(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 101365691 B
(45)授权公告日 2011.01.26

(21)申请号 200680052461.7

(22)申请日 2006.10.17

(30)优先权数据
053652/2006 2006.02.28 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.08.06

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2006/320994 2006.10.17

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/099669 JA 2007.09.07

(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 片冈健 真崎仁诗 相园启文

(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 陈昕

(51)Int.Cl.
C07D 305/06(2006.01)
G02B 1/04(2006.01)
G02F 1/13363(2006.01)
C08F 20/30(2006.01)
C08G 65/18(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开 2004-123597 A,2004.04.22,
JP 平 3-239788 A,1991.10.25,
EP 1428823 A1,2004.06.16,
EP 1469058 A1,2004.10.20,

审查员 孙文倩

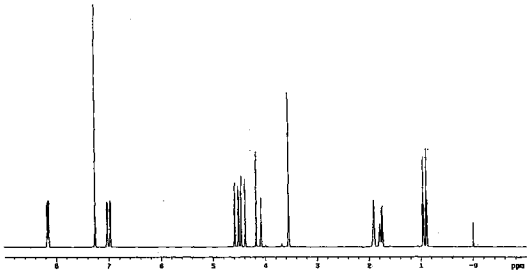
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 10 页

(54)发明名称

二(氧杂环丁烷)化合物、阳离子聚合性组合物、光学薄膜和液晶显示装置

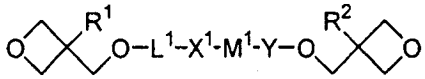
(57)摘要

本发明提供具有阳离子聚合性的氧杂环丁烷基团的新型二(氧杂环丁烷)化合物,该化合物与液晶性化合物和非液体结晶性化合物的相容性优异。本发明还提供通过在液晶取向中使该二(氧杂环丁烷)化合物和阳离子聚合性化合物的组合物进行定向排列,然后通过聚合反应固定该液晶取向所制作的具有优异的液晶取向保持性能和机械强度的光学薄膜,以及装有该光学薄膜的液晶显示装置。



CN 101365691 B

1. 由以下通式 (1) 表示的不具有液晶性的二（氧杂环丁烷）化合物：

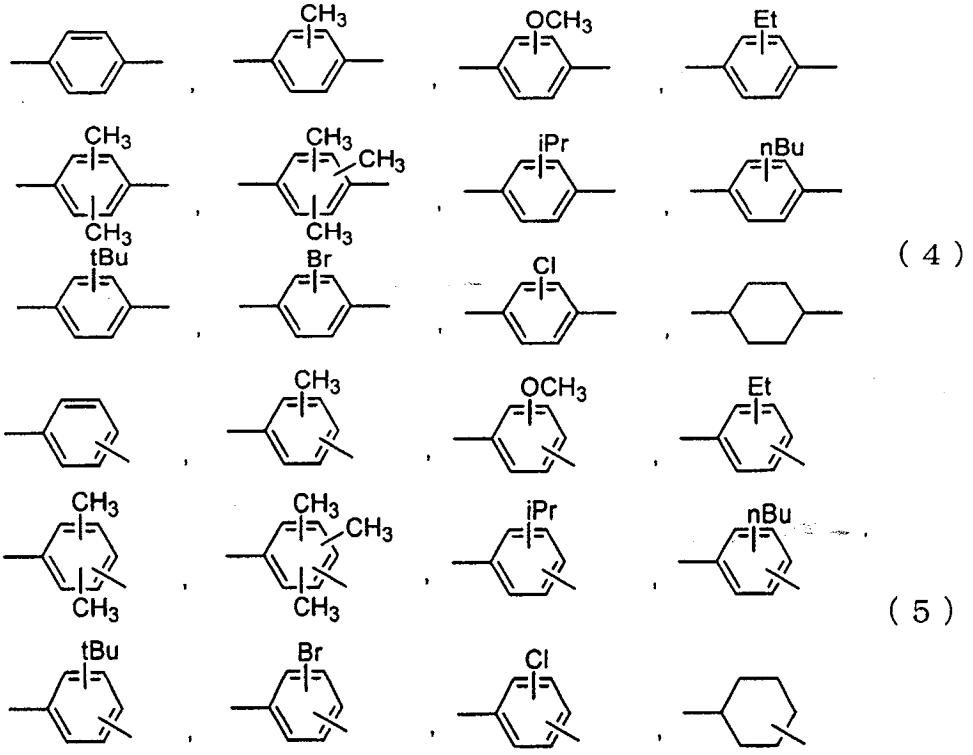


（1）

式中，R^1 和 R^2 各自独立地是氢、甲基、或乙基，L^1 表示 $-(CH_2)_n-$，其中 n 是 1-12 的整数，X^1 表示单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，Y 表示单键或 -CO-，M^1 由以下通式 (2) 或 (3) 表示，其中 P^1 和 P^3 各自独立地选自由以下通式 (4) 表示的基团、P^2 选自由以下通式 (5) 表示的基团，L^2 和 L^3 各自表示单键、-CH = CH-、-C ≡ C-、-O-、-O-CO-、或 -CO-O-：

$-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3-$　　(2)

$-P^1-L^2-P^3-$　　(3)



（4）

（5）

2. 权利要求 1 的不具有液晶性的二（氧杂环丁烷）化合物，其中，在通式 (1) 中，L^1 是 $-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$、或 $-(CH_2)_6-$，Y 是单键。

3. 阳离子聚合性组合物，它包含由通式 (1) 表示的不具有液晶性的二（氧杂环丁烷）化合物和除通式 (1) 表示的化合物以外的具有阳离子聚合性基团的化合物。

4. 权利要求 3 的阳离子聚合性组合物，其中，该组合物含有至少 5 质量% 以上的由通式 (1) 表示的不具有液晶性的二（氧杂环丁烷）化合物。

5. 权利要求 3 的阳离子聚合性组合物，其中，具有阳离子聚合性基团的化合物是显示液晶性的化合物。

6. 权利要求 5 的阳离子聚合性组合物，其中，显示液晶性的化合物是低聚物或高分子化合物。

7. 权利要求 3 的阳离子聚合性组合物，其中，该组合物含有光致阳离子产生剂和 / 或热致阳离子产生剂。

8. 光学薄膜，通过聚合权利要求 3-7 中任一项的阳离子聚合性组合物制得。

9. 液晶显示装置，装配有权利要求 8 的光学薄膜。

二（氧杂环丁烷）化合物、阳离子聚合性组合物、光学薄膜和液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及新型二（氧杂环丁烷）化合物，含有该二（氧杂环丁烷）化合物的阳离子聚合性组合物，从该聚合性组合物制作的光学薄膜，和装有该光学薄膜的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 近年来，已经进行了活跃的研究和开发来将液晶性化合物用作光学材料，它们中的许多早已投入实际应用中。为了将液晶性化合物用作光学材料，重要的是在化合物的分子以液晶状态定向排列和固定之后，该定向排列的状态能够在实际使用条件下保持。作为将液晶性化合物保持在定向排列状态的方法，已建议了各种方法，如使用聚合性液晶性化合物的方法，使用高分子（聚合物）液晶性化合物的方法，使用具有可交联的反应活性基团的聚合物液晶性化合物的方法，以及使用具有可交联的反应活性基团的聚合物液晶性化合物与聚合性液晶性化合物的结合物的方法。

[0003] 作为使用具有可交联的反应活性基团的聚合物液晶性化合物的方法，已建议使用聚合性液晶性化合物的方法，该化合物具有：包含两个或多个苯环或类似环的内消旋部分，各自包括烃链的间隔部分，和在一个或两个末端上的自由基聚合性反应活性基团如（甲基）丙烯酸酯基团（专利文献 1）。在这一方法中，此类聚合性液晶性化合物是以热熔化状态或以溶液的形式被涂覆在定向排列基板上，并且如果必要的话进行干燥，从而形成液晶层。其后，因此所形成的液晶层通过加热，在使液晶定向的状态下由光照射实施聚合以便使液晶定向固定化。然而，这一方法需要抑制由空气中的氧所引起的不希望的聚合抑制作用并且需要在惰性气体气氛中进行一些复杂的操作如光照射，因此需要在设施和装置上的改进。因为（甲基）丙烯酸酯基团容易被光或热引起聚合，因此在合成过程中必须加以注意。

[0004] 已知一种液晶性化合物，它含有阳离子聚合性基团代替（甲基）丙烯酸基团，该化合物具有从内消旋基团观察时的对称结构并具有一种特性即它显示液晶性（专利文献 No. 2 和 3）。

[0005] 作为使用聚合物液晶性化合物的方法，建议使用液晶取向状态保持性优异的液晶性聚酯（专利文献 4）。然而，由于移动设备的广泛普及，由此类液晶性聚酯构成的光学薄膜要求具有在更苛刻的使用条件下保持液晶取向的性能以及同样具有更优异的机械强度。

[0006] 作为使用具有聚合性反应活性基团的聚合物液晶性化合物的方法，已建议聚合性反应活性基团被引入到聚合物主链中的方法和具有聚合性反应活性基团的单体单元被引入侧链中的一种方法。然而，对于任何一种方法，所使用材料的液晶性会下降，这限制了被引入其中以增强足够的机械强度的聚合性基团的量。因此，正谋求其他方法（专利文献 5）。

[0007] 作为具有可交联的反应活性基团的聚合物液晶性化合物与聚合性液晶性化合物的混合方法，已建议使用一种组合物，该组合物包括具有氧杂环丁烷基团的侧链型聚合物液晶性化合物和液晶性二（氧杂环丁烷）化合物（专利文献 6）。通过提高液晶性二（氧杂环丁烷）化合物的量，该组合物在机械强度上能够增强。然而，需要添加一种化合物，该化

合物在光和 / 或热作用下能够产生阳离子以便在保持液晶相的同时快速地进行聚合反应。然而，该液晶性二（氧杂环丁烷）化合物与液晶性化合物之间是高度相容的，但是与非液晶性化合物如能够产生阳离子的上述化合物之间没有足够的相容性，因为当添加非液晶性化合物时会引起相分离。

[0008] 专利文献 1 :日本特开 11-080081 号公报

[0009] 专利文献 2 :US 专利 5773178 号公报

[0010] 专利文献 3 :日本特表 2004-510785 号公报

[0011] 专利文献 4 :日本特开平 11-158258 号公报

[0012] 专利文献 5 :日本特开平 9-3454 号公报

[0013] 专利文献 6 :日本特开 2004-315736 号公报

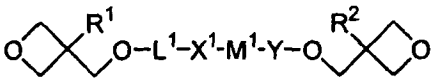
发明内容

[0014] 本发明的目的是提供能够克服上述问题的化合物，尤其它不需要在惰性气体气氛或抑制与空气接触的情况下进行复杂的过程，并且不含合成困难的官能团如（甲基）丙烯酸酯基或环氧基，所得化合物与其它种化合物之间的相容性优异，不论该化合物是否显示液晶性 ；和提供含有该化合物的阳离子聚合性组合物 ；以及提供含有该化合物的光学薄膜。

[0015] 由于能够容易合成的且与各种化合物之间有优异相容性的阳离子聚合性化合物的广泛探索和研究，本发明的发明人发现了含有阳离子聚合性基团作为聚合性基团的二（氧杂环丁烷）化合物，并且开发出了一种在液晶被定向排列和固定后液晶取向保持能力优异和机械强度优异的新光学薄膜，这基于以下发现 :二（氧杂环丁烷）化合物能够均匀地定向排列但不会在二（氧杂环丁烷）化合物和阳离子聚合性化合物的组合物中引起相分离并且容易聚合而被固定在定向排列状态，从而形成为膜。

[0016] 即，根据本发明的第一方面，提供由以下通式 (1) 表示的二（氧杂环丁烷）化合物 :

[0017]



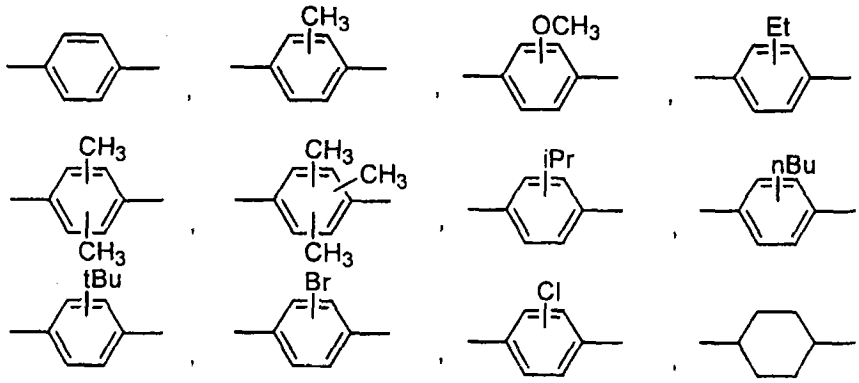
（1）

[0018] 其中 R^1 和 R^2 各自独立地是氢、甲基、或乙基，L^1 表示 $-(CH_2)_n-$，其中 n 是 1-12 的整数，X^1 表示单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，Y 表示单键或 -CO-，M^1 由以下通式 (2) 或 (3) 表示，通式 (2) 或 (3) 中 P^1 和 P^3 各自独立地是选自由以下通式 (4) 表示的那些基团中的基团，P^2 是选自由以下通式 (5) 表示的那些基团中的基团，L^2 和 L^3 各自表示单键、-CH ＝ CH-、-C ≡ C-、-O-、-O-CO-、或 -CO-O- :

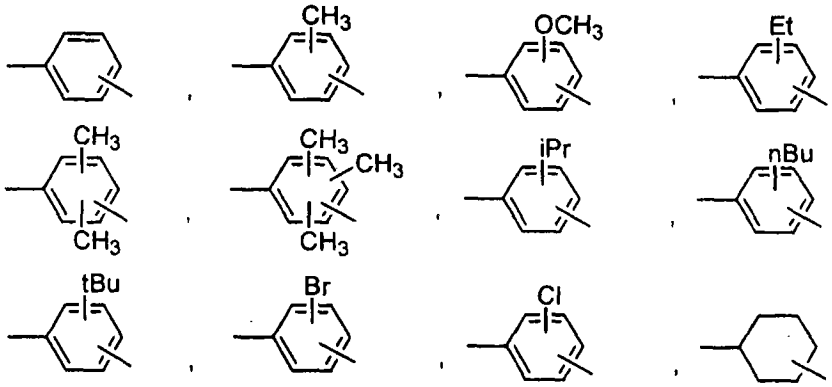
[0019] $-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3-$ (2)

[0020] $-P^1-L^2-P^3-$ (3)

[0021]



（4）



（5）

[0022] 根据本发明的第二方面，提供根据第一方面的二（氧杂环丁烷）化合物，其中在通式（1）中 L^1 是 $-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$、或 $-(CH_2)_6-$，Y 是单键。

[0023] 根据本发明的第三方面，提供阳离子聚合性组合物，它包括通式（1）表示的二（氧杂环丁烷）化合物和具有阳离子聚合性基团的化合物（排除通式（1）表示的化合物）。

[0024] 根据本发明的第四个方面，提供根据第三方面的阳离子聚合性组合物，其中组合物含有至少 5 质量％以上的由通式（1）表示的二（氧杂环丁烷）化合物。

[0025] 根据本发明的第五方面，提供根据第三方面的阳离子聚合性组合物，其中具有阳离子聚合性基团的化合物是显示液晶性的化合物。

[0026] 根据本发明的第六方面，提供根据第五方面的阳离子聚合性组合物，其中显示液晶性的化合物是低聚物或高分子化合物。

[0027] 根据本发明的第七方面，提供根据第三方面的阳离子聚合性组合 物，其中组合物含有光致阳离子产生剂和／或热致阳离子产生剂。

[0028] 根据本发明的第八方面，提供通过聚合根据第三至第七方面的任何一个方面的阳离子聚合性组合物所制作的光学薄膜。

[0029] 根据本发明的第九方面，提供装有根据第八方面的光学薄膜的液晶显示装置。

[0030] 发明效果

[0031] 本发明的二（氧杂环丁烷）化合物是新型化合物，并且包含该二（氧杂环丁烷）化合物和阳离子聚合性化合物的组合物能够均匀地以液晶状态定向排列但不会引起相分离，且容易聚合而在液晶状态下被固定并形成膜，因此使得有可能制作出在液晶被定向排列和固定之后具有所形成的液晶取向的优异保持性和具有优异的机械强度的光学薄膜。

附图说明

[0032] 图 1 是实施例 1 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 1 的 ^{1}H-NMR 谱。

[0033] 图 2 是实施例 1 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 1 的 DSC 图，图中数字 (2,3) 表示步骤的编号。

[0034] 图 3 是实施例 2 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 2 的 ^{1}H-NMR 谱，图中标记“x”表示溶剂的峰。

[0035] 图 4 是实施例 2 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 2 的 DSC 图，图中数字 (2,3) 表示步骤的编号。

[0036] 图 5 是实施例 3 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 3 的 ^{1}H-NMR 谱，图中标记“x”表示溶剂的峰。

[0037] 图 6 是实施例 3 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 3 的 DSC 图，图中数字 (2,3) 表示步骤的编号。

[0038] 图 7 是比较例 1 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 4 的 ^{1}H-NMR 谱。

[0039] 图 8 是比较例 1 合成的二（氧杂环丁烷）化合物 4 的 DSC 图，图中数字 (2,3) 表示步骤的编号。

[0040] 图 9 是显示实施例 7 的层构成的示意图。

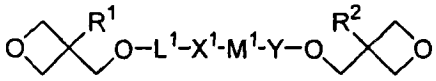
[0041] 图 10 是显示实施例 7 的各层的轴配置的视图。

具体实施方式

[0042] 下面更详细地叙述本发明。

[0043] 本发明的二（氧杂环丁烷）化合物是由以下通式 (1) 表示的化合物，并具有显著的特征：连接在位于 M^1 基团左右的氧杂环丁烷基团上的连接基彼此是不同的（不对称的）。具有这一结构的由通式 (1) 表示的化合物不显示液晶性，不论是否具有内消旋基团“M^1”：

[0044]



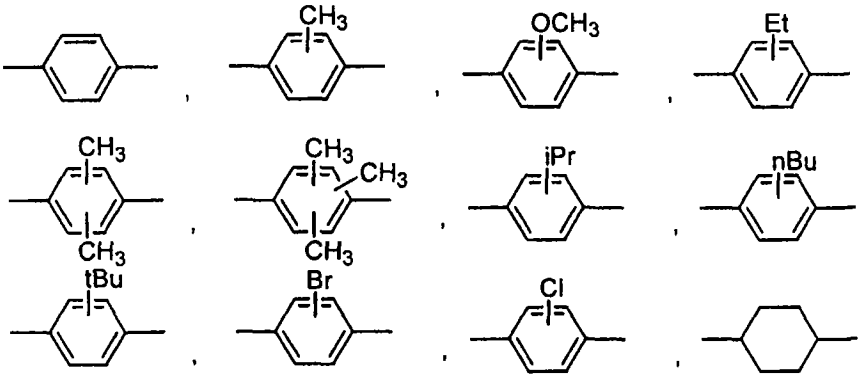
(1)

[0045] 其中 R^1 和 R^2 各自独立地是氢、甲基、或乙基，L^1 表示 $-(CH_2)_n-$，其中 n 是 1-12 的整数，X^1 表示单键、-O-、-O-CO- 或 -CO-O-，Y 表示单键或 -CO-，M^1 由以下通式 (2) 或 (3) 表示，其中 P^1 和 P^3 各自独立地是选自由以下通式 (4) 表示的那些基团中的基团，和 P^2 是选自由以下通式 (5) 表示的那些基团中的基团，以及 L^2 和 L^3 各自表示单键、-CH＝CH-、-C≡C-、-O-、-O-CO-、或 -CO-O-：

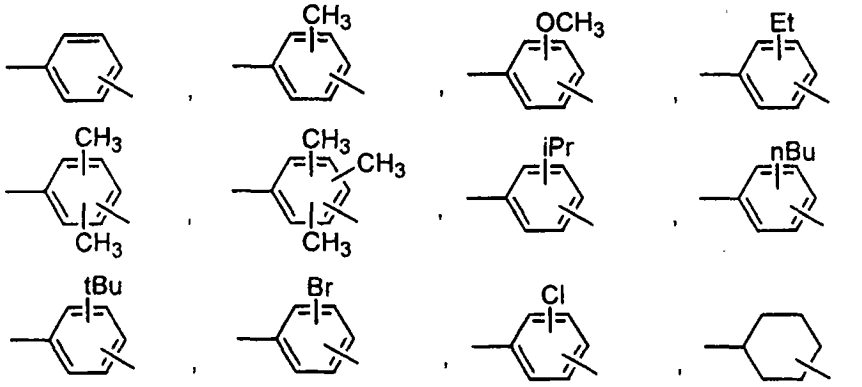
[0046] $-P^1-L^2-P^2-L^3-P^3-$ (2)

[0047] $-P^1-L^2-P^3-$ (3)

[0048]



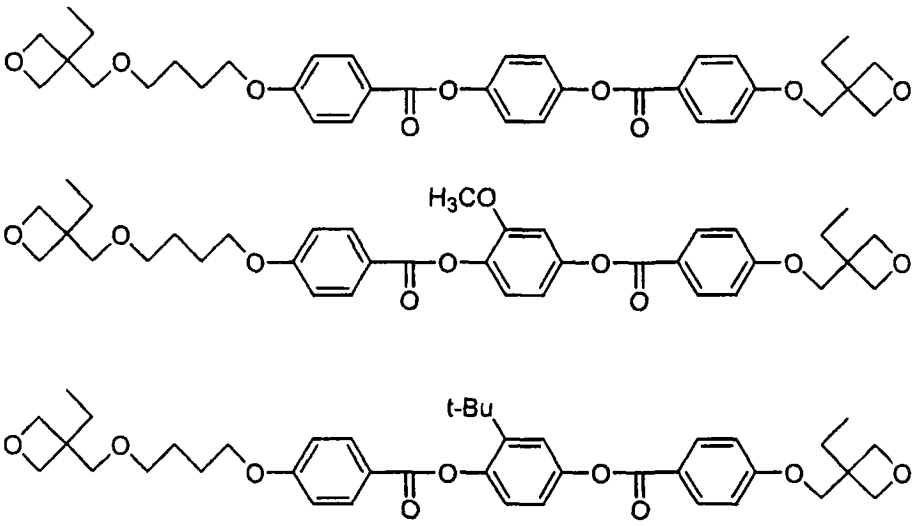
（4）



（5）

[0049] 有许多的化合物能够被举例作为由通式(1)表示的化合物，因为在L^1，X^1，Y和M^1的组合上的变化。然而，优选的例子包括这样的化合物，其中L^1是$-(CH_2)_2-$、$-(CH_2)_4-$或$-(CH_2)_6-$且Y是单键。更具体的例子包括下面的化合物：

[0050]



[0051] 对于合成由本发明的通式(1)表示的二（氧杂环丁烷）化合物的方法没有特别限制，因为它能够根据有机化学领域中使用的任何常规方法来合成。

[0052] 在这些合成过程中，因为氧杂环丁烷基团具有阳离子可聚合性，需要考虑副反应如在强酸条件下可能发生的聚合反应和开环反应来选择反应条件。与环氧乙烷基相比，该氧杂环丁烷基团发生副反应的可能性低，尽管前者是类似的阳离子聚合性官能团。此外，由于该氧杂环丁烷基团允许与其类似的各种化合物如醇类、酚类和羧酸类彼此反应，如果需

要，可以考虑保护基团的使用。所合成的粗氧杂环丁烷化合物衍生物能够通过重结晶或柱色谱法精制。重结晶对于具有相当高结晶度的化合物是特别有效的。即使化合物在常温下不能重结晶，它也能够在被冷却至较低温度如 -20℃之后重结晶。

[0053] 合成方法的更具体的例子包括这样一些方法，例如，作为起始原料的羟基苯甲酸以例如 Williamson 醚合成法键接于氧杂环丁烷基团上，然后所得化合物以酰氯方法或通过与碳化二亚胺的缩合被键接于适合于本发明的二醇上的方法，或预先使羟基苯甲酸的羟基被合适的保护基团保护，然后与适合于本发明的二醇缩合，然后在保护基团去 掉之后使该羟基与合适的氧杂环丁烷化合物如卤烷基氧杂环丁烷反应的方法。

[0054] 在氧杂环丁烷化合物和羟基之间的反应可以根据所使用化合物的构型或反应性选择合适的反应条件。一般，反应温度是 -20 至 180℃，优选 10℃至 150℃，反应时间是 10 分钟至 48 小时，优选 30 分钟到 24 小时。偏离上述范围的那些范围不是优选的，因为反应无法充分进行或发生副反应。氧杂环丁烷化合物和羟基的混合比优选是 0.8 到 1.2 当量的氧杂环丁烷化合物 / 每 1 当量的羟基。

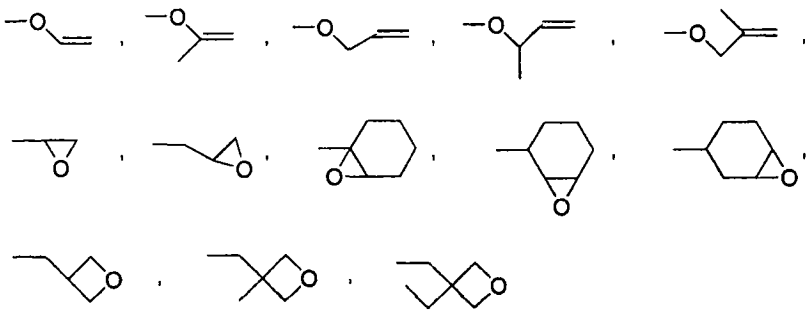
[0055] 反应可以在没有使用溶剂的情况下进行但通常在适合的溶剂存在下进行。对于溶剂没有特殊限制，只要不影响预期的反应就行。溶剂的例子包括芳族烃如苯，甲苯和二甲苯 ；酰胺类如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮 ；酮类如丁酮和甲基异丁基酮 ；醚类如二丁醚，乙二醇二甲醚和二甘醇二甲醚 ；酯类如乙酸乙酯和苯甲酸乙酯 ；和它们的混合物。

[0056] 本发明还涉及包含上述二（氧杂环丁烷）化合物和具有阳离子聚合性基团的化合物（本发明的二（氧杂环丁烷）化合物除外）的阳离子聚合性组合物。

[0057] 本发明阳离子聚合性组合物是包含本发明的二（氧杂环丁烷）化合物和除本发明的二（氧杂环丁烷）化合物以外的具有阳离子聚合性基团的化合物的、并含有优选至少 5-60 质量％，更优选 10-50 质量％的二（氧杂环丁烷）化合物的一种组合物。低于 5 质量％的二（氧杂环丁烷）化合物的含量不是优选的，因为聚合性基团的浓度是低的和因此在聚合之后的机械强度是不够的。大于 60 质量％的二（氧杂环丁烷）化合物的含量也不是优选的，因为所得组合物容易引起相分离。

[0058] 对于与本发明的二（氧杂环丁烷）化合物掺混的具有阳离子聚合性基团的化合物没有特殊限制，只要它是由以下通式 (6) 表示的具有阳离子聚合性基团的化合物（排除本发明的二（氧杂环丁烷）化合物）并能够与本发明的二（氧杂环丁烷）化合物混合。因此，具有阳离子聚合性基团的化合物的例子包括各种低分子量化合物，能够形成为膜的各种 高分子化合物以及显示液晶性的各种低分子量液晶性化合物和高分子（聚合物）液晶性化合物。此外，不具有阳离子聚合性基团的化合物和各种染料，颜料和添加剂可以在一定程度上添加，但要求本发明的目的不受干扰。其中，优选显示液晶性的化合物，特别优选整个组合物显示液晶性从而可用于如下所述的光学薄膜的制造中。

[0059]



(6)

[0060] 有各种的具有阳离子聚合性基团并显示液晶性的化合物。然而，优选的是显示液晶性的低聚物和聚合物液晶性化合物。聚合物液晶性化合物可以是主链型或侧链型。主链型聚合物液晶性化合物的例子包括聚酯，聚酰胺酯和聚碳酸酯。侧链型液晶性化合物的例子包括聚丙烯酸酯类，聚硅氧烷类和聚丙二酸酯类。

[0061] 对于合成主链型液晶性聚酯的方法没有特殊限制，因为可以使用通常用于合成聚酯的任何方法。例如，能够使用如下方法：使羧酸单元在酰氯或磺酸酐中被活化并在碱存在下与酚单元反应的方法（酰氯方法），或使羧酸单元和酚单元用缩合剂如 DCC（二环已基碳二亚胺）直接进行缩合的方法，或将酚单元进行乙酰化再与羧酸单元一起在熔化状态下进行脱乙酰聚合的方法。然而，因为对于在熔化状态使用脱乙酰聚合反应的情况，会有一个风险：具有阳离子聚合性基团的单体单元在反应条件下出乎意料地进行聚合或分解反应，因此常常需要严格地控制反应条件。此外，根据情况，有时优选采用使用合适的保护基团或使具有不同官能团的化合物参与反应之后，引入阳离子聚合性基团的方法。另外，由聚合反应制备的粗的主链型液晶性聚酯可由重结晶或再沉淀精制。

[0062] 侧链型聚合物液晶性化合物也能够用各种方法合成。例如，当合成聚（甲基）丙烯酸酯时，使用 1 个末端具有阳离子聚合性基团的液晶 性（甲基）丙烯酸系化合物进行自由基或阴离子聚合来仅聚合该（甲基）丙烯酸基团，由此得到出具有阳离子聚合性基团的侧链型聚合物液晶性化合物。

[0063] 作为自由基聚合的一个例子，可以使用一种方法，其中（甲基）丙烯酸系化合物溶于溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF) 中并通过使用 2,2’- 偶氮二异丁腈 (AIBN) 或过氧化苯甲酰 (BPO) 作为引发剂在 60-110℃的温度下反应数小时。另外，为了稳定地显示出液晶相，有一种有效的方法，其中通过使用引发剂如溴化铜 (I)/2,2’- 联二吡啶基类引发剂或 2,2,6,6- 四甲基哌啶子基氧基自由基 (TEMPO) 型引发剂进行活性自由基聚合反应以控制分子量分布。这些自由基聚合反应需要严格地在没有氧的情况下进行。

[0064] 作为阴离子聚合的例子，可使用一种方法，其中（甲基）丙烯酸系化合物溶于溶剂如四氢呋喃 (THF) 并通过使用强碱如有机锂化合物、有机钠化合物或格利雅试剂作为引发剂进行反应。另外，这一聚合反应能够通过优化引发剂或反应温度而转化成活性阴离子聚合，从而控制分子量分布。这些阴离子聚合需要严格地在脱水且脱氧的条件下进行。

[0065] 如果需要，可以共聚能够共聚合的另一种化合物。对于共聚合的化合物没有特殊限制。然而，优选的是具有内消旋基团的（甲基）丙烯酸系化合物，以便增强所合成的高分子化合物的液晶性。

[0066] 对于合成具有阳离子聚合性基团的（甲基）丙烯酸系化合物的方法没有特殊限制。因此，可以使用在有机化学领域中采用的任何常规方法。

[0067] 例如，具有阳离子聚合性基团的部分借助于 Williamson 醚合成法或采用缩合剂的酯合成法等被连接于具有（甲基）丙烯酸基团的部分上，因此易于合成出具有两个完全不同的反应活性官能团，即，阳离子聚合性基团和（甲基）丙烯酸系基团，的（甲基）丙烯酸系化合物。

[0068] 因为本发明的阳离子聚合性组合物包括具有阳离子聚合性基团的化合物，因此优选将阳离子产生剂添加到其中以聚合（固化）这些化合物。

[0069] 现有阳离子产生剂例如有能够利用合适的光产生阳离子的光致阳离子产生剂和能够利用热产生阳离子的热致阳离子产生剂（以下可以统称为“阳离子产生剂”）。将这些阳离子产生剂单独或相结合添加到本发明阳离子聚合性组合物中。如果需要，还可添加各种敏化剂。

[0070] 更具体地说，在这里使用的术语“光致阳离子产生剂”表示能够利用适当波长的光的照射产生阳离子的化合物并且可以是有机硫鎓盐 -，碘鎓盐 -，或磷鎓盐类等化合物中的任何一种。这些化合物的抗衡离子优选是锑酸根，磷酸根，和硼酸根。具体例子包括 $Ar_3S^+SbF_6^-$，$Ar_3P^+BF_4^-$，和 $Ar_2I^+PF_6^-$，其中 Ar 表示苯基或取代苯基。磺酸盐，三嗪类，重氮甲烷类，β - 酮基砜，亚氨基磺酸盐，和苯偶姻磺酸盐也可使用。

[0071] 在这里使用的术语“热致阳离子产生剂”表示一种化合物，它能够通过加热到一定温度产生阳离子，它可以是苄基锍盐，苄基铵盐，苄基哌啶鎓盐，苄基磷鎓盐，肼鎓盐，碳酸酯，磺酸酯，胺酰亚胺，五氯化锑 - 乙酰氯配合物，二芳基碘鎓盐 - 二苄氧基铜，和卤化硼 - 叔胺加合物中的任何一种。

[0072] 可以使用一种方法，其中制备预先与产生阳离子的化合物如路易斯酸掺混的阳离子聚合性液晶性组合物，然后在涂覆或干燥等后产生阳离子，进行聚合。当阳离子聚合性组合物显示液晶性时，可以使用一种方法，其中在形成液晶取向之后或同时将阳离子聚合性基团聚合。然而，在实际中，更优选使用在热或光等作用下产生阳离子的阳离子产生剂，因为对于液晶取向定向排列过程和聚合过程被分开的情况，一般更能同时实现足够的液晶取向和聚合度。

[0073] 对于使用热致阳离子产生剂的情况，用于使聚合性液晶性组合物定向排列的热处理是在低于热致阳离子产生剂的活化温度（通常的使用指标是 50％离解温度）的温度下进行的，接着是产生阳离子的步骤，在该步骤中在活化温度或更高的温度下进行热处理以使热致阳离子产生剂离解，使所产生的阳离子与阳离子聚合性基团反应。这一方法的优点是定向排列过程和聚合反应能够仅将在热处理设备中进行。然而， 这一方法的缺点是，因为定向排列和聚合两过程仅将以热即温度差异被分开，在定向排列过程中会发生若干不希望的聚合反应或在实际的聚合过程中无法充分地进行。

[0074] 对于使用光致阳离子产生剂的情况，如果在液晶取向中使组合物定向排列的热处理是在黑暗的条件下进行而使得光致阳离子产生剂不离解，则阳离子聚合性液晶性组合物就能够定向排列，维持足够的流动性而在定向排列过程中不聚合或分解。其后，通过用从能够发射合适波长的光的光源所照射出的光产生阳离子，则聚合性液晶性组合物可以允许被聚合（固化）。

[0075] 因为被添加到阳离子聚合性液晶性组合物中的阳离子产生剂的量将根据构成该组合物的化合物的结构、所使用的各种添加剂，或氧杂环丁烷基团的当量等来变化，所

以不能一概而论。然而，它基于阳离子聚合性组合物的质量通常在 100ppm-30％，优选 1,000ppm-25％，更优选 0.2％ -20％，和最优选 0.5％ -15％的范围内，低于 100ppm 的阳离子产生剂的量不是优选的，因为由于所产生的阳离子的量不足够，聚合反应可能无法进行。大于 30％的阳离子产生剂的量也不是优选的，因为大量的阳离子产生剂的未离解残留物很可能大量残留并带颜色，因此引起耐光性降低。

[0076] 在上述阳离子产生剂之中，能够利用光的作用产生阳离子的光致阳离子产生剂是特别优选的，因为它们能够在组合物显示出液晶相的任何温度下产生阳离子和聚合（固化）上述的聚合性阳离子液晶性组合物。

[0077] 由此，通过将本发明的阳离子聚合性组合物形成膜并进行聚合（固化），制作光学薄膜。

[0078] 接下来描述使用本发明的阳离子聚合性液晶性组合物制作光学薄膜的方法。虽然不受限制，但是制作光学薄膜的方法优选经过下述方法包括的每一个步骤。

[0079] 从本发明的阳离子聚合性液晶性组合物制成的光学薄膜可以是任何形式，例如光学薄膜保持在定向排列基材上的一种形式，即（定向排 列基材 /（定向排列层）/ 光学薄膜）；该光学薄膜转移到与定向排列基材不同的透明基材膜上的一种形式，即（透明基材膜 / 光学薄膜）；或当光学薄膜具有自身支持性时光学薄膜作为单个层（只有光学薄膜）使用的一种形式。

[0080] 可用于本发明中的基材还考虑阳离子聚合性组合物显示液晶性的情况时，优选是能够使本发明的组合物在液晶状态下定向排列的基板。此类基材的例子包括从聚酰亚胺，聚酰胺，聚酰胺亚胺，聚苯硫醚，聚苯醚，聚醚酮，聚醚醚酮，聚醚砜，聚砜，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚萘二甲酸乙二醇酯，聚芳酯，三乙酰基纤维素，环氧树脂，酚醛树脂，环烯烃聚合物形成的膜，和它们的单向拉伸薄膜。这些膜中的一些根据膜的制造方法而对本发明的阳离子聚合性组合物显示出足够的定向排列性能，即使它们没有进行定向排列处理。然而，如果膜没有足够地具有或根本不具有定向排列性，则膜可由合适的热处理被拉伸；进行摩擦处理，其中膜在一个方向上用人造丝布料或类似物摩擦或其中该膜是在膜上形成聚酰亚胺、聚乙烯醇或硅烷偶联剂等的常规定向排列层之后进行摩擦；用氧化硅进行倾斜蒸汽沉积；或进行这些处理的结合，而提供定向排列性。另外，该定向排列基材可以是铝，铁，或铜等的金属板或各种玻璃板中的任何一种（在它的表面上有规则地形成细的凹槽）。

[0081] 若定向排列基材不是光学各向同性的或使得所形成的光学薄膜在所使用的波长范围是不透明的，则光学薄膜可以从该定向排列基材上转移到光学各向同性膜或转移到光学薄膜所使用的波长范围是透明的基材上。作为转移方法，例如如在特开平 4-57017 号公报和特开平 5-333313 号公报中所公开的，其中在定向排列基材上的光学薄膜层经由粘性粘合剂或粘合剂被层压到与定向排列基材不同的透明基材上并且如果需要则将该粘合剂固化，通过从层压体上剥离该定向排列基材，只有该光学薄膜被转移到透明基材上。

[0082] 透明基材（液晶层被转移到其上面）的例子包括，如 Fujitac（富士胶片（株）制造）和 Konicatac（柯尼卡（株）制造）等三乙酰基纤维 素膜；TPX 膜（三井化学（株）制造）；Arton 膜（JSR（株）制造）；Zeonex 膜（日本 Zeon（株）制造）；和 Acryplene 膜（三菱丽阳（株）制造）。如果需要，该透明基材可以是偏光片或通过拉伸聚碳酸酯，环烯烃聚合物或聚酯所制作的延迟膜。另外，可以使用石英片或玻璃片。可以使用偏光片，不管是否

使用保护层。

[0083] 对用于转移光学薄膜的粘性粘合剂或粘合剂没有特殊限制，只要它属于光学等级。因此，可以使用普通的丙烯酸树脂类，环氧树脂类，乙烯 - 乙酸乙烯共聚物类，橡胶类，氨基甲酸酯类粘合剂，它们的混合物类型，或此类热固化型和 / 或光固化型或电子照射固化型的各种反应性粘合剂。

[0084] 反应（固化）条件（在这些条件下反应性粘性粘合剂或粘合剂被固化）将取决于它们的配方，粘度和反应温度来变化。因此，该固化可以在适当选择的条件下进行。例如，光固化型粘合剂可以通过使用与用于以下所述的光致阳离子产生剂的那些光源类似的光源在类似的照射剂量下固化。电子照射固化型粘合剂可以在通常 10kV 至 200kV，优选 25kV 至 100kV 的加速电压下固化。

[0085] 光学薄膜可以通过下述方法制作，其中处于熔化状态或处于溶液形式的阳离子聚合性液晶性组合物被涂覆在定向排列基材上。在定向排列层上的涂覆层进行干燥和如果需要的话被加热和 / 或拉伸，然后进行光照射和 / 或热处理（聚合反应），从而形成为光学薄膜。

[0086] 对用于制备本发明的阳离子聚合性液晶性组合物的溶液的溶剂没有特殊限制，只要它能够溶解构成该组合物的各成分并且在合适的条件下蒸发。溶剂的优选例子包括酮类如丙酮，丁酮，和异佛尔酮；醚醇类如丁氧基乙基醇，己氧基乙基醇，和甲氧基 -2- 丙醇；甘醇醚如乙二醇二甲基醚和二甘醇二甲醚；酯型溶剂如乙酸乙酯，乙酸甲氧基丙酯和乳酸乙酯，γ - 丁内酯；苯酚型溶剂如苯酚和氯苯酚；酰胺型溶剂如 N,N- 二甲基甲酰胺，N,N- 二甲基乙酰胺，和 N- 甲基吡咯烷酮；卤代烃型溶剂如氯仿，四氯乙烷，和二氯苯；以及它们的混合物。表面活性剂，消泡剂或流平剂可以被添加到该溶液中，用以在定向排列基材 上形成均匀的膜层。此外，为了着色目的，二色性染料，染料，或颜料可以在液晶性的显示不受抑制的程度上添加。

[0087] 对涂覆方法没有特殊限制，只要膜层的均匀性可得到维持。因此可使用任何普通方法如辊涂，口模式涂布，浸渍涂敷，幕涂，或旋涂方法。涂覆之后是溶剂除去过程，即，使用加热器或吹热空气来干燥。

[0088] 涂膜的厚度根据阳离子聚合性组合物的物理性能（折射率各向异性，组分）或所得光学薄膜的用途来调节。在干燥之后涂膜的厚度是 0.1-20μm，优选 0.3-10μm。当该阳离子聚合性组合物具有折射率各向异性时，该延迟值（折射率各向异性值 × 膜厚度）被调节到 20-1000nm，优选 50-800nm。偏离这些范围的范围不是优选的，因为它们使得预期效果的显示变得困难。

[0089] 如果需要，可以在对涂膜进行光照射和 / 或热处理以便聚合（固化）之前进行热处理。当阳离子聚合性组合物显示液晶性，这一热处理优选被引入。所使用的阳离子聚合性液晶性组合物被加热至该组合物显示出液晶相的温度范围，从而利用组合物的自身定向排列性使组合物在液晶状态下定向排列。因为热处理的条件将按照取决于所使用的阳离子聚合性液晶性组合物的液晶相行为温度（转变温度）的那些最佳条件和限值来变化，所以它不能肯定地确定。然而，该热处理是在通常 10-250℃和优选 20-200℃范围内的温度下进行。太低的温度不是优选的，因为会有以下可能性：该组合物无法在液晶状态下充分地定向排列，而太高的温度不是优选的，因为阳离子聚合性基团如氧杂环丁烷基团或基材会受到

不利地影响。热处理进行通常 3 秒至 30 分钟，优选 10 秒至 10 分钟。短于 3 秒的热处理不是优选的，因为有一种可能性：该组合物没有完全地在液晶相中定向排列。长于 30 分钟的热处理也不是优选的，因为制造能力极其变差。在该液晶性组合物通过热处理或类似处理完全地在液晶状态下定向排列之后，在定向排列基材上的组合物通过聚合反应被固化。在本发明中，进行聚合 / 固化过程以便通过聚合或固化反应改性该涂膜，将膜固定在液晶定向状态使之成为更坚固的膜层。

[0090] 对于使用光致阳离子产生剂的情况，光从能够发射合适波长的光的光源照射出来，以便让光致阳离子产生剂产生阳离子。该光照射是以不同的最佳值例如取决于所使用的光致阳离子产生剂的类型或量的照射波长、照射强度或照射时间来进行的，但通常是通过照射来自光源的光来进行的，该光源具有在所使用的光致阳离子产生剂的吸收波长范围的光谱，如金属卤素灯，高压汞灯，低压汞灯，氙气灯，电弧放电灯，激光和同步加速器照射光源，由此分解该光致阳离子产生剂。该照射剂量 / 每 cm^2，按累积照射剂量计一般在 1-2,000mJ 和优选 10-1,000mJ 的范围内，。然而，当光致阳离子产生剂的吸收区域与光源的谱极其不同，或阳离子聚合性组合物本身能够吸收在光源的波长范围内的光时，照射剂量不局限于上述范围。在这些情况下，可以使用一种方法，其中可以使用合适的光敏剂或两种或更多种类型的具有不同吸收波长的光致阳离子产生剂。

[0091] 通过上述方法制作的光学薄膜变成足够结实和高强度的膜。更具体地说，因为通过固化反应实现内消旋部分的三维键接，光学薄膜层不仅在耐热性上与固化前相比。显著改进而且在机械强度上如抗划痕、抗磨损和抗开裂性上显著改进，本发明在工业意义上具有重大的意义，因为它能够在热 / 机械强度上实现改进而且同时实现精确控制，即，当阳离子聚合性组合物显示液晶性时的液晶取向。

[0092] 当本发明的阳离子聚合性组合物显示液晶性时，如果需要，它的取向结构能够通过选择所添加的合适化合物来控制，使得有可能制作出具有固定的向列型，扭曲向列型，胆甾或混合向列型取向的光学薄膜。该光学薄膜具有许多用途，这取决于它的取向结构。

[0093] 例如，具有固定的向列型或扭曲向列型取向的光学薄膜可用作 STN、TN、OCB 或 HAN 模式的透射或反射型液晶显示装置的补偿板。具有固定的胆甾型取向的光学薄膜能够用作亮度增强的偏振反射膜、反射式滤色器和利用反射光的颜色变化（取决于属于选择反射的视角）的安全元件或各种装饰用膜。具有固定的混合型向列取向的光学薄膜通过利用从正面观看时的延迟值或由延迟值的取向（膜的倾斜）引起的不 对称性，可以用作 TN 型液晶显示装置的视角改进膜。此外，当具有作为 1/4 波长板 (wavelength plate) 的功能的光学薄膜与偏光片组合使用时，能够用作反射型液晶显示装置和 LEL 显示器的防眩过滤器。

[0094] [实施例]

[0095] 本发明进一步在下面的实施例中进行描述，但是本发明不应该被认为限于实施例。

[0096] 在实施例中使用的分析方法如下。

[0097] (1) ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的测定

[0098] 将化合物溶于氘化氯仿或氘化二甲亚砜，然后用 VARIAN 公司制造的“INOVA 400”测定 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR。

[0099] (2) 液晶相行为的观察

[0100] 在由 Mettler-Toledo International Inc. 制造的热台“FP82HT”上加热样品，同时，使用偏光显微镜“Olympus BH2”观察液晶相行为。

[0101] 通过使用由 Perkin Elmer 公司制造的差示扫描量热计“DSC7”测定相变温度。

[0102] 该 DSC 测定条件（在氮气流中）如下：

[0103] 步骤 1：温度以 5℃ /min 的速率从 25℃升至 150℃；

[0104] 步骤 2：温度以 5℃ /min 的速率从 150℃下降至 25℃；

[0105] 步骤 3：温度以 5℃ /min 的速率从 25℃升至 200℃；

[0106] 在步骤 2 和 3 中出现的峰作为相变温度来测定。各 DSC 图的纵坐标表示由相变引起的热量变化，向上凸出的峰表示吸热。考虑到相特性的描述，“C”表示结晶相，“Ch”表示胆甾相，“Nm”表示向列相，“Iso”表示各向同性的液相。进一步，例如，“C-Iso”表示在“C”和“Iso”之间的相变。

[0107] (3) 光学薄膜的参数测定

[0108] 向列型取向的延迟值（Δnd）通过使用由王子计测机器（株）制造的“KOBRA-20ADH”来测定。除非另有说明，在 550nm 的波长进行测定。

[0109] 混合型向列取向的平均倾角是通过模拟来测定的，其中倾角被认 为是线性形式的变化，以 10 度的增量从 -50 度到 50 度，使用 Δnd，用王子计测机器（株）制造的“KOBRA-20ADH”来测定。

[0110] 扭曲向列型结构的扭曲角和 Δnd 通过使用由 SHINTECH, Inc. 制造的“Optipro”来测定。

[0111] (4) 膜厚度的测定

[0112] 膜的厚度通过使用由 SLOAN 公司制造的表面结构分析系统 SURFACE TEXTURE ANALYSIS SYSTEM Dektak 3030ST 来测定。且并用下述方法，其中膜厚度是由干扰测定值（由日本分光（株）制造的“紫外・可见・近红外分光光度计 V-570”）和折射率数据来求得。

[0113] (5)GPC 的测定

[0114] GPC 测定是通过将化合物溶解在四氢呋喃中并使用东曹公司制造的 8020GPC 系统来进行的，该系统装有串联的 TSK-GEL，Super H1000，Super H2000，Super H3000 和 Super H4000 且四氢呋喃作为洗脱液。聚苯乙烯用作分子量校正用的标准物。

[0115] (6)IR 的测定

[0116] 通过使用 Mattson 公司制造的“Genesis II FT-IR”来测定 IR。

[0117] (7) 透射谱的测定

[0118] 透射谱的测定通过使用由日本分光（株）制造的“紫外・可见・近红外分光光度计 V-570”来进行。

[0119] 在参考例和实施例中的反应路线中使用的缩写如下所示：

[0120] DCC：1,3- 二环己基碳二亚胺

[0121] DMAP：4- 二甲基氨基吡啶

[0122] DCM：二氯甲烷

[0123] PPTS：吡啶鎓 - 对甲苯磺酸盐

[0124] THF：四氢呋喃

[0125] DMF :二甲基甲酰胺

[0126] BHT :2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚

[0127] TEA :三乙胺

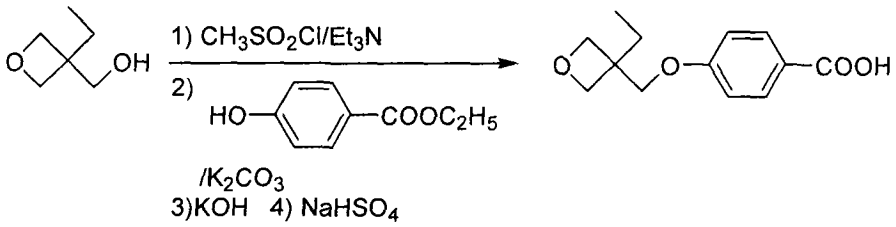
[0128] iPr :异丙基

[0129] [参考例 1(具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 1 的合成)]

[0130] 根据以下的反应路线 1,具有氧杂环丁烷基团的中间体化合物 1 通过使用 3- 乙基 -3- 羟基甲基氧杂环丁烷 (OXT-101,由东亚合成 (株) 制造) 作为原料来合成。

[0131] [反应路线 1]

[0132]



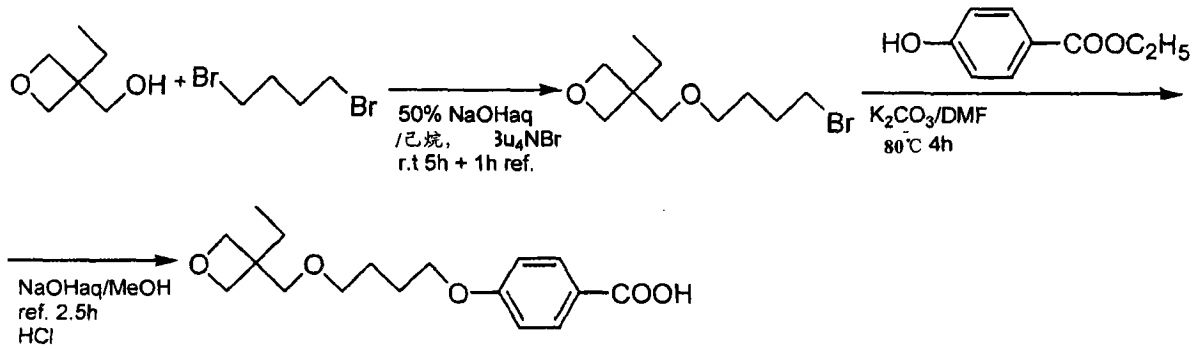
[0133] 具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 1

[0134] [参考例 2(具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 2 的合成)]

[0135] 根据以下反应路线 2,合成具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 2。

[0136] [反应路线 2]

[0137]



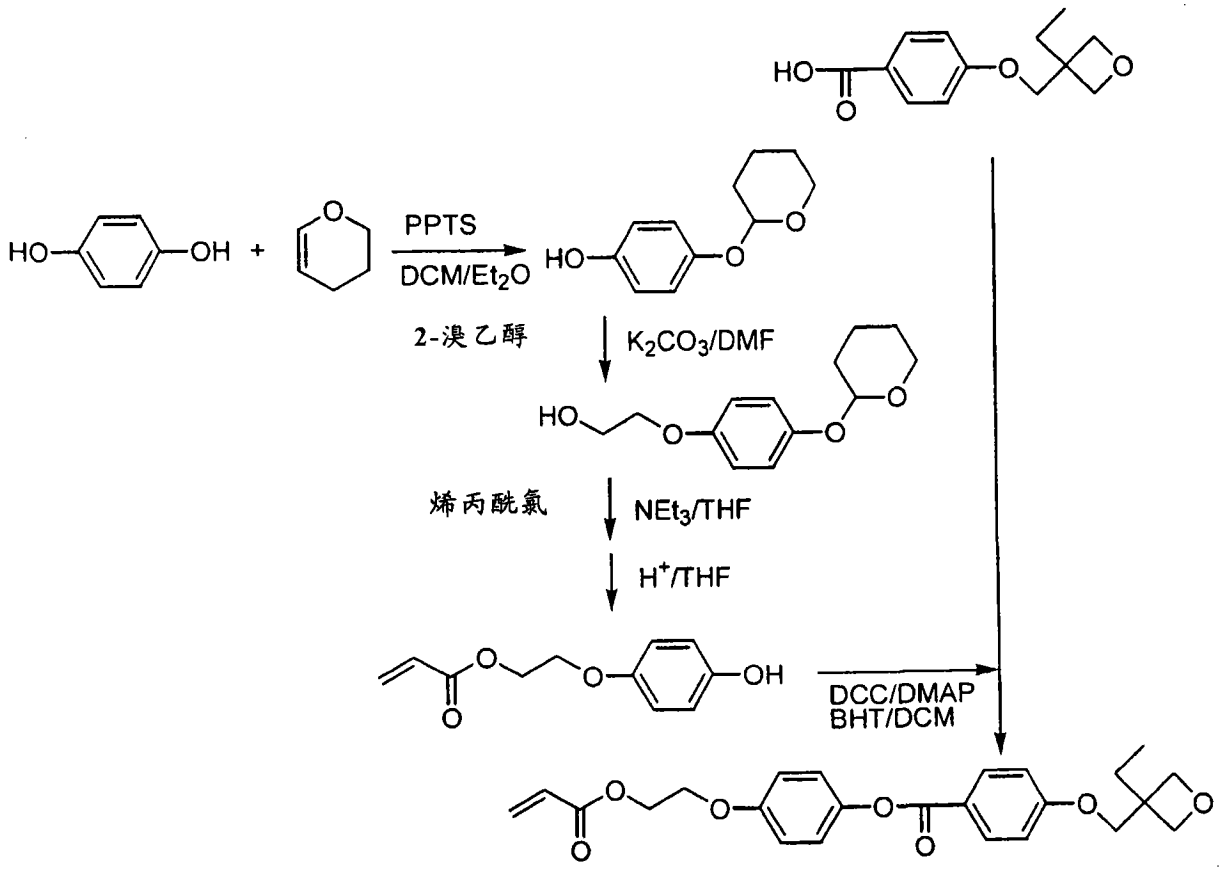
[0138] 具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 2

[0139] [参考例 3(丙烯酸系化合物 3 的合成)]

[0140] 根据以下反应路线 3,合成丙烯酸系化合物 3。

[0141] [反应路线 3]

[0142]



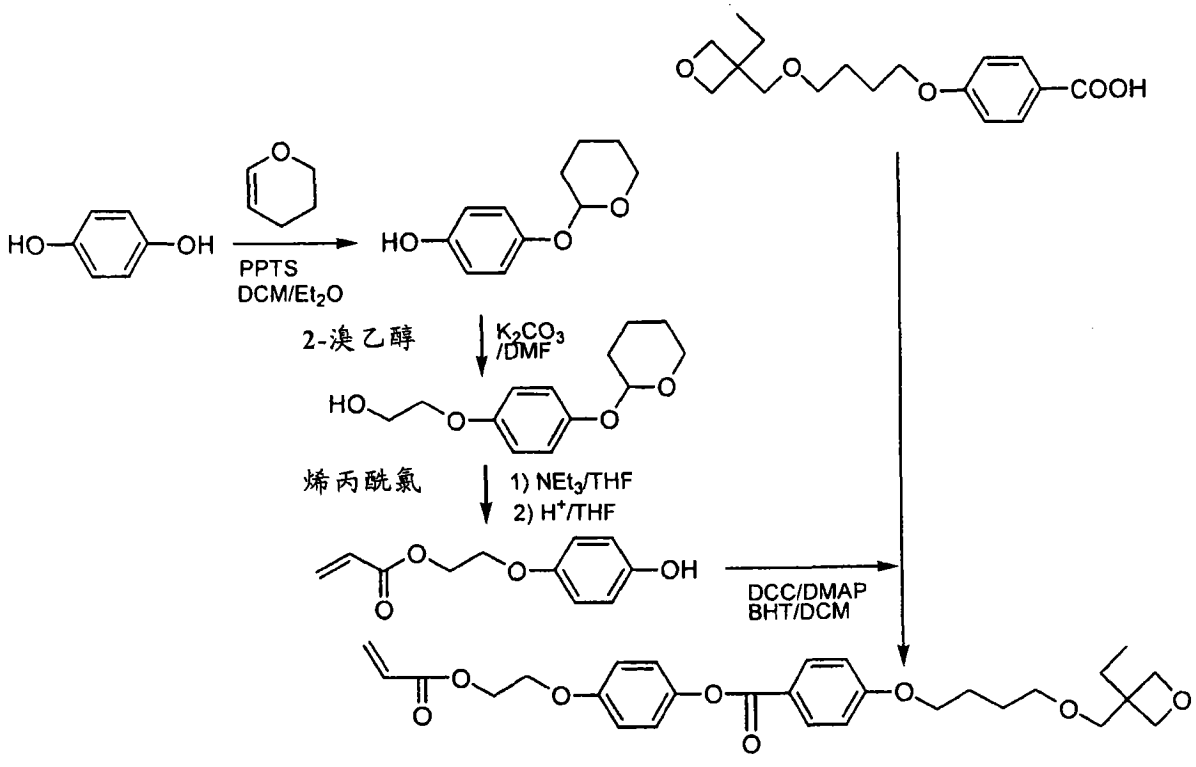
[0143] 丙烯酸系化合物 3

[0144] [参考例 4(丙烯酸系化合物 4 的合成)]

[0145] 根据以下反应路线 4,合成丙烯酸系化合物 4。

[0146] [反应路线 4]

[0147]



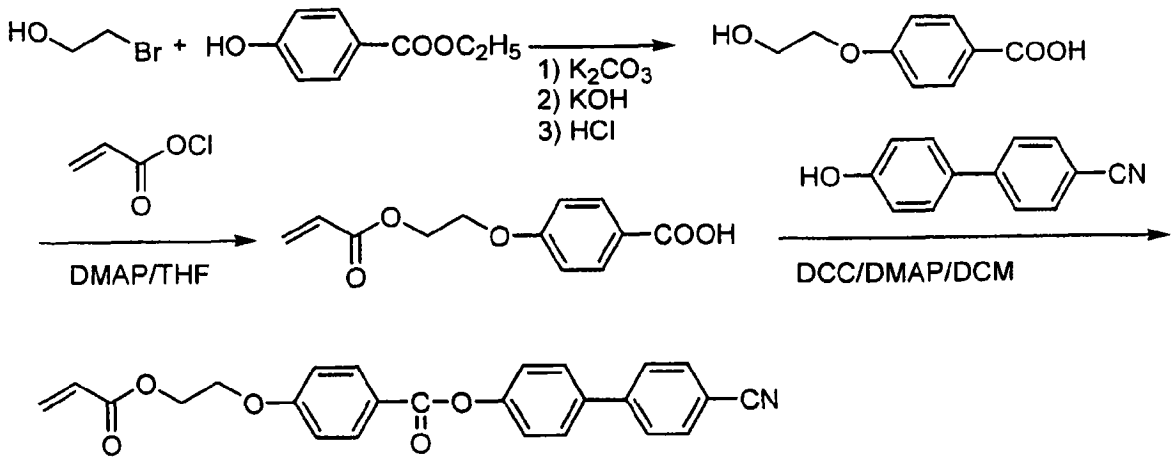
[0148] 丙烯酸系化合物 4

[0149] [参考例 5(丙烯酸系化合物 5 的合成)]

[0150] 根据以下反应路线 5,合成丙烯酸系化合物 5。

[0151] [反应路线 5]

[0152]



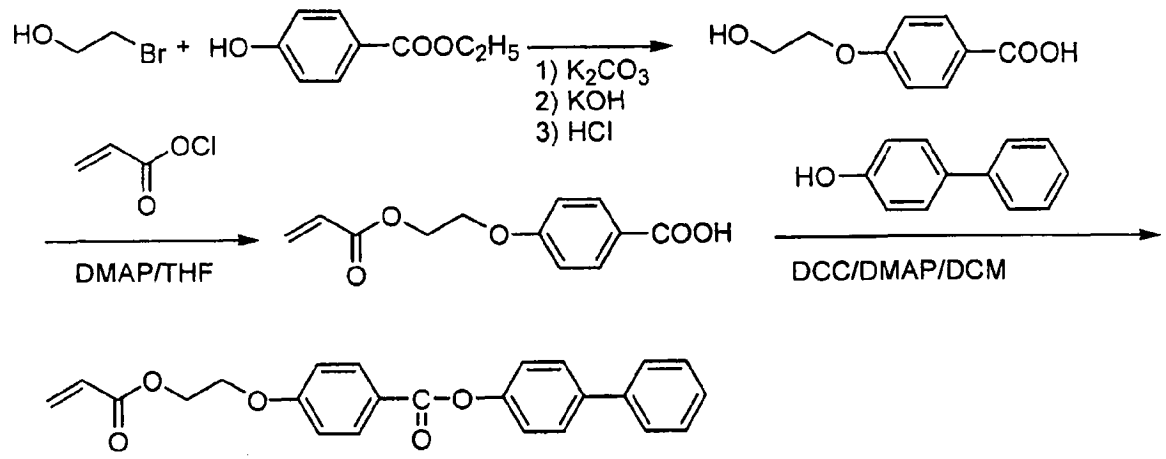
[0153] 丙烯酸系化合物 5

[0154] [参考例 6(丙烯酸系化合物 6 的合成)]

[0155] 根据以下反应路线 6,合成丙烯酸系化合物 6。

[0156] [反应路线 6]

[0157]



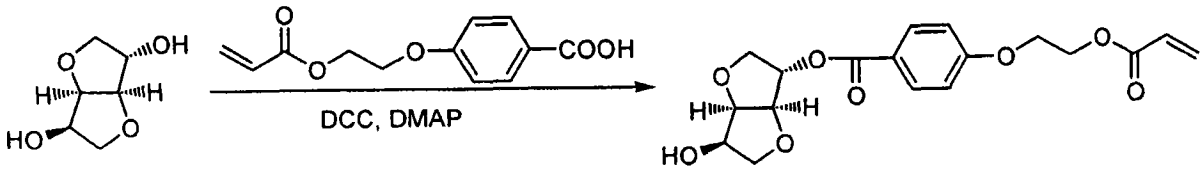
[0158] 丙烯酸系化合物 6

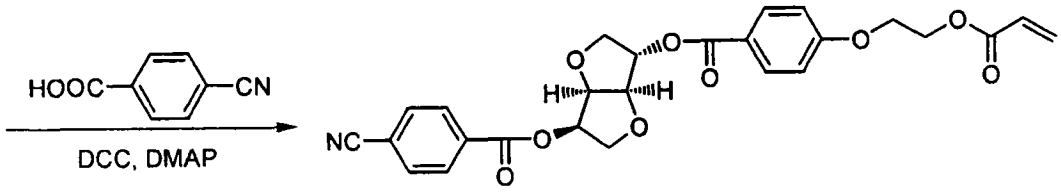
[0159] [参比实施例 7(具有手性源的丙烯酸系化合物 7 的合成)]

[0160] 根据以下反应路线 7,合成具有手性源的丙烯酸系化合物 7。

[0161] [反应路线 7]

[0162]





[0163] 具有手性源的丙烯酸系化合物 7

[0164] [参考例 8(侧链型液晶性聚丙烯酸酯 8 的合成)]

[0165] 侧链型液晶性聚丙烯酸酯 8 通过使用 2,2′ -偶氮二异丁腈作为引发剂、DMF 作为溶剂,在 90℃的温度下、在氮气氛中自由基聚合 2 份(摩尔比)的丙烯酸系化合物 3 和 8 份(摩尔比)的丙烯酸系化合物 5 达到 6 小时,然后用甲醇再沉淀所聚合的产物而合成。

[0166] GPC 测定揭示侧链型液晶性聚丙烯酸酯 8 的重均分子量是 9,100。

[0167] DSC 测定揭示玻璃化转变温度 (Tg) 是 82℃。从热台上的偏光显微镜观察得到证实:聚丙烯酸酯在玻璃化转变温度或更高温度下显示出向列型液晶相并且 Nm-Iso 转变温度是 248℃。

[0168] [参考例 9(侧链型液晶性聚丙烯酸酯 9 的合成)]

[0169] 侧链型液晶性聚丙烯酸酯 9 通过使用 2,2′ -偶氮二异丁腈作为引发剂、DMF 作为溶剂,90℃的温度下和在氮气氛中自由基聚合 2 份(摩尔比)的丙烯酸系化合物 4、6 份的丙烯酸系化合物 5 和 2 份(摩尔比)的丙烯酸系化合物 6 达到 6 小时,然后用甲醇再沉淀所聚合的产物而合成。

[0170] GPC 测定揭示侧链型液晶性聚丙烯酸酯 9 的重均分子量是 9,700。

[0171] DSC 测定揭示玻璃化转变温度 (Tg) 是 78℃。从热台上的偏光显微镜观察得到证实:聚丙烯酸酯在玻璃化转变温度或更高温度下显示出向列型液晶相并且 Nm-Iso 转变温度是 229℃。

[0172] [参考例 10(侧链型液晶性聚丙烯酸酯 10 的合成)]

[0173] 具有氧杂环丁烷基的侧链型液晶性聚丙烯酸酯 10 通过使用 2,2′ -偶氮二异丁腈作为引发剂、DMF 作为溶剂,在 90℃的温度下和在氮气氛中自由基聚合 2 份(摩尔比)的丙烯酸系化合物 3、7.3 份(摩尔比)的丙烯酸系化合物 5 和 0.7 份(摩尔比)具有手性源的丙烯酸系化合物 7 达到 6 小时,然后用甲醇再沉淀所聚合的产物而合成。

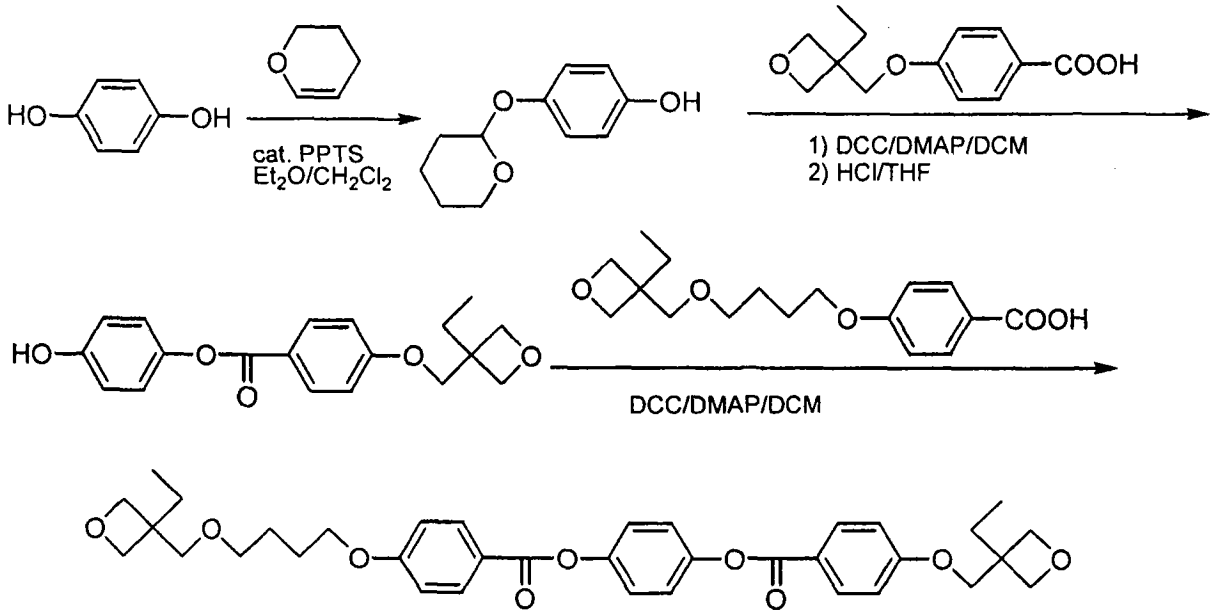
[0174] GPC 测定揭示侧链型液晶性聚丙烯酸酯 10 的重均分子量是 8,900。

[0175] DSC 测定揭示玻璃化转变温度 (Tg) 是 85℃。从热台上的偏光显微镜观察得到证实:聚丙烯酸酯在玻璃化转变温度或更高温度下显示出胆甾型液晶相并且 Ch-Iso 转变温度是 218℃。

[0176] [实施例 1(二(氧杂环丁烷)化合物 1 的合成)]

[0177] [反应路线 8]

[0178]



[0179] 二（氧杂环丁烷）化合物 1

[0180] 根据以上反应路线 8，二（氧杂环丁烷）化合物 1 通过使用氢醌、3,4- 二氢 -2H- 吡喃、具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 1 和具有氧杂环丁烷基的中间体化合物 2 来合成。所得化合物通过用己烷 / 乙酸乙酯溶剂重结晶来精制。重结晶的产品在室温下是白色固体。

[0181] 二（氧杂环丁烷）化合物 1 的 ^{1}H-NMR 谱示于图 1，DSC 测定的结果示于图 2。

[0182] 从 DSC 和偏光显微镜观察的结果得到证实，二（氧杂环丁烷）化合物 1 显示出 C-Iso 相特性且没有液晶性。

[0183] (1) 在 ^{1}H-NMR($CDCl_3$;TMS) 中二（氧杂环丁烷）化合物 1 的峰位置：

[0184] 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)

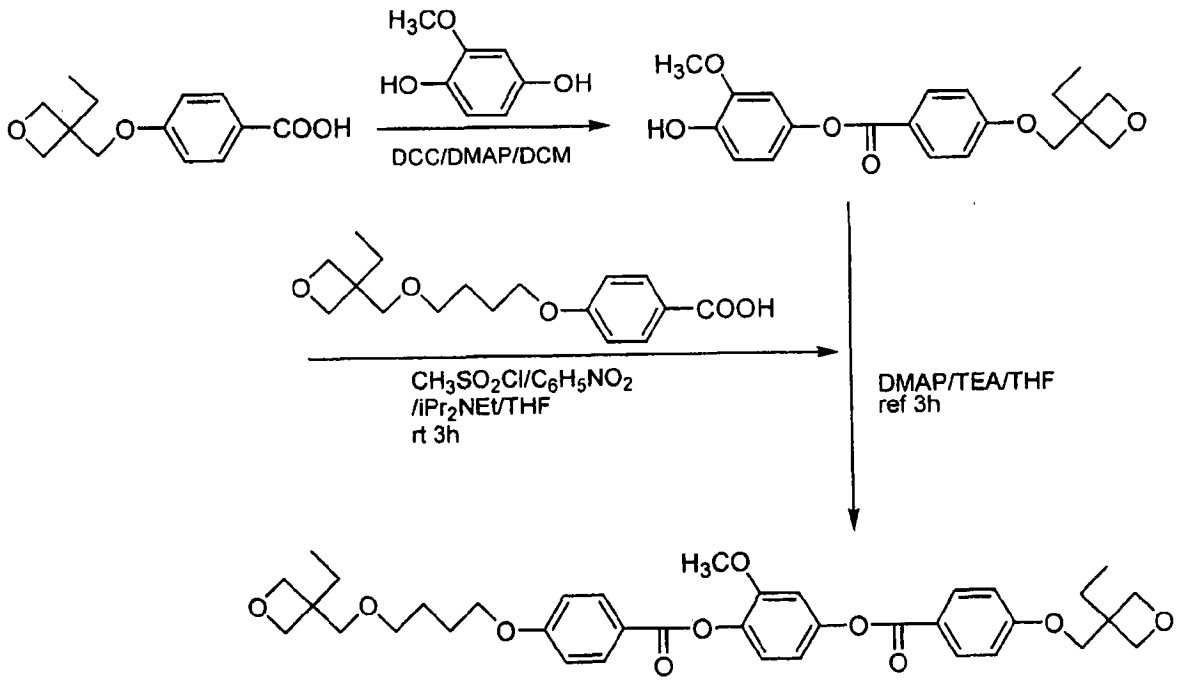
[0185] (2) 在 ^{13}C-NMR($CDCl_3$;TMS) 中二（氧杂环丁烷）化合物 1 的峰位 置：

[0186] 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

[0187] [实施例 2（二（氧杂环丁烷）化合物 2 的合成）]

[0188] [反应路线 9]

[0189]



[0190] 二（氧杂环丁烷）化合物 2

[0191] 根据以上的反应路线 9，合成二（氧杂环丁烷）化合物 2。所得化合物用硅胶色谱分析在己烷 / 乙酸乙酯溶剂中精制。精制的产物在室温下是白色固体。

[0192] 二（氧杂环丁烷）化合物 2 的 ^{1}H-NMR 谱示于图 3，DSC 测定的结果示于图 4。

[0193] 在 DSC 的步骤 2 和 3 中，没有观察到吸热峰。当温度提高时在热台上的偏光显微镜观察中，只观察到 C-Iso 相特性的存在。从这些结果证实二（氧杂环丁烷）化合物 2 不具有液晶相。

[0194] (1) 在 ^{1}H-NMR($CDCl_3$;TMS) 中二（氧杂环丁烷）化合物 2 的峰位置：

[0195] 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)

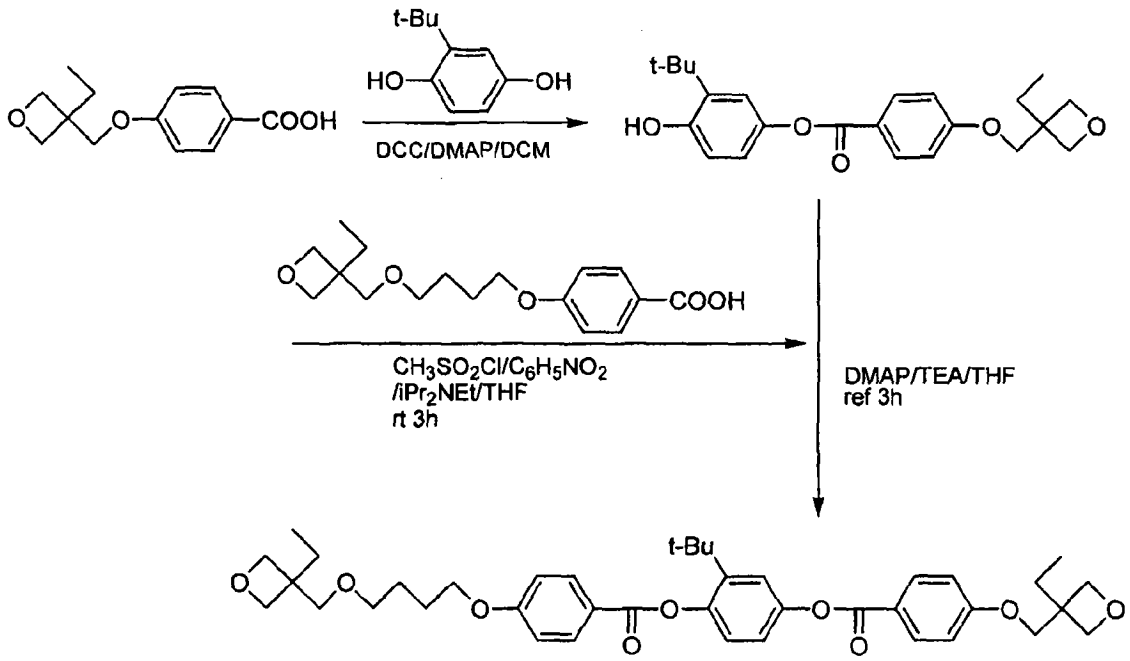
[0196] (2) 在 ^{13}C-NMR($CDCl_3$;TMS) 中二（氧杂环丁烷）化合物 2 的峰位置：

[0197] 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

[0198] [实施例 3（二（氧杂环丁烷）化合物 3 的合成）]

[0199] [反应路线 10]

[0200]



[0201] 二（氧杂环丁烷）化合物 3

[0202] 根据以上的反应路线 10，合成二（氧杂环丁烷）化合物 3。所得化 合物用硅胶色谱分析在己烷 / 乙酸乙酯溶剂中精制。

[0203] 二（氧杂环丁烷）化合物 3 的 ^{1}H-NMR 谱示于图 5，DSC 测定的结果示于图 6。

[0204] 在 DSC 的步骤 2 和 3 中，没有观察到吸热峰。当温度提高时在热台上的偏光显微镜只观察到 C-Iso 相特性的存在。从这些结果证实二（氧杂环丁烷）化合物 3 不具有液晶相。

[0205] (1) 在 ^{1}H-NMR($CDCl_3$;TMS) 中二（氧杂环丁烷）化合物 3 的峰位置：

[0206] 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)

[0207] (2) 在 ^{13}C-NMR($CDCl_3$;TMS) 中二（氧杂环丁烷）化合物 3 的峰位置：

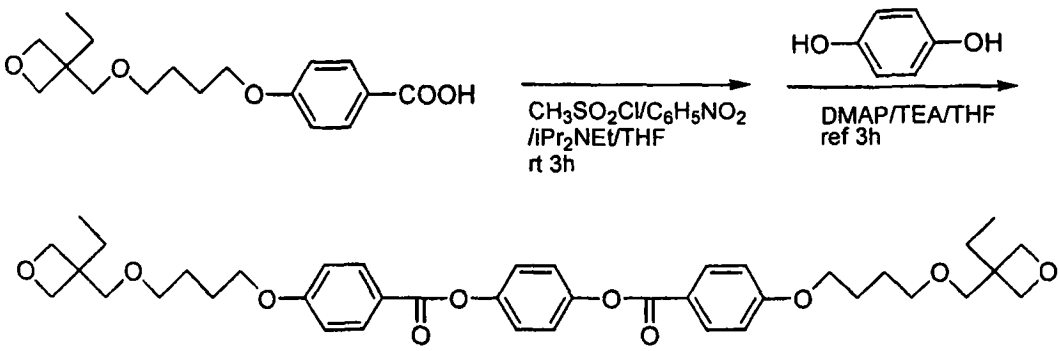
[0208] δ 8.25,26.09,26.20,26.70,26.81,30.12,34.72,43.18,43.43,68.04,70.48,71.04,73.53,78.04,78.55,114.35,114.44,120.01,120.56,121.81,122.22,125.06,132.35,132.39,142.89,146.84,148.14,163.29,163.50,164.88,165.06

[0209] [比较例 1（液晶性二（氧杂环丁烷）化合物 4 的合成）]

[0210] 根据以下反应路线 11，合成液晶性二（氧杂环丁烷）化合物 4。

[0211] [反应路线 11]

[0212]



[0213] 液晶性二（氧杂环丁烷）化合物 4

[0214] 二（氧杂环丁烷）化合物 4 的 ^{1}H-NMR 谱示于图 7，DSC 测定的结果示于图 8。

[0215] 在 DSC 的步骤 3 中，分别在 72℃和 95℃处观察到 C-Nm 和 Nm-Iso 的吸热峰。通过在加热板上的偏光显微镜观察，在与 DSC 的各峰基本相同的温度附近，观察到 C-Nm 和 Nm-Iso 的相变化。从这些结果证实二（氧杂环丁烷）化合物 4 具有液晶相。

[0216] [实施例 4（使用侧链型液晶性聚丙烯酸酯 8 制作光学薄膜）]

[0217] 在 9ml 的环己酮中溶解 0.8g 的在参考例 8 中合成的侧链型液晶性聚丙烯酸酯 8 和 0.2g 的在实施例 1 中制备的二（氧杂环丁烷）化合物 1，随后在暗处向其中添加 0.30g 的 50％六氟锑酸三芳基锍盐（由 Aldrich 公司制造的试剂）的碳酸丙烯酯溶液，然后用 0.45μm孔径的聚四氟乙烯制过滤器过滤掉不溶物，由此得到阳离子聚合性组合物的溶液。

[0218] 该溶液被旋涂在由杜邦 - 东丽公司制造的表面已经用人造丝布料进行过摩擦处理的 100μm 厚的聚酰亚胺薄膜“KAPTON”上，涂敷后在保持于 60℃的热板上干燥。将聚酰亚胺薄膜上的所得阳离子聚合性组合物层在 145℃的温度下加热，同时该层用来自高压汞灯的累积照射剂量 300mJ/cm^2 的紫外光在空气气氛中进行照射，然后冷却，由此得到固化的阳离子聚合性组合物层。

[0219] 由于用作基材的聚酰亚胺薄膜是褐色的因此不优选作为光学薄膜，所得到的已固化的阳离子聚合性组合物层经由紫外线固化型粘合剂“UV-3400”（由东亚合成（株）制造）转移到三乙酰基纤维素 (TAC) 膜上，由此得到具有光程差的光学薄膜。更具体地说，在聚酰亚胺薄膜上的固化的阳离子聚合性组合物层上涂覆具有 5μm 厚度的 UV-3400，然后用 TAC 膜进行层压。对层压体进行从 TAC 膜侧照射 400mJ/cm^2 的紫外光以固化粘合剂之后，剥离聚酰亚胺薄膜。

[0220] 作为通过偏光显微镜对所得光学薄膜观察的结果，证实了该膜显示出不具有向错的单畴均匀混合型向列液晶取向并且从正面观察的 Δnd 是 102nm。从沿着摩擦轴的垂直方向以 40 度的角度所倾斜的位置 上观察的 Δnd 是 142nm，而从以 -40 度的角度倾斜的相反位置上观察到的 Δnd 是 46nm。两个 Δnd 都是不对称的。从这些观察认识到，该膜在混合型向列取向结构中定向排列，因为没有在任何角度该 Δnd 是 0nm 的点。所得液晶膜的液晶性组合物层的厚度是 0.85μm。

[0221] 此外，仅将阳离子聚合性组合物部分从光学薄膜上刮下来，并使用 DSC 测定玻璃化转变温度 (Tg)。结果，没有观察到 Tg。再次只将阳离子聚合性组合物部分从光学薄膜上刮下来，并测定 IR。结果，没有观察到在 980cm^{-1} 附近通常见到的属于未反应的氧杂环丁烷基团的峰。

[0222] 将该光学薄膜经由非载体粘合剂贴附于2mm厚度碱石灰玻璃板上。在该膜上贴附偏光片（由住友化学制造的SQW-862），使得聚酰亚胺薄膜的摩擦方向与偏光片的吸收轴一致。从背光源隔着偏光片观察该样品，发现是均匀的膜。将该样品在温度设定在110℃的恒温槽中保持100小时之后，取出，进行同样地观察。结果，没有观察到任何特殊的变化或液晶取向的无序。

[0223] 该膜的阳离子聚合性组合物层表面的铅笔硬度是大约4H，因此证实该膜具有足够的硬度。如上所述，已发现侧链型液晶性聚丙烯酸酯8的使用使得有可能制作出一种光学薄膜，该膜在液晶取向状态下优异地定向排列并且在液晶取向中被固定之后在热稳定性和强度上得到改进。

[0224] [比较例2]

[0225] 在9ml的环己酮中溶解0.8g的在参考例8中合成的侧链型液晶性聚丙烯酸酯8和0.2g的在比较例1中制备的液晶性二（氧杂环丁烷）化合物4，随后在暗处向其中添加0.30g的50％六氟锑酸三芳基锍盐（由Aldrich公司制造的试剂）的碳酸丙烯酯溶液，然后用0.45μm孔径的聚四氟乙烯制过滤器制过滤掉不溶物，由此得到阳离子聚合性组合物的溶液。

[0226] 该溶液被旋涂在由杜邦－东丽公司制造的表面已经用人造丝布料进行过摩擦处理的100μm厚的聚酰亚胺薄膜“KAPTON”上，涂敷后在保持于60℃的热板上干燥。将聚酰亚胺薄膜上的所得阳离子聚合性组 合物层在145℃的温度下加热，同时该层用来自高压汞灯的累积照射剂量300mJ/cm^{2}的紫外光在空气气氛中进行照射，然后冷却，由此得到固化的阳离子聚合性组合物层。

[0227] 由于用作基材的聚酰亚胺薄膜是褐色的因此不优选作为光学薄膜，所得到的已固化的阳离子聚合性组合物层经由紫外线固化型粘合剂“UV-3400”（由东亚合成（株）制造）转移到三乙酰基纤维素(TAC)膜上，由此得到具有光程差的光学薄膜。更具体地说，在聚酰亚胺薄膜上的固化的阳离子聚合性组合物层上涂覆具有5μm厚度的UV-3400，然后用TAC膜进行层压。对层压体进行从TAC膜侧照射400mJ/cm^{2}的紫外光以固化粘合剂之后，剥离聚酰亚胺薄膜。

[0228] 作为通过偏光显微镜对所得延迟膜进行观察的结果，观察到海－岛型图案，推断可能发生了相分离。

[0229] [比较例3]

[0230] 相分离被认为在比较例2的组成中发生。用比较例2的相同程序制作延迟膜，只是50％三芳基锍六氟锑酸盐(Aldrich Co制造的试剂)的碳酸丙烯酯溶液的量改变为0.05g。

[0231] 当50％的三芳基锍六氟锑酸盐(Aldrich公司制造的试剂）的碳酸丙烯酯溶液没有添加在比较例2的组合物中时，即使从高压汞灯中照射光也不发生固化，而相分离所导致的海－岛图案也没有出现。

[0232] 作为通过偏光显微镜对所得延迟膜观察的结果，证实了该延迟膜显示出不具有倾斜的单畴均匀混合型向列液晶取向并且从正面观察的Δnd是85nm。

[0233] 此外，仅将阳离子聚合性组合物部分从延迟膜上刮下来，并使用DSC测定玻璃化转变温度(Tg)。结果，没有观察到Tg。然后，再仅将阳离子聚合性组合物部分从延迟膜上刮下来，并测定刮下部分的IR。结果，观察到在980cm^{-1}附近通常见到的属于未反应的氧杂

环丁烷基团的峰。证实存在未反应的基团。

[0234] 将该光学薄膜经由非载体粘合剂贴附于 2mm 厚度碱石灰玻璃板上。在该膜上贴附偏光片（由住友化学制造的 SQW-862），使得聚酰亚 胺薄膜的摩擦方向与偏光片的吸收轴一致。从背光源隔着偏光片观察该样品，发现是均匀的膜。将该样品在温度设定在 110℃的恒温槽中保持 100 小时之后，取出，进行同样地观察。结果，部分地观察到液晶取向的无序。

[0235] 该膜的阳离子聚合性组合物层表面的铅笔硬度是大约 2H。

[0236] [实施例 5（使用侧链型液晶性聚丙烯酸酯 9 制作光学薄膜 1)]

[0237] 在 15.00g 的环己酮中溶解 5.00g 的在参考例 9 中合成的侧链型液晶性聚丙烯酸酯 9 和 1.00g 的二（氧杂环丁烷）化合物 2，随后向其中添加 0.12g 的由陶氏化学制造的“UVI-6992”(50％碳酸丙烯酯溶液)，然后用 0.45μm 孔径的聚四氟乙烯制过滤器过滤掉不溶物，由此得到阳离子聚合性组合物的溶液。

[0238] 所得溶液被旋涂在表面已经用人造丝布料进行过摩擦处理的厚度 50μm 的聚萘二甲酸乙二醇酯膜“Teonex Q-51”（由 Teijin DupontFilms Japan Ltd. 制造）上，然后将约 60℃的热空气慢慢地吹向该膜以除去溶剂。然后，将该膜在烘箱中在 150℃温度下加热 3 分钟以形成均匀的液晶取向（膜 1a)。膜 1a 的铅笔硬度是 6B 以下，较弱。

[0239] 膜 1a 用来自高压汞灯的累积照射剂量 450mJ/cm^2 的紫外光进行照射，由此得到固化的阳离子聚合性组合物层（膜 1b)。由于用作基材的聚萘二甲酸乙二醇酯膜具有双折射率，因此不优选，膜 1b 经由紫外线固化型粘合剂“UV-3400”（由东亚合成（株）制造）转移到 TAC 膜上，由此获得光学薄膜 1。在聚萘二甲酸乙二醇酯膜上的固化的阳离子聚合性组合物层上涂覆具有 5μm 厚度的 UV-3400，然后用 TAC 膜进行层压。对层压体进行从 TAC 膜侧照射 400mJ/cm^2 的紫外光以固化粘合剂之后，剥离该聚萘二甲酸乙二醇酯膜。

[0240] 作为通过偏光显微镜对所得光学薄膜 1 观察的结果，证实了该膜显示出不具有倾斜的单畴均匀混合型向列液晶取向并且从正面观察的 Δnd 是 120nm。平均倾角是 28 度，阳离子聚合性组合物层的厚度是 0.83μm。

[0241] 此外，仅将阳离子聚合性组合物部分从光学薄膜 1 上刮下来，并 使用 DSC 测定玻璃化转变温度 (Tg)。结果，没有观察到 Tg。光学薄膜 1 的阳离子聚合性组合物层表面的铅笔硬度被测得是大约 2H，因此证实该膜具有足够的硬度。

[0242] [实施例 6（使用侧链型液晶性聚丙烯酸酯 10 制作光学薄膜 2)]

[0243] 在 10g 的环己酮中溶解 0.8g 的在参考例 10 中合成的侧链型液晶性聚丙烯酸酯 10 和 0.2g 的二（氧杂环丁烷）化合物 2，随后向其中添加 0.1g 的由陶氏化学制造的“UVI-6992”(50％碳酸丙烯酯溶液)，然后用 0.45μm 孔径的聚四氟乙烯制过滤器过滤掉不溶物，由此得到阳离子聚合性组合物的溶液。

[0244] 所得溶液被旋涂在表面已经用人造丝布料进行过摩擦处理的厚度 50μm 聚萘二甲酸乙二醇酯膜“Teonex Q-51”（由 Teijin DupontFilms Japan Ltd. 制造）上，然后将约 60℃的热空气慢慢地吹向该膜以除去溶剂。然后，将该膜在烘箱中在 150℃温度下加热 3 分钟以形成均匀的液晶取向。

[0245] 膜用来自高压汞灯的累积照射剂量 300mJ/cm^2 的紫外光进行照射，由此得到出固化的阳离子聚合性组合物层。由于用作基材的聚萘二甲酸乙二醇酯膜具有双折射率，因而

是不优选的，该膜经由紫外线固化型粘合剂“UV-3400”（由东亚合成（株）制造）转移到TAC膜上，由此获得光学薄膜2。更具体地说，在聚萘二甲酸乙二醇酯膜上的固化的阳离子聚合性组合物层上涂覆具有5μm厚度的UV-3400层，然后用TAC膜进行层压。对层压体进行从TAC膜侧照射400mJ/cm^{2}的紫外光以固化粘合剂之后，剥离该聚萘二甲酸乙二醇酯膜被揭下。

[0246] 作为通过偏光显微镜对所得光学薄膜2观察的结果，证实了该膜显示出不具有倾斜的单畴胆甾型液晶取向。该膜当从正面观看时具有属于胆甾取向的选择反射光。当光学薄膜2的透射谱通过分光镜评价时，700nm左右观察到属于选择反射特有的透射光的低下区域。此外，仅将阳离子聚合性组合物部分从光学薄膜2上刮下来，并使用DSC测定玻璃化转变温度(Tg)。结果，没有观察到Tg。光学薄膜2的阳离子聚合性组合物层表面的铅笔硬度被测得是大约2H，因此证实该膜具有 足够的硬度。

[0247] [实施例7]

[0248] 制造在图9中所述的半透射反射型液晶显示装置。各层的轴向取向示于图10。在图9中，在第二基材8上设置由高反射率材料如Al形成的反射电极6和由高度透明材料如ITO形成的透明电极7，而在第一基材3上设置对电极4。由具有正的介电常数各向异性的液晶材料形成的液晶层5被夹在反射和透明电极6，7和对电极4之间。在第一基材3的与形成了对电极4的那一侧相反的一侧上，设置由拉伸聚合碳酸酯膜13(Δnd：约268nm)和14(Δnd：约98nm)(各由单向拉伸的聚碳酸酯薄膜形成)构成的第1光学各向异性元件2和偏光片1，而在第二基材8的与形成了反射和透明电极6、7的那一侧相反的一侧上，设置由在实施例5中制作的液晶膜1和由单向拉伸聚碳酸酯薄膜形成的拉伸聚碳酸酯膜16(Δnd：约272nm)构成的第2光学各向异性元件9和偏光片10。在偏光片10的背面侧上设置背光源11。

[0249] 在本实施例中使用的液晶单元12是通过将ZLI-1695(由默克公司制造)用作液晶材料来制造的。在反射电极区域6(反射显示部)和透明电极区域7(透射显示部)中的液晶层厚度分别设定为2.4μm和4.8μm。在两个基材界面上液晶层的预倾角是2度。在反射显示部和透射显示部中液晶单元的 Δnd 分别是大约150nm和300nm。

[0250] 在液晶单元12的观察者一侧（图的上侧）和与观察者侧相反的一侧上设置的偏光片1和10均为由住友化学（株）制造的“SQW-862”(厚度：约180μm)。

[0251] 偏光片1、10的吸收轴，聚合物拉伸薄膜13、14和16的慢轴，在两个界面上液晶单元12的预倾斜方向，和液晶膜1的倾斜方向都按照图10中所示进行设置。

[0252] 当以上制造的显示装置与使用聚碳酸酯15(Δnd：约137nm)代替光学薄膜1的情形相比，已证实，通过使用具有混合向列型结构的光学薄膜1，视角特性扩大了约20度。

[0253] 工业实用性

[0254] 通过聚合本发明的新型二（氧杂环丁烷）化合物，能够提供液晶取向保持性和机械强度均优异的光学薄膜。

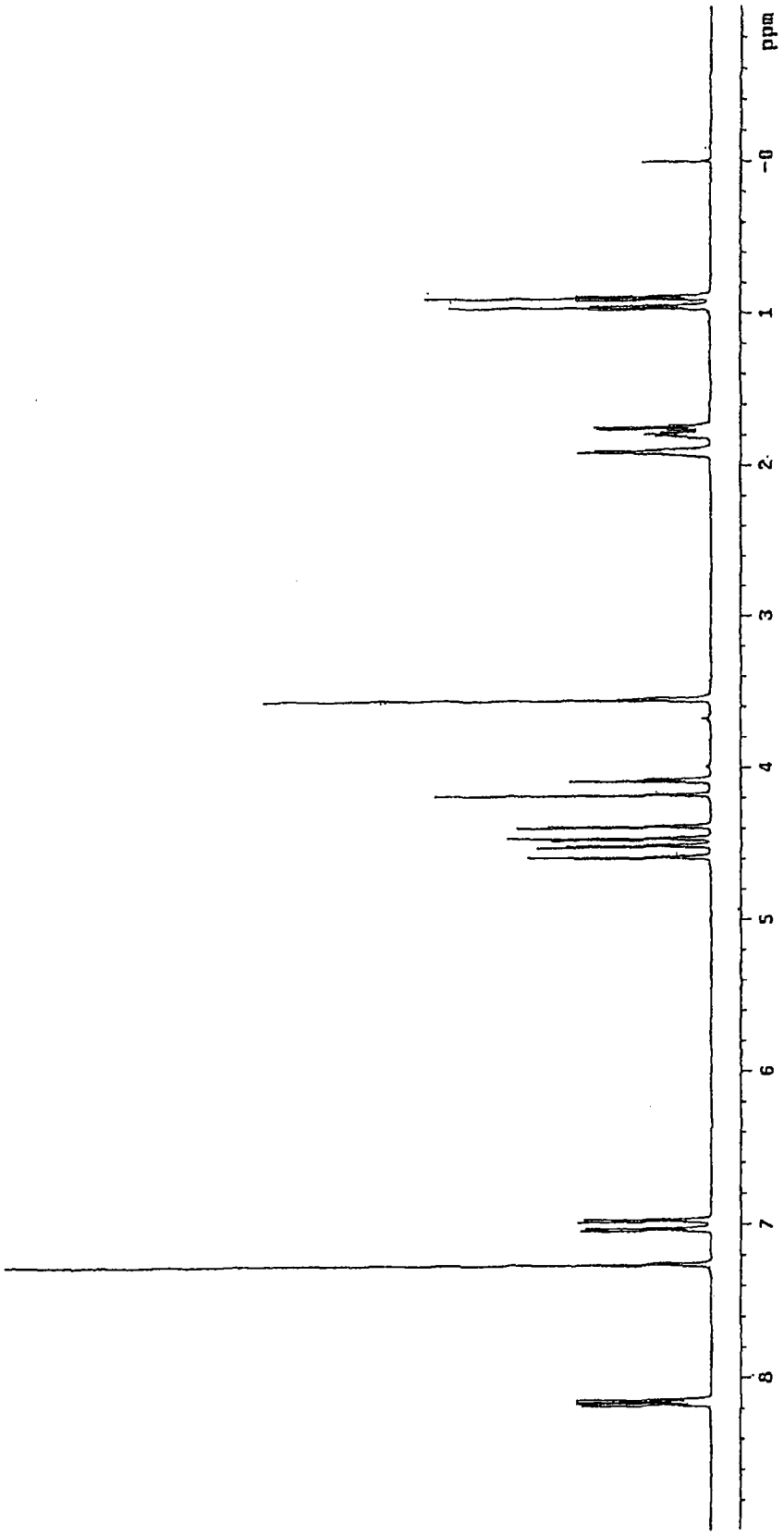


图 1

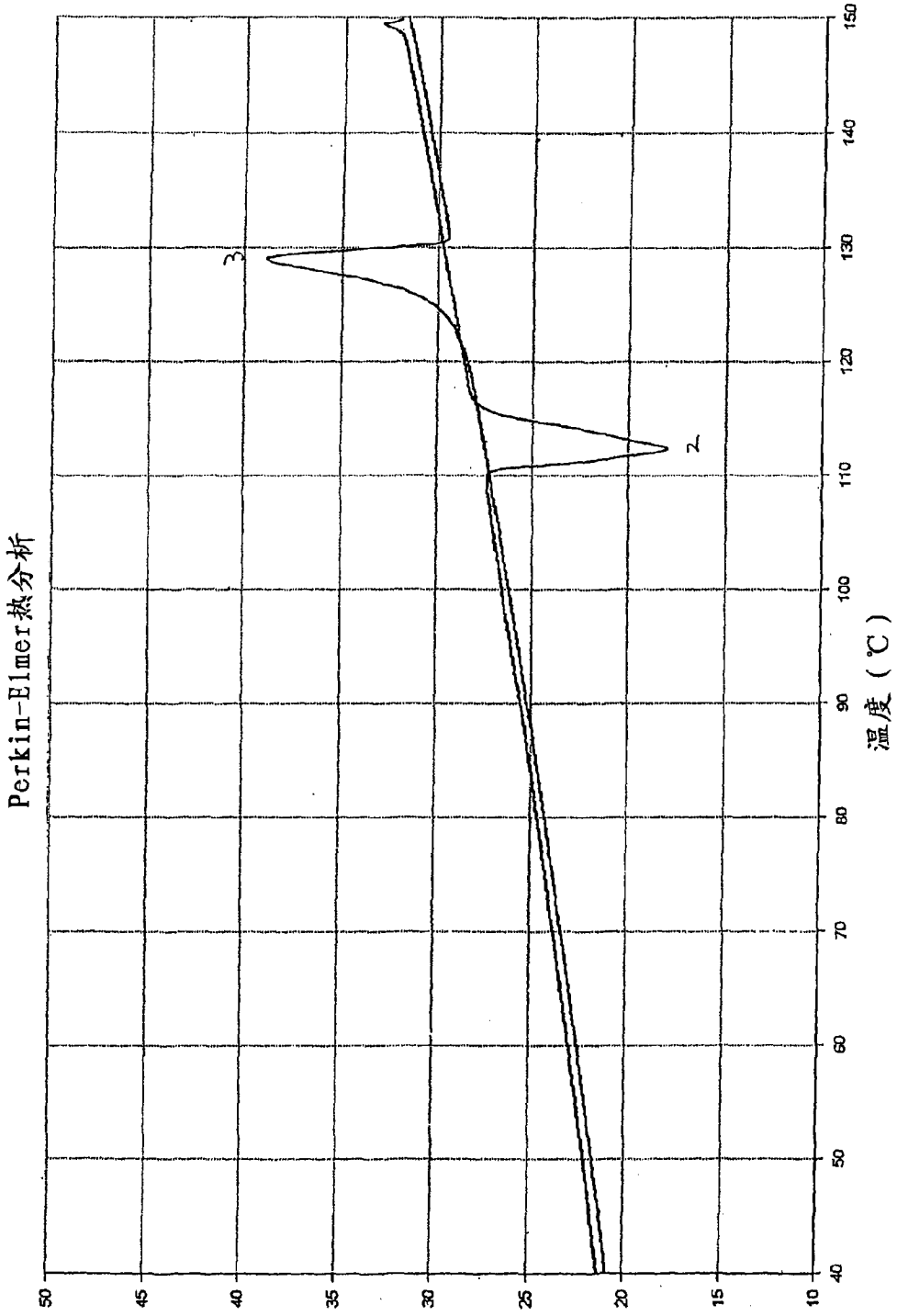

Perkin-Elmer热分析
温度（℃）
3
2
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
50
45
40
35
30
25
20
15
10

图 2

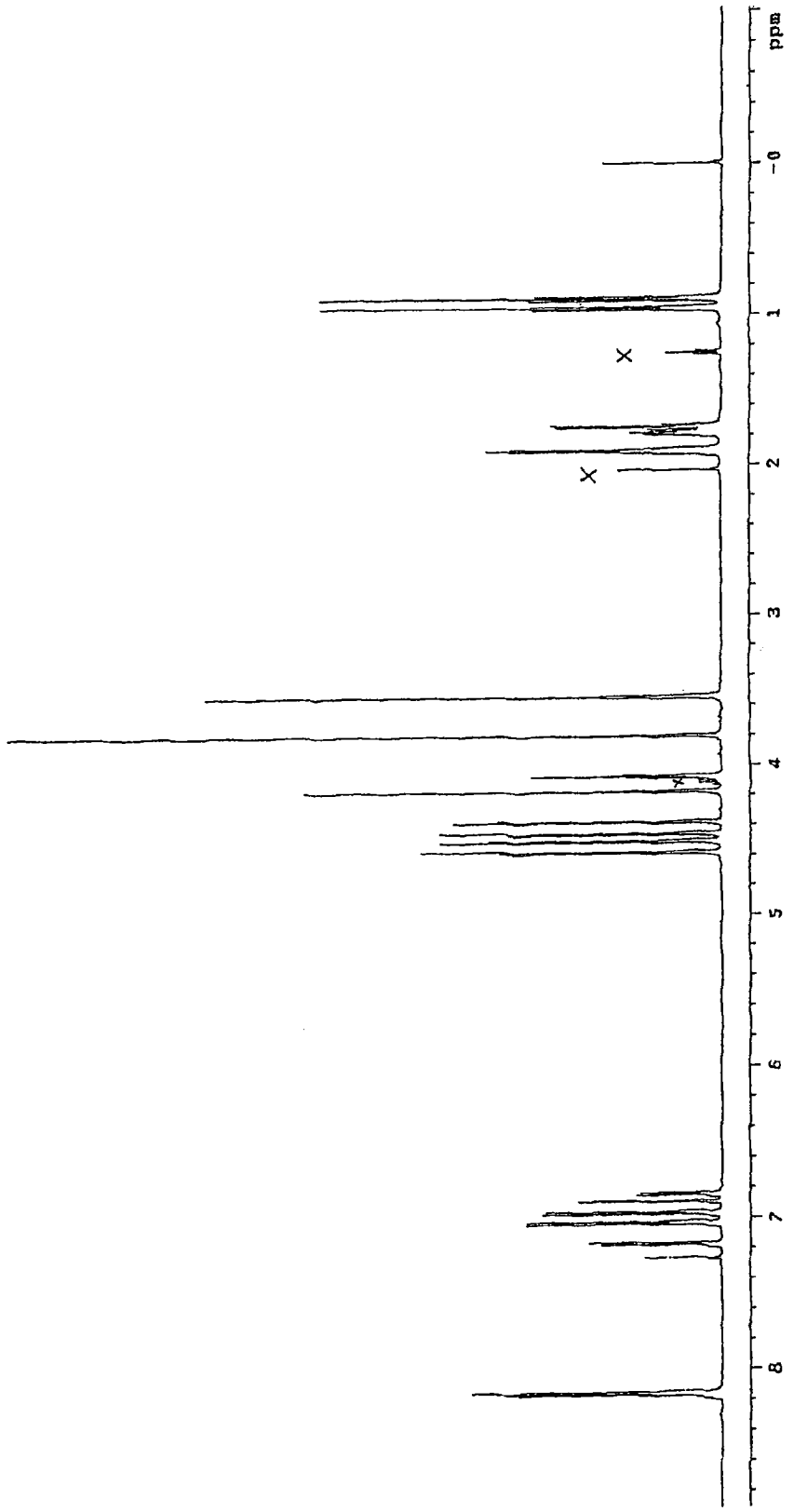


图3

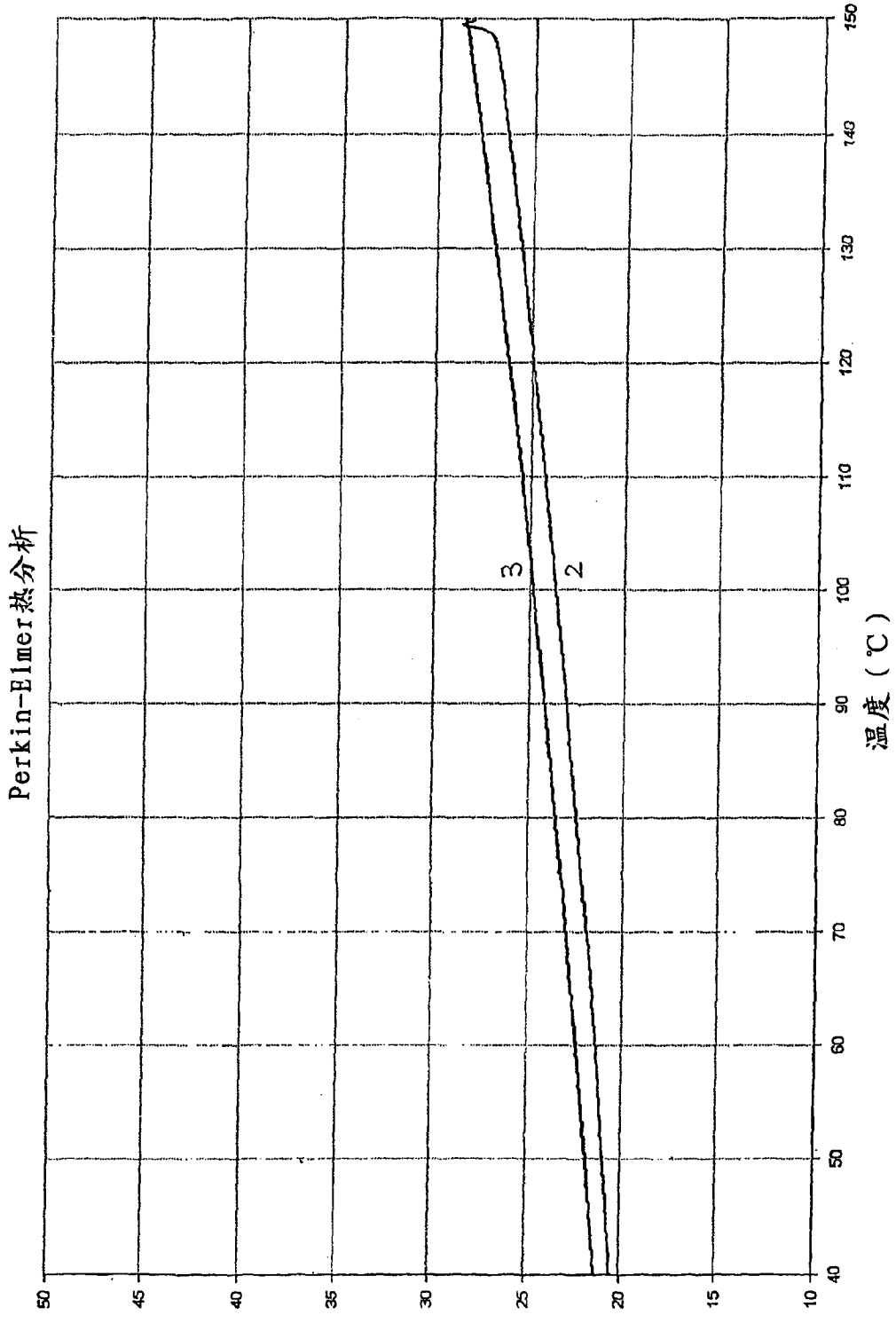

Perkin-Elmer热分析
温度（℃）
3
2
50
45
40
35
30
25
20
15
10
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150

图4

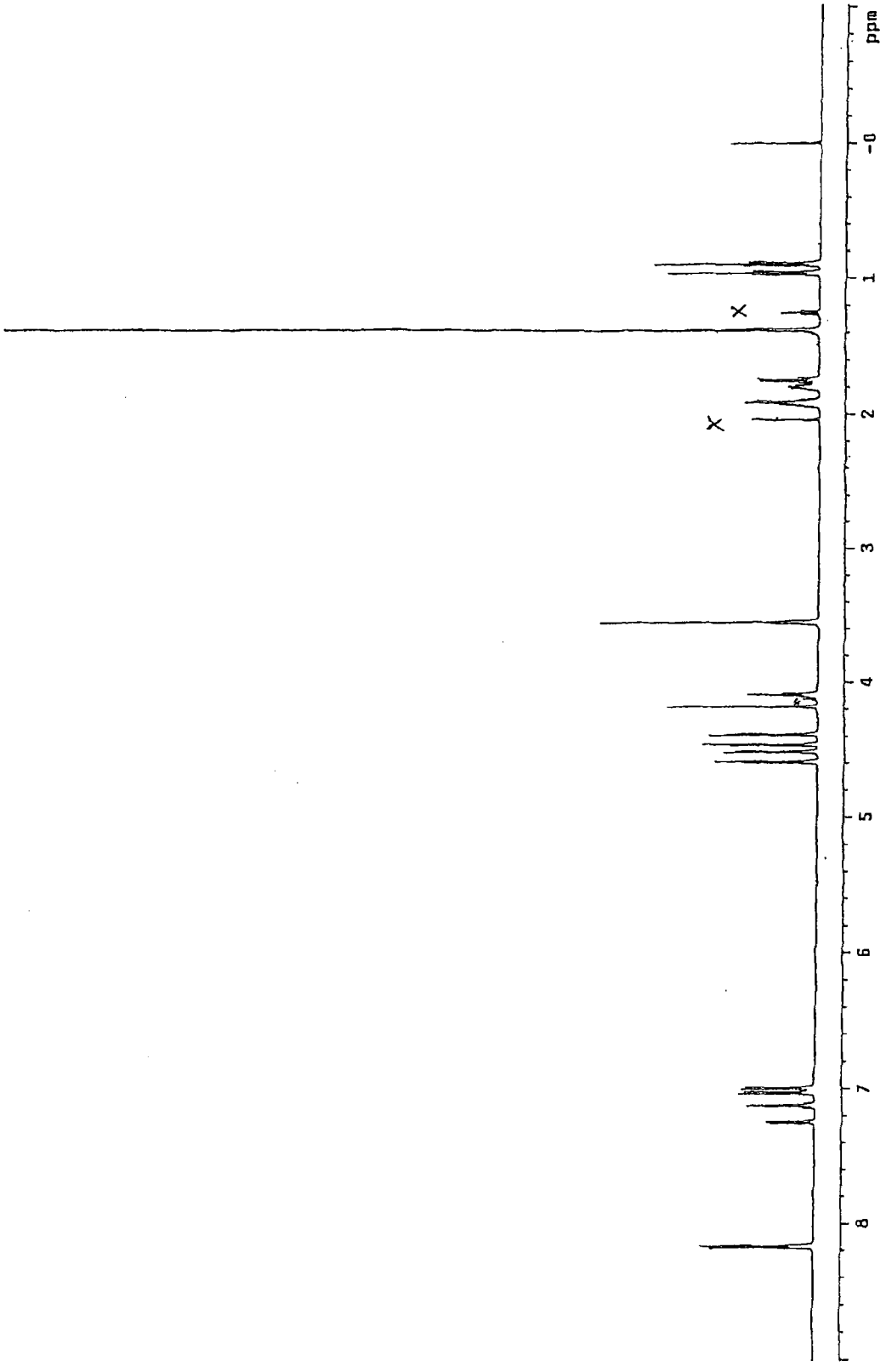


图 5

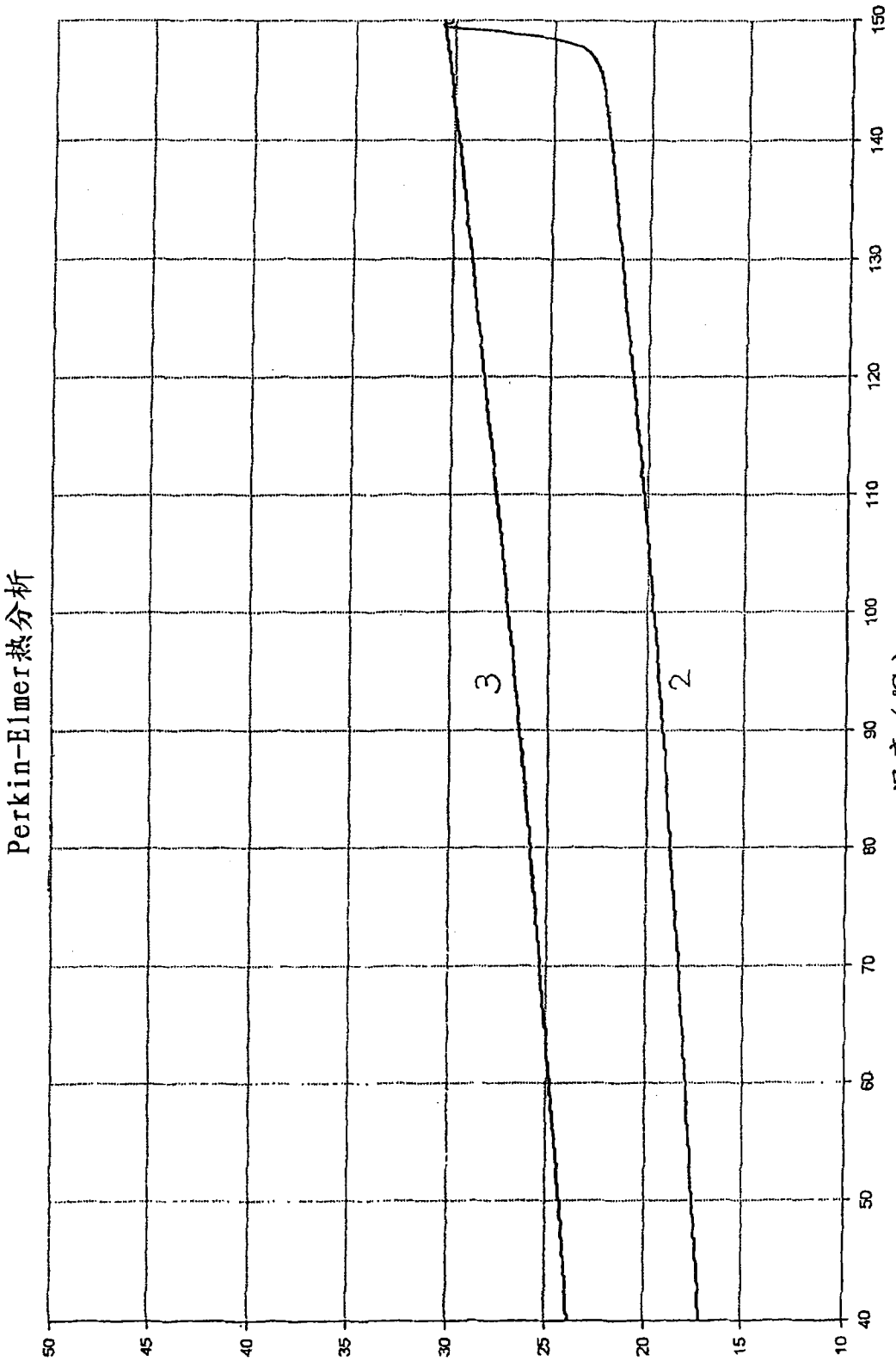

Perkin-Elmer热分析
温度（℃）
3
2
50
45
40
35
30
25
20
15
10
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150

图6

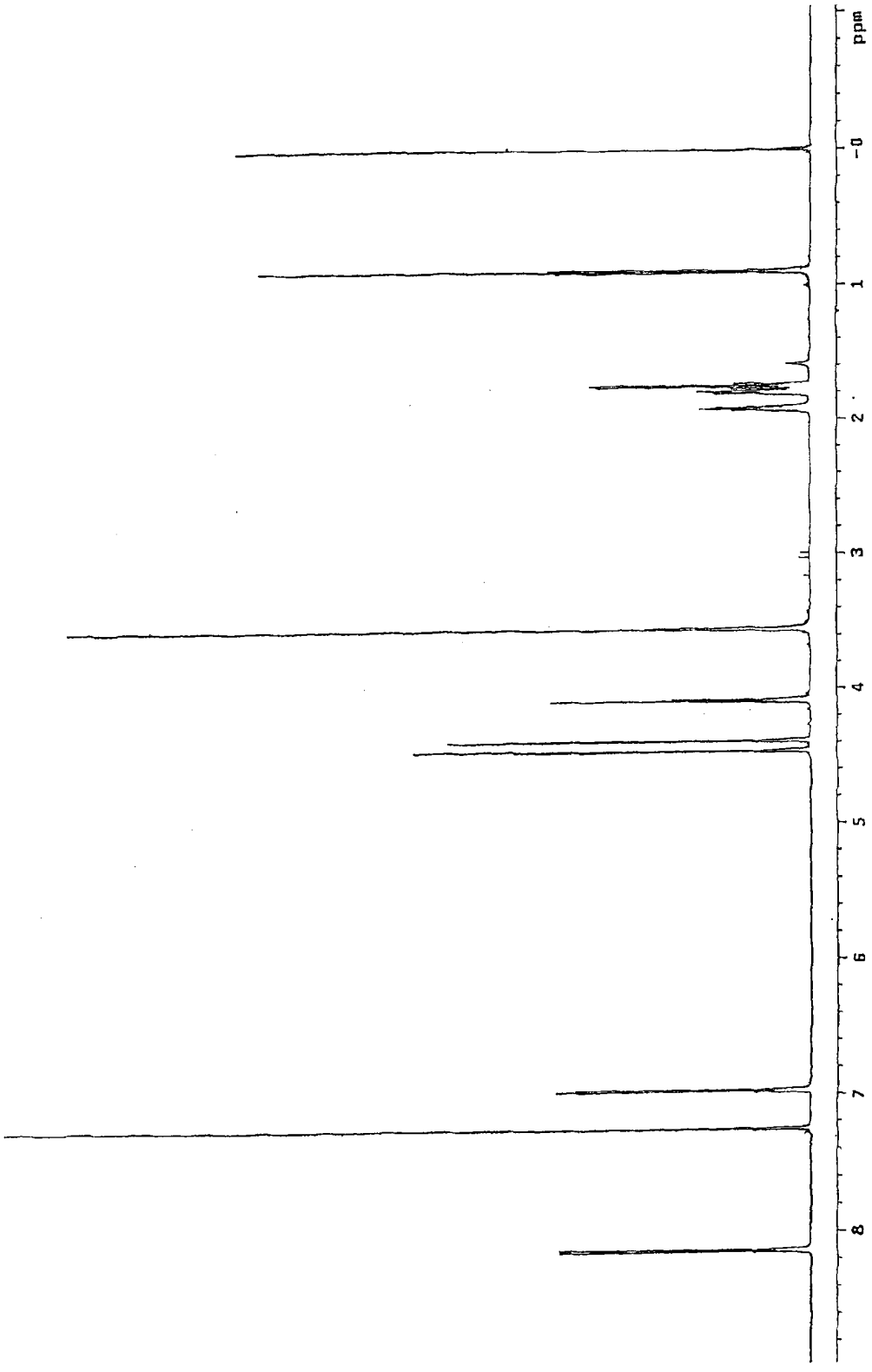


图7

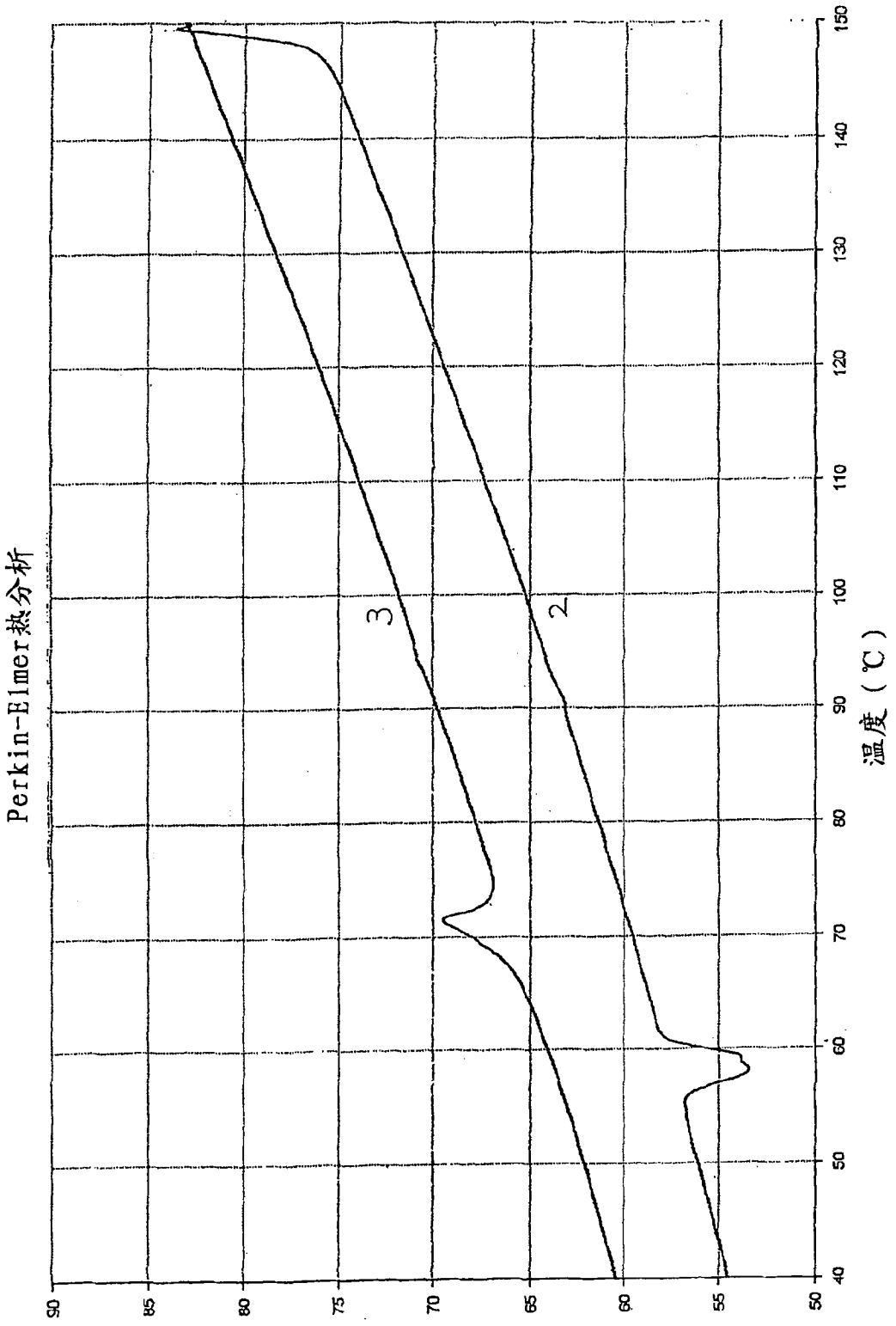

Perkin-Elmer热分析
90
85
80
75
70
65
60
55
50
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
温度（℃）
2
3

图8

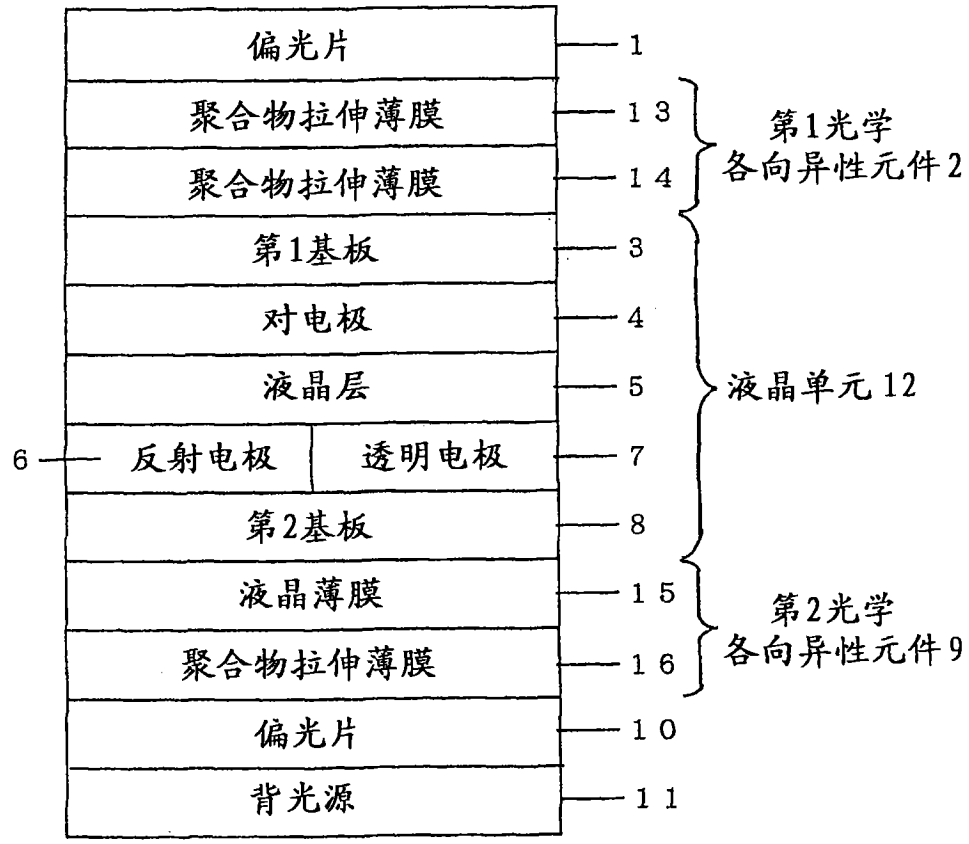

偏光片
1
聚合物拉伸薄膜
13
聚合物拉伸薄膜
14
第1光学
各向异性元件2
第1基板
3
对电极
4
液晶层
5
液晶单元12
6
反射电极
透明电极
7
第2基板
8
液晶薄膜
15
聚合物拉伸薄膜
16
第2光学
各向异性元件9
偏光片
10
背光源
11

图 9

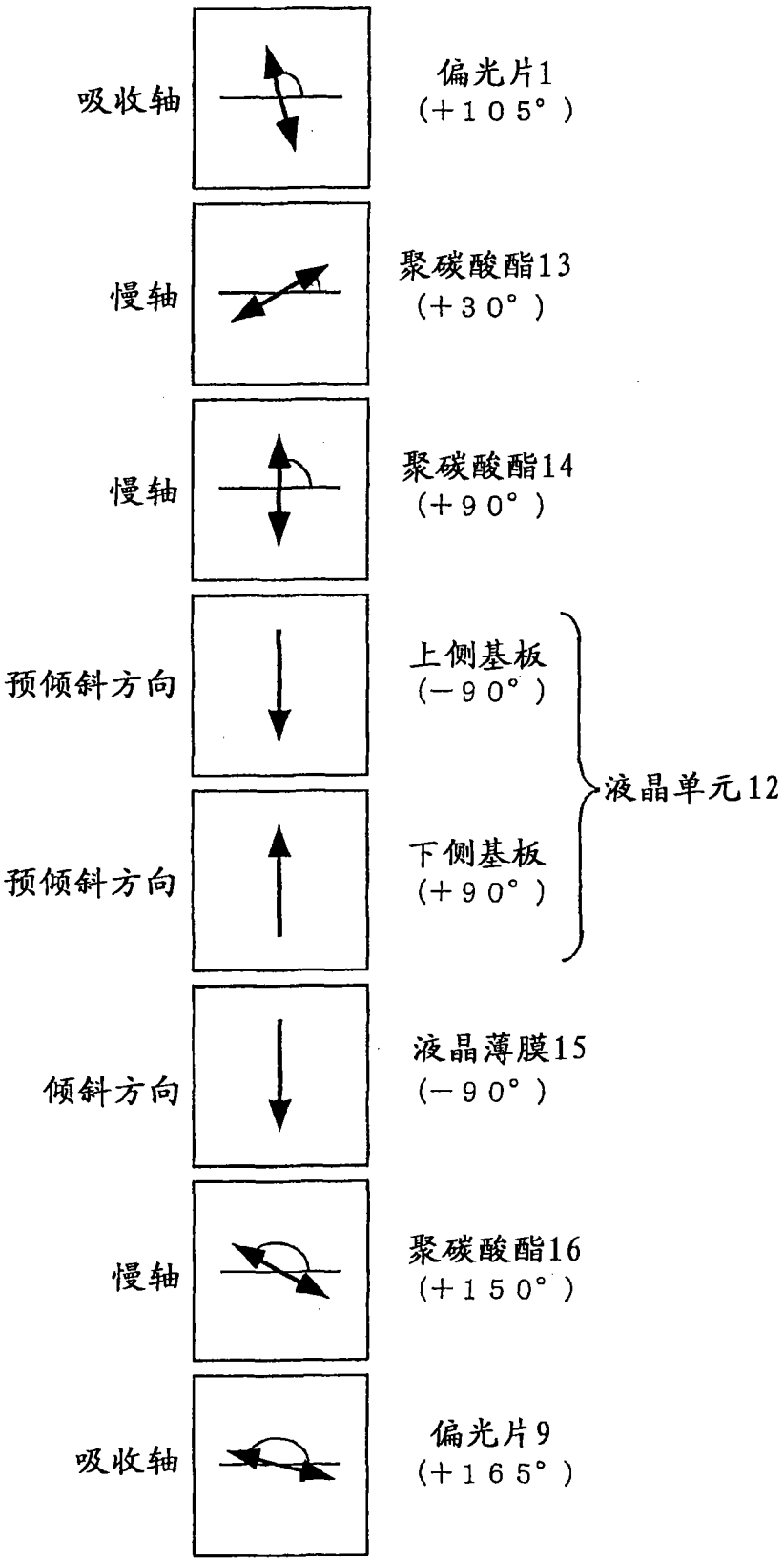

吸收轴
偏光片1
(+105°)
慢轴
聚碳酸酯13
(+30°)
慢轴
聚碳酸酯14
(+90°)
预倾斜方向
上侧基板
(−90°)
液晶单元12
预倾斜方向
下侧基板
(+90°)
倾斜方向
液晶薄膜15
(−90°)
慢轴
聚碳酸酯16
(+150°)
吸收轴
偏光片9
(+165°)

图 10