(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101448917 B
(45)授权公告日 2013.04.10

(21)申请号 200680054678.1
(22)申请日 2006.12.27
(30)优先权数据
107903/2006 2006.04.10 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.11.21
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2006/326386 2006.12.27
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/116573 JA 2007.10.18
(73)专利权人 新日本石油株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 关隆史 真崎仁诗 松本卓也 平井知生
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 杨立芳
(51)Int.Cl.
C09K 19/42(2006.01)
C09K 19/34(2006.01)
C09K 19/12(2006.01)
C09K 19/20(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
G02B 5/30(2006.01)
G02F 1/13363(2006.01)
C09K 19/06(2006.01)
C09K 19/38(2006.01)

(56)对比文件
WO 2003029235 A1,2003.04.10, 全文.
CN 1500780 A,2004.06.02, 全文.
CN 1595250 A,2005.03.16, 权利要求 1－10、说明书 15-20 页.
CN 1607436 A,2005.04.20, 全文.

审查员 张浥静

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 7 页

(54)发明名称

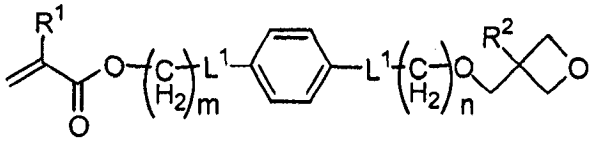
具有改进的粘附性的液晶组合物、包含该组合物的液晶薄膜和配备有该薄膜的液晶显示器件

(57)摘要

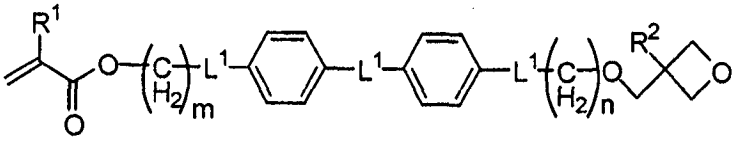
本发明提供对粘性粘合剂或粘合剂具有改进的粘附性的液晶薄膜，其由液晶组合物形成，该液晶组合物包含具有氧杂环丁烷基团的特定（甲基）丙烯酸类化合物和具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物。

CN 101448917 B

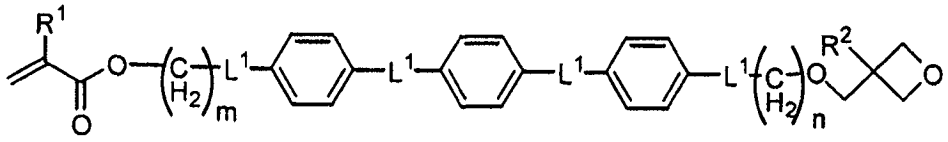
1. 液晶组合物，包含由通式 (1)、(2) 和 (3) 中的任一个表示的具有氧杂环丁烷基团的（甲基）丙烯酸类化合物，具有氧杂环丁烷基团的液晶聚合物，和由通式 (5) 表示的二（氧杂环丁烷）化合物；以及由通式 (1)-(3) 中的任一个表示的具有氧杂环丁烷基团的化合物：具有氧杂环丁烷基团的液晶聚合物：由通式 (5) 表示的二（氧杂环丁烷）化合物的组成以质量比表示是 1-30 ： 100 ： 0-40：



（1）

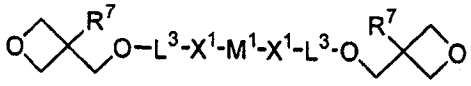


（2）



（3）

其中每个 R^1 是氢或甲基，每个 R^2 是氢、甲基或乙基，每个 L^1 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，每个 m 是 1-10 的整数，和每个 n 是 0-10 的整数，

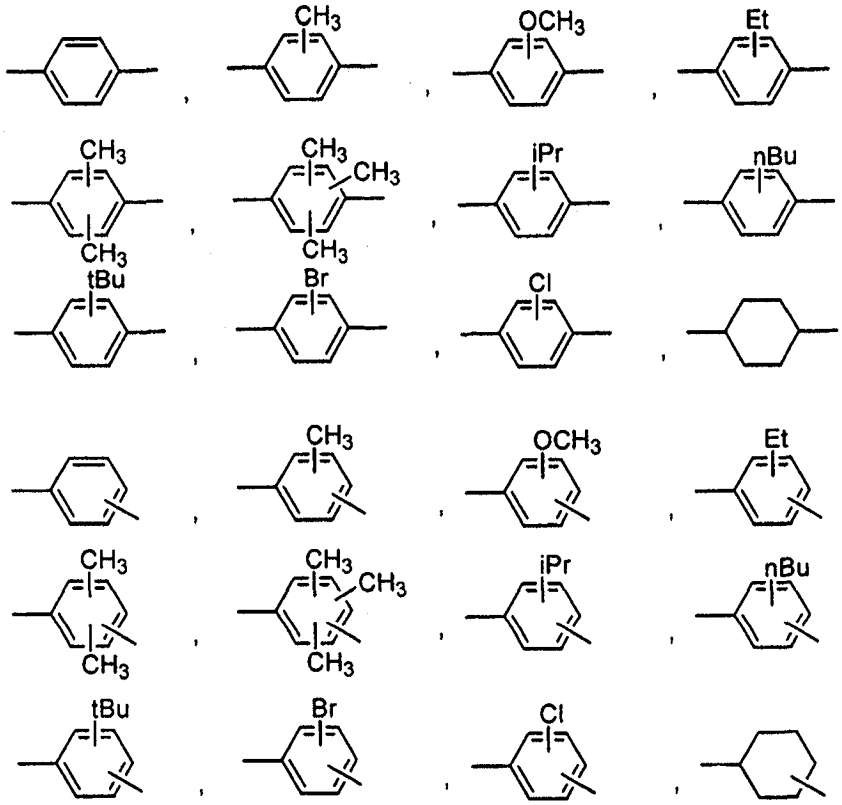


（5）

其中每个 R^7 是氢、甲基或乙基，每个 L^3 是 $-(CH_2)_n-$，其中 n 是 1-12 的整数，每个 X^1 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，M^1 由通式 (6) 或 (7) 表示，其中每个 P^1 是选自由通式 (8) 表示的那些的基团，P^2 是选自由通式 (9) 表示的那些的基团，和每个 L^4 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-

$-P^1-L^4-P^2-L^4-P^1-$　　(6)

$-P^1-L^4-P^1-$　　(7)



（8）

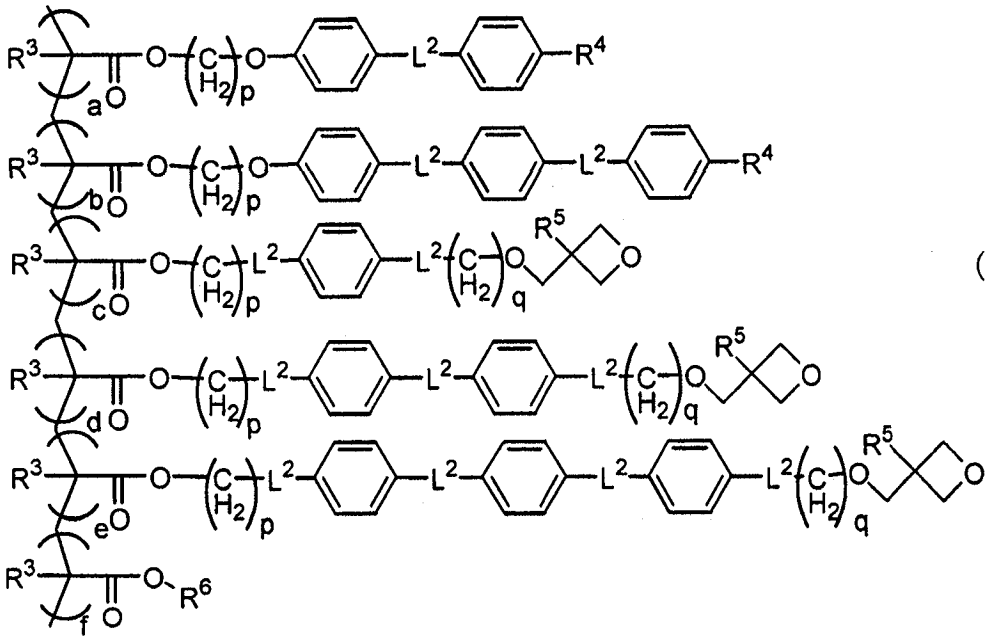
（9）

其中 Et、iPr、nBu 和 tBu 各自分别是乙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

2. 根据权利要求 1 的液晶组合物，其中该具有氧杂环丁烷基团的液晶聚合物是主链液晶聚合物，该主链液晶聚合物具有由在 30℃下在苯酚 / 四氯乙烷溶剂中测得的特性粘度 η 限定的 0.03-0.50dl/g 的分子量，其中该苯酚 / 四氯乙烷具有 60/40 重量比。

3. 根据权利要求 1 的液晶组合物，其中该具有氧杂环丁烷基团的液晶聚合物是侧链液晶聚合物，该侧链液晶聚合物具有 1,000-200,000 的重均分子量。

4. 根据权利要求 1 的液晶组合物，其中该具有氧杂环丁烷基团的液晶聚合物是由以下通式 (4) 表示的侧链液晶聚合物，该侧链液晶聚合物具有 1,000-200,000 的重均分子量：



（4）

其中每个R^3是氢或甲基，每个R^4是氢、甲基、乙基、丁基、己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十二烷基氧基、氰基、溴、氯、氟或羧基，每个R^5是氢、甲基或乙基，R^6是含 1-24 个碳原子的烃基，每个L^2是单键、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-CH = CH- 或 -C ≡ C-，p 是 1-10 的整数，q 是 0-10 的整数，和 a、b、c、d、e 和 f 各自是该聚合物中每种单元的摩尔比率，其中 a+b+c+d+e+f = 1.0，条件是 c+d+e ≠ 0。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的液晶组合物，还包含光致阳离子产生剂和 / 或热致阳离子产生剂。

6. 如下制备的液晶薄膜：使根据权利要求 1-5 中任一项的液晶组合物定向，并按该定向状态固定该组合物。

7. 如下制备的液晶薄膜：在定向基材上使待定向的根据权利要求 1-5 中任一项的液晶组合物伸展并通过光辐射和 / 或热处理将该组合物按该定向状态固定。

8. 如下制备的液晶层压件：经由粘性粘合剂或粘合剂将根据权利要求 6 的液晶薄膜层压在另一个薄膜上。

9. 如下制备的液晶层压件：经由粘性粘合剂或粘合剂将根据权利要求 6 的液晶薄膜转移在光学透明薄膜上。

10. 根据权利要求 8 或 9 的液晶薄膜层压件，其中该粘性粘合剂或粘合剂是丙烯酸类粘性粘合剂或粘合剂。

11. 根据权利要求 6 的液晶薄膜，其中通过按选自向列型、扭曲向列型、胆甾型和向列型混合取向的定向状态固定该组合物来得到该定向状态。

12. 包含根据权利要求 6 的液晶薄膜的光学薄膜。

13. 根据权利要求 12 的光学薄膜，其中该薄膜是延迟薄膜、颜色补偿薄膜、视角改善薄膜、圆偏振薄膜或光学旋转薄膜。

14. 配备有根据权利要求 12 或 13 的光学薄膜的液晶显示器件。

具有改进的粘附性的液晶组合物、包含该组合物的液晶薄膜和配备有该薄膜的液晶显示器件

[技术领域]

[0001] 本发明涉及对粘性粘合剂 (tacky adhesive) 和粘合剂具有改进的粘附性的液晶组合物、包含此种组合物的液晶薄膜和配备有此种薄膜的液晶显示器件。

[背景技术]

[0002] 近年来,作为将液晶材料应用于光学目的而积极进行的研究和开发的结果,通过使液晶材料定向并将该材料形成薄膜而制备的液晶薄膜已经实际上用于液晶显示器件的补偿颜色和拓宽视角的目的。

[0003] 将液晶材料形成薄膜的各种方法是已知的。例如,存在一种下述制备液晶薄膜的方法 :通过在具有可定向性的基材上形成液晶材料的薄膜,然后将该薄膜加热到等于或高于玻璃化转变温度 " Tg " 的温度以致使该液晶分子定向,接着骤冷该薄膜以致使该定向的分子固定 (参见专利文件号 1 和 2)。或者,已知这样的方法,即其中通过下述来制备薄膜 :将可交联基团引入液晶组合物,然后在具有可定向性的基材上形成其薄膜,接着将该薄膜加热到等于或高于 Tg 的温度以使该液晶分子定向,然后通过光的辐射使该薄膜交联以按该定向状态固定该液晶分子 (参见专利文件号 3-6)。

[0004] 这些方法可以制备按液晶定向状态固定的定向薄膜。这些薄膜具有各种结构例如其中薄膜保持形成在基材上的那些 (基材 /(定向膜)/ 已定向薄膜) 和其中已定向薄膜经由粘性粘合剂或粘合剂转移至不同于该定向基材的透明薄膜基材上的那些 (透明薄膜基材 / 粘性粘合剂或粘合剂 / 定向膜)(参见专利文件号 7 和 8)。这些已定向薄膜经由粘性粘合剂或粘合剂与延迟薄膜或偏振器结合地用于液晶显示器件。作为液晶显示器件广泛应用的结果,要求这些结合的薄膜在苛刻环境下具有性能,特别是在高温条件下的耐热性和在高湿度条件下的耐湿性。因此,强烈地要求已定向薄膜和粘性粘合剂或粘合剂之间的粘附性是高的,并且已经研究了各种改进型 (参见专利文件 9 和 10)。

[0005] 这同样适用于用来将已定向薄膜转移至透明基材的粘性粘合剂和粘合剂。如果这样一种粘性粘合剂或粘合剂在对已定向薄膜的粘附性方面不足够,则可能出现该已定向薄膜不能被充分地转移至另一个薄膜上的缺点。以前,对用于层压或转移的粘性粘合剂或粘合剂没有特别限制,只要它们具有光学等级。然而,(甲基) 丙烯酸类粘性粘合剂和粘合剂是通常使用的,因为它们具有各种性能并且易于处理。如上所述,由液晶化合物形成的已定向薄膜和 (甲基) 丙烯酸类粘性粘合剂或粘合剂之间的粘附性也被强烈要求得到进一步改进,这归因于液晶显示器件的在上述环境耐性方面的要求。认为向由液晶化合物形成的薄膜中添加 (甲基) 丙烯酸类化合物将提高对 (甲基) 丙烯酸类粘性粘合剂或粘合剂的粘附性。然而,添加 (甲基) 丙烯酸类化合物的影响引起以下问题,液晶分子定向方面的缺陷将很可能由于液晶组合物可定向性的急剧降低而发生,并且耐热性或耐湿性将削弱。

[0006] (1) 专利文件号 1 :日本专利特许公开号 3-9326

[0007] (2) 专利文件号 2 :日本专利特许公开号 6-20434

[0008] (3) 专利文件号 3：日本专利特许公开号 9-73081

[0009] (4) 专利文件号 4：日本专利特许公开号 2002-146353

[0010] (5) 专利文件号 5：日本专利特许公开号 2002-308832

[0011] (6) 专利文件号 6：日本专利特许公开号 2003-139953

[0012] (7) 专利文件号 7：日本专利特许公开号 4-57017

[0013] (8) 专利文件号 8：日本专利特许公开号 8-278491

[0014] (9) 专利文件号 9：日本专利特许公开号 2000-321426

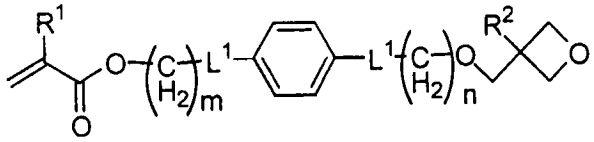
[0015] (10) 专利文件号 10：日本专利特许公开号 2001-49205

[发明内容]

[0016] 本发明提供可以解决上述问题的液晶组合物，其具有高的对（甲基）丙烯酸类粘性粘合剂或粘合剂的粘附性和高的液晶定向保持性，甚至在高温或高湿条件下仍如此；包含该组合物的液晶薄膜和配备有包括该液晶薄膜的光学薄膜的液晶显示器件。

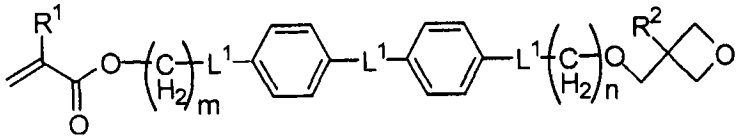
[0017] 即，根据本发明的第一个方面，提供了液晶组合物，其包含由通式 (1)、(2) 和 (3) 中的任一个表示的具有氧杂环丁烷基团的（甲基）丙烯酸类化合物，和具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物：

[0018]



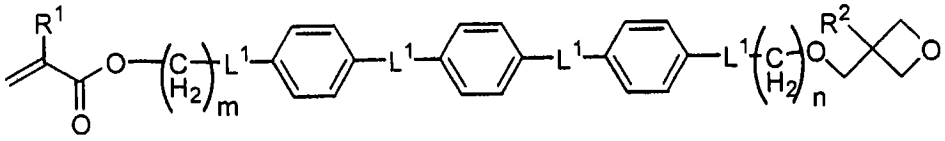
（1）

[0019]



（2）

[0020]



（3）

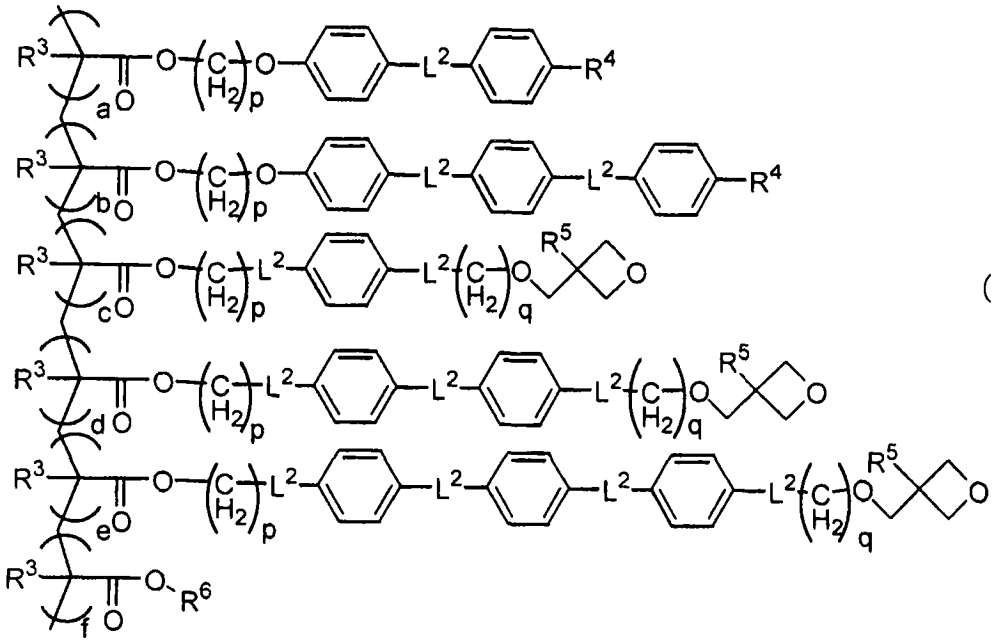
[0021] 其中每个 R^1 是氢或甲基，每个 R^2 是氢、甲基或乙基，每个 L^1 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，每个 m 是 1-10 的整数，和每个 n 是 0-10 的整数。

[0022] 根据本发明的第二个方面，提供了根据第一个方面的液晶组合物，其中该具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物是主链液晶聚合物类液晶化合物。

[0023] 根据本发明的第三个方面，提供了根据第一个方面的液晶组合物，其中该具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物是侧链液晶聚合物类液晶化合物。

[0024] 根据本发明的第四个方面，提供了根据第一个方面的液晶组合物，其中该具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物是由以下通式 (4) 表示的侧链液晶聚合物：

[0025]

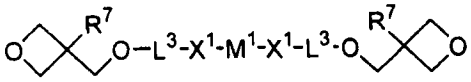


（4）

[0026] 其中每个 R^3 是氢或甲基，每个 R^4 是氢、甲基、乙基、丁基、己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十二烷基氧基、氰基、溴、氯、氟或羧基，每个 R^5 是氢、甲基或乙基，R^6 是含 1-24 个碳原子的烃基，每个 L^2 是单键、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-CH = CH- 或 -C ≡ C-，p 是 1-10 的整数，q 是 0-10 的整数，和 a、b、c、d、e 和 f 各自是该聚合物中每种单元的摩尔比率 (a+b+c+d+e+f = 1.0，条件是 c+d+e ≠ 0)。

[0027] 根据本发明的第五个方面，提供了根据第一至第四个方面中的任一个的液晶组合物，其还包含由以下通式 (5) 表示的二（氧杂环丁烷）化合物

[0028]



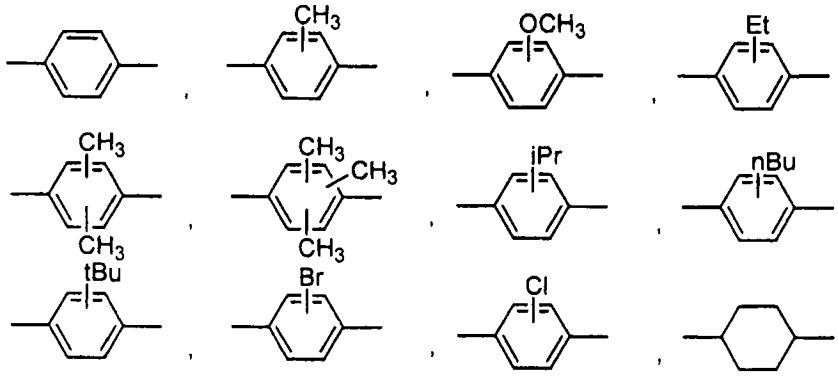
（5）

[0029] 其中每个 R^7 是氢、甲基或乙基，每个 L^3 是 $-(CH_2)_n-$，其中 n 是 1-12 的整数，每个 X^1 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，M^1 由通式 (6) 或 (7) 表示，其中每个 P^1 是选自由通式 (8) 表示的那些的基团，P^2 是选自由通式 (9) 表示的那些的基团，和每个 L^4 是单键、-CH = CH-、-C ≡ C-、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-

[0030] $-P^1-L^4-P^2-L^4-P^1-$ (6)

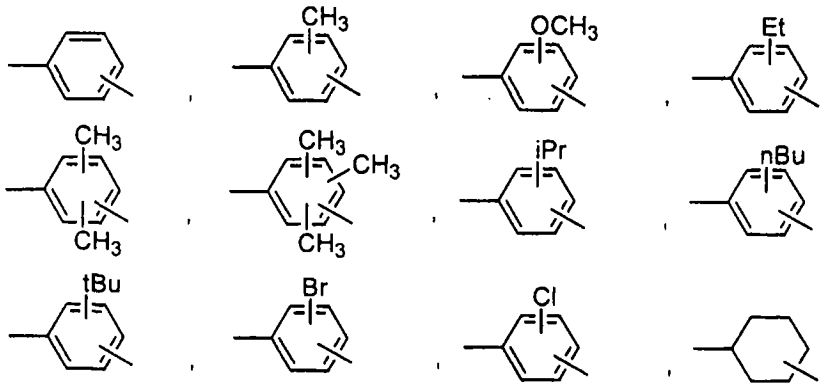
[0031] $-P^1-L^4-P^1-$ (7)

[0032]



（8）

[0033]



（9）

[0034] 其中 Et、iPr、nBu 和 tBu 各自分别是乙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

[0035] 根据本发明的第六个方面，提供了根据第一至第五个方面中的任一个的液晶组合物，其中由通式 (1)-(3) 中的任一个表示的具有氧杂环丁烷基团的化合物：具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物：由通式 (5) 表示的二（氧杂环丁烷）化合物的组成（质量比）是 1-30：100：0-40。

[0036] 根据本发明的第七个方面，提供了根据第一至第六个方面中的任一个的液晶组合物，其还包含光致阳离子产生剂和 / 或热致阳离子产生剂。

[0037] 根据本发明的第八个方面，提供了如下制备的液晶薄膜：使根据第一至第七个方面中的任一个的液晶组合物定向，并按该定向状态固定该组合物。

[0038] 根据本发明的第九个方面，提供了液晶薄膜的制备方法，包括在定向基材上使待定向的根据第一至第七个方面中的任一个的液晶组合物伸展并通过光辐射和 / 或热处理将该组合物按该定向状态固定。

[0039] 根据本发明的第十个方面，提供了如下制备的液晶薄膜层压件：经由粘性粘合剂或粘合剂将根据第八个方面的液晶薄膜层压在另一个薄膜上。

[0040] 根据本发明的第十一个方面，提供了如下制备的液晶层压件：经由粘性粘合剂或粘合剂将根据第八个方面的液晶薄膜转移在光学透明薄膜上。

[0041] 根据本发明的第十二个方面，提供了根据第十或第十一个方面的液晶薄膜层压件，其中该粘性粘合剂或粘合剂是丙烯酸类粘性粘合剂或粘合剂。

[0042] 根据本发明的第十三个方面，提供了根据第八个方面的液晶薄膜，其中通过按选自向列型、扭曲向列型、胆甾型和向列型混合取向 (nematic hybrid orientation) 的定向状态固定该组合物来得到该定向状态。

[0043] 根据本发明的第十四个方面，提供了包括根据第八个方面的液晶薄膜的光学薄

膜。

[0044] 根据本发明的第十五个方面，提供了根据第十四个方面的光学薄膜，其中该薄膜是延迟薄膜、颜色补偿薄膜、视角改善薄膜、圆偏振薄膜或光学旋转薄膜。

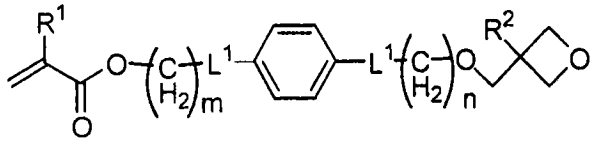
[0045] 根据本发明的第十六个方面，提供了配备有根据第十四或第十五个方面的光学薄膜的液晶显示器件。

[0046] [实施本发明的最佳方式]

[0047] 下面将更详细地描述本发明。

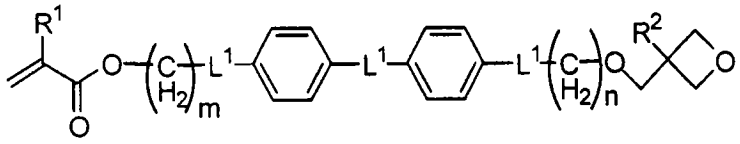
[0048] 本文所使用的具有氧杂环丁烷基团的（甲基）丙烯酸类化合物是由下面通式 (1) 至 (3) 中的任一个表示的化合物：

[0049]



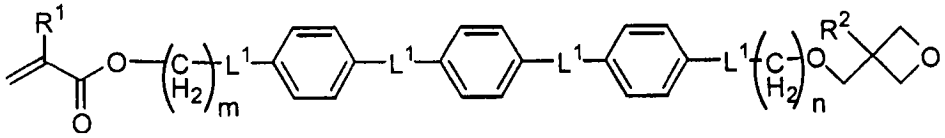
（1）

[0050]



（2）

[0051]

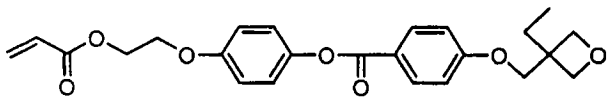


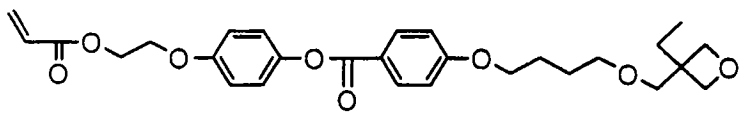
（3）

[0052] 在通式 (1) 至 (3) 中，每个 R^1 是氢或甲基，每个 R^2 是氢、甲基或乙基，每个 L^1 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，每个 m 是 1-10 的整数，和每个 n 是 0-10 的整数。

[0053] 各种化合物可以作为由通式 (1) 至 (3) 表示的那些进行举例，但是不一定具有液晶性。具体实例包括以下化合物：

[0054]





[0055] 对这些具有氧杂环丁烷基团的（甲基）丙烯酸类化合物的合成方法没有特别限制，它们因此可以使用任何常规有机合成方法合成。

[0056] 例如，使用缩合剂借助于 Williamson 醚合成或酯合成使具有氧杂环丁烷基团的部分与具有（甲基）丙烯酸类基团的部分键接，从而合成具有两种不同的反应性官能团，即氧杂环丁烷基团和（甲基）丙烯酸类基团的（甲基）丙烯酸类化合物。

[0057] 在这些合成期间，因为氧杂环丁烷基团具有阳离子可聚合性，所以必须在考虑可

能在强酸条件下发生的副反应例如聚合和开环的情况下选择反应条件。将详细地相对于下述通式 (5) 的化合物的合成描述这些反应条件。

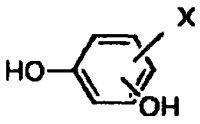
[0058] 本文所使用的具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物可以是具有氧杂环丁烷基团的主链聚合物类液晶化合物或具有氧杂环丁烷基团的侧链聚合物类液晶化合物。

[0059] 具有氧杂环丁烷基团的主链聚合物类液晶化合物的实例包括聚酯、聚酯酰胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺，它们具有氧杂环丁烷基团并且显示液晶性。优选的是聚酯，因为它们可以容易地合成。

[0060] 本文所使用的具有氧杂环丁烷基团的主链液晶聚酯是包含至少两类单元（所述单元选自芳族二元醇单元（以下简称＂结构单元A＂）、芳族二羧酸单元（以下简称＂结构单元B＂）和芳族羟基羧酸单元（以下简称＂结构单元C＂））作为基本单元并且在主链末端的至少一个中包含具有氧杂环丁烷基团的结构单元的那些，所述氧杂环丁烷基团是阳离子可聚合基团。将按这种顺序描述这些结构单元 (A)、(B) 和 (C)。

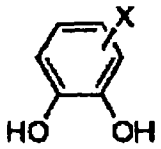
[0061] 用于引入结构单元A的化合物的实例是由下面通式表示的化合物。更具体的实例包括儿茶酚、间苯二酚、氢醌、上述化合物的取代物、4,4′－双苯酚、2,2′,6,6′－四甲基－双苯酚和2,6-萘二醇。尤其优选的是儿茶酚、间苯二酚、氢醌和上述化合物的取代物。

[0062]



[0063] 在这一通式中，-X是-H、$-CH_3$、$-C_2H_5$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH(CH_3)_2$、$-CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH(CH_3)CH_3$、$-CH(CH_3)CH_2CH_3$、$-C(CH_3)_3$、$-OCH_3$、$-OC_2H_5$、$-OC_6H_5$、$-OCH_2C_6H_5$、-F、-Cl、-Br、$-NO_2$或-CN。尤其优选的由以下通式表示的化合物：

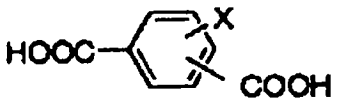
[0064]



。

[0065] 用于引入结构单元B的化合物的实例是由下面通式表示的化合物。更具体的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、上述化合物的取代物、4,4′－芪二羧酸、其取代物、2,6-萘二羧酸、4,4′－联苯基二羧酸。尤其优选的是对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸和上述化合物的取代物。

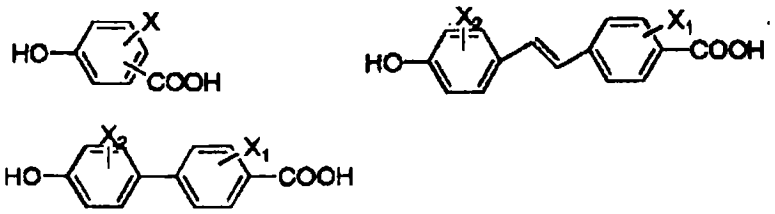
[0066]



[0067] 在这一通式中，-X是-H、$-CH_3$、$-C_2H_5$、$-CH_2CH_2CH_3$、$-CH(CH_3)_2$、$-CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH(CH_3)CH_3$、$-CH(CH_3)CH_2CH_3$、$-C(CH_3)_3$、$-OCH_3$、$-OC_2H_5$、$-OC_6H_5$、$-OCH_2C_6H_5$、-F、-Cl、-Br、$-NO_2$或-CN。

[0068] 用于引入结构单元C的化合物的实例是由下面通式表示的化合物。更具体的实例包括羟基苯甲酸和其取代物、4′－羟基-4-联苯基羧酸和其取代物、4′－羟基-4-芪羧酸和其取代物、6-羟基-2-萘甲酸、4-羟基肉桂酸。尤其优选的是羟基苯甲酸和其取代物、4′－羟基-4-联苯基羧酸和其取代物以及4′－羟基-4-芪羧酸和其取代物。

[0069]



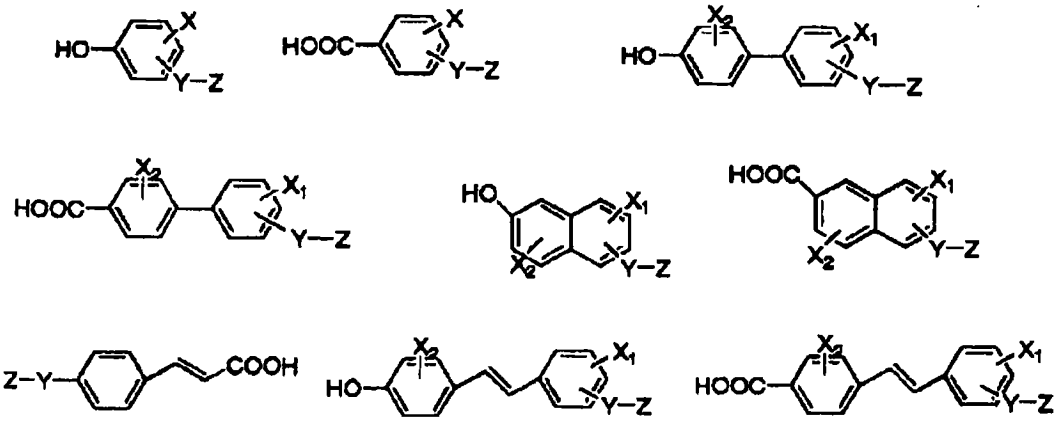
[0070] 在这一通式中，-X、-X_1、-X_2、-Y 和 -Z 各自独立地是每一结构单元 -H、-CH_3、-C_2H_5、-$CH_2CH_2CH_3$、-$CH(CH_3)_2$、-$CH_2CH_2CH_2CH_3$、-$CH_2CH(CH_3)CH_3$、-$CH(CH_3)CH_2CH_3$、-$C(CH_3)_3$、-OCH_3、-OC_2H_5、-OC_6H_5、-$OCH_2C_6H_5$、-F、-Cl、-Br、-NO_2 或 -CN。

[0071] 上述主链液晶聚酯可以是所述任何一种，只要它们包含选自 (A) 芳族二元醇单元、(B) 芳族二羧酸单元和 (C) 芳族羟基羧酸单元中的至少两类作为基本单元并且在主链末端的至少一个中包含具有氧杂环丁烷基团的结构单元（以下简称 " 结构单元 D " ）并且显示热致液晶性。对其它结构单元没有特别限制，只要满足上述。

[0072] 当构成主链液晶聚酯的结构单元 (A)、(B) 和 (C) 与主链液晶聚酯所有结构单元的比率由以二元醇、二羧酸和羟基羧酸表示的结构单元 (A)、(B) 和 (C) 的总重量基于所有单体进料量的比率进行限定时，该比率通常是 20-90％，优选 30-95％，尤其优选 40-90％。当该比率小于 20％时，其中显示液晶性的温度范围将很可能变窄。当该比率超过 99％时，对本文所使用的主链液晶聚酯而言重要的具有阳离子可聚合基团的单元相对减少并因此定向保持性或机械强度可能得不到改进。

[0073] 接下来，将描述具有氧杂环丁烷基团的结构单元 (D)。用于引入结构单元 D 的化合物的实例是其中氧杂环丁烷基团与由下面通式表示的具有酚羟基或羧基的芳族化合物键接的化合物。在芳族环和氧杂环丁烷基团之间可以存在适合的间隔部分。或者，可以结合地使用除氧杂环丁烷基团以外的阳离子可聚合基团，例如环氧基和乙烯基氧基。

[0074]



[0075] 在这些通式中，每一结构单元的 -X、-X_1、-X_2、-Y 和 -Z 各自独立地是下面的基团中的任一个：

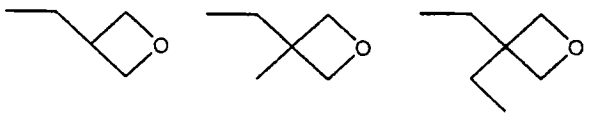
[0076] (1)-X、-X_1、-X_2：-H、-CH_3、-C_2H_5、-$CH_2CH_2CH_3$、-$CH(CH_3)_2$、-$CH_2CH_2CH_2CH_3$、-$CH_2CH(CH_3)CH_3$、-$CH(CH_3)CH_2CH_3$、-$C(CH_3)_3$、-OCH_3、-OC_2H_5、-OC_6H_5、-$OCH_2C_6H_5$、-F、-Cl、-Br、-NO_2 或 -CN；

[0077] (2)-Y：单 键、-$(CH_2)_n$-、-O-、-O-$(CH_2)_n$-、-$(CH_2)_n$-O-、-O-$(CH_2)_n$-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-$(CH_2)_n$-、-CO-O-$(CH_2)_n$-、-$(CH_2)_n$-O-CO-、-$(CH_2)_n$-CO-O-、-O-$(CH_2)_n$-O-CO-、-O-$(CH_2)_n$-CO-O-、-O-CO-$(CH_2)_n$-O-、-CO-O-(CH_2)

$_n$-O-、-O-CO-$(CH_2)_n$-O-CO-、-O-CO-$(CH_2)_n$-CO-O-、-CO-O-$(CH_2)_n$-O-CO- 或 -CO-O-$(CH_2)_n$-CO-O-(n 是 1-12 的整数）；和

[0078] (3)Z：

[0079]



。

[0080] 在这些结构单元 (D) 当中，考虑到液晶性，优选的是其中具有氧杂环丁烷基团的取代基和酚羟基或羧酸基如果与苯环键接则具有 1,4- 位的位置关系，如果与萘环键接则具有 2,6- 位的位置关系和如果与联苯基或芪键接则具有 4,4′ - 位的位置关系的那些。具体实例包括 4- 乙烯基氧基苯甲酸、4- 乙烯基氧基酚、4- 乙烯基氧基乙氧基苯甲酸、4- 乙烯基氧基乙氧基酚、4- 缩水甘油氧基苯甲酸、4- 缩水甘油氧基酚、4-（氧杂环丁烷基甲氧基）苯甲酸、4-（氧杂环丁烷基甲氧基）酚、4′ - 乙烯基氧基 -4- 联苯基羧酸、4′ - 乙烯基氧基 -4- 羟基联苯、4′ - 乙烯基氧基乙氧基 -4- 联苯基羧酸、4′ - 乙烯基氧基乙氧基 -4- 羟基联苯、4′ - 缩水甘油氧基 -4- 联苯基羧酸、4′ - 缩水甘油氧基 -4- 羟基联苯、4′ - 氧杂环丁烷基甲氧基 -4- 联苯基羧酸、4′ - 氧杂环丁烷基甲氧基 -4- 羟基联苯、6- 乙烯基氧基 -2- 萘羧酸、6- 乙烯基氧基 -2- 羟基萘、6- 乙烯基氧基乙氧基 -2- 萘羧酸、6- 乙烯基氧基乙氧基 -2- 羟基萘、6- 缩水甘油氧基 -2- 萘羧酸、6- 缩水甘油氧基 -2- 羟基萘、6- 氧杂环丁烷基甲氧基 -2- 萘羧酸、6- 氧杂环丁烷基甲氧基 -2- 羟基萘、4- 乙烯基氧基肉桂酸、4- 乙烯基氧基乙氧基肉桂酸、4- 缩水甘油氧基肉桂酸、4- 氧杂环丁烷基甲氧基肉桂酸、4′ - 乙烯基氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 乙烯基氧基 -3′ - 甲氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 乙烯基氧基 -4- 羟基芪、4′ - 乙烯基氧基乙氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 乙烯基氧基乙氧基 -3′ - 甲氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 乙烯基氧基乙氧基 -4- 羟基芪、4′ - 缩水甘油氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 缩水甘油氧基 -3′ - 甲氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 缩水甘油氧基 -4- 羟基芪、4′ - 氧杂环丁烷基甲氧基 -4- 芪羧酸、4′ - 氧杂环丁烷基甲氧基 -3′ - 甲氧基 -4- 芪羧酸，和 4′ - 氧杂环丁烷基甲氧基 -4- 羟基芪。

[0081] 当构成主链液晶聚酯的结构单元 (D) 与主链液晶聚酯所有结构单元的比率由以羧酸或酚表示的结构单元 (D) 的总重量基于进料组成的比率进行限定时，该比率通常是 1-60％，优选 5-50％。当该比率小于 1％时，定向保持性或机械强度可能得不到改进。当该比率超过 60％时，其中显示液晶性的温度范围将很可能变窄，因为液晶性提高。

[0082] 虽然结构单元 (A)-(D) 中的每一个具有一个或两个羧基或酚羟基，但是希望结构单元 (A)-(D) 的羧基或酚羟基的官能团的当量数基本上在其进料阶段得到均衡。即，当结构单元 (D) 是具有游离羧基的单元时，希望满足由 ((A) 的摩尔数 ×2) ＝ ((B) 的摩尔数 ×2)+((D) 的摩尔数）限定的关系式。当结构单元 (D) 是具有游离酚羟基的单元时，希望满足由 ((A) 的摩尔数 ×2)+((D) 的摩尔数）＝ ((B) 的摩尔数 ×2) 限定的关系式。当进料组成与这些关系式有很大偏差时，是不优选的，因为除了阳离子聚合所涉及的单元以外的羧酸、酚或其衍生物将变成分子末端，这不但导致不充分的阳离子可聚合性而且由于存在这些酸残基而导致在过程所需的那些阶段以外的阶段发生聚合反应或分解。

[0083] 主链液晶聚酯可以包含除 (A)、(B)、(C) 和 (D) 以外的结构单元。对此类结构单

元没有特别限制，它们因此可以是已经用于该领域的任何化合物（单体）。此类结构单元的实例包括萘二羧酸、联苯基二羧酸、脂族二羧酸、和其中引入了卤素基团或烷基的这些化合物，和双苯酚、萘二醇、脂族二元醇和其中引入了卤素基团或烷基的这些化合物。使用光学活性化合物作为构成主链液晶聚酯的单元的原材料使得可以赋予该聚酯手性相。对此类光学活性化合物没有特别限制。此类化合物的实例包括光学活性脂族醇（$C_nH_{2n+1}OH$，其中 n 是 4-14 的整数）、光学活性脂族基团与其键接的烷氧基苯甲酸（$C_nH_{2n+1}O$-Ph-COOH，其中 n 是 4-14 的整数，Ph 是苯基）、薄荷醇、樟脑酸、萘普生（naproxen）衍生物、联萘酚、1，2- 丙二醇、1，3- 丁二醇、2- 甲基丁二醇、2- 氯丁二醇、酒石酸、甲基琥珀酸、3- 甲基己二酸、异山梨醇和异甘露醇（isomannide）。

[0084] 主链液晶聚酯的由在 30℃下在苯酚 / 四氯乙烷（60/40 重量比）溶剂中测得的特性粘度 η 限定的分子量优选为 0.03-0.50dl/g，更优选 0.05-0.15dl/g。如果 η 小于 0.03dl/g，则该主链液晶聚酯的溶液的粘度将是低的，并因此在成膜时可能不能产生其均匀薄膜。如果 η 大于 0.50dl/g，则可定向性将被削弱，因为进行定向处理时的温度将较高并因此定向和聚合很可能同时发生。

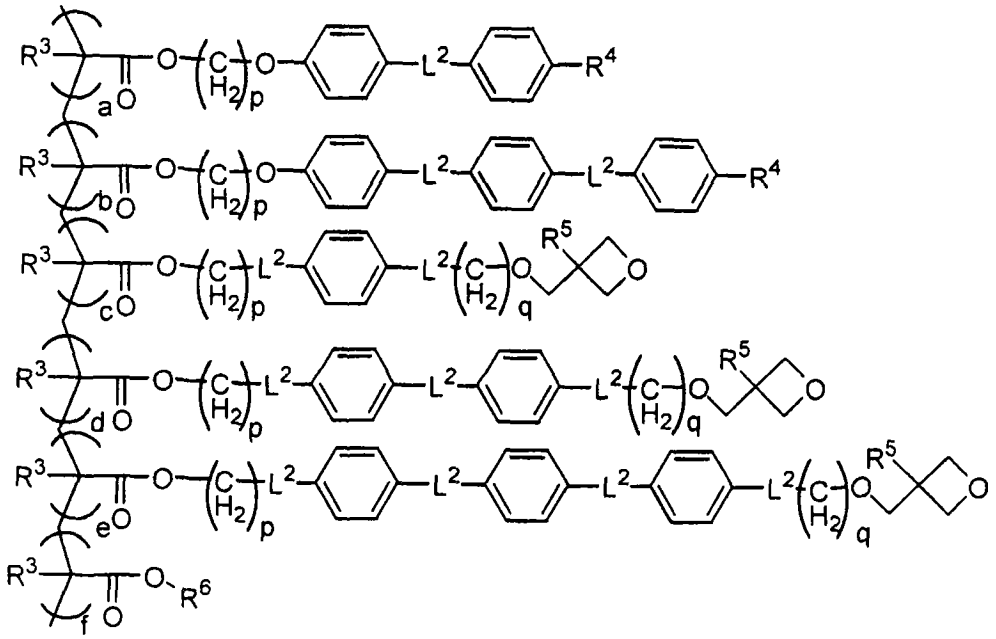
[0085] 主链液晶聚酯的分子量主要用进料组成控制。具体来说，所得主链液晶聚酯的平均聚合度（结构单元 (A)-(D) 的平均键接数 (bondingnumber)）由进行反应以密封两个分子末端的单官能化单体，即上述用于引入结构单元 (D) 的化合物在总进料组成中的相对含量来确定。因此，必须取决于进料单体的类型调节进料组成以获得具有所需特性粘度的主链液晶聚酯。

[0086] 对主链型液晶聚酯的合成方法没有特别限制，因为可以采用通常用于合成聚酯的任何方法。例如，可以采用一种方法，其中羧酸单元在酰氯或磺酸酐中活化并在碱存在下与酚单元起反应（酰氯方法），其中使用缩合剂例如 DCC（二环己基碳二亚胺）直接地使羧酸单元和酚单元缩合，或其中将酚单元乙酰化并在熔融状态下与羧酸单元一起脱乙酰化 - 聚合。然而，因为在熔融状态下使用脱乙酰化 - 聚合的情况下，存在具有氧杂环丁烷基团的单体单元出乎意料地在反应条件下经历聚合或分解的风险，所以通常必需严格地控制反应条件。另外，在特定的情况下，可能希望采用其中使用适合的保护基或其中在使具有不同官能团的化合物进入反应之后引入氧杂环丁烷基团的方法。或者，可以通过重结晶或再沉淀精制通过聚合制备的粗制主链型液晶聚酯。

[0087] 如所述制备的主链液晶聚酯可以经历分析例如 NMR（核磁共振）以确定每种单体按什么样的比率存在于该聚酯中。具体来说，可以由氧杂环丁烷基团的质量比计算主链液晶聚酯的平均键接数。

[0088] 或者，可以使用侧链聚合物类液晶化合物代替上述主链聚合物类液晶化合物。此类侧链聚合物类液晶化合物的实例包括由下面通式 (4) 表示的聚合物液晶化合物：

[0089]



(4)

[0090] 在通式 (4) 中，每个 R^3 是氢或甲基，每个 R^4 是氢、甲基、乙基、丁基、己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十二烷基氧基、氰基、溴、氯、氟或羧基，每个 R^5 是氢、甲基或乙基，R^6 是含 1-24 个碳原子的烃基，每个 L^2 是单键、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-CH = CH- 或 -C ≡ C-，p 是 1-10 的整数，q 是 0-10 的整数，和 a、b、c、d、e 和 f 各自是该聚合物中每种单元的摩尔比率 (a+b+c+d+e+f = 1.0，条件是 c+d+e ≠ 0)。

[0091] 构成该侧链聚合物类液晶化合物的每种单元的摩尔比率必须由 " a+b+c+d+e+f = 1.0，条件是 c+d+e ≠ 0 " 限定并且该化合物必须地显示液晶性。每种单元的摩尔比率可以任意地选择，只要满足这些要求但是优选如下：

[0092] a：优选 0-0.80，更优选 0.05-0.50；

[0093] b：优选 0-0.90，更优选 0.10-0.70；

[0094] c：优选 0-0.50，更优选 0.10-0.30；

[0095] d：优选 0-0.50，更优选 0.10-0.30；

[0096] e：优选 0-0.50，更优选 0.10-0.30；和

[0097] f：优选 0-0.30，更优选 0.01-0.10。

[0098] R^4 优选是氢、甲基、丁基、甲氧基、氰基、溴或氟，尤其优选氢、甲氧基或氰基。L^2 优选是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-。

[0099] R^6 优选是含 2、3、4、6、8 或 18 个碳原子的烃。

[0100] 侧链聚合物类液晶化合物在双折光指数方面有不同，这取决于每种组分的 a-f 的比率或定向形式。如果按向列型取向被定向，则该化合物的双折光指数优选为 0.001-0.300，更优选 0.05-0.25。

[0101] 侧链聚合物类液晶化合物可以容易地通过将对应于组分中每一种的每种（甲基）丙烯酸类化合物的（甲基）丙烯酸类基团自由基或阴离子聚合来合成。对聚合条件没有特别限制。因此，可以采用常规条件。

[0102] 作为自由基聚合的实例，可以使用其中将对应于每种组分的（甲基）丙烯酸类化合物溶于溶剂例如二甲基甲酰胺 (DMF) 或二甘醇二甲基醚并在 60-120℃的温度下使用

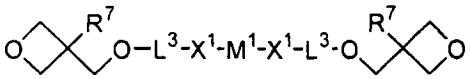
2,2′ -偶氮双异丁氰 (AIBN) 或过氧化苯甲酰 (BPO) 作为引发剂反应数小时的方法。或者,为了允许稳定地显示液晶相,存在一种有效的方法,其中使用引发剂例如溴化铜 (I)/2,2′ -联吡啶类引发剂或 2,2,6,6- 四甲基哌啶氧基自由基 (TEMPO) 类引发剂进行活性自由基聚合以致控制分子量分布。这些自由基聚合必须严格地在没有氧气的情况下进行。

[0103] 作为阴离子聚合的实例,可以使用其中将对应于每种组分的 (甲基) 丙烯酸类化合物溶于溶剂例如四氢呋喃 (THF) 并使用强碱例如有机锂化合物、有机钠化合物或格氏试剂作为引发剂进行反应的方法。或者,可以通过优化引发剂或反应温度将这种聚合转变成活性阴离子聚合,从而控制分子量分布。这些阴离子聚合必须严格地在脱水和脱氧条件下进行。

[0104] 侧链聚合物类液晶化合物的重均分子量优选为 1,000-200,000,尤其优选 3,000-50,000。

[0105] 本发明的液晶组合物优选包含由以下通式表示的二 (氧杂环丁烷) 化合物

[0106]



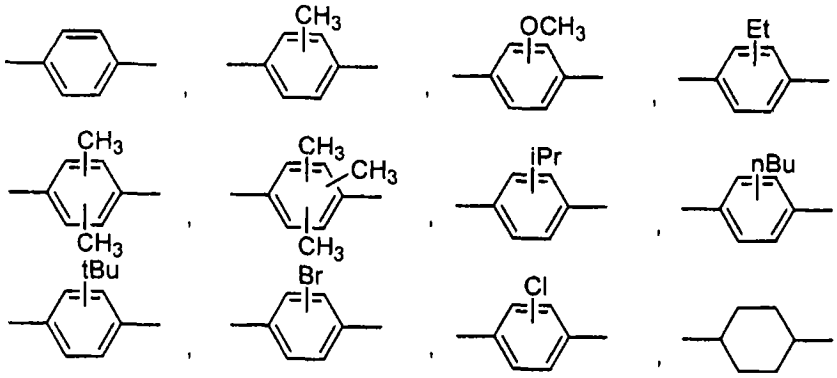
(5)

[0107] 其中每个 R^7 是氢、甲基或乙基,每个 L^3 是 $-(CH_2)_n-$,其中 n 是 1-12 的整数,每个 X^1 是单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-,M^1 由下面通式 (6) 或 (7) 表示,其中每个 P^1 是选自由下面通式 (8) 表示的那些的基团,P^2 是选自由通式 (9) 表示的那些的基团,和每个 L^4 是单键、-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-

[0108] $-P^1-L^4-P^2-L^4-P^1-$ (6)

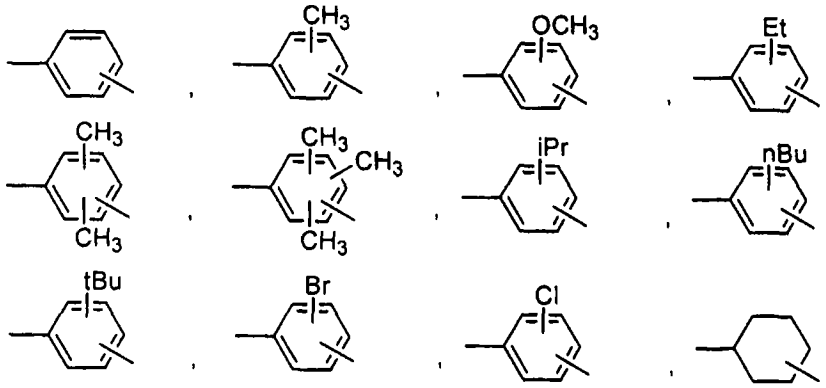
[0109] $-P^1-L^4-P^1-$ (7)

[0110]



(8)

[0111]



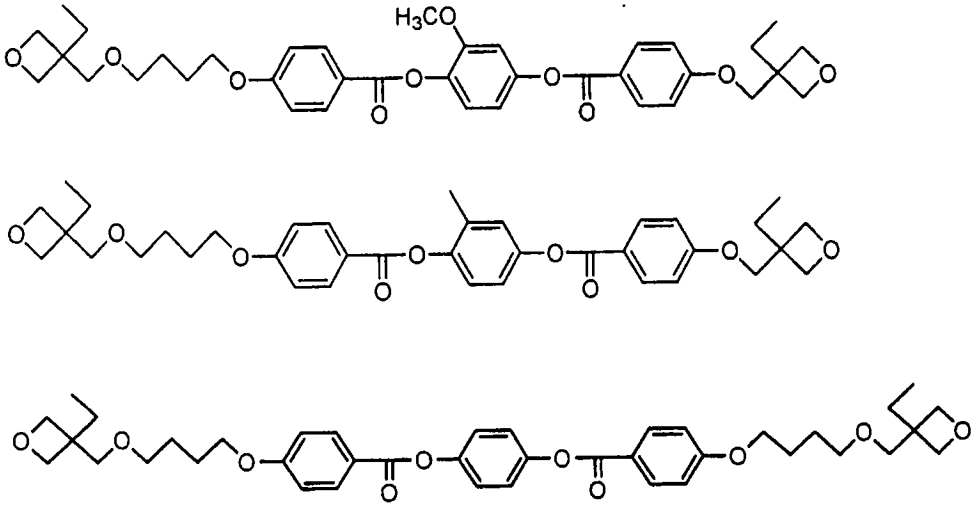
（9）

[0112] 在通式 (8) 和 (9) 中，Et、iPr、nBu 和 tBu 各自分别是乙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

[0113] 更具体地说，该二（氧杂环丁烷）化合物具有将 M^1 基团与位于其右边和左边的氧杂环丁烷基团连接的互连基，该互连基可以彼此不同（不对称）或相同（对称），并且可以不显示液晶性，但是该液晶性取决于结构而改变。

[0114] 存在可以作为由通式 (5) 表示的化合物举例的许多化合物，因为 L^3、X^1、Y 和 M^1 的组合的改变。然而，优选的实例包括以下化合物：

[0115]



[0116] 对这些化合物的合成方法没有特别限制，因为它们可以根据有机化学领域中使用的任何常规方法合成。

[0117] 在这些合成期间，因为氧杂环丁烷基团具有阳离子可聚合性，所以必须在考虑可能在强酸条件下发生的副反应例如聚合和开环的情况下选择反应条件。与虽然是类似的阳离子可聚合官能团的 oxylane 基团相比，氧杂环丁烷基团较不可能引起这些副反应。另外，因为氧杂环丁烷基团可以允许与其类似的各种化合物，例如醇、酚和羧酸彼此反应，所以必要时可以考虑使用保护基。

[0118] 合成方法的更具体实例包括其中用例如，Williamson 醚合成使用作起始材料的羟基苯甲酸与氧杂环丁烷基团键接，然后用酰氯方法或与碳二亚胺的缩合使所得化合物与适合于本发明的二元醇键接，和其中在用合适的保护基保护羟基之后使羟基苯甲酸与适合于本发明的二元醇缩合，然后在释放保护基之后使该羟基与合适的氧杂环丁烷化合物例如卤代烷基氧杂环丁烷起反应的那些。

[0119] 氧杂环丁烷化合物和羟基之间的反应可以在适合的条件下进行，该适合的条件根据待使用的化合物的构型或反应性来选择。一般地，反应温度为 -20 至 180℃，优选 10-150℃，而反应时间为 10 分钟 -48 小时，优选 30 分钟 -24 小时。除上述范围以外的范围不是优选的，因为反应不会充分地进行或副反应将发生。氧杂环丁烷化合物和羟基的混合比优选是 0.8-1.2 当量氧杂环丁烷化合物 / 当量羟基。

[0120] 反应可以在不使用溶剂的情况下进行，但是通常在溶剂存在下进行。对溶剂没有特别限制，只要它不干扰预期的反应。溶剂的实例包括芳族烃例如苯、甲苯和二甲苯；酰胺例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮；酮例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮；醚例如二丁醚、乙二醇二甲基醚和二甘醇二甲基醚；酯例如乙酸乙酯和苯甲酸乙酯；和它们的混合物。

[0121] 必要时可以通过重结晶或柱色谱精制由通式 (1)-(3) 和 (5) 表示的化合物。重结晶尤其对于相当高结晶度的化合物是有效的。即使该化合物在常温下不能重结晶，它也可以在被冷却到较低的温度，例如 -20℃之后重结晶。

[0122] 在本发明的液晶组合物中，由通式 (1)-(3) 中的任一个表示的具有氧杂环丁烷基团的化合物：具有氧杂环丁烷基团的液晶化合物：由通式 (5) 表示的必要时添加的二（氧杂环丁烷）化合物的组成（质量比）是 1-30:100:0-40，优选 3-20:100:5-30。偏离该范围的范围不是优选的，因为液晶组合物和粘性粘合剂或粘合剂之间的粘附性将不充分，或所得的液晶薄膜将是脆性的。

[0123] 在使液晶组合物定向之后，通过使其中包含的待交联阳离子可聚合基团聚合而使它按液晶态固定。藉此，在耐热性方面改进了所得的液晶薄膜。因此，液晶组合物优选包含光致阳离子产生剂和 / 或热致阳离子产生剂，它们能够通过施加外界刺激例如光和 / 或热而产生阳离子以容易地允许阳离子聚合迅速地进行。如果有必要的话，可以结合地使用各种敏化剂。

[0124] 本文所使用的术语 " 光致阳离子产生剂 " 表示可以通过具有特定波长的光的辐射产生阳离子的化合物并且可以是有机锍盐、碘鎓盐或磷鎓盐类化合物中的任一种。这些化合物的反离子优选是锑酸根、磷酸根和硼酸根。具体实例包括 $Ar_3S^+SbF_6^-$、$Ar_3P^+BF_4^-$ 和 $Ar_2I^+PF_6^-$，其中 Ar 表示苯基或取代的苯基。或者，也可以使用磺酸酯、三嗪、重氮甲烷、β - 酮砜、亚氨基磺酸盐（酯）和苯偶姻磺酸盐（酯）。

[0125] 本文所使用的术语 " 热致阳离子产生剂 " 表示可以通过加热到某种温度而产生阳离子的化合物并且可以是苄基锍盐、苄基铵盐、苄基吡啶鎓盐、苄基磷鎓盐、肼鎓 (hydrazinium) 盐、碳酸酯、磺酸酯、胺酰亚胺、五氯化锑 - 乙酰氯复合物、二芳基碘鎓盐 - 二苄基氧基铜和卤化硼 - 叔胺加合物。

[0126] 因为待添加到液晶组合物中的阳离子产生剂的量取决于构成待使用的主链或侧链液晶聚合物的液晶基元 (mesogen) 或间隔部分的结构、氧杂环丁烷基团的当量重量或液晶组合物的定向条件而改变，所以不能肯定地确定。然而，基于主链或侧链液晶聚合物的质量，该量在通常 100ppm 按质量 -20 质量％，优选 1,000ppm 按质量 -10 质量％，更优选 0.5 质量％ -8 质量％，最优选 1 质量％ -6 质量％的范围之内。阳离子产生剂按质量小于 100ppm 的量不是优选的，因为聚合可能由于待产生的阳离子的不足量而无法进展。阳离子产生剂大于 20 质量％的量也不是优选的，因为阳离子产生剂的大量未分解的残余物很可能残留

在液晶薄膜中并且可能引起耐光性退化。

[0127] 除上述主链或侧链聚合物类液晶化合物以外，本发明的液晶组合物可以包含能够混合而不损害液晶性的各种化合物。这些化合物的实例包括具有阳离子可聚合官能团例如氧杂环丁烷、环氧基和乙烯基氧基的化合物和具有成膜能力的各种聚合物。

[0128] 接下来，将描述采用本发明液晶组合物制造液晶薄膜的方法。该方法不局限于下述，但是可以如下制备液晶薄膜：在定向基材上使待定向的液晶组合物伸展并通过光辐射和 / 或热处理将该组合物按该定向状态固定。

[0129] 首先，在定向基材上使待定向的本发明的液晶组合物伸展。此种定向基材的实例包括聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚芳酯和三乙酰基纤维素的薄膜。这些薄膜中的一些对于本发明液晶组合物显示足够的可定向性并且可以原样用作定向基材，这取决于该薄膜的制备方法。然而，它们中的许多在通过摩擦、拉伸、偏振光辐射或斜射光 (oblique light) 辐射之后使用以显示可定向性或在此方面得到增强。如下允许这些薄膜显示可定向性也是可能的：在该薄膜上提供聚酰亚胺、聚乙烯醚、聚乙烯基肉桂酸酯或聚乙烯醇的已知的定向膜，然后通过摩擦、拉伸、偏振光辐射或斜射光辐射处理它们。也可以使用采用氧化硅的倾斜蒸气沉积。这些处理可以结合地使用。

[0130] 使液晶组合物在定向基材上伸展而形成液晶组合物层的方法的实例包括其中直接地将处于熔融状态的液晶组合物涂覆在定向基材上和其中将液晶组合物的溶液涂覆在定向基材上并干燥该涂覆的薄膜以蒸发溶剂的那些。

[0131] 对用于制备本发明液晶组合物的溶液的溶剂没有特别限制，只要它可以溶解构成该组合物的各组分和必要时可能添加的各种化合物并且可以在合适的条件下蒸发。溶剂的优选实例包括酮类，如丙酮、甲基乙基酮、异佛尔酮和环己酮；醚醇类，如丁氧基乙醇、己氧基乙醇和甲氧基 -2- 丙醇；二醇醚类，如乙二醇二甲基醚和二甘醇二甲基醚；基于酯的溶剂，如乙酸乙酯、乳酸乙酯和 γ - 丁内酯；基于酚的溶剂，如苯酚和氯代苯酚；基于酰胺的溶剂，如 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮；基于卤素的溶剂，如氯仿、四氯乙烷和二氯苯；和它们的混合物。这些溶剂可以单独使用或结合使用。上述各种化合物的实例包括表面活性剂、消泡剂或可以添加到该溶液中以致在定向基材上形成均匀薄膜层的流平剂。因为这些各种化合物的量取决于构成该液晶组合物的各组分的结构或组成比率而改变，所以它不能肯定地确定。然而，该量通常约为 0.01 质量％ -10 质量％。

[0132] 对涂覆方法没有特别限制，只要可以维持薄膜层的均匀性，无论是直接地将该组合物涂覆在基材上还是在其上涂覆该组合物的溶液。因此，可使用任何常规方法，如旋涂法、口模式涂布 (die coating)、幕涂法、浸涂法、或辊涂法。

[0133] 液晶组合物层可以呈其中它被涂覆在单个定向基材上，即层表面可以暴露于空气中的形式，或呈其中它被另一个基材覆盖，在除去溶剂之后将夹在该两个基材之间的形式。该另一个基材可以不必与第一基材相同。

[0134] 液晶材料的溶液涂覆之后优选是用于在涂覆之后除去溶剂的干燥步骤。对干燥步骤没有特别限制，只要它可以维持涂覆的薄膜的均匀性，它们可以是任何常规方法。例如，可以使用一种利用加热器（炉子）或热空气鼓风的方法。

[0135] 因为取决于待使用的液晶组合物或所得的液晶薄膜的应用调节涂覆的薄膜的厚

度，所以它不能肯定地确定。然而，在干燥之后该厚度为 0.05-20μm，优选 0.2-10μm。当使本发明的液晶组合物定向时，它显示折光指数各向异性。因此，仅用该厚度确定涂覆的薄膜的厚度不一定是足够的并因此有时优选用延迟值确定该厚度（Δnd ＝折光指数各向异性（Δn）× 膜厚度 (d)），这取决于该组合物的定向状态。在这种情况下延迟值为 10-1000nm，优选 20-800nm。偏离这些范围的膜厚度和 / 或延迟值不是优选的，因为可能难以显示预期效果或该组合物将不能足够地定向。

[0136] 接下来，通过热处理等使定向基材上形成的液晶组合物层按液晶态定向，然后通过光 - 辐射和 / 或热处理固化以致按该液晶态固定。通过将该液晶组合物层加热到该组合物显示液晶相的温度范围来进行该第一热处理以致使该组合物通过其自身可定向性按液晶态定向。因为该热处理的条件取决于待使用的液晶组合物的液晶相行为温度（转变温度）而在最佳条件和限制方面有不同，所以不能准确确定。然而，在通常 10-250℃，优选 30-160℃的范围内的温度下，更优选在比液晶组合物的玻璃化转变温度 (Tg) 高的温度下，更优选在比液晶组合物的 Tg 高 10℃或更高的温度下进行该热处理。过低的温度不是优选的，因为存在该组合物不能按液晶态充分定向的可能性，而过高的温度也不是优选的，因为该液晶组合物中的阳离子可聚合基团可能不利地受到影响。该热处理进行通常 3 秒钟到 30 分钟，优选 10 秒钟到 10 分钟。短于 3 秒钟的热处理不是优选的，因为存在该组合物不能完全地按液晶相定向的可能性。然而，长于 30 分钟的热处理也不是优选的，因为极其损害生产率。

[0137] 组合物通过热处理可以显示的定向的实例包括向列型、扭曲向列型、胆甾型和向列型混合定向。当按扭曲向列型或胆甾型定向使组合物定向时，需要光学活性化合物。光学活性化合物可以作为可共聚合（缩合）组分单独地添加或引入到主链或侧链聚合物类液晶化合物中。对该光学活性化合物没有特别限制。该化合物的实例包括光学活性脂族醇 ($C_nH_{2n+1}OH$，其中 n 是 4-14 的整数）、光学活性脂族基团与其键接的烷氧基苯甲酸 ($C_nH_{2n+1}O$-Ph-COOH，其中 n 是 4-14 的整数，Ph 是酚基）、薄荷醇、樟脑酸、萘普生衍生物、联萘酚、1,2- 丙二醇、1,3- 丁二醇、2- 甲基丁二醇、2- 氯丁二醇、酒石酸、甲基琥珀酸、3- 甲基己二酸、异山梨醇和异甘露醇。

[0138] 在这些化合物当中，优选的是联萘酚、异山梨醇和异甘露醇，因为它们是更有效的，即使以更少的量添加它们也如此。

[0139] 在液晶组合物层经历热处理等以按液晶态定向之后，通过该组合物中的阳离子可聚合反应性基团的聚合使它固化，同时维持液晶态。进行这一固化过程以致通过固化（交联）反应使该层按所形成的液晶态固定，从而该层变得更硬。

[0140] 如上所述，因为本发明的液晶组合物具有阳离子可聚合反应性基团，所以优选使用使该反应性基团聚合（交联）的阳离子聚合引发剂（阳离子产生剂）。作为此种聚合引发剂，相对于热致阳离子产生剂，光致阳离子产生剂是优选的。

[0141] 在使用光致阳离子产生剂的情况下，在它的添加之后，用于使液晶组合物定向的直到热处理的过程在黑暗条件（其中光被屏蔽到光致阳离子产生剂不能离解的程度的条件）下进行以致该液晶组合物直到经历定向过程才固化并因此可以在维持足够可流动性的同时定向。此后，辐射来自能够发射合适波长的光的光源的光以致允许该光致阳离子产生剂产生阳离子，从而使该液晶组合物层固化。

[0142] 通过用来自在待使用的光致阳离子产生剂的吸收波长范围中具有光谱的光源（例如金属卤化物灯、高压汞灯、低压汞灯、氙灯、电弧放电灯和激光）的光辐射液晶组合物来进行光辐射，从而使该光致阳离子产生剂分解。每 cm^2 的辐射剂量按集成辐射剂量在一般 1-2,000mJ，优选 10-1,000mJ 的范围之内。然而，当光致阳离子产生剂的吸收区域与光源的光谱极不同时，或液晶材料本身可以吸收该光源波长中的光时，该辐射剂量不限于上述范围。在这些情况下，可以采用其中使用适合的光敏剂或具有不同吸收波长的两种或更多种光致阳离子产生剂的方法。

[0143] 在光辐射时的温度需要在其中按液晶态使该液晶组合物定向的范围之内。另外，优选在等于或高于该液晶组合物的 Tg 的温度下进行光辐射，以充分地提高固化效率。

[0144] 经由上述步骤制备的液晶组合物层变成足够固态和强的薄膜。更具体地说，因为通过固化反应获得液晶基元部分的三维键，所以液晶组合物层不但在耐热性（维持液晶定向的上限温度）方面而且在机械强度例如耐刮擦、耐磨损和耐破裂性方面得到了显著地改进。本发明在工业意义上具有显著的重要性，因为它可以同时实现直接对立的目的，即液晶定向的容易控制必须是精确的和在热 / 机械强度方面的改进。

[0145] 按液晶定向固定的液晶组合物层（液晶薄膜）可以按其中该层保持担载在定向基材（定向基材 /（定向层）/ 液晶组合物层）上的形式；按其中该薄膜被转移至除定向基材以外的透明基材薄膜（透明基材薄膜 / 液晶组合物层）等上的形式；或按单层液晶组合物层的形式用作光学薄膜。

[0146] 该液晶薄膜可以与其它薄膜附着来使用。其它薄膜的实例包括各种液晶已定向薄膜例如偏振元件、偏振器和本发明的液晶薄膜，通过拉伸塑性薄膜例如聚碳酸酯、聚酯和环烯烃聚合物制备的各种光学薄膜，和下述光学透明薄膜。

[0147] 本发明的液晶薄膜转移到其上的光学透明薄膜可以是任何薄膜，只要它在本发明的液晶薄膜或光学薄膜计划使用的波长范围中是透明的。光学透明薄膜的实例包括三乙酰基纤维素薄膜例如 Fujitac（由 Fuji Photo Film Co.,Ltd. 制造）和 Konicatac（由 Konica Corp. 制造）；透明薄膜例如 TPX 薄膜（由 Mitsui Chemical Inc. 制造）、Arton 薄膜（由 JSR 制造）、Zeonex 薄膜（由 Zeon Corp. 制造）和 Acryplene 薄膜（由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制造）和用硅酮处理或在其表面上提供有可释放层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。如果有必要的话，可以使用各种光学玻璃、石英玻璃或偏振器。

[0148] 对待用来附着或转移液晶光学薄膜的粘性粘合剂或粘合剂没有特别限制，只要它具有光学等级。因此，可以使用常规的丙烯酸类、环氧树脂类、乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物类、橡胶类、氨基甲酸酯类粘合剂，它们的混合物型，或例如热固化型和 / 或光固化型或电子辐射固化型的各种反应性粘合剂。优选的是光固化型粘性粘合剂或粘合剂，因为它们可以容易地处理。

[0149] 自由基可聚合和阳离子可聚合型称为光固化型粘性粘合剂和粘合剂。在本发明中，优选使用主要包含具有（甲基）丙烯酰基的化合物的粘性粘合剂和粘合剂，它们具有自由基可聚合类型（以下称为 " 丙烯酸类粘性粘合剂和粘合剂 " ）。该丙烯酸类粘性粘合剂和粘合剂可以是任何常规可获得的紫外线 (UV) 固化型粘性粘合剂和粘合剂以及取决于液晶组合物的粘附性经适当改性的那些。

[0150] 取决于液晶组合物的粘附性的改性如下进行：适当地将添加剂例如光致聚合引发

剂、粘度调节剂（增稠剂）、表面活性剂和分散剂添加到低聚物例如各种（甲基）丙烯酸类单官能化单体或多官能化单体（可从TOAGOSEI Co. Ltd. 和OSAKA ORGANIC CHEMISTRY LTD. 商购）、聚酯（甲基）丙烯酸酯和聚氨酯（甲基）丙烯酸酯中。另外，可以添加具有与丙烯酸类粘性粘合剂和粘合剂不同折光指数的（细）颗粒以漫射或散射光。该（细）颗粒的材料的实例包括二氧化硅、氧化铝、ITO、银和各种（交联的）塑料。

[0151] 因为（细）颗粒的量取决于它们的类型、组分或功能而改变，所以不能肯定地确定。然而，该量优选是丙烯酸类粘性粘合剂和粘合剂的 0.01-20 质量%。

[0152] 使反应性粘性粘合剂或粘合剂固化的反应（固化）条件取决于它们的配方、粘度和它们的反应温度而改变。因此，可以在适当选择的条件下进行固化。对于丙烯酸类粘性粘合剂和粘合剂，可以使用与用于上述光致阳离子产生剂的那些类似的光源以类似的辐射剂量使它固化。可以在通常 10kV-200kV，优选 25kV-100kV 的加速电压下使电子辐射固化型粘合剂固化。

[0153] 液晶组合物层的转移方法可以是任何常规方法。例如，如日本专利特许公开号 4-57017 和 5-333313 公开的那样，可以使用一种方法，其中在经由粘性粘合剂或粘合剂在位于定向基材上的液晶薄膜层上方层压不同于该定向基材的目标基材并如有必要然后固化（UV 交联）之后，通过释放该定向基材仅将该液晶薄膜转移在该目标基材上。

[0154] [工业实用性]

[0155] 本发明的液晶薄膜可以用作各种类型的光学薄膜。在这些光学薄膜当中，按向列型或扭曲向列型定向固定的那些可以作为补偿薄膜用于 STN、TN、OCB 和 HAN 型透射或反射性液晶显示器件。按胆甾型定向固定的那些光学薄膜可以用作提高亮度的偏振反射薄膜、反射型彩色薄膜，和使用由选择性反射能力所引起的反射光按视角的颜色变化的安全器件和各种装饰薄膜。按向列型混合定向固定的那些光学薄膜可以用作 TN 型液晶显示器件的视角改善薄膜，其使用从前面观察时的延迟或由延迟值的取向（薄膜的倾角）所引起的不对称性质。另外，当与偏振器结合使用时具有作为 1/4 波长板的功能的那些可以用作反射型液晶显示器和 EL 显示器件的防眩滤光片。

[0156] [实施例]

[0157] 在以下实施例中将进一步描述本发明，但是本发明不应该理解为被限制到这些实施例。

[0158] 用于实施例的分析方法如下。

[0159] (1) ^{1}H-NMR 测量

[0160] 将化合物溶于氘化氯仿或氘化二甲基亚砜中，并用由 VARIANCo., Ltd. 制造的 " INOVA400 " 测定 ^{1}H-NMR。

[0161] (2) 液晶相行为的观察

[0162] 在由 Mettler-Toledo International Inc. 制造的热台 " FP82HT " 上加热样品的同时，使用偏光显微镜 " Olympus BH2 " 观察液晶相行为。

[0163] 使用由 Perkin Elmer Co. 制造的差示扫描量热计 " DSC7 " 测量相转变温度。

[0164] 就相行为的描述而言，" C " 表示晶相，" Ch " 表示胆甾型相，" Nm " 表示向列型相，" Iso " 表示各向同性液相。

[0165] (3) 聚合物类液晶化合物的特性粘度的测量

[0166] 在30℃的温度下使用乌氏(Ubbelohde)粘度计在苯酚/四氯乙烷(60/40重量比)的混合溶剂中测量特性粘度。

[0167] (4)光学薄膜的参数测量

[0168] 使用由Oji Scientific Instrument Co.,Ltd.制造的"KOBRA-21ADH"用550nm波长光辐射已定向液晶组合物或类似物来测量它的延迟(Δnd)。经由其中倾斜角被认为按线性形式改变的模型试验通过按10度递增从-40到40度测量Δnd来测定向列型混合定向的平均倾斜角。

[0169] (5)GPC的测量

[0170] 如下进行GPC测量:将化合物溶解在四氢呋喃中并使用由TOSOHCORPORATION制造的配备有串联连接的TSK-GEL、Super H1000、SuperH2000、Super H3000和Super H4000的8020GPC系统和四氢呋喃作为洗脱剂。聚苯乙烯用作分子量校准的标准样品。

[0171] (6)薄膜厚度的测量

[0172] 使用由SLOAN Co.制造的SURFACE TEXTURE ANALYSIS SYSTEMDektak3030ST测量薄膜的厚度。还使用其中通过干涉测量(由JASCOCorporation制造的"Ultraviolet Visible Near-InfraredSpectrophotometer V-570")和折光指数数据测定薄膜厚度的方法。

[0173] 以下参考实施例、实施例和对比实施例中使用的简称如下:

[0174] DCC:1,3-二环己基碳二亚胺

[0175] DMAP:4-二甲基氨基吡啶

[0176] DCM:二氯甲烷

[0177] PPTS:对甲苯磺酸吡啶鎓

[0178] THF:四氢呋喃

[0179] DMF:二甲基甲酰胺

[0180] BHT:2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚

[0181] PEN:聚萘二甲酸乙二醇酯

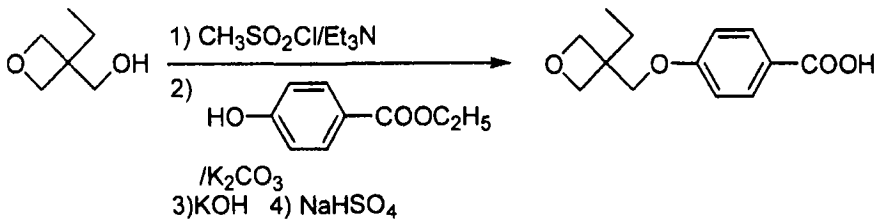
[0182] TAC:三乙酰基纤维素

[0183] [参考实施例1(具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物1的合成)]

[0184] 根据下面方案1,合成具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物1。

[0185] [方案1]

[0186]



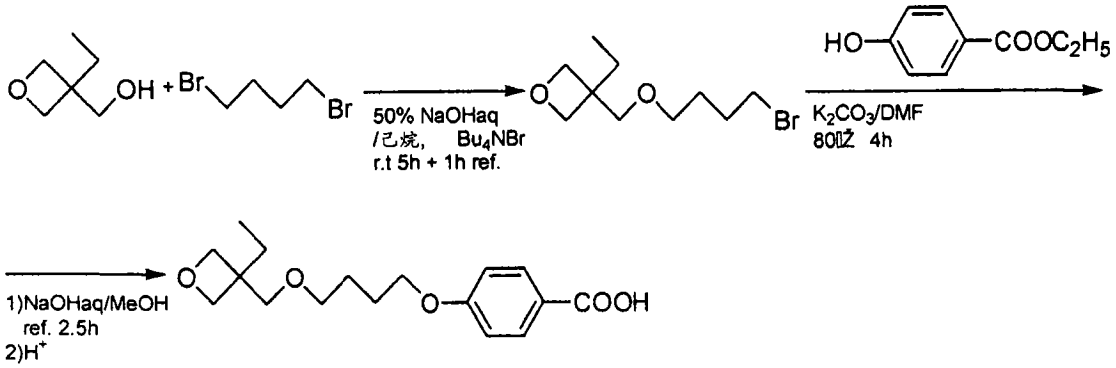
[0187] 具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物1

[0188] [参考实施例2(具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物2的合成)]

[0189] 根据下面方案2,合成具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物2。

[0190] [方案2]

[0191]



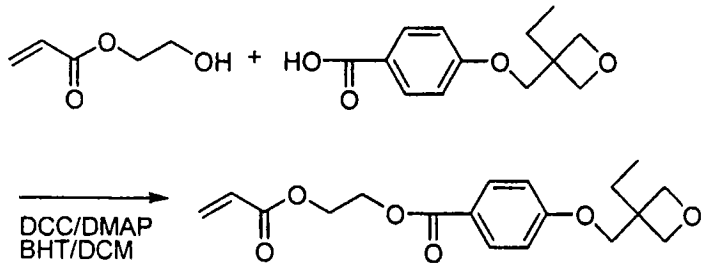
[0192] 具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物 2

[0193] [参考实施例 3(丙烯酸类化合物 3 的合成)]

[0194] 根据下面方案 3 合成丙烯酸类化合物 3。所得的丙烯酸类化合物 3 的 ^{1}H-NMR 光谱在图 1 中示出。

[0195] [方案 3]

[0196]



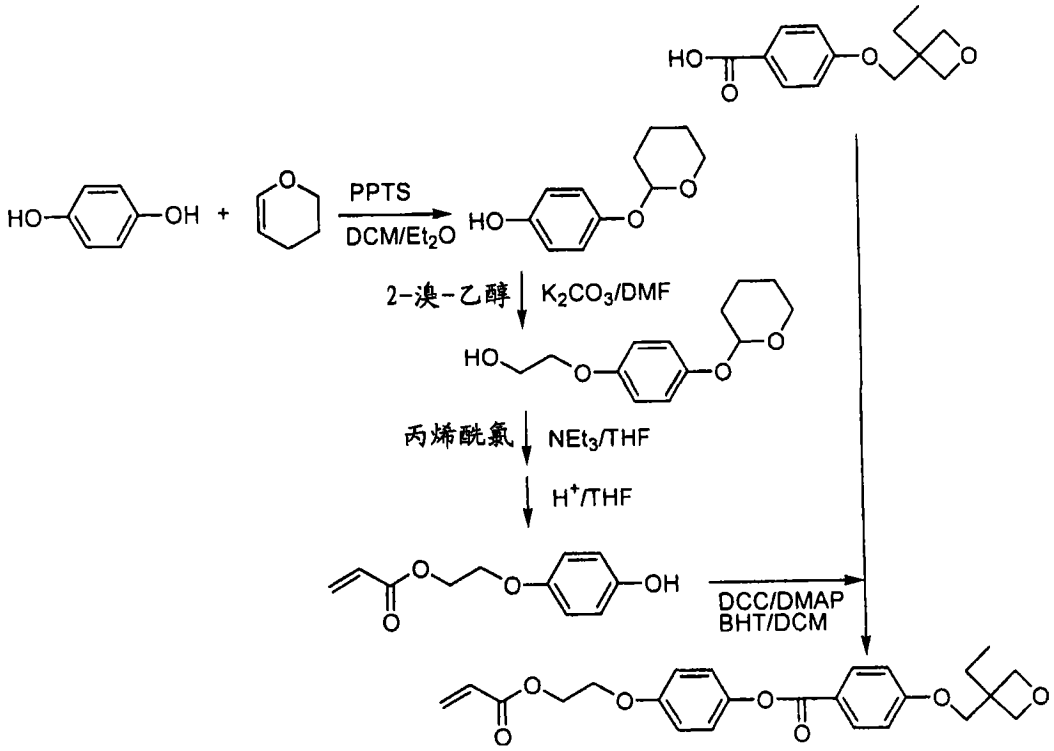
[0197] 丙烯酸类化合物 3

[0198] [参考实施例 4(丙烯酸类化合物 4 的合成)]

[0199] 根据下面方案 4 合成丙烯酸类化合物 4。所得的丙烯酸类化合物 4 的 ^{1}H-NMR 光谱在图 2 中示出。

[0200] [方案 4]

[0201]



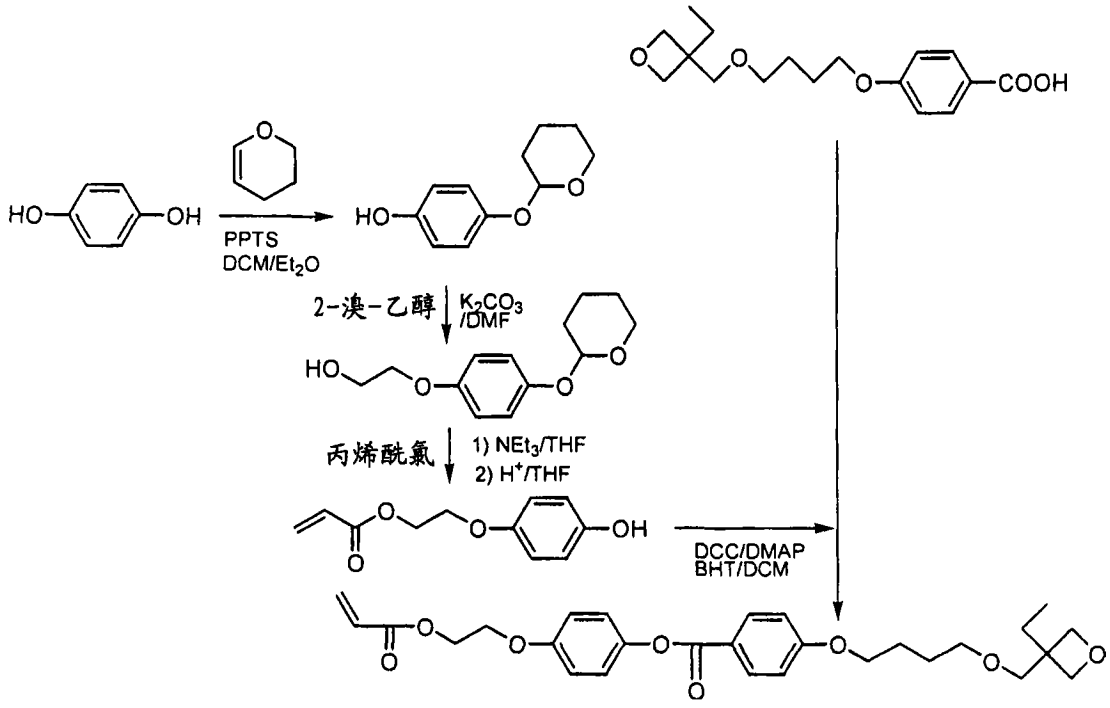
[0202] 丙烯酸类化合物 4

[0203] [参考实施例 5(丙烯酸类化合物 5 的合成)]

[0204] 根据下面方案 5 合成丙烯酸类化合物 5。所得的丙烯酸类化合物 5 的 ^{1}H-NMR 光谱在图 3 中示出。

[0205] [方案 5]

[0206]



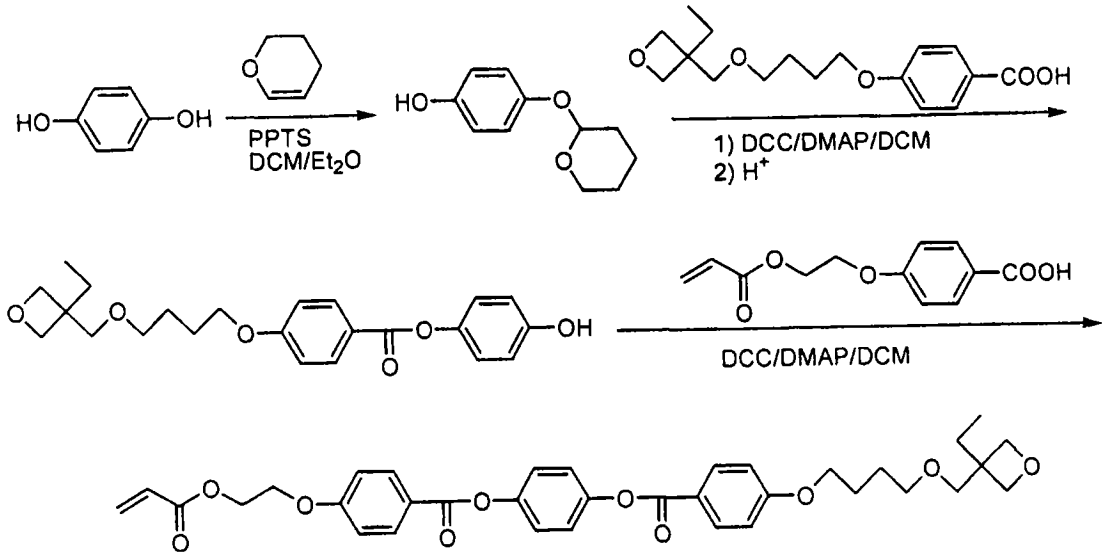
[0207] 丙烯酸类化合物 5

[0208] [参考实施例 6(丙烯酸类化合物 6 的合成)]

[0209] 根据下面方案 6 合成丙烯酸类化合物 6。

[0210] [方案 6]

[0211]



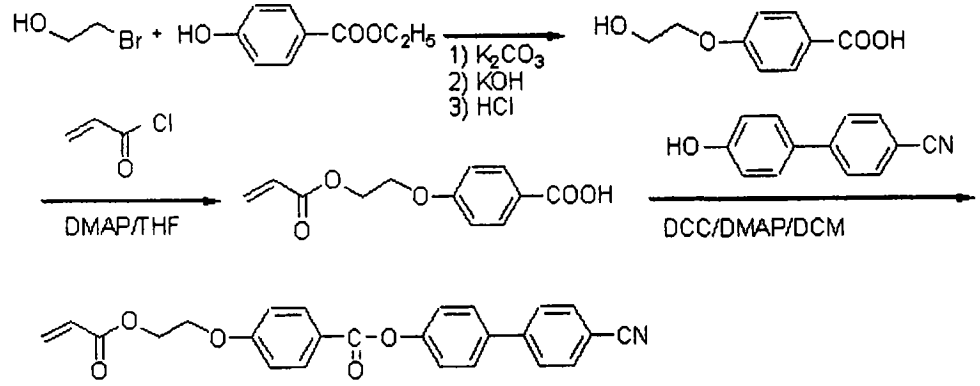
[0212] 丙烯酸类化合物 6

[0213] [参考实施例 7(丙烯酸类化合物 7 的合成)]

[0214] 根据下面方案 7 合成丙烯酸类化合物 7。

[0215] [方案 7]

[0216]



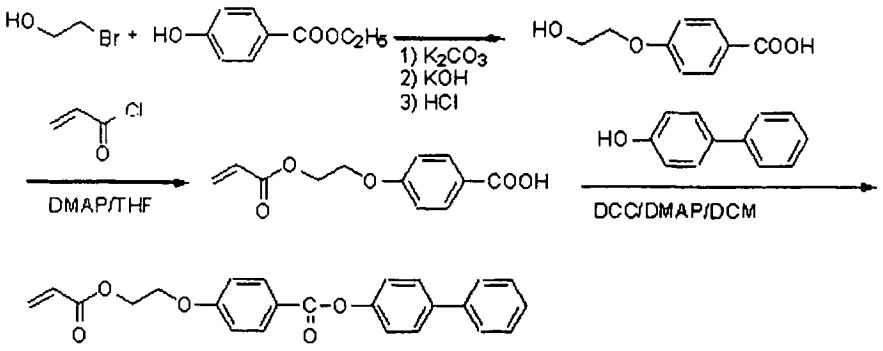
[0217] 丙烯酸类化合物 7

[0218] [参考实施例 8(丙烯酸类化合物 8 的合成)]

[0219] 根据下面方案 8 合成丙烯酸类化合物 8。

[0220] [方案 8]

[0221]



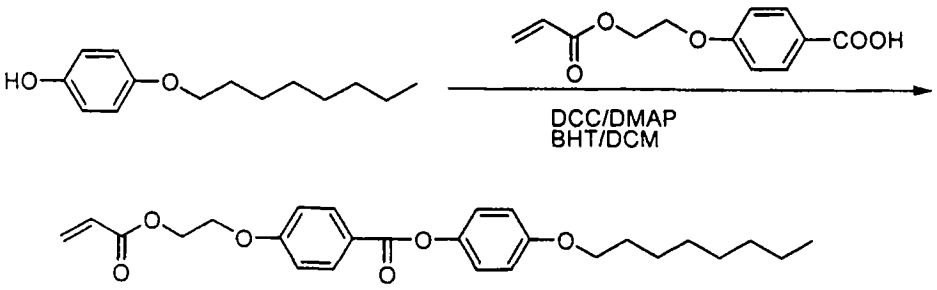
[0222] 丙烯酸类化合物 8

[0223] [参考实施例 9(丙烯酸类化合物 9 的合成)]

[0224] 根据下面方案 9 合成丙烯酸类化合物 9。

[0225] [方案 9]

[0226]



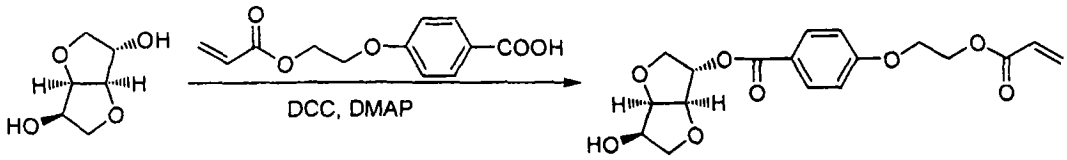
[0227] 丙烯酸类化合物 9

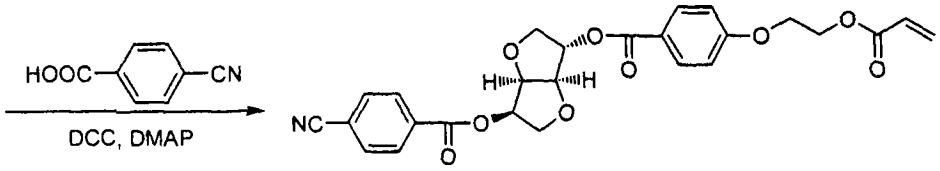
[0228] [参考实施例 10(丙烯酸类化合物 10 的合成)]

[0229] 根据下面方案 10 合成丙烯酸类化合物 10。

[0230] [方案 10]

[0231]





[0232] 丙烯酸类化合物 10

[0233] [参考实施例 11(液晶聚酯 11 的合成)]

[0234] 在 N- 甲基吡咯烷酮溶剂中添加 97.188g(722mmol)3- 氯代甲基 -3- 乙基氧杂环丁烷、9.70g(30.1mmol) 溴化四丁基铵 (反应试剂,由 TokyoChemical Industry Co., Ltd. 制造) 和 100.00g(602mmol)4- 羟基苯甲酸乙酯。通过在 120℃的温度下搅拌 3 小时将它们混合以进行反应。用水稀释所得的反应溶液,然后用乙酸乙酯萃取以除去溶剂,从而产生粗 4-(3- 乙基氧杂环丁烷 -1- 基 - 甲氧基) 苯甲酸乙酯。将 43.69g(662mmol) 具有纯度 85% 的氢氧化钾的水溶液添加到该酯中并在 100℃的温度下反应 4 小时以进行水解,接着用 91.40g(662mmol) 硫酸氢钠一水合物的水溶液稀释和沉淀,从而产生 4-(3- 乙基氧杂环丁烷 -1- 基 - 甲氧基) 苯甲酸的粗晶体。将该粗晶体溶于乙腈以进行重结晶,从而产生 4-(3- 乙基氧杂环丁烷 -1- 基 - 甲氧基) 苯甲酸的晶体。

[0235] 将 12.00g(50.8mmol) 所得的 4-(3- 乙基氧杂环丁烷 -1- 基 - 甲氧基) 苯甲酸和 6.56g(50.8mmol)N, N- 二异丁基乙胺的混合物溶于已经通过蒸馏纯化的四氢呋喃。在 0℃的温度下将所得的溶液逐滴添加到蒸馏过的甲烷磺酰氯的四氢呋喃溶液中,从而产生

4-(3- 乙基氧杂环丁烷 -1- 基 - 甲氧基) 苯甲酸的甲烷磺酸酐。将 9.37g(46.2mmol) 对苯二甲酰氯、4.30g(34.6mmol) 甲基氢醌和 3.81g(34.6mmol) 儿茶酚溶于该酸酐中，接着逐滴添加 15.18g(150.0mmol) 三乙胺的四氢呋喃溶液，和 1.41g(11.5mmol)N, N- 二甲基氨基吡啶。在 0℃的温度下使该混合溶液反应 2 小时，然后加热到 60℃的温度并反应 4 小时。此后，在室温下将该反应溶液倒入过量的甲醇中，然后将该反应产物再沉淀、洗涤和干燥，从而产生液晶聚酯 11。所得的聚酯 11 的特性粘度是 0.090dl/g。在热台上经由偏光显微镜观察证实 C-Nm 和 Nm-Iso 相转变温度分别是 68℃和 268℃。

[0236] [参考实施例 12(侧链液晶聚丙烯酸酯 12 的合成)]

[0237] 如下合成侧链液晶聚丙烯酸酯 12 :使用 2,2′ - 偶氮二异丁腈作为引发剂和 DMF 作为溶剂在 90℃的温度下在氮气气氛下使 2 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 4 和 8 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 7 自由基聚合 6 小时并用甲醇使该聚合的产物再沉淀。

[0238] GPC 测量揭示该侧链液晶聚丙烯酸酯 12 的重均分子量是 9,100。

[0239] DSC 测量揭示玻璃化转变温度 (Tg) 是 82℃。在热台上从偏光显微镜观察证实该聚丙烯酸酯在该玻璃化转变温度或更高的温度下显示向列型液晶相并且 Nm-Iso 转变温度是 248℃。

[0240] [参考实施例 13(侧链液晶聚丙烯酸酯 13 的合成)]

[0241] 如下合成侧链液晶聚丙烯酸酯 13 :使用 2,2′ - 偶氮二异丁腈作为引发剂和 DMF 作为溶剂在 90℃的温度下在氮气气氛下使 2 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 5、6 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 7 和 2 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 8 自由基聚合 6 小时并用甲醇使该聚合的产物再沉淀。

[0242] GPC 测量揭示该侧链液晶聚丙烯酸酯 13 的重均分子量是 9,700。

[0243] DSC 测量揭示玻璃化转变温度 (Tg) 是 78℃。在热台上从偏光显微镜观察证实该聚丙烯酸酯在该玻璃化转变温度或更高的温度下显示向列型液晶相并且 Nm-Iso 转变温度是 229℃。

[0244] [参考实施例 14(侧链液晶聚丙烯酸酯 14 的合成)]

[0245] 如下合成侧链液晶聚丙烯酸酯 14 :使用 2,2′ - 偶氮二异丁腈作为引发剂和 DMF 作为溶剂在 90℃的温度下在氮气气氛下使 1.3 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 4、8 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 7 和 0.7 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 10 自由基聚合 6 小时并用甲醇使该聚合的产物再沉淀。

[0246] GPC 测量揭示该侧链液晶聚丙烯酸酯 14 的重均分子量是 9,600。

[0247] DSC 测量揭示玻璃化转变温度 (Tg) 是 90℃。在热台上从偏光显微镜观察证实该聚丙烯酸酯在该玻璃化转变温度或更高的温度下显示胆甾型液晶相并且 Ch-Iso 转变温度是 228℃。

[0248] [参考实施例 15(侧链液晶聚丙烯酸酯 15 的合成)]

[0249] 如下合成侧链液晶聚丙烯酸酯 15 :使用 2,2′ - 偶氮二异丁腈作为引发剂和 DMF 作为溶剂在 90℃的温度下在氮气气氛下使 1 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 3、1 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 6、7 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 7、0.5 份 (摩尔比) 丙烯酸类化合物 9 和 0.5 份 (摩尔比) 丙烯酸十八烷基酯自由基聚合 6 小时并用甲醇使该聚合的产物再沉淀。GPC 测量揭示该侧链液晶聚丙烯酸酯 15 的重均分子量是 9,700。

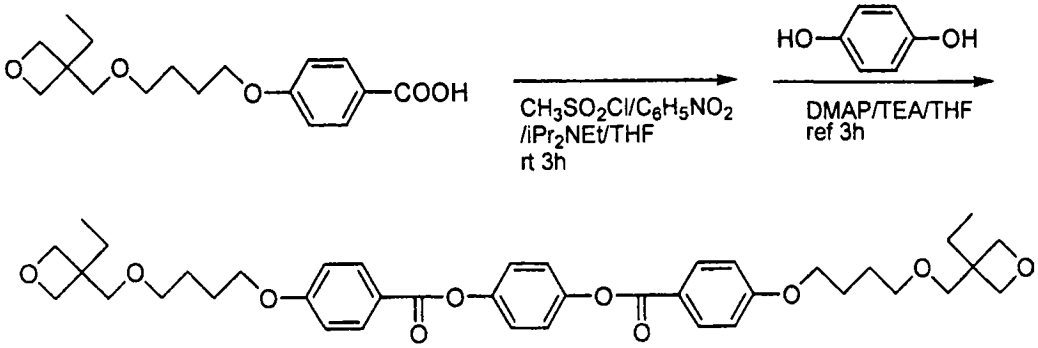
[0250] DSC测量揭示玻璃化转变温度(Tg)是79℃。在热台上从偏光显微镜观察证实该聚丙烯酸酯在该玻璃化转变温度或更高的温度下显示液晶相并且Nm-Iso转变温度是190℃。

[0251] [参考实施例16(二(氧杂环丁烷)化合物16的合成)]

[0252] 根据下面方案11合成二(氧杂环丁烷)化合物16。所得的二(氧杂环丁烷)化合物16的^{1}H-NMR光谱在图4中示出。

[0253] [方案11]

[0254]



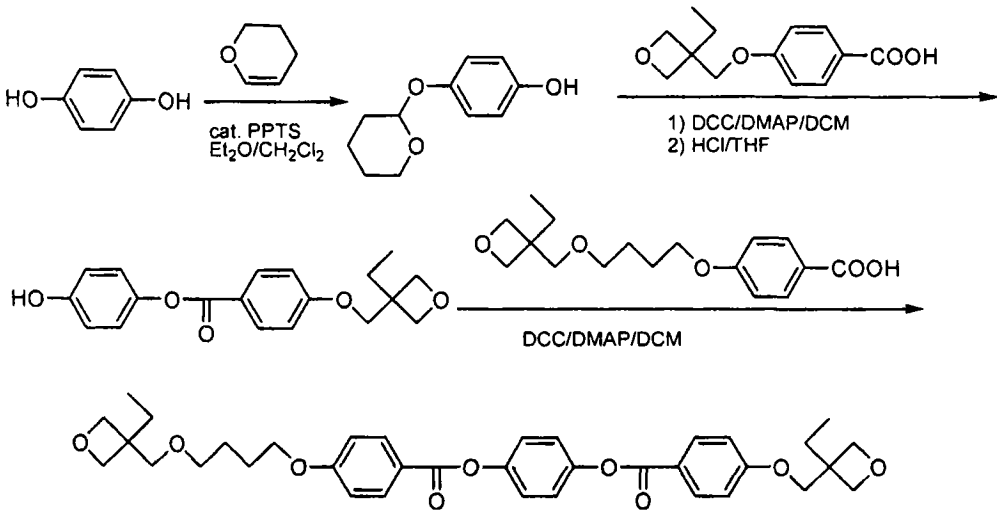
[0255] 二(氧杂环丁烷)化合物16

[0256] [参考实施例17(二(氧杂环丁烷)化合物17的合成)]

[0257] 根据下面方案12合成二(氧杂环丁烷)化合物17。所得的二(氧杂环丁烷)化合物17的^{1}H-NMR光谱在图5中示出。

[0258] [方案12]

[0259]



[0260] 二(氧杂环丁烷)化合物17

[0261] [实施例1]

[0262] 将0.10g参考实施例4中合成的丙烯酸类化合物4和0.90g参考实施例11中合成的主链液晶聚合物11溶于9ml环己酮中,接着在暗处添加0.10g50%六氟锑酸三芳基锍的碳酸亚丙酯溶液(由AldrichCo.制造的反应试剂)并用具有0.45μm孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物,从而制备液晶组合物的溶液。

[0263] 将所得的溶液旋涂在50μm厚度的PEN薄膜"Teonex Q-51"(由Teijin Dupont Films Japan Ltd.制造)上,该薄膜的表面已经经历人造丝布摩擦处理,然后让大约60℃

的热空气缓慢地为该薄膜鼓风以除去溶剂。此后，在150℃的温度下在烘箱中加热该薄膜3分钟以致形成均匀的液晶定向。此后，用来自高压汞灯的集成辐射剂量为300mJ/cm^{2}的紫外光辐射该薄膜，然后冷却，从而产生固化液晶组合物层。

[0264] 因为用作基材的PEN薄膜具有双折射率并因此不优选作为光学薄膜，所以经由紫外线固化型粘合剂"UV-3400"（由Toagosei Co.，Ltd.制造）将所得的薄膜层转移到TAC薄膜上，从而产生液晶薄膜。即，将具有厚度为5μm的UV-3400涂覆在该PEN薄膜上的固化液晶组合物层上方并用TAC薄膜层压。在该层压件经历从TAC薄膜侧的400mJ/cm^{2}的紫外光辐射以致使该粘合剂固化之后，释放该PEN薄膜。所得的液晶薄膜在剥离的部分没有缺陷并且是按单域(monodomain)向列型定向而定向的液晶薄膜。该液晶组合物层具有0.85μm的厚度和112nm的前Δnd。

[0265] 另外，将厚度为5μm的紫外线固化型粘合剂"UV-3400"涂覆在该液晶组合物层上并用TAC薄膜层压。让该层压件经历从该TAC薄膜侧的400mJ/cm^{2}的紫外光辐射以致使该粘合剂固化，从而产生具有TAC/UV-3400/液晶组合物层/UV-3400/TAC的层状结构的薄膜。

[0266] 使用由Toyo Seiki Seisaku-sho,Ltd.制造的Strograph E-L对所得的薄膜进行180度剥离试验。在23℃的温度和300mm/min的剥离速度下进行该试验。

[0267] 该液晶组合物层/UV-3400的剥离强度是25gf/inch。

[0268] 经由非载体粘性粘合剂将该薄膜附着到2mm厚度的sode-lime玻璃板上。在该薄膜上附着偏振器（由Sumi tomo Chemical Co.，Ltd.制造的SQW-862）以致该组合物的定向方向（摩擦方向）与该偏振器的吸收轴对齐。经由偏振器在背灯上观察该样品并且发现是均匀薄膜。在将该样品保持在温度设置在90℃的恒温箱中24小时之后，从中取出该样品并进行类似地观察。结果，没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0269] [实施例2]

[0270] 将0.05g参考实施例4中合成的丙烯酸类化合物4、0.75g参考实施例12中合成的侧链液晶聚丙烯酸酯12和0.2g参考实施例16中合成的二（氧杂环丁烷）化合物16溶于9ml环己酮中，接着在暗处添加0.10g50％六氟锑酸三芳基锍的碳酸亚丙酯溶液（由Aldrich Co.制造的反应试剂）并用具有0.45μm孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备液晶组合物的溶液。

[0271] 将所得的溶液旋涂在50μm厚度的PEN薄膜"Teonex Q-51"（由Teijin Dupont Films Japan Ltd.制造）上，该薄膜的表面已经经历人造丝布摩擦处理，然后让大约60℃的热空气缓慢地为该薄膜鼓风以除去溶剂。此后，在150℃的温度下在烘箱中加热该薄膜3分钟以致形成均匀的液晶定向。此后，用来自高压汞灯的集成辐射剂量为300mJ/cm^{2}的紫外光辐射该薄膜，然后冷却，从而产生固化液晶组合物层。

[0272] 因为用作基材的PEN薄膜具有双折射率并因此不优选作为光学薄膜，所以经由紫外线固化型粘合剂"UV-3400"（由Toagosei Co.，Ltd.制造）将所得的薄膜层转移到TAC薄膜上，从而产生液晶薄膜。即，将具有厚度为5μm的UV-3400涂覆在该PEN薄膜上的固化液晶组合物层上方并用TAC薄膜层压。在该层压件经历从TAC薄膜侧的400mJ/cm^{2}的紫外光辐射以致使该粘合剂固化之后，释放该PEN薄膜。所得的液晶薄膜在剥离的部分没有缺陷并且作为经由偏光显微镜观察所得薄膜的结果，证实该薄膜显示没有向错的均匀单

域液晶定向。从前面观察的 Δnd 是 120nm。从与垂直方向倾斜 40 度角度的位置沿着摩擦轴观察的 Δnd 是 153nm，而从以 -40 度的角度倾斜的相对位置观察的 Δnd 是 61nm。这两个 Δnd 是不对称的。从这些观察认识到该薄膜具有向列型混合定向结构，因为不存在其中 Δnd 在任何角度下是 0nm 的点。平均倾斜角是 28 度。该液晶组合物层的厚度是 0.84μm。

[0273] 另外，将厚度为 5μm 的紫外线固化型粘合剂 " UV-3400 " 涂覆在该液晶组合物层上并用 TAC 薄膜层压。让该层压件经历从该 TAC 薄膜侧的 400mJ/cm^2 的紫外光辐射以致使该粘合剂固化，从而产生具有 TAC/UV-3400/ 液晶组合物层 /UV-3400/TAC 的层状结构的薄膜。

[0274] 使用由 Toyo Seiki Seisaku-sho，Ltd. 制造的 Strograph E-L 对所得的薄膜进行 180 度剥离试验。在 23℃的温度和 300mm/min 的剥离速度下进行该试验。

[0275] 该液晶组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 30gf/inch。

[0276] 经由非载体粘性粘合剂将该薄膜附着到 2mm 厚度的 sode-lime 玻璃板上。在该薄膜上附着偏振器（由 Sumitomo Chemical Co.，Ltd. 制造的 SQW-862）以致该组合物的定向方向（摩擦方向）与该偏振器的吸收轴对齐。经由偏振器在背灯上观察该样品并且发现是均匀薄膜。在将该样品保持在温度设置在 90℃的恒温箱中 24 小时之后，从中取出该样品并进行类似地观察。结果，没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0277] [实施例 3]

[0278] 将 0.08g 参考实施例 5 中合成的丙烯酸类化合物 5、0.80g 参考实施例 13 中合成的侧链液晶聚丙烯酸酯 13 和 0.12g 参考实施例 17 中合成的二（氧杂环丁烷）化合物 17 溶于 9ml 环己酮中，接着在暗处添加 0.10g50％六氟锑酸三芳基锍的碳酸亚丙酯溶液（由 Aldrich Co. 制造的反应试剂）并用具有 0.45μm 孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备液晶组合物的溶液。

[0279] 重复实施例 1 的相同程序，不同在于使用这一溶液。释放 PEN 薄膜。所得的液晶薄膜在剥离的部分没有缺陷并是均匀的单域液晶薄膜。

[0280] 作为经由偏光显微镜观察所得薄膜的结果，证实该薄膜显示没有向错的均匀单域液晶定向。从前面观察的 Δnd 是 97nm。从与垂直方向倾斜 40 度角度的位置沿着摩擦轴观察的 Δnd 是 140nm，而从以 -40 度的角度倾斜的相对位置观察的 Δnd 是 41nm。这两个 Δnd 是不对称的。从这些观察认识到该薄膜具有向列型混合定向结构，因为不存在其中 Δnd 在任何角度下是 0nm 的点。平均倾斜角是 39 度。该液晶组合物层的厚度是 1.08μm。

[0281] 另外，将厚度为 5μm 的紫外线固化型粘合剂 " UV-3400 " 涂覆在该液晶组合物层上并用 TAC 薄膜层压。让该层压件经历从该 TAC 薄膜侧的 400mJ/cm^2 的紫外光辐射以致使该粘合剂固化，从而产生具有 TAC/UV-3400/ 液晶组合物层 /UV-3400/TAC 的层状结构的薄膜。使用由 Toyo Seiki Seis aku-sho，Ltd. 制造的 Strograph E-L 对所得的薄膜进行 180 度剥离试验。该液晶组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 38gf/inch。

[0282] 经由非载体粘性粘合剂将该薄膜附着到 2mm 厚度的 sode-lime 玻璃板上。在该薄膜上附着偏振器（由 Sumitomo Chemical Co.，Ltd. 制造的 SQW-862）以致该组合物的定向方向（摩擦方向）与该偏振器的吸收轴对齐。经由偏振器在背灯上观察该样品并且发现是均匀薄膜。在将该样品保持在温度设置在 90℃的恒温箱中 24 小时之后，从中取出该样品并进行类似地观察。结果，没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0283] [实施例 4]

[0284] 将 0.08g 参考实施例 6 中合成的丙烯酸类化合物 6、0.80g 参考实施例 14 中合成的侧链液晶聚丙烯酸酯 14 和 0.12g 参考实施例 16 中合成的二（氧杂环丁烷）化合物 16 溶于 9ml 环己酮中，接着在暗处添加 0.10g 由 DOW Chemical Company 制造的 " UVI-6992 " (50％碳酸亚丙酯溶液）并用具有 0.45μm 孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备液晶组合物的溶液。

[0285] 重复实施例 1 的相同程序，不同在于使用这一溶液。释放 PEN 薄膜。所得的液晶薄膜在剥离的部分没有缺陷并是均匀的单域液晶薄膜。

[0286] 作为经由偏光显微镜观察所得光学薄膜的结果，证实该薄膜显示没有向错的均匀单域胆甾型液晶定向。当从前面观察时，该薄膜具有为胆甾型定向所特有的选择性反射光。当经由分光镜评价该液晶薄膜的透射光谱时，在可见光区域中在 580nm 周围观察到其中为该选择性反射所特有的透射光减少的区域。该液晶组合物层的厚度是 0.89μm。

[0287] 另外，将厚度为 5μm 的紫外线固化型粘合剂 " UV-3400 " 涂覆在该液晶组合物层上并用 TAC 薄膜层压。让该层压件经历从该 TAC 薄膜侧的 400mJ/cm^2 的紫外光辐射以致使该粘合剂固化，从而产生具有 TAC/UV-3400/ 液晶组合物层 /UV-3400/TAC 的层状结构的薄膜。使用由 Toyo Seiki Seisaku-sho，Ltd. 制造的 Strograph E-L 对所得的薄膜进行 180 度剥离试验。该液晶组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 30gf/inch。

[0288] 经由非载体粘性粘合剂将该薄膜附着到 2mm 厚度的 sode-lime 玻璃板上。在该薄膜上附着偏振器（由 Sumitomo Chemical Co.，Ltd. 制造的 SQW-862）以致该组合物的定向方向（摩擦方向）与该偏振器的吸收轴对齐。经由偏振器在背灯上观察该样品并且发现是均匀薄膜。在将该样品保持在温度设置在 90℃的恒温箱中 24 小时之后，从中取出该样品并进行类似地观察。结果，没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0289] [实施例 5]

[0290] 将 0.15g 参考实施例 3 中合成的丙烯酸类化合物 3、0.77g 参考实施例 15 中合成的侧链液晶聚丙烯酸酯 15 和 0.08g 参考实施例 17 中合成的二（氧杂环丁烷）化合物 17 溶于 9ml 环己酮中，接着在暗处添加 0.10g50％六氟锑酸三芳基锍的碳酸亚丙酯溶液（由 Aldrich Co. 制造的反应试剂）并用具有 0.45μm 孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备液晶组合物的溶液。

[0291] 重复实施例 1 的相同程序，不同在于使用这一溶液。释放 PEN 薄膜。所得的液晶薄膜在剥离的部分没有缺陷并是均匀的单域液晶薄膜。

[0292] 作为经由偏光显微镜观察所得薄膜的结果，证实该薄膜显示没有向错的均匀单域液晶定向。从前面观察的 Δnd 是 92nm。从与垂直方向倾斜 40 度角度的位置沿着摩擦轴观察的 Δnd 是 120nm，而从以 -40 度的角度倾斜的相对位置观察的 Δnd 是 43nm。这两个 Δnd 是不对称的。从这些观察认识到该薄膜具有向列型混合定向结构，因为不存在其中 Δnd 在任何角度下是 0nm 的点。平均倾斜角是 31 度。该液晶组合物层的厚度是 0.82μm。

[0293] 另外，将厚度为 5μm 的紫外线固化型粘合剂 " UV-3400 " 涂覆在该液晶组合物层上并用 TAC 薄膜层压。让该层压件经历从该 TAC 薄膜侧的 400mJ/cm^2 的紫外光辐射以致使该粘合剂固化，从而产生具有 TAC/UV-3400/ 液晶组合物层 /UV-3400/TAC 的层状结构的薄膜。使用由 Toyo Seiki Seisaku-sho，Ltd. 制造的 Strograph E-L 对所得的薄膜进行 180

度剥离试验。该液晶组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 42gf/inch。

[0294] 经由非载体粘性粘合剂将该薄膜附着到 2mm 厚度的 sode-lime 玻璃板上。在该薄膜上附着偏振器（由 Sumitomo Chemical Co.,Ltd. 制造的 SQW-862）以致该组合物的定向方向（摩擦方向）与该偏振器的吸收轴对齐。经由偏振器在背灯上观察该样品并且发现是均匀薄膜。在将该样品保持在温度设置在 90℃的恒温箱中 24 小时之后，从中取出该样品并进行类似地观察。结果，没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0295] [实施例 6]

[0296] 将 0.05g 参考实施例 5 中合成的丙烯酸类化合物 5、0.90g 参考实施例 11 中合成的主链液晶聚合物 11 和 0.05g 参考实施例 16 中合成的二（氧杂环丁烷）化合物 16 溶于 9ml 环己酮中，接着在暗处添加 0.10g50％六氟锑酸三芳基锍的碳酸亚丙酯溶液（由 Aldrich Co. 制造的反应试剂）并用具有 0.45μm 孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备液晶组合物的溶液。

[0297] 通过实施例 1 的相同程序制备具有在 TAC 薄膜上定向和固化的液晶组合物层的液晶薄膜，不同在于使用这一溶液。该薄膜在剥离的部分没有缺陷并是均匀的薄膜。

[0298] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度并且是 28gf/inch。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0299] [实施例 7]

[0300] 将 0.1g 参考实施例 5 中合成的丙烯酸类化合物 5 和 0.90g 参考实施例 13 中合成的侧链液晶聚合物 13 溶于 9ml 环己酮中，接着在暗处添加 0.10g50％六氟锑酸三芳基锍的碳酸亚丙酯溶液（由 Aldrich Co. 制造的反应试剂）并用具有 0.45μm 孔隙尺寸的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备液晶组合物的溶液。

[0301] 通过实施例 1 的相同程序制备具有在 TAC 薄膜上定向和固化的液晶组合物层的液晶薄膜，不同在于使用这一溶液。该薄膜在剥离的部分没有缺陷并是均匀的薄膜。

[0302] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度并且是 34gf/inch。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0303] [对比实施例 1]

[0304] 通过实施例 1 的相同程序制备阳离子可聚合组合物的溶液，不同之处在于在制备实施例 1 中的液晶组合物的溶液时不使用丙烯酸类化合物 4。

[0305] 通过实施例 1 的相同程序使用这一溶液制备具有在 TAC 薄膜上定向和固化的组合物层的液晶薄膜。该薄膜在剥离的部分中具有显著的缺陷，但是除该有缺陷的剥离部分之外是均匀定向的。

[0306] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度。该组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 8gf/inch，这是极弱的。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0307] [对比实施例 2]

[0308] 通过实施例 2 的相同程序制备阳离子可聚合组合物的溶液，不同之处在于在制备实施例 2 中的液晶组合物的溶液时不使用丙烯酸类化合物 4。

[0309] 通过实施例 1 的相同程序使用这一溶液制备具有在 TAC 薄膜上定向和固化的组合物层的液晶薄膜。该薄膜在剥离的部分中具有一些缺陷，但是除该有缺陷的剥离部分之外

是均匀定向的。

[0310] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度。该组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 5gf/inch，这是极弱的。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0311] [对比实施例 3]

[0312] 通过实施例 2 的相同程序制备阳离子可聚合组合物的溶液，不同之处在于在制备实施例 2 中的液晶组合物的溶液时使用 0.003g 丙烯酸类化合物 4、0.77g 侧链聚丙烯酸酯 12 和 0.227g 二（氧杂环丁烷）化合物 16。

[0313] 采用实施例 1 的相同程序使用这一溶液制备具有在 TAC 薄膜上定向和固化的组合物层的液晶薄膜。该薄膜在剥离的部分中具有一些缺陷，但是除该有缺陷的剥离部分之外是均匀定向的。

[0314] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度。该组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 5gf/inch，这是极弱的。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。没有观察到定向方面的任何特定改变或异常。

[0315] [对比实施例 4]

[0316] 通过实施例 3 的相同程序制备阳离子可聚合组合物的溶液，不同之处在于在制备实施例 3 中的液晶组合物的溶液时使用 0.23g 丙烯酸类化合物 5、0.67g 侧链聚丙烯酸酯 13 和 0.1g 二（氧杂环丁烷）化合物 17。

[0317] 通过实施例 1 的相同程序使用这一溶液制备具有在 TAC 薄膜上定向和固化的组合物层的液晶薄膜。该薄膜是均匀定向的。

[0318] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度。该组合物层 /UV-3400 的剥离强度是 34gf/inch，这是强的。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。观察到大概由漏光引起的白点，该漏光归因于边缘中的异常液晶定向。

[0319] [对比实施例 5]

[0320] 通过实施例 2 的相同程序制备阳离子可聚合组合物的溶液，不同之处在于在制备实施例 2 中的液晶组合物的溶液时使用 0.05g 丙烯酸十八烷基酯（由 Tokyo Chemical Industry Co.，Ltd. 制造）代替丙烯酸类化合物 4。

[0321] 通过实施例 1 的相同程序制备已定向薄膜代替液晶薄膜。没有观察到剥离方面的缺陷。

[0322] 通过实施例 1 的相同程序测量剥离强度并且是 20gf/inch。通过实施例 1 的相同程序检验该薄膜的耐热性。观察到大概由漏光引起的白点，该漏光归因于边缘中的异常液晶取向。

[0323] [实施例 8]

[0324] 用于这一实施例的透反型 (transflective) 液晶显示器件的层状结构在图 6 中示出。

[0325] 在第二基材 8 上布置了由高度反射性材料例如 Al 形成的反射性电极 6 和由高度透明材料例如 ITO 形成的透明电极 7，而在第一基材 3 上布置了反电极 4。由液晶材料形成的显示正介电常数各向异性的液晶层 5 夹在该反射性和透明电极 6、7 与反电极 4 之间。在该第一基材 3 的与其上形成了反电极 4 的那侧相对的一侧上布置第一光学各向异性元件 2

和偏振器1，而在该第二基材8的与其上形成了该反射性和透明电极6、7的那侧相对的一侧上布置第二光学各向异性元件9和偏振器10。在该偏振器10的后侧上布置背灯11。

[0326] 根据实施例2制备其中沿厚度方向的平均倾斜角为28度的液晶薄膜15（Δnd＝120nm），其按向列型混合定向固定，并如图6所示布置。

[0327] 使用ZLI-1695（由Merck Ltd制造）作为液晶材料制备用于这一实施例的液晶盒12。将在反射性电极区域6（反射性显示部分）和透明电极区域7（透射显示部分）中的液晶层厚度分别设置到2.4μm和4.8μm。该液晶层在两个基材界面处的预倾斜角是2度。该液晶盒在该反射性显示部分和透射显示部分中的Δnd分别是大约150nm和300nm。

[0328] 在液晶盒12的观察者一侧上（该附图的上部）布置偏振器1（厚度：大约180μm，由Sumitomo Chemical Industry Co.，Ltd制造的"SQW-862"）。在偏振器1和液晶盒12之间布置各自由单轴拉伸聚碳酸酯薄膜形成的聚合物拉伸薄膜13（Δnd：大约268nm）和14（Δnd：大约98nm）作为第一光学各向异性元件2。

[0329] 在该液晶盒12的后侧（从观察者的角度看）上布置液晶薄膜15和由单轴拉伸聚碳酸酯薄膜形成的聚合物拉伸薄膜16（Δnd：大约272nm）作为第二光学各向异性元件9。在该第二光学各向异性元件9的后侧上布置偏振器10。

[0330] 偏振器1、10的吸收轴，聚合物拉伸薄膜13、14和16的慢轴，液晶盒12在两个界面处的预倾斜方向和液晶薄膜1的倾斜方向如图7所示取向。

[0331] 据证实，所得的液晶显示器件具有优异的视角特性，尤其是按透射模式时。

[0332] ［附图简述］

[0333] 图1是丙烯酸类化合物3的^{1}NMR光谱。水平线表示基于四甲基硅烷（TMS）的化学位移（下文中相同）。

[0334] 图2是丙烯酸类化合物4的^{1}NMR光谱。

[0335] 图3是丙烯酸类化合物5的^{1}NMR光谱。

[0336] 图4是二（氧杂环丁烷）化合物16的^{1}NMR光谱。

[0337] 图5是二（氧杂环丁烷）化合物17的^{1}NMR光谱。

[0338] 图6是用于实施例8的液晶显示器件的概念性视图。

[0339] 图7是指示用于实施例8的液晶显示器件的每一层的轴向取向的视图。

[0340] （数字描述）

[0341] 1. 偏振器

[0342] 2. 第一光学各向异性元件

[0343] 3. 第一基材

[0344] 4. 反电极

[0345] 5. 液晶层

[0346] 6. 反射性电极

[0347] 7. 透明电极

[0348] 8. 第二基材

[0349] 9. 第二光学各向异性元件

[0350] 10. 偏振器

[0351] 11. 背灯

[0352] 12. 液晶盒

[0353] 13,14,16 :聚合物拉伸薄膜

[0354] 15. 液晶薄膜

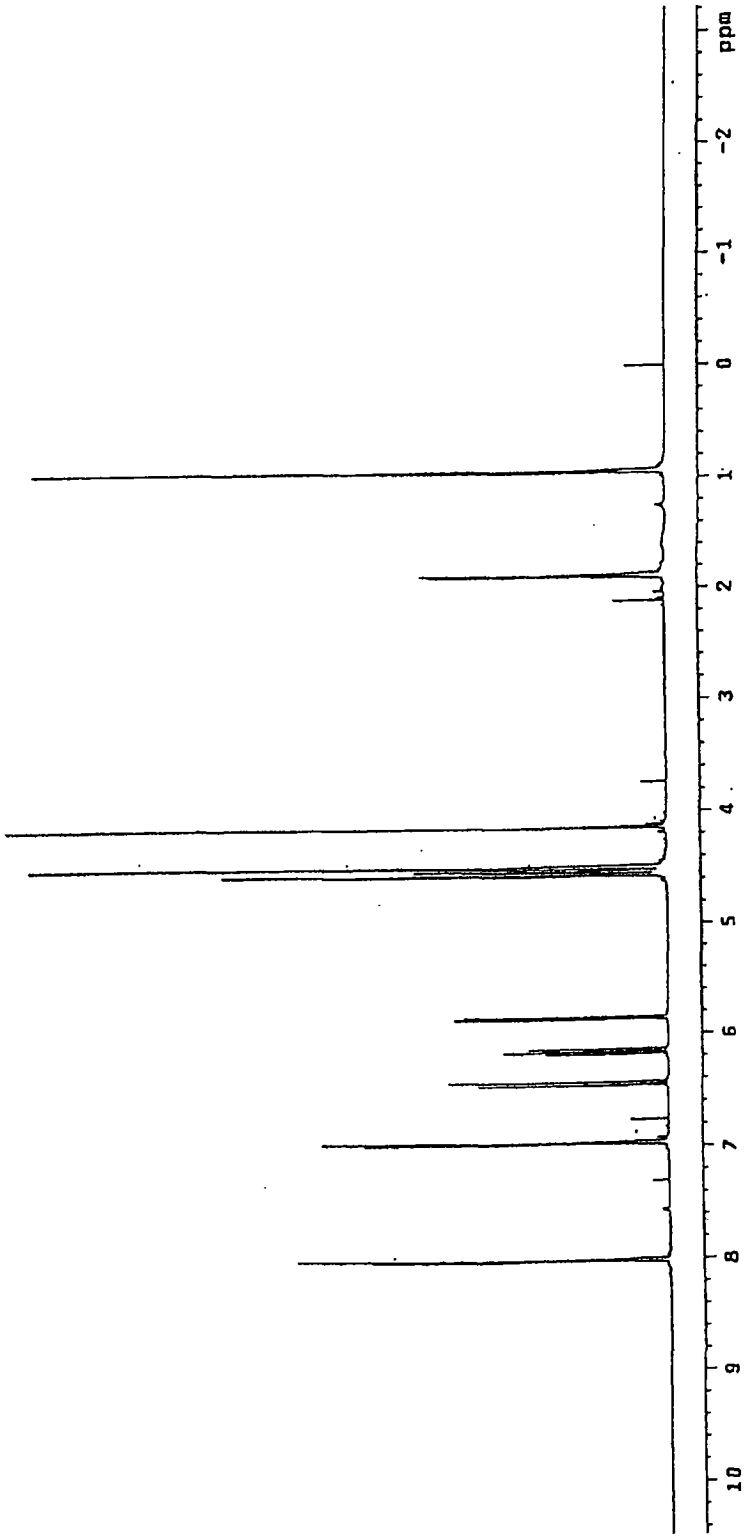


图 1

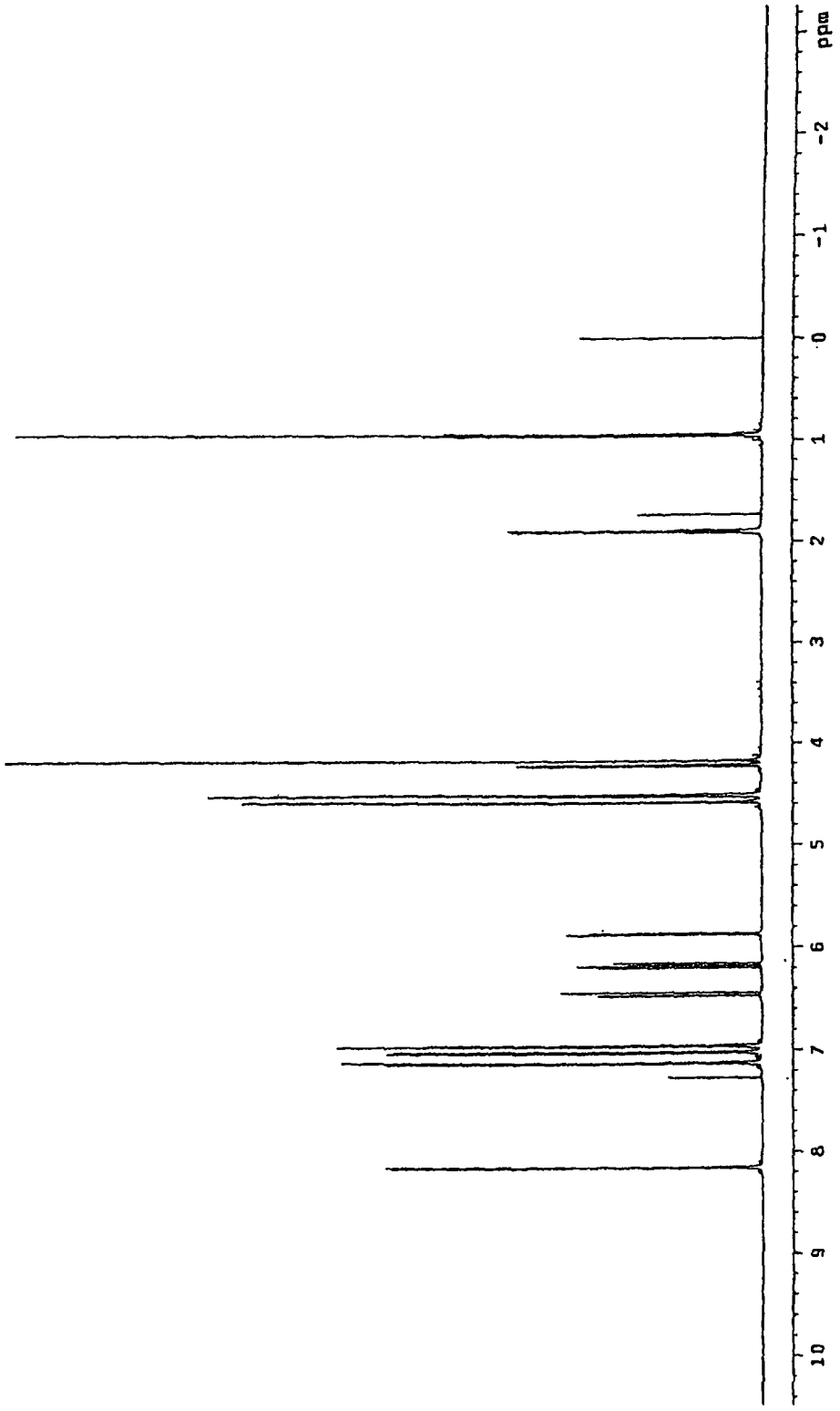


图 2

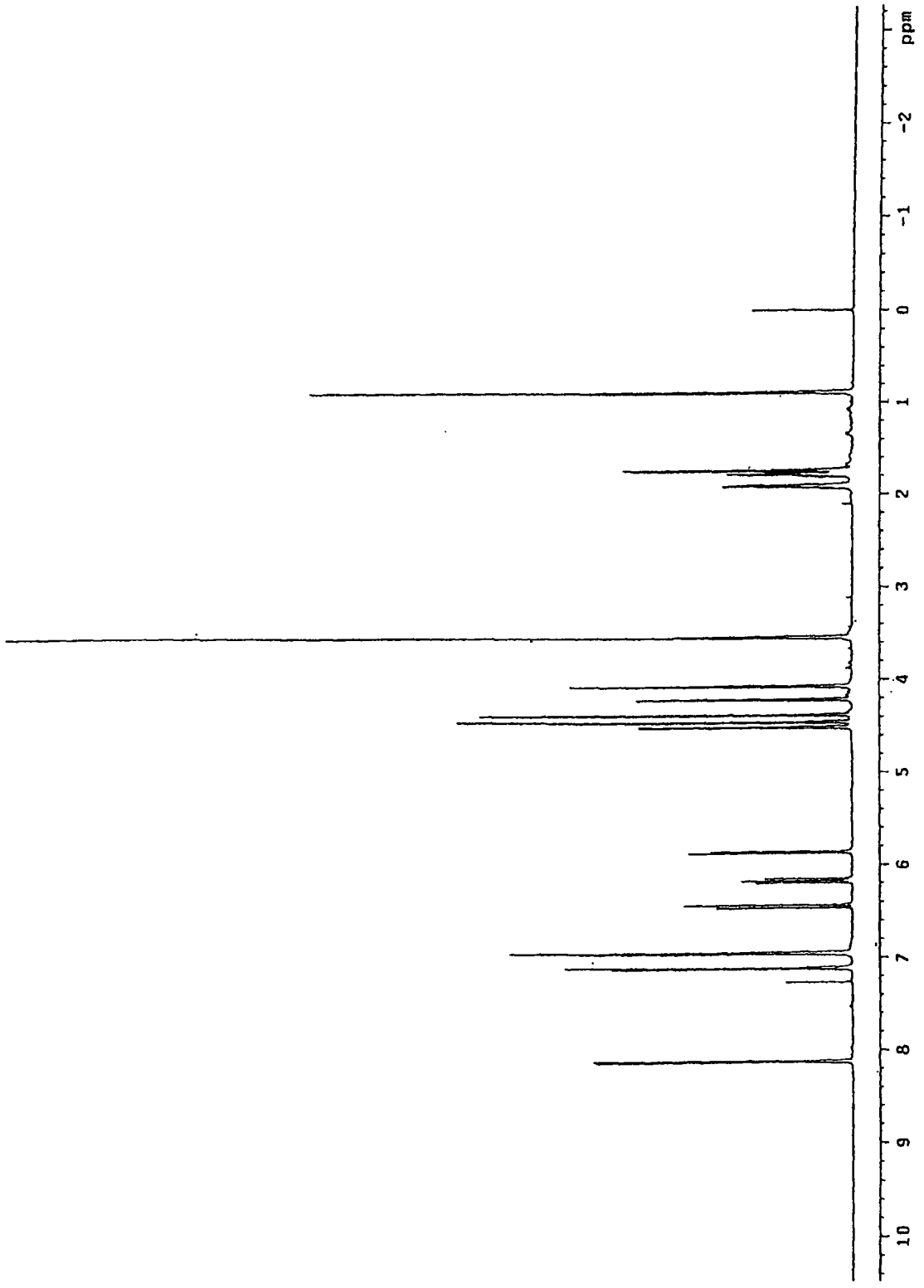


图 3

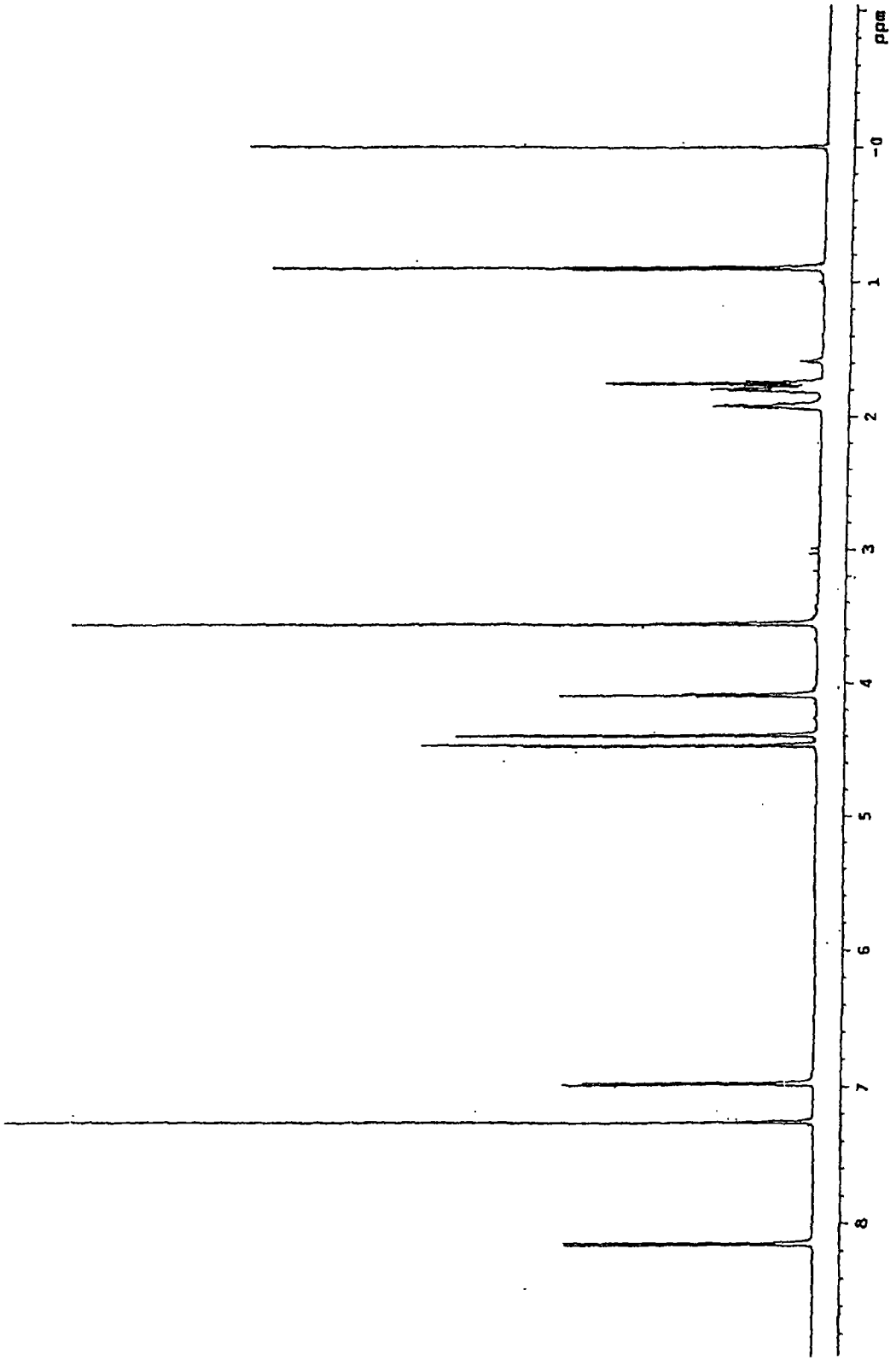


图 4

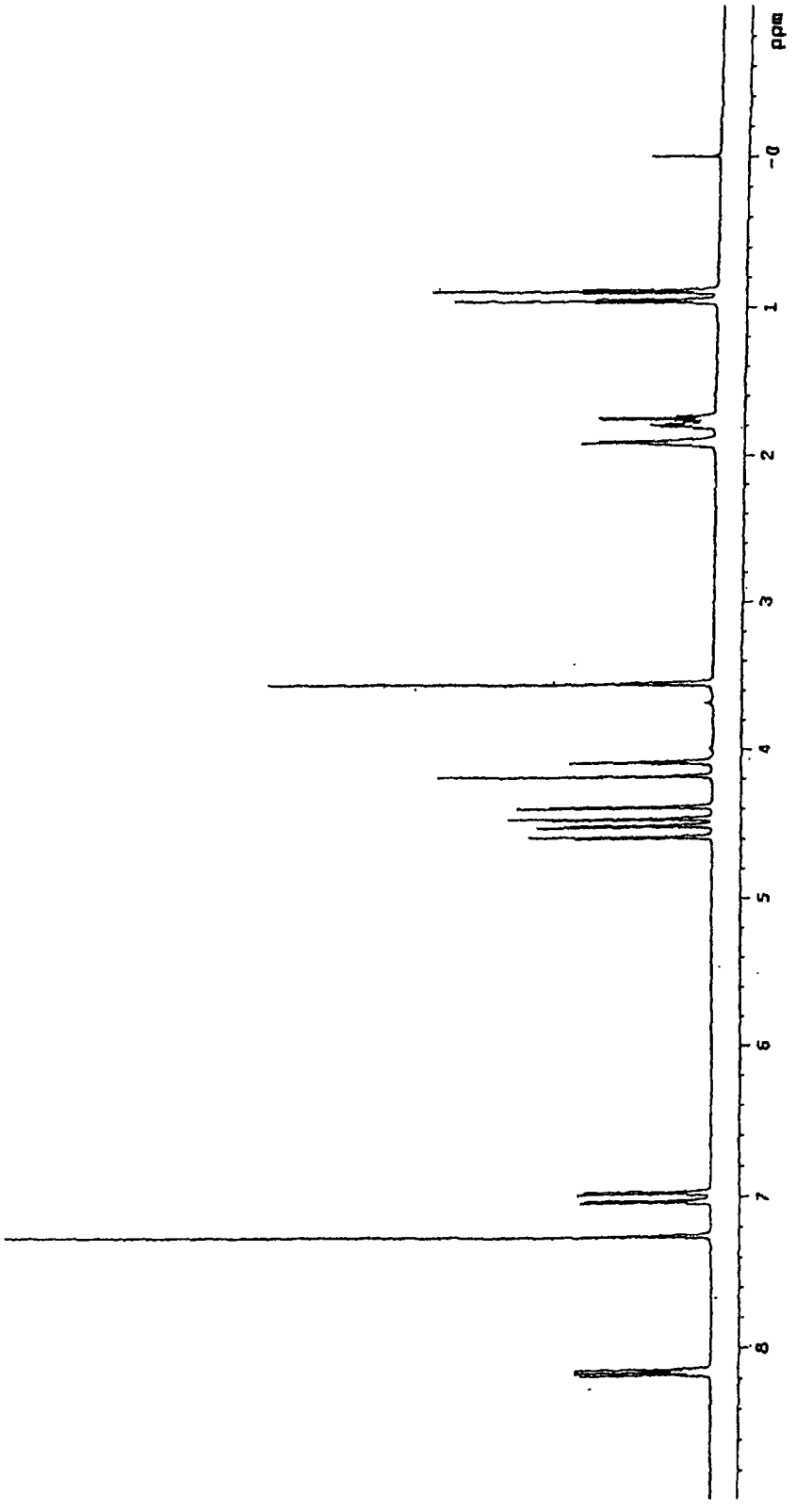


图 5

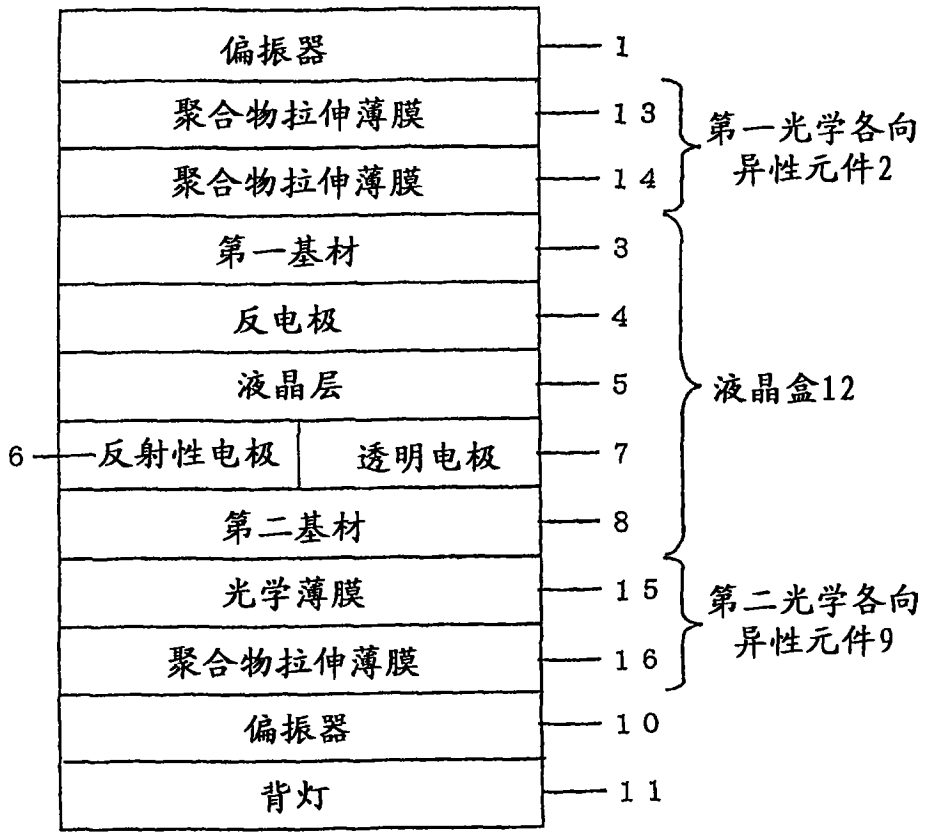

偏振器
1
聚合物拉伸薄膜
13
聚合物拉伸薄膜
14
第一光学各向异性元件2
第一基材
3
反电极
4
液晶层
5
液晶盒12
6
反射性电极
透明电极
7
第二基材
8
光学薄膜
15
聚合物拉伸薄膜
16
第二光学各向异性元件9
偏振器
10
背灯
11

图 6

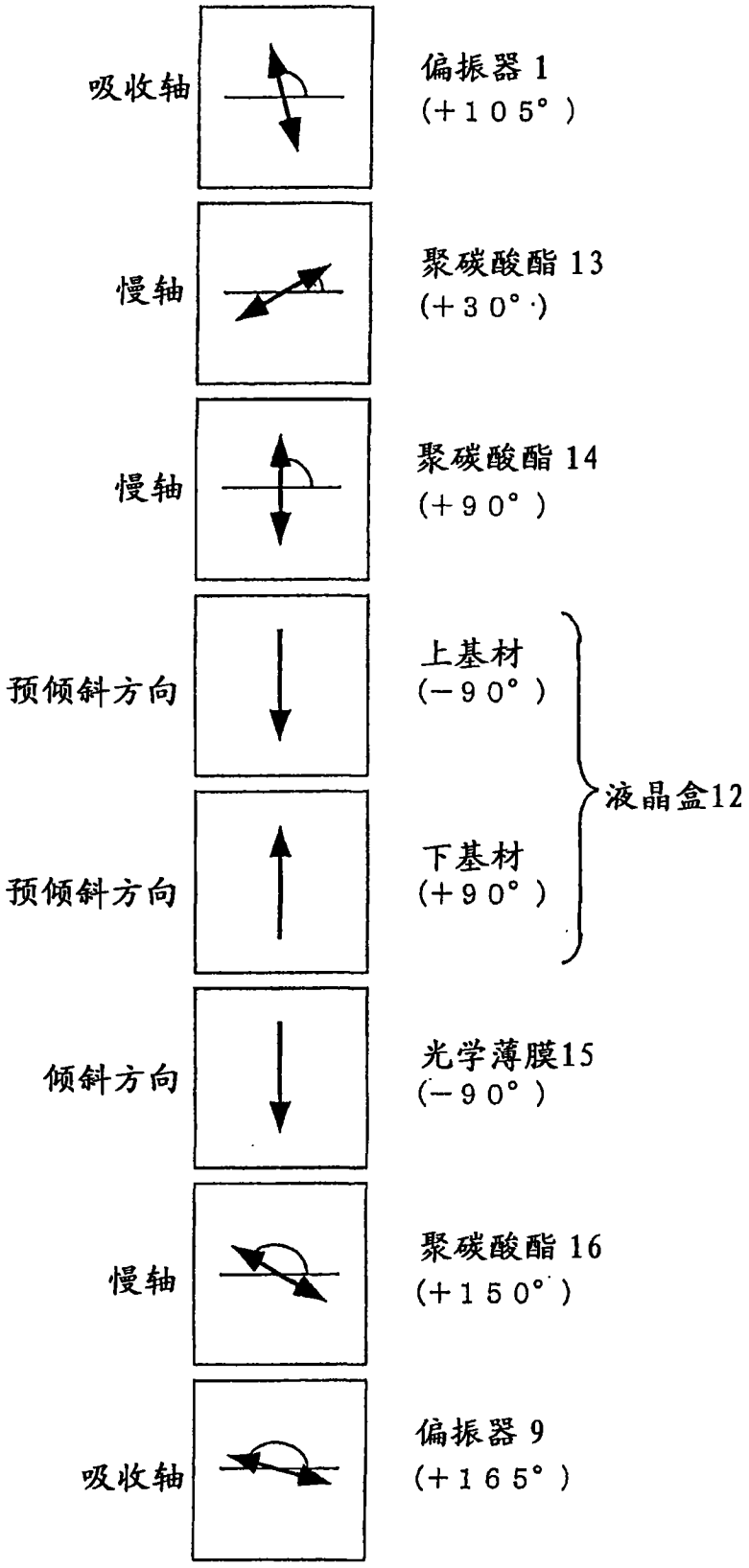

吸收轴
偏振器 1
(+105°)
慢轴
聚碳酸酯 13
(+30°)
慢轴
聚碳酸酯 14
(+90°)
预倾斜方向
上基材
(−90°)
液晶盒12
预倾斜方向
下基材
(+90°)
倾斜方向
光学薄膜15
(−90°)
慢轴
聚碳酸酯 16
(+150°)
吸收轴
偏振器 9
(+165°)

图 7