公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：95147826

※ 申請日期：95/12/20

※IPC 分類：C07D 305/06 (2006.01) C09K 19/34 (2006.01)
C09K 19/38 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

二氧雜環丁烷(Dioxetane)化合物，陽離子聚合性組成物及光學薄膜暨液晶顯示裝置/ DIOXETANE COMPOUND, CATIONIC POLYMERIZABLE COMPOSITION, OPTICAL FILM, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

新日本石油股份有限公司

NIPPON OIL CORPORATION（新日本石油株式会社）

代表人：（中文/英文）

西尾進路 / NISHIO Shinji

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國東京都港區西新橋一丁目 3 番 12 號

3-12, Nishi-shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo, JAPAN

國　籍：（中文/英文）

日本 / Japan

三、發明人：（共 4 人）

姓　名：（中文/英文）

(1) 關隆史 / SEKI Takashi（關隆史）

(2) 片岡健 / KATAOKA Takeshi

(3) 真崎仁詩 / MAZAKI Hitoshi

(4) 相園啟文 / AIZONO Hirofumi（相園啓文）

國　籍：（中文/英文）

(1)~(4) 日本 / Japan

（5）

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/02/08；2006-053652
2.
3.
4.
5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種新穎二氧雜環丁烷(dioxetane)化合物、含有該二氧雜環丁烷化合物之陽離子聚合性組成物、由該聚合性組成物所獲得之光學薄膜暨配置有該光學薄膜之液晶顯示裝置。

【先前技術】

目前，為將液晶化合物應用於光學材料之研究及開發正活躍進行，其中，亦有大量已進入實用階段。於將液晶化合物應用於光學材料之情況下，必須將其配向構造固定化，並保持在實際使用條件下。作為保持液晶之配向構造之方法，目前提出有：使用聚合性之液晶化合物之方法；使用高分子液晶化合物之方法；使用具有可進行交聯之反應基的高分子液晶化合物之方法；以及使用具有可進行交聯之反應基的高分子液晶化合物及聚合性之液晶化合物之方法等。

作為使用具有可進行交聯之反應基的高分子液晶化合物之方法，可列舉一種聚合性液晶化合物，其具有包含2個以上苯環或者與其類似之環之液晶原部、由烴鏈所組成之間隔部、及於兩末端或者單末端之(甲基)丙烯酸酯基等自由基聚合性反應性基(專利文獻1)。該方法中，將該等聚合性液晶化合物加熱熔解或者以溶液塗佈後，可視需要進行乾燥，於配向基板上使之形成液晶層，於使用加熱等手段使液晶配向之狀態下，利用光照射進行聚合，將其液

晶配向固定化。但該方法因必須抑制由空氣中之氧所造成之聚合阻礙作用，故必須於惰性氣體環境下，進行光照射等繁雜操作及伴隨其之裝置之改良等。又，(甲基)丙烯酸酯基因易於藉由光或熱而聚合，故合成時必須小心注意。

又，亦已知有使用陽離子聚合性基改為使用(甲基)丙烯酸酯基之液晶性化合物，但均屬於自液晶原基看時具有左右對稱之構造並具有液晶性(專利文獻 2 及 3)。

作為使用高分子液晶化合物之方法，目前提出有一種配向保持性能優異之液晶性聚酯(專利文獻 4)。然而，隨著行動裝置之普及，對於包含該等液晶性聚酯之光學薄膜，要求於更嚴格之使用環境下具有配向保持性能，且要求更優異之機械強度。

作為使用具有聚合性之反應基之高分子液晶化合物之方法，目前提出有於高分子主鏈中導入聚合性反應基之方法、於側鏈導入具有聚合性反應基之單體單位之方法，然而，該等方法中液晶性均下降，因此，為了可充分地提高機械強度所進行之大量聚合性反應基的導入係存在一定限度，故謀求其他方法(專利文獻 5)。

作為將具有可進行交聯之反應基的高分子液晶化合物與聚合性之液晶化合物混合之方法，目前提出有一種組成物，其包含具有氧雜環丁基之側鏈型高分子液晶化合物及液晶性二氧雜環丁烷化合物(專利文獻 6)。該組成物可藉由增加液晶性二氧雜環丁烷化合物量而提高機械強度，但，為了可於維持液晶相之狀態下迅速地聚合，必須添加

可藉由光及/或熱而產生陽離子之化合物。然而，該液晶性二氧雜環丁烷化合物雖與液晶性之化合物之相溶性高，但若添加如可產生上述陽離子化合物之非液晶性化合物，則易於產生相分離等，故難以認為其與非液晶性化合物之相溶性充分。

專利文獻 1：日本專利特開平 11－080081 號公報

專利文獻 2：美國專利第 5773178 號說明書

專利文獻 3：日本專利特表 2004－510785 號公報

專利文獻 4：日本專利特開平 11－158258 號公報

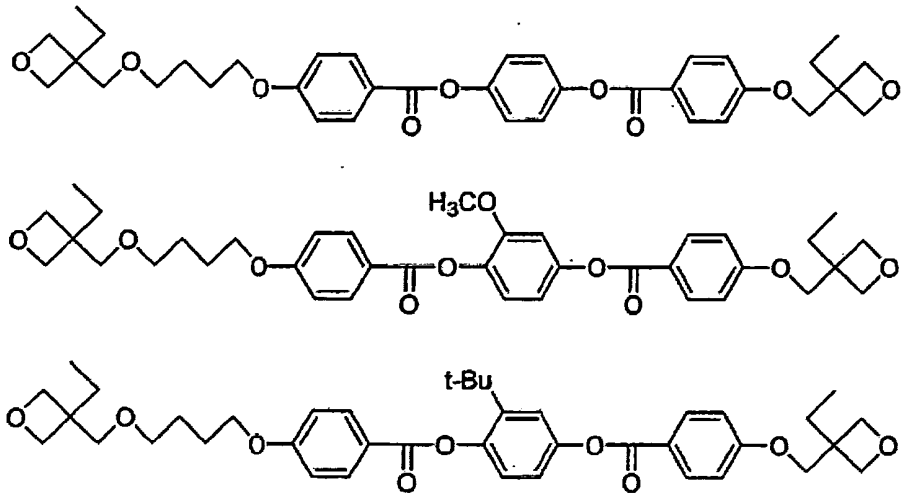
專利文獻 5：日本專利特開平 9－3454 號公報

專利文獻 6：日本專利特開 2004－315736 號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種化合物，其無上述各種問題，即，無需在惰性氣體環境下或防止與空氣接觸等繁雜步驟，且，不含有如(甲基)丙烯酸酯基或環氧基之難以合成之官能基，無論所獲得之化合物有無液晶性，均與其他化合物之相溶性優異，並且提供一種含有該化合物之陽離子聚合性組成物及光學薄膜等。

本發明者們對易於合成且與各種化合物之相溶性優異之陽離子聚合性化合物進行研究，結果發現了具有作為聚合性基之陽離子聚合性氧雜環丁基之二氧雜環丁烷化合物，於該化合物與陽離子聚合性之化合物之組成物不產生相分離而均勻地進行液晶配向後，可容易地使其進行聚合而使配向固定化，以實現薄膜化，從而開發出於液晶配向



以通式(1)所表示之本發明之二氧雜環丁烷化合物，可根據有機化學中之通常合成方法而合成，合成方法並無特別限定。

於合成時，因氧雜環丁基具有陽離子聚合性，故考慮到於強酸性條件下會引起聚合或開環等副反應，必須選擇反應條件。再者，氧雜環丁基與作為類似陽離子聚合性官能基之環氧乙烷(oxirane)基等相比，其產生副反應之可能性低。進而，其有時不斷與類似之醇、酚、羧酸等各種化合物反應，亦可考慮使用適當保護基。所合成之粗氧雜環丁烷衍生物，可以再結晶、管柱層析法等方法進行精製。尤其，對於結晶性高達某種程度者，再結晶係有效手段，而對於常溫下無法再結晶之化合物，有時可藉由於-20℃等低溫下冷卻而再結晶。

作為更具體的合成方法，例如可列舉以羥基苯甲酸作為起始化合物，例如藉由威廉森之醚合成法等，使氧雜環丁基鍵結，繼而以醯氯法或藉由碳化二醯亞胺之縮合法等，使所獲得之化合物與適用於本發明之二醇進行鍵結之方

法；或相反地預先以適當保護基保護羥基苯甲酸之羥基，使其與適用於本發明之二醇進行縮合後，使保護基脫離，再使適當之氧雜環丁烷化合物(例如鹵代烷基氧雜環丁烷等)與羥基進行反應之方法等。

氧雜環丁烷化合物與羥基之反應，可根據所使用之化合物之形態或反應性而選定適當反應條件，通常，反應溫度選為-20℃～180℃、較佳為10℃～150℃，反應時間為10分鐘～48小時、較佳為30分鐘～24小時。若超出該等範圍，則反應不充分，或者會產生副反應，故不理想。又，兩者之混合比例，相對於每1當量之羥基，氧雜環丁烷化合物較佳為0.8～1.2當量。

反應雖於無溶劑條件下亦可進行，但通常於適當溶劑下進行。若所使用之溶劑不妨礙作為目的之反應，則並無特別限制，例如可列舉苯、甲苯及二甲苯等芳香族烴；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺及N-甲基吡咯啶酮等醯胺類；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類；二丁醚、乙二醇二甲醚及二乙二醇二甲醚等醚類；乙酸乙酯、苯甲酸乙酯等酯類或該等之混合物。

又，本發明係關於一種包含上述二氧雜環丁烷化合物及具有陽離子聚合性基之化合物(本發明之二氧雜環丁烷化合物除外)的陽離子聚合性組成物。

本發明之陽離子聚合性組成物包含本發明之二氧雜環丁烷化合物，及除該二氧雜環丁烷化合物外之其他具有陽離子聚合性基之化合物，其較佳為至少含有5質量%～60

種類，較佳為表現出液晶性之寡聚物或高分子液晶性化合物，作為高分子液晶性化合物，可使用主鏈型、側鏈型之任一者。作為主鏈型高分子液晶性化合物，可列舉：聚酯、聚酯醯胺及聚碳酸酯等，作為側鏈型高分子液晶性化合物，可列舉：聚丙烯酸酯、聚矽氧烷及聚丙二酸酯等。

作為主鏈型液晶性聚酯之合成方法，可採用於合成一般聚酯時所使用之方法，並無特別限定。例如可使用：使羧酸單位於醯氯化物或磺酸酐等中進行活性化，將其於鹼之存在下與酚單位反應之方法(醯氯法)；或使用 DCC(二環己基碳二亞胺)等縮合劑使羧酸單位與酚單位直接縮合之方法；使酚單位乙醯化，將其於熔融條件下與羧酸單位進行脫乙酸聚合之方法等。其中，於使用熔融條件下之脫乙酸聚合之情況下，因具有陽離子聚合性之單體單位存在於反應條件下產生聚合或分解反應之虞，故多數情況下必須嚴格控制反應條件，有時以採用以下方法為佳：根據情形使用適當保護基，或使其先與具有其他官能基之化合物反應之後，再導入陽離子聚合性基等。又，亦可以再結晶、再沈澱等方法將藉由聚合反應所獲得之粗主鏈型液晶性聚酯進行精製。

亦可以各種方法合成側鏈型高分子液晶性化合物，例如於聚(甲基)丙烯酸酯之情況下，可使用於單末端具有陽離子聚合性基之表現出液晶性之(甲基)丙烯酸系化合物，藉由自由基聚合或陰離子聚合而僅聚合(甲基)丙烯酸基，以獲得具有陽離子聚合性基之側鏈型高分子液晶性化合物。

作為自由基聚合之例，可列舉：將(甲基)丙烯酸系化合物溶解於二甲基甲醯胺(DMF)等溶劑中，將 2,2'-偶氮二異丁腈(AIBN)或過氧化苯甲醯(BPO)等作為起始劑，於 60～110℃下反應數小時之方法。又，為了使液晶相穩定出現，進行以溴化銅(Ⅰ)/2,2'-聯吡啶系或 2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(TEMPO)系等作為起始劑之活性(living)自由基聚合而控制分子量分佈之方法亦有效。該等自由基聚合必須於嚴格之脫氧條件下進行。

作為陰離子聚合之例，可列舉：將(甲基)丙烯酸系化合物溶解於四氫呋喃(THF)等溶劑中，以有機鋰化合物、有機鈉化合物及格林納試藥等強鹼作為起始劑而進行反應之方法。又，亦可藉由將起始劑或反應溫度最適化而進行活性陰離子聚合，以控制分子量分佈。該等陰離子聚合必須嚴格於脫水且脫氧條件下進行。

又，視需要，亦可將其他可共聚合之化合物進行共聚合。共聚合之化合物並無特別限定，較佳的是為了使用所合成之高分子化合物表現出液晶性之化合物並提高液晶性，而具有液晶原基之(甲基)丙烯酸系化合物。

再者，具有陽離子聚合性基之(甲基)丙烯酸系化合物之合成法亦無特別限制，可藉由應用於一般有機化學合成法中所使用之方法而合成。

例如，以威廉森之醚合成法或使用縮合劑之酯合成法等手段，將具有陽離子聚合性基之部位與具有(甲基)丙烯酸基之部位進行鍵結，藉此可容易地合成具有陽離子聚合性

基及(甲基)丙烯酸基這 2 個反應性完全不同的官能基之具有陽離子聚合性基的(甲基)丙烯酸系化合物。

本發明之陽離子聚合性組成物包含具有陽離子聚合性基之化合物，因此，其聚合(硬化)時較佳為添加陽離子產生劑。

陽離子產生劑有藉由適當光而產生陽離子之光陽離子產生劑、及藉由熱而產生陽離子之熱陽離子產生劑(以下，有時將兩者合稱為陽離子產生劑)，本發明之陽離子聚合性組成物中，可分別使用單個，亦可併用兩者。又，亦可視需要併用各種增感劑。

更詳細地說明，本發明中所稱之光陽離子產生劑，係指藉由照射適當波長之光而產生陽離子之化合物，可例示有機銃鹽系、鎓(iodonium)鹽系及鏻鹽系等。作為該等化合物之對離子，可較佳地使用銻酸鹽、磷酸鹽及硼酸鹽等。作為具體之化合物，可列舉：$Ar_3S^+SbF_6^-$、$Ar_3P^+BF_4^-$、$Ar_2I^+PF_6^-$(此處，Ar 表示苯基或取代苯基)等。又，亦可使用磺酸酯類、三咔類、重氮甲烷類、β-酮碸、亞胺基磺酸鹽、苯偶姻磺酸鹽等。

又，本發明中所稱之熱陽離子產生劑，係藉由於適當溫度下加熱而產生陽離子之化合物，例如可列舉：苄基銃鹽類、苄基銨鹽類、苄基吡啶鎓(pyridinium)鹽類、苄基鏻鹽類、肼鎓(hydrazinium)鹽類、羧酸酯類、磺酸酯類、胺基醯亞胺類、五氯化銻-乙醯氯錯合物、二芳基鎓鹽-二苄基氧基銅、鹵化硼-三級胺加成物等。

又，可製備預先添加有路易斯酸等產生陽離子之化合物的陽離子聚合性組成物，於塗佈・乾燥等處理後，產生陽離子並使之聚合。於陽離子聚合性組成物表現出液晶性的情況下，亦可採用於液晶配向形成後、或在液晶配向形成之同時，使陽離子聚合性基聚合之方法，然而，若可使液晶配向步驟與聚合步驟分離，大多可兼顧充分之液晶配向及聚合度，實際上更佳為使用藉由熱或光等進行明顯化之陽離子劑。

於使用熱陽離子產生劑之情況下，在低於熱陽離子產生劑之活性化溫度(通常所使用之指標為50%解離溫度)之溫度下，為使上述聚合性液晶性組成物配向而進行熱處理，繼而，可於本步驟中藉由加熱至活性化溫度以上，使所使用之熱陽離子產生劑解離，藉由所產生之陽離子使陽離子聚合性基進行反應。作為該方法之優點，可列舉：可僅利用熱處理設備而進行液晶配向及聚合反應。然而，另一方面，亦可列舉如下缺點：因僅藉由加熱(溫度之不同)而分離配向及聚合之步驟，故配向時會進行若干聚合反應，或即使於聚合步驟中反應仍未充分進行等。

於使用光陽離子產生劑之情形下，若於暗條件(光陽離子產生劑不會解離之程度的光遮蔽條件)下進行用於液晶配向之熱處理，則陽離子聚合性組成物不會於配向段階進行聚合或分解，可具有充分流動性而進行配向。其後，可藉由照射來自發出適當波長光之光源的光，而產生陽離子，以使陽離子聚合性組成物進行聚合(硬化)。

該等陽離子產生劑於陽離子聚合性組成物中之添加量，根據構成所使用之陽離子聚合性組成物之化合物、各種添加劑、或氧雜環丁基當量等而有所不同，因此不可一概而言，但作為相對於陽離子聚合性組成物的質量比，通常為 100 ppm～30%，較佳為 1000 ppm～25%，更佳為 0.2%～20%，最佳為 0.5%～15%之範圍。於小於 100 ppm 之情況下，存在所產生之陽離子之量不充分而不進行聚合之虞，又，於大於 30%之情況下，存在陽離子產生劑解離後之殘存物等易大量殘留而著色，使耐光性惡化等之虞，因此，不管何種情況均不理想。

上述陽離子產生劑中，可藉由光而產生陽離子之光陽離子產生劑，因於上述陽離子聚合性組成物具有液晶性之情況等之時，可於表現液晶相之任意溫度下產生陽離子而進行聚合(硬化)，故特佳。

如此，可藉由將本發明之陽離子聚合性組成物製成薄膜狀而進行聚合(硬化)，以製造光學薄膜。

其次，就使用本發明之陽離子聚合性組成物之光學薄膜之製造方法加以詳細說明。作為光學薄膜之製造方法，並非限定於該等，較佳為經過下述方法中所表示之各步驟。

由本發明之陽離子聚合性組成物所製造之光學薄膜，可為以下任一形態：直接形成於基板上之形態(基板/(配向膜)/光學薄膜)；於與基板不同之透明基板薄膜等上轉印光學薄膜之形態(透明基板薄膜/光學薄膜)；或者，於光學薄膜存在自身支持性時，為光學薄膜單層形態(薄膜)。

作為可用於本發明中之基板，考慮到陽離子聚合性組成物表現出液晶性的情況，較佳為可形成液晶配向基板者，可例示：聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚碸、聚碸、聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘甲酸乙二酯、聚芳酯化合物、三乙醯纖維素、環氧樹脂、酚樹脂、環烯烴聚合物等之薄膜及該等薄膜之單軸延伸薄膜等。該等薄膜即使不利用製造方法而進行重新表現出配向能力之處理，對本發明之陽離子聚合性組成物仍可表現出充分之能力，但於能力不充分等情況下，亦可使用視需要進行如下處理之薄膜：對將該等薄膜於適當之加熱下進行延伸之薄膜面，以嫘縈布等進行單方向摩擦之所謂摩擦處理；於薄膜上設置包含聚醯亞胺、聚乙烯醇、矽烷偶合劑等眾所周知的配向劑之配向膜而進行摩擦處理；氧化矽等之斜向蒸鍍處理，或將該等適當組合等，而使之表現出配向性能之薄膜。又，亦可將於表面設置有規則的細微凹槽之鋁、鐵、銅等之金屬板或各種玻璃板等用作基板。

於基板並非光學等向，或所獲得之光學薄膜於最終目標之使用波長區域中使用不透明基板之情況下，亦可使用自於配向基板上所形成之形態至光學性等向之薄膜或最終使用波長區域中轉印至透明基板上之形態。作為該轉印方法，例如可列舉：如於日本專利特開平 4－57017 號公報或日本專利特開平 5－333313 號公報中所揭示，經由黏・接著劑，將光學薄膜層積層於與最初之基板不同之其他透

明基板後，視需要，對黏・接著劑實施硬化處理，藉由自該積層體上剝離最初之基板而僅轉印光學薄膜之方法等。

作為上述透明基板，例如可列舉：Fujitac(富士寫真薄膜(股)產品)、Konicatac(Konica(股)產品)等之三乙酸纖維素薄膜，TPX 薄膜(三井化學(股)產品)，ARTON 薄膜(JSR(股)產品)，Zeonex 薄膜(日本 Zeon(股)產品)，Acryplene 薄膜(三菱嫘縈(股)產品)等，又，視需要，作為透明基板亦可使用將偏光板或聚碳酸酯、環烯烴聚合物、聚酯等進行延伸而獲得之相位差薄膜。進而，有時亦使用石英板或玻璃板。再者，上述偏光板無論是否有保護層均可使用。

於轉印中所使用之黏・接著劑若為光學級，則無特別限制，例如可列舉：丙烯酸系、環氧樹脂系、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系、橡膠系、胺基甲酸乙酯系及該等之混合物系，或熱硬化型及/或光硬化型、電子束硬化型等各種反應性者。

上述反應性者之反應(硬化)條件，因根據構成黏・接著劑之成分、黏度或反應溫度等條件而變化，故可選擇適合各自之條件。例如，於光硬化型之情況下，使用與下述光陽離子產生劑之情況相同之光源，且可使用相同之照射量，電子束硬化型之情況之加速電壓，通常為 10 kV～200 kV，較佳為 25 kV～100 kV。

光學薄膜係可藉由將陽離子聚合性組成物以熔融狀態塗佈於配向基板上之方法，或將陽離子聚合性組成物之溶

液塗佈於基板上之方法等而製造。塗佈於配向基板上之塗膜，於進行乾燥、視需要進行熱處理及/或延伸等操作後，經光照射及/或加熱處理(聚合)，而製成光學薄膜。

關於用於製備陽離子聚合性組成物之溶液的溶劑，若為可溶解構成本發明之陽離子聚合性組成物之各成分等，且可於適當條件下蒸餾除去之溶劑，則並無特別限制，通常可較佳使用丙酮、甲基乙基酮、異佛爾酮、環己酮等酮類；丁氧基乙醇、己氧基乙醇、甲氧基-2-丙醇等醚醇類；乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸甲氧基丙酯、乳酸乙酯、γ-丁內酯等酯類；酚、氯苯酚等酚類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啶酮等醯胺類；氯仿、四氯乙烷、二氯苯等鹵代烴類等；或該等之混合系。又，為了於基板上均勻地形成塗膜，亦可於溶液中添加界面活性劑、消泡劑、調平劑等。進而，可於不脫離本發明目的之範圍內，以著色為目的亦可添加染料或顏料等。

關於塗佈方法，若為可確保塗膜之均勻性之方法，則並無特別限定，可採用眾所周知之方法。例如可列舉：輥塗(roll coat)法、模塗佈(die coat)法、浸漬塗佈(dip coat)法、簾幕式塗佈(curtain coat)法、旋塗(spin coat)法等。於塗佈後，亦可加入藉由加熱器或吹熱風等方法而除去溶劑(乾燥)之步驟。

塗佈膜厚因可視所使用之陽離子聚合性組成物之物性(折射率異向性、組成等)或所獲得之光學薄膜之用途等而

調整，故無法一概而定，但乾燥後之膜厚度為 0.1～20 μm，較佳為 0.3～10 μm。於陽離子聚合性組成物具有折射率異向性之情況下，延遲(retardation)值(折射率異向性值×膜厚度)為 20～1000 nm，較佳為 50～800 nm。若為該範圍之外，則難以表現出作為目的之效果，故不理想。

於塗膜上進行光照射及/或加熱處理以進行聚合(硬化)之前，若有必要，亦可進行熱處理等。該熱處理，較佳為於陽離子聚合性組成物表現出液晶性之情況下加入，藉由加熱至所使用之陽離子聚合性組成物之液晶相表現溫度範圍，且藉由該組成物本來所具有之自身配向能力而使液晶配向。作為熱處理條件，因視所使用之陽離子聚合性組成物之液晶相行為溫度(轉移溫度)，其最適條件或限界值有所不同，故不可一概而論，通常為 10～250℃，較佳為 20～200℃之範圍。若為過低之溫度，則有無法充分進行液晶配向之虞，又，若於高溫下，則有會對含有氧雜環丁基之陽離子聚合性基或基板造成不良影響之虞。又，熱處理時間通常為 3 秒鐘～30 分鐘，較佳為 10 秒鐘～10 分鐘之範圍。若熱處理時間小於 3 秒鐘，則有無法充分完成液晶配向之虞，又，若處理時間超過 30 分鐘，則生產性極差，因此，不論於任種情況下均不理想。藉由該陽離子聚合性組成物之熱處理等而完成液晶之配向之後，於此狀態下藉由聚合反應使基板上之組成物硬化。本發明中之聚合・硬化步驟，其目的在於，藉由使所塗佈之膜進行聚合・硬化反應而使液晶配向狀態固定化，以變成更堅固之膜。

於使用光陽離子產生劑之情況下，為產生陽離子而照射自發出適當波長光之光源的光。作為光照射之方法，根據所使用之光陽離子產生劑之種類或量，其照射波長、照射強度、照射時間等之最適值有所不同，可照射於光陽離子產生劑之吸收波長區域附近具有光譜之金屬鹵素燈、高壓水銀燈、低壓水銀燈、氙氣燈、電弧燈、雷射、同步加速器放射光源等光源之光，而使光陽離子產生劑裂解。作為每單位面積(1平方厘米)之照射量，累計照射量通常為1～2000 mJ，較佳為10～1000 mJ之範圍。但於光陽離子產生劑之吸收區域與光源之光譜顯著不同之情況、或陽離子聚合性組成物自身具有光源波長之吸收能力之情況等時，並不限於此。於該等情況下，亦可採用將適當光增感劑、或吸收波長不同之2種以上之光陽離子產生劑混合使用等方法。

藉由如以上步驟所製造之光學薄膜變得充分堅固。具體而言，該光學薄膜係藉由硬化反應而三次元鍵結，其與硬化前相比，不僅耐熱性提高，而且耐刮傷性、耐摩耗性、耐龜裂性等機械強度亦大幅度提高。本發明意在實現提高熱·機械強度之目的，並且提供於陽離子聚合性組成物具有液晶性之情況下可實現嚴格控制液晶配向之方法，其工業意義大。

再者，於本發明之陽離子聚合性組成物具有液晶性之情況，，可藉由適當選定視需要而添加之化合物，以控制其配向構造，可製造將向列配向、扭轉向列配向、膽固醇式

配向、向列混成配向等固定化的光學薄膜，其根據配向構造而有各種用途。

於該等光學薄膜中，例如，將向列配向、扭轉向列配向固定化之薄膜，可用作 STN 型、TN 型、OCB 型、HAN 型等透過型或反射型液晶顯示裝置之補償板。將膽固醇配向固定化之薄膜，可用於亮度提高用之偏光反射薄膜、反射型彩色濾光片，產生起因於選擇反射能力之藉由視角之反射光之色彩變化的安全元件及各種裝飾薄膜等。又，將向列混成配向固定化之薄膜，利用自正面觀察時之延遲，或者產生面對延遲值(薄膜之傾斜)之非對稱性，而用於 TN 型液晶顯示裝置之視角改善薄膜等。又，具有 1/4 波長板機能之光學薄膜，可與偏光板組合，而用作反射型液晶顯示裝置或 EL 顯示裝置之反射防止濾光片等。

[實施例]

以下列舉實施例具體說明本發明，但本發明並非限定於該等者。再者，於實施例中所使用之各分析方法如下。

(1)^{1}H-NMR 及 ^{13}C-NMR 之測定

將化合物溶解於重氫化氯仿或重氫化二甲基亞碸中，以 VARIAN 公司製造之 INOVA 400 進行測定。

(2)液晶相行為之觀察

液晶相行為係於 Mettler 公司製造之高溫載台 FP82HT 上，一面加熱試料，一面以 OLYMPUS 光學(股)製造之 BH2 偏光顯微鏡進行觀察。

相轉移溫度係藉由 Perkin－Elmer 公司製造之示差掃

描熱量儀 DSC7 而測定。

再者，DSC 測定條件(氮氣流下)如下。

步驟 1：以 5℃/min 自 25℃升溫至 150℃。

步驟 2：以 5℃/min 自 150℃降溫至 25℃。

步驟 3：以 5℃/min 自 25℃升溫至 200℃。

以步驟 2 及 3 中所顯現之峰值作為相轉移溫度。DSC 圖表之縱軸表示伴隨於相變化之熱量變化，其上之凸出之峰表示吸熱。又，相行為之揭示中，C 表示結晶相，Ch 表示膽固醇相，Nm 表示向列相，Iso 表示等方性液體相。又，相行為之說明中，例如 C－Iso 之記號表示 C 與 Iso 之間的相變化。

(3)光學薄膜之參數測定

向列配向之延遲值(Δnd)測定係使用王子計測機器(股)製造之 KOBRA－20ADH。測定波長除特別說明以外均使用 550 nm。

向列混成配向之平均傾角係採用使用王子計測機器(股)製造之 KOBRA－20ADH 所測定之自-50°至 50°之 10°刻度之 Δnd，由以線形假定傾角變化之模擬而算出。

扭轉向列構造之扭轉角度以及 Δnd 係使用 Shintech(股)製造之 Optipro 進行測定。

(4)膜厚之測定

使用 SLOAN 製造之 SURFACE TEXTURE ANALYSIS SYSTEM Dektak 3030ST。又，亦併用干涉波測定(日本分光(股)製 紫外·可見·近紅外分光光度計 V－570)及自折射率之

資料計算膜厚之方法。

(5)GPC之測定

將化合物溶解於四氫呋喃中，將TSK－GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000、SuperH4000串聯於Tosoh公司製造之8020GPC系統，以四氫呋喃作為溶出液而進行測定。分子量之較正使用聚乙烯標準。

(6)IR之測定

使用Mattson公司製造之GenesisⅡ之FT－IR。

(7)透過光譜之測定

透過光譜係使用日本分光(股)製造之紫外·可見·近紅外分光光度計V－570。

記述於參考例及實施例中所揭示之各流程中之簡稱。

DCC：1,3-二環己基碳二亞胺

DMAP：4-二甲胺基吡啶

DCM：二氯甲烷

PPTS：對甲苯磺酸酯吡啶鎓鹽

THF：四氫呋喃

DMF：二甲基甲醯胺

BHT：2,6-二(第三丁基)-4-甲基酚

TEA：三乙基胺

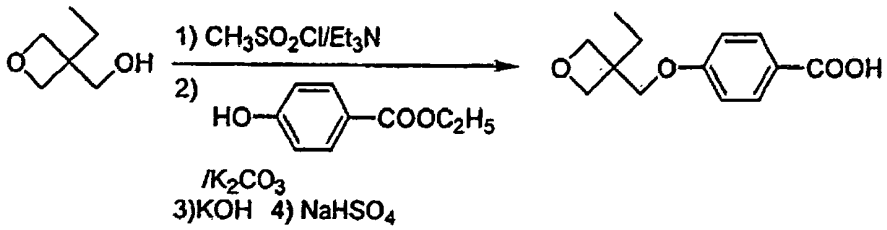
iPr：異丙基

＜參考例1(具有氧雜環丁基之中間體化合物1之合成)＞

依照下述流程1，將3-乙基-3-羥甲基氧雜環丁烷(東亞合成(股)製，商品名OXT－101)作為原料，以合成具有氧

雜環丁基之中間體化合物 1。

[流程 1]

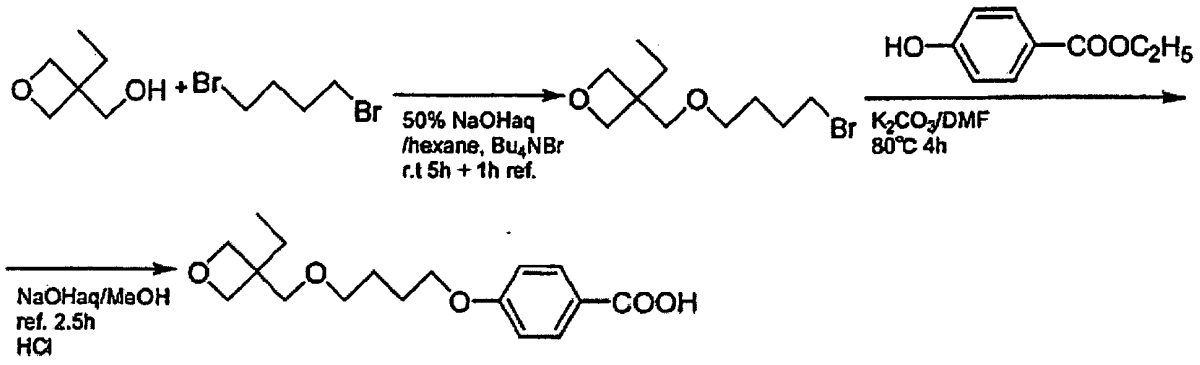


有氧雜環丁基之中間體化合物 1

<參考例 2(具有氧雜環丁基之中間體化合物 2 之合成)>

依照流程 2，合成具有氧雜環丁基之中間體化合物 2。

[流程 2]

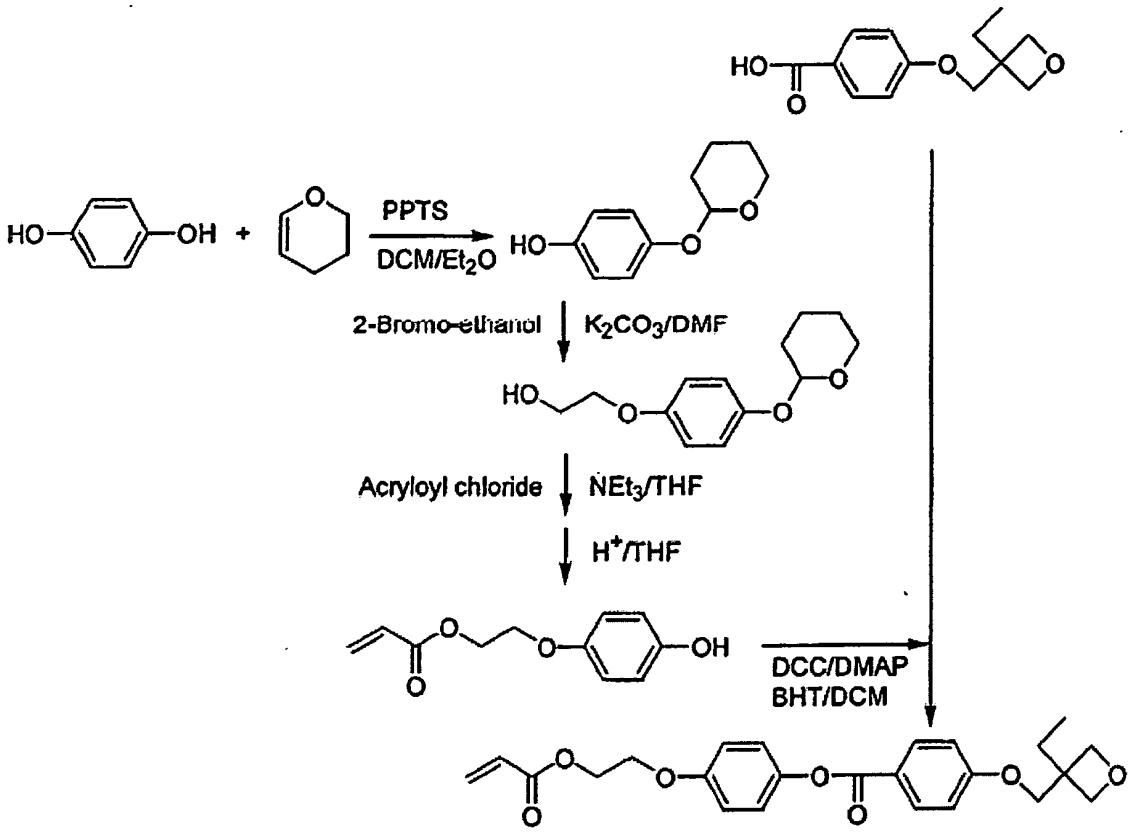


具有氧雜環丁基之中間體化合物 2

<參考例 3(丙烯酸化合物 3 之合成)>

依照下述流程 3，合成丙烯酸化合物 3。

[流程 3]

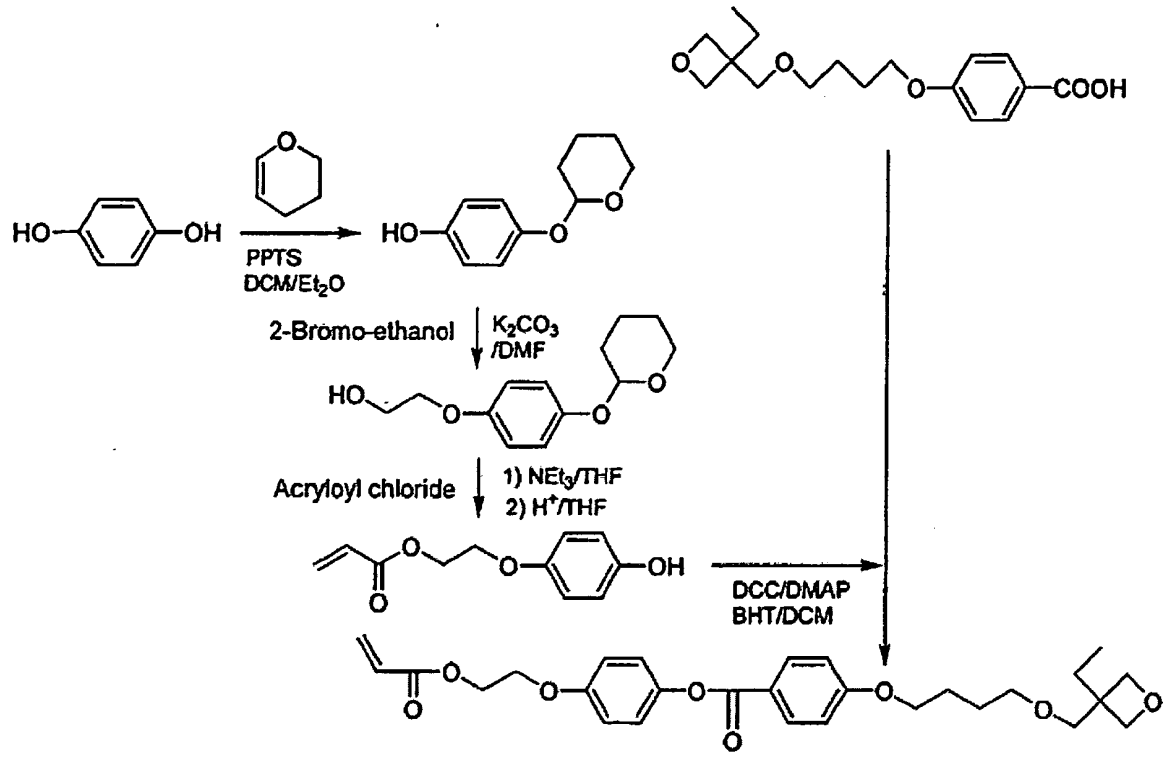


丙烯酸化合物 3

＜參考例 4(丙烯酸化合物 4 之合成)＞

依照流程 4，合成丙烯酸化合物 4。

[流程 4]

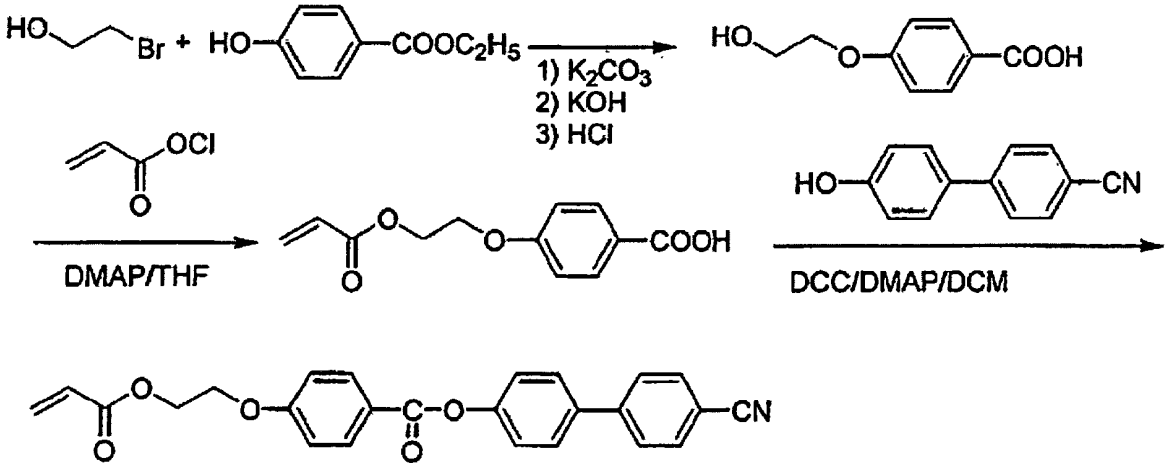


丙烯酸化合物 4

＜參考例 5(丙烯酸化合物 5 之合成)＞

依照流程 5，合成丙烯酸化合物 5。

[流程 5]

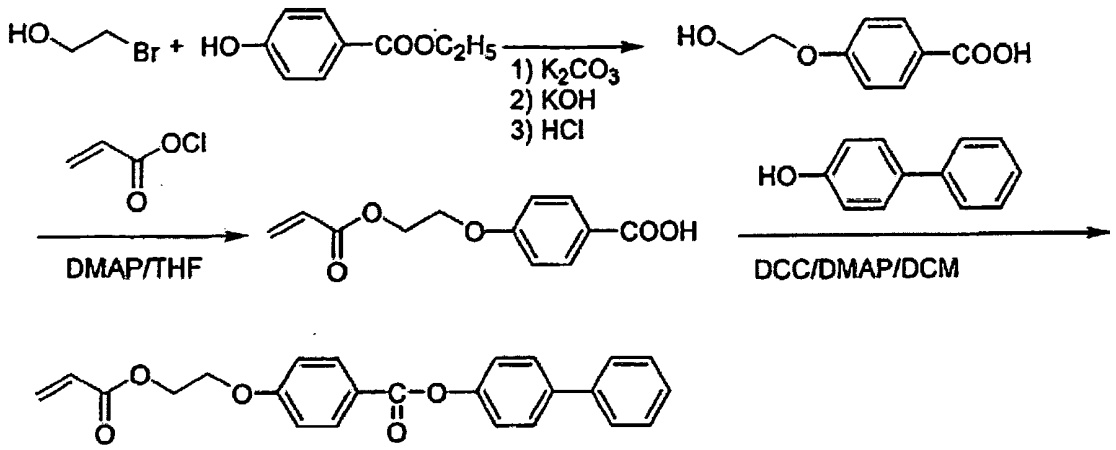


丙烯酸化合物 5

＜參考例 6(丙烯酸化合物 6 之合成)＞

依照流程 6，合成丙烯酸化合物 6。

[流程 6]

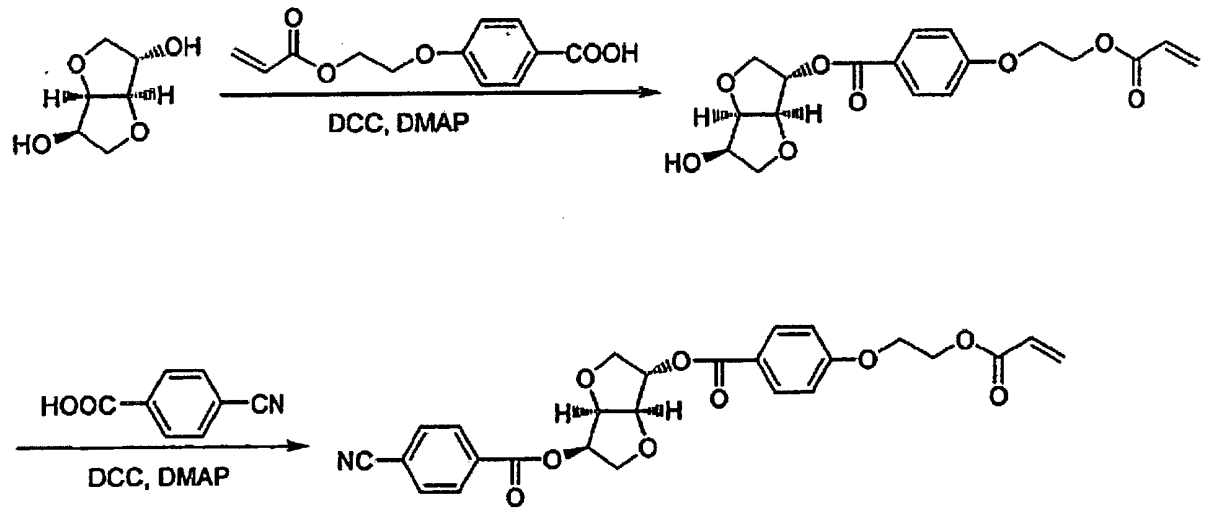


丙烯酸化合物 6

＜參考例 7(具有手性源之丙烯酸化合物 7 之合成)＞

依照流程 7，合成具有手性源之丙烯酸化合物 7。

[流程 7]



具有手性源之丙烯酸化合物 7

＜參考例 8(側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8 之合成)＞

將 2 份之丙烯酸化合物 3(莫耳比)與 8 份之丙烯酸化合物 5(莫耳比)，以 2,2'-偶氮二異丁腈作為起始劑，以 DMF 作為溶劑，於氮氣、90℃下，進行 6 小時自由基聚合，再沈澱於甲醇中而進行精製，藉此，合成側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8。

利用 GPC 測定之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8 之重量平均分子量為 9,100。

根據 DSC 測定，玻璃轉移點(Tg)為 82℃。由自高溫載臺上之偏光顯微鏡之觀察，於 Tg 以上之溫度下會表現向列液晶相，Nm－Iso 轉移溫度為 248℃。

＜參考例 9(側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 9 之合成)＞

將 2 份之丙烯酸化合物 4(莫耳比)及 6 份之丙烯酸化合物 5(莫耳比)及 2 份之丙烯酸化合物 6(莫耳比)，以 2,2'-偶氮二異丁腈作為起始劑，以 DMF 作為溶劑，於氮氣、90℃下，進行 6 小時自由基聚合，於甲醇中進行再沈澱並精製，藉此，合成側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 9。

利用 GPC 所測定之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 9 之重量平均分子量為 9,700。

根據 DSC 測定，玻璃轉移點(Tg)為 78℃。由自高溫載臺上之偏光顯微鏡之觀察，於 Tg 以上之溫度下會表現向列液晶相，Nm－Iso 轉移溫度為 229℃。

＜參考例 10(側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 10 之合成)＞

將 2 份之丙烯酸化合物 3(莫耳比)及 7.3 份之丙烯酸化

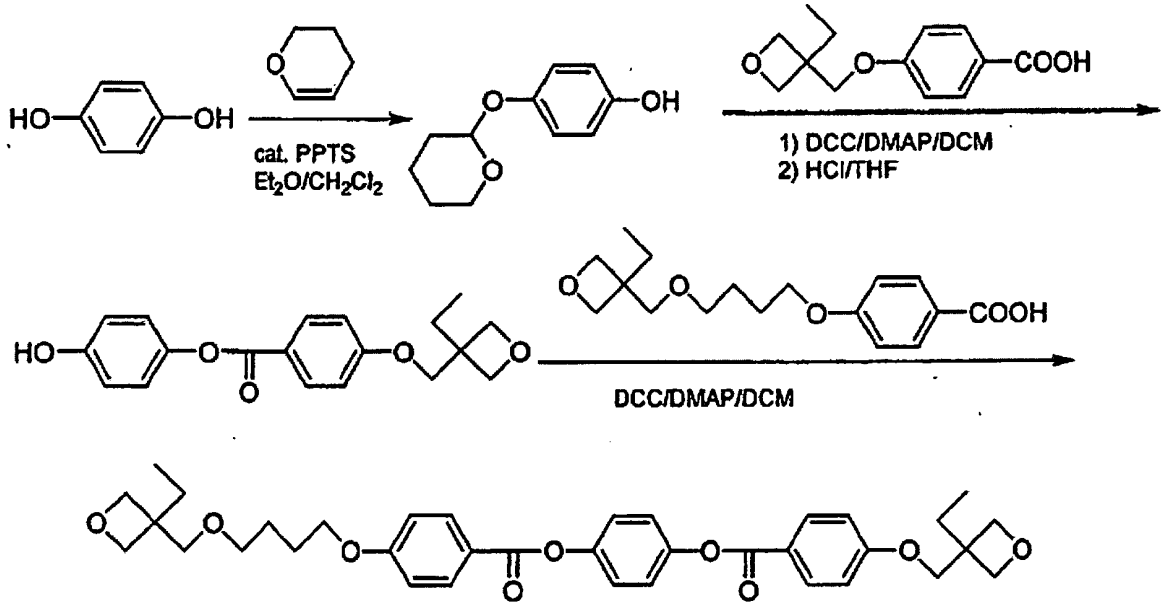
合物 5(莫耳比)及 0.7 份之具有手性源之丙烯酸化合物 7(莫耳比)，以 2,2'-偶氮二異丁腈作為起始劑，以 DMF 作為溶劑，於氮氣、90℃下，進行 6 小時自由基聚合，於甲醇中進行再沈澱並精製，藉此，合成具有氧雜環丁基之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 10。

利用 GPC 所測定之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 10 之重量平均分子量為 8,900。

根據 DSC 測定，玻璃轉移點(Tg)為 85℃。由自高溫載臺上之偏光顯微鏡之觀察，於 Tg 以上之溫度下會表現膽固醇液晶相，Ch－Iso 轉移溫度為 218℃。

＜實施例 1(二氧雜環丁烷化合物 1 之合成)＞

[流程 8]



二氧雜環丁烷化合物 1

依照上述流程 8，以對苯二酚、3,4-二羥基二氫吡喃、具有氧雜環丁基之中間體化合物 1、及具有氧雜環丁基之

中間體化合物2作為原料，合成二氧雜環丁烷化合物1。所獲得之化合物係以利用己烷/乙酸乙酯溶劑之再結晶進行精製。再結晶品於室溫下係白色固體。

二氧雜環丁烷化合物1之^{1}H-NMR圖譜示於圖1，又，DSC測定結果示於圖2。

由DSC結果及利用偏光顯微鏡之觀察可明確，二氧雜環丁烷化合物1表現C－ISO之相行為，並不表現液晶性。

(1)^{1}H-NMR($CDCl_3$;TMS)中之二氧雜環丁烷化合物1之峰位置

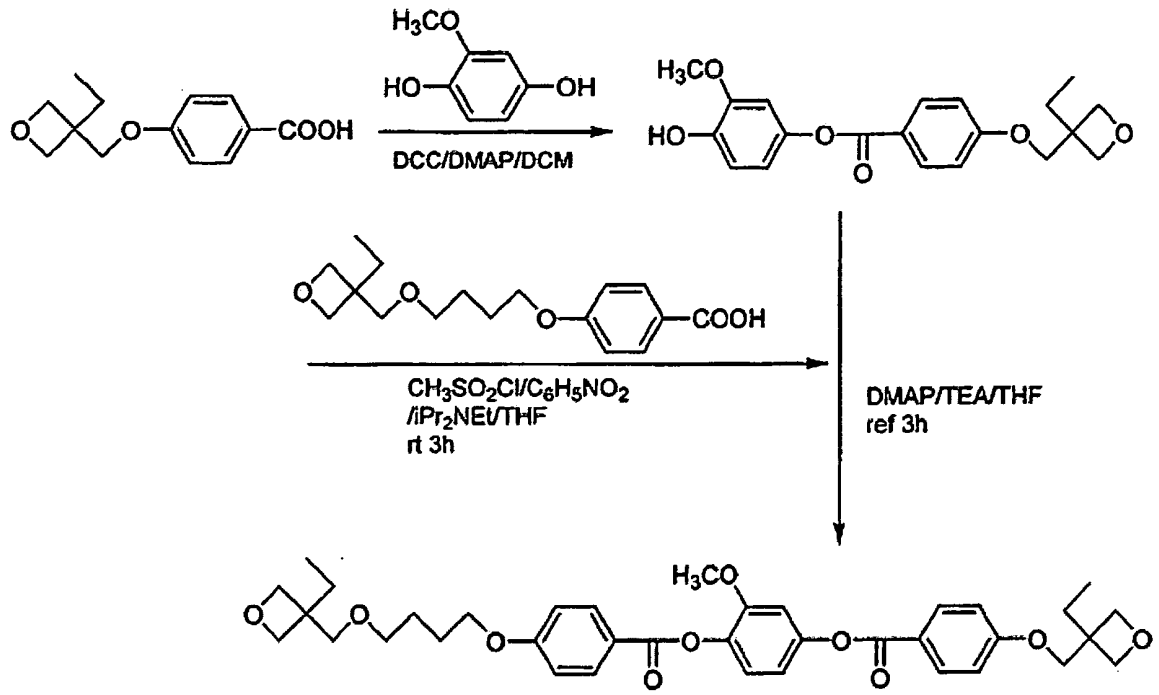
δ 0.9 (t, 3H), 1.0 (t, 3H), 1.7 (dd, 2H), 1.8 (m, 2H), 1.9 (m, 4H), 3.6 (t, 4H), 4.1 (t, 2H), 4.2 (s, 2H), 4.4 (d, 2H), 4.5 (d, 2H), 4.5 (d, 2H), 4.6 (d, 2H), 7.0 (dd, 4H), 7.3 (s, 2H), 8.2 (dd, 4H)。

(2)^{13}C-NMR($CDCl_3$;TMS)中之二氧雜環丁烷化合物1之峰位置

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。

＜實施例2(二氧雜環丁烷化合物2之合成)＞

[流程9]



二氧雜環丁烷化合物 2

依照上述流程 9，合成二氧雜環丁烷化合物 2。所獲得之化合物係藉由己烷/乙酸乙酯溶劑以矽膠層析法進行精製。所獲得之精製品於室溫下係白色固體。

所獲得之二氧雜環丁烷化合物 2 之 ^{1}H-NMR 圖譜示於圖 3，又，DSC 測定結果示於圖 4。

於 DSC 之步驟 2 及步驟 3 中未觀測到吸收放熱峰。又，由高溫載臺上之偏光顯微鏡觀察中，於升溫時僅觀測到 C－Iso 之相行為。由該等可明確，二氧雜環丁烷化合物 2 不具有液晶相。

(1)^{1}H-NMR($CDCl_3$;TMS)中之二氧雜環丁烷化合物 2 之峰位置

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,

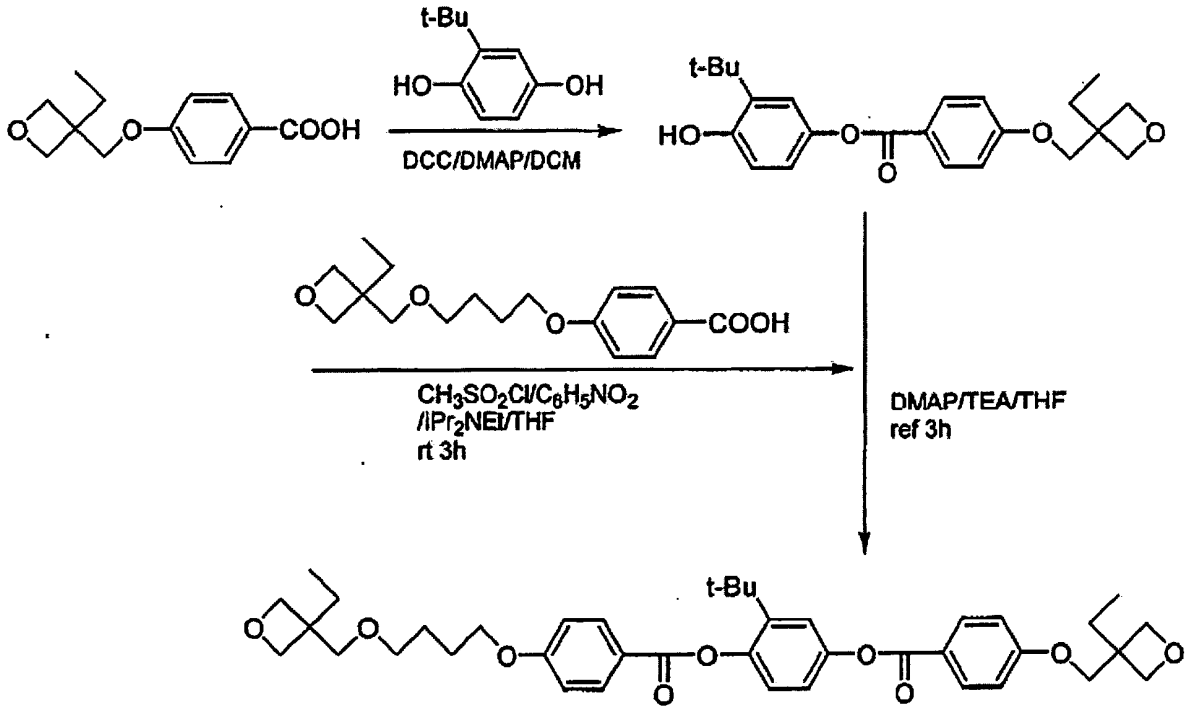
2H), 6.9 (m, 1H), 6.9 (d, 1H), 7.0 (d, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.2 (s, 1H), 8.2(m, 4H)。

(2)^{13}C-NMR($CDCl_3$;TMS)中之二氧雜環丁烷化合物2之峰位置

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。

＜實施例3(二氧雜環丁烷化合物3之合成)＞

[流程10]



二氧雜環丁烷化合物3

依照上述流程10，合成二氧雜環丁烷化合物3。所獲得

之化合物係藉由己烷/乙酸乙酯溶劑以矽膠層析法進行精製。

所獲得之二氧雜環丁烷化合物 3 之 ^{1}H-NMR 圖譜示於圖 5，又，DSC 測定結果示於圖 6。

於 DSC 之步驟 2 及步驟 3 中未觀測到發熱峰。又，由高溫載臺上之偏光顯微鏡觀察中，於升溫時僅觀測到 C－Iso 之相行為。由該等可明確，二氧雜環丁烷化合物 3 不具有液晶相。

(1)^{1}H-NMR($CDCl_3$;TMS)中之二氧雜環丁烷化合物 3 之峰位置

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)；

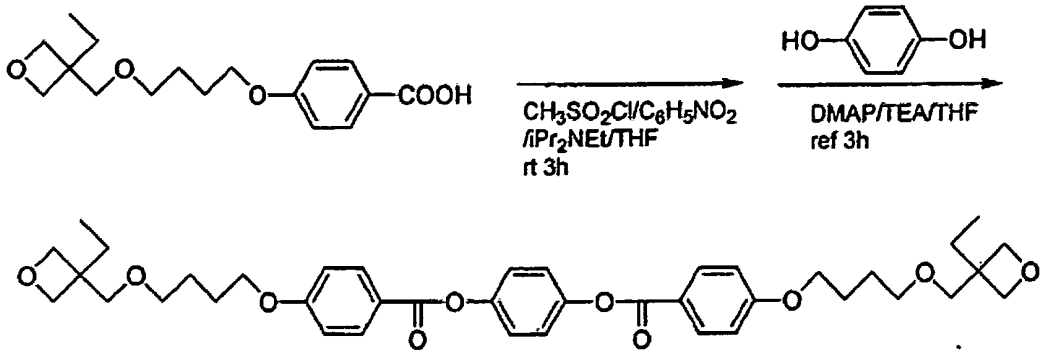
(2)^{13}C-NMR($CDCl_3$;TMS)中之二氧雜環丁烷化合物 3 之峰位置

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。

＜比較例 1(液晶性二氧雜環丁烷化合物 4 之合成)＞

依照流程 11，合成液晶性二氧雜環丁烷化合物 4。

[流程 11]



液晶性二氧雜環丁烷化合物 4

所獲得之二氧雜環丁烷化合物 4 之 ^{1}H-NMR 圖譜示於圖 7，又，DSC 測定結果示於圖 8。

於 DSC 之步驟 3 中，於 72℃下可觀測到 C－Nm 之吸熱峰，於 95℃下可觀測到 Nm－Iso 之吸熱峰。又，由高溫載臺上之偏光顯微鏡觀察中，於與 DSC 之各峰及大致相同之溫度附近，可觀測到 C－Nm 及 Nm－Iso 之相行為變化，二氧雜環丁烷化合物 4 具有液晶相。

＜實施例 4(使用側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8 之光學薄膜之製作)＞

將 0.8 g 之於參考例 8 中所合成之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8，及 0.2 g 之於實施例 1 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 1，溶解於 9 ml 之環己酮中，於暗處添加 0.30 g 之三烯丙基銃六氟銻酸鹽之 50%丙烯碳酸鹽溶液(Aldrich 公司製，試藥)，以孔徑為 0.45 μm 之聚四氟烯製過濾器過濾不溶分，以製備陽離子聚合性組成物之溶液。

使用旋塗法將該溶液塗佈於藉由嫘縈布摩擦處理表面

之厚度為100 μm之聚醯亞胺薄膜「KAPTON」(DUPONT公司製)上，塗佈後於60℃之加熱板上使之乾燥。一面將所獲得之聚醯亞胺薄膜上之陽離子聚合性組成物層加熱至145℃，於空氣環境下，藉由高壓水銀燈照射累計照射量為300 mJ/cm^{2}之紫外線光後，進行冷卻，以獲得硬化之陽離子聚合性組成物層。

用作基板之聚醯亞胺薄膜係褐色，因其不適合用作光學用薄膜，故經由紫外線硬化型接著劑UV－3400(東亞合成(股)製)，將所獲得之硬化陽離子聚合性組成物層轉印至三乙酸纖維素(TAC)薄膜，以獲得具有相位差之光學薄膜。即，於聚醯亞胺薄膜上之硬化陽離子聚合性組成物層之上，塗佈UV－3400以使厚度達到5 μm，以TAC薄膜進行層壓，自TAC薄膜側照射400 mJ/cm^{2}之紫外線光，使接著劑硬化後，剝離聚醯亞胺薄膜。

若於偏光顯微鏡下觀察所獲得之光學薄膜，則可觀測到無向錯等之單區之均勻向列混成液晶配向，由正面觀察之Δnd為102 nm。又，沿摩擦軸，於垂直起傾斜40°處觀察時之Δnd為142 nm，於相對之-40°傾斜處觀察時之Δnd為46 nm，為非對稱，任一角度均不存在Δnd為0 nm之點，因此可明確，該薄膜具有向列混成配向構造。所獲得之液晶薄膜之液晶性組成物層之厚度為0.85 μm。

進而，僅刮取該光學薄膜之陽離子聚合性組成物部分，使用DSC測定玻璃轉移點(Tg)，結果為未觀測到Tg。又，僅刮取光學薄膜之陽離子聚合性組成物部分，測定IR，

結果未檢測出於 980 cm^{-1} 附近可見之未反應之來自氧雜環丁基的峰。

將該薄膜經由無載劑(non carrier)黏著劑貼附於 2 mm 厚之碳酸鈉玻璃上，於其上使聚醯亞胺薄膜之摩擦方向與偏光板之吸收軸一致，而貼附偏光板(住友化學公司製 SQW－862)。於背光下，經由偏光板觀察該樣品，結果其為無不均的均勻薄膜。將該樣品於 110℃之恆溫槽中放置 100 小時後，取出，進行同樣之觀察，無特別之變化，未觀測到液晶配向之混亂。

又，薄膜之陽離子聚合性組成物層表面之鉛筆硬度為 4H 左右，可獲得充分堅固之膜。如此可知，藉由使用側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8，可製造維持良好液晶配向性，且液晶配向固定化後之熱穩定性及強度優異之光學薄膜。

＜比較例 2＞

將 0.8 g 之於參考例 8 中所合成之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 8，及 0.2 g 之於比較例 1 中所獲得之液晶性二氧雜環丁烷化合物 4，溶解於 9 ml 之環己酮中，於暗處添加 0.30 g 之三烯丙基銃六氟銻酸鹽之 50%丙烯碳酸鹽溶液(Aldrich 公司製，試藥)後，以孔徑為 0.45 μm 之聚四氟烯製過濾器過濾不溶分，以製備陽離子聚合性組成物之溶液。

使用旋塗法將該溶液塗佈於藉由嫘縈布摩擦處理表面之厚度為 100 μm 之聚醯亞胺薄膜「KAPTON」(DUPONT 公司製)上，塗佈後於 60℃之加熱板上使之乾燥。一面將所

獲得之聚醯亞胺薄膜上之陽離子聚合性組成物層加熱至145℃，一面於空氣環境下，藉由高壓水銀燈照射累計照射量為300 mJ/cm^{2}之紫外線光後，進行冷卻，以獲得硬化之陽離子聚合性組成物層。

用作基板之聚醯亞胺薄膜係褐色，因其不適合用作光學用薄膜，故經由紫外線硬化型接著劑UV－3400(東亞合成(股)製)，將所獲得之薄膜轉印至三乙酸纖維素(TAC)薄膜，以獲得相位差薄膜。即，於聚醯亞胺薄膜上之硬化陽離子聚合性組成物層之上，塗佈UV－3400以使厚度達到5 μm，以TAC薄膜進行層壓，自TAC薄膜側照射400 mJ/cm^{2}之紫外線光，使接著劑硬化後，剝離聚醯亞胺薄膜。

若於偏光顯微鏡下觀察所獲得之相位差薄膜，則可觀測到可推測出產生相分離之海島樣圖案。

＜比較例3＞

於比較例2之組成中，似產生了相分離，因此，除了將三烯丙基銃六氟銻酸鹽之50%丙烯碳酸鹽溶液(Aldrich公司製，試藥)之添加量設為0.05ｇ以外，其餘以與比較例2相同之方式進行操作，而獲得相位差薄膜。

再者，於比較例2之組成中，於並不添加三烯丙基銃六氟銻酸鹽之50%丙烯碳酸鹽溶液(Aldrich公司製，試藥)之情況下，即使照射高壓水銀燈光亦不產生硬化，未出現相分離時可見之海島樣圖案。

若於偏光顯微鏡下觀察所獲得之相位差薄膜，則可觀測到無向錯等之單區之均勻向列混成液晶配向，自正面觀測

時之 Δnd 為 85 nm。

進而，僅刮取相位差薄膜之陽離子聚合性組成物部分，使用 DSC 測定玻璃轉移點(Tg)，結果未觀測到 Tg。但，僅刮取相位差薄膜之陽離子聚合性組成物部分，測定 IR，結果未檢測出可於 980 cm^{-1} 附近可見之未反應之來自氧雜環丁基的峰，可知其存在未反應基。

將該薄膜經由無載劑黏著劑貼附於 2 mm 厚之碳酸鈉玻璃上，於其上使聚醯亞胺薄膜之摩擦方向與偏光板之吸收軸一致，而貼附偏光板(住友化學公司製 SQW－862)。於背光下，經由偏光板觀察該樣品，結果其為無不均之均勻薄膜。將該樣品於 110℃之恆溫槽中放置 100 小時後，取出，進行同樣之觀察，可觀測到部分液晶配向混亂。

又，薄膜之陽離子聚合性組成物層表面之鉛筆硬度為 2H 左右。

＜實施例 5(使用側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 9 之光學薄膜 1 之製作)＞

稱取 5.00 g 於參考例 9 所合成之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 9 及 1.00 g 之二氧雜環丁烷化合物 2，將其溶解於 15.00 g 之環己酮中。於該溶液中，添加 0.12 g 之 Dow Chemical 製造之 UVI－6992(50%丙烯碳酸鹽溶液)，藉由孔徑為 0.45 μm 之聚四氟烯製過濾器過濾不溶分，以製備陽離子聚合性組成物之溶液。

使用旋塗法將該溶液塗佈於藉由嫘縈布摩擦處理表面之厚度為 50 μm 之聚萘甲酸乙二酯薄膜「Teonex Q－51」

(帝人(股)製)上，塗佈後藉由以約 60℃之熱風緩慢吹氣而除去溶劑，隨後，於烘箱中於 150℃下加熱 3 分鐘，首先形成均勻液晶配向(薄膜 1a)。薄膜 1a 表面之鉛筆硬度為 6B 以下之差者。

為獲得硬化之陽離子聚合性組成物層，藉由高壓水銀燈於薄膜 1a 上照射累計照射量為 450 mJ/cm^{2}之紫外線光，以獲得硬化陽離子聚合性組成物層(薄膜 1b)。再者，用作基板之聚萘甲酸乙二酯薄膜具有雙折射，故不理想，因此，經由紫外線硬化型接著劑「UV－3400」(東亞合成(股)製)而將薄膜 1b 轉印至 TAC 薄膜上，以獲得光學薄膜 1。轉印，係於聚萘甲酸乙二酯薄膜上的硬化之陽離子聚合性組成物層上，塗佈 UV－3400 以使厚度達到 5 μm，以 TAC 薄膜進行層壓，自 TAC 薄膜側照射 400 mJ/cm^{2}之紫外線光，使接著劑硬化後，剝離聚萘甲酸乙二酯薄膜。

若於偏光顯微鏡下觀察光學薄膜 1，則無可觀測到向錯等之單區之均勻向列混成液晶配向，自正面觀察之 Δnd 為 120 nm，平均傾角為 28 度，陽離子聚合性組成物層之厚度為 0.83 μm。

進而，僅刮取光學薄膜 1 之陽離子聚合性組成物層部分，使用 DSC 測定玻璃轉移點(Tg)，未測定到 Tg。測定光學薄膜 1 之陽離子聚合性組成物層表面之鉛筆硬度，結果為 2H 左右，獲得堅固之膜。

＜實施例 6(使用側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 10 之光學薄膜 2 之製作)＞

稱取 0.8 g 之於參考例 10 中所合成之側鏈型液晶性聚丙烯酸酯 10 及 0.2 g 之二氧雜環丁烷化合物 2，將其溶解於 10 g 之環己酮中。於該溶液中，添加 0.1 g 之 Dow Chemical 製造之 UVI－6992(50%丙烯碳酸酯溶液)，藉由孔徑為 0.45 μm 之聚四氟烯製過濾器過濾不溶分，以獲得陽離子聚合性組成物之溶液。

使用旋塗法將該溶液塗佈於藉由螺縈布摩擦處理表面之厚度為 50 μm 之聚萘甲酸乙二酯薄膜「Teonex Q－51」(帝人(股)製)上，塗佈後，藉由以約 60℃之熱風緩慢吹氣而除去溶劑，隨後，藉由於烘箱中於 150℃下加熱 3 分鐘，而首先形成均勻液晶配向。

為了獲得硬化之陽離子聚合性組成物層，藉由高壓水銀燈於薄膜上照射累計照射量為 300 mJ/cm^2 之紫外線光，以獲得硬化之陽離子聚合性組成物層。再者，用作基板之聚萘甲酸乙二酯薄膜具有雙折射，故不理想，因此，經由紫外線硬化型接著劑「UV－3400」(東亞合成(股)製)轉印至 TAC 薄膜上而獲得光學薄膜 2。轉印係於聚萘甲酸乙二酯薄膜上的硬化之陽離子聚合性組成物層上，塗佈 UV－3400 以使厚度達到 5 μm，以 TAC 薄膜進行層壓，自 TAC 薄膜側照射 500 mJ/cm^2 之紫外光照射，使接著劑硬化後，剝離聚萘甲酸乙二酯薄膜。

若於偏光顯微鏡下觀察光學薄膜 2，則可觀測到無向錯等之單區之膽固醇液晶配向。又，自該薄膜正面觀測，其具有膽固醇式所特有之選擇反射光，藉由分光器而評價透

過光譜，於 700 nm 附近可觀測到來自選擇反射之透過光的降低區域。進而，僅刮取光學薄膜 2 之陽離子聚合性組成物層部分，藉由 DSC 測定 Tg，結果為未測定到 Tg。測定光學薄膜 2 之陽離子聚合性組成物層表面之鉛筆硬度，結果為 2H 左右，獲得堅固之膜。

＜實施例 7＞

製作於圖 9 中所示之半透過反射型液晶顯示裝置。各層之軸配置示於圖 10。於圖 9 中，於第 2 基板 8 上設置有由 Al 等反射率高之材料所形成之反射電極 6 及由 ITO 等透過率高之材料所形成之透過電極 7，於第 1 基板 3 上設置有對向電極 4，於反射電極 6 及透過電極 7 與對向電極 4 之間，夾持有由顯現出正介電常數異向性之液晶材料所組成之液晶層 5。於形成有第 1 基板 3 之對向電極 4 側之相反面，設置有由單軸延伸之聚碳酸酯薄膜製之高分子延伸薄膜 13(Δnd：約 268 nm)以及 14(Δnd：約 98 nm)所組成之第 1 之光學異向元件 2 以及偏光板 1，於形成有第 2 基板 8 之反射電極 6 以及透過電極 7 形成面之相反側，設置有由於實施例 5 中所獲得之液晶薄膜 1 及單軸延伸之聚碳酸酯薄膜製之高分子延伸薄膜 16(Δnd：約 272 nm)所組成之第 2 之光學異向元件 9、及偏光板 10。於偏光板 10 之背面設置有背光源 11。

所使用之液晶元件 12，使用 ZLI－1695(Merck 公司製)作為液晶材料，液晶層厚於反射電極區域 6(反射顯示部)為 2.4 μm，於透過電極區域 7(透過顯示部)為 4.8 μm。

液晶層之基板兩界面之預傾角為 2 度，液晶元件之 Δnd 於反射顯示部約為 150 nm，於透過顯示部約為 300 nm。

液晶元件 12 之觀察者側(圖之上側)之偏光板 1 及觀察者側之相反側之偏光板 10，一同配置有住友化學(股)製造之 SQW－862(厚度約為 180 μm)。

偏光板 1 及 10 之吸收軸、高分子延伸薄膜 13、14 及 16 之慢軸、液晶元件 12 之兩界面之預傾斜方向、液晶薄膜 1 之傾斜方向係於圖 10 所揭示之條件下進行配置。

可確認，與使用聚碳酸酯 15(Δnd：約 137 nm)取代光學薄膜 1 之情況相比，藉由使用具有混合向列構造之光學薄膜 1，視角特性擴大約 20°。

(產業上之可利用性)

藉由將本發明之新穎二氧雜環丁烷化合物進行聚合，可提供一種於液晶配向保持性能、機械強度方面優異之光學薄膜。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示於實施例 1 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 1 之 ^{1}H-NMR 圖譜。

圖 2 表示於實施例 1 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 1 之 DSC 圖表。圖中數字(2,3)表示步驟數。

圖 3 表示於實施例 2 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 2 之 ^{1}H-NMR 圖譜。圖中之×表示係溶劑之峰。

圖 4 表示於實施例 2 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 2 之 DSC 圖表。圖中之數字(2,3)表示步驟數。

圖 5 表示於實施例 3 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 3 之 ^{1}H-NMR 圖譜。圖中之x表示係溶劑之峰。

圖 6 表示於實施例 3 中所獲得之二氧雜環丁烷化合物 3 之 DSC 圖表。圖中之數字(2,3)表示步驟數。

圖 7 表示於比較例 1 中所獲得之液晶性二氧雜環丁烷化合物 4 之 ^{1}H-NMR 圖譜。

圖 8 表示於比較例 1 中所獲得之液晶性二氧雜環丁烷化合物 4 之 DSC 圖表。圖中之數字(2,3)表示步驟數。

圖 9 係表示實施例 7 之層構成之概略的圖。

圖 10 表示實施例 7 之各層之軸配置。

【主要元件符號說明】

1、10	偏光板
2	第 1 光學異向性元件
3	第 1 基板
4	對向電極
5	液晶層
6	反射電極
7	透過電極
8	第 2 基板
9	第 2 光學異向性元件
11	背光源
12	液晶元件
13、14、16	高分子延伸薄膜
15	液晶薄膜

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種新穎二氧雜環丁烷(dioxetane)化合物，其與液晶性化合物及非液晶性化合物之相溶性優異，且具有陽離子聚合性之氧雜環丁基；本發明並提供一種光學薄膜及搭載其之液晶顯示元件，該光學薄膜係於將該二氧雜環丁烷化合物與陽離子聚合性化合物之組成物進行液晶配向後，使之進行聚合而將液晶配向固定化，藉此於液晶配向保持能、機械強度方面優異。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a novel dioxetane compound having a cationic polymerizable oxetane group, which compound is excellent in compatibility with a liquid crystalline compound and a non-liquid crystalline compound. The present invention also provides an optical film with excellent liquid crystal orientation retention characteristics and mechanical strength, produced by a aligning a composition of the dioxetane compound and a cationic polymerizable compound in a liquid crystal orientation and fixing the liquid crystal orientation by polymerization, and a liquid crystal display device with the optical film.

十一、圖式：

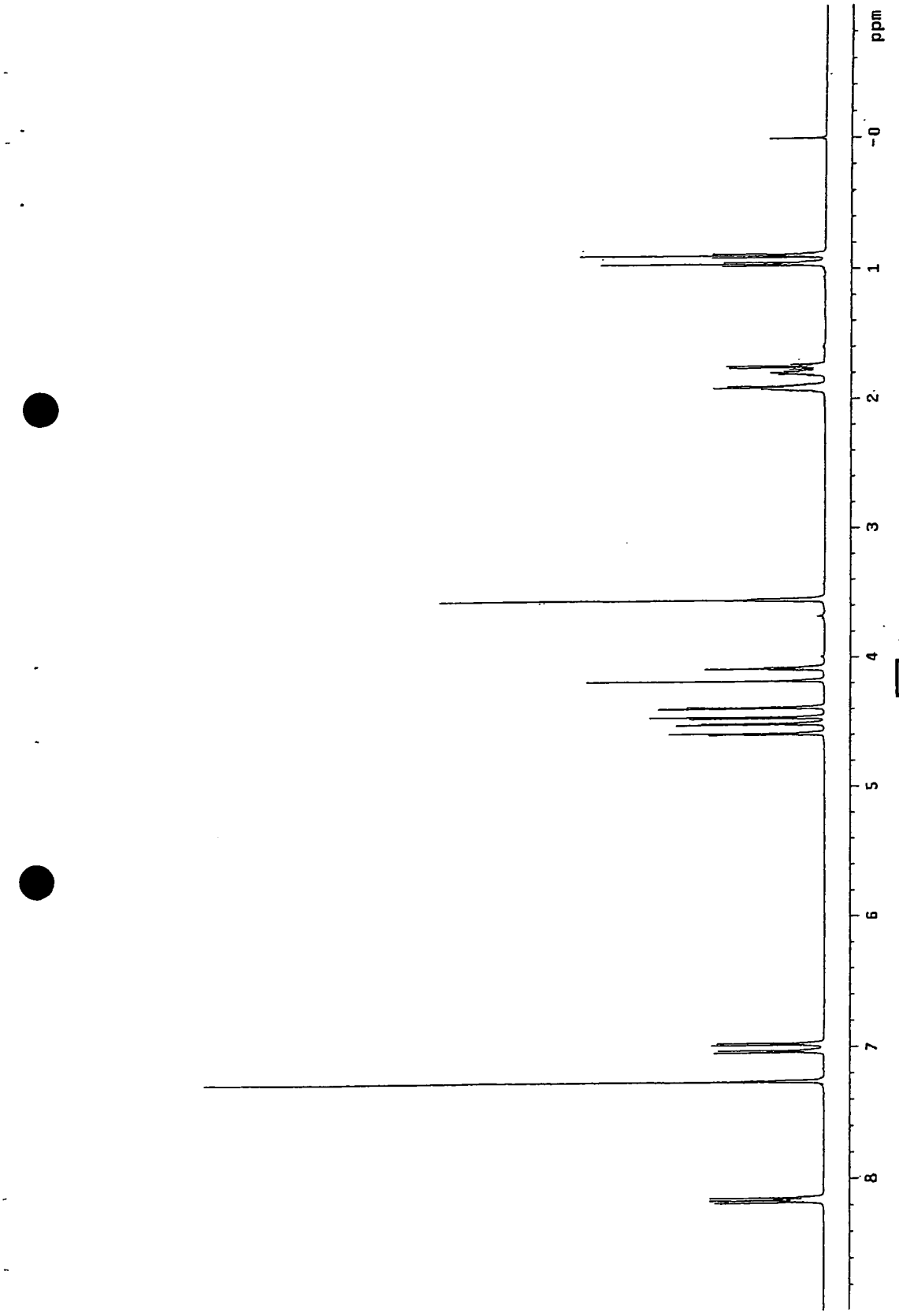


圖1

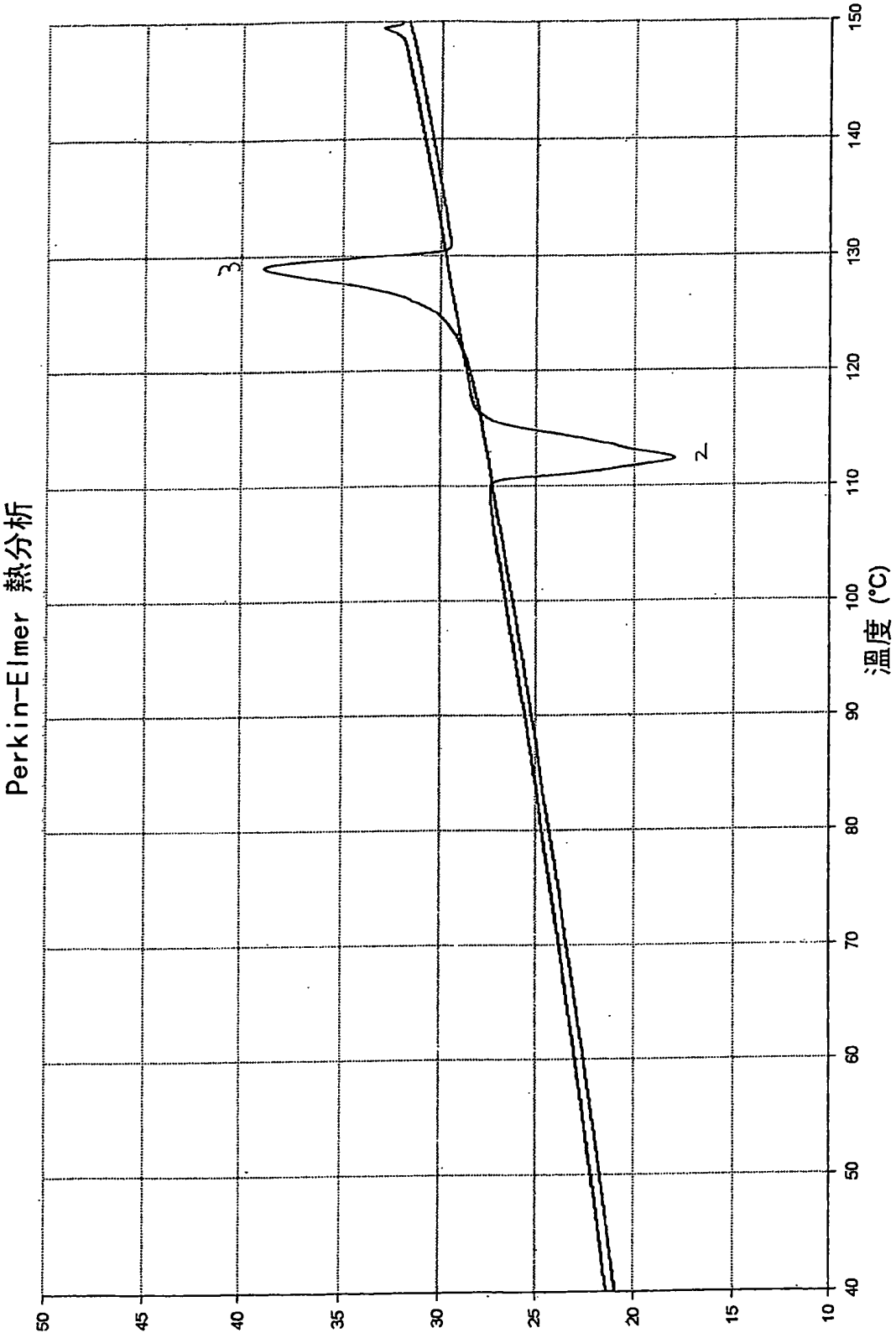

Perkin-Elmer 熱分析
50
45
40
35
30
25
20
15
10
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
溫度 (°C)
2
3

圖2

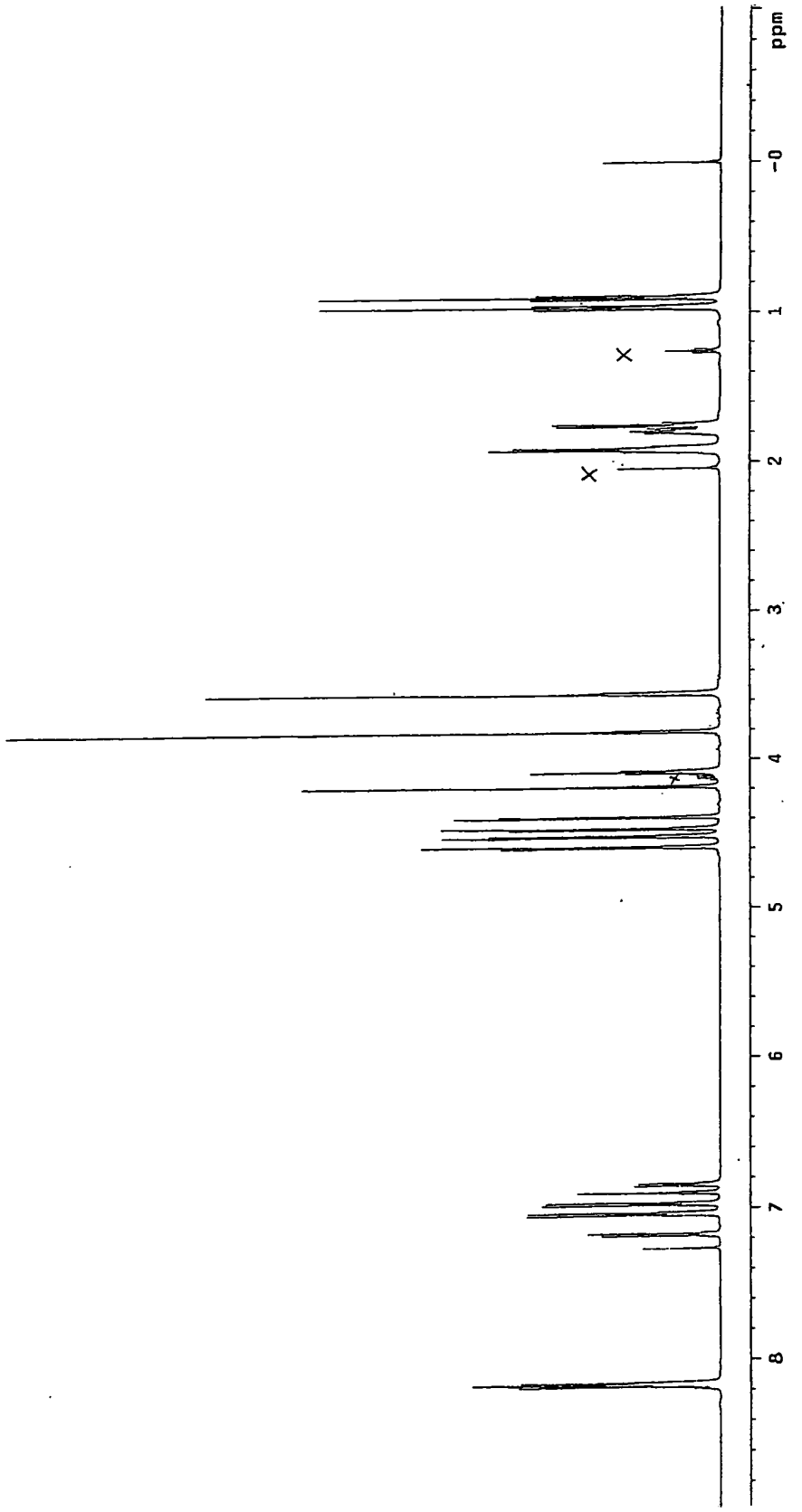


圖3

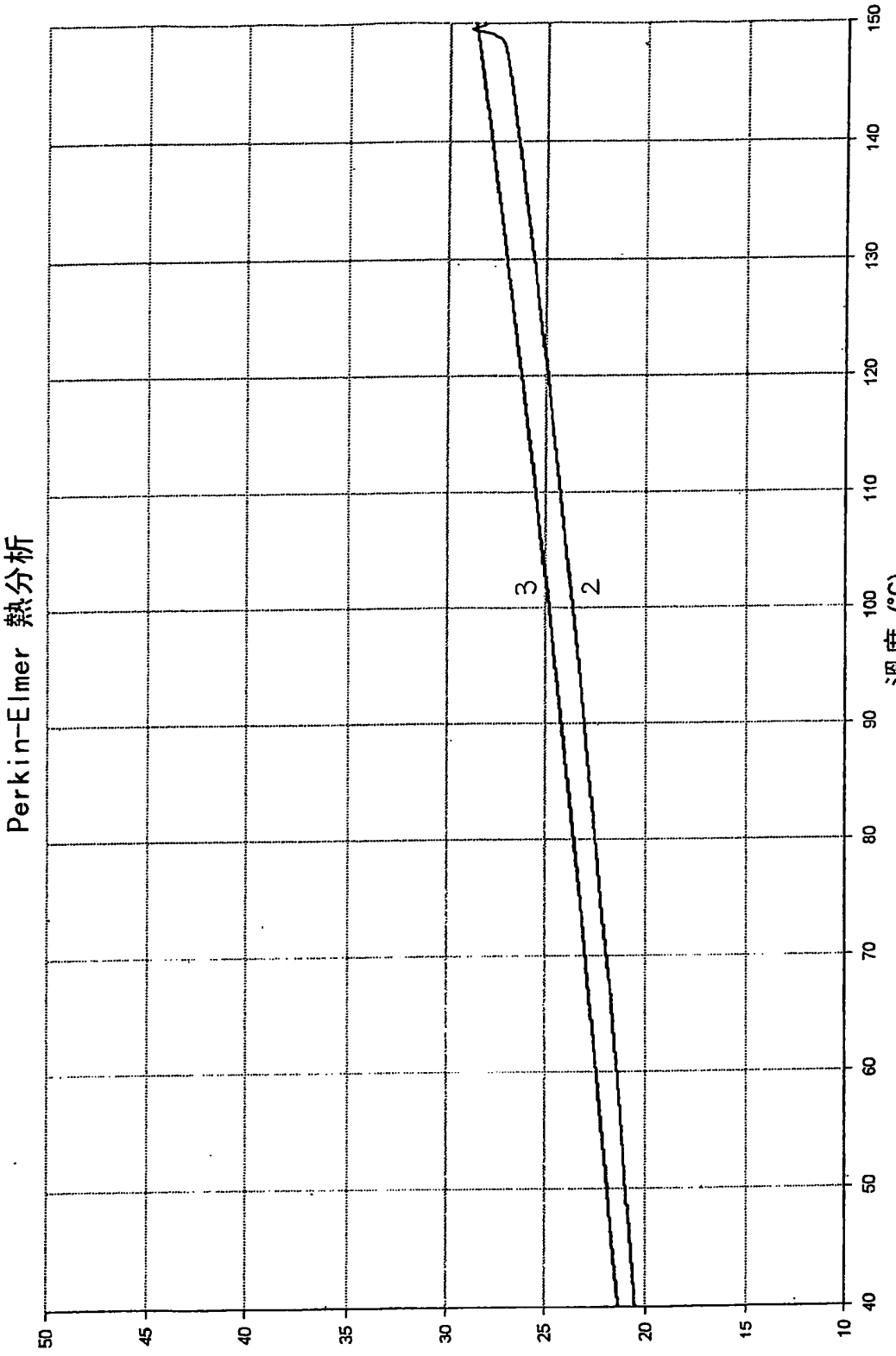

Perkin-Elmer 熱分析
50
45
40
35
30
25
20
15
10
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
溫度 (°C)
3
2

圖4

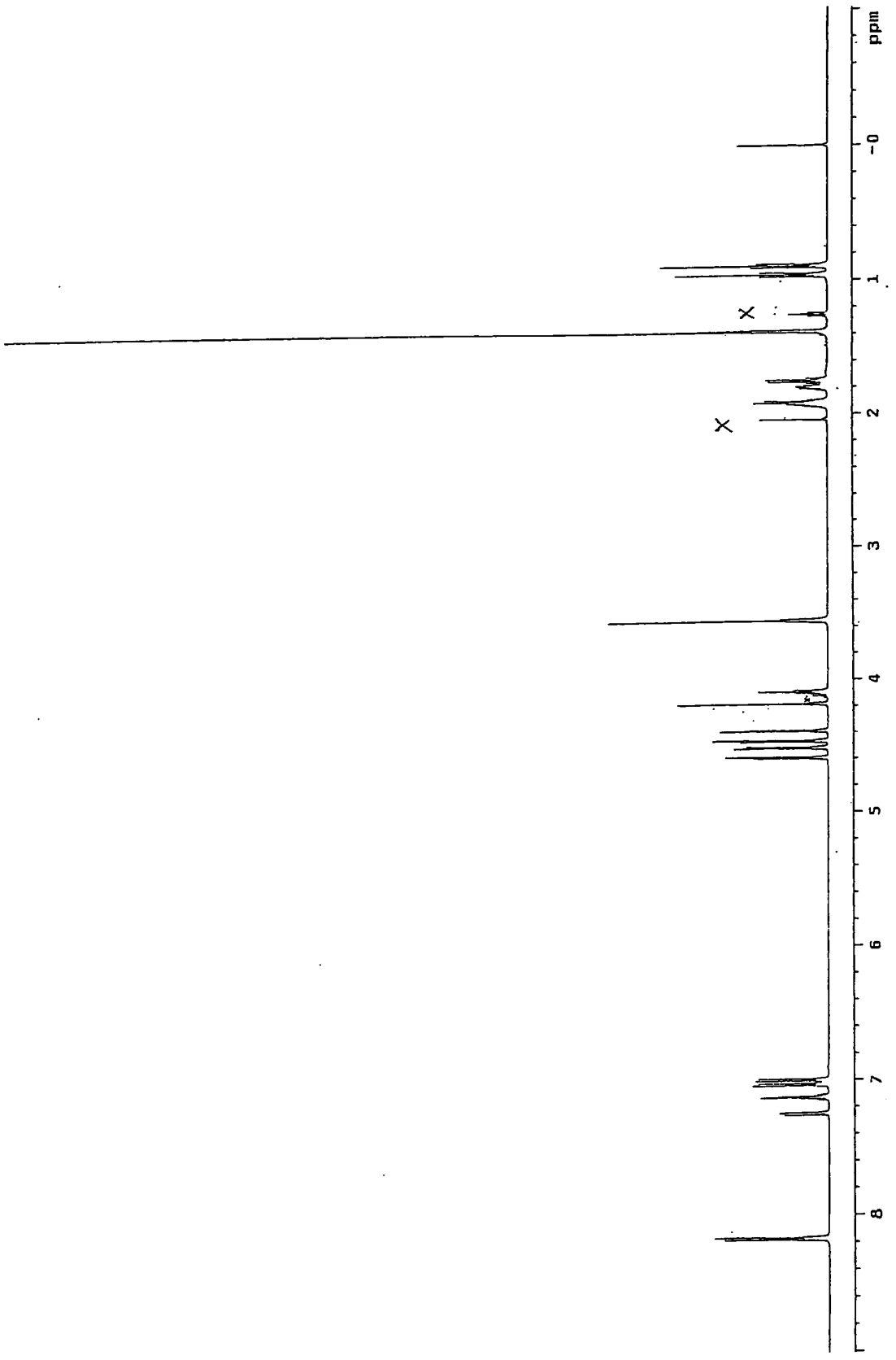


圖5

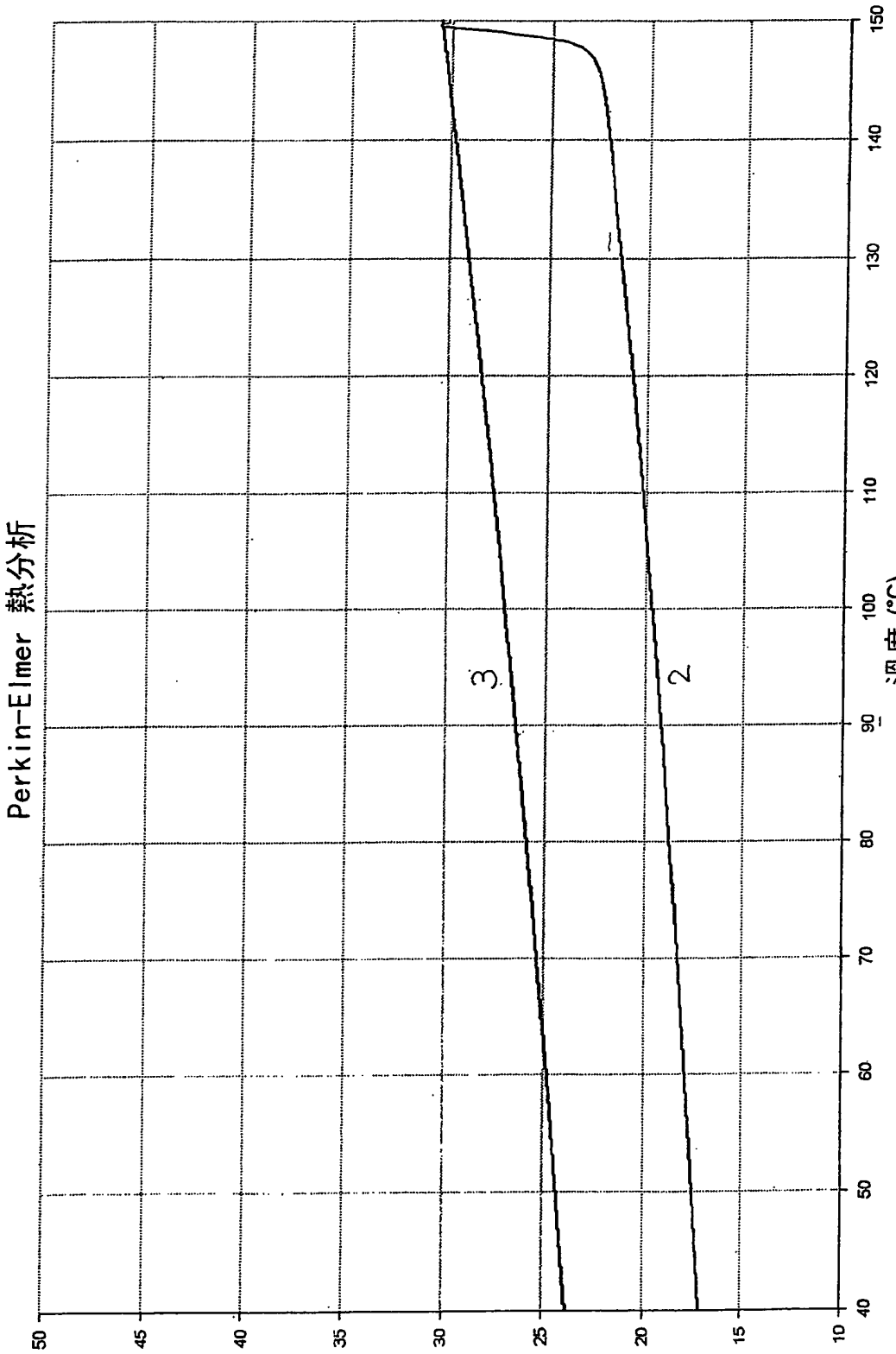

Perkin-Elmer 熱分析
溫度 (°C)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
1
2
3

圖6

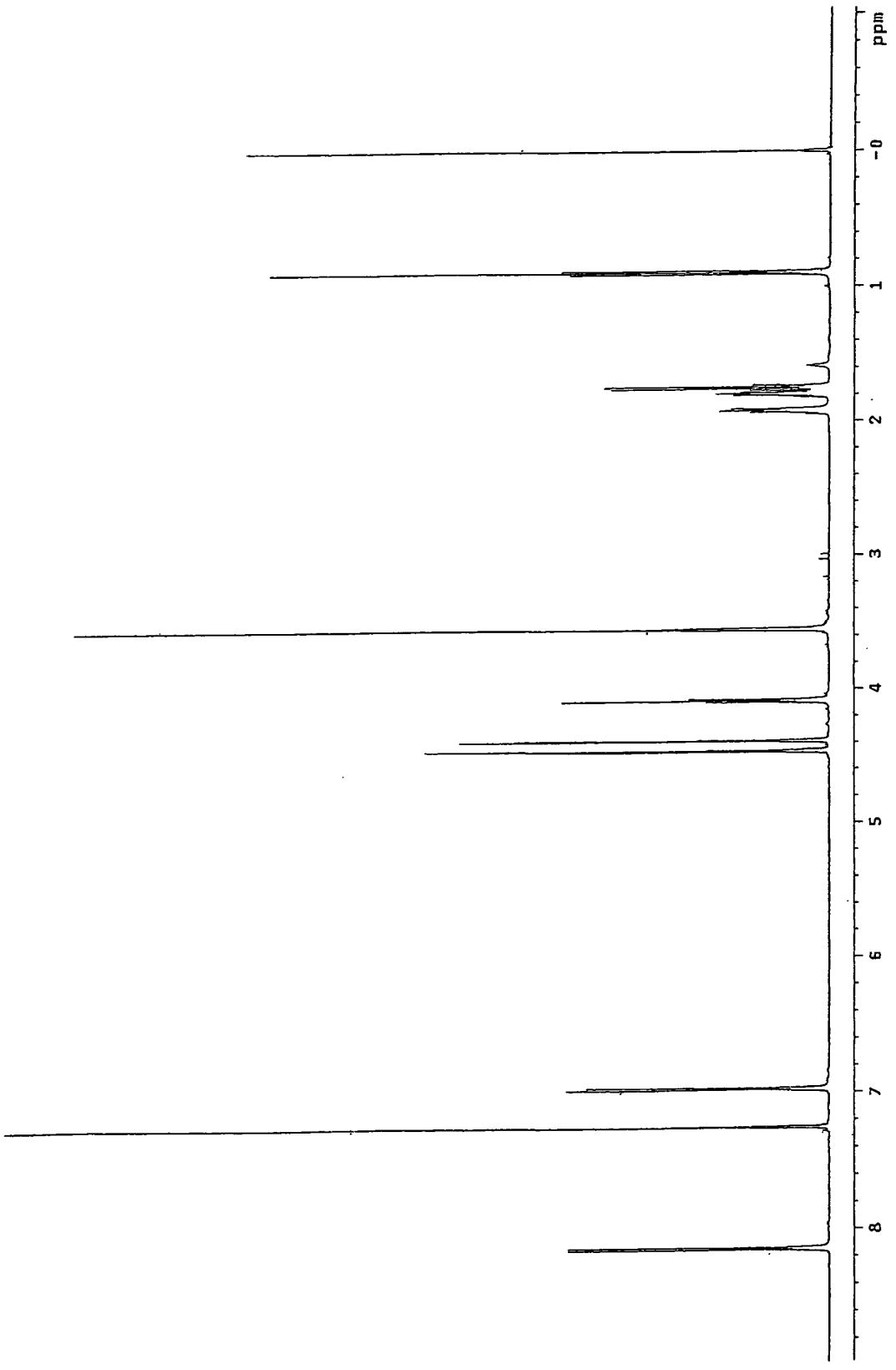


圖7

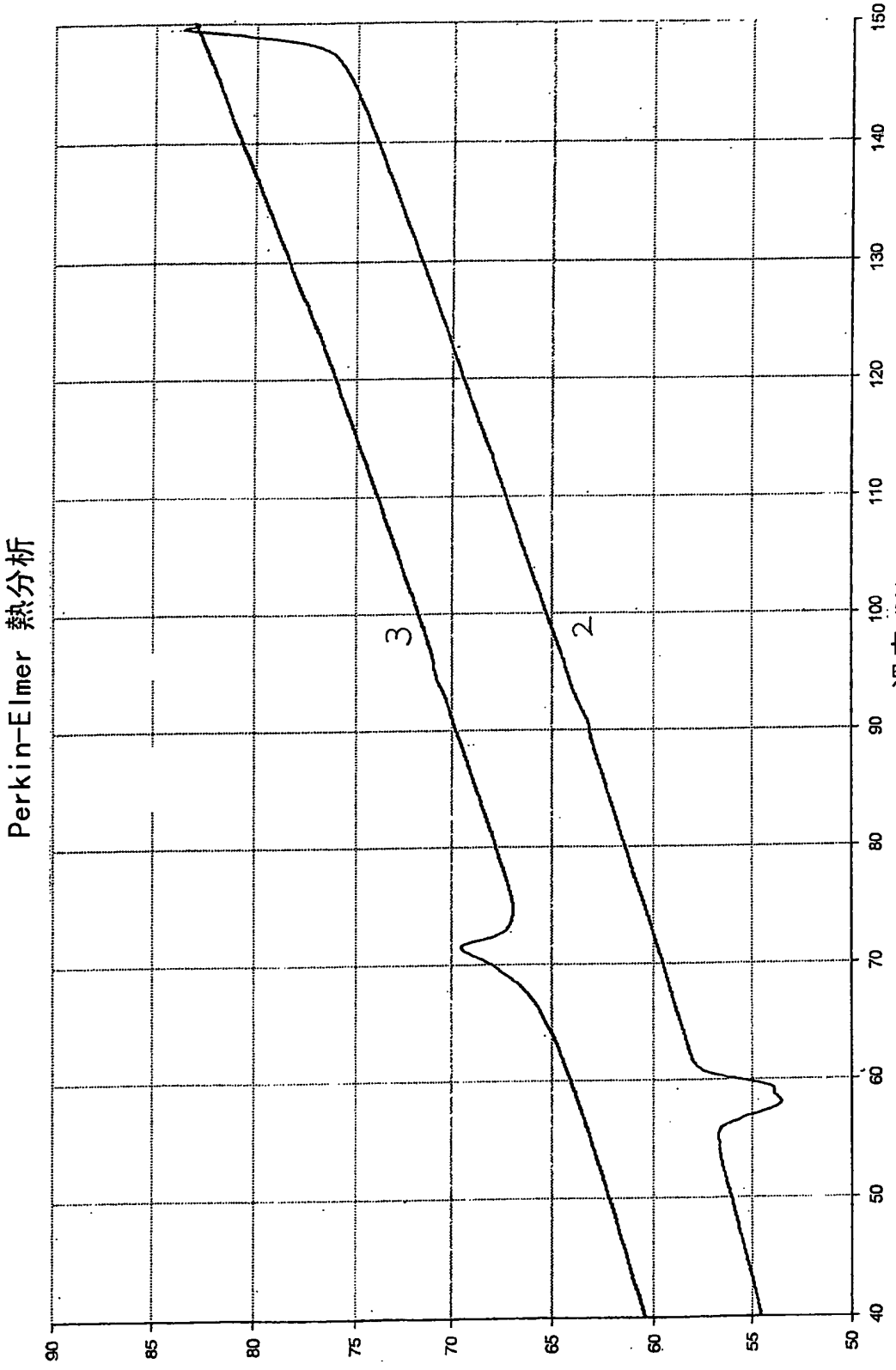

Perkin-Elmer 熱分析
90
85
80
75
70
65
60
55
50
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
溫度 (°C)
2
3

圖8

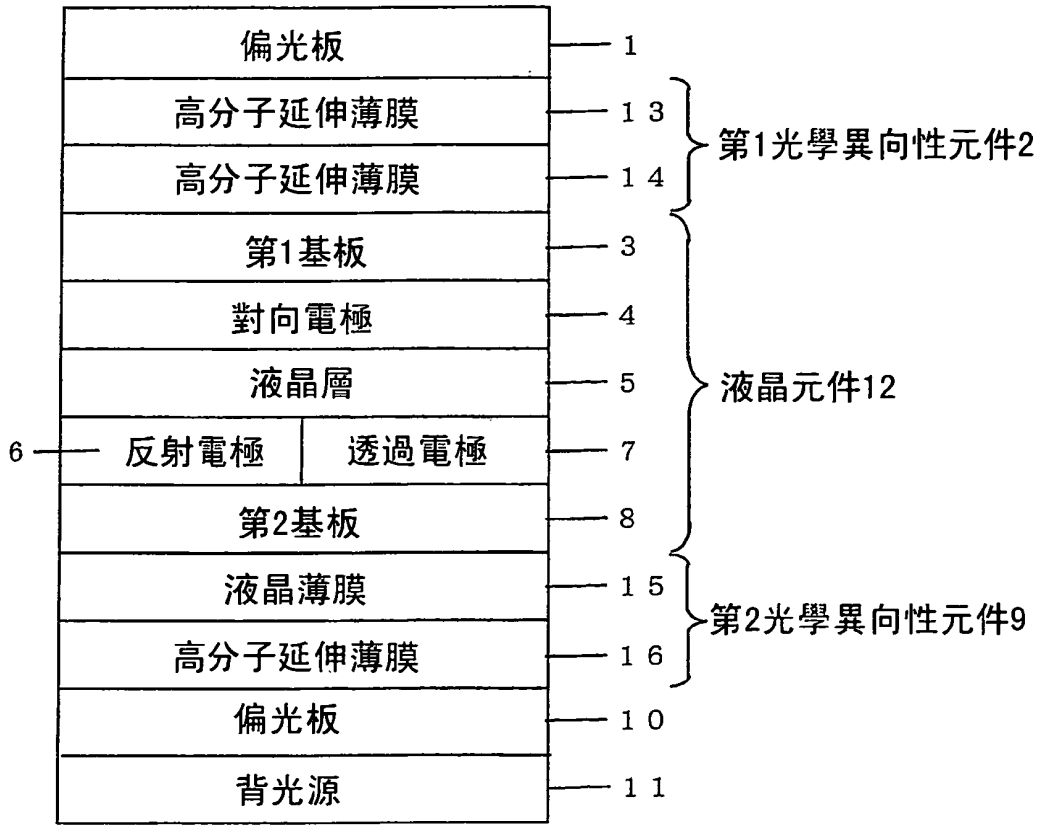

偏光板
1
高分子延伸薄膜
13
高分子延伸薄膜
14
第1光學異向性元件2
第1基板
3
對向電極
4
液晶層
5
液晶元件12
6
反射電極
透過電極
7
第2基板
8
液晶薄膜
15
高分子延伸薄膜
16
第2光學異向性元件9
偏光板
10
背光源
11

圖9

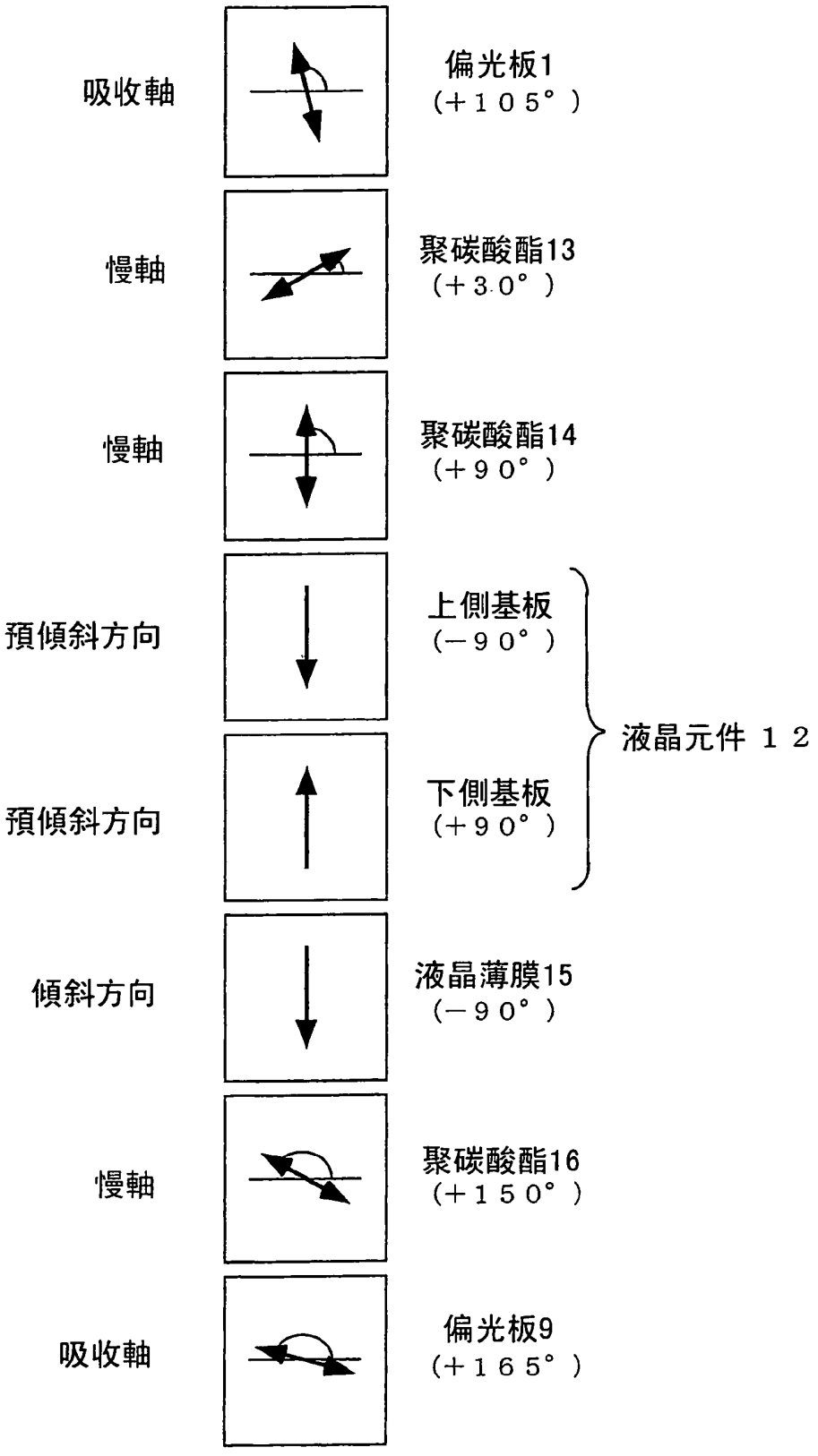

吸收軸
偏光板1
(＋105°)
慢軸
聚碳酸酯13
(＋3.0°)
慢軸
聚碳酸酯14
(＋90°)
預傾斜方向
上側基板
(－90°)
液晶元件 12
預傾斜方向
下側基板
(＋90°)
傾斜方向
液晶薄膜15
(－90°)
慢軸
聚碳酸酯16
(＋150°)
吸收軸
偏光板9
(＋165°)

圖10

七、指定代表圖：

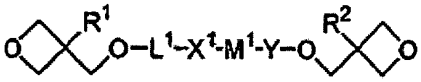
(一)本案指定代表圖為：第（ 9 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

1、10	偏光板
2	第 1 光學異向性元件
3	第 1 基板
4	對向電極
5	液晶層
6	反射電極
7	透過電極
8	第 2 基板
9	第 2 光學異向性元件
11	背光源
12	液晶元件
13、14、16	高分子延伸薄膜
15	液晶薄膜

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

式(1)



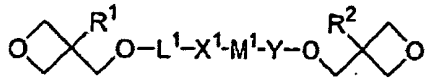
（1）

100年12月20日修正替換頁

DEC 2 0 2011
替換頁

固定化後之配向保持性能、機械強度方面優異之新穎光學薄膜。

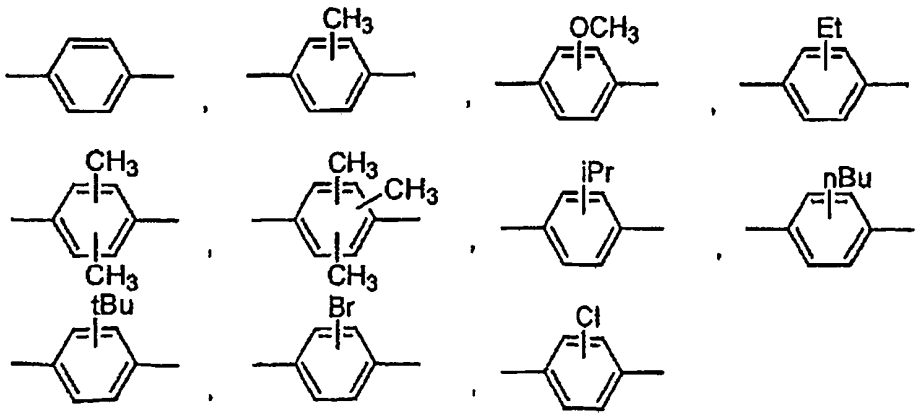
即，本發明之第 1 形態係關於一種二氧雜環丁烷化合物，其以下述通式(1)表示



(1)

(式(1)中，R^1及R^2分別獨立地表示氫、甲基或乙基，L^1表示$-(CH_2)_n-$(n 為 1～12 之整數)，X^1表示單鍵、-O-，-O-CO-或-CO-O-，Y 表示單鍵或-CO-，M^1係以式(2)所表示，且式(2)中之P^1及P^3分別各自表示自式(3)中選擇之基，P^2表示自式(4)中選擇之基，L^2及L^3分別各自表示-O-CO-或-CO-O-)。

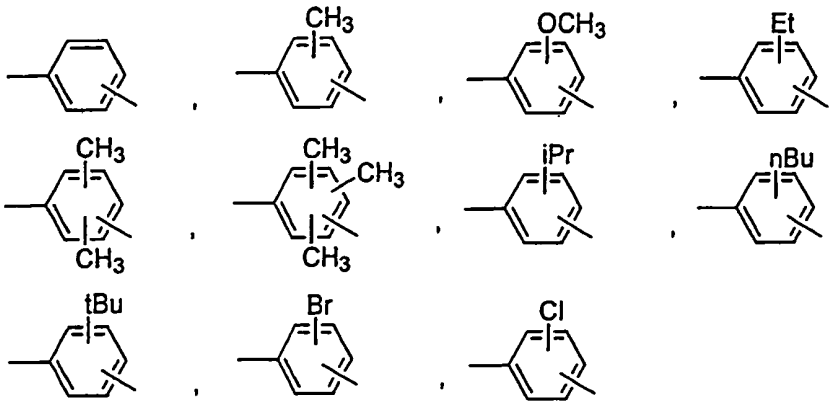
$$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3- \qquad (2)$$



(3)

100年12月20日修正替換頁

DEC 2 0 2011
替換頁



(4)

本發明之第2形態係關於如本發明之第1形態之二氧雜環丁烷化合物，其中，於通式(1)中，L^1係$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$或$-(CH_2)_6-$，Y係單鍵。

本發明之第3形態係關於一種陽離子聚合性組成物，其包含以通式(1)所表示之二氧雜環丁烷化合物及具有陽離子聚合性基之化合物(以通式(1)所表示之化合物除外)。

本發明之第4形態係關於如本發明之第3形態之陽離子聚合性組成物，其含有至少5質量%以上之以通式(1)所表示之二氧雜環丁烷化合物。

本發明之第5形態係關於如本發明之第3形態之陽離子聚合性組成物，其中，具有陽離子聚合性基之化合物係表現出液晶性之化合物。

本發明之第6形態係關於如本發明之第5形態之陽離子聚合性組成物，其中，表現出液晶性之化合物係寡聚物或高分子化合物。

本發明之第7形態係關於如本發明之第3形態之陽離子聚合性組成物，其含有光陽離子產生劑及/或熱陽離子產生劑。

100年12月20日修正替換頁

DEC 2 0 2011
替換頁

本發明之第8形態係關於一種光學薄膜，其係將如本發明之第3至7形態中任一發明之陽離子聚合性組成物聚合而獲得者。

本發明之第9形態係關於一種液晶顯示裝置，其搭載有如本發明之第8形態之光學薄膜。

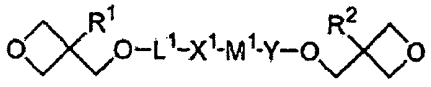
（發明效果）

本發明之二氧雜環丁烷化合物係新穎化合物，該化合物與陽離子聚合性之化合物之組成物，可不發生相分離而均勻地進行液晶配向，容易地進行聚合而使配向固定化，以實現薄膜化，從而獲得於液晶配向固定化後之配向保持性能、機械強度方面優異之光學薄膜。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明之二氧雜環丁烷化合物係以通式(1)所表示之化合物，具有以下顯著特徵：自 M^1 基看，鍵結左右之氧雜環丁基之連結基不同(非對稱)。藉由成為該構造，以通式(1)所表示之化合物儘管具有液晶原基 M^1，仍不表現出液晶性。



(1)

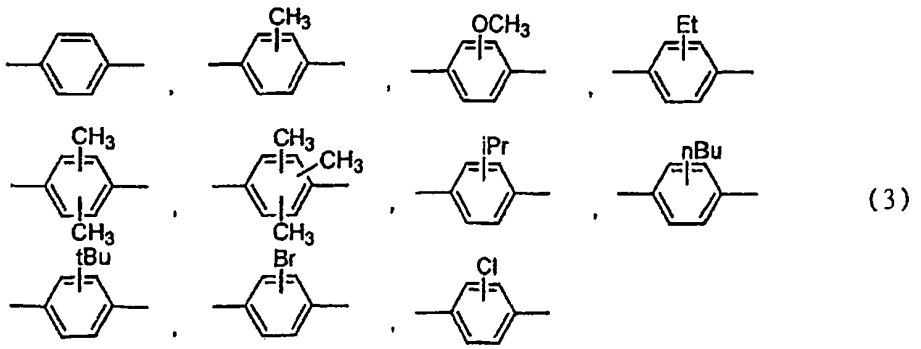
(式(1)中，R^1 及 R^2 分別獨立表示氫、甲基或乙基，L^1 表示 $-(CH_2)_n-$(n 為 1～12 之整數)，X^1 表示單鍵、-O-、-O-CO-或-CO-O-，Y 表示單鍵或-CO-，M^1 係以式(2)所表示，且式(2)中之 P^1 及 P^3 分別各自表示自式(3)中選擇之基，P^2 表

100年12月20日修正替換頁

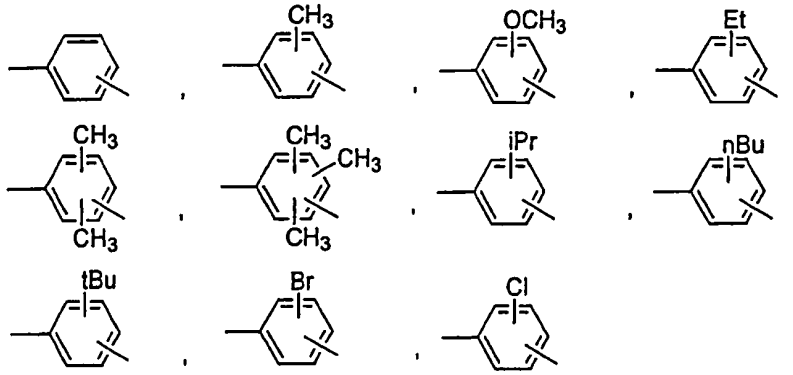
DEC 2 0 2011
替換頁

示自式(4)中選擇之基，L^2 及 L^3 分別各自表示-O-CO-或-CO-O-)。

$$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3- \qquad (2)$$



(3)



(4)

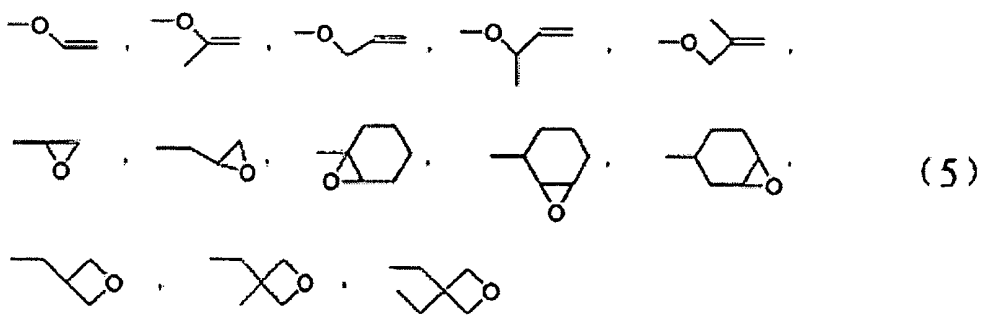
以通式(1)所表示之化合物，可例示 L^1、X^1、Y 及 M^1 之組合中之大部分化合物。較佳的是，L^1 係 $-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$、或 $-(CH_2)_6-$，Y 係單鍵化合物，具體可列舉下述化合物。

100年12月20日修正替換頁

DEC 2 0 2011
替換頁

質量%(更佳為 10 質量%～50 質量%)之本發明之二氧雜環丁烷化合物的陽離子聚合性組成物。若二氧雜環丁烷化合物之含量未滿 5 質量%，則於組成物中之聚合性基之濃度降低，聚合後之機械強度等未必充分，又，若超過 60 質量%，則易於產生組成物之相分離等，故不理想。

作為可添加於本發明之二氧雜環丁烷化合物之具有陽離子聚合性基之化合物，係以下述式(5)所表示之具有陽離子聚合性基之化合物(其中，本發明之二氧雜環丁烷化合物除外)，其若為可與本發明之二氧雜環丁烷化合物混和者，則並無特別限制，可列舉各種低分子化合物、具有薄膜形成性能之各種高分子化合物、以及表現出液晶性之各種低分子液晶性化合物或高分子液晶性化合物等。進而可於不損害本發明目的之範圍內添加不具有陽離子聚合性基之化合物或各種染料、顏料或添加劑。該等中，較佳為表現出液晶性之化合物，組成物整體表現出液晶性於製造下述光學薄膜方面而言特佳。



(5)

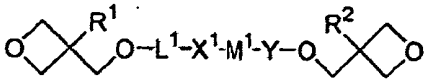
具有陽離子聚合性基且表現出液晶性之化合物存在各

100年12月20日修正本

DEC 2 0 2011
替換本

十、申請專利範圍：

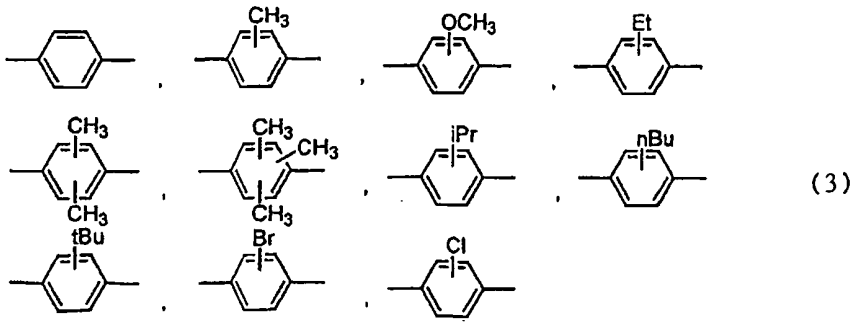
1.一種二氧雜環丁烷(dioxetane)化合物，其特徵為以下述通式(1)表示：



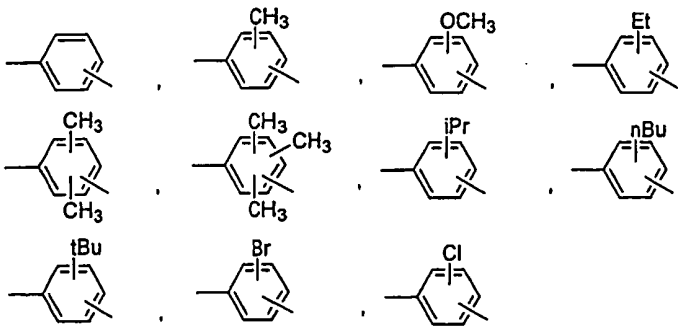
(1)

(式(1)中，R^1及R^2分別獨立表示氫、甲基或乙基，L^1表示$-(CH_2)_n-$(n為1～12之整數)，X^1表示單鍵、-O-、-O-CO-或-CO-O-，Y表示單鍵或-CO-，M^1係以式(2)所表示，且式(2)中之P^1及P^3分別各自表示自式(3)中選擇之基，P^2表示自式(4)中選擇之基，L^2及L^3分別各自表示-O-CO-或-CO-O-；)

$$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3- \qquad (2)$$



(3)



(4)

2.如申請專利範圍第 1 項之二氧雜環丁烷化合物，其中，於通式(1)中，L^1係$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$或$-(CH_2)_6-$，Y係單鍵。

3.一種陽離子聚合性組成物，其特徵為包含以通式(1)所表示之二氧雜環丁烷化合物及具有陽離子聚合性基之化合物(以通式(1)表示之化合物除外)。

4.如申請專利範圍第 3 項之陽離子聚合性組成物，其含有至少 5 質量%以上之以通式(1)表示之二氧雜環丁烷化合物。

5.如申請專利範圍第 3 項之陽離子聚合性組成物，其中，具有陽離子聚合性基之化合物係表現液晶性之化合物。

6.如申請專利範圍第 5 項之陽離子聚合性組成物，其中，表現液晶性之化合物係寡聚物或高分子化合物。

7.如申請專利範圍第 3 項之陽離子聚合性組成物，其中，含有光陽離子產生劑及/或熱陽離子產生劑。

8.一種光學薄膜，其係將申請專利範圍第 3 至 7 項中任一項之陽離子聚合性組成物聚合而獲得者。

9.一種液晶顯示裝置，其特徵為搭載申請專利範圍第 8 項之光學薄膜。