



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월03일
(11) 등록번호 10-1457730
(24) 등록일자 2014년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 5/30 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
G02F 1/13363 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7022328
(22) 출원일자(국제) 2008년03월21일
심사청구일자 2013년03월18일
(85) 번역문제출일자 2009년10월26일
(65) 공개번호 10-2010-0015906
(43) 공개일자 2010년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/057789
(87) 국제공개번호 WO 2008/121580
국제공개일자 2008년10월09일
(30) 우선권주장
11/731,367 2007년03월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20090068380 A1
US20070068380 A1

(73) 특허권자
아크론 폴리머 시스템즈, 인코포레이티드
미국 44308 오하이오주 아크론 노쓰 서밋 스트리트 62
(72) 발명자
정 시아울링 조
미국 오하이오주 44320 아크론 노스게이트 서클 1925
해리스 프랭크 더블유
미국 플로리다주 33847 보카 레이턴 커벤트리 스트리트 872
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 15 항

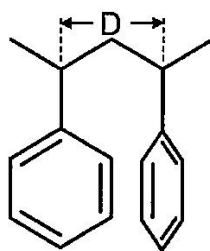
심사관 : 이선희

(54) 발명의 명칭 양의 복굴절을 갖는, 액정 디스플레이용 광학 보상 필름

(57) 요약

파장 범위 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 에 걸쳐 높은 양의 복굴절을 갖는 광학 보상 필름(포지티브 C 플레이트)에서 양의 복굴절을 제어하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 버팀 효과를 나타내는 광학 이방성 소단위(OASU)를 갖는 중합체를 선택하는 단계를 포함하며, 여기서 OASU는 디스크, 메소젠, 또는 복굴절 향상 치환기로 치환된 방향족 고리일 수 있다. 상기 방법은 연신, 광중합 또는 다른 공정이 필요 없이 높은 복굴절을 갖는 중합체 필름을 얻기 위해 용액 주조에 의해 중합체를 가공하는 단계를 더 포함한다. 이들 광학 보상 필름은 LCD, 특히 IPS-LCD에 사용할 수 있다.

대표도 - 도1a



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

(72) 발명자

점로스 데드 캘빈

미국 테네시주 37664 킹스포트 쿡스 밸리 로드
1974

정 지아오카이 알렉산더

미국 오하이오주 44685 유니온타운 켄웨이 볼러버
드 3846

장 동

미국 오하이오주 44685 유니온타운 월넛 릿지 درا
이브 1380

쿠오 타우밍

미국 테네시주 37664 킹스포트 라마 코트 1400

킹 브라이언 마이클

미국 테네시주 37659 제네스보러프 밀웨이 코트
1043

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 중합체를 선택하는 단계; 및

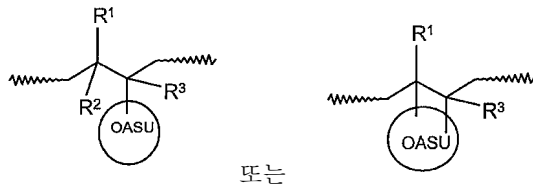
(b) 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 중합체를 기판 상에서의 용액 주조(solution casting), 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 포함하며,

상기 중합체는 중합체 주쇄, 및 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 광 안정성, 광학 이방성 소단위(OASU, optically anisotropic sub-unit)를 갖는 중합체 분절을 포함하며, 상기 중합체의 음의 분절 복굴절은 $R/D > 2.7$ 이 되도록 OASU를 선택하여 제어되고, 상기 R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 OASU의 최대 치수를 나타내며, D는 2개의 인접 OASU의 부착 지점 사이에서 중합체 주쇄를 따르는 거리를 나타내고, OASU의 평균 배향이 중합체 주쇄에 수직이 되도록, OASU의 선택이 중합체 주쇄의 강성 및 장 범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, OASU의 수직도가 높을수록, 중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커지고,

상기 중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 가지는, 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체는 하기 부분을 포함하는 것인 방법:



상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이며, OASU는 디스크형 기(disk-like group) 또는 메소겐(mesogen)이고, OASU는 단일 또는 두 개의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 부착된다.

청구항 3

제1항에 있어서, 보상 필름은 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬(out-of-plane anisotropic alignment)을 형성할 수 있으며, $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 갖는 것인 방법.

청구항 4

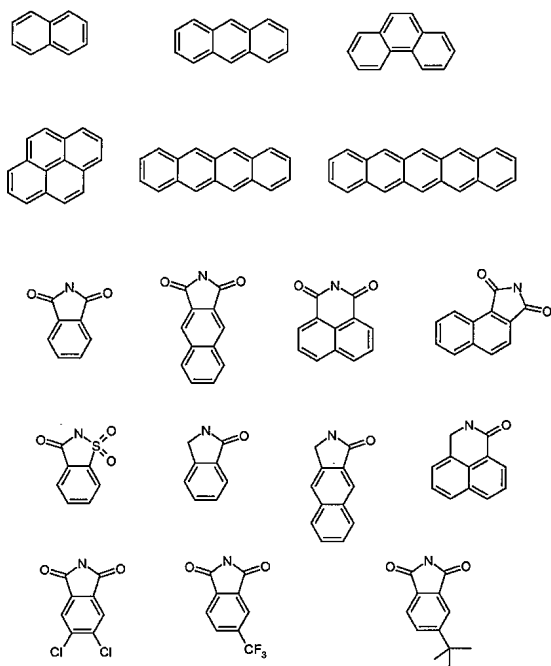
제1항에 있어서, 보상 필름은 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬을 형성할 수 있으며, $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.005를 초과하는 양의 복굴절을 갖는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, OASU는 디스크이고, 여기서 디스크는 치환기 존재 또는 부재하에 2 이상의 고리를 갖는 융합 고리 구조를 포함하는 것인 방법.

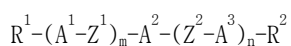
청구항 6

제5항에 있어서, 디스크는 하기 구조로 구성된 군에서 선택되며, 여기서 디스크는 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해, 또는 이미드 또는 락탐 기 상에서 질소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착되는 것인 방법:



청구항 7

제1항에 있어서, OASU는 막대형(rod-like) 메소젠이고, 메소젠은 하기 구조를 갖는 것인 방법:



상기 화학식에서, A^1 , A^2 및 A^3 은 각각 독립적으로 방향족 또는 치환족 고리이고, 여기서 고리는 모두 탄소 또는 헤테로원형이며, 고리는 비치환되거나, 할로젠, 시아노 또는 니트로 기, 또는 탄소 원자 1 내지 8 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기로 단일 치환 또는 다중 치환되며;

Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 독립적으로 $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$ 또는 단일 결합이고;

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 또는 탄소 원자 1 내지 25 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기이거나, 또는 상기 정의된 바의 (Z^2-A^3) 이고;

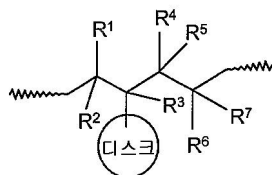
m 은 0, 1 또는 2이고;

n 은 1 또는 2이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 메소젠은 하기 구조로 구성된 군에서 선택되며, 여기서 메소젠은 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착되는 것인 방법:

- (a) 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 공중합체를 선택하는 단계; 및
- (b) 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 기관 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 포함하며,
- 상기 공중합체는 하기 부분을 가지며,



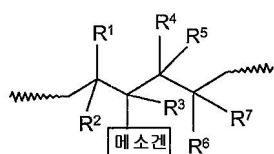
상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이며; R^6 은 수소 원자, 알킬, 치환된 알킬, 할로젠, 에스테르, 아마이드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)인 기이며; 디스크는 2 이상의 고리를 포함하는 융합 고리 구조를 갖는 광학 이방성 소단위(OASU)이며, 디스크는 1 이상의 공유 결합을 통해 공중합체 주쇄에 직접 부착되고,

상기 공중합체의 음의 분절 복굴절은 $R/D > 2.7$ 이 되도록 디스크를 선택하여 제어되고, 상기 R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 디스크의 최대 치수를 나타내며, 상기 D는 디스크 및 R^6 의 부착 지점 사이에서 공중합체 주쇄를 따르는 거리를 나타내고, 디스크의 평균 배향이 중합체 주쇄에 수직이 되도록, 디스크의 선택이 공중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, 디스크의 수직도가 높을수록, 중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커지며,

상기 공중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 가지는, 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법.

청구항 10

- (a) 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 공중합체를 선택하는 단계; 및
- (b) 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 기관 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 포함하며,
- 상기 공중합체는 하기 부분을 포함하며,



상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고; R^6 은 수소 원자, 알킬, 치환된 알킬, 할로젠, 에스테르, 아마이드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이며; 메소젠은 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 막대형 광학 이방성 소단위(OASU)이며;

상기 공중합체의 음의 분절 복굴절은 $R/D > 2.7$ 이 되도록 메소젠을 선택하여 제어하고, 상기 R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 메소젠의 최대 치수를 나타내며, 상기 D는 메소젠 및 R^6 의 부착 지점 사이에서 공중합체 주쇄를 따르는 거리를 나타내며, 메소젠의 평균 배향이 공중합체 주쇄에 수직이 되도록, 메소젠의 선택이 공중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, 메소젠의 수직도가 높을수록, 공중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커지며,

상기 공중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 가지는, 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법.

청구항 11

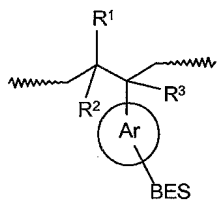
- (a) 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 중합체를 선택하는 단계; 및
- (b) 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 중합체를 기판 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 포함하며,

상기 중합체는 중합체 주쇄, 및 방향족 고리 및 방향족 고리에 부착된 1 이상의 복굴절 향상 치환기(BES, birefringence enhancing substituent)를 포함하는 광 안정성, 광학 이방성 소단위(OASU)를 갖는 중합체 분절을 포함하며, Ar-BES는 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착되며, 중합체의 음의 분절 복굴절은 R/D가 2.6 이상이 되도록 Ar-BES를 선택하여 제어되고, 상기 R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 Ar-BES의 최대 치수를 나타내며, 상기 D는 2개의 인접 Ar-BES의 부착 지점 사이에서 중합체 주쇄를 따르는 거리를 나타내며, Ar-BES의 평균 배향이 중합체 주쇄에 수직이 되도록, Ar-BES의 선택이 중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, Ar-BES의 수직도가 높을수록, 중합체의 음의 분절 복굴절의 값이 커지고,

상기 중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 가지는, 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 중합체는 하기 부분을 포함하는 것인 방법:



상기 화학식에서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이며; Ar은 방향족 고리이고; BES는 1 이상의 복굴절 향상 치환기를 나타낸다.

청구항 13

제12항에 있어서, BES는 니트로-, 브로모-, 요오도-, 시아노- 및 페닐-로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

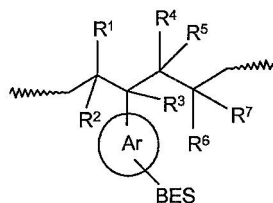
청구항 14

제12항에 있어서, 방향족 고리는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센 및 트리페닐로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 15

- (a) 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 공중합체를 선택하는 단계; 및
- (b) 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 기판 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 포함하고,

상기 공중합체는 하기 부분을 포함하며,



상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로겐이고; R^6 은 수소 원자, 알킬, 치환된 알킬, 할로겐, 에스테르, 아마이드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이며; Ar-BES는 1 이상의 복굴절 향상 치환기(BES)로 치환된 방향족 고리(Ar)이며, Ar-BES는 1 이상의 공유 결합을 통해 공중합체 주쇄에 직접 부착되며;

상기 공중합체의 음의 분절 복굴절은 R/D 가 2.6 이상이 되도록 Ar-BES를 선택하여 제어되고, 상기 R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 Ar-BES의 최대 치수를 나타내며, 상기 D는 Ar-BES 및 R^6 의 부착 지점 사이에서 공중합체 주쇄를 따르는 거리를 나타내며, Ar-BES의 평균 배향이 공중합체 주쇄에 수직이 되도록, Ar-BES의 선택이 공중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, Ar-BES의 수직도가 높을수록, 공중합체의 음의 분절 복굴절의 값이 커지며,

상기 공중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 가지는, 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

청구항 121

삭제

청구항 122

삭제

청구항 123

삭제

청구항 124

삭제

청구항 125

삭제

청구항 126

삭제

청구항 127

삭제

청구항 128

삭제

청구항 129

삭제

청구항 130

삭제

청구항 131

삭제

청구항 132

삭제

청구항 133

삭제

청구항 134

삭제

청구항 135

삭제

청구항 136

삭제

청구항 137

삭제

청구항 138

삭제

청구항 139

삭제

청구항 140

삭제

청구항 141

삭제

청구항 142

삭제

청구항 143

삭제

청구항 144

삭제

청구항 145

삭제

청구항 146

삭제

청구항 147

삭제

청구항 148

삭제

청구항 149

삭제

청구항 150

삭제

청구항 151

삭제

청구항 152

삭제

청구항 153

삭제

청구항 154

삭제

청구항 155

삭제

청구항 156

삭제

청구항 157

삭제

청구항 158

삭제

청구항 159

삭제

청구항 160

삭제

청구항 161

삭제

청구항 162

삭제

청구항 163

삭제

청구항 164

삭제

청구항 165

삭제

청구항 166

삭제

청구항 167

삭제

청구항 168

삭제

청구항 169

삭제

청구항 170

삭제

청구항 171

삭제

청구항 172

삭제

청구항 173

삭제

청구항 174

삭제

청구항 175

삭제

청구항 176

삭제

청구항 177

삭제

청구항 178

삭제

청구항 179

삭제

청구항 180

삭제

청구항 181

삭제

청구항 182

삭제

청구항 183

삭제

청구항 184

삭제

청구항 185

삭제

청구항 186

삭제

청구항 187

삭제

청구항 188

삭제

청구항 189

삭제

청구항 190

삭제

청구항 191

삭제

청구항 192

삭제

청구항 193

삭제

청구항 194

삭제

청구항 195

삭제

청구항 196

삭제

청구항 197

삭제

청구항 198

삭제

청구항 199

삭제

청구항 200

삭제

청구항 201

삭제

청구항 202

삭제

청구항 203

삭제

청구항 204

삭제

청구항 205

삭제

청구항 206

삭제

청구항 207

삭제

청구항 208

삭제

청구항 209

삭제

청구항 210

삭제

청구항 211

삭제

청구항 212

삭제

청구항 213

삭제

청구항 214

삭제

청구항 215

삭제

청구항 216

삭제

청구항 217

삭제

청구항 218

삭제

청구항 219

삭제

청구항 220

삭제

청구항 221

삭제

청구항 222

삭제

청구항 223

삭제

청구항 224

삭제

청구항 225

삭제

청구항 226

삭제

청구항 227

삭제

청구항 228

삭제

청구항 229

삭제

청구항 230

삭제

청구항 231

삭제

청구항 232

삭제

청구항 233

삭제

청구항 234

삭제

청구항 235

삭제

청구항 236

삭제

청구항 237

삭제

청구항 238

삭제

청구항 239

삭제

청구항 240

삭제

청구항 241

삭제

청구항 242

삭제

청구항 243

삭제

청구항 244

삭제

청구항 245

삭제

청구항 246

삭제

청구항 247

삭제

청구항 248

삭제

청구항 249

삭제

청구항 250

삭제

청구항 251

삭제

청구항 252

삭제

청구항 253

삭제

청구항 254

삭제

청구항 255

삭제

청구항 256

삭제

청구항 257

삭제

청구항 258

삭제

청구항 259

삭제

청구항 260

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광 관리 제어가 요망되는 액정 디스플레이("LCD") 소자, 광학 스위치 및 도파관과 같은 광학 소자에 사용하기 위한, $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 갖는 광학 보상 필름에 관한 것이다. 더욱 특히, 광학 보상 필름은 평면 정렬 스위칭(in-plane switching) LCD("IPS-LCD")에 사용된다.

배경기술

[0002] LCD는 디지털 시계, 마이크로파, 랩탑 컴퓨터, 계산기 및 다른 전자 소자를 비롯한 다수의 통상적인 용도에서 디스플레이 스크린으로서 사용된다. LCD는 음극선관(CRT)과 같은 발광 디스플레이 기술에 비해 이점이 있는데, 이는 이것이 더 가볍고 더 얇으며 작동에 전압 및 전력이 덜 필요하기 때문이다.

- [0003] LCD 스크린은 직접 보았을 때, 즉 스크린 평면에 대해 수직 또는 정상인 각에서 보았을 때 화상 품질 및 콘트라스트가 양호하다. 그러나, 시야각이 증가하면서 픽처 품질 및 콘트라스트가 감소한다. LC 셀이 복굴절되고 상이한 방향 및 상이한 속도로 LC 셀을 통해 전파되는 진입 광선을 2개의 광선(정상 및 비정상)으로 분할하기 때문에, 화상 분해가 일어난다. 정상 및 비정상 광선은 상이한 평면에서 상이한 속도로 이동하며, 굴절 지수가 상이하다(각각 n_o 및 n_e). 정상 광선은 액정 방향에 평행한 방향으로 이동하는 반면, 비정상 광선은 액정 방향에 수직 방향으로 이동한다. 상이한 각의 광선은 상이한 지연을 경험하기 때문에, 시야각이 높으면 화상 품질이 저하된다. LC 셀을 통과하는 정상 및 비정상 광선의 굴절 지수 사이의 편차를 보정함으로써 시야각이 높을 때의 화상 품질을 개선하는 데에 광학 보상 필름을 사용한다.
- [0004] IPS-LCD 소자는 평면에 놓인, 즉 기판에 평행하고 서로 평행한 LC 분자를 갖는 LCD의 유형이다. IPS-LCD는 일반적으로 LC 층을 끼우는 한 쌍의 유리 기판, 및 유리 기판과 LC 층을 함께 끼우는 한 쌍의 편광 필름을 갖는 양 또는 음의 유전 이방성의 액정(LC) 층을 포함한다. LC 층에 상 디스플레이에 대한 LC 분자의 방향을 제어하기 위해 기판에 평행한 측면 전기장을 LC 층에 인가한다. 오프 위치에서, 액정 분자는 유리 기판에, 서로 그리고 셀의 전극 쌍에 평행하게 놓인다. 전압을 전극 쌍 전체에 인가시, LC 분자들은 모두 장(field)을 이용하여 이를 정렬하기 위해 45° 까지 자유롭게 회전할 수 있으면서, 이들 위 및 아래에 있는 기판 및 다른 분자에 평행한 채로 있다.
- [0005] IPS-LCD는 평면내에 정렬된 분자를 갖기 때문에, 분자 평면의 평면에 평행한 LC를 통해 이동하는 빛은 분자에 수직인 방향으로 이동하는 빛보다 굴절 지수가 더 높다. 따라서, IPS LC 셀을 통과하는 빛에는 $n_{\parallel} >> n_{\perp}$ 또는 $n_e >> n_o$ 관계가 존재한다. 즉, 데카르트 평면 상의 x 또는 y 방향에서 LC 분자에 평행하게 이동하는 빛은 z 방향에서 LC 분자에 수직으로 이동하는 빛에 비해 굴절 지수가 더 높다.
- [0006] $n_{\perp} >> n_{\parallel}$ 또는 $n_o >> n_e$ 인 광학 보상 필름을 제공하여 IPS-LCD에 의해 생긴 불균형을 보상하는 데에 양의 복굴절을 갖는 광학 보상 필름(포지티브 C 플레이트)을 사용한다. 포지티브 C 플레이트 내 광학 이방성 단위를 일반적으로 기판에 수직으로 정렬하여, z 방향으로 이동하는 빛이 x 또는 y 방향으로 이동하는 빛보다 더 높은 굴절 지수를 갖게 한다.
- [0007] 복굴절, Δn 은 정상 및 비정상 광선의 굴절 지수 사이의 차이를 측정한다:
- $$\Delta n = n_o - n_e = n_{\perp} - n_{\parallel}$$
- [0008]
- [0009] IPS-LC 셀은 $n_{\parallel} >> n_{\perp}$ 를 특징으로 하는 복굴절을 갖는다. 따라서, 포지티브 C 플레이트는 IPS-LC 셀을 보상하기 위해 $n_{\perp} >> n_{\parallel}$ 을 특징으로 하는 복굴절을 가질 필요가 있다. 포지티브 C 플레이트에서 $n_{\perp}$ 이 $n_{\parallel}$ 에 비해 클수록, 보상 필름의 굴절 지수의 차이가 더 크고 복굴절이 더 높다. 보상 필름의 복굴절이 높으면 더욱 효과적인 C 플레이트를 생성시킨다.
- [0010] 포지티브 C 플레이트의 개념은 폴리스티렌과 같은 포지티브 C 플레이트의 일부 조성물과 같이 당업계 공지이다. 그러나, 폴리스티렌 보상 필름은 한정되어 있는데, 이는 $n_{\perp}$ 이 $n_{\parallel}$ 보다 아주 약간 높기 때문이다. 따라서, 폴리스티렌 필름은 LC 셀에 대한 불량한 보상체이며, 유의적인 LC 셀 보상을 위해 비교적 두꺼운 폴리스티렌 필름이 요구된다.
- [0011] 폴리(비닐카르바졸)로 제조된 포지티브 C 플레이트도 당업계에 공지되어 있다. 폴리(비닐카르바졸) 보상 필름은 폴리스티렌 필름보다 복굴절이 높지만, 광 분해에 불안정하여 빛에 노출시 분해된다. 따라서, 폴리(비닐카르바졸) 보상 필름은 불안정하므로 상업적으로 유용한 포지티브 C 플레이트가 아니다.
- [0012] 최근의 상업적인 포지티브 C 플레이트 재료는 광중합에 의한 수직 정렬(perpendicular alignment)로 액정 분자를 로킹(locking)하는 것과 같은 고가의 합성후 공정을 필요로 한다. 광중합 단계 없이는, 필름은 보상 필름으로서 기능하기에 적합한 복굴절을 가질 수 없다.
- [0013] 미국 특허 출원 제2005/0200792호 A1은 시야각 보상 필름으로서 포지티브 C 플레이트 및 네거티브 이축 지연 필름을 포함하는 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이를 개시한다.

- [0014] 미국 특허 출원 제2005/0140900호 A1은 포지티브 A 플레이트 및 포지티브 C 플레이트를 포함하는 IPS-LCD를 개시한다. 포지티브 C 플레이트의 화학적 조성은 개시되어 있지 않다.
- [0015] 미국 특허 출원 제2005/0270458호 A1은 광학 이방성 제1 및 제2 층을 포함하는 다층 광학 보상 필름을 개시하는데, 여기서 제2 층은 160℃ 이상의 유리 전이 온도를 갖는 무정질 중합체를 포함하고, 굴절 지수는 관계 $|n_x - n_y| < 0.001$ 및 $n_z - (n_x + n_y)/2 > 0.005$ 를 만족시킨다.
- [0016] 미국 특허 제5,189,538호는 양의 고유 복굴절을 갖는 일축 연신 중합체 필름을 포함하는, 광 투과 특성을 갖는 필름을 포함하는 액정 디스플레이를 개시한다.
- [0017] 미국 특허 제6,115,095호는 기관에 수직으로 연장하는 광축, 및 양의 일축 광학 이방성을 갖는 제1 보상층을 포함하는 평면 정렬 스위칭 LCD를 개시한다. 보상 층의 화학적 조성은 개시되어 있지 않다.
- [0018] 미국 특허 제6,175,400호는 광대역 콜레스테롤 층, 및 광축이 실질적으로 필름에 수직인 양의 복굴절 필름 형태의 보상체를 갖는 광대역 콜레스테롤 광학 소자를 개시한다.
- [0019] 미국 특허 출원 제2005/0037155호는 호메옴트로픽(homeotropic) 액정 필름 및 광중합성 액정 화합물을 지연 기능을 갖는 연신 필름에 라미네이션하여 얻은 지연 플레이트를 개시한다.
- [0020] 미국 특허 출원 제2005/0122456호는 기관 상에 형성된 호메옴트로픽 정렬 액정 필름 층 및 수직 정렬(vertical alignment) 층이 없는 기관을 포함하는 광학 필름을 개시한다. 호메옴트로픽 정렬 액정 필름 층은 호메옴트로픽으로 정렬된 액정 중합체를 포함한다.
- [0021] 따라서, 연신, 광 조사 및 열 처리와 같은 고가의 공정을 거치지 않으면서, 큰 양의 복굴절 값을 갖는 광학 보상 필름이 여전히 필요하다. 광학 보상 필름은 주위 조건에서 안정하고, 광학적으로 투명하고, 컬러가 낮으며, 기관에 용이하게 도포되어야 한다.

발명의 상세한 설명

[0022] 발명의 개요

- [0023] 본 발명의 하나의 목적은 LCD와 함께 사용하기 위한, $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 높은 양의 복굴절을 갖는 광학 보상 필름용 중합체 뿐 아니라, 이러한 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법을 제공하는 것이다. LCD는 바람직하게는 IPS-LCD이다. 본 발명의 구체예에서, 광학 보상 필름은 하기 식을 만족시키는 굴절 지수를 갖는다:

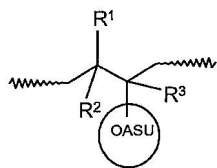
$$n_z \gg n_x \text{ 및 } n_z \gg n_y$$

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

[0024]

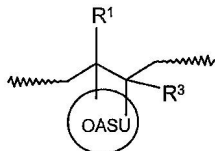
- [0025] 본 발명의 일구체예는 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 중합체를 선택하는 단계에 의해 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법이다. 상기 중합체는 중합체 주쇄, 및 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 광 안정성, 광학 이방성 소단위(OASU, optically anisotropic sub-unit)를 갖는 중합체 분절을 포함할 수 있다. 상기 중합체 분절은 $R/D > \text{약 } 2.7$ (여기서, R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 OASU의 최대 치수를 나타내며, D는 2개의 인접 OASU의 부착 지점 사이에서 중합체 주쇄에 따르는 거리를 나타냄)이 되도록 제어된 음의 분절 복굴절을 가질 수 있다. OASU의 평균 배향이 중합체 주쇄에 수직이 되도록, OASU의 선택이 중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, OASU의 수직도가 높을수록, 중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커진다. 상기 방법은 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 중합체를 기관 상에서의 용액 주조(solution casting), 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 더 포함하며, 이에 따라 상기 중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 갖는다.

[0026] 상기 방법은 하기 부분을 갖는 중합체를 포함한다:



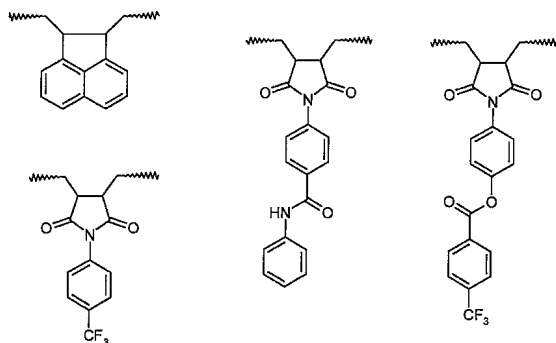
[0027]

[0028] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로겐이며, OASU는 디스크형 기(disk-like group) 또는 메소겐(mesogen)이고, OASU는 단일 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 부착된다. 상기 방법은 또한 하기 부분을 갖는 중합체를 포함한다:



[0029]

[0030] 상기 화학식에서, R^1 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로겐이며, OASU는 디스크형 기 또는 메소겐이고, OASU는 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 부착된다. 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 부착되는 OASU는 하기 중 어느 하나일 수 있다:

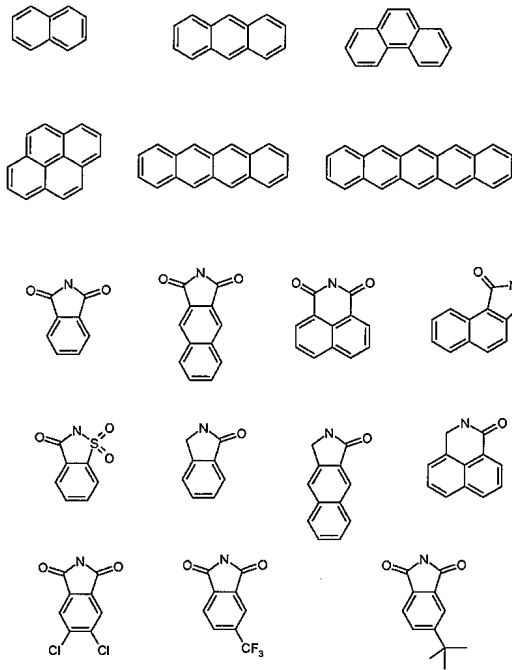


[0031]

[0032] 이 방법을 통해 제조된 보상 필름은 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬(out-of-plane anisotropic alignment)을 형성할 수 있으며, $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002, 0.005, 0.01, 0.02 또는 0.03을 초과하는 양의 복굴절을 가질 수 있다. 일구체예에서, 이 보상 필름은 건조시 기판으로부터 제거되어 일축 또는 이축 연신될 수 있는 자립성 필름(free-standing film)을 얻을 수 있다. 자립성 필름은 연신을 이용하거나 또는 이용하지 않고 라미네이션에 의해 기판에 부착될 수 있다.

[0033] 일구체예에서, 상기 방법은 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥산 및 이의 혼합물과 같은 용매에 가용성인 중합체를 생성한다. 다른 구체예에서, 중합체 조성물은 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이(LCD) 소자에 사용될 수 있다. LCD는 텔레비전 또는 컴퓨터용 스크린으로서 사용될 수 있다. 중합체 조성물은 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다.

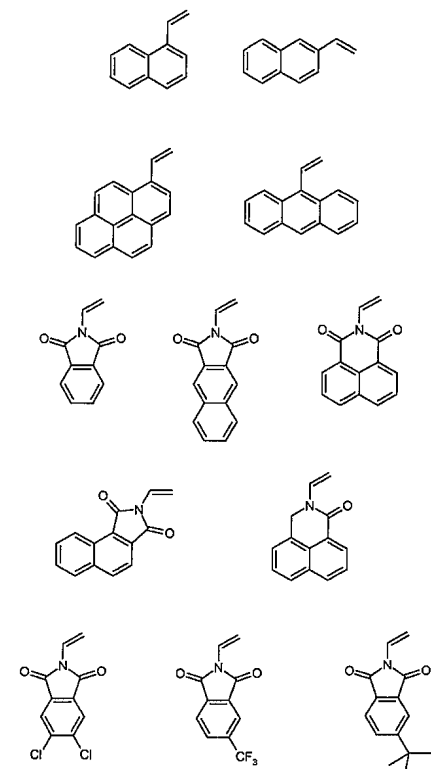
[0034] 이 방법에 사용되는 OASU는 디스크일 수 있으며, 여기서 디스크는 방향족 이미드 또는 락탐, 나프탈렌, 안트라센, 피렌 및 프탈이미드, 또는 하기 구조 중 어느 하나일 수 있는 융합 고리 구조를 포함하고, 디스크는 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해, 또는 이미드 또는 락탐 기 상에서 질소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된다:



[0035]

[0036]

일구체예에서, 단독 중합체는 하기 단량체 중 어느 하나의 반응 생성물로서 생성될 수 있다:



[0037]

[0038]

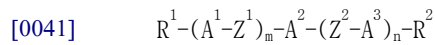
예시적인 중합체는 폴리(N-비닐-4-tert-부틸프탈이미드) 및 폴리(2-비닐나프탈렌)을 포함한다. 일구체예에서, 폴리(2-비닐나프탈렌)은 에멀션 중합체 의해 제조되며, 이에 따라 300,000 g/몰을 초과하는 평균 분자량을 가질 수 있다.

[0039]

일구체예에서, 디스크 OASU로 복굴절을 제어하는 방법을 이용하여 제조된 보상 필름은 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬을 형성할 수 있으며, 300 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 0.002 초과 또는 0.005 초과 양의 복굴절을 가질 수 있다. 다른 구체예에서, 이 보상 필름은 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로헥산 또는 이의 혼합물과 같은 용매에 가용성일 수 있다. 평면 정렬 스위칭 액정 디스

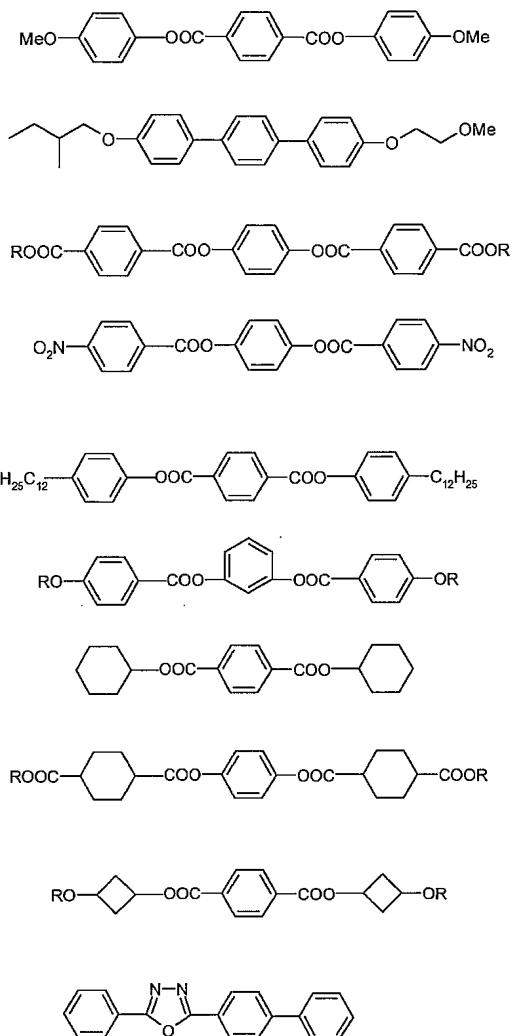
플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이 소자에 디스크 함유 보상 필름도 사용할 수 있다. LCD 소자를 텔레비전 또는 컴퓨터용 스크린으로서 사용할 수 있다.

[0040] 다른 구체예에서, 복굴절의 제어 방법에 사용되는 OASU는 막대형(rod-like)에 메소겐이다. 일구체예에서, 메소겐은 하기 구조를 갖는다:

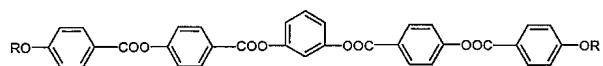
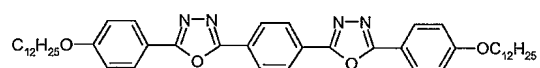
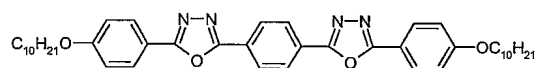
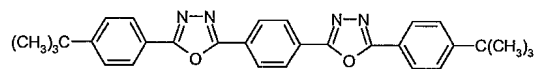
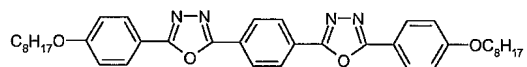
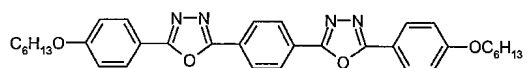


[0042] 상기 화학식에서, A^1 , A^2 및 A^3 은 각각 독립적으로 방향족 또는 지환족 고리이다. 고리는 모두 탄소 또는 헤테로 환형일 수 있거나, 또는 고리는 비치환되거나, 할로젠, 시아노 또는 니트로 기, 또는 탄소 원자 1 내지 8 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기로 단일 치환 또는 다중 치환될 수 있으며; Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 독립적으로 $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$ 또는 단일 결합이고; R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 또는 탄소 원자 1 내지 25 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기이거나, 또는 상기 정의된 바의 (Z^2-A^3) 이고; m 은 0, 1 또는 2이고; n 은 1 또는 2이다. 바람직하게는, m 은 1 또는 2이고, n 은 1 또는 2이며, A^2 는 1,4-페닐렌이고, 메소겐은 A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된다. 또한 바람직하게는, m 은 2이고, n 은 2이며, A^2 는 1,4-페닐렌이고, 메소겐은 A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된다.

[0043] 상기 방법에 의해 제조된 메소겐 함유 중합체 조성물은 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 일구체예에서, 메소겐은 하기 구조 중 어느 하나인데, 여기서 메소겐은 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된다:



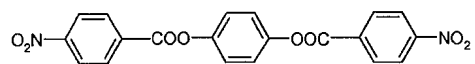
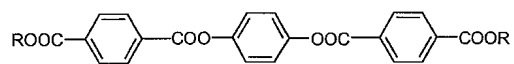
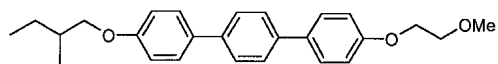
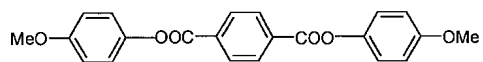
[0045]



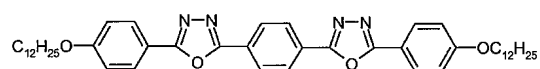
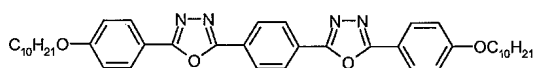
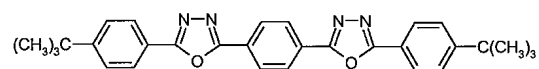
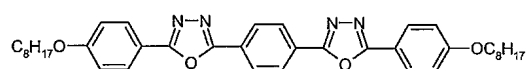
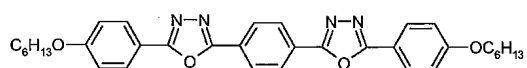
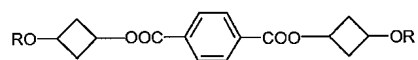
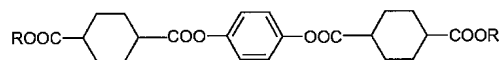
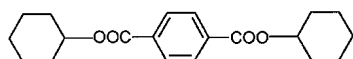
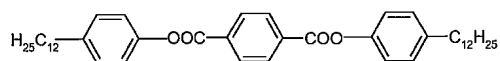
[0046]

[0047]

다른 구체예에서, 메소젠은 하기 구조 중 어느 하나를 갖는데, 여기서 메소젠은 중심 1,4-페닐렌 상에서 탄소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된다:



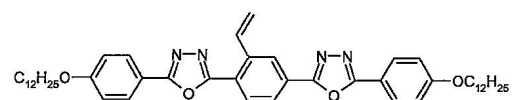
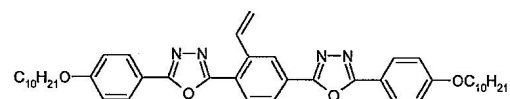
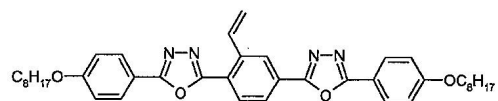
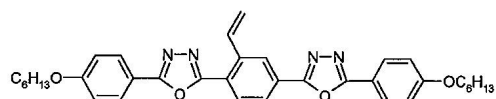
[0048]



[0049]

[0050]

다른 구체예에서, 메소겐 함유 중합체는 하기와 같은 단량체의 반응 생성물이거나,



[0051]

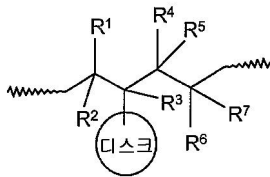
[0052]

(여기서, 중합체는 400 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 약 0.02를 초과하는 양의 복굴절을 가짐)

건조시 기관으로부터 제거되어 일축 또는 이축 연신될 수 있는 자립성 필름을 얻을 수 있다. 자립성 필름은 연신을 이용하거나 또는 이용하지 않고 라미네이션에 의해 기관에 부착될 수 있다. 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 따라 제조된 메소겐 함유 중합체 조성물은 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 이의 혼합물에 가용성일 수 있다.

[0059] 또 다른 구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 따라 제조된 메소겐 함유 중합체 조성물은 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이 소자에 사용된다. LCD는 텔레비전 또는 컴퓨터용 스크린으로서 사용될 수 있다.

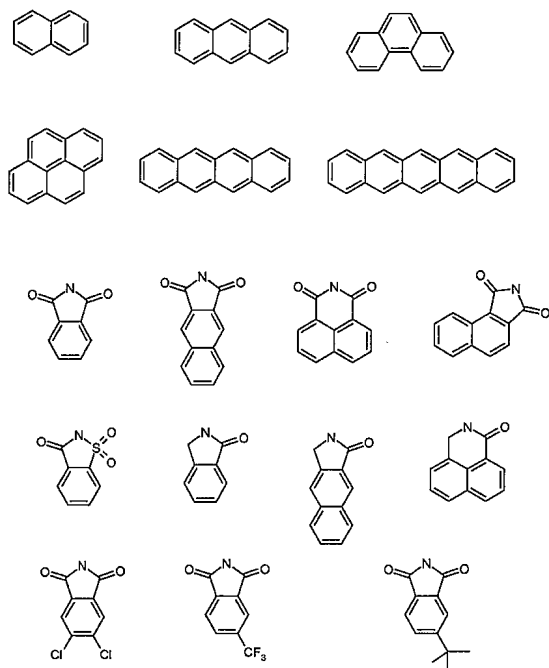
[0060] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 선택하는 단계에 의한 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법이 제공되는데, 여기서 상기 공중합체는 하기 부분을 포함한다:



[0061]

[0062] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이며; R^6 은 기이며, R^6 은 수소 원자, 알킬, 치환된 알킬, 할로젠, 에스테르, 아마이드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이며; 디스크는 2 이상의 고리를 포함하는 융합 고리 구조를 갖는 광학 이방성 소단위(OASU)이다. 디스크는 1 이상의 공유 결합을 통해 공중합체 주쇄에 직접 부착되며, 공중합체의 음의 분절 복굴절은 $R/D > \text{약 } 2.7$ (여기서, R 은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 디스크의 최대 치수를 나타내며, D 는 디스크 및 R^6 의 부착 지점 사이에서 공중합체 주쇄에 따르는 거리를 나타냄)이 되도록 디스크를 선택하여 제어한다. 디스크의 평균 배향이 중합체 주쇄에 수직이 되도록, 디스크의 선택이 공중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, 디스크의 수직도가 높을수록, 중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커진다. 상기 방법은 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 공중합체를 기관 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 포함하며, 이에 따라 상기 공중합체는 음의 분절 질서 변수(0^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times 0^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 갖는다.

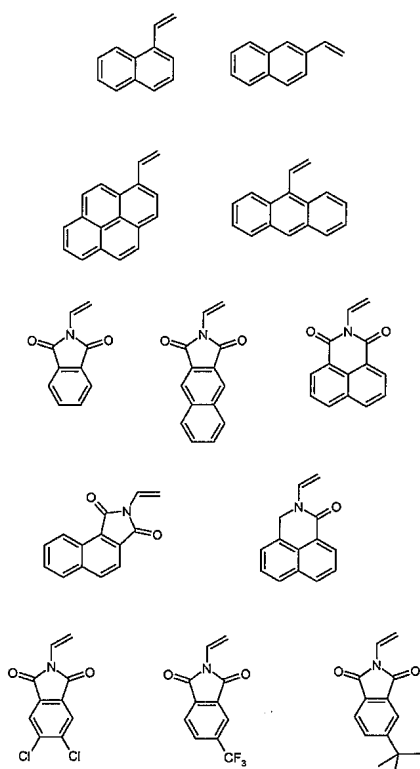
[0063] 일구체예에서, R^6 은 디스크와 같은 OASU일 수 있다. 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 또한 2 개 이상의 상이한 디스크를 포함할 수 있다. 디스크는 방향족 이미드 또는 락탐, 나프탈렌, 안트라센, 피렌, 프탈이미드, 또는 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해, 또는 이미드 또는 락탐 기 상에서 질소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된 하기 구조 중 어느 하나일 수 있다:



[0064]

[0065]

일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 하기 단량체 중 어느 하나 또는 이의 조합의 반응 생성물이다:



[0066]

[0067]

일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 스티렌 단량체를 갖는다. 다른 구체예에서, 공중합체의 에틸렌계 불포화 단량체는 스티렌, 비닐 비페닐, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 4-t-부틸스티렌을 포함한다.

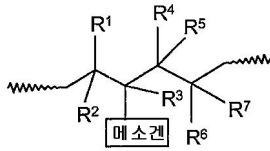
[0068]

일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면박 이방성 정렬을 형성할 수 있으며, $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002 또는 0.005를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. 다른 구체예에서, 공중합체는 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논

및 이의 혼합물에 가용성일 수 있다.

[0069] 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 따라 제조된 공중합체는 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이 소자에 사용된다. LCD는 텔레비전 또는 컴퓨터용 스크린으로서 사용될 수 있다.

[0070] 본 발명의 또 다른 구체예에서, 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 선택하는 단계에 의한 액정 디스플레이용 보상 필름에서 양의 복굴절을 제어하는 방법이 제공되며, 여기서 상기 공중합체는 하기 부분을 포함한다:



[0071]

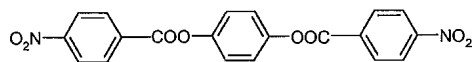
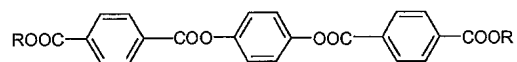
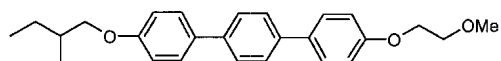
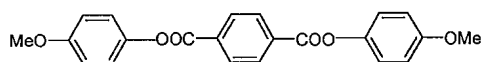
[0072] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고; R^6 은 수소 원자, 알킬, 치환된 알킬, 할로젠, 에스테르, 아마이드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이며; 메소겐은 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 막대형 광학 이방성 소단위(OASU)이다. 공중합체의 음의 분절 복굴절은 $R/D > \text{약 } 2.7$ (여기서, R 은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 메소겐의 최대 지수를 나타내며, D 는 메소겐 및 R^6 의 부착 지점 사이에서 공중합체 주쇄에 따르는 거리를 나타냄)이 되도록 메소겐을 선택하여 제어한다. 메소겐의 평균 배향이 공중합체 주쇄에 수직이 되도록, 메소겐의 선택이 공중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, 메소겐의 수직도가 높을수록, 공중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커진다. 상기 방법은 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 기관 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 더 포함하며, 이에 따라 상기 공중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 갖는다.

[0073] 일구체예에서, 메소젠은 하기 구조를 갖는다:

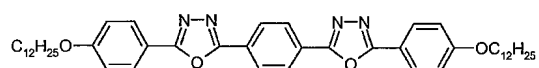
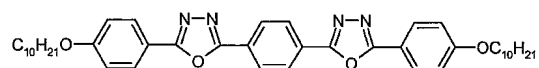
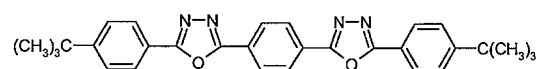
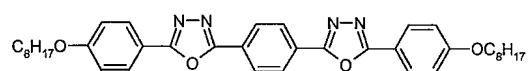
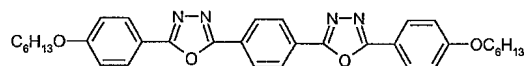
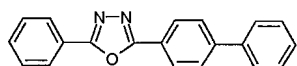
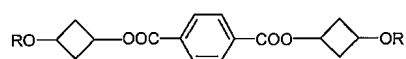
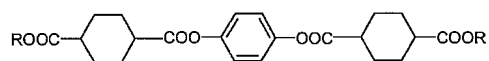
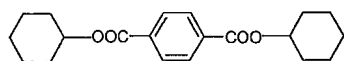
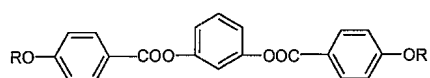
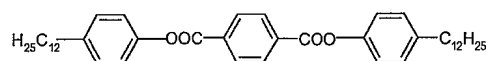
[0074] $R^1 - (A^1 - Z^1)_m - A^2 - (Z^2 - A^3)_n - R^2$

[0075] 상기 화학식에서, A^1 , A^2 및 A^3 은 각각 독립적으로 방향족 또는 지환족 고리이고, 고리는 모두 탄소 또는 헤테로 환형일 수 있고, 고리는 비치환되거나, 할로젠, 시아노 또는 니트로 기, 또는 탄소 원자 1 내지 8 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기로 단일 치환 또는 다중 치환되며; Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 독립적으로 $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$ 또는 단일 결합이고; R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 할로젠, 시아노, 니트로, 또는 탄소 원자 1 내지 25 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기이거나, 또는 상기 정의된 바의 (Z^2-A^3)이고; m은 0, 1 또는 2이고; n은 1 또는 2이다. 바람직하게는, m은 1 또는 2이고, n은 1 또는 2이며, A^2 는 1,4-페닐렌이고, 메소겐은 A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된다. 또한 바람직하게는, m은 2이고, n은 2이며, A^2 는 1,4-페닐렌이고, 메소겐은 A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된다.

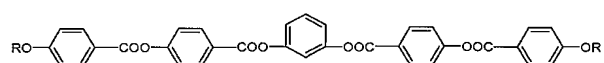
[0076] 일구체예에서, R⁶은 메소겐과 같은 OASU일 수 있다. 다른 구체예에서, 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 2 이상의 상이한 메소겐을 갖는다. 상기 메소겐은 하기 구조 중 어느 하나일 수 있는데, 여기서 메소겐은 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된다:



[0077]



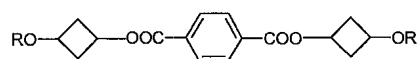
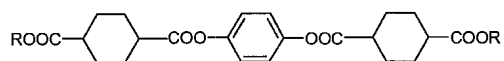
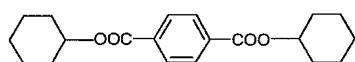
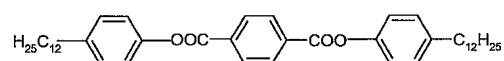
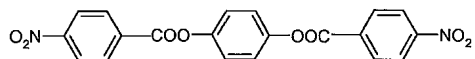
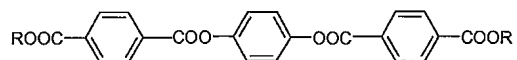
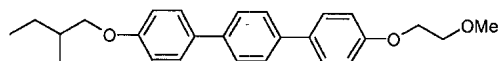
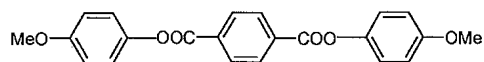
[0078]



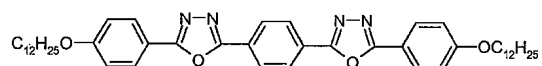
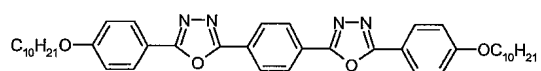
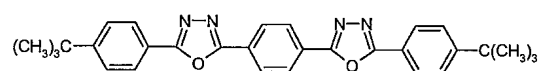
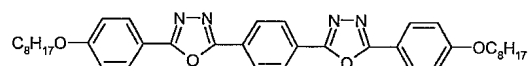
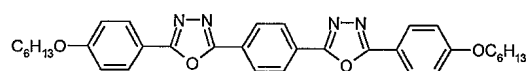
[0079]

[0080]

다른 구체예에서, 메소겐은 하기 구조 중 어느 하나일 수 있으며, 여기서 메소겐은 중심 1,4-페닐렌 상에서 탄소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된다:



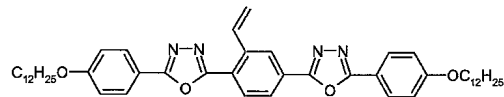
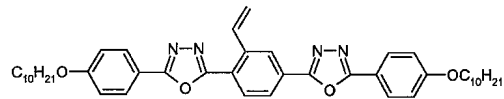
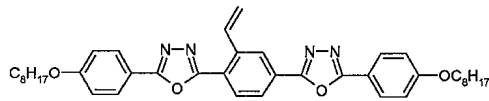
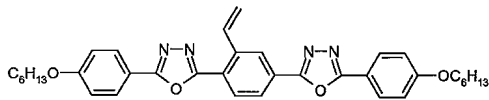
[0081]



[0082]

[0083]

일구체에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 단량체의 반응 생성물이며, 여기서 1 이상의 단량체는 하기 중 어느 하나이다:



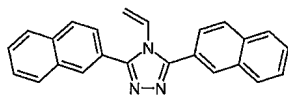
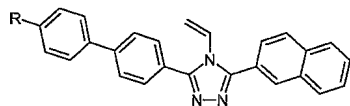
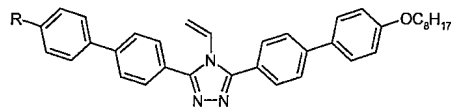
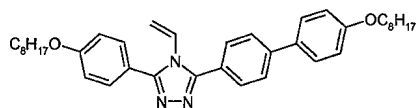
[0084]

[0085]

여기서, 중합체는 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 약 0.02를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다.

[0086]

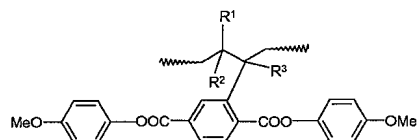
다른 구체예에서, 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 단량체의 반응 생성물이며, 여기서 1 이상의 단량체는 하기 중 어느 하나이다:



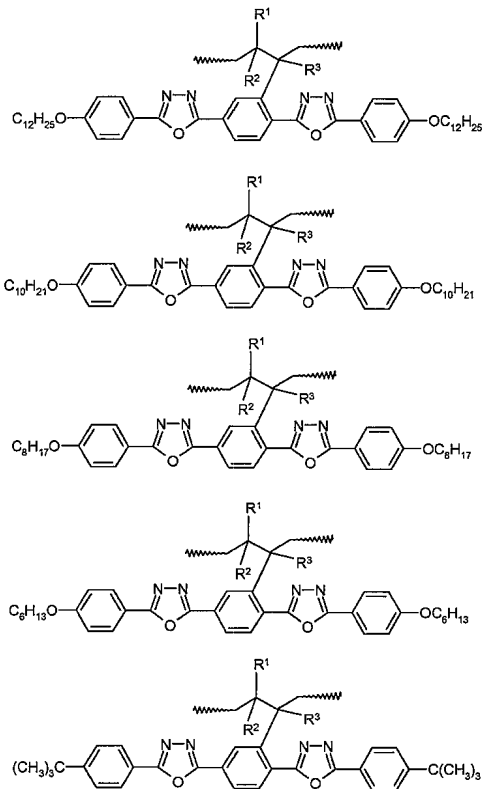
[0087]

[0088]

다른 구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 단량체의 반응 생성물이며, 여기서 공중합체 주쇄 내 1 이상의 부분은 하기 구조(하기 화학식들에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠임) 중 어느 하나이다:



[0089]



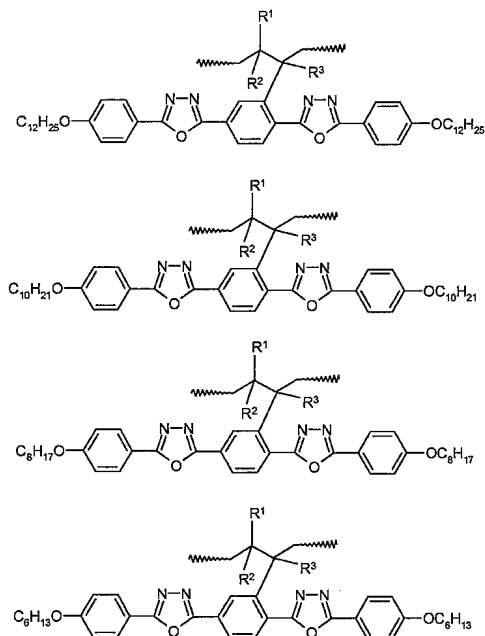
[0090]

[0091]

[0092]

여기서, 중합체는 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 약 0.01을 초과하는 양의 복굴절을 갖는다.

일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 단량체의 반응 생성물이며, 여기서 공중합체 주쇄 내 1 이상의 부분은 하기 구조(하기 화학식들에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로겐임) 중 어느 하나이다:



[0093]

[0094]

[0095]

여기서, 중합체는 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 약 0.02를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다.

다른 구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 스티렌 단량체를 포함한다. 다른 구체예에서, 공중합체의 에틸렌계 불포화 공중합체는 스티렌, 비닐 비페닐, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트,

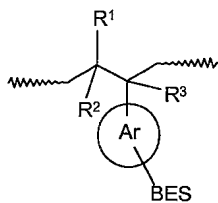
아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 4-t-부틸스티렌일 수 있다.

[0096] 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬을 형성할 수 있으며, $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002, 0.005, 0.01, 0.02 또는 0.03을 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. 일구체예에서, 공중합체는 건조시 기관으로부터 제거되어 일축 또는 이축 연신될 수 있는 자립성 필름을 얻을 수 있다. 자립성 필름은 연신을 이용하거나 또는 이용하지 않고 라미네이션에 의해 기관에 부착할 수 있다.

[0097] 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 공중합체는 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 이의 혼합물과 같은 용매에 가용성이다. 다른 구체예에서, 공중합체는 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이 소자에 사용된다. LCD는 텔레비전 또는 컴퓨터용 스크린으로서 사용될 수 있다.

[0098] 본 발명의 또 다른 목적은 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 중합체를 선택하는 단계에 의해 액정 디스플레이용 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법을 제공하는 것이다. 중합체는 중합체 주쇄, 및 방향족 고리 및 방향족 고리에 부착된 1 이상의 복굴절 향상 치환기(BES, birefringence enhancing substituent)를 포함하는 광 안정성, 광학 이방성 소단위(OASU)를 갖는 중합체 분절을 포함할 수 있으며, Ar-BES는 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된다. 상기 공중합체 분절은 R/D가 약 2.6 이상(여기서, R은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 Ar-BES의 최대 치수를 나타내며, D는 2개의 인접 Ar-BES의 부착 지점 사이에서 중합체 주쇄에 따르는 거리를 나타냄)이 되도록 Ar-BES를 선택하여 제어된 음의 분절 복굴절을 가질 수 있다. Ar-BES의 평균 배향이 중합체 주쇄에 수직이 되도록, Ar-BES의 선택이 중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, Ar-BES의 수직도가 높을수록, 중합체 분절의 음의 분절 복굴절의 값이 커진다. 상기 방법은 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 중합체를 기관 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 더 포함하며, 여기서 상기 중합체는 음의 분절 질서 변수(O^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times O^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 갖는다.

[0099] 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법은 하기 부분을 갖는 중합체를 포함한다:



[0100]

[0101] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이며; Ar은 방향족 고리이고; BES는 1 이상의 복굴절 향상 치환기를 나타낸다.

[0102] 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법은 단독 중합체를 제조하는 단계를 포함한다. 다른 구체예에서, 상기 방법은 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬을 형성할 수 있으며, 양의 복굴절이 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002, 0.005 또는 0.01을 초과하는 보상 필름을 포함한다.

[0103] 일구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 중합체 필름은 건조시 기관으로부터 제거되어 일축 또는 이축 연신될 수 있고 또한 복굴절을 증가시킬 수 있는 자립성 필름을 얻는다. 자립성 필름은 또한 연신을 이용하거나 또는 이용하지 않고 라미네이션에 의해 기관에 부착될 수 있다.

[0104] 다른 구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법은 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 이의 혼합물과 같은 용매에 가용성인 중합체를 생성시킨다. 일구체예에서, 보상 필름은 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이 소자에 사용된다. LCD는 텔레비전 또는 컴퓨터용 스크린으로서 사용될 수 있다.

[0105] 다른 구체예에서, 복굴절의 제어 방법은 반응 혼합물 중 BES의 출발량을 조정하여 BES의 치환도를 제어하는 단계를 더 포함한다. BES의 치환도는 0.5를 초과할 수 있다. 일구체예에서, BES는 니트로-, 브로모-, 요오도-, 시아노- 및 페닐-일 수 있고, 바람직하게는 니트로- 또는 브로모-이다.

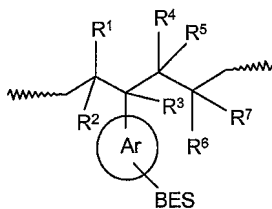
[0106] 일구체예에서, 액정 디스플레이용 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 Ar-BES 보상 필름의 방향족 고리는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센 또는 트리페닐일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 방향족 고리는 벤젠이다. 다른 바람직한 구체예에서, BES는 니트로- 또는 브로모-이고, 방향

족 고리는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센 또는 트리페닐이다.

[0107] 또 다른 구체예에서, 액정 디스플레이용 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 보상 필름은 폴리(니트로스티렌)이다. 폴리(니트로스티렌)은 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.007을 초과하는 양의 복굴절을 가질 수 있다. 폴리(니트로스티렌)은 니트로기에 대해 0.5 또는 0.7을 초과하는 치환도를 가질 수 있다. BES는 일부 파라-니트로기 또는 거의 모든 파라-니트로기를 가질 수 있다. 일구체예에서, BES는 거의 모든 파라-니트로기, 및 니트로기에 대해 0.5 또는 0.7을 초과하는 치환도를 갖는다.

[0108] 또 다른 구체예에서, 액정 디스플레이용 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 제조된 보상 필름은 폴리(브로모스티렌)이다. 폴리(브로모스티렌)은 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.005를 초과하는 양의 복굴절을 가질 수 있다. 폴리(브로모스티렌)은 브로모기에 대해 0.5 또는 0.7을 초과하는 치환도를 가질 수 있다. BES는 일부 파라-브로모기 또는 거의 모든 파라-브로모기를 가질 수 있다. 일구체예에서, BES는 거의 모든 파라-브로모기, 및 브로모기에 대해 0.5 또는 0.7을 초과하는 치환도를 갖는다.

[0109] 본 발명의 또 다른 목적은 제어된 음의 분절 복굴절을 갖는 공중합체를 선택하는 단계에 의해 액정 디스플레이용 보상 필름에서의 양의 복굴절의 제어 방법을 제공하는 것이다. 공중합체는 하기와 같은 부분을 가질 수 있다:



[0110]

[0111] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고; R^6 은 수소 원자, 알킬, 치환된 알킬, 할로젠, 에스테르, 아마이드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이며; Ar-BES는 방향족 고리(Ar)는 1 이상의 복굴절 향상 치환기(BES)로 치환된 방향족 고리(Ar)이며, Ar-BES는 1 이상의 공유 결합을 통해 공중합체 주쇄에 직접 부착된다. 공중합체의 음의 분절 복굴절은 R/D 가 약 2.6 이상(여기서, R 은 1 이상의 공유 결합의 벡터 합의 방향에 수직인 방향에서의 Ar-BES의 최대 치수를 나타내며, D 는 Ar-BES 및 R^6 의 부착 지점 사이에서 공중합체 주쇄에 따르는 거리를 나타냄)이 되도록 Ar-BES를 선택하여 제어된다. Ar-BES의 평균 배향이 공중합체 주쇄에 수직이 되도록, Ar-BES의 선택이 공중합체 주쇄의 강성 및 장범위 선형 코르크 따개 형상에 영향을 미치며, Ar-BES의 수직도가 높을수록, 공중합체의 음의 분절 복굴절의 값이 커진다. 상기 방법은 제어된 음의 분절 복굴절(Δn^S)을 갖는 공중합체를 기판 상에서의 용액 주조, 일축 연신, 이축 연신 또는 이의 조합에 의해 가공하는 단계를 더 포함한다. 생성된 공중합체는 음의 분절 질서 변수(0^S)를 가지며, 공중합체 필름은 관계 $\Delta n = \Delta n^S \times 0^S > 0$ 을 만족시키는 양의 복굴절(Δn)을 갖는다.

[0112] 일구체예에서, R^6 은 OASU이다. 다른 구체예에서, R^6 은 Ar-BES이다. 공중합체는 또한 2 이상의 상이한 Ar-BES 기를 포함할 수 있다. 일구체예에서, 에틸렌계 불포화 단량체는 스티렌, 비닐 비페닐, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 2-에틸헥실 아크릴레이트 또는 4-*t*-부틸스티렌일 수 있다. 다른 구체예에서, 공중합체의 1 이상의 단량체는 스티렌이다.

[0113] 다른 구체예에서, 양의 복굴절의 제어 방법에 의해 형성된 보상 필름은 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 용매 증발시 평면성 이방성 정렬을 형성할 수 있으며, 양의 복굴절은 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002 초과, 0.005 초과 또는 0.01 초과이다.

[0114] 일구체예에서, 복굴절의 제어 방법에 의해 형성된 보상 필름은 건조시 기판으로부터 제거되어 일축 또는 이축 연신될 수 있는 자립성 필름을 얻는다. 자립성 필름은 연신을 이용하거나 또는 이용하지 않고 라미네이션에 의해 기판에 부착될 수 있다.

[0115] 일구체예에서, 복굴절의 제어 방법을 이용하여 제조된 보상 필름은 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤, 시클로펜타논 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 용매에 가용성이다. 다른 구체예에서, BES는 니트로- 또는 브로모-

다.

- [0116] 다른 구체예에서, 복굴절의 제어 방법을 이용하여 제조된 보상 필름은 평면 정렬 스위칭 액정 디스플레이 소자를 비롯한 액정 디스플레이 소자에 사용된다.
- [0117] 복굴절의 제어 방법은 BES의 치환도를 제어하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일구체예에서, BES의 치환도는 0.5를 초과한다. 다른 구체예에서, BES는 니트로-, 브로모-, 요오도-, 시아노- 또는 페닐-이다. 바람직하게는, BES는 니트로- 또는 브로모-이다. 일구체예에서, 방향족 고리는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센 또는 트리페닐이다. 바람직하게는, 방향족 고리는 벤젠이다. 일구체예에서, BES는 니트로- 또는 브로모-이고, 방향족 고리는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 펜타센 또는 트리페닐이다.
- [0118] 일구체예에서, 복굴절의 제어 방법을 이용하는 중합체는 폴리(니트로스티렌-코-스티렌)이다. 폴리(니트로스티렌-코-스티렌)은 니트로기에 대해 0.5를 초과하는 치환도를 가질 수 있다. 폴리(니트로스티렌-코-스티렌)은 니트로기에 대해 0.7을 초과하는 치환도를 가질 수 있다. 폴리(니트로스티렌-코-스티렌)의 BES는 일부 파라-니트로기 또는 거의 모든 파라-니트로기를 가질 수 있다. 일구체예에서, 폴리(니트로스티렌-코-스티렌)은 거의 모든 파라-니트로기, 및 니트로기에 대해 0.5를 초과하는 치환도를 갖는다. 다른 구체예에서, 폴리(니트로스티렌-코-스티렌)은 거의 모든 파라-니트로기, 및 니트로기에 대해 0.7을 초과하는 치환도를 갖는다.
- [0119] 일구체예에서, 복굴절의 제어 방법을 이용하여 제조된 중합체는 폴리(브로모스티렌-코-스티렌)이다. 폴리(브로모스티렌-코-스티렌)은 브로모기에 대해 0.5를 초과하는 치환도를 가질 수 있다. 폴리(브로모스티렌-코-스티렌)은 브로모기에 대해 0.7을 초과하는 치환도를 가질 수 있다. 폴리(브로모스티렌-코-스티렌)의 BES는 일부 파라-브로모기 또는 거의 모든 파라-브로모기를 갖는다. 일구체예에서, 폴리(브로모스티렌-코-스티렌)은 거의 모든 파라-브로모기, 및 브로모기에 대해 0.5를 초과하거나 브로모기에 대해 0.7을 초과하는 치환도를 갖는다.

실시예

[0268] 실시예 1: 복굴절 측정

- [0269] 중합체 샘플을 우선 적절한 용매에 용해시키고, 1×1.5 인치 크기의 세정된 유리 조각에 용액 주조하였다. 용액 중 고체의 함량을 조정하여 중합체 필름의 두께를 15 내지 20 μm 범위로 조정하였다. 용매가 증발된 후, 유리에서 중합체 필름을 박리하여 자립성 필름 조각을 얻었다. 633 nm에서 메트릭온 코포레이션 제조의 프리즘 커플러(모델 2010)에 의해 자립성 중합체 필름의 복굴절을 측정하였다.

[0270] 실시예 2: 벌크 중합에 의한 폴리(2-비닐나프탈렌)의 제조

- [0271] 2-비닐나프탈렌(2.00 g)을 슬렌크 관(Schlenk tube)에 채웠다. 관에 마개를 하고, 진공을 형성하여 배기시킨 후, 아르곤 가스를 채웠다. 관을 배기시킨 후, 아르곤으로 4 회 더 재충전하였다. 양압의 아르곤 하에서, 관을 24 시간 동안 70℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 재료의 고체 마개를 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다. 용액을 500 ml의 고속 교반 메탄올에 적가 방식으로 첨가하여 중합체가 침전되게 하였다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 필터 패드 상에서 재료를 통해 공기를 형성시켜 건조시켰다. 그 다음, 중합체를 신선한 THF에 용해시키고, 고속 교반 메탄올에 적가에 의해 재침전시켰다. 여과에 의해 수집하고 건조시킨 후, 생성된 중합체는 분자량이 127,000 g/몰이며 Tg가 139℃임이 밝혀졌다. 시클로펜타논(Cp)으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0040의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0272] 실시예 3: 용액 중합에 의한 폴리(2-비닐나프탈렌)의 제조

- [0273] 2-비닐나프탈렌(2.01 g), 아조-비스(이소부티로니트릴)(AIBN, 1.5 mg) 및 벤젠(0.98 g)을 테플론으로 코팅된 자기 교반 막대를 구비한 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 채웠다. 15 분 동안 반응 혼합물을 교반시키는 것을 통한 건조 아르곤 가스의 버블링에 의해 반응 혼합물을 탈기시켰다. 그 다음 용기 내용물을 양압의 아르곤 하에서 유지시키고, 19 시간 동안 60℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 용기의 내용물을 25 ml의 벤젠으로 희석시켰다. 생성된 용액을 500 ml의 고속 교반 메탄올에 천천히 부어서 생성된 중합체가 침전되게 하였다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 필터 마개 상에서 재료를 통해 공기를 형성하여 건조시켰다. 그 다음 중합체를 테트라히드로푸란에 용해시키고, 고속 교반 메탄올에 적가하여 재침전시켰다. 여과 및 건조에 의해 수집한 후, 생성된 중합체는 분자량이 251,000 g/몰이고 Tg가 148℃임이 밝혀졌다. 시클로펜타논으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0073의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0274] 실시예 4: 에멀션 중합에 의한 폴리(2-비닐나프탈렌)의 제조

[0275] 2-비닐나프탈렌(2.00 g), 나트륨 도데실 설페이트(0.40 g) 및 물(18.0 g)을 테플론으로 코팅된 자기 교반 막대를 구비한 125 ml 둥근 바닥 플라스크에 채웠다. 30 분 동안 반응 혼합물을 교반시키는 것을 통한 건조 아르곤 가스의 버블링에 의해 용기의 내용물을 탈기시켰다. 그 다음 용기 내용물을 양압의 아르곤 하에서 유지시키고, 80℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 80℃에서 30 분 후, 용기를 과황산칼륨 용액(1 ml의 수중 32 mg)으로 채웠다. 개시제 용액을 우선 채운 후, 과황산칼륨 용액(1 ml의 수중 32 mg)의 신선한 충전물을 매 2 시간마다 반응 용기에 첨가하였다. 6 시간 중합 기간의 마지막에, 반응 혼합물을 250 ml의 고속 교반 메탄올에 부었다. 200 ml의 염화메틸렌을 생성된 현탁액에 붓자 중합체가 침전되었다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 유리 프릿 필터 상에서 재료를 통해 공기를 형성시켜 건조시켰다. 그 다음, 중합체를 테트라히드로푸란에 재용해시키고, 고속 교반 메탄올에 적가하여 재침전시켰다. 여과에 의해 수집하고 건조시킨 후, 생성된 중합체는 Mw가 550,000 g/몰이고 Tg가 1460℃임이 밝혀졌다. 시클로펜타논으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0062의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0276] 실시예 5: 벌크 중합에 의한 폴리(1-비닐피렌)의 제조

[0277] 1-비닐피렌(2.0 g)을 솔렌크 관에 채웠다. 관에 마개를 하고, 진공을 형성하여 배기시킨 후, 아르곤 가스로 채웠다. 관을 배기시킨 후, 아르곤을 4 회 더 채웠다. 양압의 아르곤 하에서, 관을 24 시간 동안 100℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 재료의 고체 마개를 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다. 용액을 고속 교반 메탄올에 적가 방식으로 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 필터 패드 상에서 재료를 통해 공기를 형성시켜 건조시켰다. 그 다음, 중합체를 신선한 THF에 용해시키고, 고속 교반 메탄올에 적가하여 재침전시켰다. 여과 및 건조에 의해 수집한 후, 생성된 중합체는 Mw가 72,600 g/몰이고 Tg가 254℃임이 밝혀졌다. 시클로펜타논으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 양의 복굴절이 0.0051임이 밝혀졌다.

[0278] 실시예 6: 폴리(N-비닐 프탈이미드)의 제조

[0279] 반응관에 1.0 g의 N-비닐프탈이미드 및 클로로벤젠(1.0 mg/g) 중 1.3 g의 과산화벤조일의 용액(10 mg/g)을 채웠다. 반응 혼합물을 아르곤으로 퍼징하고, 78℃로 가열한 후, 밤새 반응시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 용액을 메탄올에 부었다. 생성된 백색 침전을 수집하고 건조시켜 약 1 g의 백색 분말을 얻었다. γ -부티로락톤(GBL)으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 $\Delta n = 0.0154$ 를 나타냈다(GBL에 부분적으로만 가용성임). NMP로부터 주조한 다른 필름은 633 nm에서 $\Delta n = 0.0045$ 를 나타냈다(취약한 필름).

[0280] 동일한 방법을 이용하여, 2개의 치환된 폴리(N-비닐 프탈이미드)인 폴리(N-비닐-4,5-디클로로프탈이미드) 및 폴리(N-비닐-4-트리플루오로메틸프탈이미드)도 제조하였다. 그러나, 이들의 불량한 용해도로 인해 필름을 주조할 수 없었다.

[0281] 실시예 7: 폴리(N-비닐 프탈이미드-코-스티렌)의 제조

[0282] 실시예 6과 동일한 방법에 따라, 다양한 몰비의 스티렌(S)과, N-비닐 프탈이미드(VPI) 또는 N-비닐-4,5-디클로로프탈이미드(VDCPI)를 채워 공중합체를 제조하였다. 그 다음, 하기 표 1에 기재된 바와 같이, 필름을 NMP로부터 주조하고, 이들의 복굴절을 측정하였다. 그러나, 생성된 중합체의 몰 비는 낮은 수율(약 30%)로 인해 변경될 수 있음을 주지해야 한다.

표 1

[0283]

공중합체	사용된 스티렌/VPI 또는 VDCPI 몰 비	633 nm에서의 Δn
P(S-코-VPI)	1:1	0.0035
P(S-코-VPI)	1:3	0.0031
P(S-코-VDCPI)	1:3	0.0030
P(S-코-VDCPI)	7:1	0.0012

[0284] 실시예 8: 스티렌 질화에 의한 폴리(니트로스티렌)의 제조

[0285] 폴리스티렌(5.0 g)을 교반하고, 기계적 교반기를 구비한 3구 둥근 바닥 플라스크에서 니트로벤젠(90 g)과 1,2-

디클로로에탄(30 g)의 용매 혼합물에 용해시켰다. 교반된 혼합물에 질산(8.6 g) 및 진한 황산(10.0 g)으로 구성된 혼합 산(니트로/스티렌 당량 비 = 2/1)을 30 분의 기간에 걸쳐 적가하였다. 혼합물을 총 22 시간 동안 질소 분위기 하에서 실온에서 반응시켰다. 생성된 황색 혼합물을 수중 묶은 수산화나트륨에 붓고, 유기 층을 분리하고, 이어서 이를 메탄올에 침전시켜 고체 덩어리를 얻었다. 고체를 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 용해시키고, 메탄올에 재침전시켰다. 생성된 이중 혼합물을 2 시간 동안 교반하고, 여과하고, 메탄올로 반복 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 약간 황색을 띠는 섬유질 분말을 얻었다. 수율은 일반적으로 > 95%였다.

[0286] 상기 방법을 이용하여, 다양한 폴리(니트로스티렌)을 하기에 기재된 대로 제조하였다. 생성물 1-3은 평균 분자량(Mw)이 280,000이고 Tg가 100℃인 폴리스티렌(알드리치 제품)을 사용하여 제조한 반면, 생성물 4는 Mw가 230,000이고 Tg 94℃인 폴리스티렌(알드리치 제품)을 사용하여 제조하였다.

표 2

폴리(니트로스티렌)	반응			생성물			
	폴리스티렌	니트로/스티렌	반응 시간 (시간)	용해도	%N (DS)	Tg, °C	$\Delta n @ 633 \text{ nm}$
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

[0287]

[0288] 생성물 1은 DMF에 가용성이었지만, Cp에는 가용성이 아닌 반면, 다른 것들은 Cp에 가용성이었다. 2, 3 및 4의 필름을 유리 슬라이드 상에 용액을 퍼서 이의 Cp 용액으로부터 각각 주조하고, 공기에서 실온에서 건조시켜 박막(약 15-20 μm)을 형성시켰다. 생성물 1의 필름을 DMF로부터 주조하고, DMF의 흡습 특성으로 인해 진공 하에서 건조시켰다. 중합체의 %N을 원자 분석에 의해 측정하고, 이로부터 니트로기의 치환도(DS)를 계산하였다.

[0289] 실시예 9: 다양한 치환도를 갖는 폴리(니트로스티렌)의 특성 관계

[0290] 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여, 니트로/스티렌 당량 비를 조정하여 다양한 치환도(DS)를 갖는 일련의 폴리(니트로스티렌)를 제조하였다. 그 다음, 이의 용해도 및 복굴절을 측정하고, 결과를 도 6에 플롯팅하였다. 도 6에 도시된 바와 같이, DS가 증가하면서 폴리(니트로스티렌)의 용해도가 감소하였다. DS가 약 0.9를 초과하는 것들은 DMF에만 가용성이었고, DS가 약 0.4 내지 약 0.9인 것들은 Cp 및 DMF에 가용성이었으며, DS가 약 0.35인 것들은 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), Cp 및 DMF에 가용성이었고, DS가 약 0.3보다 낮은 것들은 톨루엔, MIBK, Cp 및 DMF에 가용성이었다. 도 6은 또한 질화도가 증가함에 따라 폴리(니트로스티렌)의 복굴절이 증가함을 도시한다.

[0291] 실시예 10: 니트로스티렌 공중합체의 제조

[0292] 니트로/스티렌, 3/1의 당량비로 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴)(75% 스티렌, Mw 165K; 알드리치 제품)의 질화에 의해 공중합체를 제조하였다. 생성된 중합체는 Tg가 151℃, %N이 5.84(DS 0.62)(CN기 제외)였고, 시클로펜타논(Cp)에 가용성이었다. 필름을 Cp로부터 주조하였고, 이는 633 nm에서 0.0089의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0293] 실시예 11: 스티렌의 브롬화에 의한 폴리(브로모스티렌)의 제조

[0294] 폴리스티렌(5.0 g)(Mw 280, 000; 알드리치 제품)을 교반하고, 기계적 교반기를 구비한 3구 둥근 바닥 플라스크에서 1,2-디클로로에탄(100 g)에 용해시켰다. 교반된 혼합물에 AlCl_3 (0.1 g)을 첨가한 후, 1 시간의 기간에 걸쳐 브롬(15.4 g)(Br/스티렌 당량 비, 2/1)을 첨가하였다. 혼합물을 총 7 시간 동안 질소 분위기 하에서 실온에서 반응시켰다. 생성된 적색 혼합물을 메탄올에 침전시키고, 여과하고, 메탄올로 반복 세정하여 약간 황색을 띠는 섬유질 분말(7.2 g)을 얻었다. 생성물은 톨루엔 또는 Cp에 가용성이었고, Tg가 134℃, Br(DS 0.78)이 34%였다. 필름을 톨루엔으로부터 주조하였고, $\Delta n +0.0069 @ 633\text{nm}$ 인 것으로 측정되었다.

[0295] 실시예 12: 브로모스티렌 공중합체의 제조

[0296] Br/스티렌, 2/1의 당량비로 실시예 11과 동일한 방법을 이용하여 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴)(75% 스티렌,

Mw 165K; 알드리치 제품)의 브롬화에 의해 공중합체를 제조하였다. 생성된 중합체는 Tg가 141℃, Br이 26%(DS 0.65)였고, MIBK에 가용성이었다. MIBK로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0024의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0297] 실시예 13: 폴리(니트로스티렌)의 브롬화에 의한 폴리(브로모-니트로스티렌)의 제조

[0298] 실시예 11과 동일한 방법을 이용하여, 실시예 7에서 제조된 DS 0.47의 폴리(니트로스티렌)의 브롬화에 의해 폴리(브로모-니트로스티렌)을 제조하였다. 반응에 폴리(니트로스티렌)(3.0 g), AlCl₃(0.1 g) 및 브롬(4.62 g)(Br/스티렌 2/1)을 사용하였다. 혼합물을 5 시간 동안 반응시켜 약간 황색을 띠는 분말(2.5 g)을 얻었는데, 이는 Tg가 139℃였고, MIBK 또는 시클로펜타논에 가용성이었고, MIBK로부터 주조한 필름은 Δn +0.0054 @ 633 nm였다.

[0299] 실시예 14: 폴리(브로모스티렌)의 질화에 의한 폴리(니트로-브로모스티렌)의 제조

[0300] 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여, 실시예 11에서 제조된 폴리(브로모스티렌)의 질화에 의해 폴리(니트로-브로모스티렌)을 제조하였다. 반응에 폴리(니트로스티렌)(2.50 g), HNO₃(2.15 g) 및 H₂SO₄(2.50 g)를 사용하였다. 혼합물을 5 시간 동안 반응시켜 약간 황색을 띠는 분말(2.1 g)을 얻었는데, 이는 Tg가 144℃였고, %N이 1.67이었으며, 시클로펜타논에 가용성이었다.

[0301] 실시예 15: 폴리(2-비닐나프탈렌)의 질화

[0302] 니트로/스티렌, 2/1의 당량비로 실시예 8과 동일한 방법을 이용하여 폴리(2-비닐나프탈렌)(Mw 251K; Tg 148℃)의 질화에 의해 니트로로 치환된 중합체를 제조하였다. 자기 교반기를 구비한 50 ml 플라스크에 폴리(2-비닐나프탈렌)(0.25 g), 니트로벤젠(4.5 g), 1,2-디클로로에탄(1.5 g), HNO₃(0.29 g) 및 H₂SO₄(0.34 g)를 채워 반응을 수행하였다. 혼합물을 22 시간 동안 반응시켜 분말(0.33 g)을 얻었다. 생성된 중합체는 Tg가 199℃였고, %N이 2.17(DS 0.31)이었으며, 시클로펜타논에 가용성이었다. Cp로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0088의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0303] 실시예 16: 폴리(4-비닐 비페닐)의 질화

[0304] 실시예 15와 유사하게, 폴리(4-비닐 비페닐)(0.25 g), 니트로벤젠(4.5 g), 1,2-디클로로에탄(1.5 g), HNO₃(0.25 g) 및 H₂SO₄(0.29 g)를 사용하여 폴리(4-비닐 비페닐)(Mw 396K; Tg 150℃)의 질화에 의해 니트로로 치환된 중합체를 제조하였다. 생성된 중합체는 Tg가 192℃였고, %N이 2.30(DS 0.37)이었으며, 시클로펜타논에 가용성이었다. Cp로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0097의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0305] 실시예 17: 폴리(스티렌-코-4-비닐 비페닐)의 브롬화

[0306] 실시예 11에서와 같이, 폴리(스티렌-코-4-비닐 비페닐)(0.5 g), 1,2-디클로로에탄(14 g), AlCl₃(0.04 g) 및 브롬(1.54 g)을 사용하여 폴리(스티렌-코-4-비닐 비페닐)(Mw 229K)의 브롬화에 의해 브로모로 치환된 중합체를 제조하였다. 생성된 중합체는 Tg가 161℃였고, %Br이 35%(DS ~1)이었으며, 톨루엔에 가용성이었다. Cp로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0028의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0307] 실시예 18: 폴리스티렌의 알킬화 및 질화

[0308] 이 실시예는, 우선 폴리스티렌을 t-염화부틸과 반응시킨 후 이어서 혼합 산과 반응시켜 높은 양의 복굴절을 갖는 MIBK 가용성 폴리(니트로스티렌)을 제조할 수 있음을 예시한다.

[0309] 알킬화: 폴리스티렌(5.20 g)(Mw 280,000; 알드리치 제품)을 교반하고, 기계적 교반기 및 물 응축기를 구비한 3 구 둥근 바닥 플라스크에서 이황화탄소(70 g)에 용해시켰다. 교반된 혼합물에 AlCl₃(0.01 g)을 첨가한 후, t-염화부틸(2.31 g)(t-부틸/스티렌 당량 비, 1/2)을 첨가하였다. 혼합물을 2 시간 동안 질소 분위기 하에서 환류시킨 후, 실온으로 냉각시켰다. 생성된 혼합물을 메탄올에 침전시키고, 여과하고, 메탄올로 반복 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 섬유질 분말(6.32 g)을 얻었다. 생성물은 MIBK에 가용성이었고, Tg가 117℃였다. 필름을 MIBK로부터 주조하였고, Δn = 0.0027 @ 633nm인 것으로 측정되었다.

[0310] 질화: 알킬화 후의 상기 생성물(1.5 g)을 교반하고, 니트로벤젠(25 g)에 용해시켰다. 혼합물에 HNO₃(2.6 g)과 H₂SO₄(2.6 g)의 혼합 산을 30 분의 기간에 걸쳐 적가하였다. 혼합물을 24 시간 동안 실온에서 반응시켰다. 반응 후, 황색 혼합물을 수증 묶은 NaOH로 세정하였다. 유기 층을 분리하고, 메탄올에 침전시키고, 여과한 후, DMF에 용해시켰다. 생성된 중합체 용액을 메탄올에 재침전시키고, 여과하고, 메탄올로 반복 세정한 후, 진공 하에서

건조시켜 황색을 띠는 섬유질 분말(1.77 g)을 얻었다. 생성물은 MIBK에 가용성이었고, Tg가 171℃였다. 필름을 MIBK로부터 주조하였고, Δn 0.0086 @ 633 nm인 것으로 측정되었다.

[0311] 실시예 19: 폴리(4-메틸스티렌)의 질화

[0312] 이 실시예는, 니트로기를 스티렌의 파라 위치 외의 위치에 혼입하여 중합체 필름의 복굴절을 더욱 향상시킬 수 있음을 예시한다.

[0313] 폴리(4-메틸스티렌)(5.0 g; 사이언티픽 폴리머 프로덕츠 인코포레이티드로부터 입수 가능; Mw 100K)을 교반하고, 기계적 교반기를 구비한 3구 둥근 바닥 플라스크에서 (100 g)에 용해시켰다. 교반된 혼합물에 질산(8.6 g) 및 진한 황산(17.2 g)으로 구성된 혼합 산(니트로/스티렌 당량 비 = 2/1)을 30 분의 기간에 걸쳐 적가하였다. 혼합물을 총 20 시간 동안 질소 분위기 하에서 실온에서 반응시켰다. 생성된 황색 혼합물을 수중 묶은 수산화나트륨에 붓고, 유기 층을 분리한 후, 이어서 메탄올에 침전시켜 고체 덩어리를 얻었다. 고체를 N,N-디메틸포름아미드(DMF)에 용해시키고, 메탄올에 재침전시켰다. 생성된 이중 혼합물을 2 시간 동안 교반하고, 여과하고, 메탄올로 반복 세정한 후, 진공 하에서 건조시켜 약간 황색을 띠는 섬유질 분말을 얻었다. 생성물(약 95% 수율)은 시클로펜타논에는 가용성이었지만, MIBK 또는 톨루엔에는 가용성이 아니었다. 시클로펜타논으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0060의 양의 복굴절을 나타냈다[출발 물질, 폴리(4-메틸스티렌)은 633 nm에서 Δn = 0.0017을 갖는 것으로 측정됨].

[0314] 비교예 20: 낮은 양의 복굴절을 갖는 치환된 폴리스티렌

[0315] 이 실시예는, 본 발명의 BES로 치환된 폴리스티렌과는 대조적으로, 하기의 치환된 폴리스티렌이 낮은 양의 복굴절 값을 가짐을 증명한다.

표 3

[0316]

	분자량	633 nm에서의 복굴절(필름 주조에 사용한 용매)
폴리스티렌	280K	0.0012(톨루엔); 0.0020(Cp)
폴리(4-메틸스티렌)	100K	0.0017(톨루엔)
폴리(4-메톡시스티렌)	400K	0.0028(톨루엔); 0.0024(Cp)
폴리(4-클로로스티렌)	N/A	0.0020(톨루엔); 0.0022(Cp)

[0317] 실시예 21: 벌크 중합에 의한 폴리(4-비닐비페닐)의 제조

[0318] 4-비닐비페닐(1.38 g)을 슐렌크 관에 채웠다. 관에 마개를 하고, 진공을 형성하여 배기시킨 후, 아르곤 가스를 채웠다. 관을 배기시킨 후, 아르곤으로 4 회 더 재충전하였다. 양압의 아르곤 하에서, 관을 1.5 시간 동안 130℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 재료의 고체 마개를 테트라히드로푸란(THF)에 용해시켰다. 용액을 500 ml의 고속 교반 메탄올에 적가 방식으로 첨가하여 중합체가 침전되게 하였다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 필터 패드 상에서 재료를 통해 공기를 형성시켜 건조시켰다. 그 다음, 중합체를 신선한 THF에 용해시키고, 고속 교반 메탄올에 적가에 의해 재침전시켰다. 여과에 의해 수집하고 건조시킨 후, 생성된 중합체는 분자량이 396,000 g/몰이며 Tg가 150℃임이 밝혀졌다. 시클로펜타논으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0071의 양의 복굴절을 나타냈다.

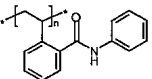
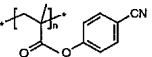
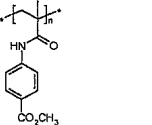
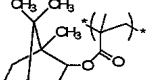
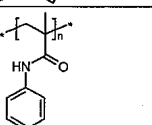
[0319] 실시예 22: 용액 중합에 의한 폴리(4-시아노스티렌)의 제조

[0320] 4-시아노스티렌(1.65 g), 아조-비스-이소부트로니트릴(AIBN, 11 mg) 및 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc, 1.65 g)를 테플론으로 코팅된 자기 교반 막대를 구비하는 50 ml 둥근 바닥 플라스크에 채웠다. 15 분 동안 반응 혼합물을 교반시키는 것을 통한 건조 아르곤 가스의 버블링에 의해 반응 혼합물을 탈기시켰다. 그 다음 용기 내용물을 양압의 아르곤 하에서 유지시키고, 2.5 시간 동안 60℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 용기의 내용물을 25 ml의 DMAc로 희석시켰다. 생성된 용액을 500 ml의 고속 교반 메탄올에 천천히 부어서 생성된 중합체가 침전되게 하였다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 필터 패드 상에서 재료를 통해 공기를 형성하여 건조시켰다. 그 다음 중합체를 신선한 DMAc에 용해시키고, 고속 교반 메탄올에 적가하여 재침전시켰다. 여과 및 건조에 의해 수집한 후, 생성된 중합체는 분자량이 842,000 g/몰이고 Tg가 184℃임이 밝혀졌다. 시클로펜타논으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0103의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0321] 비교예 23: 높은 Tg 및 낮은 양의 복굴절을 갖는 비닐 중합체

[0322] 유리 라디칼 용액 중합에 의해 중합체 1 내지 5를 합성하고, 이의 Tg 및 복굴절 값은 하기 표 4에 기재된 바와 같이 측정되었다.

표 4

	중합체	구조	Tg (°C)	633nm에서의 Δn
1	폴리(2-페닐아미노카르보닐스티렌)		200	0.0032
2	폴리(4-시아노페닐 메타크릴레이트)		161	0.0009
3	폴리(메틸카르복시페닐 메타크릴아미드)		211	0.0011
4	폴리(이소보르닐 메타크릴레이트)		191	0.0006
5	폴리(페닐 메타크릴아미드)		160	0.0020

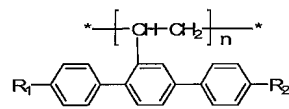
[0323]

[0324] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, Tg 및 양의 복굴절은 직접 비례하지 않는다.

[0325] 실시예 24: 다양한 메소겐 자켓형 중합체의 합성

[0326] 비닐 메소겐 단량체, 과산화벤조일(BPO, 0.1 내지 0.3 몰%의 단량체) 및 톨루엔 또는 클로로벤젠을 테플론으로 코팅된 자기 교반 막대를 구비하는 중합 관에 채워 하기 메소겐 자켓형 중합체를 제조하였다. 15 분 동안 아르곤의 버블링에 의해 반응 혼합물을 탈기시켰다. 그 다음, 관을 밀봉하고, 1 일 동안 80℃에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 이를 교속 교반 메탄올에 천천히 부어 생성된 중합체를 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 진공 오븐에서 건조시켰다.

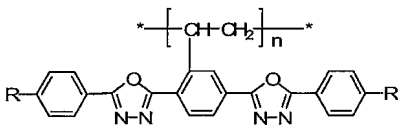
[0327] 1. 폴리[2,5-비스(p-알콕시페닐)스티렌]



[0328]

[0329] (상기 화학식에서, R₁ = -OCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃, R₂ = -OCH₂CH₂OCH₃ Δn = 0.0082)

[0330] 2. 폴리{2,5-비스[5-(4-치환된 페닐)-1,3,4-옥사디아졸]스티렌}



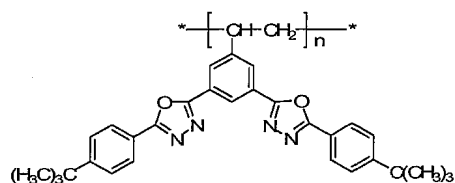
[0331]

[0332] (상기 화학식에서, R = -OC(CH₃)₃, -OC₆H₁₃, -OC₈H₁₇, -OC₁₀H₂₁, -OC₁₂H₂₅)

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

[0333]

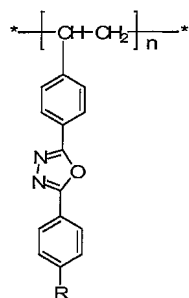
[0334] 3. 폴리{3,5-비스[5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸]스티렌}



[0335]

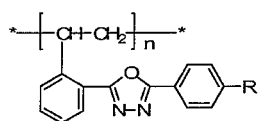
[0336] Tg = 190° C, Δn = 0.012

[0337] 4. 폴리{4-[5-(4-치환된 페닐)-1,3,4-옥사디아졸]스티렌} 및 폴리 {2-[5-(4-치환된 페닐)-1,3,4-옥사디아졸]스티렌}



[0338]

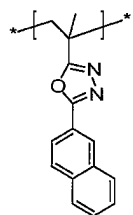
[0339] (상기 화학식에서, R = 페닐, Δn = 0.009)



[0340]

[0341] (상기 화학식에서, R = -OC₈H₁₇, Tg = 130°C, Δn = 0.009; R = 페닐, Δn = 0.009)

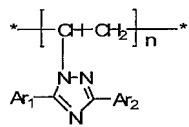
[0342] 5. 폴리{2-(나프탈렌-2-일)-5-(프로프-1-엔-2-일)-1,3,4-옥사디아졸}



Δn=0.005

[0343]

[0344] 6. 트리아졸계 메소겐 자켓형 중합체



[0345]

[0346] [상기 화학식에서, Ar₁ = 4-(도데실옥시)페닐, Ar₂ = t-부틸; Δn = 0.0045,

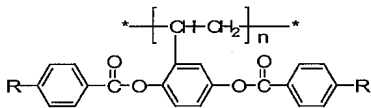
[0347] Ar₁ = 4-(옥틸옥시)페닐, Ar₂ = 4-(옥틸옥시)비페닐; Δn = 0.011,

[0348] Ar₁ = 4-(도데실옥시)페닐, Ar₂ = 비페닐; Δn = 0.010,

[0349] Ar₁ = 4-(도데실옥시)비페닐, Ar₂ = 비페닐; Δn = 0.024]

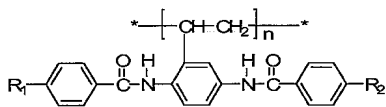
[0350] 하기 메소겐 자켓형 중합체는 본 발명의 실시예 또한 적절하다.

[0351] 7. 폴리-2,5-비스[(4-치환된 벤조일)옥시]스티렌



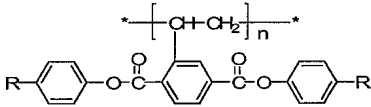
[0352]

[0353] 8. 폴리-2,5-비스(4-치환된 벤즈아미도)스티렌



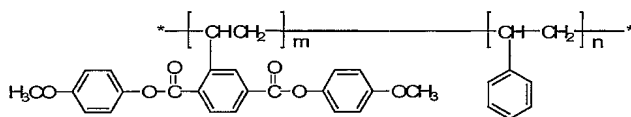
[0354]

[0355] 9. 폴리-2,5-비스[(4-치환된 페닐옥시)카르보닐]스티렌



[0356]

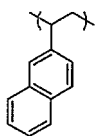
[0357] 10. 폴리{2,5-비스[(4-메톡시페닐옥시)카르보닐]스티렌-b-스티렌}



[0358]

[0359] (상기 화학식에서, m = 2000, n = 600, Tg: 100℃ 및 120℃, Δn = 0.010)

[0360] 실시예 25: 폴리(2-비닐 나프탈렌)



[0361]

[0362] 나프탈렌 고리 OASU에 대한 버팀 인자 B를 계산하였다. 폴리(2-비닐 나프탈렌)은 폴리스티렌(PS)과 동일한 주쇄 구조를 가지므로, D는 폴리스티렌에 대한 것과 동일하게 계산하여 D = 0.25 nm를 얻었다. OASU의 부착 원자는 나프탈렌 고리 상의 2 위치 탄소 원자였다. 도 7b에 도시된 바와 같이, 나프탈렌 고리의 모든 탄소-탄소 결합 길이는 0.14 nm였고, 나프탈렌 고리의 모든 결합 각은 120° 였으며, 나프탈렌 고리의 모든 탄소-수소 결합 길이

는 0.11 nm였다. 도 7c에 도시된 바와 같이, OASU의 각각의 원자의 중심을 통해 평행선이 그려진 경우, OASU의 수평 길이에 대한 결합 1, 2, 3, 4 및 5의 결합 각은 모두 30° 였다. 최좌측 및 최우측 원자는 수소 원자였고, 0.12 nm의 반데르 발스 반경을 가졌다. 따라서, R은 하기에 의해 계산하였다:

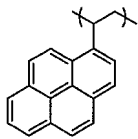
$$R = (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.14 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + (0.11 \text{ nm} \times \cos 30^\circ) + 0.12 \text{ nm} + 0.12 \text{ nm} = 0.79 \text{ nm}.$$

버팀 인자는 $B = R/D$ 에 의해 계산하였다:

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

이 R/D 값은 PS보다 크고, 따라서 PS에 비해 더 강한 버팀 효과 및 더 높은 양의 복굴절이 생긴다. 또한, 나프탈렌 OASU는 PS보다 큰 Δn^{OASU} 를 갖는데, 이는 전체 Δn 을 향상시켰다. 용액 주조 폴리(2-비닐 나프탈렌) 필름은 633 nm에서 0.0073의 양의 복굴절을 나타냈다.

실시예 26: 폴리비닐피렌(PVPr)



피렌 OASU에 대한 버팀 인자 B를 계산하였다. PVPr은 폴리스티렌(PS)과 동일한 주쇄 구조를 가지므로, D는 PS에 대한 것과 동일하게 계산하여 $D = 0.25 \text{ nm}$ 를 얻었다. OASU의 부착 원자는 피렌 고리 상의 탄소 원자였다. 도 8b에 도시된 바와 같이, 피렌 고리의 모든 탄소-탄소 결합 길이는 0.14 nm였고, 피렌 고리의 모든 결합 각은 120° 였으며, 피렌 고리의 모든 탄소-수소 결합 길이는 0.11 nm였다. 도 8c에 도시된 바와 같이, OASU의 각각의 원자의 중심을 통해 평행선이 그려진 경우, OASU의 수평 길이에 대한 결합 1, 2, 3, 4, 5, 6 및 7의 결합 각은 모두 30° 였다. 최좌측 및 최우측 원자는 수소 원자였고, 0.12 nm의 반데르 발스 반경을 가졌다. 따라서, R은 하기에 의해 계산하였다:

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

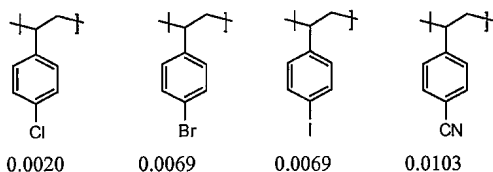
버팀 인자는 $B = R/D$ 에 의해 계산하였다:

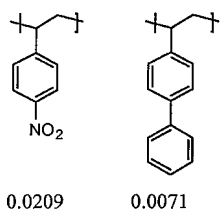
$$B = R/D = 1.04 / 0.25 = 4.1$$

이 R/D 값은 PS보다 크고, 따라서 PS에 비해 더 강한 버팀 효과 및 더 높은 양의 복굴절이 생긴다. 또한, 피렌 OASU는 PS보다 큰 Δn^{OASU} 를 갖는데, 이는 최종 Δn 을 향상시켰다. 용액 주조 PVPr 필름은 633 nm에서 0.0051의 양의 복굴절을 나타냈다.

실시예 27: 치환된 폴리스티렌

벤젠 고리의 4 위치에 있는 BES는 이의 버팀 효과를 변화시키지 않고 폴리스티렌의 복굴절을 향상시켰다. 폴리스티렌의 4 위치를 하기 BES로 치환하였다: Cl, Br, I, CN, NO₂ 및 페닐. 각각의 BES로 치환된 폴리스티렌은 비치환된 폴리스티렌과 동일한 버팀 인자(R/D 값)를 가졌지만, 향상된 복굴절을 나타냈다. 편광성 및 극성이 높은 NO₂를 사용시 BES로 치환된 폴리스티렌의 복굴절을 0.0209만큼 높게 향상시켰다.

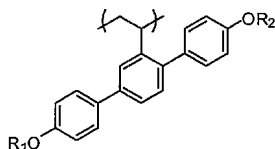




[0377]

[0378]

실시예 28: 메소겐 자켓형 중합체



[0379]

[0380]

상기 도시된 메소겐 OASU에 대한 버팀 인자를 계산하였다. 메소겐 OASU는 폴리스티렌(PS)과 동일한 주쇄 구조를 가지므로, D는 PS에 대한 것과 동일하게 계산하여 0.25 nm를 얻었다. OASU의 부착 원자는 메소겐 OASU의 중간 벤젠 고리 상의 탄소 원자였다. 도 9에 도시된 바와 같이, 벤젠 고리의 모든 탄소-탄소 결합 길이는 0.14 nm였고, 벤젠 고리의 모든 결합 각은 120° 였으며, 2개의 벤젠 고리 사이의 탄소-탄소 결합은 0.15 nm였고, 메소겐의 모든 탄소-산소 결합 길이는 0.14 nm였다. (도 9에 선 2, 4 및 6으로서 도시된) 벤젠 고리의 탄소 1과 탄소 4 사이의 길이는 0.28 nm였다. 3개의 벤젠 고리는 동일한 평면에 존재하지 않았는데, 이는 OASU가 이의 축에서 꼬일 수 있기 때문이며, 벤젠 고리는 직선 정렬을 유지하였다. 2개의 산소 원자가 도 9에 도시된 바와 같이 직선에 의해 연결된 경우, 모든 3개의 벤젠 고리의 1-, 4-탄소 원자는 이 직선 상에 존재하였다. OASU의 각각의 원자의 중심을 통해 평행선이 그려진 경우, 도 9에 도시된 바와 같이 OASU의 수평 길이에 대한 결합 1, 3, 5 및 7 및 선 2, 4 및 6의 결합 각은 모두 30° 였다. 최좌측 및 최우측 원자는 산소 원자였고, 0.15 nm의 반데르 발스 반경을 가졌다. R₁ 및 R₂ 알킬기는 R의 계산에 포함시키지 않았는데, 이는 이들의 결합이 유연하기 때문이다. 따라서, R은 하기에 의해 계산하였다:

[0381]

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

[0382]

버팀 인자는 $B = R/D$ 에 의해 계산하였다:

[0383]

$$B = R/D = 1.53/0.25 = 6.1$$

[0384]

이 R/D 값은 PS보다 크고, 따라서 PS에 비해 더 강한 버팀 효과 및 더 높은 양의 복굴절이 생긴다. 또한, 이 메소겐 OASU는 PS보다 큰 Δn^{OASU} 를 갖는데, 이는 최종 Δn 을 향상시켰다. 이 용액 주조 메소겐 자켓형 중합체 필름[R₁로서 -OCH₂CH₂OCH₃, R₂로서 -CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃]은 633 nm에서 0.0082의 양의 복굴절을 나타냈다.

[0385]

실시예 29: 용액 중합에 의한 폴리(N-비닐-4-tert-부틸프탈이미드)의 제조

[0386]

N-비닐-4-tert-부틸프탈이미드(2.0 g), 클로로벤젠(6.0 g) 및 과산화벤조일(2.1 mg)을 테플론으로 코팅된 자기 교반 막대를 구비하는 숄렌크 관에 채웠다. 관에 마개를 하고, 3 회의 냉동 펌프 해동 사이클(freeze-pump-thaw cycle)에 의해 사이드암(sidearm)을 통해 탈기시켰다. 양압의 아르곤 분위기 하에서, 반응 관을 계속 교반시키면서 3 시간 동안 85°C에서 유지시킨 유조에 침지시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 생성된 점성 용액을 10 ml의 테트라히드로푸란(THF)으로 희석시키고, 500 ml의 고속 교반 메탄올에 적가 방식으로 첨가하여 중합체를 침전시켰다. 침전된 중합체를 여과에 의해 수집하고, 필터 패드 상에서 재료를 통해 공기를 형성시켜 건조시켰다. 중합체를 메탄올에 적가하여 신선한 THF 용액으로부터 2 회 더 재침전시켰다. 여과에 의해 수집하고 건조시킨 후, 생성된 중합체는 MIBK 및 톨루엔에 가용성인 것으로 밝혀졌고, Tg가 215°C이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 643,000이었다. 톨루엔으로부터 주조한 필름은 633 nm에서 0.0094의 양의 복굴절을 나타냈다.

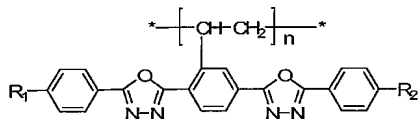
[0387]

실시예 30: 다양한 메소겐 자켓형 중합체의 UV 스펙트럼

[0388]

하기 표는 각각의 중합체에 대해 633 nm의 광장에서 측정된 최대 흡수도(λ_{max}) 및 복굴절(Δn)의 모음이다. 처음 5개 중합체(PC6, PC8, PC10, PC12, PCt)는 하기 화학 구조를 갖는 폴리{2,5-비스[(4-알킬옥시페닐)-

1,3,4-옥사디아졸]스티렌}이다:



(상기 화학식에서, R₁ 및 R₂ 는 하기 표 5에 정의됨)

샘플 XCt는 하기 화학 구조를 갖는 폴리{3,5-비스[(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸]스티렌}이다:

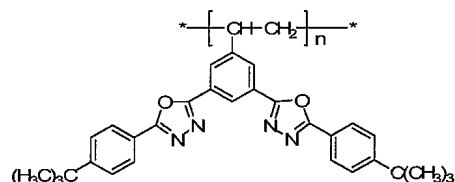


표 5

샘플	R ₁ =R ₂	$\lambda_{\max}$, nm	$\Delta n(633)$
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

시마즈(일본 소재) 제품인 UV 가시광 분광 광도계(Spectrophotometer)(UV-2450)를 사용하여 도 X에 도시된 바의 상기 중합체의 UV 스펙트럼을 얻었다. $\lambda_{\max}$ 는 최대 흡수도의 파장이다. $\Delta n(633)$ 은 미트리콘 코포레이션 제조의 Prism Coupler(모델 2010)로 측정하였다.

본 발명은 본 발명의 개별 측면의 하나의 예로서 나타낸 본 명세서에 기재된 특정 구체예에 의해 그 범위가 한정되지 않으며, 기능적으로 등가인 방법 및 성분은 본 발명의 범위에 포함된다. 실제로, 본 명세서에 나타내고 기재한 것들 외에 본 발명의 다양한 변형이 가능한 상기 명세서 및 첨부 도면으로부터 당업자에게는 명백할 것이다. 이러한 변형을 본 발명의 범위에 포함시키고자 한다. 그 내용을 그 전체로 본 명세서에서 참고로 인용하는 다양한 공개물을 본 명세서에 기재한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 몇 개의 OASU 및 이들 OASU에 대한 버팀 인자(buttreassing factor)를 계산하기 위한 골격을 도시한다. 도 1a 및 1b는 폴리스티렌의 OASU를 도시하고, 도 1c 및 1d는 폴리(2-비닐 나프탈렌)의 디스크 OASU를 도시한다. 도 1e 및 1f는 폴리(1-비닐 나프탈렌)의 디스크 OASU를 도시한다. 도 1g 및 1h는 폴리(비닐피렌)의 디스크 OASU를 도시한다. 도 1i는 폴리[2,5-비스(p-알콕시페닐)스티렌]의 메소겐 OASU를 도시한다.

도 2는 폴리스티렌에 대한 버팀 인자를 계산하기 위한 골격을 도시한다.

도 3a는 버터진(butressed) 막대형 메소겐 자켓형(mesogen-jacketed) 중합체 사슬의 측면도이다. 도 3b는 버터진 막대형 메소겐 자켓형 중합체 사슬의 끝면도이다.

도 4는 디스크형 및 막대형 OASU를 갖는 중합체에 대한 O^{OASU} 및 Δn^{OASU} 변수를 도시하는 표이다.

도 5는 용액 주조 동안 용매 증발의 단계를 도시한다.

도 6은 복굴절이 니트로기를 갖는 Ar-BES의 치환도를 어떻게 변경시키는지를 도시하는 플롯이다.

도 7은 폴리(2-비닐 나프탈렌)에 대한 버팀 인자를 계산하기 위한 골격을 도시한다.

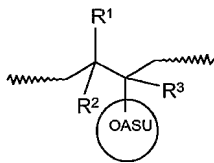
[0127] 도 8은 폴리(비닐피렌)에 대한 버팀 인자를 계산하기 위한 골격을 도시한다.

[0128] 도 9는 폴리[2,5-비스(p-알콕시페닐)스티렌]에 대한 버팀 인자를 계산하기 위한 골격을 도시한다.

[0129] **발명의 상세한 설명**

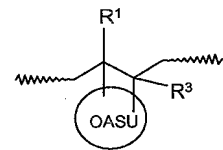
[0130] 본 발명의 하나의 예시적인 구체예에서, $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 가지며, 용액 주조에 의해 제조시 용매 증발시 평면밖 이방성 정렬을 형성할 수 있는 광학 보상 필름이 제공된다. 따라서, 본 발명의 광학 보상 필름은 (막대 방향에서의) 막대형 OASU의 전체 광축이 평면밖에 있고(여기서 평면밖은 평면에 수직인 광축을 포함하나 이에 한정되지 않음), (디스크 정상 방향에서의) 디스크형 또는 Ar-BES OASU의 전체 광축이 평면내에 있도록(여기서 평면내는 평면에 평행한 광축을 포함하나 이에 한정되지 않음), 이방성으로 정렬될 수 있다. 본 발명의 광학 보상 필름은 액정 디스플레이(LCD) 소자, 특히 평면 정렬 스위칭(IPS) LCD의 일부로서 사용될 수 있다. LCD는 텔레비전, 컴퓨터, 휴대폰, 시계, 마이크로파 및 계산기를 포함하나 이에 한정되지 않는 디스플레이 스크린을 갖는 전자 소자에 사용될 수 있다.

[0131] 높은 양의 복굴절을 갖는 중합체 필름은 중합체 주쇄 내에 광 안정성 OASU를 함유하는 부분을 갖는다. OASU는 1개의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있으며, 상기 부분을 하기 화학식을 갖는다:



[0132]

[0133] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고, OASU는 광학 이방성 소단위이다. OASU는 또한 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있으며, 상기 부분은 하기 화학식을 갖는다:



[0134]

[0135] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고, OASU는 광학 이방성 소단위이다. 공유 결합은 OASU와 중합체 주쇄 사이를 간접 연결할 수도 있는 공유 결합을 따라 다른 원자가 위치하지 않는, OASU와 중합체 주쇄 사이의 간접 연결을 제공한다.

[0136] 중합체 필름은 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 OASU를 함유하는 1 이상의 부분을 가질 수 있다. 본 발명의 설명은 임의 조합의 부분을 갖는 임의의 OASU 함유 단독 중합체 또는 공중합체에 적용된다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "중합체"는 단독 중합체 및 공중합체를 지칭한다.

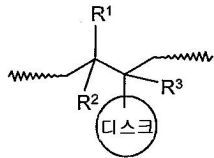
[0137] OASU는 디스크형, 막대형(메소젠), 또는 복굴절 향상 치환기(BES)로 치환된 방향족 고리(Ar)일 수 있다. 바람직한 구체예에서, OASU는 중합체 주쇄에 수직으로 배향되며, 중합체 필름의 양의 복굴절의 값은 OASU의 수직도가 증가함에 따라 증가한다.

[0138] 중합체 용액은 유리하게는 열 처리, 광 조사 또는 연신 공정(이들 공정 중 하나 또는 이들의 조합을 복굴절을 더 향상시키기 위해 사용할 수 있음)을 거치지 않고 용매 증발 및 용액 필름 주조시 평면밖 이방성 정렬을 형성할 수 있다. 생성된 버터진 중합체 필름은 주위 조건에서 안정하며, 높은 양의 복굴절을 가지며, 제조가 저렴할 수 있다. 양의 복굴절은 $n_z > (n_x + n_y)/2$ (식 중, n_x 및 n_y 는 평면내 굴절 지수를 나타내고, n_z 는 필름의 두께 방향 굴절 지수를 나타냄)로서 정의된다. 이 중합체 및 이로부터 제조된 광학 보상 필름은 각각 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. 그러나, 특정 구체예에서, 이들 공정은 양의 복굴절을 더 향상시키는 데에 사용될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 보상 필름은 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.005, 0.01, 0.02 또는 0.03을 초과하는 복굴절을 가질 수 있다.

[0139] 복굴절(Δn)은 상이한 증가량에서 약 300 nm 내지 약 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 필름의 복굴절을 측정함으로써

측정할 수 있다. 대안적으로, 필름의 복굴절은 당업계에 통상적인 바와 같이 633 nm에서 측정할 수 있다. 633 nm에서의 Δn 에 대한 참조는 통상적인데, 이는 파장 < 633 nm에서의 복굴절은 일반적으로 633 nm에서의 복굴절보다 높고, 파장 > 633 nm에서의 복굴절은 일반적으로 633 nm에서의 복굴절과 동일하거나 이보다 약간 낮기 때문이다. 따라서, 633 nm에서의 복굴절은 $300 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 에 걸친 복굴절이 633 nm에서의 복굴절보다 크거나 이와 거의 유사함을 시사하는 것으로 당업계에서 이해한다.

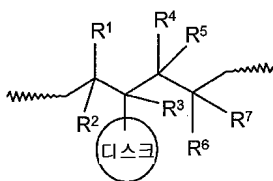
[0140] 본 발명의 하나의 예시적인 구체예에서, OASU는 디스크이다. 디스크는 1개의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있으며, 상기 부분은 중합체 주쇄 내에 하기 화학식을 갖는다:



[0141]

[0142] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이다. 디스크는 또한 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있다. 공유 결합은 탄소-탄소 또는 탄소-질소 결합일 수 있다. 예컨대, 디스크는 벤젠 고리 상에서 탄소 원자 또는 이미드 또는 락탐 상에서 질소 원자와 같이 탄소 또는 질소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착될 수 있다. 디스크 함유 중합체는 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. 디스크 함유 중합체 필름은 용액 주조에 의해 제조할 수 있으며, 용매 증발시 평면막 이방성 정렬을 형성할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 양의 복굴절은 $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 약 0.005를 초과한다.

[0143] 중합체 필름은 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 디스크를 함유하는 1 이상의 부분을 갖는 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 중합체 주쇄 내에 하기 일반 구조를 갖는 부분을 가질 수 있다:

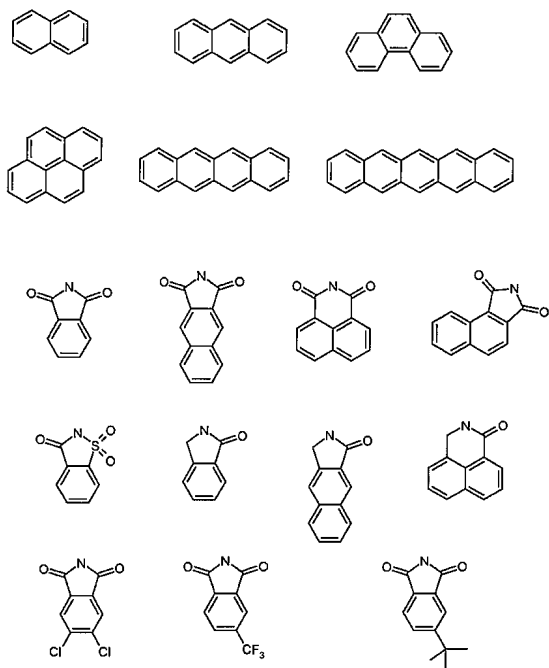


[0144]

[0145] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고; R^6 은 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기, 할로젠, 에스테르, 아미드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이다. 일 구체예에서, R^6 은 상이한 디스크이다. 다른 구체예에서, R^6 은 벤젠 고리이다. 디스크는 또한 2개의 공유 결합에 의해 공중합체 주쇄에 부착될 수 있다.

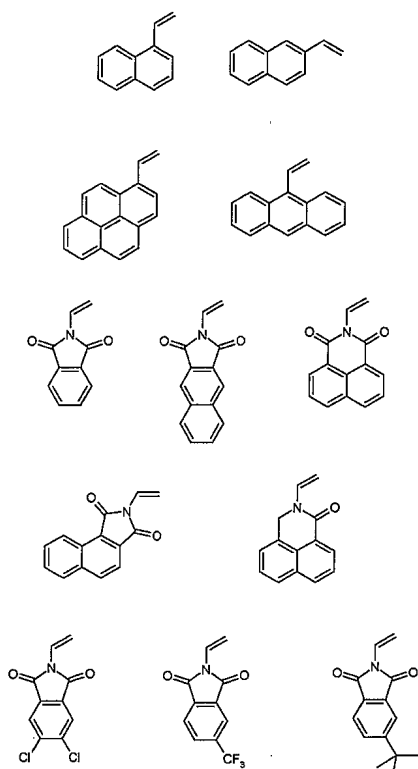
[0146] 디스크는 일반적으로 벤젠 고리보다 크기가 더 크다. 디스크는 일반적으로 벌키하다. 일 구체예에서, 디스크 기는 융합 고리 구조를 갖는다. "융합 고리" 구조는 1 이상의 다른 축을 공유하여 연결된 2 이상의 개별 고리를 갖는 것으로 이해될 수 있다. 융합 고리 내 각각의 개별 고리는 치환 또는 비치환될 수 있으며, 바람직하게는 모두 탄소 또는 복소환일 수 있는 6 또는 5 원 고리이다. 융합 고리 내 개별 고리는 방향족 또는 지방족일 수 있다. 융합 고리 내 바람직한 개별 고리는 방향족 고리 및 치환된 방향족 고리, 락탐 고리, 및 프탈이미드 및 치환된 프탈이미드와 같은 방향족 이미드에 기초한 고리를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 디스크 기는 주위 조건에서 안정하며, 따라서 LCD용 광학 보상 필름에 사용하기에 적절하다.

[0147] 디스크 기의 대표적이고 예시적인 예는 하기 화학 구조로 도시된 바와 같이 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 펜타센, 프탈이미드 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0148]

[0149] 당업자가 인지하는 바와 같이, 디스크기를 갖는 부분을 포함하는 중합체 조성물은 용합 고리 상에서 탄소 또는 질소 원자에 직접 부착된 비닐 기를 갖는 디스크 함유 단량체를 중합하여 제조할 수 있다. 중합성 비닐기를 갖는 이러한 디스크 함유 단량체는 하기 화합물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0150]

[0151] 디스크기를 갖는 부분을 포함하는 중합체 조성물은 또한 1 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 갖는 디스크 함유 단량체를 공중합시켜 제조할 수 있다. 디스크 함유 단량체의 공중합에 사용될 수 있는 이러한 에틸렌계 불포화 단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소프렌, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소-옥틸 아크릴레이트, 이소-옥틸 메타크릴레이트, 트리메티올프로필 트리아크릴레이트, 스티렌, α-메틸 스티렌, 니트 로스티렌, 브로모스티렌, 요오도스티렌, 시아노스티렌, 클로로스티렌, 4-t-부틸스티렌, 4-메틸스티렌, 비닐 비

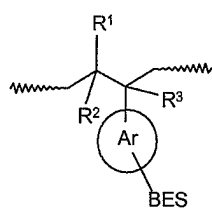
페닐, 비닐 트리페닐, 비닐 톨루엔, 클로로메틸 스티렌, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산 무수물, 글리시딜 메타크릴레이트, 카르보다이미드 메타크릴레이트, C₁-C₁₈ 알킬 크로토네이트, 디-n-부틸 말레에이트, 디-옥틸말레에이트, 알릴 메타크릴레이트, 디-알릴 말레에이트, 디-알릴말로네이트, 메티옥시부테닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 히드록시부테닐 메타크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 아세트아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 아세트아세톡시 에틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아세트산비닐, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 에폭시 부텐, 3,4-디히드록시부텐, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 부틸 아크릴아미드, 에틸 아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 부타디엔, 비닐 에스테르 단량체, 비닐(메트)아크릴레이트, 이소프로페닐(메트)아크릴레이트, 지환족 에폭시(메트)아크릴레이트, 에틸포름아미드, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 2,2-디메틸-4 비닐-1,3-디옥솔란, 3,4-디-아세톡시-1-부텐 및 모노비닐 아디페이트 t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필 메타크릴아미드, 2-t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N-(2-메타크릴로일옥시-에틸)에틸렌 우레아 및 메타크릴아미도-에틸에틸렌 우레아 중 1 이상을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 추가의 단량체는 문헌(The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H.) 및 문헌(Polymers and Monomers, the 1966-1997 Catalog from Ployscience, Inc., Warrington, Pa., U.S.A)에 기재되어 있다.

[0152] 중합은 벌크, 용액, 에멀션 또는 현탁 중합과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다. 반응은 자유 라디칼, 양이온, 음이온, 양쪽성 이온, 지글러-나타 또는 원자 이동 라디칼 유형의 중합일 수 있다. 특히 높은 분자량이 필요할 경우, 에멀션 중합이 바람직한 중합 방법이다. 고분자량 중합체 사용시 필름 품질이 양호해지고 양의 복굴절이 높아질 수 있다.

[0153] 용액 필름 구조는 디스크 함유 중합체, 디스크 함유 중합체와 다른 중합체의 블렌드를 포함하는 중합체 용액, 또는 디스크 함유 단량체와 다른 단량체의 공중합체를 사용하여 수행할 수 있는데, 마지막 2개가 유리하며, 이는 이것이 필름 품질을 개선시키고 비용을 저감시킬 수 있기 때문이다. 중합체 용액은 다른 중합체 또는 첨가제와 같은 다른 성분을 더 함유할 수 있다.

[0154] 특정 디스크 구조 및 중합체 또는 중합체 블렌드 조성에 따라, 디스크 함유 중합체는 예컨대 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 메틸 에틸 케톤(MEK), 시클로펜타논, N,N-디메틸포름아미드 또는 이의 혼합물에 가용성일 수 있다. 바람직한 용매는 톨루엔 및 MIBK이다.

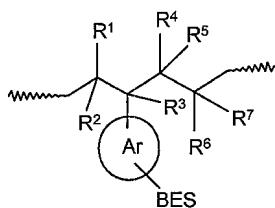
[0155] 본 발명의 다른 예시적인 구체예에서, OASU는 복굴절 향상 치환기(BES)로 치환된 방향족 고리(Ar)이다. BES는 또한 디스크 또는 메소젠 OASU 상의 치환기일 수 있다. Ar-BES는 또한 BES로 치환된 융합 방향족 고리일 수 있다. Ar-BES는 1개의 공유 결합을 통해 중합체에 직접 부착될 수 있으며, 상기 부분은 중합체 주쇄 내에 하기 화학식을 갖는다:



[0156]

[0157] 상기 화학식에서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이다. Ar-BES는 또한 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있다. BES로의 방향족 고리의 치환도는 0.1 이상이지만, 이는 더 높을 수도 있다. 공유 결합은 탄소-탄소 또는 탄소-질소 결합일 수 있다. Ar-BES 함유 중합체는 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 400 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. Ar-BES 함유 중합체 필름은 용액 구조에 의해 제조될 수 있으며, 용매 증발시 평면 밖 이방성 정렬을 형성할 수 있다. Ar-BES는 바람직하게는 400 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 0.005를 초과하는 양의 복굴절을 가지며, 더욱 바람직하게는 0.01을 초과하는 양의 복굴절을 갖는다.

[0158] 중합체 필름은 1개의 공유 결합을 통해 중합체 직접 주쇄에 부착된 Ar-BES를 함유하는 1 이상의 부분을 갖는 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 중합체 주쇄 내에 하기 구조를 갖는 부분을 가질 수 있다:



[0159]

[0160]

상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고; R^6 은 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기, 할로젠, 에스테르, 아미드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이다. 일 구체예에서, R^6 은 상이한 Ar-BES이다. 다른 구체예에서, R^6 은 벤젠 고리이다.

[0161]

방향족 고리 상의 BES의 치환도(DS)는 중합체 조성물 내 1개의 방향족 고리 상의 BES의 평균 수를 지칭한다. 따라서, 평균하여 각각의 방향족 고리가 1개의 BES로 치환되는 경우, $DS = 1$ 이다. 평균하여 각각의 방향족 고리가 1개를 초과하는 BES로 치환되는 경우, DS는 또한 1보다 클 수 있다. DS는 바람직하게는 0.3을 초과하며, 더욱 바람직하게는 0.5를 초과하고, 가장 바람직하게는 0.7을 초과한다. BES의 DS는 중합체의 복굴절과 직접 관련된다. 따라서, Δn 은 DS의 변경에 의해 조작할 수 있다. 중합체의 용해도는 또한 DS에 따라 달라질 수 있으며, 이에 따라 최적화될 수 있다. DS는 예컨대 BES의 출발량을 조정하여 당업자가 용이하게 조작할 수 있다.

[0162]

일 구체예에서, Ar-BES 함유 중합체는 폴리(비닐방향족), 즉 방향족 고리 상의 비닐기의 중합으로부터 생성된 중합체이다. 폴리(비닐방향족)은 또한 1 이상의 BES를 갖는다. BES를 갖는 폴리(비닐방향족)은 유리하게는 매우 높은 복굴절 값을 나타내며, 다양한 유기 용매에 가용성이고, 기판 상에서의 용액 주조에 의해 광학 보상 필름을 제조하는 데에 사용될 수 있다. 본 발명의 폴리(비닐 방향족)의 용해도 및 복굴절은 특정 BES를 혼입하여, 그리고 중합체의 방향족 고리의 치환도(DS)를 조정하여 제어할 수 있다. 이는 매우 바람직하는데, LCD 소자가 통상적으로 다양한 용매에서 상이한 용해도를 갖는 다층 물질을 함유하며, 이 특정 층을 용해시키지 않는 중합체 용액으로만 층을 코팅할 수 있기 때문이다. 따라서, 중합체의 용해도 및 복굴절을 제어하는 능력으로 인해, 본 발명의 광학 필름이 LCD 제작용 특정 층(또는 기판) 상에 주조 가능해져서 소자 내에 바람직한 순서의 층을 달성할 수 있다.

[0163]

방향족 기의 대표적인 예시적인 예는 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 나프타센, 피렌, 펜타센, 트리페닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 방향족 고리는 벤젠, 비페닐 또는 나프탈렌이다. 가장 바람직하게는, 방향족 고리는 벤젠이다.

[0164]

BES는 일반적으로 벌키하고 및/또는 폴리(비닐 방향족) 상의 디스크 기의 방향족 고리의 편광성을 증가시킬 수 있는 기이다. 중합체는 동일한 중합체 분자 내 상이한 방향족 고리 상에 상이한 BES 기를, 또는 동일한 방향족 고리 상에 상이한 BES 기를 포함할 수 있다. BES의 대표적인 예시적인 예는 NO_2 , Br, I, CN 및 페닐을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, BES 치환기는 NO_2 , Br, I 및 CN이다. 가장 바람직하게는, BES는 NO_2 또는 Br이다.

[0165]

BES는 에틸렌 부분에 대해 파라, 오르토 또는 메타에 있는 위치를 비롯한 임의의 이용 가능한 위치에서 벤젠과 같은 방향족 고리에 부착될 수 있다. 중합체 조성물은 또한 상이한 방향족 고리 상에서 상이한 위치에 있는 BES를 가질 수 있다. 바람직한 구체예에서, BES는 에틸렌 부분에 대해 파라 위치에 존재한다. BES는 또한 대부분 파라 위치에 존재할 수 있으며, 일부 BES는 오르토 및/또는 파라 위치에 존재할 수 있다.

[0166]

BES로 치환된 방향족 중합체의 중합체 조성물의 대표적인 예시적인 예는 폴리(니트로스티렌), 폴리(브로모스티렌), 치환된 폴리(니트로스티렌), 치환된 폴리(브로모스티렌), 니트로스티렌 또는 브로모스티렌의 공중합체, 및 치환된 니트로스티렌 또는 브로모스티렌의 공중합체를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 중합체 조성물은 폴리(니트로스티렌), 폴리(브로모스티렌), 이의 공중합체 또는 이의 혼합물이다.

[0167]

폴리(니트로스티렌), 폴리(브로모스티렌) 및 이의 공중합체는 각각 1 이상의 니트로 또는 브로모 BES로 치환될 수 있다. 브로모 또는 니트로 BES에 대한 치환도는 바람직하게는 0.5 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 이상이다. 그러나, 치환도는 $0 < DS < 1$ 범위에서 더 높거나 낮을 수도 있다. 또한, DS는 1을 초과할 수 있다. 니트로 또는 브로모 치환기는 에틸렌 부분에 대해 파라, 오르토 또는 메탄인 위치를 비롯한 임의의 이용 가능한 위치에서 벤젠

고리에 부착될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 니트로 또는 브로모 BES는 에틸렌 부분에 대해 파라 위치에 존재한다. 따라서, 바람직한 중합체는 폴리(4-니트로스티렌), 폴리(4-니트로스티렌-코-스티렌), 폴리(4-브로모스티렌) 및 폴리(4-브로모스티렌-코-스티렌)를 포함한다. 당업자가 인지하는 바와 같이, 이들 바람직한 중합체를 4-니트로-또는 4-브로모스티렌 단량체로부터 제조하는 경우, 각각 니트로 또는 브로모 기는 항상 파라 위치에 존재할 것이다.

[0168] 당업자가 인지하는 바와 같이, 폴리(니트로스티렌)은 문헌[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; and Al-Najjar, Mohammed M, et al., Polymer Engineering and Science (1996), 36(16), 2083-2087]에 개시된 바와 같이, HNO₃ 및 H₂SO₄의 혼합 산의 존재 하에 폴리스티렌의 질화에 의해 제조할 수 있다. 폴리스티렌의 질화는 니트로벤젠, 1,2-디클로로에탄, 3-니트로톨루엔, 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 이황화탄소, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 또는 이의 혼합물과 같은 유기 용매의 존재 하에 수행할 수 있다. 바람직한 용매는 니트로벤젠, 및 니트로벤젠과 1,2-디클로로에탄의 3:1 혼합물이다. 니트로스티렌의 공중합체는 폴리(스티렌-코-아크릴로니트릴), 폴리(스티렌-코-4-t-부틸스티렌) 및 폴리(스티렌-코-메틸 메타크릴레이트)와 같은 스티렌의 공중합체의 질화에 의해 제조할 수 있다. 이들은 또한 니트로스티렌과 다른 에틸렌계 불포화 단량체, 예컨대 메틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 4-t-부틸스티렌, 4-메틸스티렌, 부틸 아크릴레이트 및 아크릴산의 공중합에 의해 제조할 수 있다. 폴리(니트로스티렌)은 또한 문헌[Philippides, A. et al., Polymer (1994), 35(8), 1759-63; and Jonquieres, A. et al., Polymer Bulletin (Berlin), (1994), 33(4), 389-95]에 개시된 바와 같이 니트로스티렌 단량체의 중합에 의해 제조할 수 있다. 트리플루오로아세트산 무수물 및 트리플루오로아세트산을 질화제로서 질산과 함께 사용할 수 있다. 문헌[Grivello, J. V., J. Org. Chem. (1981), 46, 3056-3060]에 개시된 바와 같이 무기 질산염, 예컨대 NH₄NO₃, NaNO₃, KNO₃ 및 AgNO₃도 질화제로서 트리플루오로아세트산 무수물과 함께 사용할 수 있다.

[0169] 본 발명에서 제조된 폴리(니트로스티렌) 중합체는 니트로기의 치환도에 따라 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 메틸 에틸 케톤(MEK), 시클로펜타논, N,N-디메틸포름아미드 또는 이의 혼합물에 가용성이다. 필름 주조 폴리(니트로스티렌)에 바람직한 용매는 톨루엔 및 MIBK 또는 이의 혼합물이다.

[0170] 당업자가 인지하는 바와 같이, 폴리(브로모스티렌)은 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용하는 미국 특허 제 5,677,390호 및 제 5,532,322호에 개시된 바와 같이, AlCl₃, FeCl₃, AlBr₃, FeBr₃, SbCl₅, ZrCl₄, Sb₂O₃ 등과 같은 루이스산 촉매 및 브롬의 존재 하에 폴리스티렌의 브롬화에 의해 제조할 수 있다. 이는 또한 문헌[Farrall, M. J. and Frechet, M. J., Macromolecules, Vol. 12; p. 426, (1979)]에 개시된 바와 같이, 폴리스티렌과 n-부틸리튬-TMEDA 착체의 반응 후 브롬 퀴청에 의해 제조할 수 있다. 폴리(니트로스티렌)과 유사하게, 폴리(브로모스티렌)은 또한 문헌[Farrall, M. J. and Frechet, M. J., Macromolecules, Vol. 12; p. 426, (1979)]에 개시된 바와 같이 브로모스티렌 단량체의 중합에 의해 제조할 수 있다. 마찬가지로, 브로모스티렌의 공중합체는 또한 폴리(니트로스티렌)에 대해 상기 기재한 바와 같이 제조할 수 있다. 폴리스티렌의 브롬화는 예컨대 1,2-디클로로에탄, 니트로벤젠, 3-니트로톨루엔, 사염화탄소, 클로로포름, 염화메틸렌, 이황화탄소, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 또는 이의 혼합물과 같은 유기 용매의 존재 하에 수행할 수 있다. 바람직한 용매는 1,2-디클로로에탄, 사염화탄소 및 클로로포름이다.

[0171] 본 발명에서 제조된 폴리(브로모스티렌) 중합체는 높은 치환도에도 불구하고 톨루엔 뿐 아니라 시클로펜타논에도 가용성이다. 이는 TAC 기관의 코팅에 특히 유용한데, 이는 톨루엔이 TAC 필름에 대해 유해한 효과를 나타내지 않기 때문이다.

[0172] Ar-BES를 갖는 부분을 포함하는 중합체 조성물은 또한 Ar-BES 함유 단량체와 1 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 공중합에 의해 제조할 수 있다. 디스크 함유 단량체와의 공중합에 사용할 수 있는 이러한 에틸렌계 불포화 단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소프렌, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소-옥틸 아크릴레이트, 이소-옥틸 메타크릴레이트, 트리메틸올프로필 트리아크릴레이트, 스티렌, α-메틸 스티렌, 클로로스티렌, 4-t-부틸스티렌, 4-메틸 스티렌, 비닐 나프탈렌, 비닐 톨루엔, 클로로메틸 스티렌, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산 무수물, 글리시딜 메타크릴레이트, 카르보다이미드 메타크릴레이트, C₁-C₁₈ 알킬 크로토네이트, 디-n-부틸 말레에이트, 디-옥틸말레에이트, 알릴 메타크릴레이트, 디-알릴 말레에이트, 디-

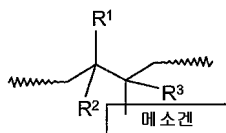
알릴말로네이트, 메티옥시부테닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 히드록시부테닐 메타크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시 에틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아세트산비닐, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 에폭시 부텐, 3,4-디히드록시부텐, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 부틸 아크릴아미드, 에틸 아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 부타디엔, 비닐 에스테르 단량체, 비닐(메트)아크릴레이트, 이소프로페닐(메트)아크릴레이트, 지환족에폭시(메트)아크릴레이트, 에틸포름아미드, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 2,2-디메틸-4 비닐-1,3-디옥솔란, 3,4-디-아세톡시-1-부텐 및 모노비닐 아디페이트 t-부틸 아미노에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸 아미노프로필 메타크릴아미드, 2-t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N-(2-메타크릴로일옥시-에틸)에틸렌 우레아 및 메타크릴아미도-에틸에틸렌 우레아 중 1 이상을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 추가의 단량체는 문헌(The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H.) 및 문헌(Polymer and Monomers, the 1966-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pa., U.S.A)에 개시되어 있다.

[0173] 중합은 벌크, 용액, 에멀션 또는 현탁 중합과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다. 반응은 자유 라디칼, 양이온, 음이온, 양쪽성 이온, 지글러-나타 또는 원자 이동 라디칼 유형의 중합일 수 있다. 특히 높은 중합체 분자량이 필요할 경우, 에멀션 중합이 바람직한 중합 방법이다. 고분자량 중합체 사용시 필름 품질이 양호해지고 양의 복굴절이 높아질 수 있다.

[0174] 용액 필름 구조는 Ar-BES 함유 중합체, Ar-BES 함유 중합체와 다른 중합체의 블렌드를 포함하는 중합체 용액, 또는 Ar-BES 함유 단량체와 다른 단량체의 공중합체를 사용하여 수행할 수 있는데, 마지막 2개가 유리하며, 이는 이것이 필름 품질을 개선시키고 비용을 저감시킬 수 있기 때문이다. 중합체 용액은 다른 중합체 또는 첨가제와 같은 다른 성분을 더 함유할 수 있다.

[0175] 특정 Ar-BES 구조 및 중합체 또는 중합체 블렌드 조성에 따라, Ar-BES 함유 중합체는 예컨대 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 메틸 에틸 케톤(MEK), 시클로펜타논, N,N-디메틸포름아미드 또는 이의 혼합물에 가용성일 수 있다. 바람직한 용매는 톨루엔 및 MIBK이다.

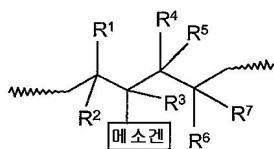
[0176] 본 발명의 다른 예시적인 구체예에서, OASU는 막대형이다. 바람직한 구체예에서, 막대형 구조는 메소겐이다. 메소겐은 (스페이서 없이) 1개의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있으며, 상기 부분은 중합체 주쇄 내에 하기 화학식을 갖는다:



[0177]

[0178] 상기 화학식에서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이다. 메소겐은 또한 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착될 수 있다. 공유 결합은 탄소-탄소 또는 탄소-질소 결합일 수 있다. 메소겐은 바람직하게는 메소겐의 중력 중심에서 또는 그 부근 위치에서 중합체 주쇄에 부착되지만, 말단 또는 중심을 벗어난 위치에서 부착될 수도 있다. 메소겐 함유 중합체는 열 처리, 광 조사 또는 연신을 거치지 않고 400 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 0.002를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. 메소겐 함유 중합체 필름은 용액 구조에 의해 제조될 수 있으며, 용매 증발시 평면박 이방성 정렬을 형성할 수 있다. 바람직한 구체예에서, 양의 복굴절은 400 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 0.005 초과, 0.01 초과, 0.02 초과 또는 0.03을 초과한다. 본 발명에서 메소겐 함유 중합체를 통상적으로 메소겐 자켓형 중합체(mesogen jacketed polymer, MJP)로 지칭한다. 본 발명에 따른 MJP는 통상적인 메소겐 자켓형 액정 중합체(MJLCP) 뿐 아니라, 비액정 막대형 기로 자켓화된 중합체를 포함한다.

[0179] 중합체 필름은 1 이상의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 메소겐을 함유하는 1 이상의 부분을 갖는 단독 중합체 또는 공중합체일 수 있다. 공중합체는 중합체 주쇄 내에 하기 구조를 갖는 부분을 가질 수 있다:



[0180]

[0181]

상기 화학식에서, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로겐이고; R^6 은 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기, 할로겐, 에스테르, 아미드, 케톤, 에테르, 시아노, 페닐, 에폭시, 우레탄, 우레아, 또는 에틸렌계 불포화 단량체의 잔기의 주쇄에 직접 부착된 광학 이방성 소단위(OASU)이다. 일 구체예에서, R^6 은 상이한 메소겐이다. 메소겐은 또한 2개의 공유 결합에 의해 공중합체 주쇄에 부착될 수 있다.

[0182]

주쇄와 메소겐 사이에 유연성(flexible) 스페이서를 갖는 통상적인 측쇄 액정 중합체(LCP)와 달리, 메소겐 자켓형 중합체(MJP)는 중합체 주쇄와 막대형 메소겐 단위 사이에 스페이서를 갖지 않거나 또는 매우 짧은 스페이서를 갖는다. 문헌(Zhao, Y. F., et al. Macromolecules, 2006, 39, p. 948) 참조. 따라서, MJP는 주쇄와 벌키한 측쇄 기 사이에 강한 상호 작용을 갖는다. 그 결과, 주쇄가 일반적으로 랜덤 코일 사슬 형상을 취하는 통상적인 측쇄 LCP와는 달리, MJP는 약간 강성이고, 주쇄 LCP의 일부 특성을 나타낸다.

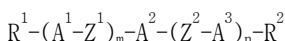
[0183]

주쇄와 막대형 메소겐 측쇄 기 사이에 스페이서를 갖지 않는 MJP가 열 처리 또는 광 조사를 거치지 않고 평면박 이방성 정렬 필름을 형성할 수 있음을 놀랍게도 발견하였다. 본 발명의 구체예는 용액 주조에 의한 이러한 필름의 제조를 포함한다. 주위 온도에서의 용매 증발시, 생성된 필름은 매우 높은 양의 복굴절을 나타낸다. 본 발명의 MJP는 다양한 유기 용매에 가용성이다.

[0184]

본 발명의 메소겐은 하기 화학식을 가질 수 있다:

[0185]

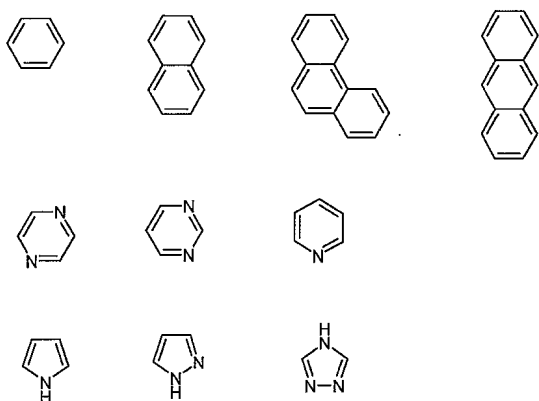


[0186]

상기 화학식에서, A^1 , A^2 및 A^3 은 독립적으로 방향족 또는 지환족 고리이다. 고리는 모두 탄소 또는 헤테로환형이며, 비치환되거나, 할로겐, 시아노 또는 니트로, 또는 탄소 원자 1 내지 8 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기로 단일 치환 또는 다중 치환될 수 있다. Z^1 , Z^2 및 Z^3 은 각각 독립적으로 $-COO-$, $-OOC-$, $-CO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$ 또는 단일 결합이다. R^1 및 R^2 은 각각 독립적으로 할로겐, 시아노 또는 니트로 기, 또는 탄소 원자 1 내지 25 개의 알킬, 알콕시 또는 알카노일 기이거나, 또는 $-(Z^2-A^3)$ 에 대해 제공된 의미 중 하나를 갖는다. m 은 0, 1 또는 2이고; n 은 1 또는 2이다. 바람직하게는, m 은 1 또는 2이고; n 은 1 또는 2이며; A^2 는 1,4-페닐렌이고; 메소겐은 A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된다. 더욱 바람직하게는, m 은 2이고; n 은 2이며; A^2 는 1,4-페닐렌이고; 메소겐은 A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된다.

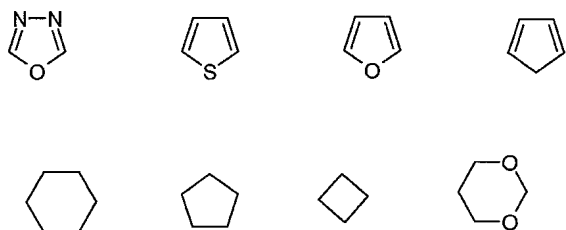
[0187]

메소겐 내 방향족 고리의 대표적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



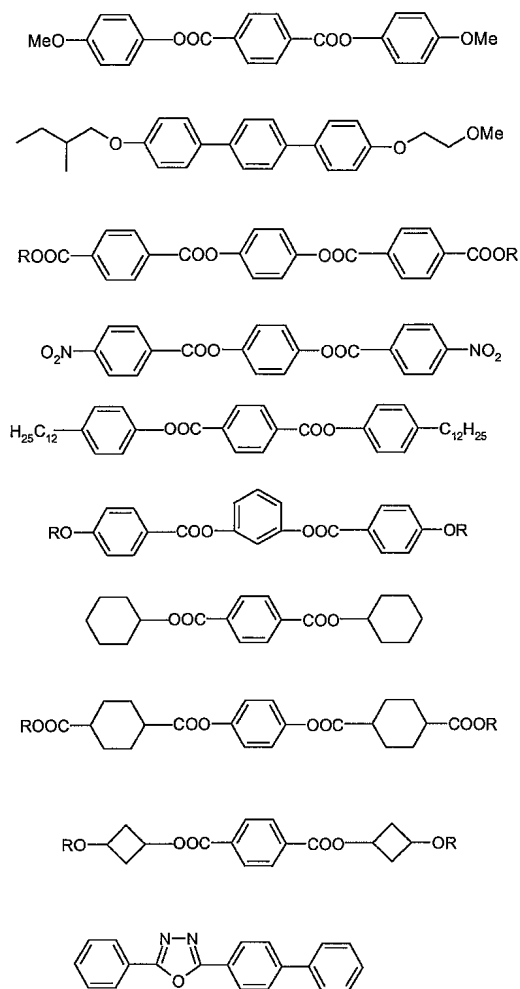
[0188]

[0189] 메소겐 내 지환족 고리의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:

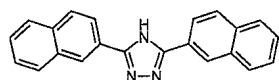
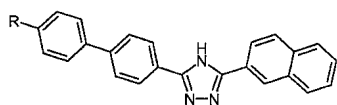
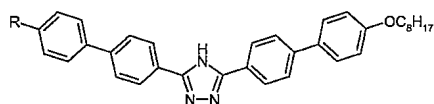
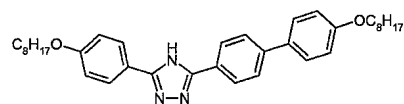
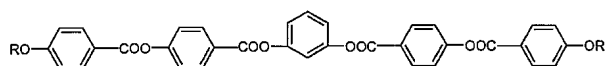
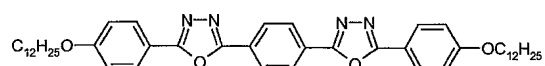
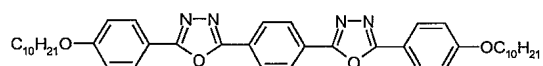
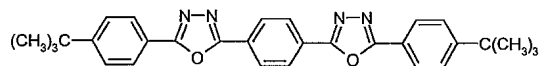
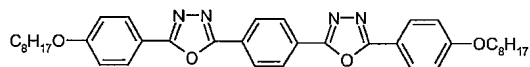
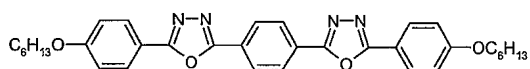


[0190]

[0191] 1개의 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 부착될 수 있는 메소겐의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0192]



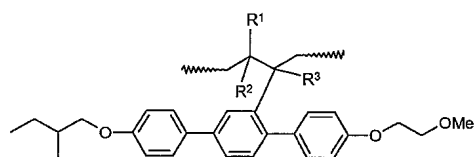
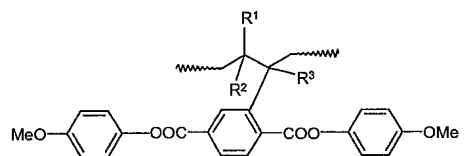
[0193]

[0194]

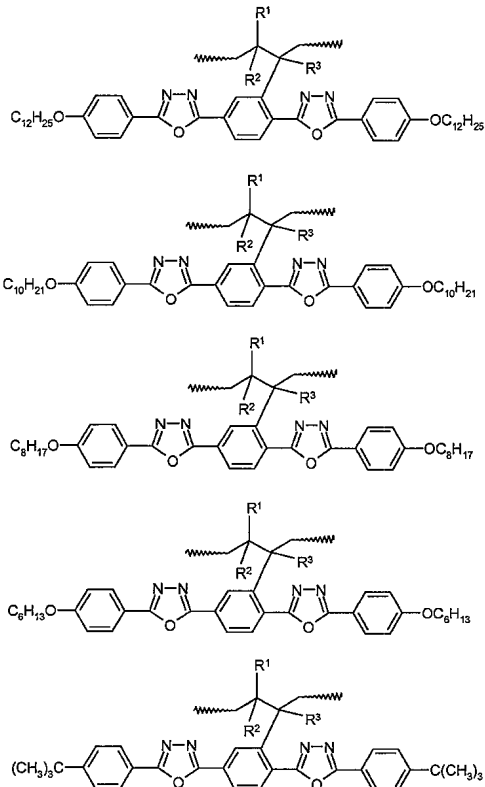
이러한 메소겐은 벤젠 고리 상에서 탄소 원자를 통해 또는 트리아졸 상에서 질소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 메소겐은 중심 1,4-페닐렌 상에서 탄소 원자를 통해 또는 복소환 고리 상에서 질소 원자를 통해 중합체 주쇄에 부착된다.

[0195]

m은 1 또는 2이고, n은 1 또는 2이며, A²는 1,4-페닐렌이며, A²를 통해 중합체 주쇄에 부착된 메소겐을 갖는 바람직한 중합체 부분의 대표적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:

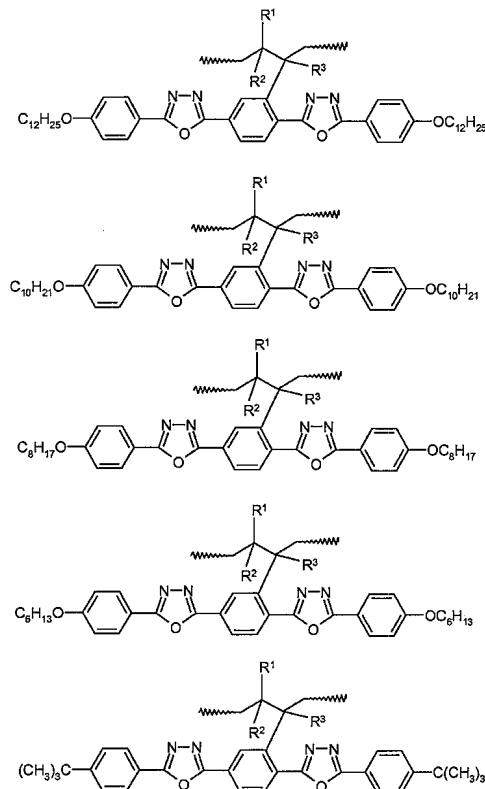


[0196]



[0197]

[0198] m 은 2이고, n 은 2이며, A^2 는 1,4-페닐렌이며, A^2 를 통해 중합체 주쇄에 부착된 메소겐을 갖는 바람직한 중합체 부분의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:

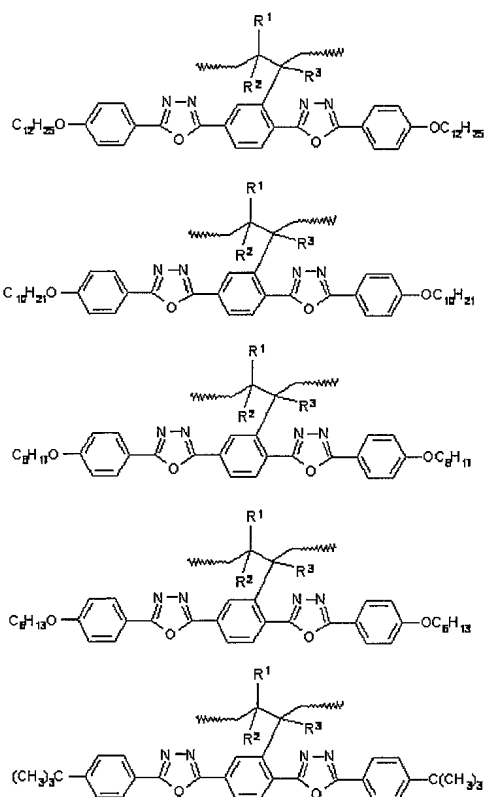


[0199]

[0200] 상기 화학식들에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 수소 원자, 알킬기 또는 할로겐이다.

[0201] 본 발명의 하나의 예시적인 구체예에서, 광학 필름은 m 은 2이고, n 은 2이며, A^2 는 1,4-페닐렌이며, A^2 를 통해 중

합체 주쇄에 부착된 메소겐의 1 이상의 부분을 갖는 중합체 조성물로부터 나온 용액 주조물이다. 이 메소겐 자켓형 중합체 필름은 약 300 nm 내지 약 350 nm 사이에서 최대 흡수도를 가지며, 400 nm < λ < 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 약 0.015를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다. 이러한 중합체 부분의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0202]

[0203]

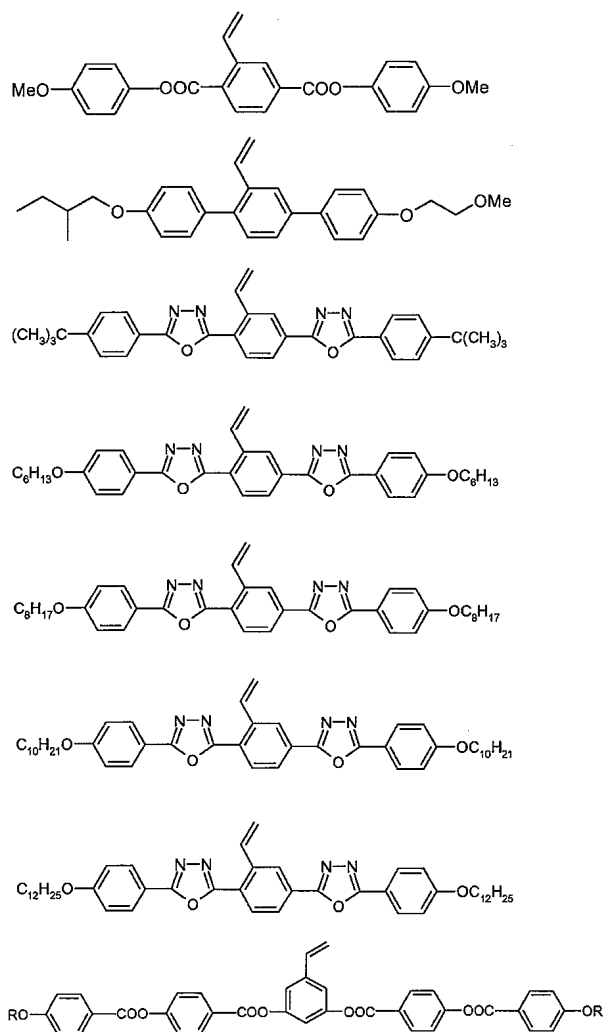
상기 화학식들에서, R¹, R² 및 R³은 수소 원자, 알킬기 또는 할로젠이다.

[0204]

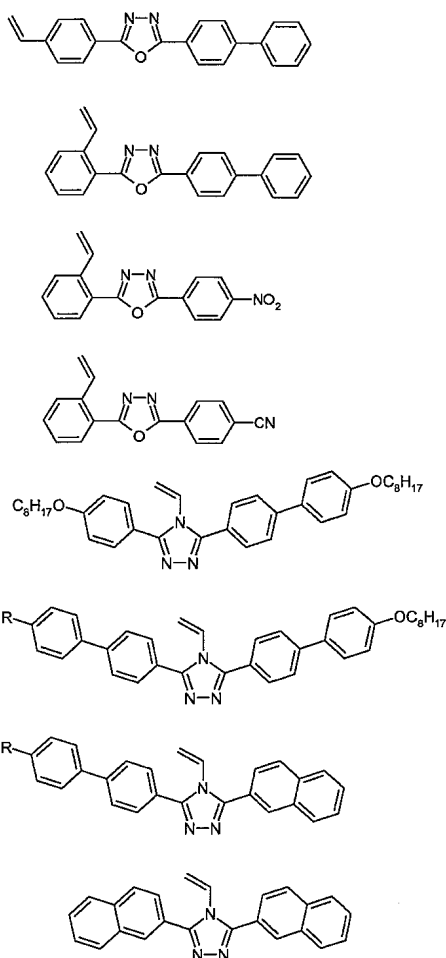
본 발명의 MJF는 이의 고리, 바람직하게는 벤젠과 같은 방향족 고리 중 하나에 부착된 비닐기를 갖는 메소겐 단량체의 중합에 의해 제조할 수 있다. 중합은 벌크, 용액, 에멀션 또는 현탁 중합과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 수행할 수 있다. 반응은 유리 라디칼, 양이온, 음이온, 양쪽성 이온, 지글러-나타 또는 원자 이동 라디칼 유형의 중합일 수 있다. 문헌(Zhou, Q. F., et al. Macromolecules, 1987, 20, p.233; Zhang, D., et al., Macromolecules, 1999, 32, p. 5183; Zhang, D., et al., Macromolecules, 1999, 32, p.4494; and Chen, X., et al., Macromolecules, 2006, 39, p.517) 참조.

[0205]

본 발명에 적절한 중합성 비닐기를 갖는 메소겐 단량체의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



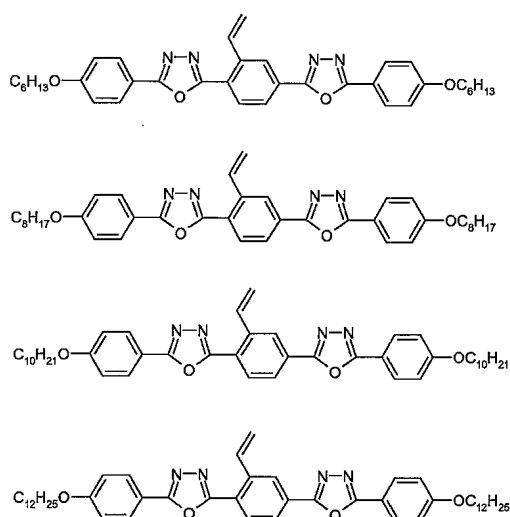
[0206]



[0207]

[0208]

본 발명에 적절한 중합성 비닐기를 갖는 바람직한 메소겐 단량체의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0209]

[0210]

이들 부분을 갖는 중합체는 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 의 파장 범위에 걸쳐 약 0.02를 초과하는 양의 복굴절을 갖는다.

[0211]

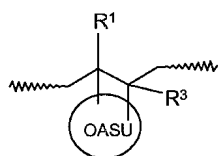
본 발명의 MJP는 1 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와 함께 1개의 비닐기를 갖는 메소겐 단량체의 공중합에 의해 제조할 수도 있다. 메소겐 함유 단량체와의 공중합에 사용할 수 있는 에틸렌계 불포화 단량체의 대표적이고 예시적인 예는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소프렌, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소-

옥틸 아크릴레이트, 이소-옥틸 메타크릴레이트, 트리메틸올프로필 트리아크릴레이트, 스티렌, α -메틸 스티렌, 비닐 나프탈렌, 니트로스티렌, 브로모스티렌, 요오도스티렌, 시아노스티렌, 클로로스티렌, 4-t-부틸스티렌, 비닐 비페닐, 비닐 트리페닐, 비닐 톨루엔, 클로로메틸 스티렌, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산 무수물, 글리시딜 메타크릴레이트, 카르보다이미드 메타크릴레이트, C_1 - C_{18} 알킬 크로토네이트, 디-n-부틸 말레이트, α - 또는 β -비닐 나프탈렌, 디-옥틸말레에이트, 알릴 메타크릴레이트, 디-알릴 말레에이트, 디-알릴 말로네이트, 메티옥시부테닐 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 히드록시부테닐 메타크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시 에틸 메타크릴레이트, 아세토아세톡시 에틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 염화비닐, 염화비닐리덴, 아세트산비닐, 비닐 에틸렌 카르보네이트, 에폭시 부텐, 3,4-디히드록시부텐, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 메타크릴아미드, 아크릴아미드, 부틸 아크릴아미드, 에틸 아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 부타디엔, 비닐 에스테르 단량체, 비닐(메트)아크릴레이트, 이소프로페닐(메트)아크릴레이트, 지환족에폭시(메트)아크릴레이트, 에틸포름아미드, 4-비닐-1,3-디옥솔란-2-온, 2,2-디메틸-4 비닐-1,3-디옥솔란, 3,4-디-아세톡시-1-부텐 및 모노비닐 아디페이트 t-부틸아미노 에틸 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노 프로필 메타크릴아미드, 2-t-부틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N-(2-메타크릴로일옥시-에틸)에틸렌 우레아 및 메타크릴아미도-에틸에틸렌 우레아 중 1 이상을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 바람직한 단량체는 문헌(The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H.) 및 문헌(Polymers and Monomers, the 1966-1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pa., U.S.A)에 개시되어 있다.

[0212] 당업자가 인지하는 바와 같이, MJP은 우선 작용화 중합체를 합성한 후 이어서 중합체를 소분자와 반응시켜 소정의 메소겐 구조를 얻어서 제조할 수도 있다.

[0213] 용액 필름 주조는 MJP, MJP와 다른 중합체의 블렌드를 포함하는 중합체 용액 또는 MJP의 공중합체를 사용하여 수행할 수 있는데, 마지막 2개가 유리하며, 이는 이것이 필름 품질을 개선시키고 비용을 저감시킬 수 있기 때문이다. 중합체 용액은 다른 중합체 또는 첨가제와 같은 다른 성분을 더 함유할 수 있다. 본 발명의 MJP는 메소겐의 구조에 따라 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 메틸 에틸 케톤(MEK), 시클로펜타논, N,N-디메틸포름아미드 또는 이의 혼합물에 가용성이다. 바람직한 용매는 톨루엔 및 MIBK이다. 광학 필름을 예컨대 상기 기재한 바와 같이 스핀 코팅과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 생성된 중합체 용액으로부터 기관 상에 주조할 수 있다.

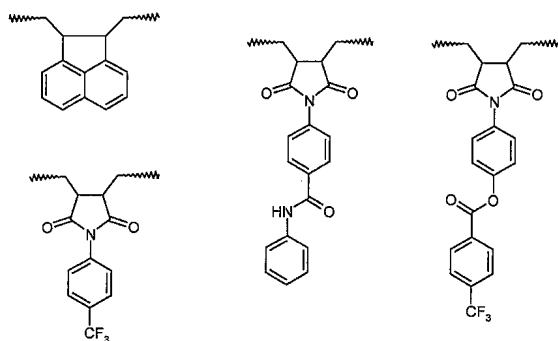
[0214] 본 발명의 다른 구체예에서, OASU는 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착되며, 상기 부분은 하기 화학식을 갖는다:



[0215]

[0216] 상기 화학식에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 치환된 알킬기 또는 할로젠이고, OASU는 광학 이방성 소단위이다.

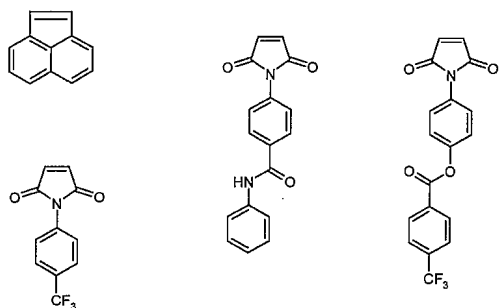
[0217] 2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 OASU를 갖는 이러한 중합체 부분의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0218]

[0219]

2개의 독립적인 공유 결합을 통해 중합체 주쇄에 직접 부착된 OASU를 갖는 단독 중합체 또는 공중합체의 제조에 사용할 수 있는 단량체의 대표적이고 예시적인 예는 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0220]

[0221]

본 발명의 다른 예시적인 구체예는 본 명세서에 개시된 바와 같이 복굴절을 향상시키는 것으로 밝혀진 변수에 부착되는 중합체를 선택하는 단계에 의한 광학 보상 필름의 복굴절의 제어 방법을 포함한다. 양의 복굴절을 갖는 중합체 필름(포지티브 C 플레이트)의 복굴절은 보상 필름에 복굴절 특성을 제공하는 분자 단위인 광학 이방성 소단위(OASU)의 배향을 제어함으로써 제어할 수 있다.

[0222]

본 발명의 바람직한 예시적인 구체예에서, 복굴절은 하기와 같이 정의되는 버팀 효과를 나타내는 치환기를 갖는 중합체를 선택하여 제어할 수 있다:

[0223]

$$B = R/D$$

[0224]

상기 식 중, B는 버팀 인자이고, R은 중합체 주쇄에 OASU를 부착시키는 공유 결합(들)의 벡터 합에 수직인 방향에서의 OASU의 최대 치수이며, D는 중합체 주쇄가 2개의 인접 OASU의 부착 지점 사이에서 연장 형태에 있을 경우 중합체 주쇄에 따르는 거리이다. 2개의 독립적인 공유 결합에 의해 중합체 주쇄에 부착된 OASU에 대해, D는 2개의 공유 결합의 중간점으로부터 측정된다. OASU를 포함하지 않는 일부 부분을 갖는 중합체에 대해, OASU가 서로에 대해 직접적으로 인접하지 않은 경우라도 또는 다른 치환기가 중합체 사슬을 따라 OASU 사이에 존재하는 경우라도, D는 여전히 2개의 가장 가까운 OASU의 부착 지점 사이의 거리이다. 소정 중합체 또는 공중합체 구조의 버팀 인자 B는 원자 또는 치환기 사이의 상당하는 거리 및 결합 길이의 값을 기준으로 하여 이론적으로 계산할 수 있다. 당업자가 이해하는 바와 같이, 결합 길이는 X선 결정학, X선 흡수 미세 구조, NMR 분광법 및 전자 회절과 같은 기술에 의해 계산할 수 있다. 공지된 결합 길이를 보고하는 표는 당업계에 공지되어 있으며, 문헌(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)과 같은 다양한 화학 문헌에서 입수 가능하다. 하나의 예시적인 구체예에서, $B = R/D$ 변수에 따른 OASU의 선택으로 중합체 필름의 음의 분절 복굴절(Δn^s)의 제어가 가능해진다. 그 다음, 그 중합체를 용액 주조하여 음의 분절 질서 변수(0^s)를 갖게 하고, 이에 따라 양의 복굴절(Δn)을 갖는 중합체 필름을 생성시킨다.

[0225]

R 및 D 값의 이론적 계산은 도 1 내지 2 및 하기 실시예에서 설명되는 예시적인 중합체인 폴리스티렌을 참고로 하여 이해할 수 있다. D는 중합체가 예시적인 도 1a에 도시된 바와 같이 연장된 사슬 형태로 존재하는 경우, 중합체 주쇄에 대한 2개의 OASU의 부착 지점 사이의 거리이다. D는 부착 지점 사이에서 중합체 주쇄에 따르는 전체 거리가 아니라 인접 OASU의 부착 지점 사이의 직선 거리이다. D는 OASU 함유 부분 주위에 골격을 그리고 공

지된 결합 길이 및 결합 각을 이용하여 계산할 수 있다.

[0226] D 및 R의 계산에 골격, 결합 길이 및 결합 각을 이용하는 것에 대해서는 폴리스티렌을 참고로 하여 설명한다. 도 2a는 기준 물질의 OASU(벤젠 고리)가 부착될 중합체 주쇄 상의 지점을 도시한다. 도 2b는 연장된 사슬 형태 내 중합체 주쇄의 분절을 도시한다. 폴리스티렌에 대해, 이는 2개의 단일 탄소-탄소 결합을 나타내는데, 각각은 결합 길이가 0.154 nm이고 결합 각이 109.5° 이다. 도 2c는 2개의 OASU 부착 지점이 직선에 의해 연결될 때 형성되는 거리 D를 도시한다. D를 나타내는 직선과 탄소-탄소 단일 결합 사이의 각은 용이하게 측정된다[(180° - 109.5°) ÷ 2 = 35.2°]. 따라서, D의 값은 하기와 같이 계산할 수 있다:

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

[0228] 따라서, 도 1a에 도시한 폴리스티렌에 대해, D는 약 2.51 Å이다. D 계산의 다른 예를 도 1c, 1e, 1g, 3a 내지 3c 및 4a 내지 4c에, 그리고 실시예 23 및 24에 의해 예시하였다.

[0229] 이제 도 1b로 돌아가면, R은 중합체 주쇄에 대한 강성 결합에 수직인 방향에서의 OASU의 크기를 측정한다. OASU는 실제 결합 길이 및 결합 각에 따라 종이 평면에 실제 크기로 그린 것이다. R은 공유 스페이서 결합에 평행하고 서로 평행한 OASU의 측면에 있는 선을 그리고, 결합 길이 및 결합 각을 이용하여 2개의 외측 선 사이의 거리를 측정하여 측정한다. 그 값을 OASU의 최좌측 및 최우측 원자의 반데르 발스 반경에 더한다. 이 합이 R의 값이다. 이 계산을 도 2d 내지 2f에서 예시적인 중합체인 폴리스티렌에 대해 도시하였다. 도 2d는 중합체 주쇄의 탄소 원자로부터 OASU의 부착 원자까지의 공유 결합을 도시한다. 폴리스티렌의 경우, 부착 원자는 또한 탄소이다. 도 2e는 중합체 주쇄에 부착된 벤젠의 구조, 및 이의 공지된 결합 길이 및 결합 각을 도시한다. 벤젠 고리의 모든 탄소-탄소 결합 길이는 0.14 nm이며, 벤젠 고리의 모든 결합 각은 120° 이고, 벤젠 고리의 모든 탄소-수소 결합 길이는 0.11 nm이다. 도 2f는 OASU의 분절 거리의 계산이 각각의 간격에 대해 가능하도록 간격을 두고 그린 평행 수직선을 갖는 벤젠 고리를 도시한다. 당업자는 어떻게 하면 공지된 결합 길이 및 결합 각에 기초하여 R의 계산이 가능하도록 각각의 구조를 분할할 수 있는지를 알 것이다. 도 2f에 도시된 바와 같이, 결합 1, 2, 3 및 4는 각각 벤젠 OASU의 수평 길이에 대해 각각 30°의 각을 가지며, 이에 따라 각각의 분절은 결합 길이 × cos30°로 계산되는 길이를 가지며, R은 이들 분절 길이 + 각각 0.12 nm인 수소 원자의 반데르 발스 반경의 합이다. 따라서, R은 하기와 같이 계산할 수 있다:

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

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

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

[0233] 당업자가 인지하는 바와 같이, 이 계산을 또한 하기와 같이 수행할 수 있다:

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

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

[0236] 따라서, 도 1a에 대해 도시된 폴리스티렌에 대해, R은 약 6.7 Å이다. R 계산의 다른 예를 도 1d, 1f, 1h, 1i, 3d 내지 3f 및 4d 내지 4f에, 그리고 실시예 23 및 24에 의해 예시하였다. OASU가 도 1i에서 OASU의 말단에 도시된 R기와 같은 유연성 꼬리(flexible tail)를 포함하는 경우, 유연성 꼬리(R기)의 결합 거리 및 결합 각은 R의 계산에 포함되지 않는다. 또한, 4 위치(중합체 주쇄에 대해 Ar-BES의 부착 위치에 반대인 위치)에서 BES로 치환된 스티렌인 Ar-BES에 대해, R 계산은 스티렌에 대한 것과 동일할 수 있는데, 이는 4 위치의 BES가 Ar-BES의 치수(R)와 관련없고, 이에 따라 R의 계산에 포함되지 않기 때문이다. 따라서, 도 1i에서 산소 원자의 반데르 발스 반경은 R 계산에 포함되는 최우측 및 최좌측 거리이다.

[0237] 당업자는 R 계산식이 상이한 OASU에 대해 상이할 수 있음을 이해할 것인데, 이는 R 계산식이 OASU의 결합 길이 및 각에 따라 달라지기 때문이다. 따라서, 상이한 원자 또는 상이한 형태를 갖는 OASU는 R의 계산에 상이한 식을 이용할 수 있지만, 그 식은 본 명세서에 기재된 원리에 기초할 것이다.

[0238] 마지막으로, B는 R을 D로 나워서 계산한다. 따라서, 폴리스티렌에 대해서는

$$B = R/D$$

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

$$B = 2.7$$

- [0242] 폴리스티렌(PS)의 용액 주조 필름은 가시광 파장(~ 0.001 내지 0.002 @ 633 nm)에서 약 0.002 의 복굴절을 갖는다.
- [0243] 본 명세서에 기재되고 도 1에 도시된 바의 D 및 R의 계산을 다른 중합체 또는 공중합체에 적용할 수 있으며, 이에 따라 다른 특정 OASU 함유 부분에 대해 B를 계산할 수 있다.
- [0244] 버팀 인자 B가 약 2.5를 초과하는 경우, OASU의 최대 치수는 중합체 주쇄에 OASU를 부착시키는 공유 결합에 수직인 방향에서의 다른 OASU로부터의 거리보다 크다. 이 최적 변수는 중합체 주쇄를 코르크 따개 유사 형태로 꼬아서, OASU를 버티진 중합체 사슬의 측면이 아닌 버티진 중합체 사슬의 위 및 아래에 배향시켜, 입체적으로 바람직한 형태로 벌기한 OASU를 수용한다. 버티진 중합체 사슬은 입체 장애로 인해 풀릴 수 있다. 버팀 효과는 또한 중합체 주쇄가 장거리에 걸쳐(즉, 멀리서 보았을 때) 전체적인 직선 형상을 갖도록 한다. 따라서, 버티진 중합체는 도 3에 도시된 바와 같이 버티진 중합체 사슬의 전체적인 직선 방향에 대략 수직인 각으로 위 및 아래로 연장하는 OASU를 갖는 코르크 따개 유사 형태로 단단히 고정된다. OASU의 수직도가 높을수록, 중합체 분질의 음의 분절 복굴절(Δn^s)이 커진다. 따라서, 본 발명의 바람직한 구체예에서, OASU에 대한 버팀 인자는 약 2.5를 초과한다. 일구체예에서, OASU는 Ar-BES이고, 버팀 인자는 약 2.6 이상일 수 있다. 더욱 바람직한 구체예에서, OASU에 대한 버팀 인자는 약 2.7 이상이다. 일구체예에서, OASU는 디스크 또는 메소젠이고, 버팀 인자는 약 2.7 이상일 수 있다.
- [0245] 중합체 사슬 강성은 버팀 인자를 증가시켜, 즉 OASU 사이의 거리를 감소시키고 및/또는 치수를 증가시켜 향상시킬 수 있다. 따라서, 버팀 인자는 버티진 중합체를 함유하는 보상 필름의 전체 복굴절에 영향을 미치는 소정의 사슬 강성에 따라 증가할 수 있다. 따라서, 버팀 인자를 예컨대 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 또는 그 사이의 증가량과 같이 임의의 더 높은 B 값으로 증가시키는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 더 높은 B 값이 또한 보상 필름의 특정 용도 및 이의 소정 복굴절에 따라 고려될 수 있다.
- [0246] 버티진 중합체 주쇄가 (기판에 평행하게) 평면내에 존재하고, OASU가 기판 및 중합체 주쇄에 수직인 경우, OASU(보상 필름의 광 유도 원자)의 수직도로 인해 필름이, 필름에 평행한 방향에서의(즉, 버티진 중합체 주쇄의 길이에 따라) 굴절 지수가 더 높은 필름에 수직인 방향에서의(즉, OASU의 광축에 따라) 굴절 지수를 갖게 된다. 따라서, 보상 필름은 관계 $n_L \gg n_E$ 를 만족시킨다. n_L 과 n_E 사이의 차이가 크기 때문에, 보상 필름의 복굴절 Δn 은 높다.
- [0247] 버팀 효과를 갖는 중합체의 선택을 통해 높은 복굴절 Δn 을 달성하는 것도 바람직한데, 이는 필름 복굴절 및 두께가 역 관계에 있기 때문에, 이로 인해 보상 필름의 두께가 더 얇아지기 때문이다. 광학 보상 필름의 지연 값은 $d \times \Delta n$ (식 중, d 는 필름의 두께임)으로서 정의된다. 따라서, 높은 복굴절을 갖는 필름이 더 얇아질 수 있고, 소정의 지연 값을 더 달성할 수 있다. 광학 보상 필름의 지연 값은 바람직하게는 50 nm 내지 400 nm일 수 있다.
- [0248] 본 명세서에 기재된 바와 같이, OASU는 디스크형 또는 막대형일 수 있다. 보상 필름의 복굴절은 Δn^{OASU} (여기서 $\Delta n^{OASU} = n_o^{OASU} - n_e^{OASU}$)로서 표시되는 일축 단위의 복굴절을 조작하여 제어할 수 있다. Δn^{OASU} 는 막대형 OASU에 대해 0보다 큰데, 이는 이의 광축이 OASU의 막대 방향에 존재해서, $n_o^{OASU} > n_e^{OASU}$ 이기 때문이다. Δn^{OASU} 는 디스크형 OASU에 대해 0 미만인데, 이는 이의 광축이 OASU 디스크의 평면에 수직이어서, $n_o^{OASU} < n_e^{OASU}$ 이기 때문이다.
- [0249] 필름 정상 방향(z 방향)에 대한 OASU의 질서 변수는 $0^{OASU} = (3\langle \cos \theta \rangle - 1)/2$ (식 중, $\langle \cos \theta \rangle$ 는 모든 단위의 $\cos \theta$ 값의 평균 값이고, θ 는 OASU의 광축 방향과 필름의 정상 방향 사이의 각임)로서 정의된다. 정의에 따르면, θ 는 0° 내지 90° 범위이고, 이에 따라 0^{OASU} 는 -0.5 내지 1 범위이다. 따라서, 0^{OASU} 는 양, 음 또는 0일 수 있다.
- [0250] 보상 필름의 복굴절은 일축 단위의 질서 변수와 복굴절의 함수로서 표시될 수 있다: $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times 0^{OASU}$. 2개의 인자의 신호를 고려하면, 도 4에 기재된 바와 같이 6개의 조합이 존재한다. 본 발명은 포지티브 C 플레이트에 관한 것이다. 따라서, 도 4에 도시된 바와 같이, $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times 0^{OASU} > 0$ 을 만족시키기 위해, 막대형 OASU는 양의 질서 변수($0^{OASU} > 0$)를 필요로 하는 반면, 디스크형 OASU는 음의 질서 변수를 필요로 한다.

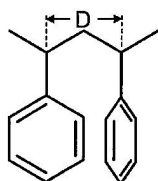
- [0251] 필름 형성 및 공정 동안, 중합체의 기본 단위는 강성 분절로서 정의될 수 있으며, 필름의 복굴절은 $\Delta n = \Delta n^S \times 0^S$ (식 중, Δn^S 는 분절의 복굴절이며, 0^S 는 필름 정상 방향에 대한 분절의 질서 변수임)로서 표시될 수 있다. 분절의 복굴절 Δn^S 는 $\Delta n^S = n_o^S - n_e^S$ (식 중, n_o^S 는 분절 방향(또는 분절 위치에서의 주요 사슬 방향)에 따르는 굴절 지수임)로서 정의되고, n_e^S 는 분절 방향에 수직인 평균 굴절 지수이다. 필름 정상 방향에 대한 분절의 질서 변수(0^S)는 $0^S = (3\langle \cos \phi \rangle - 1)/2$ (식 중, ϕ 는 분절 방향과 필름 정상 방향 사이의 각이고, $\langle \cos \phi \rangle$ 는 모든 분절의 $\cos \phi$ 값의 평균 값임)로서 정의된다. 용액 주조 중합체 필름에 대해, 0^S 는 항상 음 또는 0이다. 따라서, 0이 아닌 0^S 의 경우, Δn 의 신호는 Δn^S 의 신호에 의해 결정된다. 0^S 는 바람직하게는 큰 절대 값을 갖는데, 이는 충분히 큰 분절 크기 또는 충분히 긴 지속 길이를 필요로 한다.
- [0252] 분절 내에서, OASU 단위는 $0^{U-S} = (3\langle \cos \psi \rangle - 1)/2$ (식 중, ψ 는 OASU 광축 방향과 분절 방향 사이의 각이고, $\langle \cos \psi \rangle$ 는 분절 내 모든 OASU의 $\cos \psi$ 값의 평균 값임)로서 정의되는, 분절 방향(분절 내 단위)에 대한 질서 변수를 더 가질 것이다. 따라서, 분절의 복굴절 Δn^S 는 $\Delta n^S = \Delta n^{OASU} \times 0^{U-S}$ 로서 표시될 수 있다. 따라서, 필름의 복굴절 Δn^S 는 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times 0^{U-S} \times 0^S$ 로서 표시될 수 있다.
- [0253] 본 발명의 다른 구체예에서, 복굴절은 하기 식을 만족시키는 OASU를 갖는 중합체를 선택하여 제어할 수 있다:
- [0254] $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times 0^{U-S} \times 0^S > 0$
- [0255] 막대형 OASU에 대해, $\Delta n^{OASU} > 0$ 이고 $0^S < 0$ 이다. 따라서, 포지티브 C 플레이트는 음의 0^{U-S} 를 필요로 한다. 0^{U-S} 는 막대가 분절 방향에 수직일 경우 음의 값이다. 바람직한 구체예에서, 막대형 OASU는 인접 OASU의 2개의 부착 거리 사이의 거리가 막대 길이보다 짧아서 버팀 효과를 나타내도록 선택된다. 막대형 OASU가 이들 변수에 따라 선택되는 경우, 막대는 더 이상 자유롭게 회전할 수 없다. 대신에, 주요 사슬 방향에 평행한 막대 방향을 갖는 일부 형태는 입체 장애로 인해 금지될 것이다. 또한, 주요 중합체 사슬은 실질적으로 강성이며 장거리에 걸쳐 직선형일 것이다. 막대의 모든 가능한 형태는 바람직하게는 주요 사슬에 대해 수직인 평균 배향을 생성시키며, 이에 따라 음의 0^{U-S} 를 생성시킬 것이다. 이 구체예에서, OASU는 버팀 효과가 존재하는 한, 임의의 위치로부터 주요 사슬에 부착될 수 있다.
- [0256] 디스크형 OASU에 대해, $\Delta n^{OASU} < 0$ 이고 $0^S < 0$ 이다. 따라서, 포지티브 C 플레이트는 양의 0^{U-S} 를 필요로 한다. 주요 사슬이 충분한 강성을 가지며 스페이서가 자유롭게 회전하도록 되어 있는 경우, 0^{U-S} 는 양의 값일 것이다(엄격한 수학 모델에 따라, 이 모델에 대해 $0^{U-S} = 1/6$). 디스크가 입체 장애로 인한 일부 평행 배향을 피할 수 있음을 고려하면, 질서 변수는 더욱 양의 값일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 양의 0^{U-S} 는 주요 중합체 사슬이 강성인 경우 디스크형 OASU를 선택하여, 그리고 OASU의 2개의 인접 부착 지점 사이의 거리가 버팀 효과를 나타내도록 막대 길이보다 짧게 하여 달성할 수 있다.
- [0257] 버팀 효과 변수에 따라 OASU를 선택하면 복굴절을 조작 가능한데, 이는 이로써 0이 아닌 분절 변수, 0^{U-S} 를 생성 및 강화시키기 때문이다. 버팀 효과는 OASU의 형태 중 일부를 금지시킬 수 있고, 이에 따라 OASU의 바람직한 배향을 생성시킨다. 특히 측면 부착된 막대형 OASU에 대해서, 버팀 효과는 분절 0^{U-S} 내에 음의 OASU 질서 변수가 생기는 기본적인 이유이다. 질적으로는, 버팀 인자가 더 커지면 버팀 효과가 더 강해질 것이고, 0^{U-S} 가 막대형 모델에 대해서는 더욱 음의 값을, 그리고 디스크형 모델에 대해서는 더욱 양의 값을 갖게 할 것이다.
- [0258] 본 발명의 이점은, 높은 복굴절을 갖는 보상 필름을 연신, 광중합 등과 같은 임의의 다른 후공정 없이 간단한 용액 주조 공정에 의해 얻을 수 있다는 것이다. 후공정 없는 용액 주조는 필름 제조 비용을 상당히 감소시킬 수 있어, 후공정의 복잡성으로 인해 야기되는 에러를 제거하는 데에 도움이 된다. 다른 특정 구체예에서, 주조 후 공정, 예컨대 일축 또는 이축 연신 또는 광중합을 이용하여 보상 필름의 높은 양의 복굴절을 더욱 향상시킬 수 있다. 중합체 분절의 질서 변수, 0^S 는 주로 온도, 증발 속도 및 농도와 같은 용액 주조 조건에 의해 결정된다. 따라서, 용액 주조의 조건은 상기 기재한 식 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times 0^{U-S} \times 0^S$ 에 따라 광학 보상 필름의 복굴절에 영향을

미친다.

- [0259] 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 벤젠, 클로로벤젠, 크실렌, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 디메틸설폭시드, 아세트니트릴, 시클로헥사논, 메틸 아밀 케톤, 아세트산 에틸, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 등을 포함하나 이에 한정되지 않는 다양한 용매를 본 발명의 광학 보상 필름의 용액 주조에 사용할 수 있다. 바람직한 용매는 톨루엔, 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 메틸 에틸 케톤(MEK) 및 시클로펜타논을 포함한다.
- [0260] 광학 필름을 예컨대 스핀 코팅, 분무 코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅(curtain coating) 또는 딥 코팅과 같은 당업계에 공지된 방법에 의해 중합체 용액으로부터 기판 상에 주조할 수 있다. 기판은 당업계에 공지되어 있으며, TAC(트리아세틸셀룰로오스), 폴리에스테르, 폴리비닐 알콜, 셀룰로오스 에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 유리, 및 LDC 소자에 통상적으로 사용되는 다른 재료를 포함한다.
- [0261] 용액 주조 보상 필름을 건조 후 기판으로부터 제거하여 자립성 필름을 얻을 수 있다. 이미 높은 필름의 복굴절을 임의로 일축 또는 이축 연선에 의해 더 향상시킬 수 있다. 자립성 필름도 기판 상에 라미네이션할 수 있다.
- [0262] 중합체 사슬은 균질 용액에서 무작위 배향을 갖는다. 용액 중 중합체 사슬의 형태는, 중합체 주쇄가 강성이면서 분자량이 낮지(이는 막대형 형상을 가질 수 있음) 않는 한, 일반적으로 무작위 코일 형태이다. 도 5에 도시된 바와 같이, 용액 중 중합체 사슬은 용매로 채운 느슨하게 묶은 공과 유사하다. 용액 주조 후, 공은 용매 증발 동안 공기가 빠져서 편평한 "팬케이크" 형상으로 붕괴된다. 이 공정은 용매 증발이 계속되는 한 계속된다. 그 결과, 중합체가 붕괴될 경우, 중합체 분질의 질서 변수, O^S 는 더욱 더 음의 값이 된다. 중합체 사슬 분질이 기판 표면에 대해 평행하게 정렬된다. 그러나, 용매의 증발 속도와 중합체 사슬의 이완 공정 사이의 경쟁과 같은 다른 인자는 이 정렬된 분질 배향이 유지되는지 여부를 결정한다.
- [0263] 필름 주조용 용액이 묶은 경우, 용매 증발은 일반적으로 자유 이완 모델에 따른다. 자유 이완 단계 동안, 중합체 분질의 질서 변수는 0이다. 자유 이완 모델 동안, 시스템은 붕괴된 공 형상 및 둥근 공 형상 사이를 왔다갔다 한다. 용액이 묶은 경우, 중합체의 유리 전이 온도는 주변 온도보다 낮아서, 중합체 사슬이 붕괴와 경쟁하기에 충분한 정도로 빠르게 이완된다.
- [0264] 용매가 증발되면서, 공 형상은 더 작아지고 기판 상의 용액은 더욱 더 농축된다. 특정 농도에서, 중합체 사슬의 유리 전이 온도는 주변 온도에 가까워지고, 중합체 이완은 너무 느려져서 용매의 증발 또는 붕괴 절차가 이어진다. 이 시점에서, 중합체 용액은 "동결점"에 도달하고, 시스템은 동결 모델에 따른다. 동결 단계에서, 중합체 분질의 질서 변수는 하기 식에 따라 동결점, v_f 에 의해 결정된다:
- [0265]
$$O^S = (v_f - 1)/(v_f + 2)$$
- [0266] 따라서, 용액 주조 후 중합체 분질의 최종 질서 변수는 동결점, v_f 에 의해 결정된다. v_f 의 값이 v_0 과 1 사이이고 이에 따라 식 $O^S = (v_f - 1)/(v_f + 2)$ 에 따라 0 내지 1의 범위이기 때문에, O^S 는 항상 음의 값이다. 따라서, 중합체 분질의 통계적 배향은 항상 기판 표면에 평행하다. 그러나, O^S 의 값은 v_f 의 값에 따라 달라지고, v_f 가 작아질 경우 O^S 는 높아진다. 따라서, O^S 가 크고 v_f 가 작을 경우, 더 높은 복굴절이 달성된다.
- [0267] v_f 의 값은 용매의 증발 속도, 주변 온도, 용매 중 중합체의 용해도, 이완에 영향을 미치는 중합체의 화학 구조를 포함하나 이에 한정되지 않는 다수의 인자에 의해 결정될 수 있다. 증발 속도는 바람직하게는 공 형상이 붕괴되는 것을 보장할 만큼 충분히 느리지만, 이완 속도가 더욱 묶은 농도에서 더 느려지는 것을 보장할 만큼 충분히 빠르다. 당업계에 공지된 바와 같이, 증발 속도는 주변 온도 및 압력을 조정하여 조정할 수 있다. 이완 속도는 중합체의 화학 구조 및 필름 주조 온도에 따라 달라진다. 강성 분질을 갖는 중합체는 주변 온도에서 더 용이하게 동결될 수 있다.

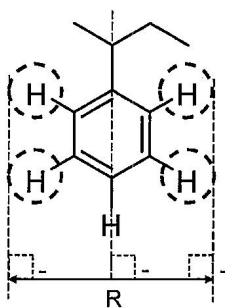
도면

도면1a



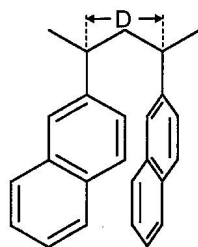
$$D = 2.51 \text{ \AA}$$

도면1b



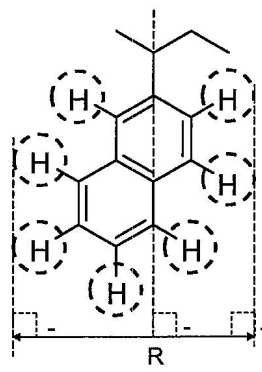
$$\begin{aligned} R &= 6.7 \text{ \AA} \\ R &= 2 \cdot \cos 30^\circ \cdot (d_{C-C} + d_{C-H}) + 2 \cdot r_H \\ &= 2 \cdot 0.866 \cdot (1.4 + 1.1) + 2 \cdot 1.2 = 6.7 \text{ (\AA)} \\ R/D &= 6.7/2.51 = 2.7 \end{aligned}$$

도면1c



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

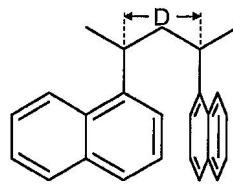
도면1d



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

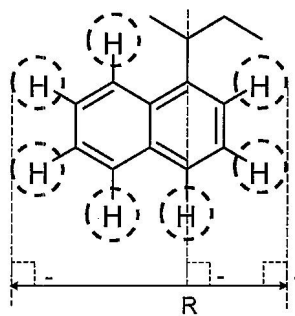
$$R/D = 7.9/2.51 = 3.2$$

도면1e



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

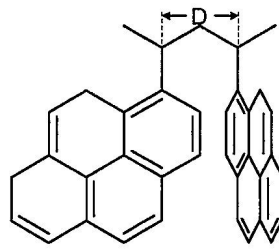
도면1f



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

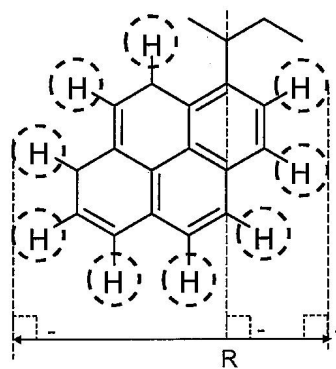
$$R/D = 9.1/2.51 = 3.6$$

도면1g



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

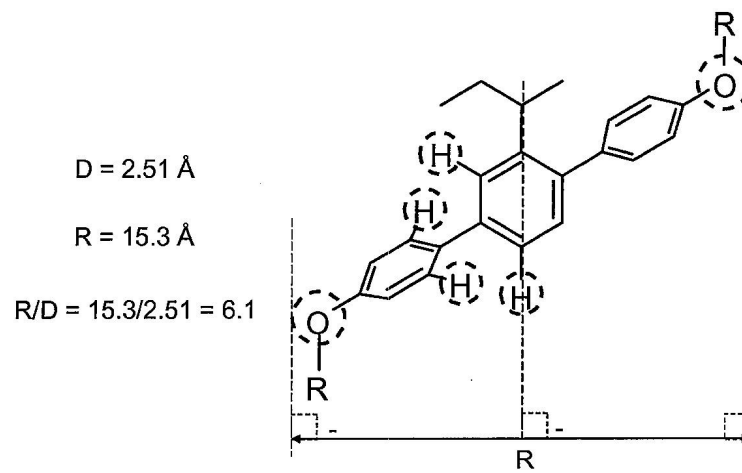
도면1h



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

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

도면1i



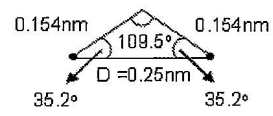
도면2a



도면2b



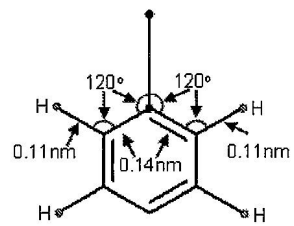
도면2c



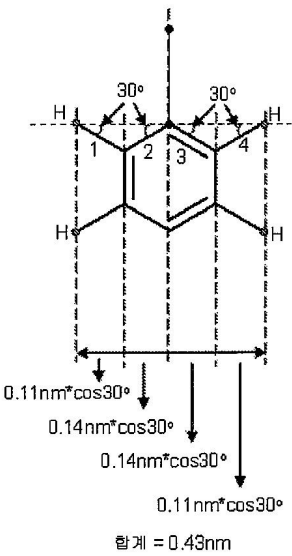
도면2d



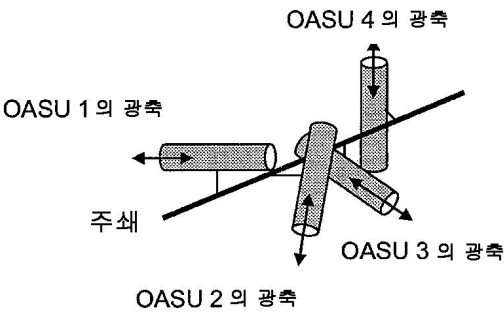
도면2e



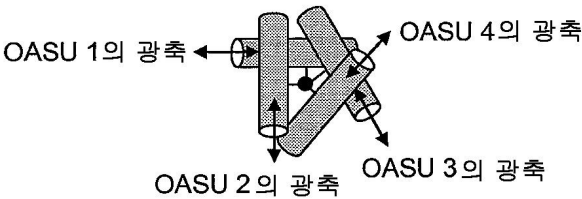
도면2f



도면3



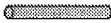
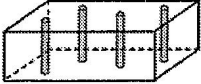
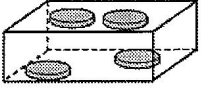
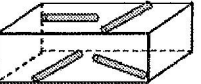
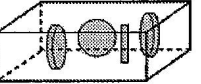
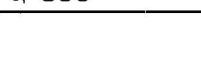
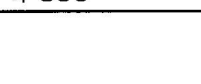
(a)



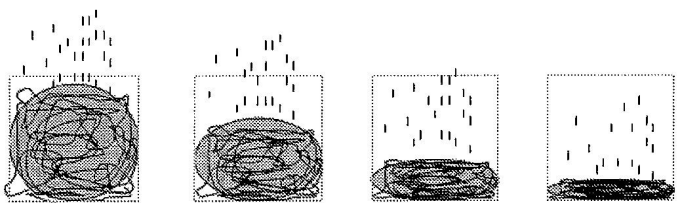
● 주쇄의 끝면도를 나타냄

(b)

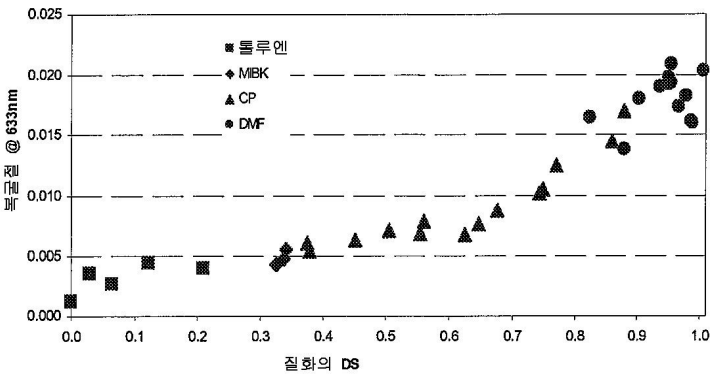
도면4

	막대형, $\Delta n^{0ASU} > 0$ 	디스크형, $\Delta n^{0ASU} < 0$ 
$\Delta n^{0ASU} > 0$	$\Delta n = + + + > 0, C+$ 	$\Delta n = - - + < 0, C-$ 
$\Delta n^{0ASU} < 0$	$\Delta n = + + - > 0, C-$ 	$\Delta n = - - - < 0, C+$ 
$\Delta n^{0ASU} = 0$	$\Delta n = 0$, 등방성 	$\Delta n = 0$, 등방성 

도면5



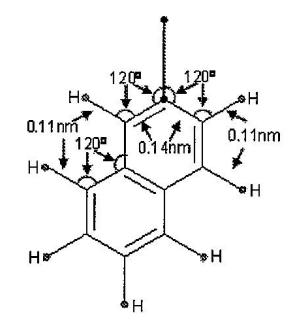
도면6



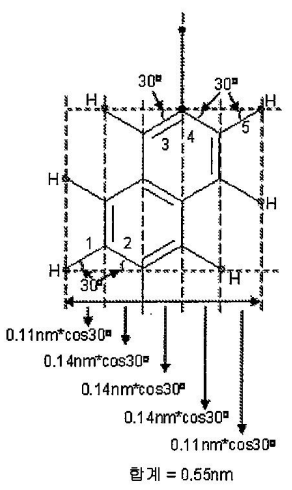
도면7a



도면7b



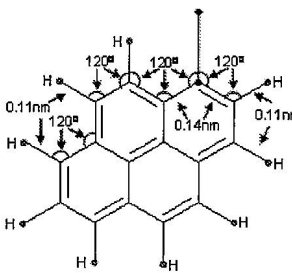
도면7c



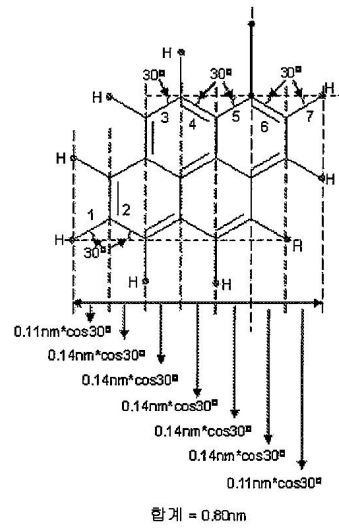
도면8a



도면8b



도면8c



도면9

