



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813290.4

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1522268A

[22] 申请日 2002.4.26 [21] 申请号 02813290.4

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 7 [33] JP [31] 172473/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/004199 2002. 4. 26

[87] 国际公布 WO2002/100918 日 2002. 12. 19

[85] 进入国家阶段日期 2003. 12. 30

[71] 申请人 新日本石油株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 佐藤康司 上抚忠广 真崎仁诗

[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

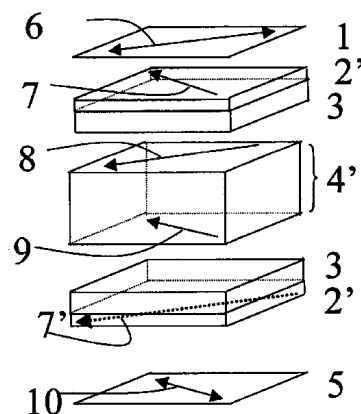
代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 7 页

[54] 发明名称 主链型液晶聚酯、液晶组合物、生产液晶膜的方法、光学膜和显示器

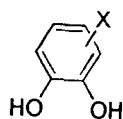
[57] 摘要

主链型液晶聚酯、液晶组合物、生产液晶膜、光学膜和显示器的方法本发明提供一种主链型液晶聚酯，它包括选自芳族二醇单元、芳族二羧酸单元和芳族羟基羧酸单元中的至少两种单元作为基本单元和一种在主链的至少一个端基上含有阳离子可聚合基团的结构单元。该主链型液晶聚酯当用作光学材料时，在实际的使用条件下，它在保持已校准和固定的液晶取向的能力方面优良，且显示出优良的机械强度。



1. 一种主链型液晶聚酯，它包括选自芳族二醇单元、芳族二羧酸单元和芳族羟基羧酸单元中的至少两种单元作为基本单元和一种在主链的至少一个端基上含有阳离子可聚合基团的结构单元。

2. 权利要求1的主链型液晶聚酯，其中所述二醇单元是由以下通式表示的儿茶酚衍生物：

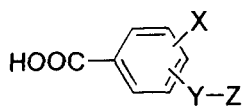
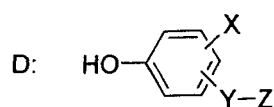
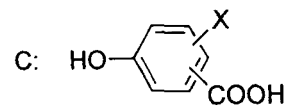
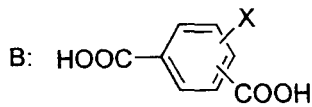
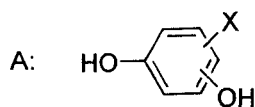


其中-X 选自下述基团：-H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₆H₅, -OCH₂C₆H₅, -F, -Cl, -Br, -NO₂ 和 -CN。

3. 权利要求1或2的主链型液晶聚酯，当它处于熔融态时显示出液晶性，和在30℃的温度下、在苯酚/四氯乙烷混合溶剂(重量比：60/40)中测量的特性粘度为0.03-0.50dl/g。

4. 权利要求1-3任何一项的主链型液晶聚酯，其中阳离子可聚合基团选自乙烯氧基、环氧基和氧杂环丁烷基。

5. 权利要求1-4任何一项的主链型液晶聚酯，其中它是通过聚合至少两种化合物获得的，所述两种化合物选自下式A表示的芳族二醇、下式B表示的芳族二羧酸，和下式C表示的芳族羟基羧酸，和下式D表示的含阳离子可聚合基团的单官能团芳族化合物：

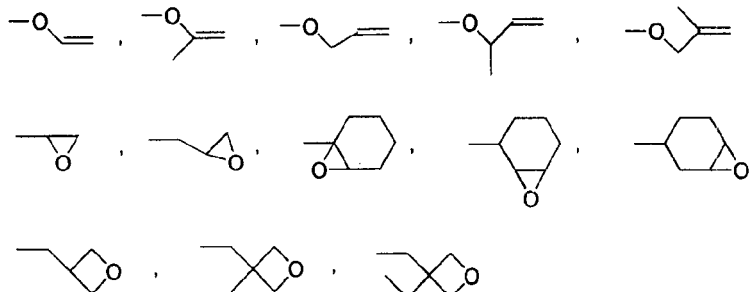


其中, $-X$, $-Y$ 和 $-Z$ 各自表示任何下述基团作为每一结构单元:

$-X$: $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)CH_3$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_6H_5$, $-OCH_2C_6H_5$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$ 和 $-CN$;

$-Y$: 直接的化学键、 $-(CH_2)_n-$, $-O-$, $-O-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_nO-$, $-O-(CH_2)_n-O-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-(CH_2)_n-$, $-CO-O-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-O-CO-$, $-(CH_2)_n-CO-O-$, $-O-(CH_2)_n-O-CO-$, $-O-(CH_2)_n-CO-O-$, $-O-CO-(CH_2)_n-O-$, $-CO-O-(CH_2)_n-O-$, $-O-CO-(CH_2)_n-O-CO-$, $-O-CO-(CH_2)_n-CO-O-$, $-CO-O-(CH_2)_n-O-CO-$, 或 $-CO-O-(CH_2)_n-CO-O-$ (n 是 1-12 的整数); 和

$-Z$:



6. 一种液晶组合物, 它包括权利要求 1-3 任何一项的所述主链型液晶聚酯和阳离子光引发剂和/或阳离子热引发剂。

7. 一种生产液晶膜的方法, 其中在具有校准能力的膜上形成权利要求 6 的液晶组合物层, 并通过加热, 沿液晶取向校准之后, 通过对组合物进行光辐射和/或热处理, 以便聚合阳离子的可聚合基团, 来固定液晶取向。

8. 一种通过权利要求 7 的方法生产的光学膜。

9. 权利要求 8 的光学膜, 它具有单轴或扭曲光学延迟膜、胆甾醇取向型圆偏振反射膜和向列掺杂取向型补偿膜中任何一种的功能。

10. 一种配有权利要求 9 的至少一片光学膜的显示器。

主链型液晶聚酯、液晶组合物、生产液晶膜
的方法、光学膜和显示器

[发明领域]

本发明涉及新型的可聚合主链型液晶聚酯、含该主链型液晶聚酯的液晶组合物、通过聚合该液晶组合物获得的液晶膜的生产方法、由该方法生产的光学膜，和配有该光学膜的显示器。

[发明背景]

早已活跃地进行研究与开发，以利用液晶化合物作为光学材料，和许多这种化合物早已付诸使用。当液晶化合物用作光学材料时，必需在实际的使用条件下保持早已校准且固定的液晶结构。已提出固定液晶结构的下述方法：其中使用可聚合的液晶化合物；其中使用聚合液晶物质；和其中使用具有可聚合的活性基团的聚合液晶物质。

PCT 申请 Nos. 11-513019 和 11-513360 的公开日本翻译文本公开了其中使用可聚合液晶化合物的方法。该可聚合的液晶化合物是含有通过酯基键合的两个或三个苯环作为中介基(mesogen)的低分子量液晶化合物。在使用这种低分子量液晶化合物作为光学膜材料的情况下，有可能使用其中加热熔融这些化合物，然后在膜基板上涂布以液晶状态存在的这些化合物的方法。然而，通过这一方法，难以获得厚度高度精确的均匀膜。此外，在使用以溶液形式存在的化合物的情况下，由于低的溶液粘度导致通常难以在膜上涂布该溶液。因此，为了生产自立型光学膜，上述公开专利提出了其中在将液晶材料填充到玻璃比色槽内之后，对该玻璃比色槽进行加热和紫外辐射，以便固化材料，和从固化材料中取出玻璃基板的方法。然而，与其中在膜基板上涂布液晶材料的方法相比，这些方法相当复杂。

日本专利特开公开 No. 11-158258 披露了使用聚合液晶物质的方法，该物质是具有优良性能，以保持液晶取向的液晶聚酯。然而，由

于移动器件的广泛使用，结果要求由这种液晶聚酯组成的光学膜在更苛刻(sever)的实际使用条件下具有保持液晶取向的性质，以及更优良的机械强度。

在日本专利特开公开 No. 9-003454 中披露了使用具有可聚合活性基团的聚合液晶物质的方法。前者提出了其中将可聚合的活性基团引入到聚合物主链内的方法，和后者提出了其中将具有可聚合活性基团的单体单元引入到侧链上的方法。然而，由于在任一这些方法中，由于引入可聚合的活性基团导致降低了所用材料的液晶性，所以限制了其用量，并进而不可能获得充足的机械强度。因此，需要可供替代的方法。

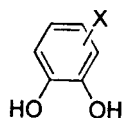
本发明的目的是提供可聚合的主链型液晶聚酯，它在已校准和固定之后具有保持液晶取向的优良能力，和优良的机械强度，以及由该液晶聚酯获得的光学膜。

[发明公开]

本发明者开发出一种主链型液晶聚酯，其中引入了已校准之后可聚合的结构单元作为结构单元，和通过将液晶聚酯成形为膜而生产出的新型光学膜，该膜具有优良的保留已校准的液晶取向的能力，且具有优良的机械强度。

也就是说，本发明的第一方面提供一种主链型液晶聚酯，它包括选自芳族二醇单元、芳族二羧酸单元和芳族羟基羧酸单元中的至少两种单元作为基本单元和一种在主链的至少一个端基上含有阳离子可聚合基团的结构单元。

本发明的第二方面提供一种第一方面的主链型液晶聚酯，其中二醇单元是由以下通式表示的儿茶酚衍生物：



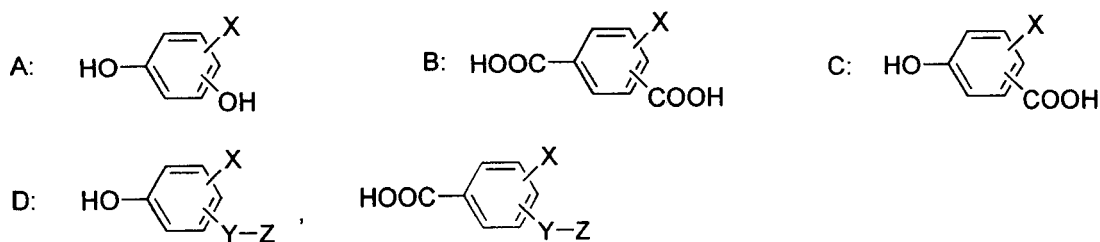
其中-X 选自下述基团：-H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, -OCH₃, -OC₂H₅,

$-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$ 。

本发明的第三方面提供一种第一或第二方面的主链型液晶聚酯，其中当它处于熔融态时它显示出液晶性，和在 30°C 的温度下，在苯酚/四氯乙烷混合溶剂（重量比：60/40）中测量的特性粘度为 $0.03 - 0.50\text{dl/g}$ 。

本发明的第四方面提供一种第一到第三方面任何一项的主链型液晶聚酯，其中阳离子可聚合基团选自乙烯氧基、环氧基和氧杂环丁烷基。

本发明的第五方面提供一种第一到第四方面任何一项的主链型液晶聚酯，其中它是通过聚合至少两种化合物获得的，所述两种化合物选自下式 A 表示的芳族二醇、下式 B 表示的芳族二羧酸，和下式 C 表示的芳族羟基羧酸，和下式 D 表示的含阳离子可聚合基团的单官能团芳族化合物：

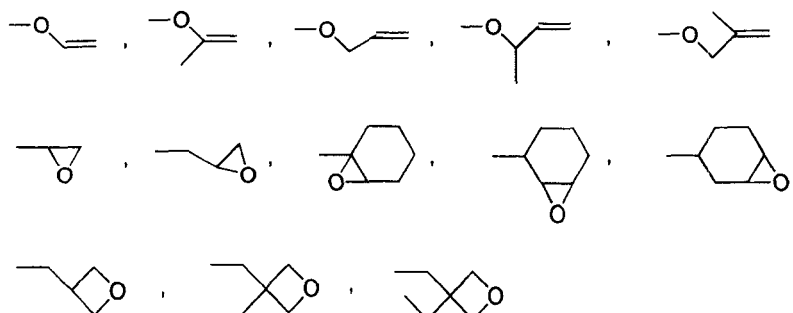


其中， $-\text{X}$ 、 $-\text{Y}$ 和 $-\text{Z}$ 各自表示任何下述基团作为每一结构单元：

$-\text{X}$: $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$;

$-\text{Y}$: 直接的化学键、 $-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-$, 或 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-$ (n 是 1 - 12 的整数); 和

$-\text{Z}$:



本发明的第六方面提供一种液晶组合物，它包括第一到第三方面任何一项的主链型液晶聚酯和阳离子光引发剂和/或阳离子热引发剂。

本发明的第七方面提供一种生产液晶膜的方法，其中在具有校准能力的膜上形成第六方面的液晶组合物层，并通过加热，沿液晶取向校准之后，通过对组合物进行光辐射和/或热处理，以便聚合阳离子的可聚合基团，来固定液晶取向。

本发明的第八方面提供一种通过第七方面的方法生产的光学膜。

本发明第九方面提供第八方面的光学膜，它具有单轴或扭曲光学延迟膜、胆甾醇取向型圆偏振反射膜和向列掺杂取向型补偿膜中任何一种的功能。

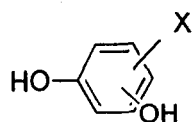
本发明第十方面提供配有至少一片第九方面的光学膜的显示器。

其后将更详细地解释本发明。

本发明的主链型液晶聚酯包括选自芳族二醇单元(其后称为“结构单元(A)”)、芳族二羧酸单元(其后称为“结构单元(B)”)和芳族羧基羧酸单元(其后称为“结构单元(C)”)中的至少两种单元作为基本单元和一种在主链的至少一个端基上含有阳离子可聚合基团的结构单元。

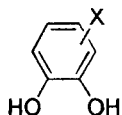
首先将描述结构单元(A)，(B)和(C)。

在本发明中，引入结构单元(A)所使用的化合物可以是儿茶酚、间苯二酚、氢醌、其取代物、4,4'-双酚、2,2',6,6'-四甲基-4,4'-双酚和2,6-萘二酚。更具体地，该化合物优选儿茶酚、间苯二酚、氢醌、由下述通式表示的其取代物：



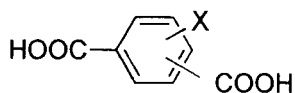
其中-X选自下述基团： $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$;

特别优选下式表示的化合物:



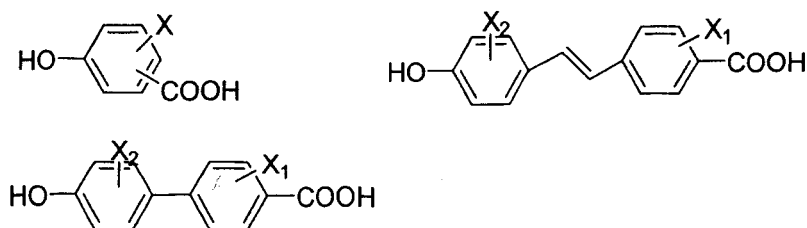
其中-X选自下述基团： $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$;

引入结构单元(B)所使用的化合物可以是对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、其取代物、4,4'-萘二羧酸和4,4'-联苯二羧酸。优选的化合物是对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、其取代物。尤其优选下述通式表示的化合物:



其中-X选自下述基团： $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$;

引入结构单元(C)所使用的化合物可以是羟基苯甲酸及其取代物、4'-羟基-4-联苯羧酸及其取代物、4'-羟基-4-萘羧酸及其取代物、6-羟基-2-萘甲酸和4-羟基肉桂酸。优选的化合物是羟基苯甲酸及其取代物、4'-羟基-4-联苯羧酸及其取代物,和4'-羟基-4-萘羧酸及其取代物。尤其优选下式表示的化合物:



其中 $-X$, $-X_1$ 和 $-X_2$ 各自选自下述基团: $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH_2CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)CH_3$, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-OC_6H_5$, $-OCH_2C_6H_5$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-NO_2$ 和 $-CN$ 。

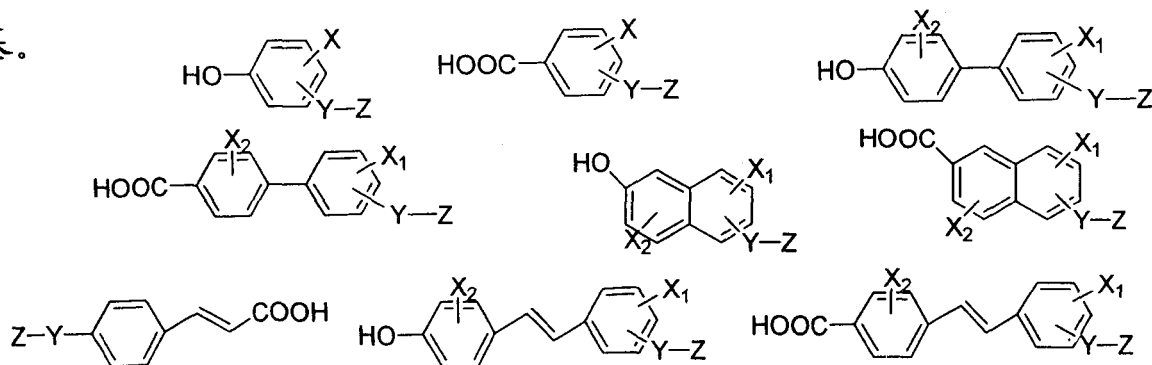
本发明的主链型液晶聚酯可以是任何化合物, 只要它们包括选自芳族二醇单元、芳族二羧酸单元和芳族羟基羧酸单元中的至少两种单元和一种在主链的至少一个端基上含有阳离子可聚合基团的结构单元(其后称为“结构单元(D)”)作为基本单元且显示出热致液晶性即可。因此, 对其它结构单元没有特别限制, 只要它们能满足这些条件即可。

在本发明的主链型液晶聚酯中, 结构单元(A), (B)和(C)在所有结构单元内的比例通常为20-99%, 优选30-95%, 和尤其优选40-90%, 当在待引入的所有单体用量内的二醇、二羧酸或羟基羧酸的总重量比例表示结构单元(A), (B)和(C)时。小于20%的比例将使显示出液晶性的温度范围变窄, 而大于99%的那些比例会导致形成相对少量具有阳离子可聚合基团的单元, 而阳离子可聚合基团对主链型液晶聚酯来说是重要的, 从而导致无法提高取向-保持能力和机械强度。

接下来将描述具有阳离子可聚合基团的结构单元(D)。

阳离子可聚合基团是优选选自环氧基、氧杂环丁烷基和乙烯基氧基中的官能团。

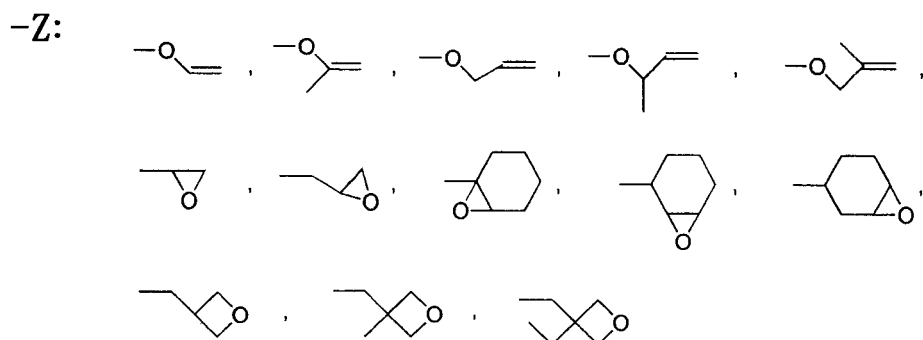
引入结构单元(D)所使用的化合物是具有酚羟基或羧基的芳族化合物, 正如以下给出的分子式所表示的, 其中选自环氧基、氧杂环丁烷基和乙烯基氧基中的阳离子可聚合官能团被键合到所述芳族化合物上。这些化合物可在芳环与阳离子可聚合基团之间具有合适的间隔基。



其中 $-X$, $-X_1$, $-X_2$, $-Y$ 和 $-Z$ 各自选自下述基团作为每一结构单元:

$-X, -X_1, -X_2$: $-H, -CH_3, -C_2H_5, -CH_2CH_2CH_3, -CH(CH_3)_2, -CH_2CH_2CH_2CH_3,$
 $-CH_2CH(CH_3)CH_3, -CH(CH_3)CH_2CH_3, -C(CH_3)_3, -OCH_3, -OC_2H_5, -OC_6H_5,$
 $-OCH_2C_6H_5, -F, -Cl, -Br, -NO_2$ 和 $-CN$;

$-Y$: 直接的化学键 (Z 不通过 Y 直接键合到环上)、
 $-(CH_2)_n-, -O-, -O-(CH_2)_n-, -(CH_2)_nO-, -O-(CH_2)_n-O-, -O-CO-, -CO-O-,$
 $-O-CO-(CH_2)_n-, -CO-O-(CH_2)_n-, -(CH_2)_n-O-CO-, -(CH_2)_n-CO-O-, -O-(CH_2)_n-$
 $-O-CO-, -O-(CH_2)_n-CO-O-, -O-CO-(CH_2)_n-O-, -CO-O-(CH_2)_n-O-, -O-CO-$
 $-(CH_2)_n-O-CO-, -O-CO-(CH_2)_n-CO-O-, -CO-O-(CH_2)_n-O-CO-,$ 或 $-CO-O-$
 $(CH_2)_n-CO-O-$ (n 是 1-12 的整数); 和



在结构单元(D)中,阳离子可聚合基团或含其的取代基和酚羟基或羧酸基优选在 1,4-位键接,当它们键接到其上的主链是苯环时;阳离子可聚合基团或含其的取代基和酚羟基或羧酸基优选在 2,6-位键接,当它们键接到其上的主链是萘环时;和阳离子可聚合基团或含其的取代基和酚羟基或羧酸基优选在 4,4'-位键接,当它们键接到其上的主链是具有优良液晶性目标的联苯或芪主链时。更具体地,优选 4-乙烯基氧基苯甲酸、4-乙烯基氧基苯酚、4-乙烯基氧基乙氧基苯甲酸、4-乙烯基氧基乙氧基苯酚、4-缩水甘油基氧基苯甲酸、4-缩水甘油基氧基苯酚、4-(环氧丁烷基甲氧基)苯甲酸、4-(环氧丁烷基甲氧基)苯酚、4'-乙烯基氧基-4-联苯羧酸、4'-乙烯基氧基-4-羟基联苯、4'-乙烯基氧基乙氧基-4-联苯羧酸、4'-乙烯基氧基乙氧基-4-羟基联苯、4'-缩水甘油基氧基-4-联苯羧酸、4'-缩水甘油基氧基-4-羟基联苯、4'-环氧丁烷基甲氧基-4-联苯羧酸、4'-环氧丁烷基甲氧基-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-缩水甘油基氧基-2-萘羧酸、6-缩水甘油基氧基-2-羟基萘、6-环氧丁烷基甲氧基-2-萘羧酸、6-环氧丁烷基甲氧基-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-缩水甘油基氧基肉桂酸、4-环氧丁烷基甲氧基肉桂酸、4'-乙烯基氧基-4-萘羧酸、4'-乙烯基氧基-3'-甲氧基-4-萘羧酸、4'-乙烯基氧基-4-羟基萘、4'-乙烯基氧基乙氧基-4-萘羧酸、4'-乙烯基氧基乙氧基-3'-甲氧基-4-萘羧酸、4'-乙烯基氧基乙氧基-4-羟基萘、4'-缩水甘油基氧基-4-萘羧酸、4'-缩水甘油基氧基-3'-甲氧基-4-萘羧酸、4'-缩水甘油基氧基-4-羟基萘、4'-环氧丁烷基甲氧基-4-萘羧酸、4'-环氧丁烷基甲氧基-3'-甲氧基-4-萘羧酸和4'-环氧丁烷基甲氧基-4-羟基萘。

在本发明的主链型液晶聚酯中，结构单元(D)在所有结构单元内的比例通常为1-60%，和优选5-50%，当在待引入的所有单体用量内的羧酸或苯酚的总重量比例表示结构单元(D)时。小于1%的比例将导致无法提高取向-保持能力和机械强度，而大于60%的那些比例会增加液晶性，从而导致显示出液晶性的温度范围变窄。

结构单元(A)到(D)各自具有一个或两个羧酸基或酚羟基。在进料阶段中，使各种基团的官能团当量数的总和相等。也就是说，在结构单元(D)具有游离羧基的情况下，理想地几乎满足用 $((A)的摩尔数 \times 2) = ((B)的摩尔数 \times 2) + ((D)的摩尔数)$ 表示的关系。在结构单元(D)具有游离酚羟基的情况下，理想地几乎满足用 $((A)的摩尔数 \times 2) + ((D)的摩尔数) = ((B)的摩尔数 \times 2)$ 表示的关系。当供料配方极端地偏离这些关系时，除涉及阳离子聚合的那些之外的羧酸、苯酚或其衍生物将成为分子端基，从而导致不仅不足的阳离子聚合性，而且由于存在酸残基致使在整个工艺中所需的那些阶段之外的阶段处，导致存在预料不到的聚合或分解反应。

本发明的主链型液晶聚酯可含有除结构单元(A)到(D)之外的结构单元。对这种额外的结构单元没有特别限制，因此，可以是本领域已知的任何化合物(单体)。例如，额外的结构单元可以是萘二羧酸、联

苯二羧酸、脂族二羧酸；通过将卤素或烷基引入这些化合物而获得的化合物；双酚、萘二醇、脂族二醇，和通过将卤素或烷基引入这些化合物而获得的化合物中的那些。使用旋光性化合物作为构成本发明主链型液晶聚酯的单元用的起始材料，使得可能赋予其手性相。对这种旋光性化合物没有特别限制。例如，它们可以是 $C_nH_{2n+1}OH$ 表示的旋光性脂族醇（其中 n 是 4-14 的整数）、旋光性脂族基团键合到其上的烷氧基苯甲酸（这用 $C_nH_{2n+1}O-Ph-COOH$ 表示，其中 n 是 4-14 的整数，和 Ph 是苯基）、薄荷醇、樟脑酸、萘普生 (naproxene) 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、甲基琥珀酸和 3-甲基己二酸。

本发明的主链型液晶聚酯的分子量优选 0.03 - 0.50dl/g，和更优选 0.05 - 0.15dl/g，当通过在 30℃ 的温度下，在苯酚/四氯乙烷（重量比：60/40）的混合溶剂中测量的特性粘度 η 表达时。若 η 小于 0.03dl/g，则所得主链型液晶聚酯的溶液粘度将会变低，从而导致当将它成形为膜时，不能形成均匀膜的可能性。若 η 大于 0.50dl/g，则将会增加进行校准处理时的温度，且与此同时可能发生取向和交联，从而导致取向度下降的可能性。

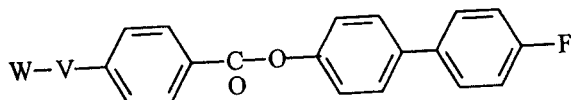
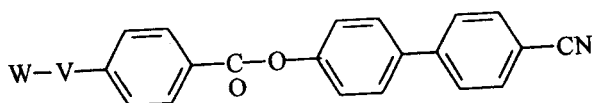
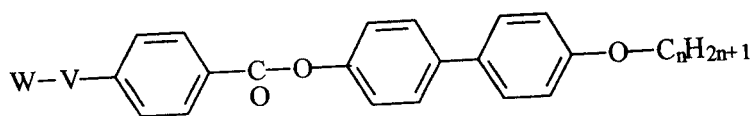
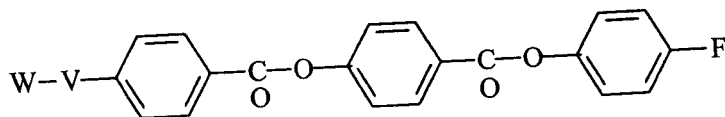
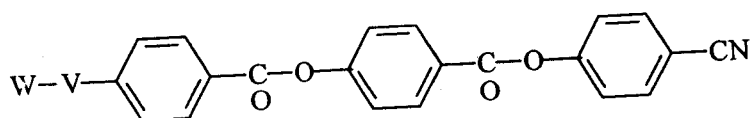
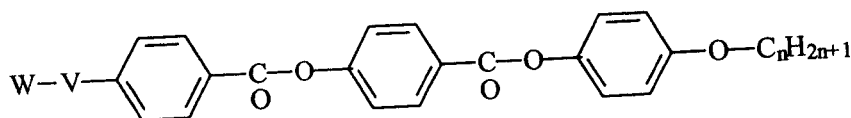
在本发明中，通过测定进料配方，来控制主链型液晶聚酯的分子量。具体地，通过以终止分子链两端的方式进行反应的单官能团单体，即向总的进料配方中引入结构单元 (D) 的化合物的相对含量，来测定所得主链型液晶聚酯的聚合度（结构单元 (A) 到 (D) 的平均键数）。因此，为了获得具有所需特性粘度的主链型液晶聚酯，需要根据待引进的单体类型来调节进料配方。

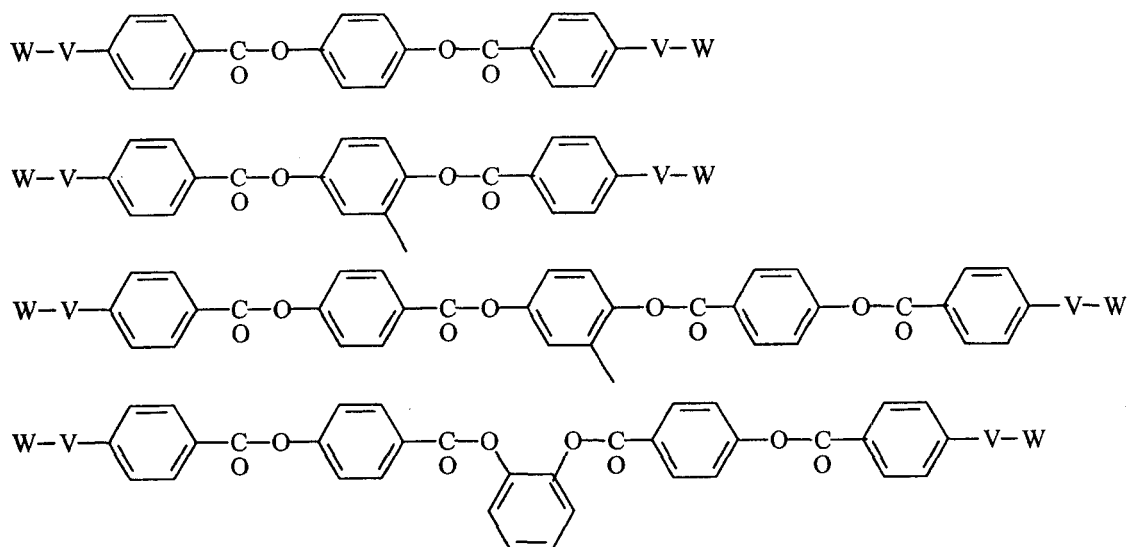
对合成本发明的主链型液晶聚酯的方法没有特别限制。因此，可使用合成聚酯常用的任何方法。例如，可使用其中在酰氯或磺酸酐中活化羧酸单元并在碱存在下与苯酚反应的方法（酰氯法）；其中使用缩合剂如 DCC（二环己基碳二亚胺）直接缩合羧酸单元和苯酚单元的方法；或其中乙酰化苯酚单元，并在熔融条件下与羧酸单元一起酸解-聚合的方法。然而，由于在熔融条件下，使用酸解聚合的情况下，具有阳离

子可聚合基团的单体单元在反应条件下意想不到地经历聚合或分解的危险，因此常需要严格控制反应条件。此外，在特定的情况下，希望使用：其中使用合适的保护基的方法，或其中在使具有不同官能团的化合物反应之后，引入阳离子可聚合基团的方法。或者，可通过重结晶和重沉淀，纯化聚合获得的粗主链型液晶聚酯。

可通过诸如 NMR(核磁共振法)之类的分析法，分析所得主链型液晶聚酯，以鉴定各种单体在主链型液晶聚酯内的存在比例。可根据阳离子可聚合基团的数量比例，计算主链型液晶聚酯的平均键数。

在本发明中，可将其它化合物与具有阳离子可聚合基团的主链型液晶聚酯共混，只要它们不偏离本发明所规定的范围即可。例如，可添加除本发明的主链型液晶聚酯之外的聚合物(该聚合物可捏合到其中)和各种低分子量化合物。这种低分子量化合物可具有或不具有液晶性，和可具有或不具有可聚合基团，其中所述可聚合基团对可交联的主链型液晶聚酯是反应性的。然而，优选使用具有可聚合基团的引进化合物，如以下给出的那些：

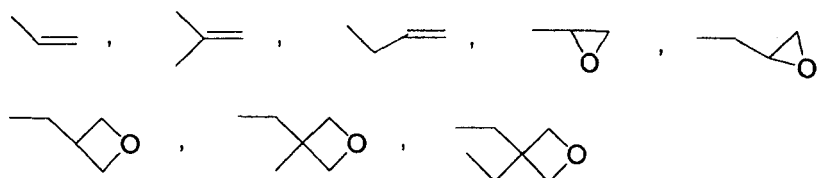




其中 n 是 2-12 的整数, 和, $-V-$ 和 $-W$ 各自选自下述基团:

$-V-$: 直接的化学键 (W 不通过 V 直接键合到环上)、 $-O-$ 和 $-O-C_mH_{2m}-O-$, 其中 m 是 2-12 的整数;

$-W$:



在待添加的聚合物或低分子量化合物是旋光性的情况下, 可在所得组合物内诱发手性液晶相。该组合物可用于生产在扭曲的向列型取向结构或胆甾醇取向结构中校准的膜。

接下来, 将描述使用以上述方式合成的主链型液晶聚酯生产液晶膜的方法。尽管方法不限制到以下所述的方法, 但理想地经历在其中包括的各步骤。

由本发明的主链型液晶聚酯组成的光学膜可具有任何形式, 如其中液晶膜保持在校准基板上的形式, 即(校准基板/(校准层)/液晶膜); 其中液晶膜被转移到校准基板之外的透明基板膜上的形式, 即(透明基板膜/液晶膜); 或其中单层液晶膜的形式, 当它具有自立性时。

本发明所使用的校准基板的实例是诸如聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚丙烯酸酯、三乙酸纤维素、环氧树脂和酚醛树脂之类的膜及其单轴拉伸膜。取决于膜的生产方法，这些膜中的一些显示出校准本发明主链型液晶聚酯的充足能力，即使不对它们进行校准处理。然而，若膜不充分或根本不具有校准能力，则可在合适的热处理下拉伸膜；进行抛光处理，其中使用人丝布料沿一个方向抛光膜，或其中在该膜上形成聚酰亚胺、聚乙烯醇或硅烷偶联剂的常规校准层之后，抛光膜；或进行这些处理的结合，以提供校准能力。或者，校准基板可以是铝、铁或铜的金属板和各种玻璃板，其中在所述板的表面上规则地形成细小的沟槽。

在校准基板不是光学各向同性或使所得液晶膜在其被打算使用的波长范围内不透明的情况下，可将液晶膜从这一校准基板转移到光学各向同性膜上，或转移到在液晶膜被打算使用的波长范围处透明的基板上。转移方法可以是在日本专利特开公开 Nos. 4-57017 和 5-333313 中所述的那些，其中在借助压敏粘合剂或粘合剂，在基板上层压液晶膜层和校准基板，而液晶层被转移到所述基板上，且固化粘合剂之后，从基板中剥离出仅仅液晶膜，以便转移到基板上。

液晶膜转移到其上的透明基板的实例是三乙酸纤维素膜如 Fujitack(由 Fuji Photo Film Co., Ltd. 制造)和 Konicatack(由 Konica Corp. 制造)；透明膜如 TPX 膜(由 Mitsui Chemical Inc. 制造)、Arton 膜(由 JSR 制造)、Zeonex 膜(由 Nippon Zeon Co., Ltd. 制造)和 Acryprene 膜(由 Mitsubishi Rayon Co., Ltd. 制造)。视需要，液晶膜可被转移到透明的起偏膜上。或者可使用石英板或玻璃。可使用起偏振器，而与是否使用保护层无关。

对转移液晶膜所使用的压敏粘合剂或粘合剂没有特别限制，只要它具有光学等级即可。因此，可使用常规的丙烯酸-、环氧-、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物-、橡胶-、聚氨酯-基粘合剂、其混合物类型或诸如热固化型和/或光固化型或电子束固化型之类的各种反应性粘合剂。

反应条件，即固化反应性压敏粘合剂或粘合剂的条件，根据配方、粘度及其反应温度而变化。因此，可在合适地选择的条件下进行固化，例如，可使用与其后所述的光阳离子发生器所使用的那些相类似的光源，在类似的辐射剂量下，固化光-固化型压敏粘合剂或粘合剂。可在通常 25kV-200kV，和优选 50kV-100kV 的加速电压下固化电子束固化型压敏粘合剂。

可通过在校准基板上涂布处于熔融态或处于溶液形式的主链型液晶聚酯或含其的组合物的方法，来生产由本发明主链型液晶聚酯或含其的组合物形成的光学膜。然而，使用溶液的方法是优选的，因为具有目标的均匀膜厚。然后，干燥涂层并加热到沿液晶取向校准，并为了聚合进行光辐射和/或热处理。

对制备溶液所使用的溶剂没有特别限制，只要它可溶解本发明的主链型液晶聚酯或组合物，并在合适的条件下蒸发即可。溶剂的优选实例是酮类如丙酮、甲乙酮和异佛尔酮；醚醇类如丁氧基乙醇、己氧基乙醇和甲氧基-2-丙醇；二元醇醚如乙二醇二甲醚和二甘醇二甲醚；酯类如醋酸乙酯、醋酸甲氧基丙酯和乳酸乙酯；酚类如苯酚和氯苯酚；酰胺类如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、和 N-甲基吡咯烷酮；卤素-基溶剂如氯仿、四氯乙烷和二氯苯；及其混合物。可将表面活性剂或匀平剂加入到溶液中，以便在校准基板上形成均匀的膜层。

对涂布照原样或其溶液形式的液晶材料的方法没有特别限制，只要它们可确保膜层的均匀性即可。因此，可使用任何常规的方法如旋涂、口模式涂布、幕涂、浸涂和辊涂方法。涂布后进行溶剂-除去工艺，即，使用加热器或吹送热空气干燥。

其后，进行热处理，以便形成液晶取向。在这一热处理中，加热主链型液晶聚酯到比液晶转变温度高或比起始流化温度高的温度，当聚酯在室温下被固定在玻璃态液晶取向内，以便通过它的自-取向性沿液晶取向校准液晶的情况下时。由于在最佳条件和限制下的热处理条件随待使用的主链型液晶聚酯和液晶组合物的液晶相行为温度(转变温度)或可聚合官能团的类型而变化，所以不可能确定地测定它。然而，

它通常在 20 - 250℃ 的范围内, 优选 50 - 200℃, 和更优选 80 - 160℃。低于 20℃ 的温度不是优选的, 因为有可能聚酯不能充分流化, 并进而不能沿液晶取向校准, 而超过 250℃ 的温度同样不是优选的, 因为可聚合的官能团在这一阶段下可能意想不到地聚合或分解。通常进行 10 秒 - 2 小时的热处理, 优选 30 秒 - 1 小时, 和更优选 1 分钟 - 30 分钟。小于 10 秒的热处理不是优选的, 因为有可能不能充分校准液晶相。而长于 2 小时的热处理同样不是优选的, 因为极度劣化产率。

其后, 通过聚合反应交联具有完全校准液晶取向的所得主链型液晶聚酯。在本发明中, 进行交联, 以便将主链型液晶聚酯改性成更硬的膜层, 同时保持在其中形成的完全液晶取向。

由于本发明的主链型液晶聚酯是阳离子可聚合的聚酯, 因此需要使用合适的聚合引发剂用于聚合和交联。对聚合引发剂没有特别限制, 只要它们是能通过光或热产生阳离子的化合物即可。聚合引发剂的实例是具有三氯甲基或醌二叠氨基的化合物和有机铊-、碘镱-和磷-基化合物。

由于待添加到主链型液晶聚酯内的聚合引发剂(其后称为“阳离子产生剂”)的用量随当量重量的可聚合基团的类型和沿液晶取向校准聚酯的条件而变化, 所以不可能确定地测定它。然而, 它通常在 100ppm 质量 - 20% 质量范围内, 优选 1000ppm 质量 - 10% 质量, 更优选 0.2% 质量 - 5% 质量, 和最优选 0.5% 质量 - 3% 质量, 基于主链型液晶聚酯。小于 100ppm 的用量不是优选的, 因为要产生的阳离子用量不足, 这导致不可能进行聚合。大于 20% 质量的用量同样不是优选的, 因为阳离子产生剂大量地保持在所得液晶膜内, 并进而劣化其耐光性。

或者, 可使用其中在产生阳离子的化合物如路易斯酸与主链型液晶聚酯混合之后, 在沿液晶取向校准聚酯之后或同时使阳离子可聚合基团反应的方法。然而, 当在整个工艺中分开液晶取向和聚合步骤时, 可实现更充分的液晶取向和交联度。因此, 更优选使用通过热或光释放出的下述阳离子产生剂。

在使用通过热产生阳离子的阳离子产生剂(其后称为“热阳离子产

生剂”)的情况下,在比热阳离子产生剂的活化温度低的温度下进行热处理,用于沿液晶取向校准主链型液晶聚酯(50%的解离温度作为标准指数),然后在等于或高于该活化温度的温度下加热,以便解离阳离子产生剂。由此产生的阳离子使得可聚合基团可能反应。该方法的优点是可仅仅在热处理装置中进行校准和交联反应。然而,由于仅通过较显著的热量差,即温差分开校准和交联步骤,所以该方法的缺点是在形成液晶取向时可能稍微进行聚合,而在交联步骤过程中不可能充分地进行聚合。热阳离子产生剂的实例是苄铊盐、苄铵盐、苄吡啶鎓盐、苄磷盐、胍(hydrazinium)盐、碳酸酯、磺酸酯、胺酰亚胺、五氯化铋-乙酰氯络合物、二芳基碘鎓盐-二苄氧基铜,和卤化硼-叔胺的加合物。

接下来,将描述通过光产生阳离子的阳离子产生剂(其后称为“光阳离子产生剂”)。

此处所使用的术语“光阳离子产生剂”表示可通过具有合适波长的光的辐射产生阳离子的化合物,和可以有有机铊盐-、碘鎓盐-、或磷盐-基化合物。这些化合物的反离子优选铯酸盐、磷酸盐和硼酸盐。具体实例是 $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$ 和 $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$, 其中 Ar 表示苯基或取代苯基。磺酸酯、三嗪、重氮甲烷、 β -酮砜、亚氨基磺酸酯和苯偶姻磺酸酯也是合适的。

主链型液晶聚酯在校准阶段没有经历意想不到的交联或分解,因此若使用上述光阳离子产生剂,和在黑暗的情形下,即在光阳离子不解离的这种光屏蔽条件下,进行热处理,用于沿液晶取向校准聚酯,则可沿液晶取向校准它,并同时维持充足的流动性。其后,通过向其施加来自光源的具有合适波长的光,以便使得可能产生阳离子,从而聚合并交联主链型液晶聚酯。辐照光的方法在辐射波长和强度以及辐射时间的最佳值方面随光阳离子产生剂的类型或用量而变化。然而,通常通过辐照来自光源如高压汞灯、低压汞灯、氙灯、电弧放电灯和激光的光进行光辐射,从而分解光阳离子产生剂,其中所述光源具有待使用的光阳离子产生剂的吸收波长内的光谱。在总的辐射剂量内,每 cm^2 的辐射剂量通常在 1-2000mJ 范围内,和优选 10-1000mJ。然

而，当光阳离子产生剂的吸收区域极度不同于光源的光谱，或主链型液晶聚酯本身可吸收光源波长内的光时，辐射剂量并不限于上述范围。在这些情况下，可使用下述方法，该方法使用合适的光敏剂或两种或多种具有不同吸收波长的光阳离子产生剂。

尽管在主链型液晶聚酯内的阳离子可聚合基团与通过光辐射解离的阳离子反应，即交联，但即使在室温下进行光辐射，也不可能产生充足的阳离子，或主链型液晶聚酯可能不充分交联，这是由于即使产生了阳离子，其流动性的降低所致。在这种情况下，可使用下述方法：其中在主链型液晶聚酯维持液晶相并充分流化的加热条件下进行光辐射，或所谓的后固化方法，其中在室温下辐照光之后，加热主链型液晶聚酯到它可被流化的温度。

通过上述方法生产的交联主链型液晶聚酯层变为充分坚硬和坚固的膜，该膜不同于交联之前的膜。更具体地，由于通过固化反应实现中介基部分的三维键接，所以不仅在耐热性（其中维持液晶取向时的温度的升高）方面，而且在机械强度如耐刮擦性、耐磨性和耐龟裂性方面改进了主链型液晶聚酯层。本发明在工业方面非常重要，因为它可实现直接-相反的目的，即容易地控制液晶取向，并同时改进热/机械强度。

适当选择与具有阳离子可聚合基团的主链型液晶聚酯共混的化合物，能控制含该聚酯的组合物的校准结构，并能产生其中向列型取向、扭曲向列型取向、胆甾醇型取向或向列型掺杂取向被固定的光学膜。取决于这种光学膜的校准结构，它们具有各种应用。

在这些膜当中，其中向列型或扭曲向列型取向被固定的那些膜充当光学延迟膜，并可用作 STN-、TN-、OCB-或 HAN-透射或反射型液晶显示器用补偿板。其中胆甾醇型取向被固定的光学膜可用作起偏反射膜，用于亮度提高、反射滤色器，和利用由于选择性反射导致反射光的颜色变化的各种装饰膜，而颜色变化取决于视角。当从前方观察时，利用延迟，其中向列型掺杂取向被固定的那些膜可用作光学延迟膜或波片，和利用延迟的视角依赖性的不对称本性，将其用作视角改进的

膜，用于 TN-型液晶显示器。此外，具有 1/4 波长板结合起偏器功能的那些膜可用作防目眩滤色器，用于反射型液晶显示器和 EL 显示器。

[工业实用性]

本发明的主链型液晶聚酯的取向性优良，和由该聚酯生产的组合物的耐热性(玻璃化转变点)和硬度高，且机械强度优良，因此可用作延迟膜，用于各种液晶显示器。

[实施本发明的最佳模式]

在下述实施例中将进一步描述本发明，但不应当理解为将本发明限制至此。

在实施例中使用的分析方法如下：

(1)测定主链型液晶聚酯配方

将聚酯溶解在氘化氯仿中，并借助 $^1\text{H-NMR}$ ，在 400MHz (由 Nippon Electronics Co., Ltd. 制造的 JNM-GX400) 下测定配方。

(2)特性粘度的测量

在 30℃ 的温度下，使用乌氏粘度计，在苯酚/四氯乙烷(60/40 重量比)的混合溶剂中，测量特性粘度。

(3)相行为的观察

在 Metler 热台上加热样品的同时，使用 Olympus BH2 偏光显微镜，观察液晶相行为。

使用由 Perkin Elmer Co. 制造的差示扫描量热仪 DSC7，测量相转变温度。

(4)液晶膜的参数测量

使用连接到 Olympus BH2 偏光显微镜上的 Berek 张力调节器，测量向列型取向的延迟。

根据常规的方式，通过测量并分析经过在两个起偏振器之间的位置内不同地布置的样品的透射光的光谱，获得扭曲向列型结构的扭曲角和延迟。

(5)纯度(HPLC)分析方法

通过由 Shimadzu 公司制造的高效液相色谱 LC-9A，测量各样品的

纯度。分析条件如下:

柱子: 由 Shiseido Co., Ltd. 制造的 CAPCELL PAK C18, MG 型

移动相: 水/乙腈/磷酸=60/40/0.1(体积比)

流速: 1ml/min

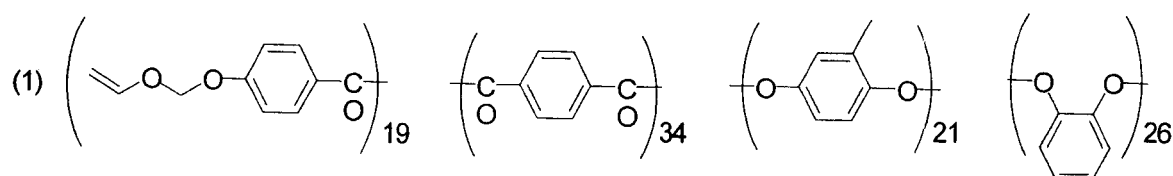
检测器: UV 检测器(在 254nm 的测量波长下)

实施例 1

将 76.97g(722mmol) 氯代乙基乙烯基醚、9.70g(30.1mmol) 四丁基溴化铵和 100.00g(602mmol) 4-羟基苯甲酸乙酯(所有这些由 Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 制造)与 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合, 并在 120℃ 的温度下搅拌 3 小时, 以便反应。用水稀释所得溶液, 并用醋酸乙酯萃取, 以便除去溶剂, 从而获得粗 4-(2-乙烯基氧基乙氧基)苯甲酸乙酯。将 43.69g(662mmol) 纯度为 85% 的氢氧化钾溶液加入到该酯中, 并在 100℃ 的温度下反应 6 小时, 使之水解, 接着用 91.40g(662mmol) 一水合硫酸氢钠溶液稀释并沉淀, 从而获得 4-(乙烯基氧基乙氧基)苯甲酸的粗晶体。将所得粗晶体溶解在乙腈中, 以便重结晶, 从而获得 4-(乙烯基氧基乙氧基)苯甲酸的针状晶体, 其 HPLC 纯度为 99.5% 或更高。产率为 104.0g(83%)。

将 20.00g(96.0mmol) 该晶体与 12.41g(96.0mmol) N,N-二异丁基乙胺的混合物溶解在早已蒸馏纯化过的四氢呋喃中。在 0℃ 的温度下, 将由此获得的溶液逐滴加入到蒸馏过的甲磺酰氯的四氢呋喃溶液中, 从而获得 4-(乙烯基氧基乙氧基)苯甲酸的甲磺酸酐(metalsulfonic acid anhydride)。在该酸酐中溶解 17.72g(87.3mmol) 对苯二甲酰氯、8.12g(65.4mmol) 甲基氢醌和 7.21g(65.5mmol) 儿茶酚, 接着逐滴加入 28.71g(284mmol) 三乙胺和 2.67g(21.8mmol) N,N-二甲基氨基吡啶的四氢呋喃溶液。在 0℃ 的温度下使混合溶液反应 2 小时, 然后加热到 60℃ 的温度, 并反应 4 小时。其后, 将反应溶液倾入到冷却至 -20℃ 的过量甲醇中, 然后再沉淀反应产物、洗涤并干燥, 从而获得下式 (1) 表示的主链型液晶聚酯 1。聚酯 1 在常温下是白色粉状材料, 和当加热时呈现可流动的热致液晶态, 和在约 230℃ 的温度下呈现各向同性。

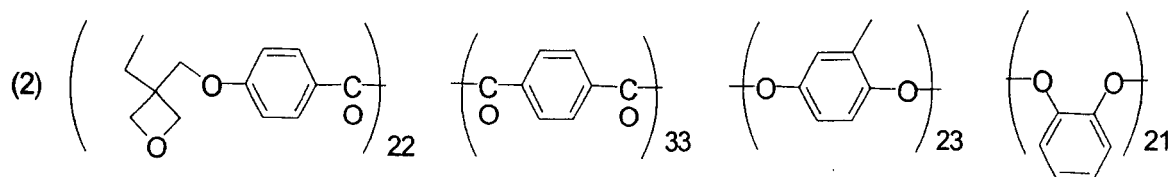
测量聚酯 1 的特性粘度，和发现为 0.085。表 1 中示出了通过聚酯的 DSC 测量的特性粘度和相行为。图 1 中示出了所得聚酯 1 的 NMR 光谱。



向在 75℃ 的温度下加热的以上获得的主链型液晶聚酯 1 的 10% 质量的氟化氯仿溶液中，加入基于聚酯 1 用量为 1.0% 质量的三氟化硼醚络合物。其后，认为聚酯 1 由于阳离子聚合发生反应并胶凝，和不溶物沉淀。过滤不溶物。溶解组分的质子 NMR 分析表明存在峰，这证明聚酯 1 的乙烯基醚部分聚合并形成了聚亚甲基链。

实施例 2

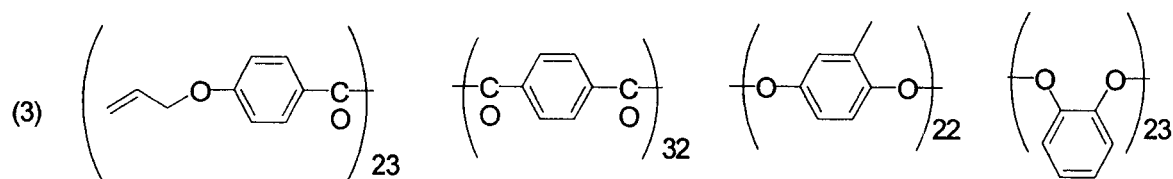
将 3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷(OXT-101, 由 Toagosei Co., Ltd. 制造)溶解在四氯化碳中，并与过量三苯基膦反应。蒸馏纯化反应溶液，从而获得 3-氯甲基-3-乙基氧杂环丁烷。遵照以上实施例 1 的相同步骤，但使用 3-氯甲基-3-乙基氧杂环丁烷替代实施例 1 的氯代乙基乙烯基醚，从而获得 4-(3-(3-乙基氧杂环丁烷)甲氧基)苯甲酸。将 12.00g (50.8mmol) 如此获得的羧酸和 6.56g (50.8mmol) N,N-二异丁基乙胺的混合物溶解在早已蒸馏纯化过的四氢呋喃中。在 0℃ 的温度下，将如此获得的溶液逐滴加入到蒸馏过的甲磺酰氯的四氢呋喃溶液中，从而获得该羧酸的甲磺酸酐。在该酸酐中溶解 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，接着逐滴加入 15.18g (150.0mmol) 三乙胺和 1.41g (11.5mmol) N,N-二甲基氨基吡啶的四氢呋喃溶液。在 0℃ 的温度下使混合溶液反应 2 小时，然后加热到 60℃ 的温度，并反应 4 小时。其后，在室温下，将反应溶液倾入到过量甲醇中，然后再沉淀反应产物、洗涤并干燥，从而获得下式 (2) 表示的主链型液晶聚酯 2。图 2 中示出了所得聚酯 2 的 NMR 光谱。



类似于实施例 1, 向在 75℃ 的温度下加热的以上获得的主链型液晶聚酯 2 的 10% 质量的氰化氯仿溶液中, 加入基于聚酯 2 用量为 1.0% 质量的粉状三氯化铝。其后, 认为聚酯 2 由于阳离子聚合发生反应并胶凝, 和大量不溶物沉淀。过滤不溶物。少量地溶解的组分的质子 NMR 分析表明存在峰, 这证明聚酯 2 的氧杂环丁烷部分被开环聚合, 并形成了聚醚链。在观察沉淀凝胶的红外吸收光谱之后, 证明起源于氧杂环丁烷环的 995cm^{-1} 的吸收峰完全消失, 并发生开环聚合反应。

实施例 3

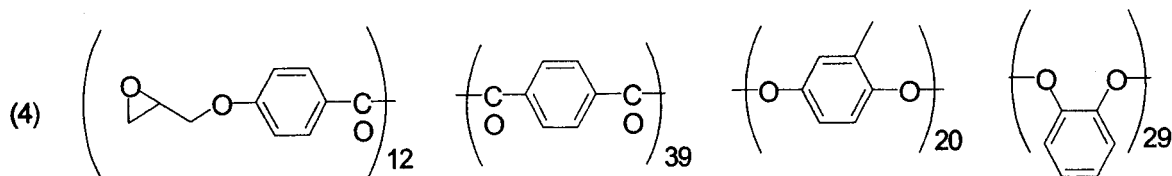
将 13.6g (96.0mmol) 4-烯丙基氧基苯甲酸和 12.4g (96.0mmol) N,N-二异丁基乙胺的混合物溶解在早已蒸馏纯化过的四氢呋喃中。在 0℃ 的温度下, 将由此获得的溶液逐滴加入到蒸馏过的甲磺酰氯的四氢呋喃溶液中, 从而获得 4-烯丙基氧基苯甲酸的甲磺酸酐。在该酸酐中溶解 17.7g (87.3mmol) 对苯二甲酰氯、8.1g (65.4mmol) 甲基氢醌和 7.2g (65.5mmol) 儿茶酚, 接着逐滴加入 28.7g (284mmol) 三乙胺和 2.67g (21.8mmol) N,N-二甲基氨基吡啶的四氢呋喃溶液。在 0℃ 的温度下使混合溶液反应 2 小时, 然后加热到 60℃ 的温度, 并反应 4 小时。其后, 将反应溶液倾入到冷却至 -20℃ 的过量甲醇中, 然后再沉淀反应产物、洗涤并干燥, 从而获得下式 (3) 表示的主链型液晶聚酯 3。图 3 中示出了所得聚酯 3 的 NMR 光谱。



实施例 4

将 10g 实施例 3 获得的主链型液晶聚酯 3 溶解在 500ml 二氯甲烷和 8.0g 3-氯过氧苯甲酸中, 接着在室温下搅拌 7 天。在通过过滤分离反应溶液中的沉淀之后, 将饱和亚硫酸氢钠水溶液加入到滤液中, 接着剧烈搅拌。用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤分离的有机层, 并向其中加入硫酸镁。在干燥混合物并蒸发, 以便除去溶剂之后, 用甲醇洗涤,

并用真空干燥器干燥，从而获得式(4)表示的主链型液晶聚酯4。将主链型液晶聚酯4溶解在氘化氯仿溶液中，并进行NMR测量。结果证明烯丙基峰完全消失，反而形成环氧基。图4中示出了所得聚酯4的NMR光谱。



实施例 5

称取 5.00g 实施例 1 合成的主链型液晶聚酯 1，并加入到且溶解在 15.00g 环己酮中。将 0.05g Midori Kagaku Co., Ltd. 制造的光致产酸剂 TAZ-106 加入到该溶液中。使用孔径为 0.45 微米的聚四氟乙烯过滤器，从溶液中过滤掉不溶物，从而获得液晶组合物溶液。

在表面用人丝布料抛光过的 50 微米厚的聚对苯二甲酸乙二酯膜 T-60 (由 Toray Industries, Inc. 制造) 上纺丝涂布该溶液，并缓慢向其吹过 60℃ 的热空气，以除去溶剂。使用接触型膜厚计，测量由此获得的液晶组合物层的厚度，和发现为 7.3 微米。在烘箱中，在 160℃ 的温度下加热 3 分钟在聚对苯二甲酸乙二酯膜上的液晶组合物层，以便沿均匀的液晶取向校准组合物。该膜被成为“膜 1a”。膜 1a 的铅笔硬度为 6B 或更低，因此发现它是软的。在使用压敏粘合剂，将膜 1a 的液晶组合物层部分，转移到三乙酸纤维素 (TAC) 膜上之后，测量该部分的延迟。证明作为慢轴，延迟为 1015nm，而所述慢轴是与聚对苯二甲酸乙二酯膜的抛光轴方向平行的方向。也证明取向没有向错 (disclination) 且处于全方位的状态。

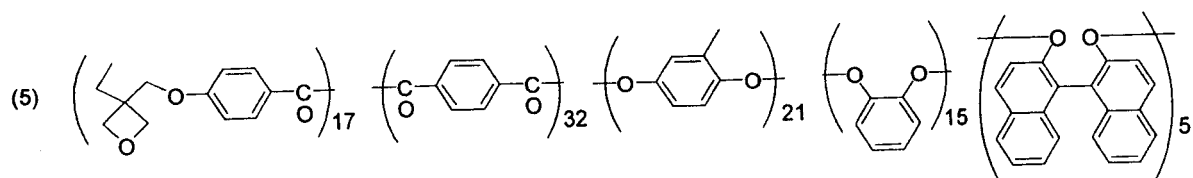
其后，使用高压汞灯，用紫外光，在 450mJ 的总辐射剂量下，辐射膜 1a，并在烘箱中，在 160℃ 的温度下加热 1 分钟，从而获得固化的液晶组合物层，其后称它为“膜 1b”。由于用作校准基板的聚对苯二甲酸乙二酯膜具有双折射，所以借助 Toagosei Co., Ltd. 制造的紫外固化型粘合剂“UV-3400”，将膜 1b 转移到 TAC 膜上，从而获得光

学膜 1。更具体地，在膜上的固化液晶组合物层上涂布厚度为 5 微米的 UV-3400，并与 TAC 膜层压。在从 TAC 膜一侧对层压材料进行 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外光辐射，以便固化粘合剂之后，剥离掉聚对苯二甲酸乙二酯膜(基板)。

用偏光显微镜观察所得光学膜，结果证明它具有类似于膜 1a 的均匀液晶取向和延迟为 885nm。仅仅液晶组合物层部分从光学膜中被擦去，和使用 DSC，测量玻璃化转变温度(Tg)。结果，发现它为 107°C 。这表明 Tg 比用作起始材料的主链型液晶聚酯 1 的 Tg 高 54°C ，且由于交联反应(固化)而增加，主链型液晶聚酯 1 的 Tg 为 53°C 。光学膜 1 的液晶组合物层的表面铅笔硬度为 2H 数量级，因此证明获得硬质涂层。也证明可使用主链型液晶聚酯 1 生产具有均匀取向性和优良热稳定性与强度的膜。

实施例 6

使用 Environmental Science Research Center Co., Ltd. 制造的 (R)-(+)-1,1'-联萘酚作为旋光性单元的用起始材料，获得下式(5)表示的旋光性主链型液晶聚酯 5。



分别称取 4.52g 和 0.48g 主链型液晶聚酯 2 和 5，并溶解在 15.00g 三乙二醇二甲醚中。向由此获得的溶液中加入 0.05g 由 Asahi Denka Co., Ltd. 制造的光致产酸剂 SP-172。使用孔径为 0.45 微米的聚四氟乙烯过滤器过滤混合物，以便除去不溶物，从而获得液晶组合物溶液。

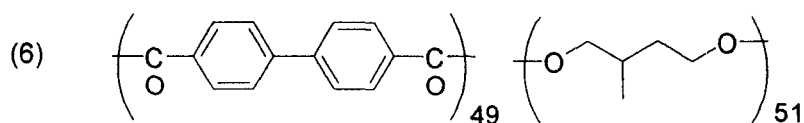
在表面用人丝布料抛光过的 50 微米厚的聚萘二甲酸乙二酯膜(由 Teijin Limited 制造)上纺丝涂布由此获得的溶液，并缓慢向其吹过 60°C 的热空气，以除去溶剂。使用接触型膜厚计，测量由此获得的液晶组合物层的厚度，和发现为 6.8 微米。在烘箱中，在 160°C 的温度下加热 3 分钟在聚对苯二甲酸乙二酯膜上的液晶组合物层，以便沿均

匀的液晶取向校准组合物。其后，使用高压汞灯，用紫外光，在 200mJ 的总辐射剂量下，辐射含液晶组合物层的膜，同时在 120℃ 的温度下加热，以便固化。借助在 TAC 膜表面上形成的压敏粘合剂，将如此固化的液晶组合物层转移到 TAC 膜上，从而获得光学膜 2。用偏光显微镜观察所得光学膜 2，结果发现它具有均匀的扭曲向列型液晶取向，和延迟与扭曲角为 820nm 和 -230° (右手扭曲)。仅仅液晶组合物层部分仅从光学膜 2 中被擦去，和使用 DSC，测量该部分的玻璃化转变温度 (Tg) 和为 115℃。这表明 Tg 比用于生产光学膜 2 所使用的主链型液晶聚酯 2 或 5 的 Tg 都高，且由于交联反应 (固化) 而增加。光学膜 2 的液晶组合物层的表面铅笔硬度为 2H 数量级，因此证明获得硬质涂层。

使用光学膜 2，生产图 5 所示的液晶显示器。所使用的液晶盒是扭曲角为 230° (左手扭曲) 和延迟为 850nm 的 STN 型液晶盒。结果因使用光学膜 2，可获得鲜明的黑色和白色图象。由此证明光学膜 2 充当颜色补偿膜。仅通过起偏振器和 STN 型液晶产生的图象还会着色和变模糊，即使尝试许多排列。

实施例 7

根据常规方式，由 4,4'-联苯二酰氯和 (S)-甲基丁二醇合成式 (6) 表示的光学有源主链型液晶聚酯 6。



分别称取 8.2g 和 1.8g 主链型液晶聚酯 4 和 6，并溶解在 90g 1,1,2,2-四氯乙烷中。向由此获得的溶液中加入 0.1g 由 Asahi Denka Co., Ltd. 制造的光致产酸剂 SP-172。使用孔径为 0.45 微米的聚四氟乙烯过滤器过滤混合物，以便除去不溶物，从而获得液晶组合物溶液。

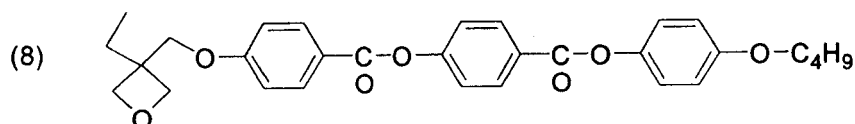
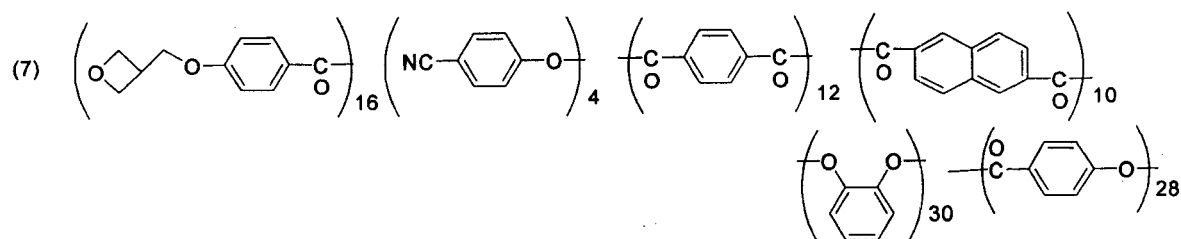
在玻璃基板上形成的抛光聚酰亚胺层上纺丝涂布由此获得的溶液，并在热板上，在 50℃ 的温度下加热玻璃基板，以便除去溶剂，然后在烘箱中，在 170℃ 的温度下加热 10 分钟。其后，使用高压汞灯，用紫外光，在 200mJ 的总辐射剂量下，辐射玻璃基板，同时在 150℃ 的温

度下加热。在玻璃基板上的液晶组合物层具有胆甾醇型取向并显示出明显的红色选择反射光。使用分光镜，测量选择反射光，结果发现中心波长为 640nm。

液晶组合物层的铅笔硬度为 HB 数量级，因此发现它是优良的膜层。

实施例 8

以常规的方式合成式 (7) 表示的主链型液晶聚酯和式 (8) 表示的液晶化合物。



分别称取 8.0g 和 2.0g 主链型液晶聚酯和液晶化合物，并溶解在 90gN-甲基吡咯烷酮中。向由此获得的溶液中加入 0.05g 由 Asahi Denka Co., Ltd. 制造的光致产酸剂 SP-172。使用孔径为 0.45 微米的聚四氟乙烯过滤器过滤混合物，以便除去不溶物，从而获得液晶组合物溶液。

在表面用人丝布料抛光过的由 Toray Industries, Inc. 制造的 50 微米厚的聚苯硫醚上纺丝涂布该溶液，并在温度保持在约 80℃ 的热板上加热，以便除去溶剂。在温度保持在 160℃ 的烘箱内放置该膜 2 分钟。在烘箱的温度经 30 分钟的时间段下降到 110℃ 之后，从烘箱中取出该膜到处于室温的外部。使用高压汞灯，用紫外光，在 400mJ 的总辐射剂量下，辐射该膜，同时在 120℃ 的温度下加热。借助在 TAC 膜表面上形成的压敏粘合剂，将在该膜上如此形成的液晶组合物层部分转移到 TAC 膜上，从而获得光学膜 3。

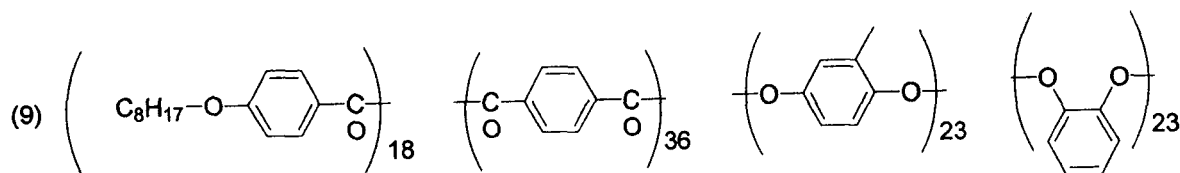
当从前方观察光学膜 3 时，它具有类似于单轴向列型取向的延迟。然而，当沿抛光方向，从倾斜方向观察光学膜 3 时，表观延迟随倾斜

方向而变化，如图 6 所示。因此，发现液晶组合物层具有掺杂取向，其中取向的方向在厚度方向上是变化的。

相对于配有电极的 90 度扭曲的液晶盒 (TN 型液晶盒)，布置两片光学膜 3 用于补偿，如图 7 所示。结果发现，与不含该膜的器件相比，含光学膜 3 的液晶器件能提供极广视角的图象。

对比例 1

使用与实施例 1 的那些相同的配方和方法，合成下式 (9) 表示的液晶聚酯 9，所不同的是使用不含可聚合基团的 4-辛基氧基苯甲酸替代实施例 1 中获得的 4-(乙烯基氧基乙氧基)苯甲酸。



液晶聚酯 9 在室温下是具有略微发粘的白色固体，并在约 80℃ 的温度下，显示出具有液晶性以及流动性，和在 265℃ 的温度下具有各向同性相。与实施例 1 和 2 相类似，将路易斯酸如三氯化铝加入到液晶聚酯 9 的氘化氯仿溶液中。然而，除了溶液略微着成黄色之外，没有观察到显著的变化，和通过 NMR 测量没有观察到变化。

此外，根据实施例 5 的步骤，使用液晶聚酯 9，尝试生产光学膜 4。结果光学膜 4 的延迟为 440nm，它比光学膜 1b 的延迟的一半还小。发现其原因是紫外固化-型粘合剂溶解了一部分液晶组合物层。作为从光学膜 4 中刮擦掉的液晶组合物层的 DSC 测量的结果，发现组合物层的 Tg 为 55℃，它几乎与液晶聚酯 9，即起始材料的 Tg 相同，因此光学膜 4 不耐加热。光学膜 4 的液晶组合物层的铅笔硬度为 6B 或更软。

表 1 示出了液晶聚酯 1-7 和 9 以及实施例 1-8 和对比例 1 中所使用的液晶化合物的相行为。

表 1

	特性粘度 (dl/g)	相行为
液晶聚酯 1	0.085	玻璃态 → Nm(53℃) → 各向同性相(230℃)
液晶聚酯 2	0.090	玻璃态 → Nm(68℃) → 各向同性相(268℃)
液晶聚酯 3	0.078	玻璃态 → Nm(64℃) → 各向同性相(252℃)
液晶聚酯 4	0.081	玻璃态 → Nm(65℃) → 各向同性相(190℃)
液晶聚酯 5	0.065	玻璃态 → Ch(72℃) → 各向同性相(215℃)
液晶聚酯 6	0.152	[部分玻璃态](16℃) ← 结晶相(140℃) ← Ch(175℃) ← 各向同性相
液晶聚酯 7	0.087	玻璃态 → Nm(88℃) → 各向同性相(290℃)
液晶化合物	-	玻璃态 → Nm(135℃) → 各向同性相(143℃)
液晶聚酯 9	0.088	玻璃态 → Nm(51℃) → 各向同性相(265℃)

备注：第三栏的温度数值与原表的位置有点不同！

Nm: 向列相 Ch: 胆甾醇相

相转变温度是在 DSC 中第二次温度升高的数值，然而，液晶聚酯 6 的该值是第一次温降的数值。温度升高/下降速度为 10℃/min。

[附图的简要说明]

图 1 示出了实施例 1 获得的液晶聚酯 1 的 NMR 谱图。

图 2 示出了实施例 2 获得的液晶聚酯 2 的 NMR 谱图。

图 3 示出了实施例 3 获得的液晶聚酯 3 的 NMR 谱图。

图 4 示出了实施例 4 获得的液晶聚酯 4 的 NMR 谱图。

图 5 是显示实施例 6 所使用的液晶显示器的透视图 (a) 和轴向结构 (b) 的示意图。

图 6 是描述实施例 8 获得的膜 3 的表观延迟与倾斜角的关系曲线的测量方法图和表示其结果的图表。

图 7 是实施例 8 所使用的液晶显示器的剖视图。

图1

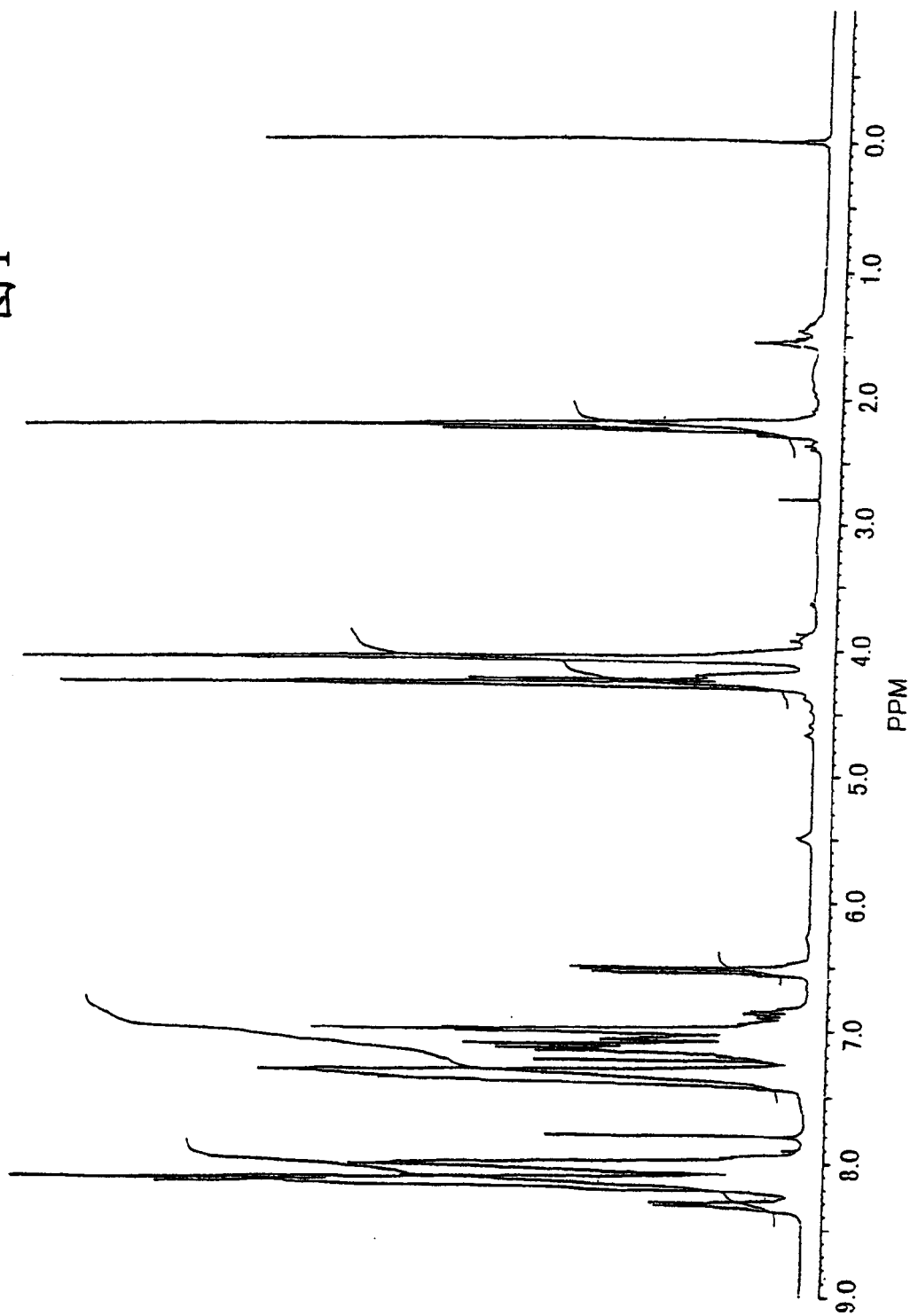
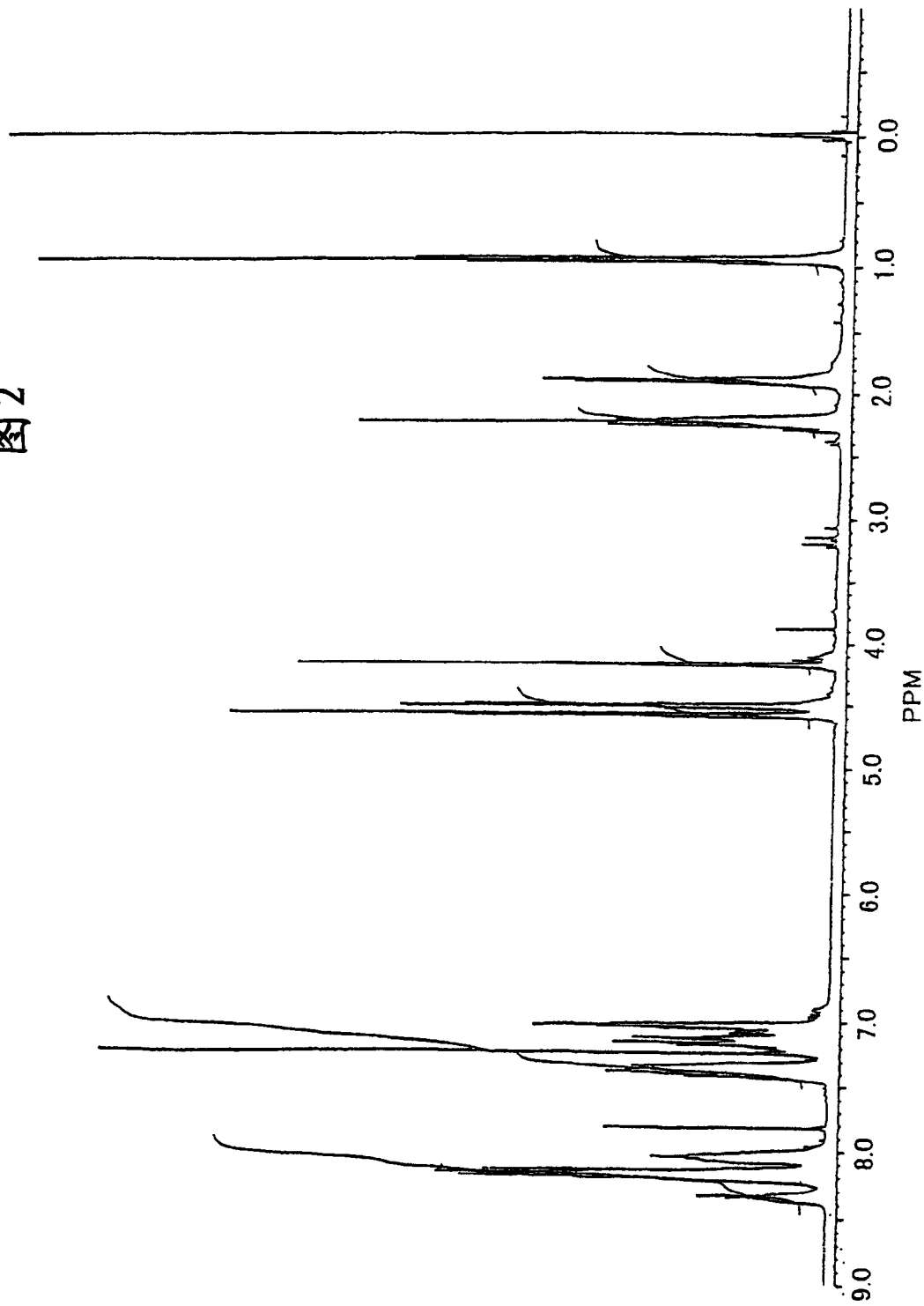
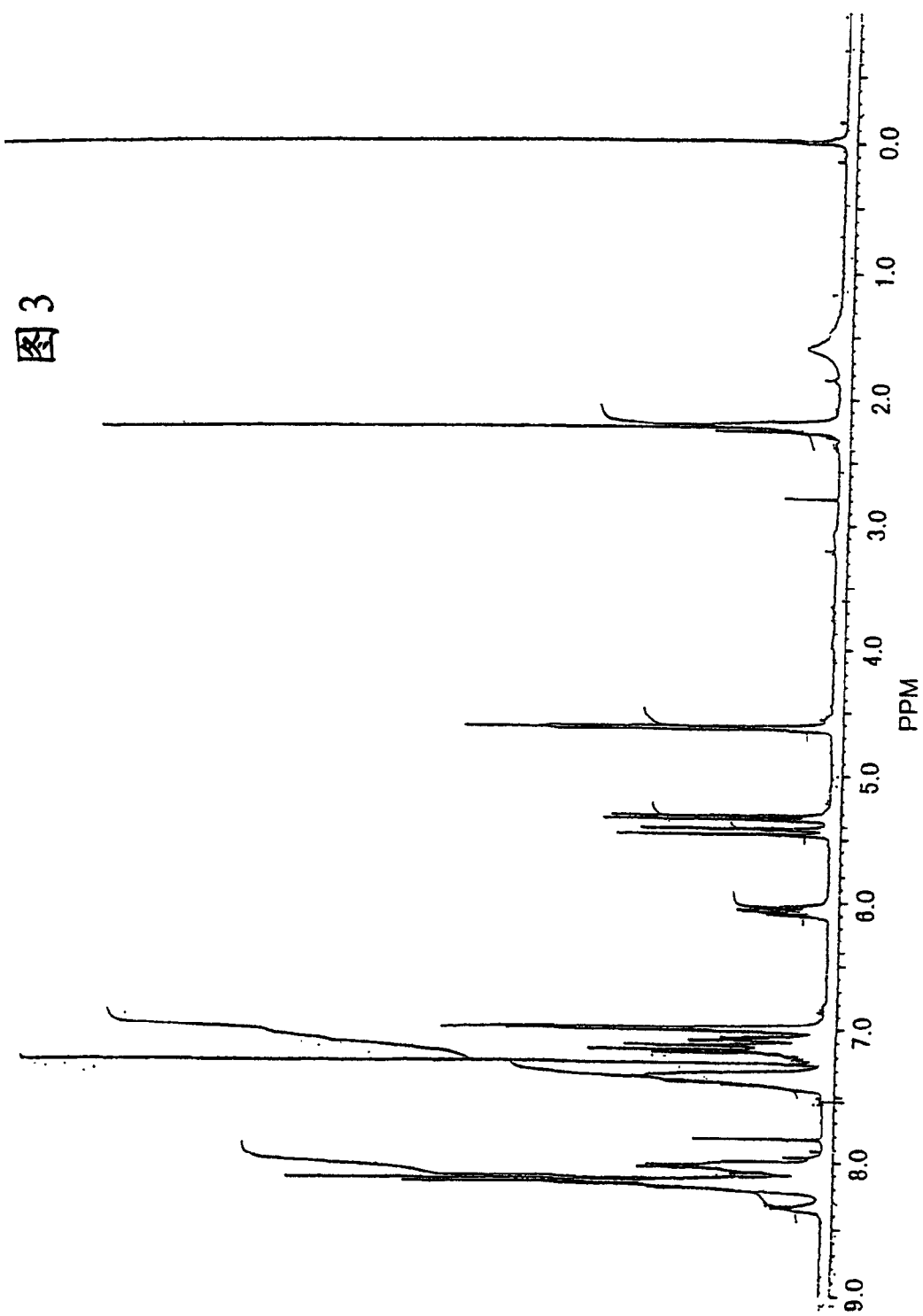


图2





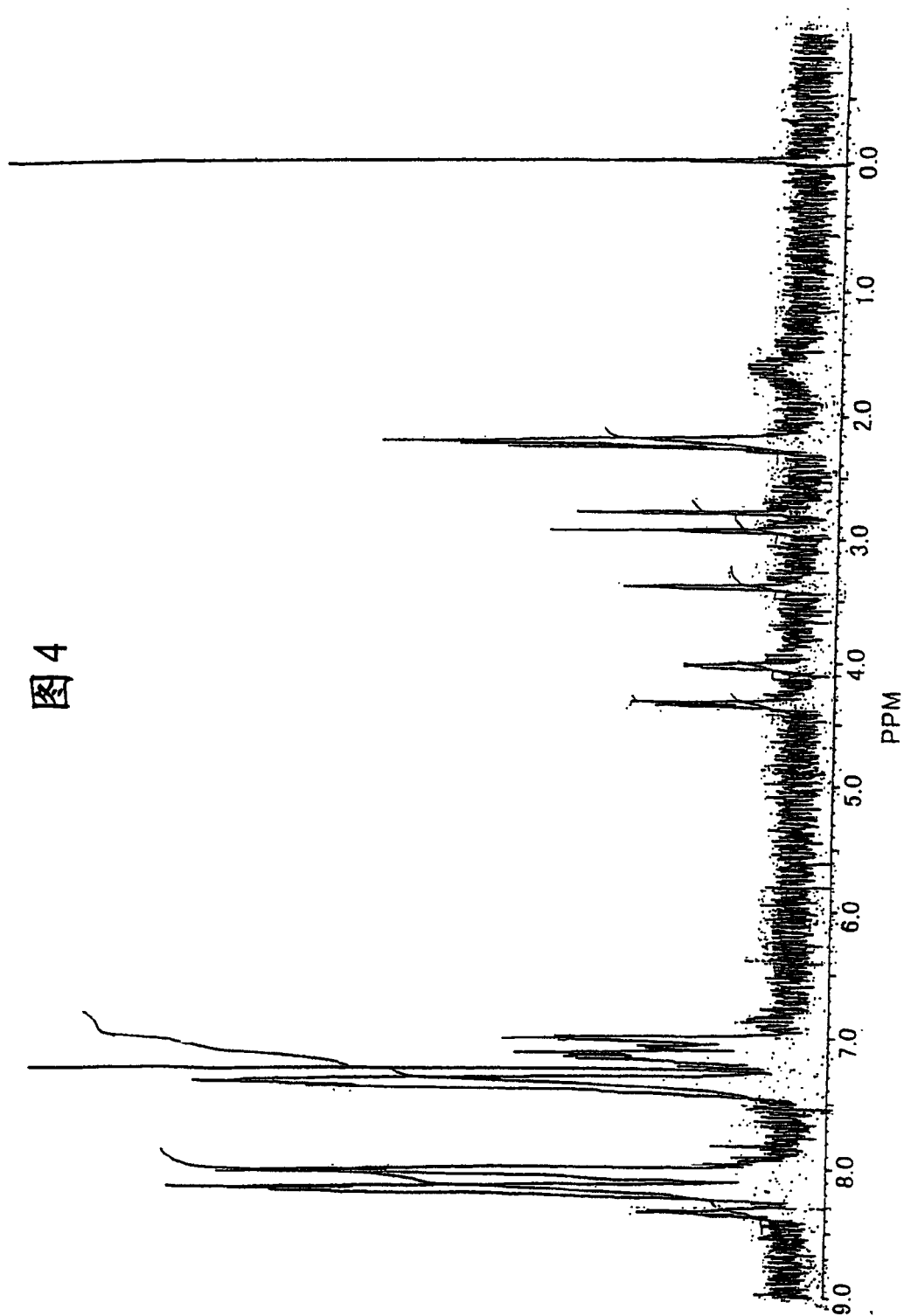


图4

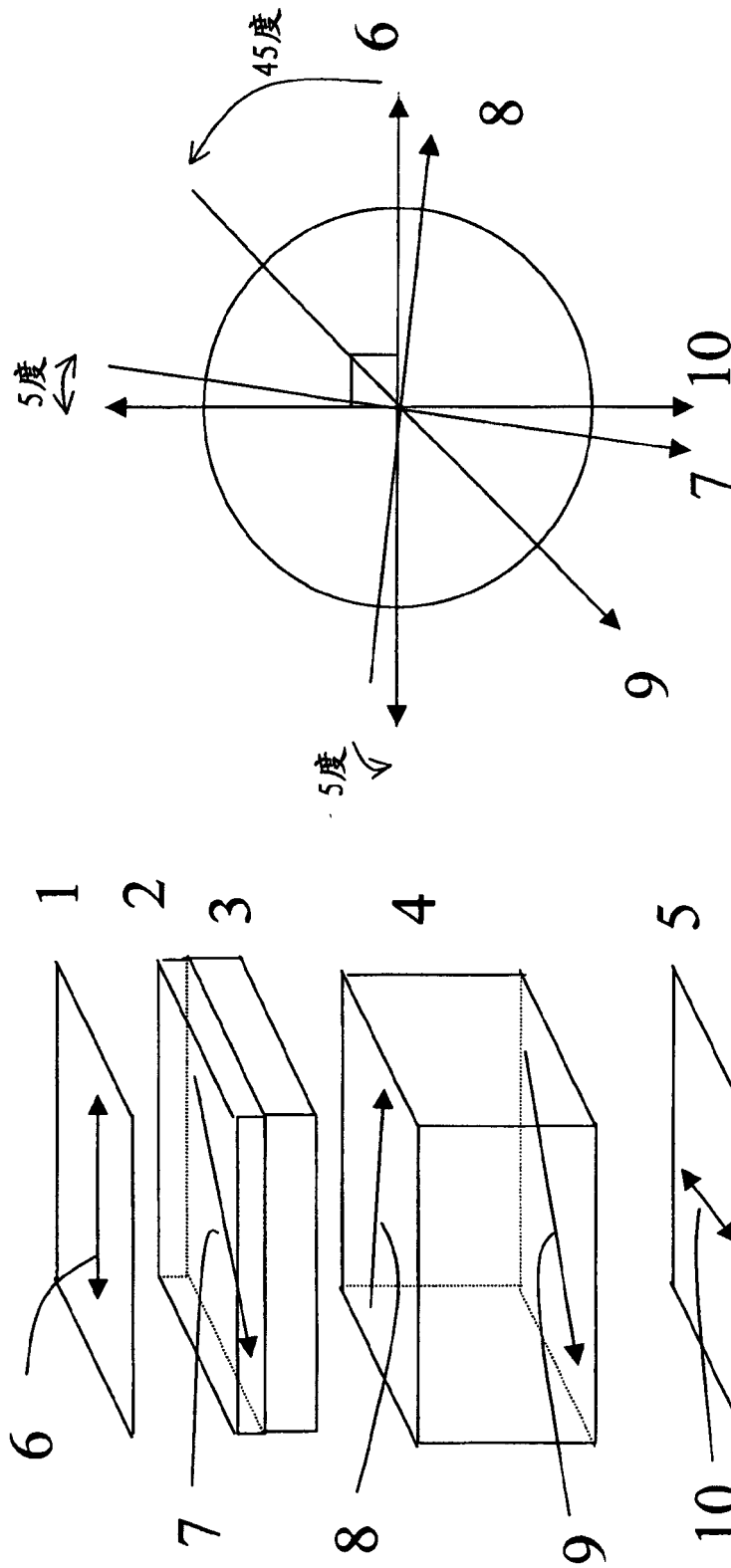


图5

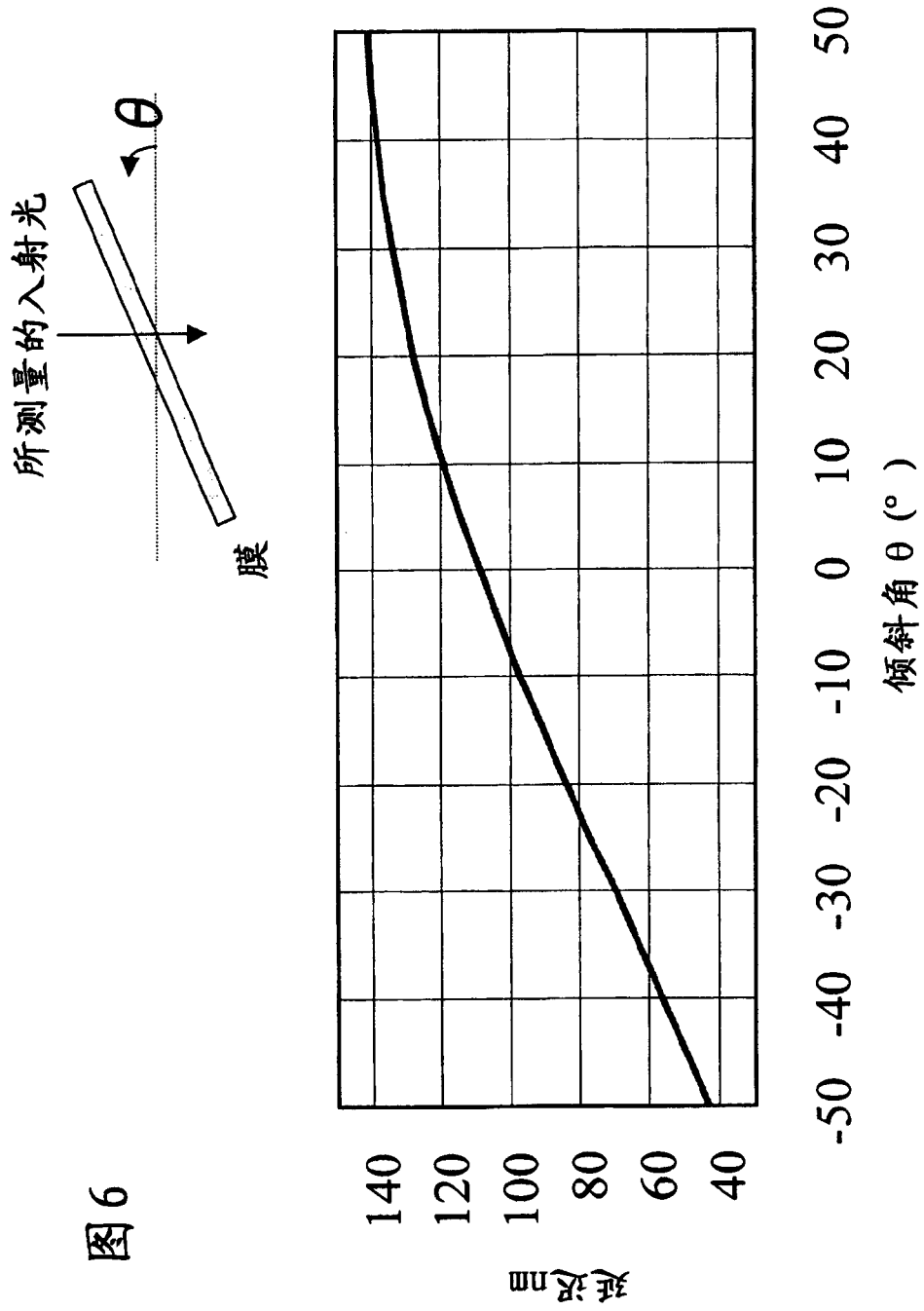
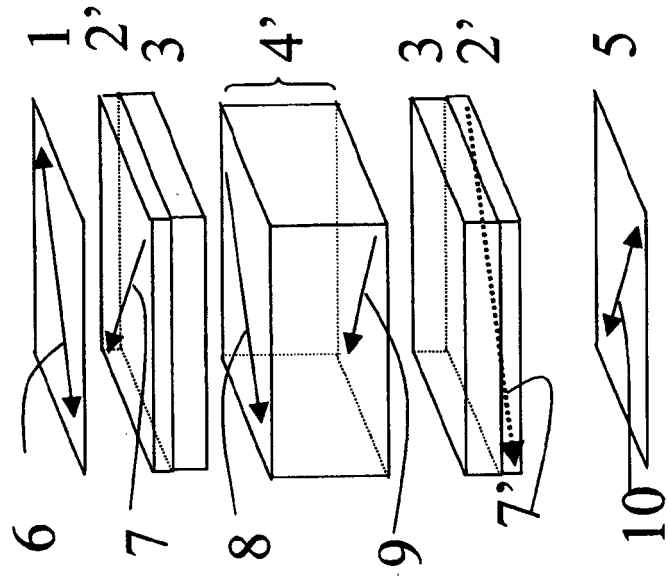


图7



专利名称(译)	主链型液晶聚酯、液晶组合物、生产液晶膜的方法、光学膜和显示器		
公开(公告)号	CN1522268A	公开(公告)日	2004-08-18
申请号	CN02813290.4	申请日	2002-04-26
[标]申请(专利权)人(译)	新日本石油株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日本石油株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日本石油株式会社		
[标]发明人	佐藤康司 上抚忠广 真崎仁诗		
发明人	佐藤康司 上抚忠广 真崎仁诗		
IPC分类号	G02F1/13363 B29C41/02 B29K67/00 B29L7/00 B29L11/00 C08G63/02 C08G63/60 C08J5/18 C08K5/00 C08L67/03 C09K19/38 G02B5/30 C08L67/00		
CPC分类号	C08G63/605 G02B5/3016 C09K19/3809 Y10T428/31504 Y10T428/31786		
优先权	2001172473 2001-06-07 JP		
其他公开文献	CN1320023C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

主链型液晶聚酯、液晶组合物、生产液晶膜、光学膜和显示器的方法本发明提供一种主链型液晶聚酯，它包括选自芳族二醇单元、芳族二羧酸单元和芳族羟基羧酸单元中的至少两种单元作为基本单元和一种在主链的至少一个端基上含有阳离子可聚合基团的结构单元。该主链型液晶聚酯当用作光学材料时，在实际的使用条件下，它在保持已校准和固定的液晶取向的能力方面优良，且显示出优良的机械强度。

