

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D305/06

G02F 1/13363 C09K 19/34

C09K 19/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818357.6

[43] 公开日 2004 年 12 月 22 日

[11] 公开号 CN 1556799A

[22] 申请日 2002.9.6 [21] 申请号 02818357.6

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 20 [33] JP [31] 286652/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009119 2002. 9. 6

[87] 国际公布 WO2003/029235 日 2003. 4. 10

[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 19

[71] 申请人 新日本石油株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 松本卓也 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

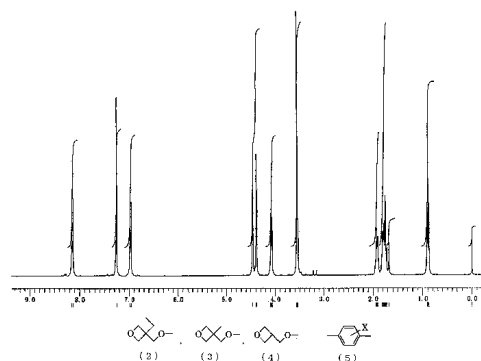
代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 5 页

[54] 发明名称 液晶氧杂环丁烷化合物、可聚合的
液晶组合物、生产液晶膜的方法、
光学膜和液晶显示器

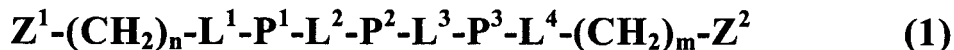
[57] 摘要

一种式表示的新型液晶化合物： $Z^1 - (CH_2)_n - L^1 - P^1 - L^2 - P^2 - L^3 - P^3 - L^4 - (CH_2)_m - Z^2$ (1) 其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地为下式(2)、(3)和(4)任何一个表示的基团， L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 各自独立地表示直键或任何一个 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ 表示的基团， P^1 和 P^2 各自独立地为下式(5)表示的基团，和 P^3 表示直键或下式(5)表示的基团， n 和 m 各自独立地为 0 - 8 的整数；如右式其中 X 选自氢、甲基或卤素，和提供光学膜，该光学膜具有保留已固定的校准液晶取向和机械强度的优良能力。

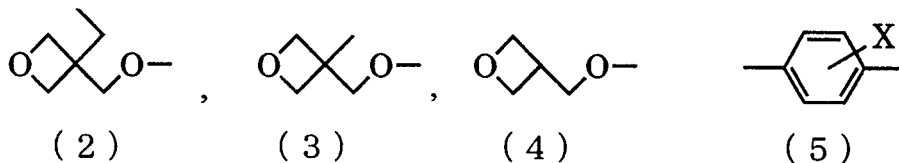


ISSN 1008-4274

1. 下式表示的液晶氧杂环丁烷化合物:



其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地为下式(2)、(3)和(4)任何一个表示的基团, L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 各自独立地表示直键或任何一个 -O-、-O-CO- 或 -CO-O- 表示的基团, P^1 和 P^2 各自独立地为下式(5)表示的基团, 和 P^3 表示直键或下式(5)表示的基团, n 和 m 各自独立地为 0-8 的整数;



其中 X 选自氢、甲基或卤素。

2. 权利要求 1 的液晶氧杂环丁烷化合物, 其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地为式(2)表示的基团, L^1 和 L^4 各自独立地表示基团 -O-, L^2 是基团 -CO-O-, L^3 是基团 -O-CO-, P^1 和 P^3 各自独立地为 1,4-亚苯基, 和 P^2 为 1,4-亚苯基或甲基-取代的 1,4-亚苯基。

3. 一种可聚合的液晶组合物, 它含有至少 10% 质量或更高的权利要求 1 的液晶氧杂环丁烷化合物。

4. 权利要求 3 的可聚合的液晶组合物, 它含有光致阳离子产生剂和热致阳离子产生剂。

5. 一种生产液晶膜的方法, 其中在可校准膜上形成权利要求 3 或 4 的可聚合液晶组合物层, 以便它在液晶取向内被校准, 然后用光和/或热聚合, 以固定校准结构。

6. 一种包括通过权利要求 5 的方法生产的液晶膜的光学膜。

7. 权利要求 6 的光学膜, 它具有选自单轴或扭转延迟膜、胆甾醇取向-型圆形偏振反射膜和向列杂化取向-型补偿膜中的任何一种功能。

8. 配有至少一种权利要求 6 或 7 的光学膜的液晶显示器。

液晶氧杂环丁烷化合物、可聚合的液晶组合物、
生产液晶膜的方法、光学膜和液晶显示器

[技术领域]

本发明涉及一种新型可聚合的液晶氧杂环丁烷化合物、含有该液晶氧杂环丁烷化合物的可聚合液晶组合物、使用该可聚合液晶组合物生产液晶膜的方法、包括通过该方法生产的这种液晶膜的光学膜，和配有该光学膜的液晶显示器。

[背景技术]

已进行活跃的研究与开发利用液晶化合物作为光学材料，和这些材料中的许多已付诸实际使用。为了将液晶化合物应用到光学材料上，重要的是，在化合物被固定在校准(aligned)的液晶结构中之后，在实际的使用条件下它可保持固定的校准结构。作为保持液晶化合物固定的校准结构的方法，已提出各种方法，其中使用可聚合的液晶化合物，使用聚合的液晶化合物，和使用具有可交联反应性基团的聚合物液晶化合物。

日本专利特开公报 No.11-080081 揭示了方法：使用具有可交联反应性基团的聚合物液晶化合物，如具有含两个或多个苯环或类似环的内消旋(mesogen)部分，在一个或两个端基上各自包括烃链和可自由基聚合的反应性基团如(甲基)丙烯酸酯基团的间隔基部分的那些。在该方法中，在热熔状态下或以溶液形式在校准基质上涂布可聚合的液晶化合物，形成为液晶层，并视需要干燥。其后，通过加热，然后通过光辐射聚合，在液晶取向内校准如此形成的液晶层，以便固定液晶取向。然而，要求该方法压制因空气内的氧气引起的非所需的聚合抑制作用，和还需要一些复杂的操作如在惰性气体氛围下的光辐射和与这一复杂操作有关的改进的设备和装置。由于(甲基)丙烯酸酯基用光或热可容易聚合，因此在合成过程中必须仔细注意。

如日本专利特开公报 No.11-158258 中所揭示的方法，使用聚合物液晶化合物，如在保持校准液晶取向的能力方面优良的液晶聚酯。然而，由于移动通信工具的广泛使用，要求由液晶聚酯形成的光学膜在更苛刻的条件下具有校准结构的保持力和更优良的机械强度。

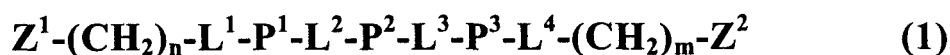
作为使用具有可聚合反应性基团的聚合物液晶化合物的方法，日本专利特开公报 No.9-3454 提出了其中将可聚合的反应性基团引入聚合物主链上的方法；和其中将具有可聚合反应性基团的单体单元引入到侧链上的方法。然而，由于在这两种方法中的任何一种中，化合物的液晶性降低。对以如此大量地引入可聚合反应性基团使得机械强度得到充分提高存在局限。因此，要求可供替代的方法。

本发明的目的是提供不含官能团如(甲基)丙烯酸酯和环氧基的液晶化合物，该化合物的合成是困难的。本发明还打算提供新型光学膜，由于使用前述液晶化合物导致可在不使用复杂方法如在惰性气体氛围下的光辐射来生产它，和在该化合物被校准并固定在液晶取向内之后，它在已校准的液晶结构的保留性方面优良，和机械强度优良。

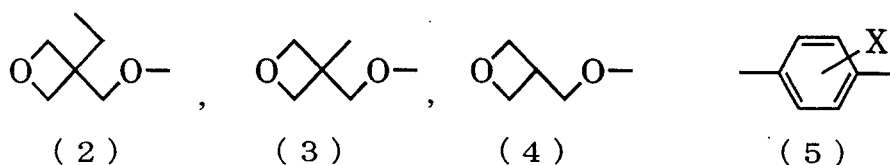
[发明公开]

本发明的发明者在深入调查和研究容易合成且在液晶取向内具有优良校准性的可聚合液晶化合物之后，发现了具有阳离子可聚合氧杂环丁烷基团作为可聚合的反应性基团的可聚合液晶化合物。结果还发现，当聚合前述液晶化合物时，在它在液晶取向内校准并形成膜之后，可开发新型的光学膜，在该化合物在液晶取向内校准并固定之后，该膜具有优良的校准保留性，且具有优良的机械强度。

也就是说，根据本发明第一方面，提供一种下式表示的液晶氧杂环丁烷化合物：



其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地为下式(2)、(3)和(4)任何一个表示的基团， L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 各自独立地表示直键或任何一个 -O-、-O-CO- 或 -CO-O- 表示的基团， P^1 和 P^2 各自独立地为下式(5)表示的基团，和 P^3 表示直键或下式(5)表示的基团， n 和 m 各自独立地为 0-8 的整数；



其中 X 选自氢、甲基或卤素。

根据本发明第二方面，提供第一方面的液晶氧杂环丁烷化合物，其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地为式(2)表示的基团， L^1 和 L^4 各自独立地表示基团-O-， L^2 是基团-CO-O-， L^3 是基团-O-CO-， P^1 和 P^3 各自独立地为 1,4-亚苯基，和 P^2 为 1,4-亚苯基或甲基-取代的 1,4-亚苯基。

根据本发明第三方面，提供可聚合的液晶组合物，它含有至少 10 % 质量或更高的第一方面的液晶化合物。

根据本发明第四方面，提供第三方面的可聚合的液晶组合物，它含有光致阳离子产生剂和热致阳离子产生剂。

根据本发明第五方面，提供生产液晶膜的方法，其中在可校准膜上形成本发明第三或第四方面的可聚合液晶组合物层，以便它在液晶取向内被校准，然后用光和/或热聚合，以固定校准结构。

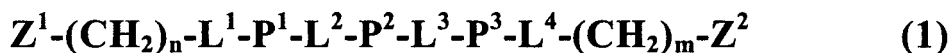
根据本发明第六方面，提供包括通过第五方面的方法生产的液晶膜的光学膜。

根据本发明第七方面，提供具有选自单轴或扭转延迟膜、胆甾醇取向-型圆形偏振反射膜和向列杂化取向-型补偿膜中的任何一种功能的第六方面的光学膜。

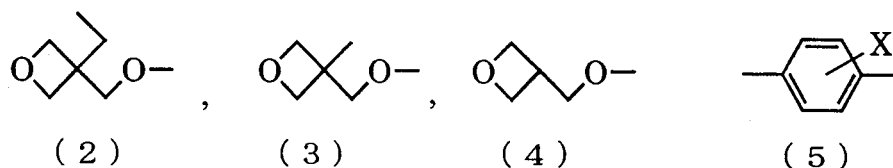
根据本发明第八方面，提供配有第六或第七方面的光学膜中的至少一种的液晶显示器。

以下将更详细地描述本发明。

本发明的液晶氧杂环丁烷化合物是下式表示的那些：



其中 Z^1 和 Z^2 各自独立地为下式(2)、(3)和(4)任何一个表示的基团， L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 各自独立地表示直键或任何一个-O-、-O-CO-或-CO-O-表示的基团， P^1 和 P^2 各自独立地为下式(5)表示的基团，和 P^3 表示直键或下式(5)表示的基团，n 和 m 各自独立地为 0-8 的整数；



其中 X 选自氢、甲基或卤素。

也就是说，本发明的液晶氧杂环丁烷化合物是含有包括芳族酯的内消旋部分，各自主要包括烃链的间隔基部分和位于两个端基上的反应性氧杂环丁烷基团作为组成单元且显示液晶性的化合物。

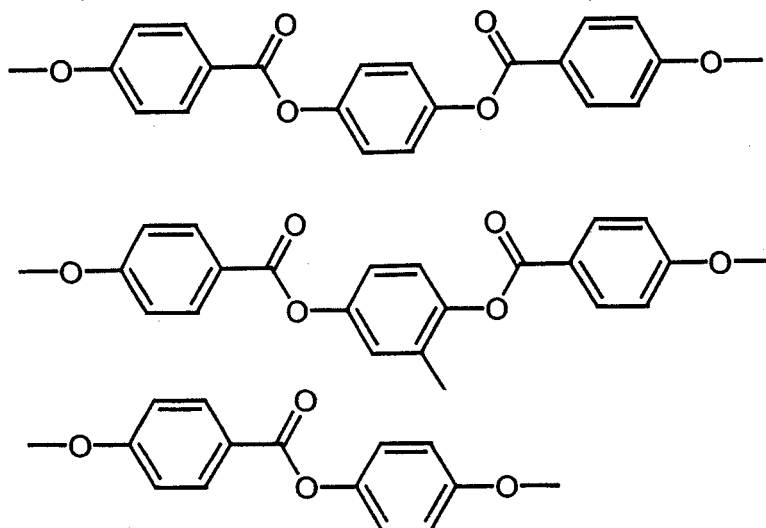
首先，描述各组成单元。

在本发明中，式(1)的“-L¹-P¹-L²-P²-L³-P³-L⁴-”表示的内消旋部分具有的结构使得两个或三个芳环彼此直接键合，或通过醚键或酯键在1,4-位键合。芳环可被甲基或卤素如氟或氯取代。

在式(1)中，L¹、L²、L³和L⁴各自独立地表示直键，其中在任何一个L基团两侧上的基团可不借助L基团而彼此直接键合，或者是任何一个-O-、-O-CO-或-CO-O-表示的基团，P¹和P²各自独立地为式(5)表示的基团，和P³表示直键，其中在P³基团两侧上的基团(L³和L⁴)可不借助P³基团而彼此直接键合，或为式(5)表示的基团。

式(5)表示的基团的具体实例是1,4-亚苯基、甲基-取代的1,4-亚苯基、氟-取代的1,4-亚苯基和氯-取代的1,4-亚苯基。

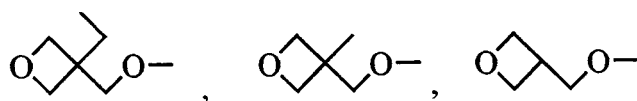
本发明的液晶氧杂环丁烷化合物的内消旋部分的具体实例是下式表示的那些：



在本发明中，在式(1)内用“-(CH₂)_n-”和“-(CH₂)_m-”表示的间隔基部分各自独立地表示其中 n 或 m 为 0 的直键，或具有 1-8 个碳原子的

二价直链烷基。若所指的化合物具有液晶性，则可在不存在间隔基部分，即不存在直链烷基的情况下，使内消旋部分直接键合到氧杂环丁烷基团上。一般地，太短的间隔基将引起显示液晶性的温度范围变窄，而太长的间隔基将劣化所得膜在固化之后它的耐热性。因此，各间隔基部分的碳数优选 2 - 6。

对于容易合成的目的来说，反应性氧杂环丁烷部分优选是下式表示的那些中的任何一种：



对于合成本发明的液晶氧杂环丁烷化合物的方法没有特别限制。因此，可使用在有机化学领域中使用的任何常规方法。例如，可通过诸如 Williamson 醚合成之类的方法，通过将氧杂环丁烷部分键合到间隔基部分上，然后通过相同的类似酯合成法，将这些已键合的部分键合到内消旋部分上，从而合成液晶氧杂环丁烷化合物，其中所述内消旋部分是使用缩合剂如 DCC(二环己基碳二亚胺)，通过酯合成法合成的。或者，可通过醚合成，然后用氢醌合成的酯，将氧杂环丁烷基团部分键合到间隔基部分上，并向其上键接一个具有羧基的芳环，从而合成液晶氧杂环丁烷化合物。

在这些合成过程中，由于在两个端基上的氧杂环丁烷基团部分具有阳离子可聚合性，所以需要选择反应条件，同时考虑副反应如在强酸条件下可能发生的聚合和开环反应。氧杂环丁烷基团发生这种副反应的可能性较小，与环氧基团相比，尽管环氧基团也是类似的阳离子可聚合官能团。此外，由于氧杂环丁烷基团可允许与其类似的各种化合物，如醇、酚和羧酸相继反应，视需要可考虑保护基。可通过重结晶或柱色谱精制如此合成的粗液晶氧杂环丁烷化合物。对于高液晶性的化合物来说，重结晶特别有效。即使在常温下不可能重结晶化合物，但可以在冷却到较低温度如 -20℃ 之后能够重结晶。可使用分析装置如 ¹H-NMR(核磁共振)鉴定如此获得的粗液晶氧杂环丁烷化合物。

本发明的液晶氧杂环丁烷化合物优选是式(1)表示的那些，其中

Z^1 和 Z^2 各自独立地为式(2)表示的基团, L^1 和 L^4 各自独立地为 -O-, L^2 为基团 -CO-C-, L^3 为基团 -O-CO-, P^1 和 P^3 各自独立地为 1,4-亚苯基, 和 P^2 为 1,4-亚苯基或甲基-取代的 1,4-亚苯基。

接下来, 描述含有本发明的液晶氧杂环丁烷化合物的可聚合液晶组合物。

本发明的可聚合液晶组合物是含有至少 10% 质量或更多, 优选 30% 质量或更多本发明的液晶氧杂环丁烷化合物的那些。含有小于 10% 质量液晶氧杂环丁烷化合物的组合物的可聚合基团浓度太低, 因此在聚合之后机械强度将不足。

本发明的可聚合液晶组合物包括本发明的液晶氧杂环丁烷化合物和可与其共混而没有妨碍该氧杂环丁烷化合物液晶性的各种化合物。

可与该液晶氧杂化合物共混获得化合物是键接至少一个氧杂环丁烷基团的那些(不包括本发明的液晶氧杂环丁烷化合物); 键接至少一个阳离子可聚合官能团而不是氧杂环丁烷基团(如环氧和乙烯基醚基团)的那些; 和显示向列、胆甾醇或盘状液晶性的各种低分子或聚合物液晶化合物。可共混具有成膜能力的各种聚合物到不干扰实现本发明目的的程度。此外, 为了使本发明的可聚合液晶组合物显示胆甾醇型液晶性, 可共混各种光学活性化合物, 而不管它们是否具有液晶性。在这些化合物当中, 优选键接至少一个阳离子可聚合官能团的那些, 因为当聚合时, 它们可与构成可聚合液晶组合物的本发明液晶氧杂环丁烷化合物共聚。

接下来, 描述可包含在可聚合液晶组合物内的光致阳离子产生剂和/或热致阳离子产生剂(其后可统称为“阳离子产生剂”)。

由于本发明可聚合的液晶组合物包括具有本发明的阳离子可聚合的氧杂环丁烷基团的化合物, 所以优选添加阳离子产生剂, 以聚合该化合物。优选的阳离子产生剂是通过施加外部刺激如光和/或热能产生阳离子的化合物, 如具有三氯甲基或醌二叠氨基的那些和有机铊盐、碘铊盐或铋盐基化合物。视需要, 可结合使用各种敏化剂。

更详细地, 此处所使用的术语“光致阳离子产生剂”表示通过用特

定波长的光辐照可产生阳离子的化合物，和可以是有机铊盐、碘铊盐或铊盐基化合物。这些化合物的反离子优选锑酸根、磷酸根和硼酸根。具体的实例是 $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$ 和 $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ ，其中 Ar 表示苯基或取代苯基。可使用磺酸酯、三嗪、重氮甲烷、 β -酮砜、亚氨基磺酸酯和苯偶姻磺酸酯。

此处所使用的术语“热致阳离子产生剂”表示通过加热它到某一温度可产生阳离子的化合物，和可以是苺铊盐、苺铵盐、苺基吡啶铊盐、苺铊盐、hydradinium 盐、碳酸酯、磺酸酯、胺酰亚胺、五氯化铊-乙酰氯络合物、二芳基碘铊盐-二苺氧基铜，和卤化的硼-叔胺加合物。

或者，可使用其中在形成液晶取向之后或者同时，使已与产生阳离子的化合物如路易斯酸共混的可聚合液晶组合物聚合的方法。然而，按照实际的方式，更优选使用在热或光下诱导阳离子产生的阳离子产生剂，因为在液晶取向校准过程与聚合过程分离的情况下，更加能经常实现充足的液晶取向和聚合度这两方面。

在使用热致阳离子产生剂的情况下，在比热致阳离子产生剂的活化温度低的温度(它通常是 50% 的解离温度)下，进行校准可聚合液晶组合物的热处理，接着进行产生阳离子的步骤，其中在活化温度或更高温度下，进行热处理，解离热致阳离子产生剂，从而使氧杂环丁烷基团与如此产生的阳离子反应。该方法的优点是，可仅采用一套热处理设备进行校准过程和聚合反应。然而，该方法的缺点是，仅采用热，即温差来分开校准和聚合过程，所以在校准过程中可能稍微进行聚合，或在实际的聚合过程中聚合可能进行不充分。

在使用光致阳离子产生剂的情况下，若在光致阳离子产生剂不解离的黑暗条件下，进行在液晶取向内校准的热处理，则可校准可聚合的液晶组合物，同时在校准过程中，维持充分的流动性，而没有聚合或分解。其后，可允许可聚合的液晶组合物聚合，即通过用光固化，以便产生阳离子，所述光来自能发射合适波长光的光源。

由于取决于构成待使用的液晶氧杂环丁烷的内消旋部分或间隔基部分的结构、氧杂环丁烷基团的当量，和在液晶取向内校准的条件，

在可聚合的液晶组合物内添加的阳离子产生剂的用量可发生变化，因此不可能精确地测定它。然而，它的范围通常为 100ppm 质量 - 20% 质量，优选 1000ppm 质量 - 10% 质量，更优选 0.2% 质量 - 7% 质量，和最优选 0.5% 质量 - 5% 质量，以对液晶氧杂环丁烷化合物的比例为单位。用量小于 100ppm 的阳离子产生剂不是优选的，因为产生的阳离子量不足，导致不可能进行聚合。用量大于 20% 质量的阳离子产生剂同样不是优选的，因为将会降低可聚合的液晶组合物的液晶性，从而导致没有充分校准的液晶取向和导致大量已分解的阳离子产生剂残留在所得液晶膜内，并进而劣化其耐光性。

在上述阳离子产生剂当中，特别优选在光作用下能产生阳离子的光致阳离子产生剂，因为它们可产生阳离子并在组合物会显示液晶相的任何温度下聚合(固化)可聚合的液晶组合物。

接下来，描述使用本发明可聚合的液晶组合物生产液晶膜的方法。尽管没有限制，但生产膜的方法优选经历以下所述中包括的每一步。

由本发明可聚合的液晶组合物制造的液晶膜可以呈任何形式，如其中液晶膜保持在校准基质上的形式，即(校准基质/(校准层)/液晶膜)；其中液晶膜转移到透明基质膜而不是校准基质上的形式，即(透明基质膜/液晶膜)；或当它具有自立(self-standing)性能时为液晶膜的单层的形式。

可在本发明中使用的校准基质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、环氧树脂和苯酚树脂之类的膜及其单轴拉伸膜。取决于膜的生产方法，这些膜中的一些对本发明可聚合的液晶组合物显示充足的校准性，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性，则可通过适当的热处理来拉伸膜；进行摩擦处理，其中用人造布沿一个方向摩擦膜，或其中在膜上形成聚酰亚胺、聚乙烯醇或硅烷偶联剂的常规校准层之后摩擦膜；用氧化硅斜向蒸汽沉积；或进行这些处理的结合，以提供校准性。或者，校准基质可以是铝、铁或

铜的金属板和在其上规则地形成表面细小沟道的任何各种玻璃板。

在校准基质不是光学各向同性或使所得液晶膜在打算使用该膜的波长范围内不透明的情况下，可将液晶膜从这一校准基质转移到光学各向同性膜或在打算使用该液晶膜的波长区域内透明的基质上。转移方法可以是在日本专利特开公报 No.4-57017 和 5-333313 中揭示的那些，其中借助粘性粘合剂或粘合剂，在面向另一基质的透明基质上层压位于校准基质上的液晶膜层，并视需要固化粘合剂之后，通过从层压材料中剥离校准基质，仅仅液晶膜被转移到另一基质上，其中所述透明基质不同于校准基质且液晶膜层将转移到其上。

液晶层将转移到其上的透明基质的实例包括三乙酸纤维素如 Fujitack(由 Fuji Photo Film Co.,Ltd.制造)和 Konicatack(由 Konica Corp.制造); 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，偏振器可用作透明膜。或者，可使用石英板或玻璃。可使用偏振器，而与是否使用保护层无关。

对转移液晶膜将使用的粘性粘合剂或粘合剂没有特别限制，只要它具有光学等级即可。因此，可使用常规的丙烯酸-、环氧树脂-、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物-、橡胶-、聚氨酯-基粘合剂或其混合类型，或各种反应性粘合剂如热固化型和/或光固化型或电子束辐射型粘合剂。

反应性粘性粘合剂或粘合剂固化时的反应条件随其配方、粘度及其反应温度的变化而变化。因此，可在恰当地选择的条件下进行固化。例如，可在与此后描述的光致阳离子产生剂所使用的那些相类似的辐射剂量下，使用类似的光源，固化光固化型粘合剂。可在通常 25kV - 200kV，和优选 50kV-100kV 的加速电压下，固化电子辐射固化型粘合剂。

可通过其中将处于熔融态或以溶液形式存在的可聚合的液晶组合物涂布在校准基质上的方法生产液晶膜。干燥、加热在校准层上的涂布层，以使它在液晶取向内校准，并进行用于聚合的光辐射和/或热处

理，从而形成液晶膜。

对制备本发明可聚合液晶组合物的溶液所使用的溶剂没有特别限制，只要它可溶解构成组合物的液晶氧杂环丁烷化合物或其它化合物且在合适的条件下蒸发即可。溶剂的优选实例包括酮如丙酮、甲乙酮和异佛尔酮；醚醇如丁氧基乙醇、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；酯基溶剂如醋酸乙酯、醋酸甲氧基丙酯和乳酸乙酯；苯酚-基溶剂如苯酚和氯代苯酚；酰胺-基溶剂如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮；卤化烃基溶剂如氯仿、四氯乙烷和二氯苯；及其混合物。可将表面活性剂、消泡剂或均化剂加入到溶液中，以便在校准基质上形成均匀的膜层。此外，为了着色的目的，可添加二向色染料、染料或颜料到不干扰显示液晶性的程度。

对涂布本发明可聚合液晶组合物的方法没有特别限制，只要它可确保膜层的均匀即可，因此可使用任何常规的方法如辊涂、口模式涂布、浸涂、幕涂或旋涂方法。可在涂布之后进行除去溶剂的方法，即，使用加热器或热空气吹风加热。

之后，视需要，进行热处理，以便形成液晶取向，接着通过光辐射和/或热处理聚合(固化)。在这种热处理中，加热所使用的可聚合液晶组合物到组合物显示液晶性的温度范围，以便在液晶取向内通过其自身的校准性来校准组合物。由于热处理的条件在最佳条件和极限条件(limit)方面随要使用的可聚合液晶组合物的液晶性行为温度(转变温度)的变化而变化，所以不可能精确地测定它。然而，在通常 10 - 200 °C，优选 20 - 150 °C 的温度范围内进行热处理。低于 10 °C 的温度不是优选的，因为存在组合物可能不会充分地在校准的可能性，而超过 200 °C 的温度同样不是优选的，因为氧杂环丁烷基团和基质可能负面地受到影响。热处理通常进行 3 秒 - 30 分钟，优选 10 秒 - 10 分钟。短于 3 秒的热处理不是优选的，因为存在组合物可能不会完全在液晶相内校准的可能性，而长于 30 分钟的热处理同样不是优选的，因为严重地劣化产率。在通过热处理等使液晶组合物完全在液晶取向

内校准之后，通过聚合固化在校准基质上的组合物。在本发明中，进行聚合/固化工艺，以便通过完全固定校准的液晶取向，改性可聚合的液晶组合物成较硬质的膜层。

由于本发明的可聚合液晶组合物可以阳离子聚合，因此优选使用合适的阳离子产生剂用于聚合/固化。这些阳离子产生剂和使用它们的方法已经相对于以上所述的可聚合液晶组合物描述过。

当使用光致阳离子产生剂时，可使用能发射合适光波的光源发出的光辐照它，以便允许产生阳离子。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要使用的光致阳离子产生剂的类型或用量的变化而变化。然而，通常通过辐照来自光源如金属卤化物灯、高压汞灯、低压汞灯、氙灯、电弧放电灯、激光器和同步加速器辐射光源发出的光来进行光辐射，所述光源具有接近要使用的光致阳离子产生剂的吸收波长的光谱，以便分解光致阳离子产生剂。在累积辐射剂量内，辐射剂量/cm²通常在1-2000mJ，和优选在10-1000mJ范围内。然而，当光致阳离子产生剂的吸收区域与光源的光谱非常不同或可聚合液晶组合物本身可吸收光源波长内的光时，辐射剂量不限于上述范围。在这些情况下，可采用其中使用合适的光敏剂或吸收波长彼此不同的两种或多种光致阳离子产生剂的方法。

通过以上所述的方法生产的液晶组合物层(液晶膜)变为足够坚硬和结实的膜。更具体地，由于通过以上所述的固化反应实现内消旋的三维键接，所以可聚合的液晶组合物不仅耐热性(维持液晶取向的上限温度)得到改进，而且机械强度如耐刮、耐磨性和抗龟裂性得到显著改进，与固化前的组合物相比。本发明在工业意义上来说是非常重要的，因为它可实现直接相反的目的，即同时精确控制液晶取向和改进热/机械强度。

与包括本发明的液晶氧杂环丁烷化合物的可聚合液晶组合物共混的化合物的合适选择能控制校准结构和能产其中向列取向、扭转向列取向、胆甾醇型取向或向列杂化取向被固定的光学膜。取决于校准结构，光学膜具有各种应用。

在这些膜当中，其中向列或扭转向列取向被固定的那些充当光学延迟膜，和可用作 STN-、TN-、OCB-或 HAN-用补偿片或反射型液晶显示器。其中胆甾醇型取向被固定的光学膜可用作提高亮度的偏振反射膜、反射滤色器，和利用反射光颜色变化的各种消色膜，这取决于选择反射导致的视角。其中向列杂化取向被固定的那些可用作光学延迟膜或当从前面观察时利用延迟的波片，和利用延迟的视角依赖关系的不对称本性的视角改进膜，用于 TN-型液晶显示器。此外，具有 1/4 波片功能的那些光学膜与偏振器的结合可用作防眩过滤器，用于反射型液晶显示器和 EL 显示器。

[实施本发明的最佳模式]

参考下述实施例进一步描述本发明，但本发明不应当被限制到这些实施例上。

在实施例中使用的分析方法如下：

(1)¹H-NMR 测量

将化合物溶解在氘化氯仿中，并借助 ¹H-NMR(由 Nippon Electronics Co.,Ltd.制造的 JNM-GX400)，在 400MHz 下测量。

(2)相行为的观察

使用 Olympus BH2 偏光显微镜，同时在 Mettler 热台上加热，观察液晶相行为。

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

在相行为的说明中，“C”表示液晶相，“Nm”表示向列相，和“Iso”表示各向同性液晶相。

(3)液晶膜的参数测量

使用由 Oji Keisokukiki Co.,Ltd.制造的 KOBRA-20ADH，测量向列取向的延迟。

使用由 SHINTECH,Inc.制造的 Optipro，测量扭转向列结构的扭转角和延迟。

实施例 1(液晶氧杂环丁烷化合物 1 的合成)

向 2L 茄形烧瓶中引入 46.3g(0.40mol)3-羟甲基-3-乙基氧杂环丁烷(产品名称:由 Toagosei Co.,Ltd. 制造的 OXT-101)、250.3g(1.16mol)1,4-二溴丁烷(试剂,由 Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd. 制造)和 275ml 己烷。将 500ml 含有 2g 四正丁基溴化铵(试剂,由 Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd. 制造)的 33% 氢氧化钠水溶液加入到该混合物中,并剧烈搅拌 5 小时。在 80℃ 的温度下回流混合物 1 小时之后,向其中加入 500ml 去离子水,以便将混合物分离成有机相和水相。用 160ml 己烷萃取水相 3 次。在硫酸镁上干燥有机相与萃取相之后,真空蒸馏出溶剂。真空蒸馏所得透明液体,从而在 109℃/532Pa 下获得 44.5g (0.18mol) 作为馏出液的 3-[(4-溴丁氧基)甲基]-3-乙基氧杂环丁烷(产率:44%,用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定)。

在 300ml 三颈烧瓶中,将 5.2g(31mmol)对羟基苯甲酸乙酯、4.7g(34mmol)无水碳酸钾和 7.8g(31mmol)3-[(4-溴丁氧基)甲基]-3-乙基氧杂环丁烷溶解在 50ml 二甲基甲酰胺内。在溶液保持混浊之后,加热溶液到 80℃ 的温度并搅拌 4 小时,完全真空蒸馏出溶剂。向所得黄色油状物中加入 15ml 7% 氢氧化钠水溶液和 15ml 甲醇。回流混合物 2.5 小时。将 1N(当量浓度)盐酸加入到混合物中,以便调节 pH 到约 3。过滤所得白色沉淀并真空干燥,从而获得 8.6g(28mmol) 4-[7-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-1,6-二氧庚基]苯甲酸(产率:89%,用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定)。所得没有化合物不再纯化并在下述反应使用。

向 100ml 三颈烧瓶中引入 1.1g(9.6mmol)甲磺酰氯、0.1g 硝基苯和 10ml 四氢呋喃。向该混合物中加入在 1.3g(10mmol)二异丙基乙胺和 10ml 四氢呋喃中溶解 3.1g(10mmol)4-[7-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-1,6-二氧庚基]苯甲酸获得的溶液,同时用冰冷却混合物。在其温度回到室温之后搅拌混合物 2 小时。向该混合物中加入在 8ml 四氢呋喃、0.3g 二甲基氨基吡啶和 1.0g 三乙胺中溶解 0.54g (4.8mmol)氢醌获得的溶液。回流混合物 3 小时。在冷却混合物之后,从甲醇中重结晶所得白色沉淀,从而获得 1.9g(2.8mmol)下式表示的预期液晶氧杂环丁烷化合物 1(产率:55%,用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定)。

[液晶氧杂环丁烷化合物 1]

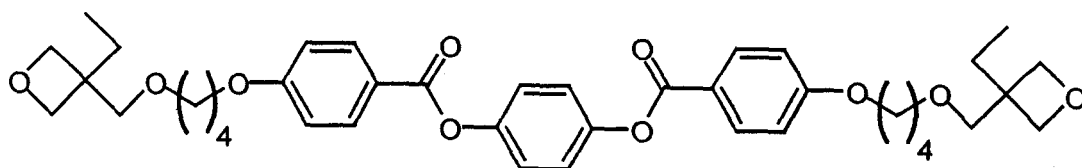


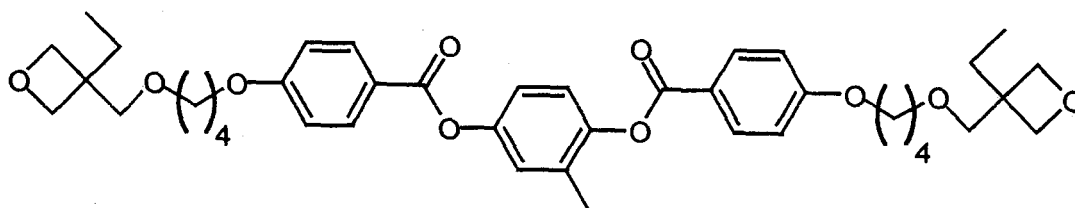
图 1 示出了所得液晶氧杂环丁烷化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。所得液晶氧杂环丁烷化合物的相行为和相转变温度如下:

[液晶相行为和相转变温度]

C - 65°C - Nm - 94°C - Iso

实施例 2(液晶氧杂环丁烷化合物 2 的合成)

重复实施例 1 的步骤, 从而合成粗 4-[7-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-1,6-二氧庚基]苯甲酸。向 100ml 三颈烧瓶中引入 1.1g(9.6mmol) 甲磺酰氯、0.1g 硝基苯和 10ml 四氢呋喃, 接着添加在 1.3g(10mmol) 二异丙基乙胺和 10ml 四氢呋喃中溶解 3.1g(10mmol) 4-[7-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-1,6-二氧庚基]苯甲酸获得的溶液, 同时用冰冷却混合物。在其温度回到室温之后搅拌混合物 2 小时。向该混合物中加入在 8ml 四氢呋喃、0.3g 二甲基氨基吡啶和 1.0g 三乙胺中溶解 0.6g (4.8mmol) 甲基氯醌获得的溶液。回流混合物 3 小时。在冷却混合物之后, 添加 20ml 饱和氯化钠溶液和 50ml 二氯甲烷, 以便将混合物分离成有机相和水相。用 20ml 二氯甲烷萃取水相 2 次。在无水硫酸镁上干燥有机相和萃取相之后, 真空蒸馏出溶剂, 从而获得透明的油状产品。采用硅胶色谱, 使用己烷-醋酸乙酯的混合溶剂(己烷:醋酸乙酯 = 2:1 体积比)作为流动相, 纯化所得油状产品, 从而获得 2.8g(4.0mmol) 下式表示的预期液晶氧杂环丁烷化合物 2(产率: 83%, 用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定)。



实施例 3(液晶氧杂环丁烷化合物 3 的合成)

向 300ml 三颈烧瓶中引入 25.4g 2,3-二氢吡喃(试剂, 由 Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)、41.4g 对羟基苯甲酸(试剂, 由 Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)和 3.7g 对甲苯磺酸吡啶鎓(试剂, 由 Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)。在添加 20ml 二氯甲烷和 80ml 无水醚之后, 溶解混合物。在剧烈搅拌混合物约 3 小时之后, 用 70ml 10% 氢氧化钠水溶液萃取 3 次。用 1N 盐酸中和所得萃取溶液, 直到 pH 变为 6。过滤所得沉淀并真空干燥, 从而获得 57.4g 粗对四氢吡喃基氧基苯甲酸。

向配有机械搅拌器、滴液漏斗和 Dimroth 冷凝器的 500ml 三颈烧瓶中引入 5.73g 甲磺酰氯、0.6g 硝基苯和 20g 四氢吡喃。通过滴液漏斗向该混合物中加入在 6.46g 二异丙基乙胺和 50g 四氢吡喃溶解 11.1g 粗对四氢吡喃基氧基苯甲酸而获得的溶液, 同时用冰冷却混合物。在搅拌混合物 1 小时同时用冰冷却之后, 向同时用冰冷却的混合物中加入在 6.67g 三乙胺和 50g 四氢吡喃中溶解 12.2g 对辛氧基苯酚(由 Kanto Kagaku 制造的试剂)而获得的溶液。回流混合物 1 小时, 冷却反应溶液, 然后用二乙醚萃取。在用 1N 盐酸洗涤有机相 3 次并用氢氧化钠洗涤 1 次之后, 真空蒸馏出溶剂。向所得油状产品中加入 20ml 四氢吡喃和 20ml 1N 盐酸。回流混合物 1 小时。将 50ml 二氯甲烷加入到所得反应溶液中, 以便从其中分离有机相。在用 1N 盐酸和氯化钠水溶液洗涤有机相, 然后在无水硫酸镁上干燥之后, 将其过滤。真空蒸馏出溶剂。从醋酸乙酯/己烷中重结晶所得粗对羟基苯甲酸对辛氧基苯酚酯, 从而获得 5.13g 粗对羟基苯甲酸对辛氧基苯酚酯。用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定所得化合物。

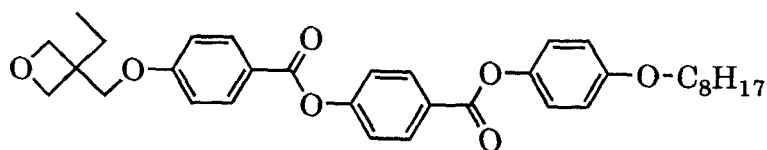
向配有滴液漏斗和 Dimroth 冷凝器的 200ml 三颈烧瓶中引入 20g 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(产品名称: 由 Toagosei Co.,Ltd.制造的 OXT-101)、17.4g 三乙胺和 50ml 二乙醚。在冰浴中冷却混合物。通过滴液漏斗, 将 25ml 在二乙醚中溶解 19.7g 甲磺酰氯获得的溶液缓慢加入到混合物中。在移走冰浴并搅拌混合物 1 小时之后, 过滤出沉淀的胺盐, 真空浓缩残留的反应溶液, 从而获得粗的甲磺酸盐(mesilate)。

向配有机械搅拌器和 Dimroth 冷凝器的 200ml 三颈烧瓶中引入粗的甲磺酸盐，并向其中加入 23.8g 对羟基苯甲酸乙酯(试剂，由 Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)和 29.7g 碳酸钾(由 Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的头等试剂)。最后，添加二甲基甲酰胺，以便总量为 180ml。加热混合物到 100℃ 的温度，并采用机械搅拌器搅拌 4 小时。然后在混合物冷却到室温并过滤出沉淀的盐之后，从其中真空蒸馏出溶剂并真空干燥，从而获得粗酯化合物。

向配有 Dimroth 冷凝器的 200ml 茄形烧瓶中引入该粗酯化合物和 50ml(61.4g)18.5%氢氧化钾水溶液。回流混合物 3 小时。在 2L 烧杯中，将所得反应溶液倾入 700ml 冰水内，以便制造透明溶液。在搅拌下将该溶液加入到 40ml(65.8g)39% 硫酸氢钠水溶液中。结果，沉淀并进而过滤沉积物，从而获得粗对-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-甲氧基苯甲酸。从水/乙腈中重结晶所得粗晶体，并真空干燥，从而获得 29.3g 对-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-甲氧基苯甲酸。

向配有机械搅拌器、滴液漏斗和 Dimroth 冷凝器的 200ml 三颈烧瓶中引入 1.72g 甲磺酰氯、0.2g 硝基苯和 10ml 四氢呋喃。在冰浴中冷却混合物。通过滴液漏斗缓慢添加在 1.94g 二异丙基乙胺和 20ml 四氢呋喃中溶解 3.54g 对-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)-甲氧基苯甲酸而获得的溶液之后，移走冰浴。搅拌混合物 1 小时。向该混合物中进一步添加在 1.82g 三乙胺和 20ml 四氢呋喃中溶解 5.13g 对羟基苯甲酸对辛氧基苯酚酯而获得的溶液。在 70℃ 的温度下搅拌混合物 1 小时。冷却所得反应溶液并通过添加 1N 盐酸和二乙醚而分离。用氯化钠水溶液洗涤有机相 3 次，在硫酸镁上干燥，并过滤。真空蒸馏出溶剂，从而获得白色固体。从醋酸乙酯/甲醇中重结晶所得固体，并真空干燥，从而获得 6.1g 具有下式表示结构的液晶氧杂环丁烷化合物 3。图 2 示出了该液晶氧杂环丁烷化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱。化合物 3 的相行为和相转变温度如下。

[液晶氧杂环丁烷化合物 3]



[液晶相行为和相转变温度]

C - 98°C - Nm - 137°C - Iso

实施例 4(可聚合液晶组合物 4 的制备)

将分别在实施例 1 和 3 中合成的 1.0g 液晶化合物 1 和 1.0g 液晶化合物 3 溶解在 10ml 二氯甲烷中并使之均匀。真空蒸馏出溶剂，从而获得可聚合的液晶组合物 4。所得组合物 4 的相行为和相转变温度如下。

[液晶相行为和相转变温度]

C - 46°C - Nm - 82°C - Iso

实施例 5(使用液晶化合物 1 生产液晶膜)

将实施例 1 合成的 0.25g 液晶氧杂环丁烷化合物 1 溶解在 2.5ml 环己酮中，并在暗处向该溶液中加入 0.02g 含 50% 三芳基铈六氟铈酸盐(由 Aldrich Co.制造的试剂)的碳酸亚丙酯溶液。采用孔径为 0.45 微米的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物，从而制备可聚合液晶组合物的溶液。

在 50 微米厚的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(产品名称: 由 Toray Industries, Inc.制造的 T-60)上旋涂所得溶液，其中所述 PET 膜的表面已采用人造布进行摩擦处理，然后在热板上在 60°C 的温度下干燥。在空气氛围下，用累积辐射剂量为 450mJ/cm² 来自高压汞灯的紫外光辐照在该膜上的所得可聚合液晶组合物层，同时在 75°C 的温度下加热，然后冷却，从而获得固化的液晶组合物层(液晶膜)。

由于用作基质的聚对苯二甲酸乙二酯膜的双折射率大，并因此不优选在光学膜中使用，将所得膜(液晶组合物层)通过紫外固化型粘合

剂(产品名称:由 Toagosei Co.,Ltd.制造的 UV-3400)转移到三乙酸纤维素(TAC)膜上,从而获得光学膜 A。更具体地,将厚度为 5 微米的 UV-3400 粘合剂涂布在 PET 膜上的固化液晶组合物层上,并与 TAC 膜一起层压。在层压材料从 TAC 膜一侧进行 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外光辐照,以便固化粘合剂之后,剥离 PET 膜,从而获得光学膜 A。

通过偏光显微镜观察所得光学膜 A,结果证明它显示出单畴均匀的向列液晶取向,而没有出现旋错,和延迟(双折射的产品和液晶组合物层的厚度)为 115nm 。此后,仅仅液晶组合物层部分被刮掉,并使用 DSC 测量其玻璃化转变温度。结果,发现为 105°C 。光学膜 A 的液晶组合物层的铅笔硬度为 2H 数量级,因此证明该层具有充足的硬度。如上所述,证明使用液晶氧杂环丁烷化合物 1 在液晶取向内被固定之后,能产生在液晶取向内的校准性、热稳定性和强度优良的膜。

实施例 6(使用可聚合的液晶组合物 4 生产液晶膜)

将 0.25g 实施例 4 合成的可聚合液晶组合物 4 层溶解在 2.5ml 三乙二醇二甲醚中。在暗处向该溶液中添加 0.02g 含 50% 三芳基铯六氟锑酸盐(由 Aldrich Co.制造的试剂)的碳酸亚丙酯溶液。采用孔径为 0.45 微米的聚四氟乙烯过滤器过滤不溶物,从而制备可聚合液晶组合物溶液。

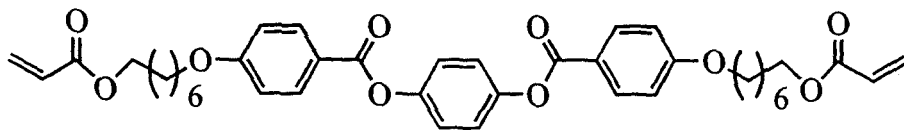
使用所得溶液重复实施例 5 的步骤,从而获得光学膜 C。通过偏光显微镜观察所得光学膜 C,结果证明它显示出单畴均匀的向列液晶取向,而没有出现旋错。当从前面观测光学膜 C 时,它具有 120nm 的延迟,这在单轴向列取向中类似地观察到。然而,当沿摩擦方向倾斜地观测光学膜 C 时,表观延迟随膜的倾斜方向的变化而变化。由此发现,液晶组合物层具有杂化的取向,其中其取向发现在厚度发现上发生变化。采用如图 5 所示的排列,使用 KOBRA-20AH 测量延迟。图 4 示出了结果。此后,仅仅液晶组合物层部分被刮掉,并使用 DSC 测量其玻璃化转变温度。结果,发现为 100°C 。光学膜 C 的液晶组合物层的铅笔硬度为 2H 数量级,因此证明该层具有充足的硬度。如上

所述，证明使用可聚合的液晶组合物层 4 在液晶取向内被固定之后，能产生在杂化取向内校准的膜，该膜在液晶取向内的校准性和热稳定性和强度方面优良。

对比例 1(使用液晶丙烯酸酯化合物 5 生产液晶膜)

通过重复实施例 5 的步骤试图生产光学膜，所不同的是使用具有以下式表示的结构且根据“Makromol. Chem., 190, 2255-2268(1989)”中所述的方法合成的液晶丙烯酸酯化合物 5 替代液晶氧杂环丁烷化合物 1，和使用光聚合引发剂(产品名称：由 Ciba-Geigy Limited 制造的 Irgacure 651)替代含有 50% 三芳基铀六氟锑酸盐(由 Aldrich Co. 制造的试剂)的碳酸亚丙酯溶液。

[液晶丙烯酸酯化合物 5]



认为在空气氛围下，即使在 $450\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的累积辐射剂量下，来自高压汞灯的紫外光辐照它，液晶组合物的固化仍没有进行。不能获得具有充足机械强度的膜。

实施例 7

使用无载体的粘性粘合剂，层压实施例 5 生产的延迟为 115nm 的光学膜 A 和用与实施例 5 相同的步骤但变化液晶组合物层而获得的延迟为 265nm 的光学膜 B，以便慢轴形成 65° 的角，从而获得宽带宽 $\lambda/4$ 的波片。组合起偏器 1 和包括宽带宽 $\lambda/4$ 的波片 2(光学膜 B)的 TFT-TN 型液晶室 4、起偏器 3(光学膜 A)和反射器 43，从而生产图 3 所示排列的液晶显示器。在图 3 中，起偏器 1 的双箭头表示吸收方向、光学膜 B 的双箭头表示慢轴的方向(摩擦方向)，附图标记 41 表示 TN 室 4 的上部摩擦方向，和附图标记 42 表示 TN 室 4 的下部摩擦方向。结

果证明, 获得反差比(CR)=8, 即优良的白色和黑色图象。显示器的视角没有显著的差别, 与包括常规使用的 Arton 膜、宽带宽 $\lambda/4$ 的波片的液晶显示器(由 JSR 制造)的视角相比。当没有使用光学膜 A 和 B 时, 即使其余组件不管如何排列, 也不能获得高反差图象。

[工业实用性]

液晶氧杂环丁烷化合物和含有它的可聚合液晶组合物层的校准性优良。通过固化本发明的液晶组合物层获得的液晶膜和光学膜的耐热性(玻璃转变点)和硬度高且机械强度优良, 因此用作各种液晶显示器的延迟膜。

[附图的简要说明]

图 1 是实施例 1 合成的液晶氧杂环丁烷化合物 1 的 NMR 谱。

图 2 是实施例 3 合成的液晶氧杂环丁烷化合物 3 的 NMR 谱。

图 3 是实施例 7 使用的液晶显示器的透视图, 其中也示出了各轴的排列。

图 4 示出了实施例 6 中进行的延迟测量结果。

图 5 示出了在实施例 6 中进行的延迟测量所使用的组件的排列。

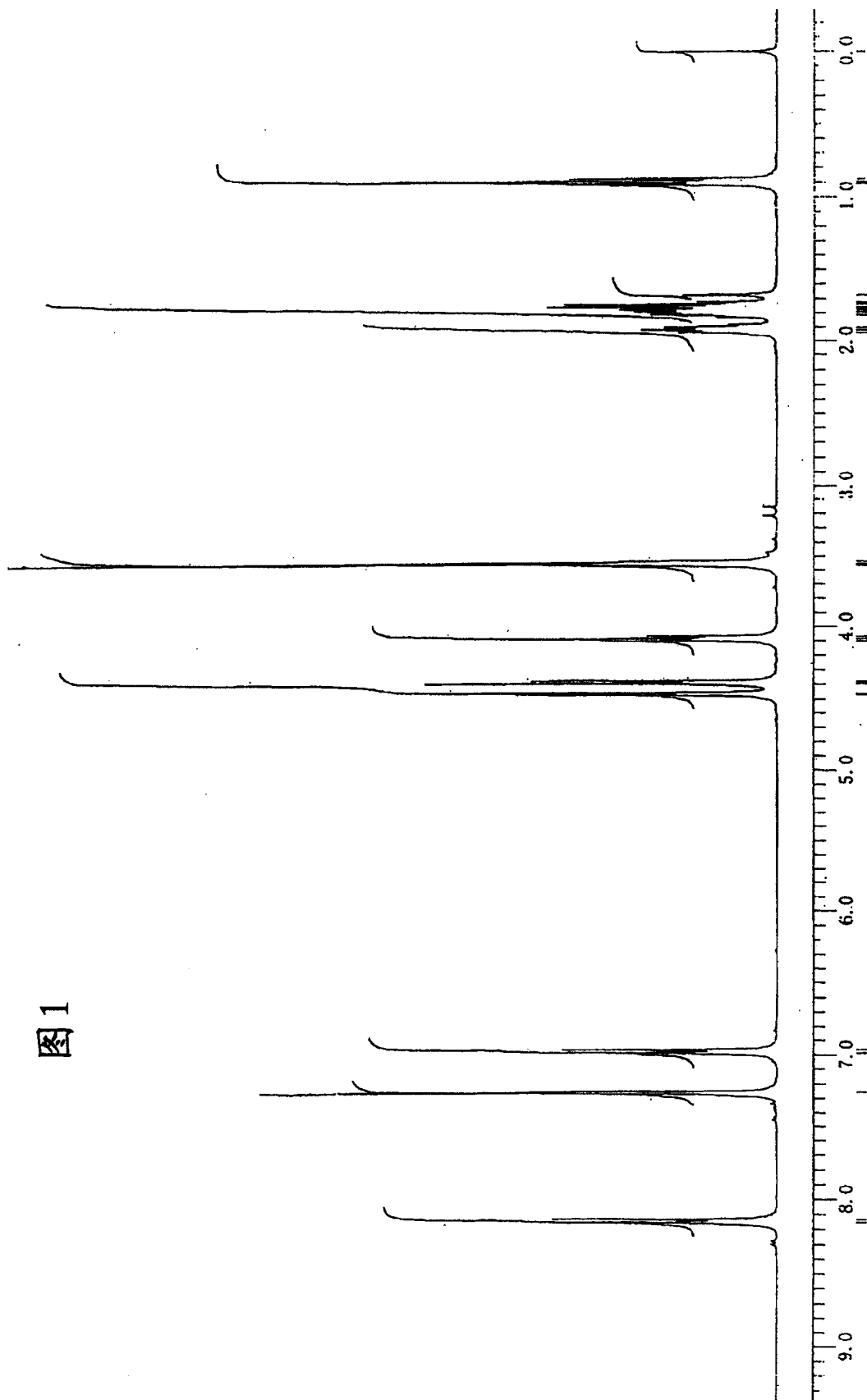
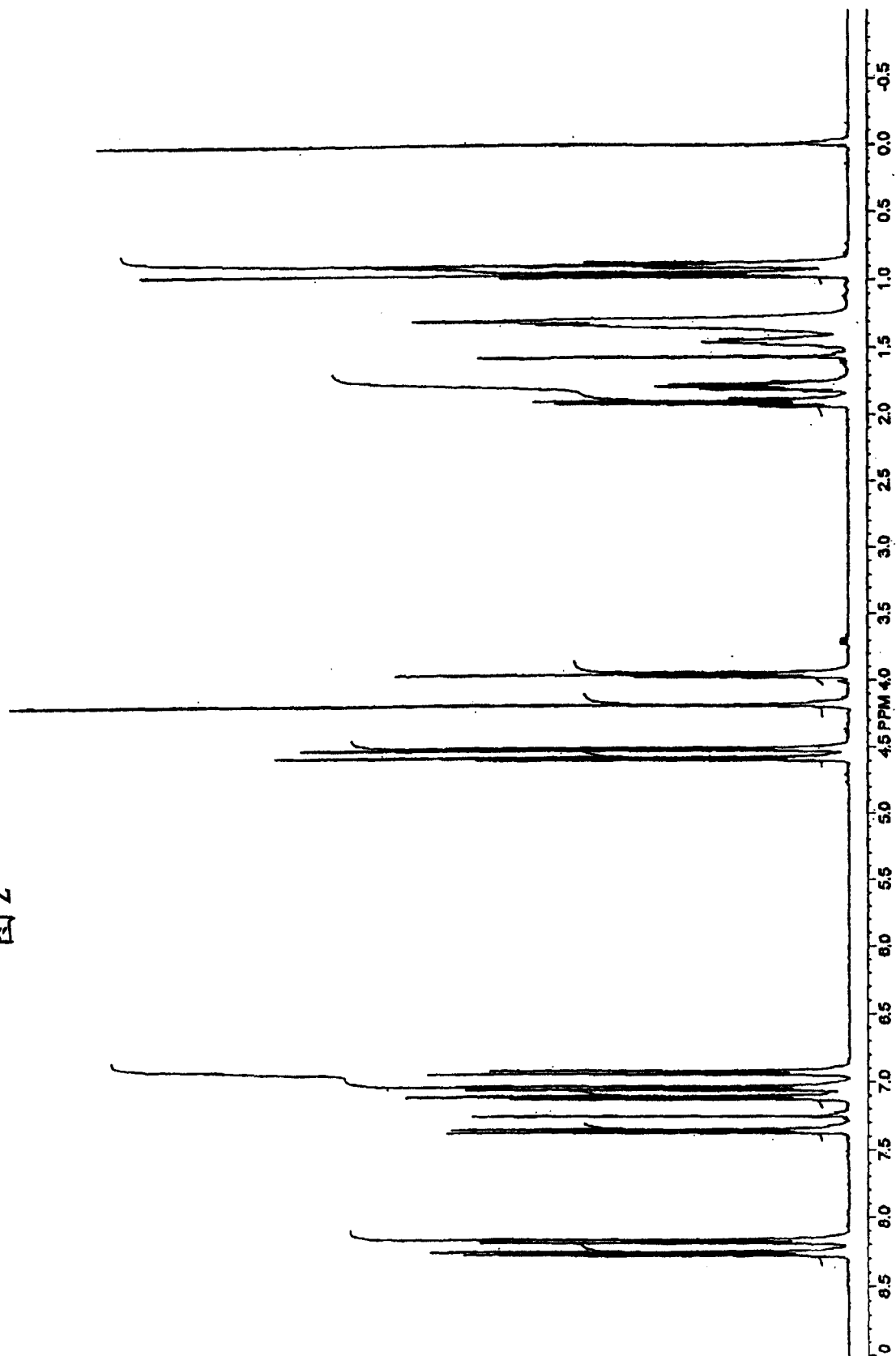


图1

图2



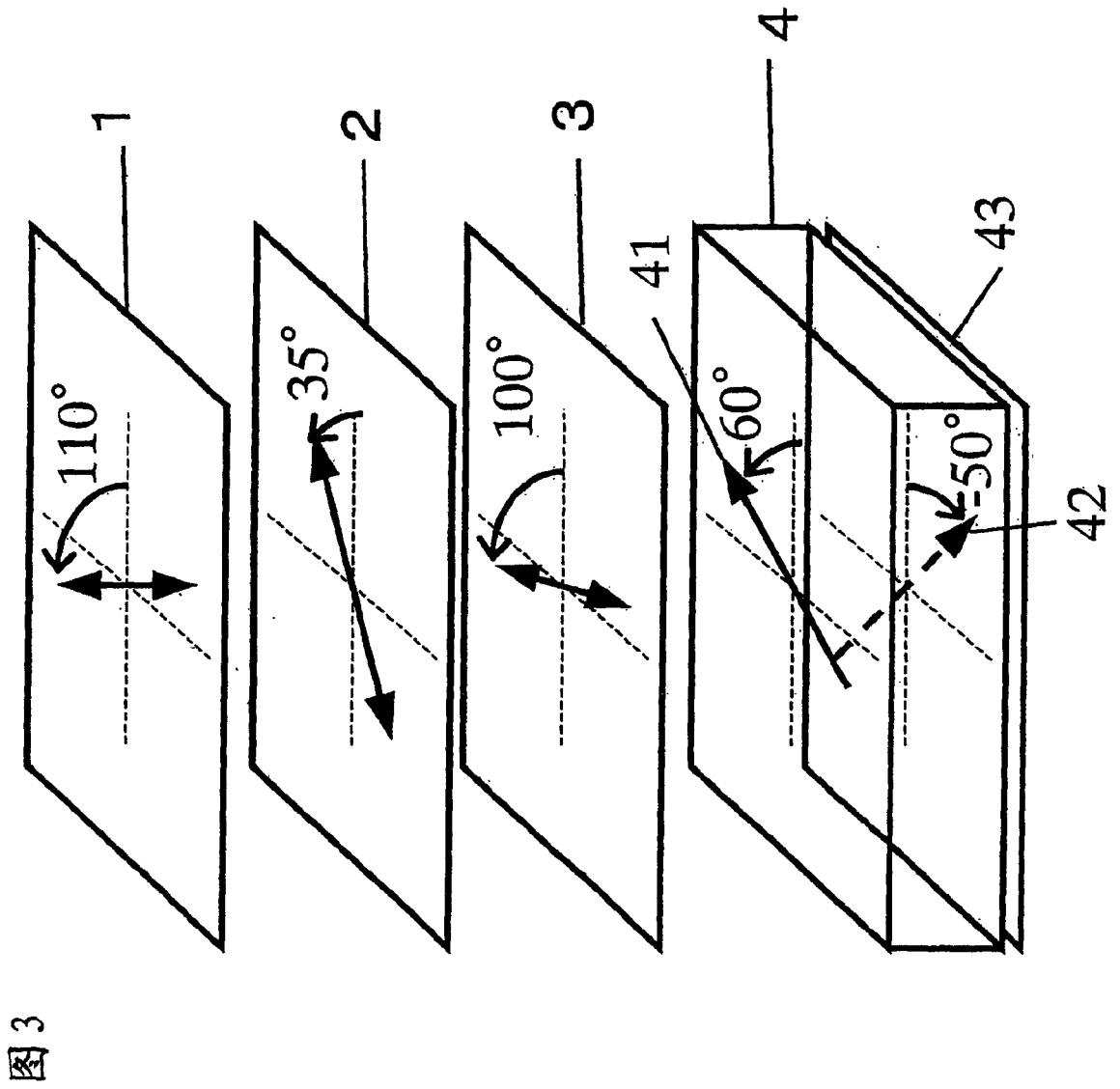


图3

图4

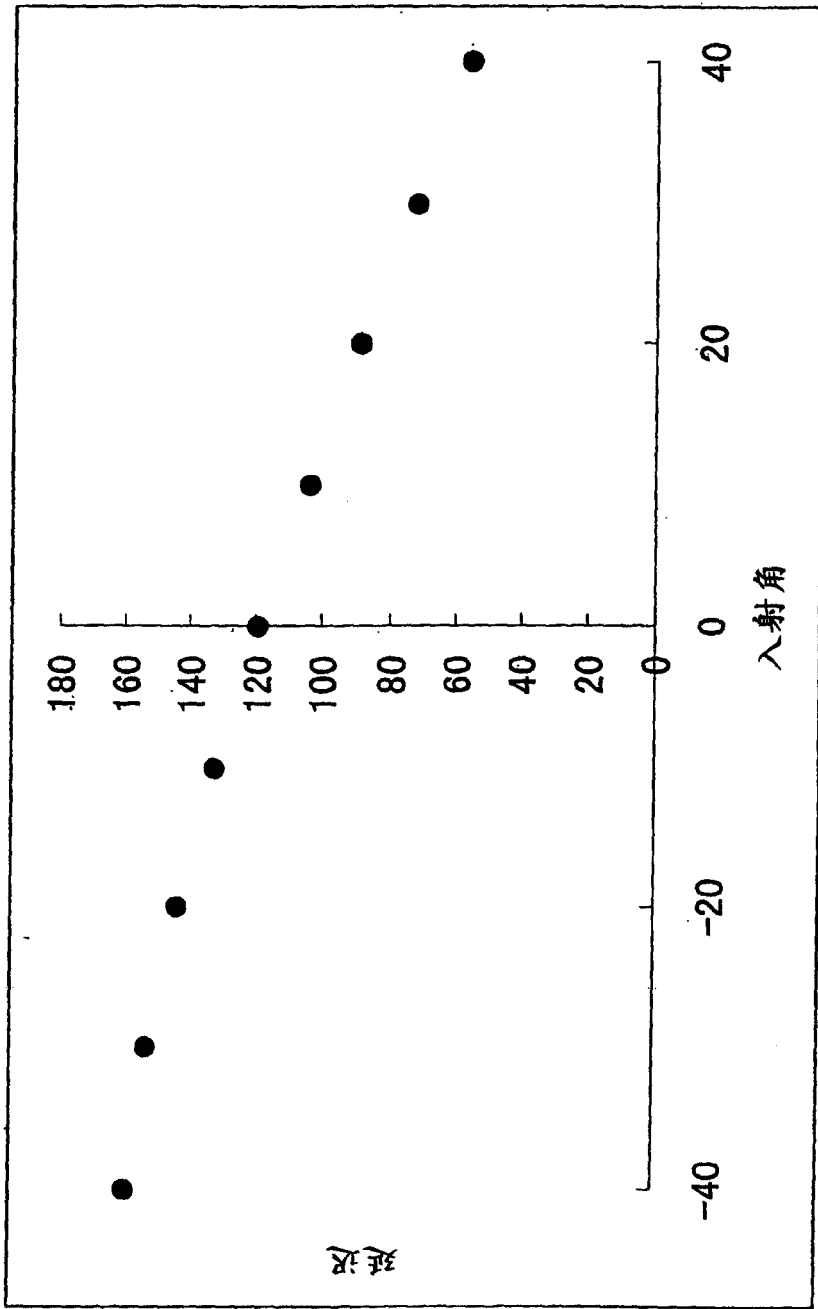
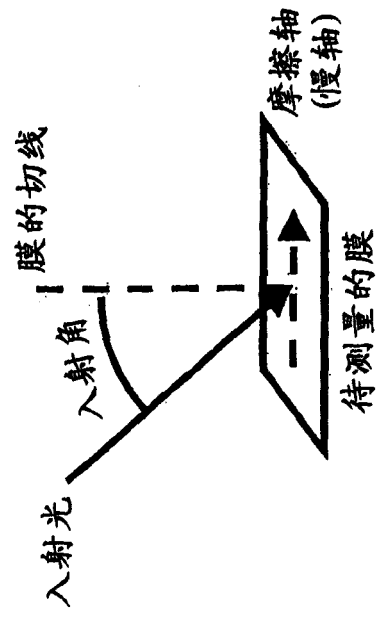


图5



专利名称(译)	液晶氧杂环丁烷化合物、可聚合的液晶组合物、生产液晶膜的方法、光学膜和液晶显示器		
公开(公告)号	CN1556799A	公开(公告)日	2004-12-22
申请号	CN02818357.6	申请日	2002-09-06
[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	松本卓也 真崎仁诗		
发明人	松本卓也 真崎仁诗		
IPC分类号	G02F1/1335 C07D305/06 C08G65/18 C09K19/34 C09K19/38 G02F1/13363		
CPC分类号	C07D305/06 C09K19/38 C09K2019/3416 C09K2219/03 Y10T428/10 Y10T428/1036		
优先权	2001286652 2001-09-20 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种式表示的新型液晶化合物： $Z1 - (CH_2)_n - L1 - P1 - L2 - P2 - L3 - P3 - L4 - (CH_2)_m - Z2$ (1)其中Z1和Z2各自独立地为下式(2)、(3)和(4)任何一个表示的基团，L1、L2、L3和L4各自独立地表示直键或任何一个 - O - 、 - O - CO - 或 - CO - O - 表示的基团，P1和P2各自独立地为下式(5)表示的基团，和P3表示直键或下式(5)表示的基团，n和m各自独立地为0 - 8的整数；如右式其中X选自氢、甲基或卤素，和提供光学膜，该光学膜具有保留已固定的校准液晶取向和机械强度的优良能力。

