

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6733552号
(P6733552)

(45) 発行日 令和2年8月5日(2020.8.5)

(24) 登録日 令和2年7月13日(2020.7.13)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 201/12 (2006.01) C O 7 C 201/12
C O 7 C 205/42 (2006.01) C O 7 C 205/42

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2016-569484 (P2016-569484)	(73) 特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成28年1月13日(2016.1.13)	(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/050851	(74) 代理人	100082887 弁理士 小川 利春
(87) 国際公開番号	W02016/114310	(72) 発明者	長尾 将人 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内
(87) 国際公開日	平成28年7月21日(2016.7.21)		
審査請求日	平成30年12月17日(2018.12.17)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-4366 (P2015-4366)		
(32) 優先日	平成27年1月13日(2015.1.13)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

審査官 西澤 龍彦

最終頁に続く

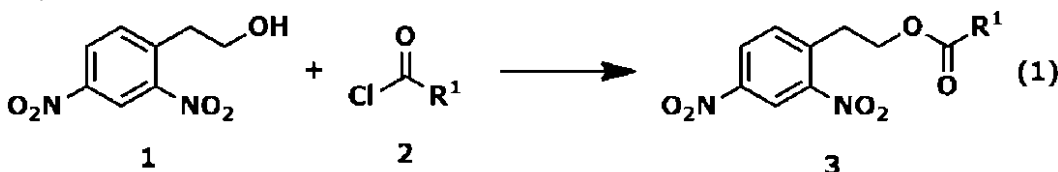
(54) 【発明の名称】 ジアミン前駆体化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の反応式(1)に従って、式1で表わされるジニトロ化合物と式2で表される化合物とを、芳香族炭化水素を反応溶媒として用い、かつ発生する塩化水素を反応系外へガスとして排出しながら塩基の非存在下で反応させて、式3で表わされるジアミン前駆体化合物を製造する方法。

【化 1】



10

(式中、R¹は1価の有機基である。)

【請求項 2】

トルエンを反応溶媒として用いる請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

反応溶媒の使用量が、式1で表されるジニトロ化合物に対し1~50質量倍である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

温度50~120にて反応せしめる請求項1乃至3のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 5】

絶対圧で 100 ~ 700 mmHg の減圧下で反応せしめる請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

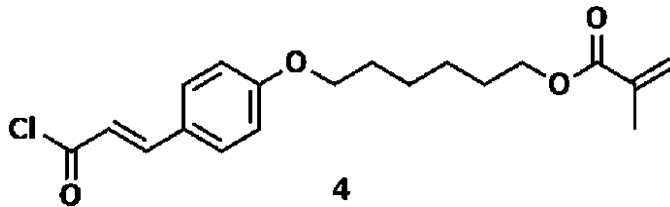
式 1 で表されるジニトロ化合物に対する式 2 で表される化合物の使用量が、0.5 ~ 3.0 モル倍である請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

式 2 で表される化合物が、式 4 で表される化合物である請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の方法。

【化 2】

10



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶配向剤などに使用されるポリイミドの製造原料である、特定のジアミン化合物の前駆体であるジニトロ化合物を、高純度、かつ効率的に製造する新規な方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ジアミン化合物は、ポリアミド、ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミック酸エステル、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどの高分子化合物の原料であるモノマーの 1 種として広く使用されている。これらの高分子化合物は、優れた力学的強度や耐熱性を持つものが多く、自動車部品や家電製品など、多様な用途に使われている。

【0003】

また、ポリイミド、及びポリイミドの前駆体であるポリアミック酸やポリアミック酸エステルは、液晶表示素子の構成部材の一つである液晶配向膜として一般的に使用されている。

30

【0004】

液晶配向膜は、電極基板上に形成されたポリマー被膜をレーヨンなどを素材とする布によって圧力をかけて擦る、いわゆるラビング処理を施す方法によって形成されている。

また、基板上に形成したポリマー被膜を、複数方向にラビングし、該ラビング方向に沿って液晶分子を傾けることで複数方向のドメインを発生させ、広視野角化に必要な配向分割化を実現する方法が知られている（特許文献 1）。

【0005】

さらに、特定のジアミン化合物を用いたポリイミドを液晶配向膜に使用することで、プレチルト角を制御する方法が知られている（特許文献 2）

40

液晶配向膜を形成する別の方法として、ポリマー被膜に偏光又は非偏光の紫外線を照射する光配向と呼ばれる方法がある（特許文献 3）。

【0006】

この方法においては、特定のジアミン化合物を用いたポリイミドを液晶配向膜に使用することで、所望のプレチルト角を容易に形成する方法が知られている（特許文献 4）

また、液晶を配向させる他の方法として、その製造工程において、液晶分子に電圧を印加しながら紫外線を照射する工程を含むものがある。この方法では、あらかじめ液晶組成物中に光重合性化合物を添加するのが一般的である。（特許文献 5）。

また、上記の光配向と同様に、液晶配向膜のポリマーに光反応性基を導入する方法も知

50

られている（非特許文献1）。また、光重合性化合物を添加しない方法も知られている。（特許文献6）

【0007】

上記の特許文献2、特許文献4、及び、特許文献6に記載の特定のジアミン化合物の中には、共通して、2-(2,4-ジアミノフェニル)エチルエステル構造を持つジアミン化合物が含まれている。このジアミン化合物は、2-(2,4-ジニトロフェニル)エチルエステル構造を持つ化合物を還元することで合成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】日本特開2005-316363

【特許文献2】国際公開WO2013/137333号パンフレット

【特許文献3】日本特開2003-114437

【特許文献4】日本特表2013/519744号パンフレット

【特許文献5】日本特開2003-307720

【特許文献6】国際公開WO2013/099804号パンフレット

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】SID 10 DIGEST、595頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、2-(2,4-ジニトロフェニル)エチルエステル誘導体を高純度、かつ、効率的に製造する新規な方法を提供することである。

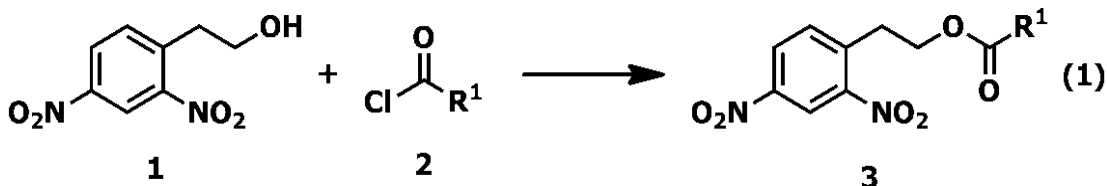
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は以下に示すとおりである。

1. 下記の反応式(1)に従って、式1で表わされるジニトロ化合物と式2で表される化合物とを、発生する塩化水素を反応系外へガスとして排出しながら塩基の非存在下で反応させて、式3で表わされるジアミン前駆体化合物を製造する方法。

【化1】



(式中、R¹は1価の有機基である。)

【0012】

2. さらに、反応溶媒を用いる上記1に記載の製造方法。

3. 芳香族炭化水素を反応溶媒として用いる上記1に記載の製造方法。

4. トルエンを反応溶媒として用いる上記1に記載の方法。

5. 反応溶媒の使用量が、式1で表されるジニトロ化合物に対し1~50質量倍である上記1乃至4のいずれかに記載の方法。

6. 温度50~120にて反応せしめる上記1乃至5のいずれかに記載の方法。

7. 絶対圧で100~700mmHgの減圧下で反応せしめる上記1~6のいずれか一項に記載の方法。

8. 式1で表されるジニトロ化合物に対する式2で表される化合物の使用量が、0.5~3.0モル倍である上記1乃至7のいずれかに記載の方法。

9. 式2で表される化合物が式4で表される化合物である上記1乃至8のいずれかに記載

10

20

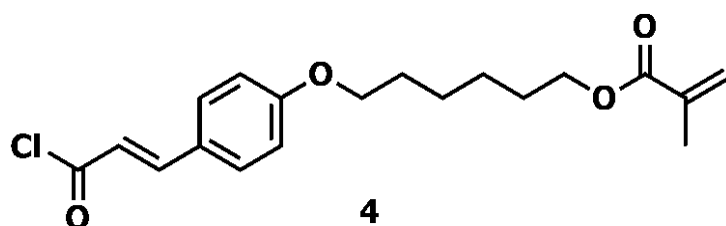
30

40

50

の方法。

【化2】



【発明の効果】

【0013】

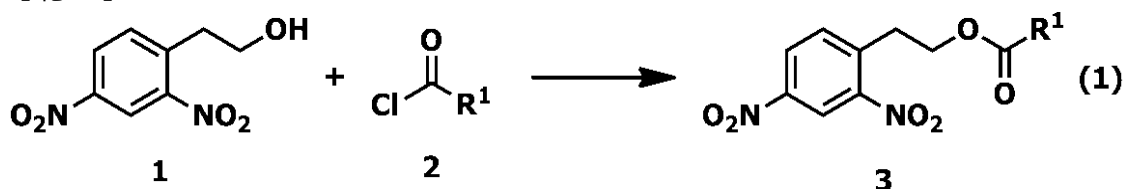
本発明によれば、2-(2,4-ジニトロフェニル)エタノールとカルボン酸クロリドから、高純度、かつ効率的に、液晶配向剤などに使用されるポリアミド酸及び/又はポリイミドの原料であるジアミン化合物の前駆体化合物であるジニトロ化合物が製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の製造方法は、下記の反応式(1)に従う。すなわち、式1で表わされるジニトロ化合物と式2で表される化合物(式中、R¹は1価の有機基である。)を、発生する塩化水素を反応系外へガスとして排出しながら、式3で表わされるジアミン前駆体化合物を製造する方法である。

【化3】



【0015】

すなわち、式1で表されるジニトロフェネチルアルコールと、式2で表されるカルボン酸クロリドとを反応させることで、式3で表されるジニトロ体を得ることができる。

【0016】

式1で表されるジニトロ化合物に対する式2で表される酸塩化物の使用量は、0.5~3.0モル倍が好ましく、0.9~1.5モル倍がより好ましい。

【0017】

式(1)で表される反応においては、反応溶媒を使用することが好ましい。反応溶媒としては、式2で表される酸塩化物とは反応することがなく、原料と均一に混合する有機溶媒であれば、いずれの有機溶媒も使用することが可能である。なかでも、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒が好ましく、トルエンが特に好ましい。

【0018】

反応溶媒の使用量は、式1で表されるジニトロ化合物に対し1~50質量倍が好ましく、3~15質量倍がより好ましい。

【0019】

反応温度は、室温~溶媒の沸点までであるが、副生する塩化水素を効率的に除去するために、また、反応を塩基無しでも円滑に進行させるためには、50~120℃が好ましく、60~120℃が特に好ましい。

【0020】

反応時間は、0.1~50時間が好ましく、特に、0.5~30時間が好ましい。

【0021】

反応後は、以下のように反応液を処理して、目的物を得る。反応後、反応液を減圧で濃縮すると反応粗物を得られる。この反応粗物を、酢酸エチルに好ましくは30~77、より好ましくは40~70℃に加温し溶解してから、室温に冷却する。次いで、この溶液を水洗し、減圧濃縮し、更に減圧乾燥(ゲージ圧力で、好ましくは0.1~200mmHg)

10

20

30

40

50

Hg、温度は、好ましくは10～80、より好ましくは25～50)すると目的化合物が得られる。

【0022】

本反応は、常圧、減圧下、又は加圧下で行うことができ、また回分式でも連続式でもよい。反応は、常圧、又は、減圧下で行うことができるが、発生する塩化水素を効率よく除くためには、絶対圧で、好ましくは100～700mmHg、より好ましくは200～600mmHgの減圧下で行うことが好ましい。

【0023】

本反応に類する反応は、通常は塩基を添加することにより、円滑に進行することが知られている。しかし、本発明においては、塩基を添加しないことにより、2,4-ジニトロ

10

【0024】

原料の一つである式1で表されるジニトロ化合物は、公知化合物であり、2,4-ジニトロフェニル酢酸を、ボランジメチルスルフィド錯体を用いて還元することで得られることが、国際公開WO2012/005266号パンフレットに公開されている。また、2,4-ジニトロフェニル酢酸は、一般的に市販されているものが使用できる(例えば、東京化成工業社製など)。

【0025】

もう一方の原料である式2で表される酸塩化物は、公知のカルボン酸を各種のハロゲン

20

【0026】

ハロゲン化剤の使用量は、カルボン酸に対し、0.5～2.0モル倍が好ましく、特に

【0027】

このようにして得られたジニトロ化合物は、公知の方法で還元反応を行うことにより、ジアミン化合物に誘導される。

得られたジアミン化合物は、TN液晶表示素子、STN液晶表示素子、TFE液晶表示素子、OCB液晶表示素子、更には、横電界型(IPS)液晶表示素子、VA液晶表示素子など、種々の方式による表示素子に好適に用いられるポリイミド(前駆体)の原料として有用である。

30

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、これらの実施例によって本発明の解釈が限定されるものではない。なお、実施例において採用した分析装置及び分析条件は、下記のとおりである。

HPLC分析

装置：LC-20Aシステム(島津製作所社製)

40

カラム：Inertsil ODS-3(4.6mm x 250mm、ジーエルサイエンス社製)

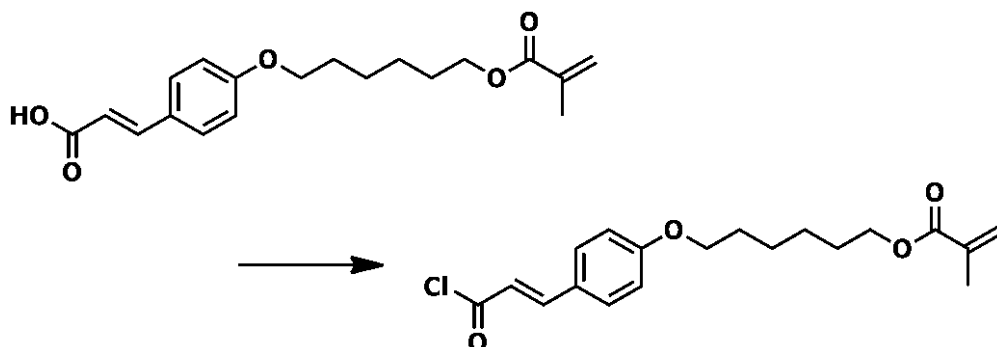
検出器：UV検出(波長254nm)

溶離液：アセトニトリル/0.1wt%酢酸水溶液(70/30、v/v)

【0029】

参考例1：

【化4】

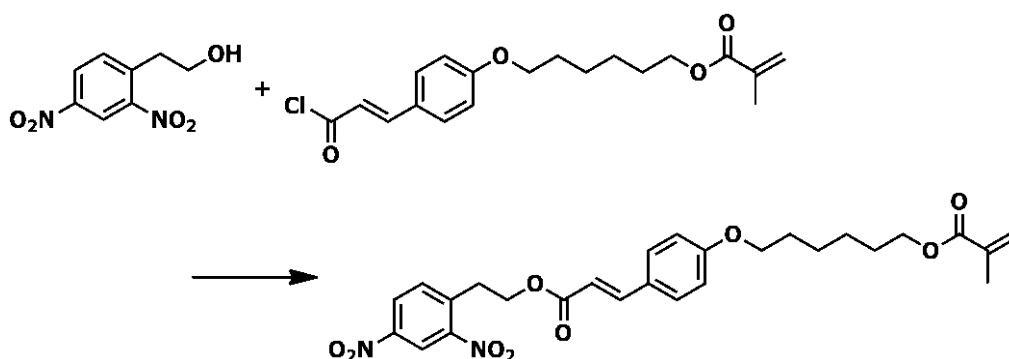


(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸(200g、602mmol)、及び、DMF(2g)をトルエン(1000g)に加え、70 に加熱しながら、塩化チオニル(89.5g、752mmol)を1時間かけて滴下した。その後、70 で1時間攪拌後、溶媒を減圧留去し、(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸クロリドを得た(211g)。

【0030】

実施例1

【化5】



2-(2,4-ジニトロフェニル)エタノール(128g、601mmol)をトルエン(422g)に加え、90 で加熱しながら、(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸クロリド(211g、601mmol)をトルエン(422g)に溶解させた溶液を25分間かけて滴下した。その後、90 で2時間攪拌後、HPLCを測定したところ、(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸(2-(2,4-ジニトロフェニル)エチル)エステルと2,4-ジニトロステレンの面積の比は100:0であった。

その後、反応液を冷却し、水(422g)、及び、酢酸エチル(1477g)を加えて、10分間攪拌し、静置した後、水層を除去した。次いで、有機層に5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液(422g)を加えて、5分間攪拌し、静置した後、水層を除去した。さらに、有機層に水(422g)を加えて、5分間攪拌し、静置した後、水層を除去した。その後、有機層を減圧留去し、残渣に酢酸エチル(352g)を加えて溶解した。次いで、メタノール(1059g)を25 で30分間かけて滴下し、結晶を析出させた。その後、5 に冷却後、析出している結晶をろ過し、乾燥して、(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸(2-(2,4-ジニトロフェニル)エチル)エステルを得た(外観：黄色固体、収量：281g、収率：89%、HPLC相対面積%：99.1%)。

【0031】

比較例1：

2-(2,4-ジニトロフェニル)エタノール(0.32g、1.5mmol)、及び、(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸(0.50g、

10

20

30

40

50

1.5 mmol) をジクロロメタン (4.0 g) に加え、EDC-HCl (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride) (0.72 g、3.8 mmol)、及び、DMAPI (N,N-dimethyl-4-aminopyridine) (0.037 g、0.30 mmol) を加え、室温で攪拌した。20時間後、HPLCを測定した結果、(E)-4-(6-(メタクリロイルオキシ)ヘキシルオキシ)桂皮酸(2-(2,4-ジニトロフェニル)エチル)エステルと2,4-ジニトロスチレンの面積の比は62:37であった。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明の製造方法は、液晶配向剤の原料として有用なジアミン化合物を、安価な原料から、高純度、簡便かつ効率よく製造することができ、大規模な工業的生産が可能なプロセスである。

10

なお、2015年1月13日に出願された日本特許出願2015-004366号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2014-006442(JP,A)
特開昭60-025955(JP,A)
特開2008-133262(JP,A)
特開2007-204438(JP,A)
特開2005-112764(JP,A)
国際公開第2014/208609(WO,A1)
Allen R. Banks et al, A Convenient Synthesis of Methacrylates, J. Org. Chem., 1977
年, 42(24), pp. 3965-3966

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C
CAplus/REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)