱动用的导电膜的基板来代替具有横向电场驱动用的导电膜的基板,有时与第一基板同样地使用具有横向电场驱动用的导电膜的基板。另外,第二基板与第一基板同样地具有液晶取向膜是较好的。

[0332] 液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件的制造方法具有:

[0333] [1V]隔着液晶以上述得到的第一基板和第二基板的液晶取向膜相对的方式将第一基板和第二基板对向配置,得到液晶表示元件的工序。由此,能够得到液晶表示元件、特别是横向电场驱动型液晶表示元件。

[0334] <工序[1V]>

[0335] [1V]工序是将通过[111]得到的横向电场驱动用的导电膜上具有液晶取向膜的基板(第一基板)与同样地通过上述[1']~[111']得到的带液晶取向膜的基板(第二基板)隔着液晶以两者的液晶取向膜相对的方式对向配置,利用公知的方法制作液晶单元,从而制作横向电场驱动型液晶表示元件的工序。需要说明的是,工序[1']~[111']除了在工序[1]中有无横向电场驱动用的导电膜的差别之外可与工序[1]~[111]同样地进行。工序[1]~[111]与工序[1']~[111']的不同点仅在于有无上述导电膜,因此省略工序[1']~[111']的说明。

[0336] 若列举出液晶单元或液晶表示元件的一个制作例,则可例示出如下方法:准备上述的第一基板和第二基板,在一个基板的液晶取向膜上散布间隔物,以液晶取向膜面成为内侧的方式粘贴于另一个基板,减压注入液晶并密封的方法;或者,向散布有间隔物的液晶取向膜面滴加液晶后,粘贴基板并进行密封的方法等。此时,制造横向电场驱动型液晶表示元件时,优选的是,单侧的基板使用横向电场驱动用的具有梳齿那样的结构的电极的基板。

[0337] 间隔物的直径优选为1μm~30μm、更优选为2μm~10μm。该间隔物直径会决定夹持液晶层的一对基板间距离、即液晶层的厚度。

[0338] 如上,本发明的聚合物组合物或液晶取向剂、使用该组合物或液晶取向剂形成的

液晶取向膜或具有该取向膜的基板、及具有该液晶取向膜或基板而形成的液晶表示元件的可靠性优异,能够适宜地用于大屏幕且高清晰的液晶电视等。

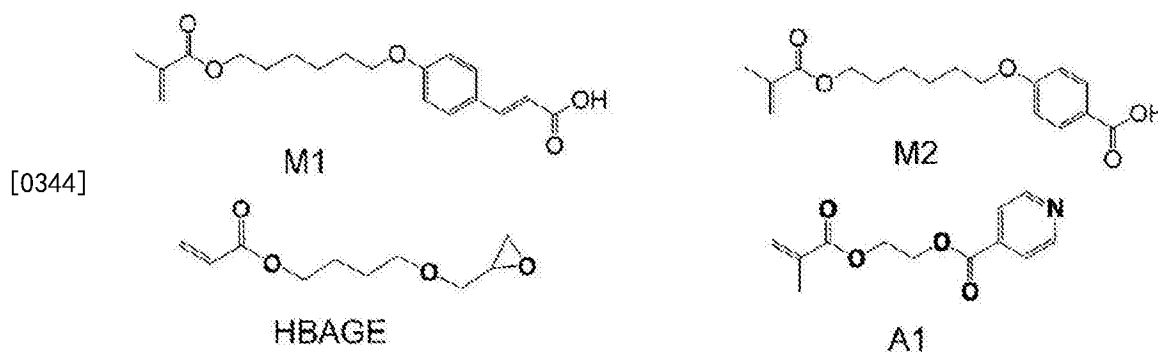
[0339] 实施例

[0340] 以下示出作为实施例中使用的具有光反应性基团的单体的M1、作为具有液晶性基团的单体的M2、作为具有交联基团的单体的HBAGE、以及作为具有酰胺基的单体的A1。

[0341] M1、M2分别如下合成。即,M1通过专利文献(WO2011-084546)中记载的合成法而合成。M2通过专利文献(日本特开平9-118717)中记载的合成法而合成。需要说明的是,以M1作为单体而形成的聚合物具有光反应性及液晶性,以M2作为单体而形成的聚合物仅具有液晶性。

[0342] HBAGE(羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚)使用能商业购买的物质。

[0343] A1通过W02014/054785中记载的方法制造。



[0345] 此外,本实施例中使用的试剂的缩写示于以下。

[0346] (有机溶剂)

[0347] THF:四氢呋喃。

[0348] NMP:N-乙基-2-吡咯烷酮。

[0349] PB:丙二醇单丁醚。

[0350] (聚合引发剂)

[0351] AIBN:2,2'-偶氮二异丁腈。

[0352] <聚合物合成例P1>

[0353] 将M1(6.64g:0.4mol%)、M2(9.19g:0.6mol%)溶解于THF(64.34g)中,用隔膜泵进行脱气后,添加AIBN(0.25g),再次进行脱气。然后,在60℃下反应8小时,得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加至甲醇(300ml)中,将所得到的沉淀物过滤。用甲醇清洗该沉淀物,减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末P1。

[0354] <聚合物合成例P2~P5>

[0355] 除了使用表1所示的组成之外,使用与聚合物合成例P1同样的方法,合成甲基丙烯酸酯聚合物粉末P2~P5。

[0356] [表1]

[0357] 表1.

[0358]

		单体 A	单体 B	单体 C	单体 D	引发剂	溶剂	分子量: Mw
合成例 P1	P1	M1 5.64g (0.4mol%)	M2 9.19g (0.6mol%)	—	—	AIBN 0.25g	THF 64.34g	80,000
合成例 P2	P2	M1 1.66g (0.1mol%)	M2 13.79g (0.9mol%)	—	—	AIBN 0.82g	THF 146.42g	30,000
合成例 P3	P3	M1 3.32g (0.2mol%)	M2 12.25g (0.8mol%)	—	—	AIBN 0.25g	THF 63.3g	80,000
合成例 P4	P4	M1 1.66g (0.1mol%)	M2 13.79g (0.9mol%)	HBAGE 0.32g (0.03mol%)	A1 0.11g (0.01mol%)	AIBN 0.82g	THF 150.6g	30,000
合成例 P5	P5	M1 3.32g (0.2mol%)	M2 12.25g (0.8mol%)	HBAGE 0.32g (0.03mol%)	A1 0.11g (0.01mol%)	AIBN 0.25g	THF 65.05g	80,000

[0359] <实施例1>

[0360] 在NMP (5.65g) 中添加由聚合物合成例P1得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末P1 (0.245g) 和由聚合物合成例P2得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末P2 (0.105g), 在室温下搅拌1小时使其溶解。在该溶液中添加PB (4.0g) 并搅拌, 从而得到聚合物溶液T1。该聚合物溶液直接作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂。

[0361] <实施例2>

[0362] 在NMP (5.65g) 中添加由聚合物合成例P3得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末P3 (0.245g) 和由聚合物合成例P2得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末P2 (0.105g), 在室温下搅拌1小时使其溶解。在该溶液中添加PB (4.0g) 并搅拌, 从而得到聚合物溶液T2。该聚合物溶液直接作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂。

[0363] <实施例3>

[0364] 在NMP (5.65g) 中添加由聚合物合成例P4得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末P4 (0.105g) 和由聚合物合成例P5得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末P5 (0.245g), 在室温下搅拌1小时使其溶解。在该溶液中添加PB (4.0g) 并搅拌, 从而得到聚合物溶液T3。该聚合物溶液直接作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂。

[0365] <对照聚合物合成例CP1、CP2及CP3>

[0366] 除了使用表2中示出的组成之外, 使用与聚合物合成例P1同样的方法, 合成对照聚合物CP1~CP3。需要说明的是, 关于引发剂, 合成例CP1~CP3的任一者中均与合成例P1同样地使用AIBN (0.25g), 因此没有记载在表2中。另外, 关于溶剂, 也在合成例CP1~CP3的任一者中均与合成例P1同样地以大致相同的量使用THF, 因此没有记载在表2中。

[0367] [表2]

[0368] 表2.

[0369]

		单体A	单体B	单体C	单体D	分子量: Mw
合成例 CP1	CP1	M1 4.98g (0.3mol%)	M2 10.72g (0.7mol%)	—	—	80,000
合成例 CP2	CP2	M1 2.82g (0.17mol%)	M2 12.72g (0.83mol%)	—	—	80,000
合成例 CP3	CP3	M1 2.82g (0.17mol%)	M2 12.72g (0.83mol%)	HBAGE 0.32g (0.03mol%)	A1 0.11g (0.01mol%)	80,000

[0370] <对照1>

[0371] 在NMP (5.65g) 中添加由对照聚合物合成例CP1得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末CP1 (0.35g), 在室温下搅拌1小时使其溶解。在该溶液中添加PB (4.0g) 并搅拌, 从而得到对照聚合物溶液CT1。该聚合物溶液直接作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂。

[0372] <对照2>

[0373] 在NMP (5.65g) 中添加由对照聚合物合成例CP2得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末CP2 (0.35g), 在室温下搅拌1小时使其溶解。在该溶液中添加PB (4.0g) 并搅拌, 从而得到对照聚合物溶液CT2。该聚合物溶液直接作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂。

[0374] <对照3>

[0375] 在NMP (5.65g) 中添加由对照聚合物合成例CP3得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末CP3 (0.35g), 在室温下搅拌1小时使其溶解。在该溶液中添加PB (4.0g) 并搅拌, 从而得到对照聚合物溶液CT3。该聚合物溶液直接作为用于形成液晶取向膜的液晶取向剂。

[0376] 针对实施例1~3的液晶取向剂T1~T3、及对照1~3的液晶取向剂CT1~CT3而使用的聚合物种类及其wt%、针对实施例1~3而使用的2种聚合物之中的各聚合物中的光反应性基团的量、各聚合物中的“光反应性基团”及“液晶性基团”所来源的单体种类和该单体中的“光反应性基团的量”、以及由它们推导出的液晶取向剂中的“全部光反应性基团量”一并示于以下的表3。

[0377] 需要说明的是, 对于表3中的“各聚合物中的光反应性基团量”及“全部光反应性基团量”, 例如可以如下求出。

[0378] 即, 实施例1的液晶取向剂T1中, 使用聚合物种类P1及P2, 在其总重量中使用P1 70wt%、P2 30wt%。聚合物种类P1中的“光反应性基团”所来源的单体如上所述为M1。M2仅具有“液晶性基团”。“各聚合物中的光反应性基团量”是将“液晶性基团”和“光反应性基团”的总和设为100mol%时的“光反应性基团”的mol%的值, 因此聚合物种类P1的“光反应性基团量”为 $100 \times \{0.4 / (0.4 + 0.6)\}$, 成为40mol%。另外, 同样地, 聚合物种类P2中的“光反应性基团量”成为10mol%。

[0379] “全部光反应性基团量”由聚合物种类P1与P2的重量比、以及上述聚合物种类P1和P2中的“光反应性基团量”求出, 根据 $0.4\text{mol}\% \times 0.7$ (源自P1种类为70wt%) + $0.1\text{mol}\% \times 0.3$ (源自P2种类为30wt%) 求出为0.31mol%。

[0380] [表3]

[0381] 表3.

[0382]

	液晶取向剂	聚合物种类	各聚合物中的光反应性基团量	单体	全部光反应性基团量
实施例 1	T 1	P 1 70wt%	4 0 m o l %	M1 0.4mol%	0. 3 1 mol%
		Mw : 80,000		M2 0.6mol%	
		P 2 30wt%	1 0 m o l %	M1 0.1mol%	
		Mw : 30,000		M2 0.9mol%	
实施例 2	T 2	P 3 70wt%	2 0 m o l %	M1 0.2mol%	0. 1 7 mol%
		Mw : 80,000		M2 0.8mol%	
		P 2 30wt%	1 0 m o l %	M1 0.1mol%	
		Mw : 30,000		M2 0.9mol%	
实施例 3	T 3	P 4 30wt%	1 0 m o l %	M1 0.1mol%	0. 1 7 mol%
		Mw : 30,000		M2 0.9mol%	
		P 5 70wt%	2 0 m o l %	M1 0.2mol%	
		Mw : 80,000		M2 0.8mol%	
对照 1	CT 1	CP 1	—	M1 0.3mol%	0. 3 0 mol%
		Mw : 80,000		M2 0.7mol%	
对照 2	CT 2	CP 2	—	M1 0.17mol%	0. 1 7 mol%
		Mw : 80,000		M2 0.83mol%	
对照 3	CT 3	CP 3	—	M1 0.17mol%	0. 1 7 mol%
		Mw : 80,000		M2 0.83mol%	

[0383] 根据表3、特别是“各聚合物中的光反应性基团量”可知,实施例1~3提供具有不同的2种聚合物的液晶取向剂、特别是具有光反应性基团量彼此不同的2种聚合物的液晶取向剂。

[0384] 另外可知,实施例1~3中,2种聚合物之中光反应性基团量较多的聚合物种类的重均分子量(8万)大于光反应性基团量较少的聚合物种类的重均分子量(3万)。

[0385] <液晶单元的制作>

[0386] 用0.45 μ m的过滤器过滤由实施例1得到的液晶取向剂(T1)后,涂布在带透明电极的玻璃基板上,在70℃的热板上干燥90秒后,形成膜厚100nm的液晶取向膜。接着,对于涂膜面,隔着偏光板以10~80mJ/cm²照射313nm的紫外线后,用140℃的热板进行10分钟加热,得到带液晶取向膜的基板。准备2张这种带液晶取向膜的基板,在一个基板的液晶取向膜面设置6 μ m的间隔物后,以2张基板的刷磨方向平行的方式组合,残留液晶注入地周围密封,制作单元间隔为4 μ m的空单元。通过减压注入法向该空单元中注入液晶MLC-3019(默克公司制造),将注入口密封,得到液晶平行取向的液晶单元。

[0387] 同样地,使用由实施例2和3得到的液晶取向剂T2和T3以及由对照1~3得到的液晶取向剂CT1、CT2和CT3制作液晶单元。

[0388] <取向性评价>

[0389] 将实施例1~3、对照1~3中制作的液晶单元设置在以偏振轴正交的方式配置的2张偏光板之间,在未施加电压的状态下点亮背光,以透射光的亮度最小的方式调整液晶单元的配置角度。通过目视确认该液晶单元,若该液晶单元良好取向,未确认到流动取向,则设为“○”,若虽然进行了取向,但确认到流动取向,则设为“△”,若未取向则设为“×”。

[0390] 将它们的结果与“全部光反应性基团量”一起示于表4。

[0391] [表4]

[0392] 表4.

[0393]

	全部光反应性基团量	UV照射量 (mJ/cm ²)			
		10	30	50	80
实施例1	0.31 mol%	○	○	○	△
实施例2	0.17 mol%	○	○	○	○
实施例3	0.17 mol%	○	○	△	×
对照1	0.30 mol%	○	○	△	×
对照2	0.17 mol%	△	△	△	△
对照3	0.17 mol%	△	△	×	×

[0394] 由表4可知,实施例1~3中使用光反应性基团量彼此不同的2种聚合物,从而尽管全部光反应性基团量同等,但在宽范围的UV照射量下表现出良好的取向性。

[0395] 具体而言,将实施例1与对照1进行比较,两者的全部光反应性基团量大致同为0.30mol%,但实施例1中在UV照射量50mJ/cm²下确认到良好的取向性、在UV照射量80mJ/cm²下确认到流动取向,另一方面,对照1中仅在UV照射量50mJ/cm²下确认到流动取向,在UV照射量80mJ/cm²下未取向,可知实施例1与对照1相比,在宽范围的UV照射量下显示出良好的取向性。

[0396] 将全部光反应性基团量同为0.17mol%的实施例2与对照2进行比较,也与实施例1与对照1的比较同样,可知实施例2与对照2相比,在宽范围的UV照射量下显示出良好的取向性。

[0397] 将作为全部光反应性基团量同为0.17mol%且共聚有单体C和单体D的例子的实施例3与对照3进行比较,也与实施例1与对照1的比较同样,可知实施例3与对照3相比,在宽范围的UV照射量下显示出良好的取向性。