



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490607 B

(45) 授权公告日 2011.06.01

(21) 申请号 200780027643.3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007.07.17

G02F 1/13363(2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 73/10(2006.01)

199051/2006 2006.07.21 JP

G02B 5/20(2006.01)

G02B 5/30(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

G02F 1/1335(2006.01)

2009.01.21

审查员 李慧

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/064077 2007.07.17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/010483 JA 2008.01.24

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 吉田智之 山下哲夫 江口益市

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

权利要求书 4 页 说明书 26 页

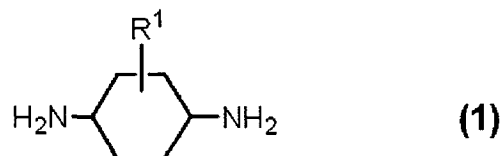
(54) 发明名称

相位差薄膜用树脂组合物、滤色器基板及其制造方法和液晶显示装置

(57) 摘要

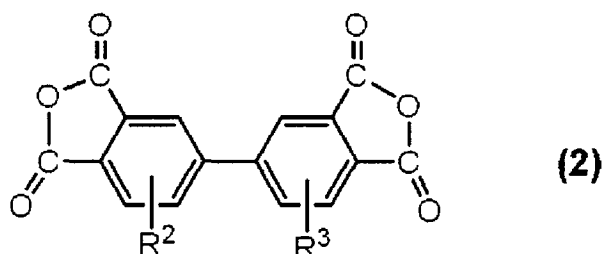
本发明公开一种相位差薄膜用树脂组合物，该组合物不需要取向和拉伸工序，可以通过涂布在基板上而形成高透明性、高双折射性的相位差薄膜。该组合物含有聚酰亚胺前体和有机溶剂，所述聚酰亚胺前体是使至少 1 种四羧酸二酐与至少 1 种二胺反应而得到的，所述至少 1 种四羧酸二酐和所述至少 1 种二胺中的至少任 1 种是脂环式化合物。该组合物是用于形成相位差薄膜的树脂组合物，所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜，具有负的光学单轴各向异性，光轴与薄膜面近似垂直，且厚度方向的双折射 Δn 为 0.01 ~ 0.3。

1. 一种相位差薄膜形成用树脂组合物, 是用于形成相位差薄膜的树脂组合物, 所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜, 具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直, 且厚度方向的双折射 Δn 为 $0.01 \sim 0.3$, 并且所述组合物含有聚酰亚胺前体和有机溶剂, 所述聚酰亚胺前体是使至少 1 种四羧酸二酐与至少 1 种二胺反应而得到的, 所述至少 1 种四羧酸二酐和所述至少 1 种二胺中的至少任 1 种是脂环式化合物, 作为脂环式化合物的四羧酸二酐是 1,2,3,4- 环丁烷四甲酸二酐, 作为脂环式化合物的二胺是下述通式 (1) 所示的反式 -1,4- 二氨基环己烷化合物,



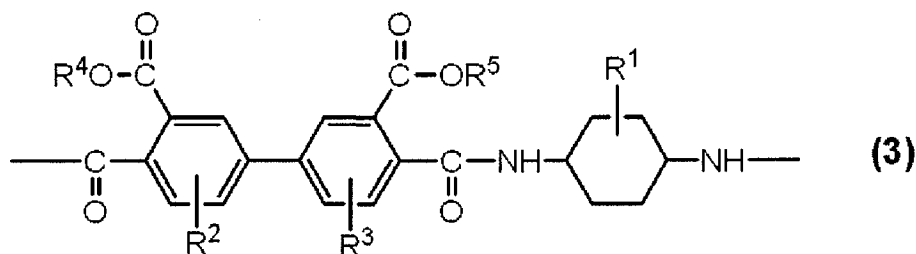
上述式中, R^1 表示 1 价的有机基团或氢原子。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 四羧酸二酐是下述通式 (2) 所示的 3,3',4,4'- 联苯四甲酸二酐化合物,



上述式中, R^2 和 R^3 彼此独立地分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物, 所述聚酰亚胺前体至少具有下述通式 (3) 所示的构成单元,

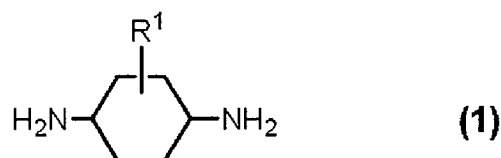


上述式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 二胺是具有刚性分子结构的芳香族二胺。

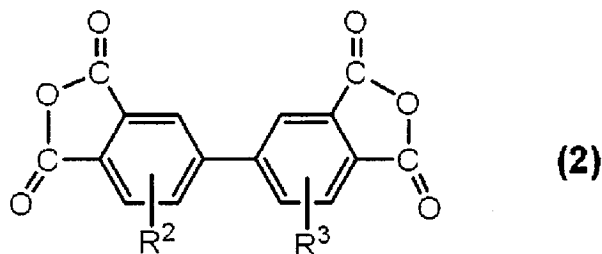
5. 根据权利要求 4 所述的组合物, 具有刚性分子结构的芳香族二胺是选自对苯二胺、4,4'- 二氨基苯甲酰苯胺的至少 1 种。

6. 一种树脂组合物, 是用于形成相位差薄膜的树脂组合物, 所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜, 具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直, 并且该树脂组合物含有聚酰胺酸化合物和有机溶剂, 所述聚酰胺酸化合物是使二胺成分与四羧酸二酐成分反应而得到的, 所述二胺成分含有下述通式 (1) 所示的反式 -1,4- 二氨基环己烷化合物,



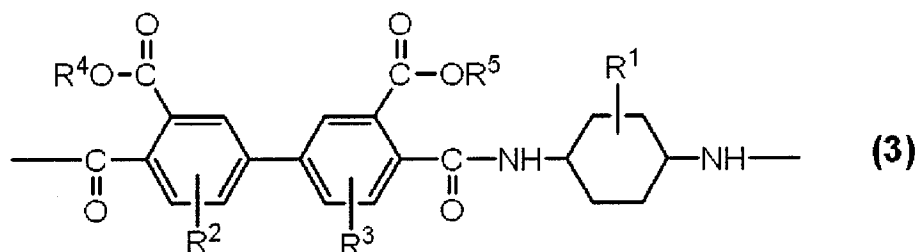
上述式中, R^1 表示 1 价的有机基团或氢原子,

所述四羧酸二酐成分含有下述通式 (2) 所示的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物,



上述式中, R^2 和 R^3 彼此独立地分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

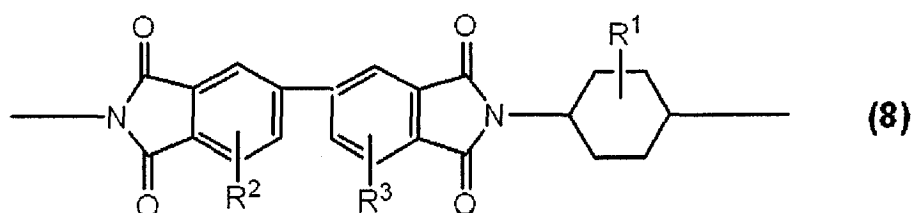
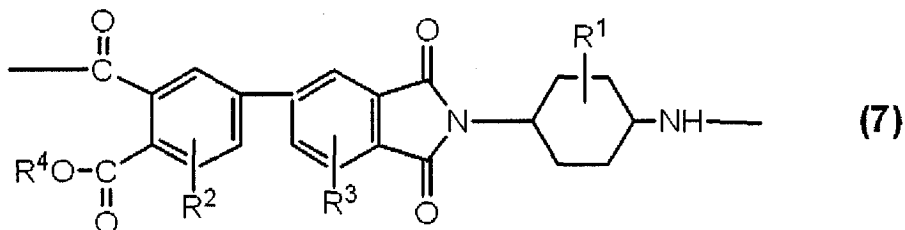
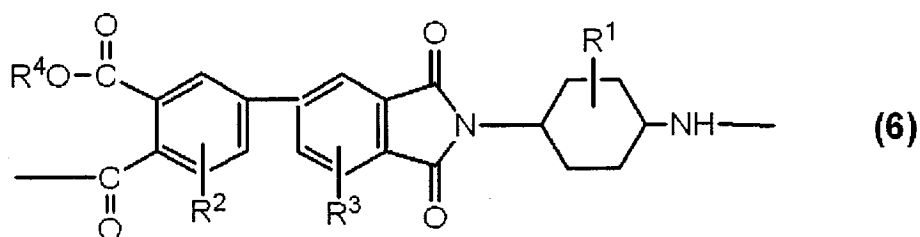
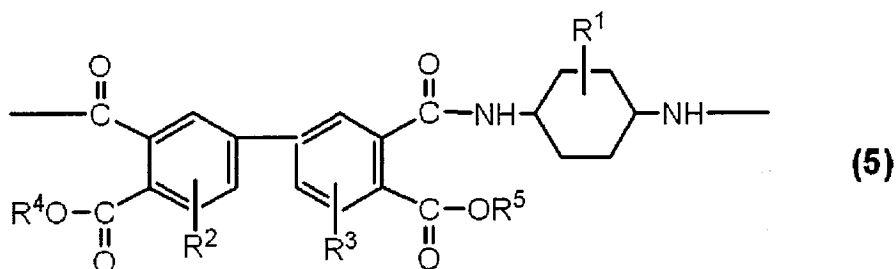
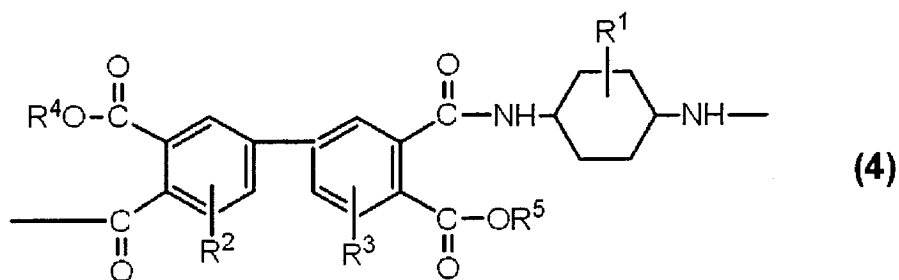
7. 根据权利要求 6 所述的组合物, 所述聚酰胺酸化合物至少具有下述通式 (3) 所示的构成单元,



上述式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 所述 R^1 是氢原子或者碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氢原子。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的组合物, 所述聚酰胺酸化合物还含有选自下述通式 (4) ~ (8) 所示的结构单元中的至少 1 种结构单元,



上述式 (4)、(5)、(6)、(7) 和 (8) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

10. 根据权利要求 8 所述的组合物, 式 (4)、(5)、(6)、(7) 和 (8) 中, 所述 R^1 是氢原子或者碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氢原子。

11. 根据权利要求 9 所述的组合物, 式 (3)、(4)、(5)、(6)、(7) 或 (8) 所示的结构单元的总含量为构成所述聚酰胺酸化合物的所有结构单元的 50 摩尔%以上。

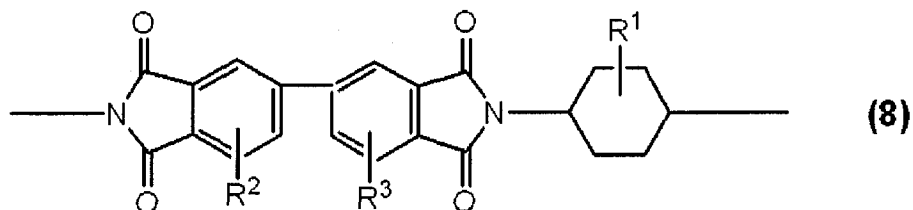
12. 根据权利要求 1 或 6 所述的组合物, 所述聚酰亚胺前体或所述聚酰胺酸化合物的胺端基的一部分或全部, 通过与二羧酸酐进行酰胺酸形成反应而进行了封端。

13. 根据权利要求 12 所述的组合物,所述二羧酸酐是选自马来酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和纳迪克酸酐的至少 1 种二羧酸酐。

14. 权利要求 1~13 的任一项所述的组合物的用于制造相位差薄膜形成用树脂组合物的用途。

15. 一种液晶显示装置用滤色器基板,是使红、蓝、绿各色像素二维地排列在透明基板上而成的,并且在该液晶显示装置用滤色器基板上由权利要求 1~13 的任一项所述的相位差薄膜用树脂组合物形成了相位差薄膜。

16. 根据权利要求 15 所述的滤色器基板,所述相位差薄膜含有聚酰亚胺,所述聚酰亚胺含有 50 摩尔%以上的下述通式 (8) 所示的结构单元,



上述式中, R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立,分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

17. 根据权利要求 16 所述的滤色器基板,所述 R^1 是氢原子或者碳原子数 1~4 的直链状或支链状烷基, R^2 和 R^3 是氢原子。

18. 根据权利要求 15~17 的任一项所述的滤色器基板,以被覆像素的方式由相位差薄膜用树脂组合物形成了相位差薄膜。

19. 一种液晶显示装置,使用了权利要求 15~18 的任一项所述的液晶显示装置用滤色器基板,该液晶显示装置的显示方式是:不施加电压时液晶分子沿与液晶单元面近似垂直的方向取向,施加电压时液晶分子沿与液晶单元面近似平行的方向取向。

相位差薄膜用树脂组合物、滤色器基板及其制造方法和液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及相位差薄膜用树脂组合物、液晶显示装置用滤色器基板和液晶显示装置,以及带有相位差薄膜的液晶显示装置用滤色器基板的制造方法。

背景技术

[0002] 现在,利用轻质、薄型、低耗电等特性,液晶显示装置在笔记本电脑、移动信息终端、台式监视器、数码相机等各种用途中被使用。伴随液晶显示装置向大图像化、监视器用途发展,要求扩大液晶显示装置的视场角。

[0003] 液晶显示装置的视场角比自发光型的阴极射线管(CRT)显示装置、等离子体显示装置狭窄的原因是,由于液晶显示装置一般是2片偏光膜夹着液晶层的结构,故而由光的行进方向不同而产生的液晶层延迟不同会影响透射强度。即,其原因是由于斜向延迟变大故而入射直线偏光变成椭圆偏光,暗状态下的漏光量增加,从而导致对比度降低。

[0004] 因此,为了抑制斜向的对比度降低,使用用于补偿液晶层的延迟的相位差薄膜是有效的。现在,在扭曲向列型的液晶显示装置中,通过贴合含有盘状液晶的视场角扩大膜作为相位差薄膜,从而实现视场角扩大。

[0005] 另一方面,作为以扩大视场角为目标的新型液晶显示方式,有人开发了VA(垂直取向,Vertical Alignment)方式、IPS(共面转换,In-planeSwitching)方式等。

[0006] 对VA方式,为了进一步扩大视场角,也可以使用双轴拉伸的相位差薄膜。但是,因为制作这些薄膜并不容易,而且取向或拉伸工序是不可缺的,所以工序繁琐。

[0007] 针对该问题,有人提出了通过设置具有负的光学单轴各向异性、且光轴与薄膜面垂直或近似垂直的聚酰亚胺相位差薄膜,从而扩大液晶显示装置的视场角的方法(专利文献1)。

[0008] 聚酰亚胺显示相位差薄膜的功能是由于下述原因:由于高分子的主链方向具有芳香族环、芳香族杂环等,所以主链方向的折射率比与主链垂直方向的折射率大,故而作为分子显示较大的双折射;另外,由于该分子链容易与基板平行地取向,所以在膜厚方向与平行于膜面的方向之间产生折射率差(作为膜的双折射)。

[0009] 但是,上述的聚酰亚胺相位差薄膜中分子结构所引起的光吸收性较强,不能说透明性充分,而且在相位差薄膜中使用时,液晶显示装置的白色显示带有黄色,存在图像显示品质上的问题。

[0010] 为了提高聚酰亚胺的透明性,有人提出了在聚酰亚胺系树脂中导入具有脂环式基团等非芳香族性基团的酸成分、二胺成分,从而防止形成分子内共轭和电荷移动配位体(专利文献2~4)。另外,有人提出了应用聚酰亚胺系树脂作为光学用元件,所述聚酰亚胺系树脂的特征在于高透明性和低双折射性,即在提高透明性的同时,降低了取向双折射和应力双折射(专利文献5~7)。

[0011] 另一方面,作为相位差薄膜理想的聚酰亚胺材料,要求具有高透明性、同时具有高

双折射性的聚酰亚胺材料。

- [0012] 专利文献 1 :特开 2001-290023 号公报
 [0013] 专利文献 2 :特开平 7-56030 号公报
 [0014] 专利文献 3 :特开平 9-73172 号公报
 [0015] 专利文献 4 :特开 2002-161136 号公报
 [0016] 专利文献 5 :特开平 10-221549 号公报
 [0017] 专利文献 6 :特开平 11-60732 号公报
 [0018] 专利文献 7 :特开 2005-163012 号公报

发明内容

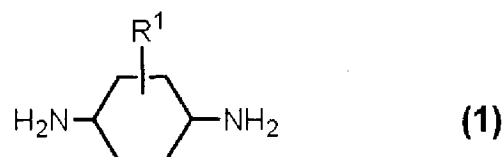
[0019] 本发明提供一种相位差薄膜用树脂组合物,该组合物不需要取向和拉伸工序,可以通过涂布在基板上而形成高透明性、高双折射性的相位差薄膜,并提供具有该相位差薄膜的滤色器基板和宽视场角、高对比度的液晶显示装置,以及带有相位差薄膜的液晶显示装置用滤色器基板的制造方法。

[0020] 为了解决上述课题,本发明包括下述的构成。

[0021] 1. 一种相位差薄膜形成用树脂组合物,是用于形成相位差薄膜的树脂组合物,所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜,具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直,且厚度方向的双折射 Δn 为 $0.01 \sim 0.3$,并且所述组合物含有聚酰亚胺前体和有机溶剂,所述聚酰亚胺前体是使至少 1 种四羧酸二酐与至少 1 种二胺反应而得到的,所述至少 1 种四羧酸二酐和所述至少 1 种二胺中的至少任 1 种是脂环式化合物。

[0022] 2. 根据 1 所述的组合物,作为脂环式化合物的二胺是下述通式 (1) 所示的反式-1,4-二氨基环己烷化合物,

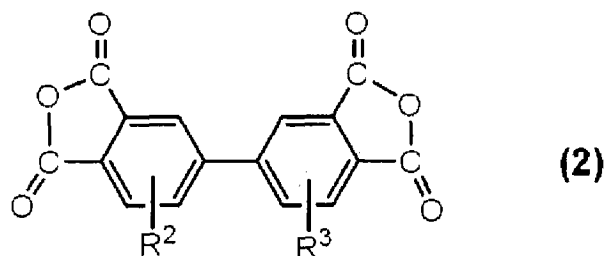
[0023]



[0024] 上述式中, R^1 表示 1 价的有机基团或氢原子。

[0025] 3. 根据 2 所述的组合物,四羧酸二酐是下述通式 (2) 所示的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物,

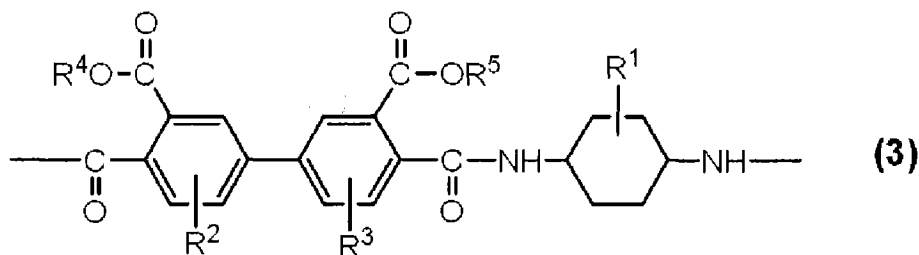
[0026]



[0027] 上述式中, R^2 和 R^3 彼此独立地分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

[0028] 4. 根据 3 所述的组合物,所述聚酰亚胺前体至少具有下述通式 (3) 所示的构成单元,

[0029]

[0030] 上述式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

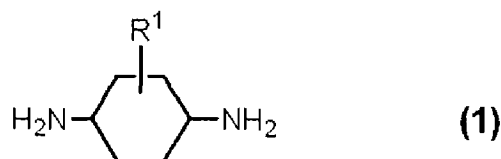
[0031] 5. 根据 1 所述的组合物, 作为脂环式化合物的四羧酸二酐是 1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐。

[0032] 6. 根据 5 所述的组合物, 二胺是具有刚性分子结构的芳香族二胺。

[0033] 7. 根据 6 所述的组合物, 具有刚性分子结构的芳香族二胺是选自对苯二胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺的至少 1 种。

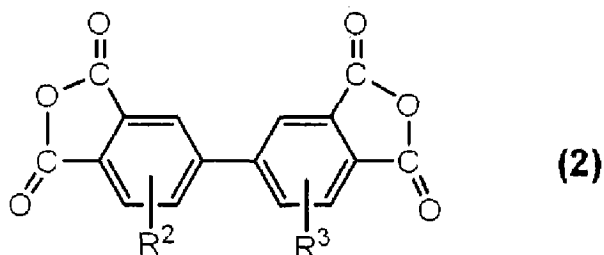
[0034] 8. 一种树脂组合物, 是用于形成相位差薄膜的树脂组合物, 所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜, 具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直, 并且该树脂组合物含有聚酰胺酸化合物和有机溶剂, 所述聚酰胺酸化合物是使二胺成分与四羧酸二酐成分反应而得到的, 所述二胺成分含有下述通式 (1) 所示的反式-1,4-二氨基环己烷化合物,

[0035]

[0036] 上述式中, R^1 表示 1 价的有机基团或氢原子,

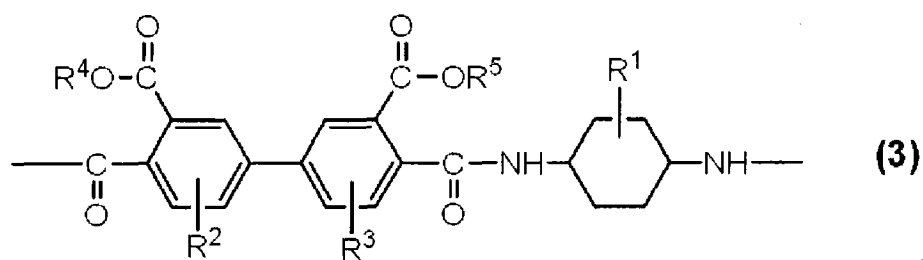
[0037] 所述四羧酸二酐成分含有下述通式 (2) 所示的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物,

[0038]

[0039] 上述式中, R^2 和 R^3 彼此独立地分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

[0040] 9. 根据 8 所述的组合物, 所述聚酰胺酸化合物至少具有下述通式 (3) 所示的构成单元,

[0041]

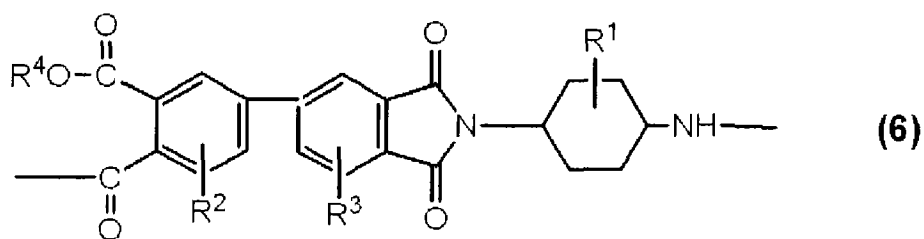
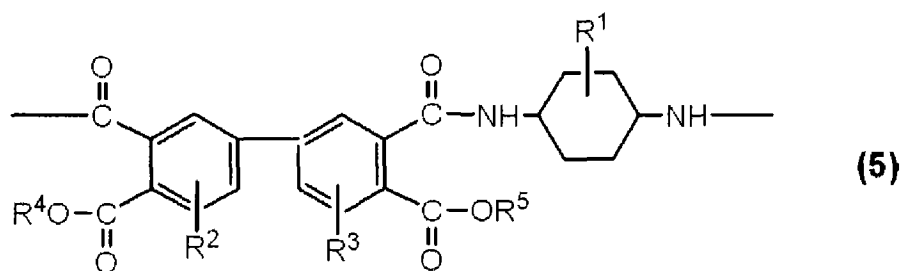
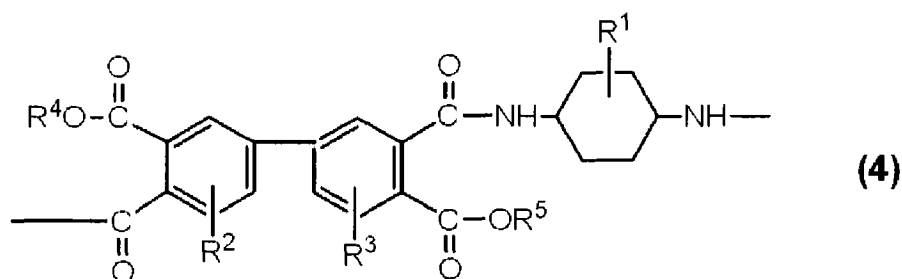


[0042] 上述式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

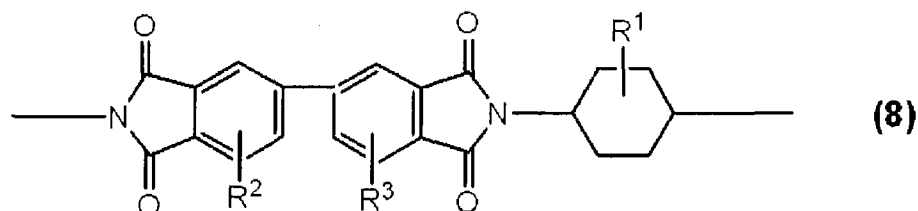
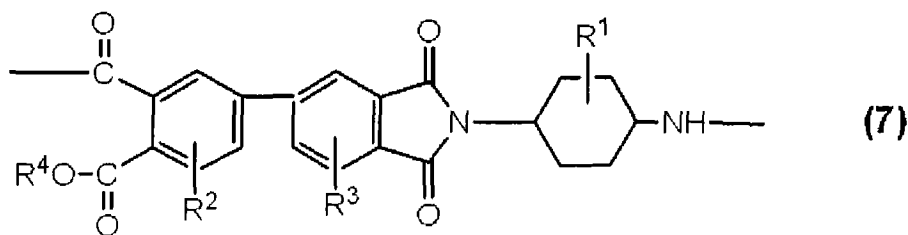
[0043] 10. 根据 9 所述的组合物, 所述 R^1 是氢原子或者碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氢原子。

[0044] 11. 根据 9 或 10 所述的组合物, 所述聚酰胺酸化合物还含有选自下述通式 (4) ~ (8) 所示的结构单元中的至少 1 种结构单元,

[0045]



[0046]



[0047] 上述式 (4)、(5)、(6)、(7) 和 (8) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

[0048] 12. 根据 10 所述的组合物, 式 (4)、(5)、(6)、(7) 和 (8) 中, 所述 R^1 是氢原子或者碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氢原子。

[0049] 13. 根据 11 或 12 所述的组合物, 式 (3)、(4)、(5)、(6)、(7) 或 (8) 所示的结构单元的总含量为构成所述聚酰胺酸的所有结构单元的 50 摩尔%以上。

[0050] 14. 根据 1 ~ 13 的任一项所述的树脂组合物, 所述聚酰亚胺前体或所述聚酰胺酸的胺端基的一部分或全部, 通过与二羧酸酐进行酰胺酸形成反应而进行了封端。

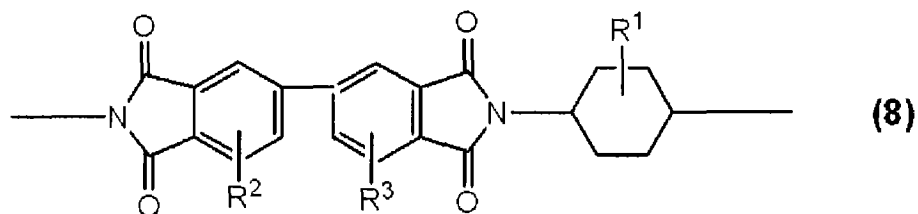
[0051] 15. 根据 14 所述的组合物, 所述二羧酸酐是选自马来酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和纳迪克酸酐的至少 1 种二羧酸酐。

[0052] 16. 1 ~ 15 的任一项所述的组合物用于制造相位差薄膜形成用树脂组合物的用途。

[0053] 17. 一种液晶显示装置用滤色器基板, 是使红、蓝、绿各色像素二维地排列在透明基板上而成的, 并且在该液晶显示装置用滤色器基板上由 1 ~ 15 的任一项所述的相位差薄膜用树脂组合物形成了相位差薄膜。

[0054] 18. 根据 17 所述的滤色器基板, 所述相位差薄膜含有聚酰亚胺, 所述聚酰亚胺含有 50 摩尔%以上的下述通式 (8) 所示的结构单元,

[0055]



[0056] 上述式中, R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立, 分别表示 1 价的有机基团或氢原子。

[0057] 19. 根据 18 所述的滤色器基板, 所述 R^1 是氢原子或者碳原子数 1 ~ 4 的直链状或支链状烷基, R^2 和 R^3 是氢原子。

[0058] 20. 根据 17 ~ 19 的任一项所述的液晶显示装置用滤色器基板, 以被覆像素的方式由相位差薄膜用树脂组合物形成了相位差薄膜。

[0059] 21. 一种液晶显示装置, 使用了 17 ~ 20 的任一项所述的液晶显示装置用滤色器基

板,该液晶显示装置的显示方式是:不施加电压时液晶分子沿与液晶单元面近似垂直的方向取向,施加电压时液晶分子沿与液晶单元面近似平行的方向取向。

[0060] 22. 一种带有相位差薄膜的液晶显示装置用滤色器基板的制造方法,该方法包括:在使红、蓝、绿各色像素二维地排列在透明基板上而成的滤色器基板的排列了像素一侧的面上,涂布 1 ~ 15 的任一项所述的相位差薄膜用树脂组合物,并进行热处理。

[0061] 通过本构成的相位差薄膜用树脂组合物,可以简便地形成液晶显示装置用相位差薄膜,进而可以通过该相位差薄膜,可以实现进一步提高液晶显示装置的视场角特性、对比度。

具体实施方式

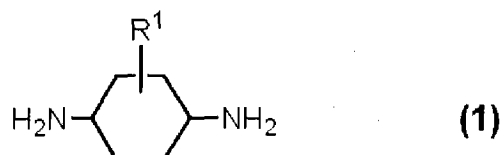
[0062] 以下,更详细地说明本发明。

[0063] 本发明的相位差薄膜用树脂组合物的特征在于,该相位差薄膜用树脂组合物是用于形成相位差薄膜的,所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜,具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直,且厚度方向的双折射 Δn 为 0.01 ~ 0.3,并且该组合物含有聚酰亚胺前体和有机溶剂,所述聚酰亚胺前体是使四羧酸二酐与二胺反应而得到的,所述四羧酸二酐和二胺中的至少任 1 者是脂环式化合物。

[0064] 本发明所使用的聚酰亚胺前体可以是聚酰胺酸、聚酰胺酸酯、聚酰胺酸偏酯、聚酰胺酸甲硅烷基酯、聚酰胺酸盐、聚异酰亚胺等可以通过加热或化学方法而转换成聚酰亚胺的结构体中的任一种。

[0065] 作为用于得到聚酰亚胺前体的脂环式化合物的二胺,优选下述通式 (1) 所示的反式-1,4-二氨基环己烷化合物。

[0066]



[0067] (式中, R^1 表示 1 价的有机基团或氢原子。)

[0068] 这里, R^1 优选是碳原子数 1 ~ 30 的有机基团或氢原子,更优选列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基等碳原子数 1 ~ 4 的支链状或支链状烷基或者氢原子。其中,优选反式-1,4-二氨基环己烷、反式-1,4-二氨基-2-甲基环己烷、反式-1,4-二氨基-2,5-二甲基环己烷,特别优选反式-1,4-二氨基环己烷。

[0069] 1,4-二氨基环己烷化合物中存在 1,4 位的氨基的立体构型为反式结构的反式体、以及构型为顺式结构的顺式体。通常,反式-1,4-二氨基环己烷化合物是作为前体的对苯二胺化合物氢化而得到的,但该反应的生成物是反式体与顺式体的混合物(例如,特公昭 51-48198 号)。作为本发明所使用的理想的反式-1,4-二氨基环己烷化合物,可以使用将上述氢化化合物按照蒸馏、重结晶等公知的方法进行分离纯化所得的化合物。顺式体的含量只要不损害本发明的效果即可,不特别限制。推荐通常纯化成顺式体的含量为 50 重量%以下,优选为 30 重量%以下,更优选为 10 重量%以下。通过使顺式体含量为上述范围,可以抑制顺式体的弯曲结构所引起的聚酰亚胺分子链的取向性降低,从而得到实用上充分的双折射。

[0070] 将反式-1,4-二氨基环己烷化合物通过使用正己烷等溶剂进行重结晶而反复纯化,从而降低着色成分,这是在提高透明性方面有效的方法。

[0071] 在不损害本发明的效果的范围内,反式-1,4-二氨基环己烷化合物中可以并用其它的二胺化合物。这时,反式-1,4-二氨基环己烷化合物的使用比例优选为所有二胺中的50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进而优选为90摩尔%以上。如果反式-1,4-二氨基环己烷化合物的使用比例低于50摩尔%,则有时得不到作为本发明的目标的特性。

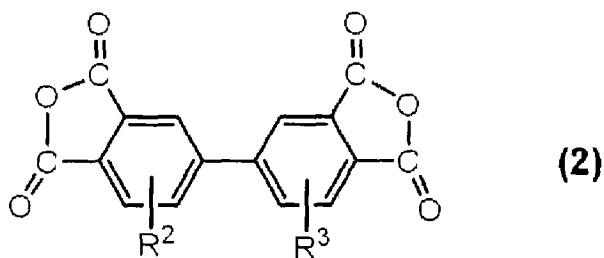
[0072] 作为可以与反式-1,4-二氨基环己烷化合物并用的二胺,可列举例如,2,2'-(三氟甲基)联苯胺、对苯二胺、间苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,4-二氨基二甲苯、2,4-二氨基均四甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯乙烷、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、邻联甲苯胺、间联甲苯胺、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、二(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2'-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2'-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2'-二(4-氨基苯基)六氟丙烷等芳香族二胺;1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、异佛尔酮二胺、四氢双环戊二烯二胺、六氢-4,7-亚甲基亚茛满基二亚甲基二胺、三环[6.2.1.0^{2,7}]-亚十一烷基二甲基二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)、2,5-降冰片烷二(甲胺)、2,6-降冰片烷二(甲胺)、2,7-降冰片烷二(甲胺)等脂肪族和脂环式二胺。

[0073] 另外,如果使用硅氧烷二胺作为一部分的二胺,则可以使与无机基板等的粘合性变得良好。通常优选使用所有二胺中的1~20摩尔%量的硅氧烷二胺。作为硅氧烷二胺的具体例,可列举二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷。

[0074] 作为与脂环式化合物二胺反应的四羧酸二酐,可列举3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐、3,4,9,10-茱四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐、4,4'-氧联二邻苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-对联三苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-间联三苯四甲酸二酐、4,4'-(2,2-六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸二酐等芳香族四羧酸二酐;1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐、3,3',4,4'-二环己烷四甲酸二酐、1,2,4,5-降冰片烯四甲酸二酐、5-(2,5-二氧化四氢呋喃亚甲基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-甲基-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧化-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、二环[2.2.2]-7-辛烯-2,3:5,6-四甲酸二酐、二环[2.2.2]辛烷-2,3:5,6-四甲酸二酐等脂肪族和脂环式四羧酸二酐。

[0075] 这些四羧酸二酐中,优选使用下述通式(2)所示的有取代或无取代的3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐,更优选使用3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐。

[0076]



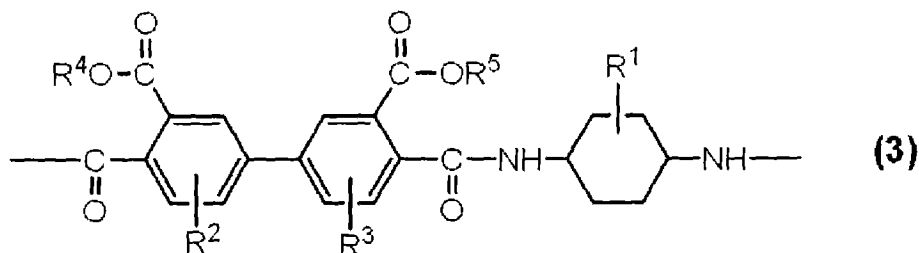
[0077] (式中, R^2 和 R^3 分别表示 1 价的有机基团或氢原子, 分别既可以相同也可以不同。)

[0078] 此外, 作为式 (2) 中 R^2 和 R^3 的优选例子可以列举氢、碳原子数 1 ~ 3 个的烷基、碳原子数 1 ~ 3 个的卤代烷基、苯基或取代苯基等, 特别优选氢。

[0079] 可以与 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物同时使用其它四羧酸二酐。这时, 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物的使用比例优选为所有四羧酸二酐中的 50 摩尔%以上, 更优选为 70 摩尔%以上, 进而优选为 90 摩尔%以上。这是因为如果 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物的使用比例低于 50 摩尔%, 则有时得不到作为本发明的目标的特性。

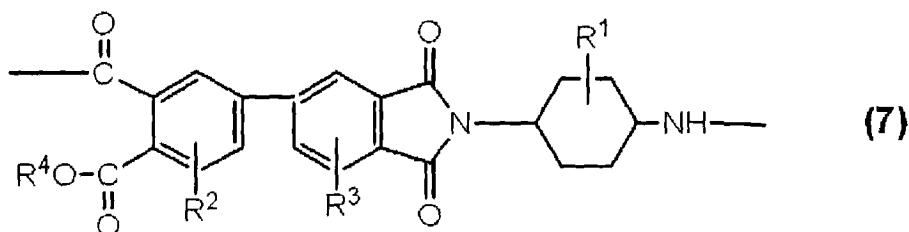
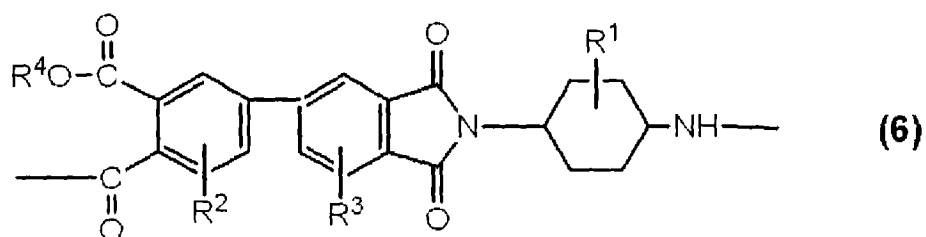
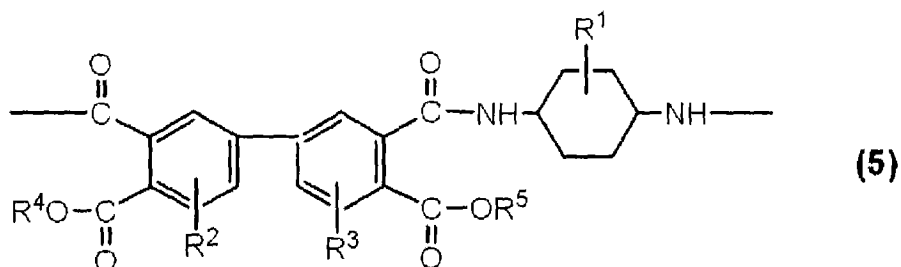
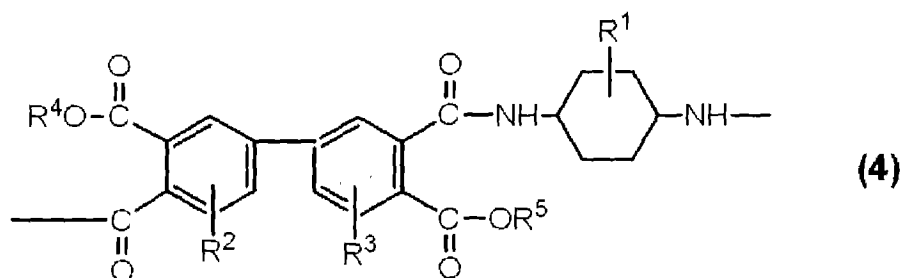
[0080] 使下述通式 (1) 所示的反式-1,4-二氨基环己烷化合物与下述通式 (2) 所示的有取代或无取代的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物反应而得到的聚酰亚胺前体, 优选具有下述通式 (3) 所示的结构单元。另外, 除通式 (3) 所示的结构单元之外, 也可以含有通式 (4) ~ (8) 所示的结构单元。这些结构单元的任一种都可通过加热或化学方法的二酐亚胺化反应转换成通式 (8) 所示的同样结构单元。

[0081]

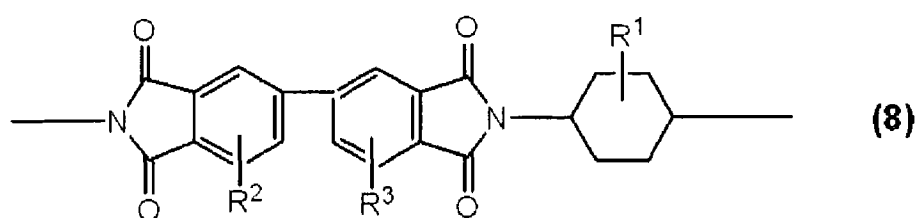


[0082] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别表示 1 价的有机基团或氢原子, 分别既可以相同也可以不同。)

[0083]



[0084]



[0085] (式(3)~式(8)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 分别表示 1 价的有机基团或氢原子, 分别既可以相同也可以不同。)

[0086] 此外, 式(3)~式(8)中, R^1 和 R^2 以及 R^3 的优选例子分别如上述式(1)和式(2)的说明所述, 作为 R^4 和 R^5 的优选例子, 可以列举氢原子、碳原子数 1~20 个的烷基、碳原子数 1~20 个的卤代烷基、苯基或取代苯基等。

[0087] 聚酰亚胺前体中通式(3)~(8)所示的结构单元相对于所有结构单元的比例优选为 50 摩尔%以上, 更优选为 70 摩尔%以上。如果通式(3)~(8)所示的结构单位的比例低于 50 摩尔%, 则有时得不到作为本发明的目标的特性。如上所述, 因为在通过加热等进行二酰亚胺化之后, 这些结构单元变成通式(8)所示的结构单元, 所以在二酰亚胺化之后的

聚酰亚胺中,优选通式(8)所示的结构单元相对于所有结构单元的比例为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上。

[0088] 本发明还提供一种树脂组合物,该组合物含有聚酰胺酸化合物和有机溶剂,所述聚酰胺酸化合物是使二胺成分与四羧酸二酐成分反应而得到的,所述二胺成分含有上述通式(1)所示的反式-1,4-二氨基环己烷化合物,所述四羧酸二酐成分含有上述通式(2)所示的3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物,该组合物是用于形成相位差薄膜的组合物,所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相差薄膜,具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。这时,优选所述聚酰胺酸化合物至少具有上述通式(3)所示的构成单元。优选形成的相位差薄膜的厚度方向的双折射 Δn 为0.01~0.3。此外,关于通式(1)所示的反式-1,4-二氨基环己烷化合物和上述通式(2)所示的3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐化合物以及它们所包含的优选化合物等的说明,可以直接适用上述的说明。

[0089] 聚酰亚胺前体可通过四羧酸二酐与二胺反应而用公知的方法得到。另外,聚酰胺酸酯可通过下述的方法得到,例如:如特开平8-92496号公报所记载的那样,将四羧酸二酐用具有醇羟基的有机物进行酯化而制成四羧酸二酯之后,进行酰氯化,然后使之与二胺进行反应的方法;将四羧酸二酐用具有醇羟基的有机物进行酯化而制成四羧酸二酯,并使之与碳化二亚胺类进行反应,然后使之与二胺进行反应的方法。聚酰胺酸偏酯可通过下述方法得到,例如:使具有缩水甘油基或异氰酸酯基的有机物,与通过使四羧酸二酐与二胺反应所得的聚酰胺酸的羧基进行加成反应的方法;如特开2000-212216号公报所记载那样,使缩醛化合物与通过使四羧酸二酐与二胺反应所得的聚酰胺酸的羧基进行反应的方法。聚酰胺酸甲硅烷基酯可通过如下的方法得到,例如:如特开昭64-63070号公报、特开2001-72768号公报、特开2005-146073号公报所记载的那样,通过硅烷基化剂将二胺制成二甲硅烷基化二胺,然后使之与四羧酸二酐反应的方法。

[0090] 作为用于得到聚酰亚胺前体的脂环式化合物的四羧酸二酐,优选使用1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐。1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐可以通过公知的方法(例如,特公平2-61956号方法,特开平3-137125号公报、J. Polym. Sci. :PartA: Polymer Chemistry, 38卷,108页(2000年))合成。

[0091] 也可以将1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐与其它四羧酸二酐共同使用。这时,1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐的使用比例优选为所有四羧酸二酐中的50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进而优选为90摩尔%以上。如果1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐的使用比例低于50摩尔%,则有时得不到作为本发明的目标的特性。

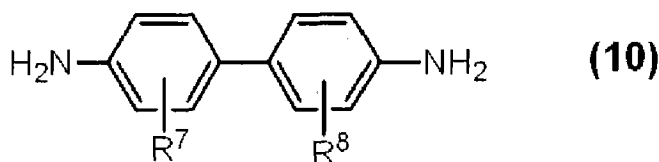
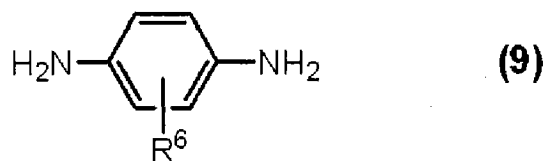
[0092] 作为与1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐共同使用的四羧酸二酐,可列举3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐、3,4,9,10-茱四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐、4,4'-氧联二邻苯二甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-对联三苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-间联三苯四甲酸二酐、4,4'-(2,2-六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸二酐等芳香族四羧酸二酐;1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐、3,3',4,4'-二环己烷四甲酸二酐、1,2,4,5-降冰片烯四甲酸二酐、5-(2,5-二氧代四氢呋喃亚甲基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃

基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5,8-二甲基-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]呋喃-1,3-二酮、二环[2.2.2]-7-辛烯-2,3:5,6-四甲酸二酐、二环[2.2.2]辛烷-2,3:5,6-四甲酸二酐等脂肪族和脂环式四羧酸二酐。

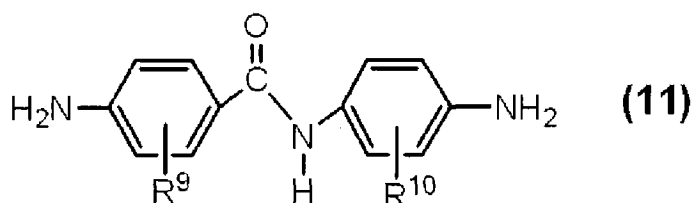
[0093] 作为与脂环式化合物四羧酸二酐反应的二胺,从得到高双折射的相位差薄膜的目标出发,优选使用具有刚性分子结构的芳香族二胺。这里,所谓具有刚性分子结构的芳香族二胺,是指具有分子的热运动产生的构象(立体构象)变化小、构成二胺的2个氨基的相对位置变化小的结构的芳香族二胺。芳香族二胺优选是指下述(1)和(2):(1)芳香族二胺,含有选自苯环、芳香族杂环或它们的缩合环中的任1个,并具有下述结构即,2个氨基方向相对,且一个氨基的C-N键与另一个氨基的C-N键大致在同一直线上,或者大致平行;(2)芳香族二胺,含有选自苯环、芳香族杂环或者它们的缩合环中的2个以上的结构单元,具有这些结构单元直接连接或介由酰胺键连接的结构,并具有下述结构即,2个氨基方向相对,其中一个氨基的C-N键与另一个氨基的C-N键大致在同一直线上,或者大致平行。

[0094] 作为具有刚性分子结构的芳香族二胺的例子,可以列举如下述式(9)~(11)所示的化合物。

[0095]



[0096]



[0097] (式中, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 分别表示选自-H、-CH₃、-OH、-CF₃、-SO₃H、-COOH、-CONH₂、-F、-Cl、-Br、-CF₃和-OCH₃中的任一个基团,分别既可以相同也可以不同。)

[0098] 作为具有刚性分子结构的芳香族二胺的具体例,可列举4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-二(三氟甲基)联苯胺、对苯二胺、2,5-二氨基甲苯、3,6-二氨基均四甲苯、间苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,4-二氨基二甲苯。其中,优选使用4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、对苯二胺、2,2'-二甲基联苯胺、2,2'-二(三氟甲基)联苯胺,特别是更优选使用4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、对苯二胺。因为含有使这些二胺与1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐反应所得的聚酰亚胺的相位差薄膜特别地具有高透明性、高双折射性,所以优选使用。上述

的二胺可以使用 1 种或 2 种以上混合使用。

[0099] 另外,可以与具有刚性分子结构的芳香族二胺一起并用其它的二胺。这时,具有刚性分子结构的芳香族二胺的使用比例优选为所有二胺中的 50 摩尔%以上,更优选为 70 摩尔%以上,进而优选为 90 摩尔%以上。如果具有刚性分子结构的芳香族二胺的使用比例低于 50 摩尔%,则有时得不到作为本发明的目标的特性。

[0100] 作为可以与具有刚性分子结构的芳香族二胺同时并用的其它二胺,可以使用 4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯乙烷、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、1,4-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯、二(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2'-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2'-二(4-(4-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2'-二(4-氨基苯基)六氟丙烷等芳香族二胺。

[0101] 另外,也可以使用 1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、反式-1,4-二氨基环己烷、顺式-1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、四氢双环戊二烯二胺、六氢-4,7-亚甲基亚茛满基二亚甲基二胺、三环[6.2.1.0^{2,7}]-亚十一烷基二甲基二胺、4,4'-亚甲基二(环己胺)、2,5-降冰片烷二(甲胺)、2,6-降冰片烷二(甲胺)、2,7-降冰片烷二(甲胺)等脂肪族和脂环式二胺。

[0102] 另外,如果使用硅氧烷二胺作为一部分的二胺,则可以使与无机基板等的粘合性变得良好。通常优选使用所有二胺中的 1~20 摩尔%量的硅氧烷二胺。作为硅氧烷二胺的具体例,可列举二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷。

[0103] 四羧酸二酐与二胺的反应可以通过在极性有机溶剂中使它们混合来进行。这时,可以通过四羧酸二酐与二胺的混合比来调节得到的聚酰胺酸的聚合度。对供给聚酰胺酸合成反应的四羧酸二酐与二胺的使用比例,相对于二胺所含有的 1 当量的氨基,优选四羧酸二酐的酸酐基为 0.2~2 当量的比例,更优选为 0.8~1.2 当量的比例。与通常的缩聚反应一样,四羧酸二酐与二胺的摩尔比越接近 1 则生成的聚合物的聚合度越大。如果聚合度过小,则聚酰亚胺涂膜的强度变得不充分,如果聚合度过大,则有时聚酰亚胺涂膜形成时的操作性变差。因此,聚酰胺酸的聚合度优选比浓粘度(也记为 η_{sp}/C) 为 0.05~5.0dl/g(在温度 30℃的 N-甲基吡咯烷酮中,以 0.5g/dl 的浓度进行测定),更优选为 0.1~2.0dl/g。

[0104] 另外,为了将聚酰胺酸分子末端的一部分或全部氨基或羧基进行封闭从而提高耐热性、加工性,可以在反应体系中添加二羧酸酐、单胺化合物、单异氰酸酯化合物等。作为二羧酸酐,可以列举例如,马来酸酐、邻苯二甲酸酐、4-甲基邻苯二甲酸酐、4-叔丁基邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、纳迪克酸酐等。另外,作为单胺化合物,可以列举例如,苯胺、环己胺、正丁胺、正戊胺、正己胺等。另外,作为单异氰酸酯化合物,可以列举例如,苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯等。特别优选将一部分或全部胺端基通过与二羧酸酐进行酰胺酸形成反应而进行封端,优选二羧酸酐是选自马来酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和纳迪克酸酐的至少 1 种二羧酸酐。

[0105] 在有机溶剂中,聚酰胺酸合成反应优选在 -20~200℃的温度条件下进行,更优选在 0~150℃的温度条件下进行。这里,作为有机溶剂,只要能够溶解合成的聚酰胺酸即可,不特别限制,可以例示例如, N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰

胺、二甲亚砜、 γ -丁内酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、六甲基磷酰胺等非质子性极性溶剂。另外,有机溶剂的用量优选为使得含有四羧酸二酐和二胺的固态成分的浓度相对于反应溶液的总量为 0.1 ~ 30 质量%那样的量。

[0106] 在生成的聚酰胺酸不析出的范围内,上述有机溶剂中可以并用作聚酰胺酸的不良溶剂的醇、酮、酯、醚、卤代烃和烃等。作为所述不良溶剂的具体例,可以列举例如,甲醇、乙醇、异丙醇、环己醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、三甘醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乙氧基丙酸乙酯、草酸二乙酯、丙二酸二乙酯、乙醚、四氢呋喃、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇正丙醚、乙二醇异丙醚、乙二醇正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚乙酸酯、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,4-二氯丁烷、三氯乙烷、氯苯、邻二氯苯、己烷、庚烷、辛烷、苯、甲苯、二甲苯。

[0107] 相位差薄膜用树脂组合物可以通过在聚酰亚胺前体或其溶液中加入有机溶剂,然后用常规方法混合均匀来制造。调制树脂组合物时的温度优选为 0℃ ~ 200℃,更优选为 20℃ ~ 60℃。作为有机溶剂,可以列举作为在聚酰胺酸合成反应中使用的溶剂所例示的溶剂。另外,也可以适当选择、并用作可以在聚酰胺酸的合成反应时并用的溶剂而例示的不良溶剂。

[0108] 树脂组合物中的固态成分浓度可考虑粘性、挥发性等而进行选择,优选为 1 ~ 10 重量%的范围。即,将树脂组合物涂布在基板表面,从而形成作为相位差薄膜的涂膜,但在固态成分浓度不足 1 重量%时,该涂膜的膜厚变得过小而不能得到良好的相位差薄膜,而在固态成分浓度超过 10 重量%时,涂膜的膜厚变得过大而不能得到良好的相位差薄膜,并且,树脂组合物的粘性增大而涂布特性变差。

[0109] 从提高对基板表面的粘合性的观点出发,树脂组合物中可以含有 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等含有官能性硅烷的化合物和 / 或双酚型环氧树脂、双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、烷基酚酚醛清漆型环氧树脂、聚乙二醇型环氧树脂、环状脂肪族环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、萘型环氧树脂、聚氨酯改性环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、环氧改性聚硅氧烷等环氧树脂类等含有环氧基的化合物。另外,从提高涂膜的膜厚均匀性、表面平滑性的观点出发,树脂组合物中可以含有聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯二月桂酸酯等非离子系表面活性剂,氟系表面活性剂,硅烷系表面活性剂、丙烯酸共聚物系表面活性剂等表面活性剂。这些添加剂的含量为不给本发明的效果带来不良影响的程度,通常为所有组合物中的 20 重量%以下,优选为 10 重量%以下。

[0110] 通过浸渍法、辊涂法、旋涂法、模涂法、利用绕线棒的方法等将树脂组合物涂布在基板上,然后通过风干、真空干燥、烤箱或使用电热板的加热干燥等来形成涂膜。加热条件根据所使用的树脂、溶剂、涂布量不同而不同,通常优选在 50 ~ 400℃ 加热 1 ~ 300 分钟。

[0111] 涂布的基板可以是液晶显示装置用基板,即滤色器基板或 TFT 基板本身。另外,可

以将树脂组合物在基膜上一次涂布,然后介由粘合层贴合在液晶显示基板上。它们可以形成在与液晶层相反侧的基板面上。另外,也可以形成在液晶显示装置用基板的与液晶层相接一侧的面上。例如,可以在使红、蓝、绿各色像素二维地排列在透明基板上而成的液晶显示装置用滤色器基板上的形成了像素一侧的面上,涂布上述的树脂组合物,使得其被覆像素。这里,所谓被覆像素是指在像素的液晶层一侧形成,像素与由上述树脂组合物形成的相位差薄膜既可以直接接触,也可以不接触。例如,在滤色器基板上有用于平坦化的外覆层的情况下,由上述树脂组合物形成的相位差薄膜既可以在外覆层的液晶层一侧形成,也可以在外覆层的基板一侧形成,另外,也可以在基板上形成含有上述树脂组合物的相位差薄膜,进而在其上二维地排列红、蓝、绿各色像素从而形成液晶显示装置用滤色器。

[0112] 进而,上述树脂组合物中可以含有颜料、染料等着色成分,并使用该着色成分作为滤色器的各色像素用的清漆,从而赋予各色像素本身相位差补偿功能。在色像素中使用该着色成分时,从能够具备各色的相位差补偿效果的观点出发,优选在各色像素,即红、绿、蓝的像素中调节延迟 R 使得其相对于主波长 λ 的相位差 R/λ 大致相同。

[0113] 本发明的液晶显示装置用相位差薄膜是通过将树脂组合物涂布在基板上,然后进行热处理而形成的。相位差薄膜具有相位差,故而在液晶显示装置中具有修正光透过液晶层的过程所产生的双折射的功能。因为聚酰亚胺系树脂的分子链容易与基板面平行而取向,所以会在膜厚方向与平行于膜面的方向之间产生折射率差(作为膜的双折射率)。另外,因为膜面内的分子取向是无规的,所以在与膜面平行方向没有折射率的各向异性。即,本发明的相位差薄膜,如果在膜面内方向取 x 轴、 y 轴,在与膜面垂直方向取 z 轴,那么是含有聚酰亚胺系树脂的薄膜的在各方向的折射率为 $n_x \geq n_y > n_z$,具有负的光学单轴各向异性,并且光轴与膜面近似垂直的相位差薄膜(负的 C 板)。这里所谓显示负的光学单轴各向异性,是指相对于互相相等的两个轴的折射率,其余的一个轴的折射率较小,所谓光轴与膜面近似垂直,是指 $n_x = n_y > n_z$ 。具体地说,只要 $0 \leq n_x - n_y \leq 0.005$,并且 $n_y > n_z$ 即可。

[0114] 相位差薄膜的厚度方向的双折射 $\Delta n (= n_x - n_z)$ 优选为 $0.01 \sim 0.3$ 。更优选为 0.03 以上,进而优选为 0.05 以上。如果双折射小于 0.01 ,则为了补偿液晶的相位差所必要的相位差薄膜的膜厚变得过大,从而膜形成变得困难。

[0115] 相位差薄膜的厚度优选为 $0.5 \sim 20 \mu m$ 。

[0116] 本发明的相位差薄膜在液晶显示装置中一般是有效的,但因为光轴与相位差薄膜面近似垂直,所以在液晶显示装置中,特别是更优选在下述方式的液晶显示装置中使用,所述方式是不施加电压时液晶分子沿与液晶单元面近似垂直的方向取向(垂直取向),施加电压时液晶分子沿与液晶单元面近似平行的方向取向的显示方式,具体地说,是 MVA(多域垂直取向, Multi-domain Vertical Alignment) 方式、PVA(图像垂直取向, Patterned Vertical Alignment) 方式、CPA(连续火焰状取向, Continuous Pinwheel Alignment) 方式等垂直取向方式。

[0117] 如上所述,因为本发明的相位差薄膜的光轴与夹着液晶的 2 片基板的基板面是近似垂直方向,所以在垂直观看画面时,没有相位差补偿效果,但因为垂直取向方式的情况下,在不施加电压时,液晶层的相位差在垂直方向大致为零,所以也不需要补偿相位差。即,不施加电压时,即使不补偿相位差也能得到良好的黑色显示。但是,因为在斜向即使不施加

电压时液晶层也有相位差,所以如果不补偿该相位差,则发生漏光,从而不能得到良好的黑色显示,并成为对比度降低的原因。因此,本发明的相位差薄膜在垂直取向方式中显示提高斜向的对比度,进而扩大视场角的显著效果。

[0118] 实施例

[0119] <聚酰亚胺前体的比浓粘度 (η_{sp}/C) 的测定>

[0120] 将聚酰亚胺前体用 N-甲基吡咯烷酮溶解使得其浓度为 0.5g/dl,将稀释后的溶液使用乌伯娄德型粘度计在 30℃进行测定。

[0121] <光学轴的测定方法>

[0122] 使用 シンテック 社制造“OPTIPRO”进行测定。

[0123] 在玻璃基板上用旋涂器涂布聚酰亚胺前体溶液使得完成后的厚度为 2.0 μm ,然后在 120℃干燥 20 分钟,通过在 240℃热处理 30 分钟或在 270℃热处理 40 分钟,从而得到聚酰亚胺树脂薄膜。测定该聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率各向异性、以及与膜面垂直方向的折射率各向异性。

[0124] <双折射的测定方法>

[0125] 使用 メトリコン 社制造“プリズムカプラー 2010”进行测定。

[0126] 在玻璃基板上用旋涂器涂布聚酰亚胺前体溶液使得完成后的厚度为 2.0 μm ,然后在 120℃干燥 20 分钟,通过在 240℃热处理 30 分钟或在 270℃热处理 40 分钟,从而得到聚酰亚胺树脂薄膜。测定该聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 (= n_x)$ 和膜厚方向的折射率 $n_2 (= n_z)$,通过下式由它们的折射率差计算出双折射。光源使用 632.8nm 的氦氖激光。

[0127] $\Delta n = n_1 - n_2$

[0128] <膜着色的测定方法>

[0129] 使用大塚電子(株)制造“MCPD-2000”显微分光光度计进行测定。

[0130] 在玻璃基板上用旋涂器涂布聚酰亚胺前体溶液使得完成后的厚度为 2.0 μm ,然后在 120℃干燥 20 分钟,通过在 240℃热处理 30 分钟或在 270℃热处理 40 分钟,从而得到聚酰亚胺树脂薄膜。在 XYZ 表色系(CIE1931 标准表色系)中,求出标准 C 光源的色坐标(x, y) = (0.3100, 0.3162) 与透过聚酰亚胺树脂薄膜之后的光的色坐标(x_1, y_1) 的差($\Delta x, \Delta y$)。这里, $\Delta x = x_1 - x$, $\Delta y = y_1 - y$ 。在 Δx 、 Δy 均较大时,白色显示偏黄,显示品质降低。优选 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下,更优选均为 0.003 以下。

[0131] 合成例(1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐的合成)

[0132] 在带有 パイレックス (注册商标) 玻璃制水冷灯罩的内容积 2 升的内部照射型玻璃制反应烧瓶中加入 225g(2.60 摩尔)马来酸酐和 1445g 乙酸乙酯,将烧瓶内用氮气置换,然后在室温下搅拌溶解。在继续搅拌的同时,将反应溶液冷却到 5℃,然后开始用 400W 高压汞灯照射,并持续光照 96 小时。照射中,将反应溶液温度保持在 3 ~ 5℃。反应结束后,通过过滤分离晶体和滤液。将粗晶体用乙酸乙酯洗涤,然后用真空干燥器在 40℃干燥 10 小时,从而得到 194g 的 1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐的晶体。

[0133] 实施例 1

[0134] 在干燥氮气流下,将 10.96g(0.096 摩尔)反式-1,4-二氨基环己烷和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 177.28g N-甲基-2-吡咯烷

酮中。然后,加入 28.25g(0.096 摩尔)3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 A(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 A 的粘度为 830mPa·s。比浓粘度为 0.70dl/g。

[0135] 在玻璃基板上用旋涂器涂布聚酰胺酸溶液 A 使得完成后的厚度为 2.0 μm,然后在 120℃干燥 20 分钟,进一步通过热处理,从而得到聚酰亚胺树脂薄膜。在 240℃进行了 30 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.683$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.592$,双折射为 $\Delta n = 0.091$ 。另外,透射光的色坐标为 (0.3108, 0.3172)、 $\Delta x = 0.0008$ 、 $\Delta y = 0.0010$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.745$ 、 $n_2 = 1.571$ 得出双折射 $\Delta n = 0.174$,由透射光的色坐标 (0.3116, 0.3179) 得出 $\Delta x = 0.0016$ 、 $\Delta y = 0.0017$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。

[0136] 实施例 2

[0137] 在干燥氮气流下,将 10.96g(0.096 摩尔)反式-1,4-二氨基环己烷和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 173.28g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 25.30g(0.086 摩尔)3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2.18g(0.010 摩尔)均苯四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 B(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 B 的粘度为 690mPa·s。比浓粘度为 0.67dl/g。

[0138] 与实施例 1 同样地进行制作,在 270℃进行了 40 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.698$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.586$,双折射为 $\Delta n = 0.112$ 。另外,透射光的色坐标为 (0.3111, 0.3174)、 $\Delta x = 0.0011$ 、 $\Delta y = 0.0012$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。

[0139] 实施例 3

[0140] 在干燥氮气流下,将 10.96g(0.096 摩尔)反式-1,4-二氨基环己烷和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 171.06g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 28.25g(0.096 摩尔)3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 5 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 C(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 C 的粘度为 5222mPa·s。比浓粘度为 0.81dl/g。

[0141] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄

膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.706$, 膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.592$, 双折射为 $\Delta n = 0.114$, 透射光的色坐标为 $(0.3109, 0.3171)$ 、 $\Delta x = 0.0009$ 、 $\Delta y = 0.0009$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下, 得到了没有着色的相位差薄膜。另外, 在 270℃ 进行了 40 分钟热处理时, 聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性, 即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性, 结果为 $n_x > n_z$, 显示负的单轴性。即, 得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.735$ 、 $n_2 = 1.572$ 得出双折射 $\Delta n = 0.163$, 由透射光的色坐标 $(0.3116, 0.3180)$ 得出 $\Delta x = 0.0016$ 、 $\Delta y = 0.0018$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下, 得到了没有着色的相位差薄膜。

[0142] 实施例 4

[0143] 在干燥氮气流下, 将 11.42g (0.100 摩尔) 反式 -1,4- 二氨基环己烷溶解到 174.42g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中。然后, 加入 29.42g (0.100 摩尔) 3,3',4,4' - 联苯四甲酸二酐和 40.00g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 在 60℃ 搅拌 5 小时。冷却到室温, 然后加入 85.07g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 D (聚合物浓度 12 重量%)。在 25℃ 测定的溶液 D 的粘度为 5878mPa · s。比浓粘度为 1.68dl/g。

[0144] 与实施例 1 同样地进行制作, 在 270℃ 进行了 40 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性, 即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性, 结果为 $n_x > n_z$, 显示负的单轴性。即, 得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.745$, 膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.571$, 双折射为 $\Delta n = 0.174$ 。另外, 透射光的色坐标为 $(0.3120, 0.3187)$ 、 $\Delta x = 0.0020$ 、 $\Delta y = 0.0025$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下, 得到了没有着色的相位差薄膜。

[0145] 实施例 5

[0146] 在干燥氮气流下, 将 11.42g (0.100 摩尔) 反式 -1,4- 二氨基环己烷溶解到 176.30g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中。然后, 加入 29.78g (0.096 摩尔) 4,4' - 氧联二邻苯二甲酸二酐和 40.00g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 在 60℃ 搅拌 5 小时。冷却到室温, 然后加入 85.83g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 E (聚合物浓度 12 重量%)。在 25℃ 测定的溶液 E 的粘度为 1139mPa · s。比浓粘度为 0.96dl/g。

[0147] 与实施例 1 同样地进行制作, 在 270℃ 进行了 40 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性, 即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性, 结果为 $n_x > n_z$, 显示负的单轴性。即, 得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.631$, 膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.616$, 双折射为 $\Delta n = 0.015$, 透射光的色坐标为 $(0.3122, 0.3190)$ 、 $\Delta x = 0.0022$ 、 $\Delta y = 0.0028$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下, 得到了没有着色的相位差薄膜。

[0148] 实施例 6

[0149] 在干燥氮气流下, 将 10.38g (0.096 摩尔) 对苯二胺和 0.99g (0.004 摩尔) 二 (3- 氨基丙基) 四甲基二硅氧烷溶解到 124.79g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中。然后, 加入 18.83g (0.096 摩尔) 1,2,3,4- 环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮, 在 60℃

搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 F(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 F 的粘度为 384mPa·s。比浓粘度为 0.56dl/g。

[0150] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.621$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.586$,双折射为 $\Delta n = 0.035$ 。另外,透射光的色坐标为 (0.3109,0.3173)、 $\Delta x = 0.0009$ 、 $\Delta y = 0.0011$,即 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下,得到了着色较小的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.631$ 、 $n_2 = 1.586$ 得出双折射 $\Delta n = 0.045$,由透射光的色坐标 (0.3127,0.3197) 得出 $\Delta x = 0.0027$ 、 $\Delta y = 0.0035$,即 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下,得到了着色较小的相位差薄膜。

[0151] 实施例 7

[0152] 在干燥氮气流下,将 21.82g(0.096 摩尔)4,4'-二氨基苯甲酰苯胺和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 112.41g γ -丁内酯中。接着,加入 72.41g N-甲基-2-吡咯烷酮。然后,加入 18.83g(0.096 摩尔)1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 G(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 G 的粘度为 1080mPa·s。比浓粘度为 0.71dl/g。

[0153] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.669$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.604$,双折射为 $\Delta n = 0.065$,透射光的色坐标为 (0.3115,0.3180)、 $\Delta x = 0.0015$ 、 $\Delta y = 0.0018$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.688$ 、 $n_2 = 1.601$ 得出双折射 $\Delta n = 0.087$,由透射光的色坐标 (0.3142,0.3212) 得出 $\Delta x = 0.0042$ 、 $\Delta y = 0.0050$,即 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下,得到了着色较小的相位差薄膜。

[0154] 实施例 8

[0155] 在干燥氮气流下,将 20.38g(0.096 摩尔)2,2'-二甲基联苯胺和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 177.28g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 18.83g(0.096 摩尔)1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 H(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 H 的粘度为 1055mPa·s。比浓粘度为 0.78dl/g。

[0156] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.625$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.587$,双折射为 $\Delta n = 0.038$,透射光的色坐标为 $(0.3114, 0.3180)$ 、 $\Delta x = 0.0014$ 、 $\Delta y = 0.0018$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.625$ 、 $n_2 = 1.586$ 得出双折射 $\Delta n = 0.039$,由透射光的色坐标 $(0.3134, 0.3210)$ 得出 $\Delta x = 0.0034$ 、 $\Delta y = 0.0048$,即 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下,得到了着色较小的相位差薄膜。

[0157] 实施例 9

[0158] 在干燥氮气流下,将 30.74g(0.096 摩尔)2,2'-二(三氟甲基)联苯胺和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 231.69g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 18.83g(0.096 摩尔)1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 I(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 I 的粘度为 275mPa·s。比浓粘度为 0.58dl/g。

[0159] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.560$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.540$,双折射为 $\Delta n = 0.020$,透射光的色坐标为 $(0.3103, 0.3164)$ 、 $\Delta x = 0.0003$ 、 $\Delta y = 0.0002$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.559$ 、 $n_2 = 1.541$ 得出双折射 $\Delta n = 0.018$,由透射光的色坐标 $(0.3108, 0.3171)$ 得出 $\Delta x = 0.0008$ 、 $\Delta y = 0.0009$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,得到了没有着色的相位差薄膜。

[0160] 实施例 10

[0161] 在干燥氮气流下,将 19.22g(0.096 摩尔)4,4'-二氨基二苯醚和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 171.21g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 18.83g(0.096 摩尔)1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 J(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 J 的粘度为 258mPa·s。比浓粘度为 0.56dl/g。

[0162] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的 $n_1 = 1.620$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.608$,双折射为 $\Delta n = 0.013$,透射光的色坐标为 $(0.3111, 0.3178)$ 、 Δx

$= 0.0011$ 、 $\Delta y = 0.0016$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下, 得到了没有着色的相位差薄膜。另外, 在 270°C 进行了 40 分钟热处理时, 聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性, 即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性, 结果为 $n_x > n_z$, 显示负的单轴性。即, 得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直。由聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率 $n_1 = 1.622$ 、 $n_2 = 1.607$ 得出双折射 $\Delta n = 0.015$, 由透射光的色坐标 $(0.3127, 0.3197)$ 得出 $\Delta x = 0.0027$ 、 $\Delta y = 0.0035$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下, 得到了着色较小的相位差薄膜。

[0163] 实施例 11

[0164] 在干燥氮气流下, 将 10.81g (0.100 摩尔) 对苯二胺溶解到 132.41g N -甲基-2-吡咯烷酮中。然后, 加入 19.61g (0.100 摩尔) $1,2,3,4$ -环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N -甲基-2-吡咯烷酮, 在 60°C 搅拌 4 小时。从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 K (聚合物浓度 15 重量%)。在 25°C 测定的溶液 K 的粘度为 $9257\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。比浓粘度为 1.36dl/g 。

[0165] 与实施例 1 同样地进行制作, 在 240°C 进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性, 即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性, 结果 $n_x > n_z$, 显示负的单轴性。即, 得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的 $n_1 = 1.635$, 膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.584$, 双折射为 $\Delta n = 0.051$ 。另外, 透射光的色坐标为 $(0.3116, 0.3182)$ 、 $\Delta x = 0.0016$ 、 $\Delta y = 0.0020$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下, 得到了没有着色的相位差薄膜。

[0166] 实施例 12

[0167] 在干燥氮气流下, 将 22.73g (0.100 摩尔) $4,4'$ -二氨基苯甲酰苯胺溶解到 111.14g γ -丁内酯中。接着, 加入 71.14g N -甲基-2-吡咯烷酮。然后, 加入 19.61g (0.100 摩尔) $1,2,3,4$ -环丁烷四甲酸二酐和 40.00g N -甲基-2-吡咯烷酮, 在 60°C 搅拌 4 小时。从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 L (聚合物浓度 16 重量%)。在 25°C 测定的溶液 L 的粘度为 $31400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。比浓粘度为 1.81dl/g 。

[0168] 与实施例 1 同样地进行制作, 在 240°C 进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性, 即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性, 结果 $n_x > n_z$, 显示负的单轴性。即, 得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性, 光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.685$, 膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.598$, 双折射为 $\Delta n = 0.087$, 透射光的色坐标为 $(0.3131, 0.3204)$ 、 $\Delta x = 0.0031$ 、 $\Delta y = 0.0042$, 即 Δx 、 Δy 均为 0.005 以下, 得到了着色较小的相位差薄膜。

[0169] 比较例 1

[0170] 在干燥氮气流下, 将 11.92g (0.048 摩尔) $3,3'$ -二氨基二苯砜、 5.19g (0.048 摩尔) 对苯二胺和 0.99g (0.004 摩尔) 二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 209.55g N -甲基-2-吡咯烷酮中。然后, 加入 28.25g (0.096 摩尔) $3,3',4,4'$ -联苯四甲酸二酐和 40.00g N -甲基-2-吡咯烷酮, 在 60°C 搅拌 3 小时。再加入 1.18g (0.008 摩尔) 邻苯二甲酸酐, 然后在 60°C 搅拌 3 小时, 从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 M (聚合物浓度 16 重量%)。在 25°C 测定的溶液 M 的粘度为 $940\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。比浓粘度为 0.64dl/g 。

[0171] 与实施例 1 同样地进行制作,在 270℃进行了 40 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.754$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.663$,双折射为 $\Delta n = 0.091$,透射光的色坐标为 $(0.3170, 0.3272)$ 、 $\Delta x = 0.0070$ 、 $\Delta y = 0.0110$,即 Δx 、 Δy 均大于 0.005,是着色成黄色的相位差薄膜。

[0172] 比较例 2

[0173] 在干燥氮气流下,将 10.38g(0.096 摩尔)对苯二胺和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 174.23g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 28.25g(0.096 摩尔)3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 N(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 N 的粘度为 664mPa·s。比浓粘度为 0.66dl/g。

[0174] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.810$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.621$,双折射为 $\Delta n = 0.189$,透射光的色坐标为 $(0.3195, 0.3327)$ 、 $\Delta x = 0.0095$ 、 $\Delta y = 0.0165$,即 Δx 、 Δy 均大于 0.005,是着色成黄色的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜由折射率 $n_1 = 1.831$ 、 $n_2 = 1.616$ 得出双折射 $\Delta n = 0.215$,由透射光的色坐标 $(0.3206, 0.3339)$ 得出 $\Delta x = 0.0106$ 、 $\Delta y = 0.0177$,即 Δx 、 Δy 均大于 0.005,是着色成黄色的相位差薄膜。

[0175] 比较例 3

[0176] 在干燥氮气流下,将 21.82g(0.096 摩尔)4,4'-二氨基苯甲酰苯胺和 0.99g(0.004 摩尔)二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷溶解到 137.14g γ -丁内酯中。接着,加入 97.14g N-甲基-2-吡咯烷酮。然后,加入 28.25g(0.096 摩尔)3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 3 小时。再加入 1.18g(0.008 摩尔)邻苯二甲酸酐,然后在 60℃搅拌 3 小时,从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 O(聚合物浓度 16 重量%)。在 25℃测定的溶液 O 的粘度为 5878mPa·s。比浓粘度为 1.03dl/g。

[0177] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.826$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.610$,双折射为 $\Delta n = 0.216$,透射光的色坐标为 $(0.3260, 0.3450)$ 、 $\Delta x = 0.0160$ 、 $\Delta y = 0.0288$,即 Δx 、 Δy 均大于 0.005,是着色成黄色的相位差薄膜。另外,在 270℃进行了 40 分钟热处理时,聚酰亚胺树脂薄膜由折射率 $n_1 = 1.838$ 、 $n_2 = 1.609$ 得出双折射 $\Delta n = 0.229$,由透射光的色坐标 $(0.3255, 0.3437)$ 得出 $\Delta x = 0.0155$ 、 $\Delta y = 0.0275$,即 Δx 、 Δy 均大于 0.005,是着色成黄色的相位差薄膜。

[0178] 比较例 4

[0179] 在干燥氮气流下,将 10.81g(0.100 摩尔)对苯二胺溶解到 92.92g N-甲基-2-吡咯烷酮中。然后,加入 22.42g(0.100 摩尔)1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 4 小时。从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 P(聚合物浓度 20 重量%)。在 25℃测定的溶液 P 的粘度为 350mPa·s。比浓粘度为 0.30dl/g。

[0180] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.600$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.598$,双折射为 $\Delta n = 0.002$,透射光的色坐标为 (0.3111,0.3173)、 $\Delta x = 0.0011$ 、 $\Delta y = 0.0011$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,是没有着色的相位差薄膜,但双折射不充分。

[0181] 比较例 5

[0182] 在干燥氮气流下,将 22.73g(0.100 摩尔)4,4'-二氨基苯甲酰苯胺溶解到 90.29g γ -丁内酯中。接着,加入 50.29g N-甲基-2-吡咯烷酮。然后,加入 22.42g(0.100 摩尔)1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐和 40.00g N-甲基-2-吡咯烷酮,在 60℃搅拌 4 小时。从而得到透明且粘稠的聚酰胺酸溶液 Q(聚合物浓度 20 重量%)。在 25℃测定的溶液 Q 的粘度为 209mPa·s。比浓粘度为 0.24dl/g。

[0183] 与实施例 1 同样地进行制作,在 240℃进行了 30 分钟热处理后的聚酰亚胺树脂薄膜没有与膜面平行方向的折射率各向异性,即 $n_x = n_y$ 。测定与膜面垂直方向的折射率各向异性,结果为 $n_x > n_z$,显示负的单轴性。即,得到的聚酰亚胺树脂薄膜具有负的光学单轴各向异性,光轴与薄膜面近似垂直。聚酰亚胺树脂薄膜与膜面平行方向的折射率为 $n_1 = 1.638$,膜厚方向的折射率为 $n_2 = 1.632$,双折射为 $\Delta n = 0.006$,透射光的色坐标为 (0.3114,0.3178)、 $\Delta x = 0.0014$ 、 $\Delta y = 0.0016$,即 Δx 、 Δy 均为 0.003 以下,是没有着色的相位差薄膜,但双折射不充分。

[0184] 实施例 13

[0185] 以下显示具有相位差薄膜的滤色器的制作方法。

[0186] <黑色基底的制作>

[0187] 在 γ -丁内酯 (3825g) 溶剂中,使均苯四甲酸二酐 (149.6g)、二苯甲酮四甲酸二酐 (225.5g)、3,3'-二氨基二苯砜 (69.5g)、4,4'-二氨基二苯醚 (210.2g)、二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷 (17.4g) 在 60℃进行反应 3 小时,然后添加马来酸酐 (2.25g),进一步在 60℃进行反应 1 小时,从而得到聚酰胺酸溶液(聚合物浓度 15 重量%)。

[0188] 使用均化器,将 7.3g 炭黑(三菱化学制造 MA-77)、上述聚合物浓度 15 重量%的聚酰胺酸溶液 44.8g、35g N-甲基-2-吡咯烷酮、12.9g 3-甲基-3-甲氧基乙酸酯与 100g 玻璃珠一起,以 7000rpm 进行分散处理 30 分钟,然后通过过滤除去玻璃珠,从而得到颜料浓度 14 重量%的颜料分散液。使用的炭黑的初级粒子粒径为 23nm。这时,炭黑/聚酰胺酸化合物的重量比为 52/48。

[0189] 在 57.2g 颜料分散液中,添加混合 36.4g N-甲基-2-吡咯烷酮、6.4g 3-甲氧基-3-甲基丁基乙酸酯,从而制作黑色糊剂。将该糊剂涂布在无碱玻璃基板上,然后在

130℃进行预烘干,从而形成聚酰胺酸的黑色着色膜。接着,涂布正型光致抗蚀剂,在90℃加热干燥而形成光致抗蚀剂皮膜。使用紫外线曝光机介由光掩模将该皮膜进行曝光。在曝光之后,将该皮膜浸渍在碱性显影液中,将使光致抗蚀剂显影、蚀刻聚酰胺酸黑色着色膜同时进行,从而形成开口部。在蚀刻之后,将已经不必要的光致抗蚀剂层用乙二醇单甲基乙酸酯进行剥离。将经蚀刻的聚酰胺酸黑色着色膜加热到290℃而进行热固化,从而形成聚酰亚胺树脂黑色基底。

[0190] < 像素的制作 >

[0191] 在 γ -丁内酯中,使均苯四甲酸二酐(0.49 摩尔当量)、二苯甲酮四甲酸二酐(0.50 摩尔当量)、4,4'-二氨基二苯醚(0.75 摩尔当量)、3,3'-二氨基二苯砜(0.20 摩尔当量)、二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(0.05 摩尔当量)进行反应,进一步使马来酸酐(0.02 摩尔当量)进行反应,从而得到聚酰胺酸溶液(聚合物浓度 20 重量%)。

[0192] 取出 200g 的该聚酰胺酸溶液,在其中添加 136g γ -丁内酯、64g 乙二醇丁醚,从而得到聚合物浓度 10 重量%的像素用聚酰胺酸溶液。

[0193] 使用均化器,将 4g 颜料红 177(葱醌红)、40g γ -丁内酯、6g 乙二醇丁醚与 100g 玻璃珠一起,以 7000rpm 进行分散处理 30 分钟,然后通过过滤除去玻璃珠,从而得到颜料浓度 8 重量%的颜料分散液。

[0194] 在 30g 的颜料分散液中,添加混合 30g 上述聚合物浓度 10 重量%的像素用聚酰胺酸溶液,从而得到红色色浆。

[0195] 在形成了树脂黑色基底的基板上涂布红色色浆,进行预烘干,从而形成聚酰胺酸红色着色膜。使用光致抗蚀剂,通过与上述相同的方法来形成红色像素,加热到 290℃来进行热固化。

[0196] 使用均化器,将 3.6g 颜料绿 7(酞菁绿)、0.4g 颜料黄 83(联苯胺黄)、32g γ -丁内酯、4g 乙二醇丁醚与 120g 玻璃珠一起,以 7000rpm 进行分散处理 30 分钟,然后通过过滤除去玻璃珠,从而得到颜料浓度 10 重量%的颜料分散液。

[0197] 在 32g 的颜料分散液中,添加混合 30g 上述聚合物浓度 10 重量%的像素用聚酰胺酸溶液,从而得到绿色色浆。

[0198] 与使用红色色浆时相同地使用绿色色浆,从而形成绿色像素,加热到 290℃而进行热固化。

[0199] 使用均化器,将 60g 上述聚合物浓度 10 重量%的像素用聚酰胺酸溶液、2.8g 颜料蓝 15(酞菁蓝)、30g N-甲基-2-吡咯烷酮、10g 乙二醇丁醚与 150g 玻璃珠一起,以 7000rpm 进行分散处理 30 分钟,然后通过过滤除去玻璃珠,从而得到蓝色色浆。

[0200] 按照与上述相同的程序,使用蓝色色浆来形成蓝色像素,并加热到 290℃而进行热固化。

[0201] 这样制成了滤色器。

[0202] 接着,对 187.5g 实施例 1 所制成的聚酰胺酸溶液 A(聚合物浓度 16 质量%),加入 0.25g 表面活性剂“デイスパロン”LC951(楠本化成制造)、218.3g N-甲基-2-吡咯烷酮、94.0g 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇,从而制成聚合物浓度 6 重量%的涂布用溶液。利用缝模涂布法将该溶液涂布在上述滤色器基板的形成了像素的面上,在 120℃干燥 10 分钟之后,通过在 270℃热处理 40 分钟而在滤色器上形成了膜厚为 1.2 μm 的聚酰亚胺薄膜。该聚

酰亚胺薄膜的双折射为 $\Delta n = 0.174$, 因此, 可以通过上述方法得到具有相位差薄膜的滤色器, 所述相位差薄膜延迟为 209nm, 光轴与薄膜垂直, 且具有负的光学折射率各向异性。

[0203] 实施例 14

[0204] 使用实施例 6 所制作的聚酰胺酸溶液 F (聚合物浓度 16 重量%), 除此之外, 与实施例 13 同样地在滤色器上形成聚酰亚胺薄膜。该聚酰亚胺薄膜的膜厚为 $4.4\mu\text{m}$ 、双折射为 $\Delta n = 0.045$, 因此, 可以得到具有相位差薄膜的滤色器, 所述相位差薄膜延迟为 198nm, 光轴与薄膜垂直且具有负的光学折射率各向异性。

[0205] 实施例 15

[0206] 对 200.0g 实施例 11 所制作的聚酰胺酸溶液 K (聚合物浓度 15 质量%), 加入 0.25g 表面活性剂“デイスパロン”LC951 (楠本化成制造)、205.8g N- 甲基 -2- 吡咯烷酮、94.0g 3- 甲氧基 -3- 甲基 -1- 丁醇, 从而制成聚合物浓度 6 重量% 的涂布用溶液。与实施例 13 同样地利用缝模涂布法将该溶液涂布在滤色器基板的形成了像素的面上, 在 120°C 干燥 10 分钟, 然后通过 240°C 热处理 30 分钟而在滤色器上形成了膜厚为 $4.0\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺薄膜。该聚酰亚胺薄膜的双折射为 $\Delta n = 0.051$, 因此, 可以得到具有相位差薄膜的滤色器, 所述相位差薄膜延迟为 204nm, 光轴与薄膜垂直且具有负的光学折射率各向异性。

[0207] 实施例 16

[0208] < 彩色液晶显示元件的制作和评价 >

[0209] 在实施例 13 所制成的带有相位差薄膜的滤色器上进行制膜, 从而制成由氧化铟形成的透明电极。另外, 准备在无碱玻璃上形成了 TFT 元件、像素电极、反射板等的基板作为对向基板。

[0210] 然后, 分别在基板的透明电极上通过光刻法形成含有聚酰亚胺的条纹状突起, 然后设置垂直取向膜。突起的剖面为台形状, 高约 $1.5\mu\text{m}$ 。但是, 将滤色器基板与 TFT 基板贴合时, 要使得条纹状突起与对向的条纹状突起交替配置那样地来确定条纹状突起的位置。将上述 2 片基板的端部用密封剂涂布并贴合, 然后在小室之间填充 n 型液晶并封闭, 进行配置使得偏光板在小室的前后成为正交偏光镜。这样, 制成了模拟 MVA (多域垂直取向, Multi-domain Vertical Alignment) 方式的试验液晶显示元件 (样品 A)。通过珠状间隔物使得小室的电极间隔约为 $5\mu\text{m}$ 。另外, 制成了试验液晶显示元件 (样品 B) 作为比较品, 该元件仅有未设置聚酰亚胺相位差薄膜这一点与样品 A 不同。

[0211] 在与突起物的条纹方向呈 90° 的方位角、且与室面的法线方向呈 70° 的极角的方向, 比较施加电压为 5 伏特 (工作时) 与 0 伏特 (断开时) 的透射光强度比 (对比度), 结果对比度在样品 B 中为 8.3, 与此相对在样品 A 中为 18, 从而确认了聚酰胺酸相位差薄膜所产生的提高对比度的效果。并且, 在样品 A 中得到了没有偏黄的优质白色显示。

[0212] 实施例 17

[0213] 使用实施例 14 所制造的带有相位差薄膜的滤色器, 与实施例 16 同样地制成试验液晶显示元件 (样品 C)。样品 C 的透射光强度比 (对比度) 为 18, 从而确认了聚酰亚胺相位差薄膜所产生的提高对比度的效果。并且, 得到了没有偏黄的优质白色显示。

[0214] 实施例 18

[0215] 使用实施例 15 所制造的带有相位差薄膜的滤色器, 与实施例 16 同样地制成试验液晶显示元件 (样品 D)。样品 D 的透射光强度比 (对比度) 为 18, 从而确认了聚酰亚胺相

位差薄膜所产生的提高对比度的效果。并且,得到了没有偏黄的优质白色显示。

[0216] 比较例 6

[0217] 使用比较例 3 所制作的聚酰胺酸溶液 0 (聚合物浓度 16 重量%), 除此之外, 与实施例 13 同样地在滤色器上形成聚酰亚胺薄膜。该聚酰亚胺薄膜的膜厚为 $0.9\ \mu\text{m}$ 、双折射为 $\Delta n = 0.229$, 因此, 得到了具有相位差薄膜的滤色器, 所述相位差薄膜延迟为 206nm, 光轴与薄膜垂直且具有负的光学折射率各向异性。

[0218] 使用所制造的带有相位差薄膜的滤色器, 与实施例 16 同样地制成试验液晶显示元件 (样品 E)。样品 E 的透射光强度比 (对比度) 为 15。但是, 白色显示偏黄, 图像显示品质差。

[0219] 将实施例 1 ~ 12 和比较例 1 ~ 5 的结果示于表 1。如表 1 所记载, 可以判定在实施例 1 ~ 12 中得到了着色较少、双折射良好的相位差薄膜。此外, 表 1 中, 各缩写分别表示以下的化合物。

[0220] BPDA : 3,3',4,4' - 联苯四甲酸二酐

[0221] CBDA : 1,2,3,4- 环丁烷四甲酸二酐

[0222] H-PMDA : 1,2,4,5- 环己烷四甲酸二酐

[0223] ODPDA : 4,4' - 氧联二邻苯二甲酸二酐

[0224] PMDA : 均苯四甲酸二酐

[0225] PA : 邻苯二甲酸酐

[0226] DABA : 4,4' - 二氨基苯甲酰苯胺

[0227] t-DACH : 反式 -1,4- 二氨基环己烷

[0228] DDE : 4,4' - 二氨基二苯醚

[0229] DDS : 3,3' - 二氨基二苯砜

[0230] PDA : 对苯二胺

[0231] SiDA : 二 (3- 氨基丙基) 四甲基二硅氧烷

[0232] m-TB-HG : 2,2' - 二甲基联苯胺

[0233] TFBM : 2,2' - 二 (三氟甲基) 联苯胺

[0234]

表 1

	二酐 (摩尔%)	二胺 (摩尔%)	封端剂 (摩尔%)	固化温度	双折射 Δn	着色	
						Δx	Δy
实施例 1	BPDA(96)	t-DACH(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.091 0.174	0.0008 0.0016	0.0010 0.0017
实施例 2	BPDA(86) PMDA(10)	t-DACH(96) SIDA(4)	PA(8)	270℃	0.112	0.0011	0.0012
实施例 3	BPDA(96)	t-DACH(96) SIDA(4)	—	240℃ 270℃	0.114 0.163	0.0009 0.0016	0.0009 0.0018
实施例 4	BPDA(100)	t-DACH(100)	—	270℃	0.174	0.0020	0.0025
实施例 5	ODPA(96)	t-DACH(100)	—	270℃	0.015	0.0022	0.0028
实施例 6	CBDA(96)	PDA(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.035 0.045	0.0009 0.0027	0.0011 0.0035
实施例 7	CBDA(96)	DABA(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.065 0.087	0.0015 0.0042	0.0018 0.0050
实施例 8	CBDA(96)	m-TB-HG(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.038 0.039	0.0014 0.0034	0.0018 0.0048
实施例 9	CBDA(96)	TFMB(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.020 0.018	0.0003 0.0008	0.0002 0.0009
实施例 10	CBDA(96)	DDE(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.013 0.015	0.0011 0.0027	0.0016 0.0035
实施例 11	CBDA(100)	PDA(100)	—	240℃	0.051	0.0016	0.0020
实施例 12	CBDA(100)	DABA(100)	—	240℃	0.087	0.0031	0.0042
比较例 1	BPDA(96)	DDS(48) PDA(48) SIDA(4)	PA(8)	270℃	0.091	0.0070	0.0110
比较例 2	BPDA(96)	PDA(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.189 0.215	0.0095 0.0106	0.0165 0.0177
比较例 3	BPDA(96)	DABA(96) SIDA(4)	PA(8)	240℃ 270℃	0.216 0.229	0.0160 0.0155	0.0288 0.0275
比较例 4	H-PMDA(100)	PDA(100)	—	240℃	0.002	0.0011	0.0011
比较例 5	H-PMDA(100)	DABA(100)	—	240℃	0.006	0.0014	0.0016

专利名称(译)	相位差薄膜用树脂组合物、滤色器基板及其制造方法和液晶显示装置		
公开(公告)号	CN101490607B	公开(公告)日	2011-06-01
申请号	CN200780027643.3	申请日	2007-07-17
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	吉田智之 山下哲夫 江口益市		
发明人	吉田智之 山下哲夫 江口益市		
IPC分类号	G02F1/13363 C08G73/10 G02B5/20 G02B5/30 G02F1/1335		
CPC分类号	G02F2001/133638 G02F2413/14 G02F1/133514 C08G73/10 G02B5/3083		
代理人(译)	段承恩 田欣		
审查员(译)	李慧		
优先权	2006199051 2006-07-21 JP		
其他公开文献	CN101490607A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种相位差薄膜用树脂组合物，该组合物不需要取向和拉伸工序，可以通过涂布在基板上而形成高透明性、高双折射性的相位差薄膜。该组合物含有聚酰亚胺前体和有机溶剂，所述聚酰亚胺前体是使至少1种四羧酸二酐与至少1种二胺反应而得到的，所述至少1种四羧酸二酐和所述至少1种二胺中的至少任1种是脂环式化合物。该组合物是用于形成相位差薄膜的树脂组合物，所述相位差薄膜是在液晶显示装置中使用的相位差薄膜，具有负的光学单轴各向异性，光轴与薄膜面近似垂直，且厚度方向的双折射 Δn 为0.01~0.3。

