

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5539853号
(P5539853)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl. F I
GO2F 1/13363 (2006.01) GO2F 1/13363
GO2B 5/30 (2006.01) GO2B 5/30

請求項の数 15 (全 84 頁)

(21) 出願番号	特願2010-501119 (P2010-501119)	(73) 特許権者	508016804
(86) (22) 出願日	平成20年3月21日 (2008.3.21)		アクロン ポリマー システムズ
(65) 公表番号	特表2010-522900 (P2010-522900A)		AKRON POLYMER SYSTEMS
(43) 公表日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		アメリカ合衆国 44305 オハイオ州
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/057789		アクロン スイート2100 ギルクリ
(87) 国際公開番号	W02008/121580		ストロード2990
(87) 国際公開日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		2990 Gilchrist Road
審査請求日	平成23年3月22日 (2011.3.22)		, Suite 2100, Akron
(31) 優先権主張番号	11/731,367		, Ohio 44305, U. S. A
(32) 優先日	平成19年3月29日 (2007.3.29)		.
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ディスプレイ用の正の複屈折を有する光学補償フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法であって：

(a) 制御された負セグメントの複屈折を有するポリマーの R/D 値を測定すること、
 (該ポリマーが、ポリマー骨格、及び少なくとも1つの共有結合を介して該ポリマー骨格に直接結合した光安定性の光学的異方性サブユニット (OASU)、を有するポリマーセグメントを含み；

R は、該少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向のOASUの最大寸法を表し、 D は、2つの隣り合ったOASUの結合点間の該ポリマー骨格に沿った距離を表し、

該OASUの選択が該ポリマー骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、該OASUの平均配向が該ポリマー骨格に直角となり、該OASUの垂直度が高いほど該ポリマーセグメントの該負セグメントの複屈折の値が大きくなる)；

(b) 前記 R/D 値が2.7より大きい場合に前記ポリマーを選択すること；並びに

(c) 基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折 (Δn^s) を有する該ポリマーを加工すること、

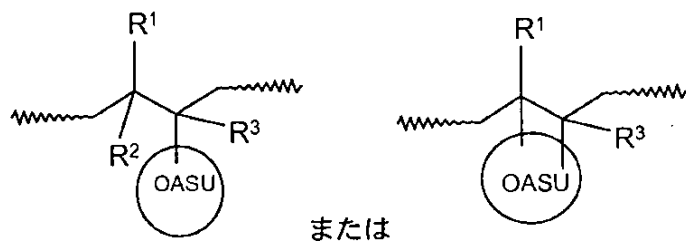
(該ポリマーが負セグメントの秩序パラメーター (O^s) を有し、且つ該ポリマーフィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折 (Δn) を有する)

を含む、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折の制御方法。

【請求項 2】

該ポリマーが部分構造：

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり、OASUがディスク状基またはメソゲンであり、OASUは単共有結合または2つの共有結合を介して該ポリマー骨格に結合する)

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該補償フィルムが、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002よりも大きい正の複屈折を有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

該補償フィルムが、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.005よりも大きい正の複屈折を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

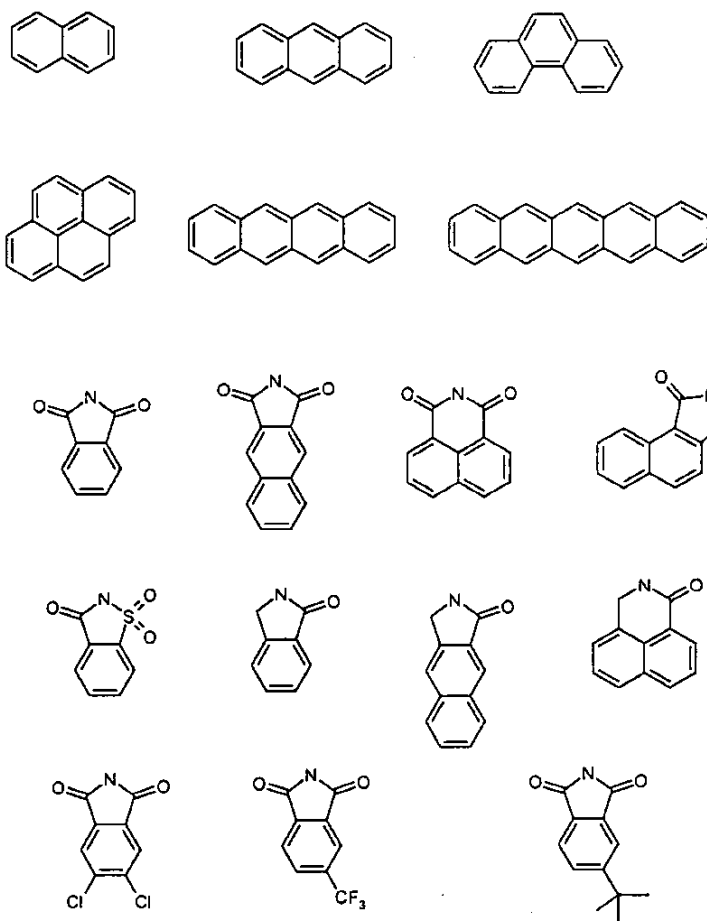
該OASUがディスクであり、該ディスクが置換基を有するかまたは有さない少なくとも2つの環を有する縮合環構造を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

該ディスクが次の構造：

30

【化 2】



10

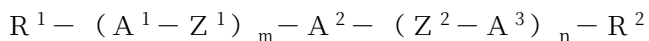
20

からなる群から選択され、該ディスクがベンゼン環上の炭素原子またはイミド若しくはラクタム基上の窒素原子を介してポリマー骨格に結合される、請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 7】

該 OASU がロッド状メソゲンであり、該メソゲンが次の構造：



(式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 がそれぞれ独立して、芳香族または脂環式の環であり、該環は全炭素または複素環であり、該環は非置換の環、またはハロゲン、シアノ若しくはニトロ基、若しくは 1～8 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基でモノー若しくはポリー置換された環であり；

Z^1 、 Z^2 、及び Z^3 がそれぞれ独立して $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または単結合であり；

40

R^1 及び R^2 がそれぞれ独立してハロゲン、シアノ、ニトロ、若しくは 1～25 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基、または上記で規定された ($Z^2 - A^3$) であり；

m が 0、1 または 2 であり；並びに

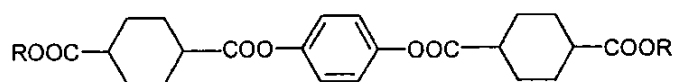
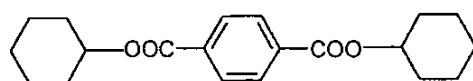
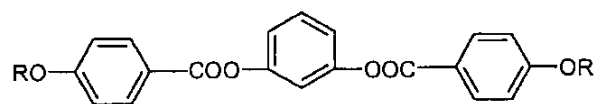
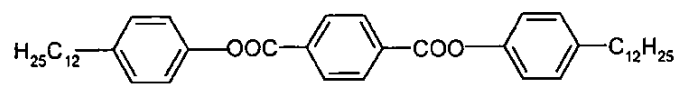
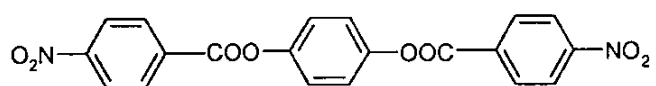
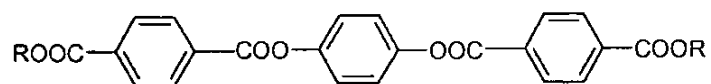
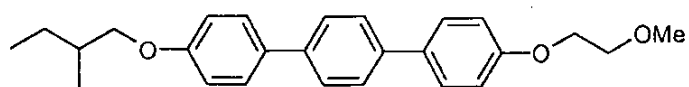
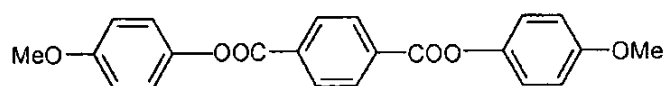
n が 1 または 2 である)

を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

該メソゲンが次の構造：

【化 3】

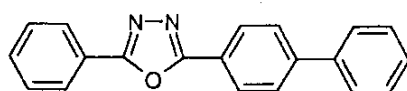
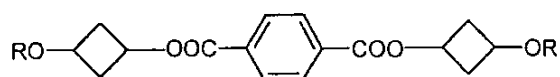


10

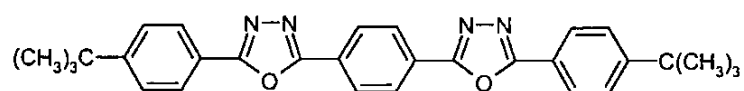
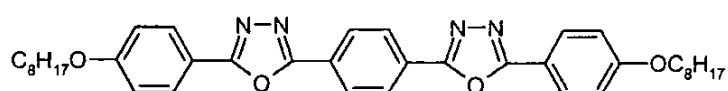
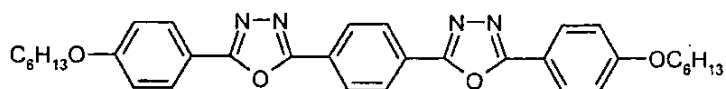
20

30

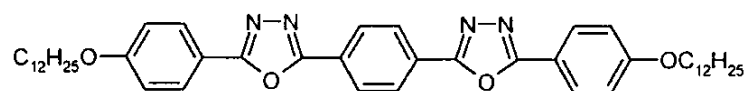
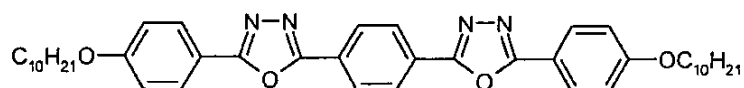
【化 4】



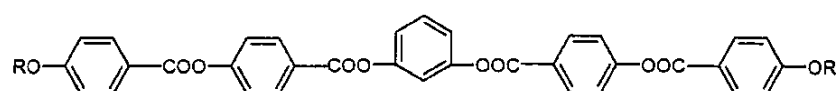
10



20



30



からなる群から選択され、該メソゲンが、ベンゼン環上の炭素原子を介して該ポリマー骨格に結合する、請求項 7 に記載の方法。

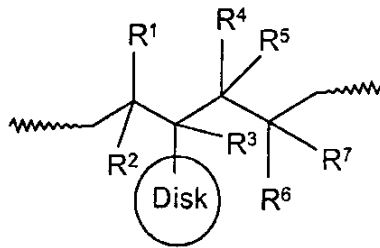
【請求項 9】

液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法であって：

40

(a) 制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体の R/D 値を測定すること、
[該共重合体が部分構造：

【化 5】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が基であり、 R^6 が水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット（OASU）であり；ディスクが少なくとも2つの環を含む縮合環構造を有する光学的異方性サブユニット（OASU）であり、該ディスクが少なくとも1つの共有結合を介して該共重合体骨格に直接結合する）

を含み、

20

R は、該少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向の該ディスクの最大寸法を表し、 D は、ディスク及び R^6 の結合点間の該共重合体骨格に沿った距離を表し、

該ディスクの選択が該共重合体骨格の剛直性、及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、該ディスクの平均配向が該共重合体骨格に直角となり、該ディスクの垂直度が高いほど該ポリマーセグメントの該負セグメントの複屈折の値が大きくなる」；

(b) 前記 R/D 値が2.7より大きい場合に前記共重合体を選択すること；並びに

(c) 基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折（ Δn^s ）を有する該共重合体を加工すること

(該共重合体が負セグメントの秩序パラメーター（ O^s ）を有し、且つ該共重合体フィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折（ Δn ）を有する）

30

を含む、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折の制御方法。

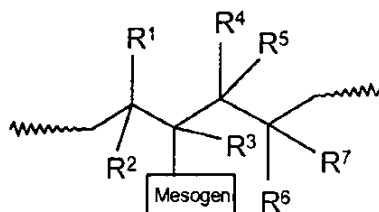
【請求項10】

液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法であって：

(a) 制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体の R/D 値を測定すること、

〔該共重合体が部分構造：

【化 6】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、

50

ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット（OASU）であり；メソゲンが、少なくとも1つの共有結合を介して該ポリマー骨格に直接結合したロッド状の光学的異方性サブユニット（OASU）である）

を含み、

Rは、該少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向の該メソゲンの最大寸法を表し、Dは、メソゲン及びR⁶の結合点間の該共重合体骨格に沿った距離を表し、

該メソゲンの選択が該共重合体骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、該メソゲンの平均配向が該共重合体骨格に直角となり、該メソゲンの垂直度が高いほど該共重合体セグメントの該負セグメントの複屈折の値が大きくなる]；

(b) 前記R/D値が2.7より大きい場合に前記共重合体を選択すること；並びに

(c) 基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折（ Δn^s ）を有する該共重合体を加工すること、

（該共重合体が負セグメントの秩序パラメーター（ O^s ）を有し、且つ該共重合体フィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折（ Δn ）を有する）

を含む、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折の制御方法。

【請求項11】

液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法であって：

(a) 制御された負セグメントの複屈折を有するポリマーのR/D値を測定すること、

（該ポリマーが、ポリマー骨格、及び芳香環と該芳香環に結合した少なくとも1つの複屈折改良置換基（BES）とを含む光安定性の光学的異方性サブユニット（OASU）、を有するポリマーセグメントを含み；

A r-BESが少なくとも1つの共有結合を介して該ポリマー骨格に直接結合し、

Rは、該少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向の該A r-BESの最大寸法を表し、Dは、2つの隣り合ったA r-BESの結合点間の該ポリマー骨格に沿った距離を表し、

該A r-BESの選択が該ポリマー骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、A r-BESの平均配向が該ポリマー骨格に直角となり、A r-BESの垂直度が高いほど該ポリマーの該負セグメントの複屈折の値が大きくなる）；

(b) 前記R/D値が少なくとも2.6である場合に前記ポリマーを選択すること；並びに

(c) 基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折（ Δn^s ）を有する該ポリマーを加工すること、

（該ポリマーが負セグメントの秩序パラメーター（ O^s ）を有し、且つ該ポリマーフィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折（ Δn ）を有する）

を含む、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折の制御方法。

【請求項12】

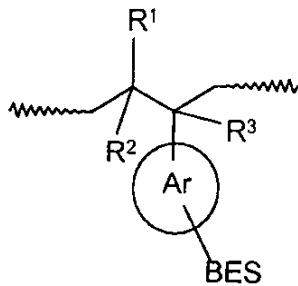
該ポリマーが部分構造：

10

20

30

【化 7】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； Ar が芳香環であり； BES が少なくとも1つの複屈折強化置換基である)を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

該 BES が、ニトロ、プロモ、ヨード、シアノ及びフェニルからなる群から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

該芳香環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、及びトリフェニルからなる群から選択される、請求項12に記載の方法。

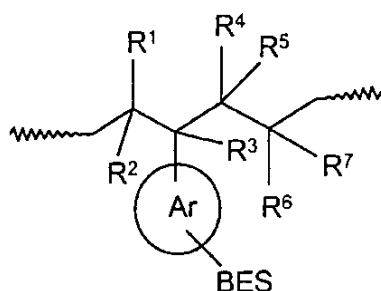
20

【請求項15】

液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法であって：

(a) 制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体の R/D 値を測定すること、
[該共重合体が部分構造：

【化 8】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット(OASU)であり； $Ar-BES$ が、少なくとも1つの複屈折強化置換基(BES)で置換された芳香環(Ar)であり、 $Ar-BES$ は少なくとも1つの共有結合を介して該ポリマー骨格に直接結合する)

40

を含み、

R は、該少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向の該 $Ar-BES$ の最大寸法を表し、 D は、 $Ar-BES$ 及び R^6 の結合点間の該共重合体骨格に沿った距離を表し、

該 $Ar-BES$ の選択が該共重合体骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響し

50

て、該 $A r - B E S$ の平均配向が該共重合体骨格に直角となり、該 $A r - B E S$ の垂直度が高いほど該共重合体の該負セグメントの複屈折の値が大きくなる」；

(b) 前記 R / D 値が少なくとも 2.6 である場合に前記共重合体を選択すること；並びに

(c) 基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折 (Δn^s) を有する該共重合体を加工すること、

(該共重合体が負セグメントの秩序パラメーター (O^s) を有し、且つ該共重合体フィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折 (Δn) を有する)

を含む、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折の制御方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、制御された光管理 (light management) が望まれる場合、例えば液晶ディスプレイ (LCD) デバイス、光スイッチ、及び導波管のような光学デバイス用の、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって 0.002 よりも大きい正の複屈折を有する光学補償フィルムに関する。とりわけ、光学補償フィルムは、面内スイッチング LCD (「IPS-LCD」) 用である。

【背景技術】

【0002】

20

LCD は、デジタル時計、電子レンジ、ラップトップコンピュータ、計算機、及び他の電子デバイスといった多くの共通の用途のディスプレイスクリーンに用いられる。LCD は、例えば陰極線管 (CRT) のような発光表示技術に勝る利点を提供する。というのは、LCD は、より明るく、より薄く、そして動作に必要な電圧及び電力が小さいからである。

【0003】

LCD スクリーンは、真っ直ぐに、すなわちスクリーンの平面に対して直角または垂直の角度で見た場合に良好な画質及びコントラストを有する。しかしながら、画質及びコントラストは、視野角が増加するにつれて劣化する。LC セルが複屈折性であり、入射光を、異なる方向に異なる速度で LC セル内を伝播する 2 つの光線 (通常及び異常) に分割するため、画質劣化が起こる。通常及び異常光線は、異なる面に、異なる速度で進み、異なる屈折率を有する (それぞれ n_o 及び n_e)。通常光線は液晶の方向と平行方向に進むが、異常光線は液晶の方向と直角方向に進む。異なる角度における光線は異なる位相差が生じるので、高視野角度にて画質の低下が起こる。光学補償フィルムは、LC セルを通り抜ける光線の通常及び異常屈折率の間の差異を修正することによって、高視野角度における画質を改良するために用いられる。

30

【0004】

IPS-LCD デバイスは、面内にある、すなわち基板に平行かつ互いに平行である、LC 分子を有する LCD の種類である。IPS-LCD は概して、正または負の誘電異方性を有する液晶 (LC) 層、LC 層を挟む 2 枚のガラス基板、並びにガラス基板及び LC 層を一緒に挟む 2 枚の極性フィルムを含む。LC 層は、画像表示用の LC 分子の方向を制御するように、基板に平行となる横方向の電場が適用される。電源がオフの場合には、液晶の分子はガラス基板に平行かつ互いにそしてセルの電極対に平行である。電極対に電圧が印加された場合、LC 分子は自由に 45° まで全て回転して LC 分子を電場の向きに揃えることができるが、基板及びそれらの上及び下の他の分子に平行な分子も残る。

40

【0005】

IPS-LCD は、面内に整列した分子を有するため、分子の面に平行な LC 内を進む光は、分子に直角な方向に進む光よりも、大きな屈折率を有する。したがって、IPS-LC セル内を通過する光は、関係式 $n_{\parallel} \gg n_{\perp}$ 、または $n_e \gg n_o$ を有する。言い換えば、デカルト平面上の x または y 方向の LC 分子に平行に進む光は、 z 方向の LC 分子

50

に直角に進む光よりも、大きな屈折率を有する。

【0006】

正の複屈折を有する光学補償フィルム（正のCプレート）は、 $n_{\perp} \gg n_{\parallel}$ 、または $n_0 \gg n_e$ である光学補償フィルムを提供することによって、IPS-LCDによって作り出された不均衡を補償するために用いられる。z方向に進む光が、xまたはy方向に進む光よりも高い屈折率を有することができるように、正のCプレート内の光学的異方性ユニットが概して基板に直角に整列する。

【0007】

複屈折、 Δn ：

$$\Delta n = n_0 - n_e = n_{\perp} - n_{\parallel}$$

は、通常及び異常光線の屈折率の間の差を測定する。IPS-LCのセルは $n_{\parallel} > n_{\perp}$ を特徴とする複屈折を有する。したがって、正のCプレートは、IPS-LCセルを補償するために $n_{\perp} \gg n_{\parallel}$ を特徴とする複屈折を必要とする。正のCプレート内でより大きな $n_{\perp}$ が $n_{\parallel}$ と比較され、それらの屈折率の差が大きいほど、補償フィルムの複屈折が大きくなる。補償フィルムの大きな複屈折は、より効果的なCプレートを作り出す。

【0008】

正のCプレートのコンセプトは、例えばポリスチレンのような正のCプレートのいくつかの組成物として、当技術分野で知られている。しかしながら、ポリスチレン補償フィルムは、 $n_{\perp}$ が $n_{\parallel}$ よりもわずかに大きいだけなので、制限される。したがって、ポリスチレンフィルムは、LCセルの補償性能が低く、有効なLCセルの補償を行うためには、比較的厚いポリスチレンフィルムが必要である。

【0009】

ポリ（ビニルカルバゾール）から作られた正のCプレートもまた当技術分野で知られている。ポリ（ビニルカルバゾール）補償フィルムは、ポリスチレンフィルムよりも大きな複屈折を有するが、光分解に対して不安定であり、光にさらされたときに分解する。このように、ポリ（ビニルカルバゾール）補償フィルムは不安定なため、商業的に実現可能なCプレートではない。

【0010】

現在の商業的な正のCプレート材料は、例えば光重合によって液晶分子を直交配置に固定するような高価な合成後の加工を必要とする。光重合工程無しには、フィルムは適切な複屈折を有さず補償フィルムとして機能しないだろう。

【0011】

米国特許出願公開第2005/0200792A1号明細書が、視野角補償フィルムとして負の2軸位相差フィルム及び正のCプレートを含む、面内スイッチング液晶ディスプレイを開示する。

【0012】

米国特許出願公開第2005/0140900A1号明細書が、正のAプレート及び正のCプレートを含む、IPS-LCDを開示する。正のCプレートの化学組成は開示されていない。

【0013】

米国特許出願公開第2005/0270458A1号明細書が、光学的異方性の第1及び第2の層を含む多層光学補償フィルムを開示し、第2層が160℃より高いガラス転移点を有するアモルファスポリマーを含み、屈折率が関係式 $|n_x - n_y| < 0.001$ 且つ $n_z - (n_x + n_y)/2 > 0.005$ を満たす。

【0014】

米国特許第5,189,538号明細書が、正の固有複屈折を有する一軸延伸されたポリマーを含む光透過性を有するフィルムを含む、液晶ディスプレイを開示する。

【0015】

米国特許第6,115,095号明細書は、正の一軸、光学的異方性、及び基板に直角に延在する光軸を有する第1の補償層を含む、面内スイッチングLCDを開示する。補償

10

20

30

40

50

層の化学組成は開示されていない。

【0016】

米国特許第6, 175, 400号明細書は、広帯域コレステリック層と、光軸が実質的にフィルムに直角である正の複屈折フィルムの形の補償板とを有する、広帯域コレステリック光学デバイスを開示する。

【0017】

米国特許出願公開第2005/0037155号明細書は、位相差機能を有する延伸フィルムに、ホメオトロピック液晶フィルム及び光重合性の液晶化合物を積層することによって得られた位相差板を開示する。

【0018】

米国特許出願公開第2005/0122456号明細書は、垂直整列層を有さない基板を有する光学フィルム、及び基板上に形成されたホメオトロピック配向液晶フィルム層を開示する。ホメオトロピック配向液晶フィルム層は、ホメオトロピック配向液晶ポリマーを含む。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

このように、例えば延伸加工、光照射及び熱処理のような高価な加工を施すこと無しに大きな正の複屈折値を有する光学補償フィルムの必要性がある。光学補償フィルムは大気条件にて安定で、光学的に透明で、色味が低く、そして基板上への適用が容易であるべきである。

【0020】

本発明の1つの目的は、LCDとともに使用するための $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって大きな正の複屈折を有する光学補償フィルム用のポリマーと、そのようなフィルムの正の複屈折を制御する方法とを提供することである。LCDは好ましくはIPS-LCDである。本発明の実施態様では、光学補償フィルムは式：

$$n_z \gg n_x \text{ 且つ } n_z \gg n_y$$

$$n_{\perp} \gg n_{\parallel}$$

を満たす屈折率を有する。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明の一実施態様は、制御された負セグメントの複屈折を有するポリマーを選択することによる液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御するための方法である。ポリマーは、ポリマー骨格、少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合した光安定性の光学的異方性サブユニット(OASU)、を有するポリマーセグメントを有することができる。ポリマーセグメントは、 $R/D > \text{約} 2.7$ となるようにOASUを選択することによって制御される、負セグメントの複屈折を有することができる。Rは、少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向のOASUの最大寸法を表し、Dは、2つの隣り合ったOASUの結合点間のポリマー骨格に沿った距離を表す。OASUの選択がポリマー骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状(long-range linear corkscrew shape)に影響して、OASUの平均配向がポリマー骨格に直角となり、OASUの垂直度が高いほどポリマーセグメントの負セグメントの複屈折の値が大きくなる。ポリマーが負セグメントの秩序パラメーター(O_s)を有し、且つポリマーフィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折(Δn)を有するように、当該方法はさらに、基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折(Δn^s)を有するポリマーを加工することを含む。

【0022】

当該方法は構成部分：

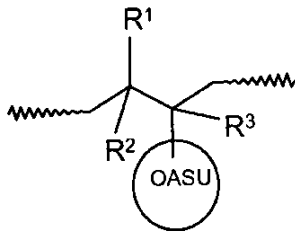
10

20

30

40

【化 1】



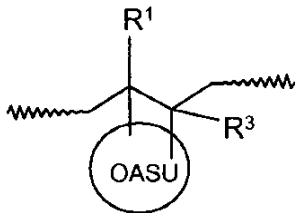
10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、OASUがディスク状基またはメソゲンであり、OASUは単共有結合を介してポリマー骨格に結合する)

を有するポリマーを含む。

当該方法はまた構成部分：

【化 2】



20

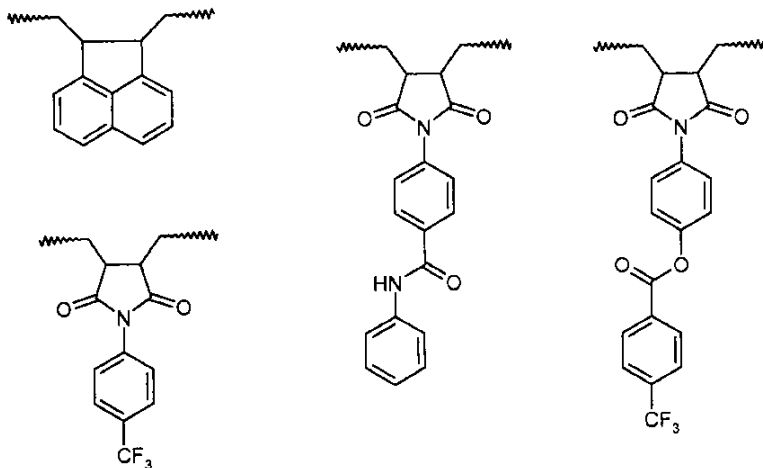
(式中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、OASUはディスク状基またはメソゲンであり、OASUは2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に結合する)

30

を有するポリマーを含む。

2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に結合するOASUは、次：

【化 3】



40

のいずれかであることができる。

50

この方法によって作られる補償フィルムは、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002、0.005、0.01、0.02または0.03よりも大きい正の複屈折を有することができる。一実施態様では、これらの補償フィルムを乾燥後に基板から取り外して、一軸または二軸に延伸され得る自立フィルムを生じることができる。自立フィルムを、延伸加工を伴ってまたは伴わずに、積層によって基板に付与することができる。

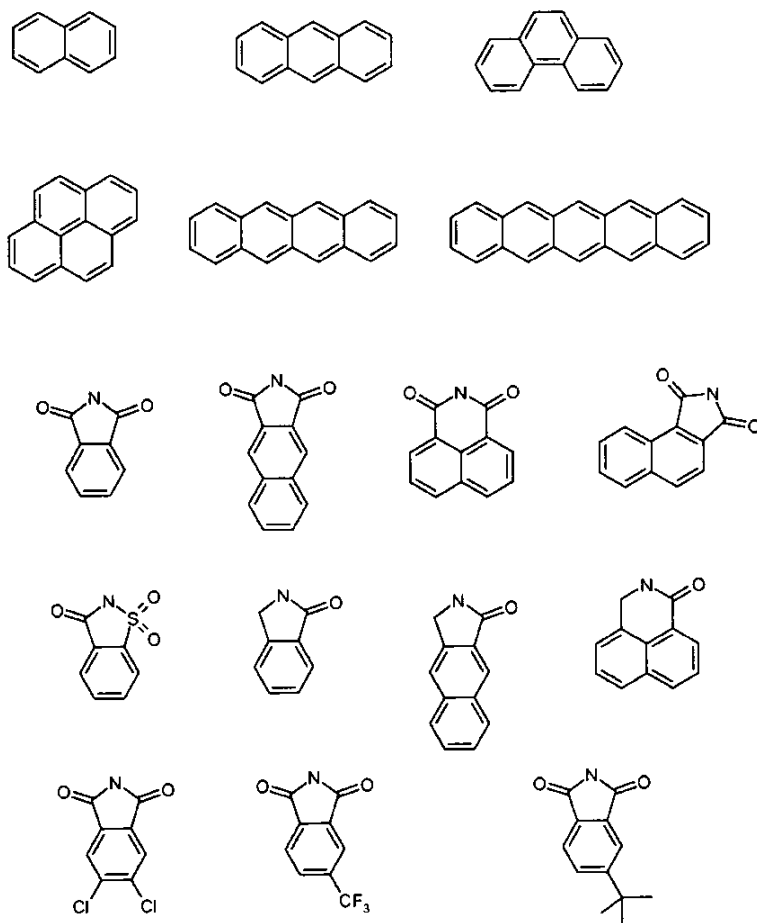
【0023】

一実施態様では、当該方法が、例えばトルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びそれらの混合物のような溶媒に溶解性があるポリマーを生成する。他の実施態様では、ポリマー組成物は、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイ（LCD）デバイスに用いられ得る。LCDはテレビまたはコンピューター用のスクリーンとして用いられ得る。ポリマー組成物はホモポリマーまたは共重合体であることができる。

【0024】

この方法で用いられるOASUはディスクであってもよく、ディスクは芳香族イミド若しくはラクタム、ナフタレン、アントラセン、ピレン、及びフタルイミド、または次の構造：

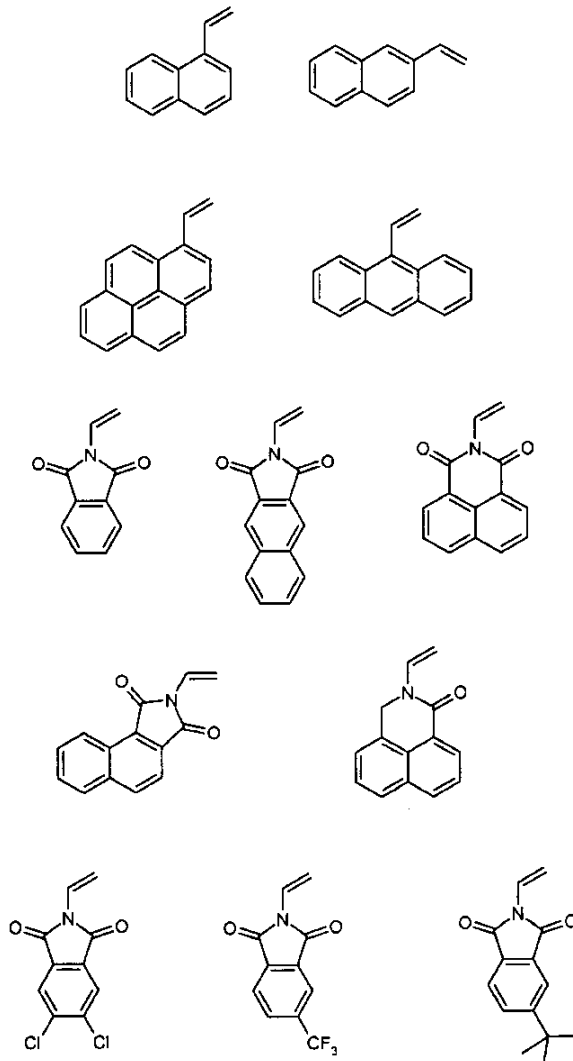
【化4】



のいずれかであることができる縮合環構造を含み、ディスクはベンゼン環上の炭素原子またはイミド若しくはラクタム基上の窒素原子を介してポリマー骨格に結合する。

【0025】

一実施態様では、ホモポリマーを、次のモノマー：
【化 5】



のいずれかの反応生成物として生成することができる。

【0026】

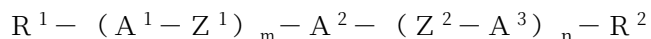
例示ポリマーには、ポリ（N-ビニル-4-tert-ブチルフタリイミド）及びポリ（2-ビニルナフタレン）が含まれる。一実施態様では、ポリ（2-ビニルナフタレン）がエマルジョン重合によって調製され、300, 000 g/mol よりも大きい平均分子量を有し得る。

【0027】

一実施態様では、ディスクOASUを用いて複屈折を制御する方法を使用して作られる補償フィルムは、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $300 < \lambda < 800 \text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002より大きいか、または0.005より大きい正の複屈折を有することができる。他の実施態様では、これらの補償フィルムは、例えばトルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンまたはそれらの混合物のような溶媒に溶解性を有することができる。ディスク含有補償フィルムはまた、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスに用いることができる。LCDデバイスは、テレビまたはコンピューター用のスクリーンとして用いることができる。

【0028】

他の実施態様では、複屈折を制御するための方法に用いられる O A S U が、ロッド状のメソゲンである。一実施態様では、メソゲンは次の構造：



(式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 がそれぞれ独立して、芳香族または脂環式の環である。環は全炭素または複素環であることができ、あるいは環は非置換の環、ハロゲン、シアノ若しくはニトロ基、若しくは 1～8 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基でモノー若しくはポリー置換された環であることができ；

Z^1 、 Z^2 及び Z^3 がそれぞれ独立して $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または単結合であり；

R^1 及び R^2 がそれぞれ独立してハロゲン、シアノ、ニトロ、若しくは 1～25 個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基、または上記で規定されたように $(Z^2 - A^3)$ であり；

m が 0、1、または 2 であり；並びに

n が 1 または 2 である。

好ましくは、 m が 1 または 2 であり、 n が 1 または 2 であり、 A^2 が 1, 4-フェニレンであり、メソゲンが A^2 を介してポリマー骨格に結合する。また、好ましくは、 m が 2 であり、 n が 2 であり、 A^2 が 1, 4-フェニレンであり、メソゲンが A^2 を介してポリマー骨格に結合する。)

を有する。

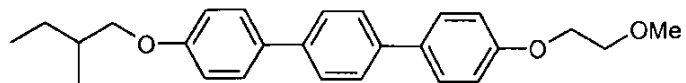
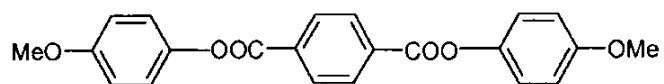
【0029】

上記の方法によって生成されるメソゲン含有ポリマー組成物は、ホモポリマーまたは共重合体であることができる。一実施態様では、メソゲンは次の構造：

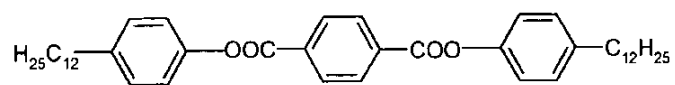
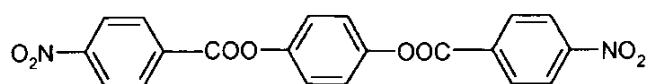
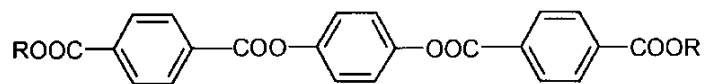
10

20

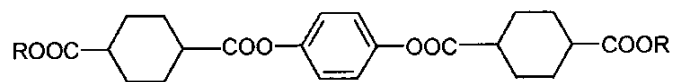
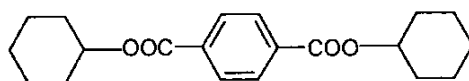
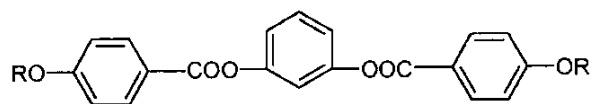
【化 6】



10

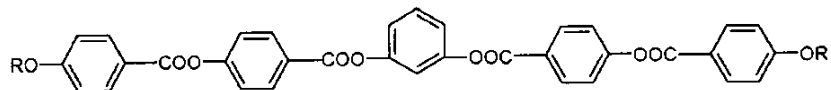
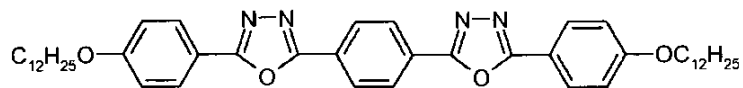
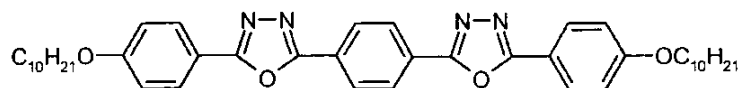
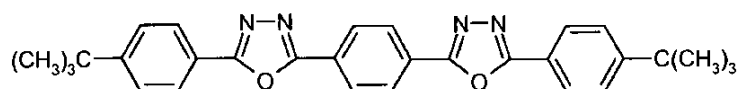
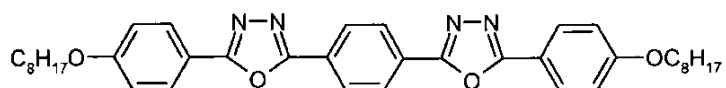
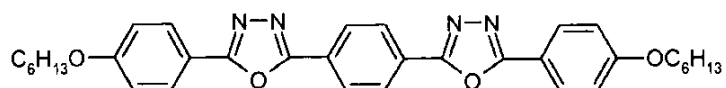
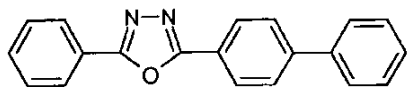
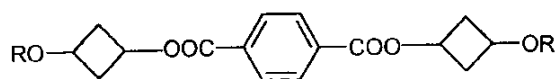


20



30

【化 7】



のいずれかであり、メソゲン、ベンゼン環上の炭素原子を介してポリマー骨格に結合する。

【0030】

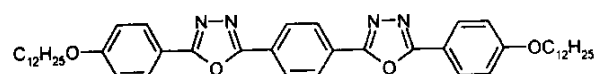
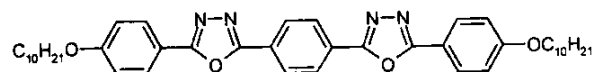
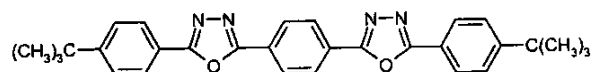
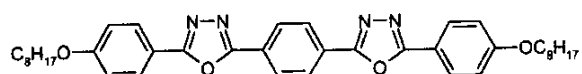
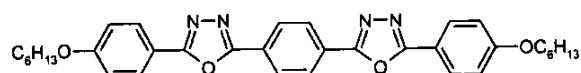
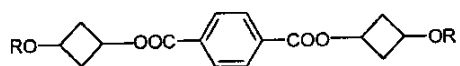
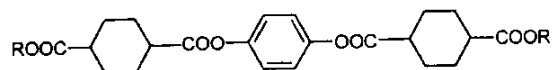
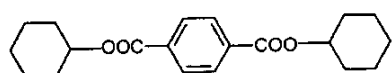
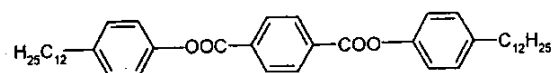
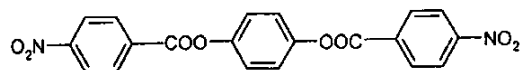
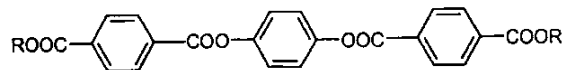
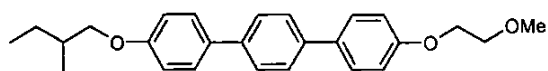
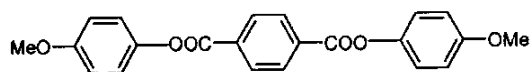
他の実施態様では、メソゲンは次の構造：

10

20

30

【化 8】



のいずれかであり、メソゲンは、中央の 1, 4-フェニレン上の炭素原子を介してポリマー骨格に結合する。

【0031】

他の実施態様では、メソゲン含有ポリマーは例えば次：

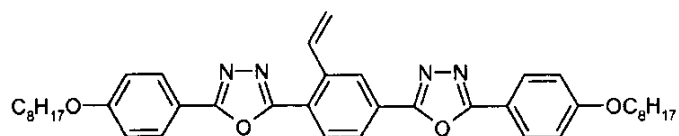
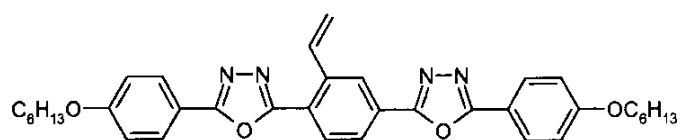
10

20

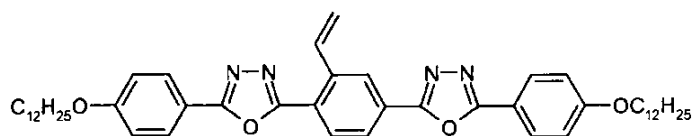
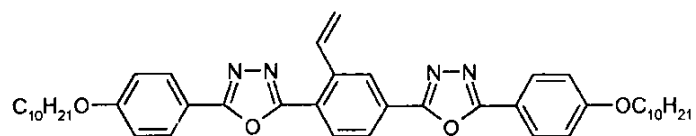
30

40

【化 9】



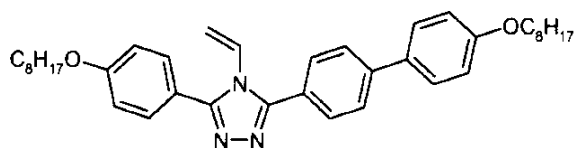
10



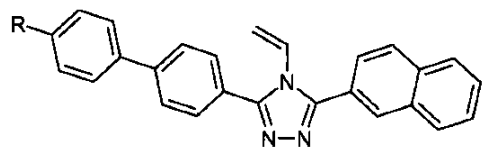
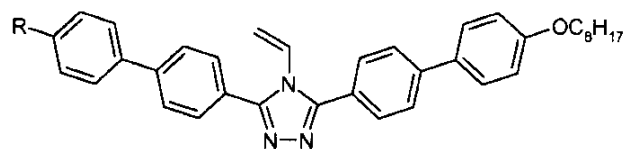
20

のようなモノマーの反応生成物であり、ポリマーが $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約 0.02 より大きい正の複屈折を有し、または、例えば次：

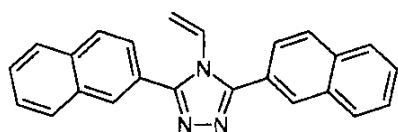
【化 10】



30



40



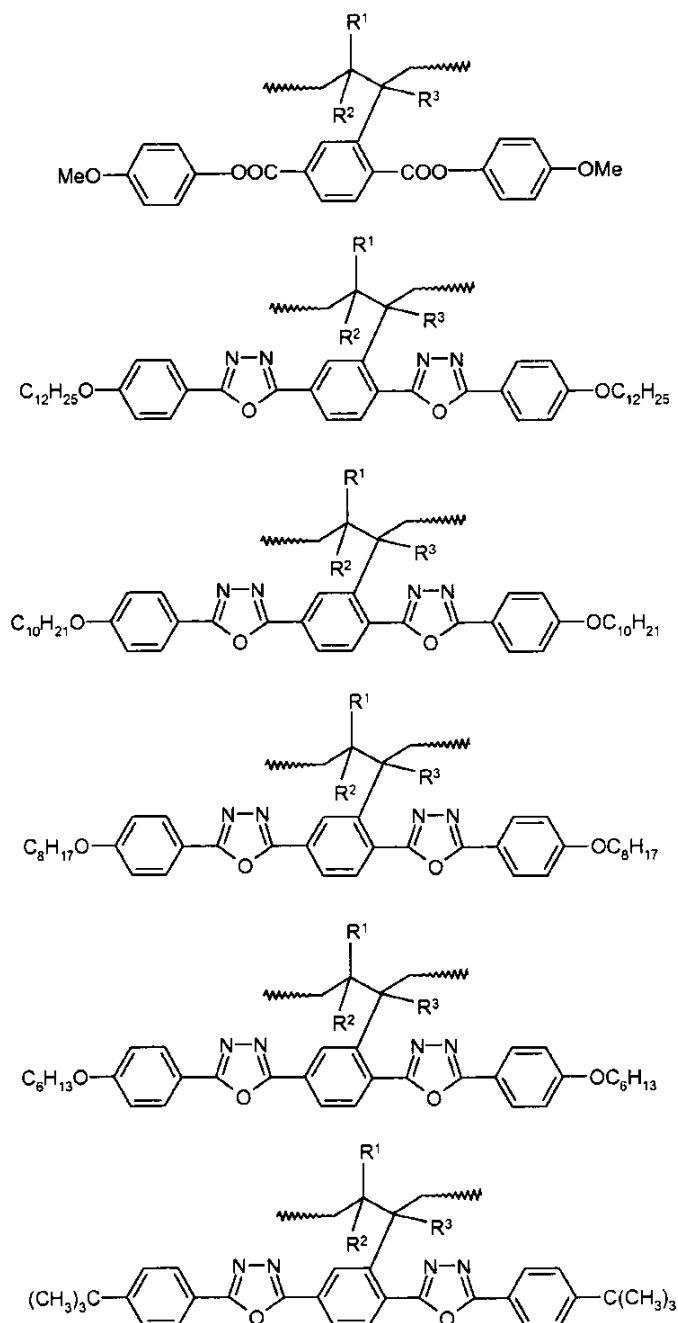
から生成される。

【0032】

50

他の実施態様では、複屈折を制御する方法にしたがって生成されたメソゲン含有ポリマー組成物は、例えば次の構造：

【化 1 1】



のようなポリマー骨格部分を含んでもよく、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、ポリマーが $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約 0.01 または 0.02 より大きい正の複屈折を有する。

【0033】

他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法にしたがって生成されたメソゲン含有ポリマー組成物は、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって 0.002、0.005、0.01、0.02 または 0.03 よりも大きい正の複屈折を有することができる。一実施態様では、補償フィルムを、乾燥後に基板から取り外して、一軸また

10

20

30

40

50

は二軸に延伸され得る自立フィルムを生じることができる。自立フィルムを、延伸加工を伴ってまたは伴わずに、積層によって基板に付与することができる。一実施態様では、正の複屈折を制御する方法にしたがって生成されたメソゲン含有ポリマー組成物は、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びそれらの混合物に溶解性を有することができる。

【0034】

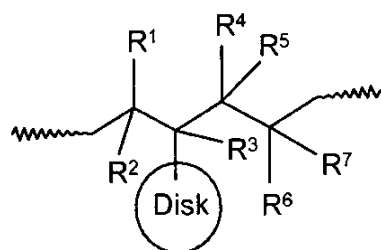
さらなる他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法にしたがって生成されたメソゲン含有ポリマー組成物は、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスに用いられる。LCDはテレビまたはコンピューター用のスクリーンとして用いられ得る。

10

【0035】

本発明のさらなる他の実施態様では、共重合体が構成部分：

【化12】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が基であり、 R^6 が水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット(OASU)であり；ディスクが少なくとも2つの環を含む縮合環構造を有する光学的異方性サブユニット(OASU)である)

30

を含む場合、制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体を選択することによる、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法が提供される。

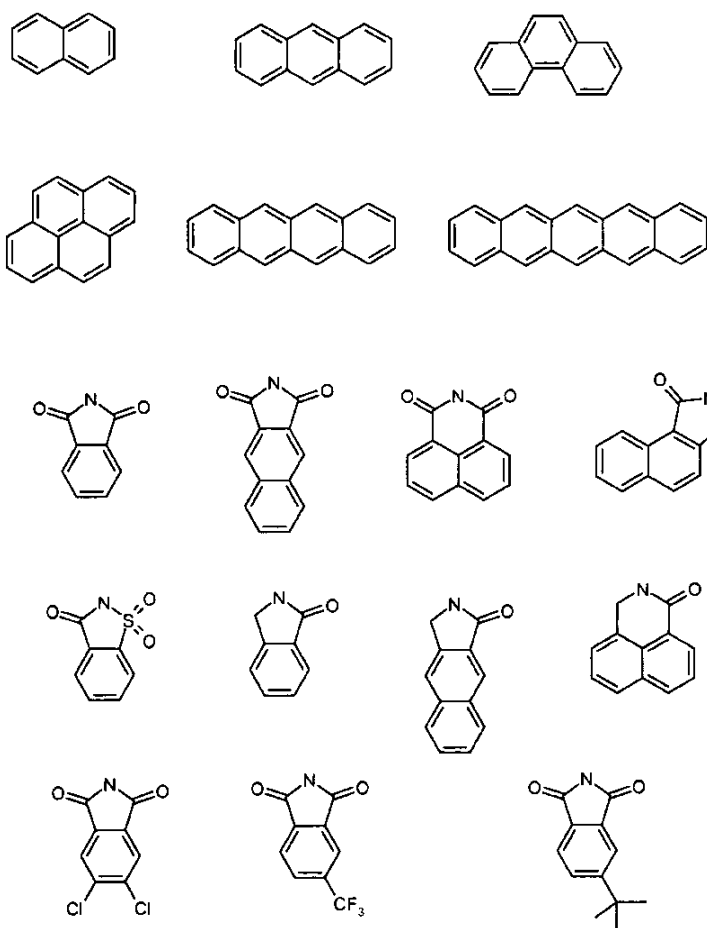
ディスクは少なくとも1つの共有結合を介して共重合体骨格に直接結合し、共重合体の負セグメントの複屈折は、 $R/D > \text{約} 2.7$ となるようにディスクを選択することによって制御され、 R は、少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向のディスクの最大寸法を表し、 D は、ディスク及び R^6 の結合点間の共重合体骨格に沿った距離を表す。ディスクの選択が共重合体骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、ディスクの平均配向が共重合体骨格に直角となり、ディスクの垂直度が高いほどポリマーセグメントの負セグメントの複屈折の値が大きくなる。共重合体が負セグメントの秩序パラメーター(O^s)を有し、且つ共重合体フィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折(Δn)を有するように、当該方法はさらに、基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折(Δn^s)を有する共重合体を加工することを含む。

40

【0036】

一実施態様では、 R^6 は例えばディスクのようなOASUであることができる。正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体はまた、少なくとも2つの異なったディスクを含んでもよい。ディスクは、芳香族イミド若しくはラクタム、ナフタレン、アントラセン、ピレン、フタルイミド、またはベンゼン環上の炭素原子またはイミド若しくはラクタム基上の窒素原子を介してポリマー骨格に結合される次の構造：

【化 1 3】



10

20

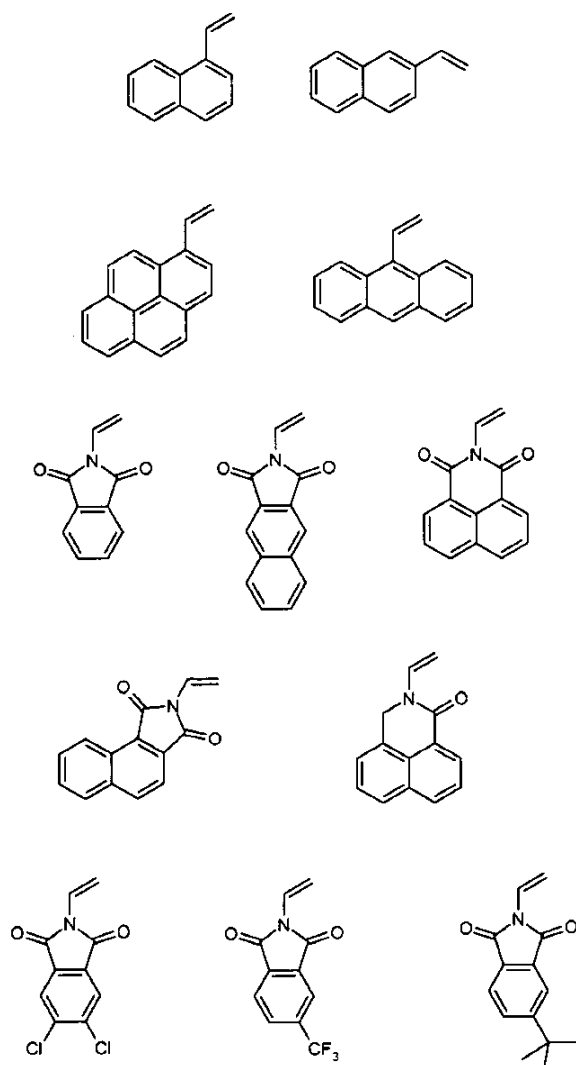
のいずれかであることができる。

30

【0037】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、次のモノマー：

【化 1 4】



10

20

30

のいずれかのまたは組み合わせの反応生成物である。

【0038】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、スチレンモノマーである。他の実施態様では、共重合体のエチレン系不飽和モノマーには、スチレン、ビニルビフェニル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、及び4-tert-ブチルスチレンが含まれる。

【0039】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002より大きいか、または0.005より大きい正の複屈折を有する。他の実施態様では、共重合体は、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びそれらの混合物に溶解性を有することができる。

【0040】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスに用いられる。LCDはテレビまたはコンピューター用のスクリーンとして用いられ得る。

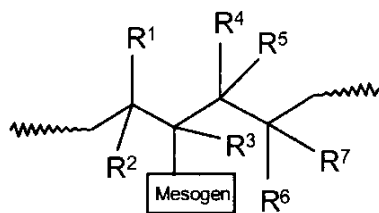
40

50

【0041】

本発明のさらなる他の実施態様では、共重合体が構成部分：

【化15】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット（OASU）であり；メソゲンが少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合したロッド状光学的異方性サブユニット（OASU）である）

を含む場合、制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体を選択することによる、液晶ディスプレイ用補償フィルムの正の複屈折を制御する方法が提供される。

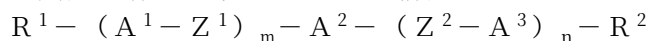
20

共重合体の負セグメントの複屈折は、 $R/D > \text{約} 2.7$ となるようにメソゲンを選択することによって制御され、 R は、少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向のメソゲンの最大寸法を表し、 D は、メソゲン及び R^6 の結合点間の共重合体骨格に沿った距離を表す。メソゲンの選択が共重合体骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、メソゲンの平均配向が共重合体骨格に直角となり、メソゲンの垂直度が高いほど共重合体セグメントの負セグメントの複屈折の値が大きくなる。共重合体が負セグメントの秩序パラメーター（ O^s ）を有し、且つ共重合体フィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折（ Δn ）を有するように、当該方法はさらに、基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体を加工することを含む。

30

【0042】

一実施態様では、メソゲンは構造：



(式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 がそれぞれ独立して、芳香族または脂環式の環であり、環は全炭素または複素環であり、環は非置換の環、ハロゲン、シアノ若しくはニトロ基、若しくは1～8個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基でモノ若しくはポリ置換された環であり；

Z^1 、 Z^2 、及び Z^3 がそれぞれ独立して $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または単結合であり；

40

R^1 及び R^2 がそれぞれ独立してハロゲン、シアノ、ニトロ、または1～25個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基、または上記で規定されたように $(Z^2 - A^3)$ であり；

m が0、1または2であり；並びに

n が1または2である）

を有する。

好ましくは、 m が1または2であり、 n が1または2であり、 A^2 が1, 4-フェニレンであり、メソゲンが A^2 を介してポリマー骨格に結合する。さらに好ましくは、 m が2であり、 n が2であり、 A^2 が1, 4-フェニレンであり、メソゲンが A^2 を介してポリマ

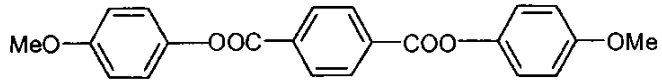
50

一骨格に結合する。

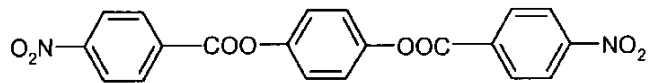
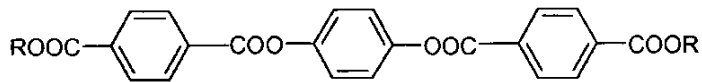
【0043】

一実施態様では、 R^6 は例えばメソゲンのようなOASUである。他の実施態様では、補償フィルムの正の複屈折を制御する方法によって生成される共重合体は、少なくとも2つの異なったメソゲン基を有する。メソゲンは次の構造：

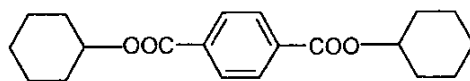
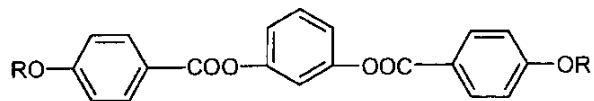
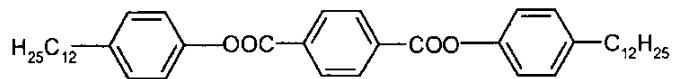
【化16】



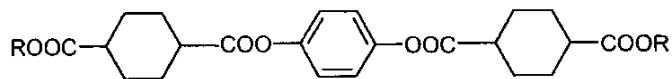
10



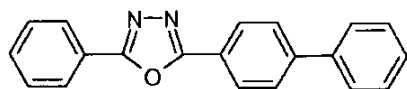
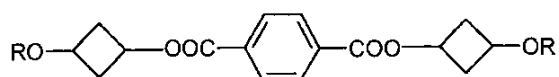
20



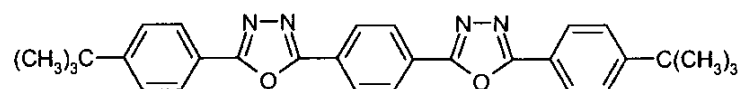
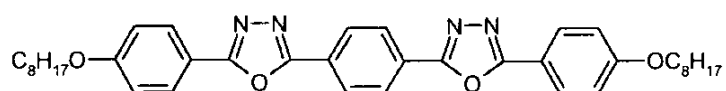
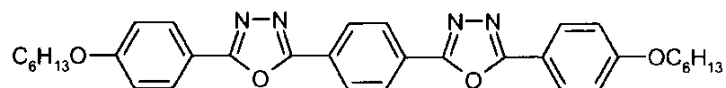
30



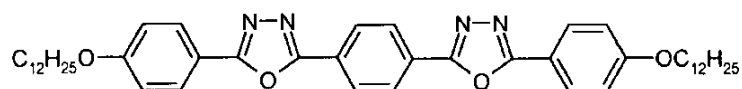
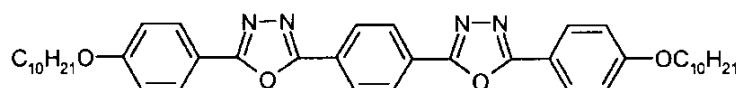
【化 1 7】



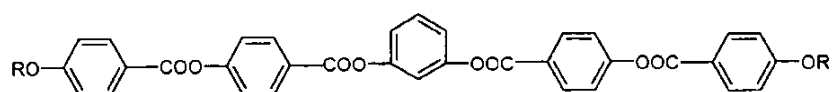
10



20



30



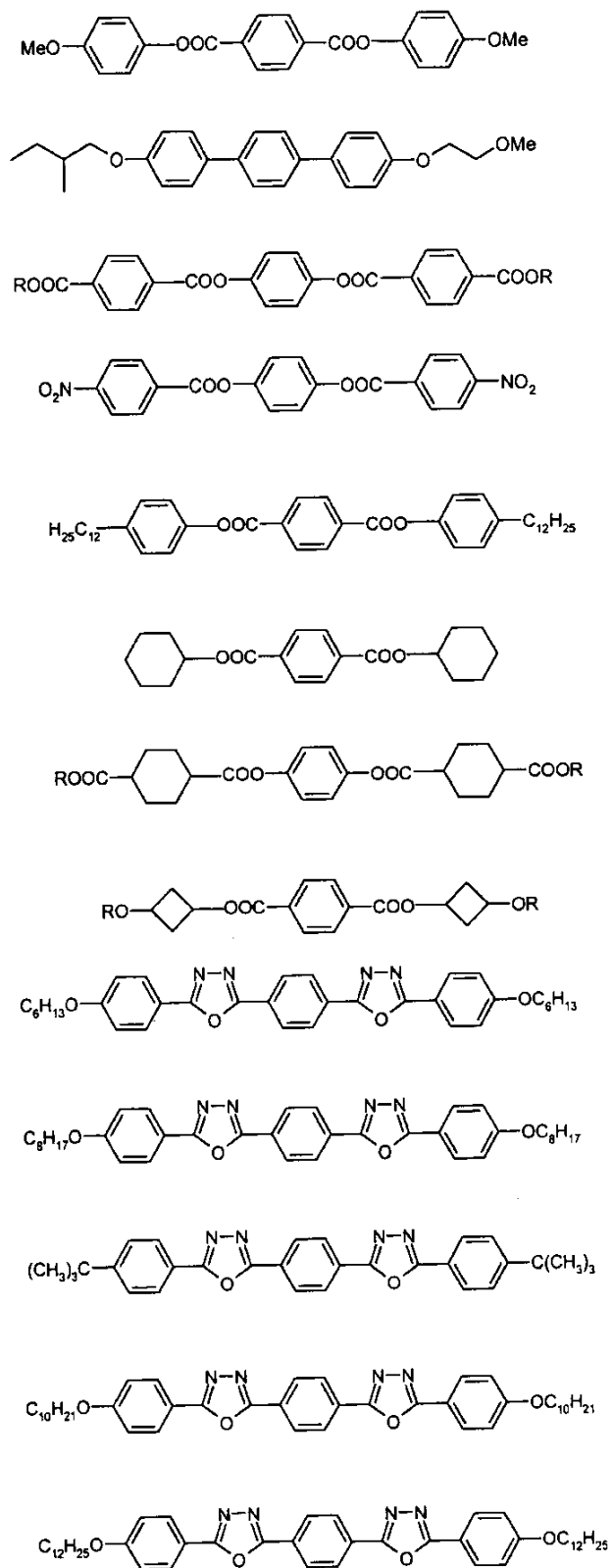
のいずれかであることができ、メソゲンは、ベンゼン環上の炭素原子を介してポリマー骨格に結合する。

【0044】

他の実施態様では、メソゲンは次の構造：

40

【化 1 8】



10

20

30

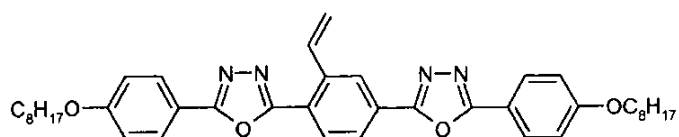
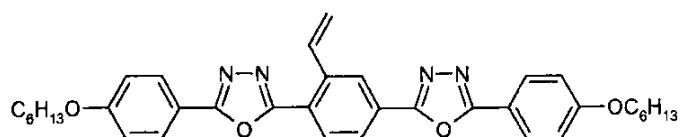
40

のいずれかであることができ、メソゲンは、中央の 1, 4-フェニレン上の炭素原子を介してポリマー骨格に結合する。

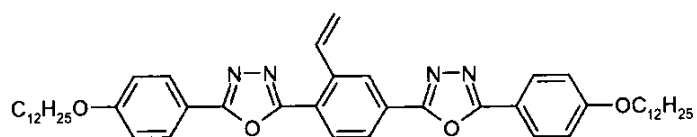
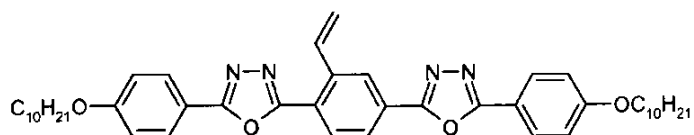
【0045】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体はモノマーの反応生成物であり、少なくとも 1 種のモノマーは次：

【化 1 9】



10



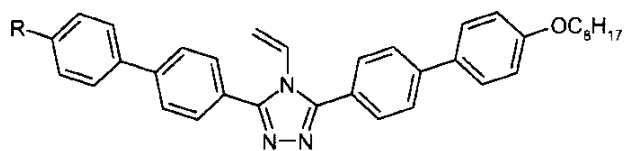
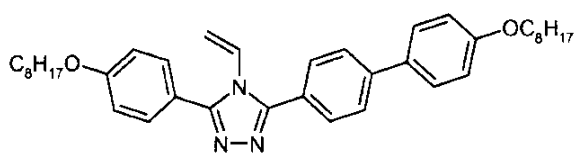
20

のいずれかであり、ポリマーが、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約0.02よりも大きい正の複屈折を有する。

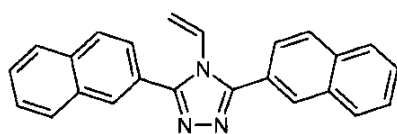
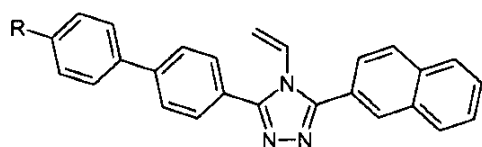
【0046】

他の実施態様では、補償フィルムの正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体はモノマーの反応生成物であり、少なくとも1つのモノマーは次：

【化 2 0】



10



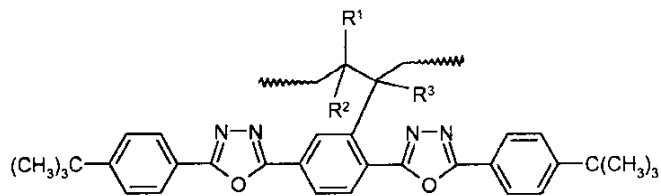
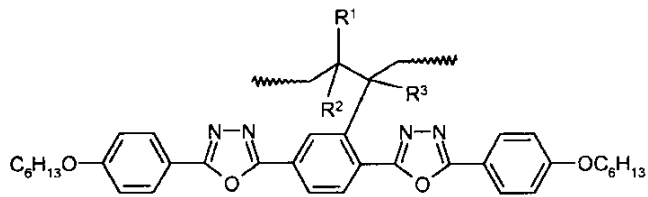
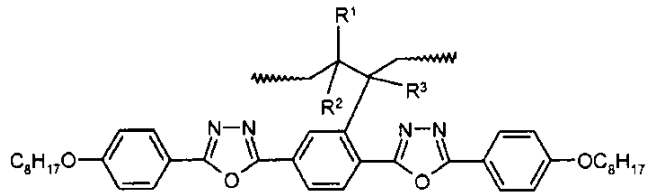
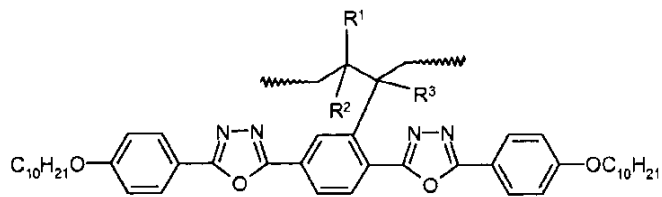
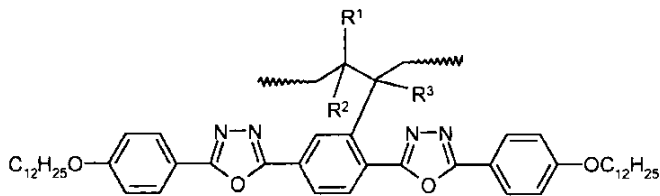
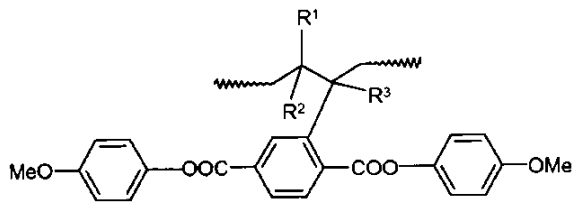
20

のいずれかである。

【 0 0 4 7 】

他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体はモノマーの反応生成物であり、共重合体骨格内の少なくとも一部が、次の構造：

【化 2 1】



のいずれかであり、式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、ポリマーが $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約0.01より大きい正の複屈折を有する。

【0048】

他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体はモノマーの反応生成物であり、共重合体骨格内の少なくとも一部が、次の構造：

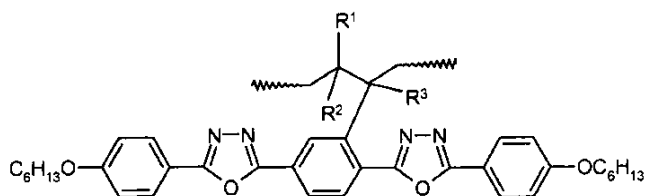
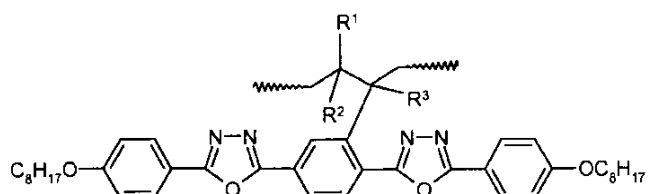
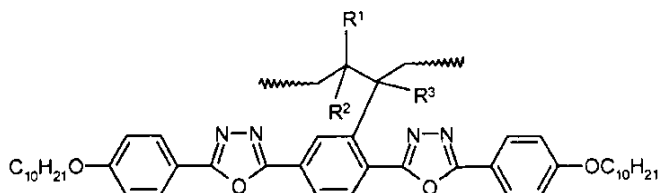
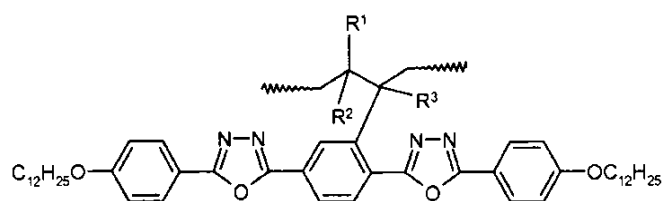
10

20

30

40

【化 2 2】



のいずれかであり、式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、ポリマーが $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約0.02より大きい正の複屈折を有する。

【0049】

他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、スチレンモノマーである。他の実施態様では、共重合体のエチレン系不飽和モノマーは、スチレン、ビニルピフェニル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、または4-tert-ブチルスチレンであることができる。

【0050】

一実施態様において、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002、0.005、0.01、0.02または0.03よりも大きい正の複屈折を有する。一実施態様では、共重合体を乾燥後に基板から取り外して、一軸または二軸に延伸され得る自立フィルムを生じることができる。自立フィルムを、延伸加工を伴ってまたは伴わずに、積層によって基板に付与することができる。

【0051】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成された共重合体は、例えばトルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びそれらの混合物のような溶媒に溶解性がある。他の実施態様では、共重合体は、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスに用いられる。LCDはテレビまたはコンピュータ

10

20

30

40

50

一用のスクリーンとして用いられ得る。

【0052】

本発明のさらなる他の目的は、制御された負セグメントの複屈折を有するポリマーを選択することによる、液晶ディスプレイ用の補償フィルムの正の複屈折を制御する方法を提供する。ポリマーは、ポリマー骨格と、芳香環及び芳香環に結合した少なくとも1つの複屈折改良置換基（BES）を含む光安定性の光学的異方性サブユニット（OASU）と、を有するポリマーセグメントを有することができ、 $Ar-BES$ が少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合する。ポリマーセグメントは、 R/D が少なくとも約2.6となるように、 $Ar-BES$ を選択することによって制御される負セグメントの複屈折を有することができ、 R は、少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向の $Ar-BES$ の最大寸法を表し、 D は、2つの隣り合った $Ar-BES$ の結合点間のポリマー骨格に沿った距離を表す。 $Ar-BES$ の選択がポリマー骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、 $Ar-BES$ の平均配向がポリマー骨格に直角となり、 $Ar-BES$ の垂直度が高いほどポリマーセグメントの負セグメントの複屈折の値が大きくなる。当該方法はさらに、基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折（ Δn^s ）を有するポリマーを加工することを含み、ポリマーが負セグメントの秩序パラメーター（ O^s ）を有し、且つポリマーフィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折（ Δn ）を有する。

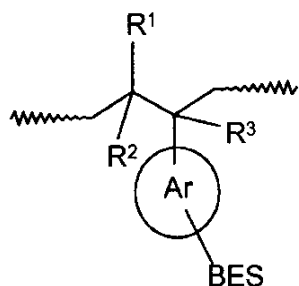
10

【0053】

20

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法は、構成部分：

【化23】



30

（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； Ar は芳香環であり； BES は少なくとも1つの複屈折改良置換基を表す）

を有するポリマーを含む。

【0054】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法はホモポリマーを生成することを含む。他の実施態様では、当該方法は、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002、0.005または0.01より大きい正の複屈折を有する。

40

【0055】

一実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって生成されたポリマーフィルムを、乾燥後に基板から取り外して、一軸または二軸に延伸され得る自立フィルムを生じる。自立フィルムを、延伸加工を伴ってまたは伴わずに、積層によって基板に付与することもできる。

【0056】

他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法が、例えばトルエン、メチルイソブチル

50

ケトン、シクロペンタノン及びそれらの混合物のような溶媒に溶解性を有する。一実施態様では、補償フィルムは、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスに用いられる。LCDはテレビまたはコンピューター用のスクリーンとして用いられ得る。

【0057】

他の実施態様では、複屈折の制御方法はさらに、反応混合物内のBESの出発量を調整することによってBESの置換割合を制御することを含む。BESの置換割合は0.5より大きくてもよい。一実施態様では、BESは、ニトロ、ブromo、ヨード、シアノー、及びフェニルであり、好ましくはニトロまたはブromoである。

【0058】

一実施態様では、液晶ディスプレイ用の補償フィルムの正の複屈折を制御する方法によって生成されたAr-BES補償フィルムの芳香環は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、またはトリフェニルであることができる。好ましい実施態様では、芳香環はベンゼンである。他の好ましい実施態様では、BESはニトロまたはブromoであり、芳香環はベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルである。

【0059】

さらに他の実施態様では、液晶ディスプレイ用の補償フィルムの正の複屈折を制御する方法によって作られた補償フィルムは、ポリ(ニトロスチレン)である。ポリ(ニトロスチレン)は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.007よりも大きい正の複屈折を有することができる。ポリ(ニトロスチレン)は、ニトロ基について0.5または0.7より大きい置換割合を有することができる。BESはいくつかのパラニトロ基またはほぼ全てのパラニトロ基を有することができる。一実施態様では、BESはほぼ全てのパラニトロ基、及びニトロ基について0.5または0.7より大きい置換割合を有する。

【0060】

さらに他の実施態様では、液晶ディスプレイ用の補償フィルムの正の複屈折を制御する方法によって作られた補償フィルムは、ポリ(ブromoスチレン)である。ポリ(ブromoスチレン)は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.005よりも大きい正の複屈折を有することができる。ポリ(ブromoスチレン)は、ブromo基について0.5または0.7より大きい置換割合を有することができる。BESはいくつかのパラブromo基またはほぼ全てのパラブromo基を有することができる。一実施態様では、BESはほぼ全てのパラブromo基、及びブromo基について0.5または0.7より大きい置換割合を有する。

【0061】

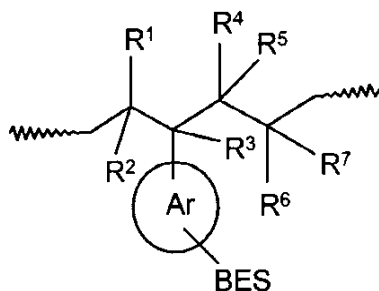
本発明のさらに他の目的は、制御された負セグメントの複屈折を有する共重合体を選択することによる、液晶ディスプレイ用の補償フィルムの正の複屈折を制御する方法を提供することである。共重合体は、例えば次のような構成部分：

10

20

30

【化 2 4】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット（OASU）であり； $Ar-BES$ が、少なくとも1つの複屈折改良置換基（BES）で置換された芳香環（Ar）であり、 $Ar-BES$ が少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合する）

20

を有することができる。

共重合体の負セグメントの複屈折は、 R/D が少なくとも約2.6となるように、 $Ar-BES$ を選択することによって制御され、 R は、少なくとも1つの共有結合のベクトル和の方向に直角方向の $Ar-BES$ の最大寸法を表し、 D は、 $Ar-BES$ 及び R^6 の結合点間の共重合体骨格に沿った距離を表す。 $Ar-BES$ の選択が共重合体骨格の剛直性及び長距離の直鎖らせん形状に影響して、 $Ar-BES$ の平均配向が共重合体骨格に直角となり、 $Ar-BES$ の垂直度が高いほど共重合体セグメントの負セグメントの複屈折の値が大きくなる。当該方法はさらに、基板上への溶液流延、一軸延伸加工、二軸延伸加工、またはそれらの組み合わせによって、制御された負セグメントの複屈折（ Δn^s ）を有する共重合体を加工することを含む。得られた共重合体が負セグメントの秩序パラメーター（ O^s ）を有し、且つ共重合体フィルムが関係式 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s > 0$ を満たす正の複屈折（ Δn ）を有する。

30

【0062】

一実施態様では、 R^6 はOASUである。他の実施態様では、 R^6 は $Ar-BES$ である。共重合体はまた少なくとも2つの異なった $Ar-BES$ 基も含んでもよい。一実施態様では、エチレン系不飽和モノマーは、スチレン、ビニルピフェニル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、または4-tert-ブチルスチレンであることができる。他の実施態様では、共重合体の少なくとも1つのモノマーがスチレンである。

【0063】

40

他の実施態様では、正の複屈折を制御する方法によって形成された補償フィルムは、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで溶媒蒸発後に、面外異方性配列を形成することができ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002より大きいか、0.005より大きいか、または0.01より大きい正の複屈折を有する。

【0064】

一実施態様では、複屈折を制御する方法によって形成された補償フィルムを乾燥後に基板から取り外して、一軸または二軸に延伸され得る自立フィルムを生じる。自立フィルムを、延伸加工を伴ってまたは伴わずに、積層によって基板に付与することができる。

【0065】

一実施態様では、複屈折を制御する方法を用いて作られた補償フィルムは、トルエン、

50

メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びそれらの混合物からなる群から選択される溶媒に溶解性を有する。他の実施態様では、B E Sはニトロ-またはブromo-である。

【0066】

他の実施態様では、複屈折を制御する方法を用いて作られた補償フィルムは、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスに用いられる。

【0067】

複屈折を制御する方法はさらに、B E Sの置換割合を制御することを含むことができる。一実施態様では、B E Sの置換割合は0.5より大きい。他の実施態様では、B E Sはニトロ-、ブromo-、ヨード、シアノー、またはフェニルである。好ましくは、B E Sはニトロ-またはブromo-である。一実施態様では、芳香環はベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルである。好ましくは、芳香環はベンゼンである。一実施態様では、B E Sはニトロ-またはブromo-であり、芳香環はベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルである。

【0068】

一実施態様では、複屈折を制御する方法を用いて生成されたポリマーは、ポリ(ニトロスチレン-スチレン共重合体)である。ポリ(ニトロスチレン-スチレン共重合体)は、ニトロ基について0.5より大きい置換割合を有することができる。ポリ(ニトロスチレン-スチレン共重合体)は、ニトロ基について0.7より大きい置換割合を有することができる。ポリ(ニトロスチレン-スチレン共重合体)のB E Sは、いくつかのパラ-ニトロ基またはほぼ全てのパラ-ニトロ基を有することができる。一実施態様では、ポリ(ニトロスチレン-スチレン共重合体)はほぼ全てのパラ-ニトロ基、及びニトロ基について0.5より大きい置換割合を有する。他の実施態様では、ポリ(ニトロスチレン-スチレン共重合体)はほぼ全てのパラ-ニトロ基、及びニトロ基について0.7より大きい置換割合を有する。

【0069】

一実施態様では、複屈折を制御する方法を用いて生成されたポリマーは、ポリ(ブromoスチレン-スチレン共重合体)である。ポリ(ブromoスチレン-スチレン共重合体)は、ブromo基について0.5より大きい置換割合を有することができる。ポリ(ブromoスチレン-スチレン共重合体)は、ブromo基について0.7より大きい置換割合を有することができる。ポリ(ブromoスチレン-スチレン共重合体)のB E Sは、いくつかのパラ-ブromo基またはほぼ全てのパラ-ブromo基を有することができる。一実施態様では、ポリ(ブromoスチレン-スチレン共重合体)はほぼ全てのパラ-ブromo基、及びブromo基について0.5より大きいか、またはブromo基について0.7より大きい置換割合を有する。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】図1は、いくつかのO A S Uの模式図、及びこれらのO A S U用の強化要因を計算するための構造である。図1 a及び1 bはポリスチレンのO A S Uを表す。図1 c-1 dは、ポリ(2-ビニルナフタレン)のディスクO A S Uを表す。図1 e-1 fは、ポリ(1-ビニルナフタレン)のディスクO A S Uを表す。図1 g-1 hは、ポリ(ビニルピレン)のディスクO A S Uを表す。図1 iは、ポリ[2, 5-ビス(p-アルコキシフェニル)スチレン]のメソゲンO A S Uを表す。

【図2】ポリスチレンについての強化要因を計算するための構造の模式図である。

【図3】図3 (a)は、強化されたロッド状のメソゲン被覆ポリマー鎖の側面図である。図3 (b)は、強化されたロッド状のメソゲン被覆ポリマー鎖の端面図である。

【図4】ディスク状及びロッド状のO A S Uを有するポリマーの O^{OASU} 及び Δn^{OASU} パラメータを表す表である。

【図5】溶液流延法の際の溶媒蒸発工程の模式図である。

【図6】ニトロ基でA r-B E Sを置換した割合に伴う複屈折の変化を表したプロットである。

10

20

30

40

50

【図 7】ポリ（2-ビニルナフタレン）の強化要因を計算するための構造の模式図である。

【図 8】ポリ（ビニルピレン）の強化要因を計算するための構造の模式図である。

【図 9】ポリ〔2, 5-ビス（p-アルコキシフェニル）スチレン〕の強化要因を計算するための構造の模式図である。

【発明を実施するための形態】

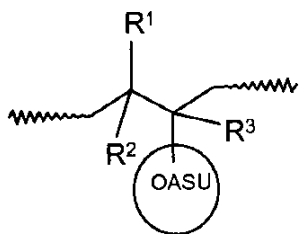
【0071】

本発明の 1 つの例示的な実施態様は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって 0.002 より大きい正の複屈折を有する光学補償フィルムであり、溶液流延法によって作られる場合に溶媒蒸発後に面外異方性配列を形成することができる。したがって、（ロッド方向の）ロッド状 OASU の最終的な光軸が面外（面外には、制限されるものではないが、面に直角である光軸が含まれる）となり、（ディスクに垂直方向の）ディスク状または Ar-BES OASU の最終的な光軸が面内（面内には、制限されるものではないが、面に平行な光軸が含まれる）となるように、本発明の光学補償フィルムは異方的に配列することができる。本発明の光学補償フィルムは液晶ディスプレイ（LCD）デバイス、特に面内スイッチング液晶（IPS）LCD の一部として用いられ得る。LCD は、それらに制限されるものではないが、テレビ、コンピューター、携帯電話、時計、電子レンジ及び計算機を含むディスプレイスクリーンを有する電子デバイスに用いられ得る。

【0072】

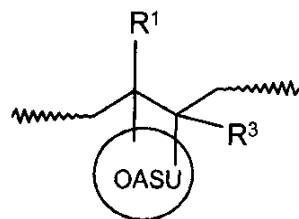
大きな正の複屈折を有するポリマーフィルムは、ポリマー骨格内に光安定性の OASU を含む部分を有する。OASU は 1 つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合することができ、当該部分は一般式：

【化 2 5】



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、OASU が光学的異方性サブユニットである）を有する。OASU はまた、2 つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合することもでき、当該部分は一般式：

【化 2 6】



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、OASU は光学的異方性サブユニットである）を有する。共有結

合はOASUとポリマー骨格との間に直接的な連結を提供し、OASUとポリマー骨格との間の連結を間接的にするだろう他の原子は共有結合に沿って位置しない。

【0073】

ポリマーフィルムはホモポリマーまたは共重合体であることができる。共重合体は、少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合するOASUを含む1以上の構成部分を有することができる。本発明の記載は、構成部分の任意の組み合わせを用いたOASU含有ホモポリマーまたは共重合体に適用する。本明細書に用いられるとき、「ポリマー」なる用語は、ホモポリマー及び共重合体を意味する。

【0074】

OASUはディスク状、ロッド状、または複屈折強化置換基(BES)で置換した芳香環(Ar)であることができる。好ましい実施態様では、OASUがポリマー骨格に直角に配向して、OASUの垂直度が増加するにつれて、ポリマーフィルムの正の複屈折の値が大きくなる。

【0075】

ポリマー溶液は有利には、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで(これらの加工の1つまたは組み合わせを用いて複屈折をさらに改良することができるが)、溶媒蒸発及び溶液流延製膜後に面外異方性配列を形成することができる。得られた強化されたポリマーは大気条件で安定であり、大きな正の複屈折を有し、安価に製造することができる。正の複屈折は $n_z > (n_x + n_y) / 2$ で規定され、 n_x 及び n_y は面内屈折率を表し、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率を表す。そこから作られたこれらのポリマー及び光学補償フィルムは、それぞれが、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002よりも大きい正の複屈折を有する。しかしながら、いくつかの実施態様では、これらの加工が用いられ正の複屈折をさらに改良することができる。好ましい実施態様では、補償フィルムが、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.005、0.01、0.02または0.03よりも大きい正の複屈折を有することができる。

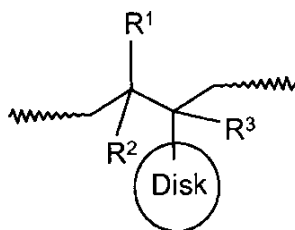
【0076】

複屈折(Δn)は、様々な増分にて約300 nm～約800 nmの波長範囲にわたってフィルムの複屈折を決定することによって測定され得る。あるいは、フィルムの複屈折は当技術分野においては通常、633 nmにて測定され得る。633 nm未満の波長における複屈折が633 nmにおける複屈折よりも概して大きいため、そして633 nmを超える波長における複屈折が633 nmにおける複屈折と概して同じかまたはわずかに小さいために、633 nmにおける Δn を参照することが慣習的となっている。したがって、633 nmにおける複屈折が、 $300\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ にわたる複屈折が633 nmにおける複屈折よりも大きいかまたはほぼ同等であることを示すものと当技術分野で理解される。

【0077】

本発明の1つの例示的な実施態様では、OASUはディスクである。ディスクは1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合し、当該部分がポリマー骨格内に一般式：

【化27】



10

20

30

40

50

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンである)
を有する。

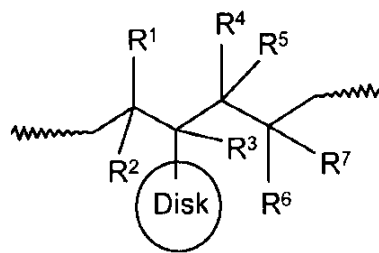
ディスクはまた2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に直接結合してもよい。共有結合は炭素-炭素または炭素-窒素結合であることができる。例えば、ディスクが、例えばベンゼン環上の炭素原子またはイミド若しくはラクタム上の窒素原子のような炭素または窒素原子を介してポリマー骨格に結合することができる。ディスク含有ポリマーは、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002よりも大きい正の複屈折を有する。ディスク含有ポリマーは、溶液流延法によって生成することができ、溶媒蒸発後に面外異方性配列を形成することができる。好ましい実施態様では、正の複屈折は $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約0.005よりも大きい。

10

【0078】

ポリマーフィルムは、少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合したディスクを含む1以上の部分構造を有するホモポリマーまたは共重合体であることができる。共重合体はポリマー骨格内に一般構造：

【化28】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット(OASU)である)

30

を有する部分構造を有することができる。

一実施態様では、 R^6 は異なったディスクである。他の実施態様では、 R^6 はベンゼン環である。ディスクはまた、2つの共有結合を介して共重合体骨格に結合することもできる。)

【0079】

ディスクは通常、ベンゼン環よりも大きな寸法を有する。ディスクは通常、非常に大きい(bulky)。一実施態様では、ディスク基は縮合環構造を有する。「縮合環」構造は、隣り合う環の少なくとも1辺を共有することによってつながった2以上の個々の環を有することと理解することができる。縮合環内のそれぞれの個々の環は、置換型または非置換型であることができ、好ましくは六または五員環であることができ、全炭素または複素環であることができる。縮合環内のそれぞれの個々の環は、芳香族または脂肪族であることができる。縮合環内の好ましい個々の環には、限定されるものではないが、芳香環並びに置換芳香環、ラクタム環並びに例えばフタルイミド及び置換フタルイミドのような芳香族イミドに基づく環が含まれる。ディスク基は大気条件で安定であり、したがってLCD用の光学補償フィルムに用いるために好適である。

40

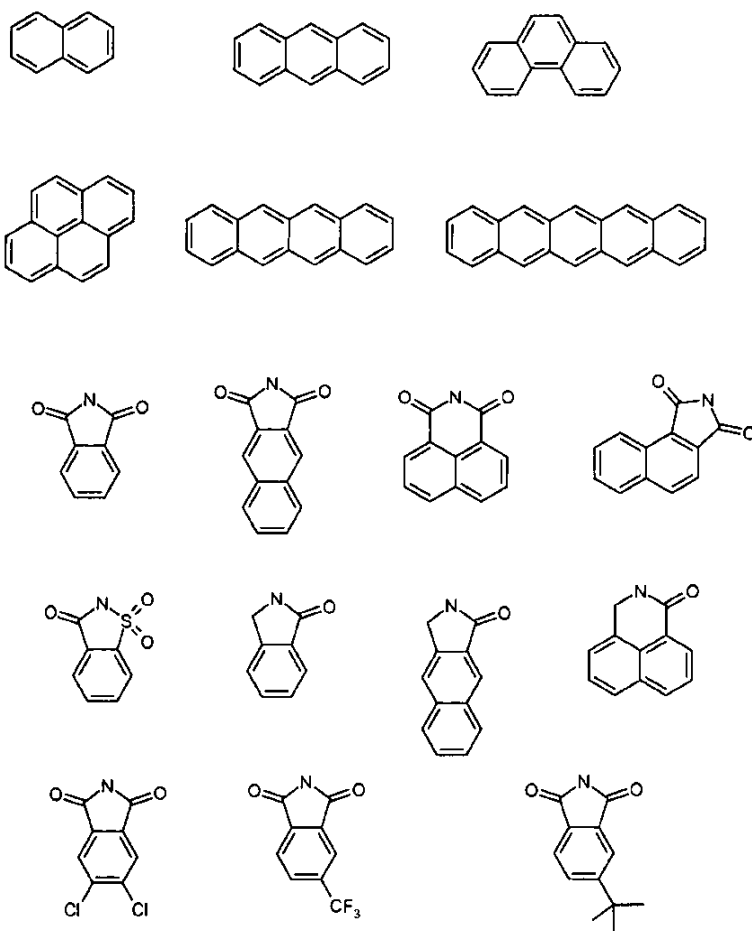
【0080】

ディスク基の代表例及び説明に役立つ事例には、限定されるものではないが、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナфтаセン、ピレン、ペンタセン、フタルイミド、

50

及び次の化学構造：

【化 2 9】



10

20

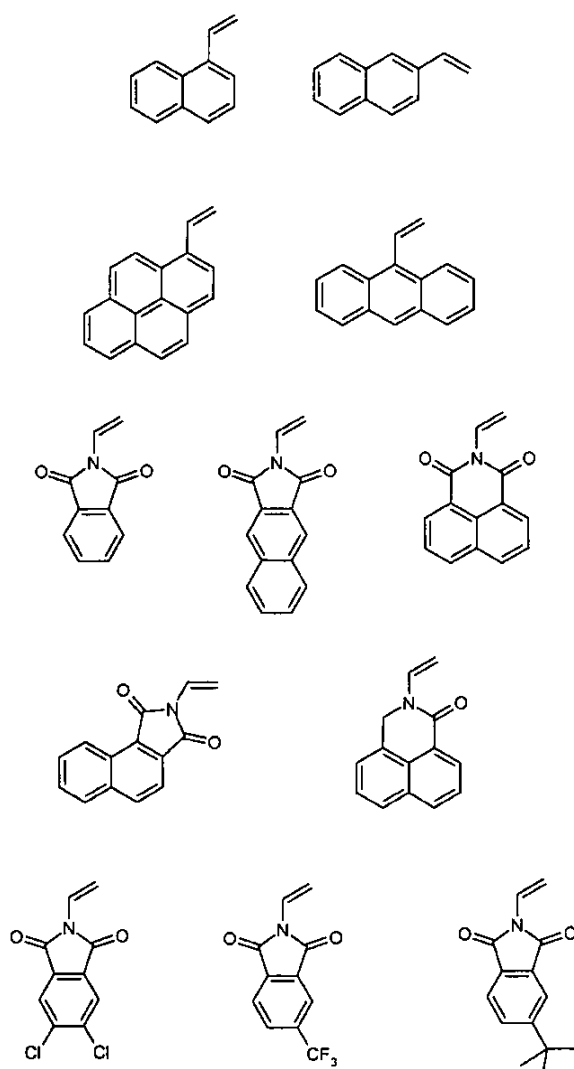
30

に示されるようなものが含まれる。

【0081】

当業者に認識されるように、ディスク基を有する部分構造を含むポリマー組成物は、縮合環上の炭素または窒素原子のいずれかに直接結合するビニル基を有するディスク含有モノマーの重合によって調製され得る。重合可能なビニル基を有するそのようなディスク含有モノマーには、限定されるものではないが、次の化合物：

【化 30】



10

20

30

が含まれる。

【0082】

ディスク基を有する部分構造を含むポリマー組成物はまた、ディスク含有モノマーと1以上のエチレン系不飽和モノマーとの共重合によって調製することもできる。ディスク含有モノマーと共重合させるために用いられ得るそのようなエチレン系不飽和モノマーには、限定されるものではないが、1以上のメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソプレン、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、トリメチルプロピルトリアクリレート (trimethylolpropyl triacrylate)、スチレン、 α -メチルスチレン、ニトロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、シアノスチレン、クロロスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルトリフェニル、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、カルボジイミドメタクリレート、 C_1-C_{18} アルキルクロトネート、ジ-n-ブチルマレエート、ジ-オクチルマレエート、アリルメ

40

50

タクリレート、ジ-アリルマレエート、ジ-アリルマロネート、メチオキシブテニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ヒドロキシブテニルメタクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3, 4-ジヒドロキシブテン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、ビニル（メタ）アクリレート、イソプロペニル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート、エチルホルムアミド、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、2, 2-ジメチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン、3, 4-ジ-アセトキシ-1-ブテン、及びモノビニルアジペート、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2- α -ブチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-(2-メタクリロイルオキシ-エチル)エチレンウレア、及びメタクリルアミド-エチルエチレンウレアが含まれる。さらなるモノマーが、The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H., and in Polymers and Monomers, the 1966-1997 Catalog from Poly science, Inc., Warrington, Pa., USAに記載されている。

10

20

【0083】

例えばバルク、溶液、エマルジョンまたは懸濁重合のような当技術分野で知られた方法によって重合が起こり得る。反応が、フリーラジカル、カチオン、アニオン、双性イオン、チーグラー・ナッタ、または原子移動ラジカル型の重合であることができる。エマルジョン重合は、特に大きな分子量が望ましいときに、好ましい重合方法である。大きな分子量のポリマーが、より良いフィルム品質及びより大きな正の複屈折をもたらすことができる。

【0084】

溶液流延製膜法を、ディスク含有ポリマー、ディスク含有ポリマーと他のポリマーとのブレンドを含むポリマー溶液、またはディスク含有モノマーと他のモノマーとの共重合体を用いて行うことができ、後者の2つがフィルム品質及びより低いコストを改良することができるために有利である。ポリマー溶液は、例えば他のポリマーまたは添加剤のような他の材料をさらに含んでもよい。

30

【0085】

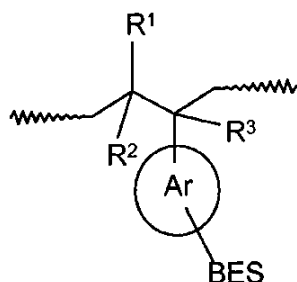
特定のディスク構造及びポリマーまたはポリマーブレンド組成物に依存して、ディスク含有ポリマーは、例えばトルエン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、シクロペンタノン、N, N-ジメチルホルムアミドまたはそれらの混合物に溶解性を有することができる。好ましい溶媒はトルエン及びMIBKである。

【0086】

本発明の他の例示的实施態様では、OASUが、複屈折改良置換基（BES）で置換された芳香環（Ar）である。BESはまたディスクまたはメソゲンOASU上の置換基であることができる。Ar-BESはまたBESで置換された縮合芳香族環であってもよい。Ar-BESは1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合することができ、当該部分はポリマー骨格内に一般式：

40

【化 3 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンである)

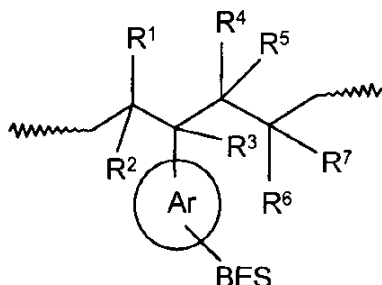
を有する。 $Ar-BES$ はまた2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に直接結合してもよい。 BES で芳香環を置換した割合は少なくとも0.1であるが、置換割合はまたより大きくてもよい。共有結合は炭素-炭素または炭素-窒素の結合であることができる。 $Ar-BES$ 含有ポリマーは、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002よりも大きい正の複屈折を有する。 $Ar-BES$ 含有ポリマーフィルムを溶液流延法によって生成することができ、溶媒蒸発後に面外異方性配列を形成することができる。 $Ar-BES$ は好ましくは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.005よりも大きい正の複屈折を有し、さらに好ましくは0.01よりも大きい正の複屈折を有する。

20

【0087】

ポリマーフィルムは、1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合する $Ar-BES$ を含む1以上の部分構造を有するホモポリマーまたは共重合体であることができる。共重合体はポリマー骨格内に一般構造：

【化 3 2】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット(OASU)である)

を有する部分構造を有することができる。一実施態様では、 R^6 は異なった $Ar-BES$ である。他の実施態様では、 R^6 はベンゼン環である。

【0088】

芳香環上の BES の置換割合(DS)は、ポリマー組成物内の1つの芳香環上の BES

40

50

の平均数を言う。したがって、それぞれの芳香環が平均で1つのBESで置換される場合、 $DS = 1$ である。それぞれの芳香環が平均で1よりも多いBESで置換される場合、 DS はまた1より大きくなり得る。 DS は好ましくは0.3よりも大きく、さらに好ましくは0.5よりも大きく、最も好ましくは0.7よりも大きい。BESの DS はポリマーの複屈折に直接関連する。したがって、 Δn を、 DS を変化させることによって操作することができる。ポリマーの溶解性もまた DS に依存することができ、それによって最適化され得る。 DS を、当業者によって、例えばBESの出発量を調整することによって容易に操作することができる。

【0089】

一実施態様では、 Ar -BES含有ポリマーはポリ(ビニル芳香族化合物)、すなわち芳香環上のビニル基の重合から得られたポリマーである。ポリ(ビニル芳香族化合物)はまた少なくとも1つのBESを有する。BESを有するポリ(ビニル芳香族化合物)は有利には非常に大きな複屈折値を示し、様々な有機溶媒に溶解性があり、基板上への溶液流延法によって光学補償フィルムを調製するために用いられ得る。本発明のポリ(ビニル芳香族化合物)の溶解性及び複屈折を、所定のBESを導入することによって、及びポリマーの芳香環の置換割合(DS)を調製することによって、制御することができる。これは非常に望ましく、なぜならば、LCDデバイスが概して、様々な溶媒に異なる溶解性を有する多層材料を含むため、そして特定の層を溶解しないポリマー溶液を用いて、層を被覆のみすることができるためである。したがって、ポリマーの溶解性及び複屈折を制御する能力によって、本発明の光学フィルムをLCD製造用の特定層(または基板)上に成型して、デバイス内に望ましい順番の層を達成することができる。

【0090】

芳香族基の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ピレン、ペンタセン、トリフェニル等が含まれる。好ましくは、芳香族環はベンゼン、ビフェニルまたはナフタレンである。最も好ましくは、芳香族環はベンゼンである。

【0091】

BESは、概して非常に大きく及び／またはポリ(ビニル芳香族化合物)上のディスク基の芳香環の分極率を増加することができる基である。ポリマーは、同じポリマー分子内の異なる芳香環上に異なるBES基、または同じ芳香環上に異なるBES基を含むことができる。BESの代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、 NO_2 、 Br 、 I 、 CN 及びフェニルが含まれる。好ましくは、BES置換基は、 NO_2 、 Br 、 I 及び CN である。最も好ましくは、BESは NO_2 または Br である。

【0092】

BESはエチレン部分に対してパラ位、オルト位またはメタ位にある位置を含む任意の利用可能な位置にて例えばベンゼンのような芳香環に結合し得る。ポリマー組成物はまた、異なる芳香環上の異なる位置にあるBESを有する。好ましい実施態様では、BESはエチレン部分に対してパラ位にある。BESはまた、オルト位及び／またはメタ位にいくつかのBESを有して、ほとんどがパラ位にある。

【0093】

BES置換芳香族ポリマーのポリマー組成物の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、ポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、置換ポリ(ニトロスチレン)、置換ポリ(ブロモスチレン)、ニトロスチレンまたはブロモスチレンの共重合体、及び置換ニトロスチレンまたはブロモスチレンの共重合体が含まれる。好ましくは、ポリマー組成物はポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、それらの共重合体、またはそれらの混合物である。

【0094】

ポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)及びそれらの共重合体は、それぞれ1以上のニトロまたはブロモBESで置換され得る。ブロモまたはニトロBESの置換割合は好ましくは少なくとも0.5であり、さらに好ましくは少なくとも0.7である。し

かしながら、置換割合はまた、 $0 < DS < 1$ の範囲でより高いかより低くてもよい。またDSは1より大きくてもよい。ニトロまたはプロモの置換基は、エチレン部分に対してパラ位、オルト位またはメタ位の位置を含む任意の利用可能な位置にてベンゼン環に結合することができる。好ましい実施態様では、ニトロまたはプロモBESはエチレン部分に対してパラ位である。したがって、好ましいポリマーには、ポリ(4-ニトロスチレン)、ポリ(4-ニトロスチレン-スチレン共重合体)、ポリ(4-ブロモスチレン)、及びポリ(4-ブロモスチレン-スチレン共重合体)が含まれる。当業者に認識されるように、これらの好ましいポリマーが4-ニトロまたは4-ブロモスチレンモノマーから調製される場合、ニトロまたはプロモ基がそれぞれ常にパラ位にあるだろう。

【0095】

当業者に認識されるように、ポリ(ニトロスチレン)は、in Philippides, A., et al., Polymer (1993), 34(16), 3509-13; Fernandez, M. J., et al., Polymer Degradation and Stability (1998), 60(2-3), 257-263; Cowie, J. M. G., et al., European Polymer Journal (1992), 28(2), 145-8; 及び Al-Najjar, Mohammed M, et al., Polymer Engineering and Science (1996), 36(16), 2083-2087に開示されるように、 HNO_3 及び H_2SO_4 の混合された酸の存在下でポリスチレンのニトロ化によって調製され得る。ポリスチレンのニトロ化は、例えばニトロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、3-ニトロトルエン、四塩化炭素、クロロホルム、メチレンクロライド、二硫化炭素、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、またはそれらの混合物のような有機溶媒の存在下で行われ得る。好ましい溶媒は、ニトロベンゼン、並びにニトロベンゼン及び1,2-ジクロロエタンの3:1の混合物である。ニトロスチレンの共重合体は、例えばポリ(スチレン-アクリロニトリル共重合体)、ポリ(スチレン-4-tert-ブチルスチレン共重合体)、及びポリ(スチレン-メチルメタクリレート共重合体)のようなスチレンの共重合体のニトロ化によって調製され得る。それらはまた、ニトロスチレンと、例えばメチルメタクリレート、アクリロニトリル、4-tert-ブチルスチレン、4-メチルスチレン、ブチルアクリレート、及びアクリル酸のような他のエチレン系不飽和モノマーとの共重合によって調製され得る。ポリ(ニトロスチレン)は、Philippides, A. et al., Polymer (1994), 35(8), 1759-63; 及び Jonquieres, A. et al., Polymer Bulletin (Berlin), (1994), 33(4), 389-95に開示されるように、ニトロスチレンモノマーの重合によって調製され得る。トリフルオロ酢酸無水物及びトリフルオロ酢酸はニトロ化剤として硝酸とともに用いられ得る。Grivello, J. V., J. Org. Chem. (1981), 46, 3056-3060に開示されるように、例えば NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 及び AgNO_3 のような無機硝酸塩もまたニトロ化剤としてトリフルオロ酢酸無水物とともに用いられ得る。

【0096】

本発明で調製されるポリ(ニトロスチレン)ポリマーは、ニトロ基の置換割合に依存して、トルエン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルエチルケトン(MEK)、シクロペンタノン、N,N-ジメチルホルムアルデヒド、またはそれらの混合物に溶解性がある。ポリ(ニトロスチレン)を流延成型するための好ましい溶媒は、トルエン及びMIBKまたはそれらの混合物である。

【0097】

当業者に認識されるように、ポリ(ブロモスチレン)は、それらの全体が参照として組み込まれる米国特許第5,677,390号明細書及び同第5,532,322号明細書に開示されるように、臭素と、例えば AlCl_3 、 FeCl_3 、 AlBr_3 、 FeBr_3 、S

10

20

30

40

50

bCl_5 、 ZrCl_4 、 Sb_2O_3 等のようなルイス酸触媒との存在下でポリスチレンの臭素化によって調製され得る。Farrall, M. J. and Frechet, M. J., *Macromolecules*, Vol. 12; p. 426, (1979)に開示されるように、ポリ(ブロモスチレン)はまた、ポリスチレン及びn-ブチルリチウム-TMEDA錯体の反応と、その後の臭素焼入(bromine quenching)によって調製され得る。ポリ(ニトロスチレン)と同様に、ポリ(ブロモスチレン)はまた、Farrall, M. J. and Frechet, M. J., *Macromolecules*, Vol. 12; p. 426, (1979)に開示されるように、ブロモスチレンモノマーの重合によって調製され得る。同様に、ブロモスチレンの共重合体はまた、ポリ(ニトロスチレン)について述べたように調製され得る。ポリスチレンの臭素化は、例えば、1, 2-ジクロロエタン、ニトロベンゼン、3-ニトロトルエン、四塩化炭素、クロロホルム、メチレンクロライド、二硫化炭素、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、またはそれらの混合物のような有機溶媒の存在下で行われ得る。好ましい溶媒は1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素、及びクロロホルムである。

【0098】

本発明で調製されるポリ(ブロモスチレン)ポリマーは、高い置換割合を有しても、トルエン並びにシクロペンタノンに溶解性がある。これは特にTAC基板を被覆するために有益である。というのは、トルエンがTACフィルムに悪影響を与えないからである。

【0099】

Ar-BESを有する部分構造を含むポリマー組成物はまた、1以上のエチレン系不飽和モノマーを有するAr-BES含有モノマーの共重合によって調製され得る。ディスク含有モノマーと共重合するために用いられ得るそのようなエチレン系不飽和モノマーには、それらに限定されるものではないが、1以上のメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソブレン、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、イソ-オクチルアクリレート、イソ-オクチルメタクリレート、トリメチルプロピルトリアクリレート(trimethylolpropyl triacrylate)、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルナフタンレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、カルボジイミドメタクリレート、 C_1 - C_{18} アルキルクロトネート、ジ-*n*-ブチルマレエート、ジ-オクチルマレエート、アリルメタクリレート、ジ-アリルマレエート、ジ-アリルマロネート、メチオキシブテニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ヒドロキシブテニルメタクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3, 4-ジヒドロキシブテン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、ビニル(メタ)アクリレート、イソプロペニル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ(メタ)アクリレート、エチルホルムアミド、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、2, 2-ジメチル-4-ビニル-1, 3-ジオキソラン、3, 4-ジ-アセトキシ-1-ブテン、及びモノビニルアジペート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-(2-メタクリロイルオキシ-エチル)エチレンウレア、及びメタクリルアミド-エチルエチレンウレアが含まれる。さらなるモノ

マーが、The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H., and in Polymers and Monomers, the 1966-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pa., USAに記載されている。

【0100】

例えばバルク、溶液、エマルジョン、または懸濁重合のような当技術分野で知られた方法によって重合が行われ得る。反応が、フリーラジカル、カチオン、アニオン、双性イオン、チーグラー・ナッタ、または原子移動ラジカル型の重合であることができる。エマルジョン重合は、特に大きなポリマー分子量が望ましいときに、好ましい重合方法である。大きな分子量のポリマーが、より良いフィルム品質及びより大きな正の複屈折をもたらすことができる。

10

【0101】

溶液流延製膜法を、A r-B E S 含有ポリマー、A r-B E S 含有ポリマーと他のポリマーとのブレンドを含むポリマー溶液、またはA r-B E S 含有モノマーと他のモノマーとの共重合体を用いて行うことができ、後者の2つがフィルム品質及びより低いコストを改良することができるために有利である。ポリマー溶液は、例えば他のポリマーまたは添加剤のような他の材料をさらに含んでもよい。

【0102】

特定のA r-B E S 構造及びポリマーまたはポリマーブレンド組成物に依存して、A r-B E S 含有ポリマーは、例えばトルエン、メチルイソブチルケトン (M I B K)、メチルエチルケトン (M E K)、シクロペンタノン、N, N-ジメチルホルムアミド、またはそれらの混合物に溶解性を有することができる。好ましい溶媒はトルエン及びM I B Kである。

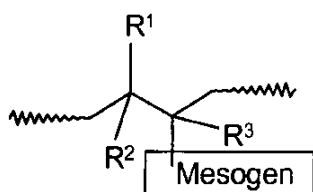
20

【0103】

本発明の他の例示的实施態様では、O A S U がロッド状である。好ましい実施態様では、ロッド状構造がメソゲンである。メソゲンは1つの共有結合を介して（スペーサー無しで）ポリマー骨格に直接結合することができ、当該部分はポリマー骨格内に一般式：

【化33】

30



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンである）

40

を有する。メソゲンはまた2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に直接結合してもよい。共有結合は炭素-炭素または炭素-窒素の結合であることができる。メソゲンは、好ましくはメソゲンの重心または近傍の位置にてポリマー骨格に結合するが、末端または中心を外れた位置にも結合することもできる。メソゲン含有ポリマーは、熱処理、光照射または延伸加工を施さないで $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.002よりも大きい正の複屈折を有する。メソゲン含有ポリマーフィルムを溶液流延法によって生成することができ、溶媒蒸発後に面外異方性配列を形成することができる。好ましい実施態様では、正の複屈折は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって0.005よりも大きい、0.01よりも大きい、0.02よりも大きい、または0.03よりも大きい。本発明におけるメソゲン含有ポリマーは一般にメソゲン被覆ポリマ

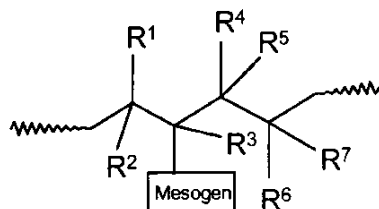
50

ー (MJP) として言及される。本発明によるMJPには、従来のメソゲン被覆液晶ポリマー (MJLCP) 並びに非液晶ロッド状基によって被覆されたポリマーが含まれる。

【0104】

ポリマーフィルムは、少なくとも1つの共有結合を介してポリマー骨格に直接結合するメソゲンを含む1以上の部分構造を有するホモポリマーまたは共重合体であることができる。共重合体はポリマー骨格内に一般構造：

【化34】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり； R^6 が水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、ウレア、またはエチレン系不飽和モノマーの残部の骨格に直接結合した光学的異方性サブユニット (OASU) である)

20

を有する部分構造を有することができる。一実施態様では、 R^6 は異なったメソゲンである。メソゲンはまた2つの共有結合を介して共重合体骨格に結合してもよい。

【0105】

骨格及びメソゲンの間にフレキシブルスペーサーを有する従来の側鎖液晶ポリマー (LCP) とは異なり、メソゲン被覆液晶ポリマー (MJP) はポリマー骨格及びロッド状メソゲンユニットの間にスペーサーを有さないかまたは非常に短いスペーサーを有する。Zha o, Y. F., et al. *Macromolecules*, 2006,

39, p. 948を参照されたい。したがって、MJPは主鎖及び非常に大きな側基の間に強固な相互作用を有する。結果として、骨格が通常ランダムコイル鎖の形状をとる従来の側鎖LCPとは異なり、MJPはいくらか剛直であり、主鎖LCPのいくつかの特性を示す。

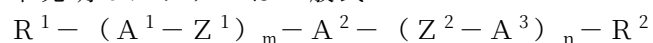
30

【0106】

驚いたことに、骨格及びロッド状メソゲン側基の間にスペーサーを有さないMJPは、熱処理または光照射を施さずに面外異方性配列を形成することができることが分かった。本発明の実施態様は、溶液流延法によるそのようなフィルムを調製することを含む。室温での溶媒蒸発後に、得られたフィルムは著しく大きな正の複屈折を示す。本発明のMJPは様々な有機溶媒に溶解性を有する。

【0107】

本発明のメソゲンは一般式：



(式中、 A^1 、 A^2 及び A^3 がそれぞれ独立して、芳香族または脂環式の環である。環は全炭素または複素環であり、非置換の環、またはハロゲン、シアノ若しくはニトロ、若しくは1～8個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基でモノー若しくはポリー置換された環である。

Z^1 、 Z^2 、及び Z^3 はそれぞれ独立して $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または単結合である。

R^1 及び R^2 がそれぞれ独立してハロゲン、シアノ若しくはニトロ基、若しくは1～25

40

50

個の炭素原子を有するアルキル、アルコキシ若しくはアルカノイル基、または (Z^2-A^3) に与えられた意味の 1 つを有する。

m が 0、1 または 2 であり；

n が 1 または 2 である。）

を有することができる。

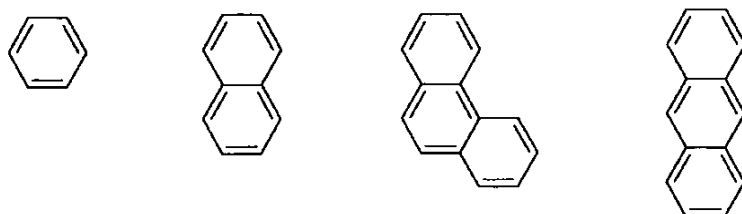
好ましくは、m が 1 または 2 であり；n が 1 または 2 であり； A^2 が 1, 4-フェニレンであり；メソゲンが A^2 を介してポリマー骨格に結合する。さらに好ましくは、m が 2 であり；n が 2 であり； A^2 が 1, 4-フェニレンであり；メソゲンが A^2 を介してポリマー骨格に結合する。

【0108】

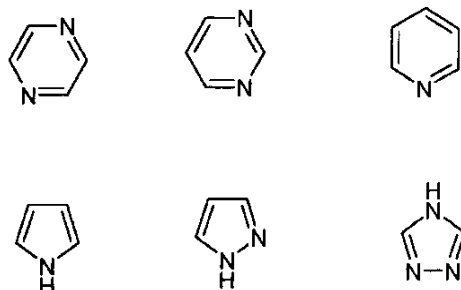
10

メソゲン内の芳香環の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

【化35】



20



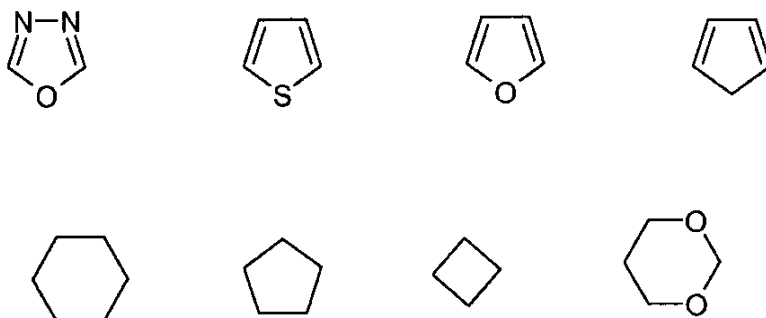
30

が含まれる。

【0109】

メソゲン内の脂環式環の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

【化36】



40

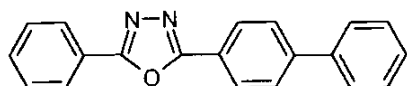
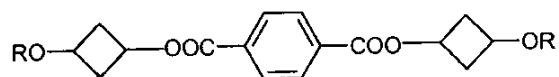
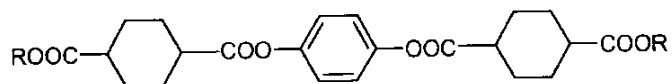
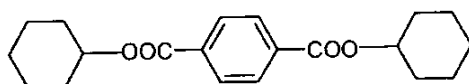
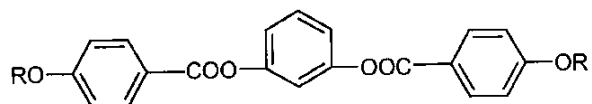
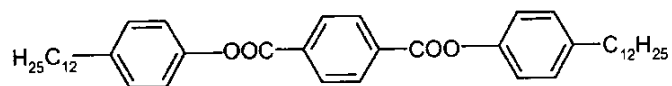
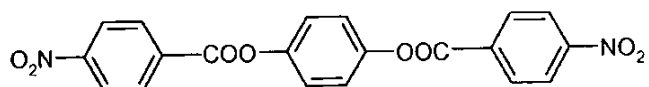
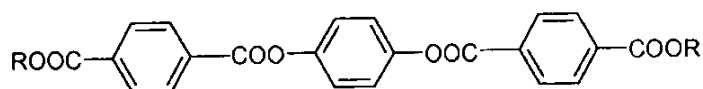
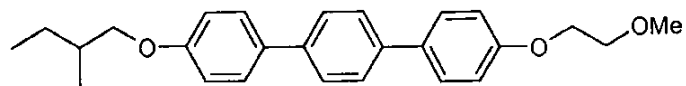
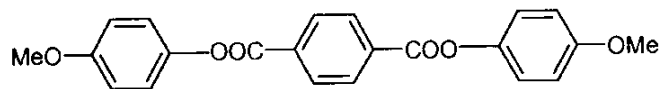
50

が含まれる。

【0110】

1つの共有結合を介してポリマー骨格に結合し得るメソゲンの代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

【化37】



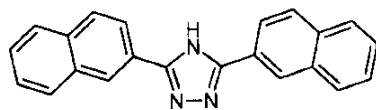
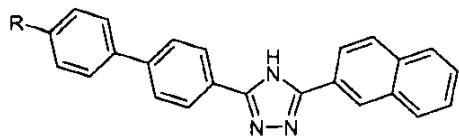
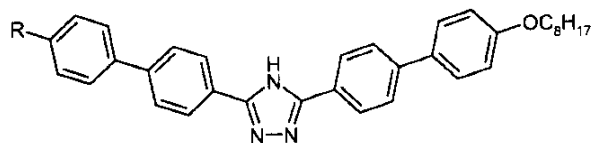
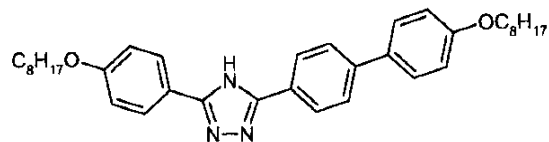
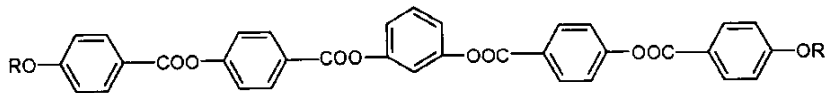
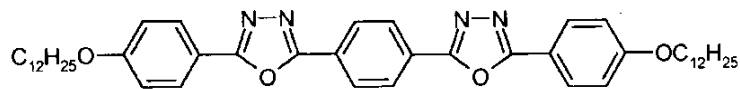
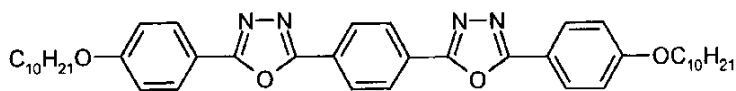
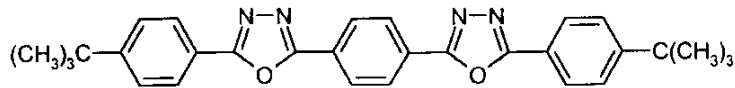
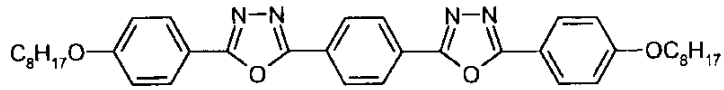
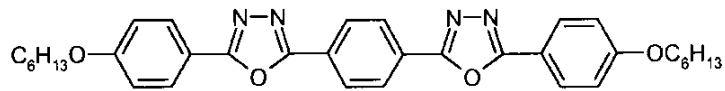
10

20

30

40

【化 3 8】



が含まれる。このようなメソゲンは、ベンゼン環上の炭素原子またはトリアゾール上の窒素原子を介してポリマー骨格に結合することができる。好ましい実施態様では、メソゲンは中央の 1, 4-フェニレン上の炭素原子または複素環上の窒素原子を介してポリマー骨格に結合する。

【0111】

m が 1 または 2 であり、n が 1 または 2 であり、A² が 1, 4-フェニレンであり、メ

10

20

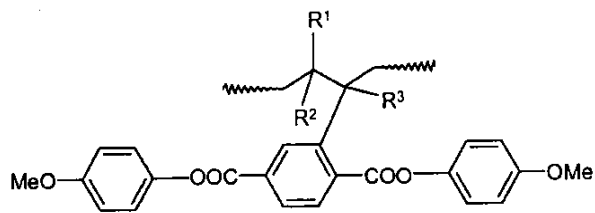
30

40

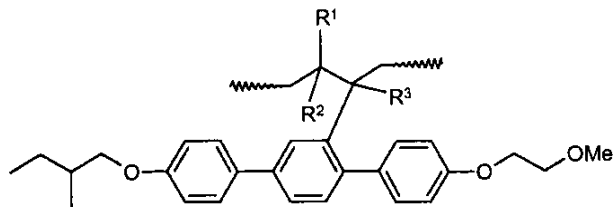
50

ソゲンが A^2 を介してポリマー骨格に結合すること、を有するメソゲンを有する好ましいポリマー部分の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

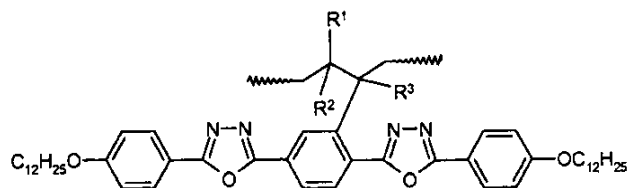
【化 3 9】



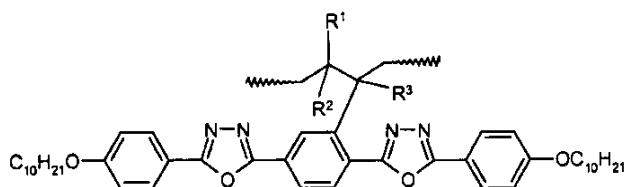
10



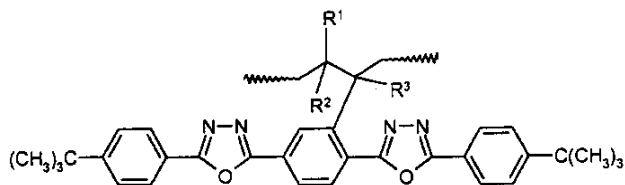
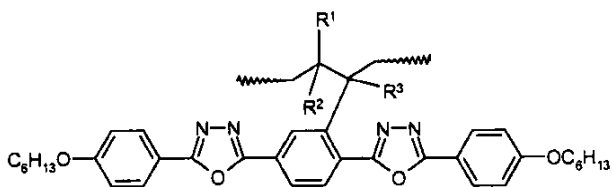
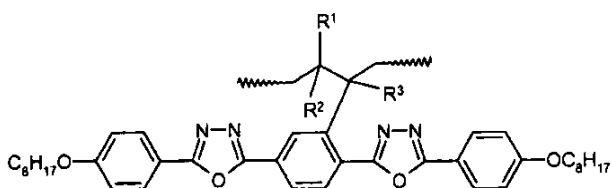
20



30



40



が含まれる。

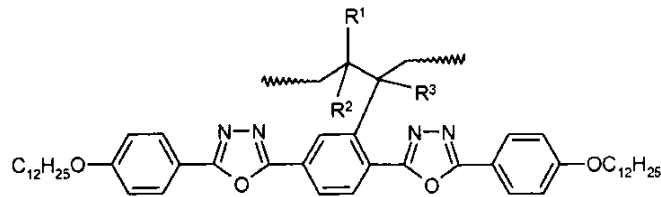
【0112】

mが2であり、nが2であり、 A^2 が1、4-フェニレンであり、メソゲンが A^2 を介し

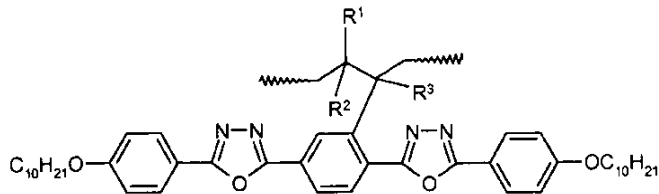
50

てポリマー骨格に結合すること、を有するメソゲンを有する好ましいポリマー部分の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

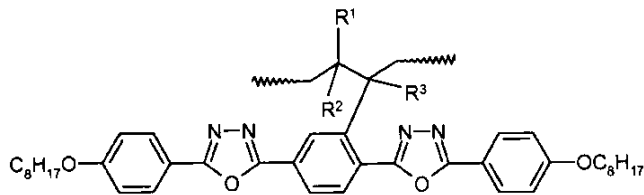
【化 4 0】



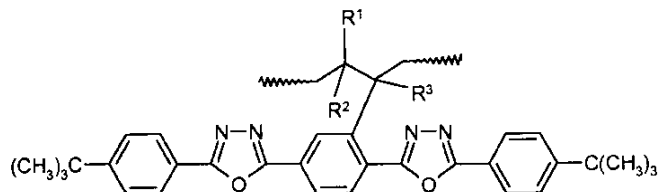
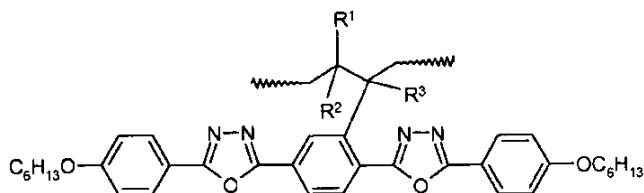
10



20



30



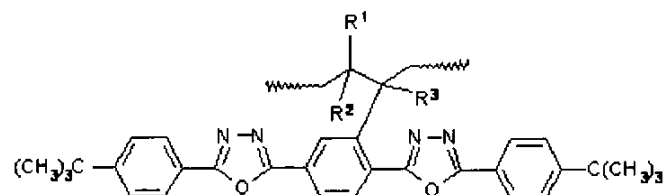
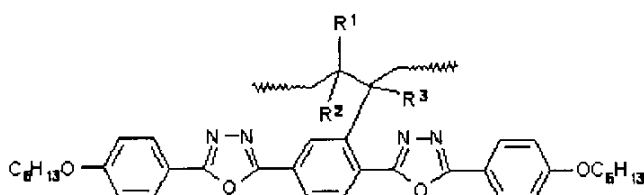
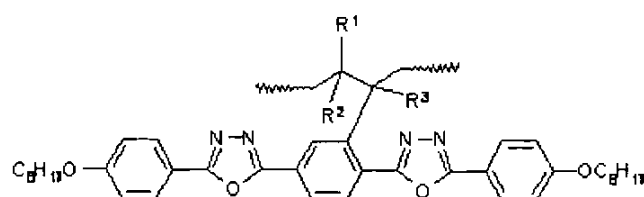
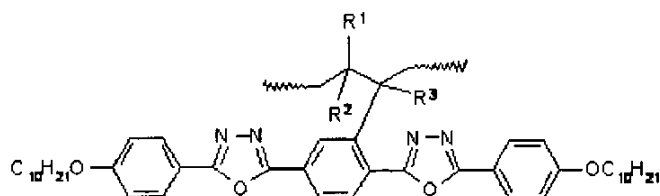
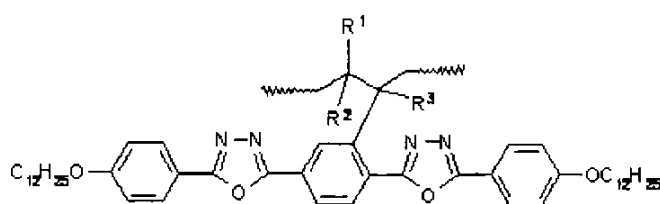
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子、アルキル基またはハロゲンである)が含まれる。

【0113】

本発明の一実施態様では、光学フィルムは、 m が2であり、 n が2であり、 A^2 が1, 4-フェニレンであり、 A^2 を介してポリマー骨格に結合すること、を有するメソゲンの1以上の部分構造を有するポリマー組成物からの溶液流延膜である。このメソゲン被覆ポリマーフィルムは、約300nm～約350nmの波長間で吸収最大、及び400nm< λ <800nmにわたって約0.015よりも大きい正の複屈折を有する。そのようなポリマー部分の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

40

【化 4 1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子、アルキル基またはハロゲンである)
が含まれる。

【0114】

本発明のMJ Pは、その環の1つ、好ましくは例えばベンゼンのような芳香環、に結合したビニル基を有するメソゲンモノマーの重合によって調製され得る。重合は、例えばバルク、溶液、エマルジョン、または懸濁重合のような当技術分野で知られた方法によって起こり得る。反応が、フリーラジカル、カチオン、アニオン、双性イオン、チーグラー・ナッタ、または原子移動ラジカル型の重合であることができる。Zhou, Q. F., et al. *Macromolecules*, 1987, 20, p. 233; Zhang, D., et al., *Macromolecules*, 1999, 32, p. 5183; Zhang, D., et al., *Macromolecule*, 1999, 32, p. 4494; 及び Chen, X., et al., *Macromolecules*, 2006, 39, p. 517を参照されたい。

【0115】

本発明に好適な重合可能なビニル基を有するメソゲンモノマーの代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

10

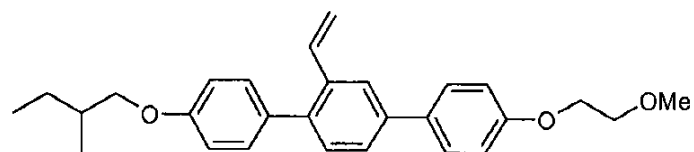
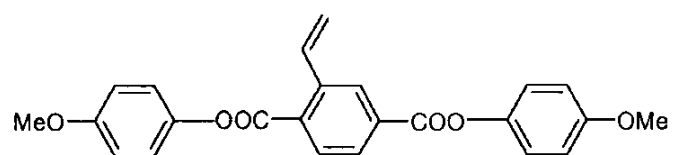
20

30

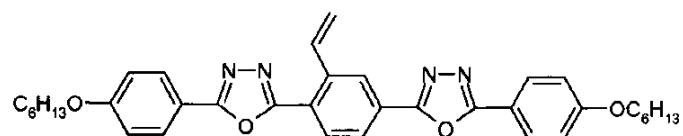
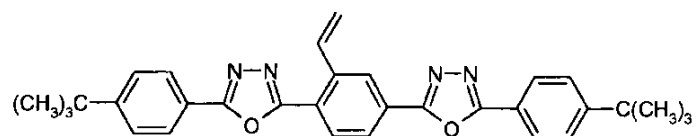
40

50

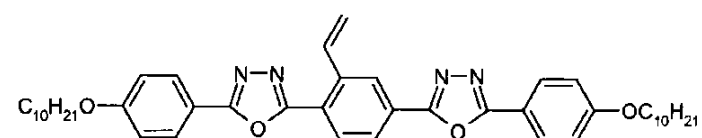
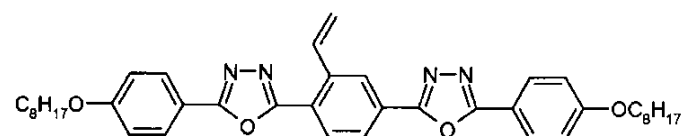
【化 4 2】



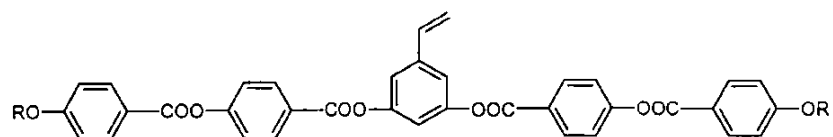
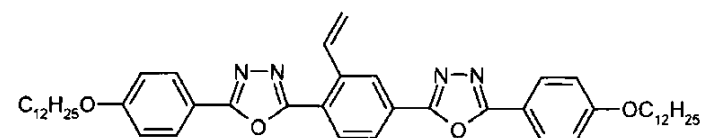
10



20

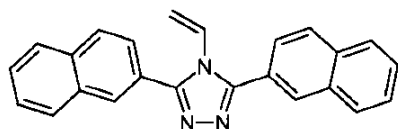
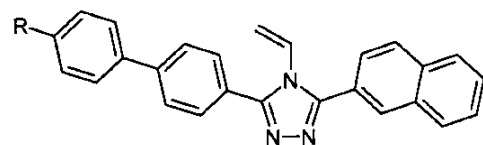
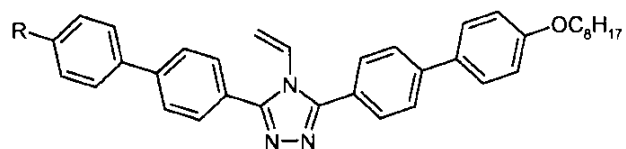
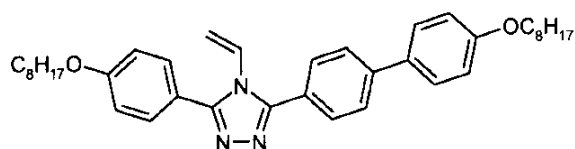
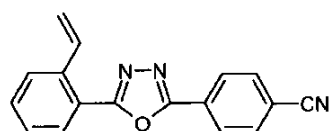
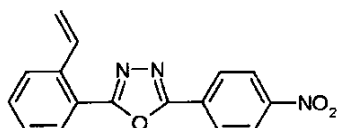
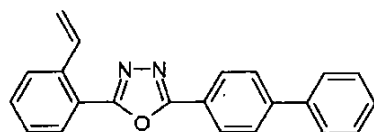
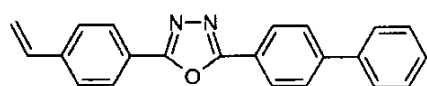


30



40

【化 4 3】



10

20

30

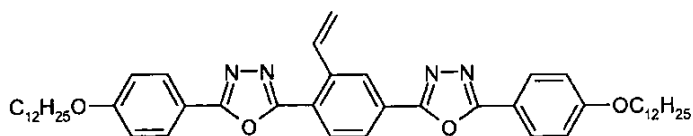
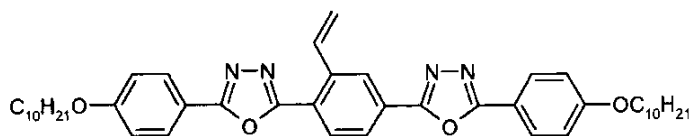
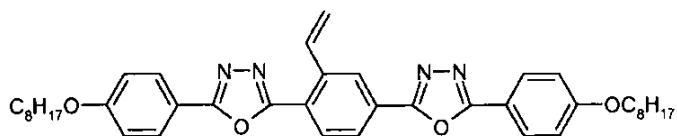
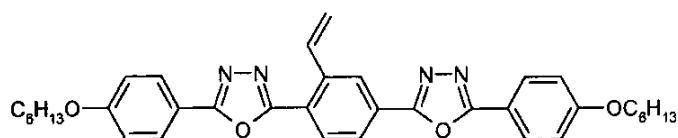
が含まれる。

40

【0116】

本発明に好適な重合可能なビニル基を有する好ましいメソゲンモノマーの代表例及び説明に役立つ事例は、制限されるものではないが、次の構造：

【化 4 4】



が含まれる。これらの部分構造を有するポリマーは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲にわたって約0.02よりも大きい正の複屈折を有する。

【0117】

本発明のMJPはまた、1つのビニル基を有するメソゲンモノマーと1以上のエチレン系不飽和モノマーとの共重合によって調製され得る。メソゲン含有モノマーとの共重合に用いられ得るエチレン系不飽和モノマーの代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、1以上のメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソブレン、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、トリメチルプロピルトリアクリレート (trimethylolpropyl triacrylate)、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ニトロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、シアノスチレン、クロロスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルトリフェニル、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、カルボジイミドメタクリレート、 C_1 - C_{18} アルキルクロトネート、 γ -ブチルマレエート、 α -若しくは β -ビニルナフタレン、 γ -オクチルマレエート、アリルメタクリレート、 γ -アリルマレエート、 γ -アリルマロネート、メチオキシブテニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ヒドロキシブテニルメタクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3,4-ジヒドロキシブテン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、ビニル(メタ)アクリレート、イソプロペニル(メタ)アクリレート、脂環

式エポキシ（メタ）アクリレート、エチルホルムアミド、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン、3,4-ジエポキシ-1-ブテン、及びモノビニルアジペート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレンウレア、及びメタクリルアミド-エチルエチレンウレアが含まれる。さらなるモノマーが、The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H., and in Polymers and Monomers, the 1966-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pa., USAに記載されている。

10

【0118】

当業者に認識されるように、MJPはまた、所望のメソゲン構造を得るために、最初に機能性ポリマーを合成し、次いで当該ポリマーを小分子と反応させることによって調製され得る。

【0119】

溶液流延製膜法をMJP、MJPと他のポリマーとのブレンドを含むポリマー溶液、またはMJPの共重合体を用いて行うことができ、後者の2つがフィルム品質及びより低いコストを改良することができるために有利である。ポリマー溶液は、例えば他のポリマーまたは添加剤のような他の材料をさらに含んでもよい。本発明のMJPは、メソゲンの構造に依存して、トルエン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、シクロペンタノン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、またはそれらの混合物に溶解性を有する。好ましい溶媒はトルエン及びMIBKである。光学フィルムを、上述のように例えばスピンコーティングのような当技術分野で知られている方法により得られたポリマー溶液から基板上に成型することができる。

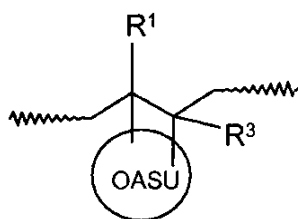
20

【0120】

本発明の他の実施態様では、OASUが、2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に直接結合して、当該部分が一般式：

【化45】

30



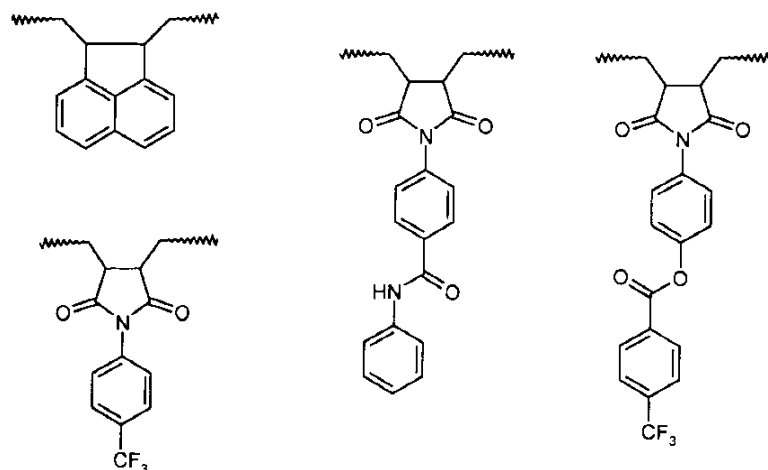
40

（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基またはハロゲンであり、OASUが光学的異方性サブユニットである）を有する。

【0121】

2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に直接結合するOASUを有するそのようなポリマー部分の代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

【化 4 6】



10

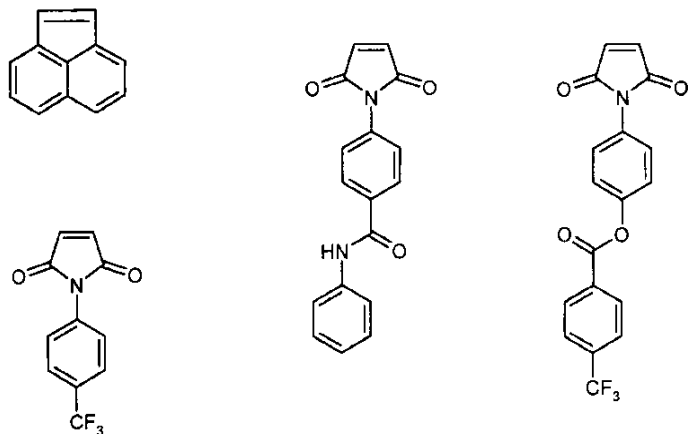
が含まれる。

【0122】

2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に直接結合するOASUを有するホモポリマーまたは共重合体を調製するために用いられ得るモノマーの代表例及び説明に役立つ事例には、制限されるものではないが、次の構造：

20

【化 4 7】



30

が含まれる。

【0123】

本発明の他の例示的な実施態様には、本明細書に開示されるように、複屈折を改良することが分かっているパラメータを有するポリマーを選択することによる、光学補償フィルムの複屈折を制御する方法が含まれる。正の複屈折（正のCプレート）を有するポリマーフィルムの複屈折は、補償フィルムにその複屈折特性を与える分子ユニットである光学的異方性サブユニット（OASU）の配向を制御することによって制御され得る。

40

【0124】

本発明の好ましい例示的な実施態様では、複屈折は、次式：

$$B = R / D$$

（式中、Bは強化要因、Rは、ポリマー骨格にOASUを結合させる1つまたは複数の共有結合のベクトル和の方向に直角方向のOASUの最大寸法であり、Dは、ポリマー骨

50

格が伸ばされた構造の場合に2つの隣り合ったOASUの結合点間のポリマー骨格に沿った距離である)

のように規定された強化効果を示す置換基を有するポリマーを選択することによって、制御され得る。2つの独立した共有結合を介してポリマー骨格に結合したOASUの場合は、Dは2つの共有結合の中間点から測定される。OASUを含まないいくつかの部分構造を有するポリマーの場合、たとえOASUが互いに直接隣接しなくても、あるいは他の置換基がポリマー鎖に沿ってOASUの間にある場合でも、Dはそれでも2つの最も近いOASUの結合点間の距離である。所定のポリマーまたは共重合体の構造の強化要因Bを、原子または置換基の間の結合距離及び対応する距離の値に基づいて理論的に計算することができる。当業者に理解されるように、例えばX線結晶学、X線吸収微細構造、核磁気共鳴分光、及び電子線回折のような技術によって、結合距離を計算することができる。既知の結合距離を報告する表が当技術分野で知られており、例えばHandbook of Chemistry & Physics, 65th Edition, CRC Press; Chemistry: the molecular nature of matter and change, 4th edition, 2006, The McGraw-Hill Companies, Author: Martin S. Silberbergのような様々な化学テキストがある。1つの例示的实施態様では、 $B = R/D$ パラメータによるOASUの選択によって、ポリマーフィルムの負セグメントの複屈折 (Δn^s) の制御が可能となる。次いで、そのポリマーが、負セグメントの秩序パラメータ (O^s) を有するように溶液流延され、その結果、正の複屈折 (Δn) を有するポリマーフィルムを得る。

【0125】

R及びD値の理論計算は、図1-2及び次の例で説明される例示ポリマー、ポリスチレンを参照することにより理解され得る。Dは、例示の図1aに示されるように、ポリマーが伸ばされた鎖構造であるときのポリマー骨格に対する2つのOASUの結合点間の距離である。Dは、結合点間のポリマー骨格に沿った全体の距離よりもむしろ、隣接したOASUの結合点間の直線距離である。OASU含有部分の周囲の構造を描くことと、既知の結合距離及び結合角度を用いることとによって、Dを計算することができる。

【0126】

D及びRの計算に、構造、結合距離及び結合角度を用いることはポリスチレンを参照することによって実証される。図2aは参照のOASU (ベンゼン環) が結合するだろうポリマー骨格上の点を示す。図2bは伸ばされた鎖構造内のポリマー骨格のセグメントを示す。ポリスチレンの場合、これは、それぞれが0.154 nmの結合距離及び109.5°の結合角度を有する2つの炭素-炭素の単結合を示す、図2cは、2つのOASUの結合点を直線で結んだ場合に形成される距離Dを表す。Dを表す直線及び炭素-炭素の単結合間の角度は容易に決定される $[(180 - 109.5^\circ) \div 2 = 35.2^\circ]$ 。したがって、Dの値を：

$$D = (0.154 \times \cos 35.2^\circ) + (0.154 \times \cos 35.2^\circ) = 0.25 \text{ nm}$$

によって計算することができる。このように、図1aに示したポリスチレンの場合、Dは約2.51 Åである。Dの計算の他の例が、図1c、1e、1g、3a-c、及び4a-cに、並びに例23及び24によって示される。

【0127】

次に図1bをみると、Rは、ポリマー骨格に対するその強固な結合に直角方法のOASUの寸法を測定する。OASUは、その実際の結合距離及び結合角度について原寸に比例させて紙面に描かれている。Rは、共有結合性のスペーサー結合に平行且つ互いに平行であるOASUの傍らに描かれ、そして結合距離及び結合角度を用いる2つの外側の線の間の距離を決定する、線によって測定される。その値は、OASUの最も左側及び最も右側のファンデルワールス半径に加えられる。この合計がRの値となる。この計算は、図2d-fの例示ポリマーのポリスチレンについて例示される。図2dはポリマー骨格の炭素原

子からOASUの結合原子への共有結合を表す。ポリスチレンの場合は、結合原子も炭素である。図2eは、ポリマー骨格に結合したベンゼンの構造、並びにその知られた結合距離及び結合角度を表す。ベンゼン環の全ての炭素-炭素の結合距離は0.14nmであり、ベンゼン環の全ての結合角度は120°であり、ベンゼン環の全ての炭素-水素の結合距離は0.11nmである。図2fは、ベンゼン環を、OASUのセグメントの距離の計算がそれぞれの間隔で可能となるような間隔で描かれた水平垂直線とともに表す。当業者であれば、知られた結合距離及び結合角度に基づいてRの計算が可能となるように、それぞれの構造をどのように区切るかを理解するだろう。図2fに示されるように、結合1, 2, 3及び4がそれぞれベンゼンOASUの水平距離に対して30°の角度を有し、したがってそれぞれのセグメントが結合距離×cos30°によって計算される距離を有し、Rはこれらのセグメント距離に、それぞれが0.12nmである水素原子のファンデルワールス半径を加えた合計となる。したがって、Rを次の式：

$$R = [2 \times \cos 30^\circ \times (d_{C-C} + d_{C-H})] + [2 \times r_H]$$

$$R = 2 \times 0.866 \times (1.4 + 1.1) + 2 \times 1.2$$

$$R = 0.67 \text{ nm}$$

によって計算することができる。

当業者に理解されるように、この計算はまた次式：

$$R = (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + 2 \times 0.12 \text{ nm}$$

$$R = 0.67 \text{ nm}$$

のようにも、行うことができる。

したがって、図1aに示したポリスチレンの場合、Rは約6.7Åである。Rの計算の他の例は、図1d、1f、1h、1i、3d-f及び4d-f、並びに例23及び24によって示される。OASUが、例えば図1iのOASUの末端に示されるR基のような屈曲性テール(flexible tail)を含む場合、屈曲性テール(R基)の結合距離及び結合角度は、Rの計算に含まれない。さらに、4一位(ポリマー骨格へのAr-BESの結合点とは反対の位置)においてBESで置換されたスチレンであるAr-BESの場合、Rの計算はスチレンの場合と同様であるだろう。というのは、4一位におけるBESがAr-BESの寸法(R)に寄与せず、それ故にRの計算に含まれないからである。したがって、図1iの酸素原子のファンデルワールス半径は、Rの計算に含まれるべき最も右側及び最も左側の距離である。

【0128】

当業者に理解されるように、OASUが異なると、Rを計算する等式は異なり得る。というのは、等式はOASUの結合距離及び角度に依存するからである。したがって、異なる原子または異なる構造を有するOASUは、異なる等式を用いてRを計算することができるが、等式は本明細書に記載した原則に基づくだろう。

【0129】

最後に、Bは、RをDで割ることにより計算する。したがって、ポリスチレンの場合、

$$B = R / D$$

$$B = 6.7 \text{ Å} \div 2.51 \text{ Å}$$

$$B = 2.7$$

ポリスチレン(PS)の溶液流延法によるフィルムは、可視光波長で約0.002の複屈折を有する(633nmにおいて約0.001~0.002)。

【0130】

本明細書に記載され並びに図1に示されるD及びRの計算は、他のポリマーまたは共重合体に適用することができ、したがって他の特定のOASUを含有した部分構造の場合にBを計算することができる。

【0131】

強化要因Bが約2.5より大きい場合、OASUの最大寸法は、ポリマー骨格にOASUを結合する共有結合に直角方向の他のOASUからのその距離よりも、大きい。これら

10

20

30

40

50

の光学パラメータは、立体的に好ましい構造内に非常に大きなOASUを受け入れるために、OASUが強化されたポリマー鎖の側面ではなく強化されたポリマー鎖の上及び下に配向するように、ポリマー骨格にらせん状構造へのねじりを引き起こす。強化されたポリマー鎖は、立体障害のためにほどく（unwind）ことができない。強化効果はまた、ポリマー骨格に、長距離にわたる全体的な線形形状（すなわち離れたところから見られる）を有させる。したがって、図3に示されるように強化されたポリマー鎖の全体的な線形方向にほぼ垂直となる角度で上及び下に延在するOASUを有して、強化されたポリマーはらせん状構造に剛直に固定される。OASUの垂直度合いが高いほど、ポリマーセグメントの負セグメントの複屈折（ Δn^s ）が大きい。したがって、本発明の好ましい実施態様では、OASUの強化要因は約2.5よりも大きい、一実施態様では、OASUはAr-BESであり、強化要因は少なくとも約2.6であることができる。さらに好ましい実施態様では、OASUの強化要因は少なくとも約2.7である。一実施態様では、OASUはディスクまたはメソゲンであり、強化要因は少なくとも約2.7であることができる。

10

【0132】

ポリマー鎖の剛直性を、強化要因を増加することによって、すなわち寸法を増加及び／またはOASU間の距離を減少させることによって、強化することができる。したがって、強化されたポリマーを含む補償フィルムの全体の複屈折に影響する所望の鎖の剛直性に依存して、強化要因を増加することができる。したがって、例えば3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、または間の任意の増分のBの任意のより高い値に、強化要因を増加することが望ましくあり得る。しかしながら、Bのより大きな値はまた、補償フィルム及びその望ましい複屈折の特定の用途に依存して予期され得る。

20

【0133】

強化されたポリマー骨格が面内（基板に平行）にあり、且つOASUが基板及びポリマー骨格に直角である場合、OASUの垂直度（補償フィルムの光方向付け要素）によって、フィルムが、フィルムに平行方向の（すなわち強化されたポリマー骨格の長さに沿った）屈折率よりも、フィルムに直角方法の（すなわちOASUの光学軸に沿った）、大きな屈折率を有することを可能とする。したがって補償フィルムは関係式 $n_{\perp} \gg n_{\parallel}$ を満足する。 $n_{\perp} \gg n_{\parallel}$ の間の差が大きいので、補償フィルムの複屈折 Δn が大きい。

30

【0134】

強化効果を有するポリマーを選択することによって達成される大きな複屈折 Δn もまた望ましい。というのは、フィルムの複屈折及び厚みが反比例して変化するので、補償フィルムの厚みをより薄くすることが可能であるからである。光学補償フィルムの位相差値が $d \times \Delta n$ として規定され、 d はフィルムの厚みである。したがって、大きな複屈折を有するフィルムはより薄くすることができ、さらに所望の位相差値を達成することができる。光学補償フィルムの位相差値は好ましくは50nm～400nmであることができる。

40

【0135】

本明細書に記載されるように、OASUはディスク状またはロッド状であることができる。補償フィルムの複屈折を、 Δn^{OASU} として表される一軸ユニットの複屈折を操作することによって制御することができ、 $\Delta n^{OASU} = n_0^{OASU} - n_e^{OASU}$ である。ロッド状OASUの場合、それらの光学軸がOASUのロッド方向にあって $n_0^{OASU} > n_e^{OASU}$ であるために、 Δn^{OASU} はゼロより大きい。ディスク状OASUの場合、それらの光学軸がOASUディスクの面に直角のために $n_0^{OASU} < n_e^{OASU}$ であるために、 Δn^{OASU} はゼロより小さい。

【0136】

フィルムの垂線方向（z方向）に関するOASUの秩序パラメータは、 $O^{OASU} = (3 \cos \theta - 1) / 2$ として規定され、 $\langle \cos \theta \rangle$ は全てのユニットの $\cos \theta$ 値の平均値であり、 θ はOASUの光学軸方向及びフィルムの垂線方向の間の角度である。当該定義によって、 θ は $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にあり、したがって O^{OASU} は $-0.5 \sim 1$ の範囲にある。それゆえに O^{OASU} は正、負、またはゼロであることができる。

50

【0137】

補償フィルムの複屈折を、一軸ユニットの複屈折及び秩序パラメータの関数： $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{OASU}$ として表すことができる。2つの要素の符号を考慮すると、図4に挙げたように6つの組み合わせがある。本発明は正のCプレートに関する。したがって、図4に示したように、 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{OASU} > 0$ を満たすために、ロッド状OASUは正の秩序パラメータ ($O^{OASU} > 0$) を必要とし、一方でディスク状OASUは負の秩序パラメータ ($O^{OASU} < 0$) を必要とする。

【0138】

フィルムの形成及び加工の際、ポリマーの基本ユニットを剛直なセグメントとして規定することができ、フィルムの複屈折を： $\Delta n = \Delta n^S \times O^S$ として表すことができ、式中、 Δn^S はセグメントの複屈折であり、 O^S はフィルムの垂線方向に関するセグメントの秩序パラメータである。セグメント Δn^S の複屈折を $\Delta n^S = n^{S_0} - n^{S_e}$ として規定し、式中、 n^{S_0} はセグメント方向（またはセグメント位置における主鎖方向）に沿った屈折率であり、 n^{S_e} はセグメント方向に直角方向の平均屈折率である。フィルムの垂線方向に関するセグメントの秩序パラメータ (O^S) は、 $O^S = (3 \langle \cos \psi \rangle - 1) / 2$ として規定され、式中、 ψ はセグメント方向及びフィルムの垂線方向の間の角度であり、 $\langle \cos \psi \rangle$ は全てのセグメントの $\cos \psi$ 値の平均値である。溶液流延法によるポリマーフィルムの場合、 O^S は常に負またはゼロである。それゆえにゼロでない O^S の場合、 Δn の符号が Δn^S の符号によって決定される。 O^S は好ましくは、十分に大きなセグメント寸法または十分に長い強固な長さを必要とする大きな絶対値を有する。

【0139】

セグメント内で、OASUユニットはさらに、セグメント方向（セグメント内のユニット）に関して秩序パラメータを有し、 $O^{U-S} = (3 \langle \cos \Psi \rangle - 1) / 2$ として規定され、式中、 Ψ はOASUの光学軸方向及びセグメント方向の間の角度であり、 $\langle \cos \Psi \rangle$ はセグメント内の全てのOASUの $\cos \Psi$ 値の平均値である。それゆえに、セグメントの複屈折 Δn^S を、 $\Delta n^S = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S}$ として表すことができる。したがって、フィルムの複屈折 Δn^S を、 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S$ として表すことができる。

【0140】

本発明の他の実施態様では、等式：

$$\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S > 0$$

を満たすOASUを有するポリマーを選択することによって、複屈折を制御することができる。

【0141】

ロッド状OASUの場合、 $\Delta n^{OASU} > 0$ 且つ $O^S < 0$ である。したがって、正のCプレートは負の O^{U-S} を必要とする。ロッドがセグメント方向に直角の場合、 O^{U-S} は負である。好ましい実施態様では、隣接するOASUの2つの結合点間の距離がロッドの長さよりも短くなりそれらが強化効果を示すことができるように、ロッド状OASUが選択される。ロッド状OASUがこれらのパラメータにしたがって選択される場合、その結果ロッドはもはや自由に回転できない。代わりに、主鎖の方向に平行のロッド方向を有するいくつかの構造が立体障壁のために禁止されるだろう。さらに、ポリマー主鎖が長距離にわたって実質的に剛直且つ線形であるだろう。ロッドの全ての可能な構造が主鎖に好ましくは直角の平均配向を生じ、それ故に負の O^{U-S} を得るだろう。この実施態様では、OASUは、強化効果が存在する限りどの位置からも主鎖に結合することができる。

【0142】

ディスク状OASUの場合、 $\Delta n^{OASU} < 0$ 且つ $O^S < 0$ である。したがって、正のCプレートは正の O^{U-S} を必要とする。主鎖が十分な剛直性を有し、スパーサーが自由に回転できる場合は、 O^{U-S} は正であるだろう（正確な数学的モデルにしたがって、このモデルの場合、 $O^{U-S} = 1/6$ である）。ディスクが、立体障壁のためにいくつかの平行配向を避けるだろうことを考慮すると、秩序パラメータはさらに正であることができる。好ましい実施態様では、ポリマー主鎖が剛直の場合、OASUの2つの隣接した結合点間の距離

がロッドの長さよりも短くなりそれらが強化効果を示すことができるように、ディスク状 OASU を選択することによって正の O^{U-S} が達成される。

【0143】

強化効果のパラメータにしたがって OASU を選択することは、それがゼロではないセグメントパラメータ O^{U-S} を生じ且つ強化するために、複屈折を操作することを可能とする。強化効果は OASU の構造のいくつかを禁じて、それ故に OASU の好ましい配向をもたらすだろう。特に側面に沿って結合したロッド状 OASU の場合、強化効果は、セグメント内の負の OASU 秩序パラメータ O^S の基本的な原因である。定性的に、より大きな強化要因がより強い強化効果を有して、 O^{U-S} を、ロッド状モデルの場合はさらに負にし、ディスク状モデルの場合はさらに正にするだろう。

10

【0144】

本発明の利点は、大きな複屈折を有する補償フィルムを、例えば延伸加工、光重合等のようないずれの他の後加工も無く、簡単な溶液流延法によって得ることができることである。後加工無しの溶液流延法は、フィルム製造のコストを大幅に減少することができ、後加工の複雑さによって生じる誤りを排除することに役立てることができる。いくつかの他の実施態様では、例えば一軸若しくは二軸の延伸加工または光重合のような溶液流延後の加工を、補償フィルムの高い正の複屈折をさらに改良するために用いることができる。ポリマーセグメントの秩序パラメータ O^S は、例えば温度、蒸発速度、及び濃度のような溶液流延法の条件によって、主に決定される。したがって、溶液流延法の条件は、上述の等式 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S$ にしたがって光学補償フィルムの複屈折に影響を与える。

20

【0145】

様々な溶媒を本発明の光学補償フィルムを溶液流延するために用いることができ、当該溶媒には、制限されるものではないが、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ベンゼン、クロロベンゼン、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、エチルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル等が含まれる。好ましい溶媒には、トルエン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルエチルケトン (MEK)、及びシクロペンタノンが含まれる。

【0146】

30

光学フィルムを、例えばスピンコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、またはディップコーティングのような当技術分野で周知の方法によって、ポリマー溶液から基板上に成型することができる。基板は当技術分野で周知であり、TAC (トリアセチルセルロース)、ポリエステル、ポリビニルアルコール、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、ガラス、及び LCD デバイスに一般に用いられる他の材料が含まれる。

【0147】

溶液流延法による補償フィルムを乾燥後に基板から取り外して自立フィルムを生じる。フィルムのすでに大きな複屈折が、所望により、一軸または二軸の延伸加工によってさらに改良される。自立フィルムはまた基板上に積層することもできる。

40

【0148】

ポリマー鎖は均一溶液中にランダム配向を有する。ポリマー骨格が、ロッド状の形状を有することができる、分子量が小さくても剛直でなければ、溶液中のポリマー鎖の構造は概してランダムコイルである。図5に示すように、溶液中のポリマー鎖は溶媒で満たされたゆるいスレッドボール (loosely threaded-ball) に似ている。溶液流延加工後は、ボールは、溶媒蒸発の際に収縮して、より平坦な「パンケーキ」形状につぶれる。このプロセスは溶媒蒸発が続く限り継続する。結果として、ポリマーセグメントの秩序パラメータ O^S は、ポリマーがつぶれるとき、ますます負になる。ポリマー鎖のセグメントは、基板表面に対して平行に向けられる。しかしながら、例えば溶媒の蒸発

50

速度とポリマー鎖の緩和過程との間の競争のような他の要因が、この整列したセグメントの配向が維持されるかどうかを決定する。

【0149】

フィルム成型用の溶液が希釈される場合、溶媒蒸発は概して自由な緩和モデルに従う。自由な緩和段階の際、ポリマーセグメントの秩序パラメータはゼロである。自由な緩和モデルの際、系が、つぶれたボール形状及び球形のボール形状の間で変動する。溶液が希釈される場合、ポリマーのガラス転移点は環境温度よりも低く、ポリマー鎖は十分に速く緩和してつぶれと競争することができる。

【0150】

溶媒が蒸発するにつれて、ボール形状はより小さくなり、基板上の溶液が次第に濃縮される。所定の濃度においては、ポリマー鎖のガラス転移点が環境温度に近く、ポリマーの緩和が非常に遅いので、溶媒の蒸発またはつぶれの進行に追従できない。この時点で、ポリマー溶液は「氷点」に到達し、系は凍結モデルにしたがう。凍結段階において、ポリマーセグメントの秩序パラメータは、等式：

$$O^s = (v_f - 1) / (v_f + 2)$$

にしたがって、氷点 v_f によって決定される。このように、溶液流延加工後のポリマーセグメントの最終の秩序パラメータが氷点 v_f によって決定される。 v_f の値が v_0 及び 1 の間でありそれ故に 0～1 の範囲であるために、等式 $O^s = (v_f - 1) / (v_f + 2)$ にしたがって、 O^s は常に負である。したがって、ポリマーセグメントの統計的配向は常に基板の表面に平行である。しかしながら、 O^s の値は v_f の値に依存し、 v_f が小さいほど O^s は大きくなる。したがって、 O^s が大きく且つ v_f が小さいとき、より大きな複屈折が達成される。

【0151】

v_f の値は、溶媒の蒸発速度、環境温度、溶媒中のポリマーの溶解性、及び緩和に影響するポリマーの化学構造を含むが、それらに制限されるものではない多くの要因によって決定され得る。蒸発速度は好ましくは、ボール形状のつぶれを確保するために十分に遅いが、さらに希釈した濃度において緩和速度が遅くなることを確保するのに十分に速い。当技術分野で周知のように、環境温度及び圧力を調整することによって、蒸発速度を調製することができる。緩和速度はポリマーの化学構造及びフィルム成型温度に依存する。剛直なセグメントを有するポリマーは、環境温度において容易に凍結する。

【実施例】

【0152】

例 1：複屈折の測定

最初にポリマー試料を好適な溶媒に溶解して、1×1.5 インチの一枚の洗浄されたガラス上に溶液流延した。溶液の固形分濃度を調整することによってポリマーフィルムの厚みを 15～20 μm の範囲に制御した。溶媒蒸発後にポリマーフィルムをガラスから剥がして一枚の自立フィルムを得た。自立ポリマーフィルムの複屈折を、633 nm において、Metricon Corp 製のプリズム結合器 (Model 2010) によって測定した。

【0153】

例 2：バルク重合によるポリ(2-ビニルナフタレン)の調製

2-ビニルナフタレン (2.00 g) をシュレンク管に充填した。管を栓で塞いで真空に引いて、次いでアルゴンガスを充填した。さらに 4 回、管を真空に引いて次いでアルゴンで再充填した。アルゴンの正圧下で、管を、24 時間、70℃ に保たれた油浴に浸漬した。室温に冷却後、材料の固体プラグをテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。溶液を 500 mL の急速に攪拌しているメタノール中に滴下方法で添加し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ろ過パッド上で材料に空気を通すことによって乾燥した。次いで、ポリマーを新鮮な THF に溶解させて、急速に攪拌しているメタノール中に滴加することによって再沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが 127,000 g/mol の MW 及び 139℃ の T_g を有することが分かっ

た。シクロペンタノン (Cp) から成型したフィルムは 633 nm において 0.0040 の正の複屈折を示した。

【0154】

例3：溶液重合によるポリ(2-ビニルナフタレン)の調製

2-ビニルナフタレン (2.01 g)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN、1.5 mg)、及びベンゼン (0.98 g) を、テフロン (登録商標) コートされた磁性攪拌子を含む 50 mL の丸底型のフラスコに充填した。15 分間、攪拌している反応混合物に乾燥アルゴンガスをバブリングすることによって反応混合物の脱ガスを行った。次いで、容器の内容物をアルゴンの正圧下に置いて、19 時間、60 °C に保たれた油浴に浸漬した。反応混合物を室温に冷却した後、25 mL のベンゼンを用いて容器の内容物を希釈した。得られた溶液を、500 mL の急速に攪拌しているメタノール中にゆっくり注いで、得られたポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ろ過パッド上で材料に空気を通すことによって乾燥した。次いで、ポリマーをテトラヒドロフランに溶解させて、急速に攪拌しているメタノール中に滴加することによって再沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが 251,000 g/mol の MW 及び 148 °C の T_g を有することが分かった。シクロペンタノンから成型したフィルムは 633 nm において 0.0073 の正の複屈折を示した。

10

【0155】

例4：エマルジョン重合によるポリ(2-ビニルナフタレン)の調製

2-ビニルナフタレン (2.00 g)、ドデシル硫酸ナトリウム (0.40 g)、及び水 (18.0 g) を、テフロン (登録商標) コートされた磁性攪拌子を含む 125 mL の丸底型のフラスコに充填した。30 分間、攪拌している反応混合物に乾燥アルゴンガスをバブリングすることによって容器の内容物の脱ガスを行った。次いで、容器の内容物をアルゴンの正圧下に置いて、80 °C に保たれた油浴に浸漬した。次いで、80 °C において 30 分後に、容器を過硫酸カリウム溶液 (水 1 mL 中に 32 mg) で充填した。開始剤溶液の初充填後に、2 時間毎に反応容器に、過硫酸カリウム溶液 (水 1 mL 中に 32 mg) の新鮮な充填を加えた。6 時間の重合時間の最後に、反応混合物を 250 mL の急速に攪拌しているメタノール中にゆっくり注いだ。得られた懸濁液に 200 mL のメチレンクロライドを添加することによってポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ガラスフリットのろ過上で材料に空気を通すことによって乾燥した。次いで、ポリマーをテトラヒドロフランに溶解させて、急速に攪拌しているメタノール中に滴加することによって再沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが 550,000 g/mol の MW 及び 146 °C の T_g を有することが分かった。シクロペンタノンから成型したフィルムは 633 nm において 0.0062 の正の複屈折を示した。

20

30

【0156】

例5：バルク重合によるポリ(1-ビニルピレン)の調製

1-ビニルピレン (2.0 g) をシュレンク管に充填した。管を栓で塞いで真空に引いて、次いでアルゴンガスを充填した。さらに 4 回、管を真空に引いて次いでアルゴンで再充填した。アルゴンの正圧下で、管を、24 時間、100 °C に保たれた油浴に浸漬した。室温に冷却後、材料の固体プラグをテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。溶液を急速に攪拌しているエタノール中に滴下方法で添加し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ろ過パッド上で材料に空気を通すことによって乾燥した。次いで、ポリマーを新鮮な THF に溶解させて、急速に攪拌しているエタノール中に滴加することによって再沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが 72,600 g/mol の MW 及び 254 °C の T_g を有することが分かった。シクロペンタノンから成型したフィルムは 633 nm において 0.0051 の正の複屈折を示した。

40

【0157】

例6：ポリ(N-ビニルフタルイミド)の調製

反応管に、1.0 g の N-ビニルフタルイミド及びクロロベンゼン中の過酸化ベンゾイル (1.0 mg/g) の 1.3 g の溶液を充填した。反応混合物をアルゴンでパージして

50

、78℃に加熱して、一晚反応させた。室温に冷却後、溶液をメタノールに注いだ。得られた白色の沈殿物を集めて乾燥して約1gの白色粉末を得た。 γ -ブチロラクトン（GBL）から成型したフィルムは、633nmにおいて $\Delta n = 0.0154$ を示した（GBLに部分的にのみ溶解性）。NMPから成型した他のフィルムは、633nmにおいて $\Delta n = 0.0045$ を示した（脆性フィルム）。

【0158】

同じ方法を用いて、2つの置換ポリ（N-ビニルフタルイミド）、ポリ（N-ビニルー4, 5-ジクロロフタルイミド）、及びポリ（N-ビニルー4-トリフルオロメチルフタルイミド）をまた調製した。しかしながら、これらは溶解性が乏しいためにフィルムを成型することができなかった。

10

【0159】

例7：ポリ（N-ビニルフタルイミド-スチレン共重合体）の調製

例6と同様の方法にしたがって、様々なモル比のスチレン（S）及びN-ビニルフタルイミド（VPI）またはN-ビニルー4, 5-ジクロロフタルイミド（VDCPI）のいずれかを充填することによって、共重合体を調製した。次いで、NMPからフィルムを成型して、下表に示したようにそれらの複屈折を測定した。しかしながら、低い収率（約30%）のために、得られたポリマーのモル比には、ばらつきがあることに注意すべきである。

【0160】

【表1】

20

第1表

共重合体	スチレン/VPIまたはVDCPIの 用いられたモル比	633nmにおける Δn
P(S-VPI共重合体)	1:1	0.0035
P(S-VPI共重合体)	1:3	0.0031
P(S-VDCPI共重合体)	1:3	0.0030
P(S-VDCPI共重合体)	7:1	0.0012

30

【0161】

例8：スチレンのニトロ化によるポリ（ニトロスチレン）の調製

ポリスチレン（5.0g）を、機械的攪拌器を備えた三つ口の丸底型フラスコ内のニトロベンゼン（90g）及び1, 2-ジクロロエタン（30g）の溶媒混合物に攪拌して溶解させた。攪拌した混合物に、硝酸（8.6g）及び濃硫酸（10.0g）からなる混合した酸（ニトロ／スチレン当量比＝2／1）を30分間、滴下して加えた。混合物を合計22時間、窒素下で室温にて反応させた。得られた黄色の混合物を水で希釈された水酸化ナトリウムに注いで、有機層を分離して、その後にメタノール内に沈殿させて固体塊を生じた。固体をN, N-ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解させて、メタノール内に再沈殿させた。得られた不均一の混合物を2時間攪拌して、ろ過して、メタノールで繰り返し洗浄して、そして真空下で乾燥して、わずかに黄色っぽい繊維状粉を生じた。収率は概して95%より高かった。

40

【0162】

上記の方法を用いて、下表のように様々なポリ（ニトロスチレン）を調製した。生成物1-3を、280, 000の質量平均分子量（MW）及び100℃のT_g（Aldrich）のポリスチレンを用いて調製し、一方で、生成物4を230, 000のMW及び94℃のT_g（Aldrich）のものから調製した。

【0163】

【表 2】

第 2 表

ポリ(ニトロ スチレン)	反応			生成物			
	ポリスチレン	ニトロ/ スチレン	反応時間 (時)	溶解性	%N (DS)	Tg, °C	633nmに おける Δn
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

【0164】

生成物 1 は DMF に溶解性があるが Cp にはなく、一方で他の生成物は Cp に溶解性があった。2, 3 及び 4 のフィルムを、ガラススライド上に溶液を広げることによって、それらの Cp 溶液からそれぞれ成型して、空气中で室温にて乾燥して薄いフィルム（約 15 - 20 μm ）を形成した。生成物 1 のフィルムを DMF から成型して、DMF の含水特性のために真空下で乾燥した。ポリマーの %N を元素分析によって測定して、そこからニトロ基の置換割合を計算した。

【0165】

例 9：様々な置換割合を有するポリ（ニトロスチレン）の特性関係

例 8 と同様の方法を用いて、ニトロ／スチレン当量比を調製することによって、様々な置換割合（DS）を有する一連のポリ（ニトロスチレン）を調製した。次いで、それらの溶解性及び複屈折を測定した。その結果を図 6 にプロットした。図 6 に示すように、ポリ（ニトロスチレン）の溶解性は、DS の増加とともに減少する。約 0.9 より大きい DS を有するものは DMF にのみ溶解性があり、約 0.4 ～ 約 0.9 の DS を有するものは Cp 及び DMF に溶解性があり、約 0.35 の DS を有するものは、メチルイソブチルケトン（MIBK）、Cp、及び DMF に溶解性があり、約 0.3 よりも低い DS を有するものは、トルエン、MIBK、Cp、及び DMF に溶解性があった。図 6 はまた、ニトロ化の増加割合とともにポリ（ニトロスチレン）の複屈折が増加することを示す。

【0166】

例 10：ニトロスチレン共重合体の調製

ニトロ／スチレンの当量比 3／1 で例 8 と同様の方法を用いて、共重合体を、ポリ（スチレン－アクリロニトリル共重合体）（75% スチレン、MW 165K；Aldrich）のニトロ化によって調製した。得られたポリマーは 151°C の Tg、%N 5.84（DS 0.62）（CN 基を除く）を有し、シクロペンタノン（Cp）に溶解性があった。フィルムを Cp から成型して、633nm にて 0.0089 の正の複屈折を示した。

【0167】

例 11：スチレンの臭素化によるポリ（ブロモスチレン）の調製

ポリスチレン（5.0g）（MW 280,000；Aldrich）を、機械的攪拌器を備えた三つ口の丸底型フラスコ内の 1, 2-ジクロロエタン（100g）に攪拌して溶解させた。攪拌した混合物に、 AlCl_3 （0.1g）を加え、次いで臭素（15.4g）（Br／スチレン当量比 2／1）の添加を、1 時間の間で行った。混合物を合計 7 時間、窒素下で室温にて反応させた。得られた赤色の混合物を、メタノール内に沈殿させて、ろ過して、メタノールで繰り返し洗浄して、わずかに黄色っぽい繊維状粉を生じた（7.2g）。生成物はトルエンまたは Cp に溶解性があり、134°C の Tg、34% の Br（

D S 0. 7 8) を有した。フィルムをトルエンから成型し、6 3 3 n mにて $\Delta n + 0. 0 0 6 9$ を有すると測定した。

【0 1 6 8】

例 1 2：ブロモスチレン共重合体の調製

B r / スチレンの当量比 2 / 1 で例 1 1 と同様の方法を用いて、共重合体を、ポリ (スチレン- アクリロニトリル共重合体) (7 5 % スチレン、MW 1 6 5 K ; A l d r i c h) の臭素化によって調製した。得られたポリマーは 1 4 1 °C の T g、2 6 % の B r (D S 0. 6 5) を有し、M I B K に溶解性があった。M I B K から成型したフィルムは、6 3 3 n m にて 0. 0 0 2 4 の正の複屈折を示した。

【0 1 6 9】

例 1 3：ポリ (ニトロスチレン) の臭素化によるポリ (ブロモ- ニトロスチレン) の調製

例 1 1 と同様の方法を用いることによって、ポリ (ブロモ- ニトロスチレン) を、例 7 のように調製された D S 0. 4 7 を有するポリ (ニトロスチレン) の臭素化により、調製した。反応において、ポリ (ニトロスチレン) (3. 0 g)、A l C l ₃ (0. 1 g)、及び臭素 (4. 6 2 g) (B r / スチレン 2 / 1) を用いた。混合物を 5 時間、反応させてわずかに黄色っぽい粉末 (2. 5 g) を生じ、1 3 9 °C の T g を有し、M I B K またはシクロペンタノンに溶解性があり、M I B K から成型したフィルムは 6 3 3 n m にて $\Delta n + 0. 0 0 5 4$ を示した。

【0 1 7 0】

例 1 4：ポリ (ブロモスチレン) のニトロ化によるポリ (ニトロ- ブロモスチレン) の調製

例 8 と同様の方法を用いることによって、ポリ (ニトロ- ブロモスチレン) を、例 1 1 で調製したポリ (ブロモスチレン) のニトロ化により、調製した。反応において、ポリ (ニトロスチレン) (2. 5 0 g)、H N O (2. 1 5 g)、及び H₂ S O₄ (2. 5 0 g) を用いた。混合物を 5 時間、反応させてわずかに黄色っぽい粉末 (2. 1 g) を生じ、1 4 4 °C の T g、1. 6 7 の % N を有し、シクロペンタノンに溶解性があった。

【0 1 7 1】

例 1 5：ポリ (2- ビニルナフタレン) のニトロ化

ニトロ / スチレンの当量比 2 / 1 で例 8 と同様の方法を用いて、ニトロ置換されたポリマーを、ポリ (2- ビニルナフタレン) (MW 2 5 1 K ; T g 1 4 8 °C) のニトロ化によって調製した。ポリ (2- ビニルナフタレン) (0. 2 5 g)、ニトロベンゼン (4. 5 g)、1, 2- ジクロロエタン (1. 5 g)、H N O₃ (0. 2 9 g)、及び H₂ S O₄ (0. 3 4 g) を、磁性攪拌器を備えた 5 0 m L のフラスコに充填して、反応を発生させた。混合物を 2 2 時間反応させて粉末 (0. 3 3 g) を生じた。得られたポリマーは 1 9 9 °C の T g 及び % N 2. 1 7 (D S 0. 3 1) を有し、シクロペンタノンに溶解性があった。C p から成型されたフィルムは 6 3 3 n m にて 0. 0 0 8 8 の正の複屈折を示した。

【0 1 7 2】

例 1 6：ポリ (2- ビニルビフェニル) のニトロ化

例 1 5 と同様に、ニトロ置換されたポリマーを、ポリ (4- ビニルビフェニル) (0. 2 5 g)、ニトロベンゼン (4. 5 g)、1, 2- ジクロロエタン (1. 5 g)、H N O₃ (0. 2 5 g)、及び H₂ S O₄ (0. 2 9 g) を用いることによる、ポリ (4- ビニルビフェニル) (MW 3 9 6 K ; T g 1 5 0 °C) のニトロ化によって調製した。得られたポリマーは 1 9 2 °C の T g 及び % N 2. 3 0 (D S 0. 3 7) を有し、シクロペンタノンに溶解性があった。C p から成型されたフィルムは 6 3 3 n m にて 0. 0 0 9 7 の正の複屈折を示した。

【0 1 7 3】

例 1 7：ポリ (スチレン- 4- ビニルビフェニル共重合体) の臭素化

例 1 1 と同様に、ブロモ置換されたポリマーを、ポリ (スチレン- 4- ビニルビフェニル共重合体) (0. 5 g)、1, 2- ジクロロエタン (1 4 g)、A l C l ₃ (0. 0 4

10

20

30

40

50

g)、及び臭素(1.54 g)を用いることによる、ポリ(スチレン-4-ビニルビフェニル共重合体)(MW 229 K)の臭素化によって調製した。得られたポリマーは161℃のT_g、35%の%Br(DS~1)を有し、トルエンに溶解性があった。Cpから成型されたフィルムは633 nmにて0.0028の正の複屈折を示した。

【0174】

例18:ポリスチレンのアルキル化及びニトロ化

この例は、大きな正の複屈折を有するMIBK-溶解性ポリ(ニトロスチレン)を、最初にポリスチレンをt-ブチルクロライドと反応させて、その後に混合された酸と反応させることによって調製することができることを、を例示する。

【0175】

アルキル化:ポリスチレン(5.20 g)(MW 280,000; Aldrich)を、機械的攪拌器を備えた三つ口の丸底型フラスコ内の二硫化炭素(70 g)に攪拌して溶解させた。攪拌した混合物にAlCl₃(0.01 g)を加え、その後にt-ブチルクロライド(2.31 g)(t-ブチル/スチレン当量比=1/2)を加えた。混合物を2時間、窒素下で還流させて、次いで室温に冷却した。得られた混合物をメタノール中に沈殿させて、ろ過して、メタノールで繰り返し洗浄して、そして真空下で乾燥して、繊維状粉(6.32 g)を生じた。生成物はMIBKに溶解性があり、117℃のT_gを有した。フィルムをMIBKから成型し、633 nmにてΔn=0.0027を有すると測定した。

【0176】

ニトロ化:アルキル化後の上記の生成物(1.5 g)をニトロベンゼン(25 g)に攪拌して溶解させた。混合物に、30分間、HNO₃(2.6 g)及びH₂SO₄(2.6 g)の混合した酸を滴下して加えた。混合物を24時間室温で反応させた。反応後、黄色の混合物を水で希釈したNaOHで洗浄した。有機層を分離してメタノール中に沈殿させ、ろ過して、次いでDMFに溶解させた。得られたポリマー溶液をメタノールに再沈殿させて、ろ過して、メタノールで繰り返し洗浄して、そして真空下で乾燥して、黄色っぽい繊維状粉(1.77 g)を生じた。生成物はMIBKに溶解性があり、171℃のT_gを有した。フィルムをMIBKから成型し、633 nmにてΔn=0.0086を有すると測定した。

【0177】

例19:ポリ(4-メチルスチレン)のニトロ化

この例は、スチレンのパラ位以外の位置にニトロ基を導入することができることと、ニトロ基がポリマーフィルムの複屈折をさらに改良することとを例示する。

ポリ(4-メチルスチレン)(5.0 g; Scientific Polymer Products, Incから入手可能; MW 100 K)を、機械的攪拌器を備えた三つ口の丸底型フラスコ内の(100 g)に攪拌して溶解させた。攪拌した混合物に、硝酸(8.6 g)及び濃硫酸(17.2 g)からなる混合した酸(ニトロ/スチレン当量比=2/1)を30分間、滴下して加えた。混合物を合計20時間、窒素下で室温にて反応させた。得られた黄色の混合物を、水で希釈された水酸化ナトリウムに注いで、有機層を分離して、その後にメタノール内に沈殿させて固体塊を生じた。固体をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させて、メタノール内に再沈殿させた。得られた不均一の混合物を2時間攪拌して、ろ過して、メタノールで繰り返し洗浄して、そして真空下で乾燥して、わずかに黄色っぽい繊維状粉を生じた。生成物(約95%の収率)はシクロペンタノンに溶解性があったがMIBKまたはトルエンには溶解性がなかった。シクロペンタノンから成型したフィルムは633 nmにて0.0060の正の複屈折を示した。(出発材料のポリ(4-メチルスチレン)は、633 nmにてΔn=0.0017を有すると測定された。)

【0178】

比較例20:小さい正の複屈折値を有する置換ポリスチレン

この例は、本発明のBES置換ポリスチレンとは対照的に、次の置換ポリスチレンが小

10

20

30

40

50

さい正の複屈折値を有することを示す。

【0179】

【表3】

第3表

	分子量	633nmにおける複屈折 (フィルムの成型に用いられる溶媒)
ポリスチレン	280K	0.0012 (トルエン) ; 0.0020 (Cp)
ポリ (4-メチルスチレン)	100K	0.0017 (トルエン)
ポリ (4-メトキシスチレン)	400K	0.0028 (トルエン) ; 0.0024 (Cp)
ポリ (4-クロロスチレン)	N/A	0.0020 (トルエン) ; 0.0022 (Cp)

10

【0180】

例21：バルク重合によるポリ (4-ビニルビフェニル) の調製

4-ビニルビフェニル (1.38 g) をシュレンク管に充填した。管を栓で塞いで真空に引いて、次いでアルゴンガスを充填した。さらに4回、管を真空に引いて次いでアルゴンで再充填した。アルゴンの正圧下で、管を、1.5時間、130℃に保たれた油浴に浸漬した。室温に冷却後、材料の固体プラグをテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた。溶液を500 mLの急速に攪拌しているメタノール中に滴下方法で添加し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ろ過パッド上で材料に空気を通すことによって乾燥した。次いで、ポリマーを新鮮なTHFに溶解させて、急速に攪拌しているメタノール中に滴加することによって再沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが396,000 g/molのMW及び150℃のTgを有することが分かった。シクロペンタノンから成型したフィルムは633 nmにおいて0.0071の正の複屈折を示した。

20

【0181】

例22：溶液重合によるポリ (4-シアノスチレン) の調製

4-シアノスチレン (1.65 g)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN、11 mg)、及びジメチルアセトアミド (DMAc、1.65 g) を、テフロン (登録商標) コートされた磁性攪拌子を含む50 mLの丸底型のフラスコに充填した。15分間、攪拌している反応混合物に乾燥アルゴンガスをバブリングすることによって反応混合物の脱ガスを行った。次いで、容器の内容物をアルゴンの正圧下に置いて、2.5時間、60℃に保たれた油浴に浸漬した。反応混合物を室温に冷却した後、25 mLのDMAcを用いて容器の内容物を希釈した。得られた溶液を、500 mLの急速に攪拌しているメタノール中にゆっくり注いで、得られたポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ろ過パッド上で材料に空気を通すことによって乾燥した。次いで、ポリマーを新鮮なDMAcに溶解させて、急速に攪拌しているメタノール中に滴加することによって再沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが842,000 g/molのMW及び184℃のTgを有することが分かった。シクロペンタノンから成型したフィルムは633 nmにおいて0.0103の正の複屈折を示した。

30

40

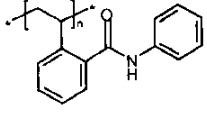
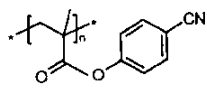
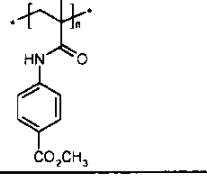
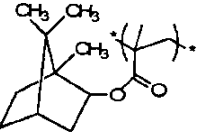
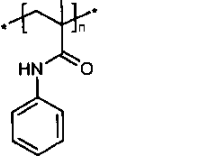
【0182】

比較例23：高いTg及び小さい正の複屈折値を有するビニルポリマー

次の表に示したように、ポリマー1-5を、フリーラジカル溶液重合によって合成して、それらのTg及び複屈折値を測定した。

【表 4】

第 4 表

	ポリマー	構造	T _g (°C)	633nmにおける Δn
1	ポリ (2-フェニルアミノカルボニルスチレン)		200	0.0032
2	ポリ (4-シアノフェニルメタクリレート)		161	0.0009
3	ポリ (メチルカルボキシフェニルメタクリルアミド)		211	0.0011
4	ポリ (イソボルニルメタクリレート)		191	0.0006
5	ポリ (フェニルメタクリルアミド)		160	0.0020

第 4 表に示すように、T_g 及び正の複屈折値は正比例しない。

【0183】

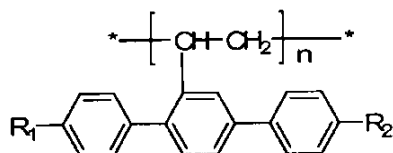
例 24：様々なメソゲン被覆ポリマーの合成

ビニルメソゲンモノマー、過酸化ベンゾイル (BPO、0.1–0.3 モル% のモノマー)、及びトルエンまたはクロロベンゼンを、テフロン (登録商標) コートされた磁性攪拌子を含む重合管に充填することによって、次のメソゲン被覆ポリマーを生成した。15 分間、アルゴンをバブリングすることによって反応混合物の脱ガスを行った。次いで、管を封止して、1 日間、80 °C に保たれた油浴に浸漬した。反応混合物を室温に冷却した後、それを急速に攪拌しているメタノール中にゆっくり注いで、得られたポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、真空オーブン内で乾燥した。

【0184】

1. ポリ [2, 5-ビス (p-アルコキシフェニル) スチレン]

【化 48】



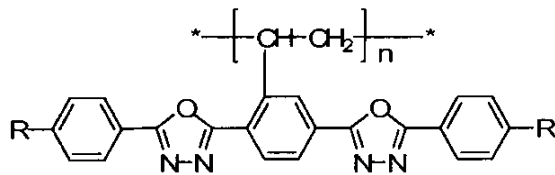
式中、R₁ = −OCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃、R₂ = −OCH₂CH₂OCH₃ Δn

= 0.0082。

【0185】

2. ポリ { 2, 5-ビス [5- (4-置換フェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール] スチレン }

【化49】



10

式中、R = -OC(CH₃)₃、-OC₆H₁₃、-OC₈H₁₇-OC₁₀H₂₁、-OC₁₂H₂₅

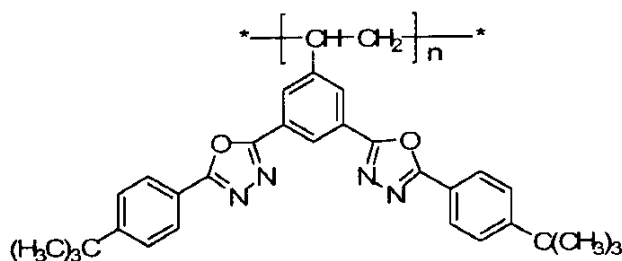
【表5】

R	Mn (x10 ⁻⁴)	Tg (°C)	Δn
-OC(CH ₃) ₃	16	201	0.0184
-OC ₆ H ₁₃	16	--	0.0355
-OC ₈ H ₁₇	23	141	0.0362
-OC ₁₀ H ₂₁	23	--	0.0295
-OC ₁₂ H ₂₅	--	150	0.0229

20

3. ポリ { 3, 5-ビス [5- (4-tert-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール] スチレン }

【化50】



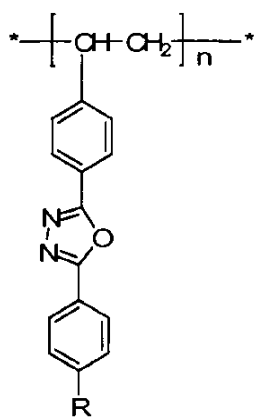
40

Tg = 190 °C、Δn = 0.012。

【0186】

4. ポリ { 4- [5- (4-置換フェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール] スチレン } 及びポリ { 2- [5- (4-置換フェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール] スチレン }

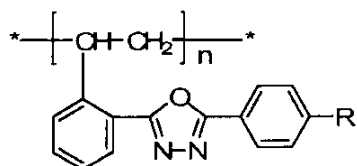
【化 5 1】



10

式中、R = フェニル、 $\Delta n = 0.009$ 。

【化 5 2】



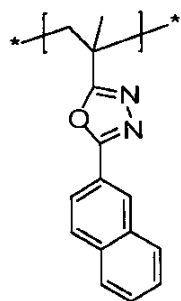
20

式中、R = $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $T_g = 130^\circ\text{C}$ 、 $\Delta n = 0.009$ ；R = フェニル、 $\Delta n = 0.009$ 。

【0187】

5. ポリ { 2 - (ナフタレン-2-イル) - 5 - (プロパ-1-エン-イル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール } 30

【化 5 3】



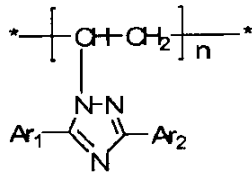
40

$\Delta n = 0.005$ 。

【0188】

6. トリアゾール系メソゲン被覆ポリマー

【化 5 4】



10

$\text{Ar}_1 = 4 - (\text{ドデシルオキシ}) \text{フェニル}$ 、 $\text{Ar}_2 = \text{t-ブチル}$ ； $\Delta n = 0.0045$

$\text{Ar}_1 = 4 - (\text{オクチルオキシ}) \text{フェニル}$ 、 $\text{Ar}_2 = 4 - (\text{オクチルオキシ}) \text{ビフェニル}$ ； $\Delta n = 0.011$

$\text{Ar}_1 = 4 - (\text{ドデシルオキシ}) \text{フェニル}$ 、 $\text{Ar}_2 = \text{ビフェニル}$ ； $\Delta n = 0.010$

$\text{Ar}_1 = 4 - (\text{ドデシルオキシ}) \text{ビフェニル}$ 、 $\text{Ar}_2 = \text{ビフェニル}$ ； $\Delta n = 0.024$ 。

【0189】

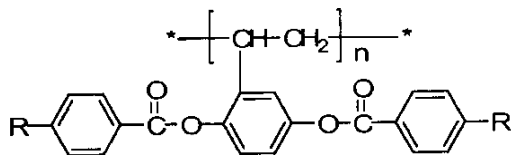
次のメソゲン被覆ポリマーはさらにこの発明の実施に好適である。

【0190】

7. ポリ-2, 5-ビス [(4-置換ベンゾイル) オキシ] スチレン

【化 5 5】

20

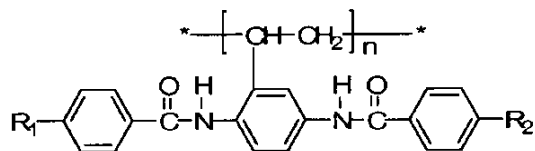


【0191】

8. ポリ-2, 5-ビス (4-置換ベンズアミド) スチレン

【化 5 6】

30

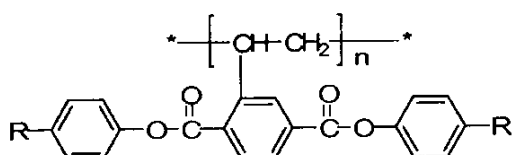


【0192】

9. ポリ-2, 5-ビス [(4-置換フェニルオキシ) カルボニル] スチレン

【化 5 7】

40

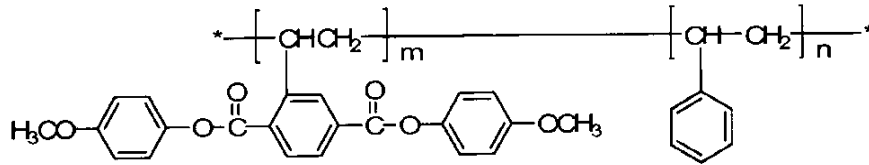


50

【0193】

10. ポリ { 2, 5-ビス [(4-メトキシフェニルオキシ) カルボニル] スチレンー b-スチレン }

【化58】



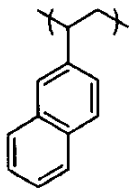
10

$m = 2000$ 、 $n = 600$ 、 $T_g : 100^\circ\text{C}$ 及び 120°C 、 $\Delta n = 0.010$ 。

【0194】

例 25 : ポリ (2-ビニルナフタレン)

【化59】



20

ナフタレン環 OASU について強化要因 B を計算した。ポリ (2-ビニルナフタレン) はポリスチレン (PS) と同じ骨格構造を有するので、D はポリスチレンの場合と同じように計算され、 $D = 0.25 \text{ nm}$ である。OASU の結合原子はナフタレン環上の 2 位の炭素原子である。図 7 b に示すように、ナフタレン環の全ての炭素-炭素の結合距離は 0.14 nm であり、ナフタレン環の全ての結合角度は 120° であり、ナフタレン環の全ての炭素-水素の結合距離は 0.11 nm である。OASU のそれぞれの原子の中心を通して平行線を描いた場合、図 7 c に示すように、OASU の水平長さに対する結合 1、2、3、4 及び 5 の結合角度は全て 30° である。最も左側及び最も右側の原子は水素原子であり、 0.12 nm のファンデルワールス半径を有する。したがって、R は：

30

$$R = (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + 0.12 \text{ nm} + 0.12 \text{ nm} = 0.79 \text{ nm}$$

によって計算される。

【0195】

40

強化要因は $B = R / D$ によって計算される：

$$B = R / D = 0.79 \text{ nm} / 0.25 \text{ nm} = 3.2。$$

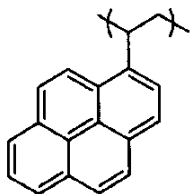
【0196】

この R / D 値は PS よりも大きいので、PS と比べて、より強い強化効果及びより大きな正の複屈折をもたらす。また、ナフタレン OASU は PS よりも大きな Δn^{OASU} を有し、全体の Δn を改良する。溶液流延したポリ (2-ビニルナフタレン) フィルムは 633 nm にて 0.0073 の正の複屈折を示した。

【0197】

例 26 : ポリビニルピレン (PVPr)

【化 6 0】



10

ピレンOASUについて強化要因Bを計算した。PVPrはポリスチレン（PS）と同じ骨格構造を有するので、Dはポリスチレンの場合と同じように計算され、 $D = 0.25 \text{ nm}$ である。OASUの結合原子はピレン環上の2位の炭素原子である。図8bに示すように、ピレン環の全ての炭素－炭素の結合距離は 0.14 nm であり、ピレン環の全ての結合角度は 120° であり、ピレン環の全ての炭素－水素の結合距離は 0.11 nm である。OASUのそれぞれの原子の中心を通して平行線を描いた場合、図8cに示すように、OASUの水平長さに対する結合1、2、3、4、5、6及び7の結合角度は全て 30° である。最も左側及び最も右側の原子は水素原子であり、 0.12 nm のファンデルワールス半径を有する。したがって、Rは：

$$R = (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + 0.12 \text{ nm} = 1.04 \text{ nm}$$

によって計算される。

【0198】

強化要因は $B = R/D$ によって計算される：

$$B = R/D = 1.04 / 0.25 = 4.1。$$

【0199】

この R/D 値はPSよりも大きいので、PSと比べて、より強い強化効果及びより大きな正の複屈折をもたらす。また、ピレンOASUはPSよりも大きな Δn^{OASU} を有し、最終の Δn を改良する。溶液流延したPVPrフィルムは 633 nm にて 0.0051 の正の複屈折を示した。

30

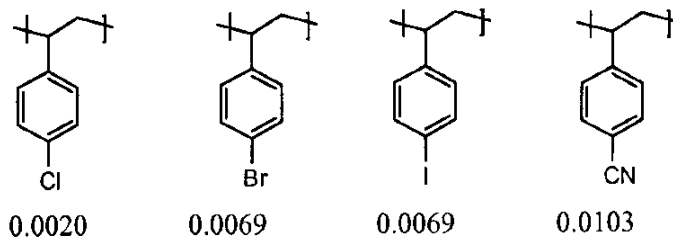
【0200】

例27：置換ポリスチレン

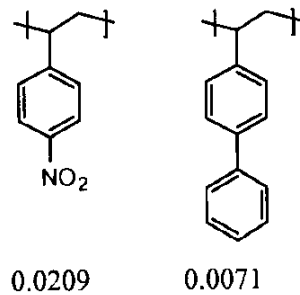
ベンゼン環の4位におけるBESは、その強化効果を変えことなくポリスチレンの複屈折を改良した。ポリスチレンを4位にて次のBES：Cl、Br、I、CN、NO₂、及びフェニルで置換した。それぞれのBES置換ポリスチレンは非置換ポリスチレンと同じ強化要因（ R/D 値）を有したが改良された複屈折を示した。高い分極性及び極性NO₂基を用いることによって、BES置換ポリスチレンの複屈折を 0.0209 の大きさまで改良した。

40

【化 6 1】



10

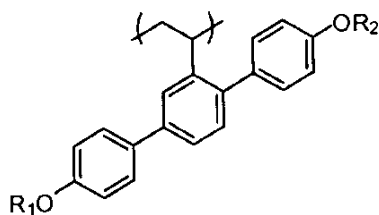


20

【0 2 0 1】

例 2 8 : メソゲン被覆ポリマー

【化 6 2】



30

上記のメソゲンOASUについて強化要因を計算した。メソゲンOASUはポリスチレン (PS) と同じ骨格構造を有するので、DはPSの場合と同じように計算され、 $D = 0.25 \text{ nm}$ である。OASUの結合原子はメソゲンOASUの中央のベンゼン環上の炭素原子である。図9に示すように、ベンゼン環の全ての炭素-炭素の結合距離は 0.14 nm であり、ベンゼン環の全ての結合角度は 120° であり、2つのベンゼン環の間の炭素-炭素結合は 0.15 nm であり、メソゲンの炭素-酸素の結合距離は 0.14 nm である。ベンゼン環の炭素1及び炭素4の間の距離 (図9に線2、4及び6として示される) は 0.28 nm である。OASUがその軸をねじることができるため、3つのベンゼン環が同一面内にないが、ベンゼン環は線形の配列を維持する。2つの酸素原子が図9に示す直線によってつながられる場合、全ての3つのベンゼン環の1-、4-炭素原子は、その線上にある。OASUのそれぞれの原子の中心を通して平行線を描いた場合、図9に示すように、OASUの水平長さに対する結合1、3、5及び7並びに線2、4及び6の結合角度は全て 30° である。最も左側及び最も右側の原子は酸素原子であり、 0.15 nm のファンデルワールス半径を有する。 R_1 及び R_2 のアルキル基は、それらの結合が柔軟であるため、Rの計算に含まれない。したがって、Rは：

40

$$R = (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.28 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.15$$

50

$\text{nm} \times \cos 30^\circ) + (0.28 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.15 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.28 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + 0.15 \text{ nm} + 0.15 \text{ nm} = 1.53 \text{ nm}$ 。

【0202】

強化要因は $B = R/D$ によって計算される：

$$B = R/D = 1.53/0.25 = 6.1。$$

【0203】

この R/D 値は PS よりも大きいので、 PS と比べて、より強い強化効果及びより大きな正の複屈折をもたらす。また、メソゲン $OASU$ は PS よりも大きな Δn^{OASU} を有し、最終の Δn を改良する。（ $-OCH_2CH_2OCH_3$ としての R_1 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ としての R_2 を有する）溶液流延したこのメソゲン被覆ポリマーフィルムは、633 nm にて 0.0082 の正の複屈折を示した。

10

【0204】

例 29：溶液重合によるポリ（ N -ビニル-4-tert-ブチルフタルイミド）の調製

N -ビニル-4-tert-ブチルフタルイミド（2.0 g）、クロロベンゼン（6.0 g）、及び過酸化ベンゾイル（2.1 mg）を、テフロン（登録商標）コートされた磁性攪拌子を含むシュレンク管に充填した。管を栓で塞いで、凍結-ポンプ-融解（freeze-pump-thaw）サイクルによって側枝を通じて脱ガスを行った。アルゴンの正圧下で、反応管を、一定攪拌しながら、3 時間、85℃に保たれた油浴に浸漬した。室温に冷却後、得られた粘性溶液を 10 mL のテトラヒドロフラン（THF）で希釈して、500 mL の急速に攪拌しているメタノール中に滴下方法で添加して、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過して集めて、ろ過パッド上で材料に空気を通すことによって乾燥した。ポリマーを、メタノールに滴加することによって新鮮な THF 溶液からさらに 2 回沈殿させた。ろ過及び乾燥によって集めた後、得られたポリマーが $MIBK$ 及びトルエンに溶解性があり、215℃の T_g 及び 643,000 の質量平均分子量（MW）を有することが分かった。トルエンから成型したフィルムは 633 nm において 0.0094 の正の複屈折を示した。

20

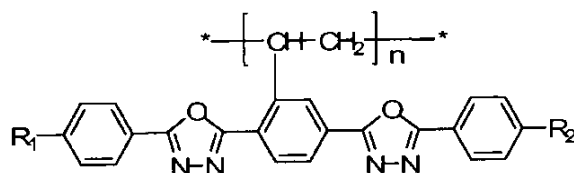
【0205】

例 30：様々なメソゲン被覆ポリマーの UV スペクトル

30

次の表は、それぞれのポリマーについての吸収最大（ $\lambda_{\max}$ ）及び 633 nm の波長にて測定された複屈折（ Δn ）の一群である。最初の 5 つのポリマー（PC6、PC8、PC10、PC12、PCt）は、次の化学構造：

【化 63】



40

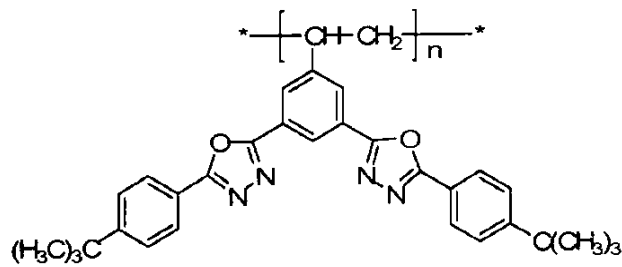
（式中、 R_1 及び R_2 は、下記の第 5 表に規定される）

を有する、ポリ {2,5-ビス [5-(4-アルキルオキシフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール] スチレン} である。

【0206】

試料 XCt は、次の化学構造：

【化 6 4】



10

を有する、ポリ { 3, 5-ビス [(4-ブチルフェニル) - 1, 3, 4-オキサジアゾール] スチレン } である。

【 0 2 0 7 】

【表 6】

第5表

試料	R ₁ =R ₂	λ _{max} , nm	Δn(633)
PC6	-OC ₆ H ₁₃	319.8	0.0355
PC8	-OC ₈ H 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

20

30

【 0 2 0 8 】

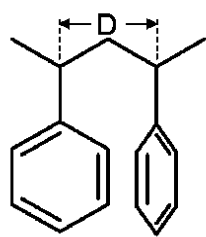
Shimadzu (日本) 製の紫外線可視分光光度計 (UV-2450) を用いて、図 X に示す、上記ポリマーの UV スペクトルを得た。λ_{max} は吸収最大の波長である。Δn₍₆₃₃₎ を、Metriticon Corp 製のプリズム結合器 (Model 2010) によって測定した。

【 0 2 0 9 】

本発明は、本発明の個々の側面の単一の例示として意図される本明細書に記載された特定の実施態様による範囲に制限されず、機能的に等しい方法及び構成が本発明の範囲内にある。実に、前述の記載及び添付図面から、本明細書に示し記載したものに加えて、本発明の様々な変更が当業者に明らかになるだろう。そのような変更が特許請求の範囲内に含まれることが意図される。様々な刊行物が本明細書に引用され、その内容全体が参照として本明細書に組み込まれる。

40

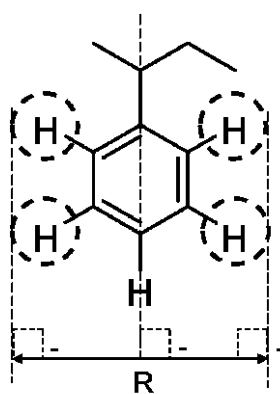
【図 1 a】



$$D = 2.51 \text{ \AA}$$

1a

【図 1 b】



$$R = 6.7 \text{ \AA}$$

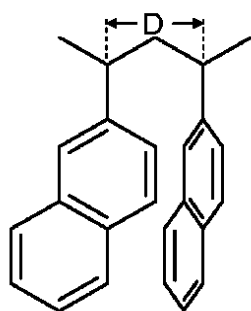
$$R = 2 \cdot \cos 30^\circ \cdot (d_{C-C} + d_{C-H}) + 2 \cdot r_H$$

$$= 2 \cdot 0.866 \cdot (1.4 + 1.1) + 2 \cdot 1.2 = 6.7 \text{ (\AA)}$$

$$R/D = 6.7/2.51 = 2.7$$

1b

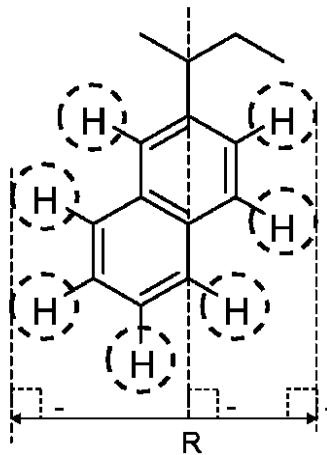
【図 1 c】



$$D = 2.51 \text{ \AA}$$

1c

【図 1 d】

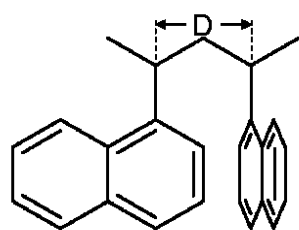


$$R = 7.9 \text{ \AA}$$

$$R/D = 7.9/2.51 = 3.2$$

1d

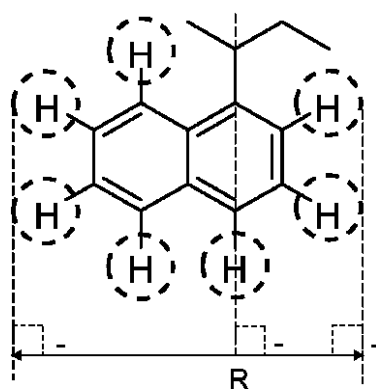
【図 1 e】



$$D = 2.51 \text{ \AA}$$

1e

【図 1 f】

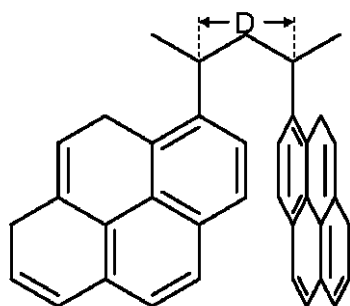


$$R = 9.1 \text{ \AA}$$

$$R/D = 9.1/2.51 = 3.6$$

1f

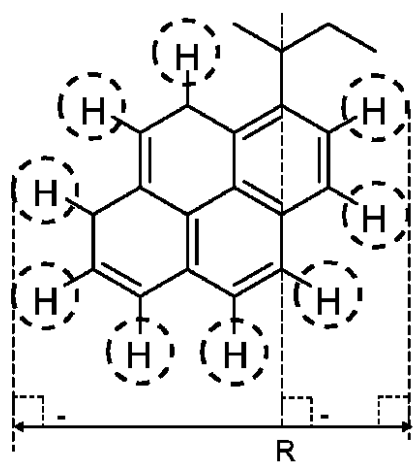
【図 1 g】



$$D = 2.51 \text{ \AA}$$

1g

【図 1 h】

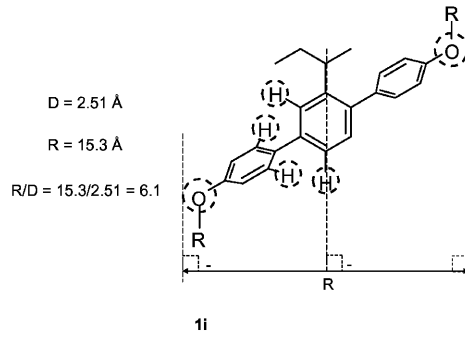


$$R = 10.3 \text{ \AA}$$

$$R/D = 10.3/2.51 = 4.1$$

1h

【図 1 i】



【図 2】

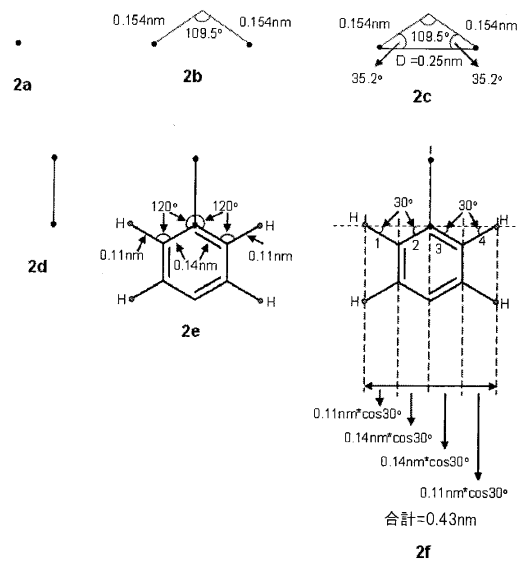


FIGURE 2

【図 3】

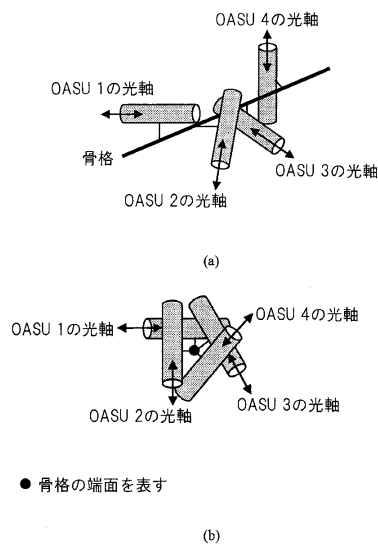


FIGURE 3

【図 4】

	ロッド状, $\Delta n^{\text{OASU}} > 0$	ディスク状, $\Delta n^{\text{OASU}} < 0$
$\Delta n^{\text{OASU}} > 0$	$\Delta n = + + + > 0, C +$	$\Delta n = - - - < 0, C -$
$\Delta n^{\text{OASU}} < 0$	$\Delta n = + + - > 0, C -$	$\Delta n = - - + < 0, C +$
$\Delta n^{\text{OASU}} = 0$	$\Delta n = 0$, 等方性	$\Delta n = 0$, 等方性

FIGURE 4

【図 5】

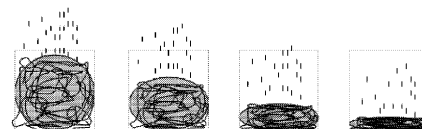


FIGURE 5

【図 6】

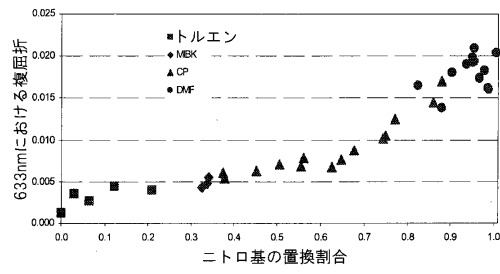


FIGURE 6

【図 7】

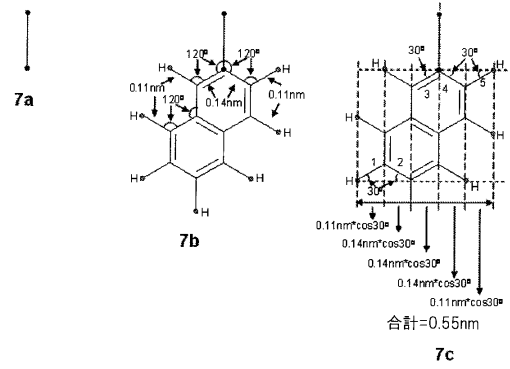


FIGURE 7

【図 8】

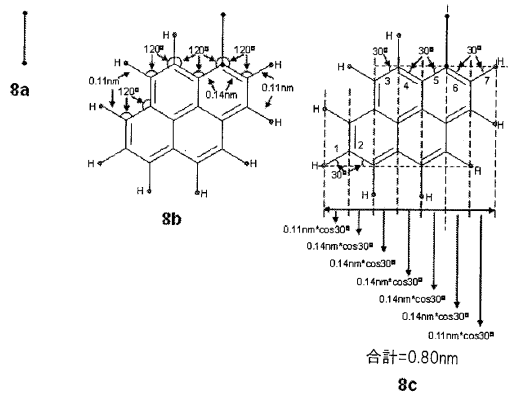


FIGURE 8

【図 9】

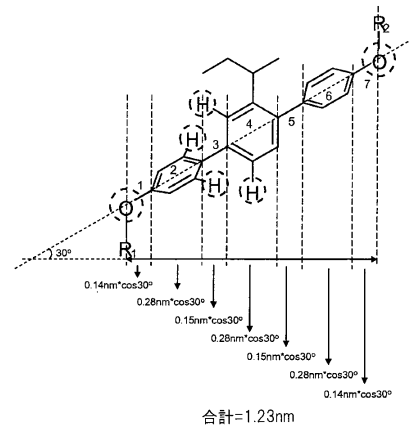


FIGURE 9

フロントページの続き

- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100160543
弁理士 河野上 正晴
- (72)発明者 チェン, シャオリャン ジョー
アメリカ合衆国, オハイオ 44320, アクロン, ノースゲート サークル 1925
- (72)発明者 ハリス, フランク ダブリュ.
アメリカ合衆国, フロリダ 33847, ボーカラトーン, コベントリー ストリート 872
- (72)発明者 ジャームロス, テッド カルビン
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, クックス バレー ロード 1974
- (72)発明者 チン, チャオカイ アレキサンダー
アメリカ合衆国, オハイオ 44685, ユニオンタウン, ケンウェイ ブールバード 3846
- (72)発明者 チャン, ドン
アメリカ合衆国, オハイオ 44685, ユニオンタウン, ウォルナット リッジ ドライブ 1380
- (72)発明者 クオ, タウミン
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ラマー コート 1400
- (72)発明者 キング, ブライアン マイケル
アメリカ合衆国, テネシー 37659, ジョーンズバラ, ミルウェイ コート 1043

審査官 右田 昌士

- (56)参考文献 国際公開第2005/121880 (WO, A1)
特表2008-502006 (JP, A)
特開2006-221116 (JP, A)
特開2006-126770 (JP, A)
特開2001-091746 (JP, A)
特表2009-520240 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02F 1/13363
G02F 1/1335
G02B 5/30