

(52) CPC특허분류

C09K 19/60 (2013.01)

G02B 5/30 (2013.01)

G02F 1/1335 (2013.01)

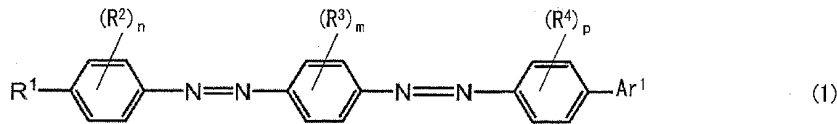
명세서

청구범위

청구항 1

식 (1) :

[화학식 1]



(식 중, R¹ 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실옥시기, 또는 -N(R¹⁰)(R¹¹) 을 나타내고, R¹⁰ 은, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬술폰닐기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴술폰닐 기를 나타내고, R¹¹ 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타내고, R¹⁰ 과 R¹¹ 은 서로 결합하여, 그것들이 결합하는 질소 원자와 함께, -N-CO- 또는 -N-SO₂- 를 포함하는 고리를 형성해도 된다. 상기 알킬기, 상기 알콕시기, 상기 아실기, 상기 알콕시카르보닐기, 상기 아실옥시기, 상기 알킬술폰닐기, 및 상기 아릴 술폰닐기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로겐 원자, 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 상기 알킬기 및 상기 알콕시기를 구성하는 탄소 원자 사이에는, -O- 또는 -NR²⁰- 이 삽입되어 있어도 되고, R²⁰ 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타낸다.

R² ~ R⁴ 는, 수소 원자 이외의 치환기이고, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 할로겐 원자, 또는 시아노기를 나타낸다. 상기 알킬기 및 상기 알콕시기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로겐 원자 또는 하이드록시기로 치환되어 있어도 된다. n, m 및 p 는, 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수이다.

Ar¹ 은, N 이 페닐렌기에 결합하고 있는 함질소 포화 헤테로 고리기이고, 당해 함질소 포화 헤테로 고리기의 적어도 일방의 β 위치가 산소 원자 또는 황 원자인 5 ~ 8 원자 고리를 나타내고, 고리에 결합하는 수소 원자 중 1 개 ~ 6 개가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로 치환되어 있어도 된다.)

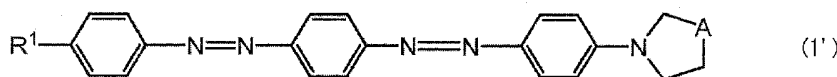
로 나타내는 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

식 (1') :

[화학식 2]



(식 중, R¹ 은, 상기와 동일한 의미를 나타낸다. A 는, 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.) 로 나타내는, 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는, 화합물.

청구항 4

중합성 액정 화합물과 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

중합성 액정 화합물이 스멕틱 액정상을 나타내는, 조성물.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

추가로 중합 개시제를 포함하는, 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는, 편광막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

편광막의 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 1}$) 이, 식 (1) 또는 식 (1') 로 나타내는 화합물의 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 2}$) 보다 긴, 편광막.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

$\lambda_{\max 1}$ 과, $\lambda_{\max 2}$ 의 차가 10 nm 이상인, 편광막.

청구항 10

제 7 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

X 선 회절 측정에 있어서 브래그 피크를 나타내는, 편광막.

청구항 11

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 편광막을 구비하는, 액정 표시 장치.

청구항 12

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 편광막, 액정층 및 기체 (基體) 를 구비하는, 액정 셀.

청구항 13

제 12 항에 있어서.

편광막이, 기체와 액정층 사이에 배치되는, 액정 셀.

청구항 14

제 13 항에 있어서.

기체와 액정층 사이에, 컬러 필터가 추가로 배치되는, 액정 셀.

청구항 15

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 편광막과 1/4 파장판을 갖는, 원 편광판.

청구항 16

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 편광막과 유기 EL 소자를 구비하는, 유기 EL 표시 장치.

청구항 17

제 15 항에 기재된 원 편광판과 유기 EL 소자를 구비하는, 유기 EL 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이색성 색소로서 기능하는 화합물 및 이것을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 특허문헌 1 에는, 배향한 중합성 액정 화합물에 분산한, 이색성의 광을 흡수하는 화합물 (이색성 색소) 을 포함하는 편광막이 기재되어 있다. 그러나, 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는 이색성 색소를 포함하는, 이색비가 높은 편광막은 기재되어 있지 않다.

[0003] 특허문헌 2 에는, 파장 350 ~ 550 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는 이색성 색소로서 1,4-나프틸 구조를 갖는 비스아조계 색소가 기재되어 있다. 그러나, 당해 비스아조계 색소를 포함하는 편광막의 이색비는 낮다.

[0004] 특허문헌 3 에는, 이색비가 높은 편광막이 기재되어 있다. 그러나, 당해 편광막에 포함되는 이색성 색소는, 파장 518 nm 이상에 극대 흡수를 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 「일본 공개 특허공보 2007-510946호 (2007년 4월 26일 공개)」
- (특허문헌 0002) 일본 공고 특허 공보 「일본 특허 공보 소63-1357호 (1988년 1월 12일 공고)」
- (특허문헌 0003) 일본 공개 특허 공보 「일본 공개 특허 공보 2013-101328호 (2013년 5월 23일 공개)」

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 특허문헌 1 ~ 3 에는, 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는 이색성 색소를 포함하는, 이색비가 높은 편광막은 기재되어 있지 않다. 그러므로, 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는 이색성 색소를 포함하는, 이색비가 높은 편광막, 그리고 당해 편광막에 포함되는, 이색성 색소로서 기능하는 신규 화합물, 및 당해 화합물을 포함하는 조성물이 요구되고 있다.

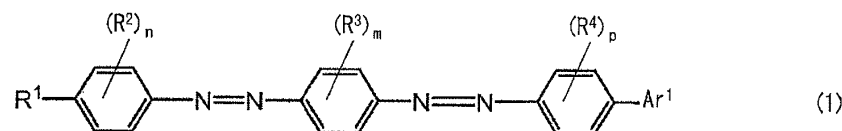
[0007] 본 발명은 상기 과제를 고려하여 이루어진 발명이고, 그 주된 목적은, 이색성 색소로서 기능하는 신규 화합물 및 이것을 포함하는 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 발명을 포함한다.

[0009] <1> 식 (1) :

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] (식 중, R^1 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실옥시기, 또는 $-N(R^{10})(R^{11})$ 을 나타내고, R^{10} 은, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬술포닐기 또는 탄소수 6 ~ 20 의 아릴술포닐기를 나타내고, R^{11} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타내고, R^{10} 과 R^{11} 은 서로 결합하여, 그것들이 결합하는 질소 원자와 함께, $-N-CO-$ 또는 $-N-SO_2-$ 를 포함하는 고리를 형성해도 된다. 상기 알킬기, 상기 알콕시기, 상기 아실기, 상기 알콕시카르보닐기, 상기 아실옥시기, 상기 알킬술포닐기, 및 상기 아릴술포닐기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자, 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 상기 알킬기 및 상기 알콕시기를 구성하는 탄소 원자 사이에는, $-O-$ 또는 $-NR^{20}-$ 가 삽입되어 있어도 되고, R^{20} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타낸다.

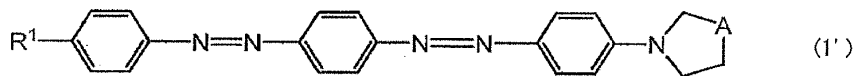
[0013] $R^2 \sim R^4$ 는, 수소 원자 이외의 치환기이고, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 할로젠 원자, 또는 시아노기를 나타낸다. 상기 알킬기 및 상기 알콕시기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 또는 하이드록시기로 치환되어 있어도 된다. n, m 및 p 는, 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수이다.

[0014] Ar^1 은, N 이 페닐렌기에 결합하고 있는 함질소 포화 헤테로 고리기이고, 당해 함질소 포화 헤테로 고리기의 적어도 일방의 β 위치가 산소 원자 또는 황 원자인 5 ~ 8 원자 고리를 나타내고, 고리에 결합하는 수소 원자 중 1 개 ~ 6 개가 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로 치환되어 있어도 된다.)

[0015] 로 나타내는 화합물.

[0016] <2> 식 (1') :

[0017] [화학식 2]



[0018] (식 중, R^1 은, 상기와 동일한 의미를 나타낸다. A 는, 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.) 로 나타내는, <1> 에 기재된 화합물.

[0019] <2> 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는, <1> 또는 <2> 에 기재된 화합물.

[0020] <3> 중합성 액정 화합물과 <1> ~ <3> 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는, 조성물.

[0021] <4> 중합성 액정 화합물이 스멕틱 액정상을 나타내는, <4> 에 기재된 조성물.

[0022] <5> 추가로 중합 개시제를 포함하는, <4> 또는 <5> 에 기재된 조성물.

[0023] <6> <1> ~ <3> 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는, 편광막.

[0024] <7> 편광막의 극대 흡수 파장 (λ_{max1}) 이, 식 (1) 또는 식 (1') 로 나타내는 화합물의 극대 흡수 파장 (λ_{max2}) 보다 긴, <7> 에 기재된 편광막.

[0025] <8> λ_{max1} 과, λ_{max2} 의 차가 10 nm 이상인, <8> 에 기재된 편광막.

[0026] <9> X 선 회절 측정에 있어서 브래그 피크를 나타내는, <7> ~ <9> 중 어느 한 항에 기재된 편광막.

[0027] <10> <7> ~ <9> 중 어느 한 항에 기재된 편광막을 구비하는, 액정 표시 장치.

[0028] <11> <7> ~ <9> 중 어느 한 항에 기재된 편광막, 액정층 및 기체 (基體) 를 구비하는, 액정 셀.

[0029] <12> 편광막이, 기체와 액정층 사이에 배치되는, <12> 에 기재된 액정 셀.

[0030] <13> 기체와 액정층 사이에, 컬러 필터가 추가로 배치되는, <13> 에 기재된 액정 셀.

[0031] <14> <7> ~ <9> 중 어느 한 항에 기재된 편광막과 1/4 파장판을 갖는, 원 편광판.

[0033] <16> <7> ~ <9> 중 어느 한 항에 기재된 편광막과 유기 EL 소자를 구비하는, 유기 EL 표시 장치.

[0034] <17> <15> 에 기재된 원 편광판과 유기 EL 소자를 구비하는, 유기 EL 표시 장치.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 화합물은, 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는, 이색성 색소로서 기능하는 신규 화합물이고, 당해 화합물을 포함하는 조성물로부터, 이색비가 높은 편광막을 형성할 수 있다는 효과를 발휘한다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1 은 본 발명의 편광막을 연속적으로 제조하는 제조 장치의 일례를 나타내는 개략 정면도이다.

도 2 는 본 발명의 편광막을 갖는 원 편광판을 연속적으로 제조하는 제조 장치의 일례를 나타내는 개략 정면도이다.

도 3 은 본 발명의 편광막을 구비하는 표시 장치의 구성을 나타내는 개략 측면도이다.

도 4 는 본 발명의 편광막을 구비하는 표시 장치의 다른 구성을 나타내는 개략 측면도이다.

도 5 는 본 발명의 편광막을 구비하는 표시 장치의 또 다른 구성을 나타내는 개략 측면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 관하여, 상세하게 설명한다. 또한, 본 출원에 있어서 「A ~ B」란 「A 이상 B 이하」인 것을 나타내고 있다.

[0038] <식 (1) 로 나타내는 화합물>

[0039] 본 발명의 식 (1) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1)」이라고 기재하는 경우가 있다) 의 2 개의 아조기는, 트랜스의 아조기인 것이 바람직하다.

[0040] 식 (1) 중의 R¹ 은, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실옥시기, 또는 -N(R¹⁰)(R¹¹) 을 나타내고, 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기, 또는 탄소수 1 ~ 20 의 아실옥시기이다.

[0041] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 알킬기를 들 수 있다.

[0042] 이러한 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로겐 원자 (예를 들어, 불소 원자), 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 치환기를 갖는 아미노기로는, 예를 들어 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의, 1 개 또는 2 개의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있는 아미노기 등을 들 수 있다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로겐 원자 등으로 치환되어 있는 알킬기로는, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 노나플루오로부틸기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 할로알킬기 ; 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 하이드록시알킬기 ; 아미노메틸기, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸기 등의, 무치환 또는 치환기를 갖는 아미노기를 갖는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기 ; 를 들 수 있다.

[0043] 상기 알킬기를 구성하는 탄소 원자 사이에는, -O- 또는 -NR²⁰- 가 삽입되어 있어도 되고, R²⁰ 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타내고, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로는, 상기와 동일한 기를 들 수 있다.

탄소 원자 사이에 -O- 또는 -NR²⁰- 가 삽입된 알킬기로는, 메톡시메틸기, 2-에톡시에틸기, 2-(2-에톡시에톡시)에틸기, 2-[2-(에틸아미노)에틸아미노]에틸기 등을 들 수 있다.

[0044] 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, n-펜틸옥시기, 이소펜틸옥시기, 네오펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 알콕시기를 들

수 있다.

- [0045] 이러한 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자), 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 치환기를 갖는 아미노기로는, 예를 들어 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의, 1 개 또는 2 개의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있는 아미노기 등을 들 수 있다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 알콕시기로는, 플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로메톡시기, 노나플루오로부톡시기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 할로알콕시기 ; 하이드록시메톡시기, 2-하이드록시에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 하이드록시알콕시기 ; 아미노메톡시기, 2-(N,N-디메틸아미노)에톡시기 등의, 무치환 또는 치환기를 갖는 아미노기를 갖는 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기 ; 를 들 수 있다.
- [0046] 상기 알콕시기를 구성하는 탄소 원자 사이에는, -O- 또는 -NR²⁰- 가 삽입되어 있어도 된다. 탄소 원자 사이에 -O- 또는 -NR²⁰- 가 삽입된 알콕시기로는, 메톡시메톡시기, 2-에톡시에톡시기, 2-(2-에톡시에톡시)에톡시기, 2-[2-(에틸아미노)에틸아미노]에톡시기 등을 들 수 있다.
- [0047] 탄소수 1 ~ 20 의 아실기로는, 포르밀기, 아세틸기, 에틸카르보닐기, n-프로필카르보닐기, 이소프로필카르보닐기, n-부틸카르보닐기, 이소부틸카르보닐기, tert-부틸카르보닐기, n-펜틸카르보닐기, 이소펜틸카르보닐기, 네오펜틸카르보닐기, n-헥실카르보닐기, n-헵틸카르보닐기, n-옥틸카르보닐기, n-노닐카르보닐기, n-데실카르보닐기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 아실기를 들 수 있다.
- [0048] 이러한 아실기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자), 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 치환기를 갖는 아미노기로는, 예를 들어 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의, 1 개 또는 2 개의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있는 아미노기 등을 들 수 있다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 아실기로는, 트리플루오로아세틸기, 펜타플루오로에틸카르보닐기, 노나플루오로부틸카르보닐기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 할로아실기 등을 들 수 있다.
- [0049] 탄소수 2 ~ 20 의 알콕시카르보닐기로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, 이소부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-펜틸옥시카르보닐기, 이소펜틸옥시카르보닐기, 네오펜틸옥시카르보닐기, n-헥실옥시카르보닐기, n-헵틸옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, n-노닐옥시카르보닐기, n-데실옥시카르보닐기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 알콕시카르보닐기를 들 수 있다.
- [0050] 이러한 알콕시카르보닐기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자), 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 치환기를 갖는 아미노기로는, 예를 들어 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의, 1 개 또는 2 개의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있는 아미노기 등을 들 수 있다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 알콕시카르보닐기로는, 플루오로메톡시카르보닐기, 트리플루오로메톡시카르보닐기, 펜타플루오로에톡시카르보닐기, 노나플루오로부톡시카르보닐기 등의 탄소수 2 ~ 20 의 할로알콕시카르보닐기를 들 수 있다.
- [0051] 탄소수 1 ~ 20 의 아실옥시기로는, 아세틸옥시기, 에틸카르보닐옥시기, n-프로필카르보닐옥시기, 이소프로필카르보닐옥시기, n-부틸카르보닐옥시기, 이소부틸카르보닐옥시기, tert-부틸카르보닐옥시기, n-펜틸카르보닐옥시기, 이소펜틸카르보닐옥시기, 네오펜틸카르보닐옥시기, n-헥실카르보닐옥시기, n-헵틸카르보닐옥시기, n-옥틸카르보닐옥시기, n-노닐카르보닐옥시기, n-데실카르보닐옥시기 등의 치환기를 가지고 있지 않는 아실옥시기를 들 수 있다.
- [0052] 이러한 아실옥시기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자), 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 치환기를 갖는 아미노기로는, 예를 들어 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의, 1 개 또는 2 개의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있는 아미노기 등을 들 수 있다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 아실옥시기로는, 플루오로아세틸옥시기, 트리플루오로아세틸옥시기, 펜타플루오로에틸카르보닐옥시기, 노나플루오로부틸카르보닐옥시기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 할로아실옥시기를 들 수 있다.
- [0053] -N(R¹⁰)(R¹¹) 에 있어서의 R¹⁰ 은, 탄소수 1 ~ 20 의 아실기, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬술폰기 또는 탄소수 6 ~

20 의 아릴술폰닐기를 나타내고, R^{11} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기를 나타내고, R^{10} 과 R^{11} 은 서로 결합하여, 그것들이 결합하는 질소 원자와 함께, $-N-CO-$ 또는 $-N-SO_2-$ 를 포함하는 고리를 형성해도 된다.

R^{10} 에 있어서의 아실기, 알킬술폰닐기 및 아릴술폰닐기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자), 하이드록시기, 무치환의 아미노기 또는 치환기를 갖는 아미노기로 치환되어 있어도 된다. 치환기를 갖는 아미노기로는, 예를 들어 N-메틸아미노기, N-에틸아미노기, N,N-디메틸아미노기, N,N-디에틸아미노기 등의, 1 개 또는 2 개의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로 치환되어 있는 아미노기 등을 들 수 있다.

R^{11} 에 있어서의 알킬기를 구성하는 탄소 원자 사이에는, $-O-$ 또는 $-NR^{20}-$ 가 삽입되어 있어도 된다. R^{10} 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 아실기로는, 상기 R^1 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 아실기와 동일한 아실기를 들 수 있고, 당해 아실기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 아실기로는, 상기 R^1 에 있어서의 기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0054] 탄소수 1 ~ 20 의 알킬술폰닐기로는, 메틸술폰닐기, 에틸술폰닐기, n-프로필술폰닐기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 알킬술폰닐기를 들 수 있다. 이러한 알킬술폰닐기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 기로는, 트리플루오로메틸술폰닐기, 펜타플루오로에틸술폰닐기, 헵타플루오로-n-프로필술폰닐기 등의 탄소수 1 ~ 20 의 할로알킬술폰닐기를 들 수 있다.

[0055] 탄소수 6 ~ 20 의 아릴술폰닐기로는, 벤젠술폰닐기, p-톨루엔술폰닐기 등을 들 수 있다. 이러한 아릴술폰닐기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 기로는, p-트리플루오로메틸벤젠술폰닐기 등을 들 수 있다.

[0056] R^{11} 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로는, 상기 R^1 에 있어서의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기와 동일한 알킬기를 들 수 있고, 당해 알킬기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 알킬기로는, 상기 R^1 에 있어서의 기와 동일한 기를 들 수 있다.

[0057] $-N(R^{10})(R^{11})$ 의 구체예로는, 아실아미노기, 에틸카르보닐아미노기, n-프로필카르보닐아미노기, 이소프로필카르보닐아미노기, n-부틸카르보닐아미노기, 이소부틸카르보닐아미노기, tert-부틸카르보닐아미노기, n-펜틸카르보닐아미노기, 이소펜틸카르보닐아미노기, 네오펜틸카르보닐아미노기, n-헥실카르보닐아미노기, n-헵틸카르보닐아미노기, n-옥틸카르보닐아미노기, n-노닐카르보닐아미노기, n-데실카르보닐아미노기, 트리플루오로아실아미노기를 들 수 있다.

[0058] R^{10} 과 R^{11} 이 서로 결합하여, 그것들이 결합하는 질소 원자와 함께 형성하는 $-N-CO-$ 또는 $-N-SO_2-$ 를 포함하는 고리로는, 2-피롤리돈-1-일기 등을 들 수 있다.

[0059] R^1 은, 바람직하게는 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자) 를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 구성하는 탄소 원자 사이에 $-O-$ 가 삽입된 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자) 를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 구성하는 탄소 원자 사이에 $-O-$ 가 삽입된 탄소수 1 ~ 20 의 알콕시기, 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자) 를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 아실기, 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자) 를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알콕시카르보닐기, 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자) 를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 아실옥시기, 또는 $-N(R^{10})(R^{11})$ 이고, R^{10} 은, 바람직하게는 할로젠 원자 (바람직하게는 불소 원자) 를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 아실기이고, R^{11} 은, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0060] R^1 은, 보다 바람직하게는 불소 원자를 가지고 있어도 되는 직사슬형의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 $-N(R^{10})(R^{11})$ 이고, R^{10} 은, 보다 바람직하게는 불소 원자를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 아실기이고, R^{11} 은, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0061] R^1 은, 특히 바람직하게는 불소 원자를 가지고 있어도 되는 직사슬형의 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기이다.

[0062] 식 (1) 중의 $R^2 \sim R^4$ 는, 수소 원자 이외의 치환기이고, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1

~ 4 의 알콕시기, 할로젠 원자, 또는 시아노기를 나타낸다. $R^2 \sim R^4$ 는, 페닐렌기의 어느 위치에 치환되어 있어도 된다.

[0063] 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 알킬기를 들 수 있다.

[0064] 이러한 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자) 또는 하이드록시기로 치환되어 있어도 된다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 알킬기로는, 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 노나플루오로부틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 할로알킬기 ; 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 하이드록시알킬기 ; 를 들 수 있다.

[0065] 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기 등의, 치환기를 가지고 있지 않는 직사슬형 또는 분지 사슬형의 알콕시기를 들 수 있다.

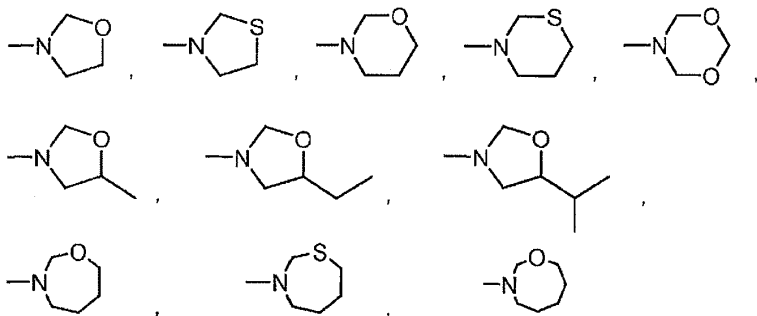
[0066] 이러한 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기를 구성하는 1 개 이상의 수소 원자는, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자) 또는 하이드록시기로 치환되어 있어도 된다. 1 개 이상의 수소 원자가 할로젠 원자 등으로 치환되어 있는 알콕시기로는, 플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 펜타플루오로에톡시기, 노나플루오로부톡시기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 할로알콕시기 ; 하이드록시메톡시기, 2-하이드록시에톡시기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 하이드록시알콕시기를 들 수 있다.

[0067] 식 (1) 중의 n, m, p 는, 각각 독립적으로 0 ~ 2 의 정수이고, 보다 바람직하게는 0 이다.

[0068] 식 (1) 중의 Ar^1 은, N 이 페닐렌기에 결합하고 있는 함질소 포화 헤테로 고리기이고, 당해 함질소 포화 헤테로 고리기의 적어도 일방의 β 위치가 산소 원자 또는 황 원자인 5 ~ 8 원자 고리를 나타낸다.

[0069] 이러한 함질소 포화 헤테로 고리기에 있어서의 고리에 결합하는 수소 원자 중 1 개 ~ 6 개는, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기로 치환되어 있어도 된다. 상기 함질소 포화 헤테로 고리기로는, 예를 들어 하기 식으로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0070] [화학식 3]

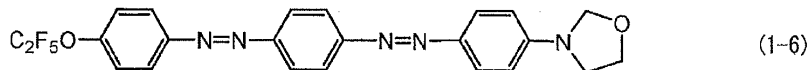
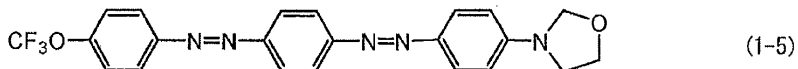
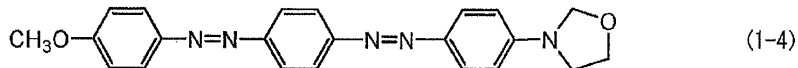
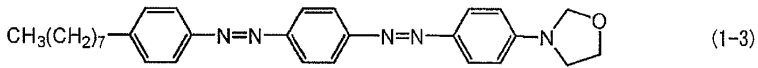
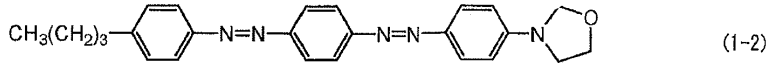
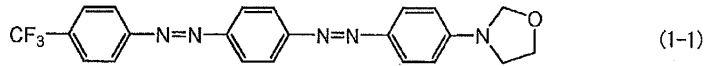


[0071]

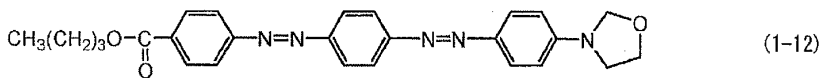
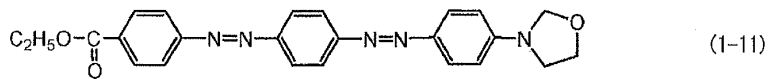
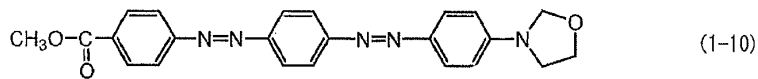
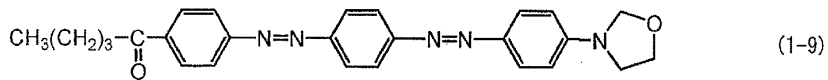
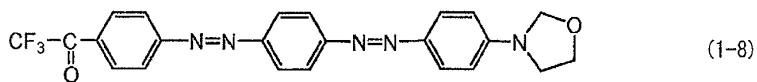
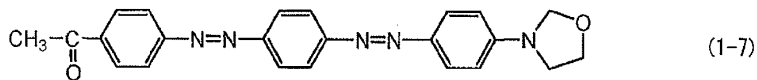
[0072] 따라서, 화합물 (1) 은, 특히 바람직하게는 본 발명의 식 (1') 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1')」 이라고 기재하는 경우가 있다) 이다. 식 (1') 중의 R^1 은, 상기와 동일한 의미를 나타내고, A 는, 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다.

[0073] 화합물 (1) 또는 화합물 (1') 의 구체예로는, 하기 식 (1-1) ~ 식 (1-39) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

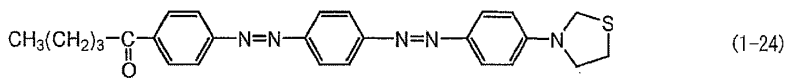
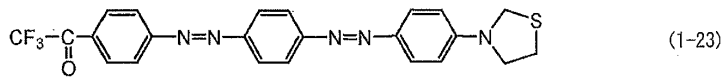
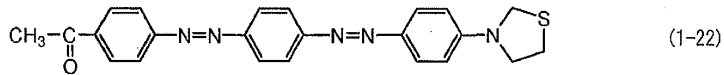
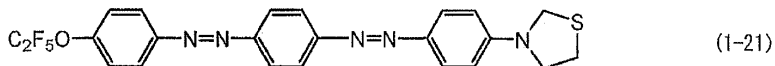
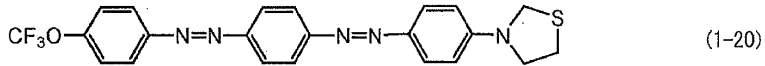
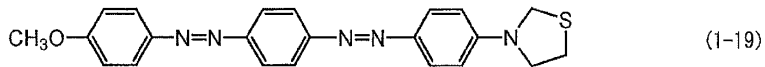
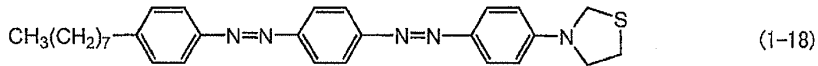
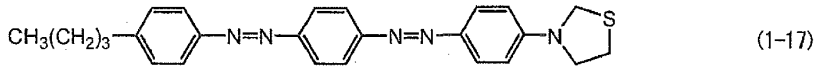
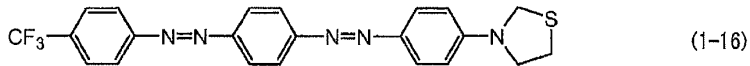
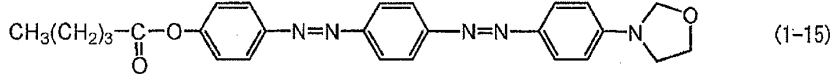
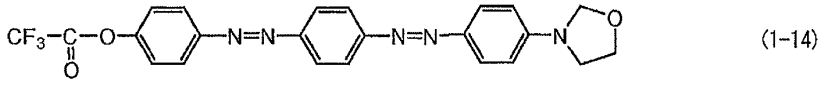
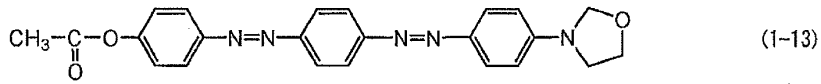
[0074] [화학식 4]



[0075]

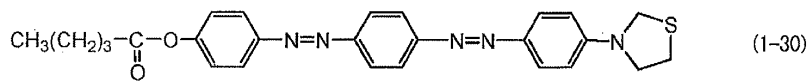
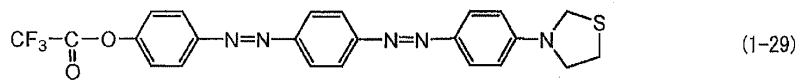
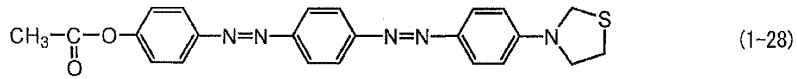
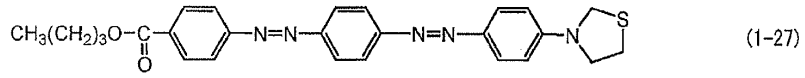
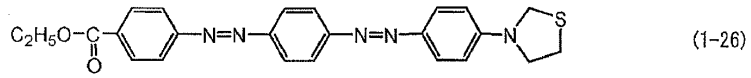
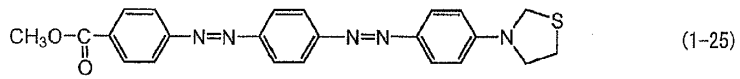


[0076]

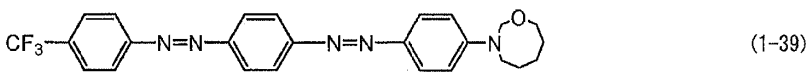
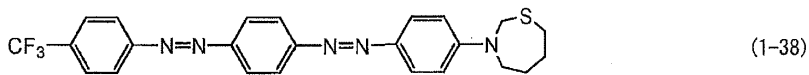
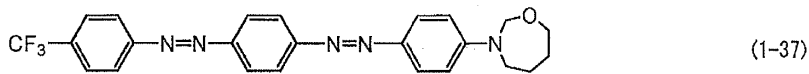
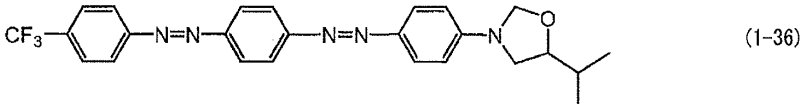
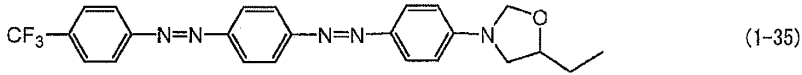
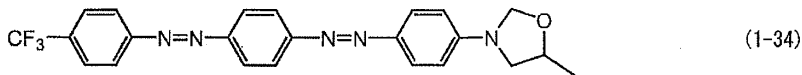
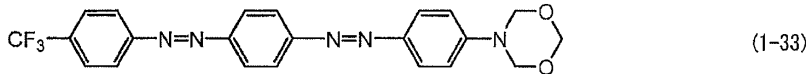
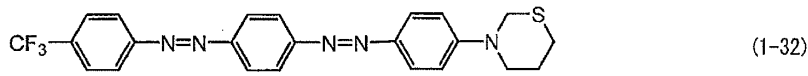
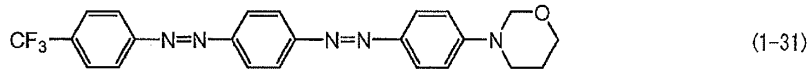


[0077]

[0078]



[0079]

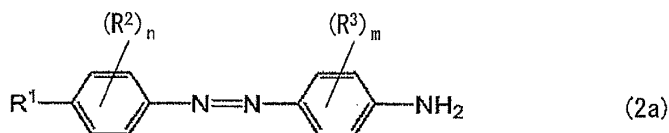


[0080]

[0081] 그 중에서도, 식 (1-1), 식 (1-2), 식 (1-5), 식 (1-7), 식 (1-8), 및 식 (1-16) 으로 나타내는 화합물이 바람직하고, 식 (1-2) 및 식 (1-5) 로 나타내는 화합물이 보다 바람직하다.

[0082] 화합물 (1) 은, 식 (2a) :

[0083] [화학식 5]

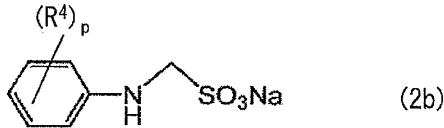


[0084]

[0085] (식 중, R¹ ~ R³, n, m 은, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0086] 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (2a)」 라고 기재하는 경우가 있다) 과, 식 (2b) :

[0087] [화학식 6]

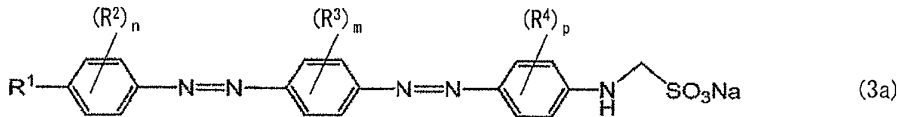


[0088]

[0089] (식 중, R^4 , p 는, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0090] 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (2b)」라고 기재하는 경우가 있다) 을 반응시켜, 식 (3a) :

[0091] [화학식 7]

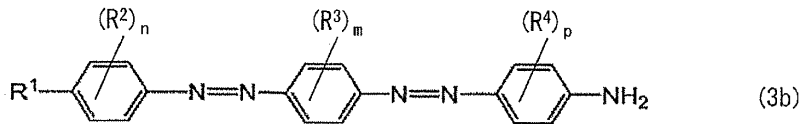


[0092]

[0093] (식 중, $R^1 \sim R^4$, n , m , p 는, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0094] 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (3a)」라고 기재하는 경우가 있다) 을 얻은 후, 화합물 (3a) 로부터 식 (3b) :

[0095] [화학식 8]



[0096]

[0097] (식 중, $R^1 \sim R^4$, n , m , p 는, 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0098] 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (3b)」라고 기재하는 경우가 있다) 을 얻고, 추가로 화합물 (3b) 의 아미노기를, 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬렌할로하이드린 (예를 들어, 2-요오드에탄올) 과 반응시켜, 화합물 (3b) 의 아미노기로 치환되어 있는 일방의 수소 원자를, 치환기를 가지고 있어도 되는 하이드록시알킬기로 한 후, 포름알데하이드와 고리화 반응시켜 Ar^1 인 합질소 포화 헤테로 고리기를 형성함으로써, 제조할 수 있다. 이러한 방법은, 예를 들어 Chem Bio Chem, 2011, 12, 1712 등에 기재된 방법에 준해 실시할 수 있다.

[0099] 화합물 (1) 은, 반응 종료 후, 재결정, 재침전, 추출, 각종 크로마토그래피 등의 통상적인 인출 수단에 의해 인출할 수 있다.

[0100] 화합물 (1) 은, 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위, 바람직하게는 파장 400 nm ~ 500 nm 의 범위, 보다 바람직하게는 파장 410 nm ~ 490 nm 의 범위, 더욱 바람직하게는 파장 420 nm ~ 480 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는, 이색성 색소로서 기능하는 신규 화합물이고, 특히 중합성 액정 화합물과 함께 배향함으로써 얻어지는 편광막은 보다 높은 이색성을 나타낸다. 또, 화합물 (1), 바람직하게는 화합물 (1') 는, 내광성을 구비하고 있고, 따라서 본 발명의 화합물을 포함하는 편광막은, 내광성을 구비한다.

[0101] 계속해서, 중합성 액정 화합물과 화합물 (1) 을 포함하는 본 발명의 조성물에 관해서 설명한다. 본 발명의 조성물은, 2 종류 이상의 화합물 (1) 을 포함하고 있어도 된다.

[0102] <중합성 액정 화합물>

[0103] 중합성 액정 화합물이란, 분자 내에 중합성 기를 갖고, 배향함으로써 액정상을 나타낼 수 있는 화합물이고, 바람직하게는 단독으로 배향함으로써 액정상을 나타낼 수 있는 화합물이다.

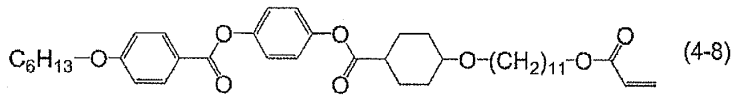
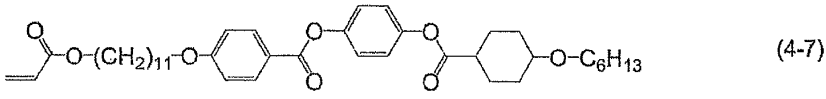
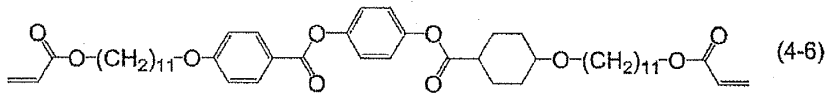
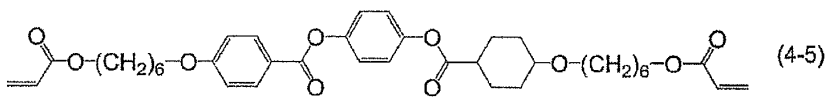
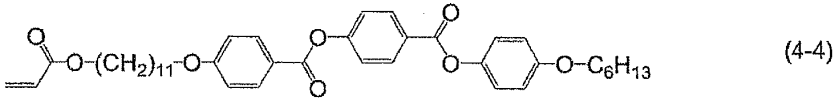
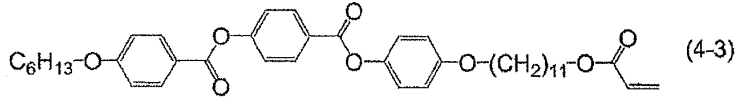
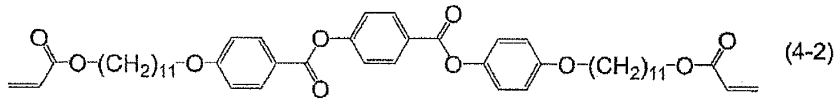
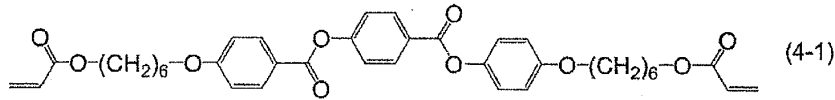
[0104] 중합성 기란, 중합 반응에 참여하는 기를 의미하고, 광 중합성 기인 것이 바람직하다. 여기서, 중합성 기란, 후술하는 중합 개시제로부터 발생한 활성 라디칼이나 산 등에 의해 중합 반응에 참여할 수 있는 기를 말한다. 중합성 기로는, 비닐기, 비닐옥시기, 1-클로로비닐기, 이소프로페닐기, 4-비닐페닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 옥시라닐기, 및 옥세타닐기를 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴로일옥시기, 메

타크틸로일옥시기, 비닐옥시기, 옥시라닐기, 및 옥세타닐기가 바람직하고, 아크틸로일옥시기가 보다 바람직하다.

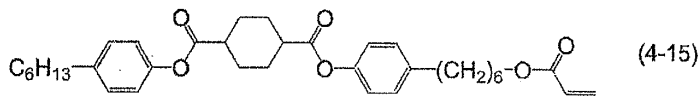
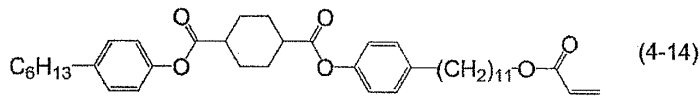
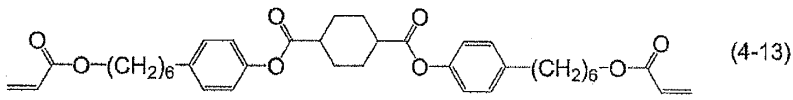
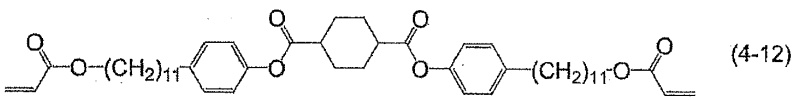
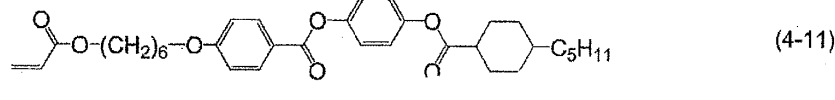
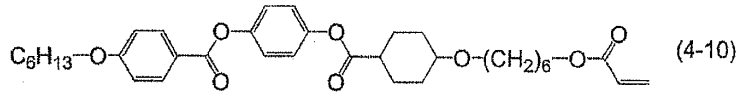
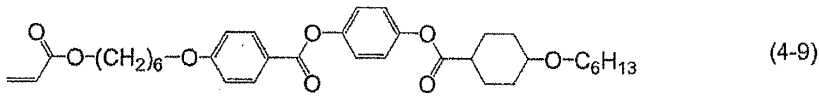
- [0105] 중합성 액정 화합물은, 서모트로픽 액정형이라도 되고, 리오토로픽 액정형이라도 된다.
- [0106] 중합성 액정 화합물은, 네마틱 액정상을 나타내는 화합물이라도 되고, 스멕틱 액정상을 나타내는 화합물이라도 되고, 네마틱 액정상 및 스멕틱 액정상 양방을 나타내는 화합물이라도 된다. 바람직하게는 스멕틱 액정상을 나타내는 화합물이고, 보다 바람직하게는 고차 스멕틱 액정상을 나타내는 화합물이다. 스멕틱 액정상을 나타내는 중합성 액정 화합물을 포함하는 본 발명의 조성물은, 편광 성능이 보다 우수한 편광막을 부여할 수 있다. 본 발명의 조성물은, 2 종류 이상의 중합성 액정 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0107] 화합물 (1) 은, 스멕틱 액정상을 나타내는 중합성 액정 화합물로 형성된, 조밀한 분자 사슬 사이에 분산한 상태라도, 높은 이색성을 나타낼 수 있고, 따라서 화합물 (1) 을 포함하는 조성물은, 이색비가 높은 편광막을 부여할 수 있다.
- [0108] 고차 스멕틱 액정상으로는, 스멕틱 B 상, 스멕틱 D 상, 스멕틱 E 상, 스멕틱 F 상, 스멕틱 G 상, 스멕틱 H 상, 스멕틱 I 상, 스멕틱 J 상, 스멕틱 K 상, 및 스멕틱 L 상을 들 수 있다. 그 중에서도, 스멕틱 B 상, 스멕틱 F 상, 및 스멕틱 I 상이 바람직하고, 스멕틱 B 상이 보다 바람직하다. 중합성 액정 화합물이 나타내는 스멕틱 액정상이 이들 고차 스멕틱상이면, 배향 질서도가 보다 높은 편광막이 얻어진다. 배향 질서도가 높은 고차 스멕틱 액정상을 나타내는 중합성 액정 화합물을 포함하는 조성물로부터 얻어지는 편광막은, X 선 회절 측정 에 있어서 헥사타상 또는 크리스탈상과 같은 고차 구조 유래의 브래그 피크를 나타낸다. 브래그 피크란, 분자 배향의 면주기 (面周期) 구조에서 유래하는 피크이다. 본 발명의 조성물로 얻어지는 편광막이 갖는 주기 간격 (질서 주기) 은, 바람직하게는 0.30 ~ 0.50 nm 이다.
- [0109] 중합성 액정 화합물이 나타내는 액정상의 종류는, 예를 들어 이하에 나타내는 방법으로 확인할 수 있다. 즉, 적당한 기체를 준비하고, 당해 기체에 중합성 액정 화합물과 용제를 포함하는 용액을 도포하여 도포막을 형성한 후, 가열 처리 또는 감압 처리함으로써 당해 도포막에 함유되는 용제를 제거한다. 계속해서, 기체 상에 형성된 도포막을 등방상 온도까지 가열한 후, 서서히 냉각함으로써 발현하는 액정상을, 편광 현미경에 의한 텍스처 관찰, X 선 회절 측정 또는 시차주사 열량 측정에 의해 검사한다. 이 검사에 있어서, 예를 들어 제 1 온도까지 냉각함으로써 네마틱 액정상을 나타내고, 추가로 제 2 온도까지 서서히 냉각함으로써, 스멕틱 액정상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0110] 중합성 액정 조성물은, 바람직하게는 식 (4) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (4)」라고 기재하는 경우가 있다) 이다.
- [0111]
$$U^1-V^1-W^1-X^1-Y^1-X^2-Y^2-X^3-W^2-V^2-U^2 \quad (4)$$
- [0112] (식 중, X^1 , X^2 및 X^3 은, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로hexan-1,4-디일기를 나타낸다. 단, X^1 , X^2 및 X^3 중 적어도 하나는, 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기이다. 시클로hexan-1,4-디일기를 구성하는 $-CH_2-$ 는, $-O-$, $-S-$ 또는 $-NR-$ 로 치환되어 있어도 된다. R 은, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다.
- [0113] Y^1 및 Y^2 는, 각각 독립적으로 단결합, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-N=N-$, $-CR^a=CR^b-$, $-C\equiv C-$, 또는 $-CR^a=N-$ 를 나타낸다. R^a 및 R^b 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기를 나타낸다.
- [0114] U^1 은, 수소 원자 또는 중합성 기를 나타낸다.
- [0115] U^2 는, 중합성 기를 나타낸다.
- [0116] W^1 및 W^2 는, 각각 독립적으로 단결합, $-O-$, $-S-$, $-COO-$, 또는 $-OCO-$ 를 나타낸다.
- [0117] V^1 및 V^2 는, 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알칸디일기를 나타내고, 당해 알칸디일기를 구성하는 $-CH_2-$ 는, $-O-$, $-S-$ 또는 $-NH-$ 로 치환되어 있어도 된다.)

- [0118] 화합물 (4) 에 있어서, X^1 , X^2 및 X^3 중 적어도 하나는, 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기이다.
- [0119] 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기는, 바람직하게는 치환기를 가지고 있지 않는 1,4-페닐렌기이다. 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로hexan-1,4-디일기는, 바람직하게는 치환기를 가지고 있어도 되는 트랜스-시클로hexan-1,4-디일기이다. 치환기를 가지고 있어도 되는 트랜스-시클로hexan-1,4-디일기는, 바람직하게는 치환기를 가지고 있지 않는 트랜스-시클로hexan-1,4-디일기이다.
- [0120] 치환기를 가지고 있어도 되는 1,4-페닐렌기, 또는 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로hexan-1,4-디일기가 임의로 갖는 치환기로는, 메틸기, 에틸기, n-부틸기 등의 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 시아노기, 및 할로젠 원자를 들 수 있다.
- [0121] Y^1 은, 바람직하게는 단결합, $-CH_2CH_2-$, 또는 $-COO-$ 이고, Y^2 는, 바람직하게는 $-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2O-$ 이다.
- [0122] U^1 은, 수소 원자 또는 중합성 기이고, 바람직하게는 중합성 기이다. U^2 는, 중합성 기이다. U^1 및 U^2 는, 모두 중합성 기인 것이 바람직하고, 모두 광 중합성 기인 것이 보다 바람직하다. 광 중합성 기를 갖는 중합성 액정 화합물은, 보다 저온 조건하에서 중합할 수 있는 점에서 유리하다.
- [0123] U^1 및 U^2 로 나타내는 중합성 기는, 서로 상이해도 되지만, 바람직하게는 동일하다. 중합성 기로는, 비닐기, 비닐옥시기, 1-클로로비닐기, 이소프로페닐기, 4-비닐페닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 옥시라닐기, 및 옥세타닐기를 들 수 있다. 그 중에서도, 비닐옥시기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 옥시라닐기, 및 옥세타닐기가 바람직하고, 아크릴로일옥시기가 보다 바람직하다.
- [0124] V^1 및 V^2 로 나타내는 알칸디일기로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, hexan-1,6-디일기, heptan-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 데칸-1,10-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 및 이코산-1,20-디일기를 들 수 있다. V^1 및 V^2 는, 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12 의 알칸디일기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 의 알칸디일기이다.
- [0125] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알칸디일기가 임의로 갖는 치환기로는, 시아노기 및 할로젠 원자를 들 수 있다. 당해 알칸디일기는, 바람직하게는 치환기를 가지고 있지 않는 알칸디일기이고, 보다 바람직하게는 치환기를 가지고 있지 않고, 또한 직사슬형의 알칸디일기이다.
- [0126] W^1 및 W^2 는, 각각 독립적으로 단결합 또는 $-O-$ 인 것이 바람직하다.
- [0127] 화합물 (4) 의 구체예로는, 하기 식 (4-1) ~ 식 (4-43) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 화합물 (4) 가 시클로hexan-1,4-디일기를 갖는 경우에는, 그 시클로hexan-1,4-디일기는, 트랜스형인 것이 바람직하다.

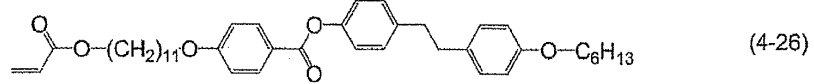
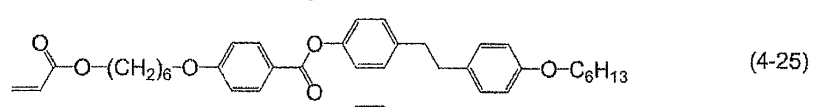
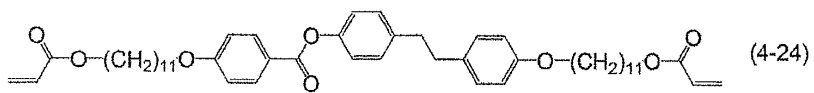
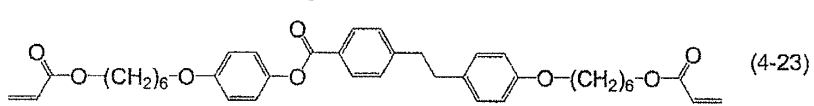
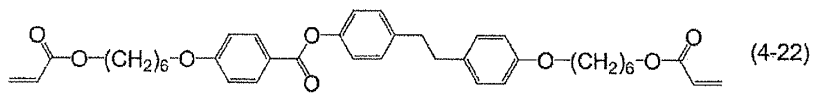
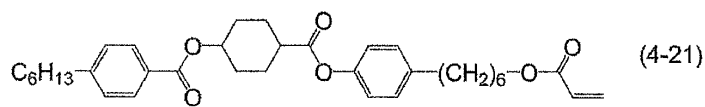
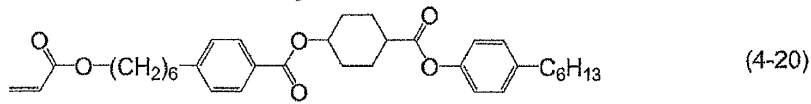
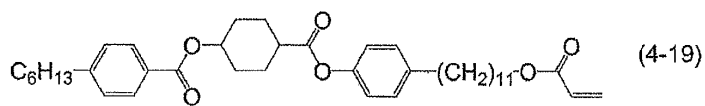
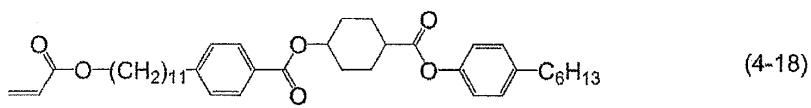
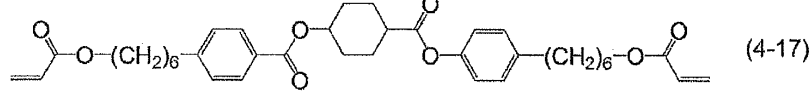
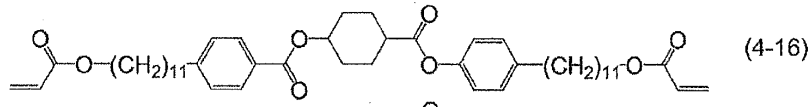
[0128] [화학식 9]



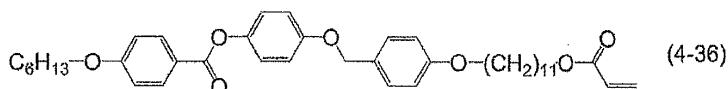
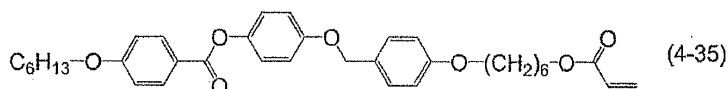
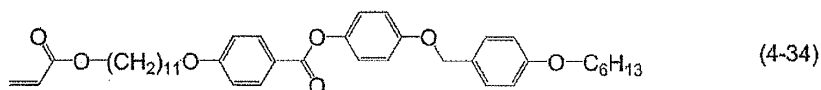
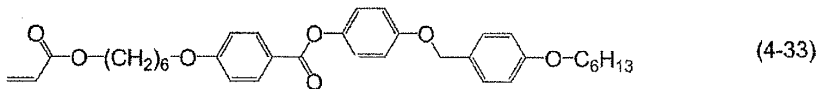
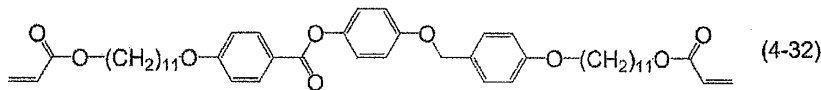
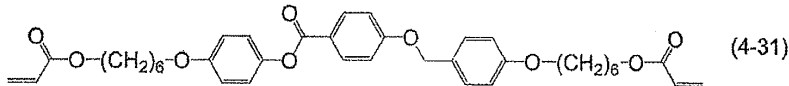
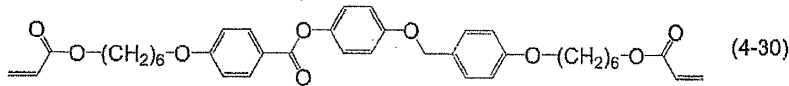
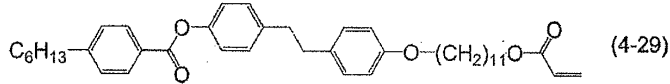
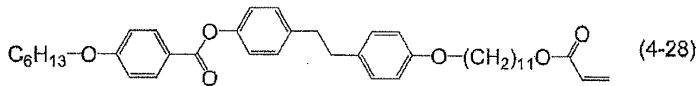
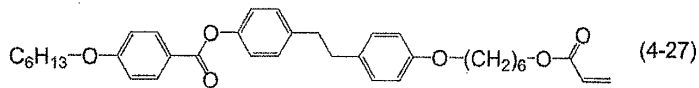
[0129]



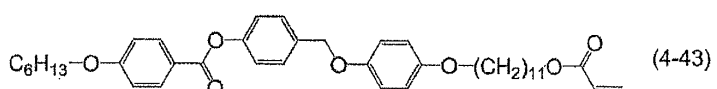
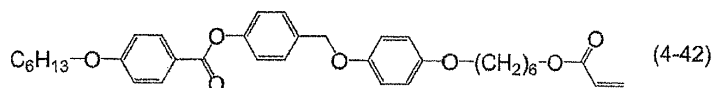
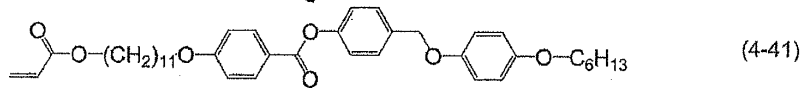
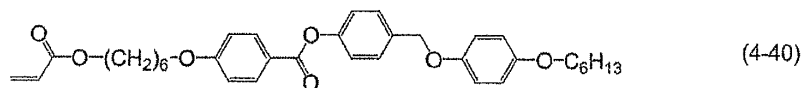
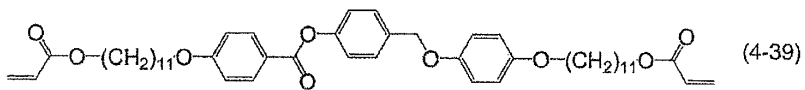
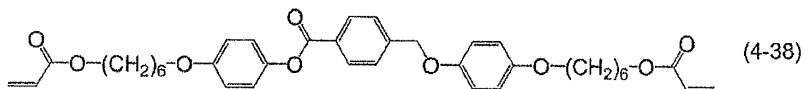
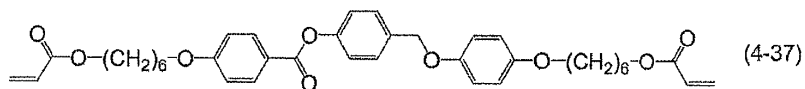
[0130]



[0131]



[0132]



[0133]

[0134]

그 중에서도, 식 (4-5), 식 (4-6), 식 (4-7), 식 (4-8), 식 (4-9), 식 (4-10), 식 (4-11), 식 (4-12), 식 (4-13), 식 (4-14), 식 (4-15), 식 (4-22), 식 (4-24), 식 (4-25), 식 (4-26), 식 (4-27), 식 (4-28), 및 식 (4-29) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 화합물 (4) 가 바람직하다.

- [0135] 본 발명의 조성물은, 2 종류 이상의 화합물 (4) 를 포함하고 있어도 된다. 2 종류 이상의 중합성 액정 화합물을 조합하는 경우에는, 그 중 적어도 1 종류가 화합물 (4) 인 것이 바람직하고, 그 중 2 종류 이상이 화합물 (4) 인 것이 보다 바람직하다. 2 종류 이상의 중합성 액정 화합물을 조합함으로써, 액정-결정 상전이 온도 이하의 온도라도 액정상을 일시적으로 유지할 수 있는 경우가 있다. 2 종류의 중합성 액정 화합물을 조합하는 경우의 혼합비로는, 통상 1 : 99 ~ 50 : 50 이고, 바람직하게는 5 : 95 ~ 50 : 50 이며, 보다 바람직하게는 10 : 90 ~ 50 : 50 이다.
- [0136] 화합물 (4) 는, 예를 들어 Lub et al. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 115, 321-328 (1996), 일본 특허 제 4719156호 등의 공지 문헌에 기재된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0137] 본 발명의 조성물에 있어서의 중합성 액정 화합물의 함유 비율은, 중합성 액정 화합물의 배향성을 높게 한다는 관점에서, 본 발명 조성물의 고형분 100 질량부에 대해 바람직하게는 70 ~ 99.5 질량부이고, 보다 바람직하게는 80 ~ 99 질량부이며, 더욱 바람직하게는 80 ~ 94 질량부이고, 특히 바람직하게는 80 ~ 90 질량부이다. 여기서, 고형분이란 본 발명의 조성물 중, 용제 이외의 성분의 합계량을 말한다.
- [0138] 본 발명의 조성물은, 바람직하게는 중합 개시제 및 용제를 포함하고, 또한 광 증감제, 중합 금지제 및 레벨링제를 포함하고 있어도 된다.
- [0139] 본 발명의 조성물에 있어서의 화합물 (1) 의 함유량은, 중합성 액정 화합물 100 질량부에 대해 통상 50 질량부 이하이고, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 10 질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 0.1 질량부 이상 5 질량부 이하이다. 중합성 액정 화합물 100 질량부에 대한 화합물 (1) 의 함유량이 50 질량부 이하이면, 중합성 액정 화합물 및 화합물 (1) 의 배향의 교란이 적은 편광막을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0140] <용제>
- [0141] 용제는, 중합성 액정 화합물 및 화합물 (1) 을 완전히 용해할 수 있는 용제인 것이 바람직하다. 또, 중합성 액정 화합물의 중합 반응에 불활성인 용제인 것이 바람직하다.
- [0142] 용제로는, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올 용제 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 락트산에틸 등의 에스테르 용제 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로hex산온, 2-헵탄온, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용제 ; 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 용제 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용제 ; 아세토니트릴 등의 니트릴 용제 ; 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르 용제 ; 및 클로로포름, 클로로벤젠 등의 염소 함유 용제 ; 를 들 수 있다. 이들 용제는, 1 종류만을 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0143] 본 발명의 조성물이 용제를 포함하는 경우에 있어서 용제의 함유 비율은, 본 발명 조성물의 총량에 대해 50 ~ 98 질량% 가 바람직하다. 환언하면, 본 발명 조성물에 있어서의 고형분은, 2 ~ 50 질량% 가 바람직하다. 당해 고형분이 50 질량% 이하이면, 본 발명 조성물의 점도가 낮아지고, 본 발명 조성물로부터 얻어지는 편광막의 두께가 대략 균일해져, 당해 편광막에 불균일이 생기기 어려워지는 경향이 있다. 이러한 고형분은, 제조하고자 하는 편광막의 두께를 고려하여 정할 수 있다.
- [0144] <중합 개시제>
- [0145] 중합 개시제는, 중합성 액정 화합물의 중합 반응을 개시할 수 있는 화합물이다. 중합 개시제로는, 광의 작용에 의해 활성 라디칼을 발생하는 광 중합 개시제가 바람직하다.
- [0146] 중합 개시제로는, 벤조인 화합물, 벤조페논 화합물, 알킬페논 화합물, 아실포스핀옥사이드 화합물, 트리아진 화합물, 요오드늄염, 및 술포늄염을 들 수 있다.
- [0147] 벤조인 화합물로는, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 및 벤조인이소부틸에테르를 들 수 있다.
- [0148] 벤조페논 화합물로는, 벤조페논, o-벤조일벤조산메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 3,3',4,4'-테트라(tert-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 및 2,4,6-트리메틸벤조페논을 들 수 있다.
- [0149] 알킬페논 화합물로는, 디에톡시아세토페논, 2-메틸-2-모르폴리노-1-(4-메틸티오페닐)프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1,2-디페닐-2,2-디메톡시에탄-1-온, 2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]프로판-1-온,

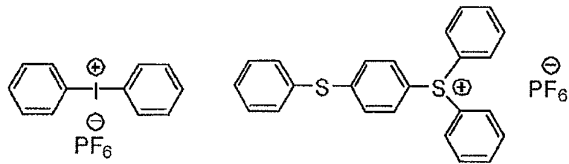
1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 및 2-하이드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐)페닐]프로판-1-온의 올리고머를 들 수 있다.

[0150] 아실포스핀옥사이드 화합물로는, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드를 들 수 있다.

[0151] 트리아진 화합물로는, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시나프틸)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(4-메톡시스티릴)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(푸란-2-일)에테닐]-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진, 및 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-[2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐]-1,3,5-트리아진을 들 수 있다.

[0152] 요오드늄염 및 술폴늄염으로는, 예를 들어 하기 식으로 나타내는 염을 들 수 있다.

[0153] [화학식 10]



[0154] 중합 개시제는, 1 종류만을 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0155] 중합 개시제로서 시판품을 사용할 수도 있다. 시판되는 중합 개시제로는, 이르가큐어 (Irgacure)(등록상표) 907, 184, 651, 819, 250, 및 369 (치바 스펙셜티 케미컬즈 주식회사 제조); 세이쿠올 (등록상표) BZ, Z, 및 BEE (세이코 화학 주식회사 제조); 카야큐어 (kayacure)(등록상표) BP100, 및 UVI-6992 (다우 케미컬 주식회사 제조); 아데카 옵토어 SP-152, 및 SP-170 (주식회사 ADEKA 제조); TAZ-A, 및 TAZ-PP (닛폰 시이베르헤그너 주식회사 제조); 그리고, TAZ-104 (주식회사 산와 케미컬 제조); 를 들 수 있다.

[0156] 본 발명의 조성물이 중합 개시제를 포함하는 경우에 있어서, 본 발명의 조성물에 있어서의 중합 개시제의 함유량은, 중합성 액정 화합물의 배향을 교란하기 어렵다는 관점에서, 중합성 액정 화합물 100 질량부에 대해 통상 0.1 ~ 30 질량부이고, 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량부이며, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 8 질량부이다.

[0157] <광 증감제>

[0158] 본 발명의 조성물이 광 중합 개시제를 함유하는 경우에 있어서, 본 발명의 조성물은, 바람직하게는 광 증감제를 함유한다. 본 발명의 조성물이 광 중합 개시제 및 광 증감제를 함유함으로써, 중합성 액정 화합물의 중합 반응이 보다 촉진되는 경향이 있다. 당해 광 증감제로는, 크산톤 및 티오크산톤 등의 크산톤 화합물 (예를 들어, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤); 안트라센 및 알콕시기 함유 안트라센 (예를 들어, 디부톡시안트라센) 등의 안트라센 화합물; 페노티아진 및 루브렌; 을 들 수 있다.

[0159] 본 발명의 조성물이 광 증감제를 포함하는 경우에 있어서, 본 발명의 조성물에 있어서의 광 증감제의 함유량은, 중합성 액정 화합물 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.1 ~ 30 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 8 질량부이다.

[0160] <중합 금지제>

[0161] 중합 금지제로는, 예를 들어 하이드로퀴논, 알콕시기 함유 하이드로퀴논, 알콕시기 함유 카테콜 (예를 들어 부틸카테콜), 피로갈롤, 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘닐옥시라디칼 등의 라디칼 포착제; 티오페놀류; β-나프틸아민류 및 β-나프톨류; 를 들 수 있다.

[0162] 본 발명의 조성물이 중합 금지제를 포함함으로써, 중합성 액정 화합물의 중합 반응의 진행 정도를 제어할 수 있다.

[0163] 본 발명의 조성물이 중합 금지제를 포함하는 경우에 있어서, 본 발명의 조성물에 있어서의 중합 금지제의 함유량은, 중합성 액정 화합물 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.1 ~ 30 질량부이고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 8 질량부이다.

[0164] <레벨링제>

- [0166] 레벨링제란, 본 발명 조성물의 유동성을 조정하여, 본 발명 조성물을 도포하여 얻어지는 도포막을 보다 평탄하게 하는 기능을 갖는 제이고, 예를 들어 계면 활성제를 들 수 있다. 바람직한 레벨링제는, 폴리아크릴레이트 화합물을 주성분으로 하는 레벨링제, 및 불소 원자 함유 화합물을 주성분으로 하는 레벨링제이다.
- [0167] 폴리아크릴레이트 화합물을 주성분으로 하는 레벨링제로는, BYK-350, BYK-352, BYK-353, BYK-354, BYK-355, BYK-358N, BYK-361N, BYK-380, BYK-381, 및 BYK-392 (BYK-Chemie GmbH 제조) 를 들 수 있다.
- [0168] 불소 원자 함유 화합물을 주성분으로 하는 레벨링제로는, 메가팍 (등록상표) 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 주식회사 제조) ; 서플론 (등록상표) S-381, S-382, S-383, S-393, SC-101, SC-105, KH-40, 및 SA-100 (AGC 세이미 케미칼 주식회사 제조) ; E1830, 및 E5844 (주식회사 다이킨 파인 케미컬 제품 연구소 제조) ; 에프톱 EF301, EF303, EF351, 및 EF352 (미츠비시 매트리어얼 전자 화학 주식회사 제조) ; 를 들 수 있다.
- [0169] 본 발명 조성물이 레벨링제를 포함하는 경우에 있어서, 레벨링제의 함유량은, 중합성 액정 화합물 100 질량부에 대해 바람직하게는 0.3 질량부 이상 5 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상 3 질량부 이하이다.
- [0170] 레벨링제의 함유량이 상기 범위 내이면, 중합성 액정 화합물을 수평 배향시키는 것이 용이하고, 또한 얻어지는 편광막이 보다 평활해지는 경향이 있다. 중합성 액정 화합물에 대한 레벨링제의 함유량이 상기 범위를 초과하면, 얻어지는 편광막에 불균일이 생기기 쉬운 경향이 있다. 본 발명의 조성물은, 2 종류 이상의 레벨링제를 포함하고 있어도 된다.
- [0171] <편광막의 제조 방법>
- [0172] 화합물 (1) 을 포함하는 본 발명의 편광막은, 예를 들어 본 발명의 조성물을 도포함으로써 얻을 수 있고, 바람직하게는 하기 공정 (A) ~ (C) 를 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0173] 공정 (A) : 기재, 또는 배향막이 형성된 기재의 표면에, 본 발명의 조성물을 도포하는 공정,
- [0174] 공정 (B) : 형성된 도포막에 포함되는 중합성 액정 화합물 및 화합물 (1) 을 배향시키는 공정,
- [0175] 공정 (C) : 배향한 중합성 액정 화합물에 활성 에너지선을 조사함으로써 중합성 액정 화합물을 중합하는 공정.
- [0176] <공정 (A)>
- [0177] <기재>
- [0178] 기재는, 유리 기재라도 수지 기재라도 되지만, 바람직하게는 수지 기재이다. 또, 수지로 이루어지는 필름 기재를 사용함으로써, 얇은 편광막을 얻을 수 있다.
- [0179] 수지 기재는, 바람직하게는 투명 수지 기재이다. 투명 수지 기재란, 광, 특히 가시광을 투과할 수 있는 투광성을 갖는 기재를 의미하고, 투광성이란, 파장 380 nm ~ 780 nm 의 범위에 걸치는 광선에 대한 시감도 보정 투과율이 80 % 이상이 되는 특성을 말한다.
- [0180] 기재는, 바람직하게는 1/4 파장판 기능을 갖는 위상차 필름 (이하, 「1/4 파장판」이라고 기재하는 경우가 있다) 이다. 기재에 1/4 파장판을 사용함으로써, 원 편광판을 얻을 수 있다.
- [0181] 이때, 편광막의 투과축과, 1/4 파장판의 지상축 (광축) 이 실질적으로 45° 가 되도록 하여 적층하는 것이 바람직하다. 「실질적으로 45° 」란, 통상 45±5° 의 범위이다. 또, 편광막과 1/4 파장판의 광축을 일치, 또는 직교시킴으로써 광학 보상 필름 (편광 필름) 으로서 기능하는 원 편광판을 얻을 수 있다.
- [0182] 1/4 파장판은, 통상 식 (40) 으로 나타내는 광학 특성을 갖고, 바람직하게는 식 (41) 로 나타내는 광학 특성을 갖는다.
- [0183] $100 \text{ nm} < \text{Re}(550) < 160 \text{ nm}$ (40)
- [0184] $130 \text{ nm} < \text{Re}(550) < 150 \text{ nm}$ (41)
- [0185] $\text{Re}(550)$ 은, 파장 550 nm 의 광에 대한 면내 위상차값을 나타낸다.
- [0186] 또한, 1/4 파장판은, 바람직하게는 역과장 분산 특성을 갖는다. 역과장 분산 특성이란, 단과장에서의 면내 위상차값이 장과장에서의 면내 위상차값보다 큰 것이고, 바람직하게는 식 (50) 및 식 (51) 로 나타내는 광학 특

성을 만족한다.

- [0187] $Re(450)/Re(550) \leq 1.00$ (50)
- [0188] $1.00 \leq Re(630)/Re(550)$ (51)
- [0189] $Re(\lambda)$ 는, 파장 λ nm 의 광에 대한 면내 위상차값을 나타낸다. 식 (50) 및 식 (51) 로 나타내는 광학 특성을 갖는 1/4 파장판을 구비한 원 편광판은, 가시광역에 있어서의 각 파장의 광에 대해 동일한 편광 변환의 특성이 얻어지므로, 반사 방지 특성이 우수한 경향이 있다.
- [0190] 기재는, 1/2 파장판 기능을 갖는 위상차 필름이어도 된다.
- [0191] 기재를 구성하는 수지로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 노르보르넨계 폴리머 등의 폴리에틸렌 ; 고리형 올레핀계 수지 ; 폴리비닐알코올 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트 ; 폴리메타크릴산에스테르 ; 폴리아크릴산에스테르 ; 트리아세틸셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 및 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등의 셀룰로오스에스테르 ; 폴리에틸렌나프탈레이트 ; 폴리카보네이트 ; 폴리술폰 ; 폴리에테르술폰 ; 폴리에테르케톤 ; 폴리페닐렌술폰 ; 폴리페닐렌옥사이드 ; 등을 들 수 있다. 바람직하게는 셀룰로오스에스테르, 고리형 올레핀계 수지, 폴리카보네이트, 폴리에테르술폰, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 또는 폴리메타크릴산에스테르이다.
- [0192] 셀룰로오스에스테르는, 셀룰로오스에 포함되는 수산기의 적어도 일부가 에스테르화된 화합물이고, 시판품으로서 입수할 수 있다. 또, 셀룰로오스에스테르를 포함하는 기재도 시판품으로서 입수할 수 있다. 시판되는 셀룰로오스에스테르를 포함하는 기재로는, 후지탁 (등록상표) 필름 (후지 필름 주식회사 제조) ; KC8UX2M, KC8UY, 및 KC4UY (코니카 미놀타 옵토 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0193] 고리형 올레핀계 수지란, 노르보르넨 또는 다환 노르보르넨계 모노머 등의 고리형 올레핀의 중합체, 혹은 그들의 공중합체를 포함하는 수지이다. 당해 고리형 올레핀계 수지는, 개환 구조를 포함하고 있어도 되고, 또 개환 구조를 포함하는 고리형 올레핀계 수지를 수소 첨가한 수지여도 된다. 또, 당해 고리형 올레핀계 수지는, 투명성을 현저하게 저해하지 않고, 현저하게 흡습성을 증대시키지 않는 범위에서, 사슬형 올레핀 및 비닐화 방향족 화합물에서 유래하는 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. 또, 당해 고리형 올레핀계 수지는, 그 분자 내에 극성기가 도입되어 있어도 된다.
- [0194] 사슬형 올레핀으로는, 에틸렌 및 프로필렌 등을 들 수 있고, 비닐화 방향족 화합물로는, 스티렌, α -메틸스티렌, 및 알킬기를 가지고 있어도 되는 스티렌 등을 들 수 있다.
- [0195] 고리형 올레핀계 수지가, 고리형 올레핀과, 사슬형 올레핀 또는 비닐화 방향족 화합물의 공중합체인 경우에 있어서, 고리형 올레핀에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 공중합체의 전체 구조 단위에 대해 통상 50 몰% 이하이고, 바람직하게는 15 ~ 50 몰% 이다.
- [0196] 고리형 올레핀계 수지가, 고리형 올레핀과, 사슬형 올레핀과, 비닐화 방향족 화합물의 3 원 공중합체인 경우에 있어서, 사슬형 올레핀에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 공중합체의 전체 구조 단위에 대해 통상 5 ~ 80 몰% 이고, 비닐화 방향족 화합물에서 유래하는 구조 단위의 함유 비율은, 공중합체의 전체 구조 단위에 대해 통상 5 ~ 80 몰% 이다. 이와 같은 3 원 공중합체는, 고가의 고리형 올레핀의 사용량을 비교적 적게 할 수 있다는 이점이 있다.
- [0197] 고리형 올레핀계 수지는, 시판품으로서 입수할 수 있다. 시판되는 고리형 올레핀계 수지로는, Topas (등록상표)(Ticona 사 (독일) 제조) ; 아톤 (등록상표)(JSR 주식회사 제조) ; 제오노어 (ZEONOR)(등록상표), 제오넥스 (ZEONEX)(등록상표)(닛폰 제온 주식회사 제조) ; 및 아켈 (등록상표)(미즈이 화학 주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 이와 같은 고리형 올레핀계 수지를, 예를 들어 용제 캐스트법, 용융 압출법 등의 공지된 수단에 의해 제막하여, 기재로 할 수 있다. 시판되는 고리형 올레핀계 수지를 포함하는 기재로는, 에스시나 (등록상표), SCA40 (등록상표)(세키스이 화학 공업 주식회사 제조) ; 및 제오노어 필름 (등록상표)(옵테스 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0198] 기재에는, 표면 처리를 실시해도 된다. 표면 처리의 방법으로는, 예를 들어 진공으로부터 대기압의 분위기하에서, 코로나 또는 플라즈마로 기재의 표면을 처리하는 방법, 기재 표면을 레이저 처리하는 방법, 기재 표면을 오존 처리하는 방법, 기재 표면을 비누화 처리하는 방법, 기재 표면을 화염 처리하는 방법, 기재 표면에 커플링제를 도포하는 방법, 기재 표면을 프라이머 처리하는 방법, 및 반응성 모노머나 반응성을 갖는 폴리머를 기재 표면에 부착시킨 후에, 방사선, 플라즈마 또는 자외선을 조사하여 반응시키는 그래프트 중합법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 진공으로부터 대기압의 분위기하에서, 기재 표면을 코로나 또는 플라즈마 처리하는 방

법이 바람직하다.

- [0199] 코로나 또는 플라즈마로 기재의 표면 처리를 실시하는 방법으로는, 대기압 근방의 압력하에서, 대향한 전극 사이에 기재를 설치하고, 코로나 또는 플라즈마를 발생시켜, 기재의 표면 처리를 실시하는 방법 ; 대향한 전극 사이에 가스를 흘리고, 전극 사이에서 가스를 플라즈마화하고, 플라즈마화한 가스를 기재에 분사하는 방법 ; 및 저압 조건하에서, 글로우 방전 플라즈마를 발생시켜, 기재의 표면 처리를 실시하는 방법 ; 을 들 수 있다.
- [0200] 그 중에서도, 대기압 근방의 압력하에서, 대향한 전극 사이에 기재를 설치하고, 코로나 또는 플라즈마를 발생시켜, 기재의 표면 처리를 실시하는 방법 ; 또는 대향한 전극 사이에 가스를 흘리고, 전극 사이에서 가스를 플라즈마화하고, 플라즈마화한 가스를 기재에 분사하는 방법 ; 이 바람직하다. 이러한 코로나 또는 플라즈마에 의한 표면 처리는, 통상 시판되는 표면 처리 장치에 의해 실시된다.
- [0201] 기재는, 본 발명의 조성물을 도포하는 면과는 반대의 면에 보호 필름을 가지고 있어도 된다. 보호 필름으로는, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 및 폴리올레핀 등으로 이루어지는 필름, 그리고 당해 필름에 추가로 점착층을 갖는 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 건조 시에 있어서의 열변형이 작기 때문에, 폴리에틸렌테레프탈레이트로 이루어지는 필름이 바람직하다. 보호 필름을, 본 조성물을 도포하는 면과는 반대의 면에 가짐으로써, 기재 반송 시의 필름이 흔들림이나 도포면의 근소한 진동을 억제할 수 있어, 도막의 균일성을 향상시킬 수 있다.
- [0202] 기재의 두께는, 실용적인 취급이 가능한 정도의 질량인 점에서는, 얇은 편이 바람직하지만, 지나치게 얇으면 강도가 저하하고, 가공성이 열등한 경향이 있다. 기재의 두께는, 통상 5 ~ 300 μm 이고, 바람직하게는 20 ~ 200 μm 이다.
- [0203] 기재의 길이 방향의 길이는, 통상 10 ~ 3000 m 이고, 바람직하게는 100 ~ 2000 m 이다. 기재의 폭 방향의 길이는, 통상 0.1 ~ 5 m 이고, 바람직하게는 0.2 ~ 2 m 이다.
- [0204] <배향막>
- [0205] 본 발명에 있어서의 배향막이란, 중합성 액정 화합물을 원하는 방향으로 배향시키는, 배향 규제력을 갖는 막이다.
- [0206] 배향막으로는, 본 발명 조성물의 도포 등에 의해 용해되지 않는 용제 내성을 갖고, 또 용제의 제거나 중합성 액정 화합물의 배향을 위한 가열 처리에 있어서의 내열성을 갖는 막이 바람직하다. 이러한 배향막으로는, 배향성 폴리머를 포함하는 배향막, 광 배향막 및 표면에 요철 패턴이나 복수의 홈을 형성하여 배향시키는 그루브 배향막 등을 들 수 있다.
- [0207] 배향성 폴리머로는, 분자 내에 아미드 결합을 갖는 폴리아미드나 젤라틴류, 분자 내에 이미드 결합을 갖는 폴리이미드 및 그 가수분해물인 폴리아미산, 폴리비닐알코올, 알킬 변성 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아미드, 폴리옥사졸, 폴리에틸렌이민, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 및 폴리아크릴산에스테르류를 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리비닐알코올이 바람직하다. 2 종류 이상의 배향성 폴리머를 조합하여 사용해도 된다.
- [0208] 배향성 폴리머를 포함하는 배향막은, 통상 배향성 폴리머가 용제에 용해된 조성물 (이하, 「배향성 폴리머 조성물」이라고 기재하는 경우가 있다) 을 기재에 도포하고, 용제를 제거하거나, 또는 배향성 폴리머 조성물을 기재에 도포하고, 용제를 제거하고, 러빙 (러빙법) 함으로써 기재의 표면에 형성된다.
- [0209] 상기 용제로는, 물, 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올 용제 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 락트산에틸 등의 에스테르 용제 ; 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 메틸아밀케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤 용제 ; 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄화수소 용제 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용제 ; 아세토니트릴 등의 니트릴 용제 ; 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄 등의 에테르 용제 ; 및 클로로포름, 클로로벤젠 등의 염소화탄화수소 용제 ; 를 들 수 있다. 이들 용제는, 1 종류만을 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0210] 배향성 폴리머 조성물 중의 배향성 폴리머의 농도는, 배향성 폴리머 재료가 용제에 완용 가능한 범위이면 되지만, 용액에 대해 고형분 환산으로 0.1 질량% ~ 20 질량% 가 바람직하고, 0.1 질량% ~ 10 질량% 정도가 더욱 바람직하다.
- [0211] 배향성 폴리머 조성물로서, 시판되는 배향막 재료를 그대로 사용해도 된다. 시판되는 배향막 재료로는, 선

에버 (등록상표)(닛산 화학 공업 주식회사 제조), 옵티머 (등록상표)(JSR 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

- [0212] 배향성 폴리머 조성물을 기재에 도포하는 방법으로는, 스핀 코팅법, 익스트루전법, 그라비아 코팅법, 다이 코팅법, 슬릿 코팅법, 바 코팅법, 애플리케이션법 등의 도포법, 플렉소법 등의 인쇄법 등의 공지된 방법을 들 수 있다. 본 발명의 편광막을, 후술하는 롤투롤 (Roll to Roll) 형식의 연속적 제조 방법에 의해 제조하는 경우에는, 당해 도포 방법에는, 통상 그라비아 코팅법, 다이 코팅법 또는 플렉소법 등의 인쇄법이 채용된다.
- [0213] 배향성 폴리머 조성물에 포함되는 용제를 제거하는 방법으로는, 자연 건조법, 통풍 건조법, 가열 건조 및 감압 건조법 등을 들 수 있다.
- [0214] 배향막에 배향 규제력을 부여하기 위해서, 필요에 따라 배향막에 러빙을 실시한다 (러빙법). 러빙하는 방향을 선택함으로써, 배향 규제력의 방향을 임의로 제어할 수 있다.
- [0215] 러빙법에 의해 배향 규제력을 부여하는 방법으로는, 러빙포가 감겨지고, 회전하고 있는 러빙 롤에, 배향성 폴리머 조성물을 기재에 도포하고 어닐함으로써 기재 표면에 형성된 배향성 폴리머의 막을, 접촉시키는 방법을 들 수 있다.
- [0216] 광 배향막은, 통상 광 반응성 기를 갖는 폴리머 또는 모노머와 용제를 포함하는 조성물 (이하, 「광 배향막 형성용 조성물」이라고 기재하는 경우가 있다) 을 기재에 도포하고, 광 (바람직하게는 편광 UV) 을 조사함으로써 기재의 표면에 형성된다. 광 배향막은, 조사하는 광의 편광 방향을 선택함으로써, 배향 규제력의 방향을 임의로 제어할 수 있는 점에서 보다 바람직하다.
- [0217] 광 반응성 기란, 광 조사함으로써 액정 배향능을 생기게 하는 기를 말한다. 구체적으로는, 광 조사에 의해 생기는 분자의 배향 야기 또는 이성화 반응, 이량화 반응, 광 가교 반응 혹은 광 분해 반응 등의 액정 배향능의 기원이 되는 광 반응에 관여하는 기를 들 수 있다. 그 중에서도, 이량화 반응 또는 광 가교 반응에 관여하는 기가, 배향성이 우수한 점에서 바람직하다. 광 반응성 기로는, 불포화 결합, 특히 이중 결합을 갖는 기가 바람직하고, 탄소-탄소 이중 결합 (C=C 결합), 탄소-질소 이중 결합 (C=N 결합), 질소-질소 이중 결합 (N=N 결합), 및 탄소-산소 이중 결합 (C=O 결합) 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 갖는 기가 특히 바람직하다.
- [0218] C=C 결합을 갖는 광 반응성 기로는, 비닐기, 폴리엔기, 스티벤기, 스티바줄기, 스티바줄륨기, 칼콘기, 및 신나모일기를 들 수 있다. C=N 결합을 갖는 광 반응성 기로는, 방향족 시프 염기, 방향족 하이드라존 등의 구조를 갖는 기를 들 수 있다. N=N 결합을 갖는 광 반응성 기로는, 아조벤젠기, 아조나프틸렌기, 방향족 복소고리 아조기, 비스아조기, 포르마잔기, 및 아족시벤젠 구조를 갖는 기를 들 수 있다. C=O 결합을 갖는 광 반응성 기로는, 벤조페논기, 쿠마린기, 안트라퀴논기, 및 말레이미드기를 들 수 있다. 이들 기는, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 알릴옥시기, 시아노기, 알콕시카르보닐기, 하이드록실기, 술폰산기, 할로젠화알킬기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0219] 그 중에서도, 광 이량화 반응에 관여하는 광 반응성 기가 바람직하고, 광 배향에 필요한 편광 조사량이 비교적 적고, 또한 열 안정성이나 시간 경과 안정성이 우수한 광 배향막이 얻어지기 쉽다는 점에서, 신나모일기 및 칼콘기가 바람직하다. 광 반응성 기를 갖는 폴리머로는, 당해 폴리머 측사슬의 말단부가 신나산 구조가 되는 신나모일기를 갖는 폴리머가 특히 바람직하다.
- [0220] 광 배향막 형성용 조성물에 포함되는 용제로는, 상기 서술한 배향성 폴리머 조성물에 포함되는 용제와 동일한 용제를 들 수 있고, 광 반응성 기를 갖는 폴리머 혹은 모노머의 용해성에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0221] 광 배향막 형성용 조성물 중의 광 반응성 기를 갖는 폴리머 또는 모노머의 함유량은, 폴리머 또는 모노머의 종류나 목적으로 하는 광 배향막의 두께에 따라 적절히 조절할 수 있지만, 적어도 0.2 질량% 로 하는 것이 바람직하고, 0.3 ~ 10 질량% 가 보다 바람직하다. 광 배향막의 특성이 현저하게 저해되지 않는 범위에서, 광 배향막 형성용 조성물은, 폴리비닐알코올이나 폴리이미드 등의 고분자 재료나 광 증감제를 포함하고 있어도 된다.
- [0222] 광 배향막 형성용 조성물을 기재에 도포하는 방법으로는, 배향성 폴리머 조성물을 기재에 도포하는 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 도포된 광 배향막 형성용 조성물로부터 용제를 제거하는 방법으로는, 예를 들어 배향성 폴리머 조성물로부터 용제를 제거하는 방법과 동일한 방법을 들 수 있다.
- [0223] 편광을 조사하려면, 기판 상에 도포된 광 배향막 형성용 조성물로부터 용제를 제거한 조성물에 직접 편광 UV 를 조사하는 형식이라도 되고, 기재측으로부터 편광을 조사하고, 편광을 투과시켜 조사하는 형식이라도 된다.

또, 당해 편광은, 실질적으로 평행광인 것이 특히 바람직하다. 조사하는 편광의 파장은, 광 반응성 기를 갖는 폴리머 또는 모노머의 광 반응성 기가 광 에너지를 흡수할 수 있는 파장 영역이면 된다. 구체적으로는, 파장 250 ~ 400 nm 범위의 UV (자외선) 가 특히 바람직하다. 당해 편광의 조사에 사용하는 광원으로는, 크세논 램프, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, KrF, ArF 등의 자외광 레이저 등을 들 수 있고, 고압 수은 램프, 초고압 수은 램프 및 메탈 할라이드 램프가 보다 바람직하다. 이들 램프는, 파장 313 nm 의 자외선의 발광 강도가 크기 때문에 바람직하다. 상기 광원으로부터의 광을, 적당한 편광자를 통과시켜 조사함으로써, 편광 UV 를 조사할 수 있다. 이러한 편광자로는, 편광 필터나 글렌 톰슨, 글렌 테일러 등의 편광 프리즘이나 와이어 그리드 타입의 편광자를 사용할 수 있다.

- [0224] 또한, 러빙 또는 편광의 조사를 실시할 때에, 마스크를 실시하면, 액정 배향의 방향이 상이한 복수의 영역 (패턴) 을 형성할 수도 있다.
- [0225] 그루브 배향막은, 막 표면의 요철 패턴 또는 복수의 홈에 의해 액정 배향이 얻어지는 막이다. H. V. 케넬 등에 의해, 복수의 등간격으로 배열된 직선상의 그루브 (홈) 를 갖는 기재에 액정 분자를 둔 경우, 그 홈을 따른 방향으로 액정 분자가 배향한다는 사실이 보고되어 있는 (Physical Review A24 (5), 2713 페이지, 1981년).
- [0226] 그루브 배향막을 기재의 표면에 형성하는 구체적인 방법으로는, 감광성 폴리이미드 표면에 주기적인 패턴 형상의 슬릿을 갖는 노광용 마스크를 통하여 노광 후, 현상 및 린스 처리를 실시하여 불필요한 폴리이미드막을 제거하여 요철 패턴을 형성하는 방법 ; 표면에 홈을 갖는 판상의 원반에 UV 경화 수지층을 형성하고, 수지층을 기재 필름에 옮기고 나서 경화하는 방법 ; UV 경화 수지층을 형성한 기재 필름을 반송하고, 복수의 홈을 갖는 롤상의 원반을 UV 경화 수지층 표면에 압박하여 요철을 형성 후, 경화하는 방법 ; 등을 들 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 평6-34976호나 일본 공개특허공보 2011-242743호에 기재된 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0227] 상기 방법 중에서도, 복수의 홈을 갖는 롤상의 원반을 UV 경화 수지층 표면에 압박하여 요철을 형성 후, 경화하는 방법이 바람직하다. 롤상 원반으로는, 내구성의 관점에서 스테인리스 (SUS) 강을 사용할 수 있다.
- [0228] UV 경화 수지로는, 단관능 아크릴레이트의 중합체, 다관능 아크릴레이트의 중합체 또는 이들의 혼합물의 중합체를 사용할 수 있다.
- [0229] 단관능 아크릴레이트란, 아크릴로일옥시기 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$) 및 메타크릴로일옥시기 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$) 로 이루어지는 군에서 선택되는 기 (이하, 「(메트)아크릴로일옥시기」라고 기재하는 경우가 있다) 를 분자 내에 1 개 갖는 화합물이다.
- [0230] (메트)아크릴로일옥시기를 1 개 갖는 단관능 아크릴레이트로는, 탄소수 4 내지 16 의 알킬(메트)아크릴레이트, 탄소수 2 내지 14 의 β 카르복시알킬(메트)아크릴레이트, 탄소수 2 내지 14 의 알킬화페닐(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 및 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0231] 다관능 아크릴레이트란, 통상 (메트)아크릴로일옥시기를 분자 내에 2 개 ~ 6 개 갖는 화합물이다.
- [0232] (메트)아크릴로일옥시기를 2 개 갖는 2 관능 아크릴레이트로는, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 비스페놀 A 의 비스(아크릴로일옥시에틸)에테르, 에톡시화비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 프로폭시화네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 에톡시화네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 및 3-메틸펜탄디올디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0233] (메트)아크릴로일옥시기를 3 개 ~ 6 개 갖는 다관능 아크릴레이트로는,
- [0234] 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 프로폭시화트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트 ;
- [0235] 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응물, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트와 산

무수물의 반응물, 트리펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응물 ;

- [0236] 카프로락톤 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 트리펜타에리트리톨옥타(메트)아크릴레이트 ;
- [0237] 카프로락톤 변성 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응물, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응물, 및 카프로락톤 변성 트리펜타에리트리톨헵타(메트)아크릴레이트와 산 무수물의 반응물 ;
- [0238] 등을 들 수 있다. 또한, 여기에 나타낸 다관능 아크릴레이트의 구체예에 있어서 (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다. 또, 카프로락톤 변성이란, (메트)아크릴레이트 화합물의 알코올 유래 부위와 (메트)아크릴로일옥시기 사이에, 카프로락톤의 개환체, 또는 개환 중합체가 도입되어 있는 것을 의미한다.
- [0239] 이러한 다관능 아크릴레이트에는 시판품을 사용할 수도 있다. 이러한 시판품으로는, 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 (신나카무라 화학 공업 주식회사 제조) ; "ARONIX M-220", 동 "M-325", 동 "M-240", 동 "M-270", 동 "M-309", 동 "M-310", 동 "M-321", 동 "M-350", 동 "M-360", 동 "M-305", 동 "M-306", 동 "M-450", 동 "M-451", 동 "M-408", 동 "M-400", 동 "M-402", 동 "M-403", 동 "M-404", 동 "M-405", 동 "M-406" (동아 합성 주식회사 제조) ; "EBECRYL11", 동 "145", 동 "150", 동 "40", 동 "140", 동 "180", DPGDA, HDDA, TPGDA, HPNDA, PETIA, PETRA, TMPTA, TMPEOTA, DPHA, EBECRYL 시리즈 (다이셀 사이텍 주식회사 제조) ; 등을 들 수 있다.
- [0240] 그루브 배향막의 요철로는, 볼록부의 폭은 0.05 ~ 5 μm 인 것이 바람직하고, 오목부의 폭은 0.1 ~ 5 μm 인 것이 바람직하고, 요철의 단차의 깊이는 2 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 1 μm 인 것이 보다 바람직하다. 이 범위이면, 배향 교란이 작은 액정 배향을 얻을 수 있다.
- [0241] 배향막의 두께는, 통상 10 nm ~ 10000 nm 이고, 바람직하게는 10 nm ~ 1000 nm 이며, 보다 바람직하게는 10 nm ~ 500 nm 이다.
- [0242] 본 발명의 조성물을 도포하는 방법으로는, 배향성 폴리머 조성물을 기재에 도포하는 방법으로서 예시한 방법과 동일한 방법을 들 수 있다.
- [0243] <공정 (B)>
- [0244] 본 발명의 조성물이 용제를 포함하는 경우에는, 통상 형성된 도포막으로부터 용제를 제거한다. 용제의 제거 방법으로는, 자연 건조법, 통풍 건조법, 가열 건조 및 감압 건조법 등을 들 수 있다.
- [0245] 형성된 도포막에 포함되는 중합성 액정 화합물은, 통상 용액 상태로 전이하는 온도 이상으로 가열하고, 이어서 액정 배향하는 온도까지 냉각함으로써 배향하여 액정상을 형성한다.
- [0246] 형성된 도포막에 포함되는 중합성 액정 화합물이 배향하는 온도는, 미리 당해 중합성 액정 화합물을 포함하는 조성물을 사용한 텍스처 관찰 등에 의해 구하면 된다. 또, 용제의 제거와 액정 배향을 동시에 실시해도 된다. 이때의 온도로는, 제거하는 용매나 중합성 액정 화합물의 종류에 따라 다르기도 하지만, 50 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 바람직하고, 기체가 수지 기재인 경우에는, 80 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0247] 1/4 파장판인 기재를 사용하여, 본 발명의 편광막과 당해 1/4 파장판을 갖는 원 편광판을 얻는 경우에는, 중합성 액정 화합물의 배향 방향은, 얻어지는 편광막의 투과축과, 당해 기재의 지상축 (광축) 이 실질적으로 45 $^{\circ}$ 가 되도록 하면 된다.
- [0248] <공정 (C)>
- [0249] 배향한 중합성 액정 화합물에 활성 에너지를 조사함으로써, 중합성 액정 화합물을 중합한다.

- [0250] 배향한 중합성 액정 화합물이 중합함으로써, 배향한 상태에서 중합한 중합성 액정 화합물과, 당해 중합성 액정 화합물과 함께 배향한 화합물 (1) 을 포함하는 편광막이 얻어진다.
- [0251] 스멕틱 액정상을 유지한 채로 중합한 중합성 액정 화합물을 포함하는 편광막은, 종래의 호스트 게스트형 편광막, 즉 네마틱 액정상을 유지한 채로 중합성 액정 화합물 등을 중합하여 얻어지는 편광막과 비교해 편광 성능이 높고, 또 이색성 색소 또는 리오토로픽 액정형의 액정 화합물만을 도포한 편광막과 비교해, 편광 성능 및 강도가 우수하다.
- [0252] 활성 에너지선의 광원으로는, 자외선, 전자선, X 선 등을 발생하는 광원이면 된다. 바람직하게는 저압 수은등, 중압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 케미컬 램프, 블랙 라이트 램프, 마이크로 웨이브 여기 수은등, 메탈 할라이드 램프 등의, 파장 400 nm 이하에 발광 분포를 갖는 광원이다.
- [0253] 활성 에너지선의 조사 에너지는, 중합 개시제의 활성화에 유효한 파장 영역의 조사 강도가 10 ~ 5000 mJ/cm² 가 되도록 설정하는 것이 바람직하고, 100 ~ 2000 mJ/cm² 가 되도록 설정하는 것이 보다 바람직하다. 조사 에너지가 10 mJ/cm² 보다 낮으면 중합성 액정 화합물의 경화가 불충분해지는 경향이 있다.
- [0254] 이렇게 하여 형성된 본 발명의 편광막의 두께는, 0.5 μm 이상 10 μm 이하의 범위가 바람직하고, 1 μm 이상 5 μm 이하의 범위가 더욱 바람직하다. 본 발명의 편광막의 두께는, 간섭 막두께계나 레이저 현미경 혹은 축침식 막두께계의 측정으로 구할 수 있다.
- [0255] 본 발명의 편광막은, X 선 회절 측정에 있어서 브래그 피크가 얻어지는 편광막인 것이 특히 바람직하다. 이와 같은 브래그 피크가 얻어지는 본 발명의 편광막으로는, 예를 들어 헥사틱상 또는 크리스탈상에서 유래하는 회절 피크를 나타내는 편광막을 들 수 있다.
- [0256] 본 발명의 편광막의 극대 흡수 (λ_{max1}) 은, 바람직하게는 350 ~ 550 nm 의 범위에 존재하고, 보다 바람직하게는 410 ~ 540 nm 의 범위에 존재하며, 더욱 바람직하게는 430 ~ 530 nm 의 범위에 존재한다. 또, 본 발명의 편광막에 포함되는 화합물 (1) 을 적용의 용매에 용해하여 측정한 극대 흡수 (λ_{max2}) 에 비해, λ_{max1} 은 장파장 시프트하여 있는 것이 바람직하다. 이러한 장파장 시프트는, 중합한 중합성 액정 화합물에 의해 형성된 분자 사슬 사이에 화합물 (1) 이 분산했을 때에 발현하는 시프트이고, 화합물 (1) 이 당해 분자 사슬에 강하게 상호작용하고 있는 것을 나타내고 있다. 장파장 시프트란, 흡수 극대의 차분 ($\lambda_{max1} - \lambda_{max2}$) 이 정 (正) 의 값이 되는 것을 의미하고, 그 차는 10 nm 이상인 것이 바람직하고, 30 nm 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0257] 본 발명의 편광막이 나타내는 이색비는, 바람직하게는 50 이상이고, 보다 바람직하게는 55 이상이며, 더욱 바람직하게는 60 이상이고, 더욱 바람직하게는 70 이상이다.
- [0258] 사용한 기재가 1/4 파장판이 아닌 경우에는, 얻어진 본 발명의 편광막과, 1/4 파장판을 적층함으로써 원 편광판을 얻을 수 있다. 이때, 본 발명의 편광막의 투과축과, 1/4 파장판의 지상축 (광축) 이 실질적으로 45° 가 되도록 하여 적층하는 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 편광막의 투과축과, 1/4 파장판 등의 위상차 필름의 광축을 일치, 또는 직교시킴으로써 광학 보상 필름으로서 기능하는 원 편광판을 얻을 수도 있다.
- [0259] 본 발명의 편광막과 1/4 파장판의 적층은, 본 발명의 편광막이 형성된 기재, 또는 배향막이 형성된 기재와 함께 실시해도 되고, 기재, 또는 기재 및 배향막을 제거하고 실시해도 된다. 기재, 또는 배향막이 형성된 기재의 표면에 형성된 본 발명의 편광막과, 1/4 파장판의 적층은, 예를 들어 본 발명의 편광막이 형성된 면과, 1/4 파장판을 접착제를 사용하여 접합 (貼合) 한 후, 당해 기재, 또는 배향막이 형성된 기재를 제거함으로써 실시할 수 있다. 이 경우에 있어서, 접착제는, 본 발명의 편광막에 도포되어도 되고, 1/4 파장판에 도포되어도 된다.
- [0260] <본 발명의 편광막의 연속적인 제조 방법>
- [0261] 본 발명의 편광막은, 바람직하게는 Roll to Roll 형식에 의해 연속적으로 제조된다. 도 1 을 참조하면서, Roll to Roll 형식에 의해, 본 발명의 편광막을 연속적으로 제조하는 방법의 일례의 주요부를 설명한다.
- [0262] 기재가 제 1 권심 (210A) 에 권취되어 있는 제 1 롤 (210) 은, 예를 들어 시장으로부터 용이하게 입수할 수 있다. 이와 같은 롤 형태로 시장으로부터 입수할 수 있는 기재로는, 이미 예시한 기재 중에서도 셀룰로오스 에스테르, 고리형 올레핀계 수지, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 또는 폴리메타크릴산에스테르로 이루어지는 필름 등을 들 수 있다.

- [0263] 계속해서, 상기 제 1 롤 (210) 로부터 기재 (P) 를 권출한다. 기재 (P) 를 권출하는 방법은, 당해 제 1 롤 (210) 의 권심 (210A) 에 적당한 회전 수단을 설치하고, 당해 회전 수단에 의해 제 1 롤 (210) 을 회전시킴으로써 실시된다. 또, 제 1 롤 (210) 로부터 기재 (P) 를 반송하는 방향으로, 적당한 보조롤 (300) 을 적어도 하나 설치하고, 당해 보조롤 (300) 의 회전 수단으로 기재 (P) 를 권출하는 형식이라도 된다. 또한, 제 1 권심 (210A) 및 보조롤 (300) 양방에 회전 수단을 설치함으로써, 기재 (P) 에 적당한 장력을 부여하면서, 기재 (P) 를 권출하는 형식이라도 된다.
- [0264] 상기 제 1 롤 (210) 로부터 권출된 기재 (P) 는, 도포 장치 (211A) 를 통과할 때에, 그 표면 상에 당해 도포 장치 (211A) 에 의해 광 배향막 형성용 조성물이 도포된다. 이와 같이 연속적으로 광 배향막 형성용 조성물을 도포하기 위한 도포 장치 (211A) 의 도포 방법으로는, 그라비아 코팅법, 다이 코팅법 및, 플렉소법이 바람직하다.
- [0265] 도포 장치 (211A) 를 통과한 기재 (P) 는 건조로 (212A) 로 반송되고, 건조로 (212A) 에 의해 광 배향막 형성용 조성물이 건조됨으로써, 기재 표면에 제 1 도포막이 연속적으로 형성된다. 건조로 (212A) 로는, 예를 들어 통풍 건조법과 가열 건조법을 조합한 열풍식 건조로가 사용된다. 건조로 (212A) 의 설정 온도는, 상기 광 배향막 형성용 조성물에 포함되는 용제의 종류 등에 따라 정해진다. 건조로 (212A) 는, 서로 상이한 설정 온도의, 복수의 존으로 이루어지는 구성이라도 되고, 서로 상이한 설정 온도의, 복수의 건조로를 직렬로 설치한 구성이라도 된다.
- [0266] 그리고, 얻어진 제 1 도포막에, 편광 UV 조사 장치 (213A) 에 의해 편광 UV 를 조사함으로써, 광 배향막이 얻어진다.
- [0267] 계속해서, 광 배향막이 형성된 기재 (P) 는, 도포 장치 (211B) 를 통과한다. 도포 장치 (211B) 에 의해 용제를 포함하는 본 발명의 조성물이 광 배향막 상에 도포된 후, 건조로 (212B) 를 기재 (P) 가 통과함으로써, 본 발명의 조성물에 포함되는 중합성 액정 화합물이 배향한 제 2 도포막이 얻어진다. 건조로 (212B) 는, 광 배향막 상에 도포된 용제를 포함하는 본 발명의 조성물로부터 용제를 제거하는 역할과 함께, 당해 조성물에 포함되는 중합성 액정 화합물이 배향하도록 열에너지를 부여하는 역할을 담당한다. 건조로 (212B) 는, 건조로 (212A) 와 마찬가지로, 서로 상이한 설정 온도의, 복수의 존으로 이루어지는 구성이라도 되고, 서로 상이한 설정 온도의, 복수의 건조로를 직렬로 설치한 구성이라도 된다.
- [0268] 제 2 도포막에 포함되는 중합성 액정 화합물이 배향한 상태에서, 기재 (P) 는 활성 에너지선 조사 장치 (213B) 로 반송된다. 활성 에너지선 조사 장치 (213B) 에 있어서, 활성 에너지선이 제 2 도포막에 조사된다. 활성 에너지선 조사 장치 (213B) 에 의한 활성 에너지선의 조사에 의해, 중합성 액정 화합물이 배향한 상태에서 중합하여 편광막이 얻어진다.
- [0269] 이렇게 하여 연속적으로 제조된 본 발명의 편광막은, 제 2 권심 (220A) 에 권취되어, 제 2 롤 (220) 의 형태로 얻어진다. 또한, 권취할 때에는, 적당한 스페이서를 이용한 공동 권취를 실시해도 된다.
- [0270] 이와 같이, 기재 (P) 가, 제 1 롤 (210) 로부터, 도포 장치 (211A), 건조로 (212A), 편광 UV 조사 장치 (213A), 도포 장치 (211B), 건조로 (212B), 및 활성 에너지선 조사 장치 (213B) 를 이 순서로 통과함으로써, Roll to Roll 형식에 의해 연속적으로 본 발명의 편광막을 제조할 수 있다.
- [0271] 또, 도 1 에 나타내는 제조 장치에 있어서는, 본 발명의 편광막을 연속적으로 제조하는 방법의 일례를 나타냈지만, 예를 들어 기재 (P) 를, 제 1 롤 (210) 로부터, 도포 장치 (211A), 건조로 (212A), 및 편광 UV 조사 장치 (213A) 의 순서로 통과시킨 후, 일단 권심에 권취함으로써 기재와 광 배향막으로 이루어지는 롤상의 적층체를 제조하고, 이어서 당해 롤상의 적층체를 권출하고, 도포 장치 (211B), 건조로 (212B), 및 활성 에너지선 조사 장치 (213B) 의 순서로 통과시킴으로써, 본 발명의 편광막을 연속적으로 제조할 수도 있다.
- [0272] 제 2 롤 (220) 의 형태로 본 발명의 편광막을 제조한 경우에는, 제 2 롤 (220) 로부터 길이가 긴 본 발명의 편광막을 권출하고, 소정의 치수로 재단하고 나서, 재단된 편광막에 1/4 파장판을 첩합함으로써 원 편광판을 제조할 수 있다. 또, 길이가 긴 1/4 파장판이 권심에 권취되어 있는 제 3 롤 (도시 생략) 을 준비함으로써, 길이가 긴 원 편광판을 연속적으로 제조할 수도 있다.
- [0273] 길이가 긴 원 편광판을 연속적으로 제조하는 방법의 일례를, 도 2 에 나타내는 제조 장치를 참조하면서 설명한다. 이러한 제조 방법은, 제 2 권심 (220A) 에 권취된 제 2 롤 (220) 로부터 연속적으로 본 발명의 편광막 (Q) 을 권출함과 함께, 제 3 권심 (230A) 에 길이가 긴 1/4 파장판이 권취되어 이루어지는 제 3 롤 (230) 로부

터 연속적으로 길이가 긴 1/4 파장판 (S) 을 권출하는 공정과, 본 발명의 편광막 (Q) 과 길이가 긴 1/4 파장판 (S) 을 연속적으로 첩합하여 길이가 긴 원 편광판 (QS) 을 얻는 공정과, 얻어진 길이가 긴 원 편광판 (QS) 을 제 4 권심 (240A) 에 권취하여, 제 4 롤 (240) 을 얻는 공정으로 이루어진다.

[0274] 편광막 (Q) 및 1/4 파장판 (S) 을 권출하는 방법은, 제 2 롤 (220) 의 권심 (220A) 및 제 3 롤 (230) 의 권심 (230A) 에 적당한 회전 수단을 설치하고, 당해 회전 수단에 의해 제 2 롤 (220) 및 제 3 롤 (230) 을 회전시킴으로써 실시된다. 또, 편광막 (Q) 및 1/4 파장판 (S) 을 반송하는 방향으로, 적당한 보조롤 (300) 을 적어도 하나 설치하고, 당해 보조롤 (300) 의 회전 수단으로 편광막 (Q) 및 1/4 파장판 (S) 을 권출하는 형식이라도 된다. 또한, 권심 (220A), 권심 (230A) 및 보조롤 (300) 의 양방에 회전 수단을 설치함으로써, 편광막 (Q) 및 1/4 파장판 (S) 에 적당한 장력을 부여하면서, 편광막 (Q) 및 1/4 파장판 (S) 을 권출하는 형식이라도 된다. 이 방법은 이른바 Roll to Roll 첩합이다. 또한, 첩합에는 접착제를 사용해도 된다.

[0275] <본 발명의 편광막의 용도>

[0276] 본 발명의 편광막, 및 본 발명의 편광막과 1/4 파장판을 갖는 원 편광판은, 다양한 표시 장치에 사용할 수 있다.

[0277] 표시 장치란, 표시 소자를 갖는 장치이고, 발광원으로서 발광 소자 또는 발광 장치를 포함하는 장치이다. 본 발명의 편광막을 구비하는 표시 장치로는, 예를 들어 액정 표시 장치, 유기 일렉트로 루미네선스 (EL) 표시 장치, 무기 일렉트로 루미네선스 (EL) 표시 장치, 전자 방출 표시 장치 (예를 들어 전자 방출 표시 장치 (FED), 표면 전계 방출 표시 장치 (SED)), 전자 페이퍼 (전자 잉크나 전기 영동 소자를 사용한 표시 장치), 플라즈마 표시 장치, 투사형 표시 장치 (예를 들어 그레이팅 라이트 밸브 (GLV) 표시 장치, 디지털 마이크로 미러 디바이스 (DMD) 를 갖는 표시 장치), 및 압전 세라믹 디스플레이 등을 들 수 있다. 액정 표시 장치는, 투과형 액정 표시 장치, 반투과형 액정 표시 장치, 반사형 액정 표시 장치, 직시형 액정 표시 장치, 및 투사형 액정 표시 장치 등 어느 것이나 포함한다. 이들 표시 장치는, 이차원 화상을 표시하는 표시 장치라도 되고, 삼차원 화상을 표시하는 입체 표시 장치라도 된다.

[0278] 본 발명의 편광막은, 특히 액정 표시 장치, 유기 일렉트로 루미네선스 (EL) 표시 장치, 및 무기 일렉트로 루미네선스 (EL) 표시 장치에 유효하게 사용할 수 있다. 상기 유기 EL 표시 장치는, 본 발명의 편광막 및 유기 EL 소자를 적어도 구비하여 구성되어 있다. 유기 EL 소자는, 공지된 구성의 소자를 사용할 수 있다.

[0279] 본 발명의 편광막과 1/4 파장판을 갖는 원 편광판은, 특히 유기 일렉트로 루미네선스 (EL) 표시 장치 및 무기 일렉트로 루미네선스 (EL) 표시 장치에 유효하게 사용할 수 있다. 상기 유기 EL 표시 장치는, 본 발명의 원 편광판 및 유기 EL 소자를 적어도 구비하여 구성되어 있다.

[0280] 본 발명의 편광막을 액정 표시 장치에 사용하는 경우에는, 당해 편광막은 액정 셀의 외부에 구비되어 있어도 되고, 액정 셀의 내부에 구비되어 있어도 된다. 액정 셀은, 본 발명의 편광막, 액정층 및 기체를 적어도 구비하여 구성되어 있다.

[0281] 특히 투과형 액티브 매트릭스의 컬러 액정 표시 장치에 있어서의 액정 셀의 내부에, 본 발명의 편광막이 구비되어 있는 경우의 당해 표시 장치의 제 1 구성을, 도 3 을 사용하여 이하에 설명한다. 당해 표시 장치 (30) 는, 제 1 기체 (31), 제 1 본 발명의 편광막 (32), 컬러 필터층 (컬러 필터)(33), 평탄화층 (34), ITO 전극층 (35), 제 1 배향막 (36), 액정층 (37), 제 2 배향막 (38), 제 2 본 발명의 편광막 (39), 박막 트랜지스터 회로 및 픽셀 전극을 포함하는 TFT 층 (40), 그리고 제 2 기체 (41) 가 이 순서로 적층되어 구성되어 있다. 이들 각 층의 적층은, 공지된 수단에 의해 실시할 수 있다.

[0282] 제 1 본 발명의 편광막 (32) 은, 제 1 기체 (31) 와 액정층 (37) 사이에 배치되어 있다.

[0283] 컬러 필터층 (33) 은, 제 1 기체 (31) 와 액정층 (37) 사이에 배치되고, 제 1 기체 (31) 측으로부터의 입사광으로부터 원하는 파장의 광을 인출하는 층이고, 예를 들어 백색광으로부터 원하는 파장 이외의 파장의 광을 흡수함으로써 원하는 파장의 광만을 투과시키는 층이라도 되고, 입사광의 파장을 파장 변환함으로써 원하는 파장의 광을 출사하는 층이라도 된다.

[0284] 상기 제 1 본 발명의 편광막 (32) 및 제 2 본 발명의 편광막 (39) 은, 배향막을 제 1 기체 (31) 측 및 제 2 기체 (41) 측에 각각 포함하고 있어도 된다. 제 1 배향막 (36) 및 제 2 배향막 (38) 은, 러빙 배향막이라도 되고, 광 배향막이라도 된다. 또, 제 1 본 발명의 편광막 (32) 은, 위상차층을 포함하고 있어도 된다.

[0285] 다음으로, 상기 표시 장치의 제 2 구성을, 도 4 를 사용하여 이하에 설명한다. 당해 표시 장치 (60) 는, 제

1 기체 (61), 제 1 본 발명의 편광막 (62), 컬러 필터층 (컬러 필터)(63), 평탄화층 (64), ITO 전극층 (65), 제 1 배향막 (66), 액정층 (67), 제 2 배향막 (68), 박막 트랜지스터 회로 및 픽셀 전극을 포함하는 TFT 층 (70), 제 2 기체 (71), 그리고 제 2 편광막 (72) 이 이 순서로 적층되어 구성되어 있다. 이들 각 층의 적층은, 공지된 수단에 의해 실시할 수 있다.

[0286] 제 2 기체 (71) 를 개재하여 TFT 층 (70) 과 반대측에 위치하는 제 2 편광막 (72) 은, 본 발명의 편광막이라도 되고, 폴리비닐알코올을 요오드로 염색한 후, 연신하여 제작되는 편광막이라도 된다.

[0287] 다음으로, 상기 표시 장치의 제 3 구성을, 도 5 를 사용하여 이하에 설명한다. 당해 표시 장치 (80) 는, 제 1 기체 (81), 컬러 필터층 (컬러 필터)(82), 제 1 본 발명의 편광막 (83), 평탄화층 (84), ITO 전극층 (85), 제 1 배향막 (86), 액정층 (87), 제 2 배향막 (88), 박막 트랜지스터 회로 및 픽셀 전극을 포함하는 TFT 층 (90), 제 2 기체 (91), 그리고 제 2 편광막 (92) 이 이 순서로 적층되어 구성되어 있다. 이들 각 층의 적층은, 공지된 수단에 의해 실시할 수 있다.

[0288] 당해 제 3 구성에 있어서, 제 2 편광막 (92) 은, 본 발명의 편광막이라도 되고, 폴리비닐알코올을 요오드로 염색한 후, 연신하여 제작되는 편광막이라도 된다. 제 2 편광막 (92) 이 본 발명의 편광막인 경우에는, 당해 제 2 편광막 (92) 은 상기 제 1 구성 때와 마찬가지로, 제 2 기체 (91) 와 TFT 층 (90) 사이에 위치하고 있어도 된다.

[0289] 또, 제 3 구성에 있어서, 컬러 필터층 (82) 은, 제 1 기체 (81) 를 개재하여 액정층 (87) 과 반대측에 배치해도 된다.

[0290] 또한, 컬러 필터층에 포함되는 입자에 의해 편광이 산란하여 편광 해소가 일어날 수 있다. 그 때문에, 상기 제 1 ~ 제 3 구성 중, 제 1 본 발명의 편광막이 컬러 필터층보다 액정층측에 위치하고 있는 제 3 구성, 즉 제 3 구성을 구비한 표시 장치가 보다 바람직하다.

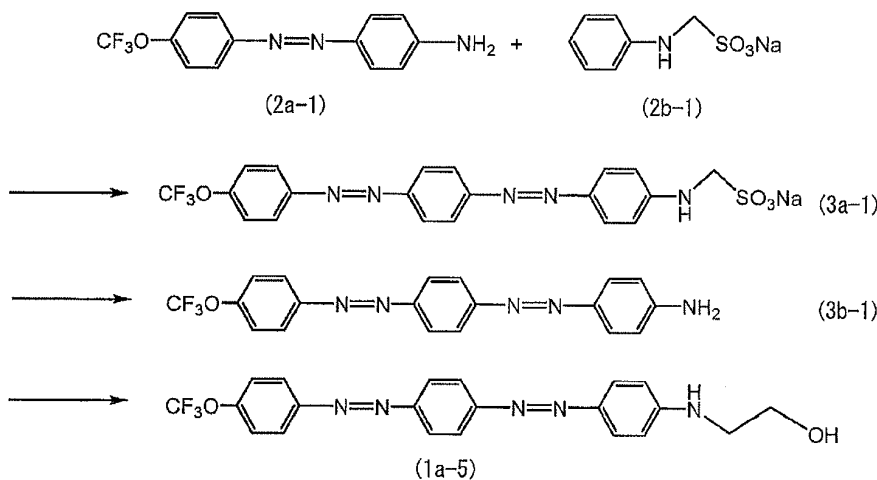
[0291] 본 발명은 상기 서술한 각 실시형태로 한정되는 것은 아니고, 청구항에 나타난 범위에서 여러 가지 변경이 가능하고, 상이한 실시형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시형태에 관해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 각 실시형태에 각각 개시된 기술적 수단을 조합함으로써, 새로운 기술적 특징을 형성할 수 있다.

[0292] 실시예

[0293] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되어야 하는 것은 아니다. 실시예에 기재된 「%」 및 「부」는, 특별히 기재하지 않는 한 「질량%」 및 「질량부」이다.

[0294] [제조예 1]

[0295] [화학식 11]



[0296]

[0297] 식 (2a-1) 로 나타내는 화합물 2.0 g, 아세트산 20 g, 물 2.0 g, 및 35 % 염산 2.6 g 을 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 0 °C 로 냉각한 후, 당해 혼합물에 33 % 아질산나트륨 수용액 1.6 g 을 적하하였다. 얻어진 혼합물을 30 분간 교반한 후, 아미드황산 0.07 g 을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을, 식 (2b-1) 로 나타내는

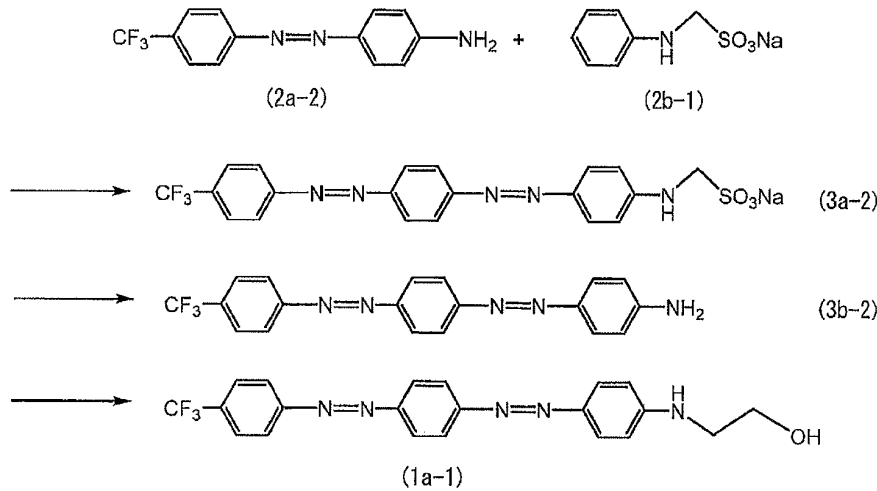
화합물 1.64 g 과 아세트산나트륨 2.33 g 과 물 24.6 g 으로 이루어지는 혼합물에, 0 °C 에서 적하하였다. 그리고, 식 (3a-1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 석출물을 여과하고, 물로 3 회 세정하였다.

[0298] 얻어진 석출물에, 수산화나트륨 3.0 g 과 물 60 g 을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 85 °C 에서 2 시간 교반한 후, 10 °C 로 냉각하였다. 석출물을 여과하고, 물로 세정하였다. 얻어진 고체를 건조시킴으로써, 식 (3b-1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 등색 고체 1.97 g 을 얻었다.

[0299] 얻어진 등색 고체 중 1.20 g 과 N,N-디이소프로필에틸아민 2.01 g 과 N,N-디메틸아세트아미드 12.0 g 을 혼합하고, 얻어진 혼합물에 2-요오드에탄올 2.68 g 을 적하하였다. 얻어진 혼합물을 120 °C 에서 2 시간 교반하였다. 얻어진 반응 혼합물을 메탄올에 적하하고, 석출물을 여과한 후, 건조시킴으로써, 식 (1a-5) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1a-5)」 라고 기재한다) 1.17 g 을 얻었다.

[0300] [제조예 2]

[0301] [화학식 12]

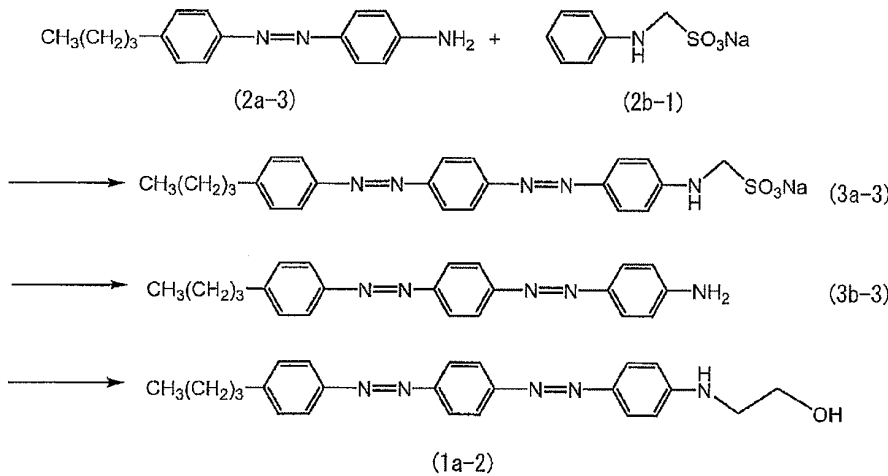


[0302]

[0303] 제조예 1 에 있어서, 식 (2a-1) 로 나타내는 화합물 대신에 식 (2a-2) 로 나타내는 화합물을 사용한 것 이외에는, 제조예 1 과 동일하게 실시하여, 식 (1a-1) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1a-1)」 라고 기재한다) 1.25 g 을 얻었다.

[0304] [제조예 3]

[0305] [화학식 13]

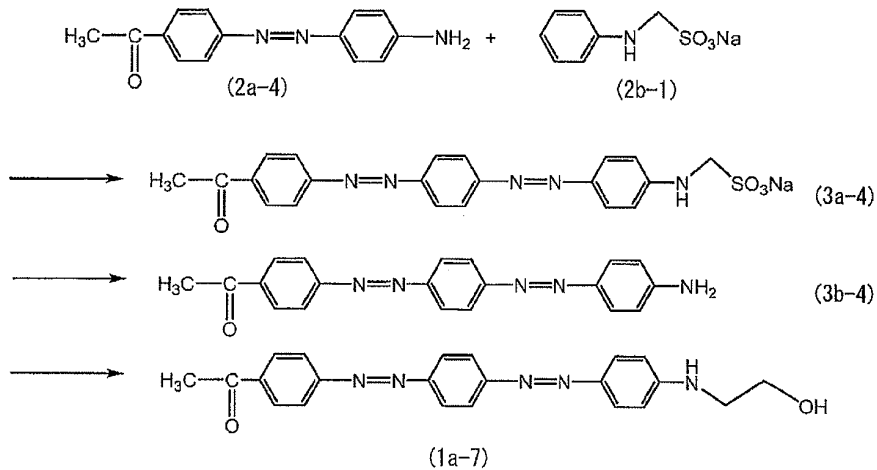


[0306]

[0307] 제조예 1 에 있어서, 식 (2a-1) 로 나타내는 화합물 대신에 식 (2a-3) 으로 나타내는 화합물을 사용한 것 이외에는, 제조예 1 과 동일하게 실시하여, 식 (1a-2) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1a-2)」 라고 기재한다) 1.33 g 을 얻었다.

[0308] [제조예 4]

[0309] [화학식 14]

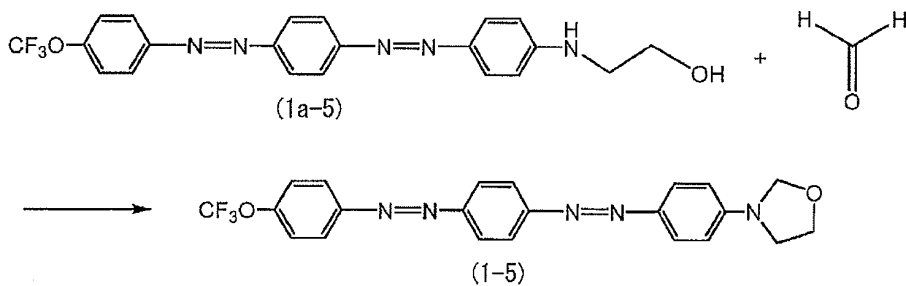


[0310]

[0311] 제조예 1 에 있어서, 식 (2a-1) 로 나타내는 화합물 대신에 식 (2a-4) 로 나타내는 화합물을 사용한 것 이외에는, 제조예 1 과 동일하게 실시하여, 식 (1a-7) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1a-7)」 이라고 기재한다) 1.11 g 을 얻었다.

[0312] [실시예 1]

[0313] [화학식 15]



[0314]

[0315] 36 % 포름알데하이드 수용액 2.14 g 과 메탄올 11.0 g 으로 이루어지는 혼합물에, 제조예 1 에 있어서 얻어진 화합물 (1a-5) 1.10 g 을 첨가하고, 60 °C 에서 18 시간 교반하였다. 20 °C 로 냉각 후, 여과하여 얻어진 고체를 건조시키고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (용출액 : 클로로포름) 로 정제하였다. 얻어진 고체를 아세트니트릴로 세정 후, 건조시킴으로써, 적색 고체인 식 (1-5) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1-5)」 라고 기재한다) 0.20 g 을 얻었다.

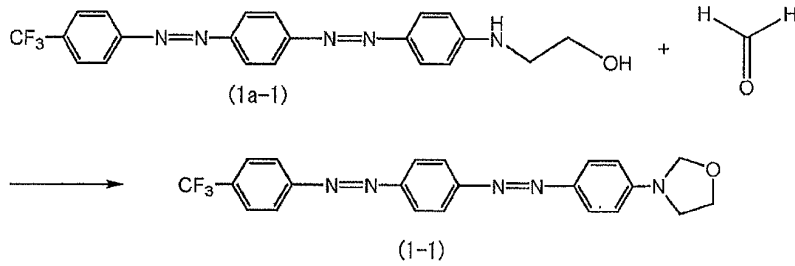
[0316] 수율 (화합물 (1-5) 기준) : 18 %

[0317] M/Z : 442 (EI-MS)

[0318] 극대 흡수 파장 (λ_{max2}) = 450 nm (클로로포름 용액).

[0319] [실시예 2]

[0320] [화학식 16]



[0321]

[0322] 화합물 (1a-5) 대신에 제조예 2 에 있어서 얻어진 화합물 (1a-1) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작 및 반응을 실시하여, 식 (1-1) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1-1)」 이라고 기재한다) 0.088 g 을 얻었다.

[0323] 수율 (화합물 (1-1) 기준) : 7 %

[0324] M/Z : 426 (EI-MS)

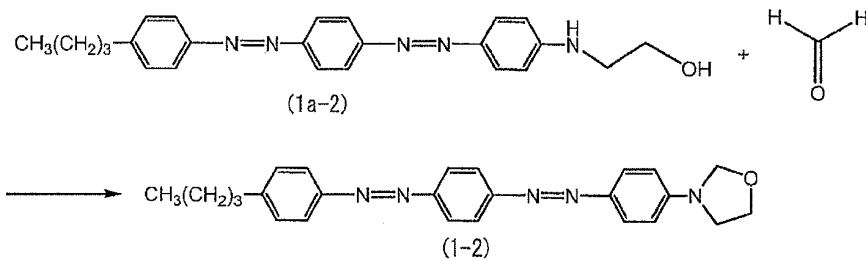
[0325] 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 2}$) = 458 nm (클로로포름 용액)

화합물 (1-1) 의 $^1\text{H-NMR}$ (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) .

[0326]

[0327] [실시예 3]

[0328] [화학식 17]



[0329]

[0330] 화합물 (1a-5) 대신에 제조예 3 에 있어서 얻어진 화합물 (1a-2) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작 및 반응을 실시하여, 식 (1-2) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1-2)」 라고 기재한다) 0.165 g 을 얻었다.

[0331] 수율 (화합물 (1-2) 기준) : 15 %

[0332] M/Z : 414 (EI-MS)

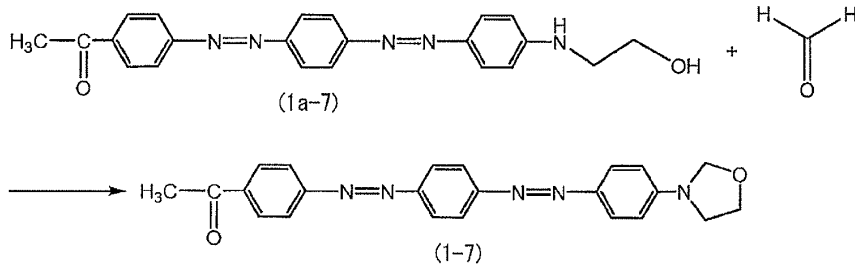
[0333] 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 2}$) = 444 nm (클로로포름 용액)

화합물 (1-2) 의 $^1\text{H-NMR}$ (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) .

[0334]

[0335] [실시예 4]

[0336] [화학식 18]



[0337]

[0338] 화합물 (1a-5) 대신에 제 4 에 있어서 얻어진 화합물 (1a-7) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작 및 반응을 실시하여, 식 (1-7) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (1-7)」 이라고 기재한다) 0.070 g 을 얻었다.

[0339] 수율 (화합물 (1-7) 기준) : 5 %

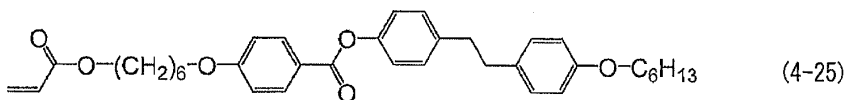
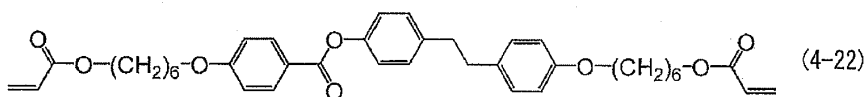
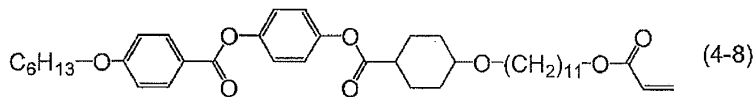
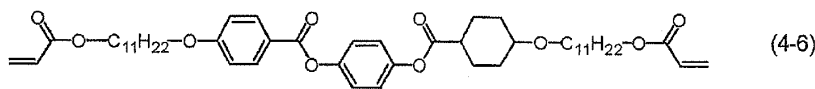
[0340] M/Z : 400 (EI-MS)

[0341] 극대 흡수 파장 (λ_{max2}) = 466 nm (클로로포름 용액).

[0342] [중합성 액정 화합물]

[0343] 하기 식 (4-6) 으로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (4-6)」 이라고 기재한다), 하기 식 (4-8) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (4-8)」 이라고 기재한다), 하기 식 (4-22) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (4-22)」 라고 기재한다), 및 하기 식 (4-25) 로 나타내는 화합물 (이하, 「화합물 (4-25)」 라고 기재한다)을 사용하였다.

[0344] [화학식 19]



[0345]

[0346] 또한, 화합물 (4-6) 은, Lub et al. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 115, 321-328 (1996) 에 기재된 방법으로 합성하였다. 또, 화합물 (4-8) 은, 이 방법에 준거하여 제조하였다. 화합물 (4-22) 및 화합물 (4-25) 는, 일본 특허 제4719156호에 기재된 방법에 준거하여 제조하였다.

[0347] [상전이 온도의 측정]

[0348] 상기 서술한 각 중합성 액정 화합물의 상전이 온도를, 각각의 중합성 액정 화합물로 이루어지는 막의 상전이 온도를 구함으로써 측정하였다. 그 조작은 이하와 같다.

[0349] 배향막을 형성한 유리 기판 상에, 화합물 (4-6) 으로 이루어지는 막을 형성하고, 가열하면서, 편광 현미경 (BX-51, 올림푸스 주식회사 제조) 에 의한 텍스처 관찰에 의해 상전이 온도를 측정하였다.

[0350] 그 결과, 화합물 (4-6) 은, 120 °C 까지 승온 후, 강운 시에 있어서 112 °C 에서 네마틱상으로 상전이하고, 110

℃ 에서 스멕틱 A 상으로 상전이하고, 94 ℃ 에서 스멕틱 B 상으로 상전이하였다.

- [0351] 화합물 (4-6) 의 상전이 온도의 측정에 있어서의 상기 조작과 동일하게 하여, 화합물 (4-8) 의 상전이 온도를 측정하였다.
- [0352] 그 결과, 화합물 (4-8) 은, 140 ℃ 까지 승온 후, 강은 시에 있어서 131 ℃ 에서 네마틱상으로 상전이하고, 80 ℃ 에서 스멕틱 A 상으로 상전이하고, 68 ℃ 에서 스멕틱 B 상으로 상전이 하였다.
- [0353] 화합물 (4-6) 의 상전이 온도의 측정에 있어서의 상기 조작과 동일하게 하여, 화합물 (4-22) 의 상전이 온도를 측정하였다.
- [0354] 그 결과, 화합물 (4-22) 는, 140 ℃ 까지 승온 후, 강은 시에 있어서 106 ℃ 에서 네마틱상으로 상전이하고, 103 ℃ 에서 스멕틱 A 상으로 상전이하고, 86 ℃ 에서 스멕틱 B 상으로 상전이하였다.
- [0355] 화합물 (4-6) 의 상전이 온도의 측정에 있어서의 상기 조작과 동일하게 하여, 화합물 (4-25) 의 상전이 온도를 측정하였다.
- [0356] 그 결과, 화합물 (4-25) 는, 140 ℃ 까지 승온 후, 강은 시에 있어서 119 ℃ 에서 네마틱상으로 상전이하고, 100 ℃ 에서 스멕틱 A 상으로 상전이하고, 77 ℃ 에서 스멕틱 B 상으로 상전이하였다.
- [0357] [실시예 5]
- [0358] [조성물의 조제]
- [0359] 하기 성분을 혼합하고, 80 ℃ 에서 1 시간 교반함으로써, 조성물 (1) 을 얻었다.
- [0360] 화합물 (1) ; 화합물 (1-5) 2.5 부
- [0361] 중합성 액정 화합물 ; 화합물 (4-6) 75 부
- [0362] 화합물 (4-8) 25 부
- [0363] 중합 개시제 ; 2-디메틸아미노-2-벤질-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온 (이르가큐어 369, 치바 스페셜티 케미컬즈 주식회사 제조) 6 부
- [0364] 레벨링제 ; 폴리아크릴레이트 화합물 (BYK-361N, BYK-Chemie GmbH 제조) 1.5 부
- [0365] 용제 ; 클로로포름 250 부.
- [0366] [상전이 온도의 측정]
- [0367] 화합물 (4-6) 의 상전이 온도의 측정에 있어서의 상기 조작과 동일한 조작으로, 조성물 (1) 에 포함되는 성분의 상전이 온도를 측정하였다.
- [0368] 그 결과, 이러한 성분은, 140 ℃ 까지 승온 후, 강은 시에 있어서 115 ℃ 에서 네마틱상으로 상전이하고, 105 ℃ 에서 스멕틱 A 상으로 상전이하고, 75 ℃ 에서 스멕틱 B 상으로 상전이하였다.
- [0369] [편광막의 제조 및 평가]
- [0370] 1. 배향막의 형성
- [0371] 유리 기판 상에, 폴리비닐알코올 (폴리비닐알코올 1000 완전 비누화형, 와코 준야쿠 공업 주식회사 제조) 의 2 질량% 수용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 건조 후, 두께 100 nm 의 막을 형성하였다. 계속해서, 얻어진 막의 표면에 러빙 처리를 실시함으로써 배향막을 형성하였다. 러빙 처리는, 반자동 러빙 장치 (상품명 : LQ-008 형, 주요 공학 주식회사 제조) 를 사용하고, 천 (상품명 : YA-20-RW, 요시카와 화학 주식회사 제조) 을 사용하여, 압입량 0.15 mm, 회전수 500 rpm, 16.7 mm/s 의 조건으로 실시하였다. 이러한 러빙 처리에 의해, 유리 기판 상에 배향막이 형성된 적층체 1 을 얻었다.
- [0372] 2. 편광막의 형성
- [0373] 적층체 1 의 배향막 상에, 조성물 (1) 을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120 ℃ 의 핫 플레이트 상에서 1 분간 가열 건조시킨 후, 신속하게 실온까지 냉각하여, 상기 배향막 상에 배향한 중합성 액정 화합물을 포함하는 건조 피막을 형성하였다. 이어서, UV 조사 장치 (SPOT CURE SP-7, 우시오 전기 주식회사 제조) 를 사용하여, 자외선을 건조 피막에 노광량 2000 mJ/cm² (365 nm 기준) 로 조사함으로써, 당해 건조 피막에 포함되는 중합성 액

정 화합물을, 배향 상태를 유지한 채로 중합시켰다. 이로써, 건조 피막으로부터 편광막 (1) 을 형성하여 적층체 2 를 얻었다. 이때의 편광막의 두께를, 레이저 현미경 (OLS3000, 올림푸스 주식회사 제조) 을 사용하여 측정 한 바, 1.7 μm 였다.

[0374] 3. X 선 회절 측정

[0375] 편광막 (1) 에 대해, X 선 회절 장치 X'Pert PRO MPD (스펙트리스 주식회사 제조) 를 사용하여 X 선 회절 측정을 실시하였다. 미리, 편광막 아래에 있는 배향막의 러빙 방향을 구해 두고, 타겟으로서 Cu 를 사용하여, X 선관전류 40 mA, X 선관전압 45 kV 의 조건으로 발생한 X 선을, 고정 발산 슬릿 1/2° 를 통하여 상기 러빙 방향으로부터 입사시키고, 주사 범위 $2\theta = 4.0 \sim 40.0^\circ$ 의 범위에서 $2\theta = 0.01671^\circ$ 스텝으로 주사하여 측정을 실시하였다. 그 결과, $2\theta = 20.1^\circ$ 부근에 피크 반가폭 (FWHM) = 약 0.31° 의 샤프한 회절 피크 (브래그 피크) 가 얻어졌다. 또, 러빙 방향에 대해 수직 방향으로부터 X 선을 입사시켜도 동등한 결과가 얻어졌다. 피크 위치로부터 구한 질서 주기 (d) 는 약 0.44 nm 이고, 고차 스펙트럼을 반영한 구조를 형성하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0376] 4. 이색비의 측정

[0377] 극대 흡수 파장에 있어서의 투과축 방향의 흡광도 (A^1) 및 흡수축 방향의 흡광도 (A^2) 를, 적층체 2 를 구비한 폴더를 분광 광도계 (UV-3150, 주식회사 시마즈 제작소 제조) 에 세트한 장치를 사용하여 더블 빔법으로 측정하였다. 당해 폴더는, 레퍼런스측에 광량을 50 % 컷하는 메시를 설치하였다. 측정된 투과축 방향의 흡광도 (A^1) 의 값 및 흡수축 방향의 흡광도 (A^2) 의 값으로부터, 비 (A^2/A^1) 을 산출하고, 이색비로 하였다. 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\text{max}1}$) 은 501 nm 이고, 이 파장에서의 이색비는 63 으로 높은 값을 나타냈다. 이색비가 높을수록 편광막으로서 유용하다고 할 수 있다. 실시예 1 에 기재한 바와 같이 화합물 (1-5) 의 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\text{max}2}$) 는 450 nm 인 것으로부터, 장파장 시프트하여 있는 것이 판명되었다. 이 장파장 시프트의 결과는, 본 발명의 편광막 중에 있어서 중합성 액정 화합물이 중합하여 이루어지는 조밀한 분자 사슬 사이에, 화합물 (1-5) 가 분산하고 있을 때, 당해 화합물 (1-5) 가 그 분자 사슬과 강하게 상호작용하고 있는 것을 나타내고 있다.

[0378] 또, 형성된 편광막 (1) 표면에 보호 필름 (40 μm TAC (코니카 미놀타 주식회사 제조 「KC4UY」)) 을 배치하고, 그 위로부터 하기 조건으로 광을 조사함으로써 내광성을 평가하였다. 편광막 (1) 의 극대 흡수 파장 501 nm 에 있어서의, 내광성 시험 후의 편광막 (1) 의 흡광도는, 시험 전의 82 % 가 되었다. 한편, 일본 공개특허 공보 2013-101328호에 기재된 식 (1-10) 으로 나타내는 이색성 색소를 사용하여, 상기 방법과 동일한 방법으로 편광막을 형성하여 내광성 시험을 실시한 바, 그 편광막의 극대 흡수 파장 548 nm 에 있어서의, 내광성 시험 후의 그 편광막의 흡광도는, 시험 전의 47 % 가 되었다. 요컨대, 본 발명의 화합물은, 내광성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0379] 내광성 시험에 있어서의 광의 조사 조건은 이하와 같다.

[0380] 사용 기기 : ATLAS 사 제조 선테스트 XLS+

[0381] 사용 광원 : 크세논 아크 램프

[0382] 노광 조건 : 250 mW/m²

[0383] 시험 시간 : 120 시간

[0384] 노출량 : 108000 KJ/m²

[0385] 온도 : 60 $^\circ\text{C}$.

[0386] [실시예 6]

[0387] 화합물 (1-5) 대신에 실시예 2 에 있어서 얻어진 화합물 (1-1) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 조작을 실시하여, 편광막을 형성하였다. 그리고, 실시예 5 와 동일하게 하여 극대 흡수 파장 그리고 이색비를 측정하였다.

[0388] 그 결과, 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\text{max}1}$) 은 508 nm 이고, 이 파장에서의 이색비는 70 으로 높은 값을 나타냈다. 또, 실시예 2 에 기재한 바와 같이 화합물 (1-1) 의 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\text{max}2}$) 는 458 nm 인 것으로부터, 장파장

시프트하여 있는 것이 판명되었다. 이 장파장 시프트의 결과는, 본 발명의 편광막 중에 있어서, 중합성 액정 화합물이 중합하여 이루어지는 조밀한 분자 사슬 사이에, 화합물 (1-1) 이 분산되어 있을 때, 당해 화합물 (1-1) 이 그 분자 사슬과 강하게 상호작용하고 있는 것을 나타내고 있다.

[0389] [실시예 7]

[0390] 화합물 (1-5) 대신에 실시예 3 에 있어서 얻어진 화합물 (1-2) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 조작을 실시하여, 편광막을 형성하였다. 그리고, 실시예 5 와 동일하게 하여 극대 흡수 파장 그리고 이색비를 측정하였다.

[0391] 그 결과, 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 1}$) 은 494 nm 이고, 이 파장에서의 이색비는 61 로 높은 값을 나타냈다. 또, 실시예 3 에 기재한 바와 같이 화합물 (1-2) 의 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 2}$) 는 444 nm 인 것으로부터, 장파장 시프트하여 있는 것이 판명되었다. 이 장파장 시프트의 결과는, 본 발명의 편광막 중에 있어서, 중합성 액정 화합물이 중합하여 이루어지는 조밀한 분자 사슬 사이에, 화합물 (1-2) 가 분산되어 있을 때, 당해 화합물 (1-2) 가 그 분자 사슬과 강하게 상호작용하고 있는 것을 나타내고 있다.

[0392] [실시예 8]

[0393] 화합물 (1-5) 대신에 실시예 4 에 있어서 얻어진 화합물 (1-7) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 5 와 동일한 조작을 실시하여, 편광막을 형성하였다. 그리고, 실시예 5 와 동일하게 하여 극대 흡수 파장 그리고 이색비를 측정하였다.

[0394] 그 결과, 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 1}$) 은 508 nm 이고, 이 파장에서의 이색비는 83 으로 높은 값을 나타냈다. 또, 실시예 4 에 기재한 바와 같이 화합물 (1-7) 의 극대 흡수 파장 ($\lambda_{\max 2}$) 는 466 nm 인 것으로부터, 장파장 시프트하여 있는 것이 판명되었다. 이 장파장 시프트의 결과는, 본 발명의 편광막 중에 있어서 중합성 액정 화합물이 중합하여 이루어지는 조밀한 분자 사슬 사이에, 화합물 (1-7) 이 분산되어 있을 때, 당해 화합물 (1-7) 이 그 분자 사슬과 강하게 상호작용하고 있는 것을 나타내고 있다.

[0395] 산업상 이용 가능성

[0396] 본 발명의 화합물은, 파장 350 nm ~ 510 nm 의 범위에 극대 흡수를 갖는, 이색성 색소로서 기능하는 신규 화합물이고, 당해 화합물을 포함하는 조성물로부터 이색비가 높은 편광막을 형성할 수 있다. 본 발명의 화합물 및 이것을 포함하는 조성물은, 편광막, 그리고 편광막을 구비하는 액정 표시 장치, 액정 셀, 원 편광판, 및 유기 EL 표시 장치의 제조 분야에 있어서 광범위하게 이용할 수 있다.

부호의 설명

[0397] 210 : 제 1 롤

210A : 권심

211A, 211B : 도포 장치

212A, 212B : 건조로

213A : 편광 UV 조사 장치

213B : 활성 에너지선 조사 장치

220 : 제 2 롤

220A : 권심

230 : 제 3 롤

230A : 권심

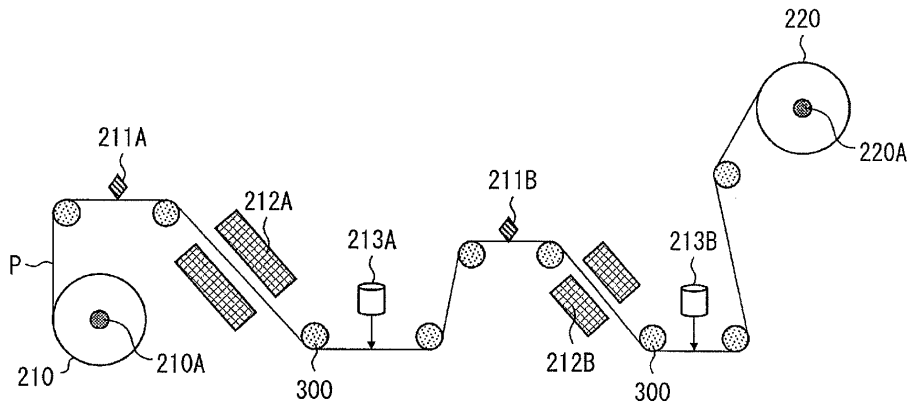
240 : 제 4 롤

240A : 권심

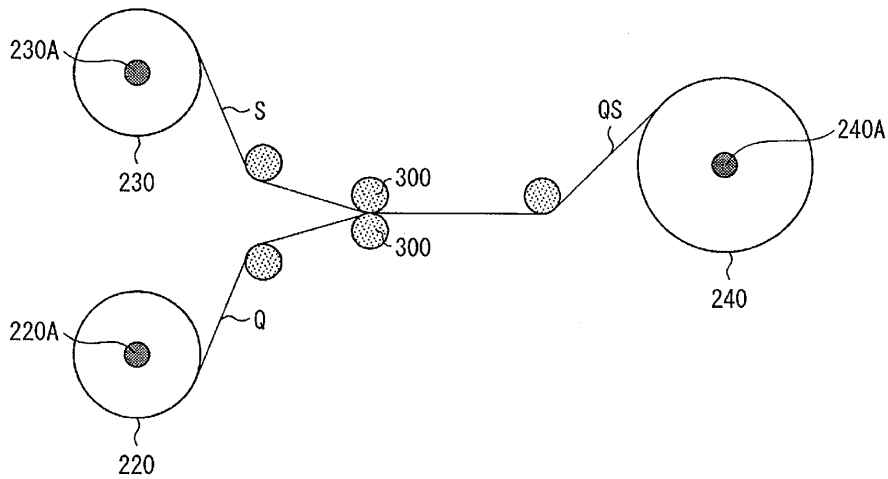
300 : 보조 롤

도면

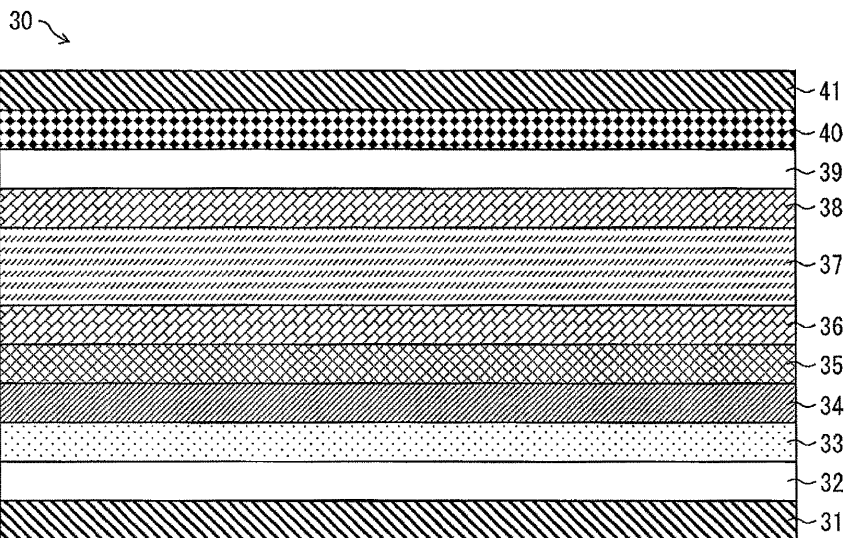
도면1



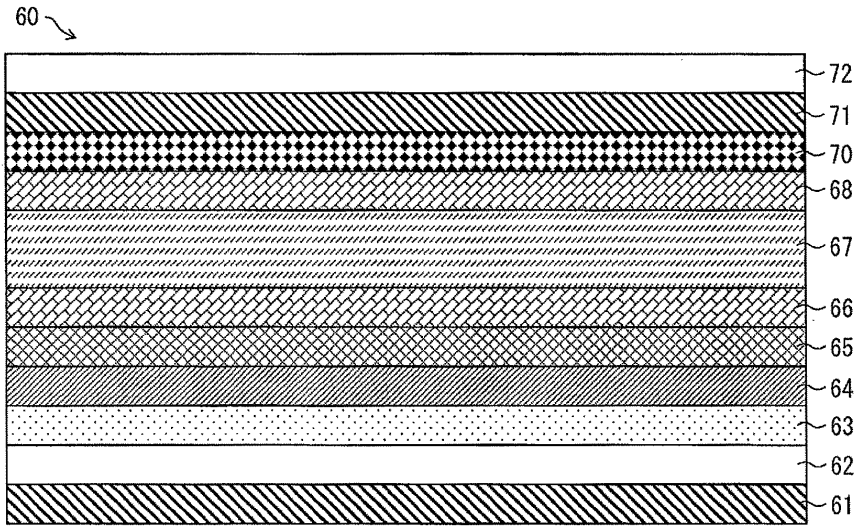
도면2



도면3



도면4



도면5

