

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 5/18

C08L 79/08



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95115491.5

[43]公开日 1997年3月26日

[11] 公开号 CN 1145917A

[22]申请日 95.9.19

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 何天白 丁孟贤 李宝忠 李悦生

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜的制备方法

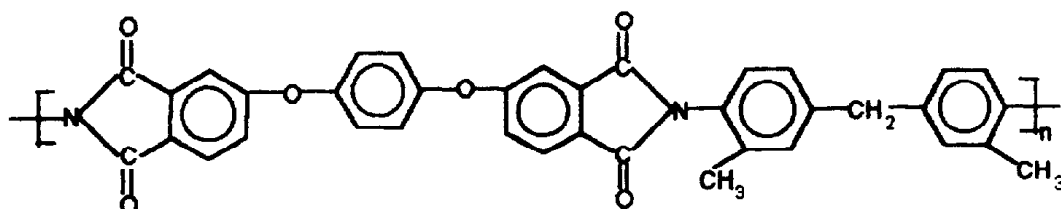
## [57]摘要

本发明属于对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜的制备方法。本发明选择一种固体聚酰亚胺，将其溶于有机溶剂中，采用溶液成膜方式，制备出对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜，从而增大液晶显示器的可视角，改善显示质量。本发明制备的聚酰亚胺薄膜的特点是：其典型的紫外可见光区的透光截止波长为 359nm，典型的最大透光率为 90%，薄膜平面 ( $n_{\parallel}$ ) 和薄膜厚度 ( $n_{\perp}$ ) 方向上的典型折射率之差 ( $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ ) 为 0.03，能够通过控制厚度得到所需要的相迟滞值 ( $\Delta nd$ )，从而补偿液晶显示器。

(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

1. 一种对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜的制备方法，是采用溶液成膜方式，在室温和溶剂的沸点温度之间进行，溶剂挥发后，得到透明的薄膜，其特征是选择的固体聚酰亚胺具有下列结构：



将其分别溶解在四氢呋喃， $\gamma$ -丁内酯，三氯甲烷，二甲基亚砷，N-甲基吡咯烷酮，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，间甲酚，对氯苯酚等溶剂中，得到透明的薄膜，其典型的紫外可见光区的透光截止波长为359nm，典型的最大透光率为90%，薄膜平面( $n_{\parallel}$ )和薄膜厚度( $n_{\perp}$ )方向上的典型折射率之差( $\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$ )为0.03，所得薄膜的厚度可以由溶液的浓度控制。

# 说 明 书

---

## 对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜的制备方法

本发明属于对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜的制备方法。

液晶显示器已在交通运输工具的仪器仪表盘、手提式计算机、计算器和电子手表等方面得到越来越多的应用。其特点是工作电压低，功率损耗小，使用寿命长，但是液晶显示器有个突出的缺点，就是显示质量与观察角度（视角）有关。正对着液晶显示器时，显示质量最好。随着视角的增大，即侧向观察时，显示质量下降。这是由于液晶显示器中的液晶分子的各项异性造成的。

液晶是一种各向异性的物质。光在液晶中传播时会发生双折射。当光通过液晶时，非寻常光的折射率大于寻常光的折射率，即 $n_e > n_o$ ，当向列型液晶的光轴用指向矢 $\vec{n}$ 描述时， $n_{\parallel} = n_e$ ， $n_{\perp} = n_o$ ，即沿着液晶分子轴向的折射率是非寻常光的折射率，液晶分子的双折射 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o > 0$ 。在光学上向列型液晶称为正光性材料。

当光线通过液晶显示器中的正光性的液晶介质时，偏离光轴即偏离液晶分子轴入射时的寻常光和非寻常光的传播存在着相位差，使得入射的线性（平面）偏振光变为椭圆偏振光，因此不能完全被第二块偏振光所阻止，出现漏光。所以在大角

度方向观察液晶显示器时，会发现对比度下降，反差降低，影响显示质量。因此，为了提高采用正光性液晶介质的液晶显示器的显示质量，需要进行光学补偿，以使偏离光轴时即大角度下的入射平面偏振光通过液晶介质后，仍然保持平面偏振。

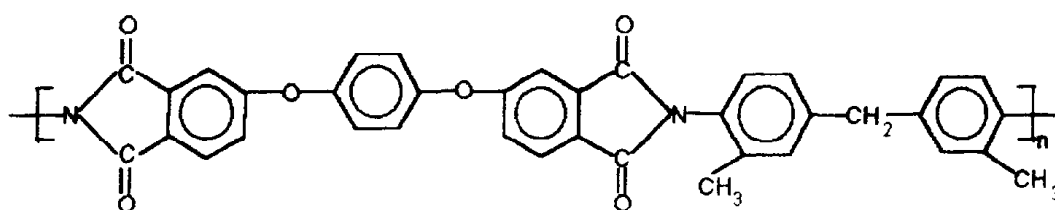
光学补偿的类型与液晶显示器的种类有关。扭曲向列型液晶显示器有两种显示方式。一是黑底型，即非工作状态时显示器是黑色的；一是白底型，即非工作状态时显示器是白色的。黑底型显示器的光学补偿方法或是外加一个与工作显示器的扭曲方向相反的显示器进行补偿，或是用拉伸的聚合物作为A-板迟滞补偿器。但是黑底型液晶显示器的最大缺点是，为了保持显示器在非工作状态下是黑色的，即光线是不能透过的，或是增加显示器中液晶盒的厚度，但这会增加液晶介质的响应时间；或是使显示器在某种特定状态下工作，但这会增加显示器的制造难度。

白底型液晶显示器的光学补偿方法，是采用负光性的光学材料，即具有负性双折射的光学材料，美国专利5,196,953是用交替涂层的无机材料，美国专利5,344,916采用的聚酰亚胺薄膜并非由双-(3,4-二羧基苯氧基)-1,4-苯二酐单体获得。通过负光性的光学材料对白底型液晶显示器可视角进行光学补偿，一是要求光学补偿材料的相迟滞值( $\Delta n \times d$ ,  $\Delta n$ 为材料的双折射， $d$ 为材料的厚度)的绝对值与被补偿的显示器的相等，但符号相反；二是要求光学补偿材料的相迟滞值随角度变化的速率与被补偿的显示器的一致，这就要求光学补偿

材料的厚度不超过 $10\mu\text{m}$ 左右，因此要求光学补偿材料有较大的负双折射。上述的负双折射的光学材料也可用来补偿超扭曲向列型和铁电型液晶显示器。

本发明的目的是提供一种固体聚酰亚胺，将其溶于有机溶剂中，采用溶液成膜方式，制备出对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜，从而增大液晶显示器的可视角，改善显示质量。

本发明提供的固体聚酰亚胺具有下列结构：



将其分别溶解在四氢呋喃， $\gamma$ -丁内酯，三氯甲烷，二甲基亚砷， $N$ -甲基吡咯烷酮， $N,N$ -二甲基甲酰胺， $N,N$ -二甲基乙酰胺，间甲酚，对氯苯酚等溶剂中，采用溶液成膜方式，在室温和溶剂的沸点温度之间进行，等溶剂挥发后，得到透明的薄膜，其典型的紫外可见光区的透光截止波长为 $359\text{nm}$ ，典型的最大透光率为 $90\%$ ，薄膜平面( $n_{\parallel}$ )和薄膜厚度( $n_{\perp}$ )方向上的典型折射率之差( $\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$ )为 $0.03$ ，所得薄膜的厚度可以由溶液的浓度控制。将所得薄膜放在液晶显示器的液晶盒和偏振片之间，通过控制薄膜的厚度和层数，调节薄膜的相迟滞值( $\Delta n \times d \times h$ ，其中 $\Delta n$ 是薄膜的双折射， $d$ 是薄膜的厚度， $h$ 是薄膜的层数)。当薄膜的相迟滞值的绝对值与液晶显

示器的相迟滞值的绝对值相近或相等时，无论是在低反差或高反差下，都可以在特定方向上增大液晶显示器的可视角范围。

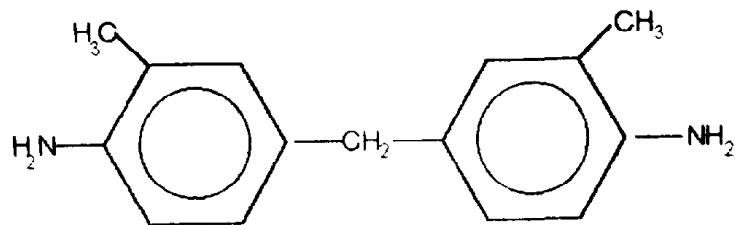
本发明提供的聚酰亚胺的特点是在普通有机溶剂中可溶，采用溶液成膜方式，通过控制溶剂类型、成膜条件，得到膜平面方向上的折射率大于膜厚度方向上的折射率，控制涂层层数和膜的厚度，达到所需的光学补偿要求。

本发明提供的聚酰亚胺固体通过溶液成膜的方法制备出对液晶显示器有光学补偿作用的聚酰亚胺薄膜，从而增大液晶显示器的可视角，改善显示质量。

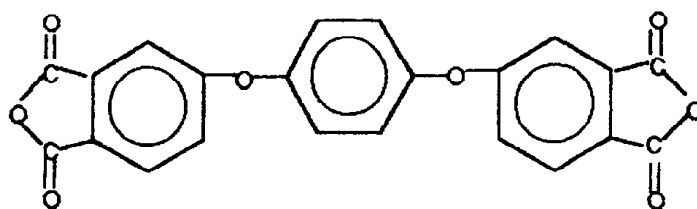
本发明提供的实施例如下：

#### 实施例1

将3.19毫摩尔的具有下列结构的3,3'-二甲基-4,4'-二



氨基二苯甲烷加入到7.5g的N,N-二甲基甲酰胺中，在搅拌条件下再加入3.19毫摩尔的具有下列结构的双-(3,4-二羧基苯



氧基)-1,4-苯二酐。室温下搅拌，待双-(3,4-二羧基苯氧基)-1,4-苯二酐完全溶解后，再加入0.6g三乙胺和6.5g乙酐。室温下继续搅拌12小时。在加入8毫升N,N-二甲基甲酰胺稀释后，再加入50毫升的乙醇，沉淀。经乙醇数次洗涤沉淀产物后，干燥。

所得聚酰亚胺的性质：玻璃化转变温度 $T_g=264\text{ }^\circ\text{C}$ 。空气中失重5%时的温度 $T(-5\%)/\text{空气}=446\text{ }^\circ\text{C}$ 。氮气中失重5%时的温度 $T(-5\%)/\text{氮气}=464\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 实施例2

将实施例1得到的聚酰亚胺固体分别溶于N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺和 $\gamma$ -丁内酯中，使其浓度约为12% (W/W)。在平板玻璃上成膜。60 $^\circ\text{C}$ 下放置12小时后，再在150 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥，在波长为633nm的入射光下，测定膜平面( $n_{\parallel}$ )和膜厚度( $n_{\perp}$ )方向上的折射率，结果如表1。

表1. 不同溶剂中成膜后薄膜的折射率

溶 剂	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	$\Delta n(n_{\parallel} - n_{\perp})$
N,N-二甲基甲酰胺	1.656	1.625	0.031
N,N-二甲基乙酰胺	1.657	1.626	0.031
$\gamma$ -丁内酯	1.655	1.626	0.028

### 实施例3

将实施例1得到的聚酰亚胺溶于 $\gamma$ -丁内酯中，浓度控制在2% - 14% (w/w)的范围里。按实施例2的方法成膜后，分别在60℃下放置12小时后，用实施例2同样方法测定膜的折射率，结果见表2。

浓度 (W/W)	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	$\Delta n(n_{\parallel} - n_{\perp})$
1.96%	1.638	1.615	0.023
3.80%	1.637	1.614	0.023
5.63%	1.637	1.614	0.022
7.40%	1.638	1.615	0.023
10.67%	1.637	1.614	0.023
13.40%	1.638	1.617	0.021