

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 19 日 (19.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/008330 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/085148
- (22) 国际申请日: 2015 年 7 月 27 日 (27.07.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510411136.6 2015 年 7 月 13 日 (13.07.2015) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 兰松 (LAN, Song); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。 马小龙 (MA, Xiaolong); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。 李泳锐 (LEE, Yungjui); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广

东省深圳市福田区上步中路深勘大厦 15E, Guangdong 518028 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: POLYMER USED AS ALIGNMENT FILM MATERIAL AND PREPARATION METHOD FOR ALIGNMENT FILM

(54) 发明名称: 用作取向膜材料的聚合物及取向膜的制备方法

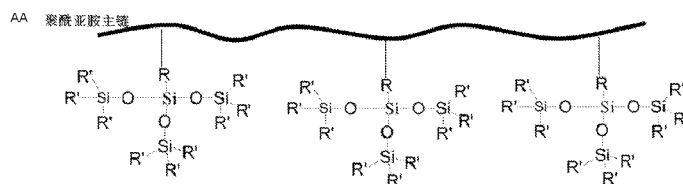


图1 / Fig. 1

(57) Abstract: Provided are a polymer used as an alignment film material and a preparation method for an alignment film. The polymer is formed by connecting a siloxane compound molecule to a polyimide molecule chain, the controllability of a pre-tilt angle of a liquid crystal molecule within a wide range can be realized by controlling the content of the siloxane compound molecule in the polymer, and the polymer has excellent heat resistance and mechanical properties. A preparation method for an alignment film is provided in the present invention, wherein a siloxane compound and a polyimide precursor substance (a diamine monomer or dianhydride monomer) are dissolved into a solvent so as to prepare an alignment film precursor material, then the alignment film precursor material is coated on a substrate, subjected to pre-curing and main curing so as to obtain the alignment film. The steps of the method are simple, and the prepared alignment film has a relatively large pre-tilt angle range, thereby realizing the controllability within a wide range of the pre-tilt angle of liquid crystal molecules in a liquid crystal panel using the alignment film.

(57) 摘要: 本发明提供一种用作取向膜材料的聚合物及取向膜的制备方法, 该聚合物由硅氧烷化合物分子连接在聚酰亚胺分子链上形成, 通过控制聚合物中硅氧烷化合物分子的含量可以实现液晶分子预倾角在宽范围内的可控性, 且该聚合物具有优异的耐热性和机械性能; 本发明提供了一种取向膜的制备方法, 通过将硅氧烷化合物和聚酰亚胺前体物质(二胺类单体、二酐类单体)溶解于溶剂中, 制得取向膜前体材料, 再将取向膜前体材料涂布到基板上, 通过预固化和主固化之后, 得到取向膜, 该方法步骤简单, 制得的取向膜有较大的预倾角范围, 从而实现了使用所述取向膜的液晶面板中的液晶分子预倾角在宽范围内的可控性。

WO 2017/008330 A1

用作取向膜材料的聚合物及取向膜的制备方法

技术领域

5 本发明涉及显示器制造领域，尤其涉及一种用作取向膜材料的聚合物及取向膜的制备方法。

背景技术

液晶显示装置 (LCD, Liquid Crystal Display) 具有机身薄、省电、无辐射等众多优点，得到了广泛的应用。现有市场上的液晶显示装置大部分
10 为背光型液晶显示装置，其包括液晶显示面板及背光模组 (backlight module)。液晶显示面板的工作原理是在两片平行的玻璃基板当中放置液晶分子，通过玻璃基板通电与否来控制液晶分子改变方向，将背光模组的光线折射出来产生画面。

通常液晶显示面板由彩膜基板 (CF, Color Filter)、薄膜晶体管基板
15 (TFT, Thin Film Transistor)、夹于彩膜基板与薄膜晶体管基板之间的液晶 (LC, Liquid Crystal) 及密封胶框 (Sealant) 组成，其成型工艺一般包括：前段阵列 (Array) 制程 (薄膜、黄光、蚀刻及剥膜)、中段成盒 (Cell) 制程 (TFT 基板与 CF 基板贴合) 及后段模组组装制程 (驱动 IC 与印刷电路板压合)。其中，前段 Array 制程主要是形成 TFT 基板，以便于控制液晶分子
20 的运动；中段 Cell 制程主要是在 TFT 基板与 CF 基板之间添加液晶；后段模组组装制程主要是驱动 IC 压合与印刷电路板的整合，进而驱动液晶分子转动，显示图像。

液晶显示面板通常会在薄膜晶体管基板及彩膜基板上分别形成一层取向膜，该取向膜与 LC 接触后，能够使得 LC 产生一定方向的预倾角，从而
25 给液晶分子提供一个承载的角度 (预倾角的大小对 TFT-LCD 的驱动电压、对比度、响应时间、视角等具有重要影响)，取向膜的材料通常选用聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 材料。取向膜形成方法主要有两种：(1) 摩擦配向法 (Rubbing)，这种方法是在高分子 PI 表面用绒布滚轮进行接触式的定向机械摩擦，摩擦高分子表面所提供的能量使高分子主链因延伸而定向排列，从
30 而控制支链与 LC 相互作用，使 LC 按照预倾角的方向排列。(2) 光配向法 (photo-alignment technology)，该方法是利用紫外光敏聚合物单体材料的光化学反应产生各向异性，液晶分子与配向膜表面支链相互作用，为达到能量最小的稳定状态，液晶分子沿着光配向所定义的受力最大的方向排列。

虽然这两种方法都可以帮助 LC 分子产生预倾角,但是只能在小范围内控制预倾角的变化,并不能大范围的对预倾角进行控制。

发明内容

5 本发明的目的在于提供一种用作取向膜材料的聚合物,能够实现液晶分子预倾角在较大范围内可控,且具有优异的耐热性和机械性能。

本发明的目的还在于提供一种取向膜的制备方法,方法步骤简单,所制备的取向膜能够实现液晶分子预倾角在较大范围内可控,且具有优异的耐热性和机械性能。

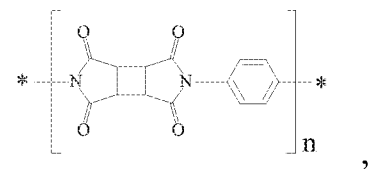
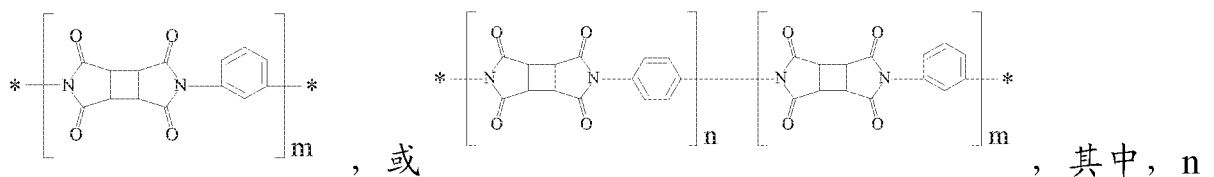
10 为实现上述目的,本发明提供一种用作取向膜材料的聚合物,包含聚酰亚胺分子链、及以支链的形式与所述聚酰亚胺分子链相连接的硅氧烷化合物分子,所述硅氧烷化合物分子具有连接性基团 R 及功能性基团 R',所述连接性基团 R 用于与所述聚酰亚胺分子链相连接,所述功能性基团 R'用于控制液晶分子的预倾角,起到配向作用。

15 所述硅氧烷化合物分子与聚酰亚胺分子链通过以下两种方式之一进行连接:

(I) 所述硅氧烷化合物分子中的连接性基团 R 结合到所述聚酰亚胺分子链中,使得所述硅氧烷化合物分子中除该连接性基团 R 以外的部分以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部;

20 (II) 所述硅氧烷化合物分子中的连接性基团 R 与所述聚酰亚胺分子链相连接,使得整个硅氧烷化合物分子以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部。

所述聚酰亚胺分子链的结构式为



25 和 m 为大于 0 的自然数。

所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物,所述树形硅氧烷化合物的分子式为 $R_1Si_nO_{n-1}R'_{2n+1}$, 其中, $n = 4$ 或 13 , R 为 $-(CO)OH$, $-(CO)NH_2$, $-OH$,

或 ; R' 为具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、其中某个 CH₂ 基团被 -CH=CH-、-C≡C-、苯基、环烷基所取代的具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、或苯基;

所述树形硅氧烷化合物的粒径为 1-3nm。

- 5 所述硅氧烷化合物为笼型低聚倍半硅氧烷化合物, 所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的分子式为 $R_1Si_nO_{1.5n}R'_{n-1}$, 其中, $n = 6, 8, 10$, 或 12 , R 为

-(CO)OH, -(CO)NH₂, -OH, 或 ; R' 为具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、其中某个 CH₂ 基团被 -CH=CH-、-C≡C-、苯基、环烷基所取代的具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、或苯基;

- 10 所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的粒径为 1-3nm。

所述硅氧烷化合物分子在所述聚合物中的质量百分比为 1~50wt%。

本发明还提供一种取向膜的制备方法, 包括如下步骤:

步骤 1、按照硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体的摩尔比为 1~50: 100: 50~99 的比例称取硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体;

- 15 步骤 2、提供适量溶剂, 将步骤 1 所称取的二酐类单体、硅氧烷化合物、及二胺类单体溶解于所述溶剂中, 制得取向膜前体材料;

步骤 3、提供一基板, 将所述步骤 2 制得的取向膜前体材料涂布到基板表面;

- 20 步骤 4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化, 预固化的温度为 100~130℃, 预固化的持续时间为 1~10min;

步骤 5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化, 主固化的温度为 210~240℃, 主固化的持续时间为 20~40min, 制得取向膜。

所述步骤 1 中, 所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物或笼型低聚倍半硅氧烷化合物。

- 25 所述步骤 2 中, 所述溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷和丁内酯中的一种或多种的组合。

- 所述步骤 2 制得的一种取向膜前体材料, 包含硅氧烷化合物、二酐类单体、二胺类单体、及溶剂, 其中, 所述硅氧烷化合物的摩尔含量 n_1 、所述二酐类单体的摩尔含量 n_2 、及所述二胺类单体的摩尔含量 n_3 之间的比例为 $n_1: n_2: n_3 = 1 \sim 50: 100: 50 \sim 99$, 且 $n_2 = n_1 + n_3$;
- 30

并且所述硅氧烷化合物在所述取向膜前体材料中的质量百分比为 0.01~0.5wt%。

本发明还提供一种取向膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、按照硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体的摩尔比为 1~50: 100: 50~99 的比例称取硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体；

步骤 2、提供适量溶剂，将步骤 1 所称取的二酐类单体、硅氧烷化合物、
5 及二胺类单体溶解于所述溶剂中，制得取向膜前体材料；

步骤 3、提供一基板，将所述步骤 2 制得的取向膜前体材料涂布到基板表面；

步骤 4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化，预固化的温度为 100~130℃，预固化的持续时间为 1~10min；

10 步骤 5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化，主固化的温度为 210~240℃，主固化的持续时间为 20~40min，制得取向膜；

其中，所述步骤 1 中，所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物或笼型低聚倍半硅氧烷化合物；

其中，所述步骤 2 中，所述溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷和
15 丁内酯中的一种或多种的组合；

其中，所述步骤 2 制得的一种取向膜前体材料，包含硅氧烷化合物、二酐类单体、二胺类单体、及溶剂，其中，所述硅氧烷化合物的摩尔含量 n1、所述二酐类单体的摩尔含量 n2、及所述二胺类单体的摩尔含量 n3 之间的比例为 $n1: n2: n3=1\sim 50: 100: 50\sim 99$ ，且 $n2 = n1+n3$ ；

20 并且所述硅氧烷化合物在所述取向膜前体材料中的质量百分比为 0.01~0.5wt%。

本发明的有益效果：本发明提供一种用作取向膜材料的聚合物及一种取向膜的制备方法，该聚合物由硅氧烷化合物分子连接在聚酰亚胺分子链上形成，通过控制聚合物中硅氧烷化合物分子的含量可以实现液晶分子预
25 倾角在宽范围内的可控性，且该聚合物具有优异的耐热性和机械性能；本发明提供的一种取向膜的制备方法，通过将硅氧烷化合物和聚酰亚胺前体物质（二胺类单体、二酐类单体）溶解于溶剂中，制得取向膜前体材料，再将取向膜前体材料涂布到基板上，通过预固化和主固化之后，得到取向膜，该方法步骤简单，制得的取向膜有较大的预倾角范围，从而实现了使用
30 所述取向膜的液晶面板中的液晶分子预倾角在宽范围内的可控性。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中，

- 5 图 1 为本发明的用作取向膜材料的聚合物的一种分子结构示意图；
图 2 为本发明的取向膜的制备方法的示意图。

具体实施方式

10 为进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

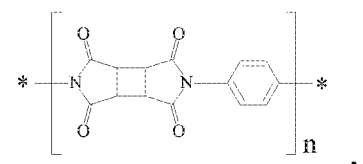
本发明首先提供一种可用作取向膜材料的聚合物，所述聚合物包含聚酰亚胺分子链、及以支链的形式与所述聚酰亚胺分子链相连接的硅氧烷化合物分子，所述硅氧烷化合物分子具有连接性基团 R 及功能性基团 R'，所述连接性基团 R 用于与所述聚酰亚胺分子链相连接，所述功能性基团 R' 用于控制液晶分子的预倾角，起到配向作用。

具体的，所述硅氧烷化合物分子与聚酰亚胺分子链通过以下两种方式之一进行连接：

20 (I) 所述硅氧烷化合物分子中的连接性基团 R 结合到所述聚酰亚胺分子链中，使得所述硅氧烷化合物分子中除该连接性基团 R 以外的部分以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部；

(II) 所述硅氧烷化合物分子中的连接性基团 R 与所述聚酰亚胺分子链相连接，使得整个硅氧烷化合物分子以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部。

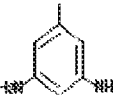
具体的，所述聚酰亚胺分子链的结构式为



25 , 或 , 其中, n 和 m 为大于 0 的自然数。

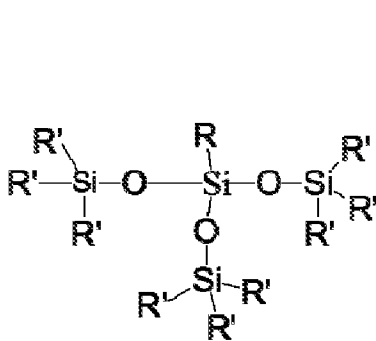
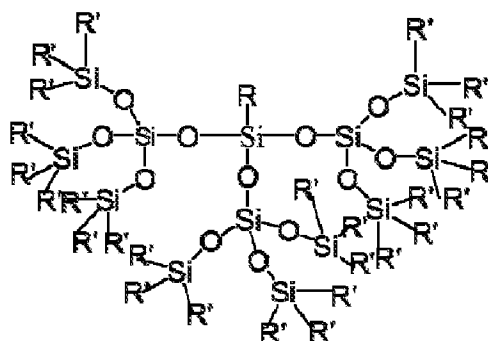
具体的，所述硅氧烷化合物可以为树形硅氧烷化合物或笼型低聚倍半硅氧烷化合物。

所述树形硅氧烷化合物的分子式为 $R_1Si_nO_{n-1}R'_{2n+1}$ ，其中， $n = 4$ 或 13 ，

R 为 $-(CO)OH$ ， $-(CO)NH_2$ ， $-OH$ ，或  等基团； R' 为具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、其中某个 CH_2 基团被 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、苯基、环烷基所取代的具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、或苯基等基团。

5 具体的，所述 R 基为连接性基团，用于与聚酰亚胺分子链相连接，所述 R' 基为功能性基团，用于控制液晶分子的预倾角，起到配向作用。

当所述树形硅氧烷化合物的分子式 $R_1Si_nO_{n-1}R'_{2n+1}$ 中 n 分别为 4，13 时，所述树形硅氧烷化合物的结构式分别如式 (A) 和式 (B) 所示：

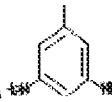


10 (A)

(B)

具体的，所述树形硅氧烷化合物的粒径为 1-3nm。

所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的分子式为 $R_1Si_nO_{1.5n}R'_{n-1}$ ，其中， $n =$

6, 8, 10, 或 12, R 为 $-(CO)OH$ ， $-(CO)NH_2$ ， $-OH$ ，或  等基团； R' 为具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、其中某个 CH_2 基团被 $-CH=CH-$ 、
15 $-C\equiv C-$ 、苯基、环烷基所取代的具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、或苯基等基团。

具体的，所述 R 基为连接性基团，用于与聚酰亚胺分子链相连接，所述 R' 基为功能性基团，用于控制液晶分子的预倾角，起到配向作用。

具体的，所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的粒径为 1-3nm。

20 当所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的分子式 $R_1Si_nO_{1.5n}R'_{n-1}$ 中 n 分别为 6, 8, 10, 12 时，所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的结构式分别如式 (E)、(F)、(G)、(H) 所示：

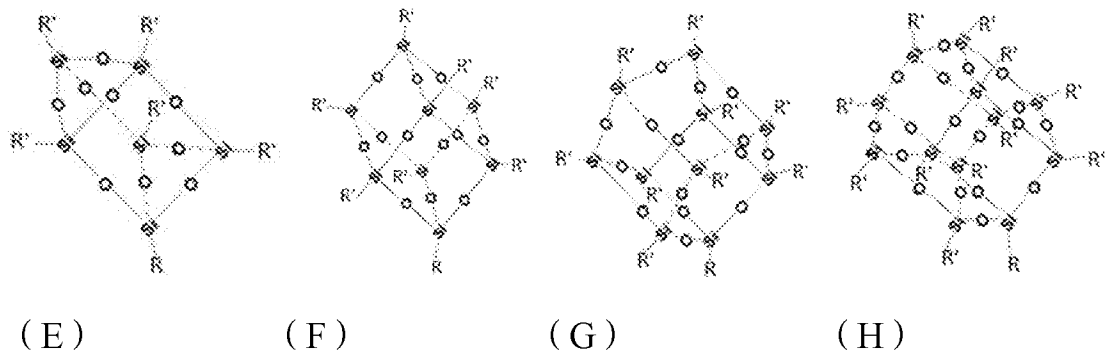


图 1 为本发明的用作取向膜材料的聚合物的一种分子结构示意图，如图 1 所示，所述聚合物包含聚酰亚胺分子链和以支链的形式与所述聚酰亚胺分子链相连接的树形硅氧烷化合物分子，所述树形硅氧烷化合物的结构如式 (A) 所示，所述树形硅氧烷化合物分子以 R 基与聚酰亚胺分子链相连接，使得整个树形硅氧烷化合物分子以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部。

优选的，所述硅氧烷化合物分子在所述聚合物中的质量百分比为 1~50wt %。

具体的，所述硅氧烷化合物分子在取向膜表面能够控制液晶分子产生预倾角的机理为：

(1) 从能量的角度解释：所述硅氧烷化合物分子在取向膜中的作用机理类似于摩擦配向，可以使取向膜表面产生一个方位角，使得液晶分子的长轴和硅氧烷化合物分子的支链 R' 方向一致，以达到能量最低的稳定状态，实现液晶分子沿着一定的方向排列，而这种能量的降低程度跟树形硅氧烷化合物分子在取向膜中的含量密切相关，硅氧烷化合物分子的含量越多，取向膜表面能降低的程度越大，从而实现液晶分子预倾角的可控。

(2) 从表面分子链取向理论解释：硅氧烷化合物分子在取向膜中主要依靠 R' 官能基以立体障碍的方式使得液晶分子产生预倾角，而这种取向效果会随着硅氧烷化合物分子的含量而产生差异，也就是由 R' 官能基数量多少决定的。

本发明提供的一种用作取向膜材料的聚合物，所述聚合物包含聚酰亚胺分子链、及以支链的形式与所述聚酰亚胺分子链相连接的硅氧烷化合物分子，所述硅氧烷化合物分子具有连接性基团 R 以与所述聚酰亚胺分子链相连接，同时还具有功能性基团 R' 以控制液晶分子的预倾角，具体的，通过控制聚合物中硅氧烷化合物分子的含量可以实现液晶分子预倾角从 0° 至 90° 的变化，使得所述取向膜具有较大的预倾角范围，实现了使用所述取向膜的液晶面板中的液晶分子预倾角宽范围的可控性；同时所述聚合物

还具有较好的耐热性和机械性能。

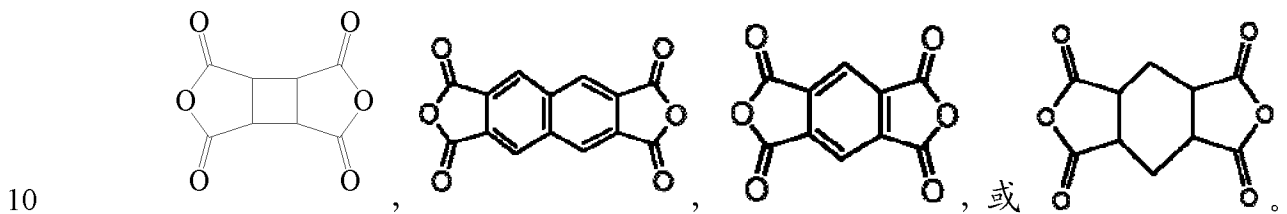
请参阅图 2，本发明还提供一种取向膜的制备方法，其包括以下步骤：

步骤 1、按照硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体的摩尔比为 1~50: 100: 50~99 的比例称取硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体。

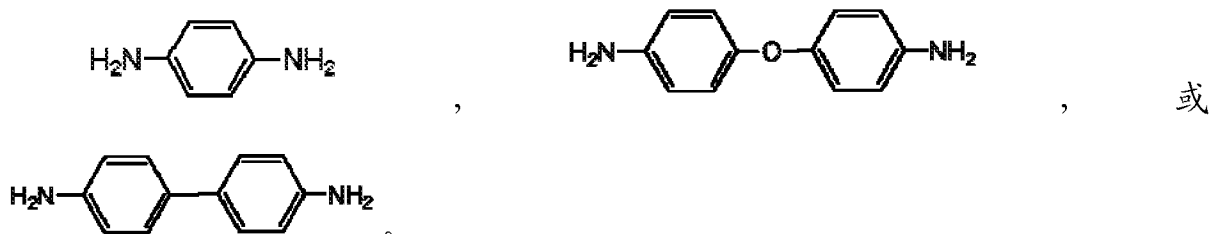
5 具体的，所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物或笼型低聚倍半硅氧烷化合物。

所述树形硅氧烷化合物和笼型低聚倍半硅氧烷化合物的结构在前面已做详细描述，此处不再赘述。

具体的，所述二酐类单体的结构式可以为：



所述二胺类单体的结构式可以为：



15 步骤 2、提供适量溶剂，将步骤 1 所称取的二酐类单体、硅氧烷化合物、及二胺类单体溶解于所述溶剂中，制得取向膜前体材料。

具体的，所述溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷和丁内酯中的一种或多种的组合。

20 所述步骤 2 制得的一种取向膜前体材料，包含硅氧烷化合物、二酐类单体、二胺类单体、及溶剂，其中，所述硅氧烷化合物的摩尔含量 n_1 、所述二酐类单体的摩尔含量 n_2 、及所述二胺类单体的摩尔含量 n_3 之间的比例为 $n_1: n_2: n_3=1\sim 50: 100: 50\sim 99$ ，且 $n_2 = n_1+n_3$ 。

优选的，所述硅氧烷化合物在所述取向膜前体材料中的质量百分比为 0.01~0.5wt%。

25 步骤 3、提供一基板，将所述步骤 2 制得的取向膜前体材料涂布到基板表面。

步骤 4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化，预固化的温度为 100~130℃，预固化的持续时间为 1~10min。

步骤 5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化，主固化的温度为 210~240℃，主固化的持续时间为 20~40min，制得取向膜。

本发明提供一种取向膜的制备方法，通过将硅氧烷化合物和聚酰亚胺前体物质（二胺类单体、二酐类单体）溶解于溶剂中，制得取向膜前体材料，再将取向膜前体材料涂布到基板上，通过预固化和主固化之后，得到取向膜，该方法步骤简单，制得的取向膜有较大的预倾角范围，从而实现了使用所述取向膜的液晶面板中的液晶分子预倾角在宽范围内的可控性。

本发明的取向膜的制备方法的优选实施例 1:

步骤 1、按照树形硅氧烷化合物 (b)、二酐类单体 (a) 及二胺类单体 (c) 的摩尔量之比为 $m:n:(n-m)=1\sim 50:100:50\sim 99$ 的比例称取树形硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体。

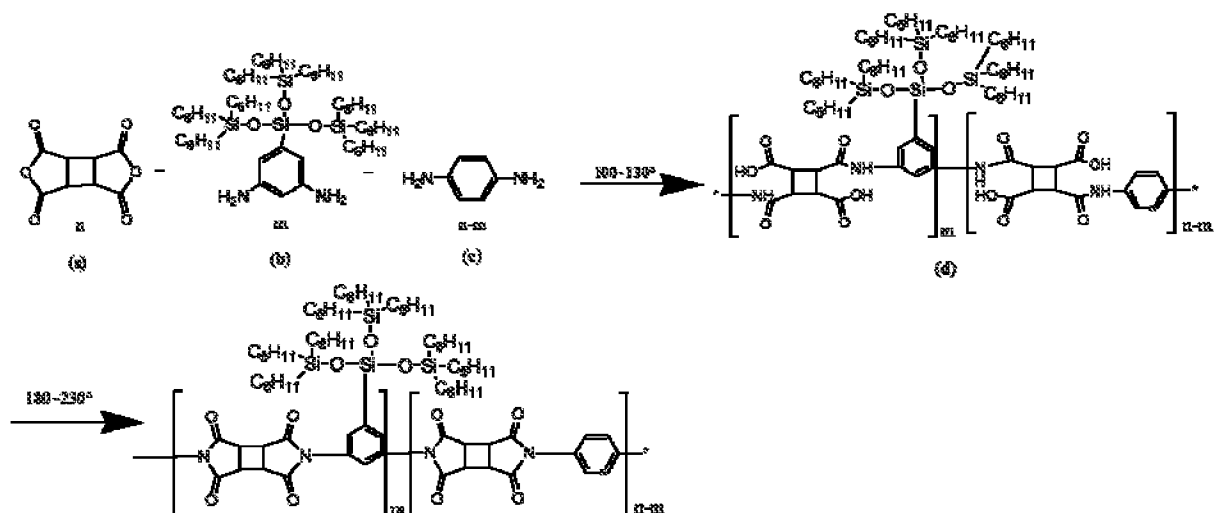
步骤 2、将所述树形硅氧烷化合物 (b)、二酐类单体 (a)、及二胺类单体 (c) 投入到由 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷和丁内酯组成的混合溶剂中，溶解后，得到取向膜前体材料。

步骤 3、提供一基板，将所述步骤 2 制得的取向膜前体材料涂布到基板表面；

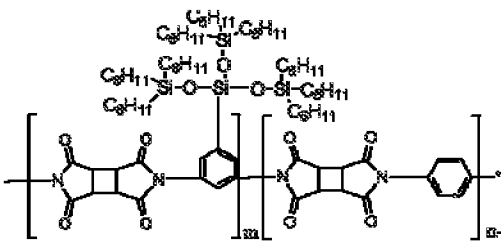
步骤 4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化，预固化的温度为 100~130℃，预固化的持续时间为 1~10min；

步骤 5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化，主固化的温度为 210~240℃，主固化的持续时间为 20~40min，制得取向膜。

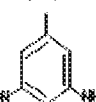
具体的，所述步骤 4-5 中，涂布到基板表面的取向膜前体材料在预固化和主固化的过程中发生的化学反应如下：



所述步骤 5 制得的一种取向膜，该取向膜的材料为一种聚合物，所述

聚合物的结构式为 ，其中， $m=20\sim500$ ， $n=20\sim2000$ ，且 $n>m$ ，从该聚合物的结构式中可见，所述树形硅氧烷化合物

(b) 分子以其连接性基团  结合到聚酰亚胺分子链中，使得所述树

- 5 形硅氧烷化合物分子中除该连接性基团  以外的部分以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部。

综上所述，本发明提供一种用作取向膜材料的聚合物及一种取向膜的制备方法，该聚合物由硅氧烷化合物分子连接在聚酰亚胺分子链上形成，通过控制聚合物中硅氧烷化合物分子的含量可以实现液晶分子预倾角在宽范围内的可控性，且该聚合物具有优异的耐热性和机械性能；本发明提供的一种取向膜的制备方法，通过将硅氧烷化合物和聚酰亚胺前体物质（二胺类单体、二酐类单体）溶解于溶剂中，制得取向膜前体材料，再将取向膜前体材料涂布到基板上，通过预固化和主固化之后，得到取向膜，该方法步骤简单，制得的取向膜有较大的预倾角范围，从而实现了使用所述取向膜的液晶面板中的液晶分子预倾角在宽范围内的可控性。

以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

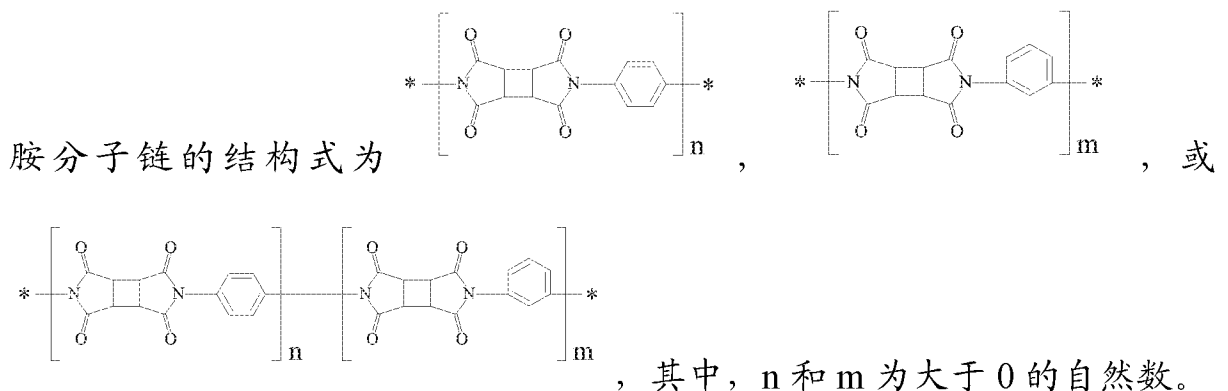
1、一种用作取向膜材料的聚合物，包含聚酰亚胺分子链、及以支链的形式与所述聚酰亚胺分子链相连接的硅氧烷化合物分子，所述硅氧烷化合物分子具有连接性基团 R 及功能性基团 R'，所述连接性基团 R 用于与所述聚酰亚胺分子链相连接，所述功能性基团 R' 用于控制液晶分子的预倾角，起到配向作用。

2、如权利要求 1 所述的用作取向膜材料的聚合物，其中，所述硅氧烷化合物分子与聚酰亚胺分子链通过以下两种方式之一进行连接：

(I) 所述硅氧烷化合物分子中的连接性基团 R 结合到所述聚酰亚胺分子链中，使得所述硅氧烷化合物分子中除该连接性基团 R 以外的部分以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部；

(II) 所述硅氧烷化合物分子中的连接性基团 R 与所述聚酰亚胺分子链相连接，使得整个硅氧烷化合物分子以支链的形式悬挂在所述聚酰亚胺分子链的侧部。

3、如权利要求 1 所述的用作取向膜材料的聚合物，其中，所述聚酰亚胺分子链的结构式为



4、如权利要求 1 所述的用作取向膜材料的聚合物，其中，所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物，所述树形硅氧烷化合物的分子式为

$R_1\text{Si}_n\text{O}_{n-1}\text{R}'_{2n+1}$ ，其中， $n = 4$ 或 13 ，R 为 $-(\text{CO})\text{OH}$ ， $-(\text{CO})\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ ，或 ；R' 为具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、其中某个 CH_2 基团被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、苯基、环烷基所取代的具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、或苯基；

所述树形硅氧烷化合物的粒径为 1-3nm。

5、如权利要求 1 所述的用作取向膜材料的聚合物，其中，所述硅氧烷

化合物为笼型低聚倍半硅氧烷化合物，所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的分子式为 $R_1Si_nO_{1.5n}R'_{n-1}$ ，其中， $n = 6, 8, 10$ ，或 12 ， R 为 $-(CO)OH$ ， $-(CO)NH_2$ ，

$-OH$ ，或 , R' 为具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、其中某个 CH_2 基团被 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、苯基、环烷基所取代的具有 3-10 个碳原子的直链烷基或支链烷基、或苯基；

所述笼型低聚倍半硅氧烷化合物的粒径为 1-3nm。

6、如权利要求 1 所述的用作取向膜材料的聚合物，其中，所述硅氧烷化合物分子在所述聚合物中的质量百分比为 1~50wt %。

7、一种取向膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、按照硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体的摩尔比为 1~50: 100: 50~99 的比例称取硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体；

步骤 2、提供适量溶剂，将步骤 1 所称取的二酐类单体、硅氧烷化合物、及二胺类单体溶解于所述溶剂中，制得取向膜前体材料；

步骤 3、提供一基板，将所述步骤 2 制得的取向膜前体材料涂布到基板表面；

步骤 4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化，预固化的温度为 100~130℃，预固化的持续时间为 1~10min；

步骤 5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化，主固化的温度为 210~240℃，主固化的持续时间为 20~40min，制得取向膜。

8、如权利要求 7 所述的取向膜的制备方法，其中，所述步骤 1 中，所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物或笼型低聚倍半硅氧烷化合物。

9、如权利要求 7 所述的取向膜的制备方法，其中，所述步骤 2 中，所述溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷和丁内酯中的一种或多种的组合。

10、如权利要求 7 所述的取向膜的制备方法，其中，所述步骤 2 制得的一种取向膜前体材料，包含硅氧烷化合物、二酐类单体、二胺类单体、及溶剂，其中，所述硅氧烷化合物的摩尔含量 n_1 、所述二酐类单体的摩尔含量 n_2 、及所述二胺类单体的摩尔含量 n_3 之间的比例为 $n_1: n_2: n_3 = 1 \sim 50: 100: 50 \sim 99$ ，且 $n_2 = n_1 + n_3$ ；

并且所述硅氧烷化合物在所述取向膜前体材料中的质量百分比为 0.01~0.5wt %。

11、一种取向膜的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1、按照硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体的摩尔比为 1~50: 100: 50~99 的比例称取硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体；

步骤 2、提供适量溶剂，将步骤 1 所称取的二酐类单体、硅氧烷化合物、及二胺类单体溶解于所述溶剂中，制得取向膜前体材料；

步骤 3、提供一基板，将所述步骤 2 制得的取向膜前体材料涂布到基板表面；

5 步骤 4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化，预固化的温度为 100~130℃，预固化的持续时间为 1~10min；

步骤 5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化，主固化的温度为 210~240℃，主固化的持续时间为 20~40min，制得取向膜；

10 其中，所述步骤 1 中，所述硅氧烷化合物为树形硅氧烷化合物或笼型低聚倍半硅氧烷化合物；

其中，所述步骤 2 中，所述溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷和丁内酯中的一种或多种的组合；

15 其中，所述步骤 2 制得的一种取向膜前体材料，包含硅氧烷化合物、二酐类单体、二胺类单体、及溶剂，其中，所述硅氧烷化合物的摩尔含量 n1、所述二酐类单体的摩尔含量 n2、及所述二胺类单体的摩尔含量 n3 之间的比例为 $n1:n2:n3=1\sim50:100:50\sim99$ ，且 $n2=n1+n3$ ；

并且所述硅氧烷化合物在所述取向膜前体材料中的质量百分比为 0.01~0.5wt%。

聚酰亚胺主链

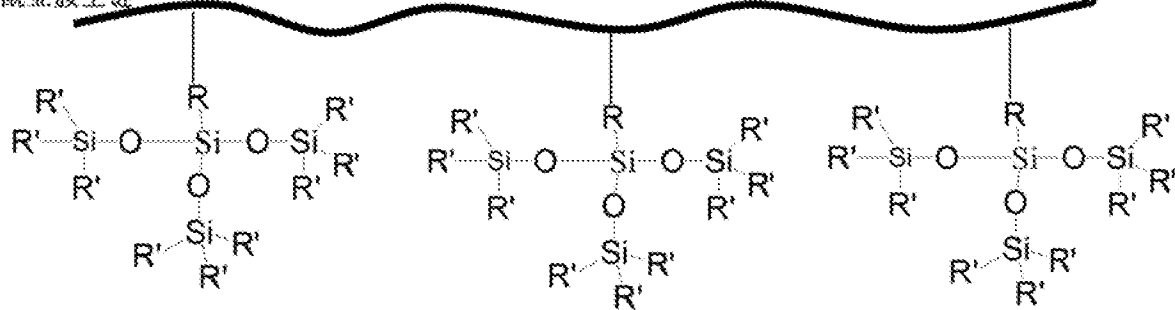


图1

步骤1、按照硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体的摩尔比为1~50: 100: 50~99的比例称取硅氧烷化合物、二酐类单体、及二胺类单体；

步骤2、提供适量溶剂，将步骤1所称取的二酐类单体、硅氧烷化合物、及二胺类单体溶解于所述溶剂中，制得取向膜前体材料；

步骤3、提供一基板，将所述步骤2制得的取向膜前体材料涂布到基板表面；

步骤4、对涂布在所述基板表面的取向膜前体材料进行预固化，预固化的温度为100~130℃，预固化的持续时间为1~10min；

步骤5、对涂布在基板表面的取向膜前体材料进行主固化，主固化的温度为210~240℃，主固化的持续时间为20~40min，制得取向膜。

图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/085148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 73/10 (2006.01) i; C08J 5/18 (2006.01) i; C08L 79/08 (2006.01) i; G02F 1/1337 (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)

C08G 73/-, C08J 5/-, C08L 79/-, G02F 1/-

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, DWPI, CNKI: orientation, polyimide, siloxane, liquid crystal, aligning, film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0635533 B1 (SAGAMI CHEM RES et al.), 10 June 1998 (10.06.1998), description, page 2, line 1 to page 6, bottom line	1-4
X	CN 104356413 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY), 18 February 2015 (18.02.2015) embodiment 3, and figures 1 and 2	1, 2, 5-11
X	CN 101372534 A (TORAY FIBERS & TEXTILES RESEARCH LABORATORIES (CHINA) CO., LTD.), 25 February 2009 (25.02.2009), description, page 8, line 1 to 2nd line from the bottom	1-3, 5, 6
X	CN 102731809 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY), 17 October 2012 (17.10.2012), description, and figure 2	1-3, 5-11
A	JP 09127511 A (SUMITOMO BAKELITE CO.), 16 May 1997 (16.05.1997), the whole document	1-11
A	JP 2015000983 A (DAXIN MATERIAL CORP.), 05 January 2015 (05.01.2015), the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” 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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 11 March 2016 (11.03.2016)	Date of mailing of the international search report 05 April 2016 (05.04.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer CHEN, Xi Telephone No.: (86-10) 62084459

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/085148

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP 0635533 B1	10 June 1998	DE 69129596 T2	10 December 1998
		JP H03281631 A	12 December 1991
		DE 69114342 D1	14 December 1995
		EP 0635533 A1	25 January 1995
		EP 0452725 B1	08 November 1995
		US 5144078 A	01 September 1992
		DE 69114342 T2	28 March 1996
		DE 69129596 D1	16 July 1998
		EP 0452725 A3	28 October 1992
		EP 0452725 A2	23 October 1991
		JP 2799217 B2	17 September 1998
CN 104356413 A	18 February 2015	None	
CN 101372534 A	25 February 2009	CN 101372534 B	11 April 2012
CN 102731809 A	17 October 2012	None	
JP 09127511 A	16 May 1997	None	
JP 2015000983 A	05 January 2015	TW 201446779 A	16 December 2014
		TW I468415 B	11 January 2015
		CN 104230973 A	24 December 2014

A. 主题的分类 C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G02F 1/1337(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08G 73/-, C08J 5/-, C08L 79/-, G02F 1/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, DWPI, CNKI: 聚酰亚胺, 硅氧烷, 液晶, 取向, 膜, polyimide, siloxane, liquid crystal, aligning, film		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	EP 0635533 B1 (SAGAMI CHEM RES等) 1998年 6月 10日 (1998 - 06 - 10) 说明书第2页第1行—第6页最后一行	1-4
X	CN 104356413 A (西北工业大学) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 实施例3、说明书附图1、2	1、2、5-11
X	CN 101372534 A (东丽纤维研究所中国有限公司) 2009年 2月 25日 (2009 - 02 - 25) 说明书第8页第1行—倒数第2行	1-3、5、6
X	CN 102731809 A (西北工业大学) 2012年 10月 17日 (2012 - 10 - 17) 说明书附图2	1-3、5-11
A	JP 09127511 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 1997年 5月 16日 (1997 - 05 - 16) 全文	1-11
A	JP 2015000983 A (DAXIN MATERIAL CORP) 2015年 1月 5日 (2015 - 01 - 05) 全文	1-11
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2016年 3月 11日		国际检索报告邮寄日期 2016年 4月 5日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 陈曦 电话号码 (86-10)62084459

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/085148

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
EP	0635533	B1	1998年 6月 10日	DE	69129596	T2	1998年 12月 10日
				JP	H03281631	A	1991年 12月 12日
				DE	69114342	D1	1995年 12月 14日
				EP	0635533	A1	1995年 1月 25日
				EP	0452725	B1	1995年 11月 8日
				US	5144078	A	1992年 9月 1日
				DE	69114342	T2	1996年 3月 28日
				DE	69129596	D1	1998年 7月 16日
				EP	0452725	A3	1992年 10月 28日
				EP	0452725	A2	1991年 10月 23日
				JP	2799217	B2	1998年 9月 17日
CN	104356413	A	2015年 2月 18日	无			
CN	101372534	A	2009年 2月 25日	CN	101372534	B	2012年 4月 11日
CN	102731809	A	2012年 10月 17日	无			
JP	09127511	A	1997年 5月 16日	无			
JP	2015000983	A	2015年 1月 5日	TW	201446779	A	2014年 12月 16日
				TW	I468415	B	2015年 1月 11日
				CN	104230973	A	2014年 12月 24日