



(10) 授权公告号 CN 111656230 B

(45) 授权公告日 2022.06.24

(21) 申请号 201980009970.9

(22) 申请日 2019.01.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111656230 A

(43) 申请公布日 2020.09.11

(30) 优先权数据
2018-016715 2018.02.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.07.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/002916 2019.01.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/151226 JA 2019.08.08

(73) 专利权人 住友化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 太田阳介 幡中伸行 村野耕太
德田真芳

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 杨宏军 唐峥

(51) Int.Cl.
G02B 5/30 (2006.01)
G08F 20/30 (2006.01)
G02F 1/133 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2012003401 A1, 2012.01.05
JP H11172003 A, 1999.06.29
CN 104379554 A, 2015.02.25
US 2013337373 A1, 2013.12.19
CN 106190173 A, 2016.12.07
CN 103108888 A, 2013.05.15
CN 102879848 A, 2013.01.16

审查员 郝建坤

权利要求书3页 说明书37页

(54) 发明名称

聚合性液晶组合物、偏光膜及其制造方法、
偏光板以及显示装置

(57) 摘要

本发明涉及聚合性液晶组合物,其是包含具有至少1个聚合性基团并且显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物、二色性色素及抗氧化剂的聚合性液晶组合物,其中,前述聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团为自由基聚合性基团,前述抗氧化剂与前述聚合性液晶化合物的关系满足式(1): $0.8^{\circ}\text{C} \leq T1 - T2$ (1)。式中,T1为将前述聚合性液晶化合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度,T2为将由100质量份的前述聚合性液晶化合物和1质量份的前述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶

相转变的相变温度。

1. 聚合性液晶组合物,其是包含具有至少1个聚合性基团并且显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物、二色性色素及抗氧化剂的聚合性液晶组合物,其中,
 所述聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团为自由基聚合性基团,
 所述二色性色素为偶氮色素,
 所述抗氧化剂与所述聚合性液晶化合物的关系满足式(1):

$$0.8^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \quad (1)$$

式中,T1为将所述聚合性液晶化合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度,T2为将由100质量份的所述聚合性液晶化合物和1质量份的所述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度。

2. 如权利要求1所述的聚合性液晶组合物,其还包含溶剂。

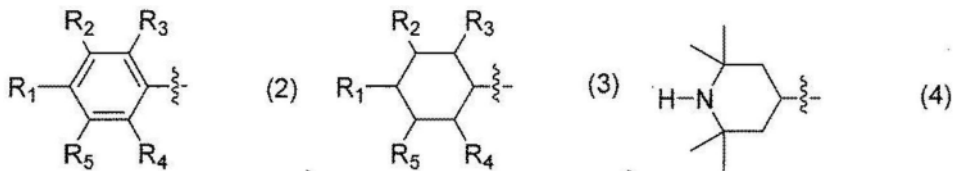
3. 如权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物,其中,聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团为丙烯酰基氧基。

4. 如权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物,其中,相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,包含0.1~15质量份的抗氧化剂。

5. 如权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物,其中,抗氧化剂为选自由酚系化合物、脂环式醇系化合物及胺系化合物组成的组中的至少1种。

6. 如权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物,其中,抗氧化剂具有式(2)、(3)及(4)表示的任意结构,

[化学式1]



式(2)及(3)中,R₁~R₅各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基,式(2)及(3)中,分别地,R₁~R₅中的至少1个为-OH或-NH₂。

7. 如权利要求6所述的聚合性液晶组合物,其中,抗氧化剂为式(5)表示的化合物,

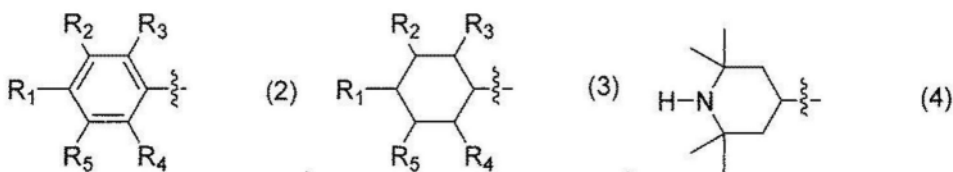
$$A_1 - L_1 - (A_2 - L_2)_n - A_3 \quad (5)$$

式中,

L₁及L₂各自独立地为单键或二价的连接基团;

A₁为式(2)、(3)或(4)表示的基团,

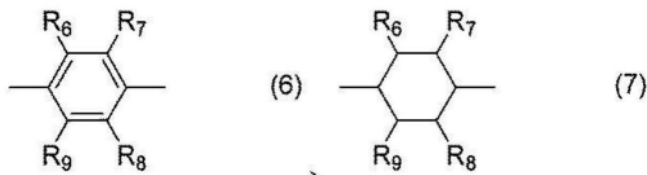
[化学式2]



式(2)及(3)中,R₁~R₅与权利要求6中记载的定义同样地定义;

A₂为式(6)或(7)表示的基团,

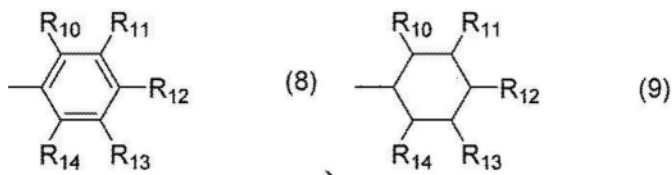
[化学式3]



式(6)及(7)中,R₆~R₉各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基;

A₃为式(8)或(9)表示的基团,

[化学式4]



式(8)及(9)中,R₁₀~R₁₄各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基;

n为0~2的整数,n为2时,2个A₂相互可以相同也可以不同。

8. 偏光膜,其是包含二色性色素、具有至少1个聚合性基团并且显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物及抗氧化剂的聚合性液晶组合物的固化物,

在X射线衍射测定中,该偏光膜显示出布拉格峰,

所述抗氧化剂与所述聚合性液晶化合物的关系满足式(1):

$$0.8^{\circ}\text{C} \leq T1 - T2 \quad (1)$$

式中,T1为将所述聚合性液晶化合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度,T2为将由100质量份的所述聚合性液晶化合物和1质量份的所述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度。

9. 偏光板,其具备权利要求8所述的偏光膜和相位差膜。

10. 如权利要求9所述的偏光板,其中,相位差膜满足式(X):

$$100\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 180\text{nm} \quad (X)$$

式中,Re(550)表示波长550nm处的面内相位差值,

所述相位差膜的慢轴与所述偏光膜的吸收轴所成的角度实质上为45°。

11. 如权利要求9或10所述的偏光板,其中,相位差膜满足式(Y):

$$\text{Re}(450) / \text{Re}(550) < 1 \quad (Y)$$

式中,Re(450)及Re(550)分别表示波长450nm及550nm处的面内相位差值。

12. 如权利要求9或10所述的偏光板,其中,相位差膜由聚合性液晶化合物的取向状态下的聚合物构成。

13. 显示装置,其具备权利要求8所述的偏光膜、或权利要求9~12中任一项所述的偏光板。

14. 偏光膜的制造方法,其包括下述步骤:
- 形成权利要求1~7中任一项所述的聚合性液晶组合物的涂膜的步骤;
 - 从所述涂膜中除去溶剂的步骤;
 - 在升温至聚合性液晶化合物相变为液相的温度以上之后进行降温,使该聚合性液晶化合物相变为近晶相的步骤;及
 - 在保持为所述近晶相的状态下,使聚合性液晶化合物聚合的步骤。

聚合性液晶组合物、偏光膜及其制造方法、偏光板以及显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合性液晶组合物、偏光膜及其制造方法、以及偏光板及具备其的显示装置。

背景技术

[0002] 以往,在液晶显示面板、有机电致发光(有机EL)显示面板等各种图像显示面板中,偏光板被贴合于液晶盒、有机EL显示元件等图像显示元件而使用。作为这样的偏光板,具有下述结构的偏光板是已知的:在偏光片的至少一面上介由粘接层而层叠有三乙酰基纤维素膜等保护层,所述偏光片是在聚乙烯醇系树脂膜上吸附碘、二色性染料等显示二色性的化合物并使其取向而得到的。

[0003] 近年来,对于图像显示面板等显示器,存在进一步薄型化的要求,对于作为其构成要素之一的偏光板、偏光片,也要求进一步的薄型化。对于这样的要求,例如,提出了由聚合性液晶化合物和显示二色性的化合物形成的薄型的主体客体型偏光片(专利文献1及专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2007-510946号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2013-37353号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 此外,近年来,在包括户外在内的各种场所使用显示器,与此相伴,要求耐光性优异的偏光片的开发。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供聚合性液晶组合物,所述聚合性液晶组合物适于形成具有针对暴露在太阳光下时的二色性色素的改性的高抑制效果、可抑制偏光性能的经时下降的偏光膜(偏光片)。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本申请的发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果,完成了本发明。即,本发明提供以下的优选方式。

[0013] [1]聚合性液晶组合物,其是包含具有至少1个聚合性基团并且显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物、二色性色素及抗氧化剂的聚合性液晶组合物,其中,

[0014] 前述聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团为自由基聚合性基团,

[0015] 前述抗氧化剂与前述聚合性液晶化合物的关系满足式(1):

[0016] $0.8^{\circ}\text{C} \leq T1 - T2$ (1)

[0017] (式中,T1为将前述聚合性液晶化合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟

冷却至23℃一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度，T2为将由100质量份的前述聚合性液晶化合物和1质量份的前述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至130℃后、一边以5℃/分钟冷却至23℃一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度)

[0018] [2]前述[1]所述的聚合性液晶组合物，其还包含溶剂。

[0019] [3]前述[1]或[2]所述的聚合性液晶组合物，其中，二色性色素为偶氮色素。

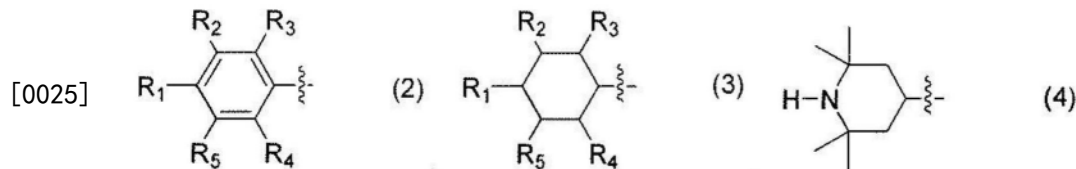
[0020] [4]前述[1]~[3]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中，聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团为丙烯酰基氧基。

[0021] [5]前述[1]~[4]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中，相对于聚合性液晶组合物100质量份而言，包含0.1~15质量份的抗氧化剂。

[0022] [6]前述[1]~[5]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中，抗氧化剂为选自由酚系化合物、脂环式醇系化合物及胺系化合物组成的组中的至少1种。

[0023] [7]前述[1]~[6]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中，抗氧化剂具有式(2)、(3)及(4)表示的任意结构。

[0024] [化学式1]



[0026] (式(2)及(3)中， $R_1 \sim R_5$ 各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基，式(2)及(3)中，分别地， $R_1 \sim R_5$ 中的至少1个为-OH或-NH₂)

[0027] [8]前述[7]所述的聚合性液晶组合物，其中，抗氧化剂为式(5)表示的化合物。

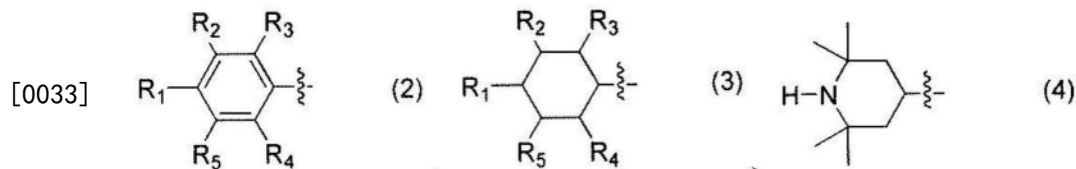
[0028] $A_1-L_1-(A_2-L_2)_n-A_3$ (5)

[0029] [式中，

[0030] L_1 及 L_2 各自独立地为单键或二价的连接基团，

[0031] A_1 为式(2)、(3)或(4)表示的基团，

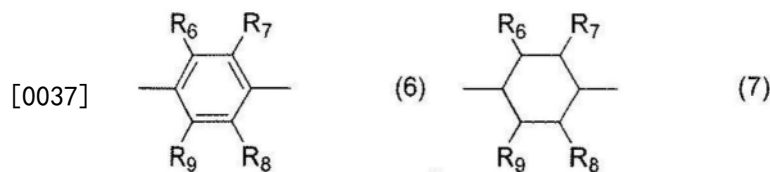
[0032] [化学式2]



[0034] (式(2)及(3)中， $R_1 \sim R_5$ 与前述[7]同样地定义)

[0035] A_2 为式(6)或(7)表示的基团，

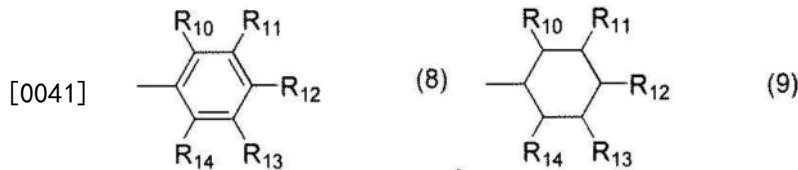
[0036] [化学式3]



[0038] (式(6)及(7)中, $R_6 \sim R_9$ 各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基)

[0039] A_3 为式(8)或(9)表示的基团,

[0040] [化学式4]



[0042] (式(8)及(9)中, $R_{10} \sim R_{14}$ 各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基)

[0043] n 为0~2的整数, n 为2时, 2个 A_2 相互可以相同也可以不同]。

[0044] [9]偏光膜, 其是包含二色性色素、聚合性液晶化合物及抗氧化剂的聚合性液晶组合物的固化物,

[0045] 在X射线衍射测定中, 该偏光膜显示出布拉格峰,

[0046] 前述抗氧化剂与前述聚合性液晶化合物的关系满足式(1):

$$[0047] \quad 0.8^\circ\text{C} \leq T1 - T2 \quad (1)$$

[0048] (式中, $T1$ 为将前述聚合性液晶化合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度, $T2$ 为将由100质量份的前述聚合性液晶化合物和1质量份的前述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至130°C后、一边以5°C/分钟冷却至23°C一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度)

[0049] [10]偏光板, 其具备前述[9]所述的偏光膜和相位差膜。

[0050] [11]前述[10]所述的偏光板, 其中, 相位差膜满足式(X):

$$[0051] \quad 100 \leq \text{Re}(550) \leq 180 \quad (X)$$

[0052] (式中, $\text{Re}(550)$ 表示波长550nm处的面内相位差值)

[0053] 前述相位差膜的慢轴与前述偏光膜的吸收轴所成的角度实质上为45°。

[0054] [12]前述[10]或[11]所述的偏光板, 其中, 相位差膜满足式(Y):

$$[0055] \quad \text{Re}(450) / \text{Re}(550) < 1 \quad (Y)$$

[0056] (式中, $\text{Re}(450)$ 及 $\text{Re}(550)$ 分别表示波长450nm及550nm处的面内相位差值)

[0057] [13]前述[10]~[12]中任一项所述的偏光板, 其中, 相位差膜由聚合性液晶化合物的取向状态下的聚合物构成。

[0058] [14]显示装置, 其具备前述[9]所述的偏光膜、或前述[10]~[13]中任一项所述的偏光板。

[0059] [15]偏光膜的制造方法, 其包括下述步骤:

[0060] 形成前述[1]~[8]中任一项所述的聚合性液晶组合物的涂膜的步骤;

[0061] 从前述涂膜中除去溶剂的步骤;

[0062] 在升温至聚合性液晶化合物相变为液相的温度以上之后进行降温, 使该聚合性液晶化合物相变为近晶相的步骤; 及

[0063] 在保持为前述近晶相的状态下, 使聚合性液晶化合物聚合的步骤。

[0064] 发明的效果

[0065] 通过本发明,可提供聚合性液晶组合物,所述聚合性液晶组合物适于形成具有针对暴露在太阳光下时的二色性色素的改性的高抑制效果、可抑制偏光性能的经时下降的偏光膜。

具体实施方式

[0066] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。需要说明的是,本发明的范围不限于此处说明的实施方式,可在不损害本发明的主旨的范围内进行各种变更。

[0067] <聚合性液晶组合物>

[0068] 本发明的聚合性液晶组合物包含具有至少1个聚合性基团、并且显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物(以下,也称为“聚合性液晶化合物(A)”)。通过使用显示近晶型液晶性的聚合性液晶化合物,能形成取向有序度高的偏光膜。聚合性液晶化合物(A)所呈现的液晶状态为近晶相(近晶型液晶状态),从可实现更高的取向有序度的观点考虑,更优选为高阶近晶相(高阶近晶型液晶状态)。此处,所谓高阶近晶相,是指近晶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,这些中,更优选近晶B相、近晶F相及近晶I相。液晶性可以为热致性液晶,也可以为溶致性液晶,从可进行致密的膜厚控制方面考虑,优选热致性液晶。

[0069] 聚合性液晶化合物可以为单体,也可以为聚合性基团进行聚合而形成的低聚物或聚合物。

[0070] 聚合性液晶化合物(A)为具有至少1个聚合性基团的液晶化合物。此处,所谓聚合性基团,是指可通过由聚合引发剂产生的活性自由基、酸等从而参与聚合反应的基团。

[0071] 作为聚合性液晶化合物(A)所具有的聚合性基团,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、氧杂环丁基等。其中,优选自由基聚合性基团,更优选丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、乙烯基、乙烯基氧基,进一步优选丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基,进一步更优选丙烯酰基氧基。

[0072] 作为聚合性液晶化合物(A),没有特别限制,只要是具有至少1个聚合性基团、并且显示近晶型液晶性的液晶化合物即可,可使用已知的聚合性液晶化合物。

[0073] 作为聚合性液晶化合物(A),可举出例如式(A1)表示的化合物及该化合物的聚合物(以下,有时将该化合物及该聚合物统称为“聚合性液晶化合物(A1)”)。

[0074] $U^1-V^1-W^1-X^1-Y^1-X^2-Y^2-X^3-W^2-V^2-U^2$ (A1)

[0075] [式(A1)中,

[0076] X^1 、 X^2 及 X^3 相互独立地表示2价的芳香族基团或2价的脂环式烃基,此处,该2价的芳香族基团或2价的脂环式烃基中包含的氢原子可以被卤素原子、碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的氟烷基、碳原子数为1~4的烷氧基、氰基或硝基取代,构成该2价的芳香族基团或2价的脂环式烃基的碳原子可以被氧原子或硫原子或氮原子取代。其中, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少1个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。

[0077] Y^1 及 Y^2 相互独立地为单键或二价的连接基团。

[0078] U^1 表示氢原子或聚合性基团。

[0079] U^2 表示聚合性基团。

[0080] W^1 及 W^2 相互独立地为单键或二价的连接基团。

[0081] V^1 及 V^2 相互独立地表示可以具有取代基的碳原子数为1~20的烷烃二基,构成该烷烃二基的 $-CH_2-$ 可以替换成 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 或 $NH-$ 。]

[0082] 聚合性液晶化合物(A1)中, X^1 、 X^2 及 X^3 相互独立地优选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, X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少1个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。尤其是, X^1 及 X^3 优选为可以具有取代基的环己烷-1,4-二基,该环己烷-1,4-二基进一步优选为反式-环己烷-1,4-二基。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、乙基及丁基等碳原子数为1~4的烷基、氰基及氯原子、氟原子等卤素原子。优选为未取代。另外, Y^1 及 Y^2 为相同结构时,优选 X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少1个为不同结构。 X^1 、 X^2 及 X^3 中的至少1个为不同结构时,存在容易呈现近晶型液晶性的倾向。

[0083] Y^1 及 Y^2 相互独立地优选表示 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、单键、 $-N=N-$ 、 $-CR^a=CR^b-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CR^a=N-$ 或 $-CO-NR^a-$ 。 R^a 及 R^b 相互独立地表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基。 Y^1 更优选为 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 或单键, Y^2 更优选为 $-CH_2CH_2-$ 或 CH_2O- 。另外, X^1 、 X^2 及 X^3 全部为相同结构时, Y^1 及 Y^2 优选为相互不同的结构。 Y^1 及 Y^2 为相互不同的结构时,存在容易呈现近晶型液晶性的倾向。

[0084] U^2 为聚合性基团。 U^1 为氢原子或聚合性基团,优选为聚合性基团。优选 U^1 及 U^2 均为聚合性基团,优选均为自由基聚合性基团。作为聚合性基团,可举出与作为聚合性液晶化合物(A)所具有的聚合性基团而在上文中例举的基团同样的基团。 U^1 表示的聚合性基团与 U^2 表示的聚合性基团相互可以不同,但优选为相同种类的基团。

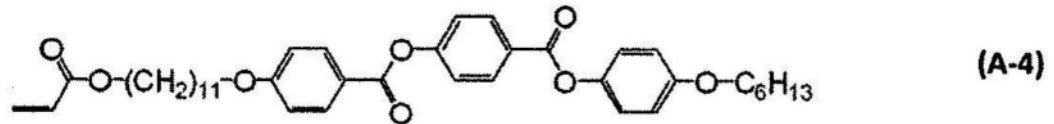
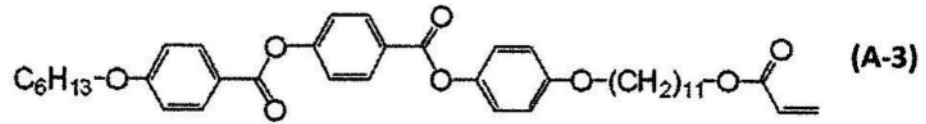
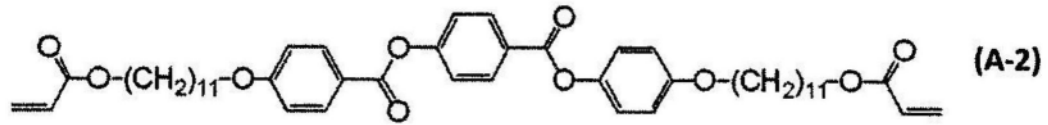
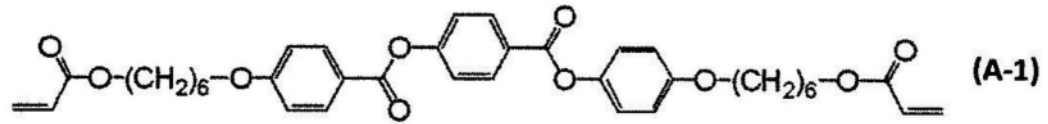
[0085] 作为 V^1 及 V^2 表示的烷烃二基,可举出亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、癸烷-1,10-二基、十四烷-1,14-二基及二十烷-1,20-二基等。 V^1 及 V^2 优选为碳原子数为2~12的烷烃二基,更优选为碳原子数为6~12的烷烃二基。

[0086] 作为该烷烃二基任选地具有的取代基,可举出氰基及卤素原子等,该烷烃二基优选为未取代,更优选为未取代的直链状烷烃二基。

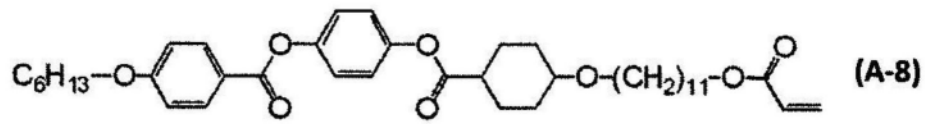
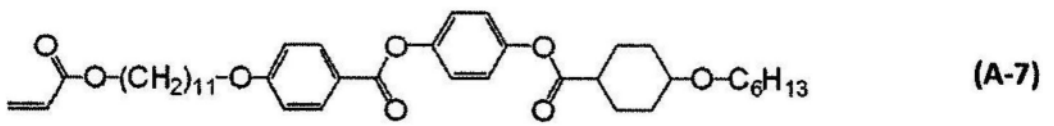
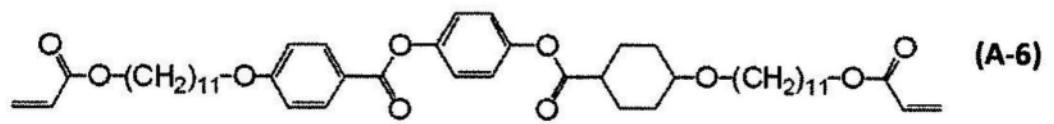
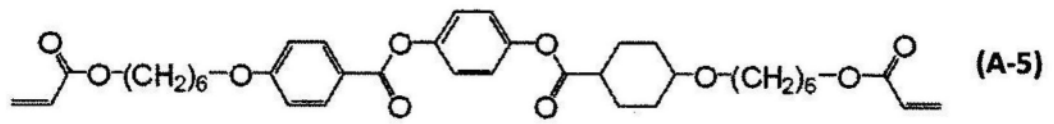
[0087] 作为 W^1 及 W^2 ,相互独立地优选为单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCOO-$,更优选为单键或 $-O-$ 。

[0088] 作为聚合性液晶化合物(A1),可举出例如式(A-1)~式(A-25)表示的化合物。聚合性液晶化合物(A1)具有环己烷-1,4-二基时,该环己烷-1,4-二基优选为反式体。

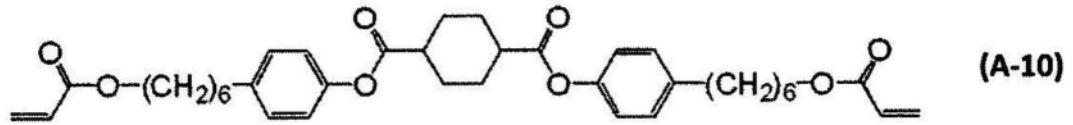
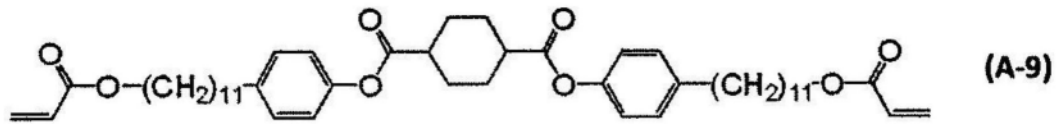
[0089] [化学式5]



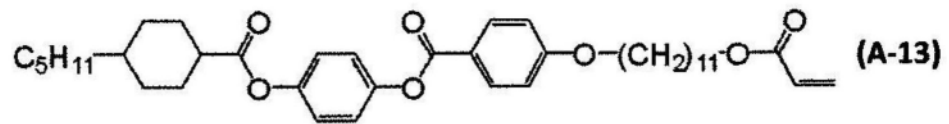
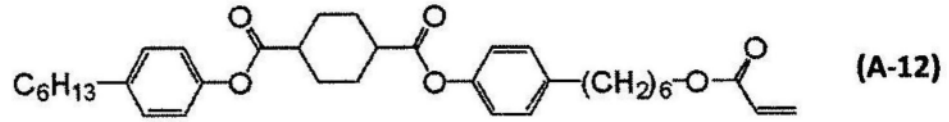
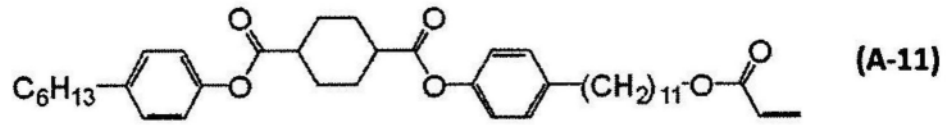
[0090]



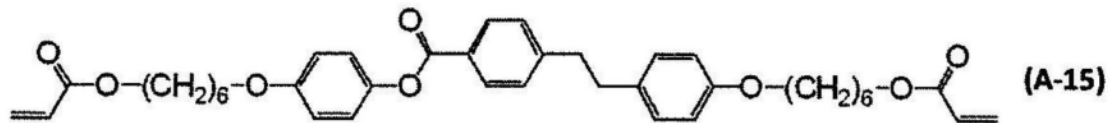
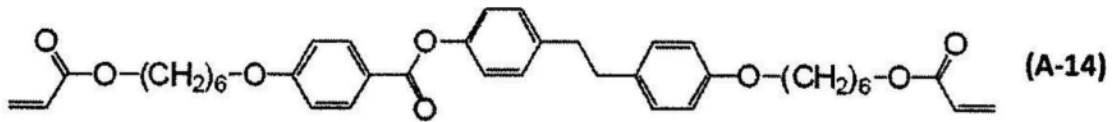
[0091] [化学式6]



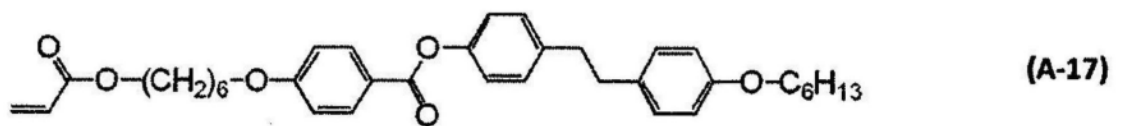
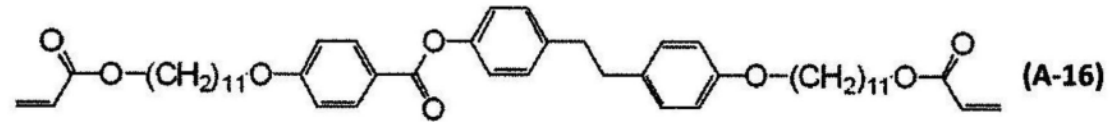
[0092]



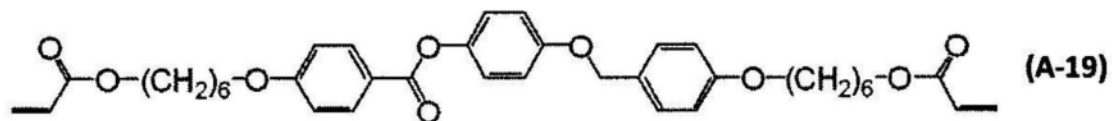
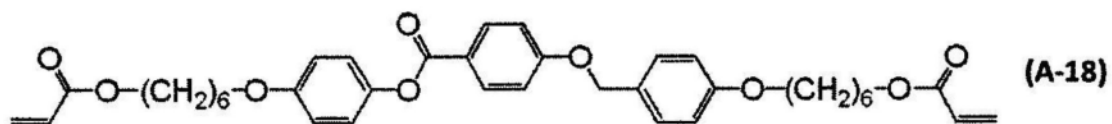
[0093] [化学式7]



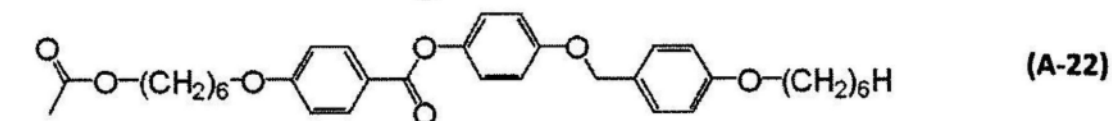
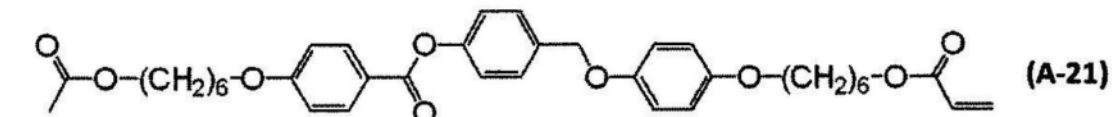
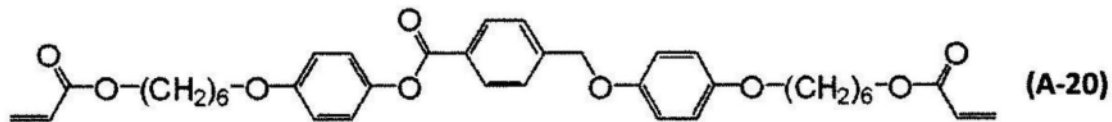
[0094]



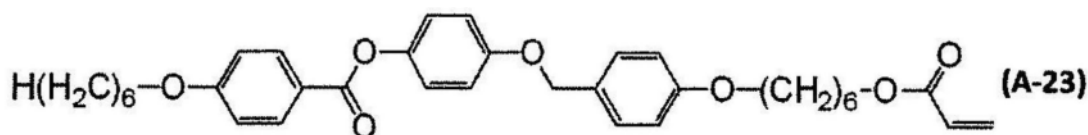
[0095] [化学式8]



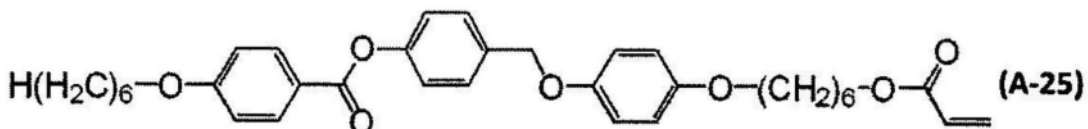
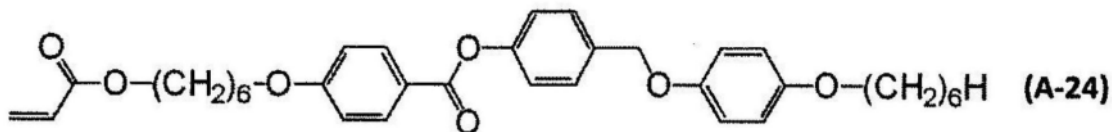
[0096]



[0097] [化学式9]



[0098]



[0099] 这些中,优选为选自由式(A-2)、式(A-3)、式(A-4)、式(A-5)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-8)、式(A-13)、式(A-14)、式(A-15)、式(A-16)及式(A-17)表示的化合物组成的组中的至少1种。作为聚合性液晶化合物(A1),可以单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0100] 聚合性液晶化合物(A1)可利用Lub等的Recl.Trav.Chim.Pays-Bas,115,321-328(1996)、或日本专利第4719156号等中记载的已知的方法来制造。

[0101] 本发明的聚合性液晶组合物可包含聚合性液晶化合物(A)以外的其他聚合性液晶化合物,只要不损害本发明的效果即可。从得到取向有序度高的偏光膜的观点考虑,相对于聚合性液晶组合物中的全部聚合性液晶化合物的总质量而言的聚合性液晶化合物(A)的比例优选为51质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0102] 本发明的聚合性液晶组合物包含2种以上聚合性液晶化合物(A)时,可以是其中至少1种为聚合性液晶化合物(A1),也可以是全部为聚合性液晶化合物(A1)。通过将多种聚合性液晶化合物组合,从而即使在液晶-结晶相变温度以下的温度下,有时也能暂时保持液晶性。

[0103] 关于本发明的聚合性液晶组合物中的聚合性液晶化合物的含量,相对于聚合性液

晶组合物的固态成分而言,优选为40~99.9质量%,更优选为60~99质量%,进一步优选为70~99质量%。聚合性液晶化合物的含量为上述范围内时,存在聚合性液晶化合物的取向性提高的倾向。

[0104] 本说明书中,所谓固态成分,是指从聚合性液晶组合物中除去溶剂后剩余的成分的总量。

[0105] 本发明的聚合性液晶组合物包含二色性色素。此处,所谓二色性色素,是指具有分子的长轴方向的吸光度与短轴方向的吸光度不同的性质的色素。本发明中可使用的二色性色素没有特别限制,只要为具有上述性质的二色性色素即可,可以为染料,也可以为颜料。可以将2种以上的染料或颜料分别组合使用,也可将染料和颜料组合使用。

[0106] 作为二色性色素,优选在300~700nm的范围内具有极大吸收波长(λ_{MAX})的二色性色素。作为这样的二色性色素,可举出吡啶色素、噁嗪色素、菁色素、蒽色素、偶氮色素及葱醌色素等。

[0107] 作为偶氮色素,可举出单偶氮色素、双偶氮色素、三偶氮色素、四偶氮色素及芪偶氮色素等,优选双偶氮色素及三偶氮色素,可举出例如式(I)表示的化合物(以下,也称为“化合物(I)”)。

[0108] $K^1 - (-N=N-K^2)_p - N=N-K^3$ (I)

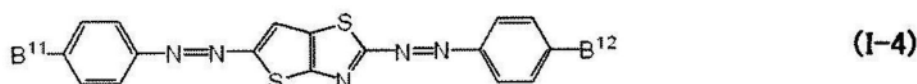
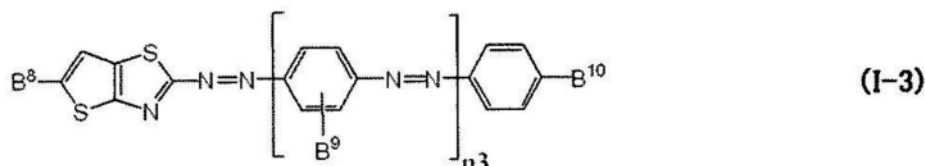
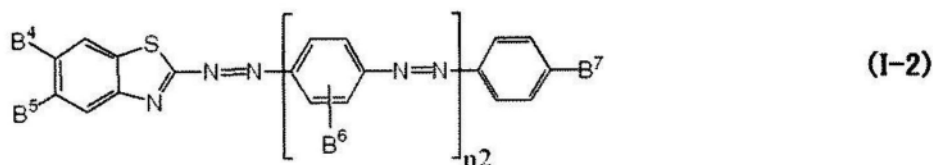
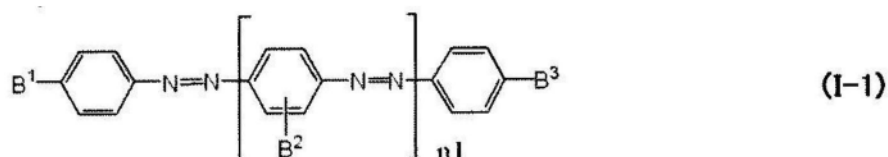
[0109] [式(I)中, K^1 及 K^3 相互独立地表示可以具有取代基的苯基、可以具有取代基的萘基或可以具有取代基的1价的杂环基。 K^2 表示可以具有取代基的对亚苯基、可以具有取代基的萘-1,4-二基或可以具有取代基的2价的杂环基。 p 表示1~4的整数。 p 为2以上的整数时,多个 K^2 相互可以相同也可以不同。 $-N=N-$ 键可以被 $-C=C-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ 键替换,只要在可见光区域呈现吸收的范围即可。]

[0110] 作为1价的杂环基,可举出从喹啉、噻唑、苯并噻唑、噻吩并噻唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、苯并噁唑等杂环化合物除去1个氢原子而得到的基团。作为2价的杂环基,可举出从前述杂环化合物除去2个氢原子而得到的基团。

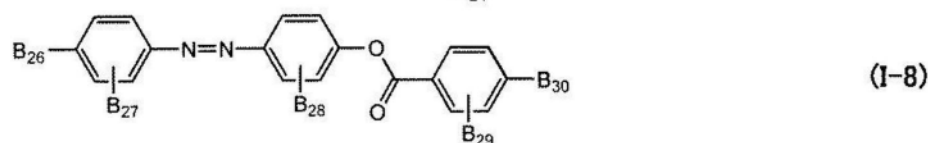
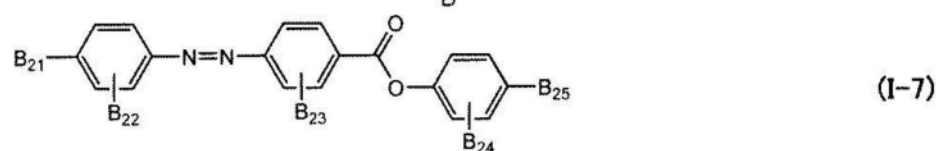
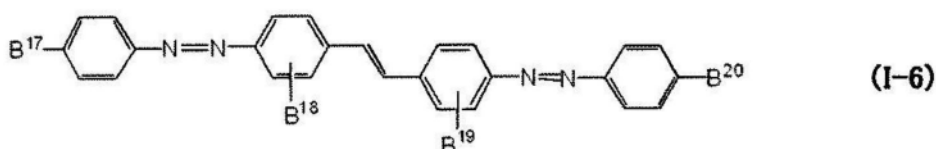
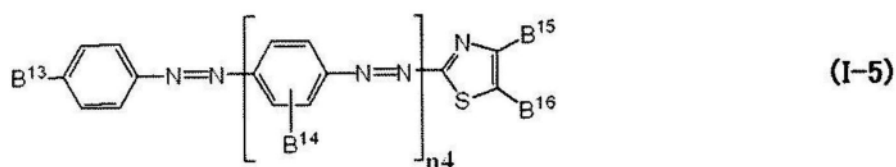
[0111] 作为 K^1 及 K^3 中的苯基、萘基及1价的杂环基、以及 K^2 中的对亚苯基、萘-1,4-二基及2价的杂环基任选地具有的取代基,可举出碳原子数为1~4的烷基;甲氧基、乙氧基、丁氧基等碳原子数为1~4的烷氧基;三氟甲基等碳原子数为1~4的氟化烷基;氰基;硝基;卤素原子;氨基、二乙基氨基、吡咯烷基等取代或未取代氨基(所谓取代氨基,是指具有1个或2个碳原子数为1~6的烷基的氨基、或2个取代烷基相互键合而形成了碳原子数为2~8的烷烃二基而成的氨基。未取代氨基为 $-NH_2$ 。)等。

[0112] 化合物(I)中,优选式(I-1)~式(I-6)中任一式表示的化合物。

[0113] [化学式10]



[0114]



[0115] [式 (I-1) ~ (I-8) 中,

[0116] $\text{B}^1 \sim \text{B}^{30}$ 相互独立地表示氢原子、碳原子数为 1~6 的烷基、碳原子数为 1~4 的烷氧基、氰基、硝基、取代或未取代的氨基 (取代氨基及未取代氨基的定义如上所述)、氯原子或三氟甲基。

[0117] $n1 \sim n4$ 相互独立地表示 0~3 的整数。

[0118] $n1$ 为 2 以上时, 多个 B^2 相互可以相同也可以不同,

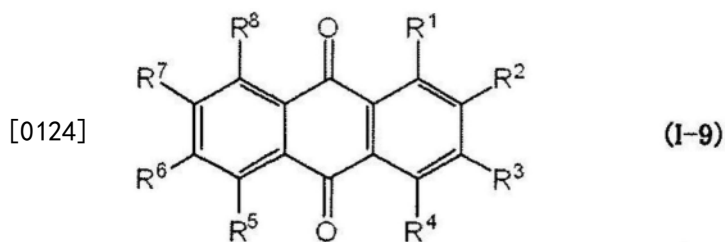
[0119] $n2$ 为 2 以上时, 多个 B^6 相互可以相同也可以不同,

[0120] $n3$ 为 2 以上时, 多个 B^9 相互可以相同也可以不同,

[0121] $n4$ 为 2 以上时, 多个 B^{14} 相互可以相同也可以不同。]

[0122] 作为前述葱醌色素,优选式(I-9)表示的化合物。

[0123] [化学式11]



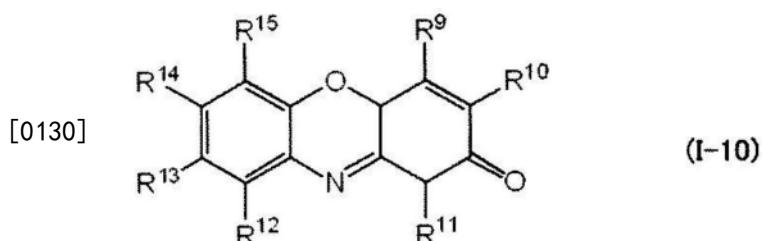
[0125] [式(I-9)中,

[0126] $R^1 \sim R^8$ 相互独立地表示氢原子、 $-R^x$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^x$ 、 $-\text{NR}_2^x$ 、 $-\text{SR}^x$ 或卤素原子。

[0127] R^x 表示碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~12的芳基。]

[0128] 作为前述噁嗪酮色素,优选式(I-10)表示的化合物。

[0129] [化学式12]



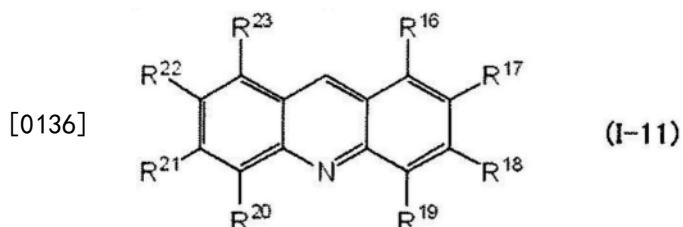
[0131] [式(I-8)中,

[0132] $R^9 \sim R^{15}$ 相互独立地表示氢原子、 $-R^x$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^x$ 、 $-\text{NR}_2^x$ 、 $-\text{SR}^x$ 或卤素原子。

[0133] R^x 表示碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~12的芳基。]

[0134] 作为前述吡啶色素,优选式(I-11)表示的化合物。

[0135] [化学式13]



[0137] [式(I-11)中,

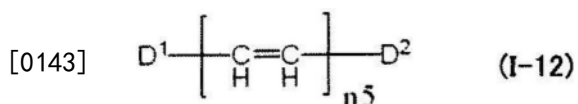
[0138] $R^{16} \sim R^{23}$ 相互独立地表示氢原子、 $-R^x$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^x$ 、 $-\text{NR}_2^x$ 、 $-\text{SR}^x$ 或卤素原子。

[0139] R^x 表示碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~12的芳基。]

[0140] 式(I-9)、式(I-10)及式(I-11)中,作为 R^x 的碳原子数为1~6的烷基,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基等,作为碳原子数为6~12的芳基,可举出苯基、甲苯甲酰基、二甲苯基及萘基等。

[0141] 作为前述菁色素,优选式(I-12)表示的化合物及式(I-13)表示的化合物。

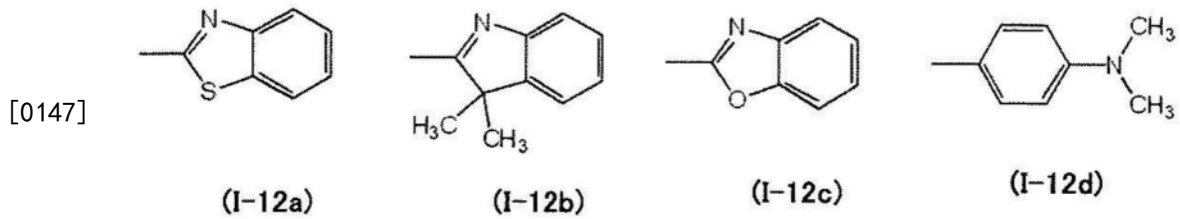
[0142] [化学式14]



[0144] [式 (I-12) 中,

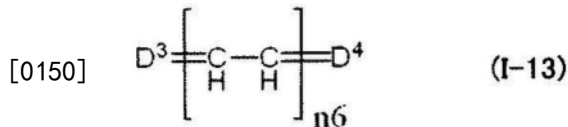
[0145] D^1 及 D^2 相互独立地表示式 (I-12a) ~ 式 (I-12d) 中任一式表示的基团。

[0146] [化学式15]



[0148] n_5 表示 1 ~ 3 的整数。]

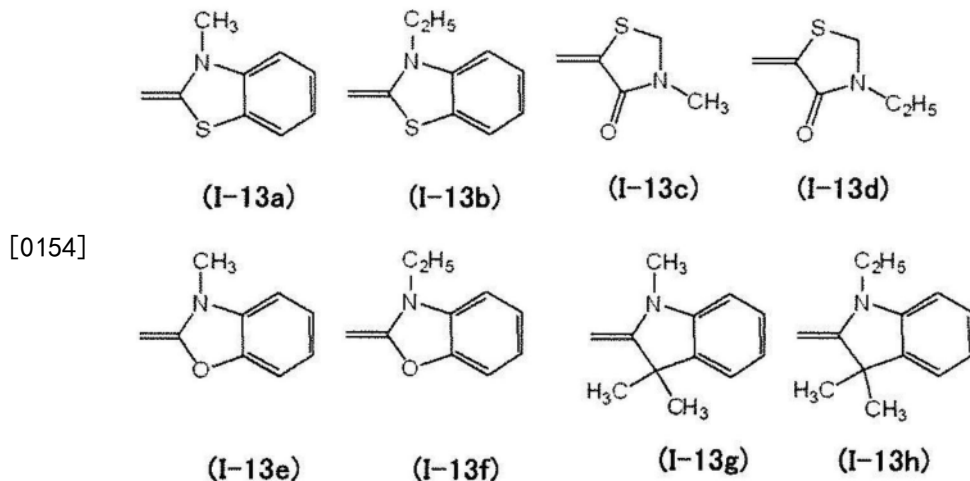
[0149] [化学式16]



[0151] [式 (I-13) 中,

[0152] D^3 及 D^4 相互独立地表示式 (I-13a) ~ 式 (I-13h) 中任一式表示的基团。

[0153] [化学式17]



[0155] n_6 表示 1 ~ 3 的整数。]

[0156] 对于本发明的聚合性液晶组合物而言,在形成偏光膜时抑制偏光膜中的二色性色素的光劣化的效果优异,因此,在使用相对于太阳光中的紫外线等光的耐性弱、容易发生光劣化的二色性色素时,可特别显著地发挥本发明的效果。因此,本发明的聚合性液晶组合物在使用容易发生光劣化的二色性色素时特别有利。本发明的聚合性液晶组合物中包含的二色性色素优选为偶氮色素。

[0157] 本发明的聚合性液晶组合物中的二色性色素的含量可根据使用的二色性色素的种类等适当确定,相对于聚合性液晶化合物 100 质量份而言,优选为 0.1 ~ 50 质量份,更优选为 0.1 ~ 20 质量份,进一步优选为 0.1 ~ 12 质量份。二色性色素的含量为上述范围内时,不易扰乱聚合性液晶化合物的取向,能得到具有高取向有序度的偏光膜。

[0158] 本发明的聚合性液晶组合物包含抗氧化剂。

[0159] 本发明的聚合性液晶组合物中,抗氧化剂与该聚合性液晶组合物中包含的聚合性

液晶化合物的关系满足式(1)：

[0160] $0.8^{\circ}\text{C} \leq T1 - T2$ (1)

[0161] 式(1)中, T1为将前述聚合性液晶组合物中包含的聚合性液晶化合物在大气中升温至 130°C 后、一边以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 冷却至 23°C 一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度。

[0162] T2为将由100质量份的前述聚合性液晶化合物和1质量份的前述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至 130°C 后、一边以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 冷却至 23°C 一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度。

[0163] 本发明的聚合性液晶组合物包含2种以上聚合性液晶化合物时, 上述T1及T2可使用由与构成该聚合性液晶组合物的聚合性液晶化合物相同的组成形成的聚合性液晶化合物(混合物)来测定。T1及T2的详细的测定方法如后述的实施例中记载的那样。

[0164] 通常, 在聚合性液晶化合物和二色性色素以高有序度取向时, 能得到优异的偏光性能。然而, 在这样的取向状态下, 二色性色素以被聚合性液晶化合物包封的状态存在, 因此, 可能产生下述这样的问题: 通过添加抗氧化剂, 聚合性液晶化合物的取向被扰乱, 结果, 容易引起偏光性能下降。

[0165] 对于本发明的聚合性液晶组合物而言, 通过包含满足上述式(1)的抗氧化剂, 从而在形成偏光膜时, 能发挥优异的抑制偏光性能劣化的效果。

[0166] 式(1)中, T1-T2成为表示抗氧化剂对液晶状态下的相变温度的影响的指标。存在T1-T2的值越大、聚合性液晶化合物与抗氧化剂在分子结构上越类似的关系, 表示在液晶状态下以进一步混合的状态存在、抗氧化剂与聚合性液晶化合物一同进行了取向。因此, T1-T2的值越大, 以被聚合性液晶化合物包封的状态存在的二色性色素与抗氧化剂的分子间距离越近, 不仅能发挥针对二色性色素的光劣化的优异抑制效果, 而且, 不易扰乱聚合性液晶化合物的取向, 推断能得到具有高取向有序度的偏光膜。

[0167] 本发明的聚合性液晶组合物中包含的抗氧化剂中, 上述T1-T2的值为 0.8°C 以上, 优选为 0.9°C 以上, 更优选为 1.0°C 以上, 进一步优选为 1.2°C 以上, 特别优选为 1.5°C 以上。

[0168] T1-T2的值小于 0.8°C 时, 聚合性液晶化合物的分子结构与抗氧化剂的分子结构有很大不同, 难以使抗氧化剂与聚合性液晶化合物同时以高有序度取向。结果, 难以充分发挥针对二色性色素的抑制光劣化的效果。另一方面, T1-T2的值在上述范围内时, 能将抗氧化剂配置在被聚合性液晶化合物包封的二色性色素的附近, 可期待针对偏光性能下降的优异抑制效果。

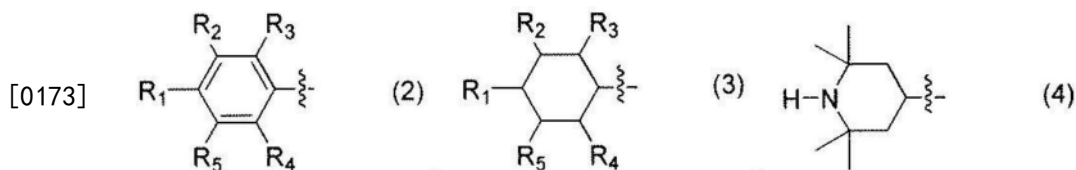
[0169] 本发明中, T1-T2的上限值没有特别限制, 通常为 35°C 以下, 优选为 30°C 以下, 更优选为 25°C 以下。

[0170] 聚合性液晶组合物中, 抗氧化剂与聚合性液晶化合物之间满足上述式(1), 抗氧化剂没有特别限制, 只要是能发挥本发明的效果的抗氧化剂即可, 可使用已知的抗氧化剂。从具有针对二色性色素的光劣化的优异抑制效果的观点考虑, 优选捕捉自由基、具有防止自动氧化的作用的、所谓的一次抗氧化剂。因此, 本发明的聚合性液晶组合物中包含的抗氧化剂更优选为选自由酚系化合物、脂环式醇系化合物及胺系化合物组成的组中的至少1种。抗氧化剂可以单独使用1种, 也可组合使用2种以上。

[0171] 作为选自由酚系化合物、脂环式醇系化合物及胺系化合物组成的组中的抗氧化

剂,可举出例如具有式(2)、(3)及(4)表示的任意结构的化合物。

[0172] [化学式18]



[0174] 式(2)及(3)中, $R_1 \sim R_5$ 各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基,式(2)及(3)中,分别地, $R_1 \sim R_5$ 中的至少1个为-OH或-NH₂。

[0175] 作为碳原子数为1~12的支链或非支链烷基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、2-乙基己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等。

[0176] 作为碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基,可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊基氧基、己基氧基、辛基氧基、2-乙基己基氧基、壬基氧基、癸基氧基、十一烷基氧基、十二烷基氧基等。

[0177] 式(2)及(3)中,分别地,在 $R_1 \sim R_5$ 中的至少1个中存在的-OH或-NH₂优选存在于 R_1 ,此时, $R_2 \sim R_5$ 更优选为-H、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基,进一步优选为-H。

[0178] 作为具有上述式(2)、(3)或(4)表示的结构的抗氧化剂,可举出例如式(5)表示的化合物。

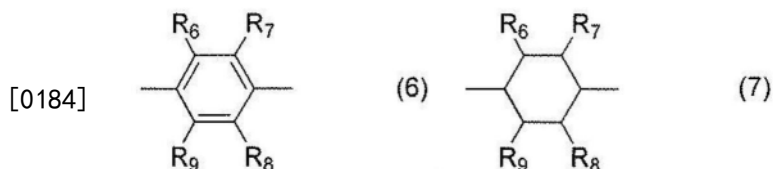
[0179] $A_1-L_1-(A_2-L_2)_n-A_3$ (5)

[0180] 式(5)中, L_1 及 L_2 各自独立地为单键或二价的连接基团。

[0181] A_1 为上述式(2)、(3)或(4)表示的基团。

[0182] A_2 为式(6)或(7)表示的基团。

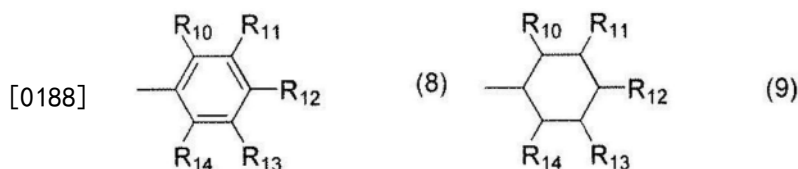
[0183] [化学式19]



[0185] (式(6)及(7)中, $R_6 \sim R_9$ 各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基)

[0186] A_3 为式(8)或(9)表示的基团。

[0187] [化学式20]



[0189] (式(8)及(9)中, $R_{10} \sim R_{14}$ 各自独立地为-H、-OH、-NH₂、碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基)

[0190] n为0~2的整数,n为2时,2个 A_2 相互可以相同也可以不同。

[0191] 作为 L_1 及 L_2 中的二价的连接基团,可举出单键、醚基、羰基、酯基、酰胺基及偶氮基等。作为 L_1 及 L_2 ,优选作为抗氧化剂在可见光中不具有吸收的键种类,更优选单键、醚基及酯基,特别优选单键及醚基。

[0192] 作为 A_1 ,可举出与作为上述式(2)、(3)及(4)表示的结构而在上文中例举的结构同样的基团,优选为式(2)或(4)表示的基团,更优选为式(2)表示的基团,进一步优选 R_1 为-OH、 $R_2 \sim R_5$ 各自独立地为-H或- CH_3 ,特别优选 $R_2 \sim R_5$ 全部为-H。

[0193] 作为 A_2 及 A_3 中的 $R_6 \sim R_{14}$ 表示的碳原子数为1~12的支链烷基、碳原子数为1~12的非支链的烷基、碳原子数为1~12的支链烷氧基、及碳原子数为1~12的非支链的烷氧基,可举出与作为 A_1 中的 $R_1 \sim R_5$ 而在上文中例举的碳原子数为1~12的支链烷基、碳原子数为1~12的非支链的烷基、碳原子数为1~12的支链烷氧基、及碳原子数为1~12的非支链的烷氧基同样的基团。

[0194] A_2 中, $R_6 \sim R_9$ 各自独立地优选为-H或- CH_3 ,更优选为-H,进一步优选 $R_6 \sim R_9$ 全部为-H或- CH_3 ,特别优选 $R_6 \sim R_9$ 全部为-H。

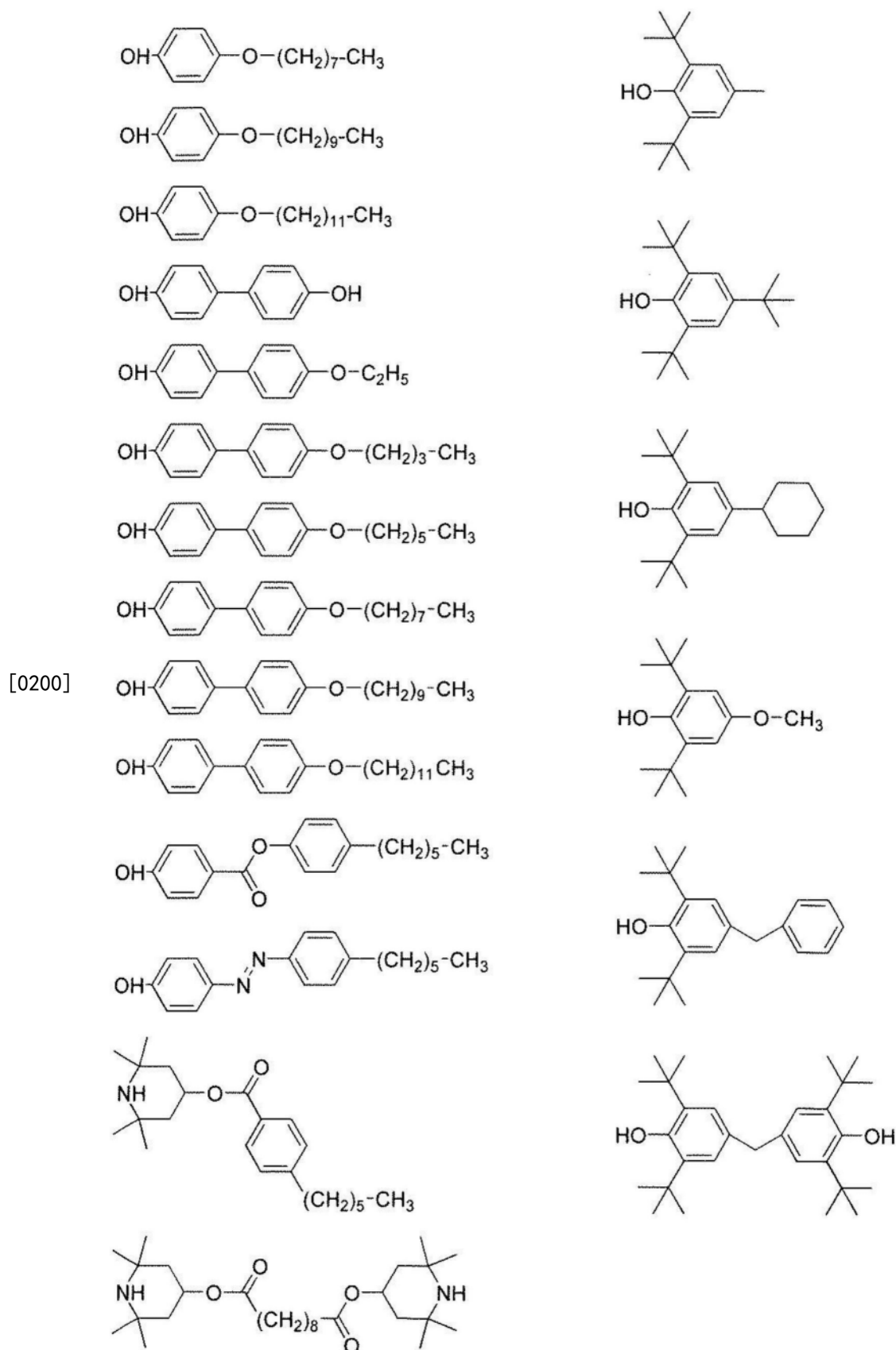
[0195] A_3 中, R_{12} 为碳原子数为1~12的支链或非支链烷基、或者碳原子数为1~12的支链或非支链烷氧基, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 及 R_{14} 各自独立地优选为-H或- CH_3 ,特别优选 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 及 R_{14} 全部为-H。

[0196] 抗氧化剂的重均分子量优选为600以下,更优选为500以下,进一步优选为450以下。

[0197] 抗氧化剂的重均分子量为600以下时,能在不大幅扰乱聚合性液晶化合物的取向的情况下,使抗氧化剂配置在二色性色素的附近,因此,能进一步提高抑制二色性色素的光劣化的效果。此外,抗氧化剂的重均分子量为400以下时,变得难以在可见光波长区域具有吸收,能更有效地减少偏光性能的下降,因而进一步优选。

[0198] 本发明的聚合性液晶组合物中,作为抗氧化剂,可举出例如以下的化合物。

[0199] [化学式21]



[0201] 其中,以分子结构而言空间位阻小且直线性高的抗氧化剂容易与聚合性液晶化合物一同取向,存在抑制二色性色素的光劣化的效果优异的倾向,因而优选。作为本发明的聚合性液晶组合物中的抗氧化剂,不限于此,优选为4-正辛基氧基苯酚、4-正癸基氧基苯酚、

4-正十二烷基氧基苯酚、4,4'-联苯酚、4-乙氧基-4'-羟基联苯、4-丁氧基-4'-羟基联苯、4-辛氧基-4'-羟基联苯、4-癸氧基-4'-羟基联苯、4-十二烷基氧基-4'-羟基联苯。

[0202] 关于本发明的聚合性液晶组合物中的上述抗氧化剂的含量,相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,优选为0.1~15质量份,更优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,更优选为12质量份以下,进一步优选为8质量份以下,特别优选为4质量份以下。

[0203] 抗氧化剂的含量为上述下限值以上时,能有效地抑制二色性色素的光劣化。另外,抗氧化剂的含量为上述上限值以下时,不易扰乱聚合性液晶化合物的取向,并且,可期待针对二色性色素的光劣化的优异抑制效果。

[0204] 本发明的聚合性液晶组合物可含有聚合引发剂。

[0205] 聚合引发剂为能引发聚合性液晶化合物的聚合反应的化合物,从能在较低温度条件下引发聚合反应方面考虑,优选光聚合引发剂。具体而言,可举出通过光的作用而可产生活性自由基或酸的光聚合引发剂,其中,优选通过光的作用而产生自由基的光聚合引发剂。聚合引发剂可以单独使用或组合两种以上而使用。

[0206] 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、碘鎓盐及铈盐等。

[0207] 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等。

[0208] 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等。

[0209] 作为烷基苯酮化合物,可举出二乙氧基苯乙酮、2-甲基-2-吗啉代-1-(4-甲基硫基苯基)丙烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)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-酮的低聚物等。

[0210] 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)苯基氧化膦等。

[0211] 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-甲基咪唑-2-基)乙烯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(2-(咪唑-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)-1,3,5-三嗪等。

[0212] 作为聚合引发剂,可使用市售的聚合引发剂。作为市售的聚合引发剂,可举出例如“Irgacure (イルガキュア) (注册商标) 907”、“Irgacure (注册商标) 184”、“Irgacure (注册商标) 651”、“Irgacure (注册商标) 819”、“Irgacure (注册商标) 250”、“Irgacure (注册商标) 369” (Ciba Specialty Chemicals, Inc.); “SEIKUOL (注册商标) BZ”、“SEIKUOL (注册商标) Z”、“SEIKUOL (注册商标) BEE” (精工化学(株)); “kayacure (カヤキュア) (注册商标) BP100” (日本化药(株)); “kayacure (注册商标) UVI-6992” (DOW Chemical Company制);

“ADEKA OPTOMER SP-152”、“ADEKA OPTOMER SP-170”((株)ADEKA);“TAZ-A”、“TAZ-PP”(日本Siber Hegner公司);及“TAZ-104”(Sanwa Chemical Co.,Ltd.)等。

[0213] 聚合性液晶组合物含有聚合引发剂时,其含量根据该聚合性液晶组合物中包含的聚合性液晶化合物的种类及其量适当确定即可,相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,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。聚合性引发剂的含量为上述范围内时,可在不扰乱聚合性液晶化合物的取向的情况下使其聚合。

[0214] 聚合性液晶组合物含有光聚合引发剂时,可以进一步含有光敏化剂。通过使用光敏化剂,能进一步促进聚合性液晶化合物的聚合反应。

[0215] 作为光敏化剂,可举出咕吨酮、噻吨酮等咕吨酮化合物(2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮等);葱、含有烷氧基的葱(二丁氧基葱等)等葱化合物;吩噻嗪及红荧烯等。光敏化剂可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0216] 本发明的聚合性液晶组合物中的光敏化剂的含量根据光聚合引发剂及聚合性液晶化合物的种类及其量适当确定即可,相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,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。

[0217] 本发明的聚合性液晶组合物可包含流平剂。流平剂具有调节聚合性液晶组合物的流动性、使通过涂布该聚合性液晶组合物而得到的涂膜更平坦的功能,具体而言,可举出表面活性剂。作为流平剂,优选自由以聚丙烯酸酯化合物为主成分的流平剂及以含有氟原子的化合物为主成分的流平剂组成的组中的至少1种。流平剂可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0218] 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公司)等。

[0219] 作为以含有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”、MEGAFACE“R-30”、MEGAFACE“R-90”、MEGAFACE“F-410”、MEGAFACE“F-411”、MEGAFACE“F-443”、MEGAFACE“F-445”、MEGAFACE“F-470”、MEGAFACE“F-471”、MEGAFACE“F-477”、MEGAFACE“F-479”、MEGAFACE“F-482”及MEGAFACE“F-483”(DIC株式会社);“Surflon(注册商标)S-381”、Surflon“S-382”、Surflon“S-383”、Surflon“S-393”、Surflon“SC-101”、Surflon“SC-105”、“KH-40”及“SA-100”(AGC Seimi Chemical Co.,Ltd.);“E1830”、“E5844”(Daikin Fine Chemical Kenkyusho,K.K.);“EFTOP EF301”、“EFTOP EF303”、“EFTOP EF351”及“EFTOP EF352”(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd.)等。

[0220] 相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,本发明的聚合性液晶组合物中的流平剂的含量优选为0.05~5质量份,更优选为0.05~3质量份。流平剂的含量在所述范围内时,存在以下倾向:容易使聚合性液晶化合物水平取向,并且,不易产生不均,能得到更平滑的偏光膜。

[0221] 本发明的聚合性液晶组合物可含有聚合引发剂、光敏化剂及流平剂以外的其他添加剂。作为其他添加剂,可举出例如脱模剂、稳定剂、上蓝剂等着色剂、阻燃剂及润滑剂等。聚合性液晶组合物含有其他添加剂时,相对于聚合性液晶组合物的固态成分而言,其他添加剂的含量优选大于0%且为20质量%以下,更优选大于0%且为10质量%以下。

[0222] 本发明的聚合性液晶组合物可包含溶剂。通常,显示近晶型液晶性的化合物的粘

度高,因此,通过向聚合性液晶组合物中添加溶剂,从而涂布变得容易,结果,偏光膜的形成常常变得容易。溶剂可根据聚合性液晶化合物及二色性色素的溶解性适当选择,可举出例如水、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;及氯仿、氯苯等氯代烃溶剂;等等。

[0223] 这些溶剂可以单独使用或组合2种以上而使用。相对于构成聚合性液晶组合物的固态成分100质量份而言,溶剂的含量优选为100~1900质量份,更优选为150~900质量份,进一步优选为180~600质量份。

[0224] 本发明的聚合性液晶组合物通常可通过将聚合性液晶化合物、二色性色素及抗氧化剂、以及根据需要的上述的添加剂及溶剂等混合并进行搅拌来制备。

[0225] 对于本发明的聚合性液晶组合物而言,针对二色性色素的光劣化的抑制效果优异,能得到不易发生偏光性能的经时下降的偏光膜,因此,可以合适地用于偏光膜的制造。

[0226] 通过本发明的聚合性液晶组合物,能制造取向有序度高的偏光膜。

[0227] 对于取向有序度高的偏光膜而言,在X射线衍射测定中,能得到来自六角相(hexatic phase)、结晶相这样的高级结构的布拉格峰。

[0228] 所谓布拉格峰,是指来自分子取向的面周期结构的峰。因此,由本发明的聚合性液晶组合物形成的偏光膜中,聚合性液晶化合物或其聚合物优选以在X射线衍射测定中、该偏光膜显示出布拉格峰的方式取向,更优选为聚合性液晶化合物的分子沿吸收光的方向取向的“水平取向”。本发明中,优选分子取向的面周期间隔为 $3.0 \sim 6.0\text{\AA}$ 的偏光膜。显示出布拉格峰这样的高取向有序度可通过对使用的聚合性液晶化合物的种类、抗氧化剂的种类、其量、二色性色素的种类、其量等进行控制来实现。

[0229] 如上所述,通过配合与聚合性液晶组合物的关系满足式(1)的抗氧化剂,从而能在维持聚合性液晶化合物的高取向有序度的状态下,得到优异的抑制二色性色素的光劣化的效果,因此,能得到具有优异的偏光性能、并且不易发生偏光性能的经时下降的偏光膜。因此,本发明也以下述偏光膜作为对象,所述偏光膜为包含二色性色素、聚合性液晶化合物及抗氧化剂的聚合性液晶组合物的固化物,在X射线衍射测定中,该偏光膜显示出布拉格峰,前述抗氧化剂与前述聚合性液晶化合物的关系满足式(1):

[0230] $0.8^{\circ}\text{C} \leq T1 - T2$ (1)

[0231] (式中,T1为将前述聚合性液晶化合物在大气中升温至 130°C 后、一边以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 冷却至 23°C 一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度,T2为将由100质量份的前述聚合性液晶化合物和1质量份的前述抗氧化剂形成的混合物在大气中升温至 130°C 后、一边以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 冷却至 23°C 一边测定相变温度时、向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度)

[0232] 在为了形成本发明的偏光膜而使用的聚合性液晶组合物中,作为聚合性液晶化合物、二色性色素及抗氧化剂,可举出与作为本发明的聚合性液晶组合物中包含的聚合性液晶化合物、二色性色素及抗氧化剂而在上文中例举的物质同样的物质。为了形成本发明的偏光膜而使用的聚合性液晶组合物可包含聚合引发剂、流平剂、其他添加剂及溶剂等。作为

这些成分,可举出与作为本发明的聚合性液晶组合物中包含的成分而在上文中例举的物质同样的物质。

[0233] 本发明的偏光膜例如可通过包括下述步骤的方法来制造:

[0234] 形成本发明的聚合性液晶组合物的涂膜的步骤;

[0235] 从前述涂膜中除去溶剂的步骤;

[0236] 在升温至聚合性液晶化合物相变为液相的温度以上之后进行降温,使该聚合性液晶化合物相变为近晶相(近晶型液晶状态)的步骤;及

[0237] 在保持为前述近晶相(近晶型液晶状态)的状态下,使聚合性液晶化合物聚合的步骤。

[0238] 聚合性液晶组合物的涂膜的形成可通过将聚合性液晶组合物、尤其是添加溶剂而调节了粘度的聚合性液晶组合物(以下,也称为“偏光膜形成用组合物”)涂布于基材上、后述的取向膜上等而进行。可以将聚合性液晶组合物直接涂布于构成本发明的偏光板的相位差膜、其他层上。

[0239] 基材通常为透明基材。基材未被设置在显示元件的显示面时,例如将从偏光膜去除基材而得到的层叠体设置在显示元件的显示面的情况下,基材可以是不透明的。所谓透明基材,是指具有可使光、尤其是可见光透过的透明性的基材,所谓透明性,是指相对于波长380~780nm范围内的光线而言的透过率成为80%以上的特性。作为具体的透明基材,可举出透光性树脂基材。作为构成透光性树脂基材的树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;降冰片烯系聚合物等环状烯烃系树脂;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;三乙酰基纤维素、二乙酰基纤维素、纤维素乙酸酯丙酸酯等纤维素酯;聚萘二甲酸乙二醇酯;聚碳酸酯;聚砜;聚醚砜;聚醚酮;聚苯硫醚及聚苯醚等。从获得的容易性、透明性的观点考虑,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸酯、纤维素酯、环状烯烃系树脂或聚碳酸酯。纤维素酯是纤维素中包含的羟基的一部分或全部被酯化而得到的产物,可容易地从市场获得。另外,纤维素酯基材也可容易地从市场获得。作为市售的纤维素酯基材,可举出“Fujitac Film”(Fujifilm Corporation);“KC8UX2M”、“KC8UY”及“KC4UY”(Konica Minolta Opto Products Co.,Ltd.)等。

[0240] 基材所要求的特性根据偏光膜的构成而不同,通常,优选相位差性尽可能小的基材。作为相位差性尽可能小的基材,可举出ZeroTAC(Konica Minolta Opto,Inc.)、Z-TAC(Fujifilm Corporation)等不具有相位差的纤维素酯膜等。还优选未拉伸的环状烯烃系树脂基材。可以对基材的未层叠偏光膜的面实施硬涂处理、防反射处理、防静电处理等。

[0241] 基材的厚度过薄时,强度下降,存在加工性差的倾向,因此,通常为5~300 μm ,优选为20~200 μm ,更优选为20~100 μm 。

[0242] 作为将偏光膜形成用组合物涂布于基材等的方法,可举出旋涂法、挤出法、凹版涂覆法、模涂法、棒涂法、涂敷器法等涂布法、柔印法等印刷法等已知的方法。

[0243] 接下来,在由偏光膜形成用组合物得到的涂膜中包含的聚合性液晶化合物不进行聚合的条件下,通过干燥等将溶剂除去,由此,能形成干燥涂膜。作为干燥方法,可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0244] 此外,为了使聚合性液晶化合物相变为液相,在升温至聚合性液晶化合物相变为液相的温度以上之后进行降温,使该聚合性液晶化合物相变为近晶相(近晶型液晶状态)。

所述相变可在前述涂膜中的溶剂的除去后进行,也可与溶剂的除去同时进行。

[0245] 通过在保持为聚合性液晶化合物的近晶型液晶状态的状态下,使聚合性液晶化合物聚合,从而形成聚合性液晶组合物的固化膜作为偏光膜。作为聚合方法,优选光聚合法。光聚合中,作为向干燥涂膜照射的光,可根据该干燥涂膜中包含的光聚合引发剂的种类、聚合性液晶化合物的种类(尤其是该聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团的种类)及其量适当选择。作为其具体例,可举出选自自由可见光、紫外光、红外光、X射线、 α 射线、 β 射线及 γ 射线组成的组中的1种以上的光、活性电子束。其中,从容易控制聚合反应的进行、可使用作为光聚合装置而在本领域中广泛使用的装置这样的方面考虑,优选紫外光,优选以可通过紫外光而进行光聚合的方式预先选择聚合性液晶组合物中含有的聚合性液晶化合物、光聚合引发剂的种类。另外,在聚合时,也可通过一边利用适当的冷却手段将干燥涂膜冷却,一边进行光照射,从而控制聚合温度。若通过采用这样的冷却手段,从而在较低温度下实施聚合性液晶化合物的聚合,则即使基材使用了耐热性较低的基材,也能适当地形成偏光膜。在进行光聚合时,也可通过进行遮蔽、显影等,从而得到经图案化的偏光膜。

[0246] 作为前述活性能量射线的光源,可举出低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、卤素灯、碳弧灯、钨灯、镓灯、准分子激光、发出波长范围380~440nm的光的LED光源、化学灯、黑光灯、微波激发水银灯、金属卤化物灯等。

[0247] 紫外线照射强度通常为 $10\sim 3,000\text{mW}/\text{cm}^2$ 。紫外线照射强度优选为对于光聚合引发剂的活化有效的波长区域中的强度。照射光的时间通常为0.1秒~10分钟,优选为1秒~5分钟,更优选为5秒~3分钟,进一步优选为10秒~1分钟。以这样的紫外线照射强度照射1次或多次时,其累积光量为 $10\sim 3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,优选为 $50\sim 2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选为 $100\sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0248] 通过进行光聚合,聚合性液晶化合物在保持为近晶相、优选高阶的近晶相的液晶状态的状态下进行聚合,形成偏光膜。对于聚合性液晶化合物在保持为近晶相的液晶状态的状态下进行聚合而得到的偏光膜而言,也伴随着前述二色性色素的作用,与以往的主体客体型偏光膜、即由向列相的液晶状态形成的偏光膜相比,具有偏光性能高这样的优点。此外,与仅涂布了二色性色素、溶致液晶而成的膜相比,还存在强度优异这样的优点。

[0249] 偏光膜的厚度可根据适用的显示装置适当选择,优选为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.3\sim 4\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0250] 偏光膜优选在取向膜上形成。该取向膜是具有使聚合性液晶化合物沿所期望的方向进行液晶取向的取向限制力的膜。作为取向膜,优选具有不会由于含有聚合性液晶化合物的组合物的涂布等而发生溶解的耐溶剂性,另外具有为了进行溶剂的除去、聚合性液晶化合物的取向的加热处理中的耐热性。作为所述取向膜,可举出包含取向性聚合物的取向膜、光取向膜及在表面具有凹凸图案、多个沟的沟槽取向膜、沿取向方向进行了拉伸的拉伸膜等,从取向角的精度及品质的观点考虑,优选光取向膜。

[0251] 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、烷基改性聚乙烯醇、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。其中,优选聚乙烯醇。取向性聚合物可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0252] 包含取向性聚合物的取向膜通常可通过下述方式得到:将取向性聚合物溶解于溶

剂中而成的组合物(以下,有时称为“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)。作为溶剂,可举出与作为在形成偏光膜时可使用的溶剂而在上文中例举的溶剂同样的溶剂。

[0253] 关于取向性聚合物组合物中的取向性聚合物的浓度,只要是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,以固态成分换算,优选为0.1~20%,进一步优选为0.1~10%左右。

[0254] 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)制)、OPTOMER(注册商标,JSR(株)制)等。

[0255] 作为将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法,可举出与作为将偏光膜形成用组合物涂布于基材的方法而例举的方法同样的方法。

[0256] 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。

[0257] 为了向取向膜赋予取向限制力,根据需要,可进行摩擦处理(摩擦法)。

[0258] 作为利用摩擦法赋予取向限制力的方法,可举出:使缠绕摩擦布、并进行旋转的摩擦辊、与通过将取向性聚合物组合物涂布于基材并进行退火而在基材表面上形成的取向性聚合物的膜接触的方法。

[0259] 光取向膜通常通过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,也称为“光取向膜形成用组合物”)涂布于基材、并照射偏振光(优选偏振UV光)而得到。光取向膜从可以通过对照射的偏振光的偏振方向加以选择来任意地控制取向限制力的方向的方面考虑是更优选的。

[0260] 所谓光反应性基团,是指通过进行光照射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发生的分子的取向诱发或异构化反应、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的起源的光反应的基团。其中,参与二聚化反应或光交联反应的基团从取向性优异方面考虑是优选的。作为光反应性基团,优选具有不饱和键、尤其是双键的基团,特别优选具有选自由碳-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1种的基团。

[0261] 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、芪唑基、芪唑鎓基、查尔酮基及肉桂酰基等。作为具有C=N键的光反应性基团,可举出具有芳香族希夫碱、芳香族腙等结构的基团。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、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、葱醌基及马来酰亚胺基。这些基团可以具有烷基、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。

[0262] 其中,优选参与光二聚化反应的光反应性基团,从光取向所需要的偏振光照射量较少、并且容易得到热稳定性、经时稳定性优异的光取向膜这方面考虑,优选肉桂酰基及查尔酮基。作为具有光反应性基团的聚合物,特别优选该聚合物侧链的末端部具有成为肉桂酸结构的那样的肉桂酰基的聚合物。

[0263] 通过将光取向膜形成用组合物涂布于基材上,从而能在基材上形成光取向诱发层。作为该组合物中包含的溶剂,可举出与作为在形成偏光膜时可使用的溶剂而在上文中例举的溶剂同样的溶剂,可根据具有光反应性基团的聚合物或单体的溶解性适当选择。

[0264] 光取向膜形成用组合物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适当调节,相对于光取向膜形成用组合物的质量而言,优选为至少0.2质量%,更优选为0.3~10质量%的范围。光取向膜形成用组合物可在不显著损害光取向膜的特性的范围内包含聚乙烯醇、聚酰亚胺等高分子材料、光敏化剂。

[0265] 作为将光取向膜形成用组合物涂布于基材的方法,可举出与将取向性组合物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物中除去溶剂的方法,可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0266] 为了照射偏振光,可以是向从已涂布于基板上的光取向膜形成用组合物中除去溶剂而得到的产物直接照射偏振UV光的形式,也可以是从基材侧照射偏振光、使偏振光透从而进行照射的形式。该偏振光特别优选实质上为平行光。照射的偏振光的波长为具有光反应性基团的聚合物或单体的光反应性基团可吸收光能的波长区域的波长即可。具体而言,特别优选波长250~400nm的范围的UV(紫外线)。作为用于该偏振光照射的光源,可举出氙灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、KrF、ArF等紫外光激光等,更优选高压水银灯、超高压水银灯及金属卤化物灯。这些中,高压水银灯、超高压水银灯及金属卤化物灯由于波长313nm的紫外线的发光强度大而优选。通过使来自前述光源的光通过适当的偏光片而进行照射,从而能照射偏振UV光。作为所述偏光片,可使用偏振滤光片、格兰-汤普森、格兰-泰勒等的偏光棱镜、线栅型的偏光片。

[0267] 需要说明的是,在进行摩擦或偏振光照射时,若进行遮蔽,则也可形成液晶取向的方向不同的多个区域(图案)。

[0268] 沟槽(groove)取向膜是在膜表面具有凹凸图案或多个沟槽(沟)的膜。在具有等间隔地排列的多个直线状的沟槽的膜上涂布聚合性液晶化合物时,液晶分子在沿着该沟的方向上取向。

[0269] 作为得到沟槽取向膜的方法,可举出下述方法:在介由具有图案形状的狭缝的曝光用掩模对感光性聚酰亚胺膜表面进行曝光后,进行显影及漂洗处理,从而形成凹凸图案的方法;在表面具有沟的板状的原版上,形成固化前的UV固化树脂的层,将形成的树脂层转移至基材,然后将其固化的方法;以及,将具有多个沟的辊状的原版推靠至在基材形成的固化前的UV固化树脂的膜而形成凹凸,然后将其固化的方法;等等。

[0270] 取向膜(包含取向性聚合物的取向膜或光取向膜)的厚度通常为10~10000nm的范围,优选为10~1000nm的范围,更优选为500nm以下,进一步优选为10~200nm,特别优选为50~150nm的范围。

[0271] 本发明包含具备本发明的偏光膜和相位差膜的偏光板(椭圆偏光板)。本发明的偏光板中,相位差膜优选满足式(X):

$$[0272] \quad 100 \leq \text{Re}(550) \leq 180 \quad (\text{X})$$

[0273] (式中,Re(550)表示波长550nm处的面内相位差值)

[0274] 相位差膜具有上述(X)表示的面内相位差值时,作为所谓的 $\lambda/4$ 板发挥作用。前述式(X)优选为 $100\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 180\text{nm}$,进一步优选为 $120\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 160\text{nm}$ 。需要说明的是,Re(550)可利用实施例中记载的方法来测定。

[0275] 本发明的偏光板中,相位差膜的慢轴与偏光膜的吸收轴所成的角度优选实质上为 45° 。需要说明的是,本发明中,所谓“实质上为 45° ”,是指 $45^\circ \pm 5^\circ$ 。

[0276] 此外,相位差膜优选满足式(Y):

[0277] $Re(450)/Re(550) < 1$ (Y)

[0278] (式中,Re(450)及Re(550)分别表示波长450nm及550nm处的面内相位差值)

[0279] 满足上述式(Y)的相位差膜具有所谓的逆波长分散性,显示优异的偏光性能。Re(450)/Re(550)的值优选为0.93以下,更优选为0.88以下,进一步优选为0.86以下,优选为0.80以上,更优选为0.82以上。

[0280] 前述相位差膜可以通过对聚合物进行拉伸从而赋予相位差的拉伸膜,从偏光板的薄层化的观点考虑,优选为包含聚合性液晶化合物的聚合性液晶组合物(以下,也称为“聚合性液晶组合物(B)”)的固化物、且由前述聚合性液晶化合物的取向状态下的聚合物构成。形成相位差膜的聚合性液晶化合物(以下,也称为“聚合性液晶化合物(B)”)是指具有聚合性官能团、尤其是光聚合性官能团的液晶化合物。所谓光聚合性官能团,是指可通过由光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。作为光聚合性官能团,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、氧杂环丁基等。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。对于聚合性液晶化合物(B)而言,液晶性可以为热致性液晶,也可以为溶致性液晶,作为相有序结构,可以为向列型液晶,也可以为近晶型液晶。作为聚合性液晶化合物(B),可以仅使用1种,也可组合使用2种以上。

[0281] 作为聚合性液晶化合物(B),从成膜的容易性及赋予前述式(Y)表示的相位差性这样的观点考虑,可举出满足下述(I)~(IV)中的全部的化合物。

[0282] (I) 具有热致液晶性的化合物;

[0283] (II) 在该聚合性液晶化合物的长轴方向(a)上具有 π 电子。

[0284] (III) 在相对于长轴方向(a)交叉的方向(交叉方向(b))上具有 π 电子。

[0285] (IV) 将在长轴方向(a)上存在的 π 电子的合计记为 $N(\pi_a)$,将在长轴方向上存在的分子量的合计记为 $N(A_a)$,由式(i)定义聚合性液晶化合物的长轴方向(a)的 π 电子密度:

[0286] $D(\pi_a) = N(\pi_a) / N(A_a)$ (i)

[0287] 将在交叉方向(b)上存在的 π 电子的合计记为 $N(\pi_b)$,将在交叉方向(b)上存在的分子量的合计记为 $N(A_b)$,由式(ii)定义聚合性液晶化合物的交叉方向(b)的 π 电子密度:

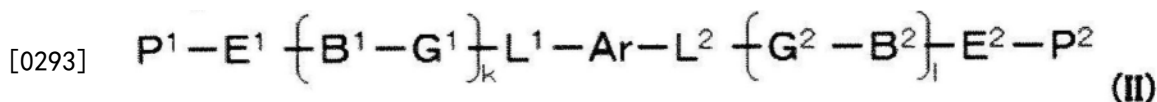
[0288] $D(\pi_b) = N(\pi_b) / N(A_b)$ (ii)

[0289] 所述 $D(\pi_a)$ 与所述 $D(\pi_b)$ 满足 $0 \leq (D(\pi_a) / D(\pi_b)) \leq 1$ 的关系(即,交叉方向(b)的 π 电子密度大于长轴方向(a)的 π 电子密度)。

[0290] 通过将满足上述(I)~(IV)中的全部的聚合性液晶化合物(B)涂布于通过摩擦处理而形成的取向膜上,并加热至相变温度以上,从而可形成向列相。对于该聚合性液晶化合物(B)进行取向而形成的向列相而言,通常,以聚合性液晶化合物的长轴方向相互平行的方式进行取向,该长轴方向成为向列相的取向方向。

[0291] 具有上述特性的聚合性液晶化合物(B)通常大多显示逆波长分散性。作为满足上述(I)~(IV)的特性的化合物,可举出例如式(II)表示的化合物。

[0292] [化学式22]



[0294] 前述式(II)表示的化合物可以单独使用或组合2种以上而使用。

[0295] 式(II)中,Ar表示可以具有取代基的二价的芳香族基团。此处所谓芳香族基团,是指具有平面性的环状结构、且该环状结构所具有的 π 电子数按照休克尔规则为 $[4n+2]$ 个的基团。此处,n表示整数。包含-N=、-S-等杂原子而形成环结构时,也包括包含这些杂原子上的非共价电子对在内满足休克尔规则、且具有芳香性的情况。该二价的芳香族基团中优选包含氮原子、氧原子、硫原子中的至少1个以上。

[0296] G^1 及 G^2 各自独立地表示二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基。此处,该二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基中包含的氢原子可以被卤素原子、碳原子数为1~4的烷基、碳原子数为1~4的氟烷基、碳原子数为1~4的烷氧基、氰基或硝基取代,构成该二价的芳香族基团或二价的脂环式烃基的碳原子可以被氧原子、硫原子或氮原子替换。

[0297] L^1 、 L^2 、 B^1 及 B^2 各自独立地为单键或二价的连接基团。

[0298] k、l各自独立地表示0~3的整数,满足 $1 \leq k+l$ 的关系。此处,为 $2 \leq k+l$ 的情况下, B^1 及 B^2 、 G^1 及 G^2 分别地相互可以相同,也可以不同。

[0299] E^1 及 E^2 各自独立地表示碳原子数为1~17的烷烃二基,此处,烷烃二基中包含的氢原子可以被卤素原子取代,该烷烃二基中包含的 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{Si}-$ 替换。 P^1 及 P^2 相互独立地表示聚合性基团或氢原子,至少1个为聚合性基团。

[0300] G^1 及 G^2 各自独立地优选为可以被选自由卤素原子及碳原子数为1~4的烷基组成的组中的至少1个取代基取代的1,4-亚苯基(phenylenediyl)、可以被选自由卤素原子及碳原子数为1~4的烷基组成的组中的至少1个取代基取代的1,4-环己烷二基,更优选为被甲基取代的1,4-亚苯基、未取代的1,4-亚苯基、或未取代的1,4-反式-环己烷二基,特别优选为未取代的1,4-亚苯基、或未取代的1,4-反式-环己烷二基。优选存在有多个的 G^1 及 G^2 中的至少1个为二价的脂环式烃基,更优选与 L^1 或 L^2 键合的 G^1 及 G^2 中的至少1个为二价的脂环式烃基。

[0301] L^1 及 L^2 各自独立地优选为单键、碳原子数为1~4的亚烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}1}\text{OR}^{\text{a}2}-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}3}\text{COOR}^{\text{a}4}-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}5}\text{OCOR}^{\text{a}6}-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}7}\text{OC}=\text{OOR}^{\text{a}8}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CR}^{\text{c}}=\text{CR}^{\text{d}}-$ 、或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 。此处, $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}8}$ 各自独立地表示单键、或碳原子数为1~4的亚烷基, R^{c} 及 R^{d} 表示碳原子数为1~4的烷基或氢原子。 L^1 及 L^2 各自独立地更优选为单键、 $-\text{OR}^{\text{a}2-1}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOR}^{\text{a}4-1}-$ 、或 $-\text{OCOR}^{\text{a}6-1}-$ 。此处, $\text{R}^{\text{a}2-1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}4-1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}6-1}$ 各自独立地表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 中的任一种。 L^1 及 L^2 各自独立地进一步优选为单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 、或 $-\text{OCO}-$ 。

[0302] 本发明的优选的一个实施方式中,可使用式(II)中的 G^1 及 G^2 中的至少1个为二价的脂环式烃基、该二价的脂环式烃基通过可以具有取代基的二价的芳香族基团Ar和作为 $-\text{COO}-$ 的 L^1 及/或 L^2 进行键合而得到的聚合性液晶化合物。

[0303] B^1 及 B^2 各自独立地优选为单键、碳原子数为1~4的亚烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}9}\text{OR}^{\text{a}10}-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}11}\text{COOR}^{\text{a}12}-$ 、 $-\text{R}^{\text{a}13}\text{OCOR}^{\text{a}14}-$ 、或 $-\text{R}^{\text{a}15}\text{OC}=\text{OOR}^{\text{a}16}-$ 。此处, $\text{R}^{\text{a}9} \sim \text{R}^{\text{a}16}$ 各自独立地表示单键、或碳原子数为1~4的亚烷基。 B^1 及 B^2 各自独立地更优选为单键、 $-\text{OR}^{\text{a}10-1}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COOR}^{\text{a}12-1}-$ 、或 $-\text{OCOR}^{\text{a}14-1}-$ 。此处, $\text{R}^{\text{a}10-1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}12-1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}14-1}$ 各自独立地表示单键、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 中的任一种。 B^1 及 B^2 各自独立地进一步优选为单键、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0304] 从呈现逆波长分散性的观点考虑,k及l优选为 $2 \leq k+l \leq 6$ 的范围,优选 $k+l=4$,更

优选 $k=2$ 并且 $l=2$ 。 $k=2$ 并且 $l=2$ 时,成为对称结构,因而进一步优选。

[0305] E^1 及 E^2 各自独立地优选为碳原子数为1~17的烷烃二基,更优选为碳原子数为4~12的烷烃二基。

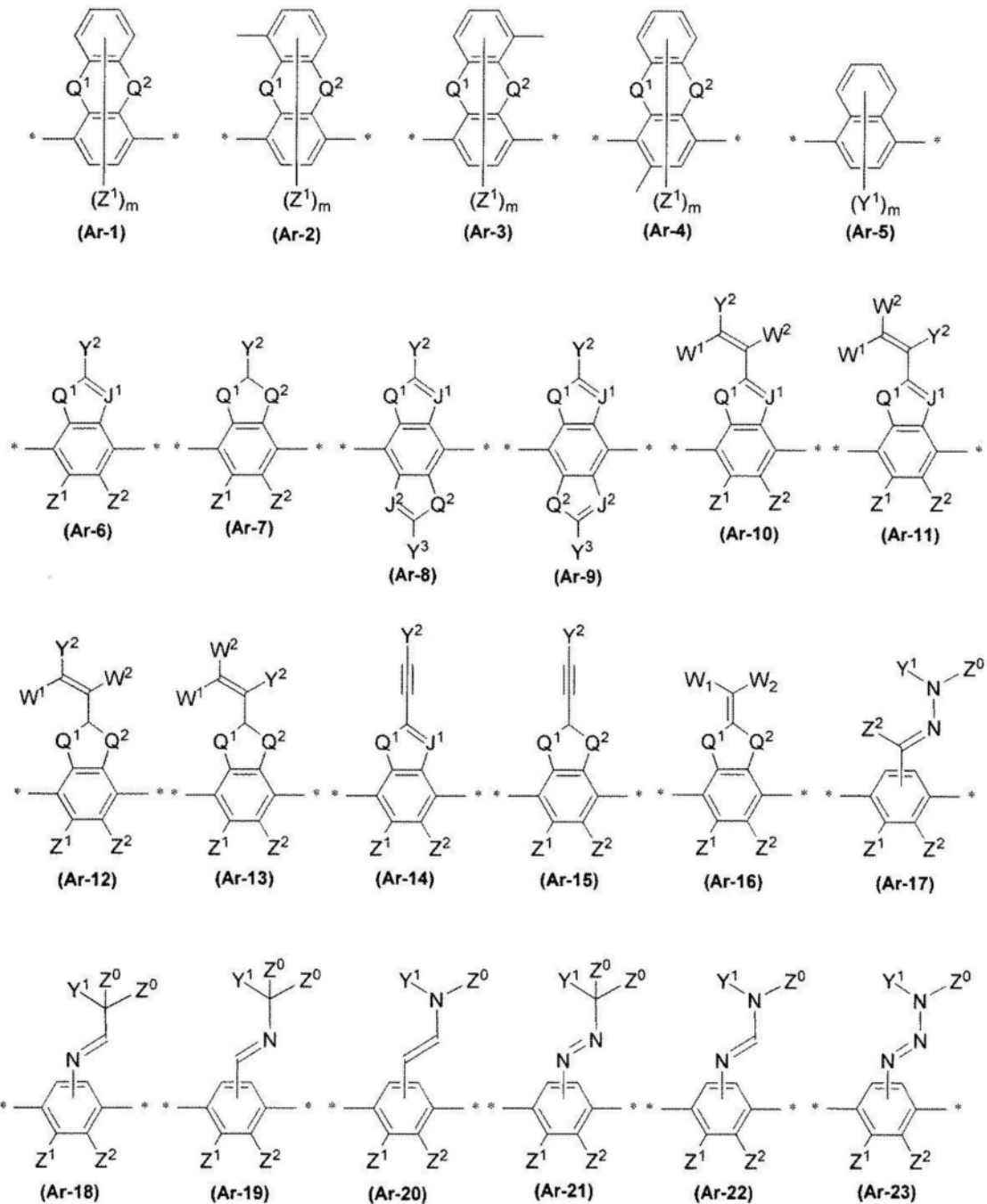
[0306] 作为 P^1 或 P^2 表示的聚合性基团,可举出环氧基、乙烯基、乙烯基氧基、1-氯乙烯基、异丙烯基、4-乙烯基苯基、丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、氧杂环丙基、及氧杂环丁基等。这些中,优选丙烯酰基氧基、甲基丙烯酰基氧基、乙烯基氧基、氧杂环丙基及氧杂环丁基,更优选丙烯酰基氧基。

[0307] Ar优选具有选自可以具有取代基的芳香族烃环、可以具有取代基的芳香族杂环、及吸电子性基团中的至少1种。作为该芳香族烃环,可举出苯环、萘环、蒽环等,优选苯环、萘环。作为该芳香族杂环,可举出呋喃环、苯并呋喃环、吡咯环、吲哚环、噻吩环、苯并噻吩环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、三唑环、三嗪环、吡咯啉环、咪唑环、吡唑环、噻唑环、苯并噻唑环、噻吩并噻唑环、噁唑环、苯并噁唑环、及菲咯啉环等。这些中,优选具有噻唑环、苯并噻唑环、或苯并呋喃环,进一步优选具有苯并噻唑基。Ar中包含氮原子时,该氮原子优选具有 π 电子。

[0308] 式(II)中,Ar表示的2价的芳香族基团中包含的 π 电子的合计数 N_π 优选为8以上,更优选为10以上,进一步优选为14以上,特别优选为16以上。优选为30以下,更优选为26以下,进一步优选为24以下。

[0309] 作为Ar表示的芳香族基团,可举出例如式(Ar-1)~式(Ar-23)的基团。

[0310] [化学式23]



[0311]

[0312] 式(Ar-1)~式(Ar-23)中,*符号表示连接部,Z⁰、Z¹及Z²各自独立地表示氢原子、卤素原子、碳原子数为1~12的烷基、氰基、硝基、碳原子数为1~12的烷基亚磺酰基、碳原子数为1~12的烷基磺酰基、羧基、碳原子数为1~12的氟烷基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为1~12的烷基硫基、碳原子数为1~12的N-烷基氨基、碳原子数为2~12的N,N-二烷基氨基、碳原子数为1~12的N-烷基氨磺酰基或碳原子数为2~12的N,N-二烷基氨磺酰基。

[0313] Q¹及Q²各自独立地表示-CR²R³-、-S-、-NH-、-NR²-、-CO-或-O-,R²及R³各自独立地表示氢原子或碳原子数为1~4的烷基。

[0314] J¹及J²各自独立地表示碳原子、或氮原子。

[0315] Y¹、Y²及Y³各自独立地表示可经取代的芳香族烃基或芳香族杂环基。

[0316] W¹及W²各自独立地表示氢原子、氰基、甲基或卤素原子,m表示0~6的整数。

[0317] 作为 Y^1 、 Y^2 及 Y^3 中的芳香族烃基,可举出苯基、萘基、蒽基、菲基、联苯基等碳原子数为6~20的芳香族烃基。作为该芳香族烃基,可举出苯基、萘基、蒽基、菲基、联苯基等,优选苯基、萘基,更优选苯基。

[0318] 作为芳香族杂环基,可举出包含至少1个杂原子(氮原子、氧原子、硫原子等)的碳原子数为4~20的芳香族杂环基。作为该芳香族杂环基,可举出呋喃基、吡咯基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基等,优选呋喃基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基。

[0319] Y^1 及 Y^2 各自独立地可以为可经取代的多环系芳香族烃基或多环系芳香族杂环基。

[0320] 多环系芳香族烃基是指稠合多环系芳香族烃基、或来自芳香环集合的基团。多环系芳香族杂环基是指稠合多环系芳香族杂环基、或来自芳香环集合的基团。

[0321] Z^0 、 Z^1 及 Z^2 各自独立地优选为氢原子、卤素原子、碳原子数为1~12的烷基、氰基、硝基、碳原子数为1~12的烷氧基, Z^0 进一步优选为氢原子、碳原子数为1~12的烷基、氰基。 Z^1 及 Z^2 进一步优选为氢原子、氟原子、氯原子、甲基、氰基。

[0322] 作为 Q^1 及 Q^2 ,优选-NH-、-S-、-NR^{2'}-、及-O-, $R^{2'}$ 优选为氢原子。作为 Q^1 及 Q^2 ,特别优选-S-、-O-、-NH-。

[0323] 式(Ar-1)~(Ar-23)中,从分子的稳定性的观点考虑,优选式(Ar-6)及式(Ar-7)。

[0324] 式(Ar-17)~(Ar-23)中, Y^1 可以与其所键合的氮原子及 Z^0 一起形成芳香族杂环基。

[0325] 作为芳香族杂环基,可举出作为Ar可以具有的芳香族杂环而在上文中说明的芳香族杂环。可举出吡咯环、咪唑环、吡咯啉环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、吡啶环、喹啉环、异喹啉环、嘌呤环、吡咯烷环等。该芳香族杂环基可以具有取代基。 Y^1 可以与其所键合的氮原子及 Z^0 一起形成前述的可经取代的多环系芳香族烃基或多环系芳香族杂环基。作为该多环系芳香族杂环基,可举出苯并呋喃环、苯并噻唑环、苯并噁唑环等。前述式(II)表示的化合物例如可按照日本特开2010-31223号公报中记载的方法制造。

[0326] 相对于聚合性液晶组合物(B)的固态成分100质量份而言,聚合性液晶组合物(B)中的聚合性液晶化合物(B)的含量例如为70~99.5质量份,优选为80~99质量份,更优选为90~98质量份。含量为上述范围内时,存在相位差膜的取向性提高的倾向。

[0327] 此处,所谓固态成分,是指从聚合性液晶组合物(B)中除去溶剂等挥发性成分后剩余的成分的总量。

[0328] 聚合性液晶组合物(B)可包含用于引发聚合性液晶化合物(B)的聚合反应的聚合引发剂。

[0329] 作为聚合引发剂,可举出与作为聚合性液晶组合物(A)中可使用的聚合引发剂而在上文中例举的聚合引发剂同样的聚合引发剂。聚合性液晶组合物(B)根据需要可含有光敏化剂、流平剂、及作为聚合性液晶组合物(A)中包含的添加剂而例举的添加剂等。作为光敏化剂及流平剂,可举出与作为聚合性液晶组合物(A)中包含的光敏化剂及流平剂而在上文中例举的物质同样的物质。

[0330] 相位差膜可通过以下方式得到:将通过向包含聚合性液晶化合物(B)及根据需要的聚合引发剂、添加剂等的聚合性液晶组合物(B)中添加溶剂并进行混合及搅拌而制备的组合物(以下,也称为“相位差膜形成用组合物”)涂布于基材或取向膜上,通过干燥将溶剂除去,通过加热及/或活性能量射线使得到的涂膜中的聚合性液晶化合物(B)固化。作为可用于制作相位差膜的基材及/或取向膜,可举出与作为在制作本发明的偏光膜时可使用的

基材及/或取向膜而在上文中例举的基材及/或取向膜同样的基材及/或取向膜。

[0331] 关于相位差膜形成用组合中使用的溶剂、相位差膜形成用组合物的涂布方法、基于活性能量射线的固化条件等,均可举出与在本发明的偏光膜的制作方法中可采用的例子相同的例子。

[0332] 相位差膜的厚度可根据适用的显示装置适当选择,从薄膜化及弯曲性等观点考虑,优选为0.1~10 μm ,更优选为1~5 μm ,进一步优选为1~3 μm 。

[0333] 本发明的偏光板具备本发明的偏光膜及相位差膜,优选具备基材、取向膜(尤其是光取向膜)、本发明的偏光膜及相位差膜。本发明的偏光板可以还包含这些以外的其他层(保护层、粘结剂层等)。本发明的偏光板中,本发明的偏光膜与相位差膜可介由粘接剂层或粘合剂层贴合。本发明的偏光板中,通过将相位差膜形成用组合物直接涂布于本发明的偏光膜,从而可在本发明的偏光膜上直接形成相位差膜。

[0334] 从显示装置的弯曲性、视觉辨认性的观点考虑,本发明的偏光板的厚度优选为10~300 μm ,更优选为20~200 μm ,进一步优选为25~100 μm 。

[0335] 本发明包含具备本发明的偏光膜或本发明的偏光板的显示装置。

[0336] 本发明的显示装置例如可通过介由粘结剂层将本发明的偏光膜或偏光板贴合于显示装置的表面而得到。

[0337] 所谓显示装置,是指具有显示机构的装置,包含发光元件或发光装置作为发光源。作为显示装置,可举出液晶显示装置、有机电致发光(EL)显示装置、无机电致发光(EL)显示装置、触摸面板显示装置、电子发射显示装置(场发射显示装置(FED)、表面传导场发射显示装置(SED))、电子纸(使用了电子墨水、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)的显示装置等)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影型液晶显示装置等中的所有。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。尤其是,作为本发明的显示装置,优选有机EL显示装置及触摸面板显示装置,特别优选有机EL显示装置。

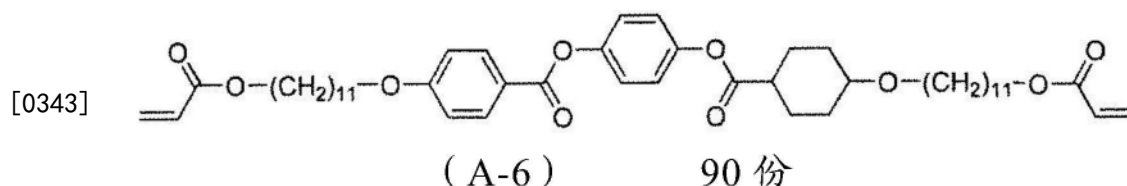
[0338] 实施例

[0339] <聚合性液晶组合物(以下,有时也称为“偏光膜形成用组合物”)的制备>

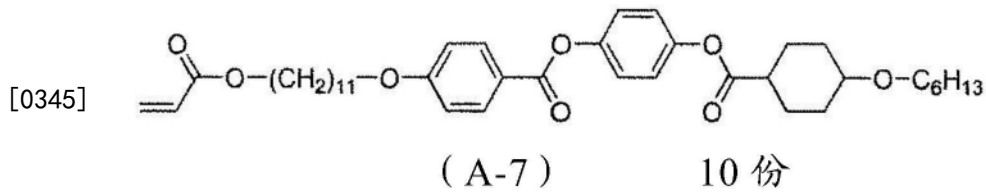
[0340] 将下述的成分混合,于80 $^{\circ}\text{C}$ 进行1小时搅拌,由此,得到偏光膜形成用组合物(1)。作为二色性色素,使用了日本特开2013-101328号公报的实施例记载的偶氮色素。以下,只要没有特别记载,实施例中的“%”及“份”分别表示质量%及质量份。

[0341] • 聚合性液晶化合物:

[0342] [化学式24]



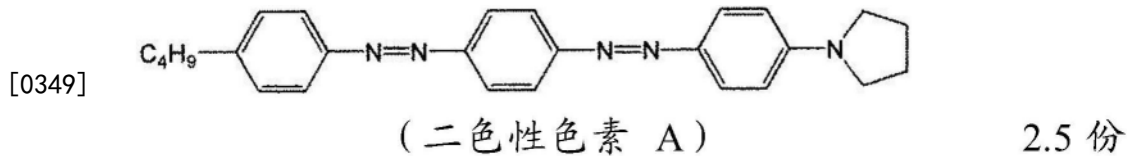
[0344] [化学式25]



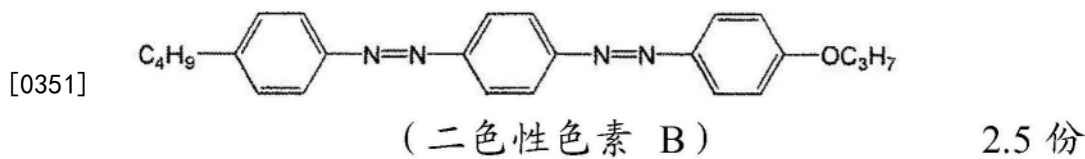
[0346] • 二色性色素:

[0347] 偶氮色素;

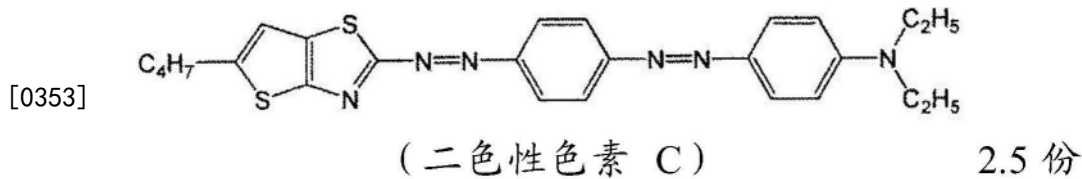
[0348] [化学式26]



[0350] [化学式27]



[0352] [化学式28]



[0354] • 聚合引发剂:

[0355] 2-二甲基氨基-2-苄基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷-1-酮 (Irgacure 369;Ciba Specialty Chemicals,Inc.制) 6份

[0356] • 流平剂:

[0357] 聚丙烯酸酯化合物 (BYK-361N;BYK-Chemie公司制) 1.2份

[0358] • 溶剂:

[0359] 邻二甲苯 400份

[0360] 此外,在偏光膜形成用组合物(1)中,以表1所示的量混合作为抗氧化剂的下文记载的化合物,除此之外,与偏光膜形成用组合物(1)同样地操作,得到偏光膜形成用组合物(2)~(18)。

[0361] 表1中的抗氧化剂的添加量表示相对于偏光膜形成用组合物中的聚合性液晶化合物100质量份而言的量。

[0362] <抗氧化剂的结构>

[0363] 实施例及比较例中使用的抗氧化剂的结构如下所述。

[0364] [化学式29]



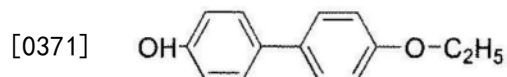
[0366] (抗氧化剂A:4-正辛氧基苯酚)

[0367] [化学式30]



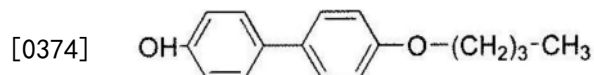
[0369] (抗氧化剂B:4,4'-联苯酚)

[0370] [化学式31]



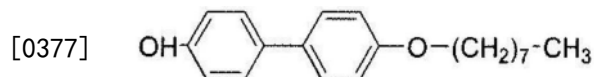
[0372] (抗氧化剂C:4-乙氧基-4'-羟基联苯)

[0373] [化学式32]



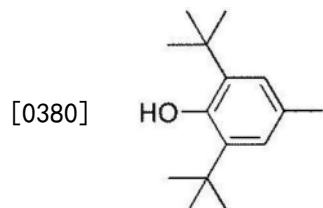
[0375] (抗氧化剂D:4-丁氧基-4'-羟基联苯)

[0376] [化学式33]



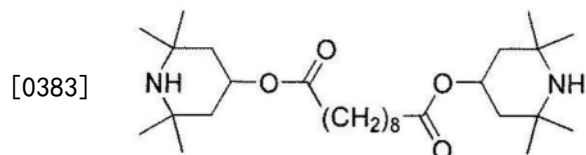
[0378] (抗氧化剂E:4-辛氧基-4'-羟基联苯)

[0379] [化学式34]



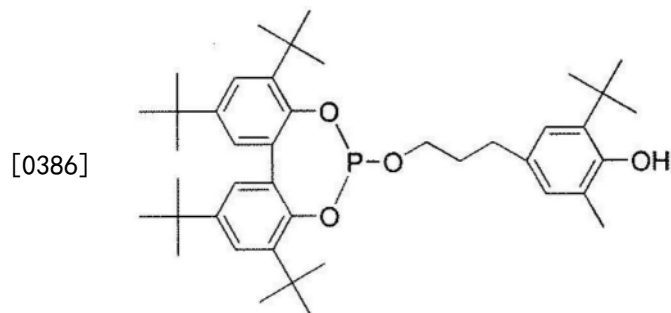
[0381] (抗氧化剂F:二丁基羟基甲苯)

[0382] [化学式35]

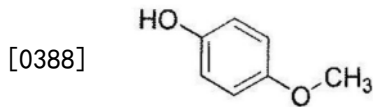


[0384] (抗氧化剂G:Tinuvin 770;BASF公司制)

[0385] [化学式36]



[0387] (抗氧化剂H:Sumilizer GP;住友化学株式会社制) [化学式37]



[0389] (抗氧化剂I:对甲氧基苯酚)

[0390] 【表1】

偏光膜形成用 组合物	抗氧化剂	
	种类	添加量 (质量份)
1	—	—
2	A	1
3	A	2
4	A	5
5	B	1
6	B	2
7	C	1
8	D	0.5
9	D	1
10	D	2
11	E	0.5
12	E	1
13	E	2
14	A	10
15	F	1
16	G	1
17	H	1
18	I	1

[0391] [0392] <液晶相变温度变化T1-T2的测定>

[0393] (1) 取向膜的形成

[0394] 利用旋涂法,将聚乙烯醇(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%水溶液涂布在玻璃基材上,进行干燥后,形成厚度为100nm的膜。接下来,通过对得到的膜的表面实施摩擦处理,从而形成取向膜。摩擦处理使用半自动摩擦装置(商品名:LQ-008型,常阳工学株式会社制),利用布(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。

[0395] (2) T1的测定

[0396] 将作为聚合性液晶化合物的式(A-6)表示的化合物90份、式(A-7)表示的化合物10份、及邻二甲苯400份于80℃进行1小时搅拌,由此,得到均匀混合的混合组合物。

[0397] 利用旋涂法将得到的混合组合物涂布于前述带有取向膜的玻璃上,在130℃的加热板上进行3分钟加热干燥,由此,将作为溶剂的邻二甲苯除去。然后,将得到的涂布膜快速冷却至室温,得到聚合性液晶化合物的干燥被膜。将该干燥被膜在加热板上再次升温至130℃,然后,以5℃/分钟的速度降温至23℃时,用偏光显微镜进行观察,由此,测定相变温度。结果,确认了于113.7℃相变为向列型液晶相,于109.6℃相变为近晶A相,于92.0℃相变为近晶B相,维持近晶B相直至成为23℃。在上述过程中,在最低温度侧呈现的液晶相为近晶B

相,因此,将T1规定为向近晶B相转变的相变温度92.0℃。

[0398] (3) T2的测定

[0399] 向上述混合组合物中,添加相对于聚合性液晶化合物100质量份而言分别为1质量份的抗氧化剂A~I,除此之外,利用与上述(2)中的T1的测定完全相同的方法,得到由抗氧化剂和聚合性液晶化合物的混合物形成的干燥被膜。利用与上述(2)中的T1的测定同样的方法测定相变温度,结果,在所有的混合物中,在最低温度侧呈现的液晶相为近晶B相。将含有各抗氧化剂时的向在最低温度侧呈现的液晶相转变的相变温度(T2)记载于表2。

[0400] 【表2】

	分子量	相对于 聚合性液晶 化合物100 质量份而言 的添加量 (质量份)	相变温度(℃)						
			ISO→N	N→SmA	SmA→SmB		23℃下 的相状态	T1-T2	
聚合性液晶化合物单独	—	—	113.7	109.6	92.0	T1	SmB	—	
[0401] 抗氧化剂	A	222	1	111.6	107.9	90.0	T2	SmB	2.0
	B	186	1	112.7	108.3	88.5	T2	SmB	3.5
	C	214	1	112.8	108.5	88.5	T2	SmB	3.5
	D	242	1	113.0	108.7	88.4	T2	SmB	3.6
	E	298	1	112.9	108.8	89.0	T2	SmB	3.0
	F	220	1	113.8	109.8	90.7	T2	SmB	1.3
	G	481	1	111.3	107.8	90.8	T2	SmB	1.2
	H	661	1	112.5	108.5	91.3	T2	SmB	0.7
	I	124	1	113.6	109.8	92.0	T2	SmB	0.0

[0402] 实施例1

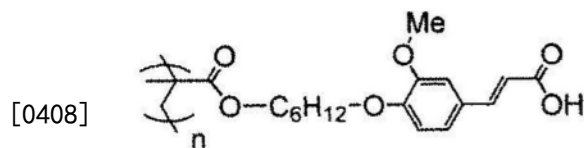
[0403] (1) 在基材上的光取向膜的制作

[0404] (i) 光取向膜形成用组合物的制备

[0405] 将日本特开2013-033249号公报记载的所述成分混合,于80℃对得到的混合物进行1小时搅拌,由此,得到光取向膜形成用组合物。

[0406] • 光取向性聚合物:

[0407] [化学式38]



2 份

[0409] • 溶剂:

[0410] 邻二甲苯 98份

[0411] (ii) 光取向膜的形成

[0412] 作为基材,使用三乙酰基纤维素膜(KC8UX2M,Konica Minolta(株)制),对膜表面实施电晕处理后,涂布上述光取向膜形成用组合物,于120℃进行干燥,得到干燥被膜。向该干燥被膜上照射偏振UV光,形成光取向膜,得到带有光取向膜的膜。偏振UV光处理使用UV照射装置(SPOT CURE SP-7;.Ushio Inc制)、以在波长365nm下测定的强度为100mJ的条件进行。

[0413] (2) 偏光膜的制作

[0414] 在如上所述地操作而得到的带有光取向膜的膜上,利用棒涂法(#9,30mm/s)涂布

偏光膜形成用组合物(2),在120℃的干燥烘箱中进行1分钟加热干燥,由此,使聚合性液晶化合物相变为液相,然后,冷却至室温,使该聚合性液晶化合物相变为近晶型液晶状态。接下来,使用UV照射装置(SPOT CURE SP-7;Ushio Inc制),向由偏光膜形成用组合物形成的层照射曝光量为1000mJ/cm²(365nm基准)的紫外线,由此,使该干燥被膜中包含的聚合性液晶化合物在保持了前述聚合性液晶化合物的近晶型液晶状态的状态下进行聚合,由该干燥被膜形成偏光膜。利用激光显微镜(奥林巴斯株式会社制OLS3000)测定此时的偏光膜的膜厚,结果为2.3μm。如上所述地得到的制品为包含偏光膜和基材的偏光片。

[0415] 针对该偏光膜,使用X射线衍射装置X'Pert PRO MPD(Spectris Co.,Ltd.制)同样地进行X射线衍射测定,结果,在2θ=20.2°附近,得到半峰宽(FWHM)=约0.17°的尖锐的衍射峰(布拉格峰)。另外,即使通过来自摩擦垂直方向的入射,也得到了同等的结果。由峰位置求出的有序周期(d)约为4.4Å,确认到形成了反映高阶近晶相的结构。

[0416] (3) 偏光膜层叠体的制作

[0417] 进而,对上文中得到的偏光片的偏光膜表面实施电晕处理,然后,在实施了电晕处理的表面,利用线棒涂布机(#30),涂布在水100份中添加羧基改性聚乙烯醇((株)KURARAY制“Kuraray POVAL KL318”)7份、和作为热交联剂的水溶性聚酰胺环氧树脂(由Sumika Chemtex(株)获得的“Sumirez Resin 650”(固态成分浓度为30质量%的水溶液))3.5份而成的水溶液(粘度:92cP)。于80℃进行5分钟干燥,由此,使前述水溶液干燥,形成保护层,制造带有保护层的偏光片。进而,在保护层上,介由由压敏式粘合剂(Lintec Corporation制,膜厚为25μm)形成的粘合层,贴合玻璃(Corning Inc.制,EagleXG),得到实施例1的偏光膜层叠体。

[0418] <偏光度Py、单体透过率Ty的测定>

[0419] 按照以下方式,测定实施例1的偏光膜层叠体的偏光度Py及单体透过率Ty。使用在分光光度计(岛津制作所株式会社制UV-3150)上设置带有偏光片的折叠器(folder)而成的装置,利用双光束法,在波长380nm~780nm的范围内,测定透射轴方向的透过率(Ta)及吸收轴方向的透过率(Tb)。在该折叠器的参比侧,设置阻隔50%光量的网。

[0420] 利用下述式(式1)以及(式2),算出各波长下的单体透过率、偏光度,进而,通过JIS Z 8701的2度视场(C光源),进行可见度修正,算出可见度修正单体透过率(Ty)及可见度修正偏光度(Py)。

[0421] 单体透过率Ty(%)=(Ta+Tb)/2 (式1)

[0422] 偏光度Py(%)=(Ta-Tb)/(Ta+Tb)×100 (式2)

[0423] 代替偏光膜形成用组合物(2),分别使用表3所示的偏光膜形成用组合物(1)、(3)~(18),除此之外,利用相同的方法,得到实施例2~15、比较例1、比较例2及参考例1的偏光膜层叠体。

[0424] <耐光性的评价>

[0425] 对于实施例1~15、比较例1、比较例2及参考例1的层叠体,按照以下的方法评价耐光性。将结果示于表3。

[0426] 以作为基材的三乙酰基纤维素膜面朝上的方式,将上述偏光膜层叠体投入至耐光性试验机(SUNTEST XLS+;ATLAS制)中,在累积光量为23070KJ/m²的条件下进行光照射后,重新测定层叠体的偏光度Py、单体透过率Ty,算出耐光试验前后的变化率。

[0427] [表3]

[0428]

偏光膜形成用组合物	偏光膜形成用组合物中 抗氧化剂 种类		添加量 (质量%)	耐光试验前		耐光试验后 (23070KJ/m ²)		变化量	
	偏光膜形成用组合物	抗氧化剂种类		Ty(%)	Py(%)	Ty(%)	Py(%)	ΔTy(%)	ΔPy(%)
1	2	A	1	42.0	96.3	42.2	95.2	0.2	-1.1
2	3	A	2	41.8	97.2	42.0	95.9	0.1	-1.2
3	4	A	5	41.7	97.5	41.8	96.3	0.1	-1.2
4	5	B	1	40.5	97.7	40.9	97.0	0.3	-0.7
5	6	B	2	42.3	96.9	42.6	96.4	0.3	-0.5
6	7	C	1	41.9	97.2	42.0	96.2	0.2	-1.0
7	8	D	0.5	41.6	97.5	41.8	96.2	0.2	-1.3
8	9	D	1	41.4	97.7	41.7	96.4	0.2	-1.3
9	10	D	2	41.5	97.3	41.7	96.1	0.2	-1.3
10	11	E	0.5	41.8	96.9	41.8	95.6	0.1	-1.3
11	12	E	1	41.9	97.0	41.9	95.7	0.1	-1.4
12	13	E	2	42.1	95.7	42.1	94.6	0.1	-1.2
13	14	A	10	43.8	79.8	43.9	78.9	0.1	-0.9
14	15	F	1	41.9	96.4	42.4	94.3	0.5	-2.1
15	16	G	1	41.7	96.7	42.2	94.7	0.5	-2.0
1	17	H	1	42.8	95.0	43.7	91.4	0.9	-3.6
2	18	I	1	42.5	94.8	43.3	92.0	0.8	-2.8
1	1	无	--	42.2	96.5	42.9	93.5	0.7	-3.0

[0429] 确认了由偏光膜形成用组合物2~16、即本发明的聚合性液晶组合物制作的偏光膜(实施例1~15)具有良好的耐光性能。

[0430] 实施例16

[0431] <圆偏光板的制作>

[0432] 介由由压敏式粘合剂(Lintec Corporation制,膜厚25 μ m)形成的粘合层,将按照日本特开2015-143786号的实施例1制作的相位差膜转印至实施例5的偏光膜层叠体的制作过程中得到的带有保护层的偏光片的保护层上。接下来,介由由压敏式粘合剂(Lintec Corporation制,膜厚25 μ m)形成的粘合层,贴合铝金属板,得到椭圆偏光板。

[0433] <反射色相a*、b*的测定>

[0434] 对于得到的椭圆偏光板的作为基材的三乙酰基纤维素膜面的反射色相,使用分光测色计(CM-3700d,Konica Minolta株式会社制),测定L*a*b*(CIE)颜色系统中的色度a*及b*。

[0435] <耐光性的评价>

[0436] 接下来,使作为基材的三乙酰基纤维素膜面朝上,投入至耐光性试验机(SUNTEST XLS+;ATLAS制)中,在累积光量为23070KJ/m²的条件下进行光照射后,重新测定层叠体的色度a*及b*,算出耐光试验前后的变化率量。将结果示于表4。

[0437] [表4]

[0438]

实施例16	偏光膜形成用组合物	偏光膜形成用组合物中		耐光试验前		耐光试验(23070KJ/m ²)		变化量	
		抗氧化剂	添加量(质量%)	a*	b*	a*	b*	Δa^*	Δb^*
	6	B	2	0.3	-3.9	-0.1	-3.9	-0.4	0.0

[0439] 确认了具备本发明的偏光膜的椭圆偏光板的色度的变化量小,具有良好的耐光性。