



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112119537 A

(43) 申请公布日 2020.12.22

(21) 申请号 201980032936.3

(22) 申请日 2019.05.17

(30) 优先权数据

2018-096608 2018.05.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/019631 2019.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/221263 JA 2019.11.21

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高桥真文

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01P 1/18 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

G02F 1/1337 (2006.01)

H01Q 3/34 (2006.01)

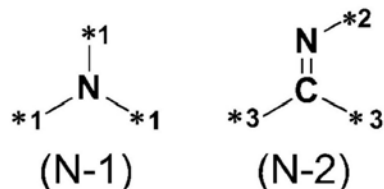
权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

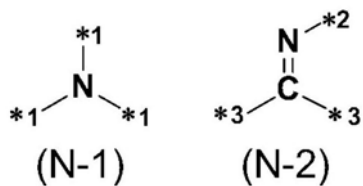
相位调制元件及天线

(57) 摘要

一种相位调制元件,其为将液晶层用于介电常数可变构件的相位调制元件,其具有液晶层和与前述液晶层接触来配置的取向控制层,所述液晶层包含具有异硫氰酸酯基的液晶化合物,所述取向控制层具有下述式(N-1)或(N-2)所示的特定官能团。式(N-1)或(N-2)中,\*1为与碳原子、氧原子、氮原子连接的连接键,\*1中的至少2个与碳原子、氮原子连接。\*2、\*3为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*2和\*3中的至少1个与碳原子、氮原子连接。其中,\*1、\*2不与羰基连接。



1. 一种相位调制元件, 其为将液晶层用于介电常数可变构件的相位调制元件, 其具有液晶层和与所述液晶层接触来配置的取向控制层, 所述液晶层包含具有异硫氰酸酯基的液晶化合物, 所述取向控制层具有下述式 (N-1) 或 (N-2) 所示的特定官能团,



式中,\*1为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*1中的至少2个与碳原子、氮原子连接,\*2、\*3为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*2和\*3中的至少1个与碳原子、氮原子连接,其中,\*1、\*2不与羰基连接。

2. 根据权利要求1所述的相位调制元件, 其特征在于, 所述特定官能团为 $NR_1R_2R_3$ 、吡咯烷、咪唑烷、哌啶、哌嗪、奎宁环、吗啉、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、氮杂吡啶、三唑所示的结构, $NR_1R_2R_3$ 中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 表示氢原子、脂肪族烃基、脂环式烃基或芳香族烃基, $R_1 \sim R_3$ 中的至少2个表示脂肪族烃基、脂环式烃基或芳香族烃基。

3. 一种天线, 其具有权利要求1所述的相位调制元件。

## 相位调制元件及天线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及扫描天线等中使用的相位调制元件,特别是涉及将具有异硫氰酸酯基的液晶化合物用于介电常数可变构件的相位调制元件。

### 背景技术

[0002] 随着利用了对地静止卫星的通信技术的使用日益普及,可以通过外部刺激而任意地控制微波、毫米波等高频信号的振幅、相位的设备受到关注。

[0003] 以往的卫星通信主要使用对地静止卫星和固定抛物面天线的组合。此时,在卫星通信接收侧移动的情况下,用于跟踪卫星的驱动系统是必不可少的,并且存在装置规模大且昂贵的缺点。另外已知,通过将多个元件天线和相位器组合,能够电子性地扫描电波的方向的相控阵天线,但是以往的相控阵天线昂贵,成为对民用品普及的障碍。

[0004] 与此相对,已经提出了一种天线的技术,其中,元件天线中的共振频率、相位的控制利用了介电常数可变构件,并且提出了使用液晶作为前述介电常数可变构件(专利文献1~专利文献4)。该天线中控制共振频率、相位的元件(以下也称为相位调制元件)具有用2张基板夹着液晶层的结构,通过电压的施加使液晶分子的取向状态变化,由此使液晶层的介电常数变化。

[0005] 在进行微波、毫米波等高频信号的发送接收的天线中,从对于前述高频带的电磁波而言需要具有大的介电各向异性的观点考虑,装载于上述相位调制元件的液晶使用与液晶表示元件中所使用的液晶不同的特殊液晶(专利文献5、专利文献6)。其中,在末端具有异硫氰酸酯基的液晶化合物有望作为如前述那样的天线中所使用的液晶材料。

[0006] 但是,通常而言,已知对于介电各向异性大的液晶的施加电压的保持率差、耐久性也差。例如,已经提出了,对于在末端具有异硫氰酸酯基的液晶化合物,通过该异硫氰酸酯基与羧基反应,由此引起天线的特性降低,将不具有羧基的聚合物用于液晶取向膜等(专利文献7、专利文献8)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特表2009-538565号公报

[0010] 专利文献2:日本特表2014-531843号公报

[0011] 专利文献3:日本特表2017-506467号公报

[0012] 专利文献4:国际公开第2017/061526号

[0013] 专利文献5:日本特开2005-120208号公报

[0014] 专利文献6:日本特开2016-37607号公报

[0015] 专利文献7:国际公开第2018/016398号

[0016] 专利文献8:国际公开第2018/021093号

## 发明内容

### [0017] 发明要解决的问题

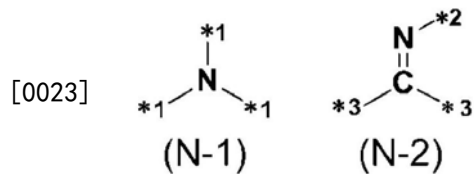
[0018] 本发明的目的在于,对于将液晶层用于介电常数可变构件的相位调制元件,改善元件的可靠性。

### [0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等为了解决上述问题而反复深入研究,结果完成了本发明。

[0021] 本发明的主旨如以下的<1>中的记载所述。

[0022] <1>一种相位调制元件,其为将液晶层用于介电常数可变构件的相位调制元件,其具有液晶层和与前述液晶层接触来配置的取向控制层,所述液晶层包含具有异硫氰酸酯基的液晶化合物,前述取向控制层具有下述式(N-1)或(N-2)所示的特定官能团。



[0024] 式中,\*1为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*1中的至少2个与碳原子、氮原子连接。\*2、\*3为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*2和\*3中的至少1个与碳原子、氮原子连接。其中,\*1、\*2不与羰基连接。

### [0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,可以改善将液晶用于介电常数可变构件的天线元件的可靠性。

## 具体实施方式

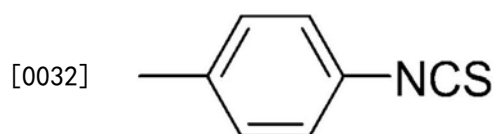
[0027] 本发明提供的相位调制元件如前文所述,为将液晶层用于介电常数可变构件的元件,前述液晶层中含有具有异硫氰酸酯基的液晶化合物,同时该液晶的取向控制层具有特定官能团。

[0028] 在此,“相位调制元件”指的是在阵列天线等中、用于控制元件天线的共振频率、相位的元件。而“将液晶层用于介电常数可变构件的相位调制元件”指的是在前述相位调制元件中、利用了液晶分子的取向变化所伴随的液晶层的介电常数的变化的元件。

[0029] 另外,“取向控制层”指的是控制没有用于对液晶分子提供取向变化的外部刺激时的液晶取向状态的层。

[0030] 在控制微波、毫米波等高频信号的相位调制元件中,前述液晶层优选使用对于高频的介电常数的各向异性大的液晶材料。本发明中,作为高频区域的介电常数各向异性大的液晶材料,可使用包含具有异硫氰酸酯基(-NCS)的液晶化合物的液晶材料。通常,液晶材料为多种液晶化合物(液晶分子)的混合物,本发明的液晶层中所使用的液晶材料中,可以混合多种具有异硫氰酸酯基的液晶化合物,并且液晶材料所含有的液晶化合物的全部不需要具有异硫氰酸酯基。

[0031] 异硫氰酸酯基例如作为下述化学式所示的原子团包含于液晶分子。



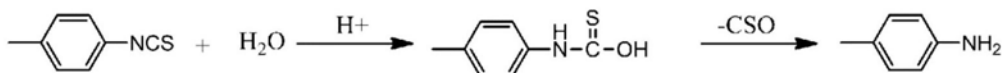
[0033] 上述化学式中,亚苯基上的任意的氢原子可以被氟原子取代。

[0034] 具有上述化学式所示的原子团的液晶化合物可以使用公知的化合物。例如作为优选的具体例,可列举出日本特开2016-37607号公报中记载的化合物等。

[0035] 对于液晶层的介电常数控制,例如通过对液晶层的电压施加等对于液晶分子的取向提供变化来进行。但是通常具有异硫氰酸酯基的液晶材料的电阻率低,因此上述所施加的电压的保持率低,若液晶材料劣化则电阻率进一步降低,电压保持率进一步降低。若电压保持率降低则不能使液晶分子在规定方向取向,天线特性降低。

[0036] 本发明提供的相位调制元件具有与上述液晶层接触的取向控制层,本发明人等发现,通过向该取向控制层导入特定官能团,可以改善具有异硫氰酸酯基的液晶材料的电压保持率的降低。

[0037] 作为具有异硫氰酸酯基的液晶材料的劣化原因之一,可列举出与液晶层中所含有的极少的水分的反应。而且,如下所示,推测异硫氰酸酯基与水的反应会因游离了的质子而促进,因此在水和质子存在下,异硫氰酸酯基容易变化为氨基。进而也认为所生成的氨基与其它液晶分子的异硫氰酸酯基反应而液晶进行二聚化。

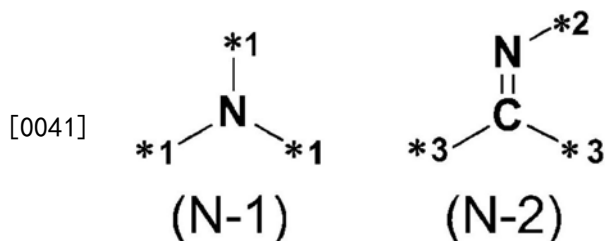


[0038]



[0039] 本发明中,认为通过在与液晶层接触的取向控制层存在特定官能团,利用该官能团所具有的碱性(质子接受性)的作用,可降低与前述液晶材料的劣化相关连的质子。

[0040] 本发明中,与液晶层接触的取向控制层所具有的特定官能团为下述式(N-1)或(N-2)所示的特定官能团。



[0042] 式中,\*1为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*1中的至少2个与碳原子、氮原子连接。\*2、\*3为与碳原子、氧原子、氢原子连接的连接键,\*2和\*3中的至少1个与碳原子、氮原子连接。其中,\*1、\*2不与羰基连接。

[0043] (N-1)中,氮原子为环结构的一部分时,优选氮原子上的孤对电子在环整体并非离域。

[0044] 作为前述特定官能团的具体例,可列举出 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、吡咯烷、咪唑烷、哌啶、哌嗪、奎宁环、吗啉、咪唑、吡唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、氮杂吡啶、三唑等,但是不限于它们。在此, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 表示氢原子、脂肪族烃基、脂环式烃基或芳香族烃基, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 中的至少2个表示脂肪族烃基、脂环式烃基或芳香族烃基。

[0045] 作为 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 中的脂肪族烃基,可以为直链状和支链状中的任意一种形态,脂肪族烃基和脂环式烃基可以为饱和烃基或不饱和烃基。需要说明的是,不饱和烃基的不饱和键的

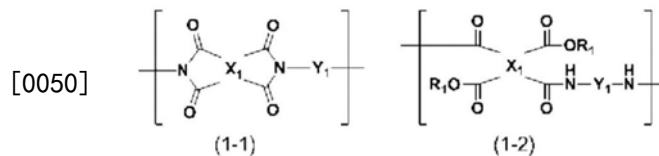
位置可以为分子链内和分子链末端中的任意一种,可以在任意位置具有。在此,本说明书中,“脂环式烃基”指的是除了不具有环状结构的脂肪族烃基之外的概念。另外,本说明书中,“脂环式烃基”、“芳香族烃基”为不仅包括仅包含环结构的基团,还包括在该环结构进一步取代脂肪族烃基而成的基团的概念,在其结构中至少含有脂环式烃或芳香族烃即可。

[0046] 本发明中,对于构成与液晶层接触的取向控制层的材料没有特别限定,可列举出例如聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯、聚硅氧烷、聚酯、聚酰胺、聚脲、纤维素衍生物、聚缩醛、聚苯乙烯衍生物、聚(苯乙烯-苯基马来酰亚胺)衍生物、聚(甲基)丙烯酸酯、以偶氮苯衍生物等作为主要骨架的聚合物等。

[0047] 以下将聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯作为例子,对具有特定官能团的取向控制层进行说明。

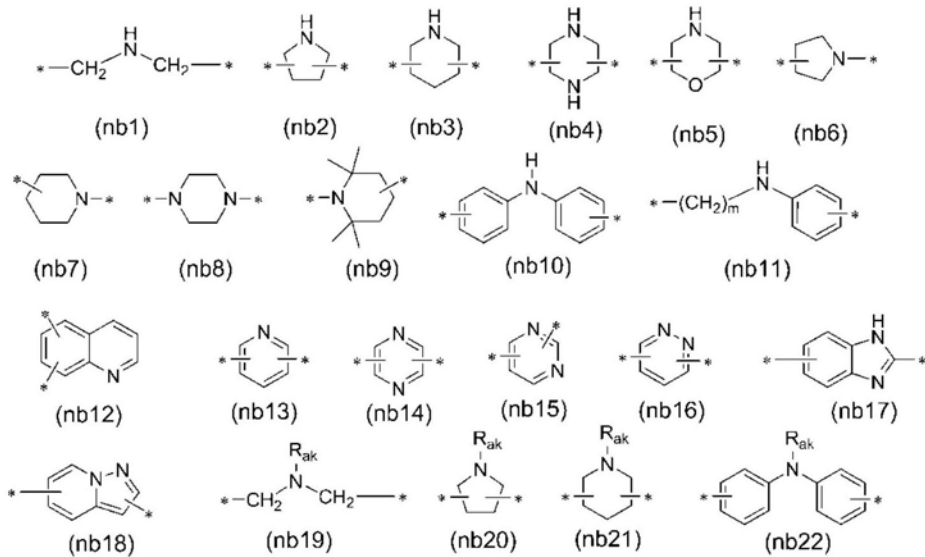
[0048] 1. 使用了主链或侧链具有特定官能团的聚合物的取向控制层

[0049] 作为聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯的具体例,可列举出例如包含下述式(1-1)所示的结构单元或下述式(1-2)所示的结构单元的聚合物。

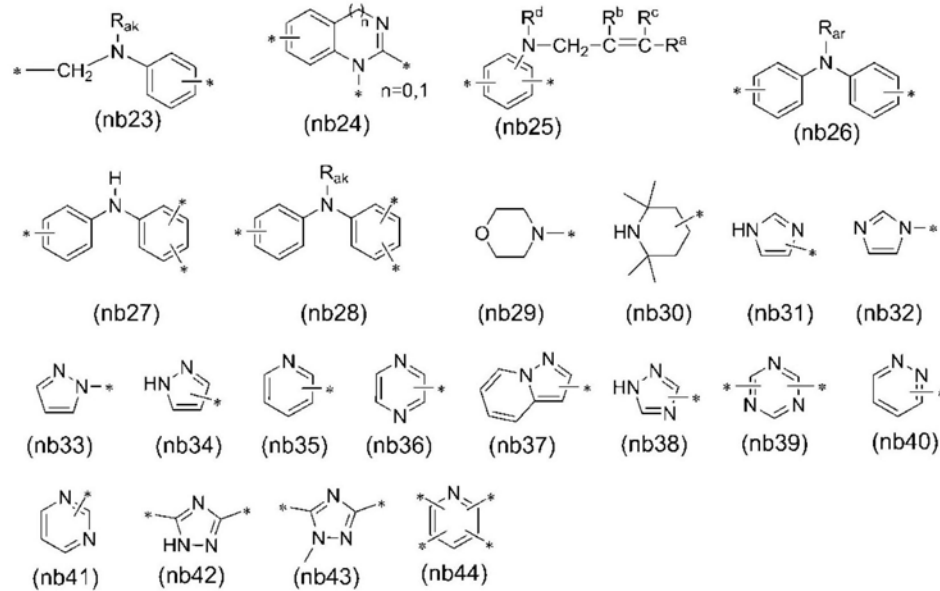


[0051] 在此, $X_1$ 为4价有机基团, $Y_1$ 为2价有机基团。 $R_1$ 为氢原子或1价有机基团。另外, $X_1$ 、 $Y_1$ 、 $R_1$ 中的任意一者具有前述特定官能团。

[0052] 作为上述 $Y_1$ ,从得到本发明效果的观点考虑,优选具有前述特定官能团至少一种,更优选具有选自由下述式(nb1)~(nb44)组成的组中的特定官能团至少一种。

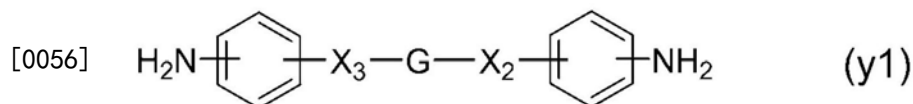


[0053]

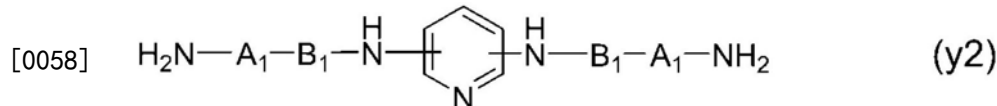


[0054]  $R^a$ 表示氢原子、碳数1~12的直链状的烃基、或碳数1~12的支链状的烃基。 $R^b$ 、 $R^c$ 各自独立地表示氢原子或甲基。 $R^d$ 表示碳数1~12的直链状的烃基、或碳数1~12的支链状的烃基。 $R_{ak}$ 表示碳数1~18的烷基, $R_{ar}$ 表示碳数6~18的芳基。

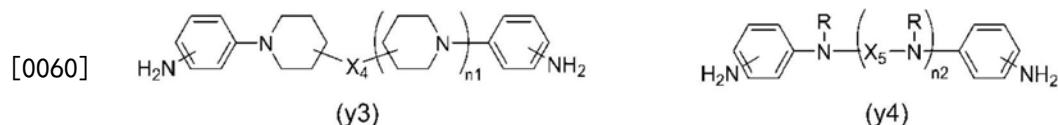
[0055] 作为具有特定官能团的 $Y_1$ ,可列举出例如源自选自下述式(y1)~(y23)、2,3-二氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2,4-二氨基嘧啶、5,6-二氨基-2,3-二氰基吡啶、5,6-二氨基-2,4-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-二甲基氨基-1,3,5-三嗪、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、2,4-二氨基-6-异丙氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-苯基-1,3,5-三嗪、2,4-二氨基-6-甲基-均三嗪、2,4-二氨基-1,3,5-三嗪、4,6-二氨基-2-乙基均三嗪、3,5-二氨基-1,2,4-三唑、6,9-二氨基-2-乙氧基吡啶乳酸酯、3,8-二氨基-6-苯基菲啶、1,4-二氨基哌嗪、3,6-二氨基吡啶、双(4-氨基苯基)苯基胺中的二胺的2价基团。



[0057] X<sub>2</sub>为单键、氧原子、羰基、\*-COO-、\*-OCO-、-NH-、\*-Ar<sub>1</sub>-O-、\*-O-Ar<sub>1</sub>-、\*-COO-Ar<sub>1</sub>-、或\*-R<sub>2</sub>-OCO- (其中, Ar<sub>1</sub>为亚苯基或在亚苯基键合取代基而成的2价基团, R<sub>2</sub>为碳数1或2的链烷烃二基。“\*”表示与G的键合位置)。X<sub>3</sub>为单键或羰基。G为选自 (nb6) ~ (nb8)、(nb13) ~ (nb16) 中的基团, G为 (nb6) ~ (nb7) 的情况下, G与X<sub>3</sub>通过氮原子键合。另外, G为 (nb8) 的情况下, X<sub>2</sub>表示单键、羰基、\*-COO-、\*-Ar<sub>1</sub>-O-、\*-COO-Ar<sub>1</sub>-、或\*-R<sub>2</sub>-OCO-。



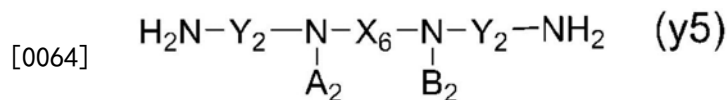
[0059] 式中, A<sub>1</sub>各自独立地为单键、亚甲基、碳数2~6的亚烷基、亚苯基、亚萘基、亚吡啶基、亚嘧啶基或亚三嗪基, 碳原子所具有的氢原子的至少1个可以被取代。B<sub>1</sub>各自独立地为单键、-CO-、-COO-或-CO-NH-。m为0~3的整数。



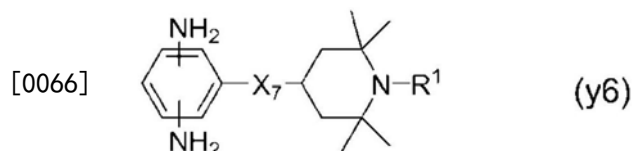
[0061] X<sub>4</sub>为亚甲基、2, 2-亚丙基、碳数2~18的亚烷基、氧原子、酯键或酰胺键, n<sub>1</sub>为0或1;

[0062] 式 (y4) 中的R为2个的情况下, 各自独立地为氢原子、碳数1~18的烷基或碳数6~18的芳基,

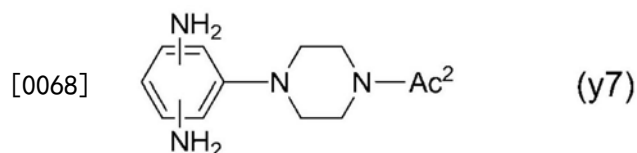
[0063] X<sub>5</sub>为亚甲基、2, 2-亚丙基、碳数2~12的亚烷基、碳数6~18的亚芳基、氧原子、酯键或酰胺键, n<sub>2</sub>为0或1。



[0065] X<sub>6</sub>为联苯环或苄环, Y<sub>2</sub>各自独立地为选自苯环、联苯环、-苯基-Z-苯基-中的基团, Z为-O-、-NH-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-所示的2价基团。A<sub>2</sub>和B<sub>2</sub>为氢原子或甲基。

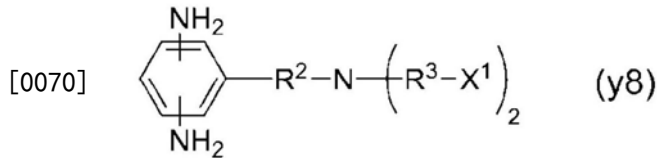


[0067] (R<sup>1</sup>为氢原子或甲基, X<sub>7</sub>为氧原子、\*-OCO-、-C(=O)O-(-CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-C(=O)-) b- (a为1~12的整数、b为0~5的整数) 所示的基团 (其中, 以上中附加“\*”的连接键与哌啶环键合)、亚甲基或碳数2~6的亚烷基。

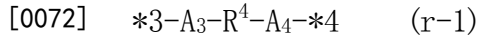


[0069] Ac<sup>2</sup>为 (nb35)、(nb40) 或 (nb41)。



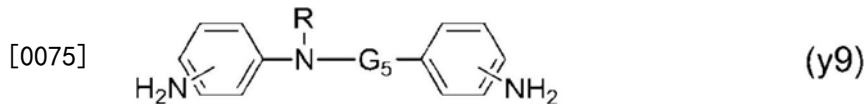


[0071]  $R^2$ 为单键或2价有机基团。 $R^3$ 为2价有机基团。作为 $X^1$ ,为选自(nb29)~(nb38)中的基团。 $R^2$ 的2价有机基团为选自-CO-、\*2-OC0- (“\*2”表示与二氨基苯基键合的连接键)或下述(r-1)所示的基团中的基团。

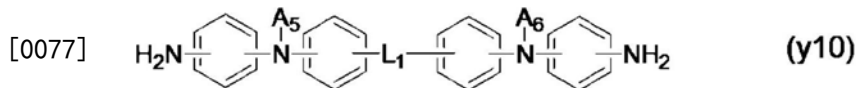


[0073] A<sub>3</sub>为单键、-O-、-CO-、\*3-OC0-或\*3-CO0-, A<sub>4</sub>为单键、-CO-或-OC0-\*4, R<sup>4</sup>为单键、链烷烃二基或在链烷烃二基的碳-碳键之间具有-O-、-CO-O-、-CO-NH-或-CO-的2价基团。“\*3”和“\*4”表示连接键。其中,“\*3”与二氨基苯基键合。

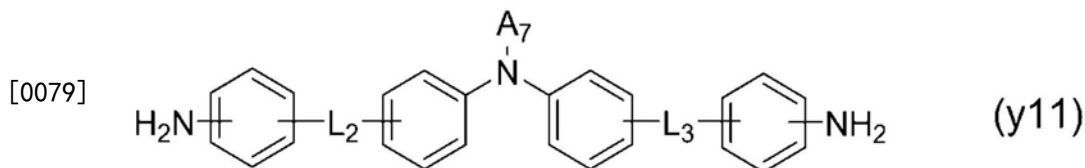
[0074] 作为R<sup>4</sup>的2价有机基团,可列举出例如2价烃基、在烃基中的碳-碳键之间具有-O-、-NH-、-CO-O-、-CO-NH-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-等官能团的2价基团、烃基与-O-、-NH-、-CO-O-、-CO-NH-、-CO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-等官能团连接而成的2价基团、烃基中的至少1个氢原子被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子或羟基等取代而成的2价基团。作为2价烃基,可列举出亚甲基、亚乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基、己烷二基、庚烷二基等碳数1~10的2价链状烃基等。



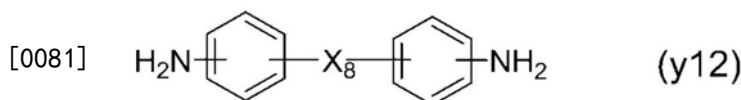
[0076] (G<sub>5</sub>为碳数1~10亚烷基、R表示氢原子或甲基。)



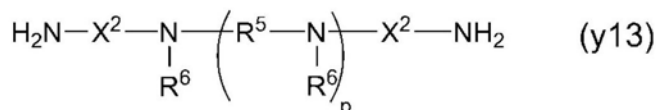
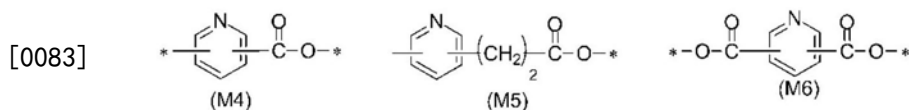
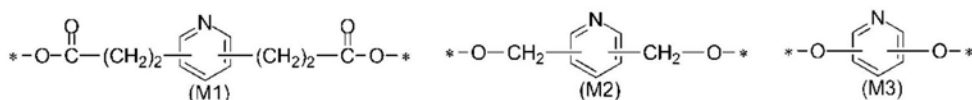
[0078] L<sub>1</sub>为亚甲基、亚乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基、己烷二基、庚烷二基等碳数1~10的2价链状烃基或前述2价链状烃基中的至少1个亚甲基被-O-、-S-、-CO-、-NR-、-NRCO-、-COO-、-COS-或-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (R为氢原子或1价有机基团) 置换而成的基团。A<sub>5</sub>和A<sub>6</sub>表示氢原子、甲基、苯基。



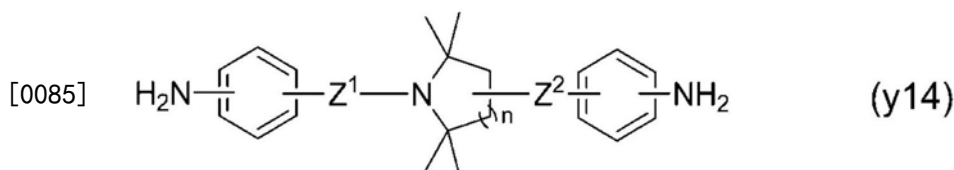
[0080] (L<sub>2</sub>及L<sub>3</sub>分别为亚甲基、亚乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基、己烷二基、庚烷二基等碳数1~10的2价链状烃基或前述2价链状烃基中的至少1个亚甲基被-O-、-S-、-CO-、-NR-、-NRCO-、-COO-、-COS-或-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (R为氢原子或1价有机基团) 置换而成的基团)。A<sub>7</sub>表示氢原子、甲基、苯基。



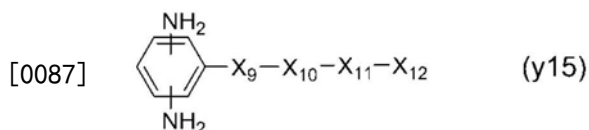
[0082] X<sub>8</sub>为选自下述式(M1)~(M6)中的基团。



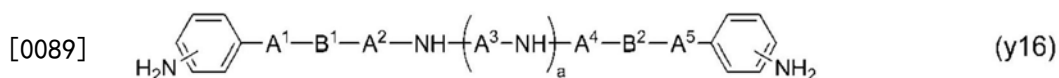
[0084]  $\text{X}^2$ 为(nb13)、(nb15)或(nb16)。 $\text{R}^5$ 为单键、碳数1~6的链烷烃二基或亚环己基, $\text{R}^6$ 为氢原子或碳数1~6的烷基,或者2个 $\text{R}^2$ 互相键合、与2个氮原子和 $\text{R}^1$ 一起形成碳数2~10的2价脂环式杂环基。2个 $\text{R}^6$ 可以相同或不同。 $p$ 为0或1。



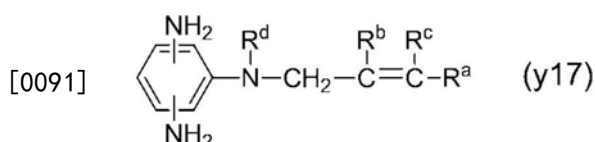
[0086]  $\text{Z}^1$ 和 $\text{Z}^2$ 各自独立地为 $+-\text{Z}-(\text{CH}_2)_a-$ (其中, $\text{Z}$ 为单键、 $+-\text{COO}-$ 、 $+-\text{OCO}-$ 、 $+-\text{CO}-$ 、 $+-\text{O}-$ 、 $+-\text{NRCO}-$ 、 $+-\text{CONR}-$ 或 $+-\text{NR}-$ (在此, $\text{R}$ 为氢原子或甲基), $a$ 为0~3的整数。 $n$ 为1~2。上述中附加了“+”的连接键与氨基苯基键合。



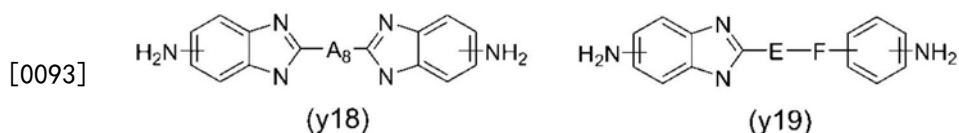
[0088] 式中, $\text{X}_9$ 为选自由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NQ}_1-$ 、 $-\text{CONQ}_1-$ 、 $-\text{NQ}_1\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 和 $-\text{OCO}-$ 组成的组中的至少一种2价有机基团, $\text{Q}_1$ 为氢原子或碳数1~3的烷基, $\text{X}_{10}$ 为单键、或选自由碳数1~20的脂肪族烃基、非芳香族环式烃基和芳香族烃基组成的组中的至少一种2价有机基团, $\text{X}_{11}$ 为单键、或选自由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NQ}_2-$ 、 $-\text{CONQ}_2-$ 、 $-\text{NQ}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 和 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ ( $m$ 为1~5的整数)组成的组中的至少一种2价有机基团, $\text{Q}_2$ 为氢原子或碳数1~3的烷基, $\text{X}_{12}$ 为选自(nb31)~(nb38)、或(nb41)~(nb42)中的基团。



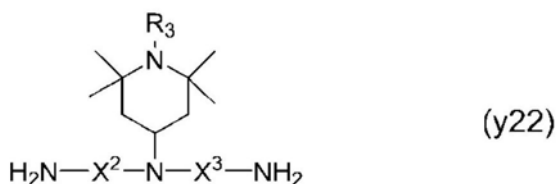
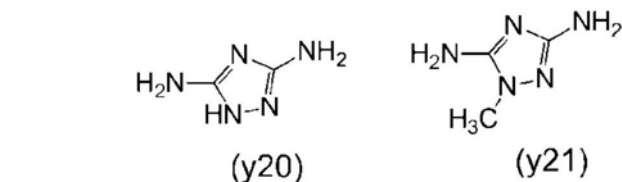
[0090]  $\text{A}^1$ 和 $\text{A}^5$ 各自独立地为单键、或碳数1~5的亚烷基, $\text{A}^2$ 和 $\text{A}^4$ 各自独立地为碳数1~5的亚烷基, $\text{A}^3$ 为碳数1~6的亚烷基、或亚环烷基, $\text{B}^1$ 和 $\text{B}^2$ 各自独立地为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NMe}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NMe}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 、或 $-\text{N}(\text{Me})\text{C}(=\text{O})-$ , $a$ 为0或1。



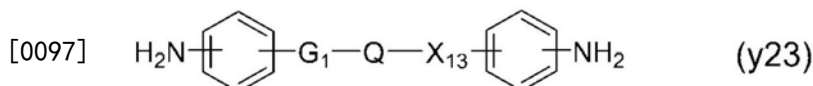
[0092]  $\text{R}^a$ 表示氢原子、碳数1~12的直链状的烃基、或碳数1~12的支链状的烃基。 $\text{R}^b$ 、 $\text{R}^c$ 各自独立地表示氢原子或甲基。 $\text{R}^d$ 表示碳数1~12的直链状的烃基、或碳数1~12的支链状的烃基。



[0094] 式中, A<sub>8</sub>表示2价的碳数1~20的饱和烃基、不饱和烃基、芳香族烃基或杂环, A可以具有各种取代基, E为单键、或2价的碳数1~20的饱和烃基、不饱和烃基、芳香族烃基或杂环, F表示单键或醚键(-O-)、酯键(-OCO-、-COO-)。

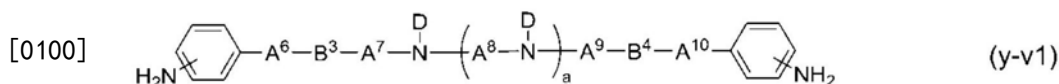


[0096] R<sub>3</sub>为氢、-OH、碳数1~6的烷基、或碳数1~6的烷氧基; X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>各自独立地为具有碳数1~8的亚烷基和/或亚苯基的2价有机基团。

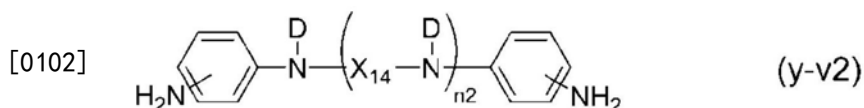


[0098] X<sub>13</sub>为-NH-。Q为碳原子数1~5的亚烷基。G<sub>1</sub>为选自(nb6)、(nb7)~(nb8)、(nb13)~(nb16)中的基团。

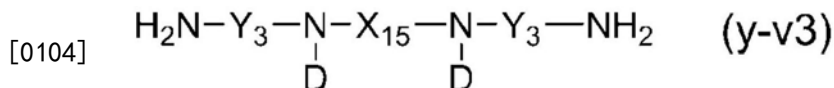
[0099] 需要说明的是, 上述Y<sub>1</sub>可以在制作取向膜的过程中形成。可列举出例如在取向膜的烧成工序中变化为上述Y<sub>1</sub>的结构(Y<sub>1</sub>'), 作为这种结构(Y<sub>1</sub>')的具体例, 可列举出例如下述的二胺(y-v1)~(y-v8)。



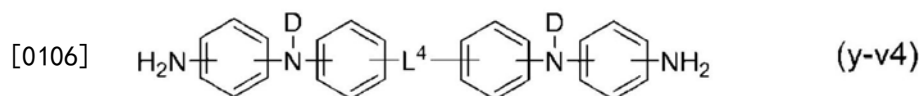
[0101] A<sup>6</sup>和A<sup>10</sup>各自独立地为单键、或碳数1~5的亚烷基, A<sup>7</sup>和A<sup>9</sup>各自独立地为碳数1~5的亚烷基, A<sup>8</sup>为碳数1~6的亚烷基、或亚环烷基, B<sup>3</sup>和B<sup>4</sup>各自独立为单键、-O-、-NH-、-NMe-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)NMe-、-OC(=O)-、-NHC(=O)-、或-N(Me)C(=O)-, a为0或1。D表示氢原子或热离去性基团, a=0时D表示热离去性基团, a=1时存在2个的D的至少一个为热离去性基团。



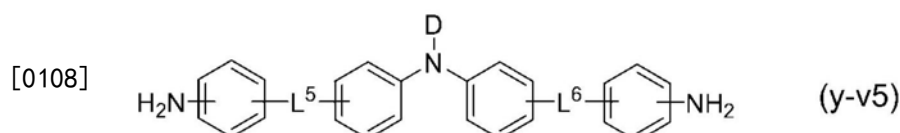
[0103] X<sub>14</sub>为亚甲基、2,2-亚丙基、碳数2~12的亚烷基、碳数6~18的亚芳基、氧原子、酯键或酰胺键, n<sub>2</sub>为0或1。D表示氢原子或热离去性基团, n=0时D表示热离去性基团, n=1时存在2个的D的至少一个为热离去性基团。



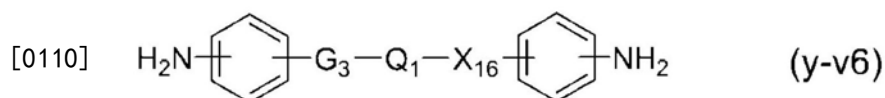
[0105]  $X_{15}$ 为联苯环或茱环,  $Y_3$ 为选自苯环、联苯环、或-苯基- $Z^3$ -苯基-中的基团,  $Z^3$ 为-0-、-NH-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-所示的2价基团。D表示氢原子或热离去性基团, 存在2个的D的至少一个为热离去性基团。



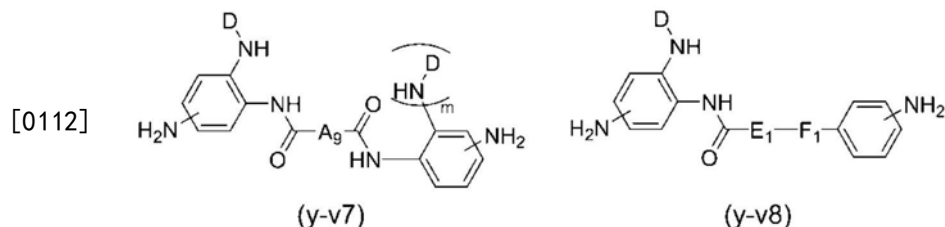
[0107]  $L^4$ 为亚甲基、亚乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基、己烷二基、庚烷二基等碳数1~10的2价链状烃基或前述2价链状烃基中的至少1个亚甲基被-0-、-S-、-CO-、-NR-、-NRCO-、-COO-、-COS-或-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (R为氢原子或1价有机基团) 置换而成的基团。D表示氢原子或热离去性基团, 存在2个的D的至少一个为热离去性基团。



[0109]  $L^5$ 和 $L^6$ 分别为亚甲基、亚乙基、丙烷二基、丁烷二基、戊烷二基、己烷二基、庚烷二基等碳数1~10的2价链状烃基或前述2价链状烃基中的至少1个亚甲基被-0-、-S-、-CO-、-NR-、-NRCO-、-COO-、-COS-或-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (R为氢原子或1价有机基团) 置换而成的基团。D表示热离去性基团。



[0111]  $X_{16}$ 为-ND-。 $Q_1$ 为碳原子数1~5的亚烷基。 $G_3$ 为选自(nb6)、(nb7)~(nb8)、(nb13)~(nb16)中的基团。



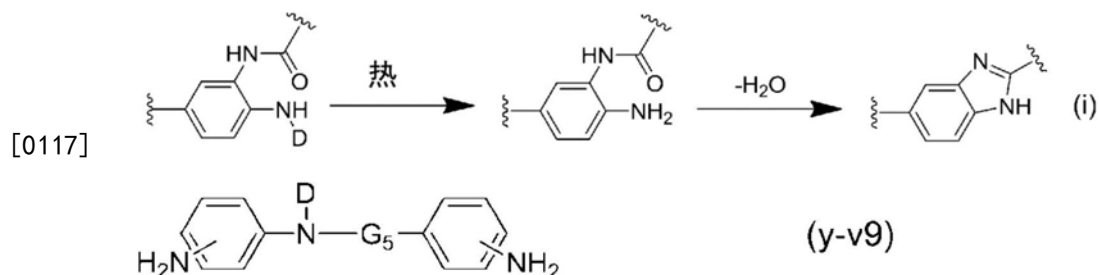
[0113] 式中,  $A_9$ 表示2价的碳数1~20的饱和烃基、不饱和烃基、芳香族烃基或杂环, A可以具有各种取代基,  $E_1$ 为单键、或者2价的碳数1~20的饱和烃基、不饱和烃基、芳香族烃基或杂环,  $F_1$ 表示单键或醚键(-O-)、酯键(-OCO-、-COO-),  $m$ 为1或0, D表示热离去性基团, \*表示与其它原子的键合。

[0114] 对于上述式(y-v7)和上述式(y-v8)中的氨基的取代位置没有特别限定, 但是从合成难易度、试剂的获得性的观点考虑, 若将酰胺键作为基准则优选为间位或对位的位置, 从液晶取向性的观点考虑, 特别优选为对位的位置。另外, 对于不具有被热离去性基团保护的氨基的氨基苯, 同样地将酰胺键作为基准时, 也优选为间位或对位的位置, 从溶解性的观点考虑, 优选为间位的位置, 从液晶取向性的观点考虑, 优选为对位的位置。另外, 不具有-NH-D的氨基苯的氢可以被有机基团、氟等卤素原子等取代。

[0115] 作为上述式中的 $A_9$ , 从溶解性的观点考虑, 优选为2价烃基等, 可列举出直链亚烷基、环状亚烷基等作为优选例, 该烃基可以具有不饱和键。另外, 从液晶取向性、电特性的观点考虑, 优选为2价芳香族烃基、杂环等。从液晶取向性的观点考虑, 优选 $A_9$ 不具有取代基,

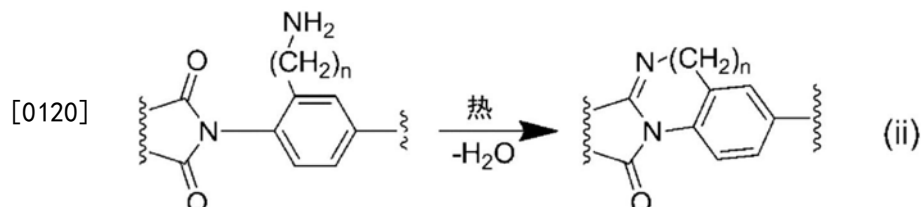
从溶解性的观点考虑,优选氢原子被羧酸基、氟原子等取代者。

[0116] 需要说明的是,上述结构 (y-v7) 和 (y-v8) 可以通过下述所示的方案 (i) 示出的闭环反应,得到含有特定官能团的结构。

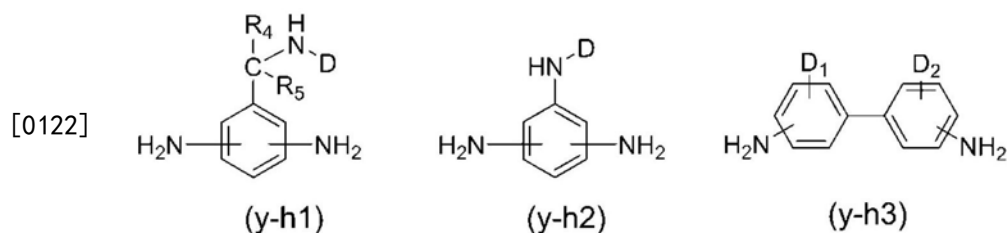


[0118]  $G_5$ 为碳数1~10的亚烷基,D表示热离去性基团。

[0119] 前述式 (1-1) 所示的结构单元中,酰亚胺部分的羰基可以与伯胺缩合而形成含有氮的环式基团。若列举出含有氮的环式基团的具体例则可列举出含有前述特定官能团的环式基团。若列举出一例则可以根据下述所示的方案 (ii) 形成 (nb-24)。 $n$ 表示0或1。



[0121] 作为变化为含有上述特定官能团的环式基团的 $Y_1$ 的优选结构,可列举出下述式 (y-h1) ~ (y-h3)。



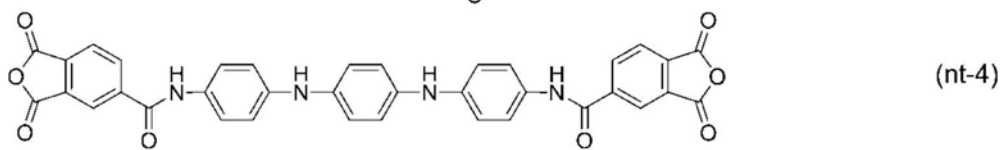
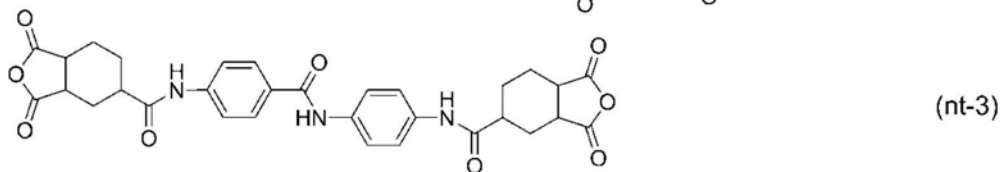
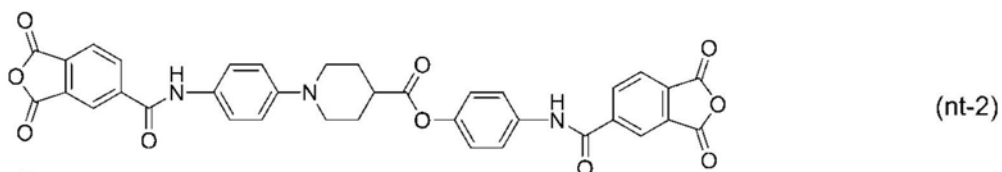
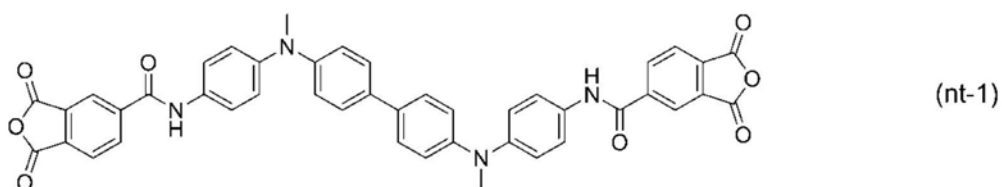
[0123] D表示热离去性基团。 $D_1$ 、 $D_2$ 独立地为氢原子或被热离去性基团取代的氨基,并且 $D_1$ 、 $D_2$ 中的至少1个为被热离去性基团取代的氨基。 $R_4$ 、 $R_5$ 各自独立地为氢原子或碳数1~5的烷基。

[0124] 本说明书中,热离去性基团若为通过热而置换为氢原子的官能团则对于其结构没有特别限定。从液晶取向剂的保存稳定性的观点考虑,优选该保护基团D在室温下不会离去、优选为通过80℃以上的热而离去的保护基团、进一步通过100℃以上、特别优选120℃以上的热而离去的保护基团。离去的温度优选为250℃以下、更优选230℃以下。过高的离去的温度导致聚合物的分解,因此不优选。从离去的温度的观点考虑,D特别优选为叔丁氧基羰基、或9-苄基甲氧基羰基。

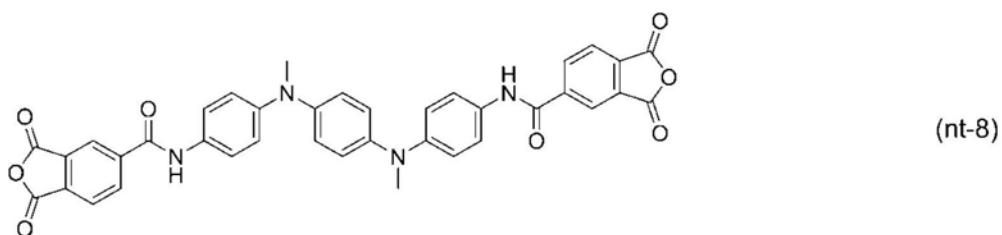
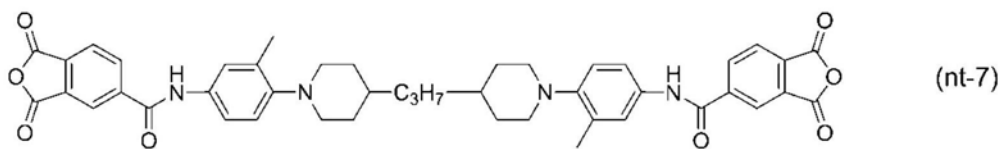
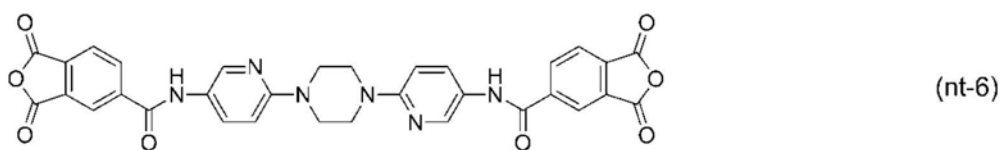
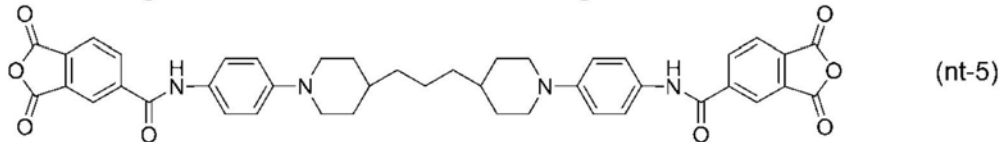
[0125]  $D_1$ 、 $D_2$ 优选为氢原子、-NHBoc或-N(Boc)<sub>2</sub>,并且 $D_1$ 、 $D_2$ 中的至少1个为-NHBoc或-N(Boc)<sub>2</sub>。需要说明的是,Boc表示叔丁氧基羰基。

[0126] 作为不具有特定官能团的 $Y_1$ ,可以适当使用公知结构。

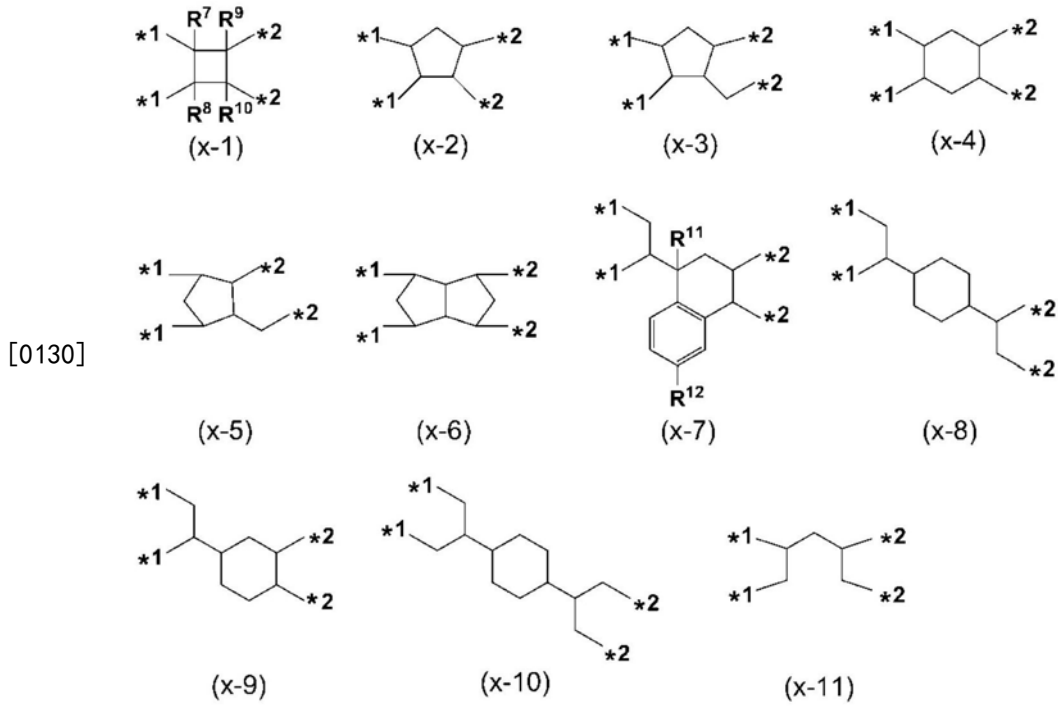
[0127] 作为具有特定官能团的 $X_1$ ,可列举出例如源自下述式 (nt-1) ~ (nt-8) 所示的四羧酸二酐的4价有机基团,但是不限于它们。



[0128]

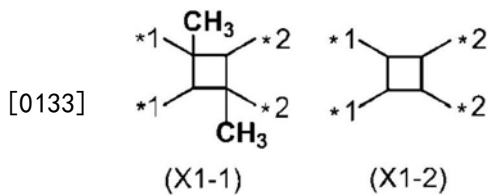


[0129] 作为X<sub>1</sub>的4价有机基团,可以为不具有特定官能团的4价有机基团,作为这种结构,可列举出例如下述结构。



[0131] 式中,\*1为与一酸酐基键合的连接键,\*2为与另一酸酐基键合的连接键。

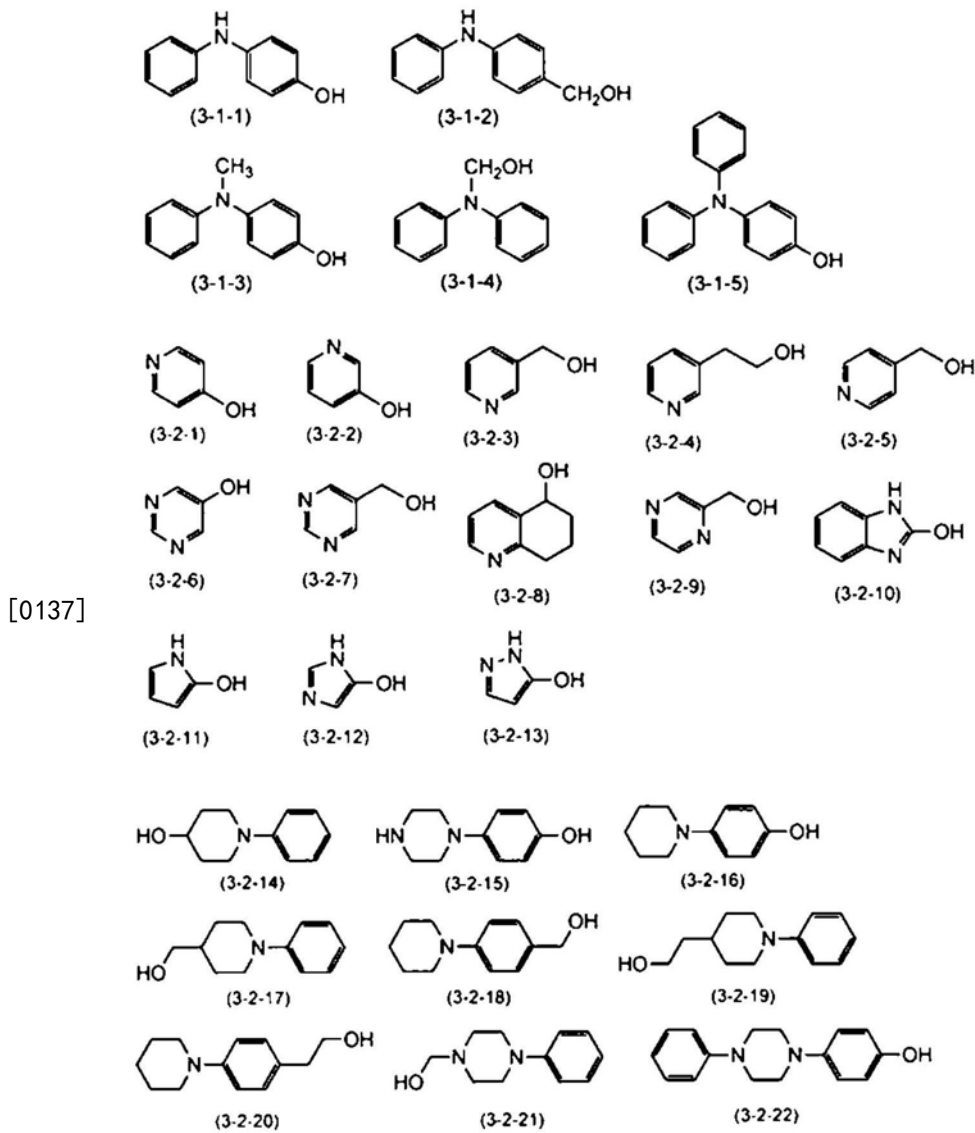
[0132] 式(x-1)中, $R^7 \sim R^{10}$ 表示氢原子、甲基、乙基、丙基、氯原子或苯环,可以分别相同或不同,作为(x-1)的优选具体例,可列举出下述式(x1-1)或(x1-2)的结构。



[0134] 式中,\*1为与一酸酐基键合的连接键,\*2为与另一酸酐基键合的连接键。

[0135] 式(x-7)中, $R^{11}$ 和 $R^{12}$ 表示氢原子或甲基,可以分别相同或不同。

[0136] 作为上述式(1-2)中具有特定官能团的 $R_1$ ,可列举出例如由下述式所示的结构去除OH基而成的结构,但是不限于它们。

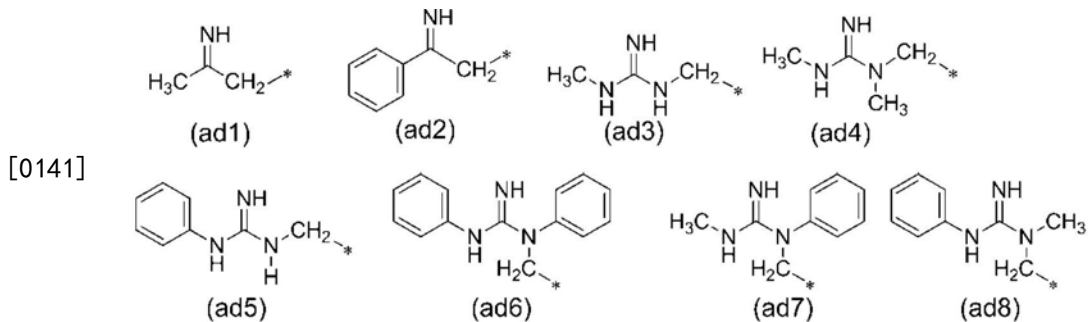


(es-2)

[0138] 作为上述R<sub>1</sub>的1价有机基团,可以为不具有特定官能团的1价基团,作为这种结构,可列举出例如氢原子、碳数1~5的烷基等。

[0139] 2. 使用在聚合物中添加具有特定官能团的化合物而成的组合物的取向控制层

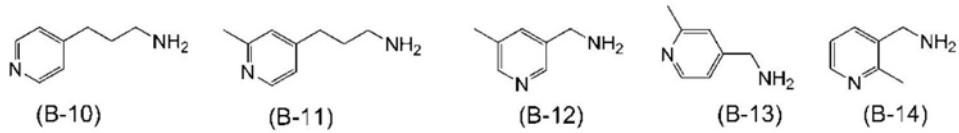
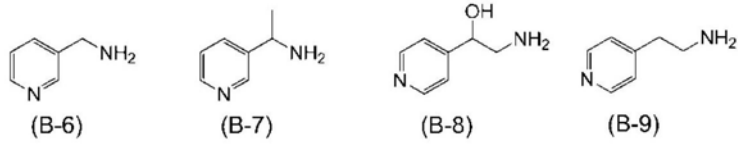
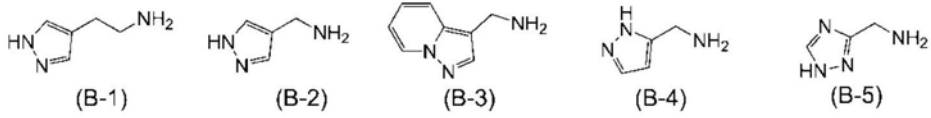
[0140] 作为具有特定官能团的化合物,若为前述具有特定官能团的化合物则没有特别限定。作为优选特定官能团,除了前述式之外,还可列举出下述式的官能团。



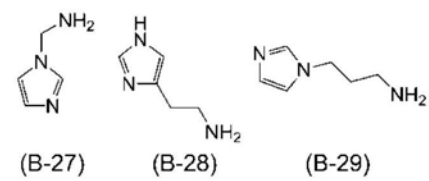
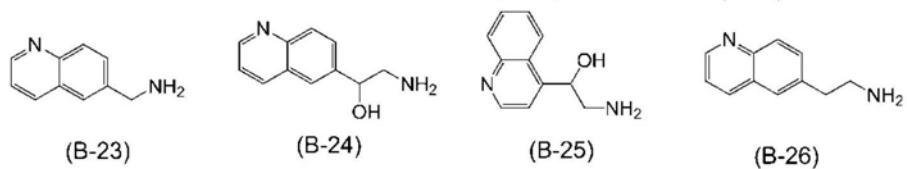
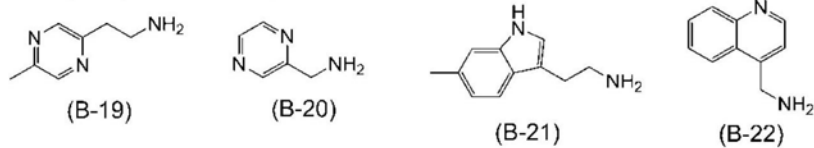
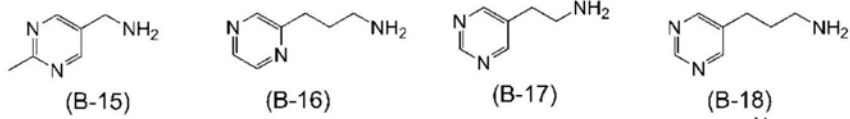
[0142] 作为具有特定官能团的化合物,可列举出下述式、上述含有特定官能团的环氧化

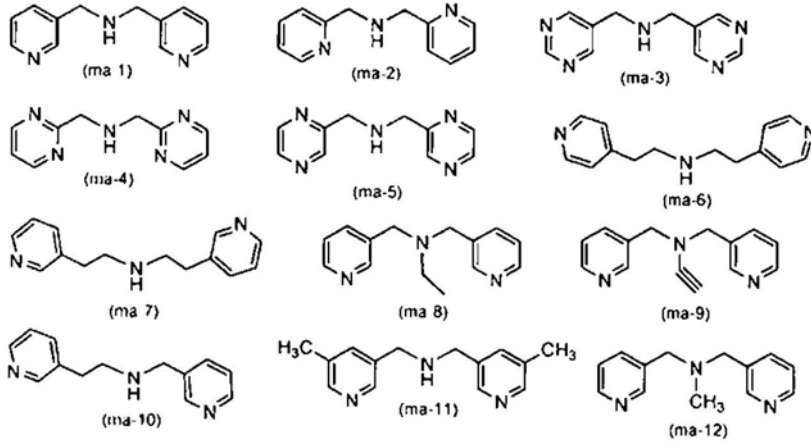
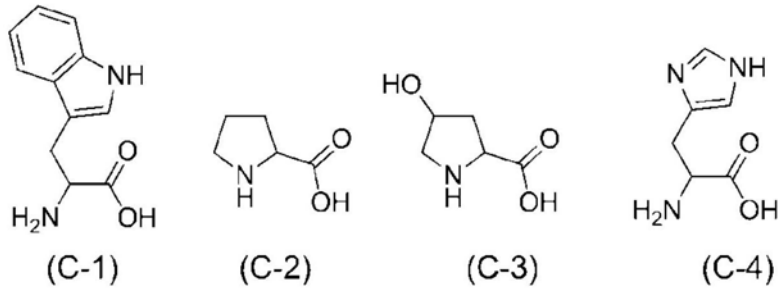


合物或具有特定官能团和不饱和键的化合物等,但是不限于它们。

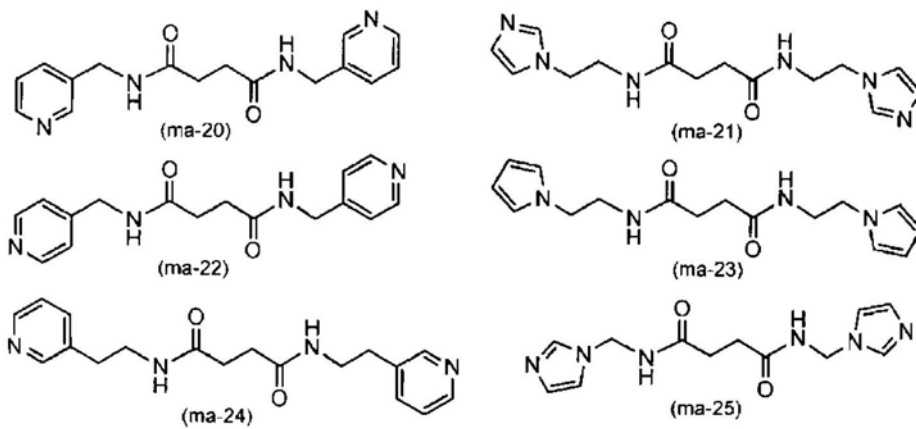
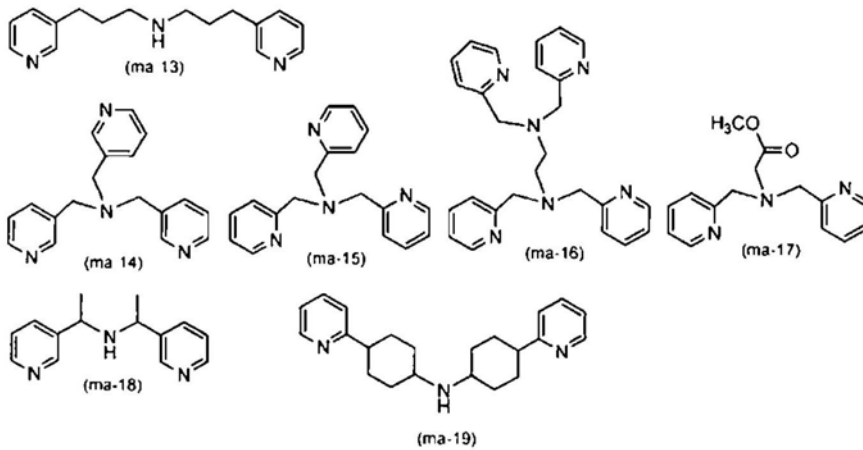


[0143]



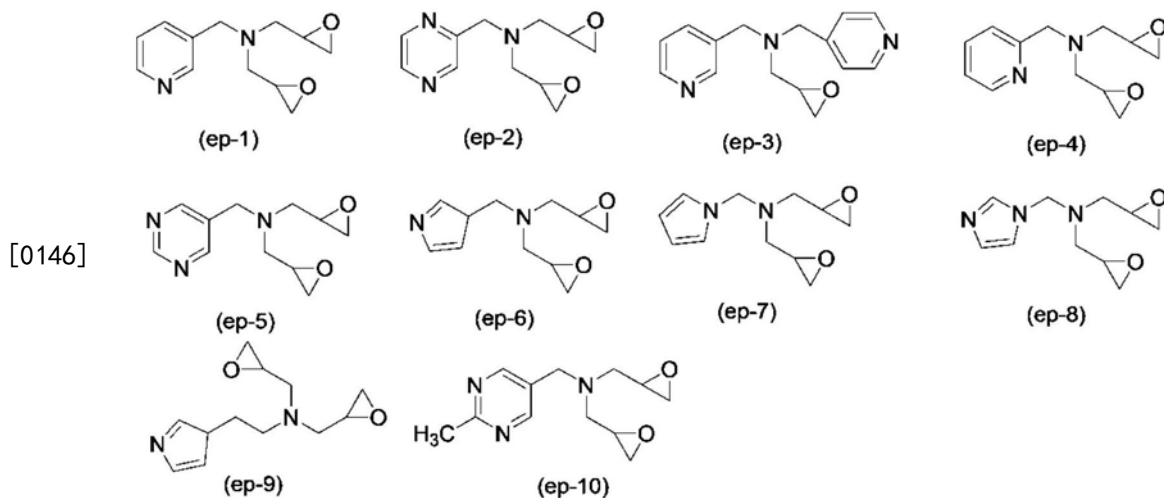


[0144]



[0145] 作为具有上述特定官能团的环氧化合物,可列举出例如N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基甲苯胺等将芳香族单胺作为母核的含有氮原子的环氧化合物;N,N-二缩水甘油基环己基胺、N,N-二缩水甘油基甲基环己基胺等将脂环式单胺作为母核的环氧化合

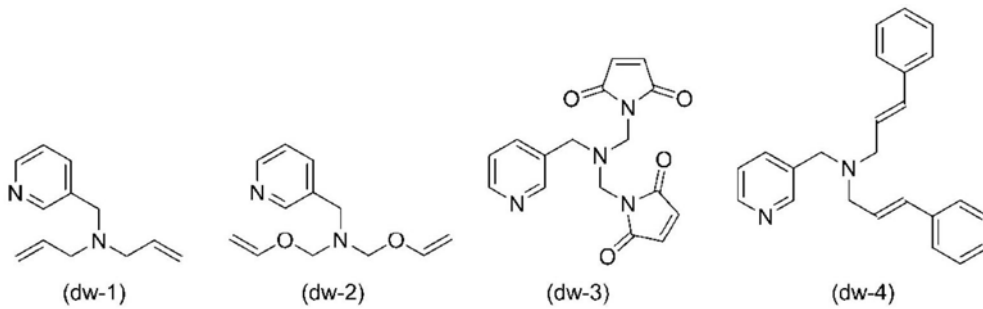
物;N,N,N',N'-四缩水甘油基-对苯二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-邻苯二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-3,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-3,3'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基硫醚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,5-二氨基萘、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,7-二氨基茈、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基醚、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-9,9-双(4-氨基苯基)茈、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-(对亚苯基二异丙叉基)双苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-(间亚苯基二异丙叉基)双苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯等将芳香族二胺作为母核的环氧化合物;N,N,N',N'-四缩水甘油基-间苯二甲胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-对苯二甲胺、1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、1,4-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,4-环己烷二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-1,3-环己烷二胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-亚甲基双(环己基胺)等将脂环式二胺作为母核的环氧化合物;N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基乙烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基丁烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基戊烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基庚烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-二氨基辛烷等将脂肪族二胺作为母核的环氧化合物、下述式(ep-1)~(ep-10)所示的化合物、



[0147] 等。它们之中,优选为将芳香族单胺作为母核的环氧化合物、将芳香族二胺作为母核的环氧化合物和将脂环式二胺作为母核的环氧化合物、特别优选N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷和1,3-双(N,N'-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷。

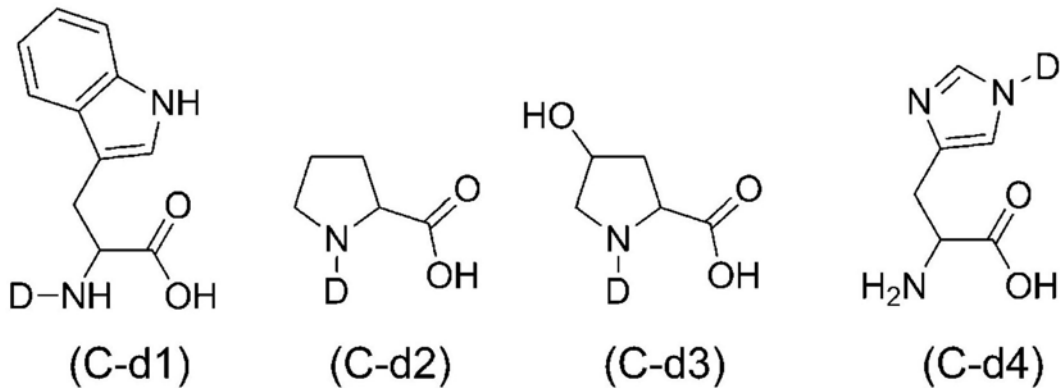
[0148] 作为具有特定官能团和不饱和键的化合物,可列举出例如下述式(dw-1)~(dw-4)所示的化合物,但是不限于它们。

[0149]



[0150] 需要说明的是,具有特定官能团的化合物可以使用在取向膜的烧成工序中变化为特定官能团的化合物,若列举出具体例则可列举出特定官能团中含有的氮原子上的氢原子被热离去性基团取代而成的基团。作为化合物的具体例,可列举出例如下述式(C-d1)~(C-d4)所示的化合物,但是不限于它们。

[0151]



[0152] (D表示热离去性基团。)

[0153] 以上将构成取向控制层的材料为聚酰胺酸、聚酰亚胺、聚酰胺酸酯的情况作为例子进行了说明,但是可知,将其它聚合物用于取向控制层的材料的情况下,通过参照关于各聚合物的公知技术,也能够容易地达成。

[0154] <相位调制元件的方式>

[0155] 本发明提供的相位调制元件可以具有液晶层被2张基板夹持的形态。此时,取向控制层被设置于前述2张基板中的至少一者的与液晶层接触的面。

[0156] 对于基板的原材料没有特别限定,例如可以使用玻璃基板、塑料基板等。此时,若使用形成有用于对液晶层施加电压而使取向状态变化的电极、TFT元件等的基板,则从工艺简化的观点考虑优选。另外,在该基板上可以设置构成天线元件的贴片电极(patch electrode)、插槽电极(slot electrode)、导波路线等。

[0157] 如以上那样,对于本发明提供的相位调制元件,关于液晶层和取向控制层以外的结构及其配置,可以采用公知的各种技术。为了参照,将前述专利文献1~4的全部公开内容援引到本说明书。

[0158] 实施例

[0159] 以下列举出实施例对本发明进行更详细说明,但是不被它们所限定。需要说明的是,以下的实施例中使用的评价仪器以及试剂与简写符号一起示于下述。

[0160] [评价仪器]

[0161] • 粘度计:东机产业株式会社制E型粘度计TVE-22H、锥形转子TE-1(1°34'、R24)

[0162] • 电压保持率(VHR):TOYO Corporation制液晶物性评价系统6254型

[0163] [试剂]

[0164] (溶剂)

[0165] • NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0166] • BCS:丁基溶纤剂

[0167] (单体)

[0168] • DA-1: 下述式 (DA-1) 所示的化合物

[0169] • DA-2: 下述式 (DA-2) 所示的化合物

[0170] • DA-3: 下述式 (DA-3) 所示的化合物

[0171] • DA-4: 下述式 (DA-4) 所示的化合物

[0172] • DA-5: 下述式 (DA-5) 所示的化合物

[0173] • DA-6: 下述式 (DA-6) 所示的化合物

[0174] • DA-7: 下述式 (DA-7) 所示的化合物

[0175] • DA-8: 下述式 (DA-8) 所示的化合物

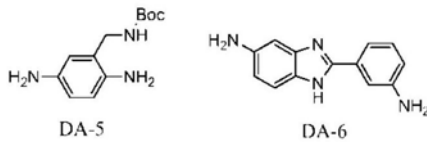
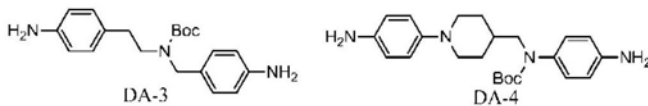
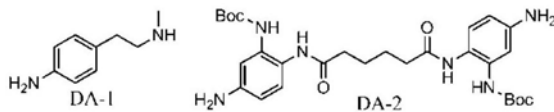
[0176] • DA-9: 下述式 (DA-9) 所示的化合物

[0177] • DA-10: 下述式 (DA-10) 所示的化合物

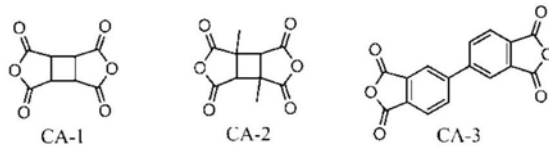
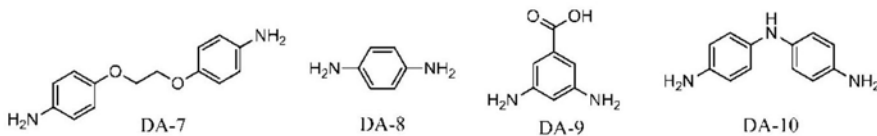
[0178] • CA-1: 下述式 (CA-1) 所示的化合物

[0179] • CA-2: 下述式 (CA-2) 所示的化合物

[0180] • CA-3: 下述式 (CA-3) 所示的化合物



[0181]

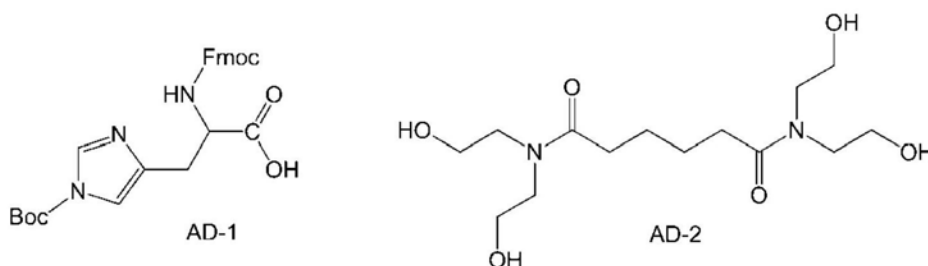


[0182] (添加剂)

[0183] • AD-1: 下述式 (AD-1) 所示的化合物

[0184] • AD-2: 下述式 (AD-2) 所示的化合物

[0185]



[0186] &lt;聚合物及液晶取向剂的制造&gt;

[0187] [合成例1]

[0188] 在带搅拌装置和氮气导入管的100mL的四颈烧瓶中,量取DA-1 1.50g (1.0毫摩尔 (mmol)) 和DA-2 5.57g (1.0毫摩尔),加入NMP 64.0g,输送氮气的同时进行搅拌、使其溶解。将该二胺溶液在水冷下搅拌的同时添加CA-1 3.84g (2.0毫摩尔),加入NMP 16.0g,在氮气气氛下、室温下搅拌3小时,得到聚酰胺酸的溶液 (PAA-1)。称取该聚酰胺酸的溶液1.1mL,使用粘度计测定25°C时的粘度,结果粘度为169mPa · s。

[0189] [合成例2~7]

[0190] 使用表1分别所示的二胺成分、四羧酸成分和溶剂,除此之外与合成例1同样地实施,由此得到聚酰胺酸溶液 (PAA-2) ~ (PAA-7)。对于所得到的聚酰胺酸溶液的粘度,与合成例1同样地测定粘度。

[0191] [表1]

合成例	聚合物	二胺成分		四羧酸	溶剂 (NMP)	粘度(mPa · s)
1	PAA-1	DA-1 (1.50g, 1.0mmol)	DA-2 (5.57g, 1.0mmol)	CA-1 (3.84g, 2.0mmol)	(64.0 + 16.0) g	169
2	PAA-2	DA-1 (1.88g, 1.3mmol)	DA-3 (4.27g, 1.3mmol)	CA-1 (4.88g, 2.5mmol)	(64.7 + 16.2) g	189
3	PAA-3	DA-1 (1.88g, 1.3mmol)	DA-4 (4.96g, 1.3mmol)	CA-1 (4.85g, 2.5mmol)	(68.6 + 17.1) g	182
4	PAA-4	DA-1 (2.25g, 1.5mmol)	DA-5 (3.56g, 1.5mmol)	CA-1 (5.82g, 3.0mmol)	(68.3 + 17.1) g	288
5	PAA-5	DA-1 (2.25g, 1.5mmol)	DA-6 (3.36g, 1.5mmol)	CA-1 (5.74g, 2.9mmol)	(66.6 + 16.7) g	456
6	PAA-6	DA-1 (2.25g, 1.5mmol)	DA-7 (3.66g, 1.5mmol)	CA-1 (5.65g, 2.9mmol)	(67.8 + 17.0) g	219
7	PAA-7	DA-1 (7.51g, 5.0mmol)	-	CA-1 (9.56g, 4.9mmol)	(54.6 + 13.7) g	868

[0193] [实施例1~5]及[比较例1~2]

[0194] 分别以表2所示的量分取合成例1~7中得到的聚酰胺酸溶液 (PAA-1) ~ (PAA-7),加入NMP和BCS,使用磁力搅拌器在室温下搅拌2小时,从而得到实施例1~5及比较例1~2的液晶取向剂。

[0195] [表2]

[0196]

	所使用的聚合物	(PAA溶液/NMP/BCS)
实施例1	PAA-1	(41.7/38.3/20) g
实施例2	PAA-2	(41.7/38.3/20) g
实施例3	PAA-3	(41.7/38.3/20) g
实施例4	PAA-4	(41.7/38.3/20) g
实施例5	PAA-5	(41.7/38.3/20) g
比较例1	PAA-6	(41.7/38.3/20) g
比较例2	PAA-7	(25/55/20) g

[0197] [合成例8]

[0198] 在带搅拌装置和氮气导入管的100mL的四颈烧瓶中,量取DA-60.7g(0.3毫摩尔)和DA-82.92g(2.7毫摩尔),加入NMP 59.8g,输送氮气的同时进行搅拌、使其溶解。将该二胺溶液在水冷下搅拌的同时添加CA-2 6.56g(2.9毫摩尔),加入NMP 14.9g,在氮气气氛下、室温下搅拌30分钟后,40℃下搅拌9小时,得到聚酰胺酸的溶液(PAA-8)。利用与合成例1同样的手法测定粘度,结果粘度为504mPa·s。

[0199] [合成例9]

[0200] 在带搅拌装置和氮气导入管的100mL的四颈烧瓶中,量取DA-9 0.76g(0.5毫摩尔)和DA-10 3.99g(2.10毫摩尔),加入NMP 68.0g,输送氮气的同时进行搅拌、使其溶解。将该二胺溶液在水冷下搅拌的同时添加CA-3 6.84g(2.3毫摩尔),加入NMP 17.0g,在氮气气氛下、室温下搅拌30分钟后,70℃下搅拌15小时,得到聚酰胺酸的溶液(PAA-9)。利用与合成例1同样的手法测定粘度,结果粘度为382mPa·s。

[0201] [表3]

合成例	聚合物	二胺成分		四羧酸	溶剂(NMP)	粘度(mPa·s)
		DA-6 (0.70g, 0.3mmol)	DA-8 (2.92g, 2.7mmol)			
[0202] 8	PAA-8			CA-2 (6.56g, 2.9mmol)	(59.8 + 14.9) g	504
9	PAA-9	DA-9 (0.76g, 0.5mmol)	DA-10 (3.99g, 2.0mmol)	CA-3 (6.84g, 2.3mmol)	(68.0 + 17.0) g	382

[0203] [实施例6]~[实施例8]

[0204] 以合成例8和合成例9中得到的聚酰胺酸溶液(PAA-8)和(PAA-9)分别形成表4所示的组成的方式,进行搅拌,且加入溶剂和添加剂,进而在室温下搅拌2小时,由此与实施例6同样地制造。

[0205] 需要说明的是,表4中的※1、※2表示相对于全部聚合物100质量份的含量(添加量)(质量份),※3表示相对于液晶取向剂100质量份的溶剂的用量(质量份)。

[0206] [表4]

	聚合物※1	添加剂※2	溶剂比率※3
[0207] 实施例6	PAA-8 (100)	AD-2(10)	NMP(75) BCS(20)
实施例7	PAA-8 (100)	AD-1(15), AD-2(10)	NMP(75) BCS(20)
实施例8	PAA-8(50) PAA-9(50)	AD-1(15), AD-2(15)	NMP(75) BCS(20)

[0208] [液晶单元的制作]

[0209] 将实施例1中得到的液晶取向剂旋涂在带有由ITO膜构成的透明电极的玻璃基板的ITO面上,用70℃的加热板干燥120秒后,在230℃的IR烘箱中烧成30分钟,形成膜厚100nm的液晶取向膜。

[0210] 准备2张上述基板,对于液晶取向膜面,在辊径120mm、辊转速1000rpm、载物台移动速度50mm/秒、摩擦布压入压力0.3mm的条件下,利用人造丝布实施摩擦处理后,在纯水中进行1分钟超声波照射,在80℃下干燥10分钟。

[0211] 准备2张上述基板,在一基板的驱动控制膜上散布6μm的珠状间隔物后,残留液晶

注入口并涂布密封剂(协立化学制、XN-1500T)。接着,以各自的摩擦方向逆平行的方式组合另一基板,使液晶取向膜面相对来贴合后,在120℃下使密封剂热固化90分钟,由此制作空单元。向该空单元在常温下真空注入含有异硫氰酸酯基的液晶后,密封注入口而形成逆平行取向的液晶单元。然后,将液晶单元在120℃下加热30分钟,放置一晚后用于评价。同样地对于实施例2~5和比较例1~2也制作液晶单元。

[0212] [电压保持率的测定]

[0213] 对于上述得到的液晶单元,在60℃的温度下施加1V的电压60 $\mu$ s,并测定16.67ms后的电压,将电压可以保持多少作为电压保持率(初始值)计算。

[0214] 接着,将液晶单元在100℃的温度下放置144小时,然后,恢复到室温。对于液晶单元,在60℃的温度下施加1V的电压60 $\mu$ s,并测定16.67ms后的电压,将电压可以保持多少作为电压保持率(耐久性试验后)计算。

[0215] 需要说明的是,作为液晶取向剂的质子接受性效果,耐久性试验后的电压保持率为85%以上的情况作为“◎”评价、若为80~85%以内则作为“○”评价、降低到80%以下的情况下作为“×”评价。

[0216] 对于使用上述实施例1~8及比较例1~2的各液晶取向剂的液晶元件,上述实施的电压保持率(初始值)和耐久性试验后的电压保持率的评价结果如表5所示。需要说明的是,表5中的※1、※2表示相对于全部聚合物100质量份的含量(添加量)(质量份)。

[0217] [表5]

	聚合物 * 1		添加剂 * 2		电压保持率		质子接受性效果
	种类	特定官能团	种类	特定官能团	初始值	耐久性试验后	
实施例 1	PAA-1	有	—	—	97.6	82.8	○
实施例 2	PAA-2	有	—	—	97.7	80.6	○
实施例 3	PAA-3	有	—	—	98.4	82.5	○
实施例 4	PAA-4	有	—	—	97.4	88.4	◎
实施例 5	PAA-5	有	—	—	97.4	85.5	◎
实施例 6	PAA-8 (100)	有	AD-2(10)	有	97.4	80.2	○
实施例 7	PAA-8 (100)	有	AD-1(15), AD-2(10)	有	98.1	87.4	◎
实施例 8	PAA-8(50) PAA-9(50)	—	AD-1(15), AD-2(15)	有	98.8	87.2	◎
比较例 1	PAA-6	—	—	—	95	67.5	×
比较例 2	PAA-7	—	—	—	94.7	64	×

[0219] 通过实施例1~5和比较例1~2的比较认为这是由于,通过液晶取向剂使用含有碱性(质子接受性)官能团的单体或烧成后结构变化为碱性官能团的单体,液晶取向膜具有质子接受性的功能,由此可降低与液晶材料的劣化相关连的质子。

[0220] 另外,通过实施例6~8和比较例1~2的比较认为这是由于,通过液晶取向剂包含含有碱性(质子接受性)官能团的添加剂,液晶取向膜的质子接受性的功能改善,可降低与液晶材料的劣化相关连的质子。另外,本系统对于聚合物混合物也得到同样的效果。

[0221] 产业上的可利用性

[0222] 本发明提供的实施方式例如被用于装载于移动体(船舶、航空器、汽车等)的卫星通信、卫星广播用的扫描天线及其制造方法。