



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107250284 B

(45)授权公告日 2019.09.27

(21)申请号 201680011196.1

(22)申请日 2016.02.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107250284 A

(43)申请公布日 2017.10.13

(30)优先权数据
2015-032315 2015.02.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/054615 2016.02.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/133137 JA 2016.08.25

(73)专利权人 住友化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 飞田宪之 大川春树

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 杨宏军

(51)Int.Cl.
C09B 43/00(2006.01)
C09B 31/043(2006.01)
C09B 67/20(2006.01)
C09K 19/38(2006.01)
C09K 19/60(2006.01)
G02B 5/30(2006.01)
G02F 1/1335(2006.01)

审查员 刘鑫

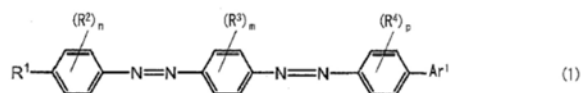
权利要求书2页 说明书41页 附图3页

(54)发明名称

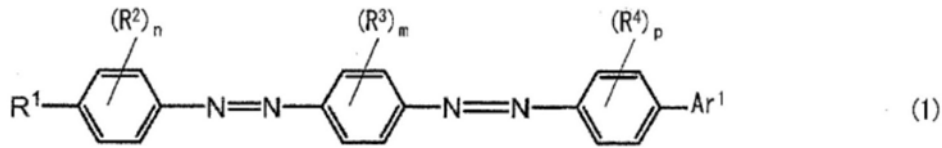
化合物及含有其的组合

(57)摘要

以下的式(1)表示的化合物,其在波长350nm~510nm的范围内具有最大吸收,是作为二向色性色素而发挥功能的新型化合物。式(1)中,R¹表示氢原子、碳原子数1~20的烷基等,R²~R⁴为氢原子以外的取代基,各自独立地表示碳原子数1~4的烷基等,n、m、p各自独立地为0~2的整数,Ar¹表示N键合于亚苯基上的5~8元的含氮饱和杂环基,该含氮饱和杂环基的至少一个β位为氧原子或硫原子。



1. 式 (1) 表示的化合物,
[化学式1]

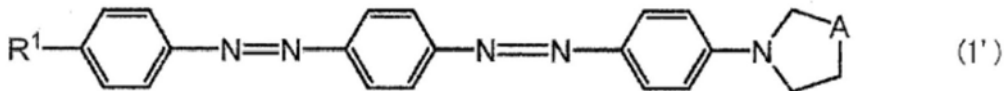


式 (1) 中, R^1 表示氢原子、碳原子数 1~20 的烷基、碳原子数 1~20 的烷氧基、碳原子数 1~20 的酰基、碳原子数 2~20 的烷氧基羰基、碳原子数 1~20 的酰基氧基、或 $-N(R^{10})(R^{11})$, R^{10} 表示碳原子数 1~20 的酰基、碳原子数 1~20 的烷基磺酰基或碳原子数 6~20 的芳基磺酰基, R^{11} 表示氢原子或碳原子数 1~20 的烷基, R^{10} 与 R^{11} 可彼此键合并与它们所键合的氮原子一同形成包含 $-N-CO-$ 或 $-N-SO_2-$ 的环; 构成所述烷基、所述烷氧基、所述酰基、所述烷氧基羰基、所述酰基氧基、所述烷基磺酰基、及所述芳基磺酰基的一个以上的氢原子可被卤原子、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代; 在构成所述烷基及所述烷氧基的碳原子之间可插入有 $-O-$ 或 $-NR^{20}-$, R^{20} 表示氢原子或碳原子数 1~20 的烷基;

$R^2 \sim R^4$ 为氢原子以外的取代基, 各自独立地表示碳原子数 1~4 的烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、卤原子、或氰基; 构成所述烷基及所述烷氧基的一个以上的氢原子可被卤原子或羟基取代; n 、 m 及 p 各自独立地为 0~2 的整数;

Ar^1 表示 N 键合于亚苯基上的 5 元或 6 元的含氮饱和杂环基, 所述含氮饱和杂环基的至少一个 β 位为氧原子或硫原子, 键合于环上的氢原子中的 1~6 个可被碳原子数 1~3 的烷基取代。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其由式 (1') 表示,
[化学式2]



式 (1') 中, R^1 表示与上述相同的含义; A 表示氧原子或硫原子。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其在波长 350nm~510nm 的范围内具有最大吸收。

4. 组合物, 其包含聚合性液晶化合物和权利要求 1~3 中任一项所述的化合物。

5. 如权利要求 4 所述的组合物, 其中, 聚合性液晶化合物呈现近晶型液晶相。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的组合物, 所述组合物还包含聚合引发剂。

7. 偏光膜, 其包含权利要求 1~3 中任一项所述的化合物。

8. 如权利要求 7 所述的偏光膜, 其中, 偏光膜的最大吸收波长 λ_{max1} 比式 (1) 或式 (1') 表示的化合物的最大吸收波长 λ_{max2} 更长。

9. 如权利要求 8 所述的偏光膜, 其中, λ_{max1} 与 λ_{max2} 之差为 10nm 以上。

10. 如权利要求 7~9 中任一项所述的偏光膜, 所述偏光膜在 X 射线衍射测定中显示出布拉格峰。

11. 液晶显示装置, 其具有权利要求 7~10 中任一项所述的偏光膜。

12. 液晶盒, 其具有权利要求 7~10 中任一项所述的偏光膜、液晶层及基体。

13. 如权利要求 12 所述的液晶盒, 其中, 偏光膜被配置在基体与液晶层之间。

14. 如权利要求 13 所述的液晶盒, 其中, 在基体与液晶层之间还配置有滤色器。

15. 圆偏光板,其具有权利要求7~10中任一项所述的偏光膜和四分之一波片。
16. 有机EL显示装置,其具有权利要求7~10中任一项所述的偏光膜和有机EL元件。
17. 有机EL显示装置,其具有权利要求15所述的圆偏光板和有机EL元件。

化合物及含有其的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及作为二向色性色素而发挥功能的化合物及含有其的组合物。

背景技术

[0002] 专利文献1中记载了包含分散于已取向的聚合性液晶化合物中的、吸收二向色性的光的化合物(二向色性色素)的偏光膜。然而,并未记载包含在波长350nm~510nm的范围内具有最大吸收的二向色性色素的二向色性比高的偏光膜。

[0003] 作为在波长350~550nm的范围内具有最大吸收的二向色性色素,专利文献2中记载了具有1,4-萘基结构的双偶氮系色素。然而,包含该双偶氮系色素的偏光膜的二向色性比低。

[0004] 专利文献3中记载了二向色性比高的偏光膜。然而,该偏光膜中包含的二向色性色素在波长518nm以上处具有最大吸收。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本公开专利公报“特开2007-510946号(2007年4月26日公开)”

[0008] 专利文献2:日本公告专利公报“特公昭63-1357号(1988年1月12日公告)”

[0009] 专利文献3:日本公开专利公报“特开2013-101328号(2013年5月23日公开)”

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 专利文献1~3中并未记载包含在波长350nm~510nm的范围内具有最大吸收的二向色性色素的二向色性比高的偏光膜。因此,需求包含在波长350nm~510nm的范围内具有最大吸收的二向色性色素的二向色性比高的偏光膜、以及该偏光膜中包含的作为二向色性色素而发挥功能的新型化合物、及包含该化合物的组合物。

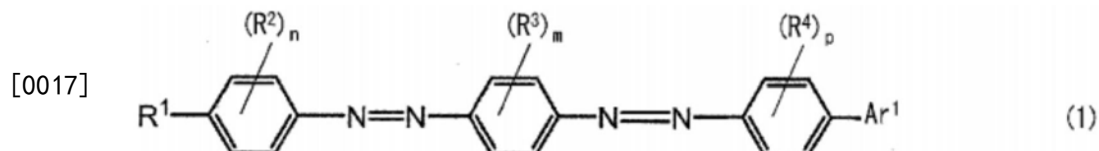
[0012] 本发明是考虑到上述课题而作出的发明,其主要目的是提供作为二向色性色素而发挥功能的新型化合物及含有其的组合物。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 为了解决上述课题,本发明包括以下的发明。

[0015] <1>式(1)表示的化合物,

[0016] [化学式1]



[0018] (式中, R^1 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数1~20的酰基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数1~20的酰基氧基、或 $-N(R^{10})$ (R^{11}), R^{10} 表示碳原子数1~20的酰基、碳原子数1~20的烷基磺酰基或碳原子数6~20的芳

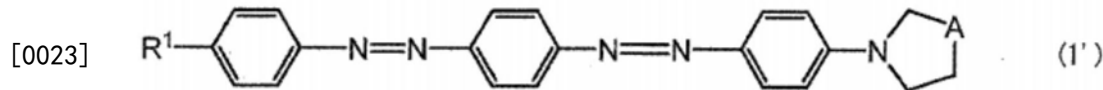
基 磺酰基, R^{11} 表示氢原子或碳原子数 1~20 的烷基, R^{10} 与 R^{11} 可彼此 键合并与它们所键合的氮原子一同形成包含 -N-CO- 或 -N-SO₂- 的环。构成上述烷基、上述烷氧基、上述酰基、上述烷氧基羰基、上述酰基氧基、上述烷基磺酰基、及上述芳基磺酰基的一个以上的氢原子可被卤原子、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。在 构成上述烷基及上述烷氧基的碳原子之间可插入有 -O- 或 -NR²⁰-, R^{20} 表示氢原子或碳原子数 1~20 的烷基。

[0019] $R^2 \sim R^4$ 为氢原子以外的取代基, 各自独立地表示碳原子数 1~4 的 烷基、碳原子数 1~4 的烷氧基、卤原子、或氰基。构成上述烷基及 上述烷氧基的一个以上的氢原子可被卤原子或羟基取代。 n 、 m 及 p 各自独立地为 0~2 的整数。

[0020] Ar^1 表示 N 键合于亚苯基上的 5~8 元的含氮饱和杂环基, 该含氮 饱和杂环基的至少一个 β 位为氧原子或硫原子, 键合于环上的氢原 子中的 1~6 个可被碳原子数 1~3 的烷基取代。)

[0021] <2> 如 <1> 所述的化合物, 其由式 (1') 表示,

[0022] [化学式 2]



[0024] (式中, R^1 表示与上述相同的含义。A 表示氧原子或硫原子。)

[0025] <3> 如 <1> 或 <2> 所述的化合物, 其在波长 350nm~510nm 的范围内具有最大吸收。

[0026] <4> 组合物, 其包含聚合性液晶化合物和 <1>~<3> 中任一 项所述的化合物。

[0027] <5> 如 <4> 所述的组合物, 其中, 聚合性液晶化合物呈现近 晶型液晶相。

[0028] <6> 如 <4> 或 <5> 所述的组合物, 所述组合物还包含聚合 引发剂。

[0029] <7> 偏光膜, 其包含 <1>~<3> 中任一项所述的化合物。

[0030] <8> 如 <7> 所述的偏光膜, 其中, 偏光膜的最大吸收波长 (λ_{max1}) 比式 (1) 或式 (1') 表示的化合物的最大吸收波长 (λ_{max2}) 更长。

[0031] <9> 如 <8> 所述的偏光膜, 其中, λ_{max1} 与 λ_{max2} 之差为 10nm 以上。

[0032] <10> 如 <7>~<9> 中任一项所述的偏光膜, 所述偏光膜在 X 射线衍射测定中 显示出布拉格峰 (Bragg peak)。

[0033] <11> 液晶显示装置, 其具有 <7>~<10> 中任一项所述的偏 光膜。

[0034] <12> 液晶盒, 其具有 <7>~<10> 中任一项所述的偏光膜、液晶层及基体。

[0035] <13> 如 <12> 所述的液晶盒, 其中, 偏光膜被配置在基体与 液晶层之间。

[0036] <14> 如 <13> 所述的液晶盒, 其中, 在基体与液晶层之间还 配置有滤色器。

[0037] <15> 圆偏光板, 其具有 <7>~<10> 中任一项所述的偏光膜 和四分之一波片。

[0038] <16> 有机 EL 显示装置, 其具有 <7>~<10> 中任一项所述 的偏光膜和有机 EL 元件。

[0039] <17> 有机 EL 显示装置, 其具有 <15> 所述的圆偏光板和有 机 EL 元件。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明的化合物是在波长350nm~510nm的范围内具有最大吸收的、作为二向色性色素而发挥功能的新型化合物,可取得能够由包含该化合物的组合物形成二向色性比高的偏光膜这样的效果。

附图说明

[0042] [图1]为表示连续地制造本发明的偏光膜的制造装置的一例的 正视简图。

[0043] [图2]为表示连续地制造具有本发明的偏光膜的圆偏光板的制 造装置的一例的 正视简图。

[0044] [图3]为表示具有本发明的偏光膜的显示装置的结构 的侧视简图。

[0045] [图4]为表示具有本发明的偏光膜的显示装置的另一结构 的侧视简图。

[0046] [图5]为表示具有本发明的偏光膜的显示装置的又一结构 的侧视简图。

具体实施方式

[0047] 以下,对本发明的一种实施方式进行详细说明。需要说明的是,本申请中,“A~B”表示“A以上、B以下”。

[0048] <式(1)表示的化合物>

[0049] 本发明的式(1)表示的化合物(以下,有时记为“化合物(1)”)的两个偶氮基优选为反式的偶氮基。

[0050] 式(1)中的 R^1 表示氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数1~20的酰基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数1~20的酰基氧基、或 $-N(R^{10})(R^{11})$,优选为氢原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数1~20的酰基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、或碳原子数1~20的酰基氧基。

[0051] 作为碳原子数1~20的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等不具有取代基的直链状或支链状的烷基。

[0052] 构成所述碳原子数1~20的烷基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。作为具有取代基的氨基,可举出例如N-甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基等被一个或两个碳原子数1~20的烷基取代的氨基等。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的烷基,可举出氟甲基、三氟甲基、五氟乙基、九氟丁基等碳原子数1~20的卤代烷基;羟基甲基、2-羟基乙基等碳原子数1~20的羟基烷基;氨基甲基、2-(N,N-二甲基氨基)乙基等具有氨基(所述氨基未经取代或具有取代基)的碳原子数1~20的烷基。

[0053] 在构成上述烷基的碳原子之间可插入有-O-或 $-NR^{20}-$, R^{20} 表示氢原子或碳原子数1~20的烷基,作为碳原子数1~20的烷基,可举出与上述同样的基团。作为在碳原子之间插入有-O-或 $-NR^{20}-$ 的烷基,可举出甲氧基甲基、2-乙氧基乙基、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基、2-[2-(乙基氨基)乙基氨基]乙基等。

[0054] 作为碳原子数1~20的烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、异戊基氧基、新戊基氧基、正己基氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、正壬基氧基、正癸基氧基等不具有取代基的直链状或支链状的烷氧基。

[0055] 构成所述碳原子数1~20的烷氧基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。作为具有取代基的氨基,可举出例如N-甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基等被一个或两个碳原子数1~20的烷基取代的氨基等。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的烷氧基,可举出氟甲氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基、九氟丁氧基等碳原子数1~20的卤代烷氧基;羟基甲氧基、2-羟基乙氧基等碳原子数1~20的羟基烷氧基;氨基甲氧基、2-(N,N-二甲基氨基)乙氧基等具有氨基(所述氨基未经取代或具有取代基)的碳原子数1~20的烷氧基。

[0056] 在构成上述烷氧基的碳原子之间可插入有-O-或-NR²⁰-。作为在碳原子之间插入有-O-或-NR²⁰-的烷氧基,可举出甲氧基甲氧基、2-乙氧基乙氧基、2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基、2-[2-(乙基氨基)乙基氨基]乙氧基等。

[0057] 作为碳原子数1~20的酰基,可举出甲酰基、乙酰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、正丁基羰基、异丁基羰基、叔丁基羰基、正戊基羰基、异戊基羰基、新戊基羰基、正己基羰基、正庚基羰基、正辛基羰基、正壬基羰基、正癸基羰基等不具有取代基的酰基。

[0058] 构成所述酰基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。作为具有取代基的氨基,可举出例如N-甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基等被一个或两个碳原子数1~20的烷基取代的氨基等。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的酰基,可举出三氟乙酰基、五氟乙基羰基、九氟丁基羰基等碳原子数1~20的卤代酰基等。

[0059] 作为碳原子数2~20的烷氧基羰基,可举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、异丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、正戊氧基羰基、异戊氧基羰基、新戊氧基羰基、正己氧基羰基、正庚氧基羰基、正辛氧基羰基、正壬氧基羰基、正癸氧基羰基等不具有取代基的烷氧基羰基。

[0060] 构成所述烷氧基羰基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。作为具有取代基的氨基,可举出例如N-甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基等被一个或两个碳原子数1~20的烷基取代的氨基等。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的烷氧基羰基,可举出氟甲氧基羰基、三氟甲氧基羰基、五氟乙氧基羰基、九氟丁氧基羰基等碳原子数2~20的卤代烷氧基羰基。

[0061] 作为碳原子数1~20的酰基氧基,可举出乙酰基氧基、乙基羰基氧基、正丙基羰基氧基、异丙基羰基氧基、正丁基羰基氧基、异丁基羰基氧基、叔丁基羰基氧基、正戊基羰基氧基、异戊基羰基氧基、新戊基羰基氧基、正己基羰基氧基、正庚基羰基氧基、正辛基羰基氧基、正壬基羰基氧基、正癸基羰基氧基等不具有取代基的酰基氧基。

[0062] 构成所述酰基氧基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。作为具有取代基的氨基,可举出例如N-甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基等被一个或两个碳原子数1~20的烷基取代的氨基等。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的酰基氧基,可举出氟乙酰基氧基、三氟乙酰基氧基、五氟乙基羰基氧基、九氟丁基羰基氧基等碳原子数1~20的卤代酰基氧基。

[0063] -N(R¹⁰)(R¹¹)中的R¹⁰表示碳原子数1~20的酰基、碳原子数1~20的烷基磺酰基或碳原子数6~20的芳基磺酰基,R¹¹表示氢原子或碳原子数1~20的烷基,R¹⁰与R¹¹可彼此键

合并与它们所键合的氮原子一同形成包含-N-CO-或-N-SO₂-的环。构成R¹⁰中的酰基、烷基磺酰基及芳基磺酰基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)、羟基、未经取代的氨基或具有取代基的氨基取代。作为具有取代基的氨基,可举出例如N-甲基氨基、N-乙基氨基、N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基等被一个或两个碳原子数1~20的烷基取代的氨基等。在构成R¹¹中的烷基的碳原子之间可插入有-O-或-NR²⁰-。作为R¹⁰中的碳原子数1~20的酰基,可举出与上述R¹中的碳原子数1~20的酰基同样的酰基,作为构成该酰基的一个以上的氢原子被卤原子等取代的酰基,可举出与上述R¹中的基团同样的基团。

[0064] 作为碳原子数1~20的烷基磺酰基,可举出甲基磺酰基、乙基磺酰基、正丙基磺酰基等不具有取代基的烷基磺酰基。作为构成所述烷基磺酰基的一个以上的氢原子被卤原子等取代的基团,可举出三氟甲基磺酰基、五氟乙基磺酰基、七氟正丙基磺酰基等碳原子数1~20的卤代烷基磺酰基。

[0065] 作为碳原子数6~20的芳基磺酰基,可举出苯磺酰基、对甲苯磺酰基等。作为构成所述芳基磺酰基的一个以上的氢原子被卤原子等取代的基团,可举出对三氟甲基苯磺酰基等。

[0066] 作为R¹¹中的碳原子数1~20的烷基,可举出与上述R¹中的碳原子数1~20的烷基同样的烷基,作为构成该烷基的一个以上的氢原子被卤原子等取代的烷基,可举出与上述R¹中的基团同样的基团。

[0067] 作为-N(R¹⁰)(R¹¹)的具体例,可举出酰基氨基、乙基羰基氨基、正丙基羰基氨基、异丙基羰基氨基、正丁基羰基氨基、异丁基羰基氨基、叔丁基羰基氨基、正戊基羰基氨基、异戊基羰基氨基、新戊基羰基氨基、正己基羰基氨基、正庚基羰基氨基、正辛基羰基氨基、正壬基羰基氨基、正癸基羰基氨基、三氟酰基氨基。

[0068] 作为R¹⁰与R¹¹彼此键合并与它们所键合的氮原子一同形成的包含-N-CO-或-N-SO₂-的环,可举出2-吡咯烷酮-1-基等。

[0069] R¹优选为可以具有卤原子(优选氟原子)的碳原子数1~10的烷基、在构成碳原子之间插入有-O-的碳原子数1~20的烷基、可以具有卤原子(优选氟原子)的碳原子数1~10的烷氧基、在构成碳原子之间插入有-O-的碳原子数1~20的烷氧基、可以具有卤原子(优选氟原子)的碳原子数1~10的酰基、可以具有卤原子(优选氟原子)的碳原子数2~10的烷氧基羰基、可以具有卤原子(优选氟原子)的碳原子数1~10的酰基氧基、或-N(R¹⁰)(R¹¹),R¹⁰优选为可以具有卤原子(优选氟原子)的碳原子数1~20的酰基,R¹¹优选为氢原子。

[0070] R¹更优选为可以具有氟原子的直链状的碳原子数1~10的烷基或-N(R¹⁰)(R¹¹),R¹⁰更优选为可以具有氟原子的碳原子数1~10的酰基,R¹¹优选为氢原子。

[0071] R¹特别优选为可以具有氟原子的直链状的碳原子数1~10的烷基。

[0072] 式(1)中的R²~R⁴为氢原子以外的取代基,各自独立地表示碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的烷氧基、卤原子、或氰基。R²~R⁴可取代在亚苯基的任意位置上。

[0073] 作为碳原子数1~4的烷基,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等不具有取代基的直链状或支链状的烷基。

[0074] 构成所述碳原子数1~4的烷基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)或羟基取代。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的烷基,可举出氟甲基、三氟甲基、五氟

乙基、九氟丁基等碳原子数1~4的卤代烷基；羟基甲基、2-羟基乙基等碳原子数1~4的羟基烷基。

[0075] 作为碳原子数1~4的烷氧基，可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等不具有取代基的直链状或支链状的烷氧基。

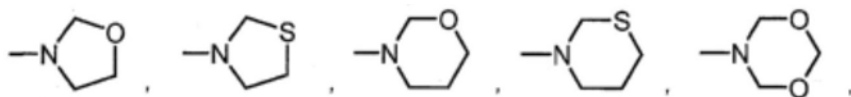
[0076] 构成所述碳原子数1~4的烷氧基的一个以上的氢原子可被卤原子(例如氟原子)或羟基取代。作为一个以上的氢原子被卤原子等取代的烷氧基，可举出氟甲氧基、三氟甲氧基、五氟乙氧基、九氟丁氧基等碳原子数1~4的卤代烷氧基；羟基甲氧基、2-羟基乙氧基等碳原子数1~4的羟基烷氧基。

[0077] 式(1)中的n、m、p各自独立地为0~2的整数，更优选为0。

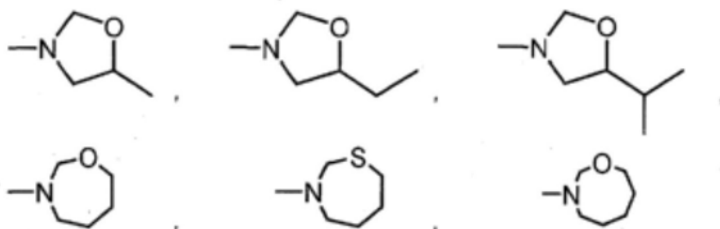
[0078] 式(1)中的Ar¹表示N键合于亚苯基上的5~8元的含氮饱和杂环基，该含氮饱和杂环基的至少一个β位为氧原子或硫原子。

[0079] 键合于所述含氮饱和杂环基中的环上的氢原子中的1~6个可被碳原子数1~3的烷基取代。作为上述含氮饱和杂环基，可举出如下式表示的基团。

[0080] [化学式3]



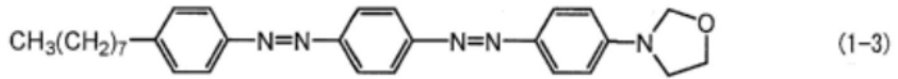
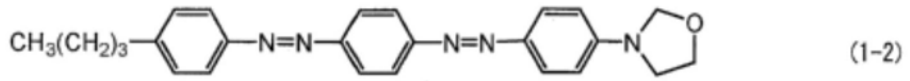
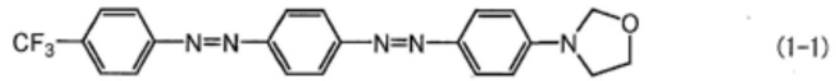
[0081]



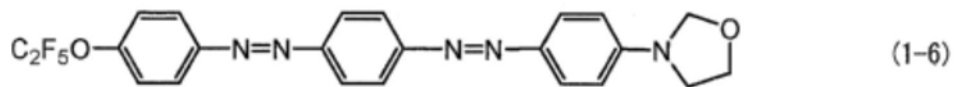
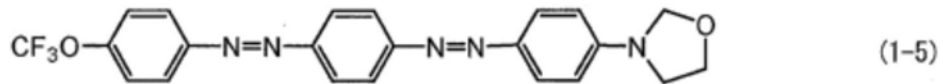
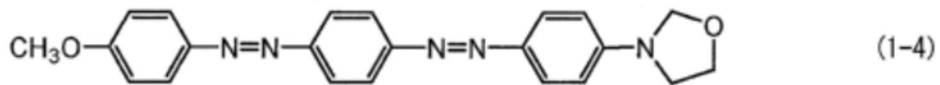
[0082] 因此，化合物(1)特别优选为本发明的式(1')表示的化合物(以下，有时记为“化合物(1')”)。式(1')中的R¹表示与上述相同的含义，A表示氧原子或硫原子。

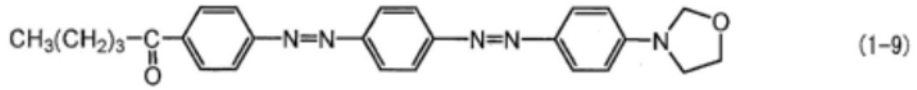
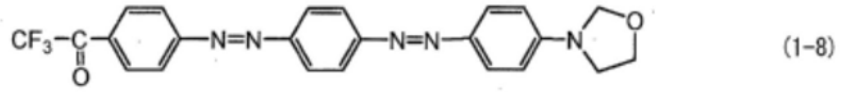
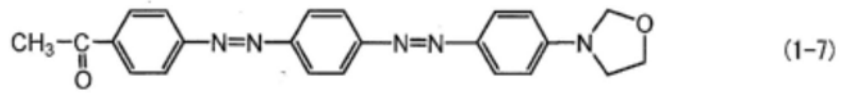
[0083] 作为化合物(1)或化合物(1')的具体例，可举出下述式(1-1)~式(1-39)表示的化合物。

[0084] [化学式4]

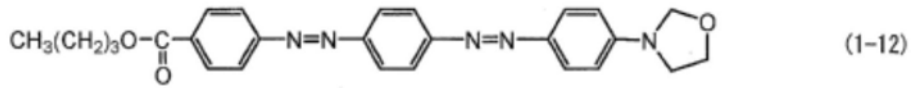
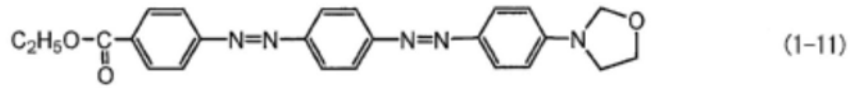
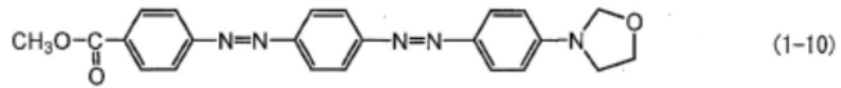


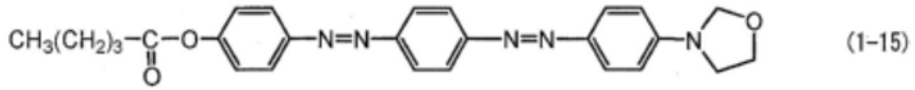
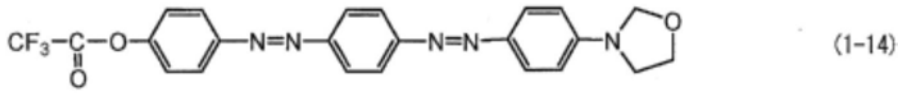
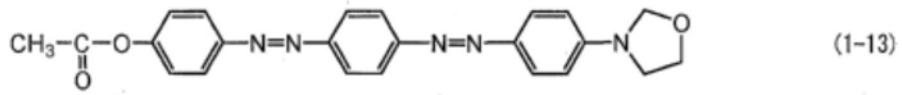
[0085]



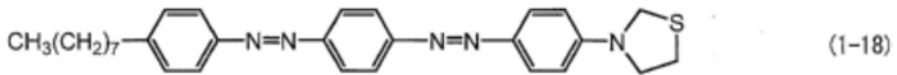
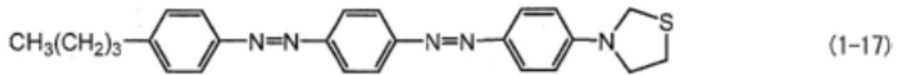
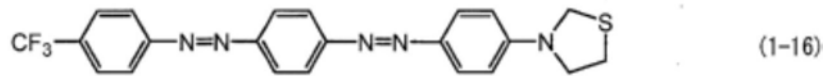


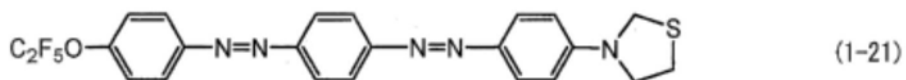
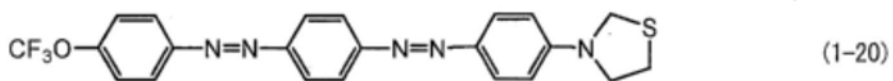
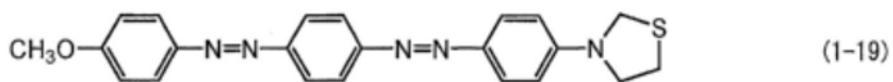
[0086]



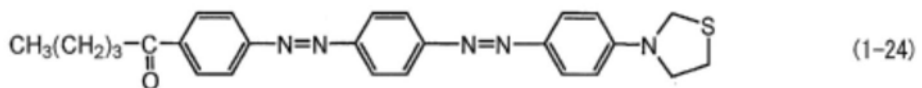
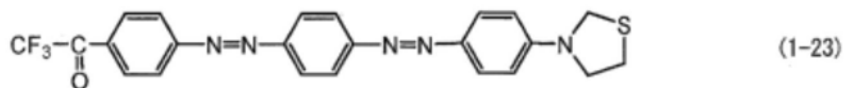
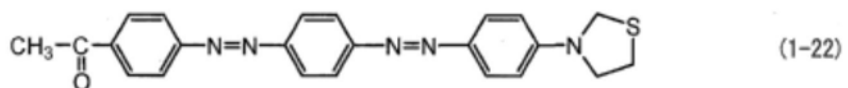


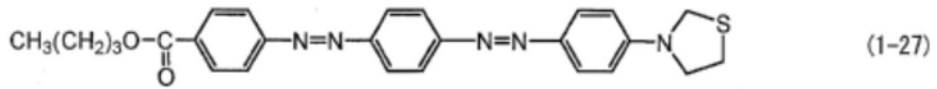
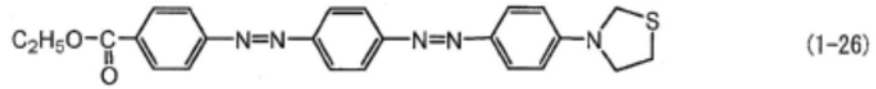
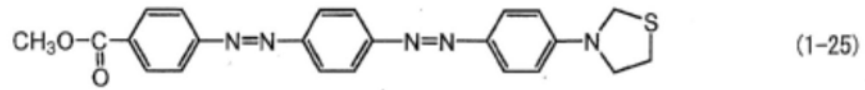
[0087]



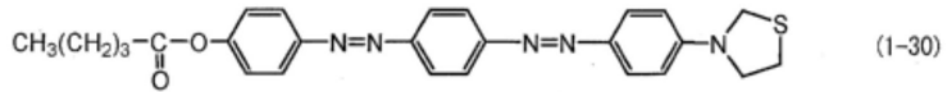
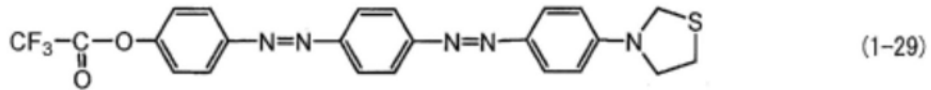
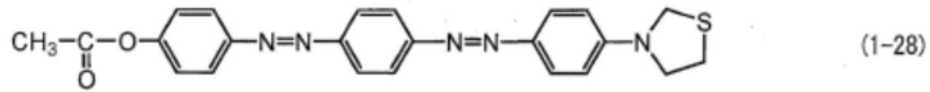


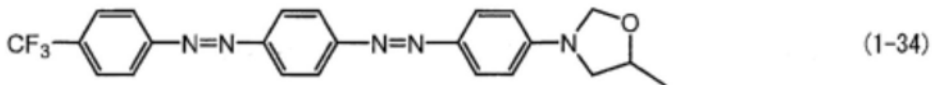
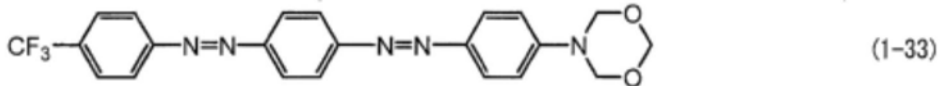
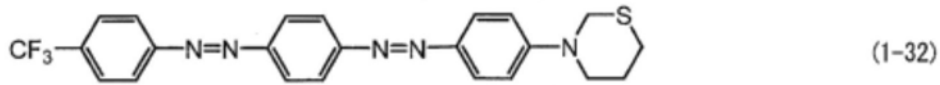
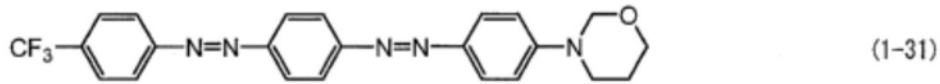
[0088]



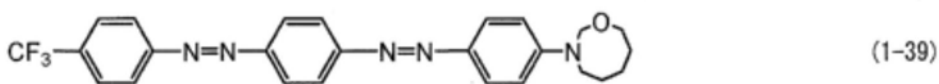
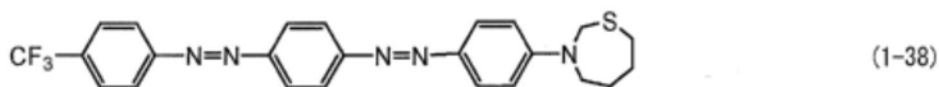
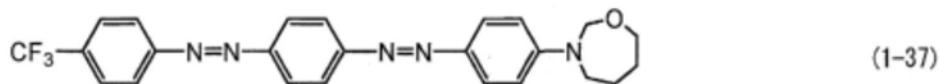
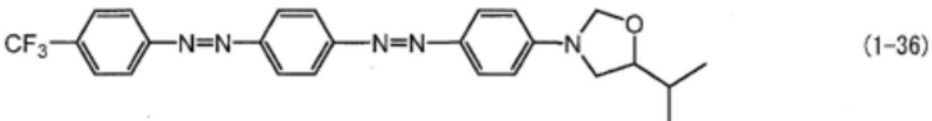
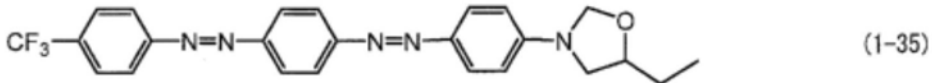


[0089]





[0090]

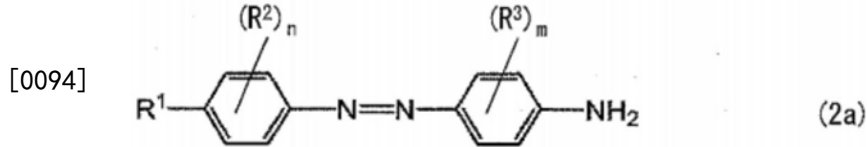


[0091] 其中,优选式(1-1)、式(1-2)、式(1-5)、式(1-7)、式(1-8)、及式(1-16)表示的化合物,更优选式(1-2)及式(1-5)表示的化合物。

[0092] 化合物(1)可通过以下方式制造:使式(2a)表示的化合物(以下,有时记为“化合物(2a)”)、与式(2b)表示的化合物(以下,有时记为“化合物(2b)”)反应,得到式(3a)表示的化合物(以下,有时记为“化合物(3a)”),然后,由化合物(3a)得到式(3b)表示的化合物(以下,有时记为“化合物(3b)”),进而使化合物(3b)的氨基与可以具有取代基的邻亚烷卤

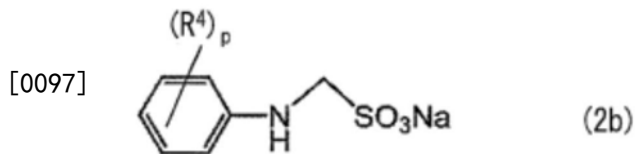
醇(alkylene halohydrin)(例如2-碘乙醇)反应,从而使取代于化合物(3b)的氨基上的一个氢原子成为可以具有取代基的羟基烷基,然后,使其与甲醛进行环化反应,形成作为Ar¹的含氮饱和杂环基,由此制造。所述方法例如可按照Chem Bio Chem,2011,12,1712等中记载的方法进行。

[0093] [化学式5]



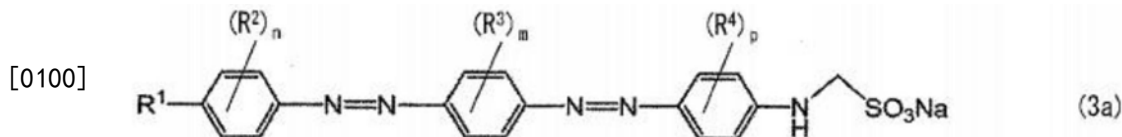
[0095] (式中,R¹~R³、n、m表示与上述相同的含义。)

[0096] [化学式6]



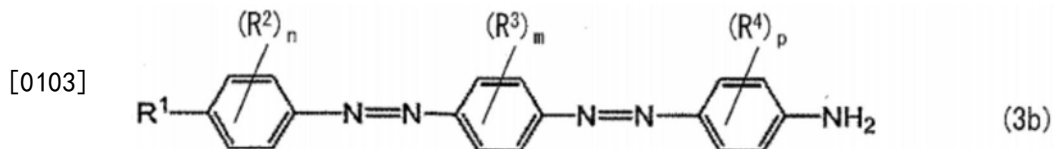
[0098] (式中,R⁴、p表示与上述相同的含义。)

[0099] [化学式7]



[0101] (式中,R¹~R⁴、n、m、p表示与上述相同的含义。)

[0102] [化学式8]



[0104] (式中,R¹~R⁴、n、m、p表示与上述相同的含义。)

[0105] 在反应结束后,可利用重结晶、再沉淀、萃取、各种色谱法等通常的提取方法将化合物(1)提取出来。

[0106] 化合物(1)是在波长350nm~510nm的范围内、优选波长400nm~500nm的范围内、更优选波长410nm~490nm的范围内、进一步优选波长420nm~480nm的范围内具有最大吸收的、作为二向色性色素而发挥功能的新型化合物,尤其是,通过与聚合性液晶化合物一同取向从而得到的偏光膜显示更高的二向色性。另外,化合物(1)、优选化合物(1')具有耐光性,因此,包含本发明的化合物的偏光膜具有耐光性。

[0107] 接下来,对包含聚合性液晶化合物和化合物(1)的本发明的组合物进行说明。本发明的组合物可包含两种以上的化合物(1)。

[0108] <聚合性液晶化合物>

[0109] 所谓聚合性液晶化合物,是在分子内具有聚合性基团、且可通过进行取向而呈现液晶相的化合物,优选为可通过单独进行取向而呈现液晶相的化合物。

[0110] 所谓聚合性基团,是指参与聚合反应的基团,优选为光聚合性基团。此处所谓聚

合性基团,是指能通过由后述的聚合引发剂产生的活性自由基、酸等而参与聚合反应的基团。作为聚合性基团,可举出乙烯基、乙烯基氧基、1-氯乙烯基、异丙烯基、4-乙烯基苯基、丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、氧杂环丙基、及氧杂环丁基。其中,优选丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、乙烯基氧基、氧杂环丙基、及氧杂环丁基,更优选丙烯酰基氧基。

[0111] 聚合性液晶化合物可以为热致液晶型,也可以为溶致液晶型。

[0112] 聚合性液晶化合物可以是呈现向列型液晶相的化合物,也可以是呈现近晶型液晶相的化合物,还可以是呈现向列型液晶相及近晶型液晶相这两者的化合物。优选为呈现近晶型液晶相的化合物,更优选为呈现高阶近晶型液晶相的化合物。包含呈现近晶型液晶相的聚合性液晶化合物的本发明的组合物可形成偏光性能更优异的偏光膜。本发明的组合物可包含两种以上的聚合性液晶化合物。

[0113] 化合物(1)即使为分散于由呈现近晶型液晶相的聚合性液晶化合物形成的致密分子链之间的状态,也可显示出高二向色性,因此,包含化合物(1)的组合物可形成二向色性比高的偏光膜。

[0114] 作为高阶近晶型液晶相,可举出近晶B相、近晶D相、近晶E相、近晶F相、近晶G相、近晶H相、近晶I相、近晶J相、近晶K相、及近晶L相。其中,优选近晶B相、近晶F相、及近晶I相,更优选近晶B相。聚合性液晶化合物所呈现的近晶型液晶相为这些高阶近晶相时,可得到取向有序度更高的偏光膜。对于由包含呈现高阶近晶型液晶相的聚合性液晶化合物的组合物得到的取向有序度高的偏光膜而言,其在X射线衍射测定中显示出来自六角相(hexatic phase)或结晶相(crystal phase)这样的高阶结构的布拉格峰。布拉格峰是来自分子取向的面周期结构的峰。由本发明的组合物得到的偏光膜所具有的周期间隔(有序周期)优选为0.30~0.50nm。

[0115] 聚合性液晶化合物所呈现的液晶相的种类例如可利用以下所示的方法进行确认。即,准备适当的基材,向该基材上涂布包含聚合性液晶化合物和溶剂的溶液而形成涂布膜,然后通过进行加热处理或减压处理从而将该涂布膜中含有的溶剂除去。接下来,将在基材上形成的涂布膜加热至各向同性相温度后,缓缓进行冷却,由此而呈现液晶相,利用基于偏光显微镜的织构观察、X射线衍射测定或差示扫描量热测定对所呈现的液晶相进行检查。在该检查中,例如可确认:通过冷却至第一温度从而呈现向列型液晶相,进而通过缓缓冷却至第二温度从而呈现近晶型液晶相。

[0116] 聚合性液晶化合物优选为式(4)表示的化合物(以下,有时记为“化合物(4)”)。

[0117] $U^1-V^1-W^1-X^1-Y^1-X^2-Y^2-X^3-W^2-V^2-U^2$ (4)

[0118] (式中, X^1 、 X^2 及 X^3 各自独立地表示可以具有取代基的1,4-亚苯基或可以具有取代基的环己烷-1,4-二基。其中, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少一者为可以具有取代基的1,4-亚苯基。构成环己烷-1,4-二基的 $-CH_2-$ 可被替换为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR-$ 。R表示碳原子数1~6的烷基或苯基。

[0119] Y^1 及 Y^2 各自独立地表示单键、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CR^a=CR^b-$ 、 $-C\equiv C-$ 、或 $-CR^a=N-$ 。 R^a 及 R^b 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~4的烷基。

[0120] U^1 表示氢原子或聚合性基团。

[0121] U^2 表示聚合性基团。

[0122] W^1 及 W^2 各自独立地表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、或 $-OCOO-$ 。

[0123] V^1 及 V^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳原子数 1~20 的烷二基 (alkanediyl), 构成该烷二基的 $-CH_2-$ 可被替换为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 。

[0124] 化合物 (4) 中, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少一者优选为可以具有取代基的 1,4-亚苯基。

[0125] 可以具有取代基的 1,4-亚苯基优选为不具有取代基的 1,4-亚苯基。可以具有取代基的环己烷-1,4-二基优选为可以具有取代基的反式-环己烷-1,4-二基。可以具有取代基的反式-环己烷-1,4-二基优选为不具有取代基的反式-环己烷-1,4-二基。

[0126] 作为可以具有取代基的 1,4-亚苯基或可以具有取代基的环己烷-1,4-二基任选地具有的取代基, 可举出甲基、乙基、正丁基等碳原子数 1~4 的烷基、氰基、及卤原子。

[0127] Y^1 优选为单键、 $-CH_2CH_2-$ 、或 $-COO-$, Y^2 优选为 $-CH_2CH_2-$ 或 $-CH_2O-$ 。

[0128] U^1 为氢原子或聚合性基团, 优选为聚合性基团。 U^2 为聚合性基团。优选 U^1 及 U^2 均为聚合性基团, 更优选均为光聚合性基团。从能在更低的温度条件下进行聚合的方面考虑, 具有光聚合性基团的聚合性液晶化合物是有利的。

[0129] U^1 及 U^2 表示的聚合性基团可以彼此不同, 但优选相同。作为聚合性基团, 可举出乙烯基、乙烯基氧基、1-氯乙烯基、异丙烯基、4-乙烯基苯基、丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、氧杂环丙基、及氧杂环丁基。其中, 优选乙烯基氧基、丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、氧杂环丙基、及氧杂环丁基, 更优选丙烯酰基氧基。

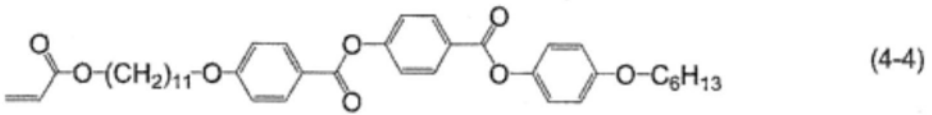
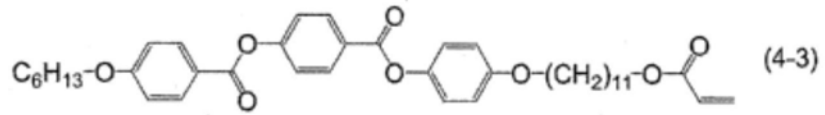
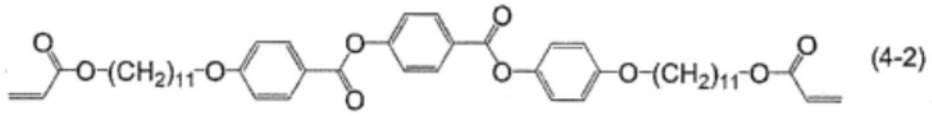
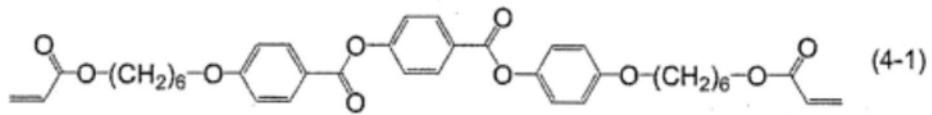
[0130] 作为 V^1 及 V^2 表示的烷二基, 可举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、癸烷-1,10-二基、十四烷-1,14-二基、及二十烷-1,20-二基。 V^1 及 V^2 优选为碳原子数 2~12 的烷二基, 更优选为碳原子数 6~12 的烷二基。

[0131] 作为可以具有取代基的碳原子数 1~20 的烷二基任选地具有的取代基, 可举出氰基及卤原子。该烷二基优选为不具有取代基的烷二基, 更优选为不具有取代基且为直链状的烷二基。

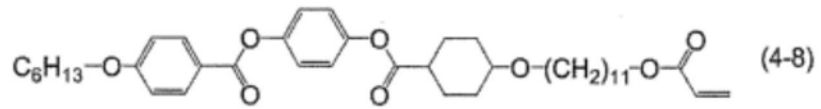
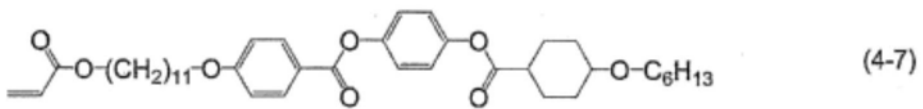
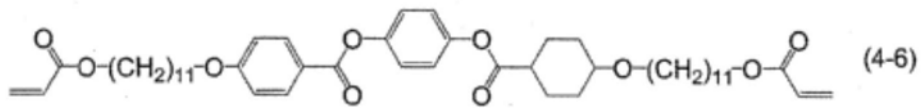
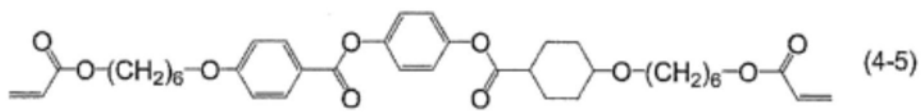
[0132] W^1 及 W^2 各自独立地优选为单键或 $-O-$ 。

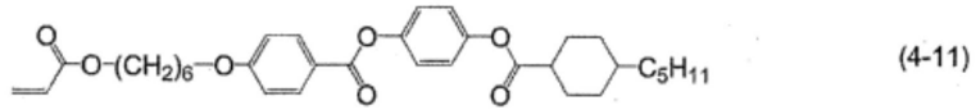
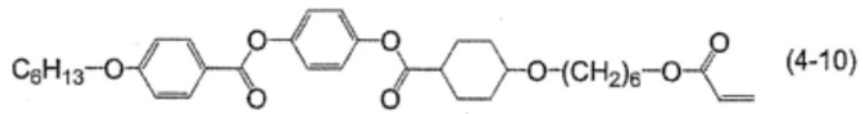
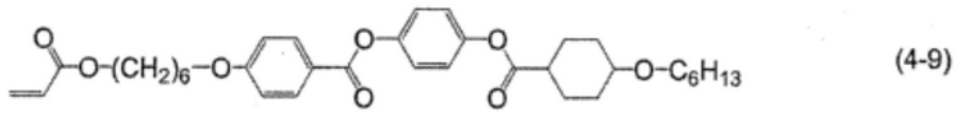
[0133] 作为化合物 (4) 的具体例, 可举出下述式 (4-1)~式 (4-43) 表示的化合物。化合物 (4) 具有环己烷-1,4-二基时, 该环己烷-1,4-二基优选为反式型。

[0134] [化学式9]

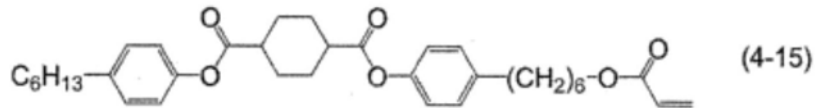
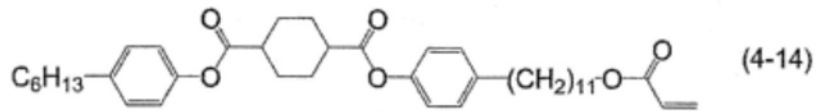
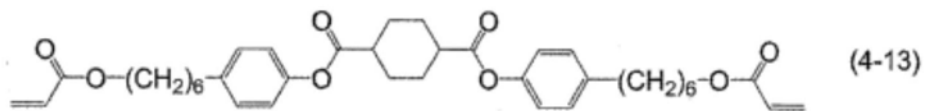
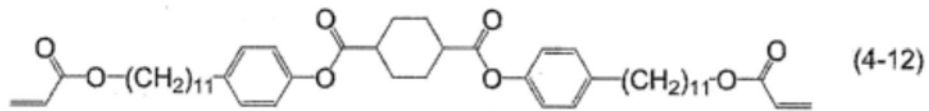


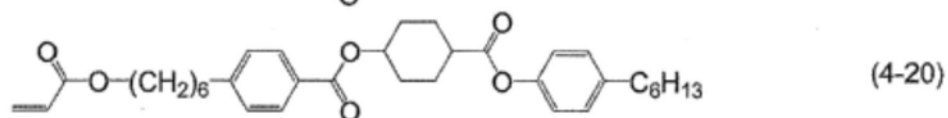
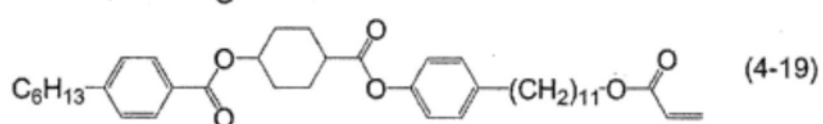
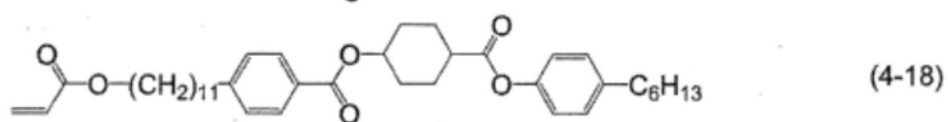
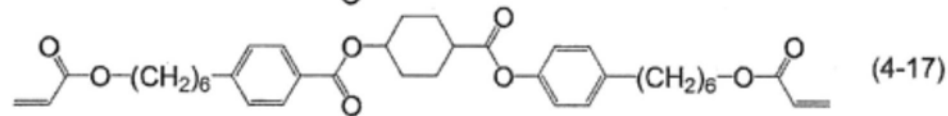
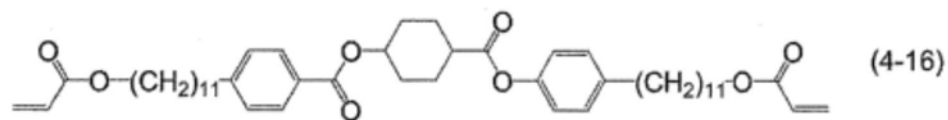
[0135]



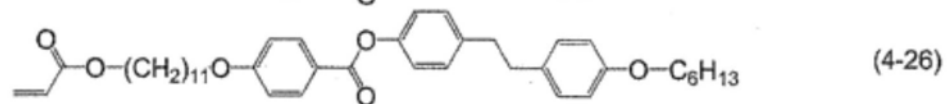
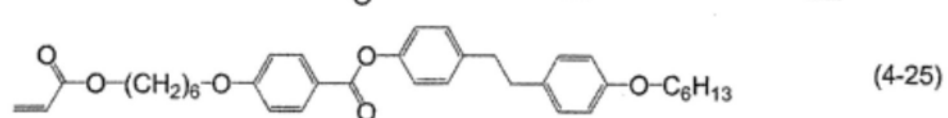
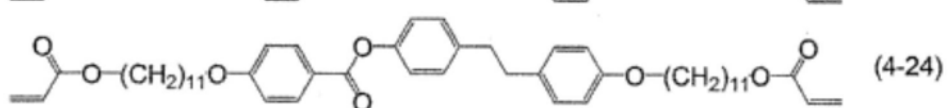
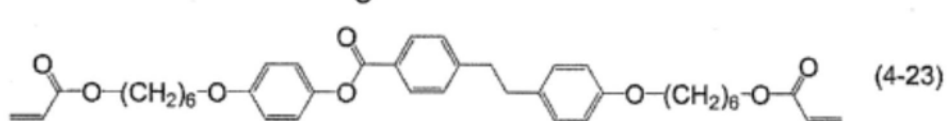
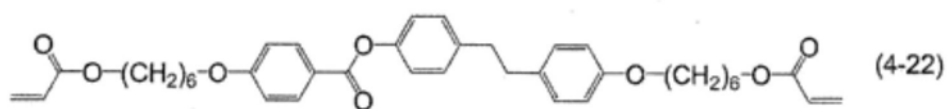
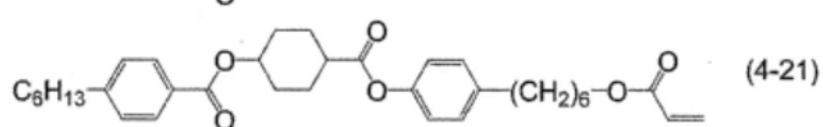


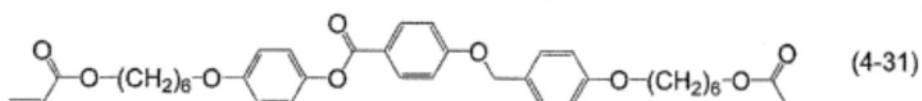
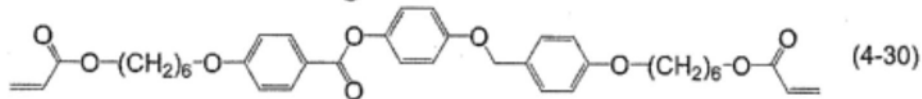
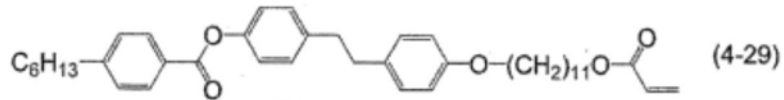
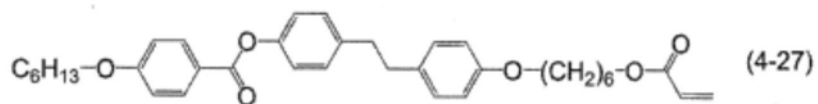
[0136]



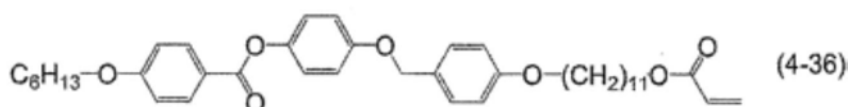
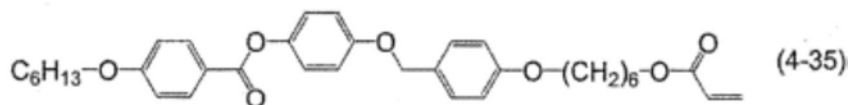
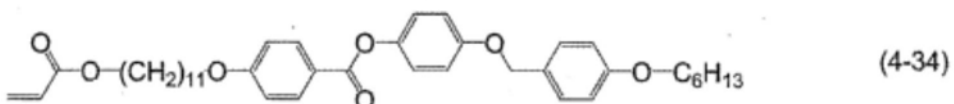
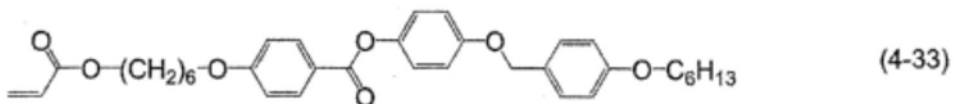
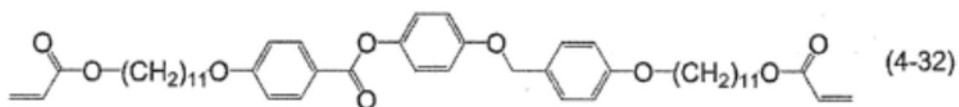


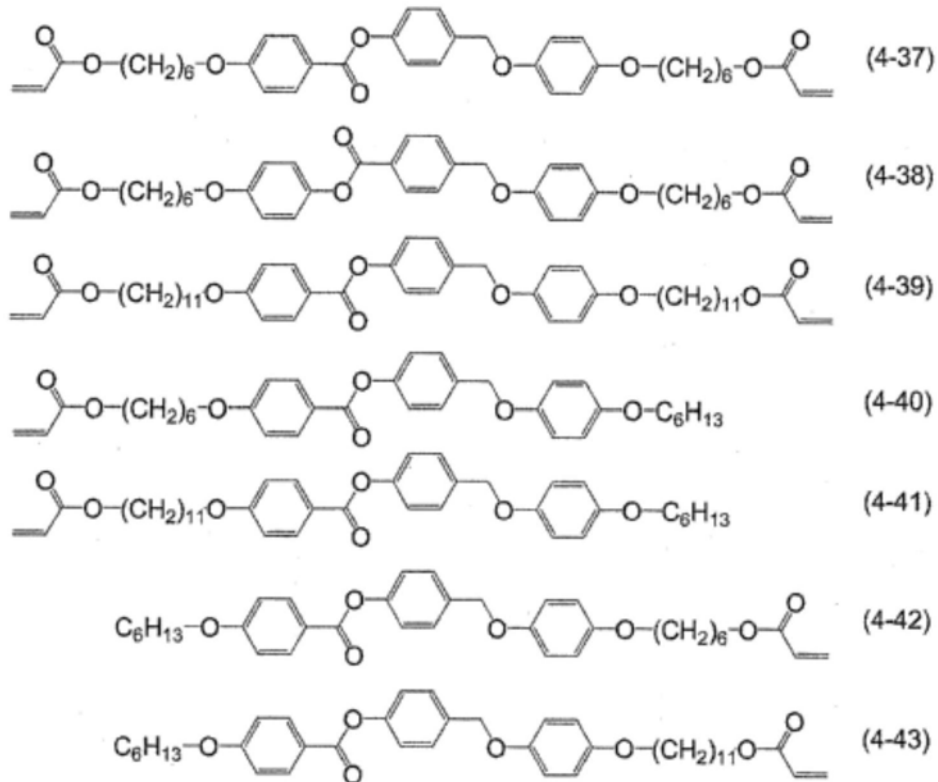
[0137]





[0138]





[0140] 其中,优选为选自由式(4-5)、式(4-6)、式(4-7)、式(4-8)、式(4-9)、式(4-10)、式(4-11)、式(4-12)、式(4-13)、式(4-14)、式(4-15)、式(4-22)、式(4-24)、式(4-25)、式(4-26)、式(4-27)、式(4-28)、及式(4-29)表示的化合物组成的组中的至少一种化合物(4)。

[0141] 本发明的组合物可包含两种以上的化合物(4)。在将两种以上的聚合性液晶化合物组合时,优选其中至少一种为化合物(4),更优选其中两种以上为化合物(4)。通过将两种以上的聚合性液晶化合物组合,从而有可能在液晶-结晶相转变温度以下的温度也能够于一段时间内维持液晶相。作为将两种聚合性液晶化合物组合的情况下的混合比,通常为1:99~50:50,优选为5:95~50:50,更优选为10:90~50:50。

[0142] 化合物(4)例如可利用Lub等,Recl.Trav.Chim.Pays-Bas,115,321-328(1996)、日本专利第4719156号等已知文献中记载的方法进行制造。

[0143] 对于本发明的组合物中的聚合性液晶化合物的含有比例而言,从提高聚合性液晶化合物的取向性这样的观点考虑,相对于本发明的组合物的固态成分100质量份,优选为70~99.5质量份,更优选为80~99质量份,进一步优选为80~94质量份,特别优选为80~90质量份。此处,固态成分是指本发明的组合物中的除溶剂以外的成分的总量。

[0144] 本发明的组合物优选包含聚合引发剂及溶剂,还可包含光敏化剂、阻聚剂及流平剂(leveling agent)。

[0145] 对于本发明的组合物中的化合物(1)的含量而言,相对于聚合性液晶化合物100质量份,通常为50质量份以下,优选为0.1质量份以上、10质量份以下,更优选为0.1质量份以上、5质量份以下。化合物(1)的含量相对于聚合性液晶化合物100质量份而言为50质量份以下时,有可得到聚合性液晶化合物及化合物(1)的取向紊乱少的偏光膜的趋势。

[0146] <溶剂>

[0147] 溶剂优选为能将聚合性液晶化合物及化合物(1)完全溶解的溶剂。另外,优选为

对聚合性液晶化合物的聚合反应不具有活性的溶剂。

[0148] 作为溶剂,可举出甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇甲基醚、乙二醇丁基醚、丙二醇单甲基醚等醇溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、 γ -丁内酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、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、二甲氧基乙烷等醚溶剂;及氯仿、氯苯等含氯溶剂。这些溶剂可仅使用一种,也可组合两种以上而使用。

[0149] 在本发明的组合物包含溶剂的情况下,溶剂的含有比例相对于本发明的组合物的总量而言优选为50~98质量%。换言之,本发明的组合物中的固态成分优选为2~50质量%。该固态成分为50质量%以下时,本发明的组合物的粘度变低,由本发明的组合物得到的偏光膜的厚度变得大致均匀,有不易在该偏光膜中产生不均的趋势。所述固态成分可考虑想要制造的偏光膜的厚度而确定。

[0150] <聚合引发剂>

[0151] 聚合引发剂是能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,优选通过光的作用而产生活性自由基的光聚合引发剂。

[0152] 作为聚合引发剂,可举出苯偶姻化合物、二苯甲酮化合物、烷基苯酮化合物、酰基氧化膦化合物、三嗪化合物、碘鎓盐、及铈盐。

[0153] 作为苯偶姻化合物,可举出苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、及苯偶姻异丁基醚。

[0154] 作为二苯甲酮化合物,可举出二苯甲酮、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、及2,4,6-三甲基二苯甲酮。

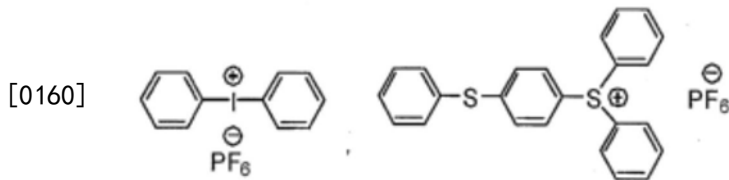
[0155] 作为烷基苯酮化合物,可举出二乙氧基苯乙酮、2-甲基-2-吗啉基-1-(4-甲硫基苯基)丙烷-1-酮(2-methyl-2-morpholino-1-(4-methylthiophenyl)-propan-1-one)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1,2-二苯基-2,2-二甲氧基乙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、及2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙烷-1-酮的低聚物。

[0156] 作为酰基氧化膦化合物,可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。

[0157] 作为三嗪化合物,可举出2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基萘基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(呋喃-2-基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(4-二乙基氨基-2-甲基苯基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、及2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基)-1,3,5-三嗪。

[0158] 作为碘鎓盐及铈盐,可举出例如下式表示的盐。

[0159] [化学式10]



[0161] 聚合引发剂可仅使用一种,也可组合两种以上而使用。

[0162] 作为聚合引发剂,也可使用市售品。作为市售的聚合引发剂,可举出Irgacure(イルガキュア)(注册商标)907、184、651、819、250、及369(Ciba Specialty Chemicals株式会社制);SEIKUOL(注册商标)BZ、Z、及BEE(精工化学株式会社制);kayacure(カヤキュア一)(注册商标)BP100、及UVI-6992(DOW Chemical Company制);ADEKA OPTOMER SP-152、及SP-170(株式会社 ADEKA制);TAZ-A、及TAZ-PP(日本Siber Hegner株式会社制);以及TAZ-104(Sanwa Chemical Co.,Ltd.制)。

[0163] 本发明的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紊乱这样的观点考虑,相对于聚合性液晶化合物100质量份,本发明的组合物中的聚合引发剂的含量通常为0.1~30质量份,优选为0.5~10质量份,更优选为0.5~8质量份。

[0164] <光敏化剂>

[0165] 本发明的组合物含有光聚合引发剂的情况下,本发明的组合物优选含有光敏化剂。通过使本发明的组合物含有光聚合引发剂及光敏化剂,从而有可进一步促进聚合性液晶化合物的聚合反应的趋势。作为该光敏化剂,可举出咕吨酮及噻吨酮等咕吨酮化合物(例如2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮);蒽及含烷氧基的蒽(例如二丁氧基蒽)等蒽化合物;吩噻嗪及红荧烯(rubrene)。

[0166] 本发明的组合物包含光敏化剂的情况下,对于本发明的组合物中的光敏化剂的含量而言,相对于聚合性液晶化合物100质量份,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。

[0167] <阻聚剂>

[0168] 作为阻聚剂,可举出例如对苯二酚、含烷氧基的对苯二酚、含烷氧基的邻苯二酚(例如丁基邻苯二酚)、连苯三酚、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基等自由基捕获剂;苯硫酚类; β -萘基胺类及 β -萘酚类。

[0169] 通过使本发明的组合物包含阻聚剂,从而能控制聚合性液晶化合物的聚合反应的进展程度。

[0170] 本发明的组合物包含阻聚剂的情况下,对于本发明的组合物中的阻聚剂的含量而言,相对于聚合性液晶化合物100质量份,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。

[0171] <流平剂>

[0172] 所谓流平剂,是具有调节本发明的组合物的流动性、使涂布本发明的组合物而得到的涂布膜更平坦的功能的试剂,可举出例如表面活性剂。优选的流平剂是以聚丙烯酸酯化合物为主成分的流平剂、及以含氟原子的化合物为主成分的流平剂。

[0173] 作为以聚丙烯酸酯化合物为主成分的流平剂,可举出BYK-350、BYK-352、BYK-353、BYK-354、BYK-355、BYK-358N、BYK-361N、BYK-380、BYK-381、及BYK-392(BYK-Chemie GmbH制)。

[0174] 作为以含氟原子的化合物为主成分的流平剂,可举出 MEGAFACE(注册商标)R-08、R-30、R-90、F-410、F-411、F-443、F-445、F-470、F-471、F-477、F-479、F-482、F-483(DIC株式会社制);Surflon(注册商标)S-381、S-382、S-383、S-393、SC-101、SC-105、KH-40、及SA-100(AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.制);E1830、及E5844(Daikin Fine Chemical Kenkyusho,K.K.制);EFTOP EF301、EF303、EF351、及EF352(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd.制)。

[0175] 本发明的组合物包含流平剂的情况下,对于流平剂的含量而言,相对于聚合性液晶化合物100质量份,优选为0.3质量份以上、5质量份以下,更优选为0.5质量份以上、3质量份以下。

[0176] 流平剂的含量在上述范围内时,容易使聚合性液晶化合物进行水平取向,并且有得到的偏光膜变得更平滑的趋势。流平剂相对于聚合性液晶化合物而言的含量超出上述范围时,有容易在得到的偏光膜中产生不均的趋势。本发明的组合物可包含两种以上的流平剂。

[0177] <偏光膜的制造方法>

[0178] 包含化合物(1)的本发明的偏光膜例如可通过涂布本发明的组合物而得到,优选地,可利用包括下述工序(A)~(C)的制造方法进行制造。

[0179] 工序(A):在基材、或形成有取向膜的基材的表面上涂布本发明的组合物的工序,

[0180] 工序(B):使形成的涂布膜中包含的聚合性液晶化合物及化合物(1)取向的工序,

[0181] 工序(C):通过向已取向的聚合性液晶化合物照射活性能量射线从而使聚合性液晶化合物聚合的工序。

[0182] <工序(A)>

[0183] <基材>

[0184] 基材可以为玻璃基材,也可以为树脂基材,优选为树脂基材。另外,通过使用由树脂形成的膜基材,可得到薄的偏光膜。

[0185] 树脂基材优选为透明树脂基材。所谓透明树脂基材,是指具有透光性(可使光、尤其是可见光透过)的基材,所谓透光性,是指相对于波长在380nm~780nm的范围内的光线而言的可见度修正透射率为80%以上的特性。

[0186] 基材优选为具有四分之一波片功能的相位差膜(以下,有时记为“四分之一波片”)。通过使用四分之一波片作为基材,从而可得到圆偏光板。

[0187] 此时,优选以使得偏光膜的透射轴与四分之一波片的慢轴(光轴)实质上成为45°的方式进行层叠。所谓“实质上成为45°”,通常为45±5°的范围。另外,通过使偏光膜与四分之一波片的光轴一致或正交,从而可得到作为光学补偿膜(偏光膜)而发挥功能的圆偏光板。

[0188] 四分之一波片通常具有式(40)表示的光学特性,优选具有式(41)表示的光学特性。

[0189] $100\text{nm} < \text{Re}(550) < 160\text{nm}$ (40)

[0190] $130\text{nm} < \text{Re}(550) < 150\text{nm}$ (41)

[0191] Re(550)表示相对于波长550nm的光的面内相位差值。

[0192] 此外,四分之一波片优选具有逆波长分散特性。所谓逆波长分散特性,是指短波

长处的一面内相位差值大于长波长处的一面内相位差值,优选满足式(50)及式(51)表示的光学特性。

$$[0193] \quad \text{Re}(450)/\text{Re}(550) \leq 1.00 \quad (50)$$

$$[0194] \quad 1.00 \leq \text{Re}(630)/\text{Re}(550) \quad (51)$$

[0195] $\text{Re}(\lambda)$ 表示相对于波长为 λnm 的光的一面内相位差值。对于具备具有式(50)及式(51)表示的光学特性的四分之一波片的圆偏光板而言,由于相对于可见光区域中的各波长的光可得到同样的偏光转换特性,因此有防反射特性优异的趋势。

[0196] 基材也可以是具有二分之一波片功能的相位差膜。

[0197] 作为构成基材的树脂,可举出例如聚乙烯、聚丙烯、降冰片烯系聚合物等聚烯烃;环状烯烃系树脂;聚乙烯醇;聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚甲基丙烯酸酯;聚丙烯酸酯;三乙酰纤维素、二乙酰纤维素、及纤维素乙酸丙酸酯(cellulose acetate propionate)等纤维素酯;聚萘二甲酸乙二醇酯;聚碳酸酯;聚砜;聚醚砜;聚醚酮;聚苯硫醚;聚苯醚;等等。优选纤维素酯、环状烯烃系树脂、聚碳酸酯、聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯、或聚甲基丙烯酸酯。

[0198] 纤维素酯是纤维素中包含的羟基的至少一部分被酯化而得到的化合物,可以以市售品的形式获得。另外,包含纤维素酯的基材也可以以市售品的形式获得。作为市售的包含纤维素酯的基材,可举出FUJITAC(注册商标)膜(FUJIFILM株式会社制);KC8UX2M、KC8UY、及KC4UY(Konica Minolta Opto株式会社制)等。

[0199] 所谓环状烯烃系树脂,是包含降冰片烯或多环降冰片烯系单体等环状烯烃的聚合物、或它们的共聚物的树脂。该环状烯烃系树脂可包含开环结构,另外,也可以是将包含开环结构的环状烯烃系树脂进行氢化而得到的树脂。另外,在不显著损害透明性、且不显著增大吸湿性的范围内,该环状烯烃系树脂可包含来自链状烯烃及乙烯基芳香族化合物的结构单元。另外,对于该环状烯烃系树脂而言,也可在其分子内导入极性基团。

[0200] 作为链状烯烃,可举出乙烯及丙烯等,作为乙烯基芳香族化合物,可举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及可以具有烷基的苯乙烯等。

[0201] 在环状烯烃系树脂为环状烯烃与链状烯烃或乙烯基芳香族化合物形成的共聚物的情况下,来自环状烯烃的结构单元的含量相对于共聚物的全部结构单元而言通常为50摩尔%以下,优选为15~50摩尔%。

[0202] 在环状烯烃系树脂为环状烯烃、链状烯烃与乙烯基芳香族化合物形成的三元共聚物的情况下,来自链状烯烃的结构单元的含量相对于共聚物的全部结构单元而言通常为5~80摩尔%,来自乙烯基芳香族化合物的结构单元的含有比例相对于共聚物的全部结构单元而言通常为5~80摩尔%。这样的三元共聚物具有能相对减少价格昂贵的环状烯烃的使用量这样的优点。

[0203] 环状烯烃系树脂可以以市售品的形式获得。作为市售的环状烯烃系树脂,可举出Topas(注册商标)(Ticona公司(德国)制);ARTON(注册商标)(JSR株式会社制);ZEONOR(ゼオノア)(注册商标)、ZEONEX(ゼオネックス)(注册商标)(日本ZEON CORPORATION制);及Ape1(注册商标)(三井化学株式会社制)等。可利用例如溶剂流延法、熔融挤出法等已知的方法将这样的环状烯烃系树脂制成膜并用作基材。作为市售的包含环状烯烃系树脂的基材,可举出ESCENA(エスシーナ)(注册商标)、SCA40(注册商标)(积水化学工业株式会社)

制);及ZEONOR FILM(注册商标)(OPTES株式会社制)等。

[0204] 可对基材实施表面处理。作为表面处理的方法,可举出例如在真空至大气压的气氛下利用电晕或等离子体对基材表面进行处理的方法;对基材表面进行激光处理的方法;对基材表面进行臭氧处理的方法;对基材表面进行皂化处理的方法;对基材表面进行火焰处理的方法;向基材表面涂布偶联剂的方法;对基材表面进行底涂处理的方法;以及,使反应性单体、具有反应性的聚合物附着于基材表面后,照射放射线、等离子体或紫外线而使其进行反应的接枝聚合;等等。其中,优选在真空至大气压的气氛下对基材表面进行电晕或等离子体处理的方法。

[0205] 作为利用电晕或等离子体对基材进行表面处理的方法,可举出:在大气压附近的压力下,在对置的电极之间设置基材,产生电晕或等离子体而对基材进行表面处理的方法;在对置的电极之间流通气体,使气体在电极之间等离子体化,向基材吹喷经等离子体化的气体的方法;以及,在低压条件下产生辉光放电等离子体而对基材进行表面处理的方法。

[0206] 其中,优选下述方法:在大气压附近的压力下,在对置的电极之间设置基材,产生电晕或等离子体而对基材进行表面处理的方法;或者,在对置的电极之间流通气体,使气体在电极之间等离子体化,向基材吹喷经等离子体化的气体的方法。所述利用电晕或等离子体进行的表面处理通常可采用市售的表面处理装置来实施。

[0207] 对于基材而言,可在与涂布本发明的组合物的面相反的面上具有保护膜。作为保护膜,可举出由聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯及聚烯烃等形成的膜、以及在该膜上进一步具有粘合层的膜等。其中,由聚对苯二甲酸乙二醇酯形成的膜在干燥时的热变形小,因而优选。通过在与涂布本组合物的面相反的面上具有保护膜,从而可抑制输送基材时的膜的晃动、涂布面的微弱振动,可提高涂膜的均匀性。

[0208] 从成为能进行实用性操作的程度的质量方面考虑,基材的厚度优选较薄,但过薄时强度降低,有加工性差的趋势。基材的厚度通常为5~300 μm ,优选为20~200 μm 。

[0209] 基材的长度方向的长度通常为10~3000m,优选为100~2000m。基材的宽度方向的长度通常为0.1~5m,优选为0.2~2m。

[0210] <取向膜>

[0211] 本发明中的取向膜是使聚合性液晶化合物在所期望的方向上取向的、具有取向控制力的膜。

[0212] 作为取向膜,具有不因涂布本发明的组合物等而发生溶解的耐溶剂性、而且具有在用于除去溶剂或使聚合性液晶化合物取向的加热处理中的耐热性的膜是优选的。作为所述取向膜,可举出包含取向性聚合物的取向膜、光取向膜及在表面形成凹凸图案或多个槽并进行取向的凹槽取向膜等。

[0213] 作为取向性聚合物,可举出在分子内具有酰胺键的聚酰胺、明胶类、在分子内具有酰亚胺键的聚酰亚胺及作为其水解物的聚酰胺酸、聚乙烯醇、经烷基改性的聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚噁唑、聚乙烯亚胺、聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸及聚丙烯酸酯类。其中,优选聚乙烯醇。可将两种以上的取向性聚合物组合而使用。

[0214] 包含取向性聚合物的取向膜通常可通过以下方式形成在基材的表面上,即,将使取向性聚合物溶解于溶剂中而得到的组合物(以下,有时记为“取向性聚合物组合物”)涂

布于基材,将溶剂除去;或者,将取向性聚合物组合物涂布于基材,将溶剂除去并进行摩擦(摩擦法)。

[0215] 作为上述溶剂,可举出水、甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲基醚等醇溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、 γ -丁内酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯等酯溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、甲基戊基酮、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、二甲氧基乙烷等醚溶剂;以及氯仿、氯苯等氯代烃溶剂。这些溶剂 可仅使用一种,也可组合两种以上而使用。

[0216] 取向性聚合物组合物中的取向性聚合物的浓度只要为取向性聚合物材料能完全溶解于溶剂中的范围即可,相对于溶液而言,按照 固态成分换算计优选为0.1质量%~20质量%,进一步优选为0.1质量%~10质量%左右。

[0217] 作为取向性聚合物组合物,可直接使用市售的取向膜材料。作为市售的取向膜材料,可举出SUNEVER(注册商标)(日产化学工业株式会社制)、OPTMER(注册商标)(JSR株式会社制)等。

[0218] 作为将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法,可举出旋涂法、挤出(extrusion)法、凹版涂布法、模涂法、狭缝涂布法、棒涂法、涂敷器法等涂布法、柔版法等印刷法等已知的方法。在利用后述的 卷对卷(Roll to Roll)方式的连续制造方法来制造本发明的偏光膜的情况下,作为该涂布方法,通常可采用凹版涂布法、模涂法或柔版法等印刷法。

[0219] 作为将取向性聚合物组合物中包含的溶剂除去的方法,可举出 自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0220] 为了向取向膜赋予取向控制力,根据需要,对取向膜进行摩擦(摩擦法)。通过选择进行摩擦的方向,从而能任意地控制取向控制力的方向。

[0221] 作为利用摩擦法赋予取向控制力的方法,可举出如下方法:使取向性聚合物的膜(其是通过将取向性聚合物组合物涂布于基材并进行退火从而形成在基材表面上的)与缠绕有摩擦布且正在旋转的 摩擦辊接触。

[0222] 光取向膜通常可通过以下方式形成在基材的表面上,即将包含具有光反应性基团的聚合物或单体和溶剂的组合物(以下,有时 记为“光取向膜形成用组合物”)涂布于基材并照射光(优选为偏振UV光)。从能通过选择照射的光的偏振方向而任意地控制取向控制力的方向方面考虑,更优选光取向膜。

[0223] 所谓光反应性基团,是指通过进行光照射从而产生液晶取向能力的基团。具体而言,可举出参与通过光照射而产生的分子的取向 诱导或者异构化反应、二聚化反应、光交联反应或光分解反应等成为液晶取向能力起源的光反应的基团。其中,从取向性优异方面考虑,优选为参与二聚化反应或光交联反应的基团。作为光反应性基团,优选为具有不饱和键、尤其是双键的基团,特别优选为具有选自由碳-碳双键(C=C键)、碳-氮双键(C=N键)、氮-氮双键(N=N键)、及碳-氧双键(C=O键)组成的组中的至少一者的基团。

[0224] 作为具有C=C键的光反应性基团,可举出乙烯基、多烯基、芪基(stilbene group)、苯乙烯基吡啶基(stilbazole group)、苯乙烯基吡啶鎓基(stilbazolium group)、查尔酮基、及肉桂酰基。作为具有C=N键的光反应性基团,可举出具有芳香族席夫

碱、芳香族胺等结构的基团。作为具有N=N键的光反应性基团,可举出偶氮苯基、偶氮萘基、芳香族杂环偶氮基、双偶氮基、甲臍基(formazan group)、及具有氧化偶氮苯结构的基团。作为具有C=O键的光反应性基团,可举出二苯甲酮基、香豆素基、蒽醌基、及马来酰亚胺基。这些基团也可具有烷基、烷氧基、芳基、烯丙基氧基、氰基、烷氧基羰基、羟基、磺酸基、卤代烷基等取代基。

[0225] 其中,优选为参与光二聚化反应的光反应性基团,从光取向所需的偏振光照射量较少且易于得到热稳定性、经时稳定性优异的光取向膜的方面考虑,优选为肉桂酰基及查尔酮基。作为具有光反应性基团的聚合物,该聚合物侧链的末端部成为肉桂酸结构那样的具有肉桂酰基的聚合物是特别优选的。

[0226] 作为光取向膜形成用组合中包含的溶剂,可举出与上述的取向性聚合物组合中包含的溶剂同样的溶剂,可根据具有光反应性基团的聚合物或单体的溶解性进行适当选择。

[0227] 光取向膜形成用组合中的具有光反应性基团的聚合物或单体的含量可根据聚合物或单体的种类、目标光取向膜的厚度进行适当调节,优选至少设定为0.2质量%,更优选为0.3~10质量%。在不显著损害光取向膜的特性的范围内,光取向膜形成用组合可包含聚乙烯醇、聚酰亚胺等高分子材料、光敏化剂。

[0228] 作为将光取向膜形成用组合涂布于基材的方法,可举出与将取向性聚合物组合涂布于基材的方法同样的方法。作为从涂布的光取向膜形成用组合中除去溶剂的方法,可举出例如与从取向性聚合物组合中除去溶剂的方法同样的方法。

[0229] 为了照射偏振光,可以是向从涂布于基板上的光取向膜形成用组合中除去溶剂而得到的组合直接照射偏振UV光的方式,也可以是从基材侧照射偏振光并使偏振光透过而进行照射的方式。另外,该偏振光特别优选实质上为平行光。照射的偏振光的波长只要是具有光反应性基团的聚合物或单体的光反应性基团能吸收光能的波长区域即可。具体而言,波长为250~400nm的范围的UV(紫外线)是特别优选的。作为用于照射该偏振光的光源,可举出氙灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、KrF、ArF等紫外光激光等,更优选高压汞灯、超高压汞灯及金属卤化物灯。对于这些灯而言,由于波长为313nm的紫外线的发光强度大,因而优选。使来自上述光源的光从适当的偏光片通过而进行照射,由此可照射偏振UV光。作为所述偏光片,可使用偏振滤光片、格兰汤普森(Glan-Thompson)、格兰泰勒(Glan-Taylor)等的偏光棱镜、线栅型的偏光片。

[0230] 需要说明的是,在进行摩擦或偏振光的照射时,若进行掩蔽,则也可形成液晶取向的方向不同的多个区域(图案)。

[0231] 凹槽取向膜是通过膜表面的凹凸图案或多个槽而实现液晶取向的膜。H.V.Kennel等报道了以下这样的事实:将液晶分子置于具有多个以等间隔排列的直线状凹槽(槽)的基材上时,液晶分子会在沿着该槽的方向上进行取向(Physical Review A24(5),2713页,1981年)。

[0232] 作为在基材的表面上形成凹槽取向膜的具体方法,可举出下述方法:隔着曝光用掩模(其具有周期性图案形状的狭缝)对感光性聚酰亚胺表面进行曝光,然后进行显影及漂洗处理,将不需要的聚酰亚胺膜除去而形成凹凸图案的方法;在表面上具有槽的板状原版上形成UV固化树脂层,将树脂层转移至基材膜后进行固化的方法;输送形成有UV固化

树脂层的基材膜,将具有多个槽的辊状原版按压于UV固化树脂层表面而形成凹凸,然后进行固化的方法;等等,例如,可利用日本特开平6-34976号公报、日本特开2011-242743号公报中记载的方法等。

[0233] 上述方法中,将具有多个槽的辊状原版按压于UV固化树脂层表面而形成凹凸、然后进行固化的方法是优选的。作为辊状原版,从耐久性的观点考虑,可使用不锈钢(SUS)。

[0234] 作为UV固化树脂,可使用单官能丙烯酸酯的聚合物、多官能丙烯酸酯的聚合物或它们的混合物的聚合物。

[0235] 所谓单官能丙烯酸酯,是在分子内具有一个选自丙烯酸基氧基($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$)及甲基丙烯酰基氧基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$)组成的组中的基团(以下,有时记为“(甲基)丙烯酰基氧基”)的化合物。

[0236] 作为具有一个(甲基)丙烯酰基氧基的单官能丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸烷基酯(所述烷基的碳原子数为4~16)、(甲基)丙烯酸 β 羧基烷基酯(所述 β 羧基烷基的碳原子数为2~14)、(甲基)丙烯酸烷基化苯基酯(所述烷基的碳原子数为2~14)、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、及(甲基)丙烯酸异冰片基酯等。

[0237] 所谓多官能丙烯酸酯,通常是指在分子内具有2~6个(甲基)丙烯酰基氧基的化合物。

[0238] 作为具有两个(甲基)丙烯酰基氧基的二官能丙烯酸酯,可举出1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、双酚A的双(丙烯酰氧基乙基)醚、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、及3-甲基戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0239] 作为具有3~6个(甲基)丙烯酰基氧基的多官能丙烯酸酯,可举出:

[0240] 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯;

[0241] 季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯与酸酐的反应产物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯与酸酐的反应产物、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯与酸酐的反应产物;

[0242] 己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯;

[0243] 己内酯改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯与酸酐的反应产物、己内酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯与酸酐的反应产物、及己内酯改性三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯

与酸酐的反应产物;等等。需要说明的是,此处所示的多官能丙烯酸酯的具体例中,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。另外,所谓己内酯改性,是指在(甲基)丙烯酸酯化合物的来自醇的部位与(甲基)丙烯酸酯基氧基之间导入有己内酯的开环体或开环聚合物。

[0244] 作为所述多官能丙烯酸酯,也可使用市售品。作为所述市售品,可举出A-DOD-N、A-HD-N、A-NOD-N、APG-100、APG-200、APG-400、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMPT、AD-TMP、ATM-35E、A-TMMT、A-9550、A-DPH、HD-N、NOD-N、NPG、TMPT(新中村化学工业株式会社制);“ARONIX M-220”、“ARONIX M-325”、“ARONIX M-240”、“ARONIX M-270”、“ARONIX M-309”、“ARONIX M-310”、“ARONIX M-321”、“ARONIX M-350”、“ARONIX M-360”、“ARONIX M-305”、“ARONIX M-306”、“ARONIX M-450”、“ARONIX M-451”、“ARONIX M-408”、“ARONIX M-400”、“ARONIX M-402”、“ARONIX M-403”、“ARONIX M-404”、“ARONIX M-405”、“ARONIX M-406”(东亚合成株式会社制);“EBECRYL11”、“EBECRYL145”、“EBECRYL150”、“EBECRYL40”、“EBECRYL140”、“EBECRYL180”、DPGDA、HDDA、TPGDA、HPNDA、PETIA、PETRA、TMPTA、TMPEOTA、DPHA、EBECRYL系列(Daicel-Cytec Co.,Ltd.制);等等。

[0245] 作为凹槽取向膜的凹凸,凸部的宽度优选为 $0.05\sim 5\mu\text{m}$,凹部的宽度优选为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$,凹凸的高低差的深度优选为 $2\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 。若为上述范围,则能得到取向紊乱少的液晶取向。

[0246] 取向膜的厚度通常为 $10\text{nm}\sim 10000\text{nm}$,优选为 $10\text{nm}\sim 1000\text{nm}$,更优选为 $10\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

[0247] 作为涂布本发明的组合物的方法,可举出与作为将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法而列举的方法同样的方法。

[0248] <工序(B)>

[0249] 在本发明的组合物包含溶剂的情况下,通常从形成的涂布膜中除去溶剂。作为溶剂的除去方法,可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0250] 形成的涂布膜中包含的聚合性液晶化合物通常通过加热至可转变为溶液状态的温度以上、接着冷却至进行液晶取向的温度从而进行取向而形成液晶相。

[0251] 对于形成的涂布膜中包含的聚合性液晶化合物进行取向的温度,可预先通过使用包含该聚合性液晶化合物的组合物进行的织构观察等而求出。另外,也可同时进行溶剂的除去和液晶取向。作为此时的温度,虽然也取决于要除去的溶剂、聚合性液晶化合物的种类,但优选为 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的范围,在基材为树脂基材的情况下,更优选为 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0252] 在使用作为四分之一波片的基材而得到具有本发明的偏光膜和该四分之一波片的圆偏光板的情况下,对于聚合性液晶化合物的取向方向而言,只要使得到的偏光膜的透射轴与该基材的慢轴(光轴)实质上成为 45° 即可。

[0253] <工序(C)>

[0254] 通过向已取向的聚合性液晶化合物照射活性能量射线,从而使聚合性液晶化合物聚合。

[0255] 通过使已取向的聚合性液晶化合物进行聚合,可得到包含以取向状态进行了聚合的聚合性液晶化合物、和与该聚合性液晶化合物一同进行了取向的化合物(1)的偏光

膜。

[0256] 对于包含以保持近晶型液晶相的状态进行了聚合的聚合性液晶化合物的偏光膜而言,与以往的宾主型偏光膜、即以保持向列型液晶相的状态使聚合性液晶化合物等聚合而得到的偏光膜相比,其偏光性能更高,另外,与仅涂布了二向色性色素或溶致液晶型的液晶化合物而得到的偏光膜相比,其偏光性能及强度更优异。

[0257] 作为活性能量射线的光源,只要是产生紫外线、电子射线、X射线等的光源即可。优选为低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、化学灯、黑光灯、微波激发汞灯、金属卤化物灯等在波长400nm以下具有发光分布的光源。

[0258] 对于活性能量射线的照射能量而言,优选以使得对聚合引发剂的活化有效的波长区域的照射强度成为 $10\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式进行设定,更优选以成为 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式进行设定。照射能量低于 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,有聚合性液晶化合物的固化变得不充分的趋势。

[0259] 这样地形成的本发明的偏光膜的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $10\mu\text{m}$ 以下的范围,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下的范围。本发明的偏光膜的厚度可通过干涉膜厚计、激光显微镜或触针式膜厚计的测定而求出。

[0260] 本发明的偏光膜特别优选为在X射线衍射测定中可得到布拉格峰的偏光膜。作为这样的可得到布拉格峰的本发明的偏光膜,可举出例如显示来自六角相或结晶相的衍射峰的偏光膜。

[0261] 本发明的偏光膜的最大吸收($\lambda_{\text{max}1}$)优选存在于 $350\sim 550\text{nm}$ 的范围内,更优选存在于 $410\sim 540\text{nm}$ 的范围内,进一步优选存在于 $430\sim 530\text{nm}$ 的范围内。另外,优选的是,与将本发明的偏光膜中包含的化合物(1)溶解于适当的溶剂中而测得的最大吸收($\lambda_{\text{max}2}$)相比, $\lambda_{\text{max}1}$ 向长波长侧位移。所述向长波长侧位移是在化合物(1)分散于由已聚合的聚合性液晶化合物形成的分子链之间时所出现的位移,表明化合物(1)与该分子链发生了强烈的相互作用。所谓向长波长侧位移,是指最大吸收的差值($\lambda_{\text{max}1}-\lambda_{\text{max}2}$)为正值,该差值优选为 10nm 以上,进一步优选为 30nm 以上。

[0262] 本发明的偏光膜所显示的二向色性比优选为50以上,更优选为55以上,进一步优选为60以上,进一步优选为70以上。

[0263] 在所使用的基材不是四分之一波片的情况下,可通过将得到的本发明的偏光膜与四分之一波片层叠而得到圆偏光板。此时,优选以使得本发明的偏光膜的透射轴与四分之一波片的慢轴(光轴)实质上成为 45° 的方式进行层叠。另外,通过使本发明的偏光膜的透射轴与四分之一波片等相位差膜的光轴一致或正交,从而也可得到作为光学补偿膜而发挥功能的圆偏光板。

[0264] 对于本发明的偏光膜与四分之一波片的层叠而言,可以连带形成有本发明的偏光膜的基材、或形成有取向膜的基材一同进行,也可以在将基材、或者基材及取向膜除去后进行。在基材、或形成有取向膜的基材的表面上形成的本发明的偏光膜与四分之一波片的层叠例如可通过下述方式进行:使用粘接剂将形成有本发明的偏光膜的面与四分之一波片贴合,然后将该基材、或形成有取向膜的基材除去。在该情况下,粘接剂可被涂布于本发明的偏光膜,也可被涂布于四分之一波片。

[0265] <本发明的偏光膜的连续制造方法>

[0266] 本发明的偏光膜优选利用卷对卷的方式连续地制造。参照图1，对利用卷对卷的方式连续地制造本发明的偏光膜的方法的一例的主要部分进行说明。

[0267] 将基材卷绕于第一卷芯210A而成的第一卷210例如可从市场上容易地获得。作为能够以这样的卷的形态从市场上获得的基材，可举出上文例举的基材中的由纤维素酯、环状烯烃系树脂、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、或聚甲基丙烯酸酯形成的膜等。

[0268] 接下来，从上述第一卷210将基材P开卷放出。关于将基材P开卷放出的方法，可通过将适当的旋转机构设置于该第一卷210的卷芯210A并利用该旋转机构使第一卷210旋转来进行。另外，也可以为下述方式：在自第一卷210输送基材P的方向上设置至少一个适当的辅助辊300并利用该辅助辊300的旋转机构将基材P开卷放出。此外，还可以为下述方式：在第一卷芯210A及辅助辊300这两者处设置旋转机构，由此在向基材P赋予适度的张力的同时将基材P开卷放出。

[0269] 自上述第一卷210开卷放出的基材P从涂布装置211A通过时，可利用该涂布装置211A在其表面上涂布光取向膜形成用组合物。作为用于如上所述连续地涂布光取向膜形成用组合物的涂布装置211A的涂布方法，优选凹版涂布法、模涂法及柔版法。

[0270] 将从涂布装置211A通过后的基材P输送至干燥炉212A，利用干燥炉212A对光取向膜形成用组合物进行干燥，由此在基材表面上连续地形成第一涂布膜。作为干燥炉212A，例如，可使用组合了通风干燥法和加热干燥法的热风式干燥炉。干燥炉212A的设定温度根据上述光取向膜形成用组合物中包含的溶剂的种类等而确定。干燥炉212A可以是包含设定温度彼此不同的多个区域的结构，也可以是 将设定温度彼此不同的多个干燥炉串联设置而成的结构。

[0271] 然后，利用偏振UV光照射装置213A向得到的第一涂布膜照射偏振UV光，由此可得到光取向膜。

[0272] 接下来，使形成有光取向膜的基材P从涂布装置211B通过。利用涂布装置211B向光取向膜上涂布包含溶剂的本发明的组合物，然后使基材P从干燥炉212B中通过，由此可得到本发明的组合物中包含的聚合性液晶化合物进行了取向的第二涂布膜。干燥炉212B不仅担负从涂布于光取向膜上的包含溶剂的本发明的组合物中除去溶剂的作用，而且还担负提供热量以使得该组合物中包含的聚合性液晶化合物进行取向的作用。与干燥炉212A同样地，干燥炉212B可以是包含设定温度彼此不同的多个区域的结构，也可以是将设定温度彼此不同的多个干燥炉串联设置而成的结构。

[0273] 在第二涂布膜中包含的聚合性液晶化合物已取向的状态下，将基材P输送至活性能量射线照射装置213B。在活性能量射线照射装置213B中，向第二涂布膜照射活性能量射线。通过利用活性能量射线照射装置213B而照射活性能量射线，从而使聚合性液晶化合物在已取向的状态下进行聚合而得到偏光膜。

[0274] 如上所述连续地制造的本发明的偏光膜被卷绕于第二卷芯220A，以第二卷220的形态而得到。需要说明的是，在进行卷绕时，也可使用适当的间隔物进行共卷绕。

[0275] 通过如上所述地使基材P从第一卷210依次通过涂布装置211A、干燥炉212A、偏振UV光照射装置213A、涂布装置211B、干燥炉212B、及活性能量射线照射装置213B，从而能利用卷对卷的方式连续地制造本发明的偏光膜。

[0276] 另外，图1所示的制造装置中示出了连续地制造本发明的偏光膜的方法的一例，

但例如也可通过以下方式连续地制造本发明的偏光膜：使基材P从第一卷210依次通过涂布装置211A、干燥炉212A、及偏振UV光照射装置213A，然后，通过暂时卷绕于卷芯从而制造由基材和光取向膜形成的卷状层叠体，接下来，将该卷状层叠体开卷放出，使其依次通过涂布装置211B、干燥炉212B、及活性能量射线照射装置213B。

[0277] 在以第二卷220的形态制造本发明的偏光膜的情况下，可从第二卷220将长尺寸的本发明的偏光膜开卷放出，裁切成规定的尺寸，然后在经裁切的偏光膜上贴合四分之一波片，由此制造圆偏光板。另外，通过准备将长尺寸的四分之一波片卷绕于卷芯而成的第三卷（未图示），从而也可连续地制造长尺寸的圆偏光板。

[0278] 参照图2所示的制造装置，对连续地制造长尺寸的圆偏光板的方法的一例进行说明。所述制造方法包括下述工序：从卷绕于第二卷芯220A的第二卷220连续地将本发明的偏光膜Q开卷放出，同时从将长尺寸的四分之一波片卷绕于第三卷芯230A而形成的第三卷230连续地将长尺寸的四分之一波片S开卷放出的工序；将本发明的偏光膜Q与长尺寸的四分之一波片S连续地贴合而得到长尺寸的圆偏光板QS的工序；和将得到的长尺寸的圆偏光板QS卷绕于第四卷芯240A从而得到第四卷240的工序。

[0279] 将偏光膜Q及四分之一波片S开卷放出的方法可通过以下方式进行：在第二卷220的卷芯220A及第三卷230的卷芯230A上设置适当的旋转机构，利用该旋转机构使第二卷220及第三卷230旋转。另外，也可以为下述方式：在输送偏光膜Q及四分之一波片S的方向上设置至少一个适当的辅助辊300，利用该辅助辊300的旋转机构将偏光膜Q及四分之一波片S开卷放出。此外，还可以为下述方式：在卷芯220A、卷芯230A与辅助辊300这两者处设置旋转机构，由此在向偏光膜Q及四分之一波片S赋予适度的张力的同时将偏光膜Q及四分之一波片S开卷放出。该方法为所谓的卷对卷贴合。需要说明的是，贴合中可使用粘接剂。

[0280] <本发明的偏光膜的用途>

[0281] 本发明的偏光膜、及具有本发明的偏光膜和四分之一波片的圆偏光板可用于各种显示装置中。

[0282] 显示装置是具有显示元件的装置，是包含发光元件或发光装置作为发光源的装置。作为具有本发明的偏光膜的显示装置，可举出例如液晶显示装置、有机场致发光(EL)显示装置、无机场致发光(EL)显示装置、电子发射显示装置(例如场致发射显示装置(FED)、表面电场发射显示装置(SED))、电子纸(使用了电子油墨、电泳元件的显示装置)、等离子体显示装置、投射型显示装置(例如光栅光阀(GLV)显示装置、具有数字微镜器件(DMD)的显示装置)、及压电陶瓷显示器等。液晶显示装置包括透射型液晶显示装置、半透射型液晶显示装置、反射型液晶显示装置、直视型液晶显示装置、及投射型液晶显示装置等中的任意显示装置。这些显示装置可以是显示二维图像的显示装置，也可以是显示三维图像的立体显示装置。

[0283] 本发明的偏光膜可特别有效地用于液晶显示装置、有机场致发光(EL)显示装置、及无机场致发光(EL)显示装置。上述有机EL显示装置的结构中至少具有本发明的偏光膜及有机EL元件。有机EL元件可使用已知结构的元件。

[0284] 具有本发明的偏光膜和四分之一波片的圆偏光板可特别有效地用于有机场致发光(EL)显示装置及无机场致发光(EL)显示装置。上述有机EL显示装置的结构中至少具有本发明的圆偏光板及有机EL元件。

[0285] 在将本发明的偏光膜用于液晶显示装置的情况下,可在液晶盒 的外部具有该偏光膜,也可在液晶盒的内部具有该偏光膜。液晶盒 的结构中至少具有本发明的偏光膜、液晶层及基体。

[0286] 以下,特别地,使用图3对在透射型有源矩阵的彩色液晶显示 装置中的液晶盒内部具有本发明的偏光膜的情况下的该显示装置的 第一构成进行说明。该显示装置30是依次层叠第一基体31、第一本 发明的偏光膜32、滤色器层(滤色器)33、平坦化层34、ITO电极层35、第一取向膜36、液晶层37、第二取向膜38、第二本发明的 偏光膜39、包含薄膜晶体管电路及像素电极的TFT层40、以及第二 基体41而构成的。上述各层的层叠可利用已知的手段进行。

[0287] 第一本发明的偏光膜32被配置在第一基体31与液晶层37之间。

[0288] 滤色器层33是被配置在第一基体31与液晶层37之间、且来自第一基体31侧的入射光提取出期望波长的光的层,例如可以是通 过从白色光中吸收除期望波长以外的波长的光从而仅使期望波长的 光透过的层,也可以是通过入射光的波长进行波长转换从而发射 出期望波长的光的层。

[0289] 对于上述第一本发明的偏光膜32及第二本发明的偏光膜39而 言,可分别在第一基体31侧及第二基体41侧包含取向膜。第一取 向膜36及第二取向膜38可以是摩擦取向膜,也可以是光取向膜。另外,第一本发明的偏光膜32可包含相位差层。

[0290] 接下来,以下使用图4对上述显示装置的第二构成进行说明。该显示装置60是依次层叠第一基体61、第一本发明的偏光膜62、滤色器层(滤色器)63、平坦化层64、ITO电极层65、第一取向膜 66、液晶层67、第二取向膜68、包含薄膜晶体管电路及像素电极的 TFT层70、第二基体71、及第二偏光膜72而构成的。上述各层的 层叠可利用已知的手段进行。

[0291] 隔着第二基体71而位于与TFT层70相反的一侧的第二偏光膜 72可以是本发明的偏光膜,也可以是利用碘将聚乙烯醇染色后进行 拉伸而制作的偏光膜。

[0292] 接下来,以下使用图5对上述显示装置的第三构成进行说明。该显示装置80是依次层叠第一基体81、滤色器层(滤色器)82、第 一本发明的偏光膜83、平坦化层84、ITO电极层85、第一取向膜 86、液晶层87、第二取向膜88、包含薄膜晶体管电路及像素电极的 TFT层90、第二基体91、及第二偏光膜92而构成的。上述各层的 层叠可利用已知的手段进行。

[0293] 该第三构成中,第二偏光膜92可以是本发明的偏光膜,也可以 是利用碘将聚乙烯醇染色后进行拉伸而制作的偏光膜。第二偏光膜 92为本发明的偏光膜的情况下,该第二偏光膜92也可以与上述第一 构成时同样地位于第二基体91与TFT层90之间。

[0294] 另外,第三构成中,滤色器层82可隔着第一基体81而配置在 与液晶层87相反的一侧。

[0295] 需要说明的是,滤色器层中包含的粒子可导致偏振光发生散射 而引起退偏。因此,上述第一~第三构成中,第一本发明的偏光膜位 于比滤色器层更靠液晶层侧的第三构成、即具有第三构成的显示装 置是更优选的。

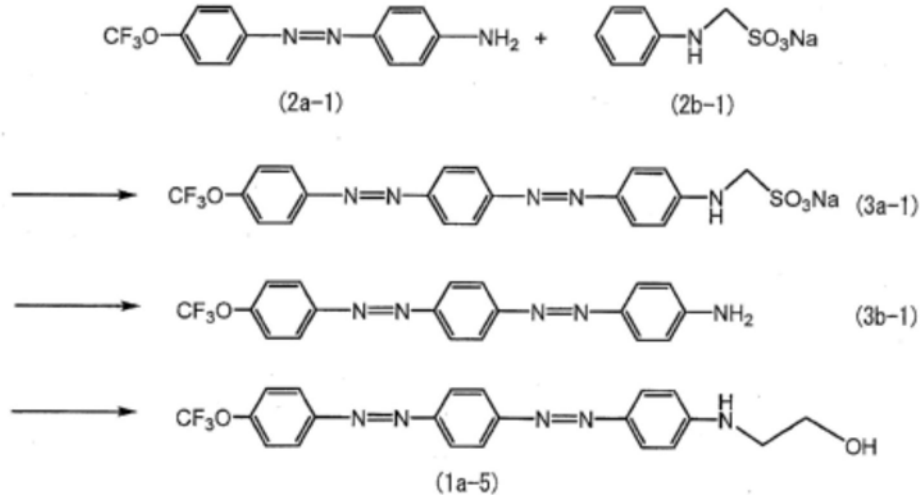
[0296] 本发明并不限于上述各实施方式,可在权利要求所示的范围内 进行各种变更,将不同实施方式中分别公开的技术手段进行适宜组 合而得到的实施方式也包括在本发明的技术范围内。进而,通过将 各实施方式中分别公开的技术手段进行组合,从而可形成新的技术 特征。

[0297] 实施例

[0298] 以下,利用实施例来进一步详细地说明本发明,但本发明不应受到这些实施例的限制。只要没有特别说明,则实施例中记载的“%”及“份”是“质量%”及“质量份”。

[0299] (制造例1)

[0300] [化学式11]



[0301]

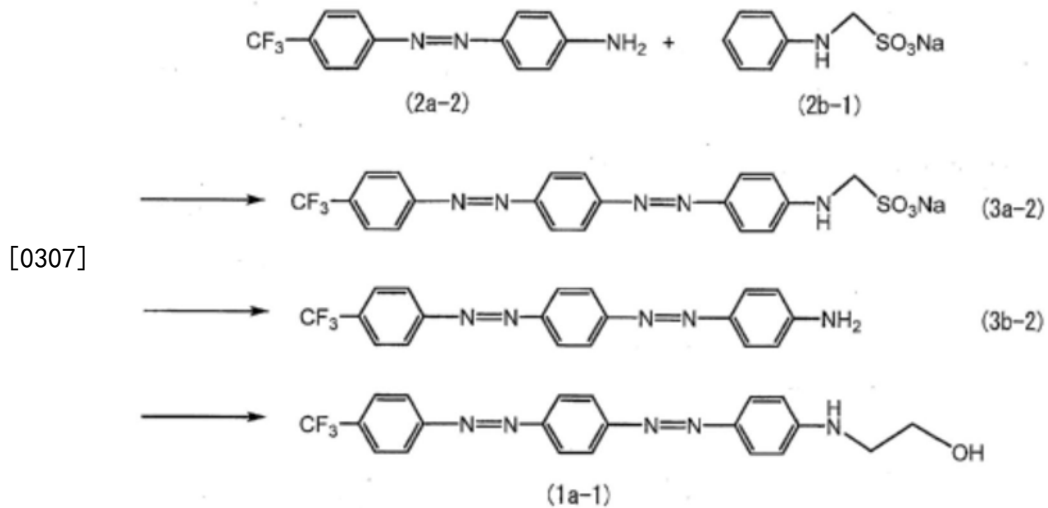
[0302] 将式(2a-1)表示的化合物2.0g、乙酸20g、水2.0g、及35%盐酸2.6g混合。将得到的混合物冷却至0℃,然后向该混合物中滴加33%亚硝酸钠水溶液1.6g。将得到的混合物进行30分钟搅拌,然后添加氨基硫酸0.07g。于0℃,将得到的混合物滴加至由式(2b-1)表示的化合物1.64g、乙酸钠2.33g和水24.6g形成的混合物中。而后,将包含式(3a-1)表示的化合物的析出物过滤,用水洗涤3次。

[0303] 向得到的析出物中添加氢氧化钠3.0g和水60g。于85℃对得到的混合物进行2小时搅拌,然后冷却至10℃。过滤析出物,用水洗涤。通过使得到的固体干燥,从而得到包含式(3b-1)表示的化合物的橙色固体1.97g。

[0304] 将得到的橙色固体中的1.20g、N,N-二异丙基乙基胺2.01g和N,N-二甲基乙酰胺12.0g混合,向得到的混合物中滴加2-碘乙醇2.68g。于120℃对得到的混合物进行2小时搅拌。将得到的反应混合物滴加至甲醇中,过滤析出物后使其干燥,由此得到式(1a-5)表示的化合物(以下,记为“化合物(1a-5)”)1.17g。

[0305] (制造例2)

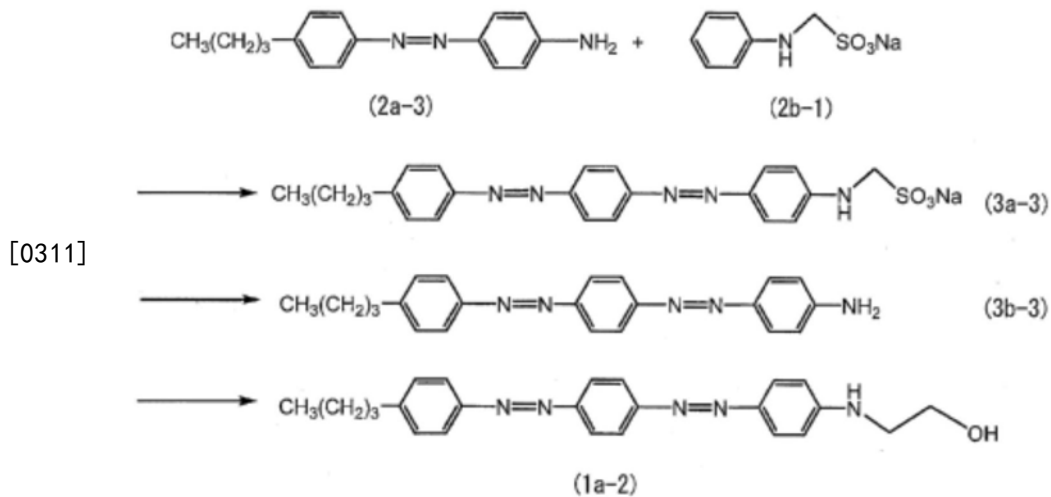
[0306] [化学式12]



[0308] 使用了式 (2a-2) 表示的化合物来代替制造例1中的式 (2a-1) 表示的化合物,除此之外,与制造例1同样地实施,得到式 (1a-1) 表示的化合物(以下,记为“化合物 (1a-1)”) 1.25g。

[0309] (制造例3)

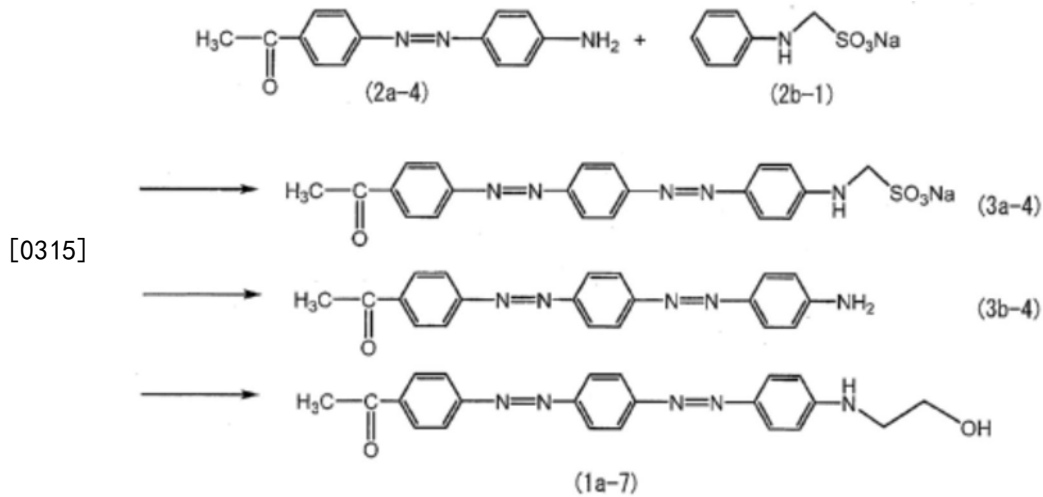
[0310] [化学式13]



[0312] 使用了式 (2a-3) 表示的化合物来代替制造例1中的式 (2a-1) 表示的化合物,除此之外,与制造例1同样地实施,得到式 (1a-2) 表示的化合物(以下,记为“化合物 (1a-2)”) 1.33g。

[0313] (制造例4)

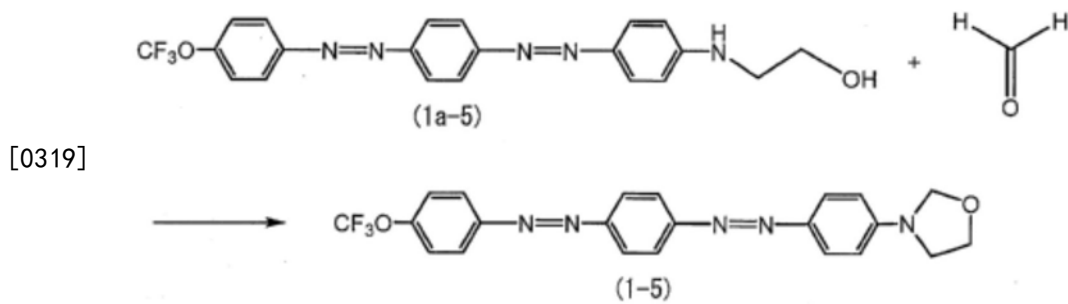
[0314] [化学式14]



[0316] 使用了式(2a-4)表示的化合物来代替制造例1中的式(2a-1)表示的化合物,除此之外,与制造例1同样地实施,得到式(1a-7)表示的化合物(以下,记为“化合物(1a-7)”) 1.11g。

[0317] (实施例1)

[0318] [化学式15]



[0320] 向由36%甲醛水溶液2.14g和甲醇11.0g形成的混合物中,添加 制造例1中得到的化合物(1a-5) 1.10g,于60℃进行18小时搅拌。冷却至20℃后,进行过滤,将得到的固体干燥,用硅胶柱色谱法(洗脱液:氯仿)进行纯化。用乙腈洗涤得到的固体,然后使其干燥,由此,得到作为红色固体的式(1-5)表示的化合物(以下,记为“化合物(1-5)”) 0.20g。

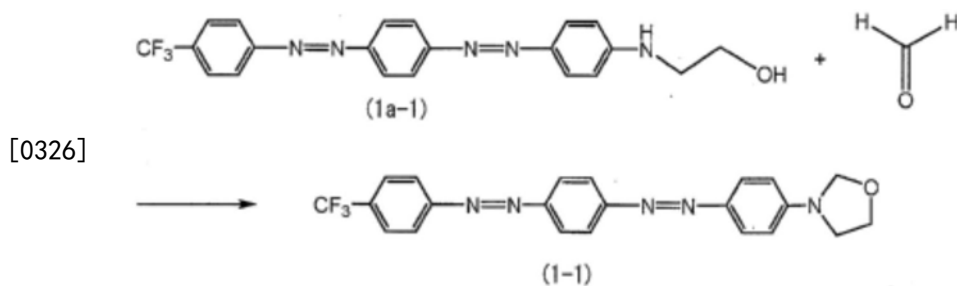
[0321] 收率(以化合物(1-5)为基准):18%

[0322] M/Z:442(EI-MS)

[0323] 最大吸收波长($\lambda_{\text{max}2}$)=450nm(氯仿溶液)。

[0324] (实施例2)

[0325] [化学式16]



[0327] 使用制造例2中得到的化合物(1a-1)来代替化合物(1a-5),除此之外,实施与实

施例1同样的操作及反应,得到式(1-1)表示的化合物(以下,记为“化合物(1-1)”)0.088g。

[0328] 收率(以化合物(1-1)为基准):7%

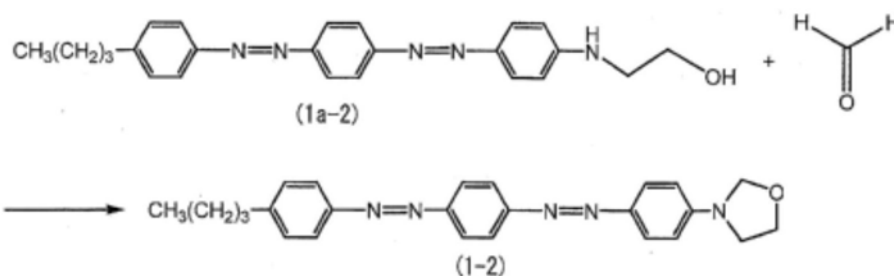
[0329] M/Z:426(EI-MS)

[0330] 最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)=458nm(氯仿溶液)

[0331] 化合物(1-1)的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm)2.80(t,2H)、4.03(t,2H)、4.53(t,2H)、7.43(m,2H)、7.56(m,2H)、7.75(c,4H)、8.02(c,4H)。

[0332] (实施例3)

[0333] [化学式17]



[0335] 使用制造例3中得到的化合物(1a-2)来代替化合物(1a-5),除此之外,实施与实施例1同样的操作及反应,得到式(1-2)表示的化合物(以下,记为“化合物(1-2)”)0.165g。

[0336] 收率(以化合物(1-2)为基准):15%

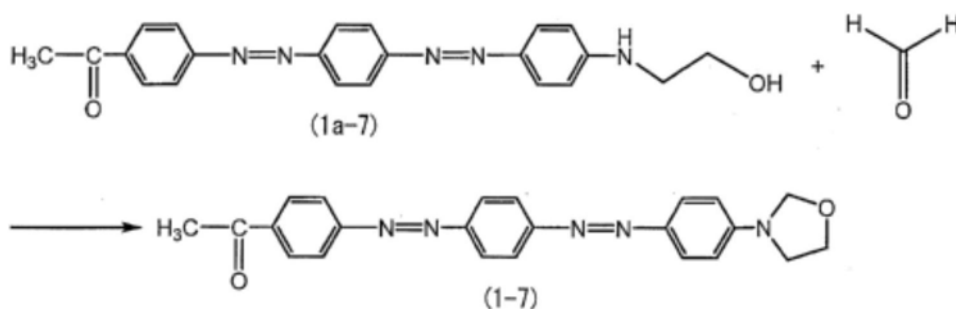
[0337] M/Z:414(EI-MS)

[0338] 最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)=444nm(氯仿溶液)

[0339] 化合物(1-2)的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm)0.95(t,3H)、1.35(m,2H)、1.66(m,2H)、2.70(t,2H)、3.55(t,2H)、4.23(t,2H)、4.98(s,2H)、6.60(m,2H)、7.34(m,2H)、7.87(m,2H)、7.95(m,2H)、8.02(c,4H)。

[0340] (实施例4)

[0341] [化学式18]



[0343] 使用制造例4中得到的化合物(1a-7)来代替化合物(1a-5),除此之外,实施与实施例1同样的操作及反应,得到式(1-7)表示的化合物(以下,记为“化合物(1-7)”)0.070g。

[0344] 收率(以化合物(1-7)为基准):5%

[0345] M/Z:400(EI-MS)

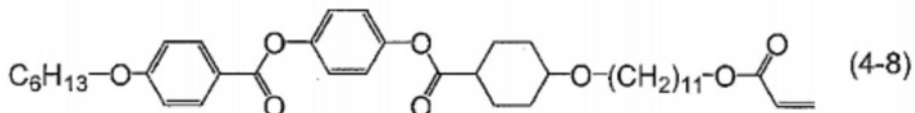
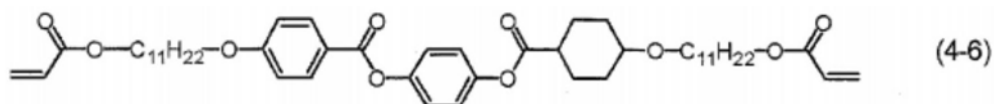
[0346] 最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)=466nm(氯仿溶液)。

[0347] [聚合性液晶化合物]

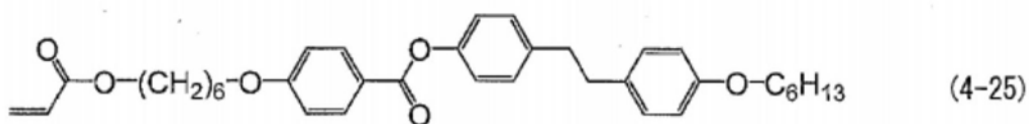
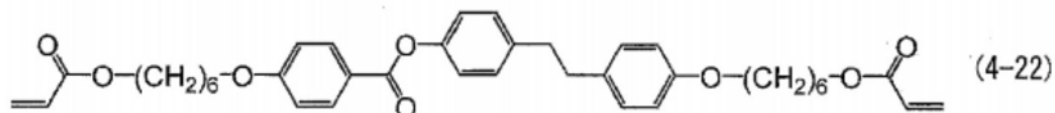
[0348] 使用了下述式(4-6)表示的化合物(以下,记为“化合物(4-6)”)、下述式(4-8)表示的化合物(以下,记为“化合物(4-8)”)、下述式(4-22)表示的化合物(以下,记为“化合物

(4-22)”)、及下述式(4-25)表示的化合物(以下,记为“化合物(4-25)”)。

[0349] [化学式19]



[0350]



[0351] 需要说明的是,化合物(4-6)利用Lub等,Recl.Trav.Chim. Pays-Bas,115,321-328(1996)中记载的方法合成。另外,化合物(4-8)按照该方法进行制造。化合物(4-22)及化合物(4-25)按照日本专利第4719156号中记载的方法进行制造。

[0352] [相转变温度的测定]

[0353] 通过求出由各聚合性液晶化合物形成的膜的相转变温度,从而测定上述的各聚合性液晶化合物的相转变温度。其操作如下所述。

[0354] 在形成有取向膜的玻璃基板上,形成由化合物(4-6)形成的膜,一边加热,一边利用偏光显微镜(BX-51,Olympus Corporation制)进行织构观察,测定相转变温度。

[0355] 结果,对于化合物(4-6)而言,升温至120℃后,在降温时,于112℃相变为向列相,于110℃相变为近晶A相,于94℃相变为近晶B相。

[0356] 与化合物(4-6)的相转变温度的测定中的上述操作同样地操作,测定化合物(4-8)的相转变温度。

[0357] 结果,对于化合物(4-8)而言,升温至140℃后,在降温时,于131℃相变为向列相,于80℃相变为近晶A相,于68℃相变为近晶B相。

[0358] 与化合物(4-6)的相转变温度的测定中的上述操作同样地操作,测定化合物(4-22)的相转变温度。

[0359] 结果,对于化合物(4-22)而言,升温至140℃后,在降温时,于106℃相变为向列相,于103℃相变为近晶A相,于86℃相变为近晶B相。

[0360] 与化合物(4-6)的相转变温度的测定中的上述操作同样地操作,测定化合物(4-25)的相转变温度。

[0361] 结果,对于化合物(4-25)而言,升温至140℃后,在降温时,于119℃相变为向列相,于100℃相变为近晶A相,于77℃相变为近晶B相。

[0362] (实施例5)

[0363] [组合物的制备]

[0364] 将下述成分混合,于80℃进行1小时搅拌,由此得到组合物(1)。

[0365] 化合物(1):化合物(1-5) 2.5份

[0366] 聚合性液晶化合物:化合物(4-6) 75份

[0367] 化合物(4-8) 25份

[0368] 聚合引发剂:2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮(Irgacure 369,Ciba Specialty Chemicals株式会社制)6份

[0369] 流平剂:聚丙烯酸酯化合物(BYK-361N,BYK-Chemie GmbH 制)1.5份

[0370] 溶剂:氯仿250份。

[0371] [相转变温度的测定]

[0372] 利用与化合物(4-6)的相转变温度的测定中的上述操作同样的操作,测定组合物(1)中包含的成分的相转变温度。

[0373] 结果,对于所述成分而言,升温至140℃后,在降温时,于115℃相变为向列相,于105℃相变为近晶A相,于75℃相变为近晶B相。

[0374] [偏光膜的制造及评价]

[0375] 1.取向膜的形成

[0376] 利用旋涂法,在玻璃基板上涂布聚乙烯醇(聚乙烯醇1000完全皂化型,和光纯药工业株式会社制)的2质量%水溶液,干燥后,形成厚度为100nm的膜。接下来,对得到的膜的表面实施摩擦处理,由此形成取向膜。对于摩擦处理而言,使用半自动摩擦装置(商品名:LQ-008型,常阳工学株式会社制),使用布(商品名:YA-20-RW,吉川化工株式会社制),在压入量为0.15mm、转速为500rpm、16.7mm/s的条件下进行。通过所述摩擦处理,得到在玻璃基板上形成了取向膜而成的层叠体1。

[0377] 2.偏光膜的形成

[0378] 利用旋涂法,在层叠体1的取向膜上涂布组合物(1),在120℃的加热板上进行1分钟加热干燥,然后快速冷却至室温,在上述取向膜上形成包含已取向的聚合性液晶化合物的干燥被膜。接下来,使用UV照射装置(SPOT CURE SP-7,USHIO INC.制),以2000mJ/cm²的曝光量(以365nm为基准)向干燥被膜照射紫外线,由此,在保持取向状态的情况下使该干燥被膜中包含的聚合性液晶化合物进行聚合。由此,由干燥被膜形成偏光膜(1),得到层叠体2。使用激光显微镜(OLS3000,Olympus Corporation制)测定此时的偏光膜的厚度,结果为1.7μm。

[0379] 3.X射线衍射测定

[0380] 使用X射线衍射装置X'Pert PRO MPD(Spectris Co.,Ltd.制),对偏光膜(1)进行X射线衍射测定。预先求出位于偏光膜下的取向膜的摩擦方向,使用Cu作为靶,经由固定发散狭缝1/2°而从上述摩擦方向入射X射线(其是在X射线管电流为40mA、X射线管电压为45kV的条件下产生的),在扫描范围2θ=4.0~40.0°的范围内,以2θ=0.01671°的步距(step)进行扫描而进行测定。结果,在2θ=20.1°附近得到半峰宽(FWHM)=约0.31°的尖锐的衍射峰(布拉格峰)。另外,即使从相对于摩擦方向垂直的方向入射X射线,也得到了同等程度的结果。由峰位置求出的有序周期(d)约为0.44nm,可知形成了反映高阶近晶相的结构。

[0381] 4.二向色性比的测定

[0382] 使用将具有层叠体2的折叠器(folder)设置于分光光度计(UV-3150,株式会社岛津制作所制)而成的装置,利用双光束法测定最大吸收波长处的透射轴方向的吸光度(A^1)及吸收轴方向的吸光度(A^2)。该折叠器在参比侧设置有将光量阻截50%的筛网(mesh)。由测定出的透射轴方向的吸光度(A^1)的值及吸收轴方向的吸光度(A^2)的值,算出比值(A^2/A^1)作为二向色性比。最大吸收波长($\lambda_{\max 1}$)为501nm,该波长处的二向色性比显示为63这样的高值。可以认为二向色性比越高,作为偏光膜越有用。如实施例1中记载的那样,化合物(1-5)的最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)为450nm,因此可知,已向长波长侧位移。所述向长波长侧位移的结果表明,在本发明的偏光膜中,化合物(1-5)分散于聚合性液晶化合物聚合而成的致密分子链之间时,该化合物(1-5)与该分子链发生了强烈的相互作用。

[0383] 另外,将保护膜(40 μ mTAC(Konica Minolta株式会社制“KC4UY”))配置于所形成的偏光膜(1)表面,在下述条件下从其上方照射光,由此评价耐光性。偏光膜(1)的最大吸收波长501nm处的、耐光性试验后的偏光膜(1)的吸光度成为试验前的82%。另一方面,使用日本特开2013-101328号公报中记载的式(1-10)表示的二向色性色素,利用与上述方法同样的方法形成偏光膜并进行了耐光性试验,结果,该偏光膜的最大吸收波长548nm处的、耐光性试验后的该偏光膜的吸光度成为试验前的47%。即,可知本发明的化合物的耐光性优异。

[0384] 耐光性试验中的光的照射条件如下所述。

[0385] 使用的设备:ATLAS公司制SUNTEST XLS+

[0386] 使用的光源:氙弧灯

[0387] 曝光条件:250mW/m²

[0388] 试验时间:120小时

[0389] 曝光量:108000KJ/m²

[0390] 温度:60℃。

[0391] (实施例6)

[0392] 使用实施例2中得到的化合物(1-1)来代替化合物(1-5),除此之外,实施与实施例5同样的操作,形成偏光膜。而后,与实施例5同样地操作,测定最大吸收波长以及二向色性比。

[0393] 结果,最大吸收波长($\lambda_{\max 1}$)为508nm,该波长处的二向色性比显示为70这样的高值。另外,如实施例2中记载的那样,化合物(1-1)的最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)为458nm,因此可知,已向长波长侧位移。所述向长波长侧位移的结果表明,在本发明的偏光膜中,化合物(1-1)分散于聚合性液晶化合物聚合而成的致密分子链之间时,该化合物(1-1)与该分子链发生了强烈的相互作用。

[0394] (实施例7)

[0395] 使用实施例3中得到的化合物(1-2)来代替化合物(1-5),除此之外,实施与实施例5同样的操作,形成偏光膜。而后,与实施例5同样地操作,测定最大吸收波长以及二向色性比。

[0396] 结果,最大吸收波长($\lambda_{\max 1}$)为494nm,该波长处的二向色性比显示为61这样的高值。另外,如实施例3中记载的那样,化合物(1-2)的最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)为444nm,因此可

知,已向长波长侧位移。所述向长波长侧位移的结果表明,在本发明的偏光膜中,化合物(1-2)分散于聚合性液晶化合物聚合而成的致密分子链之间时,该化合物(1-2)与该分子链发生了强烈的相互作用。

[0397] (实施例8)

[0398] 使用实施例4中得到的化合物(1-7)来代替化合物(1-5),除此之外,实施与实施例5同样的操作,形成偏光膜。而后,与实施例5同样地操作,测定最大吸收波长以及二向色性比。

[0399] 结果,最大吸收波长($\lambda_{\max 1}$)为508nm,该波长处的二向色性比显示为83这样的高值。另外,如实施例4中记载的那样,化合物(1-7)的最大吸收波长($\lambda_{\max 2}$)为466nm,因此可知,已向长波长侧位移。所述向长波长侧位移的结果表明,在本发明的偏光膜中,化合物(1-7)分散于聚合性液晶化合物聚合而成的致密分子链之间时,该化合物(1-7)与该分子链发生了强烈的相互作用。

[0400] 产业上的可利用性

[0401] 本发明的化合物是在波长350nm~510nm的范围内具有最大吸收的、作为二向色性色素而发挥功能的新型化合物,由包含该化合物的组合物可形成二向色性比高的偏光膜。本发明的化合物及含有其的组合物可广泛用于偏光膜、以及具有偏光膜的液晶显示装置、液晶盒、圆偏光板、及有机EL显示装置的制造领域中。

[0402] 附图标记说明

[0403] 210 第一卷

[0404] 210A 卷芯

[0405] 211A、211B 涂布装置

[0406] 212A、212B 干燥炉

[0407] 213A 偏振UV光照射装置

[0408] 213B 活性能量射线照射装置

[0409] 220 第二卷

[0410] 220A 卷芯

[0411] 230 第三卷

[0412] 230A 卷芯

[0413] 240 第四卷

[0414] 240A 卷芯

[0415] 300 辅助辊

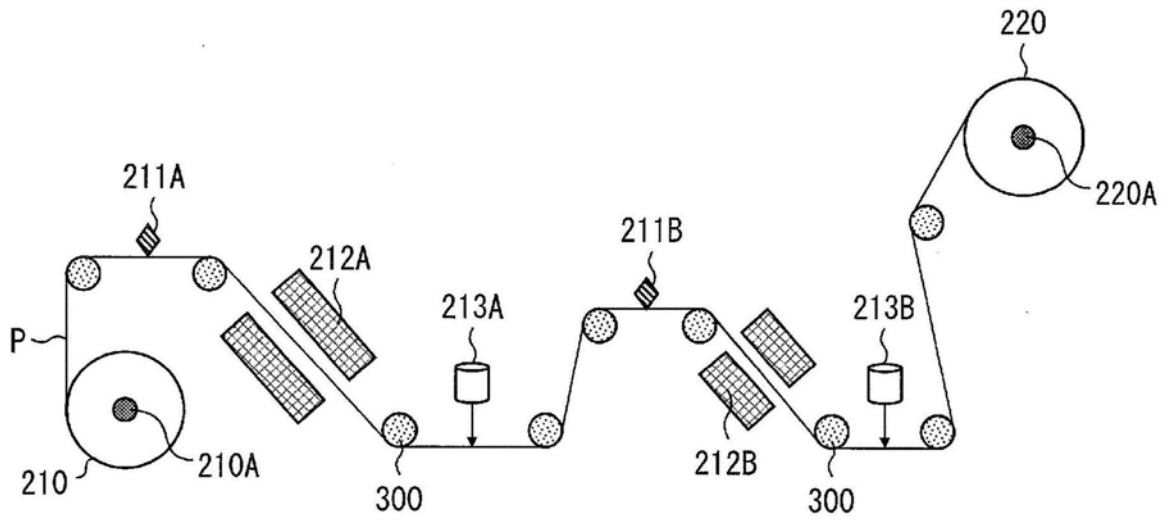


图1

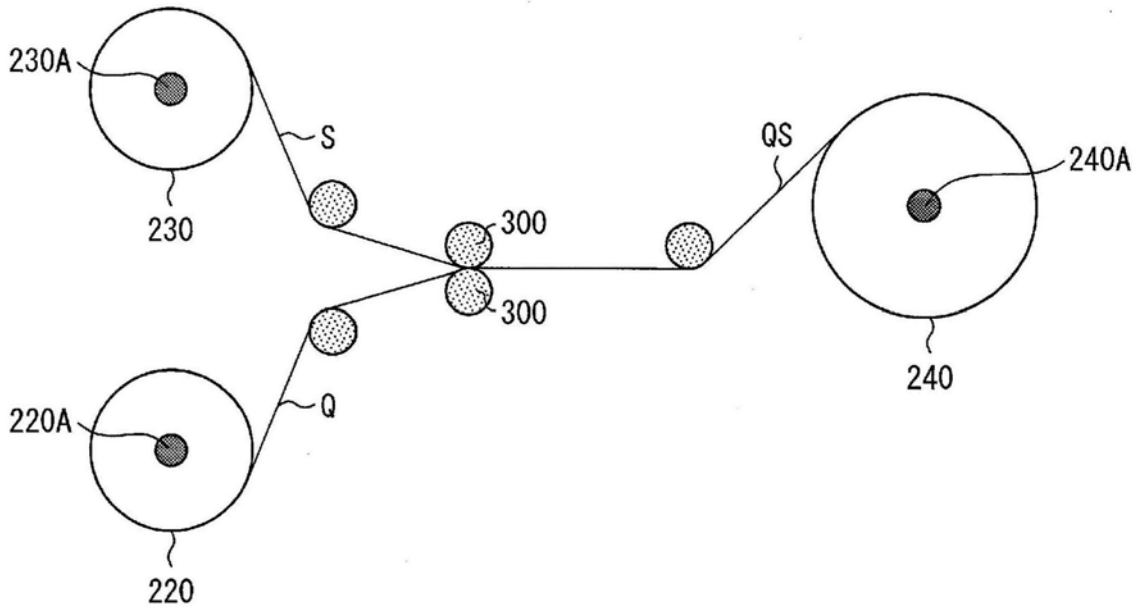


图2

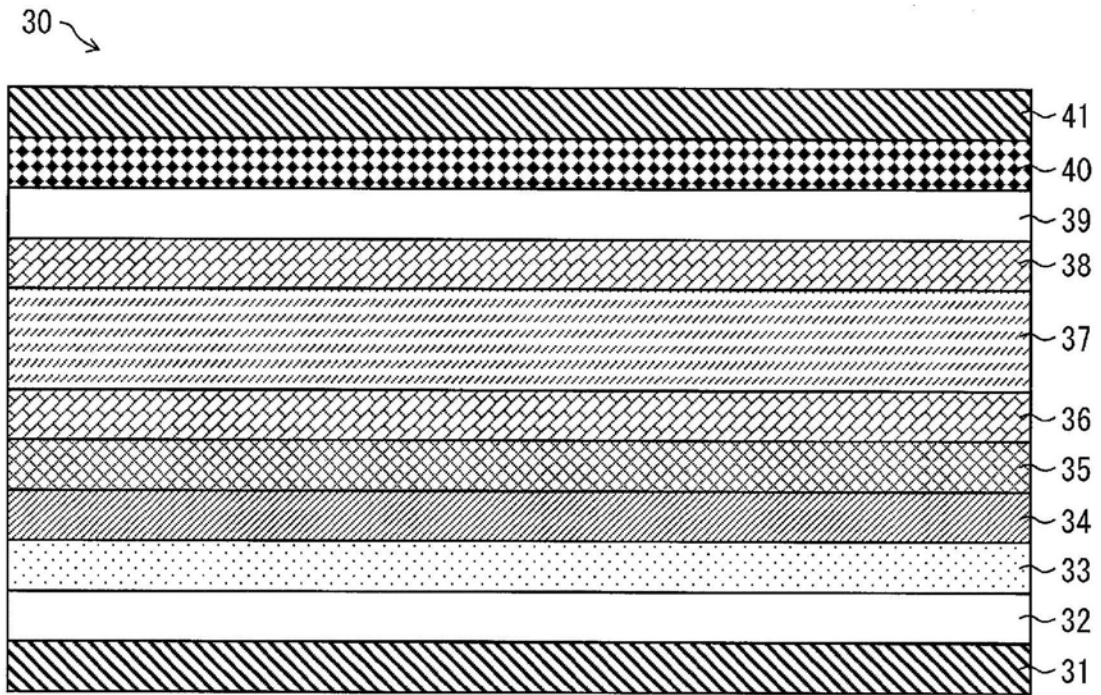


图3

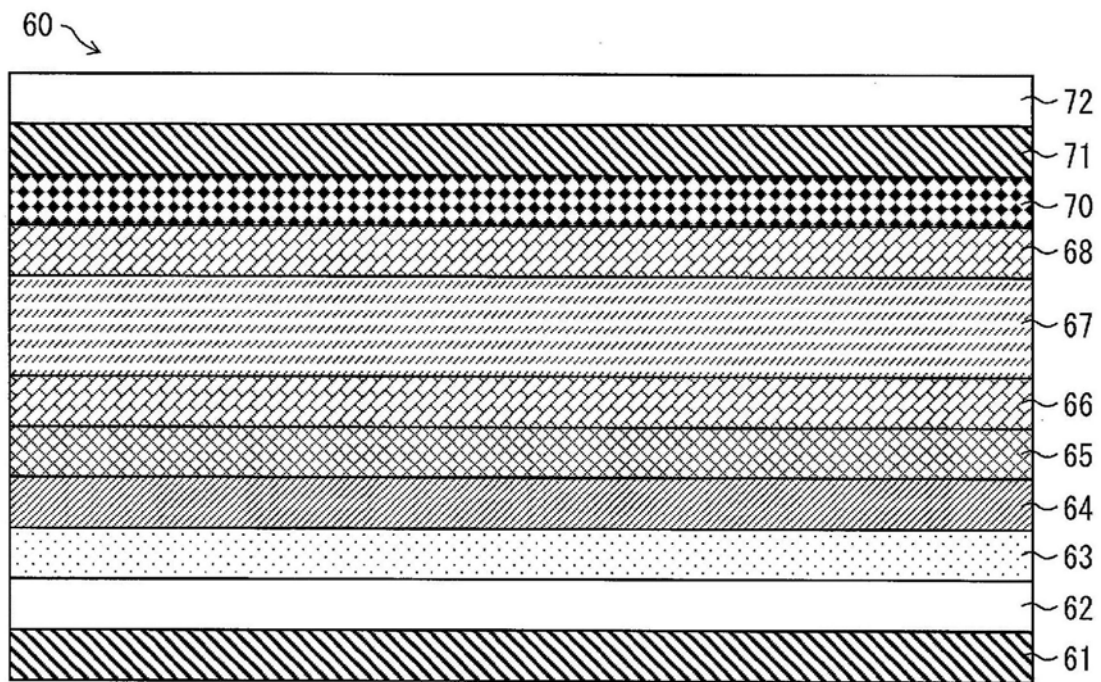


图4

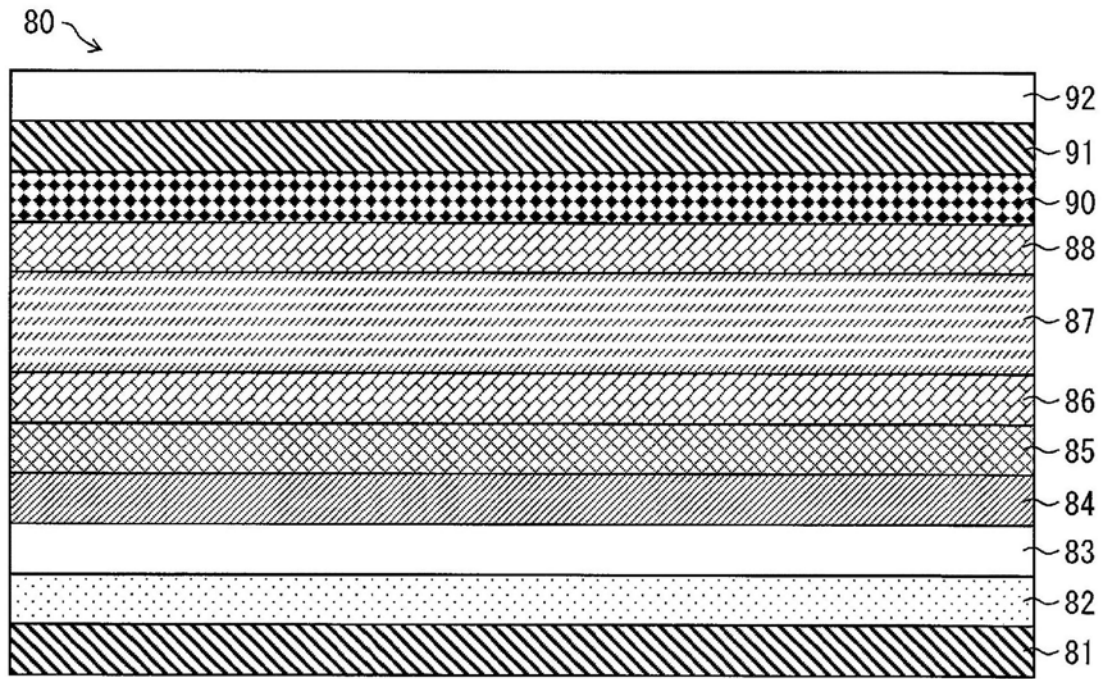


图5