



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104903785 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201380051766. 6

(22) 申请日 2013. 10. 04

(30) 优先权数据

2012-223636 2012. 10. 05 JP

2013-101745 2013. 05. 13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/077099 2013. 10. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/054785 JA 2014. 04. 10

(71) 申请人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京

申请人 公立大学法人兵库县立大学

(72) 发明人 后藤耕平 山之内洋一 南悟志

名木达哉 万代淳彦 芦泽亮一

根木隆之 樱叶汀丹尼尔安东尼

森内正人 川野勇太 川月喜弘

近藤瑞穗

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 冯雅 刘多益

(51) Int. Cl.

G02F 1/1337(2006. 01)

C07C 69/54(2006. 01)

C07C 69/593(2006. 01)

C07C 69/734(2006. 01)

C07C 69/738(2006. 01)

C07C 69/76(2006. 01)

C07C 69/92(2006. 01)

C07D 207/452(2006. 01)

C07D 213/63(2006. 01)

C07D 307/58(2006. 01)

C07D 311/16(2006. 01)

C08F 12/30(2006. 01)

C08F 20/38(2006. 01)

C08F 22/40(2006. 01)

C09K 19/56(2006. 01)

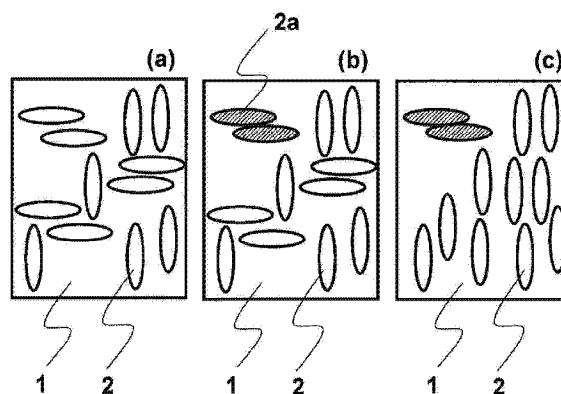
权利要求书11页 说明书71页 附图2页

(54) 发明名称

具有水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的基板的制造方法

(57) 摘要

本发明提供以高效率被赋予取向控制能力的、烧屏特性优异的水平电场驱动型液晶显示元件。本发明提供具有液晶取向膜的基板的制造方法,该液晶取向膜为通过下述方法得到的被赋予了取向控制能力的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜,该方法包括:[I]将含有(A)在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和(B)有机溶剂的聚合物组合物涂布在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上以形成涂膜的工序;[II]对由[I]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及[III]对由[II]得到的涂膜进行加热的工序。



1. 具有液晶取向膜的基板的制造方法,该液晶取向膜为通过下述方法得到的被赋予了取向控制能力的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜,该方法包括:

[I] 将含有 (A) 在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和 (B) 有机溶剂的聚合物组合物涂布在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上以形成涂膜的工序;

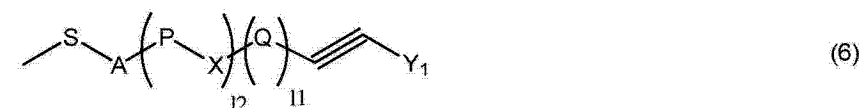
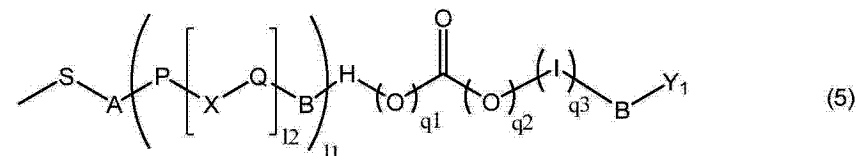
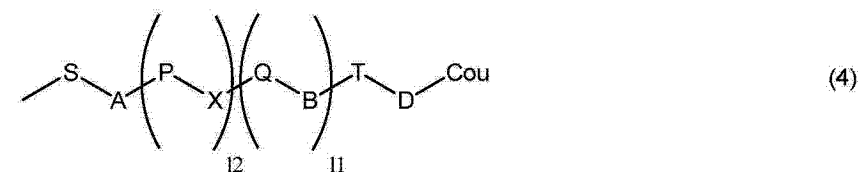
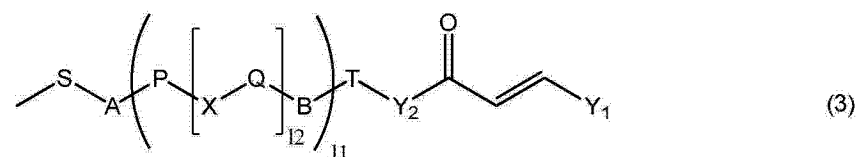
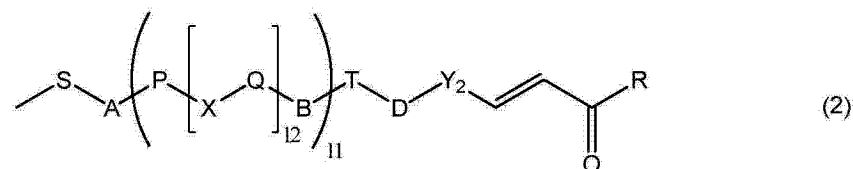
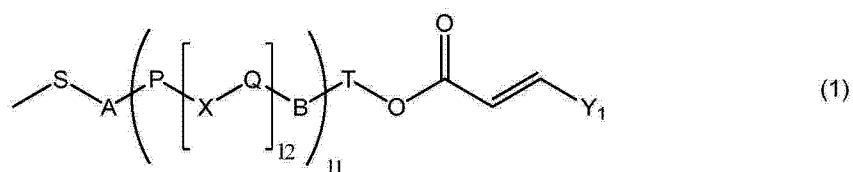
[II] 对由 [I] 得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

[III] 对由 [II] 得到的涂膜进行加热的工序。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,(A) 成分具有发生光交联、光异构化、或光弗利斯重排的感光性侧链。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,(A) 成分具有选自下述式 (1) ~ (6) 的任一种感光性侧链,

[化 1]



式中,A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-;

S 是碳数 1 ~ 12 的亚烷基,它们所结合的氢原子可以被卤素基团取代;

T 是单键或碳数 1 ~ 12 的亚烷基,它们所结合的氢原子可以被卤素基团取代;

Y₁表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃的环,

或者是选自这些取代基的相同或不同的 2 ~ 6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 $-\text{COOR}_0$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代,所述 $-\text{COOR}_0$ 的式中, R_0 表示氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基;

Y_2 是选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代;

R 表示羟基、碳数 1 ~ 6 的烷氧基,或表示与 Y_1 相同的定义;

X 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、或 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$, 在 X 的数量为 2 时, X 彼此可以相同或不同;

Cou 表示香豆素 -6- 基或香豆素 -7- 基,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代;

q1 和 q2 中的一方为 1, 另一方为 0;

q3 为 0 或 1;

P 和 Q 分别独立地为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团;但是, X 为 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 的情况下, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 所结合的一侧的 P 或 Q 为芳香环, P 的数量为 2 以上时, P 彼此可以相同或不同, Q 的数量为 2 以上时, Q 彼此可以相同或不同;

11 为 0 或 1;

12 为 0 ~ 2 的整数;

11 和 12 均为 0 时, T 为单键时 A 也表示单键;

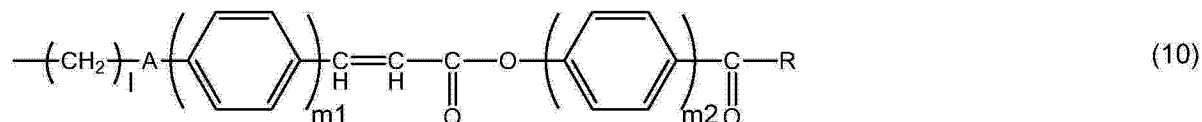
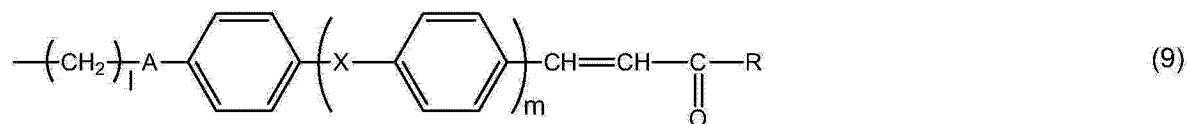
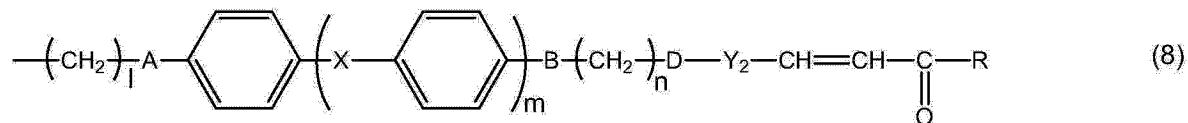
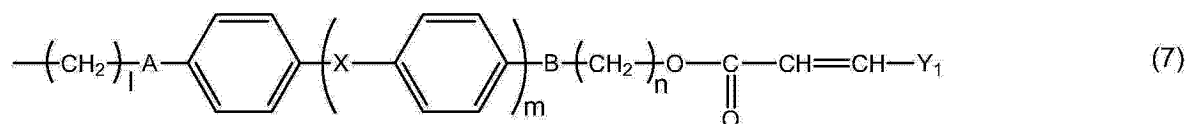
11 为 1 时, T 为单键时 B 也表示单键;

H 和 I 分别独立地为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、和它们的组合的基团。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其特征在于,

(A) 成分具有选自下述式 (7) ~ (10) 的任一种感光性侧链,

[化 2]



式中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-;

Y₁表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5~8 的脂环式烃的环, 或者是选自这些取代基的相同或不同的 2~6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代, 所述 -COOR₀ 的式中, R₀表示氢原子或碳数 1~5 的烷基;

X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-, X 的数量为 2 时, X 彼此可以相同或不同;

1 表示 1~12 的整数;

m 表示 0~2 的整数, m₁、m₂ 表示 1~3 的整数;

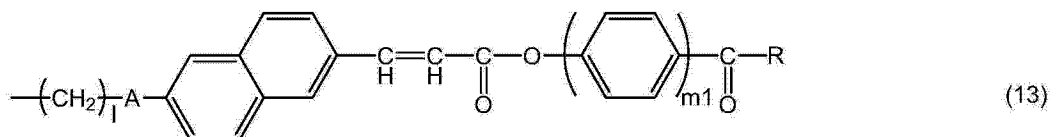
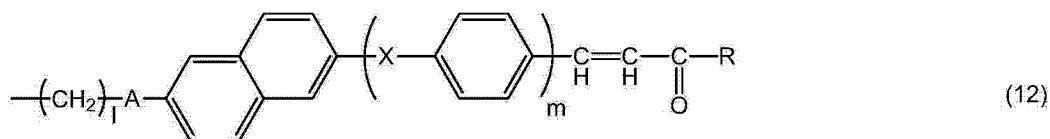
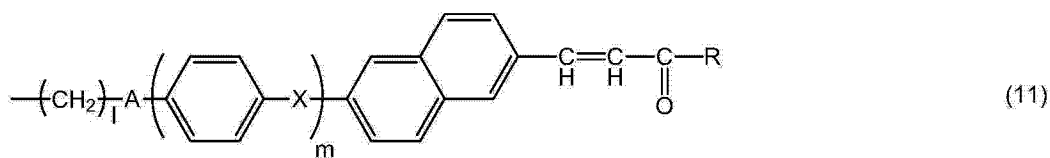
n 表示 0~12 的整数, 其中 n=0 时 B 为单键;

Y₂为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代;

R 表示羟基、碳数 1~6 的烷氧基, 或者表示与 Y₁相同的定义。

5. 如权利要求 1~3 中任一项所述的方法, 其特征在于, (A) 成分具有选自下述式 (11)~(13) 的任一种感光性侧链,

[化 3]



式中, A 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH = CH-CO-O-、或 -O-CO-CH = CH-;

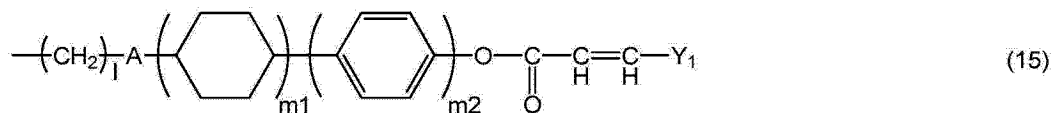
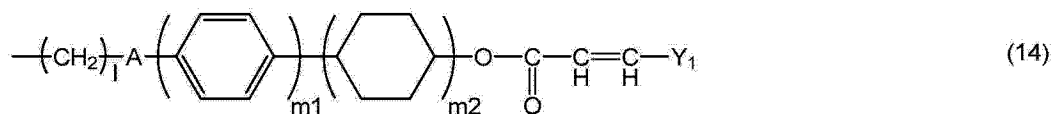
X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N = N-、-CH = CH-、-C ≡ C-、-CH = CH-CO-O-、或 -O-CO-CH = CH-, X 的数量为 2 时, X 彼此可以相同或不同;

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

R 表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃的环, 或者是选自这些取代基的相同或不同的 2 ~ 6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀ (式中, R₀ 是氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基を表す)、-NO₂、-CN、-CH = C(CN)₂、-CH = CH-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代, 或者表示羟基或碳数 1 ~ 6 的烷氧基, 所述 -COOR₀ 的式中, R₀ 表示氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基。

6. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其特征在于, (A) 成分具有以下述式 (14) 或 (15) 表示的感光性侧链,

[化 4]



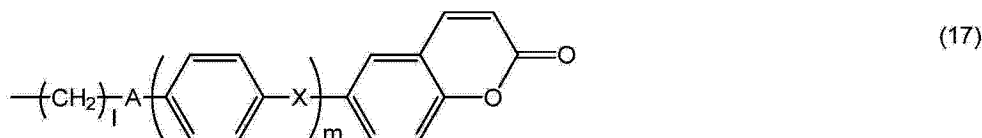
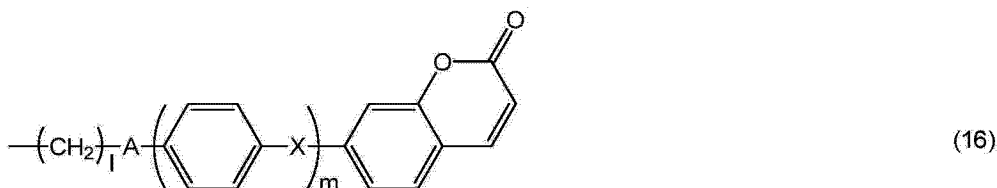
式中, A 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH = CH-CO-O-、或 -O-CO-CH = CH-;

Y₁ 表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃的环, 或者是选自这些取代基的相同或不同的 2 ~ 6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀ (式中, R₀ 是氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基を表す)、-NO₂、-CN、-CH = C(CN)₂、-CH = CH-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代, 所述 -COOR₀ 的式中, R₀ 表示氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基;

1 表示 1 ~ 12 的整数, m₁、m₂ 表示 1 ~ 3 的整数。

7. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其特征在于, (A) 成分具有以下述式 (16) 或 (17) 表示的感光性侧链,

[化 5]



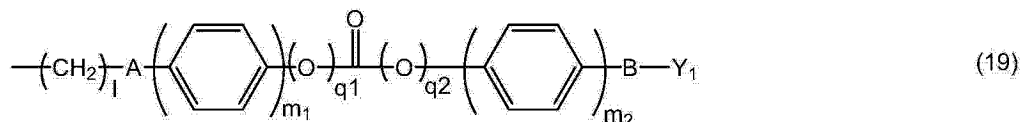
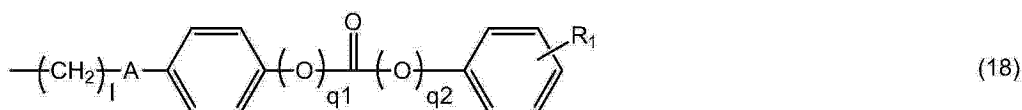
式中, A 表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH = CH-CO-O-、或 -O-CO-CH = CH-;

X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N = N-、-CH = CH-、-C ≡ C-、-CH = CH-CO-O-、或 -O-CO-CH = CH-, X 的数量为 2 时, X 彼此可以相同或不同;

1 表示 1 ~ 12 的整数, m 表示 0 ~ 2 的整数。

8. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其特征在于, (A) 成分具有选自下述式 (18) 或 (19) 的任一种感光性侧链,

[化 6]



式中, A、B 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH = CH-CO-O-、或 -O-CO-CH = CH-;

Y₁ 表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃的环, 或者是选自这些取代基的相同或不同的 2 ~ 6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀、-NO₂、-CN、-CH = C(CN)₂、-CH = CH-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代, 所述 -COOR₀ 的式中, R₀ 表示氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基;

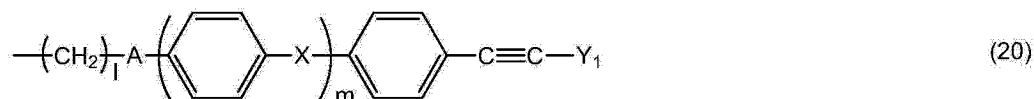
q₁ 和 q₂ 中的一方为 1, 另一方为 0;

1 表示 1 ~ 12 的整数, m₁、m₂ 表示 1 ~ 3 的整数;

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

9. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的方法, 其特征在于, (A) 成分具有以下述式 (20) 表示的感光性侧链,

[化 7]



式中, A 表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-;

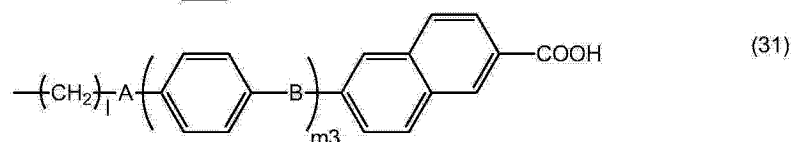
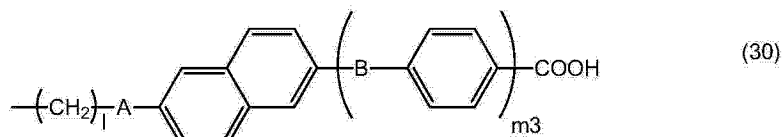
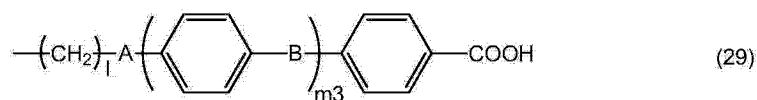
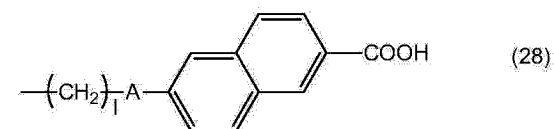
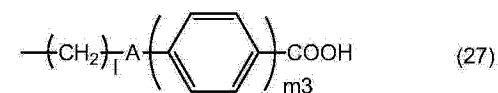
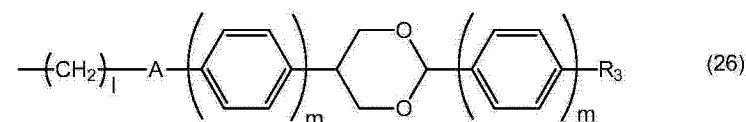
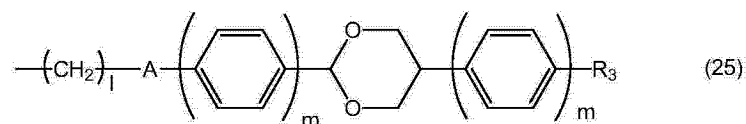
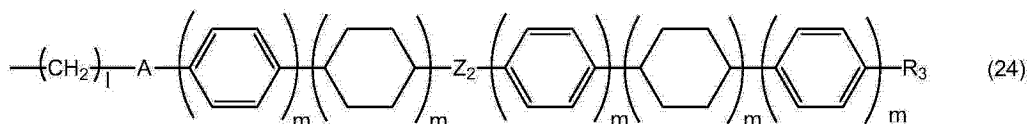
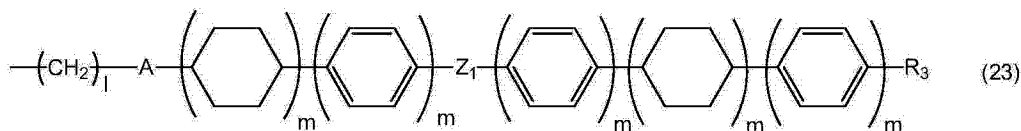
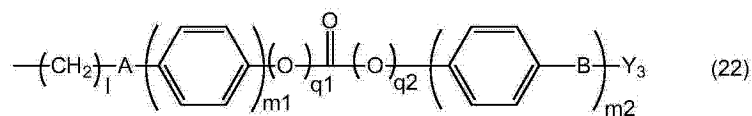
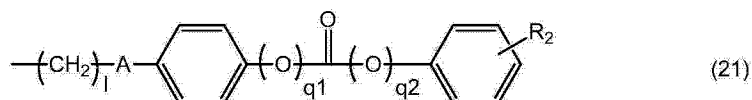
Y₁表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5~8 的脂环式烃的环,或者是选自这些取代基的相同或不同的 2~6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代,所述 -COOR₀的式中, R₀表示氢原子或碳数 1~5 的烷基;

X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-, X 的数量为 2 时, X 彼此可以相同或不同;

l 表示 1~12 的整数, m 表示 0~2 的整数。

10. 如权利要求 1~9 中任一项所述的方法, 其特征在于, (A) 成分具有选自下述式 (21)~(31) 的任一种液晶性侧链,

[化 8]



式中, A 和 B 具有与上述相同的定义;

Y_3 是选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代;

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

q_1 和 q_2 中的一方为1,另一方为0；

1表示1~12的整数, m 表示0~2的整数,但是,式(23)~(24)中,全部的 m 的合计在2以上,式(25)~(26)中,全部的 m 的合计在1以上, m_1 、 m_2 和 m_3 分别独立地表示1~3的整数；

R_2 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素基团、1价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数5~8的脂环式烃、以及烷基、或烷氧基；

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

11. 基板,其特征在于,具有由权利要求1~10中任一项所述的方法制造的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜。

12. 水平电场驱动型液晶显示元件,其特征在于,具有权利要求11所述的基板。

13. 液晶显示元件的制造方法,其为通过具有下述工序来得到水平电场驱动型液晶显示元件的方法,该方法具有：

准备权利要求11所述的基板、即第1基板的工序；

通过具有

[I'] 在第2基板上涂布含有(A)在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和(B)有机溶剂的聚合物组合物,以形成涂膜的工序；

[II'] 对由[I']得到的涂膜照射偏振紫外线的工序；以及

[III'] 对由[II']得到的涂膜进行加热的工序

而得到被赋予了取向控制能力的液晶取向膜,并得到具有所述液晶取向膜的第2基板的工序；以及

[IV] 以使所述第1基板和第2基板的液晶取向膜以液晶相对的方式,相向配置所述第1基板和第2基板,得到液晶显示元件的工序。

14. 水平电场驱动型液晶显示元件,其特征在于,由权利要求13所述的方法制造。

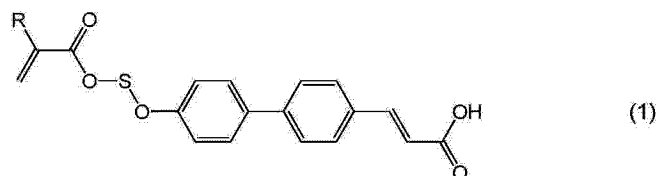
15. 水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的制造用组合物,其含有：

(A) 在规定的温度范围呈现液晶性的感光性的侧链型高分子,以及

(B) 有机溶剂。

16. 以下述式(1)表示的化合物,

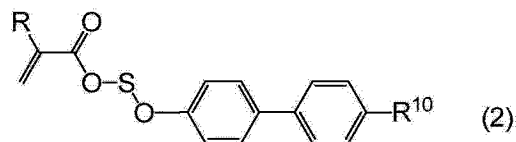
[化9]



式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数2~10的亚烷基。

17. 以下述式(2)表示的化合物,

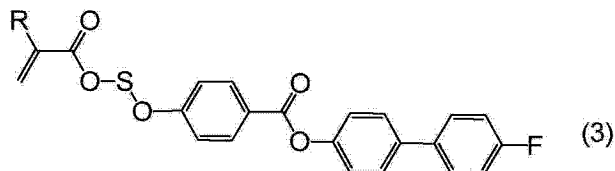
[化10]



式中, R 表示氢原子或甲基; R^{10} 表示 Br 或 CN; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

18. 以下述式 (3) 表示的化合物,

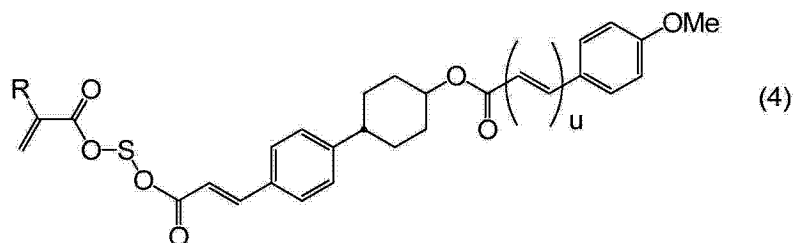
[化 11]



式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

19. 以下述式 (4) 表示的化合物,

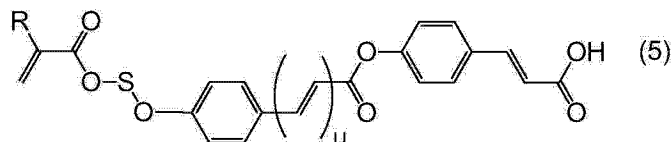
[化 12]



式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1。

20. 以下述式 (5) 表示的化合物,

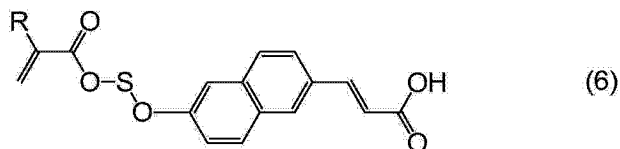
[化 13]



式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1。

21. 以下述式 (6) 表示的化合物,

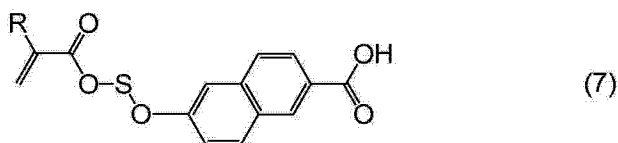
[化 14]



式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

22. 以下述式 (7) 表示的化合物,

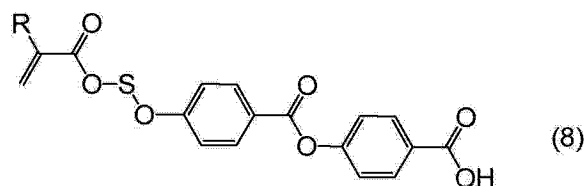
[化 15]



式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

23. 以下述式 (8) 表示的化合物,

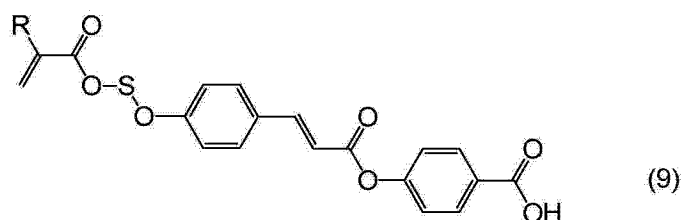
[化 16]



式中, R 表示氢原子或甲基 ;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

24. 以下述式 (9) 表示的化合物,

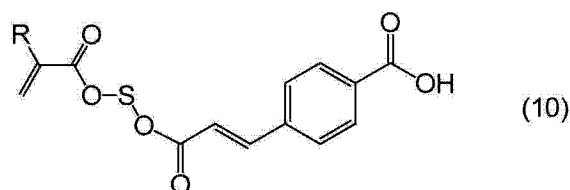
[化 17]



式中, R 表示氢原子或甲基 ;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

25. 以下述式 (10) 表示的化合物,

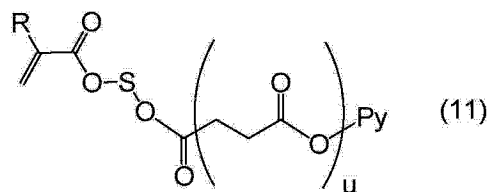
[化 18]



式中, R 表示氢原子或甲基 ;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

26. 以下述式 (11) 表示的化合物,

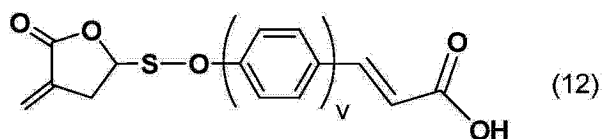
[化 19]



式中, R 表示氢原子或甲基 ;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基 ;Py 表示 2- 吡啶基、3- 吡啶基或 4- 吡啶基 ;u 表示 0 或 1。

27. 以下述式 (12) 表示的化合物,

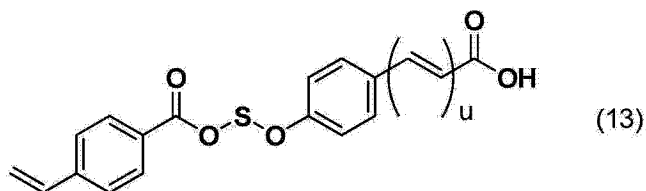
[化 20]



式中, S 表示碳数 2 ~ 9 的亚烷基 ;v 表示 1 或 2。

28. 以下述式 (13) 表示的化合物,

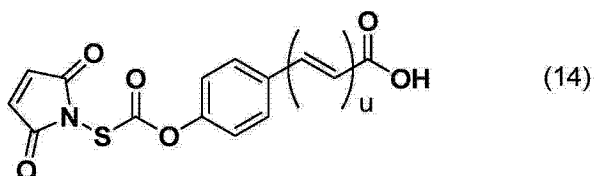
[化 21]



式中, S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1。

29. 以下述式 (14) 表示的化合物,

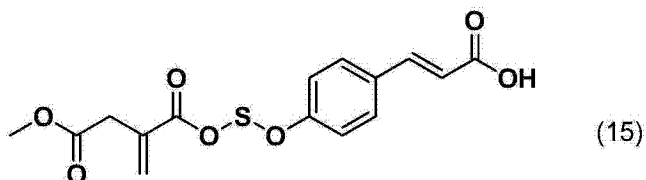
[化 22]



式中, S 表示碳数 1 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1。

30. 以下述式 (15) 表示的化合物,

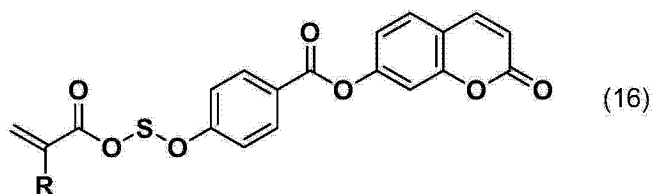
[化 23]



式中, S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基。

31. 以下述式 (16) 表示的化合物,

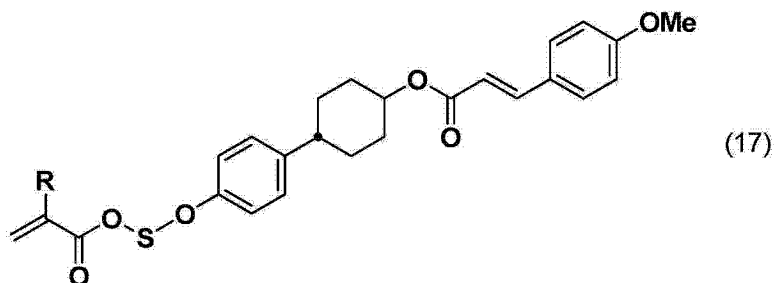
[化 24]



式中,R表示氢原子或甲基;S表示碳数2~10的亚烷基。

32. 以下述式 (17) 表示的化合物,

[化 25]



式中,R表示氢原子或甲基;S表示碳数2~10的亚烷基。

具有水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的基板的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的基板的制造方法。更详细而言,涉及用于制造烧屏特性优异的液晶显示元件的新方法。

背景技术

[0002] 液晶显示元件作为轻量、薄型且低能耗的显示器件而被知晓,近年来,被用于大型的电视机用途等,取得了突飞猛进的发展。液晶显示元件通过例如用具备电极的透明的一对基板夹持液晶层来构成。此外,液晶显示元件中,以使液晶在基板间达到所需的取向状态的条件,使用由有机材料构成的有机膜作为液晶取向膜。

[0003] 即,液晶取向膜是液晶显示元件的构成构件,且形成于夹持液晶的基板与液晶接触的面,起到在该基板间使液晶朝一定的方向取向的作用。而且,对于液晶取向膜,除了要求使液晶朝例如与基板平行的方向等的一定方向取向的作用外,有时还要求控制液晶的预倾角的作用。这样的液晶取向膜中的控制液晶取向的能力(以下称为取向控制能力)可通过对构成液晶取向膜的有机膜进行取向处理而赋予。

[0004] 作为用于赋予取向控制能力的液晶取向膜的取向处理方法,一直以来已知摩擦法。摩擦法是指,对于基板上的聚乙烯醇、聚酰胺或聚酰亚胺等有机膜,用棉、尼龙、聚酯等的布对其表面沿一定方向擦拭(摩擦),使液晶沿擦拭的方向(摩擦方向)取向的方法。该摩擦法能够简便地实现比较稳定的液晶的取向状态,所以被利用在现有的液晶显示元件的制造工艺中。此外,作为液晶取向膜所用的有机膜,主要选择耐热性等的可靠性及电特性优异的聚酰亚胺类的有机膜。

[0005] 但是,对由聚酰亚胺等构成的液晶取向膜的表面进行擦拭的摩擦法,存在扬尘及产生静电的问题。此外,由于近年来的液晶显示元件的高精细化、和因对应的基板上的电极或液晶驱动用的开关有源元件所产生的凹凸,有时无法用布对液晶取向膜表面进行均匀地摩擦,无法实现均匀的液晶取向。

[0006] 于是,作为无法进行摩擦的液晶取向膜的其他取向处理方法,正在积极地研究光取向法。

[0007] 光取向法有各种方法,利用直线偏振或准直后的光在构成液晶取向膜的有机膜内形成各向异性,根据该各向异性使液晶取向。

[0008] 作为主要的光取向法,已知分解型的光取向法。例如,对聚酰亚胺膜照射偏振紫外线,利用分子结构的紫外线吸收的偏振方向依赖性使其发生各向异性分解。接着,利用未分解而残留的聚酰亚胺使液晶取向(例如参照专利文献1)。

[0009] 此外,还已知光交联型及光异构化型的光取向法。例如,使用聚肉桂酸乙烯酯,照射偏振紫外线,使与偏振光平行的两个侧链的双键部分发生二聚化反应(交联反应)。接着,使液晶在与偏振方向正交的方向上取向(例如参照非专利文献1)。此外,使用侧链具有偶氮苯的侧链型高分子的情况下,照射偏振紫外线,使与偏振光平行的侧链的偶氮苯部分

发生异构化反应,使液晶在与偏振方向正交的方向上取向(例如参照非专利文献 2)。

[0010] 如以上的例那样,采用光取向法的液晶取向膜的取向处理方法中,不需要摩擦,没有扬尘及产生静电之虞。于是,即使对于表面有凹凸的液晶显示元件的基板也能实施取向处理,是适合于工业领域的生产工艺的液晶取向膜的取向处理方法。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1:日本专利特许第 3893659 号公报

[0014] 非专利文献

[0015] 非专利文献 1:M. Shadt 等,日本,《应用物理学杂志(J. Appl. Phys.)》31, 2155(1992)。

[0016] 非专利文献 2:K. Ichimura 等,《化学评论(Chem. Rev.)》,100, 1847(2000)。

发明内容

[0017] 发明所要解决的技术问题

[0018] 如上所述,光取向法与一直以来作为液晶显示元件的取向处理方法在工业领域应用的摩擦法相比,不需要摩擦工序本身,因此具有很大优点。而且,与通过摩擦而进行的取向控制能力大致恒定的摩擦法相比,光取向法能改变偏振光的照射量来控制取向控制能力。但是,光取向法的情况下,在想要实现与通过摩擦法而进行的情况相同程度的取向控制能力时,有时需要大量的偏振光的照射量,或无法实现稳定的液晶取向。

[0019] 例如,上述的专利文献 1 中记载的分解型的光取向法中,需要对聚酰亚胺膜照射 60 分钟的来自输出功率 500W 的高压汞灯的紫外光等的需要长时间和大量的紫外线照射。此外,在二聚化型和光异构化型的光取向法的情况下,有时也需要几 J(焦耳)~几十 J 程度的大量的紫外线照射。还有,光交联型及光异构化型的光取向法的情况下,由于液晶取向的热稳定性及光稳定性差,所以制成液晶显示元件后,存在发生取向不良或显示烧屏的问题。特别是水平电场驱动型的液晶显示元件中,因为在平面内驱动液晶分子,所以容易发生液晶驱动后的液晶的取向偏差,由 AC 驱动引起的显示烧屏成为较大的技术问题。

[0020] 因此,光取向法中,要求实现取向处理的高效率化及稳定的液晶取向,要求能高效地对液晶取向膜赋予高的取向控制能力的液晶取向膜及液晶取向剂。

[0021] 本发明的目的在于提供具有以高效率被赋予了取向控制能力的、烧屏特性优异的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的基板,以及具有该基板水平电场驱动型液晶显示元件。

[0022] 解决技术问题所采用的技术方案

[0023] 本发明人为了解决上述技术问题进行了认真研究,结果发现了以下的发明。

[0024] <1> 具有液晶取向膜的基板的制造方法,该液晶取向膜为通过下述方法得到的被赋予了取向控制能力的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜,该方法包括:

[0025] [I] 将含有(A)在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和(B)有机溶剂的聚合物组合物涂布在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上以形成涂膜的工序;

[0026] [II] 对由[I]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及

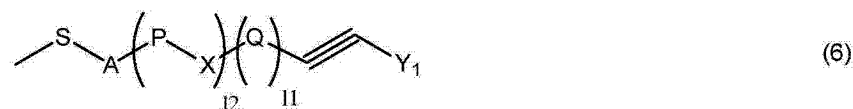
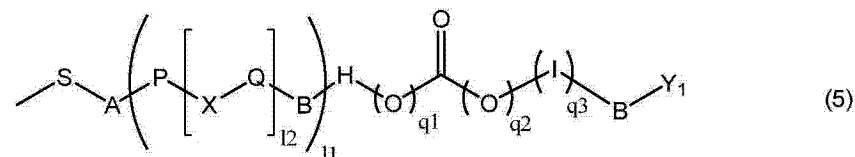
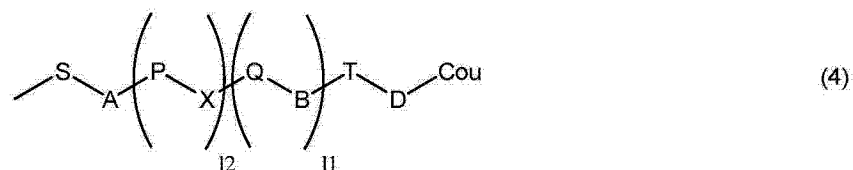
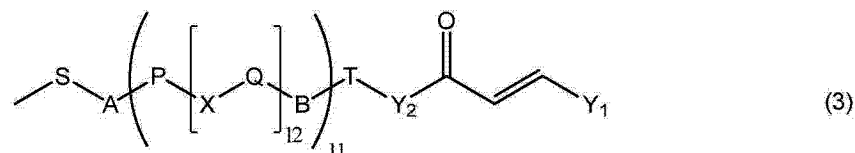
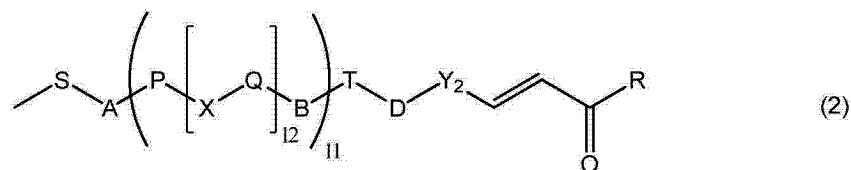
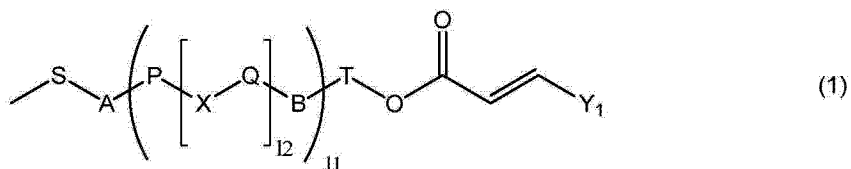
[0027] [III] 对由 [II] 得到的涂膜进行加热的工序。

[0028] <2> 上述 <1> 中, (A) 成分可以具有发生光交联、光异构化、或光弗利斯重排的感光性侧链。

[0029] <3> 上述 <1> 或 <2> 中, (A) 成分可以具有选自下述式 (1) ~ (6) 的任一种感光性侧链,

[0030] [化 1]

[0031]



[0032] 式中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-;

[0033] S 是碳数 1 ~ 12 的亚烷基, 它们所结合的氢原子可以被卤素基团取代;

[0034] T 是单键或碳数 1 ~ 12 的亚烷基, 它们所结合的氢原子可以被卤素基团取代;

[0035] Y₁ 表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃的环, 或者是选自这些取代基的相同或不同的 2 ~ 6 个环通过连结基团 B 结合而成的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀ (式中, R₀ 表示氢原子或碳数 1 ~ 5 的烷基)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代;

[0036] Y₂ 是选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及

它们的组合的基团,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代;

[0037] R 表示羟基、碳数 1~6 的烷氧基,或表示与 Y_1 相同的定义;

[0038] X 表示单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、或 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$,在 X 的数量为 2 时,X 彼此可以相同或不同;

[0039] Cou 表示香豆素 -6- 基或香豆素 -7- 基,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代;

[0040] q_1 和 q_2 中的一方为 1,另一方为 0;

[0041] q_3 为 0 或 1;

[0042] P 和 Q 分别独立地为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团;但是,X 为 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 的情况下, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 所结合的一侧的 P 或 Q 为芳香环,P 的数量为 2 以上时,P 彼此可以相同或不同,Q 的数量为 2 以上时,Q 彼此可以相同或不同;

[0043] l_1 为 0 或 1;

[0044] l_2 为 0~2 的整数;

[0045] l_1 和 l_2 均为 0 时,T 为单键时 A 也表示单键;

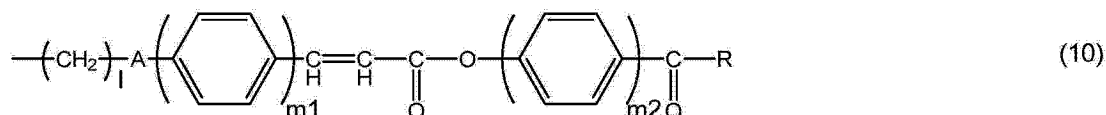
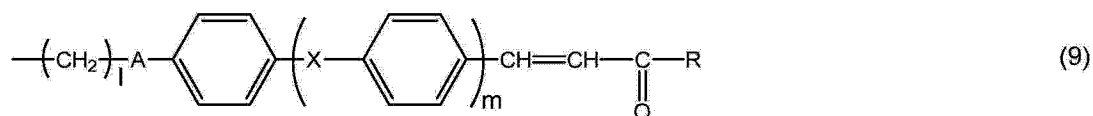
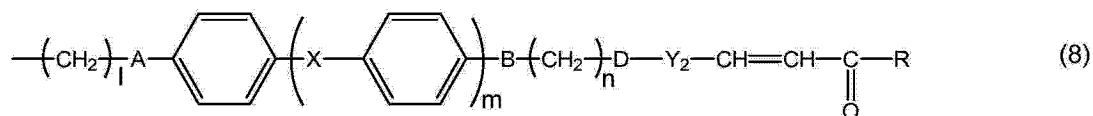
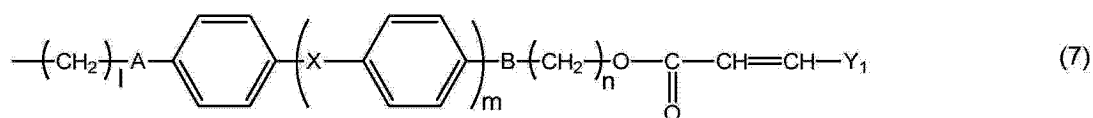
[0046] l_1 为 1 时,T 为单键时 B 也表示单键;

[0047] H 和 I 分别独立地为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、和它们的组合的基团。

[0048] <4> 上述 <1> 或 <2> 中,(A) 成分可以具有选自下述式 (7)~(10) 的任一种感光性侧链,

[0049] [化 2]

[0050]



[0051] 式中,A、B、D、 Y_1 、X、 Y_2 、及 R 具有与上述相同的定义;

[0052] l_1 表示 1~12 的整数;

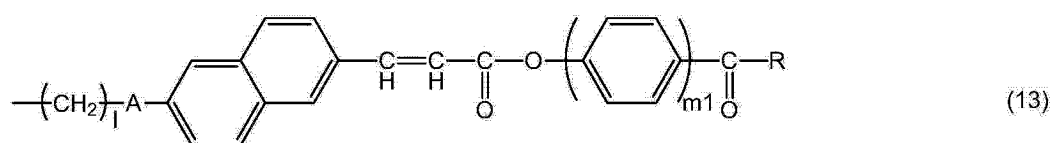
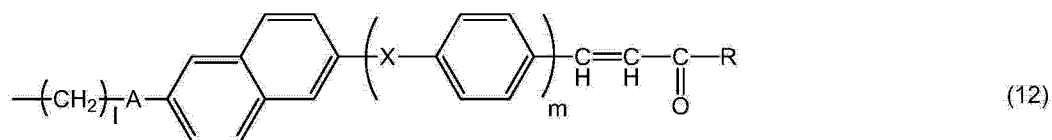
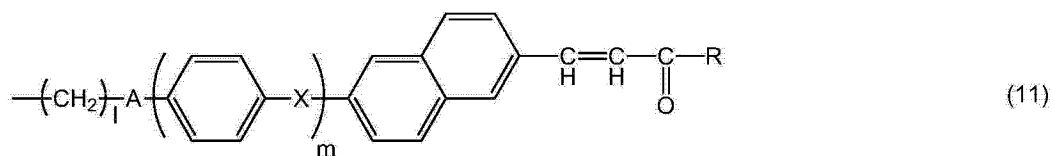
[0053] m 表示 0~2 的整数, m_1 、 m_2 表示 1~3 的整数;

[0054] n 表示 0~12 的整数(其中 $n=0$ 时 B 为单键)。

[0055] <5> 上述 <1> 或 <2> 中, (A) 成分可以具有选自下述式 (11) ~ (13) 的任一种感光性侧链,

[0056] [化 3]

[0057]

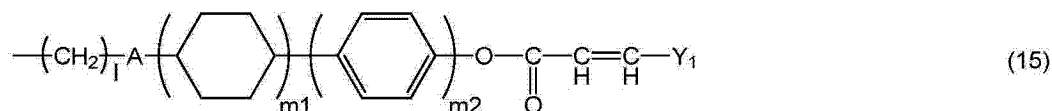
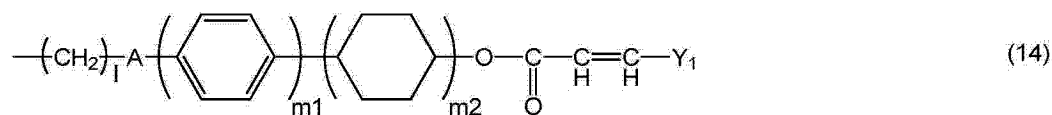


[0058] 式中, A、X、l、m、m1 及 R 具有与上述相同的定义。

[0059] <6> 上述 <1> 或 <2> 中, (A) 成分可以具有以下述式 (14) 或 (15) 表示的感光性侧链,

[0060] [化 4]

[0061]

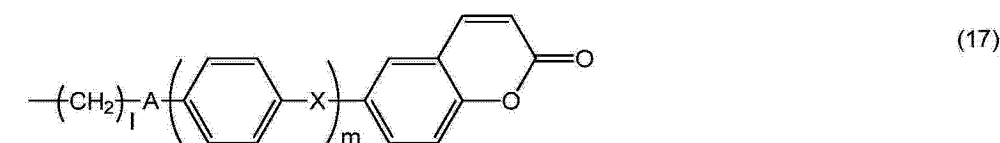
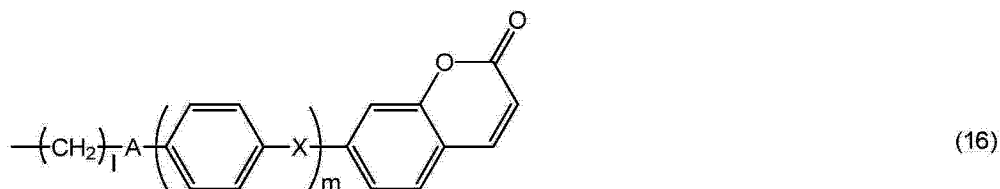


[0062] 式中, A、Y₁、l、m1 及 m2 具有与上述相同的定义。

[0063] <7> 上述 <1> 或 <2> 中, (A) 成分可以具有以下述式 (16) 或 (17) 表示的感光性侧链,

[0064] [化 5]

[0065]

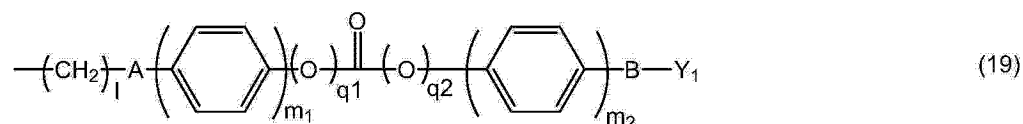
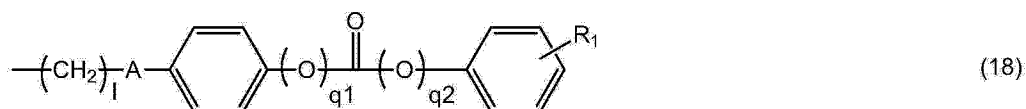


[0066] 式中, A、X、l 及 m 具有与上述相同的定义。

[0067] <8> 上述 <1> 或 <2> 中, (A) 成分可以具有以下述式 (18) 或 (19) 表示的感光性侧链,

[0068] [化 6]

[0069]



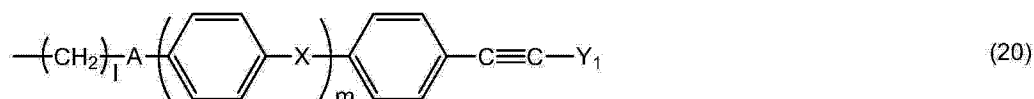
[0070] 式中, A、B、Y₁、q₁、q₂、m₁、及 m₂ 具有与上述相同的定义。

[0071] R₁表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基。

[0072] <9> 上述 <1> 或 <2> 中, (A) 成分可以具有以下述式 (20) 表示的感光性侧链,

[0073] [化 7]

[0074]

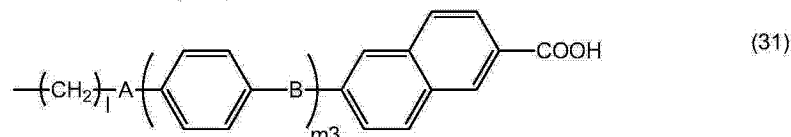
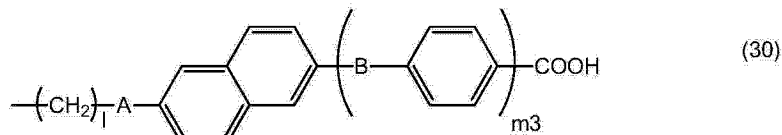
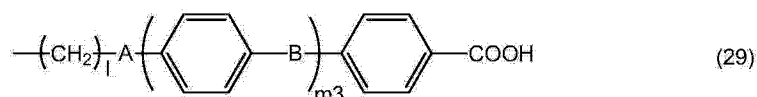
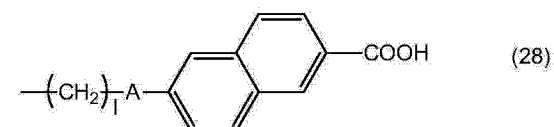
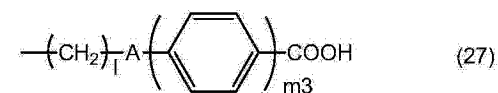
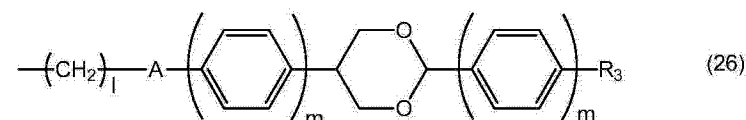
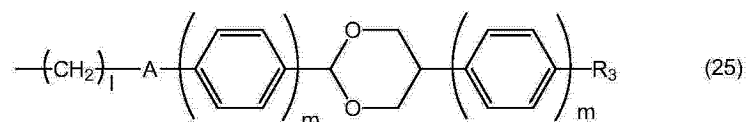
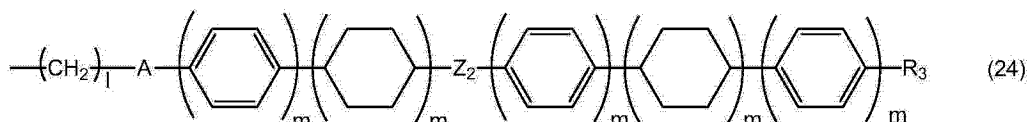
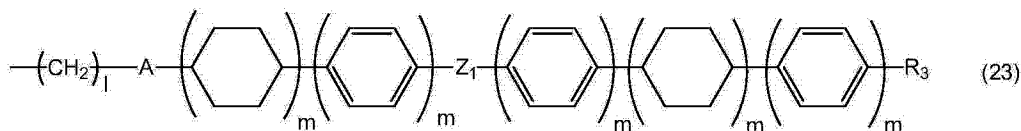
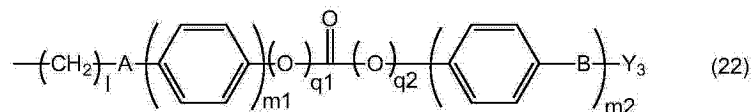
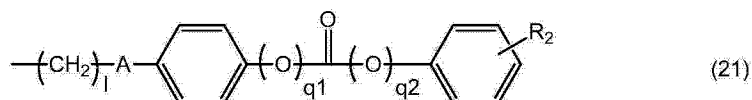


[0075] 式中, A、Y₁、X、I 及 m 具有与上述相同的定义。

[0076] <10> 上述 <1> ~ <9> 的任一项中, (A) 成分可以具有选自下述式 (21) ~ (31) 的任一种液晶性侧链,

[0077] [化 8]

[0078]



[0079] 式中，A、B、q1 及 q2 具有与上述相同的定义；

[0080] Y₃是选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团，它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代；

[0081] R_3 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素基团、1价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环、碳数5~8的脂环式烃、碳数1~12的烷基、或碳数1~12的烷氧基；

[0082] 1表示1~12的整数， m 表示0~2的整数，但是，式(23)~(24)中，全部的 m 的合计在2以上，式(25)~(26)中，全部的 m 的合计在1以上， m_1 、 m_2 和 m_3 分别独立地表示1~3的整数；

[0083] R_2 表示氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素基团、1价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环和碳数5~8的脂环式烃、以及烷基、或烷氧基；

[0084] Z_1 、 Z_2 表示单键、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 。

[0085] <11>基板，其具有由上述<1>~<10>中任一项制造的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜。

[0086] <12>水平电场驱动型液晶显示元件，其具有上述<11>的基板。

[0087] <13>液晶显示元件的制造方法，其为通过具有下述工序来得到水平电场驱动型液晶显示元件的方法，该方法具有：

[0088] 准备上述<11>的基板（第1基板）的工序；

[0089] 通过具有

[0090] [I']在第2基板上涂布含有(A)在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和(B)有机溶剂的聚合物组合物，以形成涂膜的工序；

[0091] [II']对由[I']得到的涂膜照射偏振紫外线的工序；以及

[0092] [III']对由[II']得到的涂膜进行加热的工序

[0093] 而得到被赋予了取向控制能力的液晶取向膜，并得到具有该液晶取向膜的第2基板的工序；以及

[0094] [IV]以使第1基板和第2基板的液晶取向膜以液晶相对的方式，相向配置第1基板和第2基板，得到液晶显示元件的工序。

[0095] <14>由上述<13>制造的水平电场驱动型液晶显示元件。

[0096] <15>水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的制造用组合物，其含有：

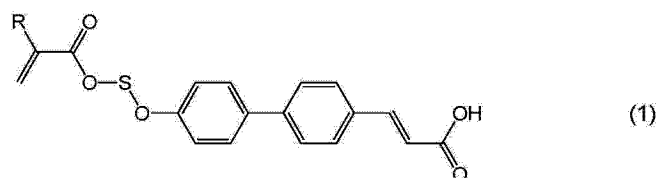
[0097] (A)在规定的温度范围呈现液晶性的感光性的侧链型高分子，以及

[0098] (B)有机溶剂。

[0099] <16>以下述式(1)（式中， R 表示氢原子或甲基； S 表示碳数2~10的亚烷基）表示的化合物。

[0100] [化9]

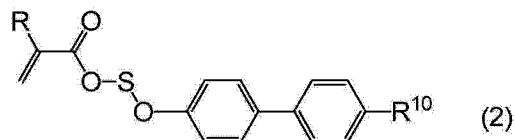
[0101]



[0102] <17>以下述式(2)（式中， R 表示氢原子或甲基； R^{10} 表示Br或CN； S 表示碳数2~10的亚烷基）表示的化合物。

[0103] [化10]

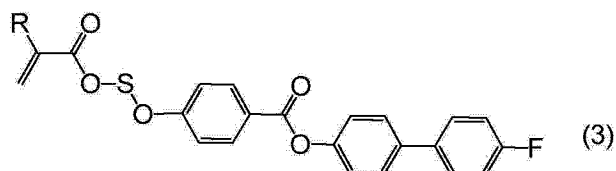
[0104]



[0105] <18> 以下述式 (3) (式中,R 表示氢原子或甲基;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0106] [化 11]

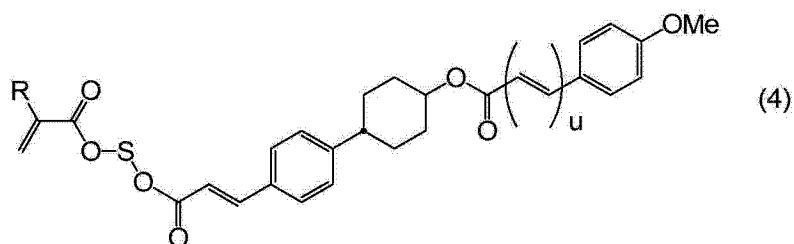
[0107]



[0108] <19> 以下述式 (4) (式中,R 表示氢原子或甲基;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基;u 表示 0 或 1) 表示的化合物。

[0109] [化 12]

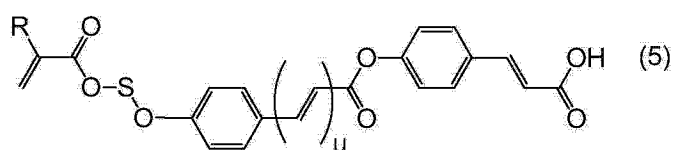
[0110]



[0111] <20> 以下述式 (5) (式中,R 表示氢原子或甲基;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基;u 表示 0 或 1) 表示的化合物。

[0112] [化 13]

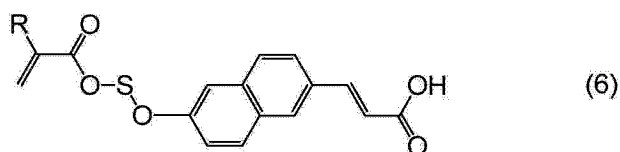
[0113]



[0114] <21> 以下述式 (6) (式中,R 表示氢原子或甲基;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0115] [化 14]

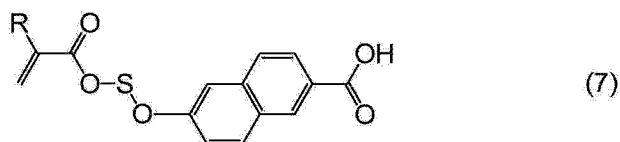
[0116]



[0117] <22> 以下述式 (7) (式中,R 表示氢原子或甲基;S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0118] [化 15]

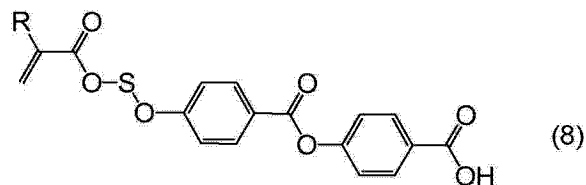
[0119]



[0120] <23> 以下述式 (8) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0121] [化 16]

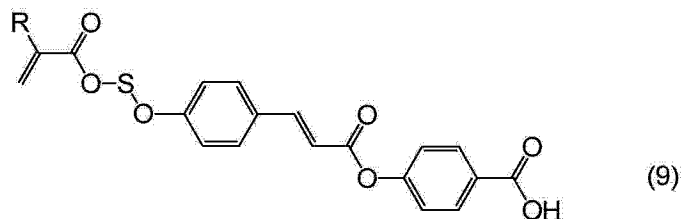
[0122]



[0123] <24> 以下述式 (9) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0124] [化 17]

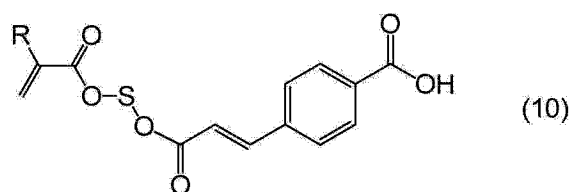
[0125]



[0126] <25> 以下述式 (10) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0127] [化 18]

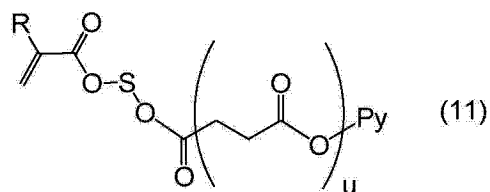
[0128]



[0129] <26> 以下述式 (11) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; Py 表示 2-吡啶基、3-吡啶基或 4-吡啶基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物。

[0130] [化 19]

[0131]

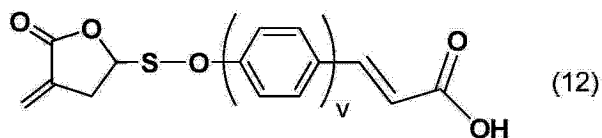


[0132] <27> 以下述式 (12) (式中, S 表示碳数 2 ~ 9 的亚烷基; v 表示 1 或 2) 表示的化

合物。

[0133] [化 20]

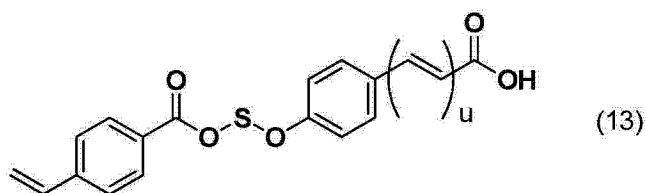
[0134]



[0135] <28> 以下述式 (13) (式中, S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物。

[0136] [化 21]

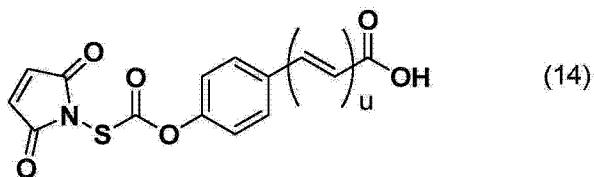
[0137]



[0138] <29> 以下述式 (14) (式中, S 表示碳数 1 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物。

[0139] [化 22]

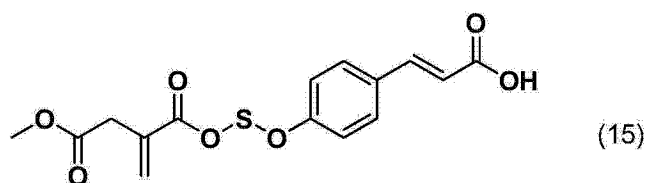
[0140]



[0141] <30> 以下述式 (15) (式中, S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0142] [化 23]

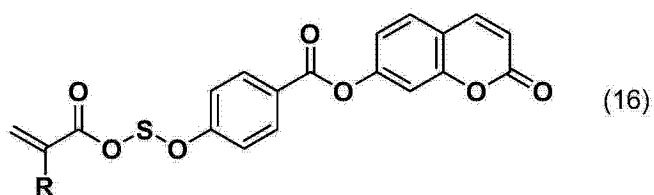
[0143]



[0144] <31> 以下述式 (16) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物。

[0145] [化 24]

[0146]

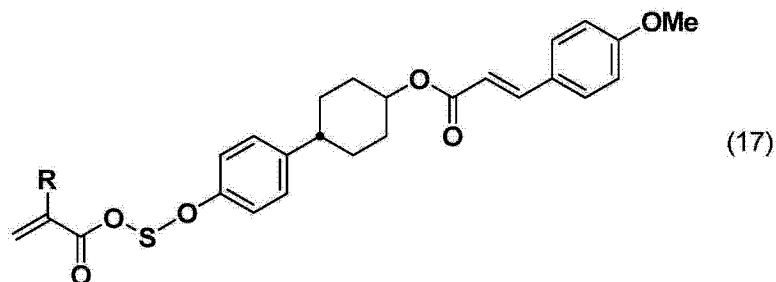


[0147] <32> 以下述式 (17) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基)

表示的化合物。

[0148] [化 25]

[0149]



[0150] 1. 水平电场驱动型液晶显示元件的制造方法,其特征是,经过下述工序:

[0151] 在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上涂布含有 (A) 在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、以及 (B) 有机溶剂的聚合物组合物,形成涂膜,

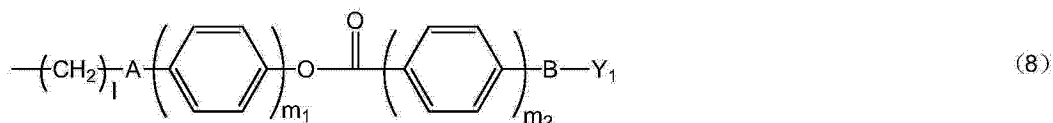
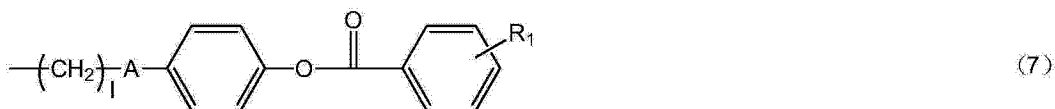
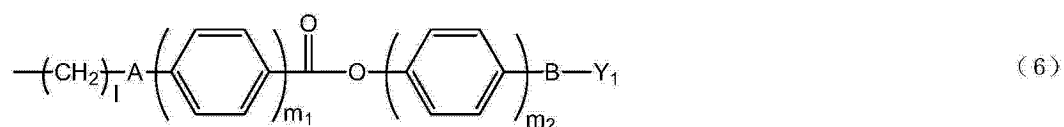
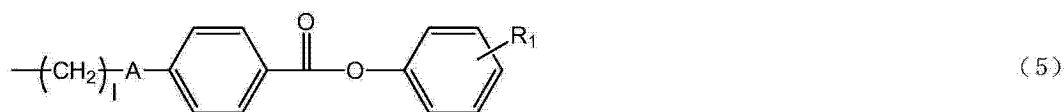
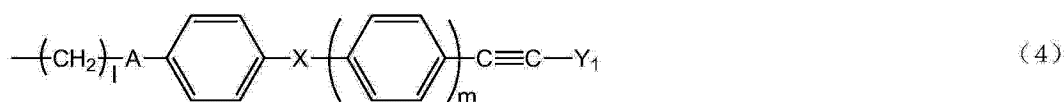
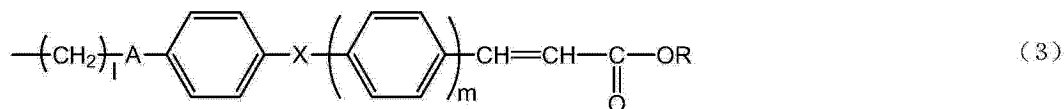
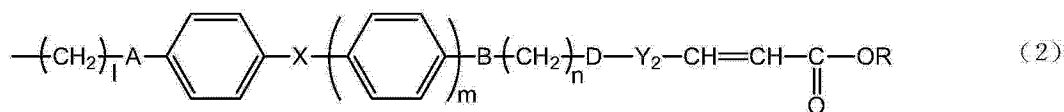
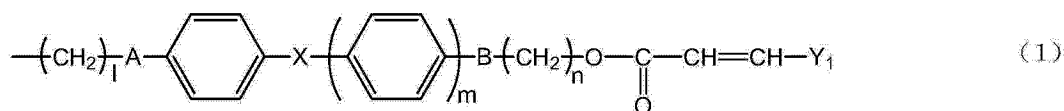
[0152] 通过紫外线的照射和其后的加热得到被赋予了取向控制能力的一对带涂膜的基板,将所得的一对带涂膜的基板以介以液晶分子层、使上述涂膜相对的方式相向配置,形成液晶晶胞。

[0153] 2. 如 1 所述的方法,其特征是, (A) 成分具有发生光交联、光异构化、或光弗利斯重排的侧链。

[0154] 3. 如 1 或 2 所述的方法,其特征是, (A) 成分具有下述式 (1) ~ (8) 的感光性侧链,

[0155] [化 26]

[0156]



[0157] 其中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-;

[0158] Y₁是选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃、以及它们的组合的基团,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基、或烷氧基取代;

[0159] X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-;

[0160] l 表示 1~12 的整数;

[0161] m 表示 0~2 的整数;

[0162] m₁、m₂ 表示 1~3 的整数;

[0163] n 表示 0~12 的整数(其中 n=0 时 B 为单键);

[0164] Y₂为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的环状烃、以及它们的组合的基团,它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基、或烷氧基取代;

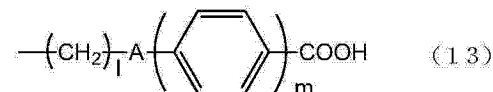
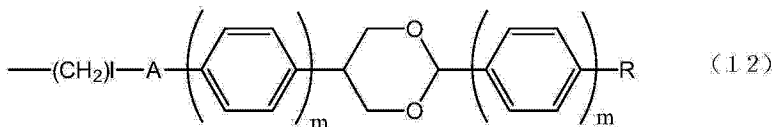
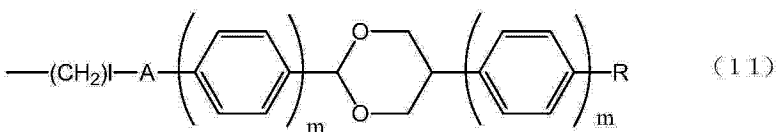
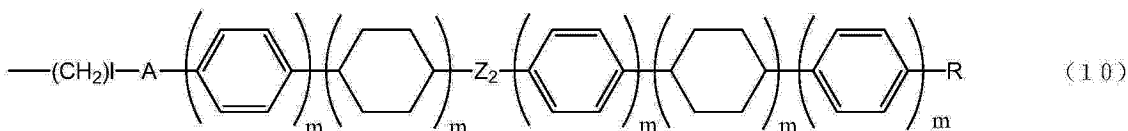
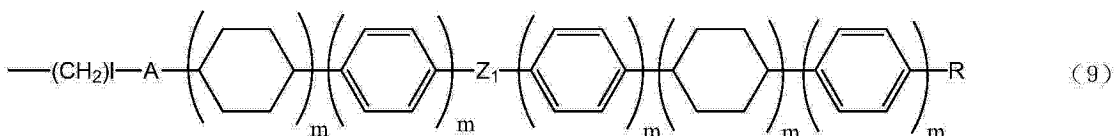
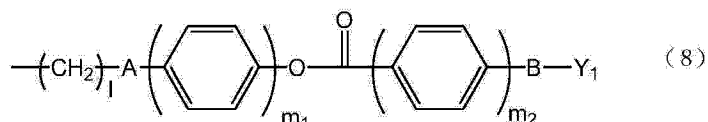
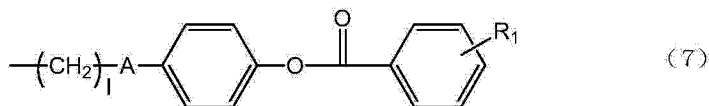
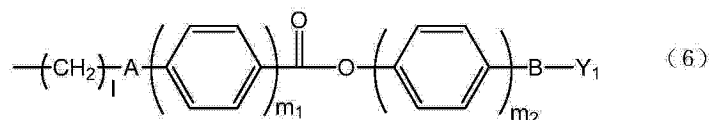
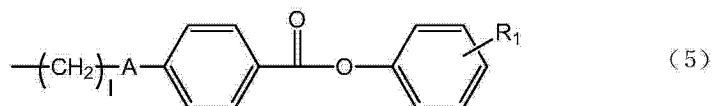
[0165] R 表示氢原子、及碳数 1~6 的烷基;

[0166] R₁表示氢原子 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、烷基、或烷氧基。

[0167] 4. 如 1~3 中任一项所述的方法,其特征是,(A) 成分具有下述式(5)~(13)的液晶性的侧链,

[0168] [化 27]

[0169]



[0170] 其中, A、B、Y₁、R、l、m、m₁、m₂、及 R₁具有与上述相同的定义;

[0171] Z₁、Z₂表示 -CO-、-CH₂O-、-C=N-、-CF₂-。

[0172] 5. 聚合物组合物,其特征是,其为含有 (A) 在规定的温度范围内体现液晶性的感光性的侧链型高分子,以及 (B) 有机溶剂的聚合物组合物,

[0173] 在 1~4 中任一项记载的水平电场驱动型液晶显示元件的制造方法中,用于形成涂膜,该制造方法经过下述工序:

[0174] 在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上形成涂膜,通过紫外线的照射和其后的加热得到被赋予了取向控制能力的一对带涂膜的基板,

[0175] 将所得到的一对带涂膜的基板以介以液晶分子层、使上述涂膜相对的方式相向配置,形成液晶晶胞。

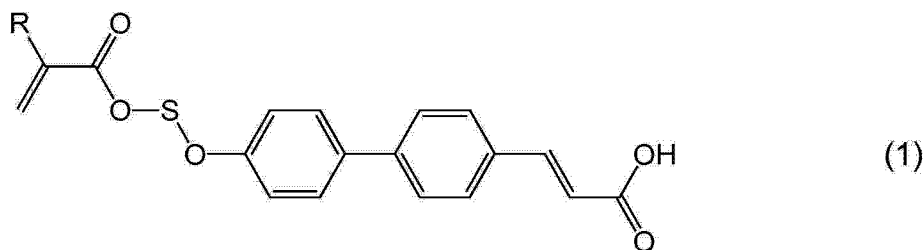
[0176] 6. 液晶显示元件,其特征是,通过 1~4 中任一项所述的液晶显示元件的制造方法

制得。

[0177] 7. 以下述式 (1) 表示的液晶性化合物,

[0178] [化 28]

[0179]



[0180] 式中, R 表示氢原子或甲基, S 表示碳原子数 2 ~ 10 的亚烷基。

[0181] 发明效果

[0182] 根据本发明, 能提供具有以高效率被赋予了取向控制能力的、烧屏特性优异的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的基板, 以及具有该基板水平电场驱动型液晶显示元件。

[0183] 根据本发明的方法制造的水平电场驱动型液晶显示元件被高效地赋予了取向控制能力, 所以即使长时间连续驱动也不会损害显示特性。

附图说明

[0184] 图 1 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图, 是在感光性的侧链上使用交联性的有机基团所导入的各向异性小的情况下的图。

[0185] 图 2 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图, 是在感光性的侧链上使用交联性的有机基团所导入的各向异性大的情况下的图。

[0186] 图 3 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图, 是在感光性的侧链上使用发生弗利斯重排或异构化的有机基团所导入的各向异性小的情况下的图。

[0187] 图 4 是示意地说明本发明中使用的液晶取向膜的制造方法中的各向异性导入处理的一个例子的图, 是在感光性的侧链上使用发生弗利斯重排或异构化的有机基团所导入的各向异性大的情况下的图。

具体实施方式

[0188] 本发明人进行了认真研究, 结果获得以下发现, 从而完成了本发明。

[0189] 本发明的制造方法中所用的聚合物组合物具有能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子 (以下也简称为侧链型高分子), 使用上述聚合物组合物而得的涂膜是具有能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子的膜。对于该涂膜无需进行摩擦处理, 通过偏振光照射来进行取向处理。接着, 偏振光照射后, 经过对该侧链型高分子膜进行加热的工序, 形成被赋予了取向控制能力的涂膜 (以下也称为液晶取向膜)。此时, 通过偏振光照射而呈现的微小的各向异性成为驱动力, 液晶性的侧链型高分子自身通过自组织化而高效地再取向。其结

果是,作为液晶取向膜,可得到实现高效率的取向处理、被赋予了高取向控制能力的液晶取向膜。

[0190] 下面,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0191] <具有液晶取向膜的基板的制造方法>及<液晶显示元件的制造方法>

[0192] 具有本发明的液晶配向膜的基板的制造方法包括:[I]将含有(A)在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和(B)有机溶剂的聚合物组合物涂布在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上以形成涂膜的工序;[II]对由[I]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序;以及[III]对由[II]得到的涂膜进行加热的工序。

[0193] 通过上述工序,可得到被赋予了取向控制能力的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜,可得到具有该液晶取向膜的基板。

[0194] 此外,通过除了上述得到的基板(第1基板)之外还准备第2基板,可得到水平电场驱动型液晶显示元件。

[0195] 第2基板除了使用不具有水平电场驱动用的导电膜的基板来代替具有水平电场驱动用的导电膜的基板以外,通过采用上述工序[I]~[III](因为使用不具有水平电场驱动用的导电膜的基板,所以方便起见,本申请中,有时也简记为工序[I']~[III']),可得到具有被赋予了取向控制能力的液晶取向膜的基板。

[0196] 水平电场驱动型液晶显示元件的制造方法包括[IV]:以使第1基板和第2基板的液晶取向膜以液晶相对的方式,相向配置上述得到的第1基板和第2基板,得到液晶显示元件的工序。藉此,可得到水平电场驱动型液晶显示元件。

[0197] 以下,对本发明的制造方法所具有的[I]~[III]、以及[IV]的各工序进行说明。

[0198] <工序[I]>

[0199] 工序[I]中,在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上涂布含有在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子和有机溶剂的聚合物组合物,形成涂膜。

[0200] <基板>

[0201] 对于基板没有特别限定,所制造的液晶显示元件是透射型的情况下,优选使用透明性高的基板。该情况下,没有特别限定,可使用玻璃基板、或丙烯酸基板、聚碳酸酯基板等的塑料基板等。

[0202] 此外,考虑到在反射型的液晶显示元件中的应用,也可使用硅晶片等不透明的基板。

[0203] <水平电场驱动用的导电膜>

[0204] 基板具有水平电场驱动用的导电膜。

[0205] 作为该导电膜,在液晶显示元件为透射型的情况下,可例举ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)、IZO(Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)等,但不局限于此。

[0206] 此外,反射型的液晶显示元件的情况下,作为导电膜,可例举铝等反射光的材料等,但不局限于此。

[0207] 在基板上形成导电膜的方法可使用目前公知的方法。

[0208] <聚合物组合物>

[0209] 在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上、特别是导电膜上,涂布聚合物组合物。

[0210] 本发明的制造方法中所用的该聚合物组合物含有(A)在规定的温度范围内呈现

液晶性的感光性的侧链型高分子 ; 及 (B) 有机溶剂。

[0211] <<(A) 侧链型高分子 >>

[0212] (A) 成分是在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子。

[0213] (A) 侧链型高分子可以在 250nm ~ 400nm 的波长范围的光的作用下反应, 且在 100℃ ~ 300℃ 的温度范围内呈现出液晶性。

[0214] (A) 侧链型高分子优选具有在 250nm ~ 400nm 的波长范围的光作用下反应的感光性侧链。

[0215] (A) 侧链型高分子优选为了在 100℃ ~ 300℃ 的温度范围内呈现出液晶性而具有介晶基团 (日文 : メソゲン基) 。

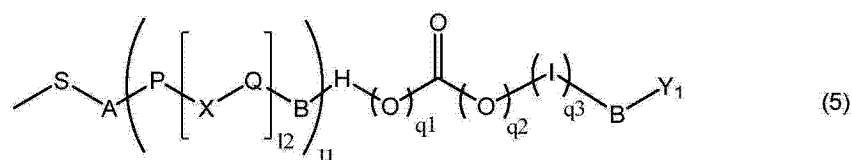
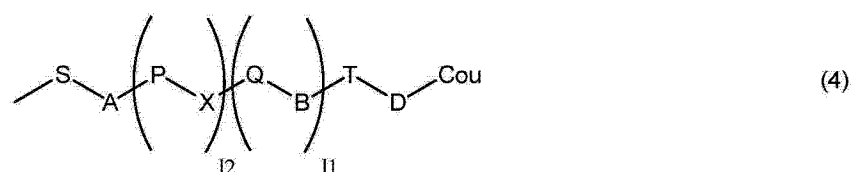
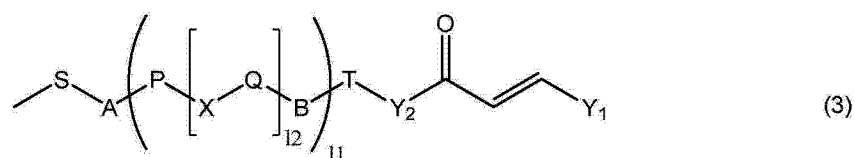
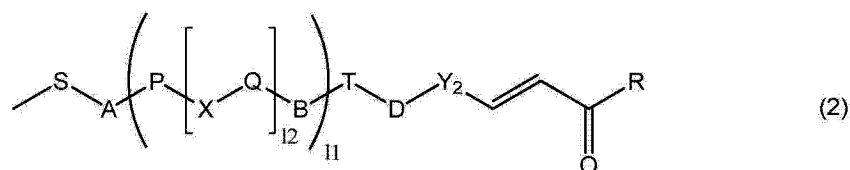
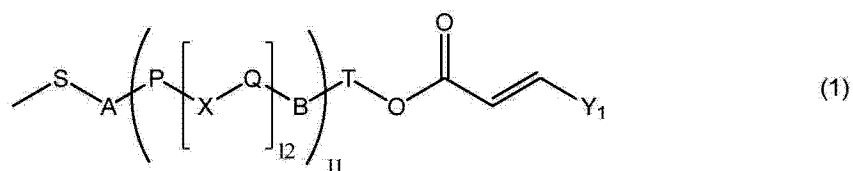
[0216] (A) 侧链型高分子在主链结合有具有感光性的侧链, 能够对光产生感应而发生交联反应、异构化反应、或光弗利斯重排。对具有感光性的侧链的结构没有特别限定, 理想的是对光产生感应而发生交联反应、或光弗利斯重排的结构, 更理想的是发生交联反应的结构。该情况下, 即使暴露于热等外部应力, 也能够长时间稳定地保持所实现的取向控制能力。能呈现出液晶性的感光性的侧链型高分子膜的结构只要满足该特性就没有特别限定, 优选侧链结构中具有刚性的介晶成分 (日文 : メソゲン成分) 。该情况下, 将该侧链型高分子制成液晶取向膜后, 能得到稳定的液晶取向。

[0217] 该高分子的结构可以是例如下述结构 : 具有主链和该主链所结合的侧链, 该侧链具有联苯基、三联苯基、苯基环己基、苯甲酸苯酯、偶氮苯基等介晶成分, 和前端部所结合的对光产生感应而发生交联反应或异构化反应的感光性基团 ; 或具有主链和该主链所结合的侧链, 该侧链也构成介晶成分, 且具有发生光弗利斯重排反应的苯甲酸苯酯。

[0218] 作为能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子膜的结构更具体的例子, 优选具有下述的主链和侧链的结构 ; 主链由选自烃、(甲基) 丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等自由基聚合性基团和硅氧烷的至少一种构成 ; 侧链由选自下述式 (1) ~ (6) 的至少一种构成。

[0219] [化 29]

[0220]



[0221] 式中, A、B、D 分别独立地表示单键、-O-、-CH₂-、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NH-CO-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-;

[0222] S 是碳数 1~12 的亚烷基, 它们所结合的氢原子可以被卤素基团取代;

[0223] T 是单键或碳数 1~12 的亚烷基, 它们所结合的氢原子可以被卤素基团取代;

[0224] Y₁ 表示选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环和碳数 5~8 的脂环式烃的环, 或是选自这些取代基的相同或不同的 2~6 的环通过连结基团 B 结合而成的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -COOR₀ (式中, R₀ 表示氢原子或碳数 1~5 的烷基)、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代;

[0225] Y₂ 是选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5~8 的脂环式烃、和它们的组合的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基取代;

[0226] R 表示羟基、碳数 1~6 的烷氧基, 或表示与 Y₁ 相同的定义;

[0227] X 表示单键、-COO-、-OCO-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-CO-O-、或 -O-CO-CH=CH-, X 的数量为 2 时, X 彼此可以相同或不同;

[0228] Cou 表示香豆素-6-基或香豆素-7-基, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷

氧基取代；

[0229] q1 和 q2 中的一方为 1, 另一方为 0；

[0230] q3 是 0 或 1；

[0231] P 和 Q 分别独立地为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、和它们的组合的基团；其中, X 为 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 时, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 所结合的一侧的 P 或 Q 是芳香环, P 的数量为 2 以上时, P 彼此可以相同或不同, Q 的数量为 2 以上时, Q 彼此可以相同或不同；

[0232] 11 为 0 或 1；

[0233] 12 为 0 ~ 2 的整数；

[0234] 11 和 12 都为 0 时, T 为单键时 A 也表示单键；

[0235] 11 为 1 时, T 为单键时 B 也表示单键；

[0236] H 和 I 分别独立地为选自 2 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、吡咯环、和它们的组合的基团。

[0237] 侧链可以是选自下述式 (7) ~ (10) 的任一种感光性侧链。

[0238] 式中, A、B、D、Y₁、X、Y₂、及 R 具有与上述相同的定义；

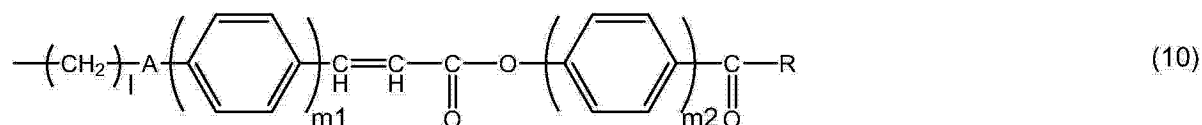
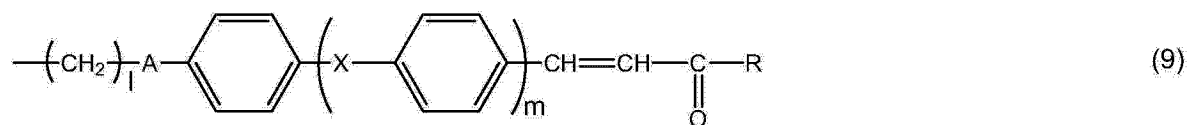
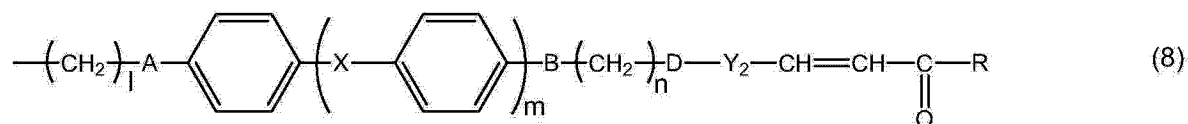
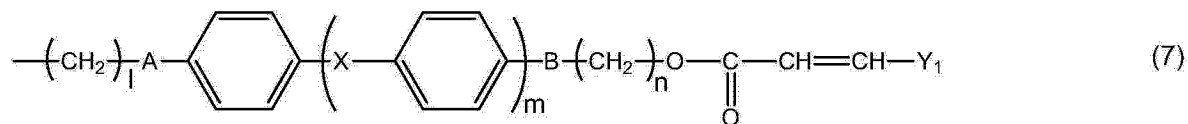
[0239] 1 表示 1 ~ 12 的整数；

[0240] m 表示 0 ~ 2 的整数, m₁、m₂ 表示 1 ~ 3 的整数；

[0241] n 表示 0 ~ 12 的整数 (其中, n = 0 时 B 为单键)。

[0242] [化 30]

[0243]

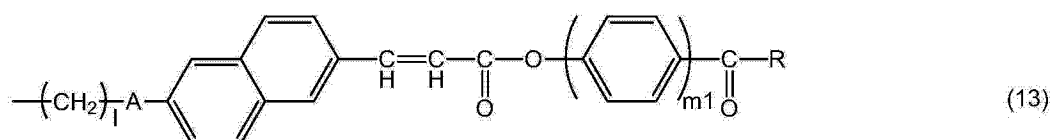
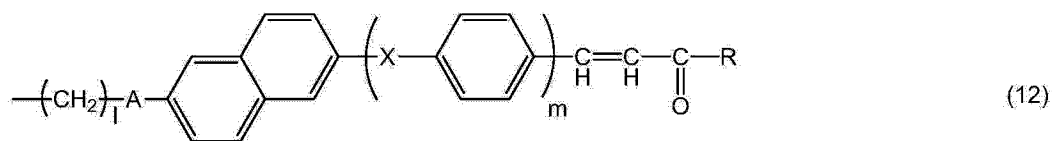
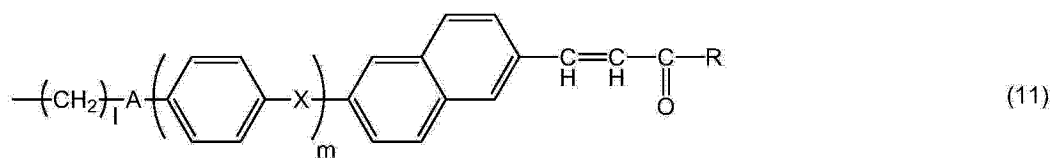


[0244] 侧链可以是选自下述式 (11) ~ (13) 的任一种感光性侧链。

[0245] 式中, A、X、1、m、m₁ 及 R 具有与上述相同的定义。

[0246] [化 31]

[0247]

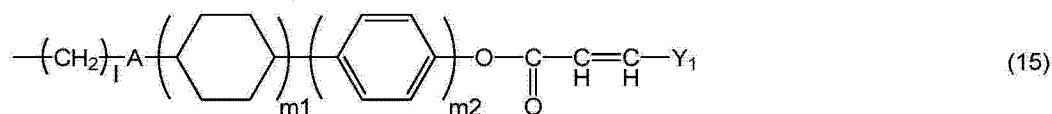
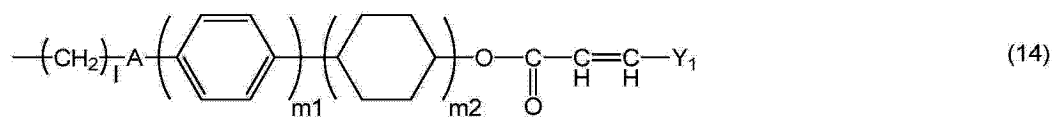


[0248] 侧链可以是以下述式 (14) 或 (15) 表示的感光性侧链。

[0249] 式中, A、Y₁、l、m₁ 及 m₂ 具有与上述相同的定义。

[0250] [化 32]

[0251]

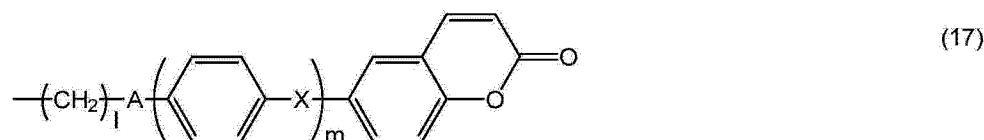
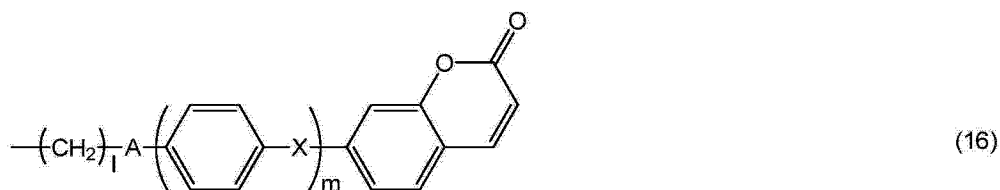


[0252] 侧链可以是以下述式 (16) 或 (17) 表示的感光性侧链。

[0253] 式中, A、X、l、及 m 具有与上述相同的定义。

[0254] [化 33]

[0255]



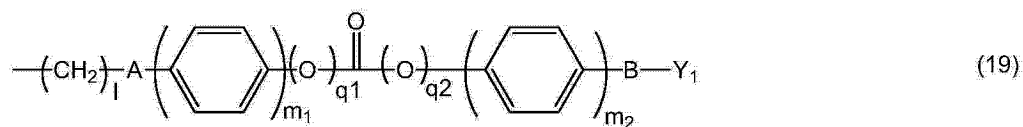
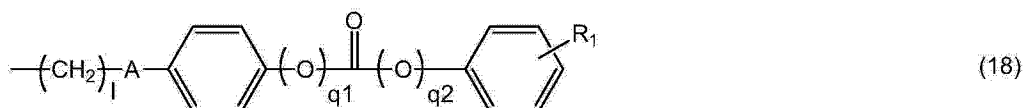
[0256] 此外,侧链可以是以下述式 (18) 或 (19) 表示的感光性侧链。

[0257] 式中, A、B、Y₁、q₁、q₂、m₁、及 m₂ 具有与上述相同的定义。

[0258] R₁表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素基团、碳数 1~5 的烷基、或碳数 1~5 的烷氧基。

[0259] [化 34]

[0260]

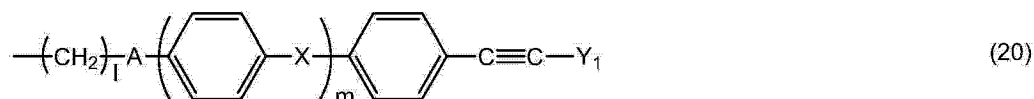


[0261] 侧链可以是以下述式 (20) 表示的感光性侧链。

[0262] 式中, A、Y₁、X、I 及 m 具有与上述相同的定义。

[0263] [化 35]

[0264]



[0265] 此外, (A) 侧链型高分子可以具有选自下述式 (21) ~ (31) 的至少一种液晶性侧链。

[0266] 式中, A、B、q₁ 及 q₂ 具有与上述相同的定义。

[0267] Y₃是选自 1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环、和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及它们的组合的基团, 它们所结合的氢原子分别独立地可以被 -NO₂、-CN、卤素基团、碳数 1 ~ 5 的烷基、或碳数 1 ~ 5 的烷氧基取代;

[0268] R₃表示氢原子、-NO₂、-CN、-CH = C(CN)₂、-CH = CH-CN、卤素基团、1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环、碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、碳数 1 ~ 12 的烷基、或碳数 1 ~ 12 的烷氧基。

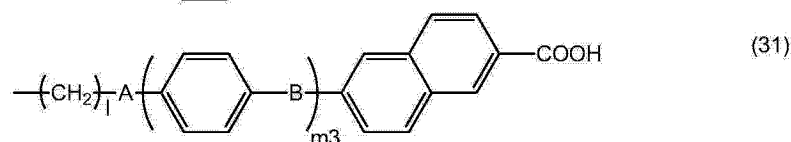
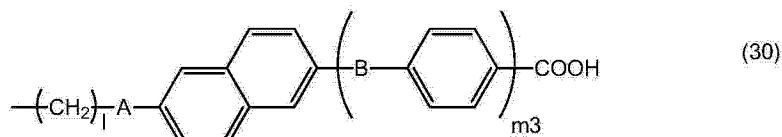
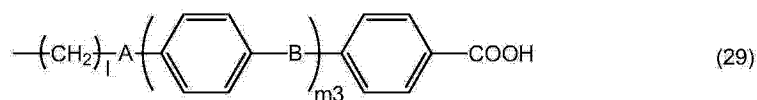
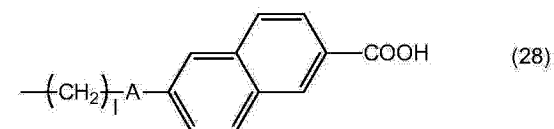
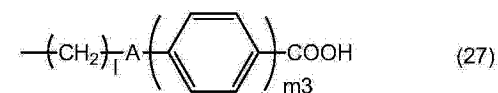
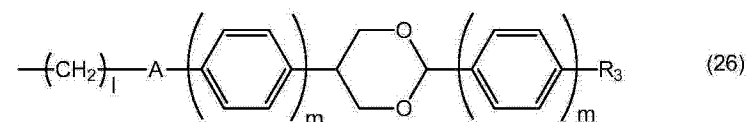
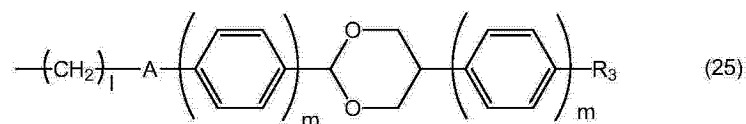
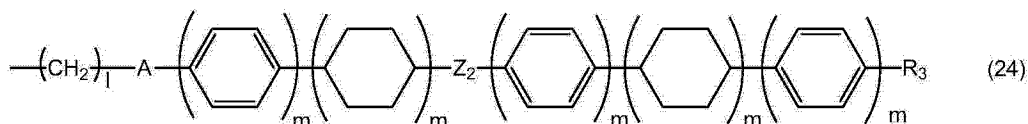
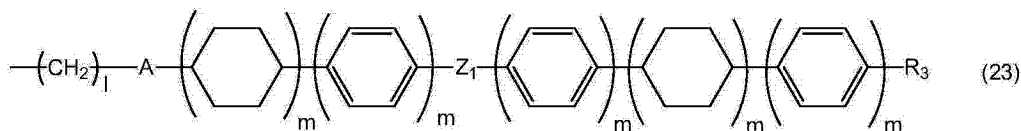
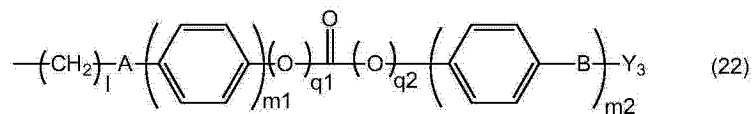
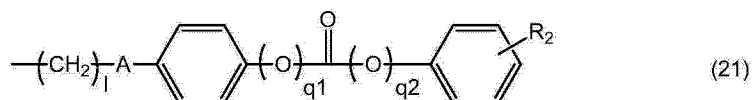
[0269] I 表示 1 ~ 12 的整数, m 表示 0 ~ 2 的整数, 但是, 式 (23) ~ (24) 中, 全部的 m 的合计在 2 以上, 式 (25) ~ (26) 中, 全部的 m 的合计在 1 以上, m₁、m₂ 和 m₃ 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数;

[0270] R₂表示氢原子、-NO₂、-CN、卤素基团、1 价的苯环、萘环、联苯环、呋喃环、含氮杂环、和碳数 5 ~ 8 的脂环式烃、以及烷基、或烷氧基;

[0271] Z₁、Z₂表示单键、-CO-、-CH₂O-、-CH = N-、-CF₂-。

[0272] [化 36]

[0273]



[0274] << 感光性的侧链型高分子的制造方法 >>

[0275] 上述能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子可通过使具有上述的感光性侧链的光反应性侧链单体和液晶性侧链单体进行聚合而得到。

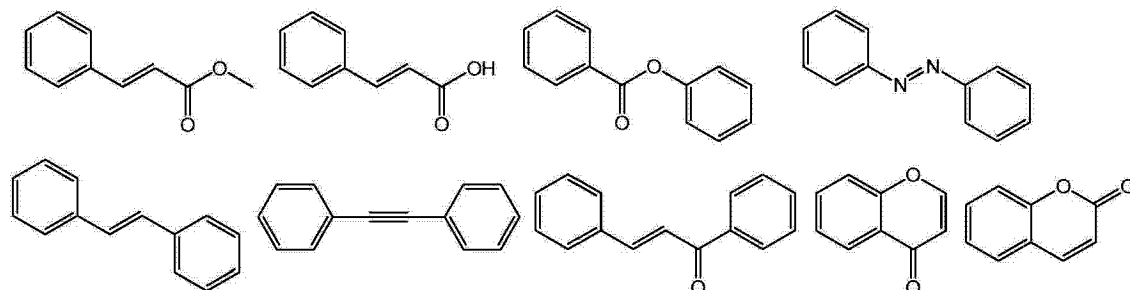
[0276] [光反应性侧链单体]

[0277] 光反应性侧链单体是指形成高分子的情况下,在分子的侧链部位可形成具有感光性侧链的高分子的单体。

[0278] 作为侧链所具有的光反应性基团,优先下述的结构及其衍生物。

[0279] [化 37]

[0280]



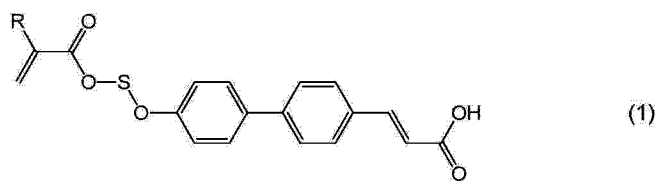
[0281] 作为光反应性侧链单体的更具体的例子,优选具有下述聚合性基团和感光性侧链的结构;所述聚合性基团由选自烯、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯、马来酰亚胺、降冰片烯等的自由基聚合性基团和硅氧烷的至少一种构成;所述感光性侧链为由上述式(1)~(6)的至少一种构成的感光性侧链,优选例如由上述式(7)~(10)的至少一种构成的感光性侧链,由上述式(11)~(13)的至少一种构成的感光性侧链,以上述式(14)或(15)表示的感光性侧链,以上述式(16)或(17)表示的感光性侧链,以上述式(18)或(19)表示的感光性侧链,以上述式(20)表示的感光性侧链。

[0282] 本申请中,作为光反应性和/或液晶性侧链单体,提供以下的新型化合物。

[0283] 以下述式(1)(式中,R表示氢原子或甲基;S表示碳数2~10的亚烷基)表示的化合物,

[0284] [化 38]

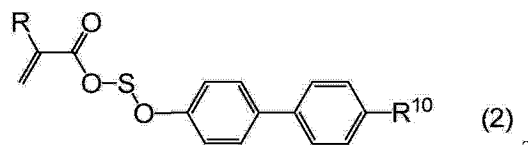
[0285]



[0286] 以下述式(2)(式中,R表示氢原子或甲基; R^{10} 表示Br或CN;S表示碳数2~10的亚烷基)表示的化合物,

[0287] [化 39]

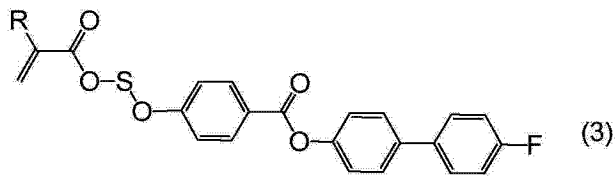
[0288]



[0289] 以下述式(3)(式中,R表示氢原子或甲基;S表示碳数2~10的亚烷基)表示的化合物,

[0290] [化 40]

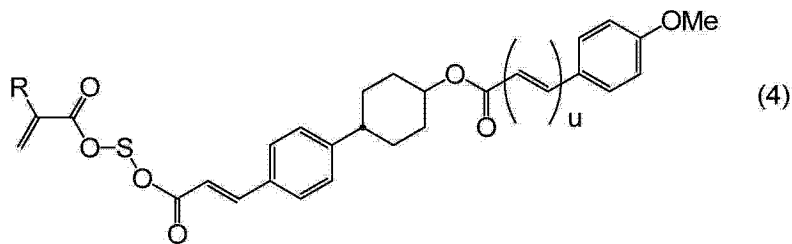
[0291]



[0292] 以下述式 (4) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物,

[0293] [化 41]

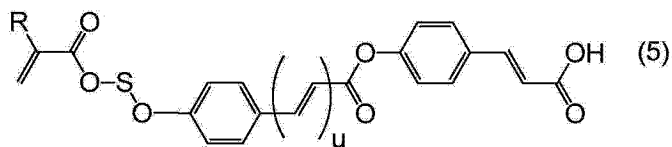
[0294]



[0295] 以下述式 (5) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物,

[0296] [化 42]

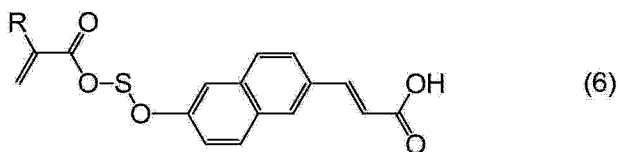
[0297]



[0298] 以下述式 (6) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0299] [化 43]

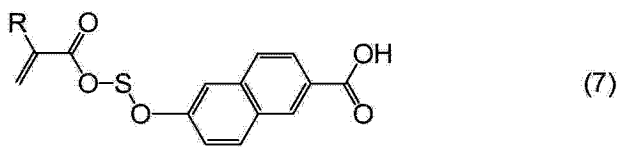
[0300]



[0301] 以下述式 (7) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0302] [化 44]

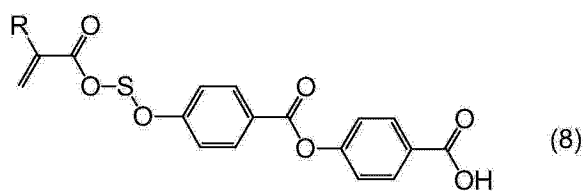
[0303]



[0304] 以下述式 (8) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0305] [化 45]

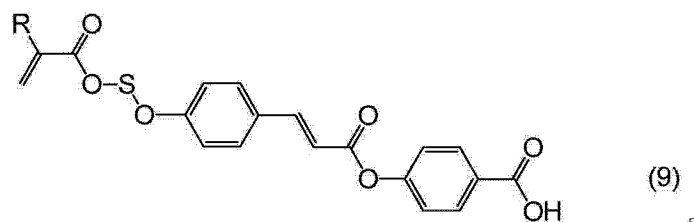
[0306]



[0307] 以下述式 (9) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0308] [化 46]

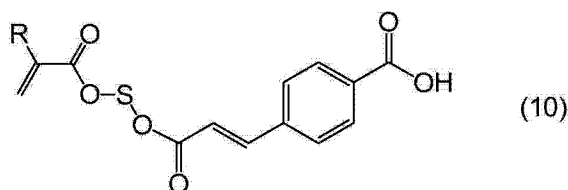
[0309]



[0310] 以下述式 (10) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0311] [化 47]

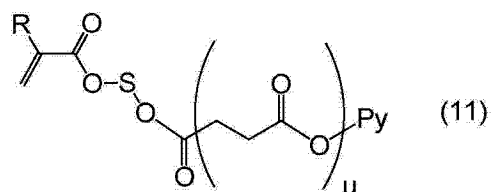
[0312]



[0313] 以下述式 (11) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; Py 表示 2-吡啶基、3-吡啶基或 4-吡啶基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物,

[0314] [化 48]

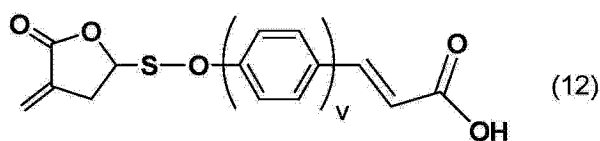
[0315]



[0316] 以下述式 (12) (式中, S 表示碳数 2 ~ 9 的亚烷基; v 表示 1 或 2) 表示的化合物,

[0317] [化 49]

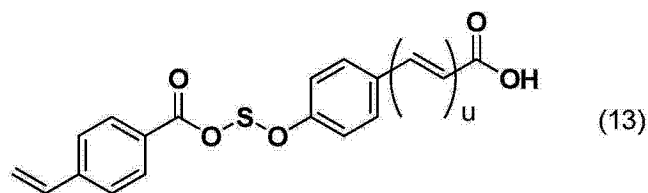
[0318]



[0319] 以下述式 (13) (式中, S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物,

[0320] [化 50]

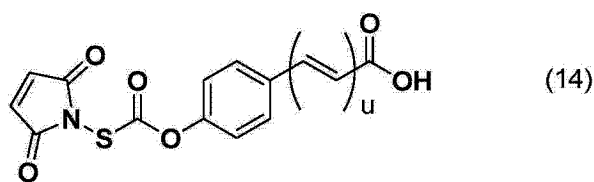
[0321]



[0322] 以下述式 (14) (式中, S 表示碳数 1 ~ 10 的亚烷基; u 表示 0 或 1) 表示的化合物,

[0323] [化 51]

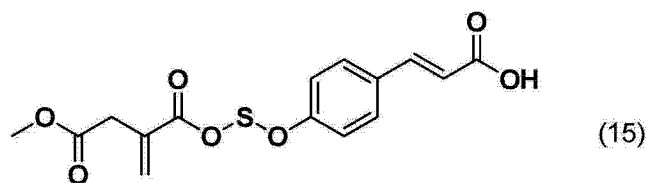
[0324]



[0325] 以下述式 (15) (式中, S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0326] [化 52]

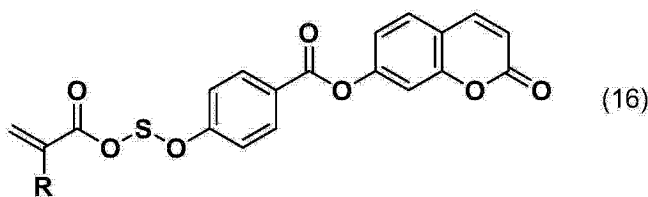
[0327]



[0328] 以下述式 (16) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0329] [化 53]

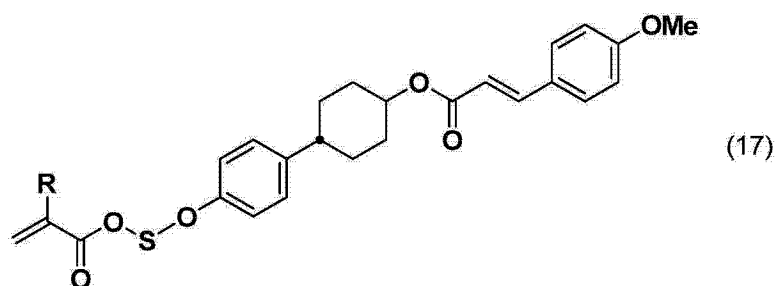
[0330]



[0331] 以下述式 (17) (式中, R 表示氢原子或甲基; S 表示碳数 2 ~ 10 的亚烷基) 表示的化合物,

[0332] [化 54]

[0333]



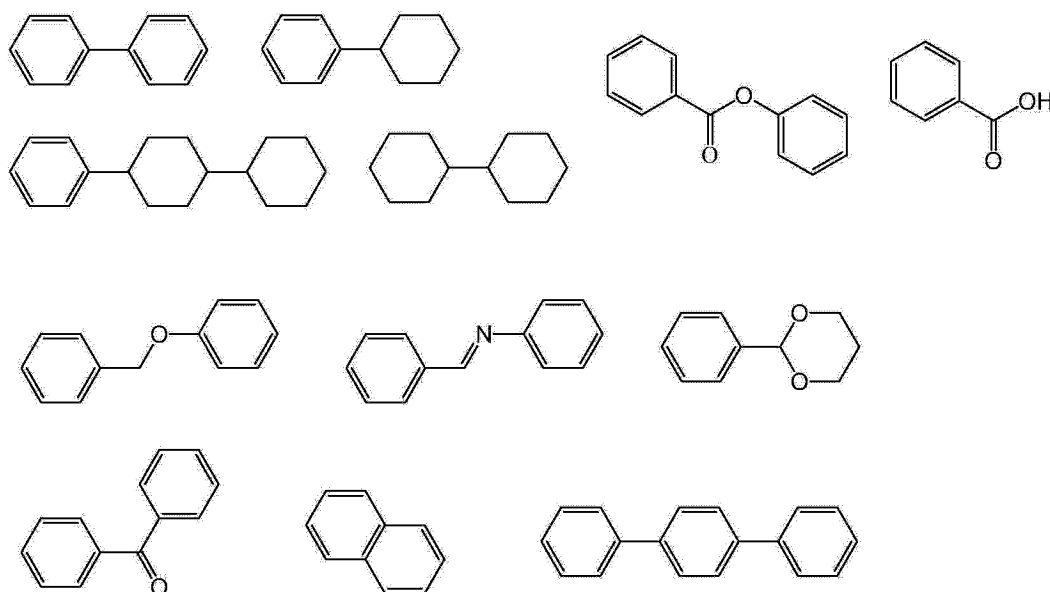
[0334] [液晶性侧链单体]

[0335] 液晶性侧链单体是指下述单体：来源于该单体的高分子呈现液晶性，该高分子在侧链部位可形成介晶基团的单体。

[0336] 作为侧链所具有的介晶基团，可以是联苯或苯甲酸苯酯等单独形成介晶结构的基团，也可以是苯甲酸等那样的侧链之间通过氢键形成介晶结构的基团。作为侧链所具有的介晶基团，优选下述的结构。

[0337] [化 55]

[0338]



[0339] 作为液晶性侧链单体的更具体的例子，优选具有聚合性基团和由上述式 (21) ~ (31) 的至少一种构成的侧链的结构，所述聚合性基团由选自烃、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等的自由基聚合性基团和硅氧烷的至少一种构成。

[0340] (A) 侧链型高分子可通过上述的呈现液晶性的光反应性侧链单体的聚合反应而得到。此外，可通过不呈现液晶性的光反应性侧链单体和液晶性侧链单体的共聚，或呈现液晶性的光反应性侧链单体和液晶性侧链单体的共聚而得到。还有，可以在不损害呈现液晶性的能力的范围内与其他单体共聚。

[0341] 作为其他单体，可例举例如能工业上获得的能进行自由基聚合反应的单体。

[0342] 作为其他单体的具体例，可例举不饱和羧酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、丙烯腈、马来酸酐、苯乙烯化合物及乙烯基化合物等。

[0343] 作为不饱和羧酸的具体例，可例举丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。

[0344] 作为丙烯酸酯化合物，例如可例举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸 3-甲氧基丁酯、丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸 2-丙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸 8-甲基-8-三环癸酯和丙烯酸

8-乙基-8-三环癸酯等。

[0345] 作为甲基丙烯酸酯化合物,例如可例举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸 3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2-丙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 8-甲基-8-三环癸酯和甲基丙烯酸 8-乙基-8-三环癸酯等。也可以使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、以及(甲基)丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯等具有环状醚基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0346] 作为乙烯基化合物,可例举例如乙烯基醚、甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、及丙基乙烯基醚等。

[0347] 作为苯乙烯化合物,可例举例如苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯等。

[0348] 作为马来酰亚胺化合物,可例举例如马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、及 N-环己基马来酰亚胺等。

[0349] 对于本实施方式的侧链型高分子的制造方法没有特别限定,可以使用工业上采用的通用的方法。具体而言,可通过利用液晶性侧链单体及光反应性侧链单体的乙烯基的阳离子聚合、自由基聚合、阴离子聚合来制造。其中,从反应控制的容易度等的观点考虑,特别优选自由基聚合。

[0350] 作为自由基聚合的聚合引发剂,可使用自由基聚合引发剂、可逆的加成-断裂型链转移(RAFT)聚合试剂等的公知化合物。

[0351] 自由基热聚合引发剂是通过加热到分解温度以上而产生自由基的化合物。作为这样的自由基热聚合引发剂,可例举例如过氧化酮类(过氧化甲乙酮、过氧化环己酮等)、过氧化二酰类(过氧化乙酰、过氧化苯甲酰等)、过氧化氢类(过氧化氢、过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯等)、过氧化二烷基类(过氧化二叔丁基、过氧化二枯基、过氧化二月桂酰等)、过氧化缩酮类(二丁基过氧化环己酮等)、烷基过氧化酯类(过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化 2-乙基环己酸叔戊酯等)、过硫酸盐类(过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等)、偶氮类化合物(偶氮二异丁腈、及 2,2'-二(2-羟乙基)偶氮二异丁腈等)。这样的自由基热聚合引发剂可单独使用 1 种,或者也可将 2 种以上组合使用。

[0352] 自由基光聚合引发剂只要是通过光照射而引发自由基聚合的化合物,就没有特别限定。作为这样的自由基光聚合引发剂,可例举二苯酮、米蚩酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯酮、咕吨酮、噻吨酮、异丙基咕吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-乙基蒽醌、苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基-4'-异丙基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、异丙基苯偶姻醚、异丁基苯偶姻醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、樟脑醌、苯并蒽酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4,4'-二(叔丁基过氧羰基)二苯酮、3,4,4'-三(叔丁基过氧羰基)二苯酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-(4'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(2',4'-二

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

[0353] 自由基聚合法没有特别限定,可以使用乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、沉淀聚合法、本体聚合法、溶液聚合法等。

[0354] 作为能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子的聚合反应中使用的有机溶剂,只要是能溶解生成的高分子的溶剂就没有特别限定。下面例举其具体例。

[0355] 可例举N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲砜、六甲亚砜、 γ -丁内酯、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇叔丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇单乙酸酯单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙酸酯单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单乙酸酯单丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、二噁烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、二乙醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇酯单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。

[0356] 这些有机溶剂可以单独使用,也可以混合使用。此外,即使是不溶解生成的高分子的溶剂,只要是在生成的高分子不析出的范围内,也可以混合在上述有机溶剂中使用。

[0357] 此外,自由基聚合中,有机溶剂中的氧是阻碍聚合反应的原因,所以有机溶剂优选使用尽可能地脱气后的有机溶剂。

[0358] 自由基聚合时的聚合温度可选择 30℃~150℃的任意温度,但优选 50℃~100℃的范围。此外,反应能以任意的浓度进行,但如果浓度过低则难以得到高分子量的聚合物,如果浓度过高则反应液的粘性过高,难以进行均匀的搅拌,所以单体浓度优选 1 质量%~50 质量%,更优选 5 质量%~30 质量%。也可以反应初期在高浓度下进行,之后追加有机溶剂。

[0359] 上述的自由基聚合反应中,自由基聚合引发剂的比率相对于单体如果较多则所得的高分子的分子量变小,如果较少则所得的高分子的分子量变大,所以自由基引发剂的比率相对于进行聚合的单体优选为 0.1 摩尔%~10 摩尔%。此外,聚合时还可以追加各种单体成分、溶剂、引发剂等。

[0360] [聚合物的回收]

[0361] 从通过上述的反应得到的能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子的反应溶液回收生成的高分子的情况下,将反应溶液投入不良溶剂,使这些聚合物沉淀即可。作为沉淀中使用的不良溶剂,可例举甲醇、丙酮、己烷、庚烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯、二乙醚、甲基乙基醚、水等。投入到不良溶剂中而沉淀的聚合物可以在过滤回收之后,在常压或减压下、常温或加热下进行干燥。另外,如果重复进行 2~10 次使沉淀回收的聚合物再溶解于有机溶剂并再沉淀回收的操作,则可以减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,可例举例如醇类、酮类、烃类等,如果使用选自这些溶剂的 3 种以上的不良溶剂,则由于纯化效率进一步提高而优选。

[0362] 关于本发明的 (A) 侧链型高分子的分子量,在考虑所得的涂膜的强度、涂膜形成时的作业性、以及涂膜的均匀性的情况下,通过 GPC(Gel Permeation Chromatography:凝胶渗透色谱)法测得的重均分子量优选 2000~1000000,更优选 5000~100000。

[0363] [聚合物组合物的制备]

[0364] 本发明中所用的聚合物组合物优选以适合形成液晶取向膜的方式制备成涂布液。即,本发明中使用的聚合物组合物优选制备成用于形成树脂被膜的树脂成分溶解于有机溶剂中而得的溶液。这里,该树脂成分是包含已说明的能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子的树脂成分。此时,树脂成分的含量优选 1 质量%~20 质量%,更优选 1 质量%~15 质量%,特别优选 1 质量%~10 质量%。

[0365] 本实施方式的聚合物组合物中,上述的树脂成分可以全部都是上述的能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子,但在不损害液晶呈现能力和感光性能力的范围内也可以混合除此以外的其他聚合物。此时,树脂成分中的其他聚合物的含量为 0.5 质量%~80 质量%,优选 1 质量%~50 质量%。

[0366] 这样的其他聚合物可由例如聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺酸及聚酰亚胺等构成,可例举不是能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子的聚合物等。

[0367] <有机溶剂>

[0368] 本发明所用的聚合物组合物中使用的有机溶剂,只要是能够溶解树脂成分的有机溶剂即可,无特别限定。下面例举其具体例。

[0369] 可例举 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基

己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷酮、二甲亚砜、四甲基脒、吡啶、二甲砜、六甲亚砜、 γ -丁内酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、1,3-二甲基-咪唑啉酮、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇叔丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙酸酯单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙酸酯单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单乙酸酯单丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚等。这些溶剂可以单独使用，也可以混合使用。

[0370] 本发明中使用的聚合物组合物可以含有上述 (A) 和 (B) 成分以外的成分。作为其例子，可例举能提高涂布聚合物组合物时的膜厚均匀性或表面平滑性的溶剂及化合物、能提高液晶取向膜和基板的密合性的化合物等，但不限于此。

[0371] 作为能提高膜厚的均匀性或表面平滑性的溶剂（不良溶剂）的具体例，可例举以下物质。

[0372] 例如，可例举异丙醇、甲氧基甲基戊醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇叔丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙酸酯单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单乙酸酯单丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁醚、二异丁酮、甲基环己烯、丙醚、二己醚、1-己醇、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇酯单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇-1-单甲基醚-2-乙酸酯、丙二醇-1-单乙基醚-2-乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯等具有低表面张力的溶剂等。

[0373] 这些不良溶剂可以使用 1 种，或将多种混合使用。使用上述的溶剂的情况下，以不显著降低聚合物组合物中所含的溶剂整体的溶解性的条件，优选为全部溶剂的 5 质量%～80 质量%，更优选 20 质量%～60 质量%。

[0374] 作为能提高膜厚的均匀性或表面平滑性的化合物，可例举氟类表面活性剂、硅氧烷类表面活性剂、及非离子型表面活性剂等。

[0375] 更具体而言，可例举例如、エフトップ（注册商标）301、EF303、EF352（托凯姆产品株式会社（トーケムプロダクツ社）制）、メガファック（注册商标）F171、F173、R-30（DIC 株式会社制）、フロラード FC430、FC431（住友 3M 株式会社（住友スリーエム社）制）、アサヒガード（注册商标）AG710（旭硝子株式会社（旭硝子社）制）、サーフロン（注册商标）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGC 清美化学株式会社（AGC セイミ

ケミカル社) 制) 等。这些表面活性剂的使用比例相对于聚合物组合物中所含有的树脂成分 100 质量份, 优选为 0.01 质量份~2 质量份, 更优选 0.01 质量份~1 质量份。

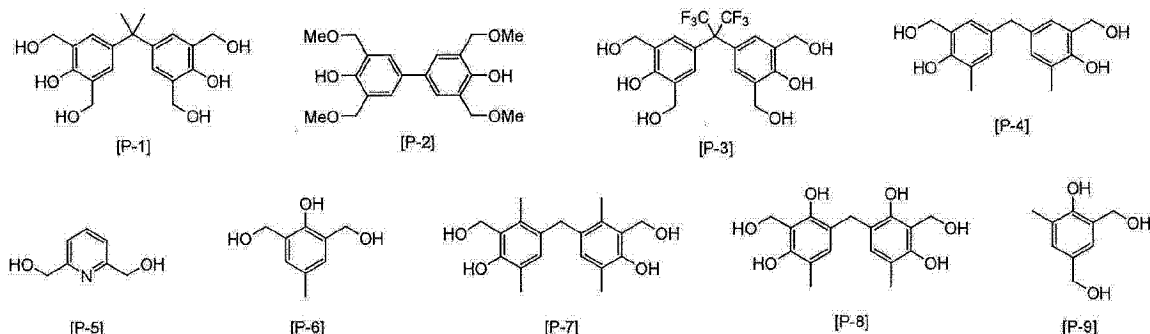
[0376] 作为能提高液晶取向膜和基板的密合性的化合物的具体例, 可例举以下所示的含官能性硅烷的化合物等。

[0377] 例如, 可例举 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基甲硅烷基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基甲硅烷基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基甲硅烷基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-双(氧乙烯基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-双(氧乙烯基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0378] 此外, 为了提高基板和液晶取向膜的密合性, 以及防止构成液晶显示元件时的由背光源引起的电特性的下降等的目的, 也可以使聚合物组合物中含有如下所述的酚醛塑料类及含环氧基的化合物的添加剂。下面示出具体化的酚醛塑料类添加剂, 但不局限于这些结构。

[0379] [化 56]

[0380]



[0381] 作为具体的含环氧基的化合物, 可例举乙二醇二缩水甘油基醚、聚乙二醇二缩水甘油基醚、丙二醇二缩水甘油基醚、三丙二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、新戊二醇二缩水甘油基醚、1,6-己二醇二缩水甘油基醚、甘油二缩水甘油基醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油基醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

[0382] 使用能提高与基板的密合性的化合物的情况下, 其使用量相对于聚合物组合物所含有的树脂成分 100 质量份, 优选为 0.1 质量份~30 质量份, 更优选 1 质量份~20 质量份。如果使用量不足 0.1 质量份, 则无法期待密合性提高的效果, 如果多于 30 质量份, 则有时液晶的取向性变差。

[0383] 作为添加剂, 还可使用光敏剂。优选无色敏化剂及三重态敏化剂。

[0384] 作为光敏剂, 有芳香族硝基化合物、香豆素 (7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、7-羟

基 4- 甲基香豆素)、氧代香豆素、羰基双香豆素、芳香族 2- 羟基甲酮、以及氨基取代后的芳香族 2- 羟基甲酮 (2- 羟基二苯酮、一或二 - 对 (二甲基氨基)-2- 羟基二苯酮)、苯乙酮、蒽醌、咕吨酮、噻吨酮、苯并蒽酮、噻唑啉 (2- 苯甲酰基亚甲基 -3- 甲基 - β - 萘并噻唑啉、2-(β - 萘甲酰基亚甲基)-3- 甲基苯并噻唑啉、2-(α - 萘甲酰基亚甲基)-3- 甲基苯并噻唑啉、2-(4- 联苯基亚甲基)-3- 甲基苯并噻唑啉、2-(β - 萘甲酰基亚甲基)-3- 甲基 - β - 萘并噻唑啉、2-(4- 联苯基亚甲基)-3- 甲基 - β - 萘并噻唑啉、2-(对氟苯甲酰基亚甲基)-3- 甲基 - β - 萘并噻唑啉)、噁唑啉 (2- 苯甲酰基亚甲基 -3- 甲基 - β - 萘并噁唑啉、2-(β - 萘甲酰基亚甲基)-3- 甲基苯并噁唑啉、2-(α - 萘甲酰基亚甲基)-3- 甲基苯并噁唑啉、2-(4- 联苯基亚甲基)-3- 甲基苯并噁唑啉、2-(β - 萘甲酰基亚甲基)-3- 甲基 - β - 萘并噁唑啉、2-(4- 联苯基亚甲基)-3- 甲基 - β - 萘并噁唑啉、2-(对氟苯甲酰基亚甲基)-3- 甲基 - β - 萘并噁唑啉)、苯并噻唑、硝基苯胺 (间或对硝基苯胺、2, 4, 6- 三硝基苯胺) 或硝基苄 (5- 硝基苄)、(2-[(m- 羟基 -p- 甲氧基) 苯乙烯基] 苯并噻唑、苯偶姻烷基醚、N- 烷基化弗他酮 (日文:N-アルキル化フタロン)、苯乙酮缩酮 (2, 2- 二甲氧基苯乙酮)、萘、蒽 (2- 萘甲醇、2- 萘甲酸、9- 蒽甲醇、以及 9- 蒽甲酸)、苯并吡喃、咪唑 [1, 5-A] 吡啶、梅洛香豆素 (日文:メロクマリン) 等。

[0385] 优选芳香族 2- 羟基甲酮 (二苯酮)、香豆素、氧代香豆素、羰基双香豆素、苯乙酮、蒽醌、咕吨酮、噻吨酮、以及苯乙酮缩酮。

[0386] 在聚合物组合物中,除上述的物质外,只要是在不损害本发明效果的范围内,可以改变液晶取向膜的介电常数和导电性等电特性为目的而添加电介质和导电物质,还可以提高制成液晶取向膜后的膜的硬度及致密度为目的而添加交联性化合物。

[0387] 对于将上述的聚合物组合物涂布在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上的方法没有特别限定。

[0388] 涂布方法是工业领域通常通过丝网印刷、胶版印刷、柔版印刷或喷墨法等进行涂布的方法。作为其它涂布方法,还有浸涂法、辊涂法、狭缝涂布法、旋涂法 (旋转涂布法)、或喷涂法等,可以根据目的使用这些方法。

[0389] 在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上涂布聚合物组合物后,可以通过加热板、热循环式炉或 IR (红外线) 型炉等加热装置在 50 ~ 200℃、优选 50 ~ 150℃ 下使溶剂蒸发,从而得到涂膜。此时的干燥温度优选比侧链型高分子的液晶相呈现温度低。

[0390] 涂膜的厚度如果过厚,则在液晶显示元件的耗电方面不利;如果过薄,则有时液晶显示元件的可靠性降低,因此优选 5nm ~ 300nm,更优选 10nm ~ 150nm。

[0391] 此外,也可以在 [I] 工序之后,接着的 [II] 工序之前,设置将形成有涂膜的基板冷却至室温的工序。

[0392] < 工序 [II]>

[0393] 在工序 [II] 中,对工序 [I] 中得到的涂膜照射偏振紫外线。对涂膜的膜面照射偏振紫外线时,从相对于基板为一定的方向、经由偏振板照射经偏振的紫外线。作为使用的紫外线,可使用波长在 100nm ~ 400nm 的范围的紫外线。优选根据使用的涂膜的种类,经由滤波器等选择最佳的波长。而且,例如可以以选择性地引起光交联反应的条件,选择使用波长 290nm ~ 400nm 的范围的紫外线。作为紫外线,可使用例如从高压汞灯放射的光。

[0394] 偏振紫外线的照射量取决于使用的涂膜。照射量优选设为实现该涂膜中的 ΔA 的

最大值（以下也称为 ΔA_{\max} ）的偏振紫外线的量的 1%～70% 的范围内，更优选设在 1%～50% 的范围内，该 ΔA 是与偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度的差。

[0395] < 工序 [III] >

[0396] 在工序 [III] 中，对工序 [II] 中照射了偏振紫外线的涂膜进行加热。通过加热，可赋予涂膜取向控制能力。

[0397] 加热可使用加热板、热循环式炉或 IR（红外线）型炉等加热装置。加热温度可考虑使所用的涂膜呈现液晶性的温度来决定。

[0398] 加热温度优选在侧链型高分子呈现液晶性的温度（以下称为液晶性呈现温度）的温度范围内。预想在涂膜那样的薄膜表面的情况下的涂膜表面的液晶性呈现温度低于以块状观察能呈现液晶性的感光性的侧链型高分子的情况下的液晶性呈现温度，因此加热温度更优选在涂膜表面的液晶性呈现温度的温度范围内。即，偏振紫外线照射后的加热温度的温度范围，优选是以比使用的链型高分子的液晶性呈现温度的温度范围的下限低 10℃ 的温度作为下限，以比该液晶温度范围的上限低 10℃ 的温度作为上限的范围的温度。如果加热温度低于上述温度范围，则涂膜中的由热引起的各向异性的增大效果有可能不充分，此外，如果加热温度比上述温度范围过高，则涂膜的状态有可能接近各向同性的液体状态（各向同性相），该情况下，通过自组织化在一方向上再取向会变得困难。

[0399] 另外，液晶性呈现温度是指在侧链型高分子或涂膜表面自固体相向液晶相发生相转变的玻璃化温度 (T_g) 以上、且在自液晶相向各向同性相（各向同性相）发生相转变的各向同性相转变温度 (T_{iso}) 以下的温度。

[0400] 关于加热后所形成的涂膜的厚度，由于工序 [I] 中记载的相同的理由，优选 5nm～300nm，更优选 50nm～150nm。

[0401] 通过具有以上的工序，根据本发明的制造方法，能够实现高效的、对涂膜的各向异性的导入。而且，能高效地制造带液晶取向膜的基板。

[0402] < 工序 [IV] >

[0403] [IV] 工序是下述工序：将 [III] 中得到的在水平电场驱动用的导电膜上具有液晶取向膜的基板（第 1 基板）、和同样地在上述 [I']～[III'] 中得到的不具有导电膜的带液晶取向膜的基板（第 2 基板）介以液晶，以双方的液晶取向膜相对的方式相向配置，通过公知的方法制作液晶晶胞，制作水平电场驱动型液晶显示元件的工序。另外，工序 [I']～[III']，除了在工序 [I] 中使用不具有水平电场驱动用导电膜的基板来代替具有水平电场驱动用的导电膜的基板以外，可与工序 [I]～[III] 同样地实施。工序 [I]～[III] 与工序 [I']～[III'] 的不同点仅在于有无上述的导电膜，因此省略对工序 [I']～[III'] 的说明。

[0404] 若例举液晶晶胞或液晶显示元件的制作的一例，可例示下述方法：准备上述的第 1 基板和第 2 基板，在一片基板的液晶取向膜上散布间隔物，以液晶取向膜面成为内侧的方式贴合另一片基板，减压注入液晶并密封的方法；或在散布有间隔物的液晶取向膜面上滴加液晶之后，将基板贴合进行密封的方法等。此时，一侧的基板优选使用具有水平电场驱动用的梳齿状结构的电极的基板。此时的间隔物的直径优选 1 μm ～30 μm ，更优选 2 μm ～10 μm 。该间隔物直径决定夹持液晶层的一对基板间距离、即液晶层的厚度。

[0405] 本发明的带涂膜的基板的制造方法是,将聚合物组合物涂布在基板上,形成涂膜后,照射偏振紫外线。接着,通过进行加热,实现对侧链型高分子膜的高效的各向异性的导入,制造具备液晶的取向控制能力的带液晶取向膜的基板。

[0406] 本发明中使用的涂膜中,利用由侧链的光反应和基于液晶性的自组织化引起的分子再取向的原理,实现对涂膜的高效的各向异性的导入。本发明的制造方法中,侧链型高分子在具有光交联性基团作为光反应性基团的结构的情况下,在使用侧链型高分子在基板上形成涂膜后,照射偏振紫外线,接着进行加热后,制成液晶显示元件。

[0407] 以下,将使用具有光交联性基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的实施方式称为第1形态;将使用具有光弗利斯重排基团或引起异构化的基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的实施方式称为第2形态,并进行说明。

[0408] 图1是本发明的第1形态中,对使用具有光交联性基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的导入处理进行示意说明的一个例子的图。图1(a)是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图;图1(b)是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图;图1(c)是示意地示出加热后的侧链型高分子膜的状态的图;特别是所导入的各向异性小的情况下,即,本发明的第1形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~15%的范围内时的示意图。

[0409] 图2是本发明的第1形态中,对使用具有光交联性基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的导入处理进行示意说明的一个例子的图。图2(a)是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图;图2(b)是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图;图2(c)是示意地示出加热后的侧链型高分子膜的状态的图;特别是所导入的各向异性大的情况下,即,本发明的第1形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的15%~70%的范围内时的示意图。

[0410] 图3是本发明的第2形态中,对使用具有光异构化性基团或以上述式(18)表示的光弗利斯重排基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的导入处理进行示意说明的一个例子的图。图3(a)是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图;图3(b)是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图;图3(c)是示意地示出加热后的侧链型高分子膜的状态的图;特别是所导入的各向异性小的情况下,即,本发明的第2形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内时的示意图。

[0411] 图4是本发明的第2形态中,对使用具有以上述式(19)表示的光弗利斯重排基团作为光反应性基团的结构侧链型高分子的液晶取向膜的制造方法中的各向异性的导入处理进行示意说明的一个例子的图。图4(a)是示意地示出偏振光照射前的侧链型高分子膜的状态的图;图4(b)是示意地示出偏振光照射后的侧链型高分子膜的状态的图;图4(c)是示意地示出加热后的侧链型高分子膜的状态的图;特别是所导入的各向异性大的情况下,即,本发明的第2形态中,[II]工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的1%~70%的范围内时的示意图。

[0412] 本发明的第1形态中,在对涂膜的各向异性的导入处理中,[II]工序的紫外线照

射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~15% 的范围内时,首先在基板上形成涂膜 1。如图 1(a) 所示,在基板上所形成的涂膜 1 中,侧链 2 具有无规排列的结构。伴随着涂膜 1 的侧链 2 的无规排列,侧链 2 的介晶成分和感光性基团也无规地取向,该涂膜 1 为各向同性。

[0413] 本发明的第 1 形态中,在对涂膜的各向异性的导入处理中,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 15%~70% 的范围内时,首先在基板上形成涂膜 3。如图 2(a) 所示,在基板上所形成的涂膜 3 中,侧链 4 具有无规排列的结构。伴随着涂膜 3 的侧链 4 的无规排列,侧链 4 的介晶成分和感光性基团也无规地取向,该涂膜 2 为各向同性。

[0414] 本发明的第 2 形态中,在对涂膜的各向异性的导入处理中,在使用通过使用具有光异构化性基团或以上述式 (18) 表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子而得的液晶取向膜的场合下,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 15%~70% 的范围内时,首先在基板上形成涂膜 5。如图 3(a) 所示,在基板上所形成的涂膜 5 中,侧链 6 具有无规排列的结构。伴随着涂膜 5 的侧链 6 的无规排列,侧链 6 的介晶成分和感光性基团也无规地取向,该侧链型高分子膜 5 为各向同性。

[0415] 本发明的第 2 形态中,在对涂膜的各向异性的导入处理中,在使用通过使用具有上述式 (19) 表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子而得的液晶取向膜的情况下,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~70% 的范围内时,首先在基板上形成涂膜 7。如图 4(a) 所示,在基板上所形成的涂膜 7 中,侧链 8 具有无规排列的结构。伴随着涂膜 7 的侧链 8 的无规排列,侧链 8 的介晶成分和感光性基团也无规地取向,该涂膜 7 为各向同性。

[0416] 本实施方式的第 1 形态中,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~15% 的范围内时,对于该各向同性的涂膜 1 照射偏振紫外线。于是,如图 1(b) 所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链 2 中的具有感光性基团的侧链 2a 的感光性基团优先发生二聚化反应等的光反应。其结果是,发生光反应的侧链 2a 的密度在照射紫外线的偏振方向上稍微增大,结果对涂膜 1 赋予非常小的各向异性。

[0417] 本实施方式的第 1 形态中,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 15%~70% 的范围内时,对于该各向同性的涂膜 3 照射偏振紫外线。于是,如图 2(b) 所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链 4 中的具有感光性基团的侧链 4a 的感光性基团优先发生二聚化反应等的光反应。其结果是,发生光反应的侧链 4a 的密度在照射紫外线的偏振方向上增大,结果对涂膜 3 赋予小的各向异性。

[0418] 本实施方式的第 2 形态中,使用通过使用具有光异构化性基团或以上述式 (18) 表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子而得的液晶取向膜,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~70% 的范围内时,对于该各向同性的涂膜 5 照射偏振紫外线。于是,如图 3(b) 所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链 6 中的具有感光性基团的侧链 6a 的感光性基团优先发生光弗利斯重排等的光反应。其结果是,发生光反应的侧链 6a 的密度在照射紫外线的偏振方向上稍微增大,结果对涂膜 5 赋予非常小的各向异性。

[0419] 本实施方式的第 2 形态中,使用通过使用具有以上述式 (19) 表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子而得的涂膜,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~70% 的范围内时,对于该各向同性的涂膜 7 照射偏振紫外线。于是,如图

4(b) 所示,在与紫外线的偏振方向平行的方向上排列的侧链 8 中的具有感光性基团的侧链 8a 的感光性基团优先发生光弗利斯重排等的光反应。其结果是,发生光反应的侧链 8a 的密度在照射紫外线的偏振方向上增大,结果对涂膜 7 赋予小的各向异性。

[0420] 接着,本实施方式的第 1 形态中,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~15% 的范围内时,对于偏振光照射后的涂膜 1 进行加热,达到液晶状态。于是,如图 1(c) 所示,涂膜 1 中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和与偏振方向垂直的方向之间发生的交联反应的量不同。该情况下,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向上产生的交联反应的量非常小,所以该交联反应部位起到增塑剂的作用。因此,与照射紫外线的偏振方向垂直的方向的液晶性比平行方向的液晶性更高,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向上自组织化而使包含介晶成分的侧链 2 进行再取向。其结果是,由光交联反应引发的涂膜 1 的非常小的各向异性通过热而增大,对涂膜 1 赋予更大的各向异性。

[0421] 同样地,本实施方式的第 1 形态中,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 15%~70% 的范围内时,对于偏振光照射后的涂膜 3 进行加热,达到液晶状态。于是,如图 2(c) 所示,侧链型高分子膜 3 中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和与偏振方向垂直的方向之间发生的交联反应的量不同。因此,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向上自组织化而使包含介晶成分的侧链 4 进行再取向。其结果是,由光交联反应引发的涂膜 3 的非常小的各向异性通过热而增大,对涂膜 3 赋予更大的各向异性。

[0422] 同样地,本实施方式的第 2 形态中,使用通过使用具有光异构化性基团或以上述式 (18) 表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子而得的涂膜,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~70% 的范围内时,对偏振光照射后的涂膜 5 加热,使其达到液晶状态。于是,如图 3(c) 所示,涂膜 5 中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和与偏振方向垂直的方向之间发生的光弗利斯重排反应的量不同。该情况下,在与照射紫外线的偏振方向垂直的方向上产生的光弗利斯重排物的液晶取向力比反应前的侧链的液晶取向能力更强,所以在与照射紫外线的偏振方向垂直的方向上自组织化而使包含介晶成分的侧链 6 进行再取向。其结果是,由光弗利斯重排反应引发的涂膜 5 的非常小的各向异性通过热而增大,对涂膜 5 赋予更大的各向异性。

[0423] 同样地,本实施方式的第 2 形态中,使用通过使用具有以上述式 (19) 表示的光弗利斯重排基团的结构侧链型高分子而得的涂膜,[II] 工序的紫外线照射量在 ΔA 达到最大的紫外线照射量的 1%~70% 的范围内时,对偏振光照射后的涂膜 7 加热,使其达到液晶状态。于是,如图 4(c) 所示,侧链型高分子膜 7 中,在与照射紫外线的偏振方向平行的方向和与偏振方向垂直的方向之间发生的光弗利斯重排反应的量不同。光弗利斯重排体 8(a) 的锚固力比重排前的侧链 8 更强,所以如果产生一定量以上的光弗利斯重排体,则在与照射紫外线的偏振方向平行的方向上自组织化而使包含介晶成分的侧链 8 进行再取向。其结果是,由光弗利斯重排反应引发的涂膜 7 的非常小的各向异性通过热而增大,对涂膜 7 赋予更大的各向异性。

[0424] 因此,本发明的方法中使用的涂膜可通过依次进行对涂膜照射偏振紫外线和加热处理,高效地导入各向异性,制成取向控制能力优异的液晶取向膜。

[0425] 此外,本发明的方法所用的涂膜中,将对涂膜照射的偏振紫外线的照射量和加热处理中的加热温度最优化。籍此,可实现高效的对涂膜的各向异性的导入。

[0426] 最适合于本发明中所用的涂膜的高效的各向异性的导入的偏振紫外线的照射量，对应于该涂膜中感光性基团发生光交联反应、光异构化反应、或者光弗利斯重排反应的量达到最佳的偏振紫外线的照射量。如果对本发明中所用的涂膜照射偏振紫外线的结果是进行光交联反应、光异构化反应或光弗利斯重排反应的侧链的感光性基团少，则达不到足够的光反应量。该情况下，其后即使加热，也不会进行充分的自组织化。另一方面，本发明中所用的涂膜中，如果对具有光交联性基团的结构照射偏振紫外线的结果是进行交联反应的侧链的感光性基团过量，则不会过度进行侧链间的交联反应。该情况下，所得的膜变得刚性，有时会妨碍其后的藉由加热而发生的自组织化的进行。此外，本发明中所用的涂膜中，如果对具有光弗利斯重排基团的结构照射偏振紫外线的结果是进行光弗利斯重排反应的侧链的感光性基团过量，则涂膜的液晶性会过度降低。该情况下，所得的膜的液晶性也降低，有时会妨碍其后的藉由加热而发生的自组织化的进行。此外，如果对具有光弗利斯重排基团的结构照射偏振紫外线时紫外线的照射量过多，则侧链型高分子会光分解，有可能妨碍其后的藉由加热而发生的自组织化的进行。

[0427] 因此，本发明中所用的涂膜中，通过偏振紫外线的照射而使侧链的感光性基团进行光交联反应、光异构化反应、或者光弗利斯重排反应的最佳的量优选为该侧链型高分子膜所具有的感光性基团的 0.1 摩尔%~40 摩尔%，更优选 0.1 摩尔%~20 摩尔%。通过使进行光反应的侧链的感光性基团的量在该范围内，随后的藉由加热处理的自组织化高效地进行，能高效地在膜中形成各向异性。

[0428] 本发明的方法中所用的涂膜中，通过偏振紫外线的照射量的最优化，将侧链型高分子膜的侧链中的感光性基团的光交联反应、光异构化反应、或光弗利斯重排反应的量最优化。接着，结合其后的加热处理，实现高效的、对本发明中所用的涂膜的各向异性的导入。该情况下，对于优选的偏振紫外线的量，可以基于本发明所使用的涂膜的紫外吸收的评价来进行。

[0429] 即，对于本发明所使用的涂膜，分别测定偏振紫外线照射后的与偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸收、和与偏振方向垂直的方向的紫外线吸收。根据紫外吸收的测定结果，评价该涂膜中的与偏振紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和与偏振方向垂直的方向的紫外线吸光度的差、即 ΔA 。接着，算出本发明所用的涂膜中所实现的 ΔA 的最大值 (ΔA_{\max}) 和实现该最大值的偏振紫外线的照射量。本发明的制造方法中，以实现该 ΔA_{\max} 的偏振紫外线照射量作为基准，确定液晶取向膜的制造中照射的优选量的偏振紫外线量。

[0430] 本发明的制造方法中，优选将对本发明中所用的涂膜照射的偏振紫外线的照射量设在实现 ΔA_{\max} 的偏振紫外线的量的 1%~70% 的范围内，更优选在 1%~50% 的范围内。本发明中所用的涂膜中，实现 ΔA_{\max} 的偏振紫外线的量的 1%~50% 的范围内的偏振紫外线的照射量相当于使该侧链型高分子膜所具有的全部感光性基团的 0.1 摩尔%~20 摩尔%进行光交联反应的偏振紫外线的量。

[0431] 根据以上所述，本发明的制造方法中，为了实现对涂膜的高效的各向异性的导入，可以以该侧链型高分子的液晶温度范围作为基准，确定如上所述的合适的加热温度。因此，例如，本发明中所用的侧链型高分子的液晶温度范围为 100℃~200℃ 的情况下，优选将偏振紫外线照射后的加热温度设为 90℃~190℃。籍此，在本发明中所用的涂膜中，赋予更大

的各向异性。

[0432] 籍此,由本发明提供的液晶显示元件对于光、热等外部应力显示出高的可靠性。

[0433] 通过如上操作,由本发明的方法制造的水平电场驱动型液晶显示元件用基板或具有该基板的水平电场驱动型液晶显示元件的可靠性优异,适合用于大画面且高清晰的液晶电视机等。

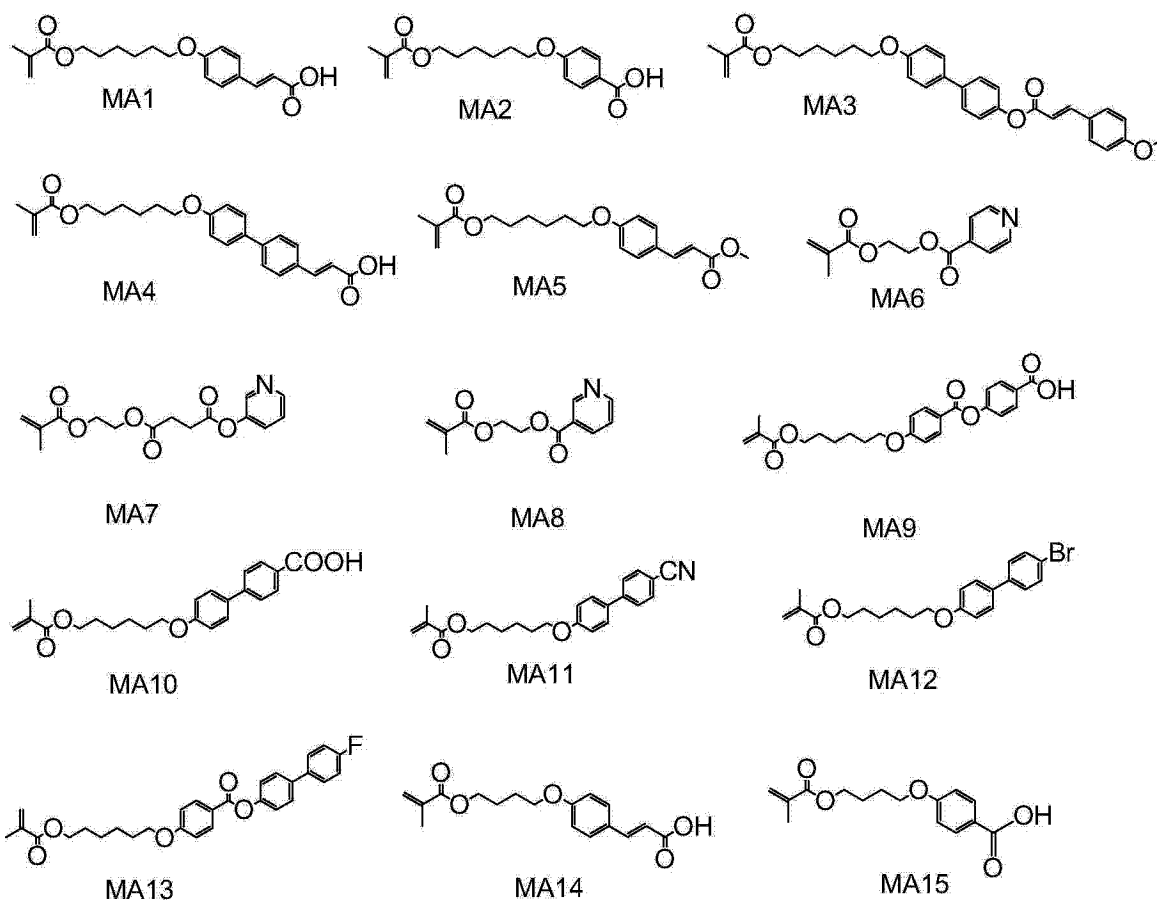
[0434] 实施例

[0435] 实施例中使用的缩写如下所述。

[0436] (甲基丙烯酸酯单体)

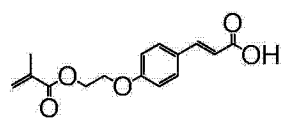
[0437] [化 57]

[0438]

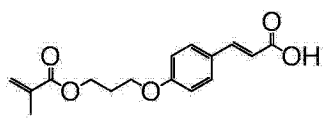


[0439] [化 58]

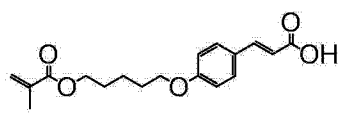
[0440]



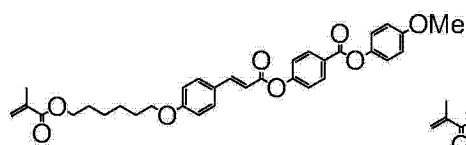
MA16



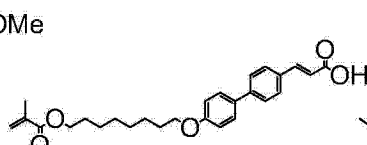
MA17



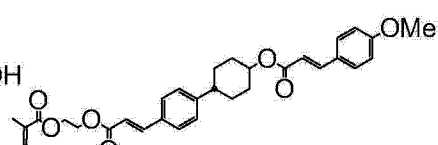
MA18



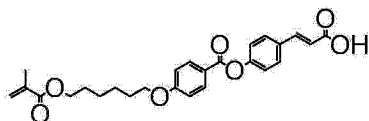
MA19



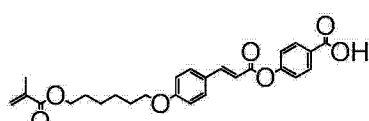
MA20



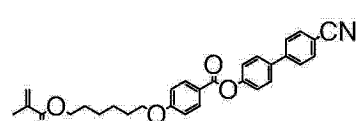
MA21



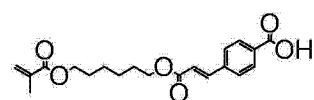
MA22



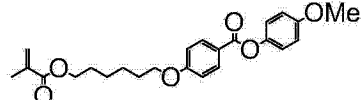
MA23



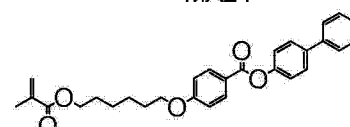
MA24



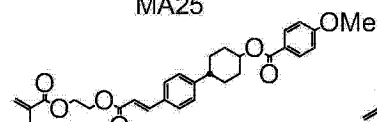
MA25



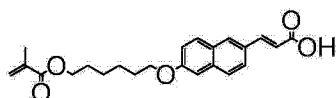
MA26



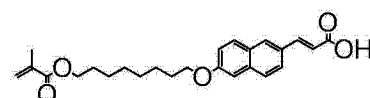
MA27



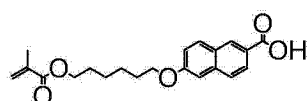
MA28



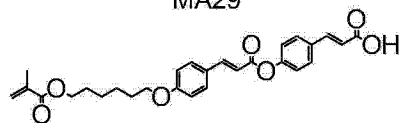
MA29



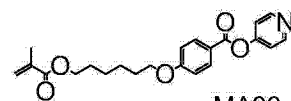
MA30



MA31



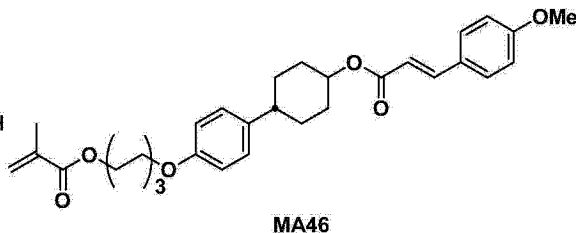
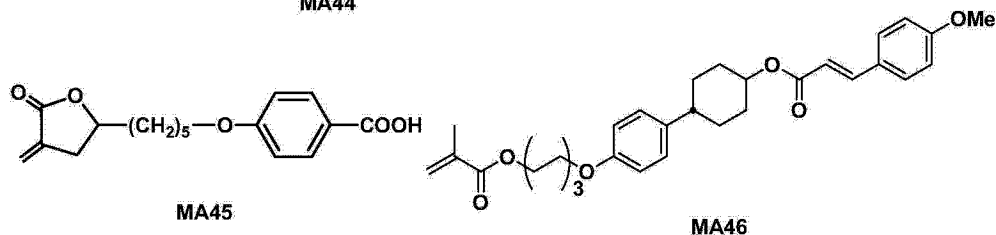
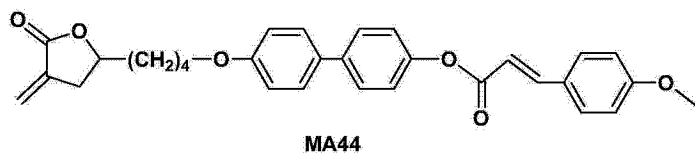
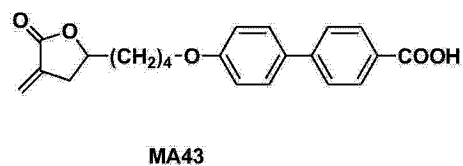
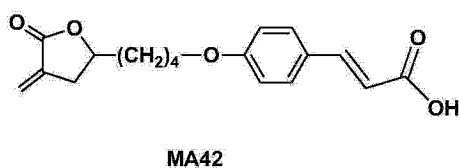
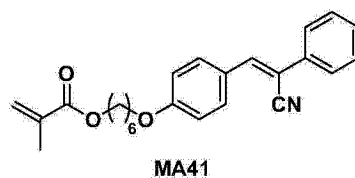
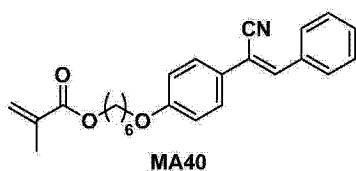
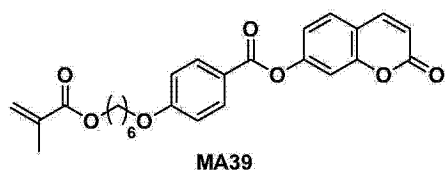
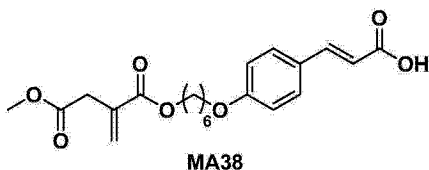
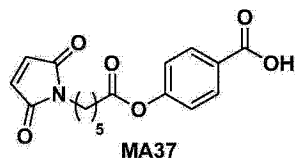
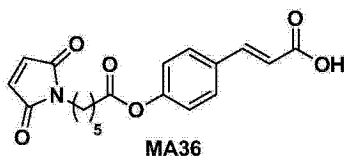
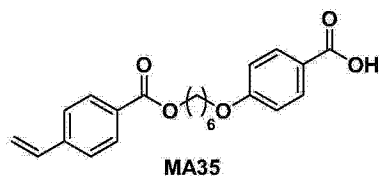
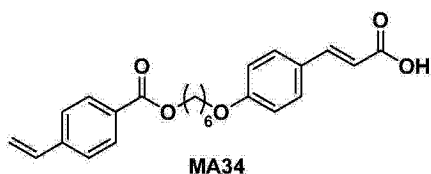
MA32



MA33

[0441] [化 59]

[0442]



[0443] MA1 通过专利文献 (W02011-084546) 记载的合成法合成。

[0444] MA2 通过专利文献 (日本专利特开平 9-118717) 记载的合成法合成。

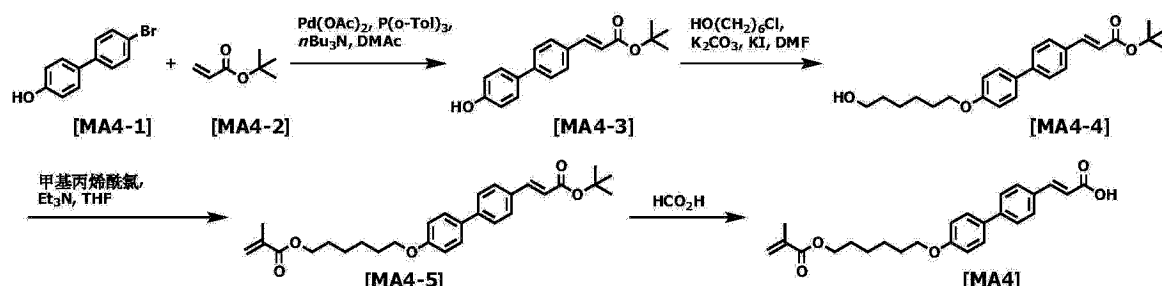
[0445] MA3 通过非专利文献 (《大分子 (Macromolecules)》2002, 35, 706-713) 记载的合成法合成。

[0446] MA4 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 1 中详述其合成法。

[0447] MA5 通过专利文献 (日本专利特开 2010-18807) 记载的合成法合成。

[0448] MA6 ~ MA9 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 2 ~ 5 中详述其合成法。

- [0449] MA10 使用能从市场购入的 M6BC (绿色化学株式会社 (みどり化学株式会社) 制)。
- [0450] MA11 ~ 13 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 6 ~ 8 中详述其合成法。
- [0451] MA14 ~ 18 分别使用能从市场购入的 M4CA、M4BA、M2CA、M3CA、及 M5CA (这些全都是绿色化学株式会社制)。
- [0452] MA19 ~ 23 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 9 ~ 13 中详述其合成法。
- [0453] MA24 通过非专利文献 (《聚合物杂志 (Polymer Journal)》, 第 29 卷, 第 4 期, 第 303-308 页 (1997)) 记载的合成方法进行合成。
- [0454] MA25 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 14 中详述其合成法。
- [0455] MA26 和 MA27 分别通过非专利文献 (《大分子 (Macromolecules)》(2012), 45(21), 8547-8554)、非专利文献 (《液晶 (Liquid Crystals)》(1995), 19(4), 433-40) 中记载的合成方法进行合成。
- [0456] MA28 ~ 33 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 15 ~ 20 中详述其合成法。
- [0457] MA34 ~ 39 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 21 ~ 26 中详述其合成法。
- [0458] MA40 和 41 通过专利文献 (日本专利特表 2009-511431 号) 中记载的合成方法进行合成。
- [0459] MA42 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 27 中详述其合成法。
- [0460] MA43 通过专利文献 (W02012-115129) 中记载的合成方法进行合成。
- [0461] MA44 通过专利文献 (W02013-133078) 中记载的合成方法进行合成。
- [0462] MA45 通过专利文献 (W02008-072652) 中记载的合成方法进行合成。
- [0463] MA46 是文献等未公开的新型化合物, 在以下的合成例 28 中详述其合成法。
- [0464] < 合成例 1 >
- [0465] 化合物 [MA4] 的合成
- [0466] [化 60]
- [0467]



[0468] 在 3L 四口烧瓶中添加 4-溴-4'-羟基联苯 [MA4-1] (150g、0.60mol)、丙烯酸叔丁酯 [MA4-2] (162g、1.3mol)、乙酸钯 (2.7g、12mmol)、三(邻甲苯基)膦 (7.3g、24mmol)、三丁胺 (334g、1.8mol)、N,N-二甲基乙酰胺 (750g), 于 100℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 注入 1M 盐酸水溶液 1.8L 中。向其中添加乙酸乙酯 (1L), 通过分液操作除去水层。将有机层用 10% 盐酸水溶液 1L 清洗 2 次, 用饱和食盐水 1L 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏

除去溶剂,得到作为油状化合物的 174g 化合物 [MA4-3] (收率 98%)。

[0469] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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)。

[0470] 在装备有机械搅拌器、搅拌叶片的 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA4-3] (174g、0.59mol)、6-氯-1-己醇 (96.7g、0.71mol)、碳酸钾 (163g、1.2mol)、碘化钾 (9.8g、59mmol)、N,N-二甲基甲酰胺 (1600g), 于 80℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 将反应溶液注入 2L 蒸馏水中。过滤分离析出的固体后, 注入甲醇/蒸馏水 (1:1) 溶液中, 再次过滤分离。通过将得到的固体减压干燥, 得到 221g 的化合物 [MA4-4] (收率 95%)。

[0471] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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)。

[0472] 在 3L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA4-4] (221g、0.56mol)、三乙胺 (67.7g、0.67mol)、四氢呋喃 (1800g), 冷却反应溶液。向其中滴加甲基丙烯酰氯 (70.0g、0.67mmol) 的四氢呋喃 (200g) 溶液, 同时注意内温不要超过 10℃。滴加结束后, 使反应溶液为 23℃, 进一步进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 6L 蒸馏水中, 添加 2L 乙酸乙酯, 通过分液操作除去水层。然后, 用 5% 氢氧化钾水溶液、1M 盐酸水溶液、饱和食盐水依次清洗有机层, 将有机层用硫酸镁干燥。然后, 过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到粗产物。将得到的粗产物用 100g 的 2-丙醇清洗, 通过过滤、干燥, 得到 127g 化合物 [MA4-5] (收率 49%)。

[0473] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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)。

[0474] 在 1L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA4-5] (81g、0.17mol)、甲酸 (400g), 于 40℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 3L 蒸馏水中进行过滤。将得到的固体用 200g 甲醇清洗, 使固体干燥, 得到 56g 化合物 [MA4] (收率 79%)。

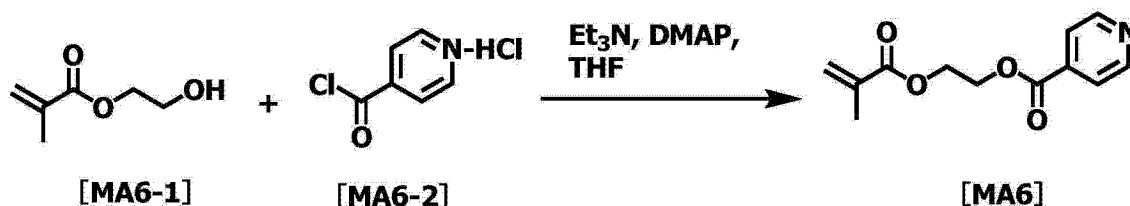
[0475] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.81 (1H, d), 7.60 (4H, s), 7.55 (2H, d), 6.97 (2H, d), 6.47 (2H, d), 6.11-6.10 (1H, m), 5.56-5.52 (1H, m), 4.17 (2H, t), 4.00 (2H, t), 1.95-1.94 (2H, m), 1.85-1.82 (3H, m), 1.75-1.71 (2H, m), 1.55-1.48 (4H, m)。

[0476] <合成例 2>

[0477] 化合物 [MA6] 的合成

[0478] [化 61]

[0479]



[0480] 在 1L 四口烧瓶中添加甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 [MA6-1] (63.42g、487mmol)、异

烟酸盐 [MA6-2] (50.00g、406mmol)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (以下简称为 EDC) (93.43g、487mmol)、4-二甲基氨基吡啶 (以下简称为 DMAP) (4.96g、40.6mmol)、THF (500g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 添加乙酸乙酯 (1L), 通过分液操作除去水层。将有机层用蒸馏水 (1L) 清洗 2 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到作为油状化合物的 86.3g 化合物 [MA6] (收率 93%)。

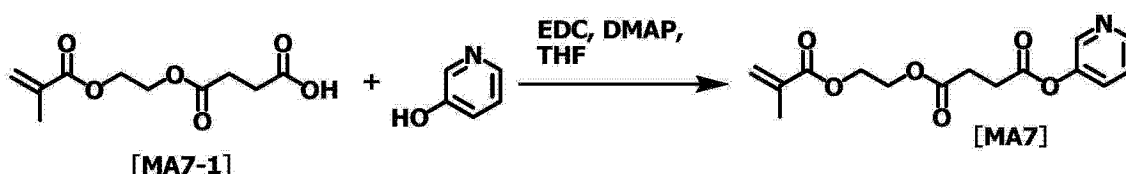
[0481] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.80 (2H, dd), 7.85 (2H, dd), 6.14-6.12 (1H, m), 5.62-5.60 (1H, m), 4.63-4.61 (2H, m), 4.52-4.50 (2H, m), 1.96-1.95 (3H, m).

[0482] < 合成例 3 >

[0483] 化合物 [MA7] 的合成

[0484] [化 62]

[0485]



[0486] 在 200mL 四口烧瓶中添加化合物 [MA7-1] (20.00g、86.9mmol)、4-羟基吡啶 (8.26g、86.9mmol)、EDC (20.00g、104mmol)、DMAP (1.06g、8.7mmol)、THF (80g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (800mL) 中, 添加乙酸乙酯 (500mL), 通过分液操作除去水层。将有机层用蒸馏水 (300mL) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到作为油状化合物的 23.1g 化合物 [MA6] (收率 87%)。

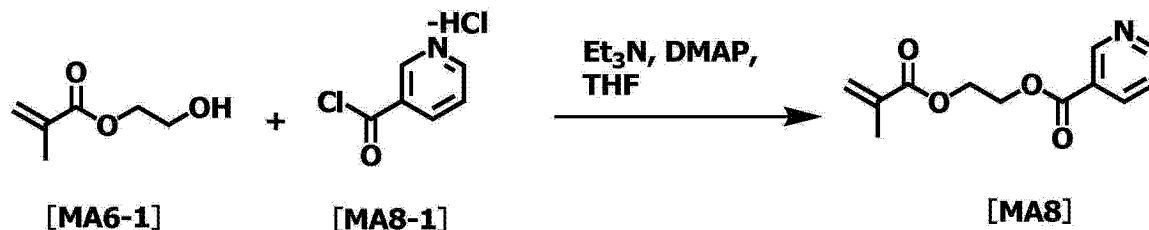
[0487] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.50-8.48 (1H, m), 8.44-8.43 (1H, m), 7.51-7.48 (1H, m), 7.35-7.32 (1H, m), 6.18-6.12 (1H, m), 5.91-5.58 (1H, m), 4.41-4.35 (4H, m), 2.95-2.92 (2H, m), 2.81-2.78 (2H, m), 2.05-1.93 (3H, m)

[0488] < 合成例 4 >

[0489] 化合物 [MA8] 的合成

[0490] [化 63]

[0491]



[0492] 除了将合成例 2 中使用的异烟酸盐 [MA6-2] 改为烟酸盐 [MA8-1] 以外, 进行与合成例 2 同样的操作, 得到作为油状化合物的 80.13g 化合物 [MA8] (收率 86%)。

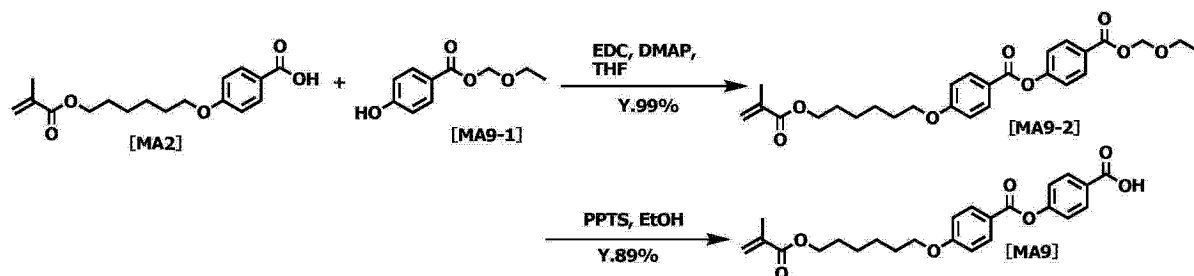
[0493] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 9.24-9.23 (1H, m), 8.80 (1H, dd), 8.32-8.29 (1H, m), 7.43-7.40 (1H, m), 6.16-6.14 (1H, m), 5.62-5.60 (1H, m), 4.64-4.61 (2H, m), 4.52-4.51 (2H, m), 1.97-1.95 (3H, m).

[0494] <合成例 5>

[0495] 化合物 [MA9] 的合成

[0496] [化 64]

[0497]



[0498] 在 500mL 四口烧瓶中添加化合物 [MA2] (20.00g、65.3mmol)、化合物 [MA9-1] (14.09g、71.8mmol)、EDC (15.02g、78.4mmol)、DMAP (0.80g、6.53mmol)、THF (200g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (1.2L) 中, 添加乙酸乙酯 (2L), 通过分液操作除去水层。将有机层用蒸馏水 (500mL) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到作为油状化合物的化合物 [MA9-2]。

[0499] 接着, 在得到的化合物 [MA9-2] 中添加对甲苯磺酸吡啶鎓 (记为 PPTS) (1.59g、6.3mmol)、乙醇 (100g), 于 60℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液用冰浴冷却, 过滤析出的固体, 用乙醇清洗。通过将得到的固体减压干燥, 得到 19.2g 的化合物 [MA9] (收率 69%)。

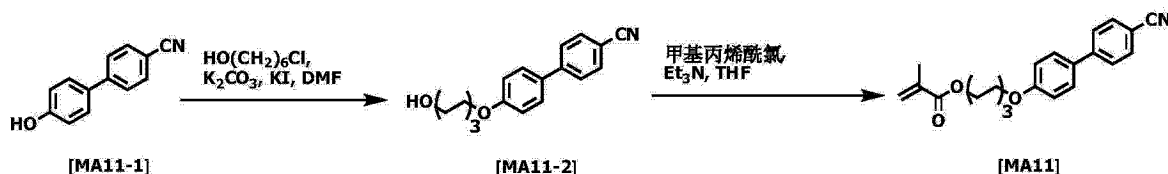
[0500] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.22–8.18 (2H, m), 8.17–8.14 (2H, m), 7.36–7.32 (2H, m), 7.00–6.96 (2H, m), 6.12–6.11 (1H, m), 5.57–5.55 (1H, m), 4.20–4.16 (2H, m), 4.06– (2H, t), 1.96–1.95 (3H, m), 1.90–1.46 (8H, m)。

[0501] <合成例 6>

[0502] 化合物 [MA11] 的合成

[0503] [化 65]

[0504]



[0505] 在 2L 四口烧瓶中添加化合物 [MA11-1] (50.00g、256mmol)、6-氯-1-己醇 (36.74g、268mmol)、碳酸钾 (106.2g、768mmol)、碘化钾 (21.3g、128mmol)、DMF (500g), 于 85℃ 进行加热反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 进行过滤, 用蒸馏水进行清洗, 得到粗产物。之后, 将所得的粗产物用甲醇进行清洗, 过滤, 减压干燥, 得到 61.9g 化合物 [MA11-2] (收率 82%)。

[0506] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.89–7.84 (4H, m), 7.72–7.68 (2H, m), 7.07–7.03 (2H, m), 4.37 (1H, brs), 4.07–4.00 (2H, m), 3.42–3.38 (2H, m), 1.77–1.29 (8H, m)。

[0507] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA11-2] (61.9g、210mmol)、三乙胺

(25.45g、252mmol)、THF(520g),冷却反应溶液。向其中滴加甲基丙烯酰氯(26.3g、252mmol)的THF(120g)溶液,同时注意内温不要超过10℃。滴加结束后,使反应溶液为23℃,进一步进行反应。通过HPLC进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液注入蒸馏水4L中,过滤分离析出的固体。将得到的粗产物用甲醇清洗后,进行减压干燥,得到47.5g化合物[MA11](收率77%)。

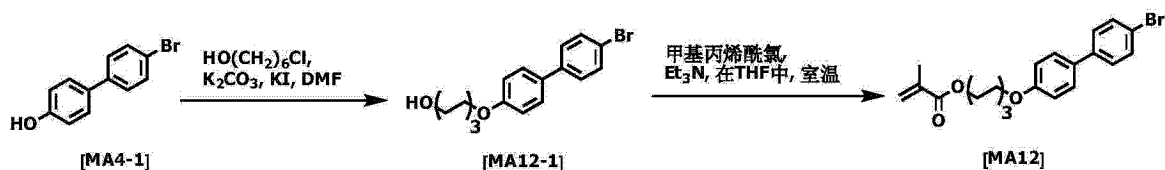
[0508] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 7.89–7.86 (2H, m), 7.84–7.82 (2H, m), 7.72–7.68 (2H, m), 7.07–7.03 (2H, m), 6.02–6.01 (1H, m), 5.67–5.66 (1H, m), 4.11 (2H, t), 4.03 (2H, t), 1.88–1.87 (3H, m), 1.76–1.41 (8H, m).

[0509] <合成例 7>

[0510] 化合物 [MA12] 的合成

[0511] [化 66]

[0512]



[0513] 在 2L 四口烧瓶中添加化合物 [MA4-1] (4- 溴 -4'- 羟基联苯) (50.00g、201mmol)、6- 氯 -1- 己醇 (32.90g、241mmol)、碳酸钾 (83.2、602mmol)、碘化钾 (16.7g、100mmol)、DMF (500g), 于 85℃ 进行加热反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 进行过滤, 用蒸馏水进行清洗, 得到粗产物。之后, 将得到的粗产物用甲醇进行清洗, 过滤, 减压干燥, 得到化合物 [MA12-1] 的粗产物。

[0514] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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).

[0515] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA12-1] (70.10g、201mmol)、三乙胺 (28.43g、281mmol)、THF (950g), 冷却反应溶液。向其中滴加甲基丙烯酰氯 (29.37g、281mmol) 的 THF (100g) 溶液, 同时注意内温不要超过 10℃。滴加结束后, 使反应溶液为 23℃, 进一步进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 5L 蒸馏水中。向其中添加乙酸乙酯 (2L), 通过分液操作除去水层后、将有机层用饱和食盐水 (500g) 清洗 3 次。将有机层用硫酸镁干燥后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到粗产物。通过将得到的粗产物用甲醇清洗, 减压干燥, 得到 68.4g 化合物 [MA12] (收率 82%)。

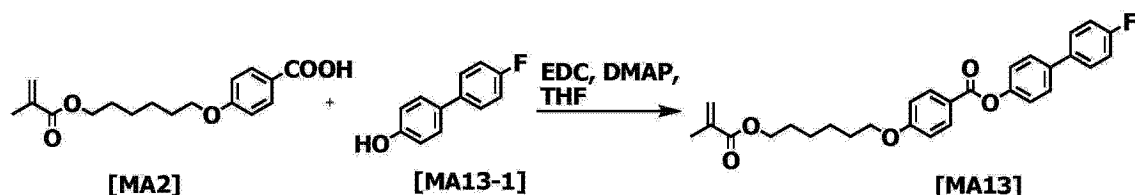
[0516] ¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 7.61–7.56 (6H, m), 7.02–6.99 (2H, m), 6.02–6.01 (1H, m), 5.67–5.62 (1H, m), 4.09 (2H, t), 4.00 (2H, t), 1.99–1.85 (3H, m), 1.77–1.32 (8H, m).

[0517] <合成例 8>

[0518] 化合物 [MA13] 的合成

[0519] [化67]

[0520]



[0521] 在 500mL 四口烧瓶中, 将 [MA2] (38.6g、126mmol)、4-氟-4'-羟基联苯 [MA13-1] (25g、136mmol)、EDC (31g、151mmol)、DMAP (630mg、6.3mmol) 溶解于 THF (200g) 中, 在室温下进行搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 3L 中。通过过滤分离析出的固体, 将得到的固体用 IPA (300g) 和甲醇 (300g) 清洗, 使固体干燥, 得到 50g 化合物 [MA13] (收率 83%)。

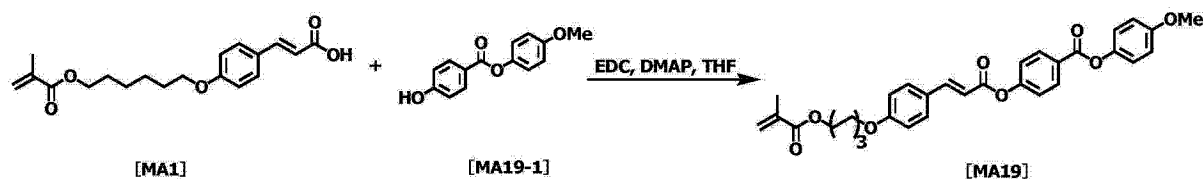
[0522] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.08 (2H, d), 7.74 (4H, m), 7.37-7.29 (4H, m), 7.12 (2H, d), 6.03-6.02 (1H, m), 5.68-5.66 (1H, m), 4.11 (2H, t), 4.09 (2H, t), 1.88 (3H, s), 1.79-1.73 (2H, m), 1.69-1.62 (2H, m), 1.49-1.40 (4H, m)

[0523] < 合成例 9>

[0524] 化合物 [MA19] 的合成

[0525] [化 68]

[0526]



[0527] 在 500mL 四口烧瓶中添加 [MA1] (30.00g、98mmol)、化合物 [MA19-1] (23.91g、98mmol)、EDC (20.65g、108mmol)、DMAP (1.2g、9.8mmol)、THF (300g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 在蒸馏水 1.5L 中注入反应溶液, 过滤析出的固体。接着, 将得到的固体悬浊于 IPA (400g) 中, 在 40℃ 进行加热搅拌后, 将反应溶液冷却至室温, 进行过滤、减压干燥, 从而得到 41g 化合物 [MA19] (收率 75%)。

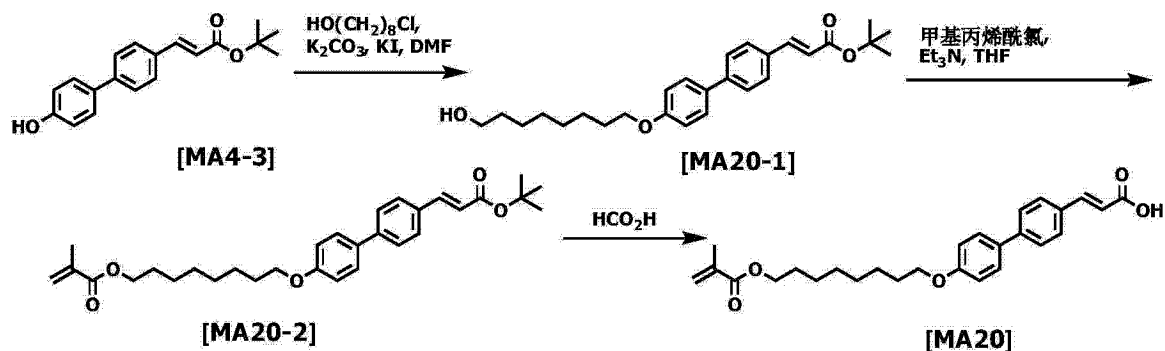
[0528] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.21-8.18 (2H, m), 7.87 (1H, d), 7.77 (1H, d), 7.46-7.43 (2H, m), 7.23-7.20 (2H, m), 7.03-7.00 (4H, m), 6.74 (1H, m), 6.02-6.01 (1H, m), 5.68-5.66 (1H, m), 4.11 (2H, t), 4.06 (2H, t), 4.03 (3H, s), 1.88-1.87 (3H, m), 1.76-1.40 (8H, m).

[0529] < 合成例 10>

[0530] 化合物 [MA20] 的合成

[0531] [化 69]

[0532]



[0533] 除了将合成作为化合物 [MA4] 的中间体的化合物 [MA4-4] 时使用的 6-氯-1-己醇改为 8-氯-1-辛醇以外,进行与合成例 1 相同的操作,得到 40.82g 化合物 [MA20]。

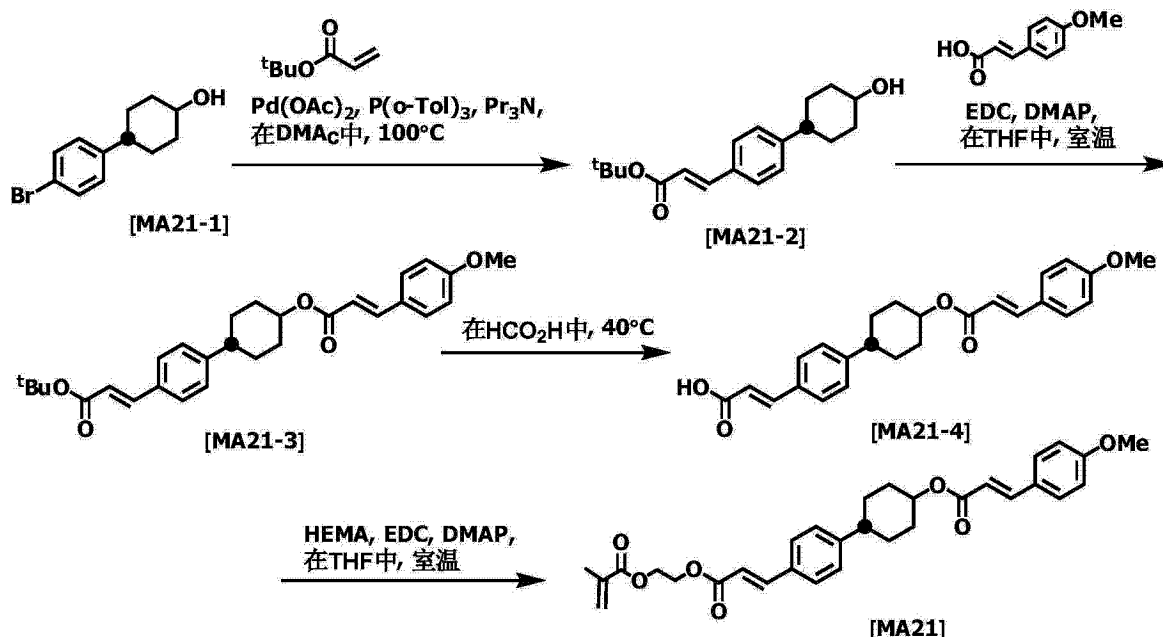
[0534] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.70-7.56 (7H, m), 6.97 (2H, d), 6.51 (1H, d), 5.98 (1H, s), 5.62 (1H, s), 4.04 (2H, t), 3.94 (2H, t), 1.83 (3H, s), 1.70-1.10 (12H).

[0535] <合成例 11>

[0536] 化合物 [MA21] 的合成

[0537] [化 70]

[0538]



[0539] 在 2L 四口烧瓶中添加 4-溴苯基-4'-反-羟基环己酮 [MA21-1] (500g、2.21mol)、丙烯酸叔丁酯 [MA4-2] (598g、4.66mol)、乙酸钨 (9.92g、44mmol)、三(邻甲苯基)膦 (26.91g、88mmol)、三丙胺 (950g、6.63mol)、DMAc (2500g), 于 100°C 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 注入 6L 的 1M 盐酸水溶液中。向其中添加乙酸乙酯 (3L), 通过分液操作除去水层。将有机层用 10% 盐酸水溶液 1L 清洗 2 次, 用饱和食盐水 1L 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到 561.9g 化合物 [MA21-2] (收率 84%)。

[0540] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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, m), 1.60-1.41 (13H, m).

[0541] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA21-2] (100g、331mmol)、叔-4-甲氧基-桂皮酸 (58.92g、331mmol)、EDC (76.07g、397mmol)、DMAP (4.04g、33mmol)、THF (885g), 于 23℃ 进行搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 8L 中, 过滤析出的固体, 用蒸馏水进行清洗, 得到粗产物。接着, 使粗产物悬浊于甲醇 (3L) 中, 搅拌一段时间后, 再次过滤、减压干燥, 从而得到 82.17g 化合物 [MA21-3] (收率 54%)。

[0542] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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), 4.95-4.8-9 (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).

[0543] (9H, m), 6.87-6.85 (2H, m), 1.44 (9H, s).

[0544] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA21-3] (82.17g、178mmol)、甲酸 (410g), 于 40℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 将反应溶液注入 3L 蒸馏水中。将析出的固体过滤分离后, 用乙酸乙酯清洗, 进行减压干燥, 从而得到 54.4g 化合物 [MA21-4] (收率 75%)。

[0545] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ 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).

[0546] 在 1L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA21-5] (30.00g、73.8mmol)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 [MA6-1] (10.57g、81.2mmol)、EDC (17.0g、88.6mmol)、DMAP (0.90g、7.38mmol)、THF (450g), 于 23℃ 进行搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 2L 中, 用乙酸乙酯 (600g) 进行萃取。将有机层用蒸馏水 (500g) 清洗 2 次, 将有机层用硫酸镁脱水、过滤, 蒸馏除去溶剂, 得到 32.8g 化合物 [MA21] (收率 86%)。

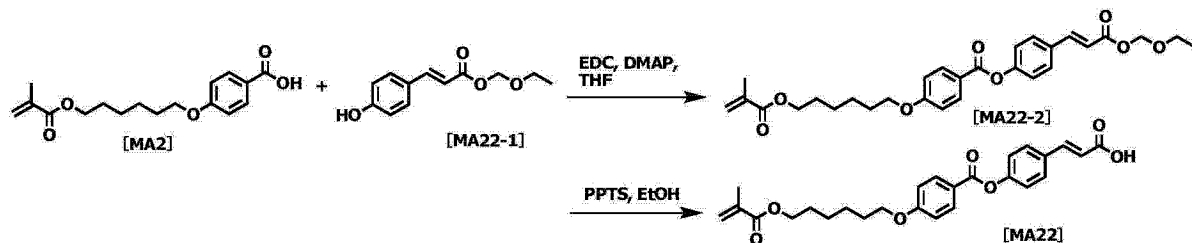
[0547] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.70-7.68 (2H, m), 7.7.67 (2H, s), 7.65-7.63 (1H, m), 7.60 (1H, d), 7.32 (2H, d), 7.00-6.97 (2H, m), 6.62 (1H, d), 6.50 (1H, d), 6.05-6.04 (1H, m), 5.71-5.70 (1H, m), 4.87-4.81 (1H, m), 4.43-4.36 (4H, m), 3.80 (3H, s), 2.62-2.58 (1H, m), 2.10-2.06 (2H, m), 1.89-1.88 (5H, m), 1.66-1.48 (4H, m).

[0548] <合成例 12>

[0549] 化合物 [MA22] 的合成

[0550] [化 71]

[0551]



[0552] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA2] (50.00g、163mmol)、化合物 [MA22-1] (39.90g、180mmol)、EDC (37.54g、196mmol)、DMAP (1.99g、16.3mmol)、THF (500g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 添加乙酸乙酯 (1L), 通过分液操作除去水层。将有机层用蒸馏水 (1L) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸

镁干燥。之后,通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂,得到作为油状化合物的 74.95g 化合物 [MA22-2] (收率 90%)。

[0553] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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).

[0554] 在上述得到的化合物 [MA22-2] (74.95g、147mmol) 中添加 PPTS (3.69g、14.7mmol)、乙醇 (480g), 于 60℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液用冰浴冷却, 过滤析出的固体, 用乙醇清洗。通过将得到的固体减压干燥, 得到 44.9g 的化合物 [MA22] (收率 68%)。

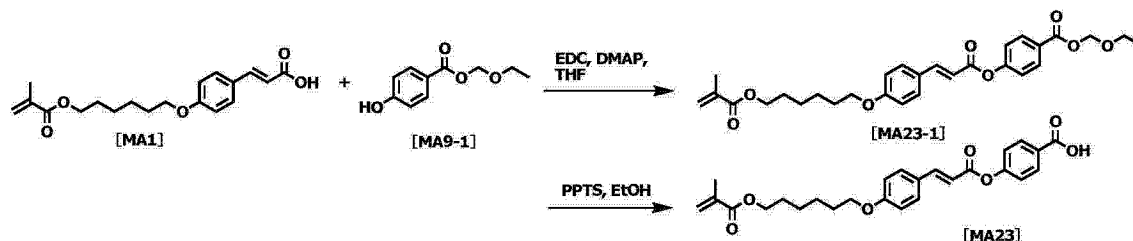
[0555] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.14 (2H, d), 7.79 (1H, d), 7.61 (2H, d), 7.26 (2H, d), 6.97 (2H, d), 6.43 (1H, d), 6.11–6.09 (1H, m), 5.56–5.55 (1H, m), 4.16 (2H, t), 4.06 (2H, t), 1.95 (3H, s), 1.88–1.43 (8H, m).

[0556] < 合成例 13 >

[0557] 化合物 [MA23] 的合成

[0558] [化 72]

[0559]



[0560] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA1] (50.00g、150mmol)、化合物 [MA9-1] (32.46g、166mmol)、EDC (34.6g、181mmol)、DMAP (1.84g、15.0mmol)、THF (500g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 添加乙酸乙酯 (1L), 通过分液操作除去水层。将有机层用蒸馏水 (1L) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到作为油状化合物的 76.5g 化合物 [MA23-1] (收率 99%)。

[0561] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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), 4.1–8–4.10 (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).

[0562] 在上述得到的化合物 [MA23-1] (76.5g、150mmol) 中添加 PPTS (3.77g、15.0mmol)、乙醇 (540g), 于 60℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液用冰浴冷却, 过滤析出的固体, 用乙醇清洗。通过将得到的固体减压干燥, 得到 16.9g 的化合物 [MA23] (收率 48%)。

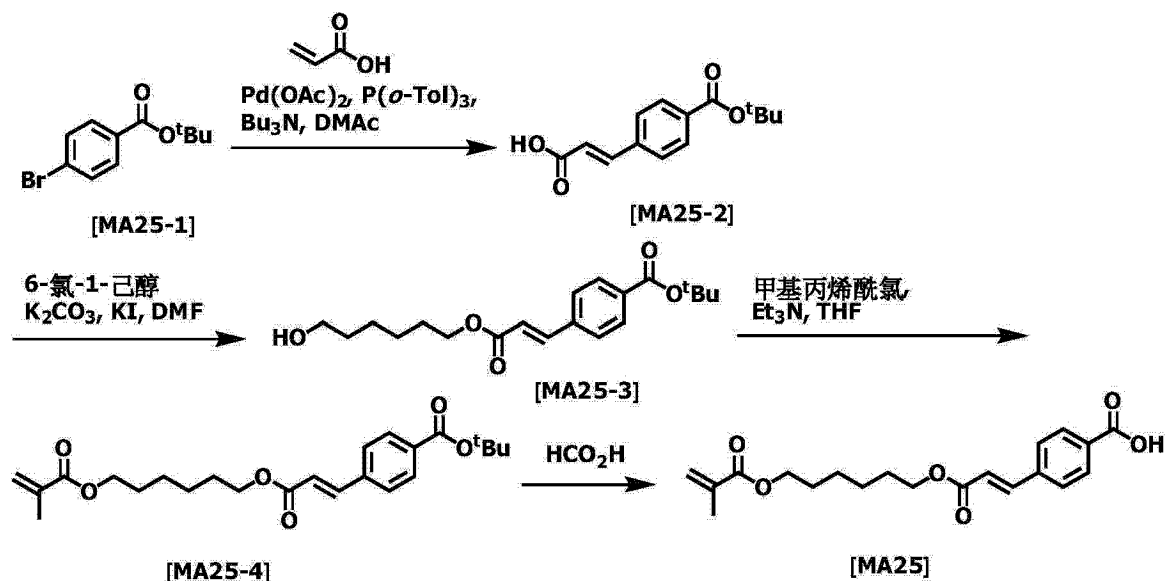
[0563] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.18 (2H, d), 7.84 (1H, d), 7.54 (2H, d), 7.29 (2H, d), 6.93 (2H, d), 6.49 (1H, d), 6.11–6.10 (1H, m), 5.56–5.55 (1H, m), 4.17 (2H, t), 4.01 (2H, t), 1.95–1.94 (3H, m), 1.88–1.43 (8H, m).

[0564] < 合成例 14>

[0565] 化合物 [MA25] 的合成

[0566] [化 73]

[0567]



[0568] 在 2L 四口烧瓶中添加 4-溴苯甲酸叔丁酯 [MA25-1] (126.0g、488mmol)、丙烯酸 (73.86g、1.03mol)、乙酸钯 (2.19g、9.77mmol)、三(邻甲苯基)膦 (5.94g、19.53mmol)、三丁胺 (271.5g、1.46mol)、DMAc (630g), 于 100℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 注入 4L 的 1M 盐酸水溶液中。过滤析出的固体, 依次用蒸馏水、甲醇进行清洗, 自乙酸乙酯/己烷重结晶, 从而得到 116.1g 化合物 [MA25-2] (收率 96%)。

[0569] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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)。

[0570] 在装备有机械搅拌器、搅拌叶片的 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA25-2] (50.00g、201mmol)、6-氯-1-己醇 (30.27g、222mmol)、碳酸钾 (30.63g、222mmol)、碘化钾 (3.34g、20.14mmol)、DMF (250g), 于 80℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 1.5L 中, 用乙酸乙酯 (500mL) 进行 2 次清洗。使有机层合并后, 用 5% 氢氧化钾水溶液 (300g)、饱和食盐水 (300g) 清洗 2 次, 用硫酸镁干燥有机层, 过滤后, 蒸馏除去溶剂, 得到 62.5g 化合物 [MA25-3] (收率 89%)。

[0571] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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)。

[0572] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA25-3] (62.5g、179mmol)、三乙胺 (21.78g、215mmol)、THF (400g), 冷却反应溶液。向其中滴加甲基丙烯酰氯 (20.63g、197mmol) 的 THF (100g) 溶液, 同时注意内温不要超过 10℃。滴加结束后, 使反应溶液为 23℃, 进一步进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 4L 蒸馏水中, 添加 1L 乙酸乙酯, 通过分液操作除去水层。然后, 用 5% 氢氧化钾水溶液、1M 盐酸水溶液、饱和食盐水依次清洗有机层, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到 65.19g 化合物 [MA25-4] (收率 87%)。

[0573] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ 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).

[0574] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA25-4] (65.19g、157mmol)、甲酸 (325g), 于 40℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 2L 蒸馏水中进行过滤。将得到的固体用甲醇清洗, 使固体干燥, 从而得到 26.8g 化合物 [MA25] (收率 48%)。

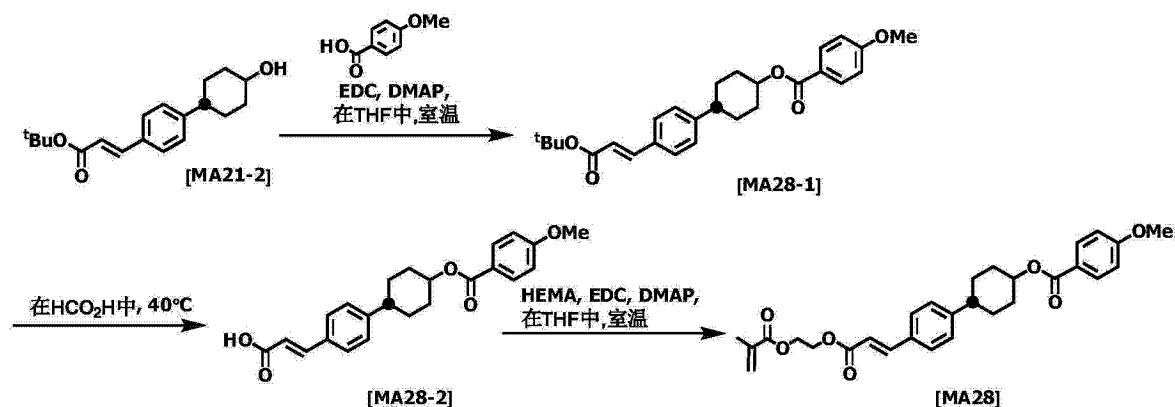
[0575] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 13.1 (1H, brs), 7.97-7.95 (2H, m), 7.86-7.84 (2H, m), 7.69 (1H, d), 6.75 (1H, d), 6.02-6.01 (1H, m), 5.68-5.65 (1H, m), 4.16-4.03 (4H, m), 1.88-1.87 (3H, m), 1.68-1.32 (8H, m).

[0576] < 合成例 15 >

[0577] 化合物 [MA28] 的合成

[0578] [化 74]

[0579]



[0580] 添加上述合成例 11 中合成的化合物 [MA21-2] (50.00g、165mmol)、4- 甲氧基苯甲酸 (25.16g、165mmol)、EDC (38.0g、198mmol)、DMAP (2.02g、16.5mmol)、THF (380g), 于 23℃ 进行搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 2.5L 蒸馏水中, 添加乙酸乙酯, 通过分液操作分离有机层。将得到的有机层用蒸馏水 (1L) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到作为油状化合物的 65.5g 化合物 [MA28-1] (收率 91%)。

[0581] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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).

[0582] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA28-1] (65.5g、150mmol)、甲酸 (650g), 于 40℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 将反应溶液注入 4L 蒸馏水中。将析出的固体过滤分离后, 用乙酸乙酯清洗, 进行减压干燥, 从而得到 29.9g 化合物 [MA28-2] (收率 52%)。

[0583] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.94-7.88 (2H, m), 7.62-7.54 (3H, m), 7.33-7.29 (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).

[0584] 在 1L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA28-2] (29.9g、78.6mmol)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (12.27g、94.3mmol)、EDC (21.1g、110mmol)、DMAP (0.96g、7.86mmol)、THF (450g), 于 23℃ 进行搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 2.7L 中, 用乙酸乙酯 (600g) 进行萃取。将有机层用蒸馏水 (500g) 清洗 2 次, 将有机层用硫酸镁脱水、过滤, 蒸馏除去溶剂, 得到 23.6g 化合物 [MA28] (收率 56%)。

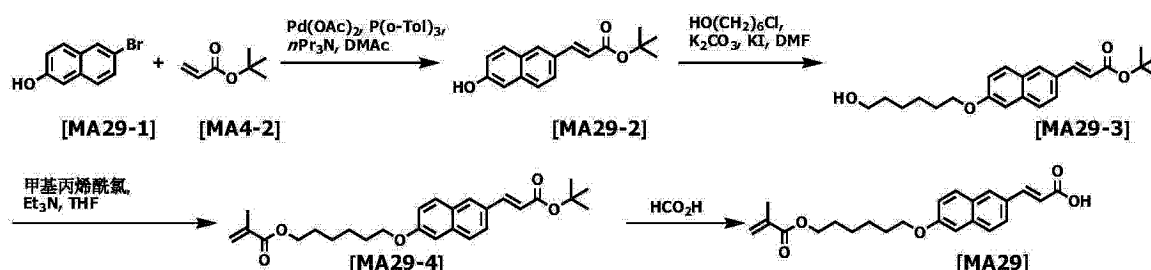
[0585] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.08-8.02 (2H, m), 7.68 (1H, d), 7.48-7.46 (2H, m), 7.24-7.22 (2H, m), 6.92 (2H, d), 6.42 (1H, d), 6.16 (1H, s), 5.61-5.60 (1H, m), 5.12-4.93 (2H, m), 4.47-4.22 (4H, m), 3.86 (3H, s), 2.60-1.43 (11H).

[0586] < 合成例 16 >

[0587] 化合物 [MA29] 的合成

[0588] [化 75]

[0589]



[0590] 在 2L 四口烧瓶中添加 6-溴-2-萘酚 [MA29-1] (150g、672mmol)、丙烯酸叔丁酯 [MA4-2] (103.4g、807mmol)、乙酸钯 (3.02g、13.5mmol)、三(邻甲苯基)膦 (8.19g、26.9mmol)、三丙胺 (289.0g、2.02mol)、DMAc (700g), 于 100℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温附近后, 注入 3L 的 1M 盐酸水溶液中。向其中添加乙酸乙酯 (2L), 通过分液操作除去水层。将有机层用 10% 盐酸水溶液 1L 清洗 2 次, 用饱和食盐水 1L 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到 181g 化合物 [MA29-2] (收率 99%)。

[0591] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 10.01 (1H, s), 8.04 (1H, s), 7.81-7.74 (2H, m), 7.70-7.63 (2H, m), 7.14-7.10 (2H, m), 6.54 (1H, d), 1.51-1.48 (9H, m).

[0592] 在装备有机械搅拌器、搅拌叶片的 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA29-2] (181g、672mmol)、6-氯-1-己醇 (110.2g、806mmol)、碳酸钾 (111.5g、806mmol)、碘化钾 (1.12g、6.7mmol)、DMF (900g), 于 80℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入 2L 蒸馏水中, 添加乙酸乙酯 (2L), 通过分液操作除去水层。之后, 将有机层用饱和食盐水 (1L) 清洗 2 次, 用硫酸镁干燥有机层, 过滤后, 蒸馏除去溶剂, 得到粗产物。将得到的粗产物用乙酸乙酯/己烷混合溶剂重结晶, 得到 185g 化合物 [MA29-3] (收率 74%)。

[0593] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.06 (1H, s), 7.80 (1H, d), 7.77-7.76 (2H, m), 7.62 (1H, d), 7.34 (1H, d), 7.15 (1H, dd), 6.53 (1H, d), 4.34 (1H, t), 4.05 (2H, t), 3.39-3.33 (2H, m), 1.73 (2H, t), 1.46-1.31 (15H, m).

[0594] 在 3L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA29-3] (130.5g、352mmol)、三乙胺 (42.76g、423mmol)、THF (950g), 冷却反应溶液。向其中滴加甲基丙烯酰氯 (44.2g、423mmol)

的 THF (100g) 溶液,同时注意内温不要超过 10℃。滴加结束后,使反应溶液为 23℃,进一步进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液注入 6L 蒸馏水中,添加 2L 乙酸乙酯,通过分液操作除去水层。然后,用 5% 氢氧化钾水溶液、1M 盐酸水溶液、饱和食盐水依次清洗有机层,将有机层用硫酸镁干燥。之后,进行过滤,用蒸发器蒸馏除去溶剂,得到 140.9g 化合物 [MA29-4] (收率 92%)。

[0595] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.09 (1H, s), 7.83 (1H, d), 7.80–7.79 (2H, m), 7.66 (1H, d), 7.33 (1H, d), 7.18 (1H, dd), 6.57 (1H, d), 6.02–6.01 (1H, m), 5.66–5.65 (1H, m), 4.12–4.06 (4H, m), 1.88–1.87 (3H, m), 1.84–1.42 (15H, m)。

[0596] 在 3L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA29-4] (140.9g、321mmol)、甲酸 (700g), 于 40℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液注入 4.5L 蒸馏水中,进行过滤。将得到的固体用 IPA/ 己烷混合溶剂进行清洗,使固体干燥,从而得到 95.9g 化合物 [MA29] (收率 78%)。

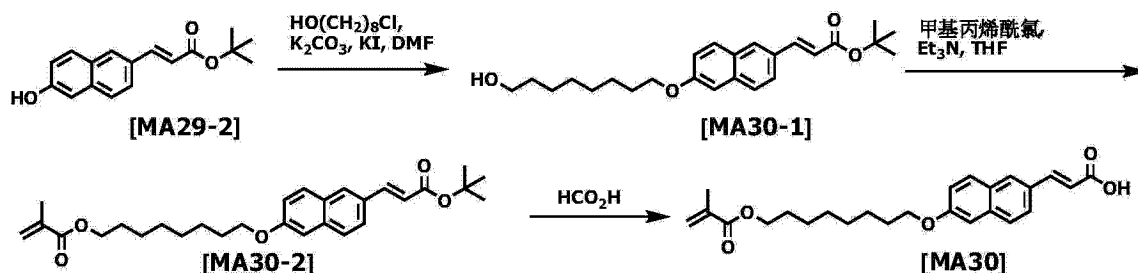
[0597] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.4 (1H, brs), 8.10 (1H, s), 7.84 (1H, d), 7.81–7.80 (2H, m), 7.70 (1H, d), 7.35 (1H, d), 7.19 (1H, dd), 6.59 (1H, d), 6.03–6.02 (1H, m), 5.67–5.65 (1H, m), 4.13–4.07 (4H, m), 1.88–1.87 (3H, m), 1.83–1.41 (8H, m)。

[0598] < 合成例 17 >

[0599] 化合物 [MA30] 的合成

[0600] [化 76]

[0601]



[0602] 除了在合成例 16 中,将合成化合物 [MA29-3] 时使用的 6- 氯 -1- 己醇改为 8- 氯 -1- 辛醇以外,进行与合成例 16 相同的操作,得到 171g 化合物 [MA30]。

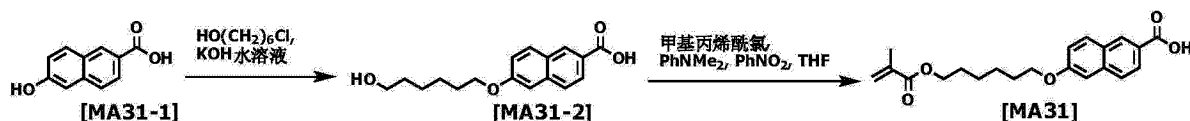
[0603] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, δ ppm): 12.4 (1H, brs), 7.94–7.88 (2H, m), 7.77–7.71 (2H, m), 7.70–7.63 (1H, m), 7.17 (1H, dd), 7.12–7.11 (1H, m), 6.51 (1H, d), 6.11–6.10 (1H, m), 5.55–5.54 (1H, m), 4.17–4.06 (4H, m), 1.95–1.94 (3H, m), 1.87–1.40 (12H, m)。

[0604] < 合成例 18 >

[0605] 化合物 [MA31] 的合成

[0606] [化 77]

[0607]



[0608] 在 2L 四口烧瓶中添加 6- 羟基 -2- 萘甲酸 [MA31-1] (300g、1.59mol)、氢氧化钾 (205g、3.66mol)、蒸馏水 (1200g), 于 100℃ 进行加热搅拌。向其中滴加 6- 氯 -1- 己醇

(261g、1.91mol)。滴加结束后,通过 HPLC 进行反应追踪,确认反应结束后,将反应溶液冷却至室温附近后,将反应溶液注入冰水 (3L) 中,添加 35% 盐酸进行中和。之后,将析出的固体过滤,用蒸馏水清洗后,对固体进行减压干燥,从而得到 275g 化合物 [MA31-2] (收率 60%)。

[0609] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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).

[0610] 在 2L 四口烧瓶中添加上述得到的化合物 [MA31-2] (50.00g、173mmol)、二甲基氨基苯酚 (46.23g、382mmol)、硝基苯 (2.13g、17.3mmol)、THF (500g), 进行氮置换后, 在加热回流下进行搅拌。向其中慢慢滴加甲基丙烯酰氯 (38.1g、361mmol) 的 THF (100g) 溶液。滴加结束后, 通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液冷却至室温。之后, 将反应溶液注入 3L 的 1M 盐酸水溶液中, 过滤析出的固体, 得到粗产物。接着, 将得到的粗产物用乙醇 / 己烷混合溶剂、接着用丙酮清洗后, 进行减压干燥, 从而得到 38.4g 化合物 [MA31] (收率 62%)。

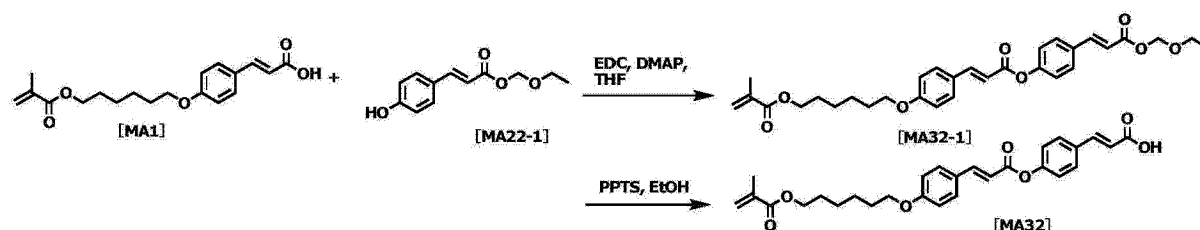
[0611] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.63 (1H, s), 8.08 (1H, dd), 7.87 (1H, d), 7.76 (1H, d), 7.22–7.19 (1H, m), 7.16–7.15 (1H, m), 6.11–6.10 (1H, m), 5.56–5.54 (1H, m), 4.20–4.10 (4H, m), 1.97–1.95 (3H, m), 1.92–1.85 (2H, m), 1.78–1.71 (2H, m), 1.60–1.47 (4HH, m).

[0612] < 合成例 19 >

[0613] 化合物 [MA32] 的合成

[0614] [化 78]

[0615]



[0616] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA1] (50.00g、150mmol)、化合物 [MA22-1] (37.10g、165mmol)、EDC (34.6g、181mmol)、DMAP (1.89g、15.0mmol)、THF (500g), 于 23℃ 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 过滤析出的固体, 依次用蒸馏水、甲醇进行清洗, 将得到的固体减压干燥, 从而得到 79.8g 化合物 [MA32-1] (收率 99%)。

[0617] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl₃, δ 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), 6.11–6.10 (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).

[0618] 在上述得到的化合物 [MA32-1] (79.8g、150mmol) 中添加 PPTS (3.78g、15.0mmol)、乙醇 (565g), 于 60℃ 进行加热搅拌。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液用冰浴冷却, 过滤析出的固体, 用乙醇清洗。通过将得到的固体减压干燥, 得到 63.0g 的化合物 [MA32] (收率 88%)。

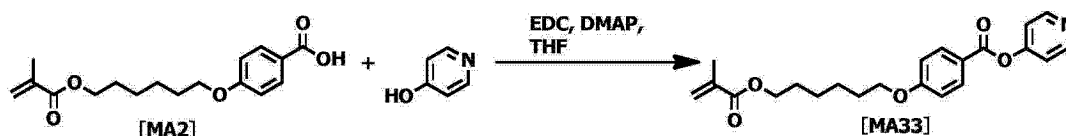
[0619] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.83 (1H, d), 7.78 (1H, d), 7.62–7.59 (2H, m), 7.55–7.53 (2H, m), 7.24–7.22 (2H, m), 6.94–6.91 (2H, m), 6.48 (1H, d), 6.43 (1H, d), 6.11–6.10 (1H, m), 5.56–5.55 (1H, m), 4.18 (2H, t), 4.01 (2H, t), 1.95–1.94 (3H, m), 1.85–1.45 (6H, m).

[0620] < 合成例 20 >

[0621] 化合物 [MA33] 的合成

[0622] [化 79]

[0623]



[0624] 在 500mL 四口烧瓶中添加化合物 [MA2] (20.00g、65.3mmol)、4-羟基吡啶 (6.83g、71.8mmol)、EDC (15.02g、78.4mmol)、DMAP (0.80g、6.53mmol)、THF (200g), 于 23°C 进行反应。通过 HPLC 进行反应追踪, 确认反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (1.2L) 中, 添加乙酸乙酯 (1L), 通过分液操作除去水层。将有机层用蒸馏水 (500mL) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸镁干燥。之后, 通过过滤、用蒸发器蒸馏除去溶剂, 得到 24.31g 化合物 [MA33] (收率 97%)。

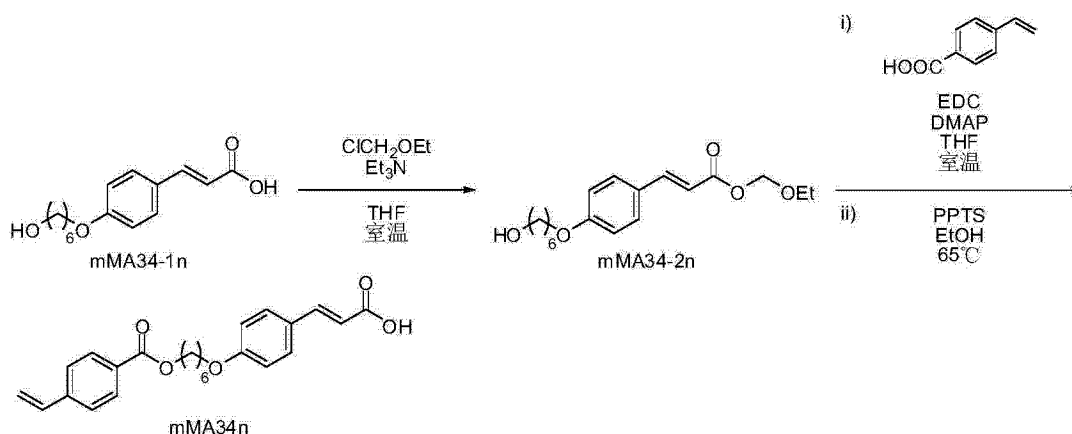
[0625] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8.66 (2H, d), 8.15–8.11 (2H, m), 7.24–7.23 (2H, m), 7.00–6.96 (2H, m), 6.10–6.11 (1H, m), 5.57–5.56 (1H, m), 4.19–4.16 (2H, m), 4.06 (2H, t), 1.96–1.95 (3H, m), 1.90–1.46 (8H, m).

[0626] < 合成例 21 >

[0627] 化合物 [MA34] 的合成

[0628] [化 80]

[0629]



[0630] 在 2L 四口烧瓶中添加化合物 [MA34-1] (264g、1.0mol)、三乙胺 (111g、1.1mol)、THF (1300g), 将反应溶液冷却至 0°C 。向其中滴加氯甲基乙基醚 (103g、1.1mol), 之后于 25°C 进行搅拌。反应结束后, 将反应溶液注入乙酸乙酯 (2L) 中, 用蒸馏水 (1L) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸钠干燥。之后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 将得到的粗产物用己烷 (1L) 进行再浆化 (repu1p) 清洗, 通过进行过滤、干燥, 得到 212g 化合物 [MA34-2] (收率 65%)。

[0631] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 7.64–7.70 (3H, m), 6.95–6.99 (2H, d), 6.48–6.

5.2 (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).

[0632] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA34-2] (54.5g, 0.17mol)、4-乙烯基苯甲酸 (25.0g, 0.17mol)、EDC (48.7g, 0.25mol)、DMAP (2.1g, 17mmol)、THF (250g), 于 25℃ 进行搅拌。反应结束后, 将反应溶液注入乙酸乙酯 (250mL) 中, 用饱和食盐水 (200mL) 清洗 3 次后, 将有机层用硫酸钠干燥。之后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 在得到的残渣中添加对甲苯磺酸吡啶鎓 (记作 PPTS) (4.3g, 34mmol)、乙醇 (375g), 于 65℃ 进行加热搅拌。确认反应结束后, 将反应溶液用冰浴冷却, 过滤析出的固体, 用乙腈进行清洗。将得到的粗产物用乙酸乙酯/己烷 = 1/1 溶液 (250g) 进行再浆化清洗, 进行过滤、干燥, 从而得到 46.6g 化合物 [MA34] (收率 70%)。

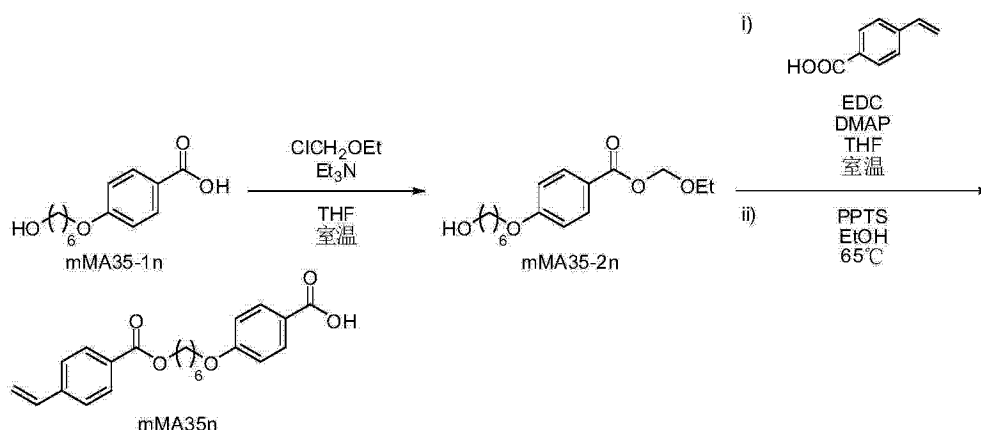
[0633] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.23 (1H, s), 7.92-7.94 (2H, d), 7.52-7.61 (5H, m), 6.94-6.96 (2H, m), 6.78-6.85 (1H, m), 6.35-6.39 (1H, d), 5.97-6.01 (1H, d), 5.42-5.44 (1H, d), 4.26-4.30 (2H, m), 3.98-4.02 (2H, m), 1.72-1.75 (4H, m), 1.46-1.48 (4H, m).

[0634] < 合成例 22 >

[0635] 化合物 [MA35] 的合成

[0636] [化 81]

[0637]



[0638] 在 3L 四口烧瓶中添加化合物 [MA35-1] (402g, 1.7mol)、三乙胺 (188g, 1.9mol)、THF (2000g), 将反应溶液冷却至 0℃。向其中滴加氯甲基乙基醚 (176g, 1.9mol), 之后于 25℃ 进行搅拌。反应结束后, 将反应溶液注入乙酸乙酯 (1L) 中, 用饱和食盐水 (500mL) 清洗 3 次后, 用硫酸钠干燥有机层。之后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 将得到的粗产物用异丙醇/己烷 = 1/2 (300g) 进行再浆化清洗, 通过进行过滤、干燥, 得到 505g 化合物 [MA35-2] (收率 99%)。

[0639] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ 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).

[0640] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA35-2] (45.6g, 0.15mol)、4-乙烯基苯甲酸 (29.6g, 0.20mol)、EDC (50.3g, 0.26mol)、DMAP (2.9g, 24mmol)、THF (250g), 于 25℃ 进行搅拌。反应结束后, 将反应溶液注入乙酸乙酯 (250mL) 中, 用饱和食盐水 (200mL) 清洗 3 次后, 用硫酸钠干燥有机层。之后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 在得到的残渣中添加对

甲苯磺酸吡啶鎓 (记作 PPTS) (3.9g、16mmol)、乙醇 (350g), 于 65℃ 进行加热搅拌。确认反应结束后, 将反应溶液用冰浴冷却, 过滤析出的固体, 用乙腈进行清洗。将得到的粗产物用乙酸乙酯 (300g) 进行再浆化清洗, 进行过滤、干燥, 从而得到 24.5g 的化合物 [MA35] (收率 43%)。

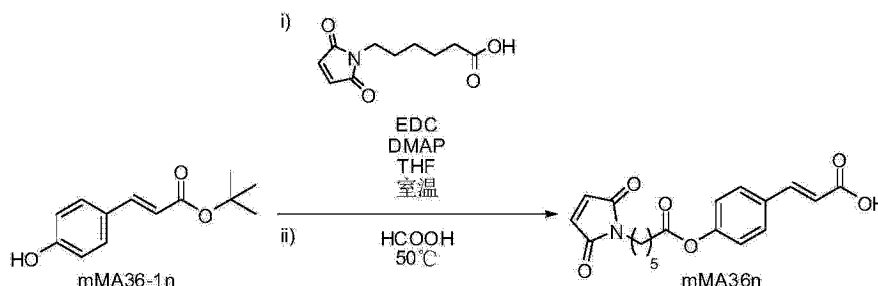
[0641] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.66 (1H, s), 7.86–7.94 (4H, m), 7.59–7.61 (2H, d), 6.98–7.00 (2H, d), 6.78–6.85 (1H, m), 5.97–6.01 (1H, d), 5.42–5.45 (1H, d), 4.26–4.29 (2H, m), 4.03–4.06 (2H, m), 1.74–1.76 (4H, m), 1.48–1.50 (4H, m)。

[0642] < 合成例 23 >

[0643] 化合物 [MA36] 的合成

[0644] [化 82]

[0645]



[0646] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA36-1] (52.0g、0.24mol)、6-马来酰亚胺己烷酸 (50.0g、0.24mol)、EDC (67.9g、0.35mol)、DMAP (2.9g、24mmol)、THF (250g), 于 25℃ 进行搅拌。反应结束后, 将反应溶液注入乙酸乙酯 (2L) 中, 用饱和食盐水 (200mL) 清洗 3 次后, 用硫酸钠干燥有机层。之后, 进行过滤, 用蒸发器蒸馏除去溶剂, 向得到的残渣中添加甲酸 (280g), 于 50℃ 进行加热搅拌。确认反应结束后, 用冰浴冷却反应溶液, 之后, 将反应溶液注入蒸馏水 (1.5L) 中, 过滤析出的固体, 用乙腈进行清洗。将得到的粗产物用乙酸乙酯 (90g) 进行再浆化清洗, 进行过滤、干燥, 从而得到 24.5g 化合物 [MA36] (收率 43%)。

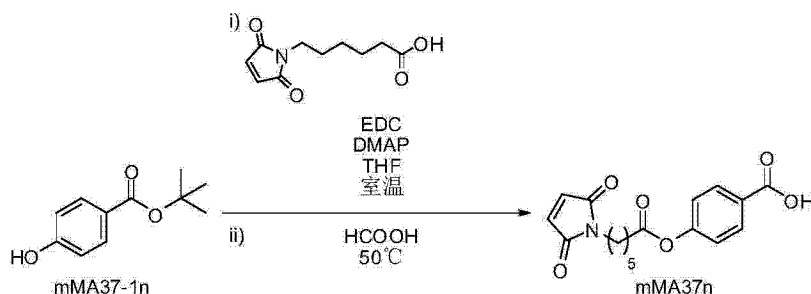
[0647] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.43 (1H, s), 7.73–7.76 (2H, d), 7.57–7.61 (1H, d), 7.14–7.17 (2H, d), 7.02 (2H, s), 6.50–6.54 (1H, d), 3.40–3.43 (2H, t), 2.56–2.59 (2H, t), 1.60–1.68 (2H, m), 1.50–1.58 (2H, m), 1.27–1.34 (2H, m)。

[0648] < 合成例 24 >

[0649] 化合物 [MA37] 的合成

[0650] [化 83]

[0651]



[0652] 在 1L 四口烧瓶中添加化合物 [MA37-1] (39.5g、0.20mol)、6-马来酰亚胺己烷酸

(50.0g、0.24mol)、EDC(56.9g、0.30mol)、DMAP(2.4g、20mmol)、THF(500g),于25℃进行搅拌。反应结束后,将反应溶液注入乙酸乙酯(2L)中,用饱和食盐水(200mL)清洗3次后,用硫酸钠干燥有机层。之后,进行过滤,用蒸发器蒸馏除去溶剂,向得到的残渣中添加甲酸(200g),于50℃进行加热搅拌。确认反应结束后,用冰浴冷却反应溶液,之后,将反应溶液注入蒸馏水(1L)中,过滤析出的固体。将得到的粗产物用乙酸乙酯/己烷=2/1溶液(90g)进行再浆化清洗,进行过滤、干燥,从而得到29.8g化合物[MA37](收率45%)。

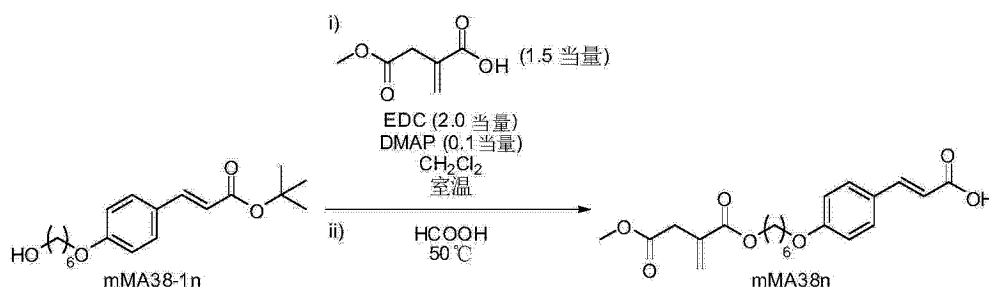
[0653] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 13.04(1H, s), 7.97-8.00(2H, d), 7.2-7.26(2H, d), 7.02(2H, s), 3.40-3.44(2H, t), 2.58-2.61(2H, t), 1.61-1.68(2H, m), 1.50-1.58(2H, m), 1.27-1.35(2H, m)。

[0654] <合成例 25>

[0655] 化合物[MA38]的合成

[0656] [化 84]

[0657]



[0658] 在1L四口烧瓶中添加化合物[MA38-1](20.0g、0.06mol)、衣康酸单甲酯(13.4g、0.09mol)、EDC(23.8g、0.12mol)、DMAP(0.8g、6.0mmol)、 CH_2Cl_2 (200g),于25℃进行搅拌。反应结束后,将反应溶液注入乙酸乙酯(500mL)中,用饱和食盐水(200mL)清洗3次后,用硫酸钠干燥有机层。之后,进行过滤,用蒸发器蒸馏除去溶剂,向得到的残渣中添加甲酸(150g),于50℃进行加热搅拌。确认反应结束后,用冰浴冷却反应溶液,之后,将反应溶液注入蒸馏水(700mL)中,过滤析出的固体,用乙腈进行清洗。将得到的粗产物用乙酸乙酯(100g)进行再浆化清洗,进行过滤、干燥,从而得到10.7g化合物[MA38](收率44%)。

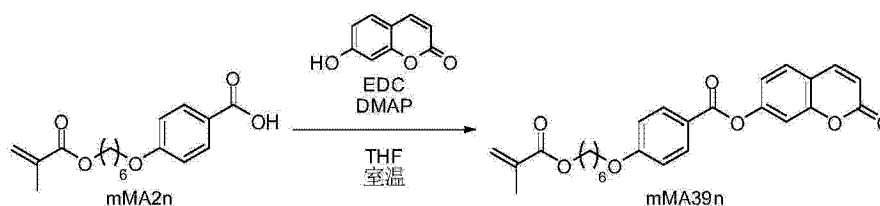
[0659] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 12.21(1H, s), 7.61-7.63(2H, d), 7.51-7.55(1H, d), 6.94-6.97(2H, d), 6.35-6.39(1H, d), 6.20(1H, s), 5.82(1H, s), 4.08-4.11(2H, t), 3.99-4.02(2H, t), 3.59(3H, s), 3.37(2H, s), 1.70-1.74(2H, m), 1.59-1.63(2H, m), 1.37-1.44(4H, m)。

[0660] <合成例 26>

[0661] 化合物[MA39]的合成

[0662] [化 85]

[0663]



[0664] 在 2L 四口烧瓶中添加化合物 [MA2] (75.6g、0.25mol)、伞形酮 (40.0g、0.09mol)、EDC(70.93g、0.25mol)、DMAP(3.0g、25mmol)、THF(750g), 于 25℃ 进行搅拌。反应结束后, 将反应溶液注入蒸馏水 (3L) 中, 过滤析出的固体, 用异丙醇进行清洗, 并进行干燥, 从而得到 91.9g 化合物 [MA39] (收率 83%)。

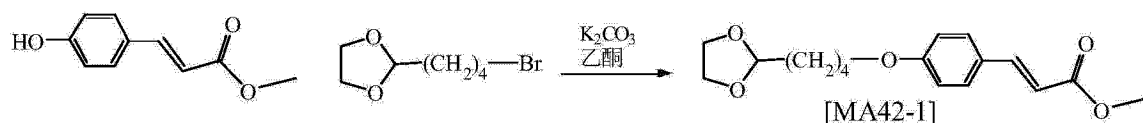
[0665] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.08-8.12 (3H, m), 7.81-7.83 (1H, d), 7.45 (1H, s), 7.30-7.32 (1H, d), 7.12-7.14 (2H, d), 6.49-6.52 (1H, d), 6.02 (1H, s), 5.67 (1H, s), 4.09-4.13 (4H, m), 1.88 (3H, s), 1.75-1.79 (3H, m), 1.64-1.67 (2H, m), 1.41-1.47 (4H, m)。

[0666] < 合成例 27 >

[0667] 化合物 [MA42] 的合成

[0668] [化 86]

[0669]

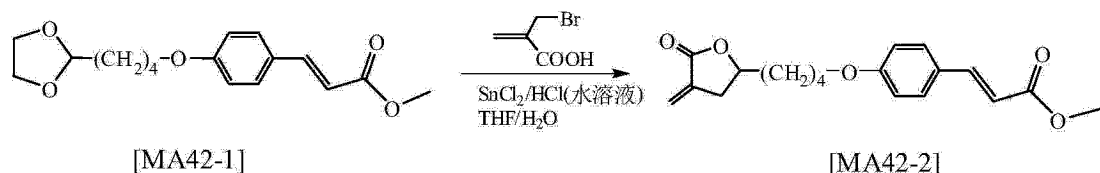


[0670] 在带冷却管的 100ml 茄型烧瓶中添加 4-羟基肉桂酸甲酯 3.6g (20.0mmol)、2-(4-溴-1-丁基)-1,3-二氧戊环 4.2g (20.0mmol)、碳酸钾 5.5g (40mmol)、以及丙酮 50ml 以形成混合物, 一边在温度 64℃ 下搅拌 24 小时一边使其反应。反应结束后, 将反应液注入纯水 500ml 中, 得到白色的固体 6.0g。将该固体用 NMR 进行测定, 测定的结果如下所示。根据该结果, 确认该白色固体是中间体化合物 [MA42-1] (收率 98%)。

[0671] $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) δ : 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)。

[0672] [化 87]

[0673]



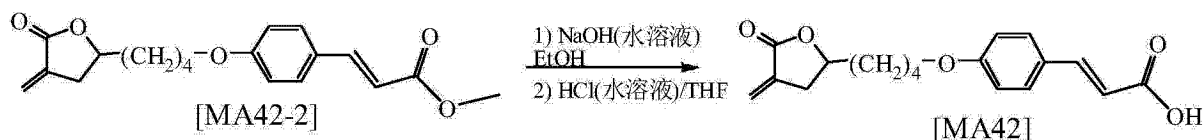
[0674] 接着, 在带冷却管的 200ml 茄型烧瓶中添加上述得到的中间体化合物 [MA42-1] 6.0g (20mmol)、2-(溴甲基)丙烯酸 3.3g (20mmol)、THF 55.0ml、氯化锡 (II) 4.3g (23mmol)、及 10 质量% HCl 水溶液 17.0ml 以形成混合物, 一边在温度 70℃ 下搅拌 20 小时一边使其反应。反应结束后, 将反应液减压过滤, 与纯水 40ml 混合, 在其中添加氯仿 50ml, 进行萃取。萃取进行 3 次。

[0675] 在萃取后的有机层中添加无水硫酸镁进行干燥, 从减压过滤后的溶液蒸馏除去溶剂, 得到粘稠性液体 4.3g。将该粘稠性液体用 NMR 进行测定, 测定的结果如下所示。根据该结果, 确认该粘稠性液体是中间体化合物 [MA42-2] (收率 65%)。

[0676] $^1\text{H NMR}$ (CDCl₃) δ : 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)。

[0677] [化 88]

[0678]



[0679] 在带冷却管的 200ml 茄型烧瓶中添加乙醇 60ml、上述得到的化合物 [MA42-2] 4.3g (13mmol)、以及 10% 氢氧化钠水溶液 15ml 以形成混合物, 一边在温度 85℃ 下搅拌 5 小时一边使其反应。反应结束后, 在 500ml 的烧杯中添加水 300ml 和反应液, 在室温下搅拌 30 分钟后, 滴加 10 质量% 的 HCl 水溶液 15ml 后, 进行过滤, 得到白色固体。

[0680] 接着, 在带冷却管的 50ml 茄型烧瓶中, 添加得到的白色固体、10 质量% HCl 水溶液 15ml、和四氢呋喃 60.0ml 以形成混合物, 在温度 70℃ 下搅拌 5 小时使其反应。反应结束后, 将反应液注入纯水 500ml 中, 得到白色的固体。将该白色固体通过重结晶 (己烷 / 四氢呋喃 = 2/1) 进行纯化后, 得到白色固体 3.0g。将该固体用 NMR 进行测定, 测定的结果如下所示。根据该结果, 确认该白色固体是目标的聚合性液晶化合物 [MA42] (收率 73%)。

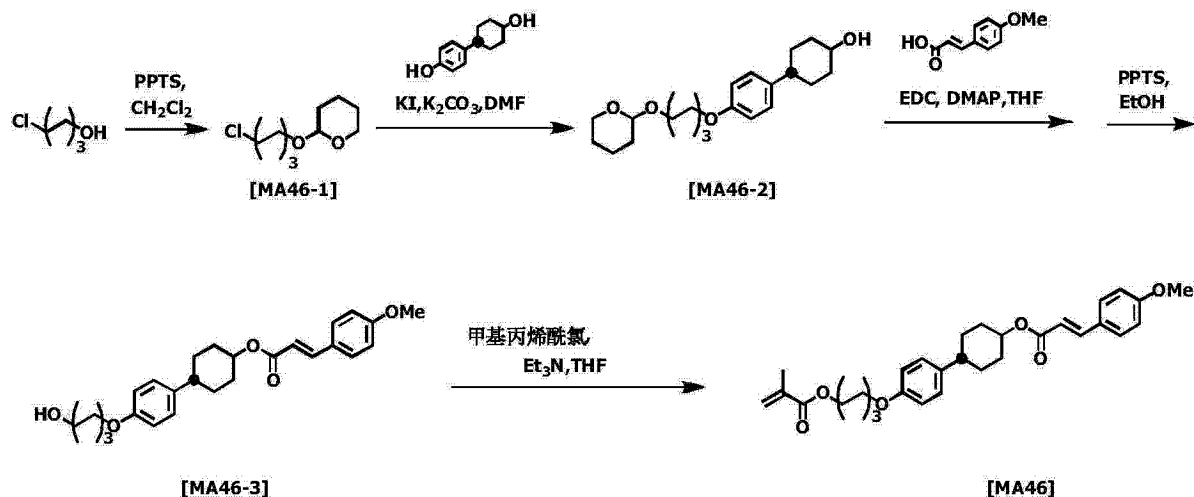
[0681] ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 1.45 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.74 (m, 2H), 2.62 (m, 1H), 3.12 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 4.60 (m, 1H), 5.70 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.52 (d, 1H), 7.63 (d, 2H), 12.22 (s, 1H)。

[0682] < 合成例 28 >

[0683] 化合物 [MA46] 的合成

[0684] [化 89]

[0685]



[0686] 在 6-氯己醇 (544g, 4000mmol) 和 PPTS (1.01g, 4mmol) 的二氯甲烷 (1632g) 溶液中, 用 3 小时滴加二氢吡喃 (403g, 480mmol), 在室温下搅拌 18 小时。在该溶液中添加纯水 (1500g), 将有机相清洗 3 次后, 用硫酸镁进行干燥。通过过滤除去硫酸镁后, 进行浓缩, 得到无色油状的 [MA46-1] (收量: 870g, 收率: 98.5%)。

[0687] ^1H -NMR (400MHz, CDCl₃, δ 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)。

[0688] 将添加有 4-反-4'-羟基环己基苯酚 (96.1g, 500mmol)、MAX-1 (121g, 550mmol)、碳酸钾 (89.8g, 650mmol) 和碘化钾 (8.33g, 50mmol) 的 DMF (二甲基甲酰胺) 溶液 (288g) 在

80℃下搅拌 18 小时。之后,通过过滤除去碳酸钾,用乙酸乙酯 (1400g) 稀释后,使用纯水 (840g),将有机相清洗 3 次,用硫酸镁进行干燥。通过过滤除去硫酸镁后,进行浓缩,从而得到粗产物 [MA46-2] (粗收量:232g、粗收率:123%)。得到的粗产物 [MA46-2] 不用纯化,用于接下来的反应。

[0689] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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).

[0690] 添加 [MA46-2] (116g、250mmol)、4-甲氧基桂皮酸 (49.0g、275mmol)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺 (57.5g、300mmol)、4-二甲基氨基吡啶 (36.7g、30mmol)、THF (575g),在室温下反应 24 小时。通过过滤除去反应液中析出的粘性物质,用乙酸乙酯 (2000g) 稀释后,用水 (1000g) 清洗 3 次,用硫酸镁进行干燥。通过过滤除去硫酸镁后,进行浓缩,在得到的残渣中添加 PPTS (12.6g, 50mmol)、乙醇 (862g),在 70℃下搅拌 18 小时。将得到的反应液注入水 (4000g) 中,搅拌 2 小时。将析出的固体通过过滤回收后,用 2-丙醇进行重结晶,得到 [MA46-3] (收量:93.3g、收率:82.4%)。

[0691] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO , δ 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).

[0692] 在 [MA46-3] (81.5g、180mmol)、三乙胺 (23.7g、234mmol) 的 THF (407g) 溶液中用 1 小时滴加甲基丙烯酰氯 (20.5g、196mmol),之后在室温下搅拌 18 小时。将得到的反应液用乙酸乙酯 (2500g) 稀释,用水 (1500g) 清洗 3 次,用硫酸镁进行干燥。通过过滤除去硫酸镁后,进行浓缩,将得到的粗产物用 THF (1000g) 再溶解,添加活性炭 (8.15g),在室温下搅拌 2 小时。之后通过过滤除去活性炭,浓缩后,用 2-丙醇 (400g) 进行清洗,得到目标化合物 [MA46] (收量:52.0g、收率:55.5%)。

[0693] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , δ 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).

[0694] (有机溶剂)

[0695] THF:四氢呋喃

[0696] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0697] BC:丁基溶纤剂

[0698] CH_2Cl_2 :二氯甲烷

[0699] (聚合引发剂)

[0700] AIBN:2,2'-偶氮二异丁腈

[0701] [相转移温度的测定]

[0702] 由实施例得到的聚合物的液晶性呈现温度使用差示扫描量热测定仪 (DSC) DSC3100SR (马可赛恩斯公司 (マック・サイエンス社) 制) 进行测定。

[0703] <实施例 1>

[0704] 将 MA1 (9.97g、30.0mmol) 溶解于 THF (92.0g) 中,用隔膜泵进行脱气后,添加

AIBN(0.246g、1.5mmol),再次进行脱气。之后,在50℃下使其反应30小时,得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加到二乙醚(1000ml)中,过滤得到的沉淀物。将该沉淀物用二乙醚进行清洗,在40℃的炉中进行减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末(A)。该聚合物的数均分子量为16000,重均分子量为32000。

[0705] 得到的甲基丙烯酸酯聚合物的液晶性呈现温度为145℃~190℃。

[0706] 在得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末(A)(6.0g)中添加NMP(29.3g),在室温下搅拌5小时以使其溶解。通过在该溶液中添加NMP(24.7g)、BC(40.0g),进行搅拌,得到液晶取向剂(A1)。

[0707] [液晶晶胞的制作]

[0708] 使用上述得到的液晶取向剂(A1),按照下述所示的步骤进行液晶晶胞的制作。

[0709] 基板使用30mm×40mm的尺寸、厚度为0.7mm的玻璃基板,其配置有将ITO膜图案化而形成的梳齿状的像素电极。

[0710] 像素电极具有将多个中央部分弯曲的“<”字形状的电极元件排列而构成的梳齿状的形状。各电极元件的短边方向宽度为10μm,电极元件间的间隔为20μm。形成各像素的像素电极由多个中央部分弯曲的、“<”字形状的电极元件排列而构成,所以各像素的形状不是长方形状,而是具有与电极元件同样地中央部分弯曲的、类似粗“<”字的形状。

[0711] 于是,各像素以其中央的弯曲部分为界被上下分割,具有弯曲部分上侧的第一区域和下侧的第二区域。对各像素的第一区域和第二区域进行比较时,发现构成它们的像素电极的电极元件的形成方向是不同的。即、将后述的液晶取向膜的取向处理方向作为基准的情况下,像素的第一区域中,像素电极的电极元件以呈+15°的角度(顺时针方向)的方式形成,像素的第二区域中,像素电极的电极元件以呈-15°的角度(顺时针方向)的方式形成。即、各像素的第一区域和第二区域中,以由像素电极和对置电极之间的电压施加而引发的液晶在基板面内的旋转动作(平面内切换)的方向为彼此相反的方向的方式构成。

[0712] 将上述得到的液晶取向剂(A1)旋涂在准备好的上述带电极的基板上。接着,用70℃的加热板干燥90秒,形成膜厚100nm的液晶取向膜。接着,对于涂膜面隔着偏振片以5mJ/cm²照射313nm的紫外线后,用150℃的加热板加热10分钟,得到带液晶取向膜的基板。

[0713] 另外,在作为相向基板的未形成有电极的具有高度为4μm的柱状间隔物的玻璃基板上也同样形成涂膜,实施取向处理。在一块基板的液晶取向膜上印刷密封剂(协立化学株式会社(協立化学)制XN-1500T)。接着,将另一块的基板以使液晶取向膜的相对取向方向为0°的条件进行贴合后,热固化密封剂,制得空晶胞。在该空晶胞中通过减压注入法注入液晶MLC-2041(默克公司(メルク株式会社)制),密封注入口,得到具备IPS(In-Planes Switching:面内转换)模式液晶显示元件的构成的液晶晶胞。

[0714] (残影评价)

[0715] 将实施例1中准备的IPS模式用液晶晶胞设置在以偏光轴正交的方式配置的两块偏振片之间,在未施加电压的状态下使背光源发光,调整液晶晶胞的配置角度以使透射光的亮度达到最小。接着,将从像素的第二区域为最暗的角度到第一区域为最暗的角度旋转液晶晶胞时的旋转角度作为初期取向方位角而算出。接着,在60℃的炉中,以频率30Hz施加168小时的16V_{pp}的交流电压。之后,使液晶晶胞的像素电极和对置电极之间处于短路的状态,保持该状态下于室温放置1小时。放置后,同样地测定取向方位角,将交流驱动前后

的取向方位角的差作为角度 Δ (deg.) 算出。

[0716] < 实施例 2>

[0717] 将 MA1 (4.99g、15.0mmol)、MA2 (4.60g、15.0mmol) 溶解于 THF (88.5g) 中,用隔膜泵进行脱气后,添加 AIBN (0.246g、1.5mmol),再次进行脱气。之后,在 50℃ 下使其反应 30 小时,得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加到二乙醚 (1000ml) 中,过滤得到的沉淀物。将该沉淀物用二乙醚进行清洗,在 40℃ 的炉中进行减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末 (B)。该聚合物的数均分子量为 14000,重均分子量为 29000。

[0718] 得到的甲基丙烯酸酯聚合物的液晶性呈现温度为 135℃ ~ 180℃。

[0719] 在得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末 (B) (6.0g) 中添加 NMP (29.29g),在室温下搅拌 5 小时以使其溶解。通过在该溶液中添加 NMP (24.7g)、BC (450.0g),进行搅拌,得到液晶取向剂 (B1)。

[0720] 对于液晶取向剂 (B1),除了将紫外线的照射量改为 20mJ、将使用加热板的加热温度改为 140℃ 以外,通过与实施例 1 相同的步骤制作液晶晶胞后,进行残影评价。

[0721] < 实施例 3>

[0722] 将 MA3 (10.29g、20.0mmol) 溶解于 NMP (94.1g) 中,用隔膜泵进行脱气后,添加 AIBN (0.164g、1.0mmol),再次进行脱气。之后,在 50℃ 下使其反应 30 小时,得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加到甲醇 (1000ml) 中,过滤得到的沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,在 40℃ 的炉中进行减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末 (C)。该聚合物的数均分子量为 19000,重均分子量为 39000。

[0723] 得到的甲基丙烯酸酯聚合物的液晶性呈现温度为 150℃ ~ 300℃。

[0724] 在得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末 (C) (1.0g) 中添加 CH_2Cl_2 (99.0g),在室温下搅拌 5 小时使其溶解,得到液晶取向剂 (C1)。

[0725] 对于液晶取向剂 (C1),除了将紫外线的照射量改为 300mJ、将使用加热板的加热温度改为 180℃ 以外,通过与实施例 1 相同的步骤制作液晶晶胞后,进行残影评价。

[0726] < 实施例 4>

[0727] 将 MA4 (8.16g、20.0mmol) 溶解于 NMP (75.0g) 中,用隔膜泵进行脱气后,添加 AIBN (0.164g、1.0mmol),再次进行脱气。之后,在 70℃ 下使其反应 30 小时,得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加到甲醇 (1000ml) 中,过滤得到的沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,在 40℃ 的炉中进行减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末 (D)。该聚合物的数均分子量为 18000,重均分子量为 29000。

[0728] 得到的甲基丙烯酸酯聚合物的液晶性呈现温度为 225℃ ~ 290℃。

[0729] 在得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末 (D) (6.0g) 中添加 NMP (29.29g),在室温下搅拌 5 小时以使其溶解。通过在该溶液中添加 NMP (24.7g)、BC (40.0g),进行搅拌,得到液晶取向剂 (D1)。

[0730] 对于液晶取向剂 (D1),除了将紫外线的照射量改为 30mJ、将使用加热板的加热温度改为 240℃ 以外,通过与实施例 1 相同的步骤制作液晶晶胞后,进行残影评价。

[0731] < 比较例 1>

[0732] 将 MA5 (8.66g、25.0mmol) 溶解于 NMP (79.8g) 中,用隔膜泵进行脱气后,添加 AIBN (0.205g、1.3mmol),再次进行脱气。之后,在 70℃ 下使其反应 30 小时,得到甲基丙烯酸

酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加到甲醇(1000ml)中,过滤得到的沉淀物。将该沉淀物用甲醇进行清洗,在40℃的炉中进行减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末(E)。该聚合物的数均分子量为16000,重均分子量为31000。

[0733] 得到的甲基丙烯酸酯聚合物在30℃~300℃的温度范围内没有呈现出液晶性。

[0734] 在得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末(E)(6.0g)中添加NMP(29.29g),在室温下搅拌5小时以使其溶解。通过在该溶液中添加NMP(24.7g)、BC(40.0g),进行搅拌,得到液晶取向剂(E1)。

[0735] 对于液晶取向剂(E1),除了将紫外线的照射量改为500mJ、将照射后使用加热板的加热温度改为150℃以外,通过与实施例1相同的步骤制作液晶晶胞后,进行残影评价。

[0736] <比较例2~4>

[0737] 除了使用液晶取向剂(A1),将紫外线照射量改为5mJ/cm²、50mJ/cm²或500mJ/cm²,以及在照射后没有进行使用加热板的加热以外,与实施例1同样地制作了液晶晶胞。

[0738] [表1]

[0739] 表1.

[0740]

	液晶取向剂	液晶性呈现温度 ℃	紫外线照射量 mJ/cm ²	取向处理温度 ℃	角度 (deg.)
实施例1	A1	145~190	5	150	0.1
实施例2	B1	135~180	20	140	0.1
实施例3	C1	150~300	300	180	0
实施例4	D1	225~290	30	240	0.1
比较例1	E1	—	500	150	1.4
比较例2	A1	145~190	5	—	—
比较例3	A1	145~190	50	—	—
比较例4	A1	145~190	500	—	—

[0741] 如表1所示,实施例1~4中均表现出良好的取向性,交流驱动前后的取向方位角的差、即角度Δ(deg.)也在0.1以下,极为良好。另一方面,比较例1中,没有呈现出液晶性,没有再取向,结果角度Δ(deg.)高达1.4度。此外,没有进行光照射后的再加热的比较例2~4中,液晶没有取向,无法测定角度Δ(deg.)。

[0742] <实施例5>

[0743] 将MA1(1.99g、6.0mmol)、MA2(7.35g、24.0mmol)溶解于THF(85.5g)中,用隔膜泵进行脱气后,添加AIBN(1.48g、3.0mmol),再次进行脱气。之后,在50℃下使其反应30小时,得到甲基丙烯酸酯的聚合物溶液。将该聚合物溶液滴加到二乙醚(1000ml)中,过滤得到的沉淀物。将该沉淀物用二乙醚进行清洗,在40℃的炉中进行减压干燥,得到甲基丙烯酸酯聚合物粉末。

[0744] 得到的甲基丙烯酸酯聚合物的液晶性呈现温度为140℃~182℃。

[0745] 在得到的甲基丙烯酸酯聚合物粉末(6.0g)中添加NMP(29.3g),在室温下搅拌5小时以使其溶解。通过在该溶液中添加NMP(24.7g)、BC(40.0g),进行搅拌,得到液晶取向剂(T1)。

[0746] [液晶晶胞的制作]

[0747] 除了使用实施例 5 中得到的液晶取向剂 (T1) 来代替实施例 1 的液晶取向剂 (A1) 以外,通过与实施例 1 中的“液晶晶胞的制作”相同的方法,得到液晶晶胞。

[0748] (残影评价)

[0749] 除了使用实施例 5 中准备的 IPS 模式用液晶晶胞以外,通过与实施例 1 的(残像评价)同样的方法,算出角度 Δ (deg.)。

[0750] <实施例 6 ~ 51>

[0751] 根据表 2 所示的组成,使用与上述实施例 5 同样的方法合成了实施例 6 ~ 51 的液晶取向剂 (T2 ~ T48)。对于得到的液晶取向剂 (T2 ~ T30 和 T42 ~ 48),除了紫外线的照射量和使用加热板的加热的温度以外,通过与实施例 5 相同的步骤制作了液晶晶胞。将各液晶晶胞的制作条件和残影评价结果示于表 3 中。

[0752] [表 2]

[0753] 表 2.

[0754]

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

[0755] [表 3]

[0756] 表 2. 续

[0757]

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

[0758] [表 4]

[0759] 表 2. 续

[0760]

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

[0761] [表 5]

[0762] 表 3.

[0763]

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

[0764] 如表 1 和表 3 所示,通过对呈现液晶性的侧链型高分子膜照射紫外线后,在液晶性呈现温度范围内进行加热,从而高分子整体通过自组织化被高效地赋予液晶取向能力,所以即使在长期的 AC 驱动后,也几乎没有观测到取向方位的偏差。

[0765] 另一方面,如比较例那样,可知在使用不呈现液晶性的侧链型高分子的情况下,由于长期的 AC 驱动,会导致取向方位发生偏差。可认为其原因是,仅在膜中的发生光反应的部分进行液晶取向,高分子和液晶的相互作用弱。

[0766] 由此,确认了通过本发明的方法制造的液晶显示元件表现出非常优异的残影特性。

[0767] 符号说明

[0768] 图 1

[0769] 1 侧链型高分子膜

[0770] 2、2a 侧链

[0771] 图 2

[0772] 3 侧链型高分子膜

[0773] 4、4a 侧链

[0774] 图 3

[0775] 5 侧链型高分子膜

[0776] 6、6a 侧链

[0777] 图 4

[0778] 7 侧链型高分子膜

[0779] 8、8a 侧链

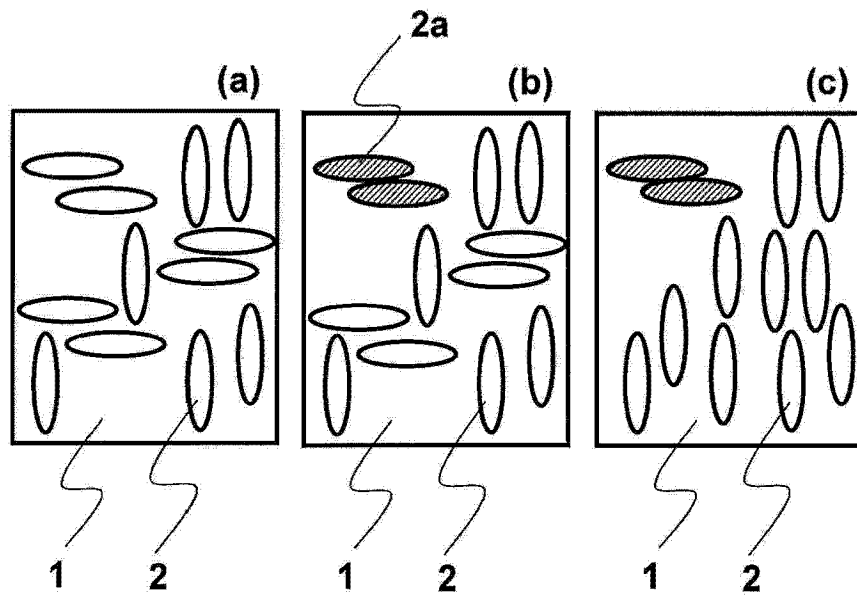


图 1

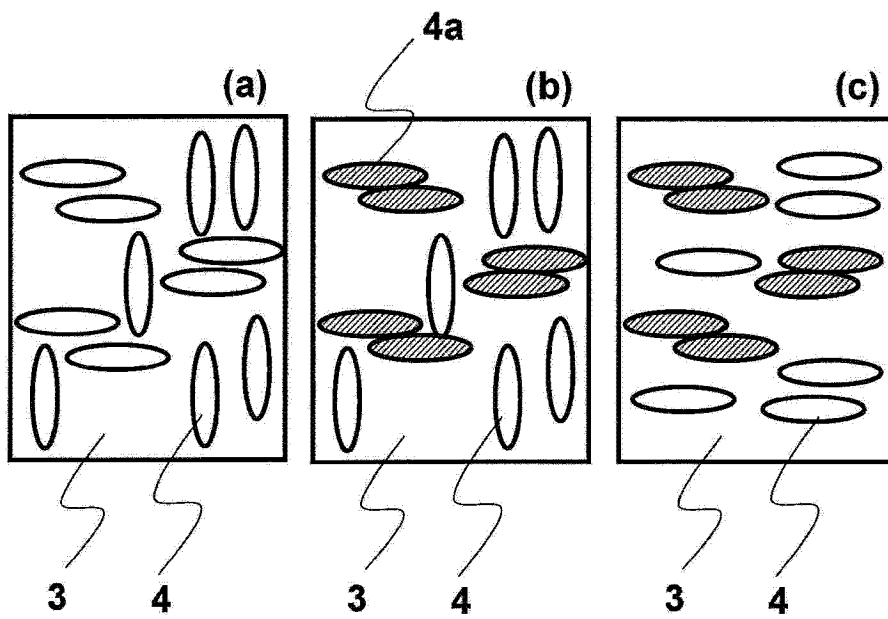


图 2

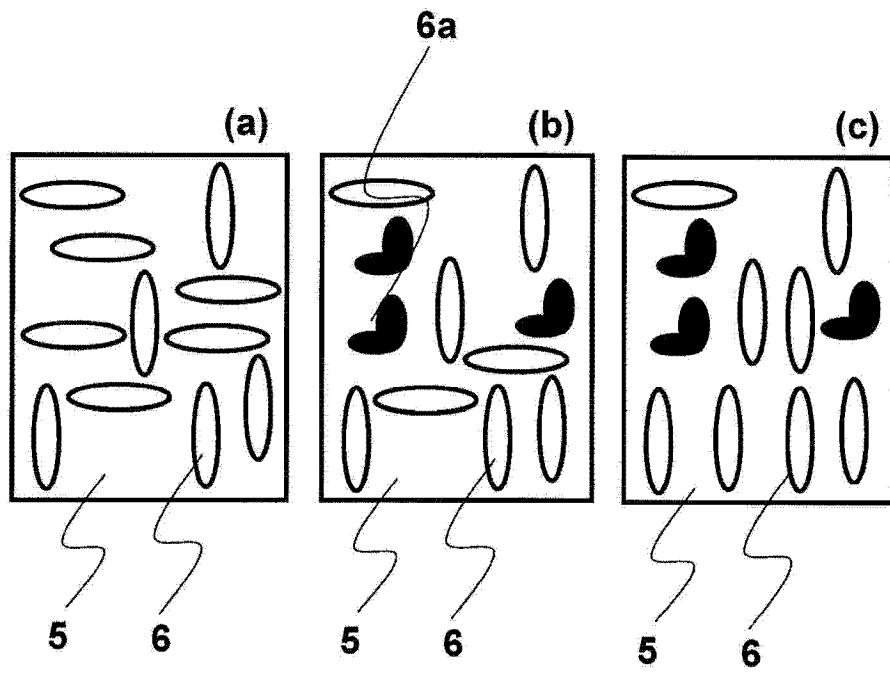


图 3

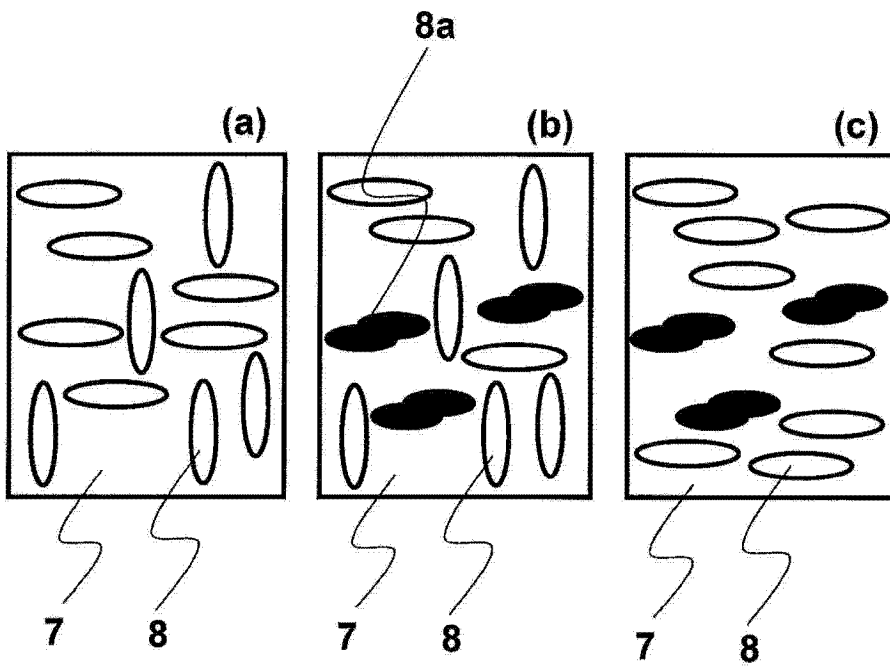


图 4

专利名称(译)	具有水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜的基板的制造方法		
公开(公告)号	CN104903785A	公开(公告)日	2015-09-09
申请号	CN201380051766.6	申请日	2013-10-04
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社 公立大学法人兵库县立大学		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社 公立大学法人兵库县立大学		
[标]发明人	后藤耕平 山之内洋一 南悟志 名木达哉 万代淳彦 芦泽亮一 根木隆之 樱叶汀丹尼尔安东尼 森内正人 川野勇太 川月喜弘 近藤瑞穗		
发明人	后藤耕平 山之内洋一 南悟志 名木达哉 万代淳彦 芦泽亮一 根木隆之 樱叶汀丹尼尔安东尼 森内正人 川野勇太 川月喜弘 近藤瑞穗		
IPC分类号	G02F1/1337 C07C69/54 C07C69/593 C07C69/734 C07C69/738 C07C69/76 C07C69/92 C07D207/452 C07D213/63 C07D307/58 C07D311/16 C08F12/30 C08F20/38 C08F22/40 C09K19/56		
CPC分类号	C08F22/40 C08F212/145 C08F20/38 C07D207/452 G02F1/133711 C07D307/58 C07D213/63 C07D311/16 G02F2001/133715 C08F12/32 C08F12/30 C07C69/54 C07C69/593 C07C69/618 C07C69/734 C07C69/738 C07C69/76 C07C69/92 C07C255/54 C07D207/448 C07D213/65 C07D213/68 C07D213/80 C08F212/22 C09K19/3852 C09K19/56 G02F1/133723 G02F1/133788 C08F212/30 C08F212/32		
代理人(译)	冯雅		
优先权	2012223636 2012-10-05 JP 2013101745 2013-05-13 JP		
其他公开文献	CN104903785B		
外部链接	Espacenet SIPO		
摘要(译)			

本发明提供以高效率被赋予取向控制能力的、烧屏特性优异的水平电场驱动型液晶显示元件。本发明提供具有液晶取向膜的基板的制造方法，该液晶取向膜为通过下述方法得到的被赋予了取向控制能力的水平电场驱动型液晶显示元件用液晶取向膜，该方法包括：[I]将含有(A)在规定的温度范围内呈现液晶性的感光性的侧链型高分子、和(B)有机溶剂的聚合物组合物涂布在具有水平电场驱动用的导电膜的基板上以形成涂膜的工序；[II]对由[I]得到的涂膜照射偏振紫外线的工序；以及[III]对由[II]得到的涂膜进行加热的工序。

