

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02802340.4

[51] Int. Cl.

G02B 1/04 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

C08F 232/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100416301C

[22] 申请日 2002.5.9 [21] 申请号 02802340.4

[30] 优先权

[32] 2001.5.10 [33] JP [31] 139817/01

[32] 2002.2.22 [33] JP [31] 46052/02

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004537 2002.5.9

[87] 国际公布 WO2002/093208 日 2002.11.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.7

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 黑田龙磨 高畑弘明 大井伸夫

坪内香 日野享子

[56] 参考文献

US6090888A 2000.7.18

JP5078424A 1993.3.30

JP6316656A 1994.11.15

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图 1 页

[54] 发明名称

光学元件以及由其提供的光学产品

[57] 摘要

光学元件, 其包含玻璃化转变温度不低于 110℃ 并且光学性能参数 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 满足以下不等式(1)的非晶态聚合物, 它具有优异的耐热性和透明性并且其光学性能高度稳定。因此, 该光学元件比如可以用作液晶显示器中光学系统的部件, 由此抑制显示器色调随液晶显示器使用环境变化而产生的变化。 $|O'_G(\infty)| < -0.75 \times |O'_R(\infty)| + 0.017$ (1)

1. 光学元件,其包含玻璃化转变温度为 110℃至 140℃并且光学性能参数 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 满足以下不等式 (1) 的非晶态聚合物,

$$|O'_G(\infty)| < -0.75 \times |O'_R(\infty)| + 0.017 \quad (1)$$

其中 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 由如下等式表示

$$O'_R(\infty) = C_R E'_R(\infty) \quad (e)$$

$$O'_G(\infty) = C_G E'_G(\infty) \quad (f)$$

其中 C_R 和 C_G 是每个聚合物固有的常数;

$E'_R(\infty)$ 和 $E'_G(\infty)$ 是在下列 (a) - (d) 的等式中, 当 $\omega=\infty$ 时 $E'_R(\omega)$ 和 $E'_G(\omega)$ 的值,

$$E'(\omega) = E'_R(\omega) + E'_G(\omega) \quad (a)$$

$$O'(\omega) = O'_R(\omega) + O'_G(\omega) = C_R E'_R(\omega) + C_G E'_G(\omega) \quad (b)$$

$$E''(\omega) = E''_R(\omega) + E''_G(\omega) \quad (c)$$

$$O''(\omega) = O''_R(\omega) + O''_G(\omega) = C_R E''_R(\omega) + C_G E''_G(\omega) \quad (d)$$

其中 $E'(\omega)$ 是动态模量, 而 $E''(\omega)$ 是损耗模量, 其通过对聚合物施用随时间周期改变的振动变形 $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \cos \omega t$ 时测定应力所产生的变化来确定, 其中 ε_0 是变形幅度, ω 是角频率而 t 是时间;

$O'(\omega)$ 和 $O''(\omega)$ 是在对聚合物施用振动变形 $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \cos \omega t$ 时由观察到的双折射 $\Delta n^*(\omega)$ 所确定的参数,
 $O^*(\omega) = \Delta n^*(\omega) / \varepsilon^*(\omega) = O'(\omega) + i O''(\omega)$,

其中聚合物包含共聚物, 该共聚物包含 m 种满足如下不等式 (2) 的单体单元, 其中 m 是 1 或 2, 以及 n 种不满足如下不等式 (2) 的单体单元, 其中 n 是 1, 并且满足如下不等式 (3) 和 (4),

$$-9.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 < \Delta \alpha_R^S \quad (2)$$

$$-1.0 \times 10^{-24} < \Delta \alpha_R^P < -5.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (3)$$

$$3.4 \times 10^{-25} < \Delta \alpha_G^P < 5.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (4)$$

其中在不等式 (2) 中, $\Delta \alpha_R^S$ 是如下等式 (I) 所定义参数,

$$\Delta \alpha_R^S = \alpha_1^S - (1/2) (\alpha_2^S + \alpha_3^S) - (3/4) P (\alpha_1^S - \alpha_3^S) \quad (I)$$

其中在等式 (I) 中, α_1^S 、 α_2^S 和 α_3^S 各自均为单体单元中侧链可极化度张量的主值并且满足关系式 $\alpha_2^S \geq \alpha_1^S \geq \alpha_3^S$, 并且当该单体单元的侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 0, 或者当该单体单元没有侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 1, 并且其中在不等式 (3) 和 (4) 中, $\Delta \alpha_R^P$ 和 $\Delta \alpha_G^P$ 分别是如下等式 (i) 和 (ii) 所定义参数,

$$\Delta \alpha_R^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta \alpha_{RAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta \alpha_{RBj}^S) \quad (i)$$

$$\Delta \alpha_G^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta \alpha_{GAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta \alpha_{GBj}^S) \quad (ii)$$

其中在等式 (i) 和 (ii) 中, X_i 是满足不等式 (2) 的任意单体单元的摩尔分数, Y_j 是不满足不等式 (2) 的任意单体单元的摩尔分数, $\Delta \alpha_{RAi}^S$ 是满足不等式 (2) 的任意单体单元的 $\Delta \alpha_R^S$, $\Delta \alpha_{RBi}^S$ 是不满足不等式 (2) 的任意单体单元的 $\Delta \alpha_R^S$, 并且在等式 (ii) 中, $\Delta \alpha_{GAi}^S$ 和 $\Delta \alpha_{GBi}^S$ 分别是相对于满足不等式 (2) 的任意单体单元而由如下等式 (II) 所定义的 $\Delta \alpha_G^S$ 值和相对于不满足不等式 (2) 的任意单体单元而由如下等式 (II) 所定义的 $\Delta \alpha_G^S$ 值,

$$\Delta \alpha_G^S = (1/4) (\alpha_2^S - \alpha_3^S) - (1/8) P (\alpha_1^S - \alpha_3^S) \quad (II)$$

其中在等式 (II) 中, α_1^S 、 α_2^S 、 α_3^S 和 P 如上定义;

其中形成满足不等式(2)的单体单元的单体是选自含2或3个碳原子的烯烃、降冰片烯、选自7-甲基-2-降冰片烯、7-乙基-2-降冰片烯、7-氯-2-降冰片烯、7,7-二甲基-2-降冰片烯、7,7-二乙基-2-降冰片烯、7-甲基-7-乙基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-氯-2-降冰片烯、5,6-二乙基-2-降冰片烯和二甲桥八氢化萘的降冰片烯衍生物和甲基丙烯酸甲酯的化合物;

其中形成不满足不等式(2)的单体单元的单体是选自含4或更多个碳原子的烯烃和具有乙烯基基团的环状化合物的化合物。

2. 权利要求1的光学元件,其中共聚物包含下列单体单元:由选自含2或3个碳原子的烯烃、降冰片烯和选自7-甲基-2-降冰片烯、7-乙基-2-降冰片烯、7-氯-2-降冰片烯、7,7-二甲基-2-降冰片烯、7,7-二乙基-2-降冰片烯、7-甲基-7-乙基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-氯-2-降冰片烯、5,6-二乙基-2-降冰片烯和二甲桥八氢化萘的降冰片烯衍生物的化合物形成的单体单元作为满足不等式(2)的单体单元,以及由含乙烯基环状化合物形成的单体单元作为不满足不等式(2)的单体单元。

3. 权利要求2的光学元件,其中共聚物包含由芳香族乙烯基化合物形成的单体单元作为不满足不等式(2)的单体单元。

4. 权利要求3的光学元件,其中共聚物中不满足不等式(2)的单体单元的总摩尔分数界于0.1~0.4,包括端值。

5. 权利要求2的光学元件,其中共聚物中包含由脂环族乙烯基化合物形成的单体单元作为不满足不等式(2)的单体单元。

6. 权利要求5的光学元件,其中共聚物中不满足不等式(2)的单体单元的总摩尔分数界于0.3~0.8,包括端值。

7. 权利要求1~6任意一项的光学元件,其是起偏板保护膜。

8. 权利要求1~6任意一项的光学元件,其是液晶单元用基质。

9. 起偏板,其中将作为起偏板保护膜的权利要求1~6任意一项的光学元件固定在起偏膜至少一侧的表面上。

10. 液晶显示器,向其提供了权利要求8的液晶单元用基质和/或权利要求9的起偏板。

光学元件以及由其提供的光学产品

技术领域

本发明涉及适宜用于光学产品比如液晶显示器的光学元件以及具有所述光学元件的光学产品。

背景技术

近年来,各种具有光学特性比如高透明性的塑料已应用于透镜,比如镜片用透镜、 $f\cdot\theta$ 透镜以及拾取透镜、棱镜、光学纤维、光学记录介质或磁光记录介质用盘片基质,以及液晶显示器的部件。对于塑料,特别是在提供有载板、起偏板、液晶单元基质、光漫射板和聚光片的液晶显示器中用作光学系统部件的材料而言,重要的是透明以及在偏振性能和耐热性能方面优越。但是,目前在光学产品中用作光学系统部件的塑料在偏振性能方面不足。比如,包含一部分常规塑料作为光学系统的液晶显示器,随着使用环境的变化比如温度变化和湿度变化,显示器色调经常发生变化。

发明所要解决的问题

基于此,本发明的目的是提供光学性能和耐热性优异的光学元件。本发明的另一个目的是提供在比如在液晶显示器中用作光学系统部件或者其一部分时能够抑制显示器色调变化的光学元件。

发明内容

本发明人经过深入的研究而最后发现,具有光学性能参数 $0'R(\infty)$ 和 $0'G(\infty)$ 特定值的聚合物适宜用作光学元件材料,并且通过采用它,就可以解决前述问题。而且已经发现,前述特别适宜用作光学元件材料的聚合物由多种独立地具有特定偏振性能的单体单元构成。本发明人基于前述发现而实现本发明。

就是说,前述问题可以通过如下方法[1]~[11]得以解决。

[1] 光学元件,其包含玻璃化转变温度不低于 110°C 并且光学性能参数 $0'R(\infty)$ 和 $0'G(\infty)$ 满足以下不等式(1)的非晶态聚合物,

$$|0'G(\infty)| < -0.75 \times |0'R(\infty)| + 0.017 \quad (1).$$

[2] 前述项目 [1] 的光学元件, 其中聚合物包含共聚物, 该共聚物包含满足如下不等式 (2) 的 m 种单体单元, 其中 m 是不小于 1 的整数, 以及 n 种不满足如下不等式 (2) 的单体单元, 其中 n 是不小于 1 的整数, 并且满足如下不等式 (3) 和 (4),

$$-9.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 < \Delta \alpha_R^S \quad (2)$$

$$-1.0 \times 10^{-24} < \Delta \alpha_R^P < -5.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (3)$$

$$3.4 \times 10^{-25} < \Delta \alpha_G^P < 5.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (4)$$

其中在不等式 (2) 中, $\Delta \alpha_R^S$ 是如下等式 (I) 所定义参数,

$$\Delta \alpha_R^S = \alpha_1^S - (1/2) (\alpha_2^S + \alpha_3^S) - (3/4) P (\alpha_1^S - \alpha_3^S) \quad (I)$$

其中在等式 (I) 中, α_1^S 、 α_2^S 和 α_3^S 各自均为单体单元中侧链极化张量的主值并且满足关系式 $\alpha_2^S > \alpha_1^S > \alpha_3^S$, 并且当该单体单元的侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 0, 或者当该单体单元没有侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 1,

并且其中在不等式 (3) 和 (4) 中, $\Delta \alpha_R^P$ 和 $\Delta \alpha_G^P$ 分别是如下等式 (i) 和 (ii) 所定义参数,

$$\Delta \alpha_R^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta \alpha_{RAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta \alpha_{RBj}^S) \quad (i)$$

$$\Delta \alpha_G^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta \alpha_{GAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta \alpha_{GBj}^S) \quad (ii)$$

其中在等式 (i) 和 (ii) 中, X_i 是满足不等式 (2) 的任意单体单元

的摩尔分数, Y_j 是不满足不等式(2)的任意单体单元的摩尔分数, $\Delta\alpha_{rai}^s$ 是满足不等式(2)的任意单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$, $\Delta\alpha_{rbi}^s$ 是不满足不等式(2)的任意单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$, 并且在等式(ii)中, $\Delta\alpha_{gai}^s$ 和 $\Delta\alpha_{gbi}^s$ 分别是相对于满足不等式(2)的任意单体单元而由如下等式(II)所定义的 $\Delta\alpha_c^s$ 值和相对于不满足不等式(2)的任意单体单元而由如下等式(II)所定义的 $\Delta\alpha_c^s$ 值,

$$\Delta\alpha_c^s = (1/4)(\alpha_2^s - \alpha_3^s) - (1/8)P(\alpha_1^s - \alpha_3^s) \quad (II)$$

其中在等式(II)中, α_1^s 、 α_2^s 、 α_3^s 和 P 如前定义。

[3] 前述项目[2]的光学元件, 其中共聚物包含两种单体单元: 衍生自选自含2或3个碳原子的烯烃、降冰片烯和降冰片烯衍生物的化合物的单体单元作为满足不等式(2)的单体单元, 和衍生自含乙烯基环状化合物的单体单元作为不满足不等式(2)的单体单元。

[4] 前述项目[3]的光学元件, 其中共聚物包含衍生自芳香族乙烯基化合物的单体单元作为不满足不等式(2)的单体单元。

[5] 前述项目[4]的光学元件, 其中共聚物中不满足不等式(2)的单体单元的总摩尔分数界于0.1~0.4, 包括端值。

[6] 前述项目[3]的光学元件, 其中共聚物包含衍生自脂环族乙烯基化合物的单体单元作为不满足不等式(2)的单体单元。

[7] 前述项目[6]的光学元件, 其中共聚物中不满足不等式(2)的单体单元的总摩尔分数界于0.3~0.8, 包括端值。

[8] 前述项目[1]~[7]任意一项的光学元件, 其是起偏板保护膜。

[9] 前述项目[1]~[7]任意一项的光学元件, 其是液晶单元用基质。

[10] 起偏板, 其中将作为起偏板保护膜的前述项目[1]~[7]任意一项的光学元件固定在起偏膜至少一侧的表面上。

[11] 液晶显示器, 向其提供了前述项目[9]的液晶单元基质和/或前述项目[10]的起偏板。

附图简述

图1是曲线图, 表示从实施例1~3和对比实施例1~5获得的聚

合物的 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 。

图 2 是曲线图, 表示构成实施例 1~3 和对比实施例 1~5 所获得的聚合物的单体单元计算的 $\Delta\alpha_R^P$ 和 $\Delta\alpha_G^P$ 。

发明最佳实施方式

在本发明中, 术语“光学元件”表示具有光学功能的元件。该光学元件不具体限定其尺寸、形状和存在状态。本发明的光学元件可以是 (1) 自体独立存在的, (2) 通过层合等方法与其他部分一起整体形成的, 或者 (3) 通过按适当方式支撑或固定而与其他部分进行组合以构成装置的。情况 (1) 光学元件的实例包括透镜、棱镜、光学纤维、光学记录介质或磁光记录介质用盘片基质, 目前已经有供应或分配, 可用作装置的一部分; 起偏板保护膜, 将来可以通过与起偏膜层合而用于起偏板用途, 以及液晶显示器用液晶单元所用的基质。情况 (2) 光学元件的实例包括通过与起偏膜和液体单元基质层合而构成起偏板的起偏板保护膜, 其已应用在液晶显示器中。情况 (3) 光学元件的实例包括眼镜的两个镜片, 现已很流行佩戴了, $f\cdot\theta$ 透镜, 已引入到激光打印机中, 以及拾取透镜, 已引入 CD 机和 DVD 机中。

本发明的光学元件包含玻璃化转变温度不低于 110°C 并且光学性能参数 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 满足以下不等式 (1) 的非晶态聚合物。该聚合物具有优异的耐热性, 因为其玻璃化转变温度不低于 110°C 。而且其透明性优异, 因为它是非晶态的。它还具有优异的光学性能, 因为其光学性能参数 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 满足以下不等式 (1)。

$$|0'_G(\infty)| < -0.75 \times |0'_R(\infty)| + 0.017 \quad (1)$$

本发明中 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 是表征聚合物光学性能的参数, 并且按照如下进行定义。

< $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 的定义 >

聚合物的 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 根据修正应力光学定律进行定义 (参见 T. Inoue 等人的 “Polymer”, 38, 1215, 1997; T. Inoue 等人的 “Rheologica Acta”, 36, 239, 1997; T. Inoue 等人的 “Macromolecules”, 29, 6240, 1996; T. Inoue 等人的 “Macromolecules”, 24, 5670, 1991; 和 T. Inoue

等人的“KOBUNSHI RONBUN-SHU (有关大分子的论文集)”, 53, 602, 1996)。

当对某一聚合物施用振动变形 $\varepsilon^*(\omega)$ 时, $\varepsilon^*(\omega)$ 由等式 $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \cos \omega t$ 定义, 其中 ε_0 是变形幅度, ω 是角频率而 t 是时间, 由该变形其产生的应力 $\sigma^*(\omega)$ 以等式 $\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$ 表示, 其中 σ_0 是应力幅度, ω 和 t 如前定义, 而 δ 是相位差。并且所述聚合物的复数变形模量 $E^*(\omega)$ 由等式 $E^*(\omega) = \sigma^*(\omega) / \varepsilon^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$ 进行定义, 其中 $E'(\omega)$ 是动态模量, i 是虚数单位, 而 $E''(\omega)$ 是损耗模量。在对该聚合物施用前述的振动变形时, 可同时观察到双折射 $\Delta n^*(\omega)$, 它由等式 $\Delta n^*(\omega) = \Delta n_0 \cos(\omega t + \delta_b)$ 所定义, 其中 Δn_0 是固有双折射率而 δ_b 是相位差, 相对于双折射 $\Delta n^*(\omega)$, 该聚合物的复数变形光学性能比 $O^*(\omega)$ 类似地由等式 $O^*(\omega) = \Delta n^*(\omega) / \varepsilon^*(\omega) = O'(\omega) + iO''(\omega)$ 所定义, 其中 $O'(\omega)$ 是复数变形光学性能比的实部而 $O''(\omega)$ 是其虚部。

根据修正应力光学定律, 聚合物的应力和双折射可表征为 R 和 G 两个分量之和, 并且适用如下等式。

$$E'(\omega) = E'_R(\omega) + E'_G(\omega) \quad (a)$$

$$O'(\omega) = O'_R(\omega) + O'_G(\omega) = C_R E'_R(\omega) + C_G E'_G(\omega) \quad (b)$$

$$E''(\omega) = E''_R(\omega) + E''_G(\omega) \quad (c)$$

$$O''(\omega) = O''_R(\omega) + O''_G(\omega) = C_R E''_R(\omega) + C_G E''_G(\omega) \quad (d)$$

在这里, C_R 和 C_G 是每个聚合物固有的常数。根据修正应力光学定律, R 和 G 分量分别对应于聚合物主链的取向度和聚合物除主链以外其余部分的取向度。

在由前述等式 (b) 表示的聚合物光学性能参数 $O'(\omega)$ 中, 每个 R 和 G 分量在高频极限时其各自的极限值 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 由如下等式表示。

$$O'_R(\infty) = C_R E'_R(\infty) \quad (e)$$

$$O'_G(\infty) = C_G E'_G(\infty) \quad (f)$$

根据修正应力光学定律, $O'_R(\infty)$ 是与如下等式中的固有双折射率 Δn_0 有关的参数。

$$\Delta n_0 = (5/3) \times O'_R(\infty) \quad (g)$$

$O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 可按如下所述的方式确定。

对聚合物施用随时间周期改变的振动变形, 并同时测定应力和双折射所产生的变化。基于这些结果并且根据修正应力光学, 确定 C_R 、 C_G 、 $E'_R(\infty)$ 和 $E'_G(\infty)$, 并将获得的结果代入等式 (e) 和 (f) 中, 由此确定 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 。

某一聚合物 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 的大小表示该聚合物光学变形的程度。当 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 满足不等式 (1) 时, 该聚合物就适宜用作光学元件材料。比如, 当这种聚合物在液晶显示器中用作光学系统部件时, 可以将因使用环境变化而产生的显示器色调变化抑制到令人满意的程度。在该光学元件用于比如液晶显示器中的光学系统时, 从显示器色调变化抑制效果的角度而言更优选的是, 构成本发明光学元件的聚合物的 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 满足如下不等式 (1-2), 并且特别优选 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 满足如下不等式 (1-3)。

$$|O'_G(\infty)| < -0.37 \times |O'_R(\infty)| + 0.0083 \quad (1-2)$$

$$|O'_G(\infty)| < -0.43 \times |O'_R(\infty)| + 0.0083 \quad (1-3)$$

从光学性能的角度而言, 光学性能参数 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 满足不等式 (1) 的、构成本发明光学元件的聚合物优选包含共聚物, 该共聚物包含 m 种 (m 是不小于 1 的整数) 满足如下不等式 (2) 的单体单元 (以

下称为 MU 1), 以及 n 种 (n 是不小于 1 的整数) 不满足如下不等式 (2) 的单体单元 (以下称为 MU 2)。

$$-9.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 < \Delta \alpha_R^S \quad (2)$$

在不等式 (2) 中, $\Delta \alpha_R^S$ 是如下等式 (I) 所定义参数, 其表征聚合物侧链的极化度。

$$\Delta \alpha_R^S = \alpha_1^S - (1/2) (\alpha_2^S + \alpha_3^S) - (3/4) P (\alpha_1^S - \alpha_3^S) \quad (I)$$

在等式 (I) 中, α_1^S 、 α_2^S 和 α_3^S 每个均为单体单元中侧链可极化度张量的主值并且满足关系式 $\alpha_2^S \geq \alpha_1^S \geq \alpha_3^S$, 并且当该单体单元的侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 0, 或者当该单体单元没有侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 1。换句话说, P 是表征单体单元中侧链是否受主链约束的参数。

进一步地, 特别优选满足前述不等式 (1) 的聚合物是共聚物, 其包含满足前述不等式 (2) 的单体单元和不满足前述不等式 (2) 的单体单元, 而且它是满足如下不等式 (3) 和 (4) 的共聚物。

$$-1.0 \times 10^{-24} < \Delta \alpha_R^P < -5.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (3)$$

$$3.4 \times 10^{-25} < \Delta \alpha_G^P < 5.4 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (4)$$

在不等式 (3) 和 (4) 中, $\Delta \alpha_R^P$ 和 $\Delta \alpha_G^P$ 是分别由如下等式 (i) 和 (ii) 定义的参数。

$$\Delta\alpha_R^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta\alpha_{RAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta\alpha_{RBj}^S) \quad (i)$$

$$\Delta\alpha_G^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta\alpha_{GAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta\alpha_{GBj}^S) \quad (ii)$$

在等式 (i) 和 (ii) 中, X_i 是满足不等式 (2) 的任意单体单元的摩尔分数, Y_j 是不满足不等式 (2) 的任意单体单元的摩尔分数, $\Delta\alpha_{RAi}^S$ 是满足不等式 (2) 的任意单体单元的 $\Delta\alpha_R^S$, $\Delta\alpha_{RBj}^S$ 是不满足不等式 (2) 的任意单体单元的 $\Delta\alpha_R^S$, 并且在等式 (ii) 中 $\Delta\alpha_{GAi}^S$ 和 $\Delta\alpha_{GBj}^S$ 分别是相对于满足不等式 (2) 的任意单体单元而由如下等式 (II) 获得的 $\Delta\alpha_G^S$ 值和相对于不满足不等式 (2) 的任意单体单元而由如下等式 (II) 获得的 $\Delta\alpha_G^S$ 值。换句话说, $\Delta\alpha_G^S$ 是表征单体单元中侧链极化度的参数。

$$\Delta\alpha_G^S = (1/4) (\alpha_2^S - \alpha_3^S) - (1/8) P (\alpha_1^S - \alpha_3^S) \quad (II)$$

在等式 (II) 中, α_1^S 、 α_2^S 、 α_3^S 和 P 如前定义。包含满足前述不等式 (3) 和 (4) 的共聚物的光学元件可以用作液晶显示器部件, 由此获得显示器色调变化更为减弱的液晶显示器。

进一步优选的是, 不满足不等式 (2) 的单体单元满足如下的不等式 (5):

$$\Delta\alpha_G^S > 3.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (5)$$

进一步地, 更优选满足不等式 (2) 的单体单元满足如下的不等式 (6)。

$$\Delta\alpha_G^S < 8.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (6)$$

满足不等式(5)、更优选满足不等式(6)的聚合物具有特别优选的 $0'_{\text{c}}(\infty)$ ，并且具有包含这种聚合物的光学元件作为部件的液晶显示器，其显示器色调变化得以大大减弱。

在本发明所用的聚合物中，满足不等式(2)的单元单元(MU 1)其总摩尔分数 X 的优选值根据满足不等式(2)的单元单元(MU 1)的种类以及不满足不等式(2)的单体单元(MU 2)的种类的不同而不同，并且其范围优选 0.2 ~ 0.95。当摩尔分数控制在该范围内时，可以获得具有特别优选的 $0'_{\text{r}}(\infty)$ 和 $0'_{\text{c}}(\infty)$ 的聚合物。聚合物中单体单元的结构和摩尔分数可以通过测量该聚合物的 ^1H -NMR 光谱和 ^{13}C -NMR 光谱而确定。

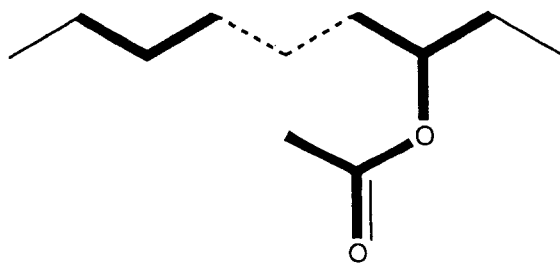
以下对 $\Delta\alpha_{\text{r}}^{\text{s}}$ 和 $\Delta\alpha_{\text{c}}^{\text{s}}$ 进行说明。

$\Delta\alpha_{\text{r}}^{\text{s}}$ 和 $\Delta\alpha_{\text{c}}^{\text{s}}$ 均采用单体单元中侧链可极化度张量的主值来定义。在本发明中，单体单元的侧链指的是除以下所定义的单体单元主链以外的部分。

在本发明中，聚合物主链按照如下进行定义。首先，将聚合物分割成重复单元，聚合物由其构成。每个重复单元称为单体单元。比如，如果聚合物是通过乙烯均聚反应而获得的，如下的粗线部分表示单体单元。一般地，聚合物中的每个单体单元均对应于制备聚合物时发生聚合的每个单体。



在乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的情况下，如下的两个粗线部分就是两个单体单元。

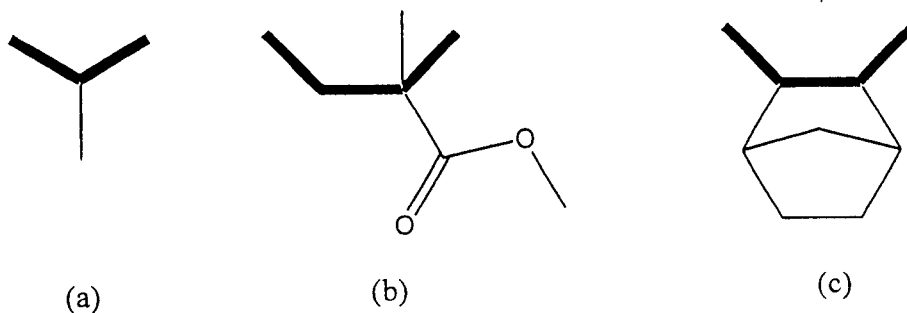


除了末端以外，每个单体单元一般与另一个单体单元在两个位置上键合。在聚合物中，末端单体单元的数目非常少，因此，本发明中考虑的是除末端以外的单体单元。

在聚合物中除末端以外的任何一个单体单元中，在与另一单体单元的键中涉及两个原子。在本发明中，单体单元中处于与其他单体单元的键中所涉及的两个原子之间的系列键以及单体单元之间的键称为主链。

比如，在一个单体单元中存在着两种或多种系列键来连接与其他单体单元的键中所涉及的两个原子的情况下，比如降冰片烯，系列键中最短的系列称为主链。

各种单体单元中主链的实例如下。粗线表示主链。

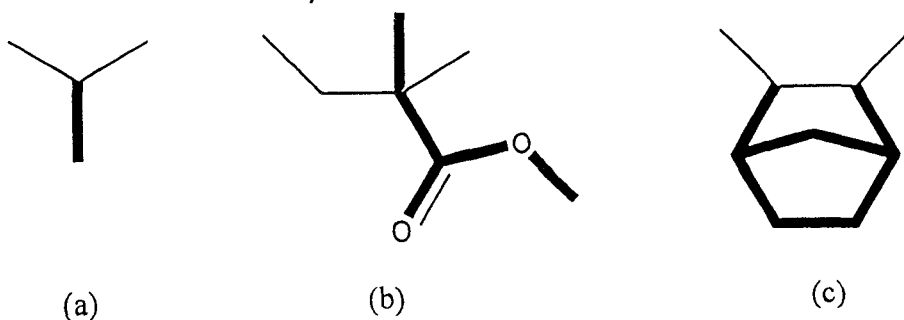


前述结构(a)、结构(b)和结构(c)分别表示丙烯单元、甲基丙烯酸甲酯单元和降冰片烯单元。

形成本发明光学元件所用的聚合物是前述定义的主链仅由碳碳单键构成的聚合物。

在本发明中，除前述定义的聚合物主链以外的部分被定义为侧

链。各种单体单元中侧链的实例如下。在如下的结构中，省略了氢和碳之间的键。本发明中的侧链包括侧链中氢和碳之间的键以及主链中氢和碳之间的键。



前述结构 (a)、结构 (b) 和结构 (c) 分别表示丙烯单元、甲基丙烯酸甲酯单元和降冰片烯单元。

优选的是，本发明光学元件所用的聚合物包含一种或多种属于两种单体单元 (MU 1 和 MU 2) 之一的单体单元，该两种单体单元基于等式 (I) 所定义的 $\Delta\alpha^s$ 而不同，以及一种或多种属于其他种类的单体单元。

$$\Delta\alpha_r^s = \alpha_1^s - (1/2)(\alpha_2^s + \alpha_3^s) - (3/4)P(\alpha_1^s - \alpha_3^s) \quad (I)$$

在等式 (I) 中， α_1^s 、 α_2^s 和 α_3^s 每个均为单体单元中侧链可极化度张量的主值并且满足关系式 $\alpha_2^s \geq \alpha_1^s \geq \alpha_3^s$ ，并且当该单体单元的侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 0，或者当该单体单元没有侧链在两个或多个位置处与主链键合时 P 为 1。

在本发明中， $\Delta\alpha_c^s$ 由如下等式 (II) 定义。

$$\Delta\alpha_g^s = (1/4)(\alpha_2^s - \alpha_3^s) - (1/8)P(\alpha_1^s - \alpha_3^s) \quad (II)$$

在等式 (II) 中， α_1^s 、 α_2^s 、 α_3^s 和 P 如前定义。

单体单元的可极化度张量可以基于构成所述单体单元的化学键的种类和方向而确定（参见 K.G. Denbigh, Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940）。可通过 NMR 或 X 射线衍射来检测该信息。近期的计算机模拟表明，不需进行测量就有可能以相当的精度计算出这些值。

在本发明中，为了提高产品研发的效率，采用了一个相当方便的计算机模拟软件（商标为 CS ChemDraw Pro 和 CS Chem3D Pro；CambridgeSoft Corporation 制造）来计算单体单元的可极化度张量。但是，计算方法并不限于此。

模拟过程中计算可极化度张量时的初步做法是绘制某一结构，在其中将需要计算可极化度张量的三个单体单元顺序连接在一起，并且使中心单体单元的键合方向采取与计算所用化学键相同的方向。与此类似地，考虑到在真实的聚合物中，如果单体单元顺序连接在一起，键角就会受到周边位阻干扰的影响。因此，如果对此加以考虑的话，可极化度张量可能就要按照不同的方式来确定。

以下说明采用 CS ChemDraw Pro 和 CS Chem3D Pro 计算可极化度张量的方法。

以 CS ChemDraw Pro 绘制三个单体单元（其中一个单体单元的可极化度张量有待计算）顺序连接在一起的结构。以 CS Chem3D Pro 将该结构转化成三维图象，然后进行能量最小化操作。然后，采用 X、Y 和 Z 坐标来表示构成中心单元单元的至少全部原子的位置。对于构成中心单体单元的所有的键，按照比如 Trans. Faraday Soc., 36, 936, 1940 所述的 Denbigh 法来确定其可极化度张量。

在本发明中，单体单元除主链以外的键的全部可极化度张量可作为所述单体单元的可极化度张量，而所述可极化度张量的各个主值以 α_1^s 、 α_2^s 和 α_3^s 表示，条件是 $\alpha_2^s \geq \alpha_1^s \geq \alpha_3^s$ 。

如等式 (I) 所示， $\Delta\alpha_r^s$ 是采用单体单元可极化度张量主值定义的参数并且用作表示具有所述单体单元的聚合物的光学性能的指数。如等式 (II) 所示， $\Delta\alpha_c^s$ 也是采用单体单元可极化度张量主值定义的参数。在与 $\Delta\alpha_r^s$ 共用时， $\Delta\alpha_c^s$ 可用示更为明确地表征聚合物的光学性能。

当中心单体单元的侧链在两个或多个位置处与主链键合时，等式 (I) 中的 P 为 0，而当该单体单元没有侧链在两个或多个位置处与主链键合时，P 为 1。P 是表征单体单元中侧链是否受主链约束的参数。

即, “P=0”表示侧链在主链上不能自由旋转, 而“P=1”则表示侧链在主链上可以自由旋转。比如, 当单体单元是苯乙烯、乙烯基环己烷或丙烯时, P 为 1, 而当单体单元是降冰片烯或者二甲桥八氢化萘时, P 为 0。

本发明的聚合物优选通过两种或多种单体的共聚反应而获得。不同种类单体的聚合反应就有可能获得具有柔韧性和耐溶剂性以及优异的光学性能和优异的耐热性的聚合物, 并且更为适宜用作光学元件。

当用以形成本发明光学元件的聚合物是两种或多种单体通过共聚反应而获得的共聚物时, 优选的是, 形成满足不等式(2)的单体单元(MU 1)的单体和形成不满足不等式(2)的单体单元(MU 2)的单体选自以下化合物。

形成满足不等式(2)的单体单元的单体优选选自以下化合物: 含 2 或 3 个碳原子的烯烃、降冰片烯和降冰片烯衍生物。其实例是乙烯、丙烯、降冰片烯和降冰片烯衍生物比如 7-甲基-2-降冰片烯、7-乙基-2-降冰片烯、7-氯-2-降冰片烯、7, 7-二甲基-2-降冰片烯、7, 7-二乙基-2-降冰片烯、7-甲基-7-乙基-2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-氯-2-降冰片烯、5, 6-二乙基-2-降冰片烯和二甲桥八氢化萘。就这些单体而言, 其聚合物中单体单元侧链各自的可极化度张量主值 α_1^s 、 α_2^s 和 α_3^s , 以及 $\Delta\alpha_R^s$ 和 $\Delta\alpha_G^s$ 表示如下。

表 1

单体	α_1^S (cm^3)	α_2^S (cm^3)	α_3^S (cm^3)	$\Delta \alpha_R^S$ (cm^3)	$\Delta \alpha_G^S$ (cm^3)
乙烯	2.61×10^{-24}	2.87×10^{-24}	2.32×10^{-24}	-2.0×10^{-25}	1.0×10^{-25}
丙烯	4.31×10^{-24}	5.71×10^{-24}	3.78×10^{-24}	-8.8×10^{-25}	4.4×10^{-25}
降冰片烯	1.08×10^{-23}	1.17×10^{-23}	1.04×10^{-23}	-2.5×10^{-25}	3.1×10^{-25}
7-甲基-2-降冰片烯	1.28×10^{-23}	1.39×10^{-23}	1.20×10^{-23}	-1.2×10^{-25}	4.8×10^{-25}
7-乙基-2-降冰片烯	1.53×10^{-23}	1.57×10^{-23}	1.36×10^{-23}	6.1×10^{-25}	5.2×10^{-25}
7-氯-2-降冰片烯	1.28×10^{-23}	1.40×10^{-23}	1.21×10^{-23}	-2.3×10^{-25}	4.7×10^{-25}
7,7-二甲基-2-降冰片烯	1.50×10^{-23}	1.62×10^{-23}	1.34×10^{-23}	2.0×10^{-25}	7.0×10^{-25}
7,7-二乙基-2-降冰片烯	1.91×10^{-23}	1.95×10^{-23}	1.76×10^{-23}	5.5×10^{-25}	4.7×10^{-25}
7-甲基-7-乙基-2-降冰片烯	1.73×10^{-23}	1.77×10^{-23}	1.54×10^{-23}	7.7×10^{-25}	5.7×10^{-25}
5-甲基-2-降冰片烯	1.28×10^{-23}	1.45×10^{-23}	1.14×10^{-23}	-1.2×10^{-25}	7.9×10^{-25}
5-乙基-2-降冰片烯	1.45×10^{-23}	1.65×10^{-23}	1.35×10^{-23}	-4.8×10^{-25}	7.5×10^{-25}
5-氯-2-降冰片烯	1.24×10^{-23}	1.44×10^{-23}	1.21×10^{-23}	-8.5×10^{-25}	5.7×10^{-25}
5,6-二乙基-2-降冰片烯	1.88×10^{-23}	2.03×10^{-23}	1.71×10^{-23}	5.4×10^{-26}	7.9×10^{-25}
二甲基桥八氢化萘	1.75×10^{-23}	2.01×10^{-23}	1.67×10^{-23}	-8.9×10^{-25}	8.3×10^{-25}
甲基丙烯酸甲酯	1.16×10^{-23}	1.27×10^{-23}	1.03×10^{-23}	-9.1×10^{-25}	4.5×10^{-25}

优选的是，满足不等式 (2) 的单体单元进一步满足如下不等式 (7)。

$$-9.5 \times 10^{-25} < \Delta \alpha_R^S < 9.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (7)$$

作为形成满足不等式 (7) 的单体单元的单体，可以采用乙烯、丙烯、降冰片烯和降冰片烯衍生物。使用乙烯和/或丙烯作为单体可制造

出柔韧性和加工性能优异的聚合物。如果特别要求聚合物具有优异的耐热性，优选使用降冰片烯或降冰片烯衍生物。从这些单体衍生的单体单元的摩尔分数优选 0.15 ~ 0.6，并且特别优选 0.2 ~ 0.5。

作为形成不满足不等式 (2) 的单体单元的单体，可以采用具有 4 或更多个碳原子的烯烃比如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和丁二烯、乙烯基环己烷和苯乙烯。就这些单体而言，其聚合物中单体单元侧链各自的可极化度张量主值 α_1^s 、 α_2^s 和 α_3^s ，以及 $\Delta\alpha_R^s$ 和 $\Delta\alpha_G^s$ 表示如下。

表 2

单体	α_1^s (cm^3)	α_2^s (cm^3)	α_3^s (cm^3)	$\Delta\alpha_R^s$ (cm^3)	$\Delta\alpha_G^s$ (cm^3)
1-丁烯	6.4×10^{-24}	7.9×10^{-24}	5.2×10^{-24}	-1.0×10^{-24}	5.2×10^{-25}
1-戊烯	8.1×10^{-24}	1.0×10^{-23}	6.7×10^{-24}	-1.5×10^{-24}	7.4×10^{-25}
1-己烯	1.0×10^{-23}	1.3×10^{-23}	8.2×10^{-24}	-1.7×10^{-24}	8.3×10^{-25}
丁二烯	6.1×10^{-24}	7.9×10^{-24}	4.6×10^{-24}	-1.3×10^{-24}	6.5×10^{-25}
乙烯基环己烷	1.4×10^{-23}	1.5×10^{-23}	1.2×10^{-23}	-1.3×10^{-24}	6.3×10^{-25}
苯乙烯	1.4×10^{-23}	1.5×10^{-23}	7.6×10^{-24}	-2.4×10^{-24}	1.2×10^{-24}

优选的是，不满足不等式 (2) 的单体单元满足如下不等式 (8)。

$$-2.5 \times 10^{-24} < \Delta\alpha_R^s < -9.5 \times 10^{-25} \text{ cm}^3 \quad (8)$$

形成满足不等式 (8) 的单体单元的单体包括带有乙烯基基团的环状化合物，比如乙烯基环己烷和苯乙烯。使用带有乙烯基基团的环状化合物可制造出具有高的玻璃化转变温度的聚合物。

进一步的是，更为优选形成满足不等式 (8) 的单体单元的单体是带有乙烯基基团的芳香族化合物，比如苯乙烯，即芳香族乙烯基化合

物。使用芳香族乙烯基化合物可制造出用以形成光学元件的聚合物，该光学元件在用于液晶显示器时很难产生显示器色调变化。当芳香族乙烯基化合物用作形成不满足不等式(2)的单体单元的单体时，所述单体单元在聚合物中的摩尔分数控制在0.1~0.4的范围内，以便获得具有优选的 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 的聚合物。

进一步优选的是，形成满足不等式(8)的单体单元的单体是脂肪族乙烯基化合物，比如乙烯基环己烷。使用这种脂肪族乙烯基化合物可制造出耐溶剂性优异的聚合物。此时，所述单体单元在聚合物中的摩尔分数控制在0.3~0.8的范围内，从而获得具有优选的 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 的聚合物。

构成本发明光学元件的聚合物可以是一种单体通过聚合反应而获得的均聚物，或者两种或多种单体通过共聚反应而获得的共聚物。其中，优选共聚物。就共聚物而言，聚合反应类型可以是无规或嵌段类型的。嵌段型共聚物的缺点是由于分子内相分离而形成微相畴，因此容易导致光散射。因此，最优选无规型共聚物。聚合反应方式并不是关键的，比如可以是加聚反应和缩聚反应。

构成本发明光学元件的聚合物的玻璃化转变温度不低于110℃。光学元件基于此而具有优异的耐热性。就汽车用液晶显示器中所用的光学元件中的聚合物而言，或者就与高光通量密度的背光组合使用的光学元件中的聚合物而言，其玻璃化转变温度(T_g)优选不低于130℃。

如上所述，用以形成本发明光学元件的聚合物优选两种或多种单体通过共聚反应而获得的共聚物并且该共聚物包含一种或多种选自满足不等式(2)的单体单元(MU 1)的单体单元以及一种或多种选自不满足不等式(2)的单体单元(MU 2)的单体单元。

二元共聚物的具体实例是乙烯/乙烯基环己烷共聚物、降冰片烯/苯乙烯共聚物和降冰片烯/乙烯基环己烷共聚物。

三元共聚物的具体实例是乙烯/苯乙烯/降冰片烯共聚物、乙烯/苯乙烯/二甲桥八氢化萘共聚物、丙烯/苯乙烯/降冰片烯共聚物、丙烯/苯乙烯/二甲桥八氢化萘共聚物、乙烯/叔丁氧基苯乙烯/降冰片烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷/降冰片烯共聚物、乙烯/乙烯基环己烷/二甲桥八氢化萘共聚物、丙烯/乙烯基环己烷/降冰片烯共聚物和丙烯/乙烯基环己烷/二甲桥八氢化萘共聚物。

尤其在采用三元共聚物形成光学元件时，该共聚物是通过采用两种单体，即乙烯或丙烯和降冰片烯或降冰片烯衍生物作为形成满足不等式(2)的单体单元的单体和含乙烯基的环状化合物比如苯乙烯和乙烯基环己烷作为形成不满足不等式(2)的单体单元的单体而获得的，这种光学元件在应用于液晶显示器的光学系统时可用来抑制显示器色调变化并且改善柔韧性和耐热性。

就用于形成本发明光学产品的聚合物而言，可以适当改变聚合反应条件比如聚合反应温度、聚合反应时间以及制造共聚物时各个单体的加料量，由此来控制分子量、 $0'_R(\infty)$ 、 $0'_G(\infty)$ 和在共聚物的情况下共聚物的共聚组成，即单体单元含量之比。对聚合反应方法并没有特别限制。比如可以采用各种方法，比如气相聚合法、本体聚合法以及采用了适当溶剂的溶剂或淤浆聚合法，这些方法可以按间歇方式或者连续方式进行。除此之外，聚合物可以通过单体在催化剂的存在下发生聚合而获得，催化剂可以通过使金属茂催化剂与铝化合物或硼化合物接触而获得，其中金属茂催化剂包括亚异丙基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、二甲基亚甲硅基(四甲基环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛、亚乙基双(茚基)二氯化锆、二甲基亚甲硅基双(茚基)二氯化锆、亚异丙基双(茚基)二氯化锆、二甲基亚甲硅基双(2-甲基-茚基)二氯化锆、亚异丙基双(2-甲基-茚基)二氯化锆和亚异丙基(环戊二烯基)(茚基)二氯化锆，铝化合物包括三乙基铝、三异丁基铝和甲基铝氧烷，而硼化合物包括四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐和四(五氟苯基)硼酸三苯基甲酯。前述催化剂体系可以引入第三组分，比如分子氧、醇、醚、过氧化物、羧酸、酸酐、酰氯、酯、酮、含氮化合物、含硫化合物、含卤素化合物、分子碘和其他 Lewis 酸。采用所述催化剂体系的聚合反应可以在有或无溶剂的情况下进行，一般其聚合反应条件是聚合反应温度 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 而聚合反应压力为 $0\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

用于形成本发明光学元件的聚合物可以与紫外线吸收剂、抗氧剂、润滑剂、抗静电剂、杀菌剂、防雾剂和增塑剂以不显著损害本发明效果的方式适当掺混。有用的抗氧剂的实例是 6-[3-(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四叔丁基-二苯并[d,f][1,3,2]二噁phosphopin(商品名: Sumilizer(注册商标)GP, Sumitomo

Chemical Co., Ltd. 制造)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(商品名: Sumilizer(注册商标) BHT-R, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)丙酸酯(商品名: Sumilizer(注册商标) BP-76, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)、季戊四醇四[3-(5-二叔丁基-4-羟基苯酚)-丙酸酯](商品名: Sumilizer(注册商标) BP-101, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)和三(2,4-二叔丁基苯基)-亚磷酸酯(商品名: Sumilizer(注册商标) P-16, Sumitomo Chemical Co., Ltd. 制造)。

本发明光学元件具有高的耐热性和透明性并且具有优异的偏振性能,因此适用于透镜,比如镜片用透镜、f·θ透镜以及拾取透镜、棱镜、光学纤维、光学记录介质或磁光记录介质用盘片基质,以及液晶显示器中的光学系统部件。它特别适宜用作起偏板保护膜。

本发明光学元件包括液晶显示器部件,液晶显示器典型地由载板、起偏板、起偏板保护膜、液晶单元基质、光漫射板和聚光膜构成,该光学元件可通过注射模塑法、挤出模塑法、滚轧法和压模法等成型方法形成。用以将本发明光学元件用聚合物成型为膜片比如起偏板保护膜和液晶单元基质用膜片或者片材的成型方法例如是T口型平挤成型法、挤出成型法比如中空膜法、滚轧法比如压延法、压模法和溶剂流延法。本发明光学元件所用的聚合物在加工成光学膜片时,一般其厚度加工成50~300μm。

优选的是,通过将本发明的起偏板保护膜层合在起偏膜的一侧或双侧上来形成起偏板。对起偏膜的材料并没有特别限制。一般采用聚乙烯醇树脂。对如何使起偏膜和起偏板保护膜彼此粘结并没有特别的限制,一般采用粘合剂。作为粘合剂,优选采用比如聚氨酯粘合剂、丙烯酸系粘合剂、氯化聚烯烃粘合剂、醚粘合剂、酯粘合剂和聚乙烯亚胺粘合剂。

本发明起偏板优选与相位差片、液晶单元和气体屏蔽层组合使用,以构成液晶显示器。

镜片用透镜可以按照浇铸聚合法成型(Fumio Ide, "KOKO MADE KITA TOMEI JUSHI(据此改善的透明性树脂)", 211页, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (2001)出版)。

包括拾取透镜的各种透镜以及棱镜比如可以通过注射模塑法成型

(Fumio Ide, “KOKO MADE KITA TOMEI JUSHI (据此改善的透明性树脂)”, 97 页, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (2001) 出版)。

光学纤维比如可以通过纺丝成纤维(原纱)、牵伸和缆线加工法成型(Fumio Ide, “KOKO MADE KITA TOMEI JUSHI (据此改善的透明性树脂)”, 149 页, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (2001) 出版)。

光学记录介质或磁光记录介质用盘片基质比如可以通过注射压模法成型(Fumio Ide, “KOKO MADE KITA TOMEI JUSHI (据此改善的透明性树脂)”, 122 页, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. (2001) 出版)。

实施例

本发明参照如下实施例进行详细的说明, 但本发明并不限于此。

(1) 玻璃化转变温度 (T_g)

聚合物的玻璃化转变温度按照 JIS K7121 采用 Seiko Instruments Inc. 制造的差示扫描量热计 DSC 220 测量。

(2) $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$

$O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 按照修正应力光学定律测定 (T. Inoue 等人, “Polymer”, 38, 1215, 1997; T. Inoue 等人的 “Rheologica Acta”, 36, 239, 1997; T. Inoue 等人的 “Macromolecules”, 29, 6240, 1996; T. Inoue 等人的 “Macromolecules”, 24, 5670, 1991; 和 T. Inoue 等人的 “KOBUNSHI RONBUN-SHU (有关大分子的论文集)”, 53, 602, 1996)。在测量过程中, 采用了配备有双折射测量用光学系统的市售粘弹性测量装置。作为测量用样品, 采用厚 500 μm 的压制片材。

对聚合物施用随时间周期性变化的振动变形, 并且同时测量应力和双折射产生的变化。从所获得的结果根据修正应力光学确定 C_R 、 C_G 、 $E'_R(\infty)$ 和 $E'_G(\infty)$, 并且将所获得的值代入等式 (e) 和 (f) 中, 由此确定 $O'_R(\infty)$ 和 $O'_G(\infty)$ 。

$$O'_R(\infty) = C_R E'_R(\infty) \quad (\text{e})$$

$$O'_G(\infty) = C_G E'_G(\infty) \quad (\text{f})$$

(3) 单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$ 和 $\Delta\alpha_g^s$

以 CS ChemDraw Pro 绘制三个单体单元(其中一个单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$ 和 $\Delta\alpha_g^s$ 有待计算)顺序连接在一起的结构。以 CS Chem3D Pro 将该结构转化成三维图象,然后进行能量最小化操作。然后,采用 X、Y 和 Z 坐标表示所有原子的位置。对于构成中心单体单元的除主链以外的每个键而言,确定其可极化度张量,并且将张量之和作为所述单体单元的可极化度张量。然后确定其主值 α_1^s 、 α_2^s 和 α_3^s (前提是 $\alpha_2^s > \alpha_1^s > \alpha_3^s$)。采用所得到的主值,分别从等式(I)和等式(II)计算出 $\Delta\alpha_r^s$ 和 $\Delta\alpha_g^s$ 。

$$\Delta\alpha_r^s = \alpha_1^s - (1/2)(\alpha_2^s + \alpha_3^s) - (3/4)P(\alpha_1^s - \alpha_3^s) \quad (I)$$

$$\Delta\alpha_g^s = (1/4)(\alpha_2^s - \alpha_3^s) - (1/8)P(\alpha_1^s - \alpha_3^s) \quad (II)$$

其中 $P=0$ 或 1 。

(4) 单体单元含量

以 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 分别确定满足不等式(2)的单体单元和不满足不等式(2)的单体单元在光学元件用聚合物中的含量(摩尔分数, X 和 Y)。

$^1\text{H-NMR}$ 光谱测量采用 JEOL Ltd. 制造的核磁共振装置 JNM-EX270 并且采用二氯甲烷- d_2 作为溶剂在室温下进行。

$^{13}\text{C-NMR}$ 光谱测量采用 Bruker Companies 制造的核磁共振装置 AC-250 并且采用邻二氯苯/邻二氯苯- d_4 (体积比=4/1)作为溶剂在 135°C 下进行。

(5) $\Delta\alpha_r^p$ 和 $\Delta\alpha_g^p$

满足不等式(2)的单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$ 和 $\Delta\alpha_g^s$ 和不满足不等式(2)的单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$ 和 $\Delta\alpha_g^s$ 分别表示为 $\Delta\alpha_{rai}^s$ 和 $\Delta\alpha_{gai}^s$ 以及 $\Delta\alpha_{rbi}^s$ 和 $\Delta\alpha_{gbi}^s$ 。采用之前所获得的每个单体单元的 $\Delta\alpha_r^s$ 、 $\Delta\alpha_g^s$ 以及摩尔分数 X 和 Y, 分别从等式(i)和等式(ii)计算出 $\Delta\alpha_r^p$ 和 $\Delta\alpha_g^p$ 。

$$\Delta\alpha_R^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta\alpha_{RAi}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta\alpha_{RBj}^S) \quad (i)$$

$$\Delta\alpha_G^P = \sum_{i=1}^m (X_i \Delta\alpha_{G Ai}^S) + \sum_{j=1}^n (Y_j \Delta\alpha_{G B j}^S) \quad (ii)$$

(6) 色调变化

采用聚氨酯粘合剂将通过压模法获得的聚合物膜片粘结到按照常规方法形成的聚乙烯醇起偏膜的双侧上, 由此获得层合膜片。然后将层合膜片(起偏板)切成 130mm^2 样片, 使样片的一个边线与层合膜片的吸收轴呈 45° 角。采用丙烯酸系粘合剂将该片层合膜片粘结到透明玻璃板的双侧上以形成正交(cross)的尼科耳棱镜, 由此获得层合产品。使该层合产品在 80°C 静置 500h。观察所述处理之前和之后层合产品的色调(当将层合产品放置在看片灯箱上时观察有无漏光), 由此检查色调的变化。

实施例 1

向经氩吹扫的 400ml 高压釜中引入 57ml 苯乙烯、100ml 降冰片烯甲苯溶液 (5mol/l) 和 73ml 脱水甲苯, 然后加料乙烯至 0.4MPa 。向该混合物中顺次添加 4ml 三异丁基铝的甲苯溶液 (1mol/l , TOSOH AKZO Co. 制造)、通过使 10.8mg 亚异丙基(环戊二烯基)(3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基)二氯化钛溶解在 5.4ml 脱水甲苯中而制备的溶液以及 39.8mg 四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐和 10ml 脱水甲苯的混合物, 并且将所得到的反应液在 50°C 下搅拌 3h。然后, 将反应液倒入 5ml 盐酸 (12N) 和 800ml 丙酮的混合物中, 并且过滤分离沉淀的白色固体。用丙酮洗涤固体, 然后在减压下干燥, 由此获得 17.14g 聚合物。聚合物中苯乙烯和降冰片烯的共聚组成据测定分别为 23mol% 和 41mol%。根据 DSC 测量中未观察到任何属于晶体熔融的吸热峰这一事实, 可以肯定该聚合物是非晶态的。在 270°C 压模聚合物以获得厚度为 $500\mu\text{m}$ 的条状片材, 并且按前述方式测定该片材的 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 。

进一步地, 将所获得的聚合物以与前述类似的方式进行压模, 由此获得 $135\mu\text{m}$ 厚的光学膜片。根据色调变化试验结果, 观察到整个层

合产品在 80℃处理之前和之后均呈现为均匀的黑色。因此,所述处理使色调几乎未产生任何变化。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器即使在经过长期使用之后,显示器色调变化也是非常小的。

实施例 2

向经氩吹扫的 400ml 高压釜中引入 17ml 苯乙烯、60ml 降冰片烯甲苯溶液 (5mol/l) 和 54ml 脱水甲苯,然后加料乙烯至 0.4MPa。向该混合物中顺次添加 4ml 三异丁基铝的甲苯溶液 (1mol/l, TOSOH AKZO Co. 制造)、通过使 8.7mg 亚异丙基 (环戊二烯基) (3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基) 二氧化钛溶解在 4.3ml 脱水甲苯中而制备的溶液以及 31.5mg 四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苯胺盐和 10ml 脱水甲苯的混合物,并且将所得到的反应液在 50℃下搅拌 1h。然后,将反应液倒入 5ml 盐酸 (12N) 和 800ml 丙酮的混合物中,并且过滤分离沉淀的白色固体。用丙酮洗涤固体,然后在减压下干燥,由此获得 8.31g 聚合物。聚合物中苯乙烯的共聚组成和降冰片烯的共聚组成据测定分别为 16mol% 和 43mol%。根据 DSC 测量中未观察到任何属于晶体熔融的吸热峰这一事实,可以肯定该聚合物是非晶态的。在 270℃压模聚合物以获得厚度为 500μm 的条状片材,并且按前述方式测定该片材的 $0'_r(\infty)$ 和 $0'_c(\infty)$ 。进一步地,将所获得的聚合物以与前述类似的方式进行压模,由此获得 135μm 厚的光学膜片。根据色调变化试验结果,观察到整个层合产品在 80℃处理之前和之后均呈现为均匀的黑色。因此,所述处理并没有使色调产生过度的变化。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器即使在经过长期使用之后,显示器色调变化也是非常小的。

实施例 3

向经氩吹扫的 1.5m³ 高压釜中引入 75kg 苯乙烯、143kg 降冰片烯甲苯溶液 (5mol/l) 和 113kg 脱水甲苯,然后加料乙烯至 0.4MPa。向该混合物中顺次添加 6.9kg 三异丁基铝甲苯溶液 (1mol/l, TOSOH AKZO Co. 制造)、通过使 12g 亚异丙基 (环戊二烯基) (3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基) 二氧化钛溶解在 2.8kg 脱水甲苯中而制备的溶液以及 51g 四 (五氟苯基) 硼酸 N, N-二甲基苯胺盐和 8.7kg 脱水甲苯的混合物,并且将所得到的反应液在 50℃下搅拌 3.8h。然后,将反应液倒入 2L 盐酸 (12N) 和 3600L 丙酮的混合物中,并且过滤分离沉淀的白色固体。用丙酮洗涤固体,然后在减压下干燥,由此获得 34kg 聚合物。聚合物中

苯乙烯和降冰片烯的共聚组成据测定分别为 21mol%和 42mol%。根据 DSC 测量中未观察到任何属于晶体熔融的吸热峰这一事实,可以肯定该聚合物是非晶态的。在 270℃压模聚合物以获得厚度为 500μm 的条状片材,并且按前述方式测定该片材的 $0'_x(\infty)$ 和 $0'_c(\infty)$ 。进一步地,将所获得的聚合物以与前述类似的方式进行压模,由此获得 135μm 厚的光学膜片。根据色调变化试验结果,观察到整个层合产品在 80℃处理之前和之后均呈现为均匀的黑色。因此,所述处理并没有使色调产生任何显著的变化。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器即使在经过长期使用之后,显示器色调变化也是非常小的。

对比实施例 1

采用由非晶态聚合物形成的膜片进行色调变化试验,该聚合物是表 4 中对比实施例 1 列所示单体通过聚合反应而获得的。在 80℃处理之前,整个层合产品据观察是均匀的黑色。然而在处理之后,在层合产品每侧中邻近中心处观察到了漏光(跑光)。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器在经过长期使用之后,显示器色调变化很显著,以至于很难操作该显示器。

对比实施例 2

采用由非晶态聚合物成型的膜片进行色调变化试验,该聚合物是表 4 中对比实施例 2 列所示单体通过聚合反应而获得的。在 80℃处理之前,整个层合产品据观察是均匀的黑色。然而在处理之后,在层合产品每侧中邻近中心处观察到了漏光(跑光)。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器在经过长期使用之后,显示器色调变化很显著,以至于很难操作该显示器。

对比实施例 3

采用由非晶态聚合物成型的膜片进行色调变化试验,该聚合物是表 4 中对比实施例 3 列所示单体通过聚合反应而获得的。在 80℃处理之前,整个层合产品据观察是均匀的黑色。然而在处理之后,在层合产品每侧中邻近中心处观察到了漏光(跑光)。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器在经过长期使用之后,显示器色调变化很显著,以至于很难使用该显示器。

对比实施例 4

采用由非晶态聚合物成型的膜片进行色调变化试验,该聚合物是

表 4 中对比实施例 4 列所示单体通过聚合反应而获得的。在 80℃处理之前，整个层合产品据观察是均匀的黑色。然而在处理之后，在层合产品每侧中邻近中心处观察到了漏光（跑光）。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器在经过长期使用之后，显示器色调变化很显著，以至于很难使用该显示器。

对比实施例 5

向经氩吹扫的 400ml 高压釜中先引入 11.4ml 苯乙烯、20ml 降冰片烯甲苯溶液（5mol/l）和 105ml 脱水甲苯，然后加料乙烯至 0.8MPa。将通过使 15.5mg 亚异丙基（环戊二烯基）（3-叔丁基-5-甲基-2-苯氧基）二氯化钛溶解在 15ml 脱水甲苯中而制备的溶液与 2.5ml 三异丁基铝甲苯溶液（1mol/l，TOSOH AKZO Co. 制造）进行混合，然后加入混合物中。随后向其中添加通过使 80.1mg 四（五氟苯基）硼酸 N,N-二甲基苯胺盐溶解在 47ml 脱水甲苯中而制备的溶液。将所得到的反应液在 60℃下搅拌 1h。然后，将反应液倒入 5ml 盐酸（12N）和 1000ml 丙酮的混合物中，并且过滤分离沉淀的白色固体。用丙酮洗涤固体，然后在减压下干燥，由此获得 26.85g 聚合物。聚合物中苯乙烯和降冰片烯的共聚组成据测定分别为 16mol% 和 15mol%。根据 DSC 测量中未观察到任何属于晶体熔融的吸热峰这一事实，可以肯定该聚合物是非晶态的。在 190℃压模聚合物以获得厚度为 500μm 的条状片材，并且按前述方式测定该片材的 $0'_R(\infty)$ 和 $0'_G(\infty)$ 。进一步地，将所获得的聚合物以与前述类似的方式进行压模，由此获得 135μm 厚的光学膜片。采用所得到的膜片进行色调变化试验。在 80℃处理之前，整个层合产品据观察是均匀的黑色。然而在处理之后，在层合产品每侧中邻近中心处观察到了漏光（跑光）。具有所述膜片作为起偏板保护膜的液晶显示器在经过长期使用之后，显示器色调变化很显著，以至于很难使用该显示器。

对于前述实施例 1~3 和对比实施例 1~5 所获得的每种聚合物，构成该聚合物的每种单体单元的 $\Delta\alpha_R^S$ 和 $\Delta\alpha_G^S$ 、聚合物中每种单体单元的摩尔比、聚合物的 $0'_R(\infty)$ 、 $0'_G(\infty)$ 和玻璃化转变温度以及采用该聚合物所形成的起偏板的色调变化结果汇总在表 3、表 4、图 1 和图 2 中。每个样品（层合产品）按照前述试验方法测定的色调变化按照如下基准（1）~（5）表达：

（1）：几乎未观察到任何色调变化。

(2): 所观察到的色调变化比(1)强但比(3)弱。

(3): 观察到轻微的色调变化,但是从实用的观点来看该色调变化的程度并不严重。

(4): 所观察到的色调变化比(3)强但比(5)弱。

(5): 观察到相当大的色调变化。

表 3

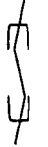
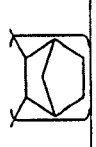
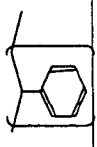
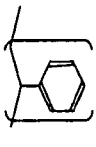
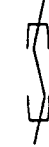
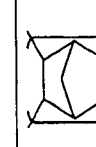
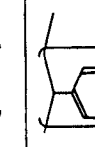
	单体单元		$O'_R(\infty)$ ($\times 10^2$)	$O'_G(\infty)$ ($\times 10^2$)	$\Delta\alpha_R^s$ (10^{-25} cm ³)	$\Delta\alpha_G^s$ (10^{-25} cm ³)	Mol %	$\Delta\alpha_R^s$ (10^{-25} cm ³)	$\Delta\alpha_G^s$ (10^{-25} cm ³)	Tg (°C)	色调变化
	名称	结构									
实施例1	乙烯 (MU1)		-1.2	-0.37	-2.0	1.0	36	-7.3	4.4	133	(2)
	降冰片烯 (MU1)				-2.5	3.1	41				
	苯乙烯 (MU2)				-23.9	12.0	23				
实施例2	乙烯 (MU1)		-0.22	-1.1	-2.0	1.0	41	-5.7	3.6	140	(3)
	降冰片烯 (MU1)				-2.5	3.1	43				
	苯乙烯 (MU2)				-23.9	12.0	16				
实施例3	乙烯 (MU1)		-0.60	-0.52	-2.0	1.0	37	-6.8	4.2	133	(1)
	降冰片烯 (MU1)				-2.5	3.1	42				
	苯乙烯 (MU2)				-23.9	12.0	21				

表 4

对比 实施例	单体单元	$O'_R(\infty)$ ($\times 10^2$)	$O'_G(\infty)$ ($\times 10^2$)	$\Delta\alpha_R^S$ (10^{-25}cm^3)	$\Delta\alpha_G^S$ (10^{-25}cm^3)	Mol %	$\Delta\alpha_R^P$ (10^{-25}cm^3)	$\Delta\alpha_G^P$ (10^{-25}cm^3)	T g ($^{\circ}\text{C}$)	色调变化
对比 实施例1	二甲桥八氢化萘 (MU1)	2.9	-1.9	-8.9	8.3	100	-8.9	8.3	142	(5)
	6-甲基-6- 甲氧基羰基- 1,4,5,8- 二甲桥- 1,4,4a,5,6,7,8,8a -八氢化萘 (MU2)	2.2	-1.1	-12.1	10.4	100	-12.1	10.4	140	(5)
对比 实施例3	乙烯 (MU1)	1.1	-1.1	-2.0	1.0	-	-	-	141	(5)
	二甲桥八氢化萘 (MU1)			-6.8	4.2	-	-	-		
对比 实施例4	乙烯 (MU1)	1.5	-2.1	-2.0	1.0	-	-	-	140	(5)
	降冰片烯 (MU1)			-2.5	3.1	-	-	-		
对比 实施例5	乙烯 (MU1)	-0.20	2.1	-2.0	1.0	69	-5.6	3.1	35	(5)
	降冰片烯 (MU1)			-2.5	3.1	15				
	苯乙烯 (MU2)			-23.9	12.0	16				

工业适用性

本发明的光学元件具有优异的耐热性和透明性并且其光学性能高度稳定。因此，该光学元件比如可以在液晶显示器中用作光学系统部件，由此抑制显示器色调随液晶显示器使用环境变化而产生的变化。

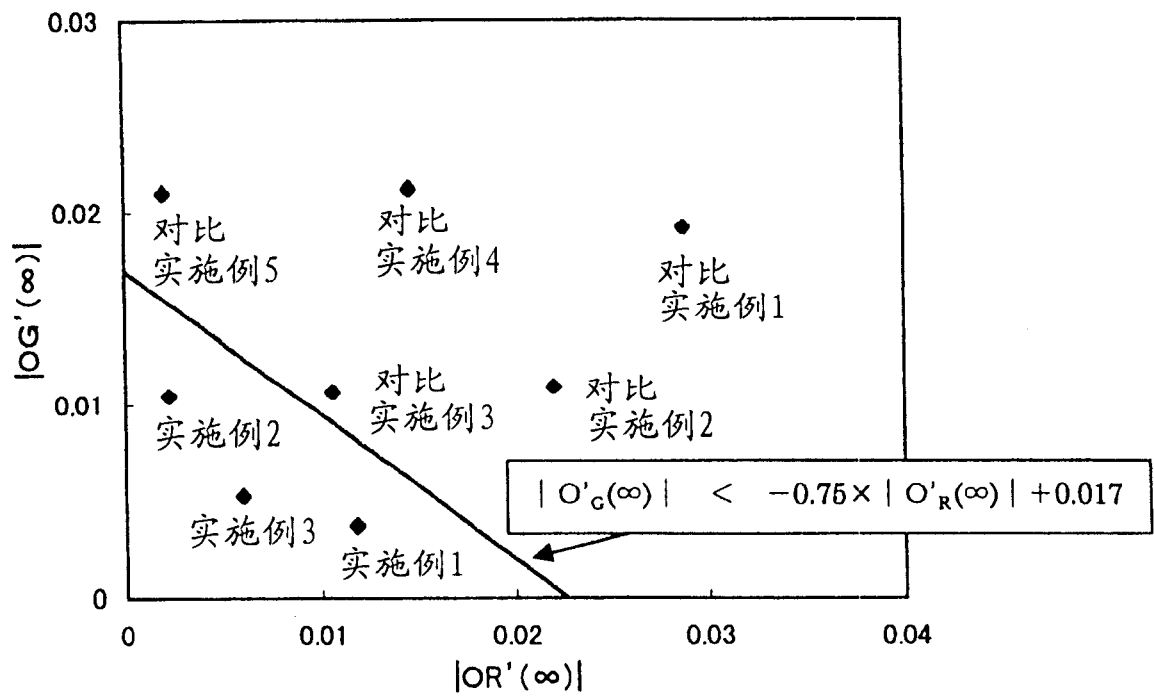


图 1

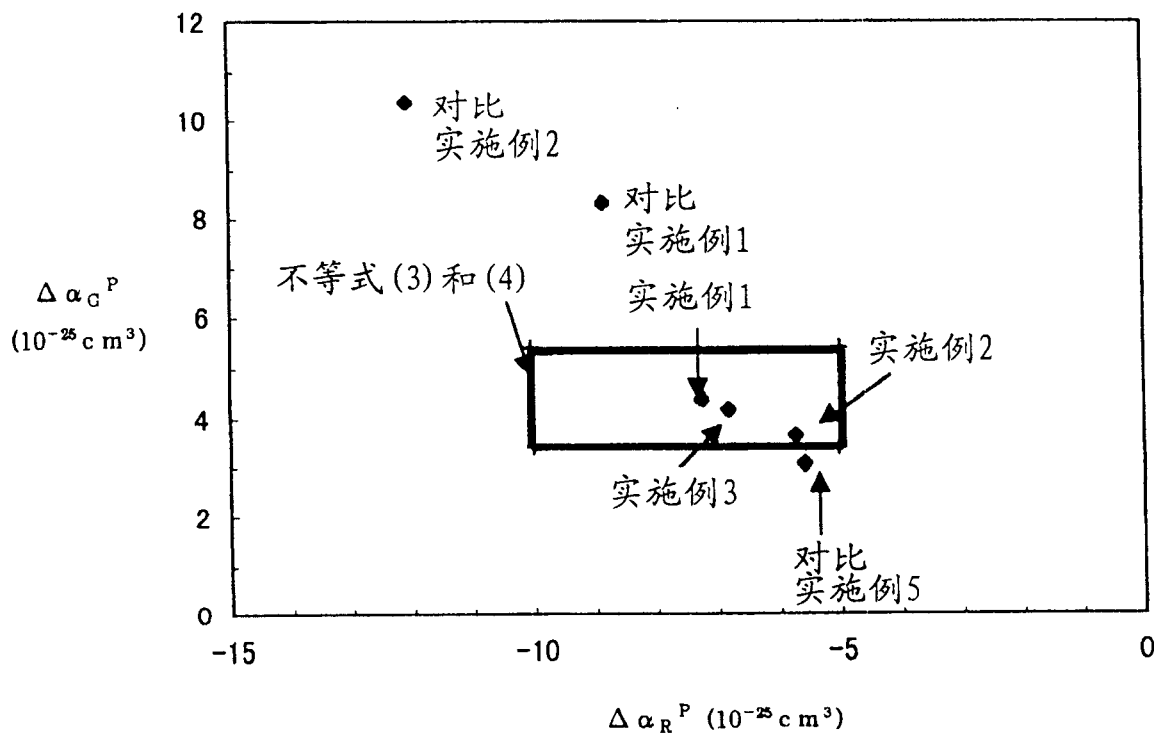


图 2