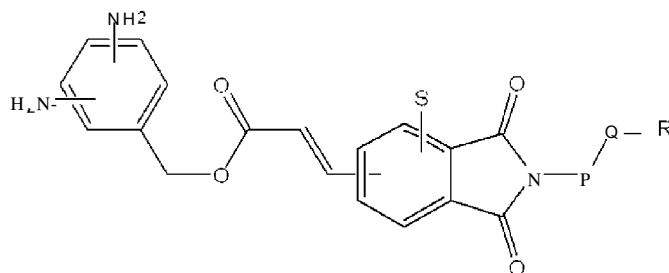




- (51) 国際特許分類 : C08G 73/10 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP201 1/065395
- (22) 国際出願日 : 2011 年 7 月 5 日 (05.07.2011)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ : 特願 2010-153074 2010 年 7 月 5 日 (05.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- () 発明者 ; および
- () 発明者/出願人 (米国についてのみ) : 芦澤 亮一 (ASHIZAWA, Ryoichi) [JP/JP1; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 川野 勇太 (KAWANO, Yuta) [JP/JP1; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 原田 佳和 (HARADA, Yoshikazu) [JP/JP1; 〒2740052 千葉県船
- 橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人 : 泉名 謙治, 外 (ENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

- (54) Title: LIQUID CRYSTAL ALIGNING AGENT, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING SAME
- (54) 発明の名称 : 液晶配向剤及びそれを用いた液晶表示素子



(1)

(57) Abstract: Provided is a liquid crystal aligning agent which can form a liquid crystal alignment film for optical alignment enabling uniform liquid crystal alignment at an angle slightly tilted from the vertical. The liquid crystal aligning agent is characterized in having at least one type of polymer selected from a group comprising: polyamic acids obtained by subjecting a diamine component containing a diamine represented by formula [1] and a tetracarboxylic acid dianhydride component to a polymerisation reaction; and polyimides obtained by the cyclodehydration of said polyamic acids. (In formula [1], S represents a hydrogen atom, -CN, -O(CH₂)_mCH₃, -(CH₂)_mCH₃ (where m is an integer of 0-4), -NR¹R² (where R¹ and R² independently represent a hydrogen atom or a C1-6 alkyl group), a halogen atom, or a carboxyl group. P represents a single bond, a phenyl group, or a cyclohexyl group. Q represents a single bond, or a -O-, -COO- bonding group. R represents a C4-20 alkyl group.)

(57) 要約 : 垂直から僅かに傾いた状態の液晶配向を均一に得ることができる光配向用の液晶配向膜を形成できる液晶配向剤を提供する。下記式 [1] で表されるジアミンを含有するジアミン成分と、テトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させることにより得られるポリアミク酸、及び該ポリアミク酸を脱水閉環して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。 (式 [1] 中、S は、水素原子、-CN、-O(CH₂)_mCH₃、-(CH₂)_mCH₃ (m は 0 ~ 4 の整数)、-NR¹R² (R¹、R² は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)、ハロゲン原子、又はカルボキシル基である。P は、単結合、フェニル基又はシクロヘキシル基である。Q は単結合、又は -O-、-COO- の結合基である。R は炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。)



添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第 21 条 (3))

明 細 書

発明の名称 : 液晶配向剤及びそれを用いた液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、液晶配向剤、この液晶配向剤から得られた液晶配向膜、及びこの液晶配向膜を有する液晶表示素子、並びに、それらに適した新規なジアミンに関する。

背景技術

[0002] 液晶テレビ、液晶モニター、携帯機器の液晶表示などに使用されている液晶表示素子では、生産性に優れ、かつ化学的、熱的耐久性に優れているという理由で、ポリイミド系の液晶配向膜が最も多く用いられている。

[0003] ポリイミド系の液晶配向膜は、基板にポリアミツク酸やポリイミドなどの溶液を塗布し、乾燥及び焼成によってポリイミド膜を得た後、必要に応じて配向処理を施すことで作製される。ポリイミド膜の配向処理の方法としては、ラビング法が最もよく知られているが、最近では偏光紫外線照射による光配向法においてもポリイミド系の液晶配向膜が種々提案されている。(例えば特許文献1〜特許文献5参照)

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1 : 日本特表2001-517719号公報
特許文献2 : 日本特表2003-520578号公報
特許文献3 : 日本特開2008-176304号公報
特許文献4 : 日本特開2009-37104号公報
特許文献5 : 日本特表2009-520702号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、垂直から僅かに傾いた状態の液晶配向を均一に得ることができる光配向用のポリイミド系液晶配向剤、この液晶配向剤から得られた

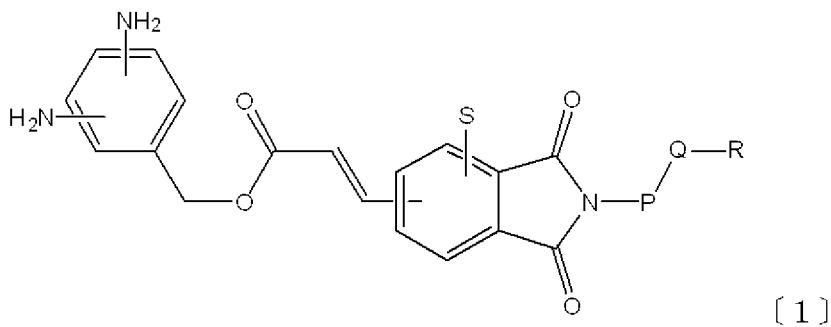
液晶配向膜、及びこの液晶配向膜を有する液晶表示素子、並びに、上記液晶配向剤の原料に使用される新規なジアミンを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下を要旨とするものである。

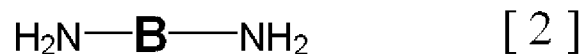
1. 下記式 [1] で表されるジアミンを含有する下記式 [2] で表されるジアミン成分と下記式 [3] で表されるテトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤

[化1]



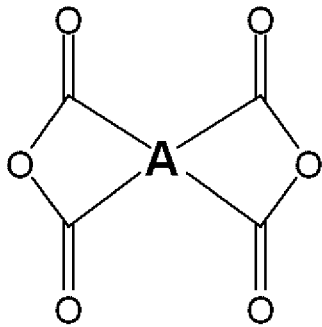
(式 [1] 中、S は、水素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (m は 0 ~ 4 の整数)、 $-\text{NR}^1\text{R}^2-$ (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)、ハロゲン原子、又はカルボキシ基である。P は、単結合、フェニル基又はシクロヘキシル基である。Q は単結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ の結合基である。R は炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。)

[化2]



(式 [2] 中の B は 2 価の有機基である。)

[化3]



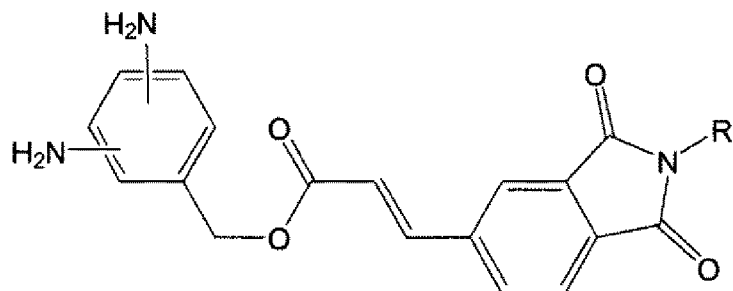
[3]

(式 [3] 中の A は、4 価の有機基である。)

[0007] 2. 前記式 [2] で表されるジアミン成分中には前記式 [1] で表されるジアミンが 30 ~ 100 モル % 含まれている、上記 1 に記載の液晶配向剤。

3. 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [5] で表わされる上記 1 又は 2 に記載の液晶配向剤。

[化4]



[5]

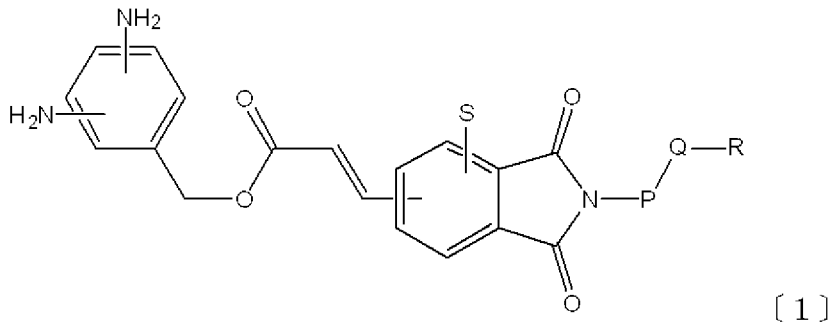
(式 [1] 中、R は炭素数が 6 ~ 20 のアルキル基である。)

4. 上記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶配向剤を塗布し焼成して得られる液晶配向膜。

5. 上記 4 に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

[0008] 6. 下記式 [1] で表されるジアミン。

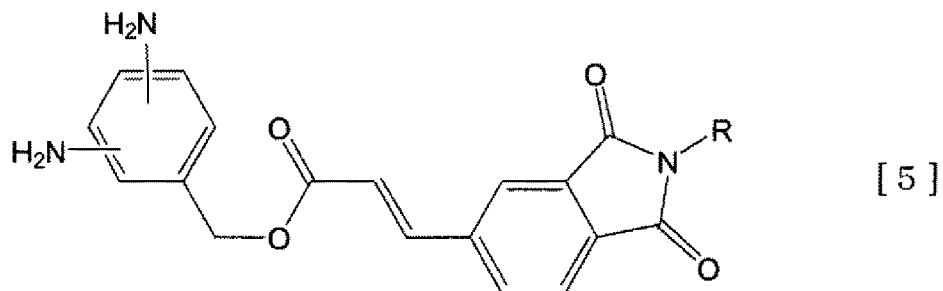
[化5]



(式 [1] 中、S は、水素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (m は 0 ~ 4 の整数)、 $-\text{NR}^1\text{R}^2-$ (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)、ハロゲン原子、又はカルボキシル基である。P は、単結合、フェニル基又はシクロヘキシル基である。Q は単結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ の結合基である。R は炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。)

7. 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [5] で表わされる上記 6 に記載のジアミン。

[化6]



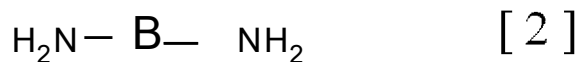
(式 [1] 中、R は炭素数が 6 ~ 20 のアルキル基である。)

8. 前記式 [1] で表されるジアミンが、(E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - ドデシル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート、(E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - デシル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート、又は (E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - オクチル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート、(E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 -

(2 - (4 - プトキシフェニル) - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート、(E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - デシル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 4 - イル) アクリレート、又は (E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - デシル - 6 - メトキシ - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレートである上記 6 に記載のジアミン。

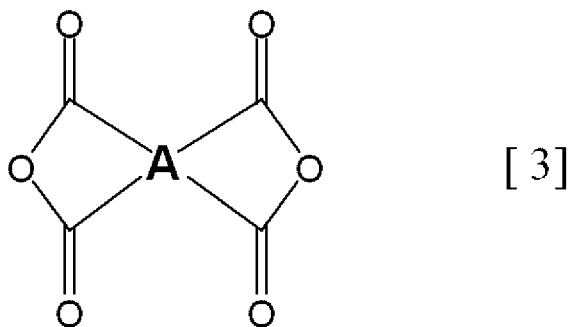
[0009] 9. 上記 6 ~ 8 のいずれかに記載のジアミンを含有する下記式 [2] で表されるジアミン成分と、下記式 [3] で表されるテトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させて得られるポリアミック酸。

[化7]



(式 [2] 中の B は 2 価の有機基である。)

[化8]



(式 [3] 中の A は 4 価の有機基である。)

10. 上記 9 に記載のポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミド。

発明の効果

[0010] 本発明による液晶配向剤から得られる液晶配向膜は、配向処理を行わない場合においては液晶が膜面に対して良好に垂直配向する。更には、この液晶配向膜に光配向処理を行うことで、垂直から僅かに傾いた状態の液晶配向を均一に得ることができる。

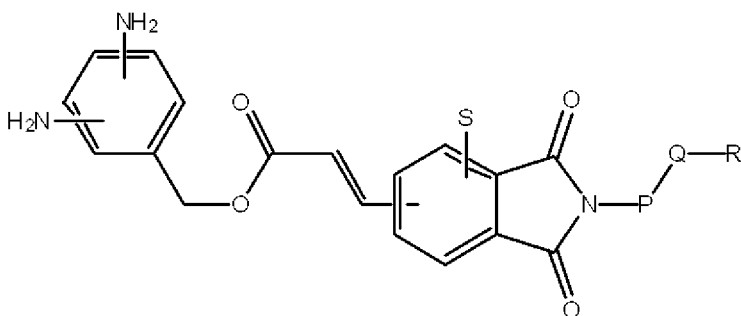
また、本発明によれば、液晶配向剤などに含有される、ポリアミック酸やポリイミドの原料となる新規なジアミンが提供される。

発明を実施するための形態

[001 1] < 本発明のジアミン >

本発明の液晶配向剤の原料には、下記式 [1] で表されるジアミン (以下、本発明のジアミンともいう。) が使用される。

[化 9]



(式 [1] 中、S は、水素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (m は 0 ~ 4 の整数)、 $-\text{NR}_1\text{R}_2$ (R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)、ハロゲン原子、又はカルボキシル基である。P は、単結合、フェニル基又はシクロヘキシル基である。Q は単結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ の結合基である。R は炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。)

[001 2] 本発明の式 [1] で表されるジアミンは、ジアミノベンゼン (フェニルジアミン) の骨格に特定の置換基を有する化合物として表現することができる。このとき、ジアミノベンゼンの骨格における 2 つのアミノ基の位置は、特に限定されない。その具体例を挙げるならば、特定の置換基の位置を 1 位とした場合に、2, 3 - ジアミノベンゼン、2, 4 - ジアミノベンゼン、2, 5 - ジアミノベンゼン、2, 6 - ジアミノベンゼン、3, 4 - ジアミノベンゼン、及び 3, 5 - ジアミノベンゼンである。このうち、テトラカルボン酸二無水物との反応性の観点からは、2, 4 - ジアミノベンゼン、又は 3, 5 - ジアミノベンゼンが好ましい。

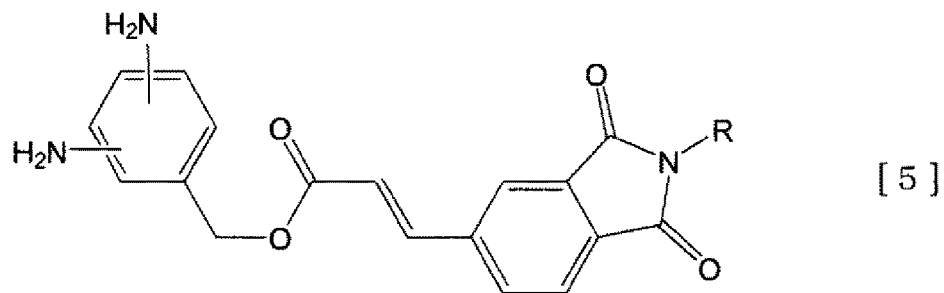
[001 3] 式 [1] で表わされるジアミンにおいて、R は、炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。このアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐構造を有していてもよい。このアルキル基の炭素数が大きいジアミン程、そこから得ら

れる液晶配向膜が液晶を垂直に立たせる能力は高くなる。一方、液晶を垂直に立たせる能力が高くなると、光配向処理したときに液晶が垂直から傾く量は小さくなる。従って、Rのアルキル基の炭素数は、両者のバランスから選択され、好ましくは6～16であり、より好ましくは8～12である。

また、式[1]において、なかでも、Sは、水素原子、 $-CH_3$ 、又は $-OCH_3$ 、が好ましく、Pは、単結合、フェニル基、又はシクロヘキシル基が好ましく、または、Qは炭素数が4～12であるのが好ましい。

[0014] 本発明のジアミンのなかでも、下記式[5]で表わされるジアミンが好ましい具体的な1つの例として挙げられる。

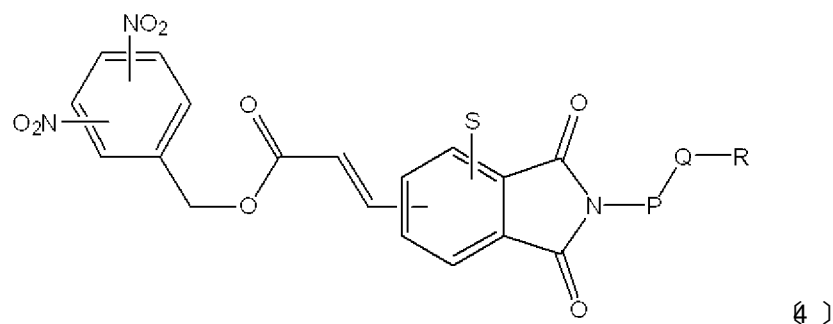
[化10]



[0015] < 本発明のジアミンの合成方法 >

本発明のジアミンは、下記式[4]で示されるジニトロ化合物のニトロ基を還元することで得ることができる。なお、式[4]中における、S、R、P、Q、及びRは、それぞれ、式[1]のものと同一定義を有する。

[0016] [化11]



[0017] 式[4]のジニトロ化合物の還元は、側鎖における二重結合を損なわないような反応条件を選択して行なわれる。このためには、Fe、Sn、Zn

などの金属、もしくはこれらの金属の塩をプロトン源と共に使用することが好ましい。

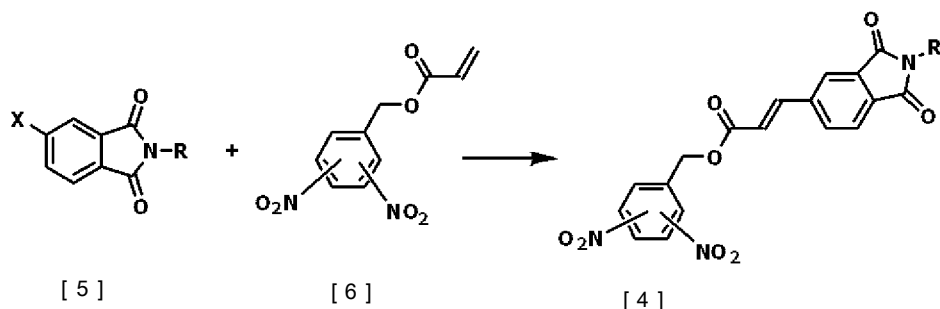
上記の金属や金属の塩は、それぞれ、単体もしくは共同で使用してもよい。プロトン源としては、塩酸などの酸、塩化アンモニウムなどのアンモニウム塩、メタノール、エタノールなどのプロトン性溶媒が使用できる。溶媒は、還元的雰囲気下の環境に耐えられるものであればよく、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルオキシド (DMSO)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP) などの非プロトン性極性有機溶媒、ジエチルエーテル (Et_2O)、ジイソプロピルエーテル ($i\text{-Pr}_2\text{O}$)、ターシャリーブチルメチルエーテル (TBME)、シクロペンチルメチルエーテル (CPME)、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサンなどのエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルなどの低級脂肪酸エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類が使用できる。

これらの溶媒は、反応条件や反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また、脱水剤や乾燥剤を用いて非水溶媒として用いることもできる。反応温度は -100°C から使用する溶媒の沸点までの範囲であり、好ましくは $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲である。反応時間は0.1~1,000時間である。得られた式[1]のジアミンは、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭などで精製してもよい。

[0018] 上記式[4]のジニトロ化合物は、以下のようにして、化合物[5]と化合物[6]とを金属錯体触媒、配位子及び塩基の共存下に、ヘック反応などのカップリング反応を行うことで得ることができる。

[0019]

[化 12]



[0020] 化合物 [5] 中の X は、脱離能力のある官能基であればよく、例えば、F、Cl、Br、I などのハロゲン、またはトルエンスルホン酸エステル ($-\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3$)、メタンスルホン酸エステル ($-\text{OSO}_2\text{CH}_3$)、トリフルオロメタンスルホン酸エステル ($\text{X} = -\text{OSO}_2\text{CF}_3$) などのスルホン酸エステル類が用いられる。反応性を考えると、Br、またはトリフルオロメタンスルホン酸エステルの使用が好ましい。

[0021] 上記金属錯体としては、パラジウム錯体やニッケル錯体が使用される。上記触媒としては、種々のものを用いることができるが、所謂、低原子価のパラジウム錯体又はニッケル錯体が好ましく、特に 3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトを配位子とするゼロ価錯体が好ましい。また、反応系中で容易にゼロ価錯体に変換される前駆体を用いることもできる。さらに、反応系中で、3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトを配位子として含まない錯体と、3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトとを混合し、3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトを配位子とする低原子価錯体を発生させることもできる。

配位子である 3 級ホスフィン又は 3 級ホスファイトとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フエロセン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられ、これらの配位子の 2 種以上を混合して含む錯体も好適に用いられる。触媒として、3 級ホスフィンや 3 級ホスファイトを

含まないパラジウム錯体及び/又は3級ホスフィンや3級ホスファイトを含む錯体と、前記した配位子と、を組み合わせることも好ましい。

[0022] 上記配位子に組み合わせる用いられる、3級ホスフィンや3級ホスファイトを含まない錯体としては、ビス(ベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ベンジリデンアセトン)ジパラジウム、ビス(アセトニトリル)ジクロロパラジウム、ビス(ベンゾニトリル)ジクロロパラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム—活性炭等が挙げられ、また3級ホスフィンや3級ホスファイトを既に配位子として含む錯体としては、ジメチルビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジメチルビス(ジフェニルメチルホスフィン)パラジウム、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム等が挙げられる。これらパラジウム錯体の使用量は、いわゆる触媒量で良く、一般的には、基質に対して、通常、20モル%以下であり、10モル%以下が好ましい。

[0023] 上記塩基としては、無機塩基や、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジェチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、キノリン、コリジンなどのアミン類の他、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなども使用できる。

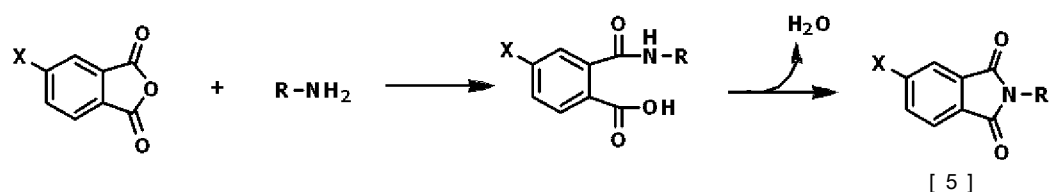
[0024] 溶媒としては、反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないものが好ましい。例えば、水、アルコール類、アミン類、非プロトン性極性有機溶媒(DMF、DMSO、DMAc、NMP等)、エーテル類(Et_2O 、 $i\text{-Pr}_2\text{O}$ 、TBME、CPME、THF、ジオキサンなど)、脂肪族炭化水素類(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど)、ハロゲン

系炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど）、低級脂肪酸エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等）が使用できる。これらの溶媒は、反応条件や反応の起こり易さなどを考慮して選択できる。上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また、脱水剤や乾燥剤を用いて非水溶媒として用いることもできる。

反応温度は -100°C から使用する溶媒の沸点までの範囲であり、好ましくは、 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。反応時間は $0.1 \sim 1,000$ 時間である。得られた式 [4] のジニトロ化合物は、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭などで精製するとよい。

[0025] 前記の化合物 [5] は、下記のように官能基 X を有するフタル酸無水物と1級アミン化合物とを反応させアミク酸とした後、脱水閉環して得ることができる、

[化 13]



[0026] 上記アミク酸を得るには、基質の酸無水物やアミンと反応しない溶媒中でフタル酸無水物と1級アミン化合物とを反応させることにより得られる。得られたアミク酸に対し、無水酢酸やプロピオン酸無水物を作用させると脱水閉環が起こり、化合物 [5] を得ることができる。

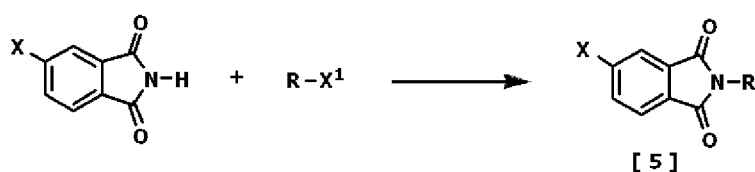
溶媒としては、反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないものが好ましい。例えば、非プロトン性極性有機溶媒（DMF、DMSO、DMAc、NMPなど）、エーテル類（Et₂O、i-Pr₂O、TBME、CPME、THF、ジオキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロ

ベンゼン、テトラリンなど)、ハロゲン系炭化水素類(クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど)、低級脂肪酸エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等)、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などの有機酸を挙げることができる。

[0027] これらの溶媒は、反応条件や反応の起こり易さなどを考慮して選択することができる。この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また、脱水剤や乾燥剤を用いて非水溶媒として用いることもできる。ピリジンやN,N-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリンなどを反応促進剤として使用してもよい。反応温度は -100°C から使用する溶媒の沸点までであり、好ましくは $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲である。反応時間は0.1~1,000時間である。得られた化合物[5]は、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭などで精製するとよい。

[0028] また、化合物[5]は、下記のように、官能基Xを有するフタルイミド化合物に対して、イミド部分のアルキル化を行っても得ることができる。この時、アルキル化剤の X^1 は化合物[5]の官能基Xと同じものを例示することができる。Xと X^1 が同じ官能基あっても構わない。

[0029] [化14]



[0030] 上記の反応は塩基の共存下で行う。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、燐酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、NaH、KHなどの無機塩基、アミン類や $t\text{-BuONa}$ 、 $t\text{-BuOK}$ などの有機塩基が使用できる。また、 $n\text{-BuLi}$ 、 sec-BuLi 、 $t\text{-BuLi}$ などの有機リチウム試薬、メチルグリニャール試薬、エチルグリニャール試薬などのグリニャール試薬、リチウムジイソプロピル

アミド (LDA)、ヘキサメチルジシラザンリチウム (LiHMDS)、ヘキサメチルジシラザンナトリウム (NaHMDS)、ヘキサメチルジシラザンカリウム (KHMDS)、ナトリウムアミド (NaNH_2)、カリウムアミド (KNH_2) などのアミド類が使用できる。

[0031] 溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないものが好ましい。例えば、水、アルコール類、アミン類、非プロトン性極性有機溶媒 (DMF, DMSO, DMAc, NMP など)、エーテル類 (Et_2O , $i\text{-Pr}_2\text{O}$, TBME, CPME, THF, ジオキサンなど)、脂肪族炭化水素類 (ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど)、芳香族炭化水素類 (ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど)、ハロゲン系炭化水素類 (クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど)、低級脂肪酸エステル類 (酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等)、ニトリル類 (アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等) が使用できる。

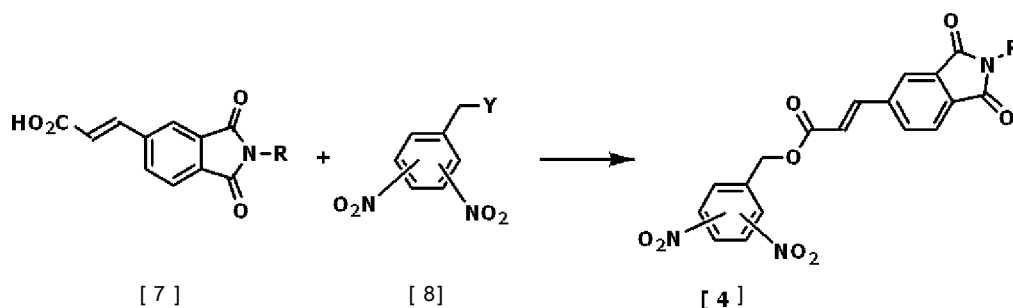
[0032] これらの溶媒は、反応条件や反応の起こり易さなどを考慮して適宜選択することができ、この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また場合によっては、適当な脱水剤や乾燥剤を用いて非水溶媒として用いることもできる。反応温度は -100°C から使用する溶媒の沸点までの範囲であり、好ましくは、 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応時間は0.1～1,000時間である。得られた化合物 [5] は、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭などで精製するとよい。

[0033] 前記の化合物 [6] は、対応するジニトロベンジルアルコールとアクリル酸誘導体との間のエステル化で製造することが可能である。アクリル酸誘導体としては、アクリル酸塩化物、アクリル酸臭化物などの酸ハライド類やアクリル酸無水物の使用が好ましい。この時、塩基として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、磷酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシ

ウム、NaH、KOHなどの無機塩基、アミン類や $t\text{-BuONa}$ 、 $t\text{-BuOK}$ などの有機塩基が使用できる。また、化合物[6]は、アクリル酸メチルやアクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルとジニトロベンジルアルコールのエステル交換反応や、アクリル酸とジニトロ塩化ベンジル、ジニトロ臭化ベンジルなどのジニトロベンジルハライドとの反応でも合成することができる。

[0034] 式[4]のジニトロ化合物は、以下のようにして、化合物[7]と化合物[8]を反応させても得ることができる。

[化15]



[0035] 化合物[8]のYは、カルボキシル基と反応しうる官能基であり、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン、メタンスルホン酸エステル、ノニルスルホン酸エステル、ベンゼンスルホン酸エステル、トルエンスルホン酸エステルなどのスルホン酸エステルなどが挙げられる。

[0036] Yが水酸基の場合は、鉍酸やルイス酸触媒存在下、化合物[7]と化合物[8]を直接反応させジニトロ化合物[4]を得ることはできる。この場合、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(EDC)、カルボニルジイミダゾール(CDI)のような縮合剤を使用し、反応を効率的に進めることができる。

また、Yが水酸基の場合には、化合物[7]のカルボキシル基に SOCl_2 や SOBr_2 などを作用させ、対応する酸ハライドに変換して、塩基存在下に化合物[8]と反応させることが有効である。

[0037] Yが、ハロゲンもしくはスルホン酸エステルの場合には、塩基の存在下に

化合物 [7] と化合物 [8] を反応させる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、磷酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウムなどの無機塩基やトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、キノリン、コリジンなどのアミン類が使用できる。

[0038] 化合物 [7] と化合物 [8] を反応させる際の溶媒としては、反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないものが好ましい。例えば、非プロトン性極性有機溶媒 (DMF, DMSO, DMAc, NMP など)、エーテル類 (Et_2O , $i\text{-Pr}_2\text{O}$, TBME, CPME, THF, ジオキサンなど)、脂肪族炭化水素類 (ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど)、芳香族炭化水素類 (ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど)、ハロゲン系炭化水素類 (クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど)などを挙げることができる。

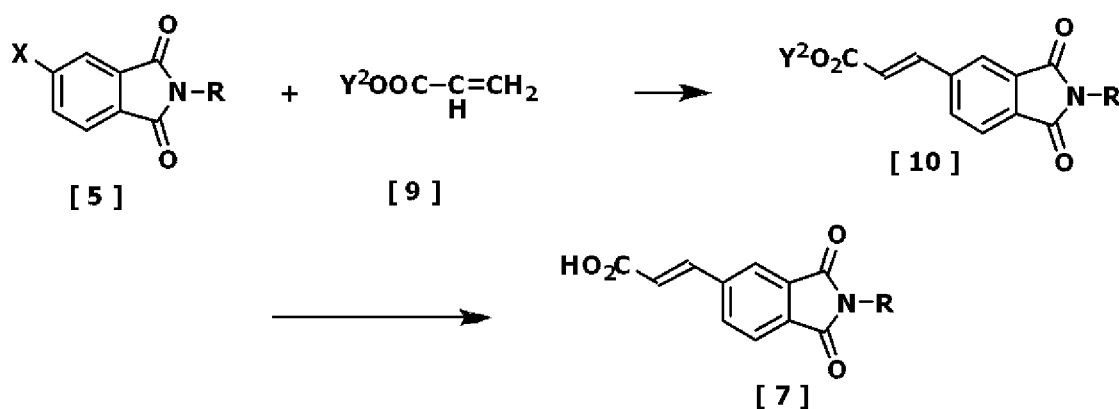
[0039] これらの溶媒は、反応条件や反応の起こり易さなどを考慮して選択することができ、この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また、適当な脱水剤や乾燥剤を用いて非水溶媒として用いることもできる。反応温度は -100°C から使用する溶媒の沸点までの範囲であり。好ましくは、 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応時間は0.1~1,000時間である。得られた式 [4] のジニトロ化合物は、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭などで精製するとよい。

[0040] なお、Yがハロゲンもしくはスルホン酸エステルである化合物 [8] は、Yが水酸基である化合物 [8] から製造できる。例えば、 BBr_3 、 BCl_3 、 PBr_3 、 PCl_3 、 $\text{PPh}_3\text{-CBr}_4$ 、 $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ 、 $\text{PPh}_3\text{-I}_2$ 、 SOBr_2 、 SOCl_2 などのハロゲン化剤を使い、Yがハロゲンである化合物 [8] を製造できる。また、Yが水酸基である化合物 [8] を塩基の存

在下に、スルホン酸ハライドと反応させ、メタンスルホン酸エステルやトリエンスルホン酸エステルなどのスルホン酸エステルへと変換できる。このスルホン酸エステルは、更に、Na し NaBr、NaCl し K し KBr、KC し Li し LiBr、LiCl などのハロゲンを含む塩と反応させて Y がハロゲンである化合物 [8] に変換することも可能である。

[0041] 化合物 [7] は、以下のようにして、前記の化合物 [5] から得ることができる。

[化16]



[0042] 化合物 [5] と化合物 [9] との反応は、前記した化合物 [5] と化合物 [6] からジニトロ化合物 [4] を得る反応と同様な条件で行うことができる。化合物 [9] の Y² は、メチル基、エチル基、ベンジル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基などの分岐アルキル基、シクロヘキサンなどの環状アルキル基、フェニル基、トリル基などの芳香族基などである。

また、反応条件に耐える、保護基も使用できる。例えば、メトキシメチル基、エトキシエチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフリル基などのアセタール系保護基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ(イソプロピル)シリル基、トリフェニルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基、クミルジフェニルシリル基などのシリル保護基が挙げられる。反応条件への耐性を考慮すると、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリエチルシリル基、又はテトラヒドロピラニル基が好ましい。原料の入手性や次の工程の反応性から、メチル基、エチル基、また

はベンジル基が特に好ましい。

[0043] 上記で得られた化合物 [10] は、加水分解することで化合物 [7] に変換することができる。加水分解は酸性、アルカリ性のどちらでも実施できる。酸としては、塩酸、硫酸などの無機酸、蟻酸、酢酸やトルエンスルホン酸などの有機酸を使用でき、使用量は基質に対して20モル%以下であり、通常10モル%以下である。酸加水分解の場合、過剰量の水を共存させて反応を実施することが好ましい。アルカリとしては、一般的にはNaOH、KOH、LiOHなどの無機物を水溶液として使用することが好ましい。使用量は基質に対して、当量以上の使用で円滑に反応を進行させることができる。溶媒としては、当該反応条件下において安定であって、不活性で反応を妨げないもの。水、アルコール類、アミン類、エーテル類 (Et_2O , $i\text{-Pr}_2\text{O}$, TBME, CPME, THF, ジオキサンなど)、脂肪族炭化水素類 (ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなど)、芳香族炭化水素類 (ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリンなど)、ハロゲン系炭化水素類 (クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタンなど) が使用できる。

[0044] これらの溶媒は、反応条件や反応の起こり易さなどを考慮して選択することができ、この場合、上記溶媒は1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。また、脱水剤や乾燥剤を用いて非水溶媒として用いることもできる。反応温度は -100°C から使用する溶媒の沸点までの範囲であり、好ましくは、 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ である。反応時間は0.1~1,000時間である。得られた化合物 [7] は、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭などで精製することが好ましい。

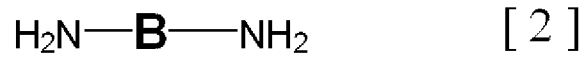
[0045] また、エステル交換反応を利用して、化合物 [10] を化合物 [7] に変換することもできる。この場合、硫酸などの酸を触媒量使用し、過剰の蟻酸や酢酸を反応させることで達成できる。

[0046] < ポリアミツク酸 >

本発明の液晶配向剤に使用されるポリアミツク酸は、上記式 [1] で示さ

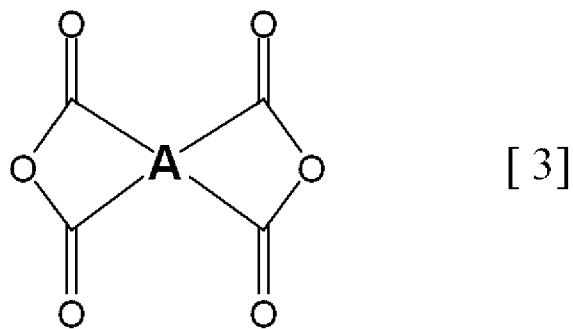
れる本発明のジアミンを含有する下記式〔2〕で表されるジアミン成分と下記式〔3〕で表されるテトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸である。

[0047] [化 17]



(式〔2〕中のBは、2価の有機基である。)

[0048] [化 18]



(式〔3〕中のAは4価の有機基である。)

[0049] ポリアミック酸の重合反応に使用される式〔2〕で表されるジアミン成分は、1種類のジアミンであってもよく、2種類以上のジアミンであってもよい。式〔3〕で表されるテトラカルボン酸二無水物成分も、1種類のテトラカルボン酸二無水物であってもよく、2種類以上のテトラカルボン酸二無水物であってもよい。

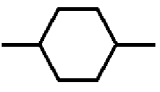
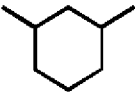
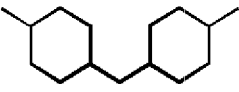
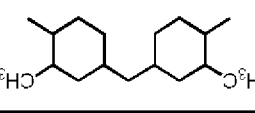
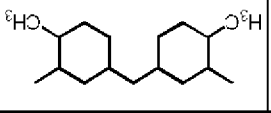
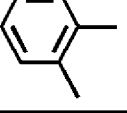
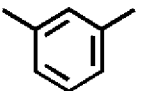
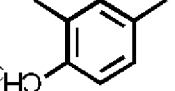
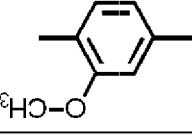
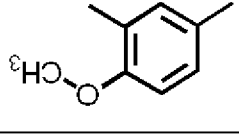
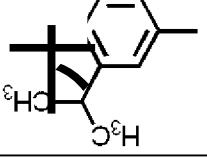
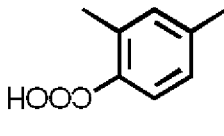
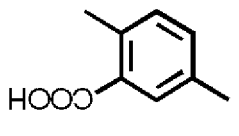
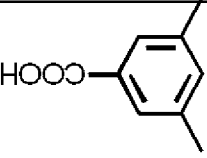
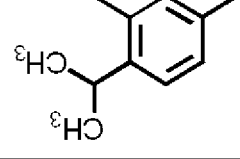
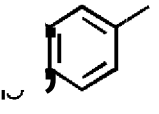
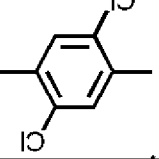
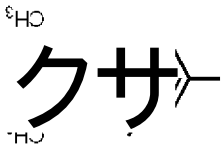
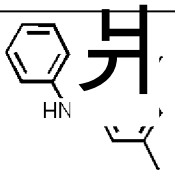
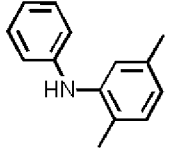
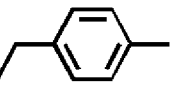
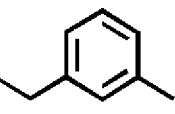
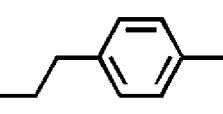
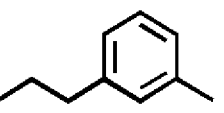
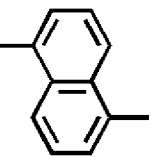
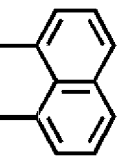
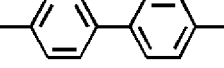
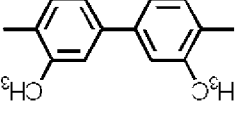
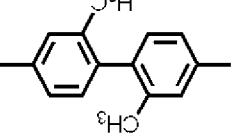
[0050] ポリアミック酸の重合反応に使用される式〔2〕で表されるジアミン成分において、本発明のジアミンの使用割合は特に限定されない。本発明の好ましいジアミンの使用割合は、ジアミン成分全体の10モル%以上であり、好ましくは20モル%以上であり、より好ましくは30モル%以上である。ジアミン成分の100モル%が式〔1〕で示されるジアミンであってもよい。式〔1〕で示されるジアミンの使用割合が大きいほど、液晶配向膜としたときに液晶を垂直に立たせる能力は高くなり、且つ、光配向処理の効率は高くなる。

[0051] ポリアミック酸の重合反応に使用される式〔2〕で表されるジアミン成分

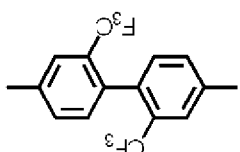
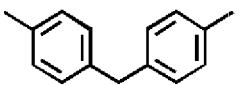
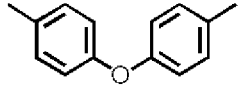
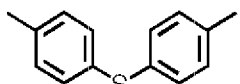
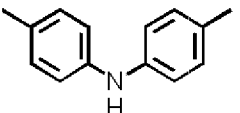
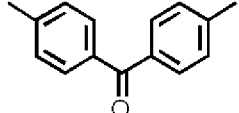
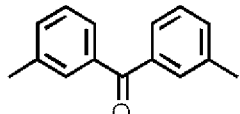
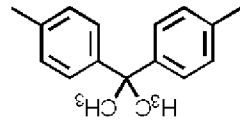
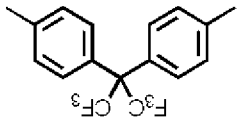
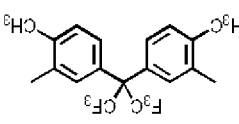
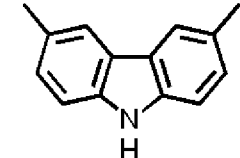
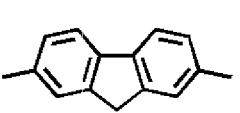
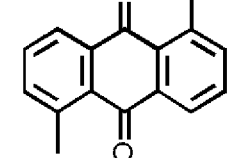
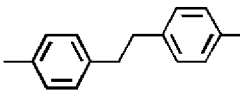
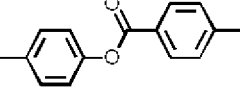
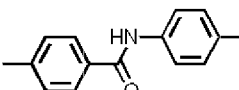
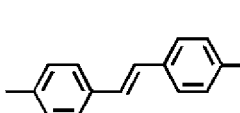
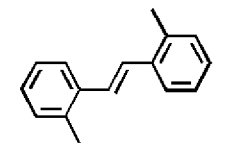
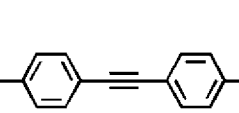
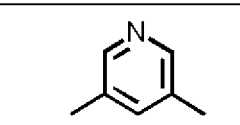
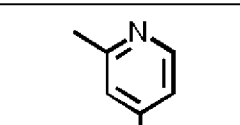
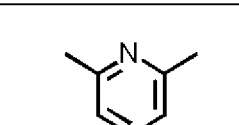
において、本発明のジアミンの使用割合が 100 モル % 未満である場合に、ジアミン成分中に含有される他のジアミンは特に限定されない。かかる他のジアミンとしては、ポリアミック酸の原料として既知のジアミンを使用することができる。

上記の他のジアミンの具体例を示すならば、上記式 [2] 中の B が下記の表 1 ～ 表 5 の B — 1 ～ B _ 104 に示す 2 価の有機基であるジアミンを挙げることができる。このジアミンは 1 種類であってもよく、2 種類以上を併用してもよい。

[0052]

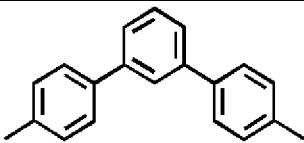
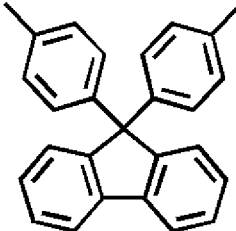
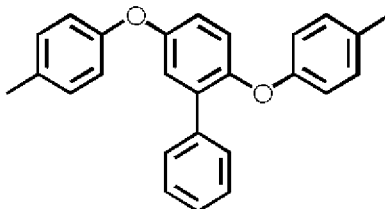
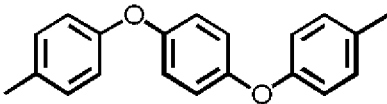
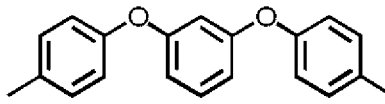
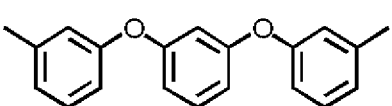
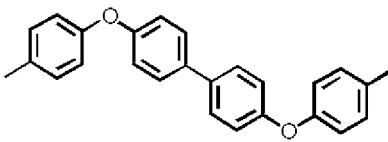
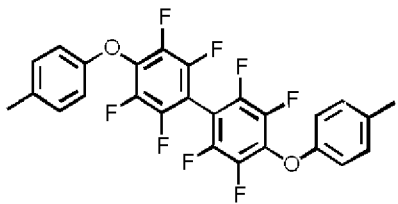
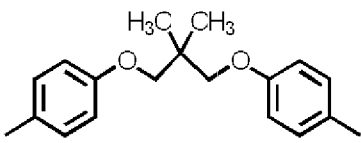
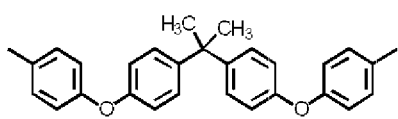
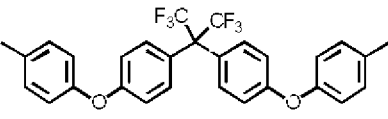
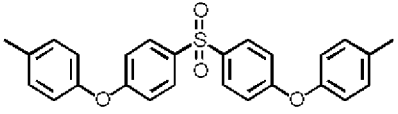
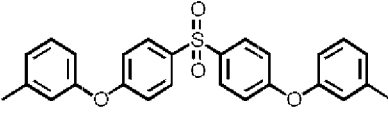
B-1		B-2		B-3	
B-4		B-5		B-6	
B-7		B-8		B-9	
B-10		B-11		B-12	
B-13		B-14		B-15	
B-16		B-17		B-18	
B-19		B-20		B-21	
B-22		B-23		B-24	
B-25		B-26		B-27	
B-28		B-29		B-30	

[表2]

B-31		B-32		B-33			
B-34		B-35		B-36		B-37	
B-40		B-41		B-42		B-43	
		B-44		B-45		B-46	
		B-47		B-48		B-49	
		B-50		B-51		B-52	
		B-53		B-54			

[00%]

[表 3]

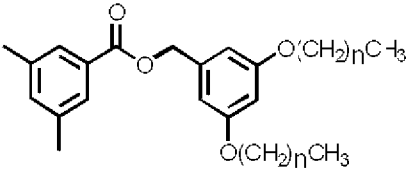
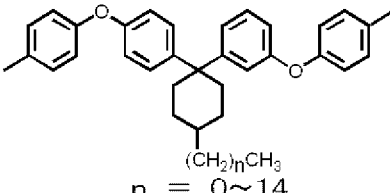
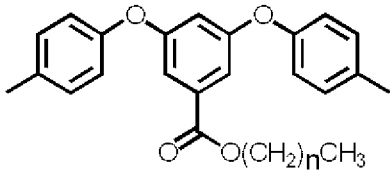
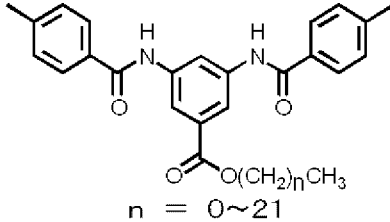
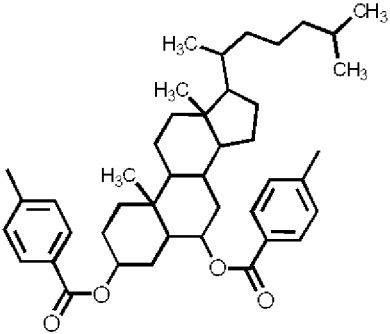
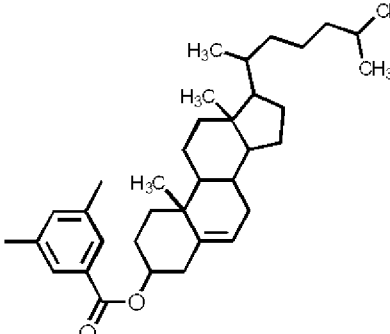
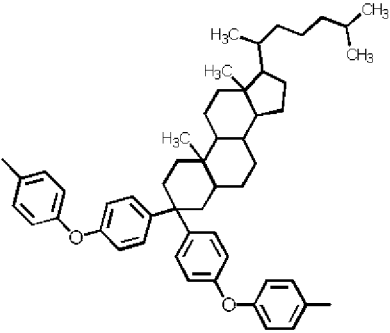
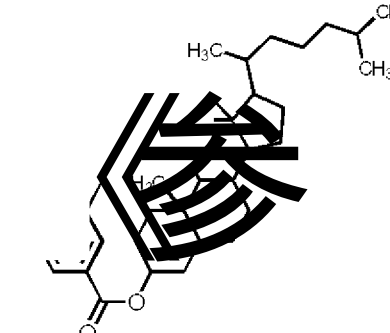
B-55		B-56	
B-57		B-58	
B-59		B-60	
B-61		B-62	
B-63		B-64	
B-65		B-66	
B-67		B-68	
B-69	$\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ $n = 2 \sim 12$	B-70	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$
B-71	$\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$	B-72	$\text{---}\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}$
B-73	$\text{---}\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$	B-74	$\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---}$

[0055] [表4]

B-75		B-76	
B-77		B-78	
B-79		B-80	
B-81		B-82	
B-83		B-84	
B-85		B-86	
B-87		B-88	
B-89		B-90	
B-91		B-92	
B-93		B-94	
B-95		B-96	

[0056]

[表 5]

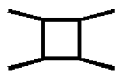
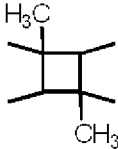
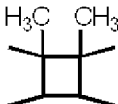
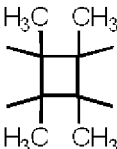
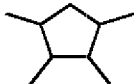
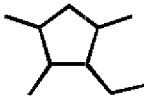
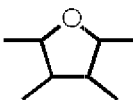
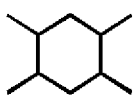
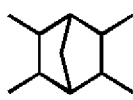
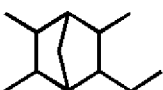
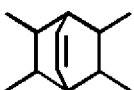
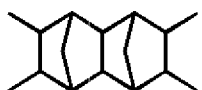
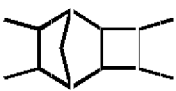
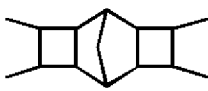
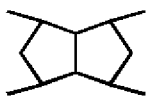
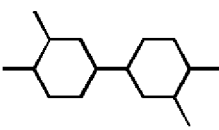
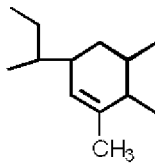
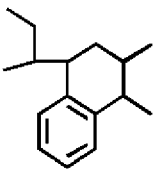
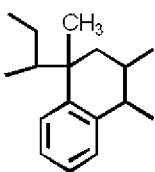
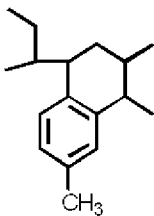
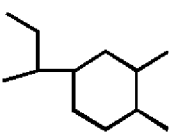
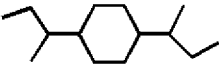
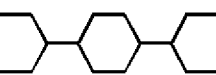
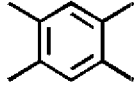
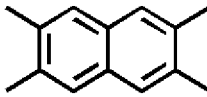
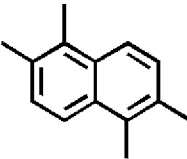
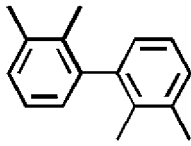
B-97	 $n = 0 \sim 21$	B-98	 $n = 0 \sim 14$
B-99	 $n = 0 \sim 21$	B-100	 $n = 0 \sim 21$
B-101		B-102	
B-103		B-104	

[0057] ポリアミック酸の重合反応に使用される式 [3] で表されるテトラカルボン酸二無水物は特に限定されず、1種類のテトラカルボン酸二無水物であってもよく、2種類以上のテトラカルボン酸二無水物を併用してもよい。

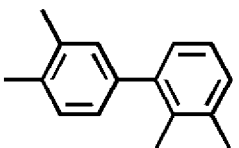
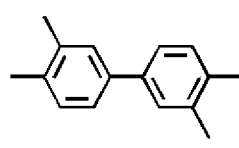
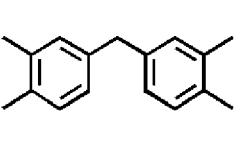
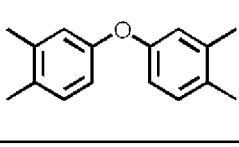
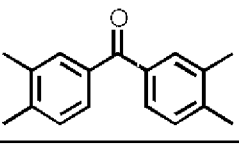
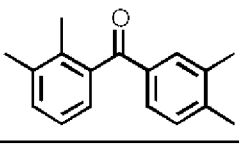
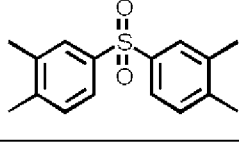
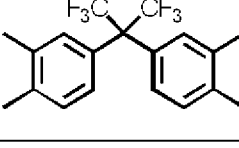
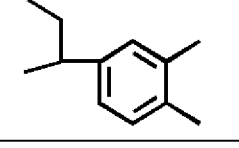
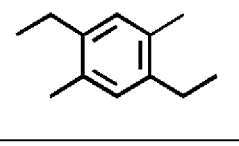
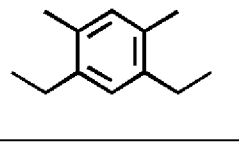
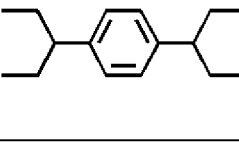
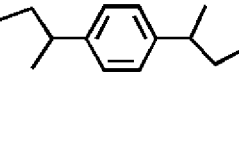
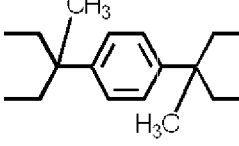
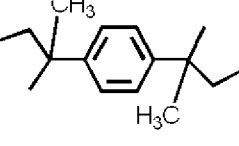
かかるテトラカルボン酸二無水物としては、ポリアミック酸の原料となる既知のテトラカルボン酸二無水物を使用することができる。テトラカルボン酸二無水物の具体例を示すならば、式 [3] の A が下記表 6 の A₁ ~ A₄₅ に示す4価の有機基であるテトラカルボン酸二無水物を挙げることができ

る。

[0058] [表 6]

A-1		A-2		A-3	
A-4		A-5		A-6	
A-7		A-8		A-9	
A-10		A-11		A-12	
A-13		A-14		A-15	
A-16		A-17		A-18	
A-19		A-20		A-21	
A-22		A-23		A-24	
A-25		A-26		A-27	
A-28		A-29		A-30	

[0059] [表7]

A-31		A-32		A-33	
A-34		A-35		A-36	
A-37		A-38		A-39	
A-40		A-41		A-42	
A-43		A-44		A-45	

[0060] ポリアミック酸を得るための重合反応は、有機溶媒中でジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを混合することで行うことができる。このときの有機溶媒としては、生成するポリアミック酸が溶解するものであれば特に限定されず、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アープチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。

またポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。有機溶媒中の水分はポリアミック酸の重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

[0061] テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを有機溶媒中で混合させ

る方法としては、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられる。また、テトラカルボン酸二無水物成分またはジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、これら複数種の成分をあらかじめ混合した状態で重合反応させても良く、個別に順次重合反応させてもよい。

[0062] ポリアミック酸の重合反応をさせる際の温度は、通常 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。温度が高い方が重合反応は早く終了するが、高すぎると高分子量のポリイミド酸が得られない場合がある。また、重合反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは $1 \sim 50$ 質量%、より好ましくは $5 \sim 30$ 質量% である。重合反応の初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加してもよい。

[0063] 得られるポリアミック酸の分子量は、重合反応に用いるテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とのモル比率などにより制御することができる。このモル比が $1 : 1$ に近いほど分子量は大きくなる。本発明で用いられるポリアミック酸、又は、このポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドの分子量は、取扱いのしやすさと、液晶配向膜とした際の特性の安定性の観点から、重量平均分子量で $2,000 \sim 200,000$ が好ましく、より好ましくは $5,000 \sim 100,000$ である。

[0064] < ポリイミド >

本発明の液晶配向剤に使用されるポリイミドは、上記したポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドである。

ポリアミック酸からポリイミドを得るための脱水閉環反応（イミド化反応）は、有機溶媒中、塩基性触媒と酸無水物の存在下でポリアミック酸を攪拌

することによって行うことができる。塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができる。中でもピリジンは、反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては、無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができる。中でも無水酢酸は、イミド化終了後に、得られたポリイミドの精製が容易となるので好ましい。有機溶媒としては前述したポリアミツク酸の重合反応時に用いる溶媒を使用することができる。

[0065] ポリイミドのイミド化率は、触媒量、反応温度、及び反応時間を調節することにより制御することができる。塩基性触媒の量としてはアミツク酸基の0.5～30倍モルが好ましく、より好ましくは2～20倍モルである。また、酸無水物の量はアミツク酸基の1～50倍モルが好ましく、より好ましくは3～30倍モルである。反応温度は $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ である。本発明の液晶配向剤に使用されるポリイミドのイミド化率は、100%である必要はなく、部分的にイミド化させたものであってもよい。

[0066] 上記のようにして得たポリアミツク酸又はポリイミドは、反応液を攪拌下に貧溶媒に投入し、沈殿させ、濾過することによって回収することができる。この貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどを挙げることができる。

[0067] < 液晶配向剤 >

本発明の液晶配向剤は上記のポリアミツク酸及びポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を有機溶媒に溶解させることにより得ることができる。また、本発明の液晶配向剤は、上記のポリアミツク酸又はポリイミドの反応溶液をそのままであってもよく、また、該反応溶液を有機溶媒で希釈したものであってもよい。

[0068] 上記重合体の溶解、又は反応溶液の希釈に用いる有機溶媒としては、重合

体を溶解させるものであれば特に限定されない。その具体例を挙げるならば、N, N—ジメチルホルムアミド、N, N—ジメチルアセトアミド、N—メチル—2—ピロリドン、N—メチルカプロラクタム、2—ピロリドン、N—エチルピロリドン、N—ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、ア—プチロラクトン等を挙げることができ、これらは1種類でも複数種類を混合して用いてもよい。

[0069] また、単独では重合体を溶解させない溶媒であっても、重合体成分が析出しない範囲であれば、本発明の液晶配向剤に混合することができる。特に、低表面張力を有する溶媒を混在させることにより、基板への塗布時に塗膜均一性を向上させることができる。該溶媒の具体例としては、エチルセロソルプ、プチルセロソルプ、エチルカルビトール、プチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1—メトキシ—2—プロパノール、1—エトキシ—2—プロパノール、1—プロトキシ—2—プロパノール、1—フエノキシ—2—プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール—1—モノメチルエーテル—2—アセテート、プロピレングリコール—1—モノエチルエーテル—2—アセテート、ジプロピレングリコール、2—(2—エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n—プロピルエステル、乳酸n—プチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどを挙げることができる。

[0070] 本発明の液晶配向剤中の固形分濃度は、形成させる液晶配向膜の厚みによって変更することができる。均一で欠陥のない薄膜を形成させると点から好ましくは1～10質量 φ_0 、より好ましくは2～8質量 φ_0 である。ここで、液晶配向剤中の固形分濃度とは、上記のポリアミク酸及びポリイミドを含む液晶配向剤中の固形分の含有量であり、本発明では、液晶配向剤を200℃のオープン中に2時間放置した後の重量をオープン中に入れる前の液晶配向剤の重量で除することにより求められる。

[0071] 本発明の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない範囲において、本発明のジアミンを原料とする上記のポリアミック酸及びポリイミドの以外の他のポリアミック酸やポリイミドを含有してもよい。また、ポリアミック酸やポリイミド以外の樹脂を含有してもよい。その他、基板に対する塗膜の密着性をさらに向上させるために、シランカップリング剤などの公知の添加剤を加えてもよい。

[0072] < 液晶配向膜 >

本発明の液晶配向膜は、上記の液晶配向剤を基板に塗布し焼成して得られる液晶配向膜である。液晶配向剤の基板への塗布方法としては、スピンコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的にはフレキシ印刷などの転写印刷法が広く用いられており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。また、液晶配向剤は細孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで濾過してから使用することが好ましい。

[0073] 液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、均一な塗膜を得るという観点からは乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良く、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、 $50\sim 150\text{℃}$ 、好ましくは $80\sim 120\text{℃}$ のホットプレート上で、 $0.5\sim 30$ 分、好ましくは $1\sim 5$ 分乾燥させる方法がとられる。

[0074] 液晶配向剤を塗布した後の焼成において、その条件は特に限定されないが、塗膜に残存する溶媒を極力少なくし、且つ、塗膜にダメージを与えないという観点では好ましくは $150\sim 250\text{℃}$ 、より好ましくは $180\sim 230\text{℃}$ で焼成を行う。この焼成は、ホットプレート、熱風循環炉、赤外線炉などで行うことができる。

[0075] 得られた液晶配向膜は、液晶を垂直に配向させる能力を有する。更には、この液晶配向膜に光配向処理を行うことによって、液晶を垂直から僅かに傾けた状態で配向させることができる。

光配向処理の方法としては公知の手法が適用できる。照射する光の波長と

しては 313 nm 前後の光が含まれていることが好ましい。この波長の光の照射量が多いほど液晶が垂直から傾く量が大きくなる。

[0076] < 液晶表示素子 >

本発明の液晶表示素子は、上記のようにして得られた液晶配向膜を有するものである。一例としては、本発明の液晶配向剤から液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作製し、液晶表示素子としたものが挙げられる。液晶配向剤を塗布する基板としては透明性の高いものであれば特に限定されず、ガラス基板などを用いることができる。

また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみになればシリコンウェハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。液晶配向膜の厚みは特に限定されないが、液晶表示素子の信頼性の観点から、好ましくは 5 nm~ 300 nm、より好ましくは 10 nm~ 100 nm である。

[0077] 液晶セル作成の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された 1 対の基板を用意し、片方の基板の液晶配向膜上にスペーサーを散布し、液晶配向膜面が内側になるようにしてもう片方の基板を貼り合わせ、液晶を減圧注入して封止する方法、または、スペーサーを散布した液晶配向膜面に液晶を滴下した後、基板を貼り合わせて封止を行う方法などが例示できる。このときのスペーサーの厚みは、好ましくは 1 μ m~ 30 μ m、より好ましくは 2 μ m~ 10 μ m である。

[0078] 以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。

実施例

[0079] 実施例にて使用した ^1H -NMR の分析装置及び分析条件は、下記のとおりである。

装置 : Varian NMR System 400 NB (400 MHz)

測定溶媒 : CDCl_3 , DMSO-d_6

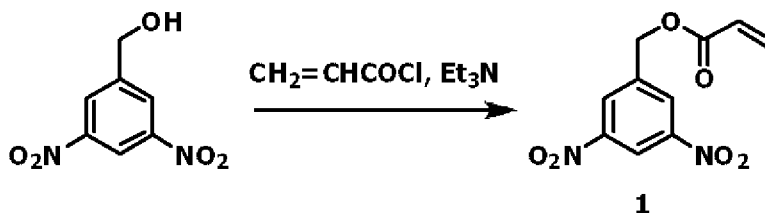
基準物質 : テトラメチルシラン (TMS) (δ 0.0 ppm for ^1H)

CDCl_3 (δ 77.0 ppm for ^{13}C)

[0080] < 実施例 1 >

(E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - ドデシル - 1, 3 - ジオキソイソイン ドリン - 5 - イル) アクリレート の合成

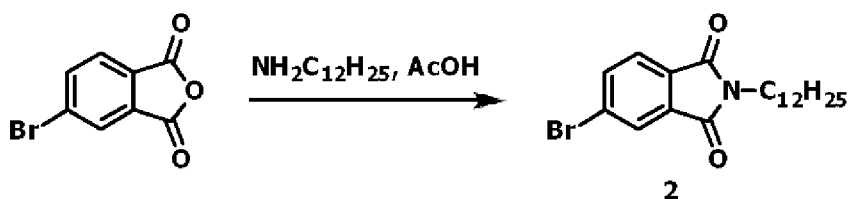
[0081] [化 19]



[0082] 3, 5 - ジニトロベンジルアルコール (80.0 g、404 mmol)、及び トリエチルアミン (55.1 g、545 mmol) のテトラヒドロフラン (640 g) 溶液に、4 - アクロイルクロリド (47.5 g、524 mmol) のテトラヒドロフラン (160 g) 溶液を 0℃ で滴下し、その後、1 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ生成物を結晶化させた。析出した固体をろ過により分離し、乾燥させ粗物を得た。得られた粗物をエタノールで洗浄し、ジニトロ化合物 (化合物 1) を黄色結晶として得た (96.7 g、96% 収率)。

[0083] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.9.02 (t, $J=2.2$ Hz, 1H), 8.58 (m, 2H), 6.54 (dd, $J=17.4$, 1.2 Hz, 1H), 6.24 (dd, $J=17.4$, 10.4 Hz, 1H), 5.99 (dd, $J=10.4$, 1.2 Hz, 1H), 5.39 (s, 2H)。

[0084] [化 20]

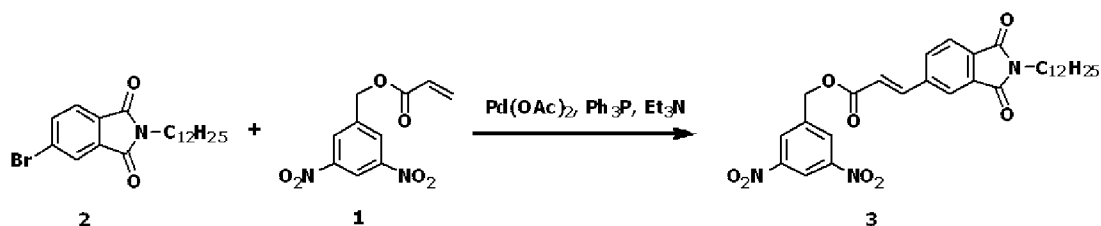


[0085] 4 - ブロモフタル酸無水物 (27.2 g、120 mmol)、及び ドデシルアミン (24.4 g、132 mmol) を酢酸 (272 g) に溶解し、120℃ で 4 時間還流した。反応液を水に注ぎ生成物を結晶化させた。析出した固

体をろ過により分離し、乾燥させ粗物を得た。得られた粗物をメタノールで洗浄し、4-ブromo-N-ドデシルフタルイミド (化合物 2) の白色結晶を得た (42.2 g、88% 収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.97 (m, 1H), 7.85 (m, 1H), 7.71 (m, 1H), 3.68 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.28 (m, 18H) 0.87 (t, $J=7.0$ Hz, 3H) .

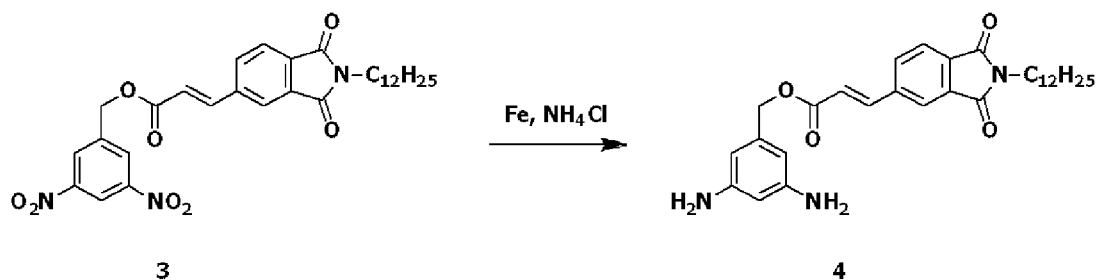
[0086] [化 21]



[0087] 化合物 2 (13.6 g、60.0 mmol)、化合物 1 (15.1 g、60.0 mmol)、トリエチルアミン (7.28 g、72.0 mmol)、酢酸パラジウム (0.134 g、0.600 mmol)、及びトリフェニルホスフィン (0.314 g、1.20 mmol) をジメチルホルムアミド (151 g) に溶解し、100℃で6時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムと水で分液を行い、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過除去して得られた有機層の溶媒を留去し、酢酸エチルを用いて再結晶してジニトロ化合物 (化合物 3) を得た (18.6 g、55% 収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.04 (t, $J=2.0$ Hz, 1H), 8.62 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 8.03 (s, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.85 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 6.69 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 5.46 (s, 2H), 3.69 (t, $J=7.4$ Hz, 2H) 1.67 (m, 2H), 1.31 (m, 18H), 0.87 (t, $J=7.2$ Hz) .

[0088] [化 22]



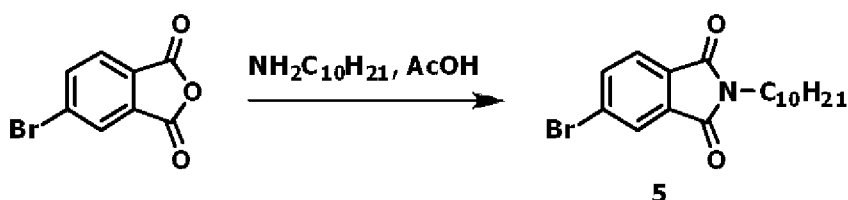
[0089] 化合物 3 (18.7 g、33.0 mmol)、還元鉄 (24.6 g、396 mmol)、及び塩化アンモニウム (10.6 g、198 mmol) に水 (245 g) と酢酸エチル (279 g) を加え、70℃で4時間攪拌した。セライトを用いて70℃でろ過を行い、酢酸エチルと水を分離し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ過除去した後、有機層を濃縮し粗物を得た。得られた粗物をテトラヒドロフラン (187 g) に溶かした後、活性炭を加え攪拌した。活性炭をろ過で除去した後、有機層を濃縮し、目的のジアミン化合物 (化合物 4) を得た (15.5 g、93% 収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ 7.98 (s, 1H), 7.81 (m, 3H), 6.63 (d, J=16.4 Hz, 1H), 6.16 (d, J=2.0 Hz, 2H), 6.01 (t, J=2.0 Hz, 1H), 5.09 (s, 2H), 3.68 (t, J=7.6 Hz, 2H), 3.63 (s, 4H), 1.67 (m, 2H), 1.28 (m, 18H), 0.87 (t, J=7.0 Hz, 3H).

[0090] < 実施例 2 >

(E)-3,5-ジアミノベンジル 3- (2-デシル-1,3-ジオキソイソインドリン-5-イル) アクリレート の合成

[0091] [化 23]

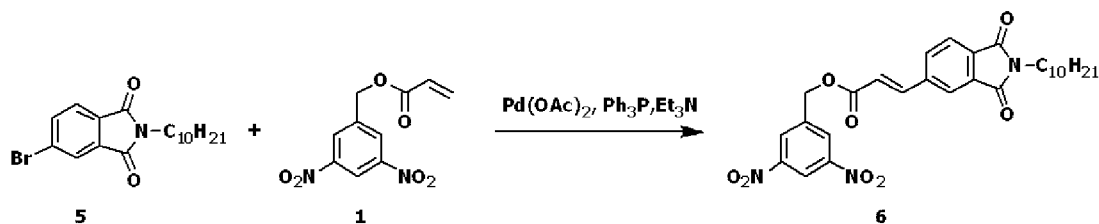


[0092] 4-ブロモフタル酸無水物 (26.8 g、118 mmol)、デシルアミン (20.4 g、130 mmol) と酢酸 (268 g) を用いて、化合物 2 の合成と同様に反応を実施し、白色固体として4-ブローモ-N-デシルフタルイミド (化合物 5) を得た (40.7 g、94% 収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ 7.97 (d, J=1.6 Hz, 1H), 7.85 (dd, J=7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.70 (d, J=7.8 Hz, 1H), 3.66 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.28 (m, 14H), 0.87 (t, J=7.0 Hz).

[0093]

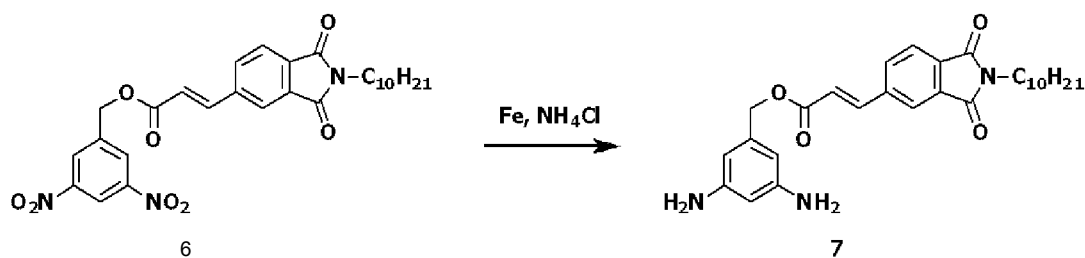
[化 24]



[0094] 化合物 5 (36.3 g、99.1 mmol)、化合物 1 (25.1 g、99.1 mmol)、トリエチルアミン (12.1 g、119 mmol)、酢酸パラジウム (0.223 g、0.991 mmol)、トリフェニルホスフィン (0.525 g、1.98 mmol) とジメチルホルムアミド (251 g) を用いて、化合物 3 の合成と同様に反応を実施し、ジニトロ化合物 (化合物 6) を得た (27.2 g、44% 収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.04 (t, $J=2.4$ Hz, 1H), 8.63 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 8.03 (s, 1H), 7.86 (m, 3H), 6.69 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 5.46 (s, 2H), 3.69 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.42 (m, 14H), 0.87 (t, $J=7.0$ Hz, 3H).

[0095] [化 25]



[0096] 化合物 6 (20.0 g、37.2 mmol)、還元鉄 (27.7 g、446 mmol)、塩化アンモニウム (11.9 g、223 mmol)、水 (120 g) と酢酸エチル (300 g) を用いて、化合物 4 の合成と同様に反応を実施し、目的のジアミン化合物 (化合物 7) を得た (16.7 g、94% 収率)。

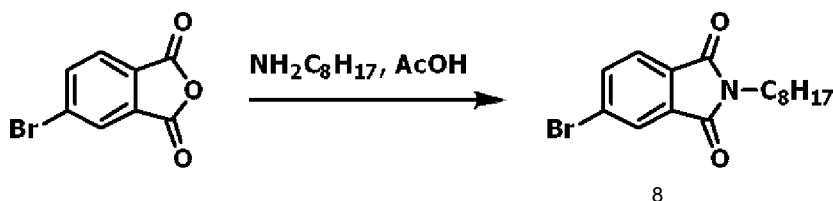
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.98 (s, 1H), 7.81 (m, 3H), 6.63 (d, $J=16.4$ Hz, 1H), 6.16 (d, $J=2.0$ Hz, 2H), 6.01 (t, $J=2.0$ Hz, 1H), 5.09 (s, 2H), 3.6

6 (m, 6H), 1.67 (m, 2H), 1.28 (m, 14H), 0.87 (t, J=7.0 Hz, 3H) .

[0097] < 実施例 3 >

(E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - オクチル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート の合成

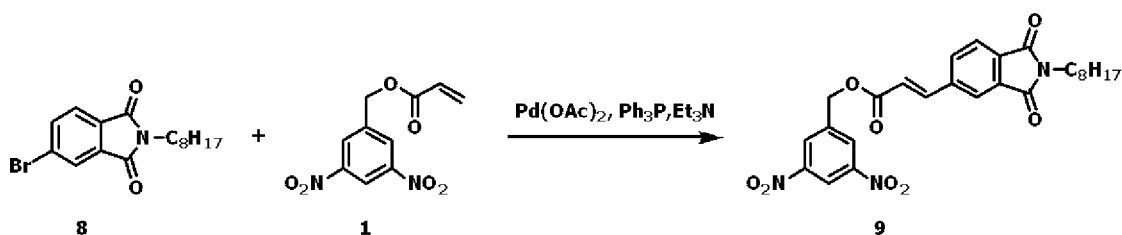
[0098] [化 26]



[0099] 4 - プロモフタル酸無水物 (25.0 g、110 mmol)、オクチルアミン (15.7 g、121 mmol) と酢酸 (250 g) を用いて、化合物 2 の合成と同様に反応を実施し、白色固体として 4 - プロモ - N - オクチルフタルイミド (化合物 8) を得た (36.0 g、97%収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.97 (dd, J=1.6, 0.8 Hz, 1H), 7.85 (dd, J=7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.71 (dd, J=7.8, 0.8 Hz, 1H), 3.66 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.28 (m, 10H), 0.87 (t, J=7.0 Hz, 3H) .

[0100] [化 27]

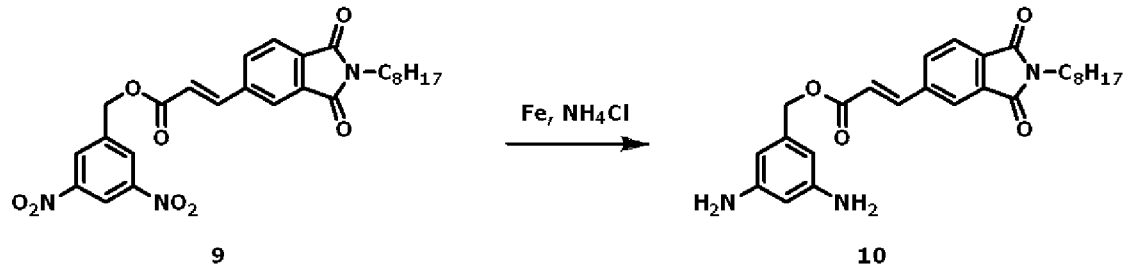


[0101] 化合物 8 (35.1 g、103 mmol)、化合物 1 (26.1 g、103 mmol)、トリエチルアミン (12.6 g、121 mmol)、酢酸パラジウム (0.232 g、1.03 mmol)、トリフェニルホスフィン (0.542 g、2.06 mmol) とジメチルホルムアミド (260 g) を用いて、化合物 3 の合成と同様に反応を実施し、ジニトロ化合物 (化合物 9) を得た (22.9 g、44%収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.04 (t, J=2.0 Hz, 1H), 8.63 (d, J=2.0 Hz, 2H), 8

. 03 (s, 1H), 7.86 (m, 3H), 6.69 (d, J=16.0 Hz), 5.09 (s, 2H), 3.69 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.67 (t, J=7.2 Hz, 2H) 1.42 (m, 10H), 0.87 (t, J=7.0 Hz, 3H) .

[01 02] [化 28]



[01 03] 化合物 9 (20.0 g、39.3 mmol)、還元鉄 (29.2 g、471 mmol)、塩化アンモニウム (12.6 g、236 mmol)、水 (126 g) と酢酸エチル (300 g) を用いて、化合物 4 の合成と同様に反応を実施し、目的のジアミン化合物 (化合物 10) を得た (6.97 g、34% 収率)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ 7.98 (s, 1H), 7.81 (m, 3H), 6.63 (d, J=16.0 Hz, 1H), 6.16 (d, J=2.0 Hz, 2H), 6.01 (t, J=2.0 Hz, 1H), 5.09 (s, 2H), 3.68 (t, J=7.2 Hz, 2H), 3.63 (s, 4H), 1.67 (m, 2H), 1.28 (m, 10H), 0.87 (t, J=6.8 Hz, 3H) .

[01 04] 以下の実施例で使用する化合物の略号は以下のとおりである。

(テトラカルボン酸二無水物)

PMDA : ピロメリット酸二無水物

CBDA : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

BODA : ビシクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物

[01 05] (ジアミン)

p-PDA : p-フェニレンジアミン

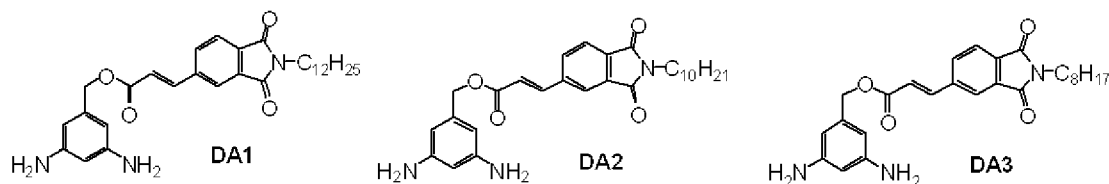
PCH : 1, 3-ジアミノ-4-[4-(ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]ベンゼン

DA1 : (E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - ドデシル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート

DA2 : (E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - デシル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート

DA3 : (E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - オクチル - 1, 3 - ジオキソイソインドリン - 5 - イル) アクリレート

[01 06] [化 29]



[01 07] (有機溶媒)

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン

BC : ブチルセロソルブ

[01 08] < 分子量測定 >

以下の実施例におけるポリアミツク酸又はポリイミドの分子量はセンシュ - 科学社製 常温ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 装置 (SSC - 7200)、Shodex 社製カラム (KD - 803、KD - 805) を用い 以下のようにして測定した。

カラム温度 : 50 °C

溶離液 : N, N' - ジメチルホルムアミド (添加剤として、臭化リチウム - 水和物 (LiBr · H₂O) が 30 mmol / L、リン酸・無水結晶 (o - リン酸) が 30 mmol / L、テトラヒドロフラン (THF) が 10 ml / L)

流速 : 1.0 ml / 分

検量線作成用標準サンプル : 東ソー社製 TSK 標準ポリエチレンオキサイド (分子量約 9000, 000、150, 000、100, 000、30, 000)、及び、ポリマーラボラトリー社製 ポリエチレングリコール (分子量 約 12, 000、4, 000、1, 000)。

[01 09] < 実施例 4 >

DA 1 (0.607 g、1.20 mmol)、及び p-PDA (0.303 g、2.80 mmol) を NMP (9.95 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.846 g、3.88 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (11.7 g) に NMP (11.7 g)、及び BC (5.85 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (A) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は17000、重量平均分子量は41000であった。

[01 10] < 実施例 5 >

DA 1 (0.809 g、1.60 mmol)、及び p-PDA (0.26 G、2.40 mmol) を NMP (10.85 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.846 G、3.88 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (12.8 g) に NMP (12.8 g)、及び BO (6.4 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (B) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は18000、重量平均分子量は45000であった。

[01 11] < 実施例 6 >

DA 1 (0.759 g、1.50 mmol)、及び p-PDA (0.162 g、1.50 mmol) を NMP (8.78 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.628 g、2.88 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (10.33 g) に NMP (10.32 g)、及び BC (5.16 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (C) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は12000、重量平均分子量は31000であった。

[01 12] < 実施例 7 >

DA 1 (1.011 g、2.0 mmol) を NMP (8.13 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.423 g、1.94 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミツク酸溶液を得た。このポリアミツク酸溶液 (9.56 g) に NMP (9.56 g)、及び BC (4.78 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (D) を得た。

このポリアミツク酸の数平均分子量は18000、重量平均分子量は79000であった。

[0113] < 実施例 8 >

DA 1 (2.275 g、4.5 mmol)、p-PDA (0.973 g、9.0 mmol)、及び PCH (0.571 g、1.50 mmol) を NMP (14.6 g) 中で混合し、40℃で1時間攪拌して溶解させた後、BODA (2.815 g、11.25 mmol)、及び NMP (7.28 g) を加え、80℃で5時間反応させた。その後、40℃にてOB08 (0.647 g、3.30 mmol)、及び NMP (7.28 g) を加え10時間反応させポリアミツク酸溶液を得た。このポリアミツク酸溶液 (36.4 g) に NMP を加え6質量%に希釈した。このアミツク酸溶液に無水酢酸 (7.66 g、75.0 mmol)、及びピリジン (2.37 g、30.0 mmol) を加え、30分攪拌した後、100℃で3時間反応させた。

[0114] この溶液をメタノール (460 ml) に滴下し得られた沈殿物を濾別した。この沈殿物をメタノールで洗浄し、100℃で減圧乾燥しポリイミド粉末 (E-1) を得た。このポリイミドのイミド化率は71%であり、数平均分子量は13000、重量平均分子量は42000であった。

得られたポリイミド粉末 (E-1) (6.0 g) に NMP (74.0 g) を加え、50℃にて12時間攪拌して溶解させた。この溶液にBCS (20.0 g) を加え、50℃にて5時間攪拌することにより液晶配向剤 (E) を得た。

[0115] < 実施例 9 >

DA 2 (0.716 g、1.5 mmol)、及び p-PDA (0.162 g、

1. 50 mmol) を NMP (8.58 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.635 g、2.91 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (10.1 g) に NMP (10.1 g)、及び BC (5.04 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (F) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は14000、重量平均分子量は42000であった。

[01 16] < 実施例 10 >

DA2 (0.716 g、1.80 mmol)、及び p-PDA (0.108 g、1.20 mmol) を NMP (7.67 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.529 g、2.91 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (9.02 g) に NMP (9.02 g)、及び BC (4.51 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (G) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は16000、重量平均分子量は68000であった。

[01 17] < 実施例 11 >

DA2 (0.836 g、2.10 mmol)、及び p-PDA (0.081 g、0.90 mmol) を NMP (8.19 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.529 g、2.91 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (9.64 g) に NMP (9.64 g)、及び BC (4.82 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (H) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は15000、重量平均分子量は59000であった。

[01 18] < 実施例 12 >

DA3 (0.787 g、2.10 mmol)、及び p-PDA (0.081 g、0.90 mmol) を NMP (7.92 g) 中で混合し、室温で1時間

攪拌して溶解させた後、PMDA (0.529 g、2.91 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (9.31 g) にNMP (9.31 g)、及びBC (4.66 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (I) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は13000、重量平均分子量は38000であった。

[01 19] < 実施例 13 >

DA3 (0.899 g、2.0 mmol) をNMP (7.52 g) 中で混合し、室温で1時間攪拌して溶解させた後、PMDA (0.428 g、1.96 mmol) を加え、室温で12時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液 (8.84 g) にNMP (8.84 g)、及びBO (4.42 g) を加え5時間攪拌することにより6質量%の液晶配向剤 (J) を得た。

このポリアミック酸の数平均分子量は12000、重量平均分子量は42000であった。

[01 20] < 実施例 14 ～ 23 >

実施例 4 ～ 13 で得られた液晶配向剤 (A) ～ (M) を用いて下記に示すような手順で液晶セルを作製し、下記に示すようにして、液晶の配向性の評価、及びチルト角の測定を行った。

[01 21] [液晶セルの作製]

実施例 4 で得られた液晶配向剤 (A) を、ITO膜からなる透明電極付きガラス基板のITO面にスピコートし、80℃のホットプレートで90秒間乾燥した後、200℃の熱風循環式オーブンで30分間焼成を行い、膜厚100 nmの液晶配向膜を形成した。

この基板に対して、照射強度8.0 mW/cm²の313 nmの直線偏光UVを0～1000 mJ照射した。入射光線の方法は基板法線方向に対して40°傾斜していた。直線偏光UVは高圧水銀ランプの紫外光に313 nmのバンドパスフィルターを通した後、313 nmの偏光板を通すことで調製した。

上記の基板を2枚用意し、一方の基板の液晶配向膜上に6 μm のビーズスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷した。次いで、2枚の基板の液晶配向面を対向させ、各基板への直線偏光UVの光軸の投影方向が逆平行となるように圧着し、150度で105分かけてシール剤を熱硬化させた。この空セルにネガ形液晶（メルク社製、MLC-6608）を減圧注入法によって注入し、液晶セルを作製した。

[01 22] [液晶セルの評価]

液晶セルに対して、25℃において8Vの電圧を印加・解除したときの異常ドメインの有無を偏光顕微鏡により観察し、異常ドメインのない場合を「液晶配向性良好」として評価した。上記で製造した液晶セルは電圧無印加の状態で良好な垂直配向性を示し、電圧印加時における液晶配向性も良好であった。

[01 23] [プレチルト角の評価]

液晶セルのプレチルト角の測定はAxo Metric社製の「Axo Scan」を用いてミューラ-マトリックス法により測定した。

[01 24] 上記液晶配向剤（A）～（J）の製造で使用したテトラカルボン酸二無水物、及びジアミンの各組成の比率を以下の表8に示す。

[01 25] [表8]

実施例	液晶配向剤	酸二無水物（モル％）			ジアミン（モル％）				
		PMDA	CBDA	BODA	DA1	DA2	DA3	p-PDA	PCH
4	A	97	—	—	30	—	—	70	—
5	B	97	—	—	40	—	—	60	—
6	C	96	—	—	50	—	—	50	—
7	D	97	—	—	100	—	—	—	—
8	E	—	22	75	30	—	—	60	10
9	F	97	—	—	—	50	—	50	—
10	G	97	—	—	—	60	—	40	—
11	H	97	—	—	—	70	—	30	—
12	I	97	—	—	—	—	70	30	—
13	J	98	—	—	—	—	100	—	—

[01 26] 上記液晶配向剤（A）～（J）を使用して製造した液晶セルの評価結果を以下の表9に示す。

[01 27]

[表 9]

実施例	液晶配向剤	UV照射量	液晶配向性		プレチルト角
			電圧無印加時	電圧印加時	
14	A	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.1°
		1000 m J	良好	良好	88.9°
15	B	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.7°
		1000 m J	良好	良好	89.6°
16	C	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.8°
		1000 m J	良好	良好	89.8°
17	D	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.9°
		1000 m J	良好	良好	89.8°
18	E	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.7°
		1000 m J	良好	良好	89.1°
19	F	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.5°
		1000 m J	良好	良好	89.1°
20	G	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.8°
		1000 m J	良好	良好	89.7°
21	H	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.9°
		1000 m J	良好	良好	89.8°
22	I	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.4°
		1000 m J	良好	良好	89.2°
23	J	0 m J	良好	不良	90°
		500 m J	良好	良好	89.8°
		1000 m J	良好	良好	89.7°

[0128] 以上の結果より、本発明のジアミン化合物を用いた液晶配向膜は良好な垂直配向能を示すことが確認された。また、本発明の液晶配向膜に偏光の紫外線を照射することで、垂直から僅かに傾けた状態で液晶を配向させる能力があることが確認された。

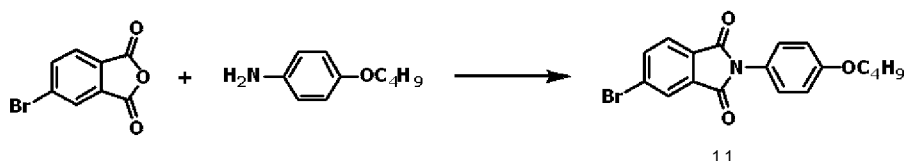
これらから、本発明のジアミン化合物は垂直配向方式の液晶表示素子用の

液晶配向膜に利用可能であり、また光配向法で使用する液晶配向膜においても有用な化合物であることがわかる。

[0129] < 実施例 24 >

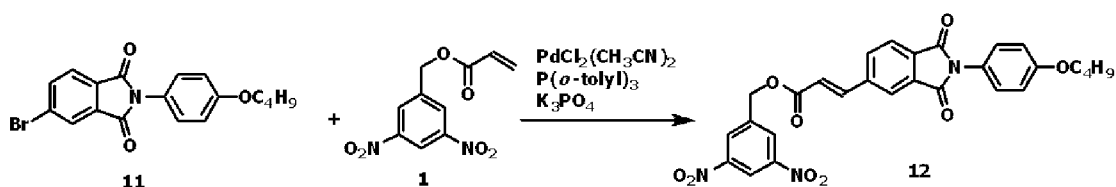
DA-4 : (E)-3,5-ジアミノベンジル 3-(2-(4-ブトキシフェニル)-1,3-ジオキソイソインドリン-5-イル)アクリレート
の合成

[化30]



[0130] 酢酸 (184 g) に、4-ブロモフタル酸無水物 (34.76 g、153 mmol)、4-ブトキシアニリン (23.00 g、139 mmol) を加え、還流条件下2時間攪拌した。反応終了後、反応液へ水 (400 g) を加え、析出した結晶をろ過することで化合物 11 (49.96 g、134 mmol、96%収率) を得た。

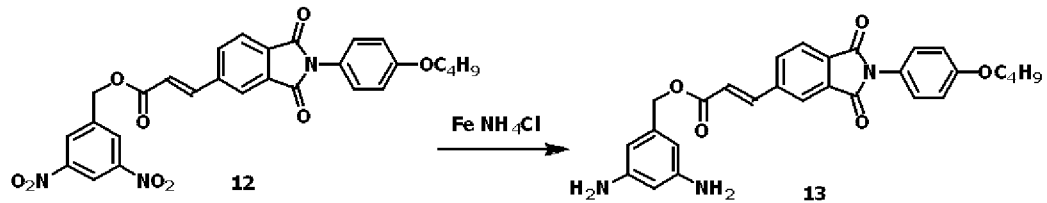
[0131] [化31]



化合物 11 (26.20 g、70.0 mmol)、化合物 1 (21.01 g、83.3 mmol)、リン酸三カリウム (22.29 g、105 mmol)、塩化パラジウムアセトニトリル錯体 (0.53 g、2.05 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (1.25 g、4.11 mmol)、ジメチルアセトアミド (160 g) を用いて、110℃で2時間反応させた。その後クロロホルム-水で抽出を実施し、得られた有機層を濃縮して得られたクルードへメタノールを加えて結晶を析出させた。ろ取して得た結晶をトルエンに溶解させ、活性炭 (1.20 g) を加えて90℃で1時間攪拌した。70℃で熱ろ過を行い活性炭を除去し、得られたろ液を濃縮して析出した結

晶をろ過により取り出し、乾燥して化合物 12 (17.35 g、31.8 mmol、45% 収率) を得た。

[01 32] [化 32]



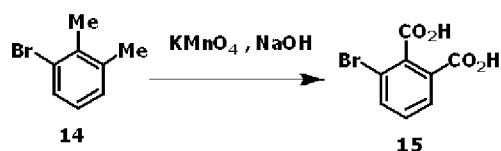
酢酸エチル (680 g) と水 (48.15 g) の混合溶液に、化合物 12 (17.35 g、31.8 mmol)、還元鉄 (26.61 g、477 mmol)、塩化アンモニウム (5.35 g、100 mmol) を加え 75℃ で 2 時間反応させた。その後 75℃ のまま熱時ろ過を行い、鉄粉を除去して得られたろ液から水層を分液漏斗で除去し、得られた有機層へ活性炭 (1.019 g) を加え、75℃ で 1 時間攪拌した。反応後、熱時ろ過を行い得られたろ液を、クロロホルム—水で抽出操作を実施し、得られた有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥した。ろ過により硫酸マグネシウムを除去し、得られた有機層を濃縮して目的のジアミン化合物 13 (13.09 g、27.0 mmol、85% 収率) を得た。

δ , ¹H-NMR (CDCl₃): δ 8.08 (s, 1H), 7.95 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.87 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.79 (d, 1H, J=16.0 Hz), 7.31 (m, 2H), 7.01 (m, 2H), 6.66 (d, 1H, J=16.0 Hz), 6.16 (d, 2H, J=2.0 Hz), 6.01 (t, 1H, J=2.0 Hz), 5.09 (s, 2H), 4.00 (t, 2H, J=6.4 Hz), 3.64 (br-s, 4H), 1.79 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 0.99 (t, 3H, J=7.6 Hz).

[01 33] < 実施例 25 >

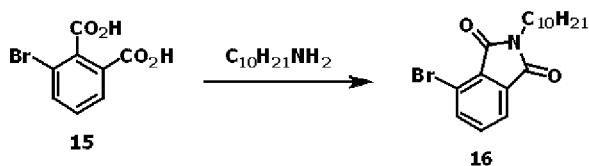
DA-5: (E)-3,5-ジアミノベンジル 3-(2-デシル-1,3-ジオキソインドリン-4-イル)アクリレート の合成

[化 33]



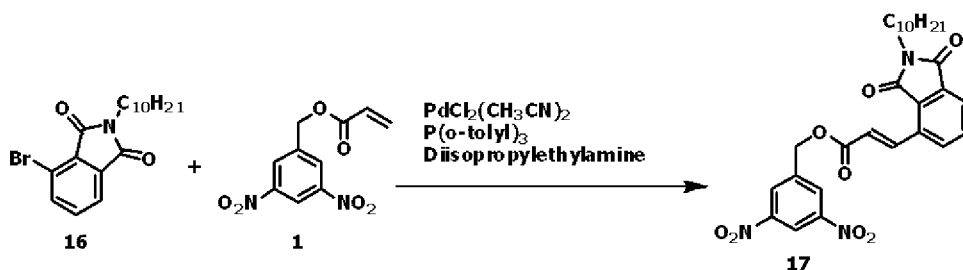
[01 34] 過マンガン酸カリウム (97.32 g、616 mmol) と、水酸化ナトリウム (5.09 g、127 mmol) の混合物を水 (1500 ml) で溶解させ、そこへ 3-ブロモオルトキシレン 14 (22.67 g、123 mmol) を加え、還流条件下 4 時間加熱した。その後、発生した二酸化マンガンをろ過により除去し、ろ液を塩酸で pH = 1 の酸性条件となるまで加えた後、溶液を濃縮した。得られた濃縮物にアセトン (649 g) を加え、アセトンに不溶の物質をろ過し、得られたろ液を濃縮して化合物 15 (25.81 g、105 mmol、86% 収率) を得た。

[01 35] [化 34]



酢酸 (130 g) に、化合物 15 (23.83 g、97.3 mmol) とデシルアミン (18.26 g、116 mmol) を加え、還流下 18 時間攪拌した。その後 1 規定塩酸 (172 ml) を加え、結晶を析出させた。ろ過により得られた結晶を乾燥させ化合物 16 (33.22 g、90.7 mmol、93% 収率) を得た。

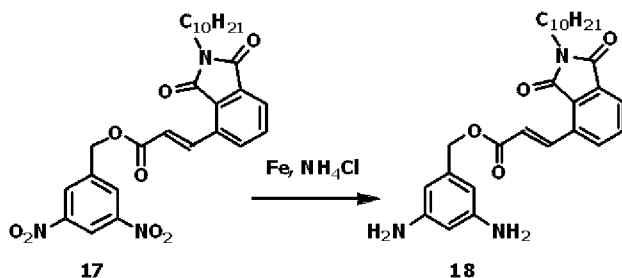
[01 36] [化 35]



化合物 16 (20.00 g、54.6 mmol)、化合物 1 (16.54 g、65.6 mmol)、ジイソプロピルエチルアミン (14.88 g、115 mmol)、塩化パラジウムアセトニトリル錯体 (0.42 g、1.62 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (0.99 g、3.25 mmol)、ジメチルアセトアミド (165 ml) を用いて、110℃で 2 時間反応

させた。その後、反応液を濃縮して得られたクルードをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 1：1）により精製し、化合物 17（12.44 g、23.1 mmol、42% 収率）を得た。

[化 36]



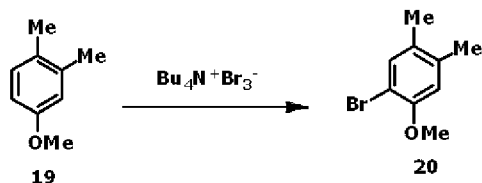
[01 37] 酢酸エチル (80 g) と水 (31.14 g) の混合溶液に、化合物 17 (11.58 g、21.5 mmol)、還元鉄 (18.05 g、323 mmol)、塩化アンモニウム (3.46 g、64.7 mmol) を加え、75℃で2時間反応させた。その後75℃のまま熱ろ過を行い、鉄粉を除去して得られたろ液から水層を分液漏斗で除去し、得られた有機層へ活性炭 (0.60 g) を加え、60℃で1時間攪拌した。反応後、熱ろ過を行い得られたろ液を、酢酸エチル—水で抽出操作を実施し、得られた有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥した。ろ過により硫酸マグネシウムを除去し、得られた有機層を濃縮して得た粉末を酢酸エチルに溶解させ、シリカゲルショートコラムを行って精製し、目的のジアミン化合物 18 (7.25 g、15.2 mmol、71% 収率) を得た。

¹H-NMR (CDC L₃) : δ 8.75 (d, 1H, J=16.0 Hz), 7.89 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.84 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.69 (t, 1H, J=7.6 Hz), 6.67 (d, 1H, J=16.0 Hz), 6.20 (d, 2H, J=2.4 Hz), 6.00 (t, 1H, J=2.0 Hz), 5.11 (s, 2H), 3.68 (t, 2H, J=7.2 Hz), 3.64 (br-s, 4H), 1.65 (m, 2H), 1.30 (m, 14H), 0.87 (t, 3H, J=6.8 Hz) .

[01 38] < 实施例 26 >

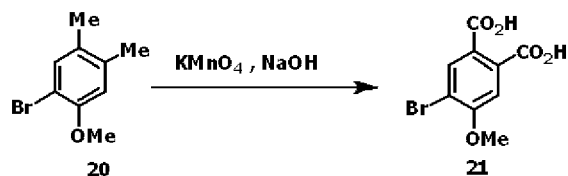
DA - 6 : (E) - 3, 5 - ジアミノベンジル 3 - (2 - デシル - 6 - メ
トキシ - 1, 3 - ジオキソイソイン ドリン - 5 - イル) アクリレー トの合成

[化37]



[0139] テトラ_ n —ブチルアンモニウム トリプロミド (100 g、207 mmol) を、塩化メチレン (1036 ml) とメタノール (1036 ml) で溶解させ、その溶液に3,4—ジメチルアニソール 19 (28.25 g、207 mmol) を加え、室温で24時間攪拌した。その後、炭酸カリウム (41.50 g、300 mmol) を加え1時間攪拌した後に濃縮し、得られた濃縮物をトルエン—水で抽出操作を実施した。水層を除去し、有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥させ、ろ過により硫酸マグネシウムを除去した。得られた有機層を濃縮し、化合物 20 を得た (40.41 g、188 mmol、91% 収率)

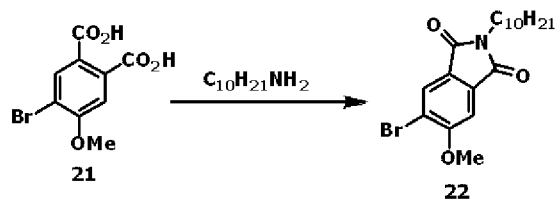
[0140] [化38]



過マンガン酸カリウム (135.11 g、855 mmol) と、水酸化ナトリウム (6.80 g、170 mmol) を水 (2467 ml) で溶解させ、そこへ化合物 20 (36.82 g、171 mmol) を加え、還流条件下3時間加熱した。その後、発生した二酸化マンガンをろ過により除去し、ろ液を塩酸で $\text{pH} = 1$ の酸性条件となるまで加えた後、溶液を濃縮した。得られた濃縮物にアセトン (920 g) を加え、アセトンに不溶の物質をろ過し、得られたろ液を濃縮した。その濃縮物へ酢酸エチル 1108 ml を加え、酢酸エチルに不溶の物質をろ過し、得られたろ液を濃縮して化合物 21 (33.26 g、121 mmol、71% 収率) を得た。

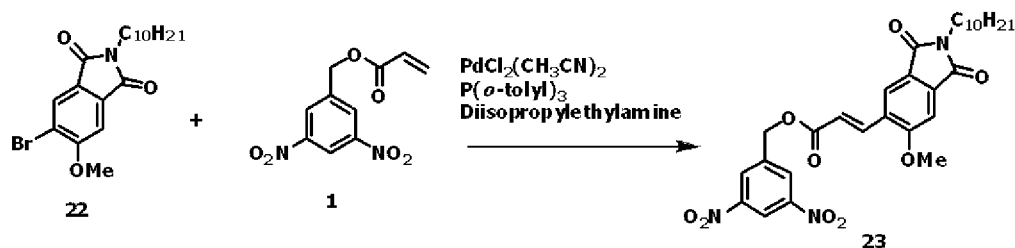
[0141]

[化39]



酢酸 (14.1 g) に、化合物 21 (28.27 g、103 mmol) とデシルアミン (17.78 g、113 mmol) を加え、還流下 18 時間攪拌した。その後 1 規定塩酸 (4000 ml) を加え、結晶を析出させた。ろ過により得られた結晶をヘキサンで再結晶し、化合物 22 (19.55 g、49.3 mmol、49% 収率) を得た。

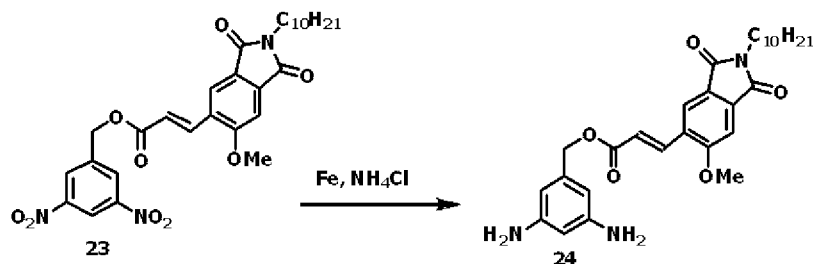
[0142] [化40]



化合物 22 (15.71 g、39.6 mmol)、化合物 1 (12.01 g、47.6 mmol)、ジイソプロピルエチルアミン (10.9 g、84.3 mmol)、塩化パラジウムアセトニトリル錯体 (0.31 g、1.20 mmol)、トリ(o-トリル)ホスフィン (0.73 g、2.40 mmol)、ジメチルアセトアミド (120 ml) を用いて、110℃で3時間反応させた。その後、反応液を濃縮して得られたクルードにアセトニトリルを加え、析出した固体をろ取した。得られた暗黒色粉末をクロロホルム—水にて抽出を実施して、有機層を分離し、その有機層を濃縮して得られたクルードにアセトニトリルを加え析出させた固体をろ取し、化合物 23 を得た (6.97 g、12.3 mmol、31% 収率)。

[0143]

[化 4 1]



酢酸エチル (78.6 g) と水 (17.73 g) の混合溶液に、化合物 23 (6.97 g、12.3 mmol)、還元鉄 (10.3 g、185 mmol)、塩化アンモニウム (1.97 g、36.8 mmol) を加え、15℃で4時間反応させた。その後75℃のまま熟時ろ過を行い、鉄粉を除去して得られたろ液から水層を分液漏斗で除去し、得られた有機層へ活性炭 (0.35 g) を加え、60℃で1時間攪拌した。反応後、熟時ろ過を行い得られたろ液を、酢酸エチル—水で抽出操作を実施し、得られた有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥した。ろ過により硫酸マグネシウムを除去し、得られた有機層を濃縮した後、シリカゲルショートカラムを行って精製し、目的のジアミン化合物 24 (5.08 g、10.0 mmol、81% 収率) を得た。

¹H- NMR (CDC L₃) : δ 8.03 (d, 1H, J=16.0 Hz), 7.95 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 6.65 (d, 1H, J=16.0 Hz), 6.16 (d, 2H, J=2.0 Hz), 6.00 (t, 1H, J=2.0 Hz), 5.08 (s, 2H), 4.02 (s, 3H), 3.65 (t, 2H, J=7.2 Hz), 3.63 (m, 4H), 1.65 (m, 2H), 1.30 (m, 14H), 0.87 (t, 3H, J=6.8 Hz).

[0144] < 实施例 27 >

D A — 4 (1 . 2 1 g 、 2 . 5 m m o L) を N M P (9 . 6 g) 中 で 混 合 し、室温で 1 時 間 攪 拌 し て 溶 解 さ せ た 後、C B D A (0 . 4 8 g 、 2 . 5 m m o L) を 加 え、室温で 1 2 時 間 反 応 さ せ ポ リ ア ミ ッ ク 酸 溶 液 を 得 た。こ の ポ リ ア ミ ッ ク 酸 溶 液 (1 1 . 3 g) に N M P (5 . 7 g) お よ び B C (1 1 . 3 g) を 加 え 5 時 間 攪 拌 す る こ と に よ り 6 質 量 % の 液 晶 配 向 剤 (K) を 得 た。こ の ポ リ ア ミ ッ ク 酸 の 数 平 均 分 子 量 は 1 1 0 0 0 、 重 量 平 均 分 子 量 は 2 3 0 0 0 で あ っ た。

[0145] < 実施例 28 >

DA-5 (1.02 g、2.0 mmol) を NMP (7.93 g) 中で混合し、室温で 1 時間攪拌して溶解させた後、CBDA (0.38 g、2.0 mmol) を加え、室温で 12 時間反応させポリアミツク酸溶液を得た。このポリアミツク酸溶液 (9.33 g) に NMP (4.7 g) および BC (9.3 g) を加え 5 時間攪拌することにより 6 質量%の液晶配向剤 (L) を得た。このポリアミツク酸の数平均分子量は 14000、重量平均分子量は 32000 であった。

[0146] < 実施例 29 >

DA-6 (0.96 g、2.0 mmol) を NMP (7.60 g) 中で混合し、室温で 1 時間攪拌して溶解させた後、CBDA (0.38 g、2.0 mmol) を加え、室温で 12 時間反応させポリアミツク酸溶液を得た。このポリアミツク酸溶液 (8.93 g) に NMP (4.5 g) および BC (8.9 g) を加え 5 時間攪拌することにより 6 質量%の液晶配向剤 (M) を得た。このポリアミツク酸の数平均分子量は 16000、重量平均分子量は 49000 であった。

[0147] < 実施例 30 ~ 32 >

実施例 27 ~ 29 で得られた液晶配向剤 (A) ~ (M) を用いて、上記実施例 14 ~ 23 と同様にして液晶セルを作製し、下記に示すようにして、液晶の配向性の評価、及びチルト角の測定を行った。

なお、上記液晶配向剤 (K) ~ (M) の製造で使用したテトラカルボン酸二無水物、及びジアミンの各組成の比率を以下の表 10 に示す。また、上記液晶配向剤 (K) ~ (M) を使用して製造した液晶セルの評価結果を以下の表 11 中に示す。

[0148] [表 10]

実施例	液晶配向剤	酸二無水物 (モル%)			ジアミン (モル%)		
		PMDA	CBDA	BODA	DA-4	DA-5	DA-6
27	K	—	98	—	100	—	—
28	L	—	98	—	—	100	—
29	M	—	98	—	—	—	100

[0149] [表 11]

実施例	液晶配向剤	UV照射量	液晶配向性		プレチルト角
			電圧無印加時	電圧印加時	
30	K	0 mJ	良好	不良	90°
		500 mJ	良好	良好	89.8
		1000 mJ	良好	良好	89.7
31	L	0 mJ	良好	不良	90°
		500 mJ	良好	良好	89.8
		1000 mJ	良好	良好	89.8
32	M	0 mJ	良好	不良	90°
		500 mJ	良好	良好	89.9
		1000 mJ	良好	良好	89.6

産業上の利用可能性

[0150] 本発明の液晶配向剤は、垂直配向方式の液晶表示素子用の液晶配向膜に使用され、また、光配向法で使用する液晶配向膜においても使用される。

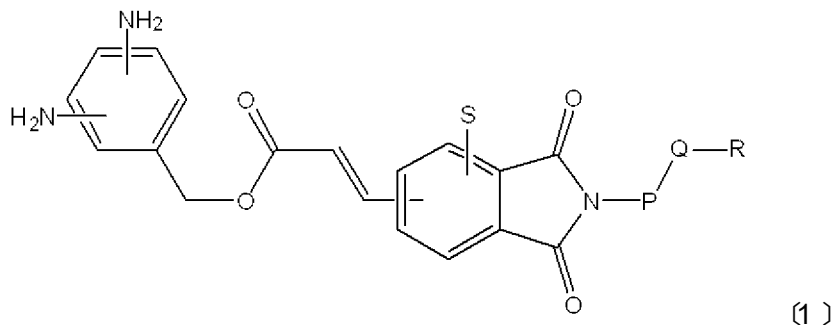
また、本発明のジアミンは、液晶配向剤の製造に用いられる、ポリアミツク酸やポリイミドの原料として使用される。

なお、2010年7月5日に出願された日本特許出願2010-153074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。

請求の範囲

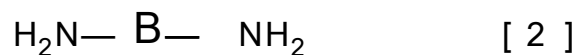
[請求項 1] 下記式 [1] で表されるジアミンを含有する下記式 [2] で表されるジアミン成分と下記式 [3] で表されるテトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させることにより得られるポリアミック酸、及び該ポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

[化 1]



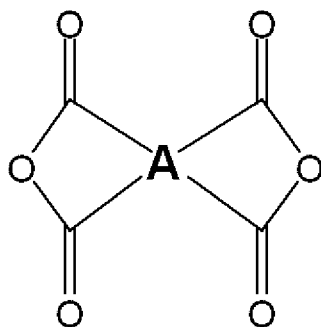
(式 [1] 中、S は、水素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (m は 0 ~ 4 の整数)、 $-\text{NR}^1\text{R}^2-$ (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)、ハロゲン原子、又はカルボキシ基である。P は、単結合、フェニル基又はシクロヘキシル基である。Q は単結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ の結合基である。R は炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。)

[化 2]



(式 [2] 中の B は 2 価の有機基である。)

[化3]



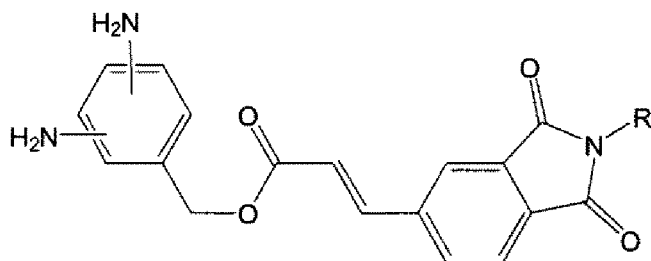
[3]

(式 [3] 中の A は、4 価の有機基である。)

[請求項2] 前記式 [2] で表されるジアミン成分が、前記式 [1] で表されるジアミンを30～100モル%含有する、請求項1に記載の液晶配向剤。

[請求項3] 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [5] で表わされる請求項1又は2に記載の液晶配向剤。

[化4]



[5]

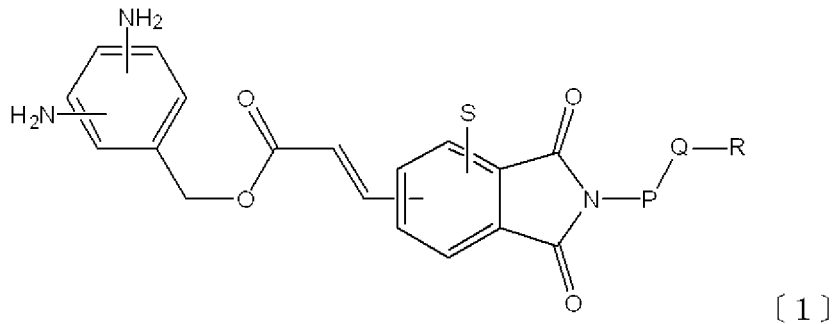
(式 [1] 中、Rは炭素数が6～20のアルキル基である。)

[請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶配向剤を塗布し焼成して得られる液晶配向膜。

[請求項5] 請求項4に記載の液晶配向膜を有する液晶表示素子。

[請求項6] 下記式 [1] で表されるジアミン。

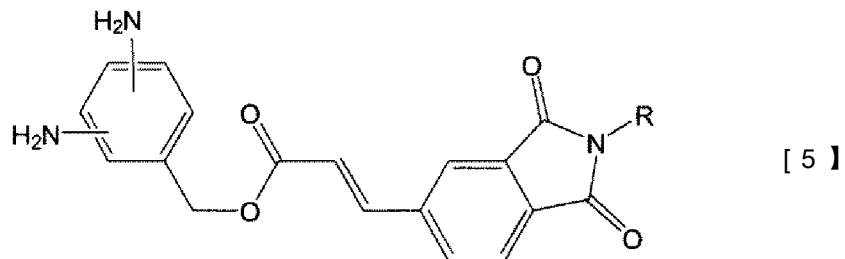
[化5]



(式 [1] 中、S は、水素原子、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (m は 0 ~ 4 の整数)、 $-\text{NR}^1\text{R}^2-$ (R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)、ハロゲン原子、又はカルボキシル基である。P は、単結合、フェニル基又はシクロヘキシル基である。Q は単結合、又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ の結合基である。R は炭素数が 4 ~ 20 のアルキル基である。)

[請求項7] 前記式 [1] で表されるジアミンが、下記式 [5] で表わされる請求項 6 に記載のジアミン。

[化6]



(式 [1] 中、R は炭素数が 6 ~ 20 のアルキル基である。)

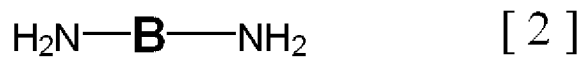
[請求項8] 前記式 [1] で表されるジアミンが、(E)-3,5-ジアミノベンジル 3-(2-ドデシル-1,3-ジオキソイソインドリン-5-イル)アクリレート、(E)-3,5-ジアミノベンジル 3-(2-デシル-1,3-ジオキソイソインドリン-5-イル)アクリレート、(E)-3,5-ジアミノベンジル 3-(2-オクチル-1

、3-ジオキソイソインドリン-5-イル)アクリレート、(E)-3,5-ジアミノベンジル-3-(2-(4-プトキシフェニル)-1,3-ジオキソイソインドリン-5-イル)アクリレート、(E)-3,5-ジアミノベンジル-3-(2-デシル-1,3-ジオキソイソインドリン-4-イル)アクリレート、又は(E)-3,5-ジアミノベンジル-3-(2-デシル-6-メトキシ-1,3-ジオキソイソインドリン-5-イル)アクリレートである請求項6に記載のジアミン。

[請求項9]

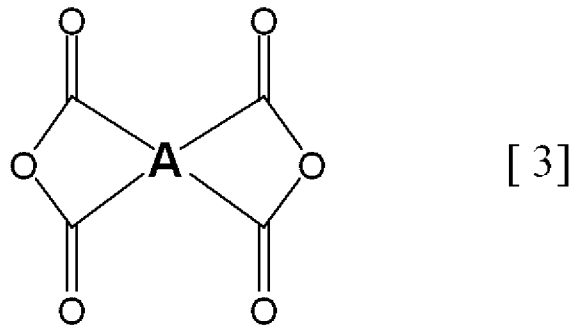
請求項6～8のいずれかに記載のジアミンを含有する下記式[2]で表されるジアミン成分と、下記式[3]で表されるテトラカルボン酸二無水物成分とを重合反応させて得られるポリアミック酸。

[化7]



(式[2]中のBは、2価の有機基である。)

[化8]



(式[3]中のAは、4価の有機基である。)

[請求項10]

請求項9に記載のポリアミック酸を脱水閉環して得られるポリイミド。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/10, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/ REGI STRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-520702 A (Ro l i c AG.), 28 May 2009 (28.05.2009), ent i r e text & US 2008/0293888 A I & EP 1801097 A I & WO 2007/071091 A I & KR 10-2008-0080663 A 6 CN 101346342 A	1-10
A	JP 2010-2880 A (JSR Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), ent i r e text & CN 101539687 A & KR 10-2009-0100274 A	1-10
A	JP 2009-251439 A (JSR Corp.), 29 Octobe r 2009 (29.10.2009), ent i r e text (F a m i l y : none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 Augu st , 2011 (23.08.11)Date of mailing of the international search report
30 Augu st , 2011 (30.08.11)Name and mailing address of the ISA/
Japane se Patent Of f i c e

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/117759 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text & CN 101641323 A & KR 10-2009-0123898 A	1-10

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))
 Int.Cl. C08G73/10 (2006. 01) i , G02F1/1337 (2006. 01) i

B . 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))
 Int.Cl. C08G73/10, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)

C . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-520702 A (ロリクアーゲー) 2009. 05. 28 , 全文 & US 2008/0293888 AI & EP 1801097 AI & WO 2007/071091 AI & KR 10-2008-0080663 A & CN 101346342 A	1 - 1 0
A	JP 2010-2880 A (J S R 株式会社) 2010. 01. 07 , 全文 & CN 101539687 A & KR 10-2009-0100274 A	1 - 1 0
A	JP 2009-251439 A (J S R 株式会社) 2009. 10. 29 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0

☒ c 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの」
 IE 「国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの」
 I 「優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 P 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 rx 「特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの」
 IY 「特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

2 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (I S A / J P)
 郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高松 大

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

2 L

3 3 1 0

C (続 き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	wo 2008/117759 AI (日産化学工業株式会社) 2008. 10. 02, 全文 & CN 101641323 A & KR 10-2009-0123898 A	1 - 1 0