(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101765805 B
(45)授权公告日 2012.01.04

(21)申请号 200880018300.5
(22)申请日 2008.03.21
(30)优先权数据
11/731,367 2007.03.29 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.11.30
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/057789 2008.03.21
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/121580 EN 2008.10.09
(73)专利权人 阿克伦聚合物系统公司
地址 美国俄亥俄州
(72)发明人 X·J·郑 F·W·哈里斯 T·C·格尔姆罗思 J·A·景 D·张 T·扩 B·M·金
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 庞立志 李炳爱
(51)Int.Cl.
G02F 1/13363(2006.01)
G02B 5/30(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开 2007-46059 A,2007.02.22, 全文.
JP 4-215602 A,1992.08.06, 全文.
US 20050270458 A1,2005.12.08, 全文.
审查员 曹赞华

权利要求书 29 页 说明书 61 页 附图 9 页

(54)发明名称

用于液晶显示器的具有正双折射率的光学补偿薄膜

(57)摘要

提供了一种控制光学补偿薄膜(正C板)中的正双折射率的方法,该补偿薄膜在400nm < λ < 800nm的波长范围中具有高的正双折射率。该方法包括选择具有光学各向异性的亚单元(OASU)的聚合物,其表现出支撑效应,其中该OASU可以是盘状基团、液晶原或者用提高双折射率的取代基取代的芳环。该方法进一步包括通过溶液流延加工该聚合物来产生具有高双折射率的聚合物薄膜,而不需用拉伸、光聚合或者其它加工。这些光学补偿薄膜可以用在LCD中,特别是用在IPS-LCD中。

CN 101765805 B

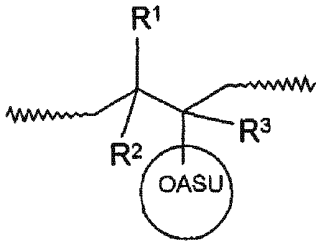
1. 一种控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，其包括：

(a) 选择具有受控的负链段双折射率的聚合物，其中该聚合物包括聚合物链段，有聚合物骨架，经由至少一个共价键直接连接到该聚合物骨架的光稳定的光学各向异性的亚单元(OASU)；

其中该聚合物的负链段双折射率是通过选择OASU，以使得R/D＞2.7来进行控制的，其中R表示OASU在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D表示在两个相邻OASU的连接点之间沿着聚合物骨架的距离，OASU这样的选择影响了聚合物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使OASU的平均取向垂直于聚合物骨架，并且OASU的垂直度越高，聚合物链段的负链段双折射率值越大；和

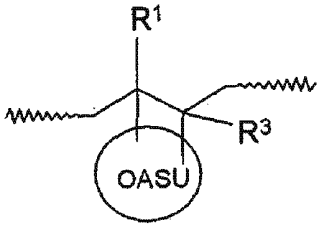
(b) 通过溶液流延到基底上、然后单轴拉伸或双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率(Δn^s)的聚合物加工，其中聚合物具有负链段序参量(O^s)并且聚合物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率(Δn)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

2. 权利要求1的方法，其中该聚合物包含下面的部分：



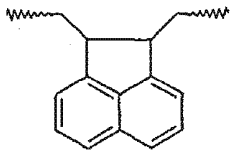
其中R^1、R^2和R^3各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素，其中OASU是盘状基团或者液晶原，和其中OASU通过单个共价键连接到聚合物骨架。

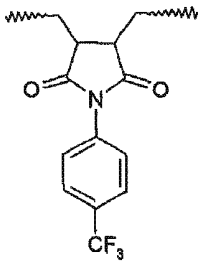
3. 权利要求1的方法，其中该聚合物包含下面的部分：

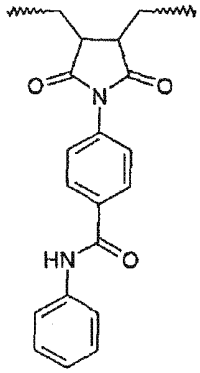


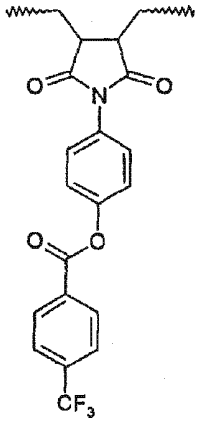
其中R^1和R^3各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素，其中OASU是盘状基团或者液晶原，和其中OASU通过两个独立的共价键连接到聚合物骨架。

4. 权利要求3的方法，其中该聚合物部分选自下面的结构：









5. 权利要求 1 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

6. 权利要求 5 的聚合物薄膜，该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

7. 权利要求 6 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

8. 权利要求 6 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

9. 权利要求 7 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

10. 权利要求 1 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

11. 权利要求 10 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

12. 权利要求 11 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

13. 权利要求 11 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

14. 权利要求 12 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

15. 权利要求 1 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.01 的正双折射率。

16. 权利要求 15 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

17. 权利要求 16 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

18. 权利要求 16 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

19. 权利要求 17 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

20. 权利要求 1 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

21. 权利要求 20 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

22. 权利要求 21 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

23. 权利要求 21 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

24. 权利要求 22 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

25. 权利要求 1 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.03 的正双折射率。

26. 权利要求 25 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

27. 权利要求 26 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

28. 权利要求 26 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

29. 权利要求 27 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

30. 权利要求 1 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯、甲基异丁基酮、环戊酮及其混合物。

31. 权利要求 1 的方法，其中聚合物成分在甲苯或者甲基异丁基酮中是可溶的。

32. 权利要求 1 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

33. 权利要求 32 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

34. 权利要求 32 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

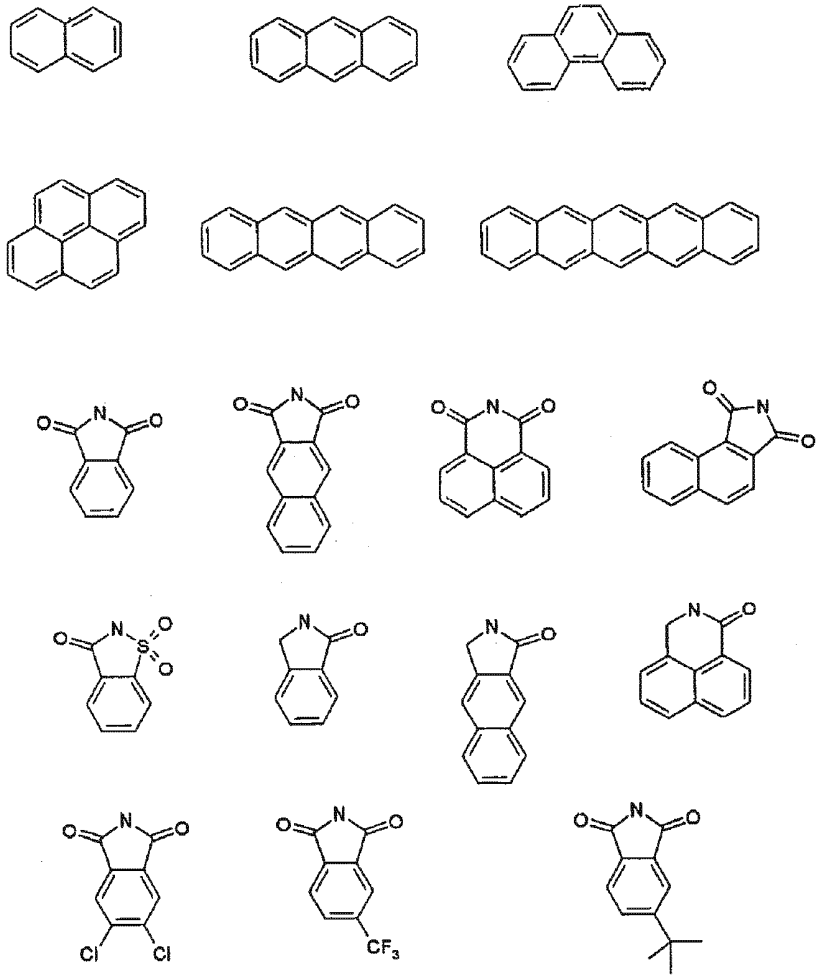
35. 权利要求 1 的方法，其中该 OASU 是盘状基团，其中该盘状基团包含具有至少两个环的稠环结构。

36. 权利要求 35 的方法，其中该聚合物是均聚物。

37. 权利要求 36 的方法，其中该稠环结构是芳香族酰亚胺或者内酰胺。

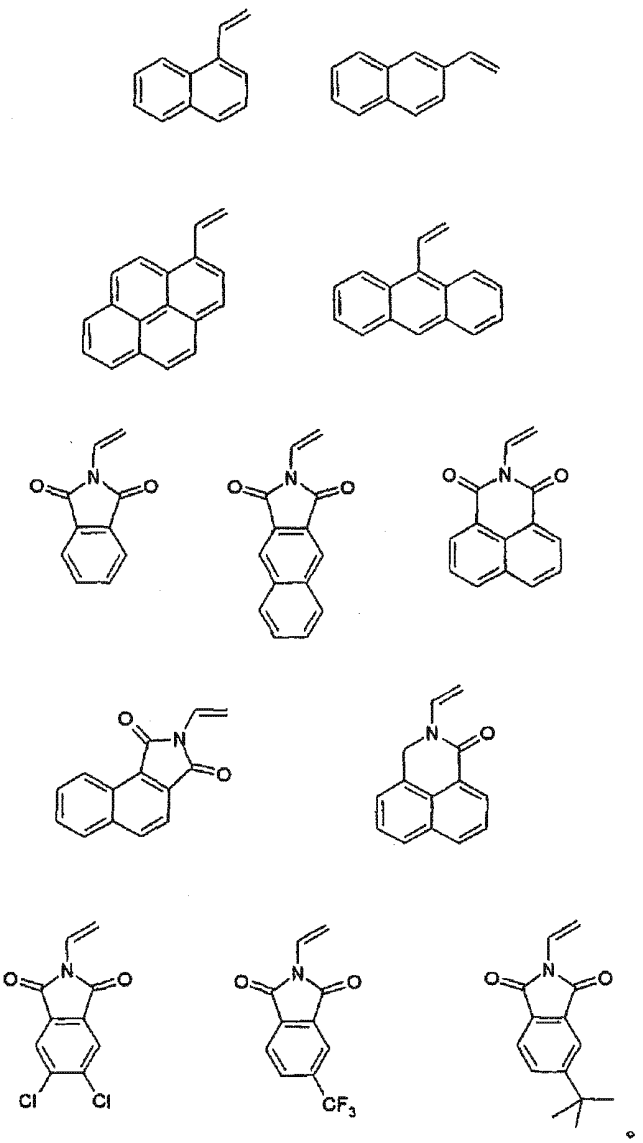
38. 权利要求 36 的方法，其中该盘状基团选自萘、蒽、芘和邻苯二甲酰亚胺。

39. 权利要求 36 的方法，其中该盘状基团选自下面的结构，其中该盘状基团经由苯环上的碳原子或者酰亚胺或者内酰胺基团上的氮原子连接到聚合物骨架上：



。

40. 权利要求 36 的方法，其中该均聚物是选自下面的单体的反应产物：



41. 权利要求 36 的方法，其中该聚合物是聚（2- 乙烯基萘）。

42. 权利要求 41 的方法，其中该聚（2- 乙烯基萘）是通过乳液聚合制备的，并且具有大于 300,000g/mol 的平均分子量。

43. 权利要求 36 的聚合物薄膜，其中该聚合物是聚（N- 乙烯基 -4- 叔丁基邻苯二甲酰亚胺）。

44. 权利要求 36 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 300nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

45. 权利要求 36 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

46. 权利要求 36 的方法，其中该聚合物在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯、甲基异丁基酮、环戊酮及其混合物。

47. 权利要求 36 的方法，其中该聚合物在甲苯或者甲基异丁基酮中是可溶的。

48. 权利要求 36 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

49. 权利要求 48 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

50. 权利要求 48 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

51. 权利要求 1 的方法，其中该 OASU 是棒状液晶原。

52. 权利要求 51 的方法，其中该液晶原具有下面的结构：

$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$

其中 A^1，A^2 和 A^3 各自独立地是芳香族或者环脂族的环，其中该环是全碳的或者是杂环，其中该环是未被取代的，或者是用下面的基团单 - 或者多 - 取代的：卤素、氰基或者硝基基团或者具有 1-8 个碳原子的烷基、烷氧基或者烷酰基基团；

其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地是 -COO-，-OOC-，-CO-，-CONH-，-NHCO-，-CH = CH-，-C ≡ C-，-CH = N-，-N = CH-，-N = N-，-O-，-S-，或单键；

其中 R^1 和 R^2 各自独立地是卤素、氰基、硝基，或者具有 1-25 个碳原子的烷基、烷氧基、或者烷酰基基团，或者是上述定义的 (Z^2-A^3)；

其中 m 是 0、1 或者 2；

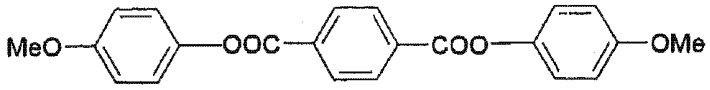
以及其中 n 是 1 或者 2。

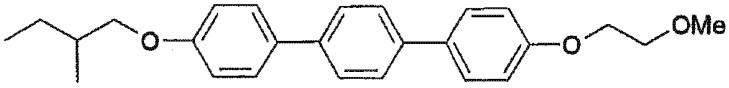
53. 权利要求 52 的方法，其中 m 是 1 或者 2，n 是 1 或者 2，A^2 是 1,4- 亚苯基，并且液晶原通过 A^2 连接到聚合物骨架上。

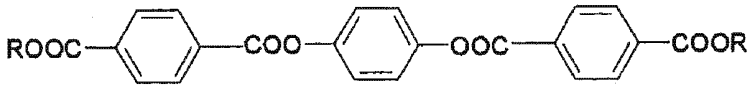
54. 权利要求 52 的方法，其中 m 是 2，n 是 2，A^2 是 1,4- 亚苯基，并且该液晶原通过 A^2 连接到聚合物骨架上。

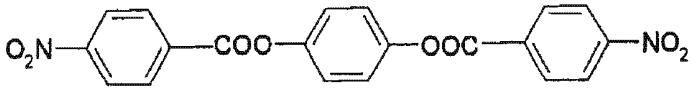
55. 权利要求 51 的方法，其中该聚合物是均聚物。

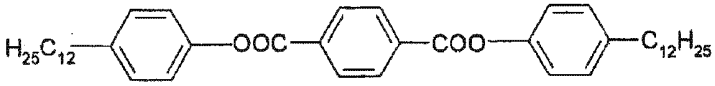
56. 权利要求 55 的方法，其中该液晶原选自下面的结构，其中该液晶原经由苯环上的碳原子连接到聚合物骨架上，

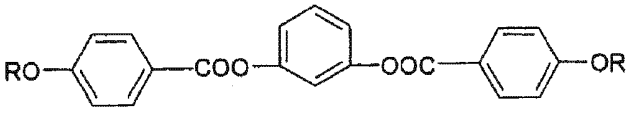

MeO
OOC
COO
OMe

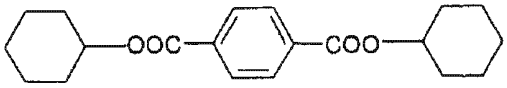

O
O
OMe

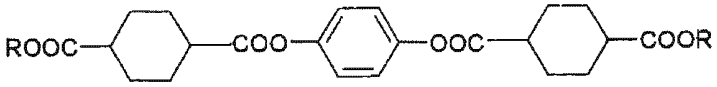

ROOC
COO
OOC
COOR

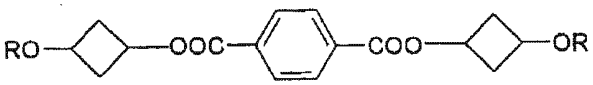

O2N
COO
OOC
NO2

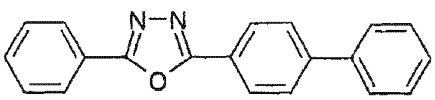

H25C12
OOC
COO
C12H25

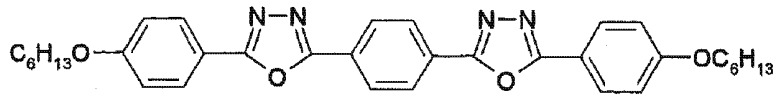

RO
COO
OOC
OR

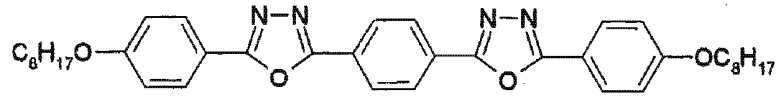

OOC
COO

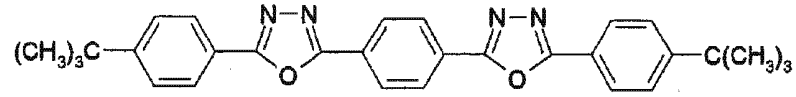

ROOC
COO
OOC
COOR

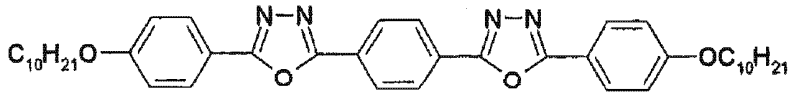

RO
OOC
COO
OR

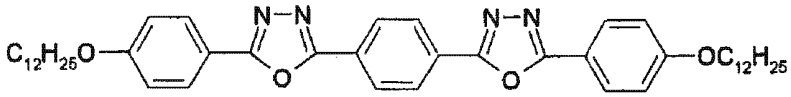

N
N
O

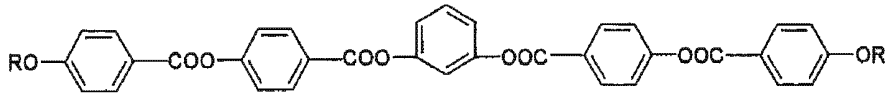




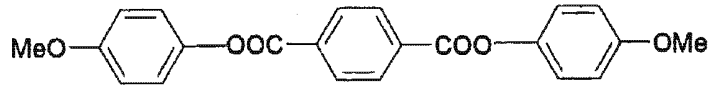


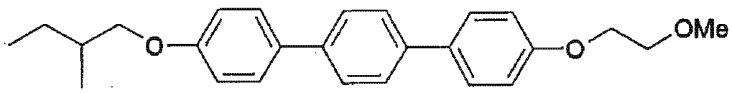




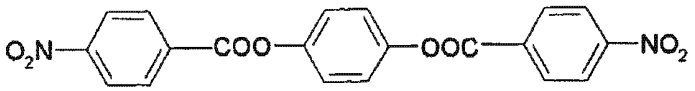


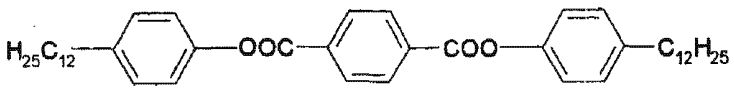
57. 权利要求 55 的方法，其中该液晶原选自下面的结构，其中该液晶原经由中心的 1，4- 亚苯基上的碳原子连接到聚合物骨架上：





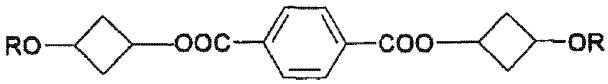


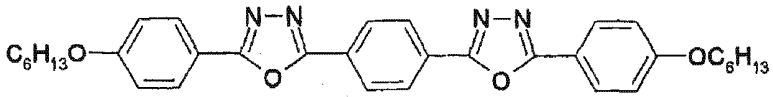


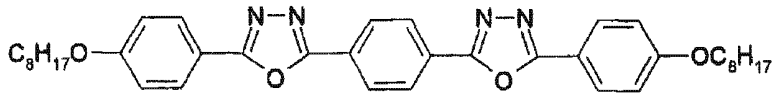


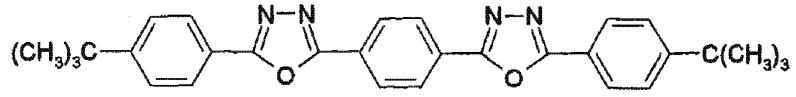


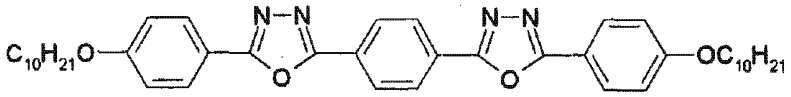


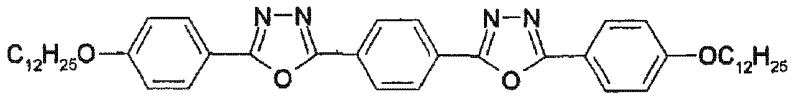




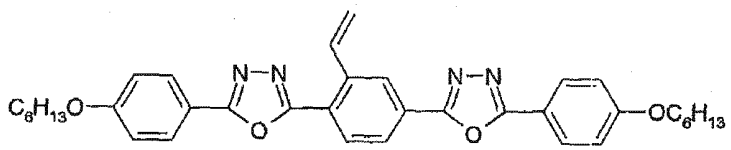


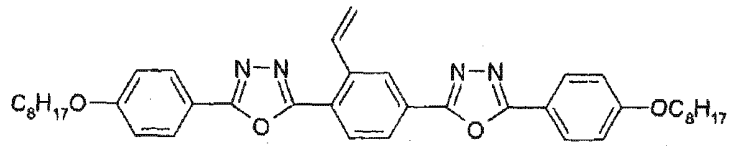


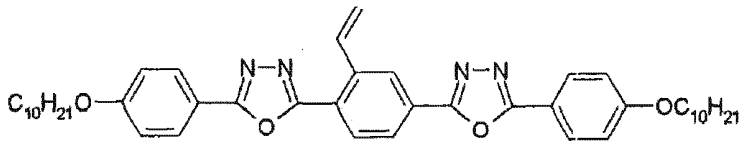


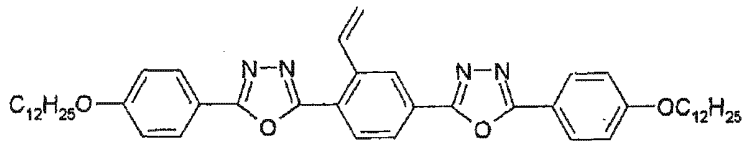


58. 权利要求 55 的方法，其中该聚合物是选自下面的单体的反应产物：



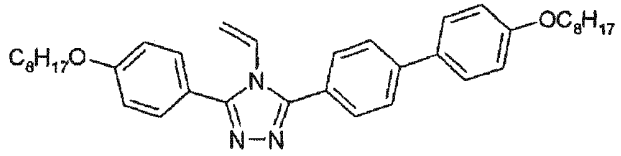


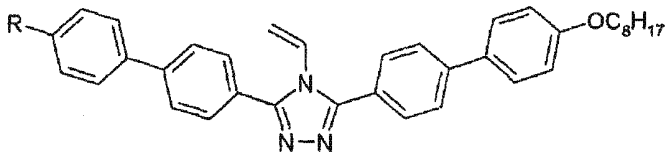


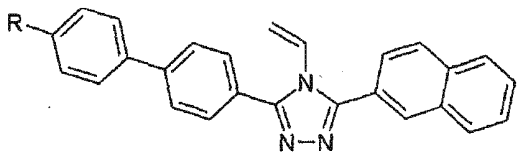


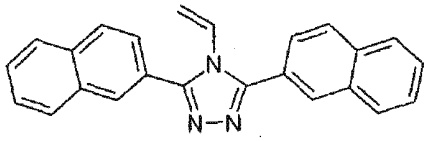
其中该聚合物在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

59. 权利要求 55 的方法，其中该聚合物是选自下面的单体的反应产物：



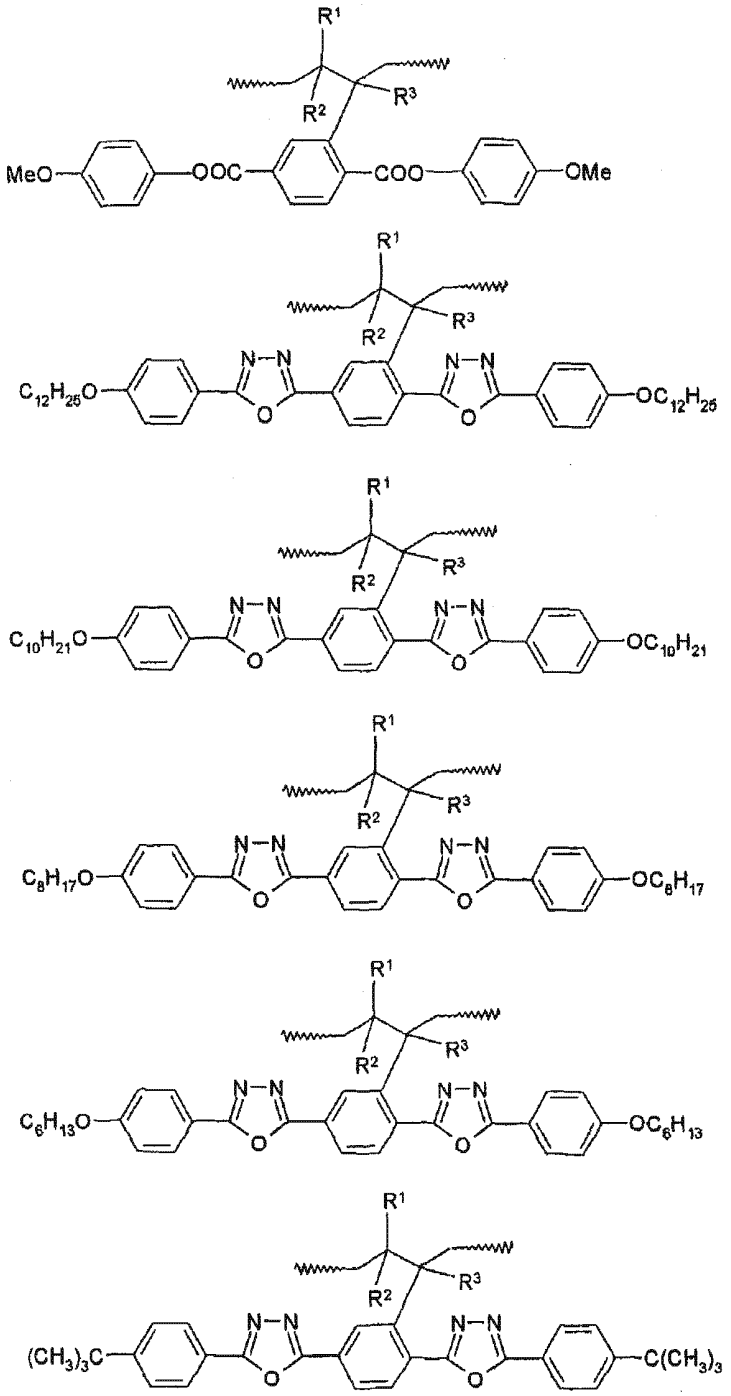






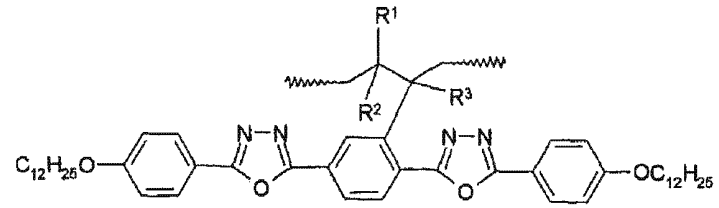
。

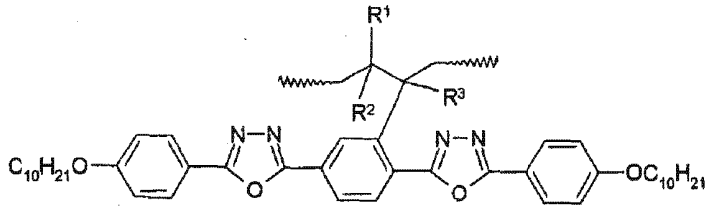
60. 权利要求 55 的方法，其中该聚合物骨架中的部分选自下面的结构，其中 R^1、R^2 和 R^3 各自独立地是氢、烷基、被取代的烷基基团或者卤素：

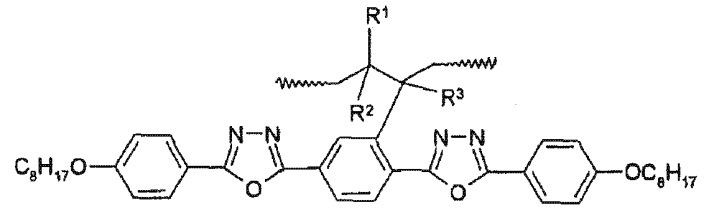


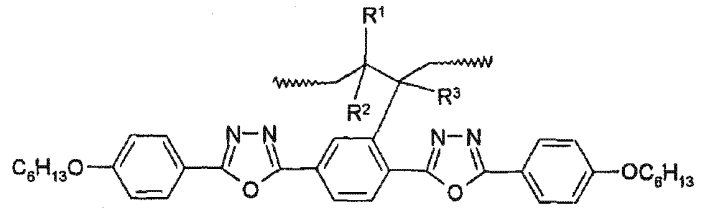
其中该聚合物在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.01 的正双折射率。

61. 权利要求 55 的方法，其中该聚合物骨架中的部分选自下面的结构，其中 R^1、R^2 和 R^3 各自独立地是氢、烷基、被取代的烷基基团或者卤素：









其中该聚合物在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

62. 权利要求 55 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

63. 权利要求 62 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

64. 权利要求 63 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

65. 权利要求 63 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

66. 权利要求 64 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

67. 权利要求 55 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

68. 权利要求 67 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

69. 权利要求 68 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

70. 权利要求 68 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

71. 权利要求 69 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

72. 权利要求 55 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内

具有大于 0.01 的正双折射率。

73. 权利要求 72 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

74. 权利要求 73 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

75. 权利要求 73 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

76. 权利要求 74 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

77. 权利要求 55 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

78. 权利要求 77 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

79. 权利要求 78 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

80. 权利要求 78 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

81. 权利要求 79 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

82. 权利要求 55 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.03 的正双折射率。

83. 权利要求 82 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

84. 权利要求 83 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

85. 权利要求 83 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

86. 权利要求 84 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

87. 权利要求 55 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯、甲基异丁基酮、环戊酮及其混合物。

88. 权利要求 55 的方法，其中聚合物成分在甲苯或者甲基异丁基酮中是可溶的。

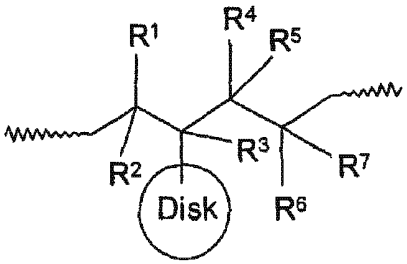
89. 权利要求 55 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

90. 权利要求 89 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

91. 权利要求 89 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

92. 一种控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，其包括：

(a) 选择具有受控的负链段双折射率的共聚物，其中该共聚物包含下面的部分：



Disk ＝盘状基团

其中 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是基团，其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)；

其中盘状基团是具有稠环结构的光学各向异性的亚单元 (OASU)，该稠环结构包含了至少两个环，其中该盘状基团经由至少一个共价键直接连接到共聚物骨架上；

其中该共聚物的负链段双折射率是通过选择盘状基团，以使得 R/D ＞ 2.7 来进行控制的，其中 R 表示盘状基团在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在盘状基团和 R^6 的连接点之间沿着共聚物骨架的距离，盘状基团这样的选择影响了共聚物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使盘状基团的平均取向垂直于共聚物骨架，并且盘状基团的垂直度越高，聚合物链段的负链段双折射率值越大；和

(b) 通过溶液流延到基底上、然后单轴拉伸或双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率 (Δn^s) 的共聚物加工，其中共聚物具有负链段序参量 (O^s) 并且共聚物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率 (Δn)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

93. 权利要求 92 的方法，其中 R^6 是 OASU。

94. 权利要求 93 的方法，其中 R^6 是盘状基团。

95. 权利要求 92 的方法，其中该共聚物包含至少两个不同的盘状基团。

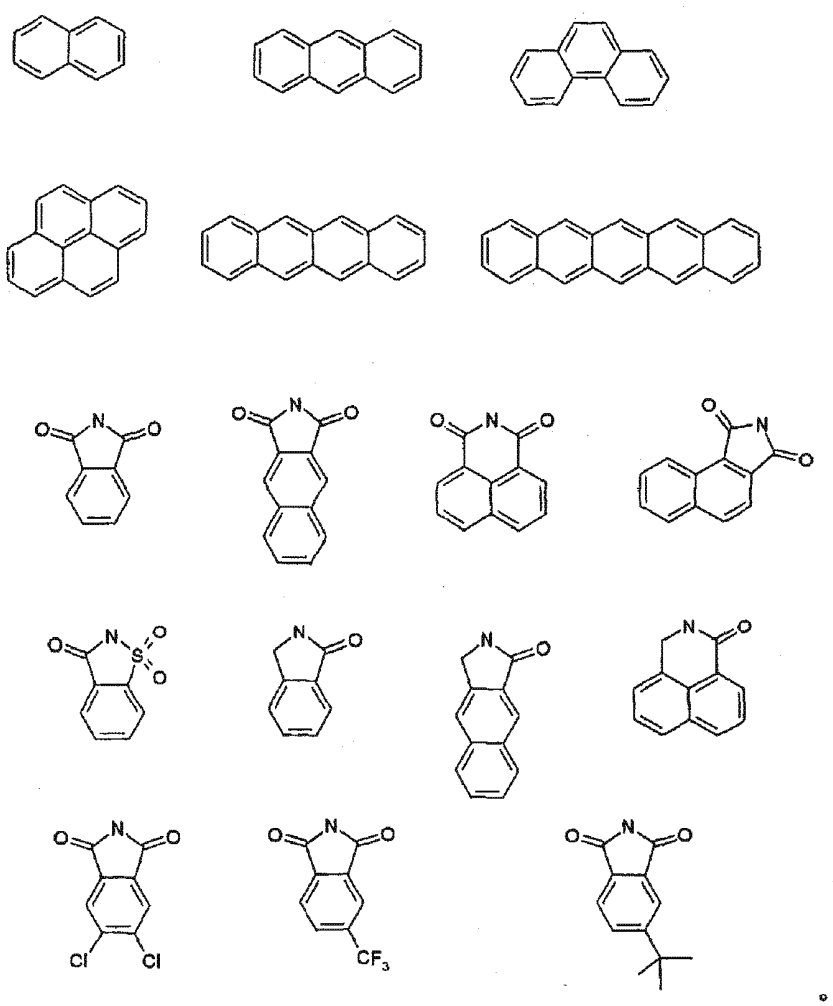
96. 权利要求 92 的方法，其中该盘状基团是芳香族酰亚胺或者内酰胺。

97. 权利要求 96 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

98. 权利要求 92 的方法，其中至少一个盘状基团选自萘，蒽，芘和邻苯二甲酰亚胺。

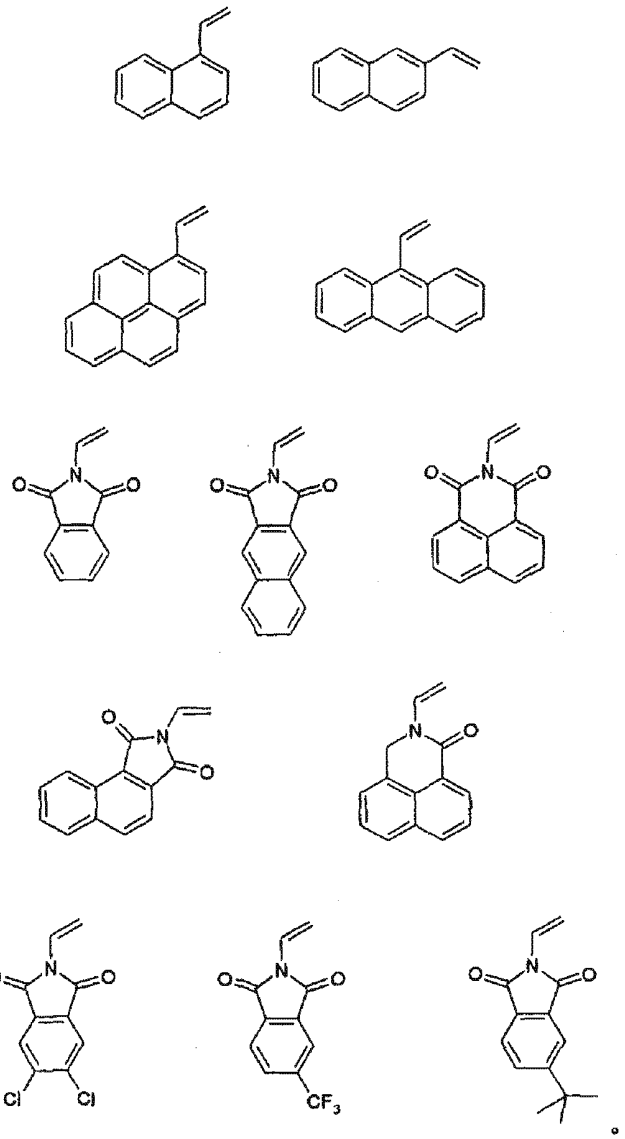
99. 权利要求 98 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

100. 权利要求 92 的方法，其中至少一个盘状基团选自下面的结构，其中该盘状基团经由苯环上的碳原子或者酰亚胺或者内酰胺基团上的氮原子连接到聚合物骨架上：



101. 权利要求 100 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

102. 权利要求 92 的方法，其中该共聚物是单体的反应产物，其中至少一种单体选自：



103. 权利要求 102 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

104. 权利要求 92 的方法，其中至少一种烯键式不饱和单体选自苯乙烯，乙烯基联苯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯腈，丙烯酸 2- 乙基己基酯和 4- 叔丁基苯乙烯。

105. 权利要求 92 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

106. 权利要求 92 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

107. 权利要求 92 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的 ：甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物。

108. 权利要求 92 的方法，其中聚合物成分在甲苯或者甲基异丁基酮中是可溶的。

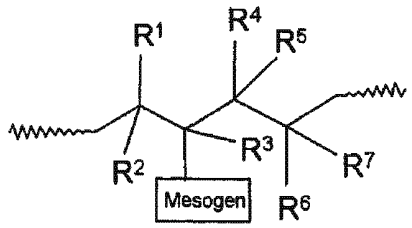
109. 权利要求 92 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

110. 权利要求 109 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

111. 权利要求 109 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

112. 一种控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，其包括：

(a) 选择具有受控的负链段双折射率的共聚物，其中该共聚物包含下面的部分：



Mesogen ＝液晶原

其中 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)；其中液晶原是棒状光学各向异性的亚单元 (OASU)，其经由至少一个共价键直接连接到聚合物骨架上；

其中该共聚物的负链段双折射率是通过选择液晶原，以使得 $R/D > 2.7$ 来进行控制的，其中 R 表示液晶原在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在液晶原和 R^6 的连接点之间沿着共聚物骨架的距离，液晶原这样的选择影响了共聚物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使液晶原的平均取向垂直于该共聚物骨架，并且液晶原的垂直度越高，共聚物链段的负链段双折射率值越大；和

(b) 通过溶液流延到基底上、然后单轴拉伸或双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率的其聚物加工，其中共聚物具有负链段序参量 (O^s) 并且共聚物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率 (Δn)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

113. 权利要求 112 的方法，其中 R^6 是 OASU。

114. 权利要求 113 的方法，其中 R^6 是液晶原。

115. 权利要求 112 的方法，其中该液晶原具有下面的结构：

$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$

其中 A^1，A^2 和 A^3 各自独立地是芳香族或者环脂族的环，其中该环是全碳的或者是杂环，其中该环是未被取代的，或者是用下面的基团单－或者多－取代的：卤素、氰基或者硝基基团或者具有 1-8 个碳原子的烷基、烷氧基、或者烷酰基基团；

其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地是 -COO-，-OOC-，-CO-，-CONH-，-NHCO-，-CH＝CH-，-C≡C-，-CH＝N-，-N＝CH-，-N＝N-，-O-，-S-，或单键；

其中 R^1 和 R^2 各自独立地是卤素、氰基、硝基、或者具有 1-25 个碳原子的烷基、烷氧基、或者烷酰基基团，或者是上述定义的 (Z^2-A^3)；

其中 m 是 0，1 或者 2；

以及其中 n 是 1 或者 2。

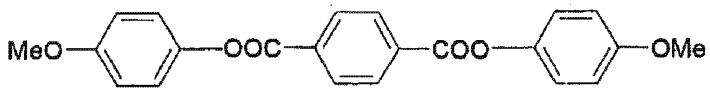
116. 权利要求 115 的方法，其中 m 是 1 或者 2，n 是 1 或者 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，和该液晶原通过 A^2 连接到聚合物骨架上。

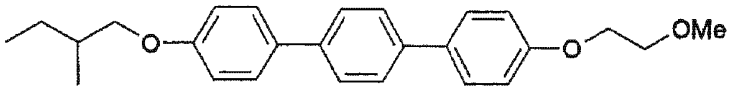
117. 权利要求 115 的方法，其中 m 是 2，n 是 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，和该液晶原通过 A^2 连接到聚合物骨架上。

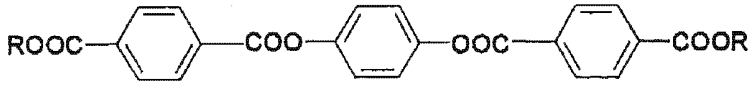
118. 权利要求 112 的方法，其中该共聚物包含至少两个不同的液晶原基团。

119. 权利要求 112 的方法，其中至少一种液晶原选自下面的结构，其中该液晶原经由

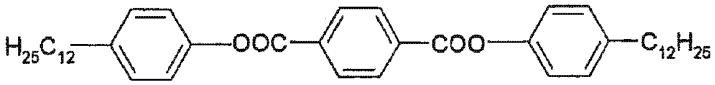
苯环上的碳原子连接到聚合物骨架：

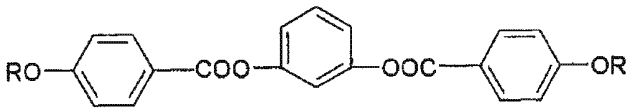


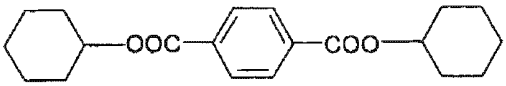


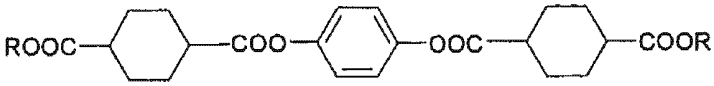




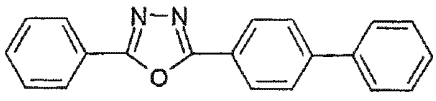


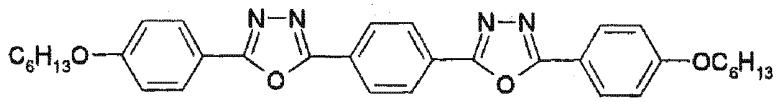


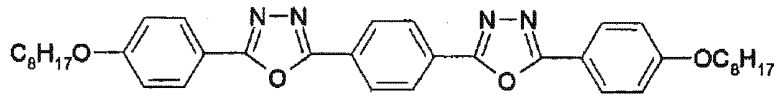


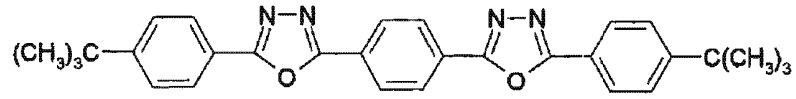


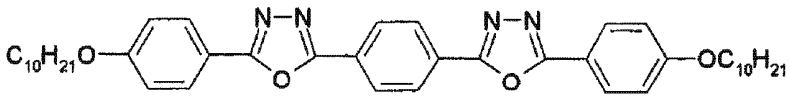


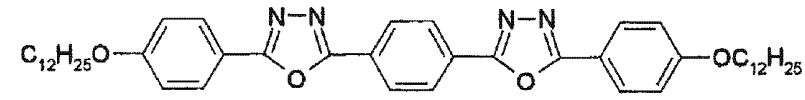


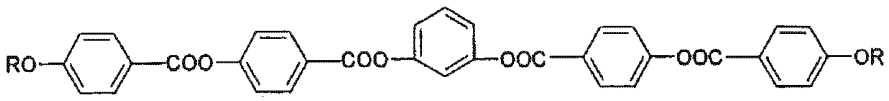






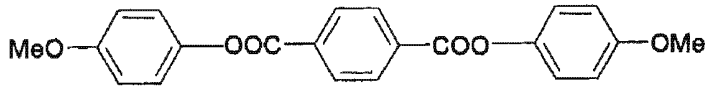


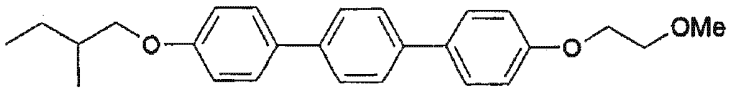




120. 权利要求 119 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

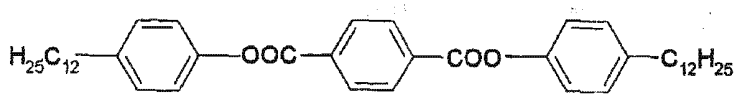
121. 权利要求 112 的方法，其中至少一种液晶原选自下面的结构，其中该液晶原经由中心 1,4- 亚苯基上的碳原子连接到聚合物骨架上：



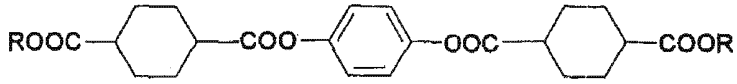




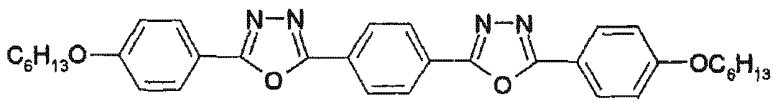


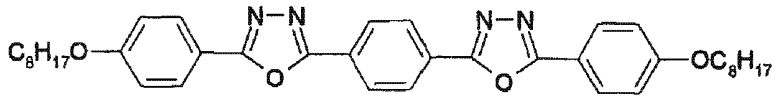


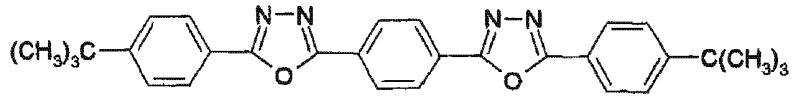


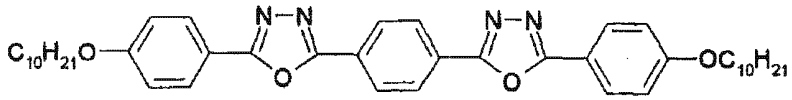


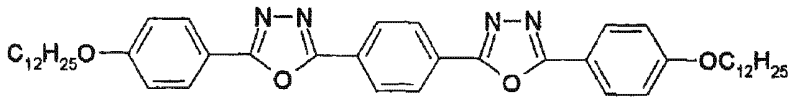






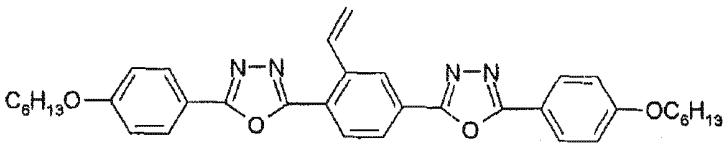
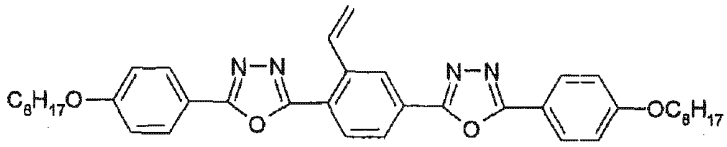
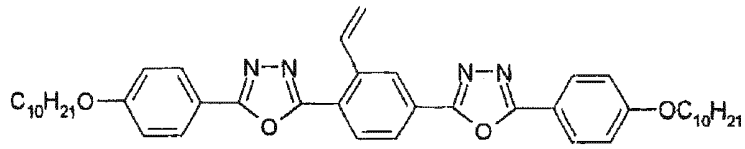
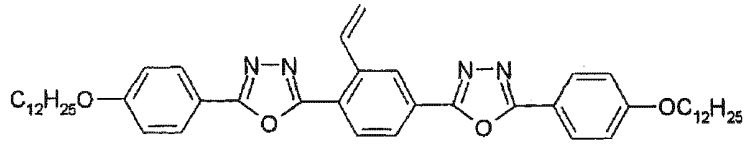






122. 权利要求 121 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

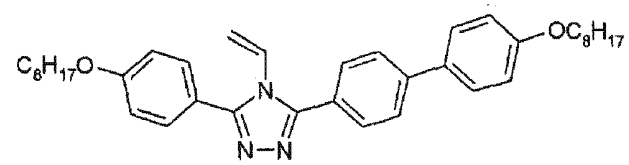
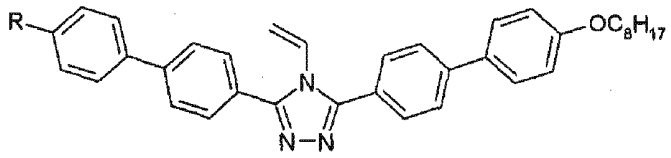
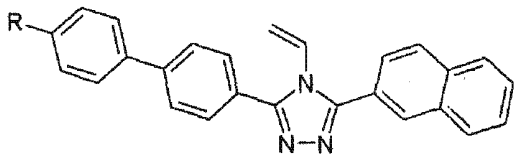
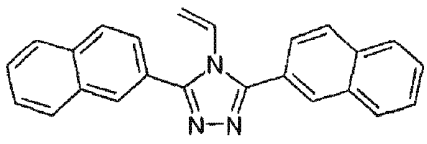
123. 权利要求 112 的方法，其中该共聚物是单体的反应产物，其中至少一种单体选自：

其中该聚合物在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

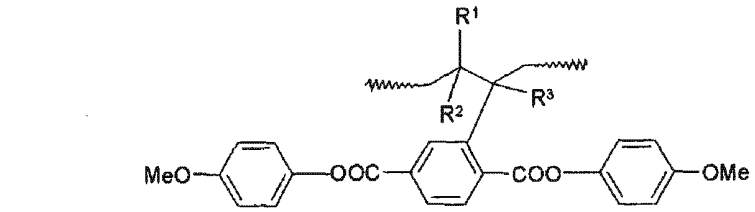
124. 权利要求 123 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

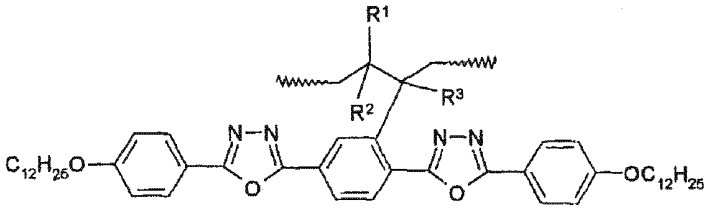
125. 权利要求 112 的方法，其中该共聚物是单体的反应产物，其中至少一种单体选自：

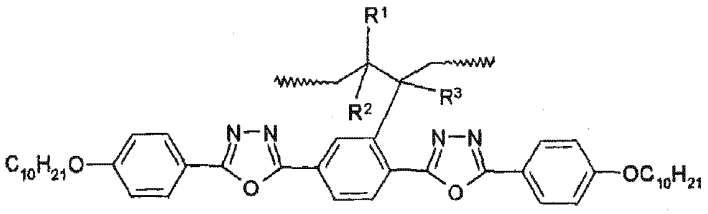





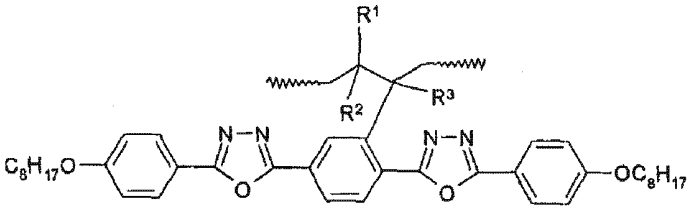
126. 权利要求 125 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

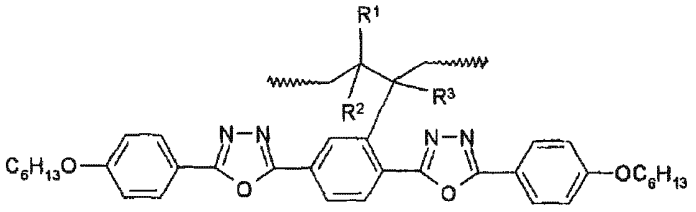
127. 权利要求 112 的方法，其中共聚物骨架中的至少一个部分选自下面的结构，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢，烷基，被取代的烷基基团或者卤素：

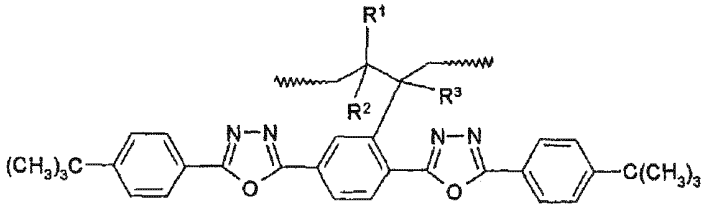








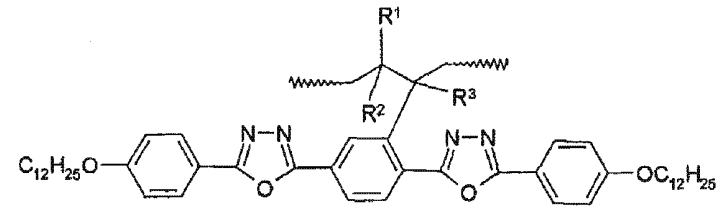


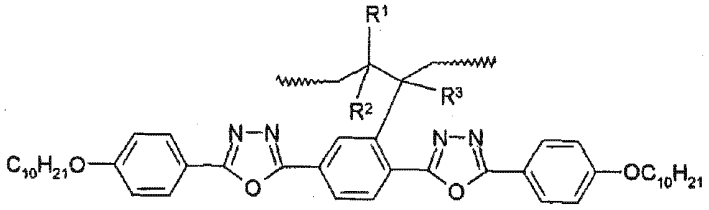


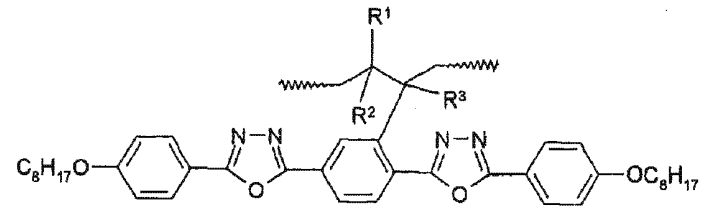
其中该聚合物在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.01 的正双折射率。

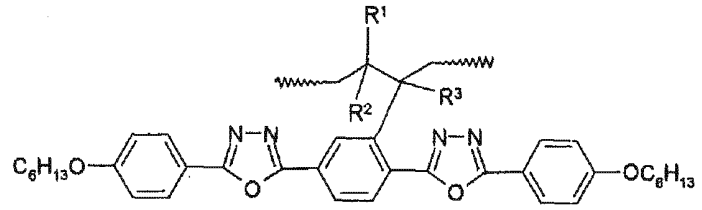
128. 权利要求 127 的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

129. 权利要求 112 的方法，其中共聚物骨架中的至少一个部分选自下面的结构，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢，烷基，被取代的烷基基团或者卤素：









其中该聚合物在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

130. 权利要求 129 中任一项的方法，其中该共聚物的单体进一步包含苯乙烯。

131. 权利要求 112 的方法，其中至少一种烯键式不饱和单体选自苯乙烯，乙烯基联苯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯腈，丙烯酸 2- 乙基己基酯和 4- 叔丁基苯乙烯。

132. 权利要求 112 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

133. 权利要求 132 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

134. 权利要求 133 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

135. 权利要求 133 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

136. 权利要求 134 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

137. 权利要求 112 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

138. 权利要求 137 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

139. 权利要求 138 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

140. 权利要求 138 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

141. 权利要求 139 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

142. 权利要求 112 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.01 的正双折射率。

143. 权利要求 142 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

144. 权利要求 143 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

145. 权利要求 143 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

146. 权利要求 144 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

147. 权利要求 112 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.02 的正双折射率。

148. 权利要求 147 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

149. 权利要求 148 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

150. 权利要求 148 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

151. 权利要求 149 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

152. 权利要求 112 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.03 的正双折射率。

153. 权利要求 152 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

154. 权利要求 153 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

155. 权利要求 153 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

156. 权利要求 154 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

157. 权利要求 112 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物。

158. 权利要求 112 的方法，其中聚合物成分在甲苯或者甲基异丁基酮中是可溶的。

159. 权利要求 112 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

160. 权利要求 159 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

161. 权利要求 159 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

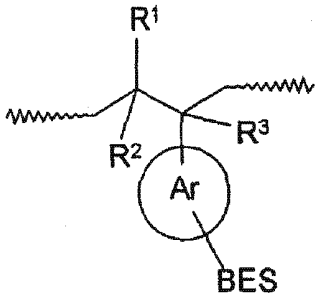
162. 一种控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，其包括：

(a) 选择具有受控的负链段双折射率的聚合物，其中该聚合物包含聚合物链段，有聚合物骨架和光稳定的光学各向异性的亚单元 (OASU)，该光学各向异性的亚单元包含芳环和至少一种连接到该芳环的提高双折射率的取代基 (BES)，其中该 Ar-BES 经由至少一个共价键直接连接到该聚合物骨架上，其中该聚合物的负链段双折射率是通过选择 Ar-BES，以使得 R/D 至少是 2.6 来进行控制的，其中 R 表示 Ar-BES 在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在两个相邻 Ar-BES 的连接点之间沿着聚合物骨架的距离，

Ar-BES 这样的选择影响了聚合物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使 Ar-BES 的平均取向垂直于该聚合物骨架，并且 Ar-BES 的垂直度越高，该聚合物的负链段双折射率值越大；和

(b) 通过溶液流延到基底上、然后单轴拉伸或双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率（Δn^s）的聚合物加工，其中聚合物具有负链段序参量（O^s）并且聚合物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率（Δn）：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

163. 权利要求 162 的方法，其中该聚合物包含下面的部分：



其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；Ar 是芳环；BES 表示至少一种提高双折射率的取代基。

164. 权利要求 162 的方法，其中该聚合物是均聚物。

165. 权利要求 164 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

166. 权利要求 165 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

167. 权利要求 166 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

168. 权利要求 166 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

169. 权利要求 167 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

170. 权利要求 164 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

171. 权利要求 170 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

172. 权利要求 171 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

173. 权利要求 171 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

174. 权利要求 172 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

175. 权利要求 164 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.01 的正双折射率。

176. 权利要求 175 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

177. 权利要求 176 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

178. 权利要求 176 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

179. 权利要求 177 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

180. 权利要求 164 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物。

181. 权利要求 180 的方法，其中 BES 是硝基 - 或者溴 -。

182. 权利要求 164 的方法，其中聚合物成分在选自甲苯或者甲基异丁基酮或者其混合物的溶剂中是可溶的。

183. 权利要求 182 的方法，其中 BES 是硝基 - 或者溴 -。

184. 权利要求 164 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

185. 权利要求 184 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

186. 权利要求 184 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

187. 权利要求 164 的方法，其进一步包含通过调整反应混合物中的 BES 的起始量，来控制 BES 的取代度。

188. 权利要求 164 的方法，其中该 BES 的取代度大于 0.5。

189. 权利要求 164 的方法，其中该 BES 选自硝基 -，溴 -，碘 -，氰基 - 和苯基 -。

190. 权利要求 189 的方法，其中该 BES 是硝基 - 或者溴 -。

191. 权利要求 164 的方法，其中该芳环选自苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯和联三苯 (triphenyl)。

192. 权利要求 191 的方法，其中该芳环是苯。

193. 权利要求 164 的方法，其中 BES 是硝基 - 或者溴 -，并且该芳环选自苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯和联三苯 (triphenyl)。

194. 权利要求 164 的方法，其中该聚合物是聚（硝基苯乙烯）。

195. 权利要求 194 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯）在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.007 的正双折射率。

196. 权利要求 195 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯）的硝基基团的取代度大于 0.7。

197. 权利要求 194 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯）的硝基基团的取代度大于 0.5。

198. 权利要求 194 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯）的硝基基团的取代度大于 0.7。

199. 权利要求 194 的方法，其中 BES 包含对硝基基团。

200. 权利要求 194 的方法，其中 BES 由对硝基基团组成。

201. 权利要求 200 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯）的硝基基团的取代度大于 0.7。

202. 权利要求 200 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯）的硝基基团的取代度大于 0.5。

203. 权利要求 164 的方法，其中该聚合物是聚（溴苯乙烯）。

204. 权利要求 203 的方法，其中该聚（溴苯乙烯）在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

205. 权利要求 204 的方法，其中该聚（溴苯乙烯）的溴基的取代度大于 0.7。

206. 权利要求 203 的方法，其中该聚（溴苯乙烯）的溴基的取代度大于 0.5。

207. 权利要求 203 的方法，其中该聚（溴苯乙烯）的溴基的取代度大于 0.7。

208. 权利要求 203 的方法，其中 BES 包含对溴基。

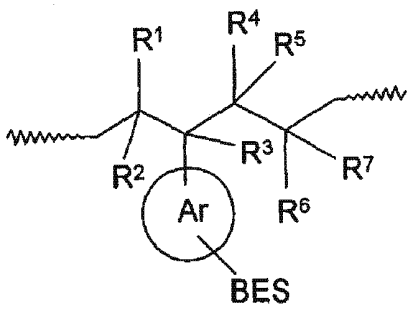
209. 权利要求 203 的方法，其中 BES 由对溴基组成。

210. 权利要求 209 的方法，其中该聚（溴苯乙烯）的溴基的取代度大于 0.5。

211. 权利要求 209 的方法，其中该聚（溴苯乙烯）的溴基的取代度大于 0.7。

212. 一种控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，其包括：

(a) 选择具有受控的负链段双折射率的共聚物，其中该共聚物包含下面的部分：



其中 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)；其中 Ar-BES 是用至少一个提高双折射率的取代基 (BES) 取代的芳环 (Ar)，其中该 Ar-BES 经由至少一个共价键直接连接到共聚物骨架上；

其中该共聚物的负链段双折射率是通过选择 Ar-BES，以使得 R/D 至少是 2.6 来进行控制的，其中 R 表示 Ar-BES 在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在 Ar-BES 和 R^6 的连接点之间沿着共聚物骨架的距离，Ar-BES 这样的选择影响了共聚物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使 Ar-BES 的平均取向垂直于该共聚物骨架，并且 Ar-BES 的垂直度越高，共聚物的负链段双折射率值越大；和

(b) 通过溶液流延到基底上、然后单轴拉伸或双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率 (Δn^s) 的共聚物加工，其中共聚物具有负链段序参量 (O^s) 并且共聚物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率 (Δn)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

213. 权利要求 212 的方法，其中 R^6 是 OASU。

214. 权利要求 213 的方法，其中 R^6 是 Ar-BES。

215. 权利要求 212 的方法，其中该共聚物包含至少两个不同的 Ar-BES 基团。

216. 权利要求 212 的方法，其中至少一种烯键式不饱和单体选自苯乙烯，乙烯基联苯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯腈，丙烯酸 2- 乙基己基酯和 4- 叔丁基苯乙烯。

217. 权利要求 212 的方法，其中该共聚物的至少一种单体进一步包括苯乙烯。

218. 权利要求 212 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 $400nm < \lambda < 800nm$ 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率。

219. 权利要求 218 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

220. 权利要求 219 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

221. 权利要求 219 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

222. 权利要求 220 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

223. 权利要求 212 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异

性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.005 的正双折射率。

224. 权利要求 223 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

225. 权利要求 224 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

226. 权利要求 224 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

227. 权利要求 225 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

228. 权利要求 212 的方法，其中该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.01 的正双折射率。

229. 权利要求 228 的聚合物薄膜，其中该补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜。

230. 权利要求 229 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜是单轴或者双轴拉伸的。

231. 权利要求 229 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

232. 权利要求 230 的聚合物薄膜，其中该自立的薄膜通过层压连接到基底。

233. 权利要求 212 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物。

234. 权利要求 233 的方法，其中 BES 是硝基 - 或者溴 -。

235. 权利要求 212 的方法，其中聚合物成分在选自下面的溶剂中是可溶的：甲苯或者甲基异丁基酮或者其混合物。

236. 权利要求 235 的方法，其中 BES 是硝基 - 或者溴 -。

237. 权利要求 212 的方法，其中该补偿薄膜用于液晶显示器中。

238. 权利要求 237 的方法，其中该液晶显示器是平面内转换液晶显示器。

239. 权利要求 237 的方法，其中该液晶显示器被用作电视或者计算机的屏幕。

240. 权利要求 212 的方法，其进一步包含控制 BES 的取代度。

241. 权利要求 212 的方法，其中该 BES 的取代度大于 0.5。

242. 权利要求 212 的方法，其中该 BES 选自硝基 -，溴 -，碘 -，氰基 - 和苯基 -。

243. 权利要求 242 的方法，其中该 BES 是硝基 - 或者溴 -。

244. 权利要求 212 的方法，其中该芳环选自苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯和联三苯 (triphenyl)。

245. 权利要求 244 的方法，其中该芳环是苯。

246. 权利要求 212 的方法，其中 BES 是硝基 - 或者溴 -，并且芳环选自苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯和联三苯 (triphenyl)。

247. 权利要求 212 的方法，其中该聚合物是聚（硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）。

248. 权利要求 247 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的硝基基团的取代度大于 0.5。

249. 权利要求 247 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的硝基基团取代度大于 0.7。

250. 权利要求 247 的方法，其中 BES 包含对硝基基团。

251. 权利要求 247 的方法，其中 BES 由对硝基基团组成。

252. 权利要求 251 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的硝基基团取代度大于 0.5。

253. 权利要求 251 的方法，其中该聚（硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的硝基基团取代度大于 0.7。

254. 权利要求 212 的方法，其中该聚合物是聚（溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）。

255. 权利要求 254 的方法，其中该聚（溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的溴基取代度大于 0.5。

256. 权利要求 254 的方法，其中该聚（溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的溴基取代度大于 0.7。

257. 权利要求 254 的方法，其中 BES 包含对溴基。

258. 权利要求 254 的方法，其中 BES 由对溴基组成。

259. 权利要求 258 的方法，其中该聚（溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的溴基取代度大于 0.5。

260. 权利要求 258 的方法，其中该聚（溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯）的溴基取代度大于 0.7。

用于液晶显示器的具有正双折射率的光学补偿薄膜

技术领域

[0001] 本发明涉及在400nm＜λ＜800nm的波长范围内具有大于0.002的正双折射率的光学补偿薄膜，其用于光学器件例如液晶显示（“LCD”）器、光学开关和波导管这样的期望受控的光管理之处。更具体地，该光学补偿薄膜用于平面内转换(in-plane transferring) LCD(“IPS-LCD”)中。

背景技术

[0002] LCD被用作许多常规应用中的显示器屏幕中，包括数字钟，微波炉，膝上型电脑，计算器和其它电子器件。LCD提供了超出荧光显示技术例如阴极射线管(CRT)的优势，这是因为它们更轻、更薄，并且需要更少的电压和功率来运行。

[0003] 当直接观察时，即，以垂直于或法向于屏幕平面的角度观察时，LCD屏幕具有良好的画面质量和对比度。但是，随着视角的增加，画面质量和对比度下降。因为LC盒(LC cell)是双折射率的，并且进入的光束被分成两个光束（寻常光和非寻常光），其通过该LC盒以不同的方向和不同的速度进行传播，因此出现了图像质量降级。该寻常光线和非寻常光线是在不同平面上以不同的速度移动的，并且具有不同的折射率（分别是n_o和n_e）。寻常光线在平行于液晶方向的方向上传播，而非寻常光线在垂直于液晶方向的方向上传播。由于不同角度的光束经历了不同的延迟，因此在更大的视角出现了差的图像质量。光学补偿薄膜被用来通过校正通过LC盒的寻常光束和非寻常光束折射率之间的差异，来提高在大的视角时的图像质量。

[0004] IPS-LCD器件是具有位于平面内(in-plane)LC分子的一类LCD，即，LC分子平行于基底和彼此平行。IPS-LCD通常包括具有正或者负介电各向异性的液晶(LC)层和夹该LC层的一对玻璃基底，以及将该玻璃基底和LC层夹在一起的一对偏振膜。LC层施加以侧电场，该电场平行于基底来控制用于图像显示的LC分子的方向。在关的位置上，该液晶分子处于平行于玻璃基底和彼此平行以及平行于盒的电极对的状态。当沿着该电极对施加电压时，LC分子可以全部通过45°自由旋转来将它们本身与电场一致排列，同时与基底和它们上面的和下面的其它分子保持平行。

[0005] 因为IPS-LCD具有平面内(in-plane)排列的分子，因此平行于该分子平面移动通过LC的光具有比在垂直于该分子的方向上移动的光更高的折射率。因此，通过该IPS LC盒的光具有这样的关系式：$n_{||} >> n_{\perp}$，或者$n_e >> n_o$。换句话说，在笛卡尔(Cartesian)平面的x或者y方向上平行于该LC分子移动的光具有比在z方向上垂直于该LC分子移动的光更高的折射率。

[0006] 具有正双折射率的光学补偿薄膜（正C-板）被用来通过提供其中$n_{\perp} >> n_{||}$，或者$n_o >> n_e$的光学补偿薄膜来补偿IPS-LCD所产生的不平衡。在正C-板中的光学各向异性单元通常垂直于基底排列，以使得在z方向上移动的光具有比在x或者y方向上移动的光更大的折射率。

[0007] 双折射率Δn度量了寻常光和非寻常光的折射率之间的差异：$\Delta n = n_o - n_e =$

$n_{\perp}-n_{||}$IPS-LC 盒具有特征为 $n_{||} > n_{\perp}$的双折射率。因此，该正 C 板需要特征为 $n_{\perp} >> n_{||}$的双折射率来补偿 IPS-LC 盒。在正 C 板中 $n_{\perp}$比 $n_{||}$大得越多，它们的折射率差异越大，该补偿薄膜的双折射率越高。补偿薄膜中高的双折射率产生了更有效的 C 板。

[0008] 正 C- 板的概念是现有技术中已知的，如某些正 C- 板成分 (compositions) 例如聚苯乙烯。但是，聚苯乙烯补偿薄膜是有局限的，这是因为 $n_{\perp}$仅仅稍高于 $n_{||}$。因此，对于 LC 盒来说聚苯乙烯薄膜是差的补偿器，并且需要相当厚的聚苯乙烯薄膜来实现 (appreciate) 任何明显的 LC 盒补偿。

[0009] 由聚（乙烯基咔唑）制成的正 C- 板也是本领域已知的。聚（乙烯基咔唑）补偿薄膜具有比聚苯乙烯薄膜更高的双折射率，但是其是光分解不稳定的，并且在曝光时分解。因此，聚（乙烯基咔唑）补偿薄膜由于它们不稳定而不是一种商业上可行的正 C- 板。

[0010] 目前市售的正 C- 板材料需要昂贵的二次合成加工例如通过光聚合将液晶分子锁入到垂直排列中。不进行光聚合步骤时，对于用作补偿薄膜而言，薄膜将不具有合适的双折射率。

[0011] US 专利申请 No. 2005/0200792A1 公开了一种平面内转换液晶显示器，其包含负双轴延迟薄膜和作为视角补偿薄膜的正 C- 板。

[0012] US 专利申请 No. 2005/0140900A1 公开了一种 IPS-LCD，其包含正 A- 板和正 C- 板。没有公开该正 C- 板的化学组成。

[0013] US 专利申请 No. 2005/0270458A1 公开了一种多层光学补偿薄膜，其包含光学各向异性的第一层和第二层，其中该第二层包括玻璃化转变温度高于 160℃的无定形聚合物，并且折射率满足关系式 $|n_x-n_y| < 0.001$ 和 $n_z-(n_x+n_y)/2 > 0.005$。

[0014] US 专利 No. 5,189,538 公开了一种液晶显示器，其包含具有光透射性能的薄膜，其包括具有正固有双折射率的单轴拉伸聚合物薄膜。

[0015] US 专利 No. 6115095 公开了一种平面内转换 LCD，其包含具有正单轴的、光学各向异性的第一补偿层，和垂直于基底延伸的光轴。没有公开该补偿层的化学组成。

[0016] US 专利 No. 6175400 公开了一种宽带胆甾型 (broadbandcholesteric) 光学器件，其具有宽带胆甾型层和正双折射率薄膜形式的补偿器，它的光轴基本上垂直于薄膜。

[0017] US 专利申请 No. 2005/0037155 公开了一种延迟板，其如下来获得：将垂直排列 (homeotropic) 液晶薄膜和可光致聚合的液晶化合物层压到具有延迟功能的拉伸薄膜上。

[0018] US 专利申请 No. 2005/0122456 公开了一种带有基底的光学薄膜，没有垂直排列层，和在该基底上形成的垂直排列 (homeotropicalignment) 液晶薄膜层。该垂直排列 (homeotropic alignment) 液晶薄膜层包含了垂直排列的液晶聚合物。

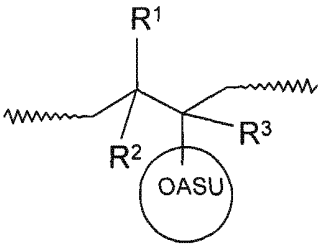
[0019] 因此，这里存在着对于这样的光学补偿薄膜的需求，其具有大的正双折射率值，而不需进行昂贵的加工例如拉伸，光辐照和热处理。该光学补偿薄膜应当在环境条件下是稳定的，是光学透明的，具有浅的颜色，并且易于施加到基底上。

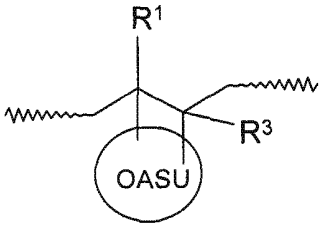
发明内容

[0020] 本发明的一个目标是提供一种用于 LCD 用的光学补偿薄膜的聚合物，该补偿薄膜在 $400nm < \lambda < 800nm$ 的波长范围内具有高的正双折射率，以及提供一种控制这样的薄膜中的正双折射率的方法。该 LCD 优选是 IPS-LCD。在本发明的一种实施方案中，该光学补偿

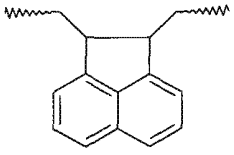
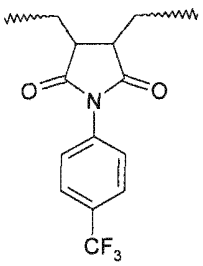
薄膜的折射率满足下面的等式：$n_z >> n_x$ 和 $n_z >> n_y n_{\perp} >> n_{||}$

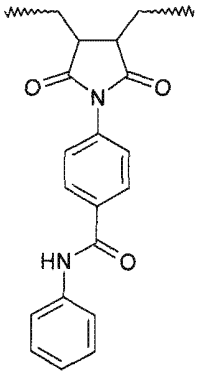
[0021] 本发明的一种实施方案是一种通过选择具有受控的负链段双折射率的聚合物，来控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法。该聚合物可以具有聚合物链段，有聚合物骨架，经由至少一个共价键直接连接到聚合物骨架的光稳定的光学各向异性的亚单元 (OASU)。该聚合物链段可以具有负链段双折射率，其是通过将 OASU 选择为 R/D ＞大约 2.7 来进行控制的，这里 R 表示 OASU 在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在两个相邻 OASU 的连接点之间沿着聚合物骨架的距离。OASU 的选择影响了聚合物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使 OASU 的平均取向垂直于该聚合物骨架，并且 OASU 的垂直度越高，聚合物链段的负链段双折射率值越大。该方法进一步包括通过溶液流延到基底、单轴拉伸、双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率 (Δn^s) 的聚合物加工，以使得该聚合物具有负链段序参量 (O^s) 和聚合物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率 (Δ^n)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

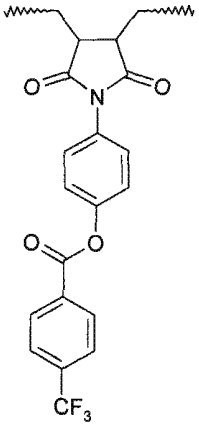
[0022] 该方法包括具有下面部分的聚合物：

其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素，其中 OASU 是盘状 (disk-like) 基团或者液晶原 (mesogen)，和其中 OASU 通过单个共价键连接到该聚合物骨架。该方法还包括具有下面部分的聚合物：

其中 R^1 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素，其中 OASU 是盘状 (disk-like) 基团或者液晶原 (mesogen)，和其中 OASU 通过两个独立的共价键连接到该聚合物骨架上。该通过两个独立的共价键连接到聚合物骨架上的 OASU 可以是下面的任何一个：



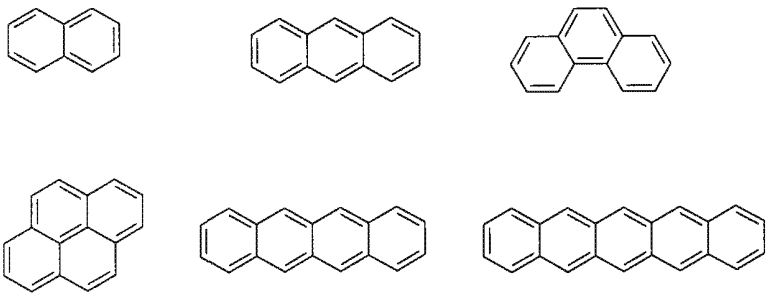


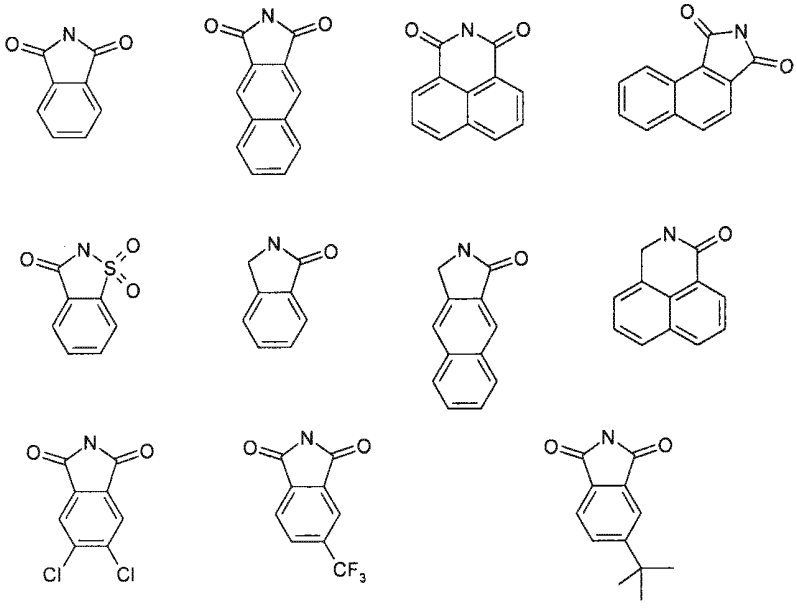
由这种方法制成的补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照

或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.002，0.005，0.01，0.02 或者 0.03 的正双折射率。在一种实施方案中，这些补偿薄膜可以在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜，其可以是单轴或者双轴拉伸的。该自立的薄膜可以通过层压连接到基底，使用或者不使用拉伸。

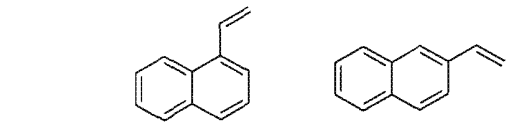
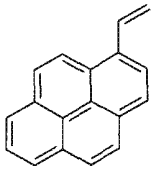
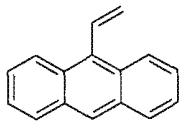
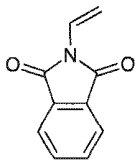
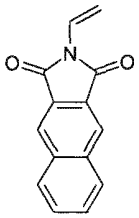
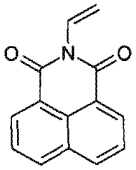
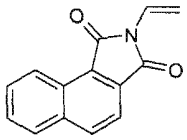
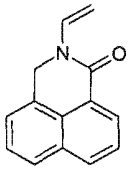
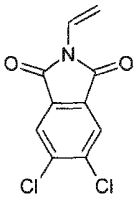
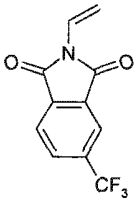
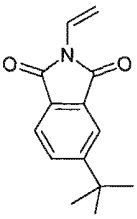
[0023] 在一种实施方案中，该方法产生了溶剂中可溶的聚合物，溶剂例如：甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物。在另外一种实施方案中，该聚合物成分 (polymer compositions) 可以用在液晶显示 (LCD) 器中，包括平面内转换液晶显示器。该 LCD 可以用作电视或者计算机的屏幕。该聚合物成分可以是均聚物或者共聚物。

[0024] 这种方法中所用的 OASU 可以是盘状基团 (disk)，其中该盘状基团 (disk) 包含稠环结构，其可以是芳香族酰亚胺或者内酰胺，萘，蒽，芘和邻苯二甲酰亚胺，或者下面的任何一个结构，这里该盘状基团经由苯环上的碳原子或者酰亚胺或者内酰胺基团上的氮原子连接到该聚合物骨架上：





[0025] 在一种实施方案中，均聚物可以作为任何一个下面单体的反应产物来生产：

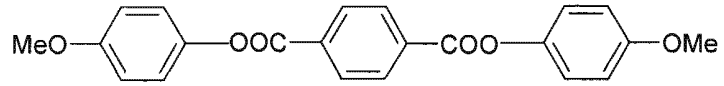
[0026] 示例性的聚合物包括聚(N-乙烯基-4-叔丁基邻苯二甲酰亚胺)和聚(2-乙烯基萘)。在一种实施方案中,聚(2-乙烯基萘)通过乳液聚合来制备的,以使得其可以具有大于300000g/mol的平均分子量。

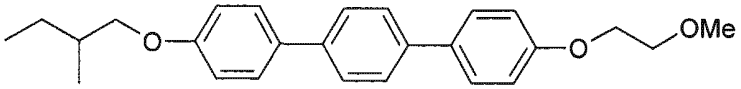
[0027] 在一种实施方案中,使用这种用盘状基团OASU来控制双折射率的方法所制成的补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列,而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸,并且在300nm < λ < 800nm的波长范围内具有大于0.002或者大于0.005的正双折射率。在另外一种实施方案中,这些补偿薄膜能够溶于溶剂例如甲苯,甲基异丁基酮,环戊酮,或者其混合物中。包含盘状基团的补偿薄膜也可以用在液晶显示器中,包括平面内转换液晶显示器。该LCD器件可以用作电视或者计算机的屏幕。

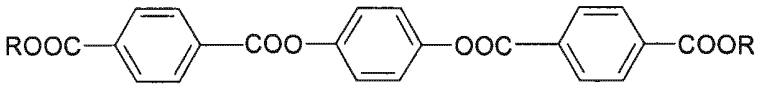
[0028] 在另外一种实施方案中,控制双折射率方法所用的OASU是一种棒状液晶原(mesogen)。在一种实施方案中,液晶原具有下面的结构:$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$ 其中A^1,A^2和A^3各自独立地是芳香族或者环脂族的环。该环可以是全碳的或者杂环的,或者该环可以是未被取代的,或者用下面的基团单-或者多-取代的:卤素,氰基或者硝基基团或者具有1-8个碳原子的烷基,烷氧基,或者烷酰基基团;其中Z^1,Z^2和Z^3各自独立地是-COO-,-OOC-,-CO-,-CONH-,-NHCO-,-CH = CH-,-C ≡ C-,-CH = N-,-N = CH-,-N = N-,-O-,-S-,

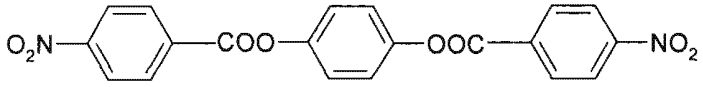
或者单键；其中 R^1 和 R^2 各自独立地是卤素，氰基，硝基，或者具有 1-25 个碳原子的烷基，烷氧基，或者烷酰基基团，或者是上面所定义的 (Z^2-A^3)；其中 m 是 0，1 或者 2；和其中 n 是 1 或者 2。优选，m 是 1 或者 2，n 是 1 或者 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，并且液晶原通过 A^2 连接到该聚合物骨架上。还优选 m 是 2，n 是 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，并且液晶原通过 A^2 连接到该聚合物骨架上。

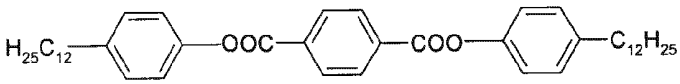
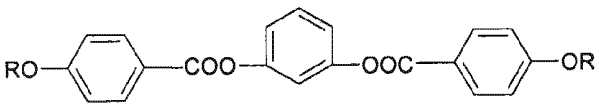
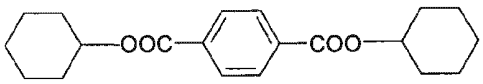
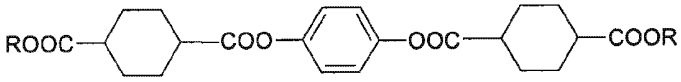
[0029] 由上面的方法所制备的包含液晶原的聚合物成分可以是均聚物或者共聚物。在一种实施方案中，液晶原是任何一个下面的结构，其中该液晶原经由苯环上的碳原子连接到该聚合物骨架上

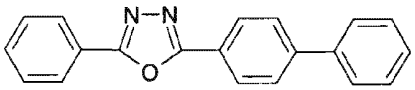
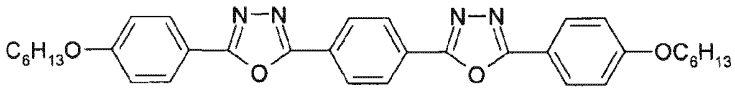
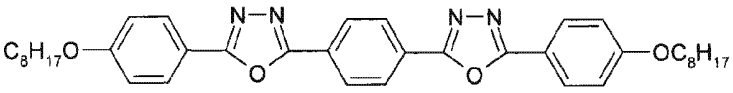
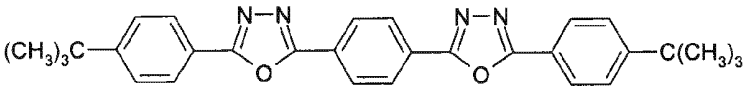
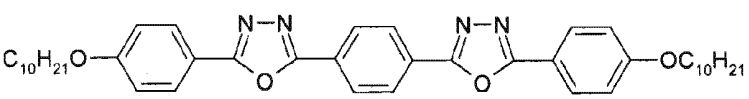
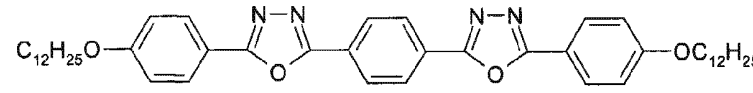
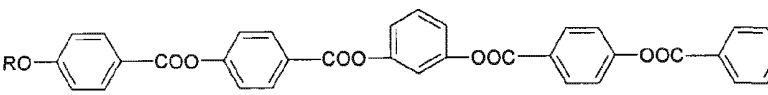




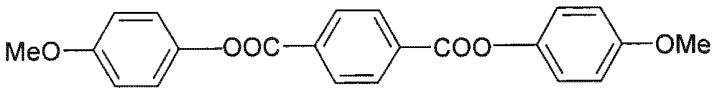


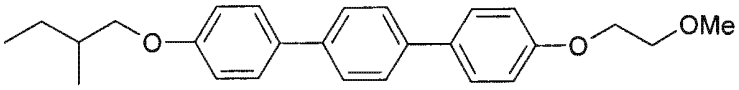


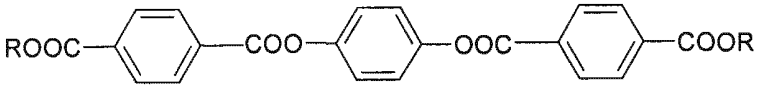





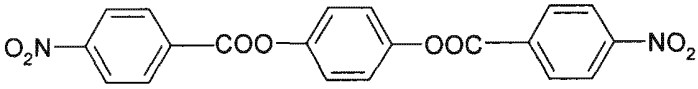








[0030] 在另外一种实施方案中，该液晶原具有任何一个下面的结构，其中该液晶原经由中心1,4-亚苯基上的碳原子连接到该聚合物

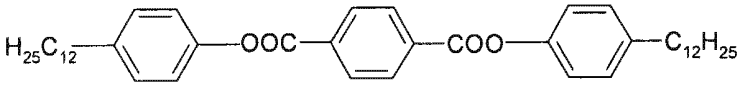

MeO
OOC
COO
OMe

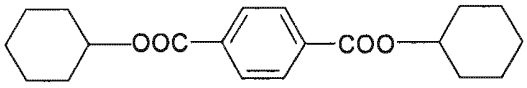

O
O
OMe


ROOC
COO
OOC
COOR

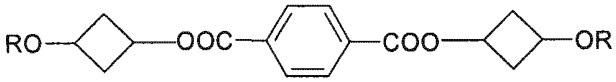

O2N
COO
OOC
NO2

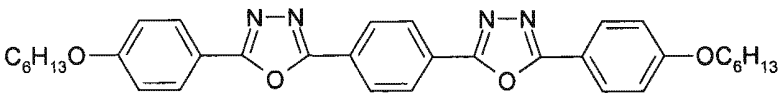
骨 架 上 ：

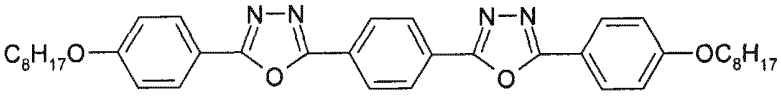

H25C12
OOC
COO
C12H25

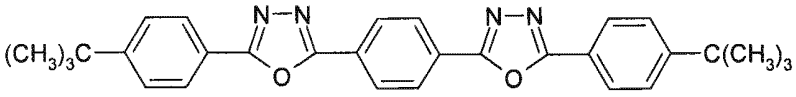

OOC
COO

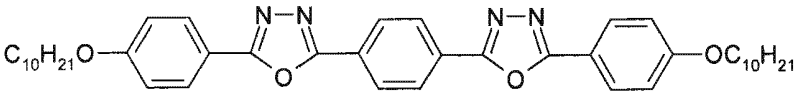

ROOC
COO
OOC
COOR

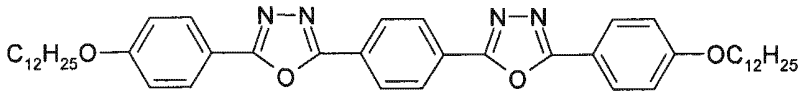

RO
OOC
COO
OR



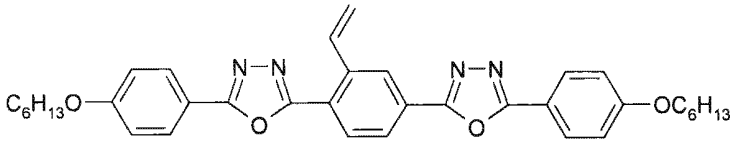


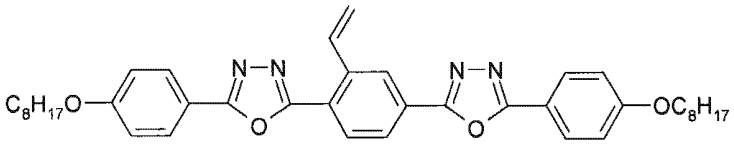




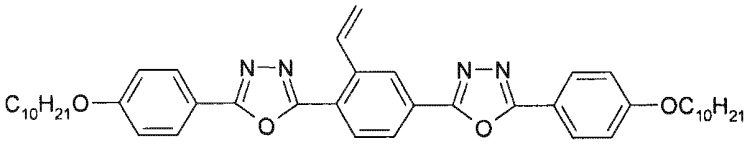


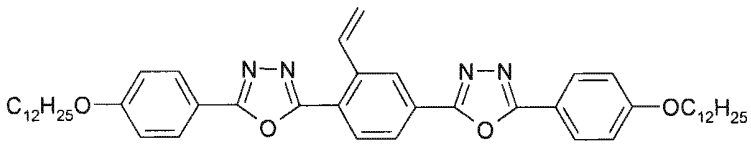
[0031] 在另外一种实施方案中，包含液晶原的聚合物是例如下面的单体的反应产物：



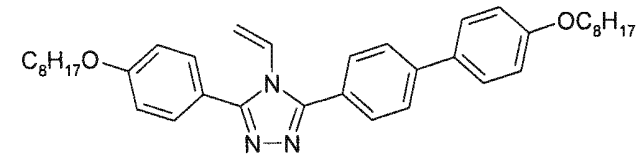


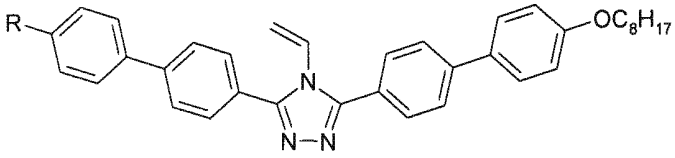
其中该聚合物

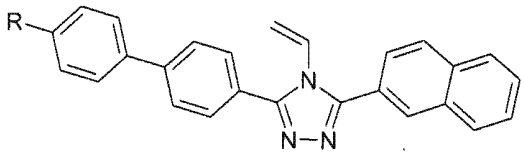


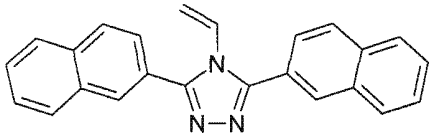


在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于大约 0.02 的正双折射率，或者：



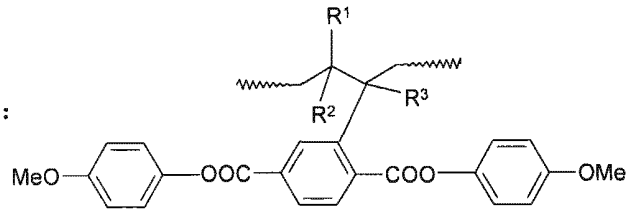


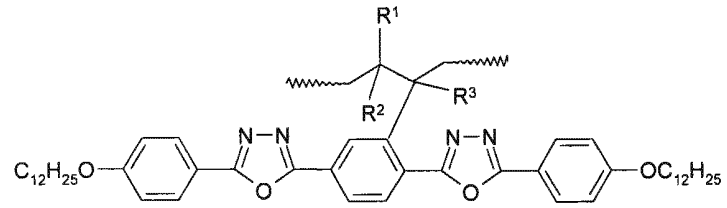


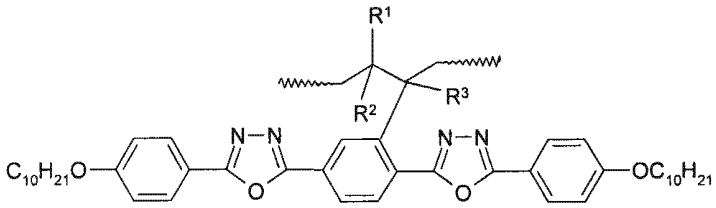


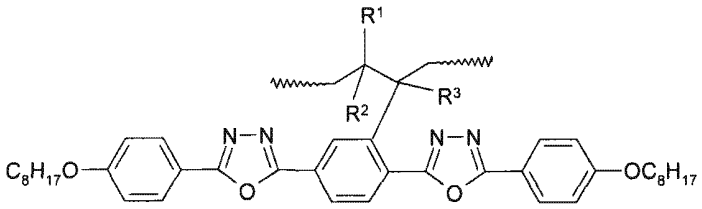
。

[0032] 在另外一种实施方案中，根据控制双折射率的方法所制备的包含液晶原的聚合物成分在该聚合物骨架中可以包括这样的部分，例如是下面的结构，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢，烷基，被取代的烷基基团或者卤素：

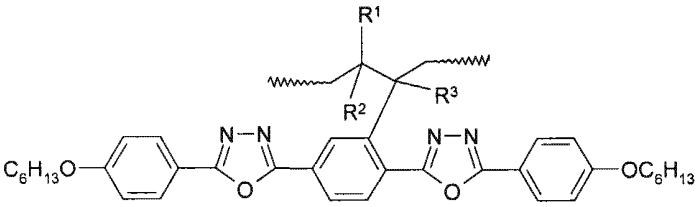


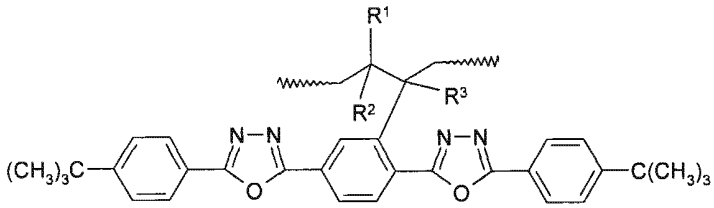






其中该聚合物在400nm < λ



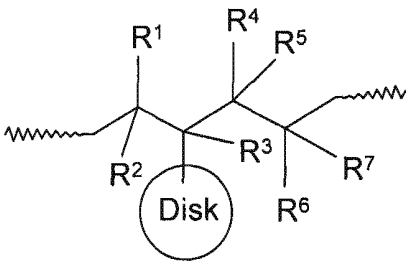


< 800nm的波长范围内具有大于大约0.01或者0.02的正双折射率。

[0033] 在另外一种实施方案中，根据控制正双折射率的方法所制备的包含液晶原的聚合物成分能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在400nm < λ < 800nm的波长范围内具有大于0.002，0.005，0.01，0.02或者0.03的正双折射率。在一种实施方案中，补偿薄膜可以在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜，其可以是单轴或者双轴拉伸的。该自立的薄膜可以通过层压连接到基底，使用或者不使用拉伸。在一种实施方案中，根据控制双折射率的方法所制备的包含液晶原的聚合物成分可以溶解在甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物中。

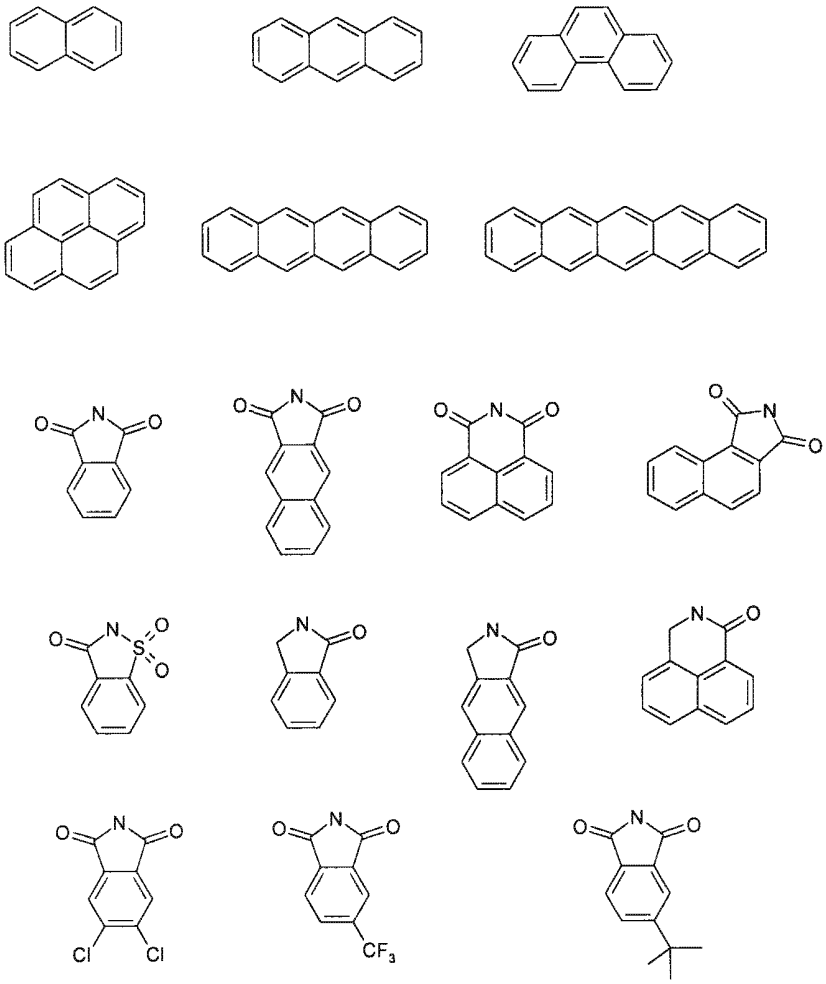
[0034] 在仍然的另外一种实施方案中，根据控制正双折射率的方法所制备的包含液晶原的聚合物成分被用于液晶显示器中，包括平面内转换液晶显示器。该LCD可以用作电视或者计算机的屏幕。

[0035] 在本发明仍然的另外一种实施方案中，这里提供了一种通过选择具有受控的负链段双折射率的共聚物，来控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，这里该共

聚物包含下面的部分：

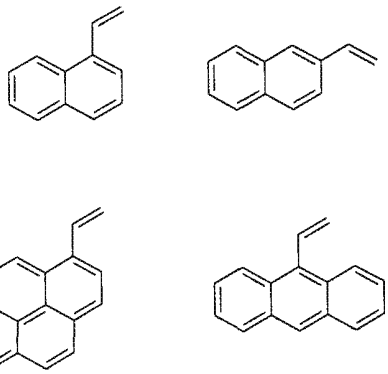
Disk ＝盘状基团这里 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是基团，其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)；这里盘状基团 (disk) 是具有稠环结构的光学各向异性的亚单元 (OASU)，该稠环结构包含了至少两个环。该盘状基团经由至少一个共价键直接连接到共聚物骨架上，并且该共聚物的负链段双折射率是通过选择盘状基团，以使得 R/D ＞大约 2.7 来进行控制的，这里 R 表示盘状基团在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在盘状基团和 R^6 的连接点之间沿着共聚物骨架的距离。盘状基团的选择影响了共聚物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使盘状基团的平均取向垂直于该共聚物骨架，并且盘状基团的垂直度越高，聚合物链段的负链段双折射率值越大。该方法进一步包括通过溶液流延到基底、单轴拉伸、双轴拉伸或者其组合，将具有受控的负链段双折射率 (Δn^s) 的共聚物加工，以使得该共聚物具有负链段序参量 (O^s) 和共聚物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率 (Δn)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

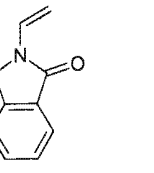
[0036] 在一种实施方案中，R^6 可以是 OASU 例如盘状基团。通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物还可以包括至少两个不同的盘状基团。盘状基团可以是芳香族酰亚胺或者内酰胺，萘，蒽，芘，邻苯二甲酰亚胺，或者任何一个下面的结构，其经由苯环上的碳原子或酰亚胺或者内酰胺基团上的氮原子连接到聚合物骨架上：

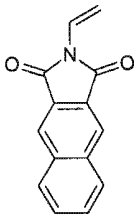
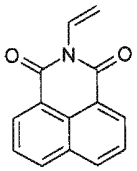
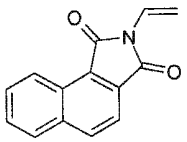
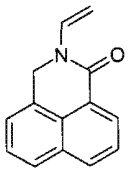
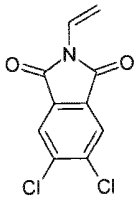
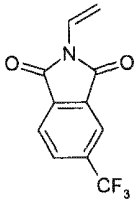
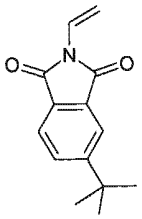


[0037] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物是下面单体中的

任意一个或者其组合的反应产物：





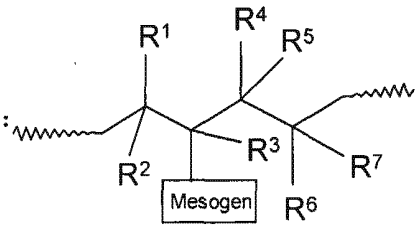








[0038] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物具有苯乙烯单体。在另外一种实施方案中，该共聚物的烯键式不饱和单体包括苯乙烯，乙烯基联苯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯腈，丙烯酸 2- 乙基己基酯和 4- 叔丁基苯乙烯。

[0039] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且其在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 或者 0.005 的正双折射率。在另外一种实施方案中，该共聚物可以可溶解在甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物中。

[0040] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物被用于液晶显示器中，包括平面内转换液晶显示器。该 LCD 可以用作电视或者计算机的屏幕。

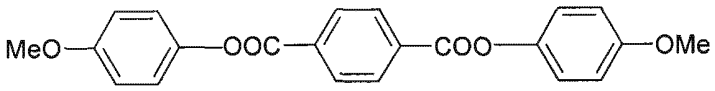
[0041] 在本发明仍然的另外一种实施方案中，这里提供了一种通过选择具有受控的负链段双折射率的共聚物，来控制液晶显示器用的补偿薄膜中的正双折射率的方法，这里该共

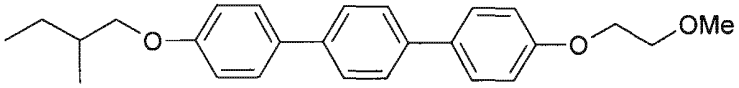
聚物具有下面的部分：

Mesogen ＝液晶原这里 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)；其中液晶原 (mesogen) 是棒状光学各向异性的亚单元 (OASU)，其经由至少一个共价键直接连接到聚合物骨架上。该共聚物的负链段双折射率是通过选择液晶原，以使得 R/D ＞大约 2.7 来进行控制的，这里 R 表示液晶原在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在液晶原和 R^6 的连接点之间沿着共聚物骨架的距离。液晶原的选择影响了共聚物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使液晶原的平均取向垂直于该共聚物骨架，并且液晶原的垂直度越高，共聚物链段的负链段双折射率值越大。该方法进一步包含通过溶液流延到基底、单轴拉伸、双轴拉伸或者其组合，将该具有受控的负链段双折射率的共聚物加工，以使得该共聚物具有负链段序参量 (Os) 和共聚物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率 (Δn)：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

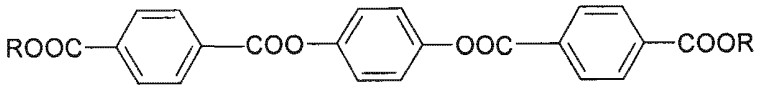
[0042] 在一种实施方案中，该液晶原具有下面的结构：$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$ 其中 A^1，A^2 和 A^3 各自独立地是芳香族或者环脂族的环，其中该环是全碳的或者杂环的，其中该环是未被取代的，或者用下面的基团单－或者多－取代的：卤素，氰基或者硝基基团或者具有 1-8 个碳原子的烷基，烷氧基，或者烷酰基基团；其中 Z^1，Z^2 和 Z^3 各自独立地是 -COO-，-OOC-，-CO-，-CONH-，-NHCO-，-CH ＝ CH-，-C ≡ C-，-CH ＝ N-，-N ＝ CH-，-N ＝ N-，-O-，-S-，或者单键；其中 R^1 和 R^2 各自独立地是卤素，氰基，硝基，或者具有 1-25 个碳原子的烷基，烷氧基，或者烷酰基基团，或者是上面所定义的 (Z^2-A^3)；其中 m 是 0，1 或者 2；和其中 n 是 1 或者 2。优选，m 是 1 或者 2，n 是 1 或者 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，并且液晶原通过 A^2 连接到该聚合物骨架上。还优选 m 是 2，n 是 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，并且液晶原通过 A^2 连接到该聚合物骨架上。

[0043] 在一种实施方案中，R^6 可以是 OASU 例如液晶原 (mesogen)。在另外一种实施方案中，通过控制补偿薄膜中正双折射率的方法所制备的共聚物具有至少两个不同的液晶原基团。该液晶原可以是任何一个下面的结构，其中该液晶原经由苯环上的碳

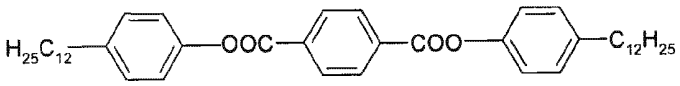
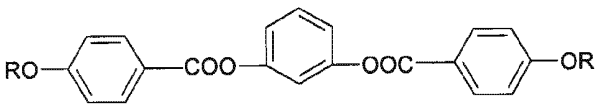
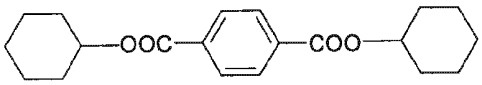
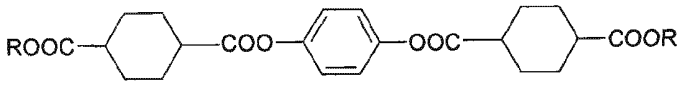


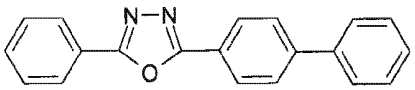
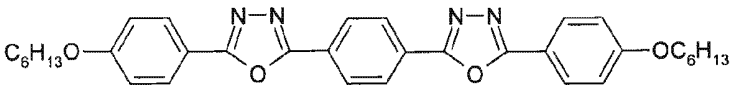
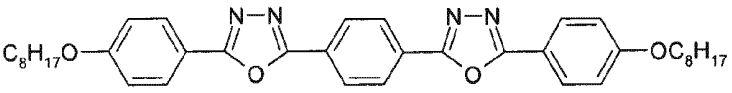
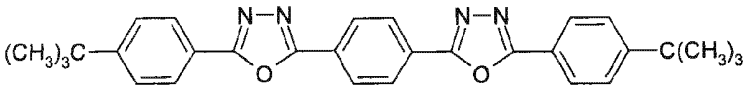
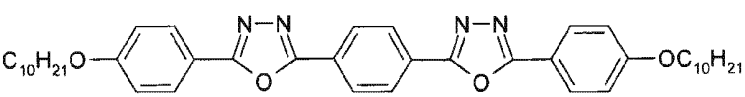
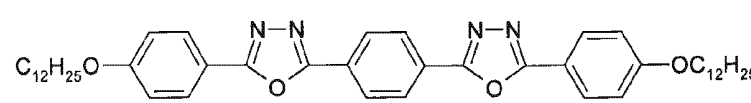


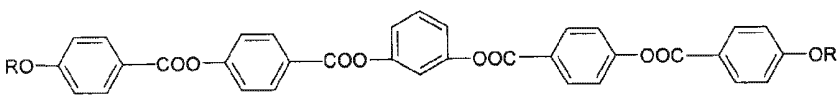
原子连接到该聚合物骨架上：



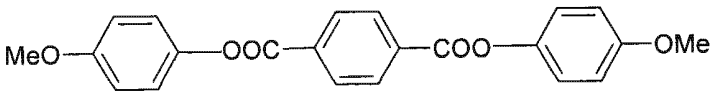


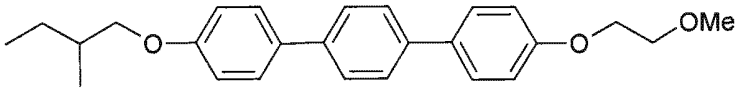





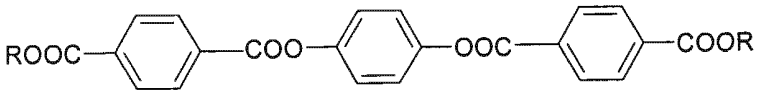







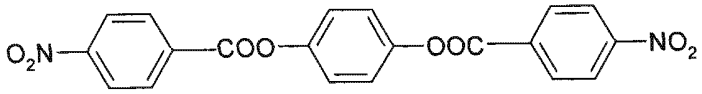


[0044] 在另外一种实施方案中，该液晶原可以是任何一个下面的结构，其中该液晶原经由中心1,4-亚苯基上的碳原子连接到该聚合

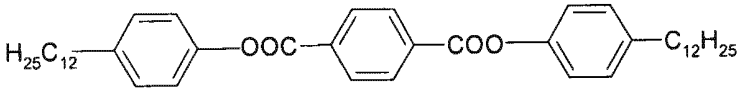

MeO
OOC
COO
OMe

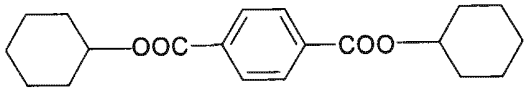

O
O
OMe

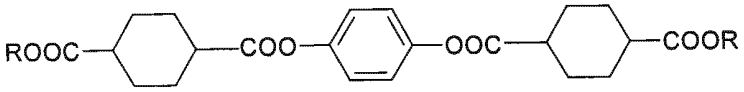

ROOC
COO
OOC
COOR


O2N
COO
OOC
NO2

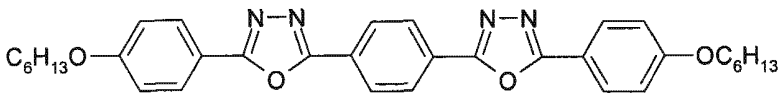
物 骨 架 上 ：

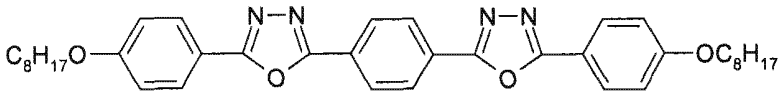

H25C12
OOC
COO
C12H25

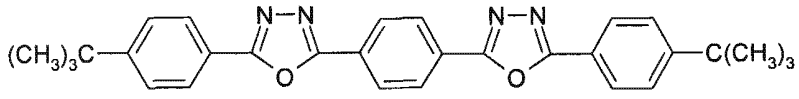

OOC
COO

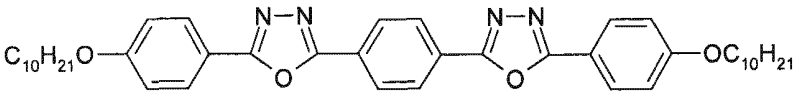

ROOC
COO
OOC
COOR

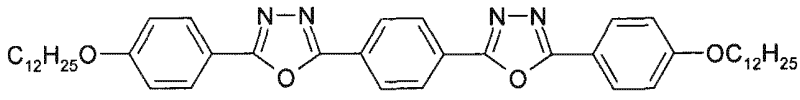

RO
OOC
COO
OR



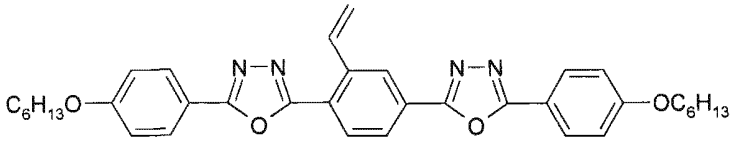


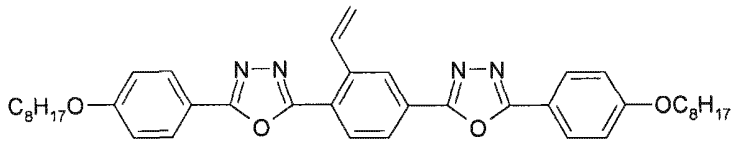




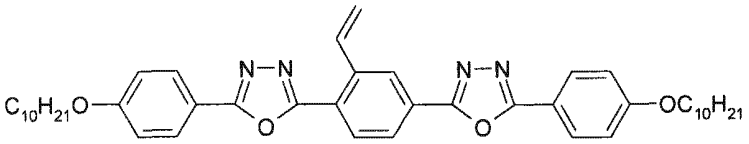


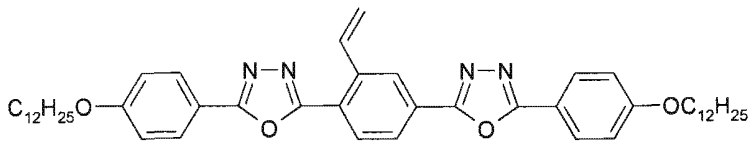
[0045] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物是单体的反应产物，其中至少一种单体是下面的任意一种：





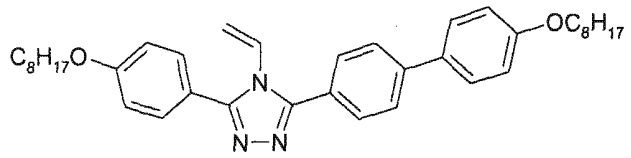
其中该聚合物在400nm < λ

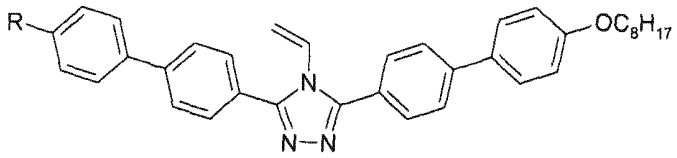


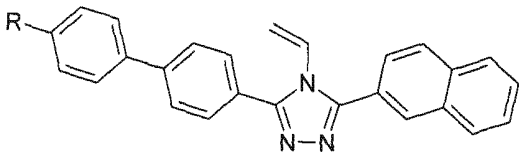


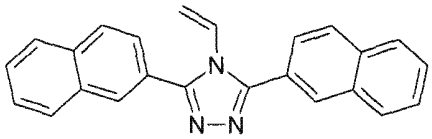
< 800nm的波长范围内具有大于大约0.02的正双折射率。

[0046] 在另外一种实施方案中，通过控制补偿薄膜中的正双折射率的方法所制备的共聚物是单体的反应产物，其中至少一种单体是下面的任何一种：



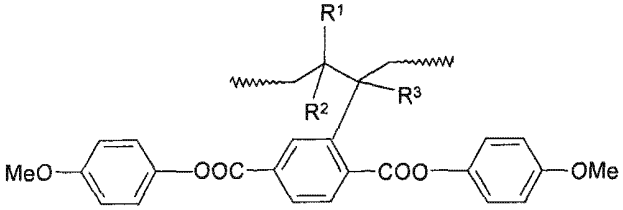


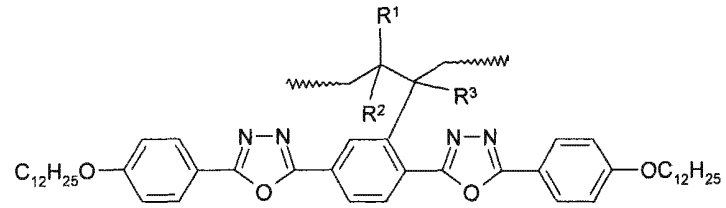


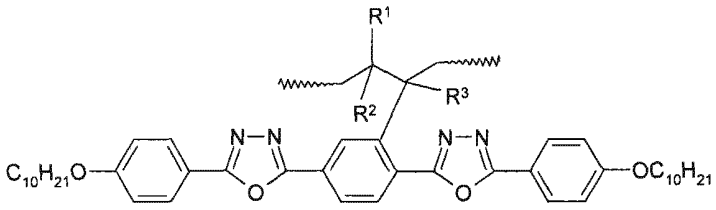


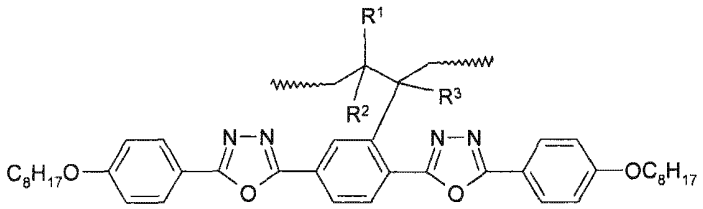
。

[0047] 在另外一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物是单体的反应产物，其中该共聚物骨架中的至少一部分是任何一个下面的结构，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢，烷基，被取代的烷基基团或者卤素：

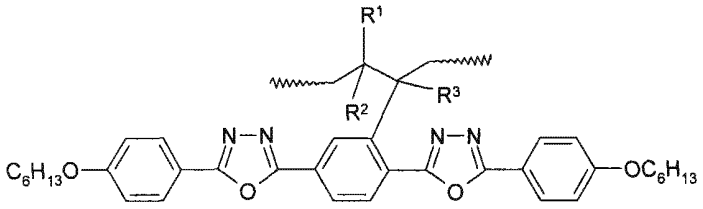


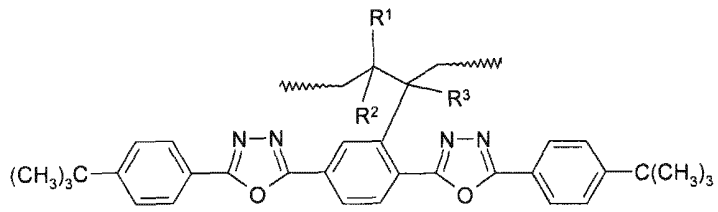




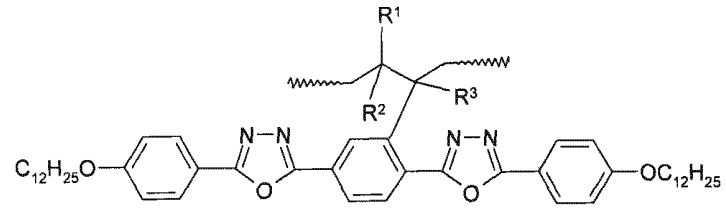


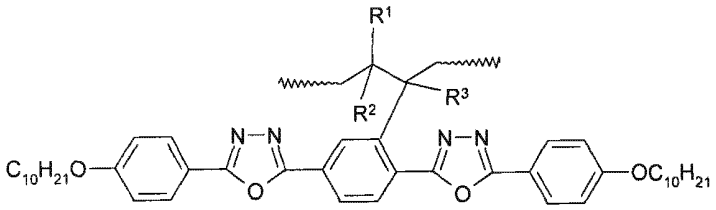
其中该聚合物在400nm < λ < 800nm的波长范围内具有大于大约0.01的正双折射率。



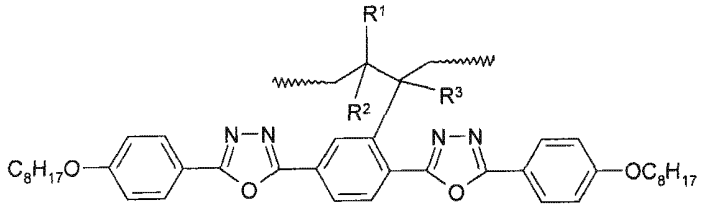


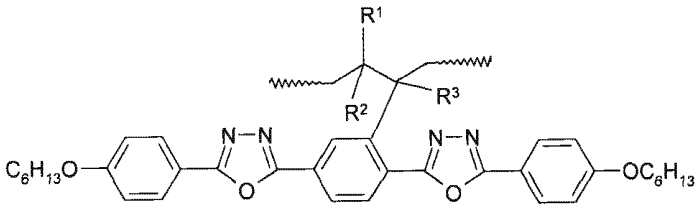
[0048] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物是单体的反应产物，其中该共聚物骨架中的至少一部分是任何一个下面的结构，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢，烷基，被取代的烷基基团或者卤素：





其中该聚合物在400nm＜ λ ＜800nm





的波长范围内具有大于大约 0.02 的正双折射率。

[0049] 在另外一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物包括苯乙烯单体。在另外一种实施方案中，该共聚物的烯键式不饱和单体可以是苯乙烯，乙烯基联苯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯腈，丙烯酸 2- 乙基己基酯或者 4- 叔丁基苯乙烯。

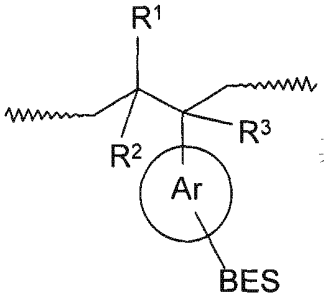
[0050] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002，0.005，0.01，0.02 或者 0.03 的正双折射率。在一种实施方案中，该共聚物可以在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜，其可以是单轴或者双轴拉伸的。该自立的薄膜可以通过层压连接到基底，使用或者不使用拉伸。

[0051] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制备的共聚物在溶剂例如甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物中是可溶的。在另外一种实施方案中，共聚物被用于液晶显示器中，包括平面内转换液晶显示器。该 LCD 可以用作电视或者计算机的屏幕。

[0052] 本发明仍然的另外一个目标提供一种通过选择具有受控的负链段双折射率的聚合物，来控制液晶显示器用的补偿薄膜的正双折射率的方法。该聚合物可以具有聚合物链段，有聚合物骨架和光稳定的光学各向异性的亚单元 (OASU)，该光学各向异性的亚单元包含芳环和至少一种连接到该芳环的提高双折射率的取代基 (BES)，其中该 Ar-BES 经由至少一个共价键直接连接到该聚合物骨架上。该聚合物链段可以具有负链段双折射率，该负链段双折射率是通过选择 Ar-BES，以使得 R/D 至少是大约 2.6 来进行控制的，其中 R 表示

Ar-BES 在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D 表示在两个相邻 Ar-BES 的连接点之间沿着聚合物骨架的距离。Ar-BES 的选择影响了聚合物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使 Ar-BES 的平均取向垂直于该聚合物骨架，并且 Ar-BES 的垂直度越高，该聚合物链段的负链段双折射率值越大。该方法进一步包含通过溶液流延到基底、单轴拉伸、双轴拉伸或其组合将具有受控的负链段双折射率（Δn^s）的聚合物加工，其中该聚合物具有负链段序参量（O^s）和聚合物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率（Δn）：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

[0053] 在一种实施方案中，该控制正双折射率的方法包括具有下面部分的聚合物：



其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；Ar 是芳环；BES 表示至少一种提高双折射率的取代基。

[0054] 在一种实施方案中，该控制正双折射率的方法包括制造均聚物。在另外一种实施方案中，该方法包括补偿薄膜，该补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.002，0.005 或者 0.01 的正双折射率。

[0055] 在一种实施方案中，通过控制正双折射率的方法所制成的聚合物薄膜是当干燥时从基底上除去的而产生自立的薄膜，其可以单轴或者双轴拉伸来进一步提高双折射率。该自立的薄膜还可以通过层压连接到基底，使用或者不使用拉伸。

[0056] 在另外一种实施方案中，该控制正双折射率的方法产生了这样的聚合物，其能够溶解于溶剂例如甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物中。在一种实施方案中，该补偿薄膜被用于液晶显示器中，包括平面内转换液晶显示器。该 LCD 可以用作电视或者计算机的屏幕。

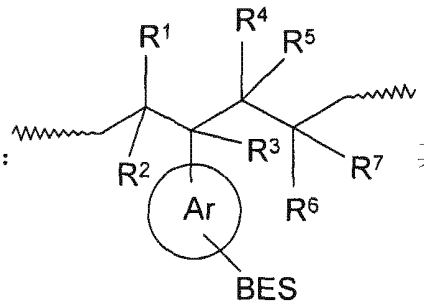
[0057] 在另外一种实施方案中，该控制双折射率的方法进一步包括通过调整反应混合物中的 BES 起始量，来控制 BES 的取代度。该 BES 的取代度可以大于 0.5。在一种实施方案中，BES 可以是硝基 -，溴 -，碘 -，氰基 - 和苯基 -，并且优选是硝基 - 或者溴 -。

[0058] 在一种实施方案中，通过控制液晶显示器用补偿薄膜中的正双折射率的方法所制成的 Ar-BES 补偿薄膜的芳环可以是苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯或者联三苯（triphenyl）。在一种优选的实施方案中，该芳环是苯。在另外一种优选的实施方案中，BES 是硝基 - 或者溴 -，并且该芳环是苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯或者联三苯（triphenyl）。

[0059] 在仍然的另外一种实施方案中，通过控制液晶显示器用补偿薄膜中的正双折射率的方法所制成的补偿薄膜是聚（硝基苯乙烯）。该聚（硝基苯乙烯）可以在 400nm < λ < 800nm 的波长范围内具有大于 0.007 的正双折射率。该聚（硝基苯乙烯）可以具有大于 0.5 或者 0.7 的硝基基团取代度。该 BES 可以具有一些对硝基基团或者具有几乎全部的对硝基基团。在一种实施方案中，该 BES 具有几乎全部的对硝基基团和大于 0.5 或者 0.7 的

硝基基团取代度。

[0060] 在仍然的另外一种实施方案中，通过控制液晶显示器用补偿薄膜中的正双折射率的方法所制成的补偿薄膜是聚（溴苯乙烯）。该聚（溴苯乙烯）可以在400nm＜λ＜800nm的波长范围内具有大于0.005的正双折射率。该聚（溴苯乙烯）可以具有大于0.5或者0.7的溴基取代度。该BES可以具有一些对溴基或者几乎全部的对溴基。在一种实施方案中，该BES具有几乎全部的对溴基，并且具有大于0.5或者0.7的溴基取代度。

[0061] 本发明仍然的另一个目标是提供一种通过选择具有受控的负链段双折射率的共聚物，来控制液晶显示器用的补偿薄膜的正双折射率的方法。该共聚物可以具有例如下面的部分：

其中R^1，R^2，R^3，R^4，R^5和R^7各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中R^6是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元（OASU）；其中Ar-BES是用至少一种提高双折射率的取代基（BES）取代的芳环（Ar），并且其中Ar-BES经由至少一个共价键直接连接到该共聚物骨架上。该共聚物的负链段双折射率是通过选择Ar-BES，以使得R/D至少是大约2.6来进行控制的，其中R表示Ar-BES在垂直于至少一个共价键的矢量和的方向的方向上的最大尺寸，D表示在Ar-BES和R^6的连接点之间沿着共聚物骨架的距离。Ar-BES的选择影响了共聚物骨架的刚度和长范围线性螺旋形状，目的是使Ar-BES的平均取向垂直于该共聚物骨架，并且Ar-BES的垂直度越高，该共聚物的负链段双折射率值越大。该方法进一步包含通过溶液流延到基底、单轴拉伸、双轴拉伸或者其组合，将该具有受控的负链段双折射率（Δn^s）的共聚物加工。所形成的共聚物具有负链段序参量（O^s）和共聚物薄膜具有满足下面的关系式的正双折射率（Δn）：$\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$。

[0062] 在一种实施方案中，R^6是OASU。在另外一种实施方案中，R^6是Ar-BES。该共聚物还可以包含至少两个不同的Ar-BES基团。在一种实施方案中，该烯键式不饱和单体可以是苯乙烯，乙烯基联苯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯腈，丙烯酸2-乙基己基酯或者4-叔丁基苯乙烯。在另外一种实施方案中，该共聚物的至少一种单体是苯乙烯。

[0063] 在另外一种实施方案中，通过该控制正双折射率的方法所形成的补偿薄膜能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸，并且其在400nm＜λ＜800nm的波长范围内具有大于0.002，大于0.005或者大于0.01的正双折射率。

[0064] 在一种实施方案中，将通过该控制正双折射率的方法所形成的补偿薄膜在干燥时从基底上除去而产生自立的薄膜，其可以是单轴或者双轴拉伸的。该自立的薄膜可以通过层压连接到基底，使用或者不使用拉伸。

[0065] 在一种实施方案中，使用该控制双折射率的方法所制得的补偿薄膜在选自甲苯，甲基异丁基酮，环戊酮及其混合物的溶剂中是可溶的。在另外一种实施方案中，该 BES 是硝基 - 或者溴 -。

[0066] 在另外一种实施方案中，使用该控制双折射率的方法所制得的补偿薄膜被用于液晶显示器中，包括平面内转换液晶显示器。

[0067] 该控制双折射率的方法可以进一步包括控制 BES 的取代度。在一种实施方案中，BES 的取代度大于 0.5。在另外一种实施方案中，BES 是硝基 -，溴 -，碘 -，氰基 - 或者苯基 -。优选 BES 是硝基 - 或者溴 -。在一种实施方案中，该芳环是苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯或者联三苯 (triphenyl)。优选该芳环是苯。在一种实施方案中，BES 是硝基 - 或者溴 -，并且该芳环是苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，并五苯或者联三苯 (triphenyl)。

[0068] 在一种实施方案中，使用该控制双折射率的方法所制得的聚合物是聚 (硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯)。该聚 (硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 可以具有大于 0.5 的硝基基团取代度。该聚 (硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 可以具有大于 0.7 的硝基基团取代度。聚 (硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 的 BES 可以具有一些对硝基基团或者具有几乎全部的对硝基基团。在一种实施方案中，该聚 (硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 具有几乎全部的对硝基基团和大于 0.5 的硝基基团取代度。在另外一种实施方案中，该聚 (硝基苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 具有几乎全部的对硝基基团和大于 0.7 的硝基基团取代度。

[0069] 在一种实施方案中，使用该控制双折射率的方法所制得的聚合物是聚 (溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯)。该聚 (溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 可以具有大于 0.5 的溴基取代度。该聚 (溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 可以具有大于 0.7 的溴基取代度。聚 (溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 的 BES 具有一些对溴基或者几乎全部的对溴基。在一种实施方案中，该聚 (溴苯乙烯 - 共聚 - 苯乙烯) 具有几乎全部的对溴基和大于 0.5 的溴基取代度或者大于 0.7 的溴基取代度。

附图说明

[0070] 图 1 说明了几种 OASU 以及用于计算这些 OASU 的支撑因子 (buttressing factor) 的结构框架。图 1a 和 1b 说明了聚苯乙烯的 OASU。图 1c-1d 说明了聚 (2- 乙烯基萘) 的盘状基团 OASU。图 1e-1f 说明了聚 (1- 乙烯基萘) 的盘状基团 OASU。图 1g-1h 说明了聚 (乙烯基芘) 的盘状基团 OASU。图 1i 说明了聚 [2,5- 双 (对烷氧基苯基) 苯乙烯] 的液晶原 OASU。

[0071] 图 2 说明了用于计算聚苯乙烯的支撑因子的结构框架。

[0072] 图 3(a) 是一种侧视图，说明了支撑的棒状液晶原包壳的 (mesogen-jacketed) 聚合物链。图 3(b) 是一种端视图，说明了支撑的棒状液晶原包壳的聚合物链。

[0073] 图 4 是一表格，说明了具有盘状和棒状 OASU 的聚合物的 O^{OASU} 和 Δn^{OASU} 参数。

[0074] 图 5 说明了在溶液流延过程中溶剂蒸发的阶段。

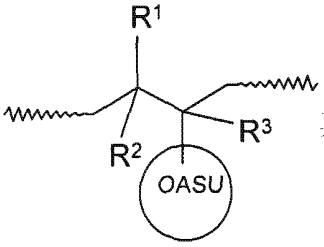
[0075] 图 6 是一种绘图，表示了双折射率如何随着带有硝基基团的 Ar-BES 的取代度而变化。

[0076] 图 7 说明了用于计算聚 (2- 乙烯基萘) 的支撑因子的结构框架。

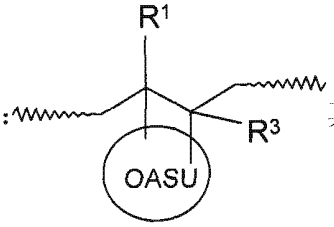
[0077] 图 8 说明了用于计算聚 (乙烯基芘) 的支撑因子的结构框架。

[0078] 图 9 说明了用于计算聚 [2,5- 双 (对烷氧基苯基) 苯乙烯] 的支撑因子的结构框架。具体实施方式本发明的一种示例性的实施方案是一种光学补偿薄膜，其在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率，并且当通过溶液流延来制造时，能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列。因此，本发明的光学补偿薄膜能够各向异性排列，以使得棒状 OASU 的净光轴 (在棒方向上) 是出平面外的 (这里出平面外包括但不限于垂直于该平面的光轴)，并且盘状或者 Ar-BES OASU 的净光轴 (在该盘的法向方向) 是平面内的 (这里平面内包括但不限于平行于该平面的光轴)。本发明的光学补偿薄膜能够用作液晶显示 (LCD) 器，特别是平面内转换 (IPS)LCD 的一部分。该 LCD 能够用在具有显示器屏幕的电子器件中，包括但不限于电视，计算机，蜂窝电话，时钟，微波炉和计算器。

[0079] 该具有高正双折射率的聚合物薄膜在该聚合物骨架中具有含有光稳定的 OASU 的部分。该 OASU 可以通过一个共价键直接连接到该聚合物骨架上，因此该部分具有下面的通式 :



其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素，并且 OASU 是光学各向异性的亚单元。该 OASU 还可以通过两个独立的共价键直接连接到该聚合物骨架上，因此该部分具有下面的通式 :



其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素，并且 OASU 是光学各向异性的亚单元。该共价键提供了在 OASU 和该聚合物骨架之间的直接连接，其它原子不沿着该共价键布置，这将使得 OASU 和该聚合物骨架之间的连接是间接的。

[0080] 该聚合物薄膜可以是均聚物或者共聚物。该共聚物可以具有一个或多个部分，其含有通过至少一个共价键直接连接到该聚合物骨架上的 OASU。本发明的说明适用于具有任何组合的部分的任何包含 OASU 的均聚物或者共聚物。如本文中使用的，术语“聚合物”指的是均聚物和共聚物。

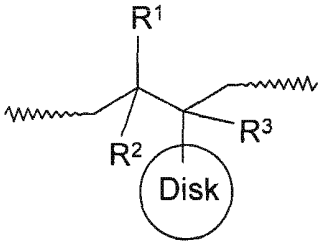
[0081] OASU 可以是盘状，棒状 (液晶原)，或者用提高双折射率的取代基 (BES) 取代的芳环 (Ar)。在一种优选的实施方案中，OASU 是垂直于该聚合物骨架取向的，并且该聚合物薄膜的正双折射率值随着 OASU 垂直度的增加而增加。

[0082] 该聚合物溶液可以有利地在溶剂蒸发和溶液薄膜流延时形成出平面外的各向异性的排列，而不需进行热处理、光辐照或者拉伸加工 (虽然这些加工的一种或者组合可以用来进一步增强双折射率)。所形成的支撑的聚合物薄膜在环境条件下是稳定的，具有高正双折射率，并且可以便宜地生产。正双折射率定义为 $n_z > (n_x+n_y)/2$，其中 n_x 和 n_y 代表平面内折射率，n_z 表示薄膜的厚度方向上的折射率。这些聚合物和由其制成的光学补偿薄膜，每个在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率，并且无需进行热处理、光辐照或者拉伸。但是，在某些实施方案中，这些方法可以用来进一步增强正双折射

率。在优选的实施方案中，该补偿薄膜可以在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.005，0.01，0.02 或者 0.03 的双折射率。

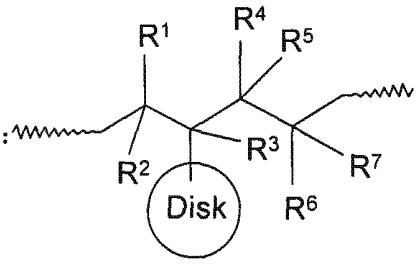
[0083] 双折射率（Δn）可以通过在大约 300nm- 大约 800nm 的波长范围内，以不同增量，测定薄膜的双折射率来测量。或者，如本领域常规的那样，薄膜的双折射率可以在 633nm 进行测量。参考在 633nm 的 Δn 是惯常的，这是因为波长＜ 633nm 的双折射率通常高于在 633nm 时的双折射率，而波长＞ 633nm 的双折射率通常等于或者稍低于在 633nm 时的双折射率。因此，在 633nm 时的双折射率在本领域被理解为表示在 300nm ＜ λ ＜ 800nm 范围的双折射率大于或者大概等于 633nm 时的双折射率。

[0084] 在本发明的一种示例性的实施方案中，该 OASU 是盘状基团。该盘状基团可以通过一个共价键直接连接到聚合物骨架上，因此该部分具有下面的通式：



Disk ＝盘状基团在该聚合物骨架中，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素。该盘状基团 (disk) 也可以通过两个独立的共价键直接连接到该聚合物骨架。该共价键可以是碳－碳或者碳－氮键。例如，盘状基团 (disk) 可以经由碳或者氮原子连接到该聚合物骨架，例如苯环上的碳原子或者酰亚胺或者内酰胺上的氮原子。该含盘状基团 (disk) 的聚合物在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率，并且不需要进行热处理、光辐照或者拉伸。该含盘状基团 (disk) 的聚合物薄膜可以通过溶液流延来制造，并且可以在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列。在一种优选的实施方案中，在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内，正双折射率大于大约 0.005。

[0085] 该聚合物薄膜可以是具有一个或多个部分的均聚物或者共聚物，该部分含有通过至少一个共价键直接连接到该聚合物骨架上的盘状基团 (disk)。该共聚物在该聚合物骨架上可以具有下面通式的部分：

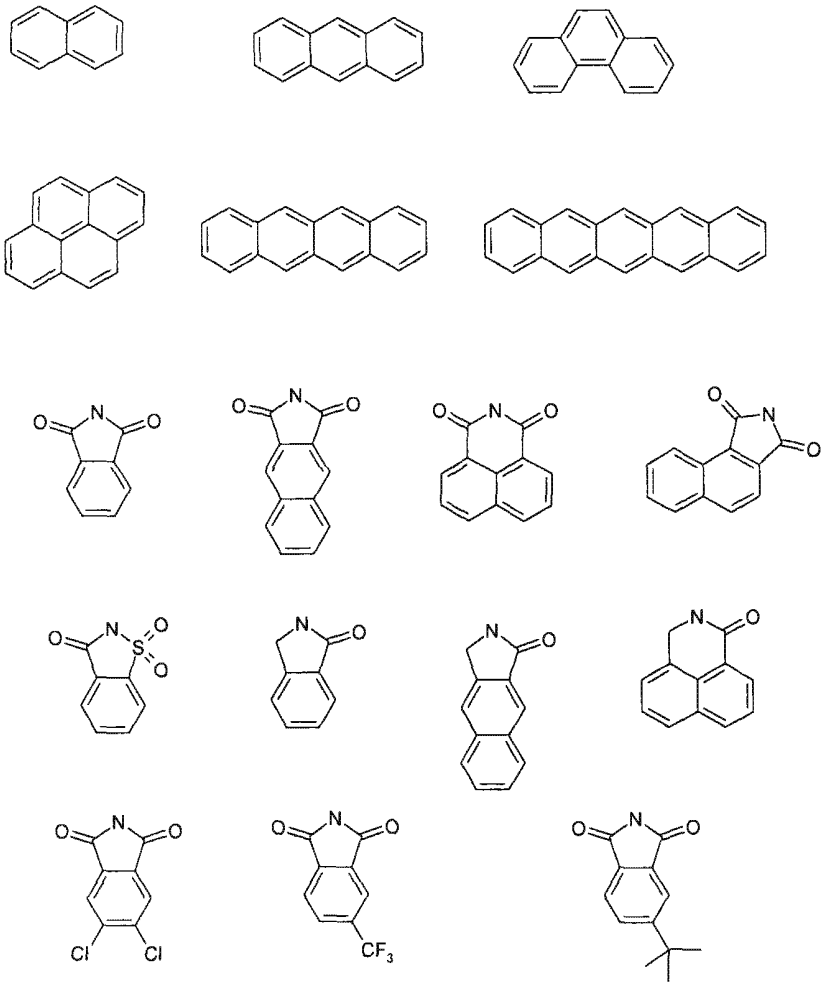


Disk ＝盘状基团其中 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)。在一种实施方案中，R^6 是不同的盘状基团 (disk)。在另外一种实施方案中，R^6 是苯环。该盘状基团 (disk) 还可以通过两个共价键连接到共聚物骨架上。

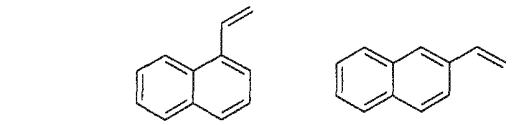
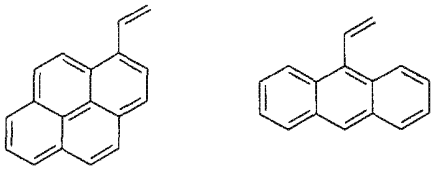
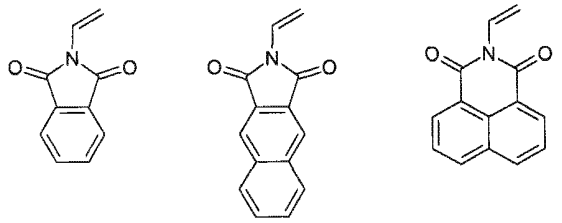
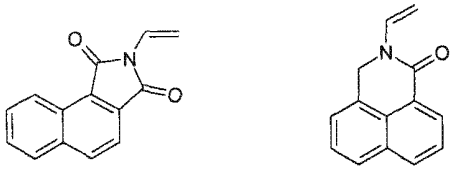
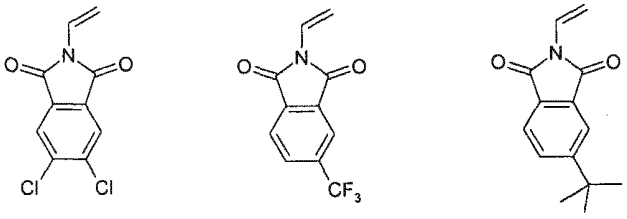
[0086] 该盘状基团通常具有大于苯环的尺寸。该盘状基团通常是大体积的 (bulky)。在一种实施方案中，该盘状基团具有稠环结构。“稠环”结构可以被理解为具有两个或者更多个单独的环，其是通过共享它们侧部中的至少一个来连接的。稠环中的每个单独的环可以

是取代的或者未被取代的，并且优选是六－或者五－元环，其可以是全碳的或者杂环的。稠环中的单独的环可以是芳香族或者脂肪族的。优选的稠环中的单独的环包括但不限于，芳环和取代的芳环，内酰胺环和基于芳香族酰亚胺的环例如邻苯二甲酰亚胺和取代的邻苯二甲酰亚胺。该盘状基团在环境条件是稳定的，并因此适用于 LCD 的光学补偿薄膜中。

[0087] 盘状基团代表性和示例性的例子包括但不限于萘，蒽，菲，并四苯，芘，并五苯，邻苯二甲酰亚胺，等等，如下面的化学结构所示：



[0088] 本领域技术人员将认可，包含具有盘状基团 (disk) 的部分的聚合物成分 (polymer compositions) 可以通过包含盘状基团 (disk) 的单体的聚合来制备，该单体具有直接连接到稠环的碳或者氮原子上的乙烯基基团。这样的具有可聚合的乙烯基基团的含盘状基团的单体包括但不限于下面的化合物：

[0089] 包含具有盘状基团 (disk) 的部分的聚合物成分也可以通过将包含盘状基团的单体与一种或多种烯键式不饱和单体进行共聚来制备。这样的可以用来与含盘状基团的单体进行共聚的烯键式不饱和单体包括但不限于下面的一种或多种：丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，丙烯酸乙基己基酯，甲基丙烯酸 2- 乙基己基酯，丙烯酸 2- 乙基己基酯，异戊二烯，丙烯酸辛基酯，甲基丙烯酸辛基酯，丙烯酸异辛基酯，甲基丙烯酸异辛基酯，三丙烯酸三羟甲基丙基酯，苯乙烯，α - 甲基苯乙烯，硝基苯乙烯，溴苯乙烯，碘苯乙烯，氰基苯乙烯，氯苯乙烯，4- 叔丁基苯乙烯，4- 甲基苯乙烯，乙烯基联苯，乙烯基联三苯 (vinyl triphenyl)，乙烯基甲苯，氯甲基苯乙烯，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸，马来酸酐，甲基丙烯酸缩水甘油酯，碳二酰亚胺甲基丙烯酸酯，巴豆酸 C_1-C_{18} 烷基酯，马来酸二正丁基酯，马来酸二辛基酯，甲基丙烯酸烯丙基酯，马来酸二烯丙基酯，丙二酸二烯丙基酯，甲基丙烯酸甲氧基丁烯基酯，甲基丙烯酸异冰片基酯，甲基丙烯酸羟基丁烯基酯，（甲基）丙烯酸羟基乙基酯，（甲基）丙烯酸羟基丙基酯，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯，丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯，丙烯腈，氯乙烯，1,1- 二氯乙烯，乙酸乙烯酯，乙烯基碳酸亚乙酯，环氧丁烯，3,4- 二羟基丁烯，（甲基）丙烯酸羟基乙基酯，甲基丙烯酰胺，丙烯酰胺，丁基丙烯酰胺，乙基丙烯酰

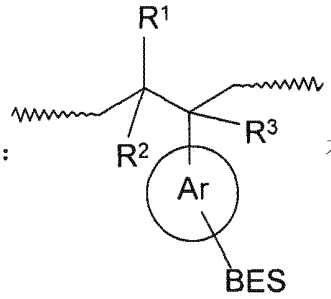
胺，二丙酮丙烯酰胺，丁二烯，乙烯基酯单体，（甲基）丙烯酸乙烯基酯，（甲基）丙烯酸异丙烯基酯，环脂族环氧（甲基）丙烯酸酯，乙基甲酰胺，4- 乙烯基 -1，3- 二氧戊环 -2- 酮，2，2- 二甲基 -4- 乙烯基 -1，3- 二氧戊环，3，4- 二乙酰氧基 -1- 丁烯，和己二酸单乙烯基酯甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯，甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯，N，N- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸 2- 叔丁基氨基乙基酯，丙烯酸 N，N- 二甲基氨基乙基酯，N-(2- 甲基丙烯酰氧 - 乙基）亚乙基脲，和甲基丙烯酰胺 - 乙基亚乙基脲。另外的单体描述在 The BrandonAssociates，第 2 版，1992 Merrimack，N.H.，和描述在 Polymers andMonomers，1966-1997 目录，来自 Polyscience，Inc.，Warrington，Pa.，美国。

[0090] 聚合可以通过本领域已知的方法来进行，例如本体，溶液，乳液或者悬浮聚合。反应可以是自由基、阳离子、阴离子、两性离子、齐格勒 - 纳塔或者原子转移自由基型的聚合。当期望特别高的分子量时，乳液聚合是优选的聚合方法。高分子量聚合物可以产生更好的薄膜质量和更高的正双折射率。

[0091] 溶液薄膜流延可以用含有盘状基团的聚合物、包括含义盘状基团的聚合物与其它聚合物的混合物的聚合物溶液、或者含盘状基团的单体与其它单体的共聚物来进行，后两个是有利的，因为它们能够提高薄膜质量和降低成本。聚合物溶液可以进一步包含其它成分例如其它聚合物或者添加剂。

[0092] 取决于具体的盘状基团结构和聚合物或者聚合物混合物成分，含盘状基团的聚合物可以溶解于例如甲苯，甲基异丁基酮 (MIBK)，甲乙酮 (MEK)，环戊酮，N，N- 二甲基甲酰胺或者其混合物中。优选的溶剂是甲苯和 MIBK。

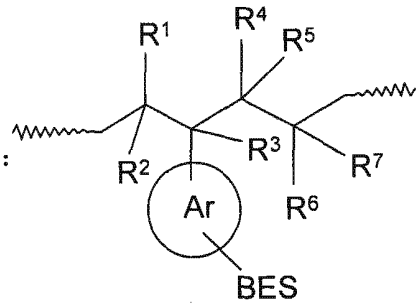
[0093] 在本发明的另外一种示例性的实施方案中，OASU 是用提高双折射率的取代基 (BES) 取代的芳环 (Ar)。BES 也可以是在盘状基团或者液晶原 OASU 上的取代基。Ar-BES 也可以是用 BES 取代的稠合芳环。该 Ar-BES 可以通过一个共价键直接连接到该聚合物骨架上，因此该部分具有下面的通式：



在该聚合物骨架中，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素。Ar-BES 还可以通过两个独立的共价键直接连接到该聚合物骨架上。该芳环的 BES 取代度至少是 0.1，但是它也可以更高。所述的共价键可以是碳 - 碳或者碳 - 氮键。该含有 Ar-BES 的聚合物在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸。该含有 Ar-BES 的聚合物薄膜可以通过溶液流延来制造，并且能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列。该 Ar-BES 在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内优选具有大于 0.005 的正双折射率，更优选地，具有大于 0.01 的正双折射率。

[0094] 该聚合物薄膜可以是均聚物或者共聚物，其具有一个或多个部分，该部分含有通过一个共价键直接连接到该聚合物骨架上的 Ar-BES。该共聚物可以在聚合物骨架中具有下

面通式结构的部分：



[0095] 其中 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)。在一种实施方案中，R^6 是不同的 Ar-BES。在另外一种实施方案中，R^6 是苯环。

[0096] BES 在芳环上的取代度 (DS) 指的是在聚合物成分中，BES 在一个芳环上的平均数。因此，当平均每个芳环被 1 个 BES 取代时，DS ＝ 1。当平均每个芳环被大于 1 个的 BES 取代时，DS 也可以大于 1。DS 优选大于 0.3，更优选大于 0.5，和最优选大于 0.7。BES 的 DS 与聚合物的双折射率直接相关。因此，Δn 可以通过改变 DS 来操控。该聚合物的溶解性也会取决于 DS，并因此进行优化。DS 可以由本领域技术人员容易地操控，例如，通过调整 BES 的起始量。

[0097] 在一种实施方案中，该包含 Ar-BES 的聚合物是聚（乙烯基芳烃），即一种由芳环上的乙烯基基团进行聚合所形成的聚合物。该聚（乙烯基芳烃）还具有至少一个 BES。带有 BES 的聚（乙烯基芳烃）有利地表现出特别高的双折射率值，能够溶解在多种有机溶剂中，并且能够用来通过溶液流延到基底上来制备光学补偿薄膜。本发明的聚（乙烯基芳烃）的溶解性和双折射率可以通过引入某些 BES 和通过调整该聚合物的芳环它们的取代度 (DS) 来进行控制。这是非常令人期望的，因为 LCD 器件典型地包含在多种溶剂中具有不同溶解性的多层材料和这样的层，该层仅仅能够用不溶解该特定层的聚合物溶液进行涂覆。因此，该控制聚合物的溶解性和双折射率的能力使得本发明的光学薄膜能够流延到用于 LCD 制作的特定层（或者基底）上，来在该器件中实现期望的层次序。

[0098] 芳香族基团代表性和示例性的例子包括但不限于苯，联苯，萘，蒽，菲，并四苯，芘，并五苯，联三苯 (triphenyl) 等等。优选该芳环是苯，联苯或者萘。最优选该芳环是苯。

[0099] BES 是这样的一种基团，其通常是大体积的和 / 或能够提高聚（乙烯基芳烃）上的盘状基团的芳环的极化率。聚合物可以在同一个聚合物分子的不同芳环上包含不同的 BES 基团或者在同一个芳环上包含不同的 BES 基团。BES 代表性的和示例性的例子包括但不限于 NO_2，Br，I，CN 和苯基。优选 BES 取代基是 NO_2，Br，I 和 CN。最优选，BES 是 NO_2 或者 Br。

[0100] 在任何可用的位置上，BES 可以连接到芳环例如苯，包括相对于乙烯部分的对位、邻位或者间位。聚合物成分也可以具有在不同的芳环上的不同位置的 BES。在一种优选的实施方案中，BES 处于乙烯部分的对位。BES 也可以大部分处于对位，同时一些 BES 处于邻位和 / 或间位。

[0101] BES 取代的芳香族聚合物的聚合物成分代表性的和示例性的例子包括但不限于聚（硝基苯乙烯），聚（溴苯乙烯），取代的聚（硝基苯乙烯），取代的聚（溴苯乙烯），硝基苯乙烯或者溴苯乙烯的共聚物，和取代的硝基苯乙烯或者溴苯乙烯的共聚物。优选该聚合物

成分是聚（硝基苯乙烯），聚（溴苯乙烯），其共聚物或者其混合物。

[0102] 聚（硝基苯乙烯），聚（溴苯乙烯）和其共聚物可以分别用一个或多个硝基或者溴BES取代。溴或者硝基BES的取代度优选至少是0.5，更优选至少是0.7。但是，该取代度也可以在范围0＜DS＜1内更高或者更低。同样，DS可以大于1。硝基或者溴取代基可以在任何可用位置上连接到苯环，包括相对于乙烯部分的对位、邻位或者间位。在一种优选的实施方案中，该硝基或者溴BES处于乙烯部分的对位。因此，优选的聚合物包括聚（4-硝基苯乙烯），聚（4-硝基苯乙烯-共聚-苯乙烯），聚（4-溴苯乙烯）和聚（4-溴苯乙烯-共聚-苯乙烯）。本领域技术人员将承认，当这些优选的聚合物是由4-硝基-或者4-溴苯乙烯单体来制备时，硝基或者溴基分别将总是处于对位上。

[0103] 本领域技术人员将承认，聚（硝基苯乙烯）可以在HNO_3和H_2SO_4的混合酸存在下，通过聚苯乙烯的硝化来制备，如下面的文献所公开的那样：Philippides，A.，等人，Polymer(1993)，34(16)，3509-13；Fernandez，M.J.，等人，Polymer Degradation and stability(1998)，60(2-3)，257-263；Cowie，J.M.G.等人，European Polymer Journal(1992)，28(2)，145-8；和Al-Najjar，Mohammed M等人，Polymer Engineeringand Science(1996)，36(16)，2083-2087。聚苯乙烯的硝化可以在下面的有机溶剂存在下进行：例如硝基苯，1，2-二氯乙烷，3-硝基甲苯，四氯化碳，氯仿，二氯甲烷，二硫化碳，N，N-二甲基甲酰胺，N，N-二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮或者其混合物。优选的溶剂是硝基苯和3：1混合的硝基苯和1，2-二氯乙烷。硝基苯乙烯的共聚物可以通过苯乙烯共聚物例如聚（苯乙烯-共聚-丙烯腈），聚（苯乙烯-共聚-4-叔丁基苯乙烯）和聚（苯乙烯-共聚-甲基丙烯酸甲酯）的硝化来制备。它们还可以通过硝基苯乙烯与其它烯键式不饱和单体例如甲基丙烯酸甲酯，丙烯腈，4-叔丁基苯乙烯，4-甲基苯乙烯，丙烯酸丁酯和丙烯酸的共聚来制备。聚（硝基苯乙烯）还可以通过硝基苯乙烯单体的聚合来制备，如下面的文献所公开的那样：Philippides，A.等人，Polymer(1994)，35(8)，1759-63；和Jonquieres，A.等人，Polymer Bulletin(柏林)，(1994)，33(4)，389-95。三氟乙酸酐和三氟乙酸可以与硝酸一起用作硝化试剂。无机硝酸盐例如NH_4NO_3，$NaNO_3$，KNO_3和$AgNO_3$也可以与三氟乙酸酐一起用作硝化试剂，如Grivello，J.V.，J.Org.Chem.(1981)，46，3056-3060中所公开的那样。

[0104] 本发明所制备的聚（硝基苯乙烯）聚合物在甲苯，甲基异丁基酮(MIBK)，甲乙酮(MEK)，环戊酮，N，N-二甲基甲酰胺或者其混合物中是可溶的，这取决于硝基基团的取代度。用于薄膜流延聚（硝基苯乙烯）的优选的溶剂是甲苯和MIBK或者其混合物。

[0105] 本领域技术人员将认可，聚（溴苯乙烯）可以在溴和路易斯酸催化剂例如$AlCl_3$，$FeCl_3$，$AlBr_3$，$FeBr_3$，$SbCl_5$，$ZrCl_4$，Sb_2O_3等的存在下，通过聚苯乙烯的溴化来制备，如US专利No.5677390和5532322所公开的那样，其在此以它们全部引入作为参考。它还可以通过将聚苯乙烯与正丁基锂-TMEDA络合物进行反应，随后用溴猝灭来制备，如Farrall，M.J.和Frechet，M.J.，Macromolecules，第12卷第426页(1979)中所公开的那样。类似于聚（硝基苯乙烯），聚（溴苯乙烯）也可以通过溴苯乙烯单体的聚合来制备，如Farrall，M.J.和Frechet，M.J.，Macromolecules，第12卷第426页(1979)中所述。同样，溴苯乙烯的共聚物也可以如前述的用于聚（硝基苯乙烯）那样来制备。聚苯乙烯的溴化可以在下面的有机溶剂存在下进行：例如诸如1，2-二氯乙烷，硝基苯，3-硝基甲苯，四氯化碳，氯仿，二氯甲烷，二硫化碳，N，N-二甲基甲酰胺，N，N-二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮或者其混合物。优

选的溶剂是 1,2- 二氯乙烷,四氯化碳和氯仿。

[0106] 本发明所制备的聚(溴苯乙烯)聚合物甚至在高取代度时也能够溶解在甲苯以及环戊酮中。这对于涂覆 TAC 基底是特别有用的,因为甲苯将对 TAC 薄膜不产生有害的影响。

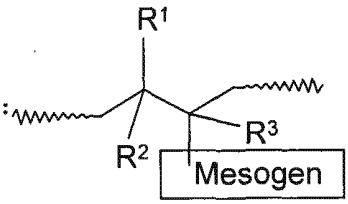
[0107] 包含带有 Ar-BES 部分的聚合物成分也可以通过包含 Ar-BES 的单体与一种或多种烯键式不饱和单体进行共聚来制备。这样的可以用来与包含盘状基团的单体进行共聚的烯键式不饱和单体包括但不限于下面的一种或多种 :丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸异丁酯,甲基丙烯酸异丁酯,丙烯酸乙基己基酯,甲基丙烯酸 2- 乙基己基酯,丙烯酸 2- 乙基己基酯,异戊二烯,丙烯酸辛基酯,甲基丙烯酸辛基酯,丙烯酸异辛基酯,甲基丙烯酸异辛基酯,三丙烯酸三羟甲基丙基酯,苯乙烯,α - 甲基苯乙烯,氯苯乙烯,4- 叔丁基苯乙烯,4- 甲基苯乙烯,乙烯基萘,乙烯基甲苯,氯甲基苯乙烯,丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,巴豆酸,马来酸酐,甲基丙烯酸缩水甘油酯,碳二酰亚胺甲基丙烯酸酯,巴豆酸 C_1-C_{18} 烷基酯,马来酸二正丁基酯,马来酸二辛基酯,甲基丙烯酸烯丙基酯,马来酸二烯丙基酯,丙二酸二烯丙基酯,甲基丙烯酸甲氧基丁烯基酯,甲基丙烯酸异冰片基酯,甲基丙烯酸羟基丁烯基酯,(甲基)丙烯酸羟基乙基酯,(甲基)丙烯酸羟基丙基酯,甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯,丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯,丙烯腈,氯乙烯,1,1- 二氯乙烯,乙酸乙烯酯,乙烯基碳酸亚乙酯,环氧丁烯,3,4- 二羟基丁烯,(甲基)丙烯酸羟基乙基酯,甲基丙烯酰胺,丙烯酰胺,丁基丙烯酰胺,乙基丙烯酰胺,二丙酮丙烯酰胺,丁二烯,乙烯基酯单体,(甲基)丙烯酸乙烯基酯,(甲基)丙烯酸异丙烯基酯,环脂族环氧(甲基)丙烯酸酯,乙基甲酰胺,4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮,2,2- 二甲基 -4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环,3,4- 二乙酰氧基 -1- 丁烯,和己二酸单乙烯酯甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯,甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯,甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯,N,N- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺,甲基丙烯酸 2- 叔丁基氨基乙基酯,丙烯酸 N,N- 二甲基氨基乙基酯,N-(2- 甲基丙烯酰氧基 - 乙基)亚乙基脲,和甲基丙烯酰胺 - 乙基亚乙基脲。另外的单体描述在 The Brandon Associates,第 2 版,1992 Merrimack, N.H.,和描述在 Polymers and Monomers,1966-1997 目录,来自 Polyscience, Inc., Warrington, Pa.,美国。

[0108] 聚合可以通过本领域已知的方法来进行,例如本体,溶液,乳液或者悬浮聚合。该反应可以是自由基、阳离子、阴离子、两性离子、齐格勒 - 纳塔或者原子转移自由基型的聚合。当期望特别高的聚合物分子量时,乳液聚合是优选的聚合方法。高分子量聚合物可以产生更好的薄膜质量和更高的正双折射率。

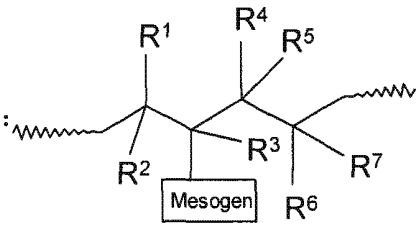
[0109] 溶液薄膜流延可以用含有 Ar-BES 的聚合物、包括含有 Ar-BES 的聚合物与其它聚合物的混合物的聚合物溶液、或者含 Ar-BES 的单体与其它单体的共聚物来进行,后两个是有利的,因为它们能够提高薄膜质量和降低成本。聚合物溶液可以进一步包含其它成分例如其它聚合物或者添加剂。

[0110] 取决于具体的 Ar-BES 结构和聚合物或者聚合物混合物成分,含 Ar-BES 的聚合物可以可溶解于例如甲苯,甲基异丁基酮 (MIBK),甲乙酮 (MEK),环戊酮, N, N- 二甲基甲酰胺或者其混合物中。优选的溶剂是甲苯和 MIBK。

[0111] 在本发明另外一种示例性的实施方案中,OASU 是棒状的。在一种优选的实施方案中,该棒状结构是液晶原 (mesogen)。该液晶原可以通过一个共价键(没有间隔基)直接连

接到聚合物骨架上，因此该部分具有下面的通式：

Mesogen＝液晶原在该聚合物骨架中，其中 R^1，R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素。液晶原 (mesogen) 还可以通过两个独立的共价键直接连接到该聚合物骨架上。所述的共价键可以是碳－碳或者碳－氮化学键。液晶原 (mesogen) 优选在该液晶原的重心或者相邻的位置连接到该聚合物骨架，但是也可以在末端或者偏心位置进行连接。该含有液晶原 (mesogen) 的聚合物在 400nm＜ λ ＜800nm 的波长范围内具有大于 0.002 的正双折射率，而不需要进行热处理、光辐照或者拉伸。该含有液晶原的聚合物薄膜可以通过溶液流延来制造，并且能够在溶剂蒸发时形成出平面外的各向异性的排列。在一种优选的实施方案中，在 400nm＜ λ ＜800nm 的波长范围内，正双折射率大于 0.005，大于 0.01，大于 0.02 或者大于 0.03。在本发明中，该含有液晶原的聚合物通常被称作液晶原包壳的 (mesogen-jacketed) 聚合物 (MJP)。本发明的 MJP 包括常规的液晶原包壳的 (mesogen-jacketed) 液晶聚合物 (MJLCP) 以及被非液晶棒状基团所包壳的聚合物。

[0112] 该聚合物薄膜可以是均聚物或者共聚物，其具有一个或多个部分，该部分含有通过至少一个共价键直接连接到该聚合物骨架上的液晶原。该共聚物可以在聚合物骨架中具有下面通式结构的部分：

Mesogen＝液晶原其中 R^1，R^2，R^3，R^4，R^5 和 R^7 各自独立地是氢原子，烷基，被取代的烷基基团或卤素；其中 R^6 是氢原子、烷基、被取代的烷基、卤素、酯、酰胺、酮、醚、氰基、苯基、环氧、尿烷、脲或直接连接到烯键式不饱和单体的残基的骨架的光学各向异性的亚单元 (OASU)。在一种实施方案中，R^6 是不同的液晶原 (mesogen)。液晶原也可以通过两个共价键连接到共聚物骨架上。

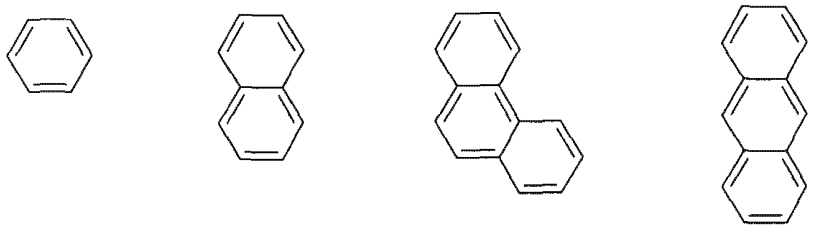
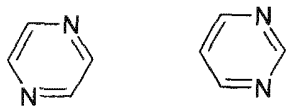
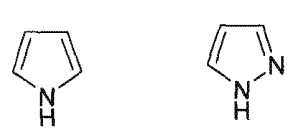
[0113] 不同于常规的在骨架和液晶原之间具有弹性间隔基 (spacer) 的侧链液晶聚合物 (LCP)，液晶原包壳的聚合物 (MJP) 在聚合物骨架和棒状液晶原之间不具有或者具有非常短的间隔基。参见 Zhao，Y.F.，等人 Macromolecules，2006，39，第 948 页。因此，MJP 在主链和大体积侧基之间具有强的相互作用。作为结果，不同于常规的侧链 LCP（它的骨架通常采取无规－线绕链构象），MJP 稍微有些刚性，并且表现出主链 LCP 的某些特性。

[0114] 已经令人惊讶地发现在骨架和棒状液晶原侧基之间不具有间隔基的 MJP 能够形成出平面外各向异性排列的薄膜，而不需要进行热处理或者光辐照。本发明的一种实施方案包括通过溶液流延来制备这样的薄膜。在环境温度溶剂蒸发时，所形成的薄膜表现出特别高的正双折射率。本发明的 MJP 在多种有机溶剂中是可溶的。

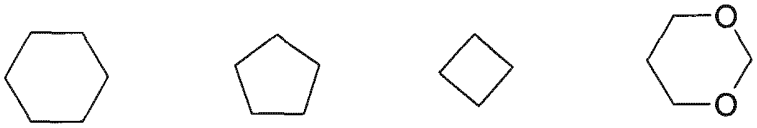
[0115] 本发明的液晶原可以具有下面的通式：$R^1-(A^1-Z^1)_m-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$ 其中，A^1，A^2 和 A^3 各自独立地是芳香族或者环脂族的环。该环可以是全碳的或者杂环的，并且可以是未被取代的或者用下面的基团单－或者多－取代的：卤素，氰基或者硝基，或者具有 1-8 个碳原子的烷基，烷氧基，或者烷酰基基团。Z^1，Z^2 和 Z^3 各自独立地是 -COO-，-OOC-，-CO-，-CONH-，-N

HCO-，-CH = CH-，-C ≡ C-，-CH = N-，-N = CH-，-N = N-，-O-，-S- 或者单键。R^1 和 R^2 各自独立地是卤素，氰基，或者硝基基团，或者具有 1-25 个碳原子的烷基，烷氧基，或者烷酰基基团，或者具有 $-(Z^2-A^3)$ 所给出的一个含义。m 是 0，1 或者 2；n 是 1 或者 2。优选 m 是 1 或 2；n 是 1 或 2；A^2 是 1，4- 亚苯基；并且液晶原通过 A^2 连接到该聚合物骨架上。更优选 m 是 2；n 是 2；A^2 是 1，4- 亚苯基；并且液晶原通过 A^2 连接到该聚合物骨架上。

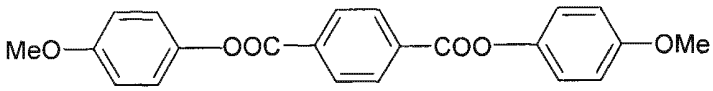
[0116] 液晶原中的芳环代表性的和示例性的例子包括但不限于：

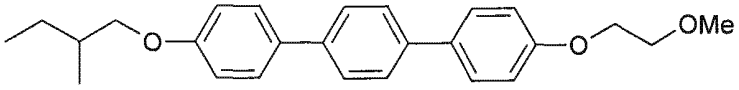




[0117] 液晶原中的环脂族环代表性的和示例性的例子包括但不限于：

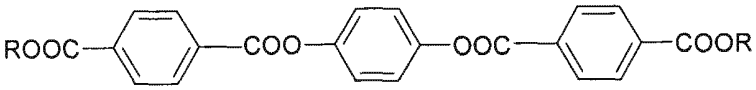



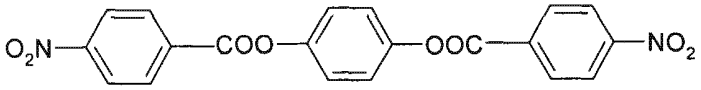
[0118] 可以通过一个共价键连接到聚合物骨架上的液晶原代表性的和示例性

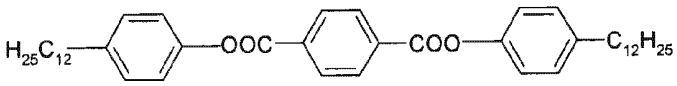


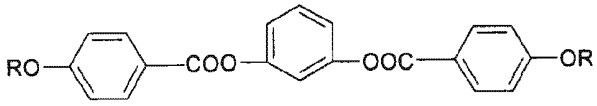


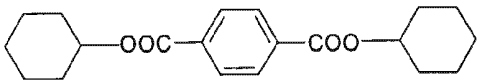
的例子包括但不限于：

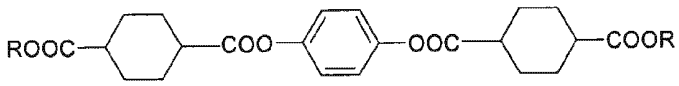




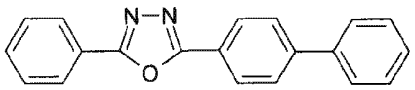

H25C12
OOC
COO
C12H25

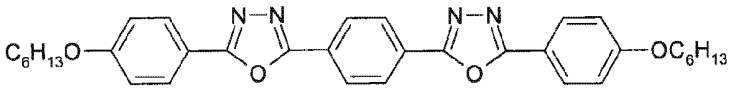

RO
COO
OOC
OR

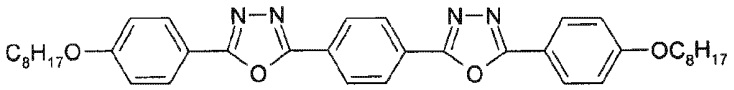

OOC
COO

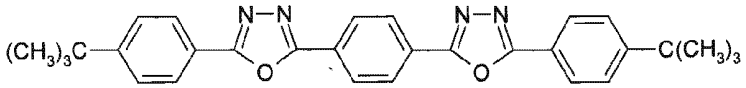

ROOC
COO
OOC
COOR

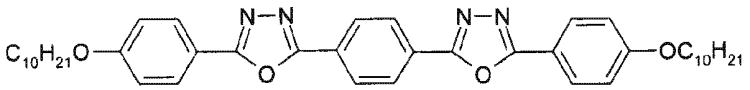

RO
OOC
COO
OR

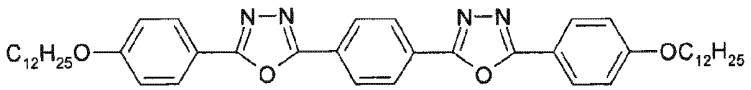

N–N
O

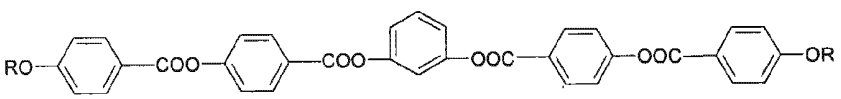

C6H13O
N–N
O
OC6H13

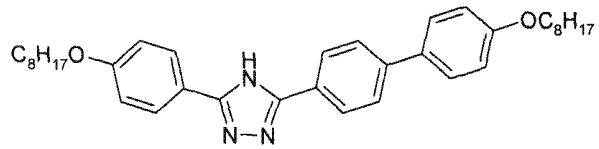

C8H17O
N–N
O
OC8H17

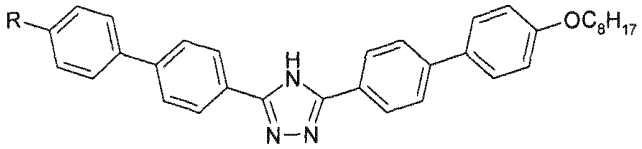

(CH3)3C
N–N
O
C(CH3)3

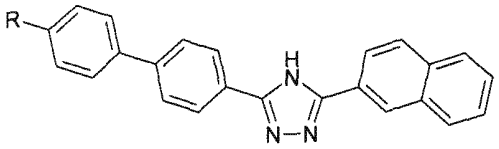

C10H21O
N–N
O
OC10H21

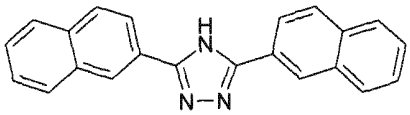

C12H25O
N–N
O
OC12H25


RO
COO
COO
OOC
OOC
OR



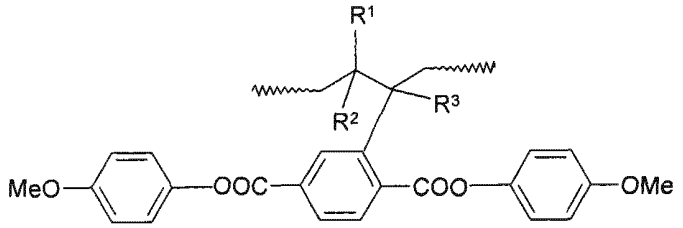


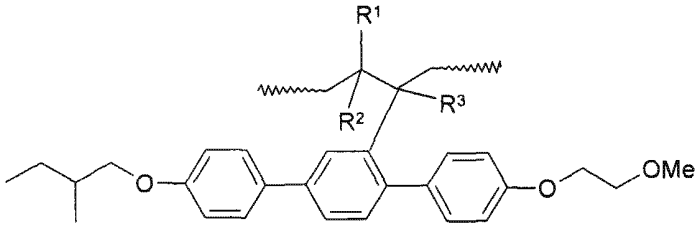


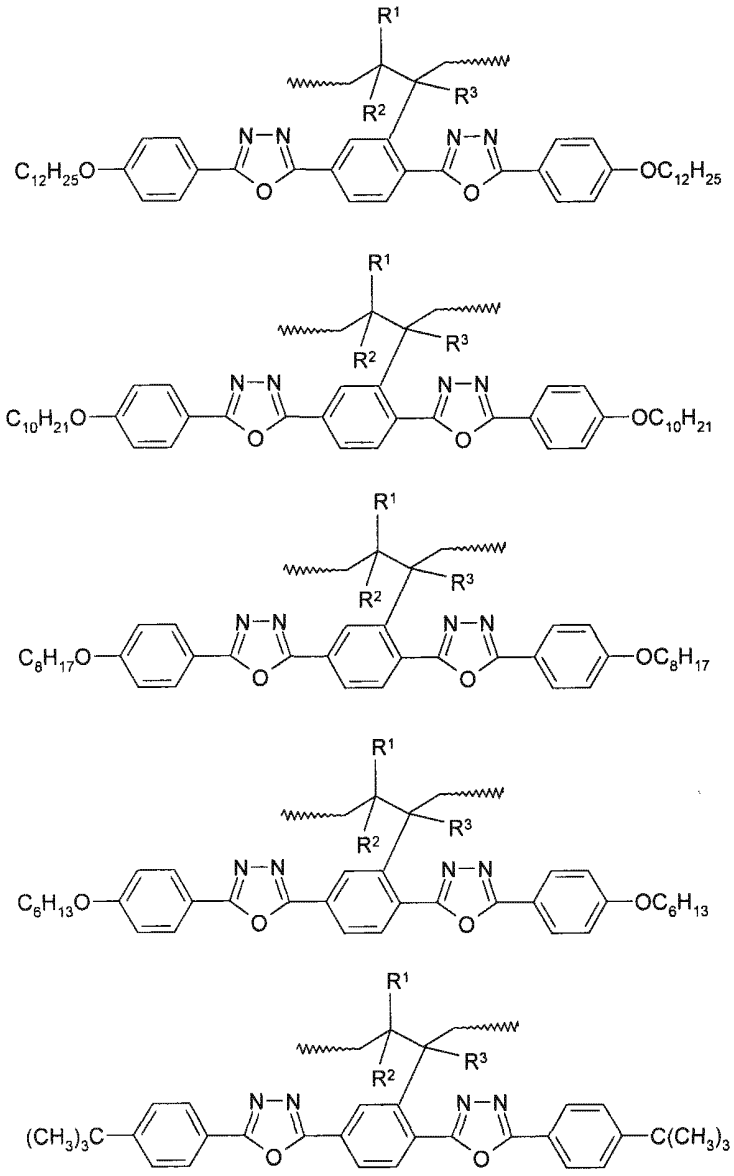


这样的液晶原 (mesogen) 可以经由苯环上的碳原子或者三唑上的氮原子连接到聚合物骨架上。在一种优选的实施方案中，液晶原是经由中心 1,4- 亚苯基上的碳原子或者杂环上的氮原子连接到聚合物骨架上。

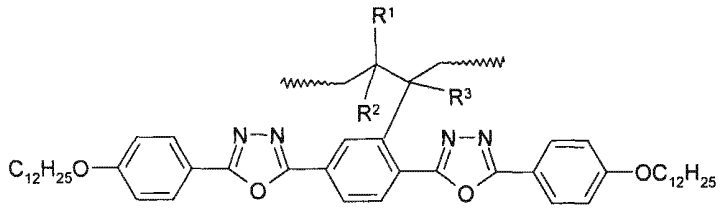
[0119] 优选的带有液晶原 (mesogen) 的聚合物部分的代表性和示例性的例子包括但不限于下面的这些，其中该液晶原具有 m 是 1 或者 2，n 是 1 或者 2，A^2 是 1,4- 亚苯基，和该液晶原通过 A^2 连接到聚合物骨架上：

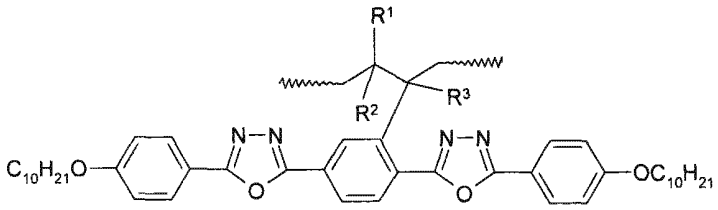




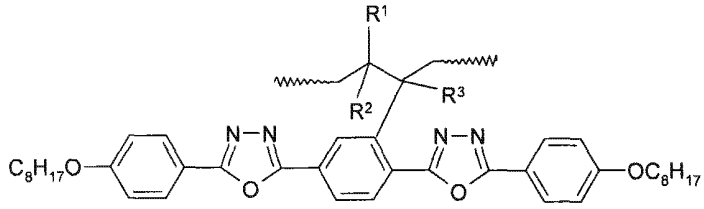


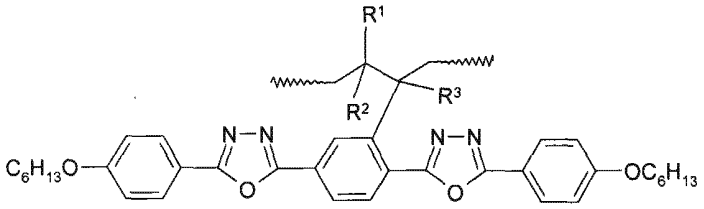
[0120] 优选的带有液晶原(mesogen)的聚合物部分的代表性和示例性的例子包括但不限于下面的这些，其中该液晶原具有 m 是 2，n 是 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，和该液晶原通过 A^2 连接

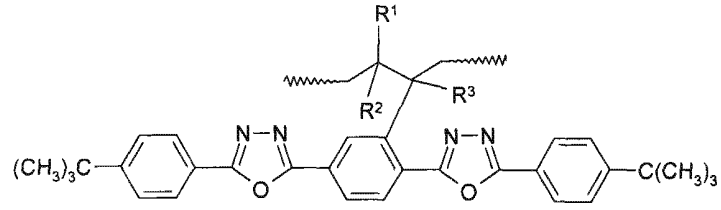




到聚合物骨架上：

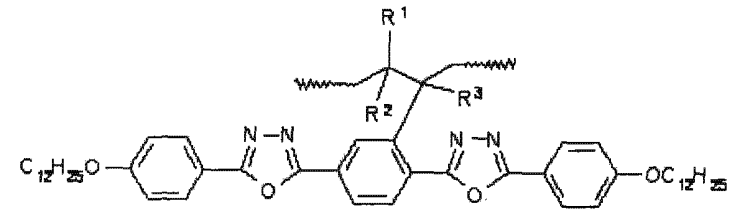


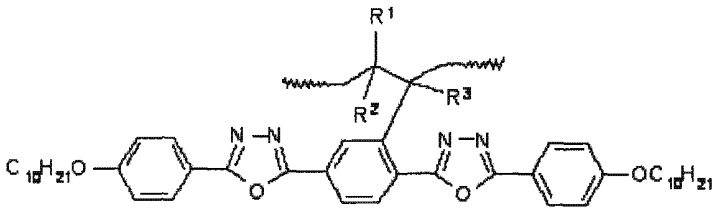


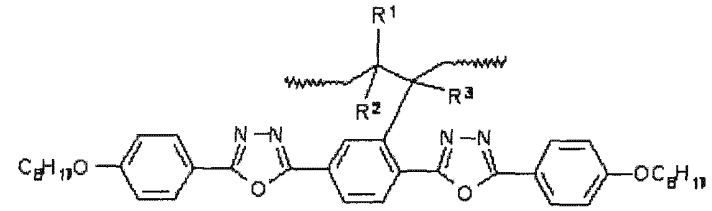


其中 R^1，R^2 和 R^3 是氢原子，烷基基团或者卤素。

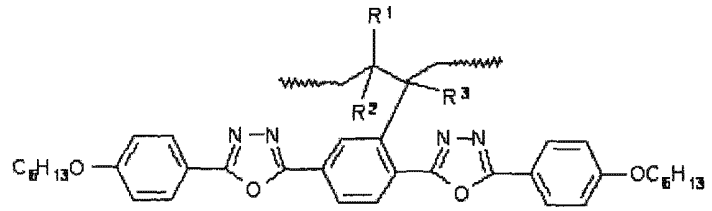
[0121] 在本发明的一种示例性的实施方案中，一种光学薄膜是由于带有一个或多个液晶原部分的聚合物成分来溶液流延的，该液晶原具有 m 是 2，n 是 2，A^2 是 1，4- 亚苯基，并且通过 A^2 连接到聚合物骨架上。这种液晶原包壳的聚合物薄膜在大约 300nm- 大约 350nm 的波长具有吸收最大值，并且在 400nm $<\lambda<$ 800nm 内具有大于大约 0.015 的正双折射率。这样的聚合物部分代表性的和示例性的例子包括但不限于：

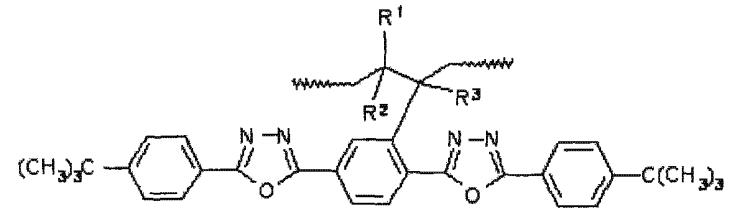






其中 R^1，R^2 和 R^3 是氢原子，烷基基团

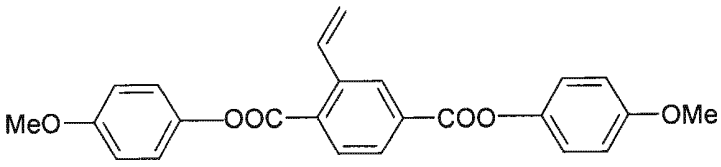


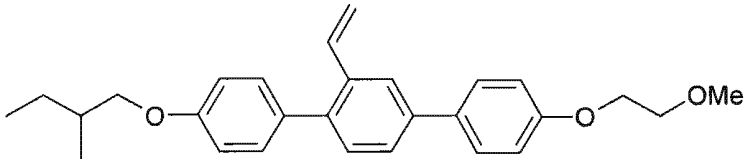


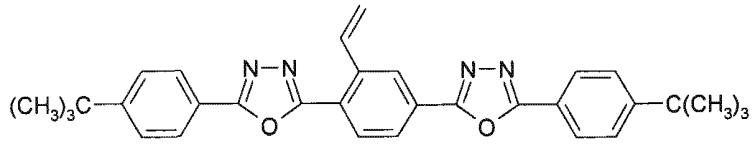
或者卤素。

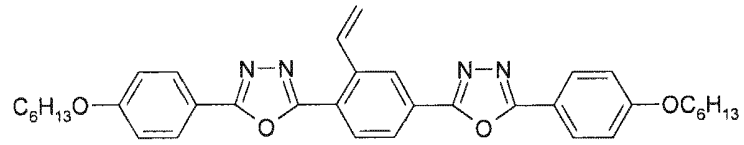
[0122] 本发明的 MJP 可以通过液晶原单体的聚合来制备，该单体具有连接到它的一个环（优选芳环例如苯）上的乙烯基基团。该聚合可以通过本领域已知的方法例如本体，溶液，乳液或者悬浮聚合来进行。该反应可以是自由基、阳离子、阴离子、两性离子、齐格勒－纳塔或者原子转移自由基类型的聚合。参见 Zhou，Q.F.，等人 Macromolecules，1987，20，第 233 页；Zhang，D.，等人，Macromolecules，1999，32，第 5183 页；Zhang，D.，等人，Macromolecule，1999，32，第 4494 页；和 Chen，X.，等人，Macromolecules，2006，39，第 517 页。

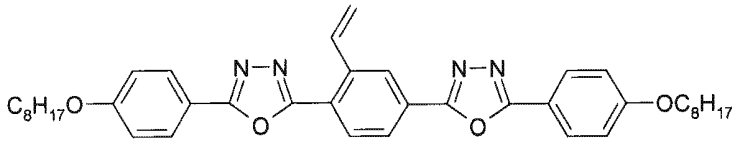
[0123] 适于本发明的具有可聚合的乙烯基基团的液晶原单体代表性的和示例性的例子包括但不限于：

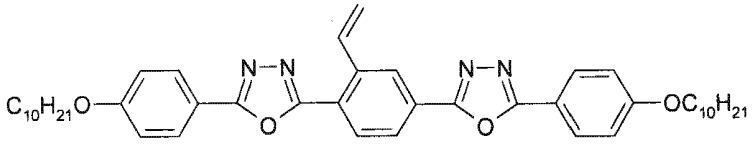

MeO
OOC
COO
OMe

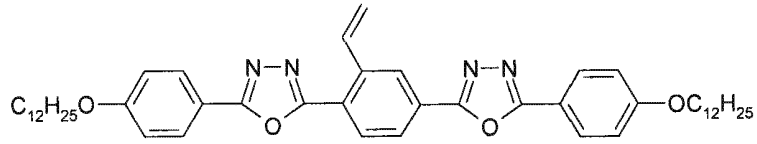

O
O
OMe

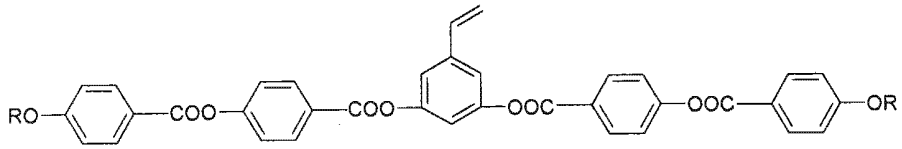

(CH3)3C
N–N
O
N–N
O
C(CH3)3

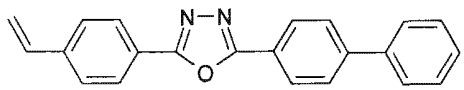

C6H13O
N–N
O
N–N
O
OC6H13

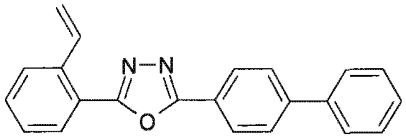

C8H17O
N–N
O
N–N
O
OC8H17

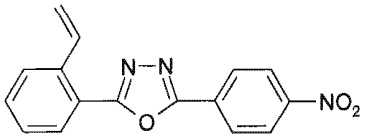

C10H21O
N–N
O
N–N
O
OC10H21

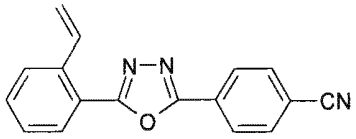

C12H25O
N–N
O
N–N
O
OC12H25

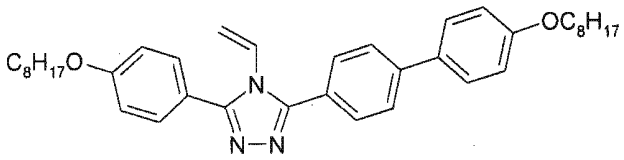

RO
COO
COO
OOC
OOC
OR

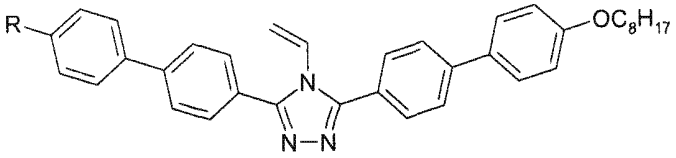


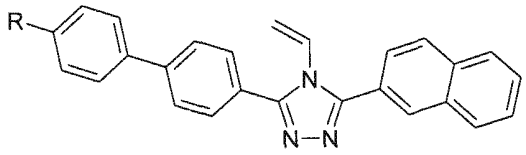


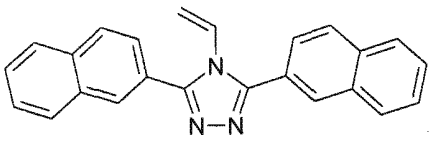




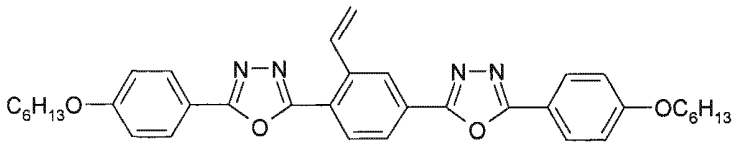


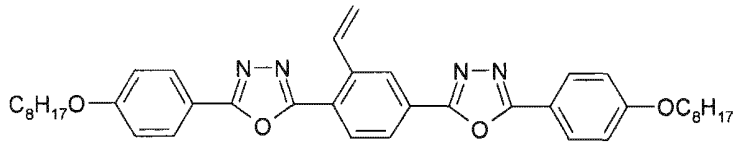




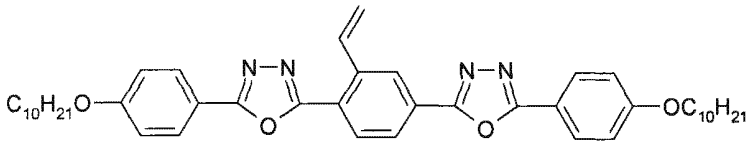


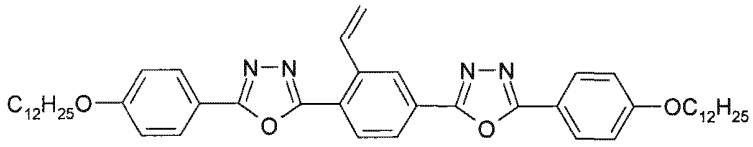
[0124] 适于本发明的具有可聚合的乙烯基基团的优选的液晶原单体代表性的和示例性





的例子包括但不限于：具有这些部





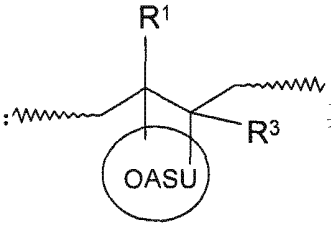
分的聚合物在 400nm ＜ λ ＜ 800nm 的波长范围内具有大于大约 0.02 的正双折射率。

[0125] 本发明的 MJP 也可以通过具有一个乙烯基基团的液晶原单体与一种或多种烯键式不饱和单体进行共聚来制备。这样的可以用来与包含液晶原的单体进行共聚的烯键式不饱和单体代表性的和示例性的例子包括但不限于下面的一种或多种：丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，甲基丙烯酸丁酯，丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，丙烯酸乙基己基酯，甲基丙烯酸 2- 乙基己基酯，丙烯酸 2- 乙基己基酯，异戊二烯，丙烯酸辛酯，甲基丙烯酸辛酯，丙烯酸异辛酯，甲基丙烯酸异辛酯，三丙烯酸三羟甲基丙基酯，苯乙烯，α - 甲基苯乙烯，乙烯基萘，硝基苯乙烯，溴苯乙烯，碘苯乙烯，氰基苯乙烯，氯苯乙烯，4- 叔丁基苯乙烯，乙烯基联苯，乙烯基联三苯 (vinyl triphenyl)，乙烯基甲苯，氯甲基苯乙烯，丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸，马来酸酐，甲基丙烯酸缩水甘油酯，碳二酰亚胺甲基丙烯酸酯，巴豆酸 C_1-C_{18} 烷基酯，马来酸二正丁酯，α - 或者 β - 乙烯基萘，马来酸二辛酯，甲基丙烯酸烯丙酯，马来酸二烯丙酯，丙二酸二烯丙酯，甲基丙烯酸甲氧基丁烯基酯，甲基丙烯酸异冰片基酯，甲基丙烯酸羟基丁烯基酯，（甲基）丙烯酸羟基乙基酯，（甲基）丙烯酸羟基丙基酯，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯，丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基酯，丙烯腈，氯乙烯，1，1- 二氯乙烯，乙酸乙烯酯，乙烯基碳酸亚乙酯，环氧丁烯，3，4- 二羟基丁烯，（甲基）丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酰胺，丙烯酰胺，丁基丙烯酰胺，乙基丙烯酰胺，二丙酮丙烯酰胺，丁二烯，乙烯基酯单体，（甲基）丙烯酸乙烯酯，（甲基）丙烯酸异丙烯酯，环脂族环氧（甲基）丙烯酸酯，乙基甲酰胺，4- 乙烯基 -1，3- 二氧戊环 -2- 酮，2，2- 二甲基 -4- 乙烯基 -1，3- 二氧戊环，3，4- 二乙酰氧基 -1- 丁烯，和己二酸单乙烯酯甲基丙烯酸叔丁基氨基乙基酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯，甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯，N，N- 二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺，甲基丙烯酸 2- 叔丁基氨基乙基酯，丙烯酸 N，N- 二甲基氨基乙基酯，N-(2- 甲基丙烯酰氧基乙基）亚乙基脲，和甲基丙烯酰胺 - 乙基亚乙基脲。另外的单体描述在 The BrandonAssociates，第 2 版，1992 Merrimack，N.H.，和描述在 Polymers

andMonomers,1966-1997 目录,来自 Polyscience,Inc.,Warrington,Pa.,美国。

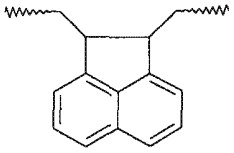
[0126] 本领域技术人员将承认,MJP 还可以如下来制备:首先合成官能化聚合物,然后将该聚合物随后与小分子反应来获得期望的液晶原结构。

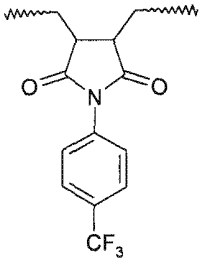
[0127] 溶液薄膜流延可以用 MJP、包括 MJP 与其它聚合物的混合物的聚合物溶液、或者 MJP 的共聚物来进行,后两个是有利的,因为它们能够提高薄膜质量和降低成本。聚合物溶液可以进一步包含其它成分例如其它聚合物或者添加剂。本发明的 MJP 可溶于甲苯,甲基异丁基酮 (MIBK),甲乙酮 (MEK),环戊酮,N,N- 二甲基甲酰胺或者其混合物中,这取决于该液晶原的结构。优选的溶剂是甲苯和 MIBK。如上所述,光学薄膜可以通过本领域已知的方法例如诸如旋涂,由所形成的聚合物溶液流延到基底上。

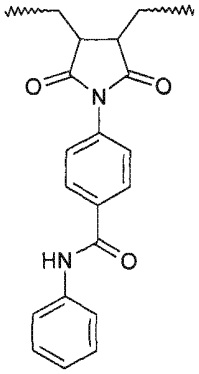
[0128] 在本发明的另外一种实施方案中,OASU 通过两个独立的共价键直接连接到聚合物骨架上,因此该部分具有下面的通式:

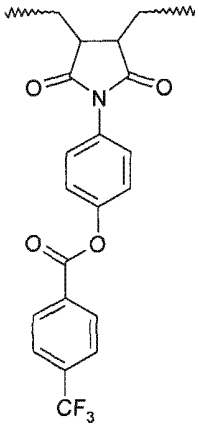
其中 R^1,R^2 和 R^3 各自独立地是氢原子,烷基,被取代的烷基基团或卤素,并且 OASU 是一种光学各向异性的亚单元。

[0129] 这样的具有通过两个独立的共价键直接连接到聚合物骨架的 OASU 的聚合物部分代表性的和示例性的例子包括但不限于:

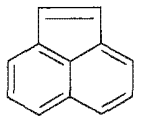


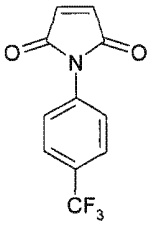


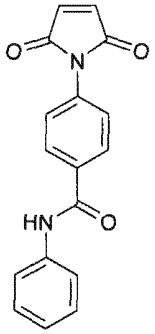


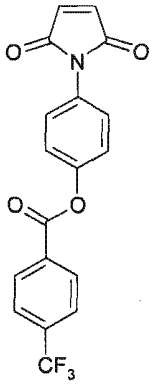


[0130] 可以用来制备均聚物或者共聚物(其具有通过两个独立的共价键直接连接到聚合物骨架的 OASU)的单体代表性的和示例性的例子包括但不限于:









[0131] 本发明其它示例性的实施方案包括一种通过选择聚合物，来控制光学补偿薄膜双折射率的方法，该聚合物符合如本文中公开的被发现增强双折射率的参数。具有正双折射率的聚合物薄膜（正 C- 板）的双折射率可以通过控制光学各向异性的亚单元 (OASU) 的取向来进行控制，该亚单元是将它的双折射率性能赋于补偿薄膜的分子单元。

[0132] 在本发明的一种优选的示例性实施方案中，双折射率可以通过选择具有表现出支撑效应 (buttressing effect) 的取代基的聚合物来进行控制，定义为 :B = R/D 其中 B 是支撑因子，R 是 OASU 在垂直于一个或多个共价键的合计矢量和的方向上的最大尺寸，该共价键将该所述共价键将 OASU 连接到该聚合物骨架上，D 是当该聚合物骨架处于延伸的构象中时，在两个相邻 OASU 的连接点之间沿着该聚合物骨架的距离。对于通过两个独立的共价键连接到聚合物骨架上的 OASU 而言，D 是从两个共价键的中点来测量的。对于具有不包含 OASU 的一些部分的聚合物而言，甚至如果该即使 OASU 不是彼此直接相邻的或者如果其它取代基处于沿着聚合物链的 OASU 之间，D 仍然是在两个最接近的 OASU 连接点之间的距离。给定聚合物或者共聚物结构的支撑因子 B 可以基于键长值和相应的原子或取代基之间的距离进行理论计算。如同本领域技术人员将理解的那样，键长可以通过例如下面的技术来计算 :x 射线结晶学，X 射线吸收细微结构，NMR 光谱和电子衍射。报告已知键长的表格是本领域已知的，并且可以获自不同的化学课文例如 Handbook of Chemistry&Physics，第 65 版，CRC Press ;Chemistry :the molecular nature of matter and change，第 4 版，2006，TheMcGraw-Hill Companies，作者 :Martin S. Silberberg。在一种示例性的实施方案中，根据 B = R/D 参数来选择 OASU 允许对聚合物薄膜的负链段 (negative segment) 双折射率 (Δn^s) 进行控制。然后将该聚合物溶液流延，以使得它具有负链段序参量 (negative segment orderparameter) (O^s)，因此形成具有正双折射率 (Δn) 的聚合物薄膜。

[0133] R 和 D 值的理论计算可以参考示例性聚合物聚苯乙烯来进行理解，其在图 1-2 和下面的实施例中进行解释。D 是当该聚合物处于延伸的链构象中时，至聚合物骨架的两个 OASU 的连接点之间的距离，如示例性的图 1a 中所说明的那样。D 是相邻 OASU 的连接点之间的直线距离，而不是连接点之间沿着该聚合物骨架的整个距离。D 可以通过围绕着包含 OASU 的部分绘制一个框架结构，并且使用已知的键长和键角来进行计算。

[0134] 在 D 和 R 计算中框架结构，键长和键角的使用是参考聚苯乙烯来举例说明的。图 2a 表示了在此参考的 OASU（苯环）将被连接的聚合物骨架上的点。图 2b 表示了在延伸的链构象中的聚合物骨架的链段。对于聚苯乙烯而言，这表示了两个单个碳 - 碳键，每个具有

0.154nm 的键长和 109.5° 的键角。图 2c 表示了当两个 OASU- 连接点通过直线结合时所形成的距离 D。代表 D 的直线与碳 - 碳单键之间的角度很容易确定 [(180° -109.5°) ÷ 2 = 35.2°]。因此,D 值可以如下来计算 :D = (0.154×cos35.2°)+(0.154×cos35.2°) = 0.25nm 因此,对于图 1a 所示的聚苯乙烯来说,D 是大约 2.51 Å。其它计算 D 的例子在图 1c,1e,1g,3a-c 和 4a-c 中以及通过实施例 23 和 24 进行说明。

[0135] 现在来看图 1b,R 度量了 OASU 在垂直于它的至聚合物骨架的刚性键方向上的尺寸。将 OASU 根据它的实际键长和键角按比例绘制在纸张平面中。R 是如下来确定的 :绘制侧接于 OASU 的线,其平行于共价间隔基键并且彼此平行,并且使用键长和键角确定两个外面的线 (outer lines) 之间的距离。将该值加上 OASU 最左边和最右边的原子的范德华半径。这个和将是 R 值。这种计算在图 2d-f 中对示例性的聚合物聚苯乙烯进行说明。图 2d 表示了从聚合物骨架的碳原子到 OASU 的连接原子的共价键。在聚苯乙烯的情况中,该连接原子也是碳。图 2e 表示了连接到聚合物骨架的苯结构和它的已知键长和键角。该苯环全部的碳 - 碳键长是 0.14nm,该苯环全部的键角是 120° ,和该苯环全部的碳 - 氢键长是 0.11nm。图 2f 表示了这样的苯环,其间隔地绘有平行的垂直线,以便对于每个间隔来说,能够计算 OASU 链段的距离。本领域技术人员知道如何划分每个结构,以便能够基于已知的键长和键角来计算 R。如图 2f 所示,键 1、2、3 和 4 每个具有相对于该苯 OASU 的水平长度为 30° 的角度,并且因此每个链段具有通过键长 ×cos30° 所计算的长度,以及 R 是这些链段长度加上氢原子范德华半径 (每一个都是 0.12nm) 的总和。因此,R 可以如下来计算 :R = [2×cos30° ×(d_{C-C}+d_{C-H})]+[2×r_H]R = 2×0.866×(1.4+1.1)+2×1.2R = 0.67nm 本领域技术人员将认可,这个计算还可以如下来进行 :R = (0.11nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.11nm×cos30°)+2×0.12nmR = 0.67nm 因此,对于图 1a 所示的聚苯乙烯而言,R 大约是 6.7 Å。其它计算 R 的例子在图 1d,1f,1h,1i,3d-f 和 4d-f 中以及通过实施例 23 和 24 来说明。如果 OASU 包含柔性尾部,例如图 1i 中的 OASU 端部所示的 R 基团,则该柔性尾部 (R 基团) 的键距和键角不包括在 R 的计算中。此外,对于用 BES 在 4 位上 (该位置与 Ar-BES 在聚合物骨架上的连接点相对) 取代的苯乙烯这样的 Ar-BES 来说,R 的计算将与苯乙烯相同,因为 4 位上的 BES 对 Ar-BES 的尺寸 (R) 没有贡献,并且因此不包括在 R 的计算中。因此,图 1i 中的氧原子的范德华半径是待被包括在 R 计算中的最右边和最左边的距离。

[0136] 本领域技术人员将理解用于计算 R 的等式可以因 OASU 的不同而不同,这是因为它取决于该 OASU 的键长和键角。因此,具有不同原子或者不同构象的 OASU 可以使用不同的等式来计算 R,但是该等式将基于本文中所述的原理。

[0137] 最后,B 是通过 R 除以 D 来计算的。因此,对于聚苯乙烯来说 :B = R/D B=6.7Å÷2.51Å 3 = 2.7 聚苯乙烯 (PS) 的溶液流延薄膜在可见光波长中的双折射率大约是 0.002(～ 0.001-0.002@633nm)。

[0138] 本文中所述的以及图 1 所说明的 D 和 R 的计算可以应用于其它聚合物或者共聚物,因此可以计算其它特定的包含 OASU 的部分的 B。

[0139] 当支撑因子 B 大于大约 2.5 时,OASU 的最大尺寸大于它与另外一个 OASU 在垂直于共价键的方向上的距离,该共价键将 OASU 连接到聚合物骨架上。这些最佳的参数使得聚合物骨架扭曲成螺旋状 (corkscrew) 构象,以使得 OASU 取向在被支撑的聚合物链上面和

下面，但是不取向于被支撑的聚合物链的侧面，来将该大体积 OASU 容纳在空间有利的构象中。由于空间位阻，被支撑的聚合物链不能退绕。支撑效应还使得聚合物骨架在长距离上具有整体的线性形状（即，从一定的距离观察）。因此，被支撑的聚合物是刚性固定在该螺旋状构象中的，并且 OASU 是以大致垂直于被支撑的聚合物链的整体线性方向的角度上和下延伸的，如图 3 所示。OASU 的垂直度越高，该聚合物链段的负链段双折射率（Δn^s）越大。因此，在本发明的一种优选的实施方案中，OASU 的支撑因子大于大约 2.5。在一种实施方案中，该 OASU 是 Ar-BES，并且支撑因子可以是至少大约 2.6。在一种更优选的实施方案中，OASU 的支撑因子至少是大约 2.7。在一种实施方案中，该 OASU 是盘状基团或者液晶原，并且支撑因子可以是至少大约 2.7。

[0140] 聚合物链刚度可以通过提高支撑因子来增强，即，通过提高尺寸和 / 或降低 OASU 之间的距离来增强。因此，支撑因子可以根据所期望的链刚度来提高，其影响含有被支撑的聚合物的补偿薄膜的整体双折射率。因此，令人期望的是将支撑因子提高到任何更高的 B 值，例如诸如 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12 或者其之间的任何增量。但是，根据补偿薄膜的具体应用以及它所期望的双折射率，还可以预期更高的 B 值。

[0141] 当被支撑的聚合物骨架是平面内（平行于基底）的，并且 OASU 垂直于基底和聚合物骨架时，OASU（补偿薄膜的光导元件）的垂直度使得薄膜在垂直于薄膜的方向上（即，沿着 OASU 的光轴）的折射率大于平行于薄膜的方向上（即，沿着被支撑的聚合物骨架的长度）的折射率。因此，补偿薄膜满足关系式 $n_{\perp} >> n_{||}$。因为 $n_{\perp}$ 和 $n_{||}$ 之间大的差异，因此该补偿薄膜的双折射率 Δn 是高的。

[0142] 通过选择具有支撑效应的聚合物所达到的高双折射率 Δn 也是令人期望的，因为它使得补偿薄膜的厚度由于薄膜双折射率和厚度逆向变化而更薄。光学补偿薄膜的延迟值定义为 $d \times \Delta n$，其中 d 是薄膜的厚度。因此，具有高双折射率的薄膜可以是更薄的，并且仍然达到了所期望的延迟值。该光学补偿薄膜的延迟值优选地可以是 50nm-400nm。

[0143] 如本文中所述的，该 OASU 可以是盘状的或者棒状的。补偿薄膜的双折射率可以通过操控表示为 Δn^{OASU} 的单轴单元的双折射率来进行控制，其中 $\Delta n^{OASU} = n_o^{OASU} - n_e^{OASU}$。棒状 OASU 的 Δn^{OASU} 大于 0，这是因为它们的光轴处于 OASU 的棒方向上，因此 $n_o^{OASU} > n_e^{OASU}$。盘状 OASU 的 Δn^{OASU} 小于 0，这是因为它们的光轴垂直于该 OASU 盘状基团的平面，因此 $n_o^{OASU} < n_e^{OASU}$。

[0144] OASU 在薄膜法向方向（z 方向）的序参量（order parameter）定义为 $O^{OASU} = (3\langle\cos\theta\rangle - 1)/2$，其中 $\langle\cos\theta\rangle$ 是全部单元的 $\cos\theta$ 值的平均值，θ 是 OASU 光轴方向与薄膜法向方向之间的角度。根据该定义，θ 的范围是 0° -90°，并且 O^{OASU} 因此处于 -0.5 到 1 的范围内。所以，O^{OASU} 可以是正的，负的或者 0。

[0145] 补偿薄膜的双折射率可以表述为单轴单元的双折射率和序参量的函数：$\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{OASU}$。考虑到这两种因子的符号，有如图 4 所列出的 6 种组合。本发明涉及正 C 板。因此，如图 4 所示，棒状 OASU 需要正序参量（$O^{OASU} > 0$），然而盘状 OASU 需要负序参量（$O^{OASU} < 0$）来满足 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{OASU} > 0$。

[0146] 在成膜和加工过程中，聚合物的基本单元可以定义为刚性链段，并且该膜的双折射率可以表述为：$\Delta n = \Delta n^S \times O^S$，其中 Δn^S 是链段的双折射率，O^S 是链段在薄膜法向方向的序参量。链段的双折射率 Δn^S 定义为 $\Delta n^S = n^S_o - n^S_e$，其中 n^S_o 是沿着链段方向（或者在

链段位置的主链方向）的折射率，n^S。是垂直于该链段方向上的平均折射率。链段在薄膜法向方向上的序参量（O^S）定义为$O^S=(3<\cos\varphi>-1)/2$，其中φ是链段方向与薄膜法向方向之间的角度，$<\cos\varphi>$是全部链段的$\cos\varphi$值的平均值。对于溶液流延聚合物薄膜来说，O^S 总是负的或者 0。所以，在非零的 O^S 的情况中，Δn 的符号由 Δn^S 的符号决定。O^S 优选具有大的绝对值，其需要足够大的链段尺寸或者足够长的稳定长度。

[0147] 在链段内，OASU 单元将进一步具有在链段方向的序参量（链段内的单元），其定义为 $O^{U-S} = (3<\cos\psi>-1)/2$，这里 ψ 是 OASU 光轴方向与链段方向之间的角度，$<\cos\psi>$ 是链段内全部 OASU 的 cosψ 值的平均值。所以，链段的双折射率 Δn^S 可以表示为 $\Delta n^S = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S}$。所述薄膜的双折射率 Δn^S 因此可以表示为：$\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S$。

[0148] 在本发明的另外一种实施方案中，双折射率可以通过选择这样的聚合物来进行控制，该聚合物具有满足下面等式的 OASU：$\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S > 0$

[0149] 对于棒状 OASU 来说，$\Delta n^{OASU} > 0$ 和 $O^S < 0$。因此，正 C- 板需要负 O^{U-S}。当所述的棒垂直于链段方向时，O^{U-S} 是负的。在一种优选的实施方案中，对棒状 OASU 进行选择，以使得相邻 OASU 的两个连接点之间的距离小于该棒的长度，来使它们表现出支撑效应。如果根据这些参数选择棒状 OASU，那么该棒不再能够自由旋转。代替的，由于空间位阻，一些棒方向平行于主链方向的构象将被禁止。此外，主聚合物链将基本上是刚性的和在长距离上是线性的。所述棒的全部可能的构象将产生一种平均取向，其优选垂直于主链，并因此产生负的 O^{U-S}。在这种实施方案中，OASU 可以从任何位置连接到骨架，只要存在支撑效应就行。

[0150] 对于盘状 OASU 来说，$\Delta n^{OASU} < 0$ 和 $O^S < 0$。因此，正 C- 板需要正 O^{U-S}。如果主链具有足够的刚度，并且允许间隔基自由旋转，则 O^{U-S} 将是正的（根据一种严格的数学模型，这种模型的 $O^{U-S} = 1/6$）。考虑到盘状基团由于空间位阻将避免一些平行取向，因此序参量可以更正。在一种优选的实施方案中，正 O^{U-S} 是如下来达到的：当主聚合物链是刚性时，选择盘状 OASU，以使得 OASU 两个相邻的连接点之间的距离小于所述棒的长度，来使得它们表现出支撑效应。

[0151] 根据支撑效应参数来选择 OASU 能够对双折射率进行操控，因为它产生和提高了非零链段参数 O^{U-S}。支撑效应将禁止某些 OASU 构象，并因此导致了 OASU 优选的取向。特别是对于侧接的（laterally attached）棒状 OASU 来说，支撑效应是导致链段内负 OASU 序参量 O^{U-S} 的基本原因。定性地，更大的支撑因子将具有更强的支撑效应，并使得棒状模型的 O^{U-S} 更负，盘状模型的 O^{U-S} 更正。

[0152] 本发明的一个优点是高双折射率的补偿薄膜能够通过简单的溶液流延加工来获得，而不需要进行任何其它后加工例如拉伸，光聚合等等。不具有后加工的溶液流延能够显著地降低薄膜制作成本，并且帮助消除由于后加工的复杂性导致的误差。在某些其它的实施方案中，后流延加工例如单轴或者双轴拉伸或者光聚合，可以用来进一步提高该补偿薄膜的高正双折射率。聚合物链段的序参量 O^S 主要是由溶液流延的条件例如温度、蒸发速率和浓度决定的。因此，溶液流延的条件根据上述等式 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S$ 件对光学补偿薄膜的双折射率产生影响。

[0153] 多种溶剂可以用来溶液流延本发明的光学补偿薄膜，其包括但不限于氯仿，二氯甲烷，二氯乙烷，苯，氯苯，二甲苯，N,N- 二甲基甲酰胺，N,N- 二甲基乙酰胺，N- 甲基 -2- 吡咯烷酮，吡啶，二甲基亚砜，乙腈，环己酮，甲戊酮，乙酸乙酯，乙二醇单丁醚等等。优选的溶

剂包括甲苯，甲基异丁基酮 (MIBK)，甲乙酮 (MEK) 和环戊酮。

[0154] 光学薄膜可以通过本领域已知的方法，由聚合物溶液流延到基底上，所述的方法是例如诸如旋涂、喷涂、辊涂、帘涂或者浸涂。基底是本领域已知的，并且包括 TAC（三乙酰基纤维素），聚酯，聚乙烯醇，纤维素酯，聚碳酸酯，聚丙烯酸酯，聚烯烃，聚氨酯，聚苯乙烯，玻璃，和 LCD 器件中通常所用的其他材料。

[0155] 溶液流延补偿薄膜可以在干燥后从基底上除去，来产生一种自立的薄膜。该已经是高双折射率的薄膜可以任选地通过单轴或者双轴拉伸来进一步增强。该自立的薄膜也可以层压到基底上。

[0156] 聚合物链在所述均匀溶液中具有无规取向。聚合物链在溶液中的构象通常是无规缠绕的，除非该聚合物骨架是刚性的，同时分子量低，其可以具有棒状的形状。如图 5 所示，溶液中的聚合物链类似于用溶剂填充的松散的线球 (threaded-balls)。在溶液流延之后，该球在溶剂蒸发过程中缩小，并倒塌成更扁平的“薄饼”形状。只要溶剂蒸发继续，则这个过程也是持续的。结果，当聚合物倒塌时，该聚合物链段的序参量 O^s 变得越来越负。聚合物链链段变得平行于基底表面进行排列。但是，其它因素例如溶剂蒸发速率与聚合物链的松弛过程之间的竞争决定了这种排列的链段取向是否得以保持。

[0157] 当用于薄膜流延的溶液稀时，溶剂蒸发通常在自由松弛模式 (free relaxation model) 之后。在自由松弛阶段，聚合物链段的序参量是 0。在自由松弛模式期间，体系在倒塌的球形和圆球形之间波动。当所述溶液稀时，该聚合物的玻璃化转变温度低于环境温度，以使得聚合物链足够快得松弛，来与倒塌竞争。

[0158] 随着溶剂的蒸发，所述的球形变得更小，并且基底上的溶液逐渐浓缩。在某个浓度时，该聚合物链的玻璃化转变温度接近环境温度，并且聚合物松弛变得太慢，以至于不能跟上溶剂的蒸发或者倒塌过程。在此时，该聚合物溶液达到“冷冻点”，并且该体系进入冷冻模式。在冷冻阶段，聚合物链段的序参量根据下面的等式，由冷冻点 v_f 来决定 ：$O^s = (v_f-1)/(v_f+2)$ 因此，在溶液流延之后，聚合物链段最终的序参量是由冷冻点 v_f 决定的。因为 v_f 的值介于 v_0 和 1 之间，并因此处于 0-1 的范围内，因此根据等式 $O^S = (v_f-1)/(v_f+2)$，O^S 总是负的。因此，该聚合物链段的统计学取向总是平行于基底的表面。但是，O^S 的值取决于 v_f 的值，并且当 v_f 更小时，O^S 更高。因此，当 O^s 大，v_f 小的时候，达到了更高的双折射率。

[0159] v_f 值可以由许多因素决定，包括但不限于溶剂的蒸发速率、环境温度、聚合物在溶剂中的溶解度和聚合物化学结构，其影响松弛。蒸发速率优选慢到足以保证球形倒塌，但是快到足以保证松弛速率在更稀的浓度时更慢。如本领域已知的，蒸发速率可以通过调整环境温度和压力来进行调整。松弛速率取决于聚合物的化学结构和薄膜流延温度。具有刚性链段的聚合物在环境温度时可以容易地冷冻。实施例实施例 1 ：双折射率测量

[0160] 聚合物样品首先溶解在合适的溶剂中，并将其溶液流延到一块尺寸为 1×1.5 英寸的洁净玻璃上。通过调整溶液的固含量将该聚合物薄膜的厚度控制在 15-20μm 的范围内。在溶剂蒸发之后，将聚合物薄膜从玻璃上剥下，来获得一块自立的薄膜。该自立的聚合物薄膜的双折射率是通过 Metricon Corp. 的棱镜耦合器（型号 2010）在 633nm 进行测量的。实施例 2 ：通过本体聚合来制备聚 (2- 乙烯基萘）

[0161] 将 2- 乙烯基萘 (2.00g) 装入 Schlenk 管中。将该管塞住，通过抽真空进行抽空，然后填充氩气。将该管抽空，然后重新填充氩气再四次。在处于氩气正压力下时，将所述的

管浸入到保持在70℃的油浴中24小时。在冷却到室温之后，将该固体塞状材料溶解在四氢呋喃(THF)中。以逐滴的方式将该溶液加入到500mL快速搅拌的甲醇中，使聚合物沉淀。过滤来收集沉淀的聚合物，并在滤板上驱动空气通过该材料来进行干燥。然后将聚合物溶解在新的THF中，并通过逐滴加入到快速搅拌的甲醇中进行重新沉淀。在过滤收集和干燥之后，发现所形成的聚合物的MW是127000g/mol，Tg是139℃。由环戊酮(Cp)流延的薄膜显示在633nm的正双折射率是0.0040。实施例3：通过溶液聚合来制备聚(2-乙烯基萘)

[0162] 将2-乙烯基萘(2.01g)，偶氮二异丁腈(AIBN，1.5mg)和苯(0.98g)装入50mL圆底烧瓶中，该烧瓶含有Teflon包覆的磁搅拌棒。通过使干燥的氩气鼓泡通过搅拌的反应混合物15分钟来对该反应混合物进行脱气。然后将容器内容物保持在氩气正压力下，并且浸入保持在60℃的油浴中19小时。在将该反应混合物冷却到室温之后，将容器内容物用25mL的苯进行稀释。将所形成的溶液缓慢倾倒入500mL快速搅拌的甲醇中，使所形成的聚合物发生沉淀。过滤收集该沉淀聚合物，并在滤板上驱动空气通过该材料来进行干燥。然后将聚合物溶解在四氢呋喃中，并逐滴加入到快速搅拌的甲醇中进行重新沉淀。在过滤收集和干燥之后，发现所形成的聚合物的MW是251000g/mol，Tg是148℃。由环戊酮流延的薄膜显示在633nm的正双折射率是0.0073。实施例4：通过乳液聚合来制备聚(2-乙烯基萘)

[0163] 将2-乙烯基萘(2.00g)，十二烷基硫酸钠(0.40g)和水(18.0g)装入到125ml圆底烧瓶中，该烧瓶含有Teflon包覆的磁搅拌棒。通过使干燥的氩气鼓泡通过搅拌的反应混合物30分钟来对该容器内容物进行脱气。然后将容器内容物保持在氩气正压力下，并且浸入保持在80℃的油浴中。在80℃保持30分钟之后，然后向该容器中加入过硫酸钾溶液(在1mL水中为32mg)。在引发剂溶液初始加料之后，将新的过硫酸钾溶液(在1mL水中为32mg)添加料每2小时加入到该反应容器中。在6小时的聚合时间结束时，将反应混合物倾倒入250mL快速搅拌的甲醇中。将200mL二氯甲烷加入到所形成的悬浮液，以使该聚合物沉淀。过滤收集该沉淀聚合物，并在玻璃料过滤器上驱动空气通过该材料来进行干燥。然后将聚合物重新溶解在四氢呋喃中，并逐滴加入到快速搅拌的甲醇中进行重新沉淀。在过滤收集和干燥之后，发现所形成的聚合物的MW是550000g/mol，Tg是146℃。由环戊酮流延的薄膜显示在633nm的正双折射率是0.0062。实施例5：通过本体聚合来制备聚(1-乙烯基芘)

[0164] 将1-乙烯基芘(2.0g)装入Schlenk管中。将该管塞住，通过抽真空进行抽空，然后填充氩气。将该管抽空，然后重新填充氩气再四次。在处于氩气正压力下时，将所述的管浸入到保持在100℃的油浴中24小时。在冷却到室温之后，将该固体塞状材料溶解在四氢呋喃(THF)中。以逐滴的方式将该溶液加入到快速搅拌的乙醇中，使该聚合物沉淀。过滤来收集沉淀的聚合物，并在滤板上驱动空气通过该材料来进行干燥。然后将聚合物溶解在新的THF中，并通过逐滴加入到快速搅拌的乙醇中进行重新沉淀。在过滤收集和干燥之后，发现所形成的聚合物的MW是72600g/mol，Tg是254℃。由环戊酮流延的薄膜显示在633nm的正双折射率是0.0051。实施例6：聚(N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺)的制备

[0165] 向反应管中装入1.0g的N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺和1.3g的过氧化苯甲酰的氯苯溶液(1.0mg/g)。将该反应混合物用氩气吹扫，加热到78℃，并反应一整夜。在冷却到室温之后，将该溶液倾倒入甲醇中。收集所形成的白色沉淀，并干燥来得到大约1g的白色粉末。由γ-丁内酯(GBL)流延的薄膜显示在633nm的$\Delta n = 0.0154$(仅仅部分可溶解在

GBL 中）。由 NMP 流延的另一薄膜显示在 633nm 的 Δn = 0.0045（易碎的膜）。

[0166] 使用同样的方法，同样制备了两种取代的聚 (N- 乙烯基邻苯二甲酰亚胺)，聚 (N- 乙烯基 -4,5- 二氯邻苯二甲酰亚胺）和聚 (N- 乙烯基 -4- 三氟甲基邻苯二甲酰亚胺)。但是，由于它们差的溶解性，薄膜不能被流延。实施例 7 :聚 (N- 乙烯基邻苯二甲酰亚胺 - 共聚 - 苯乙烯）的制备

[0167] 根据与实施例 6 相同的方法，通过加入不同摩尔比的苯乙烯 (S) 与 N- 乙烯基邻苯二甲酰亚胺 (VPI) 或者 N- 乙烯基 -4,5- 二氯邻苯二甲酰亚胺 (VDCPI) 来制备共聚物，然后将薄膜由 NMP 流延，并如下表所示测量它们的双折射率。但是，应当指出的是由于低的产率（大约 30％），所形成的聚合物的摩尔比可能变化。

表 1

共聚物	所用的苯乙烯 /VPI 或 VDCPI 的摩尔比	在 633nm 的 Δn
P(S- 共聚 -VPI)	1 ： 1	0.0035
P(S- 共聚 -VPI)	1 ： 3	0.0031
P(S- 共聚 -VDCPI)	1 ： 3	0.0030
P(S- 共聚 -VDCPI)	7 ： 1	0.0012

实施例 8 :通过苯乙烯硝化来制备聚（硝基苯乙烯）

[0168] 在装备有机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中，将聚苯乙烯 (5.0g) 搅拌和溶解在硝基苯 (90g) 和 1,2- 二氯乙烷 (30g) 的溶剂混合物中。在 30min 的时间内，向该搅拌的混合物中逐滴加入混合酸（硝基 / 苯乙烯当量比＝ 2/1)，该混合酸是由硝酸 (8.6g) 和浓硫酸 (10.0g) 组成的。使该混合物在室温和氮气下反应总共 22 小时。将所形成的黄色混合物倾倒入稀释的氢氧化钠水溶液中，分离有机层，将其随后沉淀到甲醇中，来获得固体物质。将该固体溶解在 N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，并且在甲醇中重新沉淀。将所形成的多相混合物搅拌两小时，过滤，用甲醇反复清洗，和真空干燥来得到微黄色纤维状粉末。产率通常＞ 95％。

[0169] 使用上面的方法，如下所示制备不同的聚（硝基苯乙烯）。产物 1-3 是使用重均分子量 (MW) 为 280000 和 Tg 为 100℃的聚苯乙烯 (Aldrich) 来制备的，而产物 4 则来自 MW 为 230000 和 Tg 为 94℃的聚苯乙烯 (Aldrich)。

表 2

	反应			产物			
聚(硝基苯乙烯)	聚苯乙烯	硝基/苯乙烯	反应时间，小时	溶解性	%N (DS)	Tg，°C	Δn @ 633nm
1	Mw 280K，Tg 100°C	3/1	22	DMF	9.63 (1.02)	189	+0.0138
2	Mw 280K，Tg 100°C	2/1	22	Cp，DMF	8.22 (0.87)	174	+0.0161
3	Mw 280K，Tg 100°C	2/1	6	Cp，DMF	7.37 (0.78)	147	+0.0110
4	Mw 230K，Tg 94°C	2/1	22	Cp，DMF	8.69 (0.92)	177	+0.0157

[0170] 产物 1 可溶于 DMF，但不溶于 Cp，而其它产物可溶于 Cp。2、3 和 4 的薄膜分别从它们的 Cp 溶液来流延，通过将该溶液铺展到玻璃载片上，并使其在室温和空气中干燥来形成薄膜（大约 15-20 μm）。产物 1 的薄膜是由 DMF 中流延的，并且因为 DMF 的吸湿特性，因此在真空进行干燥。通过元素分析来确定该聚合物的 % N，由其来计算硝基基团的取代度 (DS)。实施例 9：具有不同取代度的聚（硝基苯乙烯）的性能关系 [0100] 使用与实施例 8 相同的方法，通过调整硝基 / 苯乙烯的当量比来制备了一系列具有不同取代度 (DS) 的聚（硝基苯乙烯）。然后测量它们的溶解性和双折射率；将结果绘制在图 6 中。如图 6 所示，聚（硝基苯乙烯）的溶解度随着 DS 的增加而降低。DS 大于大约 0.9 的那些仅仅可溶于 DMF，DS 为大约 0.4- 大约 0.9 的那些可溶于 Cp 和 DMF；DS 为大约 0.35 的那些可溶于甲基异丁基酮 (MIBK)，Cp 和 DMF；和 DS 低于大约 0.3 的那些可溶于甲苯，MIBK，Cp 和 DMF 中。图 6 还显示该聚（硝基苯乙烯）的双折射率随着硝化度的增加而增加。实施例 10：硝基苯乙烯共聚物的制备 [0101] 使用与实施例 8 相同的方法，通过聚（苯乙烯 - 共聚 - 丙烯腈）(75％苯乙烯，MW 165K；Aldrich) 的硝化来制备共聚物，其中硝基 / 苯乙烯的当量比为 3/1。所形成的聚合物的 Tg 是 151℃，％ N 是 5.84(DS 是 0.62)（不包括 CN 基团），并且可溶于环戊酮 (Cp)。薄膜由 Cp 流延并且表现出在 633nm 的正双折射率为 0.0089。实施例 11：通过苯乙烯溴化来制备聚（溴苯乙烯）[0102] 在装备有机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中，将聚苯乙烯 (5.0g)(Mw280000；Aldrich) 搅拌和溶解在 1,2- 二氯乙烷 (100g) 中。在 1 小时的时间内向该搅拌的混合物中加入 $AlCl_3$(0.1g)，随后加入溴 (15.4g)(Br/ 苯乙烯当量比 2/1)。使该混合物在室温和氮气下反应总共 7 小时。将所形成的红色混合物沉淀到甲醇中，过滤，用甲醇反复清洗来得到微黄色纤维状粉末 (7.2g)。该产物可溶于甲苯或者 Cp 中，并且 Tg 是 134℃，34％的 Br(DS 0.78)。薄膜由甲苯来流延并且测量为 Δn+0.0069@633nm。实施例 12：溴苯乙烯共聚物的制备 [0103] 使用与实施例 11 相同的方法，通过聚（苯乙烯 - 共聚 - 丙烯腈）(75％苯乙烯，MW 165K；Aldrich) 的溴化来制备共聚物，其中 Br/ 苯乙烯的当量比为 2/1。所形成的聚合物的 Tg 是 141℃，26％ Br(DS0.65)，并且可溶于 MIBK。由 MIBK 流延的薄膜显示在 633nm 的正双折射率为 0.0024。实施例 13：通过溴化聚（硝基苯乙烯）来制备聚（溴 - 硝基苯乙烯）[0104] 使用与实施例 11 相同的方法，通过溴化实施例 7 所制备的 DS 为 0.47 的聚（硝基苯乙烯）来制备聚（溴 - 硝基苯乙烯）。在这个反应中，使用聚（硝基苯乙烯）(3.0g)，$AlCl_3$(0.1g) 和溴 (4.62g)(Br/ 苯乙烯 2/1)。使混合物反应 5 小

时来得到微黄色粉末 (2.5g) ;Tg 为 139℃ ;可溶于 MIBK 或者环戊酮 ;由 MIBK 流延的薄膜具有 Δn+0.0054@633nm。实施例 14 :通过硝化聚 (溴苯乙烯) 来制备聚 (硝基 - 溴苯乙烯)[0105] 使用与实施例 8 相同的方法,通过硝化实施例 11 所制备的聚 (溴苯乙烯) 来制备聚 (硝基 - 溴苯乙烯)。在这个反应中,使用聚 (硝基苯乙烯) (2.50g), HNO_3(2.15g) 和 H_2SO_4(2.50g)。使混合物反应 5 小时来得到微黄色粉末 (2.1g) ;Tg 是 144℃; % N 是 1.67 ;可溶于环戊酮。实施例 15 :聚 (2- 乙烯基萘) 的硝化 [0106] 硝基取代的聚合物是使用与实施例 8 相同的方法,以 2/1 的硝基 / 苯乙烯当量比,通过硝化聚 (2- 乙烯基萘) (Mw 251K ; Tg 148℃) 来制备的。该反应通过将聚 (2- 乙烯基萘) (0.25g), 硝基苯 (4.5g), 1,2- 二氯乙烷 (1.5g), HNO_3(0.29g) 和 H_2SO_4(0.34g) 加入到 50ml 装备有磁搅拌器的烧瓶中来进行的。使混合物反应 22 小时来得到粉末 (0.33g)。所形成的聚合物的 Tg 是 199℃, % N 是 2.17(DS 0.31),并且可溶于环戊酮。从 Cp 流延的薄膜在 633nm 表现出的正双折射率为 0.0088。实施例 16 :聚 (4- 乙烯基联苯) 的硝化 [0107] 类似于实施例 15,硝基取代的聚合物是使用聚 (4- 乙烯基联苯) (0.25g), 硝基苯 (4.5g), 1,2- 二氯乙烷 (1.5g), HNO_3(0.25g) 和 H_2SO_4(0.29g), 通过硝化聚 (4- 乙烯基联苯) (Mw 396K ;Tg 150℃) 来制备的。所形成的聚合物的 Tg 是 192℃, % N 是 2.30(DS 0.37),并且可溶于环戊酮。从 Cp 流延的薄膜在 633nm 表现出的正双折射率为 0.0097。实施例 17 :聚 (苯乙烯 - 共聚 -4- 乙烯基联苯) 的溴化 [0108] 如同实施例 11,溴取代的聚合物是使用聚 (苯乙烯 - 共聚 -4- 乙烯基联苯) (0.5g), 1,2- 二氯乙烷 (14g), $AlCl_3$(0.04g) 和溴 (1.54g), 通过溴化聚 (苯乙烯 - 共聚 -4- 乙烯基联苯) (Mw 229K) 来制备的。所形成的聚合物的 Tg 是 161℃, % Br 是 35% (DS ～ 1), 并且可溶于甲苯。从 Cp 流延的薄膜在 633nm 表现出的正双折射率为 0.0028。实施例 18 : 聚苯乙烯的烷基化和硝化 [0109] 这个实施例说明了在 MIBK 中可溶的、具有高正双折射率的聚 (硝基苯乙烯) 可以如下来制备 :首先将聚苯乙烯与叔丁基氯进行反应,随后与混合酸反应。[0110] 烷基化 :在装备有机械搅拌器和水冷凝器的三颈圆底烧瓶中,将聚苯乙烯 (5.20g) (Mw 280000 ;Aldrich) 搅拌和溶解在二硫化碳 (70g) 中。向该搅拌的混合物中加入 $AlCl_3$(0.01g), 随后加入叔丁基氯 (2.31g) (叔丁基 / 苯乙烯当量比为 1/2)。使该混合物在氮气下回流 2 小时,然后冷却到室温。将所形成的混合物沉淀到甲醇中,过滤,用甲醇反复清洗,和真空干燥来得到纤维状粉末 (6.32g)。该产物可溶于 MIBK 中,并且 Tg 是 117℃。从 MIBK 中流延薄膜,并且测量为 Δn = 0.0027@633nm。[0111] 硝化 :在烷基化后,将上面的产物 (1.5g) 搅拌和溶解在硝基苯 (25g) 中。在 30 分钟的时间内,向该混合物中逐滴加入 HNO_3(2.6g) 和 H_2SO_4(2.6g) 的混合酸。使该混合物在室温反应 24 小时。反应后,将该黄色混合物用稀释的 NaOH 水溶液进行清洗。分离有机层,并沉淀到甲醇中,过滤,然后溶解在 DMF 中。将所形成的聚合物溶液在甲醇中重新沉淀,过滤,用甲醇反复清洗,和真空干燥来得到黄色纤维状粉末 (1.77g)。该产物可溶于 MIBK 中,并且 Tg 是 171℃。从 MIBK 中流延薄膜,并且测量为 Δn 0.0086@633nm。实施例 19 :聚 (4- 甲基苯乙烯) 的硝化 [0112] 这个实施例说明了硝基基团可以引入到苯乙烯对位之外的位置上,并且仍然增强了聚合物薄膜的双折射率。在装备有机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中,将聚 (4- 甲基苯乙烯) (5.0g ;获自 Scientific Polymer Products, Inc. ;MW 100K) 搅拌和溶解在 (100g) 中。在 30min 的时间内,向该搅拌的混合物中逐滴加入混合酸 (硝基 / 苯乙烯当量比 = 2/1), 该混合酸是由硝酸 (8.6g) 和浓硫酸 (17.2g) 组成的。使该混合物在室温和氮气下反应总共 20 小时。将所

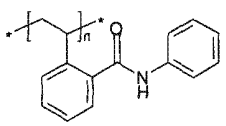
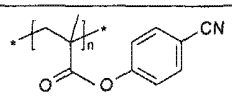
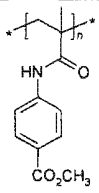
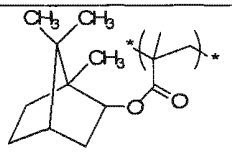
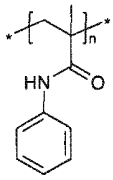
形成的黄色混合物倾倒入稀释的氢氧化钠水溶液中，分离有机层，将其随后沉淀到甲醇中，来获得固体物质。将该固体溶解在 N，N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，并且在甲醇中重新沉淀。将所形成的多相混合物搅拌两小时，过滤，用甲醇反复清洗，和真空干燥来得到微黄色纤维状粉末。该产物（大约 95％的产率）可溶于环戊酮，但不溶于 MIBK 或者甲苯。从环戊酮中流延的薄膜在 633nm 表现出正双折射率 0.0060。（起始材料聚 (4- 甲基苯乙烯）在 633nm 测定为 Δn ＝ 0.0017）。对比例 20 ：具有低的正双折射率值的取代聚苯乙烯 [0113] 这个实施例显示了，与本发明的 BES 取代的聚苯乙烯相比，下面的取代的聚苯乙烯具有低的正双折射率值。

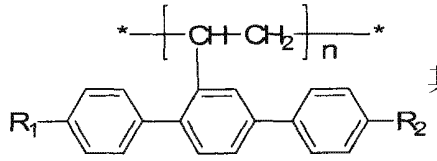
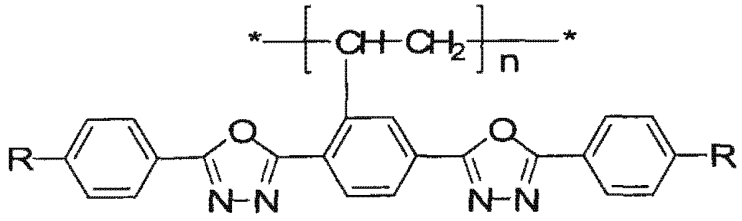
表 3

	分子量	633nm 的双折射率（薄膜流延所用的溶剂）
聚苯乙烯	280K	0.0012（甲苯）；0.0020(Cp)
聚 (4- 甲基苯乙烯）	100K	0.0017（甲苯）
聚 (4- 甲氧基苯乙烯）	400K	0.0028（甲苯）；0.0024(Cp)
聚 (4- 氯苯乙烯）	N/A	0.0020（甲苯）；0.0022(Cp)

实施例 21 ：通过本体聚合来制备聚 (4- 乙烯基联苯）[0114] 将 4- 乙烯基联苯 (1.38g) 装入 Schlenk 管中。将该管塞住，通过抽真空进行抽空，然后填充氩气。将该管抽空，然后重新填充氩气再四次。在处于氩气正压力下时，将所述的管浸入到保持在 130℃的油浴中 1.5 小时。在冷却到室温之后，将该固体塞状材料溶解在四氢呋喃 (THF) 中。以逐滴的方式将该溶液加入到 500mL 快速搅拌的甲醇中，使该聚合物沉淀。过滤来收集沉淀的聚合物，并在滤板上驱动空气通过该材料来进行干燥。然后将聚合物溶解在新的 THF 中，并通过逐滴加入到快速搅拌的甲醇中进行重新沉淀。在过滤收集和干燥之后，发现所形成的聚合物的 MW 是 396000g/mol，Tg 是 150℃。由环戊酮流延的薄膜显示在 633nm 的正双折射率是 0.0071。实施例 22 ：通过溶液聚合来制备聚 (4- 氰基苯乙烯）[0115] 将 4- 氰基苯乙烯 (1.65g)，偶氮二异丁腈 (AIBN，11mg) 和 N，N- 二甲基乙酰胺 (DMAc，1.65g) 装入 50mL 圆底烧瓶中，该烧瓶含有 Teflon 包覆的磁搅拌棒。通过使干燥的氩气鼓泡通过搅拌的反应混合物 15 分钟来对该反应混合物进行脱气。然后将容器内容物保持在氩气正压力下，并且浸入保持在 60℃的油浴中 2.5 小时。在将该反应混合物冷却到室温之后，将容器内容物用 25mL 的 DMAc 进行稀释。将所形成的溶液缓慢倾倒入 500mL 快速搅拌的甲醇中，使所形成的聚合物发生沉淀。过滤收集该沉淀聚合物，并在滤板上驱动空气通过该材料来进行干燥。然后将聚合物溶解在新的 DMAc 中，并逐滴加入到快速搅拌的甲醇中进行重新沉淀。在过滤收集和干燥之后，发现所形成的聚合物的 MW 是 842000g/mol，Tg 是 148℃。由环戊酮流延的薄膜显示在 633nm 的正双折射率是 0.0103。对比例 23 ：具有高 Tg 和低正双折射率的乙烯基聚合物 [0116] 聚合物 1-5 是通过自由基溶液聚合来合成的，并且所测量的它们的 Tg 和双折射率值列出在下表中：

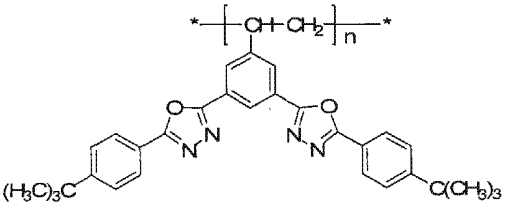
表 4

	聚合物	结构	Tg(°C)	在 633nm 的Δn
1	聚(2-苯基氨基羰基苯乙烯)		200	0.0032
2	聚(甲基丙烯酸4-氰基苯基酯)		161	0.0009
3	聚(甲基羧基苯基甲基丙烯酰胺)		211	0.0011
4	聚(甲基丙烯酸异冰片基酯)		191	0.0006
5	聚(苯基甲基丙烯酰胺)		160	0.0020

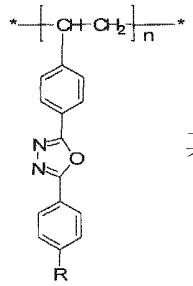
如表 4 所示，Tg 和正双折射率不是直接成比例的。实施例 24：合成不同的液晶原包壳的聚合物下面的液晶原包壳的聚合物是通过将乙烯基液晶原单体、过氧化苯甲酰 (BPO，0.1-0.3 摩尔%的单体）和甲苯或者氯苯加入到聚合管中来制造的，该聚合管含有 Teflon 包覆的磁搅拌棒。将该反应混合物通过鼓入氩气来脱气 15 分钟。然后密封该管，并浸入保持在 80℃的油浴中 1 天。在反应混合物冷却到室温后，将它缓慢倾倒入快速搅拌的甲醇中，使所形成的聚合物沉淀。过滤收集该沉淀的聚合物，并在真空炉中干燥。[0117]1. 聚 [2,5- 双（对烷氧基苯基）苯乙烯]  其中 $R^1 = -OCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$，$R^2 = -OCH_2CH_2OCH_3$ Δn = 0.0082[0118]2. 聚 {2,5- 双 [5-(4- 取代的苯基)-1,3,4- 噁二唑] 苯乙烯 }  其中 R = $-OC(CH_3)_3$，$-OC_6H_{13}$，$-OC_8H_{17}$，$-OC_{10}H_{21}$，$-OC_{12}H_{25}$

R	Mn($\times10^{-4}$)	Tg(°C)	Δn
$-OC(CH_3)_3$	16	201	0.0184
$-OC_6H_{13}$	16	--	0.0355
$-OC_8H_{17}$	23	141	0.0362
$-OC_{10}H_{21}$	23	--	0.0295
$-OC_{12}H_{25}$	--	150	0.0229

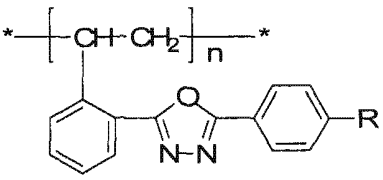
3. 聚{3,5-双[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯乙烯}



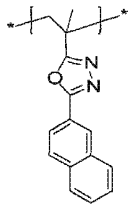
Tg = 190 ℃, Δn = 0.012[0119]4. 聚{4-[5-(4-取代的苯基)-1,3,4-噁二唑]苯乙烯}和聚{2-[5-(4-取代的苯基)-1,3,4-噁二唑]苯乙烯}



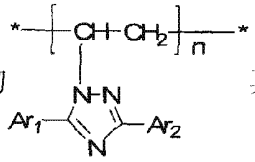
其中R=苯基, Δn = 0.009



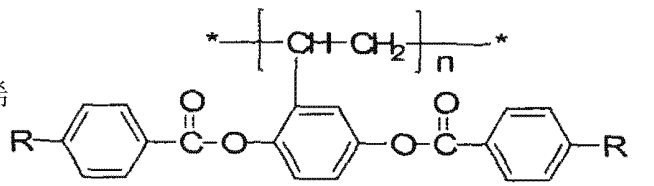
其中R = $-OC_8H_{17}$, Tg = 130 ℃, Δn = 0.009; R = 苯基, Δn = 0.009[0120]5. 聚{2-(萘-2-基)-5-(丙-1-烯-2-基)-1,3,4-噁二唑}



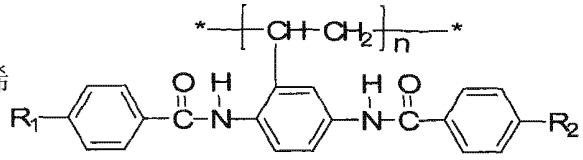
Δn = 0.005[0121]6. 三唑基液晶原包壳的聚合物

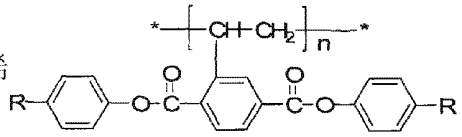


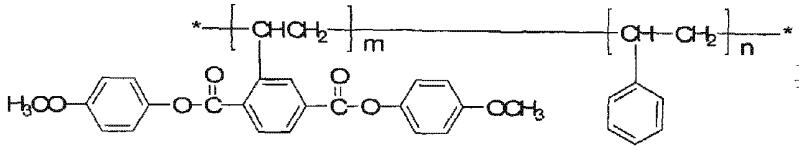
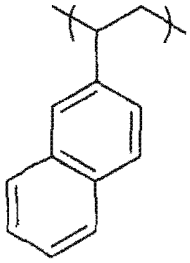
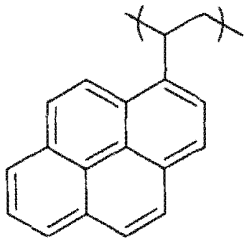
其中Ar_1 = 4-(十二烷氧基)苯基, Ar_2 =叔丁基; Δn = 0.0045Ar_1 = 4-(辛氧基)苯基, Ar_2 = 4-(辛氧基)联苯; An = 0.011Ar_1 = 4-(十二烷氧基)苯基, Ar_2 =联苯; Δn = 0.010Ar_1 = 4-(十二烷氧基)联苯, Ar_2 =联苯; Δn = 0.024[0122] 下面的液晶原包壳的聚合物同样适于本发明的实践。[0123]7. 聚-2,5-双[(4-取代的苯甲酰)氧基]苯乙烯



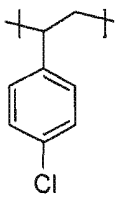
[0124]8. 聚-2,5-双(4-取代的苯酰胺)苯乙烯



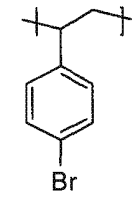
[0125]9. 聚-2,5-双[(4-取代的苯氧基)羰基]苯乙烯 

[0126]10. 聚{2,5-双[(4-甲氧基苯氧基)羰基]苯乙烯-b-苯乙烯}  其中m＝2000,n＝600,Tg:100℃和120℃,Δn＝0.010 实施例25:聚(2-乙烯基萘)  [0127]计算萘环OASU的支撑因子B。聚(2-乙烯基萘)具有与聚苯乙烯(PS)相同的骨架结构,因此D的计算与聚苯乙烯相同,得到D＝0.25nm。OASU的连接原子是萘环上2-位置的碳原子。萘环全部的碳-碳键长是0.14nm,萘环全部的键角是120°,萘环全部碳-氢键长是0.11nm,如图7b所示。当通过OASU每个原子的中心绘制平行线时,如图7c所示,键1、2、3、4和5相对于OASU的水平长度的键角都是30°。最左边和最右边原子是氢原子,并且范德华半径是0.12nm。因此,R如下来计算:R＝(0.11nm*cos30°)+(0.14nm*cos30°)+(0.14nm*cos30°)+(0.14nm*cos30°+(0.11nm*cos30°)+0.12nm+0.12nm＝0.79nm。[0128]支撑因子通过B＝R/D来计算:B＝R/D＝0.79nm/0.25nm＝3.2。[0129]这个R/D值大于PS,因此与PS相比,产生了更强的支撑效应和更高的正双折射率。同样,萘OASU具有比PS更大的Δn^{OASU},这提高了整体的Δn。溶液流延聚(2-乙烯基萘)薄膜在633nm表现出的正双折射率为0.0073。实施例26:聚乙烯基芘(PVPr)  [0130]计算芘OASU的支撑因子B。PVPr具有与聚苯乙烯(PS)相同的骨架结构,因此D的计算与PS相同,得到D＝0.25nm。OASU的连接原子是芘环上的碳原子。芘环全部的碳-碳键长是0.14nm,芘环全部的键角是120°,芘环全部碳-氢键长是0.11nm,如图8b所示。当通过OASU每个原子的中心绘制平行线时,如图8c所示,键1、2、3、4、5、6和7相对于OASU的水平长度的键角都是30°。最左边和最右边原子是氢原子,并且范德华半径是0.12nm。因此,R如下来计算:R＝(0.11nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+(0.11nm×cos30°)+0.12nm+0.12nm＝1.04nm[0131]支撑因子通过B＝R/D来计算:B＝R/D＝1.04/0.25＝4.1[0132]这个R/D值大于PS,因此与PS相比,产生了更强的支撑效应和更高的正双折射率。同样,芘OASU具有比PS更大的Δn^{OASU},这提高了最终的Δn。溶液流延PVPr薄膜在633nm表现出的正双折射率为0.0051。实施例27:

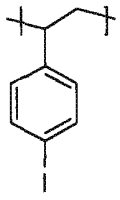
取代的聚苯乙烯[0133] 在苯环 4- 位置上的 BES 增强了聚苯乙烯的双折射率，而不改变它的支撑效应。聚苯乙烯是在 4- 位置上用下面的 BES 取代的 :Cl，Br，I，CN，NO_2 和苯基。每个 BES 取代的聚苯乙烯具有与未被取代的聚苯乙烯相同的支撑因子 (R/D 值)，但是表现出提高的双折射率。使用高度可极化和极性的 NO_2 基团将 BES 取代的聚苯乙烯的双折射率提



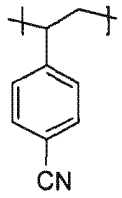
0.0020



0.0069

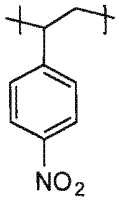


0.0069

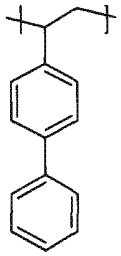


0.0103

高到高达 0.0209。

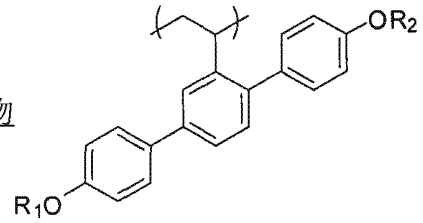


0.0209



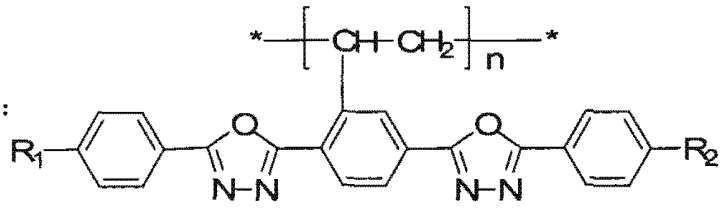
0.0071

实施例 28 :液晶原包壳的聚合物



[0134] 计算上述的液晶原 OASU 的支撑因子。液晶原 OASU 具有与聚苯乙烯 (PS) 相同的骨架结构，因此 D 的计算与 PS 相同，得到 0.25nm。OASU 的连接原子是液晶原 OASU 的中间苯环上的碳原子。苯环全部的碳 - 碳键长是 0.14nm，苯环全部的键角是 120°，两个苯环之间的碳 - 碳键是 0.15nm，并且液晶原全部碳 - 氧键长是 0.14nm，如图 9 所示。苯环的碳 1 和碳 4 之间的长度 (在图 9 中表示为线 2，4 和 6) 是 0.28nm。虽然由于 OASU 会在它的轴上扭曲，因此三个苯环不位于同一个平面上，但是该苯环保持了线性排列。如图 9 所示，当两个氧原子通过直线连接时，全部三个苯环的 1-，4- 碳原子位于该线上。当通过 OASU 每个原子的中心绘制平行线时，如图 9 所示，键 1、3、5 和 7 和线 2，4 和 6 相对于 OASU 的水平长度的键角都是 30°。最左边和最右边原子是氧原子，并且范德华半径是 0.15nm。R_1 和 R_2 烷基基团不包括在 R 的计算值，这是因为它们的键是柔性的。因此，R 如下来计算 :R = (0.14nm×cos30°)+(0.28nm×cos30°)+(0.15nm×cos30°)+(0.28nm×cos30°)+(0.15nm×cos30°)+(0.28nm×cos30°)+(0.14nm×cos30°)+0.15nm+0.15nm = 1.53nm[0135] 支撑因子通过 B = R/D 来计算 :B = R/D = 1.53/0.25 = 6.1[0136] 这个 R/D 值大于 PS，因此与 PS 相比，产生了更强的支撑效应和更高的正双折射率。同样，这种液晶原 OASU 具有比 PS 更大的 Δn^{OASU}，这提高了最终的 Δn。溶液流延这种液晶原包壳的聚合物薄膜 (R_1 是 $-OCH_2CH_2OCH_3$，R_2 是 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$) 在 633nm 表现出的正双折射率为 0.0082。实施例 29. 通过溶液聚合来制备聚 (N- 乙烯基 -4- 叔丁基邻苯二甲酰亚胺)[0137] 将 N- 乙烯基 -4- 叔丁基邻苯二甲酰亚胺 (2.0g)，氯苯 (6.0g) 和过氧化苯甲酰 (2.1mg) 装入 Schlenk 管中，该管含有 Teflon 包覆的磁搅拌棒。将该管塞住，并通过三个冷冻 - 泵 - 解

冻循环，经由侧臂进行脱气。同时在氩气正压力下，将该反应管浸入保持在85℃的油浴中3小时，同时连续搅拌。在冷却到室温后，将所形成的粘稠溶液用10mL四氢呋喃(THF)进行稀释，并以逐滴方式加入到500mL快速搅拌的甲醇中，使该聚合物沉淀。过滤收集该沉淀的聚合物，并在滤板上驱动空气通过该材料来进行干燥。将该聚合物从新的THF溶液中，通过逐滴加入到甲醇中来重新沉淀再两次。在过滤收集和干燥后，发现所形成的聚合物可溶于MIBK和甲苯中，并且Tg是215℃，重均分子量(Mw):643000。从甲苯中流延的薄膜在633nm表现出正双折射率为0.0094。实施例30:不同的液晶原包壳的聚合物的UV光谱[0138]下表汇集了每个聚合物在633nm波长所测量的最大吸收值(λmax)和双折射率(Δn)。第一组五个聚合物(PC6,PC8,PC10,PC12,PCt)是具有下面的化学结构的聚{2,5-双[(4-烷氧基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯乙烯}：



其中R_1和R_2定义在下表5中。[0139]样品XCt是具有下面的化学结构的聚{3,5-双[(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑]苯乙烯}：

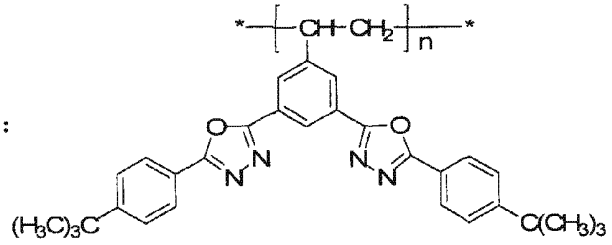
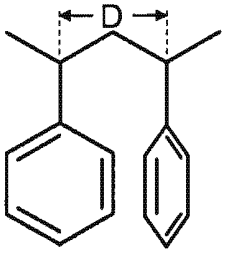


表5

样品	$R^1 = R^2$	λmax,nm	Δn(633)
PC6	$-OC_6H_{13}$	319.8	0.0355
PC8	$-OC_8H_{17}$	319.1	0.0362
PC10	$-OC_{10}H_{21}$	315.7	0.0295
PC12	$-OC_{12}H_{25}$	319.8	0.0229
PCt	$-C(CH_3)_3$	309.6	0.0184
XCt	N/A	281.6	0.0117

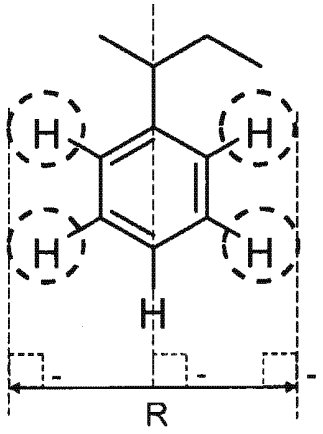
[0140]使用来自Shimadzu(日本)的UV-可见光分光光度计(UV-2450)来获得上述聚合物的UV光谱，如图X中所示。λ_{max}是吸收最大值的波长。$\Delta n_{(633)}$是用来自Mitricon Corp的棱镜耦合器(型号2010)测量的。[0141]本发明不限于本文中所述的特定实施方案的范围，这些实施方案的目的是作为本发明个别方面的单纯说明，并且在功能上等价的方法和元件落入本发明的范围内。的确，除了本文中所示和所述的那些之外，对本领域技术人员来说，依据前面的说明书和附图，本发明不同的改变将变得显而易见。这样的改变目的是落入

权利要求的范围内。不同的公开文献在本文中被引用，其的内容以它们的全部引入本文中作为参考。



D = 2.51 Å

1a



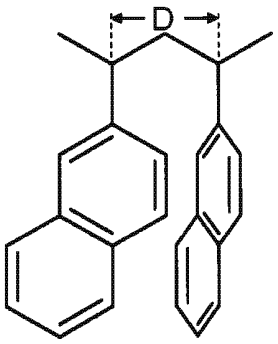
R = 6.7 Å

$R = 2*\cos 30^{o}*(d_{C-C}+d_{C-H})+2*r_{H}$

$= 2*0.866*(1.4+1.1)+2*1.2 = 6.7$ (Å)

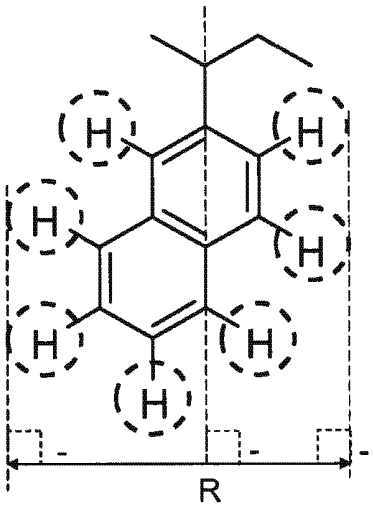
R/D = 6.7/2.51 = 2.7

1b



D = 2.51 Å

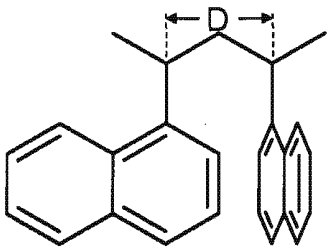
1c



R = 7.9 Å

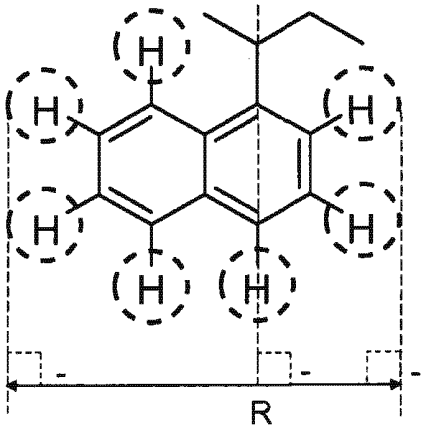
R/D = 7.9/2.51 = 3.2

1d



D = 2.51 Å

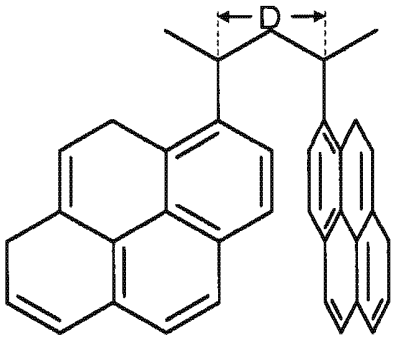
1e



R = 9.1 Å

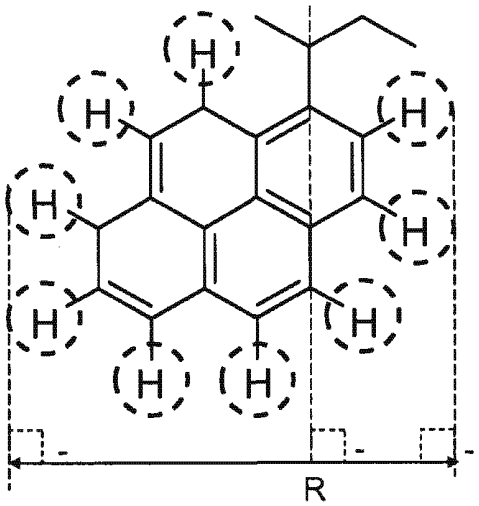
R/D = 9.1/2.51 = 3.6

1f



D = 2.51 Å

1g



R = 10.3 Å

R/D = 10.3/2.51 = 4.1

1h

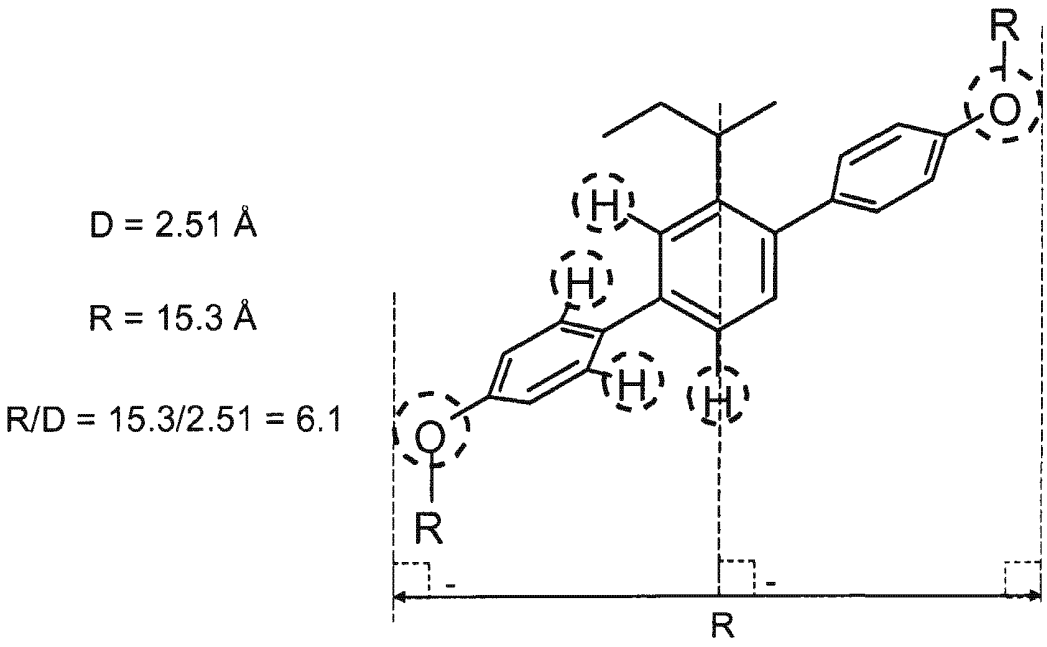


图 1

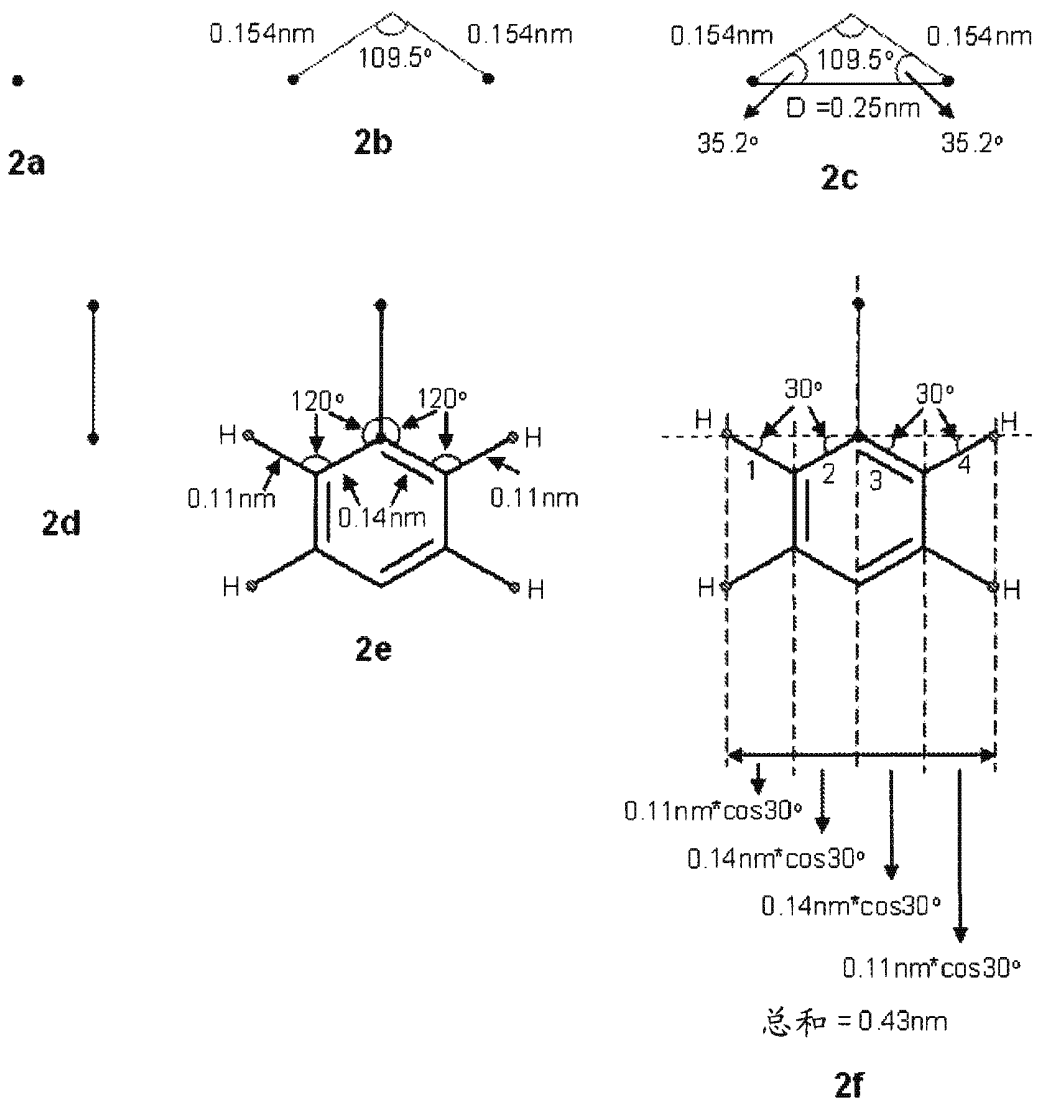
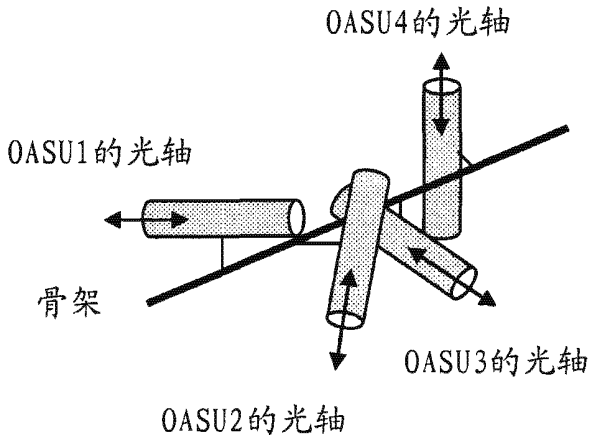
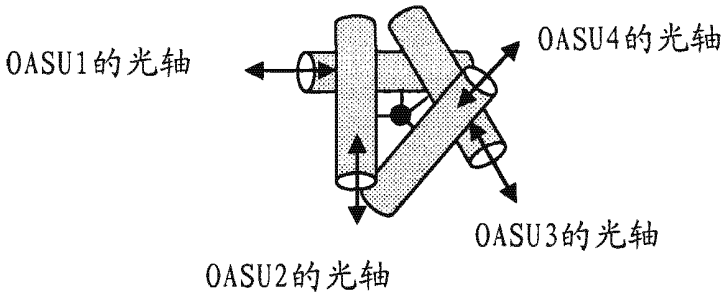

2a
0.154nm
109.5°
0.154nm
2b
0.154nm
109.5°
0.154nm
D =0.25nm
35.2°
35.2°
2c
2d
120°
120°
H
H
0.11nm
0.14nm
0.11nm
H
H
2e
30°
30°
H
H
1
2
3
4
H
H
0.11nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.11nm*cos30°
总和 = 0.43nm
2f

图 2



(a)



● 表示骨架的端视图

(b)

图 3

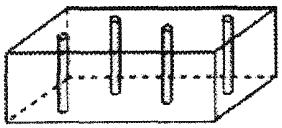
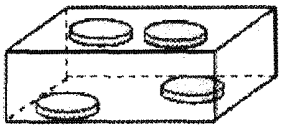
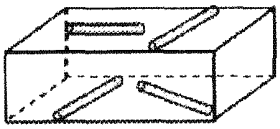
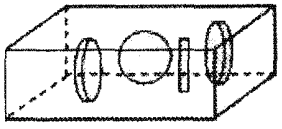
	棒状，$\Delta n^{OASU}>0$	盘状，$\Delta n^{OASU}<0$
$O^{OASU}>0$	$\Delta n=+\bullet+>0$，C+ 	$\Delta n=-\bullet+<0$，C- 
$O^{OASU}<0$	$\Delta n=+\bullet-<0$，C- 	$\Delta n=-\bullet-<0$，C+ 
$O^{OASU}=0$	$\Delta n=0$，各相同性的	$\Delta n=0$，各相同性的

图 4

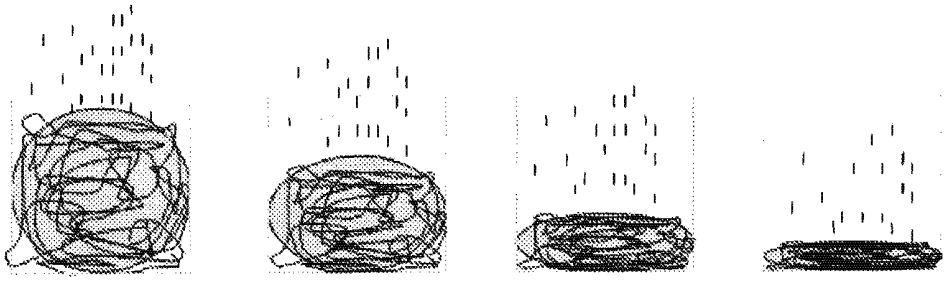


图 5

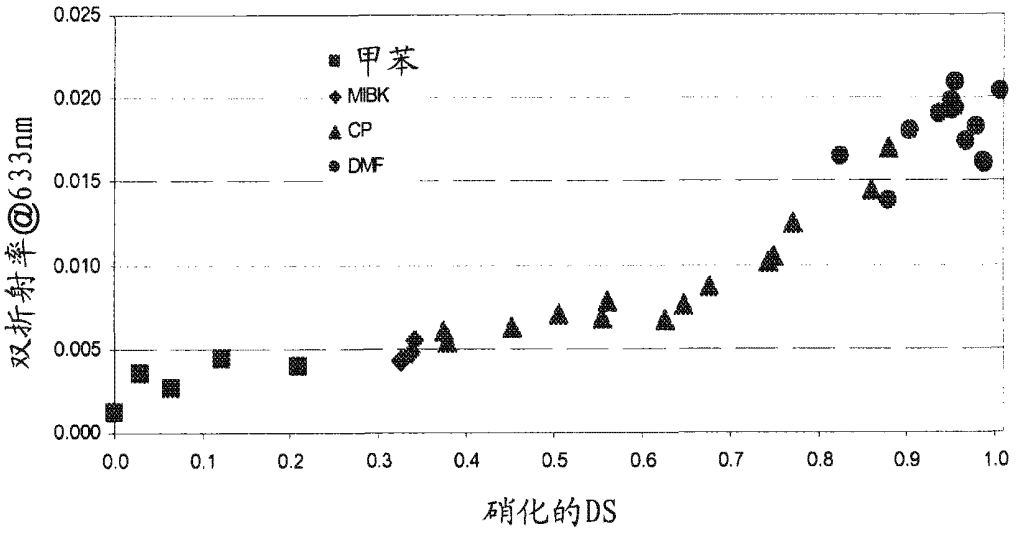

0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
双折射率@633nm
甲苯
MIBK
CP
DMF
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
硝化的DS

图 6

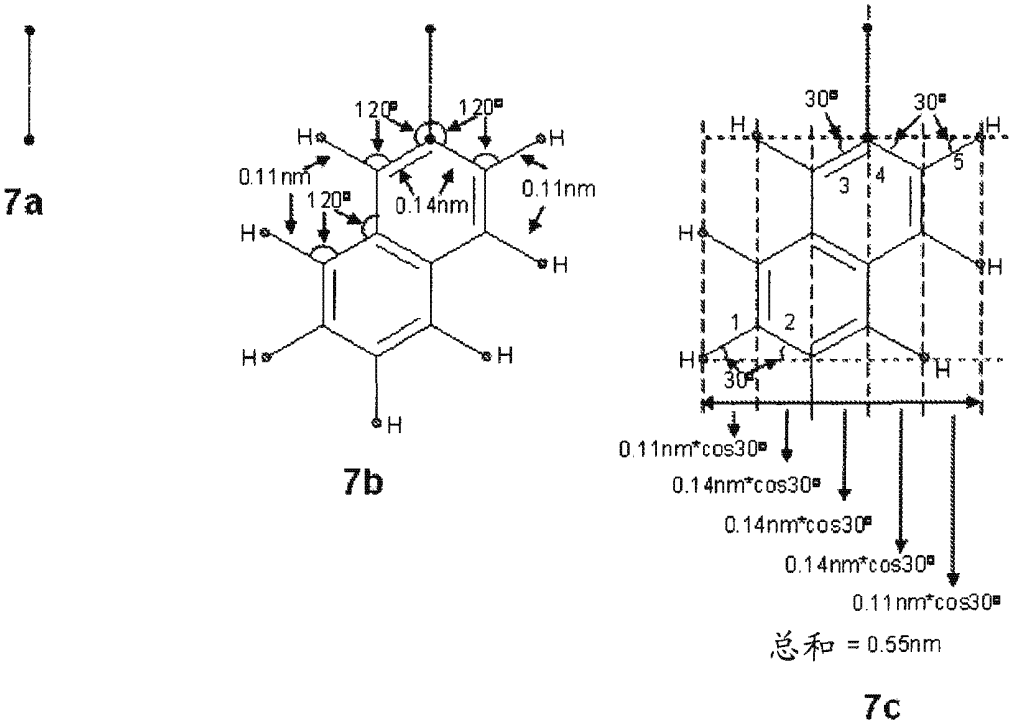

7a
120°
120°
H
H
0.11nm
120°
0.14nm
0.11nm
H
H
H
H
H
7b
30°
30°
H
H
3
4
5
H
H
1
2
H
H
30°
0.11nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.11nm*cos30°
总和 = 0.55nm
7c

图 7

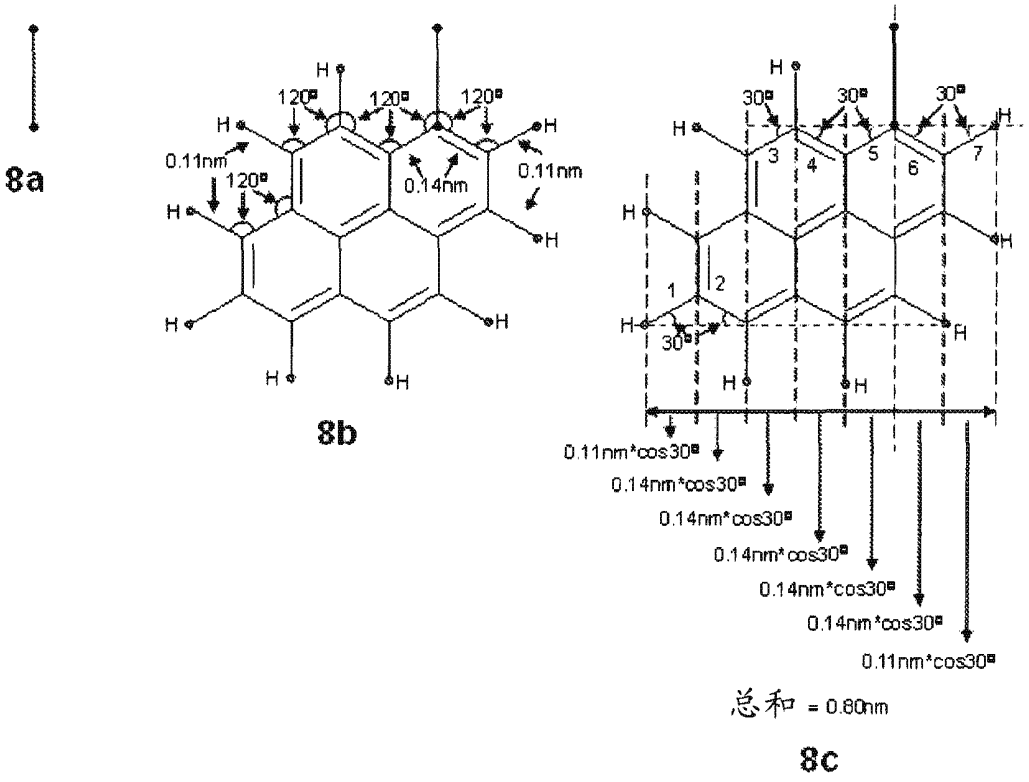

8a
H
120°
120°
120°
H
H
0.11nm
120°
0.14nm
0.11nm
H
H
H
H
H
H
8b
H
30°
30°
30°
H
H
3
4
5
6
7
H
H
1
2
H
30°
H
H
H
0.11nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.14nm*cos30°
0.11nm*cos30°
总和 = 0.80nm
8c

图 8

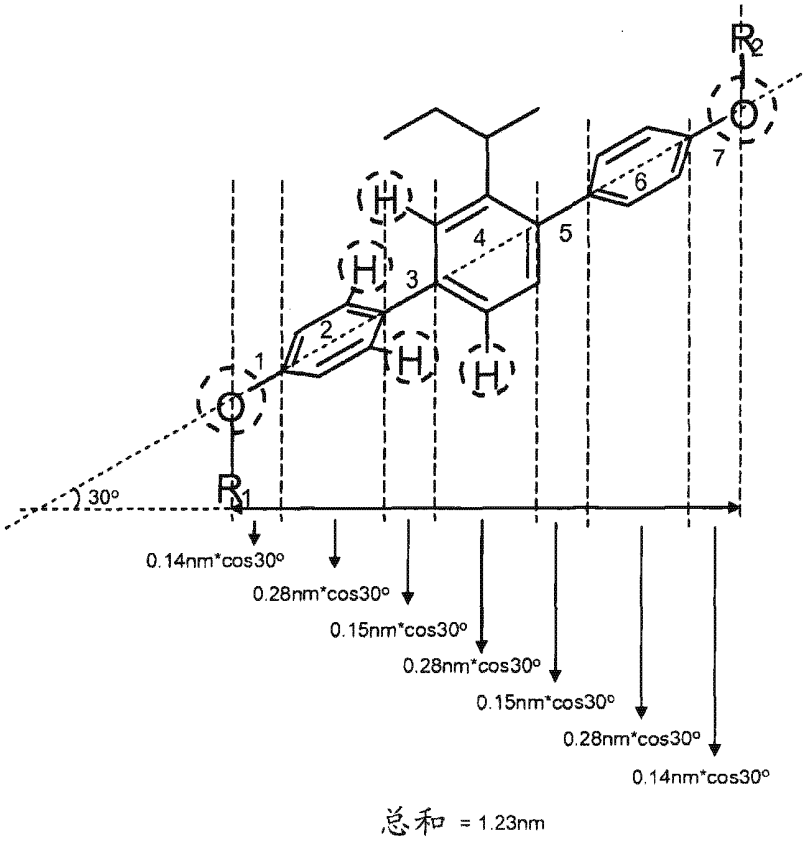

R2
O
7
6
5
4
3
2
1
O
R1
30°
0.14nm*cos30°
0.28nm*cos30°
0.15nm*cos30°
0.28nm*cos30°
0.15nm*cos30°
0.28nm*cos30°
0.14nm*cos30°
总和 = 1.23nm

图 9