(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4648854号
(P4648854)

(45)発行日　平成23年3月9日(2011.3.9)　(24)登録日　平成22年12月17日(2010.12.17)

(51)Int.Cl.		F I	
C08G 65/22	(2006.01)	C08G	65/22
G02F 1/13363	(2006.01)	G02F	1/13363
G02B 1/04	(2006.01)	G02B	1/04
C07D 305/04	(2006.01)	C07D	305/04

請求項の数 9　(全 29 頁)

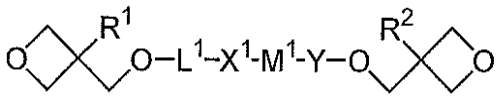
(21)出願番号　特願2006-53652(P2006-53652)
(22)出願日　平成18年2月28日(2006.2.28)
(65)公開番号　特開2007-231108(P2007-231108A)
(43)公開日　平成19年9月13日(2007.9.13)
審査請求日　平成20年6月24日(2008.6.24)

(73)特許権者　000004444
ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番３号
(74)代理人　100103285
弁理士　森田　順之
(72)発明者　關　隆史
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内
(72)発明者　片岡　健
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内
(72)発明者　真崎　仁詩
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジオキセタン化合物、カチオン重合性組成物および光学フィルム並びに液晶表示装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表される液晶性を示さないジオキセタン化合物。
【化１】



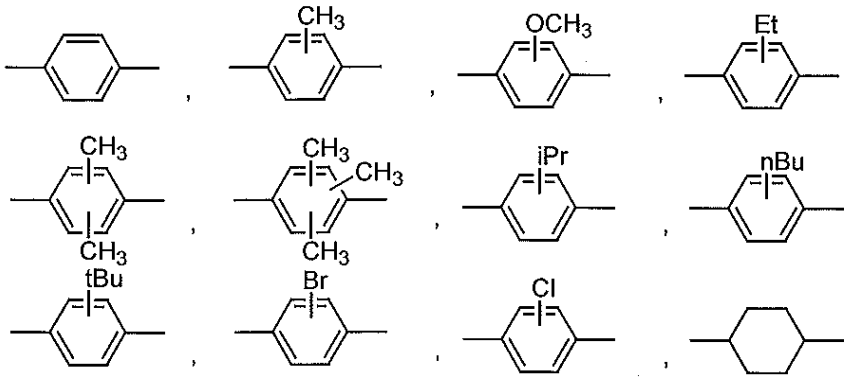
（１）

（式（１）において、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素、メチル基またはエチル基を表し、L^1は－（CH_2）$_n$－（ｎは１～１２の整数）を表し、X^1は、単結合、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、または－ＣＯ－Ｏ－を表し、Ｙは、単結合または－ＣＯ－を表し、M^1は、式（２）または式（３）で表されるいずれかであり、式（２）および式（３）中のP^1およびP^3は、それぞれ個別に、式（４）から選ばれる基を表し、P^2は式（５）から選ばれる基を表し、L^2およびL^3は、それぞれ個別に、単結合、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、または－ＣＯ－Ｏ－を表す。）

$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3-$　（２）

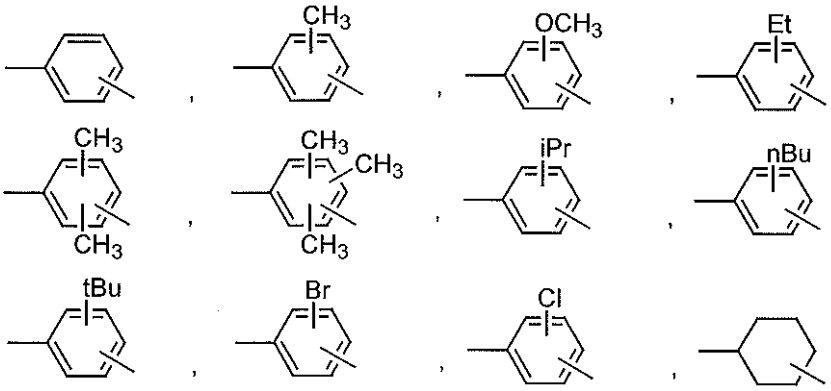
$-P^1-L^2-P^3-$　（３）

【化２】



（４）

【化３】



（５）

【請求項２】
一般式（１）において、L^1が、－（CH_2）$_2$－、－（CH_2）$_4$－、または－（CH_2）$_6$－であり、Ｙが単結合であることを特徴とする請求項１記載のジオキセタン化合物。

【請求項３】
一般式（１）で表されるジオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物（一般式（１）で表される化合物を除く。）とからなるカチオン重合性組成物。

【請求項４】
一般式（１）で表されるジオキセタン化合物を少なくとも５質量％以上含有することを特徴とする請求項３記載のカチオン重合性組成物。

【請求項５】
カチオン重合性基を有する化合物が液晶性を示す化合物であることを特徴とする請求項３記載のカチオン重合性組成物。

【請求項６】
液晶性を示す化合物が、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリシロキサンおよびポリマロネートから選ばれる化合物であることを特徴とする請求項５記載のカチオン重合性組成物。

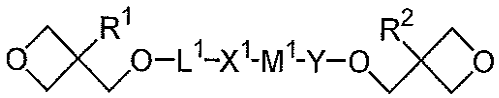
【請求項７】
光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含有することを特徴とする請求項３記載のカチオン重合性組成物。

【請求項８】
請求項３～７のいずれかに記載のカチオン重合性組成物を重合して得られる光学フィルム。

【請求項９】

請求項８に記載の光学フィルムを配置した液晶表示装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規なジオキセタン化合物、該ジオキセタン化合物を含有するカチオン重合性組成物、該重合性組成物から得られる光学フィルム並びに該光学フィルムを配置した液晶表示装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
液晶化合物を光学材料に適用するための研究開発が活発に行われており、すでに実用化されているものも数多くある。液晶化合物を光学材料に適用する場合は、その配向構造を固定化し、実使用条件下で保持させることが必須となる。液晶の配向構造を保持させる方法としては、重合性の液晶化合物を用いる方法、高分子液晶化合物を用いる方法、架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物を用いる方法、架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物と重合性の液晶化合物とを用いる方法などが提案されている。
【０００３】
架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物を用いる方法としては、２個以上のベンゼン環もしくは類似の環からなるメソゲン部と炭化水素鎖からなるスペーサー部と両末端もしくは片末端に（メタ）アクリレート基などのラジカル重合性の反応性基を有する重合性液晶化合物が挙げられている（特許文献１）。この方法では、これらの重合性液晶化合物を加熱融解もしくは溶液として塗布後、必要により乾燥して、配向基板上に液晶層を形成せしめ、加熱などの手段を用いて液晶を配向させた状態で、光照射による重合を行い、その液晶配向を固定化している。しかしながら、この方法は、空気中の酸素による重合阻害作用を抑制しなければならず、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うなどの煩雑な操作やそれに伴う装置の改良などが必要となる。また、（メタ）アクリレート基は光や熱により重合しやすいため、合成時に細心の注意が必要となる。
また、（メタ）アクリレート基に変えてカチオン重合性基を用いた液晶性化合物も知られているが、いずれもメソゲン基から見て左右対称の構造であり液晶性を有することを特徴とする（特許文献２および３）。
【０００４】
高分子液晶化合物を用いる方法としては、配向保持能に優れた液晶性ポリエステルが提案されている（特許文献４）。しかしながら、モバイル機器の普及に伴い、これらの液晶性ポリエステルからなる光学フィルムに対して、より厳しい使用環境での配向保持能、より優れた機械的強度が求められている。
重合性の反応基を有する高分子液晶化合物を用いる方法としては、高分子主鎖に重合性反応基を導入する方法、側鎖に重合性反応基を有するモノマー単位を導入する方法が提案されているが、これらいずれの方法においても液晶性を低下させるため、機械的強度を十分に高めることができるまでに多量の重合性反応基の導入には限度があり、他の手法が求められている（特許文献５）。
【０００５】
架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物と重合性の液晶化合物を混合する方法としては、オキセタン基を有する側鎖型高分子液晶化合物と液晶性ジオキセタン化合物からなる組成物が提案されている（特許文献６）。この組成物では、液晶性ジオキセタン化合物量を多くすることで機械的強度を高めることができるが、液晶相を維持した状態で迅速に重合を行わせるためには光および／または熱によりカチオンを発生できる化合物を添加する必要がある。しかしながら、該液晶性ジオキセタン化合物は、液晶性の化合物との相溶性は高いものの、前記のカチオンを発生できる化合物のような非液晶性の化合物を加えると相分離が起きやすいなど、非液晶性化合物との相溶性が充分とは言いがたい。
【０００６】
【特許文献１】特開平１１－０８００８１号公報

【特許文献２】米国特許第５７７３１７８号明細書
【特許文献３】特表２００４－５１０７８５号公報
【特許文献４】特開平１１－１５８２５８号公報
【特許文献５】特開平９－３４５４号公報
【特許文献６】特開２００４－３１５７３６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、前記の諸課題、すなわち不活性ガス雰囲気下や空気との接触を防止する等の煩雑な工程を必要とせず、かつ、（メタ）アクリレート基やエポキシ基のように合成が困難な官能基を含まず、得られた化合物が、液晶性の有無を問わず他の化合物との相溶性に優れた化合物を提供し、併せて該化合物を含むカチオン重合性組成物や光学フィルム等を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明者らは、合成が容易で種々の化合物との相溶性に優れたカチオン重合性化合物について検討した結果、重合性基としてカチオン重合性のオキセタン基を有するジオキセタン化合物を見いだし、該化合物とカチオン重合性の化合物との組成物が相分離を起こすこと無く均一に液晶配向した後に、容易に重合を行わしめて配向を固定化してフィルム化することができ、液晶配向固定化後の配向保持能、機械的強度に優れる新たな光学フィルムを開発したものである。
【０００９】
すなわち、本発明の第１は、下記一般式（１）で表される液晶性を示さないジオキセタン化合物、に関する。
【化４】



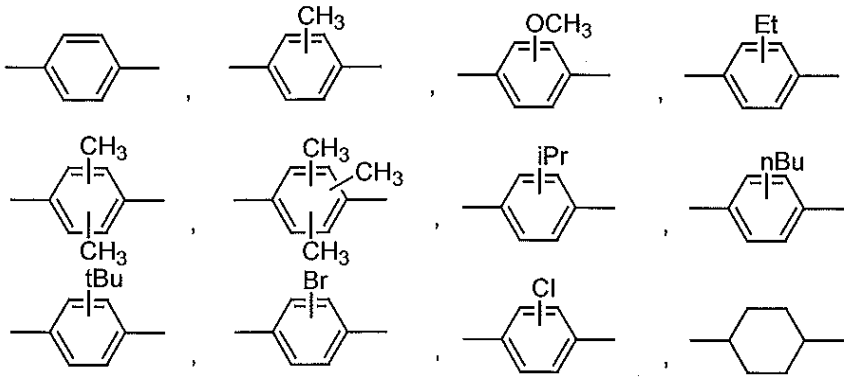
（１）

（式（１）において、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素、メチル基またはエチル基を表し、L^1は－（CH_2）$_n$－（ｎは１～１２の整数）を表し、X^1は、単結合、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、または－ＣＯ－Ｏ－を表し、Ｙは、単結合または－ＣＯ－を表し、M^1は、式（２）または式（３）で表されるいずれかであり、式（２）および式（３）中のP^1およびP^3は、それぞれ個別に、式（４）から選ばれる基を表し、P^2は式（５）から選ばれる基を表し、L^2およびL^3は、それぞれ個別に、単結合、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、または－ＣＯ－Ｏ－を表す。）

$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3-$ （２）

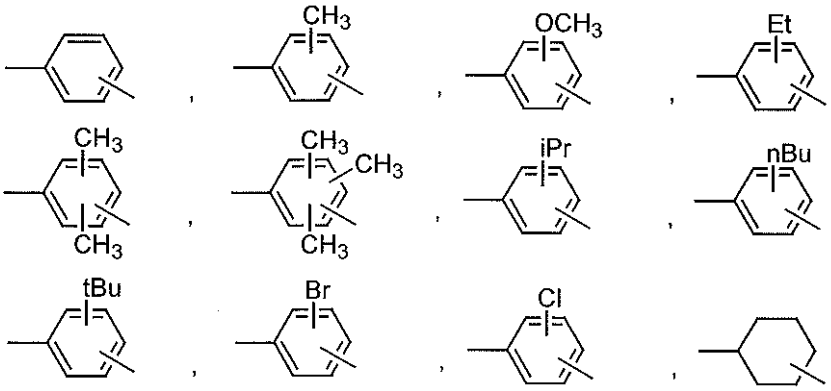
$-P^1-L^2-P^3-$ （３）

【化５】



（４）

【化６】



（５）

に関する。

【００１０】

本発明の第２は、前記一般式（１）において、L^1が、－（CH_2）$_2$－、－（CH_2）$_4$－、または－（CH_2）$_6$－であり、Ｙが単結合であることを特徴とする本発明の第１に記載のジオキセタン化合物、に関する。

本発明の第３は、前記一般式（１）で表されるジオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物（一般式（１）で表される化合物を除く。）とからなるカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第４は、前記一般式（１）で表されるジオキセタン化合物を少なくとも５質量％以上含有することを特徴とする本発明の第３に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第５は、カチオン重合性基を有する化合物が液晶性を示す化合物であることを特徴とする本発明の第３に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第６は、液晶性を示す化合物が、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリシロキサンおよびポリマロネートから選ばれる化合物であることを特徴とする本発明の第５に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第７は、光カチオン発生剤および／または熱カチオン発生剤を含有することを特徴とする本発明の第３に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第８は、本発明の第３～７のいずれかに記載のカチオン重合性組成物を重合して得られる光学フィルム、に関する。

本発明の第９は、本発明の第８に記載の光学フィルムを配置した液晶表示装置、に関する。

【発明の効果】

【００１１】

本発明のジオキセタン化合物は新規な化合物であり、該化合物とカチオン重合性の化合物との組成物は相分離を起こすこと無く均一に液晶配向し、容易に重合を行わしめて配向を固定化してフィルム化することができ、液晶配向固定化後の配向保持能、機械的強度に優れる光学フィルムが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

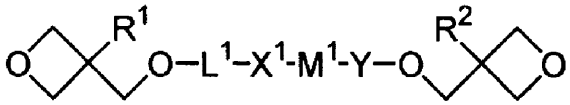
【００１２】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のジオキセタン化合物は、一般式（１）で表される化合物であり、M^1基から見て左右のオキセタン基を結合している連結基が異なる（非対称）ことに大きな特徴を有する。かかる構造と為すことにより、一般式（１）で表される化合物はメソゲン基M^1を有するにも係わらず液晶性を示さない。

【００１３】

【化７】



（１）

【００１４】

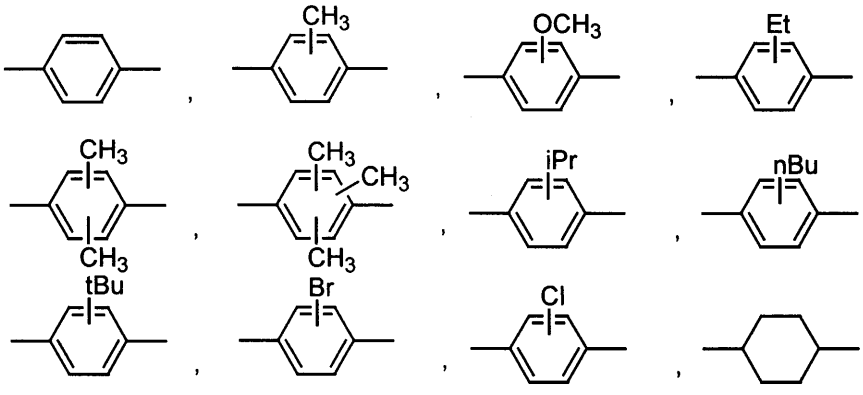
（式（１）において、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、水素、メチル基またはエチル基を表し、L^1は－（CH_2）$_n$－（ｎは１～１２の整数）を表し、X^1は、単結合、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、または－ＣＯ－Ｏ－を表し、Ｙは、単結合または－ＣＯ－を表し、M^1は、式（２）または式（３）で表されるいずれかであり、式（２）および式（３）中のP^1およびP^3は、それぞれ個別に、式（４）から選ばれる基を表し、P^2は式（５）から選ばれる基を表し、L^2およびL^3は、それぞれ個別に、単結合、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、または－ＣＯ－Ｏ－を表す。）

$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3-$　（２）

$-P^1-L^2-P^3-$　（３）

【００１５】

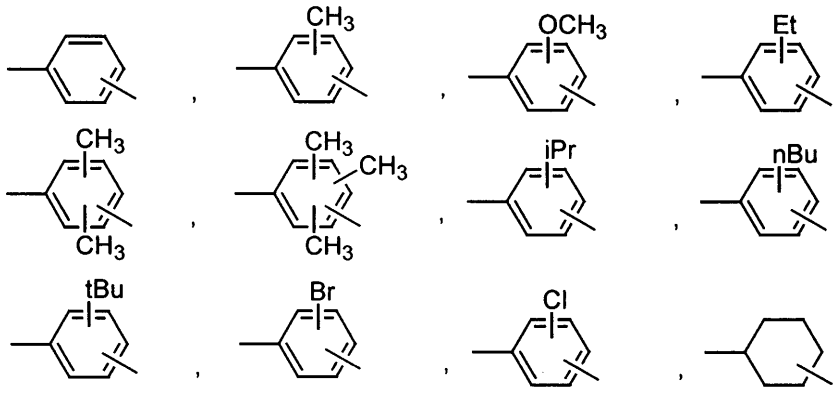
【化８】



（４）

【００１６】

【化９】



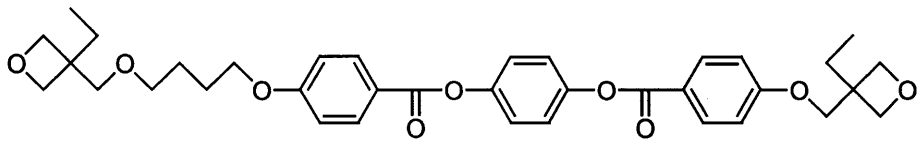
（５）

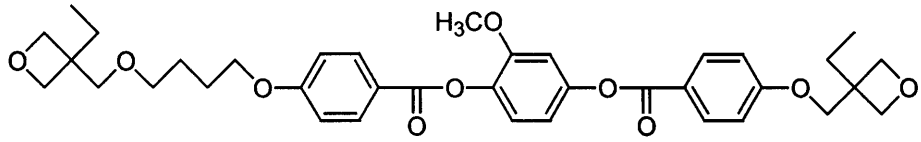
【００１７】

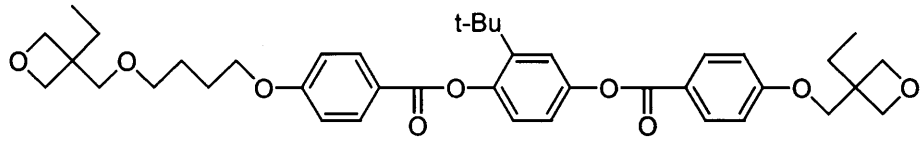
一般式（１）で表される化合物は、Ｌ^{1}、Ｘ^{1}、ＹおよびＭ^{1}の組み合わせから多くの化合物が例示されるが。好ましくは、Ｌ^{1}が－（ＣＨ$_{2}$）$_{2}$－、－（ＣＨ$_{2}$）$_{4}$－、または－（ＣＨ$_{2}$）$_{6}$－であり、Ｙが単結合である化合物であり、具体的には下記の化合物が挙げられる。

【００１８】

【化１０】







【００１９】

一般式（１）で表される本発明のジオキセタン化合物は、有機化学における通常の合成方法に従って合成することができ、合成方法は特に限定されるものではない。

合成にあたっては、オキセタン基がカチオン重合性を有するため、強い酸性条件下では、重合や開環などの副反応を起こすことを考慮して、反応条件を選ぶ必要がある。なお、オキセタン基は類似のカチオン重合性官能基であるオキシラン基などと比べて、副反応を起こす可能性が低い。さらに、類似したアルコール、フェノール、カルボン酸などの各種化合物をつぎつぎに反応させることもあり、適宜保護基の活用を考慮してもよい。合成された粗オキセタン誘導体は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの方法で精製してもよい。特に結晶性がある程度高いものについては、再結晶は有効な手段であり、常温で再結晶が不可能な化合物についても、－２０℃などの低温に冷却することで再結晶が可能になることもある。

【００２０】

より具体的な合成方法としては、例えば、ヒドロキシ安息香酸を出発化合物として、例

えばウィリアムソンのエーテル合成法等によりオキセタン基を結合させ、次いで得られた化合物と本発明に適したジオールとを、酸クロリド法やカルボジイミドによる縮合法等を用いて結合させる方法や、逆に予めヒドロキシ安息香酸の水酸基を適当な保護基で保護し、本発明に適したジオールと縮合後、保護基を脱離させ、適当なオキセタン化合物、例えばハロアルキルオキセタン等と水酸基とを反応させる方法などが挙げられる。

【００２１】

オキセタン化合物と水酸基との反応は、用いられる化合物の形態や反応性により適した反応条件を選定すればよいが、通常、反応温度は－２０℃～１８０℃、好ましくは１０℃～１５０℃が選ばれ、反応時間は１０分～４８時間、好ましくは３０分～２４時間である。これらの範囲外では反応が充分に進行しなかったり、副反応が生じたりして好ましくない。また、両者の混合割合は、水酸基１当量につき、オキセタン化合物０．８～１．２当量が好ましい。

【００２２】

反応は、無溶媒でも可能であるが、通常は適当な溶媒下で行われる。使用される溶媒は目的とする反応を妨害しなければ特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル類やこれらの混合物が挙げられる。

【００２３】

本発明はまた、前記のジオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物（本発明のジオキセタン化合物を除く）とからなるカチオン重合性組成物に関する。

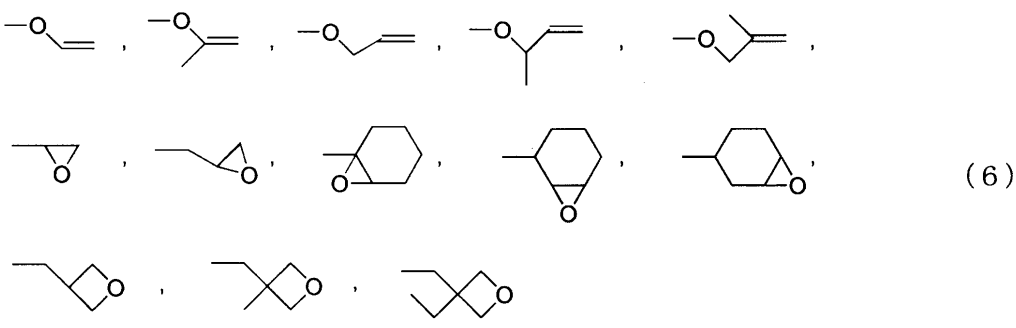
本発明のカチオン重合性組成物は、本発明のジオキセタン化合物と、該ジオキセタン化合物を除く他のカチオン重合性基を有する化合物とからなり、好ましくは本発明のジオキセタン化合物を少なくとも５質量％～６０質量％、より好ましくは１０質量％～５０質量％を含むカチオン重合性組成物である。ジオキセタン化合物の含有量が５質量％未満では組成物中に占める重合性基の濃度が低くなり重合後の機械的強度等が必ずしも十分でない、また６０質量％を超えると組成物の相分離が起こりやすいなどして好ましくない。

【００２４】

本発明のジオキセタン化合物に配合されるカチオン重合性基を有する化合物としては、下記式（６）で表されるようなカチオン重合性基を有する化合物（ただし、本発明のジオキセタン化合物を除く。）で、本発明のジオキセタン化合物と混和しうるものであれば特に制限はなく、各種の低分子化合物、フィルム形成能を有する各種の高分子化合物、液晶性を示す各種の低分子液晶性化合物や高分子液晶性化合物などが挙げられる。さらに本発明の目的を損なわない範囲内でカチオン重合性基を持たない化合物や各種の染料、顔料や添加剤を配合することもできる。これらの中でも液晶性を示す化合物が好ましく、組成物全体として液晶性を示すことが後述の光学フィルムの製造には特に好ましい。

【００２５】

【化１１】



（６）

【００２６】

カチオン重合性基を有する液晶性を示す化合物は種々あるが、液晶性を示すオリゴマーや高分子液晶性化合物が好ましく、高分子液晶性化合物としては主鎖型、側鎖型いずれも使用することができる。主鎖型高分子液晶性化合物としてポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート等が挙げられ、側鎖型高分子液晶性化合物としてポリアクリレート、ポリシロキサン、ポリマロネート等が挙げられる。

【００２７】

主鎖型液晶性ポリエステルの合成方法としては、通常のポリエステルを合成する際に用いられる方法を採ることができ、特に限定されるものではない。例えば、カルボン酸単位を酸クロリドやスルホン酸無水物などに活性化し、それを塩基の存在下でフェノール単位と反応させる方法（酸クロリド法）や、カルボン酸単位とフェノール単位をＤＣＣ（ジシクロヘキシルカルボジイミド）などの縮合剤を用いて直接縮合させる方法、フェノール単位をアセチル化して、これとカルボン酸単位とを溶融条件下で脱酢酸重合する方法などを用いることが出来る。ただし、溶融条件下での脱酢酸重合を用いる場合には、カチオン重合性基を有するモノマー単位が反応条件下で重合や分解反応を起こすおそれがあるため、反応条件を厳密に制御する必要がある場合が多く、場合によっては適当な保護基を用いたり、あるいは一度別な官能基を有する化合物を反応させておいてから、後でカチオン重合性基を導入するなどの方法を採ることが望ましい場合もある。また、重合反応により得られた粗主鎖型液晶性ポリエステルを、再結晶、再沈などの方法により精製してもよい。

【００２８】

側鎖型高分子液晶性化合物も種々の方法で合成することができ、例えばポリ（メタ）アクリレートの場合は、片末端にカチオン重合性基を有する液晶性を示す（メタ）アクリル化合物を用いてラジカル重合またはアニオン重合により（メタ）アクリル基のみを重合して、カチオン重合性基を持つ側鎖型高分子液晶性化合物を得ることができる。

【００２９】

ラジカル重合の例としては、（メタ）アクリル化合物をジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）などの溶媒に溶かし、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）や過酸化ベンゾイル（ＢＰＯ）などを開始剤として、６０～１１０℃で数時間反応させる方法が挙げられる。また、液晶相を安定に出現させるために、臭化銅（Ｉ）／２，２’－ビピリジル系や２，２，６，６－テトラメチルピペリジノオキシ・フリーラジカル（ＴＥＭＰＯ）系などを開始剤としたリビングラジカル重合を行い、分子量分布を制御する方法も有効である。これらのラジカル重合は厳密に脱酸素条件で行う必要がある。

【００３０】

アニオン重合の例としては、（メタ）アクリル化合物をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）などの溶媒に溶かし、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、グリニャール試薬などの強塩基を開始剤として、反応させる方法が挙げられる。また、開始剤や反応温度を最適化することでリビングアニオン重合とし、分子量分布を制御することもできる。これらのアニオン重合は、厳密に脱水かつ脱酸素条件で行う必要がある。

また、必要により他の共重合可能な化合物を共重合することもできる。共重合する化合物は特に限定されるものではないが、好ましくは合成される高分子化合物が液晶性を示すような化合物を用いて液晶性を高めるためにメソゲン基を有する（メタ）アクリル化合物が好ましい。

【００３１】

なお、カチオン重合性基を有する（メタ）アクリル化合物の合成法も特に制限されるものではなく、通常の有機化学合成法で用いられる方法を適用することによって合成することができる。

例えば、ウィリアムソンのエーテル合成法や、縮合剤を用いたエステル合成法などの手段でカチオン重合性基を持つ部位と（メタ）アクリル基を持つ部位とを結合することで、カチオン重合性基と（メタ）アクリル基という全く異なる反応性を有する２つの官能基を持つカチオン重合性基を有する（メタ）アクリル化合物を容易に合成することができる。

【００３２】

本発明のカチオン重合性組成物はカチオン重合性基を有する化合物からなるため、その重合（硬化）にはカチオン発生剤の添加が好ましい。

カチオン発生剤には、適当な光によりカチオンを発生しうる光カチオン発生剤および熱によりカチオンを発生しうる熱カチオン発生剤（以下、両者を合わせてカチオン発生剤ということがある。）があり、本発明のカチオン重合性組成物においては、それぞれを個別に用いてもよく、両者を併用してもよい。また必要によっては各種の増感剤を併用してもよい。

【００３３】

より詳細に説明すれば、本発明で言う光カチオン発生剤とは、適当な波長の光を照射することによりカチオンを発生する化合物を意味し、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系などを例示することが出来る。これら化合物の対イオンとしては、アンチモネート、フォスフェート、ボレートなどが好ましく用いられる。具体的な化合物としては、$Ar_3S^+SbF_6^-$、$Ar_3P^+BF_4^-$、$Ar_2I^+PF_6^-$（ここで、Ａｒはフェニル基または置換フェニル基を示す。）などが挙げられる。また、スルホン酸エステル類、トリアジン類、ジアゾメタン類、β－ケトスルホン、イミノスルホナート、ベンゾインスルホナートなども用いることができる。

【００３４】

また、本発明で言う熱カチオン発生剤とは、適当な温度に加熱されることによりカチオンを発生する化合物であり、例えば、ベンジルスルホニウム塩類、ベンジルアンモニウム塩類、ベンジルピリジニウム塩類、ベンジルホスホニウム塩類、ヒドラジニウム塩類、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、アミンイミド類、五塩化アンチモン－塩化アセチル錯体、ジアリールヨードニウム塩－ジベンジルオキシ銅、ハロゲン化ホウ素－三級アミン付加物などを挙げることができる。

【００３５】

また、ルイス酸などのカチオンを発生する化合物を予め添加したカチオン重合性組成物を調製し、塗布・乾燥等の処理後、カチオンを発生させて重合させることができる。カチオン重合性組成物が液晶性を示す場合は、液晶配向形成後、あるいは液晶配向形成と同時にカチオン重合性基を重合させる方法を採ることも出来るが、液晶配向工程と重合工程を分離できた方が、十分な液晶配向と重合度とを両立できることが多く、実際には熱あるいは光などにより顕在化するカチオン発生剤を用いることがより好ましい。

【００３６】

熱カチオン発生剤を用いる場合には、熱カチオン発生剤の活性化温度（通常用いられる指標としては、５０％解離温度）よりも低い温度で前記重合性液晶性組成物の配向のため熱処理を行い、ついで本工程において活性化温度以上に加熱することにより、用いた熱カチオン発生剤を解離させ、発生したカチオンによりカチオン重合性基を反応させることが出来る。この方法のメリットとしては、熱処理設備のみにより液晶配向と重合反応を行うことが出来る点が挙げられる。しかしながら、反面、熱（温度の違い）のみにより配向と重合の工程を分離しているため、配向時に若干重合反応が進行してしまう、あるいは重合工程においても十分反応が進行しない場合があるなどのデメリットも挙げられる。

【００３７】

光カチオン発生剤を用いた場合、液晶配向のための熱処理を暗条件（光カチオン発生剤が解離しない程度の光遮断条件）で行えば、カチオン重合性組成物は配向段階で重合や分解をすることなく、十分な流動性をもって配向することが出来る。この後、適当な波長光を発する光源からの光を照射することによりカチオンを発生させ、カチオン重合性組成物を重合（硬化）させればよい。

【００３８】

これらのカチオン発生剤のカチオン重合性組成物中への添加量は、用いるカチオン重合性組成物を構成する化合物、各種添加剤や、オキセタン基当量などにより異なるため一概には言えないが、カチオン重合性組成物に対する質量比にして通常１００ｐｐｍ～３０％、好ましくは１０００ｐｐｍ～２５％、より好ましくは０．２％～２０％、最も好ましく

は０．５％～１５％の範囲である。１００ｐｐｍよりも少ない場合には、発生するカチオンの量が十分でなく重合が進行しないおそれがあり、また３０％よりも多い場合には、カチオン発生剤の解離後の残存物等が多く残りやすく着色する、耐光性を悪化させる等のおそれがあるため、どちらの場合も好ましくない。

【００３９】

前記のカチオン発生剤の中では、光でカチオンを発生しうる光カチオン発生剤は、前記のカチオン重合性組成物が液晶性を有する場合などは液晶相を発現する任意の温度でカチオンを発生させて重合（硬化）を行うことができるため、特に好ましい。

【００４０】

このように、本発明のカチオン重合性組成物をフィルム状にして重合（硬化）することにより、光学フィルムを製造することができる。

次に、本発明のカチオン重合性組成物を用いた光学フィルムの製造方法について詳細に説明する。光学フィルムの製造方法としてはこれらに限定されるものではないが、下記方法に示される各工程を踏むことが望ましい。

本発明のカチオン重合性組成物から製造される光学フィルムは、基板上に形成されたままの形態（基板／（配向膜）／光学フィルム）、基板とは異なる透明基板フィルム等に光学フィルムを転写した形態（透明基板フィルム／光学フィルム）、または光学フィルムに自己支持性がある場合には光学フィルム単層形態（フィルム）のいずれの形態であってもよい。

【００４１】

本発明に用いることのできる基板としては、カチオン重合性組成物が液晶性を示す場合のことも考慮して、液晶の配向基板となりうるものが好ましく、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルフォン、ポリスルフォン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シクロオレフィンポリマー等のフィルムおよびこれらフィルムの一軸延伸フィルム等が例示できる。これらフィルムは製造方法によっては改めて配向能を発現させるための処理を行わなくとも本発明のカチオン重合性組成物に対して十分な能力を示すものもあるが、能力が不十分等の場合には、必要によりこれらのフィルムを適度な加熱下に延伸する、フィルム面をレーヨン布等で一方向に擦るいわゆるラビング処理を行う、フィルム上にポリイミド、ポリビニルアルコール、シランカップリング剤等の公知の配向剤からなる配向膜を設けてラビング処理を行う、酸化珪素等の斜方蒸着処理、あるいはこれらを適宜組み合わせるなどして配向能を発現させたフィルムを用いても良い。また表面に規則的な微細溝を設けたアルミニウム、鉄、銅などの金属板や各種ガラス板等も基板として使用することができる。

【００４２】

基板として光学的に等方でない、あるいは得られる光学フィルムが最終的に目的とする使用波長領域において不透明な基板を使用した場合は、配向基板上で形成された形態から光学的に等方なフィルムや最終的に使用される波長領域において透明な基板上に転写した形態も使用し得る。該転写方法としては、例えば特開平４－５７０１７号公報や特開平５－３３３３１３号公報に記載されているように光学フィルム層を粘・接着剤を介して、当初の基板とは異なる他の透明な基板を積層した後に、必要により粘・接着剤に硬化処理を施し、該積層体から当初の基板を剥離することで光学フィルムのみを転写する方法等を挙げることができる。

【００４３】

前記透明な基板としては、例えばフジタック（富士写真フイルム（株）製品）、コニカタック（コニカ（株）製品）などのトリアセチルセルロースフィルム、ＴＰＸフィルム（三井化学（株）製品）、アートンフィルム（ＪＳＲ（株）製品）、ゼオネックスフィルム（日本ゼオン（株）製品）、アクリプレンフィルム（三菱レーヨン（株）製品）等が挙げられ、また必要によっては透明な基板として偏光板やポリカーボネート、シクロオレフィ

ンポリマー、ポリエステル等を延伸して得られる位相差フィルムを使用することもできる。さらに、石英板やガラス板を使用することもある。なお、前記偏光板は保護層の有無を問わず使用することができる。

【００４４】

転写に使用される粘・接着剤は光学グレードのものであれば特に制限はなく、例えば、アクリル系、エポキシ樹脂系、エチレン－酢酸ビニル共重合体系、ゴム系、ウレタン系およびこれらの混合物系や、熱硬化型および／または光硬化型、電子線硬化型等の各種反応性のものを挙げることができる。

前記反応性のものの反応（硬化）条件は、粘・接着剤を構成する成分、粘度や反応温度等の条件により変化するため、それぞれに適した条件を選択して行えばよい。例えば、光硬化型の場合は後述する光カチオン発生剤の場合と同様な光源を使用し、同様な照射量でよく、電子線硬化型の場合の加速電圧は、通常１０ｋＶ～２００ｋＶ、好ましくは２５ｋＶ～１００ｋＶである。

【００４５】

光学フィルムは、カチオン重合性組成物を溶融状態で配向基板上に塗布する方法や、カチオン重合性組成物の溶液を基板上に塗布する方法等により製造することができる。配向基板上に塗布された塗膜は、乾燥、必要に応じて熱処理および／または延伸等の操作後、光照射および／または加熱処理（重合）を経て、光学フィルムとなる。

【００４６】

カチオン重合性組成物の溶液の調製に用いる溶媒に関しては、本発明のカチオン重合性組成物を構成する各成分等を溶解でき、適当な条件で留去できる溶媒であれば特に制限は無く、一般的にアセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ブトキシエチルアルコール、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ－２－プロパノールなどのエーテルアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸メトキシプロピル、乳酸エチル、γ－ブチロラクトンなどのエステル類、フェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、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－メチルピロリドンなどのアミド類、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などやこれらの混合系が好ましく用いられる。また、基板上に均一な塗膜を形成するために、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤等を溶液に添加しても良い。さらに、本発明の目的を逸脱しない範囲内で、着色を目的として染料や顔料等を添加することもできる。

【００４７】

塗布方法については、塗膜の均一性が確保される方法であれば、特に限定されることはなく公知の方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スピンコート法などを挙げることができる。塗布の後に、ヒーターや温風吹きつけなどの方法による溶媒除去（乾燥）工程を入れても良い。

塗布膜厚は、用いるカチオン重合性組成物の物性（屈折率異方性、組成等）や得られる光学フィルムの用途等により調整されるため一概には決められないが、乾燥後の膜厚で０．１～２０μｍ、好ましくは０．３～１０μｍである。カチオン重合性組成物が屈折率異方性を有する場合は、リターデーション値（屈折率異方性値×膜厚）が２０～１０００ｎｍ、好ましくは５０～８００ｎｍとなるようにする。この範囲外では、目的とする効果の発現が困難だったりして好ましくない。

【００４８】

塗膜に光照射および／または加熱処理して重合（硬化）を行う前に、必要なら熱処理などを行っても良い。この熱処理は、カチオン重合性組成物が液晶性を示す場合に好ましく組み込まれ、使用したカチオン重合性組成物の液晶相発現温度範囲に加熱することにより、該組成物が本来有する自己配向能により液晶を配向させる。熱処理の条件としては、用いるカチオン重合性組成物の液晶相挙動温度（転移温度）により最適条件や限界値が異なるため一概には言えないが、通常１０～２５０℃、好ましくは２０～２００℃の範囲であ

る。あまり低温では、液晶の配向が十分に進行しないおそれがあり、また高温では、オキセタン基を含むカチオン重合性基や基板に悪影響を与えるおそれがある。また、熱処理時間については、通常３秒～３０分、好ましくは１０秒～１０分の範囲である。３秒よりも短い熱処理時間では、液晶の配向が十分に完成しないおそれがあり、また３０分を超える熱処理時間では、生産性が極端に悪くなるため、どちらの場合も好ましくない。該カチオン重合性組成物の熱処理などにより液晶の配向が完成したのち、そのままの状態で基板上の組成物を重合反応により硬化させる。本発明における重合・硬化工程とは、塗布した膜を重合・硬化反応により液晶配向状態を固定化し、より強固な膜に変成することを目的としている。

【００４９】

光カチオン発生剤を用いた場合、カチオンを発生させるために、適当な波長光を発する光源からの光を照射する。光照射の方法としては、用いる光カチオン発生剤の種類や量により照射波長、照射強度、照射時間等の最適値が異なるが、光カチオン発生剤の吸収波長領域付近にスペクトルを有するようなメタルハライドランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、アークランプ、レーザー、シンクロトロン放射光源などの光源からの光を照射し、光カチオン発生剤を解裂させる。単位面積（１平方センチメートル）当たりの照射量としては、積算照射量として通常１～２０００ｍＪ、好ましくは１０～１０００ｍＪの範囲である。ただし、光カチオン発生剤の吸収領域と光源のスペクトルが著しく異なる場合や、あるいはカチオン重合性組成物自身に光源波長の吸収能がある場合などにはこの限りではない。これらの場合には、適当な光増感剤や、あるいは吸収波長の異なる２種以上の光カチオン発生剤を混合して用いるなどの方法を採ることも出来る。

【００５０】

以上のような工程により製造した光学フィルムは、十分強固な膜になっている。具体的には、硬化反応により３次元的に結合され、硬化前に比べて耐熱性が向上するのみでなく、耐スクラッチ性、耐摩耗性、耐クラック性などの機械的強度に関しても大幅に向上する。本発明は、熱的・機械的強度の向上という目的と同時に、カチオン重合性組成物が液晶性を有する場合は液晶配向という厳密な配向制御が達成できる方法を提供する意味で工業的な意義が大きい。

【００５１】

なお、本発明のカチオン重合性組成物が液晶性を有する場合は、必要に応じて配合する化合物を適宜選定することにより、その配向構造を制御することができ、ネマチック配向、ねじれネマチック配向、コレステリック配向、ネマチックハイブリッド配向等を固定化した光学フィルムを製造することが可能であり、その配向構造によって種々の用途がある。

【００５２】

これらの光学フィルムのなかで、例えば、ネマチック配向、ねじれネマチック配向を固定化したフィルムは、ＳＴＮ型、ＴＮ型、ＯＣＢ型、ＨＡＮ型等の透過型または反射型液晶表示装置の補償板として使用できる。コレステリック配向を固定化したフィルムは、輝度向上用の偏光反射フィルム、反射型のカラーフィルター、選択反射能に基因する視角による反射光の色変化を生かしたセキュリティ素子や各種の装飾フィルムなどに利用できる。またネマチックハイブリッド配向を固定化したフィルムは、正面から見たときのリターデーションを利用したり、またリターデーション値の向き（フィルムの傾き）による非対称性を生かしてＴＮ型液晶表示装置の視野角改善フィルムなどに利用できる。また、１／４波長板機能を有する光学フィルムは、偏光板と組み合わせ、反射型の液晶表示装置やＥＬ表示装置の反射防止フィルター等として用いることができる。

【実施例】

【００５３】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例で用いた各分析方法は以下の通りである。

【００５４】

（１）^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定
化合物を重水素化クロロホルムまたは重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、ＶＡＲＩＡＮ社製ＩＮＯＶＡ　４００で測定した。
（２）液晶相挙動の観察
液晶相挙動はメトラー社製ホットステージＦＰ８２ＨＴ上で、試料を加熱しつつ、オリンパス光学（株）製ＢＨ２偏光顕微鏡で観察した。
相転移温度は、Ｐｅｒｋｉｎ－Ｅｌｍｅｒ社製示差走査熱量計ＤＳＣ７により測定した。
なお、ＤＳＣ測定条件（窒素気流下）は次の通りである。
ステップ１：２５℃から１５０℃まで５℃／ｍｉｎで昇温する。
ステップ２：１５０℃から２５℃まで５℃／ｍｉｎで降温する。
ステップ３：２５℃から２００℃まで５℃／ｍｉｎで昇温する。
ステップ２および３で現れるピークを相転移温度とした。ＤＳＣチャートの縦軸は相変化に伴う熱量変化を示し、上に凸のピークは吸熱を表す。また、相挙動の記載において、Ｃは結晶相を、Ｃｈはコレステリック相を、Ｎｍはネマチック相を、Ｉｓｏは等方性液体相を表す。また、相挙動の説明において、例えばＣ－Ｉｓｏという表記はＣとＩｓｏ間の相変化を表す。
【００５５】
（３）光学フィルムのパラメータ測定
ネマチック配向のリターデーション値（Δｎｄ）測定は、王子計測機器（株）製のＫＯＢＲＡ－２０ＡＤＨを用いた。測定波長は特記以外は５５０ｎｍを使用した。
ネマチックハイブリッド配向の平均チルト角は、王子計測機器（株）製のＫＯＢＲＡ－２０ＡＤＨを用いて測定した－５０°から５０°までの１０°刻みのΔｎｄを用い、線形でチルト角が変化すると仮定したシミュレーションで求めた。
ねじれネマチック構造のねじれ角及びΔｎｄは、シンテック（株）製のＯｐｔｉｐｒｏを用いて測定した。
【００５６】
（４）膜厚の測定
ＳＬＯＡＮ製ＳＵＲＦＡＣＥ　ＴＥＸＴＵＲＥ　ＡＮＡＬＹＳＩＳ　ＳＹＳＴＥＭ　Ｄｅｋｔａｋ　３０３０ＳＴを用いた。また、干渉波測定（日本分光（株）製　紫外・可視・近赤外分光光度計Ｖ－５７０）と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。
（５）ＧＰＣの測定
化合物をテトラヒドロフランに溶解し、東ソー社製８０２０ＧＰＣシステムで、ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＳｕｐｅｒＨ１０００、ＳｕｐｅｒＨ２０００、ＳｕｐｅｒＨ３０００、ＳｕｐｅｒＨ４０００を直列につなぎ、溶出液としてテトラヒドロフランを用いて測定した。分子量の較正にはポリスチレンスタンダードを用いた。
（６）ＩＲの測定
Ｍａｔｔｓｏｎ社製ＧｅｎｅｓｉｓIIのＦＴ－ＩＲを用いた。
（７）透過スペクトルの測定
透過スペクトルは、日本分光（株）製　紫外・可視・近赤外分光光度計Ｖ－５７０を用いた。
【００５７】
参考例および実施例に記載された各スキーム中の略号を記す。
ＤＣＣ：１，３－ジシクロヘキシルカルボジイミド
ＤＭＡＰ：４－ジメチルアミノピリジン
ＤＣＭ：ジクロロメタン
ＰＰＴＳ：ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホネート
ＴＨＦ：テトラヒドロフラン
ＤＭＦ：ジメチルホルムアミド
ＢＨＴ：２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール

ＴＥＡ：トリエチルアミン
ｉＰｒ：イソプロピル

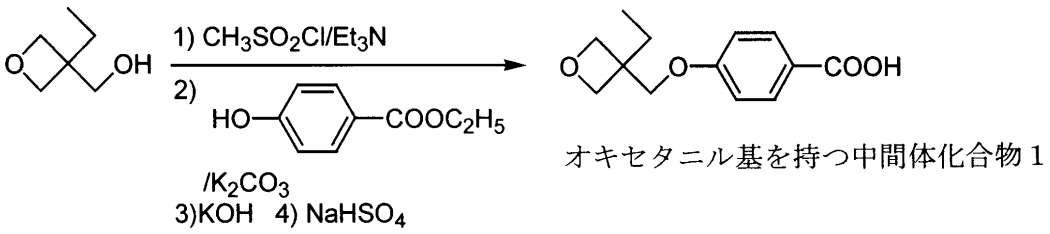
【００５８】

［参考例１（オキセタニル基を持つ中間体化合物１の合成）］

下記スキーム１に従い、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン（東亞合成（株）製、商品名ＯＸＴ－１０１）を原料として、オキセタニル基を持つ中間体化合物１を合成した。

【化１２】

［スキーム１］



オキセタニル基を持つ中間体化合物１

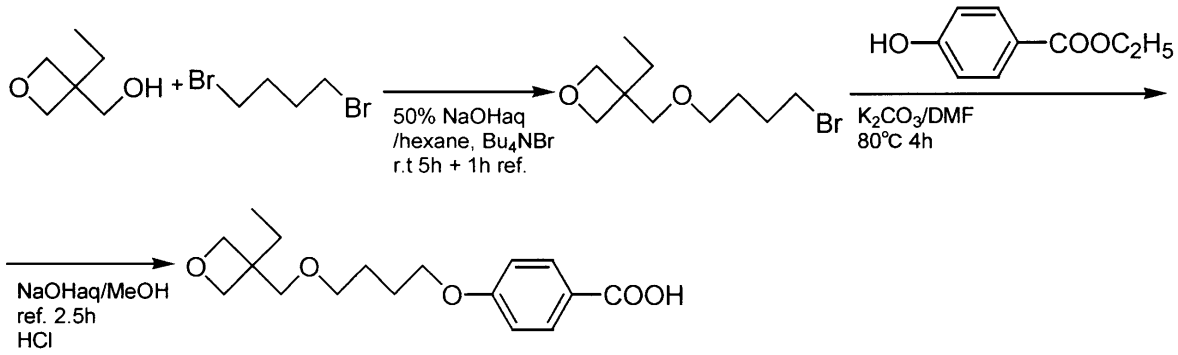
【００５９】

［参考例２（オキセタニル基を持つ中間体化合物２の合成）］

スキーム２に従い、オキセタニル基を持つ中間体化合物２を合成した。

【化１３】

［スキーム２］



オキセタニル基を持つ中間体化合物２

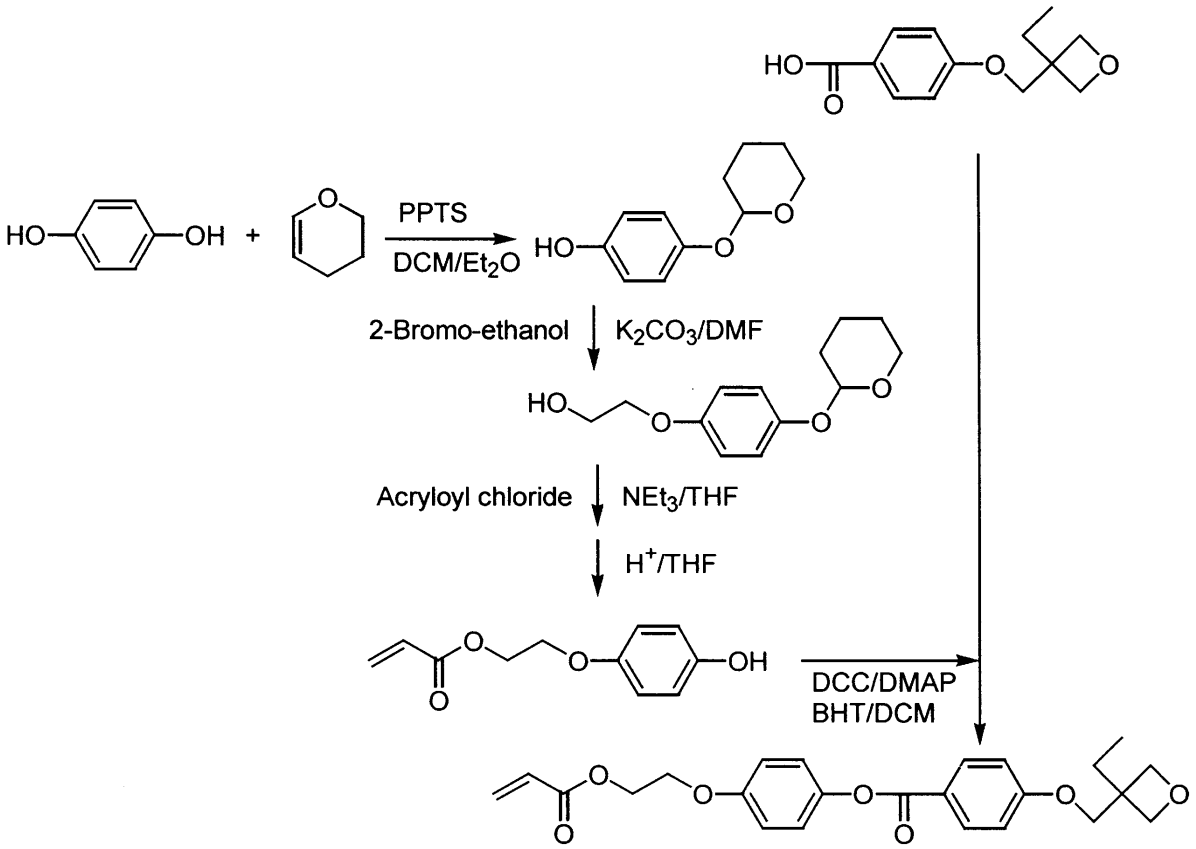
【００６０】

［参考例３（アクリル化合物３の合成）］

下記スキーム３に従い、アクリル化合物３を合成した。

【化１４】

［スキーム３］



アクリル化合物３

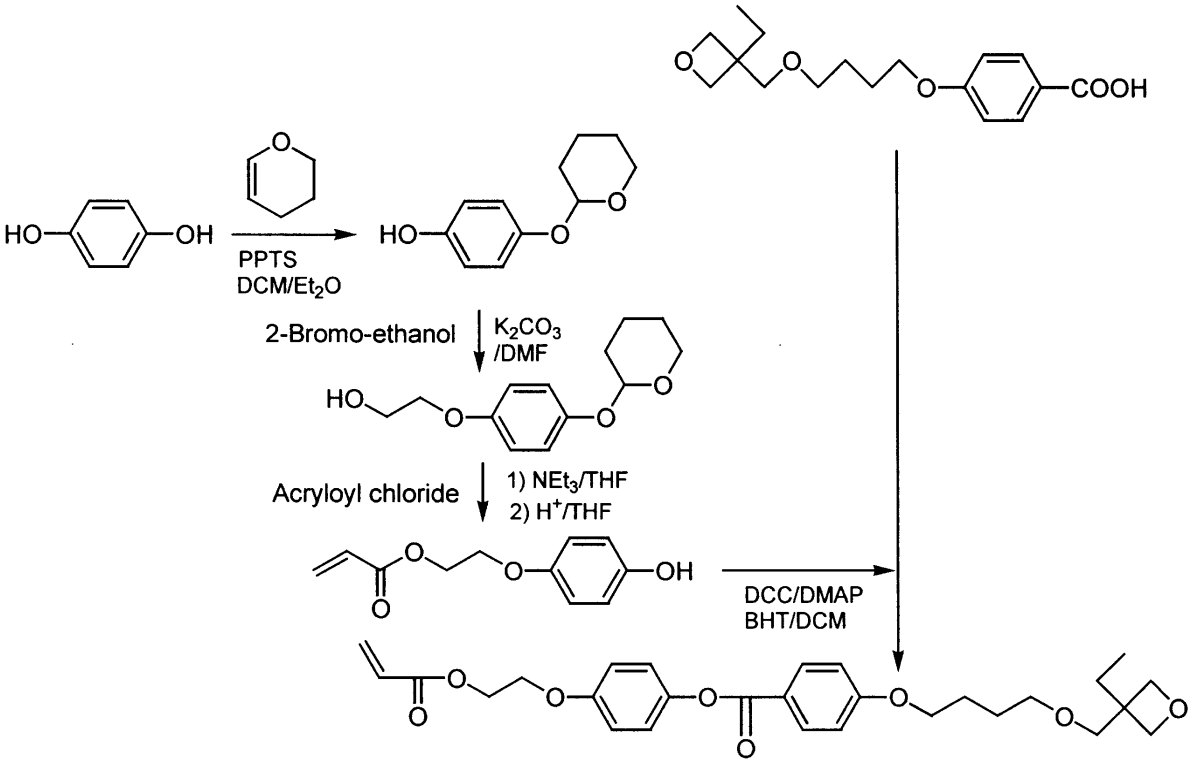
【００６１】

［参考例４（アクリル化合物４の合成）］

スキーム４に従い、アクリル化合物４を合成した。

【化１５】

［スキーム４］



アクリル化合物４

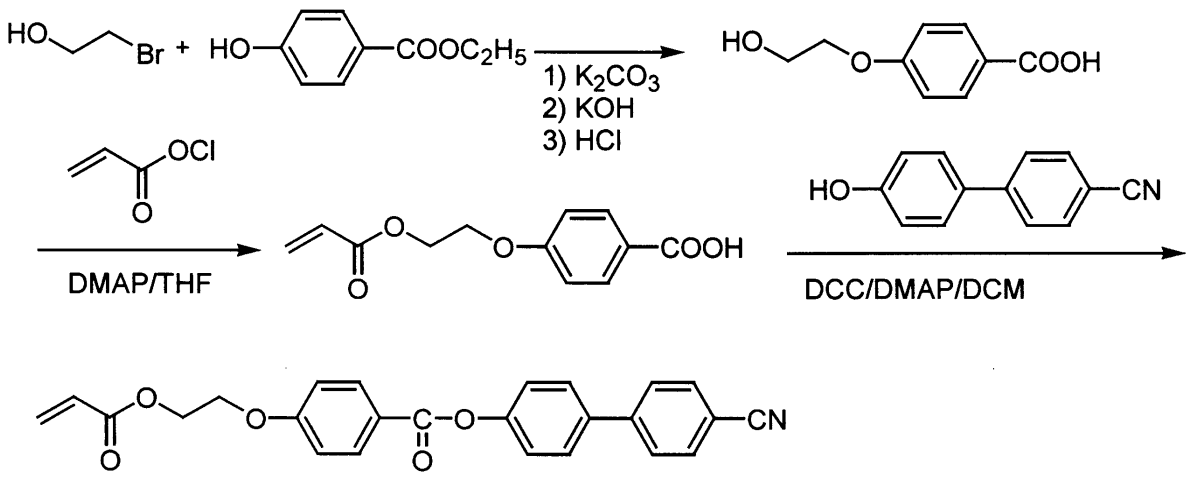
【００６２】

［参考例５（アクリル化合物５の合成）］

スキーム５に従い、アクリル化合物５を合成した。

【化１６】

［スキーム５］



アクリル化合物５

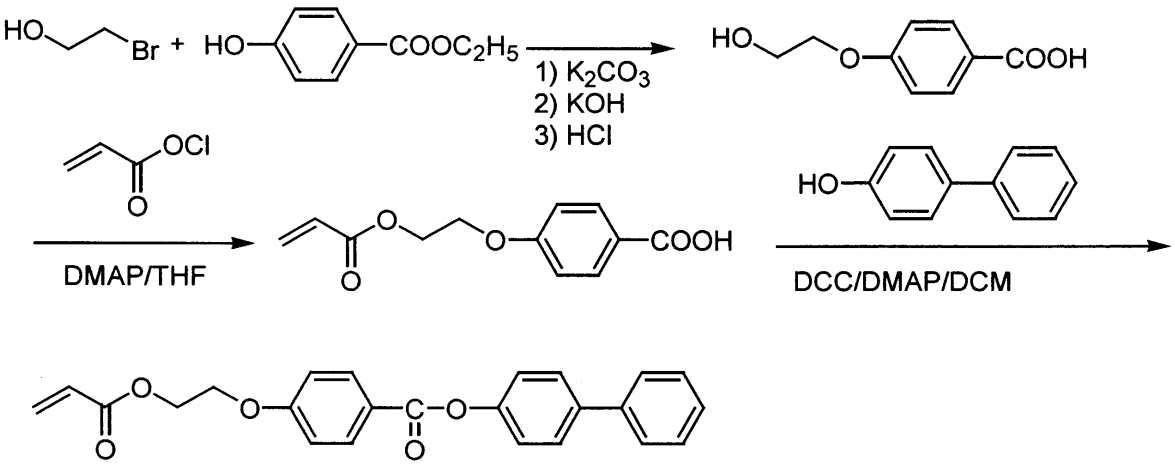
【００６３】

［参考例６（アクリル化合物６の合成）］

スキーム６に従い、アクリル化合物６を合成した。

【化１７】

［スキーム６］



アクリル化合物６

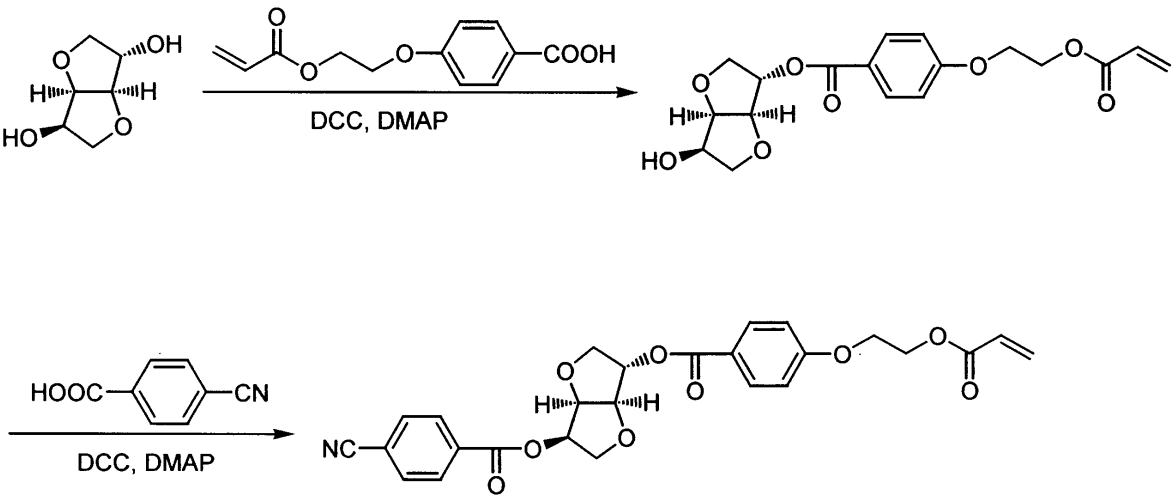
【００６４】

［参考例７（キラル源を有するアクリル化合物７の合成）］

スキーム７に従い、キラル源を有するアクリル化合物７を合成した。

【化１８】

［スキーム７］



キラル源を有するアクリル化合物７

【００６５】

［参考例８（側鎖型液晶性ポリアクリレート８の合成）］

アクリル化合物３の２部（モル比）とアクリル化合物５の８部（モル比）とから、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、ＤＭＦを溶媒として、窒素下、９０℃、６時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、側鎖型液晶性ポリアクリレート８を合成した。

ＧＰＣにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート８の重量平均分子量は、９，１００であった。

ＤＳＣ測定より、ガラス転移点（Ｔｇ）は８２℃であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、Ｔｇ以上の温度でネマチック液晶相を発現し、Ｎｍ－Ｉｓｏ転移温度は

２４８℃であった。

【００６６】

［参考例９（側鎖型液晶性ポリアクリレート９の合成）］

アクリル化合物４の２部（モル比）とアクリル化合物５の６部（モル比）とアクリル化合物６の２部（モル比）とから、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、ＤＭＦを溶媒として、窒素下、９０℃、６時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、側鎖型液晶性ポリアクリレート９を合成した。

ＧＰＣにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート９の重量平均分子量は、９，７００であった。

ＤＳＣ測定より、ガラス転移点（Ｔｇ）は７８℃であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、Ｔｇ以上の温度でネマチック液晶相を発現し、Ｎｍ－Ｉｓｏ転移温度は２２９℃であった。

【００６７】

［参考例１０（側鎖型液晶性ポリアクリレート１０の合成）］

アクリル化合物３の２部（モル比）とアクリル化合物５の７．３部（モル比）とキラル源を有するアクリル化合物７の０．７部（モル比）とから、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、ＤＭＦを溶媒として、窒素下、９０℃、６時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキセタニル基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート１０を合成した。

ＧＰＣにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート１０の重量平均分子量は、８，９００であった。

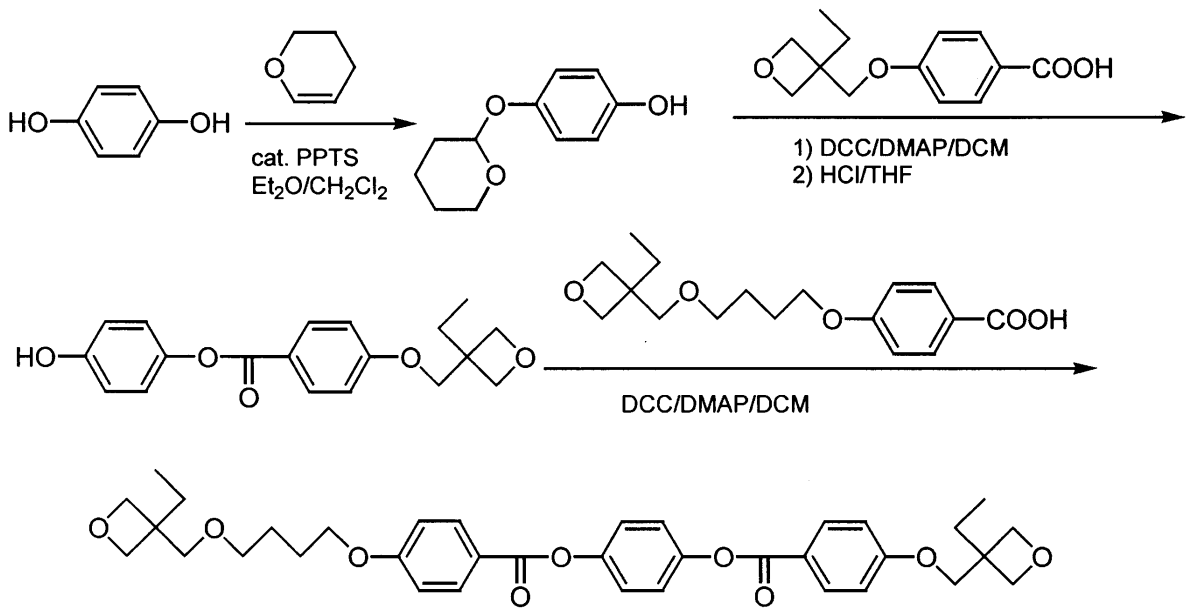
ＤＳＣ測定より、ガラス転移点（Ｔｇ）は８５℃であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、Ｔｇ以上の温度でコレステリック液晶相を発現し、Ｃｈ－Ｉｓｏ転移温度は２１８℃であった。

【００６８】

［実施例１（ジオキセタン化合物１の合成）］

【化１９】

[スキーム８]



ジオキセタン化合物１

【００６９】

上記スキーム８に従い、ヒドロキノン、３，４－ジヒドロ－２Ｈ－ピラン、オキセタニル基を持つ中間体化合物１、およびオキセタニル基を持つ中間体化合物２を原料として、

ジオキセタン化合物１を合成した。得られた化合物はヘキサン／酢酸エチル溶媒による再結晶で精製した。再結晶品は室温で白色の固体であった。

ジオキセタン化合物１の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に、またＤＳＣ測定結果を図２に示す。

ＤＳＣ結果および偏光顕微鏡による観察から、ジオキセタン化合物１は、Ｃ－Ｉｓｏの相挙動を示し、液晶性は示さないことが分かった。

【００７０】

（１）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$；ＴＭＳ）におけるジオキセタン化合物１のピーク位置

δ 0.9(t, 3H), 1.0(t, 3H), 1.7(dd, 2H), 1.8(m, 2H), 1.9(m, 4H), 3.6(t, 4H), 4.1(t, 2H), 4.2(s, 2H), 4.4(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.6(d, 2H), 7.0(dd, 4H), 7.3(s, 2H), 8.2(dd, 4H).

（２）^{13}Ｃ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$；ＴＭＳ）におけるジオキセタン化合物１のピーク位置

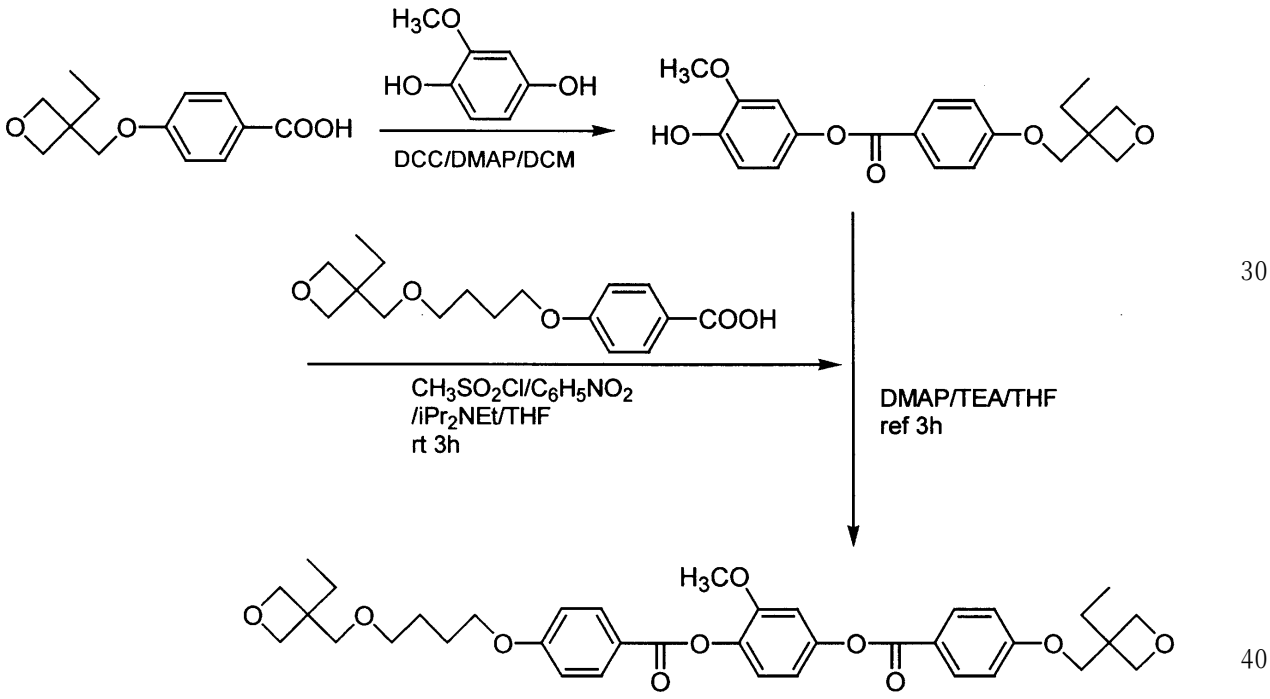
δ 8.46, 26.30, 26.39, 26.89, 27.02, 43.37, 43.63, 68.24, 70.69, 71.26, 73.72, 78.20, 78.73, 114.52, 114.60, 121.68, 121.22, 122.84, 122.88, 132.52, 132.57, 148.57, 148.65, 163.56, 163.69, 164.92, 165.00.

【００７１】

［実施例２（ジオキセタン化合物２の合成）］

【化２０】

［スキーム９］



ジオキセタン化合物２

【００７２】

上記スキーム９に従い、ジオキセタン化合物２を合成した。得られた化合物はヘキサン／酢酸エチル溶媒にてシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた精製品は室温で白色の固体であった。

得られたジオキセタン化合物２の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図３に、またＤＳＣ測定結果を図４に示す。

ＤＳＣのステップ２およびステップ３で、吸発熱ピークは観測されなかった。また、ホ

ットステージ上での偏光顕微鏡観察において、昇温時にＣ－Ｉｓｏの相挙動のみが観測された。これらのことから、ジオキセタン化合物２は液晶相を有さないことが分かった。

【００７３】

（１）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$；ＴＭＳ）におけるジオキセタン化合物２のピーク位置

δ 0.9(t, 3H), 1.0(t, 3H), 1.8(m, 4H), 1.9(m, 4H), 3.6(m, 4H), 3.8(s, 3H), 4.1(m, 2H), 4.2(s, 2H), 4.4(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.6(d, 2H), 6.9(m, 1H), 6.9(d, 1H), 7.0(d, 2H), 7.1(d, 2H), 7.2(s, 1H), 8.2(m, 4H).

（２）^{13}Ｃ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$；ＴＭＳ）におけるジオキセタン化合物２のピーク位置

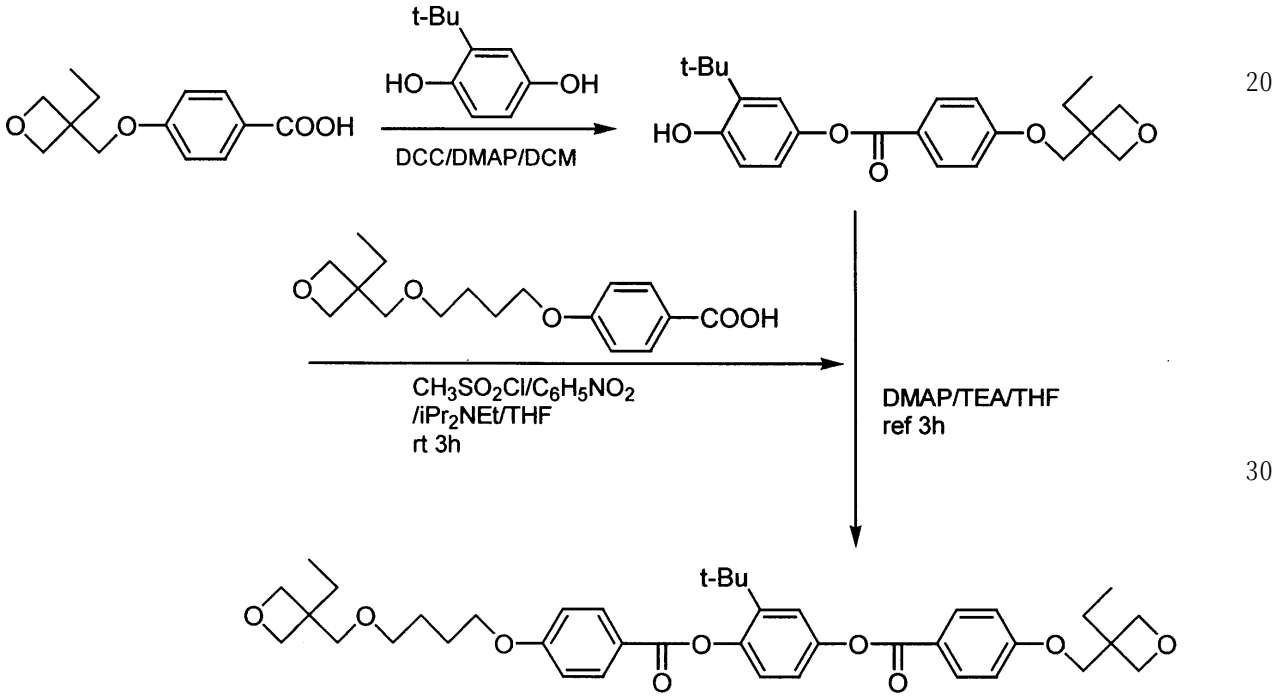
δ 8.26, 26.10, 26.20, 26.69, 26.81, 43.19, 43.44, 56.12, 68.00, 70.50, 71.06, 73.54, 78.03, 78.56, 106.84, 113.55, 114.24, 114.39, 121.45, 122.05, 123.21, 132.37, 132.45, 137.66, 149.28, 151.96, 163.36, 164.44, 164.71.

【００７４】

［実施例３（ジオキセタン化合物３の合成）］

【化２１】

［スキーム１０］



ジオキセタン化合物３

【００７５】

上記スキーム１０に従い、ジオキセタン化合物３を合成した。得られた化合物はヘキサン／酢酸エチル溶媒にてシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。

得られたジオキセタン化合物３の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図５に、またＤＳＣ測定結果を図６に示す。

ＤＳＣのステップ２およびステップ３で、発熱ピークが観測されなかった。また、ホットステージ上での偏光顕微鏡観察において、昇温時にＣ－Ｉｓｏの相挙動のみが観測された。これらのことから、ジオキセタン化合物３は液晶相を有さないことがわかった。

【００７６】

（１）^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$；ＴＭＳ）におけるジオキセタン化合物３のピーク位置

δ 0.9(t, 3H), 1.0(t, 3H), 1.4(s, 9H), 1.8 (m, 4H), 1.9(m, 4H), 3.6(s, 4H), 4.1(m, 2H), 4.2(s, 2H), 4.4(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.6(d, 2H), 7.0(dd, 4H),

7.1((m, 2H), 7.2(dd, 1H), 8.2(d, 4H);
（２）^{13}Ｃ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$；ＴＭＳ）におけるジオキセタン化合物３のピーク位置
δ 8.25, 26.09, 26.20, 26.70, 26.81, 30.12, 34.72, 43.18, 43.43, 68.04, 70.48, 71.04, 73.53, 78.04, 78.55, 114.35, 114.44, 120.01, 120.56, 121.81, 122.22, 125.06, 132.35, 132.39, 142.89, 146.84, 148.14, 163.29, 163.50, 164.88, 165.06.

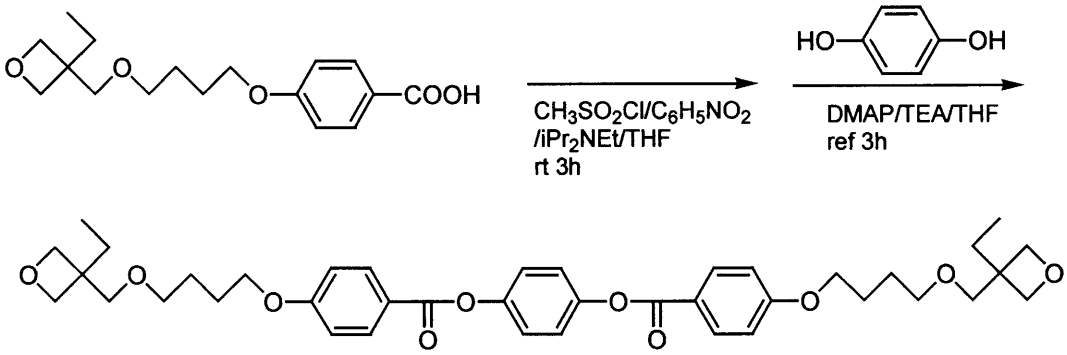
【００７７】

［比較例１（液晶性ジオキセタン化合物４の合成）］

スキーム１１に従い、液晶性ジオキセタン化合物４を合成した。

【化２２】

［スキーム１１］



液晶性ジオキセタン化合物４

【００７８】

得られたジオキセタン化合物４の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図７に、またＤＳＣ測定結果を図８に示す。

ＤＳＣのステップ３で、７２℃でＣ－Ｎｍの吸熱ピーク、９５℃でＮｍ－Ｉｓｏの吸熱ピークが観測された。また、ホットステージ上での偏光顕微鏡観察において、ＤＳＣの各ピークとほぼ同温度付近で、Ｃ－Ｎｍの、Ｎｍ－Ｉｓｏの相挙動変化が観測されたことから、ジオキセタン化合物４は液晶相を有することが分かった。

【００７９】

［実施例４（側鎖型液晶性ポリアクリレート８を用いた光学フィルムの作成）］

参考例８で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート８の０．８ｇと、実施例１で得たジオキセタン化合物１の０．２ｇを、９ｍｌのシクロヘキサノンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート５０％プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）０．３０ｇを加えた後、孔径０．４５μｍのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み１００μｍのポリイミドフィルム「カプトン」（デュポン社製）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後６０℃のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリイミドフィルム上のカチオン重合性組成物層を１４５℃に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線光を照射した後、冷却して硬化したカチオン重合性組成物層を得た。

【００８０】

基板として用いたポリイミドフィルムは褐色であり光学用フィルムとして好ましくないため、得られた硬化したカチオン重合性組成物層を紫外線硬化型接着剤ＵＶ－３４００（東亜合成(株)製）を介して、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）フィルムに転写して位相差を有する光学フィルムを得た。すなわち、ポリイミドフィルム上の硬化したカチオン重

合性組成物層の上に、ＵＶ－３４００を５μｍ厚となるように塗布し、ＴＡＣフィルムでラミネートして、ＴＡＣフィルム側から４００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリイミドフィルムを剥離した。

得られた光学フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときのΔｎｄは１０２ｎｍであった。また、ラビング軸に沿って鉛直から４０°傾いた場所から見たときのΔｎｄは１４２ｎｍ、その反対の－４０°傾いた場所から見たときのΔｎｄは４６ｎｍと非対称であり、どの角度でもΔｎｄが０ｎｍになる点が存在しなかったことから、このフィルムはネマチックハイブリッド配向構造をとっているとわかる。得られた液晶フィルムの液晶性組成物層の厚さは０．８５μｍであった。

さらにこの光学フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、ＤＳＣを用いてガラス転移点（Ｔｇ）を測定したところ、Ｔｇは観測されなかった。また、光学フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、ＩＲを測定したところ９８０ｃｍ$^{-1}$付近に見られる未反応のオキセタン基由来のピークは検出されなかった。

【００８１】

このフィルムを２ｍｍ厚のソーダガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上にポリイミドフィルムのラビング方向と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板（住友化学社製ＳＱＷ－８６２）を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、ムラのない均一なフィルムであった。このサンプルを１１０℃の恒温槽中で１００時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、特に変化はなく、液晶配向の乱れは観測されなかった。

またフィルムのカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度は４Ｈ程度となり、充分に強固な膜が得られた。このように、側鎖型液晶性ポリアクリレート８を用いることで、良好な液晶配向性を維持し、液晶配向固定化後の熱安定性と強度に優れた光学フィルムが作成できることがわかった。

【００８２】

［比較例２］

参考例８で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート８の０．８ｇと、比較例１で得た液晶性ジオキセタン化合物４の０．２ｇを、９ｍｌのシクロヘキサノンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート５０％プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）０．３０ｇを加えた後、孔径０．４５μｍのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み１００μｍのポリイミドフィルム「カプトン」（デュポン社製）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後６０℃のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリイミドフィルム上のカチオン重合性組成物層を１４５℃に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線光を照射した後、冷却して硬化したカチオン重合性組成物層を得た。

基板として用いたポリイミドフィルムは褐色であり光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤ＵＶ－３４００（東亜合成(株)製）を介して、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）フィルムに転写して位相差フィルムを得た。すなわち、ポリイミドフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上に、ＵＶ－３４００を５μｍ厚となるように塗布し、ＴＡＣフィルムでラミネートして、ＴＡＣフィルム側から４００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリイミドフィルムを剥離した。

得られた位相差フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、相分離が起きたと推測される海島模様が観測された。

【００８３】

［比較例３］

比較例２の組成では、相分離が発生したようなので、トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート５０％プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）の添加量を０，０５ｇとした以外は比較例２と同様に行い、位相差フィルムを得た。

なお、比較例２の組成において、トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート５０％プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）を添加しない場合は、高圧水銀ランプ光を照射しても硬化しないが、相分離と見られる海島模様は現れない。

得られた位相差フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときのΔｎｄは８５ｎｍであった。

さらに位相差フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、ＤＳＣを用いてガラス転移点（Ｔｇ）を測定したところ、Ｔｇは観測されなかった。しかしながら、位相差フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、ＩＲを測定したところ９８０ｃｍ$^{-1}$付近に見られる未反応のオキセタン基由来のピークが検出され、未反応基が存在することがわかった。

このフィルムを２ｍｍ厚のソーダガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上にポリイミドフィルムのラビング方向と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板（住友化学社製ＳＱＷ－８６２）を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、ムラのない均一なフィルムであった。このサンプルを１１０℃の恒温槽中で１００時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、一部液晶配向の乱れが観測された。

またフィルムのカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度は２Ｈ程度であった。

【００８４】

［実施例５（側鎖型液晶性ポリアクリレート９を用いた光学フィルム１の作成）］

参考例９で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート９を５．００ｇおよびジオキセタン化合物２を１．００ｇとり、１５．００ｇのシクロヘキサノンに溶解させた。この溶液に、ダウケミカル製ＵＶＩ－６９９２（５０％プロピレンカーボネート溶液）０．１２ｇを添加し、孔径０．４５μｍのポリテトラフロロエチレン製フィルターにより不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み５０μｍのポリエチレンナフタレートフィルム「テオネックスＱ－５１」（帝人（株）製）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後約６０℃の温風を緩やかに吹き付けることにより溶剤を除去し、ついでオーブン中で１５０℃で３分加熱することにより、まず均一な液晶配向を形成させた(フィルム１ａ)。フィルム１ａ表面の鉛筆硬度は６Ｂ以下と弱いものであった。

【００８５】

硬化したカチオン重合性組成物層を得るため、フィルム１ａに高圧水銀ランプにより積算照射量４５０ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線光を照射し、硬化したカチオン重合性組成物層を得た(フィルム１ｂ)。なお基板として用いたポリエチレンナフタレートフィルムが複屈折を有し好ましくないため、フィルム１ｂを紫外線硬化型接着剤「ＵＶ－３４００」（東亞合成（株）製）を介してＴＡＣフィルム上に転写し光学フィルム１を得た。転写は、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上にＵＶ－３４００を５μｍ厚となるように塗布しＴＡＣフィルムでラミネートし、ＴＡＣフィルム側から４００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外光を照射して接着剤を硬化した後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

光学フィルム１を偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときのΔｎｄは１２０ｎｍであり、平均チルト角は２８度、カチオン重合性組成物層の厚さは０．８３μｍであった。

さらには光学フィルム１のカチオン重合性組成物層部分のみを掻き取り、ＤＳＣによりガラス転移点（Ｔｇ）を測定したところ、Ｔｇは測定されなかった。光学フィルム１のカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度を測定したところ２Ｈ程度であり、強固な膜が得ら

れていた。

【００８６】

［実施例６（側鎖型液晶性ポリアクリレート１０を用いた光学フィルム２の作成）］

参考例１０で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート１０を０．８ｇおよびジオキセタン化合物２を０．２ｇとり、１０ｇのシクロヘキサノンに溶解させた。この溶液に、ダウケミカル製ＵＶＩ－６９９２（５０％プロピレンカーボネート溶液）０．１ｇを添加し、孔径０．４５μｍのポリテトラフロロエチレン製フィルターにより不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み５０μｍのポリエチレンナフタレートフィルム「テオネックスＱ－５１」（帝人（株）製）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後約６０℃の温風を緩やかに吹き付けることにより溶剤を除去し、ついでオーブン中で１５０℃で３分加熱することにより、まず均一な液晶配向を形成させた。

硬化したカチオン重合性組成物層を得るため、フィルムに高圧水銀ランプにより積算照射量３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線光を照射し、硬化したカチオン重合性組成物層を得た。なお基板として用いたポリエチレンナフタレートフィルムが複屈折を有し好ましくないため、紫外線硬化型接着剤「ＵＶ－３４００」（東亞合成（株）製）を介してＴＡＣフィルム上に転写し光学フィルム２を得た。転写は、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上にＵＶ－３４００を５μｍ厚となるように塗布しＴＡＣフィルムでラミネートし、ＴＡＣフィルム側から５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外光を照射して接着剤を硬化した後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

光学フィルム２を偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインのコレステリック液晶配向が観察された。また、このフィルムは正面から見るとコレステリック特有の選択反射光を有しており、分光器により透過スペクトルを評価したところ、７００ｎｍ近辺に選択反射に由来する透過光の低下領域が見られた。さらには光学フィルム２のカチオン重合性組成物層部分のみを掻き取り、ＤＳＣによりＴｇを測定したところ、Ｔｇは測定されなかった。光学フィルム２のカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度を測定したところ２Ｈ程度であり、強固な膜が得られていた。

【００８７】

［実施例７］

図９に示した半透過反射型液晶表示装置を作成した。各層の軸配置を図１０に示す。図９において、第２の基板８にＡｌ等の反射率の高い材料で形成された反射電極６とＩＴＯ等の透過率の高い材料で形成された透過電極７とが設けられ、第１の基板３に対向電極４が設けられ、反射電極６及び透過電極７と対向電極４との間に正の誘電率異方性を示す液晶材料からなる液晶層５が挟持されている。第１の基板３の対向電極４が形成された側の反対面に、一軸延伸したポリカーボネートフィルム製の高分子延伸フィルム１３（Δｎｄ：略２６８ｎｍ）及び１４（Δｎｄ：略９８ｎｍ）からなる第１の光学異方素子２及び偏光板１が設けられており、第２の基板８の反射電極６及び透過電極７が形成された面の反対側に、実施例５で得た液晶フィルム１および一軸延伸したポリカーボネートフィルム製の高分子延伸フィルム１６（Δｎｄ：略２７２ｎｍ）からなる第２の光学異方素子９及び偏光板１０が設けられている。偏光板１０の背面側にはバックライト１１が設けられている。

【００８８】

使用した液晶セル１２は、液晶材料としてＺＬＩ－１６９５（Ｍｅｒｃｋ社製）を用い、液晶層厚は反射電極領域６（反射表示部）で２．４μｍ、透過電極領域７（透過表示部）で４．８μｍとした。液晶層の基板両界面のプレチルト角は２度であり、液晶セルのΔｎｄは、反射表示部で略１５０ｎｍ、透過表示部で略３００ｎｍであった。

液晶セル１２の観察者側（図の上側）の偏光板１および観察者側と反対側の偏光板１０は、ともに住友化学（株）製ＳＱＷ－８６２（厚み約１８０μｍ）を配置した。

偏光板１及び１０の吸収軸、高分子延伸フィルム１３，１４及び１６の遅相軸、液晶セル１２の両界面のプレチルト方向、液晶フィルム１のチルト方向は図１０に記載した条件

で配置した。

光学フィルム１の代わりにポリカーボネート１５（Δｎｄ：略１３７ｎｍ）を用いた場合と比較すると、ハイブリッドネマチック構造を持つ光学フィルム１を用いることにより、約２０°視野角特性が広がっていることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【００８９】

【図１】実施例１で得られたジオキセタン化合物１の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

【図２】実施例１で得られたジオキセタン化合物１のＤＳＣチャートを示す。図中の数字（２，３）はステップ数を示す。

【図３】実施例２で得られたジオキセタン化合物２の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。図中の×印は溶媒のピークである。

【図４】実施例２で得られたジオキセタン化合物２のＤＳＣチャートを示す。図中の数字（２，３）はステップ数を示す。

【図５】実施例３で得られたジオキセタン化合物３の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。図中の×印は溶媒のピークである。

【図６】実施例３で得られたジオキセタン化合物３のＤＳＣチャートを示す。図中の数字（２，３）はステップ数を示す。

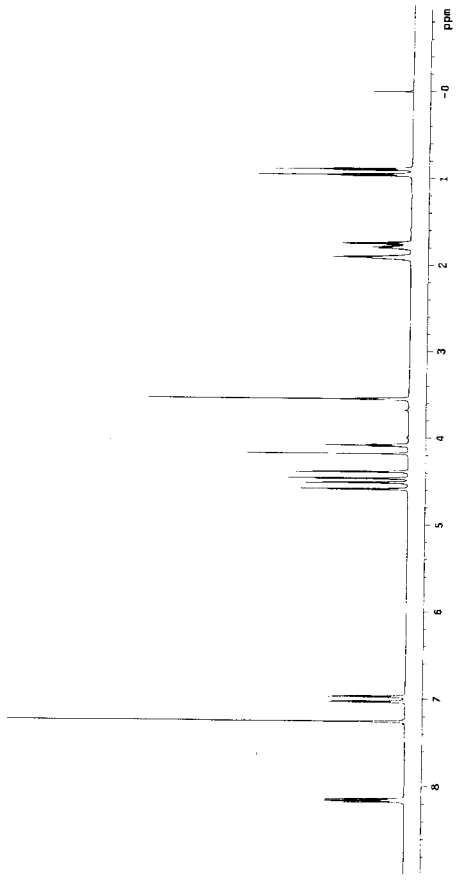
【図７】比較例１で得られた液晶性ジオキセタン化合物４の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

【図８】比較例１で得られた液晶性ジオキセタン化合物４のＤＳＣチャートを示す。図中の数字（２，３）はステップを示す。

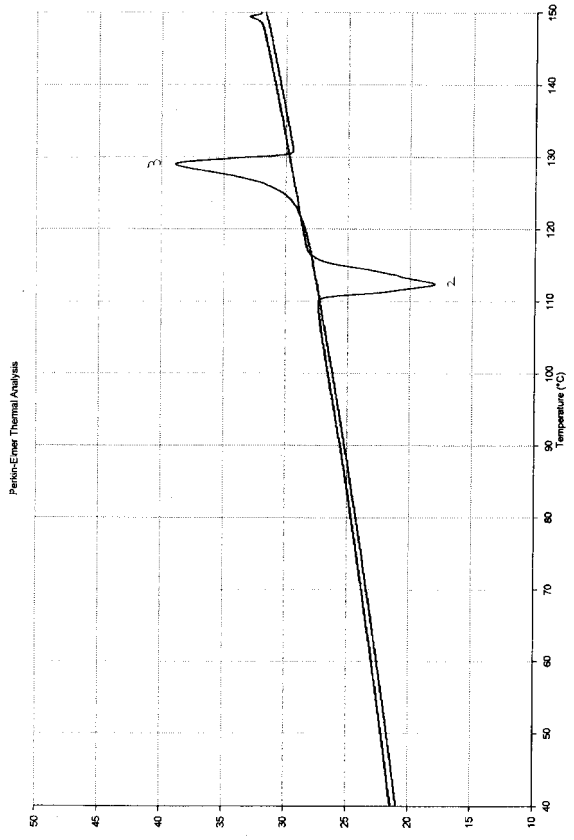
【図９】実施例７の層構成の概略を示す図である。

【図１０】実施例７の各層の軸配置を示す。

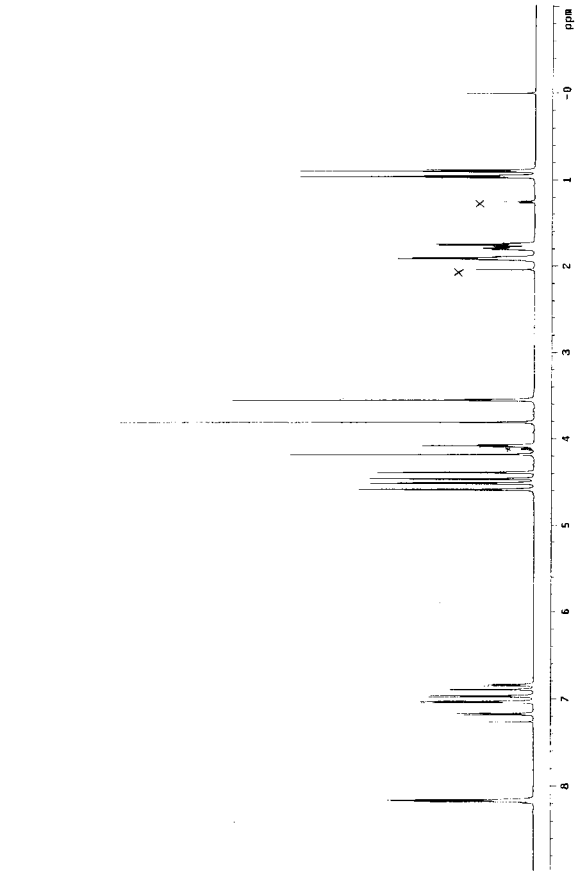
【図１】



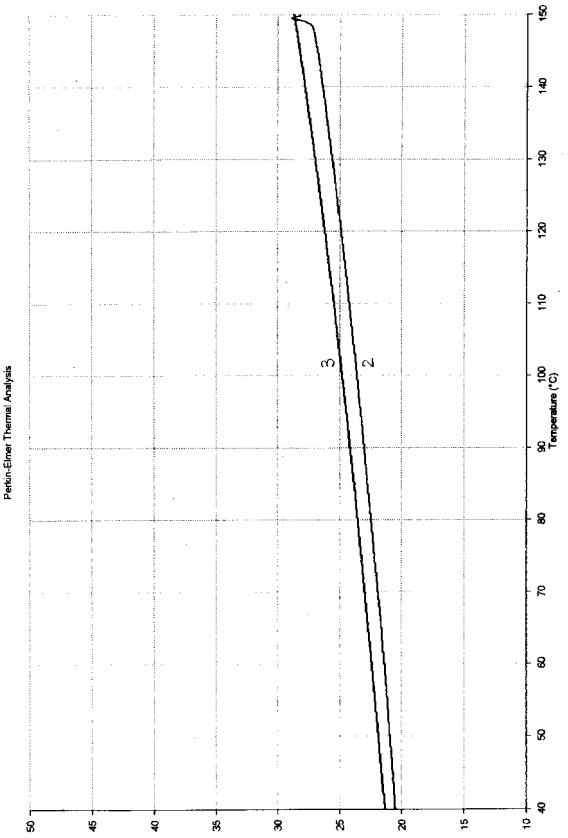
【図２】



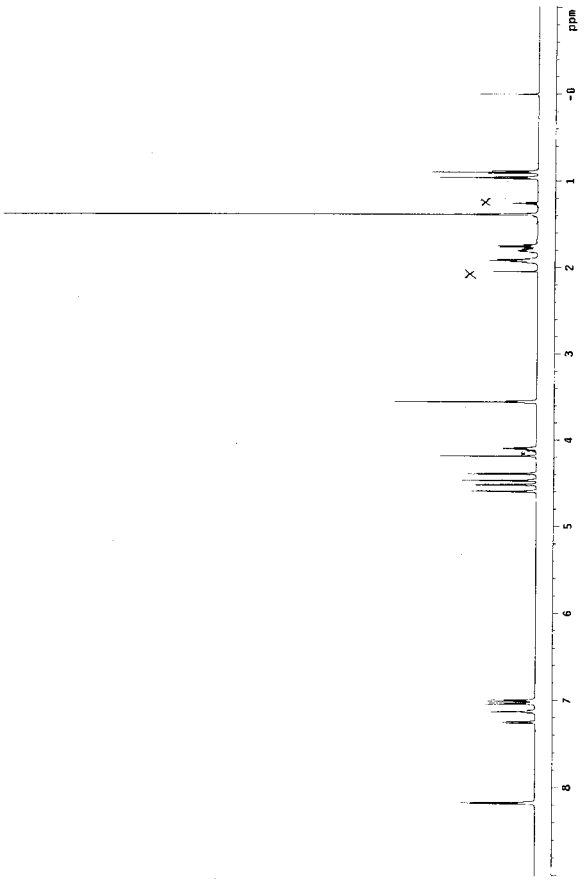
【図３】


ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
8
X
X
X

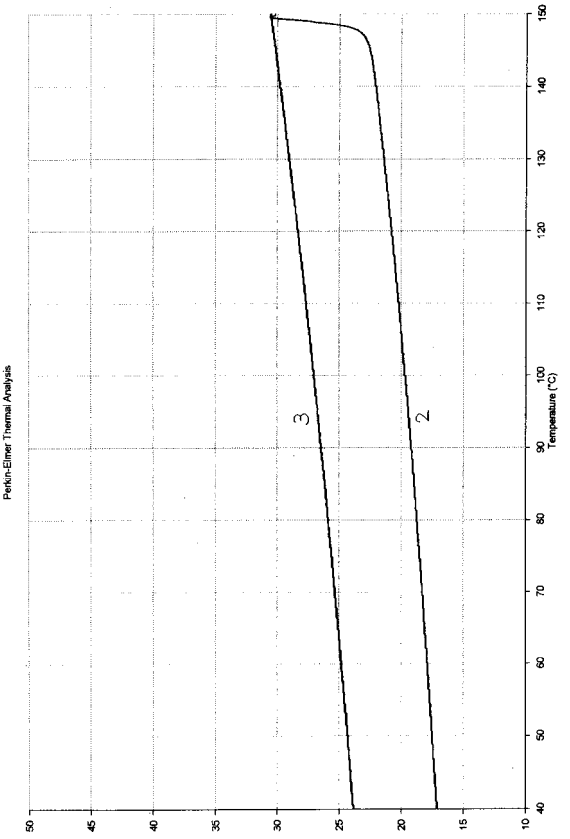
【図４】


Perkin-Elmer Thermal Analysis
Temperature (°C)
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2
3

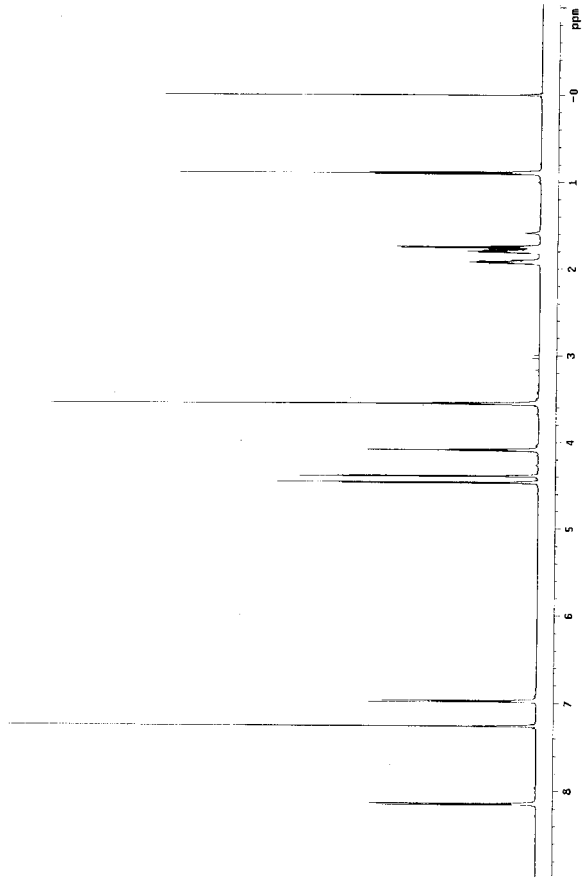
【図５】


ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
8
X
X
X

【図６】


Perkin-Elmer Thermal Analysis
Temperature (°C)
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
10
15
20
25
30
35
40
45
50
2
3

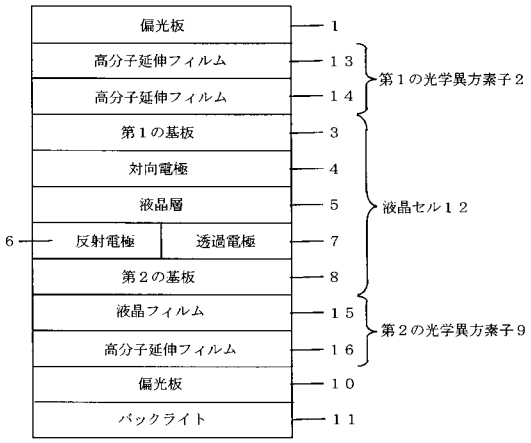
【図７】


ppm
0
1
2
3
4
5
6
7
8

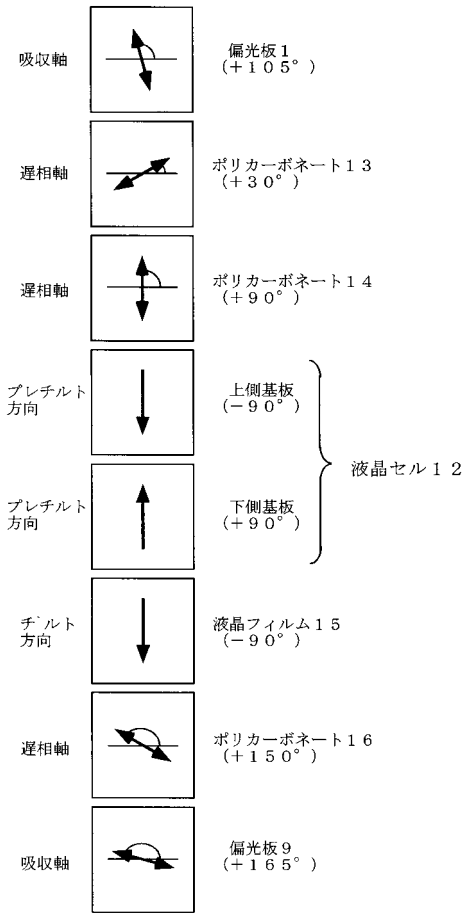
【図８】


Perkin-Elmer Thermal Analysis
Temperature (°C)
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
90
85
80
75
70
65
60
55
50
3
2

【図９】


偏光板
1
高分子延伸フィルム
13
高分子延伸フィルム
14
第１の光学異方素子２
第１の基板
3
対向電極
4
液晶層
5
液晶セル１２
6
反射電極
透過電極
7
第２の基板
8
液晶フィルム
15
高分子延伸フィルム
16
第２の光学異方素子９
偏光板
10
バックライト
11

【図１０】


吸収軸
偏光板１
（＋１０５°）
遅相軸
ポリカーボネート１３
（＋３０°）
遅相軸
ポリカーボネート１４
（＋９０°）
プレチルト方向
上側基板
（－９０°）
液晶セル１２
プレチルト方向
下側基板
（＋９０°）
チルト方向
液晶フィルム１５
（－９０°）
遅相軸
ポリカーボネート１６
（＋１５０°）
吸収軸
偏光板９
（＋１６５°）

フロントページの続き

(72)発明者　相園　啓文
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　新日本石油株式会社内

審査官　佐藤　のぞみ

(56)参考文献　特開２００３－０９６０６６（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０２８４２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１４９５８７（ＪＰ，Ａ）
特表２００４－５１０７８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ　６５／００－６５／４８
Ｃ０７Ｄ　３０５／００－３０５／１４
ＣＡ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）