

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6449016号
(P6449016)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.	F I
GO2F 1/1337 (2006.01)	GO2F 1/1337 520
CO8F 20/38 (2006.01)	CO8F 20/38
CO8F 22/40 (2006.01)	CO8F 22/40
CO8F 12/30 (2006.01)	CO8F 12/30

請求項の数 10 (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2014-539847 (P2014-539847)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成25年10月4日 (2013.10.4)		日産化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/077099		東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02014/054785	(73) 特許権者	513099603
(87) 国際公開日	平成26年4月10日 (2014.4.10)		公立大学法人兵庫県立大学
審査請求日	平成28年9月16日 (2016.9.16)		兵庫県神戸市西区学園西町8-2-1
(31) 優先権主張番号	特願2012-223636 (P2012-223636)	(74) 代理人	100097102
(32) 優先日	平成24年10月5日 (2012.10.5)		弁理士 吉澤 敬夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100094640
(31) 優先権主張番号	特願2013-101745 (P2013-101745)		弁理士 紺野 昭男
(32) 優先日	平成25年5月13日 (2013.5.13)	(74) 代理人	100103447
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 井波 実
		(74) 代理人	100111730
			弁理士 伊藤 武泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

〔I〕 (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子(ただし、下記式(X)で表される高分子を除く)、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

〔II〕 〔I〕で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

〔III〕 〔II〕で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法であって、

(A) 成分が、下記式(1)~(6)

(式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、又は-O-CO-CH=CH-を表す；

Sは、炭素数1~12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1~12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y₁は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環およ

10

20

び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった 2 ~ 6 の環が結合基 B を介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ (式中、 R_0 は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Y_2 は、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

10

R は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す；

X は、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、 X の数が 2 となるときは、 X 同士は同一でも異なってもよい；

CoU は、クマリン - 6 - イル基またはクマリン - 7 - イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

20

q_1 と q_2 は、一方が 1 で他方が 0 である；

q_3 は 0 または 1 である；

P 及び Q は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、 X が $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側の P 又は Q は芳香環であり、 P の数が 2 以上となるときは、 P 同士は同一でも異なってもよく、 Q の数が 2 以上となるときは、 Q 同士は同一でも異なってもよい；

l_1 は 0 または 1 である；

l_2 は 0 ~ 2 の整数である；

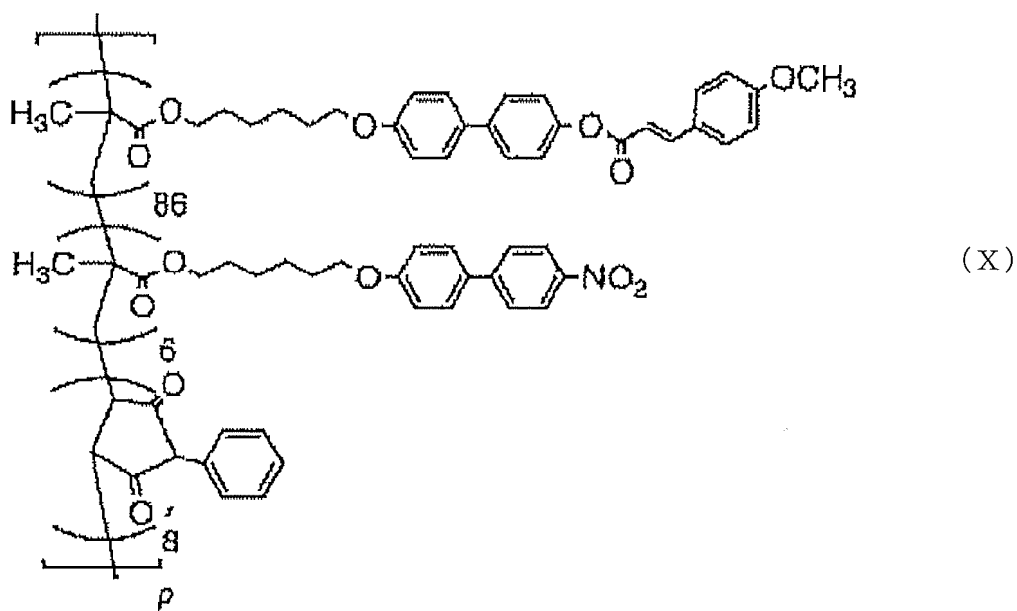
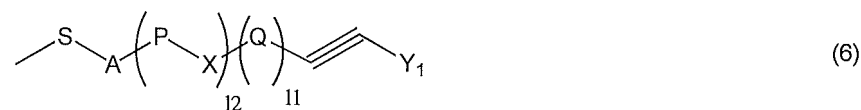
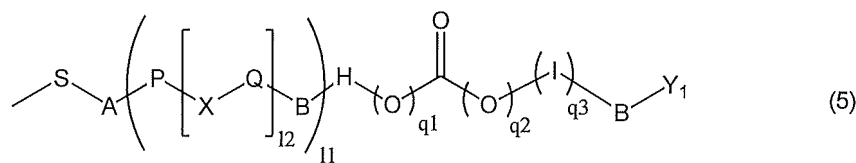
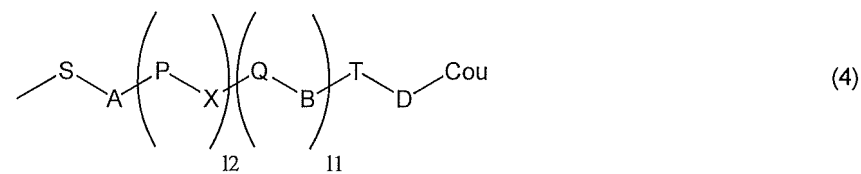
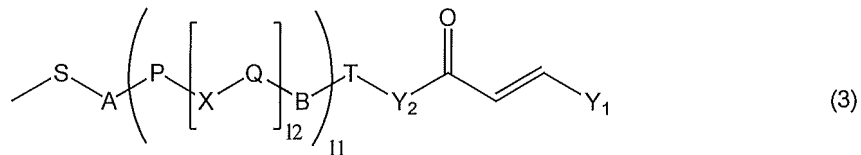
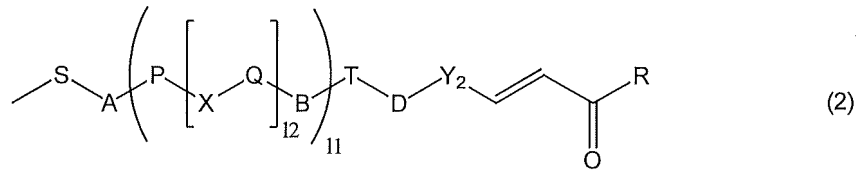
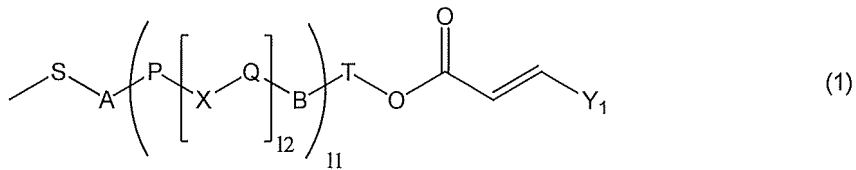
30

l_1 と l_2 がともに 0 であるときは、 T が単結合であるときは A も単結合を表す；

l_1 が 1 であるときは、 T が単結合であるときは B も単結合を表す；

H 及び I は、各々独立に、2 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有する、上記方法。

【化1】



【請求項2】

(A)成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

10

20

30

40

50

(A)成分が、下記式(7)~(10)

(式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5~8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2~6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ (式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表す)、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

10

Xは、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なっていてもよい；

lは1~12の整数を表す；

mは、0~2の整数を表し、 m_1 、 m_2 は1~3の整数を表す；

nは0~12の整数(ただし $n=0$ のときBは単結合である)を表す；

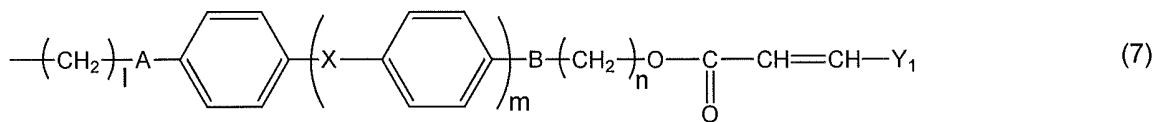
Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

20

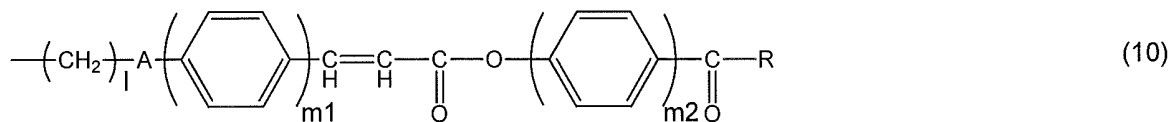
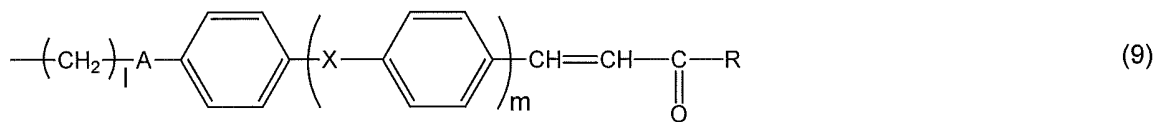
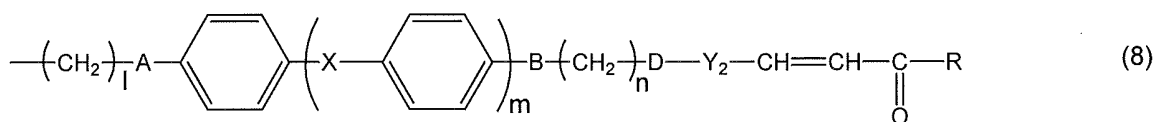
Rは、ヒドロキシ基、炭素数1~6のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す)

からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有する請求項1又は2に記載の方法。

【化2】



30



40

【請求項4】

(A)成分が、下記式(11)~(13)

(式中、Aは、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；

Xは、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、Xの数が2となると

50

きは、X 同士は同一でも異なってもよい；

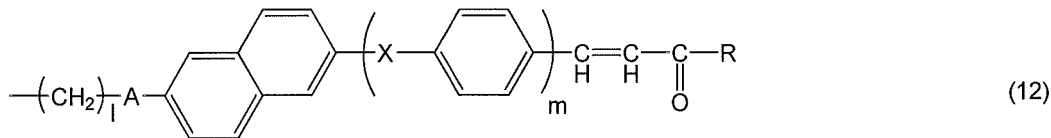
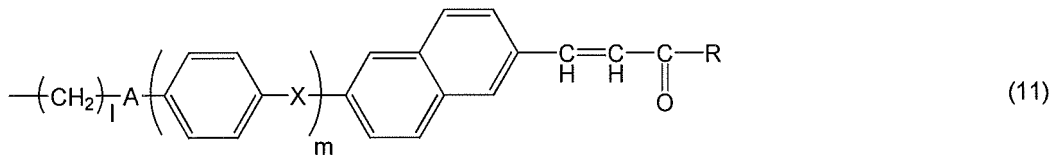
l は、1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 ~ 2 の整数を表し、m1 は 1 ~ 3 の整数を表す；

R は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった 2 ~ 6 の環が結合基 B を介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に -COOR₀（式中、R₀ は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す）、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良いか、又はヒドロキシ基もしくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を表す）

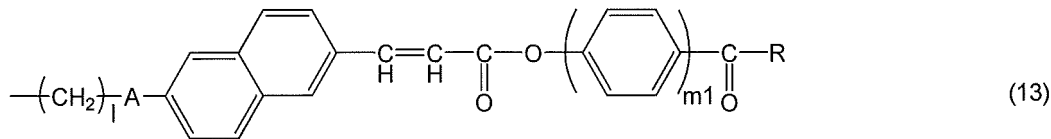
からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有する請求項 1 又は 2 に記載の方法

10

【化 3】



20



【請求項 5】

(A) 成分が、下記式 (14) 又は (15)

(式中、A はそれぞれ独立に、単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、又は -O-CO-CH=CH-

30

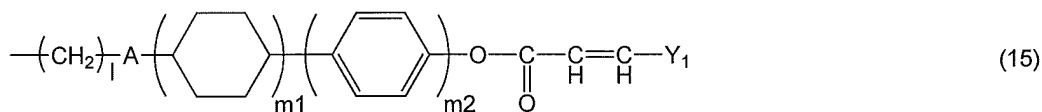
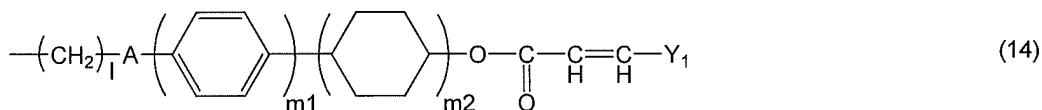
を表す；
Y₁ は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった 2 ~ 6 の環が結合基 B を介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に -COOR₀（式中、R₀ は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す）、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

l は 1 ~ 12 の整数を表し、m1、m2 は 1 ~ 3 の整数を表す）

で表される感光性側鎖を有する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

40

【化 4】



【請求項 6】

(A) 成分が、下記式 (16) 又は (17) (式中、A は単結合、-O-、-CH₂-

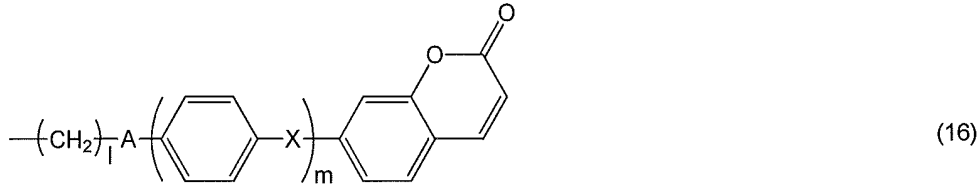
50

、 - COO - 、 - OCO - 、 - CONH - 、 - NH - CO - 、 - CH = CH - CO - O -
、又は - O - CO - CH = CH - を表す；

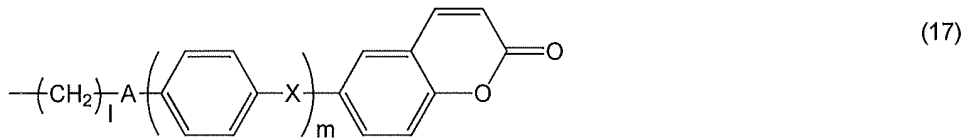
X は、単結合、 - COO - 、 - OCO - 、 - N = N - 、 - CH = CH - 、 - C C - 、
- CH = CH - CO - O - 、又は - O - CO - CH = CH - を表し、X の数が 2 となる
ときは、X 同士は同一でも異なってもよい；

l は、1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 ~ 2 の整数を表す）
で表される感光性側鎖を有する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【化 5】



10



【請求項 7】

(A) 成分が、下記式 (18) 又は (19) (式中、A、B はそれぞれ独立に、単結合、 - O - 、 - CH₂ - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - CONH - 、 - NH - CO - 、 - CH = CH - CO - O - 、又は - O - CO - CH = CH - を表す；

20

Y₁ は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった 2 ~ 6 の環が結合基 B を介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に - COOR₀ (式中、R₀ は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す)、- NO₂、- CN、- CH = C(CN)₂、- CH = CH - CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

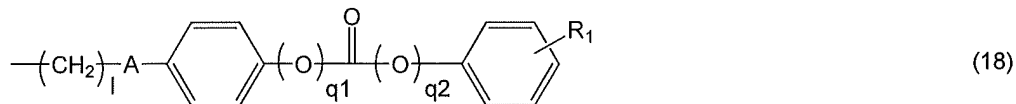
30

q₁ と q₂ は、一方が 1 で他方が 0 である；

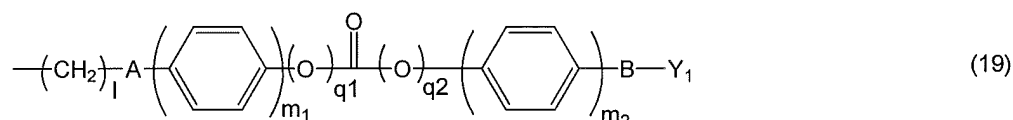
l は 1 ~ 12 の整数を表し、m₁、m₂ は 1 ~ 3 の整数を表す；

R₁ は、水素原子、- NO₂、- CN、- CH = C(CN)₂、- CH = CH - CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基を表す) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【化 6】



40



【請求項 8】

(A) 成分が、下記式 (20) (式中、A は、単結合、 - O - 、 - CH₂ - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - CONH - 、 - NH - CO - 、 - CH = CH - CO - O - 、又は - O - CO - CH = CH - を表す；

Y₁ は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる

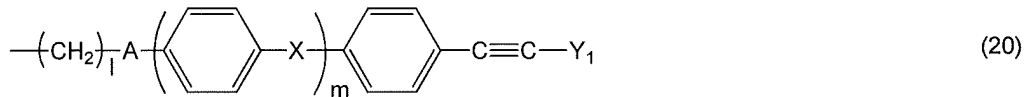
50

同一又は相異なった 2 ~ 6 の環が結合基 B を介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に -COOR₀ (式中、R₀ は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

X は、単結合、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C=C-、-CH=CH-CO-O-、又は -O-CO-CH=CH- を表し、X の数が 2 となるときは、X 同士は同一でも異なってもよい；

l は 1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 ~ 2 の整数を表す) で表される感光性側鎖を有する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【化 7】



【請求項 9】

(A) 成分が、下記式 (21) ~ (31) (式中、A 及び B は上記と同じ定義を有する)；

Y₃ は、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に -NO₂、-CN、ハロゲン基、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R₃ は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表す；

q₁ と q₂ は、一方が 1 で他方が 0 である；

l は 1 ~ 12 の整数を表し、m は 0 から 2 の整数を表し、但し、式 (23) ~ (24) において、全ての m の合計は 2 以上であり、式 (25) ~ (26) において、全ての m の合計は 1 以上であり、m₁、m₂ および m₃ は、それぞれ独立に 1 ~ 3 の整数を表す；

R₂ は、水素原子、-NO₂、-CN、ハロゲン基、1 価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数 5 ~ 8 の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

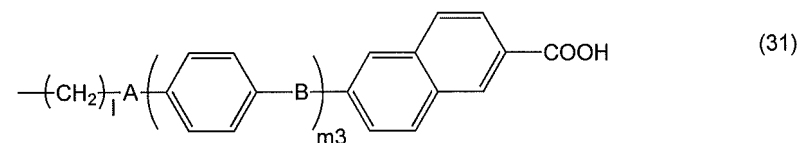
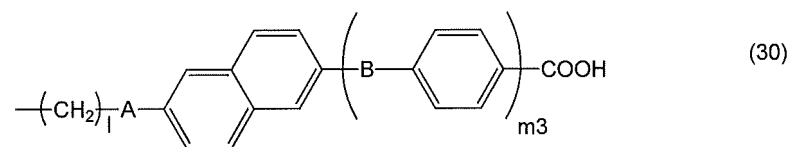
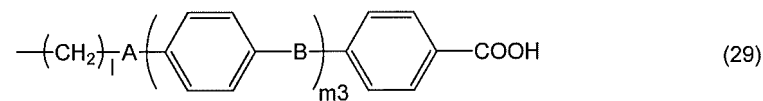
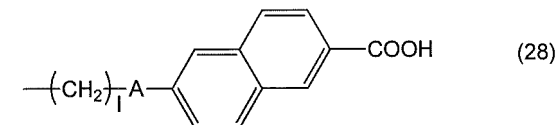
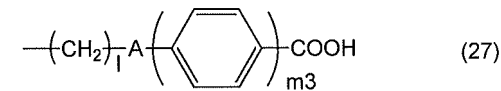
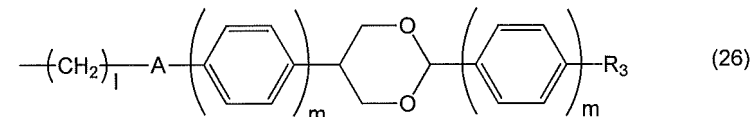
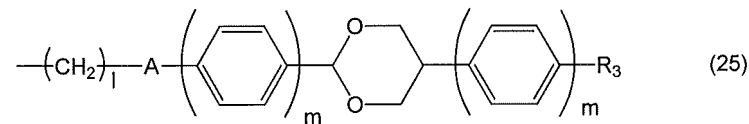
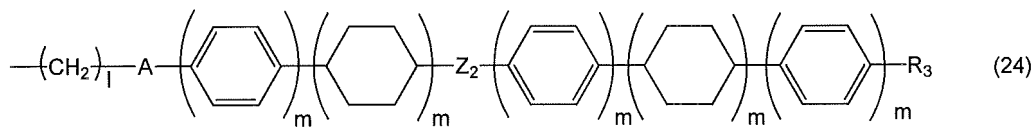
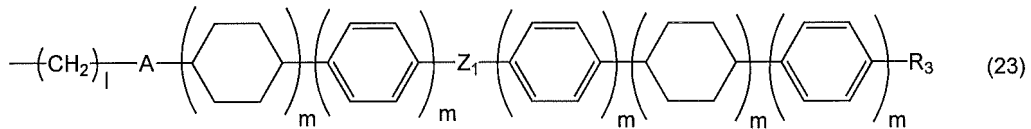
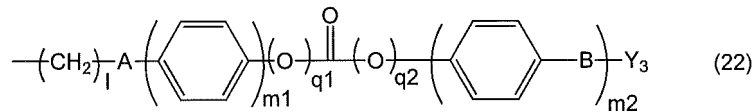
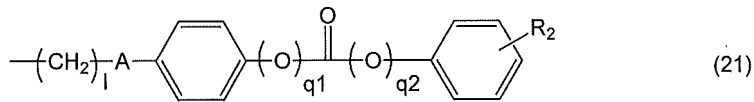
Z₁、Z₂ は単結合、-CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂- を表す) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の液晶性側鎖を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

【化 8】



【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法により得られた基板（第 1 の基板）を準備する工程；

〔 I ' 〕 第 2 の基板上に

(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

10

20

30

40

50

を含有する重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

【 I I '】 【 I '】で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

【 I I I '】 【 I I '】で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する第2の基板を得る工程；及び

【 I V】 液晶を介して前記第1及び第2の基板の液晶配向膜が相対するように、前記第1及び第2の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板の製造方法に関する。さらに詳しくは、焼き付き特性に優れる液晶表示素子を製造するための新規な方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、軽量、薄型かつ低消費電力の表示デバイスとして知られ、近年では大型のテレビ用途に用いられるなど、目覚ましい発展を遂げている。液晶表示素子は、例えば、電極を備えた透明な一对の基板により液晶層を挟持して構成される。そして、液晶表示素子では、液晶が基板間で所望の配向状態となるように有機材料からなる有機膜が液晶配向膜として使用されている。

20

【0003】

すなわち、液晶配向膜は、液晶表示素子の構成部材であって、液晶を挟持する基板の液晶と接する面に形成され、その基板間で液晶を一定の方向に配向させるという役割を担っている。そして、液晶配向膜には、液晶を、例えば、基板に対して平行な方向など、一定の方向に配向させるという役割に加え、液晶のプレチルト角を制御するという役割を求められることがある。こうした液晶配向膜における、液晶の配向を制御する能力（以下、配向制御能と言う。）は、液晶配向膜を構成する有機膜に対して配向処理を行うことによって与えられる。

【0004】

30

配向制御能を付与するための液晶配向膜の配向処理方法としては、従来からラビング法が知られている。ラビング法とは、基板上のポリビニルアルコールやポリアミドやポリイミド等の有機膜に対し、その表面を綿、ナイロン、ポリエステル等の布で一定方向に擦り（ラビングし）、擦った方向（ラビング方向）に液晶を配向させる方法である。このラビング法は簡便に比較的安定した液晶の配向状態を実現できるため、従来の液晶表示素子の製造プロセスにおいて利用されてきた。そして、液晶配向膜に用いられる有機膜としては、耐熱性等の信頼性や電気的特性に優れたポリイミド系の有機膜が主に選択されてきた。

【0005】

しかしながら、ポリイミドなどからなる液晶配向膜の表面を擦るラビング法は、発塵や静電気の発生が問題となることがあった。また、近年の液晶表示素子の高精細化や、対応する基板上の電極や液晶駆動用のスイッチング能動素子による凹凸のため、液晶配向膜の表面を布で均一に擦ることができず、均一な液晶の配向を実現できないことがあった。

40

【0006】

そこで、ラビングを行わない液晶配向膜の別の配向処理方法として、光配向法が盛んに検討されている。

【0007】

光配向法には様々な方法があるが、直線偏光またはコリメートした光によって液晶配向膜を構成する有機膜内に異方性を形成し、その異方性に従って液晶を配向させる。

【0008】

主な光配向法としては、分解型の光配向法が知られている。例えば、ポリイミド膜に偏

50

光紫外線を照射し、分子構造の紫外線吸収の偏光方向依存性を利用して異方的な分解を生じさせる。そして、分解せずに残されたポリイミドにより液晶を配向させるようにする（例えば、特許文献1を参照のこと。）。

【0009】

また、光架橋型や光異性化型の光配向法も知られている。例えば、ポリビニルシンナメートを用い、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な2つの側鎖の二重結合部分で二量化反応（架橋反応）を生じさせる。そして、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献1を参照のこと。）。また、アゾベンゼンを側鎖に有する側鎖型高分子を用いた場合、偏光紫外線を照射し、偏光と平行な側鎖のアゾベンゼン部で異性化反応を生じさせ、偏光方向と直交した方向に液晶を配向させる（例えば、非特許文献2を参照のこと。）。

10

【0010】

以上の例のように、光配向法による液晶配向膜の配向処理方法では、ラビングを不要とし、発塵や静電気の発生の懸念が無い。そして、表面に凹凸のある液晶表示素子の基板に対しても配向処理を施すことができ、工業的な生産プロセスに好適な液晶配向膜の配向処理の方法となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第3893659号公報

20

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】M. Shadt et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31, 2155 (1992).

【非特許文献2】K. Ichimura et al., Chem. Rev. 100, 1847 (2000).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

以上のように、光配向法は、液晶表示素子の配向処理方法として従来から工業的に利用されてきたラビング法と比べてラビング工程そのものを不要とし、そのため大きな利点を備える。そして、ラビングによって配向制御能がほぼ一定となるラビング法に比べ、光配向法では、偏光した光の照射量を変化させて配向制御能を制御することができる。しかしながら、光配向法では、ラビング法による場合と同程度の配向制御能を実現しようとする場合、大量の偏光した光の照射量が必要となったり、安定な液晶の配向が実現できない場合がある。

30

【0014】

例えば、上記した特許文献1に記載の分解型の光配向法では、ポリイミド膜に出力500Wの高圧水銀灯からの紫外光を60分間照射する必要があるなど、長時間かつ大量の紫外線照射が必要となる。また、二量化型や光異性化型の光配向法の場合においても、数J（ジュール）～数十J程度の多くの量の紫外線照射が必要となる場合がある。さらに、光架橋型や光異性化型の光配向法の場合、液晶の配向の熱安定性や光安定性に劣るため、液晶表示素子とした場合に、配向不良や表示焼き付きが発生するといった問題があった。特に横電界駆動型の液晶表示素子では液晶分子を面内でスイッチングするため、液晶駆動後の液晶の配向ズレが発生しやすく、AC駆動に起因する表示焼き付きが大きな課題とされている。

40

【0015】

したがって、光配向法では、配向処理の高効率化や安定な液晶配向の実現が求められており、液晶配向膜への高い配向制御能の付与を高効率に行うことができる液晶配向膜や液晶配向剤が求められている。

【0016】

本発明は、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶

50

表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、上記課題を達成するべく鋭意検討を行った結果、以下の発明を見出した。

< 1 > [I] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板の上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[I I I] [I I] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得る、前記液晶配向膜を有する基板の製造方法。

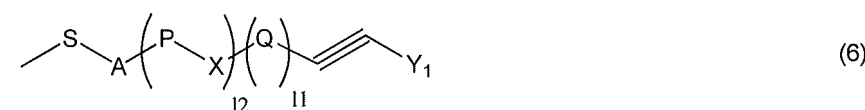
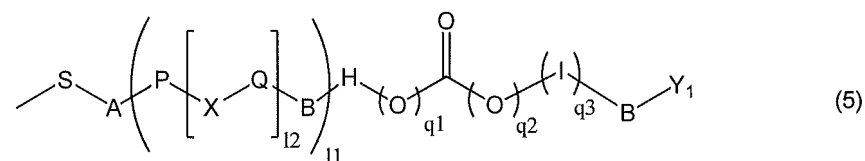
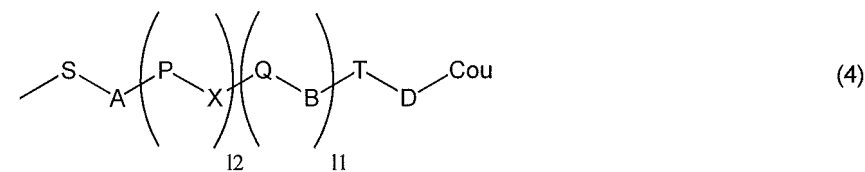
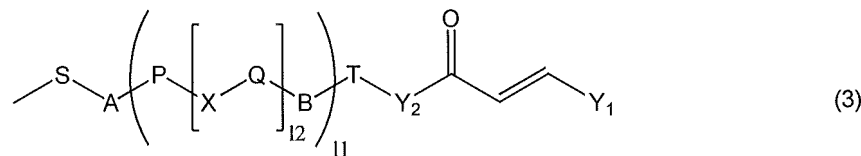
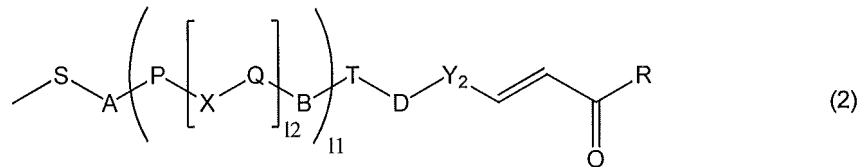
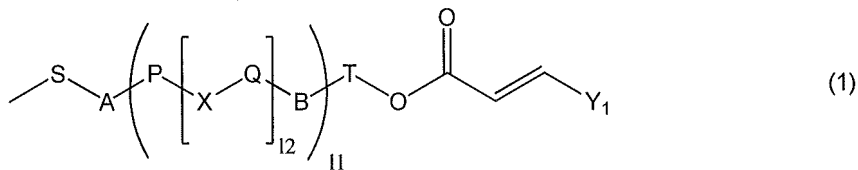
【0018】

< 2 > 上記< 1 >において、(A) 成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす感光性側鎖を有するのがよい。

< 3 > 上記< 1 > 又は< 2 > において、(A) 成分が、下記式(1) ~ (6) からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

【0019】

【化1】



10

20

30

40

50

【0020】

式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-COOR_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

10

Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

20

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表す；

Xは、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、又は $-O-CO-CH=CH-$ を表し、Xの数が2となるときは、X同士は同一でも異なってもよい；

Couは、クマリン-6-イル基またはクマリン-7-イル基を表し、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

30

q_1 と q_2 は、一方が1で他方が0である；

q_3 は0または1である；

P及びQは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基である；ただし、Xが $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ である場合、 $-CH=CH-$ が結合する側のP又はQは芳香環であり、Pの数が2以上となるときは、P同士は同一でも異なってもよく、Qの数が2以上となるときは、Q同士は同一でも異なってもよい；

l_1 は0または1である；

l_2 は0～2の整数である；

l_1 と l_2 がともに0であるときは、Tが単結合であるときはAも単結合を表す；

40

l_1 が1であるときは、Tが単結合であるときはBも単結合を表す；

H及びIは、各々独立に、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環、およびそれらの組み合わせから選ばれる基である。

【0021】

<4> 上記<1>又は<2>において、(A)成分が、下記式(7)～(10)からなる群から選ばれるいずれか1種の感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、D、 Y_1 、X、 Y_2 、及びRは、上記と同じ定義を有する；

lは1～12の整数を表す；

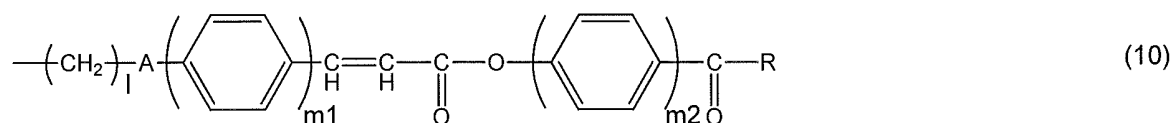
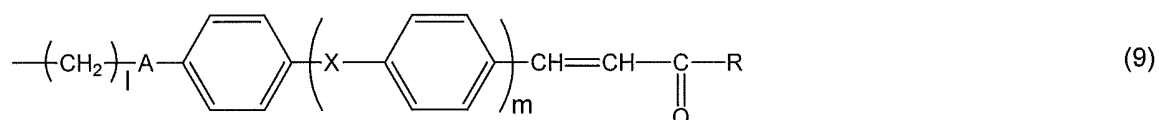
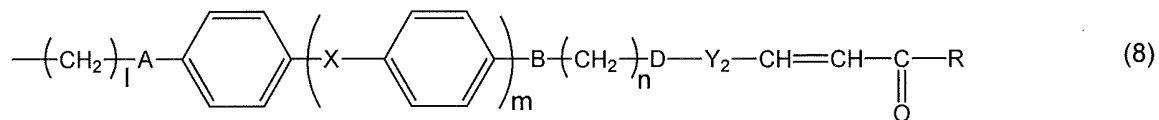
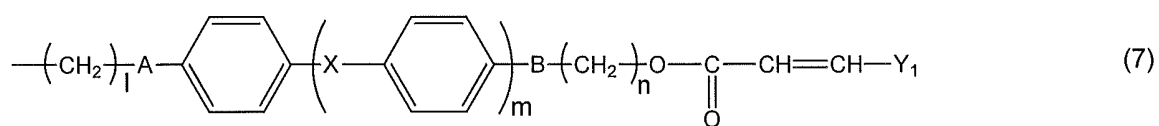
mは、0～2の整数を表し、 m_1 、 m_2 は1～3の整数を表す；

nは0～12の整数（ただし $n=0$ のときBは単結合である）を表す。

50

【 0 0 2 2 】

【 化 2 】



10

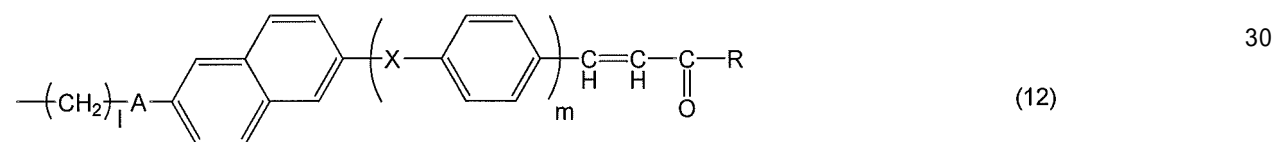
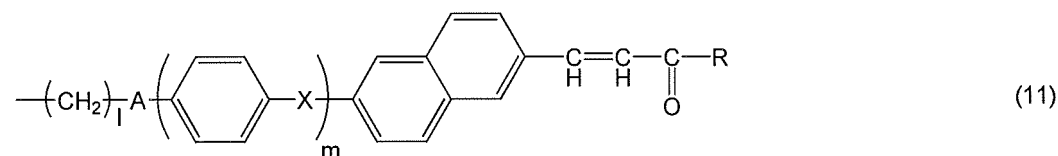
【 0 0 2 3 】

< 5 > 上記 < 1 > 又は < 2 > において、(A) 成分が、下記式 (1 1) ~ (1 3) からなる群から選ばれるいずれか 1 種の感光性側鎖を有するのがよい。 20

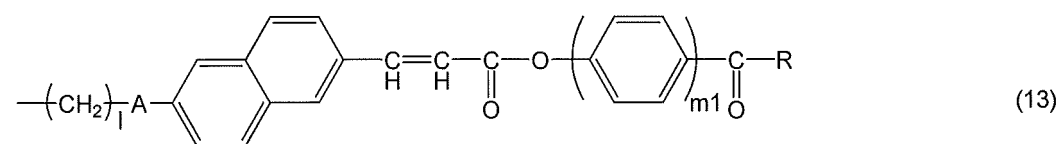
式中、A、X、l、m、m1 及び R は、上記と同じ定義を有する。

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】



30



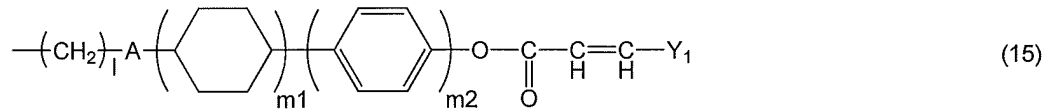
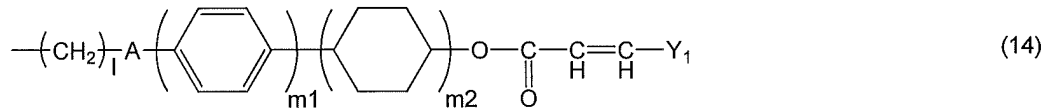
【 0 0 2 5 】

< 6 > 上記 < 1 > 又は < 2 > において、(A) 成分が、下記式 (1 4) 又は (1 5) で表される感光性側鎖を有するのがよい。 40

式中、A、Y₁、l、m1 及び m2 は上記と同じ定義を有する。

【 0 0 2 6 】

【化4】



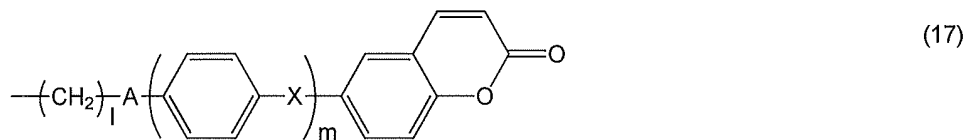
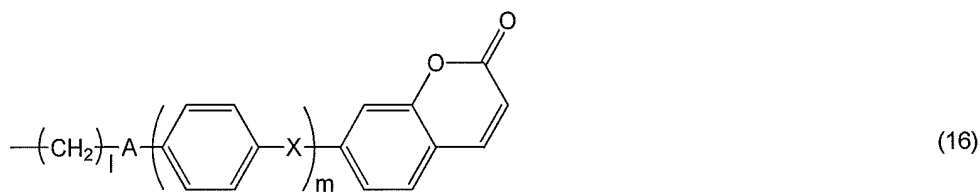
【0027】

< 7 > 上記< 1 >又は< 2 >において、(A)成分が、下記式(16)又は(17)で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、X、l及びmは、上記と同じ定義を有する。

【0028】

【化5】



【0029】

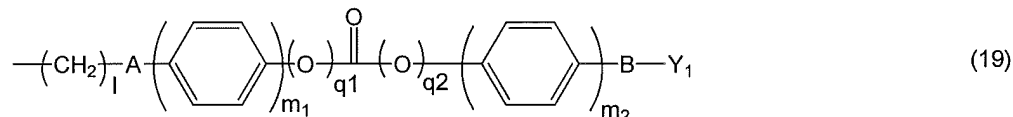
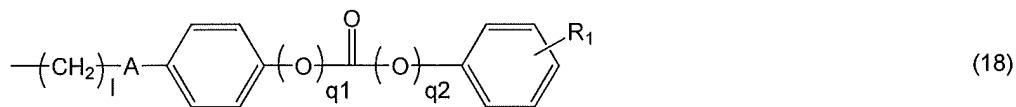
< 8 > 上記< 1 >又は< 2 >において、(A)成分が、下記式(18)又は(19)で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、Y₁、q₁、q₂、m₁、及びm₂は、上記と同じ定義を有する。

R₁は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基を表す。

【0030】

【化6】



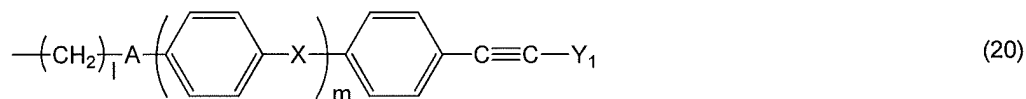
【0031】

< 9 > 上記< 1 >又は< 2 >において、(A)成分が、下記式(20)で表される感光性側鎖を有するのがよい。

式中、A、Y₁、X、l及びmは上記と同じ定義を有する。

【0032】

【化7】



【0033】

< 10 > 上記< 1 >~< 9 >のいずれかにおいて、(A)成分が、下記式(21)~

10

20

40

50

(31) からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、q1及びq2は上記と同じ定義を有する；

Y₃は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に -NO₂、-CN、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

R₃は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す；

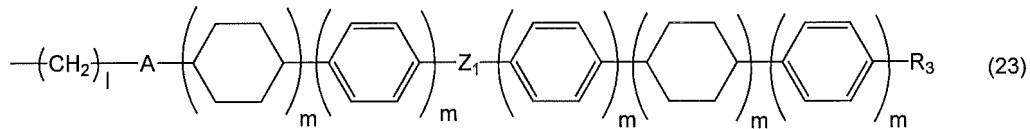
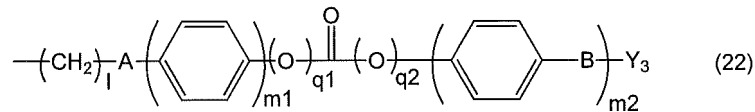
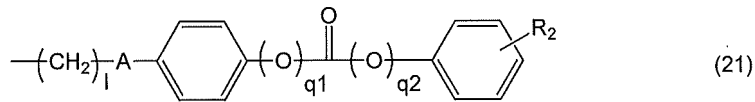
lは1～12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(23)～(24)において、全てのmの合計は2以上であり、式(25)～(26)において、全てのmの合計は1以上であり、m₁、m₂およびm₃は、それぞれ独立に1～3の整数を表す；

R₂は、水素原子、-NO₂、-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

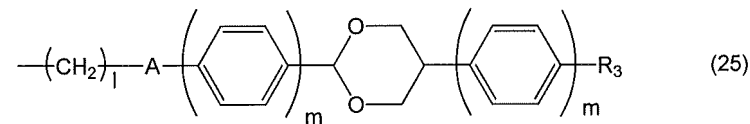
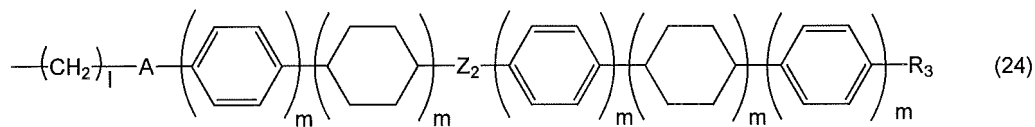
Z₁、Z₂は単結合、-CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂-を表す。

【0034】

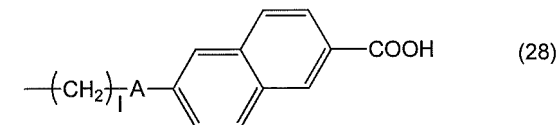
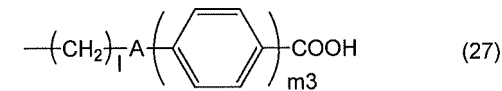
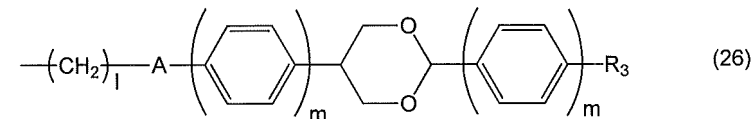
【化 8】



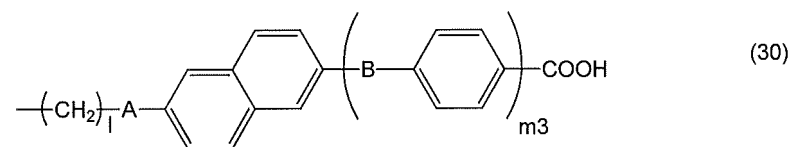
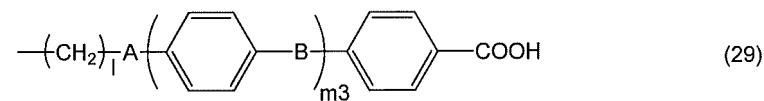
10



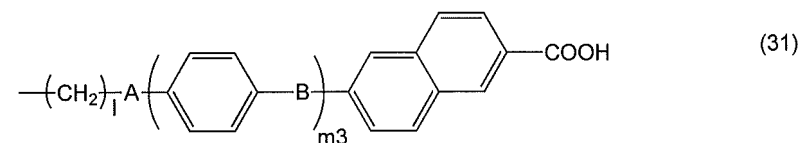
20



30



40



【 0 0 3 5】

< 1 1 > 上記 < 1 > ~ < 1 0 > のいずれにより製造された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板。

< 1 2 > 上記 < 1 1 > の基板を有する横電界駆動型液晶表示素子。

【 0 0 3 6】

< 1 3 > 上記 < 1 1 > の基板（第 1 の基板）を準備する工程；

50

【 I ' 】 第 2 の基板上に

(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、塗布して塗膜を形成する工程；

【 I I ' 】 【 I ' 】で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

【 I I I ' 】 【 I I ' 】で得られた塗膜を加熱する工程；

を有することによって配向制御能が付与された液晶配向膜を得る、該液晶配向膜を有する第 2 の基板を得る工程；及び

【 I V 】 液晶を介して第 1 及び第 2 の基板の液晶配向膜が相対するように、第 1 及び第 2 の基板を対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得る、該液晶表示素子の製造方法。

10

【 0 0 3 7 】

< 1 4 > 上記 < 1 3 > により製造された横電界駆動型液晶表示素子。

< 1 5 > (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び

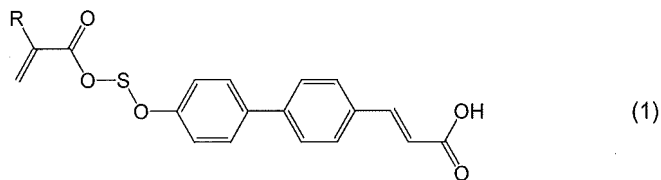
(B) 有機溶媒

を含有する、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜製造用組成物。

< 1 6 > 下記式 (1) (式中、 R は水素原子またはメチル基を示す； S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す) で表される化合物。

【 0 0 3 8 】

【 化 9 】



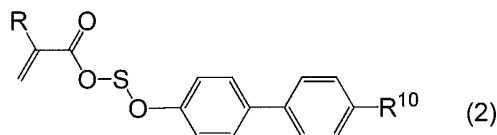
20

【 0 0 3 9 】

< 1 7 > 下記式 (2) (式中、 R は水素原子またはメチル基を示す； R¹⁰ は Br または CN を示す； S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す) で表される化合物。

【 0 0 4 0 】

【 化 1 0 】



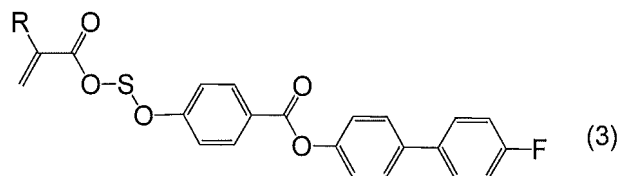
30

【 0 0 4 1 】

< 1 8 > 下記式 (3) (式中、 R は水素原子またはメチル基を示す； S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す) で表される化合物。

【 0 0 4 2 】

【 化 1 1 】



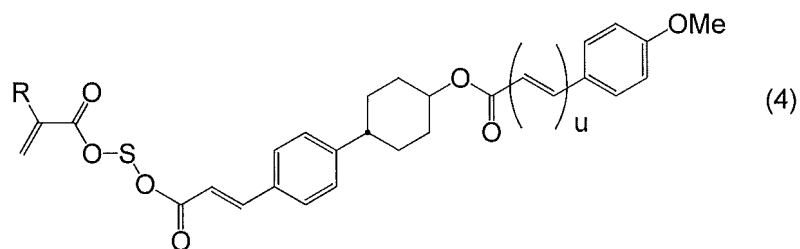
40

【 0 0 4 3 】

< 1 9 > 下記式 (4) (式中、 R は水素原子またはメチル基を示す； S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す； u は 0 または 1 を表す) で表される化合物。

【 0 0 4 4 】

【化12】

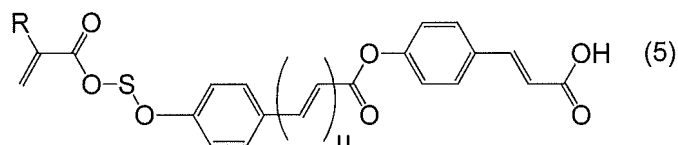


【0045】

< 20 > 下記式(5) (式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。 10

【0046】

【化13】

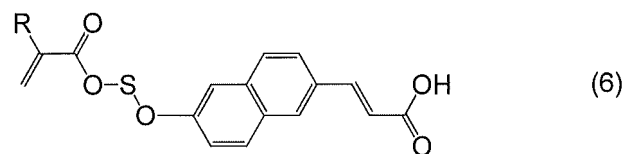


【0047】

< 21 > 下記式(6) (式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。 20

【0048】

【化14】

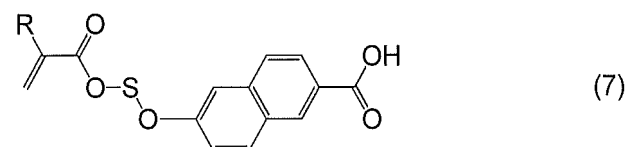


【0049】

< 22 > 下記式(7) (式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。 30

【0050】

【化15】

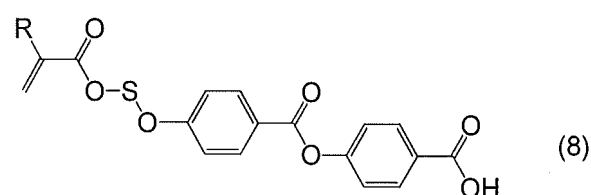


【0051】

< 23 > 下記式(8) (式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。 40

【0052】

【化16】

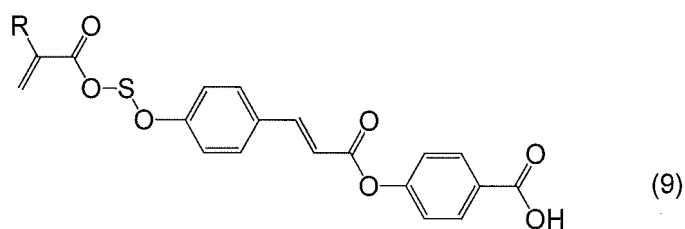


【0053】

< 24 > 下記式(9) (式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。 50

【 0 0 5 4 】

【 化 1 7 】

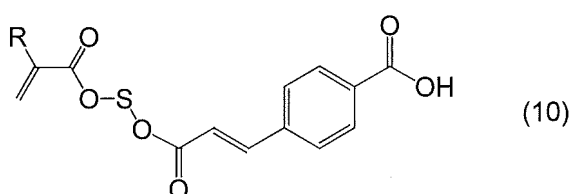


【 0 0 5 5 】

< 2 5 > 下記式 (1 0) (式中、 R は水素原子またはメチル基を示す ; S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す) で表される化合物。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 8 】

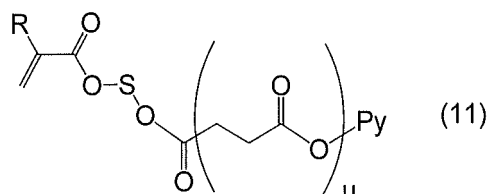


【 0 0 5 7 】

< 2 6 > 下記式 (1 1) (式中、 R は水素原子またはメチル基を示す ; S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す ; P y は 2 - ピリジル基、 3 - ピリジル基または 4 - ピリジル基を表す ; u は 0 または 1 を表す) で表される化合物。

【 0 0 5 8 】

【 化 1 9 】

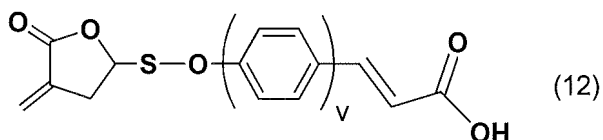


【 0 0 5 9 】

< 2 7 > 下記式 (1 2) (式中、 S は炭素数 2 ~ 9 のアルキレン基を表す ; v は 1 または 2 を表す) で表される化合物。

【 0 0 6 0 】

【 化 2 0 】



【 0 0 6 1 】

< 2 8 > 下記式 (1 3) (式中、 S は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表す ; u は 0 または 1 を表す) で表される化合物。

【 0 0 6 2 】

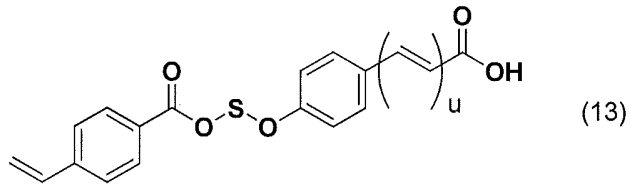
10

20

30

40

【化21】



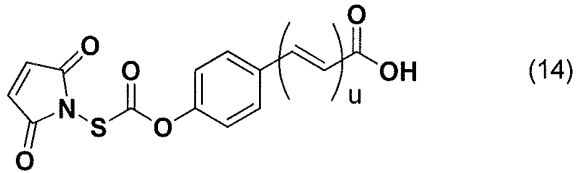
【0063】

< 29 > 下記式(14)(式中、Sは炭素数1～10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。

【0064】

10

【化22】



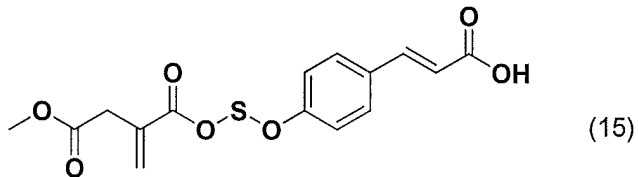
【0065】

< 30 > 下記式(15)(式中、Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【0066】

20

【化23】



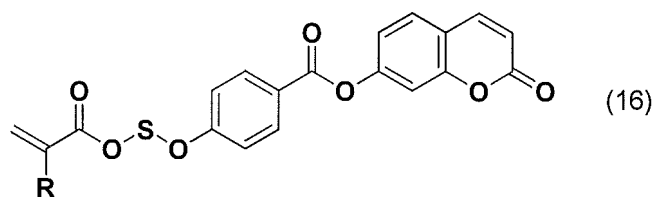
【0067】

< 31 > 下記式(16)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【0068】

30

【化24】



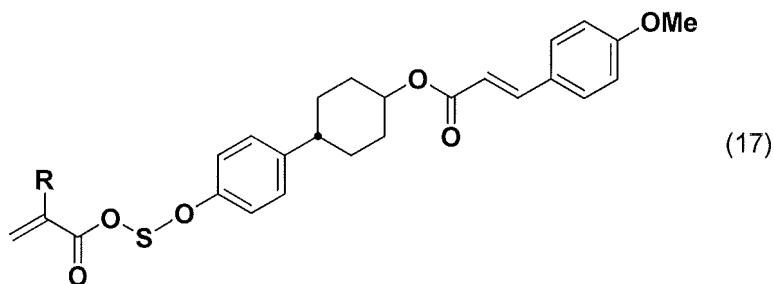
【0069】

< 32 > 下記式(17)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【0070】

40

【化25】



50

【 0 0 7 1 】

1. 横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、

(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、ならびに

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成し、

紫外線の照射とその後の加熱によって配向制御能が付与された一对の塗膜付基板を、液晶分子の層を介して前記塗膜が相対するように対向配置して液晶セルを形成する工程を経ることを特徴とする、横電界駆動型液晶表示素子の製造方法。

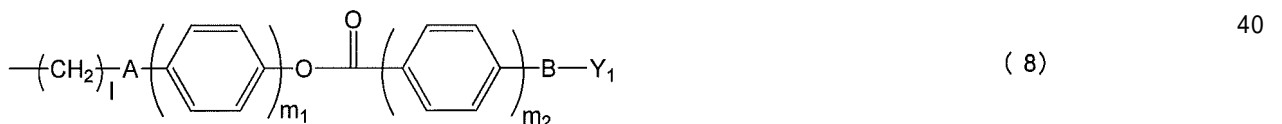
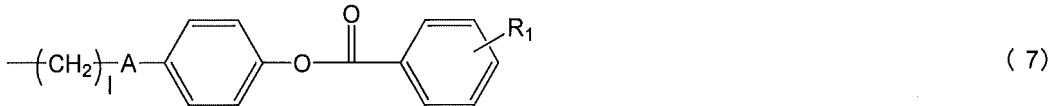
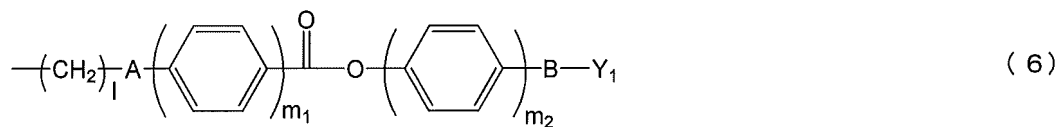
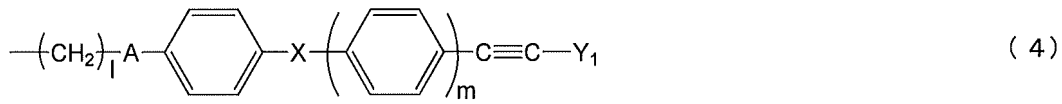
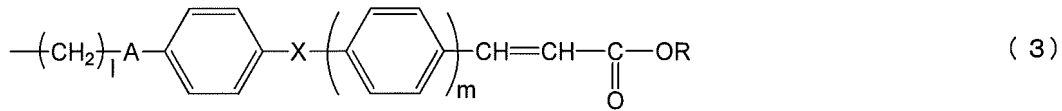
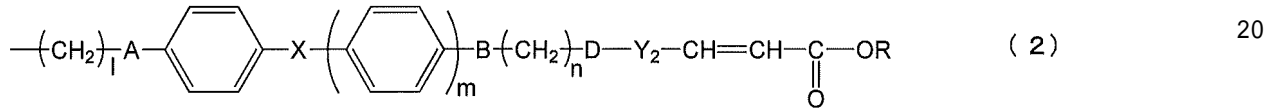
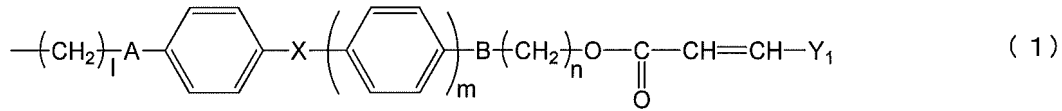
【 0 0 7 2 】

2. (A) 成分が、光架橋、光異性化、または光フリース転移を起こす側鎖を有することを特徴とする、1に記載の方法。

3. (A) 成分が下記式(1)~(8)の感光性側鎖を有することを特徴とする、1または2に記載の方法。

【 0 0 7 3 】

【 化 2 6 】



【 0 0 7 4 】

ただし、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-を表し；

Y₁は1個のベンゼン環、ナフタレン環、ピフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5~8の環状炭化水素、および、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い；

10

20

30

40

50

Xは単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ を表し；

lは1～12の整数を表し；

mは0～2の整数を表し；

m₁、m₂は1～3の整数を表し；

nは0～12の整数（ただしn=0のときBは単結合である）を表す；

Y₂は2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の環状炭化水素、および、それらの組み合わせから選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基で置換されても良い；

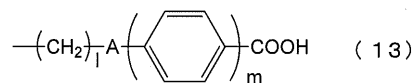
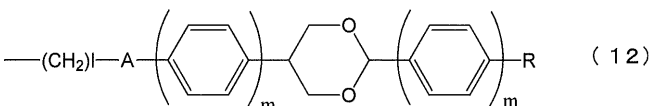
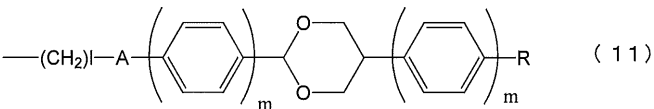
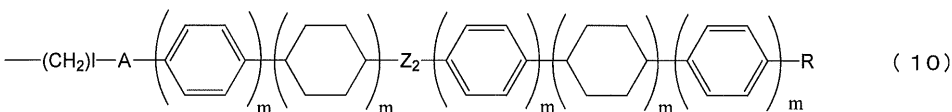
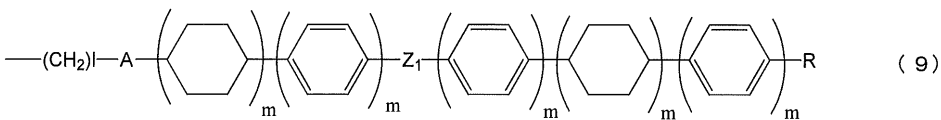
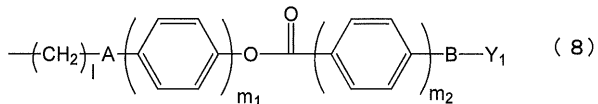
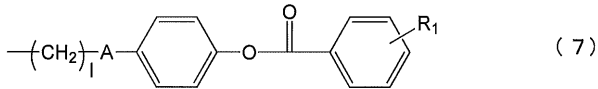
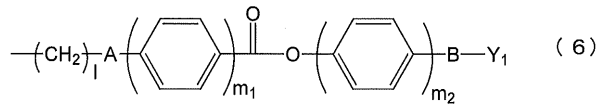
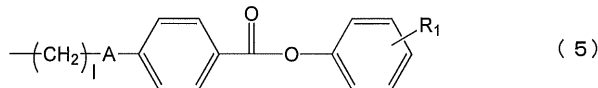
Rは水素原子、および炭素数1～6のアルキル基を表す；

R₁は水素原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、ハロゲン基、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す。

4.(A)成分が、下記式(5)～(13)の液晶性の側鎖を有することを特徴とする、1から3のいずれか1つに記載の方法。

【0075】

【化27】



【0076】

ただし、A、B、Y₁、R、l、m、m₁、m₂、及びR₁は、上記と同じ定義を有する；

Z₁、Z₂は $-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-C=N-$ 、 $-CF_2-$ を表す。

10

20

30

40

50

【0077】

5. 1～4のいずれか1つに記載の

(A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、ならびに

(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物であって、

横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗膜を形成し、紫外線の照射とその後の加熱によって配向制御能が付与された一对の塗膜付基板を、

液晶分子の層を介して前記塗膜が相対するように対向配置して液晶セルを形成する工程を経る横電界駆動型液晶表示素子の製造方法において、前記塗膜を形成するために使用されることを特徴とする、前記重合体組成物。

10

【0078】

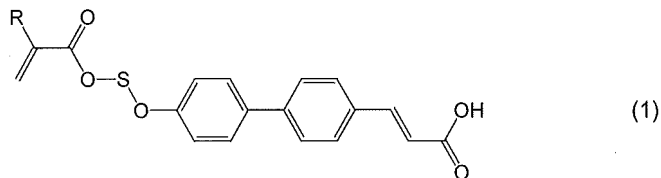
6. 1～4のいずれか1つに記載の液晶表示素子の製造方法によって製造されたことを特徴とする、液晶表示素子。

7. 下記式(1)で表される液晶性化合物。

式中、Rは水素原子またはメチル基、Sは炭素原子数2～10のアルキレン基を表す。

【0079】

【化28】



20

【発明の効果】

【0080】

本発明により、高効率で配向制御能が付与され、焼き付き特性に優れた、横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板及び該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子を提供することができる。

本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子は、高効率に配向制御能が付与されているため長時間連続駆動しても表示特性が損なわれることがない。

【図面の簡単な説明】

30

【0081】

【図1】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

【図2】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖に架橋性の有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

【図3】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が小さい場合の図である。

40

【図4】本発明に用いる液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図であり、感光性の側鎖にフリース転移又は異性化を起こす有機基を用い、導入された異方性が大きい場合の図である。

【発明を実施するための形態】

【0082】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、以下の知見を得て本発明を完成するに至った。

本発明の製造方法において用いられる重合体組成物は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子(以下、単に側鎖型高分子とも呼ぶ)を有しており、前記重合体組成物を用いて得られる塗膜は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を有する膜である。この塗膜にはラビング処理を行うこと無く、偏光照射によって配向処理を行う。そして、偏光照

50

射の後、その側鎖型高分子膜を加熱する工程を経て、配向制御能が付与された塗膜（以下、液晶配向膜とも称する）となる。このとき、偏光照射によって発現した僅かな異方性がドライビングフォースとなり、液晶性の側鎖型高分子自体が自己組織化により効率的に再配向する。その結果、液晶配向膜として高効率な配向処理が実現し、高い配向制御能が付与された液晶配向膜を得ることができる

【 0 0 8 3 】

以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

<液晶配向膜を有する基板の製造方法> 及び <液晶表示素子の製造方法>

本発明の液晶配向膜を有する基板の製造方法は、

[I] (A) 所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子、及び
(B) 有機溶媒

を含有する重合体組成物を、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布して塗膜を形成する工程；

[I I] [I] で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する工程；及び

[I I I] [I I] で得られた塗膜を加熱する工程；

を有する。

上記工程により、配向制御能が付与された横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を得ることができ、該液晶配向膜を有する基板を得ることができる。

【 0 0 8 4 】

また、上記得られた基板（第 1 の基板）の他に、第 2 の基板を準備することにより、横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

第 2 の基板は、横電界駆動用の導電膜を有する基板に代わって、横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いる以外、上記工程 [I] ~ [I I I]（横電界駆動用の導電膜を有しない基板を用いるため、便宜上、本願において、工程 [I '] ~ [I I I '] と略記する場合がある）を用いることにより、配向制御能が付与された液晶配向膜を有する第 2 の基板を得ることができる。

【 0 0 8 5 】

横電界駆動型液晶表示素子の製造方法は、

[I V] 上記で得られた第 1 及び第 2 の基板を、液晶を介して第 1 及び第 2 の基板の液晶配向膜が相対するように、対向配置して液晶表示素子を得る工程；

を有する。これにより横電界駆動型液晶表示素子を得ることができる。

【 0 0 8 6 】

以下、本発明の製造方法の有する [I] ~ [I I I]、および [I V] の各工程について説明する。

<工程 [I] >

工程 [I] では、横電界駆動用の導電膜を有する基板上に、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子及び有機溶媒を含有する重合体組成物を塗布して塗膜を形成する。

【 0 0 8 7 】

<基板>

基板については、特に限定はされないが、製造される液晶表示素子が透過型である場合、透明性の高い基板が用いられることが好ましい。その場合、特に限定はされず、ガラス基板、またはアクリル基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。

また、反射型の液晶表示素子への適用を考慮し、シリコンウエハなどの不透明な基板も使用できる。

【 0 0 8 8 】

<横電界駆動用の導電膜>

基板は、横電界駆動用の導電膜を有する。

該導電膜として、液晶表示素子が透過型である場合、ITO (Indium Tin Oxide : 酸化

10

20

30

40

50

インジウムスズ)、IZO (Indium Zinc Oxide: 酸化インジウム亜鉛)などを挙げることができるが、これらに限定されない。

また、反射型の液晶表示素子の場合、導電膜として、アルミなどの光を反射する材料などを挙げることができるがこれらに限定されない。

基板に導電膜を形成する方法は、従来公知の手法を用いることができる。

【0089】

<重合体組成物>

横電界駆動用の導電膜を有する基板上、特に導電膜上に、重合体組成物を塗布する。

本発明の製造方法に用いられる、該重合体組成物は、(A)所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子；及び(B)有機溶媒；を含有する。

10

<<(A)側鎖型高分子>>

(A)成分は、所定の温度範囲で液晶性を発現する感光性の側鎖型高分子である。

(A)側鎖型高分子は、250nm~400nmの波長範囲の光で反応し、かつ100~300の温度範囲で液晶性を示すのがよい。

(A)側鎖型高分子は、250nm~400nmの波長範囲の光に反応する感光性側鎖を有することが好ましい。

(A)側鎖型高分子は、100~300の温度範囲で液晶性を示すためメソゲン基を有することが好ましい。

【0090】

(A)側鎖型高分子は、主鎖に感光性を有する側鎖が結合しており、光に感応して架橋反応、異性化反応、または光フリース転位を起こすことができる。感光性を有する側鎖の構造は特に限定されないが、光に感応して架橋反応、または光フリース転位を起こす構造が望ましく、架橋反応を起こすものがより望ましい。この場合、熱などの外部ストレスに曝されたとしても、実現された配向制御能を長期間安定に保持することができる。液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造は、そうした特性を満足するものであれば特に限定されないが、側鎖構造に剛直なメソゲン成分を有することが好ましい。この場合、該側鎖型高分子を液晶配向膜とした際に、安定な液晶配向を得ることができる。

20

【0091】

該高分子の構造は、例えば、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖が、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルシクロヘキシル基、フェニルベンゾエート基、アゾベンゼン基などのメソゲン成分と、先端部に結合された、光に感応して架橋反応や異性化反応をする感光性基とを有する構造や、主鎖とそれに結合する側鎖を有し、その側鎖がメソゲン成分ともなり、かつ光フリース転位反応をするフェニルベンゾエート基を有する構造とすることができる。

30

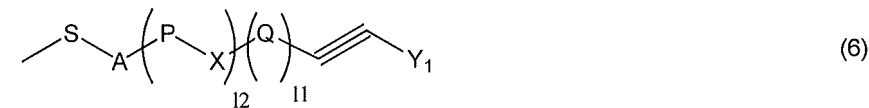
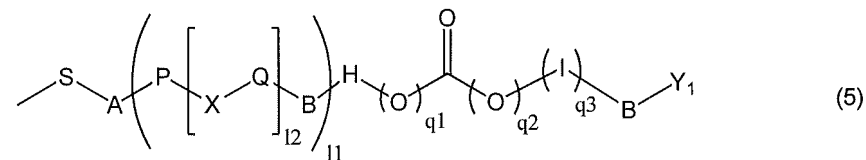
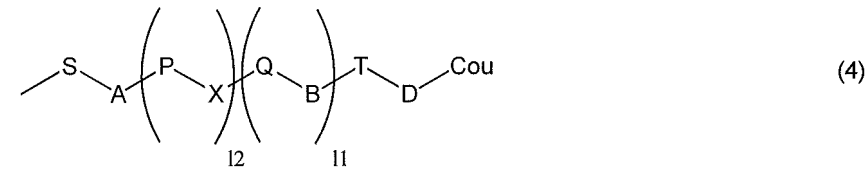
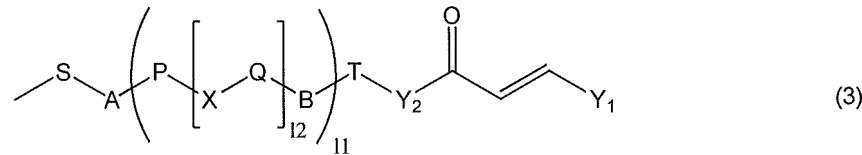
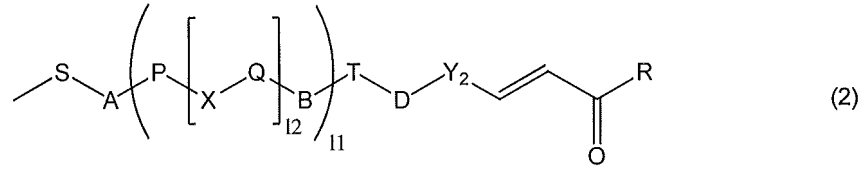
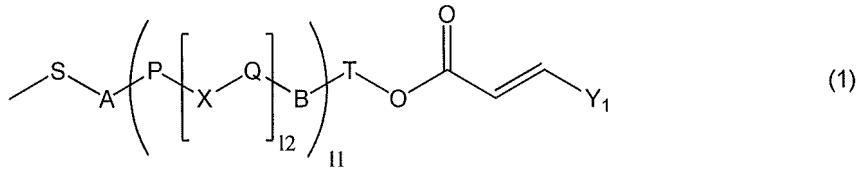
【0092】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子膜の構造のより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、-メチレン-ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された主鎖と、下記式(1)から(6)の少なくとも1種からなる側鎖を有する構造であることが好ましい。

40

【0093】

【化29】



【0094】

式中、A、B、Dはそれぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ を表す；

Sは、炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Tは、単結合または炭素数1～12のアルキレン基であり、それらに結合する水素原子はハロゲン基に置き換えられていてもよい；

Y_1 は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環および炭素数5～8の脂環式炭化水素から選ばれる環を表すか、それらの置換基から選ばれる同一又は相異なった2～6の環が結合基Bを介して結合してなる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{COOR}_0$ （式中、 R_0 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表す）、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Y_2 は、2価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、ピロール環、炭素数5～8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、ハロゲン基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルキルオキシ基で置換されても良い；

Rは、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基を表すか、又は Y_1 と同じ定義を表

10

20

30

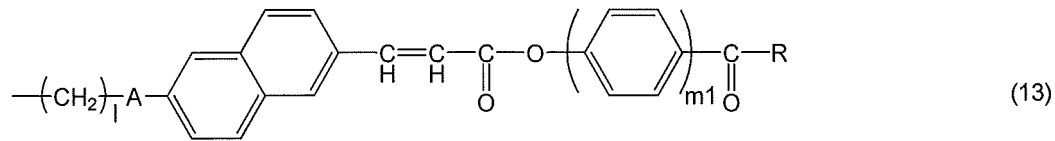
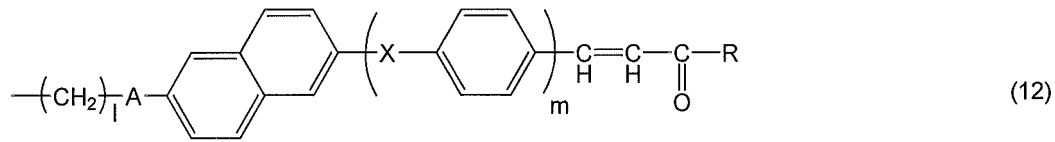
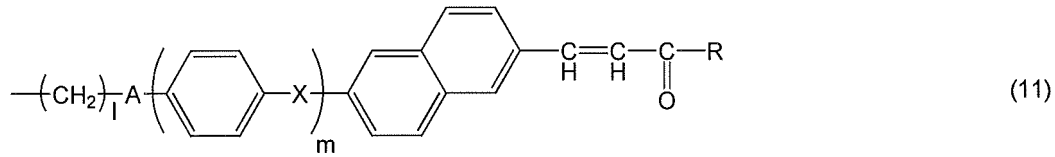
40

50

式中、A、X、l、m、m1及びRは、上記と同じ定義を有する。

【0098】

【化31】



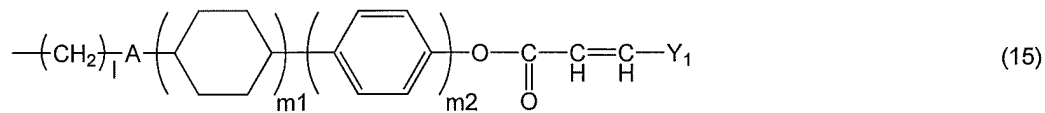
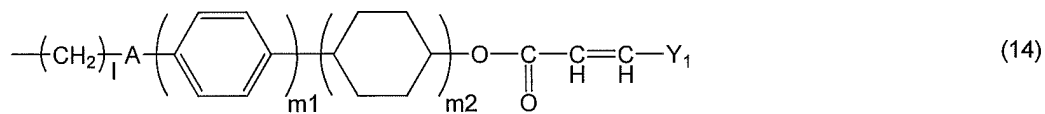
【0099】

側鎖は、下記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、l、m1及びm2は上記と同じ定義を有する。

【0100】

【化32】



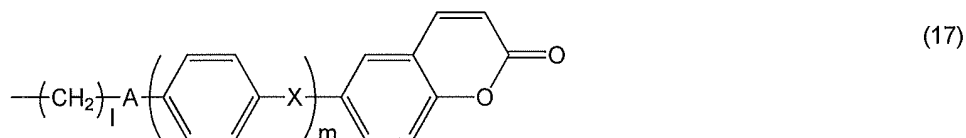
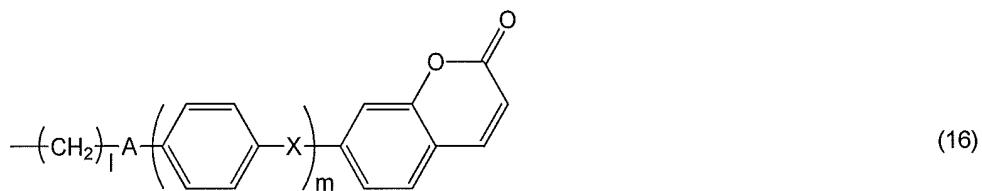
【0101】

側鎖は、下記式(16)又は(17)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、X、l及びmは、上記と同じ定義を有する。

【0102】

【化33】



【0103】

また、側鎖は、下記式(18)又は(19)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、B、Y₁、q1、q2、m1、及びm2は、上記と同じ定義を有する。

R₁は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基を表す。

【0104】

10

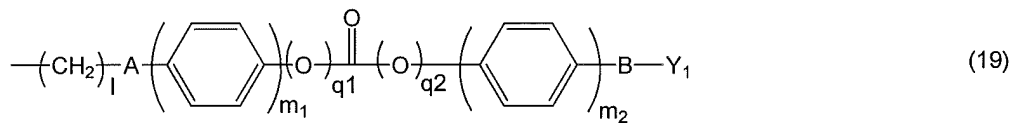
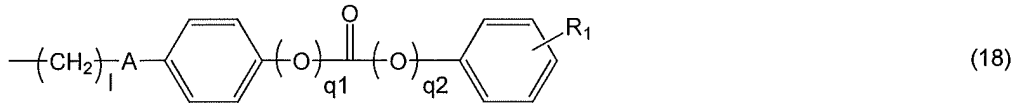
20

30

40

50

【化34】



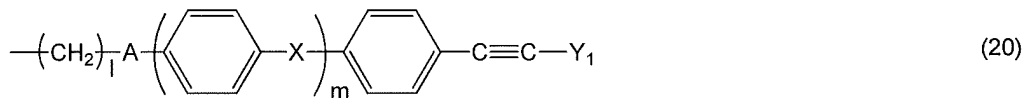
【0105】

側鎖は、下記式(20)で表される感光性側鎖であるのがよい。

式中、A、Y₁、X、l及びmは上記と同じ定義を有する。

【0106】

【化35】



【0107】

また、(A)側鎖型高分子は、下記式(21)~(31)からなる群から選ばれるいずれか1種の液晶性側鎖を有するのがよい。

式中、A、B、q₁及びq₂は上記と同じ定義を有する；

Y₃は、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、それらの組み合わせからなる群から選ばれる基であり、それらに結合する水素原子はそれぞれ独立に-NO₂、-CN、ハロゲン基、炭素数1~5のアルキル基、又は炭素数1~5のアルキルオキシ基で置換されてもよい；

R₃は、水素原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、炭素数5~8の脂環式炭化水素、炭素数1~12のアルキル基、又は炭素数1~12のアルコキシ基を表す；

lは1~12の整数を表し、mは0から2の整数を表し、但し、式(23)~(24)において、全てのmの合計は2以上であり、式(25)~(26)において、全てのmの合計は1以上であり、m₁、m₂およびm₃は、それぞれ独立に1~3の整数を表す；

R₂は、水素原子、-NO₂、-CN、ハロゲン基、1価のベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環、フラン環、窒素含有複素環、及び炭素数5~8の脂環式炭化水素、および、アルキル基、又はアルキルオキシ基を表す；

Z₁、Z₂は単結合、-CO-、-CH₂O-、-CH=N-、-CF₂-を表す。

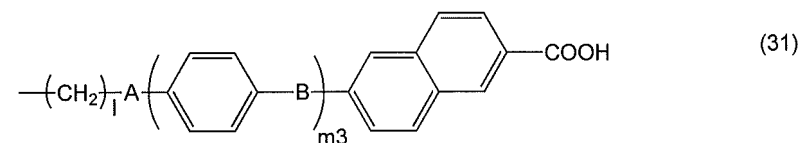
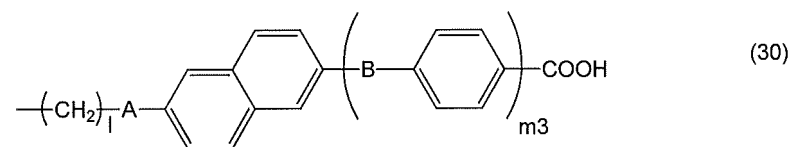
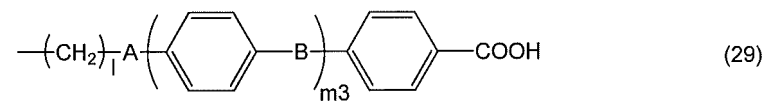
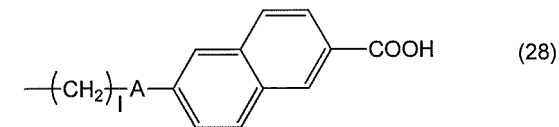
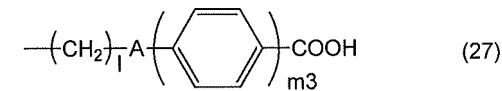
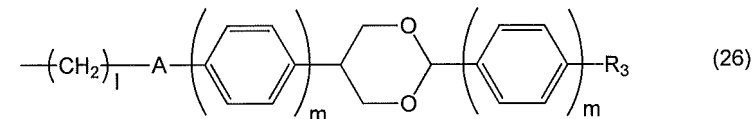
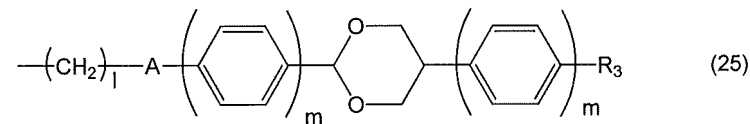
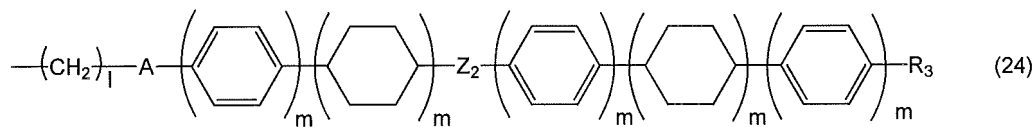
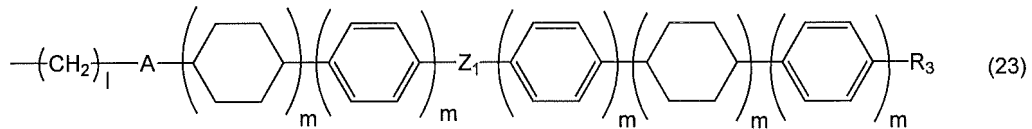
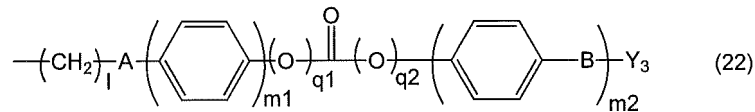
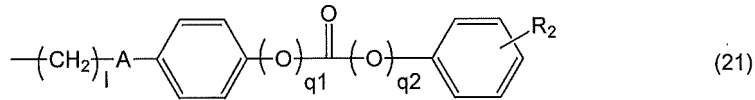
【0108】

10

20

30

【化36】



【0109】

<<感光性の側鎖型高分子の製法>>

上記の液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子は、上記の感光性側鎖を有する光反応性側鎖モノマーおよび液晶性側鎖モノマーを重合することによって得ることができる。

【0110】

[光反応性側鎖モノマー]

10

20

30

40

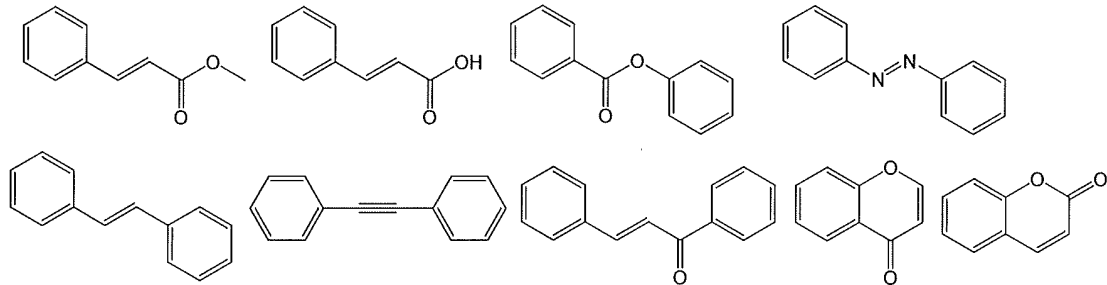
50

光反応性側鎖モノマーとは、高分子を形成した場合に、高分子の側鎖部位に感光性側鎖を有する高分子を形成することができるモノマーのことである。

側鎖の有する光反応性基としては下記の構造およびその誘導体が好ましい。

【0111】

【化37】



10

【0112】

光反応性側鎖モノマーのより具体的な例としては、炭化水素、(メタ)アクリレート、イタコネート、フマレート、マレエート、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、スチレン、ビニル、マレイミド、ノルボルネン等のラジカル重合性基およびシロキサンからなる群から選択される少なくとも1種から構成された重合性基と、上記式(1)~(6)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、好ましくは、例えば、上記式(7)~(10)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(11)~(13)の少なくとも1種からなる感光性側鎖、上記式(14)又は(15)で表される感光性側鎖、上記式(16)又は(17)で表される感光性側鎖、上記式(18)又は(19)で表される感光性側鎖、上記式(20)で表される感光性側鎖を有する構造であることが好ましい。

20

【0113】

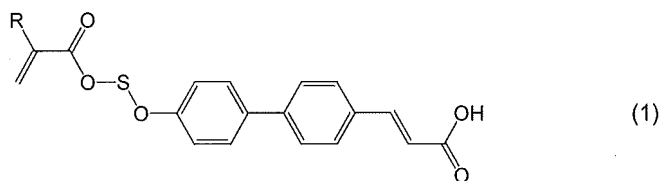
本願は、光反応性及び/又は液晶性側鎖モノマーとして、以下の新規化合物を提供する。

下記式(1)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

30

【0114】

【化38】



(1)

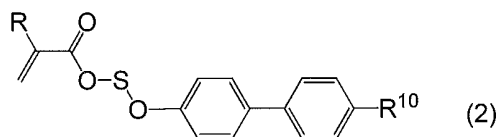
【0115】

下記式(2)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；R¹⁰はBrまたはCNを示す；Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

40

【0116】

【化39】



(2)

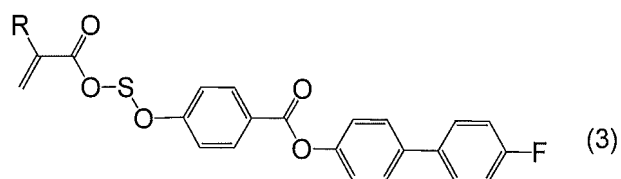
【0117】

下記式(3)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

50

【0118】

【化40】



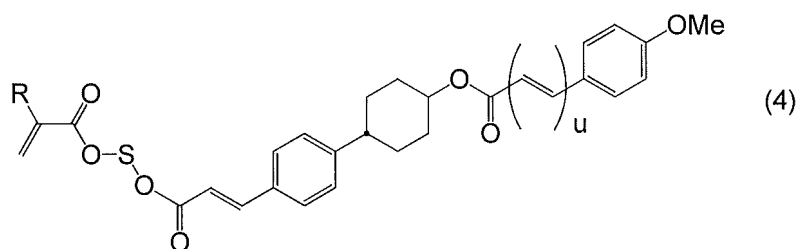
【0119】

下記式(4)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。

10

【0120】

【化41】



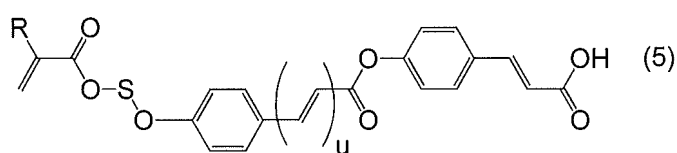
【0121】

下記式(5)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。

20

【0122】

【化42】



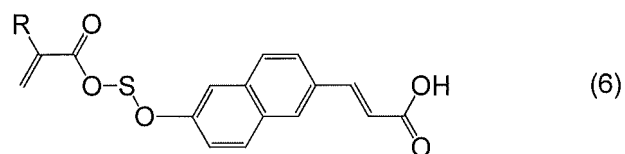
【0123】

下記式(6)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

30

【0124】

【化43】



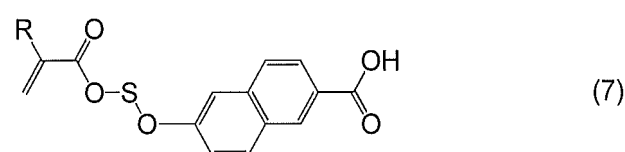
【0125】

下記式(7)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

40

【0126】

【化44】



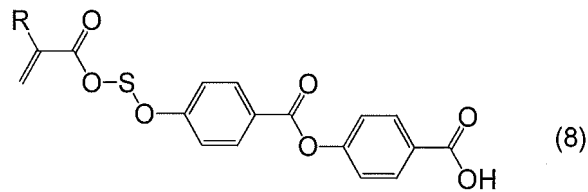
【0127】

下記式(8)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

50

【0128】

【化45】

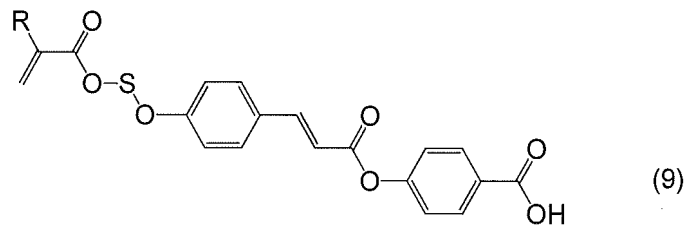


【0129】

下記式(9)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。 10

【0130】

【化46】



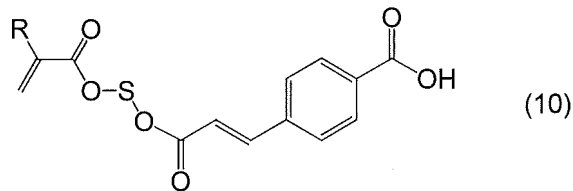
20

【0131】

下記式(10)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【0132】

【化47】



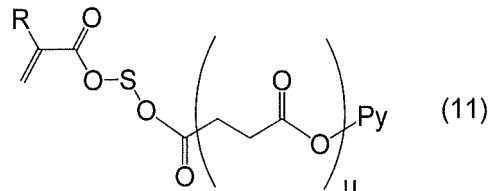
30

【0133】

下記式(11)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2～10のアルキレン基を表す；Pyは2-ピリジル基、3-ピリジル基または4-ピリジル基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。

【0134】

【化48】



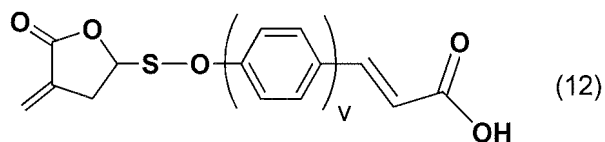
40

【0135】

下記式(12)(式中、Sは炭素数2～9のアルキレン基を表す；vは1または2を表す)で表される化合物。

【0136】

【化 4 9】



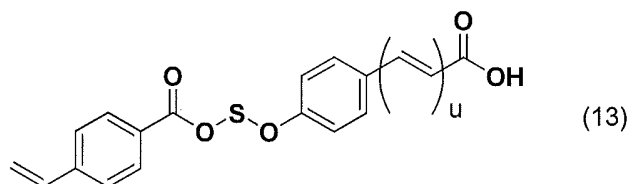
【 0 1 3 7】

下記式(13)(式中、Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。

【 0 1 3 8】

【化 5 0】

10



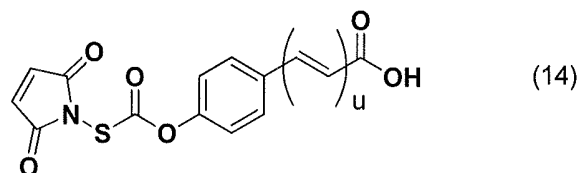
【 0 1 3 9】

下記式(14)(式中、Sは炭素数1~10のアルキレン基を表す；uは0または1を表す)で表される化合物。

【 0 1 4 0】

【化 5 1】

20



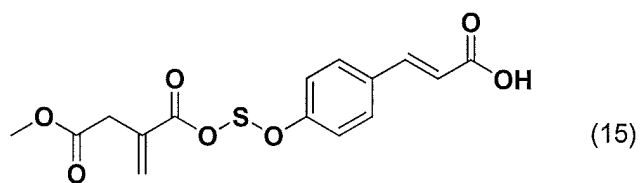
【 0 1 4 1】

下記式(15)(式中、Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【 0 1 4 2】

【化 5 2】

30



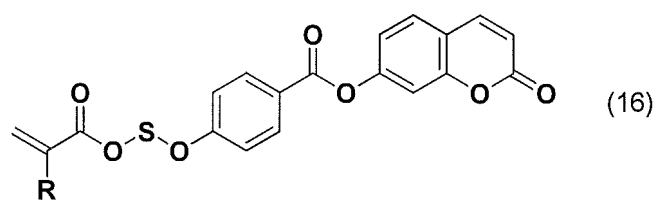
【 0 1 4 3】

下記式(16)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【 0 1 4 4】

【化 5 3】

40



【 0 1 4 5】

下記式(17)(式中、Rは水素原子またはメチル基を示す；Sは炭素数2~10のアルキレン基を表す)で表される化合物。

【 0 1 4 6】

50

その他のモノマーの具体例としては、不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。

【0152】

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2 - エトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3 - メトキシブチルアクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチルアクリレート、8 - メチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート、及び、8 - エチル - 8 - トリシクロデシルアクリレート等が挙げられる。

10

【0153】

メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、tert - ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2 - メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2 - エトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3 - メトキシブチルメタクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート、2 - プロピル - 2 - アダマンチルメタクリレート、8 - メチル - 8 - トリシクロデシルメタクリレート、及び、8 - エチル - 8 - トリシクロデシルメタクリレート等が挙げられる。グリシジル(メタ)アクリレート、(3 - メチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、および(3 - エチル - 3 - オキセタニル)メチル(メタ)アクリレートなどの環状エーテル基を有する(メタ)アクリレート化合物も用いることができる。

20

30

【0154】

ビニル化合物としては、例えば、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及び、プロピルビニルエーテル等が挙げられる。

スチレン化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、例えば、マレイミド、N - メチルマレイミド、N - フェニルマレイミド、及びN - シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0155】

本実施の形態の側鎖型高分子の製造方法については、特に限定されるものではなく、工業的に扱われている汎用な方法が利用できる。具体的には、液晶性側鎖モノマーや光反応性側鎖モノマーのビニル基を利用したカチオン重合やラジカル重合、アニオン重合により製造することができる。これらの中では反応制御のしやすさなどの観点からラジカル重合が特に好ましい。

40

【0156】

ラジカル重合の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤や、可逆的付加 - 開裂型連鎖移動(RAFT)重合試薬等の公知の化合物を使用することができる。

【0157】

ラジカル熱重合開始剤は、分解温度以上に加熱することにより、ラジカルを発生させる化合物である。このようなラジカル熱重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキシ

50

ド類（メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等）、ジアシルパーオキシド類（アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等）、ヒドロパーオキシド類（過酸化水素、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等）、ジアルキルパーオキシド類（ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド等）、パーオキシケタール類（ジブチルパーオキシシクロヘキサノール等）、アルキルパーエステル類（パーオキシネオデカン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシピバリン酸-tert-ブチルエステル、パーオキシ2-エチルシクロヘキサノール酸-tert-アミルエステル等）、過硫酸塩類（過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリル、および2,2'-ジ(2-ヒドロキシエチル)アゾビスイソブチロニトリル等）が挙げられる。このようなラジカル熱重合開始剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

10

【0158】

ラジカル光重合開始剤は、ラジカル重合を光照射によって開始する化合物であれば特に限定されない。このようなラジカル光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4,4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,4,4'-トリ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-(4'-メトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3',4'-ジメトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2',4'-ジメトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ベンチルオキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノステリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノステリル)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジブromoフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、3-(2-メチル-2-ジメチルアミノプロピオニル)カルバゾール、3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-ドデシルカルバゾール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、3,3',4,4'-

20

30

40

50

テトラ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラ (t - ヘキシルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、 3 , 3 ' - ジ (メトキシカルボニル) - 4 , 4 ' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、 3 , 4 ' - ジ (メトキシカルボニル) - 4 , 3 ' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ジ (メトキシカルボニル) - 3 , 3 ' - ジ (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、 2 - (3 - メチル - 3 H - ベンゾチアゾール - 2 - イリデン) - 1 - ナフタレン - 2 - イル - エタノン、又は 2 - (3 - メチル - 1 , 3 - ベンゾチアゾール - 2 (3 H) - イリデン) - 1 - (2 - ベンゾイル) エタノン等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、 2 つ以上を混合して使用することもできる。

10

【 0 1 5 9 】

ラジカル重合法は、特に制限されるものでなく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、沈殿重合法、塊状重合法、溶液重合法等を用いることができる。

【 0 1 6 0 】

液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の重合反応に用いる有機溶媒としては、生成した高分子が溶解するものであれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

【 0 1 6 1 】

N , N - ジメチルホルムアミド、 N , N - ジメチルアセトアミド、 N - メチル - 2 - ピロリドン、 N - エチル - 2 - ピロリドン、 N - メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、
 - ブチロラクトン、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、ジベンテン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール - t e r t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、 3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、 3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、 n - ヘキサン、 n - ペンタン、 n - オクタン、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、 3 - メトキシプロピオン酸メチル、 3 - エトキシプロピオン酸メチルエチル、 3 - メトキシプロピオン酸エチル、 3 - エトキシプロピオン酸、 3 - メトキシプロピオン酸、 3 - メトキシプロピオン酸プロピル、 3 - メトキシプロピオン酸ブチル、ジグライム、 4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、 3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、 3 - エトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド、 3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

20

30

40

【 0 1 6 2 】

これら有機溶媒は単独で使用しても、混合して使用してもよい。さらに、生成する高分子を溶解させない溶媒であっても、生成した高分子が析出しない範囲で、上述の有機溶媒に混合して使用してもよい。

50

また、ラジカル重合において有機溶媒中の酸素は重合反応を阻害する原因となるので、有機溶媒は可能な程度に脱気されたものを用いることが好ましい。

【0163】

ラジカル重合の際の重合温度は30 ~ 150 の任意の温度を選択することができるが、好ましくは50 ~ 100 の範囲である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、モノマー濃度が、好ましくは1質量% ~ 50質量%、より好ましくは5質量% ~ 30質量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加することができる。

【0164】

上述のラジカル重合反応においては、ラジカル重合開始剤の比率がモノマーに対して多いと得られる高分子の分子量が小さくなり、少ないと得られる高分子の分子量が大きくなるので、ラジカル開始剤の比率は重合させるモノマーに対して0.1モル% ~ 10モル%であることが好ましい。また重合時には各種モノマー成分や溶媒、開始剤などを追加することもできる。

【0165】

[重合体の回収]

上述の反応により得られた、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子の反応溶液から、生成した高分子を回収する場合には、反応溶液を貧溶媒に投入して、それら重合体を沈殿させれば良い。沈殿に用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、水等を挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体は、濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱して乾燥することができる。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2回 ~ 10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として、例えば、アルコール類、ケトン類、炭化水素等が挙げられ、これらの中から選ばれる3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

【0166】

本発明の(A)側鎖型高分子の分子量は、得られる塗膜の強度、塗膜形成時の作業性、および塗膜の均一性を考慮した場合、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定した重量平均分子量が、2000 ~ 10000000が好ましく、より好ましくは、5000 ~ 1000000である。

【0167】

[重合体組成物の調製]

本発明に用いられる重合体組成物は、液晶配向膜の形成に好適となるように塗布液として調製されることが好ましい。すなわち、本発明に用いられる重合体組成物は、樹脂被膜を形成するための樹脂成分が有機溶媒に溶解した溶液として調製されることが好ましい。ここで、その樹脂成分とは、既に説明した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子を含む樹脂成分である。その際、樹脂成分の含有量は、1質量% ~ 20質量%が好ましく、より好ましくは1質量% ~ 15質量%、特に好ましくは1質量% ~ 10質量%である。

【0168】

本実施形態の重合体組成物において、前述の樹脂成分は、全てが上述した液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子であってもよいが、液晶発現能および感光性能を損なわない範囲でそれら以外の他の重合体が混合されていてもよい。その際、樹脂成分中における他の重合体の含有量は、0.5質量% ~ 80質量%、好ましくは1質量% ~ 50質量%である。

そのような他の重合体は、例えば、ポリ(メタ)アクリレートやポリアミク酸やポリイミド等からなり、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子ではない重合体等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 9 】

< 有機溶媒 >

本発明に用いられる重合体組成物に用いる有機溶媒は、樹脂成分を溶解させる有機溶媒であれば特に限定されない。その具体例を以下に挙げる。

N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - メチルカプロラクタム、2 - ピロリドン、N - エチルピロリドン、N - ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - エトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロパンアミド、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジグライム、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール - tert - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【 0 1 7 0 】

本発明に用いられる重合体組成物は、上記 (A) 及び (B) 成分以外の成分を含有してもよい。その例としては、重合体組成物を塗布した際の、膜厚均一性や表面平滑性を向上させる溶媒や化合物、液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物等を挙げることができるが、これに限定されない。

【 0 1 7 1 】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる溶媒 (貧溶媒) の具体例としては、次のものが挙げられる。

例えば、イソプロピルアルコール、メトキシメチルペンタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール - tert - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、1 - ヘキサノール、n - ヘキサン、n - ペンタン、n - オクタン、ジエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸メチルエチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、

3 - エトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸、3 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、1 - フェノキシ - 2 - プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール - 1 - モノメチルエーテル - 2 - アセテート、プロピレングリコール - 1 - モノエチルエーテル - 2 - アセテート、ジプロピレングリコール、2 - (2 - エトキシプロボキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸 n - プロピルエステル、乳酸 n - ブチルエステル、乳酸イソアミルエステル等の低表面張力を有する溶媒等が挙げられる。

【0172】

これらの貧溶媒は、1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。上述のような溶媒を用いる場合は、重合体組成物に含まれる溶媒全体の溶解性を著しく低下させることが無いように、溶媒全体の5質量% ~ 80質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量% ~ 60質量%である。

【0173】

膜厚の均一性や表面平滑性を向上させる化合物としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

より具体的には、例えば、エフトップ(登録商標)301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ社製)、メガファック(登録商標)F171、F173、R-30(DIC社製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム社製)、アサヒガード(登録商標)AG710(旭硝子社製)、サーフロン(登録商標)S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGCセイミケミカル社製)等が挙げられる。これらの界面活性剤の使用割合は、重合体組成物に含有される樹脂成分の100質量部に対して、好ましくは0.01質量部 ~ 2質量部、より好ましくは0.01質量部 ~ 1質量部である。

【0174】

液晶配向膜と基板との密着性を向上させる化合物の具体例としては、次に示す官能性シラン含有化合物などが挙げられる。

例えば、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、2 - アミノプロピルトリメトキシシラン、2 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - エトキシカルボニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N - トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10 - トリメトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、10 - トリエトキシシリル - 1, 4, 7 - トリアザデカン、9 - トリメトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、9 - トリエトキシシリル - 3, 6 - ジアザノニルアセテート、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ベンジル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ビス(オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ビス(オキシエチレン) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0175】

さらに、基板と液晶配向膜の密着性の向上に加え、液晶表示素子を構成した時のバックライトによる電気特性の低下等を防ぐ目的で、以下のようなフェノプラスト系やエポキシ基含有化合物の添加剤を、重合体組成物中に含有させても良い。具体的なフェノプラスト系添加剤を以下に示すが、この構造に限定されない。

【0176】

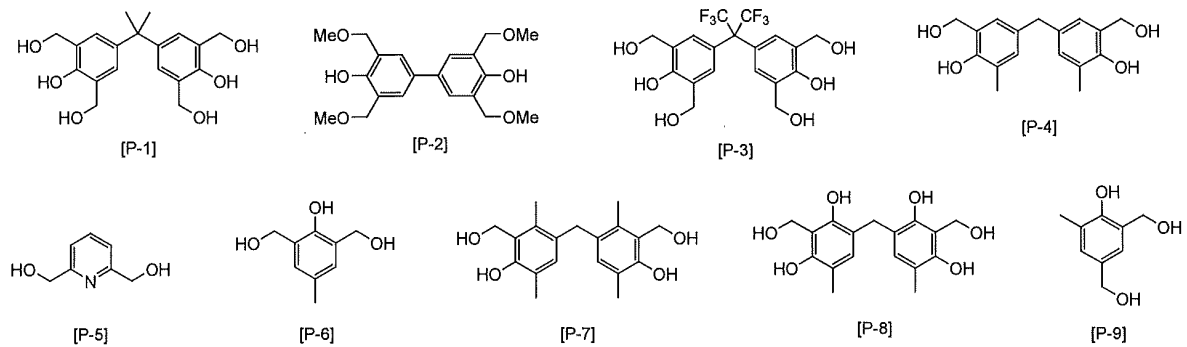
10

20

30

40

【化56】



10

【0177】

具体的なエポキシ基含有化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが例示される。

20

【0178】

基板との密着性を向上させる化合物を使用する場合、その使用量は、重合体組成物に含まれる樹脂成分の100質量部に対して0.1質量部~30質量部であることが好ましく、より好ましくは1質量部~20質量部である。使用量が0.1質量部未満であると密着性向上の効果は期待できず、30質量部よりも多くなると液晶の配向性が悪くなる場合がある。

【0179】

添加剤として、光増感剤を用いることもできる。無色増感剤および三重項増感剤が好ましい。

30

光増感剤としては、芳香族ニトロ化合物、クマリン(7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ4-メチルクマリン)、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、芳香族2-ヒドロキシケトン、およびアミノ置換された、芳香族2-ヒドロキシケトン(2-ヒドロキシベンゾフェノン、モノ-もしくはジ-p-(ジメチルアミノ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン)、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、ベンズアントロン、チアゾリン(2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- -ナフトチアゾリン、2-(-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-3-メチルベンゾチアゾリン、2-(-ナフトイルメチレン)-3-メチル- -ナフトチアゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-3-メチル- -ナフトチアゾリン、2-(p-フルオロベンゾイルメチレン)-3-メチル- -ナフトチアゾリン)、オキサゾリン(2-ベンゾイルメチレン-3-メチル- -ナフトオキサゾリン、2-(-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(-ナフトイルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-3-メチルベンゾオキサゾリン、2-(-ナフトイルメチレン)-3-メチル- -ナフトオキサゾリン、2-(4-ピフェノイルメチレン)-3-メチル- -ナフトオキサゾリン、2-(p-フルオロベンゾイルメチレン)-3-メチル- -ナフトオキサゾリン)、ベンゾチアゾール、ニトロアニリン(m-もしくはp-ニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン)またはニトロアセナフテン(5-ニトロアセナフテン)、(2-[(m-ヒドロキシ-p-メトキシ)スチリル]ベンゾチアゾール、ベンゾインアルキ

40

50

ルエーテル、N-アルキル化フタロン、アセトフェノンケタール(2,2-ジメトキシフェニルエタノン)、ナフタレン、アントラセン(2-ナフタレンメタノール、2-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンメタノール、および9-アントラセンカルボン酸)、ベンゾピラン、アゾインドリジン、メロクマリン等がある。

好ましくは、芳香族2-ヒドロキシケトン(ベンゾフェノン)、クマリン、ケトクマリン、カルボニルビスクマリン、アセトフェノン、アントラキノン、キサントン、チオキサントン、およびアセトフェノンケタールである。

【0180】

重合体組成物には、上述したものの他、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、液晶配向膜の誘電率や導電性などの電気特性を変化させる目的で、誘電体や導電物質、さらには、液晶配向膜にした際の膜の硬度や緻密度を高める目的で、架橋性化合物を添加してもよい。

10

【0181】

上述した重合体組成物を横電界駆動用の導電膜を有する基板上に塗布する方法は特に限定されない。

塗布方法は、工業的には、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷またはインクジェット法などで行う方法が一般的である。その他の塗布方法としては、ディップ法、ロールコータ法、スリットコータ法、スピナ法(回転塗布法)またはスプレー法などがあり、目的に応じてこれらを用いてもよい。

【0182】

20

横電界駆動用の導電膜を有する基板上に重合体組成物を塗布した後は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR(赤外線)型オープンなどの加熱手段により50~200、好ましくは50~150で溶媒を蒸発させて塗膜を得ることができる。このときの乾燥温度は、側鎖型高分子の液晶相発現温度よりも低いことが好ましい。

塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、好ましくは5nm~300nm、より好ましくは10nm~150nmである。

尚、[I]工程の後、続く[II]工程の前に塗膜の形成された基板を室温にまで冷却する工程を設けることも可能である。

【0183】

30

<工程[II]>

工程[II]では、工程[I]で得られた塗膜に偏光した紫外線を照射する。塗膜の膜面に偏光した紫外線を照射する場合、基板に対して一定の方向から偏光板を介して偏光された紫外線を照射する。使用する紫外線としては、波長100nm~400nmの範囲の紫外線を使用することができる。好ましくは、使用する塗膜の種類によりフィルター等を介して最適な波長を選択する。そして、例えば、選択的に光架橋反応を誘起できるように、波長290nm~400nmの範囲の紫外線を選択して使用することができる。紫外線としては、例えば、高圧水銀灯から放射される光を用いることができる。

【0184】

偏光した紫外線の照射量は、使用する塗膜に依存する。照射量は、該塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差であるAの最大値(以下、 A_{max} とも称する)を実現する偏光紫外線の量の1%~70%の範囲内とすることが好ましく、1%~50%の範囲内とすることがより好ましい。

40

【0185】

<工程[III]>

工程[III]では、工程[II]で偏光した紫外線の照射された塗膜を加熱する。加熱により、塗膜に配向制御能を付与することができる。

加熱は、ホットプレート、熱循環型オープンまたはIR(赤外線)型オープンなどの加熱手段を用いることができる。加熱温度は、使用する塗膜の液晶性を発現させる温度を考

50

慮して決めることができる。

【0186】

加熱温度は、側鎖型高分子が液晶性を発現する温度（以下、液晶性発現温度という）の温度範囲内であることが好ましい。塗膜のような薄膜表面の場合、塗膜表面の液晶性発現温度は、液晶性を発現し得る感光性の側鎖型高分子をバルクで観察した場合の液晶性発現温度よりも低いことが予想される。このため、加熱温度は、塗膜表面の液晶性発現温度の温度範囲内であることがより好ましい。すなわち、偏光紫外線照射後の加熱温度の温度範囲は、使用する鎖型高分子の液晶性発現温度の温度範囲の下限より10 低い温度を下限とし、その液晶温度範囲の上限より10 低い温度を上限とする範囲の温度であることが好ましい。加熱温度が、上記温度範囲よりも低いと、塗膜における熱による異方性の増幅効果が不十分となる傾向があり、また加熱温度が、上記温度範囲よりも高すぎると、塗膜の状態が等方性の液体状態（等方相）に近くなる傾向があり、この場合、自己組織化によって一方向に再配向することが困難になることがある。

10

なお、液晶性発現温度は、側鎖型高分子または塗膜表面が固体相から液晶相に相転移がおきるガラス転移温度（ T_g ）以上であって、液晶相からアイソトロピック相（等方相）に相転移を起こすアイソトロピック相転移温度（ T_{iso} ）以下の温度をいう。

【0187】

加熱後に形成される塗膜の厚みは、工程 [I] で記した同じ理由から、好ましくは $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ 、より好ましくは $50\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ であるのがよい。

【0188】

以上の工程を有することにより、本発明の製造方法では、高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。そして、高効率に液晶配向膜付基板を製造することができる。

20

【0189】

<工程 [I V] >

[I V] 工程は、[I I I] で得られた、横電界駆動用の導電膜上に液晶配向膜付を有する基板（第1の基板）と、同様に上記 [I '] ~ [I I I '] で得られた、導電膜を有しない液晶配向膜付基板（第2の基板）とを、液晶を介して、双方の液晶配向膜が相対するように対向配置して、公知の方法で液晶セルを作製し、横電界駆動型液晶表示素子を作製する工程である。なお、工程 [I '] ~ [I I I '] は、工程 [I] において、横電界駆動用の導電膜を有する基板の代わりに、該横電界駆動用導電膜を有しない基板を用いた以外、工程 [I] ~ [I I I] と同様に行うことができる。工程 [I] ~ [I I I] と工程 [I '] ~ [I I I '] との相違点は、上述した導電膜の有無だけであるため、工程 [I '] ~ [I I I '] の説明を省略する。

30

【0190】

液晶セル又は液晶表示素子の作製の一例を挙げるならば、上述の第1及び第2の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにして、もう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、または、スペーサを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後に、基板を貼り合わせて封止を行う方法、等を例示することができる。このとき、片側の基板には横電界駆動用の櫛歯のような構造の電極を有する基板を用いることが好ましい。このときのスペーサの径は、好ましくは $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ 、より好ましくは $2\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。このスペーサ径が、液晶層を挟持する一対の基板間距離、すなわち、液晶層の厚みを決めることになる。

40

【0191】

本発明の塗膜付基板の製造方法は、重合体組成物を基板上に塗布し塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射する。次いで、加熱を行うことにより側鎖型高分子膜への高効率な異方性の導入を実現し、液晶の配向制御能を備えた液晶配向膜付基板を製造する。

本発明に用いる塗膜では、側鎖の光反応と液晶性に基づく自己組織化によって誘起される分子再配向の原理を利用して、塗膜への高効率な異方性の導入を実現する。本発明の製造方法では、側鎖型高分子に光反応性基として光架橋性基を有する構造の場合、側鎖型高

50

分子を用いて基板の上に塗膜を形成した後、偏光した紫外線を照射し、次いで、加熱を行った後、液晶表示素子を作成する。

【 0 1 9 2 】

以下、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第 1 の形態、光反応性基として光フリース転位基又は異性化を起こす基を有する構造の側鎖型高分子を用いた実施の形態を第 2 の形態と称して説明する。

【 0 1 9 3 】

図 1 は、本発明における第 1 の形態において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図 1 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 1 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 1 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第 1 の形態において、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 1 5 % の範囲内である場合の模式図である。

10

【 0 1 9 4 】

図 2 は、本発明における第 1 の形態において、光反応性基として光架橋性基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図 2 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 2 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 2 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第 1 の形態において、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 5 % ~ 7 0 % の範囲内である場合の模式図である。

20

【 0 1 9 5 】

図 3 は、本発明における第 2 の形態において、光反応性基として光異性化性基か、上述の式 (1 8) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図 3 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 3 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 3 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が小さい場合、すなわち、本発明の第 2 の態様において、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 7 0 % の範囲内である場合の模式図である。

30

【 0 1 9 6 】

図 4 は、本発明における第 2 の形態において、光反応性基として上述の式 (1 9) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜の製造方法における異方性の導入処理を模式的に説明する一つの例の図である。図 4 (a) は、偏光照射前の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 4 (b) は、偏光照射後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、図 4 (c) は、加熱後の側鎖型高分子膜の状態を模式的に示す図であり、特に導入された異方性が大きい場合、すなわち、本発明の第 2 の態様において、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 7 0 % の範囲内である場合の模式図である。

40

【 0 1 9 7 】

本発明における第 1 の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 1 5 % の範囲内である場合は、先ず、基板の上に塗膜 1 を形成する。図 1 (a) に示すように、基板の上に形成された塗膜 1 では、側鎖 2 がランダムに配列する構造を有する。塗膜 1 の側鎖 2 のランダム配列に従い、側鎖 2 のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜 1 は等方性である。

【 0 1 9 8 】

50

本発明における第1の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜3を形成する。図2(a)に示すように、基板上に形成された塗膜3では、側鎖4がランダムに配列する構造を有する。塗膜3の側鎖4のランダム配列に従い、側鎖4のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜2は等方性である。

【0199】

本発明における第2の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、光異性化性基か、上述の式(18)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜5を形成する。図3(a)に示すように、基板上に形成された塗膜5では、側鎖6がランダムに配列する構造を有する。塗膜5の側鎖6のランダム配列に従い、側鎖6のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その側鎖型高分子膜5は等方性である。

【0200】

本発明における第2の形態において、塗膜への異方性の導入処理で、上述の式(19)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いた場合において、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合は、先ず、基板上に塗膜7を形成する。図4(a)に示すように、基板上に形成された塗膜7では、側鎖8がランダムに配列する構造を有する。塗膜7の側鎖8のランダム配列に従い、側鎖8のメソゲン成分および感光性基もランダムに配向しており、その塗膜7は等方性である。

【0201】

本実施の第1の形態で、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~15%の範囲内である場合において、この等方性の塗膜1に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図1(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖2のうちの感光性基を有する側鎖2aの感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖2aの密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として塗膜1に非常に小さな異方性が付与される。

【0202】

本実施の第1の形態で、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の15%~70%の範囲内である場合において、この等方性の塗膜3に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図2(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖4のうちの感光性基を有する側鎖4aの感光性基が優先的に二量化反応などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖4aの密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として塗膜3に小さな異方性が付与される。

【0203】

本実施の第2の形態で、光異性化性基か、上述の式(18)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた液晶配向膜を用いて、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、この等方性の塗膜5に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図3(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平行な方向に配列する側鎖6のうちの感光性基を有する側鎖6aの感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖6aの密度が照射紫外線の偏光方向で僅かに高くなり、結果として塗膜5に非常に小さな異方性が付与される。

【0204】

本実施の第2の形態で、上述の式(19)で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[I I]工程の紫外線照射量が、Aを最大にする紫外線照射量の1%~70%の範囲内である場合において、この等方性の塗膜7に対し、偏光した紫外線を照射する。すると、図4(b)に示すように、紫外線の偏光方向と平

10

20

30

40

50

行な方向に配列する側鎖 8 のうちの感光性基を有する側鎖 8 a の感光性基が優先的に光フリース転位などの光反応を起こす。その結果、光反応をした側鎖 8 a の密度が照射紫外線の偏光方向で高くなり、結果として塗膜 7 に小さな異方性が付与される。

【0205】

次いで、本実施の第 1 の形態で、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 15 % の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜 1 を加熱し、液晶状態にする。すると図 1 (c) に示すように、塗膜 1 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と平行方向に生じた架橋反応の量が非常に小さいため、この架橋反応部位は可塑剤としての働きをする。そのため、照射紫外線の偏光方向と垂直方向の液晶性が平行方向の液晶性より高くなり、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 2 が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された塗膜 1 の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜 1 においてより大きな異方性が付与されることになる。

10

【0206】

同様に、本実施の第 1 の形態で、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 15 % ~ 70 % の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜 3 を加熱し、液晶状態にする。すると図 2 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 3 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた架橋反応の量が異なっている。そのため、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 4 が再配向する。その結果、光架橋反応で誘起された塗膜 3 の小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜 3 においてより大きな異方性が付与されることになる。

20

【0207】

同様に、本実施の第 2 の形態で、光異性化性基が、上述の式 (18) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜 5 を加熱し、液晶状態にする。すると図 3 (c) に示すように、塗膜 5 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。この場合、照射紫外線の偏光方向と垂直方向に生じた光フリース転位体の液晶配向力が反応前の側鎖の液晶配向力より強いいため、照射紫外線の偏光方向と垂直な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 6 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された塗膜 5 の非常に小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜 5 においてより大きな異方性が付与されることになる。

30

【0208】

同様に、本実施の第 2 の形態で、上述の式 (19) で表される、光フリース転位基を有する構造の側鎖型高分子を用いた塗膜を用いて、[I I] 工程の紫外線照射量が、A を最大にする紫外線照射量の 1 % ~ 70 % の範囲内である場合において、偏光照射後の塗膜 7 を加熱し、液晶状態にする。すると図 4 (c) に示すように、側鎖型高分子膜 7 では、照射紫外線の偏光方向と平行な方向と垂直な方向との間で、生じた光フリース転位反応の量が異なっている。光フリース転位体 8 (a) のアンカリング力は転位前の側鎖 8 より強いいため、ある一定量以上の光フリース転位体が生じると、照射紫外線の偏光方向と平行な方向に自己組織化してメソゲン成分を含む側鎖 8 が再配向する。その結果、光フリース転位反応で誘起された塗膜 7 の小さな異方性は、熱によって増幅され、塗膜 7 においてより大きな異方性が付与されることになる。

40

【0209】

したがって、本発明の方法に用いる塗膜は、塗膜への偏光した紫外線の照射と加熱処理を順次行うことにより、高効率に異方性が導入され、配向制御能に優れた液晶配向膜とすることができる。

【0210】

そして、本発明の方法に用いる塗膜では、塗膜への偏光した紫外線の照射量と、加熱処

50

理における加熱温度を最適化する。それにより高効率な、塗膜への異方性の導入を実現することができる。

【0211】

本発明に用いられる塗膜への高効率な異方性の導入に最適な偏光紫外線の照射量は、その塗膜において感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する量を最適にする偏光紫外線の照射量に対応する。本発明に用いられる塗膜に対して偏光した紫外線を照射した結果、光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する側鎖の感光性基が少ないと、十分な光反応量とならない。その場合、その後に加熱しても十分な自己組織化は進行しない。一方、本発明に用いられる塗膜で、光架橋性基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、架橋反応する側鎖の感光性基が過剰となると側鎖間での架橋反応が進行しすぎることになる。その場合、得られる膜は剛直になって、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。また、本発明に用いられる塗膜で、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射した結果、光フリース転位反応する側鎖の感光性基が過剰となると、塗膜の液晶性が低下しすぎることになる。その場合、得られる膜の液晶性も低下し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。さらに、光フリース転位基を有する構造に対して偏光した紫外線を照射する場合、紫外線の照射量が多すぎると、側鎖型高分子が光分解し、その後の加熱による自己組織化の進行の妨げとなることがある。

10

【0212】

したがって、本発明に用いられる塗膜において、偏光紫外線の照射によって側鎖の感光性基が光架橋反応や光異性化反応、若しくは光フリース転位反応する最適な量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基の0.1モル%~40モル%にすることが好ましく、0.1モル%~20モル%にすることがより好ましい。光反応する側鎖の感光性基の量をこのような範囲にすることにより、その後の加熱処理での自己組織化が効率良く進み、膜中での高効率な異方性の形成が可能となる。

20

【0213】

本発明の方法に用いる塗膜では、偏光した紫外線の照射量の最適化により、側鎖型高分子膜の側鎖における、感光性基の光架橋反応や光異性化反応、または光フリース転位反応の量を最適化する。そして、その後の加熱処理と併せて、高効率な、本発明に用いられる塗膜への異方性の導入を実現する。その場合、好適な偏光紫外線の量については、本発明に用いられる塗膜の紫外吸収の評価に基づいて行うことが可能である。

30

【0214】

すなわち、本発明に用いられる塗膜について、偏光紫外線照射後の、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸収と、垂直な方向の紫外線吸収とをそれぞれ測定する。紫外吸収の測定結果から、その塗膜における、偏光した紫外線の偏光方向と平行な方向の紫外線吸光度と垂直な方向の紫外線吸光度との差である A を評価する。そして、本発明に用いられる塗膜において実現される A の最大値 (A_{max}) とそれを実現する偏光紫外線の照射量を求める。本発明の製造方法では、この A_{max} を実現する偏光紫外線照射量を基準として、液晶配向膜の製造において照射する、好ましい量の偏光した紫外線を定めることができる。

40

【0215】

本発明の製造方法では、本発明に用いられる塗膜への偏光した紫外線の照射量を、 A_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%~70%の範囲内とすることが好ましく、1%~50%の範囲内とすることがより好ましい。本発明に用いられる塗膜において、 A_{max} を実現する偏光紫外線の量の1%~50%の範囲内の偏光紫外線の照射量は、その側鎖型高分子膜の有する感光性基全体の0.1モル%~20モル%を光架橋反応させる偏光紫外線の量に相当する。

【0216】

以上より、本発明の製造方法では、塗膜への高効率な異方性の導入を実現するため、その側鎖型高分子の液晶温度範囲を基準として、上述したような好適な加熱温度を定めるの

50

がよい。したがって、例えば、本発明に用いられる側鎖型高分子の液晶温度範囲が100～200である場合、偏光紫外線照射後の加熱の温度を90～190とすることが望ましい。こうすることにより、本発明に用いられる塗膜において、より大きな異方性が付与されることになる。

【0217】

こうすることにより、本発明によって提供される液晶表示素子は光や熱などの外部ストレスに対して高い信頼性を示すことになる。

【0218】

以上のようにして、本発明の方法によって製造された横電界駆動型液晶表示素子用基板又は該基板を有する横電界駆動型液晶表示素子は、信頼性に優れたものとなり、大画面で高精細の液晶テレビなどに好適に利用できる。

10

【実施例】

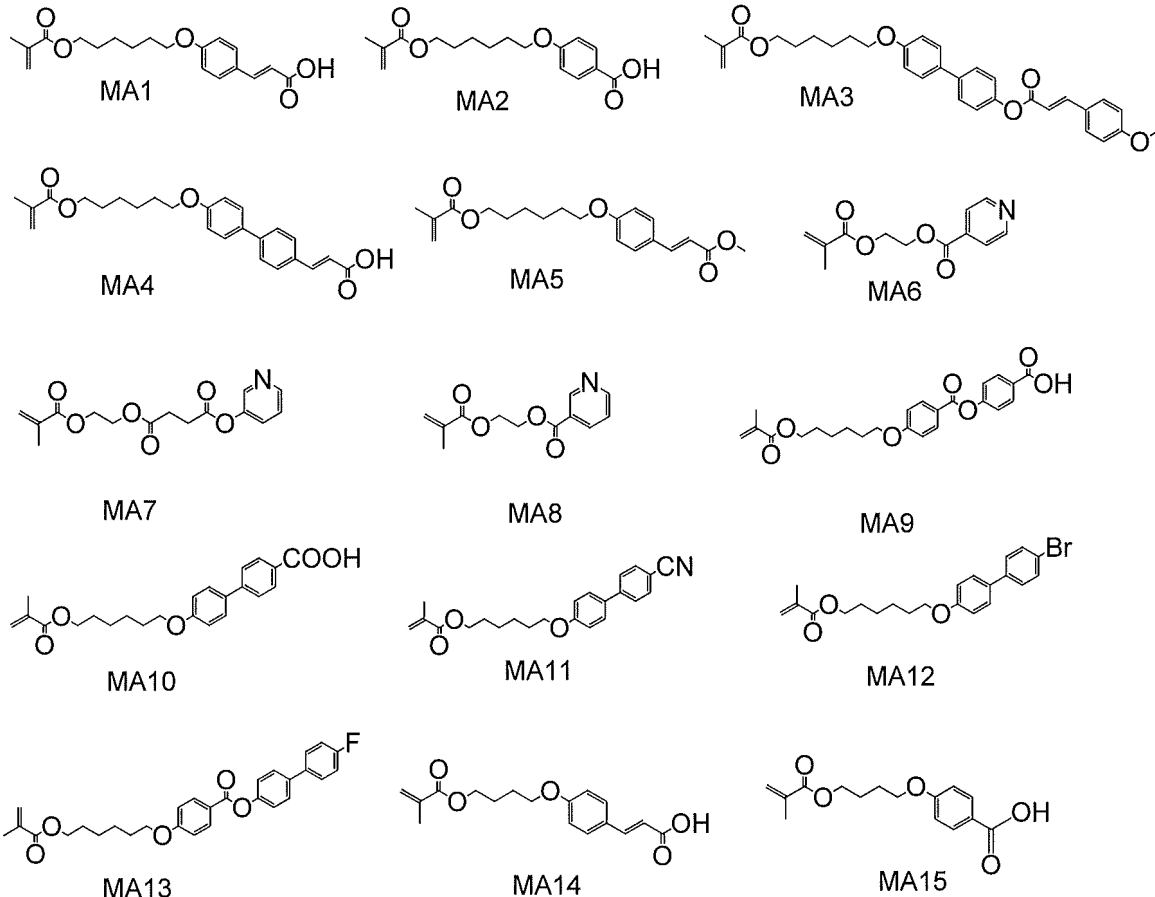
【0219】

実施例で使用する略号は以下のとおりである。

(メタクリルモノマー)

【0220】

【化57】



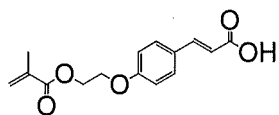
20

30

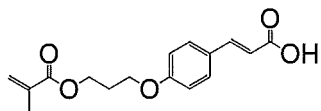
40

【0221】

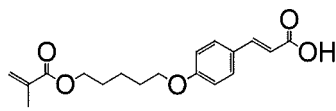
【化58】



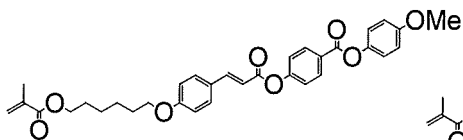
MA16



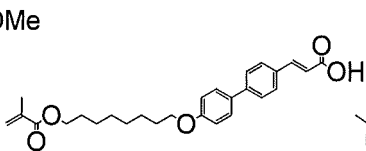
MA17



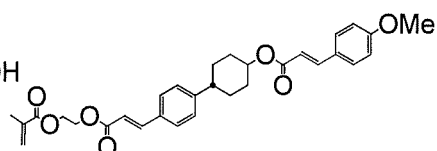
MA18



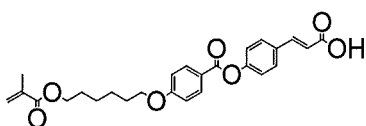
MA19



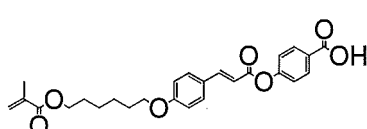
MA20



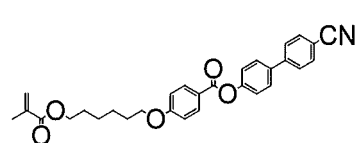
MA21



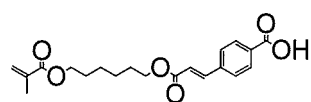
MA22



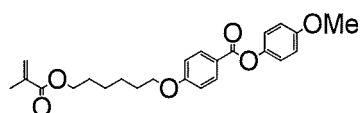
MA23



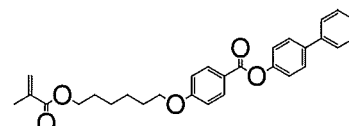
MA24



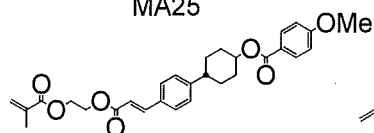
MA25



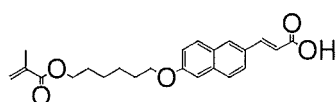
MA26



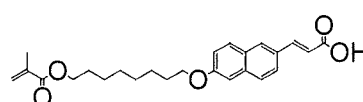
MA27



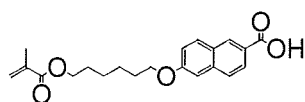
MA28



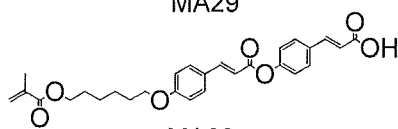
MA29



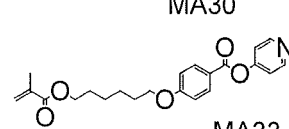
MA30



MA31



MA32



MA33

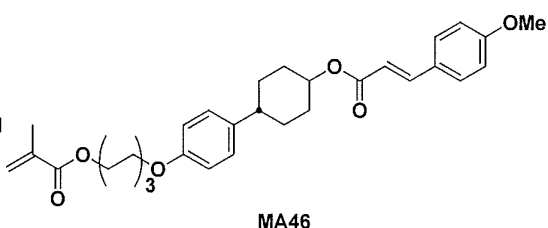
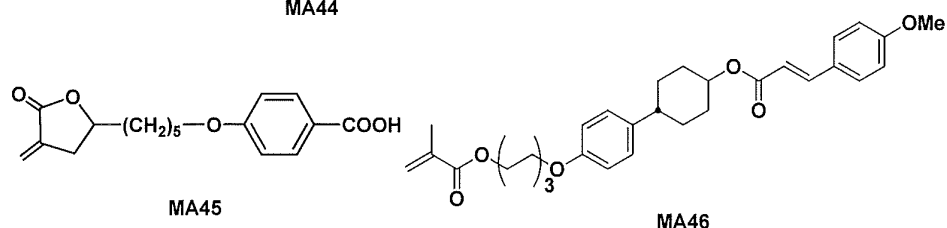
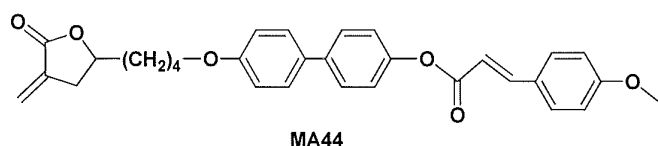
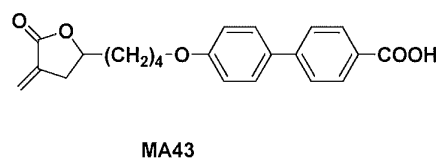
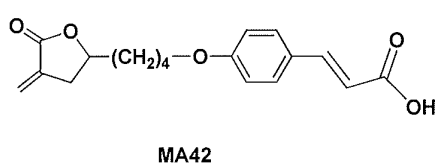
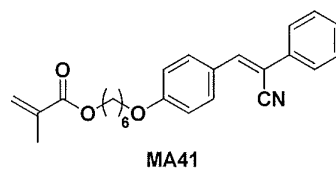
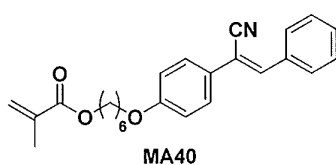
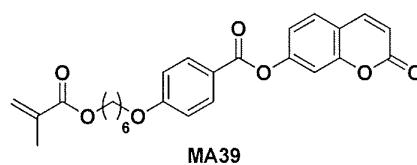
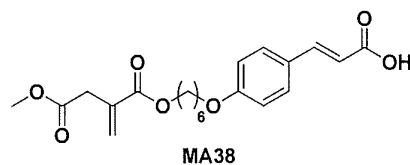
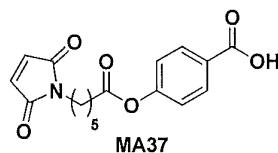
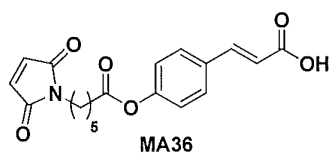
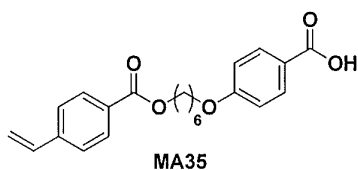
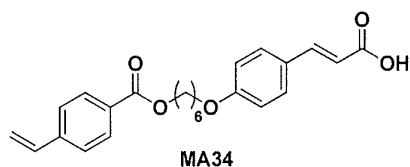
【0222】

10

20

30

【化59】



【0223】

MA1は特許文献(WO2011-084546)に記載の合成法にて合成した。

MA2は特許文献(特開平9-118717)に記載の合成法にて合成した。

MA3が非特許文献(Macromolecules 2002, 35, 706-713)に記載の合成法にて合成した。

MA4は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例1でその合成法を詳述する。

MA5は特許文献(特開2010-18807)に記載の合成法にて合成した。

MA6~MA9は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例2~5でその合成法を詳述する。

MA10は市販購入可能であるM6BC(みどり化学株式会社製)を用いた。

MA11~13は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例6~8でその合成法を詳述する。

【0224】

10

20

30

40

50

MA 14 ~ 18 は市販購入可能である、それぞれ、M4CA、M4BA、M2CA、M3CA、及びM5CA（これらは全てみどり化学株式会社製）を用いた。

MA 19 ~ 23 は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例 9 ~ 13 でその合成法を詳述する。

MA 24 は、非特許文献（Polymer Journal, Vol.29, No.4, pp303-308(1997)）に記載の合成方法にて合成を行った。

MA 25 は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例 14 でその合成法を詳述する。

MA 26 及び MA 27 は、各々、非特許文献（Macromolecules (2012), 45(21), 8547-8554）、非特許文献（Liquid Crystals (1995), 19(4), 433-40）に記載の合成方法にて合成を行った。

10

MA 28 ~ 33 は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例 15 ~ 20 でその合成法を詳述する。

MA 34 ~ 39 は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例 21 ~ 26 でその合成法を詳述する。

MA 40 及び 41 は、特許文献（特表 2009 - 511431号）に記載の合成方法にて合成を行った。

MA 42 は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例 27 でその合成法を詳述する。

MA 43 は、特許文献（WO 2012 - 115129）に記載の合成方法にて合成を行った。

20

MA 44 は、特許文献（WO 2013 - 133078）に記載の合成方法にて合成を行った。

MA 45 は、特許文献（WO 2008 - 072652）に記載の合成方法にて合成を行った。

MA 46 は文献等未公開の新規化合物であり、以下の合成例 28 でその合成法を詳述する。

【0225】

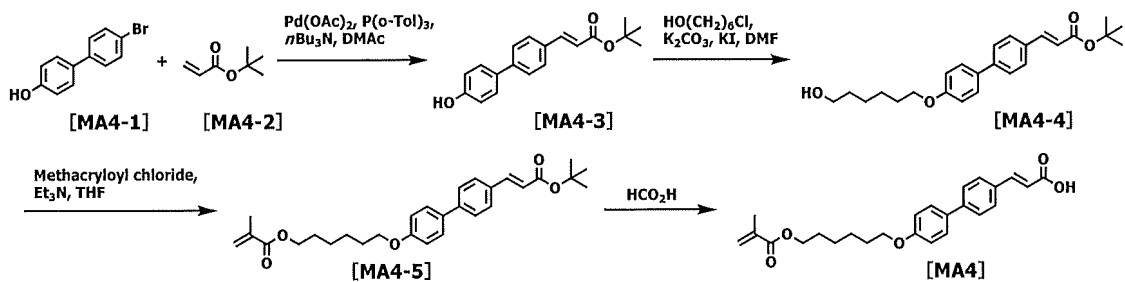
<合成例 1>

化合物 [MA4] の合成

30

【0226】

【化60】



40

【0227】

3 L 四つ口フラスコに、4 - ブロモ - 4 ' - ヒドロキシビフェニル [MA4 - 1] (150 g、0.60 mol)、アクリル酸 tert-ブチル [MA4 - 2] (162 g、1.3 mol)、酢酸パラジウム (2.7 g、12 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (7.3 g、24 mmol)、トリブチルアミン (334 g、1.8 mol)、N,N-ジメチルアセトアミド (750 g) を加え、100 で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、1 M 塩酸水溶液 1.8 L に注いだ。そこに、酢酸エチル (1 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を 10% 塩酸水溶液 1 L で 2 回、飽和食塩水 1 L で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグ

50

ネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物 [MA4-3] を 174 g 得た (収率 98%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 9.68(1H, s), 7.72(2H, d), 7.63(2H, d), 7.59-7.55(9H, m), 6.87-6.85(2H, m), 1.44(9H, s)。

【0228】

メカニカルスターラー、攪拌羽を備え付けた 2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA4-3] (174 g, 0.59 mol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (96.7 g, 0.71 mol)、炭酸カリウム (163 g, 1.2 mol)、ヨウ化カリウム (9.8 g, 59 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド (1600 g) を加え、80 で加熱攪拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、蒸留水 2 L に反応溶液を注いだ。析出した固体をろ別後、メタノール/蒸留水 (1:1) 溶液に注ぎ、再度ろ別した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 [MA4-4] を 221 g 得た (収率 95%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, ppm): 7.61(1H, d), 7.56-7.52(6H, m), 6.98-6.95(2H, m), 6.38(1H, d), 4.02(2H, t), 3.67(2H, t), 1.84-1.44(17H, m)。

【0229】

3 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA4-4] (221 g, 0.56 mol)、トリエチルアミン (67.7 g, 0.67 mol)、テトラヒドロフラン (1800 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (70.0 g, 0.67 mmol) のテトラヒドロフラン (200 g) 溶液を内温が 10 を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23 にしさらに反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 6 L に注ぎ、酢酸エチル 2 L を加え、分液操作にて水層を除去した。その後、5% 水酸化カリウム水溶液、1 M 塩酸水溶液、飽和食塩水で順次有機層を洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去し粗物を得た。得られた粗物を 2-プロパノール 100 g で洗浄し、ろ過、乾燥することで、化合物 [MA4-5] を 127 g 得た (収率 49%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.73(2H, d), 7.70-7.63(4H, m), 7.58(1H, d), 7.02-7.00(2H, m), 6.53(1H, d), 6.03-6.02(1H, m), 5.67-5.66(1H, m), 4.11(2H, t), 4.00(2H, t), 1.88-1.87(3H, m), 1.79-1.25(17H, m)。

【0230】

1 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA4-5] (81 g, 0.17 mol)、ギ酸 (400 g) を加え、40 で加熱攪拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 3 L に注ぎろ過した。得られた固体をメタノール 200 g で洗浄し、固体を乾燥させることで化合物 [MA4] を 56 g 得た (収率 79%)。

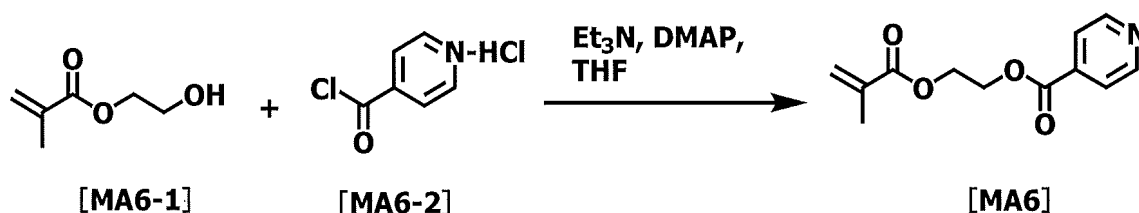
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, ppm): 7.81(1H, d), 7.60(4H, s), 7.55(2H, d), 6.97(2H, d), 6.47(2H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.52(1H, m), 4.17(2H, t), 4.00(2H, t), 1.95-1.94(2H, m), 1.85-1.82(3H, m), 1.75-1.71(2H, m), 1.55-1.48(4H, m)。

< 合成例 2 >

化合物 [MA6] の合成

【0231】

【化61】



【0232】

10

20

30

40

50

1 L 四つ口フラスコに、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル [M A 6 - 1] (6 3 . 4 2 g、4 8 7 m m o l)、イソニコチン酸塩酸塩 [M A 6 - 2] (5 0 . 0 0 g、4 0 6 m m o l)、1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミド塩酸塩 (以下、E D C と省略) (9 3 . 4 3 g、4 8 7 m m o l)、4 - ジメチルアミノピリジン (以下、D M A P と省略) (4 . 9 6 g、4 0 . 6 m m o l)、T H F (5 0 0 g) を加え 2 3 で反応を行った。H P L C にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (3 L) に注ぎ、酢酸エチル (1 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を蒸留水 (1 L) で 2 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物 [M A 6] を 8 6 . 3 g 得た (収率 9 3 %)。

10

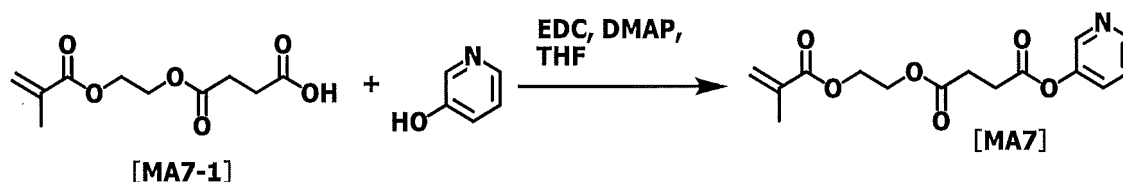
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm): 8.80(2H, dd), 7.85(2H, dd), 6.14-6.12(1H, m), 5.62-5.60(1H, m), 4.63-4.61(2H, m), 4.52-4.50(2H, m), 1.96-1.95(3H, m).

< 合成例 3 >

化合物 [M A 7] の合成

【 0 2 3 3 】

【 化 6 2 】



20

【 0 2 3 4 】

2 0 0 m L 四つ口フラスコに、化合物 [M A 7 - 1] (2 0 . 0 0 g、8 6 . 9 m m o l)、4 - ヒドロキシピリジン (8 . 2 6 g、8 6 . 9 m m o l)、E D C (2 0 . 0 0 g、1 0 4 m m o l)、D M A P (1 . 0 6 g、8 . 7 m m o l)、T H F (8 0 g) を加え 2 3 で反応を行った。H P L C にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (8 0 0 m L) に注ぎ、酢酸エチル (5 0 0 m L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を蒸留水 (3 0 0 m L) で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物 [M A 6] を 2 3 . 1 g 得た (収率 8 7 %)。

30

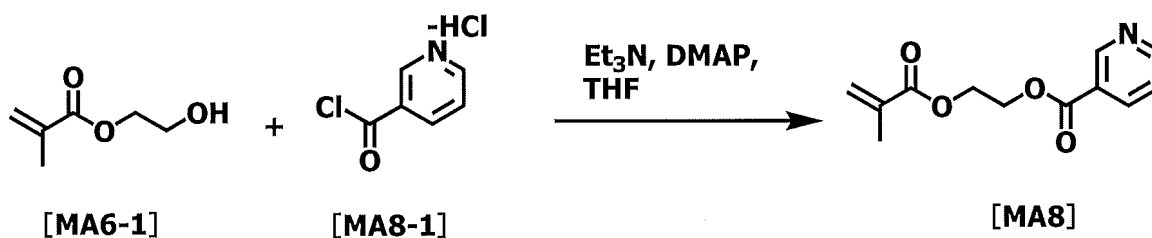
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm): 8.50-8.48(1H, m), 8.44-8.43(1H, m), 7.51-7.48(1H, m), 7.35-7.32(1H, m), 6.18-6.12(1H, m), 5.91-5.58(1H, m), 4.41-4.35(4H, m), 2.95-2.92(2H, m), 2.81-2.78(2H, m), 2.05-1.93(3H, m)

< 合成例 4 >

化合物 [M A 8] の合成

【 0 2 3 5 】

【 化 6 3 】



40

【 0 2 3 6 】

合成例 2 で使用したイソニコチン酸塩酸塩 [M A 6 - 2] をニコチン酸塩酸塩 [M A 8 - 1] に変更した以外は合成例 2 と同様の操作を行い、オイル状化合物として化合物 [M A 8] を 8 0 . 1 3 g 得た (収率 8 6 %)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm): 9.24-9.23(1H, m), 8.80(1H, dd), 8.32-8.29(1H, m),

50

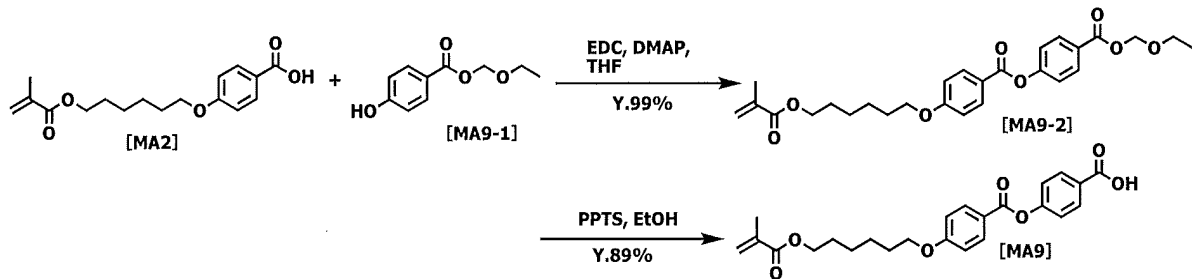
7.43-7.40(1H, m), 6.16-6.14(1H, m), 5.62-5.60(1H, m), 4.64-4.61(2H, m), 4.52-4.51(2H, m), 1.97-1.95(3H, m).

< 合成例 5 >

化合物 [MA9] の合成

【0237】

【化64】



10

【0238】

500 mL 四つ口フラスコに、化合物 [MA2] (20.00 g、65.3 mmol)、化合物 [MA9-1] (14.09 g、71.8 mmol)、EDC (15.02 g、78.4 mmol)、DMAP (0.80 g、6.53 mmol)、THF (200 g) を加え 23 で反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (1.2 L) に注ぎ、酢酸エチル (2 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を蒸留水 (500 mL) で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物 [MA9-2] を得た。

20

【0239】

引き続き、得られた化合物 [MA9-2] にピリジニウム p-トルエンスルホン酸 (PPTS と表記) (1.59 g、6.3 mmol)、エタノール (100 g) を加え、60 で加熱撹拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、析出した固体をろ過、エタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 [MA9] を 19.2 g (収率 69%) 得た。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): 8.22-8.18(2H, m), 8.17-8.14(2H, m), 7.36-7.32(2H, m), 7.00-6.96(2H, m), 6.12-6.11(1H, m), 5.57-5.55(1H, m), 4.20-4.16(2H, m), 4.06(2H, t), 1.96-1.95(3H, m), 1.90-1.46(8H, m).

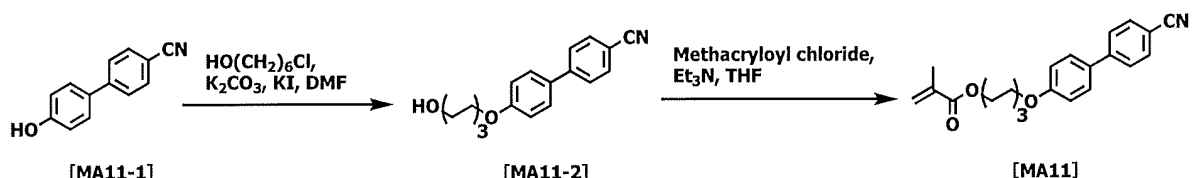
30

< 合成例 6 >

化合物 [MA11] の合成

【0240】

【化65】



40

【0241】

2 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA11-1] (50.00 g、256 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (36.74 g、268 mmol)、炭酸カリウム (106.2 g、768 mmol)、ヨウ化カリウム (21.3 g、128 mmol)、DMF (500 g) を加え 85 で加熱反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (3 L) に注ぎ、ろ過、蒸留水で洗浄し粗物を得た。その後、得られた粗物をメタノールで洗浄し、ろ過、減圧乾燥し化合物 [MA11-2] を 61.9 g 得た (収率 82%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.89-7.84(4H, m), 7.72-7.68(2H, m), 7.07-7.03(2

50

H, m), 4.37(1H, brs), 4.07-4.00(2H, m), 3.42-3.38(2H, m), 1.77-1.29(8H, m).

【0242】

2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA11-2] (61.9 g、210 mol)、トリエチルアミン (25.45 g、252 mol)、THF (520 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (26.3 g、252 mmol) の THF (120 g) 溶液を内温が 10 を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23 にしさらに反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 4 L に注ぎ、析出した固体をろ別した。得られた粗物をメタノールで洗浄後、減圧乾燥を行い化合物 [MA11] を 47.5 g 得た (収率 77%)。

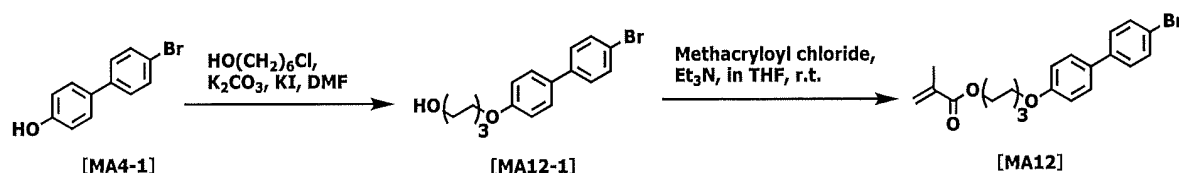
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.89-7.86(2H, m), 7.84-7.82(2H, m), 7.72-7.68(2H, m), 7.07-7.03(2H, m), 6.02-6.01(1H, m), 5.67-5.66(1H, m), 4.11(2H, t), 4.03(2H, t), 1.88-1.87(3H, m), 1.76-1.41(8H, m).

<合成例 7>

化合物 [MA12] の合成

【0243】

【化66】



【0244】

2 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA4-1] (4-プロモ-4'-ヒドロキシビフェニル) (50.00 g、201 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (32.90 g、241 mmol)、炭酸カリウム (83.2、602 mmol)、ヨウ化カリウム (16.7 g、100 mmol)、DMF (500 g) を加え 85 で加熱反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (3 L) に注ぎ、ろ過、蒸留水で洗浄し粗物を得た。その後、得られた粗物をメタノールで洗浄し、ろ過、減圧乾燥し化合物 [MA12-1] の粗物を得た。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.62-7.56(6H, m), 7.02-6.98(2H, m), 4.00(2H, t), 3.44(2H, t), 1.76-1.26(8H, m).

【0245】

2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA12-1] (70.10 g、201 mol)、トリエチルアミン (28.43 g、281 mol)、THF (950 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (29.37 g、281 mmol) の THF (100 g) 溶液を内温が 10 を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 23 にしさらに反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 5 L に注いだ。そこに酢酸エチル (2 L) を加え、分液操作にて水層を除去した後、有機層を飽和食塩水 (500 g) で 3 回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、粗物を得た。得られた粗物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥することで、化合物 [MA12] を 68.4 g 得た (収率 82%)。

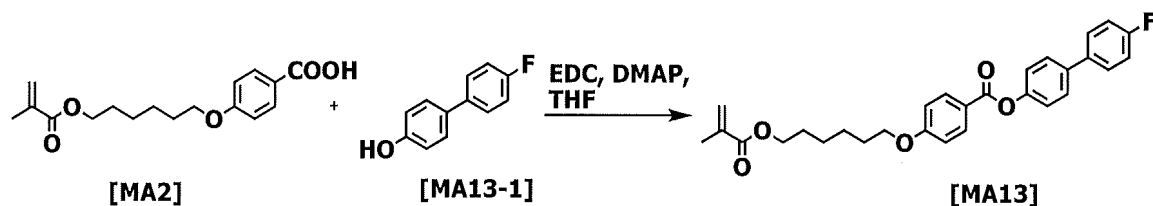
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.61-7.56(6H, m), 7.02-6.99(2H, m), 6.02-6.01(1H, m), 5.67-5.62(1H, m), 4.09(2H, t), 4.00(2H, t), 1.99-1.85(3H, m), 1.77-1.32(8H, m).

<合成例 8>

化合物 [MA13] の合成

【0246】

【化67】



【0247】

500 mL 四つ口フラスコに [MA2] (38.6 g、126 mmol)、4-フルオロ-4'-ヒドロキシビフェニル [MA13-1] (25 g、136 mmol)、EDC (31 g、151 mmol)、DMAP (630 mg、6.3 mmol) を THF (200 g) 中に溶解し、室温にて攪拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 3 L に反応溶液を注いだ。析出した固体を濾別し、得られた固体を IPA (300 g) とメタノール (300 g) で洗浄し、固体を乾燥させることで化合物 [MA13] を 50 g 得た (収率 83%)。

10

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.08 (2H, d), 7.74 (4H, m), 7.37-7.29 (4H, m), 7.12 (2H, d), 6.03-6.02 (1H, m), 5.68-5.66 (1H, m), 4.11 (2H, t), 4.09 (2H, t), 1.88 (3H, s), 1.79-1.73 (2H, m), 1.69-1.62 (2H, m), 1.49-1.40 (4H, m)

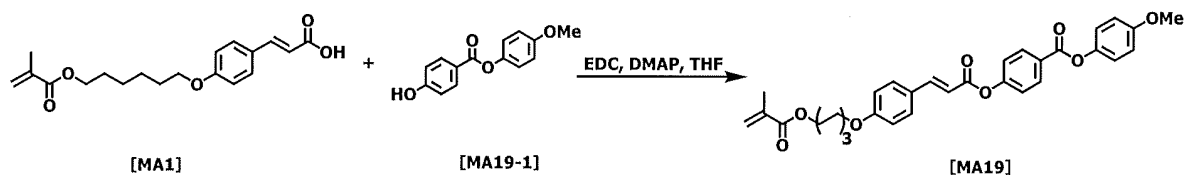
< 合成例 9 >

化合物 [MA19] の合成

20

【0248】

【化68】



【0249】

500 mL 四つ口フラスコに [MA1] (30.00 g、98 mmol)、化合物 [MA19-1] (23.91 g、98 mmol)、EDC (20.65 g、108 mmol)、DMAP (1.2 g、9.8 mmol)、THF (300 g) を加え、23 で反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、蒸留水 1.5 L に反応溶液を注ぎ、析出した固体をろ過した。次に、得られた固体を IPA (400 g) に懸濁させ、40 で加熱攪拌を行った後、反応溶液を室温まで冷却し、減圧乾燥することで、化合物 [MA19] を 41 g 得た (収率 75%)。

30

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.21-8.18 (2H, m), 7.87 (1H, d), 7.77 (1H, d), 7.46-7.43 (2H, m), 7.23-7.20 (2H, m), 7.03-7.00 (4H, m), 6.74 (1H, m), 6.02-6.01 (1H, m), 5.68-5.66 (1H, m), 4.11 (2H, t), 4.06 (2H, t), 4.03 (3H, s), 1.88-1.87 (3H, m), 1.76-1.40 (8H, m).

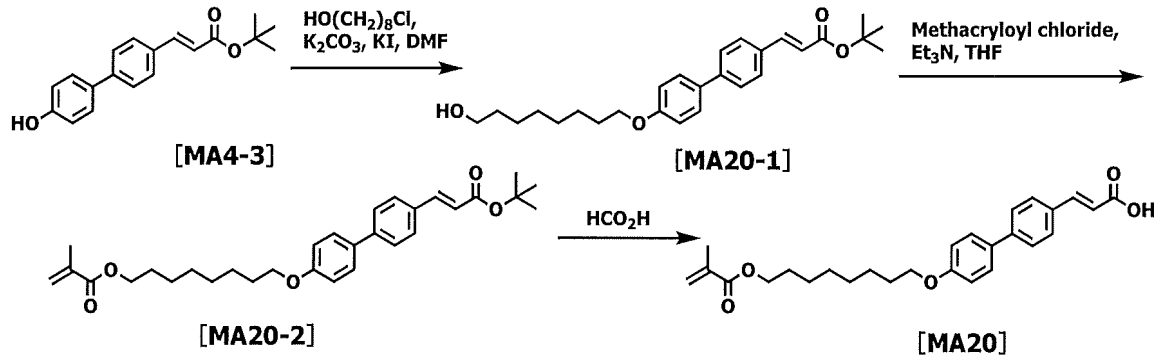
< 合成例 10 >

化合物 [MA20] の合成

40

【0250】

【化69】



10

【0251】

化合物 [MA4] の中間体である化合物 [MA4-4] を合成する際に使用した 6-クロロ-1-ヘキサノールを 8-クロロ-1-オクタノールに変更した以外は合成例 1 と同様の操作を行い、化合物 [MA20] を 40.82 g 得た。

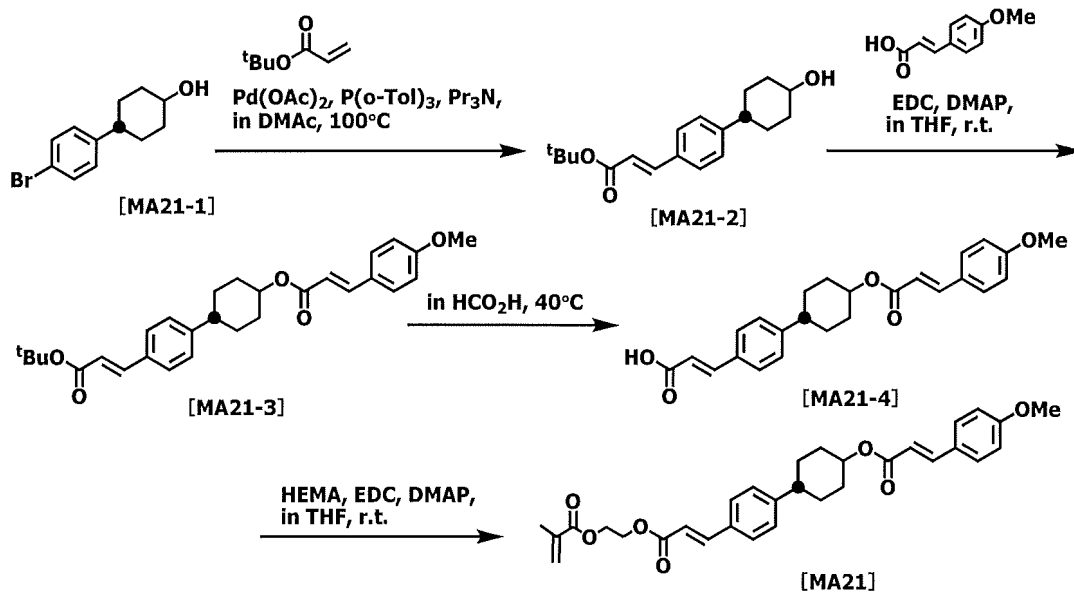
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm): 7.70-7.56 (7H, m), 6.97 (2H, d), 6.51 (1H, d), 5.98 (1H, s), 5.62 (1H, s), 4.04 (2H, t), 3.94 (2H, t), 1.83 (3H, s), 1.70-1.10 (12H).

< 合成例 11 >

化合物 [MA21] の合成

【0252】

【化70】



30

【0253】

2 L 四つ口フラスコに、4-ブロモフェニル-4'-trans-ヒドロキシシクロヘキサノン [MA21-1] (500 g, 2.21 mol)、アクリル酸 tert-ブチル [MA4-2] (598 g, 4.66 mol)、酢酸パラジウム (9.92 g, 44 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (26.91 g, 88 mmol)、トリプロピルアミン (950 g, 6.63 mol)、DMAc (2500 g) を加え、100 で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、1 M 塩酸水溶液 6 L に注いだ。そこに、酢酸エチル (3 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を 10% 塩酸水溶液 1 L で 2 回、飽和食塩水 1 L で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留することで、化合物 [MA21-2] を 561.9 g 得た (収率 84%)。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , ppm): 7.56 (1H, d), 7.45-7.43 (2H, m), 7.22-7.19 (2H, m), 6.32 (1H, d), 3.78-3.65 (1H, m), 2.58-2.44 (1H, m), 2.13-2.09 (2H, m), 1.96-1.91 (2H,

50

m), 1.60-1.41(13H, m).

【0254】

2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA21-2] (100 g、331 mmol)、tert-4-メトキシ-桂皮酸 (58.92 g、331 mol)、EDC (76.07 g、397 mol)、DMAP (4.04 g、33 mmol)、THF (885 g) を加え、23 で攪拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 8 L に注ぎ、析出した固体をろ過、蒸留水で洗浄し、粗物を得た。次に粗物をメタノール (3 L) に懸濁させ、しばらく攪拌した後、再度ろ過、減圧乾燥することで化合物 [MA21-3] を 82.17 g 得た (収率 54%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):7.64(1H, d), 7.56(1H, d), 7.51-7.48(2H, m), 7.46-7.44(2H, m), 7.23-7.21(2H, m), 6.92-6.90(2H, m), 6.34(1H, d), 6.30(1H, d), 4.95-4.89(1H, m), 3.84(3H, s), 2.59-2.54(1H, m), 2.20-2.18(2H, m), 2.00-1.97(2H, m), 1.69-1.37(13H, m).

(9H, m), 6.87-6.85(2H, m), 1.44(9H, s).

【0255】

2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA21-3] (82.17 g、178 mmol)、ギ酸 (410 g) を加え、40 で加熱攪拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、蒸留水 3 L に反応溶液を注いだ。析出した固体をろ別後、酢酸エチルで洗浄し、減圧乾燥することで化合物 [MA21-4] を 54.4 g 得た (収率 75%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):7.70-7.68(2H, m), 7.62(1H, d), 7.60(2H, s), 7.56(2H, d), 7.31(2H, d), 7.00-6.97(2H, m), 6.50(1H, d), 6.46(1H, d), 4.91-4.82(1H, m), 3.80(3H, s), 2.62-2.48(1H, m), 2.10-2.07(2H, m), 1.87-1.84(2H, m), 1.65-1.48(4H, m).

【0256】

1 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA21-5] (30.00 g、73.8 mmol)、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル [MA6-1] (10.57 g、81.2 mmol)、EDC (17.0 g、88.6 mmol)、DMAP (0.90 g、7.38 mmol)、THF (450 g) を加え、23 で攪拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、蒸留水 2 L に反応溶液を注ぎ、酢酸エチル (600 g) で抽出を行った。有機層を蒸留水 (500 g) で 2 回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水、ろ過、溶媒留去し化合物 [MA21] を 32.8 g 得た (収率 86%)。

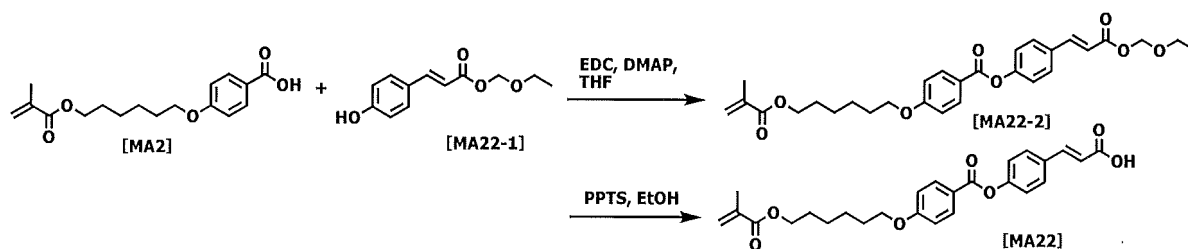
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):7.70-7.68(2H, m), 7.7.67(2H, s), 7.65-7.63(1H, m), 7.60(1H, d), 7.32(2H, d), 7.00-6.97(2H, m), 6.62(1H, d), 6.50(1H, d), 6.05-6.04(1H, m), 5.71-5.70(1H, m), 4.87-4.81(1H, m), 4.43-4.36(4H, m), 3.80(3H, s), 2.62-2.58(1H, m), 2.10-2.06(2H, m), 1.89-1.88(5H, m), 1.66-1.48(4H, m).

<合成例 12>

化合物 [MA22] の合成

【0257】

【化71】



【0258】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA2] (50.00 g、163 mmol)、化合物 [MA22-1] (39.90 g、180 mmol)、EDC (37.54 g、196 m

10

20

30

40

50

mol)、DMAP(1.99g、16.3mmol)、THF(500g)を加え23で反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水(3L)に注ぎ、酢酸エチル(1L)を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を蒸留水(1L)で3回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物[MA22-2]を74.95g得た(収率90%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):8.13(2H, d), 7.74(1H, d), 7.60(2H, d), 7.25(2H, d), 7.00-6.96(2H, m), 6.43(2H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.96-5.54(1H, m), 5.44(2H, s), 4.17(2H, t), 4.06(2H, t), 3.79-3.73(2H, m), 1.95-1.94(3H, m), 1.85-1.43(8H, m), 1.25(3H, t).

【0259】

上記で得られた化合物[MA22-2](74.95g、147mmol)にPPTS(3.69g、14.7mmol)、エタノール(480g)を加え、60で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、析出した固体をろ過、エタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物[MA22]を44.9g(収率68%)得た。

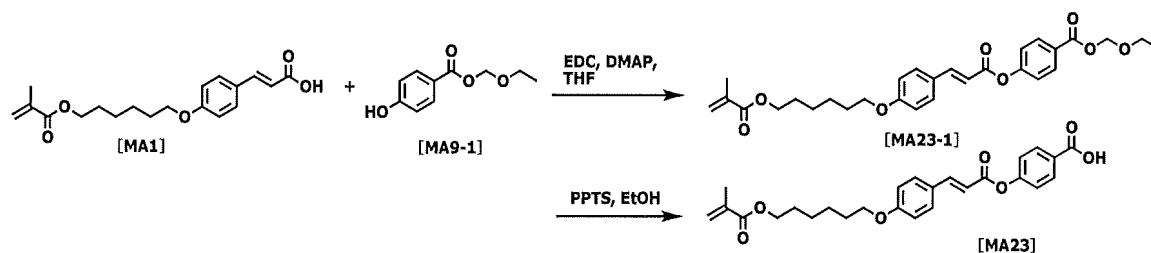
¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):8.14(2H, d), 7.79(1H, d), 7.61(2H, d), 7.26(2H, d), 6.97(2H, d), 6.43(1H, d), 6.11-6.09(1H, m), 5.56-5.55(1H, m), 4.16(2H, t), 4.06(2H, t), 1.95(3H, s), 1.88-1.43(8H, m).

<合成例13>

化合物[MA23]の合成

【0260】

【化72】



【0261】

1L四つ口フラスコに、化合物[MA1](50.00g、150mmol)、化合物[MA9-1](32.46g、166mmol)、EDC(34.6g、181mmol)、DMAP(1.84g、15.0mmol)、THF(500g)を加え23で反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水(3L)に注ぎ、酢酸エチル(1L)を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を蒸留水(1L)で3回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物[MA23-1]を76.5g得た(収率99%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):8.14(2H, d), 7.84(1H, d), 7.55-7.53(2H, m), 7.28-7.26(2H, m), 6.95-6.92(2H, m), 6.48(1H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.55(3H, m), 4.18-4.10(2H, m), 4.01(2H, t), 3.82-3.74(2H, m), 1.95(3H, s), 1.86-1.43(8H, m), 1.26(3H, t).

【0262】

上記で得られた化合物[MA23-1](76.5g、150mmol)にPPTS(3.77g、15.0mmol)、エタノール(540g)を加え、60で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、析出した固体をろ過、エタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物[MA23]を16.9g(収率48%)得た。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):8.18(2H, d), 7.84(1H, d), 7.54(2H, d), 7.29(2H,

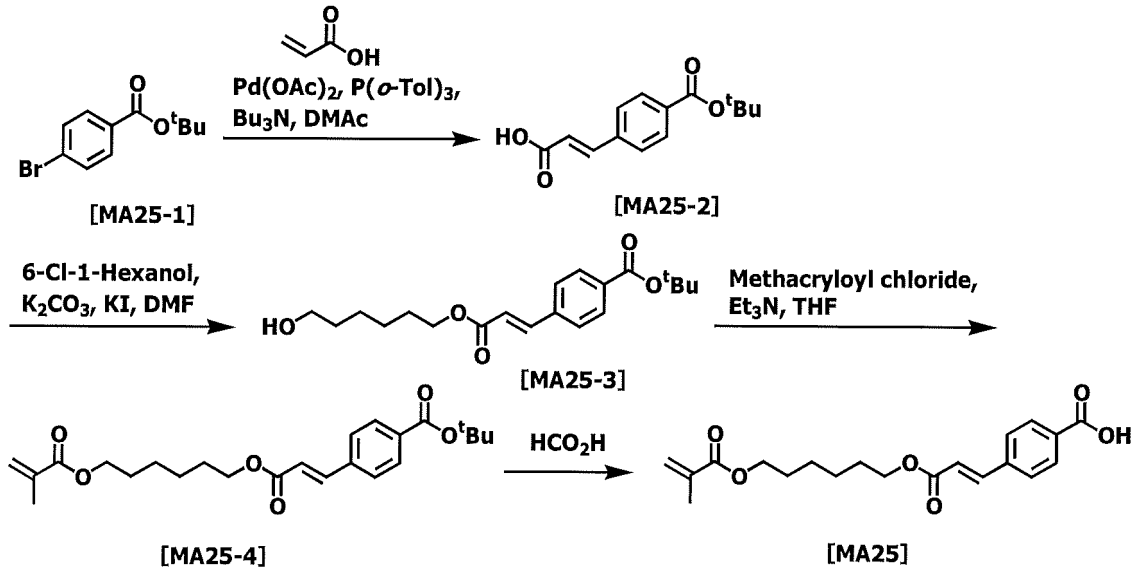
d), 6.93(2H, d), 6.49(1H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.55(1H, m), 4.17(2H, t), 4.01(2H, t), 1.95-1.94(3H, m), 1.88-1.43(8H, m).

< 合成例 14 >

化合物 [MA25] の合成

【0263】

【化73】



【0264】

2 L 四つ口フラスコに、4 - プロモ安息香酸 tert-ブチル [MA25-1] (126.0 g、488 mmol)、アクリル酸 (73.86 g、1.03 mol)、酢酸パラジウム (2.19 g、9.77 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (5.94 g、19.53 mmol)、トリブチルアミン (271.5 g、1.46 mol)、DMAc (630 g) を加え、100 で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、1 M 塩酸水溶液 4 L に注いだ。析出した固体をろ過し、蒸留水、メタノールで順次洗浄し、酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することで、化合物 [MA25-2] を 116.1 g 得た (収率 96%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):10.01(1H, s), 12.49(1H, brs), 7.92-7.90(2H, m), 7.82-7.80(2H, m), 7.63(1H, d), 6.65(1H, d), 1.55(9H, s).

【0265】

メカニカルスターラー、撹拌羽を備え付けた 2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA25-2] (50.00 g、201 mmol)、6 - クロロ - 1 - ヘキサノール (30.27 g、222 mmol)、炭酸カリウム (30.63 g、222 mmol)、ヨウ化カリウム (3.34 g、20.14 mmol)、DMF (250 g) を加え、80 で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 1.5 L に注ぎ、酢酸エチル (500 mL) で 2 回洗浄を行った。有機層をあわせた後、5% 水酸化カリウム水溶液 (300 g)、飽和食塩水 (300 g) で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥させ、ろ過後、溶媒を留去し化合物 [MA25-3] を 62.5 g 得た (収率 89%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):7.92-7.90(2H, m), 7.86-7.84(2H, d), 7.68(1H, d), 6.76(1H, d), 4.16(2H, t), 3.39(2H, t), 1.65-1.28(15H, d).

【0266】

2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA25-3] (62.5 g、179 mmol)、トリエチルアミン (21.78 g、215 mmol)、THF (400 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (20.63 g、197 mmol) の THF (100 g) 溶液を内温が 10 を超えないように注意しながら滴下した。滴

下終了後、反応溶液を23 にしさらに反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水4Lに注ぎ、酢酸エチル1Lを加え、分液操作にて水層を除去した。その後、5%水酸化カリウム水溶液、1M塩酸水溶液、飽和食塩水で順次有機層を洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去し化合物[MA25-4]を65.19g得た(収率87%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.92-7.90(2H, m), 7.87-7.84(2H, m), 7.68(2H, d), 6.75(1H, d), 6.02-6.01(1H, m), 5.67-5.65(1H, m), 4.16(2H, t), 4.06-4.00(2H, m), 1.88-1.87(3H, m), 1.66-1.36(15H, m).

【0267】

2L四つ口フラスコに上記で得た化合物[MA25-4](65.19g、157mmol)、ギ酸(325g)を加え、40 で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水2Lに注ぎろ過した。得られた固体をメタノールで洗浄し、固体を乾燥させることで化合物[MA25]を26.8g得た(収率48%)。

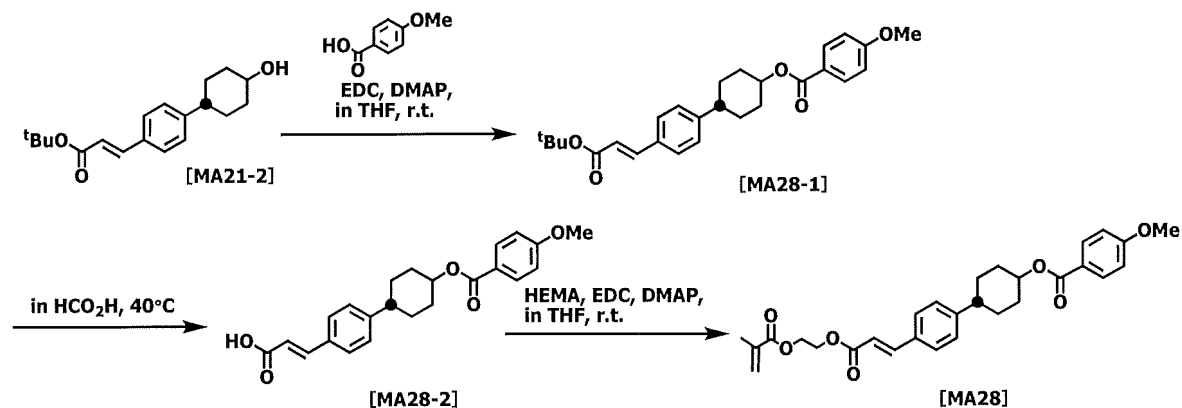
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 13.1(1H, brs), 7.97-7.95(2H, m), 7.86-7.84(2H, m), 7.69(1H, d), 6.75(1H, d), 6.02-6.01(1H, m), 5.68-5.65(1H, m), 4.16-4.03(4H, m), 1.88-1.87(3H, m), 1.68-1.32(8H, m).

<合成例15>

化合物[MA28]の合成

【0268】

【化74】



【0269】

上記合成例11で合成した化合物[MA21-2](50.00g、165mmol)、4-メトキシ安息香酸(25.16g、165mol)、EDC(38.0g、198mol)、DMAP(2.02g、16.5mmol)、THF(380g)を加え、23 で撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水2.5Lに注ぎ、酢酸エチルを加え有機層を分液操作にて分取した。得られた有機層を蒸留水(1L)で3回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、オイル状化合物として、化合物[MA28-1]を65.5g得た(収率91%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): 8.10(2H, d), 7.56(1H, d), 7.45-7.43(2H, d), 7.22-7.19(2H, m), 7.00-6.97(2H, m), 6.33(1H, d), 3.90(3H, s), 3.73-3.66(1H, m), 2.58-2.42(1H, m), 2.12-1.43(17H, m).

【0270】

2L四つ口フラスコに上記で得た化合物[MA28-1](65.5g、150mmol)、ギ酸(650g)を加え、40 で加熱撹拌を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、蒸留水4Lに反応溶液を注いだ。析出した固体をろ別後、酢酸エチルで洗浄し、減圧乾燥することで化合物[MA28-2]を29.9g得た(収率52%)。

10

20

30

40

50

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm):7.94-7.88(2H, m), 7.62-7.54(3H, m), 7.33-7.79(2H, m), 7.07-7.01(2H, m), 6.48(1H, d), 4.95-4.92(1H, m), 4.84-4.77(1H, m), 3.83(3H, s), 2.65-1.48(8H).

【0271】

1 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA28-2] (29.9 g、78.6 mmol)、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (12.27 g、94.3 mmol)、EDC (21.1 g、110 mmol)、DMAc (0.96 g、7.86 mmol)、THF (450 g) を加え、23 で攪拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、蒸留水 2.7 L に反応溶液を注ぎ、酢酸エチル (600 g) で抽出を行った。有機層を蒸留水 (500 g) で 2 回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで脱水、ろ過、溶媒留去し化合物 [MA28] を 23.6 g 得た (収率 56%)。

10

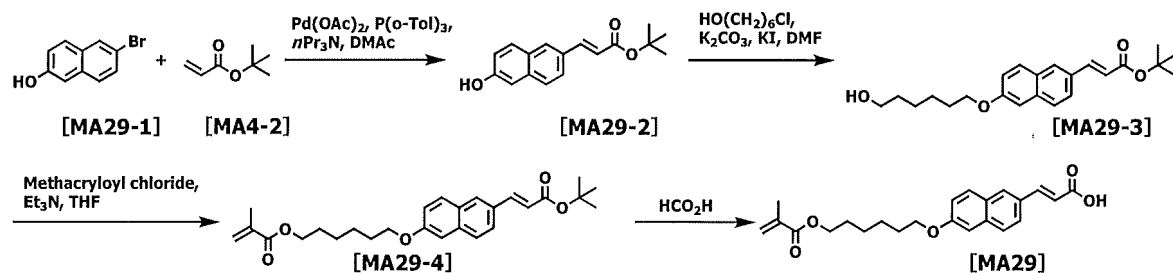
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm):8.08-8.02(2H, m), 7.68(1H, d), 7.48-7.46(2H, m), 7.24-7.22(2H, m), 6.92(2H, d), 6.42(1H, d), 6.16(1H, s), 5.61-5.60(1H, m), 5.12-4.93(2H, m), 4.47-4.22(4H, m), 3.86(3H, s), 2.60-1.43(11H).

< 合成例 16 >

化合物 [MA29] の合成

【0272】

【化75】



20

【0273】

2 L 四つ口フラスコに、6-ブロモ-2-ナフトール [MA29-1] (150 g、672 mmol)、アクリル酸 tert-ブチル [MA4-2] (103.4 g、807 mmol)、酢酸パラジウム (3.02 g、13.5 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (8.19 g、26.9 mmol)、トリプロピルアミン (289.0 g、2.02 mol)、DMAc (700 g) を加え、100 で加熱攪拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、1 M 塩酸水溶液 3 L に注いだ。そこに、酢酸エチル (2 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を 10% 塩酸水溶液 1 L で 2 回、飽和食塩水 1 L で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、化合物 [MA29-2] を 181 g 得た (収率 99%)。

30

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

【0274】

40

メカニカルスターラー、攪拌羽を備え付けた 2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA29-2] (181 g、672 mmol)、6-クロロ-1-ヘキサノール (110.2 g、806 mmol)、炭酸カリウム (111.5 g、806 mmol)、ヨウ化カリウム (1.12 g、6.7 mmol)、DMF (900 g) を加え、80 で加熱攪拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 2 L に注ぎ、酢酸エチル (2 L) を加え、分液操作により水層を除去した。その後、有機層を飽和食塩水 (1 L) で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥させ、ろ過後、溶媒を留去し粗物を得た。得られた粗物を酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒で再結晶し、化合物 [MA29-3] を 185 g 得た (収率 74%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm):8.06(1H, s), 7.80(1H, d), 7.77-7.76(2H, m), 7.6

50

2(1H, d), 7.34(1H, d), 7.15(1H, dd), 6.53(1H, d), 4.34(1H, t), 4.05(2H, t), 3.39-3.33(2H, m), 1.73(2H, t), 1.46-1.31(15H, m).

【 0 2 7 5 】

3 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [M A 2 9 - 3] (1 3 0 . 5 g、3 5 2 m m o l)、トリエチルアミン (4 2 . 7 6 g、4 2 3 m m o l)、THF (9 5 0 g) を加え、反応溶液を冷却した。そこへ、メタクリル酸クロリド (4 4 . 2 g、4 2 3 m m o l) の THF (1 0 0 g) 溶液を内温が 1 0 を超えないように注意しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を 2 3 にしさらに反応を行った。H P L C にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 6 L に注ぎ、酢酸エチル 2 L を加え、分液操作にて水層を除去した。その後、5 % 水酸化カリウム水溶液、1 M 塩酸水溶液、飽和食塩水で順次有機層を洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターで溶媒留去し化合物 [M A 2 9 - 4] を 1 4 0 . 9 g 得た (収率 9 2 %)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.09(1H, s), 7.83(1H, d), 7.80-7.79(2H, m), 7.66(1H, d), 7.33(1H, d), 7.18(1H, dd), 6.57(1H, d), 6.02-6.01(1H, m), 5.66-5.65(1H, m), 4.12-4.06(4H, m), 1.88-1.87(3H, m), 1.84-1.42(15H, m).

【 0 2 7 6 】

3 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [M A 2 9 - 4] (1 4 0 . 9 g、3 2 1 m m o l)、ギ酸 (7 0 0 g) を加え、4 0 で加熱撹拌を行った。H P L C にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 4 . 5 L に注ぎろ過した。得られた固体を I P A /ヘキサン混合溶媒で洗浄し、固体を乾燥させることで化合物 [M A 2 9] を 9 5 . 9 g 得た (収率 7 8 %)。

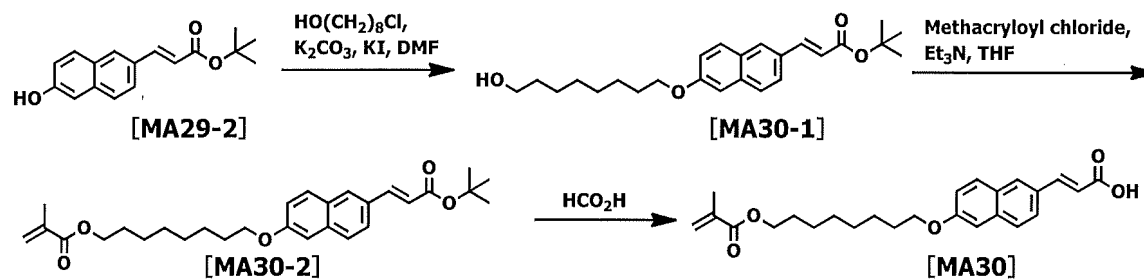
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm): 12.4(1H, brs), 8.10(1H, s), 7.84(1H, d), 7.81-7.80(2H, m), 7.70(1H, d), 7.35(1H, d), 7.19(1H, dd), 6.59(1H, d), 6.03-6.02(1H, m), 5.67-5.65(1H, m), 4.13-4.07(4H, m), 1.88-1.87(3H, m), 1.83-1.41(8H, m).

< 合成例 1 7 >

化合物 [M A 3 0] の合成

【 0 2 7 7 】

【 化 7 6 】



【 0 2 7 8 】

合成例 1 6 において、化合物 [M A 2 9 - 3] を合成する際に使用した 6 - クロロ - 1 - ヘキサノールを 8 - クロロ - 1 - オクタノールに変更した以外、合成例 1 6 と同様の操作を行い、化合物 [M A 3 0] を 1 7 1 g 得た。

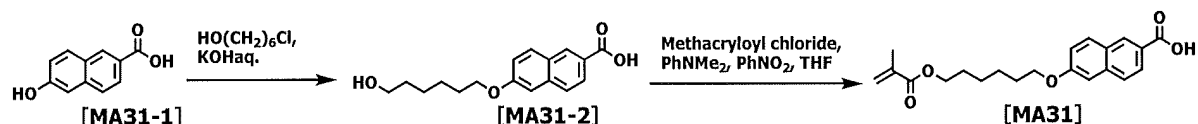
¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): 12.4(1H, brs), 7.94-7.88(2H, m), 7.77-7.71(2H, m), 7.70-7.63(1H, m), 7.17(1H, dd), 7.12-7.11(1H, m), 6.51(1H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.55-5.54(1H, m), 4.17-4.06(4H, m), 1.95-1.94(3H, m), 1.87-1.40(12H, m).

< 合成例 1 8 >

化合物 [M A 3 1] の合成

【 0 2 7 9 】

【化77】



【0280】

2 L 四つ口フラスコに、6 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸 [MA31-1] (300 g、1.59 mol)、水酸化カリウム (205 g、3.66 mol)、蒸留水 (1200 g) を加え、100 で加熱撹拌を行った。そこに、6 - クロロ - 1 - ヘキサノール (261 g、1.91 mol) を滴下した。滴下終了後、HPLCにて反応追跡を行
10

い、反応終了を確認後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、氷水 (3 L) に反応溶液を注ぎ、35% 塩酸を加え中和を行った。その後、析出した固体をろ過、蒸留水で洗浄後、固体を減圧乾燥することで、化合物 [MA31-2] を 275 g 得た (収率 60%)。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.53-8.52(1H, m), 8.06-7.87(3H, m), 7.40(1H, d), 7.27-7.23(1H, m), 4.32(1H, t), 4.12(2H, m), 3.44-3.33(2H, m), 1.82-1.76(2H, m), 1.51-1.3(6H).

【0281】

2 L 四つ口フラスコに上記で得た化合物 [MA31-2] (50.00 g、173 mmol)、ジメチルアミノフェノール (46.23 g、382 mmol)、ニトロベンゼン (2.13 g、17.3 mmol)、THF (500 g) を加え窒素置換した後、加熱還
20

流下で撹拌を行った。そこへ、メタクリル酸クロリド (38.1 g、361 mmol) の THF (100 g) 溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を室温まで冷却した。その後、1 M 塩酸水溶液 3 L に反応溶液を注ぎ、析出した固体をろ過し粗物を得た。次に、得られた粗物をエタノール/ヘキサン混合溶媒、ついでアセトンで洗浄した後、減圧乾燥することで、化合物 [MA31] を
38.4 g 得た (収率 62%)。

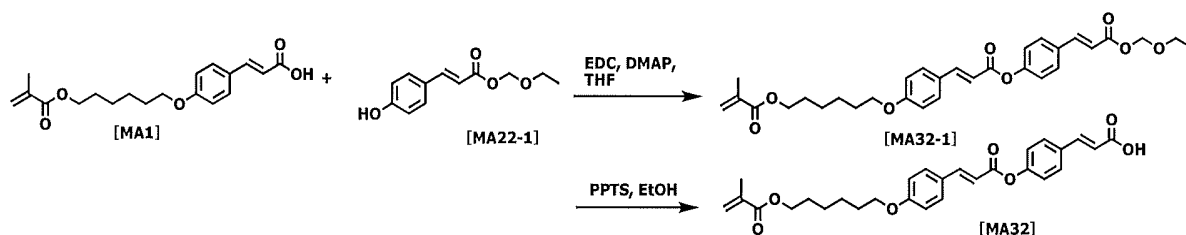
¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.63(1H, s), 8.08(1H, dd), 7.87(1H, d), 7.76(1H, d), 7.22-7.19(1H, m), 7.16-7.15(1H, m), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.54(1H, m), 4.20-4.10(4H, m), 1.97-1.95(3H, m), 1.92-1.85(2H, m), 1.78-1.71(2H, m), 1.60-1.47(4H, m).

< 合成例 19 >

化合物 [MA32] の合成

【0282】

【化78】



【0283】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA1] (50.00 g、150 mmol)、化合物 [MA22-1] (37.10 g、165 mmol)、EDC (34.6 g、181 mmol)、DMAP (1.89 g、15.0 mmol)、THF (500 g) を加え 23
で反応を行った。HPLCにて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (3 L) に注ぎ、析出した固体をろ過、蒸留水、メタノールで順次洗浄し、得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 [MA32-1] を 79.8 g 得た (収率 99%)。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): 7.83(1H, d), 7.73(1H, d), 7.60-7.57(2H, m), 7.56-7.53(2H, m), 7.23-7.21(2H, m), 6.94-6.92(2H, m), 6.48(1H, d), 6.42(1H, d), 6.11-
50

6.10(1H, m), 5.57-5.55(1H, m), 5.43(2H, s), 4.17(2H, t), 4.01(2H, t), 3.76(2H, q), 1.95(3H, s), 1.85-1.43(6H, m), 1.26(3H, t).

【0284】

上記で得られた化合物 [MA32-1] (79.8 g, 150 mmol) に PPTS (3.78 g, 15.0 mmol)、エタノール (565 g) を加え、60 で加熱撹拌を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、析出した固体をろ過、エタノールで洗浄した。得られた固体を減圧乾燥することで、化合物 [MA32] を 63.0 g (収率 88%) 得た。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):7.83(1H, d), 7.78(1H, d), 7.62-7.59(2H, m), 7.55-7.53(2H, m), 7.24-7.22(2H, m), 6.94-6.91(2H, m), 6.48(1H, d), 6.43(1H, d), 6.11-6.10(1H, m), 5.56-5.55(1H, m), 4.18(2H, t), 4.01(2H, t), 1.95-1.94(3H, m), 1.85-1.45(6H, m).

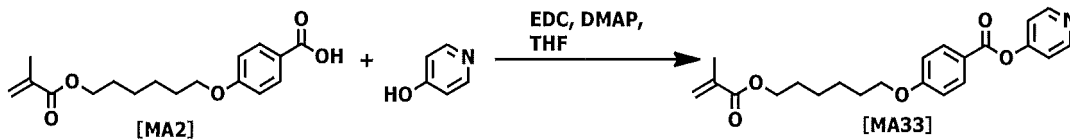
10

<合成例 20>

化合物 [MA33] の合成

【0285】

【化79】



20

【0286】

500 mL 四つ口フラスコに、化合物 [MA2] (20.00 g, 65.3 mmol)、4-ヒドロキシピリジン (6.83 g, 71.8 mmol)、EDC (15.02 g, 78.4 mmol)、DMAP (0.80 g, 6.53 mmol)、THF (200 g) を加え 23 で反応を行った。HPLC にて反応追跡を行い、反応終了を確認後、反応溶液を蒸留水 (1.2 L) に注ぎ、酢酸エチル (1 L) を加え、分液操作にて水層を除去した。有機層を蒸留水 (500 mL) で 3 回洗浄した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去することで、化合物 [MA33] を 24.31 g 得た (収率 97%)。

30

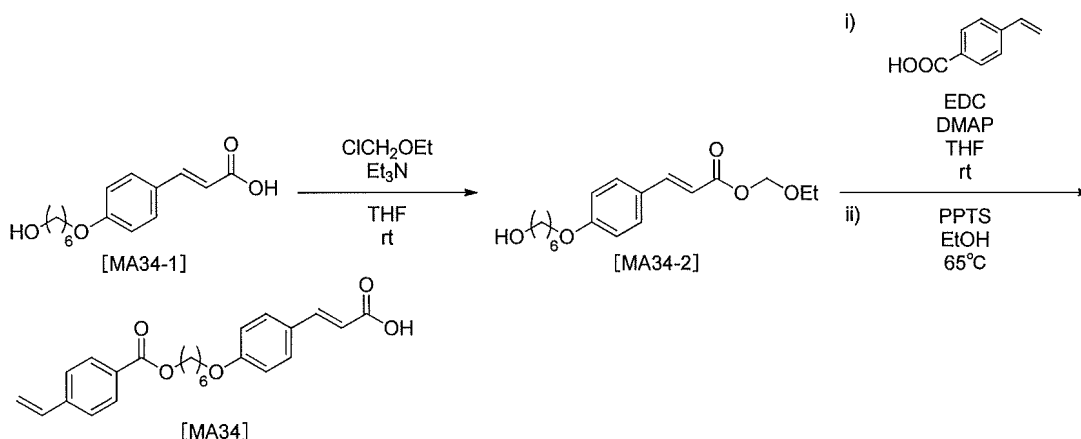
¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm):8.66(2H, d), 8.15-8.11(2H, m), 7.24-7.23(2H, m), 7.00-6.96(2H, m), 6.10-6.11(1H, m), 5.57-5.56(1H, m), 4.19-4.16(2H, m), 4.06(2H, t), 1.96-1.95(3H, m), 1.90-1.46(8H, m).

<合成例 21>

化合物 [MA34] の合成

【0287】

【化80】



40

【0288】

50

2 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA34-1] (264 g、1.0 mol)、トリエチルアミン (111 g、1.1 mol)、THF (1300 g) を加え、反応溶液を 0 に冷却した。そこへ、クロロメチルエチルエーテル (103 g、1.1 mol) を適下し、その後、25 で攪拌した。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (2 L) に注ぎ、蒸留水 (1 L) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた粗物をヘキサン (1 L) にてリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA34-2] を 212 g 得た (収率 65%)。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 7.64-7.70 (3H, m), 6.95-6.99 (2H, d), 6.48-6.52 (1H, d), 5.34 (2H, s), 4.34-4.37 (1H, t), 3.99-4.03 (2H, t), 3.64-3.69 (2H, t), 3.37-3.41 (2H, m), 1.68-1.73 (2H, m), 1.31-1.45 (6H, m), 1.11-1.17 (3H, t).

10

【0289】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA34-2] (54.5 g、0.17 mol)、4-ビニル安息香酸 (25.0 g、0.17 mol)、EDC (48.7 g、0.25 mol)、DMA P (2.1 g、17 mmol)、THF (250 g) を加え、25 で攪拌を行なった。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (250 mL) に注ぎ、飽和食塩水 (200 mL) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた残渣にピリジニウム p-トルエンスルホン酸 (PPTS と表記) (4.3 g、34 mmol)、エタノール (375 g) を加え、65 で加熱攪拌を行った。反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、析出した固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄した。得られた粗物を酢酸エチル/ヘキサン = 1/1 溶液 (250 g) でリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA34] を 46.6 g 得た (収率 70%)。

20

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 12.23 (1H, s), 7.92-7.94 (2H, d), 7.52-7.61 (5H, m), 6.94-6.96 (2H, m), 6.78-6.85 (1H, m), 6.35-6.39 (1H, d), 5.97-6.01 (1H, d), 5.42-5.44 (1H, d), 4.26-4.30 (2H, m), 3.98-4.02 (2H, m), 1.72-1.75 (4H, m), 1.46-1.48 (4H, m).

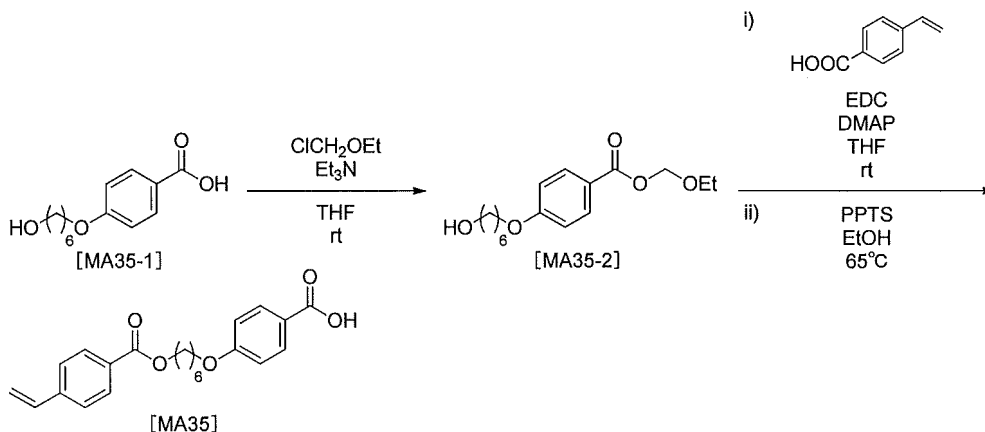
< 合成例 22 >

化合物 [MA35] の合成

【0290】

【化81】

30



40

【0291】

3 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA35-1] (402 g、1.7 mol)、トリエチルアミン (188 g、1.9 mol)、THF (2000 g) を加え、反応溶液を 0 に冷却した。そこへ、クロロメチルエチルエーテル (176 g、1.9 mol) を適下し、その後、25 で攪拌した。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (1 L) に注ぎ、飽和食塩水 (500 mL) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた粗物をイソプロピルアルコール/ヘキサン = 1/2 (300 g) にてリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA35] を 50

50

- 2] を 505 g 得た (収率 99%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):7.92-7.94(2H, d), 7.03-7.06(2H, d), 5.45(2H, s), 4.37(1H, s), 4.01-4.07(2H, t), 3.69-3.74(2H, t), 3.41-3.52(2H, m), 1.70-1.75(2H, m), 1.32-1.46(6H, m), 1.14-1.20(3H, t)。

【0292】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA35-2] (45.6 g、0.15 mol)、4-ビニル安息香酸 (29.6 g、0.20 mol)、EDC (50.3 g、0.26 mol)、DMAP (2.9 g、24 mmol)、THF (250 g) を加え、25 で攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (250 mL) に注ぎ、飽和食塩水 (200 mL) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた残渣にピリジニウム p-トルエンスルホン酸 (PPTS と表記) (3.9 g、16 mmol)、エタノール (350 g) を加え、65 で加熱攪拌を行った。反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、析出した固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄した。得られた粗物を酢酸エチル (300 g) でリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA35] を 24.5 g 得た (収率 43%)。

10

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):12.66(1H, s), 7.86-7.94(4H, m), 7.59-7.61(2H, d), 6.98-7.00(2H, d), 6.78-6.85(1H, m), 5.97-6.01(1H, d), 5.42-5.45(1H, d), 4.26-4.29(2H, m), 4.03-4.06(2H, m), 1.74-1.76(4H, m), 1.48-1.50(4H, m)。

【0293】

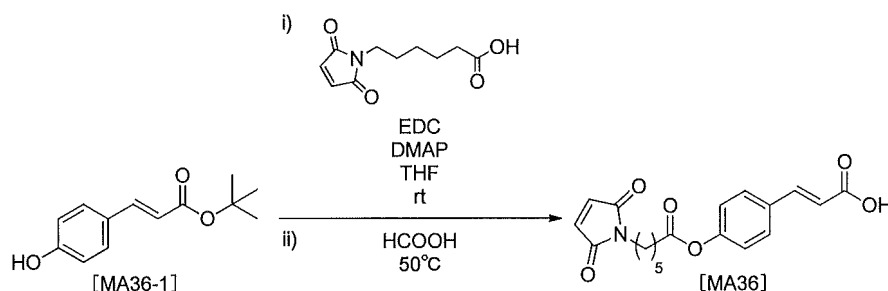
<合成例 23>

化合物 [MA36] の合成

20

【0294】

【化82】



30

【0295】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA36-1] (52.0 g、0.24 mol)、6-マレイミドヘキサノ酸 (50.0 g、0.24 mol)、EDC (67.9 g、0.35 mol)、DMAP (2.9 g、24 mmol)、THF (250 g) を加え、25 で攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (2 L) に注ぎ、飽和食塩水 (200 mL) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた残渣にギ酸 (280 g) を加え、50 で加熱攪拌を行った。反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、その後、反応溶液を蒸留水 (1.5 L) に注ぎ析出した固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄した。得られた粗物を酢酸エチル (90 g) でリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA36] を 24.5 g 得た (収率 43%)。

40

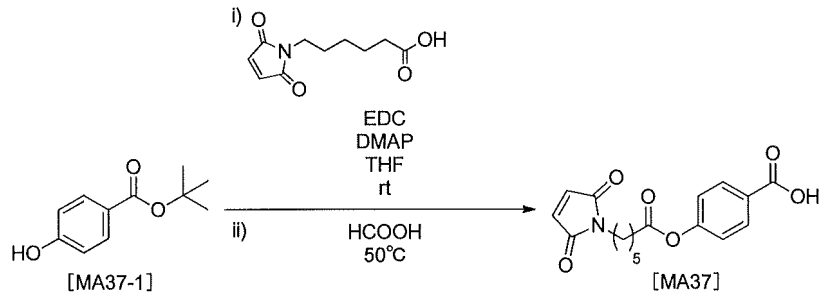
¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆, ppm):12.43(1H, s), 7.73-7.76(2H, d), 7.57-7.61(1H, d), 7.14-7.17(2H, d), 7.02(2H, s), 6.50-6.54(1H, d), 3.40-3.43(2H, t), 2.56-2.59(2H, t), 1.60-1.68(2H, m), 1.50-1.58(2H, m), 1.27-1.34(2H, m)。

<合成例 24>

化合物 [MA37] の合成

【0296】

【化 8 3】



【 0 2 9 7】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA37-1] (39.5 g、0.20 mol)、6-マレイミドヘキサン酸 (50.0 g、0.24 mol)、EDC (56.9 g、0.30 mol)、DMAP (2.4 g、20 mmol)、THF (500 g) を加え、25 で攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (2 L) に注ぎ、飽和食塩水 (200 mL) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた残渣にギ酸 (200 g) を加え、50 で加熱攪拌を行った。反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、その後、反応溶液を蒸留水 (1 L) に注ぎ、析出した固体をろ過した。得られた粗物を酢酸エチル/ヘキサン = 2/1 溶液 (90 g) でリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA37] を 29.8 g 得た (収率 45%)。

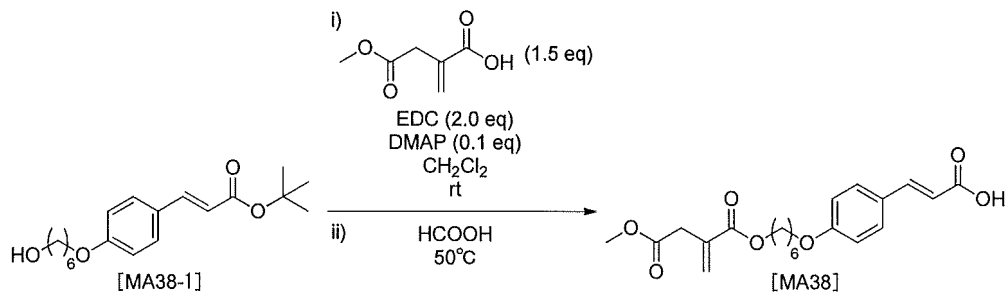
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm): 13.04 (1H, s), 7.97-8.00 (2H, d), 7.22-7.26 (2H, d), 7.02 (2H, s), 3.40-3.44 (2H, t), 2.58-2.61 (2H, t), 1.61-1.68 (2H, m), 1.50-1.58 (2H, m), 1.27-1.35 (2H, m)。

< 合成例 25 >

化合物 [MA38] の合成

【 0 2 9 8】

【化 8 4】



【 0 2 9 9】

1 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA38-1] (20.0 g、0.06 mol)、イタコン酸モノメチル (13.4 g、0.09 mol)、EDC (23.8 g、0.12 mol)、DMAP (0.8 g、6.0 mmol)、 CH_2Cl_2 (200 g) を加え、25 で攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を酢酸エチル (500 mL) に注ぎ、飽和食塩水 (200 mL) で3回洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、ろ過、エバポレーターにて溶媒留去し、得られた残渣にギ酸 (150 g) を加え、50 で加熱攪拌を行った。反応終了を確認後、反応溶液を氷浴で冷却し、その後、反応溶液を蒸留水 (700 mL) に注ぎ、析出した固体をろ過し、アセトニトリルで洗浄した。得られた粗物を酢酸エチル (100 g) でリパルプ洗浄し、ろ過、乾燥を行うことで、化合物 [MA38] を 10.7 g 得た (収率 44%)。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , ppm): 12.21 (1H, s), 7.61-7.63 (2H, d), 7.51-7.55 (1H, d), 6.94-6.97 (2H, d), 6.35-6.39 (1H, d), 6.20 (1H, s), 5.82 (1H, s), 4.08-4.11 (2H, t), 3.99-4.02 (2H, t), 3.59 (3H, s), 3.37 (2H, s), 1.70-1.74 (2H, m), 1.59-1.63 (2H, m), 1.37-1.44 (4H, m)。

10

20

30

40

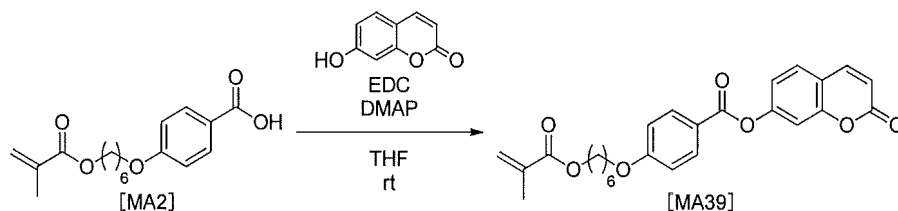
50

< 合成例 26 >

化合物 [MA39] の合成

【0300】

【化85】



10

【0301】

2 L 四つ口フラスコに、化合物 [MA2] (75.6 g, 0.25 mol)、ウンベリフェロン (40.0 g, 0.09 mol)、EDC (70.93 g, 0.25 mol)、DMAP (3.0 g, 25 mmol)、THF (750 g) を加え、25 で攪拌を行った。反応終了後、反応溶液を蒸留水 (3 L) に注ぎ、析出した固体をろ過し、イソプロピルアルコールで洗浄、および乾燥を行うことで、化合物 [MA39] を 91.9 g 得た (収率 83%)。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, ppm): 8.08-8.12 (3H, m), 7.81-7.83 (1H, d), 7.45 (1H, s), 7.30-7.32 (1H, d), 7.12-7.14 (2H, d), 6.49-6.52 (1H, d), 6.02 (1H, s), 5.67 (1H, s), 4.09-4.13 (4H, m), 1.88 (3H, s), 1.75-1.79 (3H, m), 1.64-1.67 (2H, m), 1.41-1.47 (4 H, m).

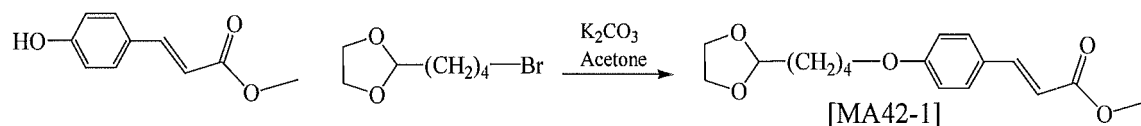
20

< 合成例 27 >

化合物 [MA42] の合成

【0302】

【化86】



【0303】

冷却管付き 100 ml ナスフラスコに、メチル 4 - ヒドロキシシナメート 3.6 g (20.0 mmol)、2 - (4 - プロモ - 1 - ブチル) - 1, 3 - ジオキソラン 4.2 g (20.0 mmol)、炭酸カリウム 5.5 g (40 mmol)、およびアセトン 50 ml を加えて混合物とし、温度 64 で 24 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を純水 500 ml に注ぎ、白色の固体 6.0 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物 [MA42-1] であることが確認された (収率 98%)。

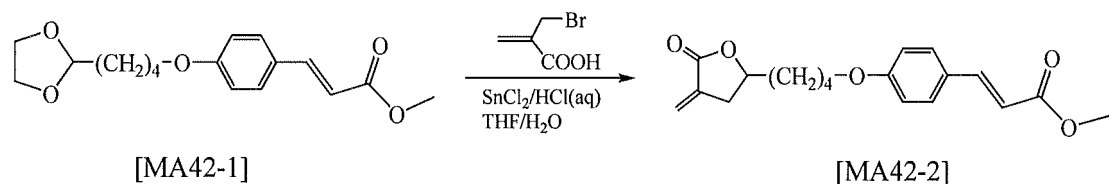
30

¹H NMR (CDCl₃) : 1.62 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 3.79 (s, 3H), 3.85 (m, 2H), 4.00 (m, 4H), 4.90 (m, 1H), 6.29 (d, 1H), 6.90 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.64 (d, 1H).

40

【0304】

【化87】



【0305】

次に、冷却管付き 200 ml ナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物 [MA42-1] 6.0 g (20 mmol)、2 - (プロモメチル) アクリル酸 3.3 g (20 mm

50

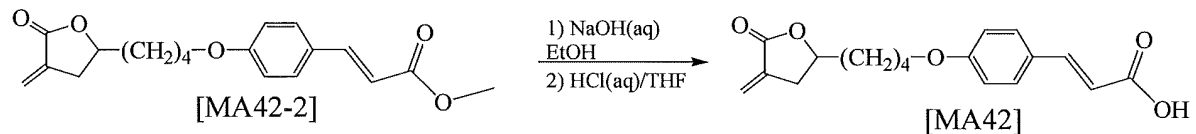
ol)、THF 55.0 ml、塩化スズ(II) 4.3 g (23 mmol)、および10質量% HCl水溶液 17.0 mlを加えて混合物とし、温度70 で20時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して純水40 mlと混合し、そこにクロロホルム50 mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、粘稠性液体4.3 gを得た。この粘稠性液体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この粘稠性液体が、中間体化合物[MA42-2]であることが確認された(収率65%)。

¹H NMR (CDCl₃) : 1.5-1.9 (m, 6H), 2.63 (m, 1H), 3.07 (s, 1H), 3.80 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 4.58 (m, 1H), 5.64 (m, 1H), 6.23 (m, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.90 (d, 2H), 7.45 (d, 2H), 7.64 (d, 1H).

【0306】

【化88】



【0307】

冷却管付き200 mlナスフラスコに、エタノール60 ml、上記で得られた化合物[MA42-2] 4.3 g (13 mmol)、および10%水酸化ナトリウム水溶液15 mlを加えて混合物とし、温度85 で5時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、500 mlのビーカーに水300 mlと反応液を加えて、30分間室温で攪拌した後、10質量% HCl水溶液15 mlを滴下した後、ろ過して白色固体を得た。

次に、冷却管付き50 mlナスフラスコに、得られた白色固体、10質量% HCl水溶液15 ml、およびテトラヒドロフラン60.0 mlを加えて混合物とし、温度70 で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を純水500 mlに注ぎ、白色の固体を得た。この白色固体を再結晶(ヘキサン/テトラヒドロフラン=2/1)で精製した後、白色固体3.0 gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、目的の重合性液晶化合物[MA42]であることが確認された(収率73%)。

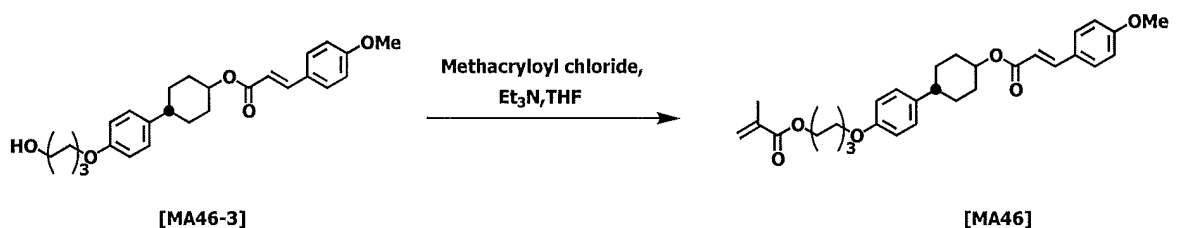
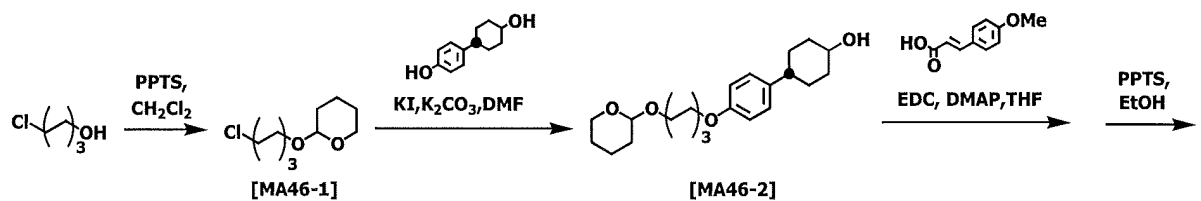
¹H NMR (DMSO-d₆) : 1.45 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.62 (m, 1H), 3.12 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 4.60 (m, 1H), 5.70 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.52 (d, 1H), 7.63 (d, 2H), 12.22 (s, 1H).

<合成例28>

化合物[MA46]の合成

【0308】

【化89】



10

20

30

40

50

【0309】

6-クロロヘキサノール(544g, 4000mmol)とPPTS(1.01g, 4mmol)のジクロロメタン(1632g)溶液に、ジヒドロピラン(403g, 480mmol)を3時間かけて滴下し、室温で18時間攪拌した。この溶液に純水(1500g)を加え、3回有機相を洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮を行い、無色オイルとして[MA46-1]を得た(収量: 870g, 収率: 98.5%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): 4.59-4.56(1H, m), 3.89-3.84(1H, m), 3.78-3.71(1H, m), 3.56-3.47(3H, m), 3.42-3.36(1H, m), 1.88-1.35(14H, m).

【0310】

4-トランス-4-ヒドロキシシクロヘキシルフェノール(96.1g, 500mol)、MAX-1(121g, 550mmol)、炭酸カリウム(89.8g, 650mmol)とヨウ化カリウム(8.33g, 50mmol)を加えたDMF(ジメチルホルムアミド)溶液(288g)を、80℃にて18時間攪拌した。その後、ろ過により炭酸カリウムを除去し、酢酸エチル(1400g)で希釈した後、純水(840g)を用い3回有機相を洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮することで粗物[MA46-2]を得た(粗収量: 232g、粗収率: 123%)。得られた粗物[MA46-2]は精製せずに、次の反応に用いた。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): 7.10(2H, d), 6.82(2H, m), 4.59-4.56(1H, m), 3.93-3.84(3H, m), 3.78-3.62(2H, m), 3.56-3.49(1H, m), 3.41-3.38(1H, m), 2.48-2.41(1H, m), 2.10-2.04(1H, m), 1.92-1.29(20H, m).

【0311】

[MA46-2](116g, 250mmol)、4-メトキシ桂皮酸(49.0g, 275mmol)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド(57.5g, 300mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(36.7g, 30mmol)、THF(575g)を加え、室温で24時間反応させた。反応液に析出している粘性物質をろ過により除去し、酢酸エチル(2000g)で希釈した後、水(1000g)で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮して得られた残渣に、PPTS(12.6g, 50mmol)、エタノール(862g)を加え、70℃で18時間攪拌した。得られた反応液を水(4000g)に注ぎ、2時間攪拌した。析出してきた固体をろ過により回収した後、2-プロパノールを用い、再結晶を行うことで[MA46-3]を得た(収量: 93.3g、収率: 82.4%)。

¹H-NMR(400MHz, DMSO, ppm): 7.59(2H, d), 7.61(1H, d), 7.15(2H, d), 6.97(2H, d), 6.83(2H, d), 6.49(1H, d), 4.84-4.78(1H, m), 4.34(1H, t), 3.91(2H, t), 3.80(3H, s), 3.41-3.36(2H, m), 2.07-2.04(2H, m), 1.84-1.81(2H, m), 1.81-1.30(13H, m).

【0312】

[MA46-3](81.5g, 180mmol)、トリエチルアミン(23.7g, 234mol)のTHF(407g)溶液に、メタクリロイルクロリド(20.5g, 196mmol)を1時間かけ滴下し、その後18時間室温で攪拌した。得られた反応液を酢酸エチル(2500g)で希釈し、水(1500g)で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、濃縮して得られた粗物をTHF(1000g)で再溶解させ、活性炭(8.15g)を加え室温で2時間攪拌した。その後ろ過により活性炭を除去し、濃縮した後、2-プロパノール(400g)で洗浄し、目的化合物[MA46]を得た(収量: 52.0g、収率: 55.5%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃, ppm): 7.65(1H, d), 7.49(2H, d), 7.12(2H, d), 6.91(2H, d), 6.83(2H, d), 6.32(1H, d), 6.01(1H, s), 5.55(1H, s), 4.93-4.88(m, 1H), 4.15(2H, t), 3.94(2H, t), 3.85(3H, s), 2.51-2.47(1H, m), 2.18-2.15(2H, m), 1.97-1.91(5H, m), 1.83-1.42(12H, m).

【0313】

(有機溶媒)

10

20

30

40

50

THF：テトラヒドロフラン

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BC：ブチルセロソルブ

CH₂Cl₂：ジクロロメタン

(重合開始剤)

AIBN：2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

【0314】

[相転移温度の測定]

実施例により得られたポリマーの液晶性発現温度は示差走査熱量測定(DSC)DSC3100SR(マック・サイエンス社製)を用いて測定した。

10

【0315】

<実施例1>

MA1(9.97g、30.0mmol)をTHF(92.0g)中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN(0.246g、1.5mmol)を加え再び脱気を行った。この後50℃で30時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジエチルエーテル(1000ml)に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し、40℃のオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末(A)を得た。このポリマーの数平均分子量は16000、重量平均分子量は32000であった。

得られたメタクリレートポリマーの液晶性発現温度は145～190℃であった。

20

得られたメタクリレートポリマー粉末(A)(6.0g)にNMP(29.3g)を加え、室温で5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP(24.7g)、BC(40.0g)を加え攪拌することにより液晶配向剤(A1)を得た。

【0316】

[液晶セルの作製]

上記で得られた液晶配向剤(A1)を用いて下記に示すような手順で液晶セルの作製を行った。

基板は、30mm×40mmの大きさで、厚さが0.7mmのガラス基板であり、ITO膜をパターニングして形成された櫛歯状の画素電極が配置されたものを用いた。

画素電極は、中央部分が屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成された櫛歯状の形状を有する。各電極要素の短手方向の幅は10μmであり、電極要素間の間隔は20μmである。各画素を形成する画素電極が、中央部分の屈曲したくの字形状の電極要素を複数配列して構成されているため、各画素の形状は長方形状ではなく、電極要素と同様に中央部分で屈曲する、太字のくの字に似た形状を備える。

30

そして、各画素は、その中央の屈曲部分を境にして上下に分割され、屈曲部分の上側の第1領域と下側の第2領域を有する。各画素の第1領域と第2領域とを比較すると、それらを構成する画素電極の電極要素の形成方向が異なるものとなっている。すなわち、後述する液晶配向膜の配向処理方向を基準とした場合、画素の第1領域では画素電極の電極要素が+15°の角度(時計回り)をなすように形成され、画素の第2領域では画素電極の電極要素が-15°の角度(時計回り)をなすように形成されている。すなわち、各画素の第1領域と第2領域とでは、画素電極と対向電極との間の電圧印加によって誘起される液晶の、基板面内での回転動作(インプレーン・スイッチング)の方向が互いに逆方向となるように構成されている。

40

上記で得られた液晶配向剤(A1)を、準備された上記電極付き基板にスピンコートした。次いで、70℃のホットプレートで90秒間乾燥し、膜厚100nmの液晶配向膜を形成した。次いで、塗膜面に偏光板を介して313nmの紫外線を5mJ/cm²照射した後に150℃のホットプレートで10分間加熱し、液晶配向膜付き基板を得た。

【0317】

また、対向基板として電極が形成されていない高さ4μmの柱状スペーサーを有するガラス基板にも、同様に塗膜を形成させ、配向処理を施した。一方の基板の液晶配向膜上に

50

シール剤（協立化学製 XN-1500T）を印刷した。次いで、もう一方の基板を、液晶配向膜面が向き合い配向方向が 0° になるようにして張り合わせた後、シール剤を熱硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶 MLC-2041（メルク株式会社製）を注入し、注入口を封止して、IPS（In-Planes Switching）モード液晶表示素子の構成を備えた液晶セルを得た。

【0318】

（残像評価）

実施例1で用意したIPSモード用液晶セルを、偏光軸が直交するように配置された2枚の偏光板の間に設置し、電圧無印加の状態バックライトを点灯させておき、透過光の輝度が最も小さくなるように液晶セルの配置角度を調整した。そして、画素の第2領域が最も暗くなる角度から第1領域が最も暗くなる角度まで液晶セルを回転させたときの回転角度を初期配向方位角として算出した。次いで、60°のオープン中で、周波数30Hzで16V_{pp}の交流電圧を168時間印加した。その後、液晶セルの画素電極と対向電極との間をショートさせた状態にし、そのまま室温に1時間放置した。放置の後、同様にして配向方位角を測定し、交流駆動前後の配向方位角の差を角度（deg.）として算出した。

10

【0319】

<実施例2>

MA1（4.99g、15.0mmol）、MA2（4.60g、15.0mmol）をTHF（88.5g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN（0.246g、1.5mmol）を加え再び脱気を行った。この後50°Cで30時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジエチルエーテル（1000ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し、40°Cのオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末（B）を得た。このポリマーの数平均分子量は14000、重量平均分子量は29000であった。

20

【0320】

得られたメタクリレートポリマーの液晶性発現温度は135～180°Cであった。

得られたメタクリレートポリマー粉末（B）（6.0g）にNMP（29.29g）を加え、室温で5時間攪拌して溶解させた。この溶液にNMP（24.7g）、BC（450.0g）を加え攪拌することにより液晶配向剤（B1）を得た。

30

液晶配向剤（B1）についても、紫外線の照射量を20mJとし、ホットプレートでの加熱の温度を140°Cとした以外は、実施例1と同様の手順で液晶セルを作製後、残像評価を行った。

【0321】

<実施例3>

MA3（10.29g、20.0mmol）をNMP（94.1g）中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN（0.164g、1.0mmol）を加え再び脱気を行った。この後50°Cで30時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール（1000ml）に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40°Cのオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末（C）を得た。このポリマーの数平均分子量は19000、重量平均分子量は39000であった。

40

【0322】

得られたメタクリレートポリマーの液晶性発現温度は150～300°Cであった。

得られたメタクリレートポリマー粉末（C）（1.0g）にCH₂Cl₂（99.0g）を加え、室温で5時間攪拌して溶解させ液晶配向剤（C1）を得た。

液晶配向剤（C1）についても、紫外線の照射量を300mJとし、ホットプレートでの加熱の温度を180°Cとした以外は、実施例1と同様の手順で液晶セルを作製後、残像評価を行った。

【0323】

50

<実施例 4 >

MA4 (8.16 g、20.0 mmol) を NMP (75.0 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.164 g、1.0 mmol) を加え再び脱気を行った。この後 70 °C で 30 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (1000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40 °C のオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末 (D) を得た。このポリマーの数平均分子量は 18000、重量平均分子量は 29000 であった。

【0324】

得られたメタクリレートポリマーの液晶性発現温度は 225 ~ 290 °C であった。 10

得られたメタクリレートポリマー粉末 (D) (6.0 g) に NMP (29.29 g) を加え、室温で 5 時間攪拌して溶解させた。この溶液に NMP (24.7 g)、BC (40.0 g) を加え攪拌することにより液晶配向剤 (D1) を得た。

液晶配向剤 (D1) についても、紫外線の照射量を 30 mJ とし、ホットプレートでの加熱の温度を 240 °C とした以外は、実施例 1 と同様の手順で液晶セルを作製後、残像評価を行った。

【0325】

<比較例 1 >

MA5 (8.66 g、25.0 mmol) を NMP (79.8 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (0.205 g、1.3 mmol) を加え再び脱気を行った。この後 70 °C で 30 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をメタノール (1000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、40 °C のオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末 (E) を得た。このポリマーの数平均分子量は 16000、重量平均分子量は 31000 であった。 20

【0326】

得られたメタクリレートポリマーは 30 ~ 300 °C までの温度範囲で液晶性を示さなかった。

得られたメタクリレートポリマー粉末 (E) (6.0 g) に NMP (29.29 g) を加え、室温で 5 時間攪拌して溶解させた。この溶液に NMP (24.7 g)、BC (40.0 g) を加え攪拌することにより液晶配向剤 (E1) を得た。 30

液晶配向剤 (E1) についても、紫外線の照射量を 500 mJ とし、照射後のホットプレートでの加熱の温度を 150 °C とした以外は、実施例 1 と同様の手順で液晶セルを作製後、残像評価を行った。

【0327】

<比較例 2 ~ 4 >

液晶配向剤 (A1) を用いて、紫外線照射量を $5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ または $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ としたことと、照射した後にホットプレートでの加熱を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様に液晶セルを作成した。 40

【0328】

【表 1】

表 1.

	液晶配向剤	液晶性発現温度 °C	紫外線照射量 mJ / cm ²	配向処理温度 °C	角度 (deg.)
実施例 1	A 1	145 ~ 190	5	150	0.1
実施例 2	B 1	135 ~ 180	20	140	0.1
実施例 3	C 1	150 ~ 300	300	180	0
実施例 4	D 1	225 ~ 290	30	240	0.1
比較例 1	E 1	—	500	150	1.4
比較例 2	A 1	145 ~ 190	5	—	—
比較例 3	A 1	145 ~ 190	50	—	—
比較例 4	A 1	145 ~ 190	500	—	—

10

【0329】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 4 においては、いずれも良好な配向性を示し、交流駆動前後の配向方位角の差である角度 (deg.) も 0.1 以下ときわめて良好であった。一方比較例 1 においては、液晶性が発現せず、再配向しなかった結果、角度 (deg.) が 1.4 度と高いものであった。また、光照射後の再加熱を行わなかった比較例 2 ~ 4 においては、液晶が配向せず、角度 (deg.) が測定できなかった。

【0330】

<実施例 5 >

MA 1 (1.99 g、6.0 mmol)、MA 2 (7.35 g、24.0 mmol) を THF (85.5 g) 中に溶解し、ダイアフラムポンプで脱気を行った後、AIBN (1.48 g、3.0 mmol) を加え再び脱気を行った。この後 50 °C で 30 時間反応させメタクリレートのポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をジエチルエーテル (1000 ml) に滴下し、得られた沈殿物をろ過した。この沈殿物をジエチルエーテルで洗浄し、40 °C のオープン中で減圧乾燥しメタクリレートポリマー粉末を得た。

20

【0331】

得られたメタクリレートポリマーの液晶性発現温度は 140 ~ 182 °C であった。

得られたメタクリレートポリマー粉末 (6.0 g) に NMP (29.3 g) を加え、室温で 5 時間攪拌して溶解させた。この溶液に NMP (24.7 g)、BC (40.0 g) を加え攪拌することにより液晶配向剤 (T 1) を得た。

30

【0332】

[液晶セルの作製]

実施例 1 の液晶配向剤 (A 1) の代わりに、実施例 5 で得られた液晶配向剤 (T 1) を用いた以外、実施例 1 での [液晶セルの作製] と同様な方法により、液晶セルを得た。

(残像評価)

実施例 5 で用意した IPS モード用液晶セルを用いた以外、実施例 1 の (残像評価) と同様な方法により、角度 (deg.) を算出した。

【0333】

<実施例 6 ~ 51 >

表 2 に示す組成で、上記実施例 5 と同様な方法を用いて実施例 6 ~ 51 の液晶配向剤 (T 2 ~ T 48) を合成した。得られた液晶配向剤 (T 2 ~ T 30 及び T 42 ~ 48) について紫外線の照射量と、ホットプレートでの加熱の温度以外は実施例 5 と同様な手順で液晶セルを作製した。各液晶セルの作製条件と残像評価結果を表 3 に示す。

40

【0334】

【表 2】

表 2.

	液晶配向剤	モノマーA	モノマーB	モノマーC	開始剤	溶媒
実施例 5	T1	MA1 1.99g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	THF 85.45g
実施例 6	T2	MA1 1.99g	MA2 6.89g	MA6 0.35g	AIBN 0.15g	NMP 84.49g
実施例 7	T3	MA1 1.99g	MA2 6.89g	MA7 0.46	AIBN 0.15g	NMP 85.46g
実施例 8	T4	MA1 1.99g	MA2 6.89g	MA8 0.35g	AIBN 0.15g	NMP 84.49g
実施例 9	T5	MA1 4.98g	MA9 6.40g	-	AIBN 0.15g	NMP 103.77g
実施例 10	T6	MA1 4.98g	MA10 5.73g	-	AIBN 0.15g	NMP 97.83g
実施例 11	T7	MA1 2.99g	MA10 5.73g	MA2 1.84g	AIBN 0.15g	NMP 96.43g
実施例 12	T8	MA1 7.80g	MA11 2.18g	-	AIBN 0.15g	NMP 92.75g
実施例 13	T9	MA1 7.80g	MA12 2.50g	-	AIBN 0.15g	NMP 95.66g
実施例 14	T10	MA1 7.80g	MA13 2.89g	-	AIBN 0.15g	NMP 98.86g
実施例 15	T11	MA14 1.82g	MA15 6.68g	-	AIBN 0.15g	THF 77.88g
実施例 16	T12	MA16 1.65g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	THF 82.42g
実施例 17	T13	MA17 1.74g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	THF 83.18g
実施例 18	T14	MA14 1.82g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	THF 83.94g
実施例 19	T15	MA18 1.91g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	THF 84.96g
実施例 20	T16	MA19 3.35g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	NMP 97.67g
実施例 21	T17	MA19 8.38g	MA2 4.59g	-	AIBN 0.15g	NMP 118.10g
実施例 22	T18	MA20 6.76g	MA2 4.98g	-	AIBN 0.15g	NMP 107.03g
実施例 23	T19	MA21 0.78g	MA2 8.73g	-	AIBN 0.15g	NMP 86.91g
実施例 24	T20	MA21 1.56g	MA2 8.27g	-	AIBN 0.15g	NMP 89.76g
実施例 25	T21	MA21 3.11g	MA2 7.35g	-	AIBN 0.15g	NMP 95.51g
		7.49g	3.00g		AIBN 0.25g	NMP 97.15g

【表 3】

表 2. つづき

	液晶配向剤	モノマーA	モノマーB	モノマーC	開始剤	溶媒
実施例 26	T22	MA22 13.57g	-	-	AIBN 0.15g	NMP 123.51g
実施例 27	T23	MA23 13.57g	-	-	AIBN 0.15g	NMP 123.51g
実施例 28	T24	MA1 3.99g	MA2 3.67g	MA24 2.90g	AIBN 0.15g	NMP 96.43g
実施例 29	T25	MA1 2.99g	MA2 4.59g	MA24 2.90g	AIBN 0.15g	NMP 95.72g
実施例 30	T26	MA25 5.40g	MA2 4.59g	-	AIBN 0.15g	NMP 91.34g
実施例 31	T27	MA1 7.98g	MA26 2.47g	-	AIBN 0.15g	NMP 95.4g
実施例 32	T28	MA1 4.98g	MA27 6.87g	-	AIBN 0.15g	NMP 108.11g
実施例 33	T29	MA28 5.74g	MA29 5.35g	-	AIBN 0.26g	NMP 100.00g
実施例 34	T30	MA1 7.49g	MA29 3.00g	-	AIBN 0.25g	NMP 97.15g
実施例 35	T31	MA1 2.32g	MA2 8.58g	MA30 0.72g	AIBN 0.17g	NMP 106.16g
実施例 36	T32	MA1 2.32g	MA2 8.58g	MA31 0.62g	AIBN 0.17g	NMP 105.31g
実施例 37	T33	MA1 2.32g	MA2 8.58g	MA32 0.84g	AIBN 0.17g	NMP 107.23g
実施例 38	T34	MA1 2.32g	MA29 8.58g	MA33 0.67g	AIBN 0.17g	NMP 105.73g

10

20

30

【 0 3 3 6 】

【表 4】

表 2. つづき

	液晶配向剤	モノマーA	モノマーB	モノマーC	開始剤	溶媒
実施例 39	T35	MA34 3.94g	-	-	AIBN 0.08g	NMP 22.8g
実施例 40	T36	MA36 3.57g	-	-	AIBN 0.08g	NMP 32.9g
実施例 41	T37	MA38 3.90g	-	-	AIBN 0.08g	NMP 22.6g
実施例 42	T38	MA39 7.88g	MA2 5.36g	-	AIBN 0.17g	NMP 76.03g
実施例 43	T39	MA40 21.8g	-	-	ABCN 0.13g	DMF 140g
実施例 44	T41	MA41 21.8g	-	-	ABCN 0.13g	DMF 140g
実施例 45	T42	MA42 8.57g	MA2 2.12g	-	AIBN 0.17g	NMP 62.13g
実施例 46	T43	MA42 11.07g	-	-	AIBN 0.17g	NMP 63.72g
実施例 47	T44	MA1 5.81	MA43 6.41	-	AIBN 0.17g	NMP 70.27g
実施例 48	T45	MA1 9.30g	MA43 2.50g	-	AIBN 0.17g	NMP 68.25g
実施例 49	T46	MA44 17.45g	-	-	AIBN 0.17g	NMP 99.86g
実施例 50	T47	MA1 2.32g	MA45 8.52g	-	AIBN 0.17g	NMP 62.45g
実施例 51	T48	MA46 18.22g	-	-	AIBN 0.17g	NMP 104.24g

10

20

【 0 3 3 7 】

30

【表 5】

表 3.

	液晶配向剤	液晶性発現温度 ℃	紫外線照射量 mJ/cm ²	配向処理温度 ℃	△angle
実施例 5	T1	140~182	20	150	0.05° 以下
実施例 6	T2	140~180	30	140	0.1° 以下
実施例 7	T3	140~180	20	140	0.1° 以下
実施例 8	T4	140~180	20	140	0.1° 以下
実施例 9	T5	160~230	20	180	0.1° 以下
実施例 10	T6	160~250	20	200	0.1° 以下
実施例 11	T7	160~250	40	220	0.1° 以下
実施例 12	T8	120~184	5	150	0.1° 以下
実施例 13	T9	100~162	5	130	0.1° 以下
実施例 14	T10	120~191	5	140	0.1° 以下
実施例 15	T11	140~190	5	140	0.05° 以下
実施例 16	T12	140~180	5	140	0.05° 以下
実施例 17	T13	130~170	5	140	0.05° 以下
実施例 18	T14	140~190	5	140	0.05° 以下
実施例 19	T15	130~170	5	140	0.05° 以下
実施例 20	T16	110~170	50	160	0.1° 以下
実施例 21	T17	110~201	50	160	0.1° 以下
実施例 22	T18	150~260	100	210	0.1° 以下
実施例 23	T19	130~180	10	140	0.1° 以下
実施例 24	T20	130~190	5	160	0.1° 以下
実施例 25	T21	130~190	5	160	0.1° 以下
実施例 26	T22	160~260	5	220	0.1° 以下
実施例 27	T23	160~245	5	220	0.1° 以下
実施例 28	T24	140~190	20	150	0.1° 以下
実施例 29	T25	140~180	20	150	0.1° 以下
実施例 30	T26	140~180	20	140	0.1° 以下
実施例 31	T27	110~168	5	130	0.1° 以下
実施例 32	T28	115~150	5	130	0.1° 以下
実施例 33	T29	140~200	10	150	0.1° 以下
実施例 34	T30	130~190	10	160	0.1° 以下
実施例 45	T42	140~176	20	150	0.1
実施例 46	T43	145~195	5	160	0.1
実施例 47	T44	140~190	20	150	0.1
実施例 48	T45	140~200	20	150	0.1
実施例 49	T46	150~300	300	180	0
実施例 50	T47	135~190	20	150	0.1
実施例 51	T48	150~300	300	180	0

【0338】

表 1 及び表 3 に示すように、液晶性を発現する側鎖型高分子膜に紫外線を照射後、液晶性発現温度範囲で加熱することで、自己組織化によって高分子全体で高効率に液晶配向能が付与されているため、長期の AC 駆動後も配向方位のズレはほとんど観測されなかった。

一方、比較例にあるように、液晶性を発現しない側鎖型高分子を使用した場合には、長期の AC 駆動によって配向方位がズレてしまうことがわかった。これは、膜中の光反応を

10

20

30

40

50

起した部分だけで液晶が配向しており、高分子と液晶との相互作用が弱いためであると考えられる。

このように本発明の方法によって製造された液晶表示素子は非常に優れた残像特性を示すことが確認された。

【符号の説明】

【0339】

図1

- 1 側鎖型高分子膜
- 2、2a 側鎖

図2

- 3 側鎖型高分子膜
- 4、4a 側鎖

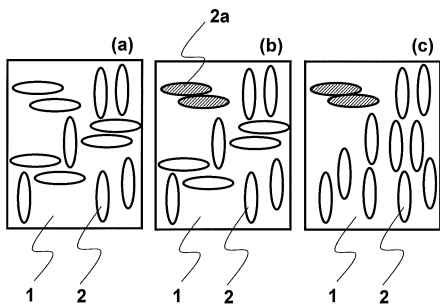
図3

- 5 側鎖型高分子膜
- 6、6a 側鎖

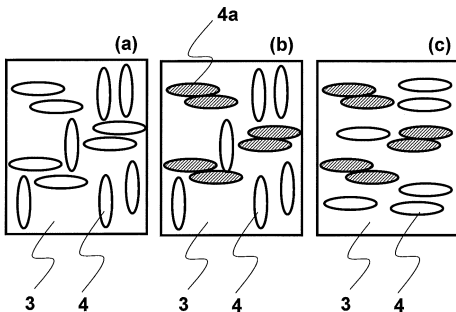
図4

- 7 側鎖型高分子膜
- 8、8a 側鎖

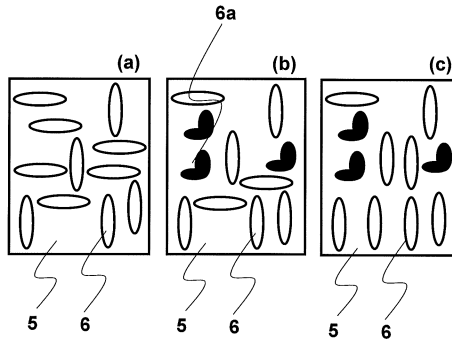
【図1】



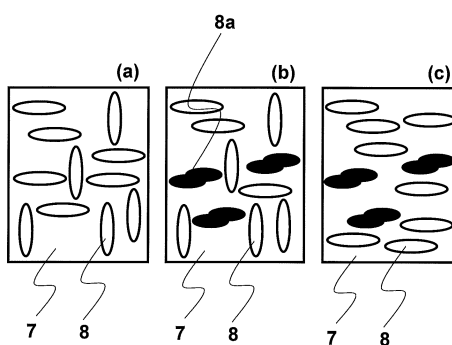
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (74)代理人 100180873
弁理士 田村 慶政
- (72)発明者 後藤 耕平
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 山之内 洋一
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 南 悟志
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 名木 達哉
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 萬代 淳彦
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 芦澤 亮一
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 根木 隆之
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 櫻葉汀 ダニエルアントニオ
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 森内 正人
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 川野 勇太
千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
- (72)発明者 川月 喜弘
兵庫県姫路市書写2 1 6 7 兵庫県立大学内
- (72)発明者 近藤 瑞穂
兵庫県姫路市書写2 1 6 7 兵庫県立大学内

審査官 磯野 光司

- (56)参考文献 特開2 0 0 7 - 3 0 4 2 1 5 (J P , A)
特開2 0 0 8 - 2 7 6 1 4 9 (J P , A)
国際公開第2 0 1 2 / 0 1 4 9 1 5 (W O , A 1)
特開2 0 0 0 - 2 1 2 3 1 0 (J P , A)
Nobuhiro KAWATSUKI et al., Molecular-Oriented Photoalignment Layer for Liquid Crystals
, Japanese Journal of Applied Physics, 2 0 0 7 年 1 月 1 0 日, Vol.46, No.1, pp.339-34
1, ISSN:0021-4922
川月喜弘、近藤瑞穂, 光フリース転位を利用した分子配向性の光配向, 液晶, 2 0 1 3 年 7 月
2 5 日, Vol.17, No.3, p.152-156

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
S c o p u s

专利名称(译)	生产具有液晶电极的基板的方法用于直接电极驱动型液晶显示器		
公开(公告)号	JP6449016B2	公开(公告)日	2019-01-09
申请号	JP2014539847	申请日	2013-10-04
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社 公立大学法人兵庫県立大学		
当前申请(专利权)人(译)	公立大学法人兵庫県立大学		
[标]发明人	後藤耕平 山之内洋一 南悟志 名木達哉 萬代淳彦 芦澤亮一 根本隆之 櫻葉汀ダニエルアントニオ 森内正人 川野勇太 川月喜弘 近藤瑞穂		
发明人	後藤 耕平 山之内 洋一 南 悟志 名木 達哉 萬代 淳彦 芦澤 亮一 根本 隆之 櫻葉汀 ダニエルアントニオ 森内 正人 川野 勇太 川月 喜弘 近藤 瑞穂		
IPC分类号	G02F1/1337 C08F20/38 C08F22/40 C08F12/30		
CPC分类号	C07C69/54 C07C69/593 C07C69/618 C07C69/734 C07C69/738 C07C69/76 C07C69/92 C07C255/54 C07D207/448 C07D207/452 C07D213/63 C07D213/65 C07D213/68 C07D213/80 C07D307/58 C07D311/16 C08F12/30 C08F12/32 C08F20/38 C08F22/40 C08F212/22 C09K19/3852 C09K19/56 G02F1/133711 G02F1/133723 G02F1/133788 G02F2001/133715 C08F212/30 C08F212/32		
FI分类号	G02F1/1337.520 C08F20/38 C08F22/40 C08F12/30		
代理人(译)	伊奈美稔 田村 庆政		
优先权	2012223636 2012-10-05 JP 2013101745 2013-05-13 JP		
其他公开文献	JPWO2014054785A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种横向电场驱动型液晶显示装置，其具有高效率，具有取向控制能力和优异的老化特性。本发明涉及[1]含有在预定温度范围内具有液晶性的光敏侧链型聚合物和(B)有机溶剂的聚合物组合物，[II]用偏振紫外光照射[I]中得到的涂膜的步骤;和[III]施加[II]中得到的涂膜的步骤一种用于横向电场驱动型液晶显示元件的液晶取向膜，其通过提供用于具有液晶取向膜的液晶取向膜的液晶取向膜而赋予取向控制能力。点域

1

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特 許 公 報(B2)	(11) 特許番号 特許第6449016号 (P6449016)
(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)	(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)	
(5) Int. Cl.		F I
G02F 1/1337 (2006.01)		G02F 1/1337 520
C08F 20/38 (2006.01)		C08F 20/38
C08F 22/40 (2006.01)		C08F 22/40
C08F 12/30 (2006.01)		C08F 12/30
請求項の数 10 (全 82 頁)		
(21) 出願番号 特願2014-539847 (P2014-539847)	(73) 特許権者 000003986	
(86) (22) 出願日 平成25年10月4日(2013.10.4)	日産化学株式会社	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/077099	東京都中央区日本橋二丁目5番1号	
(87) 国際公開番号 W02014/054785	(73) 特許権者 513099603	
(87) 国際公開日 平成26年4月10日(2014.4.10)	公立大学法人兵庫県立大学	
審査請求日 平成28年9月16日(2016.9.16)	兵庫県神戸市西区学園西町8-2-1	
(31) 優先権主張番号 特願2012-223636 (P2012-223636)	(74) 代理人 100097102	
(32) 優先日 平成24年10月5日(2012.10.5)	弁理士 吉澤 敬夫	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	100094640	
(31) 優先権主張番号 特願2013-101745 (P2013-101745)	(74) 代理人 弁理士 紺野 昭男	
(32) 優先日 平成25年5月13日(2013.5.13)	100103447	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 弁理士 井波 実	
	100111730	
	(74) 代理人 弁理士 伊藤 武泰	
		最終頁に続く
(54) 【発明の名称】 横電界駆動型液晶表示素子用液晶配向膜を有する基板の製造方法		