

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 20487

(P2002 - 20487A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	2 H 0 9 0
C 0 7 C211/49		C 0 7 C211/49	4 H 0 0 6
G 0 2 F 1/1337	525	G 0 2 F 1/1337	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25数)

(21)出願番号 特願2000 - 212835(P2000 - 212835)

(22)出願日 平成12年7月13日(2000.7.13)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 超先端電子技術開発再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 夏井 亨

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 松木 安生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74)代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルキルフルオレンジアミン、ポリアミック酸、イミド化重合体、液晶配向剤、液晶配向膜の形成方法および液晶表示素子

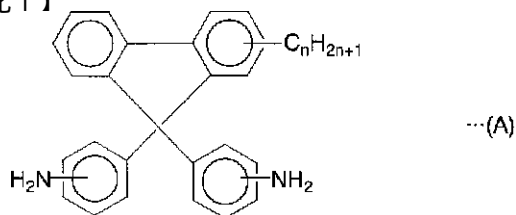
(57)【要約】

の製造法。この液晶配向膜を備えた液晶表示素子。

【課題】 長鎖アルキル基を有する新規化合物であるアルキルフルオレンジアミン、それを用いて得られるポリアミック酸およびイミド化重合体を提供すること。加えて、液晶の配向方向がラビング方向に対して直交方向になり、プレチルト角0度であり、焼き付きの良好な、しかも電圧保持率が高い液晶配向膜およびその製造方法並びにそれを具備して成る液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 下記式 (A)

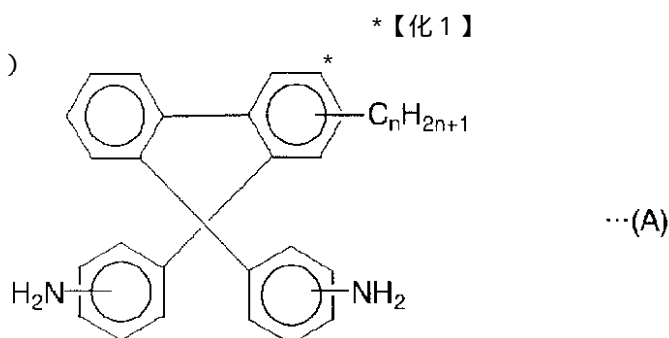
【化 1 】



(式中、nは6 ~ 2 0の整数を示す。) で表されるアルキルフルオレンジアミン。これをジアミン成分として得られたポリアミック酸およびそのイミド化重合体。これらのポリマーからなる液晶配向剤、液晶配向膜およびそ

【特許請求の範囲】

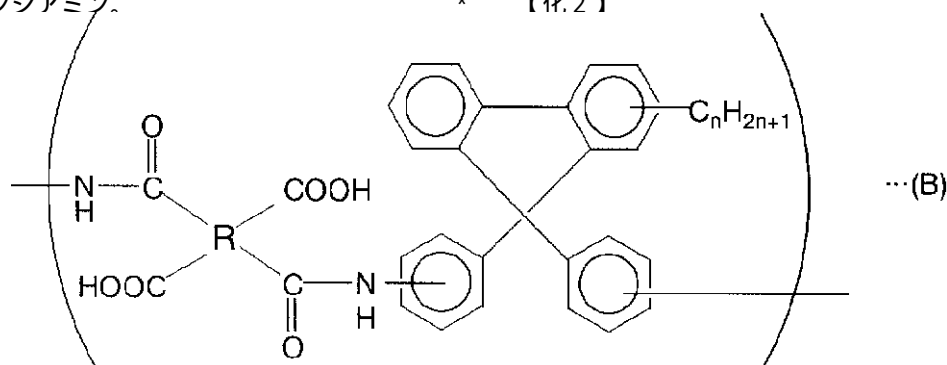
【請求項 1】 下記式 (A)



(式中、nは6～20の整数を示す。)で表されるアルキルフルオレンジアミン、

*【請求項 2】 下記式 (B)

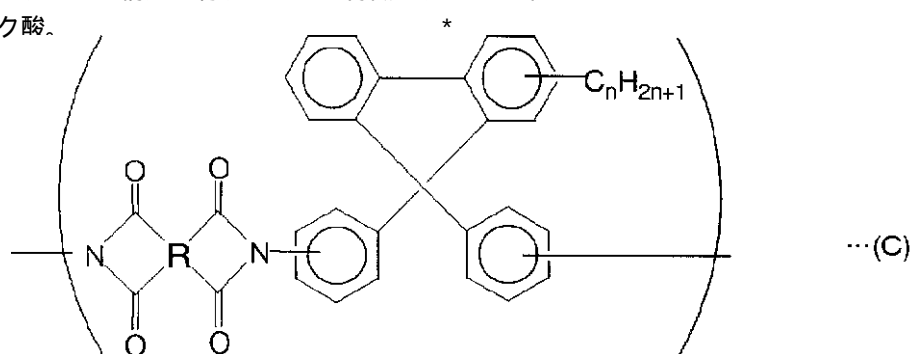
*【化 2】



(式中、Rは4価の有機基を示しそしてnは6～20の整数を示す。)で表される構造を有することを特徴とする、ポリアミック酸。

*【請求項 3】 下記式 (C)

*【化 3】



(式中、Rは4価の有機基を示しそしてnは6～20の整数を示す。)で表される構造を有することを特徴とする、イミド化重合体。

【請求項 4】 請求項 2 記載のポリアミック酸および / または請求項 3 記載のイミド化重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

【請求項 5】 請求項 4 記載の液晶配向剤から得られる塗膜に、偏光パルスレーザを照射する工程を含むことを特徴とする液晶配向膜の形成方法。

【請求項 6】 請求項 4 記載の液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備することを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規化合物であるア

ルキルフルオレンジアミン、それから得られるポリアミック酸、イミド化重合体およびこれらのポリマーの液晶配向膜への用途に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、液晶表示素子としては、透明電極が設けられている基板の当該表面に液晶配向膜を形成して液晶表示素子用基板とし、その2枚を対向配置してその間隙内に、例えば正の誘電異方性を有するネマチック型液晶の層を形成してサンドイッチ構造のセルとし、当該液晶分子の長軸が一方の基板から他方の基板に向かって連続的に90度捩れるようにした、いわゆるTN (Twisted Nematic) 型液晶セルを有するTN型液晶表示素子が知られている。このTN型液晶表示素子などの液晶表示素子における液晶分子の配向は、通

常、ラビング処理により液晶分子に対する配向能が付与された液晶配向膜により実現される。

【0003】このような液晶表示素子を一定のフレーム周期で駆動させる場合において、焼き付きの良好な表示を得るためには、その液晶配向方向をラビングの方向に対して直交方向にし、プレチルト角を0度にするのが望ましい。しかしながら、従来の液晶配向膜はその液晶表示素子においては、その液晶配向方向がラビングの方向に対して平行方向になってしまい、また液晶のプレチルト角が1度～10度と高く、焼き付きに悪影響を及ぼしているのが現状である。

【0004】また一方、ラビング処理には、次のような問題点が指摘されている： TFT素子の破壊につながるの、その製造装置には静電対策がなされているが、ラビング処理により発生する静電気に対しては完全ではない、ラビング処理は塵を発生するため、引き続いて洗浄を必要とし工程数が増加する、段差部を有する配向膜では、段差部と平坦部のラビング条件が異なる場合があり、配向規制力およびチルト角の不均一を生じやすい、ラビング方向が単一であるため、分割配向画素からなる配向膜の製造には工程が煩雑になる、大型基板、例えば550×650mm以上の大型基板の配向膜を均一にラビングするためには特別の装置を必要とする、フィルム等の比較的柔らかい部材を基板として用いた場合、基板の配向膜を均等にラビングすることは実際上難しいか、あるいは工程が煩雑になる。

【0005】上記のごとき問題を避けるために、ラビング処理を行わずに（以下、ノンラビング処理という）液晶配向膜に液晶分子に対する配向能を付与する方法も開発されている。そのような方法の1つとして、液晶配向膜にレーザを照射する方法がある。特開平2-196219号公報には、液晶表示装置における電極基板上の高分子フィルム表面に高強度の紫外線レーザ、例えばXeF、XeCl、KrF、ArFあるいはF₂エキシマレーザを照射して周期的な模様を形成し、液晶配向膜を製造する方法が開示されている。

【0006】特開平6-130390号公報には、真空容器内において、その内部を真空排気しながら、基板上に形成されている液晶分子を一定方向に配向させるための配向膜に対して、多数の互いに平行なスリット穴を有するマスクを通してエキシマレーザ光を照射する方法が開示されている。また、特開平5-232473号公報には、一対の透明基板の相互に対向する表面に配向膜を形成し、その間に液晶を封入してなる電気光学装置を製造する方法であって、前記透明基板の相互に対向する表面に、液晶層を支持するためのスペーサーを混入させた配向膜を形成した後に、前記配向膜にレーザ光を照射して配向処理していく方法が開示されている。

【0007】上記方法では、いずれの方法でも液晶配向膜にレーザ光を照射した際に、配向膜表面の高分子があ

る周期をもって切断され、切断された原子もしくは分子が酸化されて気化するため、配向膜の表面に周期的な凹凸が生じる。そのため、この方法では、気化された分解物によってクリーンルームの環境が悪化し、また表面の周期的な凹凸が高分子の分解に起因しているため、表面の電気特性が十分でないという欠点があった。

【0008】さらにまた、平岡らは、塵や分解物を生じることなく、配向膜の表面の分子を配向させる偏光パルスレーザ照射による配向処理方法を提案している（特開平11-14995号公報）。平岡らの方法によれば、偏光されたパルスレーザの照射により、配向膜表面の分子を分解することなく、非分解的に配向膜の表面に、液晶分子に対する配向能を付与することができる。このとき、液晶分子の配向方向は、照射する偏光パルスレーザの照射エネルギーを適切に設定することにより、照射したパルスレーザの偏光方向に平行な方向、あるいは直交する方向に、任意に制御することができる（以下、それぞれ「平行配向」および「直交配向」という）。

【0009】しかしながら、上記方法で液晶分子を配向させた場合、良好な視覚特性を維持しながらプレチルト角を得るのが困難であるという問題があった。すなわち、直交配向が得られる偏光パルスレーザ照射条件でプレチルト角を得るためには、偏光パルスレーザ照射を照射方向を変えて2段階で行う必要があり、この方法によった場合、工程数の増加のみならず、液晶配向の安定性が低下しドメインが発生しやすくなるという問題があった。また、平行配向が得られる偏光パルスレーザ照射条件では、照射条件を適切に選択することにより、一段階の偏光パルスレーザ照射でプレチルト角を有する液晶配向を実現できるが、その場合には、配向膜表面に、照射した偏光パルスレーザの偏光方向に平行した周期的な凹凸形状を伴うことになる。配向膜表面に形成された周期的な凹凸を持つ液晶配向膜を液晶表示素子に用いた場合、光の干渉、あるいは対向配置した基板間の間隔が不均一になることでドメインが生じ、十分な視覚特性を維持できないという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、長鎖アルキル基を有する新規化合物であるアルキルフルオレンジアミン並びにそれを用いて得られるポリアミック酸およびイミド化重合体を提供することにある。本発明の他の目的は、液晶の配向方向がラビング方向に対して直交方向になり、プレチルト角0度であり、焼き付きの良好な、しかも電圧保持率が高い液晶配向膜を与えることができる液晶配向剤およびそれを具備して成る液晶表示素子を提供することにある。また本発明のさらに他の目的は、表面に実質的な形状変化を伴わずに液晶分子に対する平行配向能が付与されそして適切な偏光パルスレーザ照射条件によっては有意なプレチルト角を付与することが可能な液晶配向膜の形成方法を提供することにあ

5

6

る。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

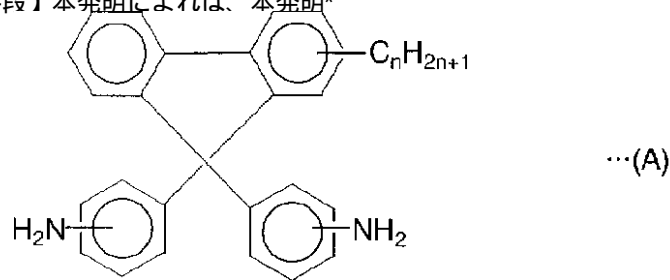
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明*

*の上記目的および利点は、第1に、下記式(A)

【0012】

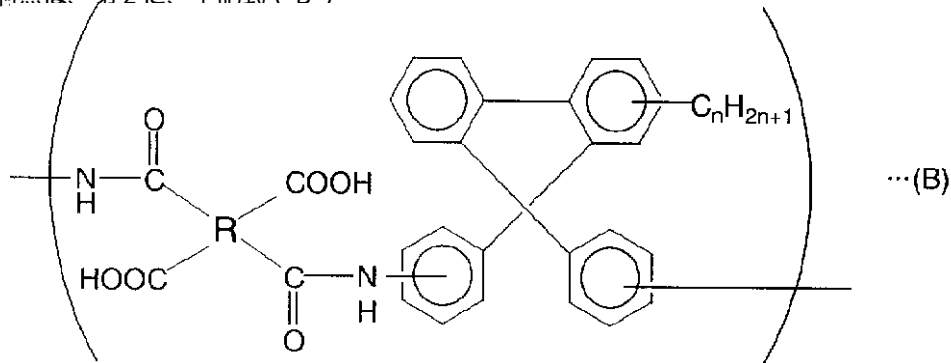
【化4】



(式中、nは6～20の整数を示す。)で表されるアルキルフルオレンジアミンにより達成される。本発明の上記目的および利点は、第2に、下記式(B)

*【0013】

【化5】

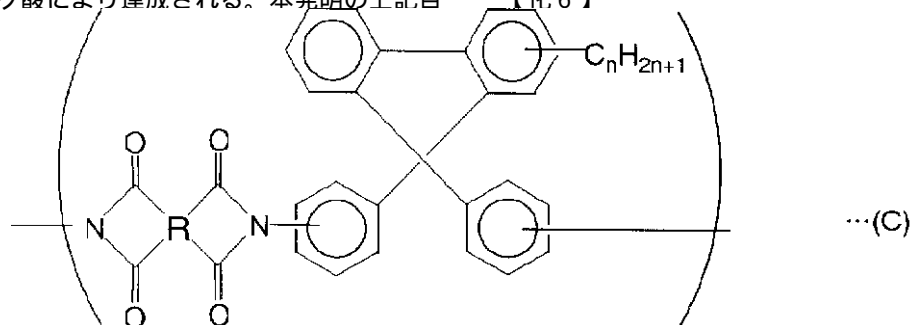


(式中、Rは4価の有機基を示しそしてnは6～20の整数を示す。)で表される構造を有することを特徴とする、ポリアミック酸により達成される。本発明の上記目

的および利点は、第3に、下記式(C)

【0014】

【化6】



(式中、Rは4価の有機基を示しそしてnは6～20の整数を示す。)で表される構造を有することを特徴とする、イミド化重合体により達成される。

【0015】本発明の上記目的および利点は、第4に、本発明の上記ポリアミック酸および/またはイミド化重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤により達成される。本発明の上記目的および利点は、第5に、本発明の上記液晶配向剤から得られる塗膜に、偏光パルスレーザを照射する工程を含むことを特徴とする液晶配向膜の形成方法により達成される。なお、本発明において液晶配向膜の形成方法とは、薄膜を形成し、当該薄膜に液

晶配向能を付与して、液晶を配向させる膜を形成する方法を示す。本発明の上記目的および利点は、最後に、本発明の上記液晶配向剤から得られる液晶配向膜を具備してなる液晶表示素子により達成される。以下、本発明について詳述する。

【0016】まず、本発明のアルキルフルオレンジアミンおよびその合成法について述べる。本発明者らは、フルオレンに長鎖アルキル基を導入する際に、フルオレンと炭素数6～20の塩化アルカノイルを無水塩化アルミニウム触媒で処理し、アルカノイルフルオレンを得た後、ヒドラジンによる還元を行ない、引き続いてこれを

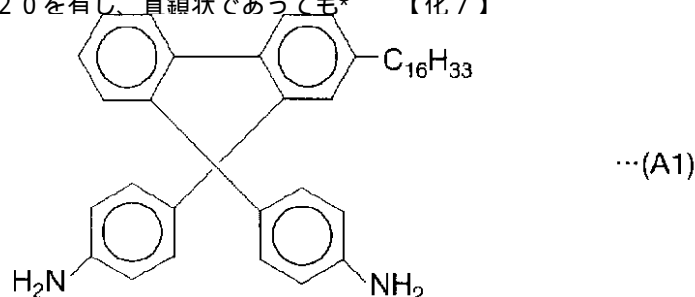
過マンガン酸カリウムで酸化を行い、その後、塩酸存在下でアニリンを導入してビスアミノフェニル化することによって本発明の式 (A) で表わされるアルキルフルオレンジアミンの製造に成功した。

【0017】本発明の長鎖アルキル基を有するアルキルフルオレンジアミンの特性として、それをポリマーの構成単位として含むポリマーを配向剤として用いた場合、ラビング処理により液晶分子を直交配向させる性能を発揮し、また偏光パルスレーザによる配向処理を行った場合には液晶分子を平行配向させる性能を発揮する。上記式 (A) において、フルオレン骨格に結合している長鎖アルキル基は炭素数 6 ~ 20 を有し、直鎖状であっても*

*分岐鎖状であってもよい。中でも直鎖状が好ましく、例えば n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、n - ペンタデシル基、n - ヘプタデシル基、n - ヘキサデシル基、n - ヘプタデシル基、n - オクタデシル基、n - ノナデシル基、n - エイコシル基などが挙げられる。本発明のアルキルフルオレンジアミンは室温下では白色の固体で、大気中においても非常に安定である。本発明のアルキルフルオレンジアミンの一例として、下記式 (A1)

【0018】

【化 7】



【0019】で表される化合物を挙げることができる。その赤外線吸収スペクトルを図 1 に示す。1600 cm⁻¹ と 1500 cm⁻¹ にはパラ置換ベンゼン由来の C - C 振動に帰属されるピークが観察され、また、3300 cm⁻¹ には N - H 振動のピーク、さらにまた 2700 cm⁻¹ にはアルキル基の C - H 振動に帰属されるピークが見られる。また、同化合物の TOF - MS スペクトルを図 2 に示す。m/z = 573 に分子イオンピークが観察され、分子量が 572 であることが分る。また、図 3 には同化合物の ¹H - NMR スペクトルを示す。6 ppm ~ 8 ppm 付近に芳香環由来のピーク、3.5 ppm にアミノ基由来のピークが観察される。また、0.8 ppm ~ 2.8 ppm にはアルキル基由来のピークが観察され、2.5 mmpp のピークは芳香環に直接結合した CH₂ 由来、0.9 ppm 付近のピークはアルキル基末端の CH₃ 由来のピークである。さらに図 4 には同化合物の ¹³C - NMR スペクトルを示す。120 ppm ~ 150 ppm には芳香環由来のピークが見られ、115 ppm には C - N 由来のピークが観察される。75 ppm 付近には CH₂ 由来のピークが、また、30 ppm には CH₃ 由来のピークが観察される。

【0020】本発明のアルキルフルオレンジアミンは、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、インダン、デカヒドロナフタレンなどの炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノグリム、ジグリムなどのエーテル系溶媒；およびアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒などの通常の有機溶媒に易溶で任意の割合で溶解することができる。

【0021】ポリアミック酸

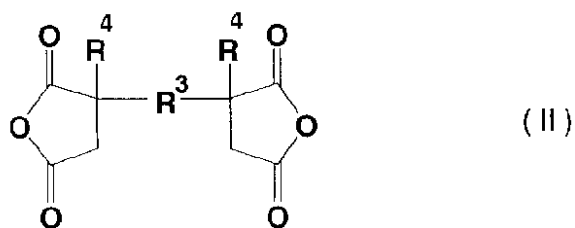
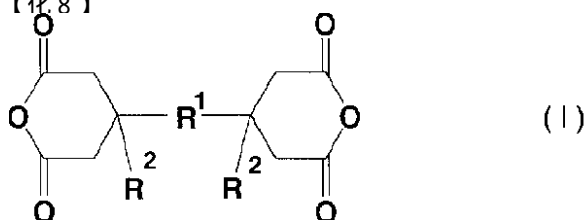
本発明のポリアミック酸は、上記式 (B) の構造を有し、テトラカルボン酸二無水物と、本発明のアルキルフルオレンジアミンとを反応させることにより得られる。

【0022】[テトラカルボン酸二無水物] 上記ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2 - ジメチル - 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3 - ジメチル - 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3 - ジクロロ - 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4 - テトラメチル - 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4' - ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2,3,5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6 - トリカルボキシノルボルナン - 2 - 酢酸二無水物、2,3,4,5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ - 5 (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1,2 - c] - フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ - 5 - メチル - 5 (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1,2 - c] - フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ - 5 - エチル - 5 (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1,2 - c] - フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ - 7 - メチル - 5 (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル)

- ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 7 - エチル - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、 1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 5, 8 - ジメチル - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] - フラン - 1, 3 - ジオン、 5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、下記式 (I) および (I I) で表される化合物などの脂肪族および脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【 0 0 2 3 】

【 化 8 】



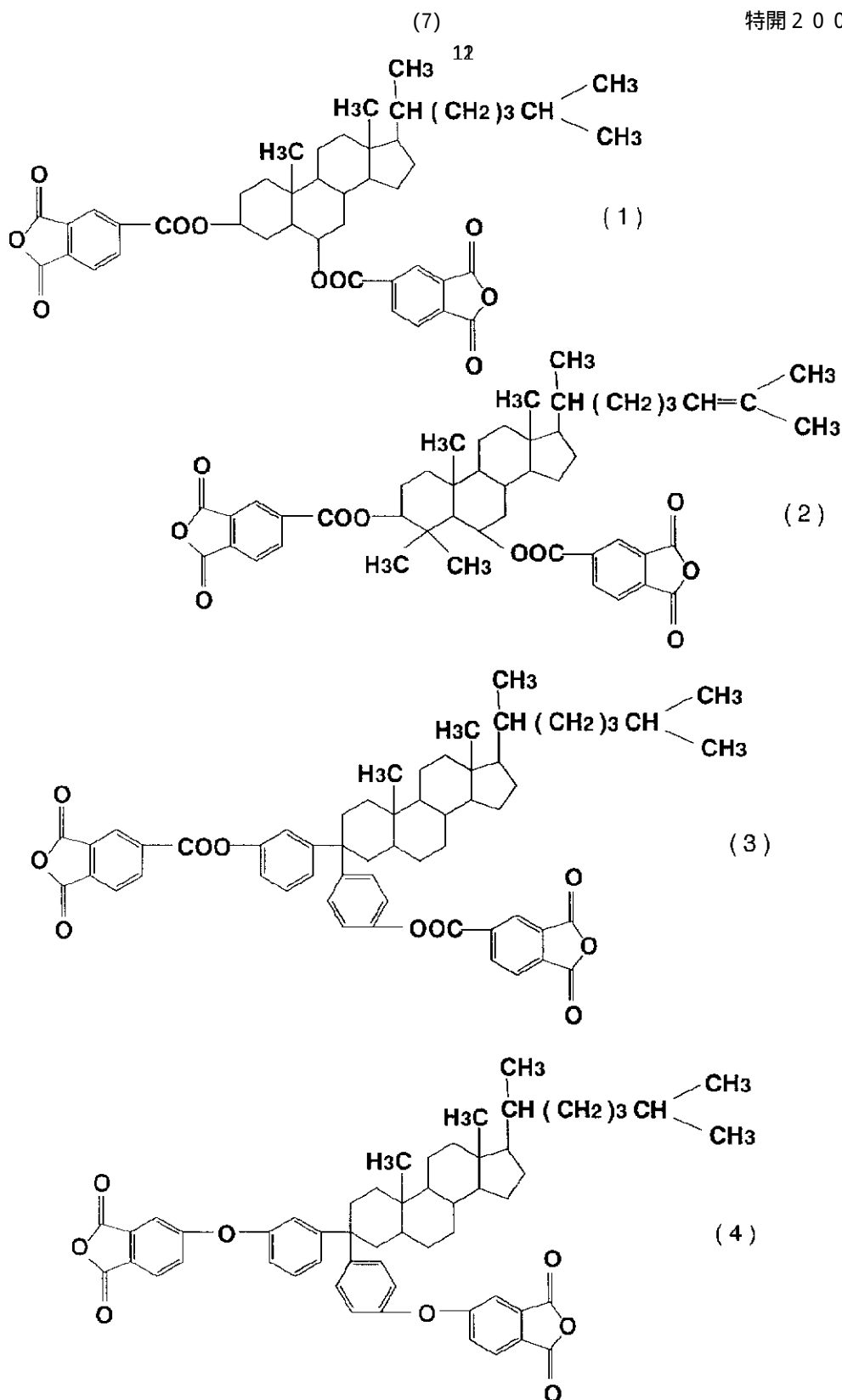
(式中、 R^1 および R^3 は、芳香環を有する 2 価の有機基を示し、 R^2 および R^4 は、水素原子またはアルキル基を

示し、複数存在する R^2 および R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

- 【 0 0 2 4 】ピロメリット酸二無水物、 3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、 3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、 1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、 3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、 3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、 1, 2, 3, 4 - フラントラカルボン酸二無水物、 4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、 4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、 4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、 3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 ビス (フタル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、 p - フェニレン - ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、 m - フェニレン - ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、 ビス (トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、 ビス (トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物、 エチレングリコール - ビス (アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール - ビス (アンヒドロトリメリテート)、 1, 4 - ブタンジオール - ビス (アンヒドロトリメリテート)、 1, 6 - ヘキサジオール - ビス (アンヒドロトリメリテート)、 1, 8 - オクタンジオール - ビス (アンヒドロトリメリテート)、 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン - ビス (アンヒドロトリメリテート)、下記式 (1) ~ (4) で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げるができる。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

【 0 0 2 5 】

【 化 9 】



【0026】これらのうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3 - ジメチル - 1,2,3,4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5 - (2,5 - ジオキソテトラヒドロフル) - 3 - メチル - 3 - シクロ

ヘキセン - 1,2 - ジカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1,2 - c]フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2,5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト[1,2 - c]フラン - 1,3 - ジオン、1,3,3a,4,5,9b - ヘキサヒ

13

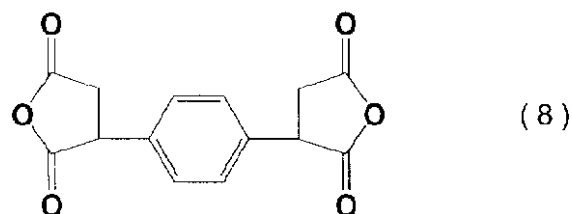
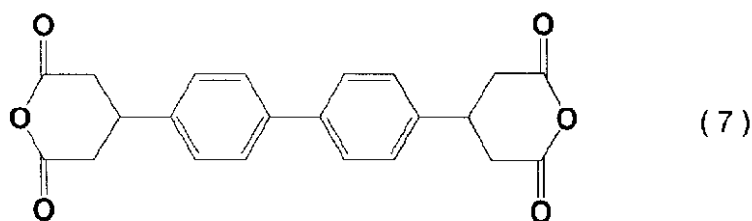
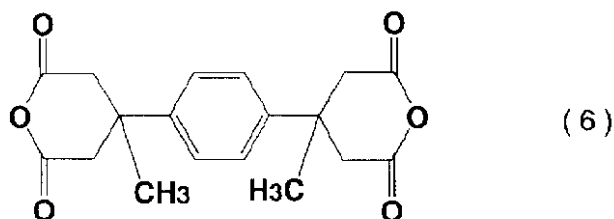
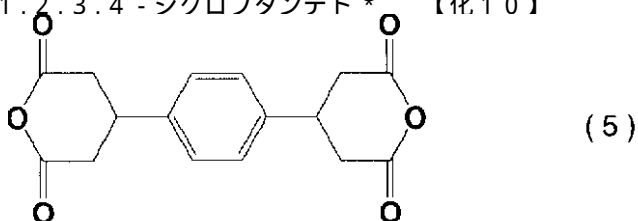
14

ドロ - 5, 8 - ジメチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、ピシクロ [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、上記式 (I) で表される化合物のうち下記式 (5) ~ (7) で表される化合物および上記式 (I I) で表される化合物のうち下記式 (8) で表される化合物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテ

*ラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 8 - メチル - 5 - (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、ピロメリット酸二無水物および下記式 (5) で表される化合物を挙げることができる。

【 0027 】

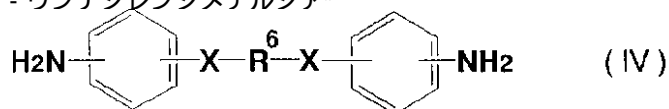
【 化 10 】



【 0028 】 [ジアミン化合物] 上記ポリアミック酸の合成においては、本発明の効果を損なわない程度に、本発明のアルキルフルオレンジアミン以外のジアミン (以下、「その他のジアミン」ともいう) を併用してもよい。その他のジアミンとしては、例えば、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニル

エタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 5 - ジアミノナフタレン、3, 3 - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、5 - アミノ - 1 - (4' - アミノフェニル) - 1, 3, 3 - トリメチルイン

ダン、6 - アミノ - 1 - (4' - アミノフェニル) - 1,3,3 - トリメチルインダン、3,4' - ジアミノジフェニルエーテル、3,3' - ジアミノベンゾフェノン、3,4' - ジアミノベンゾフェノン、4,4' - ジアミノベンゾフェノン、2,2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9 - ビス(4 - アミノフェニル) - 10 - ヒドロアントラセン、2,7 - ジアミノフルオレン、9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、4,4' - メチレン - ビス(2 - クロロアニリン)、2,2',5,5' - テトラクロロ - 4,4' - ジアミノビフェニル、2,2' - ジクロロ - 4,4' - ジアミノ - 5,5' - ジメトキシビフェニル、3,3' - ジメトキシ - 4,4' - ジアミノビフェニル、1,4,4' - (p - フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4' - (m - フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2' - ビス[4 - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4' - ジアミノ - 2,2' - ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4' - ビス[(4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチル)フェノキシ] - オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；
1,1 - メタキシリレンジアミン、1,3 - プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4 - ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4 - ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ - 4,7 - メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}] - ウンデシレンジメチルジア*



(式中、R⁶は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示し、複数存在するXは、同一でも異なってもよい。)

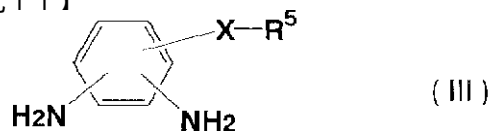
下記式(V)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式(VI)で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【0031】

*ミン、4,4' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；
2,3 - ジアミノピリジン、2,6 - ジアミノピリジン、3,4 - ジアミノピリジン、2,4 - ジアミノピリミジン、5,6 - ジアミノ - 2,3 - ジシアノピラジン、5,6 - ジアミノ - 2,4 - ジヒドロキシピリミジン、2,4 - ジアミノ - 6 - ジメチルアミノ - 1,3,5 - トリアジン、1,4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、2,4 - ジアミノ - 6 - イソプロポキシ - 1,3,5 - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - メトキシ - 1,3,5 - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - フェニル - 1,3,5 - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - メチル - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン、4,6 - ジアミノ - 2 - ピニル - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 5 - フェニルチアゾール、2,6 - ジアミノプリン、5,6 - ジアミノ - 1,3 - ジメチルウラシル、3,5 - ジアミノ - 1,2,4 - トリアゾール、6,9 - ジアミノ - 2 - エトキシアクリジンラクテート、3,8 - ジアミノ - 6 - フェニルフェナントリジン、1,4 - ジアミノピペラジン、3,6 - ジアミノアクリジン、ビス(4 - アミノフェニル)フェニルアミンおよび下記式(III) ~ (IV)で表される化合物などの、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン；

【0029】

【化11】

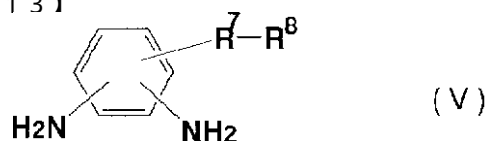


(式中、R⁵は、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピペリジンおよびピペラジンから選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、Xは2価の有機基を示す。)

【0030】

【化12】

【化13】

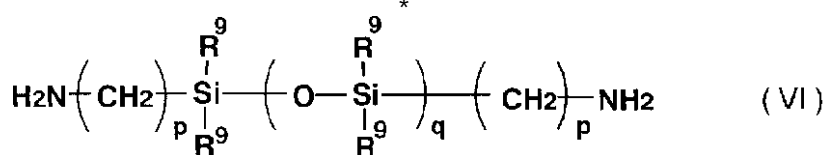


(式中、R⁷は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH- および -CO- から選ばれる2価の有機基を示し、R⁸は、ステロイド骨格、トリフ

ルオロメチル基およびフルオロ基から選ばれる基を有する 1 価の有機基または炭素数 6 ~ 30 のアルキル基を示す。)

*【0032】

【化14】



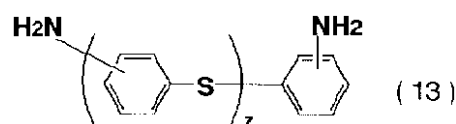
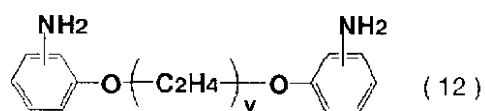
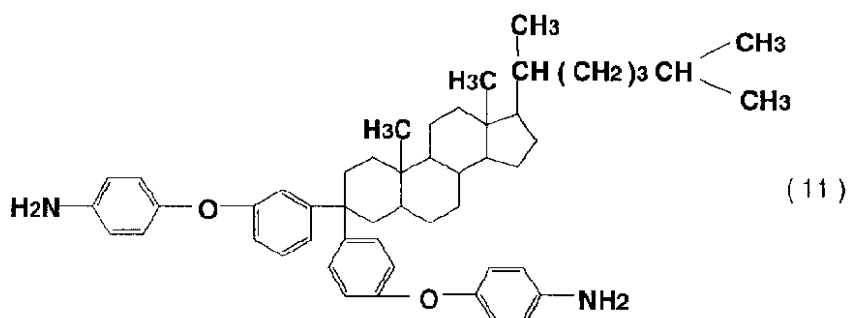
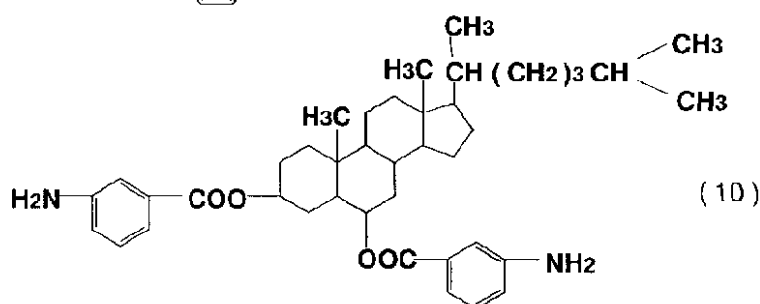
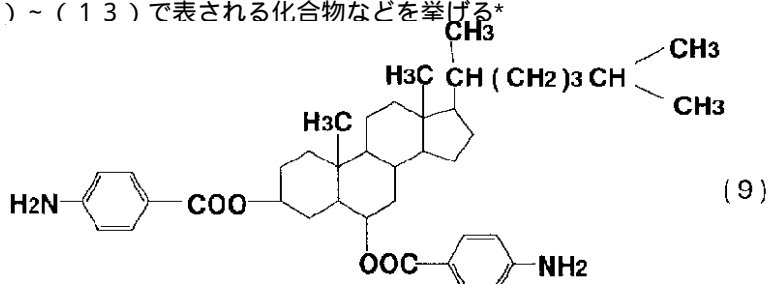
(式中、 R^9 は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、複数存在する R^9 は、それぞれ同一でも異なってもよく、 p は 1 ~ 3 の整数であり、 q は 1 ~ 20 の整数である。)

*ことができる。これらのジアミン化合物は、単独または 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【0033】

【化15】

下記式 (9) ~ (13) で表される化合物などを挙げる*

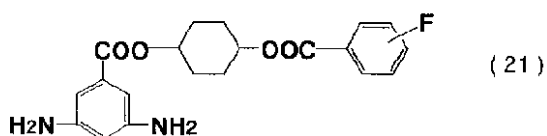
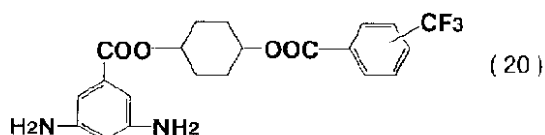
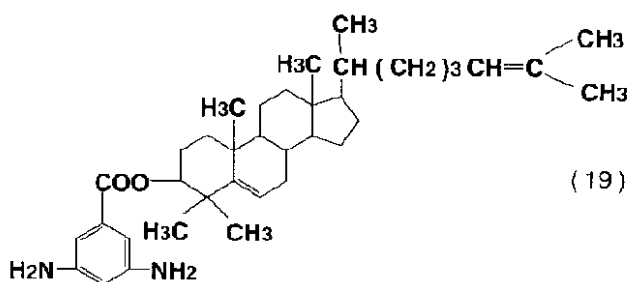
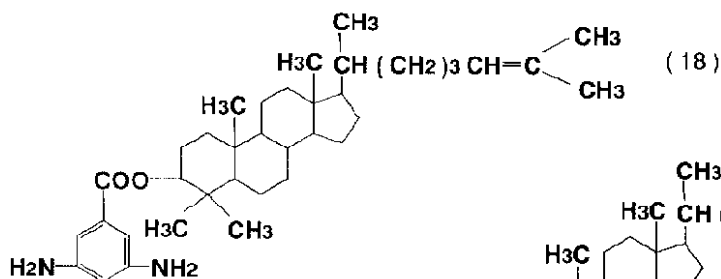
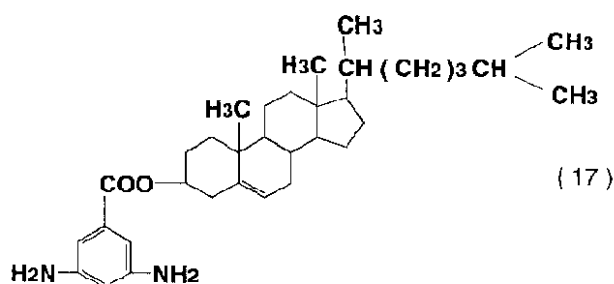
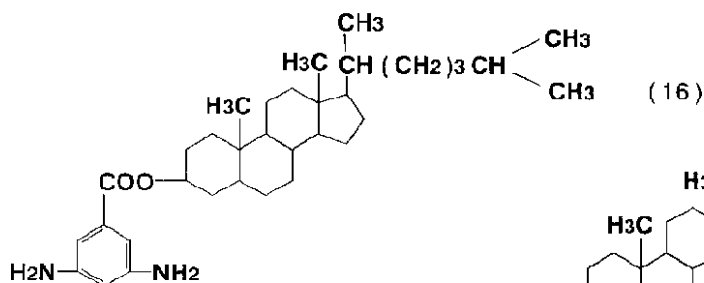
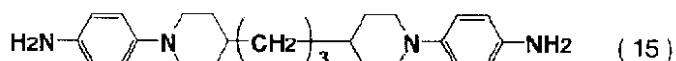
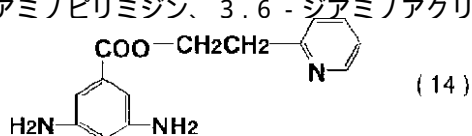


(式中、 y は 2 ~ 12 の整数であり、 z は 1 ~ 5 の整数である。)

【0034】これらのうち、 p -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、4,4'-ジアミノジ

フェニルエーテル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-(p -フェニレンジイソプロピ

リデン)ビスアニリン、4,4'- (m-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、上記式(9)~(13)で表される化合物、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、2,4-ジアミノピリミジン、3,6-ジアミノアクリジ*



*ン、上記式(III)で表される化合物のうち下記式(14)で表される化合物、上記式(IV)で表される化合物のうち下記式(15)で表される化合物および上記式(V)で表される化合物のうち下記式(16)~(21)で表される化合物が好ましい。

【0035】

【化16】

【0036】本発明のポリアミック酸における本発明のアルキルフルオレンジアミンの使用割合は、好ましくは、全ジアミン中50モル%以上である。ポリアミック

酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれるアミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の

酸無水物基が 0.2 ~ 2 当量となる割合が好ましく、さらに好ましくは 0.3 ~ 1.2 当量となる割合である。

【0037】ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中において、好ましくは -20 ~ 150、より好ましくは 0 ~ 100 の温度条件下で行われる。ここで、有機溶媒としては、合成されるポリアミック酸を溶解できるものであれば特に制限はなく、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、N,N - ジメチルアセトアミド、N,N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホートリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m - クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。また、有機溶媒の使用量 (a) は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量 (b) が、反応溶液の全量 (a + b) に対して 0.1 ~ 30 重量%になるような量であることが好ましい。

【0038】なお、前記有機溶媒には、ポリアミック酸の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成するポリアミック酸が析出しない範囲で併用することができる。斯かる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメトキシプロピオネート、エチルエトキシプロピオネート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコール - n - プロピルエーテル、エチレングリコール - i - プロピルエーテル、エチレングリコール - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2 - ジクロロエタン、1,4 - ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。

【0039】以上のようにして、ポリアミック酸を溶解してなる反応溶液が得られる。そして、この反応溶液を大量の貧溶媒中に注いで析出物を得、この析出物を減圧

下乾燥することによりポリアミック酸を得ることができる。また、このポリアミック酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出させる工程を 1 回または数回行うことにより、ポリアミック酸を精製することができる。

【0040】イミド化重合体

本発明のイミド化重合体は、上記式 (C) で表される構造を有し、通常、本発明の上記ポリアミック酸を脱水閉環することにより調製することができる。また、脱水閉環の反応条件を調整すること等により、イミド化率の低いイミド化重合体を得ることもできる。ここで言うイミド化率とは、重合体における全繰返し単位に対するイミド基を有する繰返し単位の割合を表す。

【0041】ポリアミック酸の脱水閉環は、(i) ポリアミック酸を加熱する方法により、または (ii) ポリアミック酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加し必要に応じて加熱する方法により行われる。上記 (i) のポリアミック酸を加熱する方法における反応温度は、好ましくは 50 ~ 250 であり、より好ましくは 60 ~ 170 である。反応温度が 50 未満では脱水閉環反応が十分に進行し難く、反応温度が 250 を超えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。

【0042】一方、上記 (ii) のポリアミック酸の溶液中に脱水剤および脱水閉環触媒を添加する方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ポリアミック酸の繰返し単位 1 モルに対して 0.01 ~ 20 モルとするのが好ましい。また、脱水閉環触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの 3 級アミンを用いることができる。しかし、これらに限定されるものではない。脱水閉環触媒の使用量は、使用する脱水剤 1 モルに対して 0.01 ~ 10 モルとするのが好ましい。なお、脱水閉環反応に用いられる有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成に用いられるものとして例示した前記有機溶媒と同じ溶媒を挙げることができる。そして、脱水閉環反応の反応温度は、好ましくは 0 ~ 180、より好ましくは 10 ~ 150 である。また、このようにして得られる反応溶液に対し、ポリアミック酸の精製方法と同様の操作を行うことにより、イミド化重合体を精製することができる。

【0043】＜末端修飾型の重合体＞上記ポリアミック酸およびイミド化重合体は、分子量が調節された末端修飾型のものであってもよい。この末端修飾型の重合体を用いることにより、本発明の効果が損われることなく液晶配向剤の塗布特性などを改善することができる。このような末端修飾型のものは、ポリアミック酸を合成する際に、酸一無水物、モノアミン化合物、モノイソシアネート化合物などを反応系に添加することにより合成する

ことができる。ここで、酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、*n*-デシルサクシニク酸無水物、*n*-ドデシルサクシニク酸無水物、*n*-テトラデシルサクシニク酸無水物、*n*-ヘキサデシルサクシニク酸無水物などを挙げることができる。また、モノアミン化合物としては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-エイコシルアミンなどを挙げることができる。^{*}

η_{in} (溶液流下時間 / 溶媒流下時間)

η_{in}

(i)

(ポリマーの重量濃度)

【0046】液晶配向剤

本発明の液晶配向剤は、上記ポリアミック酸および/またはイミド化重合体が、通常、有機溶媒中に溶解含有されて構成される。本発明の液晶配向剤を調製する際の温度は、好ましくは0 ~ 200、より好ましくは20 ~ 60である。本発明の液晶配向剤を構成する有機溶媒としては、ポリアミック酸の合成反応に用いられるものとして例示した溶媒と同じ溶媒を挙げることができる。また、ポリアミック酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒と同じ貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【0047】本発明の液晶配向剤における固形分濃度は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは1 ~ 10重量%の範囲である。すなわち、本発明の液晶配向剤は、基板表面に塗布され、液晶配向膜となる塗膜が形成されるが、固形分濃度が1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過小となって良好な液晶配向膜を得ることが困難となり、固形分濃度が10重量%を超える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得ることが困難となり、また、液晶配向剤の粘性が増大して塗布特性が劣るものとなる。

【0048】本発明の液晶配向剤には、基板表面に対する接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物またはエポキシ基含有化合物が含有されていてもよい。斯かる官能性シラン含有化合物としては、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピ

*また、モノイソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネートなどを挙げることができる。

【0044】<重合体の対数粘度>以上のようにして得られるポリアミック酸およびイミド化重合体は、その対数粘度(η_{in})の値が、好ましくは0.05 ~ 10dl/g、より好ましくは0.05 ~ 5dl/gである。本発明における対数粘度(η_{in})の値は、*N*-メチル-2-ピロリドン溶媒として用い、濃度が0.5g/100ミリリットルである溶液について30で粘度の測定を行い、下記式(i)によって求められるものである。

【0045】

【数1】

20 ルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、*N*-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、*N*-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、*N*-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。また、エポキシ基含有化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2,2-ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、*N,N,N',N'*-テトラグリシジル-*m*-キシレンジアミン、1,3-ビス(*N,N*-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、*N,N,N',N'*-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジ

フェニルメタンなどを好ましいものとして挙げることができる。これら官能性シラン含有化合物やエポキシ基含有化合物の配合割合は、重合体 100 重量部に対して、好ましくは 40 重量部以下、より好ましくは 0.1 ~ 30 重量部である。

【0049】液晶配向膜

本発明の液晶配向剤を用いて液晶配向膜を形成する方法としては、例えば次の方法が挙げられる。まず、透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤をロールコーター法、スピンナー法、印刷法等により塗布し、40 ~ 250 の温度で加熱して塗膜を形成させる。塗膜の膜厚は、好ましくは 0.001 ~ 1 μ m、より好ましくは 0.005 ~ 0.5 μ m である。前記基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラス等のガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等のプラスチックフィルム等からなる透明基板を用いることができる。

【0050】前記透明導電膜としては、 SnO_2 からなる NESAM 膜、 In_2O_3 - SnO_2 からなる ITO 膜等を用いることができる。これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソグラフィ法、予めマスクを用いる方法等が用いられる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板および透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板および透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネート等を塗布することもできる。

【0051】次いで、本発明の液晶配向膜の形成方法（膜に液晶配向能を付与する方法）としては、前記塗膜に偏光されたパルスレーザを、通常、光照射による有機膜の分解が起こる最低限界パルスエネルギーよりもはるかに低いパルスエネルギーで照射する。この配向処理により、有機膜の表面の分子が配向せしめられて液晶配向膜を生成する。レーザとしては、例えば ArF、KrF、XeCl、XeF 等のエキシマレーザ：半導体（ダイオード）やフラッシュランプなどで励起された、例えば Nd:YAG レーザ、Nd:YLF レーザ、Nd:YNO₃ レーザ、Ti:サファイアレーザ、OPO（オプトパラメトリックオシレータ）の如き固体レーザ：あるいは色素レーザを挙げることができる。これらのうち、エキシマレーザは、ブラスター角にある水晶フィルターの如き偏光板と一緒に用いられる。なお、本発明の液晶配向剤は、塗膜を形成した後、通常のラビング処理を行うことによって、液晶配向膜として用いることができる。

【0052】液晶表示素子

本発明の液晶表示素子は、前記液晶配向膜が形成された 2 枚の基板を、それぞれの液晶配向膜におけるラビング処理においてはラビング方向、あるいは偏光パルスレーザ処理においてはレーザの偏光方向が所定の角度となるように、間隙（セルギャップ）を介して対向させ、基板

の間の周辺部をシール剤でシールし、液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、その両面に偏光板の偏光方向が配向処理により付与された液晶配向の方位角方向と所定の角度を成すように偏光板を張り合わせることににより、液晶表示素子とする。液晶配向膜が形成された 2 枚の基板における、配向処理により付与された配向方向の方位角方向およびそれぞれの基板と偏光板との角度を調整することにより、TN 型または STN 型液晶セルを有する液晶表示素子を任意に得ることができる。前記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂等を用いることができる。

【0053】前記液晶としては、例えばネマティック型液晶、スメクティック型液晶などを用いることができる。TN 型液晶セルの場合、ネマティック型液晶を形成させるものが好ましく、例えばシフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサニル系液晶、ビシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶等が用いられる。また STN 型液晶セルの場合、前記液晶に、例えばコレステリルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネート等のコレステリック液晶や商品名 C-15、CB-15（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤等をさらに添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシンナメート等の強誘電性液晶も使用することができる。

【0054】液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させた H 膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、または H 膜そのものからなる偏光板等を挙げることができる。

【0055】プレチルト角

[Y. J. Schaffer, et al., J. Appl. Phys., 19, 2013 (1980)] に記載の方法に準拠し、He-Ne レーザ光を用いる結晶回転法により行った。

【0056】液晶分子の配向方向

[Y. Makita, et al., J. Photopolym. Sci. Tech., 11, 187 (1998)] に記載の方法に準拠し、液晶に混入した二色性色素の 535 nm 光に対する吸収の二色比測定から行った。

【0057】

【実施例】以下に、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0058】実施例 1

フルオレン 15.1 g をクロロベンゼン 50 ml に溶解し、塩化パルミトイル 25 g を加え、室温下で攪拌しな

がら、無水塩化アルミニウム 12.1 g を固形のまま加えた。フルオレンが消失するまで反応を続けた後、反応混合物を 1 L の水に注ぎ、さらに窒素バブリングしながら沸騰させ黄色の反応生成物を沈殿させた。この沈殿物を濾別し、蒸留水で良く洗浄した後、エタノールで再結晶することによりパルミトイルフルオレン 33 g を得た。このものの構造は TOF - MS、NMR、IR で確認した。次にコンデンサーを取り付けた 500 ml のフラスコにジエチレングリコール 250 ml、パルミトイルフルオレン 33 g、ヒドラジン 1 水和物 12 g、15 ml の水に溶解した水酸化カリウム 14 g を仕込み、5 時間加熱還流させた。その後、生成した水および未反応のヒドラジンを留去した後、さらに 3 時間加熱還流した。反応混合物を 1 L の水に注ぎ、生成物を沈殿させた。沈殿物を濾別し、蒸留水で良く洗浄後、エタノールより再結晶させることによりアルキルフルオレン 30 g を得た。このものの構造は TOF - MS、NMR、IR で確認した。次に得られたアルキルフルオレン 3.9 g を 40 ml のクロロホルムに溶解し、攪拌しながら過マンガン酸カリウム 2.4 g と水酸化カリウム 0.3 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド 0.3 g を 40 ml の水に溶解した混合物を加えた。反応混合物を 6 時間攪拌し、原料の消失を確認した後、この反応混合物に酢酸 5 ml を加え、さらにマンガンの黒色が消えるまでチオ硫酸ナトリウムを加えた。この混合物を 1 L の水に注ぎ、窒素バブリングしながら生成物を沈殿させた。さらにこの沈殿物をエタノールから再結晶して、生成物 3.5 g を得た。この反応で得られた生成物は、NMR、TOF - MS および IR の各スペクトルによりアルキルフルオレノンであることが判った。次に、得られたアルキルフルオレノン 1.87 g、アニリン 4.36 g、アニリン塩酸塩 2.78 g およびトルエン 10 g を混合し、窒素バブリングしながら 3 時間還流させた。原料の消失を確認した後、反応混合物を 70 度まで冷却し 10 % の水酸化ナトリウム水溶液 7.6 g を加え、さらに 50 度で 30 分間攪拌した。さらに反応混合物を 1 L の水に注ぎ、窒素バブリングし沈殿物を得た。さらに沈殿物をエタノールから再結晶することで上記式 (A1) で表されるアルキルフルオレンジアミンが得られた。このものは TOF - MS、NMR および IR の各スペクトルにより上記式 (A1) で表されるアルキルフルオレンジアミンであることが判明した。図 1 に IR スペクトルを、図 2 に TOF - MS スペクトルを、図 3 に ^1H - NMR スペクトルを、さらに図 4 に ^{13}C - NMR スペクトルを示す。

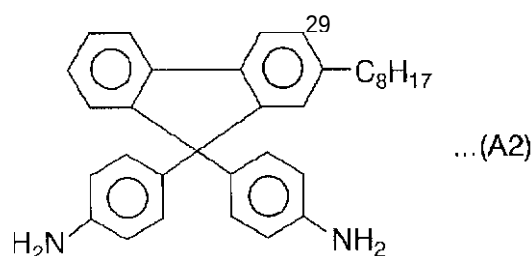
【0059】実施例 2

フルオレン 18.1 g をクロロベンゼン 60 ml に溶解し、塩化オクタノイル 18 g を加え、室温下で攪拌しながら、無水塩化アルミニウム 14.5 g を固形のまま加えた。フルオレンが消失するまで反応を続けた後、反応

混合物を 1 L の水に注ぎ、さらに窒素バブリングしながら沸騰させ黄色の反応生成物を沈殿させた。この沈殿物を濾別し、蒸留水で良く洗浄した後、エタノールで再結晶することによりオクタイルフルオレン 24 g を得た。このものの構造は TOF - MS、NMR、IR で確認した。次にコンデンサーを取り付けた 500 ml のフラスコにジエチレングリコール 250 ml、オクタイルフルオレン 24 g、ヒドラジン 1 水和物 12 g、15 ml の水に溶解した水酸化カリウム 14 g を仕込み、5 時間過熱還流させた。その後、生成した水および未反応のヒドラジンを留去した後、さらに 3 時間過熱還流した。反応混合物を 1 L の水に注ぎ、生成物を沈殿させた。沈殿物を濾別し、蒸留水で良く洗浄後、エタノールより再結晶させることによりアルキルフルオレン 21 g を得た。このものの構造は TOF - MS、NMR、IR で確認した。次に得られたアルキルフルオレン 2.8 g を 40 ml のクロロホルムに溶解し、攪拌しながら過マンガン酸カリウム 2.4 g と水酸化カリウム 0.3 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド 0.3 g を 40 ml の水に溶解した混合物を加えた。反応混合物を 6 時間攪拌し、原料の消失を確認した後、この反応混合物に酢酸 5 ml を加え、さらにマンガンの黒色が消えるまでチオ硫酸ナトリウムを加えた。この混合物を 1 L の水に注ぎ、窒素バブリングしながら生成物を沈殿させた。さらにこの沈殿物をエタノールから再結晶して、生成物 2.5 g を得た。この反応で得られた生成物は、NMR、TOF - MS および IR の各スペクトルによりアルキルフルオレノンであることが判った。次に、得られたアルキルフルオレノン 1.35 g、アニリン 4.36 g、アニリン塩酸塩 2.78 g およびトルエン 10 g を混合し、窒素バブリングしながら 3 時間還流させた。原料の消失を確認した後、反応混合物を 70 度まで冷却し 10 % の水酸化ナトリウム水溶液 7.6 g を加え、さらに 50 度で 30 分間攪拌した。さらに反応混合物を 1 L の水に注ぎ、窒素バブリングし沈殿物を得た。さらに沈殿物をエタノールから再結晶することで下記式 (A2) で表されるアルキルフルオレンジアミンが得られた。このものは、TOF - MS、NMR および IR の各スペクトルにより下記式 (A2) で表されるアルキルフルオレンジアミンであることが判明した。図 5 に IR スペクトルを、図 6 に TOF - MS スペクトルを、図 7 に ^1H - NMR スペクトルを、さらに図 8 に ^{13}C - NMR スペクトルを示す。

【0060】

【化 17】



【0061】実施例3

ポリアミック酸の重合

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 10
0.1モル(22.4g)と実施例1で得られたアルキル
フルオレンジアミン0.1モル(57.2g)をN-メチ
ル-2-ピロリドン515gに溶解させ、60℃で6時
間反応させた。次いで、反応混合物を大量のメタノール
に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。その後、メタノール
で洗浄し、減圧下40℃で15時間乾燥させて、ポリア
ミック酸(以下、「重合体1a」という)61.5gを得た。

【0062】イミド化反応

得られた重合体1a15.0gにN-メチル-2-ピロ
リドン285g、ピリジン11.7gおよび無水酢酸9.
0gを添加し、110℃で4時間イミド化反応をさせ
た。次いで、反応混合物を大量のメタノールに注ぎ、反
応生成物を沈殿させた。その後メタノールで洗浄し減圧
下15時間乾燥させて、ポリイミド(以下、「重合体
A」という)10.5gを得た。

【0063】液晶配向膜

合成例1で得られた重合体Aを有機ポリマーとして使用
した。この重合体Aをγ-ブチロラクトンに溶解させ
て、固形分濃度4重量%の溶液とし、この溶液を孔径1
μmのフィルターで濾過し、本発明の液晶配向剤を調製
した。この液晶配向剤を、ITO膜からなる透明電極付
きガラス基板の上に透明電極面に、膜厚が0.1μmに
なるようにスピンナーを用いて塗布し、180℃で1時
間乾燥し薄膜を形成した。上記薄膜表面に、Quant
a-Ray Pro-210(SpectraPhysics社製)により、266nmの波長を主とする、偏
光されたNd:YAGレーザを、N₂雰囲気下で強度2
mJ/cm²、パルス頻度10Hz、入射角20度で照
射し、液晶配向膜を形成した。

【0064】次に、上記液晶配向膜が形成された一対の
基盤の、液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径1*

*7μmの酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤を
スクリーン印刷塗付した後、一対の基板を液晶配向膜面
が相対するように、しかもパルスレーザの偏光方向が直
交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させ
た。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマテ
ィック型液晶(メルク社製、ZLI-1565)を充填し
た後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の
外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの
基板の液晶配向膜へ照射したパルスレーザ偏光方向と一
致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製したとこ
ろ、液晶の配向性は良好であった。電圧5Vを印加した
ところ、印加した電圧のON-OFFに応答して、液晶
表示素子の明暗の変化が観察された。液晶分子の配向方
向は、照射した偏光パルスレーザ光の偏光方向に対して
平行であった。プレチルト角を測定したところ1.0度
であった。

【0065】実施例4

実施例3において用いた配向処理方法を偏光パルスレー
ザ照射に代え、ラビング処理を行い、また偏光パルスレー
ザの偏光方向の変わりにラビング方向を用いた以外
は、実施例3と全く同様にして、実施例3と同様の観察
ができた。液晶分子の配向方向は、ラビング方向に対し
て直交であった。プレチルト角を測定したところ0度で
あった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たアルキルフルオレンジアミンの
赤外線吸収スペクトル図である。

【図2】実施例1で得たアルキルフルオレンジアミンの
TOF-MSスペクトル図である。

【図3】実施例1で得たアルキルフルオレンジアミンの
¹H-NMRスペクトル図である。

【図4】実施例1で得たアルキルフルオレンジアミンの
¹³C-NMRスペクトル図である。

【図5】実施例2で得たアルキルフルオレンジアミンの
赤外線吸収スペクトル図である。

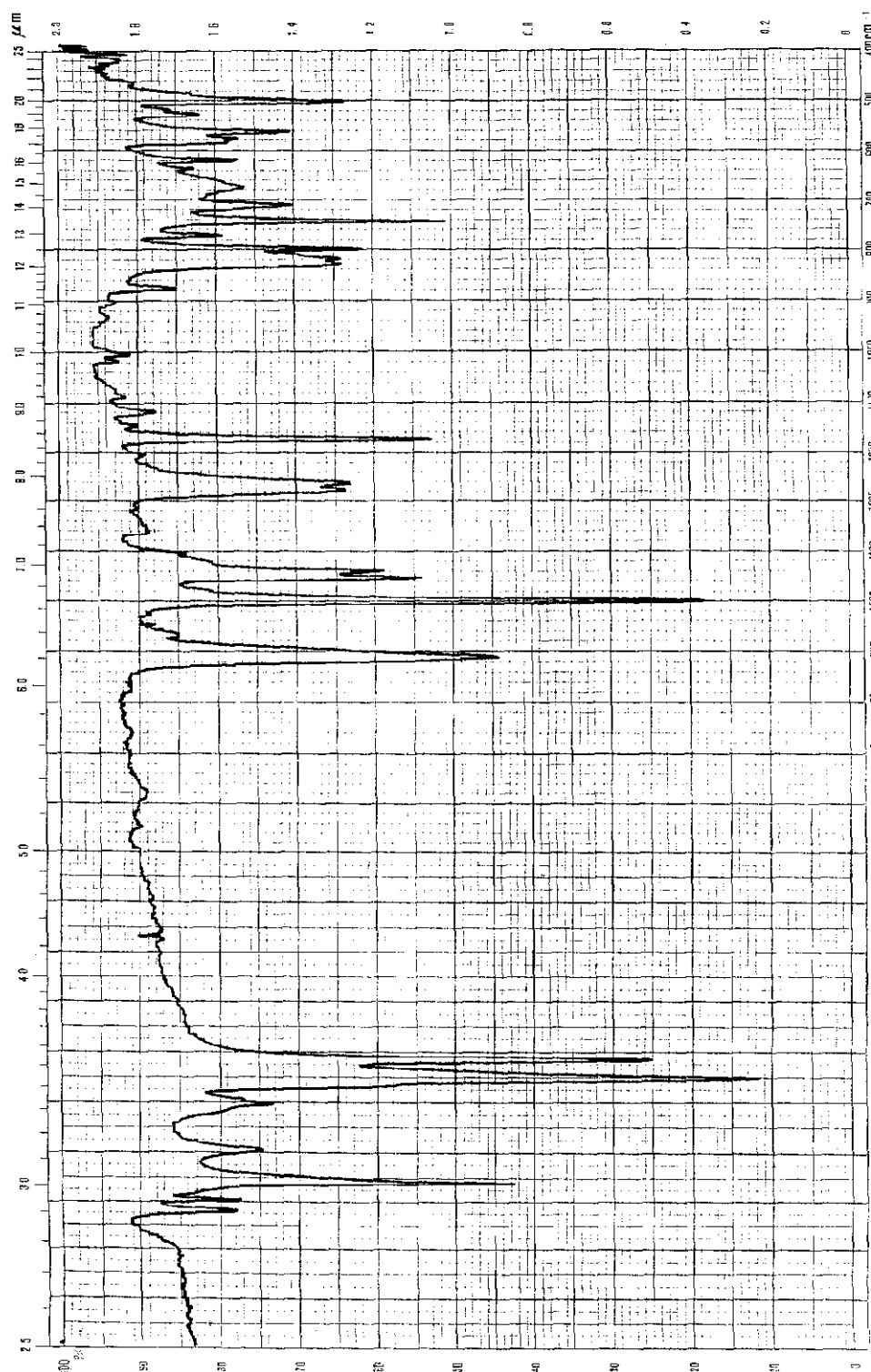
【図6】実施例2で得たアルキルフルオレンジアミンの
TOF-MSスペクトル図である。

【図7】実施例2で得たアルキルフルオレンジアミンの
¹H-NMRスペクトル図である。

【図8】実施例2で得たアルキルフルオレンジアミンの
¹³C-NMRスペクトル図である。

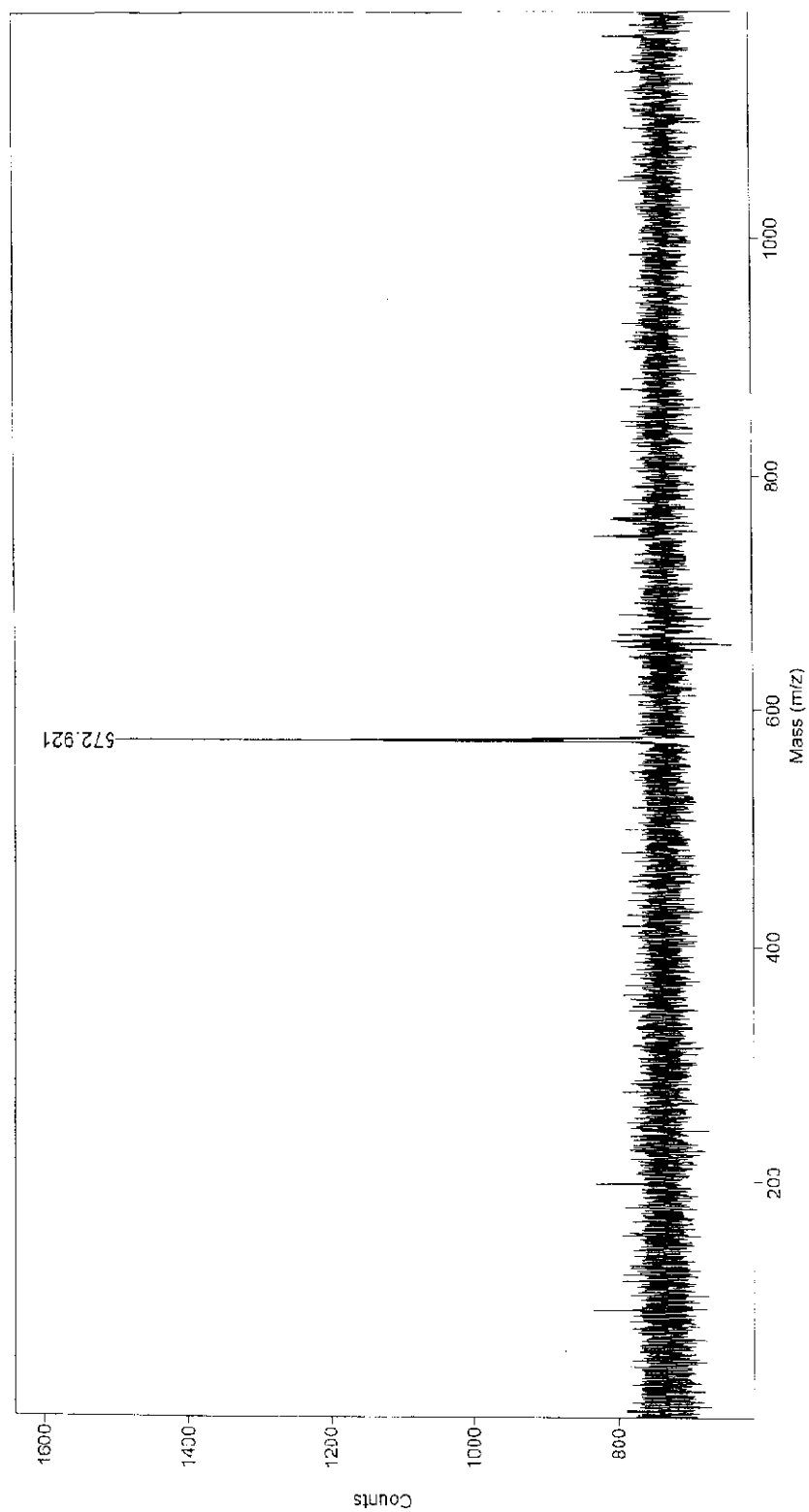
【図1】

図1



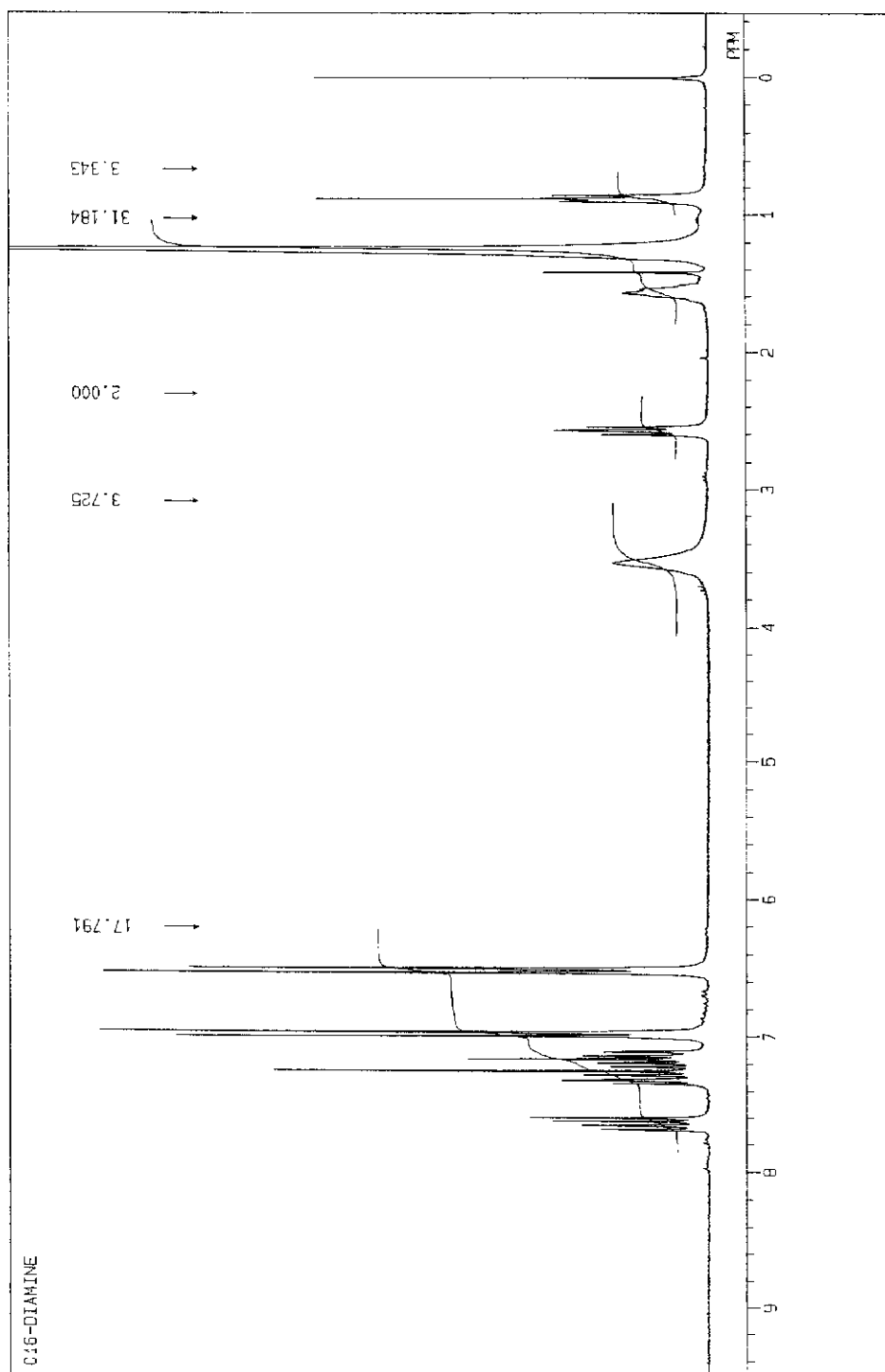
【図2】

図2



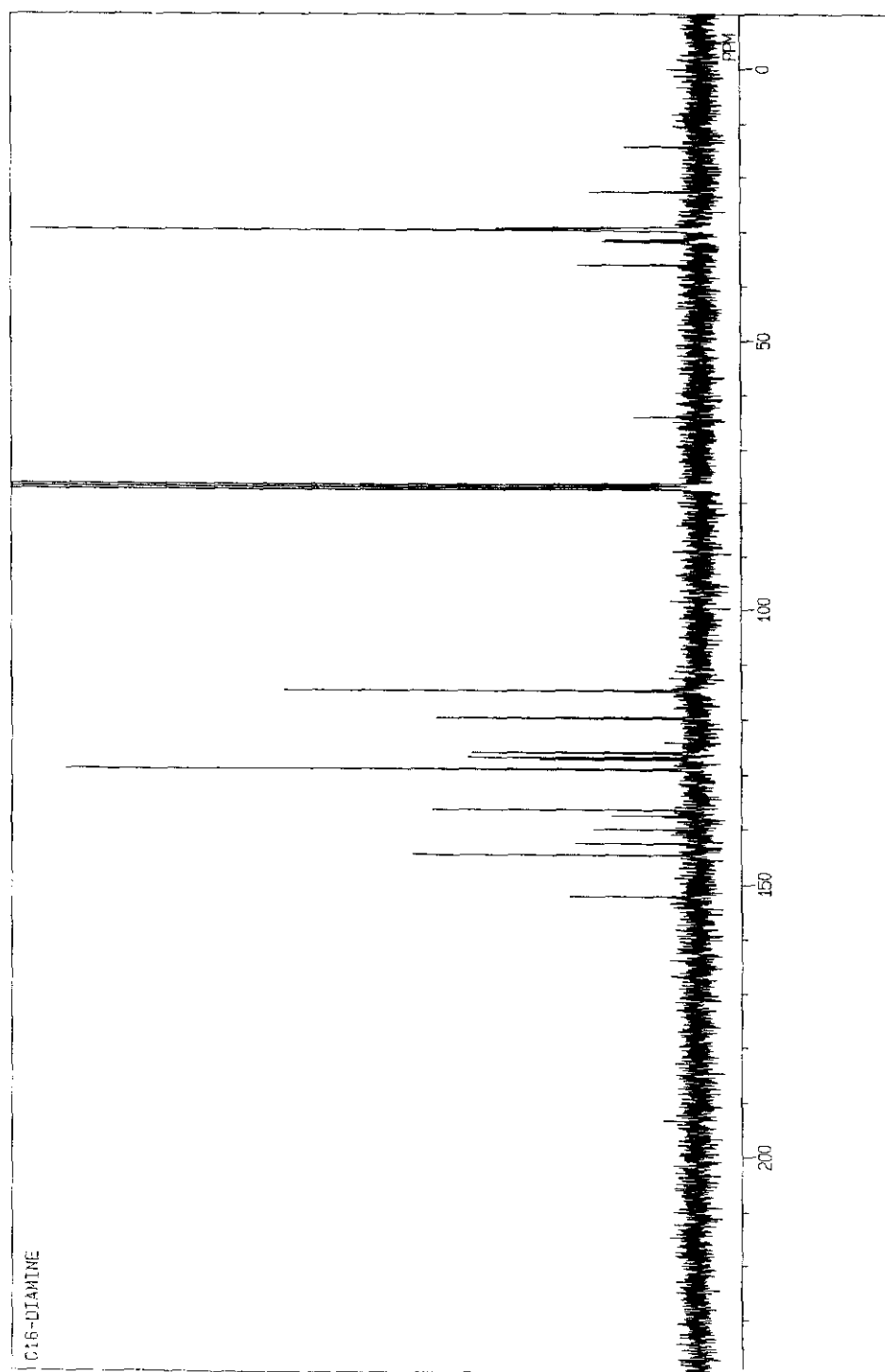
【図3】

図3



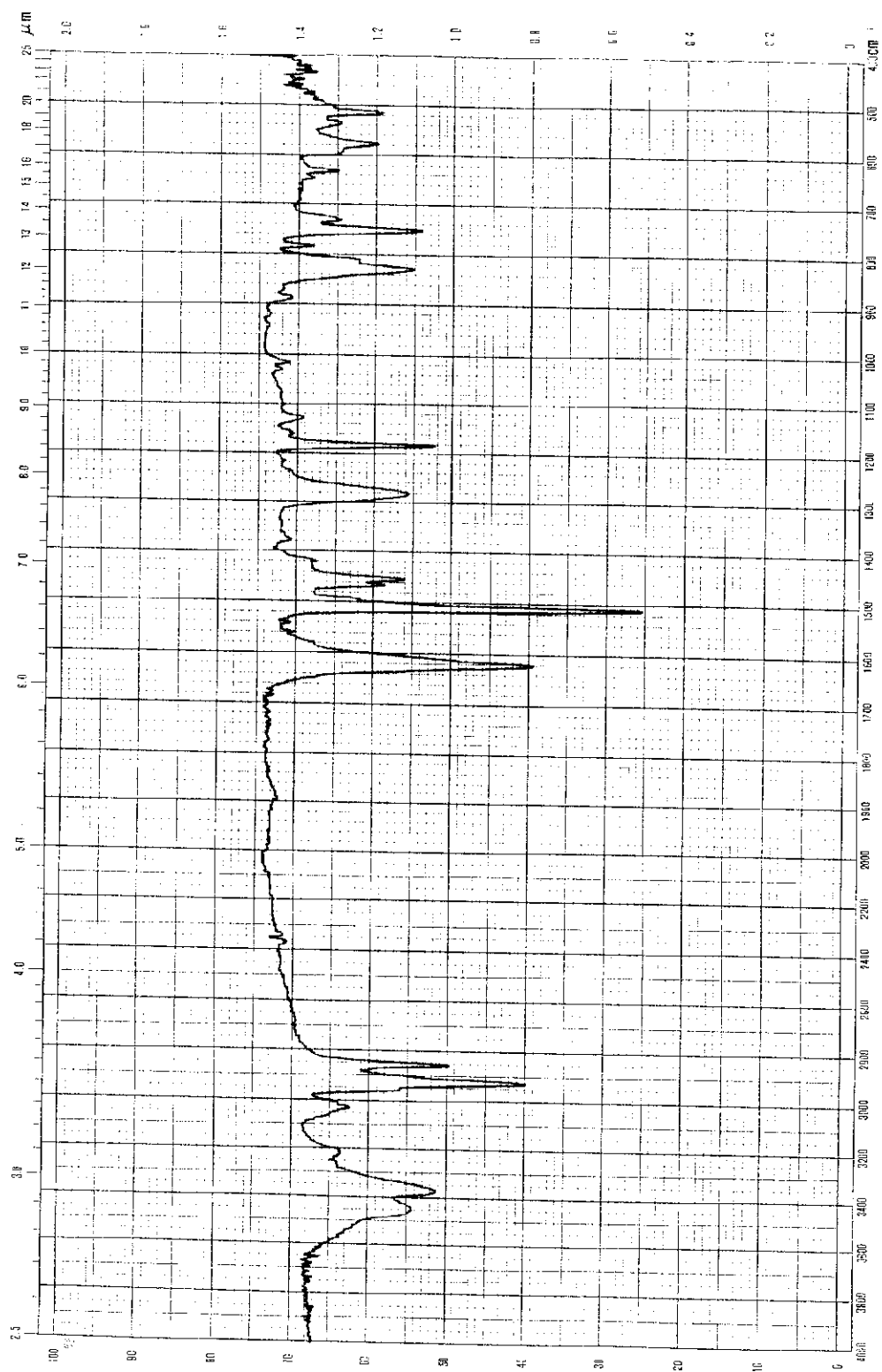
【図4】

図4



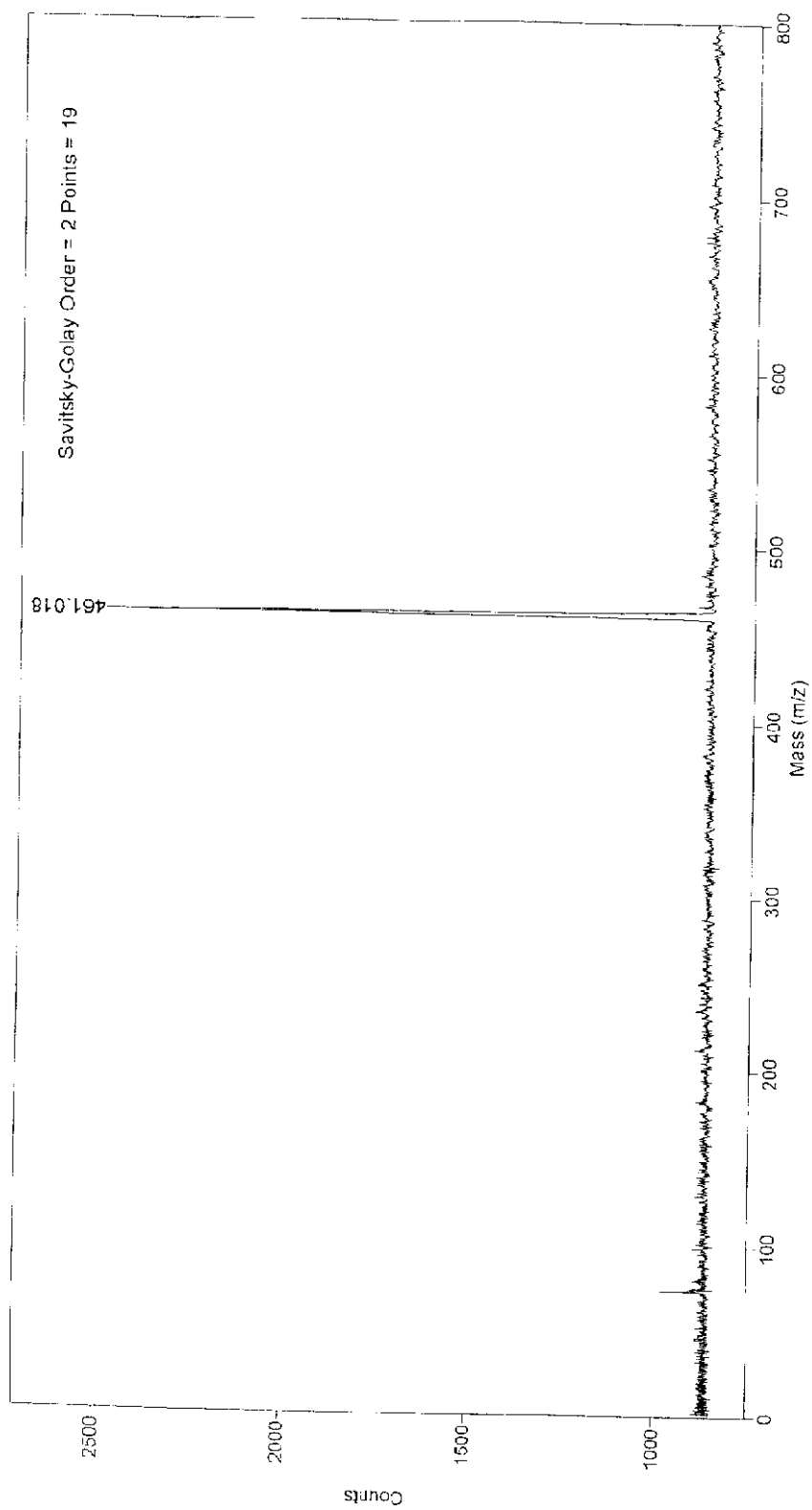
【図5】

図5

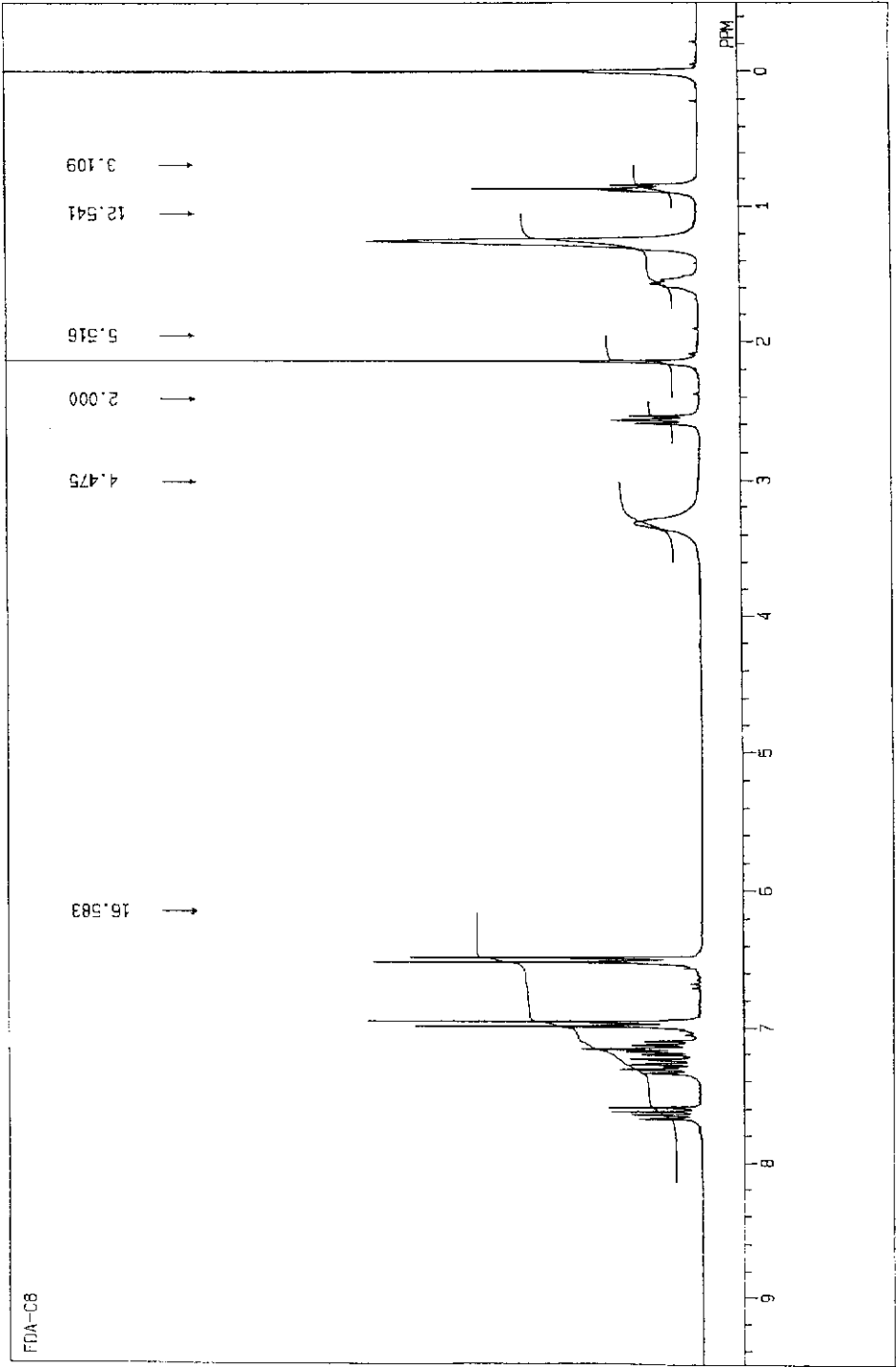


【図6】

図6

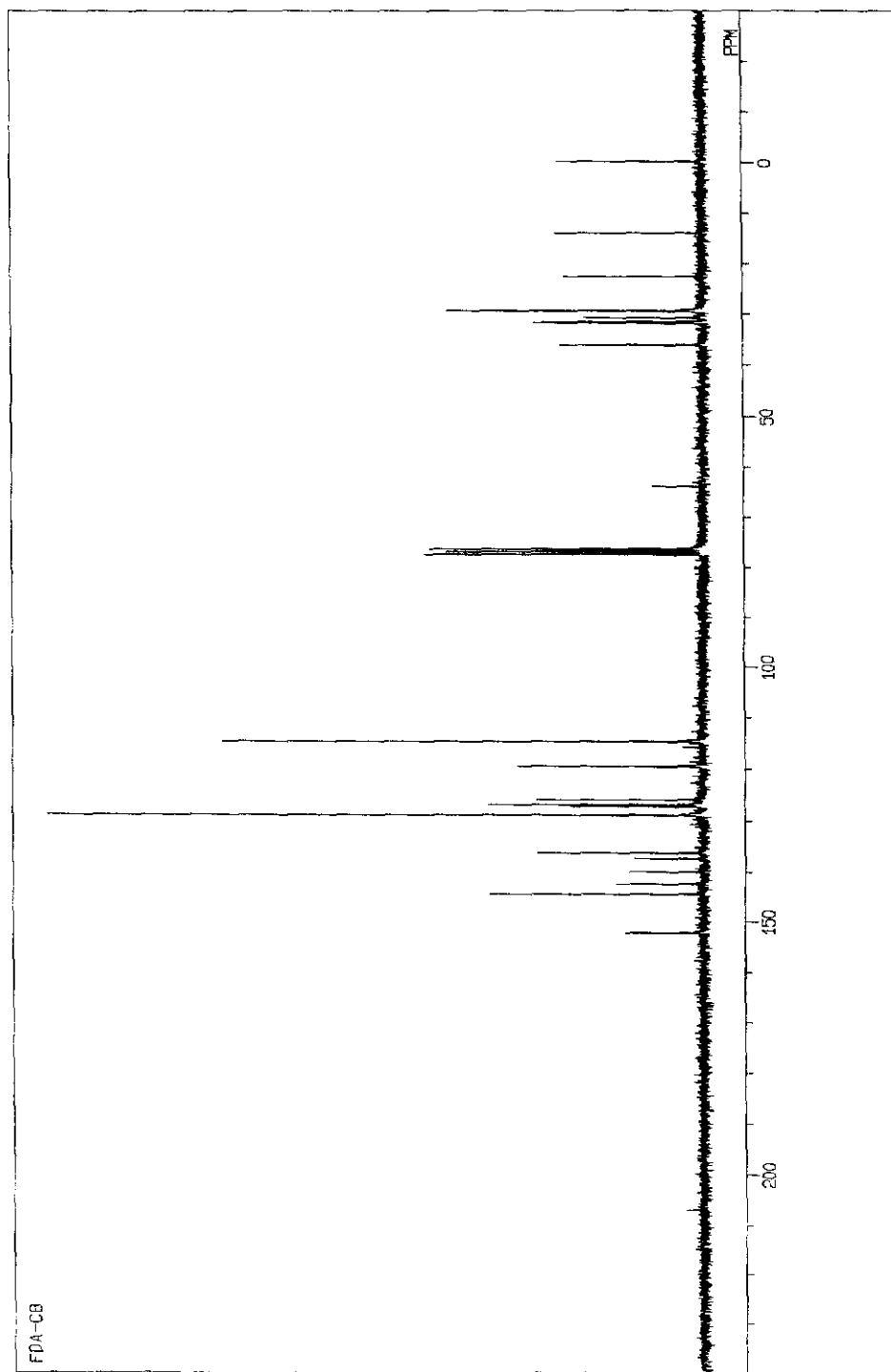


【図 7】
7



【図8】

図8



フロントページの続き

(72)発明者 江幡 敏
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 槇田 穰
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 汪 映寒
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H090 HB08Y HB09Y HB12X HC05
HC15 LA01 LA09 MA06 MA10
MB01 MB08 MB12
4H006 AA01 AB84
4J043 PA02 PA19 PB03 PB21 PB22
PB23 PC015 PC016 PC075
PC076 PC115 PC116 PC165
PC166 QB15 QB26 QB31
RA35 RA39 SA02 SA06 SA31
SA42 SA43 SA44 SA45 SA46
SA47 SA49 SA52 SA55 SA63
SA71 SA72 SB01 SB02 TA22
TA43 TA67 TA68 TA69 TA70
TA71 TA72 TB01 TB02 UA011
UA022 UA032 UA041 UA042
UA052 UA082 UA121 UA122
UA131 UA132 UA141 UA142
UA151 UA152 UA221 UA231
UA241 UA251 UA261 UA262
UA361 UA381 UA391 UA421
UA591 UA622 UA632 UA652
UA662 UA672 UA761 UA762
UA771 UB011 UB012 UB021
UB022 UB061 UB062 UB121
UB122 UB131 UB132 UB151
UB152 UB172 UB211 UB221
UB281 UB282 UB301 UB302
UB312 UB351 UB382 UB401
UB402 VA011 VA021 VA022
VA031 VA032 VA041 VA051
VA061 VA062 VA071 VA072
VA081 XA16 XA17 XA19
YA06 YA08 ZB23

专利名称(译)	烷基苄二胺，聚酰胺酸，酰亚胺化聚合物，液晶取向剂，液晶取向膜的形成方法以及液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2002020487A	公开(公告)日	2002-01-23
申请号	JP2000212835	申请日	2000-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	夏井亨 松木安生 江幡敏 槇田穰 汪映寒		
发明人	夏井 亨 松木 安生 江幡 敏 槇田 穰 汪 映寒		
IPC分类号	G02F1/1337 C07C211/49 C08G73/10		
FI分类号	C08G73/10 C07C211/49 G02F1/1337.525		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HB09Y 2H090/HB12X 2H090/HC05 2H090/HC15 2H090/LA01 2H090/LA09 2H090/MA06 2H090/MA10 2H090/MB01 2H090/MB08 2H090/MB12 4H006/AA01 4H006/AB84 4J043/PA02 4J043/PA19 4J043/PB03 4J043/PB21 4J043/PB22 4J043/PB23 4J043/PC015 4J043/PC016 4J043/PC075 4J043/PC076 4J043/PC115 4J043/PC116 4J043/PC165 4J043/PC166 4J043/QB15 4J043/QB26 4J043/QB31 4J043/RA35 4J043/RA39 4J043/SA02 4J043/SA06 4J043/SA31 4J043/SA42 4J043/SA43 4J043/SA44 4J043/SA45 4J043/SA46 4J043/SA47 4J043/SA49 4J043/SA52 4J043/SA55 4J043/SA63 4J043/SA71 4J043/SA72 4J043/SB01 4J043/SB02 4J043/TA22 4J043/TA43 4J043/TA67 4J043/TA68 4J043/TA69 4J043/TA70 4J043/TA71 4J043/TA72 4J043/TB01 4J043/TB02 4J043/UA011 4J043/UA022 4J043/UA032 4J043/UA041 4J043/UA042 4J043/UA052 4J043/UA082 4J043/UA121 4J043/UA122 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA141 4J043/UA142 4J043/UA151 4J043/UA152 4J043/UA221 4J043/UA231 4J043/UA241 4J043/UA251 4J043/UA261 4J043/UA262 4J043/UA361 4J043/UA381 4J043/UA391 4J043/UA421 4J043/UA591 4J043/UA622 4J043/UA632 4J043/UA652 4J043/UA662 4J043/UA672 4J043/UA761 4J043/UA762 4J043/UA771 4J043/UB011 4J043/UB012 4J043/UB021 4J043/UB022 4J043/UB061 4J043/UB062 4J043/UB121 4J043/UB122 4J043/UB131 4J043/UB132 4J043/UB151 4J043/UB152 4J043/UB172 4J043/UB211 4J043/UB221 4J043/UB281 4J043/UB282 4J043/UB301 4J043/UB302 4J043/UB312 4J043/UB351 4J043/UB382 4J043/UB401 4J043/UB402 4J043/VA011 4J043/VA021 4J043/VA022 4J043/VA031 4J043/VA032 4J043/VA041 4J043/VA051 4J043/VA061 4J043/VA062 4J043/VA071 4J043/VA072 4J043/VA081 4J043/XA16 4J043/XA17 4J043/XA19 4J043/YA06 4J043/YA08 4J043/ZB23 2H290/AA15 2H290/AA18 2H290/BD01 2H290/BF13 2H290/BF24 2H290/DA03		
代理人(译)	大岛正孝		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有长链烷基的新型化合物的烷基氟二胺，聚酰胺酸和通过使用其获得的酰亚胺化的聚合物。另外，提供了一种液晶取向膜及其制造方法和液晶取向膜，其中液晶的取向方向与摩擦方向正交，预倾斜角为0度，图像残留良好，电压保持率

高。提供一种液晶显示装置。解决方案：以下公式 (A) [化学1] (式中, n 表示6~20的整数。) 烷基氟二胺。通过将其用作二胺成分而得到的聚酰胺酸及其酰亚胺化聚合物。液晶取向剂, 由这些聚合物制成的液晶取向膜及其制造方法。具备该液晶取向膜的液晶显示装置。

【化1】

