

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4979242号
(P4979242)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 65/18 (2006.01) CO8G 65/18
GO2B 1/04 (2006.01) GO2B 1/04
GO2B 5/30 (2006.01) GO2B 5/30
CO7D 305/06 (2006.01) CO7D 305/06 C S P

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-46832 (P2006-46832)	(73) 特許権者	00004444
(22) 出願日	平成18年2月23日 (2006.2.23)		J X 日鉱日石エネルギー株式会社
(65) 公開番号	特開2007-224145 (P2007-224145A)		東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(43) 公開日	平成19年9月6日 (2007.9.6)	(74) 代理人	100103285
審査請求日	平成20年8月18日 (2008.8.18)		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	谷本 順一郎
			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	武藤 明男
			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

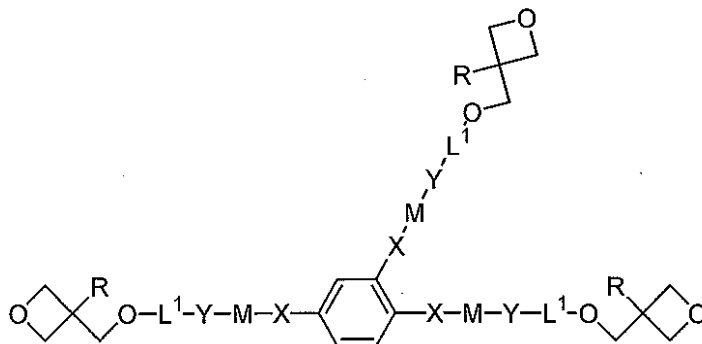
(54) 【発明の名称】 トリオキセタン化合物、カチオン重合性組成物および光学フィルム並びに表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるトリオキセタン化合物。

【化1】



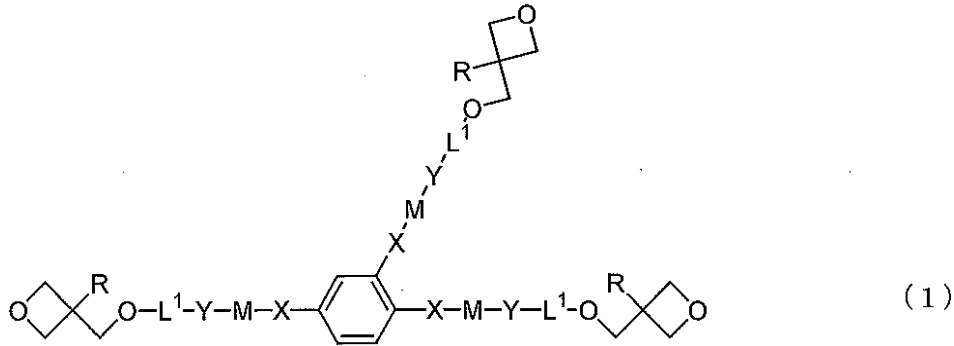
(1)

(式(1)において、Rは、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、メチル基またはエチル基を表し、L¹は、それぞれ同じでも異なってもよく、- (CH₂)₂ -、- (CH₂)₄ -、または - (CH₂)₆ - を表し、Xは、それぞれ同じでも異なってもよく、- O - CO -、または - CO - O - を表し、Yは、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合または - O - を表し、Mは、1,4-フェニレン基を表す。)

【請求項 2】

下記一般式(1)で表されるトリ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。

【化 2】



10

(式(1)において、Rは、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、メチル基またはエチル基を表し、 L^1 は、それぞれ同じでも異なってもよく、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、または $-(CH_2)_6-$ を表し、Xは、それぞれ同じでも異なってもよく、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ を表し、Yは、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合または $-O-$ を表し、Mは、1,4-フェニレン基を表す。)

20

【請求項 3】

一般式(1)で表されるトリ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2記載のカチオン重合性組成物。

【請求項 4】

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2記載のカチオン重合性組成物。

【請求項 5】

液晶性を示す化合物が、オリゴマーまたは高分子化合物であることを特徴とする請求項4記載のカチオン重合性組成物。

【請求項 6】

カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする請求項2~5のいずれかに記載のカチオン重合性組成物。

30

【請求項 7】

請求項2~6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 8】

請求項7記載の光学フィルムを配置した表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン重合が可能なオキセタン基を1分子に3個有する新規な化合物、該化合物を含むカチオン重合性組成物および光学フィルム並びに該フィルムを配置した表示装置に関する。特に、分子量当りに結合されているオキセタン基の数が多く、カチオン重合を行わせることにより強固な高分子が得られるオキセタン化合物とその用途に関する。

40

【背景技術】

【0002】

紫外線(UV)や電子線等の活性エネルギー線の照射による樹脂類の硬化はその速度が速く、場合によっては無溶媒でも行えることなどから、各種塗装、印刷、電子材料分野などに広く利用されている。これらの分野においては、従来からアクリロイル基やメタクリロイル基(以下、両者を合わせて(メタ)アクリロイル基ということがある。)を含む化

50

合物が多く利用されているが、皮膚刺激性が強かったり、空气中で硬化しようとする酸素による硬化阻害のため十分な硬化が行われ難く、また硬化時の収縮が大きいことなどの問題があった。

これらの問題のない硬化系として、カチオン重合性のビニルエーテル基やオキシラン基を有する化合物が検討されている。しかしながらビニルエーテル基は目的とする誘導体の合成過程で当該基の脱離が起こりやすい、オキシラン基は高反応性故に誘導体の合成が困難であるなどの欠点がある。

近年、上述の問題を解決しうる官能基としてオキセタン基の検討がなされ、多くのオキセタン誘導体が合成されている（例えば、特許文献1～4参照）。

【0003】

一方、近年、性能向上の著しい液晶表示装置（LCD）の色補償や視野角拡大などを目的として種々の位相差フィルムの研究開発が活発に行われており、既に実用化されているものも数多くある。位相差フィルムには精密延伸した高分子フィルムや液晶化合物からなるフィルムが知られているが、前述のようにLCDの性能向上に伴い用いられる位相差フィルムに要求される性能もより過酷なものとなり、従来のフィルムでは充分とは言えなくなってきた。このため、耐熱温度の高いシクロオレフィン系ポリマーを延伸したフィルムが使用されだしたが光学的な補償機能は充分とはいえない。

【0004】

液晶化合物からなる位相差フィルムは、配向後固定化された液晶の配向構造が、実使用条件下で保持されることが必須となる。液晶の配向構造を保持する方法として、重合性の液晶化合物を用いる方法、高分子液晶物質を用いる方法、更に、重合性の反応基を有する高分子液晶物質を用いる方法が提案されている。

重合性の液晶化合物を用いる方法として、メソゲンとしてベンゼン環2個あるいは3個をエステル基で結合したものが挙げられている（例えば、特許文献5および6参照）。これらの低分子液晶化合物を位相差フィルムの材料として用いる場合には、低分子液晶化合物を加熱溶解し、液晶状態で基板フィルム上に塗布する方法が考えられるが、この方法では、位相差フィルムに要求される膜の均一性や膜厚精度を達成するのは困難である。また、溶液としてフィルム基板上に塗布する場合には、溶液粘度が低く、塗布自体が困難である場合が多い。従って、特許文献5および6の明細書においては、自立型の位相差フィルムを作製する場合には、ガラスセルの中に液晶材料を充填し、加熱下で紫外線照射を行う等により硬化させた後、ガラス基板を取り除き自立型の位相差フィルムとする方法が提案されているが、フィルム基板上に塗布する方法と比較すると煩雑である。

【0005】

高分子液晶物質を用いる方法として、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（例えば、特許文献7参照）。しかしながら、モバイル機器の普及に伴い、これら液晶性ポリエステルからなる位相差フィルムに対して、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。

一方、重合性の反応基を有する高分子液晶物質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（例えば、特許文献8参照）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。

【0006】

【特許文献1】特開平11-106380号公報

【特許文献2】特開2001-163882号公報

【特許文献3】特開2002-80581号公報

【特許文献4】国際公開第02/28985号パンフレット

【特許文献5】特表平11-513019号公報

【特許文献6】特表平11-513360号公報

【特許文献7】特開平11-158258号公報

10

20

30

40

50

【特許文献 8】特開平 9 - 3 4 5 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

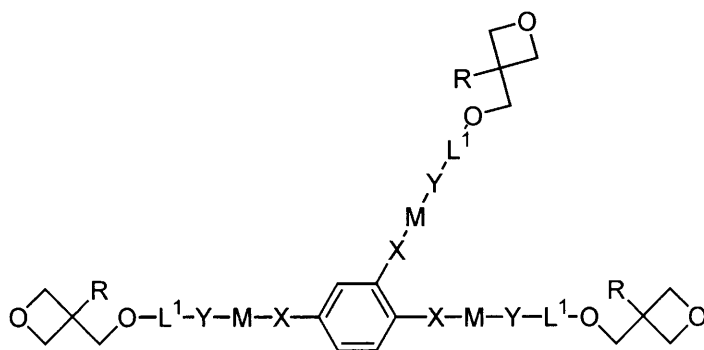
本発明の目的は、上述のような問題を解決しうる合成が容易でオキセタン基を多数結合した新規な化合物を提供し、該化合物を含むカチオン重合性組成物およびその組成物から得られる耐熱性等の向上した光学フィルムを提供するものである。

【課題を解決するための手段】

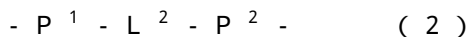
【0008】

すなわち、本発明の第 1 は、下記一般式 (1) で表されるトリオキセタン化合物、に關する。

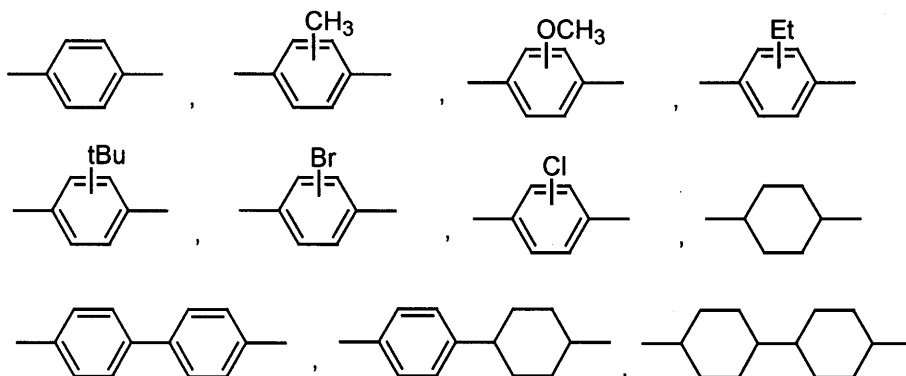
【化 3】



(式 (1) において、R は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、メチル基またはエチル基を表し、 L^1 は、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合または $-(CH_2)_n$ (n は 1 ~ 12 の整数) を表し、X は、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ を表し、Y は、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合または $-O-$ を表し、M は、それぞれ同じでも異なってもよく、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^2 は、それぞれ個別に、式 (4) から選ばれる基を表し、 L^2 は、単結合、 $-CH_2=CH_2-$ 、 $-C=C-$ 、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ を表す。)



【化 4】



【0009】

本発明の第 2 は、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、X が、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ であることを特徴とする本発明の第 1 に記載のトリオキセタン化合物、に関する。

【0010】

本発明の第 3 は、一般式 (1) で表されるトリ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

10

20

30

40

50

物、に関する。

【0011】

本発明の第4は、一般式(1)で表されるトリ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。

【0012】

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。

【0013】

本発明の第6は、液晶性を示す化合物が、オリゴマーまたは高分子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。

10

【0014】

本発明の第7は、カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする本発明の第3~6のいずれかに記載のカチオン重合性組成物、に関する。

【0015】

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。

【0016】

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表示装置、に関する。

【発明の効果】

【0017】

20

本発明のトリオキセタン化合物は新規な化合物であり、合成が容易で、該化合物を含むカチオン重合性組成物から耐熱性等の向上した光学フィルムが得られる。

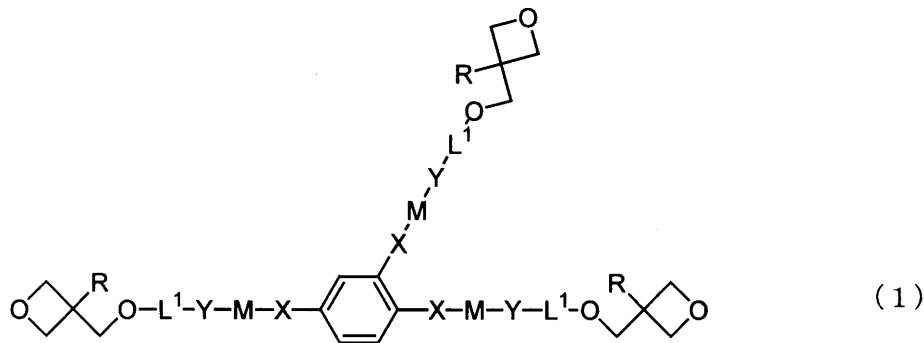
【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、下記一般式(1)で表されるトリオキセタン化合物である。

【化5】

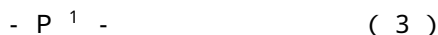
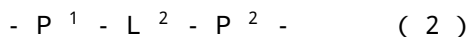


30

【0019】

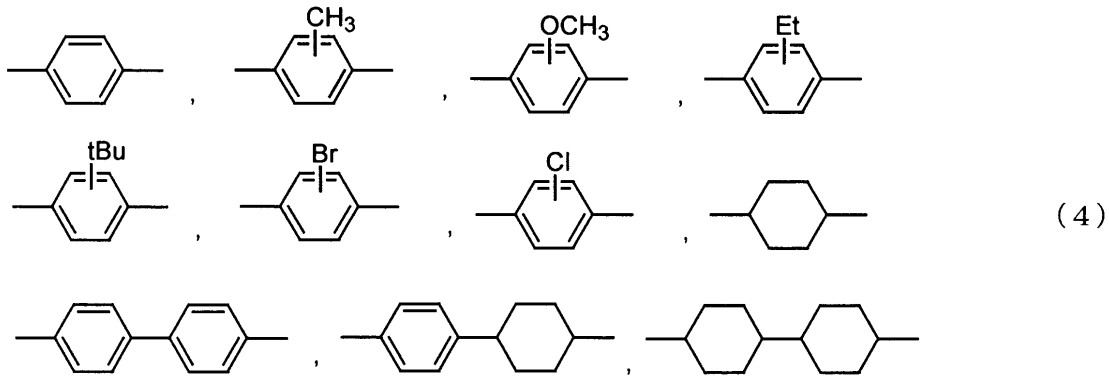
式(1)において、Rは、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、メチル基またはエチル基を表し、L¹は、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合または-(CH₂)_n- (nは1~12の整数)を表し、Xは、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表し、Yは、それぞれ同じでも異なってもよく、単結合または-O-を表し、Mは、それぞれ同じでも異なってもよく、式(2)または式(3)で表されるいずれかであり、式(2)および式(3)中のP¹およびP²は、それぞれ個別に、式(4)から選ばれる基を表し、L²は、単結合、-CH₂=CH₂-、-C=C-、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表す。

40



【0020】

【化6】

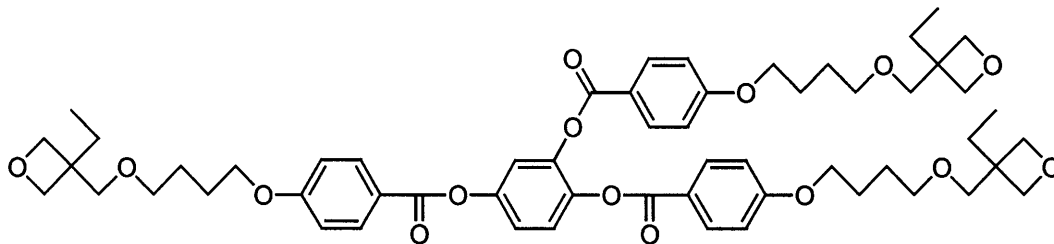


10

【0021】

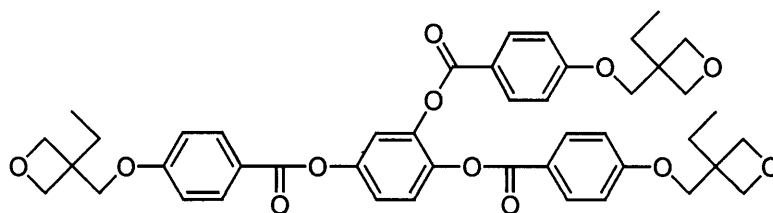
一般式(1)で表される化合物は、 L^1 、 X 、 Y および M の選定により多くの化合物を例示できるが、好ましくは L^1 が、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、または $-(CH_2)_6-$ であり、 X が、 $-O-CO-$ 、または $-CO-O-$ である化合物であり、より具体的には、

【化7】



20

【化8】



30

などが挙げられる。

【0022】

式(1)で表される本発明の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。

40

【0023】

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トリオールとを、酸クロリド法やカルボジイミドによる縮合法等を用

50

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、本発明に適したトリオールと縮合後、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。

【0024】

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 $-20 \sim 180$ 、好ましくは $10 \sim 150$ 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十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 $0.8 \sim 1.2$ 当量が好ましい。

10

【0025】

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。

【0026】

本発明はまた、本発明のトリオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物とからなるカチオン重合性組成物に関する。

20

本発明のカチオン重合性組成物は、本発明のトリオキセタン化合物と、該オキセタン化合物を除く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トリオキセタン化合物を少なくとも 5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上含むカチオン重合性組成物である。トリ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など好ましくない。上限は特に限定されないが、 80 質量%以下が好ましい。 80 質量%を超えると架橋物に脆さが目立つようになり好ましくない。

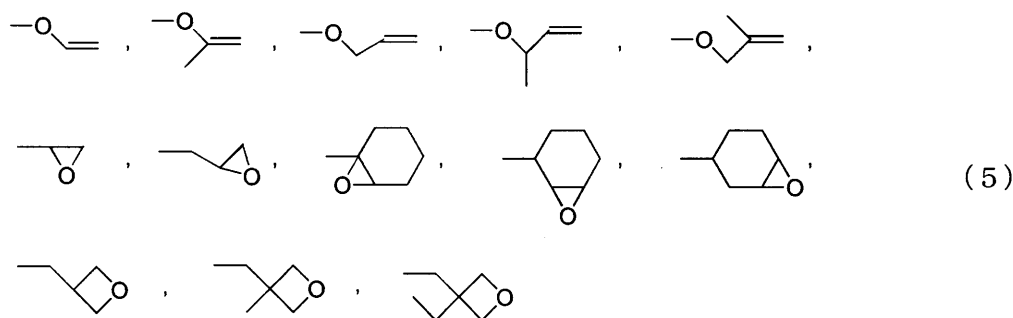
【0027】

本発明のトリ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(5)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、本発明のトリオキセタン化合物を除く。)で、本発明のトリ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液晶性低分子化合物や液晶性高分子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。

30

【0028】

【化9】



40

【0029】

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

50

や高分子化合物が好ましく、液晶性高分子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。主鎖型液晶性高分子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、側鎖型液晶性高分子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。

【0030】

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用することができ、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できる。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用す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の、再結晶、再沈などの方法により精製してもよい。

10

【0031】

側鎖型液晶性高分子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）（メタ）アクリル化合物と液晶性（メタ）アクリル化合物と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液晶性高分子化合物を得ることができる。

20

【0032】

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、60～150 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'-ピピリジル系や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。

30

【0033】

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。

40

【0034】

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）アクリル基と全く異なる2つの官能基を持つ（メタ）アクリル化合物を容易に合成することができる。

【0035】

50

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）にはカチオン重合開始剤の添加が好ましい。

カチオン重合開始剤には、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。

【0036】

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、 α -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。

10

【0037】

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。

20

【0038】

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、液晶の配向を形成後、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探ることも出来るが、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。

30

【0039】

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のカチオン重合性組成物の配向のために熱処理を行い、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。

40

【0040】

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。

【0041】

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~20%、好ましくは1000ppm~10%、より好ましくは0.2%~7%、最も好ましくは

50

0.5%~5%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20%よりも多い場合には、カチオン重合性組成物中に残存するカチオン発生剤の分解残存物等が多くなり耐光性などが悪化するおそれがあり、どちらの場合も好ましくない。

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。

【0042】

このように、本発明のカチオン重合性組成物を薄膜状にして重合(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。光学フィルム製造の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。

【0043】

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、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。

【0044】

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、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。

【0045】

前記透明な基板としては、例えばフジタック(富士写真フィルム(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)、アトニフィルム(JSR(株)製品)、ゼオネックフィルム(日本ゼオン(株)製品)、アクリプレフィルム(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、シクロオレフィン系ポリマー、ポリエステル等を延伸して得られるフィルムを使用することもできる。さ

10

20

30

40

50

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。

【0046】

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。

10

【0047】

光学フィルムは、カチオン重合性組成物を溶融状態で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。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。

【0048】

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。

20

30

【0049】

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。

【0050】

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0.1~20 μ m、好ましくは0.3~10 μ mである。カチオン重合性組成物が屈折率異方性を示す場合は、リタレーション値(屈折率異方性値 \times 膜厚: nd)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。

40

【0051】

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 $^{\circ}$ C、好ましくは20~200 $^{\circ}$ Cの範囲であ

50

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など、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終了したのち、そのままの状態では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。

【0052】

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用することも出来る。

【0053】

以上のような工程により製造した本発明の光学フィルムは、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次的に結合され、硬化前に比べて耐熱性が向上するのみならず、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。

【0054】

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位相差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。

これらの位相差フィルムのなかで、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位相差フィルムは、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位相差フィルムは、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各種のセキュリティ素子や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位相差フィルムは、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として用いることができる。

【実施例】

【0055】

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。

【0056】

(1) ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMRの測定

10

20

30

40

50

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

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、ニコン(株)製ECLIPSE E600POL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。

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。

(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ション値(n_d)の測定は、王子計測機器(株)製のKOBRA-20ADHを用いた。

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°刻みのリターション値を測定し、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。なお、測定波長は550nmを用いた。

ねじれネマチック構造のねじれ角及び n_d は、シンテック(株)製のOptiproを用いて測定した。

【0057】

(4) 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。

(5) 透過スペクトルの測定

透過スペクトルの測定は、日本分光(株)製紫外・可視・近赤外分光光度計V-570を用いた。

(6) 膜厚測定

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。

【0058】

なお、以下の参考例、実施例および比較例中に使用される略号を次に示す。

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

【0059】

[参考例1(アクリル化合物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サタン(東亜合成社製、商品名OXT-101)を原料として、アクリル化合物1を合成した。

10

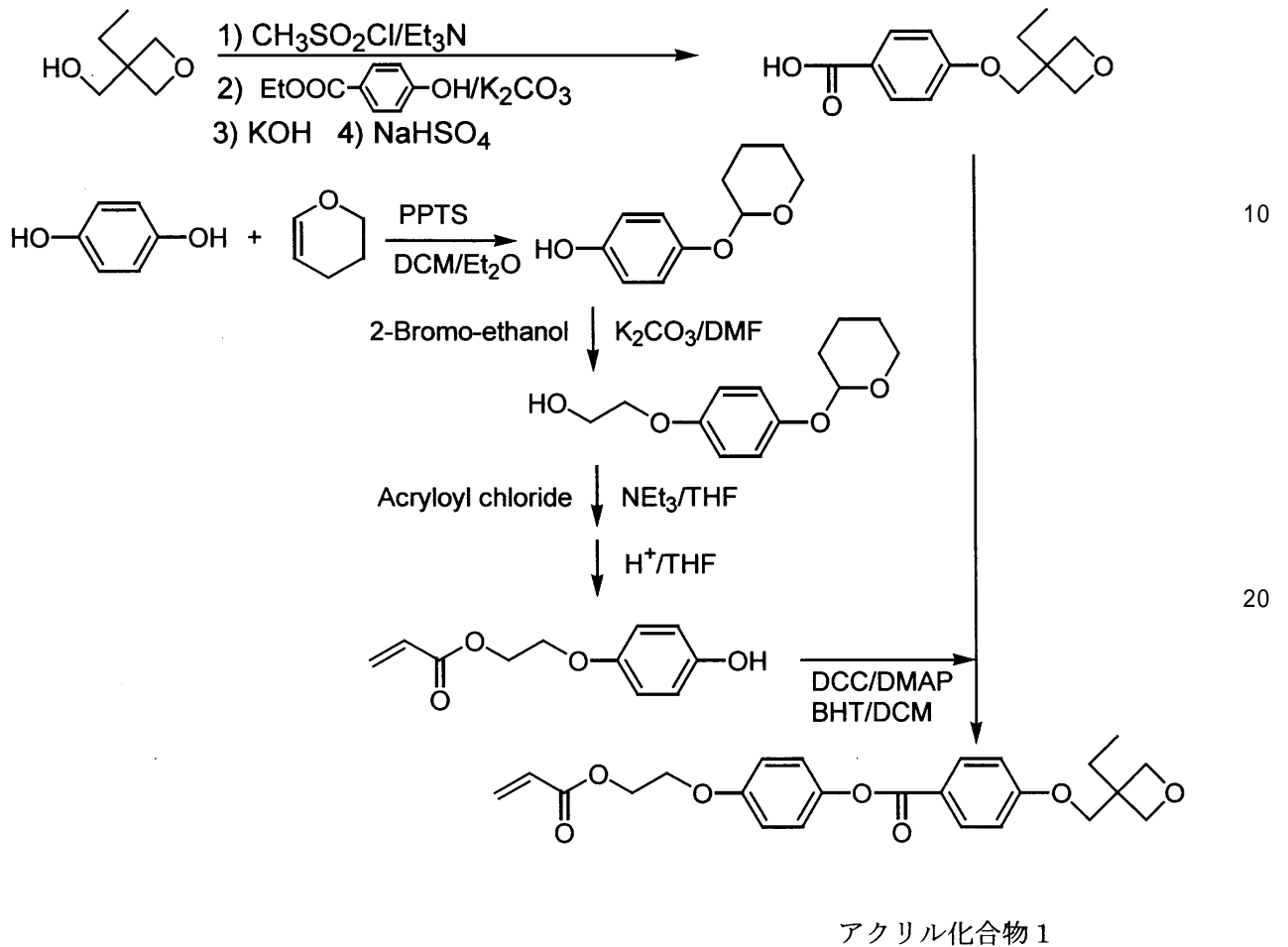
20

30

40

【化10】

[スキーム1]



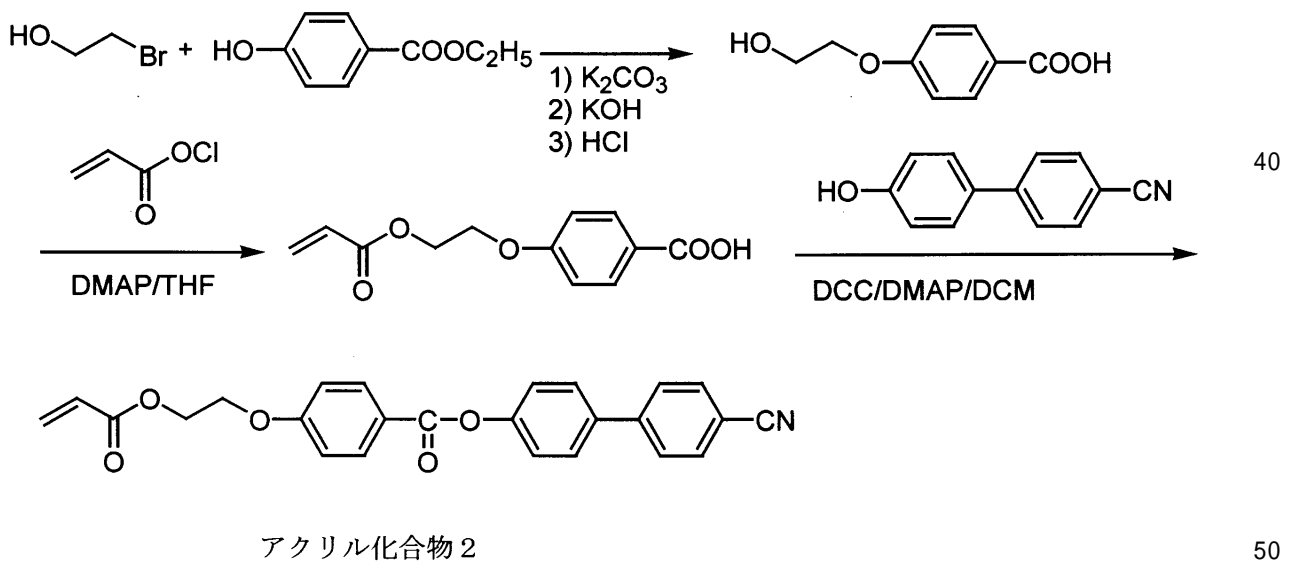
【0060】

[参考例2 (アクリル化合物2の合成)]

スキーム2に従い、アクリル化合物2を合成した。

【化11】

[スキーム2]



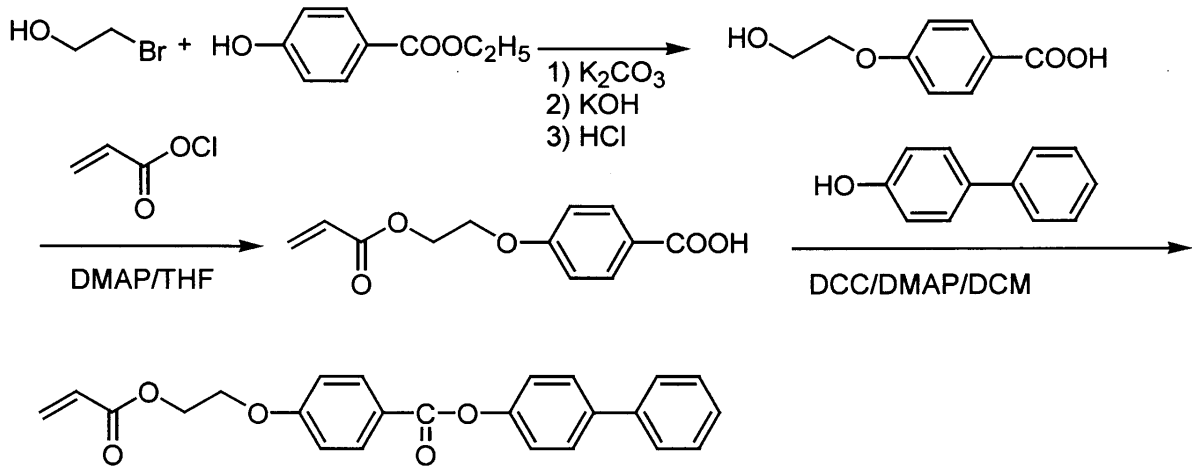
【 0 0 6 1 】

[参考例 3 (アクリル化合物 3 の合成)]

スキーム 3 に従い、アクリル化合物 3 を合成した。

【 化 1 2 】

[スキーム 3]



10

20

アクリル化合物 3

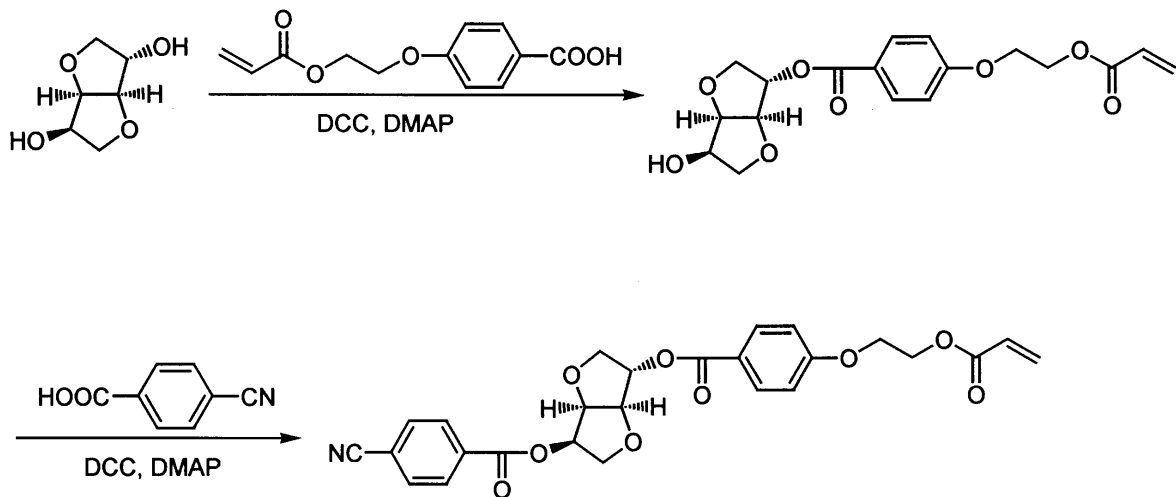
【 0 0 6 2 】

[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 1 3 】

[スキーム 4]



30

40

アクリル化合物 4

【 0 0 6 3 】

[参考例 5 (側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 の合成)]

アクリル化合物 1 の 2 部 (モル比) とアクリル化合物 2 の 8 部 (モル比) とから、2, 2' - アゾビスイソプロピロニトリルを開始剤、DMF を溶媒として、窒素下、90 °C、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 5 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 5 の重量平均分子量は、9,100 であった。

50

DSC測定より、ガラス転移点(T_g)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、 T_g 以上の温度でネマチック液晶相を発現し、Nm-Is α 転移温度は248であった。

【0064】

[参考例6(側鎖型液晶性ポリアクリレート6の合成)]

アクリル化合物1の2部(モル比)、アクリル化合物2の6部(モル比)およびアクリル化合物3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6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6の重量平均分子量は、9,700であった。

10

DSC測定より、ガラス転移点(T_g)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、 T_g 以上の温度でネマチック液晶相を発現し、Nm-Is α 転移温度は229であった。

【0065】

[参考例7(側鎖型液晶性ポリアクリレート7の合成)]

アクリル化合物1の2部(モル比)、アクリル化合物2の7.3部(モル比)およびアクリル化合物4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、側鎖型液晶性ポリアクリレート7を合成した。

20

GPCにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート7の重量平均分子量は、8,900であった。

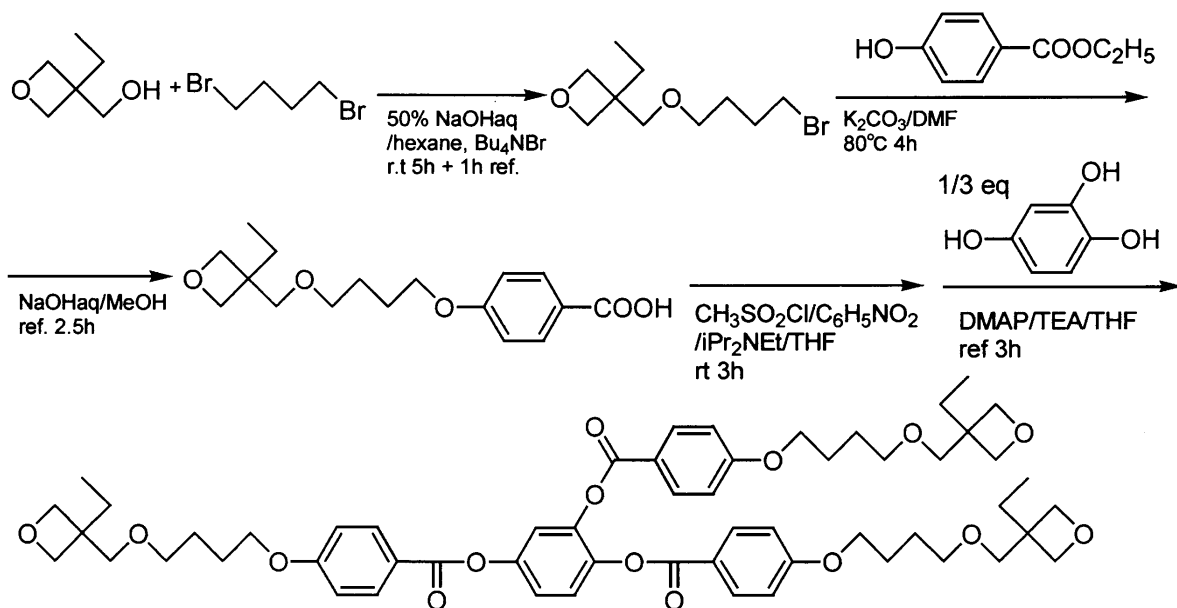
DSC測定より、ガラス転移点(T_g)は85であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、 T_g 以上の温度でコレステリック液晶相を発現し、Ch-Is α 転移温度は218であった。

【0066】

[実施例1(オキセタン化合物1の合成)]

【化14】

[スキーム5]



30

40

オキセタン化合物1

【0067】

50

上記スキーム 5 に従い、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシタン、ジブロモブタン、p - ヒドロキシ安息香酸エチル、および 1, 2, 4 - ベンゼントリオールを原料として、オキシタン化合物 1 の合成を行った。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。

精製した化合物を、 ^1H - NMR および ^{13}C - NMR で同定して、オキシタン化合物 1 であることを確認した。図 1 に ^1H - NMR スペクトルを示す。

【 0 0 6 8 】

(1) ^1H - NMR (CDCl_3 ; TMS) におけるオキシタン化合物 1 のピーク位置

0.8(t, 9H), 1.6 (m, 12H), 1.9(m, 6H), 3.5(t, 12H), 3.9(m, 4H), 4.0(m, 2H), 4.3(m, 6H), 4.4(m, 6H), 6.6-7.2(m, 2H), 6.8(m 6H), 7.9(m, 6H), 8.1(d, 1H)

10

(2) ^{13}C - NMR (CDCl_3 ; TMS) におけるオキシタン化合物 1 のピーク位置

8.44, 26.28, 26.38, 27.02, 43.62, 68.18, 68.24, 71.25, 73.68, 73.70, 78.76, 78.79, 111.08, 113.46, 114.36, 114.39, 114.44, 114.55, 117.73, 119.81, 120.99, 121.12, 121.16, 121.33, 121.53, 123.94, 124.00, 131.80, 132.47, 132.53, 132.58, 136.03, 140.45, 143.16, 143.27, 148.72, 154.66, 163.52, 163.60, 163.65, 163.69, 163.74, 163.86, 164.14, 164.17, 164.66, 164.77.

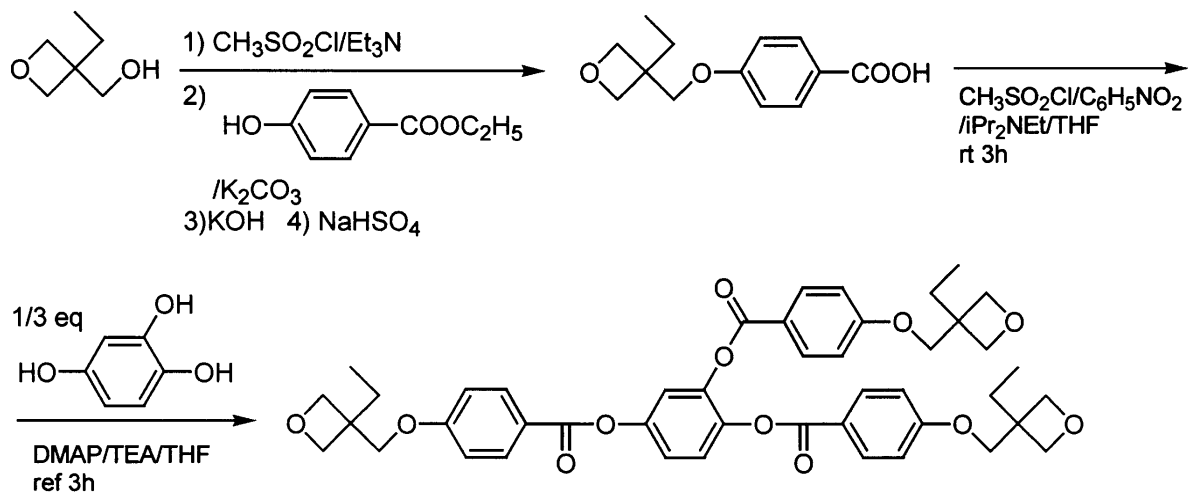
【 0 0 6 9 】

[実施例 2 (オキシタン化合物 2 の合成)]

【 化 1 5 】

[スキーム 6]

20



30

オキシタン化合物 2

【 0 0 7 0 】

上記スキーム 6 に従い、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシタン、ジブロモブタン、p - ヒドロキシ安息香酸エチル、および 1, 2, 4 - ベンゼントリオールを原料として、オキシタン化合物 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。

40

精製した化合物を、 ^1H - NMR および ^{13}C - NMR で同定して、オキシタン化合物 2 であることを確認した。図 2 に ^1H - NMR スペクトルを示す。

【 0 0 7 1 】

(1) ^1H - NMR (CDCl_3 ; TMS) におけるオキシタン化合物 2 のピーク位置

0.9(t, 9H), 1.9 (m, 6H), 4.1(s, 2H), 4.1(s, 2H), 4.2(s, 2H), 4.5-4.6(m, 12H), 6.9(d, 2H), 6.9(d, 2H), 7.0(d, 2H), 7.2(dd, 1H), 7.3(d, 1H), 7.4(d, 1H), 8.0(d, 2H), 8.1(d, 2H), 8.2(d, 2H);

(2) ^{13}C - NMR (CDCl_3 ; TMS) におけるオキシタン化合物 2 のピーク位置

8.23, 8.25, 26.65, 26.69, 43.15, 43.13, 43.18, 70.46, 70.50, 77.96, 78.03, 114.34, 114.42, 117.52, 119.64, 121.30, 121.43, 121.82, 123.75, 132.42, 140.21, 14

50

2.90, 148.51, 163.34, 163.37, 163.42, 163.51, 163.79, 164.33.

【0072】

[実施例3(光学フィルムの作成)]

参考例5で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート5の0.8gと、実施例1で得たオキセタン化合物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)0.05gを加えた後、孔径0.45 μ m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100 μ mのポリイミドフィルム「カプトン」(デュボン社製)上にスピ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/cm²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。

10

【0073】

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光学フィルム1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5 μ m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/cm²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。

20

得られた光学フィルム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ndは120nm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ndは153nm、その反対の-40°傾いた場所から見たときのndは61nmと非対称であり、どの角度でもnd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。

さらに光学フィルム1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。

30

【0074】

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100の恒温槽中で24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3H程度となり、十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5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。

40

【0075】

[比較例1]

参考例5で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート4の1g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)0.05gを加えた後、孔径0.45 μ m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液晶性材料溶液を調整した。

この溶液を用いる以外は実施例3と同様に行い配向フィルム2を得た。

得られた配向フィルム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

50

いモノドメインの均一なネマチック液晶配向が観察され、その n_d は 100 nm であった。しかし、配向フィルム 2 の液晶材料層部分のみを掻き取り、DSC を用いてガラス転移点を測定したところ、 T_g は 90 と低く、またフィルムの液晶材料層表面の鉛筆硬度は HB 程度と軟らかいものだった。

このフィルムを 2 mm 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（住友化学工業社製 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 100 の恒温槽中で 24 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、液晶配向の乱れが著しく白抜けが発生していた。

【0076】

[実施例 4（側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 を用いた位相差フィルムの作成）]

参考例 5 で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート 5 を 5.00 g およびオキセタン化合物 2 を 1.00 g ととり、 35.0 g 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） 0.06 g を添加し、孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のポリテトラフルオ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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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、ついでオープン中で 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 3 a）。フィルム 3 a 表面の鉛筆硬度は 6 B 以下と弱いものであった。

【0077】

硬化したカチオン重合性組成物層を得るため、フィルム 3 a に高圧水銀ランプにより積算照射量 450 mJ/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 3 b）。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 3 b を紫外線硬化型接着剤「UV - 3400」（東亜合成（株）製）を介して TAC フィルム上に転写し光学フィルム 3 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 $5\text{ }\mu\text{m}$ 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 400 mJ/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 3 を偏光顕微鏡下で観察すると、均一な液晶配向を有していた。また、光学フィルム 3 の正面から見た n_d は 98 nm であった。さらに光学フィルム 3 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（ T_g ）を測定したところ、 T_g は 130 であった。光学フィルム 3 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 2 H 程度であり、強固な膜が得られていた。

【0078】

[実施例 5（光学フィルムの作成）]

参考例 7 で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート 7 の 0.9 g と、実施例 1 で得たオキセタン化合物 1 の 0.1 g を、 9 ml 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） 0.05 g を加えた後、孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 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 $50\text{ }\mu\text{m}$ 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 60 のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリエチレンナフタレートフィルム上のカチオン重合性組成物層を 150 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 300 mJ/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。

10

20

30

40

50

【0079】

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、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光学フィルム4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5 μ m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/cm²の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

【0080】

得られた光学フィルム4を偏光顕微鏡で観察すると、ディスクリネーションのないモノドメインの均一なコレステリック配向が観察された。また、このフィルムを正面からみ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、可視光領域の530nm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。

さらに光学フィルム4のカチオン重合性組成物層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。

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、その上にポリエチレンナフタレート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100の恒温槽中で24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2H程度となり、十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7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。

【0081】

[実施例6（側鎖型液晶性ポリアクリレート6を用いた位相差フィルムの作成）]

参考例6で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート6を10.0gおよびオキセタン化合物2を2.0gとり、20gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた。この溶液に、ダウケミカル社製UVI-6992（50%プロピレンカーボネート溶液）1.2gを添加し、孔径0.45 μ m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50 μ m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、ついでオープン中で150で10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5）。

【0082】

硬化したカチオン重合性組成物層を得るため、フィルム5に高圧水銀ランプにより積算照射量600mJ/cm²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、フィルム5を紫外線硬化型接着剤「UV-3400」（東亜合成(株)製）を介してTACフィルム上に転写し光学フィルム5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5 μ m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/cm²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5を偏光顕微鏡下で観察すると、均一な液晶配向を有していた。また、光学フィルム5の正面から見たndは350nmであった。さらに光学フィルム5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

10

20

30

40

50

ところ、 T_g は観測されなかった。光学フィルム5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3H程度であり、強固な膜が得られていた。

【0083】

[実施例7]

実施例3で得た光学フィルム1を用いて半透過反射型液晶表示装置を作製し、視野角特性を調べた。

作製した半透過反射型液晶表示装置の断面の概略を図3に示す。

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第1の光学異方素子2(高分子延伸フィルム13および14から構成)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第2の光学異方素子9(液晶フィルム15および高分子延伸フィルム16から構成)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。

【0084】

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 $2.4\mu\text{m}$ 、透過電極領域7(透過表示部)で $4.8\mu\text{m}$ 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nd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)に偏光板1(厚み約 $180\mu\text{m}$;住友化学(株)製SQW-862)を配置し、偏光板1と液晶セル12との間に、第1の光学異方素子2として、一軸延伸したポリカーボネートフィルムからなる高分子延伸フィルム13及び14を配置した。高分子延伸フィルム13のndは略 268nm 、高分子延伸フィルム14のndは略 98nm であった。

また、第2の光学異方素子9として、観察者から見て液晶セル12の後方に液晶フィルム15及び一軸延伸したポリカーボネートフィルムからなる高分子延伸フィルム16を配置し、更に背面に偏光板10を配置した。液晶フィルム15は実施例3で得たハイブリッド配向を固定化した光学フィルム1であり、ndは 120nm 、平均チルト角は28度である。さらに高分子延伸フィルム16のndは 272nm であった。

【0085】

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15のチルト方向は図4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(ndが略 137nm)を用い、液晶セル12の背面側に配置した偏光板10の吸収軸、高分子延伸フィルム15及び16の遅相軸を図5に記載した条件で配置にした場合の全方位の等コントラスト曲線を比較したところ、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を確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】実施例1で得られたトリオキセタン化合物1の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。なお、図中の×印は精製に使用した溶媒である酢酸エチルのピークである。

【図2】実施例2で得られたトリオキセタン化合物1の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。なお、図中の×印は精製に使用した溶媒である酢酸エチルのピークである。

【図3】実施例7で作製した半透過反射型液晶表示装置の断面の概略模式図を示す。

【図4】実施例7の各層の軸配置を表した模式図を示す。

【図5】実施例7の比較例となる各層の軸配置を表した模式図を示す。

【符号の説明】

【0087】

10

20

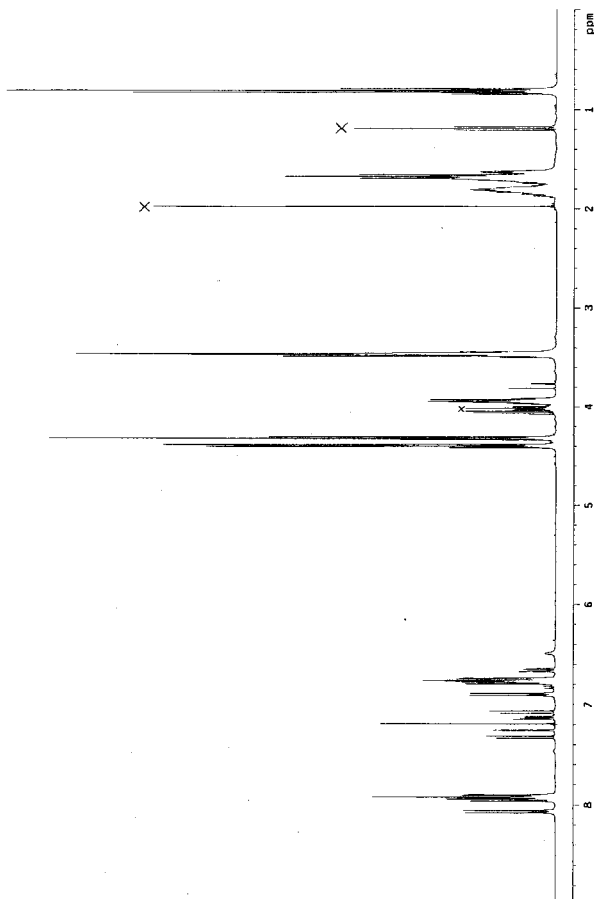
30

40

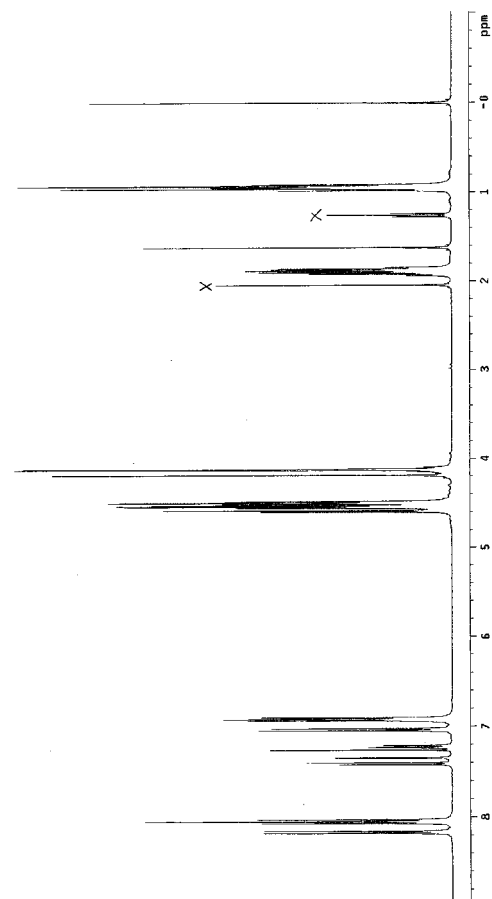
50

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

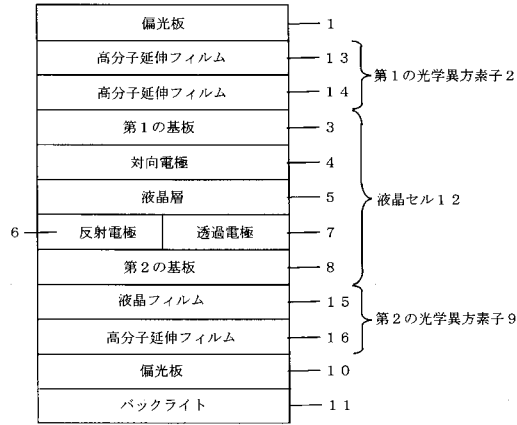
【図1】



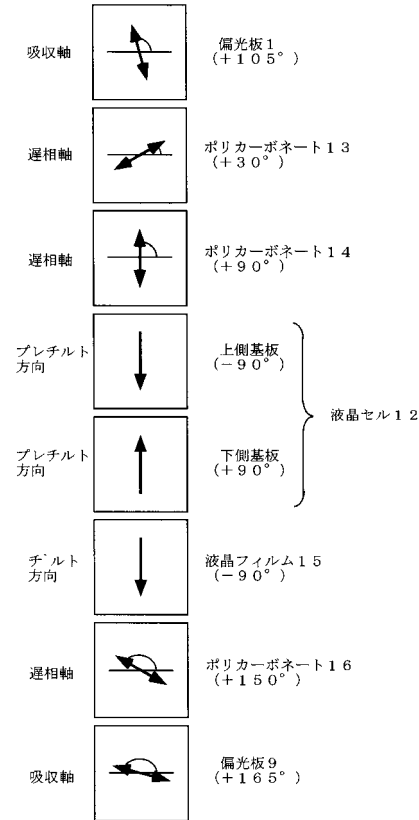
【図2】



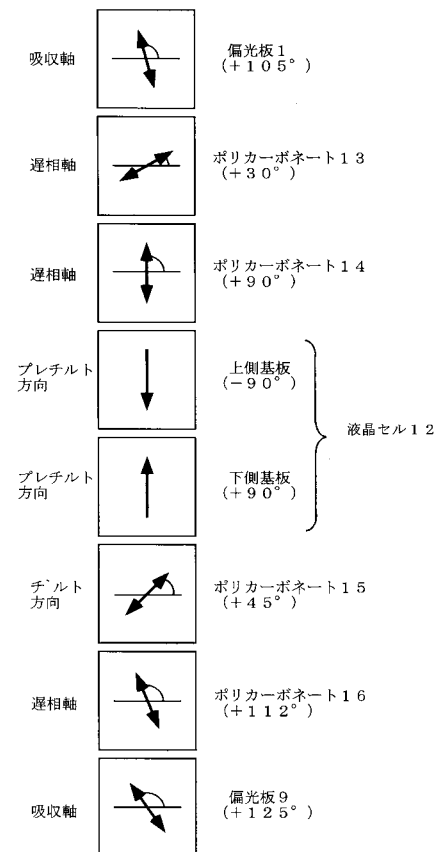
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開2004-109381(JP,A)
特開2004-352622(JP,A)
特開2006-028428(JP,A)
特開2007-191433(JP,A)
特開2007-070320(JP,A)

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