

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610160945.5

[51] Int. Cl.

C07D 251/20 (2006.01)

C07D 251/30 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101007787A

[22] 申请日 2004.1.20

[21] 申请号 200610160945.5

分案原申请号 200480000704.3

[30] 优先权

[32] 2003.4.9 [33] KR [31] 10-2003-0022261

[71] 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道龟尾市

[72] 发明人 吴在鋐 李范珍 李武映 权五范

吴俊锡 朴东远 金喆熙

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

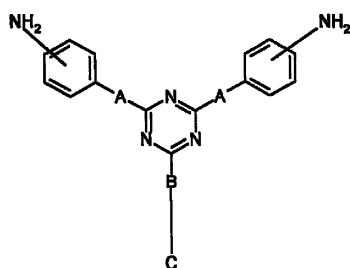
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含三嗪组成部分的二胺化合物

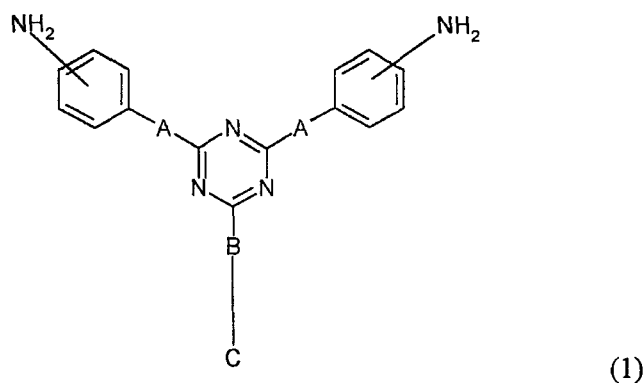
[57] 摘要

本发明提供一种含三嗪组成部分的二胺化合物，由右通式 1 表示，其中，A 是直接键、-O- 或 -COO-；B 是直接键、-O-、-COO-、-CONH- 或 -OCO-；C 是 C₁₋₃₀ 直链、支链或环状一价有机基团或它们的结合形式。还提供通过该二胺化合物和四羧酸二酐反应制得的聚酰胺酸和通过涂敷和酰亚胺化该聚酰胺酸制得的液晶配向膜。该液晶配向膜具有良好的耐热性、高的可见光区域透明性和改善的电压保持率。而且，预倾角可在很宽范围内容易地进行控制。



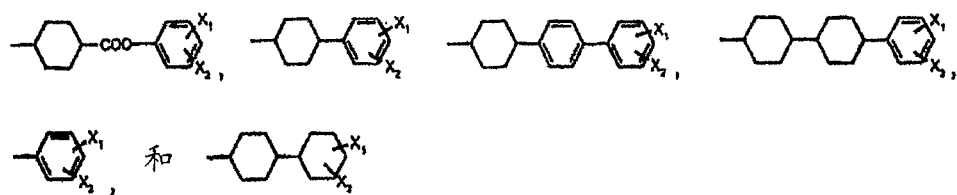
(I)

1.一种含三嗪组成部分的二胺化合物，由下述通式 1 表示：



其中，A 是直接键、-O-或-COO-；B 是直接键、-O-、-COO-、-CONH-或-OCO-；C 是 C_{1-30} 直链、支链或环状一价有机基团或它们的结合形式。

2.权利要求 1 所述二胺化合物，其中，通式 1 中所述取代基 C 是直链或支链脂族烃基、饱和环烃基、含至少一个碳-碳双键的环烃基或稠合饱和或不饱和环烃基，该取代基是未取代的或被至少一个选自 -H、-CH₃、-CF₃、-F、-Br、-Cl、-CN、-OH 和 -NO₂ 中的基团取代；或一种选自下述基团中的基团：



其中，X₁ 和 X₂ 每个独立地是 -H、-CH₃、-CF₃、-F、-Br、-Cl、-CN、-OH 或 -NO₂。

含三嗪组成部分的二胺化合物

本发明是 2004 年 1 月 20 日申请的发明名称为“含三嗪基团的二胺化合物、从该二胺化合物合成制得的聚酰胺酸和从该聚酰胺酸制得的液晶配向膜”的第 200480000704.3 号发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及含三嗪组成部分的二胺化合物、由该二胺化合物制得的聚酰胺酸和由该聚酰胺酸制得的液晶配向膜(alignment film)。具体地说,本发明涉及含特定三嗪组成部分的二胺化合物、通过使一种含该二胺化合物的二胺成分(a)和一种酸二酐(acid dianhydride)(b)反应制得的聚酰胺酸和通过酰亚胺化(imidizing)该聚酰胺酸制得的液晶配向膜。

背景技术

常规的用于液晶配向膜的聚酰亚胺树脂,是通过芳族酸的二酸酐如均苯四酸二酐(PMDA)和联苯四酸二酐(BPDA)、和芳族二胺如对苯二胺(p-PDA)、间苯二胺(m-PDA)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、2,2'-二氨基苯基六氟丙烷(HFDA)、间二氨基苯氧二苯基砒(m-BAPS)、对二氨基苯氧二苯基砒(p-BAPS)、4,4'-二氨基苯氧苯基丙烷(BAPP)、4,4'-二氨基苯氧苯基六氟丙烷(HF-BAPP)等的缩聚作用制得的。

由常规的芳族酸二酐和芳族二胺制得的聚酰亚胺液晶配向膜,在热稳定性、耐化学性和机械性能方面是优良的,但是,由于形成

一种电子迁移配合物，其光电性能以及透明性和溶解性都很差。为了解决这些问题，日本专利公开第 11-84319 号公开了一种聚酰亚胺基液晶配向膜，其中引入了脂环族酸二酐单体或脂环族二胺，日本专利公开第 06-136122 号公开了一种具有提高的液晶预倾角 (pretilt angle) 和提高的稳定性的聚酰亚胺基液晶配向膜，是通过使用具有侧链的功能二胺或具有侧链的功能酸二酐制得的。

根据本发明人进行的研究，由于常规聚酰亚胺基配向膜使用不适合表面张力和极性的聚酰亚胺以制备高的液晶预倾角，所以，在注射液晶时液晶的可扩散性很差，从而在最终液晶配向膜中产生许多缺陷，且该预倾角的可控范围不能被提高到令人满意的水平。

随着最近对于液晶显示装置需要的不断提高，对于高质量显示装置存在着连续的需求。而且，随着大尺寸液晶显示装置技术取得的显著进步，越来越需要具有高生产能力的配向膜。因此，本领域中急切需要开发这种一种液晶配向膜，它能在一个很宽的角度范围容易地控制液晶的预倾角，当应用于 LCD 制作工艺时没有缺陷，并且表现出优良的光电性能、高的可靠性和优异的液晶可扩散性。

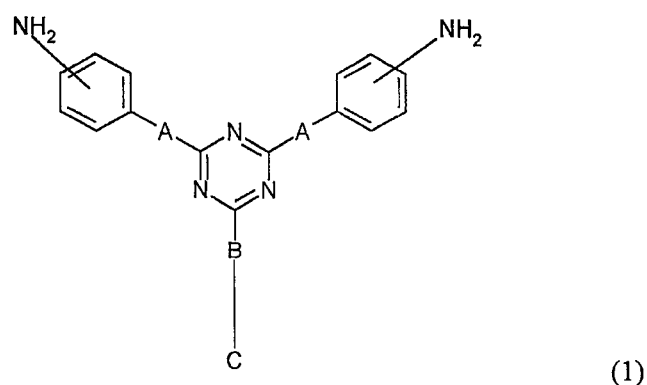
发明内容

为了解决上述这些问题，本发明人进行了认真深入的研究。其结果，本发明人发现，通过一种聚酰胺酸(它是通过使用一种含高极性三嗪组成部分的新型特定二胺化合物制得的)的酰亚胺化制得的配向膜，能够使液晶的预倾角在 $1-90^{\circ}$ 范围之内，并且具有优良的液晶配向性能、优良的光电性能、优异的适印性和优异的液晶扩散性，从而实现了本发明。

因此，本发明的一个特征，是提供了一种具有优异适印性、优异液晶扩散性、高的液晶预倾角且应用于 LCD 制作工艺时没有

缺陷的液晶配向膜，它是通过使用一种新型特定三嗪基二胺化合物制得的。

按照本发明所述特征，提供了一种含三嗪组成部分的二胺化合物，由下述通式 1 所示：



其中，A 是直接键、-O-或-COO-；B 是直接键、-O-、-COO-、-CONH-或-OCO-；C 是 C₁₋₃₀ 直链、支链或环状一价有机基团或它们的结合形式。

按照本发明所述特征，还提供了一种通过二胺成分(a)和酸二酐(b)反应制得的聚酰胺酸，基于 100 mol%所述二胺成分，所述二胺成分含有 0.1 mol%或更多的通式 1 所述二胺化合物。

按照本发明所述特征，还提供了一种通过在溶剂中溶解所述聚酰胺酸以制得一种液晶配向剂、涂敷该配向剂到基体上并全部或部分地酰亚胺化该涂层而制得的液晶配向膜。

附图说明

本发明的上述和其它目的、特征和其它优点，从与附图一道的详细说明将会变得更加清楚了。

图 1 为本发明制备实施例 3 中制得的二胺化合物的 ¹H-NMR 光谱。

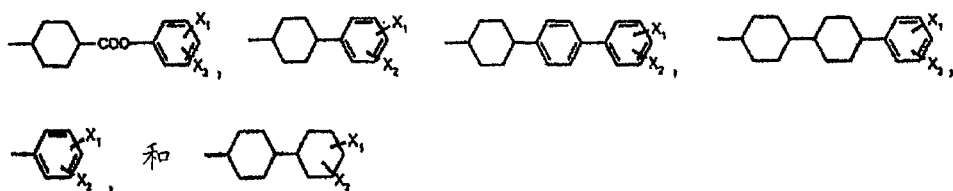
图 2 为本发明制备实施例 3 中制得的二胺化合物的差示扫描量

热法(DSC)的热分析图。

具体实施方式

现在将对本发明作更详细的描述。

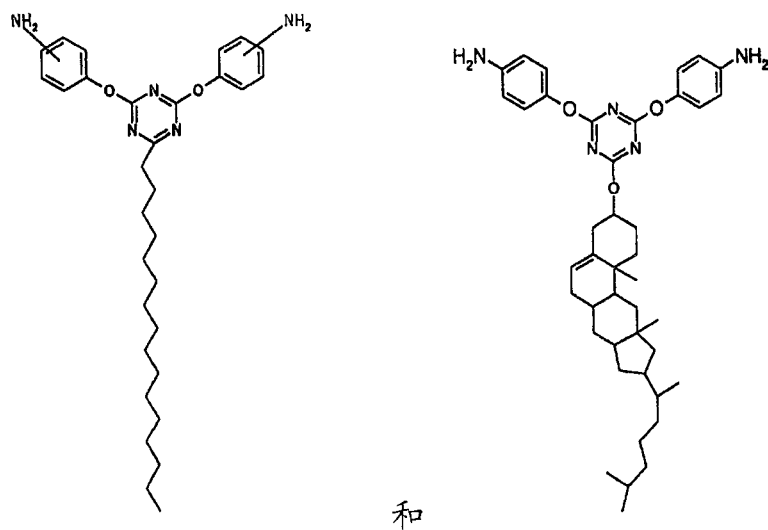
优选的通式 1 的含三嗪组成部分的二胺化合物是这样的化合物，其中的取代基 C 是直链或支链脂族烃基、饱和环烃基、含至少一个碳-碳双键的环烃基、稠合饱和或不饱和环烃基或选自下述基团中的基团：



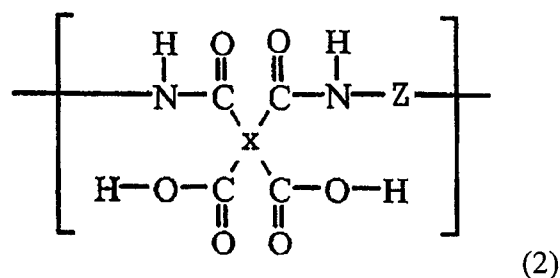
其中， X_1 和 X_2 每个独立地是 -H、-CH₃、-CF₃、-F、-Br、-Cl、-CN、-OH 或 -NO₂。

所述直链或支链脂族烃基、饱和环烃基、含至少一个碳-碳双键的环烃基、稠合饱和或不饱和环烃基，可被至少一个选自 -H、-CH₃、-CF₃、-F、-Br、-Cl、-CN、-OH 和 -NO₂ 中的基团取代。

至于可用于本发明的二胺化合物，可以例举化合物：



本发明还提供了一种具有由下述通式 2 表示的重复单元的聚酰胺酸：



其中，x 是四价芳族或脂环族有机基团，z 是源自通式 1 的二胺化合物的二价有机基团或源自芳族或聚硅氧烷基二胺的二价有机基团。

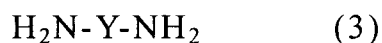
特别地，本发明所述聚酰胺酸是通过使二胺成分(a)和酸二酐(b)进行反应制得的，基于 100 mol%所述二胺成分，该二胺成分含有 0.1 mol%或更多的通式 1 二胺化合物。

本发明人已经发现，使用一种含三嗪组成部分的特定二胺化合物作为制备所述聚酰胺酸的二胺成分，会扩宽最终聚酰亚胺预倾角的可控范围，容易控制该预倾角，并表现出优良的配向性能。

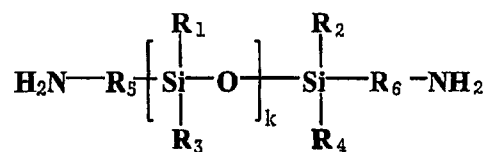
该二胺成分(a)中的通式 1 二胺化合物的含量，以 100 mol%该二胺成分(a)为基准，是在 0.1-100 mol%范围内，优选为 1-60 mol%，更优选为 2-30 mol%。

预倾角随通式 1 二胺化合物的含量而定。根据液晶显示装置的方式，该二胺化合物可以单独使用用来制备聚酰胺酸，之后，对该聚酰胺酸进行酰亚胺化以制备液晶配向膜。

任选地，还可单独添加分别由下述通式 3 和 4 表示的芳族二胺化合物和/或聚硅氧烷基二胺化合物：



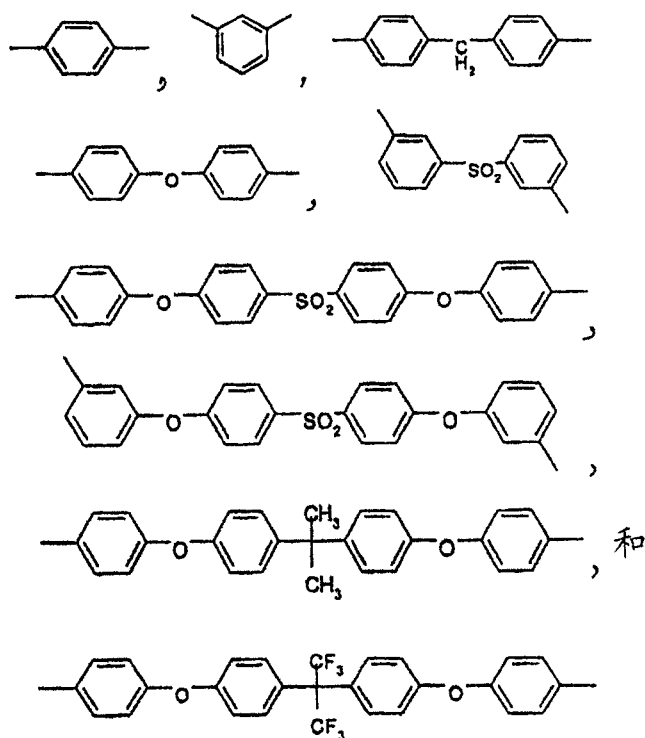
其中，Y 是二价芳族有机基团，



(4)

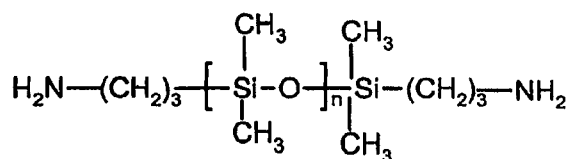
其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 每个独立地是 C_{1-10} 烷基、烷氧基或芳基， R_5 和 R_6 每个独立地是 C_{1-10} 亚烷基。

在上述通式 3 中，Y 优选是选自下述基团的二价有机基团：



通式 3 的芳族环二胺化合物的优选实例包括(但不限于)对苯二胺(p-PDA)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、4,4'-氧二苯胺(ODA)、间二氨基苯氧二苯基砒(m-BAPS)、对二氨基苯氧二苯基砒(p-BAPS)、2,2-二氨基苯氧苯基丙烷(BAPP)、2,2-二氨基苯氧苯基六氟丙烷(HF-BAPP)等。

通式 4 的聚硅氧烷基二胺化合物的优选实例包括下述化合物：

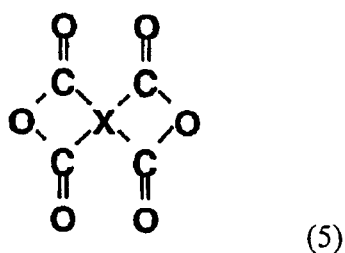


其中，n 是 1-10 的一个整数。

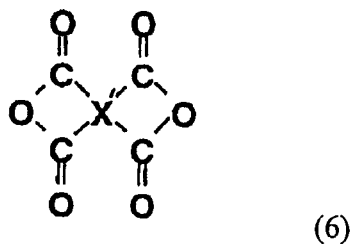
添加通式 3 的芳族二胺化合物是有利的，因为该最终液晶配向膜具有提高的机械强度。添加通式 4 的聚硅氧烷基二胺是有利的，因为该最终液晶配向膜具有改善的胶粘性，从而具有提高的机械强度。

所用的芳族环二胺、聚硅氧烷基二胺或其混合物的含量，基于该二胺成分(a)的总量，在 0-99.9 mol%范围之内，优选为 40-99 mol%，更优选为 70-98 mol%。对于芳族环二胺和聚硅氧烷基二胺的混合物情形，该芳族环二胺与该聚硅氧烷基二胺的混合摩尔比在 0.5:99.5 和 99.5:0.5 之间。

用于制备本发明所述聚酰胺酸的酸二酐成分(b)，是一种由下述通式 5 表示的芳族环酸二酐：



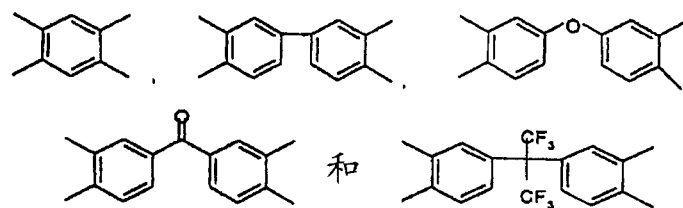
其中，X 是四价芳族环状有机基团；一种由下述通式 6 表示的脂环族酸二酐：



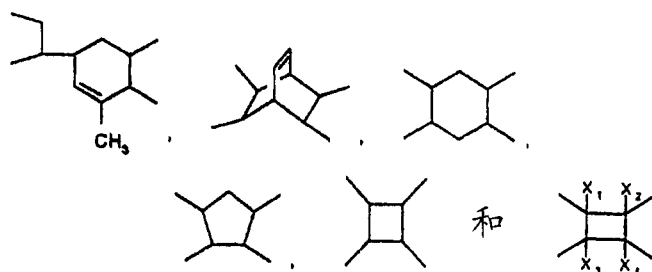
其中, X'是四价脂环族有机基团; 或它们的混合物。

优选是一种芳族环酸二酐和脂族酸二酐的混合物, 其中该芳族环酸二酐与该脂环族酸二酐的混合摩尔比是在 1:99 和 99:1 之间。

上述通式 5 中取代基 X 优选是选自下述基团的四价芳族环状有机基团:



通式 6 中取代基 X'优选是选自下述基团的四价脂族有机基团:



其中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 每个独立地是 -H、-CH₃、-CF₃、-F、-Br、-Cl、-CN、-OH 或 -NO₂。

用来制备本发明所述聚酰胺酸的芳族环酸二酐, 使得配向膜(涂敷厚度约 0.1 μm)能够经受摩擦工艺(它是为了在一个方向上驱动液晶而进行的), 能够经受高温工艺(200°C 或更高), 并且能够耐化学品。

芳族环酸二酐的实例包括(但不限于)均苯四酸二酐(PMDA)、

联苯四酸二酐(BPDA)、二苯醚四酸二酐(ODPA)、二苯甲酮四酸二酐(BTDA)、六氟异亚丙基二邻苯二甲酸二酐(6-FDA)等。

所述芳族环酸二酐的含量，基于所述酸二酐总量，是在 1-99 mol%范围之内，优选为 10-80 mol%，更优选为 10-50 mol%。当所述芳族环酸二酐含量低于上述规定范围时，最终配向膜的机械性能和耐热性差。另一方面，当所述芳族环酸二酐含量超过该范围时，则最终配向膜的电子性能如电压保持率变差。

添加用于制备本发明所述聚酰胺酸的脂族酸二酐，能够解决很多问题，诸如在普通有机溶剂中的耐溶性、在可见光区域的低透射率(归因于电荷迁移配合物的形成)、差的光电性质(归因于高的极性，源于聚酰胺酸的分子结构)等。所述脂族酸二酐的实例包括(但不限于)5-(2,5-二氧四氢呋喃基)-3-甲基环己烯-1,2-二羧酸二酐(DOCDA)、二环辛烯-2,3,5,6-四羧酸二酐(BODA)、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐(CPDA)、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(CHDA)等。

所述脂族酸二酐的含量，基于所述酸二酐总量，是在 1-99 mol%范围之内，优选为 20-90 mol%，更优选为 50-90 mol%。

本发明所述聚酰胺酸在普通质子惰性极性溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯(GBL)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)和四氢呋喃(THF)中具有良好的溶解性。本发明人已经发现，这种溶解性的提高是归因于该脂族酸二酐的引入、和在该功能二胺中存在着含高度极性三嗪组成部分的主链和膨胀聚合物自由体积的侧链。由于液晶显示装置近来尺寸变得很大，并需要高分辨率 and 高质量，所以，配向剂的适印性变得越来越重要。在这些环境下，溶剂中的良好溶解性和聚酰胺酸的高极性是非常关键的因素，并且，当聚酰胺酸涂敷到液晶配向膜上时，对于在基片的适印性具有积极影响。

本发明所述聚酰胺酸的数均分子量范围为 10,000-500,000 g/mol, 优选为 10,000-300,000 g/mol。所述聚酰胺酸的玻璃转化温度为 200-350°C, 它随酰亚胺化反应速率或该聚酰胺酸结构而定。

所述聚酰亚胺液晶配向膜是通过在给定溶剂中溶解所述聚酰胺酸以得到一种液晶配向剂、涂敷该配向剂到基片上和全部或部分地酰亚胺化该涂层而制得的。

用来制备所述液晶配向剂的溶剂的实例包括(但不限于)质子惰性极性溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯(GBL)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)和四氢呋喃(THF)等。

在涂敷之后, 在一个烘箱中或在加热板上于 180-250°C 进行酰亚胺化反应, 持续 5-30 分钟。根据预定目的, 该酰亚胺化反应比率可在 30-99%范围内变动。

经由酰亚胺化该聚酰胺酸制得的液晶配向膜在可见光区域具有 90%或更大的高透射率、优良的液晶配向性能, 并且, 可在 1-90°范围内容易地控制液晶预倾角。而且, 由于本发明的液晶配向膜含有通式 1 的二胺化合物, 它改善了光电性质, 例如低的折射率和低的介电常数。

在下文中, 根据下述优选实施例和对比例, 本发明的构造和效果将得到更详细的说明。但是, 这些实施例是为例证说明目的而给出的, 不能理解为是对本发明范围的限制。

制备实施例 1: 制备 2,4-二氯-6-十六烷基-1,3,5-三嗪

将 2.7 g 镁添加到 200 ml 四氢呋喃中, 搅拌, 直到镁完全溶解。向该溶液中逐滴添加溴代十六烷(31.1 g)的四氢呋喃(200 ml)溶液。之后, 加热所得溶液到 65°C, 并在搅拌作用下反应 6 小时。反应溶液缓慢逐滴地添加到氰尿酸氯(15 g)的四氢呋喃(250 ml)溶

液，并反应 12 小时。在反应结束后，将得到的溶液在减压下蒸发得到一种浓缩物，接着，通过真空蒸馏纯化该浓缩物，得到纯的 2,4-二氯-6-十六烷基-1,3,5-三嗪。

制备实施例 2: 制备 2,4-二硝基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪

将在制备实施例 1 制得的该化合物(9.7 g)的二氯甲烷(100 ml)溶液，添加到 21.62 g 4-硝基苯酚和 6.22 g 氢氧化钠的水溶液中。得到的溶液回流 24 小时。在反应之后，分离出含水层，二氯甲烷层采用 1N 含水溶液进行萃取、采用超纯水洗涤数次、在硫酸镁上干燥和在减压下蒸发，制得粗产物。该粗产物通过无水重结晶进行处理，得到一种白色固体 2,4-二硝基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪。

制备实施例 3: 制备 2,4-二氨基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪

将在制备实施例 2 制得的 2,4-二硝基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪 14.5 g 溶解在 300 ml 四氢呋喃中，然后向其中添加 1.4 g 的 Pd/C。向该混合物中输入 50 psi 的氢气，然后在 60°C 反应 12 小时。反应之后，过滤该反应混合物以除去钯，并在减压下蒸发，得到粗产物。对该粗产物进行重结晶，得到一种纯的白色固体 2,4-二氨基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪。最终产物在环境条件下是相对稳定的。最终产物的结构采用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱进行鉴定，并进行差示扫描量热法(DSC)(参见图 1 和 2)。

实施例 1

将作为二胺成分的 0.95 mol 4,4-亚甲基二苯胺和在制备实施例 3 中制得的 0.05 mol 2,4-二氨基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪，

装入到配置有搅拌器、恒温器、氮气注入装置和冷凝器的四颈烧瓶中，同时流过氮气，然后在其中溶解 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。向所得溶液中添加呈固体形式 0.5 mol 的 5-(2,5-二氧四氢呋喃基)-3-甲基环己烷-1,2-二羧酸二酐(DOCDA)和 0.5 mol 均苯四酸二酐(PMDA)作为酸二酐成分。所得混合物进行剧烈搅拌。此时，固体含量为 15 重量%。该混合物在低于 25°C 的温度进行反应 24 小时，制得聚酰胺酸溶液(PAA-1)(分子量：50,000-150,000 g/mol)。

将该聚酰胺酸溶液涂敷到 ITO 玻璃基片上，至厚度为 0.1 μm ，并于 210°C 固化 10 分钟，制得液晶配向膜。在液晶配向膜经过摩擦工艺之后，测量所述液晶的配向性能和预倾角。为了评价液晶配向膜的适印性，在该配向膜涂敷到 ITO 玻璃基片之后，最后观察扩散性和卷曲性能。具体地说，该配向膜表面采用摩擦机进行摩擦，两个基片以每个基片的摩擦方向相反的方式相互平行地放置，密封两个基片，同时保持 80 μm 的元件间隔(cell gap)，以制作液晶元件。该液晶元件填充有液态晶体化合物(Merk licristal)。在正交极化光学显微镜下观察该液晶的配向性质。采用晶体旋转法测量液晶的预倾角。结果如下表 1 所示。

为了检测其电学性质，将聚酰胺酸溶液涂敷到 ITO 图案化玻璃基片表面，至厚度为 0.1 μm ，两个基片以每个基片摩擦方向垂直(90°)的方式相互正交地放置，密封两个基片，同时保持 5 μm 的元件间隔，以制作测试元件。测量其电压保持率，结果如下表 1 所示。

实施例 2

按与实施例 1 相同方式制备聚酰胺酸(PAA-2)，不同之处在于采用 0.9 mol 4,4-亚甲基二苯胺和 0.1 mol 2,4-二氨基苯氧基-6-十

六烷基-1,3,5-三嗪。测量其配向性能、预倾角和电压保持率。结果如下表 1 所示。

实施例 3

按与实施例 1 相同方式制备聚酰胺酸(PAA-3)，不同之处在于采用 0.5 mol 环丁烷二酸酐替代 0.5 mol 5-(2,5-二氧四氢呋喃基)-3-甲基环己烷-1,2-羧酸二酐(DOCDA)。测量其配向性能、预倾角和电压保持率。结果如下表 1 所示。

实施例 4

按与实施例 2 相同方式制备聚酰胺酸(PAA-4)，不同之处在于采用 0.5 mol 环丁烷二酸酐替代 0.5 mol 5-(2,5-二氧四氢呋喃基)-3-甲基环己烷-1,2-羧酸二酐(DOCDA)。测量其配向性能、预倾角和电压保持率。结果如下表 1 所示。

实施例 5

按与实施例 1 相同方式制备聚酰胺酸(PAA-5)，不同之处在于不使用 4,4'-亚甲基二苯胺，而是采用 1.0 mol 2,4-二氨基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪。测量其配向性能、预倾角和电压保持率。结果如下表 1 所示。

对比例 1

按与实施例 2 相同方式制备聚酰胺酸(PAA-6)，不同之处在于采用 2,4-二氨基-1-十六烷基羧基苯替代 2,4-二氨基苯氧基-6-十六烷基-1,3,5-三嗪。测量其配向性能、预倾角和电压保持率。结果如下表 1 所示。

表 1

样品	预倾角	电压保持率(%)		适印性	配向性能	扩散性
		室温	60°C			
PAA-1	5.3	99.5	98.2	良好	良好	良好
PAA-2	8.1	99.3	97.6	良好	良好	良好
PAA-3	4.8	99.1	97.3	良好	良好	良好
PAA-4	7.7	99.1	95.9	良好	良好	良好
PAA-5	89.8	99.0	94.5	差	良好	良好
PAA-6	6.9	98.8	93.7	良好	良好	差

从表可以看出，本发明所述液晶配向膜具有优良的光电性能，例如高的电压保持率，而且液晶的预倾角可以容易地进行控制。

尽管本发明的优选实施方式已经为例证说明目的进行了描述，但是，本发明技术人员将能够理解，在不远离随后权利要求书所述本发明范围和精神时，各种不同的改进、添加和取代是可能的。

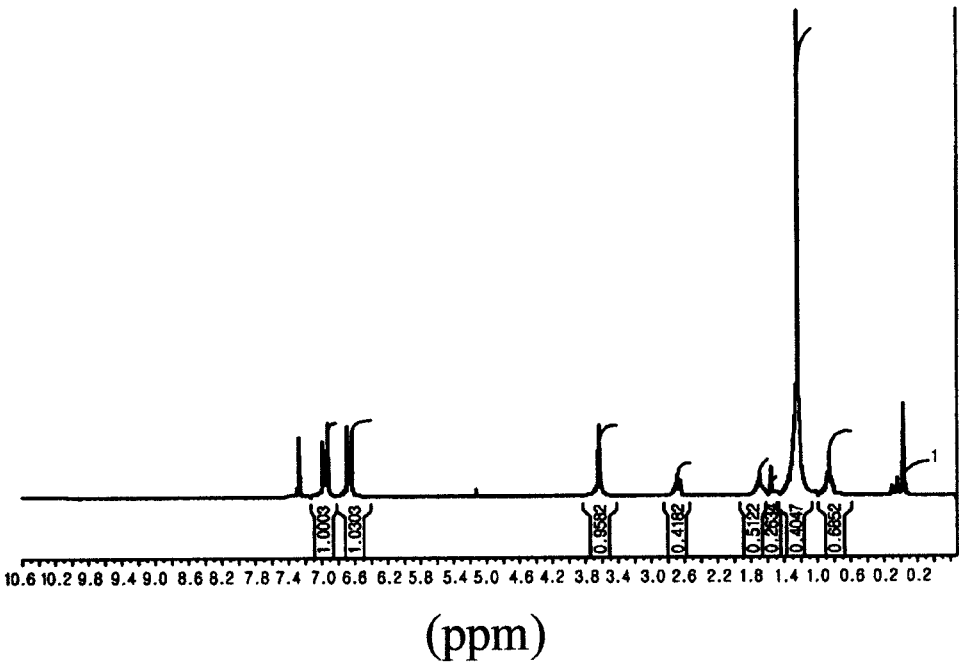


图 1

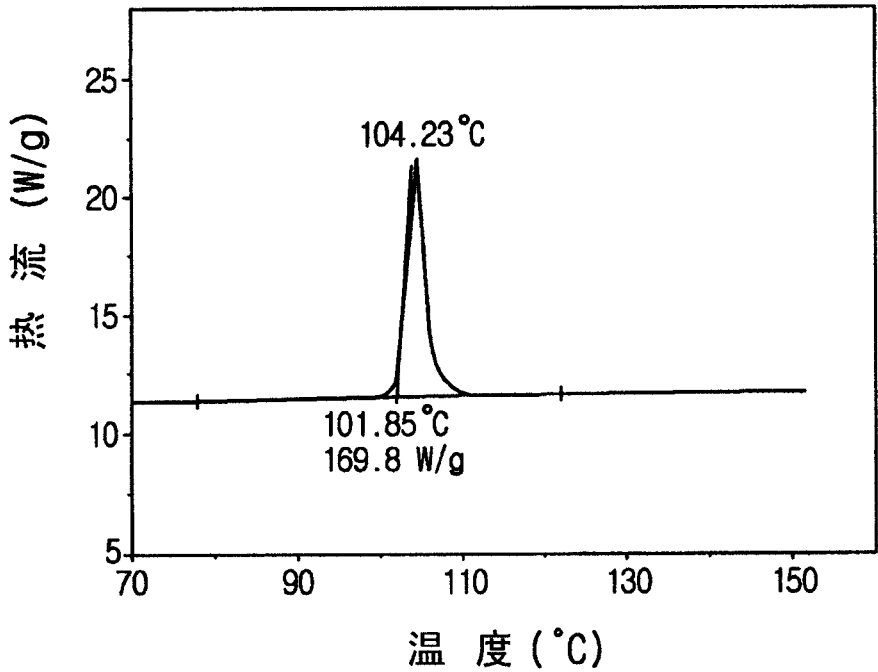


图 2