



(10) 授权公告号 CN 114206961 B

(45) 授权公告日 2023.07.21

(21) 申请号 202080052925.4

(22) 申请日 2020.07.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114206961 A

(43) 申请公布日 2022.03.18

(30) 优先权数据

2019-136339 2019.07.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.01.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/026347 2020.07.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/014949 JA 2021.01.28

(73) 专利权人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 飞田宪之 幡中伸行 森冈公平

中田启贵

(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 李国卿

(51) Int.Cl.

C08F 222/24 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

H10K 50/85 (2023.01)

H10K 50/00 (2023.01)

H10K 59/50 (2023.01)

(56) 对比文件

CN 1143973 A, 1997.02.26

CN 1143973 A, 1997.02.26

WO 2019039288 A1, 2019.02.28

JP 2018077464 A, 2018.05.17

JP 2002521354 A, 2002.07.16

JP H10503541 A, 1998.03.31

审查员 朱莉莉

权利要求书3页 说明书35页

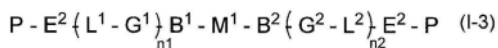
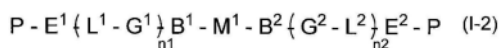
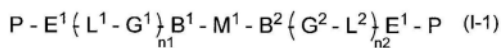
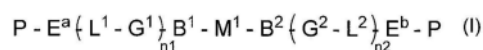
(54) 发明名称

聚合性液晶混合组合物、相位差板、椭圆偏光板及有机EL显示装置

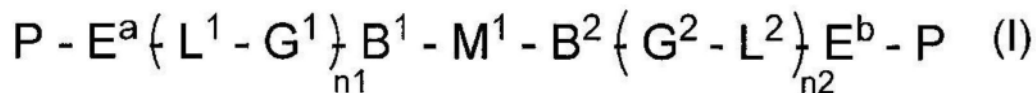
(57) 摘要

本发明的课题在于提供在溶剂中的溶解性及制膜性优异的聚合性液晶混合组合物,优选适合于显示逆波长分散性且具有高光学特性的相位差板的制造的聚合性液晶混合组合物。本发明涉及聚合性液晶混合组合物,其包含至少三种分子结构不同且由式(I)表示的聚合性液晶化合物,作为上述聚合性液晶化合物,包含式(I)中的 E^a 与 E^b 彼此相同的聚合性液晶化合物,在将该聚合性液晶化合物中 E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基的碳原子数最小的聚合性液晶化合物作为由式(I-1)表示的聚合性液晶化合物(I-1)的情况下,所述聚合性液晶混合组合物包含该聚合性液晶化合物(I-1)、基于上述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-2)表示的聚合性

液晶化合物(I-2)和基于上述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-3)表示的聚合性液晶化合物(I-3)。



1. 聚合性液晶混合组合物,其包含至少三种分子结构不同且由式(I)表示的聚合性液晶化合物,



式(I)中,

M^1 表示所含的 π 电子数的总数 N_π 为16以上且小于36的包含至少一个芳香族烃环或芳香族杂环的二价连接基团,

B^1 及 B^2 各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、- $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、- OR^bO -、-C(=O)- NR^c -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -或-C $\equiv$ C-,此处, R^{a1} ~ R^{a8} 各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基, R^b 为碳原子数1~4的亚烷基, R^c 及 R^d 表示碳原子数1~4的烷基或氢原子,

G^1 及 G^2 各自独立地表示二价的脂环式烃基或芳香族基团,该二价的脂环式烃基或芳香族基团中包含的氢原子可以被卤原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的氟烷基、碳原子数1~4的烷氧基、氰基或硝基取代,构成该二价的脂环式烃基或芳香族基团的碳原子可以被替换为氧原子、硫原子或氮原子, $n1$ 及/或 $n2$ 为2时,2个 G^1 及/或2个 G^2 各自可以相同也可以不同,

L^1 及 L^2 各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、- $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、- OR^bO -、-C(=O)- NR^c -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -或-C $\equiv$ C-,此处, R^{a1} ~ R^{a8} 各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基, R^b 为碳原子数1~4的亚烷基, R^c 及 R^d 表示碳原子数1~4的烷基或氢原子, $n1$ 及/或 $n2$ 为2时,2个 L^1 及/或2个 L^2 各自可以相同也可以不同,

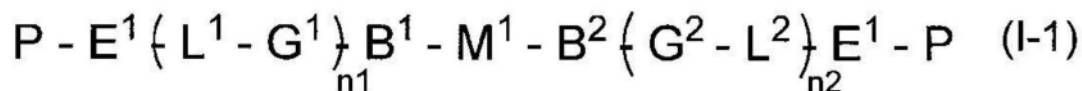
E^a 及 E^b 各自独立地表示碳原子数1~20的烷烃二基,此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的-CH₂-可以被-O-或-S-替换,其中,存在多个-O-及/或-S-的情况下,它们彼此不邻接,

P为丙烯酰基氧基或甲基丙烯酰基氧基,

$n1$ 及 $n2$ 各自独立地为1或2,

作为所述聚合性液晶化合物,包含式(I)中的 E^a 与 E^b 彼此相同的聚合性液晶化合物,

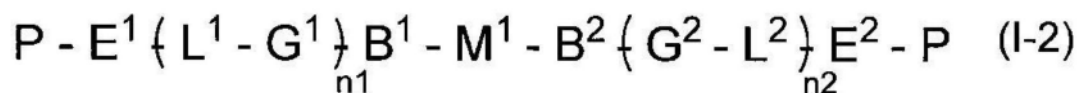
在将该聚合性液晶化合物中 E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基的碳原子数最小的聚合性液晶化合物作为由式(I-1)表示的聚合性液晶化合物(I-1)的情况下,所述聚合性液晶混合组合物包含该聚合性液晶化合物(I-1)、基于所述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-2)表示的聚合性液晶化合物(I-2)和基于所述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-3)表示的聚合性液晶化合物(I-3),其中,式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 表示的烷烃二基的碳原子数、与式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 表示的烷烃二基的碳原子数之差均为2以上,



式(I-1)中,

M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、P、 $n1$ 及 $n2$ 分别与所述式(I)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、P、 $n1$ 及 $n2$ 同样地定义,

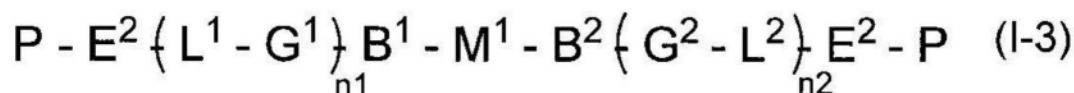
E^1 与所述式(I)中的 E^a 及 E^b 同样地定义,2个 E^1 相同,



式(I-2)中,

M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别与所述式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同,

E^2 表示与所述式(I-1)中的 E^1 不同的碳原子数1~20的烷烃二基,此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-S-$ 替换,其中,存在多个 $-O-$ 及/或 $-S-$ 的情况下,它们彼此不邻接,



式(I-3)中,

M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别与所述式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同,

E^2 与所述式(I-2)中的 E^2 相同,并且,式(I-3)中的2个 E^2 相同。

2.如权利要求1所述的聚合性液晶混合组合物,其中,式(I-1)中, $n1$ 与 $n2$ 相同。

3.如权利要求1或2所述的聚合性液晶混合组合物,其中,式(I-1)中, $n1$ 及 $n2$ 各自为1的情况下, G^1 与 G^2 彼此相同, $n1$ 及 $n2$ 各自为2的情况下,键合于 B^1 的 G^1 与键合于 B^2 的 G^2 彼此相同,并且,另一 G^1 与另一 G^2 彼此相同。

4.如权利要求1或2所述的聚合性液晶混合组合物,其中,式(I-1)中, $n1$ 及 $n2$ 各自为1的情况下, L^1 与 L^2 彼此相同, $n1$ 及 $n2$ 各自为2的情况下,各自键合于 E^1 的 L^1 和 L^2 彼此相同,并且,另一 L^1 与另一 L^2 彼此相同。

5.如权利要求1或2所述的聚合性液晶混合组合物,其中,式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 、和式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 均为碳原子数4~20的烷烃二基,并且,

式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 表示的烷烃二基的碳原子数、与式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 表示的烷烃二基的碳原子数之差均为2以上。

6.如权利要求1或2所述的聚合性液晶混合组合物,其中,由式(I)表示的聚合性液晶化合物中,相对于由 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别彼此相同的式(I)表示的聚合性液晶化合物的总摩尔量而言,包含由式(I-1)表示的聚合性液晶化合物、由式(I-2)表示的聚合性液晶化合物、和由式(I-3)表示的聚合性液晶化合物各自10摩尔%以上。

7.如权利要求1或2所述的聚合性液晶混合组合物,其包含有机溶剂。

8.相位差板,其包含液晶固化膜,所述液晶固化膜是权利要求1~7中任一项所述的聚合性液晶混合组合物的固化物,且是以该聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物进行了取向的状态固化而成的。

9.如权利要求8所述的相位差板,其中,液晶固化膜具有式(1)、(2)及(3)表示的光学特性,

$$Re(450)/Re(550) \leq 1.00 \quad (1)$$

$$1.00 \leq Re(650)/Re(550) \quad (2)$$

$$100\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 180\text{nm} \quad (3)$$

式中, $\text{Re}(\lambda)$ 表示液晶固化膜的波长 λ_{nm} 处的面内相位差值, $\text{Re} = (n_x(\lambda) - n_y(\lambda)) \times d$,

d 表示液晶固化膜的厚度, n_x 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行的方向上的波长 λ_{nm} 处的主折射率, n_y 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行并且与所述 n_x 的方向正交的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率。

10. 如权利要求8所述的相位差板, 其中, 液晶固化膜具有式(4)、(5)及(6)表示的光学特性,

$$\text{Rth}(450)/\text{Rth}(550) \leq 1.00 \quad (4)$$

$$1.00 \leq \text{Rth}(650)/\text{Rth}(550) \quad (5)$$

$$-100\text{nm} \leq \text{Rth}(550) \leq -40\text{nm} \quad (6)$$

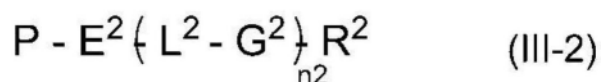
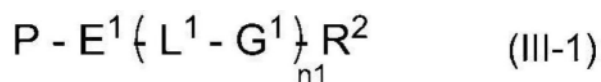
式中, $\text{Rth}(\lambda)$ 表示液晶固化膜的波长 λ_{nm} 处的厚度方向的相位差值, $\text{Rth} = ((n_x(\lambda) + n_y(\lambda))/2 - n_z) \times d$

d 表示液晶固化膜的厚度, n_x 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率, n_y 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行并且与所述 n_x 的方向正交的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率, n_z 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面垂直的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率。

11. 椭圆偏光板, 其包含权利要求8~10中任一项所述的相位差板和偏光膜。

12. 有机EL显示装置, 其具备权利要求11所述的椭圆偏光板。

13. 权利要求1~7中任一项所述的聚合性液晶混合组合物的制造方法, 其包括使下述式(III-1)表示的化合物的反应性基团 R^2 、(III-2)表示的化合物的反应性基团 R^2 、与(III-3)表示的化合物的 R^1 进行反应的步骤,



式中, R^1 及 R^2 彼此独立地表示反应性基团,

M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 表示与式(I-1)中的 M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同的含义,

E^1 表示与式(I-1)中的 E^1 相同的含义,

E^2 表示与式(I-2)中的 E^2 相同的含义。

聚合性液晶混合组合物、相位差板、椭圆偏光板及有机EL显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合性液晶混合组合物、包含上述聚合性液晶混合组合物的固化物即液晶固化膜的相位差板、及包含上述相位差板的椭圆偏光板及有机EL显示装置。

背景技术

[0002] 作为平板显示装置(FPD)中使用的相位差板等光学膜,例如,存在下述光学膜:将在溶剂中溶解聚合性液晶化合物而得到的涂布液涂布于支承基材,然后进行聚合而得到的光学膜。以往,作为聚合性液晶化合物,例如,连接2~4个六元环而成的棒状结构的向列型液晶化合物等是已知的。另一方面,关于相位差板,作为其特性之一,要求能够在整个波长区域中进行偏振转换,并且已知在例如显示 $[Re(450)/Re(550)] < 1$ 的逆波长分散性的波长区域中,理论上能够进行一样的偏振转换。可构成这样的相位差板的聚合性化合物公开于例如专利文献1中。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2011-207765号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

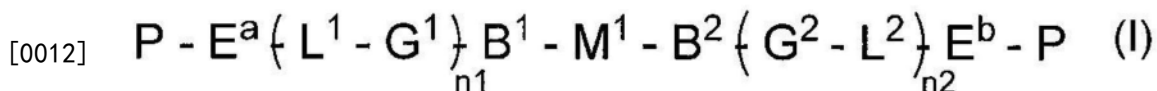
[0007] 通过下述方法可得到相位差板等光学膜:将在溶剂中溶解专利文献1所公开这样的聚合性液晶化合物而得到的涂布液涂布于支承基材,形成涂膜,然后,使涂膜所包含的聚合性液晶化合物转变为向列相等液晶相状态,对涂膜进行干燥而将溶剂蒸馏除去。然而,根据聚合性液晶化合物的种类,存在因其分子结构而导致在溶剂中的溶解性低的情况。已知这样的溶解性低的聚合性液晶化合物存在所得到的光学膜中容易产生取向缺陷这样的课题。就这样的化合物而言,存在析出于涂布液中的情况,还存在不仅制膜性降低、而且得到的光学膜中产生取向缺陷的情况。特别是对于含有芳香族环的聚合性液晶化合物而言,已知其可成为用于得到具有逆波长分散性且光学特性优异的相位差板的合适材料,但另一方面,若为具有高对称性分子结构的化合物,则存在因该分子结构而导致溶解性进一步变差这样的课题。

[0008] 本发明的目的在于提供在溶剂中的溶解性及制膜性优异的聚合性液晶混合组合物、优选适合于显示逆波长分散性且具有高光学特性的相位差板的制造的聚合性液晶混合组合物。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明提供以下的优选方式。

[0011] [1]聚合性液晶混合组合物,其包含至少三种分子结构不同且由式(I)表示的聚合性液晶化合物,



[0013] (式(I)中,

[0014] M^1 表示包含至少一个芳香族烃环或芳香族杂环的二价连接基团,

[0015] B^1 及 B^2 各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、- $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、- OR^bO -、-C(=O)- NR^c -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -或-C $\equiv$ C-, 此处, $R^{a1} \sim R^{a8}$ 各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基, R^b 为碳原子数1~4的亚烷基, R^c 及 R^d 表示碳原子数1~4的烷基或氢原子,

[0016] G^1 及 G^2 各自独立地表示二价的脂环式烃基或芳香族基团,该二价的脂环式烃基或芳香族基团中包含的氢原子可以被卤原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的氟烷基、碳原子数1~4的烷氧基、氰基或硝基取代,构成该二价的脂环式烃基或芳香族基团的碳原子可以被氧原子、硫原子或氮原子替换, $n1$ 及/或 $n2$ 为2时,2个 G^1 及/或2个 G^2 各自可以相同也可以不同,

[0017] L^1 及 L^2 各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、- $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、- OR^bO -、-C(=O)- NR^c -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -或-C $\equiv$ C-, 此处, $R^{a1} \sim R^{a8}$ 各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基, R^b 为碳原子数1~4的亚烷基, R^c 及 R^d 表示碳原子数1~4的烷基或氢原子, $n1$ 及/或 $n2$ 为2时,2个 L^1 及/或2个 L^2 各自可以相同也可以不同,

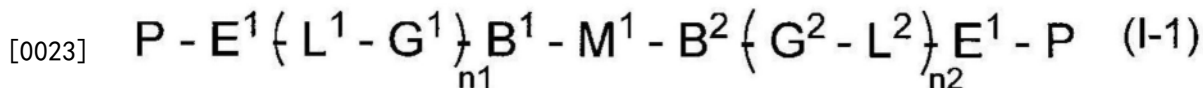
[0018] E^a 及 E^b 各自独立地表示碳原子数1~20的烷烃二基,此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的-CH₂-可以被-O-或-S-替换(其中,存在多个-O-及/或-S-的情况下,它们彼此不邻接)、

[0019] P为丙烯酰基氧基或甲基丙烯酰基氧基,

[0020] $n1$ 及 $n2$ 各自独立地为1或2)

[0021] 作为上述聚合性液晶化合物,包含式(I)中的 E^a 与 E^b 彼此相同的聚合性液晶化合物,

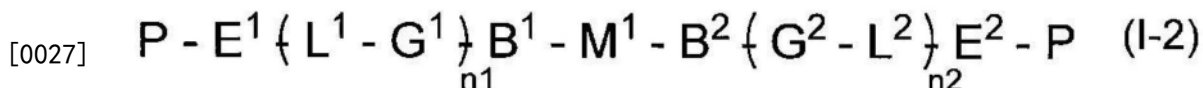
[0022] 在将该聚合性液晶化合物中 E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基的碳原子数最小的聚合性液晶化合物作为由式(I-1)表示的聚合性液晶化合物(I-1)的情况下,所述聚合性液晶混合组合物包含该聚合性液晶化合物(I-1)、基于上述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-2)表示的聚合性液晶化合物(I-2)和基于上述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-3)表示的聚合性液晶化合物(I-3),



[0024] (式(I-1)中,

[0025] M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、P、 $n1$ 及 $n2$ 分别与上述式(I)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、P、 $n1$ 及 $n2$ 同样地定义,

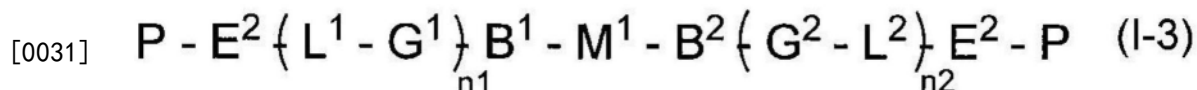
[0026] E^1 与上述式(I)中的 E^a 及 E^b 同样地定义,2个 E^1 相同)



[0028] (式(I-2)中,

[0029] M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别与上述式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同,

[0030] E^2 表示与上述式(I-1)中的 E^1 不同的碳原子数1~20的烷烃二基,此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-S-$ 替换(其中,存在多个 $-O-$ 及/或 $-S-$ 的情况下,它们彼此不邻接))



[0032] (式(I-3)中,

[0033] M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别与上述式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同,

[0034] E^2 与上述式(I-2)中的 E^2 相同,并且,式(I-3)中的2个 E^2 相同)。

[0035] [2]如上述[1]所述的聚合性液晶组合物,其中,式(I-1)中, $n1$ 与 $n2$ 相同。

[0036] [3]如上述[1]或[2]所述的聚合性液晶化合物,其中, M^1 为所含的 π 电子数的总数 N_π 为16以上且小于36的包含至少一个芳香族烃环或芳香族杂环的二价连接基团。

[0037] [4]如上述[1]~[3]中任一项所述的聚合性液晶组合物,其中,式(I-1)中, $n1$ 及 $n2$ 各自为1的情况下, G^1 与 G^2 彼此相同, $n1$ 及 $n2$ 各自为2的情况下,键合于 B^1 的 G^1 与键合于 B^2 的 G^2 彼此相同,并且,另一 G^1 与另一 G^2 彼此相同。

[0038] [5]如上述[1]~[4]中任一项所述的聚合性液晶组合物,其中,式(I-1)中, $n1$ 及 $n2$ 各自为1的情况下, L^1 与 L^2 彼此相同, $n1$ 及 $n2$ 各自为2的情况下,各自键合于 E^1 的 L^1 与 L^2 彼此相同,并且,另一 L^1 与另一 L^2 彼此相同。

[0039] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的聚合性液晶混合组合物,其中,式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 、和式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 均为碳原子数4~20的烷烃二基,并且,

[0040] 式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 表示的烷烃二基的碳原子数、与式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 表示的烷烃二基的碳原子数之差均为2以上。

[0041] [7]如上述[1]~[6]中任一项所述的聚合性液晶混合组合物,其中,由式(I)表示的聚合性液晶化合物中,相对于由 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别彼此相同的式(I)表示的聚合性液晶化合物的总摩尔量而言,包含由式(I-1)表示的聚合性液晶化合物、由式(I-2)表示的聚合性液晶化合物、和由式(I-3)表示的聚合性液晶化合物各自10摩尔%以上。

[0042] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的聚合性液晶混合组合物,其包含有机溶剂。

[0043] [9]相位差板,其包含液晶固化膜,所述液晶固化膜是上述[1]~[8]中任一项所述的聚合性液晶混合组合物的固化物,且是以该聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物进行了取向的状态固化而成的。

[0044] [10]如上述[9]所述的相位差板,其中,液晶固化膜具有式(1)、(2)及(3)表示的光学特性,

[0045] $Re(450)/Re(550) \leq 1.00 \quad (1)$

[0046] $1.00 \leq Re(650)/Re(550) \quad (2)$

[0047] $100nm \leq Re(550) \leq 180nm \quad (3)$

[0048] (式中, $\text{Re}(\lambda)$ 表示液晶固化膜的波长 λ_{nm} 处的面内相位差值, $\text{Re} = (n_x(\lambda) - n_y(\lambda)) \times d$ (d 表示液晶固化膜的厚度, n_x 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行的方向上的波长 λ_{nm} 处的主折射率, n_y 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行并且与上述 n_x 的方向正交的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率))。

[0049] [11] 如上述 [9] 所述的相位差板, 其中, 液晶固化膜具有式 (4)、(5) 及 (6) 表示的光学特性,

$$[0050] \quad R_{\text{th}}(450)/R_{\text{th}}(550) \leq 1.00 \quad (4)$$

$$[0051] \quad 1.00 \leq R_{\text{th}}(650)/R_{\text{th}}(550) \quad (5)$$

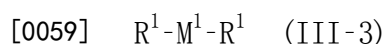
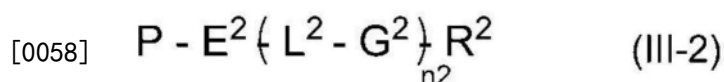
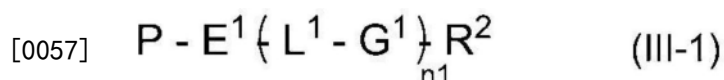
$$[0052] \quad -100\text{nm} \leq R_{\text{th}}(550) \leq -40\text{nm} \quad (6)$$

[0053] (式中, $R_{\text{th}}(\lambda)$ 表示液晶固化膜的波长 λ_{nm} 处的厚度方向的相位差值, $R_{\text{th}} = ((n_x(\lambda) + n_y(\lambda))/2 - n_z) \times d$ (d 表示液晶固化膜的厚度, n_x 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率, n_y 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行并且与上述 n_x 的方向正交的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率, n_z 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面垂直的方向上的波长 λ_{nm} 处的折射率))。

[0054] [12] 椭圆偏光板, 其包含上述 [9] ~ [11] 中任一项所述的相位差板和偏光膜。

[0055] [13] 有机 EL 显示装置, 其具备上述 [12] 所述的椭圆偏光板。

[0056] [14] 上述 [1] ~ [8] 中任一项所述的聚合性液晶混合组合物的制造方法, 其包括使下述式 (III-1) 表示的化合物的反应性基团 R^2 、(III-2) 表示的化合物的反应性基团 R^2 、与 (III-3) 表示的化合物的 R^1 进行反应的步骤。



[0060] (式中, R^1 及 R^2 彼此独立地表示反应性基团,

[0061] M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 表示与式 (I-1) 中的 M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同的含义,

[0062] E^1 表示与式 (I-1) 中的 E^1 相同的含义,

[0063] E^2 表示与式 (I-2) 中的 E^2 相同的含义。)

[0064] 发明的效果

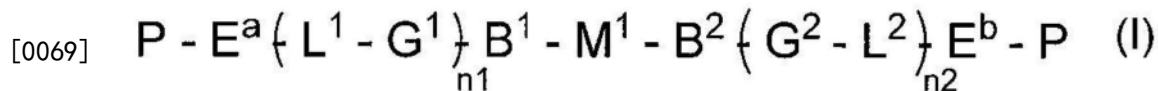
[0065] 根据本发明, 能够提供在溶剂中的溶解性及制膜性优异的聚合性液晶混合组合物、优选适合于显示逆波长分散性且具有高光学特性的相位差板的制造的聚合性液晶混合组合物。

具体实施方式

[0066] 以下, 对本发明的实施方式详细地进行说明。需要说明的是, 本发明的范围不限于此处说明的实施方式, 可以在不损害本发明主旨的范围内进行各种变更。

[0067] <聚合性液晶混合组合物>

[0068] 本发明的聚合性液晶混合组合物包含至少三种分子结构彼此不同且由式(I)表示的聚合性液晶化合物。通过包含分子结构彼此不同但作为式(I)表示的分子结构而彼此类似的至少3种聚合性液晶化合物,能够确保在溶剂中的高溶解性。



[0070] (式(I)中,

[0071] M^1 表示包含至少一个芳香族烃环或芳香族杂环的二价连接基团,

[0072] B^1 及 B^2 各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、- $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、- OR^bO -、-C(=O)- NR^c -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -或-C $\equiv$ C-,此处, $R^{a1} \sim R^{a8}$ 各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基, R^b 为碳原子数1~4的烷基, R^c 及 R^d 表示碳原子数1~4的烷基或氢原子,

[0073] G^1 及 G^2 各自独立地表示二价的脂环式烃基或芳香族基团,该二价的脂环式烃基或芳香族基团中包含的氢原子可以被卤原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的氟烷基、碳原子数1~4的烷氧基、氰基或硝基取代,构成该二价的脂环式烃基或芳香族基团的碳原子可以被替换为氧原子、硫原子或氮原子, $n1$ 及/或 $n2$ 为2时,2个 G^1 及/或2个 G^2 各自可以相同也可以不同,

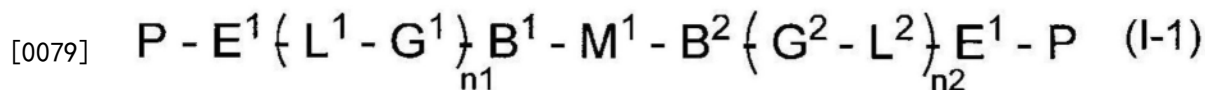
[0074] L^1 及 L^2 各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、- $R^{a1}OR^{a2}$ -、- $R^{a3}COOR^{a4}$ -、- $R^{a5}OCOR^{a6}$ -、- $R^{a7}OC=OOR^{a8}$ -、- OR^bO -、-C(=O)- NR^c -、-N=N-、- $CR^c=CR^d$ -或-C $\equiv$ C-,此处, $R^{a1} \sim R^{a8}$ 各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基, R^b 为碳原子数1~4的亚烷基, R^c 及 R^d 表示碳原子数1~4的烷基或氢原子, $n1$ 及/或 $n2$ 为2时,2个 L^1 及/或2个 L^2 各自可以相同也可以不同、

[0075] E^a 及 E^b 各自独立地表示碳原子数1~20的烷烃二基,此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的-CH₂-可以被-O-或-S-替换(其中,存在多个-O-及/或-S-的情况下,它们彼此不邻接)、

[0076] P为丙烯酰基氧基或甲基丙烯酰基氧基,

[0077] $n1$ 及 $n2$ 各自独立地为1或2)。

[0078] 本发明的聚合性液晶混合组合物包含式(I)中的 E^a 与 E^b 彼此相同的聚合性液晶化合物作为上述至少三种聚合性液晶化合物,在将该聚合性液晶化合物中 E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基的碳原子数最小的聚合性液晶化合物作为由式(I-1)表示的聚合性液晶化合物(I-1)(以下,也称为“聚合性液晶化合物(I-1)”)的情况下,所述聚合性液晶组合物包含该聚合性液晶化合物(I-1)、基于上述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-2)表示的聚合性液晶化合物(I-2)(以下,也称为“聚合性液晶化合物(I-2)”)和基于上述聚合性液晶化合物(I-1)的结构而定义的至少一种由式(I-3)表示的聚合性液晶化合物(I-3)(以下,也称为“聚合性液晶化合物(I-3)”),

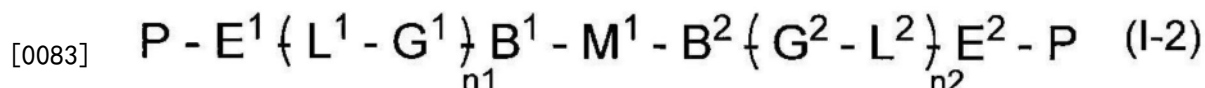


[0080] (式(I-1)中,

[0081] M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、P、 $n1$ 及 $n2$ 分别与上述式(I)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、P、 $n1$

及n2同样地定义,

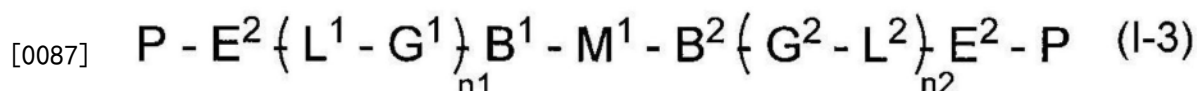
[0082] E^1 与上述式(I)中的 E^a 及 E^b 同样地定义,2个 E^1 相同)



[0084] (式(I-2)中,

[0085] M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别与上述式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同,

[0086] E^2 表示与上述式(I-1)中的 E^1 不同的碳原子数1~20的烷烃二基,此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-S-$ 替换(其中,存在多个 $-O-$ 及/或 $-S-$ 的情况下,它们彼此不邻接))



[0088] (式(I-3)中,

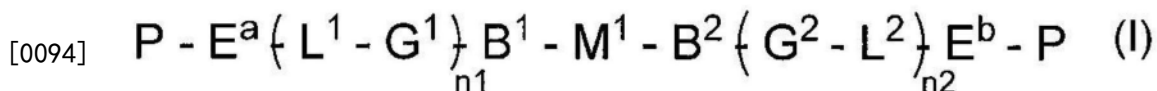
[0089] M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别与上述式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同,

[0090] E^2 与上述式(I-2)中的 E^2 相同,并且,式(I-3)中的2个 E^2 相同)。

[0091] 本发明中,聚合性液晶混合组合物包含多个与上述式(I-1)相当的化合物的情况下,将与式(I-1)表示的化合物相当的化合物中 E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基的碳原子数最小的聚合性液晶化合物作为“聚合性液晶化合物(I-1)”。需要说明的是, E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基具有取代基的情况下,“ E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基的碳原子数”是指 E^a 及 E^b 所表示的烷烃二基中构成式(I-1)表示的化合物的主链的部分的碳原子数。

[0092] 就构成本发明的聚合性液晶混合组合物的上述3种聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)而言,在以聚合性液晶化合物(I-1)的分子结构为基准的情况下,仅在各式(I-1)、(I-2)及(I-3)中的构成 M^1 以外的部分(以下,也将 M^1 部分称为“芯部”、将 M^1 以外的部分称为“介晶部”)的由 E^1 及/或 E^2 表示的烷烃二基的结构方面各自不同。通过使聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的结构彼此近似,聚合性液晶化合物容易彼此混合,能够提高作为混合组合物在溶剂中的溶解性。因此,与使聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)或(I-3)单独溶解于溶剂的情况相比,能够使更多的聚合性液晶化合物容易地溶解于相同量或更少量的溶剂中,此外,还存在能够作为混合组合物溶解于聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)或(I-3)单独所无法溶解的溶剂中的情况。由此,涂布液中不易残留未溶解的聚合性液晶化合物,能够确保制膜时的高涂布性,成为制膜性优异的聚合性液晶混合组合物。此外,在下述方面也是有利的:能够削减为了制备涂布液所需的溶剂量;通过使可选择的溶剂的种类增多从而增多与所使用的基材、取向膜、制造条件等有关的选择项。另外,通过提高聚合性液晶化合物在溶剂中的溶解性,能够抑制涂布液中的聚合性液晶化合物的析出、堆叠。由此,能够抑制由未溶解的聚合性液晶化合物、析出物等引起的取向缺陷的产生、提高保存稳定性,能够在抑制所使用的聚合性液晶化合物本来可呈现的光学特性降低的同时进行制膜,可得到适合于光学特性优异的相位差板的制造的聚合性液晶组合物。

[0093] 聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)各自为式(I)表示的聚合性液晶化合物。



[0095] 具有式(I)表示的结构的化合物通常为以沿单向进行取向的状态聚合时显示逆波长分散性的双折射的聚合性液晶化合物,能够在宽泛的波长区域中进行一样的偏振转换。因此,通过使用式(I)表示的聚合性液晶化合物,能够得到在用于显示装置时可赋予良好的显示特性的聚合性液晶组合物。

[0096] 式(I)中, B^1 及 B^2 各自独立地为单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、-R^{a1}OR^{a2}-、-R^{a3}COOR^{a4}-、-R^{a5}OCOR^{a6}-、-R^{a7}OC=OOR^{a8}-、-OR^bO-、-C(=O)-NR^c-、-N=N-、-CR^c=CR^d-或-C≡C-。此处,R^{a1}~R^{a8}各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基,R^b为碳原子数1~4的亚烷基,R^c及R^d为碳原子数1~4的烷基或氢原子。 B^1 及 B^2 各自独立地优选为单键、-OR^{a2-1}-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-COOR^{a4-1}-、或-OCOR^{a6-1}-。此处,R^{a2-1}、R^{a4-1}、R^{a6-1}各自独立地表示单键、-CH₂-、-CH₂CH₂-中的任一者。 B^1 及 B^2 各自独立地进一步优选为单键、-O-、-CH₂CH₂-、-COO-、-COOCH₂CH₂-、或-OCO-。式(I)中, B^1 及 B^2 彼此可以相同也可以不同。需要说明的是,所谓 B^1 与 B^2 彼此相同,是指将M¹视为中心时的 B^1 与 B^2 的结构彼此相同。以下,关于G¹与G²、L¹与L²、E^a与E^b的关系,也同样。

[0097] G¹及G²各自独立地表示二价的脂环式烃基或芳香族基团,该二价的脂环式烃基或芳香族基团中包含的氢原子可以被卤原子、碳原子数1~4的烷基、碳原子数1~4的氟烷基、碳原子数1~4的烷氧基、氰基或硝基取代。构成该二价的脂环式烃基或芳香族基团的碳原子可以被氧原子、硫原子或氮原子替换,n₁及/或n₂为2时,2个G¹及/或2个G²可以各自相同也可以不同。G¹及G²各自独立地优选为可以被选自由卤原子及碳原子数1~4的烷基组成的组中的至少1个取代基取代的1,4-亚苯基二基(1,4-phenylenediyl)、可以被选自由卤原子及碳原子数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-亚苯基二基、未取代的1,4-亚苯基二基、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-亚苯基二基、或未取代的1,4-反式环己烷二基。式(I)中,G¹及G²彼此可以相同也可以不同。G¹及G²各自存在2个的情况下,优选其中的至少一个为二价的脂环式烃基。另外,更优选与 B^1 或 B^2 键合的G¹及G²中的至少一个为二价的脂环式烃基,尤其从呈现良好的液晶性的方面考虑,进一步优选与 B^1 或 B^2 键合的G¹及G²均为1,4-反式环己烷二基,尤其优选的是,与 B^1 或 B^2 键合的G¹及G²均为1,4-反式环己烷二基、并且不与 B^1 或 B^2 相邻的G¹及G²均为1,4-亚苯基二基。

[0098] L¹及L²各自独立地表示单键、碳原子数1~4的亚烷基、-O-、-S-、-R^{a1}OR^{a2}-、-R^{a3}COOR^{a4}-、-R^{a5}OCOR^{a6}-、-R^{a7}OC=OOR^{a8}-、-OR^bO-、-C(=O)-NR^c-、-N=N-、-CR^c=CR^d-或-C≡C-。此处,R^{a1}~R^{a8}各自独立地为单键或碳原子数1~4的亚烷基,R^b为碳原子数1~4的亚烷基,R^c及R^d表示碳原子数1~4的烷基或氢原子。n₁及/或n₂为2时,2个L¹及/或2个L²可以各自相同也可以不同。L¹及L²各自独立地优选为单键、-OR^{a2-1}-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-COOR^{a4-1}-或-OCOR^{a6-1}-。此处,R^{a2-1}、R^{a4-1}、R^{a6-1}各自独立地表示单键、-CH₂-、-CH₂CH₂-中的任一者。L¹及L²各自独立地进一步优选为单键、-O-、-CH₂CH₂-、-COO-、-COOCH₂CH₂-、-OCO-或-OCOCH₂CH₂-。式(I)中,L¹及L²彼此可以相同也可以不同。

[0099] E^a及E^b各自独立地表示碳原子数1~20的烷烃二基。此处,该烷烃二基中包含的氢原子可以被碳原子数1~4的烷基或卤原子取代,该烷烃二基中包含的-CH₂-可以被-O-或-

S- 替换(其中,存在多个-O-及/或-S-的情况下,它们彼此不邻接)。E^a及E^b各自独立地优选为碳原子数4~20的烷烃二基,更优选为碳原子数4~11的烷烃二基。就构成本发明的聚合性液晶混合组合物的3种聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)而言,在与式(I)中的E^a及/或E^b表示的结构相当的基团的结构方面彼此不同。

[0100] P为丙烯酰基氧基或甲基丙烯酰基氧基。式(I)中,2个P相同。

[0101] n₁及n₂各自独立地为1或2。从呈现出规定的波长分散特性这样的观点考虑,优选n₁及n₂表示相同的数字,更优选n₁=2并且n₂=2。

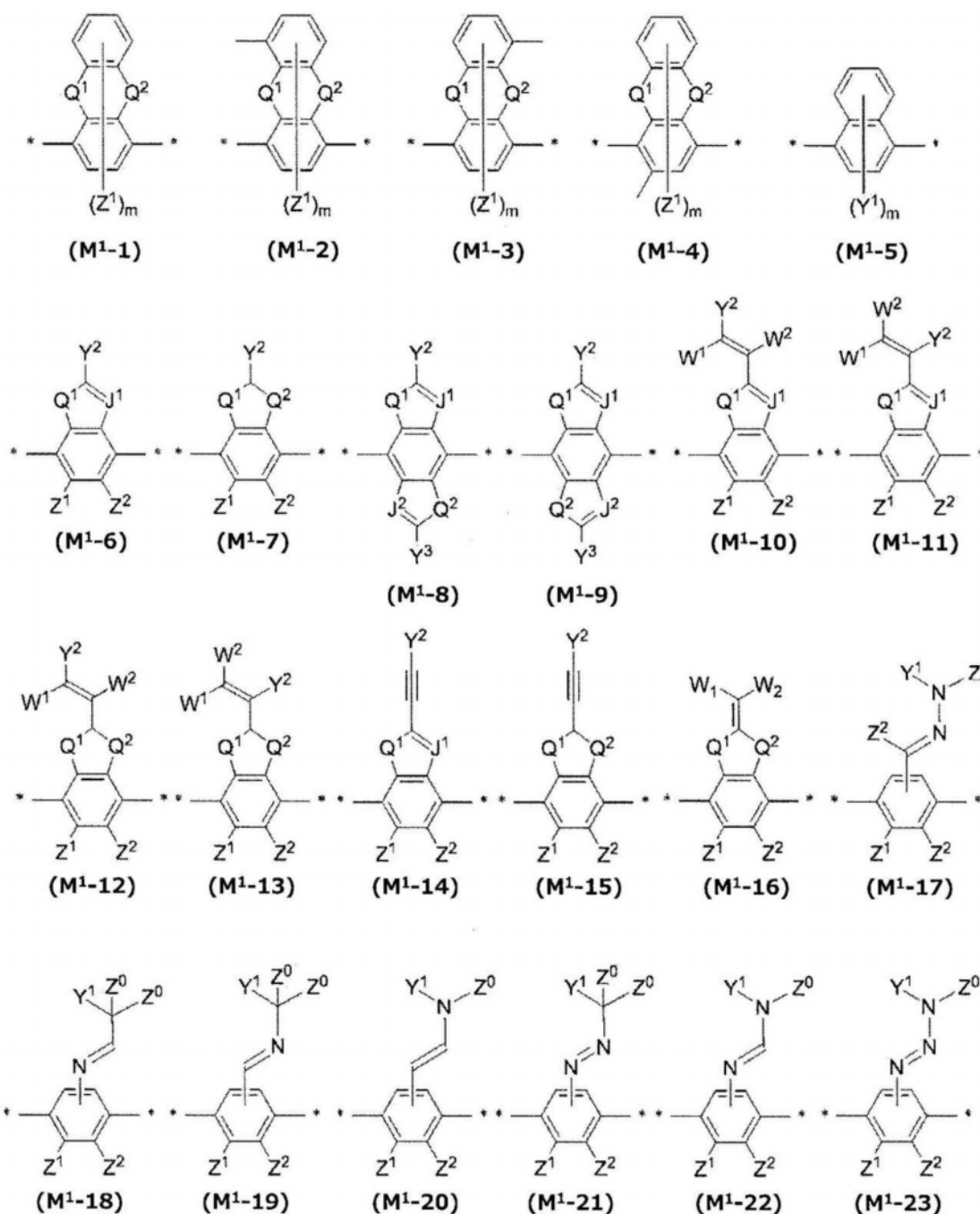
[0102] 式(I)中,M¹为包含至少一个芳香族烃环或芳香族杂环的二价连接基团。此处所称的芳香族烃环及芳香族杂环是指该环结构所具有的π电子数按照休克尔规则为[4n+2]个(n表示整数)(芳香族杂环的情况下,包括-N=、-S-等杂原子上的非共价键电子对在内满足休克尔规则),例如可以介由二价连接基团而具有2个以上后述的(M¹-1)~(M¹-23)所示例那样的基团。二价连接基团M¹可以包含1个芳香族烃环或芳香族杂环,也可以包含2个以上。包含1个芳香族烃环或芳香族杂环的情况下,二价连接基团M¹可以为可具有取代基的二价芳香族烃基,也可以为可具有取代基的二价芳香族杂环基。包含2个以上的芳香族烃环或芳香族杂环的情况下,可以包含多个仅芳香族烃环、或仅芳香族杂环,也可以包含芳香族烃环和芳香族杂环各1个以上。2个以上的芳香族烃环及/或芳香族杂环彼此可以由单键、-CO-O-、-O-等二价键合基团键合。

[0103] 作为M¹中可包含的芳香族烃环,例如,可举出苯环、萘环、蒽环等,优选苯环、萘环。作为芳香族杂环,可举出呋喃环、苯并呋喃环、吡咯环、咪唑环、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、噻唑并噻唑环、噻唑环、苯并噻唑环、及菲咯啉环等。M¹中含有氮原子的情况下,该氮原子优选具有π电子。

[0104] 其中,M¹优选具有包含选自由氮原子、氧原子及硫原子组成的组中的至少2个杂原子的芳香族杂环,更优选具有噻唑环、苯并噻唑环或苯并呋喃环,进一步优选具有苯并噻唑环。需要说明的是,M¹具有包含选自由氮原子、氧原子及硫原子组成的组中的至少2个杂原子的芳香族杂环的情况下,上述芳香族杂环可以与式(I)中的B¹及B²直接键合而构成二价连接基团,也可以作为与B¹及B²直接键合的二价连接基团的取代基而被包含,优选包含上述芳香族杂环的M¹基团整体沿相对于分子取向方向而言大致正交的方向进行立体配置。

[0105] 式(I)中,由M¹表示的包含至少一个芳香族烃环或芳香族杂环的二价连接基团所包含的π电子的总数N_π优选为16以上,更优选为18以上,特别优选为20以上。另外,优选小于36,更优选为30以下,进一步优选为26以下,特别优选为24以下。

[0106] 作为M¹表示的二价连接基团,例如可举出以下的基团。



[0108] 式 (M¹-1) ~ 式 (M¹-23) 中, 标记 * 表示连接部, Z⁰、Z¹ 及 Z² 各自独立地表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~12 的烷基、氰基、硝基、碳原子数 1~12 的烷基亚磺酰基、碳原子数 1~12 的烷基磺酰基、羧基、碳原子数 1~12 的氟烷基、碳原子数 1~12 的烷氧基、碳原子数 1~12 的烷基硫基、碳原子数 1~12 的 N-烷基氨基、碳原子数 2~12 的 N,N-二烷基氨基、碳原子数 1~12 的 N-烷基氨磺酰基或碳原子数 2~12 的 N,N-二烷基氨磺酰基。另外, Z⁰、Z¹ 及 Z² 可以包含聚合性基团。

[0109] 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 1~4 的烷基。

[0110] J¹、及 J² 各自独立地表示碳原子、或氮原子。

[0111] Y^1 、 Y^2 及 Y^3 各自独立地表示可被取代的芳香族烃基或芳香族杂环基。

[0112] W^1 及 W^2 各自独立地表示氢原子、氰基、甲基或卤原子, m 表示0~6的整数。

[0113] 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6~20的芳香族烃基,优选苯基、萘基,更优选苯基。作为芳香族杂环基,可举出呋喃基、吡咯基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基等包含至少1个氮原子、氧原子、硫原子等杂原子的碳原子数4~20的芳香族杂环基,优选呋喃基、噻吩基、吡啶基、噻唑基、苯并噻唑基。

[0114] Y^1 、 Y^2 及 Y^3 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。多环系芳香族烃基是指稠合多环系芳香族烃基、或源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、或源自芳香环集合的基团。

[0115] 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1~12的烷基、氰基、硝基、碳原子数1~12的烷氧基, Z^0 进一步优选氢原子、碳原子数1~12的烷基、氰基, Z^1 及 Z^2 进一步优选氢原子、氟原子、氯原子、甲基、氰基。另外, Z^0 、 Z^1 及 Z^2 可以包含聚合性基团。

[0116] Q^1 及 Q^2 优选为-NH-、-S-、-NR^{2'}-、-O-, $R^{2'}$ 优选为氢原子。其中,特别优选-S-、-O-、-NH-。

[0117] 式(M¹-16)~(M¹-23)中, Y^1 可以跟其键合的氮原子及 Z^0 一起形成芳香族杂环基。作为芳香族杂环基,可举出作为M¹可以具有的芳香族杂环而在前文叙述的例子,例如,可举出吡咯环、咪唑环、吡咯啉环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、吲哚环、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。另外, Y^1 可以跟其键合的氮原子及 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。例如,可举出苯并呋喃环、苯并噻唑环、苯并噁唑环等。

[0118] 式(M¹-1)~(M¹-23)中,从分子的稳定性的观点考虑,优选式(M¹-6)及式(M¹-7)。

[0119] 就构成本发明的聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)而言,仅在上述式(I)表示的结构中E^a及/或E^b表示的烷烃二基的结构方面彼此不同。以构成聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物(I-1)的结构为基准时,聚合性液晶化合物(I-2)与聚合性液晶化合物(I-1)仅在构成介晶部的相当于式(I)的E^a及E^b的烷烃二基中的任一者(式(I-2)中的E²)的结构方面不同。另外,聚合性液晶化合物(I-3)与聚合性液晶化合物(I-1)仅在构成介晶部的相当于式(I)的E^a及E^b的2个烷烃二基(式(I-3)中的E²)的结构方面不同。需要说明的是,聚合性液晶化合物(I-3)与聚合性液晶化合物(I-2)仅在构成介晶部的由式(I-2)中的E¹表示的烷烃二基的结构方面不同。通过使用上述至少三种聚合性液晶化合物的结构彼此近似但不同的化合物,聚合性液晶化合物容易彼此混合,能够提高作为混合组合物在溶剂中的溶解性,能够得到制膜性优异的聚合性液晶混合组合物。

[0120] 在作为构成本发明的聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物的结构的基准的聚合性液晶化合物(I-1)中,作为式(I-1)中的M¹、B¹、B²、G¹、G²、L¹、L²、P、n1及n2,可举出与作为式(I)中的M¹、B¹、B²、G¹、G²、L¹、L²、P、n1及n2示例的含义同样的含义。作为式(I-1)中的E¹,可举出与作为式(I)中的E^a及E^b示例的含义同样的含义,式(I-1)中的E¹彼此相同。

[0121] 在聚合性液晶化合物(I-1)中,优选以M¹表示的二价连接基团(芯部)为中心时M¹以外的介晶部中的环结构的数目对称。因此,式(I-1)中,优选n1与n2相同。

[0122] 另外,更优选以芯部为中心而处于对称关系的介晶部的环结构彼此相同。因此,式(I-1)中,n1及n2各自为1的情况下,更优选G¹与G²彼此相同,

[0123] n_1 及 n_2 各自为2的情况下,更优选键合于 B^1 的 G^1 与键合于 B^2 的 G^2 彼此相同、并且另一(不与 B^1 或 B^2 相邻的) G^1 与另一 G^2 彼此相同。

[0124] 另外,更优选以芯部为中心而处于对称关系的介晶部的各分子结构彼此相同,

[0125] 式(I-1)中, n_1 及 n_2 各自为1的情况下,更优选 L^1 与 L^2 彼此相同,

[0126] n_1 及 n_2 各自为2的情况下,更优选各自键合于 E^1 的 L^1 与 L^2 彼此相同,并且另一 L^1 与另一 L^2 彼此相同。

[0127] 本发明的一个优选方式中,尤其优选 M^1 以外的介晶部具有以芯部为中心而成为对称的分子结构,

[0128] 式(I-1)中,尤其优选 B^1 与 B^2 相同、 G^1 与 G^2 相同、 L^1 与 L^2 相同、 n_1 与 n_2 相同,

[0129] 式(I-1)中,尤其优选 B^1 与 B^2 相同、 G^1 与 G^2 相同、 L^1 与 L^2 相同、 n_1 与 n_2 均为2。

[0130] 具有高对称性的分子结构的液晶化合物有溶解性差的倾向,但本发明中通过使具有高对称性的分子结构的液晶化合物为具有彼此近似的结构的液晶化合物的混合物,从而提高了在溶剂中的溶解性。因此,本发明适合以往单独在溶剂中的溶解性不充分的具有高对称性的分子结构的聚合性液晶化合物的利用。

[0131] 需要说明的是,所谓 B^1 及 B^2 彼此相同,是指将 M^1 视为中心时的 B^1 及 B^2 的结构彼此相同,例如在 B^1 为 $-O-CO-*$ 1的情况下,与 B^1 彼此相同的 B^2 为 $*2-CO-O-$ ($*1$ 及 $*2$ 各自独立地表示与 M^1 的连接键)。以下,关于 G^1 与 G^2 、 L^1 与 L^2 的关系,也同样。

[0132] 本发明中,作为聚合性液晶化合物(I-1),例如,可举出日本特开2019-003177号等中记载的这样的化合物。

[0133] 式(I-2)表示的聚合性液晶化合物中,式(I-2)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 n_1 及 n_2 与一起包含于聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物(I-1)的式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 E^1 、 P 、 n_1 及 n_2 相同。式(I-2)中的 E^2 为与式(I-1)中的 E^1 不同的碳原子数1~20的烷烃二基,可举出与作为式(I)中的 E^a 及 E^b 示例的基团同样的基团。式(I-2)中,构成介晶部的 E^1 与 E^2 具有彼此不同结构,因此,聚合性液晶化合物(I-2)具有以作为芯部的 M^1 为中心而非对称结构的介晶部。

[0134] 聚合性液晶化合物(I-2)具有以 M^1 表示的二价连接基团(芯部)为中心时 M^1 以外的介晶部成为非对称的分子结构,但更优选以芯部为中心而处于对称关系的介晶部的环结构彼此相同,进一步优选仅在式(I-2)中的 E^1 及 E^2 的结构方面成为非对称。因此,式(I-2)中,优选 n_1 及 n_2 相同,

[0135] n_1 及 n_2 各自为1的情况下,更优选 G^1 与 G^2 彼此相同,

[0136] n_1 及 n_2 各自为2的情况下,更优选键合于 B^1 的 G^1 、与键合于 B^2 的 G^2 彼此相同,并且,另一 G^1 与另一 G^2 彼此相同。另外,式(I-2)中, n_1 及 n_2 各自为1的情况下,更优选 L^1 与 L^2 彼此相同,

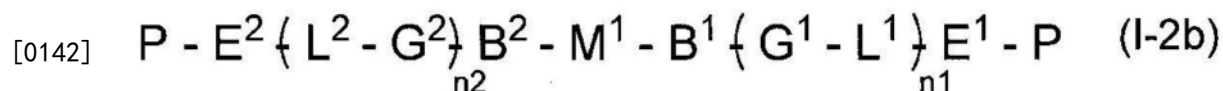
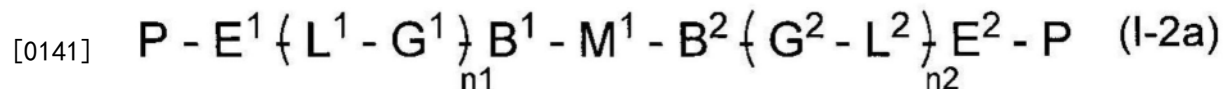
[0137] n_1 及 n_2 各自为2的情况下,更优选各自键合于 E^1 的 L^1 与 L^2 彼此相同,并且另一 L^1 与另一 L^2 彼此相同,

[0138] 特别优选 B^1 与 B^2 相同、 G^1 与 G^2 相同、 L^1 与 L^2 相同、 n_1 与 n_2 相同。

[0139] 本发明中,聚合性液晶化合物(I-2)的结构在与一起包含于聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物(I-1)的关系方面被规定,与聚合性液晶化合物(I-1)仅在构成介晶部的相当于式(I-1)中的一个 $-E^1-$ (式(I-2)中的 $-E^2-$)的结构方面不同。本发明的聚合性

液晶混合组合物所包含的聚合性液晶化合物(I-2)可以为仅一种,也可以为两种以上。

[0140] 需要说明的是,式(I-2)中的芯部 M^1 为非对称结构的二价连接基团的情况下,聚合性液晶化合物(I-2)包含式(I-2a)表示的化合物及式(I-2b)表示的化合物。



[0143] 本发明中,式(I-3)表示的聚合性液晶化合物中,式(I-3)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 与一起包含于聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物(I-1)的式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同。式(I-3)中的 E^2 与一起包含于聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物(I-2)的式(I-2)中的 E^2 相同,式(I-3)中的2个 E^2 彼此相同。

[0144] 就聚合性液晶化合物(I-3)而言,更优选以 M^1 表示的二价连接基团(芯部)为中心时以芯部为中心而处于对称关系的介晶部的环结构彼此相同,更优选具有 M^1 以外的介晶部成为对称的分子结构。因此,式(I-3)中,优选 $n1$ 及 $n2$ 相同,

[0145] $n1$ 及 $n2$ 各自为1的情况下,更优选 G^1 与 G^2 彼此相同,

[0146] $n1$ 及 $n2$ 各自为2的情况下,更优选键合于 B^1 的 G^1 与键合于 B^2 的 G^2 彼此相同,并且另一 G^1 与另一 G^2 彼此相同。另外,式(I-3)中, $n1$ 及 $n2$ 各自为1的情况下,更优选 L^1 与 L^2 彼此相同,

[0147] $n1$ 及 $n2$ 各自为2的情况下,更优选各自键合于 E^1 的 L^1 与 L^2 彼此相同,并且另一 L^1 与另一 L^2 彼此相同,

[0148] 特别优选 B^1 与 B^2 相同、 G^1 与 G^2 相同、 L^1 与 L^2 相同、 $n1$ 与 $n2$ 相同。

[0149] 本发明中,聚合性液晶化合物(I-3)的结构在与一起包含于聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物(I-1)及(I-2)的关系方面被规定,与聚合性液晶化合物(I-1)仅在构成介晶部的相当于式(I-1)中的 $-E^1-$ (式(I-3)中的 $-E^2-$)的结构方面不同,并且,与聚合性液晶化合物(I-2)仅在构成介晶部的相当于式(I-2)中的 $-E^1-$ (式(I-3)中的一个 $-E^2-$)的结构方面不同。本发明的聚合性液晶混合组合物所包含的聚合性液晶化合物(I-3)可以为仅一种,也可以为两种以上。

[0150] 就构成本发明的聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物(I-1)及(I-3)而言,优选具有以式(I-1)或式(I-3)中的 M^1 表示的二价连接基团(芯部)为中心时 M^1 以外的部分(介晶部)成为对称的分子结构。另一方面,聚合性液晶化合物(I-2)具有以式(I-2)中的 M^1 表示的二价连接基团(芯部)为中心时 M^1 以外的部分(介晶部)成为非对称的分子结构。本发明的聚合性液晶混合组合物在包含结构彼此近似的至少三种下述聚合性液晶化合物、即具有以芯部为中心的对称结构的介晶部的聚合性液晶化合物(I-1)及(I-3)、和具有以芯部为中心的非对称结构的介晶部的聚合性液晶化合物(I-2)的情况下,聚合性液晶化合物容易彼此混合,能够进一步提高作为混合组合物在溶剂中的溶解性。因此,与使聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)或(I-3)单独溶解于溶剂的情况相比,能够使更多的聚合性液晶化合物容易地溶解于相同量或更少量的溶剂中。另外,存在下述情况:能够作为混合组合物溶解于聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)或(I-3)单独所无法溶解的溶剂中。由此,不易在涂布液中残留

未溶解的聚合性液晶化合物,能够确保制膜时的高涂布性,成为制膜性优异的聚合性液晶混合组合物。此外,在下述方面也是有利的:能够削减为了制备涂布液所需的溶剂量;通过使用可选择的溶剂的种类增多从而增多与所使用的基材、取向膜、制造条件等有关的选择项。另外,通过提高聚合性液晶化合物在溶剂中的溶解性,能够抑制涂布液中的聚合性液晶化合物的析出、堆叠。

[0151] 由此,能够抑制由未溶解的聚合性液晶化合物、析出物等引起的取向缺陷的产生、提高保存稳定性,能够在抑制所使用的聚合性液晶化合物本来可呈现的光学特性降低的情况下进行制膜。另外,通过仅变更聚合性液晶化合物的介晶部的烷基链(式(I)中的 E^a 及 E^b 的碳原子数)的长度,聚合性液晶化合物的合成时的反应性不会产生差异,也具有容易得到以所期望的组成比包含各聚合性液晶化合物的聚合性液晶混合组合物的优点。

[0152] 本发明的聚合性液晶混合组合物中,优选式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 、和式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 均为碳原子数4~20的烷烃二基,

[0153] 更优选式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 、和式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 均为碳原子数4~20的烷烃二基,并且式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 表示的烷烃二基的碳原子数、与式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 表示的烷烃二基的碳原子数之差均为2以上。

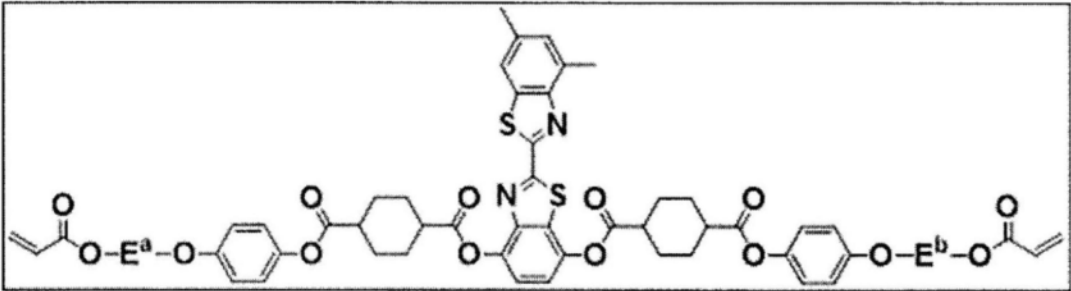
[0154] 若上述烷烃二基的碳原子数之差均为2以上,则能够作为液晶混合组合物有效地提高各聚合性液晶化合物在溶剂中的溶解性,因此能够得到涂布性及制膜性优异、适合生产效率良好地制造光学膜的聚合性液晶混合组合物。

[0155] 式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 表示的烷烃二基的碳原子数、与式(I-2)及式(I-3)中的各 E^2 表示的烷烃二基的碳原子数之差的上限通常为20以下,优选为9以下,更优选为7以下。需要说明的是,所谓碳原子数之差“均为2以上”,是指在存在多种聚合性液晶化合物(I-2)及/或(I-3)的情况下,所有的聚合性液晶化合物(I-2)及/或(I-3)中的 E^2 表示的烷烃二基的碳原子数与式(I-1)及式(I-2)中的各 E^1 表示的烷烃二基的碳原子数相差2个以上。

[0156] 作为构成本发明的聚合性液晶混合组合物的式(I)表示的聚合性液晶化合物的组合,例如,可举出下述表1~4所示例这样的组合。各表中记载的聚合性液晶混合组合物包含仅在作为基本结构记载的结构中的 E^a 及/或 E^b 方面彼此不同的3种以上聚合性液晶化合物而成。

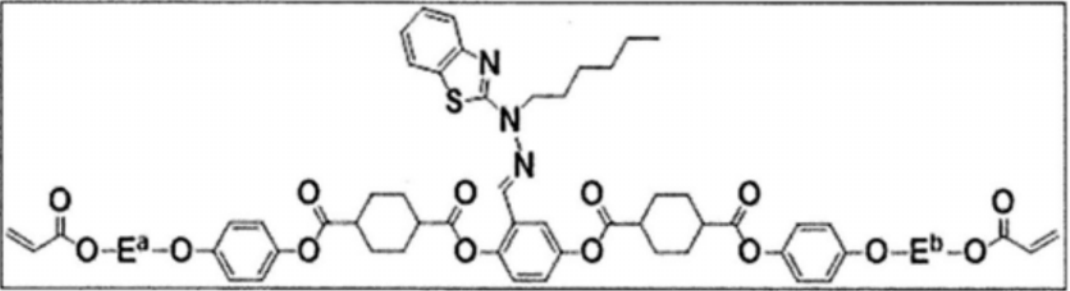
[0157] [表1]

[0158]

聚合性液晶化合物基本结构			
			
聚合性液晶混合组合物编号	聚合性液晶化合物	E ^a	E ^b
1	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚己基	亚丁基
	(I-3)	亚己基	亚己基
2	(I-1)	亚己基	亚己基
	(I-2)	亚己基	亚辛基
		亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚辛基	亚辛基
3	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚辛基
		亚辛基	亚丁基
	(I-3)	亚辛基	亚辛基
4 (三种混合)	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚丁基	亚辛基
	其他的(I)	亚己基	亚辛基
	(I-2)	亚己基	亚丁基
		亚辛基	亚丁基
	其他的(I)	亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚己基	亚己基
		亚辛基	亚辛基

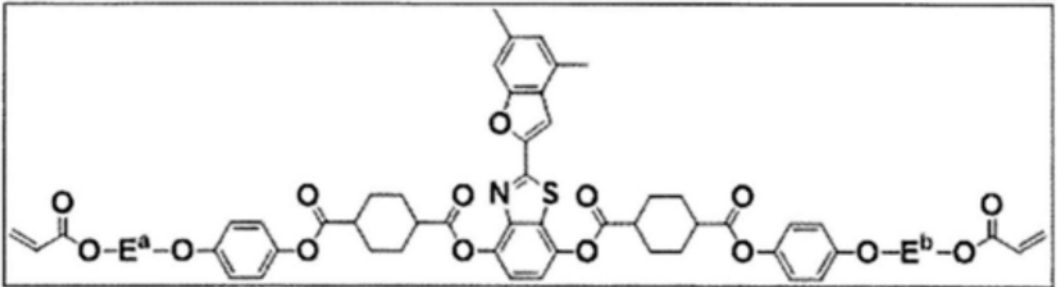
[0159] [表2]

[0160]

聚合性液晶化合物基本结构			
			
聚合性液晶混合 组合物编号	聚合性 液晶化合物	E ^a	E ^b
5	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚己基	亚丁基
6	(I-1)	亚己基	亚己基
	(I-2)	亚己基	亚辛基
		亚辛基	亚己基
7	(I-1)	亚辛基	亚辛基
	(I-2)	亚辛基	亚丁基
		亚丁基	亚辛基
8 (三种混合)	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚丁基	亚辛基
	其他的(I)	亚己基	亚辛基
	(I-2)	亚己基	亚丁基
		亚辛基	亚丁基
	其他的(I)	亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚己基	亚己基
		亚辛基	亚辛基

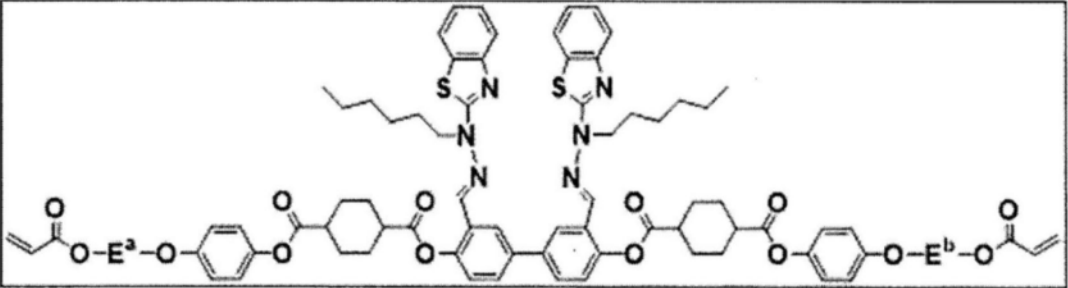
[0161] [表3]

[0162]

聚合性液晶化合物基本结构			
			
聚合性液晶混合组合物编号	聚合性液晶化合物	E ^a	E ^b
9	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚己基	亚丁基
10	(I-3)	亚己基	亚己基
	(I-1)	亚己基	亚己基
		亚辛基	亚辛基
11	(I-2)	亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚辛基	亚辛基
		亚辛基	亚辛基
12 (三种混合)	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚丁基	亚辛基
	其他的(I)	亚己基	亚辛基
	(I-2)	亚己基	亚丁基
		亚辛基	亚丁基
	其他的(I)	亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚己基	亚己基
		亚辛基	亚辛基

[0163] [表4]

[0164]

聚合性液晶化合物基本结构			
			
聚合性液晶混合组合物编号	聚合性液晶化合物	E ^a	E ^b
13	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚己基	亚丁基
	(I-3)	亚己基	亚己基
14	(I-1)	亚己基	亚己基
	(I-2)	亚己基	亚辛基
		亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚辛基	亚辛基
15	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚辛基
		亚辛基	亚丁基
	(I-3)	亚辛基	亚辛基
16 (三种混合)	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚丁基	亚辛基
	其他的(I)	亚己基	亚辛基
	(I-2)	亚己基	亚丁基
		亚辛基	亚丁基
	其他的(I)	亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚己基	亚己基
		亚辛基	亚辛基

[0165] [表5]

[0166]

聚合性液晶化合物基本结构			
聚合性液晶混合组合物编号	聚合性液晶化合物	E^a	E^b
17	(I-1)	亚丁基	亚丁基
	(I-2)	亚丁基	亚己基
		亚己基	亚丁基
18	(I-3)	亚己基	亚己基
	(I-2)	亚己基	亚辛基
		亚辛基	亚己基
19	(I-3)	亚辛基	亚辛基
	(I-1)	亚丁基	亚丁基
		亚丁基	亚辛基
20 (三种混合)	(I-2)	亚辛基	亚丁基
		亚丁基	亚辛基
	其他的(I)	亚己基	亚辛基
	(I-2)	亚己基	亚丁基
		亚辛基	亚丁基
	其他的(I)	亚辛基	亚己基
	(I-3)	亚己基	亚己基
		亚辛基	亚辛基

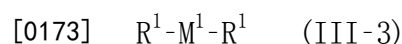
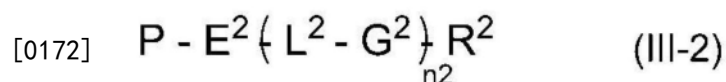
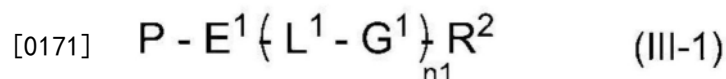
[0167] 就本发明的聚合性液晶混合组合物而言,优选在式(I)表示的聚合性液晶化合物中,相对于由 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 分别彼此相同(即,与式(I)中的 E^a 及/或 E^b 表示的结构相当的结构以外的分子结构彼此相同)的式(I)表示的聚合性液晶化合物的总摩尔量而言,包含式(I-1)表示的聚合性液晶化合物、式(I-2)表示的聚合性液晶化合物、和式(I-3)表示的聚合性液晶化合物各自10摩尔%以上。通过包含分子结构彼此近似的3种聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)各自10摩尔%以上,容易以3种聚合性液晶化合物的含量没有明显偏差的方式彼此混合,因此,能够有效地提高各聚合性液晶化合物在溶剂中的溶解性。

[0168] 本发明的一个方式中,就本发明的聚合性液晶混合组合物而言,优选聚合性液晶化合物(I-2)的含量多于聚合性液晶化合物(I-1)的含量,聚合性液晶混合组合物中的聚合

性液晶化合物(I-1)与(I-2)的含有比率(摩尔比,(I-1):(I-2))优选为1:1~1:5,更优选为1:1~1:2。另外,优选聚合性液晶化合物(I-2)的含量多于聚合性液晶化合物(I-3)的含量,聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物(I-2)与(I-3)的含有比率(摩尔比,(I-2):(I-3))优选为1:8~8:1,更优选为1:4~4:1。需要说明的是,聚合性液晶混合组合物包含多种聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及/或(I-3)的情况下,上述含有比率作为与各聚合性液晶化合物相当的化合物的总量而算出。

[0169] 构成本发明的聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)等由式(I)表示的聚合性液晶化合物的制造方法没有特别限定,可以根据其结构适当组合有机化学方法(Methoden der Organischen Chemie)、有机反应(Organic Reactions)、有机合成(Organic Syntheses)、中级有机化学(Comprehensive Organic Synthesis)、新实验化学讲座等中所记载的已知的有机合成反应(例如,缩合反应、酯化反应、威廉逊制醚反应(Williamson reaction)、乌尔曼反应、维蒂希反应、席夫碱合成反应、苄基化反应、菌头反应、铃木-宫浦反应、根岸反应、熊田反应、桧山反应、布赫瓦尔德-哈特维希反应(Buchwald-Hartwig reaction)、弗瑞德-克来福特反应、赫克反应、醛醇缩合反应等)来进行制造。具体而言,例如,可以按照日本特开2019-003177号等记载的聚合性液晶化合物的制造方法,通过具有与所期望的聚合性液晶化合物的结构对应的结构的醇化合物与羧酸化合物的酯化反应而制备。

[0170] 就构成本发明的聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)而言,可以通过分别制备各者之后将3种进行混合而制成液晶混合物。另外,也可以通过下述方法而制备成包含聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的液晶混合物,所述方法包括使下述式(III-1)表示的化合物的反应性基团 R^2 、(III-2)表示的化合物的反应性基团 R^2 、与(III-3)表示的化合物的 R^1 进行反应的步骤。



[0174] (式中, R^1 及 R^2 彼此独立地表示反应性基团,

[0175] M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 表示与式(I-1)中的 M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同的含义,

[0176] E^1 表示与式(I-1)中的 E^1 相同的含义,

[0177] E^2 表示与式(I-2)中的 E^2 相同的含义。)

[0178] 从合成简便、能够更有效地制造聚合性液晶混合组合物的观点考虑,优选利用后者的方法制造。

[0179] 式(III-1)、(III-2)及(III-3)中的 M^1 、 L^1 、 L^2 、 G^1 、 G^2 、 E^1 、 E^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 根据所期望的聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的对应分子结构而确定。

[0180] 就式(III-3)中的 R^1 、和式(III-1)及(III-2)中的 R^2 而言,只要能够彼此反应而形成表示聚合性液晶化合物(I-1)~(I-3)的式(I-1)~(I-3)中的 B^1 及 B^2 所表示的结构即可。例如,作为 R^1 及/或 R^2 表示的反应性基团,可举出羟基、羧基、氨基等,根据聚合性液晶化合物

的制造中利用的反应而分别选择 R^1 及 R^2 所表示的反应性基团即可。

[0181] 从反应的容易性、材料的操作性、获得容易性等观点考虑,典型而言,例如,作为式(III-3)表示的化合物,使用式(III-3)中的 R^1 为羟基的醇化合物,并且,作为式(III-1)表示的化合物及式(III-2)表示的化合物,使用式(III-1)及(III-2)中的 R^2 各自为羧基的羧酸化合物,进行酯化反应,由此能够制造本发明的聚合性液晶混合物。该酯化反应可按照与用于制造式(I)表示的聚合性液晶化合物等而可利用的酯化反应同样的方法进行,可以采用例如上述的日本特开2019-003177号等中记载的方法、条件。

[0182] 通过对制备中使用的式(III-1)表示的化合物及式(III-2)表示的化合物的量进行调整,能够控制所得到的液晶混合物中的聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的含量。利用使上述 R^1 与 R^2 反应的方法,使用多种羧酸化合物,由此能够同时地合成大量化合物。若将以羧酸化合物的合计为1时的羧酸化合物的摩尔分率分别设为 A_n 、 B_n 、 C_n ,则以聚合性液晶化合物(I-1)与(I-2)的合计为1时的聚合性化合物(I-1)的理论摩尔分率 S_n 如下所示。

$$[0183] \quad S_n = \Sigma (A_n^2 + B_n^2 + C_n^2)$$

[0184] 另外,聚合性化合物(I-2)的理论摩尔分率同样由 $1 - S_n$ 表示。

[0185] 只要不对本发明的效果造成影响,本发明的聚合性液晶混合组合物可以含有除聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)以外的聚合性液晶化合物。作为除聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)以外的其他聚合性液晶化合物,例如,可举出:虽具有式(I)表示的分子结构、但在与式(I-1)表示的聚合性液晶化合物的关系方面不属于聚合性液晶化合物(I-2)及(I-3)中的任意的聚合性液晶化合物;以及,通常呈现正波长分散性的聚合性液晶化合物,例如,液晶便览(液晶便览编集委员会编,丸善(株)平成12年10月30日发行)的“3.8.6网络(完全交联型)”、“6.5.1液晶材料b.聚合性向列型液晶材料”所记载的化合物中具有聚合性基团的化合物等。

[0186] 本发明的聚合性液晶混合组合物包含除聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)以外的聚合性液晶化合物的情况下,其含量相对于聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的合计100质量份而言优选为150质量份以下,更优选为100质量份以下,进一步优选为50质量份以下。尤其在分子结构显著不同的液晶化合物的含量变得过多时,可能发生相分离、显著损害外观,因此,构成本发明的聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物优选实质上由式(I)表示的聚合性液晶化合物构成,更优选实质上由式(I)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 与式(I-1)中的 M^1 、 B^1 、 B^2 、 G^1 、 G^2 、 L^1 、 L^2 、 P 、 $n1$ 及 $n2$ 相同的聚合性液晶化合物构成。需要说明的是,上述“实质上构成”是指:上述式(I)表示的聚合性液晶化合物等的含量相对于本发明的聚合性液晶混合组合物所包含的聚合性液晶化合物的总质量而言为90质量%以上。

[0187] 聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物的含量(所有聚合性液晶化合物的总量)相对于聚合性液晶混合组合物的固态成分100质量份而言例如为70~99.5质量份,优选为80~99质量份,更优选为85~98质量份,进一步优选为90~95质量份。聚合性液晶化合物的含量在上述范围内时,从得到的液晶固化膜的取向性的观点考虑是有利的。需要说明的是,本说明书中,所谓聚合性液晶混合组合物的固态成分,是指从聚合性液晶混合组合物中除去有机溶剂等挥发性成分后的全部成分。

[0188] 本发明的聚合性液晶混合组合物可以除了包含聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及

(I-3) 以外还包含有机溶剂、光聚合引发剂、阻聚剂、光敏化剂、流平剂等添加剂。这些成分各自可以仅使用一种,也可以组合两种以上而使用。

[0189] 本发明中,聚合性液晶混合组合物通常以溶解于溶剂中的状态涂布于基材等,因此优选包含溶剂。作为溶剂,优选能够将聚合性液晶化合物(I-1)~(I-3)等构成聚合性液晶混合组合物的聚合性液晶化合物溶解的溶剂,另外,优选对聚合性液晶化合物的聚合反应呈现非活性的溶剂。作为溶剂,例如,可举出:水、甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、丙二醇、乙二醇甲基醚、乙二醇丁基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-丁氧基乙醇及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及乳酸乙酯等酯溶剂;丙酮、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮及甲基异丁基酮等酮溶剂;戊烷、己烷及庚烷等脂肪族烃溶剂;乙基环己烷等脂环式烃溶剂;甲苯及二甲苯等芳香族烃溶剂;乙腈等腈溶剂;四氢呋喃及二甲氧基乙烷等醚溶剂;氯仿及氯苯等含氯溶剂;二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等酰胺系溶剂;等等。这些溶剂可以单独使用或组合两种以上而使用。这些之中,优选有机溶剂,更优选醇溶剂、酯溶剂、酮溶剂、含氯溶剂、酰胺系溶剂及芳香族烃溶剂。

[0190] 聚合性液晶混合组合物中的溶剂的含量相对于聚合性液晶混合组合物100质量份而言优选为50~98质量份,更优选为70~95质量份。因此,在聚合性液晶混合组合物100质量份中所占的固态成分优选为2~50质量份,更优选为5~30质量份。固态成分为50质量份以下时,聚合性液晶混合组合物的粘度降低,因此有膜的厚度变得大致均匀、不易产生不均的倾向。上述固态成分可以考虑要制造的液晶固化膜的厚度而适当确定。

[0191] 本发明的聚合性液晶混合组合物优选包含聚合引发剂。聚合引发剂为通过赋予热或光而生成反应活性种、能够引发聚合性液晶等的聚合反应的化合物。作为反应活性种,可举出自由基、阳离子或阴离子等活性种。其中,从容易控制反应这样的观点考虑,优选通过光照射而产生自由基的光聚合引发剂。

[0192] 作为光聚合引发剂,例如,可举出苯偶姻化合物、二苯甲酮化合物、苯偶酰缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、三嗪化合物、碘鎓盐及铈盐。具体而言,可举出Irgacure(Irgacure,注册商标)907、Irgacure 184、Irgacure 651、Irgacure 819、Irgacure 250、Irgacure 369、Irgacure 379、Irgacure 127、Irgacure 2959、Irgacure 754、Irgacure 379EG(以上为BASF Japan株式会社制)、SEIKUOL BZ、SEIKUOL Z、SEIKUOL BEE(以上为精工化学株式会社制)、kayacure(カヤキュア)BP100(日本化药株式会社制)、kayacure UVI-6992(DOW公司制)、ADEKA OPTOMER SP-152、ADEKA OPTOMER SP-170、ADEKA OPTOMER N-1717、ADEKA OPTOMER N-1919、ADEKA ARKLS NCI-831、ADEKA ARKLS NCI-930(以上为株式会社ADEKA制)、TAZ-A、TAZ-PP(以上为日本Siber Hegner公司制)及TAZ-104(Sanwa Chemical公司制)。

[0193] 本发明中,聚合性液晶混合组合物优选包含至少一种光聚合引发剂,可以含有两种以上的光聚合引发剂。

[0194] 对于光聚合引发剂而言,为了能够充分地利用自光源发出的能量、使生产率优异,优选极大吸收波长为300nm~400nm,更优选为300nm~380nm,其中,优选 α -苯乙酮系聚合引发剂、脞系光聚合引发剂。

[0195] 作为 α -苯乙酮化合物,可举出2-甲基-2-吗啉代-1-(4-甲基硫基苯基)-1-丙酮、2-

二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮及2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-2-(4-甲基苯基甲基)-1-丁酮等,更优选可举出2-甲基-2-吗啉代-1-(4-甲基硫基苯基)-1-丙酮及2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮。作为 α -苯乙酮化合物的市售品,可举出Irgacure 369、379EG、907(以上为BASF Japan(株)制)及SEIKUOL BEE(精工化学公司制)等。

[0196] 脞系光聚合引发剂通过照射光而生成甲基自由基。通过该甲基自由基,所形成的液晶固化膜深部处的聚合性液晶化合物的聚合合适地进行。另外,从更有效地进行形成的液晶固化膜深部处的聚合反应这样的观点考虑,优选使用能够有效地利用波长350nm以上的紫外线的光聚合引发剂。作为能够有效地利用波长350nm以上的紫外线的光聚合引发剂,优选三嗪化合物、脞酯型咪唑化合物,从敏感度的观点考虑,更优选脞酯型咪唑化合物。作为脞酯型咪唑化合物,可举出1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰基脞)],1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰脞)等。作为脞酯型咪唑化合物的市售品,可举出Irgacure OXE-01、Irgacure OXE-02、Irgacure OXE-03(以上为BASF JAPAN株式会社制)、ADEKA OPTOMER N-1919、ADEKA ARKLS NCI-831(以上为株式会社ADEKA制)等。

[0197] 相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,光聚合引发剂的添加量通常为0.1质量份~30质量份,优选为1质量份~20质量份,更优选为1质量份~15质量份。在上述范围内时,聚合性基团的反应充分地进行,并且,不易使聚合性液晶化合物的取向紊乱。

[0198] 通过配合阻聚剂,可以控制聚合性液晶化合物的聚合反应。作为阻聚剂,可举出氢醌及具有烷基醚等取代基的氢醌类;丁基邻苯二酚等具有烷基醚等取代基的邻苯二酚类;连苯三酚类、2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基自由基等自由基捕获剂;苯硫酚类; β -萘基胺类及 β -萘酚类。为了在不使取向紊乱的情况下将聚合性液晶化合物聚合,相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,阻聚剂的含量通常为0.01~10质量份,优选为0.1~5质量份,进一步优选为0.1~3质量份。

[0199] 并且,通过使用敏化剂可以使光聚合引发剂高灵敏度化。作为光敏化剂,可举出例如咕吨酮、噻吨酮等咕吨酮类;蒽及具有烷基醚等取代基的蒽类;吩噻嗪;红荧烯。作为光敏化剂,可举出例如咕吨酮、噻吨酮等咕吨酮类;蒽及具有烷基醚等取代基的蒽类;吩噻嗪;红荧烯。相对于聚合性液晶化合物100质量份,光敏化剂的含量通常为0.01~10质量份,优选为0.05~5质量份,进一步优选为0.1~3质量份。

[0200] 此外,本发明的聚合性液晶混合组合物可以包含流平剂。流平剂是具有调整聚合性液晶混合组合物的流动性、使涂布该组合物而得到的膜更为平坦的功能的添加剂,可举出例如有机硅系、聚丙烯酸酯系及全氟烷基系流平剂。具体而言,可举出DC3PA、SH7PA、DC11PA、SH28PA、SH29PA、SH30PA、ST80PA、ST86PA、SH8400、SH8700、FZ2123(以上均为东丽道康宁(株)制)、KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341、X22-161A、KF6001(以上均为信越化学工业(株)制)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF-4446、TSF4452、TSF4460(以上均为迈图高新材料日本合同公司制)、Fluorinert(注册商标)FC-72、Fluorinert FC-40、Fluorinert FC-43、Fluorinert FC-3283(以上均为住友3M(株)制)、MEGAFAC(注册商标)R-08、MEGAFAC R-30、MEGAFAC R-90、MEGAFAC F-410、MEGAFAC F-411、MEGAFAC F-443、MEGAFAC F-445、MEGAFAC F-470、MEGAFAC F-477、MEGAFAC F-479、

MEGAFAC F-482、MEGAFAC F-483 (以上均为DIC (株) 制)、EFTOP (商品名) EF301、EFTOP EF303、EFTOP EF351、EFTOP EF352 (以上均为三菱材料电子化成 (株) 制)、Surflon (注册商标) S-381、Surflon S-382、Surflon S-383、Surflon S-393、Surflon SC-101、Surflon SC-105、KH-40、SA-100 (以上均为AGC清美化学 (株) 制)、商品名E1830、商品名E5844 ((株) 大金精密化学研究所制)、BM-1000、BM-1100、BYK-352、BYK-353及BYK-361N (均为商品名:BM Chemie公司制) 等。其中,优选聚丙烯酸酯系流平剂及全氟烷基系流平剂。

[0201] 相对于聚合性液晶化合物100质量份而言,聚合性液晶混合组合物中的流平剂的含量优选为0.01~5质量份,进一步优选为0.05~3质量份。流平剂的含量在上述范围内时,容易使聚合性液晶化合物取向,并且有得到的液晶固化膜变得更平滑的倾向,因此优选。聚合性液晶混合组合物可以含有两种以上的流平剂。

[0202] 本发明的聚合性液晶混合组合物可以通过向聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)中根据需要加入溶剂、聚合引发剂、阻聚剂、光敏化剂或流平剂等添加剂、并于规定温度进行搅拌混合等而制备。

[0203] <相位差板>

[0204] 就本发明的聚合性液晶混合组合物而言,聚合性液晶化合物在溶剂中的溶解性高,涂布性及制膜性优异,因此能够抑制由未溶解的聚合性液晶化合物、保存中的析出物等引起的取向缺陷的产生。因此,通过使用本发明的聚合性液晶混合组合物,能够在不使聚合性液晶化合物本来可呈现的光学特性降低的情况下进行制膜,能够得到具有优异的光学特性的液晶固化膜。因此,本发明也涉及包含液晶固化膜的相位差板,所述液晶固化膜为本发明的聚合性液晶混合组合物的固化物,且是以该聚合性液晶混合组合物中的聚合性液晶化合物进行了取向的状态固化而成的。由上述液晶固化膜构成的相位差板能够充分地呈现所用的聚合性液晶化合物本来可发挥的光学特性,能够成为具有高光学性能的相位差板。

[0205] 构成本发明的相位差板的液晶固化膜可以由取向状态的聚合性液晶化合物(I-1)的均聚物、聚合性液晶化合物(I-2)的均聚物、和聚合性液晶化合物(I-3)的均聚物构成,另外,可以由聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的混合物的取向状态下的共聚物构成。构成本发明的相位差板的液晶固化膜优选由聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)的混合物的取向状态下的共聚物构成,这是因为聚合反应容易、容易得到均匀的液晶固化膜。

[0206] 本发明的一个方式中,本发明的相位差板包含液晶固化膜,所述液晶固化膜为本发明的聚合性液晶混合组合物的固化物,且具有下述式(1)、(2)及(3)表示的光学特性。该液晶固化膜通常为聚合性液晶化合物以沿相对于该液晶固化膜平面而言为水平方向进行取向的状态进行固化而成的固化物(以下,也称为“水平取向液晶固化膜”)。

[0207] $\text{Re}(450)/\text{Re}(550) \leq 1.00$ (1)

[0208] $1.00 \leq \text{Re}(650)/\text{Re}(550)$ (2)

[0209] $100\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 180\text{nm}$ (3)

[0210] (式中, $\text{Re}(\lambda)$ 表示液晶固化膜的波长 λnm 处的面内相位差值, $\text{Re} = (n_x(\lambda) - n_y(\lambda)) \times d$ (d 表示液晶固化膜的厚度, n_x 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行的方向上的波长 λnm 处的主折射率, n_y 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行并且与上述 n_x 的方向正交的方向上的波长 λnm 处的折射率)。

[0211] 水平取向液晶固化膜满足式(1)及(2)的情况下,该水平取向液晶固化膜显示出所

谓的逆波长分散性,即短波长处的面内相位差值比长波长处的面内相位差值小。从逆波长分散性提高、相位差板的光学特性进一步提高的方面考虑, $\text{Re}(450)/\text{Re}(550)$ 优选为0.70以上,更优选为0.78以上,另外,优选为0.92以下,更优选为0.90以下,进一步优选为0.87以下,特别优选为0.86以下,更特别优选为0.85以下。另外, $\text{Re}(650)/\text{Re}(550)$ 优选为1.00以上,更优选为1.01以上,进一步优选为1.02以上。

[0212] 上述面内相位差值可以通过水平取向液晶固化膜的厚度 d 来调节。面内相位差值由上述式 $\text{Re}(\lambda) = (n_x(\lambda) - n_y(\lambda)) \times d$ 确定,因此,为了得到所期望的面内相位差值($\text{Re}(\lambda)$: 波长 λ (nm)处的水平取向液晶固化膜的面内相位差值),对三维折射率和膜厚 d 进行调节即可。

[0213] 另外,水平取向液晶固化膜满足式(3)的情况下,将具备包含该水平取向液晶固化膜的相位差板的椭圆偏光板应用于有机EL显示装置时的正面反射色相的提高效果(抑制着色的效果)优异。面内相位差值的更优选的范围为 $120\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 170\text{nm}$,进一步优选的范围为 $130\text{nm} \leq \text{Re}(550) \leq 150\text{nm}$ 。

[0214] 本发明的一个方式中,本发明的相位差板包含液晶固化膜,所述液晶固化膜为本发明的聚合性液晶混合组合物的固化物,且具有下述式(4)、(5)及(6)表示的光学特性。该液晶固化膜通常为聚合性液晶化合物以沿相对于该液晶固化膜平面而言为垂直方向进行取向的状态进行固化而成的固化物(以下,也称为“垂直取向液晶固化膜”)。

[0215] $\text{Rth}(450)/\text{Rth}(550) \leq 1.00$ (4)

[0216] $1.00 \leq \text{Rth}(650)/\text{Rth}(550)$ (5)

[0217] $-100\text{nm} \leq \text{Rth}(550) \leq -40\text{nm}$ (6)

[0218] (式中, $\text{Rth}(\lambda)$ 表示液晶固化膜的波长 λnm 处的厚度方向的相位差值, $\text{Rth} = ((n_x(\lambda) + n_y(\lambda))/2 - n_z) \times d$ (d 表示液晶固化膜的厚度, n_x 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行的方向上的波长 λnm 处的主折射率, n_y 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面平行并且与上述 n_x 的方向正交的方向上的波长 λnm 处的折射率, n_z 表示液晶固化膜所形成的折射率椭球中、与液晶固化膜的平面垂直的方向上的波长 λnm 处的折射率)。

[0219])

[0220] 垂直取向液晶固化膜满足式(4)及(5)的情况下,在具备包含该垂直取向液晶固化膜的相位差板的椭圆偏光板中,能够抑制短波长侧处椭圆率的降低,能够提高斜向反射色相。垂直取向液晶固化膜中的 $\text{Rth}(450)/\text{Rth}(550)$ 的值优选为0.70以上,更优选为0.78以上,另外,优选为0.92以下,更优选为0.90以下,进一步优选为0.87以下,特别优选为0.86以下,更特别优选为0.85以下。另外, $\text{Rth}(650)/\text{Rth}(550)$ 优选为1.0以上,更优选为1.01以上,进一步优选为1.02以上。

[0221] 另外,垂直取向液晶固化膜满足式(6)的情况下,能够提高将具备包含该垂直取向液晶固化膜的相位差板的椭圆偏光板应用于有机EL显示装置时的斜向反射色相。垂直取向液晶固化膜的膜厚方向的相位差值 $\text{Rth}(550)$ 更优选为 -90nm 以上,进一步优选为 -80nm 以上,另外更优选为 -50nm 以下。

[0222] 本发明的相位差板例如可通过包括下述工序的方法来制造:

[0223] 形成本发明的聚合性液晶混合组合物的涂膜,将该涂膜干燥,并且使该聚合性液

晶混合组合物中的聚合性液晶化合物取向的工序；及，

[0224] 在保持取向状态的情况下，通过光照射使聚合性液晶化合物聚合，形成液晶固化膜的工序。

[0225] 可以通过在基材上或后述的取向膜上等涂布聚合性液晶混合组合物而形成。

[0226] 作为基材，例如，可举出玻璃基材、膜基材等，但从加工性的观点考虑，优选树脂膜基材。作为构成膜基材的树脂，例如，可举出聚乙烯、聚丙烯、及降冰片烯系聚合物这样的聚烯烃；环状烯烃系树脂；聚乙烯醇；聚对苯二甲酸乙二醇酯；聚甲基丙烯酸酯；聚丙烯酸酯；三乙酸纤维素、二乙酸纤维素、及纤维素乙酸酯丙酸酯这样的纤维素酯；聚萘二甲酸乙二醇酯；聚碳酸酯；聚砜；聚醚砜；聚醚酮；聚苯硫醚及聚苯醚这样的塑料。可以将这样的树脂通过溶剂流延法、熔融挤出法等已知的手段进行制膜而制成基材。在基材表面，可以具有由丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、环氧树脂、氧杂环丁烷树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂等形成的保护层，也可以实施了有机硅处理这样的脱模处理、电晕处理、等离子体处理等表面处理。

[0227] 作为基材，可以使用市售的制品。作为市售的纤维素酯基材，例如，可举出Fujitack Film这样的Fuji Photo Film株式会社制的纤维素酯基材；“KC8UX2M”、“KC8UY”、及“KC4UY”这样的KONICA MINOLTA Opto株式会社制的纤维素酯基材等。作为市售的环状烯烃系树脂，例如，可举出“Topas (注册商标)”这样的Ticona公司(德国)制的环状烯烃系树脂；“ARTON (注册商标)”这样的JSR株式会社制的环状烯烃系树脂；“ZEONOR (ゼオノア) (注册商标)”、及“ZEONEX (ゼオネックス) (注册商标)”这样的日本Zeon株式会社制的环状烯烃系树脂；“Apel” (注册商标)这样的三井化学株式会社制的环状烯烃系树脂。也可以使用市售的环状烯烃系树脂基材。作为市售的环状烯烃系树脂基材，可举出“Escena (注册商标)”及“SCA40 (注册商标)”这样的积水化学工业株式会社制的环状烯烃系树脂基材；“ZEONORFILM (注册商标)”这样的OPTES株式会社制的环状烯烃系树脂基材；“ARTONFILM (注册商标)”这样的JSR株式会社制的环状烯烃系树脂基材。

[0228] 从相位差板的薄型化、基材的剥离容易性、基材的操作性等观点考虑，基材的厚度通常为5~300 μm ，优选为10~150 μm 。

[0229] 作为将聚合性液晶混合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、刮棒涂覆法、涂布器法等涂布法、柔版法等印刷法等已知的方法。

[0230] 接着，通过干燥等将溶剂除去，由此形成干燥涂膜。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。此时，通过对由聚合性液晶组合物得到的涂膜进行加热，能够在将溶剂从涂膜中干燥除去的同时，使聚合性液晶化合物相对于涂膜平面而言沿所期望的方向(例如，水平或垂直方向)取向。涂膜的加热温度可以考虑所使用的聚合性液晶化合物及要形成涂膜的基材等的材质等而适当地确定，为了使聚合性液晶化合物相变为液晶相状态，通常需要为液晶相变温度以上的温度。

[0231] 为了在将聚合性液晶组合物所包含的溶剂除去的同时、使聚合性液晶化合物成为所期望的取向状态，例如，可以加热至前述聚合性液晶混合组合物中包含的聚合性液晶化合物的液晶相变温度(近晶相变温度或向列相变温度)附近以上的温度。需要说明的是，液晶相变温度可以使用例如具备温度调节台的偏光显微镜、差示扫描热量计(DSC)、热重量差示热分析装置(TG-DTA)等来进行测定。包含至少三种聚合性液晶化合物的本发明的聚合性

液晶混合组合物的上述相变温度是指：使用下述聚合性液晶化合物的混合物测定的温度，所述聚合性液晶化合物的混合物是将构成聚合性液晶组合物的全部聚合性液晶化合物以与聚合性液晶组合物中的组成相同的比率混合而得到的。

[0232] 本发明的聚合性液晶混合组合物包含至少三种聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)及(I-3)，通常，能够在比各单独的聚合性液晶化合物(I-1)、(I-2)或(I-3)转变为液晶相的温度更低的温度下进行液晶相变。因此，在使用本发明的聚合性液晶混合组合物的相位差板的制造中，能够抑制热能的过度消耗，能够提高生产效率。另外，通过以较低的温度下的加热进行液晶相变，还具有涂布聚合性液晶混合组合物的支承基材的选择项变宽这样的优点。

[0233] 加热时间可根据加热温度、使用的聚合性液晶化合物的种类、溶剂的种类、其沸点及其量等而适当确定，通常为15秒~10分钟，优选为0.5~5分钟。

[0234] 溶剂从涂膜的除去可以与聚合性液晶化合物向液晶相变温度以上的加热同时进行，也可以独立进行，但从提高生产率的观点考虑，优选同时进行。在进行聚合性液晶化合物向液晶相变温度以上的加热之前，可以设置用于以不使由聚合性液晶混合组合物得到的涂膜中包含的聚合性液晶化合物发生聚合的条件将涂膜中的溶剂适度地除去的预干燥工序。作为所述预干燥工序中的干燥方法，可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等，该干燥工序中的干燥温度(加热温度)可以根据使用的聚合性液晶化合物的种类、溶剂的种类、其沸点及其量等而适当地确定。

[0235] 接着，在得到的干燥涂膜中，在保持了聚合性液晶化合物的取向状态的情况下，通过光照射使聚合性液晶化合物聚合，由此形成以所期望的取向状态存在的聚合性液晶化合物的聚合物即液晶固化膜。就本发明的聚合性液晶组合物而言，由于能够在抑制对聚合性液晶化合物的损伤的同时、通过高强度的紫外线等的光照射而高度地聚合，因此，作为聚合方法，通常使用光聚合法。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聚合引发剂的种类、聚合性液晶化合物的种类及其量而适当地选择。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、活性电子射线。其中，从容易控制聚合反应的进行的方面、可以使用作为光聚合装置而在本领域中广泛应用的装置这样的方面考虑，优选为紫外光，优选以可利用紫外光进行光聚合的方式预先选择聚合性液晶混合组合物中含有的聚合性液晶化合物、聚合引发剂的种类。另外，在聚合时，通过在利用适当的冷却手段对干燥涂膜进行冷却的同时进行光照射，也可以对聚合温度进行控制。若通过采用这样的冷却手段而以更低温度实施聚合性液晶化合物的聚合，则即使使用耐热性较低的基材，也能够合适地形成液晶固化膜。另外，在不发生由光照射时的热导致的不良情况(基材因热而发生的变形等)的范围内，也可以通过升高聚合温度来促进聚合反应。在光聚合时，通过进行遮蔽、显影等，也可以得到经图案化的固化膜。

[0236] 作为前述活性能量射线的光源，例如，可举出低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、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、微波激发汞灯、金属卤化物灯等。

[0237] 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0.1秒~5

分钟,更优选为0.1秒~3分钟,进一步优选为0.1秒~1分钟。以这样的紫外线照射强度进行1次或多次照射时,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 $100\sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0238] 液晶固化膜的厚度可根据所应用的显示装置而适当选择,优选为 $0.2\sim 3\mu\text{m}$,更优选为 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ 。

[0239] 聚合性液晶混合组合物的涂膜可以形成于取向膜上。取向膜具有取向控制力,该取向控制力使聚合性液晶化合物沿所期望的方向进行液晶取向。其中,有时将具有使聚合性液晶化合物沿水平方向取向的取向控制力的取向膜称为水平取向膜,将具有使聚合性液晶化合物沿垂直方向取向的取向控制力的取向膜称为垂直取向膜。取向控制力可以通过取向膜的种类、表面状态、摩擦条件等而任意地调整,取向膜由光取向性聚合物形成的情况下,可以通过偏振光照射条件等而任意地调整。

[0240] 作为取向膜,优选具有不会由于聚合性液晶混合组合物的涂布等而发生溶解的耐溶剂性,而且具有用于溶剂的除去、后述的聚合性液晶化合物的取向的加热处理中的耐热性。作为取向膜,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、多个槽的凹槽取向膜、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。

[0241] 作为取向性聚合物,例如,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类。其中,优选聚乙烯醇。取向性聚合物可以单独使用或者组合两种以上而使用。

[0242] 包含取向性聚合物的取向膜通常可通过如下方式得到:将取向性聚合物溶解于溶剂而得的组合物(以下,有时称为“取向性聚合物组合物”)涂布在基材上,除去溶剂;或者,将取向性聚合物组合物涂布在基材上,除去溶剂,并进行摩擦(摩擦法)。作为溶剂,可举出与作为可用于聚合性液晶混合组合物的溶剂而在前文中示例的溶剂同样的溶剂。

[0243] 取向性聚合物组合物中的取向性聚合物的浓度只要为取向性聚合物材料能够完全溶解于溶剂的范围即可,相对于溶液而言,按固态成分换算计,优选为 $0.1\sim 20\%$,进一步优选为 $0.1\sim 10\%$ 左右。

[0244] 作为取向性聚合物组合物,可以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。

[0245] 作为将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法,可举出与作为将聚合性液晶混合组合物向基材涂布的方法而示例的方法同样的方法。

[0246] 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。

[0247] 为了向取向膜赋予取向控制力,可以根据需要进行摩擦处理(摩擦法)。作为利用摩擦法赋予取向控制力的方法,可举出下述方法:使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形成的取向性聚合物的膜,与缠绕有摩擦布并进行旋转的摩擦辊进行接触。在进行摩擦处理时,若进行遮蔽,则也能在取向膜上形成取向方向不同的多个区域(图案)。

[0248] 光取向膜通常可通过如下方式得到：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，在除去溶剂后，照射偏振光(优选为偏振UV光)。就光取向膜而言，通过对照射的偏振光的偏振方向进行选择，能够任意地控制取向控制力的方向，从这方面考虑也是有利的。

[0249] 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来源的光反应的基团。其中，参与二聚化反应或光交联反应的基团从取向性优异的方面考虑是优选的。作为光反应性基团，优选为具有不饱和键、特别是双键的基团，特别优选为具有选自由碳-碳双键(C=C键)、碳-氮双键(C=N键)、氮-氮双键(N=N键)及碳-氧双键(C=O键)组成的组中的至少一种的基团。

[0250] 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(stilbazole group)、芪唑鎓基(stilbazolium group)、查尔酮基及肉桂酰基等。

[0251] 作为具有C=N键的光反应性基团，可举出具有芳香族席夫碱、芳香族腙等结构的基团。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、甲臞(formazan)基、及具有氧化偶氮苯结构的基团等。作为具有C=O键的光反应性基团，可举出二苯甲酮基、香豆素基、蒽醌基及马来酰亚胺基等。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。

[0252] 其中，优选为参与光二聚化反应的光反应性基团，从光取向所需的偏振光照射量较少，并且容易得到热稳定性、经时稳定性优异的光取向膜这样的方面考虑，优选为肉桂酰基及查尔酮基。作为具有光反应性基团的聚合物，特别优选为该聚合物侧链的末端部成为肉桂酸结构那样的具有肉桂酰基的聚合物。

[0253] 通过将光取向膜形成用组合物涂布于基材上，从而能够在基材上形成光取向诱发层。作为该组合物中包含的溶剂，可举出与作为可用于聚合性液晶混合组合物的溶剂而在前文中示例的溶剂同样的溶剂，可以根据具有光反应性基团的聚合物或单体的溶解性而适当地选择。

[0254] 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以根据聚合物或单体的种类、作为目标的光取向膜的厚度而适当地调节，相对于光取向膜形成用组合物的质量而言，优选设为至少0.2质量%，更优选为0.3~10质量%的范围。在不会明显损害光取向膜的特性的范围内，光取向膜形成用组合物也可以包含聚乙烯醇、聚酰亚胺等高分子材料、光敏化剂。

[0255] 作为将光取向膜形成用组合物涂布于基材的方法，可举出与将取向性聚合物组合物涂布于基材的方法同样的方法。作为从所涂布的光取向膜形成用组合物中除去溶剂的方法，例如，可举出自然干燥法、通风干燥法、加热干燥及减压干燥法等。

[0256] 照射偏振光时，可以是向从涂布于基材上的光取向膜形成用组合物中除去溶剂后得到的产物直接照射偏振UV光的方式，也可以是从基材侧照射偏振光、使偏振光透过而进行照射的方式。另外，特别优选该偏振光实质上为平行光。照射的偏振光的波长优选为具有光反应性基团的聚合物或单体的光反应性基团能吸收光能的波长区域的波长。具体而言，特别优选为波长250~400nm的范围的UV(紫外线)。作为该偏振光照射中使用的光源，可举出氙灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、KrF、ArF等紫外光激光等，更优选为高压汞

灯、超高压汞灯及金属卤化物灯。其中,高压汞灯、超高压汞灯及金属卤化物灯因波长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从适当的偏光片通过而进行照射,从而能照射偏振UV光。作为所述偏光片,可以使用偏振滤光片、格兰-汤普森、格兰-泰勒等的偏光棱镜、线栅型的偏光片。

[0257] 需要说明的是,在进行摩擦或偏振光照射时,若进行遮蔽,则还能形成液晶取向的方向不同的多个区域(图案)。

[0258] 凹槽(groove)取向膜是在膜表面具有凹凸图案或多个凹槽(槽)的膜。将聚合性液晶化合物涂布于具有等间隔地排列的多个直线状凹槽的膜的情况下,液晶分子将在沿着该槽的方向上取向。

[0259] 作为得到凹槽取向膜的方法,可举出:隔着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,然后进行显影及漂洗处理而形成凹凸图案的方法;在表面具有槽的板状原版上形成固化前的UV固化树脂的层,将形成的树脂层移至基材,然后进行固化的方法;以及,将具有多个槽的卷状原版按压于在基材上形成的固化前的UV固化树脂的膜,从而形成凹凸,然后进行固化的方法等。

[0260] 此外,作为显示出使聚合性液晶化合物相对于液晶固化膜平面而言沿垂直方向取向的取向控制力的材料,除了上述的取向性聚合物等以外,还可以使用全氟烷基等氟系聚合物及硅烷化合物以及通过它们的缩合反应而得到的聚硅氧烷化合物等。

[0261] 在使用硅烷化合物作为形成取向膜的材料的情况下,从容易使表面张力降低、容易提高与邻接于取向膜的层的密合性的观点考虑,优选在构成元素中含有Si元素和C元素的化合物,可合适地使用硅烷化合物。作为硅烷化合物,可使用含有硅烷的离子性化合物等,通过使用这样的硅烷化合物,能够提高垂直取向控制力。作为硅烷化合物,可以单独使用一种,也可以组合两种以上而使用,还可以与其他材料混合而使用。硅烷化合物为非离子性硅烷化合物的情况下,从容易提高垂直取向控制力的观点考虑,优选为在分子末端具有烷基的硅烷化合物,更优选为具有碳原子数3~30的烷基的硅烷化合物。

[0262] 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10~500nm以下,进一步优选为10~300nm,特别优选为50~250nm的范围。

[0263] 本发明包括椭圆偏光板,其包含本发明的相位差板和偏光膜。

[0264] 偏光膜可举出具有偏光功能的膜、吸附有具有吸收各向异性的色素的拉伸膜、包含涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜作为偏光片的膜等。作为具有吸收各向异性的色素,例如,可举出二向色性色素。

[0265] 对于包含吸附有具有吸收各向异性的色素的拉伸膜作为偏光片的膜而言,通常通过在下述偏光片的至少一面介由粘接剂用透明保护膜夹持来制作,所述偏光片经由下述工序来制造:对聚乙烯醇系树脂膜进行单轴拉伸的工序;通过用二向色性色素对聚乙烯醇系树脂膜进行染色,从而使其吸附该二向色性色素的工序;用硼酸水溶液对吸附有二向色性色素的聚乙烯醇系树脂膜进行处理的工序;以及在利用硼酸水溶液进行处理后进行水洗的工序。

[0266] 聚乙烯醇系树脂通过将聚乙酸乙烯酯系树脂皂化而得到。作为聚乙酸乙烯酯系树脂,除了作为乙酸乙烯酯的均聚物的聚乙酸乙烯酯之外,还可使用乙酸乙烯酯与可与其共

聚的其他单体的共聚物。作为可与乙酸乙烯酯共聚的其他单体,例如,可举出不饱和羧酸类、烯烃类、乙烯基醚类、不饱和磺酸类、具有铵基的丙烯酰胺类等。

[0267] 聚乙烯醇系树脂的皂化度通常为85~100摩尔%左右,优选为98摩尔%以上。聚乙烯醇系树脂可以被改性,例如,也可以使用醛类进行了改性的聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩乙醛。聚乙烯醇系树脂的聚合度通常为1,000~10,000左右,优选为1,500~5,000的范围。

[0268] 由这样的聚乙烯醇系树脂制成的膜可作为偏光膜的坯膜使用。将聚乙烯醇系树脂制成膜的方法没有特别限定,可利用已知的方法进行制膜。聚乙烯醇系坯膜的膜厚例如可以为10~150 μm 左右。

[0269] 聚乙烯醇系树脂膜的单轴拉伸可在基于二向色性色素的染色之前、或与染色同时、或在染色之后进行。在染色后进行单轴拉伸的情况下,该单轴拉伸可在硼酸处理之前进行,也可在硼酸处理中进行。另外,也可在它们中的多个阶段进行单轴拉伸。在进行单轴拉伸时,可以在圆周速度不同的辊之间进行单轴拉伸,也可使用热辊进行单轴拉伸。另外,单轴拉伸可以是在大气中进行拉伸的干式拉伸,也可以是在用溶剂使聚乙烯醇系树脂膜溶胀的状态下进行拉伸的湿式拉伸。拉伸倍率通常为3~8倍左右。

[0270] 聚乙烯醇系树脂膜的基于二向色性色素的染色例如可通过在含有二向色性色素的水溶液中浸渍聚乙烯醇系树脂膜的方法进行。

[0271] 作为二向色性色素,具体而言,可使用碘、二向色性的有机染料。作为二向色性的有机染料,可举出由C.I.直接红(DIRECT RED) 39等二重氮化合物形成的二向色性直接染料、及由三偶氮、四偶氮等化合物形成的二向色性直接染料等。对于聚乙烯醇系树脂膜而言,在染色处理前,优选预先实施在水中的浸渍处理。

[0272] 使用碘作为二向色性色素的情况下,通常可采用在含有碘及碘化钾的水溶液中浸渍聚乙烯醇系树脂膜而进行染色的方法。

[0273] 该水溶液中的碘的含量相对于水100质量份而言通常为0.01~1质量份左右。另外,碘化钾的含量相对于水100质量份而言通常为0.5~20质量份左右。用于染色的水溶液的温度通常为20~40℃左右。另外,在该水溶液中浸渍的浸渍时间(染色时间)通常为20~1,800秒左右。

[0274] 另一方面,使用二向色性的有机染料作为二向色性色素的情况下,通常可采用在包含水溶性二向色性染料的水溶液中浸渍聚乙烯醇系树脂膜而进行染色的方法。

[0275] 该水溶液中的二向色性有机染料的含量相对于水100质量份而言通常为 1×10^{-4} ~10质量份左右,优选为 1×10^{-3} ~1质量份,进一步优选为 1×10^{-3} ~ 1×10^{-2} 质量份。该水溶液可以包含硫酸钠等无机盐作为染色助剂。用于染色的二向色性染料水溶液的温度通常为20~80℃左右。另外,在该水溶液中的浸渍时间(染色时间)通常为10~1,800秒左右。

[0276] 基于二向色性色素的染色后的硼酸处理通常可通过将经染色的聚乙烯醇系树脂膜在硼酸水溶液中浸渍的方法来进行。该硼酸水溶液中的硼酸的含量相对于水100质量份而言通常为2~15质量份左右,优选为5~12质量份。使用碘作为二向色性色素的情况下,该硼酸水溶液优选含有碘化钾,此时的碘化钾的含量相对于水100质量份而言通常为0.1~15质量份左右,优选为5~12质量份。在硼酸水溶液中浸渍的浸渍时间通常为60~1,200秒左右,优选为150~600秒,进一步优选为200~400秒。硼酸处理的温度通常为50℃以上,优选

为50~85℃,进一步优选为60~80℃。

[0277] 通常,可对硼酸处理后的聚乙烯醇系树脂膜进行水洗处理。水洗处理例如可通过将经硼酸处理的聚乙烯醇系树脂膜在水中浸渍的方法来进行。水洗处理中的水的温度通常为5~40℃左右。

[0278] 另外,浸渍时间通常为1~120秒左右。

[0279] 可在水洗后实施干燥处理,从而得到偏光片。干燥处理例如可使用热风干燥机、远红外线加热器进行。干燥处理的温度通常为30~100℃左右,优选为50~80℃。干燥处理的时间通常为60~600秒左右,优选为120~600秒。通过干燥处理,能将偏光片的水分率降低至实用程度。其水分率通常为5~20质量%左右,优选为8~15质量%。水分率低于5质量%时,存在下述情况:偏光片的挠性丧失,偏光片在该干燥后损伤、或者断裂。另外,水分率高于20质量%时,偏光片的热稳定性可能变差。

[0280] 如上所述地对聚乙烯醇系树脂膜实施单轴拉伸、基于二向色性色素的染色、硼酸处理、水洗及干燥而得到的偏光片的厚度优选为5~40μm。

[0281] 作为涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜,可举出涂布包含具有液晶性的二向色性色素的组合物、或包含二向色性色素和聚合性液晶的组合物而得到的膜等。该膜优选在其一面或两面具有保护膜。作为该保护膜,可举出与作为在液晶固化膜的制造中可使用的基材而在前文中示例的树脂膜相同的膜。

[0282] 涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜越薄越优选,但若过薄,则强度降低,有加工性差的趋势。该膜的厚度通常为20μm以下,优选为5μm以下,更优选为0.5~3μm。

[0283] 作为前述涂布具有吸收各向异性的色素而成的膜,具体而言,可举出日本特开2012-33249号公报等中记载的膜。

[0284] 通过在如上所述地得到的偏光片的至少一面,介由粘接剂而层叠透明保护膜,从而可得到偏光膜。作为透明保护膜,可优选使用与作为可在液晶固化膜的制造中使用的基材而在前文中示例的树脂膜同样的透明膜。

[0285] 本发明的椭圆偏光板是包含本发明的相位差板和偏光膜而构成的,例如,可以通过将本发明的相位差板与偏光膜介由粘接剂层或粘合剂层等进行层叠来得到本发明的椭圆偏光板。

[0286] 本发明的一个方式中,在将包含水平取向液晶固化膜的本发明的相位差板与偏光膜层叠的情况下,优选以构成相位差板的水平取向液晶固化膜的慢轴(光轴)与偏光膜的吸收轴所成的角成为 $45 \pm 5^\circ$ 的方式进行层叠。

[0287] 本发明的椭圆偏光板可以具有如以往的常规椭圆偏光板、或偏光膜及相位差板所具备那样的构成。作为这样的构成,例如,可举出用于将椭圆偏光板贴合于有机EL等显示元件的粘合剂层(片材)、为了保护偏光膜、相位差板的表面不受损伤或污染而使用的保护膜等。

[0288] 本发明的椭圆偏光板可以用于各种显示装置。

[0289] 所谓显示装置,是具有显示元件的装置,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(例如电场发射显示装置(FED)、表面电场发射显示装置(SED))、电子纸(使用了电子墨水、电泳元件的显示装置、等离子体显示装置、投射型

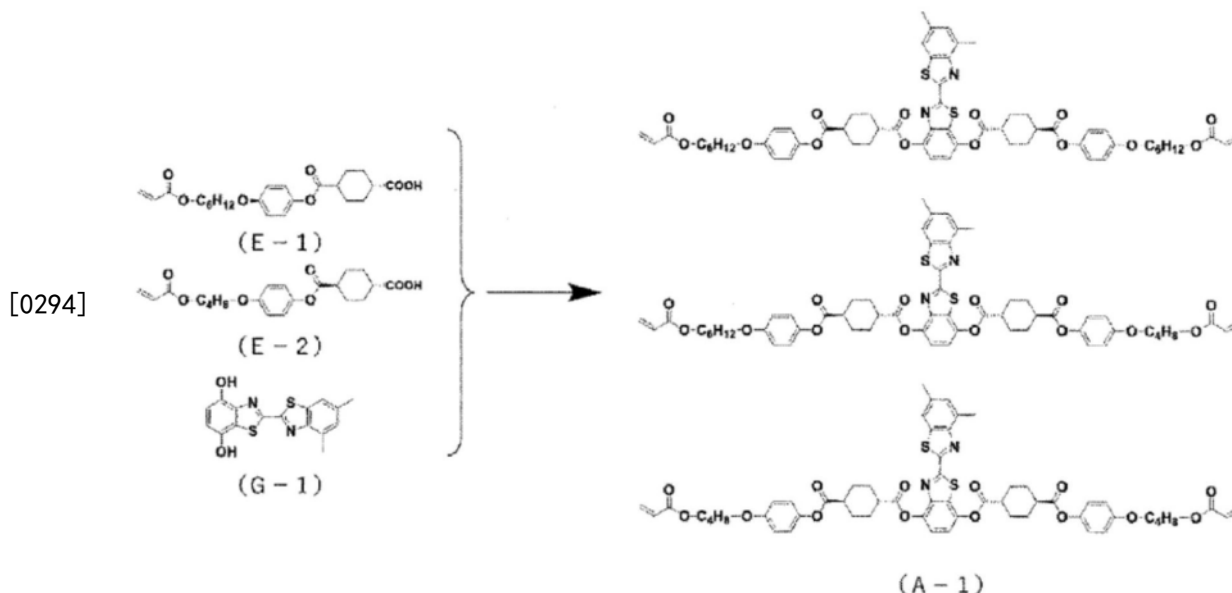
显示装置(例如光栅光阀(GLV)显示装置、具有数字微镜器件(DMD)的显示装置)及压电陶瓷显示器等。液晶显示装置包括透射型液晶显示装置、半透射型液晶显示装置、反射型液晶显示装置、直视型液晶显示装置及投射型液晶显示装置等中的任一种。这些显示装置可以为显示二维图像的显示装置,也可以为显示三维图像的立体显示装置。特别地,本发明的椭圆偏光板能够合适地用于有机电致发光(EL)显示装置及无机电致发光(EL)显示装置,本发明的层叠体能够合适地用于液晶显示装置及触摸面板显示装置。这些显示装置通过具备光学特性优异的本发明的椭圆偏光板,能够呈现良好的图像显示特性。

[0290] 实施例

[0291] 以下,利用实施例来更具体地说明本发明。需要说明的是,只要没有特别记载,例中的“%”及“份”分别指质量%及质量份。

[0292] (实施例1:液晶混合物(A-1)的制造)

[0293] 按照以下的路径合成下述式(A-1)表示的液晶混合物(以下,称为“液晶混合物(A-1)”)。



[0295] 使设置有蛇形冷凝管及温度计的100mL-四颈烧瓶内为氮气氛,添加参考专利文献(日本特开2010-31223)合成的式(E-1)表示的化合物2.70份、式(E-2)表示的化合物2.88份(式(E-1)表示的化合物:式(E-2)表示的化合物的摩尔比=50:50)、参考专利文献(日本特开2019-003177)合成的式(G-1)表示的化合物2份、二甲基氨基吡啶(富士膜和光纯药工业(株)制)0.02份、二丁基羟基甲苯(富士膜和光纯药工业(株)制)0.2份、及氯仿(关东化学(株)制)30份,混合后,使用滴液漏斗进一步添加IPC(和光纯药工业(株)制)1.92g,使它们于0℃反应一夜。反应结束后,通过过滤将不溶成分除去。将得到的氯仿溶液滴加至相对于该溶液中包含的氯仿的重量而言为3倍重量的庚烷(和光纯药工业(株)制)中,使固体析出。接着,通过过滤将析出的固体取出,用20g的庚烷清洗3次后,于40℃进行减压干燥,由此得到5.96g的液晶混合物(A-1)。以化合物(G-1)为基准计,液晶混合物(A-1)的收率为98%。

[0296] (实施例2:液晶混合物(A-2)的制造)

[0297] 代替式(E-2)表示的化合物而使用以下所示的式(E-3)表示的化合物,并且使式(E-1)表示的化合物:式(E-3)表示的化合物的摩尔比成为50:50,除此以外,与实施例1同样

地操作,制造液晶混合物(A-2)。

[0298] (实施例3:液晶混合物(A-3)的制造)

[0299] 代替式(E-1)表示的化合物而使用以下所示的式(E-3)表示的化合物,并且使式(E-2)表示的化合物:式(E-3)表示的化合物的摩尔比成为50:50,除此以外,与实施例1同样地操作,制造液晶混合物(A-3)。

[0300] (实施例4:液晶混合物(A-4)的制造)

[0301] 除了使用式(E-1)表示的化合物及式(E-2)表示的化合物外,还使用以下所示的式(E-3)表示的化合物。使式(E-1)表示的化合物、式(E-2)表示的化合物与式(E-3)表示的化合物的摩尔比均等,除此以外,与实施例1同样地操作,制造液晶混合物(A-4)。

[0302] (实施例5:液晶混合物(A-5)的制造)

[0303] 除了代替式(G-1)表示的化合物而使用以下所示的式(G-2)表示的化合物以外,与实施例1同样地操作,制造液晶混合物(A-5)。

[0304] (实施例6:液晶混合物(A-6)的制造)

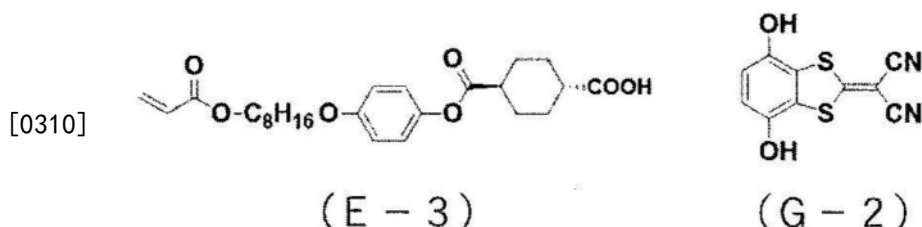
[0305] 除了代替式(G-1)表示的化合物而使用以下所示的式(G-2)表示的化合物以外,与实施例2同样地操作,制造液晶混合物(A-6)。

[0306] (实施例7:液晶混合物(A-7)的制造)

[0307] 除了代替式(G-1)表示的化合物而使用以下所示的式(G-2)表示的化合物以外,与实施例3同样地操作,制造液晶混合物(A-7)。

[0308] (实施例8:液晶混合物(A-8)的制造)

[0309] 除了代替式(G-1)表示的化合物而使用以下所示的式(G-2)表示的化合物以外,与实施例4同样地操作,制造液晶混合物(A-8)。



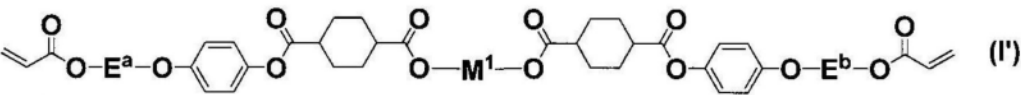
[0311] (比较例1)

[0312] 不使用式(E-2)表示的化合物而仅使用式(E-1)表示的化合物5.40份,除此以外,与实施例1同样地操作,合成聚合性液晶化合物。

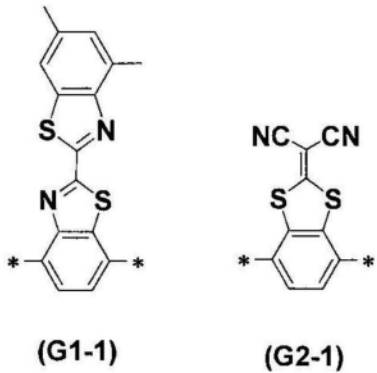
[0313] (比较例2)

[0314] 不使用式(E-1)表示的化合物而仅使用式(E-2)表示的化合物5.96份,除此以外,与实施例1同样地操作,合成聚合性液晶化合物。

[0315] 将得到的液晶混合物及聚合性液晶化合物示于表6。需要说明的是,液晶混合物中包含的聚合性液晶化合物及比较例1、2中合成的聚合性液晶化合物表示以下的式(I')所示的化合物。另外,表6中的(G1-1)及(G2-1)分别表示以下的部分结构(式中的*表示与氧原子的连接键)。



[0316]



[0317] [表6]

聚合性液晶混合组合物							聚合性液晶 化合物	理论混合 比率(%)
羧酸化合物混合比(摩尔比)				烷烃二基碳原子数				
	M ¹	E-1	E-2	E-3	E ^a	E ^b		
比较例1	G1-1	100	0	0	6	6	(I-1)	100
比较例2	G2-1	100	0	0	6	6	(I-1)	100
实施例1	G1-1	50	50	0	4	4	(I-1)	25
					4	6	(I-2)	25
					6	4	(I-2)	25
					6	6	(I-3)	25
实施例2	G1-1	50	0	50	6	6	(I-1)	25
					6	8	(I-2)	25
					8	6	(I-2)	25
					8	8	(I-3)	25
实施例3	G1-1	0	50	50	4	4	(I-1)	25
					4	8	(I-2)	25
					8	4	(I-2)	25
					8	8	(I-3)	25
实施例4	G1-1	33	33	33	4	4	(I-1)	11
					4	6	(I-2)	11
					6	4	(I-2)	11
					4	8	(I-2)	11
					8	4	(I-2)	11
					6	6	(I-3)	11
					6	8	其他的(I)	11
					8	6	其他的(I)	11
实施例5	G2-1	50	50	0	8	8	(I-3)	11
					4	4	(I-1)	25
					4/6 (G-2对称结构)		(I-2)	50
					6	6	(I-3)	25
实施例6	G2-1	50	0	50	6	6	(I-1)	25
					6/8 (G-2对称结构)		(I-2)	50
					8	8	(I-3)	25
实施例7	G2-1	0	50	50	4	4	(I-1)	25
					4/8 (G-2对称结构)		(I-2)	50
					8	8	(I-3)	25
实施例8	G2-1	33	33	33	4	4	(I-1)	11
					4/6 (G-2对称结构)		(I-2)	22
					6/8 (G-2对称结构)		(I-2)	22
					6	6	(I-3)	11
					4/8 (G-2对称结构)		(I-2)	22
					8	8	(I-3)	11

[0318]

[0319] (溶解度的测定)

[0320] 准备4种有机溶剂(邻二甲苯、甲苯、环戊烷、N-甲基-2-吡咯烷酮),将各有机溶剂1g各自加入螺纹瓶中。

[0321] 将上述实施例1的液晶混合物加入各螺纹瓶中,通过目视,对是否完全溶解进行确认,测定溶解度。针对实施例2~8、比较例1及2的液晶混合物或聚合性液晶化合物也同样地操作,测定在各有机溶剂中的溶解度。将得到的结果示于表7。

[0322] [表7]

[0323]

液晶化合物	邻二甲苯	甲苯	环戊烷	N-甲基-2-吡咯烷酮
比较例1	0%	0%	4%	7%
比较例2	0%	0%	2%	2%
实施例1	5%	7%	20%	26%
实施例2	3%	4%	16%	24%
实施例3	3%	3%	15%	22%
实施例4	6%	8%	20%	27%
实施例5	2%	3%	8%	10%
实施例6	2%	2%	7%	9%
实施例7	2%	2%	7%	9%
实施例8	3%	4%	10%	12%