

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成19年7月26日(2007.7.26)

【公開番号】特開2006-28098(P2006-28098A)

【公開日】平成18年2月2日(2006.2.2)

【年通号数】公開・登録公報2006-005

【出願番号】特願2004-209836(P2004-209836)

【国際特許分類】

C 07 D 211/16 (2006.01)

C 07 D 273/01 (2006.01)

C 08 G 73/10 (2006.01)

G 02 F 1/1337 (2006.01)

【F I】

C 07 D 211/16

C 07 D 273/01

C 08 G 73/10

G 02 F 1/1337 5 2 5

【手続補正書】

【提出日】平成19年6月8日(2007.6.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

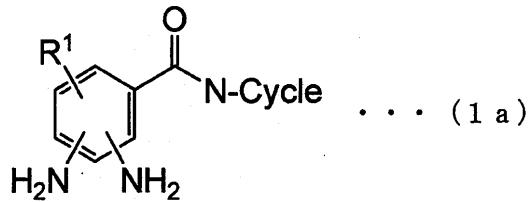
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

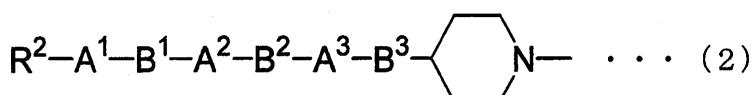
下記一般式(1a)で表されるフェニレンジアミン。

【化1】



(一般式(1a)において、R¹は水素もしくはメチルであり、N-Cycleが以下の一般式(2)で表される基である。)

【化2】



(一般式(2)において、

R²は、水素または炭素数1~20の直鎖または分岐鎖アルキルであって、但し、該アルキルにおいて任意の-CH₂-が-CF₂-、-O-、または-C(=O)-で置換されてもよいが、連続している-CH₂-のいずれもが-O-、または-C(=O)-で置換されることはない。

A¹、A²、およびA³は、それぞれ独立して単結合、1,4-シクロヘキシレン、1

, 4 - フェニレン、または 1 , 4 - ビシクロ [2 , 2 , 2] オクタニレンであって、但し、該 1 , 4 - フェニレンにおいて、ベンゼン環上の 1 ~ 2 個の水素が、メチル、メトキシ、またはフッ素で置換されていてもよく、

B¹ 、 B² 、および B³ は、それぞれ独立して単結合、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン、 -O- 、 -O C (=O) - 、 -C(=O)O- 、 -N R³ C(=O) - 、または -C(=O)N(-R³) - であって、但し、該アルキレンにおいて、任意の -CH₂- が -CF₂- 、 -O- 、または -C(=O) - で置換されていてもよいが、連続している -CH₂- のいずれもが -O- 、または C(=O) - で置換されることなく、かつ該 R³ は水素または炭素数 1 ~ 10 のアルキルである。)

【請求項 2】

前記一般式 (1a) において、アミノ基 (-NH₂) がアミド基に対して 3 , 5 - 位に位置する、請求項 1 に記載のフェニレンジアミン。

【請求項 3】

前記一般式 (1a) において、アミノ基 (-NH₂) がアミド基に対して 2 , 5 - 位に位置する、請求項 1 に記載のフェニレンジアミン。

【請求項 4】

前記一般式 (2) において、

R² が水素または炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐鎖アルキルであり、

A¹ 、 A² 、および A³ は、それぞれ独立して単結合、 1 , 4 - シクロヘキシレン、 1 , 4 - フェニレンであり、

B¹ 、 B² 、および B³ は、それぞれ独立して単結合、炭素数 1 ~ 4 の直鎖アルキレンである、請求項 1 に記載のフェニレンジアミン。

【請求項 5】

前記一般式 (2) において、

R² が炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルキルであり、

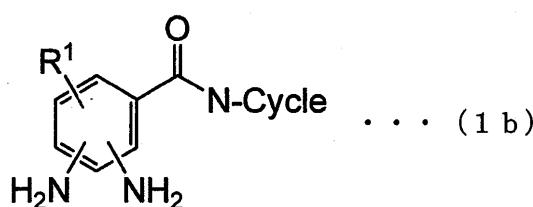
A¹ , A² および A³ が、それぞれ独立して 1 , 4 - シクロヘキシレンまたは単結合であって、かつ少なくとも 1 つが単結合であり、

B¹ , B² および B³ が、それぞれ独立してエチレンまたは単結合であって、かつ少なくとも 2 つが単結合であることを特徴とする、請求項 1 に記載のフェニレンジアミン。

【請求項 6】

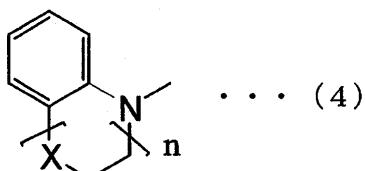
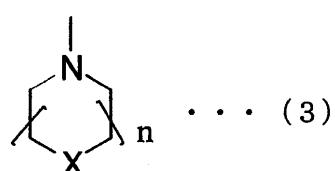
下記一般式 (1b) で表されるフェニレンジアミン。

【化 3】



(一般式 (1b) において、R¹ は水素もしくはメチルであり、N - C y c l e が以下の一般式 (3) または一般式 (4) で表される環状アミノ基である。)

【化 4】



(一般式 (3) および一般式 (4) において、X は O または S であり、n は 1 ~ 6 の整数であり、n が 2 以上の場合は、X は O または S 単独でもこれらの組み合わせでもよい。

)

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフェニレンジアミンと、テトラカルボン酸二無水物との反応生成物であるポリアミック酸またはポリイミド。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフェニレンジアミンと、ジカルボン酸またはその誘導体との反応生成物であるポリアミド。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフェニレンジアミンと、テトラカルボン酸二無水物およびジカルボン酸もしくはその誘導体との反応生成物、または

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフェニレンジアミンと、トリカルボン酸またはその誘導体との反応生成物

であるポリアミドイミド。

【請求項 10】

請求項 7 に記載のポリアミック酸またはポリイミドを含有するワニス。

【請求項 11】

請求項 8 に記載のポリアミドを含有するワニス。

【請求項 12】

請求項 9 に記載のポリアミドイミドを含有するワニス。

【請求項 13】

請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載のワニスを用いて形成される配向膜。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の配向膜を含む液晶表示素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

しかしながら、上記した要求特性を満足する配向膜を設計し、また上記した特性を有する液晶表示素子を作製するには、配向膜の成分の原料となる種々のジアミン、すなわち様々な置換基を有するフェニレンジアミン誘導体をさらに開発することが必要である。

【特許文献 1】国際公開第 97 / 30107 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2002 - 327058 号公報

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

すなわち、本発明は以下から構成される。

[1] 下記一般式 (1a) で表されるフェニレンジアミン。一般式 (1a)において、R¹ は水素もしくはメチルであり、N - C y c l e が以下の一般式 (2) で表される基である。一般式 (2) において、R² は、水素または炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖アルキルであって、但し、該アルキルにおいて任意の - C H₂ - が - C F₂ - 、 - O - 、または - C (= O) - で置換されていてもよいが、連続している - C H₂ - のいずれもが - O - 、または - C (= O) - で置換されることなく、A¹ 、 A² 、および A³ は、それぞれ独立して単結合、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、または 1, 4 - ピシクロ [2, 2, 2] オクタニレンであって、但し、該 1, 4 - フェニレンにおいて、ベンゼン環上の 1 ~ 2 個の水素が、メチル、メトキシ、またはフッ素で置換されていてもよ

く、B¹、B²、およびB³は、それぞれ独立して単結合、炭素数1～4のアルキレン、-O-、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-NR³C(=O)-、または-C(=O)N(-R³)-であって、但し、該アルキレンにおいて、任意の-CH₂-が-CF₂-、-O-、または-C(=O)-で置換されていてもよいが、連続している-CH₂-のいずれもが-O-、またはC(=O)-で置換されることなく、かつ該R³は水素または炭素数1～10のアルキルである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

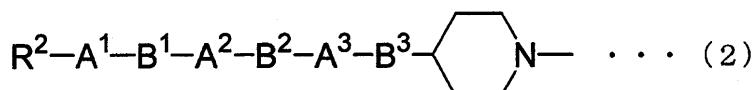
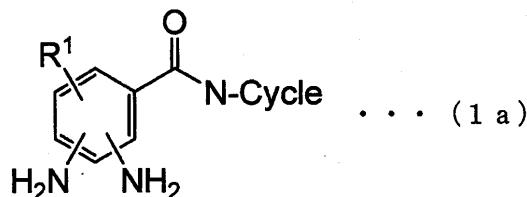
【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

【化3】



【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

[2] 前記一般式(1a)において、アミノ基(-NH₂)がアミド基に対して3,5-位に位置する、[1]に記載のフェニレンジアミン。

[3] 前記一般式(1a)において、アミノ基(-NH₂)がアミド基に対して2,5-位に位置する、[1]に記載のフェニレンジアミン。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

[4] 前記一般式(2)において、

R²が水素または炭素数1～20の直鎖もしくは分岐鎖アルキルであり、A¹、A²、およびA³は、それぞれ独立して単結合、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンであり、

B¹、B²、およびB³は、それぞれ独立して単結合、炭素数1～4の直鎖アルキレン

である、[1]に記載のフェニレンジアミン。

[5] 前記一般式(2)において、

R^2 が炭素数1~12の直鎖または分岐鎖アルキルであり、

A^1 , A^2 および A^3 が、それぞれ独立して1,4-シクロヘキシレンまたは単結合であって、かつ少なくとも1つが単結合であり、

B^1 , B^2 および B^3 が、それぞれ独立してエチレンまたは単結合であって、かつ少なくとも2つが単結合であることを特徴とする、[1]に記載のフェニレンジアミン。

[6] 下記一般式(1b)で表されるフェニレンジアミン。一般式(1b)において、 R^1 は水素もしくはメチルであり、 N -Cyc1eが以下の一般式(3)または一般式(4)で表される環状アミノ基である。一般式(3)および一般式(4)において、 X はOまたはSであり、 n は1~6の整数であり、 n が2以上の場合は、Xは、OまたはS単独でもこれらの組み合わせでもよい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

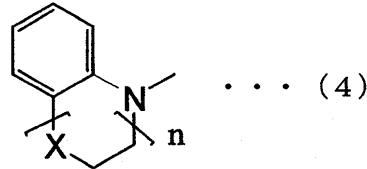
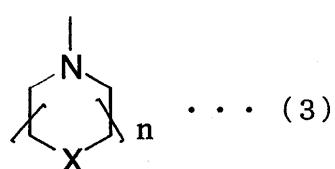
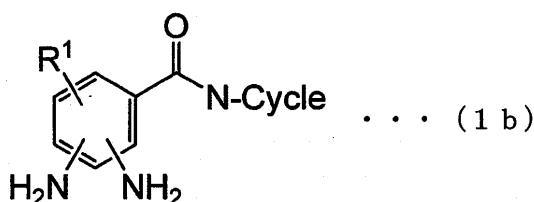
【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

【化5】



【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

[7] [1]~[6]のいずれかに記載のフェニレンジアミンと、テトラカルボン酸二無水物との反応生成物である、ポリアミック酸またはポリイミド。

[8] [1]~[6]のいずれかに記載のフェニレンジアミンと、ジカルボン酸またはその誘導体との反応生成物である、ポリアミド。

[9] [1]~[6]のいずれかに記載のフェニレンジアミンと、テトラカルボン酸二無水物およびジカルボン酸もしくはその誘導体との反応生成物、または[1]~[6]のいずれかに記載のフェニレンジアミンと、トリカルボン酸またはその誘導体との反応生成物である、ポリアミドイミド。

[10] [7]に記載のポリアミック酸またはポリイミドを含有するワニス。

[11] [8]に記載のポリアミドを含有するワニス。

[12] [9]に記載のポリアミドイミドを含有するワニス。

[13] [10]~[12]のいずれかに記載のワニスを用いて形成される配向膜。

[14] [13]に記載の配向膜を含む液晶表示素子。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 1】

<本発明のフェニレンジアミン>

本発明のフェニレンジアミンは上記一般式(1a)又は(1b)(以下、一般式(1a)又は(1b)を一般式(1)とも言う)で表される化合物である。一般式(1)において、2つのアミノ基(-NH₂)およびR¹は、それぞれベンゼン環の環炭素に結合している。

一般式(1)においてR¹は、水素またはメチルであるが、好ましくは水素である。R¹は、2つのアミノ基およびアミド基がいずれも結合していない、フェニル環の環炭素のいずれかに結合している。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 2】

一般式(1)を含むジアミンと、後述するカルボン酸類または酸無水物とを反応させて得られるポリマーの主鎖の直線性を上げるために、一般式(1)における2つのアミノ基はそれぞれ、アミド基が結合したフェニル環の環炭素を1位とした場合に、3位および5位、あるいは2位および5位に結合していることが好ましい。前記主鎖の直線性が低いポリマー(特に分子量が小さいポリマー)を用いて形成される配向膜は、ラビング処理などにより「削れ」が発生することがあり、配向欠陥の原因となる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 3】

一般式(1a)において-N-Cycleは環状アミノ基であり、該環状アミノ基の環は非芳香族性の環であることが好ましい。環状アミノ基の環を構成する原子の少なくとも一つは炭素であることが好ましい。環状アミノ基の環を構成する原子としては、炭素の他、窒素、酸素、硫黄などが挙げられる。環状アミノ基の環を構成する炭素原子は一価の有機基を有していてもよい。

なお、環状アミノ基の環の員数は特に限定されず、3員環以上であればよい。

前記一価の有機基が、バルキーな置換基または長鎖状の置換基であるフェニレンジアミンから作製される配向膜は、液晶表示素子において液晶分子を垂直に配向させることができる。従って、垂直配向(VA)方式の液晶表示素子に用いる配向膜を形成する場合は、前記一価の有機基をバルキーな置換基または長鎖状の置換基とすることが好ましい。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 6】

一般式(2)で表される好適な環状アミノ基を、以下の表1中でさらに具体的に例示した。表1において、Bは1,4-フェニレン、Chは1,4-シクロヘキシレン、Boはビ

シクロ[2,2,2]オクタニレンを表す。

また、表1中、A¹におけるB(3F,5F)はR²に対して、A²におけるB(3F,5F)はB¹に対して、A³におけるB(3F,5F)はB²に対して、それぞれ3,5-位の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンを表す。また、B(2F,6F)はR²に対して2,6-位の水素がフッ素で置換された1,4-フェニレンを表す。

表1に例示される環状アミノ基(一般式(1a)における-N-Cycle)を有するフェニレンジアミンを用いて形成した配向膜を含む液晶表示素子は、電圧保持率が高く、焼き付きが抑制されており、液晶が垂直配向されているなどの特性を有しうる。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

表1におけるNo.30~154の環状アミノ基(一般式(1a)における-N-Cycle)を有するフェニレンジアミンを原料として合成したポリマー(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を含む)を含有するワニスを用いて形成させた配向膜は、液晶表示素子においてプレチルト角を90度近くに保持することができ、また該プレチルト角は非常に安定している。従って、基板に対して垂直に近いプレチルト角が要求される垂直配向(VA)方式の液晶表示素子用の配向膜を形成するために用いられるフェニレンジアミンとして特に好適である。

また、これらのフェニレンジアミンを少なくとも原料の一つとして合成したポリマーを含有するワニスを用いて形成させた配向膜を有する液晶表示素子は、電圧保持率(VHR)が高く、この特性を改善する上でも特に好適である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

一方、一般式(1b)における-N-Cycleとしては、上記一般式(3)または一般式(4)で表される環状アミノ基も好ましく例示される。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0144

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0144】

本発明の一般式(1)で表されるフェニレンジアミン誘導体を原料とする配向膜を用いた液晶表示素子は、VHRが高く焼き付きが少ない。また液晶に対し、安定したプレチルト角を与えることができる。さらに本発明のフェニレンジアミン(1)を用いて液晶表示素子の配向膜を形成させた場合、配向不良による光抜けを抑制することができる。

また本発明のフェニレンジアミン(1)は、短い合成ルートで安価に製造することができる、高機能な液晶表示素子をより安価に提供することができる。

特に長い側鎖を有するフェニレンジアミン(1a)を用いると、プレチルト角を垂直に近くすることができるため、このものはVA方式の液晶表示素子用途に重要である。一方、特にクラウンエーテル環を有するフェニレンジアミン(1b)を用いると、液晶中のイオン密度を低減させることができる。