



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113646296 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 29

(21) 申请号 202080025535.8

加藤峻也 市桥光芳

(22) 申请日 2020.03.24

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理师 周欣

申请公布号 CN 113646296 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07C 69/75 (2006.01)

2019-068589 2019.03.29 JP

C07C 69/753 (2006.01)

2019-219424 2019.12.04 JP

C07C 69/90 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 20/30 (2006.01)

2021.09.28

G02B 5/30 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2020/013119 2020.03.24

JP 2013152439 A, 2013.08.08

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2013216591 A, 2013.10.24

W02020/203491 JA 2020.10.08

JP 2015200861 A, 2015.11.12

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

JP 2017226616 A, 2017.12.28

地址 日本东京

STN.CAS RN:566947-31-7.Registry.2003,

(72) 发明人 福岛悠贵 稻田宽 鹭见聪一

1.

审查员 杨杰

权利要求书2页 说明书53页 附图1页

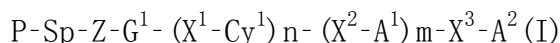
(54) 发明名称

化合物、聚合性组合物、固化物、光学膜、偏振片及图像显示装置

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种能够减小液晶分子的倾斜角的化合物以及使用该化合物的聚合性组合物、固化物、光学膜、偏振片及图像显示装置。本发明的化合物为由下述式(I)表示的化合物。 $P-Sp-Z-G^1-(X^1-Cy^1)_n-(X^2-A^1)_m-X^3-A^2\cdots$   
(I)

1. 一种化合物,其由下述式(I)表示,



在此,所述式(I)中,

Sp表示单键、碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基、或构成碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基的-CH<sub>2</sub>-的1个以上被-O-、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-取代的2价的连接基,Q表示取代基,

Z表示单键、-O-、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,Q表示取代基,

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及X<sup>3</sup>分别独立地表示单键、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,

G<sup>1</sup>表示可以具有取代基的芳香环或可以具有取代基的1,4-亚环己基,

Cy<sup>1</sup>表示可以具有取代基的1,4-亚环己基,

A<sup>1</sup>表示可以具有取代基的芳香环,

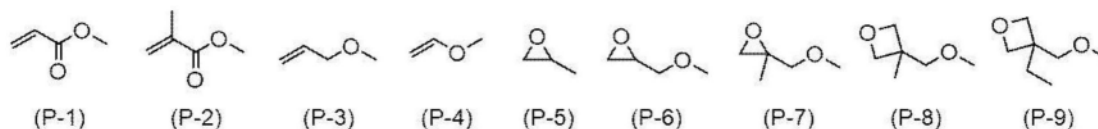
A<sup>2</sup>表示未经取代的芳香环或未经取代的环己烷环,

n表示0或1,m表示0~2的整数,n+m表示1~3的整数,当m为2时,式中存在2个的X<sup>2</sup>及A<sup>1</sup>均可以彼此相同也可以不同,

所述取代基为烷基、烷氧基或卤素原子,

所述芳香环为苯环、萘环或吡啶环,

所述式(I)中的P为由下述式(P-1)~(P-9)中的任一个表示的聚合性基团,



其中,当G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环、n为0、m为1时,X<sup>3</sup>表示-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,

并且,当G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环、n为1、m为0、A<sup>2</sup>为未经取代的芳香环时,Z表示单键、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,Q表示取代基,其中,当Z为单键时,构成Sp的2价的连接基中,与G<sup>1</sup>邻接的原子不是氧原子。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其中,

所述式(I)中的A<sup>1</sup>表示未经取代的芳香环。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其中,

所述式(I)中的A<sup>1</sup>表示具有取代基的芳香环。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,

所述式(I)中的n及m合计为1。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,

所述式(I)中的Sp为碳原子数1~3的直链状或支链状的亚烷基。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,

所述式(I)中的A<sup>2</sup>为未经取代的芳香环。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,

所述式(I)中的A<sup>2</sup>为未经取代的苯环。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,

- 所述式(I)中的 $m$ 为0。
9. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,  
所述式(I)中的 $n$ 为1。
10. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,  
所述式(I)中的 $n$ 为0。
11. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,  
所述式(I)中的 $G^1$ 为可以具有取代基的1,4-亚环己基。
12. 根据权利要求1至3中任一项所述的化合物,其中,  
所述式(I)中的 $G^1$ 为可以具有取代基的芳香环。
13. 一种聚合性组合物,其含有权利要求1至12中任一项所述的化合物。
14. 根据权利要求13所述的聚合性组合物,其中,所述聚合性组合物含有与所述化合物不同的聚合性液晶化合物。
15. 根据权利要求14所述的聚合性组合物,其中,  
所述化合物及所述聚合性液晶化合物具有互不相同的聚合性基团。
16. 根据权利要求13所述的聚合性组合物,其中,所述聚合性组合物含有聚合引发剂。
17. 一种固化物,其固化权利要求13至16中任一项所述的聚合性组合物而成。
18. 一种光学膜,其具有权利要求17所述的固化物。
19. 一种偏振片,其具有权利要求18所述的光学膜及起偏器。
20. 一种图像显示装置,其具有权利要求18所述的光学膜或权利要求19所述的偏振片。

## 化合物、聚合性组合物、固化物、光学膜、偏振片及图像显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种化合物、聚合性组合物、固化物、光学膜、偏振片及图像显示装置。

### 背景技术

[0002] 为了消除图像着色或扩大视角,在各种图像显示装置中使用光学补偿片或相位差膜等光学膜。

[0003] 作为光学膜使用了拉伸双折射薄膜,但是近年来提出有代替拉伸双折射薄膜使用具有由液晶性化合物构成的光学各向异性层的光学膜。

[0004] 作为这种光学各向异性层,例如在专利文献1中记载有“一种光学各向异性层,包含1种以上显示近晶相的聚合性棒状液晶化合物的聚合性组合物在显示近晶相的状态下固定化,所述光学各向异性层的折射率成为最大的方向与所述光学各向异性层面的斜率为 $10^{\circ}$ 以下。”([权利要求1])。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-200861号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 本发明人等对专利文献1中所记载的光学各向异性层进行了研究的结果,明确了存在如下空间:通过选择与聚合性液晶化合物一同配合的化合物,能够更减小液晶分子的指向矢方向与光学各向异性层的层平面所成的角度(以下,简称为“倾斜角”)。

[0010] 因此,本发明的课题在于提供一种能够减小液晶分子的倾斜角的化合物以及使用该化合物的聚合性组合物、固化物、光学膜、偏振片及图像显示装置。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 本发明人等为了实现上述课题进行了深入研究的结果,发现了通过使用具有规定结构的化合物,能够减小液晶分子的倾斜角,从而完成了本发明。

[0013] 即,发现了通过以下结构能够实现上述课题。

[0014] [1]一种化合物,其由下述式(I)表示。

[0015]  $P-Sp-Z-G^1-(X^1-Cy^1)_n-(X^2-A^1)_m-X^3-A^2\cdots(I)$

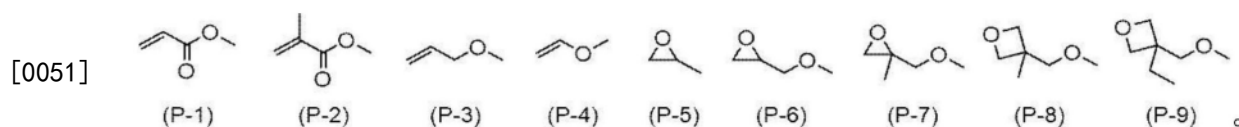
[0016] 在此,上述式(I)中,

[0017] Sp表示单键、碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基或构成碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基的 $-CH_2-$ 的1个以上被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-NH-$ 或 $-NH-CO-$ 取代的2价的连接基,Q表示取代基。

[0018] Z表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-NH-$ 或 $-NH-CO-$ ,Q表示取代基。

- [0019]  $X^1$ 、 $X^2$ 及 $X^3$ 分别独立地表示单键、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-。
- [0020]  $G^1$ 表示可以具有取代基的芳香环或可以具有取代基的1,4-亚环己基。
- [0021]  $Cy^1$ 表示可以具有取代基的1,4-亚环己基。
- [0022]  $A^1$ 表示可以具有取代基的芳香环。
- [0023]  $A^2$ 表示可以具有取代基R的芳香环或环己烷环,取代基R表示碳原子数1~11的直链状或支链状的烷氧基、碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基或-Z-Sp-P,Z及Sp分别与上述相同。其中,当 $A^2$ 为6元的芳香环时,相对于与 $X^3$ 的键合位置在对位不具有取代基R。并且,当取代基R为-Z-Sp-P时,式中存在2个的Z、Sp及P均可以彼此相同也可以不同。
- [0024] n表示0或1,m表示0~2的整数,n+m表示1~3的整数。当m为2时,式中存在2个的 $X^2$ 及 $A^1$ 均可以彼此相同也可以不同。
- [0025] P表示聚合性基团。其中,当 $A^2$ 为作为取代基R具有-Z-Sp-P的芳香环时,式中所存在的2个P中的任一个表示聚合性基团,另一个表示氢原子或聚合性基团。
- [0026] 其中,当 $G^1$ 为可以具有取代基的芳香环、n为0、m为1时, $X^3$ 表示-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-。
- [0027] 并且,当 $G^1$ 为可以具有取代基的芳香环、n为1、m为0、 $A^2$ 为可以具有取代基R的芳香环时,Z表示单键、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,Q表示取代基。其中,当Z为单键时,构成Sp的2价的连接基中,与 $G^1$ 邻接的原子不是氧原子。
- [0028] [2]根据[1]所述的化合物,其中,
- [0029] 上述式(1)中的n及m合计为1。
- [0030] [3]根据[1]或[2]所述的化合物,其中,
- [0031] 上述式(1)中的Sp为碳原子数1~3的直链状或支链状的亚烷基。
- [0032] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的化合物,其中,
- [0033] 上述式(1)中的 $A^2$ 为可以具有取代基R的芳香环。
- [0034] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的化合物,其中,
- [0035] 上述式(1)中的 $A^2$ 为相对于与 $X^3$ 的键合位置在邻位或间位具有取代基R的6元的芳香环。
- [0036] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的化合物,其中,
- [0037] 取代基R为-Z-Sp-P。
- [0038] [7]根据[1]至[3]中任一项所述的化合物,其中,
- [0039] 上述式(1)中的 $A^2$ 为未经取代的6元的芳香环。
- [0040] [8]根据[1]至[7]中任一项所述的化合物,其中,
- [0041] 上述式(1)中的 $A^2$ 为可以具有取代基R的苯环。
- [0042] [9]根据[1]至[8]中任一项所述的化合物,其中,
- [0043] 上述式(1)中的m为0。
- [0044] [10]根据[1]至[9]中任一项所述的化合物,其中,
- [0045] 上述式(1)中的n为1。
- [0046] [11]根据[1]至[8]中任一项所述的化合物,其中,
- [0047] 上述式(1)中的n为0。
- [0048] [12]根据[1]至[11]中任一项所述的化合物,其中,

[0049] 上述式(1)中的P为由下述式(P-1)~(P-9)中的任一个表示的聚合性基团,  
[0050] [化学式1]



[0052] [13]根据[1]至[12]中任一项所述的化合物,其中,

[0053] 上述式(1)中的G<sup>1</sup>为可以具有取代基的1,4-亚环己基。

[0054] [14]根据[1]至[12]中任一项所述的化合物,其中,

[0055] 上述式(1)中的G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环。

[0056] [15]一种聚合性组合物,其含有[1]至[14]中任一项所述的化合物。

[0057] [16]根据[15]所述的聚合性组合物,其含有与上述化合物不同的聚合性液晶化合物。

[0058] [17]根据[16]所述的聚合性组合物,其中,

[0059] 上述化合物及上述聚合性液晶化合物具有互不相同的聚合性基团。

[0060] [18]根据[15]至[17]中任一项所述的聚合性组合物,其含有聚合引发剂。

[0061] [19]一种固化物,其固化[15]至[18]中任一项所述的聚合性组合物而成。

[0062] [20]一种光学膜,其具有[19]所述的固化物。

[0063] [21]一种偏振片,其具有[20]所述的光学膜和起偏器。

[0064] [22]一种图像显示装置,其具有[20]所述的光学膜或[21]所述的偏振片。

[0065] 发明效果

[0066] 根据本发明,能够提供一种能够减小液晶分子的倾斜角的化合物以及使用该化合物的聚合性组合物、固化物、光学膜、偏振片及图像显示装置。

## 附图说明

[0067] 图1A是表示本发明的光学膜的一例的示意性剖视图。

[0068] 图1B是表示本发明的光学膜的一例的示意性剖视图。

[0069] 图1C是表示本发明的光学膜的一例的示意性剖视图。

## 具体实施方式

[0070] 以下,对本发明进行详细说明。

[0071] 以下所记载的构成要件的说明有时是基于本发明的代表性实施方式来进行的,但本发明并不限定于这种实施方式。

[0072] 另外,本说明书中,使用“~”来表示的数值范围是指将“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0073] 并且,本说明书中,各成分可以使用单独1种与各成分对应的物质,也可以同时使用2种以上。在此,在关于各成分同时使用2种以上的物质的情况下,关于该成分的含量除非另有说明,则是指同时使用的物质的合计的含量。

[0074] [化合物]

[0075] 本发明的化合物为由下述式(I)表示的化合物(以下,也简称为“化合物(I)”)。

[0076]  $P-Sp-Z-G^1-(X^1-Cy^1)_n-(X^2-A^1)_m-X^3-A^2\cdots(I)$

[0077] 本发明中,如上所述,通过使用化合物(I)能够减小液晶分子的倾斜角。

[0078] 虽然其详细内容尚不明确,但是本发明人等推测如下。

[0079] 首先,认为从固定化取向状态的观点考虑,聚合性液晶化合物通常为取向之后使其聚合,但是通过伴随该聚合的固化收缩在液晶分子中产生变形,其结果产生倾斜角。

[0080] 因此,认为本发明中,化合物(I)进入聚合性液晶化合物的间隙或层间,并且参与取向之后的聚合反应,由此能够抑制仅在聚合液晶化合物时观察到的液晶分子的变形,因此能够减小液晶分子的倾斜角。

[0081] 以下,关于本发明的化合物,对上述式(I)的结构进行详细说明。

[0082] 如上所述,本发明的化合物为由下述式(I)表示的化合物。

[0083]  $P-Sp-Z-G^1-(X^1-Cy^1)_n-(X^2-A^1)_m-X^3-A^2\cdots(I)$

[0084] 上述式(I)中,Sp表示单键、碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基或构成碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基的-CH<sub>2</sub>-的1个以上被-O-、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-取代的2价的连接基,Q表示取代基。

[0085] 并且,上述式(I)中,Z表示单键、-O-、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,Q表示取代基。

[0086] 并且,上述式(I)中,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及X<sup>3</sup>分别独立地表示单键、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-。

[0087] 并且,上述式(I)中,G<sup>1</sup>表示可以具有取代基的芳香环或可以具有取代基的1,4-亚环己基。

[0088] 并且,上述式(I)中,Cy<sup>1</sup>表示可以具有取代基的1,4-亚环己基。

[0089] 并且,上述式(I)中,A<sup>1</sup>表示可以具有取代基的芳香环。

[0090] 并且,上述式(I)中,A<sup>2</sup>表示可以具有取代基R的芳香环或环己烷环,取代基R表示碳原子数1~11的直链状或支链状的烷氧基、碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基或-Z-Sp-P,Z及Sp分别与上述相同。其中,当A<sup>2</sup>为6元的芳香环时,相对于与X<sup>3</sup>的键合位置在对位不具有取代基R。并且,当取代基R为-Z-Sp-P时,式中存在2个的Z、Sp及P均可以彼此相同也可以不同。

[0091] 并且,上述式(I)中,n表示0或1,m表示0~2的整数,n+m表示1~3的整数。当m为2时,式中存在2个的X<sup>2</sup>及A<sup>1</sup>均可以彼此相同也可以不同,

[0092] 并且,上述式(I)中,P表示聚合性基团。其中,当A<sup>2</sup>为作为取代基R具有-Z-Sp-P的芳香环时,式中所存在的2个P中的任一个表示聚合性基团,另一个表示氢原子或聚合性基团。

[0093] 其中,上述式(I)中,当G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环、n为0、m为1时,X<sup>3</sup>表示-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-。

[0094] 并且,上述式(I)中,当G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环、n为1、m为0、A<sup>2</sup>为可以具有取代基R的芳香环时,Z表示单键、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,Q表示取代基。其中,当Z为单键时,构成Sp的2价的连接基中,与G<sup>1</sup>邻接的原子不是氧原子。

[0095] 上述式(I)中,作为Sp的一方式所表示的碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基,例如可优选举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、甲基亚己基、亚庚基

等。

[0096] 另外,如上所述,Sp可以为构成碳原子数1~12的直链状或支链状的亚烷基的-CH<sub>2</sub>-的1个以上被-O-、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-取代的2价的连接基,作为由Q表示的取代基,可举出与后述的G<sup>1</sup>可以具有的取代基相同的基团。

[0097] 本发明中,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,上述式(I)中的Sp优选为碳原子数1~3的直链状或支链状的亚烷基。

[0098] 上述式(I)中,Z表示单键、-O-、-S-、-NH-、-N(Q)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-,Q表示取代基。另外,作为由Q表示的取代基,可举出与后述的G<sup>1</sup>可以具有的取代基相同的基团。

[0099] 这些之中,从变得容易合成的理由考虑,优选为单键、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-。尤其,在后述的G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环的情况下,优选为单键。

[0100] 上述式(I)中,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及X<sup>3</sup>分别独立地表示单键、-COO-、-OCO-、-CO-NH-或-NH-CO-。

[0101] 这些之中,关于X<sup>1</sup>,在上述式(I)中的n为1、后述的G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环的情况下,优选为单键,在上述式(I)中的n为1、后述的G<sup>1</sup>为可以具有取代基的芳香环的情况下,优选为-COO-或-OCO-。

[0102] 并且,关于X<sup>2</sup>,在上述式(I)中的m为1或2的情况下,关于X<sup>2</sup>,优选为-COO-或-OCO-。

[0103] 并且,关于X<sup>3</sup>,在上述式(I)中的m为0的情况下,与后述的G<sup>1</sup>的种类无关,优选为-COO-或-OCO-,在m为1或2的情况下,优选为单键。

[0104] 上述式(I)中,作为G<sup>1</sup>的一种方式所表示的芳香环,例如可举出苯环、萘环、蒽环及菲咯啉环等芳香族烃环;呋喃环、噻吩环、吡咯环、噁唑环、异噁唑环、噁二唑环、噻唑环、异噻唑环、噻二唑环、咪唑环、吡唑环、三唑环、呋喃环、四唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环、三嗪(triazine)环、四嗪环及苯并噻唑环等芳香族杂环。其中,优选苯环(例如,1,4-苯基等)。

[0105] 并且,关于G<sup>1</sup>,作为芳香环或1,4-亚环己基可以具有的取代基,例如可举出烷基、烷氧基、卤原子等。

[0106] 作为烷基,例如优选碳原子数1~18的直链状、分支链状或环状的烷基,更优选碳原子数1~8的烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环己基等),进一步优选碳原子数1~4的烷基,尤其优选甲基或乙基。

[0107] 作为烷氧基,例如优选碳原子数1~18的烷氧基,更优选碳原子数1~8的烷氧基(例如,甲氧基、乙氧基、正丁氧基、甲氧基乙氧基),进一步优选碳原子数1~4的烷氧基,尤其优选甲氧基或乙氧基。

[0108] 作为卤素原子,例如可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等,其中,优选氟原子、氯原子。

[0109] 本发明中,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,G<sup>1</sup>优选为可以具有取代基的1,4-亚环己基。

[0110] 并且,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,G<sup>1</sup>优选为可以具有取代基的芳香环。

[0111] 上述式(I)中,Cy<sup>1</sup>表示可以具有取代基的1,4-亚环己基。另外,作为取代基,可举出与上述G<sup>1</sup>可以具有的取代基相同的基团。

[0112] 上述式(I)中,作为 $A^1$ 所表示的芳香环,可举出与上述 $G^1$ 的一方式所表示的芳香环相同的基团。

[0113] 并且,关于 $A^1$ ,作为芳香环可以具有的取代基,可举出与上述 $G^1$ 可以具有的取代基相同的基团。

[0114] 上述式(I)中, $A^2$ 表示可以具有取代基R的芳香环或环己烷环,但是从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,优选为可以具有取代基R的芳香环,更优选为可以具有取代基R的苯环。

[0115] 在此,作为 $A^2$ 的一方式所表示的芳香环,可举出与上述 $A^1$ 的一方式所表示的芳香环相同的基团。另外,当 $A^2$ 为6元的芳香环时,相对于与 $X^3$ 的键合位置在对位不具有取代基R。

[0116] 并且,如上所述, $A^2$ 的一方式所表示的芳香环可以具有的取代基R表示碳原子数1~11的直链状或支链状的烷氧基、碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基或-Z-Sp-P。另外,Z及Sp分别与上述基团相同,关于P进行后述。

[0117] 在此,作为碳原子数1~11的直链状或支链状的烷氧基,具体而言,例如可举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基等。

[0118] 并且,作为碳原子数1~12的直链状或支链状的烷基,具体而言,例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环己基等。

[0119] 这些取代基R之中,从后述的本发明的固化物等的耐久性变得良好的理由考虑,优选为-Z-Sp-P。另外,在取代基R为-Z-Sp-P的情况下,在式(I)中存在2个的Z、Sp及P均可以彼此相同也可以不同。

[0120] 本发明中, $A^2$ 优选为相对于与 $X^3$ 的键合位置在邻位或间位具有取代基R的6元的芳香环。

[0121] 并且, $A^2$ 优选为未经取代的6元的芳香环。

[0122] 上述式(I)中,n表示0或1,m表示0~2的整数, $n+m$ 表示1~3的整数。另外,当m为2时,式中存在2个的 $X^2$ 及 $A^1$ 均可以彼此相同也可以不同。

[0123] 本发明中,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,n及m的合计优选为1或2,更优选为1。

[0124] 并且,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,m优选为0或1,更优选为0。

[0125] 并且,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,n优选为0或1。

[0126] 上述式(I)中,P表示聚合性基团。其中,当 $A^2$ 为作为取代基R具有-Z-Sp-P的芳香环时,式中所存在的2个P中的任一个表示聚合性基团,另一个表示氢原子或聚合性基团。

[0127] 在此,作为聚合性基团,优选能够自由基聚合或阳离子聚合的聚合性基团。

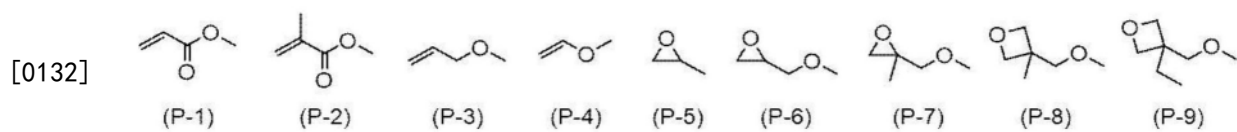
[0128] 作为自由基聚合性基团,能够使用众所周知的自由基聚合性基团,作为优选的自由基聚合性基团,能够举出丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。已知在该情况下,通常丙烯酰氧基的聚合速度快,从提高生产率的观点考虑,优选丙烯酰氧基,但是甲基丙烯酰氧基也能够同样地用作聚合性基团。

[0129] 作为阳离子聚合性基团,能够使用众所周知的阳离子聚合性,具体而言,能够举出脂环式醚基、环状缩醛基、环状内酯基、环状硫醚基、螺环原酸酯基及乙烯氧基等。其中,优选脂环式醚基或乙烯氧基,尤其优选环氧基、氧杂环丁基或乙烯氧基。

[0130] 本发明中,聚合性基团优选为由下述式(P-1)~(P-9)中的任一个表示的聚合性基

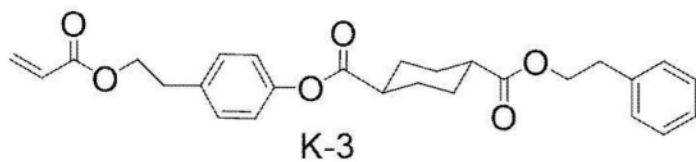
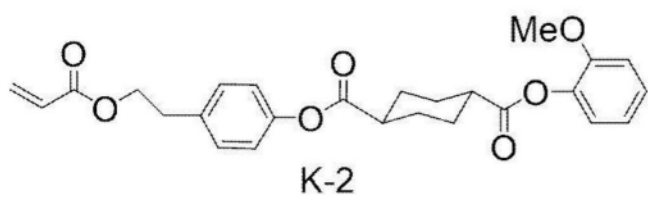
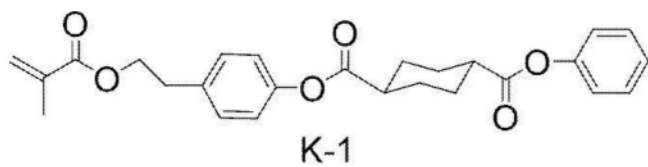
团。

[0131] [化学式2]

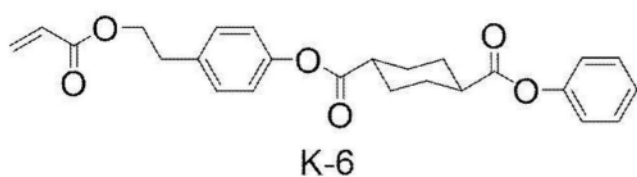
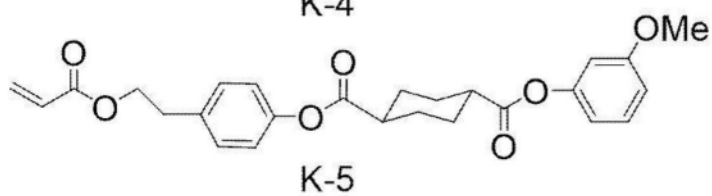
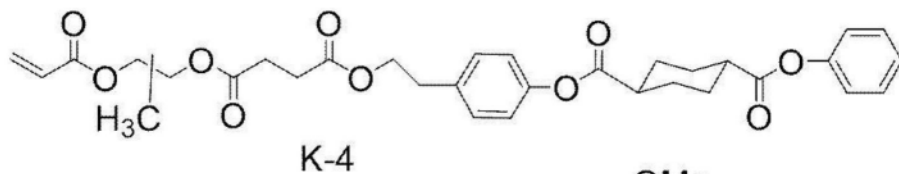


[0133] 作为化合物(I),具体而言,例如可优选举出以下所示的化合物。

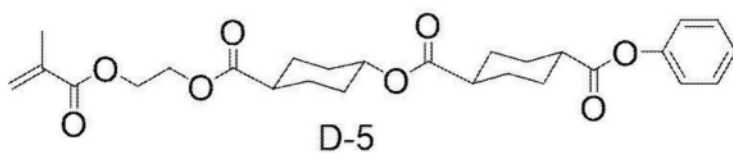
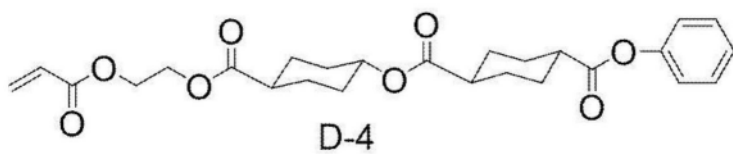
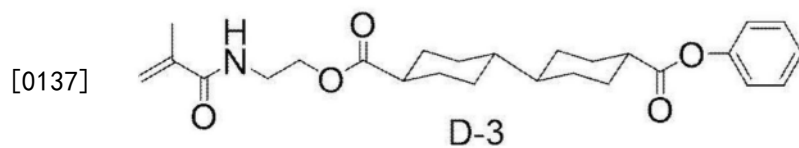
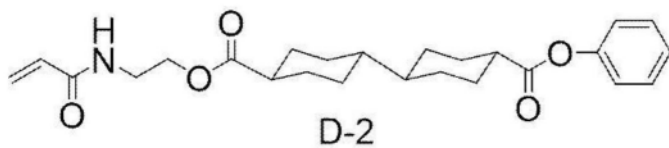
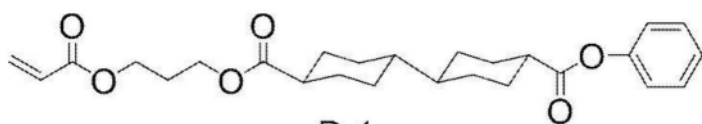
[0134] [化学式3]



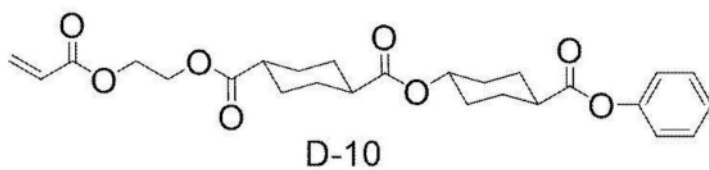
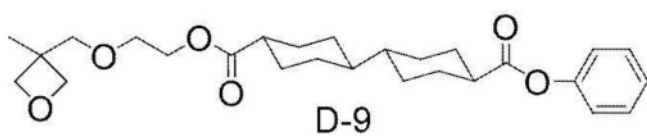
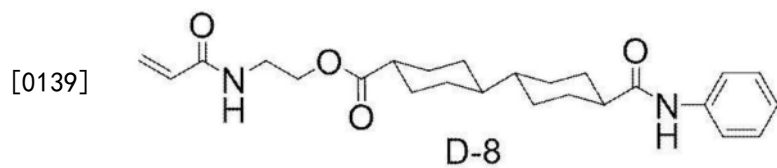
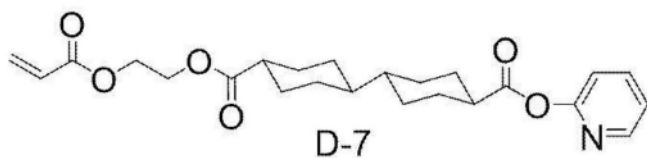
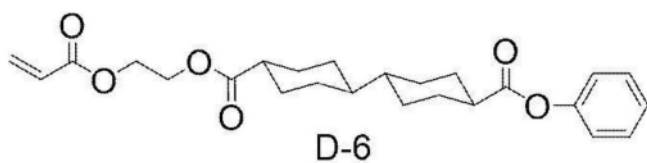
[0135]



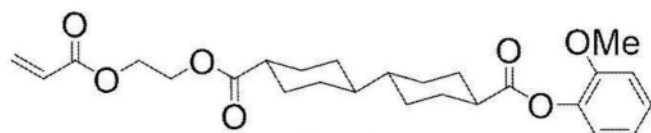
[0136] [化学式4]



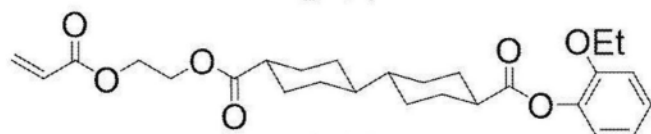
[0138] [化学式5]



[0140] [化学式6]

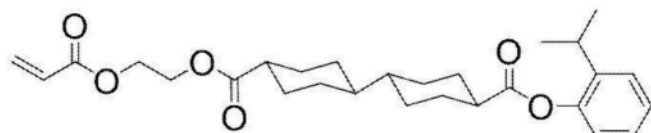


D-11

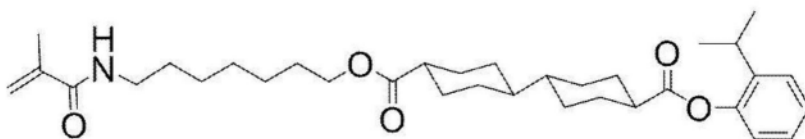


D-12

[0141]

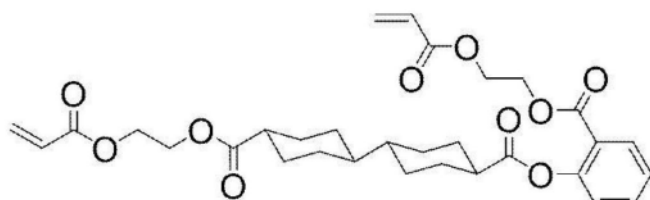


D-13

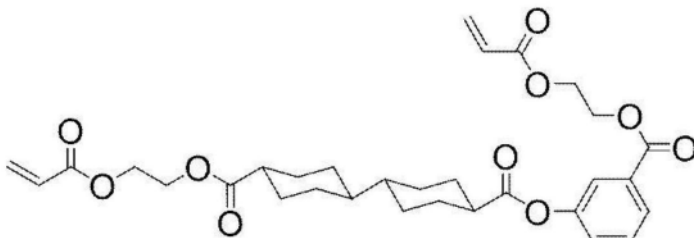


D-14

[0142] [化学式7]

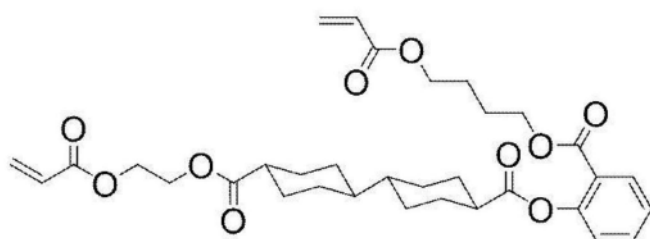


D-15

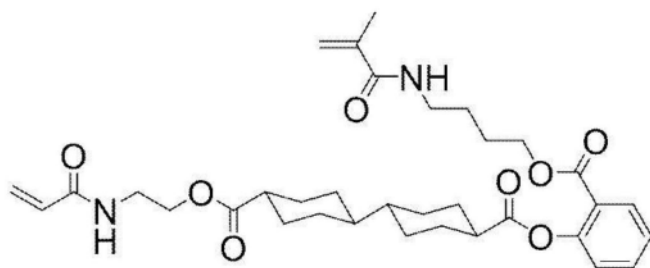


D-16

[0143]



D-17

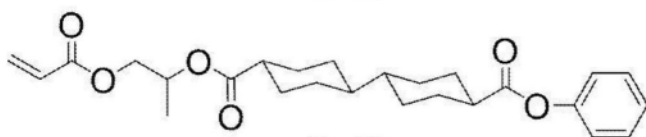


D-18

[0144] [化学式8]



D-19



D-20

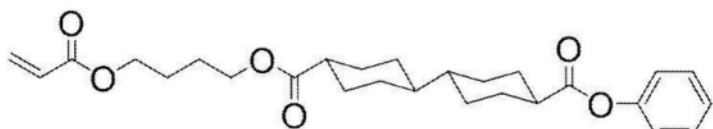


D-21

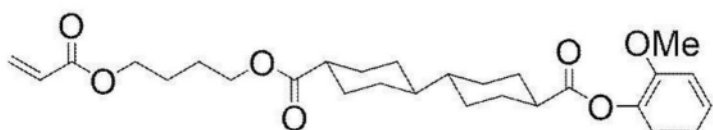
[0145]



D-22

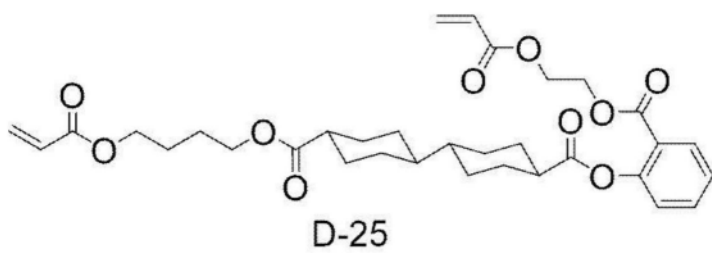


D-23

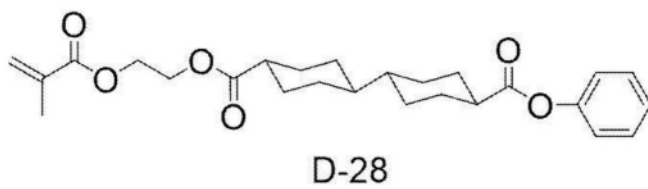
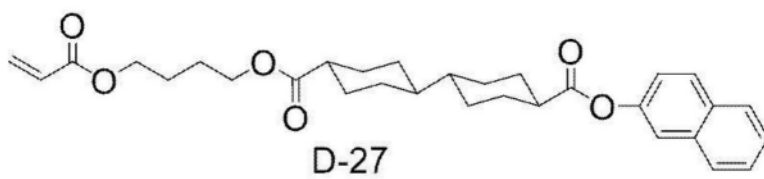
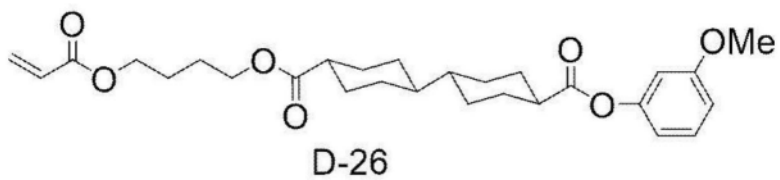


D-24

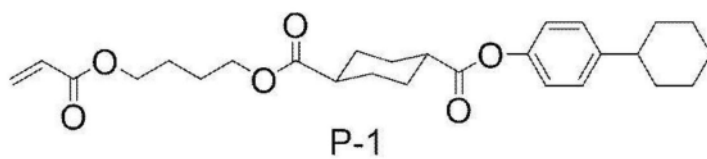
[0146] [化学式9]



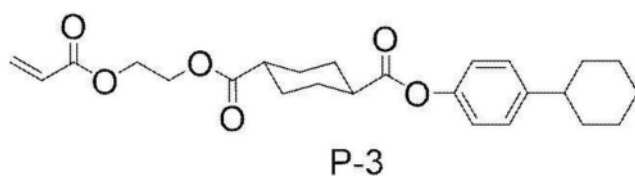
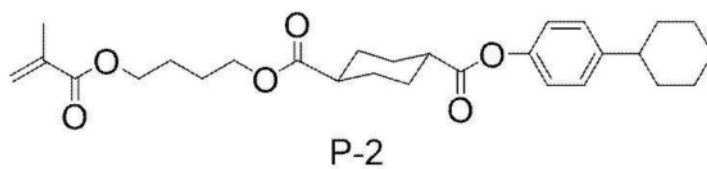
[0147]



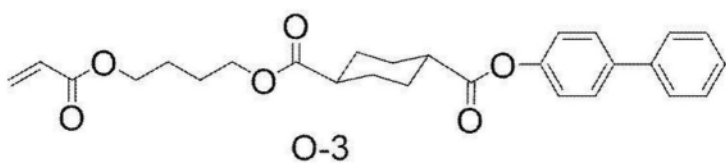
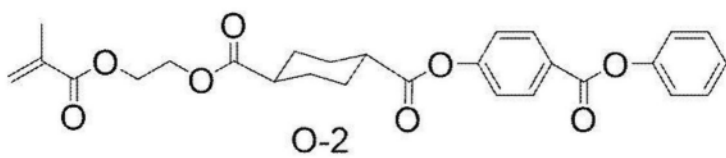
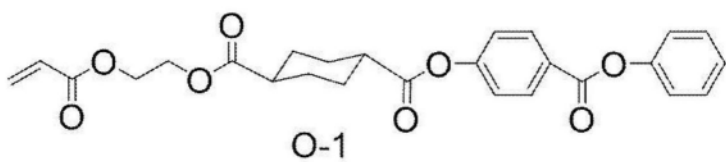
[0148] [化学式10]



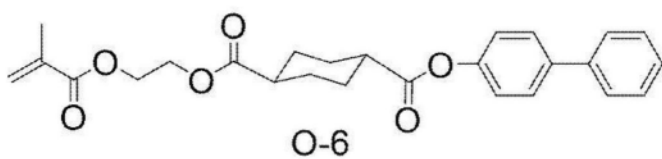
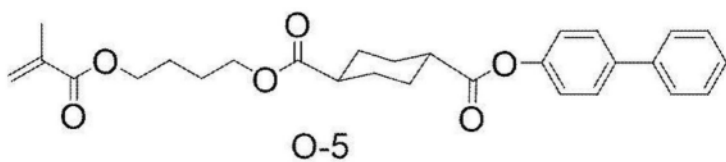
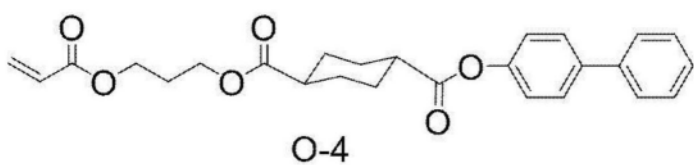
[0149]



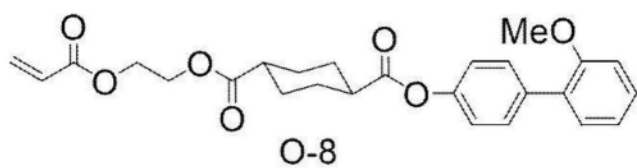
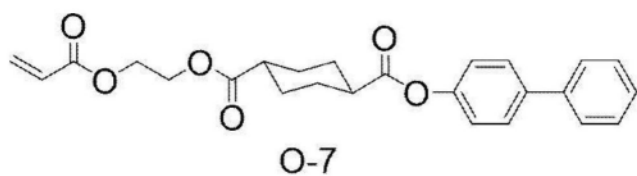
[0150] [化学式11]



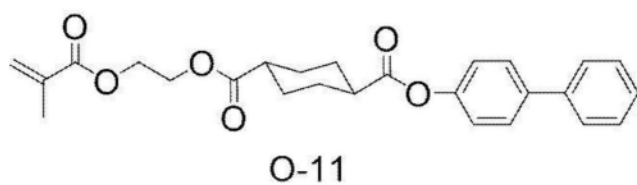
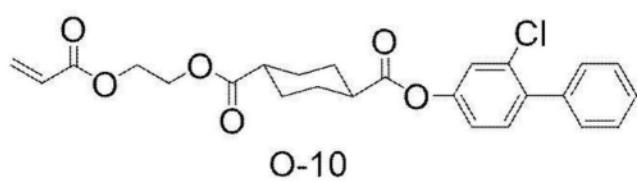
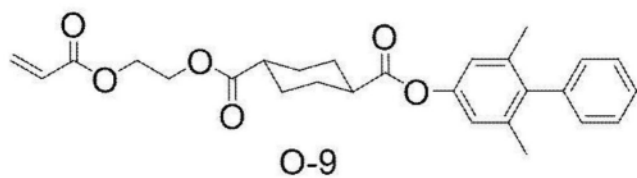
[0151]



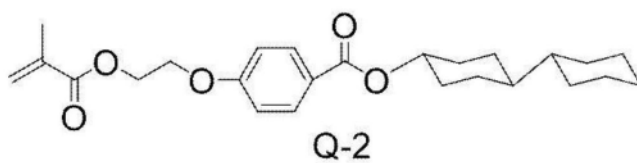
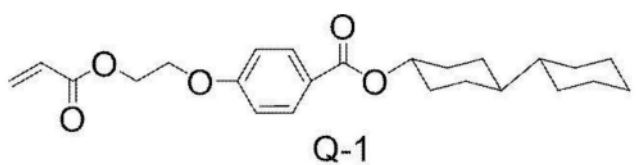
[0152] [化学式12]



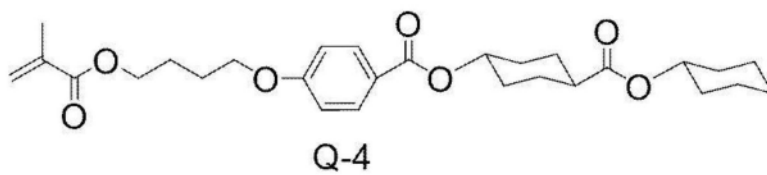
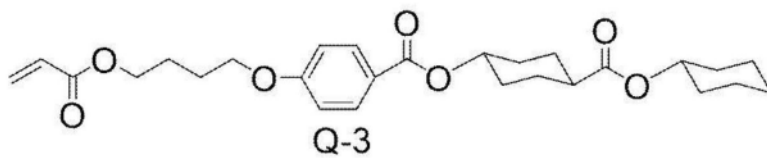
[0153]



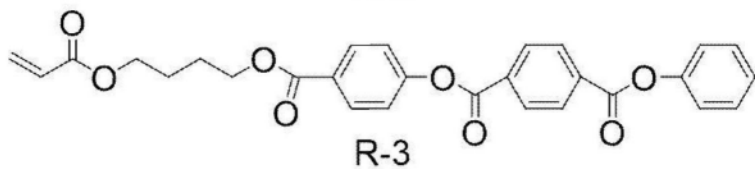
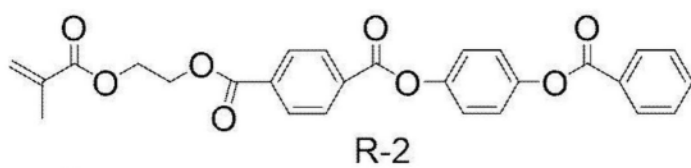
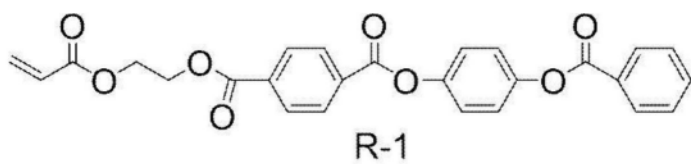
[0154] [化学式13]



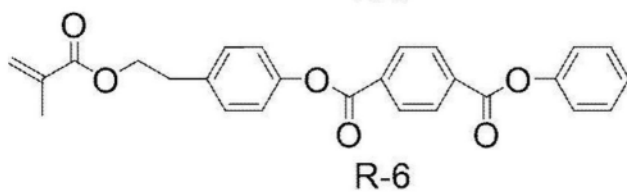
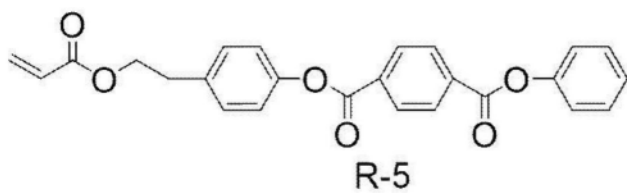
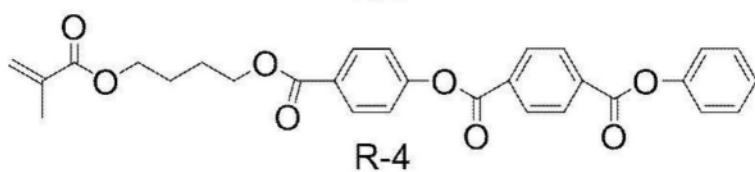
[0155]



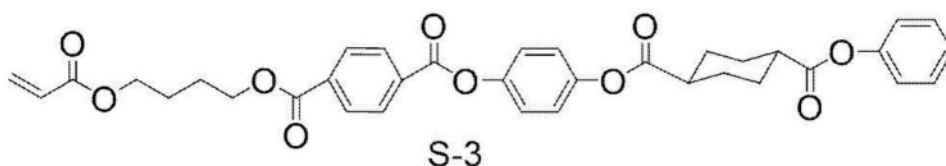
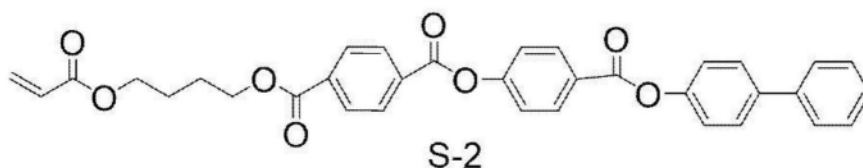
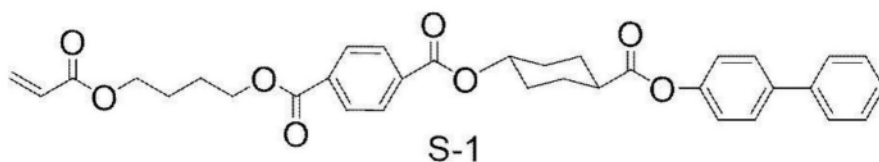
[0156] [化学式14]



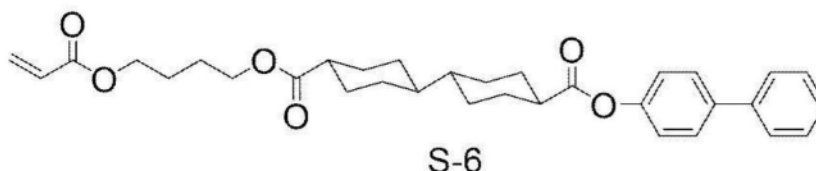
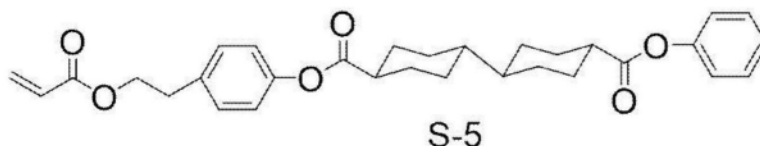
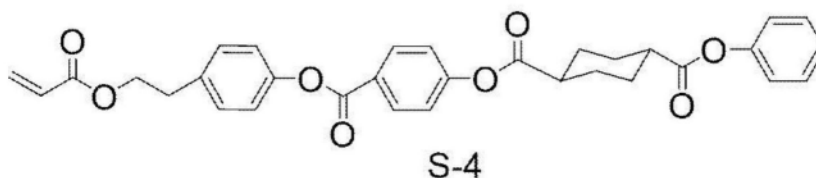
[0157]



[0158] [化学式15]



[0159]



[0160] 化合物(I)的合成方法并无特别限定,能够采用通常的合成方法。例如,在利用酯化的反应的情况下,可举出将醇用作原料的酸氯化、甲苯磺酰化、苯磺酰化、甲磺酰化、使用缩合剂的方法等,在利用酰胺化的反应的情况下,可举出代替醇将胺用作原料的方法等。

[0161] 作为用于反应或后处理及纯化的溶剂,例如可举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类溶剂;四氢呋喃、二噁烷、二乙醚等醚类溶剂;甲苯、二甲苯、正己烷、正庚烷、环己烷等烃系溶剂;二氯甲烷、氯仿等卤素系溶剂;甲醇、乙醇、异丙醇等醇类溶剂;水;等通用溶剂。

[0162] 作为用于反应的碱,例如可举出三乙基胺、二异丙基乙胺、吡啶、二甲基氨基吡啶、N-甲基咪唑等。

[0163] 作为后处理的工序,能够使用分液或晶化、重结晶、硅胶柱层析法等通常的方法进行分离纯化。

[0164] 分液纯化时,作为去除杂质的方法,能够使用盐酸水、碳酸氢钠水溶液、食盐水等进行分离纯化。

[0165] 晶化纯化时,能够使用在上述中记载的通用溶剂进行分离纯化。

[0166] [聚合性组合物]

[0167] 本发明的聚合性组合物为含有上述化合物(I)的聚合性组合物。

[0168] (聚合性液晶化合物)

[0169] 本发明的聚合性组合物优选含有与上述化合物(I)不同的聚合性液晶化合物。

[0170] 在此,聚合性液晶化合物是指具有聚合性基团的液晶化合物。

[0171] 通常,液晶化合物能够根据其形状分为棒状类型和圆盘状类型。而且,分别具有低分子和高分子类型。高分子通常是指聚合度为100以上的高分子(高分子物理・相变动力学,土井正男著,第2页,岩波书店,1992)。

[0172] 本发明中,还能够使用任一液晶化合物,但是优选使用棒状液晶性化合物或盘状液晶性化合物,更优选使用棒状液晶性化合物。

[0173] 本发明中,从上述液晶化合物的固定化的观点考虑,聚合性液晶化合物优选在一个分子中具有2个以上聚合性基团。

[0174] 聚合性基团的种类并无特别限制,优选能够进行加成聚合反应的官能团,优选聚合性烯属不饱和基团或环聚合性基团。更具体而言,可优选举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基、烯丙基等,更优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基。

[0175] 这些聚合性基团之中,从能够更减小液晶分子的倾斜角的理由考虑,聚合性液晶化合物所具有的聚合性基团优选为与上述化合物(I)所具有的聚合性基团不同的聚合性基团。

[0176] 作为棒状液晶性化合物,例如能够优选使用日本特表平11-513019号公报的权利要求1或日本特开2005-289980号公报的[0026]至[0098]段中所记载的化合物,作为盘状液晶性化合物,例如能够优选使用日本特开2007-108732号公报的[0020]至[0067]段、日本特开2010-244038号公报的[0013]至[0108]段中所记载的化合物,但是并不限定于这些。

[0177] 本发明中,作为聚合性液晶化合物,优选使用聚合性近晶液晶化合物。

[0178] 在此,“聚合性近晶液晶化合物”为具有聚合性基团并且显示近晶相的液晶状态的化合物。

[0179] 聚合性近晶液晶化合物所表示的液晶状态优选为高阶近晶相。在此所述的高阶近晶相为近晶A相、近晶B相、近晶D相、近晶E相、近晶F相、近晶G相、近晶H相、近晶I相、近晶J相、近晶K相及近晶L相,其中,优选近晶A相、近晶B相、近晶F相、近晶I相、倾斜的近晶F相及倾斜的近晶I相,更优选近晶A相、近晶B相。

[0180] 作为这种聚合性近晶液晶化合物,例如可举出日本特开2013-033249号公报的[0043]至[0055]段中所记载的化合物。

[0181] 并且,本发明中,作为上述聚合性液晶化合物,能够使用逆波长色散性液晶化合物。

[0182] 在此,本说明书中,“逆波长色散性”液晶化合物是指,在测定使用该化合物制作的相位差膜的特定波长(可见光范围)中的面内延迟(Re)值时,随着测定波长变大,Re值相等或变高。

[0183] 并且,逆波长色散性液晶化合物只要为如上述那样能够形成逆波长色散性薄膜的化合物,则并无特别限定,例如能够使用日本特开2008-297210号公报中所记载的由通式(I)表示的化合物(尤其,[0034]至[0039]段中所记载的化合物)、日本特开2010-084032号公报中所记载的由通式(1)表示的化合物(尤其,[0067]至[0073]段中所记载的化合物)、日

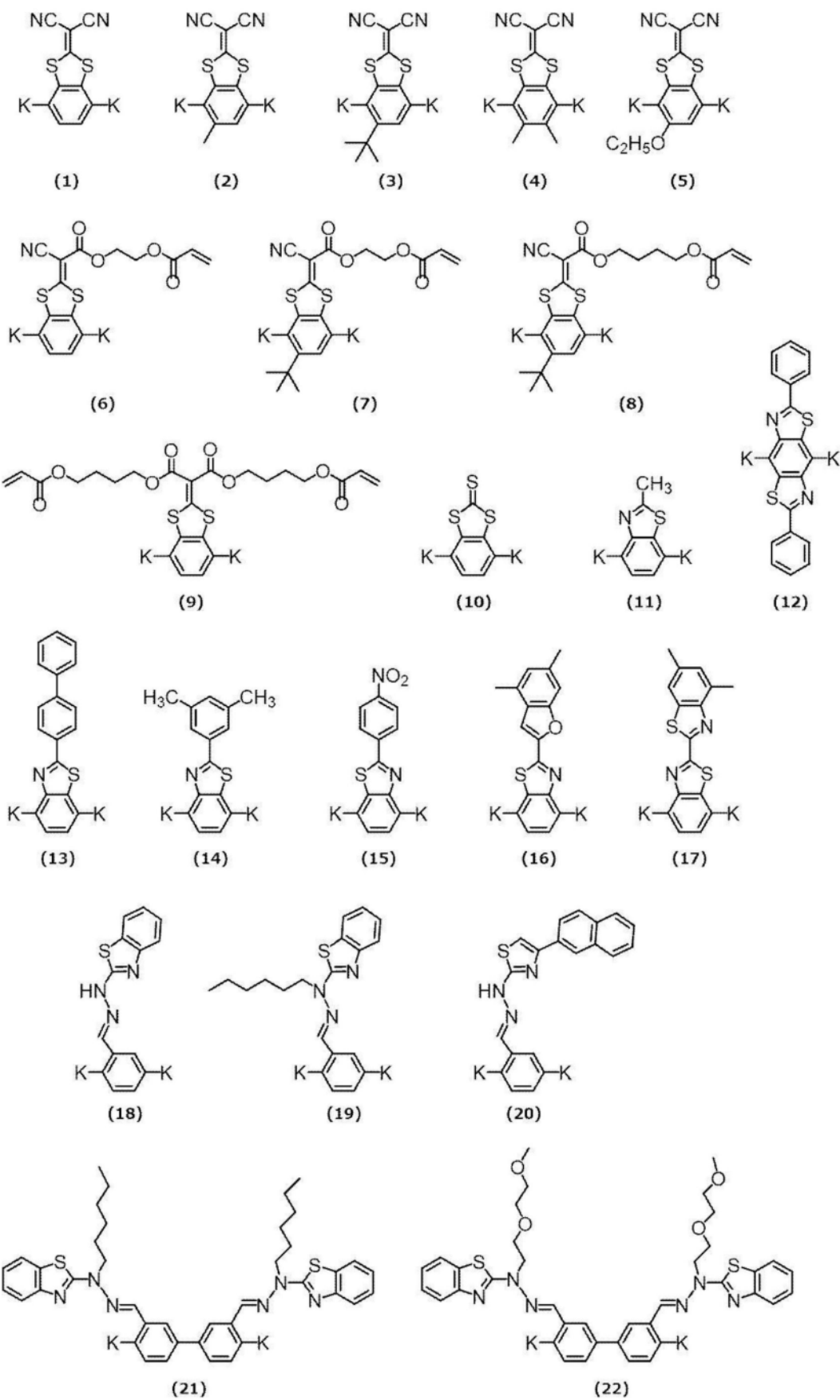
本特开2016-053709号公报中所记载的由通式(II)表示的化合物(尤其,[0036]至[0043]段中所记载的化合物)及日本特开2016-081035公报中所记载的由通式(1)表示的化合物(尤其,[0043]至[0055]段中所记载的化合物)等。

[0184] 并且,从提高逆波长色散性的理由考虑,作为上述聚合性液晶化合物,可优选举出由下述式(1)~(22)表示的化合物,具体而言,作为由下述式(1)~(22)中的K(侧链结构),可分别举出具有下述表1~表3所示的侧链结构的化合物。

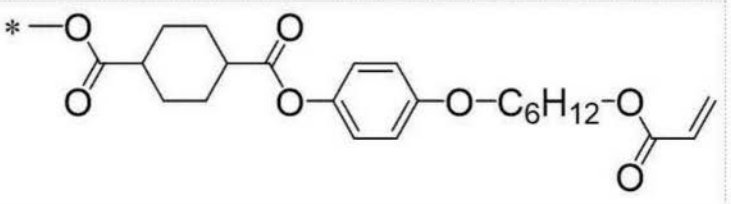
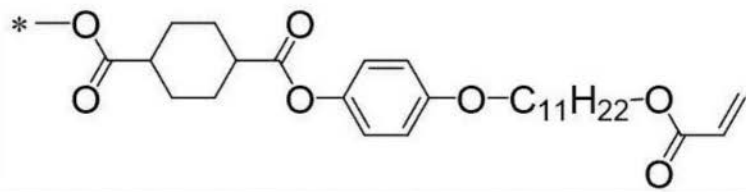
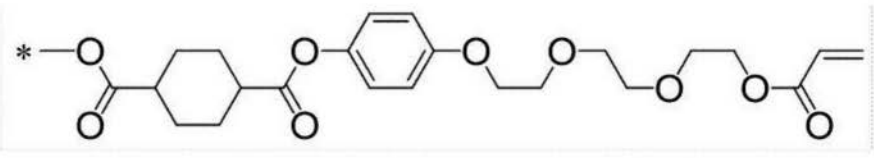
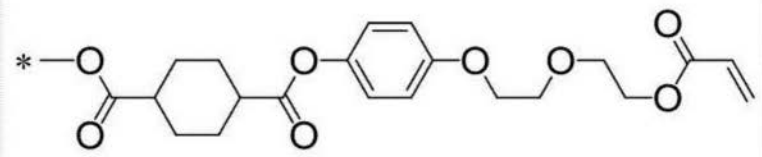
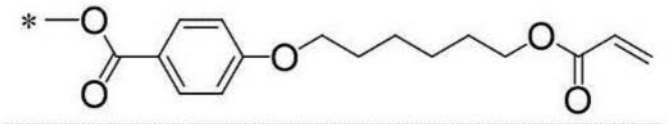
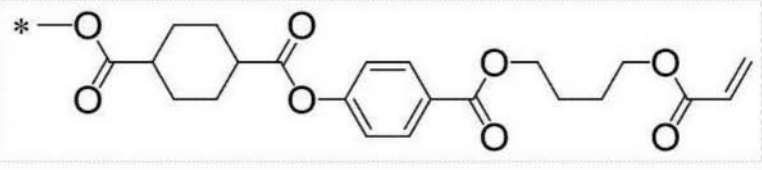
[0185] 另外,下述表1~表3中,K的侧链结构所示的“\*”表示与芳香环的键合位置。

[0186] 并且,由下述表2中的1-2及下述表3中的2-2表示的侧链结构中,分别与丙烯酰氧基及甲基丙烯酰基邻接的基团表示亚丙基(甲基经亚乙基取代的基团),且表示甲基的位置不同的位置异构体的混合物。

[0187] [化学式16]



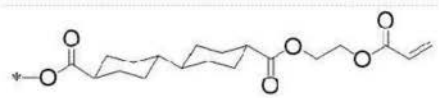
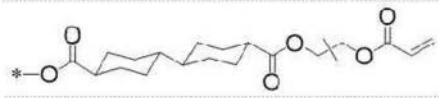
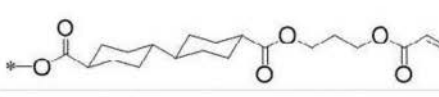
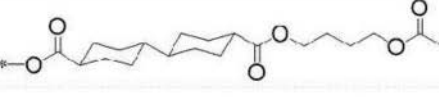
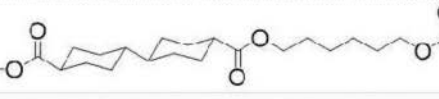
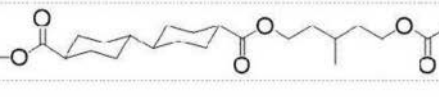
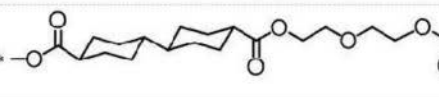
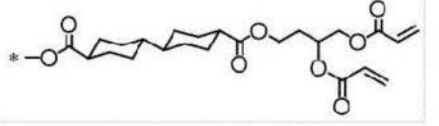
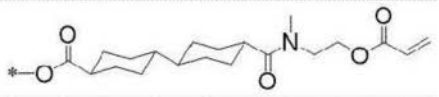
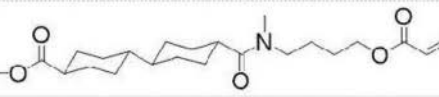
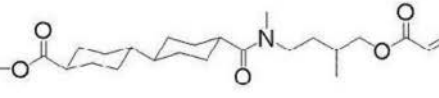
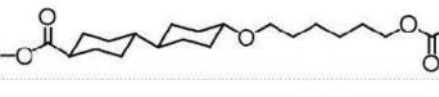
[0189] [表1]

| 表1  | K (侧链结构)                                                                             |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-1 |    |
| 1-2 |    |
| 1-3 |    |
| 1-4 |   |
| 1-5 |  |
| 1-6 |  |

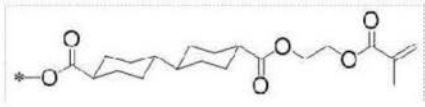
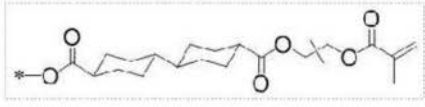
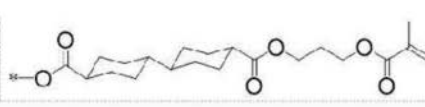
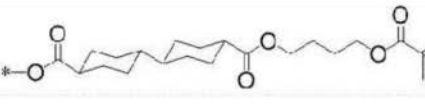
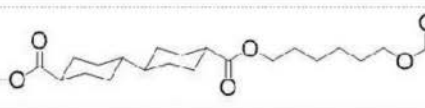
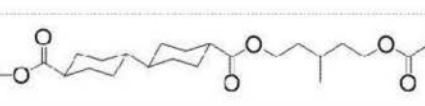
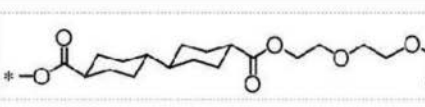
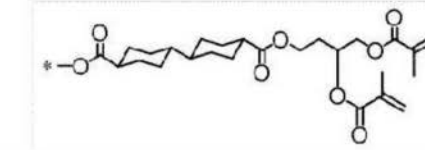
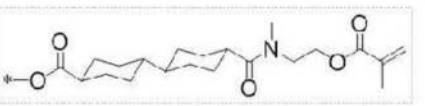
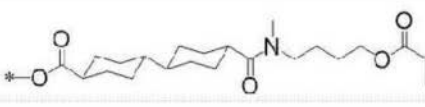
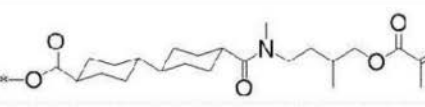
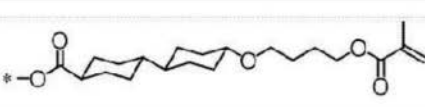
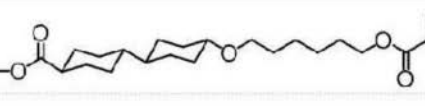
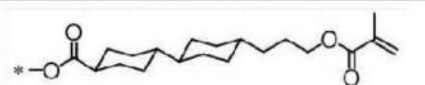
[0190]

[0191] [表2]

[0192]

| 表2   | K (侧链结构)                                                                            |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 2-1  |    |
| 2-2  |    |
| 2-3  |    |
| 2-4  |    |
| 2-5  |    |
| 2-6  |    |
| 2-7  |   |
| 2-8  |  |
| 2-9  |  |
| 2-10 |  |
| 2-11 |  |
| 2-12 |  |
| 2-13 |  |
| 2-14 |  |

[0193] [表3]

| 表3   | K (侧链结构)                                                                            |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 3-1  |    |
| 3-2  |    |
| 3-3  |    |
| 3-4  |    |
| 3-5  |    |
| 3-6  |    |
| 3-7  |   |
| 3-8  |  |
| 3-9  |  |
| 3-10 |  |
| 3-11 |  |
| 3-12 |  |
| 3-13 |  |
| 3-14 |  |

[0194]

[0195] 并且,本发明中,作为上述聚合性液晶化合物,能够使用正波长色散性液晶化合物。尤其,优选与上述逆波长色散性液晶化合物一同使用正波长色散性液晶化合物。

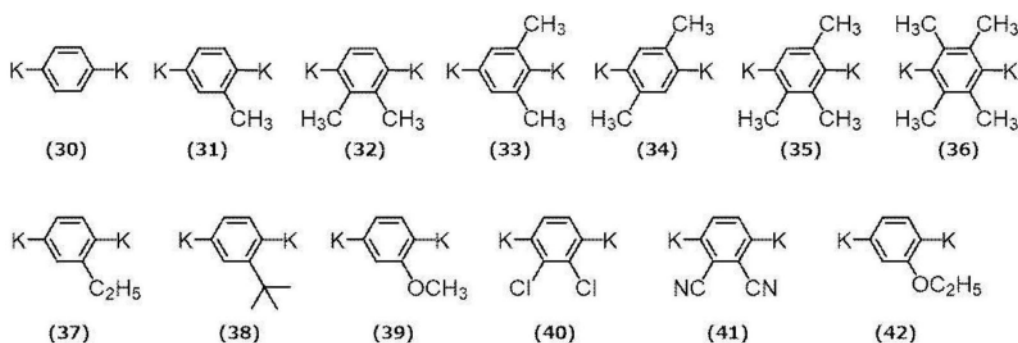
[0196] 在此,本说明书中,“正波长色散性”液晶化合物是指,在测定使用该化合物制作的相位差膜的特定波长(可见光范围)中的面内延迟(Re)值时,随着测定波长变大,Re值变低。

[0197] 作为正波长色散性液晶化合物,例如可优选举出由下述式(30)~(53)表示的化合物,具体而言,作为下述式(30)~(53)中的K(侧链结构),可分别举出具有上述表2及表3所示的侧链结构的化合物。

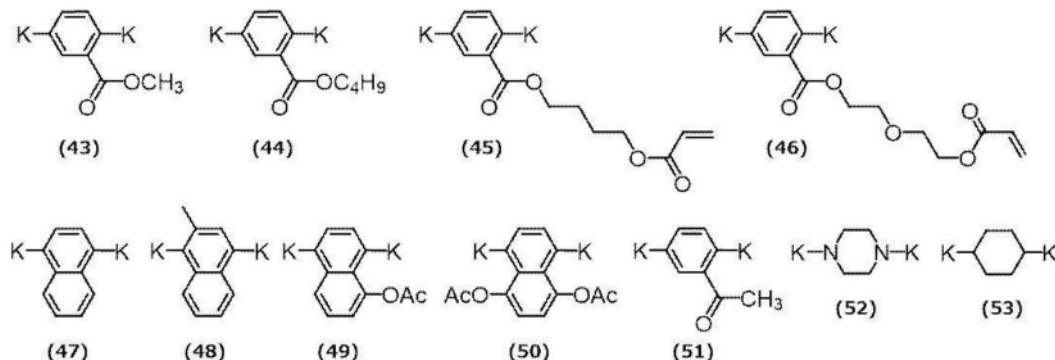
[0198] 另外,上述表2及表3中,K的侧链结构所示的“\*”表示与由下述式(30)~(53)中的苯环、哌嗪环或环己烷环的键合位置。

[0199] 并且,由上述表2中的1-2及上述表3中的2-2表示的侧链结构中,分别与丙烯酰氧基及甲基丙烯酰基邻接的基团表示亚丙基(甲基经亚乙基取代的基团),且表示甲基的位置不同的位置异构体的混合物。

[0200] [化学式17]



[0201]



[0202] (聚合引发剂)

[0203] 优选本发明的聚合性组合物含有聚合引发剂。

[0204] 优选所使用的聚合引发剂为通过紫外线照射而能够引发聚合反应的光聚合引发剂。

[0205] 作为光聚合引发剂,例如可举出 $\alpha$ -羰基化合物(记载于美国专利第2367661号、美国专利第2367670号的各说明书)、偶姻醚(记载于美国专利第2448828号说明书)、 $\alpha$ -烃取代芳香族偶姻化合物(记载于美国专利第2722512号说明书)、多核醌化合物(记载于美国专利第3046127号、美国专利第2951758号的各说明书)、三芳基咪唑二聚体和对氨基苯基酮的组合(记载于美国专利第3549367号说明书)、吡啶及吩嗪化合物(记载于日本特开昭60-105667号公报、美国专利第4239850号说明书)及噁二唑化合物(记载于美国专利第4212970号说明书)、酰基磷氧化合物(记载于日本特公昭63-40799号公报、日本特公平5-29234号公报、日本特开平10-95788号公报、日本特开平10-29997号公报)等。

[0206] 并且,本发明中,聚合引发剂也优选为脒型聚合引发剂,作为其具体例,可举出国际公开第2017/170443号的[0049]~[0052]段中所记载的引发剂。

[0207] (溶剂)

[0208] 从形成后述的本发明的固化物(例如,光学各向异性层)的操作性等观点考虑,本发明的聚合性组合物优选含有溶剂。

[0209] 作为溶剂,具体而言,例如可举出酮类(例如,丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、环己酮、环戊酮等)、醚类(例如,二噁烷、四氢呋喃等)、脂肪族烃类(例如,己烷等)、脂环式烃类(例如,环己烷等)、芳香族烃类(例如,甲苯、二甲苯、三甲苯等)、卤代碳类(例如,二氯甲烷、二氯乙烷、二氯苯、氯甲苯等)、酯类(例如,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等)、水、醇类(例如,乙醇、异丙醇、丁醇、环己醇等)、溶纤剂类(例如,甲基溶纤剂、乙基溶纤剂等)、溶纤剂乙酸酯类、亚砷类(例如,二甲基亚砷等)、酰胺类(例如,二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等)等,可以单独使用它们中的1种,也可以同时使用2种以上。

[0210] (流平剂)

[0211] 从将后述的本发明的固化物的表面保持为平滑并且容易进行取向控制的观点考虑,本发明的聚合性组合物优选含有流平剂。

[0212] 作为这种流平剂,从相对于添加量的流平效果高的理由考虑,优选氟系流平剂或硅系流平剂,从不易引起渗出(起霜、渗漏)的观点考虑,更优选氟系流平剂。

[0213] 作为流平剂,具体而言,例如可举出日本特开2007-069471号公报的[0079]~[0102]段中所记载的化合物、日本特开2013-047204号公报中所记载的由通式(I)表示的化合物(尤其,[0020]~[0032]段中所记载的化合物)、日本特开2012-211306号公报中所记载的由通式(I)表示的化合物(尤其,[0022]~[0029]段中所记载的化合物)、日本特开2002-129162号公报中所记载的由通式(I)表示的液晶取向促进剂(尤其,[0076]~[0078]及[0082]~[0084]段中所记载的化合物)、日本特开2005-099248号公报中所记载的由通式(I)、(II)及(III)表示的化合物(尤其,[0092]~[0096]段中所记载的化合物)等。另外,可以兼备作为后述的取向控制剂的功能。

[0214] (取向控制剂)

[0215] 根据需要,本发明的聚合性组合物能够含有取向控制剂。

[0216] 通过取向控制剂,除了均匀取向以外,还能够形成垂直取向(Vertical取向)、倾斜取向、混合取向、胆甾醇取向等各种取向状态,并且,能够更均匀且更精密地控制并实现特定的取向状态。

[0217] 作为促进均匀取向的取向控制剂,例如能够使用低分子的取向控制剂或高分子的取向控制剂。

[0218] 作为低分子的取向控制剂,例如能够参考日本特开2002-20363号公报的[0009]~[0083]段、日本特开2006-106662号公报的[0111]~[0120]段、及日本特开2012-211306公报的[0021]~[0029]段的记载,且该内容被编入本申请说明书中。

[0219] 并且,作为高分子的取向控制剂,例如能够参考日本特开2004-198511号公报的[0021]~[0057]段、及日本特开2006-106662号公报的[0121]~[0167]段,且该内容被编入本申请说明书中。

[0220] 并且,作为形成或促进垂直取向的取向控制剂,例如可举出硼酸化合物、镨盐化合

物,具体而言,能够参考日本特开2008-225281号公报的[0023]~[0032]段、日本特开2012-208397号公报的[0052]~[0058]段、日本特开2008-026730号公报的[0024]~[0055]段、日本特开2016-193869号公报的[0043]~[0055]段等中所记载的化合物,且该内容被编入本申请说明书中。

[0221] 另一方面,关于胆甾醇取向,能够通过在本发明的组合物中加入手性剂来实现,且能够根据其手性方向来控制胆甾醇取向的回旋方向。

[0222] 另外,能够根据手性剂的取向限制力来控制胆甾醇取向的间距。

[0223] 相对于组合物中的总固体成分质量,含有取向控制剂时的含量优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~5质量%。若含量在该范围内,则能够获得实现所期望的取向状态,并且没有析出、相分离、取向缺陷等,而均匀且高透明性的固化物。

[0224] 这些取向控制剂还能够赋予聚合性官能团、尤其能够赋予能够与本发明的组合物中所包含的化合物(I)聚合的聚合性官能团。

[0225] (其他成分)

[0226] 本发明的聚合性组合物还可以含有除了上述成分以外的成分,例如可举出表面活性剂、倾斜角控制剂、取向助剂、增塑剂及交联剂等。

[0227] [固化物]

[0228] 本发明的固化物为固化上述本发明的聚合性组合物而成的固化物。

[0229] 在此,在本发明的聚合性组合物例如与上述化合物(I)一同含有与化合物(I)不同的聚合性液晶化合物的情况下,通过聚合本发明的聚合性组合物,能够以固化物形式形成光学各向异性层。

[0230] 作为固化物的形成方法,例如可举出使用上述本发明的聚合性组合物制成所期望的取向状态之后,通过聚合进行固定化的方法等。

[0231] 在此,聚合条件并无特别限定,但是通过光照射的聚合中,优选使用紫外线。照射量优选为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ ,更优选为 $20\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ ,进一步优选为 $30\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 3\text{J}/\text{cm}^2$ ,尤其优选为 $50 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。并且,为了促进聚合反应,可以在加热条件下实施。

[0232] 另外,本发明中,固化物能够形成于后述的本发明的光学膜中的任意的支撑体上、后述的本发明的偏振片中的起偏器上。

[0233] 本发明的固化物优选为满足下述式(II)的光学各向异性层。

[0234]  $0.50 < \text{Re}(450)/\text{Re}(550) < 1.00 \cdots \cdots (\text{II})$

[0235] 其中,上述式(II)中,Re(450)表示光学各向异性层的波长450nm下的面内延迟,Re(550)表示光学各向异性层的波长550nm下的面内延迟。另外,在本说明书中,在未指定延迟的测定波长的情况下,测定波长设为550nm。

[0236] 并且,面内延迟及厚度方向的延迟的值是指使用AxoScan OPMF-1(Opto Science, Inc.制造)并使用测定波长的光测定的值。

[0237] 具体而言,用AxoScan OPMF-1输入平均折射率 $((N_x+N_y+N_z)/3)$ 及膜厚 $(d(\mu\text{m}))$ ,由此计算

[0238] 慢轴方向( $^\circ$ )

[0239]  $\text{Re}(\lambda) = R0(\lambda)$

[0240]  $R_{th}(\lambda) = ((n_x+n_y)/2-n_z) \times d$ 。

- [0241] 另外,  $R_0(\lambda)$  显示为利用 AxoScan OPMF-1 计算的数值, 但是指  $Re(\lambda)$ 。
- [0242] 并且, 这种光学各向异性层优选为正 A 板或正 C 板, 更优选为正 A 板。
- [0243] 在此, 正 A 板 (positive A plate) 和正 C 板 (positive C plate) 定义为如下。
- [0244] 当将薄膜面内的慢轴方向 (面内的折射率最大的方向) 的折射率设为  $n_x$ , 将在面内与面内的慢轴正交的方向的折射率设为  $n_y$ , 将厚度方向的折射率设为  $n_z$  时, 正 A 板满足式 (A1) 的关系, 正 C 板满足式 (C1) 的关系。另外, 正 A 板的  $R_{th}$  表示正值, 正 C 板的  $R_{th}$  表示负值。
- [0245] 式 (A1)  $n_x > n_y \approx n_z$
- [0246] 式 (C1)  $n_z > n_x \approx n_y$
- [0247] 另外, 所谓上述“ $\approx$ ”, 不仅包含两者完全相同的情况, 还包含两者实质上相同的情况。
- [0248] 所谓“实质上相同”, 在正 A 板中, 例如, 即使在  $(n_y - n_z) \times d$  (其中,  $d$  为薄膜的厚度) 为  $-10 \sim 10\text{nm}$ 、优选为  $-5 \sim 5\text{nm}$  的情况下也包含于“ $n_y \approx n_z$ ”中, 即使在  $(n_x - n_z) \times d$  为  $-10 \sim 10\text{nm}$ 、优选为  $-5 \sim 5\text{nm}$  的情况下也包含于“ $n_x \approx n_z$ ”中。并且, 在正 C 板中, 例如, 即使在  $(n_x - n_y) \times d$  (其中,  $d$  为薄膜的厚度) 为  $0 \sim 10\text{nm}$ 、优选为  $0 \sim 5\text{nm}$  的情况下也包含于“ $n_x \approx n_y$ ”中。
- [0249] 在光学各向异性层为正 A 板的情况下, 从作为  $\lambda/4$  板发挥作用的观点考虑,  $Re(550)$  优选为  $100 \sim 180\text{nm}$ , 更优选为  $120 \sim 160\text{nm}$ , 进一步优选为  $130 \sim 150\text{nm}$ , 尤其优选为  $130 \sim 140\text{nm}$ 。
- [0250] 在此, “ $\lambda/4$  板”是指具有  $\lambda/4$  功能的板, 具体而言, 是指具有将某一特定的波长的直线偏振光转换为圆偏振光 (或将圆偏振光转换为直线偏振光) 的功能的板。
- [0251] [光学膜]
- [0252] 本发明的光学膜为具有本发明的固化物的光学膜。
- [0253] 图 1A、图 1B 及图 1C (以下, 在无需特别区分这些附图的情况下, 简称为“图 1”。) 分别是表示本发明的光学膜的一例的示意性剖视图。
- [0254] 另外, 图 1 为示意图, 各层的厚度的关系、位置关系等不一定与实际一致, 图 1 中所示的支撑体、取向膜及硬涂层均为任意的构成部件。
- [0255] 图 1 所示的光学膜 10 依次具有支撑体 16、取向膜 14、作为固化物的光学各向异性层 12。
- [0256] 并且, 如图 1B 所示, 光学膜 10 可以在支撑体 16 的与设置有取向膜 14 的侧相反的一侧具有硬涂层 18, 如图 1C 所示, 可以在光学各向异性层 12 的与设置有取向膜 14 的侧相反的一侧具有硬涂层 18。
- [0257] 以下, 对本发明的光学膜中所使用的各种部件进行详细说明。
- [0258] [固化物]
- [0259] 本发明的光学膜所具有的固化物为上述本发明的固化物。
- [0260] 本发明的光学膜中, 关于上述固化物的厚度并无特别限定, 但是在用作光学各向异性层的情况下, 优选为  $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ , 更优选为  $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 。
- [0261] [支撑体]
- [0262] 如上所述, 本发明的光学膜可以具有支撑体作为用于形成固化物的基材。
- [0263] 优选这种支撑体为透明, 具体而言, 优选透光率为 80% 以上。
- [0264] 作为这种支撑体, 例如可举出玻璃基板、聚合物薄膜, 作为聚合物薄膜的材料, 可

举出纤维素系聚合物;聚甲基丙烯酸甲酯、含有内酯环的聚合物等具有丙烯酸酯聚合物的丙烯酸系聚合物;热塑性降冰片烯系聚合物;聚碳酸酯系聚合物;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系聚合物;聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)等苯乙烯系聚合物;聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烃系聚合物;氯乙烯系聚合物;尼龙、芳香族聚酰胺等酰胺系聚合物;酰亚胺系聚合物;砜系聚合物;聚醚砜系聚合物;聚醚醚酮系聚合物;聚苯硫醚系聚合物;偏二氯乙烯系聚合物;乙烯醇系聚合物;乙烯醇缩丁醛系聚合物;芳酯系聚合物;聚甲醛系聚合物;环氧系聚合物;或混合这些聚合物而成的聚合物。

[0265] 并且,也可以是后述的起偏器兼作这种支撑体的方式。

[0266] 本发明中,对于上述支撑体的厚度,并无特别限定,但是优选为 $5 \sim 60\mu\text{m}$ ,更优选为 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0267] (取向膜)

[0268] 本发明的光学膜具有上述的任意的支撑体时,优选在支撑体与固化物之间具有取向膜。另外,也可以是上述的支撑体兼作取向膜的方式。

[0269] 取向膜通常将聚合物作为主要成分。作为取向膜用聚合物材料,在多个文献中有记载,能够获得多个市售品。

[0270] 优选本发明中所利用的聚合物材料为聚乙烯醇或聚酰亚胺及其衍生物。尤其优选改性或未改性的聚乙烯醇。

[0271] 关于本发明中能够使用的取向膜,例如可举出国际公开第01/88574号的43页24行~49页8行中所记载的取向膜;日本专利第3907735号公报的[0071]至[0095]段中所记载的改性聚乙烯醇;日本特开2012-155308号公报中所记载的通过液晶取向剂形成的液晶取向膜等。

[0272] 本发明中,从通过在形成取向膜时不与取向膜表面接触而能够防止面形态恶化的理由考虑,还优选利用光取向膜来作为取向膜。

[0273] 作为光取向膜,并无特别限定,但是能够使用国际公开第2005/096041号的[0024]~[0043]段中所记载的聚酰胺化合物、聚酰亚胺化合物等聚合物材料;日本特开2012-155308号公报中所记载的通过具有光取向性基团的液晶取向剂形成的液晶取向膜;Rolic Technologies公司制造的商品名称LPP-JP265CP等。

[0274] 并且,本发明中,上述取向膜的厚度,并无特别限定,但是从缓和能够存在于支撑体上的表面凹凸来形成膜厚均匀的光学各向异性层的观点考虑,优选为 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.01 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0275] (硬涂层)

[0276] 为了赋予薄膜的物理强度,优选本发明的光学膜具有硬涂层。具体而言,可以在支撑体的与设置有取向膜的侧相反的一侧具有硬涂层(参考图1B),也可以在光学各向异性层的与设置有取向膜的侧相反的一侧具有硬涂层(参考图1C)。

[0277] 作为硬涂层,能够使用日本特开2009-98658号公报的[0190]至[0196]段中所记载的硬涂层。

[0278] (紫外线吸收剂)

[0279] 考虑外部光(尤其,紫外线)的影响,本发明的光学膜优选包含紫外线(UV)吸收剂。

[0280] 紫外线吸收剂可以包含于本发明的固化物中,也可以包含于构成本发明的光学膜

的除固化物以外的部件中。作为除固化物以外的部件,例如可优选出支撑体。

[0281] 作为紫外线吸收剂,能够使用能够显现紫外线吸收性的任何现有公知的紫外线吸收剂。这种紫外线吸收剂中,从紫外线吸收性高且获得图像显示装置中所使用的紫外线吸收能力(紫外线截止能力)的观点考虑,优选使用苯并三唑系或羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂。

[0282] 并且,为了扩大紫外线的吸收宽度,能够同时使用2种以上的极大吸收波长不同的紫外线吸收剂。

[0283] 作为紫外线吸收剂,具体而言,例如可举出日本特开2012-18395公报的[0258]~[0259]段中所记载的化合物、日本特开2007-72163号公报的[0055]~[0105]段中所记载的化合物等。

[0284] 并且,作为市售品,能够使用Tinuvin400、Tinuvin405、Tinuvin460、Tinuvin477、Tinuvin479及Tinuvin1577(均由BASF公司制造)等。

[0285] [偏振片]

[0286] 本发明的偏振片具有上述的本发明的光学膜和起偏器。

[0287] 并且,在上述的本发明的作为固化物的光学各向异性层为 $\lambda/4$ 板(正A板)的情况下,本发明的偏振片能够用作圆偏振片。

[0288] 并且,关于本发明的偏振片,在上述的本发明的作为固化物的光学各向异性层为 $\lambda/4$ 板(正A板)的情况下, $\lambda/4$ 板的慢轴与后述的起偏器的吸收轴所形成的角度优选为 $30 \sim 60^\circ$ ,更优选为 $40 \sim 50^\circ$ ,进一步优选为 $42 \sim 48^\circ$ ,尤其优选为 $45^\circ$ 。

[0289] 在此, $\lambda/4$ 板的“慢轴”是指在 $\lambda/4$ 板的面内折射率成为最大的方向,起偏器的“吸收轴”是指吸光度最高的方向。

[0290] (起偏器)

[0291] 关于本发明的偏振片所具有的起偏器,只要为具有将光转换为特定的直线偏振光的功能的部件,则并无特别限定,能够利用以往公知的吸收型起偏器及反射型起偏器。

[0292] 作为吸收型起偏器,可使用碘系起偏器、利用了二色性染料的染料系起偏器及多烯系起偏器等。在碘系起偏器及染料系起偏器中,具有涂布型起偏器和拉伸型起偏器,均能够应用,但是优选使碘或二色性染料吸附于聚乙烯醇上并进行拉伸而制作的起偏器。

[0293] 并且,作为通过在基材上形成有聚乙烯醇层的层叠薄膜的状态下实施拉伸及染色而获得起偏器的方法,能够举出日本专利第5048120号公报、日本专利第5143918号公报、日本专利第4691205号公报、日本专利第4751481号公报、日本专利第4751486号公报,还能够优选利用这些与起偏器相关的公知的技术。

[0294] 作为反射型起偏器,可使用层叠双折射不同的薄膜而得的起偏器、线栅型起偏器、组合具有选择性反射区域的胆甾醇液晶和 $1/4$ 波长板而得的起偏器等。

[0295] 其中,从密合性更加优异的观点考虑,优选包含聚乙烯醇系树脂(包含 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ 来作为重复单元的聚合物。尤其,选自包含聚乙烯醇及乙烯-乙醇共聚物的组中的至少一个)的起偏器。

[0296] 本发明中,起偏器的厚度并无特别限定,但是优选为 $3\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ ,更优选为 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

[0297] (粘合剂层)

[0298] 本发明的偏振片中,可以在本发明的光学膜中的固化物与起偏器之间配置有粘合剂层。

[0299] 作为用于层叠固化物和起偏器的粘合剂层,例如表示通过动态粘弹性测定装置测定的储能模量 $G'$ 与损耗弹性模量 $G''$ 之比( $\tan\delta=G''/G'$ )为0.001~1.5的物质,包含所谓的粘合剂或容易蠕变的物质等。作为本发明中能够使用的粘合剂,例如可举出聚乙烯醇系粘合剂,但是并不限于此。

[0300] [图像显示装置]

[0301] 本发明的图像显示装置为具有本发明的光学膜或本发明的偏振片的图像显示装置。

[0302] 本发明的图像显示装置中所使用的显示元件,并无特别限定,例如可举出液晶单元、有机电致发光(以下,简称为“EL”)显示面板、等离子显示面板等。

[0303] 这些之中,优选液晶单元、有机EL显示面板,更优选液晶单元。即,作为本发明的图像显示装置,优选作为显示元件使用了液晶单元的液晶显示装置、作为显示元件使用了有机EL显示面板的有机EL显示装置,更优选液晶显示装置。

[0304] (液晶显示装置)

[0305] 作为本发明的图像显示装置的一例的液晶显示装置为具有上述的本发明的偏振片和液晶单元的液晶显示装置。

[0306] 另外,本发明中,在设置于液晶单元的两侧的偏振片中,优选使用本发明的偏振片来作为前侧的偏振片,更优选使用本发明的偏振片来作为前侧及后侧的偏振片。

[0307] 以下,对构成液晶显示装置的液晶单元进行详细叙述。

[0308] <液晶单元>

[0309] 液晶显示装置中所利用的液晶单元优选为VA(Vertical Alignment:垂直取向)模式、OCB(Optically Compensated Bend:光学补偿弯曲)模式、IPS(In-Plane-Switching:面内切换)模式或TN(Twisted Nematic:扭曲向列)模式,但并不限于这些。

[0310] TN模式的液晶单元中,在未施加电压时棒状液晶性分子实质上水平取向,进而扭曲取向为 $60\sim 120^\circ$ 。TN模式的液晶单元最常用作色彩TFT液晶显示装置,并在多个文献中有记载。

[0311] VA模式的液晶单元中,在未施加电压时棒状液晶性分子实质上垂直取向。在VA模式的液晶单元中,除了包含(1)在未施加电压时使棒状液晶性分子实质上垂直取向,在施加电压时使其实质上水平取向的狭义的VA模式的液晶单元(日本特开平2-176625号公报中所记载)以外,还包含(2)为了扩大视角,对VA模式进行了多域化的(MVA模式的)液晶单元(SID97, Digest of tech. Papers(论文集) 28(1997) 845中所记载)、(3)在未施加电压时使棒状液晶性分子实质上垂直取向,在施加电压时使其扭曲多域取向的模式(n-ASM模式)的液晶单元(日本液晶讨论会的论文集58~59(1998)中所记载)及(4)SURVIVAL模式的液晶单元(LCD International 98中发表)。并且,可以是PVA(Patterned Vertical Alignment:图像垂直调整)型、光取向型(Optical Alignment:光学对准)及PSA(Polymer-Sustained Alignment:聚合物稳定取向)中的任一种。关于这些模式的详细内容,在日本特开2006-215326号公报及日本特表2008-538819号公报中有详细的记载。

[0312] 关于IPS模式的液晶单元,棒状液晶分子相对于基板而实质上平行取向,且通过施

加与基板面平行的电场而使液晶分子平面响应。关于IPS模式,在未施加电场的状态下成为黑色显示,且上下一对偏振片的吸收轴正交。在日本特开平10-54982号公报、日本特开平11-202323号公报、日本特开平9-292522号公报、日本特开平11-133408号公报、日本特开平11-305217号公报、日本特开平10-307291号公报等中公开有使用光学补偿片来降低斜方向上的黑色显示时的漏光并改善视角的方法。

[0313] (有机EL显示装置)

[0314] 关于作为本发明的图像显示装置的一例的有机EL显示装置,例如可优选举出从视觉辨认侧依次具有起偏器、由本发明的光学各向异性层构成的 $\lambda/4$ 板(正A板)及有机EL显示面板的方式。

[0315] 并且,有机EL显示面板为使用在电极之间(阴极及阳极之间)夹持有机发光层(机电致发光层)而成的有机EL元件构成的显示面板。有机EL显示面板的结构并无特别限制,可采用公知的结构。

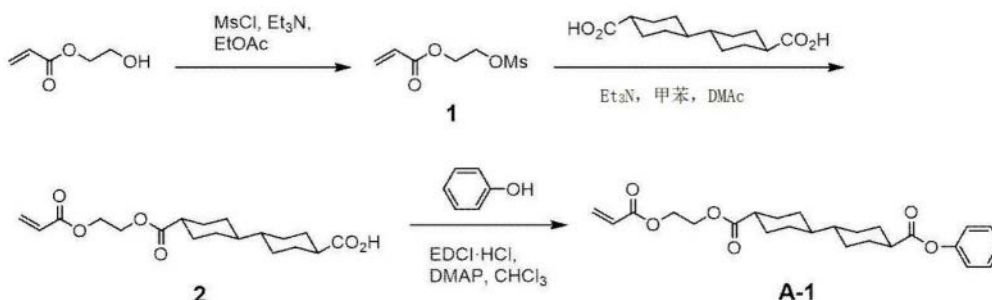
[0316] 实施例

[0317] 以下,基于实施例对本发明进行进一步详细说明。关于以下的实施例中所示的材料、用量、比例、处理内容、处理步骤等,只要不脱离本发明的主旨,则能够进行适当变更。因此,本发明的范围不应由以下所示的实施例限定性地进行解释。

[0318] [实施例1]

[0319] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-1表示的化合物A-1。

[0320] [化学式18]



[0322] (1) 化合物1的合成

[0323] 将丙烯酸-2-羟乙酯(50.0g、0.431mol)及二丁基羟基甲苯(190mg、0.862mmol)溶解于乙酸乙酯(250mL)中,在冰冷下加入三乙基胺(51.0g、0.504mol)及甲磺酸氯(50.4g、0.440mol),在室温下搅拌了5小时。向反应溶液加入水(125mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用饱和食盐水清洗通过萃取获得的有机层,加入了芒硝。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(190mg、0.862mmol),减压蒸馏溶剂,由此获得了化合物1(80.9g)。

[0324] (2) 化合物2的合成

[0325] 将化合物1(75.6g、0.354mol)及二丁基羟基甲苯(0.78g、3.5mmol)溶解于甲苯(180mL)与二甲基乙酰胺(200mL)的混合溶剂中,在室温下加入双环己基-1,1'-二羧酸(90.0g、0.354mol)、三乙基胺(71.6g、0.708mol),在90℃下搅拌了5小时。将反应溶液冷却至室温之后,加入浓盐酸(23.4g)与水(130mL)的混合溶液,之后升温至45℃,去除了水层。用碳酸氢钠(13.5g)与水(260mL)的混合溶液、碳酸氢钠(2.7g)与水(270mL)的混合溶液依

次清洗所获得的有机层,加入了硫酸镁。对所获得的有机层进行硅藻土过滤并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.78g、3.5mmol),从过滤液减压蒸馏了溶剂。将所获得的残渣溶解于甲苯(360mL)中,在40℃下加入了己烷(830mL)。一边搅拌溶液一边冷却至5℃,搅拌了30分钟。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物2(25.0g)。

### [0326] (3) 化合物A-1的合成

[0327] 将苯酚(1.00g、10.6mmol)及化合物2(4.68g、13.3mmol)溶解于氯仿(10mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.75g、14.3mmol)及二甲基氨基吡啶(64.9mg、0.531mmol),在室温下搅拌了4小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于乙酸乙酯(10mL)中,加入了己烷(100mL)。一边搅拌溶液一边冷却至0℃,搅拌了1小时。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物A-1(0.80g)。

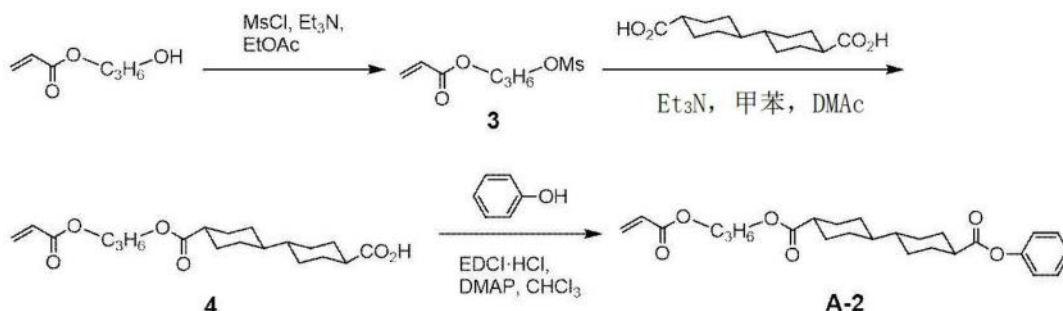
[0328] 以下示出所获得的化合物A-1的<sup>1</sup>H-NMR(Nuclear Magnetic Resonance,核磁共振)。

[0329] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ=7.36(t, 2H)、7.23(t, 1H)、7.04(d, 2H)、6.43(dd, 1H)、6.13(dd, 1H)、5.88(dd, 1H)、4.28-4.38(m, 4H)、2.41-2.52(m, 1H)、2.13-2.30(m, 3H)、1.97-2.06(m, 2H)、1.77-1.90(m, 4H)、1.33-1.66(m, 4H)、0.98-1.20(m, 6H)。

### [0330] [实施例2]

[0331] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-2表示的化合物A-2。

### [0332] [化学式19]



### [0334] (1) 化合物3的合成

[0335] 将丙烯酸羟丙酯(50.0g、0.384mol)及二丁基羟基甲苯(1.69g、7.67mmol)溶解于乙酸乙酯(250mL)中,在冰冷下加入三乙基胺(45.5g、0.450mol)及甲磺酸氯(46.7g、0.407mol),在室温下搅拌了2小时。向反应溶液加入水(125mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用饱和食盐水清洗通过萃取获得的有机层,加入了芒硝。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.34g、1.54mmol),减压蒸馏溶剂,由此获得了化合物3(79.3g)。

### [0336] (2) 化合物4的合成

[0337] 将化合物3(76.6g、0.368mol)及二丁基羟基甲苯(0.74g、3.4mmol)溶解于甲苯(170mL)与二甲基乙酰胺(190mL)的混合溶剂中,在室温下加入双环己基-1,1'-二羧酸(85.0g、0.334mol)、三乙基胺(67.6g、0.668mol),在90℃下搅拌了5小时。将反应溶液冷却至室温之后,加入浓盐酸(22.1g)与水(120mL)的混合溶液,之后升温至45℃,去除了水层。用碳酸氢钠(12.7g)与水(240mL)的混合溶液、碳酸氢钠(2.5g)、氯化钠(10g)与水(350mL)

的混合溶液依次清洗所获得的有机层,加入了硫酸镁。对所获得的有机层进行硅藻土过滤并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(95.7mg、0.434mmol),从过滤液减压蒸馏了溶剂。将所获得的残渣溶解于甲苯(340mL)中,在40℃下加入了己烷(630mL)。一边搅拌溶液一边冷却至5℃,搅拌了30分钟。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物4(31.3g)。

[0338] (3) 化合物A-2的合成

[0339] 将苯酚(1.00g、10.6mmol)及化合物4(4.87g、13.3mmol)溶解于氯仿(10mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.75g、14.3mmol)及二甲基氨基吡啶(64.9mg、0.531mmol),在室温下搅拌了4小时。在室温下向反应溶液加入化合物4(4.87g、13.3mmol)及1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.75g、14.3mmol)、二甲基氨基吡啶(64.9mg、0.531mmol),在室温下搅拌了4小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于氯仿(5mL)中,加入了甲醇(150mL)。一边搅拌溶液一边冷却至0℃,搅拌了1小时。过滤所生成的晶体,用甲醇清洗,由此获得了化合物A-2(3.23g)。

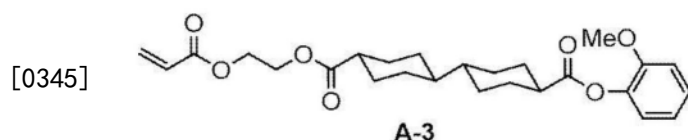
[0340] 以下示出所获得的化合物A-2的<sup>1</sup>H-NMR。

[0341] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ=7.37(t, 2H)、7.23(t, 1H)、7.04(d, 2H)、6.41(dd, 1H)、6.12(dd, 1H)、5.86(dd, 1H)、5.15-5.28(m, 1H)、4.10-4.23(m, 2H)、2.46(tt, 1H)、2.13-2.29(m, 3H)、1.95-2.07(m, 2H)、1.22-1.61(m, 7H)、0.96-1.19(m, 6H)。

[0342] [实施例3]

[0343] 代替苯酚使用了2-甲氧基苯酚,除此以外,按照与实施例1相同的步骤,获得了由下述式A-3表示的白色固体的化合物A-3。

[0344] [化学式20]



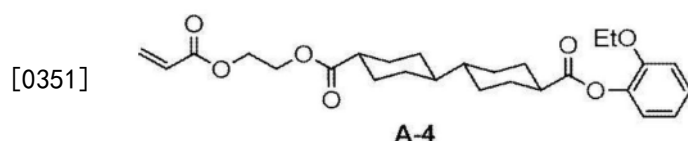
[0346] 以下示出所获得的化合物A-3的<sup>1</sup>H-NMR。

[0347] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ=7.18(dt, 1H)、6.90-7.02(m, 3H)、6.44(d, 1H)、6.14(dd, 1H)、5.88(dd, 1H)、4.28-4.39(m, 4H)、3.81(s, 3H)、2.51(tt, 1H)、2.12-2.31(m, 3H)、1.95-2.07(m, 2H)、1.77-1.92(m, 4H)、1.34-1.63(m, 4H)、0.97-1.20(m, 6H)。

[0348] [实施例4]

[0349] 代替苯酚使用了2-乙氧基苯酚,除此以外,按照与实施例1相同的步骤,获得了由下述式A-4表示的白色固体的化合物A-4。

[0350] [化学式21]



[0352] 以下示出所获得的化合物A-4的<sup>1</sup>H-NMR。

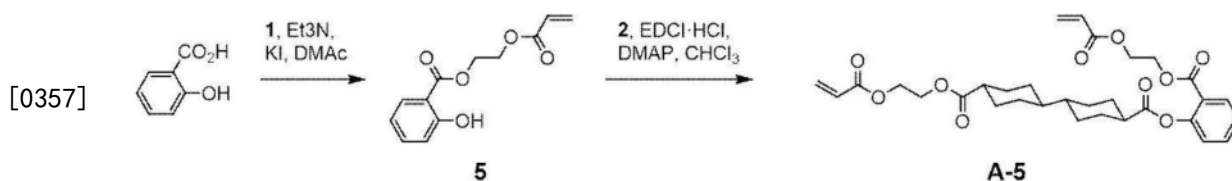
[0353] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ=7.14(dt, 1H)、7.01(dd, 1H)、6.87-6.95(m, 2H)、6.44(dd, 1H)、6.14(dd, 1H)、5.87(dd, 1H)、4.28-4.39(m, 4H)、4.02(q, 2H)、2.50(tt, 1H)、2.15-2.31(m,

3H)、1.96-2.07 (m, 2H)、1.68-1.90 (m, 4H)、1.32-1.63 (m, 7H)、0.97-1.18 (m, 6H)。

[0354] [实施例5]

[0355] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-5表示的化合物A-5。

[0356] [化学式22]



[0358] (1) 化合物5的合成

[0359] 将2-羟基苯甲酸(5.01g、36.3mmol)及化合物1(7.25g、37.3mmol)、二丁基羟基甲苯(0.16g、0.73mmol)、碘化钾(0.30g、1.8mmol)溶解于二甲基乙酰胺(25mL)中,在室温下加入三乙基胺(4.05g、40.0mmol),在60℃下搅拌了2小时。将反应溶液冷却至冰冷下之后,加入0.5N盐酸(100mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用水(25mL)、1N盐酸(25mL)、饱和碳酸氢钠水溶液(25mL)、饱和食盐水(25mL)依次清洗所获得的有机层,加入了芒硝。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.16g、0.73mmol),从过滤液减压蒸馏了溶剂。通过快速柱层析法纯化所获得的残渣,由此获得了化合物5(6.55g)。

[0360] (2) 化合物A-5的合成

[0361] 将化合物5(1.00g、4.23mmol)及化合物1(4.68g、5.28mmol)溶解于氯仿(10mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(1.10g、5.74mmol)及二甲基氨基吡啶(25.2mg、0.206mmol),在室温下搅拌了3小时。在室温下向反应溶液加入化合物1(2.34g、2.64mmol)、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(0.55g、2.9mmol)及二甲基氨基吡啶(12.6mg、0.103mmol),在室温下搅拌了3小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于乙酸乙酯(2mL)中,加入了己烷(40mL)。一边搅拌溶液一边冷却至0℃,搅拌了1小时。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物A-5(1.31g)。

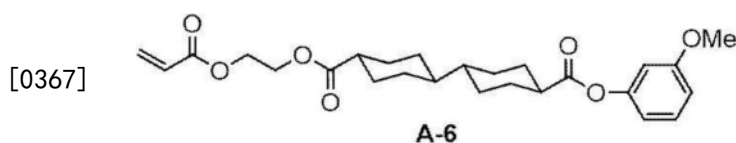
[0362] 以下示出所获得的化合物A-5的<sup>1</sup>H-NMR。

[0363] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=7.99 (dd, 1H)、7.53 (dt, 1H)、7.33 (t, 1H)、7.04 (d, 1H)、6.43 (dd, 1H)、6.42 (dd, 1H)、6.14 (dd, 1H)、6.13 (dd, 1H)、5.89 (dd, 2H)、4.42-4.52 (m, 4H)、4.28-4.38 (m, 4H)、2.53 (t, 1H)、2.17-2.31 (m, 3H)、1.96-2.07 (m, 2H)、1.76-1.90 (m, 4H)、1.33-1.66 (m, 4H)、0.98-1.20 (m, 6H)。

[0364] [实施例6]

[0365] 代替苯酚使用了3-甲氧基苯酚,除此以外,按照与实施例1相同的步骤,获得了由下述式A-6表示的白色固体的化合物A-6。

[0366] [化学式23]



[0368] 以下示出所获得的化合物A-6的<sup>1</sup>H-NMR。

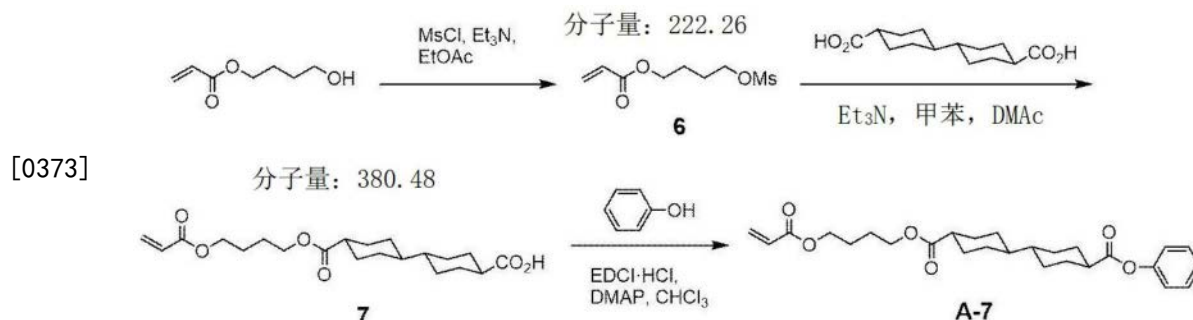
[0369] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=7.26 (t, 1H)、6.78 (dd, 1H)、6.60-6.68 (m, 2H)、6.43 (dd, 1H)、

6.16 (dd, 1H)、5.87 (dd, 1H)、4.29-4.39 (m, 4H)、3.78 (s, 3H)、2.46 (tt, 1H)、2.12-2.31 (m, 3H)、1.96-2.07 (m, 2H)、1.77-1.91 (m, 4H)、1.35-1.61 (m, 4H)、0.96-1.19 (m, 6H)。

[0370] [实施例7]

[0371] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-7表示的化合物A-7。

[0372] [化学式24]



[0374] (1) 化合物6的合成

[0375] 将4-羟基丁基丙烯酸酯(50.0g、0.347mol)及二丁基羟基甲苯(190mg、0.862mmol)溶解于乙酸乙酯(250mL)中,在冰冷下加入三乙基胺(41.1g、0.406mol)及甲磺酰氯(41.1g、0.406mol),在室温下搅拌了5小时。向反应溶液加入水(125mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用饱和食盐水清洗通过萃取获得的有机层,加入了芒硝。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(190mg、0.862mmol),减压蒸馏溶剂,由此获得了化合物1(73.7g)。

[0376] (2) 化合物7的合成

[0377] 将化合物6(86.5g、0.389mol)及二丁基羟基甲苯(0.78g、3.5mmol)溶解于甲苯(180mL)与二甲基乙酰胺(200mL)的混合溶剂中,在室温下加入双环己基-1,1'-二羧酸(90.0g、0.354mol)、三乙基胺(71.6g、0.708mol),在90℃下搅拌了5小时。将反应溶液冷却至室温之后,加入浓盐酸(23.4g)与水(130mL)的混合溶液,之后升温至45℃,去除了水层。用碳酸氢钠(13.5g)与水(260mL)的混合溶液、碳酸氢钠(2.7g)与水(270mL)的混合溶液依次清洗所获得的有机层,加入了硫酸镁。对所获得的有机层进行硅藻土过滤并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.78g、3.5mmol),从过滤液减压蒸馏了溶剂。将所获得的残渣溶解于甲苯(360mL)中,在40℃下加入了己烷(830mL)。一边搅拌溶液一边冷却至5℃,搅拌了30分钟。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物7(28.4g)。

[0378] (3) 化合物A-7的合成

[0379] 将苯酚(1.00g、10.6mmol)及化合物6(5.06g、13.3mmol)溶解于氯仿(10mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.75g、14.3mmol)及二甲基氨基吡啶(64.9mg、0.531mmol),在室温下搅拌了4小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于乙酸乙酯(10mL)中,加入了己烷(100mL)。一边搅拌溶液一边冷却至0℃,搅拌了1小时。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物A-1(3.48g)。

[0380] 以下示出所获得的化合物A-7的<sup>1</sup>H-NMR。

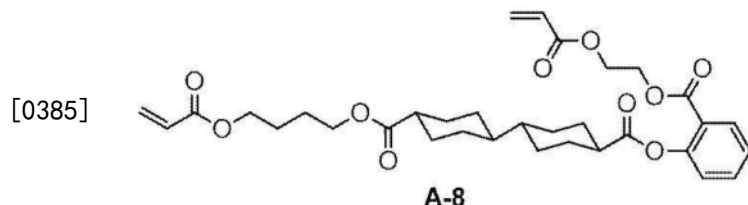
[0381] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=7.36 (t, 2H)、7.24 (t, 1H)、7.06 (d, 2H)、6.42 (dd, 1H)、6.12 (dd, 1H)、5.83 (dd, 1H)、4.14 (dt, 4H)、2.44 (tt, 1H)、2.12-2.29 (m, 3H)、1.95-2.06 (m, 2H)、1.63-

1.92 (m, 8H)、1.25-1.64 (m, 4H)、0.97-1.21 (m, 6H)。

[0382] [实施例8]

[0383] 代替苯酚使用了化合物5,除此以外,按照与实施例7相同的步骤,获得了由下述式A-8表示的白色固体的化合物A-8。

[0384] [化学式25]



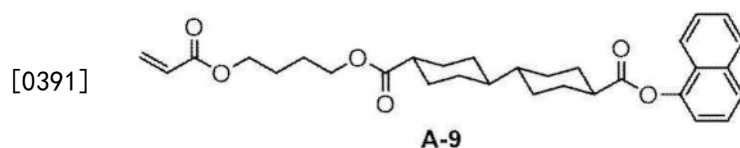
[0386] 以下示出所获得的化合物A-8的<sup>1</sup>H-NMR。

[0387] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=7.99 (dd, 1H)、7.65 (dt, 1H)、7.33 (dt, 2H)、7.09 (dd, 1H)、6.44 (dd, 1H)、6.43 (dd, 1H)、6.16 (dd, 1H)、6.15 (dd, 1H)、5.87 (dd, 1H)、5.86 (dd, 1H)、4.44-4.52 (m, 4H)、4.14 (dt, 4H)、2.53 (tt, 1H)、2.17-2.29 (m, 3H)、1.96-2.06 (m, 2H)、1.69-1.92 (m, 8H)、1.25-1.64 (m, 4H)、0.96-1.20 (m, 6H)。

[0388] [实施例9]

[0389] 代替苯酚使用了1-萘酚,除此以外,按照与实施例7相同的步骤,获得了由下述式A-9表示的白色固体的化合物A-9。

[0390] [化学式26]



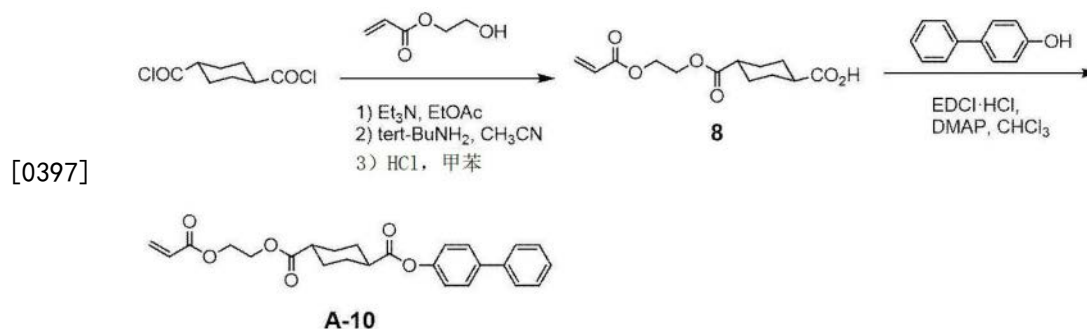
[0392] 以下示出所获得的化合物A-9的<sup>1</sup>H-NMR。

[0393] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=7.81-7.89 (m, 2H)、7.72 (d, 1H)、7.42-7.53 (m, 3H)、7.22 (dd, 1H)、6.42 (dd, 1H)、6.12 (dd, 1H)、5.83 (dd, 1H)、4.05-4.24 (m, 4H)、2.65 (tt, 1H)、2.14-2.38 (m, 3H)、1.59-2.04 (m, 10H)、1.28-1.50 (m, 4H)、0.93-1.28 (m, 6H)。

[0394] [实施例10]

[0395] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-10表示的化合物A-10。

[0396] [化学式27]



[0398] (1) 化合物8的合成

[0399] 将1,4-环己基二羧酸二氯(31.4g、0.150mol)及二丁基羟基甲苯(1.1g、5.0mmol)溶解于乙酸乙酯(160mL)中,在冰冷下加入三乙基胺(12.1g、0.120mol)、丙烯酸-2-羟乙酯

(11.6g、0.100mol),在室温下搅拌了3小时。向反应溶液加入碳酸氢钠(12.2g)与水(120mL)的混合溶液及1-甲基咪唑(8.0g、0.098mol),在40℃下搅拌了1小时之后,去除了水层。用0.1N盐酸(160mL)、5%食盐水(160mL)依次清洗所获得的有机层,加入了硫酸镁。对所获得的有机层进行硅藻土过滤并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(1.1g、5.0mmol),从过滤液减压蒸馏了溶剂。将所获得的残渣溶解于乙腈(310mL)中,在冰冷下加入了叔丁基胺(5.78g、0.079mol)。将溶液搅拌1小时,过滤所生成的晶体,用乙腈清洗。

[0400] 接着,向所获得的晶体内的10.0g加入甲苯(25mL)及水(20mL),在冰冷下加入浓盐酸(3.3g)与水(0.3mL)的混合溶液,在室温下搅拌30分钟之后,去除了水层。用水(50mL)清洗所获得的有机层,加入了硫酸镁。对所获得的有机层进行硅藻土过滤并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(111mg、0.504mmol),从过滤液减压蒸馏溶剂,由此获得了化合物8(7.25g)。

[0401] (2)A-10的合成

[0402] 将4-苯基苯酚(1.34g、7.87mmol)及化合物8(2.66g、9.85mmol)溶解于氯仿(10mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.05g、10.7mmol)及二甲基氨基吡啶(48.1mg、0.394mmol),在室温下搅拌了4小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于乙酸乙酯(4mL)中,加入了己烷(80mL)。一边搅拌溶液一边冷却至0℃,搅拌了1小时。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物A-10(0.66g)。

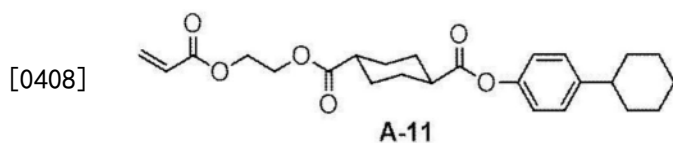
[0403] 以下示出所获得的化合物A-10的<sup>1</sup>H-NMR。

[0404] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ=7.56(t、4H)、7.43(t、2H)、7.31-7.38(m、1H)、7.13(d、2H)、6.44(dd、1H)、6.15(dd、1H)、5.88(dd、1H)、4.33-4.41(m、4H)、2.56(tt、1H)、2.38(tt、1H)、2.10-2.30(m、4H)、1.48-1.61(m、4H)。

[0405] [实施例11]

[0406] 代替4-苯基苯酚使用了4-环己基苯酚,除此以外,按照与实施例10相同的步骤,获得了由下述式A-11表示的白色固体的化合物A-11。

[0407] [化学式28]



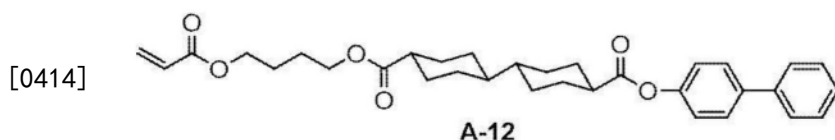
[0409] 以下示出所获得的化合物A-11的<sup>1</sup>H-NMR。

[0410] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ=7.19(d、2H)、6.96(d、2H)、6.42(dd、1H)、6.13(dd、1H)、5.83(dd、1H)、4.08-4.25(m、4H)、2.43-2.59(m、2H)、2.03-2.40(m、6H)、1.15-1.92(m、13H)。

[0411] [实施例12]

[0412] 代替苯酚使用了4-苯基苯酚,除此以外,按照与实施例7相同的步骤,获得了由下述式A-12表示的白色固体的化合物A-12。

[0413] [化学式29]



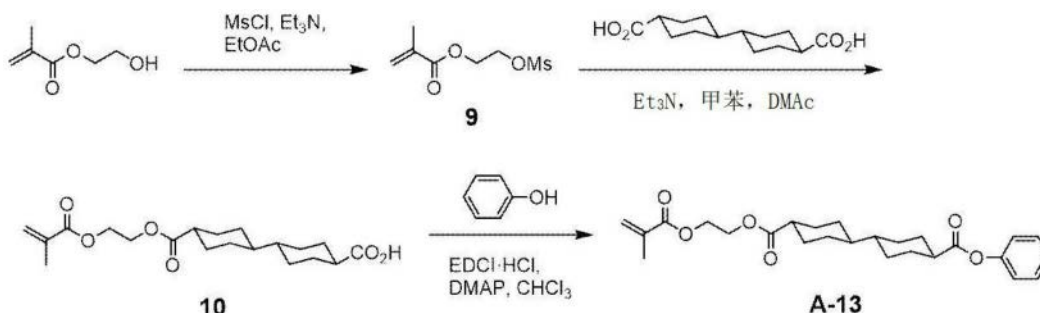
[0415] 以下示出所获得的化合物A-12的<sup>1</sup>H-NMR。

[0416] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 7.52-7.62 (m, 4H) 、7.43 (t, 2H) 、7.34 (tt, 1H) 、7.13 (d, 2H) 、6.41 (dd, 1H) 、6.12 (dd, 1H) 、5.82 (dd, 1H) 、4.13 (dt, 4H) 、2.48 (tt, 1H) 、2.13-2.39 (m, 3H) 、1.93-2.07 (m, 2H) 、1.66-1.92 (m, 8H) 、1.28-1.63 (m, 4H) 、0.97-1.20 (m, 6H) 。

[0417] [实施例13]

[0418] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-13表示的化合物A-13。

[0419] [化学式30]



[0421] (1) 化合物9的合成

[0422] 将甲基丙烯酸-2-羟乙酯(50.0g、0.384mol)及二丁基羟基甲苯(1.69g、7.67mmol)溶解于乙酸乙酯(250mL)中,在冰冷下加入三乙基胺(45.5g、0.450mol)、甲磺酸氯(46.7g、0.407mol),在室温下搅拌了5小时。向反应溶液加入水(125mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用饱和食盐水清洗通过萃取获得的有机层,加入了芒硝。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.34g、1.54mmol),减压蒸馏溶剂,由此获得了化合物9(82.6g)。

[0423] (2) 化合物10的合成

[0424] 将化合物9(76.6g、0.368mol)及二丁基羟基甲苯(0.74g、3.4mmol)溶解于甲苯(170mL)与二甲基乙酰胺(190mL)的混合溶剂中,在室温下加入双环己基-1,1'-二羧酸(85.0g、0.334mol)、三乙基胺(67.6g、0.668mol),在90℃下搅拌了5小时。将反应溶液冷却至室温之后,加入浓盐酸(22.1g)与水(120mL)的混合溶液,之后升温至45℃,去除了水层。用碳酸氢钠(12.7g)与水(240mL)的混合溶液、碳酸氢钠(2.5g)与水(250mL)的混合溶液依次清洗所获得的有机层,加入了硫酸镁。对所获得的有机层进行硅藻土过滤并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(95.7g、0.434mmol),从过滤液减压蒸馏了溶剂。将所获得的残渣溶解于甲苯(340mL)中,在40℃下加入了己烷(630mL)。一边搅拌溶液一边冷却至5℃,搅拌了30分钟。过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物10(26.7g)。

[0425] (3) 化合物A-13的合成

[0426] 将苯酚(1.00g、10.6mmol)及化合物10(4.87g、13.3mmol)溶解于氯仿(10mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.75g、14.3mmol)及二甲基氨基吡啶(64.9mg、0.531mmol),在室温下搅拌了4小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于氯仿(5mL)中,加入了甲醇(100mL)。一边搅拌溶液一边冷却至0℃,搅拌了1小时。过滤所生成的晶体,用甲醇清洗,由此获得了化合物A-13(3.71g)。

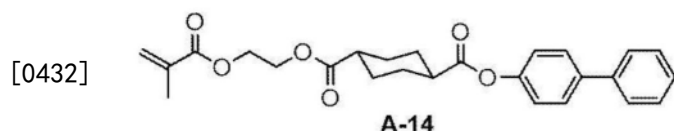
[0427] 以下示出所获得的化合物A-13的<sup>1</sup>H-NMR。

[0428]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.37$  (t, 2H) 、 $7.23$  (t, 1H) 、 $7.04$  (d, 2H) 、 $6.11$  (s, 1H) 、 $5.59$  (s, 1H) 、 $4.27$ - $4.39$  (m, 4H) 、 $2.43$  (tt, 1H) 、 $2.12$ - $2.31$  (m, 3H) 、 $1.93$ - $2.06$  (m, 5H) 、 $1.76$ - $1.90$  (m, 4H) 、 $1.22$ - $1.61$  (m, 4H) 、 $0.93$ - $1.20$  (m, 6H) 。

[0429] [实施例14]

[0430] 代替丙烯酸-2-羟乙酯使用了甲基丙烯酸-2-羟乙酯,除此以外,按照与实施例10相同的步骤,获得了由下述式A-14表示的白色固体的化合物A-14。

[0431] [化学式31]



[0433] 以下示出所获得的化合物A-14的 $^1\text{H-NMR}$ 。

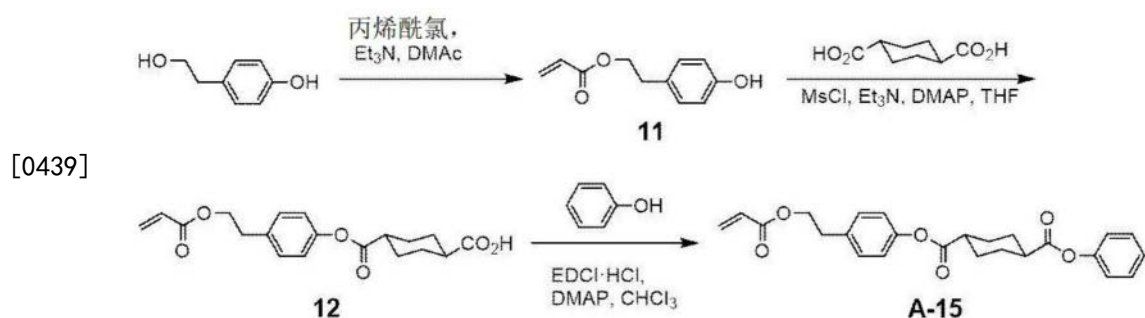
[0434]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 7.52$ - $7.62$  (m, 4H) 、 $7.43$  (t, 2H) 、 $7.33$  (t, 1H) 、 $7.13$  (d, 2H) 、 $6.12$  (s, 1H) 、 $5.59$  (s, 1H) 、 $4.33$  (br s, 4H) 、 $2.52$  (tt, 1H) 、 $2.33$  (tt, 1H) 、 $2.09$ - $2.28$  (m, 4H) 、 $1.95$  (s, 3H) 、 $1.46$ - $1.69$  (m, 4H) 。

[0435] [实施例15]

[0436] (合成例(其1))

[0437] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-15表示的化合物A-15。

[0438] [化学式32]



[0440] (1) 化合物11的合成

[0441] 溶解于2-(4-羟基苯基)乙醇(50.0g、0.362mol)及二甲基乙酰胺(340mL)中,在冰冷下加入丙烯酰氯(36.0g、0.398mol),在室温下搅拌了4小时。用乙酸乙酯(400mL)稀释反应溶液之后,加入1N盐酸(250mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用饱和碳酸氢钠水溶液及饱和食盐水依次清洗通过萃取获得的有机层,加入了硫酸镁。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.14g、0.64mmol),减压蒸馏溶剂,由此获得了化合物10(69.6g)。

[0442] (2) 化合物12的合成

[0443] 使1,4-环己基二羧酸(55.0g、0.319mol)悬浮于四氢呋喃(550mL),在冰冷下加入甲烷磺酰氯(20.2g、0.176mol)、三乙基胺(19.4g、0.192mol),在室温下搅拌了1小时。向反应溶液加入二丁基羟基甲苯(0.18g、0.82mmol)、二甲基氨基吡啶(1.95g、16.0mmol)、化合物11(30.7g、0.160mol)之后,在冰冷下加入三乙基胺(19.4g、0.192mol),在室温下搅拌了2小时。硅藻土过滤反应溶液,用乙酸乙酯(300mL)稀释之后,加入1N盐酸(100mL),用乙酸乙酯进行了萃取。用饱和碳酸氢钠水溶液及饱和食盐水依次清洗所获得的有机层,加入了硫

酸镁。过滤所获得的有机层并且回收过滤液之后,加入二丁基羟基甲苯(0.14g、0.64mmol),减压蒸馏了溶剂。将所获得的残渣溶解于氯仿(130mL)中,加入了己烷(260mL)。将溶液搅拌1小时,过滤所生成的晶体,用己烷清洗,由此获得了化合物11(29.8g)。

[0444] (3) 化合物A-15的合成

[0445] 将苯酚(0.94g、10mmol)及化合物11(3.46g、9.99mmol)溶解于氯仿(15mL)中,在室温下加入1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(2.30g、12.0mmol)及二甲基氨基吡啶(0.06g、0.5mmol),在室温下搅拌了2小时。通过快速柱层析法纯化反应溶液,获得了白色固体。将所获得的白色固体溶解于乙酸乙酯(15mL)中,加入了甲醇(50mL)。将溶液搅拌1小时,过滤所生成的晶体,用甲醇清洗,由此获得了化合物A-15(2.60g)。

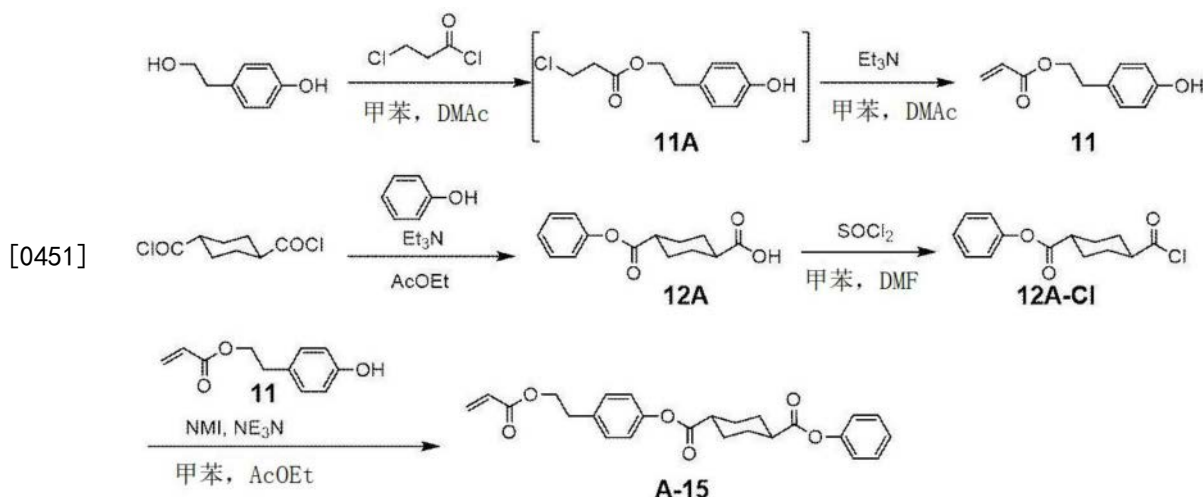
[0446] 以下示出所获得的化合物A-15的<sup>1</sup>H-NMR。

[0447] <sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>): δ=7.38(t, 2H)、7.21-7.24(m, 3H)、7.08(d, 2H)、7.02(d, 2H)、6.39(d, 1H)、6.12(dd, 1H)、5.81(d, 1H)、4.36(t, 2H)、2.98(t, 2H)、2.68-2.50(m, 2H)、2.18-2.37(m, 4H)、1.58-1.78(m, 4H)。

[0448] (合成例(其2))

[0449] 按照以下的合成方案,合成了由下述式A-15表示的化合物A-15。

[0450] [化学式33]



[0452] (1) 化合物11的合成

[0453] 将2-(4-羟基苯基)乙醇(19.3g、0.14mol)溶解于甲苯(80mL)、二甲基乙酰胺(24mL)中并且升温至60℃,滴加3-氯丙酰氯(17.8g、0.14mol),在60~70℃下反应了2小时。向其加入2,6-二-叔丁基-对甲酚(0.15g)之后,滴加三乙基胺(42.5g、0.42mol)并且在60~70℃下反应了2小时。反应结束之后,将内温降低至25℃以下,加入水(51mL)、浓盐酸(16g),进行了分液操作。向通过萃取获得的有机层加入水(68mL),再次进行分液操作,获得了有机层。向其加入2,6-二-叔丁基-对甲酚(0.3g),减压蒸馏了甲苯。另外,再加入甲苯(42g),再次进行减压蒸馏,获得了化合物11(23g)。

[0454] (2) 化合物12A的合成

[0455] 使1,4-环己基二羧酸二氯(79.9g、0.38mol)溶解于乙酸乙酯(89mL)及四氢呋喃(194mL)中,将外温设定成5℃并且进行冷却,加入了苯酚(27.7g、0.294mol)的67% THF溶液。向其滴加三乙基胺(35.7g、0.35mol),在内温5~15℃下反应了0.5小时。反应结束之后,

滴加水 (29mL), 继续滴加了水 (76mL) 与 40% 氢氧化钠水溶液 (62g) 的混合液。之后, 在内温 15~25℃ 下反应 0.5 小时之后, 滴加 N-甲基咪唑 (18g), 在内温 35~40℃ 下进而反应了 1 小时。之后, 滴加乙酸 (2.7g) 进行了分液操作。接着, 向有机层加入水 (58mL)、浓盐酸 (17.7g), 进行了分液操作。最后, 加入水 (133mL)、食盐 (2.9g), 进行分液操作, 萃取了有机层。向该有机层加入甲苯 (70mL) 进行减压蒸馏, 进而加入甲苯 (70mL) 再次进行了减压蒸馏。向其加入甲苯 (388mL), 进行减压过滤, 用环己烷 (29mL) 与异丙醇 (7.5mL) 的混合溶液进行冲洗, 室温干燥一夜, 获得了化合物 12A (33g)。

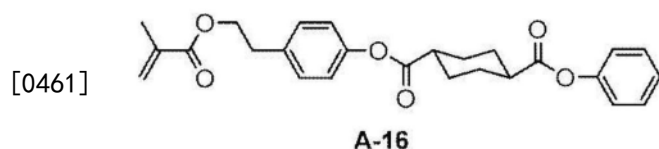
[0456] (3) 化合物 A-15 的合成

[0457] 使化合物 12A (28.4g、0.114mol) 溶解于甲苯 (59mL) 及二甲基甲酰胺 (22mL) 中, 以内温成为 20~40℃ 的方式滴加亚硫酰氯 (15.1g、0.127mol), 在内温 30~40℃ 下反应了 1 小时。之后静放去除底层之后, 加入乙酸乙酯 (91mL), 将内温冷却至 5℃。向其滴加 N-甲基咪唑 (1.9g), 加入了 2,6-二-叔丁基-对甲酚 (0.25g)。向该反应液滴加化合物 11 (39.5g、0.104mol) 的乙酸乙酯 (30mL) 溶液, 接着滴加三乙基胺 (21.1g、0.21mol), 在内温 30~40℃ 下反应了 2 小时。之后, 滴加甲醇 (5.7mL) 搅拌 15~30 分钟, 继续添加水 (34mL)、乙酸乙酯 (28mL), 进行了除尘过滤。向其加入水 (165mL)、浓盐酸 (1.4g), 进行了分液操作。接着, 向所萃取的有机层加入水 (180mL)、食盐 (20g) 进行分液操作, 萃取了有机层。向所获得的有机层滴加甲醇 (400mL) 及水 (140mL) 的混合溶液, 将内温冷却至 5℃ 搅拌 0.5 小时之后, 进行减压过滤, 获得了化合物 A-15 (35g)。

[0458] [实施例 16]

[0459] 代替丙烯酰氯使用了甲基丙烯酰氯, 除此以外, 按照与实施例 15 相同的步骤, 获得了由下述式 A-16 表示的白色固体的化合物 A-16。

[0460] [化学式 34]



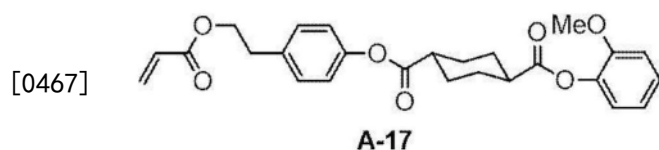
[0462] 以下示出所获得的化合物 A-16 的  $^1\text{H-NMR}$ 。

[0463]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4$  (t, 2H)、7.2-7.3 (m, 3H)、7.1 (d, 2H)、7.0 (d, 2H)、6.1 (s, 1H)、5.55 (s, 1H)、4.3 (t, 2H)、3.0 (t, 2H)、2.5-2.65 (m, 2H)、2.3 (m, 4H)、1.9 (s, 3H)、1.6-1.7 (m, 4H)。

[0464] [实施例 17]

[0465] 代替苯酚使用了邻甲氧基苯酚, 除此以外, 按照与实施例 15 相同的步骤, 获得了由下述式 A-17 表示的白色固体的化合物 A-17。

[0466] [化学式 35]



[0468] 以下示出所获得的化合物 A-17 的  $^1\text{H-NMR}$ 。

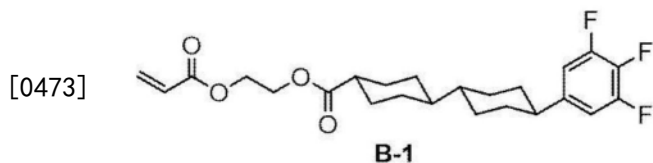
[0469]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.2-7.3$  (m, 3H)、6.9-7.1 (m, 5H)、6.4 (d, 1H)、6.1 (dd, 1H)、5.80

(d、1H)、4.35(t、2H)、3.8(s、3H)、3.0(t、3H)、2.5-2.7(m、2H)、2.2-2.4(m、4H)、1.6-1.8(m、4H)。

[0470] [比较例1]

[0471] 按照日本特开2010-100609号公报的记载,合成了由下述式B-1表示的化合物B-1。

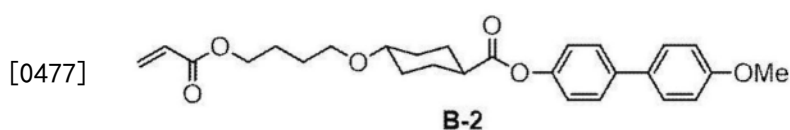
[0472] [化学式36]



[0474] [比较例2]

[0475] 按照日本特开2011-246365号公报的记载,合成了由下述式B-2表示的化合物B-2。

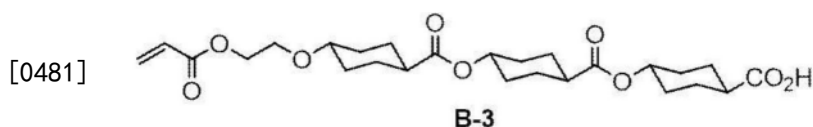
[0476] [化学式37]



[0478] [比较例3]

[0479] 按照日本特开2018-77465号公报的记载,合成了由下述式B-3表示的化合物B-3。

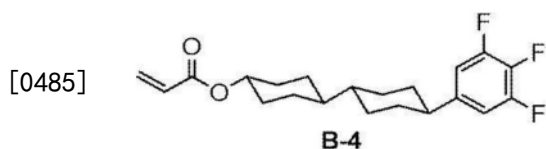
[0480] [化学式38]



[0482] [比较例4]

[0483] 按照国际公开第2012/002140号的记载,合成了由下述式B-4表示的化合物B-4。

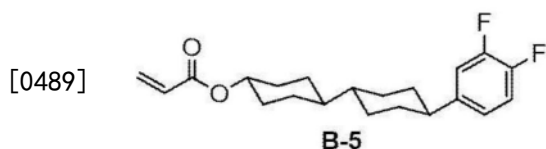
[0484] [化学式39]



[0486] [比较例5]

[0487] 按照日本特开2015-166887号公报的记载,合成了由下述式B-5表示的化合物B-5。

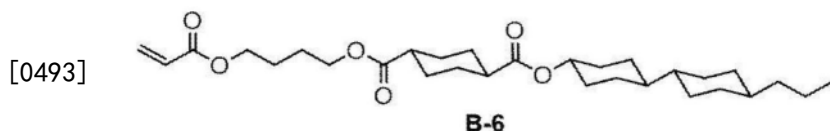
[0488] [化学式40]



[0490] [比较例6]

[0491] 按照日本特开2013-152439号公报的记载,合成了由下述式B-6表示的化合物B-6。

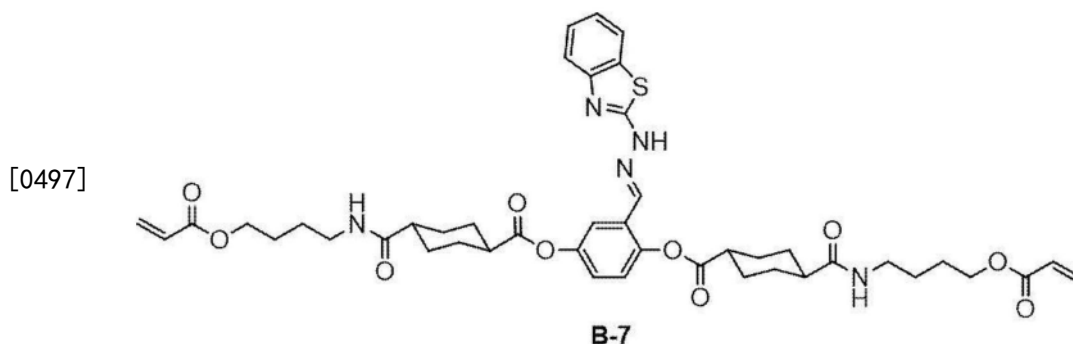
[0492] [化学式41]



[0494] [比较例7]

[0495] 按照日本特开2016-126941号公报的记载,合成了由下述式B-7表示的化合物B-7。

[0496] [化学式42]



[0498] [光学膜的制作]

[0499] <带取向膜的基板的制作>

[0500] 使用#5棒式涂布机将下述取向膜形成用涂布液涂布于经清洗的玻璃基板上,用100℃的暖风将玻璃基板干燥120秒钟之后,进行摩擦处理,由此制作了带取向膜的基板。

---

(取向膜形成用涂布液)

---

- [0501]
- |                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| • 聚乙烯醇 (KURARAY CO.,LTD.制造PVA203) | 2.0质量份  |
| • 水                               | 98.0质量份 |
- 

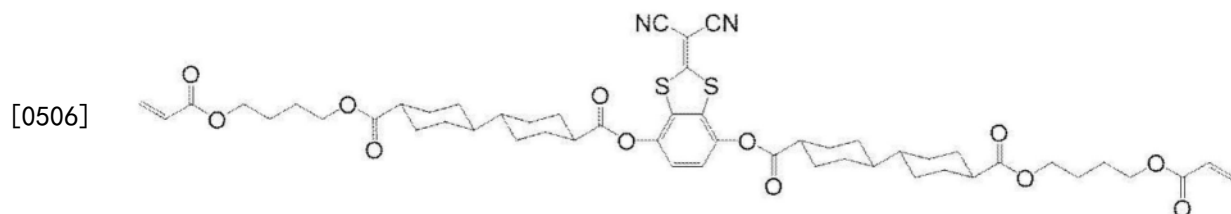
[0502] <正A板的形成>

[0503] 通过旋涂法将下述组合物涂布于带取向膜的基板上。用暖风在150℃下加热形成于带取向膜的基板上的涂膜,之后冷却至105℃,在氮气环境气体下使用高压汞灯在波长365nm下向涂膜照射10mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,接着一边加热至120℃一边向涂膜照射500mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,由此固定化液晶化合物的取向,从而制作了包含正A板的光学膜。

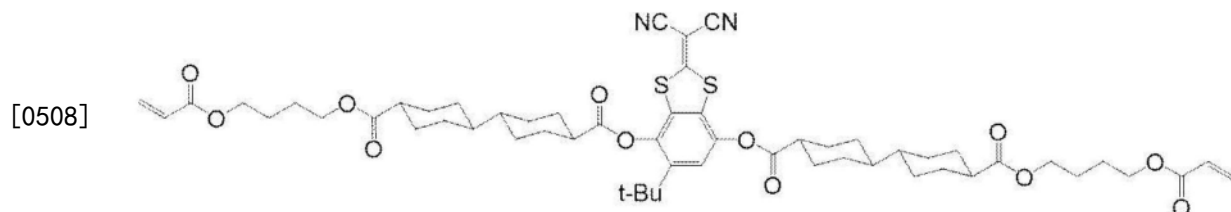
(组合物)

- |        |                 |           |
|--------|-----------------|-----------|
|        | • 下述聚合性液晶化合物L-1 | 20.00质量份  |
|        | • 下述聚合性液晶化合物L-2 | 40.00质量份  |
| [0504] | • 下述聚合性液晶化合物L-3 | 40.00质量份  |
|        | • 下述表4中所记载的化合物  | 8.00质量份   |
|        | • 下述聚合引发剂PI-1   | 0.50质量份   |
|        | • 上述流平剂T-1      | 0.20质量份   |
|        | • 环戊酮           | 235.00质量份 |

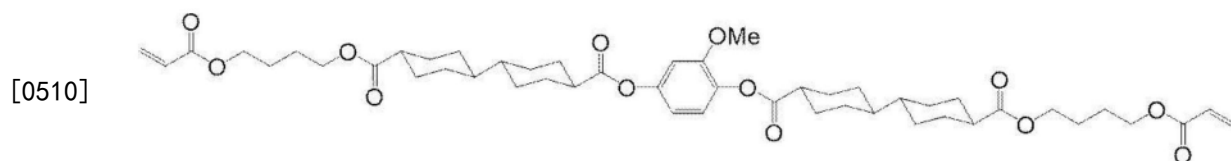
[0505] 聚合性液晶化合物L-1[化学式43]



[0507] 聚合性液晶化合物L-2[化学式44]

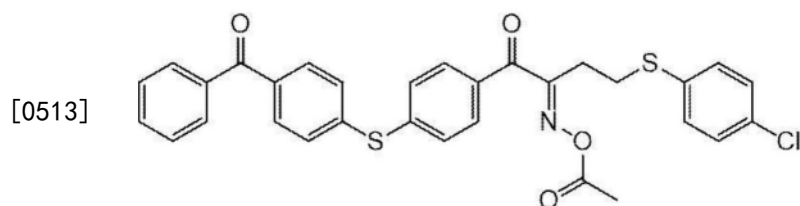


[0509] 聚合性液晶化合物L-3[化学式45]



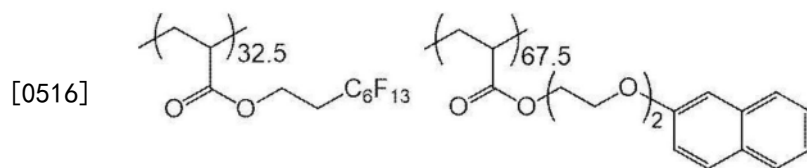
[0511] 聚合引发剂PI-1

[0512] [化学式46]



[0514] 流平剂T-1

[0515] [化学式47]



[0517] [评价]

[0518] <耐湿热性>

[0519] 使用压敏性粘结剂(SK-2057、Soken Chemical&Engineering Co.,Ltd.制造),使玻璃板与所制作的正A板的涂布面贴合,从玻璃板剥离带取向膜的基板,由此仅将正A板转印到玻璃板上,在100℃湿度95%下经136小时之后,与未暴露于高温高湿的相同的样品进行比较,由此评价了Re变化率。下述表4中,“A”表示Re变化率小于5%,”B”表示Re变化率为5%以上且小于10%,”C”表示10%以上。

[0520] <倾斜角的测定>

[0521] 倾斜角是指,使用AxoScan OPMF-1 (Opto Science, Inc.制造),并且使用波长550nm的光直接测定所制作的带取向膜的基板上的正A板的值。下述表4中,“A”表示倾斜角小于7.0°,”B”表示倾斜角为7.0°以上且小于9.3°,”C”表示倾斜角为9.3°以上且小于10.0°,”D”表示倾斜角为10.0°以上。

[0522] [表4]

[0523]

|       | 化合物  | 评价   |     |
|-------|------|------|-----|
|       |      | 耐湿热性 | 倾斜角 |
| 实施例1  | A-1  | B    | A   |
| 实施例2  | A-2  | B    | A   |
| 实施例3  | A-3  | B    | A   |
| 实施例4  | A-4  | B    | A   |
| 实施例5  | A-5  | A    | A   |
| 实施例6  | A-6  | B    | A   |
| 实施例7  | A-7  | B    | B   |
| 实施例8  | A-8  | A    | B   |
| 实施例9  | A-9  | B    | B   |
| 实施例10 | A-10 | B    | B   |
| 实施例11 | A-11 | B    | C   |
| 实施例12 | A-12 | B    | C   |
| 实施例13 | A-13 | B    | A   |
| 实施例14 | A-14 | B    | A   |
| 实施例15 | A-15 | B    | B   |
| 实施例16 | A-16 | B    | A   |
| 实施例17 | A-17 | B    | B   |
| 比较例1  | B-1  | B    | D   |
| 比较例2  | B-2  | B    | D   |
| 比较例3  | B-3  | C    | D   |
| 比较例4  | B-4  | B    | D   |
| 比较例5  | B-5  | B    | D   |
| 比较例6  | B-6  | B    | D   |
| 比较例7  | B-7  | B    | D   |

[0524] 从上述表4所示的结果可知,在使用不与上述式(I)对应的化合物B-1~B-7的情况下,液晶分子的倾斜角成为 $10^{\circ}$ 以上(比较例1~7)。

[0525] 相比之下,可知在使用不与上述式(I)对应的化合物A-1~A-14的情况下,液晶分子的倾斜角变小(实施例1~17)。

[0526] 尤其,从实施例1及3~6的对比结果以及实施例7及8的对比结果可知,在上述式(I)中的 $A^2$ 为具有取代基R的芳香环的情况下,若取代基R为由-Z-Sp-P表示的取代基,则耐湿热性提高。

[0527] 并且,可知在上述式(I)中的Sp为碳原子数1~3的直链状或支链状的亚烷基的情况或上述式(I)中的m为0的情况下,液晶分子的倾斜角变得更小。

[0528] 并且,从实施例10与实施例14的对比可知,若化合物(I)及聚合性液晶化合物具有互不相同的聚合性基团,则液晶分子的倾斜角变得更小。

[0529] [实施例18及19]

[0530] (光学膜的制作)

[0531] <带取向膜的基板的制作>

[0532] 使用#5棒式涂布机将下述取向膜形成用涂布液涂布于经清洗的玻璃基板上,用100℃的暖风将玻璃基板干燥120秒钟之后,进行摩擦处理,由此制作了带取向膜的基板。

(取向膜形成用涂布液)

[0533]

- 聚乙烯醇 (KURARAY CO.,LTD.制造PVA203) 2.0质量份
- 水 98.0质量份

[0534] <正A板的形成>

[0535] 通过旋涂法将下述组合物涂布于带取向膜的基板上。用暖风在150℃下加热形成于带取向膜的基板上的涂膜,之后冷却至105℃,在氮气环境气体下使用高压汞灯在波长365nm下向涂膜照射10mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,接着一边加热至120℃一边向涂膜照射500mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,由此固定化液晶化合物的取向,从而制作了包含正A板的光学膜。

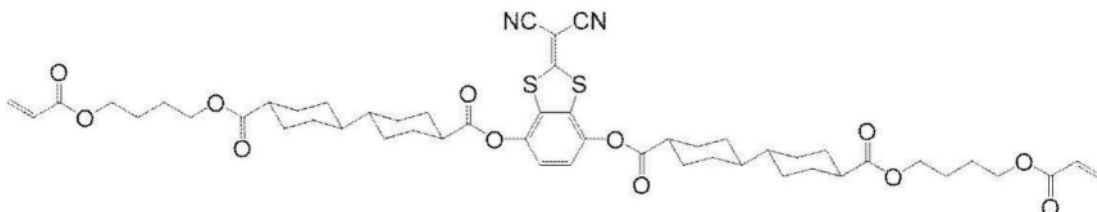
(组合物)

- 下述聚合性液晶化合物L-1 20.00质量份
- [0536] • 下述聚合性液晶化合物L-2 40.00质量份
- 下述聚合性液晶化合物L-13 40.00质量份
- 下述表5中所记载的化合物 8.00质量份
- 上述聚合引发剂PI-1 0.50质量份
- 上述流平剂T-1 0.20质量份
- [0537] • 环戊酮 235.00质量份

[0538] 聚合性液晶化合物L-1

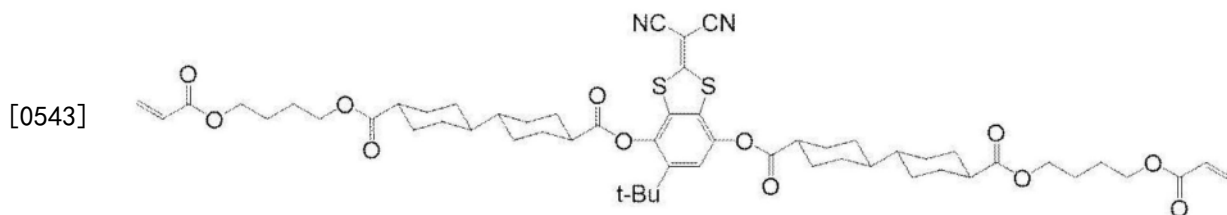
[0539] [化学式48]

[0540]



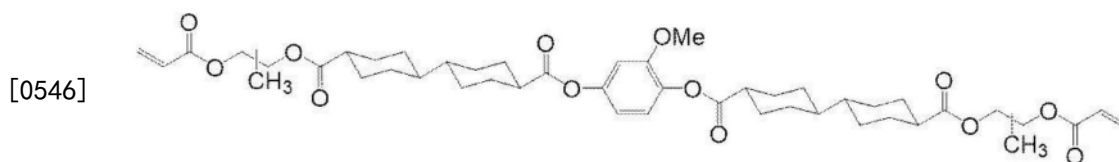
[0541] 聚合性液晶化合物L-2

[0542] [化学式49]



[0544] 聚合性液晶化合物L-13

[0545] [化学式50]



[0547] 针对在实施例18及19中制作的光学膜,通过上述方法测定了带取向膜的基板上的正A板的倾斜角。将结果示于下述表5中。另外,下述表5中,“A”表示倾斜角小于 $7.0^{\circ}$ 。

[0548] [表5]

[0549]

|       | 化合物  | 评价  |
|-------|------|-----|
|       |      | 倾斜角 |
| 实施例18 | A-1  | A   |
| 实施例19 | A-13 | A   |

[0550] [实施例20及21]

[0551] 将正A板的形成方法变更为以下所示的方法及组合物,除此以外,通过与实施例18相同的方法制作了包含正A板的光学膜。

[0552] &lt;正A板的形成&gt;

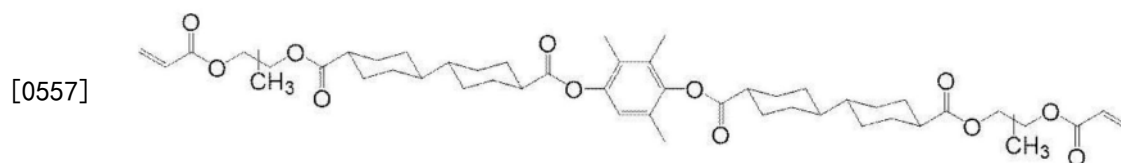
[0553] 通过旋涂法将下述组合物涂布于带取向膜的基板上。用暖风在 $150^{\circ}\text{C}$ 下加热形成于带取向膜的基板上的涂膜,之后冷却至 $105^{\circ}\text{C}$ ,在氮气环境气体下使用高压汞灯在波长 $365\text{nm}$ 下向涂膜照射 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线,接着一边加热至 $120^{\circ}\text{C}$ 一边向涂膜照射 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线,由此固定化液晶化合物的取向,从而制作了包含正A板的光学膜。

(组合物)

- [0554]
- 上述聚合性液晶化合物L-1 20.00质量份
  - 上述聚合性液晶化合物L-2 40.00质量份
  - 下述聚合性液晶化合物L-14 20.00质量份
  - 下述聚合性液晶化合物L-15 20.00质量份
  - 下述表6中所记载的化合物 8.00质量份
  - 上述聚合引发剂PI-1 0.50质量份
  - 上述流平剂T-1 0.20质量份
  - 环戊酮 235.00质量份

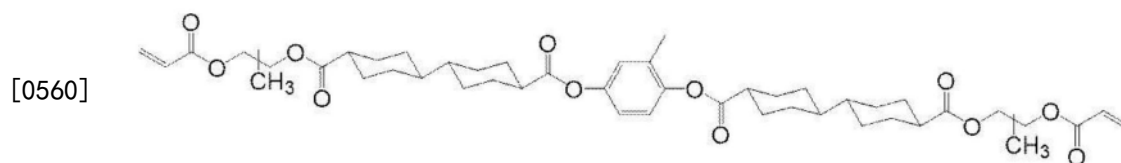
[0555] 聚合性液晶化合物L-14

[0556] [化学式51]



[0558] 聚合性液晶化合物L-15

[0559] [化学式52]



[0561] 针对在实施例20及21中制作的光学膜,通过上述方法测定了带取向膜的基板上的正A板的倾斜角。将结果示于下述表6中。另外,下述表6中,“A”表示倾斜角小于7.0°。

[0562] [表6]

[0563]

|       | 化合物  | 评价  |
|-------|------|-----|
|       |      | 倾斜角 |
| 实施例20 | A-1  | A   |
| 实施例21 | A-13 | A   |

[0564] [实施例22~26及比较例8~9]

[0565] 将正A板的形成方法变更为以下所示的方法及组合物,除此以外,通过与实施例18相同的方法制作了包含正A板的光学膜。

[0566] <正A板的形成>

[0567] 通过旋涂法将下述组合物涂布于带取向膜的基板上。用暖风在150℃下加热形成于带取向膜的基板上的涂膜,之后冷却至60℃,在氮气环境气体下使用高压汞灯在波长365nm下向涂膜照射10mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,接着一边加热至120℃一边向涂膜照射500mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线,由此固定化液晶化合物的取向,从而制作了包含正A板的光学膜。

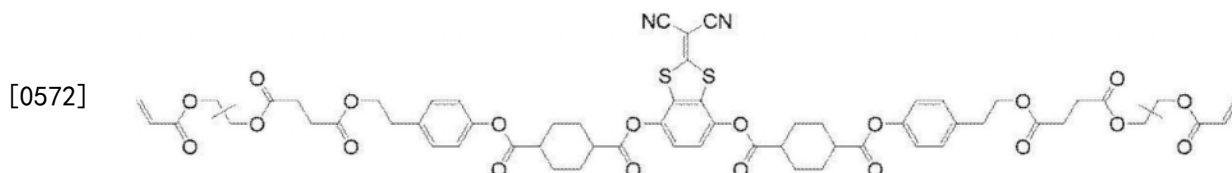
(组合物)

- |                 |           |
|-----------------|-----------|
| • 下述聚合性液晶化合物L-4 | 46.00质量份  |
| • 下述聚合性液晶化合物L-5 | 46.00质量份  |
| • 下述表7中所记载的化合物  | 8.00质量份   |
| • 上述聚合引发剂PI-1   | 0.50质量份   |
| • 上述流平剂T-1      | 0.20质量份   |
| • 环戊酮           | 235.00质量份 |

[0569] 另外,以下所示的聚合性液晶化合物L-4及聚合性液晶化合物L-5的结构式中的与丙烯酰氧基邻接的基团表示亚丙基(甲基经亚乙基取代的基团),聚合性液晶化合物L-4及L-5表示甲基的位置不同的位置异构体的混合物。

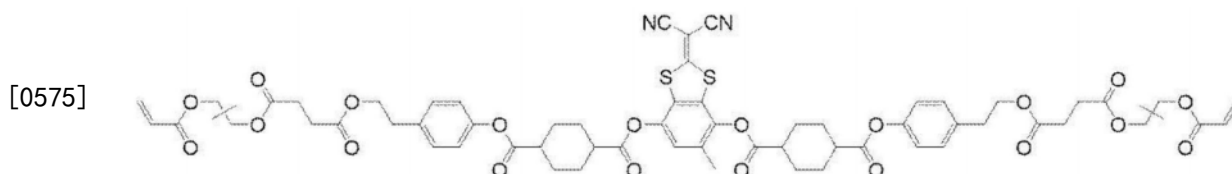
[0570] 聚合性液晶化合物L-4

[0571] [化学式53]



[0573] 聚合性液晶化合物L-5

[0574] [化学式54]



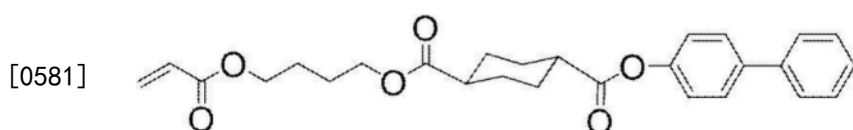
[0576] 针对在实施例22~26及比较例8~9中制作的光学膜,通过上述方法测定了带取向膜的基板上的正A板的倾斜角。将结果示于下述表7中。另外,下述表7中,“A”表示倾斜角小于 $7.0^{\circ}$ ,”B”表示倾斜角为 $7.0^{\circ}$ 以上且小于 $9.3^{\circ}$ ,”D”表示倾斜角为 $10.0^{\circ}$ 以上。

[0577] [表7]

|        |       |      |     |
|--------|-------|------|-----|
| [0578] |       | 化合物  | 评价  |
|        |       |      | 倾斜角 |
|        | 实施例22 | A-1  | A   |
|        | 实施例23 | A-9  | A   |
|        | 实施例24 | A-13 | A   |
|        | 实施例25 | A-15 | A   |
|        | 实施例26 | O-3  | B   |
|        | 比较例8  | B-1  | D   |
|        | 比较例9  | B-6  | D   |

[0579] 上述表7中,化合物A-1等的结构如实施例1等所示,化合物0-3的结构如以下所示。

[0580] [化学式55]



[0582] [实施例27~61及比较例10~16]

[0583] 将正A板的形成方法变更为以下所示的方法及组合物,除此以外,通过与实施例18相同的方法制作了包含正A板的光学膜。

[0584] <正A板的形成>

[0585] 使用下述组合物,在将向涂膜照射紫外线时的温度设为比下述表8中的聚合性液晶化合物的近晶相与向列相的相变温度低35℃的温度下实施,除此以外,通过与实施例22相同的方法制作了包含正A板的光学膜。

(组合物)

- |        |                      |           |
|--------|----------------------|-----------|
|        | • 下述表8中所记载的聚合性液晶化合物L | 92.00质量份  |
| [0586] | • 下述表8中所记载的化合物       | 8.00质量份   |
|        | • 上述聚合引发剂PI-1        | 0.50质量份   |
|        | • 上述流平剂T-1           | 0.20质量份   |
|        | • 环戊酮                | 235.00质量份 |

[0587] 针对在实施例27~61及比较例10~16中制作的光学膜,通过上述方法测定了带取向膜的基板上的正A板的倾斜角。将结果示于下述表8中。另外,下述表8中,“A”表示倾斜角小于 $7.0^{\circ}$ ,”B”表示倾斜角为 $7.0^{\circ}$ 以上且小于 $9.3^{\circ}$ ,”C”表示倾斜角为 $9.3^{\circ}$ 以上且小于 $10.0^{\circ}$ ,”D”表示倾斜角为 $10.0^{\circ}$ 以上。

[0588] [表8]

[0589]

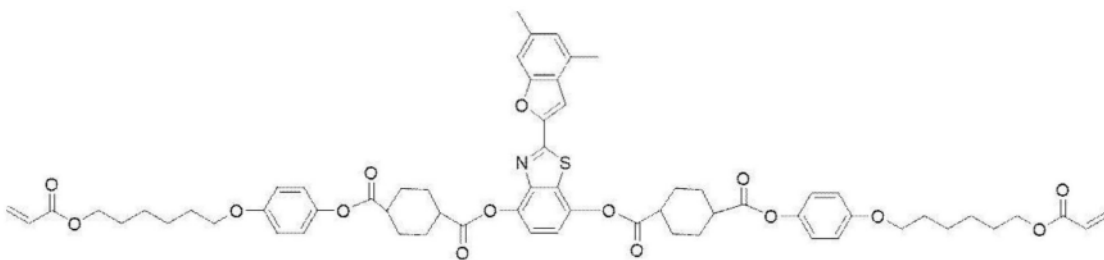
|       | 聚合性液晶化合物 | 化合物  | 评价<br>倾斜角 |
|-------|----------|------|-----------|
| 实施例27 | L-6      | A-1  | B         |
| 实施例28 | L-6      | A-10 | B         |
| 实施例29 | L-6      | A-15 | B         |
| 实施例30 | L-6      | O-3  | B         |
| 实施例31 | L-6      | O-5  | B         |
| 实施例32 | L-7      | A-1  | B         |
| 实施例33 | L-7      | A-10 | B         |
| 实施例34 | L-7      | A-15 | B         |
| 实施例35 | L-7      | O-3  | B         |
| 实施例36 | L-7      | O-5  | B         |
| 实施例37 | L-8      | A-1  | B         |
| 实施例38 | L-8      | A-10 | B         |
| 实施例39 | L-8      | A-15 | B         |
| 实施例40 | L-8      | O-3  | B         |
| 实施例41 | L-8      | O-5  | B         |
| 实施例42 | L-9      | A-1  | B         |
| 实施例43 | L-9      | A-10 | B         |
| 实施例44 | L-9      | A-15 | B         |
| 实施例45 | L-9      | O-3  | B         |
| 实施例46 | L-9      | O-5  | B         |
| 实施例47 | L-10     | A-1  | B         |
| 实施例48 | L-10     | A-10 | B         |
| 实施例49 | L-10     | A-15 | B         |
| 实施例50 | L-10     | O-3  | B         |
| 实施例51 | L-10     | O-5  | B         |
| 实施例52 | L-11     | A-1  | B         |
| 实施例53 | L-11     | A-10 | B         |
| 实施例54 | L-11     | A-15 | B         |
| 实施例55 | L-11     | O-3  | B         |
| 实施例56 | L-11     | O-5  | B         |
| 实施例57 | L-12     | A-1  | B         |
| 实施例58 | L-12     | A-10 | B         |
| 实施例59 | L-12     | A-15 | B         |
| 实施例60 | L-12     | O-3  | B         |
| 实施例61 | L-12     | O-5  | B         |
| 比较例10 | L-6      | B-6  | D         |
| 比较例11 | L-7      | B-6  | D         |
| 比较例12 | L-8      | B-6  | D         |
| 比较例13 | L-9      | B-6  | D         |
| 比较例14 | L-10     | B-6  | D         |
| 比较例15 | L-11     | B-6  | D         |
| 比较例16 | L-12     | B-6  | D         |

[0590] 上述表8中,化合物A-1等的结构如实施例1等所示,聚合性液晶化合物以及化合物O-3及O-5的结构如以下所示。

[0591] 聚合性液晶化合物L-6

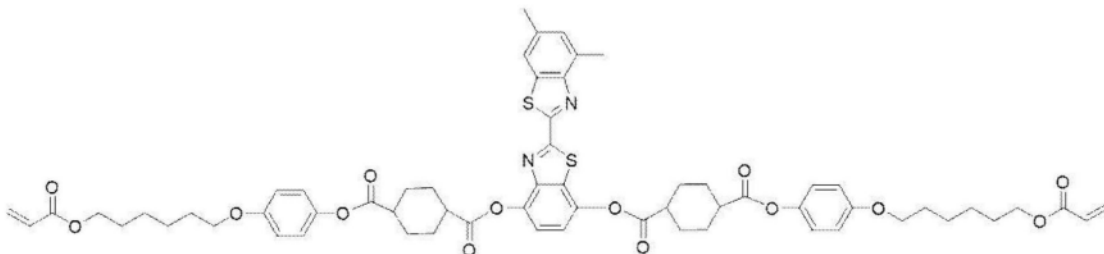
[0592] [化学式56]

[0593]



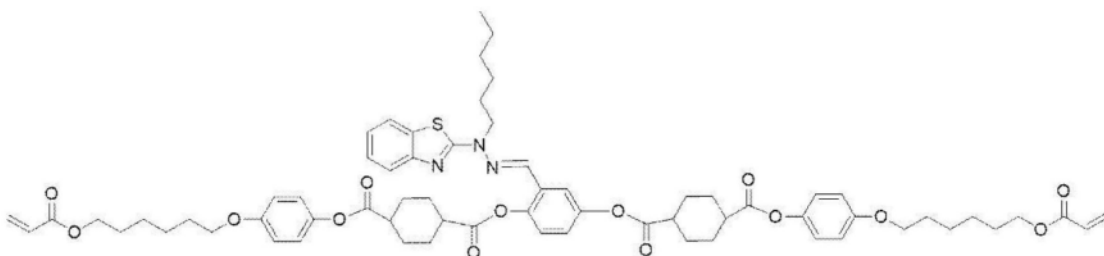
[0594] 聚合性液晶化合物L-7[化学式57]

[0595]



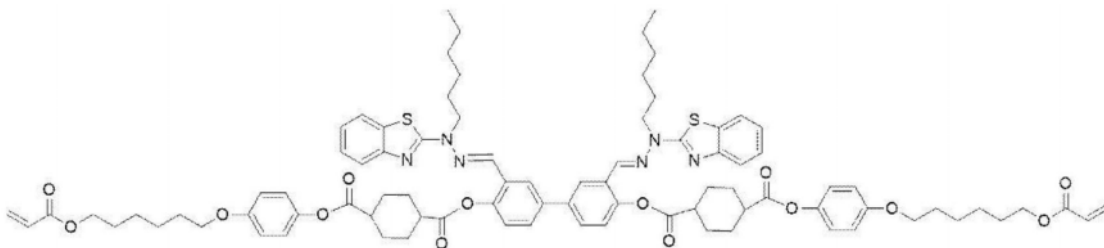
[0596] 聚合性液晶化合物L-8[化学式58]

[0597]



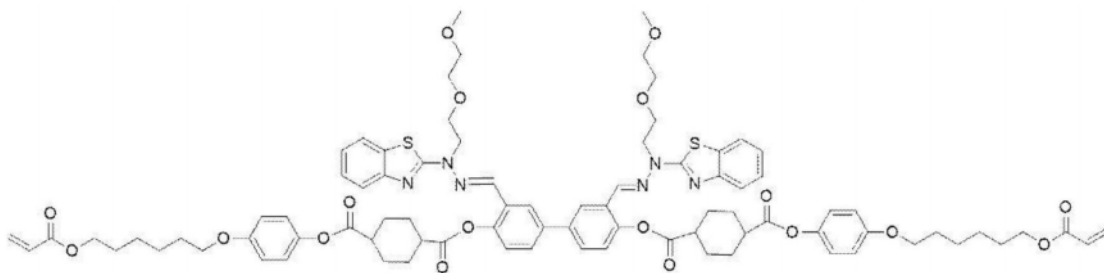
[0598] 聚合性液晶化合物L-9[化学式59]

[0599]



[0600] 聚合性液晶化合物L-10[化学式60]

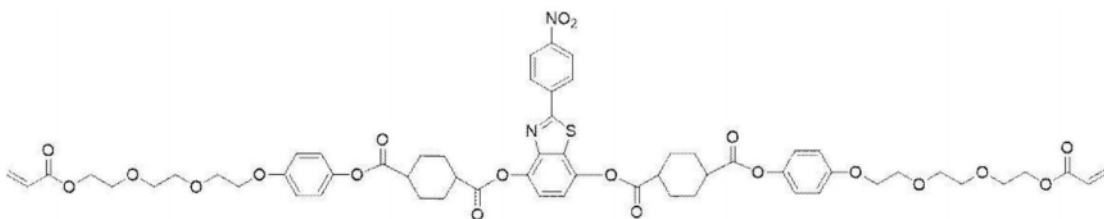
[0601]



[0602] 聚合性液晶化合物L-11

[0603] [化学式61]

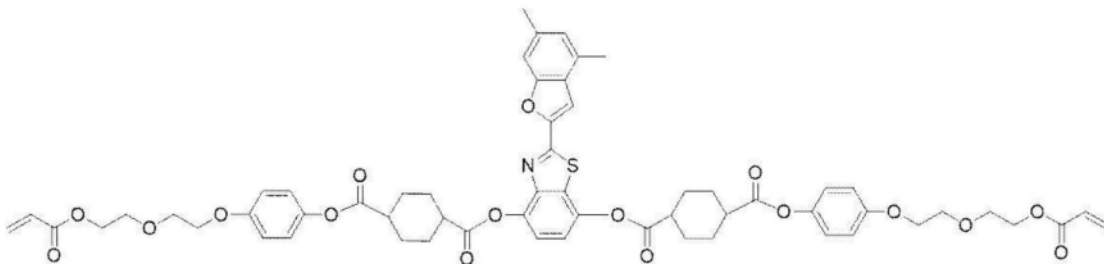
[0604]



[0605] 聚合性液晶化合物L-12

[0606] [化学式62]

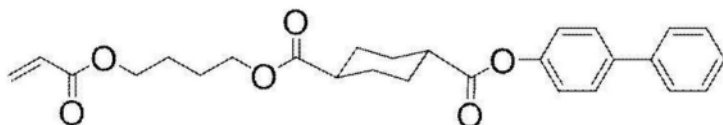
[0607]



[0608] 化合物0-3

[0609] [化学式63]

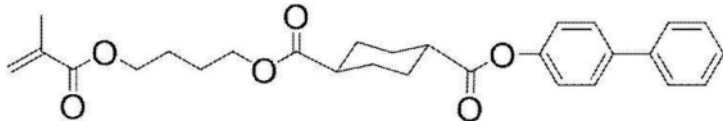
[0610]



[0611] 化合物0-5

[0612] [化学式64]

[0613]



[0614] 符号说明

[0615] 10-光学膜,12-光学各向异性层,14-取向膜,16-支撑体,18-硬涂层。

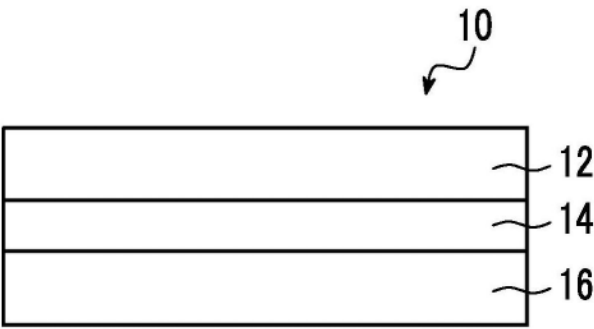


图1A

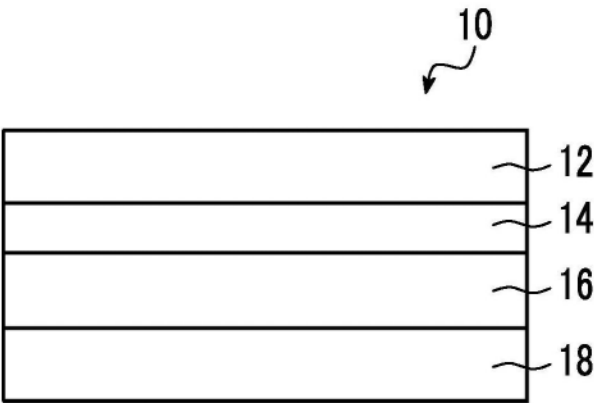


图1B

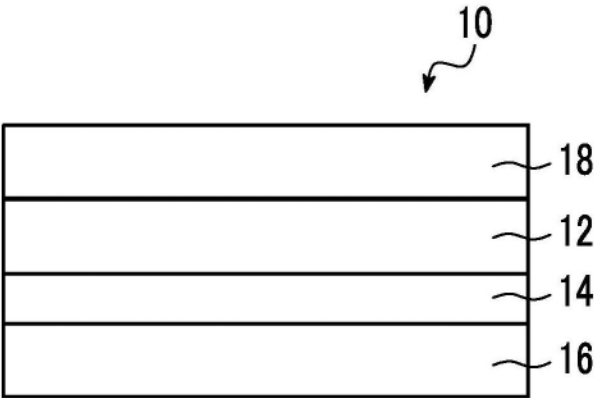


图1C