

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5406175号
(P5406175)

(45) 発行日 平成26年2月5日 (2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日 (2013.11.8)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

G O 2 F 1/13363 (2006.01)

G O 2 F 1/13363

請求項の数 14 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2010-501122 (P2010-501122)	(73) 特許権者	508016804
(86) (22) 出願日	平成20年3月21日 (2008.3.21)		アクロン ポリマー システムズ
(65) 公表番号	特表2010-522902 (P2010-522902A)		AKRON POLYMER SYSTEMS
(43) 公表日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		アメリカ合衆国 44305 オハイオ州
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/057811		アクロン スイート2100 ギルクリ
(87) 国際公開番号	W02008/121584		ストロード2990
(87) 国際公開日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		2990 Gilchrist Road
審査請求日	平成23年3月17日 (2011.3.17)		, Suite 2100, Akron
(31) 優先権主張番号	11/731,366		, Ohio 44305, U. S. A
(32) 優先日	平成19年3月29日 (2007.3.29)		.
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬

最終頁に続く

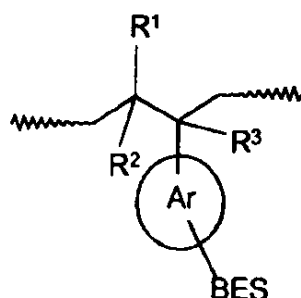
(54) 【発明の名称】 液晶ディスプレイ用の複屈折を高める置換基を有する光学視野拡大フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液晶ディスプレイにおける正の複屈折層中での使用のための、延伸されておらず、光重合されていないポリマーフィルムであって、該フィルムは、周囲条件で安定であり、該フィルムは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有し、該フィルムは、

【化 1】



10

(式中、R₁、R₂、およびR₃は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり；

20

A r-B E Sは、少なくとも1つの共有結合を介して該ポリマー主鎖に直接結合している光学的異方性サブユニット（O A S U）であり、A rは、芳香族環構造であり、B E Sは、ニトロ、ブロモ、ヨードおよびシアノからなる群から選択された少なくとも1つの複屈折を高める置換基を表し；

該A r-B E Sは、該ポリマー主鎖に対して垂直に配向されており、そして該A r-B E Sの垂直度が高いほど、該ポリマーフィルムの該正の複屈折の値は大きい。）
の部分の有する可溶性ポリマーの溶液から基材上にキャストされている、ポリマーフィルム。

【請求項2】

該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、およびターフェニルからなる群から選択される、請求項1のポリマーフィルム。

【請求項3】

B E Sが、ニトロまたはブロモであり、そして該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、およびターフェニルからなる群から選択される、請求項1のポリマーフィルム。

【請求項4】

該ポリマーが、ポリ（ブロモスチレン）である、請求項1のポリマーフィルム。

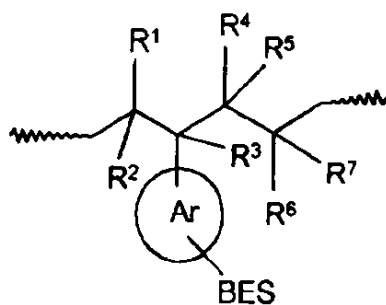
【請求項5】

該ポリ（ブロモスチレン）が、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.005 より大きい正の複屈折を有する、請求項4のポリマーフィルム。

【請求項6】

液晶ディスプレイにおける正の複屈折層中での使用のための、延伸されておらず、光共重合されていないコポリマーフィルムであって、該フィルムは、周囲条件で安定であり、該フィルムは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.002 より大きい正の複屈折を有し、該フィルムが：

【化2】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； R^6 は、水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、尿素またはエチレン性不飽和モノマーの残りの主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット（O A S U）であり；

A r-B E Sは、少なくとも1つの共有結合を介して該コポリマー主鎖に直接結合した光学的異方性サブユニット（O A S U）であり、A rは、ニトロ、ブロモ、ヨードおよびシアノからなる群から選択された少なくとも1つの複屈折を高める置換基（B E S）を有する芳香族環構造であり；

該A r-B E Sは、該コポリマー主鎖に対して垂直に配向されており、そして該A r-B E Sの垂直度が高ければ高いほど、該コポリマーフィルムの正の複屈折の値は、大きい

。)

の部分に有する可溶性コポリマーの溶液からキャストされている、ポリマーフィルム。

【請求項 7】

少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、ビニルビフェニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、および 4-tert-ブチルスチレンからなる群から選択される、請求項 6 のポリマーフィルム。

【請求項 8】

該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、および ターフェニル からなる群から選択される、請求項 7 のポリマーフィルム。

10

【請求項 9】

該ポリマーが、ポリ（プロモスチレン-コ-スチレン）である、請求項 7 のポリマーフィルム。

【請求項 10】

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.002 より大きい正の複屈折を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項のポリマーフィルム。

20

【請求項 11】

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.005 より大きい正の複屈折を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項のポリマーフィルム。

【請求項 12】

該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項のポリマーフィルム。

【請求項 13】

該自立フィルムが、1 軸延伸または 2 軸延伸されている、請求項 1 ~ 12 のポリマーフィルム。

30

【請求項 14】

該補償フィルムが、液晶ディスプレイデバイスにおいて使用される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項のポリマーフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、制御された光の管理が望ましい液晶ディスプレイ（「LCD」）デバイス、光スイッチおよび導波管等の光学装置での使用のための $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.002 より大きい正の複屈折を有する光学視野拡大フィルムに関する。さらに特に、光学視野拡大フィルムは、面内スイッチング LCD（「IPS-LCD」）としての使用のためである。

40

【背景技術】

【0002】

LCD は、デジタル時計、電子レンジ、ラップトップコンピューター、計算機および他の電子デバイスを含む多くの共通の用途において、ディスプレイ画面として使用される。LCD は、より軽く、より薄く、そして運転により少ない電圧および電力を必要とするので、陰極線管（CRT）等の発光ディスプレイ技術より利点を提供する。

【0003】

LCD 画面は、直接に、すなわち、画面の平面に、垂直であるかまたは法線である角度

50

で見た場合に、良好な画質およびコントラストを有する。しかし、見る角度が増加すると、画質およびコントラストは低下する。LCセルが複屈折性であり、そして異なる方向および異なる速度でLDセルを通過して伝播する（通常および異常な）2つの光線に入射光線を分離させるので、画像の劣化が生じる。通常の光線および異常な光線は、異なる速度で、そして異なる屈折率（ n_o および n_e 、それぞれ）を有する異なる平面内において、移動する。通常の光線は、液晶の方向と平行な方向に移動するが、一方、異常な光線は、液晶の方向と垂直な方向に移動する。異なる角度の光線は異なる位相差を受けるので、不良な画質が、より大きな視角において生じる。光学視野拡大フィルムは、LCセルを通過する光線の通常屈折率と異常屈折率との間の変化を修正することによって、高い視角における画質を改善するために使用される。

10

【0004】

IPS-LCDデバイスは、面内にある、すなわち、基材に平行で、かつ相互に平行であるLC分子を有するタイプのLCDである。IPS-LCDは、正のまたは負の誘電体の異方性を有する液晶（LC）層、LC層を挟んでいる1対のガラス基材、およびガラス基材とLC層とを共に挟んでいる1対の偏光フィルムを、一般的に含む。LC層は、基材に平行な横方向の電界を適用されて、画像表示のためにLC分子の方向を制御する。オフの位置では、液晶の分子は、ガラス基材および相互およびセルの電極対に平行に横たわっている。電圧が電極対にかけて適用されると、このLC分子は、電界にLC分子を配向させるために、 45° を通ってすべて自由に回転でき、一方残りは、基材およびLC分子より上および下の他の分子に平行である。

20

【0005】

IPS-LCDは、面内に配向されている分子を有するので、分子平面の面に平行なLCを通して移動する光は、分子に垂直な方向に移動する光より、高い屈折率を有する。従って、IPS-LCセルを通過する光は、 $n_{||} \gg n_{\perp}$ 、または $n_e \gg n_o$ 関係を有し、言い換えれば、LC分子に平行な、デカルト平面上のxまたはy方向に移動する光は、LC分子に垂直に、z方向に移動する光より高い屈折率を有する。

【0006】

正の複屈折（正のC-plate）を有する光学視野拡大フィルムは、 $n_{\perp} \gg n_{||}$ 、または $n_o \gg n_e$ である光学視野拡大フィルムを提供することによって、IPS-LCDにより作り出された不均衡を補償するために使用される。Z方向に移動する光が、xまたはy方向に移動する光より、高い屈折率を有するように、正のC-plate中で光学的異方性ユニットは、一般的に基材と垂直に配向されている。

30

【0007】

複屈折、 Δn は、通常光線と異常な光線との間の屈折率の違いを測定する：

$$\Delta n = n_o - n_e = n_{\perp} - n_{||}$$

IPS-LCセルは、 $n_{||} \gg n_{\perp}$ によって特徴付けられた複屈折を有する。従って、正のC-plateは、IPS-LCセルを補償するために、 $n_{\perp} \gg n_{||}$ によって特徴付けられた複屈折を必要とする。C-plate内において $n_{\perp}$ が $n_{||}$ に対して大きいほど、それらの屈折率の違いはより大きく、そして補償フィルムの複屈折は大きい。補償フィルムにおける高い複屈折は、さらに効果的なC-plateを作り出す。

40

【0008】

正のC-plateの概念は、ポリスチレン等のいくつかの正のC-plateの組成物と同様に当該技術分野で知られている。しかし、 $n_{\perp}$ が少しだけ $n_{||}$ より高いので、ポリスチレン補償フィルムは、限定されている。従って、ポリスチレンフィルムは、LCセルのためには貧弱な補償器であり、そして比較的厚いポリスチレンフィルムは、あらゆる有意なLCセルの補償を正しく評価する必要がある。

【0009】

ポリ（ビニルカルバゾール）でできた正のC-plateはまた、当該技術分野で知られている。ポリ（ビニルカルバゾール）の補償フィルムは、ポリスチレンフィルムより高い複屈折を有するが、しかし光分解的に不安定であり、そして、光に曝されると分解する

50

。従って、ポリ（ビニルカルバゾール）の補償フィルムは、不安定であるので、商業的に実行可能な正のC－p l a t eではない。

【0010】

現在の商業的な正のC－p l a t e材料は、光重合によって垂直配向に液晶分子を固定させる等の高価な後合成処理を必要とする。光重合ステップなしには、フィルムは、補償フィルムとして機能するのに適切な複屈折を有さないであろう。

【0011】

米国特許出願公開第2005／0200792A1号明細書は、負の2軸位相差フィルムおよび視角補償フィルムとして正のC－p l a t eを含む面内スイッチング液晶ディスプレイを開示する。

10

【0012】

米国特許出願公開第2005／0140900A1号明細書は、正のA－p l a t eおよび正のC－p l a t eを含むIPS－LCDを開示する。正のC－p l a t eの化学的組成は、開示されていない。

【0013】

米国特許出願公開第2005／0270458A1号明細書は、光学的に異方性の第1の層および第2の層を含む多層光学視野拡大フィルムを開示し、第2の層は、160℃より高いガラス転移点を有するアモルファスポリマーを含み、そして屈折率は、 $|n_x - n_y| < 0.001$ および $n_z - (n_x + n_y) / 2 > 0.005$ の関係式を満たす。

【0014】

20

米国特許第5、189、538号明細書は、本来備わっている正の複屈折を有する1軸延伸ポリマーフィルムを含む光線透過特性を有するフィルムを含む液晶ディスプレイを開示する。

【0015】

米国特許第6、115、095号明細書は、正の1軸の光学異方性を有する第1の補償層、および基材に垂直に伸びる光学軸を含む面内スイッチングLCDを開示する。補償層の化学的組成物は、全く開示されていない。

【0016】

米国特許第6175、400号明細書は、光学軸が実質的にフィルムに垂直である正の複屈折フィルムの形態の、広帯域のコレステリック層および補償器を有する広帯域のコレステリック光学装置を開示する。

30

【0017】

米国特許出願公開第2005／0037155号明細書は、ホメオトロピック液晶フィルムおよび光重合可能液晶化合物を、位相差機能を有する延伸されたフィルムにラミネートすることによって得られた位相差プレートを開示する。

【0018】

米国特許出願公開第2005／0122456号明細書は、基材上に形成された垂直配向層およびホメオトロピック配向液晶フィルム層のない、基材を有する光学フィルムを開示する。ホメオトロピック配向液晶フィルム層は、ホメオトロピック的に配向された液晶ポリマーを含む。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

従って、延伸、光照射、および熱処理等の高価な処理に曝さることなく、大きい正の複屈折値を有する光学視野拡大フィルムへのニーズがある。光学視野拡大フィルムは、周囲条件で安定であり、光学的に透明であり、色が抑えめで、そして基材への適用が容易であることが好ましい。

【課題を解決するための手段】

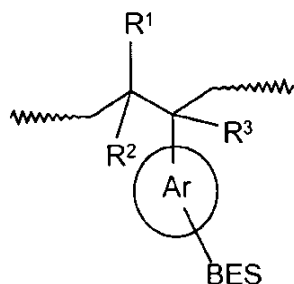
【0020】

本発明の目的は、液晶ディスプレイにおける正の複屈折層としての使用のための、延伸

50

されておらず、光重合されていないポリマーフィルムを提供することであり、このフィルムは、周囲条件で安定であり、このフィルムは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.002 より大きい正の複屈折を有し、このフィルムは、

【化1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； $Ar-BES$ （式中、 Ar は、芳香族環構造であり、 BES は少なくとも1つの複屈折を高める置換基を表す。）は、少なくとも1つの共有結合を介してポリマーの主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット（ $OASU$ ）であり；そして $Ar-BES$ は、ポリマー主鎖に対して垂直に配向されており、そして $Ar-BES$ の垂直度が高いほど、ポリマーフィルムの正の複屈折の値は、大きい。一態様では、このポリマーフィルムは、ホモポリマーである。)

20

の部分有する可溶性ポリマーの溶液から基材上にキャストされている。

【0021】

一態様では、補償フィルムは、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発で、面外の異方性配向を形成でき、そして、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって 0.002 より大きい、 0.005 より大きい、または 0.01 より大きい正の複屈折を有する。別の態様では、この補償フィルムは、乾燥により基材から除去されて、1軸延伸または2軸延伸されていることができる自立フィルムを与える。この自立

30

【0022】

本発明の別の態様では、このポリマー組成物は、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、およびそれらの混合物等の溶媒中で可溶性である。一態様では、 BES は、ニトロまたはブロモである。別の態様では、補償フィルムは、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスにおいて使用される。液晶ディスプレイデバイスは、テレビまたはコンピューター用画面として使用できる。

【0023】

一態様では、 BES の置換度は制御できる。別の態様では、 BES の置換度は、 0.5 より大きい。また別の態様では、 BES は、ニトロ、ブロモ、ヨード、シアノまたはフェニルである。好ましくは、 BES はニトロまたはブロモである。一態様では、芳香族環は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルである。好ましくは、芳香族環はベンゼンである。別の態様では、 BES は、ニトロまたはブロモであり、そして芳香族環は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルである。

40

【0024】

好ましい態様では、このポリマーフィルムは、ポリ（ニトロスチレン）である。ポリ（ニトロスチレン）は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.007 より大きい正の複屈折を有することができる。このポリ（ニトロスチレン）は、 0.7

50

より大きいニトロ基による置換度を有することができる。また、このポリ（ニトロスチレン）は、0.5より大きい、または0.7より大きいニトロ基による置換度を有することができる。このポリマーフィルムは、いくつかのパラーニトロ基を有する、または大部分でパラーニトロ基を有するBESを有することができる。一態様では、ポリ（ニトロスチレン）は、大部分でパラーニトロ基を有し、そして0.5より大きいまたは0.7より大きいニトロ基による置換度を有する。

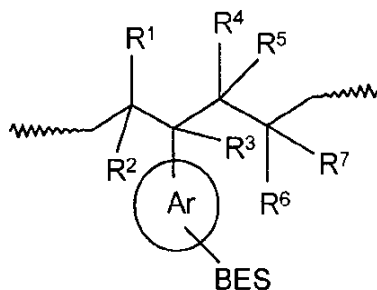
【0025】

別の好ましい態様では、ポリマーは、ポリ（ブロモスチレン）である。ポリ（ブロモスチレン）は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.005より大きい正の複屈折を有することができる。このポリ（ブロモスチレン）は、0.7より大きい
10
0.5より大きいまたは0.7より大きいブロモ基による置換度を有することができる。このポリマーフィルムは、いくつかのパラーブロモ基または大部分においてパラーブロモ基を有するBESを有することができる。一態様では、ポリ（ブロモスチレン）は、0.5より大きいまたは0.7より大きいブロモ基による置換度を有する。

【0026】

本発明はまた、液晶ディスプレイ中における正の複屈折層での使用のための延伸されておらず光共重合されていないコポリマーフィルムを提供する、このフィルムは、周囲条件において安定であり、このフィルムは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有し、このフィルムは、
20

【化2】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； R^6 は、水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、尿素、またはエチレン性不飽和モノマーの残りの主鎖に直接結合した光学的異方性サブユニット（OASU）であり； $Ar-BES$ （式中、 Ar は、少なくとも1つの複屈折高める置換基（BES）を有する芳香族環構造である。）は、少なくとも1つの共有結合を介してコポリマー主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット（O
40
ASU）であり；そして $Ar-BES$ は、ポリマー主鎖に対して垂直に配向されており、そして $Ar-BES$ の垂直度が高いほど、コポリマーフィルムの正の複屈折の値は、大きい。）

の部分有する可溶性ポリマーの溶液から基材上にキャストされている。一態様では、 R^6 は、 $Ar-BES$ である。別の態様では、コポリマーは、少なくとも2種の異なる $Ar-BES$ 基を有する。

【0027】

一態様では、コポリマーの少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーは、スチレン、ビニルビフェニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、または4-tert-ブチルスチレンで
50

ある。別の態様では、コポリマーの少なくとも1種のモノマーは、スチレンを含む。

【0028】

一態様では、補償フィルムは、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい、または0.005より大きい、または0.01より大きい正の複屈折を有する。別の態様では、補償フィルムは、乾燥によって基材から除去されて、1軸延伸または2軸延伸されていることができる自立フィルムを与える。この自立フィルムは、延伸ありまたはなしでラミネーションによって、基材に付着できる。

【0029】

別の態様では、このポリマー組成物は、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、およびそれらの混合物等の溶媒中で可溶性である。別の態様では、BESは、ニトロまたはブロモである。また別の態様では、補償フィルムは、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスを含む液晶ディスプレイデバイスにおいて使用される。液晶ディスプレイデバイスは、テレビまたはコンピューター用画面として使用できる。

【0030】

別の態様では、BESの置換度は、制御できる。一態様では、BESの置換度は、0.5より大きい。BESは、ニトロブロモ、ヨード、シアノまたはフェニルであることができ、そして好ましくは、ニトロまたはブロモである。芳香族環は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルであることができるが、好ましくはベンゼンである。一態様では、BESは、ニトロまたはブロモであり、そして芳香族環は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、またはトリフェニルである。

【0031】

好ましい態様では、ポリマーは、ポリ（ニトロスチレンーコースチレン）である。ポリ（ニトロスチレンーコースチレン）は、0.5より大きい、または0.7よりニトロ基による大きい置換度を有することができる。いくつかのBESは、パラニトロ基であることができ、またはほとんど全てのBESは、パラニトロ基であることができる。一態様では、ポリ（ニトロスチレンーコースチレン）は、ほとんど全てのBESにおいて、0.5より大きいまたは0.7より大きいニトロ基による置換度の、パラニトロ基として有する。

【0032】

別の好ましい態様では、このポリマーは、ポリ（ブロモスチレンーコースチレン）である。ポリ（ブロモスチレンーコースチレン）は、0.5より大きい、または0.7より大きいブロモ基による置換度を有することができる。幾つかのBESは、パラブロモ基であることができ、またはほとんど全てのBESは、パラブロモ基であることができる。一態様では、ポリ（ブロモスチレンーコースチレン）ほとんど全てのBESにおいて、0.5より大きいまたは0.7より大きいブロモ基による置換度の、パラブロモ基として有する。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、幾つかのOASU、およびこれらのOASUのためのバットレス（butteressing）因子を計算するための枠組みの描写である。図1aおよび1bは、ポリスチレンのOASUを描写し、図1c～1dは、ポリ（2-ビニルナフタレン）のディスクOASUを描写する。図1e～1fは、ポリ（1-ビニルナフタレン）のディスクOASUを描写する。図1g～1hは、ポリ（ビニルピレン）のディスクOASUを描写する。図1iは、ポリ〔2、5-ビス（p-アルコキシフェニル）スチレン〕のメソゲンOASUである。

【0034】

【図2】図2は、ポリスチレンのためのバットレス因子を計算するための枠組みの描写である。

【0035】

【図3】図3 (a) は、バットレスされた (b u t t r e s s e d) ロッド状のメソゲンジャケット (m e s o g e n - j a c k e t e d) ポリマー鎖の側面描写である。図3 (b) は、バットレスされたロッド状のメソゲンジャケットポリマー鎖の端面描写である。

【0036】

【図4】図4は、ディスク状およびロッド状OASUを有するポリマーのためのOASUおよび Δn^{OASU} パラメーターを描写する表である。

【0037】

【図5】図5は、溶液キャストニングの間の、溶媒蒸発ステージの描写である。

【0038】

【図6】図6は、ニトロ基を有するAr-BESの置換度と共に、どのように複屈折が変化するかを示すプロットである。

【0039】

【図7】図7は、ポリ(2-ビニルナフタレン)でのバットレス因子を計算するための枠組みの描写である。

【0040】

【図8】図8は、ポリ(ビニルピレン)でのバットレス因子を計算するための枠組みの描写である。

【0041】

【図9】図9は、ポリ[2,5-ビス(p-アルコキシフェニル)スチレン]でのバットレス因子を計算するための枠組みの描写である。

【発明を実施するための形態】

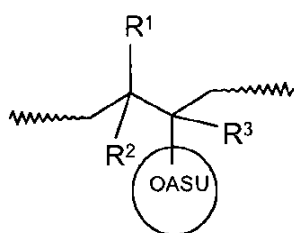
【0042】

本発明の一例の態様では、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有する光学視野拡大フィルムであり、そして溶液キャストニングによって製造された場合に、溶媒蒸発によって面外の異方性配向を形成できる。従って、(ロッドの方向にある)ロッド状のOASUの正味の光学軸が、面外(ここで、面外は、平面に垂直である光学軸を含むがこれに限られない)であり、そして(ディスクの法線方向の)ディスク状またはAr-BES OASUの正味の光学軸が、面内(ここで、面内は、平面に平行である光学軸を含むがこれに限られない)であるように、本発明の光学視野拡大フィルムは、異方性に配向できる。本発明の光学視野拡大フィルムは、液晶ディスプレイ(LCD)デバイス、特に面内スイッチング(IPS)LCDの一部として使用できる。LCDは、テレビ、コンピューター、携帯電話、時計、電子レンジおよび計算機を含むが、これらに限られないディスプレイ画面を有する電子デバイス内で使用できる。

【0043】

高い正の複屈折を有するポリマーフィルムは、ポリマー主鎖中に光安定性のOASUを含有する部分を有する。OASUは、1つの共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合でき、この部分は、一般式：

【化3】



10

20

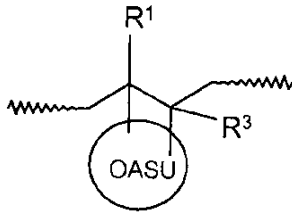
30

40

50

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり、そしてOASUは、光学的に異方性のサブユニットである。)有する。OASUは、また1つの共有結合を通して、ポリマー主鎖に直接結合でき、この部分は、一般式：

【化4】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり、そしてOASUは、光学的に異方性のサブユニットである。)を有する。この共有結合は、OASUと、(OASUと、ポリマー主鎖との間の結合を間接的にするであろう、他の原子が共有結合に沿って位置していない)ポリマー主鎖との間の直接的な結合を提供する。

20

【0044】

ポリマーフィルムは、ホモポリマーまたはコポリマーであることができる。このコポリマーは、少なくとも1つの共有結合を通して、ポリマー主鎖に直接結合したOASUを含有する1つまたは2つ以上の部分を有することができる。本発明の記載は、部分の任意の組み合わせを有する、任意のOASUを含有するホモポリマーまたはコポリマーに適用される。本明細書中で使用される場合、用語「ポリマー」は、ホモポリマーおよびコポリマーをいう。

【0045】

OASUは、ディスク状、ロッド状(メソゲン)、または複屈折を高める置換基(BES)で置換された芳香族環(Ar)であることができる。好ましい態様では、OASUは、ポリマー主鎖に対して垂直に配向しており、そしてポリマーフィルムの正の複屈折の値は、OASUの垂直度の増加と共に増加する。

30

【0046】

ポリマー溶液は、熱処理、光照射、または延伸処理(これらの処理の一つまたは組み合わせは、複屈折のさらなる入口として使用できるが、)に曝されることなく、溶媒蒸発および溶液フィルムキャストによって、面外の異方性配向を有利に形成できる。生じたバットレスされたポリマーフィルムは、周囲条件において安定であり、高い正の複屈折を有し、そして製造するのに安価であることができる。正の複屈折は、 $n_z > (n_x + n_y) / 2$ 、(式中、 n_x および n_y は、面内屈折率を表わし、そして n_z は、フィルムの厚さ方向の屈折率を表す。)として規定される。これらのポリマーおよびそれから製造された光学視野拡大フィルムは、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、それぞれ、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有する。しかし、ある態様において、これらの処理は、正の複屈折をさらに高めるために使用できる。好ましい態様では、補償フィルムは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.005、0.01、0.02または0.03より大きい複屈折を有することができる。

40

【0047】

複屈折(Δn)は、約 300 nm ～約 800 nm の波長範囲にわたって、異なる増加量で、フィルムの複屈折を決定することによって測定できる。あるいは、フィルムの複屈折は、当該技術分野の慣習として、 633 nm において測定できる。波長 $< 633\text{ nm}$ での

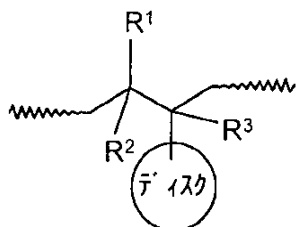
50

複屈折は、一般的に 633 nm での複屈折より高く、そして波長 $> 633\text{ nm}$ での複屈折は、一般的に 633 nm での複屈折と同じか、またはわずかに低いので、 633 nm での Δn を基準とすることは、慣習である。従って、 633 nm での複屈折は、当該技術分野では、 $300\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ 全体にわたっての複屈折が、 633 nm での複屈折より大きい、またはほぼ同じであることを示すと技術的に理解されている。

【0048】

本発明の一例の態様では、OASUは、ディスクである。ディスクは、1つの共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合でき、ポリマー主鎖中のこの部分は、一般式：

【化5】

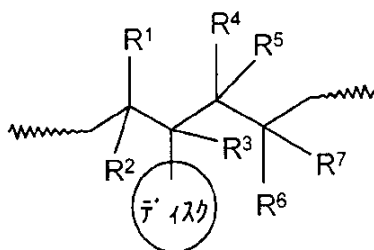


(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンである。)を有する。このディスクはまた、2つの独立した共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合できる。この共有結合は、炭素-炭素または炭素-窒素結合であることができる。例えば、ディスクは、ベンゼン環上の炭素原子またはイミドもしくはラクタム上の窒素原子等の、炭素原子または窒素原子を介して、ポリマー主鎖に結合できる。ディスクを含むポリマーは、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって 0.002 より大きい正の複屈折を有する。ディスクを含むポリマーフィルムは、溶液キャストイングによって製造でき、そして溶媒蒸発によって面外の異方性配向を形成できる。好ましい態様では、正の複屈折は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、約 0.005 より大きい。

【0049】

ポリマーフィルムは、少なくとも1つの共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合したディスクを含む1つまたは2つ以上の部分を有するホモポリマーまたはコポリマーであることができる。コポリマーは、ポリマー主鎖中に一般的な構造：

【化6】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； R^6 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、尿素、またはエチレン性不飽和モノマーの残りの主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット(OASU)である。一態様では、 R^6 は、異なるデ

ィスクである。別の態様では、 R^6 は、ベンゼン環である。ディスクはまた、2つの共有結合によってコポリマー主鎖に結合できる。)

を有する部分を有することができる。

【0050】

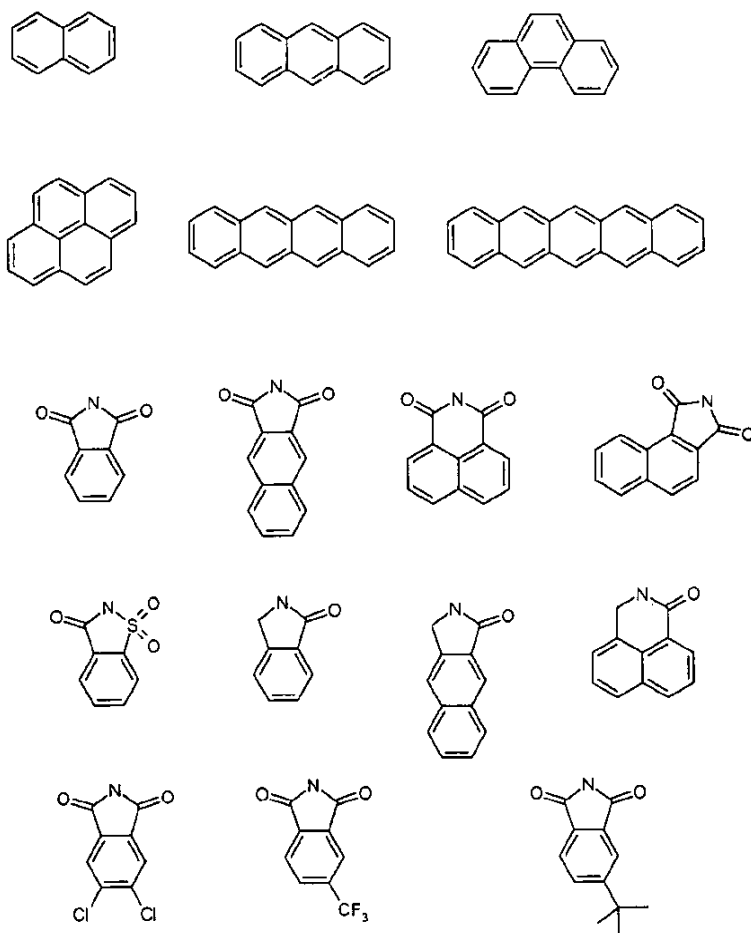
ディスクは、通常、ベンゼン環より大きいサイズである。ディスクは、通常、かさばっている。一態様では、このディスク基は、縮合環構造を有する。「縮合環」構造は、それらの側部の少なくとも1つを共有することによって接続された2つまたは3つ以上の個々の環を有すると理解できる。縮合環中でそれぞれの個々の環は、置換されているかまたは置換されていないことができ、そして好ましくは、すべて炭素または複素環であることができる6員環または5員環である。縮合環中の個々の環は、芳香族または脂肪族であることができる。縮合環中の好ましい個々の環は、芳香族環および置換芳香族環、ラクタム環およびフタルイミドおよび置換フタルイミド等の芳香族イミドに基づく環含むがこれらに限られない。ディスク基は、周囲条件で安定であり、そして従ってLCD用光学視野拡大フィルムでの使用に好適である。

10

【0051】

ディスク基の代表的かつ具体的に説明する例は、化学的構造：

【化7】



20

30

40

に示すような、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ピレン、ペンタセン、フタルイミド、およびその同類のものを含むがこれらに限られない。

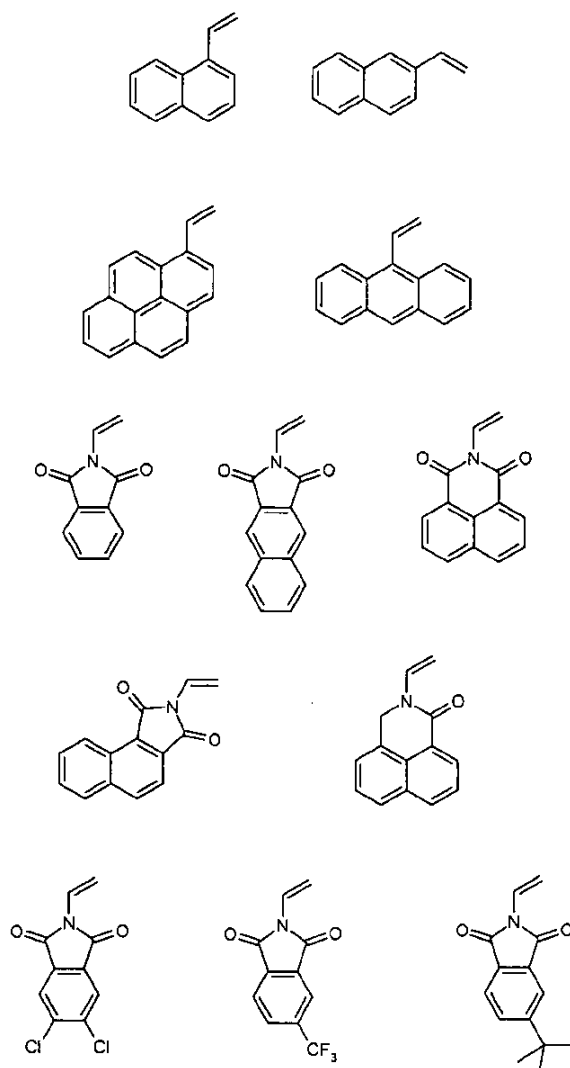
【0052】

当業者が理解するであろうように、ディスク基を有する部分を含むポリマー組成物は、縮合環上の炭素原子または窒素原子のいずれかに直接結合した、ビニル基を有するディス

50

クを含むモノマーの重合によって調製できる。重合可能なビニル基を有するそうしたディスクを含むモノマーは、以下の化合物：

【化 8】



を含むがこれらに限られない。

【0053】

ディスク基を有する部分を含むポリマー組成物はまた、ディスクを含むモノマーと1種または2種以上のエチレン性不飽和モノマーとの共重合によって調製できる。ディスクを含むモノマーと共重合させるのに使用できるそうしたエチレン性不飽和モノマーは、1種または2種以上の、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、イソプレン、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、トリメチオールプロピルトリアクリレート (trimethylolpropyl triacrylate)、スチレン、 α -メチルスチレン、ニトロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、シアノスチレン、クロロスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルトリフェニル、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸C₁~C₁₈アルキル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、マレ

イン酸ジオクチル、メタクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、ジアリルマロネート、メタクリル酸メチオキシ (methoxy) ブテニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3、4-ジヒドロキシブテン、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、(メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸イソプロペニル、(メタ) アクリル酸脂環式エポキシ、エチルホルムアミド、4-ビニル-1、3-ジオキソラン-2-オン、2、2-ジメチル-4-ビニル-1、3-ジオキソラン、3、4-ジアセトキシ-1-ブテン、およびモノビニルアジペート、ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2-ブチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-(2-メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素、およびメタクリルアミドエチルエチレン尿素を含むがこれらに限られない。さらなるモノマーは、The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H., and in Polymers and Monomers, the 1966~1997 Catalog from Polyscience, Inc., Warrington, Pa., U.S.A. に記載されている。

10

20

【0054】

重合は、バルク重合、溶液重合、エマルジョン重合、または懸濁液重合等の当該技術分野で知られている方法によって行うことができる。反応は、フリーラジカル、カチオン性、アニオン性、両性イオン性、Ziegler-Natta、または原子移動ラジカルタイプの重合であることができる。乳化重合は、特に高分子量が望ましい場合には、重合の好ましい方法である。高分子量ポリマーは、より良いフィルム品質およびより高い正の複屈折を生じることができる。

【0055】

溶液フィルムキャストリングは、ディスクを含むポリマー、ディスクを含むポリマーと他のポリマーとのブレンド、またはディスクを含むモノマーと他のモノマーとのコポリマーを含むポリマー溶液（後者の2つは、フィルム品質を改善させ、そしてコストを下げるので、好都合である）を用いて行うことができ。ポリマー溶液は、さらに、他のポリマーまたは添加物等の他の成分を含むことができる。

30

【0056】

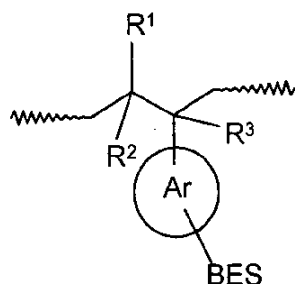
特別なディスク構造およびポリマーまたはポリマーブレンド組成物によって、ディスクを含むポリマーは、例えば、トルエン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、メチルエチルケトン (MEK)、シクロペンタノン、N、N-ジメチルホルムアミド、またはそれらの混合物中で可溶性であることができる。好ましい溶媒は、トルエンおよびMIBKである。

40

【0057】

本発明の態様のさらなる例では、OASUは、複屈折を高める置換基 (BES) で置換された芳香族環 (Ar) である。BESはまた、ディスクまたはメソゲンOASU上の置換基であることができる。Ar-BESはまた、BESで置換された縮合芳香族環であることができる。Ar-BESは、1つの共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合でき、この部分は、ポリマー主鎖中に一般式：

【化 9】



10

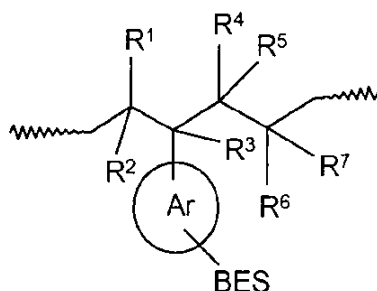
(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンである。)を有する。 $Ar-BES$ はまた、2つの独立した共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合できる。 BES での芳香族環の置換度は、少なくとも0.1であるが、より高いこともできる。共有結合は、炭素-炭素または炭素-窒素結合であることができる。 $Ar-BES$ を含むポリマーは、熱処理、光照射、または延伸にさらされることなく、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有する。 $Ar-BES$ を含むポリマーフィルムは、溶液キャストリングによって製造することができ、そして溶媒蒸発によって面外の異方性配向を形成することができる。 $Ar-BES$ は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、好ましくは0.005より大きい正の複屈折を有し、そしてさらに好ましくは、0.01より大きい正の複屈折を有する。

20

【0058】

ポリマーフィルムは、1つの共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合した $Ar-BES$ を含む1つまたは2つ以上の部分を有するホモポリマーまたはコポリマーであることができる。コポリマーは、ポリマー主鎖中に一般的な構造：

【化 10】



30

【0059】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； R^6 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、尿素、またはエチレン性不飽和モノマーの残りの主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット(OASU)であることができる。)を有する部分を有することができる。一態様では、 R^6 は、異なる $Ar-BES$ である。別の態様では、 R^6 は、ベンゼン環である。

40

【0060】

芳香族環上の BES の置換度(DS)は、ポリマー組成物中の1つの芳香族環上の BES

50

Sの平均数をいう。従って、平均して、それぞれの芳香族環が1つのBESで置換されている場合、DS=1である。平均して、それぞれの芳香族環が、1より多いBESで置換されている場合、DSはまた1より大きい。DSは、好ましくは0.3より大きく、さらに好ましくは、0.5より大きく、そして最も好ましくは、0.7より大きい。BESのDSは、ポリマーの複屈折に直接関係する。従って、 Δn は、DSを変化させることによって、操作できる。ポリマーの溶解度はまたDSにより、そして従って最適化できる。DSは、当業者によって、例えば、BESの出発量を調整することによって、容易に操作できる。

【0061】

一態様では、Ar-BESを含むポリマーは、ポリ(ビニル芳香族)、すなわち、芳香族環上のビニル基の重合で生じるポリマーである。このポリ(ビニル芳香族)はまた、少なくとも1つのBESを有する。BESを有するポリ(ビニル芳香族)は、有利に、並外れて高い複屈折値を示し、種々の有機溶媒中で可溶性であり、そして基材上への溶液キャストリングによって光学視野拡大フィルムを調製するために使用できる。本発明のポリ(ビニル芳香族)の溶解度および複屈折は、あるBESを取り込むことによって、およびポリマーの芳香族環のそれらの置換度(DS)を調整することによって、制御できる。LCDデバイスは、典型的には種々の溶媒中で異なる溶解度を有する多層材料を含み、そして層は、この特異的な層を溶解しないポリマー溶液を用いてのみ被覆できるので、これは、非常に望ましい。従って、溶解度およびポリマーの複屈折を制御する能力は、本発明の光学フィルムをLCD製造のための特異的な層(または基材)上でキャストリングでき、デバイス中で望ましい順序の層を達成することを可能にする。

【0062】

芳香族基の代表的かつ具体的に説明する例は、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ピレン、ペンタセン、トリフェニル、およびその同類のものを含むがこれらに限られない。好ましくは、芳香族環は、ベンゼン、ビフェニルまたはナフタレンである。最も好ましくは、芳香族環は、ベンゼンである。

【0063】

BESは、一般的にかさばっており、そして/またはポリ(ビニル芳香族)上のディスク基の芳香族環の分極率を高めることができる基である。ポリマーは、同じポリマー分子内の異なる芳香族環上に異なるBES基を、または同じ芳香族環上に異なるBES基を含むことができる。BESの代表的かつ具体的に説明する例は、 NO_2 、Br、I、CN、およびフェニルを含むがこれらに限られない。好ましくは、BES置換基は、 NO_2 、Br、I、およびCNである。最も好ましくは、BESは、 NO_2 またはBrである。

【0064】

BESは、エチレン部分に、パラ、オルトまたはメタである位置含む任意の有用な位置でベンゼン等の芳香族環に結合できる。ポリマー組成物はまた、異なる芳香族環上の異なる位置にあるBESを有することができる。好ましい態様では、BESは、エチレン部分に、パラ位である。BESはまた、オルト位および/またはメタ位において、いくつかのBESを有し、ほとんどパラ位であることができる。

【0065】

BES-置換芳香族ポリマーのポリマー組成物の代表的かつ具体的に説明する例は、ポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、置換ポリ(ニトロスチレン)、置換ポリ(ブロモスチレン)、ニトロスチレンまたはブロモスチレンのコポリマー、および置換ニトロスチレンまたはブロモスチレンのコポリマーを含むがこれらに限られない。好ましくは、ポリマー組成物は、ポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、それらのコポリマー、またはそれらの混合物である。

【0066】

ポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)およびそれらのコポリマーは、それぞれ、1つまたは2つ以上のニトロまたはブロモBESで置換できる。ブロモまたはニトロBESでの置換度は、好ましくは少なくとも0.5であり、そしてさらに好ましくは少

10

20

30

40

50

なくとも0.7である。しかし、置換度はまた、 $0 < DS < 1$ の範囲で、より大きいまたはより小さいことができる。また、DSは、1より大きいことができる。ニトロまたはブロモ置換基は、エチレン部分に、パラ位、オルト位またはメタ位を含む任意の有用な位置でベンゼン環に結合できる。好ましい態様では、ニトロまたはブロモBESは、エチレン部分にパラである。従って、好ましいポリマーは、ポリ(4-ニトロスチレン)、ポリ(4-ニトロスチレン-コースチレン)、ポリ(4-ブロモスチレン)およびポリ(4-ブロモスチレン-コースチレン)を含む。当業者が認識するであろうように、これらの好ましいポリマーが、4-ニトロまたは4-ブロモスチレンモノマーから調製される場合、ニトロまたはブロモ基は、それぞれ、常にパラ位にあるであろう。

【0067】

当業者が認識するであろうように、ポリ(ニトロスチレン)は、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; およびAl-Najjar, Mohammed M, et al., Polymer Engineering and Science (1996), 36(16), 2083~2087に開示されたように、 HNO_3 および H_2SO_4 の混合酸の存在下で、ポリスチレンのニトロ化によって、調製できる。ポリスチレンのニトロ化は、ニトロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、3-ニトロトルエン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、炭素ジスルフィド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、またはそれらの混合物等の有機溶媒の存在下で、行うことができる。好ましい溶媒は、ニトロベンゼンおよびニトロベンゼンと1,2-ジクロロエタンとの3:1混合物である。ニトロスチレンのコポリマーは、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリ(スチレン-4-tert-ブチルスチレン)、およびポリ(スチレン-メチルメタクリレート)等のスチレンのコポリマーのニトロ化によって調製できる。ニトロスチレンのコポリマーはまた、ニトロスチレンと、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、4-tert-ブチルスチレン、4-メチルスチレン、アクリル酸ブチル、およびアクリル酸等の、他のエチレン性不飽和性モノマーとの共重合によって調製できる。ポリ(ニトロスチレン)はまた、Philippides, A. et al., Polymer (1994), 35(8), 1759~63; およびJonquieres, A. et al., Polymer Bulletin (Berlin), (1994), 33(4), 389~95に開示されたように、ニトロスチレンモノマーの重合によって調製できる。トリフルオロ無水酢酸およびトリフルオロ酢酸は、ニトロ化試薬として硝酸を用いることができる。 NH_4NO_3 、 $NaNO_3$ 、 KNO_3 、および $AgNO_3$ 等の無機硝酸塩はまた、Grivello, J. V., J. Org. Chem. (1981), 46, 3056~3060に開示されたように、ニトロ化試薬としてトリフルオロ無水酢酸を用いて使用できる。

【0068】

本発明で調製したポリ(ニトロスチレン)ポリマーは、ニトロ基の置換度によって、トルエン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルエチルケトン(MEK)、シクロペンタノン、N,N-ジメチルホルムアミドまたはそれらの混合物中で可溶性である。ポリ(ニトロスチレン)のフィルムキャストिंगのための好ましい溶媒は、トルエンおよびMIBKまたはそれらの混合物である。

【0069】

当業者が認識するであろうように、ポリ(ブロモスチレン)は、米国特許第5,677,390号明細書および米国特許第5,532,322号明細書(参照によりそれらの全てを本明細書中に取り込む)に開示されたように、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $ZrCl_4$ 、 Sb_2O_3 、およびその同類のもの等の、Lewis酸触媒の存在下で、ポリスチレンの臭素化によって調製できる。ポリ(ブロモスチ

レン)は、Farrall, M. J. and Frechet, M. J.、Macromolecules, Vol. 12; p. 426、(1979)に開示されたように、ポリスチレンと、*n*-ブチルリチウム-TMEDA錯体との反応、続く臭素クエンチングによって調製できる。ポリ(ニトロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)に類似のものはまた、Farrall, M. J. and Frechet, M. J.、Macromolecules, Vol. 12; p. 426、(1979)に記載されたように、ブロモスチレンモノマーの重合によって調製できる。同様に、ブロモスチレンのコポリマーは、ポリ(ニトロスチレン)で予め記載したように調製できる。ポリスチレンの臭素化は、例えば、1、2-ジクロロエタン、ニトロベンゼン、3-ニトロトルエン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、炭素ジスルフィド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、またはそれらの混合物等の有機溶媒の存在下で、行うことができる。好ましい溶媒は、1、2-ジクロロエタン、四塩化炭素、およびクロロホルムである。

【0070】

本発明において調製されたポリ(ブロモスチレン)ポリマーは、高い置換度を有していてさえ、トルエン中、およびシクロペンタノン中において可溶性である。トルエンはTACフィルム上で有害な効果を有するであろうので、これは、TAC基材を被覆するために特に有用である。

【0071】

Ar-BESを有する部分を含むポリマー組成物はまた、1つまたは2つ以上のエチレン性不飽和モノマーを有するAr-BESを含むモノマーの共重合によって調製することができる。ディスクを含むモノマーと共重合させるために使用できるそうしたエチレン性不飽和モノマーは、1種または2種以上の、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、イソプレン、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、トリメチオールプロピルトリアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸C₁~C₁₈アルキル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、ジアリルマロネート、メタクリル酸メチオキシブテニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3、4-ジヒドロキシブテン、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル、(メタ)アクリル酸脂環式エポキシ、エチルホルムアミド、4-ビニル-1、3-ジオキソラン-2-オン、2、2-ジメチル-4-ビニル-1、3-ジオキソラン、3、4-ジアセトキシー-1-ブテン、およびモノビニルアジペート-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、2-*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレン尿素、およびメタクリルアミドエチルエチレン尿素を含むがこれらに限られない。さらなるモノマーは、The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H.、およびPolymers and Monomers, the 1966~1997 Ca

10

20

30

40

50

t a l o g f r o m P o l y s c i e n c e , I n c . , W a r r i n g t o n , P a . , U . S . A . に記載されている。

【0072】

重合は、バルク重合、溶液重合、エマルジョン重合、または懸濁液重合等の当該技術分野で知られている方法によって行うことができる。反応は、フリーラジカル、カチオン性、アニオン性、両性イオン、Ziegler-Natta、または原子移動ラジカルタイプの重合であることができる。乳化重合は、特に、高分子分子量が望ましい場合には、好ましい重合方法である。高分子量ポリマーは、より良好なフィルム品質およびより高い正の複屈折を生じることができる。

【0073】

溶液フィルムキャストリングは、A r - B E S を含むポリマー、A r - B E S を含むポリマーと他のポリマーとのブレンド、またはA r - B E S を含むポリマーと他のモノマーとのコポリマーを含むポリマー溶液（後者の2つは、フィルム品質を改善させ、そしてコストを下げることで、好都合である）を用いて行うことができる。ポリマー溶液は、さらに、他のポリマーまたは添加物等の他の成分を含むことができる。

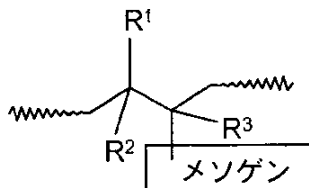
【0074】

特別なA r - B E S 構造およびポリマーまたはポリマーブレンド組成物によって、A r - B E S を含むポリマーは、例えば、トルエン、メチルイソブチルケトン（M I B K）、メチルエチルケトン（M E K）、シクロペンタノン、N, N-ジメチルホルムアミド、またはそれらの混合物中で可溶性であることができる。好ましい溶媒は、トルエンおよびM I B Kである。

【0075】

本発明の態様のさらなる例では、O A S U は、ロッド状である。好ましい態様では、ロッド状の構造は、メソゲンである。メソゲンは、1つの共有結合を通して（スペーサーなしで）ポリマー主鎖に直接結合でき、ポリマー主鎖中の部分は、一般式：

【化11】

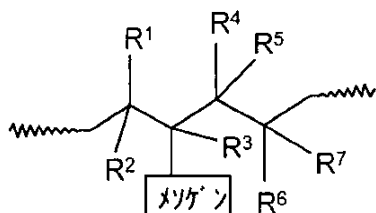


（式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンである。）を有する。このメソゲンはまた、2つの独立した共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合できる。共有結合は、炭素-炭素または炭素-窒素結合であることができる。このメソゲンは、ポリマー主鎖に結合し、好ましくはメソゲンの質量中心で、または質量中心の近傍位置でポリマー主鎖に結合しているが、しかしまた、末端でまたは中心位置から外れて結合できる。メソゲンを含むポリマーは、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有する。メソゲンを含むポリマーフィルムは、溶液キャストリングによって製造でき、そして溶媒蒸発によって、面外の異方性配向を形成できる。好ましい態様では、正の複屈折は、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって0.005より大きく、0.01より大きく、0.02より大きく、また0.03より大きい。本発明中のメソゲンを含むポリマーは、一般的に、メソゲンジャケットポリマー（M J P）をいう。本発明によるM J Pは、従来のメソゲンジャケット液晶のポリマー（M J L C P）、および非液晶のロッド状の基によってジャケットされたポリマーを含む。

【0076】

ポリマーフィルムは、少なくとも1つの共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合したメソゲンを含む1つまたは2つ以上の部分を有するホモポリマーまたはコポリマーであることができる。このコポリマーは、ポリマー主鎖中に一般的な構造：

【化12】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； R^6 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、尿素、またはエチレン性不飽和モノマーの残りの主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット (OASU) である。)

20

を有する部分を有することができる。一態様では、 R^6 は、異なるメソゲンである。このメソゲンはまた、2つの共有結合によってコポリマー主鎖に結合できる。

【0077】

主鎖と、メソゲンとの間に柔軟なスペーサーを有する従来の側鎖の液晶のポリマー (LCP) と異なり、メソゲンでジャケットされたポリマー (MJP) は、ポリマー主鎖と、ロッド状のメソゲンユニットとの間にスペーサーを有さないかまたは非常に短いスペーサーを有する。Zhao、Y. F.、et al.、Macromolecules、2006、39、p. 948を参照のこと。従って、MJPは、主鎖と、かさばった側部との間で強い相互作用を有する。結果として、主鎖が通常ランダムコイルの立体配座をとる従来の側鎖LCPと異なり、MJPは、多少剛体であり、そして主鎖LCPの幾つかの特徴を示す。

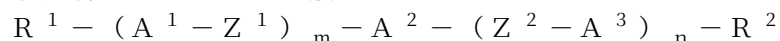
30

【0078】

主鎖とロッド状のメソゲン側基との間にスペーサーを有さないMJPが、熱処理または光照射のいずれにも曝されることなく、面外の異方性配向フィルムを形成できることが驚いたことに見いだされた。本発明の態様は、溶液キャストリングによって、そうしたフィルムを調製することを含む。周囲温度での溶媒蒸発によって、生じるフィルムは、並外れて高い正の複屈折を示す。本発明のMJPは、種々の有機溶媒中で可溶性である。

【0079】

本発明のメソゲンは一般式：



40

(式中、 A^1 、 A^2 、および A^3 は、独立して、芳香族環または脂環式環のいずれかである。この環は、すべて炭素環または複素環であることができ、そして非置換またはハロゲン、シアノまたはニトロ、または1～8炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、またはアルカノイル基により一置換または多置換されることができる。 Z^1 、 Z^2 、および Z^3 は、それぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または一重結合である。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、ハロゲン、シアノ、もしくはニトロ基、または1～25炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、もしくはアルカノイル基であり、または $-(Z^2 - A^3)$ のために与えられた手段の1つを有する。 m は、0、1、または2であり； n は、1または2である。好ましくは、 m は、1また

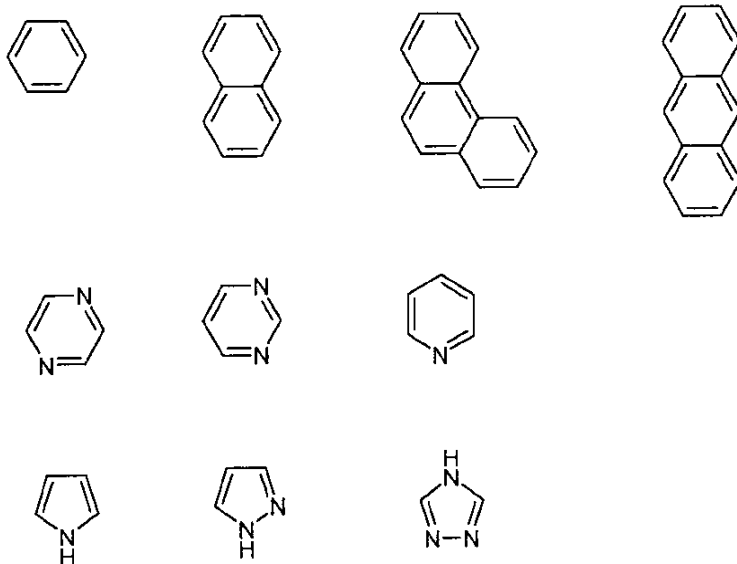
50

は2であり；nは、1または2であり；A²は、1、4-フェニレンであり；そしてメソゲンは、A²を通してポリマー主鎖に結合している。さらに好ましくは、mは、2であり；nは、2であり；A²は、1、4-フェニレンであり；そしてメソゲンは、A²を通してポリマー主鎖に結合している。）
を有することができる。

【0080】

メソゲン中の芳香族環の代表的かつ具体的に説明する例は：

【化13】

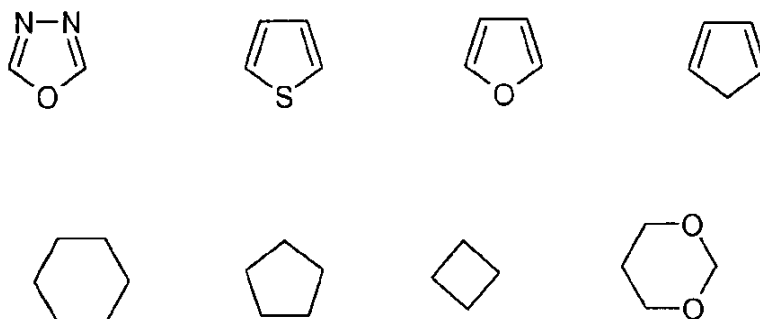


を含むがこれらに限られない。

【0081】

メソゲン中の脂環式環の代表的かつ具体的に説明する例は：

【化14】



を含むがこれらに限られない。

【0082】

1つの共有結合を通してポリマー主鎖に結合できるメソゲンの代表的かつ具体的に説明する例は：

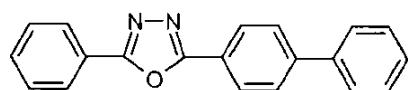
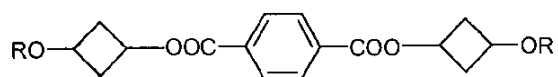
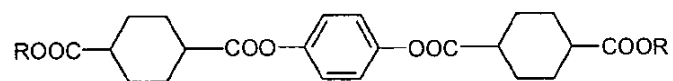
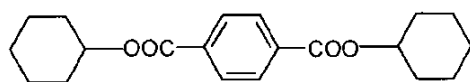
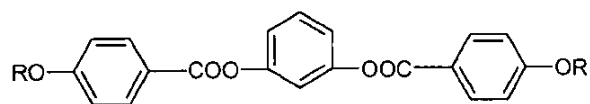
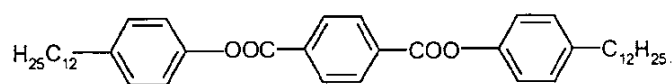
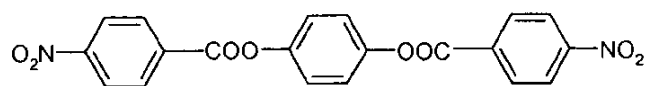
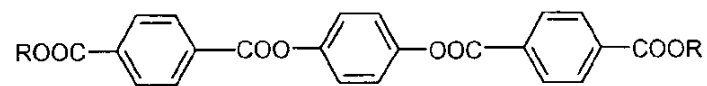
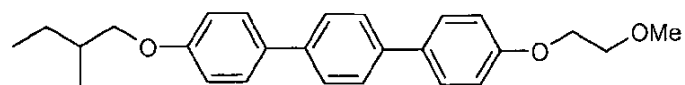
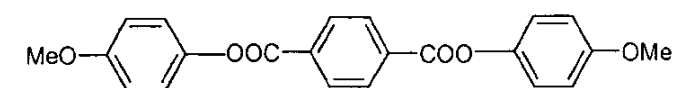
10

20

30

40

【化 1 5】



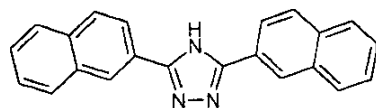
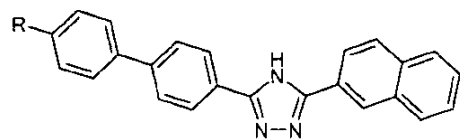
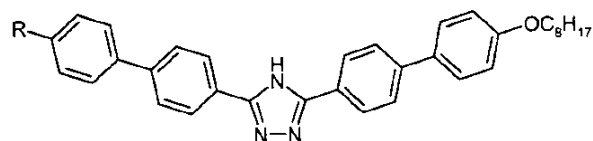
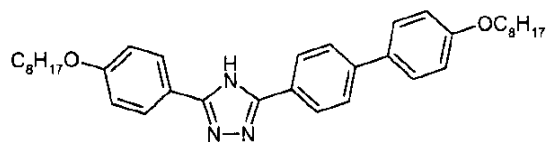
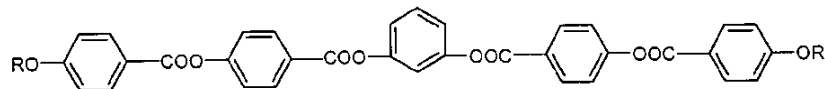
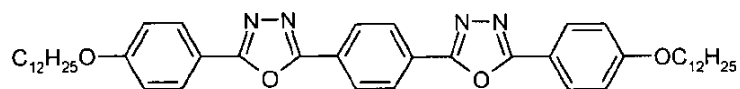
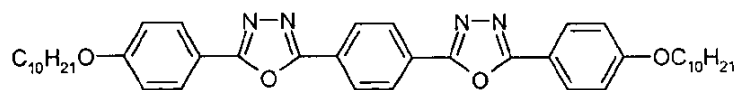
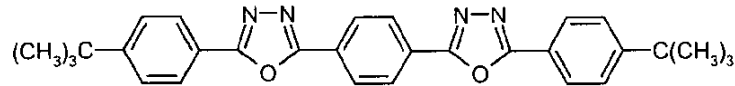
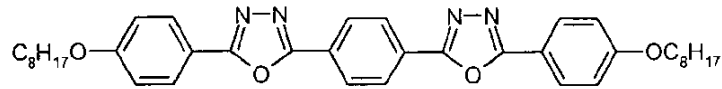
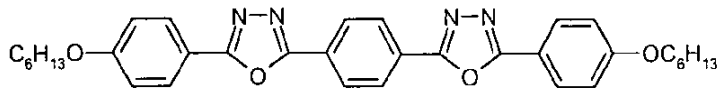
10

20

30

40

【化 1 6】



を含むがこれらに限られない。

そうしたメソゲン、ベンゼン環上の炭素原子またはトリアゾール上の窒素原子を介してポリマー主鎖に結合できる。好ましい態様では、メソゲンは、1、4-フェニレンの中心上の炭素原子または複素環上の窒素原子を介してポリマー主鎖に結合している。

【0083】

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

10

20

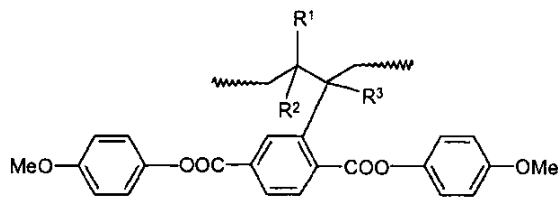
30

40

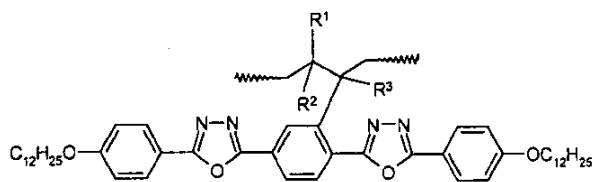
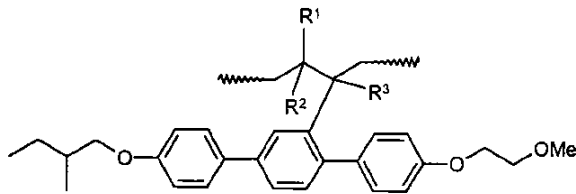
50

してメソゲンが A^2 を通してポリマー主鎖に結合しているメソゲンを有する好ましいポリマー部分の代表的かつ具体的に説明する例は：

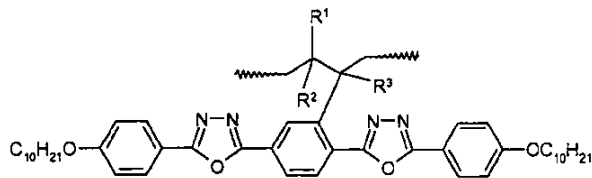
【化 17】



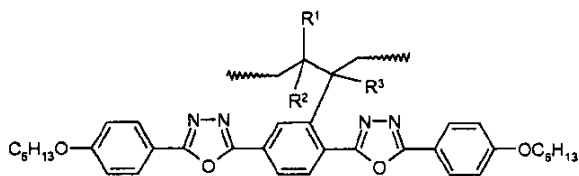
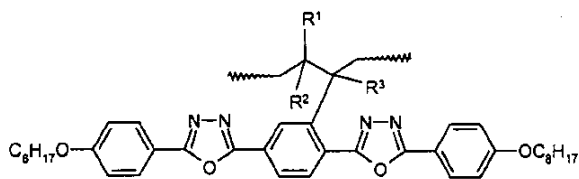
10



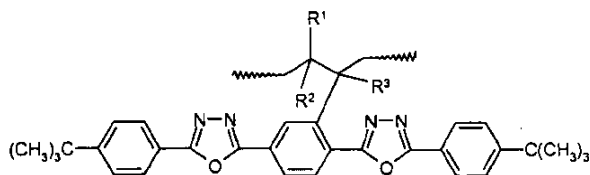
20



30



40



を含むがこれらに限られない。

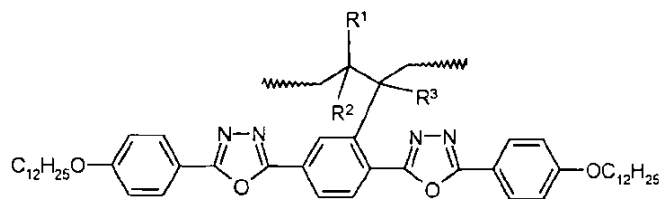
【0084】

mが2であり、nが2であり、 A^2 が1,4-フェニレンであり、そしてメソゲンが A^2 を通してポリマー主鎖に結合しているメソゲンを有する好ましいポリマー部分の代表的

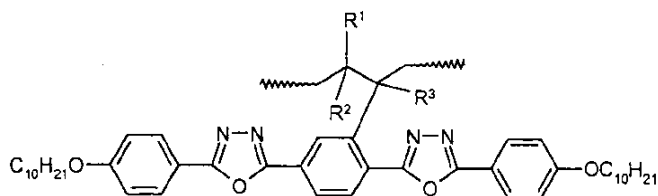
50

かつ具体的に説明する例は：

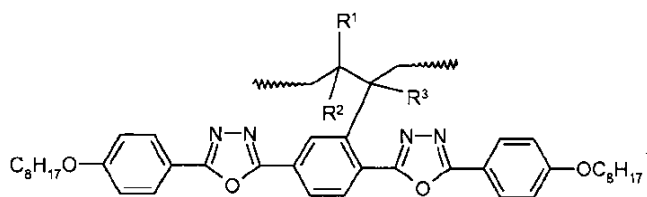
【化 1 8】



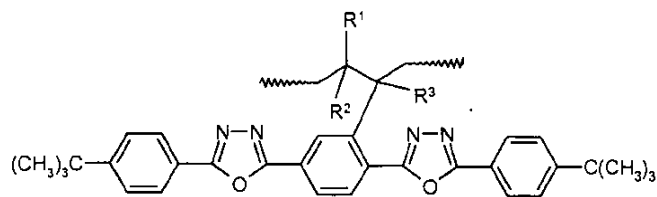
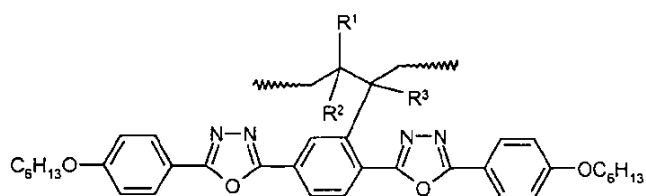
10



20



30



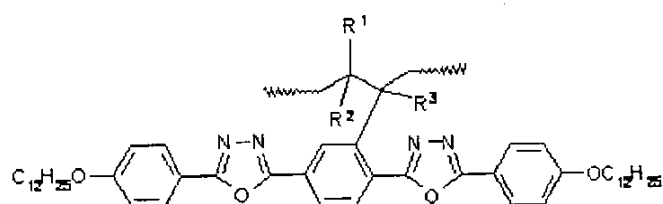
(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲンである。
)を含むがこれらに限られない。

【0085】

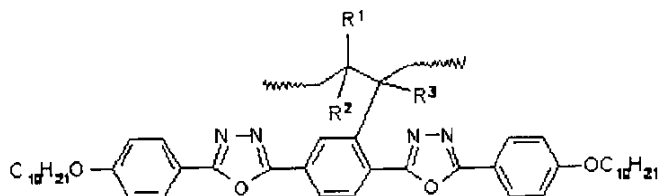
本発明の一例の態様では、光学フィルムは、 m が2であり、 n が2であり、 A^2 が1、4-フェニレンであり、そして A^2 を通してポリマー主鎖に結合しているメソゲンの1つまたは2つ以上の部分を有するポリマー組成物から溶液キャストされている。このメソゲンジャケットポリマーフィルムは、約300nm～約350nmの波長に最大吸収および400nm $<\lambda<$ 800nm全体にわたって、約0.015より大きい正の複屈折を有する。そうしたポリマー部分の代表的かつ具体的に説明する例は：

40

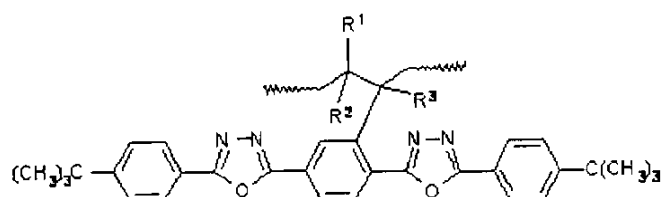
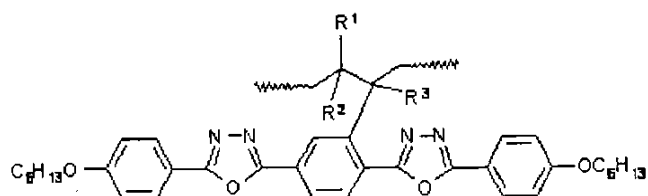
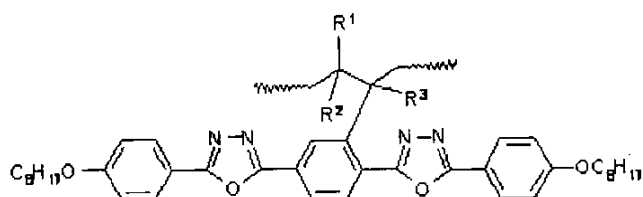
【化 1 9】



10



20



30

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲンである。)を含むがこれらに限られない。

【0086】

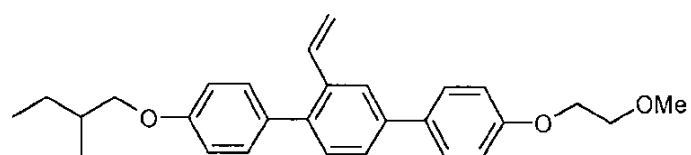
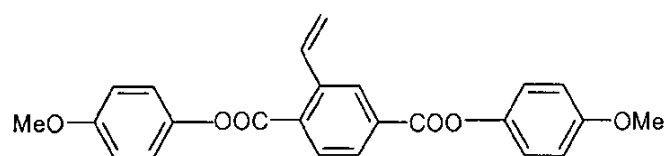
本発明のMJPは、環の1つに結合したビニル基を有するメソゲンモノマー、好ましくはベンゼン等の芳香族環の重合によって調製できる。重合は、バルク重合、溶液重合、エマルジョン重合、または懸濁液重合等の当該技術分野で知られている方法によって行うことができる。この反応は、フリーラジカル、カチオン性、アニオン性、両性イオン性、Ziegler-Natta、または原子移動ラジカルタイプの重合であることができる。Zhou、Q. F.、et al.、Macromolecules、1987、20、p. 233；Zhang、D.、et al.、Macromolecules、1999、32、p. 5183；Zhang、D.、et al.、Macromolecule、1999、32、p. 4494；およびChen、X.、et al.、Macromolecules、2006、39、p. 517を参照のこと。

40

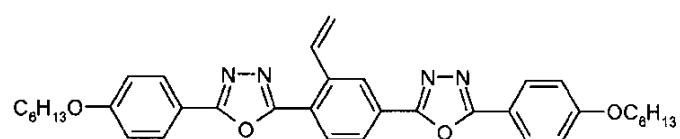
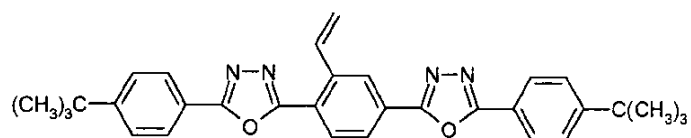
【0087】

本発明に好適な重合可能なビニル基を有するメソゲンモノマーの代表的かつ具体的に説明する例は：

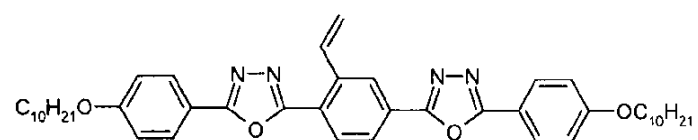
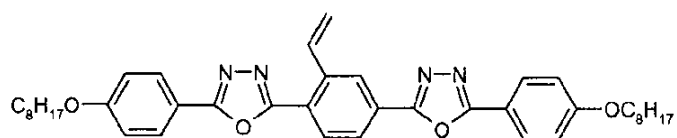
【化 20】



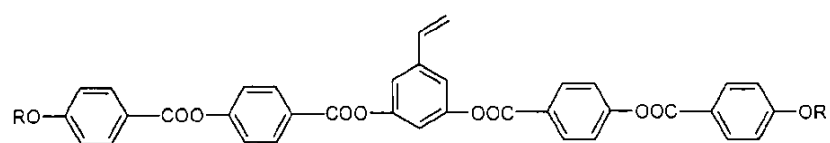
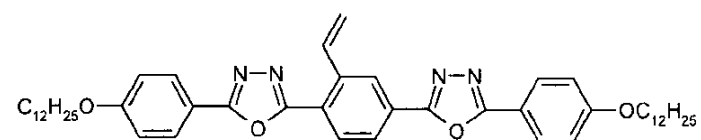
10



20

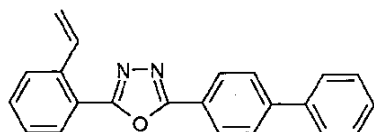
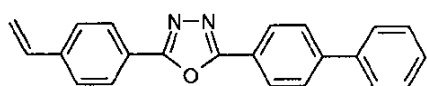


30

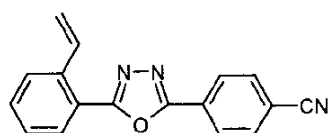
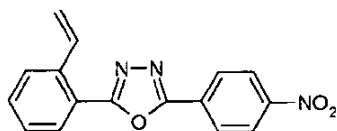


40

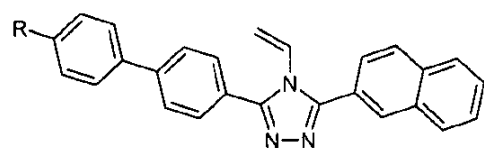
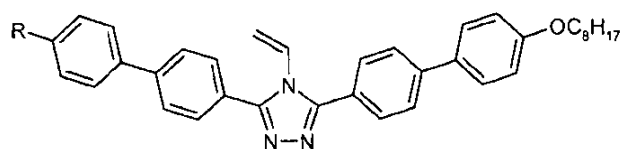
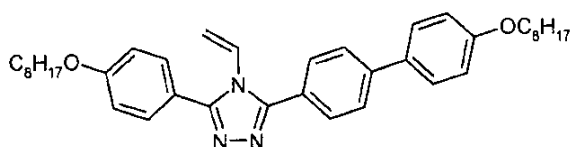
【化 2 1】



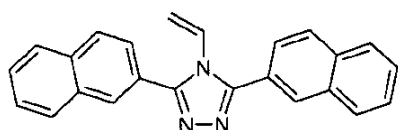
10



20



30



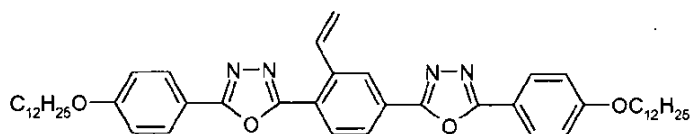
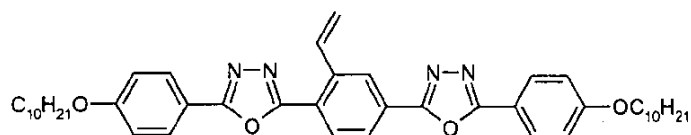
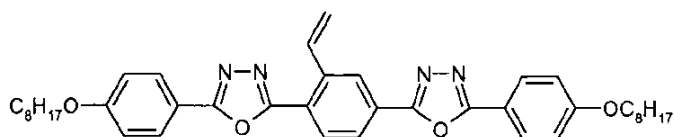
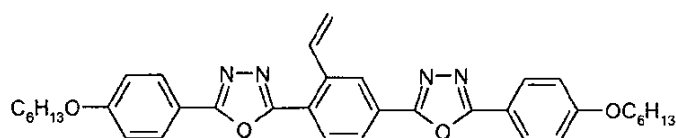
を含むがこれらに限られない。

40

【0088】

本発明に好適な重合可能なビニル基を有する好ましいメソゲンモノマーの代表的かつ具体的に説明する例は：

【化 2 2】



を含むがこれらに限られない。

これらの部分を有するポリマーは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体全体にわたって、約0.02より大きい正の複屈折を有する。

【0089】

本発明のMJPはまた、1種のビニル基を有するメソゲンモノマーと、1種または2種以上のエチレン性不飽和モノマーとの共重合によって調製できる。メソゲンを含むモノマーとの共重合のために使用できるエチレン性不飽和モノマーの代表的かつ具体的に説明する例は、1種または2種以上の、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、イソブレン、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、トリメチオールプロピルトリアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ニトロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、シアノスチレン、クロロスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ビニルビフェニル、ビニルトリフェニル、ビニルトルエン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸カルボジイミド、クロトン酸 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、マレイン酸ジ-n-ブチル、 α -または β -ビニルナフタレン、マレイン酸ジオクチル、メタクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、ジアリルマロネート、メタクリル酸メチオキシブテニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ヒドロキシブテニル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、アセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアセテート、ビニルエチレンカーボネート、エポキシブテン、3,4-ジヒドロキシブテン、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリルアミド、アクリルアミド、ブチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ブタジエン、ビニルエステルモノマー、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル、(メタ)アクリル酸脂環式エポキシ、エチ

ルホルムアミド、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン、2,2-ジメチル-4-ビニル-1,3-ジオキソラン、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン、およびモノビニルアジペート、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレン尿素、およびメタクリルアミドエチルエチレン尿素を含むがこれらに限られない。さらなるモノマーは、The Brandon Associates, 2nd edition, 1992 Merrimack, N. H.、および Polymers and Monomers, the 1966~1997 Catalog from Polyscience, Inc.、Warrington, Pa.、U. S. A. 中に記載されている。

10

【0090】

当業者が認識するであろうように、MJPはまた、官能化されたポリマーを最初に合成し、そして次にその後にポリマーと、小さい分子とを反応させて、所望のメソゲン構造を得ることによって調製できる。

【0091】

溶液フィルムキャストリングは、MJP、MJPと他のポリマーとのブレンド、またはMJPのコポリマーを含むポリマー溶液（後者の2つは、フィルム品質を改善し、そしてコストを下げるので、好都合である。）を用いて行うことができる。ポリマー溶液は、さらに、他のポリマーまたは添加物等の他の成分を含むことができる。本発明のMJPは、メソゲンの構造によって、トルエン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）、シクロペンタノン、N,N-ジメチルホルムアミドまたはそれらの混合物中で可溶性である。好ましい溶媒は、トルエンおよびMIBKである。光学フィルムは、例えば、上記の様にスピンコーティング等の当該技術分野で知られている方法によって、生じたポリマー溶液から基材上にキャストリングできる。

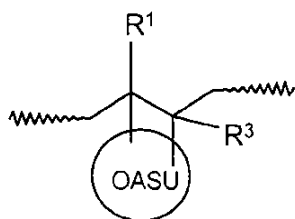
20

【0092】

本発明の別の態様では、OASUは、2つの独立した共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合され、この部分は、一般式：

【化23】

30



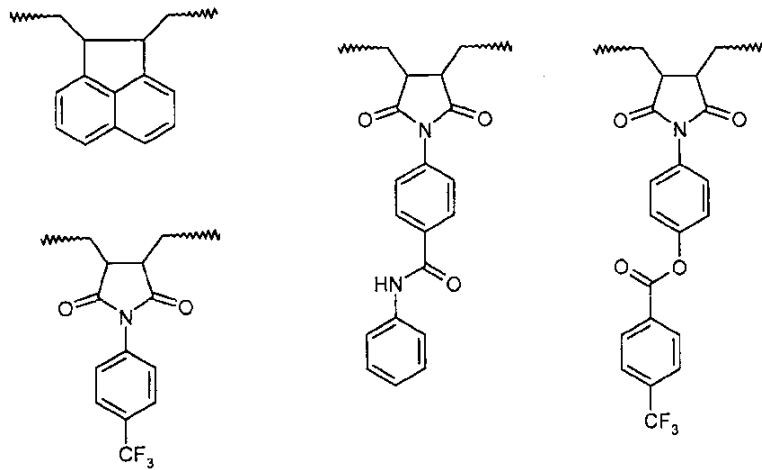
（式中、R¹、R²、およびR³は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり、そしてOASUは、光学的に異方性のサブユニットである。）を有する。

40

【0093】

2つの独立した共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合したOASUを有するそうしたポリマー部分の代表的かつ具体的に説明する例は：

【化 2 4】



10

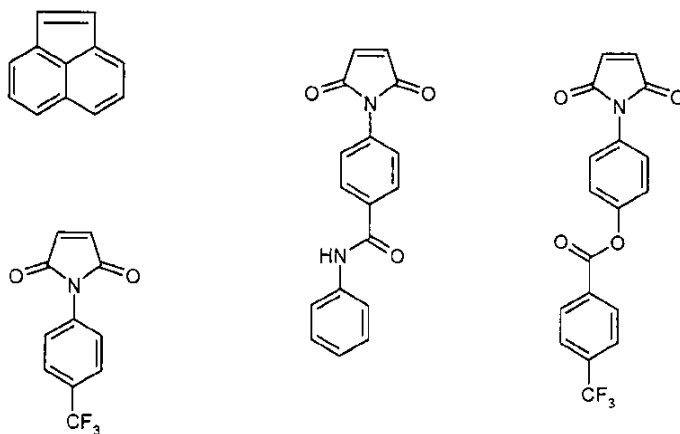
を含むがこれらに限られない。

【0094】

2つの独立した共有結合を通してポリマー主鎖に直接結合したOASUを有するホモポリマーまたはコポリマーを調製するために使用できるモノマーの代表的かつ具体的に説明する例は：

20

【化 2 5】



30

以下を含むがこれらに限られない。

【0095】

40

本発明のさらなる例示態様は、本明細書中に開示されたように複屈折を高めるために、見いだされたパラメーターを支持するポリマーを選択することによって、光学視野拡大フィルムの複屈折を制御するための方法を含む。正の複屈折（正のC-plate）を有するポリマーフィルムの複屈折は、補償フィルムにその複屈折特性を与える分子ユニットである、光学的に異方性のサブユニット（OASU）の配向を制御することによって、制御できる。

【0096】

本発明の好ましい例示的態様において、複屈折は：

$$B = R / D$$

（式中、Bは、バットレス因子であり、Rは、ポリマー主鎖にOASUを結合させている

50

共有結合（単数または複数）の合計ベクトルに垂直の方向にあるOASUの最大寸法であり、そしてDは、ポリマー主鎖が延長された立体配座にある場合、2つの隣り合ったOASUの結合点間のポリマー主鎖に沿った距離である。）として規定されたバットレス効果を示す置換基を有するポリマーを選択することによって制御できる。2つの共有結合によってポリマー主鎖に結合したOASUでは、Dは、2つの共有結合の中間点から測定される。OASUを含まない幾つかの部分を持つポリマーでは、OASUが互いに直接隣接していなくとも、または他の置換基が、ポリマー鎖に沿ってOASUの間にあっても、Dは、依然2つの最も近いOASUの結合点間の距離である。所与のポリマーまたはコポリマー構造のバットレス因子Bは、結合長の値および原子または置換基の対応する距離に基づいて、理論的に計算できる。当業者によって理解されるであろうように、結合長は、X線結晶学、X線吸収微細構造、NMR分光法および電子回折等の技術によって計算できる。公知の結合長を報告する表が、当該技術分野で知られており、そして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等の種々の化学文献中で入手可能である。1つの例示態様では、 $B = R/D$ パラメーターによるOASUの選択は、ポリマーフィルムの負のセグメント複屈折 (Δn^s) の制御を可能にする。ポリマーが、負のセグメントオーダーパラメーター (negative segment order parameter、 0^s) を有し、従って正の複屈折 (Δn) を有するポリマーフィルムを生じるように、次に、そのポリマーは、溶液キャストされている。

10

20

【0097】

RおよびD値の理論上の計算は、図1～2および以下の例に説明される例示的なポリマー、ポリスチレンを参照することによって、理解できる。例示的な図1aに記載されたようにポリマーが延長された鎖の立体配座にある場合、Dは、2つのOASUのポリマー主鎖への結合点間の距離である。Dは、結合点間のポリマー主鎖に沿った全距離よりむしろ隣り合ったOASUの結合点間の直線距離である。Dは、OASUを含む部分の周りの枠組みを描くこと、および公知の結合長および結合角度を使用することによって計算できる。

30

【0098】

DおよびRを算出する際の枠組み、結合長および結合角度の使用は、ポリスチレンへの参照によって示される。図2aは、参照のOASU（ベンゼン環）が結合するであろうポリマー主鎖上の点を示す。図2bは、延長された鎖の立体配座におけるポリマー主鎖のセグメントを示す。ポリスチレンでは、これは2つの単一の炭素-炭素結合を表し、それぞれ0.154 nmの結合長および 109.5° の結合角を有する。図2cは、2つのOASU結合点が直線によって接続された場合に、形成される距離Dを示す。Dによって表わされた直線と、炭素-炭素一重結合との間の角度は、容易に決定される $[(180^\circ - 109.5^\circ) \div 2 = 35.2^\circ]$ 。従って、Dの値は

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

40

によって計算できる。

従って、図1aに示されたポリスチレンでは、Dは、約2.51 Åである。Dの計算の他の例は、図1c、1e、1g、3a～cおよび4a～cおよび例23および24によって記載されている。

【0099】

図1bを見ると、Rは、その剛体がポリマー主鎖に結合しているのと垂直の方向でOASUのサイズを測定する。OASUは、その実際の結合長および結合角度により紙の平面中の倍率で描かれる。Rは、（スペーサーの共有結合に平行であり、そして相互に平行であり、そして、結合長および結合角度を使用して2つの外側線間の距離を決定する）OASU

50

S Uの側面に位置する図中の線によって測定される。その値は、O A S Uの最も左側の原子と最も右側の原子のファンデルワールス半径に加えられる。この合計がRの値となるであろう。この計算は、図2 d～f中の例示的なポリマーポリスチレンで具体的に説明される。図2 dは、O A S Uの原子に結合させるポリマー主鎖の炭素原子からの共有結合を示す。ポリスチレンの場合、結合する原子はまた、炭素である。図2 eは、ポリマー主鎖に結合したベンゼンの構造およびその公知の結合長および結合角度を示す。ベンゼン環のすべての炭素－炭素結合長は、0.14 nmであり、ベンゼン環のすべての結合角度は、120°であり、そしてベンゼン環のすべての炭素－水素結合長は、0.11 nmである。図2 fは、O A S Uのセグメントの距離を計算することが、それぞれの間隔で可能であるような間隔で引かれた平行な垂直線を有するベンゼン環を示す。当業者は、公知の結合長および結合角度に基づいて可能であるように、どのようにそれぞれの構造を区切るかを知るであろう。図2 fに示すように、結合1、2、3および4は、ベンゼンO A S Uの水平の長さに対して、それぞれ30°の角度を有し、従ってそれぞれのセグメントは、結合長×cos 30°によって計算される長さを有し、そしてRは、これらのセグメント長さ＋水素原子のファンデルワールス半径の合計であり、それぞれ0.12 nmである。従って、Rは：

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

$$R = 2 \times 0.866 \times (1.4 + 1.1) + 2 \times 0.12$$

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

によって計算できる。

当業者が認識するであろうように、この計算はまた：

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

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

として行うことができる。

従って、図1 aに示されたポリスチレンでは、Rは、約6.7 Åである。R計算の他の例は、図1 d、1 f、1 h、1 i、3 d～fおよび4 d～fおよび例2 3および2 4に記載されている。O A S Uが図1 i中のO A S Uの終端に記載されたR基等の柔軟なテールを含む場合、柔軟なテール（R基）の結合距離および結合角は、Rの計算に含まれない。さらに、4一位にあるB E Sは、A r－B E Sの寸法（R）に寄与しないので、4一位（ポリマー主鎖にA r－B E Sが結合している点と反対である位置）でB E Sによって置換されているスチレンであるA r－B E Sでは、Rの計算は、スチレンと同じであろうし、そしてこのようにRの計算に含まれない。従って、図1 i中で酸素原子のファンデルワールス半径は、Rの計算に含まれる最も右側と最も左側の距離である。

【0100】

Rを計算する式が、O A S Uの結合長および結合角によるので、異なるO A S Uで異なることができることは当業者によって、理解されるであろう。従って、異なる原子または異なる立体配座を有するO A S Uは、Rを計算するために異なる式を使用できるが、式は、本明細書中に記載された原理に基づくであろう。

【0101】

最後に、Bは、RをDで割ることによって計算される。従って、ポリスチレンでは：

$$B = R / D$$

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

$$B = 2.7$$

ポリスチレン（P S）の溶液キャストフィルムは、可視光線波長（633 nmで～0.001～0.002）において、約0.002の複屈折を有する。

【0102】

本明細書中に記載され、そして図1に記載されたDおよびRの計算は、他のポリマーまたはコポリマーに適用でき、従ってBは、他の特異的O A S Uを含む部分で計算できる。

【0103】

バットレス因子Bが、約2.5より大きい場合、OASUの最大寸法は、ポリマー主鎖にOASUを結合させる共有結合に垂直な方向にある別のOASUからの距離より大きい。かさばったOASUを立体的に有利な立体配座に適合させるために、OASUがバットレスされたポリマー鎖の上および下に配向されるが、バットレスされたポリマー鎖の側部に配向されないように、これらの最適なパラメーターは、ポリマー主鎖を螺旋状の立体配座にねじる。バットレスされたポリマー鎖は、立体障害によりほどかれることができない。バットレス効果はまた、ポリマー主鎖に、長い距離にわたって、(すなわち、離れてみた場合に)全体的に直線の形を有するようにさせる。従って、バットレスされたポリマーは、図3に示すようにバットレスされたポリマー鎖の全体的な直線の方にほぼ垂直である角度で、上および下に伸びるOASUを有する螺旋状立体配座に、しっかりとどめられている。OASUが垂直であればあるほど、ポリマーセグメントの負のセグメント複屈折(Δn^s)は大きい。従って、本発明の好ましい態様では、OASUのためのバットレス因子は、約2.5より大きい。一態様では、OASUは、Ar-BESであり、そしてバットレス因子は、少なくとも約2.6であることができる。さらに好ましい態様では、OASUのためのバットレス因子は、少なくとも約2.7である。一態様では、OASUは、ディスクまたはメソゲンであり、そしてバットレス因子は、少なくとも約2.7であることができる。

【0104】

ポリマー鎖の剛性は、バットレス因子を増加させることによって、すなわち、寸法を増加させ、そして/またはOASU間の距離を減少させることによって、高めることができる。従って、バットレス因子は、所望の鎖の剛性によって増加でき、バットレスされたポリマーを含む補償フィルムの全体的な複屈折に影響を与える。従って、バットレス因子を、例えば3、4、5、6、7、8、9、10、11、12またはそれらのいずれかの増分間等の、Bの任意のより高い値へ増加させることが好ましいことができる。しかし、Bのより高い値はまた、補償フィルムの特別な用途およびその所望の複屈折に依存することができると考えられる。

【0105】

バットレスされたポリマー主鎖が面内にあり(基材に平行であり)、そしてOASUが基材およびポリマー主鎖に対して垂直である場合、OASU(補償フィルムの光誘導要素)の垂直度は、フィルムが、フィルムに平行な(すなわち、バットレスされたポリマーの主鎖の長さに沿った)方向における屈折率より高い、フィルムに垂直な(すなわち、OASUの光学軸に沿っている)方向における屈折率を有することを可能にする。従って、補償フィルムは、 $n_{\perp} \gg n_{\parallel}$ の関係を満たす。 $n_{\perp}$ と $n_{\parallel}$ の差が大きいので、補償フィルムの複屈折 Δn は、高い。

【0106】

バットレス効果を有するポリマーを選択することを通して達成される高い複屈折 Δn はまた、フィルムの複屈折と厚さは逆に変化することから、補償フィルムの厚さをより薄くできるので、望ましい。光学視野拡大フィルムの位相差値は、 $d \times \Delta n$ (式中、 d は、フィルムの厚さである)として規定される。従って、高い複屈折を有するフィルムは、より薄くでき、そして依然所望の位相差値を達成できる。光学視野拡大フィルムの位相差値は、好ましくは50nm~400nmであることができる。

【0107】

本明細書中に記載したように、OASUは、ディスク状またはロッド状であることができる。補償フィルムの複屈折は、 Δn^{OASU} (式中、 $\Delta n^{OASU} = n_{e^{OASU}} - n_{o^{OASU}}$)として表わされる1軸ユニットの複屈折を操作することによって制御できる。 Δn^{OASU} は、ロッド状のOASUでは、それらの光学軸がOASUのロッドの方向にあるので0より大きく、従って、 $n_{o^{OASU}} > n_{e^{OASU}}$ である。 Δn^{OASU} は、ディスク状OASUでは、それらの光学軸が、OASUディスクの平面に垂直であるので、0未満であり、 $n_{o^{OASU}} < n_{e^{OASU}}$ である。

【0108】

10

20

30

40

50

フィルムの法線方向（Z方向）に対するOASUの秩序パラメーターは、 $O^{OASU} = (3 < \cos \theta > - 1) / 2$ （式中、 $< \cos \theta >$ は、ユニットの $\cos \theta$ 値の全ての平均値であり、そして θ は、OASUの光学軸の方向と、フィルムの法線方向との角度である。）と規定できる。定義によると、 θ は、 $0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲にあり、そして O^{OASU} は、従って $-0.5 \sim 1$ の範囲にある。したがって、 O^{OASU} は、正、負、または0であることができる。

【0109】

補償フィルムの複屈折は、複屈折および1軸ユニットの秩序パラメーターの関数： $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{OASU}$ として表わすことができる。2つの因子の符号を考慮すると、図4に記載されたように、6つの組み合わせがある。本発明は、正のC-plateに関するものである。従って、図4に示すように、 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{OASU} > 0$ を満たすために、ロッド状のOASUは、正の秩序パラメーター（ $O^{OASU} > 0$ ）を必要とし、一方、ディスク状OASUは、負の秩序パラメーター（ $O^{OASU} < 0$ ）を必要とする。

【0110】

フィルム形成および処理の間、ポリマーの基本的なユニットは、剛体セグメントとして規定でき、そしてフィルムの複屈折は、 $\Delta n = \Delta n^s \times O^s$ （式中、 Δn^s は、セグメントの複屈折であり、そして O^s は、フィルムの法線方向に対するセグメントの秩序パラメーターである。）として表わすことができる。セグメントの複屈折 Δn^s は、 $\Delta n^s = n^{s_0} - n^s_e$ （式中、 n^{s_0} は、セグメントの方向（または、セグメントの位置における主鎖の方向）に沿った屈折率であり、そして n^s_e は、セグメントの方向に垂直の平均屈折率である。）として表わすことができる。フィルムの法線方向に対するセグメント（ O^s ）の秩序パラメーターは、 $O^s = (3 < \cos \phi > - 1) / 2$ （式中、 ϕ は、セグメントの方向と、フィルムの法線方向との間の角度であり、そして $< \cos \phi >$ は、全てのセグメントの $\cos \phi$ 値の平均値である。）と規定される。ポリマーフィルムを溶液キャストするために、 O^s は、常に負または0である。したがって、非0の O^s の場合、 Δn の符号は、 Δn^s の符号によって決定される。 O^s は、好ましくは十分に大きいセグメントサイズ、または十分に長く持続する長さを必要とする、大きな絶対値を有する。

【0111】

セグメント内では、OASUユニットは、さらにセグメントの方向（セグメント内のユニット）に対して、秩序パラメーターを有するであろう、 $O^{U-S} = (3 < \cos \psi > - 1) / 2$ （式中、 ψ は、OASUの光学軸の方向と、セグメントの方向との間の角度であり、 $< \cos \psi >$ は、セグメント内の全てのOASUの $\cos \psi$ 値の平均値である。）として規定される。したがって、セグメントの複屈折 Δn^s は、 $\Delta n^s = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S}$ と表わすことができる。したがって、フィルムの複屈折 Δn^s は、 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^s$ と表わすことができる。

【0112】

本発明の別の態様では、複屈折は、式：

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

を満たすOASUを有するポリマーを選択することによって、制御できる。

【0113】

ロッド状のOASUでは、 $\Delta n^{OASU} > 0$ および $O^s < 0$ である。従って、正のC-plateは、負の O^{U-S} を必要とする。ロッドがセグメントの方向に垂直の場合、 O^{U-S} は、負である。好ましい態様では、隣り合ったOASUの2つの結合点間の距離が、ロッドの長さより短く、バットレス効果を示すように、ロッド状OASUが選択される。ロッド状OASUがこれらのパラメーターによって選択される場合、ロッドは、もはや自由に回転しない。代わりに、主鎖方向に平行なロッド方向を有する幾つかの立体配座は、立体障害により禁止される。さらに、主ポリマー鎖は、実質的に剛体であり、そして長い距離にかけて直線である。ロッドのすべての可能な立体配座は、好ましくは主鎖に対して垂直な平均的配向を生成し、従って負の O^{U-S} となる。この態様では、バットレス効

10

20

30

40

50

果が存在する限り、OASUは、主鎖にどの位置からでも結合できる。

【0114】

ディスク状OASUでは、 $\Delta n^{OASU} < 0$ および $O^S < 0$ である。従って、正のC-plateは、正の O^{U-S} を必要とする。主鎖が充分な剛性を有し、そしてスパーサーが自由に回転できる場合、 O^{U-S} は、正（厳密な数学モデルによれば、このモデルでは $O^{U-S} = 1/6$ ）であろう。立体障害により何らかの平行な配向を避けるであろうことを考慮すると、秩序パラメーターは、さらなる正であることができる。好ましい態様では、ポリマー鎖が剛体である場合、OASUの2つの隣り合った結合点間の距離が、バットレス効果を示すようにロッドの長さより短いように、ディスク状OASUを選択することによって、正の O^{U-S} は達成される。

10

【0115】

バットレス効果のパラメーターによりOASUを選択することは、0でないセグメントパラメーター O^{U-S} を生成し、そして高めるので、複屈折が操作されることを可能にする。バットレス効果は、OASUの立体配座の幾つかを禁止するであろうし、したがって、OASUは好ましい配向となる。特に横方向に、結合したロッド状のOASUでは、バットレス効果は、セグメント O^{U-S} 内の負のOASU秩序パラメーターの基本的な理由である。定性的に、より大きいバットレス因子は、より強いバットレス効果を有するであろうし、そして O^{U-S} をロッド状モデルではさらに負にし、そしてディスク状モデルではさらに正にするであろう。

20

【0116】

本発明の利点は、高い複屈折を有する補償フィルムが、延伸、光重合等のあらゆる他の後処理なしで単なる溶液キャスト法によって得られることである。後処理のない溶液キャストは、フィルム製造のコストを著しく低下でき、そして後処理の複雑さによって生じる誤差を除くことを助ける。ある他の態様において、1軸延伸または2軸延伸または光重合等の後キャスト処理は、補償フィルムの高い正の複屈折をさらに高めるために使用できる。ポリマーセグメントの秩序パラメーター O^S は、温度、蒸発速度、および濃度等の溶液キャストの条件によって主に決定される。従って、溶液キャストの条件は、上記の式 $\Delta n = \Delta n^{OASU} \times O^{U-S} \times O^S$ に従って光学視野拡大フィルムの複屈折に影響する。

30

【0117】

クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ベンゼン、クロロベンゼン、キシレン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテル、およびその同類のものを含むが、これらに限られない種々の溶媒は、本発明の光学視野拡大フィルムを溶液キャストするために使用できる。好ましい溶媒は、トルエン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルエチルケトン(MEK)、およびシクロペンタノンを含む。

【0118】

光学フィルムは、例えば、スピンコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンコーティング、またはディップコーティング等の当該技術分野で知られている方法によってポリマー溶液から基材上にキャストできる。基材は、当該技術分野で知られており、そしてTAC（トリアセチルセルロース）、ポリエステル、ポリビニルアルコール、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、ガラス、およびLCDデバイス中で一般的に使用される他の材料を含む。

40

【0119】

溶液キャストされた補償フィルムは、乾燥後に基材から除去できて、自立フィルムを与える。フィルムの既に高い複屈折は、任意選択的に1軸延伸または2軸延伸によって、さらに高めることができる。自立フィルムはまた、基材上にラミネート加工できる。

50

【0120】

ポリマー鎖は、同種の溶液中でランダム配向を有する。分子量が低い場合に、ロッド状の形を有することができるポリマー主鎖が剛体でない場合、溶液中でのポリマー鎖の立体配座は、一般的にランダムコイルである。図5に示すように、溶液中でのポリマー鎖は、溶媒によって満たされた弱く糸でつながれた球に似ている。溶液キャストした後で、球は、溶媒蒸発の間にしぼんで、そしてより平らな「パンケーキ」形に崩れる。この処理は、溶媒蒸発が続く限り、連続的である。結果として、ポリマーセグメント、 O^s の秩序パラメーターは、ポリマーが崩れる場合、ますます負になる。ポリマー鎖セグメントは、基材表面に平行に配向されるようになる。しかし、溶媒の蒸発速度とポリマー鎖の緩和工程との間の競争等の他の因子は、この配向されたセグメント配向が、維持されるか否かを決定する。

10

【0121】

フィルムキャストのための溶液が希薄な場合、溶媒蒸発は、一般的に自由緩和モデルに従う。自由緩和段階の間、ポリマーセグメントの秩序パラメーターは0である。自由緩和モデルの間、糸は、崩れた球形と丸い球形との間で変動する。溶液が希薄な場合、ポリマー鎖の緩和が、崩れを補うために充分速いように、ポリマーのガラス転移点は、環境温度より低い。

【0122】

溶媒が蒸発するにつれて、この球形は、より小さくなり、そして基材上の溶液は、ますます濃縮される。ある濃度で、ポリマー鎖のガラス転移点は、環境温度に近くなり、そしてポリマーの緩和は、溶媒の蒸発または崩れる手順に従うには遅くなりすぎる。この点において、ポリマー溶液は、「凝固点」に到達し、そしてシステムは、凝固モデルに従う。凝固ステージでは、ポリマーセグメントの秩序パラメーターは、式：

20

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

により凝固点、 V_f によって決定される。

このように、溶液キャスト後のポリマーセグメントの最終の秩序パラメーターは、凝固点 V_f によって決定される。 V_f の値は、 v_o と1の間、したがって、0～1の範囲にあるので、式 $O^s = (v_f - 1) / (v_f + 2)$ により、 O^s は常に負である。従って、ポリマーセグメントの統計的配向は、常に基材の表面に平行である。しかし、 O^s の値は、 V_f の値に依存し、そして、 V_f がより小さい場合、 O^s は、より小さい。従って、 O^s が大きくかつ V_f が小さい場合、より高い複屈折が達成できる。

30

【0123】

V_f の値は、緩和に影響する、溶媒の蒸発速度、環境温度、溶媒中でのポリマーの溶解度およびポリマーの化学的構造を含むがこれらに限られない多くの因子によって決定できる。蒸発速度は、好ましくは球形が崩れることを確かにするためには充分遅いが、緩和速度がさらに希薄な濃度において、より遅くなることを確かにするためには充分速い。当該技術分野で知られているように、蒸発速度は、環境の温度および圧力を調節することによって調節できる。緩和速度は、ポリマーの化学的構造およびフィルムキャスト温度に依存する。剛体セグメントを有するポリマーは、環境の温度において、容易に凝固できる。

40

【実施例】

【0124】

例1：複屈折の測定

ポリマーサンプルを、好適な溶媒に最初に溶解し、そして1×1.5インチのサイズを有する清掃されたガラスの一片上に、溶液キャストした。ポリマーフィルムの厚さを、溶液中の固体の含有量を調整することによって、15～20μmの範囲に制御した。溶媒が蒸発した後で、ポリマーフィルムを、一片の自立フィルムを得るためにガラスから剥がした。自立ポリマーフィルムの複屈折を、633nmで、Metricon Corp.からのプリズムカップラー（モデル2010）によって測定した。

【0125】

50

例 2：バルク重合によるポリ（２－ビニルナフタレン）の調製

２－ビニルナフタレン（２．００ｇ）を、シュクレンク管に充填した。この管に栓をし、真空に引くことによって排気し、そして次にアルゴンガスで充填した。この管を排気し、そして次にアルゴンでさらに４回再充填した。アルゴンの正の圧力下の間、７０℃に維持されたオイルバスに２４時間浸漬した。室温に冷却後、材料の固体断片を、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）中に溶解した。この溶液を、５００ｍＬの急速に攪拌したメタノールに滴下し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、フィルターパッド上で材料を通して空気を引くことによって乾燥させた。次に、このポリマーを、新たなＴＨＦ中に溶解し、そして、急速に攪拌したメタノール中に滴下することによって、再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、１２７、

10

０００ｇ／ｍｏｌのMWおよび１３９℃のTgを有することが見いだされた。シクロペンタノン（Cp）からキャストイングされたフィルムは、６３３nmで０．００４０の正の複屈折を示した。

【０１２６】例 3：溶液重合によるポリ（２－ビニルナフタレン）の調製

２－ビニルナフタレン（２．０１ｇ）、アゾービス（イソブチロニトリル）（AIBN、１．５mg）およびベンゼン（０．９８ｇ）を、テフロン被覆された磁性攪拌棒を含有する５０ｍＬ丸底フラスコに充填した。攪拌された反応混合物に乾燥アルゴンガスを１５分間バブリングさせることによって、この反応混合物を脱気した。次に、容器の内容物を、アルゴンの正の圧力下に保って、６０℃に維持されたオイルバスに、１９時間浸漬した。反応混合物を室温に冷却した後で、容器の内容物を、２５ｍＬのベンゼンで薄めた。生じた溶液を、５００ｍＬの急速に攪拌したメタノールにゆっくりと注ぎ、生成したポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、フィルターパッド上で材料を通して空気を引くことによって乾燥させた。次に、このポリマーを、テトラヒドロフラン中に溶解し、そして急速に攪拌したメタノール中に滴下することによって、再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、２５１、０００ｇ／

20

ｍｏｌのMWおよび１４８℃のTgを有することが見いだされた。シクロペンタノンからキャストイングされたフィルムは、６３３nmで０．００７３の正の複屈折を示した。

【０１２７】例 4：乳化重合によるポリ（２－ビニルナフタレン）の調製

２－ビニルナフタレン（２．００ｇ）、ナトリウムドデシル硫酸（０．４０ｇ）、および水（１８．０ｇ）を、テフロン被覆された磁性攪拌棒を含有する１２５ｍＬの丸底フラスコに充填した。攪拌反応混合物に３０分間、乾燥アルゴンガスをバブリングすることによって、容器の内容物を脱気した。次に、容器の内容物をアルゴンの正の圧力下に保って、８０℃に維持されたオイルバスに、浸漬した。８０℃で３０分後に、次に、この容器を、過硫酸カリウム溶液（１ｍＬの水中で３２mg）で充填した。開始剤溶液の最初の充填の後に、過硫酸カリウム溶液（１ｍＬの水中で３２mg）の新たな充填を、２時間ごとに反応容器に加えた。６時間の重合期間の終了後に、反応混合物を、２５０ｍＬの急速に攪拌したメタノール中に注いだ。生じた懸濁液への２００ｍＬの塩化メチレンの添加は、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そしてガラスフリットフィルター上で材料を通して空気を引くことによって乾燥した。次に、このポリマーを、テトラヒドロフラン中に再溶解させ、そして、急速に攪拌したメタノール中に滴下することによって、再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、５５０、

30

40

０００ｇ／ｍｏｌのMWおよび１４６℃のTgを有することが見いだされた。シクロペンタノンからキャストイングされたフィルムは、６３３nmで０．００６２の正の複屈折を示した。

【０１２８】例 5：バルク重合によるポリ（１－ビニルピレン）の調製

１－ビニルピレン（２．０ｇ）を、シュクレンク管に充填した。この管に栓をし、真空に引くことによって排気し、そして次にアルゴンガスで充填した。この管を排気し、そし

50

て次にアルゴンでさらに4回再充填した。アルゴンの正の圧力下の間、100℃に維持されたオイルバスに24時間浸漬した。室温に冷却後、材料の固体断片を、テトラヒドロフラン（THF）中に溶解した。この溶液を滴下の様式で、急速に攪拌したエタノールに急速に加えて、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、フィルターパッド上で材料を通して空気を引くことによって乾燥させた。次に、このポリマーを、新たなTHF中に溶解し、そして急速に攪拌したエタノール中に滴下することによって、再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、72、600 g/molのMWおよび254℃のTgを有することが見いだされた。シクロペンタノンからキャストイングされたフィルムは、633 nmで0.0051の正の複屈折を示した。

10

【0129】

例6：ポリ（N-ビニルフタルイミド）の調製

反応管に、1.0 gのN-ビニルフタルイミドおよびクロロベンゼン（1.0 mg/g）中1.3 gのベンゾイル過酸化物の溶液を充填した。反応混合物を、アルゴンでパージし、78℃に加熱し、そして一晩反応させた。室温に冷却後に、この溶液をメタノールに注いだ。生じた白色沈殿物を集めて、そして乾燥させて、約1 gの白色粉末を与えた。γ-ブチロラクトン（GBL）からキャストイングされたフィルムは、633 nmで $\Delta n = 0.0154$ を示した（GBL中で部分的に可溶性であるだけであった）。NMPからキャストイングされた別のフィルムは、633 nmで $\Delta n = 0.0045$ を示した（脆いフィルム）。

20

【0130】

同じ方法を使用して、2置換ポリ（N-ビニルフタルイミド）、ポリ（N-ビニルー4、5-ジクロロフタルイミド）およびポリ（N-ビニルー4-トリフルオロメチルフタルイミド）をまた調製した。しかし、フィルムは、それらの難溶性によりキャストイングできなかった。

【0131】

例7：ポリ（N-ビニルフタルイミドコステレン）の調製

例6に示したのと同じ方法によって、スチレン（S）と、N-ビニルフタルイミド（VPI）またはN-ビニルー4、5-ジクロロフタルイミド（VDCPI）のいずれかとの種々のモル比を変えることによって、コポリマーを調製した、フィルムを、NMPからキャストイングし、そしてそれらの複屈折を下記の表に記載したように測定した。しかし、生じたポリマーのモル比は、低い収率（約30%）によって、変化できたであろうことは、注目すべきである。

30

表1

【表 1】

コポリマー	スチレン／N－ビニルフタルイミド又はN－ビニル－4、5－ジクロロフタルイミド使用したモル比	633nmでのΔn
ポリ(スチレン－コ－N－ビニルフタルイミド)	1:1	0.0035
ポリ(スチレン－コ－N－ビニルフタルイミド)	1:3	0.0031
ポリ(スチレン－コ－N－ビニル－4、5－ジクロロフタルイミド)	1:3	0.0030
ポリ(スチレン－コ－N－ビニル－4、5－ジクロロフタルイミド)	7:1	0.0012

【0132】

例 8：スチレンのニトロ化によるポリ（ニトロスチレン）の調製

メカニカルスターラーを備えた3つ首の丸底フラスコ中、ニトロベンゼン（90 g）と1、2－ジクロロエタン（30 g）との溶媒混合物中で、ポリスチレン（5.0 g）を攪拌し、そして溶解させた。硝酸（8.6 g）と濃硫酸（10.0 g）からなる混合酸（ニトロ／スチレン当量比＝2／1）を30分間の期間で滴下して攪拌混合物に加えた。この混合物を窒素下において全部で22時間、室温で反応させた。水で薄めた水酸化ナトリウム中に生じた黄色の混合物を注ぎ、そして有機層を分離させ、その後にメタノール中で沈殿させて、固体の塊を与えた。この固体を、N、N－ジメチルホルムアミド（DMF）中に溶解させ、そしてメタノール中に再沈殿させた。生じた異質な混合物を2時間攪拌し、ろ過し、メタノールで繰り返し洗浄し、そして真空中で乾燥させて、わずかにやや黄色の繊維状粉末を与えた。収率は、全体で＞95％であった。

【0133】

上記の方法を使用して、種々のポリ（ニトロスチレン）を、下に示すように調製した。生成物1～3を、重量平均分子量（MW）280、000およびTg100℃（Aldrich）を有するポリスチレンを使用して調製し、一方、生成物4を、MW230、000およびTg94℃（Aldrich）を有するものから調製した。

表 2

【表 2】

ポリ(ニトロ スチレン)	反応			生成物			
	ポリスチレン	ニトロ/ スチレン	反応時間 (時間)	溶解度	%N (DS)	Tg, °C	633nm でのΔn
1	分子量280K, Tg 100°C	3/1	22	DMF	9.63 (1.02)	189	+0.0138
2	分子量280K, Tg 100°C	2/1	22	シクロペン タノンDMF	8.22 (0.87)	174	+0.0161
3	分子量280K, Tg 100°C	2/1	6	シクロペン タノンDMF	7.37 (0.78)	147	+0.0110
4	分子量230K, Tg 94°C	2/1	22	シクロペン タノンDMF	8.69 (0.92)	177	+0.0157

【0134】

生成物1は、DMF中で可溶性であったが、Cp中では可溶性でないが、他のものは、Cp中で可溶性であった。2、3、および4のフィルムを、それぞれ、ガラススライド上に溶液を広げることによってそれらのCp溶液から、キャストし、そして空気中、室温で乾燥させ、薄膜（約15～20 μm）を生成させた。生成物1のフィルムをDMFからキャストし、そしてDMFの吸湿性の特徴により、真空下で乾燥させた。ポリマーの%Nを元素分析によって決定し、ニトロ基による置換度（DS）を、計算した。

【0135】

例9：種々の置換度を有するポリ（ニトロスチレン）の特性の関係

例8と同じ方法を使用して、種々の置換度（DS）を有する一連のポリ（ニトロスチレン）をニトロ／スチレン当量比を調節することによって調製した。次に、それらの溶解度および複屈折を、決定し；その結果を、図6中にプロットした。図6中に具体的に説明するように、DSの増加により、ポリ（ニトロスチレン）の溶解度は低下した。約0.9より大きいDSを有するものは、DMF中でのみ可溶性であり、約0.4～約0.9の間のDSを有するものは、CpおよびDMF中で可溶性であり；約0.35のDSを有するものは、メチルイソブチルケトン（MIBK）、Cp、およびDMF中で可溶性であり；そして約0.3未満のDSを有するものは、トルエン、MIBK、Cp、およびDMF中で可溶性であった。図6はまた、ニトロ化度が増加するとポリ（ニトロスチレン）の複屈折が増加することを示す。

【0136】

例10：ニトロスチレンコポリマーの調製

ポリ（スチレンコアクリロニトリル）（75%スチレン、MW165K；ニトロ／スチレン＝3／1の当量比で例8に示されたのと同じ方法を使用してAldrich）のニトロ化により、コポリマーを調製した。生じたポリマーは、151℃のTg、（CN基を除いて）%N5.84（DS0.62）を有し、そして、シクロペンタノン（Cp）中で可溶性であった。フィルムを、Cpからキャストし、そして633nmで0.0089の正の複屈折を示した。

【0137】

例11：スチレンの臭素化によってポリ（ブロモスチレン）の調製

メカニカルスターラーを備えた3つ首の丸底フラスコ中で、ポリスチレン（5.0g）（Mw280,000；Aldrich）を、1、2-ジクロロエタン（100g）中で攪拌し、そして溶解させた。攪拌下、混合物に、AlCl₃（0.1g）を加え、続いて臭素（15.4g）（Br／スチレン当量比、2／1）を、1時間の間に加えた。この混合物を窒素下で、全部で7時間、室温で反応させた。生じた赤色混合物をメタノール中に沈殿させ、ろ過し、そしてメタノールで繰り返し洗浄し、わずかにやや黄色の繊維状粉末（7.2g）を与えた。この生成物は、トルエンまたはCp中で可溶性であり、そして134℃のTg、Br（DS0.78）の34%を有した。フィルムを、トルエンからキャストし、そして633nmで、Δn+0.0069を有することを測定した。

【0138】

例12：ブロモスチレンコポリマーの調製

コポリマーを、ポリ（スチレンコアクリロニトリル）（75%スチレン、MW165K；Aldrich）の臭素化によって、Br／スチレン＝2／1の当量比を用いて例11に示したのと同じ方法を使用して、調製した。生じたポリマーは、141℃のTg、26%Br（DS0.65）を有し、そしてMIBK中で可溶性であった。MIBKからキャストされたフィルムは、633nmで0.0024の正の複屈折を示した。

【0139】

例13：ポリ（ニトロスチレン）の臭素化によるポリ（ブロモニトロスチレン）の調製

例11と同じ方法を使用することによって、ポリ（ブロモニトロスチレン）を、例7で調製したようなDS 0.47を有するポリ（ニトロスチレン）の臭素化によって調製した。反応において、ポリ（ニトロスチレン）（3.0g）、AlCl₃（0.1g）、お

10

20

30

40

50

よび臭素 (4.62 g) ($\text{Br}/\text{スチレン} = 2/1$) を使用した。この混合物を、5時間反応させて、わずかにやや黄色の粉末 (2.5 g) ; T_g 139°Cを与え; MIBKまたはシクロペンタノン中で可溶性であり; MIBKからキャストしたフィルムは、633 nmで $\Delta n + 0.0054$ を有した。

【0140】

例14: ポリ (ブロモスチレン) のニトロ化によってポリ (ニトロブロモスチレン) の調製

例8に示したのと同じ方法を使用することにより、例11中で調製したポリ (ブロモスチレン) のニトロ化によって、ポリ (ニトロブロモスチレン) を調製した。この反応では、ポリ (ニトロスチレン) (2.50 g)、 HNO_3 (2.15 g)、および H_2SO_4 (2.50 g) を使用した。この混合物を、5時間反応させて、わずかにやや黄色の粉末 (2.1 g) ; T_g 144°C; %N 1.67; シクロペンタノン中で可溶性、を与えた。

【0141】

例15: ポリ (2-ビニルナフタレン) のニトロ化

ニトロ/スチレン = 2/1の当量比で、例8に示したのと同じ方法を使用して、ニトロ置換ポリマーを、ポリ (2-ビニルナフタレン) (M_w 251 K; T_g 148°C) のニトロ化によって調製した。この反応を、ポリ (2-ビニルナフタレン) (0.25 g)、ニトロベンゼン (4.5 g)、1,2-ジクロロエタン (1.5 g)、 HNO_3 (0.29 g)、および H_2SO_4 (0.34 g) を、マグネティックスターラーを備えた50 ml フラスコに充填することによって行った。この混合物を、22時間反応させて、粉末 (0.33 g) を与えた。生じたポリマーは、199°Cの T_g および%N 2.17 (DS 0.31) を与え、そしてシクロペンタノン中で可溶性である。Cpからキャストしたフィルムは、633 nmで0.0088の正の複屈折を示した。

【0142】

例16: ポリ (4-ビニルビフェニル) のニトロ化

例15と同じように、ポリ (4-ビニルビフェニル) (0.25 g)、ニトロベンゼン (4.5 g)、1,2-ジクロロエタン (1.5 g)、 HNO_3 (0.25 g)、および H_2SO_4 (0.29 g) を使用することによって、ニトロ置換ポリマーを、ポリ (4-ビニルビフェニル) (M_w 396 K; T_g 150°C) のニトロ化によって調製した。生じたポリマーは、192°Cの T_g および%N 2.30 (DS 0.37) を有し、そしてシクロペンタノン中で可溶性であった。Cpからキャストしたフィルムは、633 nmで0.0097正の複屈折を示した。

【0143】

例17: ポリ (スチレンコー4-ビニルビフェニル) の臭素化

例11のように、ポリ (スチレンコー4-ビニルビフェニル) (0.5 g)、1,2-ジクロロエタン (14 g)、 AlCl_3 (0.04 g)、および臭素 (1.54 g) を使用することによって、ブロモ置換ポリマーを、ポリ (スチレンコー4-ビニルビフェニル) (M_w 229 K) の臭素化によって調製した。生じたポリマーは、161°Cの T_g 、35% ($DS-I$) の%Brを有し、そしてトルエン中で可溶性であった。Cpからキャストしたフィルムは、633 nmで0.0028の正の複屈折を示した。

【0144】

例18: ポリスチレンのアルキル化およびニトロ化

この例は、高い正の複屈折を有するMIBK-可溶性ポリ (ニトロスチレン) が、最初に、ポリスチレンと、 t -ブチルクロライドとを反応させ、そしてその後に混合酸と反応させることによって調製できたことを具体的に示す。

【0145】

アルキル化: メカニカルスターラーおよび水による冷却器を備えた3つ首の丸底フラスコ中で、ポリスチレン (5.20 g) (M_w 280,000; Aldrich) を、炭素ジスルフィド (70 g) に攪拌し、そして溶解させた。攪拌した混合物に、 AlCl_3 (0.01 g) を加え、続けて t -ブチルクロライド (2.31 g) (t -ブチル/スチレ

ン当量比 = 1 / 2) を添加した。この混合物を、窒素下で 2 時間還流させ、そして次に室温まで冷却させた。生じた混合物を、メタノール中に沈殿させ、ろ過し、メタノールで繰り返し洗浄し、そして真空下で乾燥させて、繊維状粉末 (6.32 g) を与えた。この生成物は、MIBK 中で可溶性であり、そして 117 °C の T_g を有した。フィルムを MIBK からキャストし、そして 633 nm で $\Delta n = 0.0027$ を有することを測定した。

【0146】

ニトロ化：アルキル化 (1.5 g) 後に上記の生成物を、攪拌し、そしてニトロベンゼン (25 g) 中で溶解した。この混合物に、HNO₃ (2.6 g) と H₂SO₄ (2.6 g) との混合酸を、30 分間かけて滴下して加えた。この混合物を、室温で 24 時間反応させた。反応後に、この黄色混合物を、水中希薄 NaOH で洗浄した。有機層を、分離し、そしてメタノール中で沈殿させ、ろ過し、そして次に DMF 中で溶解させた。生じたポリマー溶液を、メタノール中に再沈殿させ、ろ過し、メタノールで繰り返し洗浄し、そして真空下で乾燥させて、やや黄色の繊維状粉末 (1.77 g) を与えた。この生成物は、MIBK 中で可溶性であり、そして 171 °C の T_g を有する。フィルムを、MIBK からキャストし、そして 633 nm で $\Delta n = 0.0086$ を有することを測定した。

【0147】

例 19：ポリ (4-メチルスチレン) のニトロ化

この例は、ニトロ基が、スチレンのパラ位以外の位置に取り込まれることができ、そして、それでもポリマーフィルムの複屈折を高めることができることを具体的に示す。

ポリ (4-メチルスチレン) (5.0 g; Scientific Polymer Products, Inc. から入手可能である; MW100K) を、メカニカルスターラーを備えた 3 つ首の丸底フラスコ中で、攪拌し、そして (100 g) に溶解させた。この攪拌した混合物に、硝酸 (8.6 g) および濃硫酸 (17.2 g) からなる混合酸 (ニトロ / スチレン当量比 = 2 / 1) を、30 分間かけて滴下して加えた。この混合物を、窒素下で、全部で 20 時間、室温で反応させた。生じた黄色の混合物を、水で薄めた水酸化ナトリウム中に注ぎ、そして有機層を分離させ、有機層を、その後メタノール中で沈殿させて、固体の塊を与えた。この固体を、N、N-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で溶解させ、そしてメタノール中に再沈殿させた。生じた異質な混合物を、2 時間攪拌し、ろ過し、メタノールで繰り返し洗浄し、そして真空下で乾燥させて、わずかにやや黄色の繊維状粉末を与えた。この生成物 (約 95% 収率) は、シクロペンタノン中で可溶性であったが、MIBK またはトルエンでは可溶性でなかった。シクロペンタノンからキャストされたフィルムは、633 nm で 0.0060 の正の複屈折を示した。(この出発材料、ポリ (4-メチルスチレン) が、633 nm で $\Delta n = 0.0017$ を有することを決定した。)

【0148】

比較例 20：低い正の複屈折値を有する置換ポリスチレン

本発明の BES-置換ポリスチレンと対照的に、この例は、以下の置換ポリスチレンが、低い正の複屈折値を有することを示す。

表 3

10

20

30

40

【表 3】

	分子量	633nmでの複屈折 (フィルムキャスト に使用された溶媒)
ポリスチレン	280K	0.0012 (トルエン); 0.0020 (シクロペンタノン)
ポリ(4-メチルスチレン)	100K	0.0017 (トルエン)
ポリ(4-メトキシスチレン)	400K	0.0028 (トルエン); 0.0024 (シクロペンタノン)
ポリ(4-クロロスチレン)	N/A	0.0020 (トルエン); 0.0022 (シクロペンタノン)

10

【0149】

例 2 1 : バルク重合によるポリ(4-ビニルビフェニル)の調製

4-ビニルビフェニル(1.38g)を、シュレンク管に充填した。この管に栓をし、真空に引くことによって排気し、そして次にアルゴンガスで充填した。この管を排気し、そして次にアルゴンでさらに4回再充填した。アルゴンの正の圧力下の間、130℃に維持されたオイルバスに1.5時間浸漬した。室温に冷却後、材料の固体断片を、テトラヒドロフラン(THF)中に溶解した。この溶液を、500mLの急速に攪拌したメタノールに滴下し、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、フィルターパッド上で材料を通して空気を引くことによって乾燥させた。次に、このポリマーを、新たなTHF中に溶解し、そして、急速に攪拌したメタノール中に滴下することによって、再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、396,000g/molのMWおよび150℃のT_gを有することが見いだされた。シクロペンタノンからキャストされたフィルムは、633nmで0.0071の正の複屈折を示した。

20

【0150】

例 2 2 : 溶液重合によるポリ(4-シアノスチレン)の調製

4-シアノスチレン(1.65g)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN、11mg)およびN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc、1.65g)を、テフロン被覆された磁性攪拌子を含有する50mLの丸底フラスコに充填した。攪拌された反応混合物に乾燥アルゴンガスを15分間バブリングさせることによって、この反応混合物を脱気した。次に、容器の内容物を、アルゴンの正の圧力下に保って、60℃に維持されたオイルバスに、2.5時間浸漬した。反応混合物を室温に冷却した後で、容器の内容物を25mLのDMAcで薄めた。生じた溶液を、500mLの急速に攪拌したメタノールにゆっくりと注ぎ、生成したポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、フィルターパッド上で材料を通して空気を引くことによって乾燥させた。次に、このポリマーを、新たなDMAc中に溶解し、そして、急速に攪拌したメタノール中に滴下することによって、再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、842,000g/molのMWおよび184℃のT_gを有することが見いだされた。シクロペンタノンからキャストされたフィルムは、633nmで0.0103の正の複屈折を示した。

30

40

【0151】

比較例 2 3 : 高いT_gおよび低い正の複屈折を有するビニルポリマー

ポリマー1~5を、フリーラジカル溶液重合によって合成し、そしてそれらのT_gおよび複屈折値を、以下の表に記載したように決定した：

表 4

50

【表 4】

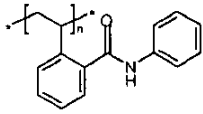
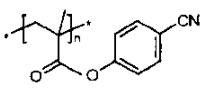
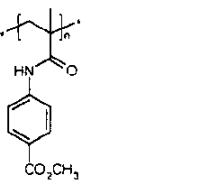
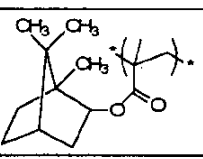
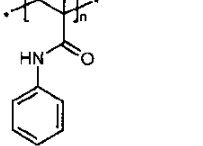
	ポリマー	構造	T _g (°C)	633nm での Δn
1	ポリ(2-フェニルアミノカル ボニルスチレン)		200	0.0032
2	ポリ(4-シアノフェニルメタ クリレート)		161	0.0009
3	ポリ(メチルカルボキシフェニ ルメタクリルアミド)		211	0.0011
4	ポリ(イソボルニルメタクリレ ート)		191	0.0006
5	ポリ(フェニルメタクリルアミ ド)		160	0.0020

表 4 に示すように、T_g と正の複屈折とは直接比例しない。

【0152】

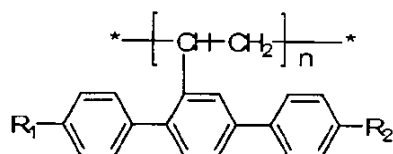
例 24：種々のメソゲンジャケットポリマーの合成

テフロン被覆された磁性攪拌子を含む重合管に、ビニルメソゲンモノマー、ベンゾイル過氧化物（BPO、0.1～0.3%モルのモノマー）およびトルエンまたはクロロベンゼンを充填することによって、以下のメソゲンジャケットポリマーを製造した。この反応混合物にアルゴンを15分間バブリングすることによって脱気した。次に、この管を密閉し、そして80℃に維持されたオイルバスに1日浸漬した。反応混合物を室温に冷却した後で、急速に攪拌したメタノール中にゆっくりと注ぎ、生成したポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、真空オーブン中で乾燥させた。

【0153】

1. ポリ[2,5-ビス(p-アルコキシフェニル)スチレン]

【化26】

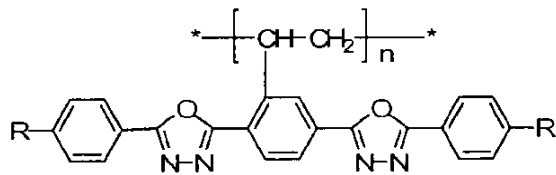


式中、R₁ = -OCH₂CH(CH₃)CH₂CH₃、R₂ = -OCH₂CH₂OCH₃

Δn = 0.0082

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

【化 2 7】



10

式中、R = $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

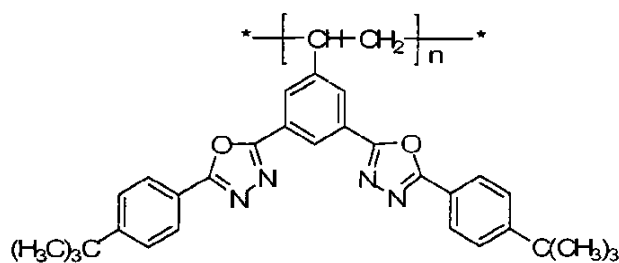
【表 5】

R	分子量 ($\times 10^{-4}$)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Δn
$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	16	201	0.0184
$-\text{OC}_6\text{H}_{13}$	16	--	0.0355
$-\text{OC}_8\text{H}_{17}$	23	141	0.0362
$-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	23	--	0.0295
$-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	--	150	0.0229

20

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

【化 2 8】



30

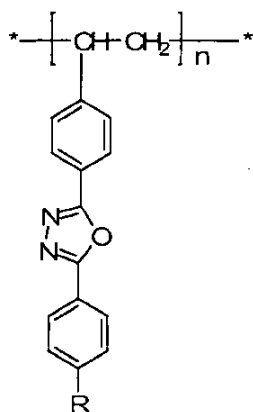
Tg = 190 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta n = 0.012$

【0154】

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

40

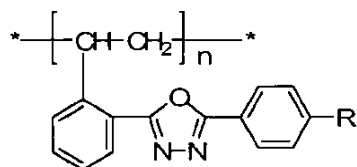
【化 2 9】



10

式中、R = フェニル、 $\Delta n = 0.009$

【化 3 0】



20

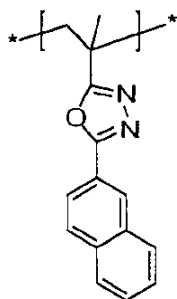
式中、R = $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $T_g = 130^\circ\text{C}$ 、 $\Delta n = 0.009$ ；R = フェニル、 $\Delta n = 0.009$

【0155】

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

30

【化 3 1】



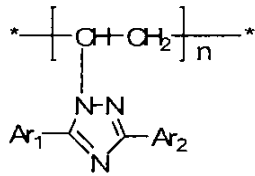
40

$\Delta n = 0.005$

【0156】

6. トリアゾール系メソゲンジャケットポリマー

【化 3 2】



式中、 $\text{Ar}_1 = 4 - (\text{ドデシルオキシ}) \text{フェニル}$ 、 $\text{Ar}_2 = t\text{-ブチル}$ ； $\Delta n = 0.0045$ 10

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

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

$\text{Ar}_1 = 4 - (\text{ドデシルオキシ}) \text{ビフェニル}$ 、 $\text{Ar}_2 = \text{ビフェニル}$ ； $\Delta n = 0.024$ 【0157】

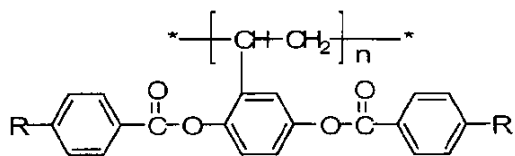
以下のメソゲンジャケットポリマーは、本発明の実施に同様に好適である。

【0158】

7. ポリ-2、5-ビス〔(4-置換ベンゾイル)オキシ〕スチレン

【化 3 3】

20

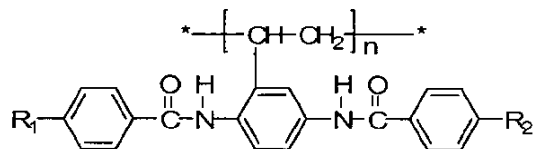


【0159】

8. ポリ-2、5-ビス(4-置換ベンズアミド)スチレン

30

【化 3 4】

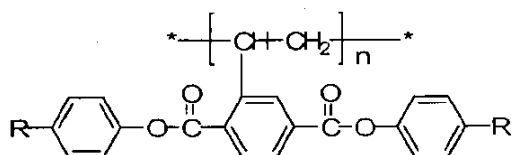


【0160】

40

9. ポリ-2、5-ビス〔(4-置換フェニルオキシ)カルボニル〕スチレン

【化 3 5】

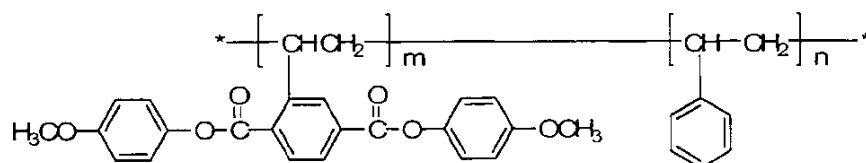


50

【0161】

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

【化36】



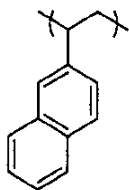
10

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

【0162】

例25：ポリ (2-ビニルナフタレン)

【化37】



20

バットレス因子Bを、ナフタレン環OASUで計算した。ポリ (2-ビニルナフタレン) は、ポリスチレン (PS) と同じ主鎖構造を有し、したがって、Dは、ポリスチレンと同様に計算され、 $D = 0.25 \text{ nm}$ を与えた。OASUの結合する原子は、ナフタレン環上で2-位の炭素原子である。ナフタレン環の全ての炭素-炭素結合長は、 0.14 nm であり、ナフタレン環の全ての結合角度は、 120° であり、そしてナフタレン環の全ての炭素-水素結合長は、図7bに示すように 0.11 nm である。図7cに示すように、OASUのそれぞれの原子の中心を通して平行な線が引ける場合、OASUの水平長さに対して結合1、2、3、4および5の結合角度は、全て 30° である。最も左側および最も右側の原子は、水素原子であり、そして 0.12 nm のファンデルワールス半径を有する。従って、Rは：

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

によって計算される。

【0163】

バットレス因子は、 $B = R/D$ によって計算される：

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

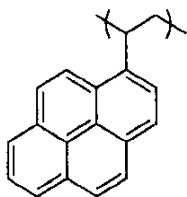
【0164】

このR/D値は、PSより大きく、したがって、PSと比較して、より強いバットレス効果およびより高い正の複屈折となる。また、ナフタレンOASUは、PSより大きい Δn^{OASU} を有し、全体的な Δn を高めた。溶液キャストされたポリ (2-ビニルナフタレン) フィルムは、 633 nm で 0.0073 の正の複屈折を示した。

30

40

【化 3 8】



10

例 2 6：ポリビニルピレン（PVP r）

【0 1 6 5】

バットレス因子Bを、ピレンOASUで計算した。PVP rは、ポリスチレン（PS）と同じ主鎖構造を有し、したがって、Dは、PSと同じに計算され、 $D = 0.25 \text{ nm}$ を与えた。OASUの結合している原子は、ピレン環上の炭素原子である。図8bに示すように、ピレン環の全ての炭素－炭素結合長は、 0.14 nm であり、ピレン環の全ての結合角度は、 120° であり、そしてピレン環の全ての炭素－水素結合長は、 0.11 nm である。OASUのそれぞれの原子の中心を通して、平行な線が引ける場合、図8cに示すように、OASUの水平長さに対して結合1、2、3、4、5、6および7の結合角度は、すべて 30° である。最も左の原子および最も右の原子は、水素原子であり、そして

20

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

によって、計算される。

【0 1 6 6】

バットレス因子は、 $B = R/D$ によって計算される：

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

【0 1 6 7】

この R/D 値はPSより大きく、したがって、PSに比較して、より強いバットレス効果およびより高い正の複屈折となる。また、ピレンOASUは、PSより大きい Δn^{OASU} を有し、最終の Δn を高める。溶液キャストしたPVP rフィルムは、 633 nm で 0.0051 の正の複屈折を示した。

30

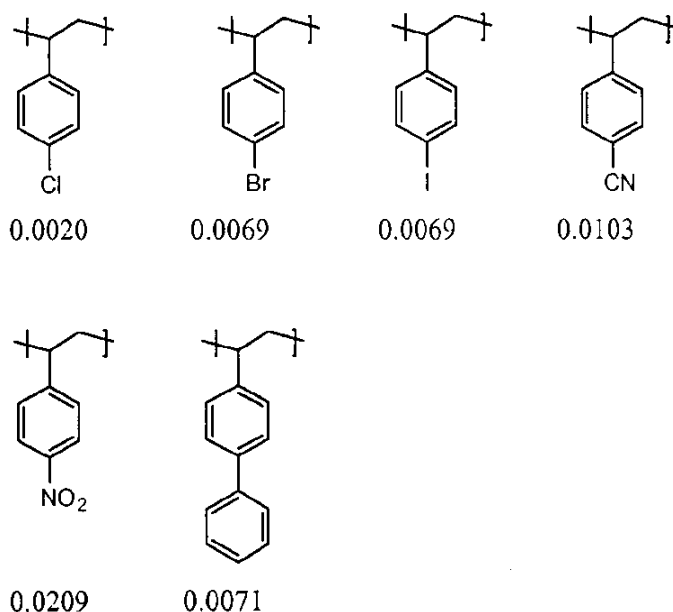
【0 1 6 8】

例 2 7：置換ポリスチレン

ベンゼン環の4－位のBESは、そのバットレス効果を変化させることなく、ポリスチレンの複屈折を高めた。ポリスチレンは、4－位において、以下のBES：Cl、Br、I、CN、 NO_2 、およびフェニルで置換された。それぞれのBES－置換ポリスチレンは、非置換ポリスチレンと同じバットレス因子（ R/D 値）を有したが、高められた複屈折を示した。高い分極性および極性 NO_2 基を使用することは、BES－置換ポリスチレンの複屈折を 0.0209 にも高めた。

40

【化 3 9】



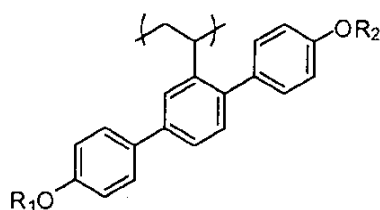
10

20

【 0 1 6 9 】

例 2 8 : メソゲンジャケットポリマー

【化 4 0】



30

バットレス因子を、上記に記載したメソゲンOASUのために計算した。メソゲンOASUは、ポリスチレン(P S)と同じ主鎖構造を有し、したがって、Dは、P Sと同じに計算され、0.25 nmを与えた。OASUの結合している原子は、メソゲンOASUの真ん中のベンゼン環上の炭素原子である。ベンゼン環の全ての炭素-炭素結合長は、0.14 nmであり、ベンゼン環の全ての結合角度は、120°である、2つのベンゼン環の間の炭素-炭素結合は、0.15 nmであり、そしてメソゲンの全ての炭素酸素結合長は、図9に示すように、0.14 nmである。(図9中で線2、4および6と記載された)ベンゼン環の炭素1と炭素4との間の長さは、0.28 nmである。OASUは、その軸上でねじれることができるので、3つのベンゼン環は、同一平面内になく、ベンゼン環は、直線の配向を維持する。2つの酸素原子が、図9に示すように、直線によって接続され場合、全ての3つのベンゼン環の1-、4-炭素原子はその線上にある。OASUのそれぞれの原子の中心を通して、平行な線が引ける場合、結合1、3、5および7の結合角度およびOASUの水平長さに対して線2、4および6は、図9に示すようにすべて30°である。最も左の原子および最も右の原子は、酸素原子であり、そして0.15 nmのファンデルワールス半径を有する。R₁およびR₂アルキル基は、それらの結合が柔軟であるので、Rの計算に含まれない。従って、Rは：

40

50

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

によって計算される。

【0170】

バットレス因子は、 $B = R/D$ によって、計算される：

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

【0171】

この R/D 値は、PSより大きく、したがって、PSに比較して、より強いバットレス効果およびより高い正の複屈折となる。また、このメソゲンOASUは、PSより大きい Δn^{OASU} を有し、最終の Δn を高める。(R₁として $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、およびR₂として $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ を有する)溶液キャストしたこのメソゲンジャケットポリマーフィルムは、633 nmで0.0082の正の複屈折を示した。

【0172】

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

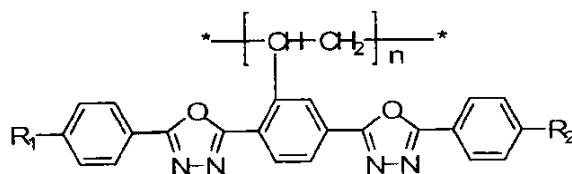
N-ビニル-4-tert-ブチルフタルイミド(2.0 g)、クロロベンゼン(6.0 g)、およびベンゾイル過酸化物(2.1 mg)を、テフロン被覆された磁性攪拌子を含むシュクレンク管に充填した。この管に栓をし、そして3つのFreeze-pump-thawサイクルによりサイドアームを通して脱気した。アルゴンの正の圧力下の間、反応管を一定の攪拌をした85℃に維持されたオイルバスに3時間浸漬した。室温に冷却後、生じた粘性のある溶液を10 mLのテトラヒドロフラン(THF)で希釈し、そして500 mLの急速に攪拌したメタノール中に滴下の様式で加え、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過によって集め、そして、フィルターパッド上で材料を通して空気を引くことによって乾燥させた。このポリマーを、メタノール中に滴下することによって、新たなTHF溶液からさらに2回再沈殿させた。ろ過および乾燥によって集めた後で、生じたポリマーは、MIBKおよびトルエンに可溶性であることが見いだされ、そして215℃のT_gおよび重量平均分子量(M_w): 643,000を有した。トルエンからキャストされたフィルムは、633 nmで0.0094の正の複屈折を示した。

【0173】

例30：種々のメソゲンジャケットポリマーのUVスペクトル

以下の表は、それぞれのポリマーでの、633 nmの波長で測定された最大吸収(λ_{max})および複屈折(Δn)の集合である。最初の5種のポリマー(PC6、PC8、PC10、PC12、PCt)は、以下の化学構造：

【化41】



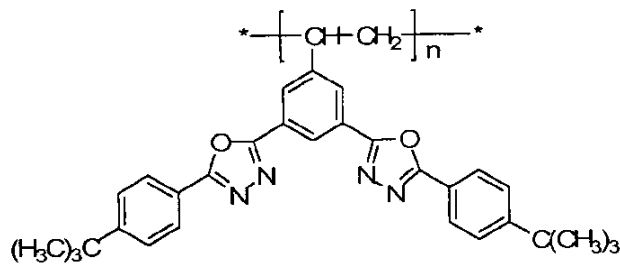
(式中、R₁およびR₂は、下記表5に規定されている。)

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

【0174】

サンプルXCtは、以下の化学的構造：

【化 4 2】



10

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

表 5

【表 6】

サンプル	R ₁ =R ₂	λ _{max} , nm	Δn(633)
PC6	-OC ₆ H ₁₃	319.8	0.0355
PC8	-OC ₈ H ₁₇	319.1	0.0362
PC10	-OC ₁₀ H ₂₁	315.7	0.0295
PC12	-OC ₁₂ H ₂₅	319.8	0.0229
PCt	-C(CH ₃) ₃	309.6	0.0184
XCt	N/A	281.6	0.0117

20

30

【0175】

島津製作所（日本）からのUV-可視スペクトルフォトメーター（UV-2450）を、図Xに示された上記のポリマーのUVスペクトルを得るために使用した。λ_{max}は、最大吸収の波長である。Δn(633)を、Metricon CorpからのPrism Coupler (Model 2010)を用いて測定した。

【0176】

本発明は、本発明の個々の形態の単一の具体的な説明として含まれることを意図する、本明細書中に記載された具体的な実施形態による範囲に限定されず、そして機能的に均等な方法および構成部分は、本発明の範囲内にある。実際、および本明細書中に示され、そして記載されたものに加えて、本発明の種々の改変は、先の記載および添付図面から当業者に明らかとなるであろう。そうした改質は、請求の範囲内にあることを意図する。種々の出版物が本明細書中に取り込まれ、その内容は参照により本明細書中にその全体を取り込む。

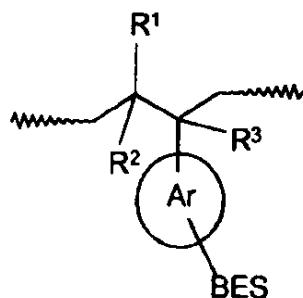
40

(態様)

(態様1)

液晶ディスプレイにおける正の複屈折層中での使用のための、延伸されておらず、光重合されていないポリマーフィルムであって、該フィルムは、周囲条件で安定であり、該フィルムは、400nm<λ<800nmの波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有し、該フィルムは、

【化 1】



10

(式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり；

$Ar-BES$ は、少なくとも1つの共有結合を介して該ポリマー主鎖に直接結合している光学的異方性サブユニット（OASU）であり、 Ar は、芳香族環構造であり、 BES は、少なくとも1つの複屈折を高める置換基を表し；

該 $Ar-BES$ は、該ポリマー主鎖に対して垂直に配向されており、そして該 $Ar-BES$ の垂直度が高いほど、該ポリマーフィルムの該正の複屈折の値は大きい。）

の部分を含む可溶性ポリマーの溶液から基材上にキャストされている、ポリマーフィルム。

20

(態様2)

該ポリマーが、ホモポリマーである、態様1のポリマーフィルム。

(態様3)

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.002 より大きい正の複屈折を有する、態様1のポリマーフィルム。

(態様4)

該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、態様3のポリマーフィルム。

30

(態様5)

該自立フィルムが、1軸延伸または2軸延伸されている、態様4のポリマーフィルム。

(態様6)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様4のポリマーフィルム。

(態様7)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様5のポリマーフィルム。

(態様8)

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、 0.005 より大きい正の複屈折を有する、態様1のポリマーフィルム。

40

(態様9)

該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、態様8のポリマーフィルム。

(態様10)

該自立フィルムが、1軸延伸または2軸延伸されている、態様9のポリマーフィルム。

(態様11)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様9のポリマーフィルム。

50

- (態様 1 2)
該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 1 0 のポリマーフィルム。
- (態様 1 3)
該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.01 より大きい正の複屈折を有する、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 1 4)
該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、態様 1 3 のポリマーフィルム。
- (態様 1 5)
該自立フィルムが、1 軸延伸または 2 軸延伸されている、態様 1 4 のポリマーフィルム。
- (態様 1 6)
該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 1 4 のポリマーフィルム。
- (態様 1 7)
該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 1 5 のポリマーフィルム。
- (態様 1 8)
ポリマー組成物が、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、およびそれらの混合物からなる群から選択される溶媒に可溶性である、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 1 9)
BES が、ニトロまたはプロモである、態様 1 8 のポリマーフィルム。
- (態様 2 0)
ポリマー組成物が、トルエンもしくはメチルイソブチルケトンまたはそれらの混合物からなる群から選択される溶媒に可溶性である、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 2 1)
BES が、ニトロまたはプロモである、態様 2 0 のポリマーフィルム。
- (態様 2 2)
該補償フィルムが、液晶ディスプレイデバイスにおいて使用される、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 2 3)
該液晶ディスプレイデバイスが、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスである、態様 2 2 のポリマーフィルム。
- (態様 2 4)
該液晶ディスプレイデバイスが、テレビまたはコンピューター用画面として使用される、態様 2 2 のポリマーフィルム。
- (態様 2 5)
該 BES の置換度を制御することをさらに含む、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 2 6)
該 BES の置換度が、0.5 より大きい、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 2 7)
該 BES が、ニトロ、プロモ、ヨード、シアノおよびフェニルからなる群から選択される、態様 1 のポリマーフィルム。
- (態様 2 8)
該 BES が、ニトロまたはプロモである、態様 2 7 のポリマーフィルム。
- (態様 2 9)
該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、

10

20

30

40

50

ナフタセン、ペンタセン、およびトリフェニルからなる群から選択される、態様1のポリマーフィルム。

(態様30)

該芳香族環が、ベンゼンである、態様29のポリマーフィルム。

(態様31)

BESが、ニトロまたはブromoであり、そして該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、およびトリフェニルからなる群から選択される、態様1のポリマーフィルム。

(態様32)

該ポリマーが、ポリ(ニトロスチレン)である、態様1のポリマーフィルム。

10

(態様33)

該ポリ(ニトロスチレン)が、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.007より大きい正の複屈折を有する、態様32のポリマーフィルム。

(態様34)

該ポリ(ニトロスチレン)が、0.7より大きいニトロ基による置換度を有する、態様33のポリマーフィルム。

(態様35)

該ポリ(ニトロスチレン)が、0.5より大きいニトロ基による置換度を有する、態様32のポリマーフィルム。

(態様36)

20

該ポリ(ニトロスチレン)が、0.7より大きいニトロ基による置換度を有する、態様32のポリマーフィルム。

(態様37)

BESが、パラニトロ基を含む、態様32のポリマーフィルム。

(態様38)

BESが、パラニトロ基からなる、態様32のポリマーフィルム。

(態様39)

該ポリ(ニトロスチレン)が、0.5より大きいニトロ基による置換度を有する、態様38のポリマーフィルム。

(態様40)

30

該ポリ(ニトロスチレン)が、0.7より大きいニトロ基による置換度を有する、態様38のポリマーフィルム。

(態様41)

該ポリマーが、ポリ(ブromosチレン)である、態様1のポリマーフィルム。

(態様42)

該ポリ(ブromosチレン)が、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.005より大きい正の複屈折を有する、態様41のポリマーフィルム。

(態様43)

該ポリ(ブromosチレン)が、0.7より大きいブromo基による置換度を有する、態様42のポリマーフィルム。

40

(態様44)

該ポリ(ブromosチレン)が、0.5より大きいブromo基による置換度を有する、態様41のポリマーフィルム。

(態様45)

該ポリ(ブromosチレン)が、0.7より大きいブromo基による置換度を有する、態様41のポリマーフィルム。

(態様46)

BESが、パラブromo基を含む、態様41のポリマーフィルム。

(態様47)

BESが、パラブromo基からなる、態様41のポリマーフィルム。

50

(態様 48)

該ポリ(ブロモスチレン)が、0.5より大きいブロモ基による置換度を有する、態様47のポリマーフィルム。

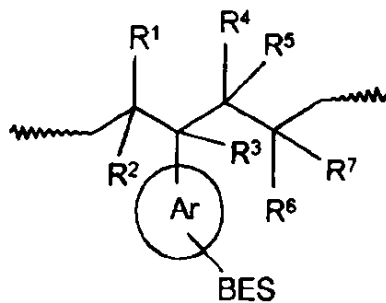
(態様 49)

該ポリ(ブロモスチレン)が、0.7より大きいブロモ基による置換度を有する、態様47のポリマーフィルム。

(態様 50)

液晶ディスプレイにおける正の複屈折層中での使用のための、延伸されておらず、光共重合されていないコポリマーフィルムであって、該フィルムは、周囲条件で安定であり、該フィルムは、 $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002より大きい正の複屈折を有し、該フィルムが：

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、またはハロゲンであり； R^6 は、水素原子、アルキル、置換アルキル、ハロゲン、エステル、アミド、ケトン、エーテル、シアノ、フェニル、エポキシ、ウレタン、尿素またはエチレン性不飽和モノマーの残りの主鎖に直接結合した光学的に異方性のサブユニット(OASU)であり；

$Ar-BES$ は、少なくとも1つの共有結合を介して該コポリマー主鎖に直接結合した光学的異方性サブユニット(OASU)であり、 Ar は、少なくとも1つの複屈折を高める置換基(BES)を有する芳香族環構造であり；

該 $Ar-BES$ は、該コポリマー主鎖に対して垂直に配向されており、そして該 $Ar-BES$ の垂直度が高ければ高いほど、該コポリマーフィルムの正の複屈折の値は、大きい。

の部分を有する可溶性コポリマーの溶液からキャストされている、ポリマーフィルム。

(態様 51)

R^6 が、 $Ar-BES$ である、態様50のポリマーフィルム。

(態様 52)

該コポリマーが、少なくとも2種の異なる $Ar-BES$ 基を含む、態様50のポリマーフィルム。

(態様 53)

少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーが、スチレン、ビニルビフェニル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、および4-tert-ブチルスチレンからなる群から選択される、態様50のポリマーフィルム。

(態様 54)

該コポリマーの少なくとも1種のモノマーが、スチレンをさらに含む、態様53のポリマーフィルム。

(態様 55)

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.002 より大きい正の複屈折を有する、態様 50 のポリマーフィルム。

(態様 56)

該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、態様 55 のポリマーフィルム。

(態様 57)

該自立フィルムが、1 軸延伸または 2 軸延伸されている、態様 56 のポリマーフィルム。

10

(態様 58)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 56 のポリマーフィルム。

(態様 59)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 57 のポリマーフィルム。

(態様 60)

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.005 より大きい正の複屈折を有する、態様 50 のポリマーフィルム。

20

(態様 61)

該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、態様 60 のポリマーフィルム。

(態様 62)

該自立フィルムが、1 軸延伸または 2 軸延伸されている、態様 61 のポリマーフィルム。

(態様 63)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 61 のポリマーフィルム。

(態様 64)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 62 のポリマーフィルム。

30

(態様 65)

該補償フィルムが、熱処理、光照射、または延伸に曝されることなく、溶媒蒸発により面外の異方性配向を形成でき、そして $400\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$ の波長範囲全体にわたって、0.01 より大きい正の複屈折を有する、態様 50 のポリマーフィルム。

(態様 66)

該補償フィルムが、乾燥によって該基材から除去されて、自立フィルムを与える、態様 65 のポリマーフィルム。

(態様 67)

該自立フィルムが、1 軸延伸または 2 軸延伸されている、態様 66 のポリマーフィルム。

40

(態様 68)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 66 のポリマーフィルム。

(態様 69)

該自立フィルムが、ラミネーションによって基材に付着されている、態様 67 のポリマーフィルム。

(態様 70)

ポリマー組成物が、トルエン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、およびそ

50

これらの混合物からなる群から選択される溶媒に可溶性である、態様50のポリマーフィルム。

(態様71)

ポリマー組成物が、トルエンもしくはメチルイソブチルケトンまたはそれらの混合物からなる群から選択される溶媒に可溶性である、態様50のポリマーフィルム。

(態様72)

BESが、ニトロまたはブromoである、態様50のポリマーフィルム。

(態様73)

該補償フィルムが、液晶ディスプレイデバイス中で使用される、態様50のポリマーフィルム。

(態様74)

該液晶ディスプレイデバイスが、面内スイッチング液晶ディスプレイデバイスである、態様73のポリマーフィルム。

(態様75)

該液晶ディスプレイデバイスが、テレビまたはコンピューター用画面として使用される、態様73のポリマーフィルム。

(態様76)

該BESの置換度を制御することをさらに含む、態様50のポリマーフィルム。

(態様77)

該BESの置換度が0.5より大きい、態様50のポリマーフィルム。

(態様78)

該BESが、ニトロ、ブromo、ヨード、シアノおよびフェニルからなる群から選択される、態様50のポリマーフィルム。

(態様79)

該BESが、ニトロまたはブromoである、態様78のポリマーフィルム。

(態様80)

該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、およびトリフェニルからなる群から選択される、態様50のポリマーフィルム。

(態様81)

該芳香族環が、ベンゼンである、態様80のポリマーフィルム。

(態様82)

BESが、ニトロまたはブromoであり、そして該芳香族環が、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ペンタセン、およびトリフェニルからなる群から選択される、態様50のポリマーフィルム。

(態様83)

該ポリマーが、ポリ(ニトロスチレンーコースチレン)である、態様50のポリマーフィルム。

(態様84)

該ポリ(ニトロスチレンーコースチレン)が、ニトロ基による0.5より大きいニトロ基置換度を有する、態様83のポリマーフィルム。

(態様85)

該ポリ(ニトロスチレンーコースチレン)が、ニトロ基による0.7より大きいニトロ基置換度を有する、態様83のポリマーフィルム。

(態様86)

BESが、パラニトロ基を含む、態様83のポリマーフィルム。

(態様87)

BESが、パラニトロ基からなる、態様83のポリマーフィルム。

(態様88)

該ポリ(ニトロスチレンーコースチレン)が、0.5より大きいニトロ基による置換度

10

20

30

40

50

を有する、態様 8 7 のポリマーフィルム。

(態様 8 9)

該ポリ (ニトロスチレンーコースチレン) が、0. 7 より大きいニトロ基による置換度を有する、態様 8 7 のポリマーフィルム。

(態様 9 0)

該ポリマーが、ポリ (ブロモスチレンーコースチレン) である、態様 5 0 のポリマーフィルム。

(態様 9 1)

該ポリ (ブロモスチレンーコースチレン) が、0. 5 より大きいブロモ基による置換度を有する、態様 9 0 のポリマーフィルム。

(態様 9 2)

該ポリ (ブロモスチレンーコースチレン) が、0. 7 より大きいブロモ基による置換度を有する、態様 9 0 のポリマーフィルム。

(態様 9 3)

B E S が、パラーブロモ基を含む、態様 9 0 のポリマーフィルム。

(態様 9 4)

B E S が、パラーブロモ基からなる、態様 9 0 のポリマーフィルム。

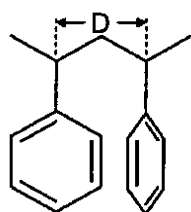
(態様 9 5)

該ポリ (ブロモスチレンーコースチレン) が、0. 5 より大きいブロモ基による置換度を有する、態様 9 4 のポリマーフィルム。

(態様 9 6)

該ポリ (ブロモスチレンーコースチレン) が、0. 7 より大きいブロモ基による置換度を有する、態様 9 4 のポリマーフィルム。

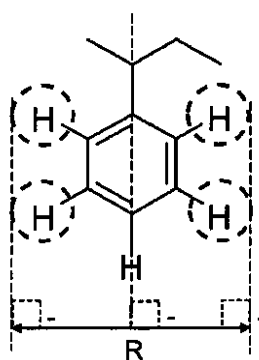
【図 1 a】



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

1a

【図 1 b】



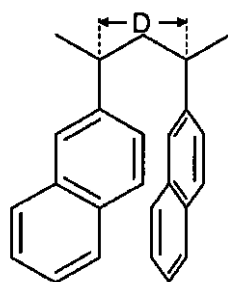
$$\begin{aligned} R &= 6.7 \text{ \AA} \\ R &= 2 \cdot \cos 30^\circ \cdot (d_{C-C} + d_{C-H}) + 2 \cdot r_H \\ &= 2 \cdot 0.866 \cdot (1.4 + 1.1) + 2 \cdot 1.2 = 6.7 \text{ (\AA)} \\ R/D &= 6.7/2.51 = 2.7 \end{aligned}$$

1b

10

20

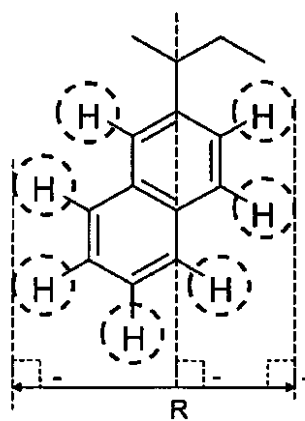
【図 1 c】



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

1c

【図 1 d】

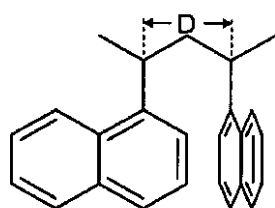


$$R = 7.9 \text{ \AA}$$

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

1d

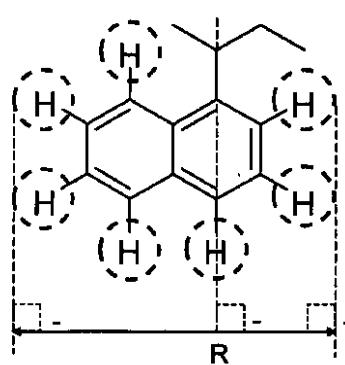
【図 1 e】



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

1e

【図 1 f】

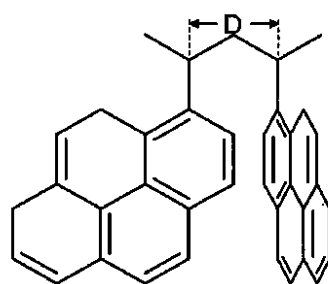


$$R = 9.1 \text{ \AA}$$

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

1f

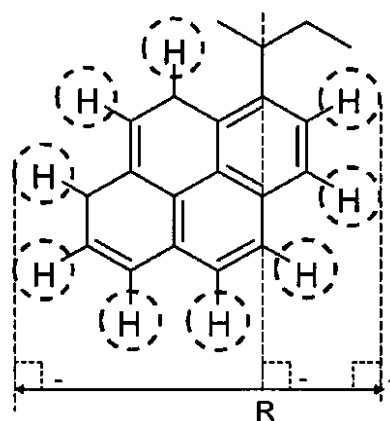
【図 1 g】



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

1g

【図 1 h】

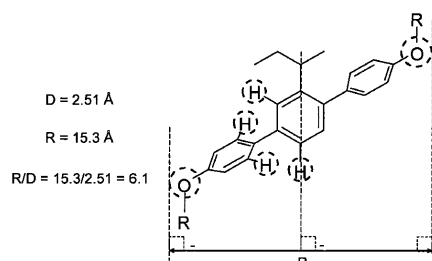


$$R = 10.3 \text{ \AA}$$

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

1h

【図 1 i】



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

$$R = 15.3 \text{ \AA}$$

$$R/D = 15.3/2.51 = 6.1$$

1i

【図 2】

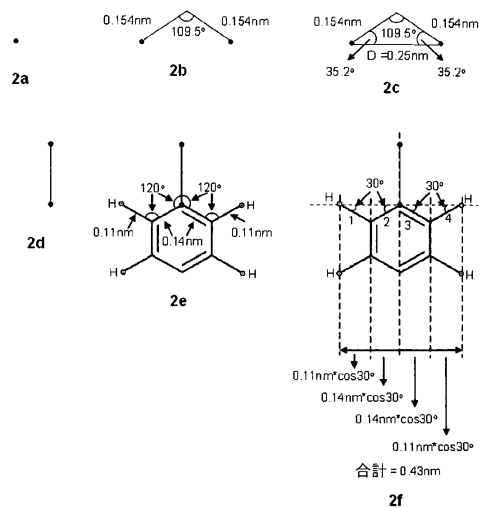


FIGURE 2

【図 3】

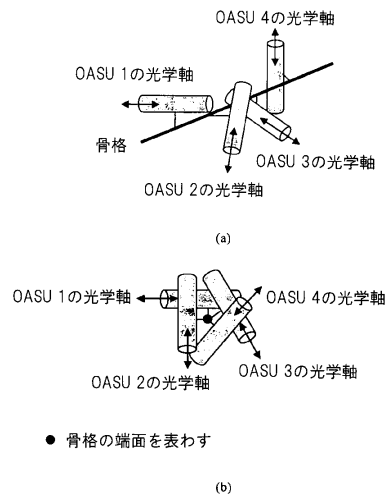


FIGURE 3

【図 4】

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

FIGURE 4

【図 5】

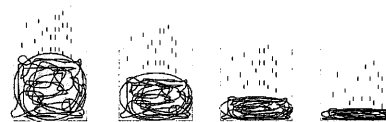


FIGURE 5

【図 6】

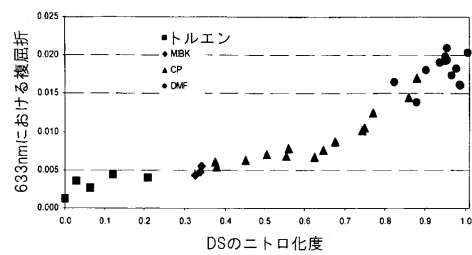


FIGURE 6

【図 7】

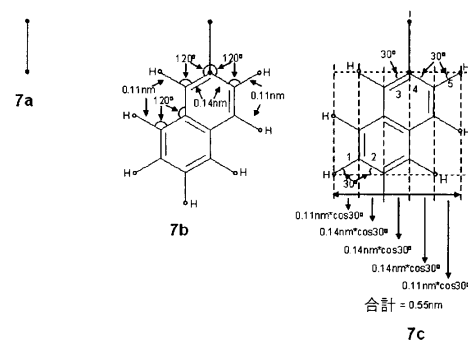


FIGURE 7

【図 8】

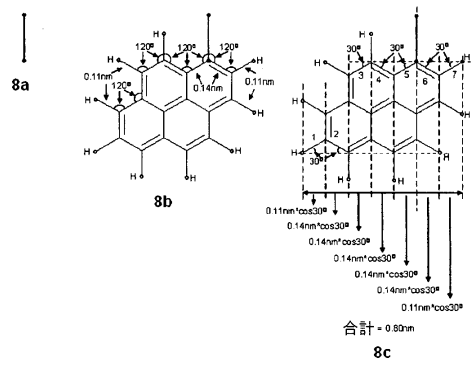


FIGURE 8

【図 9】

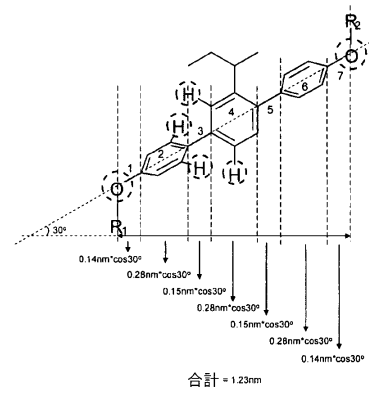


FIGURE 9

フロントページの続き

- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100147212
弁理士 小林 直樹
- (72)発明者 ジャームロス, テッド カルビン
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, クックス バレー ロード 1974
- (72)発明者 チェン, シャオリャン ジョー
アメリカ合衆国, オハイオ 44320, アクロン, ノースゲート サークル 1925
- (72)発明者 クオ, タウミン
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ラマー コート 1400
- (72)発明者 チャン, ドン
アメリカ合衆国, オハイオ 44685, ユニオンタウン, ウォルナット リッジ ドライブ 1380
- (72)発明者 キング, ブライアン マイケル
アメリカ合衆国, テネシー 37659, ジョーンズバラ, ミルウェイ コート 1043
- (72)発明者 ハリス, フランク ダブリュー.
アメリカ合衆国, フロリダ 33847, ボーカラトーン, コベントリー ストリート 872
- (72)発明者 チン, チャオカイ アレキサンダー
アメリカ合衆国, オハイオ 44685, ユニオンタウン, ケンウェイ ブールバード 3846

審査官 竹村 真一郎

- (56)参考文献 特開2006-221116 (JP, A)
国際公開第2005/121880 (WO, A1)
国際公開第2010/053500 (WO, A2)
特開平07-072487 (JP, A)

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