(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118900899 A
(43)申请公布日 2024.11.05

(21)申请号 202380029004.X
(22)申请日 2023.03.07
(30)优先权数据
2022-044888 2022.03.22 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/008490 2023.03.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/181907 JA 2023.09.28
(71)申请人 三菱化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 朝户良辅 志贺靖 高见芳惠 秋山诚治 大泽辉恒 小岛奏也 大泉淳一
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 王轩
(51)Int.Cl.
C09B 31/043(2006.01)
C09B 31/18(2006.01)
C09B 67/20(2006.01)
G02B 5/30(2006.01)
G02F 1/1335(2006.01)

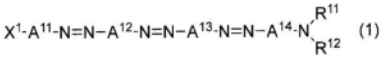
权利要求书2页 说明书71页

(54)发明名称

化合物、各向异性色素膜形成用组合物、各向异性色素膜及光学元件

(57)摘要

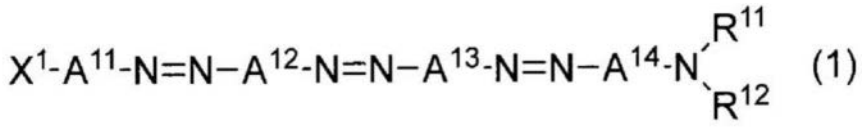
一种化合物，其以下述式(1)表示。式(1)中，-X^1表示1价有机基团。-R^{11}表示被1个以上氟原子取代的烷基。-R^{12}表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基。-R^{11}及-R^{12}任选成为一体而形成环。-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-各自独立地表示任选具有取代基的1,4-亚苯基。



(1)

CN 118900899 A

1.一种化合物,其以下述式(1)表示,



式(1)中,

-X^1表示1价有机基团,

-R^{11}表示被1个以上氟原子取代的烷基,

-R^{12}表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基,

-R^{11}的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^{12}的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基任选进一步具有取代基,

而且,-R^{11}的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^{12}的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或-CCl_2-置换而成的结构,也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构,

-R^{11}及-R^{12}任选成为一体而形成环,该环任选具有取代基,

-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-各自独立地表示任选具有取代基的1,4-亚苯基。

2.根据权利要求1所述的化合物,其中,

所述式(1)中的-R^{11}为被1个以上且5个以下氟原子取代的烷基。

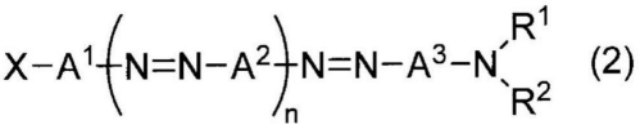
3.根据权利要求1所述的化合物,其中,

所述式(1)中的-R^{11}为被1个以上氟原子取代的碳原子数为1以上且10以下的烷基。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的化合物,其中,

所述式(1)中的-X^1为氢原子、-R^a、-O-R^a、-NH-R^a、-C(=O)-R^a、-C(=O)-O-R^a、-C(=O)-NH-R^a、-C(=O)-N(-R^b)-R^a、-O-C(=O)-R^a、-NH-C(=O)-R^a、-N(-R^b)-C(=O)-R^a、或-S-R^a,-R^a及-R^b各自独立地表示任选具有支链的碳原子数1～15的烷基、构成环的原子的数量为5～14的环烷基、或构成环的原子的数量为5～14的芳基,所述烷基、环烷基及芳基分别任选具有取代基,而且,-R^a及-R^b任选成为一体而形成碳原子数2～15的环,该环任选具有取代基,而且,所述烷基、环烷基、芳基及R^a与R^b成为一体而形成的环中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、或-CCl_2-置换而成的结构,也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

5.一种各向异性色素膜形成用组合物,其包含以下述式(2)表示的化合物、和聚合性液晶化合物,



式(2)中,

-X表示1价有机基团,

-R^1表示被1个以上氟原子取代的烷基,

-R^2表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基，

-R^1的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^2的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基任选进一步具有取代基，

而且，-R^1的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^2的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或-CCl_2-置换而成的结构，也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构，

-R^1及-R^2任选成为一体而形成环，该环任选具有取代基，

-A^1-、-A^2-及-A^3-各自独立地表示任选具有取代基的芳香族烃环的2价基团，

n表示1、2或3，

在n为2或3的情况下，多个-A^2-任选彼此相同或不同。

6.根据权利要求5所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的-A^3-为任选具有取代基的1,4-亚苯基。

7.根据权利要求5或6所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的-A^2-为任选具有取代基的1,4-亚苯基。

8.根据权利要求5～7中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的-A^1-为任选具有取代基的1,4-亚苯基。

9.根据权利要求5～8中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的n为2。

10.根据权利要求5～9中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的-R^1为被1个以上且5个以下氟原子取代的烷基。

11.根据权利要求5～9中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的-R^1为被1个以上氟原子取代的碳原子数为1以上且10以下的烷基。

12.根据权利要求5～11中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述式(2)中的X为氢原子、-R^a、-O-R^a、-NH-R^a、-C(=O)-R^a、-C(=O)-O-R^a、-C(=O)-NH-R^a、-C(=O)-N(-R^b)-R^a、-O-C(=O)-R^a、-NH-C(=O)-R^a、-N(-R^b)-C(=O)-R^a、或-S-R^a，-R^a及-R^b各自独立地表示任选具有支链的碳原子数1～15的烷基、构成环的原子的数量为5～14的环烷基、或构成环的原子的数量为5～14的芳基，所述烷基、环烷基及芳基分别任选具有取代基，而且，-R^a及-R^b任选成为一体而形成碳原子数2～15的环，该环任选具有取代基，而且，所述烷基、环烷基、芳基及R^a与R^b成为一体而形成的环中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、或-CCl_2-置换而成的结构，也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

13.根据权利要求5～12中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物，其中，

所述聚合性液晶化合物为不具有重复结构单元的低分子聚合性液晶化合物。

14.一种各向异性色素膜，其是使用权利要求5～13中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物而形成的。

15.一种光学元件，其包含权利要求14所述的各向异性色素膜。

化合物、各向异性色素膜形成用组合物、各向异性色素膜及光学元件

技术领域

[0001] 本发明涉及对于调光元件、液晶元件(LCD)及有机电致发光元件(OLED)的显示元件中具备的偏振膜等有用的化合物。另外,本发明涉及各向异性色素膜形成用组合物、各向异性色素膜及光学元件。

背景技术

[0002] 在LCD中,为了控制显示时的旋光性、双折射性而使用了直线偏振膜及圆偏振膜。在OLED中,为了防止亮处的外部光的反射而使用了圆偏振膜。

[0003] 目前,作为这样的偏振膜,已知包含例如用低浓度的碘将聚乙烯醇(PVA)染色而成的偏振膜(碘-PVA偏振膜)(专利文献1)。然而,设为低浓度的碘-PVA偏振片根据使用环境而存在碘发生升华、变质、色调改变的问题、发生因PVA的拉伸松弛而导致的翘曲的问题。

[0004] 对此,还已知涂布含有色素的液晶组合物而形成的各向异性色素膜作为偏振膜而发挥功能(专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平1-105204号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2013-210624号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 对于涂布含有色素的液晶组合物而形成的偏振膜而言,期望其即使是薄膜也具有高的光吸收选择性能,在350nm～800nm的波长范围中不发生漏光。为此,使用了多种二色比良好的色素,但在该情况下,需要调节所使用的色素的吸收波长,以便全面地吸收350nm～800nm的波长范围。

[0011] 本发明的目的在于提供适合吸收波长、能够实现吸收极大波长的短波长化、得到的各向异性色素膜即使在短波长范围中也显示出高的二色性这样的化合物、包含该化合物的各向异性色素膜形成用组合物、各向异性色素膜及光学元件。

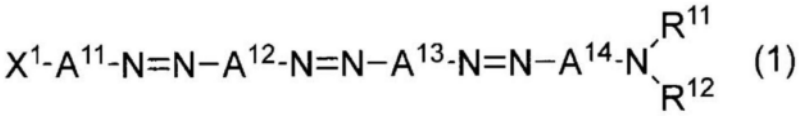
[0012] 解决问题的方法

[0013] 本发明人等发现,具有特定结构的化合物可以解决上述课题。

[0014] 即,本发明具有以下的方式。

[0015] [1]一种化合物,其以下述式(1)表示,

[0016] [化学式1]

[0017] 

$$X^1\text{-}A^{11}\text{-}N{=}N\text{-}A^{12}\text{-}N{=}N\text{-}A^{13}\text{-}N{=}N\text{-}A^{14}\text{-}N\begin{matrix}R^{11}\\R^{12}\end{matrix} \quad (1)$$

[0018] 式(1)中，

[0019] $-X^1$表示1价有机基团，

[0020] $-R^{11}$表示被1个以上氟原子取代的烷基，

[0021] $-R^{12}$表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基，

[0022] $-R^{11}$的被1个以上氟原子取代的烷基、$-R^{12}$的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基任选进一步具有取代基，

[0023] 而且，$-R^{11}$的被1个以上氟原子取代的烷基、$-R^{12}$的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或$-CCl_2-$置换(displace)而成的结构，也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构，

[0024] $-R^{11}$及$-R^{12}$任选成为一体而形成环，该环任选具有取代基，

[0025] $-A^{11}-$、$-A^{12}-$、$-A^{13}-$及$-A^{14}-$各自独立地表示任选具有取代基的1,4-亚苯基。

[0026] [2]根据[1]所述的化合物，其中，

[0027] 上述式(1)中的$-R^{11}$为被1个以上且5个以下氟原子取代的烷基。

[0028] [3]根据[1]所述的化合物，其中，

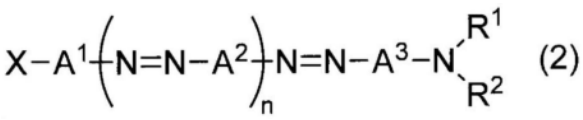
[0029] 上述式(1)中的$-R^{11}$为被1个以上氟原子取代的碳原子数为1以上且10以下的烷基。

[0030] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的化合物，其中，

[0031] 上述式(1)中的$-X^1$为氢原子、$-R^a$、$-O-R^a$、$-NH-R^a$、$-C(=O)-R^a$、$-C(=O)-O-R^a$、$-C(=O)-NH-R^a$、$-C(=O)-N(-R^b)-R^a$、$-O-C(=O)-R^a$、$-NH-C(=O)-R^a$、$-N(-R^b)-C(=O)-R^a$、或$-S-R^a$，$-R^a$及$-R^b$各自独立地表示任选具有支链的碳原子数1～15的烷基、构成环的原子的数量为5～14的环烷基、或构成环的原子的数量为5～14的芳基，上述烷基、环烷基及芳基分别任选具有取代基，而且，$-R^a$及$-R^b$任选成为一体而形成碳原子数2～15的环，该环任选具有取代基，而且，上述烷基、环烷基、芳基及R^a与R^b成为一体而形成的环中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、$-CHF-$、$-CF_2-$、-CHCl-、或$-CCl_2-$置换(displace)而成的结构，也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

[0032] [5]一种各向异性色素膜形成用组合物，其包含以下述式(2)表示的化合物、和聚合性液晶化合物，

[0033] [化学式2]

[0034] 

$$X-A^1\left(-N=N-A^2\right)_n-N=N-A^3-N\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix} \quad (2)$$

[0035] 式(2)中，

[0036] -X表示1价有机基团，

[0037] $-R^1$表示被1个以上氟原子取代的烷基，

[0038] $-R^2$表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基，

[0039] $-R^1$的被1个以上氟原子取代的烷基、$-R^2$的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基任选进一步具有取代基，

[0040] 而且，$-R^1$的被1个以上氟原子取代的烷基、$-R^2$的烷基、被1个以上氟原子取代的烷

基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或-CCl_2-置换(displace)而成的结构,也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构,

[0041] -R^1及-R^2任选成为一体而形成环,该环任选具有取代基,

[0042] -A^1-、-A^2-及-A^3-各自独立地表示任选具有取代基的芳香族烃环的2价基团,

[0043] n表示1、2或3,

[0044] 在n为2或3的情况下,多个-A^2-任选彼此相同或不同。

[0045] [6]根据[5]所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0046] 上述式(2)中的-A^3-为任选具有取代基的1,4-亚苯基。

[0047] [7]根据[5]或[6]所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0048] 上述式(2)中的-A^2-为任选具有取代基的1,4-亚苯基。

[0049] [8]根据[5]~[7]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0050] 上述式(2)中的-A^1-为任选具有取代基的1,4-亚苯基。

[0051] [9]根据[5]~[8]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0052] 上述式(2)中的n为2。

[0053] [10]根据[5]~[9]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0054] 上述式(2)中的-R^1为被1个以上且5个以下氟原子取代的烷基。

[0055] [11]根据[5]~[9]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0056] 上述式(2)中的-R^1为被1个以上氟原子取代的碳原子数为1以上且10以下的烷基。

[0057] [12]根据[5]~[11]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0058] 上述式(2)中的X为氢原子、-R^a、-O-R^a、-NH-R^a、-C(=O)-R^a、-C(=O)-O-R^a、-C(=O)-NH-R^a、-C(=O)-N(-R^b)-R^a、-O-C(=O)-R^a、-NH-C(=O)-R^a、-N(-R^b)-C(=O)-R^a、或-S-R^a,-R^a及-R^b各自独立地表示任选具有支链的碳原子数1~15的烷基、构成环的原子的数量为5~14的环烷基、或构成环的原子的数量为5~14的芳基,上述烷基、环烷基及芳基分别任选具有取代基,而且,-R^a及-R^b任选成为一体而形成碳原子数2~15的环,该环任选具有取代基,而且,上述烷基、环烷基、芳基及R^a与R^b成为一体而形成的环中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、或-CCl_2-置换(displace)而成的结构,任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

[0059] [13]根据[5]~[12]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物,其中,

[0060] 上述聚合性液晶化合物为不具有重复结构单元的低分子聚合性液晶化合物。

[0061] [14]一种各向异性色素膜,其是使用[5]~[13]中任一项所述的各向异性色素膜形成用组合物形成的。

[0062] [15]一种光学元件,其包含[14]所述的各向异性色素膜。

[0063] 发明的效果

[0064] 本发明的化合物能够实现吸收极大波长的短波长化作为吸收波长的调节,而且表现出高的二色性。

[0065] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物包含上述化合物,能够实现高二色比。

[0066] 根据使用了本发明的各向异性色素膜形成用组合物的各向异性色素膜及光学元

件,能够实现优异的光学性能、特别是充分的二色比。

具体实施方式

[0067] 以下,具体对本发明的实施方式进行说明。本发明并不限定于以下的实施方式,可以在其主旨的范围内进行各种变更而实施。

[0068] 本发明中所谓的各向异性色素膜是指从各向异性色素膜的厚度方向及任意的面内正交的2个方向形成的立体坐标系中的总计3个方向中选择的任意2个方向上的电磁性质具有各向异性的色素膜。作为电磁性质,可举出例如:吸收、折射等光学性质、电阻、电容等电性质。

[0069] 作为具有吸收、折射等光学各向异性的膜,可举出例如:直线偏振膜、圆偏振膜等偏振膜、相位差膜、导电各向异性色素膜。本发明的各向异性色素膜优选作为偏振膜或导电各向异性色素膜而使用,更优选用于偏振膜。

[0070] 本发明中所谓的各向异性色素膜形成用组合物包含色素及聚合性液晶化合物。

[0071] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物只要是不发生相分离的状态即可,可以是溶液,也可以是液晶,还可以是分散状态。作为各向异性色素膜形成用组合物,从对基材的涂布容易的观点考虑,优选为溶液。另一方面,从如后所述那样在基板上取向的观点考虑,从各向异性色素膜形成用组合物中去除了溶剂而得到的固体成分优选在任意温度下为液晶相的状态。

[0072] 在本发明中,为液晶相的状态具体是指如“液晶的基础和应用”(松本正一、角田市良著;1991年)的1～16页所记载的那样,是显示出液体和晶体这两者的性质或中间的性质的液晶状态,是指向列相、近晶相、胆甾相、或盘状(discotic)相。

[0073] 在本发明中,色素是指吸收可见光范围(350nm～800nm)的波长的至少一部分的物质或化合物。作为可以在本发明中使用的色素,可举出二色性色素。

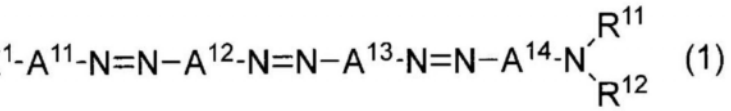
[0074] 二色性色素是指分子的长轴方向上的吸光度与短轴方向上的吸光度具有不同的性质的色素。

[0075] 色素可以是具有液晶性的色素,也可以不具有液晶性。具有液晶性是指在任意温度下表现出液晶相。

[0076] [化合物]

[0077] 本发明的化合物是以下述式(1)表示的化合物。

[0078] [化学式3]

[0079] 

$$X^1\text{-}A^{11}\text{-}N{=}N\text{-}A^{12}\text{-}N{=}N\text{-}A^{13}\text{-}N{=}N\text{-}A^{14}\text{-}N\begin{matrix}R^{11}\\R^{12}\end{matrix} \quad (1)$$

[0080] 式(1)中,

[0081] -X^1表示1价有机基团。

[0082] -R^{11}表示被1个以上氟原子取代的烷基。

[0083] -R^{12}表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基。

[0084] -R^{11}的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^{12}的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基任选进一步具有取代基。

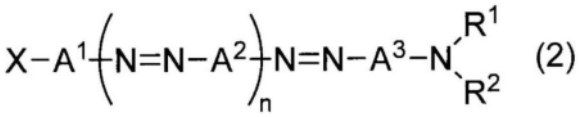
[0085] 另外,-R^{11}的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^{12}的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或-CCl_2-置换(displace)而成的结构,也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

[0086] -R^{11}及-R^{12}任选成为一体而形成环,该环任选具有取代基。

[0087] -A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-各自独立地表示任选具有取代基的1,4-亚苯基。

[0088] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物包含以下述式(2)表示的化合物、和聚合性液晶化合物。

[0089] [化学式4]

[0090] 

$$X-A^1-\left(N=N-A^2\right)_n-N=N-A^3-N\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix} \quad (2)$$

[0091] 式(2)中,

[0092] -X表示1价有机基团。

[0093] -R^1表示被1个以上氟原子取代的烷基。

[0094] -R^2表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基。

[0095] -R^1的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^2的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基任选进一步具有取代基。

[0096] 另外,-R^1的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^2的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或-CCl_2-置换(displace)而成的结构,也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

[0097] -R^1及-R^2任选成为一体而形成环,该环任选具有取代基。

[0098] -A^1-、-A^2-及-A^3-各自独立地表示任选具有取代基的芳香族烃环的2价基团。

[0099] n表示1、2或3。

[0100] 在n为2或3的情况下,多个-A^2-任选彼此相同或不同。

[0101] 以下,有时将式(1)表示的化合物称为“化合物(1)”。有时将式(2)表示的化合物称为“化合物(2)”。另外,有时将化合物(1)与化合物(2)统称为“本发明的化合物”。

[0102] (-X^1、-X)

[0103] 式(1)中,-X^1表示1价有机基团。

[0104] 式(2)中,-X表示1价有机基团。

[0105] 作为-X^1、-X中的1价有机基团,例如可举出:氢原子、羟基、氨基、氰基、氨基甲酰基、硝基、卤原子、-R^a、-O-R^a、-NH-R^a、-C(=O)-R^a、-C(=O)-O-R^a、-C(=O)-NH-R^a、-C(=O)-N(-R^b)-R^a、-O-C(=O)-R^a、-NH-C(=O)-R^a、-N(-R^b)-C(=O)-R^a、-S-R^a。从可获得高二色比的倾向出发,优选为氢原子、-R^a、-O-R^a、-NH-R^a、-C(=O)-R^a、-C(=O)-O-R^a、-C(=O)-NH-R^a、-C(=O)-N(-R^b)-R^a、-O-C(=O)-R^a、-NH-C(=O)-R^a、-N(-R^b)-C(=O)-R^a、-S-R^a,更优选为-R^a、-O-R^a、-C(=O)-R^a、-C(=O)-O-R^a、-O-C(=O)-R^a。

[0106] 这里,-R^a及-R^b各自独立地表示任选具有支链的碳原子数为1~15、优选为1~10、更优选为1~6的烷基、构成环的原子的数量为5~14、优选为5~10的环烷基、或者构成环的

原子的数量为5～14、优选为5～10的芳基。

[0107] 上述烷基、环烷基及芳基分别任选具有取代基。

[0108] 另外，-R^a及-R^b任选成为一体而形成碳原子数为2～15、优选形成2～10的环，该环任选具有取代基。

[0109] 作为-R^a及-R^b中的任选具有支链的碳原子数1～15的烷基，例如可举出：正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、1-甲基乙基、1,1-二甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、2,3,3-三甲基丁基、2,2,3-三甲基丁基、1,2,2-三甲基丁基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、1-甲基戊基、4,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、2,2-二甲基戊基、3,4-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、3,4,4-三甲基戊基、2,4,4-三甲基戊基、1,4,4-三甲基戊基、3,3,4-三甲基戊基、2,3,3-三甲基戊基、1,3,3-三甲基戊基、2,2,4-三甲基戊基、2,2,3-三甲基戊基、1,2,2-三甲基戊基、2,3,4-三甲基戊基、5-甲基己基、4-甲基己基、3-甲基己基、2-甲基己基、1-甲基己基、5,5-二甲基己基、4,4-二甲基己基、3,3-二甲基己基、2,2-二甲基己基、4,5-二甲基己基、3,5-二甲基己基、2,5-二甲基己基、1,5-二甲基己基、1,4-二甲基己基、4,5,5-三甲基己基、3,5,5-三甲基己基、2,5,5-三甲基己基、1,5,5-三甲基己基、6-甲基庚基、5-甲基庚基、6,6-二甲基庚基、5,6-二甲基庚基、4,6-二甲基庚基、3,6-二甲基庚基、2,6-二甲基庚基、1,6-二甲基庚基、6-甲基辛基、3-甲基辛基、1-甲基辛基、1-甲基壬基。从与本发明中使用的聚合性液晶化合物的分子取向变得良好的观点考虑，优选为正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-甲基丙基、3-甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2,3,3-三甲基丁基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、4,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3,4,4-三甲基戊基、2,4,4-三甲基戊基、3,3,4-三甲基戊基、2,3,3-三甲基戊基、5-甲基己基、4-甲基己基、3-甲基己基、2-甲基己基、5,5-二甲基己基、4,4-二甲基己基、3,3-二甲基己基、3,5,5-三甲基己基、5-甲基庚基、6-甲基辛基、3-甲基辛基、1-甲基辛基、1-甲基壬基。

[0110] 作为-R^a及-R^b中的构成环的原子的数量为5～14的环烷基中的环烷环，例如可举出：环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环己烯环、降冰片烷环、莰烷环、金刚烷环、四氢萘环、双环[2.2.2]辛烷环、4-甲基环己烷环、4-乙基环己烷环、4-丙基环己烷环、4-丁基环己烷环。

[0111] 作为-R^a及-R^b中的构成环的原子的数量为5～14的芳基，例如可举出：苯基、萘基。

[0112] 在-R^a及-R^b成为一体而形成碳原子数2～15的环的情况下，作为该环，例如可举出：环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环己烯环、降冰片烷环、莰烷环、金刚烷环、四氢萘环、双环[2.2.2]辛烷环。

[0113] 上述任选具有支链的碳原子数1～15的烷基、上述构成环的原子的数量为5～14的环烷基、上述构成环的原子的数量为5～14的芳基、上述-R^a及-R^b成为一体而形成的碳原子数2～15的环中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、或-CCl_2-置换(displace)而成的结构，也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

[0114] 作为-R^a及-R^b中的任选具有支链的碳原子数为1～15的烷基所允许的取代基，例如

可举出:-OH、-O-R^f、-O-C(=O)-R^f、-NH_2、-NH-R^f、-N(-R^g)-R^f、-C(=O)-R^f、-C(=O)-O-R^f、-C(=O)-NH_2、-C(=O)-NH-R^f、-C(=O)-N(-R^g)-R^f、-SH、-S-R^f、氨磺酰基、羧基、氰基、硝基、卤素、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基等聚合性基团。

[0115] -R^f及-R^g各自独立地表示碳原子数为1～15、优选为1～10的直链状或支链状的烷基。

[0116] 上述-R^f及-R^g即碳原子数为1～15的直链状或支链状的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基任选为被-O-、-S-、-NH-、-N(-R^h)-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、或-CCl_2-置换而成的(displace)结构,也任选为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。这里,-R^h表示碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基。

[0117] 作为-R^a及-R^b中的任选具有支链的碳原子数1～15的烷基所允许的取代基,优选为-O-R^f。作为-O-R^f,例如可举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基。

[0118] 作为-R^a及R^b中的构成环的原子的数量为5～14的环烷基、以及构成环的原子的数量为5～14的芳基所允许的取代基,例如可举出:-R^i、-OH、-O-R^i、-O-C(=O)-R^i、-NH_2、-NH-R^i、-N(-R^j)-R^i、-C(=O)-R^i、-C(=O)-O-R^i、-C(=O)-NH_2、-C(=O)-NH-R^i、-C(=O)-N(-R^j)-R^i、-SH、-S-R^i、三氟甲基、氨磺酰基、羧基、氰基、硝基、卤素。这里,-R^i及-R^j各自独立地表示碳原子数为1～10、优选为1～5的直链状或支链状的烷基。

[0119] 作为-R^a及-R^b中的构成环的原子的数量为5～14的环烷基、以及构成环的原子的数量为5～14的芳基所允许的取代基,优选为-R^i、-O-R^i。作为-R^i、-O-R^i,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、5,5-二甲基-3-甲基己氧基。

[0120] 在-R^a与R^b成为一体而形成碳原子数2～15的环的情况下,作为该环所允许的取代基,例如可举出:-R^i、-OH、-O-R^i、-O-C(=O)-R^i、-NH_2、-NH-R^i、-N(-R^j)-R^i、-C(=O)-R^i、-C(=O)-O-R^i、-C(=O)-NH_2、-C(=O)-NH-R^i、-C(=O)-N(-R^j)-R^i、-SH、-S-R^i、三氟甲基、氨磺酰基、羧基、氰基、硝基、卤素。这里,-R^i及-R^j各自独立地表示碳原子数为1～10、优选为1～5的直链状或支链状的烷基。

[0121] 在-R^a与-R^b成为一体而形成碳原子数2～15的环的情况下,作为该环所允许的取代基,优选为-R^i、-O-R^i。作为-R^i、-O-R^i,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、5,5-二甲基-3-甲基己氧基。

[0122] 作为-X^1、-X中的1价有机基团,在从使与聚合性液晶化合物的分子取向良好的观点考虑的情况下,更优选不具有聚合性基团。另一方面,作为-X^1、-X中的1价有机基团,在从提高各向异性色素膜的机械强度的观点考虑的情况下,优选具有聚合性基团。

[0123] (-R^{11}、-R^{12}、-R^1、-R^2)

[0124] 式(1)中,-R^{11}表示被1个以上氟原子取代的烷基。

[0125] -R^{12}表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基。

[0126] -R^{11}及-R^{12}任选成为一体而形成环。

[0127] 式(2)中,-R^1表示被1个以上氟原子取代的烷基。

[0128] -R^2表示氢原子、烷基、或被1个以上氟原子取代的烷基。

[0129] -R^1及-R^2任选成为一体而形成环,该环任选具有取代基。

[0130] 从与本发明中使用的聚合性液晶化合物的分子取向性变得良好的观点考虑,-R^{11}、-R^1的被1个以上氟原子取代的烷基的碳原子数优选为1以上且10以下、更优选为1以上且6以下、进一步优选为2以上且4以下。该烷基可以具有支链,也可以为直链,还可以为环状的环烷基。

[0131] 另外,从溶解性的观点考虑,该烷基所具有的氟原子数优选为5个以下、更优选为3个以下、进一步优选为2个以下。

[0132] 作为-R^{11}、-R^1,例如可举出:1-氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、1,2-二氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,2,2,2-四氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、1-氟丙基、2-氟丙基、3-氟丙基、2,2-二氟丙基、3,3-二氟丙基、3,3,3-三氟丙基、2,3,3,3-四氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1-氟丁基、2-氟丁基、3-氟丁基、4-氟丁基、1,1-二氟丁基、2,2-二氟丁基、3,3-二氟丁基、4,4-二氟丁基、4,4,4-三氟丁基、3,4,4,4-四氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、1-氟戊基、2-氟戊基、3-氟戊基、4-氟戊基、5-氟戊基、1,1-二氟戊基、2,2-二氟戊基、3,3-二氟戊基、4,4-二氟戊基、5,5-二氟戊基、5,5,5-三氟戊基、4,5,5,5-四氟戊基、4,4,5,5,5-五氟戊基、1-氟己基、2-氟己基、3-氟己基、4-氟己基、5-氟己基、6-氟己基、6,6-二氟己基、6,6,6-三氟己基、2-氟-1-甲基乙基、2,2-二氟-1-甲基乙基、2,2,2-三氟-1-甲基乙基、2-氟-1,1-二甲基乙基、2,2-二氟-1,1-二甲基乙基、2,2,2-三氟-1,1-二甲基乙基、3-氟-1-甲基丙基、3,3-二氟-1-甲基丙基、3,3,3-三氟-1-甲基丙基、3-氟-2-甲基丙基、3,3-二氟-2-甲基丙基、3,3,3-三氟-2-甲基丙基、3-氟-1,2-二甲基丙基、3,3-二氟-1,2-二甲基丙基、3,3,3-三氟-1,2-二甲基丙基、3-氟-2,2-二甲基丙基、3,3-二氟-2,2-二甲基丙基、3,3,3-三氟-2,2-二甲基丙基、3-氟-1,2,2-三甲基丙基、3,3-二氟-1,2,2-三甲基丙基、3,3,3-三氟-1,2,2-三甲基丙基、2-氟环己基、3-氟环己基、4-氟环己基、2-氟-4-甲基环己基、3-氟-4-甲基环己基、2-氟-4-乙基环己基、3-氟-4-乙基环己基、2-氟-4-丙基环己基、3-氟-4-丙基环己基、2-氟-4-丁基环己基、3-氟-4-丁基环己基。其中,从取得与聚合性液晶化合物的分子取向性和溶解性的平衡的观点考虑,优选为2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、3,3-二氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4-氟丁基、4,4-二氟丁基、4,4,4-三氟丁基,更优选为2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基。

[0133] 从与本发明中使用的聚合性液晶化合物的分子取向性变得良好的观点考虑,-R^{12}、-R^2的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基的碳原子数优选为1以上且10以下、更优选为1以上且6以下、进一步优选为2以上且4以下。该烷基可以具有支链,也可以为直链,还可以为环状的环烷基。另外,从溶解性的观点考虑,被氟原子取代的烷基所具有的氟原子数优选为5个以下、更优选为3个以下、进一步优选为2个以下。

[0134] 作为-R^{12}、-R^2的烷基,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、1-甲基乙基、1,1-二甲基乙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、1,3,3-三甲基丁基、2,3,3-三甲基丁基、2,2,3-三甲基丁基、1,2,2-三甲基丁基、1,1,2-三甲基丁基、1,1,3-三甲基丁基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、

1-甲基戊基、4,4-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、2,2-二甲基戊基、3,4-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、3,4,4-三甲基戊基、2,4,4-三甲基戊基、1,4,4-三甲基戊基、3,3,4-三甲基戊基、2,3,3-三甲基戊基、1,3,3-三甲基戊基、2,2,4-三甲基戊基、2,2,3-三甲基戊基、1,2,2-三甲基戊基、1,1,2-三甲基戊基、1,1,3-三甲基戊基、1,1,4-三甲基戊基、2,3,4-三甲基戊基、1,2,3-三甲基戊基、1,3,4-三甲基戊基、5-甲基己基、4-甲基己基、3-甲基己基、2-甲基己基、1-甲基己基、5,5-二甲基己基、4,4-二甲基己基、3,3-二甲基己基、2,2-二甲基己基、4,5-二甲基己基、3,5-二甲基己基、2,5-二甲基己基、1,5-二甲基己基、1,4-二甲基己基、4,5,5-三甲基己基、3,5,5-三甲基己基、2,5,5-三甲基己基、1,5,5-三甲基己基、6-甲基庚基、5-甲基庚基、6,6-二甲基庚基、5,6-二甲基庚基、4,6-二甲基庚基、3,6-二甲基庚基、2,6-二甲基庚基、1,6-二甲基庚基、7-甲基辛基、6-甲基辛基、5-甲基辛基、4-甲基辛基、3-甲基辛基、2-甲基辛基、1-甲基辛基、8-甲基壬基、7-甲基壬基、6-甲基壬基、5-甲基壬基、4-甲基壬基、3-甲基壬基、2-甲基壬基、1-甲基壬基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-丙基环己基、4-丁基环己基。

[0135] 作为-R^{12}、-R^{2}的被1个以上氟原子取代的烷基,可举出作为-R^{11}、-R^{1}而示例出的被1个以上氟原子取代的烷基,优选例也相同。

[0136] 作为-R^{12}、-R^{2},从与聚合性液晶化合物的分子取向性变得良好的观点考虑,优选为甲基、乙基、正丙基、正丁基、2-氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、3,3-二氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4-氟丁基、4,4-二氟丁基、4,4,4-三氟丁基。

[0137] 作为-R^{11}及-R^{12}、或-R^{1}及-R^{2}成为一体而形成的环,例如可举出:2-氟氮丙啶环、2,2-二氟氮丙啶环、2-氟氮杂环丁烷环、2,2-二氟氮杂环丁烷环、3-氟氮杂环丁烷环、3,3-二氟氮杂环丁烷环、2-氟吡咯烷环、2,2-二氟吡咯烷环、3-氟吡咯烷环、3,3-氟吡咯烷环、3,4-二氟吡咯烷环、2,5-二氟吡咯烷环、3,3,4,4-四氟吡咯烷环、2-氟哌啶环、2,2-二氟哌啶环、3-氟哌啶环、3,3-二氟哌啶环、4,4-二氟哌啶环、2,6-二氟哌啶环、3,5-二氟哌啶环、3,3,5,5-四氟吡咯烷环。其中,从与聚合性液晶化合物的分子取向性变得良好的观点考虑,优选为2,2-二氟吡咯烷环、3,3,4,4-四氟吡咯烷环、3,3-二氟哌啶环、3,3,5,5-四氟吡咯烷环。另一方面,从溶解性的观点考虑,更优选-R^{11}及-R^{12}、-R^{1}及-R^{2}不成为一体而形成环。

[0138] 从溶解性的观点考虑,在-R^{11}、-R^{12}、-R^{1}、-R^{2}的被1个以上氟原子取代的烷基中,优选氟原子在烷基末端碳原子上进行取代。另外,-R^{11}和-R^{12}的取代氟原子数的合计及-R^{1}和-R^{2}的取代氟原子数的合计分别优选为1个以上且6个以下、更优选为1个以上且4个以下。通过设为上述范围,具有溶解性良好的倾向。

[0139] -R^{11}、-R^{1}的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^{12}、-R^{2}的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基中包含的1个或1个以上亚甲基可以为被-O-、-S-、-NH-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHCl-、或-CCl_2-置换(displace)而成的结构,也可以为被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团置换而成的结构。

[0140] -R^{11}、-R^{1}的被1个以上氟原子取代的烷基、-R^{12}、-R^{2}的烷基、被1个以上氟原子取代的烷基分别任选具有取代基。作为允许的取代基,例如可举出:-OH、-O-R^{p}、-O-C(=O)-R^{p}、-NH_2、-NH-R^{p}、-N(-R^{q})-R^{p}、-C(=O)-R^{p}、-C(=O)-O-R^{p}、-C(=O)-NH_2、-C(=O)-NH-R^{p}、-C(=O)-N(-R^{q})-R^{p}、-SH、-S-R^{p}、氨磺酰基、羧基、氰基、硝基、氟原子以外的卤素、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基等聚合性基团。

[0141] -R^p及-R^q各自独立地表示碳原子数为1～15、优选为1～10的直链状或支链状的烷基。

[0142] (-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-、-A^{14}-)

[0143] 式(1)中,-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-各自独立地表示任选具有取代基的1,4-亚苯基。

[0144] 作为-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-的1,4-亚苯基所允许的取代基,例如可举出:-R^A、-OH、-O-R^A、-O-C(=O)-R^A、-NH_2、-NH-R^A、-N(-R^B)-R^A、-C(=O)-R^A、-C(=O)-O-R^A、-C(=O)-NH_2、-C(=O)-NH-R^A、-C(=O)-N(-R^B)-R^A、-SH、-S-R^A、三氟甲基、氨磺酰基、羧基、氰基、硝基、卤素。这里,-R^A及-R^B各自独立地表示碳原子数1～15的直链状或支链状的烷基。作为-R^A及-R^B的碳原子数,从与本发明中使用的聚合性液晶化合物的分子取向变得良好的观点考虑,优选为1以上且12以下、进一步优选为1以上且9以下。需要说明的是,任选具有取代基的1,4-亚苯基中不包含萘环的2价基团(亚萘基)。

[0145] -R^A及-R^B中的直链状或支链状的烷基中包含的1个或1个以上的亚甲基可以设为被醚性氧原子、硫醚性硫原子、胺性氮原子(-NH-、-N(R^z)-:这里,R^z表示碳原子数1～6、优选为碳原子数1～4的直链状或支链状的烷基)、羰基、酯键、酰胺键、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、-CCl_2-置换而成的结构,可以被丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基的聚合性基团取代。

[0146] 作为-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-的1,4-亚苯基所允许的取代基,从化合物(1)的分子取向变得良好的观点考虑,优选为-R^A、-O-R^A、三氟甲基、氟基。作为-R^A,例如可举出:正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、5,5-二甲基-3-甲基己基。

[0147] 作为-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-,从二色比的观点考虑,优选为不具有取代基的1,4-亚苯基。

[0148] (-A^1-、-A^2-、-A^3-)

[0149] 式(2)中,-A^1-、-A^2-及-A^3-各自独立地表示任选具有取代基的芳香族烃环的2价基团。

[0150] 作为-A^1-、-A^2-、-A^3-的芳香族烃环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、苉环、并四苯环、苊环、苯并苊环、䓛环、苯并菲环、苎环、荧蒽环、芴环。

[0151] 作为-A^1-、-A^2-、-A^3-的芳香族烃环的2价基团,从呈现化合物(2)的吸收跃迁矩与色素的长轴方向一致的倾向、能够提高二色比的观点考虑,优选为任选具有取代基的苯环的2价基团(亚苯基)、萘环的2价基团(亚萘基),更优选为苯环的2价基团(亚苯基)。特别是更优选为1,4-亚苯基、1,4-亚萘基、2,6-亚萘基,进一步优选为1,4-亚苯基,特别优选为不具有取代基的1,4-亚苯基。通过上述设定,呈现化合物(2)的吸收跃迁矩与化合物(2)的长轴方向一致的倾向,能够提高二色比。需要说明的是,任选具有取代基的苯环的2价基团(亚苯基)中不包含萘环的2价基团(亚萘基)。

[0152] 作为-A^1-、-A^2-、-A^3-的芳香族烃环的2价基团所允许的取代基,可举出上述的-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-的1,4-亚苯基所允许的取代基,优选的取代基也与-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-同样。

[0153] (n)

[0154] 式(2)中,n表示1、2或3。

[0155] 在n为2或3的情况下,多个-A^2-任选彼此相同或不同。

[0156] 从使与本发明中的聚合性液晶化合物的分子取向性良好、另外从溶解性的观点考虑,n优选为1或2,更优选为2。

[0157] (-N=N-)

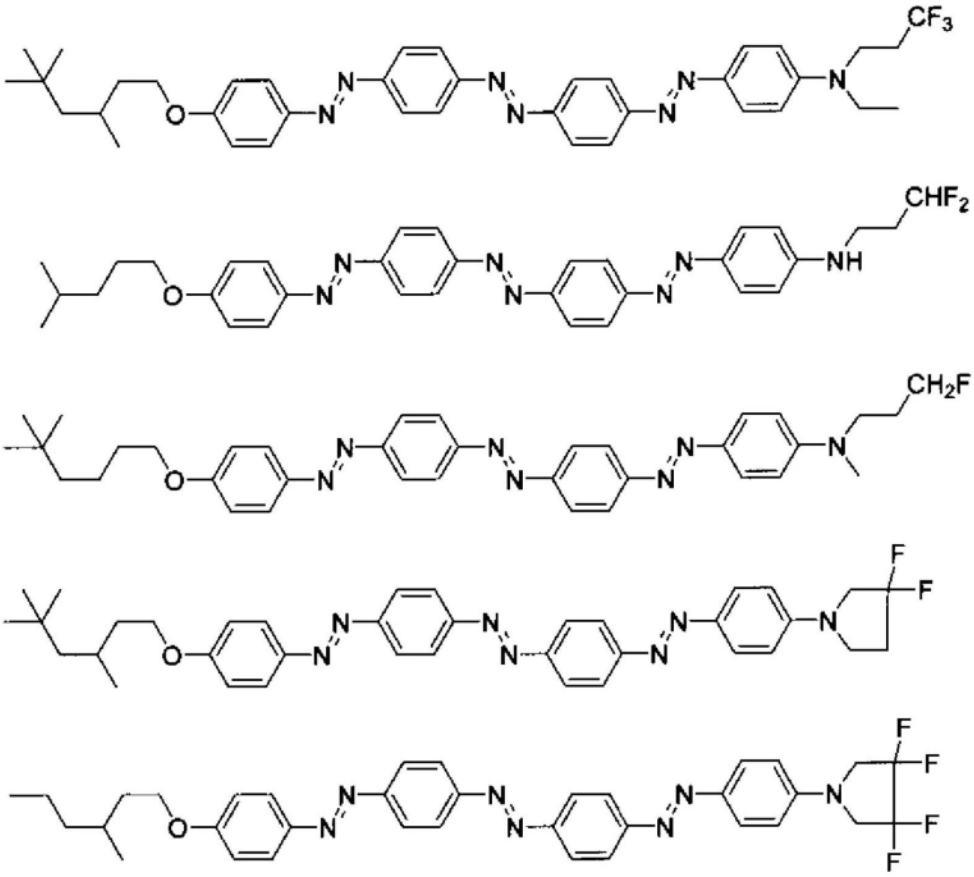
[0158] 从提高本发明的化合物的直线性的观点考虑,优选式(1)及(2)中的-N=N-为反式。

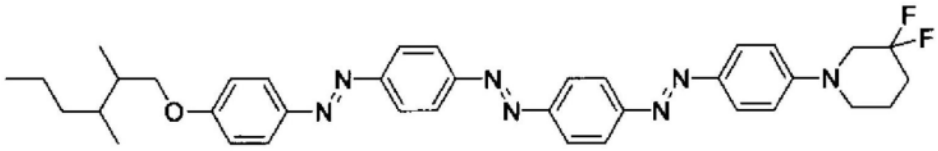
[0159] (本发明的化合物的具体例)

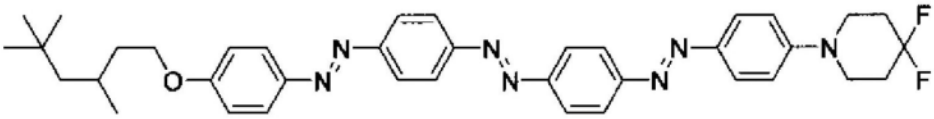
[0160] 作为本发明的化合物的具体例,可举出以下的化合物,但并不限定于此。

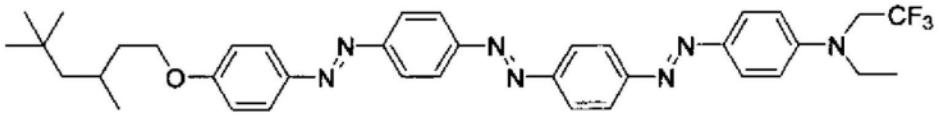
[0161] [化学式5]

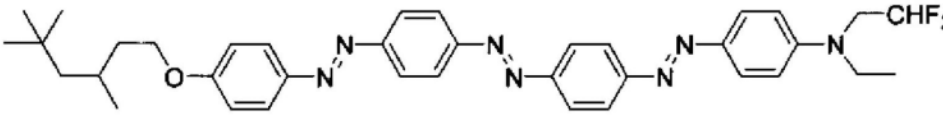
[0162]

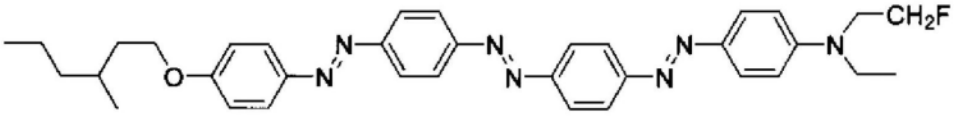




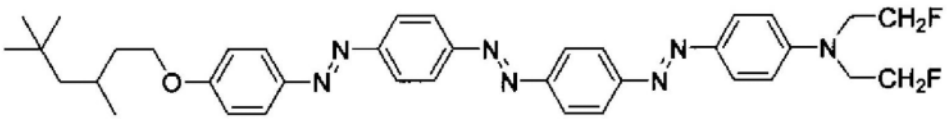


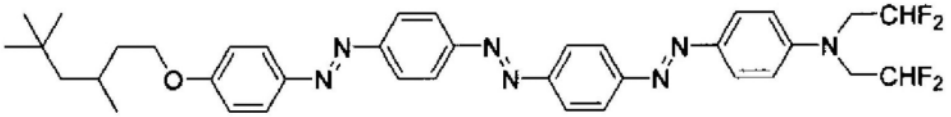


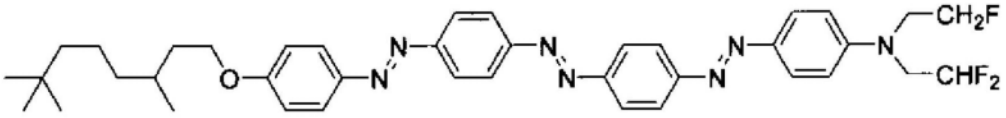


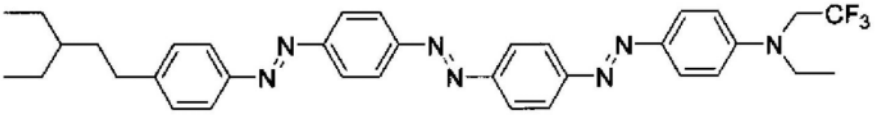


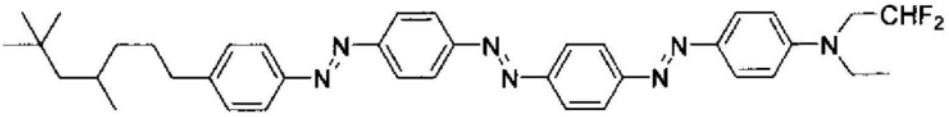
[0163] [化学式6]



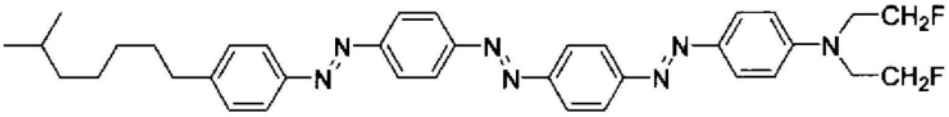


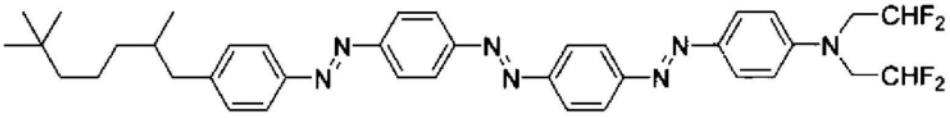


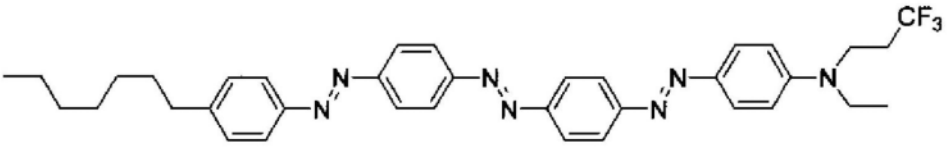


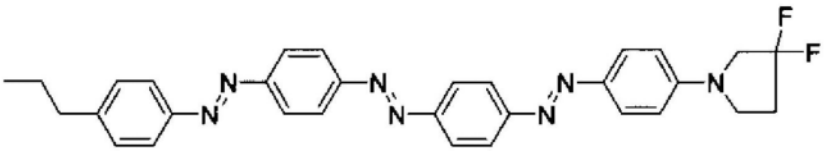


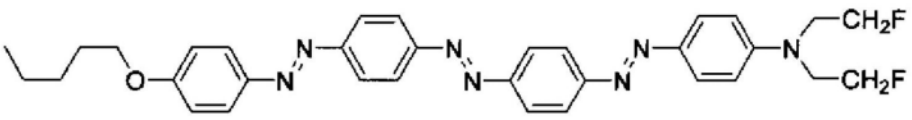
[0164]



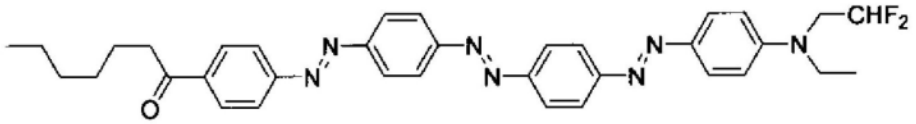


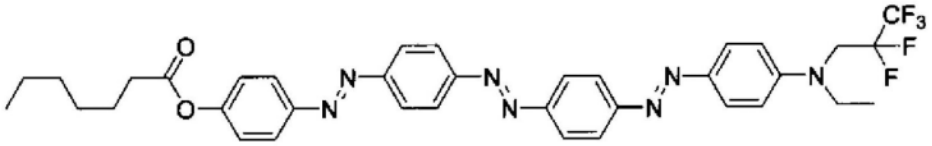


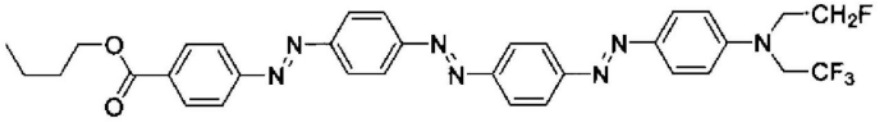


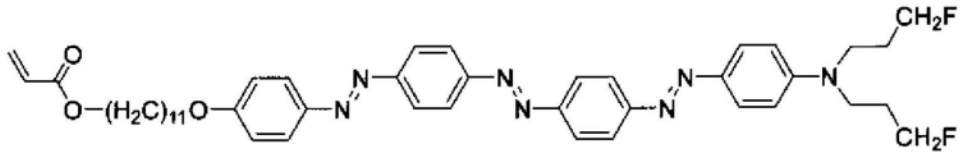


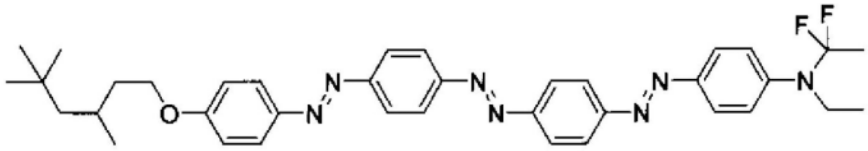
[0165] [化学式7]



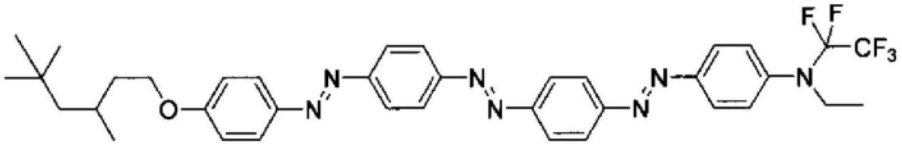


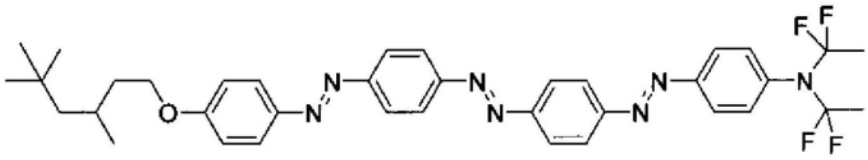


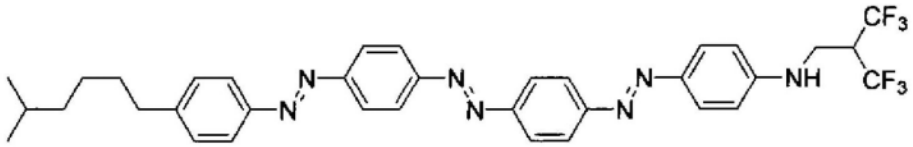


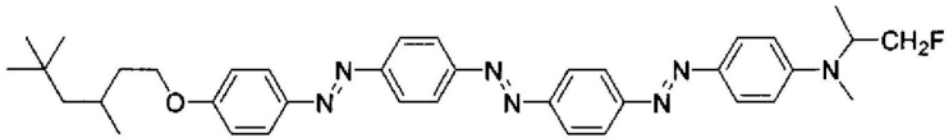


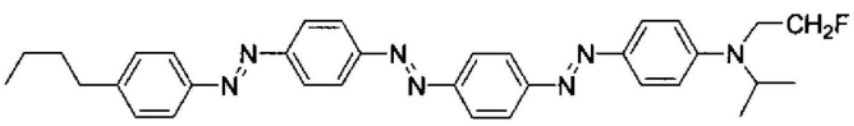
[0166]



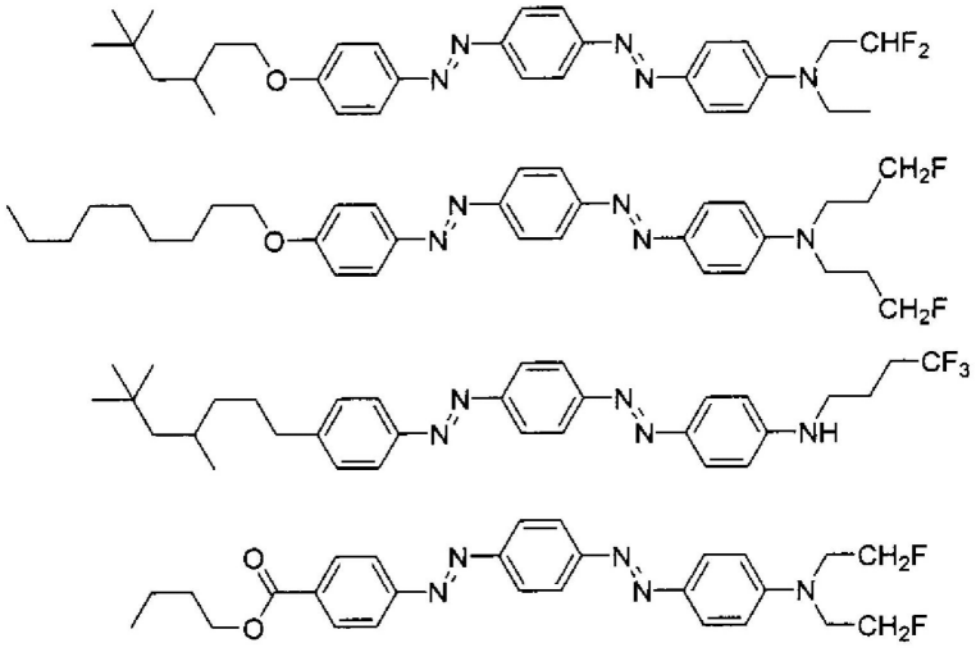




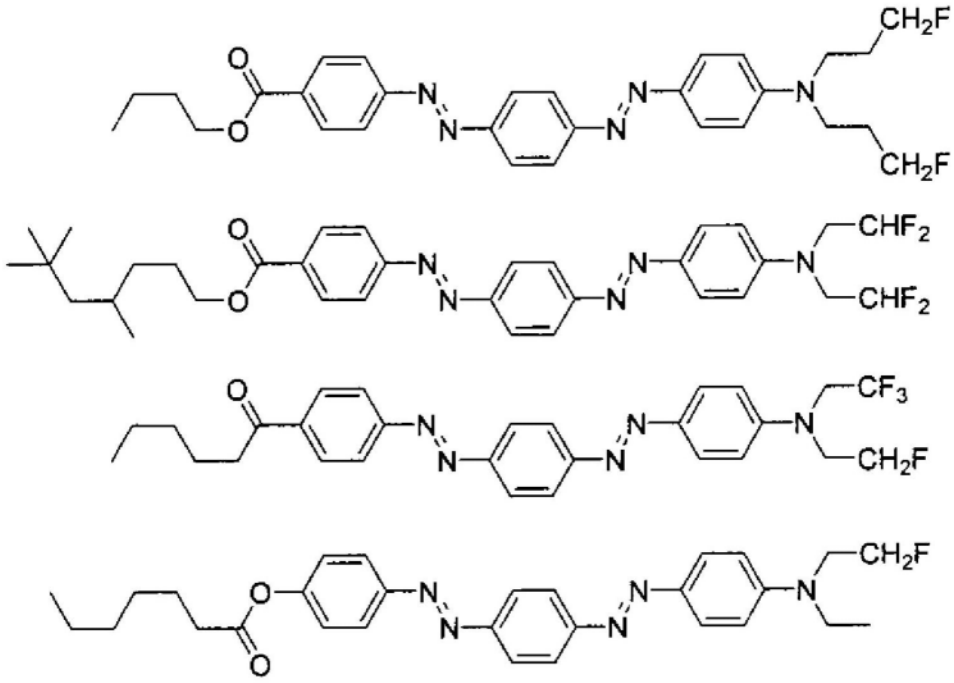




[0167] [化学式8]



[0168]



[0169] (吸收特性)

[0170] 本发明的化合物在通过后述的方法制作的各向异性色素膜中可以在350～800nm的波长范围具有极大吸收(λmax1),优选在380～600nm的波长范围具有极大吸收,更优选在400～560nm的波长范围具有极大吸收,进一步优选在420～550nm的波长范围具有极大吸收。通过在该波长范围具有极大吸收(λmax1),在与在更长波长侧具有极大吸收的色素组合的情况下,具有能够全面地吸收350～800nm的波长范围的倾向。

[0171] 对于本发明的化合物而言,优选与溶解于溶剂而测得的极大吸收(λmax2)相比,各向异性色素膜中的极大吸收(上述的λmax1)存在于长波长处。该长波长偏移是由于本发明的化合物分散在聚合性液晶化合物中和/或分散在具有基于聚合性液晶化合物的单元的聚

合物中而表现出的现象,本发明的化合物与聚合性液晶化合物和/或具有基于聚合性液晶化合物的单元的聚合物显示出很强的分子间相互作用。长波长偏移是指极大吸收的差值(λmax1-λmax2)为正值,该差值优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上。

[0172] (溶解度)

[0173] 本发明的化合物的溶解度没有特别限定,在环戊酮中的溶解度优选为0.4质量%以上、更优选为0.9质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上。通过使溶解度为上述下限以上,具有可获得良好的涂膜性能的倾向。溶解度的上限没有特别限定,为50质量%以下。

[0174] [各向异性色素膜形成用组合物]

[0175] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物包含色素和聚合性液晶化合物,至少包含化合物(2)作为上述色素。

[0176] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物可以仅包含一种化合物(2),也可以包含两种以上。

[0177] 从抑制组合物中的析出的观点考虑,本发明的各向异性色素膜形成用组合物优选仅包含一种式(2)中的-A^1-、-A^2-、-A^3-相同的本发明的化合物作为色素,更优选仅包含一种本发明的化合物。

[0178] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物包含化合物(2)作为色素,但也可以包含化合物(2)以外的色素。

[0179] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的化合物(2)以外的色素,例如可举出:偶氮类色素、醌类色素(包含萘醌类色素、蒽醌类色素等)、芘类色素、花青素类色素、酞菁类色素、靛蓝类色素、稠合多环类色素(包含苝类色素、噁嗪类色素、吖啶类色素等)。

[0180] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物中,可以单独包含仅一种化合物(2)以外的色素,也可以以任意的组合及比率包含两种以上。

[0181] 上述示例出的化合物(2)以外的色素中,由于可以在各向异性色素膜中采取高的分子排列,因此优选为偶氮类色素。

[0182] 以下,也有时将化合物(2)以外的偶氮类色素称为“其它偶氮类色素”。

[0183] 偶氮类色素是指至少具有1个以上偶氮基(-N=N-)的色素,从对于溶剂的溶解性、与液晶化合物的相容性、色调及制造容易性的观点考虑,其一分子中的偶氮基的数量优选为1以上、更优选为2以上,另外优选为6以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。

[0184] 作为其它偶氮类色素,例如可举出以下述式(3)表示的化合物。

[0185] R^{31}-E^1-N=N-(E^2-N=N)$_p$-E^3-R^{32} ・・・(3)

[0186] (式(3)中,

[0187] -E^1-、-E^2-及-E^3-各自独立地表示任选具有取代基的亚苯基、任选具有取代基的亚萘基、或任选具有取代基的2价杂环基。

[0188] p表示0~4的整数。

[0189] 在p为2以上的整数的情况下,多个-E^2-任选彼此相同或不同。

[0190] -R^{31}及-R^{32}各自独立地表示1价有机基团。)

[0191] -E^1-、-E^2-及-E^3-各自独立地表示任选具有取代基的亚苯基、任选具有取代基的亚萘基、或者任选具有取代基的2价杂环基。

[0192] 作为亚苯基的取代位置,为了使分子的直线性高,优选为1,4-亚苯基。

[0193] 作为亚萘基的取代位置,为了使分子的直线性高,优选为1,4-亚萘基或2,6-亚萘基。

[0194] 作为2价杂环基,是形成环的碳原子数优选为3以上且14以下、进一步优选为3以上且10以下的杂环基。特别优选为单环或双环式的杂环基。

[0195] 作为构成2价杂环基的除碳以外的原子,可以举出选自氮原子、硫原子及氧原子的至少一种。在杂环基具有多个除碳以外的构成环的原子的情况下,它们可以彼此相同,也可以不同。

[0196] 作为2价杂环基,例如可举出:吡啶二基、喹啉二基、异喹啉二基、噻唑二基、苯并噻唑二基、噻吩并噻唑二基、噻吩并噻吩二基、苯并咪唑啉酮二基、苯并呋喃二基、苯二甲酰亚胺二基、噁唑二基、苯并噁唑二基。

[0197] 作为-E^1-、-E^2-及-E^3-中的亚苯基、亚萘基及2价杂环基所任意具有的取代基,例如可举出:碳原子数1～4的烷基;甲氧基、乙氧基及丁氧基等碳原子数1～4的烷氧基;三氟甲基等碳原子数1～4的氟代烷基;氰基;硝基;羟基;卤原子;氨基、二乙基氨基及吡咯烷(pyrrolidino)基等取代或无取代的氨基。上述的取代氨基是指具有1个或2个碳原子数1～4的烷基的氨基、或2个取代烷基相互键合而形成了碳原子数2～8的烷二基的氨基。无取代氨基为-NH_2。作为上述碳原子数1～4的烷基,可举出:甲基、乙基及丁基等。作为上述碳原子数2～8的烷二基,可举出:亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基等。

[0198] 从分子直线性高的观点考虑,-E^1-、-E^2-及-E^3-中的亚苯基、亚萘基及2价杂环基优选为无取代、或者在取代的情况下被甲基、甲氧基、羟基、氟原子、氯原子、二甲基氨基、吡咯烷基、哌啶基取代。

[0199] p表示0～4的整数。从对于溶剂的溶解性、与聚合性液晶化合物的相容性、色调及制造容易性的观点考虑,p优选为1以上,另外优选为4以下,更优选为3以下。

[0200] -R^{31}及-R^{32}表示相同或各自不同的1价有机基团。

[0201] 作为-R^{31}及-R^{32}中的1价有机基团,例如可举出:氢原子、任选具有支链的碳原子数1～15的烷基;脂环式的碳原子数1～15的烷基;甲氧基、乙氧基及丁氧基等任选具有支链的碳原子数1～15的烷氧基;三氟甲基等任选具有支链的碳原子数1～15的氟代烷基;氰基;硝基;羟基;卤原子;氨基、二乙基氨基、以及吡咯烷基等取代或无取代氨基;羧基;丁氧基羰基等任选具有支链的碳原子数1～15的烷基氧羰基;2-(4-丁基苯基)乙烯基等烷基苯基烯基;氨基甲酰基;丁基氨基甲酰基等任选具有支链的碳原子数1～15的烷基氨基甲酰基;氨磺酰基;丁基氨磺酰基等任选具有支链的碳原子数1～15的烷基氨磺酰基;丁基羰基氨基等任选具有支链的碳原子数1～15的酰基氨基;丁基羰氧基等任选具有支链的碳原子数1～15的酰氧基;巯基(sulfanyl);丁基硫基等碳原子数1～15的烷硫基;后述的液晶化合物中的-R^{41}及-R^{42}。上述的取代氨基是指具有1个或2个任选具有支链的碳原子数1～15的烷基的氨基、或2个取代烷基相互键合而形成了碳原子数2～15的烷二基的氨基。无取代氨基为-NH_2。作为上述碳原子数1～15的烷基,可举出甲基、乙基及丁基等。作为上述碳原子数2～15的烷二基,可举出亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基等。

[0202] 作为-R^{31}及-R^{32},可以举出氢原子、链状基团、脂肪族有机基团(“脂肪族有机基团”包括链状的基团及环状的基团)、碳原子的一部分被氮原子和/或氧原子置换的脂肪族有机基团(“碳原子的一部分被氮原子和/或氧原子置换的脂肪族有机基团”包括链状的基团及环状的基团,包括脂肪族有机基团的一部分甲基被分别置换为羟基、氧代基(=O)、氨基、亚氨基等的基团)等,作为一个方式,优选为氢原子、链状基团,作为另一方式,优选为氢原子、脂肪族有机基团,作为又一方式,优选为氢原子、碳原子的一部分被氮原子和/或氧原子置换的脂肪族有机基团。

[0203] 作为链状基团,例如可举出:上述的任选具有支链的碳原子数1~15的烷基;任选具有支链的碳原子数1~15的烷氧基;任选具有支链的碳原子数1~15的氟代烷基;取代或无取代的氨基(取代氨基是指,具有1个或2个任选具有支链的碳原子数1~15的烷基的氨基。无取代氨基为-NH_2。);羧基;任选具有支链的碳原子数1~15的烷基氧羰基;氨基甲酰基;任选具有支链的碳原子数1~15的烷基氨基甲酰基;氨磺酰基;任选具有支链的碳原子数1~15的烷基氨磺酰基;任选具有支链的碳原子数1~15的酰基氨基;任选具有支链的碳原子数1~15的酰氧基;巯基;碳原子数1~15的烷硫基。需要说明的是,链状基团与脂肪族有机基团部分重复。

[0204] 作为脂肪族有机基团,例如可举出:上述的任选具有支链的碳原子数1~15的烷基、脂环式的碳原子数1~15的烷基。

[0205] 作为碳原子的一部分被氮原子和/或氧原子置换的脂肪族有机基团,例如可举出:上述的任选具有支链的碳原子数1~15的烷氧基;取代或无取代的氨基;羧基;任选具有支链的碳原子数1~15的烷基氧羰基;氨基甲酰基;任选具有支链的碳原子数1~15的烷基氨基甲酰基;任选具有支链的碳原子数1~15的酰基氨基;任选具有支链的碳原子数1~15的酰氧基。上述取代氨基是指具有1个或2个任选具有支链的碳原子数1~15的烷基的氨基、或2个取代烷基相互键合而形成了碳原子数2~15的烷二基的氨基。无取代氨基为-NH_2。作为上述碳原子数1~15的烷基,可以举出甲基、乙基及丁基等。作为上述碳原子数2~15的烷二基,可举出:亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基等。

[0206] 从分子直线性高的观点考虑,作为-R^{31}及-R^{32},优选各自独立地为氢原子、或丁基、戊基、己基、庚基、辛基等碳原子数1~10的烷基;丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基等碳原子数1~10的烷氧基、二乙基氨基、吡咯烷基、哌啶基。另外,也优选为后述的液晶化合物中的-R^{41}及-R^{42}。

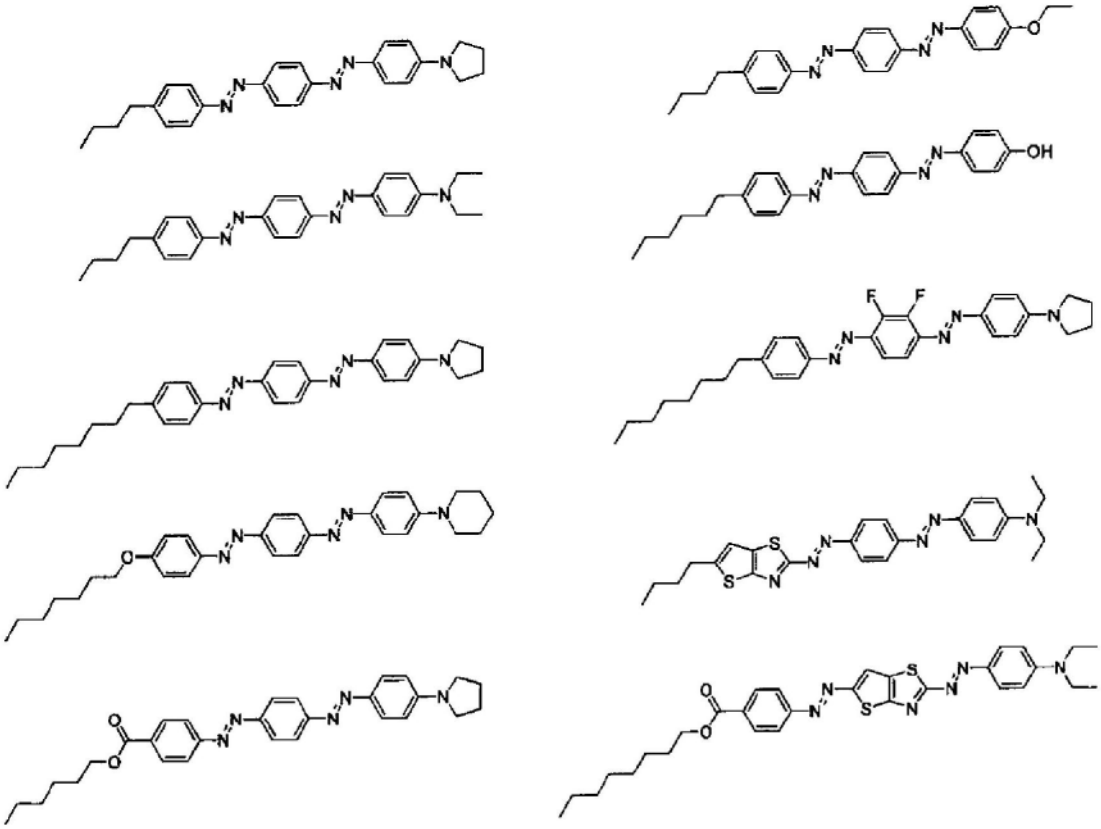
[0207] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中任选包含的其它偶氮类色素,没有特别限定,也可以使用公知的偶氮类色素。

[0208] 作为公知的偶氮类色素,例如可举出:上述的专利文献1、日本专利第5982762号公报、日本特开2017-025317号公报、日本特开2014-095899号公报中记载的色素(二色性色素、二色性染料)。

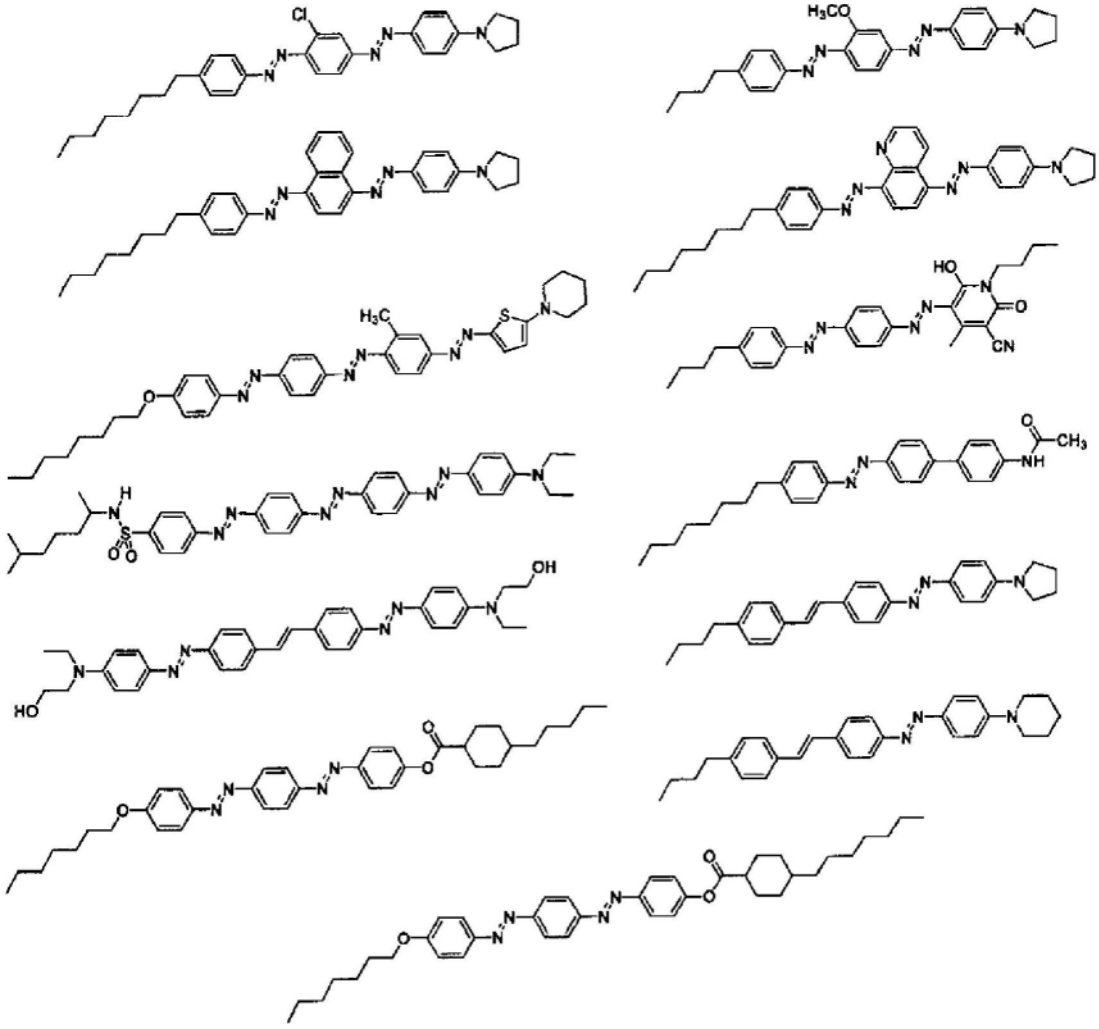
[0209] 作为其它偶氮类色素,具体可举出以下记载的偶氮类色素,但并不限定于此。

[0210] [化学式9]

[0211]

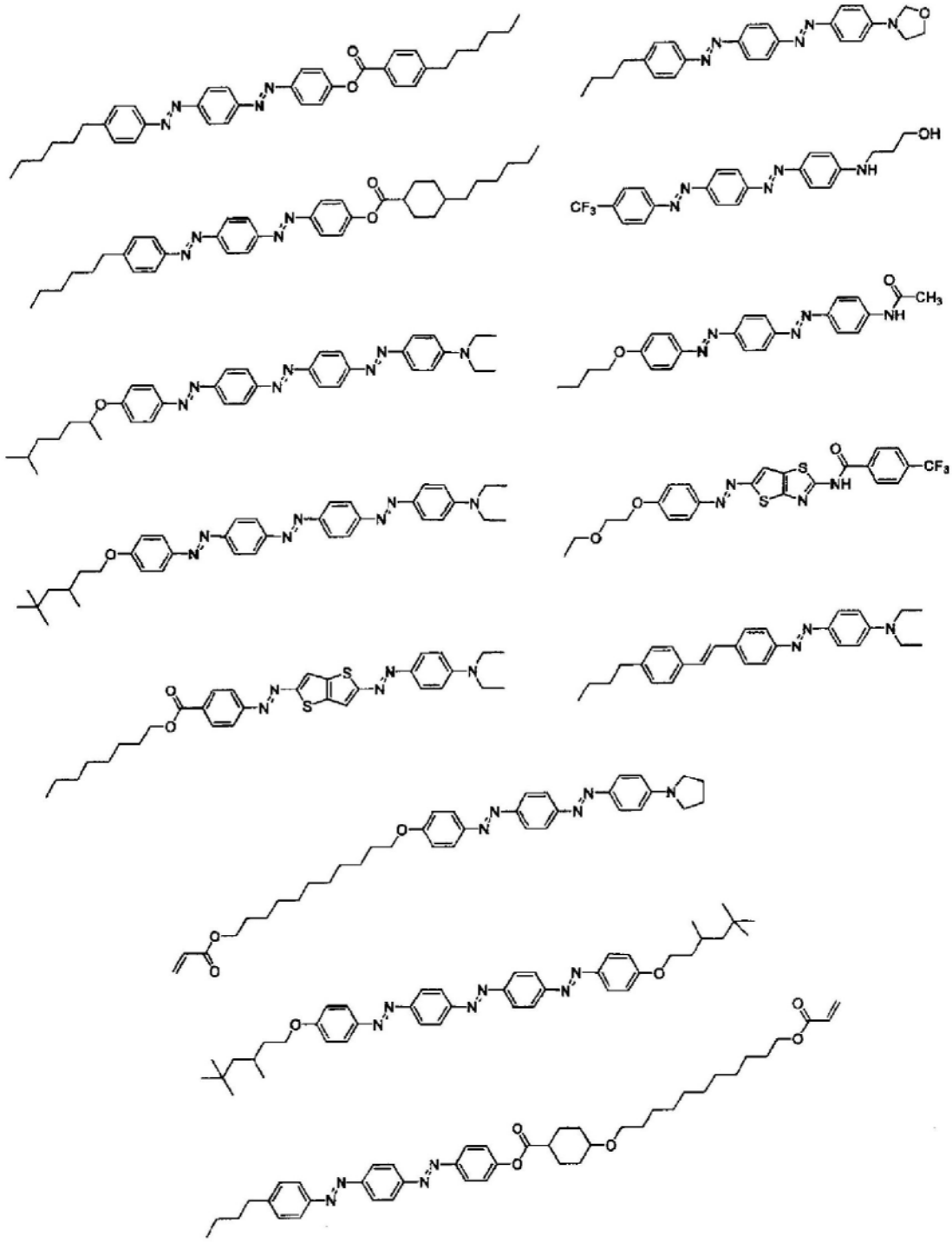


[0212] [化学式10]

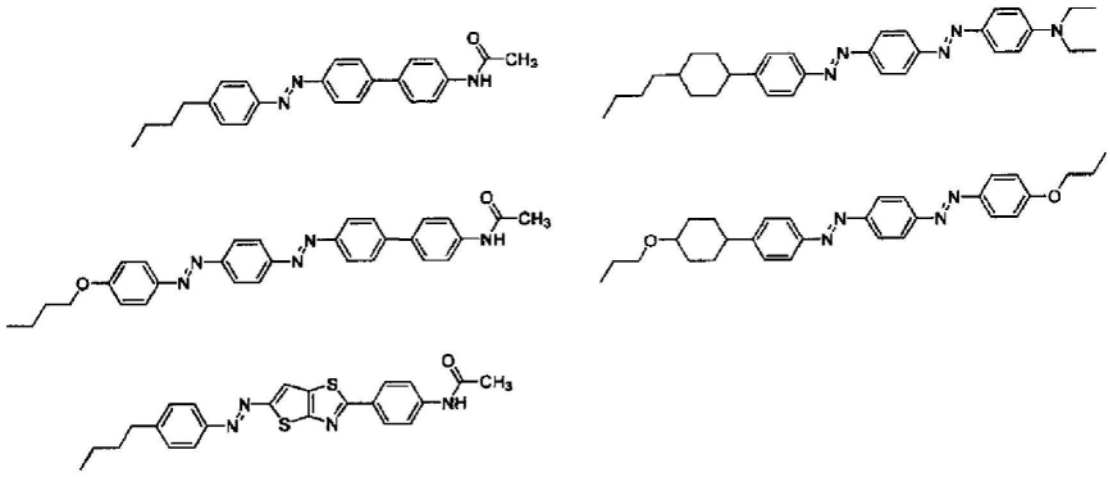
[0213] 

[0214] [化学式11]

[0215]



[0216] [化学式12]

[0217] 

[0218] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的化合物(2)以外的色素,优选为在350～800nm的波长范围的吸收曲线中显示出极大值的波长比各向异性色素膜形成用组合物中包含的化合物(2)的350～800nm的波长范围的吸收曲线中显示出最大值的波长更长的色素,优选为偶氮类色素。另外,该波长之差优选为5nm以上、更优选为10nm以上。通过上述设定,在将使用本发明的各向异性色素膜形成用组合物形成的各向异性色素膜应用于显示器等的偏振元件的情况下,能够在可见光范围的宽广范围表现出偏振特性。

[0219] (本发明的化合物及色素的分子量)

[0220] 本发明的化合物的分子量(在组合使用两种以上本发明的化合物的情况下为各自的分子量)优选为300以上、更优选为350以上、进一步优选为380以上,优选为1500以下,另外,更优选为1200以下、进一步优选为1000以下。具体而言,本发明的化合物的分子量优选为300～1500、更优选为350～1200、进一步优选为380～1000。通过为上述范围,可成为适当的分子长度、体积大小,因此,具有本发明的化合物的分子取向变得良好的倾向。

[0221] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的化合物(2)以外的色素的分子量(在组合使用两种以上色素的情况下为各自的分子量)优选为300以上、更优选为350以上、进一步优选为380以上,优选为1500以下,另外更优选为1200以下、进一步优选为1000以下。具体而言,化合物(2)以外的色素的分子量优选为300～1500、更优选为350～1200、进一步优选为380～1000。通过为上述范围,可成为适当的分子长度、体积大小,因此,具有化合物(2)以外的色素的分子取向变得良好的倾向。

[0222] 本发明的化合物、及化合物(2)以外的色素的分子量为色素中包含的原子量的总和。

[0223] (色素的含量)

[0224] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中的二色性色素等色素所占据的含量(在组合使用两种以上色素的情况下为各自含量的总和),例如相对于各向异性色素膜形成用组合物的固体成分优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上,另外优选小于30质量%、更优选小于25质量%、进一步优选小于20质量%、特别优选小于10质量%。具体而言,作为各向异性色素膜形成用组合物中的色素(二色性色素)所占的含量,例如相对于各向异性色素膜形成用组合物的固体成分(100质量%)为0.01质量%以上且小于30质量%,优选为0.05质量%以上且小于20质量%、更优选为0.05质量%以上且小于10质量%。

[0225] 色素所占的含量在上述范围内时,具有能够在不使本发明的各向异性色素膜形成

用组合物中包含的聚合性液晶化合物的取向发生混乱的情况下使本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物聚合的倾向。另外,色素所占的含量为上述下限值以上时,可以得获得充分的光吸收,具有可获得足够的偏振性能的倾向。另外,色素所占的含量为上述上限值以下时,具有容易抑制液晶分子的取向阻碍的倾向。

[0226] 需要说明的是,这里,各向异性色素膜形成用组合物的固体成分相当于各向异性色素膜形成用组合物中的溶剂以外的全部成分的合计。

[0227] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物只要含有作为色素的本发明的化合物作为必须成分即可,也可以与化合物(2)一起含有上述的化合物(2)以外的色素,在本发明的各向异性色素膜形成用组合物含有化合物(2)以外的色素的情况下,从更有效的获得由使用化合物(2)所带来的本发明效果的观点考虑,本发明的各向异性色素膜形成用组合物中的色素的总量100质量%中的化合物(2)优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上。另一方面,进一步优选为15质量%以上、特别优选为20质量%以上。另一方面,从在可见光范围的宽广范围表现出偏振特性的观点考虑,该比例优选为80质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下、特别优选为40质量%以下。

[0228] (色素的制造方法)

[0229] 本发明的化合物、本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的化合物(2)以外的色素可以通过将烷基化反应、酯化反应、酰胺化反应、醚化反应、原位(ipso)取代反应、重氮化偶联反应、使用了金属催化剂的偶联反应等公知的化学反应进行组合来制造。

[0230] 例如,本发明的化合物可以通过后述的实施例中记载的方法、“新染料化学”(细田丰著、昭和48年12月21日、技报堂)、“总说合成染料”(堀口博著、1968年、三共出版)、“理论制造染料化学”(细田丰著、1957年、技报堂)中记载的方法来合成。

[0231] <聚合性液晶化合物>

[0232] 在本发明中,液晶化合物是指显示液晶状态的物质,具体是指如“液晶便览”(丸善株式会社、平成12年10月30日发行)的1~28页所记载那样的不从晶体直接转变为液体而经过显示晶体和液体两者的性质的中间状态而变成液体的化合物。

[0233] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物是后述的具有聚合性基团的液晶化合物。

[0234] 在聚合性液晶化合物中,聚合性基团可以配置在液晶化合物分子内的任意位置,从聚合容易性的观点考虑,聚合性基团优选在液晶化合物分子的末端进行取代。

[0235] 在聚合性液晶化合物中,可以在液晶化合物分子内存在1个以上聚合性基团,在存在2个以上的情况下,从聚合容易性的观点考虑,优选分别存在于液晶化合物分子的两个末端。

[0236] 另外,聚合性液晶化合物优选为在液晶化合物分子内具有碳-碳三键的化合物。在具有碳-碳三键的化合物的情况下,该碳-碳三键能够在进行旋转运动的同时成为液晶分子的核,存在分子的运动性高、且液晶分子彼此、与色素分子等具有π共轭体系的化合物的分子间相互作用强、分子取向增高的倾向。

[0237] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物,可以没有特别限定地使用具有聚合性基团的液晶化合物。从具有容易得到高二色比的倾向出发,优选为不具有重复结构单元的低分子聚合性液晶化合物。

[0238] 不具有重复结构单元的低分子聚合性化合物的分子量优选为2000以下、更优选为1500以下、进一步优选为1000以下。聚合性液晶化合物的分子量的下限值没有特别限定，优选为400以上、更优选为500以上。分子量为上述上限值以下时，具有用于使成膜时的液晶化合物发生取向的运动性，由此具有分子取向性变得良好的倾向，为上述下限值以上时，液晶化合物的分子直线性变高，由此具有分子取向性变得良好的倾向。

[0239] 上述的上限及下限可以任意组合。聚合性液晶化合物的分子量例如可以为400以上且2000以下，也可以为400以上且1500以下，还可以为500以上且1000以下。

[0240] 例如，作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物，可以举出以下述式(4)表示的化合物(以下有时称为“聚合性液晶化合物(4)”)。

[0241] Q^1-R^{41}-A^{41}-Y^1-A^{42}-$(Y^2$-$A^{43})_k$-R^{42}-Q^2 ・・・(4)

[0242] (式(4)中，

[0243] -Q^1表示氢原子或聚合性基团。

[0244] -Q^2表示聚合性基团。

[0245] -R^{41}-及-R^{42}-各自独立地表示链状有机基团。

[0246] -A^{41}-及-A^{43}-各自独立地表示下述式(5)表示的部分结构、2价有机基团、或单键。

[0247] -A^{42}-表示下述式(5)表示的部分结构或2价有机基团。

[0248] -Y^1-及-Y^2-各自独立地表示单键、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH=CH-、-C≡C-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-CH_2O-、-OCH_2-、-CH_2S-、或-SCH_2-。

[0249] -A^{41}-及-A^{43}-中的一者为以下述式(5)表示的部分结构或2价有机基团。

[0250] k为1或2。

[0251] 在k为2的情况下，2个-Y^2-A^{43}-任选彼此相同或不同。)

[0252] -C^y-X^{52}-C≡C-X^{51}- ・・・(5)

[0253] (式(5)中，

[0254] -C^y-表示烃环基或杂环基。

[0255] -X^{51}-表示-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH=CH-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-CH_2O-、-OCH_2-、-CH_2S-、或-SCH_2-。

[0256] -X^{52}-表示单键、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH=CH-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-CH_2O-、-OCH_2-、-CH_2S-、或-SCH_2-。)

[0257] 需要说明的是，在-A^{41}-为以式(5)表示的部分结构的情况下，式(4)可以为下述式(4A)，也可以为下述式(4B)。

[0258] Q^1-R^{41}-C^y-X^{52}-C≡C-X^{51}-Y^1-A^{42}-$(Y^2$-$A^{43})_k$-R^{42}-Q^2 ・・・(4A)

[0259] Q^1-R^{41}-X^{51}-C≡C-X^{52}-C^y-Y^1-A^{42}-$(Y^2$-$A^{43})_k$-R^{42}-Q^2 ・・・(4B)

[0260] 另外，在-A^{42}-为以式(5)表示的部分结构的情况下，式(4)可以为下述式(4C)，也可以为下述式(4D)。

[0261] Q^1-R^{41}-A^{41}-Y^1-C^y-X^{52}-C≡C-X^{51}-$(Y^2$-$A^{43})_k$-R^{42}-Q^2 ・・・(4C)

[0262] Q^1-R^{41}-A^{41}-Y^1-X^{51}-C≡C-X^{52}-C^y-$(Y^2$-$A^{43})_k$-R^{42}-Q^2 ・・・(4D)

[0263] 另外，在-A^{43}-为以式(5)表示的部分结构的情况下，式(4)可以为下述式(4E)，也可以为下述式(4F)。

[0264] Q^1-R^{41}-A^{41}-Y^1-A^{42}-$(Y^2$-C^y-X^{52}-C≡C-$X^{51})_k$-R^{42}-Q^2 • • • (4E)

[0265] Q^1-R^{41}-A^{41}-Y^1-A^{42}-$(Y^2$-X^{51}-C≡C-X^{52}-$C^y)_k$-R^{42}-Q^2 • • • (4F)

[0266] 同样地,在-A^{41}-、-A^{42}-及-A^{43}-中,在两个以上为以式(5)表示的部分结构的情况下,式(5)表示的部分结构的朝向可以各自独立地反转。

[0267] 另外,如上所述,-A^{41}-、-A^{42}-及-A^{43}-各自独立地为以式(5)表示的部分结构或2价有机基团,此外,-A^{41}-及-A^{43}-可以为单键,但-A^{41}-及-A^{43}-不同时为单键。

[0268] (-C^y-)

[0269] -C^y-中的烃环基包含芳香族烃环基和非芳香族烃环基。

[0270] 芳香族烃环基包含非连接芳香族烃环基和连接芳香族烃环基。

[0271] 非连接芳香族烃环基为单环或稠合的芳香族烃环的2价基团,出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选其碳原子数为6~20。非连接芳香族烃环基的碳原子数更优选为6~15。作为芳香族烃环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环、菲环、苉环、并四苯环、苝环、苯并苉环、䓛环、苯并菲环、苎环、荧蒽环、芴环等。

[0272] 连接芳香族烃环基为多个单环或稠合的芳香族烃环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选单环或稠合环的碳原子数为6~20。单环或稠合环的碳原子数更优选为6~15。作为连接芳香族烃环基,例如可举出:碳原子数6~20的单环或稠合的第1芳香族烃环与碳原子数6~20的单环或稠合的第2芳香族烃环以单键键合、且在碳原子数6~20的单环或稠合的第1芳香族烃环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数6~20的单环或稠合的第2芳香族烃环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。作为连接芳香族烃环基,具体可举出联苯-4,4'-二基。

[0273] 作为芳香族烃环基,出于通过使在液晶化合物之间发挥作用的分子间相互作用最适合从而使分子取向性变得良好的理由,优选为非连接芳香族烃环基。

[0274] 其中,作为芳香族烃环基,优选为苯环的2价基团、萘环的2价基团,更优选为苯环的2价基团(亚苯基)。作为亚苯基,优选为1,4-亚苯基。通过使-C^y-为这些基团,具有液晶分子的直线性增高、可获得分子取向性提高的效果的倾向。

[0275] 非芳香族烃环基包含非连接非芳香族烃环基和连接非芳香族烃环基。

[0276] 非连接非芳香族烃环基是单环或稠合的非芳香族烃环的2价基团,出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选其碳原子数为3~20。非连接非芳香族烃环基的碳原子数更优选为3~15。作为非芳香族烃环,例如可举出:环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环己烯环、降冰片烷环、莰烷环、金刚烷环、四氢萘环、双环[2.2.2]辛烷环等。

[0277] 非连接非芳香族烃环基包含:不具有不饱和键作为非芳香族烃环的构成环的原子间键的脂环式烃环基、以及具有不饱和键作为非芳香族烃环的构成环的原子间键的不饱和非芳香族烃环基。作为非连接非芳香族烃环基,从生产性的观点考虑,优选为脂环式烃环基。

[0278] 连接非芳香族烃环基是多个单环或稠合的非芳香族烃环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团;或者是选自单环的芳香族烃环、稠合的芳香族烃环、单环的非芳香族烃环、以及稠合的非芳香族烃环中的1个以上的环与单环或稠合的非芳香族

烃环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。

[0279] 出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选单环或稠合环的碳原子数为3～20。

[0280] 作为连接非芳香族烃环基，例如可举出：碳原子数3～20的单环或稠合的第1非芳香族烃环与碳原子数3～20的单环或稠合的第2非芳香族烃环以单键键合、且在碳原子数3～20的单环或稠合的第1非芳香族烃环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数3～20的单环或稠合的第2非芳香族烃环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。此外，例如可举出：碳原子数3～20的单环或稠合的芳香族烃环与碳原子数3～20的单环或稠合的非芳香族烃环以单键键合、且在碳原子数3～20的单环或稠合的芳香族烃环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数3～20的单环或稠合的非芳香族烃环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。

[0281] 作为连接非芳香族烃环基，具体可举出例如：双(环己烷)-4,4'-二基、1-环己基苯-4,4'-二基。

[0282] 作为非芳香族烃环基，出于通过使在液晶化合物之间发挥作用的分子间相互作用最适合从而使分子取向性变得良好的理由，优选为非连接非芳香族烃环基。

[0283] 作为非连接非芳香族烃环基，优选为环己烷的2价基团(环己烷二基)，作为环己烷二基，优选为环己烷-1,4-二基。通过使-C^{y}-为这些基团，具有液晶分子的直线性增高、可获得分子取向性提高的效果的倾向。

[0284] -C^{y}-中的杂环基包含芳香族杂环基和非芳香族杂环基。

[0285] 芳香族杂环基包含非连接芳香族杂环基和连接芳香族杂环基。

[0286] 非连接芳香族杂环基为单环或稠合的芳香族杂环的2价基团，出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选其碳原子数为4～20。非连接芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0287] 作为芳香族杂环，例如可举出：呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噻唑环、异噻唑环、噁二唑环、噻二唑环、三唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、噻吩并噻唑环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、蒽环。

[0288] 连接芳香族杂环基是多个单环或稠合的芳香族杂环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选单环或稠合环的碳原子数为4～20。连接芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0289] 作为连接芳香族杂环基，例如可举出：碳原子数4～20的单环或稠合的第1芳香族杂环与碳原子数4～20的单环或稠合的第2芳香族杂环以单键键合、且在碳原子数4～20的单环或稠合的第1芳香族杂环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数4～20的单环或稠合的第2芳香族杂环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。

[0290] 非芳香族杂环基包含非连接非芳香族杂环基和连接非芳香族杂环基。

[0291] 非连接非芳香族杂环基为单环或稠合的非芳香族杂环的2价基团，出于通过适当

的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选其碳原子数为4～20。非连接非芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0292] 作为碳原子数4～20的单环或稠合的非芳香族杂环的2价基团的非芳香族杂环,可举出四氢呋喃环、四氢吡喃环、二噁烷环、四氢噻吩环、四氢噻喃环、吡咯烷环、哌啶环、二氢吡啶环、哌嗪环、四氢噻唑环、四氢噁唑环、八氢喹啉环、四氢喹啉环、八氢喹唑啉环、四氢喹唑啉环、四氢咪唑环、四氢苯并咪唑环、奎宁环等。

[0293] 连接非芳香族杂环基是多个单环或稠合的非芳香族杂环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选单环或缩合环的碳原子数为4～20。连接非芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0294] 作为连接芳香族杂环基,例如可举出:碳原子数4～20的单环或稠合的第1非芳香族杂环与碳原子数4～20的单环或稠合的第2非芳香族杂环以单键键合、且在碳原子数4～20的单环或稠合的第1非芳香族杂环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数4～20的单环或稠合的第2非芳香族杂环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。

[0295] $-C^{y}-$中的芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基分别任选被选自$-R^{k}$、-OH、$-O-R^{k}$、$-O-C(=O)-R^{k}$、$-NH_2$、$-NH-R^{k}$、$-N(-R^{k'})-R^{k}$、$-C(=O)-R^{k}$、$-C(=O)-O-R^{k}$、$-C(=O)-NH_2$、$-C(=O)-NH-R^{k}$、$-C(=O)-N(-R^{k'})-R^{k}$、-SH、$-S-R^{k}$、三氟甲基、氨磺酰基、羧基、磺基、氰基、硝基、以及卤素中的一种以上基团取代。$-R^{k}$及$-R^{k'}$各自独立地表示碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基。

[0296] 从分子结构的直线性高、聚合性液晶化合物(4)彼此容易缔合、容易表现出液晶状态的观点考虑,$-C^{y}-$中的芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基优选各自独立地为无取代、或被甲基、甲氧基、氟原子、氯原子、溴原子取代,更优选为无取代。

[0297] $-C^{y}-$中的芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基所具有的取代基可以彼此相同,也可以不同,另外,芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基可以全部被取代,也可以全部为无取代,还可以一部分被取代而一部分为无取代。

[0298] 作为$-C^{y}-$,从聚合性液晶化合物(4)的分子取向性变得良好的观点考虑,优选为烃环基,更优选为亚苯基、环已烷二基。从能够提高聚合性液晶化合物(4)的分子结构的直线性的观点考虑,作为$C^{y}-$,进一步优选为1,4-亚苯基、环已烷-1,4-二基,特别优选为1,4-亚苯基。

[0299] $(-X^{51}-)$

[0300] $-X^{51}-$表示$-C(=O)O-$、$-OC(=O)-$、$-C(=S)O-$、$-OC(=S)-$、$-C(=O)S-$、$-SC(=O)-$、$-CH_2CH_2-$、-CH=CH-、$-C(=O)NH-$、$-NHC(=O)-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-CH_2S-$或$-SCH_2-$,其中,从聚合性液晶化合物(4)的直线性、具有易于进行围绕分子短轴的旋转运动的倾向的观点考虑,作为$-X^{51}-$,可举出π键性小的$-C(=O)O-$、$-OC(=O)-$、$-C(=S)O-$、$-OC(=S)-$、$-C(=O)S-$、$-SC(=O)-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、$-CH_2S-$、$-SCH_2-$作为优选的基团。其中,更优选为$-C(=O)O-$、$-OC(=O)-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCH_2-$,进一步优选$-X^{51}-$为$-C(=O)O-$或$-OC(=O)-$。作为

另一方式，-X^{51}-优选为-CH_2CH_2-、-CH_2O-或-OCH_2-。

[0301] (-X^{52}-)

[0302] -X^{52}-表示单键、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH=CH-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-CH_2O-、-OCH_2-、-CH_2S-、或-SCH_2-。

[0303] 从增大聚合性液晶化合物(4)的核、增大由各向异性色素膜形成用组合物形成的各向异性色素膜的二色性的观点考虑，优选用直线性高的基团将-C^y-与-C≡C-连接。具体而言，作为-X^{52}-，优选为单键、或具有π键合性的-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH=CH-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-，从直线性更高的观点考虑，进一步优选为单键。

[0304] (-Q^1及-Q^2)

[0305] -Q^1及-Q^2中的聚合性基团是具有能够通过光、热、和/或放射线进行聚合的部分结构的基团，是为了确保聚合的功能所需要的官能团或原子团。从各向异性色素膜的制造的观点考虑，该聚合性基团优选为光聚合性基团。

[0306] 作为聚合性基团，例如可举出：丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰基氨基、甲基丙烯酰基氨基、乙烯基、乙烯基氧基、乙炔基、乙炔基氧基、1,3-丁二烯基、1,3-丁二烯氧基、环氧乙烷基、氧杂环丁基、缩水甘油基、缩水甘油基氧基、苯乙烯基、苯乙烯氧基。优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰基氨基、甲基丙烯酰基氨基、环氧乙烷基、缩水甘油基、缩水甘油基氧基，更优选为丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰基氨基、甲基丙烯酰基氨基、缩水甘油基、缩水甘油基氧基，进一步优选为丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、缩水甘油基氧基。

[0307] (-R^{41}-及-R^{42}-)

[0308] -R^{41}-及-R^{42}-中的链状有机基团是不包含上述的芳香族烃环、非芳香族烃环、芳香族杂环、非芳香族杂环等环状结构的2价有机基团。

[0309] 作为这样的链状有机基团，可举出-(亚烷基)-、-O-(亚烷基)-、-S-(亚烷基)-、-NH-(亚烷基)-、-N(烷基)-(亚烷基)-、-OC(=O)-(亚烷基)-、-C(=O)O-(亚烷基)-。

[0310] 作为这些链状有机基团中的亚烷基，可以举出碳原子数1～25的直链状或支链状的亚烷基。亚烷基的碳-碳键的一部分可以成为不饱和键。亚烷基中包含的一个或一个以上的亚甲基可以设为被-O-、-S-、-NH-、-N(R^m)-、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-CHF-、-CF_2-、-CHCl-、-CCl_2-置换(displace)而成的结构。R^m表示碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基。

[0311] 作为这些链状有机基团中的亚烷基，从分子直线性高的观点考虑，优选为碳原子数1～25的直链状的亚烷基，对于该亚烷基而言，亚烷基的碳的一部分任选成为不饱和键，另外，亚烷基中包含的一个或一个以上的亚甲基可以设为被上述基团置换(displace)而成的结构。

[0312] 链状有机基团中的主链(是指链状有机基团中的最长的链状部分)的原子的数量优选为3～25、更优选为5～20、进一步优选为6～20。

[0313] 作为链状有机基团，优选为-$(CH_2)_r$-CH_2-、-O-$(CH_2)_r$-CH_2-、-$(O)_{r1}$-$(CH_2CH_2O)_{r2}$-$(CH_2)_{r3}$-、-$(O)_{r1}$-$(CH_2)_{r2}$-$(CH_2CH_2O)_{r3}$-。这些式中的r为1～24的整数，优选为2～24的整数，更优选为4～19的整数，进一步优选为5～19的整数。另外，这些式中的r1、r2、r3各自独立地

表示整数,链状有机基团中的主链(是指链状有机基团中的最长的链状部分)的原子的数量优选适当调整为3～25、更优选为5～20、进一步优选为6～20。

[0314] -R^{41}-及-R^{42}-各自独立地优选为-(亚烷基)-、-O-(亚烷基)-,更优选为-(亚烷基)-、-O-(亚烷基)-。作为一个方式,作为-R^{41}-及-R^{42}-中的链状有机基团,为-(亚烷基)-,作为另一方式,为-O-(亚烷基)-。

[0315] 如上述式(4B)、式(4E)那样-X^{51}-与-R^{41}-或-X^{51}-与-R^{42}-键合在一起的情况、在上述式(4B)中-A^{43}-为单键或者在上述式(4E)中-A^{41}-为单键且-R^{41}-或-R^{42}-与-Y^{1}-或-Y^{2}-键合在一起的情况下,与-X^{51}-、-Y^{1}-或-Y^{2}-直接键合的-R^{41}-或-R^{42}-优选为-(亚烷基)-。

[0316] 除上述以外,不与-X^{51}-、-Y^{1}-或-Y^{2}-直接键合的-R^{41}-或-R^{42}-优选为-O-(亚烷基)-。

[0317] (-A^{41}-、-A^{42}-及-A^{43}-中的2价有机基团)

[0318] -A^{41}-、-A^{42}-及-A^{43}-中的2价有机基团优选为以下述式(6)表示的基团。

[0319] -Q^{3}-・・・(6)

[0320] (式(6)中,Q^{3}表示烃环基或杂环基。)

[0321] -Q^{3}-中的烃环基包含芳香族烃环基和非芳香族烃环基。

[0322] 芳香族烃环基包含非连接芳香族烃环基和连接芳香族烃环基。

[0323] 非连接芳香族烃环基为单环或稠合的芳香族烃环的2价基团,出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选其碳原子数为6～20。非连接芳香族烃环基的碳原子数更优选为6～15。作为芳香族烃环,可举出苯环、萘环、蒽环、菲环、苉环、并四苯环、苊环、苯并苊环、䓛环、苯并菲环、苎环、荧蒽环、芴环等。

[0324] 连接芳香族烃环基是多个单环或稠合的芳香族烃环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。出于通过适当的核的大小而使取向性变得良好的理由,优选单环或稠合环的碳原子数为6～20。连接芳香族烃环基的碳原子数更优选为6～15。作为连接芳香族烃环基,例如可举出:碳原子数6～20的单环或稠合的第1芳香族烃环与碳原子数6～20的单环或稠合的第2芳香族烃环以单键键合、且在碳原子数6～20的单环或稠合的第1芳香族烃环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数6～20的单环或稠合的第2芳香族烃环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。作为连接芳香族烃环基,具体可举出联苯-4,4'-二基。

[0325] 作为芳香族烃环基,出于通过使在液晶化合物之间发挥作用的分子间相互作用最适合从而使分子取向性变得良好的理由,优选为非连接芳香族烃环基。

[0326] 其中,作为芳香族烃环基,优选为苯环的2价基团、萘环的2价基团,更优选为苯环的2价基团(亚苯基)。作为亚苯基,优选为1,4-亚苯基。通过使-Q^{3}-为这些基团,具有液晶分子的直线性增高、可获得分子取向性提高的效果的倾向。

[0327] 非芳香族烃环基包含非连接非芳香族烃环基和连接非芳香族烃环基。

[0328] 非连接非芳香族烃环基是单环或稠合的非芳香族烃环的2价基团,出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由,优选其碳原子数为3～20。非连接非芳香族烃环基的碳原子数更优选为3～15。作为非芳香族烃环,可举出环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环己烯环、降冰片烷环、莰烷环、金刚烷环、四氢萘环、双环[2.2.2]辛烷环等。

[0329] 非连接非芳香族烃环基包含:不具有不饱和键作为非芳香族烃环的构成环的原子

间键的脂环式烃环基、以及具有不饱和键作为非芳香族烃环的构成环的原子间键的不饱和非芳香族烃环基。作为非连接非芳香族烃环基，从生产性的观点考虑，优选为脂环式烃环基。

[0330] 连接非芳香族烃环基是多个单环或稠合的非芳香族烃环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团；或者是选自单环的芳香族烃环、稠合的芳香族烃环、单环的非芳香族烃环、以及稠合的非芳香族烃环中的1个以上的环与单环或稠合的非芳香族烃环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。

[0331] 出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选单环或稠合环的碳原子数为3～20。

[0332] 作为连接非芳香族烃环基，例如可举出：碳原子数3～20的单环或稠合的第1非芳香族烃环与碳原子数3～20的单环或稠合的第2非芳香族烃环以单键键合、且在碳原子数3～20的单环或稠合的第1非芳香族烃环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数3～20的单环或稠合的第2非芳香族烃环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。此外，例如可举出碳原子数3～20的单环或稠合的芳香族烃环与碳原子数3～20的单环或稠合的非芳香族烃环以单键键合、且在碳原子数3～20的单环或稠合的芳香族烃环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数3～20的单环或稠合的非芳香族烃环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。

[0333] 作为连接非芳香族烃环基，具体可举出：双(环己烷)-4,4'-二基、1-环己基苯-4,4'-二基。

[0334] 作为非芳香族烃环基，出于通过使在液晶化合物之间发挥作用的分子间相互作用最适合从而使分子取向性变得良好的理由，优选为非连接非芳香族烃环基。

[0335] 作为非连接非芳香族烃环基，优选为环己烷的2价基团(环己烷二基)，作为环己烷二基，优选为环己烷-1,4-二基。

[0336] $-Q^3-$中的杂环基包含芳香族杂环基和非芳香族杂环基。

[0337] 芳香族杂环基包含非连接芳香族杂环基和连接芳香族杂环基。

[0338] 非连接芳香族杂环基为单环或稠合的芳香族杂环的2价基团，出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选其碳原子数为4～20。非连接芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0339] 作为芳香族杂环，例如可举出：呋喃环、苯并呋喃环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噻唑环、噁二唑环、吲哚环、咔唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、呋喃并吡咯环、呋喃并呋喃环、噻吩并呋喃环、噻吩并噻唑环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉环、喹喔啉环、菲啶环、喹唑啉环、喹唑啉酮环、蒽环。

[0340] 连接芳香族杂环基是多个单环或稠合的芳香族杂环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选单环或缩合环的碳原子数为4～20。连接芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0341] 作为连接芳香族杂环基，例如可举出：碳原子数4～20的单环或稠合的第1芳香族杂环与碳原子数4～20的单环或稠合的第2芳香族杂环以单键键合、且在碳原子数4～20的

单环或稠合的第1芳香族杂环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数4～20的单环或稠合的第2芳香族杂环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。

[0342] 非芳香族杂环基包含非连接非芳香族杂环基和连接非芳香族杂环基。

[0343] 非连接非芳香族杂环基为单环或稠合的非芳香族杂环的2价基团，出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选其碳原子数为4～20。非连接非芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0344] 作为碳原子数4～20的单环或稠合的非芳香族杂环的2价基团的非芳香族杂环，例如可举出四氢呋喃环、四氢吡喃环、二噁烷环、四氢噻吩环、四氢噻喃环、吡咯烷环、哌啶环、二氢吡啶环、哌嗪环、四氢噻唑环、四氢噁唑环、八氢喹啉环、四氢喹啉环、八氢喹唑啉环、四氢喹唑啉环、四氢咪唑环、四氢苯并咪唑环、奎宁环。

[0345] 连接非芳香族杂环基是多个单环或稠合的非芳香族杂环以单键键合、且在构成环的原子上具有键合位置的2价基团。出于通过适当的核的大小而使分子取向性变得良好的理由，优选单环或稠合环的碳原子数为4～20。连接非芳香族杂环基的碳原子数更优选为4～15。

[0346] 作为连接芳香族杂环基，例如可举出：碳原子数4～20的单环或稠合的第1非芳香族杂环与碳原子数4～20的单环或稠合的第2非芳香族杂环以单键键合、且在碳原子数4～20的单环或稠合的第1非芳香族杂环的构成环的原子上具有第1键合位置、并在碳原子数4～20的单环或稠合的第2非芳香族杂环的构成环的原子上具有第2键合位置的2价基团。

[0347] $-Q^3-$中的芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基分别任选被选自$-R^n$、-OH、$-O-R^n$、$-O-C(=O)-R^n$、$-NH_2$、$-NH-R^n$、$-N(-R^{n'})-R^n$、$-C(=O)-R^n$、$-C(=O)-O-R^n$、$-C(=O)-NH_2$、$-C(=O)-NH-R^n$、$-C(=O)-N(-R^{n'})-R^n$、-SH、$-S-R^n$、三氟甲基、氨磺酰基、羧基、磺基、氰基、硝基、以及卤素中的一种以上基团取代。$-R^n$及$-R^{n'}$各自独立地表示碳原子数1～6的直链状或支链状的烷基。

[0348] 从分子结构的直线性高、聚合性液晶化合物(4)彼此容易缔合、容易表现出液晶状态的观点考虑，$-Q^3-$中的芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基优选各自独立地为无取代、或被甲基、甲氧基、氟原子、氯原子、溴原子取代，更优选为无取代。

[0349] $-Q^3-$中的芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基所具有的取代基可以彼此相同，也可以不同，另外，芳香族烃环基、非芳香族烃环基、芳香族杂环基、非芳香族杂环基可以全部被取代，也可以全部为无取代，还可以一部分被取代而一部分为无取代。

[0350] $-A^{41}-$、$-A^{42}-$及$-A^{43}-$中的2价有机基团所具有的取代基可以彼此相同，也可以不同，$-A^{41}-$、$-A^{42}-$及$-A^{43}-$中的2价有机基团可以全部被取代，也可以全部为无取代，还可以一部分被取代而一部分为无取代。

[0351] 作为$-Q^3-$，优选为烃环基，更优选为亚苯基、环己烷二基。从能够提高聚合性液晶化合物(4)的分子结构的直线性的观点考虑，作为Q^3-，进一步优选为1,4-亚苯基、环己烷-1,4-二基。

[0352] 作为$-A^{41}-$、$-A^{42}-$及$-A^{43}-$的2价有机基团，优选$-Q^3-$为烃环基，即，优选为作为2价有

机基团的烃环基。作为2价有机基团,更优选为亚苯基、环已烷二基,从能够提高聚合性液晶化合物(4)的分子结构的直线性的观点考虑,进一步优选为1,4-亚苯基、环已烷-1,4-二基。

[0353] 作为聚合性液晶化合物(4),在-A^{41}-、-A^{42}-及-A^{43}-中,优选一者为式(5)表示的部分结构,除此以外的两者各自独立地为2价有机基团,在-A^{41}-、-A^{42}-及-A^{43}-中,更优选式(5)表示的部分结构的-C^{y}-为烃环基,特别优选2价有机基团为烃环基。此外,该烃环基优选为1,4-亚苯基或环已烷-1,4-二基。另外,优选-A^{41}-及-A^{43}-中的一者为环已烷-1,4-二基。

[0354] 另外,在-A^{41}-及-A^{43}-中,更优选一者为式(5)表示的部分结构,且除此以外的一者及-A^{42}-为2价有机基团。在该情况下,在-A^{41}-及-A^{43}-中,优选作为2价有机基团的一者为环已烷-1,4-二基,特别优选-A^{42}-为1,4-亚苯基。

[0355] (-Y^{1}-及-Y^{2}-)

[0356] -Y^{1}-及-Y^{2}-各自独立地表示单键、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH=CH-、-C≡C-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-CH_2O-、-OCH_2-、-CH_2S-或-SCH_2-。从聚合性液晶化合物(4)的直线性、具有易于进行围绕分子短轴的旋转运动的倾向的观点考虑,作为-Y^{1}-及-Y^{2}-,各自独立地优选为π键合性小的单键、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-C(=S)O-、-OC(=S)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH=CH-、-C(=O)NH-、-NHC(=O)-、-CH_2O-、-OCH_2-、-CH_2S-或-SCH_2-,更优选为单键、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-CH_2CH_2-、-CH_2O-、-OCH_2-。

[0357] 在如上述式(4A)、式(4C)、式(4D)、式(4F)那样-X^{51}-与-Y^{1}-或-X^{51}-与-Y^{2}-键合在一起的情况下,与-X^{51}-键合的-Y^{1}-或与-X^{51}-键合的-Y^{2}-优选为单键。-X^{51}-和-Y^{1}-及-Y^{2}-中的另一者优选为-C(=O)O-或-OC(=O)-。

[0358] 在如上述式(4B)、式(4E)那样-X^{51}-与-Y^{1}-及-Y^{2}-均未键合的情况下,-X^{51}-优选为-CH_2CH_2-、-CH_2O-或-OCH_2-,-Y^{1}-及-Y^{2}-均优选为-C(=O)O-或-OC(=O)-。

[0359] (k)

[0360] k为1或2。作为一个方式,k优选为1。作为另一方式,k优选为2。

[0361] 在k为2的情况下,各个-Y^{2}-任选彼此相同或不同,各个-A^{43}-任选彼此相同或不同。

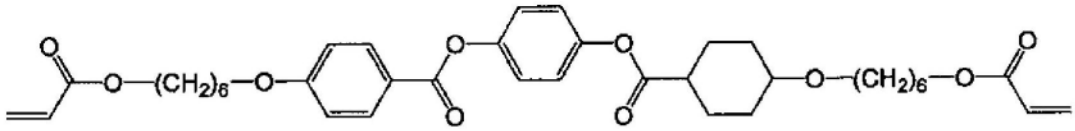
[0362] (优选结构)

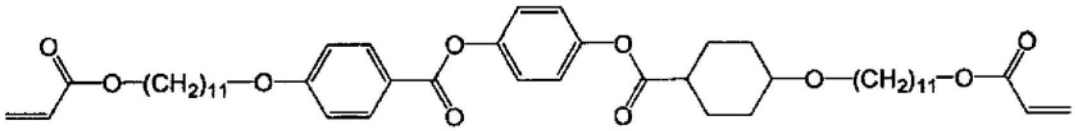
[0363] 作为聚合性液晶化合物(4),出于使在液晶化合物之间发挥作用的分子间相互作用最适合、且成为适当的核的大小、分子取向性变得良好的理由,优选为上述式(4A)、(4B)、(4E)或(4F)表示的化合物。

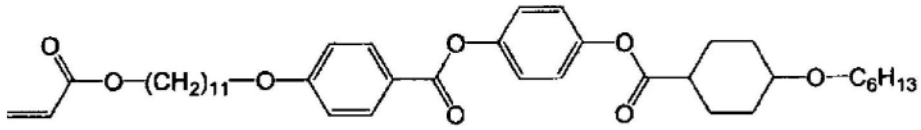
[0364] (聚合性液晶化合物的具体例)

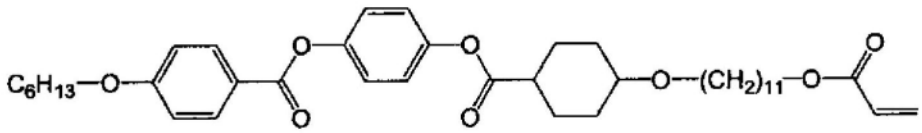
[0365] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物,具体可以举出以下记载的聚合性液晶化合物,但并不限定于此。在以下的示例式中,-C_6H_{13}是指正已基,-C_5H_{11}是指正戊基。

[0366] [化学式13]

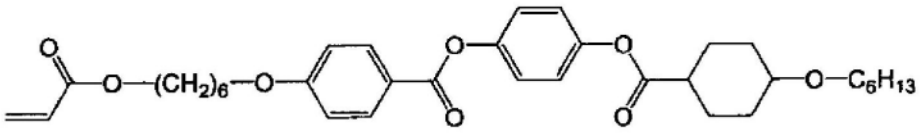


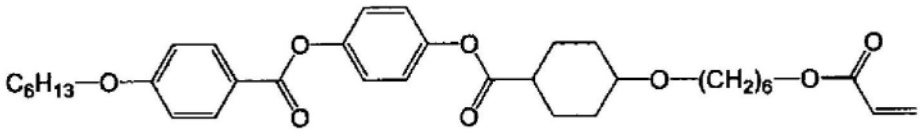


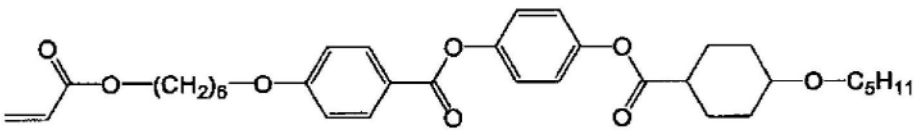


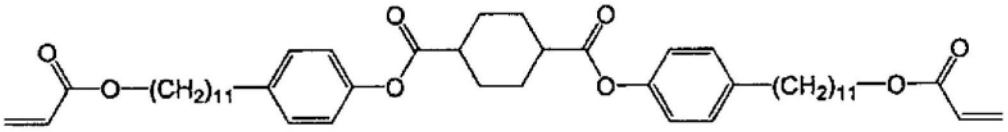


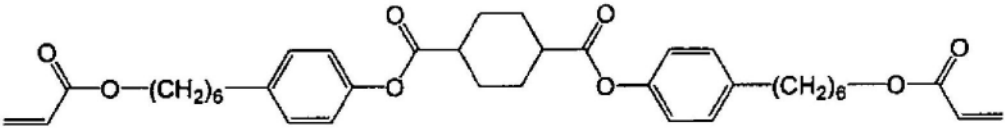
[0367]



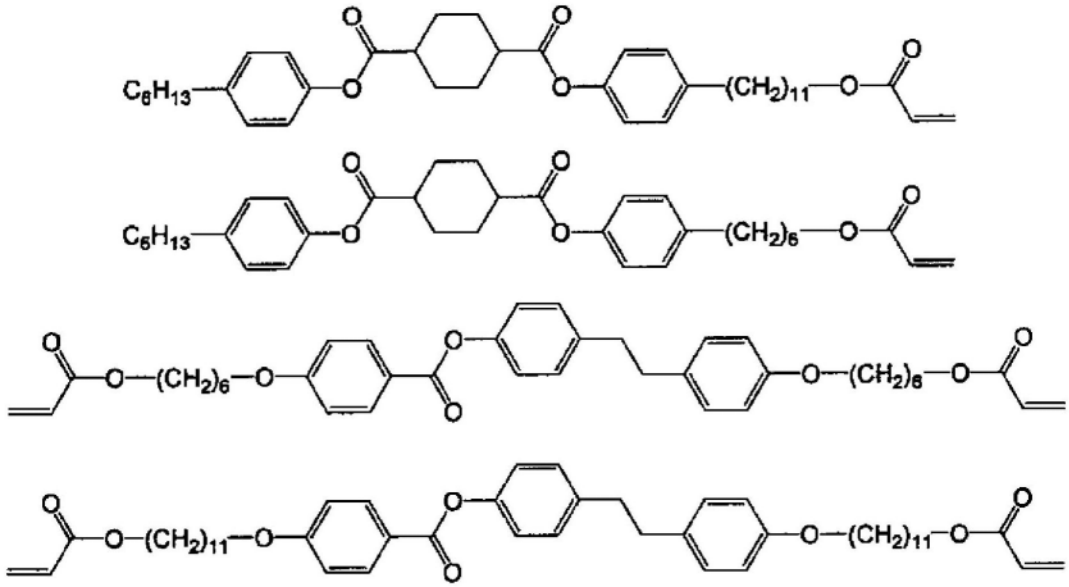




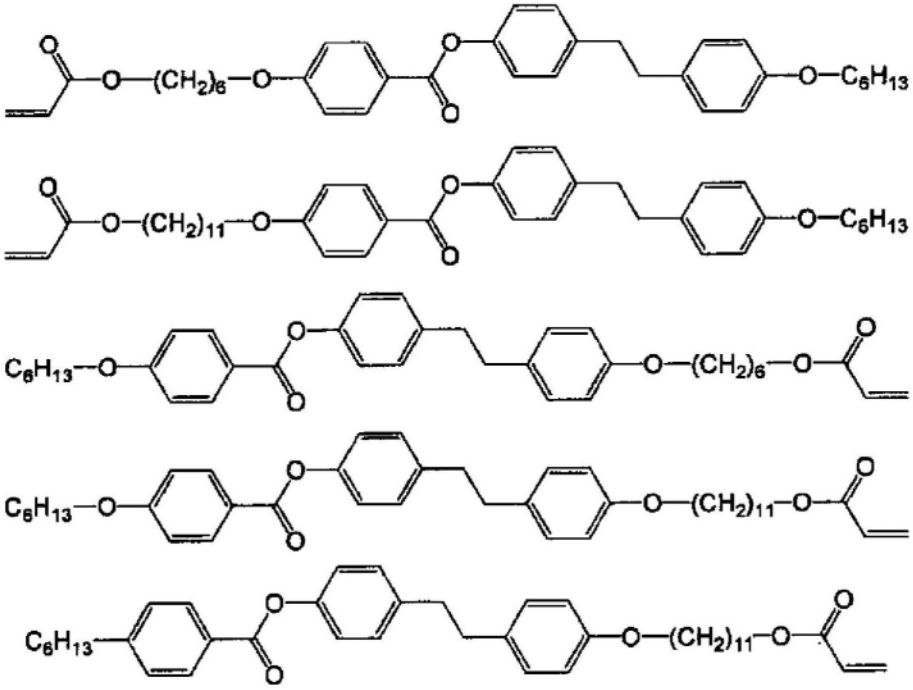




[0368] [化学式14]

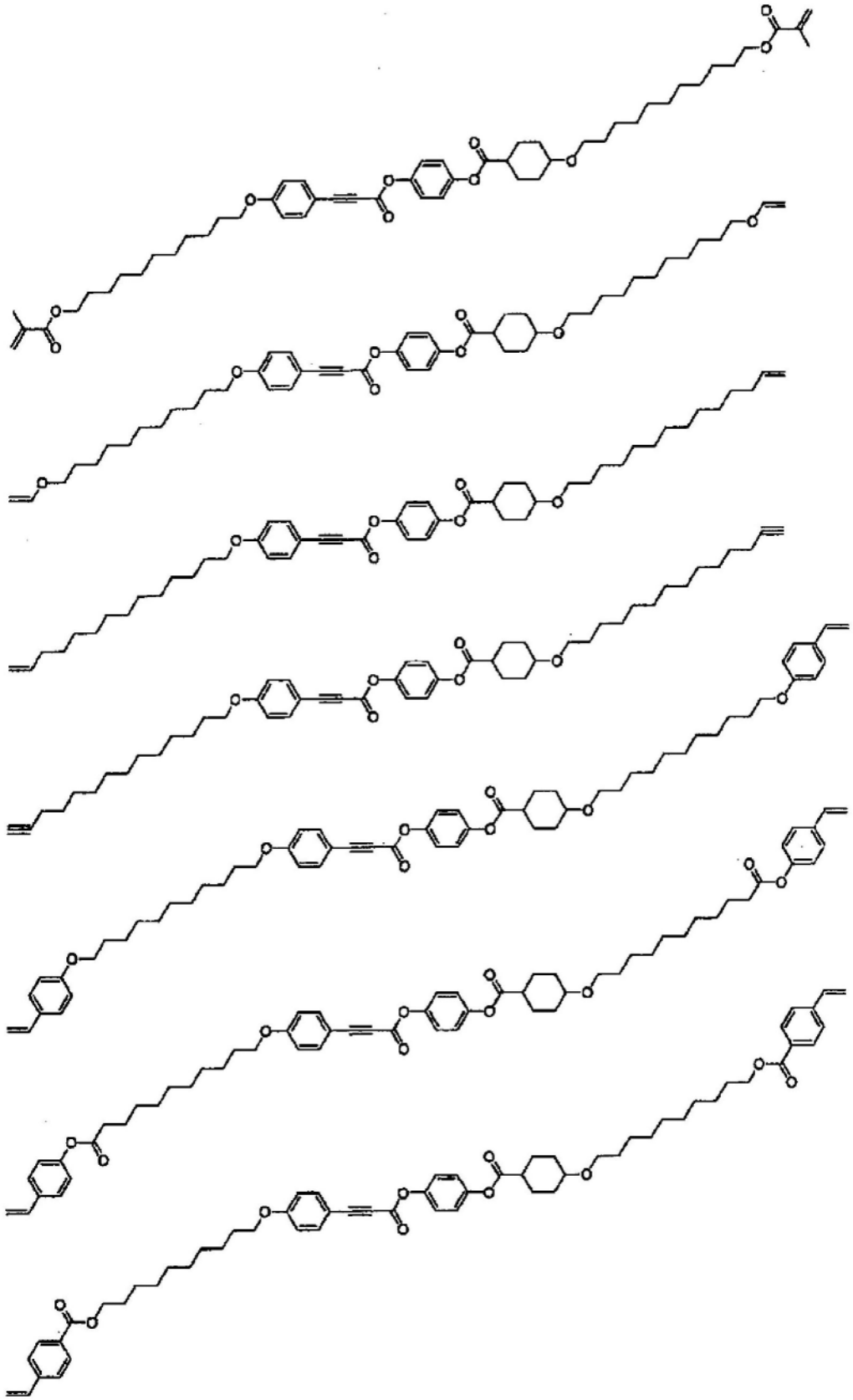


[0369]



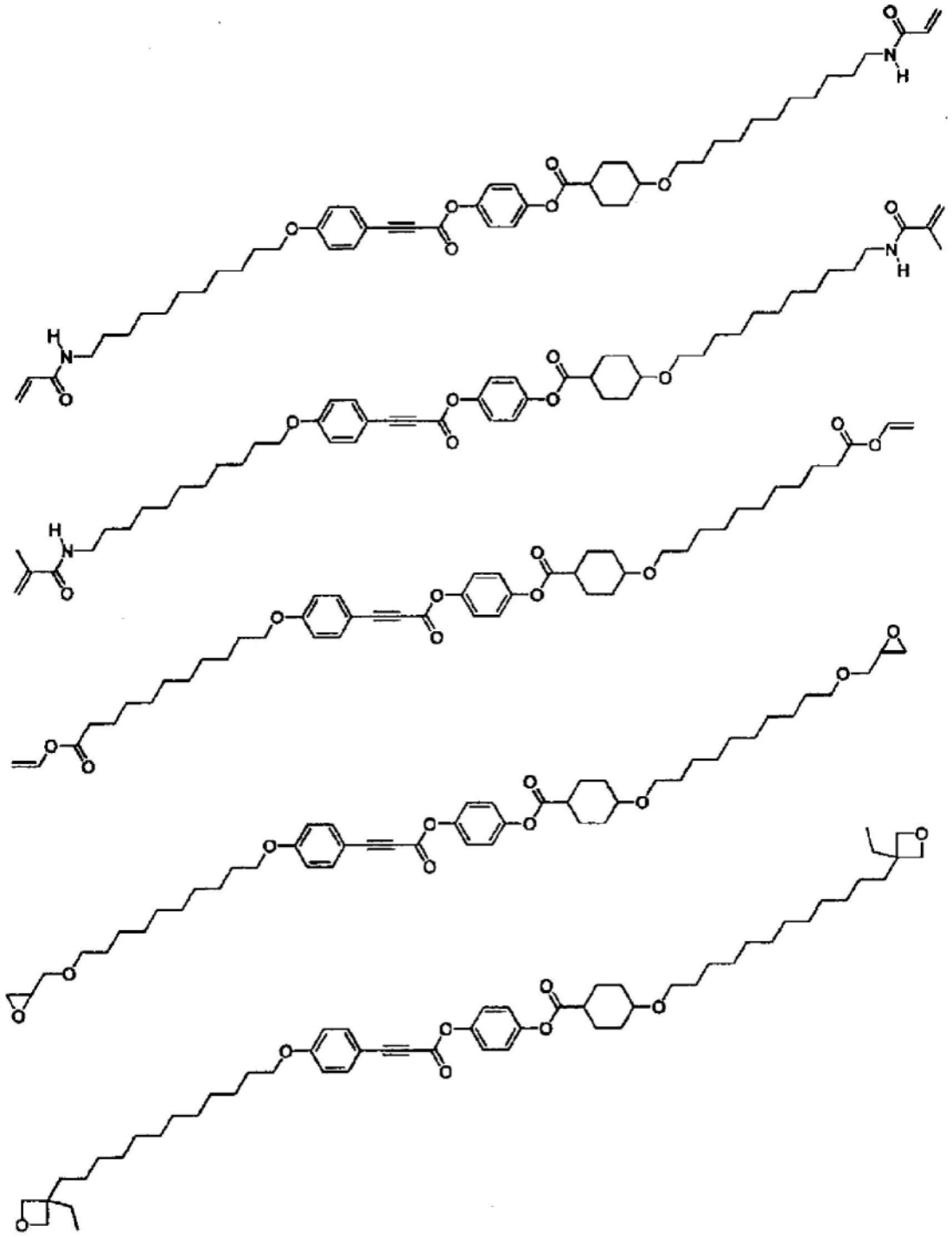
[0370] [化学式15]

[0371]



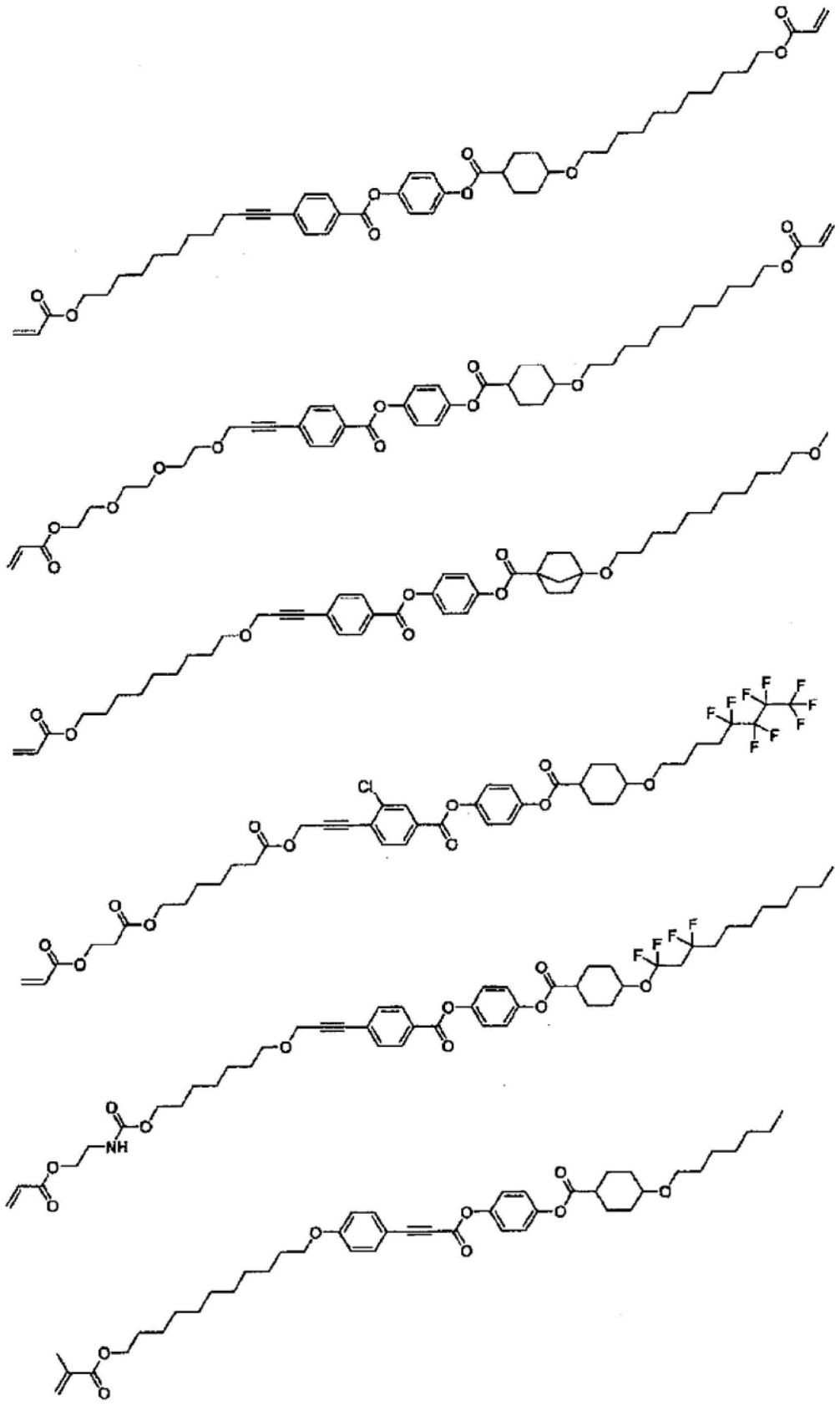
[0372] [化学式16]

[0373]



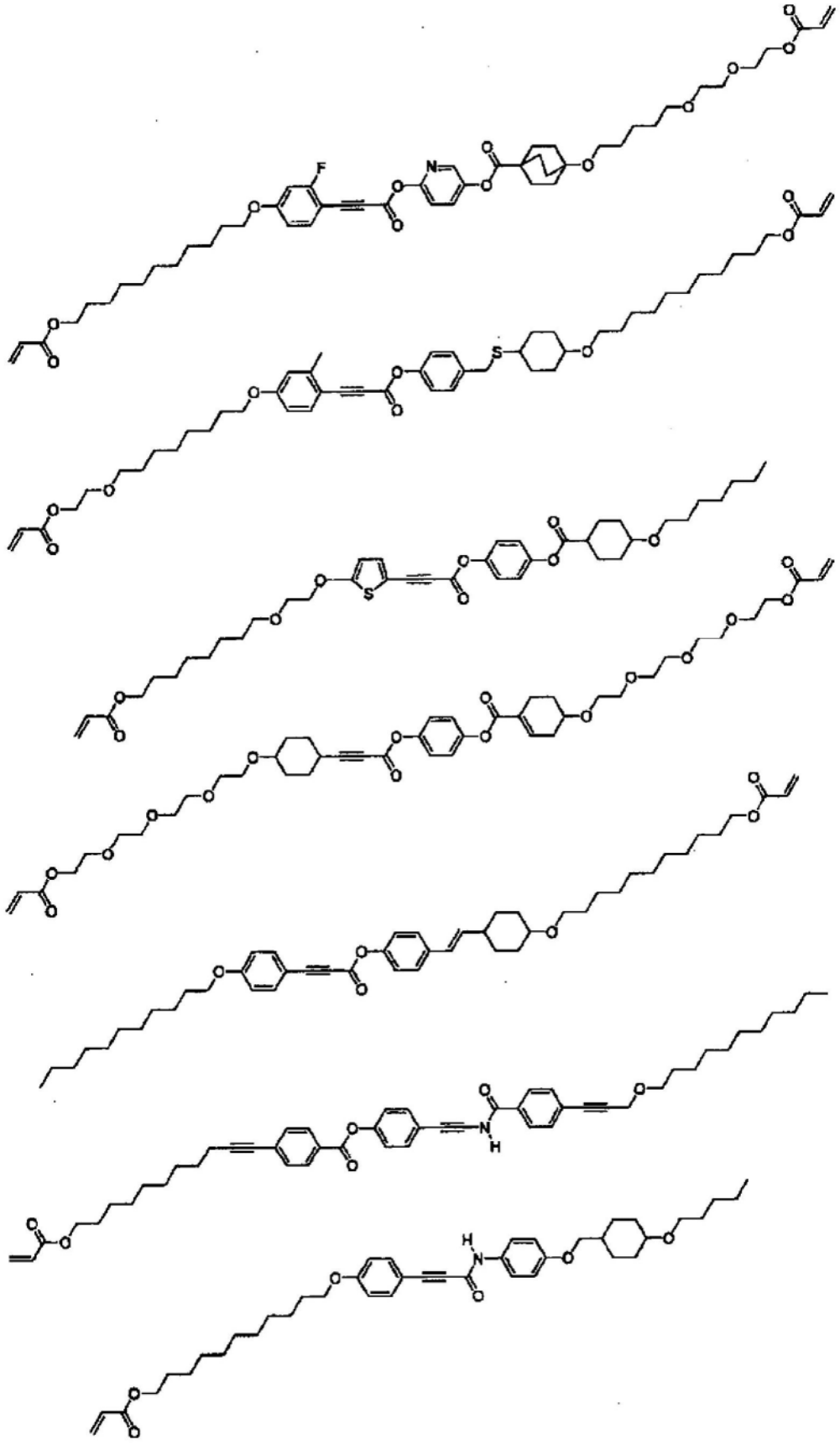
[0374] [化学式17]

[0375]



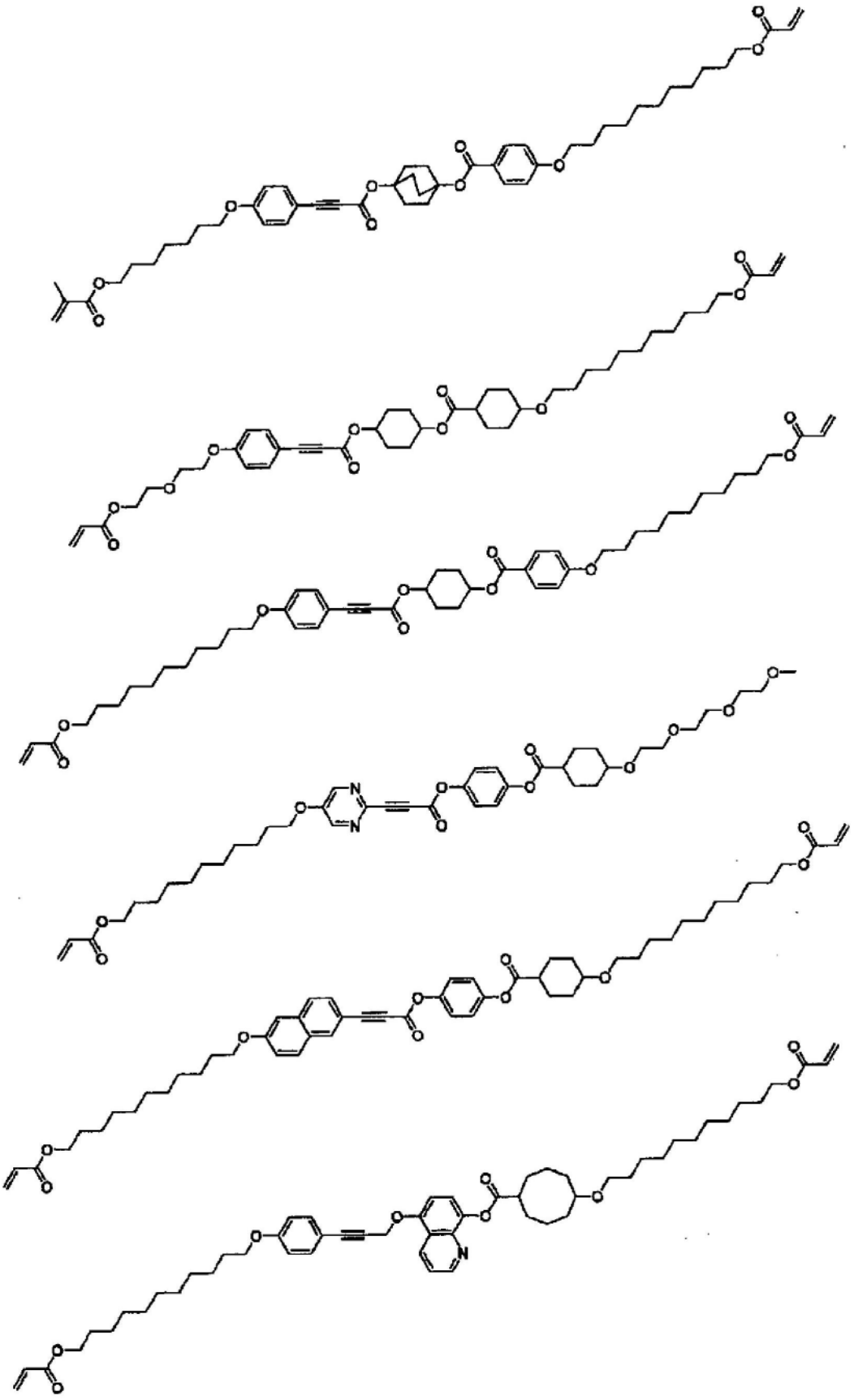
[0376] [化学式18]

[0377]



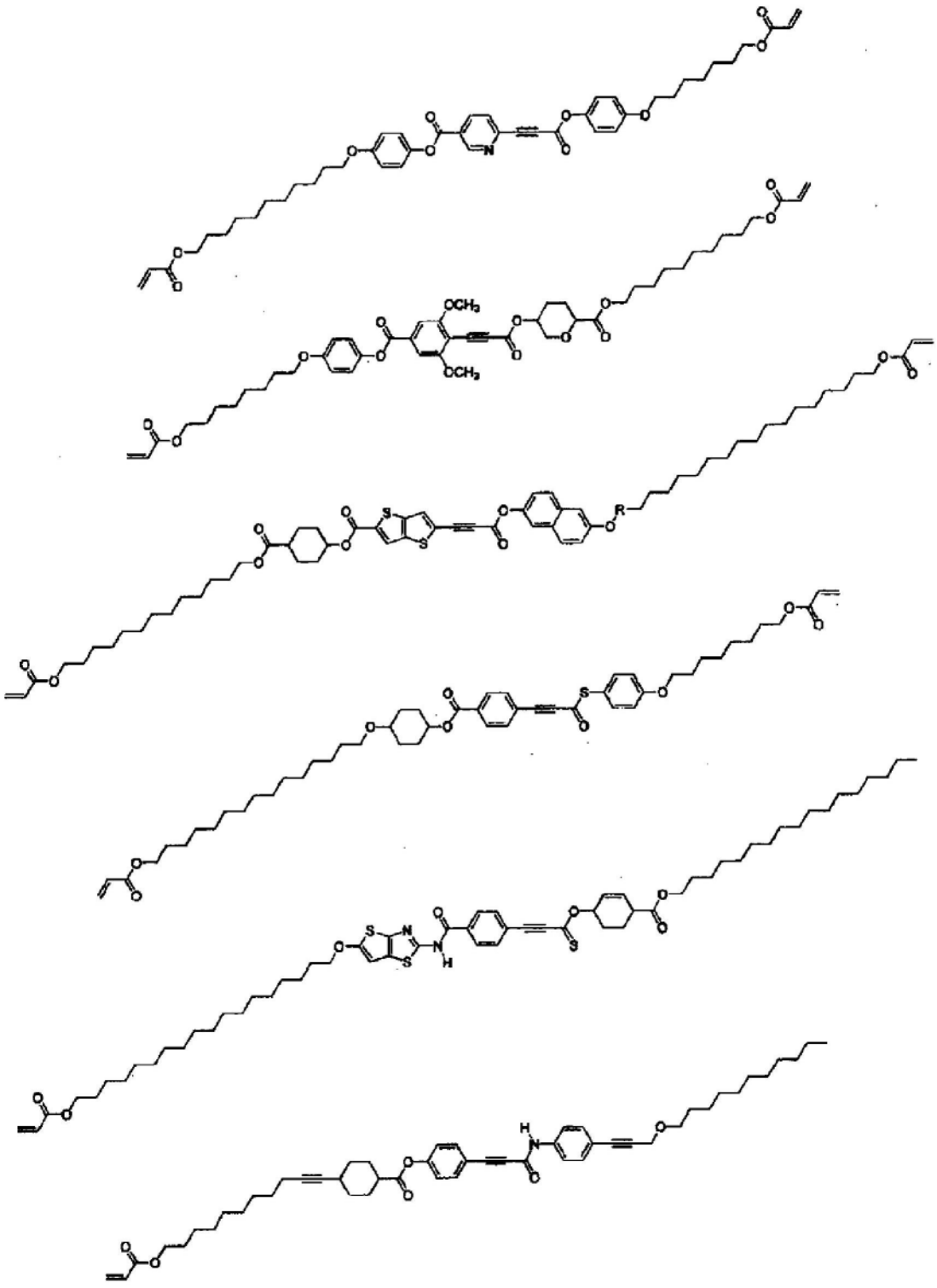
[0378] [化学式19]

[0379]



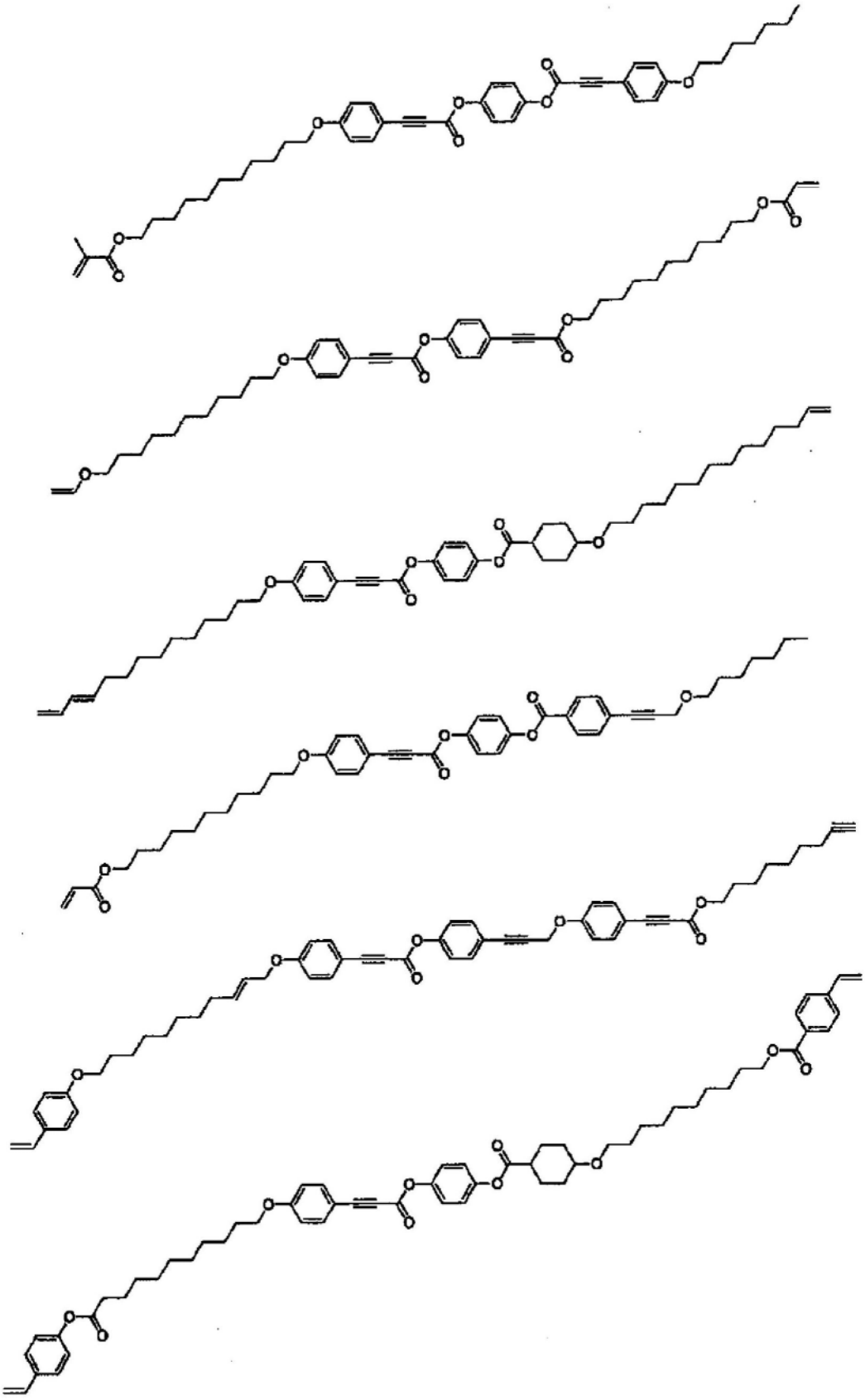
[0380] [化学式20]

[0381]

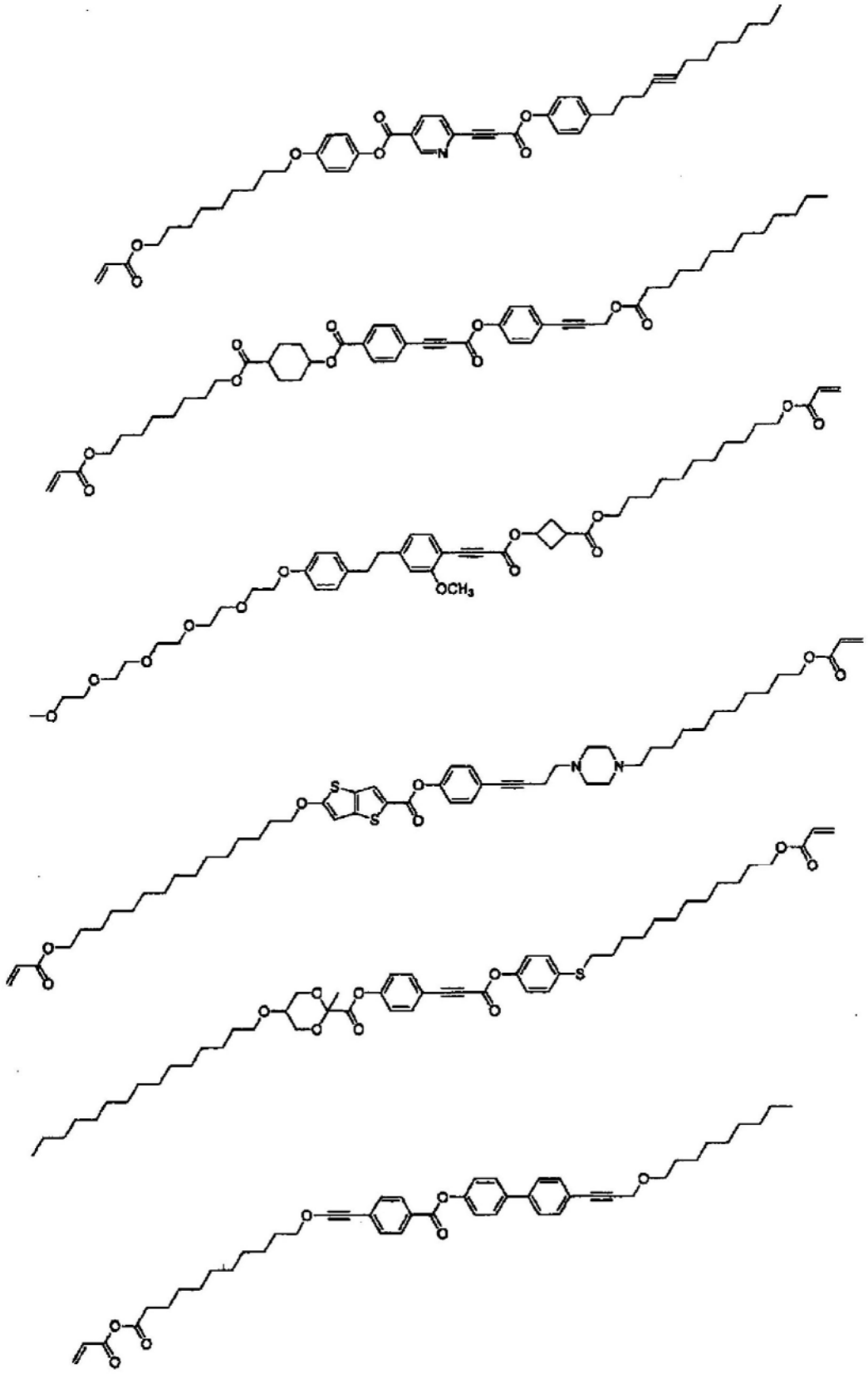


[0382] [化学式21]

[0383]

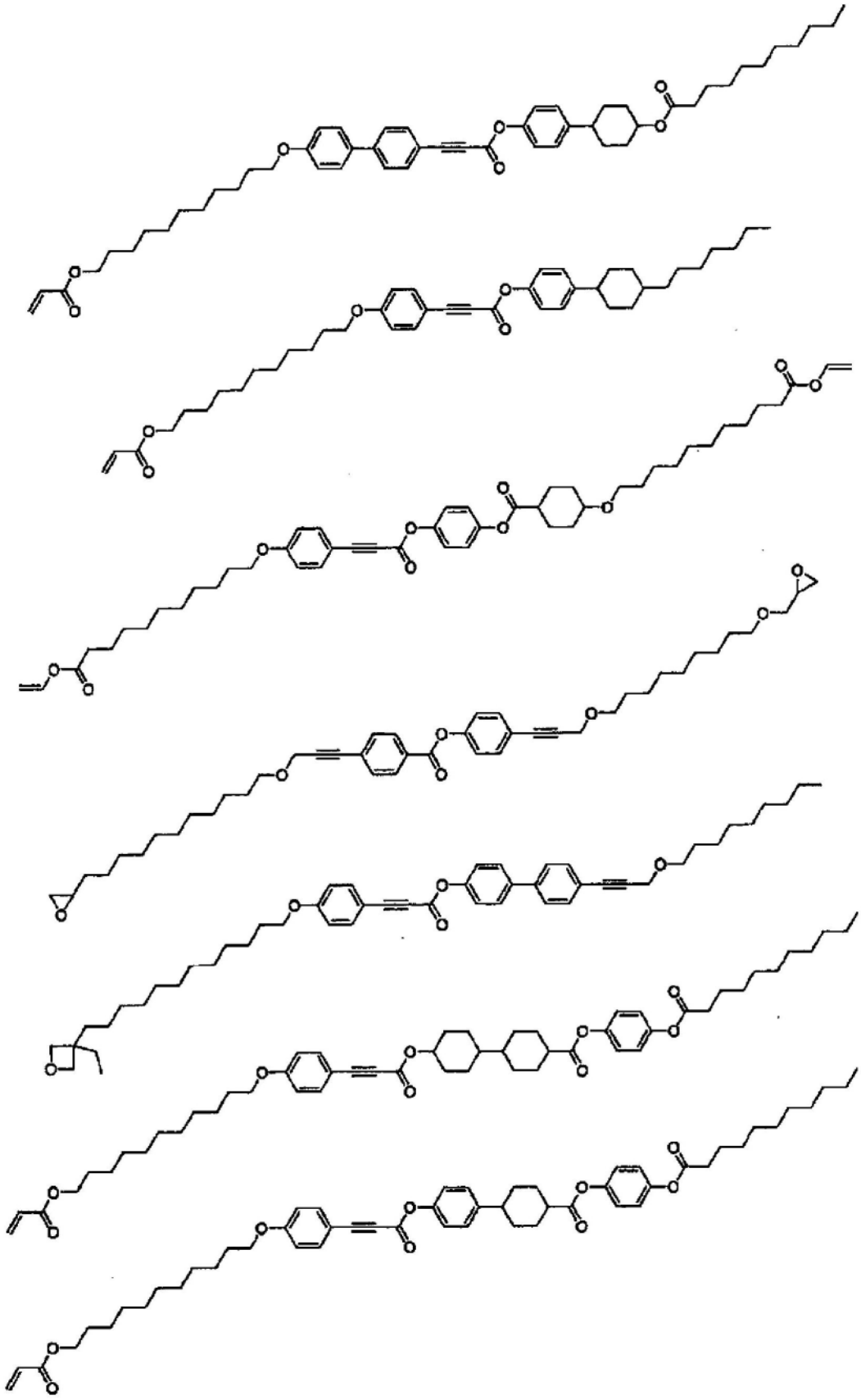


[0384] [化学式22]

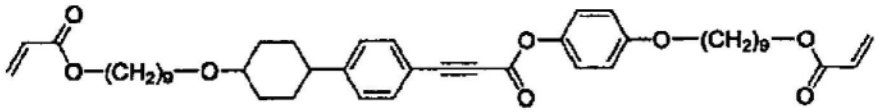
[0385] 

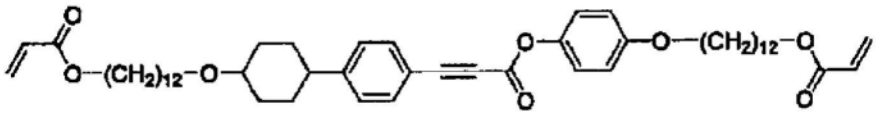
[0386] [化学式23]

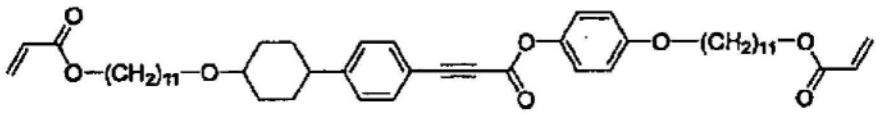
[0387]

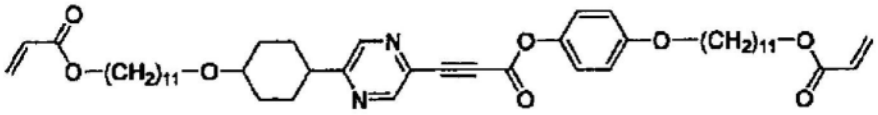


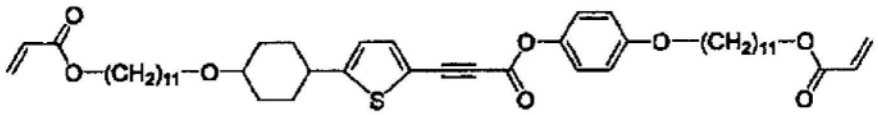
[0388] [化学式24]



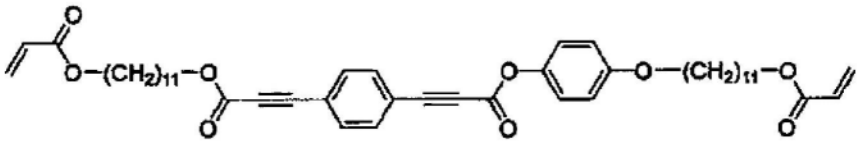


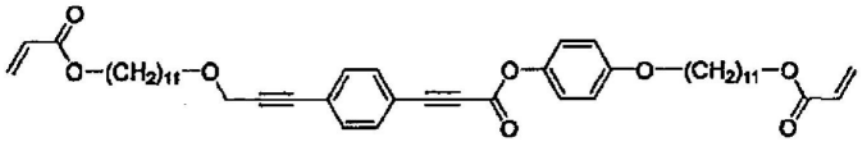


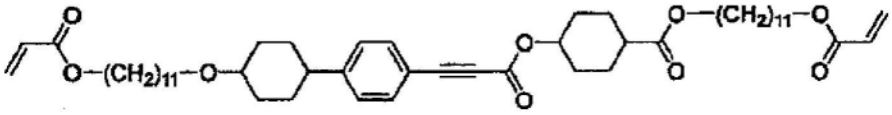


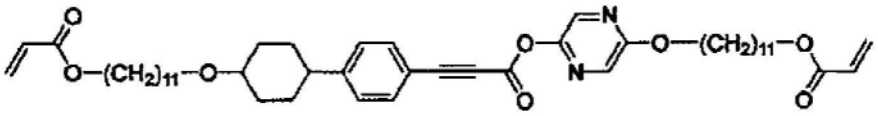


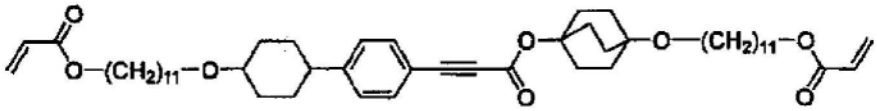
[0389]





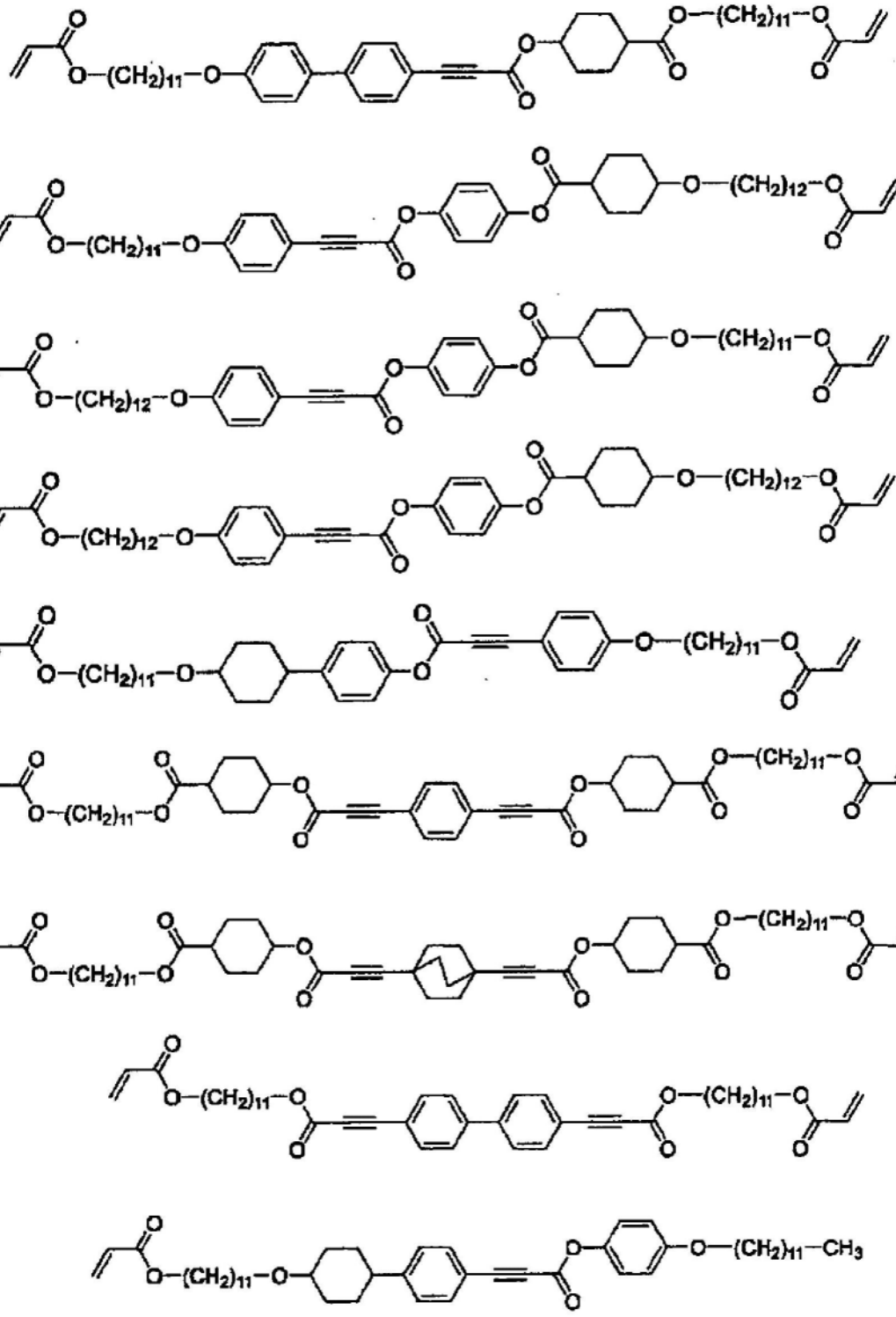






[0390] [化学式25]

[0391]



[0392] (液晶化合物的含量)

[0393] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物中含有的液晶化合物优选包含聚合性液晶化合物(4)。在本发明的各向异性色素膜形成用组合物中,可以单独包含仅一种聚合性液晶化合物,也可以以任意的组合及比率包含两种以上。

[0394] 相对于各向异性色素膜形成用组合物的固体成分(100质量份),本发明的各向异性色素膜形成用组合物中的液晶化合物的含量(在组合使用两种以上液晶化合物的情况下为各自的含量的总和)优选为35质量份以上、更优选为50质量份以上、进一步优选为55质量

份以上,优选为99质量份以下、更优选为98质量份以下。各向异性色素膜形成用组合物的液晶化合物的含量为上述下限以上且上限以下时,具有液晶分子的取向性增高的倾向。

[0395] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物可以包含一种或两种以上的聚合性液晶化合物(4)以外的其它的聚合性或非聚合性的液晶化合物,从更有效地获得由使用聚合性液晶化合物(4)所带来的本发明效果的观点考虑,本发明的各向异性色素膜形成用组合物中包含的液晶化合物的总量100质量%中的聚合性液晶化合物(4)的比例优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、特别优选为15~100质量%。

[0396] 另外,对于本发明的各向异性色素膜形成用组合物而言,优选以使该各向异性色素膜形成用组合物中的质量浓度相对于本发明的化合物的浓度成为后述的质量浓度的方式含有聚合性液晶化合物。

[0397] (各向同性相出现温度)

[0398] 对于本发明的各向异性色素膜形成用组合物中含有的聚合性液晶化合物而言,从工艺的观点考虑,其各向同性相出现温度优选为160℃以下、更优选为140℃以下、进一步优选为115℃以下、更进一步优选为110℃以下、特别优选为105℃以下。

[0399] 这里,各向同性相出现温度是指从液晶向液体的相变温度及从液体向液晶的相变温度。在本发明中,优选这些相变温度中的至少一种为上述上限以下,更优选这些相变温度两者为上述上限以下。

[0400] (聚合性液晶化合物的制造方法)

[0401] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物中含有的聚合性液晶化合物可以通过将烷基化反应、酯化反应、酰胺化反应、醚化反应、原位取代反应、使用了金属催化剂的偶联反应等公知的化学反应进行组合来制造。

[0402] 例如,本发明的各向异性色素膜形成用组合物中含有的聚合性液晶化合物可以通过后述的实施例中记载的方法、“液晶便览”(丸善株式会社、平成12年10月30日发行)的449~468页所记载的方法来进行合成。

[0403] (聚合性液晶化合物与本发明的化合物的关系)

[0404] 从提高使用各向异性色素膜形成用组合物的形成的各向异性色素膜的取向性的观点考虑,在各向异性色素膜形成用组合物中,聚合性液晶化合物的分子长度与色素的分子长度之差越小,液晶分子与色素分子的分子间相互作用越强,色素分子不容易阻碍液晶分子彼此的缔合,因此优选。

[0405] 因此,在本发明的各向异性色素膜形成用组合物中,各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物所具有的环结构的数量(r_{n1})与各向异性色素膜形成用组合物中包含的本发明的化合物所具有的环结构的数量(r_{n2})之比(r_{n1}/r_{n2})优选为0.7~1.5。

[0406] 需要说明的是,2个以上的环稠合的稠合环以环结构计,计数为1个。

[0407] 这里,本发明的化合物、例如化合物(1)所具有的环结构的数量(r_{n2})是指式(1)中-A^{11}-、-A^{12}-、-A^{13}-及-A^{14}-的总和,r_{n2}为4。

[0408] 即使式(1)的-X^1为吡咯烷基、哌啶基这样的环状的官能团,-X^1中包含的环结构也不包含在本发明的化合物所具有的环结构的数量(r_{n2})中。

[0409] 另外,本发明的化合物、例如化合物(2)所具有的环结构的数量(r_{n2})是指式(2)中-A^1-、-A^2-及-A^3-的总和,具体而言,在n为1的情况下,r_{n2}为3;在n为2的情况下,r_{n2}为4;在n为

3的情况下，r_{n2}为5。

[0410] 即使式(2)的-X为吡咯烷基、哌啶基这样的环状的官能团，-X中包含的环结构也不包含在本发明的化合物所具有的环结构的数量(r_{n2})中。

[0411] 更具体而言，在r_{n2}为3的情况下，r_{n1}为3或4；在r_{n2}为4的情况下，r_{n1}为3、4、5或6；在r_{n2}为5的情况下，r_{n1}为4、5、6或7时，各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物所具有的环结构的数量(r_{n1})与各向异性色素膜形成用组合物中包含的本发明的化合物所具有的环结构的数量(r_{n2})之比(r_{n1}/r_{n2})为0.7～1.5，因此优选。

[0412] 在各向异性色素膜形成用组合物中包含的聚合性液晶化合物所具有的环结构的数量(r_{n1})中不包括聚合性液晶化合物中的聚合性基团所包含的环结构(例如，环氧乙烷环、氧杂环丁烷环等)。

[0413] 对于本发明的各向异性色素膜形成用组合物而言，优选以使聚合性液晶化合物的质量浓度成为本发明的化合物的质量浓度的1倍以上的方式包含。聚合性液晶化合物的质量浓度为本发明的化合物的质量浓度的1倍以上时，具有可获得高二色比的倾向，能够提高各向异性色素膜的机械强度，从这样的观点考虑是优选的。本发明的各向异性色素膜形成用组合物的聚合性液晶化合物的质量浓度更优选为本发明的化合物的质量浓度的1.5倍以上、进一步优选为2倍以上、特别优选为3倍以上、更特别优选为7倍以上。另一方面，如果聚合性液晶化合物相对于本发明的化合物过多，则具有作为各向异性色素膜的吸光度变小的倾向，因此，本发明的各向异性色素膜形成用组合物中的聚合性液晶化合物的质量浓度优选为本发明的化合物的质量浓度的1000倍以下、更优选为700倍以下、进一步优选为500倍以下。

[0414] ＜聚合引发剂＞

[0415] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物可以根据需要包含聚合引发剂。

[0416] 聚合引发剂是能够引发聚合性液晶化合物的聚合反应的化合物。作为聚合引发剂，优选为通过光的作用而产生活性自由基的光聚合引发剂。

[0417] 作为可使用的聚合引发剂，可举出例如：二茂钛衍生物类；联咪唑衍生物类；卤甲基化噁二唑衍生物类；卤甲基均三嗪衍生物类；烷基苯酮衍生物类；肟酯类衍生物类；苯偶姻类；二苯甲酮衍生物类；酰基氧化膦衍生物类；碘鎓盐类；锍盐类；蒽醌衍生物类；苯乙酮衍生物类；噻吨酮衍生物类；苯甲酸酯衍生物类；吖啶衍生物类；吩嗪衍生物类；蒽酮衍生物类。

[0418] 在这些光聚合引发剂中，更优选为烷基苯酮衍生物类、肟酯类衍生物类、联咪唑衍生物类、苯乙酮衍生物类、以及噻吨酮衍生物类。

[0419] 具体而言，作为二茂钛衍生物类，例如可举出：双环戊二烯基二氯化钛、双环戊二烯基二苯基钛、双环戊二烯基双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、双环戊二烯基双(2,3,5,6-四氟苯-1-基)钛、双环戊二烯基双(2,4,6-三氟苯-1-基)钛、双环戊二烯基二(2,6-二氟苯-1-基)钛、双环戊二烯基二(2,4-二氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,3,4,5,6-五氟苯-1-基)钛、二(甲基环戊二烯基)双(2,6-二氟苯-1-基)钛、双环戊二烯基〔2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯-1-基〕钛。

[0420] 作为联咪唑衍生物类，例如可举出：2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-

(2’-氯苯基)-4,5-双(3’-甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(2’-氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2’-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、(4’-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体。

[0421] 作为卤甲基化噁二唑衍生物类,例如可举出:2-三氯甲基-5-(2’-苯并呋喃基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-〔β-(2’-苯并呋喃基)乙烯基〕-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-〔β-(2’-(6”-苯并呋喃基)乙烯基)〕-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-噁二唑。

[0422] 作为卤甲基均三嗪衍生物类,例如可举出:2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-双(三氯甲基)均三嗪。

[0423] 作为烷基苯酮衍生物类,例如可举出:二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-〔4-(甲硫基)苯基〕-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮、4-二甲基氨基乙基苯甲酸酯、4-二甲基氨基异戊基苯甲酸酯、4-二乙基氨基苯乙酮、4-二甲基氨基苯丙酮、2-乙基己基-1,4-二甲基氨基苯甲酸酯、2,5-双(4-二乙基氨基苯亚甲基)环己酮、7-二乙基氨基-3-(4-二乙基氨基苯甲酰基)香豆素、4-(二乙基氨基)查耳酮。

[0424] 作为肟酯类衍生物类,例如可举出:2-(苯甲酰氧基亚氨基)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1-辛酮、O-乙酰基-1-[6-(2-甲基苯甲酰基)-9-乙基-9H-咔唑-3-基]乙酮肟、日本特开2000-80068号公报、日本特开2006-36750号公报、国际公开第2009/131189号等所记载的肟酯衍生物。

[0425] 作为苯偶姻类,例如可举出:苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻苯基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻异丙基醚。

[0426] 作为二苯甲酮衍生物类,例如可举出:二苯甲酮、米蚩酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、4-溴二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4’-甲基二苯基硫醚、3,3’,4,4’-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮、以及2,4,6-三甲基二苯甲酮。

[0427] 作为酰基氧化膦衍生物类,例如可举出:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等。

[0428] 作为碘鎓盐类,例如可举出:二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟锑酸盐、二(4-壬基苯基)碘鎓六氟磷酸盐。

[0429] 作为锍盐类,例如可举出:三苯基锍六氟磷酸盐、三苯基锍六氟锑酸盐、三苯基锍四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基〔4-(苯硫基)苯基〕锍六氟磷酸盐、4,4’-双〔二苯基锍〕二苯基硫醚双六氟磷酸盐、4,4’-双〔二(β-羟基乙氧基)苯基锍〕二苯基硫醚双六氟锑酸盐、4,4’-双〔二(β-羟基乙氧基)苯基锍〕二苯基硫醚双六氟磷酸盐、7-〔二(对甲苯基)锍〕-2-异丙基噻吨酮六氟锑酸盐、7-〔二(对甲苯基)锍〕-2-异丙基噻吨酮四(五氟苯基)硼酸盐、4-苯基羰基-4’-二苯基锍二苯基硫醚六氟磷酸盐、4-(对叔丁基苯基羰基)-4’-二苯基锍二苯基硫醚六氟锑酸盐、4-(对叔丁基苯基羰基)-4’-二(对甲苯基)锍二苯基硫醚四(五氟苯基)硼酸

盐。

[0430] 作为蒽醌衍生物类,例如可举出:2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌。

[0431] 作为苯乙酮衍生物类,例如可举出:2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、1-羟基环已基苯基酮、α-羟基-2-甲基苯基丙酮、1-羟基-1-甲基乙基-(对异丙基苯基)酮、1-羟基-1-(对十二烷基苯基)酮、2-甲基-(4'-甲硫基苯基)-2-吗啉代-1-丙酮、1,1,1-三氯甲基-(对丁基苯基)酮等。

[0432] 作为噻吨酮衍生物类,例如可举出:噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮。

[0433] 作为苯甲酸酯衍生物类,例如可举出:对二甲基氨基苯甲酸乙酯、对二乙基氨基苯甲酸乙酯。

[0434] 作为吖啶衍生物类,例如可举出:9-苯基吖啶、9-(对甲氧基苯基)吖啶。

[0435] 作为吩嗪衍生物类,例如可举出9,10-二甲基苯并吩嗪。

[0436] 作为蒽酮衍生物类,例如可举出苯并蒽酮。

[0437] 聚合引发剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0438] 作为聚合引发剂,也可以使用市售品。

[0439] 作为市售品,可举出例如:IRGACURE(注册商标,以下同样)250、IRGACURE 651、IRGACURE 184、DAROCURE 1173、IRGACURE 2959、IRGACURE 127、IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379EG、LUCIRIN TPO、IRGACURE 819、IRGACURE 784、OXE-01、OXE-02(均为BASF公司制);SEIKUOL(注册商标)BZ、Z、以及BEE(精工化学株式会社制);KAYACURE(注册商标)BP100、以及UVI-6992(Dow Chemical公司制);ADEKA OPTMER SP-152及SP-170(ADEKA公司制);TAZ-A及TAZ-PP(NIHON SIBER HEGNER公司制);以及TAZ-104(株式会社三和化学制);TRONLYTR-PBG-304、TRONLYTR-PBG-309、TRONLYTR-PBG-305、TRONLYTR-PBG-314(常州强力电子新材料有限公司(CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO.,LTD)制)。

[0440] 在本发明的各向异性色素膜形成用组合物包含聚合引发剂的情况下,从不易使聚合性液晶化合物的取向混乱的观点考虑,相对于聚合性液晶化合物100质量份,本发明的各向异性色素膜形成用组合物中的聚合引发剂的含量优选为0.1～30质量份、更优选为0.5～10质量份、进一步优选为0.5～8质量份。

[0441] 另外,可以根据需要在聚合引发剂中组合使用聚合加速剂。作为可使用的聚合加速剂,可举出例如:N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯等N,N-二烷基氨基苯甲酸烷基酯类;2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并咪唑等具有杂环的巯基化合物;脂肪族多官能巯基化合物等巯基化合物类。

[0442] 聚合加速剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0443] 另外,为了提高感应灵敏度,可以根据需要组合使用敏化色素。敏化色素可根据曝光光源的波长而使用适当的色素,例如可举出:日本特开平4-221958号公报、日本特开平4-219756号公报等中记载的呫吨类色素;日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报等中记载的具有杂环的香豆素类色素;日本特开平3-239703号公报、日本特开平5-289335号公报等中记载的3-香豆素酮类色素;日本特开平6-19240号公报等中记载的吡咯亚甲基类色素;日本特开昭47-2528号公报、日本特开昭54-155292号公报、日本特公昭45-

37377号公报、日本特开昭48-84183号公报、日本特开昭52-112681号公报、日本特开昭58-15503号公报、日本特开昭60-88005号公报、日本特开昭59-56403号公报、日本特开平2-69号公报、日本特开昭57-168088号公报、日本特开平5-107761号公报、日本特开平5-210240号公报、日本特开平4-288818号公报等中记载的具有二烷基氨基苯骨架的色素。

[0444] 敏化色素可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0445] ＜溶剂＞

[0446] 本发明的各向异性色素膜形成用组合物可以根据需要而含有溶剂。

[0447] 作为本发明的各向异性色素膜形成用组合物中可使用的溶剂,只要能够将色素或其它添加剂充分地分散或溶解于聚合性液晶化合物中即可,没有特别限定。

[0448] 作为溶剂,可举出例如:甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇甲醚、乙二醇丁醚、丙二醇单甲醚等醇溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲醚乙酸酯、γ-丁内酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯溶剂;丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、2-戊酮、甲基异丁基酮等酮溶剂;戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;乙腈等腈溶剂;四氢呋喃、二甲氧基乙烷、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚等醚溶剂;全氟苯、全氟甲苯、全氟萘烷、全氟甲基环己烷、六氟-2-丙醇等含氟溶剂;以及氯仿、二氯甲烷、氯苯、二氯苯等含氯溶剂。

[0449] 这些溶剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0450] 溶剂优选为能够溶解聚合性液晶化合物及色素的溶剂,进一步优选为完全溶解聚合性液晶化合物及色素的溶剂。溶剂优选为对聚合性液晶化合物的聚合反应为非活性的溶剂。从涂布后述的本发明的各向异性色素膜形成用组合物的观点考虑,溶剂优选为沸点在50～200℃的范围的溶剂。

[0451] 在本发明的各向异性色素膜形成用组合物包含溶剂的情况下,各向异性色素膜形成用组合物中溶剂所占的含有比例相对于本发明的各向异性色素膜形成用组合物的总量(100质量%)优选为50质量%以上且98质量%以下。换言之,本发明的各向异性色素膜形成用组合物中的固体成分优选为2质量%以上且50质量%以下。

[0452] 各向异性色素膜形成用组合物中的固体成分含量为上述上限值以下时,各向异性色素膜形成用组合物的粘度不会变得过高,得到的偏振膜的厚度变得均匀,存在不易在偏振膜中产生不均的倾向。另外,如果为上述下限值以上,则具有容易得到适当的厚度的偏振膜的倾向。

[0453] 上述固体成分含量可以考虑想要制造的偏振膜的厚度而确定。

[0454] 对于本发明的各向异性色素膜形成用组合物的粘度而言,只要能够通过后述的涂布方法制作没有厚度不均的均匀的膜即可,没有特别限定。从获得大面积的厚度均匀性、涂布速度等生产性、光学特性的面内均匀性的观点考虑,本发明的各向异性色素膜形成用组合物的粘度优选为0.1mPa·s以上,优选为500mPa·s以下、更优选为100mPa·s以下、进一步优选为50mPa·s以下。

[0455] ＜其它添加剂＞

[0456] 除了上述的聚合引发剂等以外,本发明的各向异性色素膜形成用组合物还可以进一步根据需要而含有阻聚剂、聚合助剂、聚合性非液晶化合物、表面活性剂、流平剂、偶联剂、pH调整剂、分散剂、抗氧剂、有机/无机填料、有机/无机纳米片、有机/无机纳米纤维、金属氧化物等其它添加剂作为色素及聚合性液晶化合物以外的成分。通过含有这些添加剂,

有时可以提高本发明的各向异性色素膜形成用组合物的涂布性、稳定性等、提高由本发明的各向异性色素膜形成用组合物形成的各向异性色素膜的稳定性。

[0457] ＜各向异性色素膜形成用组合物的制造方法＞

[0458] 制造本发明的各向异性色素膜形成用组合物的方法没有特别限定。例如,将色素、聚合性液晶化合物、根据需要加入的溶剂、其它添加剂等混合,在0～80℃下进行搅拌、振荡,将色素溶解。在难溶性的情况下,可以使用均化器、珠磨机分散机等。

[0459] 作为制造本发明的各向异性色素膜形成用组合物的方法,为了去除组合物中的异物等,可以具有过滤工序。

[0460] 对于本发明的各向异性色素膜形成用组合物而言,从各向异性色素膜形成用组合物中去除溶剂后的组合物在任意温度下可以为液晶,也可以不为液晶,优选在任意温度下显示出液晶性。对于从本发明的各向异性色素膜形成用组合物中去除溶剂后的组合物而言,从以下记载的涂敷工艺的观点考虑,其各向同性相出现温度优选低于160℃、更优选低于140℃、进一步优选低于115℃、更进一步优选低于110℃、特别优选低于105℃。

[0461] [各向异性色素膜]

[0462] 本发明的各向异性色素膜使用本发明的各向异性色素膜形成用组合物而形成。因此,本发明的各向异性色素膜包含聚合性液晶化合物及具有基于聚合性液晶化合物的结构单元的聚合物中的一者或两者、和色素,色素包含本发明的化合物。

[0463] 对于使用本发明的各向异性色素膜形成用组合物形成的本发明的各向异性色素膜而言,优选以如下方式包含如下化合物,使得聚合性液晶化合物及具有基于聚合性液晶化合物的结构单元的聚合物的合计质量浓度成为本发明的化合物的质量浓度的1倍以上、更优选为1.5倍以上、进一步优选为2倍以上、特别优选为3倍以上,而且优选为1000倍以下、更优选为700倍以下、进一步优选为500倍以下。

[0464] 本发明的各向异性色素膜可以根据需要包含非聚合性液晶化合物、聚合引发剂、阻聚剂、聚合助剂、聚合性非液晶化合物、非聚合性非液晶化合物、表面活性剂、流平剂、偶联剂、pH调整剂、分散剂、抗氧剂、有机/无机填料、有机/无机纳米片、有机/无机纳米纤维、金属氧化物等作为其它成分。

[0465] 本发明的各向异性色素膜除了能够利用光吸收的各向异性而作为得到直线偏振光、圆偏振光、椭圆偏振光等的偏振膜发挥功能以外,还能够通过膜形成工艺和基板、含有有机化合物(色素、透明材料)的组合物的选择而作为折射各向异性、传导各向异性等各种各向异性色素膜发挥功能。

[0466] 在使用本发明的各向异性色素膜作为液晶显示器用途、OLED用防反射膜的偏振元件的情况下,可以使用二色比来表示各向异性色素膜的取向特性。各向异性色素膜的二色比为8以上时,可作为偏振元件而发挥功能,优选为15以上、更优选为20以上、进一步优选为25以上、特别优选为30以上、尤其优选为40以上。二色比越高越好。通过使二色比为上述下限值以上,作为后述的光学元件、特别是偏振元件是有用的。此外,从在波长350nm～800nm的宽广范围表现出偏振性能的观点考虑,波长450nm下的二色比也为8以上时,可作为偏振元件而发挥功能,该二色比也优选为12以上、更优选为15以上、进一步优选为20以上。

[0467] 在作为OLED用防反射膜的偏振元件而使用的情况下,即使相位差膜等周边材料的性能低,只要偏振元件的性能高,就可提高作为防反射膜的特性。因此,如果偏振元件的性

能高,则易于使层结构简化,即使是薄膜结构,也易于充分发挥功能,也可以优选用于进行包含弯折、弯曲的变形而使用的用途。另外,还可以将成本抑制为较低。

[0468] 本发明中所谓的二色比(D)在色素同样地进行取向的情况下通过下式表示。

[0469] D=Az/Ay

[0470] 其中,Az是入射至各向异性色素膜的光的偏振方向与各向异性色素的取向方向平行时所观测到的吸光度。Ay是入射至各向异性色素膜的光的偏振方向与各向异性色素膜的取向方向垂直时所观测到的吸光度。

[0471] 各吸光度(Az、Ay)只要使用相同波长的吸光度即可,没有特别限制,可以根据目的而选择任意波长。在表示各向异性色素膜的取向程度的情况下,优选使用在各向异性色素膜的350nm~800nm的特定波长范围用发光系数进行了校正的值、可见光范围的极大吸收波长下的值。

[0472] 另外,在使用的目标波长中,本发明的各向异性色素膜的透射率优选为25%以上、进一步优选为35%以上、特别优选为40%以上。在使用本发明的各向异性色素膜作为在整个可见光波长范围具有各向异性的色素膜的情况下,各向异性色素膜在可见光波长范围中的透射率优选为25%以上、进一步优选为35%以上、特别优选为40%以上。本发明的各向异性色素膜的透射率的上限只要与用途相应即可。例如,在提高偏振度的情况下,透射率优选为50%以下。通过使透射率为上述范围,作为后述的光学元件是有用的,特别是作为彩色显示所用的液晶显示器用途、将各向异性色素膜和相位差膜组合而成的防反射膜用的光学元件是有用的。

[0473] 各向异性色素膜的膜厚以干燥膜厚计优选为10nm以上、更优选为100nm以上、进一步优选为500nm以上,优选为30μm以下、更优选为10μm以下、进一步优选为5μm以下、尤其优选为3μm以下。通过使各向异性色素膜的膜厚为上述范围,具有在膜内获得色素的均匀取向及均匀的膜厚的倾向。

[0474] [各向异性色素膜的制造方法]

[0475] 本发明的各向异性色素膜优选使用本发明的各向异性色素膜形成用组合物通过湿式成膜法来制作。

[0476] 本发明所谓的湿式成膜法是指通过任意方法在基板上涂布各向异性色素膜形成用组合物并使其取向的方法。因此,各向异性色素膜形成用组合物只要具有流动性即可,可以包含溶剂,也可以不包含溶剂。从进行涂布时的粘度、膜均匀性的观点考虑,更优选包含溶剂。

[0477] 各向异性色素膜中的液晶、色素的取向可以在涂布过程中通过剪切等而进行取向,也可以在溶剂干燥的过程中进行取向。另外,也可以在涂布、干燥后进行加热,经过使液晶、色素等再取向的工艺而将液晶、色素等在基板上取向、层叠。在湿式成膜法中,在基板上赋予各向异性色素膜形成用组合物时,在各向异性色素膜形成用组合物中、或在干燥溶剂的过程中、或在溶剂被完全去除后,色素、液晶化合物会因发生自缔合(液晶状态等分子缔合状态)而产生微小面积的取向。通过对该状态施加外场,可以在宏观区域沿一定方向取向,得到具有期望性能的各向异性色素膜。在这方面,与以用包含色素的溶液将聚乙烯醇(PVA)膜等染色并拉伸而仅通过拉伸工序使色素取向作为原理的方法是不同的。这里,外场可举出预先在基板上施加的取向处理层的影响、剪切力、磁场、电场、热等,可以单独使用这

些,也可以组合使用多种。如果需要,也可以经过加热工序。

[0478] 在基板上赋予各向异性色素膜形成用组合物并成膜的过程、施加外场并进行取向的过程、使溶剂干燥的过程可以依次进行,也可以同时进行。

[0479] 作为湿式成膜法中在基板上赋予各向异性色素膜形成用组合物的方法,可举出例如:涂布法、浸涂法、LB膜形成法、公知的印刷法等。另外,还有将这样得到的各向异性色素膜转印至其它基板的方法。

[0480] 其中,优选使用涂布法在基板上赋予各向异性色素膜形成用组合物。

[0481] 各向异性色素膜的取向方向可以与涂布方向不同。在本发明中,各向异性色素膜的取向方向例如在偏振膜的情况下是指偏振光的透射轴(偏振轴)或吸收轴,在相位差膜的情况下是指快轴或慢轴。

[0482] 作为涂布各向异性色素膜形成用组合物而得到各向异性色素膜的方法,没有特别限定,可举出例如:原崎勇次著“涂布工学”(株式会社朝仓书店、1971年3月20日发行)的253～277页所记载的方法、市村国宏主编“分子协调材料的创制和应用”(CMC公司出版、1998年3月3日发行)的118～149页所记载的方法、通过狭缝模涂法、旋涂法、喷涂法、棒涂法、辊涂法、刮板涂布法、帘式涂布法、喷注式涂布法、浸涂法等涂布在具有高低差结构的基板(任选实施预先取向处理)上的方法。其中,采用狭缝模涂法、棒涂法时,可以得到均匀性高的各向异性色素膜,因此优选。

[0483] 狭缝模涂法所使用的模涂机通常具备喷出涂布液的涂布机、即所谓的狭缝模头。例如,在日本特开平2-164480号公报、日本特开平6-154687号公报、日本特开平9-131559号公报、“分散/涂布/干燥的基础和应用”(2014年、Technosystem公司、ISBN9784924728707C305)、“显示器/光学构件的湿式涂布技术”(2007年、信息机构(情報機構)、ISBN9784901677752)、“电子领域中的精密涂布/干燥技术”(2007年、技术信息协会(技術情報協会)、ISBN9784861041389)中公开了狭缝模头。对于这些公知的狭缝模头而言,即使是膜、带等具有挠性的构件、玻璃基板这样的硬的构件,也可以实施涂布。

[0484] 作为本发明的各向异性色素膜形成所使用的基板,可举出:玻璃、三乙酸纤维素、丙烯酸、聚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚碳酸酯、环烯烃聚合物、聚烯烃、聚氯乙烯、三乙酰纤维素或氨基甲酸酯类的膜。

[0485] 对于基板表面,为了控制色素的取向方向,可以利用“液晶便览”(丸善株式会社、平成12年10月30日发行)的226～239页等所记载的公知的方法(摩擦法、在取向膜表面上形成槽(微细的槽结构)的方法、使用偏振紫外光/偏振激光的方法(光取向法)、基于LB膜形成的取向方法、基于无机物的倾斜蒸镀的取向方法等)实施取向处理(取向膜)。特别可以优选举出基于摩擦法、光取向法的取向处理。作为摩擦法所使用的材料,例如可举出:聚乙烯醇(PVA)、聚酰亚胺(PI)、环氧树脂、丙烯酸树脂。作为光取向法所使用的材料,例如可举出:聚肉桂酸酯类、聚酰胺酸/聚酰亚胺类、偶氮苯类。在设有取向处理层的情况下,可以认为通过取向处理层的取向处理的影响和涂布时对各向异性色素膜形成用组合物施加的剪切力而使液晶化合物、色素取向。

[0486] 涂布各向异性色素膜形成用组合物时的各向异性色素膜形成用组合物的供给方法、供给间隔没有特别限定。有时涂布液的供给操作变得复杂、涂布液开始时和停止时发生涂布膜厚的变动,因此,在各向异性色素膜的膜厚薄时,希望一边连续地供给各向异性色素

膜形成用组合物一边进行涂布。

[0487] 涂布各向异性色素膜形成用组合物的速度优选为0.001m/分以上、更优选为0.01m/分以上、进一步优选为0.1m/分以上、更进一步优选为1.0m/分以上、特别优选为5.0m/分以上。另外,优选为400m/分以下、更优选为200m/分以下、进一步优选为100m/分以下、更进一步优选为50m/分以下。通过使涂布速度为上述范围,可以获得各向异性色素膜的各向异性,具有能够均匀地进行涂布的倾向。

[0488] 各向异性色素膜形成用组合物的涂布温度优选为0℃以上且100℃以下、更优选为80℃以下、进一步优选为60℃以下。

[0489] 各向异性色素膜形成用组合物的涂布时的湿度优选为10%RH以上,优选为80%RH以下。

[0490] 可以对各向异性色素膜进行不溶化处理。不溶化是指,通过使各向异性色素膜中的化合物的溶解性降低,控制化合物从各向异性色素膜中的溶出,提高膜的稳定性的处理。

[0491] 具体而言,从后工序的容易程度、各向异性色素膜的耐久性等观点考虑,优选为膜的聚合、表面涂敷等。

[0492] 在进行膜的聚合的情况下,使用光、热和/或放射线对液晶化合物和色素发生了取向的膜进行聚合。

[0493] 在使用光或放射线进行聚合的情况下,优选照射波长为190~450nm范围的活性能量射线。

[0494] 波长190~450nm的活性能量射线的光源没有特别限定,可举出例如:氙灯、卤素灯、钨灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、中压汞灯、低压汞灯、碳弧灯、荧光灯等灯光源;氩离子激光器、YAG激光器、准分子激光器、氮激光器、氦镉激光器、半导体激光器等激光光源。在照射特定波长的光而使用的情况下,也可以利用滤光器。活性能量射线的曝光量优选为10~10000J/m^2。

[0495] 在使用热进行聚合的情况下,优选在50~200℃的范围进行,进一步优选在60~150℃的范围进行。

[0496] 可以使用光、热和/或放射线进行聚合,从成膜工艺的时间短、装置也简单的观点考虑,优选使用光聚合或组合使用光聚合和热聚合。

[0497] [光学元件]

[0498] 本发明的光学元件包含本发明的各向异性色素膜。

[0499] 本发明的光学元件表示利用光吸收的各向异性而得到直线偏振光、圆偏振光、椭圆偏振光等的偏振元件、相位差元件、具有折射各向异性、传导各向异性等功能的元件。这些功能可以通过各向异性色素膜形成工艺和基板、含有有机化合物(色素、透明材料)的组合物的选择而适当调整。

[0500] 本发明的光学元件优选作为偏振元件使用。

[0501] 从可以通过利用涂布等在基板上形成各向异性色素膜而得到偏振元件的观点考虑,本发明的光学元件也可以优选用于挠性显示器等的用途。

[0502] 为了保持、提高各向异性色素膜的功能,光学元件可以设有其它层。作为其它层,可举出例如:为了提高耐光性、耐热性、耐水性等耐久性而使用的具有屏蔽特定波长的功能的层、具有阻隔特定物质的功能的层(氧阻隔膜、水蒸气阻隔膜等阻隔膜等);为了变更色

域、提高光学特性而使用的波长截止滤光器、含有吸收特定波长的材料的层。

[0503] [偏振元件]

[0504] 可以使用本发明的各向异性色素膜来制造偏振元件(以下,有时称为“本发明的偏振元件”)。

[0505] 本发明的偏振元件只要具有本发明的各向异性色素膜即可,可以具有其它任意的膜(层)。例如,可以通过在基板上设置取向膜、并在取向膜的表面形成本发明的各向异性色素膜来制造。

[0506] 偏振元件并不仅限于各向异性色素膜,还可以与下述的层组合使用:具有提高偏振性能、提高机械强度等的功能的表面涂层;粘合层或防反射层;取向膜;具有作为相位差膜的功能、作为亮度提高膜的功能、作为反射或防反射膜的功能、作为半透射反射膜的功能、作为漫射膜的功能等光学功能的层;等等。具体而言,可以通过涂布、贴合等而层叠形成具有上述各种功能的层,从而制成层叠体来使用。

[0507] 这些层可以根据制造工艺、特性及功能而适当设置,其层叠的位置、顺序等没有特别限定。例如,形成各层的位置可以为各向异性色素膜上,也可以为设有各向异性色素膜的基板的相反面。另外,形成各层的顺序可以在形成各向异性色素膜之前,也可以在形成各向异性色素膜之后。

[0508] 具有这些光学功能的层可以通过以下的各种方法来形成。

[0509] 具有作为相位差膜的功能的层可以通过将相位差膜涂布、贴合于构成偏振元件的其它层等而形成。相位差膜例如可以通过实施日本特开平2-59703号公报、日本特开平4-230704号公报等所记载的拉伸处理、实施日本特开平7-230007号公报等所记载的处理而形成。

[0510] 具有作为亮度提高膜的功能的层可以通过将亮度提高膜涂布、贴合于构成偏振元件的其它层等而形成。亮度提高膜例如可以通过利用日本特开2002-169025号公报及日本特开2003-29030号公报所记载的方法形成微细孔而形成,或者通过将选择反射的中心波长不同的2层以上胆甾型液晶层叠合而形成。

[0511] 具有作为反射膜或半透射反射膜的功能的层例如可以通过将经由蒸镀、溅射等得到的金属薄膜涂布、贴合于构成偏振元件的其它层等而形成。

[0512] 具有作为漫射膜的功能的层例如可以通过将包含微粒的树脂溶液涂敷于构成偏振元件的其它层而形成。

[0513] 具有作为相位差膜、光学补偿膜的功能的层可以通过将盘状液晶性化合物、向列型液晶性化合物、近晶型液晶性化合物、胆甾型液晶性化合物等液晶性化合物涂布于构成偏振元件的其它层并使其取向而形成。此时,也可以在基板上设置取向膜,并在取向膜的表面形成相位差膜、光学补偿膜。

[0514] 在将本发明的各向异性色素膜在液晶元件(LCD)、有机电致发光元件(OLED)等各种显示元件中作为各向异性色素膜等使用的情况下,可以在构成这些显示元件的电极基板等的表面直接形成本发明的各向异性色素膜,也可以将形成有本发明的各向异性色素膜的基板用作这些显示元件的结构构件。

[0515] 实施例

[0516] 通过实施例对本发明更具体地进行说明。本发明只要不超出其主旨,就并不限定

于以下的实施例。

[0517] 在以下的记载中,“份”是指“质量份”。

[0518] [液晶相的鉴定方法]

[0519] 得到的各向异性色素膜形成用组合物的液晶性通过差示扫描量热测定(Seiko Instruments公司制“DSC220CU”)、X射线结构分析(Rigaku公司制“NANO-Viewer”)、加热台(TOYO Corporation公司制“HCS302-LN190”)所附带的偏光显微镜(Nikon Instech公司制“ECLIPSE LV100N POL”)进行观察,按照“液晶便览”(丸善株式会社、平成12年10月30日发行)的9～50页、117～176页等记载的方法进行液晶的鉴定。

[0520] [各向异性色素膜对于吸收轴/偏振轴方向的偏振光的透射率的测定及二色比]

[0521] 得到的各向异性色素膜对于吸收轴/偏振轴方向的偏振光的透射率使用具备格兰汤普森(Glan-Thompson)起偏镜的分光光度计(大塚电子株式会社制、产品名“RETS-100”)进行了测定。

[0522] 使直线偏振光的测定光入射各向异性色素膜,测定各向异性色素膜对于吸收轴方向的偏振光的透射率及各向异性色素膜对于偏振轴方向的偏振光的透射率,通过下式计算出二色比(D)。

[0523] 另外,将对于吸收轴方向的偏振光的吸收成为极大的波长作为各向异性色素膜的极大吸收波长。

[0524] D＝Az/Ay

[0525] (式中,

[0526] Ay＝-log(Ty);

[0527] Az＝-log(Tz);

[0528] Tz为各向异性色素膜对于吸收轴方向的偏振光的透射率;

[0529] Ty为各向异性色素膜对于偏振轴方向的偏振光的透射率。)

[0530] 具体而言,将各向异性色素膜形成用组合物以各向同性相注入在作为基材的玻璃上形成有聚酰亚胺的取向膜(LX1400、Hitachi Chemical DuPont Microsystems公司制)的夹心单元(单元间隙:8.0μm或10.0μm、对于已成膜的聚酰亚胺预先用布实施了摩擦处理),以10℃/min冷却至80℃,由此得到各向异性色素膜,进一步一边以10℃/min冷却至40℃,一边在各温度下测定了二色比。其中,将显示出最大的二色比的温度下的波长450nm时的二色比确定为该各向异性色素膜在波长450nm下的二色比。

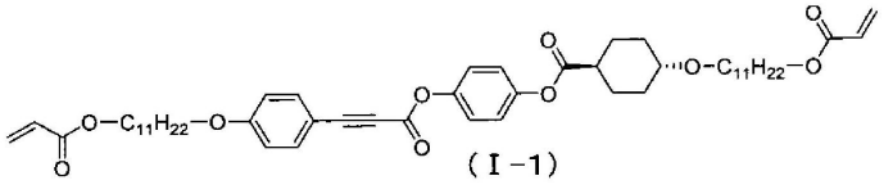
[0531] 作为上述测得的各向异性色素膜的二色比,波长450nm下的值为12以上时,在实际使用上是足够的,因此优选,更优选为15以上,进一步优选为20以上。

[0532] [聚合性液晶化合物的合成]

[0533] ＜聚合性液晶化合物(I-1)＞

[0534] 按照日本特开2020-042305号公报的记载合成了以下述结构式表示的聚合性液晶化合物(I-1)。在下述式中,$C_{11}H_{22}$是指以直链状键合有11个亚甲基链。

[0535] [化学式26]

[0536] 

(I-1)

[0537] 对于聚合性液晶化合物(I-1),通过差示扫描量热测定求出了各向同性相出现温度(从液晶向液体的相变温度及从液体向液晶的相变温度)。在差示扫描量热测定中,使用了相对于聚合性液晶化合物(I-1)100质量份添加有0.2质量份的作为阻聚剂的4-甲氧基苯酚的物质。

[0538] 聚合性液晶化合物(I-1)的从液晶向液体的相变温度为111.0℃,从液体向液晶的相变温度为109.4℃。

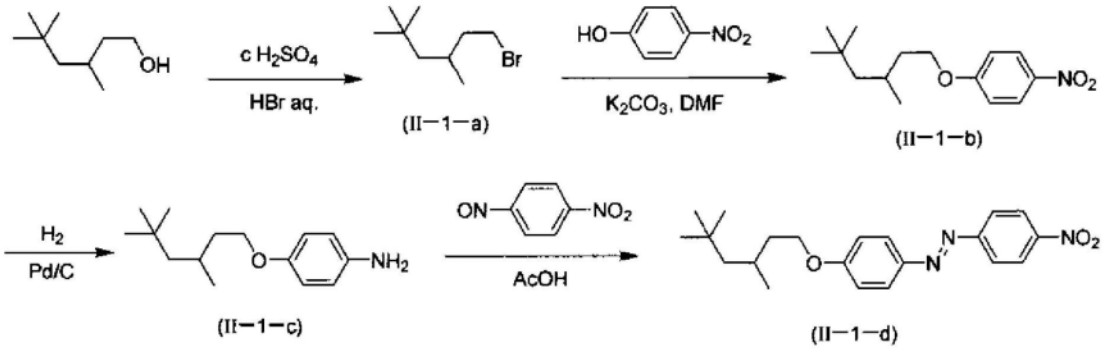
[0539] 通过偏光显微镜观察及X射线结构分析确认了该温度为各向同性相出现温度。

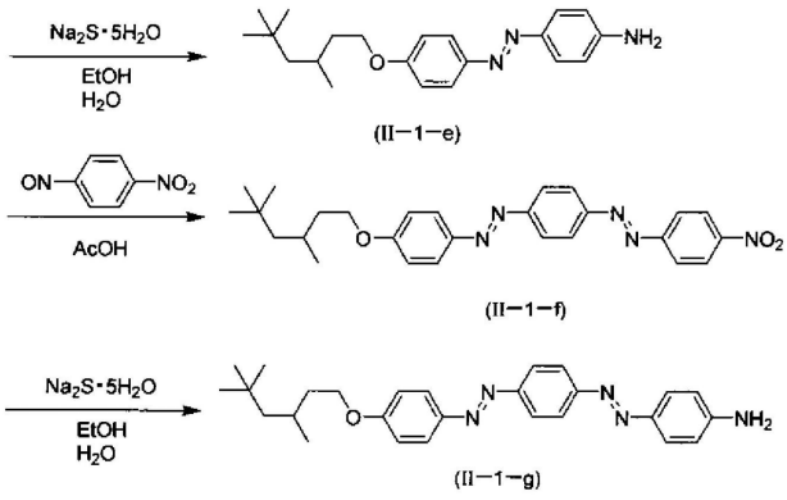
[0540] [色素的合成]

[0541] <色素(II-1)>

[0542] 按照以下记载的合成方法合成了色素(II-1)。

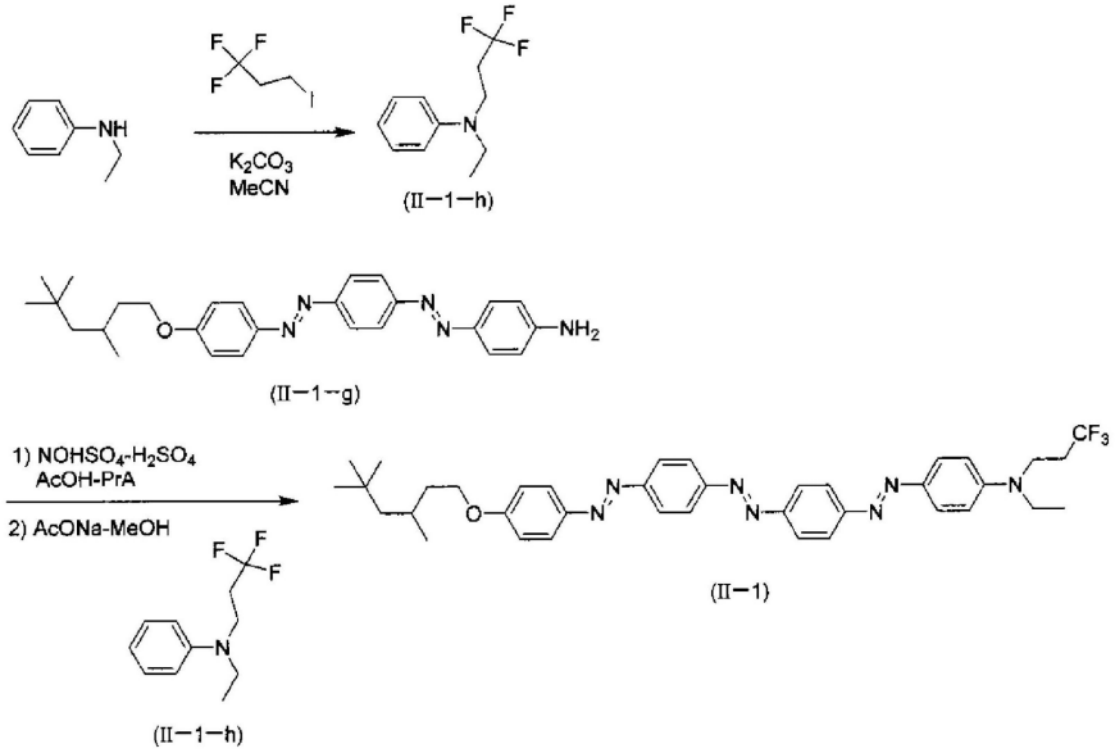
[0543] [化学式27]



[0544] 

[0545] [化学式28]

[0546]



[0547] (II-1-a)的合成：

[0548] 将3,5,5-三乙基-1-己醇(76.8g,532mmol)、47％溴化氢(HBr)水溶液(100.8g,586mmol)、浓硫酸(16.6g,185mmol)混合,在120℃下搅拌了5小时。冷却至25℃后,添加至己烷(1200mL)中,用纯化水(2400mL×3次)进行了清洗。将有机层浓缩后,通过硅胶色谱法(己烷)进行纯化,得到了(II-1-a)71.0g。

[0549] (II-1-b)的合成：

[0550] 在氮气气流中,将4-硝基苯酚(65.0g,467mmol)、(II-1-a)(116.2g,560mmol)、二甲基甲酰胺(520mL)、碳酸钾(129.1g,934mmol)混合,在90℃下搅拌6小时。向其中添加纯化水(1000mL),用乙酸乙酯/己烷＝1/4混合液进行萃取,将油层浓缩。通过硅胶色谱法(乙酸乙酯/己烷)进行纯化,得到了(II-1-b)113.5g。

[0551] (II-1-c)的合成：

[0552] 在氩气气流中,将(II-1-b)(113.5g,427.7mmol)、乙酸乙酯(1100mL)混合后,添加钯碳(5％Pd/C,含水量55质量％,11.4g),在氢气氛围中以25℃搅拌60小时。将容器内进行了氩气置换后,将催化剂过滤分离。用二氯甲烷对催化剂进行萃取,将有机层合并并浓缩后,通过硅胶色谱法(二氯甲烷)进行纯化,得到了(II-1-c)99.5g。

[0553] (II-1-d)的合成：

[0554] 在氮气气流中以室温添加(II-1-c)(43.3g,0.184mol)、乙酸(1.3L),搅拌溶解,分次投入1-亚硝基-4-硝基苯(28.0g,1.0eq.)。搅拌4小时后,追加1-亚硝基-4-硝基苯(8.4g,0.3eq.),在室温下继续搅拌过夜。注入二氯甲烷(3.9L)、纯化水(1.3L),搅拌一段时间后,进行油水分离。用二氯甲烷(1.3L)对水层进行萃取后,与原来的有机层合并,用纯化水(1.3L)、饱和碳酸氢钠水(1.3L)、饱和食盐水(500mL)依次进行了清洗后,用无水硫酸镁进行干燥,过滤,将滤液浓缩,得到了红褐色固体。通过硅胶柱色谱法(已烷/二氯甲烷＝3/1)对该粗产物进行纯化,得到了(II-1-d)52.08g。

[0555] (II-1-e)的合成：

[0556] 添加(II-1-d)(52.0g,0.141mol)、乙醇(520mL)、纯化水(52mL)及硫化钠五水合物($Na_2S \cdot 5H_2O$)(47.4g,2.0equiv.),在外温80℃下搅拌了6小时。自然冷却至室温后,将反应液注入纯化水(500mL)中,搅拌一段时间后,进行抽滤,用纯化水(250mL)进行了冲洗。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷)对得到的固体进行纯化,得到了(II-1-e)34.40g。

[0557] (II-1-f)的合成：

[0558] 在氮气气流中以室温添加(II-1-e)(34.4g,0.101mol)、乙酸(1.0L),搅拌溶解,分次投入1-亚硝基-4-硝基苯(20.0g,1.3eq.),在室温下继续搅拌过夜。将反应液注入纯化水中,在室温下搅拌了一段时间后,进行抽滤,用纯化水进行了冲洗。通过硅胶柱色谱法(氯仿)对得到的固体进行纯化,得到了(II-1-f)38.6g。

[0559] (II-1-g)的合成：

[0560] 在氮气氛围中以室温添加(II-1-f)(38.6g,81.5mmol)、乙醇(386mL)、纯化水(39mL)及$Na_2S \cdot 5H_2O$(27.4g,2.0equiv.),在外温80℃下搅拌6小时。自然冷却至室温后,将反应液注入纯化水(400mL)中,搅拌一段时间后,进行抽滤,用纯化水(200mL)进行冲洗。通过硅胶柱色谱法(已烷/二氯甲烷＝1/1)对得到的固体进行纯化,得到了(II-1-g)30.20g。

[0561] (II-1-h)的合成：

[0562] 添加N-乙基苯胺(2.71g,22.3mmol)、1,1,1-三氟-3-碘丙烷(9.98g,2.0eq.)、乙腈(15mL)、碳酸钾(6.45g,2.3eq.),在氮气氛围中以90℃加热搅拌24小时。冷却至室温后,添加纯化水(50mL),用乙酸乙酯/已烷(＝10/40mL)进行了萃取。将有机层浓缩后,用硅胶柱色谱法(二氯甲烷/已烷＝1/9)进行纯化,得到了(II-1-h)865mg。

[0563] 色素(II-1)的合成：

[0564] 在反应器中,在氮气氛围中于室温下使(II-1-g)(750mg,1.69mmol)溶解于乙酸(20mL)和丙酸(10mL)后,冷却至内温0℃。滴加亚硝基硫酸/硫酸溶液(40质量％,698mg,1.3eq.),在内温0～2℃下搅拌1小时。

[0565] 在另一个反应器中,在氮气氛围中于室温下使(II-1-h)(515mg,1.5eq.)溶解于甲醇(6mL)、四氢呋喃(THF)(6mL)后,添加乙酸钠(361mg,2.6eq.),冷却至内温0℃。

[0566] 在内温0～3℃以内用20分钟向其中添加先前的(II-1-g)溶液,一边以内温0℃用2小时恢复至室温,一边继续搅拌5小时。滴加纯化水(20mL),对沉淀进行抽滤,用纯化水(30mL)进行冲洗,得到了红色湿固体(1.02g)。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/已烷＝1/3)对该粗产物进行分离纯化,得到了色素(II-1)404mg。

[0567] 色素(II-1)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为482nm。

[0568] 另外,通过核磁共振(NMR)图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

[0569] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ0.92(s,9H),δ1.02(d,3H,J＝6.8Hz),δ1.14-1.33(m,5H),δ1.65-1.87(m,3H),δ2.48(m,2H),δ3.51(q,2H,J＝6.8Hz),δ3.69(t,2H,J＝8.0Hz),δ4.08(t,2H,J＝6.8Hz),δ6.76(d,2H,J＝9.2Hz),δ7.03(d,2H,J＝9.2Hz),δ7.92-8.10(m,12H)

[0570] 测定了色素(II-1)在环戊酮中的溶解度。

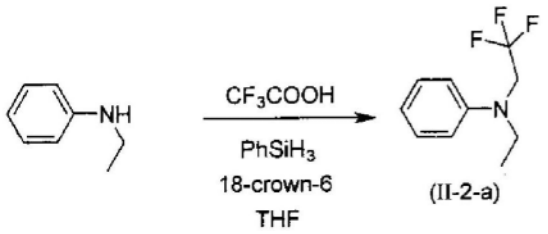
[0571] 在环戊酮103mg中添加色素(II-1)3mg,在80℃下搅拌5分钟。然后,在室温下静置1小时,使用具备注射器过滤器(ADVANTEC公司制、DISMIC 03JP050AN 39102251、口径0.5μm)的注射器将得到的混合液进行过滤,由此得到了色素(II-1)的环戊酮饱和溶液。用四氢呋

喃746mg稀释该溶液,使用液相色谱仪(HPLC)(Hitachi High-Tech公司制L-2300系列)确定了浓度。制作将色素(II-1)0.1质量%溶解于四氢呋喃而得到的溶液,在吸收波长254nm下制作了校准曲线。使用该校准曲线测定了环戊酮饱和溶液的浓度。将结果示于表1。

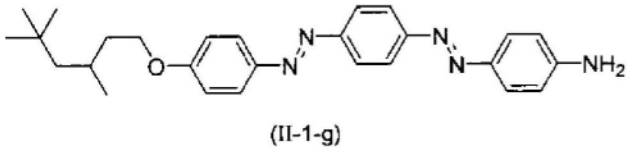
[0572] ＜色素(II-2)＞

[0573] 按照以下记载的合成方法合成了色素(II-2)。

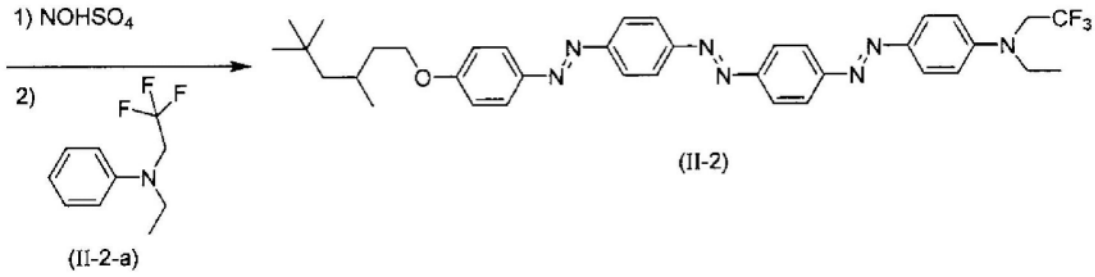
[0574] [化学式29]



[0575]



(II-1-g)



(II-2)

[0576] (II-2-a)的合成:

[0577] 在氮气气流中以室温添加分子筛4A(2.0g)、亚磷酸三钾(1.17g,0.1equiv.)、18-冠醚-6(2.90g,0.2equiv.)、THF(330mL),添加N-乙基苯胺(6.65g,50.8mmol)、三氟乙酸(28.8g,4.6equiv.)、苯基硅烷(23.7g,4.0equiv.),以外温80℃在加热回流下搅拌6小时。自然冷却后,添加纯化水(200mL),将固体过滤分离。用二氯甲烷(100mL×2)对滤液进行萃取,进行减压浓缩,由此得到了浅黄色油状粗产物(44.0g)。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/己烷=20/1)对其进行纯化,得到了(II-2-a)5.85g。

[0578] 色素(II-2)的合成:

[0579] 在氮气氛围中以室温使(II-1-g)(750mg,1.69mmol)溶解于乙酸(20mL)和丙酸(10mL)后,冷却至内温0℃。在内温0～3℃以内滴加亚硝基硫酸/硫酸溶液(40质量%,698mg,1.3eq.),以内温0～2℃搅拌1小时。

[0580] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使(II-2-a)(482mg,1.5eq.)溶解于甲醇(6mL)、THF(6mL)后,添加乙酸钠(361mg,2.6eq.),冷却至内温0℃。

[0581] 在内温0～5℃以内用20分钟向其中添加先前的(II-1-g)溶液,一边以内温0～5℃用2小时恢复至室温,一边搅拌6小时。滴加纯化水(20mL),对沉淀进行抽滤,通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/己烷=1/3)对得到的固体进行分离纯化,得到了色素(II-2)249mg。

[0582] 色素(II-2)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为446nm。

[0583] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

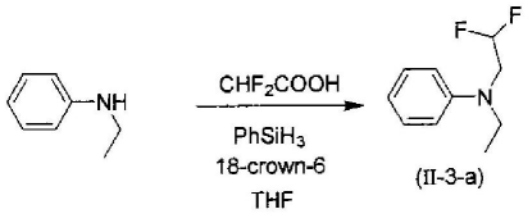
[0584] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ0.92(s,9H),δ1.02(d,3H,J=6.8Hz),δ1.14-1.34(m,5H),δ1.65-1.87(m,3H),δ3.62(q,2H,J=6.8Hz),δ3.98(q,2H,J=8.8Hz),δ4.09(t,2H,J=6.8Hz),δ6.90(d,2H,J=9.2Hz),δ7.03(d,2H,J=9.2Hz),δ7.92-8.10(m,12H)

[0585] 对于色素(II-2),也与色素(II-1)同样地对环戊酮饱和溶液的浓度进行了测定。将结果示于表1。

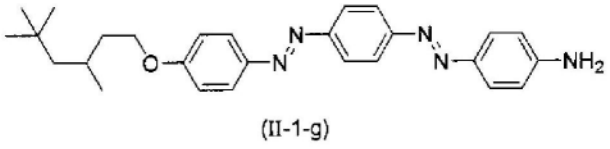
[0586] <色素(II-3)>

[0587] 按照以下记载的合成方法合成了色素(II-3)。

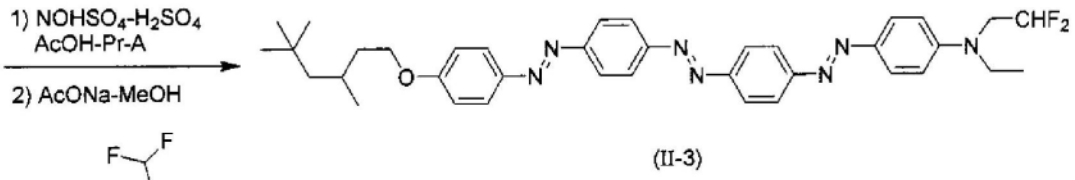
[0588] [化学式30]



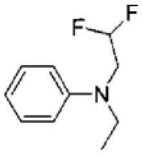
[0589]



(II-1-g)



(II-3)



(II-3-a)

[0590] (II-3-a)的合成:

[0591] 在氮气气流中以室温添加分子筛4A(2.0g)、亚磷酸三钾(1.08g,0.1equiv.)、18-冠醚-6(2.68g,0.2equiv.)、THF(300mL),添加N-乙基苯胺(6.16g,50.8mmol)、二氟乙酸(11.2g,2.3equiv.)、苯基硅烷(22.0g,4.0equiv.),以外温80℃在加热回流下搅拌6小时。自然冷却后,添加纯化水(200mL),将固体过滤分离。用二氯甲烷(100mL×2)对滤液进行萃取,进行减压浓缩,由此得到了浅黄色油状粗产物(40.0g)。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/己烷=20/1)对其进行纯化,得到了(II-3-a)5.73g。

[0592] 色素(II-3)的合成:

[0593] 在氮气氛围中以室温使(II-1-g)(750mg,1.69mmol)溶解于乙酸(20mL)和丙酸(10mL)后,冷却至内温0℃。在内温0~3℃以内滴加亚硝基硫酸/硫酸溶液(40质量%,698mg,1.3eq.),以内温0~2℃搅拌1小时。

[0594] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使(II-3-a)(470mg,1.5eq.)溶解于甲醇(6mL)、THF(6mL)后,添加乙酸钠(361mg,2.6eq.),冷却至内温0℃。

[0595] 在内温0~5℃以内用22分钟向其中添加先前的(II-1-g)溶液,一边以内温0~5℃

用1小时40分钟恢复至室温,一边继续搅拌6小时。滴加纯化水(20mL),对沉淀进行抽滤,得到了红色湿固体(1.04g)。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/己烷=1/3)对该粗产物进行纯化,得到了色素(II-3)299mg。

[0596] 色素(II-3)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为465nm。

[0597] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

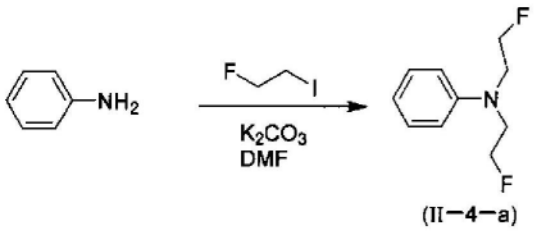
[0598] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ0.92(s,9H),δ1.02(d,3H,J=6.8Hz),δ1.16-1.34(m,5H),δ1.65-1.87(m,3H),δ3.62(q,2H,J=6.8Hz),δ3.98(q,2H,J=8.8Hz),δ4.09(t,2H,J=6.8Hz),δ6.90(d,2H,J=9.2Hz),δ7.03(d,2H,J=9.2Hz),δ7.92-8.10(m,12H)

[0599] 对于色素(II-3),也与色素(II-1)同样地对环戊酮饱和溶液的浓度进行了测定。将结果示于表1。

[0600] <色素(II-4)>

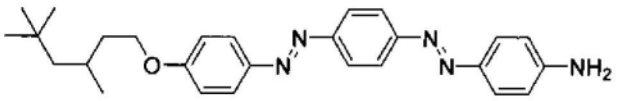
[0601] 按照以下记载的合成方法合成了色素(II-4)。

[0602] [化学式31]

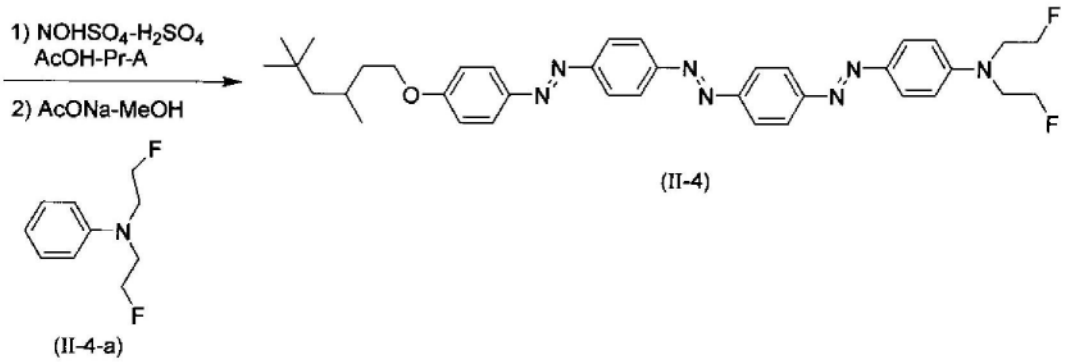


(II-4-a)

[0603]



(II-1-g)



(II-4)

(II-4-a)

[0604] (II-4-a)的合成:

[0605] 在反应容器中添加苯胺(670mg,7.19mmol)、1-氟-2-碘乙烷(2.50g,2.0eq.)、二甲基甲酰胺(DMF)(25mL)、碳酸钾(3.98g,4.0eq.),在氮气氛围中以85℃加热搅拌17小时。冷却至室温后,用纯化水(50mL)进行淬灭,用乙酸乙酯/己烷(=10/40mL)进行萃取。通过纯化水(25mL×3次)、饱和食盐水(10mL)对有机层依次进行了清洗后,进行过滤,将滤液浓缩,得到了黄色油状粗产物(1.31g)。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/己烷=1/9)对该粗产物进行分离纯化,得到了(II-4-a)202mg。

[0606] 色素(II-4)的合成:

[0607] 在氮气氛围中以室温使(II-1-g)(3.0g,6.76mmol)溶解于乙酸(80mL)和丙酸(40mL)后,冷却至内温0℃。在内温0～3℃以内滴加亚硝基硫酸/硫酸溶液(40质量%,2.8g,1.3eq.),以内温0～2℃搅拌1小时。

[0608] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使(II-4-a)(1.87g,1.5eq.)溶解于甲醇(24mL)、THF(24mL)后,添加乙酸钠(1.44g,2.6eq.),冷却至内温0℃。

[0609] 在内温0～5℃以内用30分钟向其中添加先前的(II-1-g)溶液,一边以内温0～5℃用2小时恢复至室温,一边搅拌6小时。滴加纯化水(80mL),对沉淀进行抽滤,得到了红色湿固体(2.74g)。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/己烷=1/3及甲苯)对该粗产物进行柱纯化,得到了色素(II-4)(856mg)。

[0610] 色素(II-4)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为465nm。

[0611] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

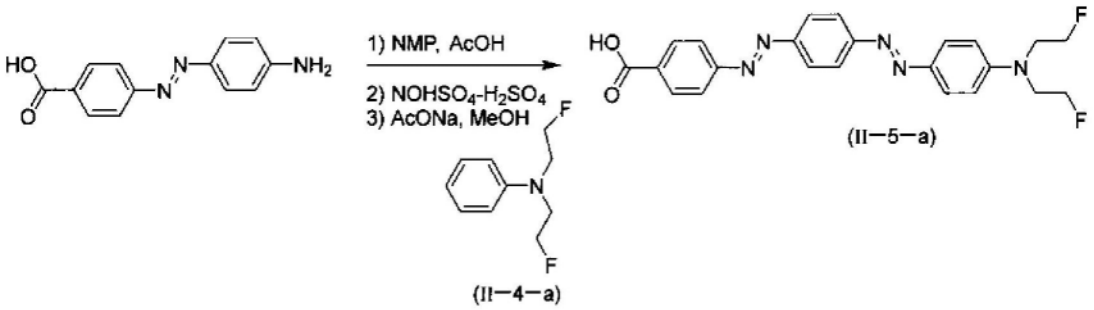
[0612] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ1.00(t,3H,J=7.8Hz),δ1.47-1.56(m,4H),δ1.76-1.83(m,2H),δ2.67(s,1H,J=13.6Hz,6.0Hz),δ1.29-1.30(m,1H),δ1.65-1.87(m,3H),δ3.83(t,2H,J=5.6Hz),δ3.89(t,2H,J=5.6Hz),δ4.37(t,2H,J=5.2Hz),δ4.62(t,2H,J=6.2Hz),δ4.74(t,2H,J=6.2Hz),δ6.79(d,2H,J=9.2Hz),δ7.02(d,2H,J=9.2Hz),δ7.92-8.09(m,8H),δ8.20(d,2H,J=8.5Hz)

[0613] 对于色素(II-4),也与色素(II-1)同样地对环戊酮饱和溶液的浓度进行了测定。将结果示于表1。

[0614] <色素(II-5)>

[0615] 按照以下记载的合成方法合成了色素(II-5)。

[0616] [化学式32]

[0617] 

[0618] (II-5-a)的合成:

[0619] 在氮气氛围中以室温使4-[(4-氨基苯基)二氮烯基]苯甲酸(500mg,2.07mmol)溶解于乙酸(15mL)和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)(5mL)后,冷却至内温0℃。在内温0～3℃以内滴加亚硝基硫酸/硫酸溶液(40质量%,850mg,1.3eq.),以内温0～2℃搅拌1小时。在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使(II-4-a)(572mg,1.5eq.)溶解于甲醇(6mL)、THF(6mL)后,添加乙酸钠(440mg,2.6eq.),冷却至内温0℃。

[0620] 向其中添加先前的4-[(4-氨基苯基)二氮烯基]苯甲酸溶液,一边以内温0～5℃用

1小时50分钟恢复至室温,一边继续搅拌14小时。添加纯化水(20mL),对沉淀进行抽滤,得到了(II-5-a)425mg。

[0621] 色素(II-5)的合成:

[0622] 添加(II-5-a)(425mg,0.960mmol)、n-BuBr(198mg,1.5eq.)、DMF(4mL)、碳酸钾(200mg,1.5eq.),在氮气氛围中以90℃加热搅拌4.5小时。冷却至室温后,添加纯化水(30mL),将析出的固体过滤分离,得到了红褐色固体380mg。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷/乙酸乙酯/己烷=5/3/50)对该粗产物进行纯化,得到了色素(II-5)149mg。

[0623] 色素(II-5)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为456nm。

[0624] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

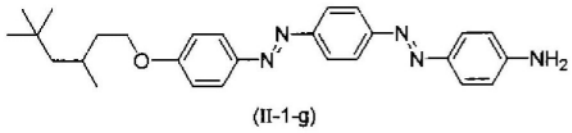
[0625] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ1.00(t,3H,J=7.8Hz),δ1.47-1.56(m,4H),δ1.76-1.83(m,2H),δ2.67(s,1H,J=13.6Hz,6.0Hz),δ1.29-1.30(m,1H),δ1.65-1.87(m,3H),δ3.83(t,2H,J=5.6Hz),δ3.89(t,2H,J=5.6Hz),δ4.37(t,2H,J=5.2Hz),δ4.62(t,2H,J=6.2Hz),δ4.74(t,2H,J=6.2Hz),δ6.79(d,2H,J=9.2Hz),δ7.02(d,2H,J=9.2Hz),δ7.92-8.09(m,8H),δ8.20(d,2H,J=8.5Hz)

[0626] 对于色素(II-5),也与色素(II-1)同样地对环戊酮饱和溶液的浓度进行了测定。将结果示于表1。

[0627] <色素(II-6)>

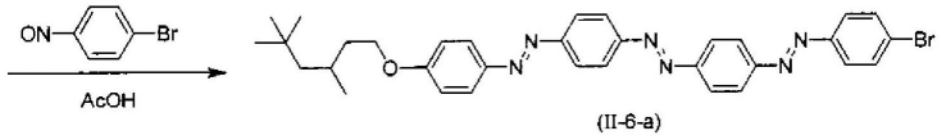
[0628] 按照以下记载的合成方法合成了色素(II-6)。

[0629] [化学式33]

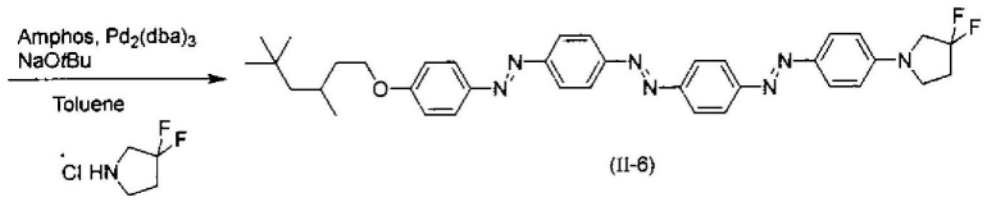


(II-1-g)

[0630]



(II-6-a)



(II-6)

[0631] (II-6-a)的合成:

[0632] 使(II-1-g)(500mg,1.13mmol)及1-亚硝基-4-溴苯(273mg,1.47mmol)溶解于乙酸(30mL),在室温下搅拌6小时。添加纯化水,通过乙腈对沉淀进行清洗并过滤,由此得到了红色固体(II-6-a)469mg。

[0633] 色素(II-6)的合成:

[0634] 在氮气氛围中以室温使Amphos(3.90mg,3mol%)、$Pd_2(dba)_3$(2.24mg,0.5mol%)溶解于甲苯(10mL),以60℃搅拌了15分钟。

[0635] 在另一个反应器,在氮气氛围中以室温使(II-6-a)(0.40g,0.49mmol)、3,3-二氟

吡咯烷盐酸盐(0.212mg、1.96mmol)溶解于甲苯(20mL)后,加热至100℃,向其中滴加先前的钯溶液。搅拌8小时后,滴加纯化水(80mL),对沉淀进行抽滤。通过硅胶柱色谱法(甲苯/二氯甲烷=1/1)对该粗产物进行柱纯化,得到了色素(II-6)207mg。

[0636] 色素(II-6)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为466nm。

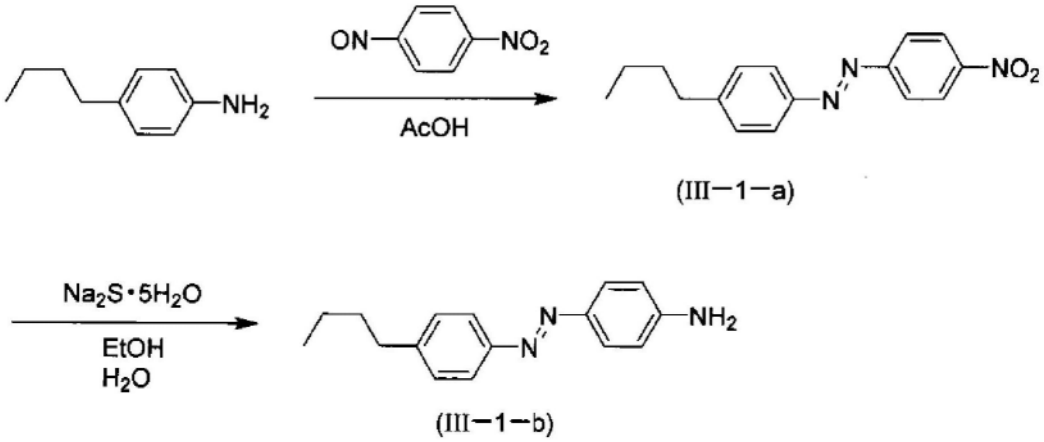
[0637] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

[0638] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ0.92(s,9H),δ1.02(d,3H,J=6.8Hz),δ1.12-1.33(m,5H),δ1.65-1.89(m,3H),δ2.50-2.59(m,2H),δ3.69(t,2H,J=6.8Hz),δ3.81(q,2H,J=12.9Hz),δ4.09(t,2H,J=6.8Hz),δ6.65(d,2H,J=9.2Hz),δ7.03(d,2H,J=9.0Hz),δ7.95-8.10(m,12H)

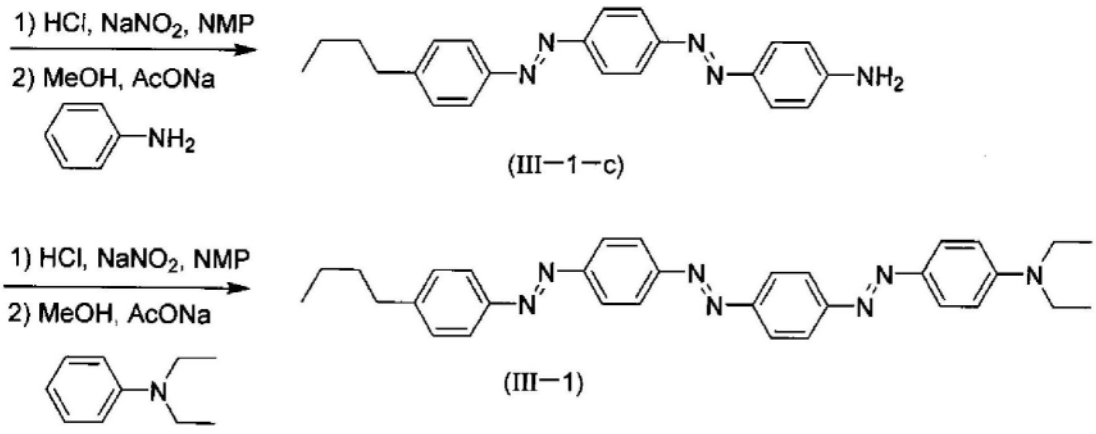
[0639] <色素(III-1)>

[0640] 按照以下记载的合成方法合成了色素(III-1)。

[0641] [化学式34]



[0642]



[0643] (III-1-a)的合成:

[0644] 在氮气气流中以室温添加4-丁基苯胺(43.3g,0.290mol)、乙酸(2L),搅拌溶解,分次投入1-亚硝基-4-硝基苯(43.7g,1.0eq.),在室温下继续搅拌过夜。注入二氯甲烷(5L)、纯化水(1.5L),搅拌一段时间后,通过饱和碳酸氢钠水(1.3L)、饱和食盐水(500mL)对有机相依次进行了清洗后,进行过滤,将滤液浓缩,得到了红褐色固体。通过硅胶柱色谱法(己烷/二氯甲烷=3/1)对该粗产物进行纯化,得到了(III-1-a)52.08g。

[0645] (III-1-b)的合成:

[0646] 添加(III-1-a)(52.0g,0.184mol)、乙醇(520mL)、纯化水(52mL)及$Na_2S \cdot 5H_2O$(62.13g,2.0equiv.),以外温80℃搅拌6小时。自然冷却至室温后,将反应液注入纯化水(500mL)中,搅拌一段时间后,进行抽滤,通过纯化水(250mL)进行了冲洗。通过硅胶柱色谱法(二氯甲烷)对得到的固体进行纯化,得到了(III-1-b)34.40g。

[0647] (III-1-c)的合成:

[0648] 使(III-1-b)(2.00g,5.60mmol)、盐酸(HCl)(2.63mL)溶解于NMP(50mL),冷却至内温0℃。使硝酸钠(0.538g,7.76mmol)溶解于5mL的纯化水,在内温0~3℃以内滴加至先前的溶液中,以内温0~2℃搅拌1小时。

[0649] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使苯胺(2.54g,1.5eq.)溶解于甲醇(24mL)后,添加乙酸钠(1.96g),冷却至内温0℃。在内温0~5℃以内用30分钟向其中添加先前的(III-1-b)溶液,一边以内温0~5℃用2小时恢复至室温,一边继续搅拌3小时。添加纯化水,通过甲醇进行过滤,进行清洗,对于得到的粗产物,通过硅胶柱色谱法(甲苯/二氯甲烷=1/1)进行柱纯化,得到了(III-1-c)2.50g。

[0650] 色素(III-1)的合成:

[0651] 使(III-1-c)(2.00g,5.44mmol)、HCl(1.93mL)溶解于NMP(50mL),冷却至内温0℃。使硝酸钠(0.395g,5.712mmol)溶解于5mL的纯化水,在内温0~3℃以内滴加至先前的溶液中,以内温0~2℃搅拌1小时。

[0652] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使苯胺(1.22g,1.5eq.)溶解于甲醇(40mL)后,添加乙酸钠(1.44g),冷却至内温0℃。在内温0~5℃以内用30分钟向其中添加先前的(III-1-c)溶液,一边以内温0~5℃用1小时恢复至室温,一边搅拌2小时。添加纯化水,通过甲醇进行过滤,进行清洗,对于得到的粗产物,通过硅胶柱色谱法(甲苯/二氯甲烷=1/3)进行柱纯化,得到了色素(III-1)2.39g。

[0653] 色素(III-1)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为509nm。

[0654] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

[0655] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ0.96(t,3H),δ1.25(t,6H,J=6.8Hz),δ1.37-1.42(m,2H),δ1.63-1.71(m,2H),δ2.71(t,2H,J=7.8Hz),δ3.48(q,4H,J=8.2Hz),δ6.74(d,2H,J=9.2Hz),δ7.34(d,2H,J=8.4Hz),δ7.74-8.10(m,12H)

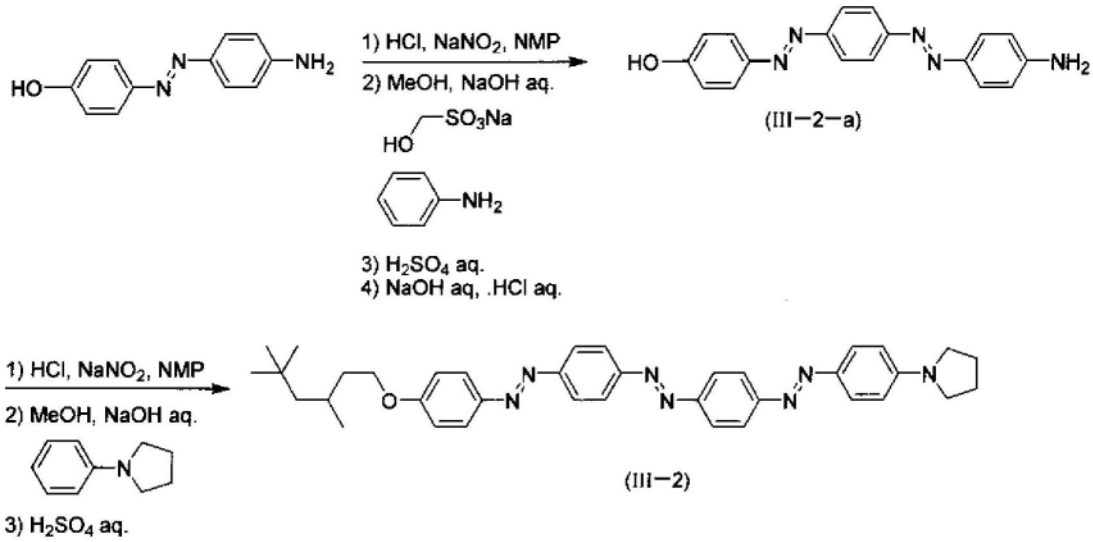
[0656] 对于色素(III-1),也与色素(II-1)同样地对环戊酮饱和溶液的浓度进行了测定。将结果示于表1。

[0657] <色素(III-2)>

[0658] 按照以下记载的合成方法合成了色素(III-2)。

[0659] [化学式35]

[0660]



[0661] (III-2-a)的合成：

[0662] 使4-氨基-4'-羟基偶氮苯(23.0g,108mmol)、HCl(19mL,230mmol)溶解于NMP(460mL)、纯化水(330mL),冷却至内温0℃。使硝酸钠(8.21g,119mmol)溶解于纯化水(33mL),滴加至先前的溶液中,以内温0～2℃搅拌1小时。将使氨基磺酸(2.10g,21.6mmol)溶解于纯化水(19mL)而得到的水溶液滴加至先前的溶液中,以内温0～2℃搅拌10分钟。

[0663] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温添加苯胺(12.1g,130mmol)、羟基甲磺酸钠(17.4g,130mmol)、纯化水(340mL),以70℃搅拌3小时。自然冷却后,溶解于甲醇(340mL),用冰进行冷却,在内温0～5℃以内用40分钟添加先前的4-氨基-4'-羟基偶氮苯溶液。此时,一边通过25％NaOH水溶液调整至pH4-5一边进行滴加。以内温0～5℃搅拌1小时,添加70％硫酸,使pH为2.5。在5％NaCl水溶液(1L)中注入反应溶液,对析出的固体进行过滤,通过饱和食盐水进行了清洗。

[0664] 将该固体加入另一个反应容器中,添加1M NaOH水溶液(1.1L),以90℃搅拌2.5小时。自然冷却后,用浓盐酸和2M盐酸使pH为6,将析出的固体过滤分离,用纯化水、己烷进行清洗。对于得到的粗产物,用二氯甲烷进行悬浮清洗,通过乙酸乙酯进行重结晶,由此得到了(III-2-a)13.0g。

[0665] 色素(III-2)的合成：

[0666] 使(III-2-a)(1.00g,3.15mmol)、HCl(0.55mL,6.6mmol)溶解于NMP(20mL),冷却至内温0℃。使硝酸钠(0.239g,3.46mmol)溶解于1mL的纯化水,滴加至(III-2-a)溶液,以内温0～2℃搅拌1小时。将使氨基磺酸(61mg,0.63mmol)溶解于纯化水(0.55mL)而得到的水溶液滴加至先前的溶液中,以内温0～2℃搅拌10分钟。

[0667] 在另一个反应器中,在氮气氛围中以室温使N-苯基吡咯烷(0.464mg,3.15mmol)溶解于甲醇(10mL)后,添加2M盐酸,使pH为5后,冷却至内温0℃。在内温0～5℃以内用40分钟向其中添加先前的(III-2-a)溶液。此时,一边用25％NaOH水溶液调整至pH4-5,一边进行了滴加。以内温0～5℃搅拌30分钟,添加70％硫酸,制成pH2.5。添加纯化水,通过甲醇、己烷进行过滤、清洗,得到了粗产物。对于粗产物,通过乙腈、二氯甲烷/甲醇＝1/1进行悬浮清洗,得到了色素(III-2)0.86g。

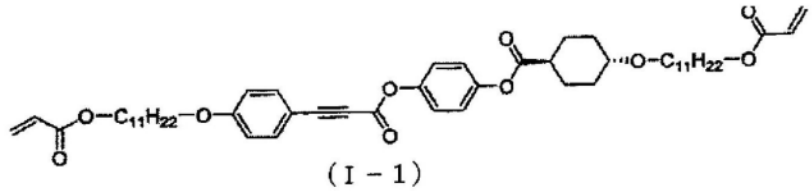
[0668] 色素(III-2)在10ppm氯仿溶液中的极大吸收波长(λmax2)为510nm。

[0669] 另外,通过NMR图谱测定进行了结构确认。将结果示于以下。

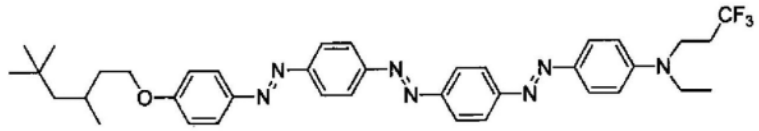
[0670] ^{1}H-NMR($CDCl_3$,400MHz)δ0.92(s,9H),δ1.02(d,3H,J=6.8Hz),δ1.12-1.33(m,4H),δ1.65-1.89(m,3H),δ2.50-2.59(m,4H),δ3.78-3.80(m,4H),δ4.09(t,2H,J=6.8Hz),δ6.65(d,2H,J=9.2Hz),δ7.03(d,2H,J=9.0Hz),δ7.95-8.10(m,12H)

[0671] 将上述合成的聚合性液晶化合物(I-1)及色素(II-1)~(II-6)、(III-1)、(III-2)的化学结构示于以下。

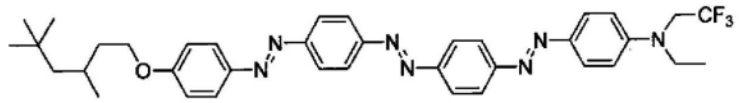
[0672] [化学式36]



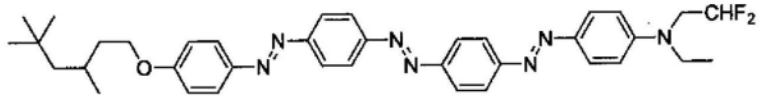
(I-1)



(Ⅱ-1)

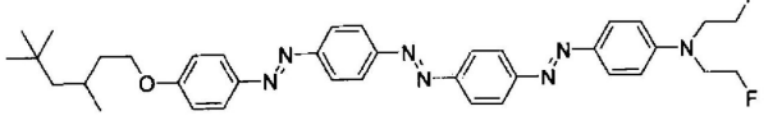


(Ⅱ-2)

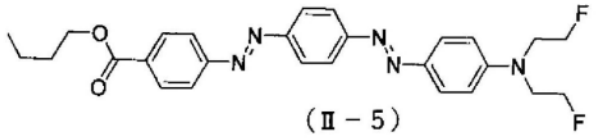


(Ⅱ-3)

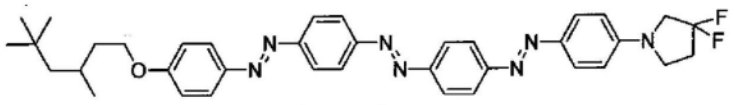
[0673]



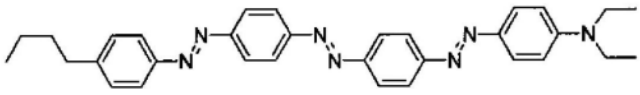
(Ⅱ-4)



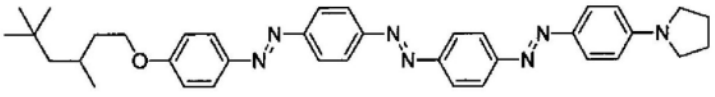
(Ⅱ-5)



(Ⅱ-6)



(Ⅲ-1)



(Ⅲ-2)

[0674] [实施例1]

[0675] 在氯仿:8032.1份中加入聚合性液晶化合物(I-1):40.00份、色素(II-1):0.80份,进行搅拌使其相溶后,去除溶剂,由此得到了各向异性色素膜形成用组合物1。各向异性色素膜形成用组合物1的rn_1/rn_2为0.75。

[0676] 各向异性色素膜形成用组合物1显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0677] 为了使用得到的各向异性色素膜形成用组合物1通过上述方法确定二色比,使用单元间隙8.0μm的夹心单元制作各向异性色素膜1,确定了各向异性色素膜1的二色比。

[0678] 将其结果示于表1。

[0679] [实施例2]

[0680] 添加了色素(II-2):0.83份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物2及各向异性色素膜2。各向异性色素膜形成用组合物2的rn_1/rn_2为0.75。

[0681] 各向异性色素膜形成用组合物2显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0682] 另外,确定了各向异性色素膜2的二色比。

[0683] 将其结果示于表1。

[0684] [实施例3]

[0685] 添加了色素(II-3):0.75份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物3及各向异性色素膜3。各向异性色素膜形成用组合物3的rn_1/rn_2为0.75。

[0686] 各向异性色素膜形成用组合物3显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0687] 另外,确定了各向异性色素膜3的二色比。

[0688] 将其结果示于表1。

[0689] [实施例4]

[0690] 添加了色素(II-4):0.78份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物4及各向异性色素膜4。各向异性色素膜形成用组合物4的rn_1/rn_2为0.75。

[0691] 各向异性色素膜形成用组合物4显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0692] 另外,确定了各向异性色素膜4的二色比。

[0693] 将其结果示于表1。

[0694] [实施例5]

[0695] 添加了色素(II-5):0.84份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物5及各向异性色素膜5。各向异性色素膜形成用组合物5的rn_1/rn_2为1。

[0696] 各向异性色素膜形成用组合物5显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0697] 另外,确定了各向异性色素膜5的二色比。

[0698] 将其结果示于表1。

[0699] [比较例1]

[0700] 使用了色素(III-1):0.60份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物6及各向异性色素膜6。各向异性色素膜形成用组合物6的rn_1/rn_2为0.75。

[0701] 各向异性色素膜形成用组合物6显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0702] 另外,确定了各向异性色素膜6的二色比。

[0703] 将其结果示于表1。

[0704] [表1]

[0705]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1
聚合性液晶化合物	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
色素	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	III-1
极大吸收波长(nm)	470	455	535	535	535	575
波长450nm下的二色比	15	17	18	18	17	11
使用的色素在环戊酮中的溶解度(质量%)	≧3.0	≧3.0	≧3.0	1.3	≧3.0	0.8

[0706] 根据表1,实施例1中使用的色素(II-1)、实施例2中使用的色素(II-2)、实施例3中使用的色素(II-3)、实施例4中使用的色素(II-4)、实施例5中使用的色素(II-5)在环戊酮中的溶解性高,而且得到的各向异性色素膜的极大吸收波长与比较例1相比短波长化,二色比在作为短波长范围的波长450nm下显示出良好的值。另一方面,在比较例1中,显示出二色比及在环戊酮中的溶解性比实施例低。

[0707] [实施例6]

[0708] 使用了色素(II-6):0.86份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物7及各向异性色素膜7。各向异性色素膜形成用组合物7的rn_1/rn_2为0.75。

[0709] 各向异性色素膜形成用组合物7显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0710] 另外,确定了各向异性色素膜7的二色比。

[0711] 将其结果示于表2。

[0712] [比较例2]

[0713] 使用了色素(III-2):0.76份来代替色素(II-1):0.80份,除此以外,与实施例1同样地得到了各向异性色素膜形成用组合物8及各向异性色素膜8。各向异性色素膜形成用组合物8的rn_1/rn_2为0.75。

[0714] 各向异性色素膜形成用组合物8显示出液晶性通过用加热台所附带的偏光显微镜

在40℃下观察双折射而进行了确认。

[0715] 另外,确定了各向异性色素膜8的二色比。

[0716] 将其结果示于表2。

[0717] [表2]

[0718]

	实施例6	比较例2
聚合性液晶化合物	I-1	I-1
色素	II-6	III-2
极大吸收波长(nm)	525	570
波长450nm下的二色比	12	4

[0719] 根据表2,对于实施例6中使用的色素(II-6)而言,得到的各向异性色素膜的极大吸收波长与比较例2相比短波长化,二色比在作为短波长范围的波长450nm下显示出良好的值。另一方面,在比较例2中,显示出在得到的各向异性色素膜中二色比低。

[0720] 使用特定的方式对本发明详细地进行了说明,但对于本领域技术人员而言,可以在不脱离本发明的主旨和范围的情况下进行各种变更是显而易见的。

[0721] 本申请基于2022年3月22日提出申请的日本专利申请2022-044888,通过引用而援用其全部内容。