

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-255981

(P2005-255981A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8G 73/10	CO8G 73/10	2H090
CO7C 237/40	CO7C 237/40	4H006
CO8G 69/26	CO8G 69/26	4J001
GO2F 1/1337	GO2F 1/1337 525	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 28 O L (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2005-15202 (P2005-15202)	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22) 出願日	平成17年1月24日 (2005.1.24)	(71) 出願人	596032100 チッソ石油化学株式会社 東京都中央区勝どき三丁目13番1号
(31) 優先権主張番号	特願2004-35773 (P2004-35773)	(72) 発明者	藤馬 大亮 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社五井研究所内
(32) 優先日	平成16年2月12日 (2004.2.12)	Fターム(参考)	2H090 HB08Y HB17Y HC06 HC07 HC15 HD14 MB12 4H006 AA01 AA03 AB46 BJ50 BU46 BV74
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

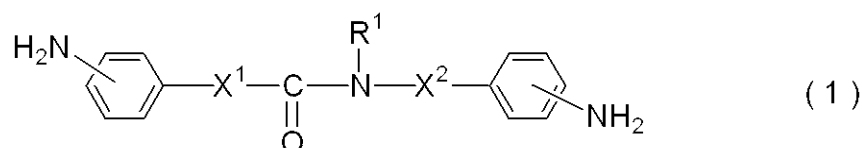
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアミン、ポリマー、液晶配向膜および液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】液晶配向膜に要求される特性を発現させるために、配向膜を構成するポリイミド主鎖にアミド結合を導入して誘電率を上げることにより電気的な特性の改善を図った配向膜が提案されているが、このようなN-非置換アミド基を持つポリイミドは溶剤に対する溶解性が低いことが問題となっている。

【解決手段】式(1)で表されるジアミンをポリイミド製造の原料として用いることにより前記の課題が解決される。R¹は任意の-CH₂-がフェニレン、シクロヘキシレン、2価の縮合環基、2価のヘテロ環基、-O-、-OCO-、-COOまたは-CH=CH-で置き換えられてもよい炭素数1~30のアルキルであり、X¹およびX²は単結合または任意の-CH₂-がフェニレン、シクロヘキシレン、2価の縮合環基、2価のヘテロ環基、-O-、-S-、-OCO-、-COOまたは-CH=CH-で置き換えられてもよい炭素数1~20のアルキレンである。

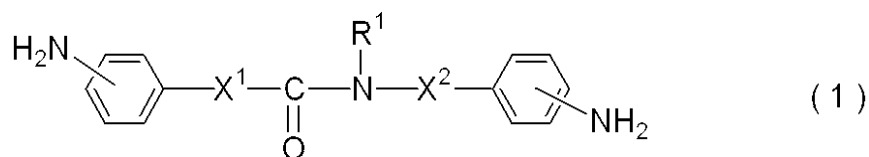


【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表されるジアミン：



ここに、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；前記のフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基および 2 価のヘテロ環基において、任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく； X^1 および X^2 は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時は、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ または $-S-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ~ 10 のアルコキシで置き換えられてもよい。

【請求項 2】

R^1 が炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；前記の 1, 4 - フェニレンにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシで置き換えられてもよい、請求項 1 に記載のジアミン。

【請求項 3】

R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられても

よく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項 1 に記載のジアミン。

【請求項 4】

X^1 および X^2 がともに単結合である、請求項 1 に記載のジアミン。

【請求項 5】

R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が共に単結合であり；そして、アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項 1 に記載のジアミン。

10

【請求項 6】

R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレンにおいて、アミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられることはなく； X^2 が単結合であり；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項 1 に記載のジアミン。

20

30

【請求項 7】

R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項 1 に記載のジアミン。

40

【請求項 8】

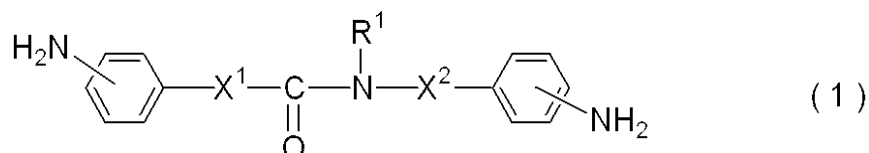
R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 が単結合であり； X^2 が炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそ

50

れぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項 1 に記載のジアミン。

【請求項 9】

式 (1) で表されるジアミンの 1 つまたは式 (1) で表されるジアミンの少なくとも 1 つを含むジアミン混合物をジアミン原料として用い、テトラカルボン酸二無水物、トリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 つをカルボン酸原料として用いて得られるポリマー：



10

ここに、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；前記のフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基および 2 価のヘテロ環基において、任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく； X^1 および X^2 は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時は、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ または $-S-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ~ 10 のアルコキシで置き換えられてもよい。

20

【請求項 10】

R^1 が炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；前記の 1, 4 - フェニレンにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシで置き換えられてもよい、請求項 9 に記載のポリマー。

30

40

【請求項 11】

R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-O$

50

CO-、-COOまたは-CH=CH-で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数1~10のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の-CH₂-は1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、-O-または-CH=CH-で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する-CH₂-は-O-で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項9に記載のポリマー。

10

【請求項12】

X^1 および X^2 がともに単結合である、請求項9に記載のポリマー。

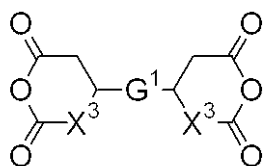
【請求項13】

カルボン酸原料がテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つである、請求項9に記載のポリマー。

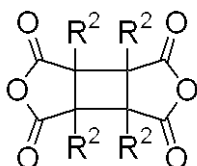
【請求項14】

カルボン酸原料が式(A1)~式(A9)のいずれかで表される化合物およびナフタレンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも1つである、請求項9に記載のポリマー：

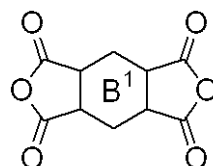
20



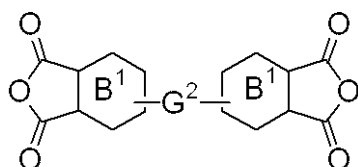
(A1)



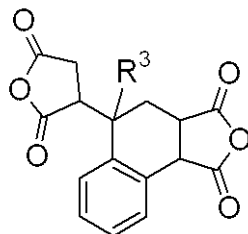
(A2)



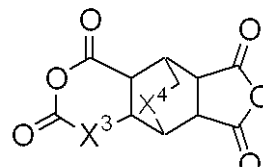
(A3)



(A4)

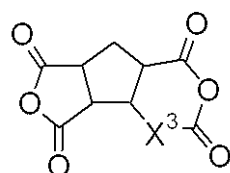


(A5)

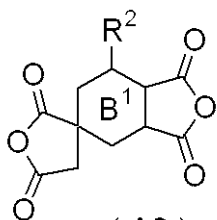


(A6)

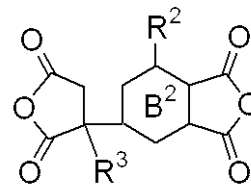
30



(A7)



(A8)



(A9)

40

これらの式において、環 B^1 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環であり；環 B^2 はシクロヘキサン環、シクロヘキセン環またはベンゼン環であり； G^1 は単結合、炭素数1~12のアルキレン、1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり； G^2 は単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-C(CH₃)₂-または-C(CF₃)₂-であり、そして G^2 の環 B^1 への結合位置は、2-オキサプロパン-1,3-ジオールの結合位置以外の任意の位置であり； X^3 は単結合または-CH₂-であり； X^4 は単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-または-CH=CH-であり； R^2 は独立して水素、メチル、エチルまたはフェニルであり； R

50

³ は水素またはメチルである。

【請求項 15】

カルボン酸原料がトリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも1つである、請求項 9 に記載のポリマー。

【請求項 16】

請求項 15 に記載のポリマーを原料とし、そのアミド結合 (- C O - N H -) の水素を炭素数 1 ~ 10 のアルキルで置き換えることによって得られるポリマー。

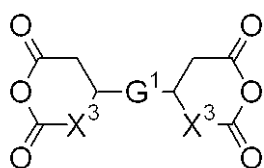
【請求項 17】

カルボン酸原料がテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つ並びにトリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも1つである、請求項 9 に記載のポリマー。

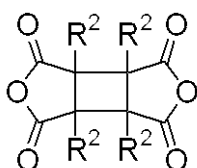
10

【請求項 18】

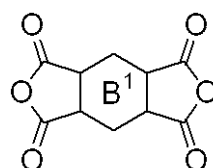
テトラカルボン酸二無水物が式 (A 1) ~ 式 (A 9) のいずれかで表される化合物である、請求項 17 に記載のポリマー。



(A1)

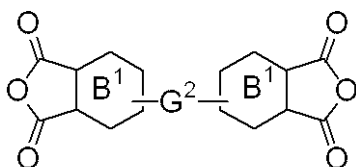


(A2)

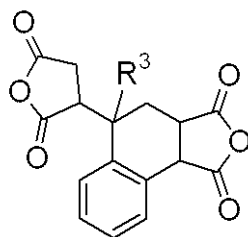


(A3)

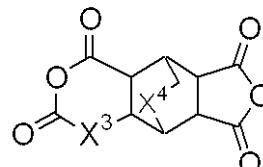
20



(A4)

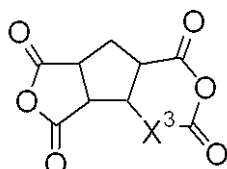


(A5)

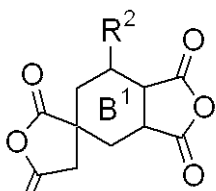


(A6)

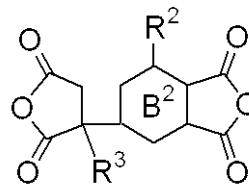
30



(A7)



(A8)



(A9)

これらの式において、環 B¹ は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環であり；環 B² はシクロヘキサン環、シクロヘキセン環またはベンゼン環であり；G¹ は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり、
 ; G² は単結合、- CH₂ -、- CH₂ CH₂ -、- O -、- CO -、- S -、- SO -、
 - C (CH₃)₂ - または - C (CF₃)₂ - であり、そして G² の環 B¹ への結合位置は、2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジオールの結合位置以外の任意の位置であり；X³ は単結合または - CH₂ - であり；X⁴ は単結合、- CH₂ -、- CH₂ CH₂ - または - CH = CH - であり；R² は独立して水素、メチル、エチルまたはフェニルであり；R³ は水素またはメチルである。

40

【請求項 19】

請求項 9 に記載のポリマーの少なくとも1つまたは請求項 16 に記載のポリマーの少なくとも1つを含有し、その他のポリマーを含有してもよい液晶配向剤。

【請求項 20】

50

その他のポリマーがポリアミック酸、部分イミド化ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも1つである、請求項19に記載の液晶配向剤。

【請求項21】

請求項13に記載のポリマーの少なくとも1つを含有し、その他のポリマーを含有してもよく、そしてその他のポリマーがポリアミック酸、部分イミド化ポリアミック酸、ポリイミド、またはこれらの混合物である液晶配向剤。

【請求項22】

請求項13に記載のポリマーの少なくとも1つを含有し、その他のポリマーを含有しない液晶配向剤。

10

【請求項23】

請求項13に記載のポリマーが、その主鎖を構成するイミド結合、アミド結合およびN-置換アミド結合の合計に対するN-置換アミド結合の割合がモル比0.1~0.5のポリマーである、請求項22に記載の液晶配向剤。

【請求項24】

請求項19に記載の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜。

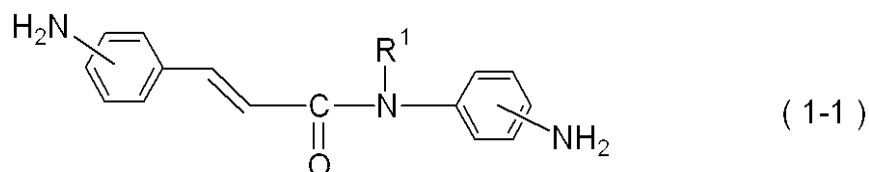
【請求項25】

請求項19に記載の液晶配向剤を用いて形成され、直線偏光紫外線を照射することによって液晶配向能が付与される液晶配向膜。

【請求項26】

式(1-1)で表されるジアミンの1つまたは式(1-1)で表されるジアミンの少なくとも1つを含むジアミン混合物をジアミン原料として用い、テトラカルボン酸二無水物、トリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも1つとをカルボン酸原料として用いて得られるポリマーの少なくとも1つを含有する液晶配向剤を用いて形成され、そして直線偏光紫外線を照射することによって液晶配向能が付与される液晶配向膜：

20



30

ここに、 R^1 は炭素数1~30のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ はアリーレン、シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；前記のアリーレンにおいて、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲン、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のフッ素化アルキル、または炭素数1~4のアルコキシで置き換えられてもよく；前記のシクロヘキシレンにおいて、隣り合わない任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~10のアルキル、炭素数1~10のフッ素化アルキルまたは炭素数1~10のアルコキシで置き換えられてもよい。

40

【請求項27】

R^1 が炭素数1~10のアルキルであり；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が $-CH=CH-$ の結合位置および $-N(R^1)-$ の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、請求項26に記載の液晶配向膜。

【請求項28】

請求項24~27のいずれか1項に記載の液晶配向膜を含む液晶表示素子。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なジアミン、このジアミンを原料の1つとして得られる、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、これらのポリマーの少なくとも1つを含有する液晶配向剤、およびこの液晶配向剤を用いて製造される液晶配向膜に関する。更に本発明は、この液晶配向膜を含む液晶表示素子に関する。なお、本発明における用語「液晶配向剤」は、液晶配向膜を形成させるために用いるポリマー含有組成物を意味する。

【背景技術】

10

【0002】

液晶表示素子は画面の拡大化やカラー化、コントラストや発色等の表示品位や応答速度向上の要求に伴い、ツイステッドネマチック (Twisted Nematic: TN) から、スーパーツイステッドネマチック (Super Twisted Nematic: STN) へ、更に画素一つ一つに薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) を取り付けた TFT 型表示素子へと発展してきている。近年では TFT 型表示素子の駆動方式の改良が進み、例えば視野角を更に拡大するため、イン-プレーン・スイッチング (In-Plane Switching: IPS) 方式や垂直配向 (Vertical Alignment: VA) 方式が開発され、更に動画対応可能な応答速度を持つ光学補償バンド (Optically Compensated Bend: OCB) 方式が開発されている。

【0003】

20

液晶配向膜は液晶表示素子において液晶分子を一定方向に配向させること、基板平面に対して傾けることの2つの役割を果たしている。基板平面に対する液晶分子の傾きはプレチルト角と呼ばれる。本明細書中でも以降この名称を使用する。この液晶配向膜には、分子配向の経時的な、化学的な、および熱的な劣化を最小限に抑えるため、ガラス転移点 (Tg) が高く耐薬品性や耐熱性に優れたポリイミド薄膜がその材料として主に使用されている。この液晶配向膜は、通常ポリアミック酸またはポリイミドの溶液をスピナー法や印刷法等により電極付ガラス基板に塗布し、その基板を加熱してポリアミド酸を脱水、閉環するか、またはポリイミド溶液の溶剤を蒸発させることによってポリイミドの薄膜を得、更にラビング等の配向処理工程を経て得られる。このようにして得た液晶配向膜を有する基板を、対向させて2枚貼り合わせ、組み立てたセルの内部を減圧にした後、液晶に浸し

30

【0004】

液晶配向膜には、液晶表示素子に下記のような特性をもたらすことが要求される。

(A) 液晶分子に適切なプレチルト角を付与すること。しかもこのプレチルト角がラビング、洗浄等のセル製造工程における条件や液晶セルの周囲温度等環境変化に対して安定であること。

(B) 液晶分子の配向欠陥が発生しないこと。

(C) 液晶表示素子に適切な電圧保持率 (Voltage Holding Ratio: VHR) を与えること。

(D) 液晶表示素子に、任意の画像を長時間表示させた後、別の画像に変えたときに、前の画像が残像として残る「焼き付き」と呼ばれる現象が起きにくいこと。

40

(E) 液晶セルに同時に用いられる他の材料からの影響を受けないこと。

【0005】

近年、耐熱性や耐薬品性等に優れているということから液晶配向膜にポリイミドが広く使われている。しかし、従来の液晶配向膜では焼き付き現象が発生することが問題となっている。特に TFT 型液晶表示素子に用いられる液晶配向膜は、高い電圧保持率を有することと、焼き付き現象を起こしにくいことが要求されている。

【0006】

液晶配向膜に要求される特性を効果的に発現させるため、薄膜化したときの表面エネルギーの値が異なるポリマーを溶剤に溶解した液晶配向剤を2種類以上混合する方法 (以下

50

、ポリマーブレンドという)がしばしば行われている。例えば、特許文献1には、2成分以上のポリマーが混合されている溶液(上記液晶配向剤と同じ)から樹脂塗膜を形成した例が記載されている。この例は、表面張力の低い成分が自発的に膜表面に偏析しやすい特性を利用するものである。即ち、良好な液晶配向特性を示す樹脂塗膜の表面張力を、良好な電気的特性を発現する樹脂塗膜の表面張力よりも2 dyne/cm以上小さくすることにより、液晶配向膜表面には良好な液晶配向性を示す樹脂を形成させ、膜の内部は良好な電気的特性を発現する樹脂成分を主成分とする構造の液晶配向膜を得る方法である。

【0007】

また、液晶配向膜を構成するポリイミド主鎖にアミド結合を導入して誘電率を上げることにより電気的な特性の改善を図った液晶配向膜が提案されている(特許文献2および特許文献3を参照)。しかし、このようなN-非置換アミド基を持つポリイミドは溶剤に対する溶解性が低いことが問題となっている。

10

【特許文献1】特開平8-43831号公報

【特許文献2】特開平5-224212号公報

【特許文献3】特開平5-224213号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的はアミド基を有する新規なジアミンおよびこのジアミンを原料とするポリマーを提供することである。そしてこのポリマーを用いることにより、前記の特性(A)~(E)を満足し、更にN-非置換アミド基を有するポリイミドの問題点を解決しようとするものである。

20

【課題を解決するための手段】

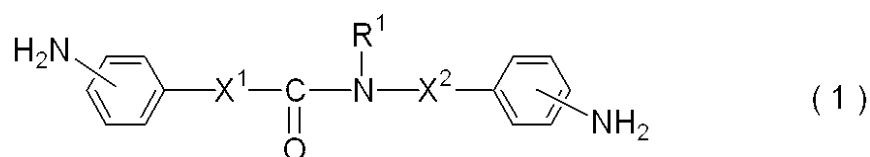
【0009】

本発明者らは、N-非置換のアミド基を有するポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミドイミドなどのポリマー同士の水素結合が、溶剤に対する溶解度を低下させる原因であることを見出した。そして、N-置換アミド基、特にN-アルキルアミド基を有するジアミンをポリマー原料とすることが、そのポリマーを用いて得られる液晶配向膜に焼き付き防止効果を与えることを見出した。本発明は次の構成からなる。

【0010】

30

[1] 式(1)で表されるジアミン:



ここに、 R^1 は炭素数1~30のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-\text{CH}_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2価の縮合環基、2価のヘテロ環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく;前記のフェニレン、シクロヘキシレン、2価の縮合環基および2価のヘテロ環基において、任意の水素はハロゲン、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のフッ素化アルキルまたは炭素数1~4のアルコキシで置き換えられてもよく; X^1 および X^2 は独立して単結合または炭素数1~20のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2価の縮合環基、2価のヘテロ環基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく; X^2 が単結合の時は、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ で置き換えられることはなく;アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1

40

50

～ 10 のアルキル、炭素数 1 ～ 10 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシで置き換えられてもよい。

【 0 0 1 1 】

[2] R^1 が炭素数 1 ～ 20 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；前記の 1, 4 - フェニレンにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル、炭素数 1 ～ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ～ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1 ～ 5 のアルキル、炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ～ 5 のアルコキシで置き換えられてもよい、[1] 項に記載のジアミン。 10 20

【 0 0 1 2 】

[3] R^1 が炭素数 1 ～ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[1] 項に記載のジアミン。 30

【 0 0 1 3 】

[4] X^1 および X^2 がともに単結合である、[1] 項に記載のジアミン。

【 0 0 1 4 】

[5] R^1 が炭素数 1 ～ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が共に単結合であり；そして、アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[1] 項に記載のジアミン。 40

【 0 0 1 5 】

[6] R^1 が炭素数 1 ～ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 が炭素数 1 ～ 10 のアルキレ 50

ンであり、このアルキレン中の任意の -CH₂- は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、-O- または -CH=CH- で置き換えられてもよく、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレンにおいて、アミノフェニル基に結合する -CH₂- は -O- で置き換えられることはなく；X² が単結合であり；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X¹ の結合位置および X² の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[1] 項に記載のジアミン。

【 0 0 1 6 】

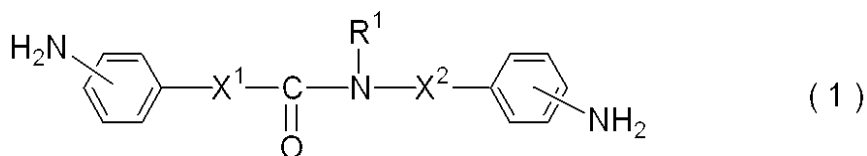
[7] R¹ が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の -CH₂- は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、-O-、-OCO-、-COO または -CH=CH- で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；X¹ および X² が独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の -CH₂- は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、-O- または -CH=CH- で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X¹ の結合位置および X² の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[1] 項に記載のジアミン。

【 0 0 1 7 】

[8] R¹ が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の -CH₂- は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、-O-、-OCO-、-COO または -CH=CH- で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；X¹ が単結合であり；X² が炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の -CH₂- は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、-O- または -CH=CH- で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X¹ の結合位置および X² の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[1] 項に記載のジアミン。

【 0 0 1 8 】

[9] 式 (1) で表されるジアミンの 1 つまたは式 (1) で表されるジアミンの少なくとも 1 つを含むジアミン混合物をジアミン原料として用い、テトラカルボン酸二無水物、トリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 つをカルボン酸原料として用いて得られるポリマー：



ここに、R¹ は炭素数 1 ~ 30 のアルキルであり、このアルキル中の任意の -CH₂- はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、-O-、-OCO-、-COO または -CH=CH- で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；前記のフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基および 2 価のヘテロ環基において、任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく；X¹ および X² は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の -CH₂- はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、-O-、-S-、-OCO-、-COO または -CH=CH-

10

20

30

40

50

で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時は、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ または $-S-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ~ 10 のアルコキシで置き換えられてもよい。

【0019】

[10] R^1 が炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；前記の 1, 4 - フェニレンにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシで置き換えられてもよい、[9] 項に記載のポリマー。

【0020】

[11] R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 および X^2 が独立して単結合または炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 が単結合の時には、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられることはなく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が X^1 の結合位置および X^2 の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[9] 項に記載のポリマー。

【0021】

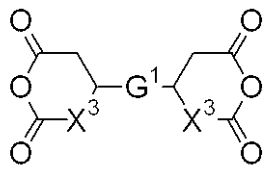
[12] X^1 および X^2 がともに単結合である、[9] 項に記載のポリマー。

【0022】

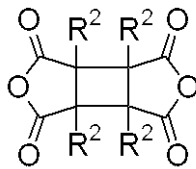
[13] カルボン酸原料がテトラカルボン酸二無水物の少なくとも 1 つである、[9] 項に記載のポリマー。

【0023】

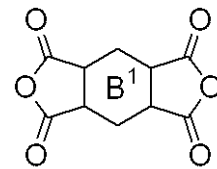
[14] カルボン酸原料が式 (A1) ~ 式 (A9) のいずれかで表される化合物およびナフタレンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも 1 つである、[9] 項に記載のポリマー；



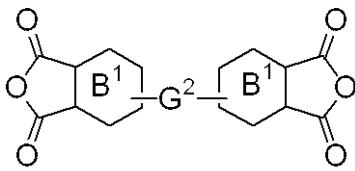
(A1)



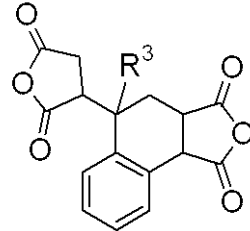
(A2)



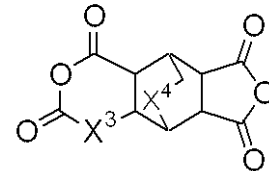
(A3)



(A4)

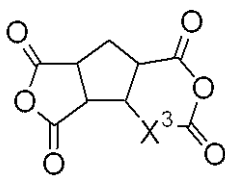


(A5)

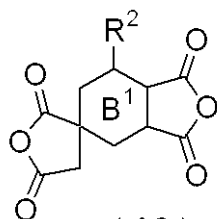


(A6)

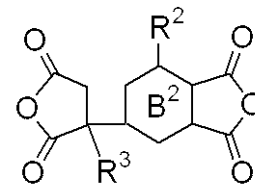
10



(A7)



(A8)



(A9)

20

これらの式において、環 B^1 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環であり；環 B^2 はシクロヘキサン環、シクロヘキセン環またはベンゼン環であり； G^1 は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり、 G^2 は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ であり、そして G^2 の環 B^1 への結合位置は、2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジオールの結合位置以外の任意の位置であり； X^3 は単結合または $-CH_2-$ であり； X^4 は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ であり； R^2 は独立して水素、メチル、エチルまたはフェニルであり； R^3 は水素またはメチルである。

30

【0024】

[15] 炭素酸原料がトリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 つである、[9] 項に記載のポリマー。

【0025】

[16] [15] 項に記載のポリマーを原料とし、そのアミド結合 ($-CO-NH-$) の水素を炭素数 1 ~ 10 のアルキルで置き換えることによって得られるポリマー。

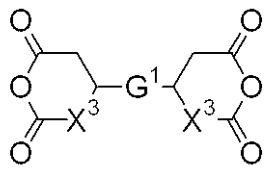
【0026】

[17] 炭素酸原料がテトラカルボン酸二無水物の少なくとも 1 つ並びにトリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 つである、[9] 項に記載のポリマー。

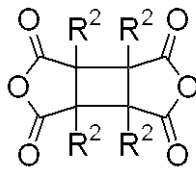
40

【0027】

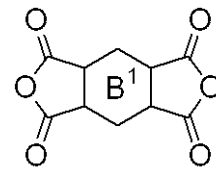
[18] テトラカルボン酸二無水物が式 (A1) ~ 式 (A9) のいずれかで表される化合物である、[17] 項に記載のポリマー。



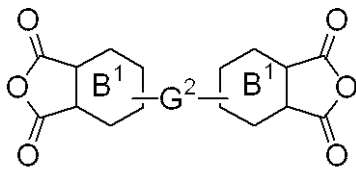
(A1)



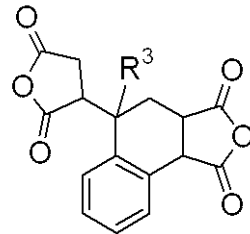
(A2)



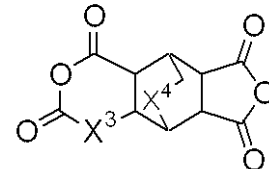
(A3)



(A4)

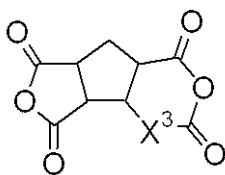


(A5)

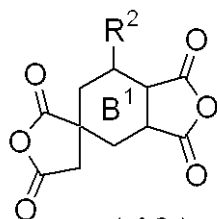


(A6)

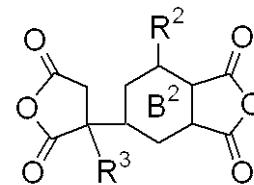
10



(A7)



(A8)



(A9)

20

これらの式において、環 B^1 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環であり；環 B^2 はシクロヘキサン環、シクロヘキセン環またはベンゼン環であり； G^1 は単結合、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン、1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり、 G^2 は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-C(CF_3)_2-$ であり、そして G^2 の環 B^1 への結合位置は、2 - オキサプロパン - 1, 3 - ジオールの結合位置以外の任意の位置であり； X^3 は単結合または $-CH_2-$ であり； X^4 は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ であり； R^2 は独立して水素、メチル、エチルまたはフェニルであり； R^3 は水素またはメチルである。

30

【0028】

[19] [9] 項に記載のポリマーの少なくとも 1 つまたは [16] 項に記載のポリマーの少なくとも 1 つを含有し、その他のポリマーを含有してもよい液晶配向剤。

【0029】

[20] その他のポリマーがポリアミック酸、部分イミド化ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドから選ばれる少なくとも 1 つである、[19] 項に記載の液晶配向剤。

【0030】

[21] [13] 項に記載のポリマーの少なくとも 1 つを含有し、その他のポリマーを含有してもよく、そしてその他のポリマーがポリアミック酸、部分イミド化ポリアミック酸、ポリイミド、またはこれらの混合物である液晶配向剤。

40

【0031】

[22] [13] 項に記載のポリマーの少なくとも 1 つを含有し、その他のポリマーを含有しない液晶配向剤。

【0032】

[23] [13] 項に記載のポリマーが、その主鎖を構成するイミド結合、アミド結合および N - 置換アミド結合の合計に対する N - 置換アミド結合の割合がモル比 0.1 ~ 0.5 のポリマーである、[22] 項に記載の液晶配向剤。

【0033】

50

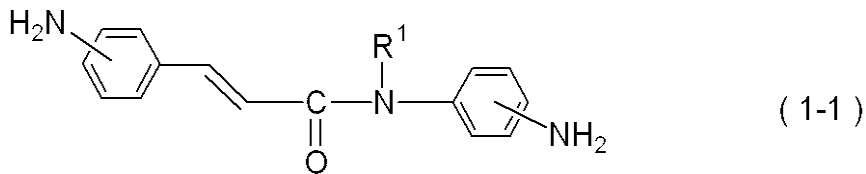
[2 4] [1 9] 項に記載の液晶配向剤を用いて形成される液晶配向膜。

【 0 0 3 4 】

[2 5] [1 9] 項に記載の液晶配向剤を用いて形成され、直線偏光紫外線を照射することによって液晶配向能が付与される液晶配向膜。

【 0 0 3 5 】

[2 6] 式 (1 - 1) で表されるジアミンの 1 つまたは式 (1 - 1) で表されるジアミンの少なくとも 1 つを含むジアミン混合物をジアミン原料として用い、テトラカルボン酸二無水物、トリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも 1 つとをカルボン酸原料として用いて得られるポリマーの少なくとも 1 つを含有する液晶配向剤を用いて形成され、そして直線偏光紫外線を照射することによって液晶配向能が付与される液晶配向膜：



ここに、 R^1 は炭素数 1 ~ 30 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ はアリーレン、シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；前記のアリーレンにおいて、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよく；前記のシクロヘキシレンにおいて、隣り合わない任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置は任意であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシで置き換えられてもよい。

【 0 0 3 6 】

[2 7] R^1 が炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり；アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置が $-CH=CH-$ の結合位置および $-N(R^1)-$ の結合位置のそれぞれに対してパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素がフッ素、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい、[2 6] 項に記載の液晶配向膜。

【 0 0 3 7 】

[2 8] [2 4] ~ [2 7] のいずれか 1 項に記載の液晶配向膜を含む液晶表示素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 8 】

本発明のジアミンを用いて得られるポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミドまたはポリアミドイミドは、溶剤に対する溶解性に優れている。そして、これらのポリマーを用いて得られる液晶配向膜は、これを用いて得られる液晶表示素子に残留電荷が小さい（焼き付き現象が起こりにくい）、電圧保持率が高い、0 ~ 90 度までの広範囲において任意のプレチルト角を有するなどの優れた特性を与える。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 9 】

まず最初に、本発明で用いる用語について説明する。

「その他のジアミン」は式 (1) では表されないジアミンとして定義される。「その他のポリマー」は式 (1) で表されるジアミンを原料の 1 つとして用いないポリマーとして定義される。「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、任意の A が B、C または D で置き換えられてもよいという表現は、1 つの A が B、C または D で置き換えられてもよいという意味と、複数の A のどれもが B、C および D のいずれか 1 つで置き換えられてもよいという意味とに加えて、B で置き換えられる A、C で置き換え

10

20

30

40

50

られる A、および D で置き換えられる A の少なくとも 2 つが混在してもよいという意味を有する。なお、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられる場合を含まない。本発明におけるアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられる場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンなどで置き換えられる場合にも適用される。

【0040】

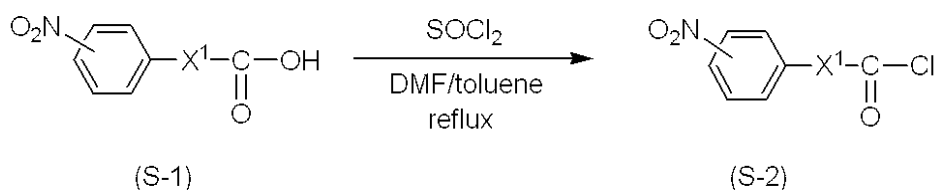
本発明のジアミンは式(1)で表される。以下の説明では、式(1)で表されるジアミンをジアミン(1)で示すことがある。ジアミン(1)は以下に示す方法で容易に合成できる。すなわち、オーガニックシンセシス(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座(丸善)などに記載されている方法を参照し、これらを適切に組み合わせることによって、出発物に目的の末端基、環および結合基を導入することができる。なお、以下に示すスキームにおいて、記号およびベンゼン環への置換基の結合位置は、式(1)における定義の通りである。

10

【0041】

<カルボン酸クロライドの合成>

20

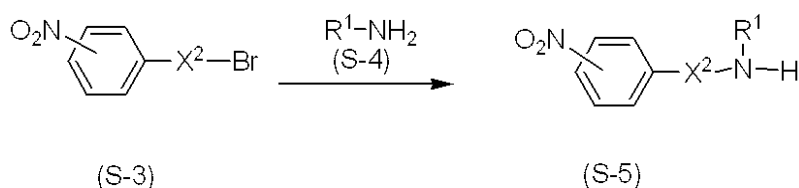


式(S-1)で表されるカルボン酸と塩化チオニルを、N,N-ジメチルホルムアミド存在下、トルエン中で加熱還流させることにより、式(S-2)で表されるカルボン酸クロライドが得られる。

【0042】

<N-置換アミンの合成(1)>

30

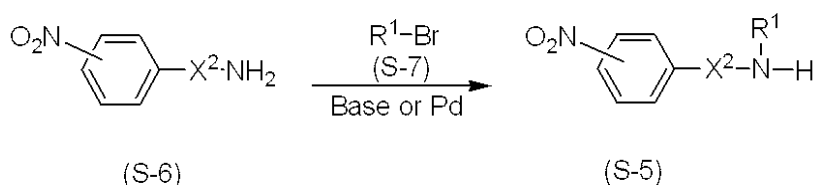


化合物(S-3)と、化合物(S-4)とを極性溶剤中で反応させることにより式(S-5)で表されるN-置換アミンが得られる。

【0043】

<N-置換アミンの合成(2)>

40



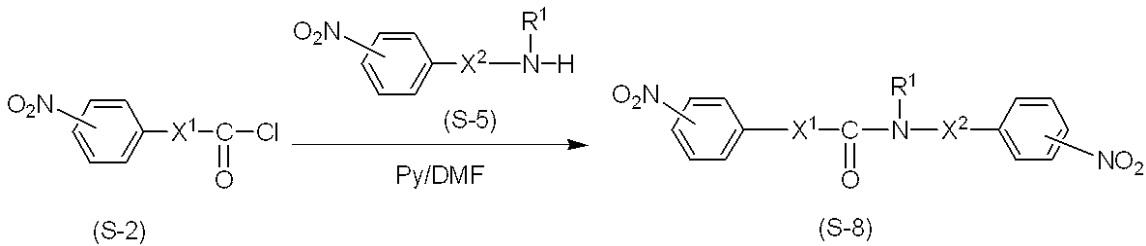
ケミストリー・オブ・マテリアルズ(1995)、7(10)、1843-8に記載の方法に従い、化合物(S-6)と式(S-7)で表される臭素を有する化合物とを塩基中で反応させることにより式(S-5)で表されるN-置換アミンが得られる。パラジウム触媒存在下で化合物(S-6)と化合物(S-7)を反応させることによっても化合物(S

50

- 5) が得られる。

【 0 0 4 4 】

< N - 置換アミドの合成 (1) >

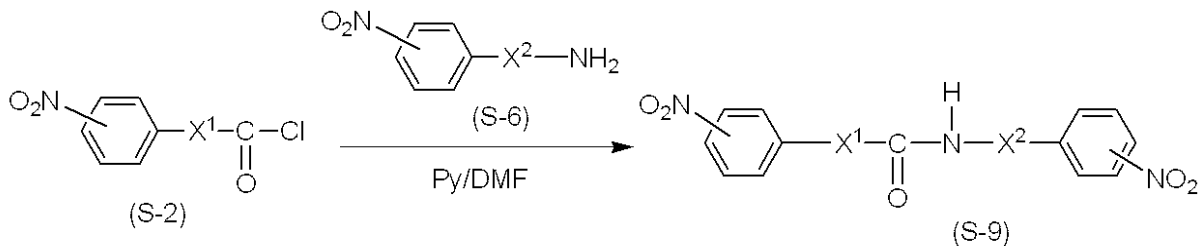


10

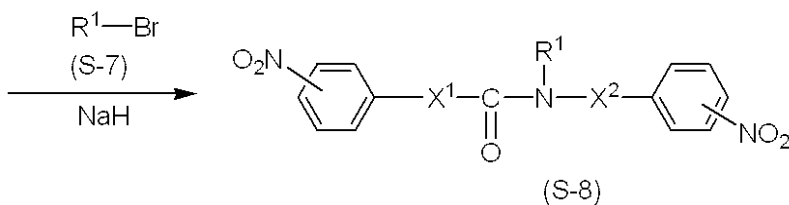
前記の化合物 (S - 2) と化合物 (S - 5) をピリジン (P y) の存在下、N , N - ジメチルホルムアミド (D M F) 中で反応させることにより、化合物 (S - 8) が得られる。このときの反応温度は室温から加熱還流温度までの範囲から任意に選択できる。

【 0 0 4 5 】

< N - 置換アミドの合成 (2) >



20



30

前記の化合物 (S - 2) と化合物 (S - 6) をピリジン存在下、N , N - ジメチルホルムアミド中で室温から加熱還流条件下で反応させることにより、化合物 (S - 9) が得られる。化合物 (S - 9) を水素化ナトリウム存在下で、前記の化合物 (S - 7) と反応させることにより化合物 (S - 8) が得られる。

【 0 0 4 6 】

化合物 (S - 8) をパラジウム / カーボンの存在下で水素と反応させるか、または鉄の存在下塩酸で処理することにより、ニトロ基を還元してジアミン (1) とすることができる。

【 0 0 4 7 】

式 (1) における R^1 は炭素数 1 ~ 30 アルキルである。このアルキル中の任意の - C H ₂ - はフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基、2 価のヘテロ環基、- O - 、- O C O - 、- C O O または - C H = C H - で置き換えられてもよい。そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。このフェニレン、シクロヘキシレン、2 価の縮合環基および 2 価のヘテロ環基において、任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよい。縮合環基またはヘテロ環基の例は、ナフタレン 2 , 7 - ジイル、フルオレン - 2 , 7 - ジイル、ピリジン - 2 , 5 - ジイル、1 , 3 - ジオキサン - 2 , 5 - ジイルおよびキノリン - 3 , 7 - ジイルである。

40

【 0 0 4 8 】

電圧保持率の高い液晶配向膜を得るためには、 R^1 がアルキル、アルコキシ、アルケニ

50

ル、アルケニルオキシ、またはこれらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基であるジアミン(1)をポリマー原料とすることが好ましい。このような R^1 の例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、プトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、メトキシメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プトキシメチル、ペントキシメチル、1-プロベニル、2-プロベニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、2-プロベニルオキシ、2-ブテニルオキシ、または2-ペンテニルオキシ、1-プロピニル、1-ペンチニル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2-フルオロエチル、1, 1, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、パーフルオロエチル、3-フルオロプロピル、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル、1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル、パーフルオロプロピルである。このうちメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルおよびヘプチルがより好ましい。

【0049】

電圧保持率の高い液晶配向膜を得るためには、前記の R^1 の例において任意の $-CH_2-$ がフェニレンまたはシクロヘキシレンで置き換えられる基である場合も好ましい。そのとき、 R^1 の直線性を保つために好ましいフェニレンおよびシクロヘキシレンの例は、1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 4-シクロヘキシレンおよび1, 3-シクロヘキシレンであり、特に1, 4-フェニレンおよび1, 4-シクロヘキシレンが好ましい。

【0050】

R^1 が炭素数1~5のアルキルであるジアミン(1)を用いて得られるポリマーを含有する液晶配向剤から、残留電荷が低く焼き付きが発生しにくい特徴を有する液晶配向膜が得られる。このようなアルキルの好ましい例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、イソプロピルおよびtert-ブチルである。このようなジアミンを原料とするポリマーは、液晶配向剤において種類の異なる複数のポリマーを併用する場合に、表面エネルギーの大きい成分として好適に用いることができる。即ち、この液晶配向剤を基板に塗布したとき、このようなポリマーは基板側に偏在すると考えられる。従って、このようなポリマーを含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜においては、電圧保持率や残留電荷特性など、液晶配向膜の主たる電気特性を左右する役割を担うと考えられる。

【0051】

R^1 が炭素数6~30のアルキルであるジアミン(1)を原料とする場合に得られるポリマーは、液晶配向剤において種類の異なる複数のポリマーを併用する場合に、表面エネルギーの小さい成分として好適に用いることができる。即ち、この液晶配向剤を基板に塗布するとき、このようなポリマーは空気界面側に偏在すると考えられる。従って、このようなポリマーを含有する液晶配向剤から得られる液晶配向膜においては、プレチルト角や液晶分子の応答速度など、液晶-配向膜界面における特性を左右する役割を担うと考えられている。このアルキルにおける任意の $-CH_2-$ は1, 4-フェニレンまたは1, 4-シクロヘキシレンで置き換えられてもよい。

【0052】

式(1)に含まれる2つのアミノフェニル基において、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~10のアルキル、炭素数1~10のフッ素化アルキルまたは炭素数1~10のアルコキシで置き換えられてもよい。液晶配向膜の削れを防止したい場合には、これらの置換基の好ましい炭素数は1~5である。より好ましい置換基はメチルおよびメトキシである。そして、アミノ基の結合位置は任意である。この結合位置はパラ位またはメタ位が好ましく、ポリマーの直線性を保つためにはパラ位が最も好ましい。

【0053】

ガラス基板の接着や液晶の封止を目的に液晶表示素子の周囲にエポキシ樹脂等の封止剤

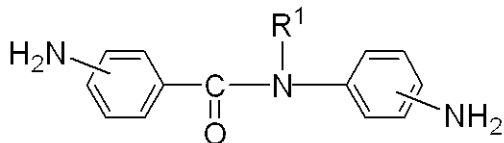
がよく使用される。そしてこのとき、これらの樹脂からの不純物が液晶配向膜に吸着し、表示不良を起こすことがある。これを防ぐためには、アミノフェニル基の少なくとも1つの水素がフッ素、トリフルオロメチルまたはトリフルオロメトキシであるジアミン(1)を液晶配向膜原料として用いることが好ましい。

【0054】

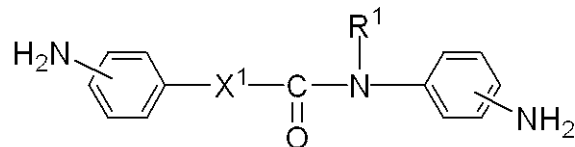
X^1 および X^2 は独立して単結合または炭素数1~20のアルキレンである。このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ はフェニレン、シクロヘキシレン、2価の縮合環基、2価のヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい。このアルキレンの好ましい例は、炭素原子の数が1~10であり、任意の $-CH_2-$ が1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、ナフタレン2,7-ジイル、フルオレン-2,7-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、キノリン-3,7-ジイル、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素がフッ素で置き換えられてもよいアルキレンである。しかしながら、 X^2 が単結合の時は、 X^1 中のアミノフェニル基に結合する $-CH_2-$ が $-O-$ または $-S-$ で置き換えられることはない。耐ラビング性に優れ、そして残留電荷の少ない液晶配向膜を得るためには、 X^1 および X^2 が独立して単結合、炭素数1~3のアルキレンまたは炭素数2~3のアルケニレンであるジアミン(1)を用いてポリマーを製造することが好ましい。配向性に優れた液晶配向膜を得るためには、 X^1 および X^2 の少なくとも1つが炭素数4~10のアルキレンまたは炭素数4~10のアルケニレンであるジアミン(1)を用いてポリマーを製造することが好ましい。更に、 X^1 および X^2 の少なくとも1つが1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-シクロヘキシレンを有する基であるジアミン(1)は、電圧保持率の高い液晶配向膜が得られるポリマーの原料として好適である。なお、 X^1 または X^2 が立体配置を有する基であるときは、ポリマーの直線性を保つためにはその立体配置はトランスであることが好ましい。

【0055】

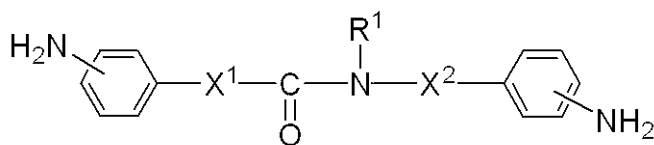
次に示す式(I)~式(IV)は、式(1)をより具体化した例である。



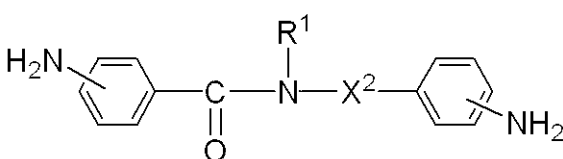
(I)



(II)



(III)



(IV)

【0056】

これらの式において、 R^1 は炭素数1~20のアルキルであり、このアルキル中の任意

の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。この 1, 4 - フェニレンにおける任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシで置き換えられてもよい。アミノフェニル基において、ベンゼン環へのアミノ基の結合位置はパラ位またはメタ位であり、そしてベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシで置き換えられてもよい。そして、 X^1 および X^2 は独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、キノリン - 3, 7 - ジイル、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

10

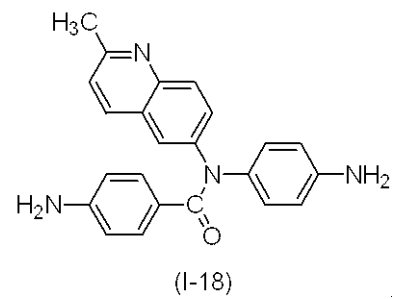
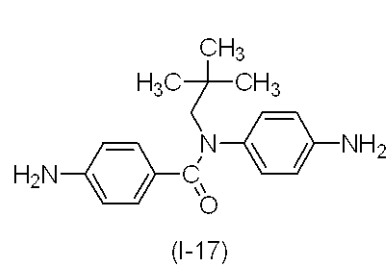
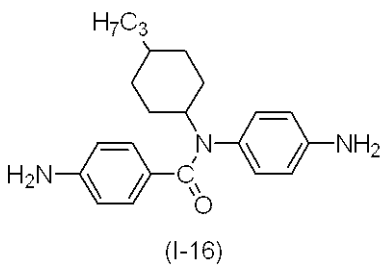
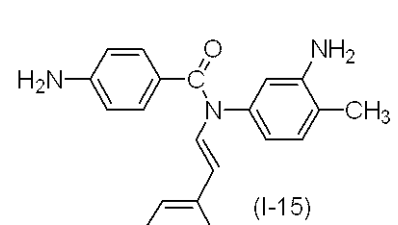
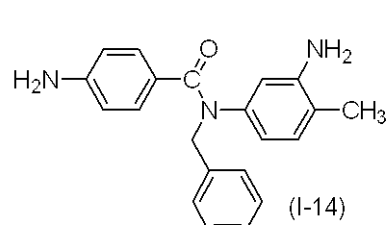
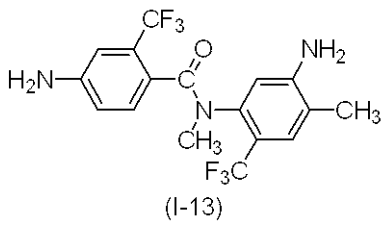
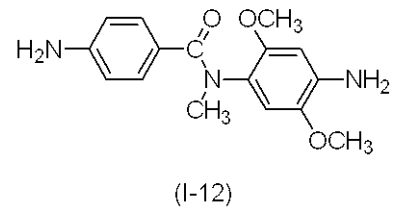
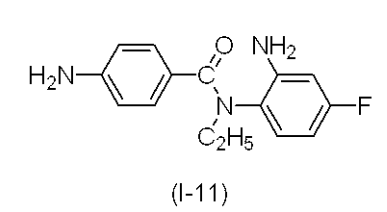
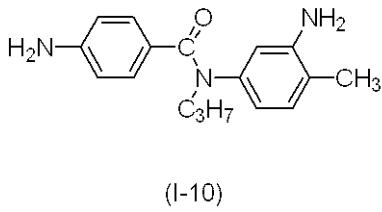
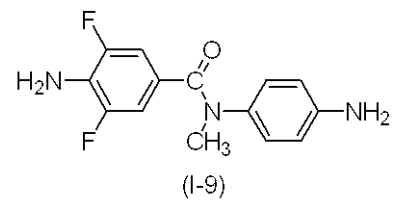
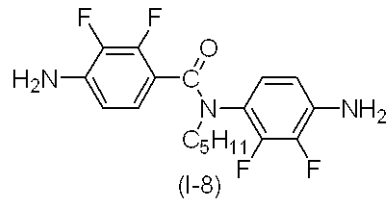
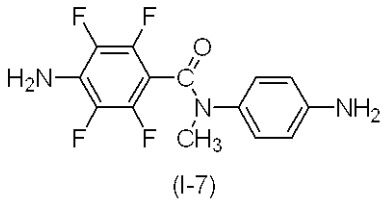
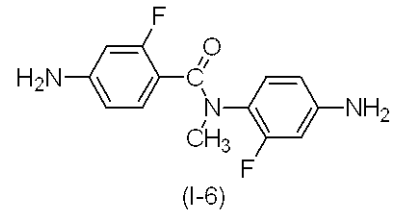
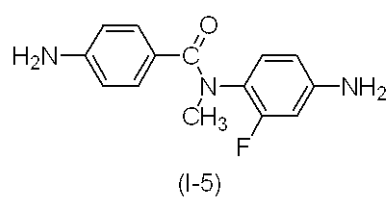
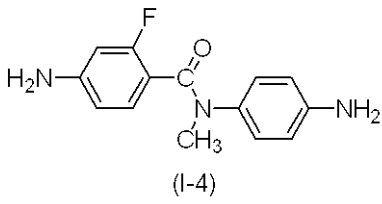
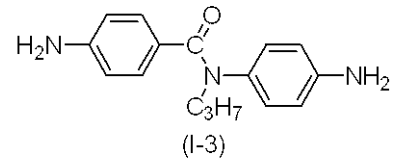
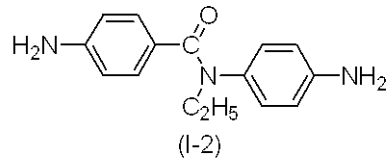
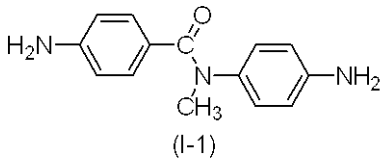
【0057】

R^1 の好ましい例は炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキル中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 7 - ジイル、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキル中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。 X^1 および X^2 の好ましい例は炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は 1, 4 - フェニレン、1, 4 - シクロヘキシレン、 $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そしてこのアルキレン中任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。そして、式 (I) ~ 式 (IV) においてベンゼン環の置換基であってもよいと定義されるフッ素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキルおよび炭素数 1 ~ 5 のアルコキシの好ましい例はフッ素、メチルおよびメトキシである。

20

【0058】

式 (I) ~ 式 (IV) のそれぞれで表される化合物の具体例を次に示す。



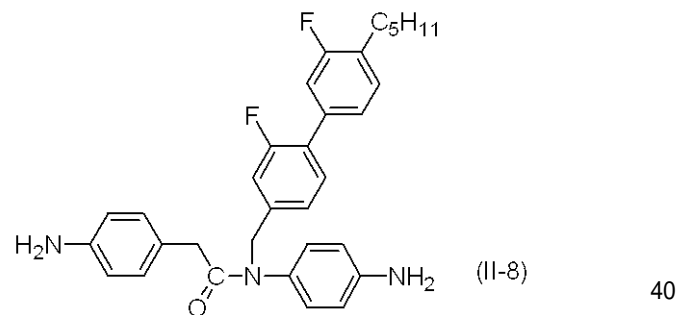
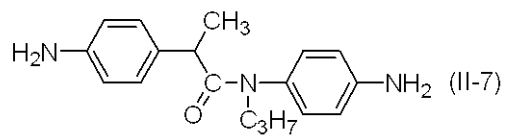
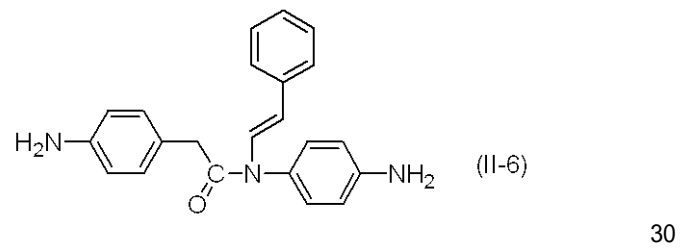
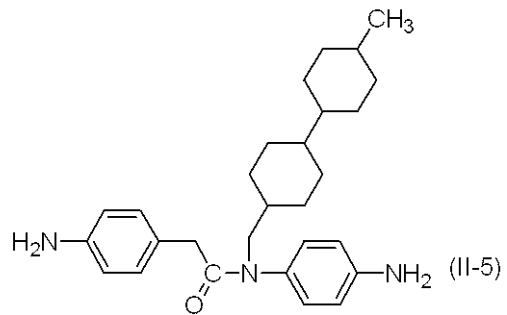
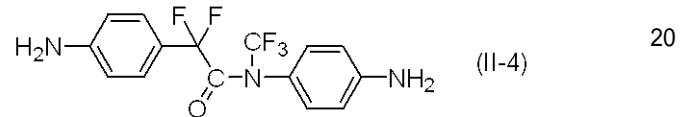
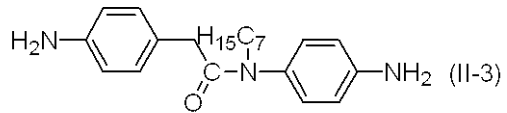
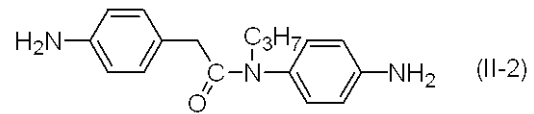
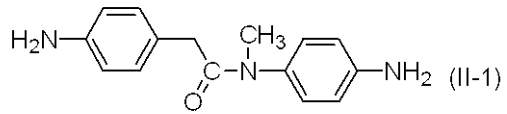
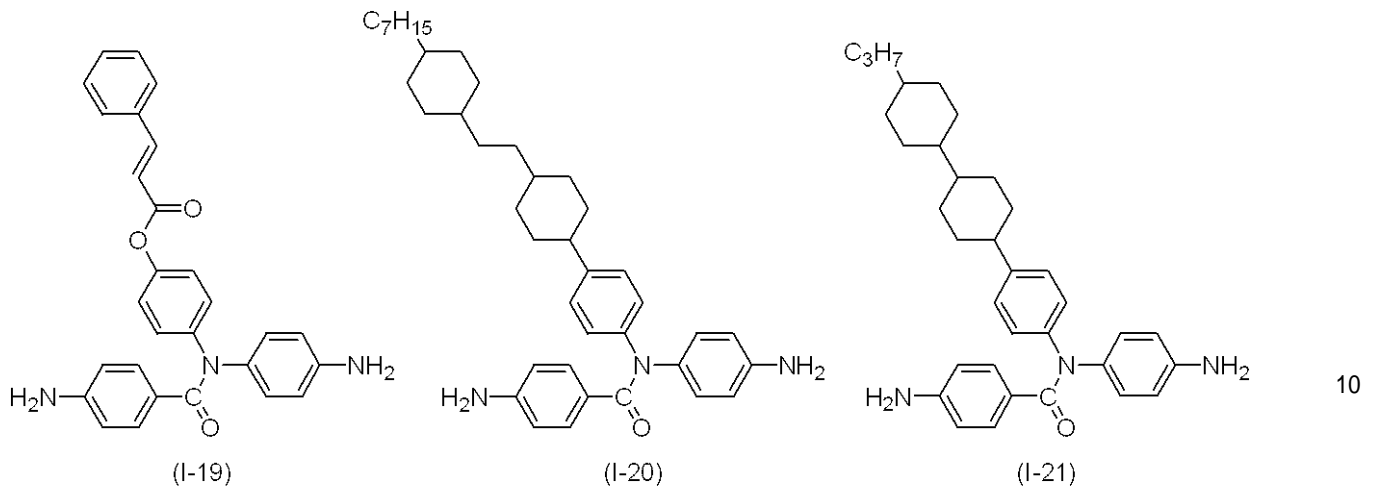
【 0 0 5 9 】

10

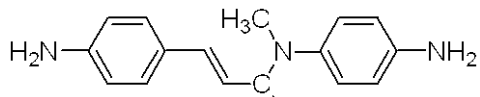
20

30

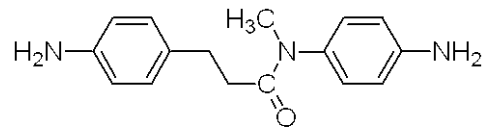
40



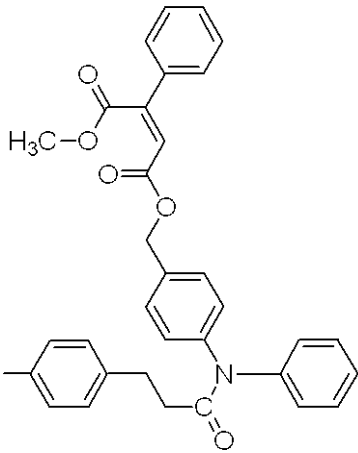
【 0 0 6 0 】



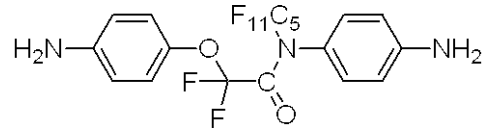
(II-9)



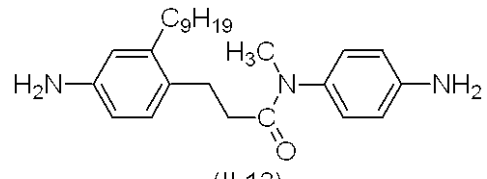
(II-10)



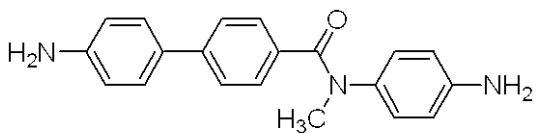
(II-12)



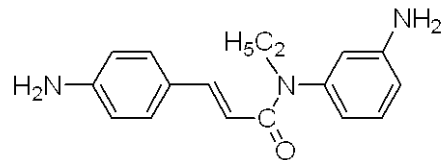
(II-11)



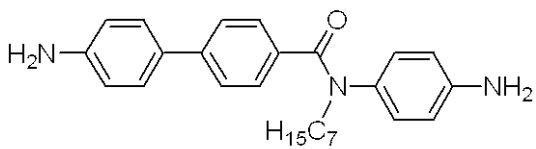
(II-13)



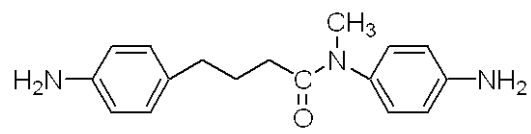
(II-14)



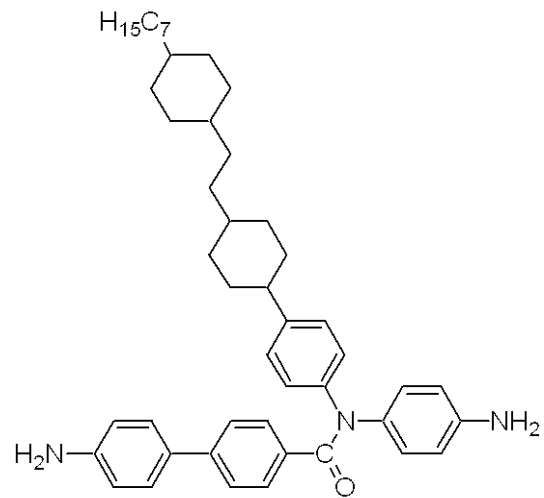
(II-15)



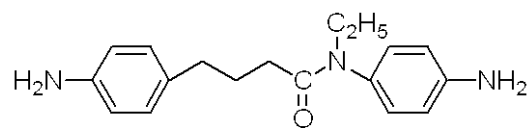
(II-16)



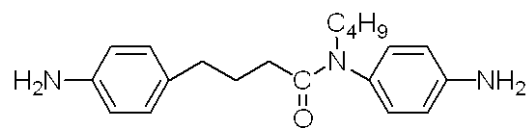
(II-17)



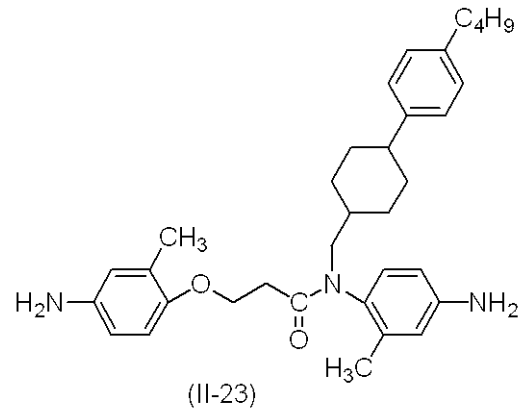
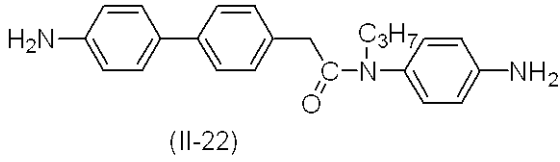
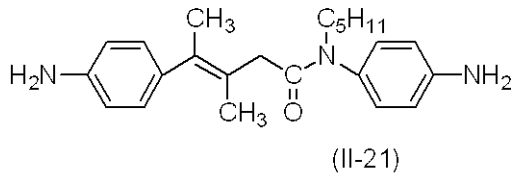
(II-18)



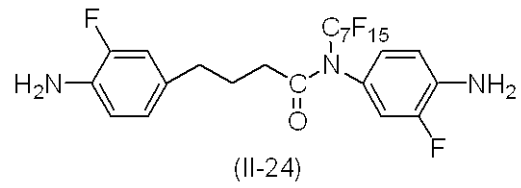
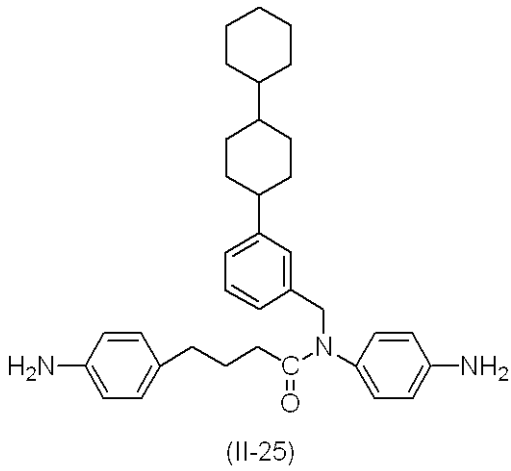
(II-19)



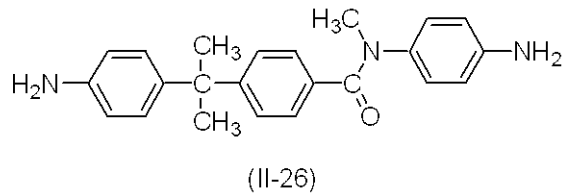
(II-20)



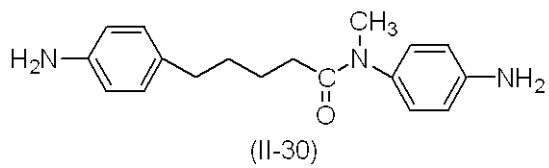
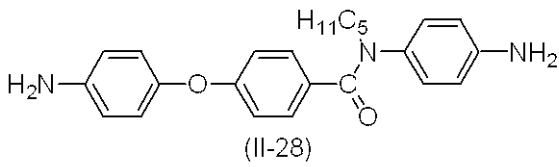
10



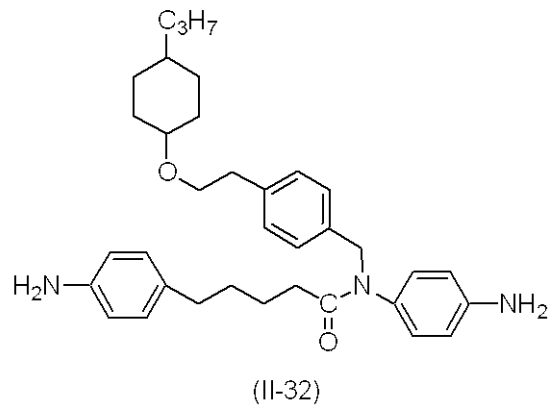
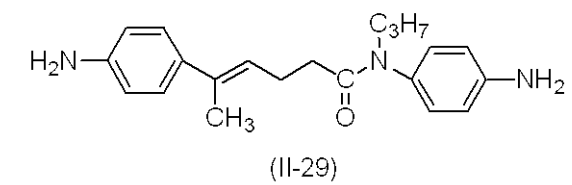
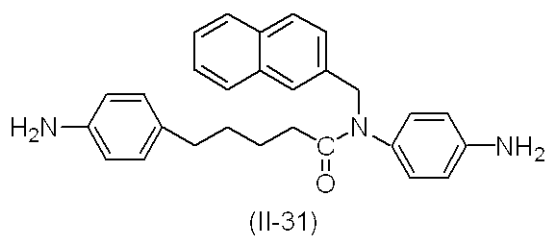
20

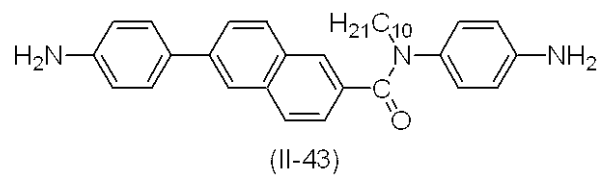
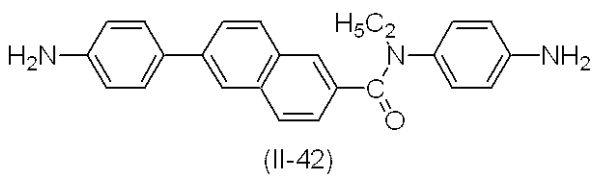
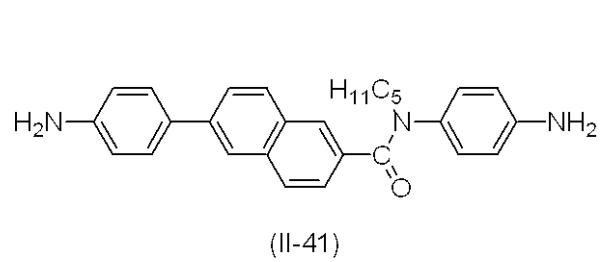
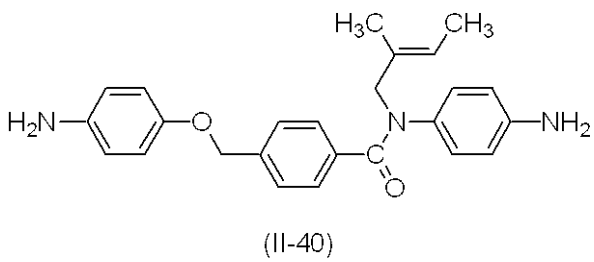
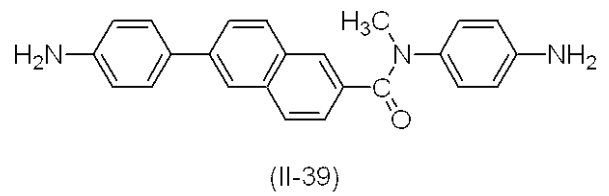
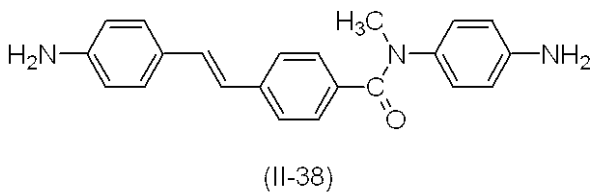
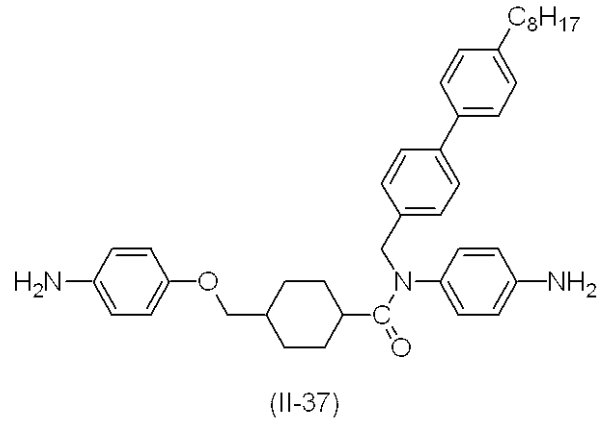
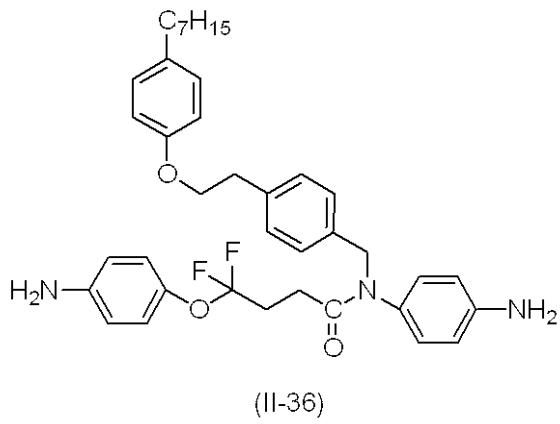
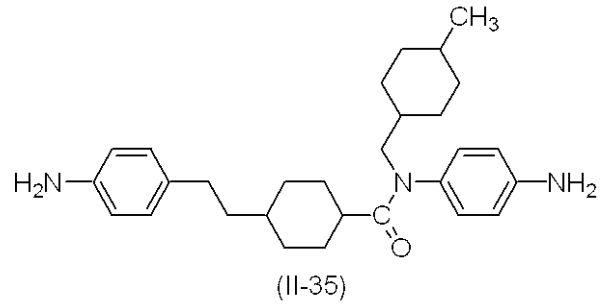
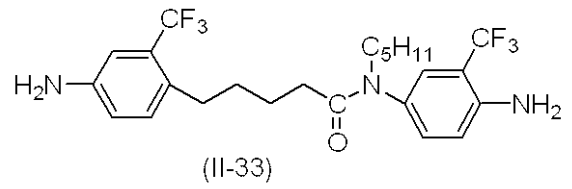
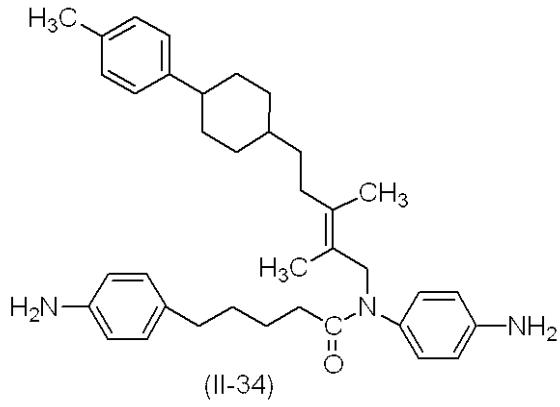


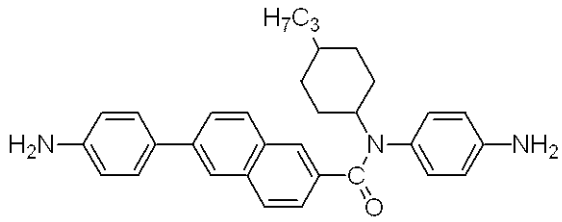
30



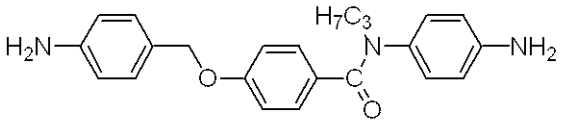
40



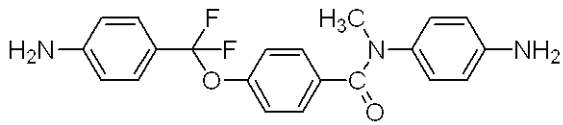




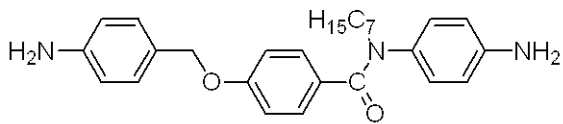
(II-44)



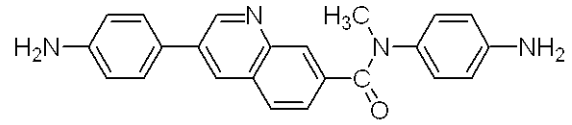
(II-46)



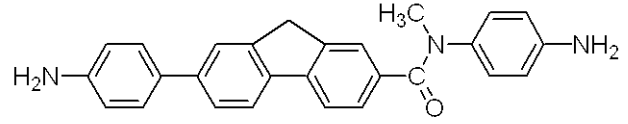
(II-48)



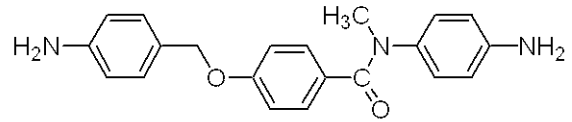
(II-50)



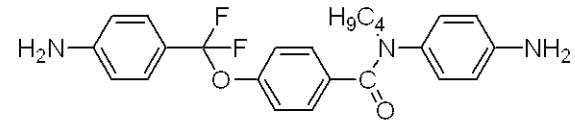
(II-45)



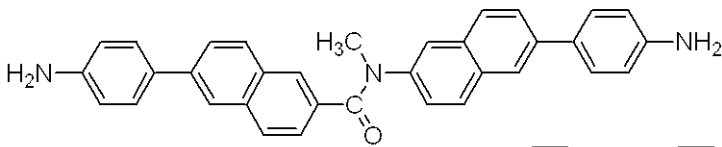
(II-47)



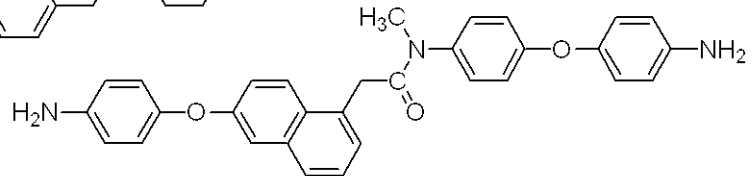
(II-49)



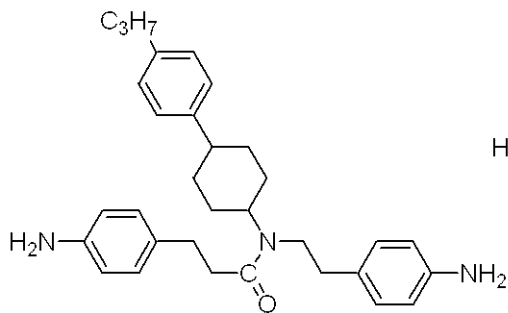
(II-51)



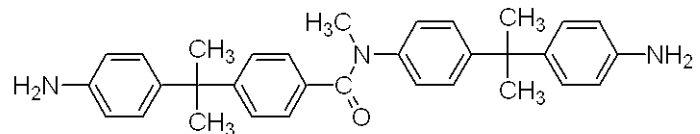
(III-1)



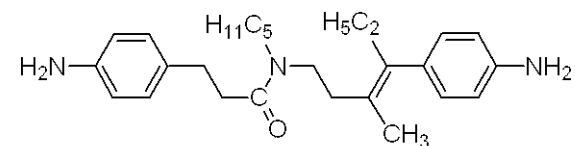
(III-2)



(III-3)



(III-4)



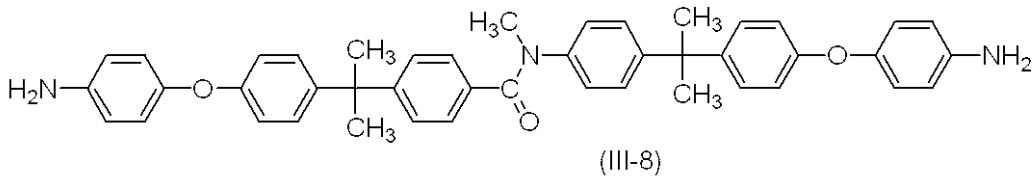
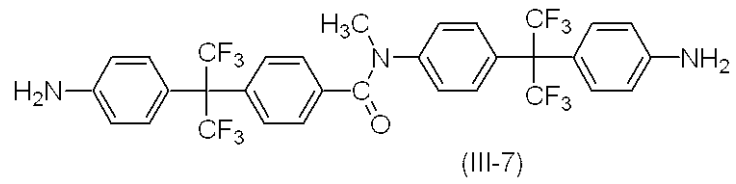
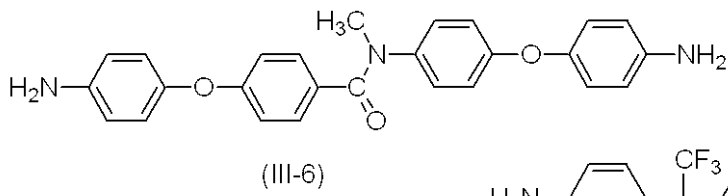
(III-5)

10

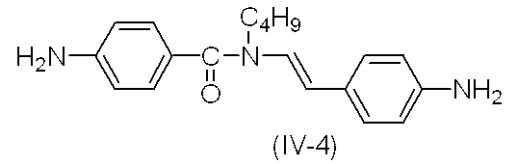
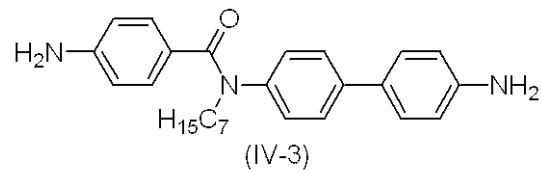
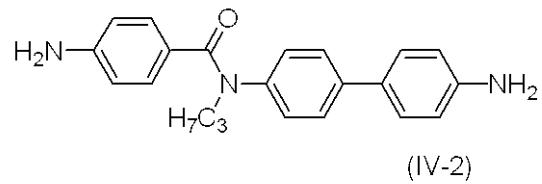
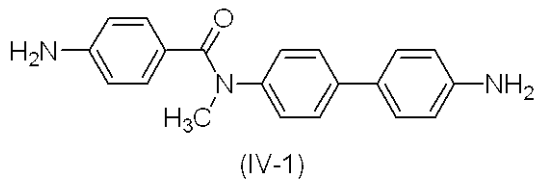
20

30

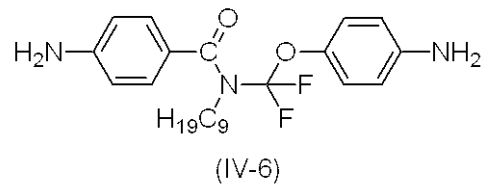
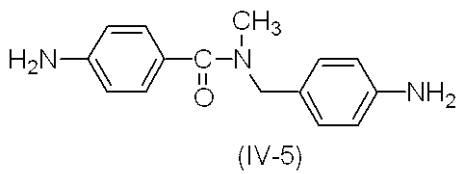
40



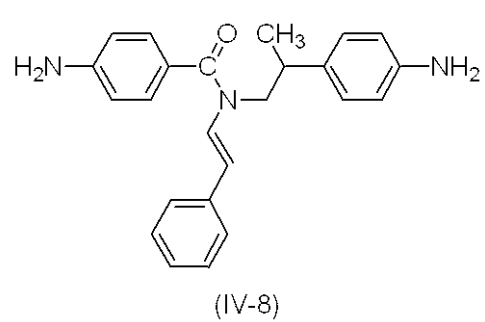
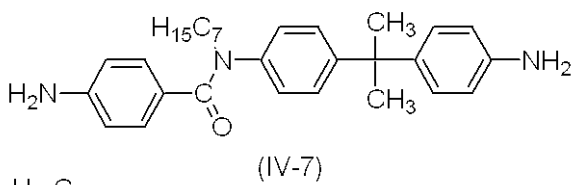
10



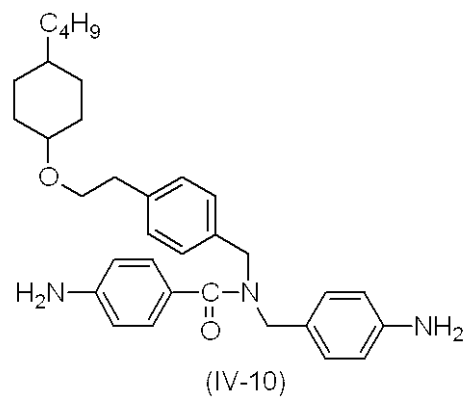
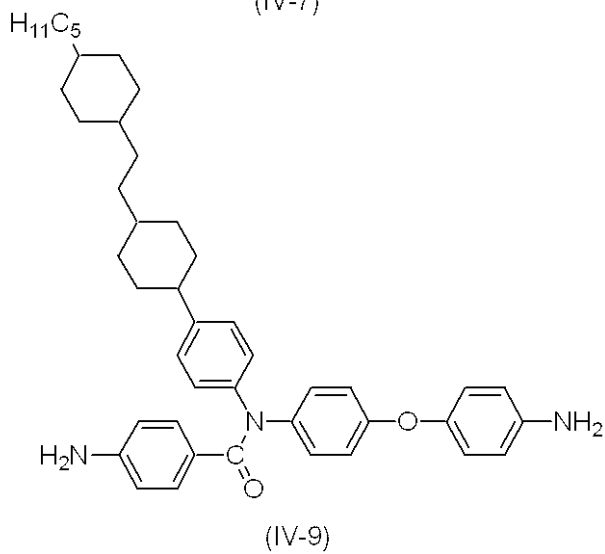
20



30



40



【 0 0 6 5 】

IPS方式の液晶表示素子においては、液晶分子のプレチルト角を0～3度に調整する

50

必要がある。このような液晶表示素子に適した液晶配向膜を得るためには、液晶分子のラテラル位に大きな構造の基を有しない化合物を用いることが好ましい。即ち、式(1)において R^1 が炭素数1~3のアルキルであり、環のラテラル位に大きな置換基を有しないジアミン(1)を用いることが好ましい。このようなジアミン(1)の例は、上記の具体例のうち(I-1)~(I-7)、(I-9)~(I-13)、(II-1)、(II-2)、(II-4)、(II-7)、(II-9)、(II-10)、(II-14)、(II-15)、(II-17)、(II-19)、(II-22)、(II-26)、(II-29)、(II-30)、(II-38)、(II-39)、(II-42)、(II-45)~(II-49)、(III-1)、(III-2)、(III-4)、(III-6)~(III-8)、(IV-1)、(IV-2)および(IV-5)である。これらのうち、(I-1)、(I-2)または(I-3)を原料に用いた配向膜は、液晶分子のプレチルト角を0~3度に調整することができ、且つ、時間経過、長時間駆動によるプレチルト角の変化がほとんどないため、IPS方式の液晶表示素子用配向膜原料として特に好ましい。

10

【0066】

TN-TFT、OCB方式の液晶表示素子においては、液晶分子のプレチルト角を3~25度に調整する必要がある。このような液晶表示素子に適した液晶配向膜を得るために好ましいジアミン(1)の例は、上記の具体例のうち(I-8)、(I-14)~(I-17)、(II-3)、(II-6)、(II-11)、(II-16)、(II-20)、(II-21)、(II-24)、(II-27)、(II-28)、(II-33)、(II-35)、(II-40)、(II-41)、(II-43)、(II-44)、(II-50)、(II-51)および(III-5)、(IV-3)、(IV-4)および(IV-6)~(IV-8)である。これらのうち、式(1)における R^1 が炭素数4~7の有機基であるものがより好ましい。このようなジアミン(1)を原料に用いて得られる配向膜は、液晶分子のプレチルト角を3~25度に調整することができ、且つ、時間経過、長時間駆動によるプレチルト角の変化がほとんどないため、TN-TFT、OCB方式の液晶表示素子用配向膜原料として特に好ましい。

20

【0067】

VA方式の液晶表示素子においては、液晶分子のプレチルト角を90度に調整する必要がある。このような液晶表示素子に適した液晶配向膜を得るためには、液晶分子のラテラル位に大きな構造の基を有する化合物を用いることが好ましい。即ち、好ましいジアミン(1)の例は、上記の具体例のうち(I-18)~(I-21)、(II-5)、(II-8)、(II-12)、(II-13)、(II-18)、(II-23)、(II-25)、(II-31)、(II-32)、(II-34)、(II-36)、(II-37)、(III-3)、(IV-9)および(IV-10)である。これらのうち、(I-19)、(I-20)または(I-21)を原料に用いた配向膜は、液晶分子のプレチルト角を90度に調整することができ、且つ、時間経過、長時間駆動によるプレチルト角の変化がほとんどないため、VA方式の液晶表示素子用配向膜原料として特に好ましい。

30

【0068】

次に、本発明のポリマーについて説明する。

本発明のポリマーはジアミン原料とカルボン酸原料とから得られる縮重合ポリマーであり、ジアミン(1)を原料の1つとして用いることを特徴とするポリマーである。ジアミン(1)は単独で用いてもよいし、2つ以上のジアミン(1)の混合物として用いてもよい。さらに、ジアミン(1)の少なくとも1つとその他のジアミンの少なくとも1つの混合物を用いることもできる。そして、カルボン酸原料は、テトラカルボン酸二無水物、トリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体の少なくとも1つである。ジアミン(1)を溶剤中でテトラカルボン酸二無水物と反応させると、ポリアミック酸、部分的にイミド化されたポリアミック酸またはこれらの混合物を含有する溶液が得られ、この溶液はそのまま液晶配向剤として用いることができる。更にこれらのポリアミック酸、部分的にイミド化されたポリアミック酸またはこれらの混合物を脱水反応、閉環反応させることによりポリイミドを含有する溶液が得られる。この溶液もその

40

50

まま液晶配向剤として用いることができる。これらの溶液中の溶剤を溜去することにより、ポリアミック酸、部分的にイミド化されたポリアミック酸、ポリアミック酸と部分的にイミド化されたポリアミック酸の混合物またはポリイミドが得られる。ジアミン(1)およびテトラカルボン酸二無水物は、それぞれ2つ以上用いてもよい。ジアミン(1)と他のジアミンとを併用することもできる。

【0069】

ジアミン(1)とトリカルボン酸、ジカルボン酸またはこれらの酸の誘導体とを反応させることによりポリアミドが得られる。ジアミン(1)とテトラカルボン酸二無水物とトリカルボン酸、ジカルボン酸またはこれらの酸の誘導体との混合物とを反応させることによりポリアミドイミドが得られる。トリカルボン酸の誘導体の例はトリカルボン酸トリクロライド、トリカルボン酸トリアルキルエステルおよびトリカルボン酸ジアルキルエステルである。ジカルボン酸の誘導体の例はジカルボン酸ジクロライドおよびジカルボン酸のジアルキルエステルである。ポリアミドおよびポリアミドイミドの製造においても、上記のテトラカルボン酸二無水物との反応の場合と同様の溶剤を用い、それぞれ液晶配向剤として用いることができる溶液が得られる。このとき、2つ以上のジアミン(1)を用いてもよく、その他のジアミンを併用してもよい。テトラカルボン酸二無水物、トリカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸誘導体およびジカルボン酸誘導体のそれぞれも2つ以上用いてよい。そして、このポリアミドの場合には、アミド結合(-CO-NH-)の水素を炭素数1~10のアルキルで置き換えることにより、本発明の目的をさらに向上させることができる。

10

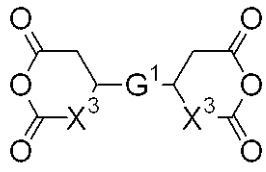
20

【0070】

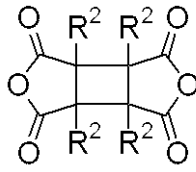
そして、本発明のより好ましいポリマーは、ジアミン(1)の1つ、またはジアミン(1)の少なくとも1つを含むジアミン混合物とテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つとから得られるポリマーである。このとき用いられるテトラカルボン酸二無水物の好ましい例を次に示す。以下の式において、環 B^1 は独立してシクロヘキサン環またはベンゼン環である。環 B^2 はシクロヘキサン環、シクロヘキセン環またはベンゼン環である。 G^1 は単結合、炭素数1~12のアルキレン、1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンである。 G^2 は単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-C(CH₃)₂-または-C(CF₃)₂-であり、そして G^2 の環 B^1 への結合位置は、2-オキサプロパン-1,3-ジオイルの結合位置以外の任意の位置である。 X^3 は単結合または-CH₂-である。 X^4 は単結合、-CH₂-、-CH₂CH₂-または-CH=CH-である。 R^2 は独立して水素、メチル、エチルまたはフェニルである。そして、 R^3 は水素またはメチルである。

30

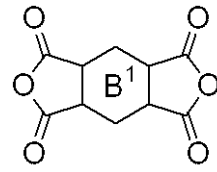
【0071】



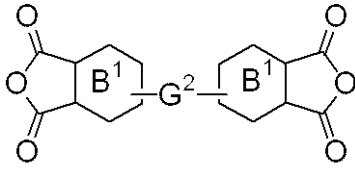
(A1)



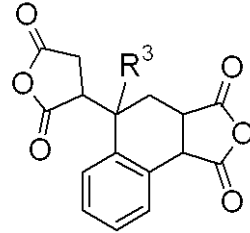
(A2)



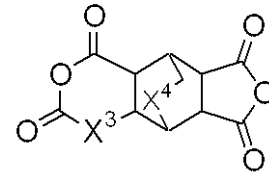
(A3)



(A4)

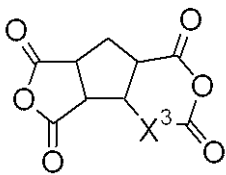


(A5)

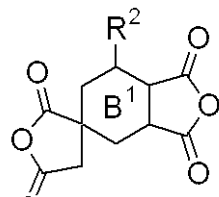


(A6)

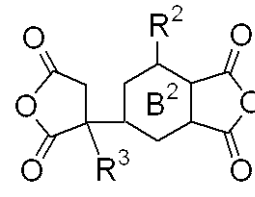
10



(A7)



(A8)

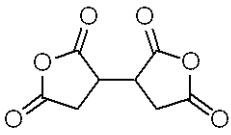


(A9)

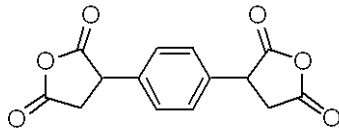
20

【 0 0 7 2 】

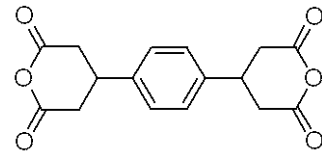
本発明で用いられるテトラカルボン酸二無水物の具体例を次に示す。



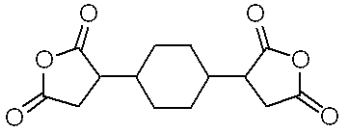
(A1-1)



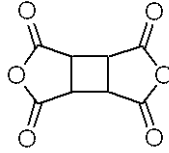
(A1-2)



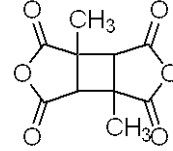
(A1-3)



(A1-4)

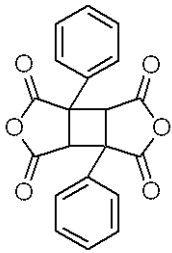


(A2-1)

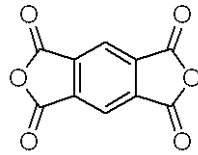


(A2-2)

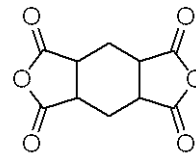
10



(A2-3)

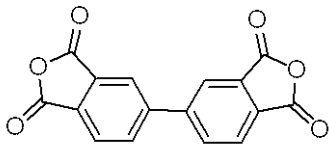


(A3-1)

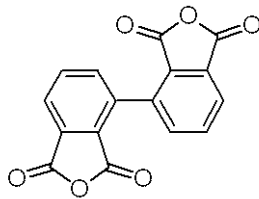


(A3-2)

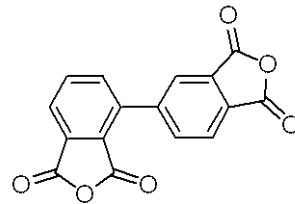
20



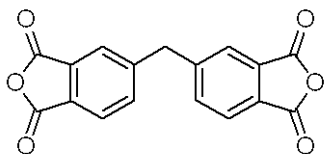
(A4-1)



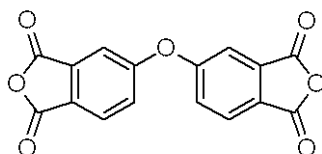
(A4-2)



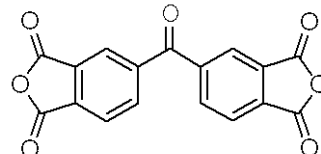
(A4-3)



(A4-4)

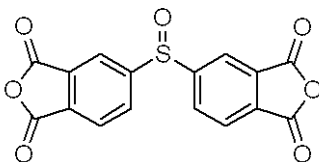


(A4-5)

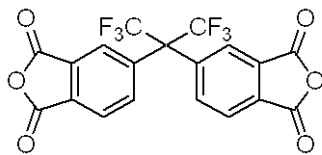


(A4-6)

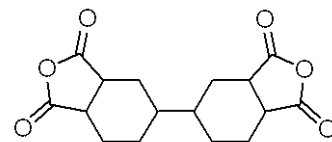
30



(A4-7)



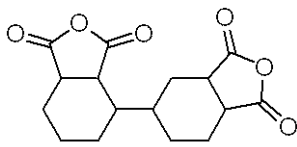
(A4-8)



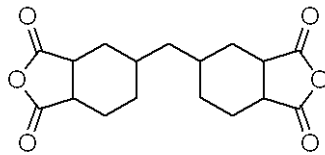
(A4-9)

40

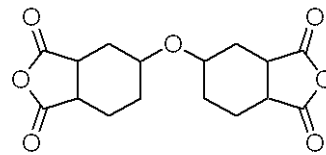
【 0 0 7 3 】



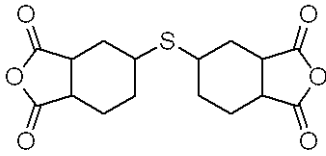
(A4-10)



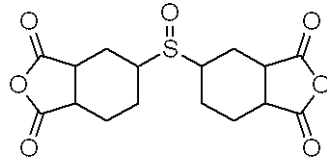
(A4-11)



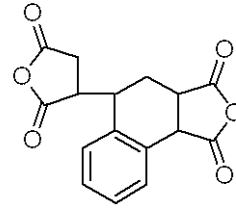
(A4-12)



(A4-13)

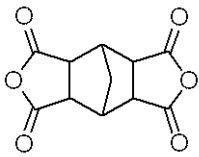


(A4-14)

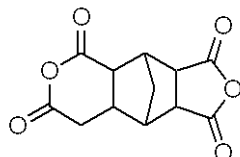


(A5-1)

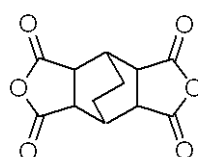
10



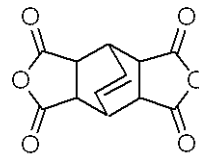
(A6-1)



(A6-2)

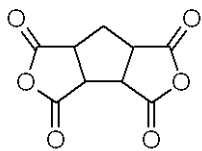


(A6-3)

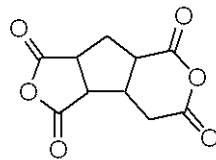


(A6-4)

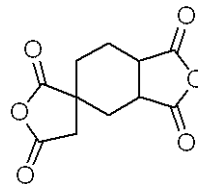
20



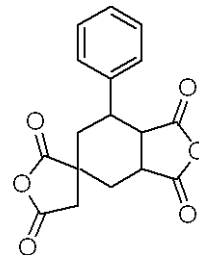
(A7-1)



(A7-2)

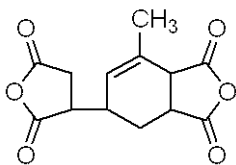


(A8-1)

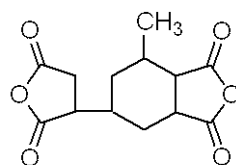


(A8-2)

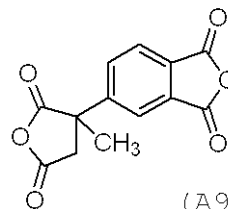
30



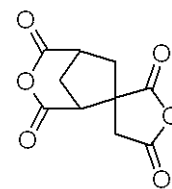
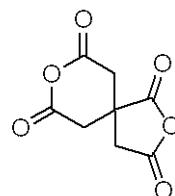
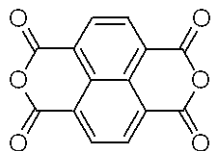
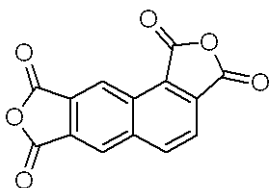
(A9-1)



(A9-2)



(A9-3)



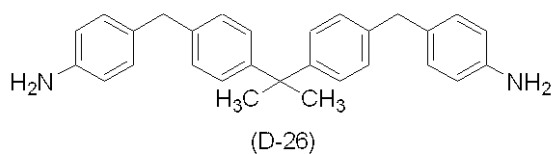
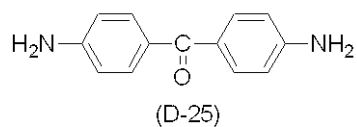
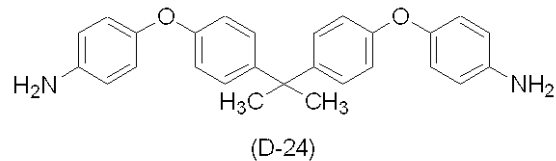
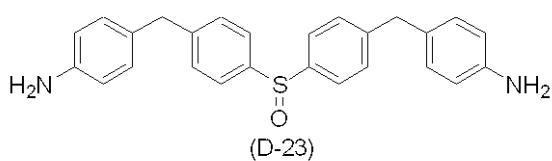
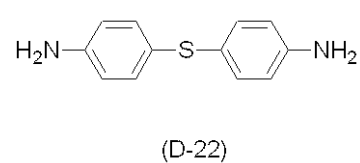
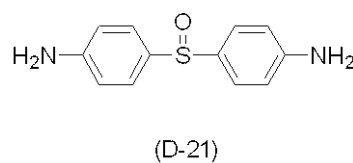
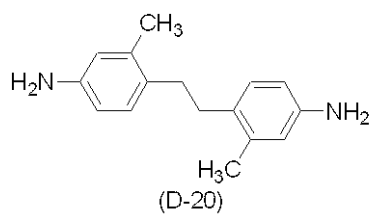
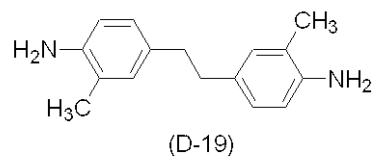
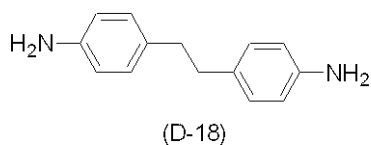
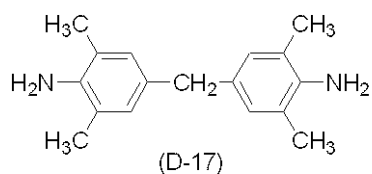
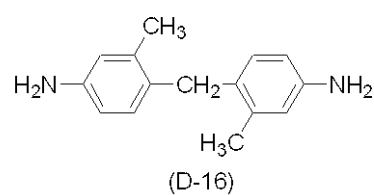
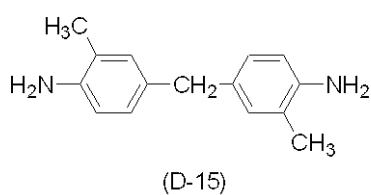
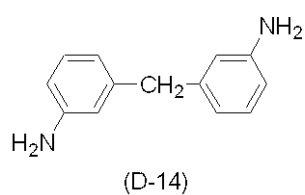
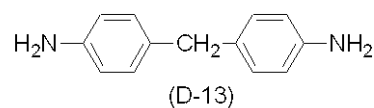
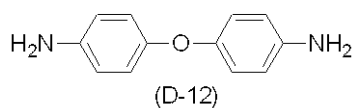
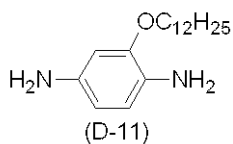
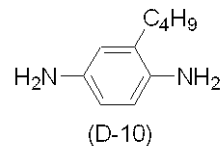
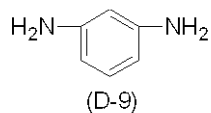
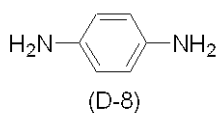
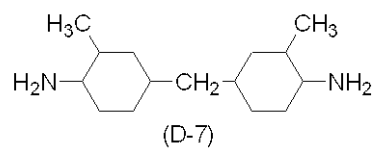
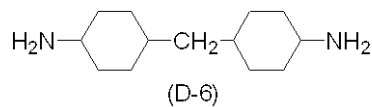
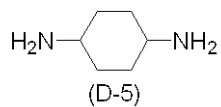
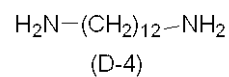
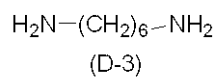
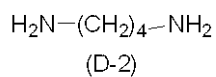
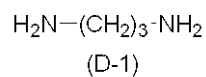
40

【0074】

その他のジアミンが併用される時、使用するジアミンの総量を基準とするジアミン(1)の好ましい割合は0.5モル%以上である。この範囲であれば本発明の効果が明確に認められる。

【0075】

ジアミン(1)と併用できるその他のジアミンの例は、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミンおよび芳香族ジアミンである。これらのジアミンの具体例を次に示す。



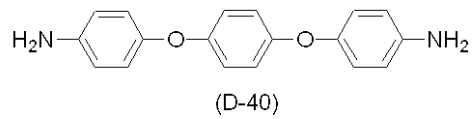
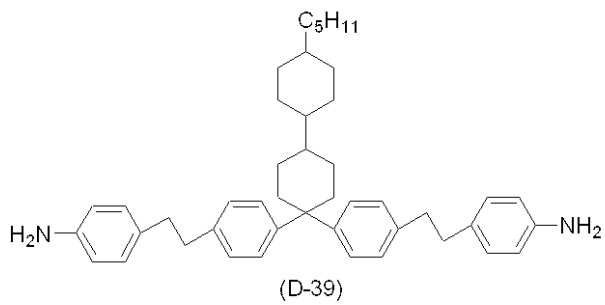
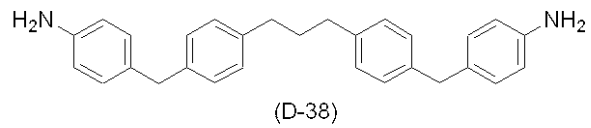
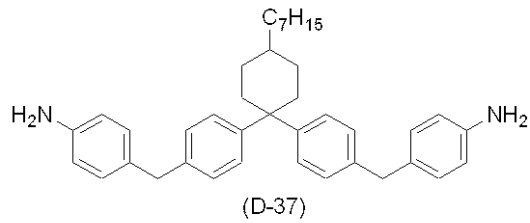
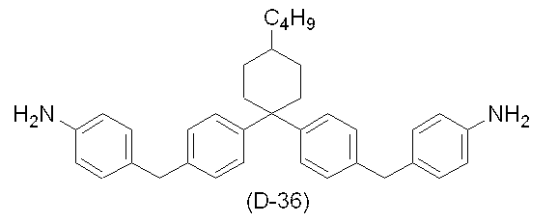
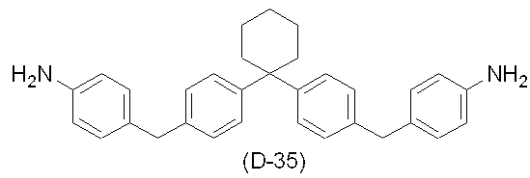
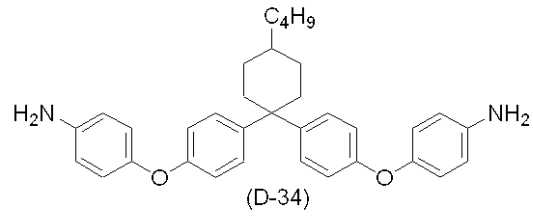
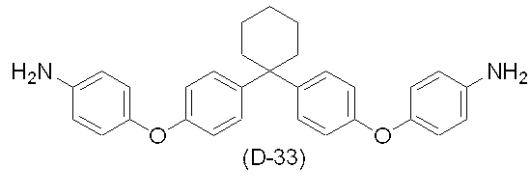
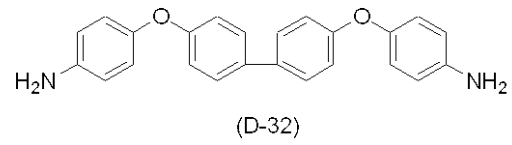
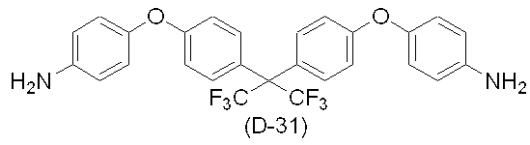
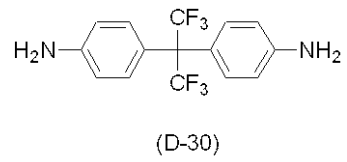
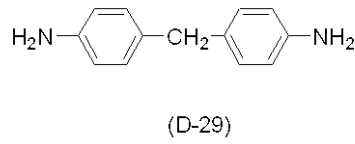
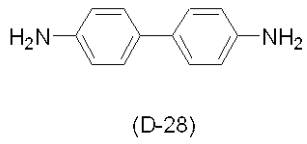
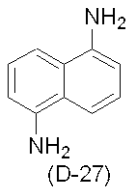
10

20

30

40

【 0 0 7 6 】



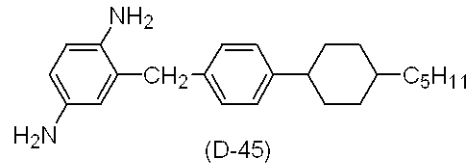
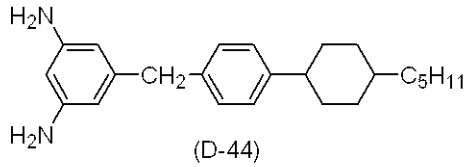
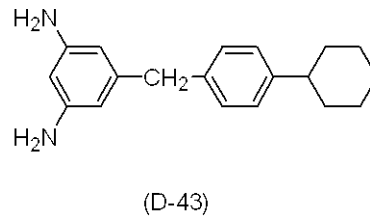
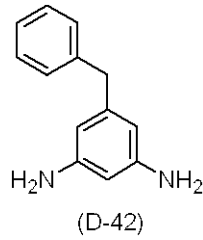
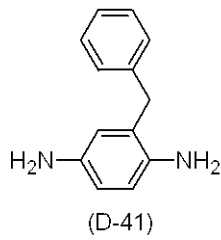
【 0 0 7 7 】

10

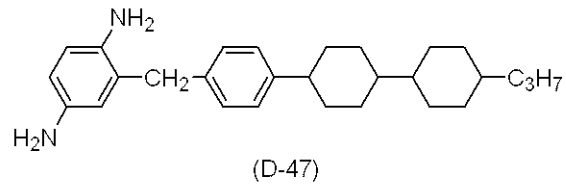
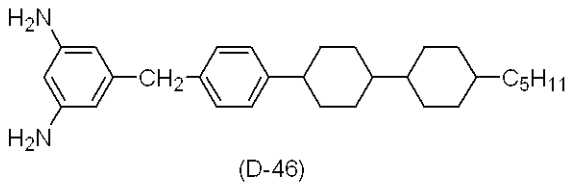
20

30

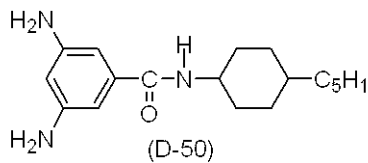
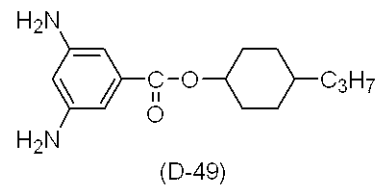
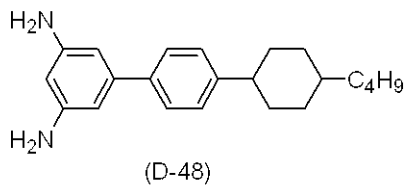
40



10



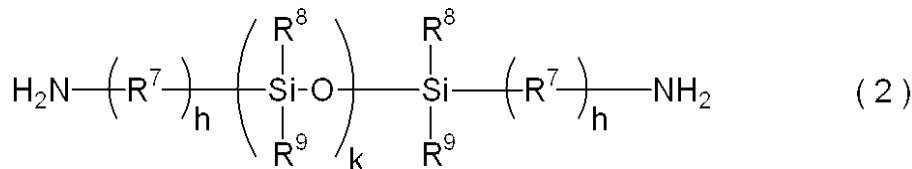
20



30

【 0 0 7 8 】

ジアミン(1)と併用可能なその他のジアミンの別の例は、シロキサン結合を有するジアミンである。このジアミンの好ましい例は、式(2)で表される化合物である。



40

ここに、 R^7 はメチレン、フェニレンまたはアルキル置換されたフェニレンであり； R^8 および R^9 は独立して炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたはフェニルであり； h は 1 ~ 6 の整数であり；そして、 k は 1 ~ 10 の整数である。

【 0 0 7 9 】

本発明のポリマーの製造に使用する溶剤の例は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、エチレングリコールモノブチルエーテル(BC)、エチレングリコールモノエチルエーテルおよびγ-ブチロラクトン(GBL)である。これらの溶剤は混合して用いてもよい。これらの溶剤は、前記の反応生成物の溶剤としても用いることができる。本発明において用いることができる溶剤はこれらの溶剤の例に制限されな

50

い。本発明のポリマーを溶解し、本発明の目的を阻害しなければ、どのような溶剤でも用いることができる。

【0080】

本発明の液晶配向剤は本発明のポリマーを含有する溶液である。この溶液は、本発明のポリマーを製造するときに得られる反応液であってもよく、この反応溶液から溶剤を溜去して得られた固形物（以下、反応生成物という）を、この反応に用いたのと異なる溶剤に溶解させた溶液であってもよい。

【0081】

本発明の好ましい液晶配向剤の例は、ジアミン(1)の1つ、またはジアミン(1)の少なくとも1つを含むジアミン混合物とテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つとを反応させて得られるポリマーを含有する液晶配向剤である。本発明の効果は、主鎖にN-置換アミド結合を導入することによって発揮される。従って、ジアミン(1)のみを用いて得られるポリマーを含有する液晶配向剤が最も好ましい。ジアミン(1)とテトラカルボン酸二無水物とから得られるポリマーにおいては、主鎖を構成するイミド結合、アミド結合およびN-置換アミド結合の合計に対するN-置換アミド結合の割合がモル比で0.5である。即ち、その他のジアミンを用いる場合にも、このモル比が0.5に近いことが望ましい。そして、本発明の効果が得られるために好ましいモル比の範囲は0.1以上である。

【0082】

液晶配向膜の特性を更に改善させるために、本発明のポリマーのうち、ポリアミック酸またはポリイミドとポリアミドとを含有する液晶配向剤としてもよい。このとき、ポリアミドに替えてポリアミドイミドを用いてもよい。そして、このポリマー混合物を含有する液晶配向剤においては、このポリアミドまたはポリアミドイミドの好ましい配合割合は、ポリマー全体に対し0.01~30重量%である。この割合のより好ましい範囲は0.01~10重量%であり、特に好ましい範囲は0.1~5重量%である。

【0083】

本発明の液晶配向剤には、本発明のポリマーに加えてその他のポリマーを用いることができる。その他のポリマーの例はポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドであり、これら以外の種類のポリマーでもよい。その他のポリマーの好ましい例はポリアミック酸、部分イミド化ポリアミック酸およびポリイミドであり、これらの混合物でもよい。その他のポリマーを用いるとき、その好ましい含有割合は液晶配向剤に含まれるポリマー全量を基準として1~99重量%である。この割合のより好ましい範囲は5~95重量%であり、更に好ましい範囲は10~90重量%である。

【0084】

液晶配向剤におけるポリマー全量の好ましい割合は液晶配向剤の全重量に対して0.1~50重量%である。この範囲のより好ましい範囲は0.5~30重量%であり、特に好ましい範囲は1~10重量%の範囲である。このような濃度範囲のポリマーを含有する液晶配向剤を用いて液晶配向膜とすることにより、配向性を損なうことなく、前述の表示ムラが発生し難い液晶表示素子が得られる。

【0085】

本発明の液晶配向剤には、液晶配向膜のガラス基板への密着性を改善する目的で、有機ケイ素化合物を添加することができる。この有機ケイ素化合物の例は、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニ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、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、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ジメチルポリシロキサン、ポリジメチルシロキサンおよびポリジフェニルシロキサンである。この有機ケイ素化合物の添加割合は、液晶配向剤に含まれるポリマーに対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~3重量%で

10

20

30

40

50

ある。

【0086】

本発明の液晶配向膜は、ほとんど全ての液晶表示素子において効果を奏する。高い電圧保持率が要求されるTFT用液晶表示素子に用いた場合には、焼き付き防止、配向不良を生じさせない、などの本発明の効果が顕著に認められる。TFT用液晶表示素子、IPS方式の液晶表示素子、TN方式の液晶表示素子、OCB方式の液晶表示素子およびVA方式の液晶表示素子のいずれに用いた場合でも、それぞれの表示方式に適切なプレチルト角を与えることができる。

【0087】

本発明の液晶配向膜の製造方法の例を次に示す。即ち、本発明の液晶配向剤を刷毛塗立法、浸漬法、スピンナー法、スプレー法、インクジェット法または印刷法等により透明電極付きガラス基板に塗布し、次いで、このガラス基板の温度を50～150、好ましくは80～120として溶剤を蒸発させる。その後、この温度を150～400、好ましくは180～280とすることによりこのガラス基板表面にポリマーの薄膜を形成させる。この膜の表面を布などで一方向にラビングすることにより、本発明の液晶配向膜が得られる。

【0088】

ポリマーの薄膜に液晶配向能を付与する他の方法の例は、ガラス基板上に塗布した感光性ポリマーの薄膜に、直線偏光紫外線やレーザー光を照射する方法である。この方法によれば、基板上的薄膜に他の部材が接触しないので、静電気の発生や不純物の混入がない等の利点がある。

【0089】

このような感光性のポリマー薄膜を得るには、式(1)において R^1 、 X^1 および X^2 の少なくとも1つが-C=C-を有する基であるジアミンを原料として用いることが好ましい。 X^1 および X^2 の少なくとも1つが-C=C-を有する基であるジアミン(1)が特に好ましい。具体的には、(I-15)、(II-6)、(II-9)、(II-12)、(II-15)、(II-21)、(II-29)、(II-34)、(II-38)、(II-40)、(III-5)、(IV-4)および(IV-8)である。これらの中でより好ましい例は、(II-9)、(II-12)、(II-15)、(II-38)、(II-40)、(III-5)および(IV-4)であり、特に好ましい例は(II-9)、(II-15)、(II-38)および(IV-4)である。

【0090】

なお、透明電極付きガラス基板に本発明の液晶配向剤を塗布する前に、このガラス基板表面をシランカップリング剤で処理すれば、このガラス基板表面に形成される液晶配向膜と基板との接着性が向上する。

【0091】

本発明の液晶表示素子にはどのような液晶組成物を用いてもよい。本発明の液晶配向膜はTFT素子を作製するのに好適である。本発明の液晶配向膜を有するTFT素子には、特許第3086228号公報、特許2635435号公報、特表平5-501735号公報、特開2001-48822公報、特開2001-192657公報および特開平9-255956号公報等に記載された、末端に-OCF₃基を有する化合物やフッ素原子を1～3個あるいはそれ以上有する化合物などを含有し、高い電圧保持率を有するフッ素系液晶組成物が特に好適に用いられる。

【実施例】

【0092】

以下に、本発明のジアミンの合成実施例、このジアミンを用いたポリアミック酸の合成実施例およびこのポリアミック酸を用いた液晶配向膜の実施例を具体的に例示するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。まず、実施例で用いた液晶表示素子の評価法を示す。物性値の測定は、日本電子機械工業規格(Standard of Electronic Industries Association of Japan)、EIAJ・ED-2521Aに記載された方法、またはこれを修飾

10

20

30

40

50

した方法に従って実施した。実施例中の諸物性の測定値は25における値である。

(1) プレチルト角

クリスタルローテーション法により測定した。測定に用いた光の波長は589nmである。

(2) 残留電荷(焼き付き)

「三宅他、信学技報、EID91-111, p19」に記載の方法により、残留電荷を測定した。この残留電荷を焼き付けの指標にした。つまり残留電荷が多いほど焼き付きやすいとした。測定時液晶セルに印加した電圧は、50mV、1kHzの交流と、周波数0.0036Hzの±10Vの三角波を重畳させた交流電圧であった。

(3) 電圧保持率

「水嶋他、第14回液晶討論会予稿集、p78」に記載の方法により測定した。測定に用いた交流パルス電圧はゲート幅69μs、周波数30Hz、波高±4.5Vであった。

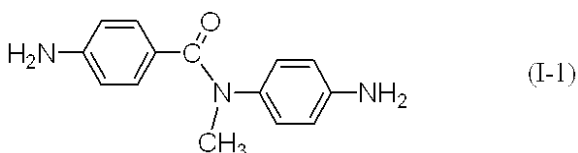
(4) シール材等から液晶配向膜への不純物吸着(VtHムラ)

液晶セルに電圧を印加し、表示を行ったとき、表示不良となっている部分を目視により観察した。

【0093】

[実施例1]

<化合物(I-1)の合成>



3つ口フラスコに4-ニトロベンゾイルクロライド(20g:220mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付けて、DMF(200ml)に溶解させた。そこにN-メチル-4-ニトロアニリン(15g:200mmol)をDMF(200ml)とピリジン(40ml)との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水(200ml)中に投入し、ジクロロメタン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して4,4'-ジニトロ-N-メチルベンズアニリドを得た。

(収量32g、収率53%)

【0094】

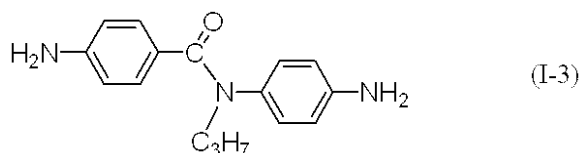
得られた4,4'-ジニトロ-N-メチルベンズアニリド(30g:100mmol)をDMF(400ml)に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末(3.0g)を加えて、水素圧800kPa下、40で12時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:メタノール=10:1)で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して4,4'-ジアミノ-N-メチルベンズアニリドを得た。(収量23g、収率91%)

¹H-NMR(ppm): 2.78(s, =N-CH₃, 3H)、3.74(br, s, -NH₂, 4H)、6.44-7.70(m, arm, H, 8H)

【0095】

[実施例2]

<化合物(I-3)の合成>



フラスコに4-ブロモニトロベンゼン(20g:100mmol)を入れ、NMP(50ml)に溶解させた。そこにn-プロピルアミン(12g:200mmol)を滴下し、窒素雰囲気下150で8時間攪拌した。放冷後、反応液を水中に投入し、トルエン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶をヘプタンから再結晶してN-n-プロピル-4-ニトロアニリンを得た。(収量16g、収率76%)

【0096】

3つ口フラスコに4-ニトロベンゾイルクロライド(15g:80mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF(150ml)に溶解させた。そこに得られたN-n-プロピル-4-ニトロアニリン(10g:70mmol)をDMF(150ml)とピリジン(30ml)との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水(200ml)中に投入し、ジクロロメタン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して4,4'-ジニトロ-N-n-プロピルベンズアニリドを得た。(収量14g、収率61%)

【0097】

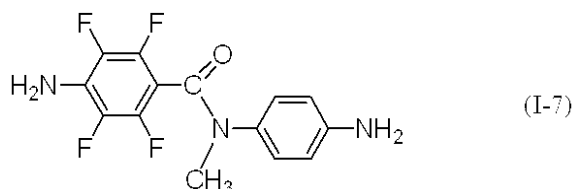
得られた4,4'-ジニトロ-N-n-プロピルベンズアニリド(13g:40mmol)をDMF(200ml)に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末(1.5g)を加えて、水素圧800kPa下、40で12時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:メタノール=10:1)で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して4,4'-ジアミノ-N-n-プロピルベンズアニリドを得た。(収量10g、収率89%)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm): 0.96 (t、-CH₃、3H)、1.63 (m、-CH₂-、2H)、3.20 (m、-CH₂-、2H)、3.74 (br、s、-NH₂、4H)、6.44 - 7.70 (m、arm、H、8H)

【0098】

[実施例3]

<化合物(I-7)の合成>



フラスコに2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノ安息香酸(25g:120mmol)をトルエン(100ml)に溶解させた。塩化チオニル(45ml)とDMF数滴とを加え、6時間加熱還流した。放冷後、溶剤および未反応の塩化チオニルを減圧溜去し、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノベンゾイルクロライドを得た。(収量27g、収率96%)

【0099】

3つ口フラスコに得られた2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノベンゾイルク

ロライド (25 g : 120 mmol) を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF (200 ml) に溶解させた。そこに N - メチル - 4 - ニトロアニリン (17 g : 110 mmol) を DMF (200 ml) とピリジン (50 ml) との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80 で 8 時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水 (200 ml) に投入し、ジクロロメタン (300 ml) で抽出した。有機層を水 (300 ml) で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (30 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して 1 - アミノ - 6 - ニトロ - 2, 3, 9, 10 - テトラフルオロ - N - メチルベンズアニリドを得た。(収量 22 g、収率 53%)

【0100】

得られた 1 - アミノ - 6 - ニトロ - 2, 3, 9, 10 - テトラフルオロ - N - メチルベンズアニリド (20 g : 60 mmol) を DMF (300 ml) に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末 (2.0 g) を加えて、水素圧 800 kPa 下、40 で 12 時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : メタノール = 10 : 1) で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して 4, 4' - ジアミノ - N - ブチルベンズアニリドを得た。

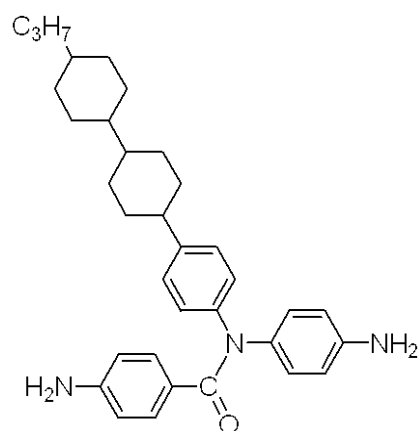
(収量 17 g、収率 92%)

¹H - NMR (ppm) : 2.78 (s、= N - CH₃、3H)、3.74 (br、s、-NH₂、2H)、4.08 (br、s、-NH₂、2H)、6.44 - 7.39 (m、arm、H、4H)

【0101】

[実施例 4]

< 化合物 (I - 21) の合成 >



(I-21)

フラスコに、特開平 10 - 251186 号公報に記載の方法に従い合成した 4 - (4 - (4 - n - プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)プロモベンゼン (34 g : 90 mmol)、4 - ニトロアニリン (38 g : 270 mmol)、t - ブトキシナトリウム (34 g : 360 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (1.6 g : 1.8 mmol) および 2 - (ジ - t - ブチルホスフィノ) ビフェニル (1.0 g : 3.6 mmol) を入れ、トルエンに溶解させた。窒素雰囲気下 80 で 12 時間攪拌した。放冷後、反応液を水 (400 ml) に投入し、トルエン (500 ml) で抽出した。有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液 (500 ml) で 2 回、次いで水 (500 ml) で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (50 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー (トルエン) で分離精製し、得られた粗結晶をトルエンから再結晶して N - (4 - (4 - (4 - n - プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル) - 4 - ニトロアニリンを得た。(収量 28 g、収率 73%)

【0102】

3つ口フラスコに4-ニトロベンゾイルクロライド(15g:80mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF(300ml)に溶解させた。そこに得られたN-(4-(4-(4-n-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル)-4-ニトロアニリン(28g:60mmol)をDMF(200ml)とピリジン(40ml)との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水(300ml)に投入し、ジクロロメタン(500ml)で抽出した。有機層を水(500ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(50g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して4,4'-ジニトロ-N-(4-(4-(4-n-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル)ベンズアニリドを得た。(収量24g、収率68%)

10

【0103】

得られた4,4'-ジニトロ-N-(4-(4-(4-n-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル)ベンズアニリド(24g:40mmol)をDMF(300ml)に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末(2.4g)を加えて、水素圧800kPa下、40で12時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:メタノール=10:1)で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して4,4'-ジアミノ-N-(4-(4-(4-n-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル)フェニル)ベンズアニリドを得た。(収量19g、収率94%)

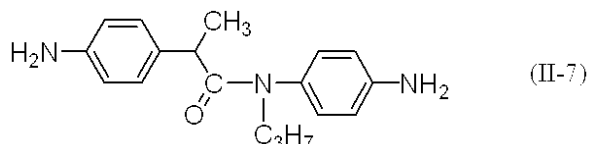
20

¹H-NMR(ppm): 1.03(t、-CH₃、3H)、1.28-1.73(m、-CH₂-、cyc. hex.-CH₂-、-CH-、23H)、2.83(m、-CH-、1H)、3.84(br、s、-NH₂、4H)、6.38-7.98(m、arm、H、8H)

【0104】

[実施例5]

<化合物(II-7)の合成>



30

2-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸(25g:130mmol)をトルエン(100ml)に溶解させた。塩化チオニル(45ml)とDMF数滴とを加え、6時間加熱還流した。放冷後、溶剤および未反応の塩化チオニルを減圧溜去し、2-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸クロライドを得た。(収量26g、収率95%)

【0105】

フラスコに4-ブロモニトロベンゼン(20g:100mmol)を入れ、NMP(50ml)に溶解させた。そこにプロピルアミン(12g:200mmol)を滴下し、窒素雰囲気下150で8時間攪拌した。放冷後、反応液を水に投入し、トルエン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶をヘプタンから再結晶してN-プロピル-4-ニトロアニリンを得た。(収量15g、収率83%)

40

【0106】

3つ口フラスコに得られた2-(4-ニトロフェニル)プロピオン酸クロライド(19g:90mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF(200ml)に溶解させた。そこに得られたN-プロピル-4-ニトロアニリン(15g:80mmol)をDMF(200ml)とピリジン(50ml)との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を

50

水 (200 ml) に投入し、ジクロロメタン (300 ml) で抽出した。有機層を水 (300 ml) で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (30 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して2, N-ビス-(4-ニトロフェニル)-N-プロピル-プロピオンアミドを得た。(収量21 g、収率66%)

【0107】

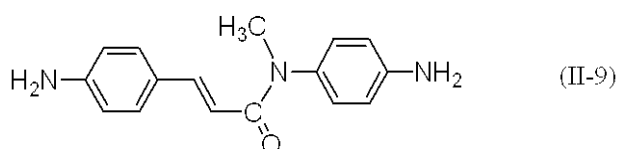
得られた2, N-ビス-(4-ニトロフェニル)-N-プロピル-プロピオンアミド (21 g : 60 mmol) をDMF (300 ml) に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末 (2.0 g) を加えて、水素圧800 kPa下、40℃で12時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : メタノール = 10 : 1) で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して2, N-ビス-(4-アミノフェニル)-N-プロピル-プロピオンアミドを得た。(収量17 g、収率93%)

¹H-NMR (ppm) : 1.52 (d、-CH₃、3H)、2.78 (s、=N-CH₃、3H)、3.74 (br、s、-NH₂、4H)、3.79 (m、-CH-、1H)、6.41 - 6.87 (m、arm、H、8H)

【0108】

[実施例6]

<化合物(II-9)の合成>



4-ニトロシンナミック酸 (25 g : 130 mmol) をトルエン (100 ml) に溶解させた。塩化チオニル (45 ml) とDMF数滴とを加え、6時間加熱還流した。放冷後、溶剤および未反応の塩化チオニルを減圧溜去し、4-ニトロシンナミック酸クロライドを得た。(収量25 g、収率93%)

【0109】

3つ口フラスコに得られた4-ニトロシンナミック酸クロライド (25 g : 120 mmol) を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF (200 ml) に溶解させた。そこにN-メチル-4-ニトロアニリン (17 g : 110 mmol) をDMF (200 ml) とピリジン (50 ml) との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80℃で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水 (200 ml) に投入し、ジクロロメタン (300 ml) で抽出した。有機層を水 (300 ml) で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (30 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶してN-メチル-3, N-ビス(4-ニトロフェニル)アクリルアミドを得た。(収量22 g、収率60%)

【0110】

フラスコに得られたN-メチル-3, N-ビス(4-ニトロフェニル)アクリルアミド (22 g : 70 mmol) および鉄粉 (12 g : 210 mmol) をエタノール (200 ml) に溶解させた。窒素雰囲気下加熱還流させ、そこに塩酸 (15 ml) とエタノール (50 ml) との混合溶液を滴下し、更に6時間加熱還流させた。ろ過によって鉄粉を取り除いた後、ろ液に15%水酸化ナトリウム水溶液を加え、反応混合溶液を中性とした。放冷後、ジクロロメタン (300 ml) で抽出し、有機層を水 (300 ml) で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (30 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : メタノール = 10 : 1) で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶してN-メチル-3, N-ビス(4-アミノフェニル)アクリルアミドを得た。

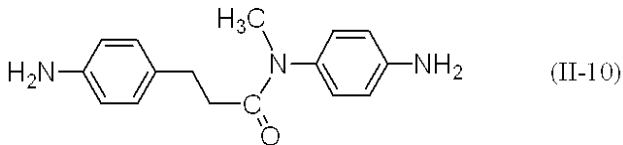
(収量 17 g、収率 91%)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm) : 2.69 (s、 $=\text{N-CH}_3$ 、3H)、3.79 (m、 $-\text{CH}$
 $-\text{}$ 、1H)、3.88 (br、s、 $-\text{NH}_2$ 、4H)、6.44 - 7.39 (m、arm
 H、8H)、6.84 (s、 $-\text{CH}=\text{}$ 、1H)、7.55 (s、 $-\text{CH}=\text{}$ 、1H)

【0111】

[実施例 7]

<化合物 (II-10) の合成>



10

3つ口フラスコに4-ニトロけい皮酸(27g:130mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付けて、DMF(100ml)に溶解させた。そこにN-メチル-4-ニトロアニリン(20g:130mmol)をDMF(200ml)とピリジン(15ml)との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応溶液をろ過して、得られた結晶を純水(150L)で洗浄した。得られた粗結晶をDMFから再結晶してN-メチル-4,4'-ジニトロけい皮酸アニリドを得た。(収量21g、収率61%)

【0112】

20

得られたN-メチル-4,4'-ジニトロけい皮酸アニリド(21g:79mmol)をDMF(400ml)に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末(2.1g)を加えて、水素圧800kPa下、40で12時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:メタノール=10:1)で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶してN-メチル-3,N-ビス(4-アミノフェニル)プロピオンアミドを得た。

(収量19g、収率87%)

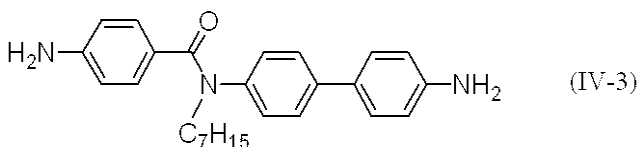
$^1\text{H-NMR}$ (ppm) : 2.31 (t、 $-\text{CH}_2-$ 、3H)、2.78 (t、 $-\text{CH}_2-$ 、3H)、3.19 (s、 $-\text{CH}_3$ 、3H)、3.56 (br、s、 $-\text{NH}_2$ 、2H)、3.74 (br、s、 $-\text{NH}_2$ 、2H)、6.56 - 6.64 (m、arm、H、4H)、6.79 - 6.87 (m、arm、H、4H)

30

【0113】

[実施例 8]

<化合物 (IV-3) の合成>



フラスコに4-アミノ-4'-ニトロビフェニル(25g:115mmol)を入れ、NMP(50ml)に溶解させた。そこにn-ヘプチルアミン(27g:230mmol)を滴下し、窒素雰囲気下150で8時間攪拌した。放冷後、反応液を水に投入し、トルエン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶をヘプタンから再結晶して4-(N-n-ヘプチルアミノ)-4'-ニトロビフェニルを得た。

40

(収量32g、収率87%)

【0114】

3つ口フラスコに4-ニトロベンゾイルクロライド(10g:110mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF(200ml)に溶解させた。そこ

50

に得られた 4 - (N - n - ヘプチルアミノ) - 4 ' - ニトロピフェニル (32 g : 100 mmol) を DMF (200 ml) とピリジン (40 ml) との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80 で 8 時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水 (200 ml) に投入し、ジクロロメタン (300 ml) で抽出した。有機層を水 (300 ml) で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (30 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して N - n - ヘプチル - 4 - ニトロフェニル - N - (4 - (4 - ニトロピフェニレン)) ベンズアミドを得た。(収量 26 g、収率 55%)

【0115】

得られた N - n - ヘプチル - 4 - ニトロフェニル - N - (4 - (4 - ニトロピフェニレン)) ベンズアミド (26 g : 70 mmol) を DMF (300 ml) に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末 (2.6 g) を加えて、水素圧 800 kPa 下、40 で 12 時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : メタノール = 10 : 1) で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して N - n - ヘプチル - 4 - アミノフェニル - N - (4 - (4 - アミノピフェニレン)) ベンズアミドを得た。(収量 26 g、収率 90%)

10

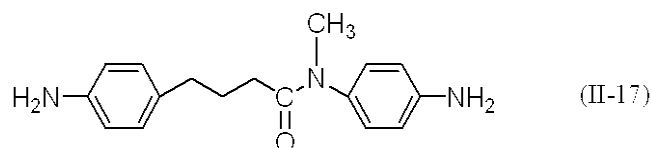
¹H - NMR (ppm) : 0.96 (t、-CH₃、3H)、1.29 - 1.57 (m、-CH₂-、10H)、3.20 (d、=N-CH₂-、2H)、3.81 (br、s、-NH₂、4H)、6.52 - 7.70 (m、arm、H、12H)

【0116】

20

[実施例 9]

< 化合物 (II - 17) の合成 >



4 - (4 - ニトロフェニル) ブチル酸 (25 g : 120 mmol) をトルエン (100 ml) に溶解させた。塩化チオニル (45 ml) と DMF 数滴とを加え、6 時間加熱還流した。放冷後、溶剤および未反応の塩化チオニルを減圧溜去し、4 - (4 - ニトロフェニル) ブチル酸クロライドを得た。(収量 27 g、収率 93%)

30

【0117】

3 つ口フラスコに得られた 4 - (4 - ニトロフェニル) ブチル酸クロライド (27 g : 120 mmol) を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF (200 ml) に溶解させた。そこに N - メチル - 4 - ニトロアニリン (17 g : 110 mmol) を DMF (200 ml) とピリジン (40 ml) との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80 で 8 時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水 (200 ml) に投入し、ジクロロメタン (300 ml) で抽出した。有機層を水 (300 ml) で 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム (30 g) を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して N - メチル - 4 , N - ビス (4 - ニトロフェニル) ブチルアミドを得た。(収量 23 g、収率 61%)

40

【0118】

得られた N - メチル - 4 , N - ビス (4 - ニトロフェニル) ブチルアミド (23 g : 65 mmol) を DMF (300 ml) に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末 (2.3 g) を加えて、水素圧 800 kPa 下、40 で 12 時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン : メタノール = 10 : 1) で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して N - メチル - 4 , N - ビス (4 - アミノフェニル) ブチルアミドを得た。(収量 17 g、収率 94%)

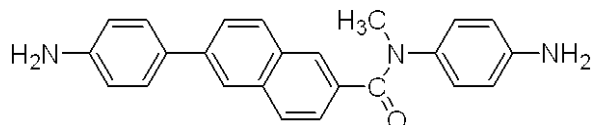
50

¹H-NMR (ppm) : 2.01 - 2.55 (m, -CH₂-, 6H)、2.73 (s, =N-CH₃, 3H)、3.98 (br, s, -NH₂, 4H)、6.41 - 6.87 (m, ar m, H, 8H)

【0119】

[実施例10]

<化合物(II-39)の合成>



フラスコに6-ブロモ-2-ナフタレン酸(25g:100mmol)、4-ブロモフェニルボロン酸(24g:120mmol)、炭酸ナトリウム(22g:200mmol)およびパラジウムカーボン粉末(2.5g)を入れ、トルエン:ソルミックス:水=1:1:1混合溶剤300ml)に溶解させた。窒素雰囲気下、加熱還流して8時間攪拌した。放冷後、反応液を(水300ml)に投入し、トルエン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(トルエン:酢酸エチル=1:1)で分離精製し、得られた粗結晶をトルエンから再結晶して6-(4-ブロモフェニル)-2-ナフタレン酸を得た。(収量25g、収率77%)

10

20

【0120】

得られた6-(4-ブロモフェニル)-2-ナフタレン酸(25g:80mmol)をトルエン(100ml)に溶解させた。これに塩化チオニル(45ml)とDMF数滴を加え、6時間加熱還流した。放冷後、溶剤および未反応の塩化チオニルを減圧溜去し、6-(4-ブロモフェニル)-2-ナフタレン酸クロライドを得た。(収量24g、収率89%)

【0121】

3つ口フラスコに得られた、6-(4-ブロモフェニル)-2-ナフタレン酸クロライド(24g:70mmol)を入れ、温度計、冷却管および滴下漏斗を取り付け、DMF(200ml)に溶解させた。そこにN-メチル-4-ニトロアニリン(9g:60mmol)をDMF(100ml)とピリジン(20ml)との混合溶剤に溶かした溶液をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80℃で8時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を水(200ml)に投入し、ジクロロメタン(300ml)で抽出した。有機層を水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。得られた粗結晶を酢酸エチルから再結晶して6-(4-ブロモフェニル)-ナフタレン酸メチル-(4-ニトロフェニル)アミドを得た。(収量21g、収率64%)

30

【0122】

フラスコに得られた6-(4-ブロモフェニル)-ナフタレン酸メチル-(4-ニトロフェニル)アミド(21g:45mmol)、ジベンジルアミン(26g:135mmol)、t-ブトキシナトリウム(17g:180mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0.8g:0.9mmol)および2-(ジ-t-ブチルホスフィノ)ピフェニル(0.5g:1.8mmol)を入れ、トルエンに溶解させた。窒素雰囲気下80℃で12時間攪拌した。放冷後、反応液を水(200ml)に投入し、トルエン(300ml)で抽出した。有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液(300ml)で2回、次いで水(300ml)で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム(30g)を有機層に加え乾燥させた。ろ過によって無水硫酸マグネシウムを取り除いた後、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(トルエン)で分離精製し、得られた粗結晶をトルエンから再結晶して6-(4-ジベンジルアミノフェニル)-ナフタレン酸メチル-(4-ニ

40

50

トロフェニル)アミドを得た。(収量22g、収率84%)

【0123】

得られた6-(4-ジベンジルアミノフェニル)-ナフタレン酸メチル-(4-ニトロフェニル)アミド(22g:40mmol)をDMF(300ml)に溶かし、これにパラジウムカーボン粉末(2.2g)を加えて、水素圧800kPa下、40℃で12時間攪拌した。パラジウムカーボン粉末を除去し、溶剤を減圧溜去した。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン:メタノール=10:1)で分離精製し、得られた粗結晶をエタノールから再結晶して6-(4-アミノフェニル)-ナフタレン酸メチル-(4-アミノフェニル)アミドを得た。(収量15g、収率92%)

¹H-NMR(ppm):2.81(s,=N-CH₃,3H)、3.75(br,s,-NH₂,4H)、6.52-8.56(m,arom,H,14H)

10

【0124】

[実施例11]

<ポリアミック酸の調製>

フラスコに実施例1で合成した化合物(I-1)(3.2g:13mmol)を入れ、NMP(50g)に溶解させた。この溶液にピロメリット酸二無水物(PMDA、1.5g:6.5mmol)およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA、1.3g:6.5mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で12時間攪拌した。この反応液にブチルセロソルブ(BC、44g)を加え、更に窒素雰囲気下室温で2時間攪拌することによりポリアミック酸6重量%の溶液を得た。この溶液を液晶配向剤Aとする。

20

【0125】

[実施例12]

<ポリアミドの調製>

フラスコに実施例1で合成した化合物(I-1)(6.0g:25mmol)、テレフタル酸4.1g:25mmol)、ピリジン(1ml)および塩化リチウム(6.0g:140mmol)を入れ、NMP(200ml)に溶解させた。この溶液に亜リン酸トリフェニル(19g:60mmol)を滴下し、窒素雰囲気下100℃で4時間攪拌した。放冷後、この反応混合溶液をメタノール中に投入してポリマーを再沈殿させ、これをろ過によって分別して粗生成物を得た。この粗生成物を水(500ml)で2回、メタノールで1回それぞれ30分間煮沸洗浄した。8時間真空乾燥させポリアミド10gを得た。このポリアミドの重量平均分子量は約85,000であった。

30

【0126】

[実施例13]

<ポリメチルアミドの調製>

フラスコに実施例11で得られたポリアミド(10g)を入れ、NMP(150ml)に溶解させた。この溶液にナトリウムメトキシド(2.6g:50mmol)を加え、室温で3時間攪拌した。この溶液にヨウ化メチル(8.4g:60mmol)を加え、更に室温で2時間攪拌した。この反応混合液を水中に投入してポリマーを再沈殿させ、これをろ過によって分別した後、水(1リットル)で2回それぞれ30分間煮沸洗浄した。更に水-イソプロピルアルコール混合溶剤(重量比1:1、500ml)で1回洗浄した。120℃で9時間真空乾燥させ、ポリメチルアミド8.0gを得た。このポリメチルアミドをポリアミドAとする。このポリメチルアミドの重量平均分子量は約55,000であった。そして、NMR測定結果から、アミド水素のメチル基への置換率が100%であることが確認された。

40

【0127】

[実施例14~24および比較例1~2]

ジアミンを表1に記載した化合物に替え、その使用量を13mmolとした以外は実施例10に記載の方法に準じて配向剤を調製した。なお、各配向剤中のポリマー濃度が6重量%になるように、BCの添加量を調整した。

<表1>

50

	配向剤名称	ジアミン	Pw
実施例11	配向剤A	I-1	75,000
実施例14	配向剤B	I-3	68,000
実施例15	配向剤C	I-7	70,000
実施例16	配向剤D	I-16	64,000
実施例17	配向剤E	I-21	45,000
実施例18	配向剤F	II-7	80,000
実施例19	配向剤G	II-9	52,000
実施例20	配向剤H	II-10	56,000
実施例21	配向剤I	IV-3	64,000
実施例22	配向剤J	II-17	48,000
実施例23	配向剤K	II-24	70,000
実施例24	配向剤L	I-1(20)+DDM(80)	63,000
比較例1	配向剤M	DBA	66,000
比較例2	配向剤N	DDM	92,000

10

20

(注1) DBAは4,4'-ジアミノベンズアニリドを意味する。

(注2) DDMは4,4'-ジアミノジフェニルメタンを意味する。

(注3) 実施例22におけるジアミン欄の括弧内の数字は、ジアミン全量を基準とするモル%を示す。即ち、この実施例におけるイミド結合に対するN-置換アミド結合のモル比は0.1である。

【0128】

[実施例25]

フラスコに配向剤A(20g)を入れ、そこにNMP(10g)およびBC(10g)を加えて窒素雰囲気下室温で2時間攪拌し、ポリマー濃度が約3重量%の溶液を得た。片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にこの溶液を滴下し、スピナー法により塗布した(2500rpm、15秒)。塗布後80℃で5分間溶剤を蒸発させた後、オーブン中で250℃30分間加熱処理を行い、膜厚60nmの薄膜を形成させた。

30

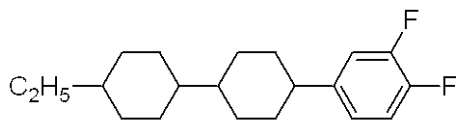
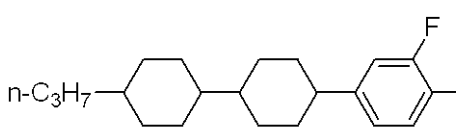
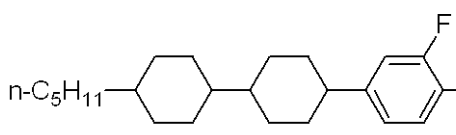
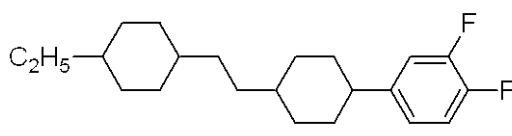
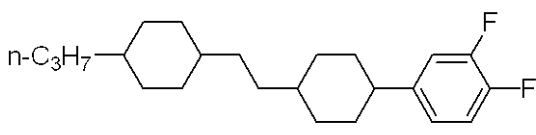
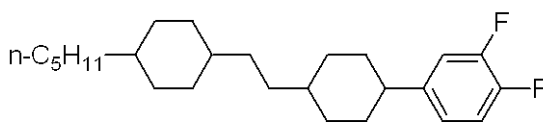
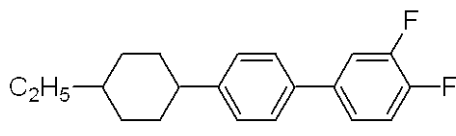
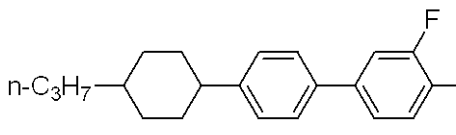
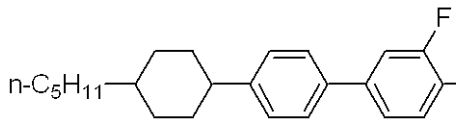
【0129】

この膜面をラビング処理することにより液晶配向膜とし、ラビング方向が逆平行になるようにこの液晶配向膜を2枚貼り合わせ、セル厚20μmの液晶セルを組み立てた。このセルに液晶組成物Aを注入し、110℃で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却し、液晶表示素子を得た。この液晶表示素子の残留電荷は25℃で0.082Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ98.2%および93.5%であった。プレチルト角は1.1度であった。そして、この液晶表示素子を110℃で20時間加熱した後のプレチルト角は1.1度であった。

40

【0130】

<液晶組成物A>

	17 wt%	
	17 wt%	
	16 wt%	10
	10 wt%	
	5 wt%	20
	10 wt%	
	6wt%	30
	6wt%	
	13wt%	40

【 0 1 3 1 】

[実施例 2 6]

配向剤 A に替えて配向剤 B を用いた以外は実施例 2 5 に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は 2 5 で 0 . 0 7 9 V であり、3 0 H z および 0 . 3 H z での電圧保持率はそれぞれ 9 8 . 5 % および 9 3 . 9 % であった。プレチルト角は 1 . 1 度であった。そして、1 1 0 で 2 0 時間加熱後のプレチルト角は 1 . 1 度であった。

【 0 1 3 2 】

[実施例 2 7]

配向剤 A に替えて配向剤 C を用いた以外は実施例 2 5 に記載の方法に準じて液晶表示素

子を作成した。この素子の残留電荷は25で0.083Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ99.0%および94.2%であった。プレチルト角は1.3度であった。そして、110で20時間加熱後のプレチルト角は1.3度であった。

【0133】

[実施例28]

配向剤Aに替えて配向剤Gを用いた以外は実施例25に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は25で0.093Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ99.2%および94.5%であった。プレチルト角は1.2度であった。そして、110で20時間加熱後のプレチルト角は1.2度であった。

10

【0134】

[実施例29]

配向剤Aに替えて配向剤Hを用いた以外は実施例25に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は25で0.089Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ99.5%および95.1%であった。プレチルト角は1.1度であった。そして、110で20時間加熱後のプレチルト角は1.1度であった。

【0135】

[実施例30]

配向剤Aに替えて配向剤Jを用いた以外は実施例25に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は25で0.087Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ98.9%および94.1%であった。プレチルト角は1.3度であった。そして、110で20時間加熱後のプレチルト角は1.3度であった。

20

【0136】

[実施例31]

配向剤Aに替えて配向剤Kを用いた以外は実施例25に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は25で0.084Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ99.2%および95.0%であった。プレチルト角は4.1度であった。そして、110で20時間加熱後のプレチルト角は4.0度であった。

30

【0137】

[実施例32]

フラスコに配向剤D(4g)および配向剤N(16g)を入れ、そこにNMP(10g)およびBC(10g)を加えて窒素雰囲気下室温で2時間攪拌し、ポリマー濃度が約3重量%の溶液を得た。片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にこの溶液を滴下し、スピンナー法により塗布した(2500rpm、15秒)。塗布後80で5分間溶剤を蒸発させた後、オープン中で25030分間加熱処理を行い、膜厚60nmの薄膜を形成させた。

40

【0138】

この膜面をラビング処理することにより液晶配向膜とし、ラビング方向が逆平行になるようにこの液晶配向膜を2枚貼り合わせ、セル厚20 μ mの液晶セルを組み立てた。このセルに液晶組成物Aを注入し、110で30間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却し、液晶表示素子を得た。この液晶表示素子の残留電荷は25で0.079Vであり、30Hzおよび0.3Hzでの電圧保持率はそれぞれ99.1%および95.7%であった。プレチルト角は6.5度であった。そして、110で20時間加熱後のプレチルト角は6.4度であった。

【0139】

[実施例33]

50

配向剤 D に替えて配向剤 F を用いた以外は実施例 3 2 に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は 2 5 で 0 . 0 8 3 V であり、3 0 H z および 0 . 3 H z での電圧保持率はそれぞれ 9 8 . 8 % および 9 4 . 9 % であった。プレチルト角は 3 . 8 度であった。そして、1 1 0 で 2 0 時間加熱後のプレチルト角は 3 . 8 度であった。

【 0 1 4 0 】

[実施例 3 4]

配向剤 D に替えて配向剤 I を用いた以外は実施例 3 2 に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は 2 5 で 0 . 0 7 9 V であり、3 0 H z および 0 . 3 H z での電圧保持率はそれぞれ 9 8 . 9 % および 9 5 . 0 % であった。プレチルト角は 1 0 . 2 度であった。そして、1 1 0 で 2 0 時間加熱後のプレチルト角は 1 0 . 3 度であった。

10

【 0 1 4 1 】

[実施例 3 5]

配向剤 D に替えて配向剤 E を、液晶組成物 A に替えて液晶組成物 B を用いた以外は実施例 3 2 に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は 2 5 で 0 . 0 9 8 V であり、3 0 H z および 0 . 3 H z での電圧保持率はそれぞれ 9 6 . 9 % および 9 3 . 4 % であった。プレチルト角は 9 0 度であった。そして、1 1 0 で 2 0 時間加熱後のプレチルト角は 9 0 度であった。

【 0 1 4 2 】

20

< 液晶組成物 B >

	12 w%	
	11 w%	
	15 w%	10
	15 w%	
	5 w%	
	6 w%	20
	6 w%	
	5 w%	30
	5 w%	
	6 w%	
	6 w%	
	4 w%	40
	4 w%	

【 0 1 4 3 】

[比較例 3]

配向剤 A に替えて配向剤 M を用いた以外は実施例 25 に記載の方法に準じて液晶表示素子を作成した。この素子の残留電荷は 25 で 0.083 V であり、30 Hz および 0.3 Hz での電圧保持率はそれぞれ 97.6% および 93.3% であった。プレチルト角は

1.2度であった。そして、110 で20時間加熱後のプレチルト角は1.6度であった。即ち、高温下に長時間置くことにより、プレチルト角に変動が認められた。

【0144】

[実施例36]

<ポリマーの相溶性(1)>

フラスコに配向剤A(10g)および配向剤N(90g)を入れ、室温で1時間攪拌した。得られた溶液を透明ガラス容器に移し、-5 の冷蔵庫内で1週間静置した結果、その溶液に濁りは認められなかった。

【0145】

[実施例37]

<ポリマーの相溶性(2)>

フラスコに配向剤A(50g)および配向剤N(50g)を入れ、室温で1時間攪拌した。得られた溶液を透明ガラス容器に移し、-5 の冷蔵庫内で1週間静置した結果、その溶液に濁りは認められなかった。

【0146】

[比較例4]

<ポリマーの相溶性>

フラスコに配向剤M(10g)および配向剤N(90g)を入れ、室温で1時間攪拌した。得られた溶液を透明ガラス容器に移し、-5 の冷蔵庫内で1週間静置した結果、その溶液に濁りが認められた。

【0147】

[実施例38]

フラスコに配向剤G(20g)を入れ、そこにNMP(10g)およびBC(10g)を加えて窒素雰囲気下室温で2時間攪拌し、ポリマー濃度が約3重量%の溶液を得た。片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にこの溶液を滴下し、スピナー法により塗布した(2500rpm、15秒)。塗布後80 で5分間溶剤を蒸発させた後、オーブン中で250 30分間加熱処理を行い、膜厚60nmの薄膜を形成させた。そしてこの膜面に、超高圧水銀ランプを用いて365nm付近の波長の直線偏光紫外線を100mJ/cm²照射した。

【0148】

この基板を、紫外線の偏光方向が平行になるように貼り合わせ、セル厚20μmの液晶セルを組み立てた。このセルにチソ(株)製液晶JC-5006を注入し、110 で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却して液晶表示素子を得た。目視でこの液晶表示素子の液晶の配向を確認したところ良好であった。

【0149】

[実施例39]

フラスコに配向剤G(20g)を入れ、そこにNMP(10g)およびBC(10g)を加え、窒素雰囲気下室温で2時間攪拌し、ポリマー濃度が約3重量%の溶液を得た。片面にITO電極を設けた透明ガラス基板上にこの溶液を滴下し、スピナー法により塗布し(2500rpm、15秒)、塗布後80 で5分間溶剤を蒸発させた。そしてこの塗布面に、超高圧水銀ランプを用いて365nm付近の波長の直線偏光紫外線を100mJ/cm²照射した。照射後、オーブン中で250 30分間加熱処理を行い、膜厚60nmの薄膜を形成させた。

【0150】

この基板を、紫外線の偏光方向が平行になるように貼り合わせ、セル厚20μmの液晶セルを組み立てた。このセルにチソ(株)製液晶JC-5006を注入し、110 で30分間アイソトロピック処理を行い、室温まで冷却し、液晶表示素子を得た。目視でこの液晶表示素子の液晶の配向を確認したところ良好であった。

【0151】

[実施例40]

10

20

30

40

50

フラスコに配向剤 L (20 g) を入れ、そこに NMP (10 g) および BC (10 g) を加えて窒素雰囲気下室温で 2 時間攪拌し、ポリマー濃度が約 3 重量% の溶液を得た。アルミニウムを蒸着した透明ガラス基板上にこの溶液を滴下し、スピナー法により塗布した (2500 rpm、15 秒)。塗布後 80 で 5 分間溶剤を蒸発させた後、オープン中で 250 30 分間加熱処理を行い、膜厚 60 nm の薄膜を形成させた。得られた薄膜上に蒸着法により直径 5 mm の円状の電極パターンを 6 箇所形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数 100 kHz の周波数で、横河・ヒューレットパッカード (株) 製 HP 16451B 電極および HP 4284A プレシジョン LCR メーターを用いて CV 法により該薄膜の誘電率を測定したところ 4.4 であった。

【 0152】

10

[実施例 4 1]

配向剤 L の代わりに配向剤 N を用いた以外は実施例 4 0 に記載の方法に準じて誘電率を測定したところ 3.5 であった。

【 0153】

[実施例 4 2]

< 液晶中のイオン量の測定 >

液晶セルにおける液晶中のイオン量 (イオン密度) は、配向膜から液晶中への不純物イオンの流出の度合いを知るための指標である。このイオン密度が小さい方が、配向膜から液晶中へ流出する不純物イオンの量が少ないと言えることができる。

そこで、実施例 2 5 で作製した液晶セルの液晶中のイオン量 (イオン密度) を、応用物理、第 6 5 巻、第 1 0 号、1065 (1996) に記載の方法に従い、東陽テクニカ社製、液晶物性測定システム 6254 型を用い、周波数 0.01 Hz の三角波によって、 ± 10 V の電圧範囲で測定した。その結果、この液晶セルの液晶中のイオン密度は $10 \text{ pC} / \text{cm}^2$ であった。

20

【 0154】

[実施例 4 3]

実施例 2 5 で作製したセルを実施例 2 9 で作製したセルに替えた以外は実施例 4 2 に記載の方法に準じて、液晶セルの液晶中のイオン密度を測定したところ $12 \text{ pC} / \text{cm}^2$ であった。

【 0155】

30

[比較例 5]

実施例 2 5 で作製したセルを比較例 3 で作製したセルに替えた以外は実施例 4 2 に記載の方法に準じて、液晶セルの液晶中のイオン密度を測定したところ $170 \text{ pC} / \text{cm}^2$ であった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB02 DB03 DC01 DC05 DC07 DC08 DC14 DC15
DD01 DD02 DD03 DD04 DD08 EB37 EC06 EC07 EC08 EC09
EC14 EC23 EC24 EC37 EC38 EC45 EC46 EC56 EC66 EC70
FA01 FB03 FC03 GA13 JA20 JB01 JB41 JC01
4J043 PA02 PA04 PA19 PC116 PC146 PC16 QB31 QB32 RA35 RA39
SA06 SA32 SA42 SA47 SA49 SA54 SA61 SA64 SA72 SB01
SB03 TA14 TA22 TA66 TA71 TB01 TB03 UA022 UA042 UA082
UA122 UA132 UA141 UA151 UA171 UA231 UA232 UA261 UA262 UA311
UA331 UB011 UB021 UB051 UB061 UB062 UB081 UB121 UB122 UB152
UB211 UB282 UB292 UB401 UB402 VA022 VA041 VA042 VA062 XA16
YA06 YB01 YB18 ZA09 ZA41 ZA51 ZB23

专利名称(译)	二胺，聚合物，液晶取向膜和液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2005255981A	公开(公告)日	2005-09-22
申请号	JP2005015202	申请日	2005-01-24
[标]申请(专利权)人(译)	智索股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Chisso公司 チッソ石油化学株式会社		
[标]发明人	藤馬大亮		
发明人	藤馬 大亮		
IPC分类号	G02F1/1337 C07C237/40 C08G69/26 C08G73/10		
CPC分类号	B29C39/003 D06P1/0012 G09F13/20		
FI分类号	C08G73/10 C07C237/40.CSP C08G69/26 G02F1/1337.525		
F-TERM分类号	2H090/HB08Y 2H090/HB17Y 2H090/HC06 2H090/HC07 2H090/HC15 2H090/HD14 2H090/MB12 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB46 4H006/BJ50 4H006/BU46 4H006/BV74 4J001/DA01 4J001/DB01 4J001/DB02 4J001/DB03 4J001/DC01 4J001/DC05 4J001/DC07 4J001/DC08 4J001/DC14 4J001/DC15 4J001/DD01 4J001/DD02 4J001/DD03 4J001/DD04 4J001/EB37 4J001/EC06 4J001/EC07 4J001/EC08 4J001/EC09 4J001/EC14 4J001/EC23 4J001/EC24 4J001/EC37 4J001/EC38 4J001/EC45 4J001/EC46 4J001/EC56 4J001/EC66 4J001/EC70 4J001/FA01 4J001/FB03 4J001/FC03 4J001/GA13 4J001/JA20 4J001/JB01 4J001/JB41 4J001/JC01 4J043/PA02 4J043/PA04 4J043/PA19 4J043/PC116 4J043/PC146 4J043/PC16 4J043/QB31 4J043/QB32 4J043/RA35 4J043/RA39 4J043/SA06 4J043/SA32 4J043/SA42 4J043/SA47 4J043/SA49 4J043/SA54 4J043/SA61 4J043/SA64 4J043/SA72 4J043/SB01 4J043/SB03 4J043/TA14 4J043/TA22 4J043/TA66 4J043/TA71 4J043/TB01 4J043/TB03 4J043/UA022 4J043/UA042 4J043/UA082 4J043/UA122 4J043/UA132 4J043/UA141 4J043/UA151 4J043/UA171 4J043/UA231 4J043/UA232 4J043/UA261 4J043/UA262 4J043/UA311 4J043/UA331 4J043/UB011 4J043/UB021 4J043/UB051 4J043/UB061 4J043/UB062 4J043/UB081 4J043/UB121 4J043/UB122 4J043/UB152 4J043/UB211 4J043/UB282 4J043/UB292 4J043/UB401 4J043/UB402 4J043/VA022 4J043/VA041 4J043/VA042 4J043/VA062 4J043/XA16 4J043/YA06 4J043/YB01 4J043/YB18 4J043/ZA09 4J043/ZA41 4J043/ZA51 4J043/ZB23 2H290/AA04 2H290/AA34 2H290/BA14 2H290/BD01 2H290/BF13 2H290/BF24 2H290/BF64 2H290/DA03		
优先权	2004035773 2004-02-12 JP		
其他公开文献	JP2005255981A5 JP4821118B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

种类代码：A1一种用于通过将酰胺键引入构成取向膜的聚酰亚胺主链中来改善电特性的取向膜，以增加介电常数然而，这种具有N-未取代酰胺基的聚酰亚胺存在溶剂溶解度低的问题。 解决方案：通过使用由式(1)表示的二胺作为聚酰亚胺制备的原料来解决上述问题。 R1是任意的-CH2-是亚苯基，亚环己基，二价稠环基，二价杂环基，-O-，-OCO X1和X2各自为单键或任意基团，每个基团可以被-取代-CH2-是亚苯基，亚环己基，二价稠环基，二价杂环基，-O-，-S-，-OCO-，-COO或-CH=1-20个碳原子的亚烷基，可以被-CH-代替。 【选择图】无

