

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 19/38

G02F 1/1337



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02144993.7

[43] 公开日 2004 年 6 月 30 日

[11] 公开号 CN 1508219A

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02144993.7
[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
[72] 发明人 宣 丽 于 涛 彭增辉 张 力
刘永刚 阮圣平 鲁兴海

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

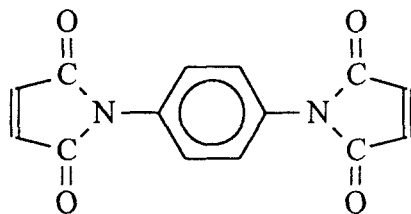
[54] 发明名称 一种常温制备聚酰亚胺液晶取向膜的方法

[57] 摘要

本发明属于液晶器件取向膜制备技术领域，涉及常温制备聚酰亚胺取向膜的方法。本发明选择了单体两端带有光敏基的 N-苯基双马来酰亚胺进行光控取向。首先将 N-苯基双马来酰亚胺溶解于 2-甲基-甲酰胺溶剂中，加入光敏剂和黏度调节剂，配成预聚物胶体溶液。将预聚物胶体溶液旋涂于基板上成膜，常温自然挥发溶剂，然后用线性偏振紫外光照射基板上的薄膜，使单体分子双端发生 [2+2] 环加成反应，无须传统的高温亚胺化过程直接生成聚酰亚胺取向膜。经检测，取向膜具有使液晶取向排列的能力和较好的热稳定性。

ISSN 1000-8-4274

1、一种常温聚酰亚胺取向膜的制备方法，其特征是采用 N-苯基双马来酰亚胺作为预聚物，分子结构式为：



把 N-苯基双马来酰亚胺单体溶解在 2-甲基一甲酰胺中，配制预聚物胶体溶液，胶体溶液旋涂在基板上成膜，立即用线性偏振紫外光照射基板上的薄膜，使 N-苯基双马来酰亚胺分子发生直链聚合，常温下形成聚酰亚胺取向膜。

2、根据权利要求 1 所述的常温聚酰亚胺取向膜的制备方法，其特征是把 N-苯基双马来酰亚胺单体溶解在 2-甲基一甲酰胺中，配成质量浓度为 5~10wt%的胶体溶液。

3、根据权利要求 2 所述的常温聚酰亚胺取向膜的制备方法，其特征是选用二苯甲酮作光敏剂，以 0.5wt%的浓度加入胶体溶液。

4、根据权利要求 2 所述的常温聚酰亚胺取向膜的制备方法，其特征是在胶体溶液中加入 1wt% JSR 公司生产的 ACT609 进行粘度调节。

5、根据权利要求 3 所述的常温聚酰亚胺取向膜的制备方法，其特征是在胶体溶液中加入 1wt% JSR 公司生产的 ACT609 进行粘度调节。

6、根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 或 5 所述的常温聚酰亚胺取向膜的制备方法，其特征是直接偏振紫外光垂直照射玻璃基板上的预聚物膜 15~30 分钟，紫外光源采用汞氙灯，297nm 处偏振光功率密度为 1.2~10mw/cm²。

一种常温制备聚酰亚胺液晶取向膜的方法

技术领域：本发明属于液晶器件取向膜制备技术领域，涉及常温制备聚酰亚胺取向膜的方法。本发明采用线偏振紫外光照射 N-苯基双马来酰亚胺膜材料，由于分子两端能够发生[2+2]环加成反应，经链状聚合生成聚酰亚胺取向膜。与传统的聚酰亚胺取向膜相比，省去了 200℃下的高温亚胺化过程，避免了高温对液晶器件中薄膜晶体管（TFT）造成的伤害。这是一种常温制备高稳定性聚酰亚胺取向膜的理想方法。

背景技术：液晶分子排列的好坏直接影响到器件的质量，而液晶产业均采用摩擦处理的聚酰亚胺作为取向膜，因为聚酰亚胺具有很好的热稳定性。但存在以下两个问题：一是聚酰亚胺膜的形成一定要经过高于 200℃的亚胺化过程，二是采用摩擦技术会引进灰尘和静电荷，对液晶器件中的 TFT 阵列造成伤害，甚至击穿，导致成品率降低。可以说高温处理和接触性的摩擦技术是与 TFT 液晶器件生产工艺不相匹配的。

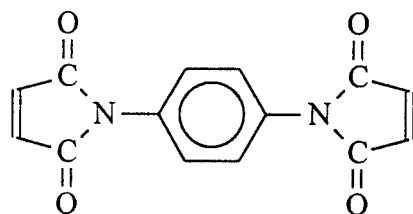
光控取向的思想最早提出于 1991 年，到 1996 年 M.Schadt 用线偏振紫外光照射高分子膜，使其发生定向光交联反应，表面产生各向异性，诱导液晶分子均匀排列。光控取向不直接接触取向膜，摒弃了摩擦取向的不足，是最有希望替代摩擦取向的方法，而且能够制作多畴像元，从而解决液晶显示器视角狭窄的问题，为开阔液晶光电器件提供了途径。

目前各国研究人员正致力于光控取向材料的探索研究，对肉桂酸、香豆素、偶氮类分子、光敏聚酰胺酸等都进行了深入的探讨。但这些材料都是大分子

预聚物，普遍存在着位阻高、光交联效率低、取向效果不理想的问题。今年中国专利公报公开了“一种双端具有碳碳双键单体的光控取向膜制备方法”（CN 1367404A，公开日 1002 年 9 月 4 日）和“一种双端光敏单体的光控取向膜制备方法”（CN 1367403A，公开日 1002 年 9 月 4 日）两项专利申请。这两项专利申请，所用的小分子单体预聚物材料，单体两端带有光敏性基团，为解决光交联效率问题提供了途径。但这些小分子聚合生成的产物均没有聚酰亚胺的热稳定性好。

发明内容：为了避免传统制备聚酰亚胺取向膜所需的亚胺化高温过程，本发明选择单体两端带有光敏基的 N-苯基双马来酰亚胺进行光控取向，目的是提供一种在常温下制备聚酰亚胺取向膜的方法。

本发明选用的单体两端带有光敏基的 N-苯基双马来酰亚胺，分子结构式为：



本发明在常温下将 N-苯基双马来酰亚胺溶解在 2-甲基-1-甲酰胺溶剂中，配成预聚物胶体溶液。将预聚物胶体溶液旋涂于基板上成膜，立即用线性偏振紫外光照射基板上的薄膜，使单体分子双端发生[2+2]环加成反应，无须高温过程直接生成聚酰亚胺取向膜。

为了更清楚地理解本发明，下面详述常温聚酰亚胺取向膜的制备方法：

（1）取向材料的合成过程

将 0.1 mol、即 9.8 g 马来酸酐加到装有搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中，加

入 100 mL 乙酸乙酯搅拌溶解。待马来酸酐全部溶解后，缓慢滴加 0.05 mol 对苯二胺的乙酸乙酯溶液，滴加过程约用 15 min。继续搅拌熟化 1 hr。抽滤、干燥得到黄色对苯二胺双马来酰胺酸。

在装有搅拌器的三口烧瓶中加入 20 mL 醋酐，15 mmol 无水醋酸钠，0.05 mol 对苯二胺双马来酰胺酸，加热至 60℃，搅拌 60 min，冷却至室温，倒入 50 mL 蒸馏水，静止 12 hr，抽滤、水洗、干燥即得 N-苯基双马来酰亚胺。产品为黄色针状晶体。

（2）预聚物胶体溶液的配制

把 N-苯基双马来酰亚胺单体溶解在 2-甲基-1-甲酰胺中，配成浓度为 5~10wt% 的溶液。为了使单体实现较好的光聚合反应，选用二苯甲酮作光敏剂，其重量百分比浓度为 0.5wt%。

单体预聚物粘度较低，成膜能力相对较弱，可加入 1wt% JSR 公司生产的 ACT609 进行粘度调节。

（3）涂膜

将 N-苯基双马来酰亚胺、光敏剂二苯甲酮、粘度剂 ACT609 混合均匀后，形成预聚物胶体溶液，旋涂在玻璃基板上。常温下，溶剂自然挥发。

（4）光照

直接用偏振紫外光垂直照射预聚物膜 15~30 分钟，预聚物膜发生光交联反应而固化。紫外光源采用汞氙灯，297nm 处偏振光功率密度为 1.2~10mw/cm²。

本发明采用 N-苯基双马来酰亚胺在线偏振紫外光作用下链状聚合，即光控取向技术，在常温下即可形成聚酰亚胺取向膜。这是非常有希望的高热稳定

性光控取向膜，在 TFT 液晶器件或在不耐高温的塑料基板液晶器件中具有巨大的应用前景。

附图说明：

图 1 是本发明正交偏振片下偏光显微镜观察的暗态

图 2 是本发明取向膜诱导液晶取向度随温度的变化曲线

具体实施方式： 配制 10wt% N-苯基双马来酰亚胺单体的 2-甲基-1-甲酰胺溶液，N-苯基双马来酰亚胺单体、光敏剂二苯甲酮、粘度调节剂 ACT609 三种组分重量浓度比为，单体：光敏剂：粘度调节剂=10：0.5：0.5。溶液混合均匀后，旋涂在玻璃基板上，旋涂两遍。旋涂速度和时间设为： $V_1=300\text{rpm}$ ， $t_1=5$ 秒； $V_2=2000\text{rps}$ ， $t_2=10$ 秒。光源采用 300W 汞氙灯，297nm 波长处偏光功率密度为 $1.2\text{mw}/\text{cm}^2$ 。将涂膜基板垂直光照 15 分钟，固化后的取向膜不溶于溶剂，说明已形成聚酰亚胺膜。

为检测常温制备的聚酰亚胺膜的取向效果，将光照后的两块基板以光偏振方向为基准作成平行盒。液晶（TEB30A，石家庄实力克公司制）在清亮点 62°C 注入液晶盒。自然降至室温，获得液晶分子的平行排列。在偏光显微镜下观察，可以看到液晶盒每旋转 45° 视场中交替出现鲜明的明场和暗场。图 1 为正交偏光显微镜下观察到的暗态，表明所制备的聚酰亚胺取向膜能够诱导液晶均匀地平行排列。再将液晶盒逐点加热至 130°C ，分别在每个温度点平衡半小时，再自然冷却至室温，观测液晶取向度的变化，以判断取向膜的热稳定性。如图 2 所示，加热直至 130°C ，液晶取向度未有明显降低，说明本发明在常温制备的聚酰亚胺取向膜具有较好的热稳定性。



图 1

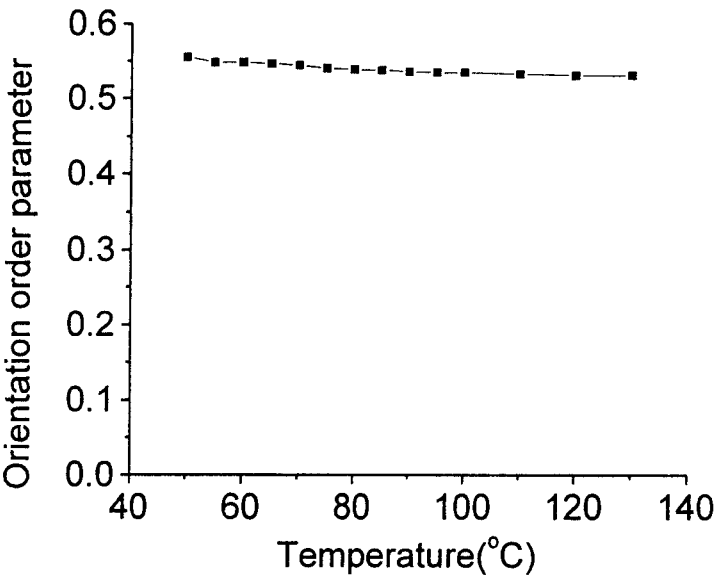


图 2