

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09K 19/38

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133349.9

[43] 公开日 2002 年 4 月 10 日

[11] 公开号 CN 1343755A

[22] 申请日 2001.10.26 [21] 申请号 01133349.9  
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号  
[72] 发明人 张春华 杨正华 丁孟贤

[74] 专利代理机构 长春科学专利代理有限公司  
代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 由含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法

[57] 摘要

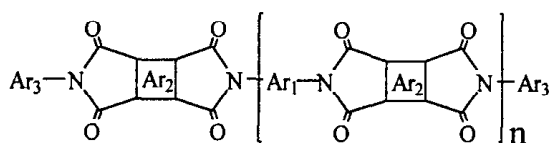
本发明属于由含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法。合成在主链上由 4-氨基苯基苯乙烯基酮、肉桂酸(4-氨基)苯酯以及 4-(2-苯基乙炔基)苯胺等封端的聚酰亚胺聚合物,控制聚合物的分子量在一定的范围内,使之具有很高的感光性能。其原理就是在带有光敏基团的聚合物成膜后,用线性偏振紫外光照射,只有与偏振光方向平行的光敏基团发生光化学反应,在取向膜上引起各向异性,从而诱导液晶分子取向。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种由含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法，其特征在于取向排列剂具有下列结构：



其中 Ar<sub>1</sub>=芳香族二胺残基, Ar<sub>2</sub>=芳香族二酐残基, Ar<sub>3</sub>=封端剂残基, n=2-16 的整数;

采用下列组份合成取向排列剂:

(1) 芳香族二胺: 3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷 (DMMDA)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA)、3,3'-二甲基 4,4'-二氨基联苯 (OTOL)、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)、2,2'-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 (BAPP)、4,4'-二氨基二苯砜 (DDS) 或间苯二胺 (mDA),

(2) 二酐: 4,4'-(六氟异丙撑基)二苯甲酸酐 (6FDA)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐 (BTDA)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐 (BPDA)、3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐 (HQDPA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 (ODPA) 或均苯四酸二酐 (PMDA), 这些二酐可以单独使用, 也可以二种混合使用;

(3) 光敏封端剂: 4-氨基苯基苯乙烯基酮、肉桂酸(4-氨基)苯酯或 4-(2-苯基乙炔基)苯胺, 这些封端剂可以单独使用, 也可以将 4-氨基

苯基苯乙烯基酮和肉桂酸(4-氨基)苯酯混合使用;

(4)溶剂:环己酮、 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚醋酸乙酯或乙二醇单乙醚醋酸乙酯,这些溶剂可以单独使用,也可以是二种或二种以上混合使用;

工艺过程如下:首先将二酐和二胺,二酐和二胺的摩尔比为3-17:2-16,反应8-10小时生成聚酰胺酸,然后,向该聚酰胺酸中加入2摩尔的封端剂,反应10-12小时;将该树脂沉入乙醇中,过滤,用去离子水和无水乙醇浸洗2-3次,自然干燥;再将已干燥的树脂溶于N-甲基吡咯烷酮/ $\gamma$ -丁内酯或乙二醇单丁醚或乙二醇单丁醚醋酸乙酯或乙二醇单乙醚醋酸乙酯的其中一种/环己酮的体积比为2:1:1的混合溶剂中,配成5~20%的聚酰胺酸树脂溶液;再将聚酰胺酸树脂溶液涂敷到导电玻璃(ITO)上,在60-80°C下干燥20-30min,在100-120°C下干燥10-20min,接着用线性偏振光照射5~8min,获得取向膜。

2. 如权利要求1所述的含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法,其特征在于光敏封端剂为4-氨基苯基苯乙烯基酮或肉桂酸(4-氨基)苯酯。

3. 如权利要求1所述的含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法,其特征在于光敏封端剂为肉桂酸(4-氨基)苯酯。

4. 如权利要求1所述的含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法,其特征在于光敏封端剂为4-氨基苯基苯乙烯基酮和肉桂酸(4-氨基)苯酯混合使用。

## 说 明 书

---

由含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法

技术领域：本发明属于由含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法。

背景技术：在题目为“Surface Morphology of Photo-Crosslinkable Polyimide after Irradiation of Polarized UV Light” (SUN-JU CHO et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,1999, Vol.327, pp.41-44) 的文献中，作者将含有二苯酮结构单元的聚酰亚胺作为取向膜，由于发生光化学反应后所形成的取向膜颜色较深而不利于全色显示。

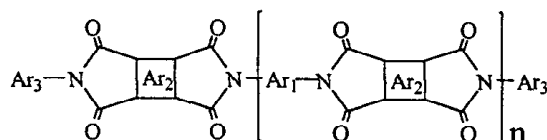
在题目为“Investigation of Liquid Crystal Alignment and Pretilt Angle Generation in the Cell with Linearly Polarized UV Light Irradiation on Polymer Surface” (DAE-SHIK SEO et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. ,1999, Vol.329, pp.59-70) 的文献中，作者用昂贵的环丁烷四酸二酐作为聚合单体，不利于实用化。

上述两种取向膜对紫外光的敏感性不很令人满意，都需要长时间照射。

中国专利 CN1232982 中，公开了在侧链上具有  $\alpha$ 、 $\beta$  -取代的顺丁烯二酰亚胺基高分子化合物具有高感光性能，但所需的原料价格较贵，不宜实用化。

发明内容: 本发明的目的是提供一种由含有光敏封端剂的聚酰亚胺制备液晶取向膜的方法。具体地说, 合成在主链上由 4-氨基苯基苯乙烯基酮、肉桂酸(4-氨基)苯酯以及 4-(2-苯基乙炔基)苯胺等封端的聚酰亚胺聚合物, 控制聚合物的分子量在一定的范围内, 使之具有很高的感光性能。其原理就是在带有光敏基团的聚合物成膜后, 用线性偏振紫外光照射, 只有与偏振光方向平行的光敏基团发生光化学反应, 在取向膜上引起各向异性, 从而诱导液晶分子取向。

本发明合成的取向排列剂具有下列结构:



其中 Ar1=芳香族二胺残基, Ar2=芳香族二酐残基, Ar3=封端剂残基, n=2-16 的整数。

本发明采用下列组份合成取向排列剂:

(1) 芳香族二胺: 3,3'-二甲基 4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)、4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)、3,3'-二甲基 4,4'-二氨基联苯(OTOL)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、2,2'-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)、4,4'-二氨基二苯砜(DDS)或间苯二胺(mDA)等。这些二胺可以单独使用, 也可以是二种组成混合使用。

(2) 二酐: 4,4'-(六氟异丙撑基)二苯甲酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐(HQDPA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸

二酐(ODPA)或均苯四酸二酐(PMDA)。这些二酐可以单独使用,也可以二种混合使用。

(3)光敏封端剂:4-胺基苯基苯乙烯基酮、肉桂酸(4-氨基)苯酯或4-(2-苯基乙炔基)苯胺。这些封端剂可以单独使用,也可以将4-氨基苯基苯乙烯基酮和肉桂酸(4-氨基)苯酯混合使用。

(4)溶剂:环己酮、 $\gamma$ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚醋酸乙酯或乙二醇单乙醚醋酸乙酯。这些溶剂可以单独使用,也可以是二种或二种以上混合使用。

工艺过程如下:首先将二酐和二胺,二酐和二胺的摩尔比为3-17:2-16,反应8-10小时生成聚酰胺酸,然后,向该聚酰胺酸中加入2摩尔的封端剂,反应10-12小时;将该树脂沉入乙醇中,过滤,用去离子水和无水乙醇浸洗2-3次,自然干燥。再将已干燥的树脂溶于N-甲基吡咯烷酮/ $\gamma$ -丁内酯或乙二醇单丁醚或乙二醇单丁醚醋酸乙酯或乙二醇单乙醚醋酸乙酯的其中一种/环己酮的体积比为2:1:1的混合溶剂中,配成5~20%的聚酰胺酸树脂溶液。再将聚酰胺酸树脂溶液涂敷到导电玻璃(ITO)上,在60-80℃下干燥20-30min,在100-120℃下干燥10-20min。接着用线性偏振光照射5~8min,获得很好的取向膜。

由于本发明采用了4-胺基苯基苯乙烯基酮、肉桂酸(4-氨基)苯酯以及4-(2-苯基乙炔基)苯胺等这些方便、易得的光敏封端单体,再通过控制聚合物的分子量制得取向剂。由该取向剂制得的取向膜具有很高的感光灵敏度,并且该取向膜加热到100℃时,取向仍不被破坏。

具体实施方式如下：

#### 实施例 1

将精制的 2.6gBTDA (8 毫摩尔)溶于 25mlN 二甲基乙酰胺中，搅拌下加入 1.5gMDA (7 毫摩尔)，在室温下反应 8hr，再加入精制的 0.51g4-氨基苯基苯乙烯基酮 (2 毫摩尔)，在室温下再反应 12hr，获得聚酰胺酸树脂溶液。

将上述聚酰胺酸树脂沉入乙醇中，过滤，用去离子水和无水乙醇浸洗 2 次，自然干燥。再将已干燥的树脂溶于 N-甲基吡咯烷酮/γ-丁内酯/环己酮的体积比为 2:1:1 的混合溶剂中，配成 10%的聚酰胺酸树脂溶液。将上述聚酰胺酸树脂溶液用旋涂法涂于洁净的导电玻璃 (ITO) 上，在 60℃下干燥 20min，在 120℃下干燥 10min。而后在线性偏振紫外光下照射 5min。

#### 实施例 2

将精制 4.1gBPDA (14 毫摩尔)溶于 36ml 二甲基乙酰胺中，搅拌下加入 2.6gODA (13 毫摩尔)，在室温下反应 10hr，再加入精制的 0.48g 肉桂酸 (4-氨基) 苯酯 (2 毫摩尔)，在室温下再反应 10hr，获得聚酰胺酸树脂溶液。

将上述聚酰胺酸树脂沉入乙醇中，过滤，用去离子水和无水乙醇浸洗 3 次，自然干燥。再将已干燥的树脂溶于 N-甲基吡咯烷酮/乙二醇单丁醚/环己酮的体积比为 2:1:1 的混合溶剂中，配成 10%的聚酰胺酸树脂溶液。

将上述聚酰胺酸树脂溶液用旋涂法涂于洁净的 ITO 玻璃上, 在 80℃ 下干燥 10min, 在 100℃ 下干燥 20min。而后在线性偏振紫外光下照射 5min。

### 实施例 3

将精制的 3.6gDMDA(16 毫摩尔)溶于 70mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 3.7gPMDA(17 毫摩尔), 在室温下反应 8hr, 再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。

将上述聚酰胺酸树脂沉入乙醇中, 过滤, 用去离子水和无水乙醇浸洗 3 次, 自然干燥。再将已干燥的树脂溶于 N-甲基吡咯烷酮/乙二醇单丁醚醋酸乙酯/环己酮的体积比为 2:1:1 的混合溶剂中, 配成 5% 的聚酰胺酸树脂溶液。

将上述聚酰胺酸树脂溶液用旋涂法涂于洁净的 ITO 玻璃上, 在 70℃ 下干燥 15min, 在 110℃ 下干燥 15min。而后在线性偏振紫外光下照射 8min。

### 实施例 4

将精制的 2.0gHQDPA(5 毫摩尔)溶于 16mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 0.85gDMDA(4 毫摩尔), 在室温下反应 10hr, 再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。聚酰胺酸树脂溶液配成 15%, 其余条件同实施例 3。

### 实施例 5

将精制的 3.1gHQDPA(10 毫摩尔)溶于 25mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 0.97gMDA(9 毫摩尔), 在室温下反应 8hr, 再加入精制的 0.51g



苯乙烯基 4-胺基苯基酮(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。将已干燥的树脂溶于 N-甲基吡咯烷酮/乙二醇单乙醚醋酸乙酯/环己酮体积比为 2:1:1 的混合溶剂中, 其余条件同实施例 1。

#### 实施例 6

将精制的 5.8gFDA(13 毫摩尔)溶于 55mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 4.9gBAPP(12 毫摩尔), 在室温下反应 8hr, 再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 3。

#### 实施例 7

将精制的 2.3gBTDA(7 毫摩尔)溶于 20mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 1.2gODA(6 毫摩尔), 在室温下反应 8hr, 再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔), 在室温下再反应 11hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 3。

#### 实施例 8

将精制的 3.0gBPDA(10 毫摩尔)溶于 30mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 2.0gDMDA(9 毫摩尔), 在室温下反应 10hr, 再加入精制的 0.49g肉桂酸(4-氨基)苯酯(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 1。

#### 实施例 9

将精制的 1.09gPMDA(5 毫摩尔)溶于 20ml 二甲基乙酰胺中, 搅拌下加入 0.80gODA(4 毫摩尔), 在室温下反应 8hr, 再加入精制的 0.25g 肉桂酸

(4-氨基)苯酯(1 毫摩尔)和 0.24g4-胺基苯基苯乙烯基酮(1 毫摩尔),在室温下再反应 12hr,获得聚酰胺酸树脂溶液。聚酰胺酸树脂溶液配成 15%,其余条件同实施例 1。

#### 实施例 10

将精制的 1.2gHQDPA(3 毫摩尔)溶于 15mlN-甲基吡咯烷酮中,搅拌下加入 0.22gmDA(2 毫摩尔),在室温下反应 8hr,再加入精制的 0.25g 肉桂酸(4-氨基)苯酯(1 毫摩尔)和 0.24g4-胺基苯基苯乙烯基酮(1 毫摩尔),在室温下再反应 12hr,获得聚酰胺酸树脂溶液。聚酰胺酸树脂溶液配成 20%,其余条件同实施例 1。

#### 实施例 11

将精制的 4.4g6FDA(10 毫摩尔)溶于 55ml 二甲基乙酰胺中,搅拌下加入 1.0gODA(5 毫摩尔)和 0.43gmDA(4 毫摩尔),在室温下反应 12hr,再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔),在室温下再反应 12hr,获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 3。

#### 实施例 12

将精制的 3.5gBTDA(11 毫摩尔)溶于 25mlN-甲基吡咯烷酮中,搅拌下加入 4.1gBAPP(10 毫摩尔),在室温下反应 10hr,再加入精制的 0.25g 肉桂酸(4-氨基)苯酯(1 毫摩尔)和 0.24g4-胺基苯基苯乙烯基酮(1 毫摩尔),在室温下再反应 12hr,获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 1。

#### 实施例 13

将精制的 1.6gODPA(5 毫摩尔)和 1.1gPMDA(5 毫摩尔)溶于 55ml 二甲基乙酰胺中, 搅拌下加入 1.9gDMMDA(9 毫摩尔), 在室温下反应 10hr, 再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 3。

#### 实施例 14

将精制的 1.9gPMDA(5 毫摩尔)溶于 15mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 0.91gDMMDA(4 毫摩尔), 在室温下反应 9hr, 再加入精制的 0.39g4-(2-苯基乙炔基)苯胺(2 毫摩尔), 在室温下再反应 11hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 3。

#### 实施例 15

将精制的 1.9gBTDA(6 毫摩尔)溶于 20ml 二甲基乙酰胺中, 搅拌下加入 1.2gDDS(5 毫摩尔), 在室温下反应 8hr, 再加入精制的 0.51g4-氨基苯基苯乙烯基酮(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 1。

#### 实施例 16

将精制的 1.6gHQDPA(4 毫摩尔)和 1.2gBPDA(4 毫摩尔)溶于 35mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 1.5gOTOL(7 毫摩尔), 在室温下反应 10hr, 再加入精制的 0.51g4-氨基苯基苯乙烯基酮(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 3。

#### 实施例 17

将精制的 4.9g6(FDA) (11 毫摩尔)溶于 45mlN-甲基吡咯烷酮中, 搅

拌下加入 1.1gDMDMA(5 毫摩尔)和 0.54gMDA(5 毫摩尔), 在室温下反应 9hr, 再加入精制的 0.48g 肉桂酸(4-氨基)苯酯(2 毫摩尔), 在室温下再反应 12hr, 获得聚酰胺酸树脂溶液。其余条件同实施例 2。