

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G02F 1/13

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98119705.1

[43]公开日 2000年3月22日

[11]公开号 CN 1247998A

[22]申请日 1998.9.17 [21]申请号 98119705.1
[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 杨正华 高连勋 丁孟贤

[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 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 液晶显示器负性光学补偿膜的制备方法

[57]摘要

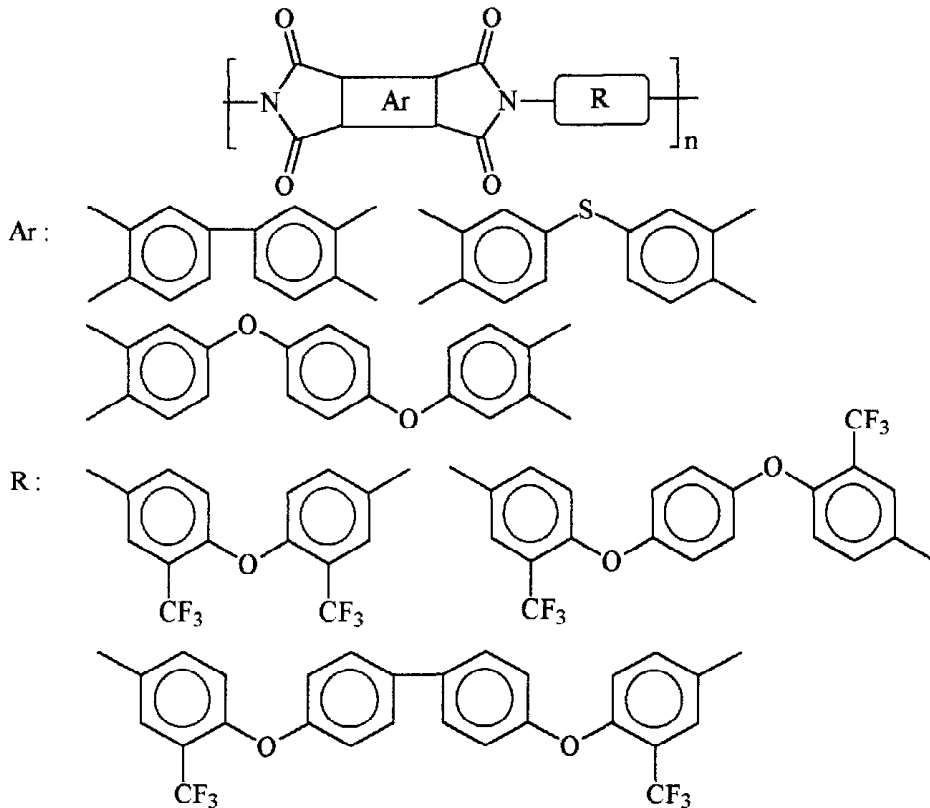
本发明提供了一种应用于液晶显示器的负性光学补偿膜的制备方法,补偿膜的基体树脂为聚酰亚胺,其特征是采用含三氟甲基芳香醚二元胺与桥联型芳香二元酐在溶液中缩聚,形成聚酰胺酸,用热法或化学法亚胺化,生成的聚酰亚胺由于分子结构中含有三氟甲基侧基在极性溶剂中具有良好的溶解度,用溶液涂敷法制成了透光性能良好的聚酰亚胺薄膜,该薄膜具有负性双折射性,可作为负性补偿膜用于改善液晶显示器的视角。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权利要求书

1. 一种液晶显示器负性光学补偿膜的制备方法，制备补偿膜的基体树脂为聚酰亚胺，聚酰亚胺树脂的合成采用两种方法进行，一种方法是等摩尔的芳香二胺和芳香二酐溶解于间甲酚中，溶液浓度为 10—20%(w/w)，加热回流一小时，形成聚酰亚胺溶液，然后将溶液倒入 5—10 倍体积的乙醇中形成粉状沉淀，用乙醇洗净后烘干，溶液的粘度为 0.5—1.2dl/g；另一种方法是用二甲基乙酰胺作溶剂，等摩尔的芳香二胺和芳香二酐在溶剂中发生缩聚反应，溶液浓度为 10—20% (w/w)，形成聚酰胺酸溶液，然后加入乙酸酐和三乙胺进行酰亚胺化，将形成的聚酰亚胺溶液倒入 5—10 倍体积的乙醇中沉淀，沉淀用乙醇洗净后烘干，溶液的粘度为 0.5—1.0dl/g；聚酰亚胺负性补偿膜的制作方法是将聚酰亚胺树脂溶解在间甲酚或 N-甲基吡咯烷酮溶剂中，配制成 5—10% 的溶液，然后将其涂敷在洁净的玻璃板上，放置在烘箱中的水平台上，烘箱内温度控制在 80℃，2—4 小时后大部分溶剂挥发掉，然后将其放置在真空烘箱中，在 200℃ 处理一小时，冷却后将玻璃板放在水中加热，聚酰亚胺薄膜从玻璃板上脱落，膜的厚度可以由溶液的浓度和溶液涂层的厚度控制，其特征在于采用含三氟甲基侧基的聚酰亚胺作为基体树脂，该聚酰亚胺具有下列结构：



说明书

液晶显示器负性光学补偿膜的制备方法

本发明属于采用含三氟甲基聚酰亚胺制备负性光学补偿膜的方法，该补偿膜可用于改善液晶显示器的视角。

有源矩阵液晶显示器（AMLCD）是当今平板显示发展的主要方向，这种液晶显示器（LCD）的突出优点是图象品质优良，响应速度快，分辨率高，并可通过彩色滤光片实现全色彩显示。

有源矩阵液晶显示器的液晶层是采用扭曲向列（TN）显示模式。这种显示模式具有响应速度快、对比度高、光—电特性优良等特点，但这种显示模式存在一个突出的缺点，即视角狭窄且不均匀。

造成TNLCD视角狭窄的直接原因是光线通过LCD中各向异性液晶层而产生的相延迟。AMLCD所采用的常白TN显示模式，其组成核心是一个90°角扭曲的向列相液晶盒，及两片相互垂直的偏振片。在没有电场时，液晶分子与基板平行排列，并呈90°角扭曲，这时液晶盒的透射率随视角变化很小。在施加电场时，液晶分子在液晶盒内的排列方向垂直于基板，从倾斜方向入射的线性偏振光通过液晶层后，由于液晶的双折射作用产生相延迟而变成椭圆偏振光。而椭圆偏振光不能被出射面的偏振片完全吸收，造成漏光。这就是在倾斜方向观察LCD对比度下降的原因所在。

随着显示面积的增加和显示容量的提高，LCD的应用领域不断扩展，对显示品质的要求愈来愈高，视角问题变得越来越突出。对此，曾提出多种改进方法。如光学补偿双折射法(Y.Yamaguchi,Y.miyashita and T.Uchida, SID'93 Digest,277), 双畴法(T.Sugiyama,Y.Toko T Hashimoto, SID'94 Digest 919), 无序排列法(Y.Limura,S.Kobayashi, SID'94 Digest 915), 延迟膜补偿法(H.L.Ong, Japan Display'92 247)等。其中延迟膜补偿法性能稳定，制作工艺简单，被广泛采用。

延迟膜补偿法的原理是：将光线通过液晶所产生的相延迟（光程差）用双折射率与液晶相反的材料加以补偿，使椭圆偏振光恢复为线性偏振光。这种双折射率与液晶相反的补偿膜被称为负性补偿膜，其特点是：膜的折光指数在膜平面是各向同性的（ $n_x=n_y$ ），并且大于在垂直于膜平面方向的折光指数（ n_z ）。

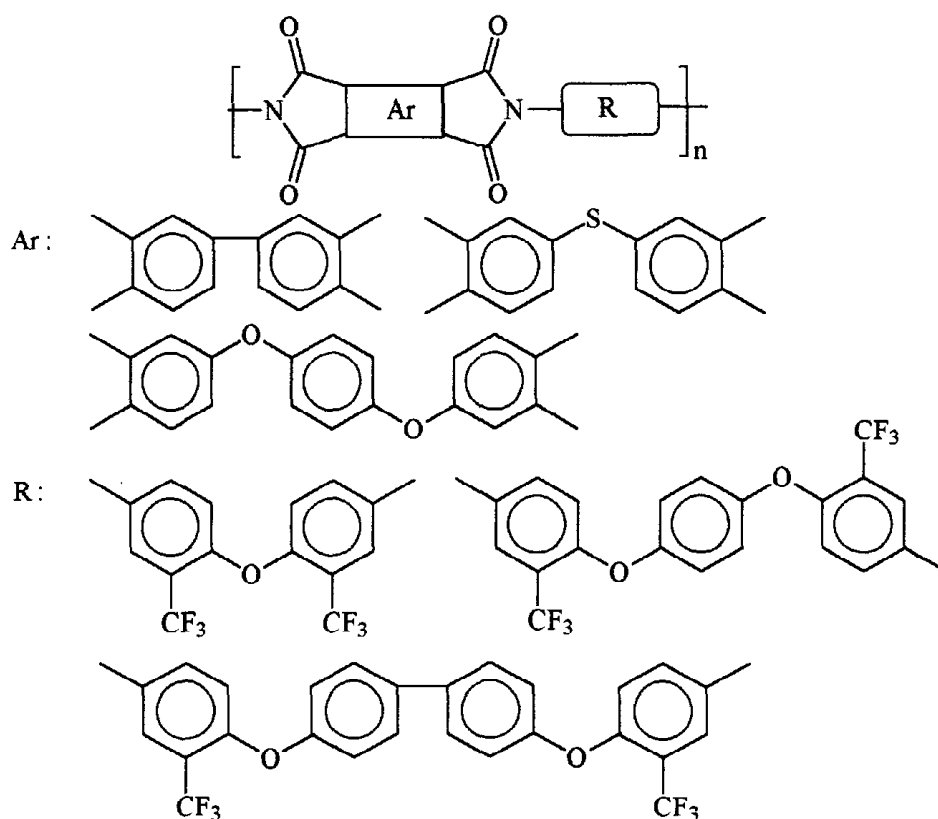
芳香族聚酰亚胺是一类综合性能优异的高分子材料，研究表明：经过双向拉伸的聚酰亚胺膜，以及用溶液浇铸或旋转涂敷等方法所获得的聚酰亚胺膜，都具有负双折射性。作为负性补偿膜，除要求材料具有负双折射性以外，还要求材料在可见光波段具有良好的透光性，同时保证膜的均匀性和机械强度。传统的芳香族聚酰亚胺，如均苯四

酸二酐与二胺基二苯醚缩聚形成的芳香族聚酰亚胺，颜色为褐色，这样的材料作为负性补偿膜，LCD 的色彩就会失真。

本发明的目的是提供一种液晶显示器负性光学补偿膜的制备方法。该方法采用含有三氟甲基侧基的聚酰亚胺为基体树脂，所获得的聚酰亚胺膜负性双折射率(负性光学各向异性)为 0.01—0.07，机械性能良好，0.015 毫米厚的膜对可见光的透光率达到 80%以上。

本发明设计合成了含三氟甲基的芳香二元胺，并与桥联型二酐在溶液中缩聚，制成聚酰亚胺树脂。由于该聚酰亚胺树脂分子结构含有三氟甲基侧基而使其溶解性得到改善；并采用桥联型二酐使阻断分子间共轭，使透光性得到提高。用溶液浇铸法制成了均匀的聚酰亚胺负性光学补偿膜。

本发明采用含有三氟甲基取代的芳香聚酰亚胺制备液晶显示器的负性光学补偿膜，该聚酰亚胺具有下列结构：



聚酰亚胺的合成采用两种方法进行，一种方法是等摩尔的芳香二胺和芳香二酐溶解于间甲酚中，溶液浓度为 10—20%(w/w)，加热回流一小时，形成聚酰亚胺溶液，然后将溶液倒入 5—10 倍体积的乙醇中形成粉状沉淀，用乙醇洗净后烘干，溶液的粘度为 0.5—1.2dl/g；另一种方法是用二甲基乙酰胺作溶剂，等摩尔的芳香二胺和芳香二酐在溶

剂中发生缩聚反应，溶液浓度为 10—20%(w/w)，形成聚酰胺酸溶液，然后加入乙酸酐和三乙胺进行酰亚胺化，将形成的聚酰亚胺溶液倒入 5—10 倍体积的乙醇中沉淀，沉淀用乙醇洗净后烘干，溶液的粘度为 0.5—1.0dl/g；聚酰亚胺负性补偿膜的制作方法是将聚酰亚胺树脂溶解在间甲酚或 N-甲基吡咯烷酮溶剂中，配制成 5—10% 的溶液，然后将其涂敷在洁净的玻璃板上，放置在烘箱中的水平台上，烘箱内温度控制在 80℃，2—4 小时后大部分溶剂挥发掉，然后将其放置在真空烘箱中，在 200℃ 处理一小时，冷却后将玻璃板放在水中加热，聚酰亚胺薄膜从玻璃板上脱落，膜的厚度可以由溶液的浓度和溶液涂层的厚度控制。

聚酰亚胺负性补偿膜应用于液晶显示器实施方法是将厚度为 10—20 微米的聚酰亚胺膜复合于液晶盒外表面玻璃上，也可以液晶盒两侧各复合一片，然后再加偏振片和彩色滤光片（对于彩色显示器）。

本发明采用的聚酰亚胺由于分子结构中含有三氟甲基而改善了溶解性，在极性有机溶剂或酚类溶剂中具有良好的溶解度，可用溶液涂敷法制成透光膜，该聚酰亚胺膜具有光学各向异性，其负性光学各向异性值在 0.01—0.07 之间，将一定厚度的膜应用于扭曲型(TN)及超扭曲型(STN)液晶显示器(LCD)，可使显示器的视角增加 10—20°，视角——对比度等高线图的对称性明显改善。

实施例 1:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 1.2904 克(3.8378 毫摩尔)2,2'-二三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚和 1.1292 克(3.8378 毫摩尔)3,3',4,4'-联苯四酸二酐溶解于 25 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100℃时，在充分搅拌条件下，将其倒入 100 毫升 95%乙醇中，析出絮状沉淀，过滤出沉淀，然后用 95%乙醇洗三次，在真空条件下 200℃干燥四小时。

聚合物性能：粘度 $[\eta]=0.98$ dl/g (30℃,0.5g/dL,二甲基乙酰胺)； $T_g=295.3$ ℃；该聚酰亚胺能溶解于二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砷等极性溶剂。

实施例 2:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 1.2039 克(3.5806 毫摩尔)2,2'-二三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚和 1.1683 克(3.5806 毫摩尔)3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐溶解于 25 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100℃时，在充分搅拌条件下，将其倒入 100 毫升 95%乙醇中，析出絮状沉淀，过滤出沉淀，然后用 95%乙醇洗三次，在真空条件下 200℃干燥四小时。

聚合物性能：粘度 $[\eta]=0.82$ dl/g (30℃,0.5g/dL,二甲基乙酰胺)； $T_g=237.9$ ℃；该聚酰亚胺能溶解于二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，

N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砷等极性溶剂。

实施例 3:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 1.5753 克(4.6838 毫摩尔)2,2'-二三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚和 1.8845 克(4.6838 毫摩尔) 3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐溶解于 35 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100℃时,在充分搅拌条件下,将其倒入 180 毫升 95%乙醇中,析出絮状沉淀,过滤出沉淀,然后用 95%乙醇洗三次,在真空条件下 200℃干燥四小时。

聚合物性能: 粘度 $[\eta]=1.25\text{dl/g}$ (30℃,0.5g/dL 二甲基乙酰胺); $T_g=213.4^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于二甲基甲酰胺, 二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砷等极性溶剂。

实施例 4:

聚酰亚胺合成(化学酰亚胺化法)

3.0467 克 (7.1135 毫摩尔) 双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基) 苯, 2.0928 克 (7.1135 毫摩尔) 3,3',4,4'-联苯四酸二酐, 50 毫升 N-甲基吡咯烷酮, 在三角烧瓶中搅拌 5 小时, 溶液逐渐变为粘稠, 加入 3 毫升乙酸酐和 3 毫升三乙胺, 继续搅拌 4 小时, 将溶液倒入 200 毫升乙醇中沉淀, 然后用 95%乙醇洗三次, 在真空条件下 200℃干燥四小时。

聚合物性能: 粘度 $[\eta]=1.17\text{dl/g}$ (30℃,0.5g/dL,甲酚); $T_g=252.1^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于间甲酚, 环丁砜等极性溶剂。

实施例 5:

聚酰亚胺合成(化学酰亚胺化法)

2.6848 克 (5.3238 毫摩尔) 双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基) 联苯, 1.5664 克 (5.3238 毫摩尔) 3,3',4,4'-联苯四酸二酐, 50 毫升 N-甲基吡咯烷酮, 在三角烧瓶中搅拌 5 小时, 溶液逐渐变为粘稠, 加入 3 毫升乙酸酐和 3 毫升三乙胺, 继续搅拌 4 小时, 将溶液倒入 200 毫升乙醇中沉淀, 然后用 95%乙醇洗三次, 在真空条件下 200℃干燥四小时。

聚合物性能: 粘度 $[\eta]=0.61\text{dl/g}$ (30℃,0.5g/dL 甲酚); $T_g=282.1^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于间甲酚, 环丁砜等极性溶剂。

实施例 6:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 3.2331 克(7.5482 毫摩尔) 双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基) 苯和 3.0639 克(7.5482 毫摩尔) 3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐溶解于 60 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100℃时,在充分搅拌条件下,将其倒入 250 毫升 95%乙醇中,析出絮状沉淀,过滤出沉淀,然后用 95%乙醇洗三次,在真空条件下 200℃干燥四小时。

聚合物性能：粘度 $[\eta]=1.12\text{dl/g}$ （ 30°C , 0.5g/dL ,二甲基乙酰胺）; $T_g=247.3^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砒等极性溶剂。

实施例 7:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 2.3442 克(5.4728 毫摩尔) 双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯和 1.7858 克(5.4728 毫摩尔) 3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐溶解于 35 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100°C 时,在充分搅拌条件下,将其倒入 150 毫升 95%乙醇中,析出絮状沉淀,过滤出沉淀,然后用 95%乙醇洗三次,在真空条件下 200°C 干燥四小时。

聚合物性能：粘度 $[\eta]=0.94\text{dl/g}$ （ 30°C , 0.5g/dL ,二甲基乙酰胺）; $T_g=264.4^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砒等极性溶剂。

实施例 8:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 2.9075 克双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)联苯(5.7639 毫摩尔)和 2.3188 克(5.7639 毫摩尔) 3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐溶解于 45 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100°C 时,在充分搅拌条件下,将其倒入 200 毫升 95%乙醇中,析出絮状沉淀,过滤出沉淀,然后用 95%乙醇洗三次,在真空条件下 200°C 干燥四小时。

聚合物性能：粘度 $[\eta]=0.86\text{dl/g}$ （ 30°C , 0.5g/dL ,间甲酚）; $T_g=243.6^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砒等极性溶剂。

实施例 9:

聚酰亚胺合成(热酰亚胺化法)

将 2.3442 克(5.4728 毫摩尔) 双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)联苯和 1.7858 克(5.4728 毫摩尔) 3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐溶解于 35 毫升间甲酚中,搅拌,加热回流三小时。待溶液冷却到 100°C 时,在充分搅拌条件下,将其倒入 150 毫升 95%乙醇中,析出絮状沉淀,过滤出沉淀,然后用 95%乙醇洗三次,在真空条件下 200°C 干燥四小时。

聚合物性能：粘度 $[\eta]=0.52\text{dl/g}$ （ 30°C , 0.5g/dL ,间甲酚）; $T_g=234.7^\circ\text{C}$;该聚酰亚胺能溶解于间甲酚，N-甲基吡咯烷酮，环丁砒等极性溶剂。

实施例 10:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 1 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中,溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后,涂敷在玻璃板上,形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层,在温度为 80°C 的水平烘箱中处理 4 小时,然

后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 415nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.067。

实施例 11:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 2 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 420nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.038。

实施例 12:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 3 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 410nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.025。

实施例 13:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 4 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升间甲酚中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 435nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.036。

实施例 14:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 5 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升间甲酚中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 450nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.051。

实施例 15:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 6 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 410nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.038。

实施例 16:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例—7 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 410nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.034。

实施例 17:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例 8 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 425nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.040。

实施例 18:

聚酰亚胺负性光学补偿膜的制备

将实施例—9 所获得的聚酰亚胺树脂 2.0 克溶解于 18 毫升 N-甲基吡咯烷酮中，溶液经 1 微米孔径滤膜过滤后，涂敷在玻璃板上，形成 0.3—0.4 毫米厚的涂层，在温度为 80℃ 的水平烘箱中处理 4 小时，然后放入 200℃ 的真空烘箱中处理 1 小时。冷却后将玻璃板放入水中脱膜，得到 10—20 微米厚的聚酰亚胺膜。膜对 425nm 波长以上光线透过率为 85%。膜的负性光学各向异性值为 0.016。