



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119866360 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 22

(21) 申请号 202380068791.9

(22) 申请日 2023.09.29

(30) 优先权数据

2022-156701 2022.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/035570 2023.09.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/071364 JA 2024.04.04

(71) 申请人 日产化学株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 玉井友基 根木隆之

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 张黎 王刚

(51) Int. Cl.

G08L 53/00 (2006.01)

G08F 220/30 (2006.01)

G08K 5/00 (2006.01)

G08L 33/06 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

权利要求书5页 说明书41页

(54) 发明名称

聚合物组合物和单层相位差材料

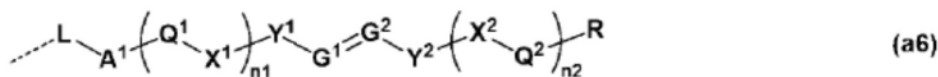
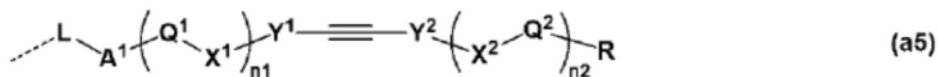
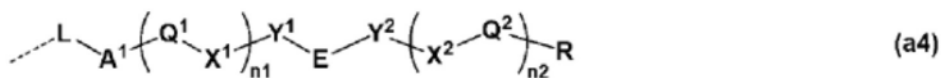
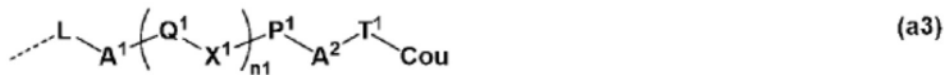
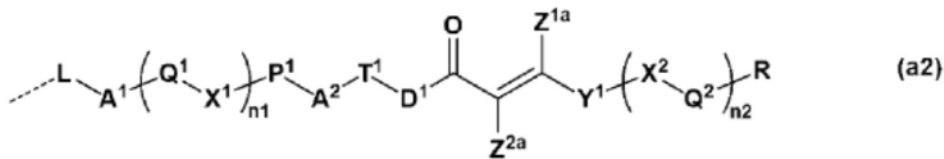
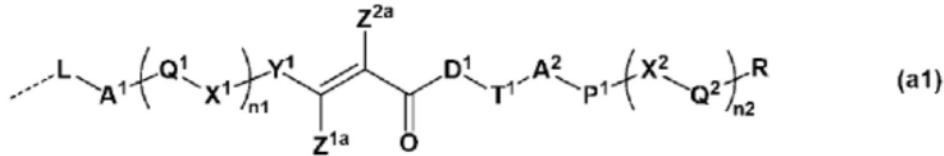
(57) 摘要

本发明提供一种聚合物组合物,其为能够通过更简单的工艺来制作浑浊少的相位差膜的聚合物组合物,包括:(A)嵌段共聚物和(B)有机溶剂,所述嵌段共聚物具有:能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)、以及包含不含光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)。

1. 一种聚合物组合物,其特征在于,包含(A)嵌段共聚物和(B)有机溶剂,所述嵌段共聚物具有:

能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)、以及包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)。

2. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述侧链型聚合物嵌段(A1)具有下述式(a1)~(a6)中的任一个所示的侧链,



式(a1)~(a6)中, n_1 和 n_2 各自独立地为0、1、2或3,

L为单键或碳原子数1~12的亚烷基,该亚烷基的氢原子的一部分或全部被或未被卤素原子替代,

T¹为单键或碳原子数1~12的亚烷基,该亚烷基的氢原子的一部分或全部被或未被卤素原子替代,

A¹、A²和D¹各自独立地为单键、-O-、-CH₂-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-NH-C(=O)-,其中,当T¹为单键时,A²也为单键,

Y¹和Y²为亚苯基或亚萘基,该亚苯基和亚萘基的氢原子的一部分或全部被或未被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代,

P¹、Q¹和Q²各自独立地为单键、亚苯基、或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,该亚苯基的氢原子的一部分或全部被或未被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代,当Q¹的数量为2以上时,各Q¹彼此相同或不同;当Q²的数量为2以上时,各Q²彼此相同或不同,

R为氢原子、氰基、卤素原子、羧基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基、碳

原子数3~7的环烷基、或碳原子数1~5的烷氧基,

X^1 和 X^2 各自独立地为单键、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-C(=O)-O-或-O-C(=O)-CH=CH-,当 X^1 的数量为2以上时,各 X^1 彼此相同或不同;当 X^2 的数量为2以上时,各 X^2 彼此相同或不同,

Z^{1a} 和 Z^{2a} 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基、或碳原子数1~3的烷基,该烷基的氢原子的一部分或全部被或未氟原子替代,

Cou为香豆素-6-基或香豆素-7-基,与它们键合的氢原子的一部分被或未被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素原子、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基替代,

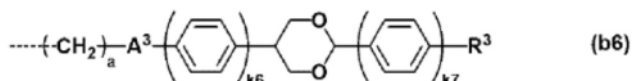
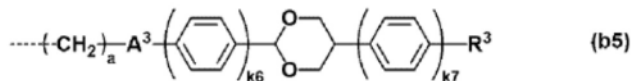
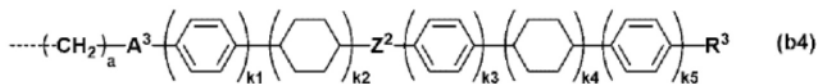
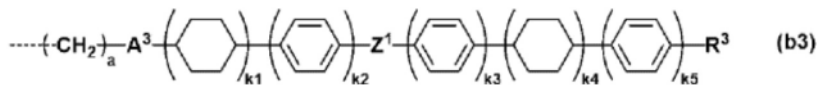
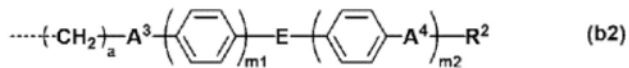
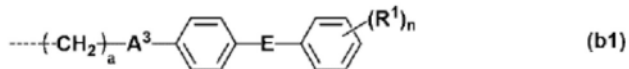
E为-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-S-或-S-C(=O)-,

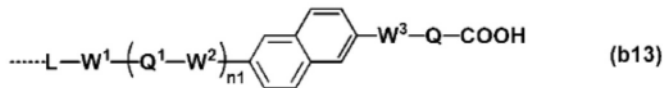
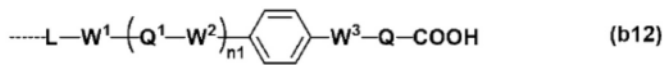
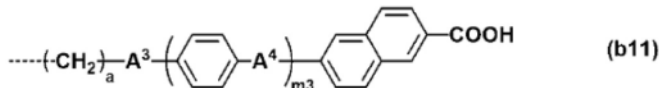
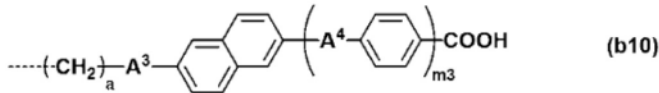
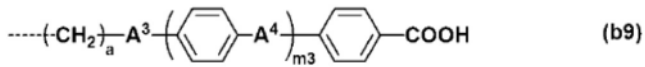
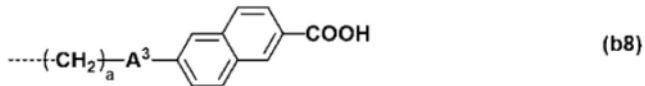
G^1 和 G^2 各自独立地为N或CH,

虚线为结合键。

3. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述侧链型聚合物嵌段(A1)进一步具有既不发生光二聚化也不发生光异构化的侧链。

4. 根据权利要求3所述的聚合物组合物,其中,所述既不发生光二聚化也不发生光异构化的侧链为由下述式(b1)~(b13)中的任一个所示的侧链,





式 (b1) ~ (b13) 中, A^3 和 A^4 各自独立地为单键、-O-、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, 当 A^4 的数量为 2 以上时, 各 A^4 彼此相同或不同,

R^1 为 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素原子、苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1 价含氮杂环基、碳原子数 5 ~ 8 的 1 价脂环式烃基、碳原子数 1 ~ 12 的烷基、或碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基,

R^2 为苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1 价含氮杂环基、或碳原子数 5 ~ 8 的 1 价脂环式烃基, 这些基团的氢原子的一部分或全部被或未被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基、或碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基替代,

R^3 为氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素原子、苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1 价含氮杂环基、碳原子数 5 ~ 8 的 1 价脂环式烃基、碳原子数 1 ~ 12 的烷基、或碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基,

E 为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 或 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-$,

a 为 1 ~ 12 的整数,

$k_1 \sim k_5$ 各自独立地为 0 ~ 2 的整数, $k_1 \sim k_5$ 的合计为 2 以上,

k_6 和 k_7 各自独立地为 0 ~ 2 的整数, k_6 和 k_7 的合计为 1 以上,

m_1 、 m_2 和 m_3 各自独立地为 1 ~ 3 的整数,

n 为 0 或 1,

Z^1 和 Z^2 各自独立地为单键、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CF}_2-$,

W^1 、 W^2 和 W^3 各自独立地为单键、-O-、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 或 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-$, 当 W^2 的数量为 2 以上时, 各 W^2 彼此相同或不同; R' 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

Q 为碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基, 该亚烷基的氢原子的一部分或全部被或未被卤素原子替代,

L 表示单键或碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基; 或者表示构成碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基的 $-\text{CH}_2-$ 中的 1 个以上被 -O-、-S-、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、或 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 替代的 2 价连接基团, 该亚烷基的氢原

子的一部分或全部被或未被卤素原子替代,

Q^1 为单键、亚苯基、亚萘基、或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,该亚苯基和亚萘基的氢原子的一部分或全部被或未被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基、或碳原子数1~5的烷氧基替代,当 Q^1 的数量为2以上时,各 Q^1 彼此相同或不同,

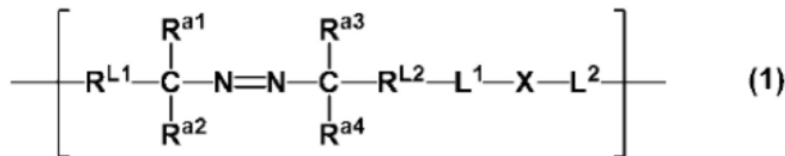
n_1 为0、1、2或3,

苯环和萘环上的氢原子被或未选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的卤代烷基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的卤代烷氧基、卤素原子、氰基和硝基中的取代基替代,

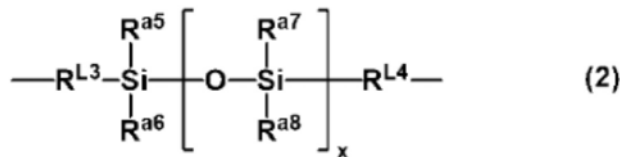
虚线为结合键。

5. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)为来自聚合物型聚合引发剂的聚合物嵌段。

6. 根据权利要求5所述的聚合物组合物,其中,所述聚合物型聚合引发剂具有下述式(1)所示的重复单元,

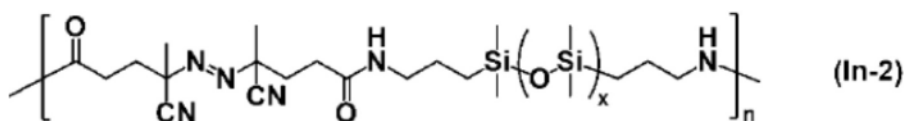
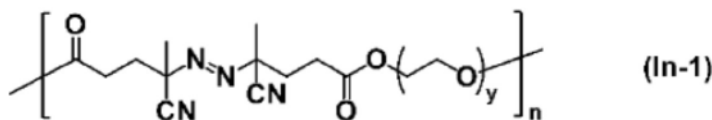


式(1)中, $R^{a1} \sim R^{a4}$ 各自独立地为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基、或氰基, R^{L1} 和 R^{L2} 各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基, L^1 和 L^2 各自独立地为 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 或 $-NH-C(=O)-$, X 为下述式(2)或(3)所示的2价基团,



式(2)和式(3)中, $R^{a5} \sim R^{a8}$ 为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基, R^{L3} 、 R^{L4} 、 R^{L5} 和 R^{L6} 各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基, x 和 y 各自独立地为正整数。

7. 根据权利要求6所述的聚合物组合物,其中,所述聚合物型聚合引发剂由下述式(In-1)~(In-2)中的任一个表示,

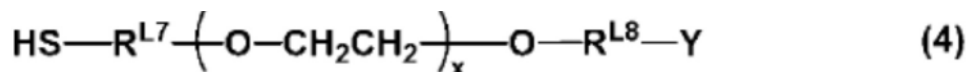


式(In-1)和式(In-2)中, x 和 y 与上述相同, n 为正整数。

8. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述包含不含有光取向性侧链和液晶性

侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)为来自聚合物型链转移剂的聚合物嵌段。

9. 根据权利要求8所述的聚合物组合物,其中,所述聚合物型链转移剂由下述式(4)表示,



式(4)中,Y为直链状或支链状的碳原子数1~3的烷基、羟基、羧基、或巯基, $\text{R}^{\text{L}7}$ 和 $\text{R}^{\text{L}8}$ 各自独立地为单键、或者直链状或支链状的碳原子数1~6的亚烷基,x为正整数。

10. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)的数均分子量为5000~300000。

11. 根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中,所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)的数均分子量为200~10000。

12. 一种单层相位差材料的制造方法,其特征在于,包含以下工序:

(I) 将权利要求1~11中任一项所述的聚合物组合物涂布于基板上而形成涂膜的工序;

(II) 对所述涂膜照射偏振的紫外线的工序;以及

(III) 对所述照射了紫外线的涂膜进行加热,得到相位差材料的工序。

13. 一种单层相位差材料,其特征在于,是由权利要求1~11中任一项所述的聚合物组合物得到的。

聚合物组合物和单层相位差材料

技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚合物的组合物和单层相位差材料。

背景技术

[0002] 从液晶显示装置的显示品质的提高、轻量化等要求出发,作为偏振板、相位差板等光学补偿膜,内部的分子取向结构得到控制的高分子膜的要求提高。为了应对该要求,开发了利用聚合性液晶化合物所具有的光学各向异性的膜。在此使用的聚合性液晶化合物通常为具有聚合性基团和液晶结构部位(具有间隔部和液晶基元(mesogen)部的结构部位)的液晶化合物,作为该聚合性基团,广泛使用丙烯酸基。

[0003] 这样的聚合性液晶化合物通常通过照射紫外线等放射线进行聚合的方法而制成聚合物(膜)。例如,已知将具有丙烯酸基的特定的聚合性液晶化合物负载于支撑体间,将该化合物在保持为液晶状态的同时照射放射线从而得到聚合物的方法(专利文献1);在具有丙烯酸基的2种聚合性液晶化合物的混合物或在该混合物中混合有手性液晶的组合物中添加光聚合引发剂,照射紫外线从而得到聚合物的方法(专利文献2)。

[0004] 另外,报告了不需要液晶取向膜而使用聚合性液晶化合物、聚合物得到的取向膜(专利文献3、4)、使用包含光交联部位的聚合物得到的取向膜(专利文献5、6)等各种单层涂布型取向膜。显示高取向性的聚合物的聚合物的溶解性低,作为相位差材料会产生雾度(Haze、浊度)、相位差不足等问题。迄今为止尚未发现解决这样的问题的材料。

[0005] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开昭62-70407号公报

专利文献2:日本特开平9-208957号公报

专利文献3:欧洲专利申请公开第1090325号说明书

专利文献4:国际公开第2008/031243号

专利文献5:日本特开2008-164925号公报

专利文献6:日本特开平11-189665号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的技术问题

[0007] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于提供一种能够通过更简单的工艺来制作浑浊少的单层相位差材料的聚合物组合物、以及由该聚合物组合物得到的单层相位差材料。

[0008] 用于解决技术方案的技术方案

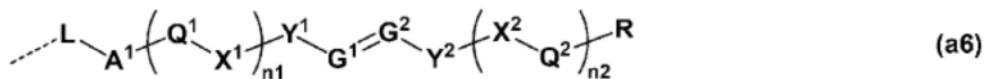
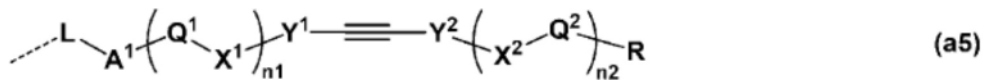
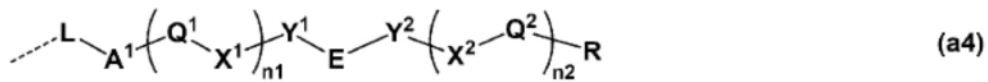
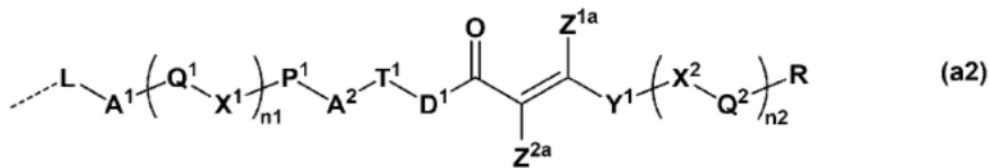
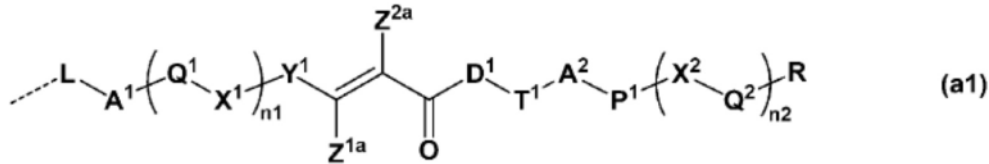
[0009] 本发明人等为了解决上述技术问题而反复进行了深入研究,结果发现,通过使用包含特定的聚合物和特定的添加剂的组合物,不使用液晶取向膜,能够在低温下制作浑浊少的具有各向异性(Δn)的单层相位差材料,从而完成了本发明。

[0010] 即,本发明提供下述聚合物组合物和单层相位差材料。

[0011] 1.一种聚合物组合物,其包含(A)嵌段共聚物和(B)有机溶剂,所述嵌段共聚物具有:能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)、以及包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)。

[0012] 2.根据1所述的聚合物组合物,其中,所述侧链型聚合物嵌段(A1)具有下述式(a1)~(a6)中的任一个所示的侧链。

[0013] [化1]



[0014] (式中,n1和n2各自独立地为0、1、2或3。

[0015] L为单键或碳原子数1~12的亚烷基,该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。

[0016] T¹为单键或碳原子数1~12的亚烷基,该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。

[0017] A¹、A²和D¹各自独立地为单键、-O-、-CH₂-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-NH-C(=O)-。其中,当T¹为单键时,A²也为单键。

[0018] Y¹和Y²为亚苯基或亚萘基,该亚苯基和亚萘基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。

[0019] P¹、Q¹和Q²各自独立地为单键、亚苯基或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,该亚苯基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷

基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。当 Q^1 的数量为2以上时,各 Q^1 彼此可以相同,也可以不同;当 Q^2 的数量为2以上时,各 Q^2 彼此可以相同,也可以不同。

[0020] R为氢原子、氰基、卤素原子、羧基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基、碳原子数3~7的环烷基或碳原子数1~5的烷氧基。

[0021] X^1 和 X^2 各自独立地为单键、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-C(=O)-O-或-O-C(=O)-CH=CH-。当 X^1 的数量为2以上时,各 X^1 彼此可以相同,也可以不同;当 X^2 的数量为2以上时,各 X^2 彼此可以相同,也可以不同。

[0022] Z^{1a} 和 Z^{2a} 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基或碳原子数1~3的烷基,所述烷基的氢原子的一部分或全部可以被氟原子替代。

[0023] Cou为香豆素-6-基或香豆素-7-基,与它们键合的氢原子的一部分可以被-NO₂、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素原子、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基替代。

[0024] E为-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-S-或-S-C(=O)-。

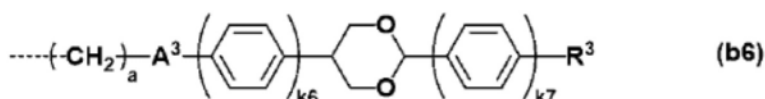
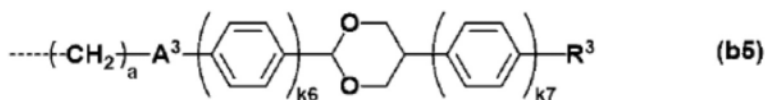
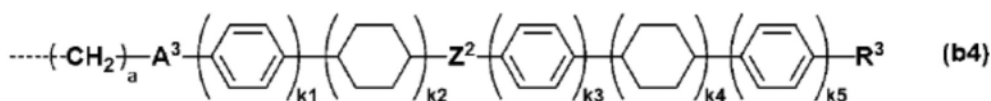
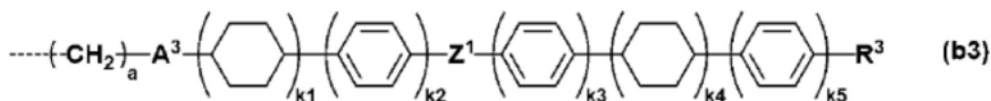
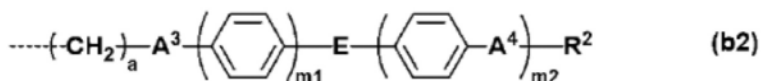
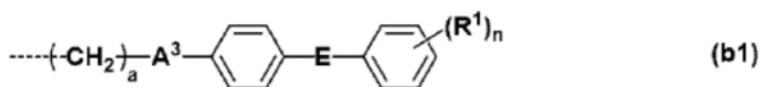
[0025] G^1 和 G^2 各自独立地为N或CH。

[0026] 虚线为结合键。

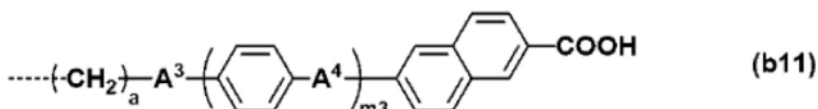
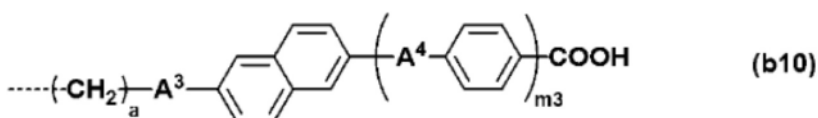
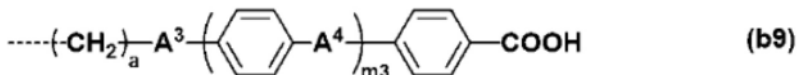
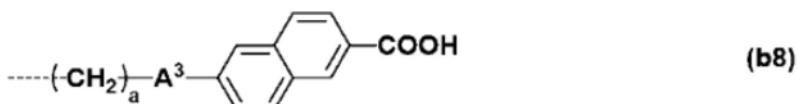
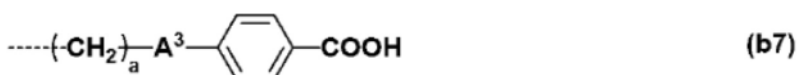
[0027] 3.根据1或2所述的聚合物组合物,其中,所述侧链型聚合物嵌段(A1)进一步具有既不发生光二聚化也不发生光异构化的侧链。

[0028] 4.根据3的聚合物组合物,其中,所述既不发生光二聚化也不发生光异构化的侧链为下述式(b1)~(b13)中的任一个所示的侧链。

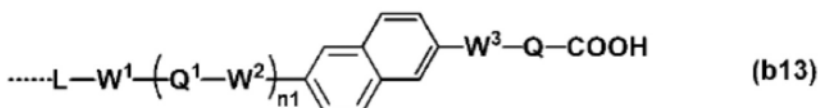
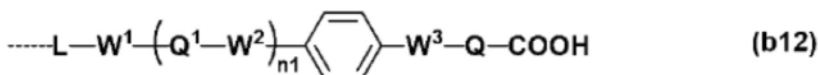
[0029] [化2]



[0030] [化3]



[0031] [化4]



[0032] (式中, A^3 和 A^4 各自独立地为单键、-0-、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-0-$ 、 $-0-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 。当 A^4 的数量为2以上时,各 A^4 彼此可以相同,也可以不同。

[0033] R^1 为 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素原子、苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1价含氮杂环基、碳原子数5~8的1价脂环式烃基、碳原子数1~12的烷基或碳原子数1~12的烷氧基。

[0034] R^2 为苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1价含氮杂环基或碳原子数5~8的1价脂环式烃基,这些基团的氢原子的一部分或全部可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素原子、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基替代。

[0035] R^3 为氢原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、卤素原子、苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1价含氮杂环基、碳原子数5~8的1价脂环式烃基、碳原子数1~12的烷基或碳原子数1~12的烷氧基。

[0036] E为 $-\text{C}(=\text{O})-0-$ 、 $-0-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-$ 或 $-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-$ 。

[0037] a为1~12的整数。

[0038] $k_1 \sim k_5$ 各自独立地为0~2的整数, $k_1 \sim k_5$ 的合计为2以上。

[0039] k_6 和 k_7 各自独立地为0~2的整数, k_6 和 k_7 的合计为1以上。

[0040] m_1 、 m_2 和 m_3 各自独立地为1~3的整数。

[0041] n为0或1。

[0042] Z^1 和 Z^2 各自独立地为单键、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-0-$ 、或 $-\text{CF}_2-$ 。

[0043] W^1 、 W^2 和 W^3 各自独立地为单键、-0-、 $-\text{C}(=\text{O})-0-$ 、 $-0-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')-$ 或 $-\text{N}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-$ 。当 W^2 的数量为2以上时,各 W^2 彼此可以相同,也可以不同。 R' 表示氢原子或碳

原子数1~6的烷基。

[0044] Q为碳原子数1~10的亚烷基。该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。

[0045] L表示单键或碳原子数1~12的亚烷基、或者、构成碳原子数1~12的亚烷基的-CH₂-中的1个以上被-O-、-S-、-C(=O)-O-、或-O-C(=O)-替代的2价连接基团,该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。

[0046] Q¹为单键、亚苯基、亚萘基或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,该亚苯基和亚萘基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。当Q¹的数量为2以上时,各Q¹彼此可以相同,也可以不同。

[0047] n1为0、1、2或3。

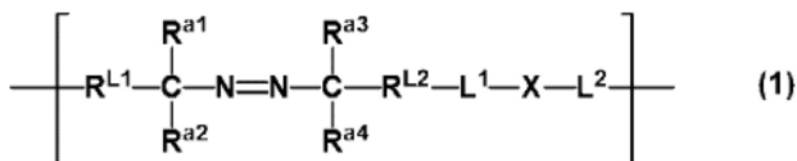
[0048] 苯环和萘环上的氢原子可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的卤代烷基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的卤代烷氧基、卤素原子、氰基和硝基中的取代基替代。

[0049] 虚线为结合键。)

[0050] 5.根据1的聚合物组合物,其中,所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)为来自聚合物型聚合引发剂的聚合物嵌段。

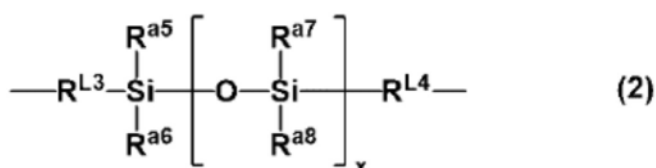
[0051] 6.根据5的聚合物组合物,其中,所述聚合物型聚合引发剂具有下述式(1)所示的重复单元。

[0052] [化5]



[0053] (式中,R^{a1}~R^{a4}各自独立地为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基、或氰基。R^{L1}和R^{L2}各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基。L¹和L²各自独立地为-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-NH-C(=O)-。X为下述式(2)或(3)所示的2价基团。)

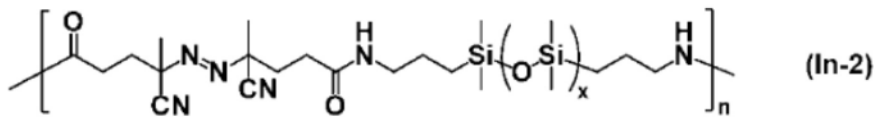
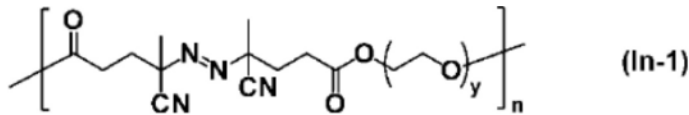
[0054] [化6]



[0055] (式中,R^{a5}~R^{a8}为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基。R^{L3}、R^{L4}、R^{L5}和R^{L6}各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基。x和y各自独立地为正整数。)

[0056] 7.根据6的聚合物组合物,其中,所述聚合物型聚合引发剂由下述式(In-1)~(In-2)中的任一个表示。

[0057] [化7]

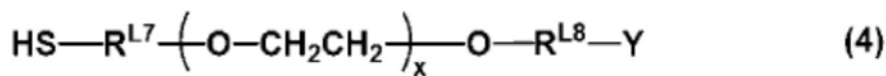


[0058] (式中,x和y与上述相同.n为正整数。)

[0059] 8.根据1的聚合物组合物,其中,所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)为来自聚合物型链转移剂的聚合物嵌段。

[0060] 9.根据8的聚合物组合物,其中,所述聚合物型链转移剂由下述式(4)表示。

[0061] [化8]

[0062] (式中,Y为直链状或支链状的碳原子数1~3的烷基、羟基、羧基、或巯基(sulfanyl)。 $\text{R}^{\text{L}7}$ 和 $\text{R}^{\text{L}8}$ 各自独立地为单键或者直链状或支链状的碳原子数1~6的亚烷基。x为正整数。)

[0063] 10.根据1的聚合物组合物,其中,所述能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)的数均分子量为5000~300000。

[0064] 11.根据1的聚合物组合物,其中,所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)的数均分子量为200~10000。

[0065] 12.一种单层相位差材料的制造方法,其包含以下工序:(I)将1~11中任一项的聚合物组合物涂布于基板上而形成涂膜的工序;

[0066] (II)对所述涂膜照射偏振的紫外线的工序;以及

[0067] (III)对所述照射了紫外线的涂膜进行加热,得到相位差材料的工序。

[0068] 13.一种单层相位差材料,其是由1~11中任一项的聚合物组合物得到的。

[0069] 发明效果

根据本发明,能够提供即使是薄膜,浑浊也少,即使低温烧成也表现出相位差的单层相位差材料和供给该单层相位差材料的聚合物组合物。

具体实施方式

[0070] 本发明人等进行了深入研究,结果得到以下见解从而完成了本发明。

[0071] 本发明的聚合物组合物含有嵌段共聚物(以下,也称为侧链型嵌段共聚物),所述嵌段共聚物具有:能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)(以下,也简称为侧链型聚合物嵌段。)以及包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2),使用所述聚合物组合物得到的涂膜成为具有能够表现出液晶性的感光性的侧链的膜。对该涂膜不进行摩擦处理,通过偏振光照射进行取向处理。然后,在偏振光照射之后,经过加热该聚合物膜的工序,成为被赋予了光学各向异性的膜(以下,也称为单层相位差材料。)。此时,通过偏振光照射而表现出的微小的各向异性成为驱动力,侧链型嵌段共聚物自

身通过自组织化而有效地再取向。其结果,能够实现高效率的取向处理,得到被赋予高光学各向异性的单层相位差材料。

[0072] 另外,本发明的聚合物组合物的特征在于,(A)成分的聚合物为具有能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段、以及包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)的嵌段共聚物。由此,(A)成分的侧链型嵌段共聚物在溶剂中的分子运动性提高,结果由本发明的聚合物组合物得到的相位差材料的膜内的分子结晶性得到抑制,视觉辨认雾度(視認へ一ズ)得到抑制。应予说明,这些包含关于本发明的机理的发明人的见解,并不限制本发明。

[0073] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0074] 本发明的聚合物组合物的特征在于包含:(A)嵌段共聚物和(B)有机溶剂,所述嵌段共聚物具有侧链型聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2),所述侧链型聚合物嵌段(A1)具备具有光反应性部位的侧链,所述聚合物嵌段(A2)包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元。

[0075] [(A)侧链型嵌段共聚物]

[0076] (A)成分为在规定的温度范围内表现出液晶性的感光性的侧链型嵌段共聚物,其包含:具备具有光反应性部位的侧链的侧链型聚合物嵌段(A1)、以及包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)。所述侧链型聚合物嵌段(A1)在侧链具有通过紫外线进行光反应的光反应性部位,具体而言,包含能够表现出液晶性的感光性的侧链以及根据需要的液晶性侧链。所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)也可以具有来自后述的规定的聚合引发剂的主链。由包含这样的侧链型嵌段共聚物的聚合物组合物得到的涂膜成为具有所述侧链型聚合物嵌段(A1)导致的液晶性和感光性、以及所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)导致的高溶剂溶解性、膜柔软性(低玻璃化转变温度能力)的膜。对该涂膜不进行摩擦处理,通过偏振光照射进行取向处理。然后,偏振光照射之后,经过加热该侧链型聚合物膜的工序,成为被赋予光学各向异性的膜(单层相位差膜)。此时,通过偏振光照射而表现出的微小的各向异性成为驱动力,侧链型嵌段共聚物自身通过自组织化而有效地再取向。其结果,作为单层相位差膜,能够实现高效率的取向处理,能够得到赋予了高光学各向异性的单层相位差膜。

[0077] 本发明中,光反应性是指发生(A-1)光交联(光二聚化)反应、(A-2)光异构化、或(A-3)光弗里斯重排中的任一个反应;或者多个反应的性质。

[0078] 所述侧链型嵌段共聚物为(i)在规定的温度范围内表现出液晶性的高分子,且具有光反应性侧链的高分子。所述侧链型嵌段共聚物(ii)可以在200~400nm,优选240~400nm的波长范围的光下反应,且在50~300°C的温度范围内显示液晶性。所述侧链型嵌段共聚物(iii)优选具有与200~400nm,优选240~400nm的波长范围的光,特别是偏振光紫外线进行反应的光反应性侧链。所述侧链型嵌段共聚物(iv)为了在50~300°C的温度范围内显示液晶性,优选具有液晶基元基团。

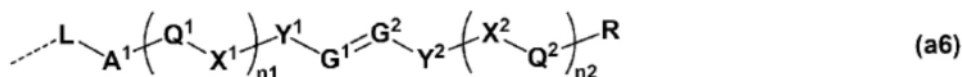
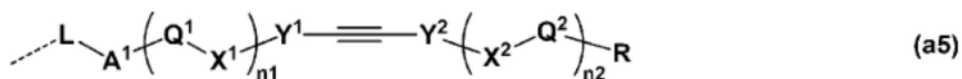
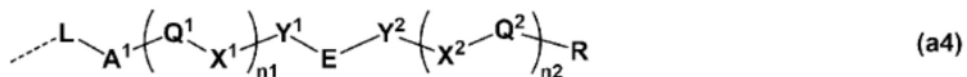
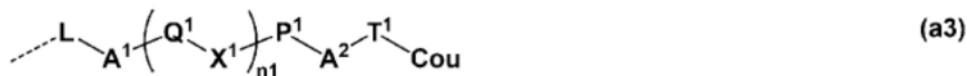
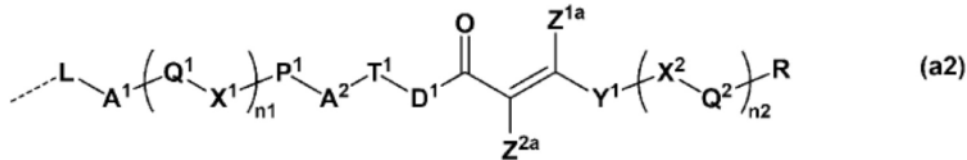
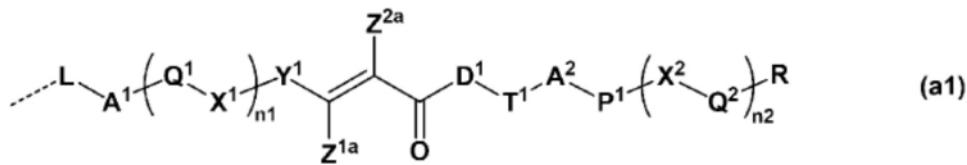
[0079] 如上所述,所述侧链型嵌段共聚物具备具有光反应性的光反应性侧链。该侧链的结构没有特别限定,优选具有发生上述(A-1)、(A-2)和/或(A-3)的结构的反应的结构,特别优选具有发生(A-1)光交联反应和/或(A-2)光异构化反应的结构。应予说明,发生(A-1)光交联反

应的结构,从即使其反应后的结构暴露于热等外部应力也能够长期稳定地保持侧链型聚合物嵌段的取向性的方面出发是优选的。另外,发生(A-2)光异构化反应的结构,与光交联、光弗里斯重排相比较,能够进行低曝光量下的取向处理,从提高相位差膜制造时的生产效率方面出发是优选的。

[0080] 所述侧链型聚合物嵌段的侧链的结构具有刚性液晶基元成分时,液晶的取向稳定,故优选。作为液晶基元成分,可举出:联苯基、三联苯基、苯基环己基、苯甲酸苯酯基等,但并不限于这些。

[0081] 作为所述侧链型聚合物嵌段中包含的具有通过紫外线进行光反应的光反应性部位的侧链(以下,也称为侧链a。),优选下述式(a1)~(a6)中的任一个所示的侧链。应予说明,从溶剂中的溶解性的观点出发,1个侧链a所具有的苯环的数量优选为3个以内。

[0082] [化9]



[0083] 式(a1)~(a6)中, n_1 和 n_2 各自独立地为0、1、2或3。L为单键或碳原子数1~12的亚烷基,该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。 T^1 为单键或碳原子数1~12的亚烷基,该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。 A^1 、 A^2 和 D^1 各自独立地为单键、-O-、-CH₂-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-或-NH-C(=O)-。其中,当 T^1 为单键时, A^2 也为单键。 Y^1 和 Y^2 为亚苯基或亚萘基,所述亚苯基和亚萘基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。 P^1 、 Q^1 和 Q^2 各自独立地为单键、亚苯基或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,所述亚苯基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。当 Q^1 的数量为2以上时,各 Q^1 彼此可以相同,

也可以不同;当 Q^2 的数量为2以上时,各 Q^2 彼此可以相同,也可以不同。 R 为氢原子、氰基、卤素原子、羧基、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基、碳原子数3~7的环烷基或碳原子数1~5的烷氧基。 X^1 和 X^2 各自独立地为单键、-O-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-N=N-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH=CH-C(=O)-O-或-O-C(=O)-CH=CH-。当 X^1 的数量为2以上时,各 X^1 彼此可以相同,也可以不同;当 X^2 的数量为2以上时,各 X^2 彼此可以相同,也可以不同。 Z^{1a} 和 Z^{2a} 各自独立地为氢原子、卤素原子、氰基或碳原子数1~3的烷基,所述烷基的氢原子的一部分或全部可以被氟原子替代。 Cou 为香豆素-6-基或香豆素-7-基,与它们键合的氢原子的一部分可以被- NO_2 、-CN、-CH=C(CN)₂、-CH=CH-CN、卤素原子、碳原子数1~5的烷基或碳原子数1~5的烷氧基替代。 E 为-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-S-或-S-C(=O)-。 G^1 和 G^2 各自独立地为N或CH。虚线为结合键。

[0084] 所述碳原子数1~12的亚烷基可以为直链状、支链状、环状中的任一种,作为其具体例,可举出:亚甲基、亚乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基等。

[0085] 作为所述卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0086] 所述碳原子数1~5的烷基可以为直链状、支链状中的任一种,作为其具体例,可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基等。

[0087] 作为所述碳原子数1~5的烷基羰基的具体例,可举出:甲基羰基(乙酰基)基、乙基羰基、正丙基羰基、正丁基羰基、正戊基羰基等。

[0088] 作为所述碳原子数1~5的烷氧基的具体例,可举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正戊氧基等。

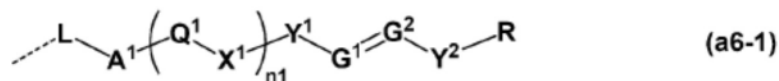
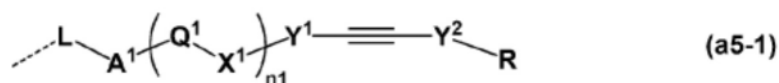
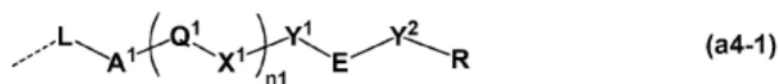
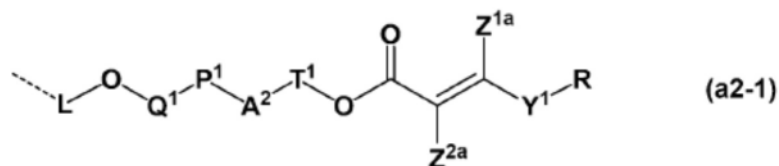
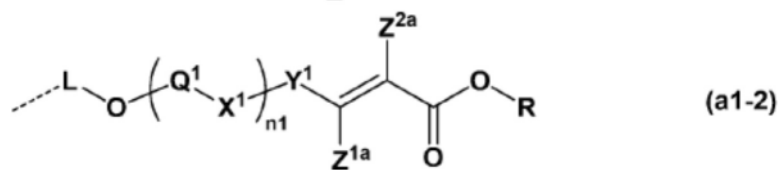
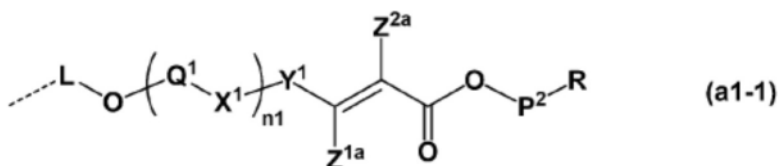
[0089] 作为所述碳原子数5~8的2价脂环式烃基的具体例,可举出:环戊烷二基、环己烷二基、环庚烷二基、环辛烷二基。

[0090] 作为所述碳原子数3~7的环烷基的具体例,可举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0091] 所述碳原子数1~3的烷基可以为直链状、支链状中的任一种,作为其具体例,可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基。

[0092] 作为侧链a,更优选为下述式(a1-1)、(a1-2)、(a2-1)、(a3-1)、(a4-1)、(a5-1)或(a6-1)所示的侧链。

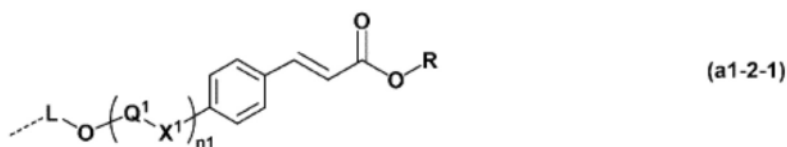
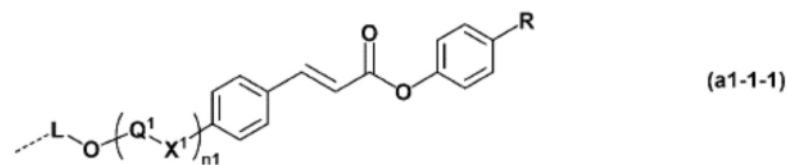
[0093] [化10]



[0094] (式中,L、A¹、A²、Y¹、Y²、P¹、Q¹、T¹、R、X¹、Z^{1a}、Z^{2a}、Cou、E、G¹、G²、n₁和虚线与上述相同。P²为亚苯基或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,该亚苯基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。)

[0095] 作为式(a1-1)所示的侧链,优选为下述式(a1-1-1)所示的侧链,作为式(a1-2)所示的侧链,优选为0、式(a1-2-1)所示的侧链。

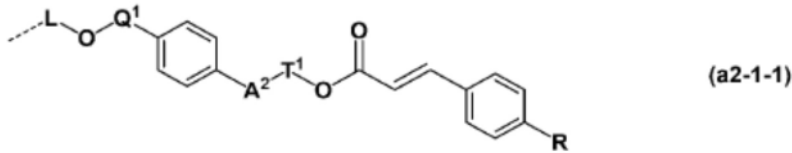
[0096] [化11]



[0097] (式中,n₁、L、Q¹、X¹、R和虚线与上述相同。)

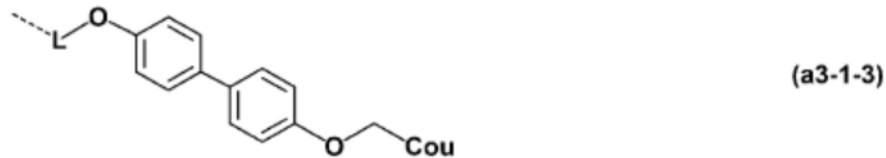
[0098] 作为式(a2-1)所示的侧链,优选为下述式(a2-1-1)所示的侧链。

[0099] [化12]

[0100] (式中,L、A²、Q¹、T¹、R和虚线与上述相同。)

[0101] 作为式(a3-1)所示的侧链,优选为下述式(a3-1-1)、(a3-1-2)或(a3-1-3)所示的侧链。

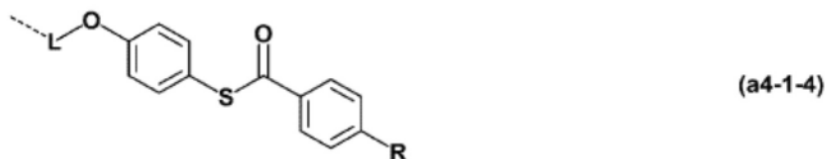
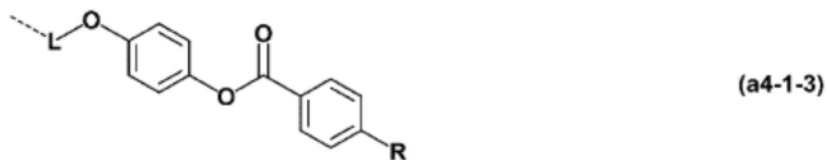
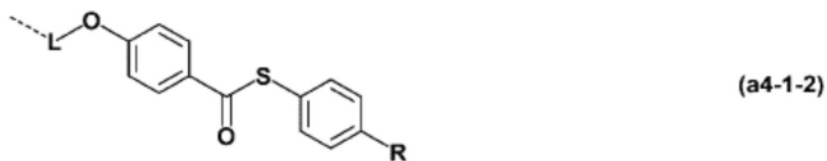
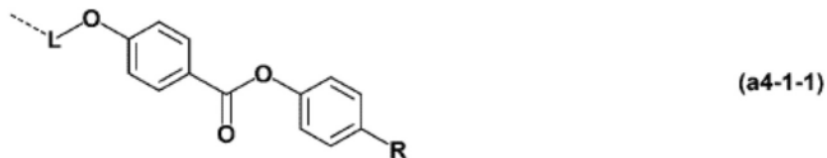
[0102] [化13]



[0103] (式中,L、Cou和虚线与上述相同。)

[0104] 作为式(a4-1)所示的侧链,优选为下述式(a4-1-1)、(a4-1-2)、(a4-1-3)或(a4-1-4)所示的侧链。

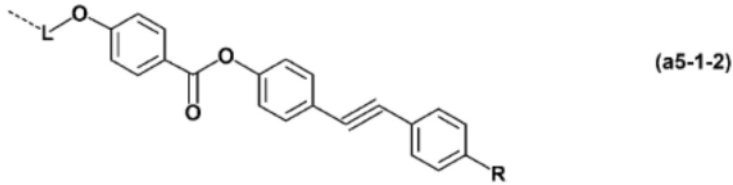
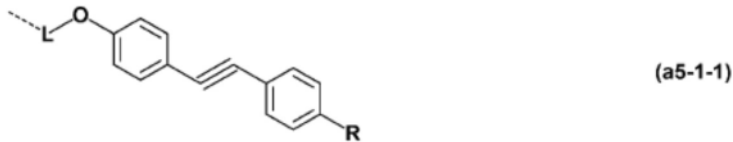
[0105] [化14]



[0106] (式中,L、R和虚线与上述相同。)

[0107] 作为式(a5-1)所示的侧链,优选为下述式(a5-1-1)或(a5-1-2)所示的侧链。

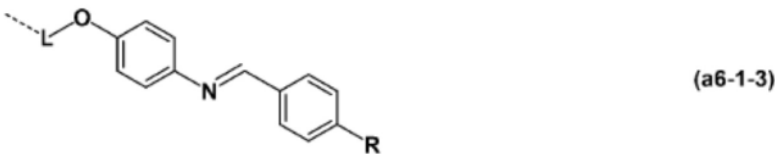
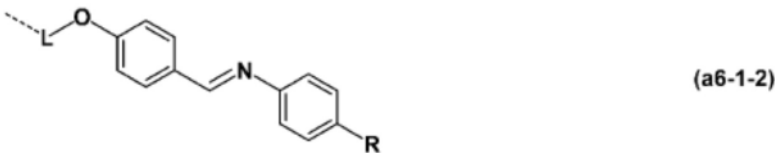
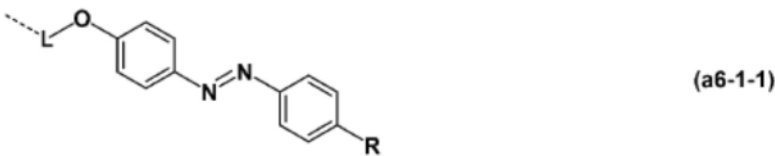
[0108] [化15]



[0109] (式中,L,R和虚线与上述相同。)

[0110] 作为式(a6-1)所示的侧链,优选为下述式(a6-1-1)、(a6-1-2)或(a6-1-3)所示的侧链。

[0111] [化16]



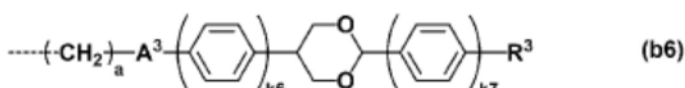
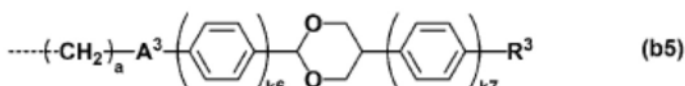
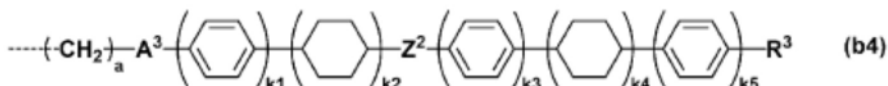
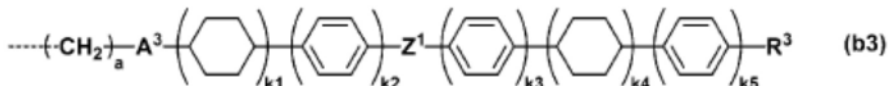
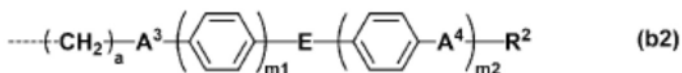
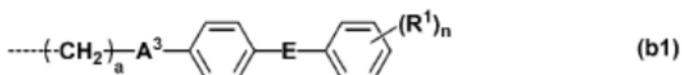
[0112] (式中,L,R和虚线与上述相同。)

[0113] (A) 侧链型嵌段共聚物在侧链型聚合物嵌段的主链上键合有具有感光性的侧链,能够感应选自波长200~400nm中的最佳的光、特别是波长254nm、313nm或365nm的光而引起交联反应、异构化反应或弗里斯重排。感光性的侧链型聚合物嵌段的结构只要满足这样的特性就没有特别限定,优选在侧链结构中具有刚性液晶基元成分。在将所述侧链型嵌段共聚物制成单层相位差膜时,能够得到稳定的光学各向异性。

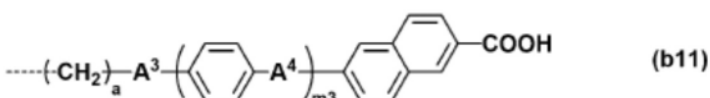
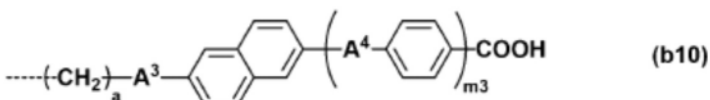
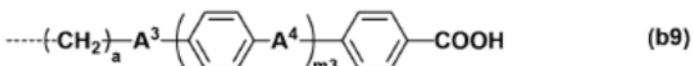
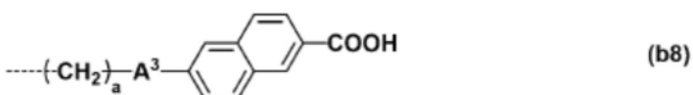
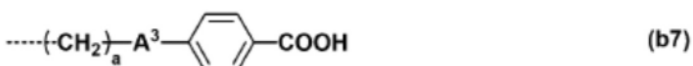
[0114] 作为所述侧链型聚合物嵌段的结构的具体例子,优选为具有由选自(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等自由基聚合性基团和硅氧烷中的至少1种构成的主链和侧链a的结构。

[0115] 另外,所述侧链型聚合物嵌段还可以包含既不发生光二聚化也不发生光异构化的侧链(以下,也称为侧链b)。作为这样的侧链b,优选为下述式(b1)~(b13)中的任一个所示的侧链,但并不限于这些。

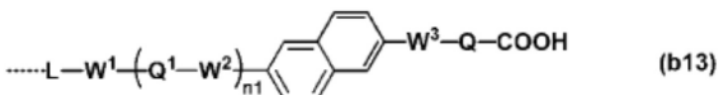
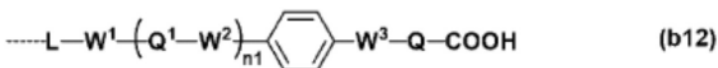
[0116] [化17]



[0117] [化18]



[0118] [化19]



[0119] (式 (b1) ~ (b3) 中, A^3 和 A^4 各自独立地为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、或 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ 。当 A^4 的数量为 2 以上时, 各 A^4 彼此可以相同, 也可以不同。

[0120] R^1 为 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素原子、苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1 价含氮杂环基、碳原子数 5 ~ 8 的 1 价脂环式烃基、碳原子数 1 ~ 12 的烷基或碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基。

[0121] R^2 为苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1 价含氮杂环基或碳原子数 5 ~ 8 的 1 价脂环式烃基, 这些基团的氢原子的一部分或全部可以被 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、卤素原子、碳原子数 1 ~ 5 的烷基或

碳原子数1~5的烷氧基替代。

[0122] R^3 为氢原子、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-CH=C(CN)_2$ 、 $-CH=CH-CN$ 、卤素原子、苯基、萘基、联苯基、呋喃基、1价含氮杂环基、碳原子数5~8的1价脂环式烃基、碳原子数1~12的烷基或碳原子数1~12的烷氧基。

[0123] E为 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-S-$ 或 $-S-C(=O)-$ 。

[0124] a为1~12的整数。

[0125] $k_1 \sim k_5$ 各自独立地为0~2的整数, $k_1 \sim k_5$ 的合计为2以上。

[0126] k_6 和 k_7 各自独立地为0~2的整数, k_6 和 k_7 的合计为1以上。

[0127] m_1 、 m_2 和 m_3 各自独立地为1~3的整数。

[0128] n为0或1。

[0129] Z^1 和 Z^2 各自独立地为单键、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-O-$ 、或 $-CF_2-$ 。

[0130] W^1 、 W^2 和 W^3 各自独立地为单键、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-N(R')$ 或 $-N(R')-C(=O)-$ 。当 W^2 的数量为2以上时,各 W^2 彼此可以相同,也可以不同。 R' 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基。

[0131] Q为碳原子数1~10的亚烷基。该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。

[0132] L表示单键或碳原子数1~12的亚烷基、或者构成碳原子数1~12的亚烷基的 $-CH_2-$ 中的1个以上被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、或 $-O-C(=O)-$ 替代的2价连接基团,该亚烷基的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子替代。

[0133] Q^1 为单键、亚苯基、亚萘基或碳原子数5~8的2价脂环式烃基,该亚苯基和亚萘基的氢原子的一部分或全部可以被氰基、卤素原子、碳原子数1~5的烷基、碳原子数1~5的烷基羰基或碳原子数1~5的烷氧基替代。当 Q^1 的数量为2以上时,各 Q^1 彼此可以相同,也可以不同。

[0134] n_1 为0、1、2或3。

[0135] 苯环和萘环上的氢原子可以被选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数1~6的卤代烷基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的卤代烷氧基、卤素原子、氰基和硝基中的取代基替代。

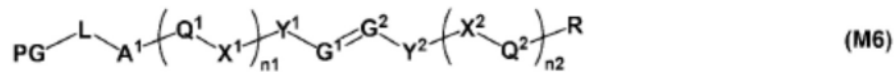
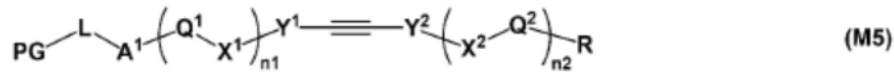
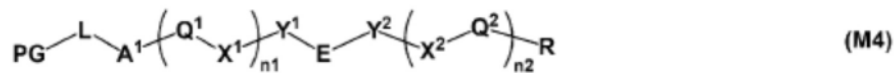
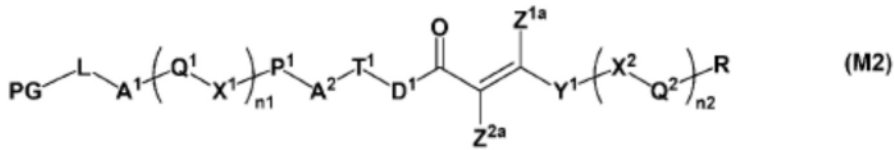
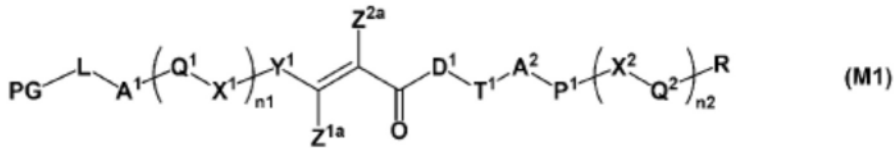
[0136] 虚线为结合键。

[0137] 作为所述1价含氮杂环基的具体例,可举出:吡咯烷基、哌啶基、哌嗪基、吡咯基、吡啶基等。作为所述碳原子数5~8的1价脂环式烃基的具体例,可举出环戊基、环己基等。另外,作为所述烷基和烷氧基,可举出与式(a1)~(a6)的说明中例示的基团同样的基团。

[0138] 所述侧链型聚合物嵌段能够通过将供给侧链a的单体、以及根据需要供给侧链b的单体聚合而得到。

[0139] 作为供给侧链a的单体(以下,也称为单体MA。),可举出下述式(M1)、(M2)、(M3)、(M4)、(M5)或(M6)所示的化合物。

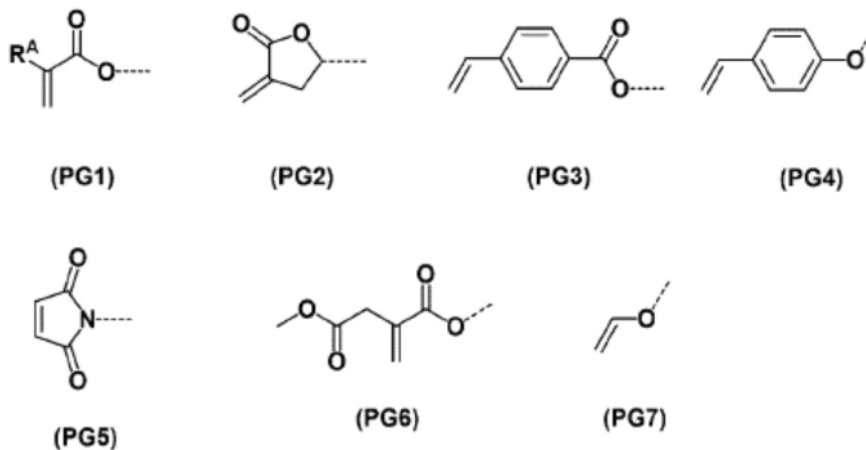
[0140] [化20]



[0141] (式中,PG为聚合性基团,A¹、A²、D¹、L、T¹、Y¹、Y²、P¹、Q¹、Q²、R、Cou、E、X¹、X²、Z^{1a}、Z^{2a}、G¹、G²、n₁和n₂与上述相同。)

[0142] 式(M1)~(M6)中,PG为聚合性基团,优选为下述式(PG1)~(PG7)中任一个所示的基团。其中,从聚合反应的控制容易这一观点以及聚合物的稳定性的观点出发,优选为式(PG1)所示的丙烯酸基或甲基丙烯酸基。

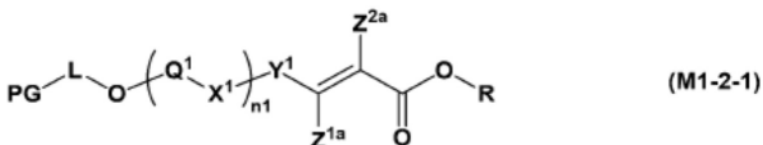
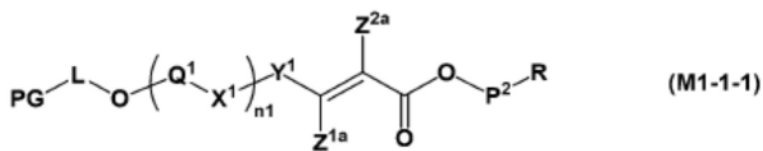
[0143] [化21]



[0144] (式中,R^A为氢原子或甲基,虚线为与L的键合键。)

[0145] 作为式(M1)所示的化合物,优选为下述式(M1-1-1)或(M1-2-1)所示的化合物。

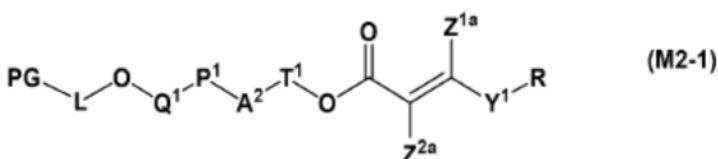
[0146] [化22]



[0147] (式中,PG、L、Q¹、X¹、Y¹、Z^{1a}、Z^{2a}、P²和R与上述相同。)

[0148] 作为式(M2)所示的化合物,优选为下述式(M2-1)所示的化合物。

[0149] [化23]



[0150] (式中,PG、A²、L、T¹、Y¹、Z^{1a}、Z^{2a}、P¹、Q¹和R与上述相同。)

[0151] 作为式(M3)所示的化合物,优选为下述式(M3-1)所示的化合物。

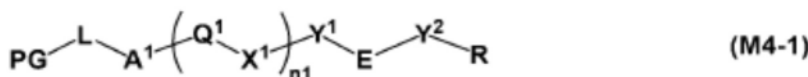
[0152] [化24]



[0153] (式中,PG、A¹、L、X¹、Q¹、Cou和n₁与上述相同。)

[0154] 作为式(M4)所示的化合物,优选为下述式(M4-1)所示的化合物。

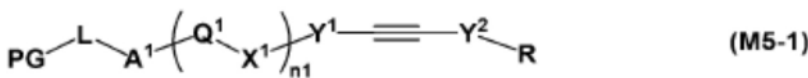
[0155] [化25]



[0156] (式中,PG、A¹、L、X¹、Y¹、Y²、Q¹、E、R和n₁与上述相同。)

[0157] 作为式(M5)所示的化合物,优选为下述式(M5-1)所示的化合物。

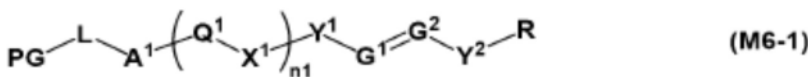
[0158] [化26]



[0159] (式中,PG、A¹、L、X¹、Y¹、Y²、Q¹、R和n₁与上述相同。)

[0160] 作为式(M6)所示的化合物,优选为下述式(M6-1)所示的化合物。

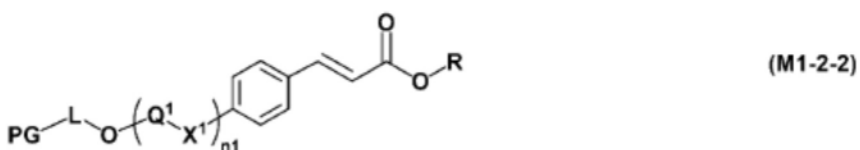
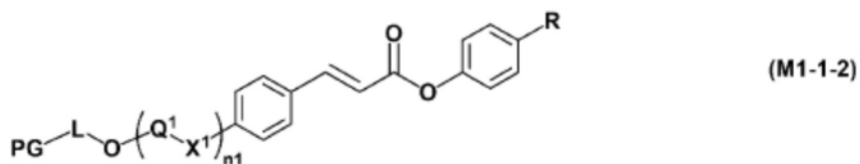
[0161] [化27]



[0162] (式中,PG、A¹、L、X¹、Y¹、Y²、Q¹、G¹、G²、R和n₁与上述相同。)

[0163] 作为式(M1-1-1)所示的化合物,优选为下述式(M1-1-2)所示的化合物,作为式(M1-2-1)所示的化合物,优选为下述式(M1-2-2)所示的化合物。

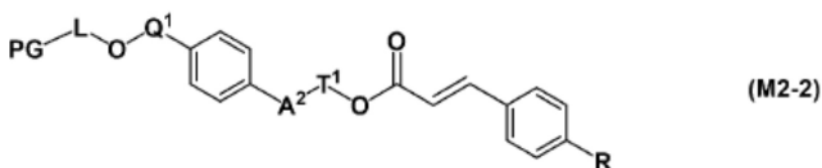
[0164] [化28]



[0165] (式中,PG、n1、L、Q¹、X¹和R与上述相同。)

[0166] 作为式(M2-1)所示的化合物,优选为下述式(M2-2)所示的化合物。

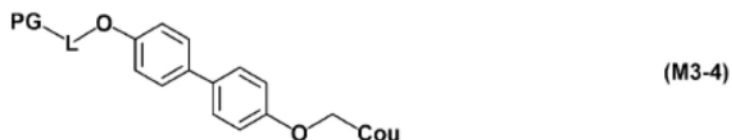
[0167] [化29]



[0168] (式中,PG、A²、L、T¹、Q¹和R与上述相同。)

[0169] 作为式(M3-1)所示的化合物,优选为下述式(M3-2)、(M3-3)或(M3-4)所示的化合物。

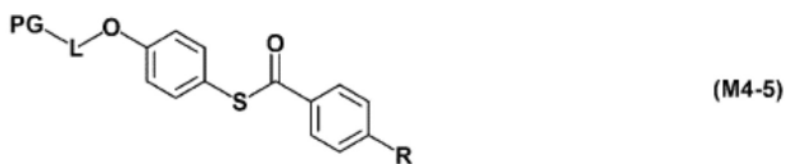
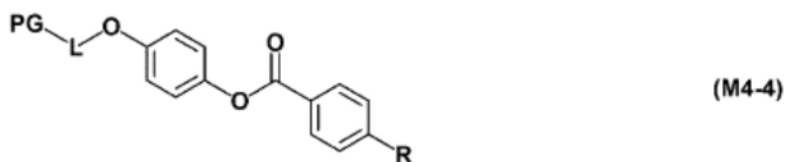
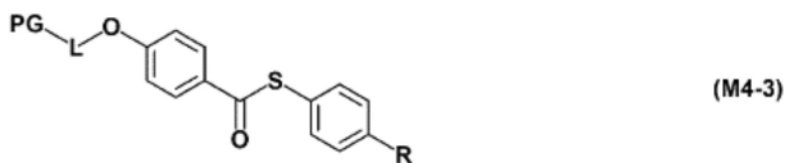
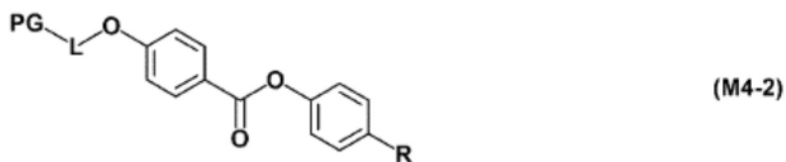
[0170] [化30]



[0171] (式中,PG、L和Cou与上述相同。)

[0172] 作为式(M4-1)所示的化合物,优选为下述式(M4-2)、(M4-3)、(M4-4)或(M4-5)所示的化合物。

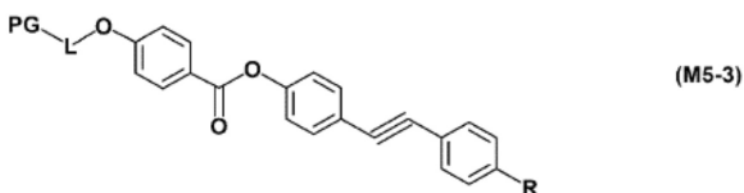
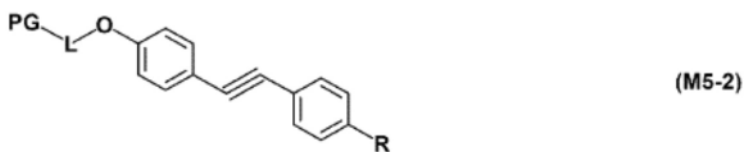
[0173] [化31]



[0174] (式中,PG、L和R与上述相同。)

[0175] 作为式 (M5-1) 所示的化合物,优选为下述式 (M5-2) 或 (M5-3) 所示的化合物。

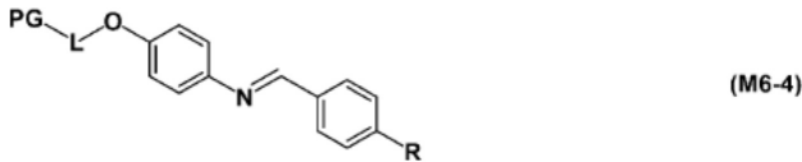
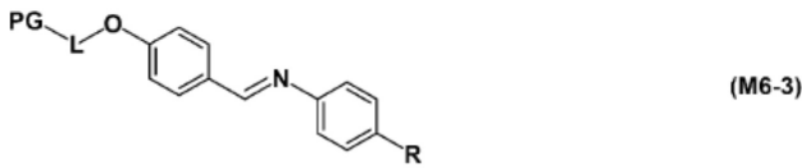
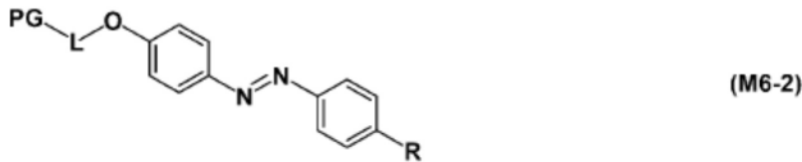
[0176] [化32]



[0177] (式中,PG、L和R与上述相同。)

[0178] 作为式 (M6-1) 所示的化合物,优选为下述式 (M6-2)、(M6-3)、或 (M6-4) 所示的化合物。

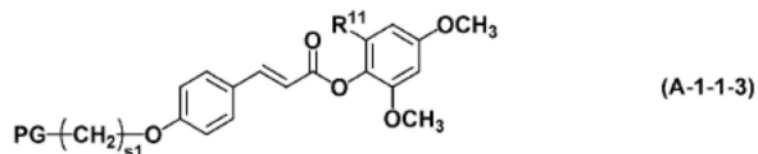
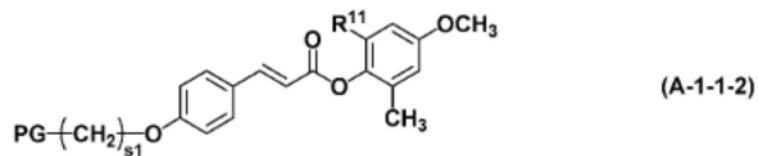
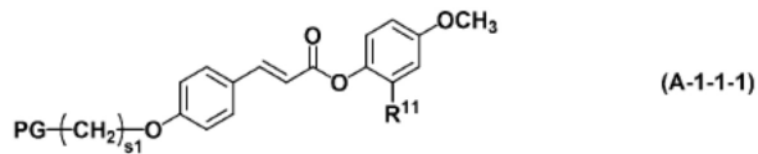
[0179] [化33]



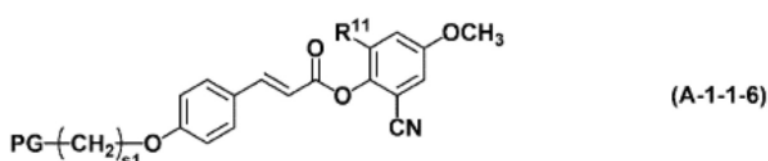
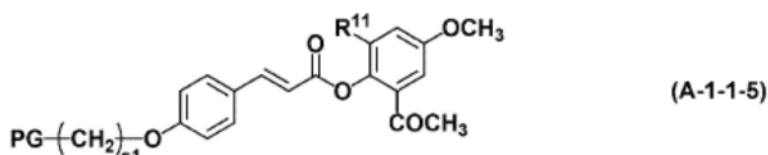
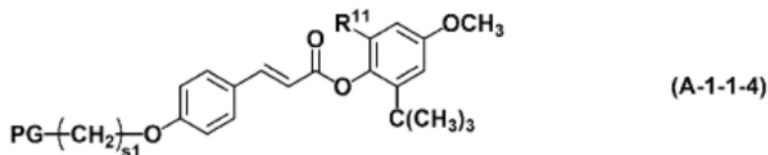
[0180] (式中,PG、L和R与上述相同。)

[0181] 作为式(M1)所示的化合物,例如可举出下述式(A-1-1-1)~(A-1-1-12)中的任一个所示的化合物。下述式(A-1-1-1)~(A-1-1-12)中,PG为聚合性基团,s1表示亚甲基的数量,为2~9的整数。 R^{11} 为-H、-CH₃、-OCH₃、-C(CH₃)₃、-C(=O)-CH₃或-CN, R^{12} 为-H、-CH₃、-CN或-F。

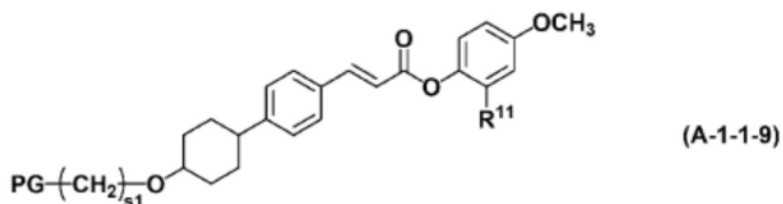
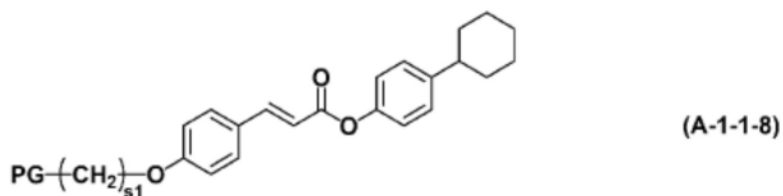
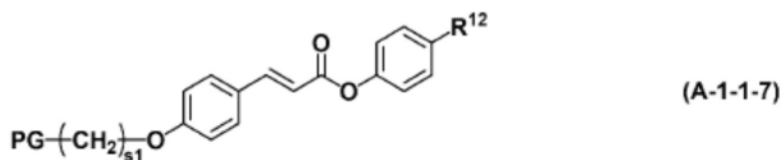
[0182] [化34]



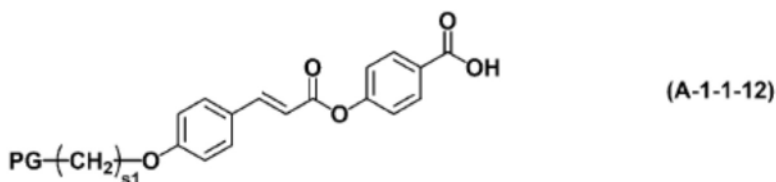
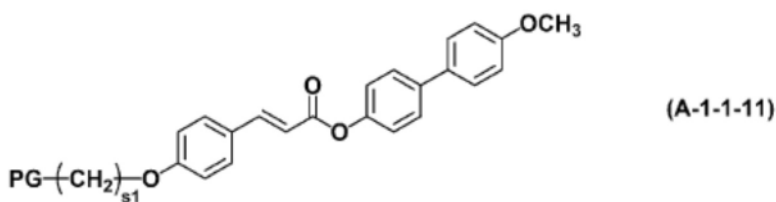
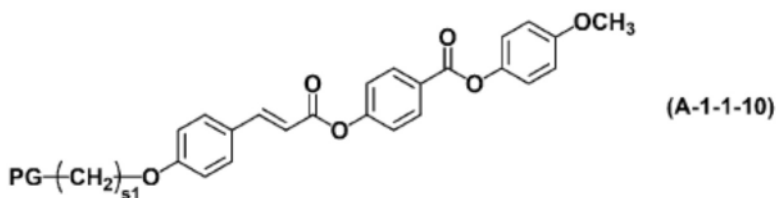
[0183] [化35]



[0184] [化36]

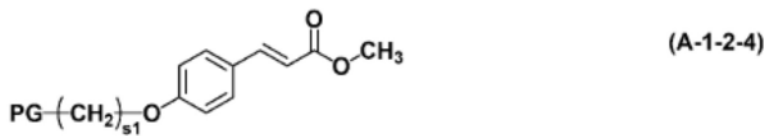
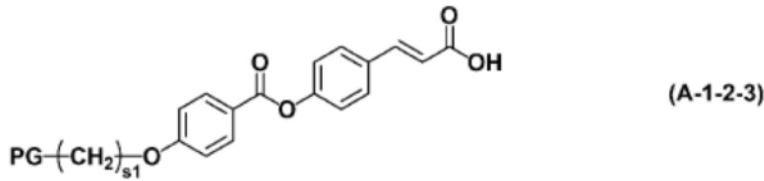
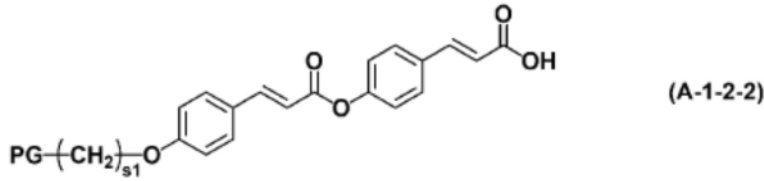
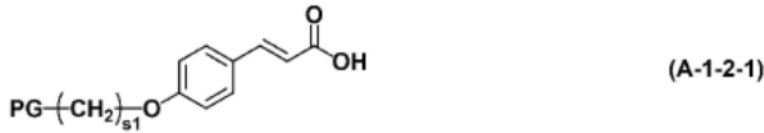


[0185] [化37]



[0186] 此外,作为式(M1)所示的化合物,例如可举出下述式(A-1-2-1)~(A-1-2-4)中的任一个所示的化合物。下述式中,PG为聚合性基团,s1与上述相同。

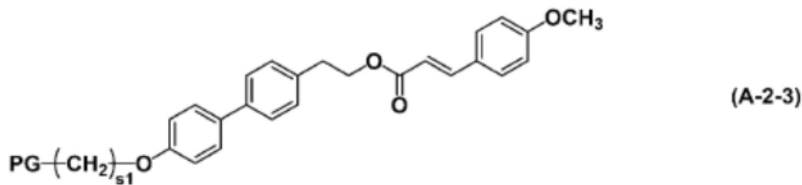
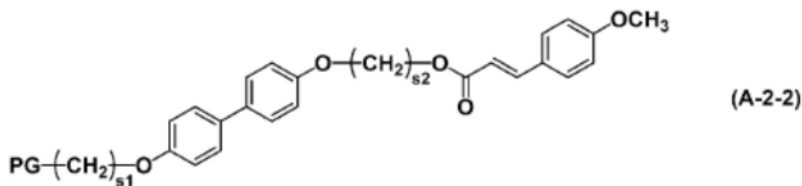
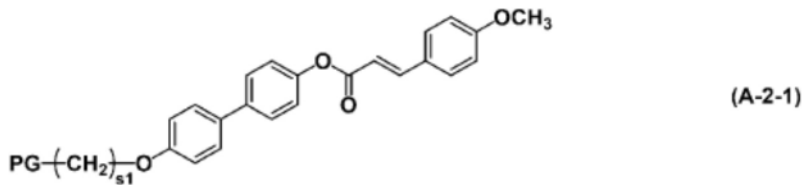
[0187] [化38]



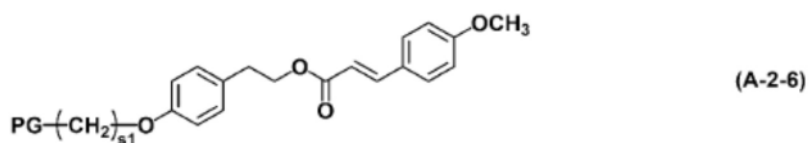
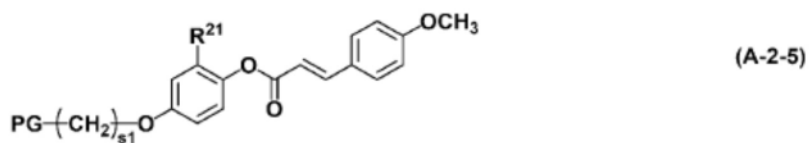
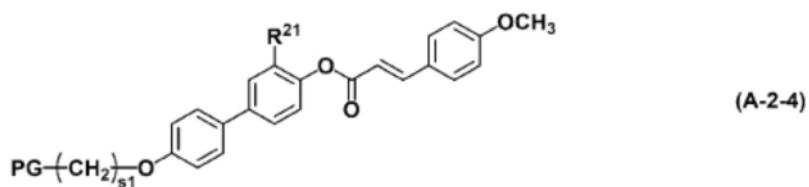
[0188] 作为式(M1)所示的化合物的具体例,可举出4-(6-甲基丙烯酰氧基己基-1-氧基)肉桂酸、4-(6-丙烯酰氧基己基-1-氧基)肉桂酸、4-(3-甲基丙烯酰氧基丙基-1-氧基)肉桂酸、4-[4-(6-甲基丙烯酰氧基己基-1-氧基)苯甲酰氧基]肉桂酸等。

[0189] 作为式(M2)所示的化合物,例如可举出下述式(A-2-1)~(A-2-9)中的任一个所示的化合物。下述式(A-2-1)~(A-2-9)中,PG为聚合性基团,s1和s2表示亚甲基的数量,各自独立地为2~9的整数。 R^{21} 为 $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C(=O)-CH_3$ 、 $-CN$ 或 $-F$ 。

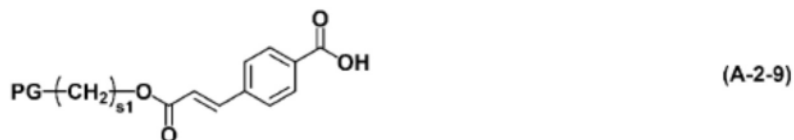
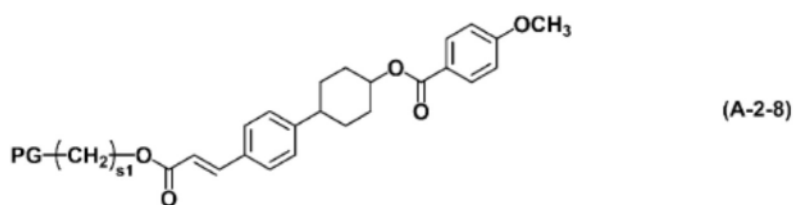
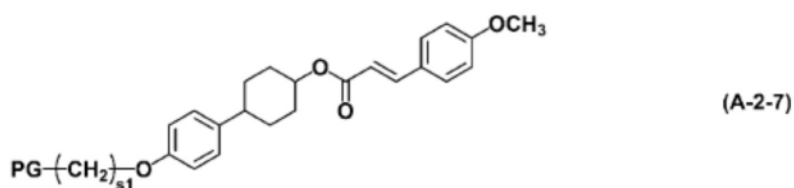
[0190] [化39]



[0191] [化40]

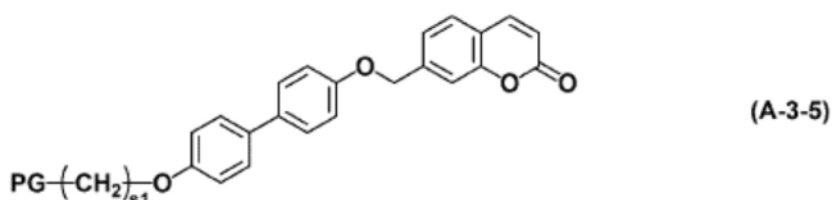
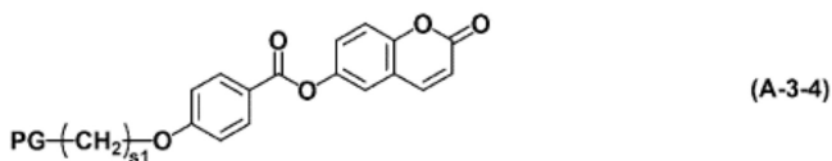
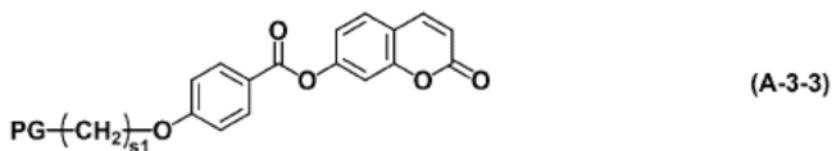


[0192] [化41]



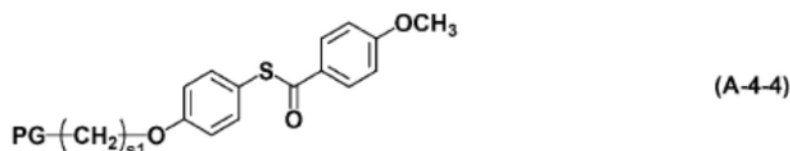
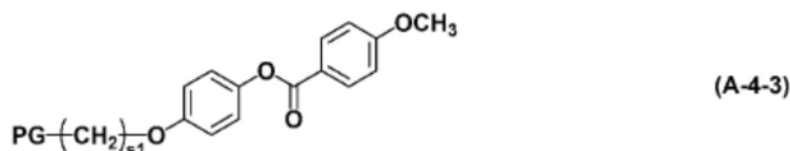
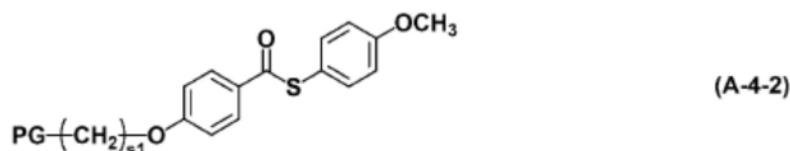
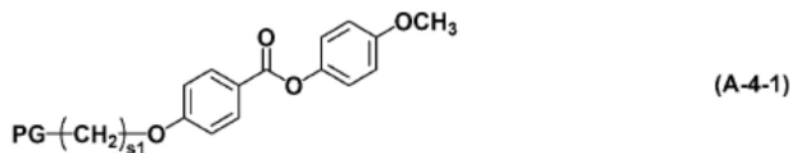
[0193] 作为式 (M3) 所示的化合物, 例如可举出下述式 (A-3-1) ~ (A-3-5) 中的任一个所示的化合物。下述式中, PG 为聚合性基团, s1 与上述相同。

[0194] [化42]



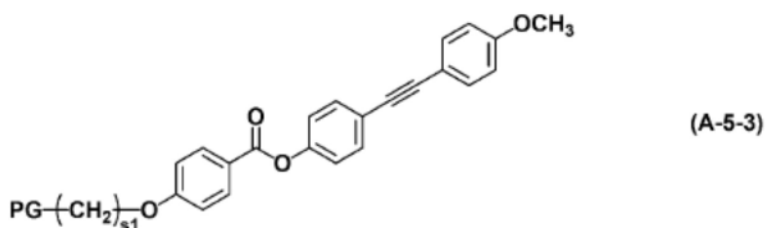
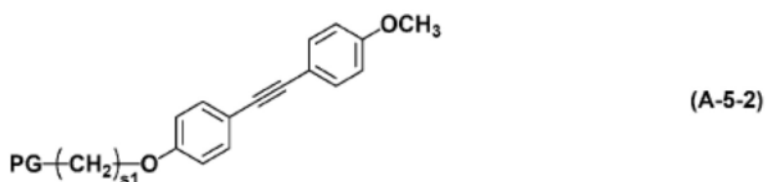
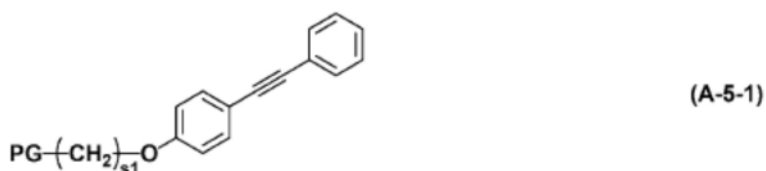
[0195] 作为式 (M4) 所示的化合物,例如可举出下述式 (A-4-1) ~ (A-4-4) 中的任一个所示的化合物。下述式中,PG为聚合性基团,s1与上述相同。

[0196] [化43]



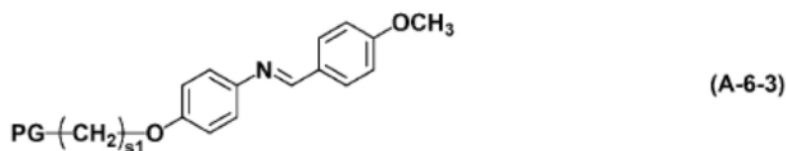
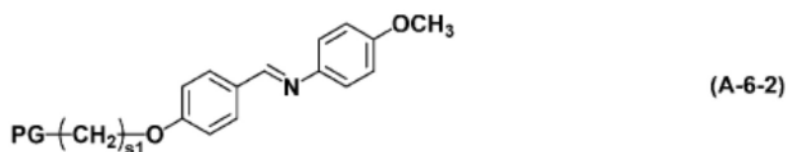
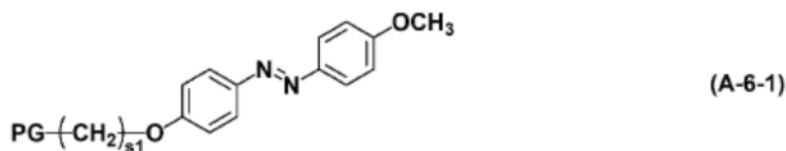
[0197] 作为式 (M5) 所示的化合物,例如可举出下述式 (A-5-1) ~ (A-5-3) 中的任一个所示的化合物。下述式中,PG为聚合性基团,s1与上述相同。

[0198] [化44]



[0199] 作为式 (M6) 所示的化合物,例如可举出下述式 (A-6-1) ~ (A-6-3) 中的任一个所示的化合物。下述式中,PG为聚合性基团,s1与上述相同。

[0200] [化45]

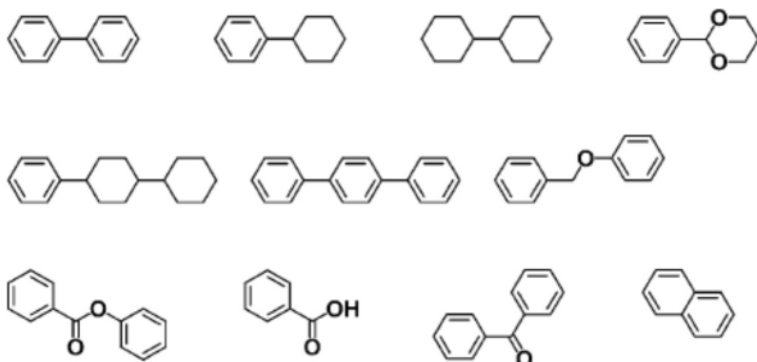


[0201] 所述各单体有的是市售的,有的例如能够通过国际公开第2015/002292号等中记载的方法来制造。

[0202] 作为提供既不发生光二聚化也不发生光异构化的侧链b的单体(以下,也称为单体MB)的一个例子,可举出能够在侧链上形成液晶基元基团的单体。

[0203] 作为所述液晶基元基团,可以是联苯、苯甲酸苯酯等单独成为液晶基元结构的基团,也可以是苯甲酸等这类侧链彼此通过氢键合而成为液晶基元结构的基团。作为侧链具有的液晶基元基团,优选为下述结构。

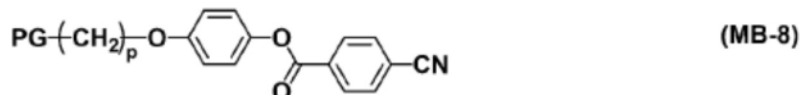
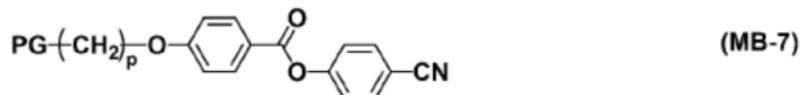
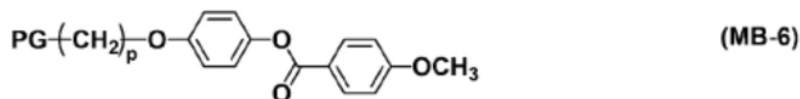
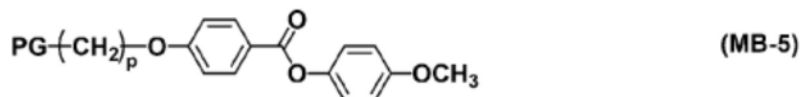
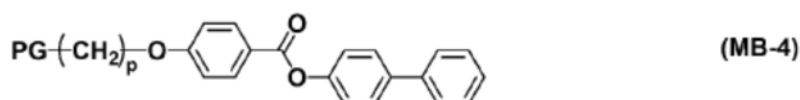
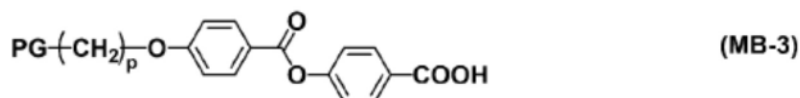
[0204] [化46]



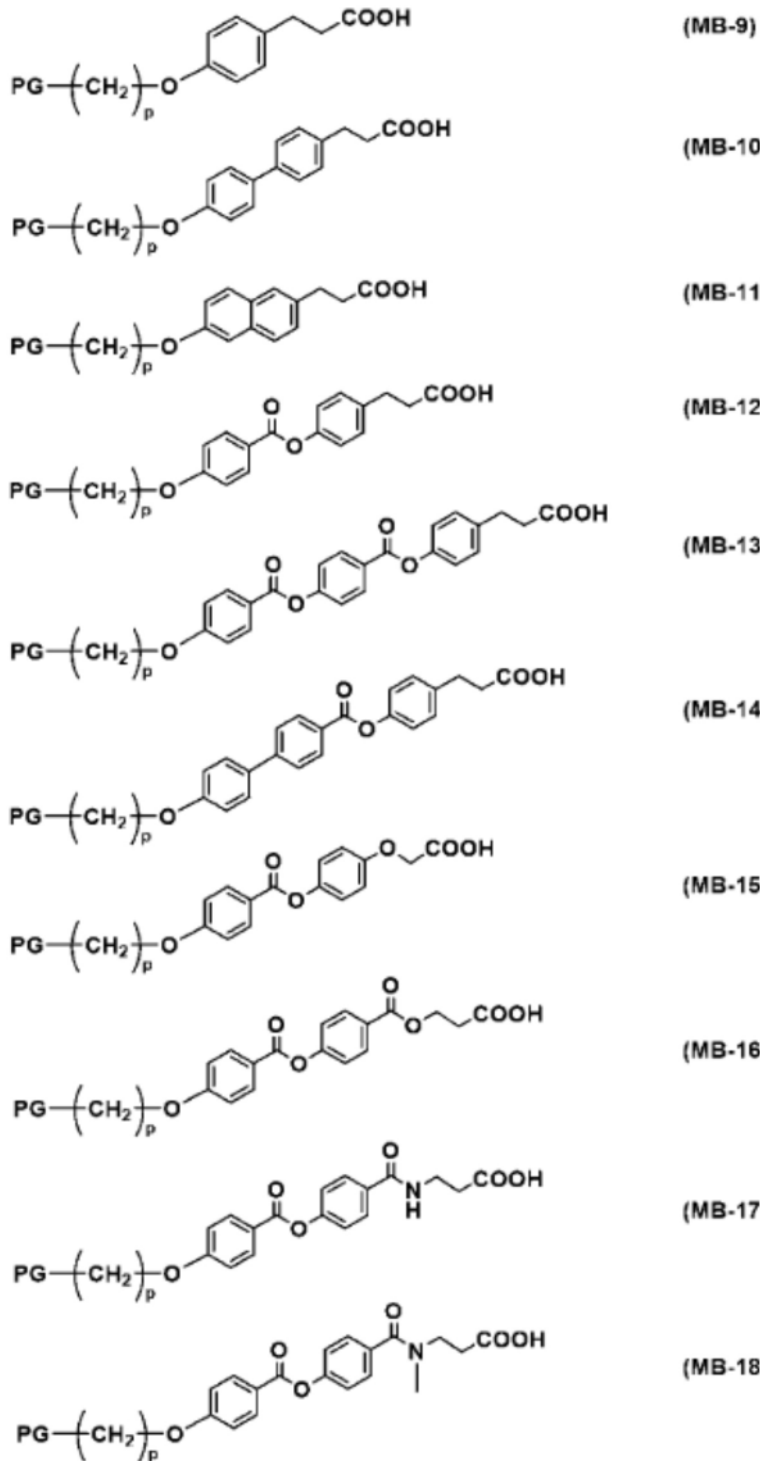
[0205] 作为单体MB的具体例,优选为以下结构,所述结构具有包含:来自选自烃、(甲基)丙烯酸酯、衣康酸酯、富马酸酯、马来酸酯、 α -亚甲基- γ -丁内酯、苯乙烯、乙烯基、马来酰亚胺、降冰片烯等自由基聚合性基团和硅氧烷中的至少1种的聚合性基团、以及式(b1)~(b13)中的至少1种的结构。特别优选单体MB具有来自(甲基)丙烯酸酯的聚合性基团。

[0206] 作为单体MB的优选例,可举出下述式(MB-1)~(MB-18)所示的单体。应予说明,下述式中,PG为聚合性基团,p表示亚甲基的数量,为2~9的整数。

[0207] [化47]



[0208] [化48]



[0209] 另外,在不损害光反应性和/或液晶性的表现能力的范围,能够使其它单体共聚。作为所述其它单体,例如可举出工业上能够获得的能够进行自由基聚合反应的单体。作为所述其它单体的具体例,可举出不饱和羧酸、丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、马来酰亚胺化合物、丙烯腈、马来酸酐、苯乙烯化合物、乙烯基化合物等。

[0210] 作为所述不饱和羧酸的具体例,可举出:丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。

[0211] 作为所述丙烯酸酯化合物的具体例,可举出:丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸-2,2,2-三

氟乙酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸-3-甲氧基丁酯、丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯、丙烯酸-2-丙基-2-金刚烷酯、丙烯酸-8-甲基-8-三环[5.2.1.0(2,6)]癸酯、丙烯酸-8-乙基-8-三环[5.2.1.0(2,6)]癸酯等。

[0212] 作为所述甲基丙烯酸酯化合物的具体例,可举出:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒹甲酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基乙酯、甲氧基三乙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸-3-甲氧基丁酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸-2-丙基-2-金刚烷酯、甲基丙烯酸-8-甲基-8-三环[5.2.1.0(2,6)]癸酯、甲基丙烯酸-8-乙基-8-三环[5.2.1.0(2,6)]癸酯等。

[0213] 作为所述乙烯基化合物的具体例,可举出:乙烯基醚、甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等。

[0214] 作为所述苯乙烯化合物的具体例,可举出:苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-溴苯乙烯等。

[0215] 作为所述马来酰亚胺化合物的具体例,可举出:马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。

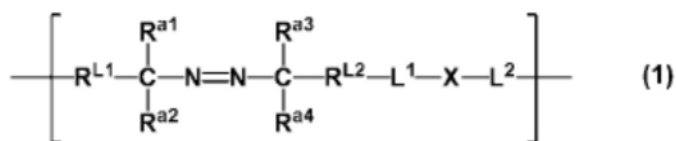
[0216] 所述侧链型聚合物嵌段中,侧链a和侧链b的含量没有特别限定。侧链a可以是100摩尔%的均聚物,也可以使用2种以上的侧链a。在制成侧链a和侧链b的共聚物的情况下,从光反应性的方面出发,侧链a优选为5~99.9摩尔%,更优选为5~95摩尔%,从光稳定性的观点出发,更进一步优选为5~50摩尔%。另外,从光反应性的方面出发,侧链b优选为95摩尔%以下,更优选为5~95摩尔%,从光稳定性的观点出发,更进一步优选为50摩尔%以上。在共聚物的情况下,也可以使用2种以上侧链a、侧链b。

[0217] 所述侧链型聚合物嵌段中也可以包含其它侧链。在侧链a和侧链b的含量的合计不足100摩尔%的情况下,其它侧链的含量为其剩余的部分。

[0218] 包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)是对作为(A)成分的聚合物赋予柔软性的嵌段。作为此种包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2),优选为具有柔软性的嵌段,例如可举出聚醚、聚硅氧烷。包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)通过聚合物型聚合引发剂而导入是简便的。本发明中,聚合物型聚合引发剂是指具有高分子片段和聚合引发活性基团的聚合引发剂。应予说明,所述高分子片段是在侧链型嵌段共聚物中成为包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段的部分。

[0219] 作为所述聚合物型聚合引发剂,优选具有下述式(1)所示的重复单元。

[0220] [化49]



[0221] 式(1)中, $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ 各自独立地为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基、或氰基。 $\text{R}^{\text{L}1}$ 和 $\text{R}^{\text{L}2}$ 各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基。 L^1 和 L^2 各自独立地为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=$

0) -、-C(=O)-NH-或-NH-C(=O)-。X为下述式(2)或(3)所示的2价基团。

[0222] [化50]



[0223] 式(2)和(3)中, $\text{R}^{\text{a}5} \sim \text{R}^{\text{a}8}$ 为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~12的芳基。 $\text{R}^{\text{L}3}$ 、 $\text{R}^{\text{L}4}$ 、 $\text{R}^{\text{L}5}$ 和 $\text{R}^{\text{L}6}$ 各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基。 x 和 y 各自独立地为正整数,通常为5~2000,优选为5~1000,更优选为10~300,更进一步优选为10~200。

[0224] 作为直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基,可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、环戊基、环己基等。

[0225] 作为碳原子数1~10的亚烷基,可以为直链状、支链状、环状中的任一种,作为具体例可举出:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、四亚甲基、五亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、2-甲基亚丙基、1-甲基亚乙基、亚环己基等。

[0226] 作为碳原子数6~12的芳基,可举出:苯基、1-萘基、2-萘基、1-联苯基、2-联苯基等。

[0227] $\text{R}^{\text{a}1} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ 优选为碳原子数1~3的烷基、或氰基,更优选为甲基或氰基。

[0228] $\text{R}^{\text{L}1}$ 和 $\text{R}^{\text{L}2}$ 优选为碳原子数1~5的亚烷基,更优选为碳原子数1~3的亚烷基。

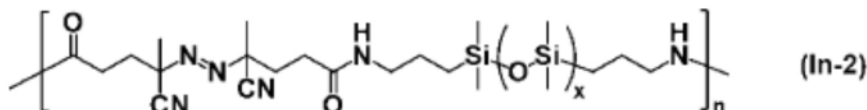
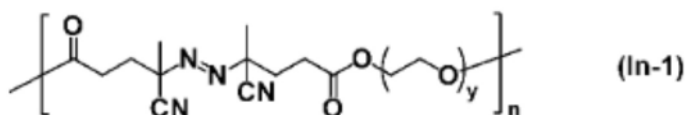
[0229] L^1 优选为-C(=O)-O-或-C(=O)-NH-。 L^2 优选为-O-C(=O)-或-NH-C(=O)-。特别地,更优选 L^1 为-C(=O)-O-、 L^2 为-O-C(=O)-的组合,以及 L^1 为-C(=O)-NH-、 L^2 为-NH-C(=O)-的组合。

[0230] 关于X, $\text{R}^{\text{a}5} \sim \text{R}^{\text{a}8}$ 优选为碳原子数1~3的烷基,更优选为甲基或乙基。

[0231] $\text{R}^{\text{L}3}$ 、 $\text{R}^{\text{L}4}$ 、 $\text{R}^{\text{L}5}$ 和 $\text{R}^{\text{L}6}$ 优选为碳原子数1~5的亚烷基,更优选为碳原子数1~3的亚烷基。

[0232] 作为聚合物型聚合引发剂的具体例,能够举出下述式(In-1)所示的含有聚乙二醇单元的高分子偶氮聚合引发剂、下述式(In-2)所示的含有聚二甲基硅氧烷单元的高分子偶氮聚合引发剂等。

[0233] [化51]



[0234] 式(In-1)和式(In-2)中, x 和 y 与上述相同。 n 为正整数,通常为1~100,优选为3~50,更优选为5~30。

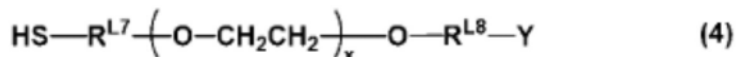
[0235] 作为聚合物型聚合引发剂,能够使用市售品,例如可举出作为上述式(In-1)所示

的聚合引发剂的VPE-0201、以及作为上述式(In-2)所示的聚合引发剂的VPS-1001N(均为富士胶片和光纯药株式会社制造)。

[0236] 另外,包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)也可以通过聚合物型链转移剂而导入。本发明中,聚合物型链转移剂是指具有从生长聚合物链接受自由基而产生新的自由基的部位和高分子片段的链转移剂。应予说明,所述高分子片段是在侧链型嵌段共聚物中成为包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段的部分。

[0237] 作为所述聚合物型链转移剂,优选为下述式(4)所示的聚合物型链转移剂。

[0238] [化52]



[0239] 式(4)中,Y为直链状或支链状的碳原子数1~3的烷基、羟基、羧基、或巯基。 $\text{R}^{\text{L}7}$ 和 $\text{R}^{\text{L}8}$ 各自独立地为单键或者直链状或支链状的碳原子数1~6的亚烷基。 x 为正整数。

[0240] 另外,包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)也可以通过不具有光取向性侧链和液晶性侧链的单体而导入。在合成侧链型聚合物嵌段(A1)后,添加不具有光取向性侧链和液晶性侧链的单体进行聚合,由此能够得到包含各个嵌段的侧链型嵌段共聚物。聚合方法无需特别限定,可举出使用氮氧自由基(nitroxide)作为休眠种的活性自由基聚合(NMP)、使用硫化合物作为休眠种的可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合、使用烷基碘化合物作为休眠种、使用磷化合物、醇等作为催化剂的可逆转移催化聚合(RTCP)等活性自由基聚合。

[0241] 所述侧链型嵌段共聚物的制造方法没有特别限定,能够利用工业上处理的通用的方法。具体而言,例如能够通过包含下述工序(1)~(2)的方法来制造,但并不限于此。

[0242] 工序(1):将单体MA、根据需要的单体MB和其它单体、以及非聚合物型聚合引发剂混合,在溶剂中进行自由基聚合,由此形成侧链型聚合物嵌段(A1)的工序;

[0243] 工序(2):在上述工序(1)得到的反应液中添加聚合物型聚合引发剂,在溶剂中进行自由基聚合,由此引入包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)的工序。

[0244] 作为所述工序(1)中的自由基聚合的非聚合物型聚合引发剂,能够使用下述所示的自由基热聚合引发剂、自由基光聚合引发剂、可逆加成-断裂型链转移(RAFT)聚合试剂等公知的化合物。

[0245] 自由基热聚合引发剂是通过加热至分解温度以上而产生自由基的化合物。作为这样的自由基热聚合引发剂,例如可举出:过氧化酮类(过氧化甲乙酮、过氧化环己酮等)、过氧化二酰类(过氧化乙酰、过氧化苯甲酰等)、氢过氧化物类(过氧化氢、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢等)、二烷基过氧化物类(二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、二月桂酰过氧化物等)、过氧化缩酮类(二丁基过氧化环己烷等)、烷基过酸酯类(过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化-2-乙基环己烷酸叔戊酯等)、过硫酸盐类(过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等)、偶氮系化合物(2,2'-偶氮二异丁腈、以及2,2'-双(2-羟乙基)偶氮二异丁腈等)。这样的自由基热聚合引发剂能够单独使用1种,或者也能够组合使用2种以上。

[0246] 自由基光聚合引发剂只要是通过光照射而引发自由基聚合的化合物就没有特别

限定。作为这样的自由基光聚合引发剂,可举出:二苯甲酮、米蚩酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、咕吨酮、噻吨酮、异丙基咕吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-乙基蒽醌、苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基-4'-异丙基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、樟脑醌、苯并蒽酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、4,4'-双(叔丁过氧化羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(叔丁过氧化羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2-(4'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(3',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(2',4'-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(2'-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、2-(4'-戊氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪、4-[对-N,N-双(乙氧羰基甲基)]-2,6-双(三氯甲基)-均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(2'-氯苯基)-均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(4'-甲氧基苯基)-均三嗪、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)苯并恶唑、2-(对二甲基氨基苯乙烯基)苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑、3,3'-羰基双(7-二乙氨基香豆素)、2-(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-乙氧基羰基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、3-(2-甲基-2-二甲基氨基丙酰基)咪唑、3,6-双(2-甲基-2-吗啉代丙酰基)-9-正十二烷基咪唑、1-羟基环己基苯基酮、双(5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛、3,3',4,4'-四(叔丁过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己过氧化羰基)二苯甲酮、3,3'-双(甲氧基羰基)-4,4'-双(叔丁过氧化羰基)二苯甲酮、3,4'-双(甲氧基羰基)-4,3'-双(叔丁过氧化羰基)二苯甲酮、4,4'-双(甲氧基羰基)-3,3'-双(叔丁过氧化羰基)二苯甲酮、2-(3-甲基-3H-苯并噻唑-2-亚基)-1-萘-2-基-乙酮、或2-(3-甲基-1,3-苯并噻唑-2(3H)-亚基)-1-(2-苯甲酰基)乙酮等。这些化合物可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0247] 自由基聚合法没有特别限制,能够使用乳液聚合法、悬浮聚合法、分散聚合法、沉淀聚合法、本体聚合法、溶液聚合法等。

[0248] 作为聚合反应中使用的有机溶剂,只要是溶解生成的聚合物的有机溶剂就没有特别限定。作为其具体例,可举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-甲基-ε-己内酰胺、二甲基亚砷、四甲基脲、吡啶、二甲基砷、六甲基磷酰三胺、γ-丁内酯、γ-戊内酯、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙基醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、戊基乙酸酯、丁基丁酸酯、丁基醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙基醚、二己基醚、1,4-二恶烷、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、环己酮、环戊酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、丙

酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺等。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0249] 此外,即使是不溶解生成的聚合物的溶剂,在生成的聚合物不析出的范围,也可以混合于上述有机溶剂而使用。

[0250] 应予说明,在自由基聚合中,有机溶剂中的氧成为阻碍聚合反应的原因,因此有机溶剂优选使用尽可能脱气的有机溶剂。

[0251] 自由基聚合时的聚合温度能够选择20~150°C范围的任意温度,优选为30~100°C的范围。另外,反应能够以任意的浓度进行,如果浓度过低,则难以得到高分子量的聚合物,如果浓度过高,则反应液的粘性变得过高,均匀的搅拌变得困难,因此单体浓度优选为1~50质量%,更优选为5~30质量%。反应初始能够以高浓度进行,然后追加有机溶剂。

[0252] 在所述工序(1)中的自由基聚合反应中,如果自由基聚合引发剂的比率相对于单体多,则得到的高分子的分子量变小,如果自由基聚合引发剂的比率相对于单体少,则得到的高分子的分子量变大,因此自由基引发剂的比率相对于聚合的单体优选为0.1~15摩尔%。另外,在聚合时也能够追加各种单体成分、溶剂、引发剂等。

[0253] 在所述工序(2)中的自由基聚合反应中,聚合物型聚合引发剂的使用量,考虑到聚合物型聚合引发剂的半衰期,为了使自由基聚合的进行顺利进行,以摩尔比计,相对于供给侧链型聚合物嵌段的单体的总量1,优选为0.01~0.2。另外,在聚合时也能够追加各种单体成分、溶剂、引发剂等。

[0254] 由通过所述反应得到的反应溶液生成的侧链型嵌段共聚物,能够将反应溶液投入不良溶剂中使其沉淀并回收,但该再沉淀处理不是必需的。作为沉淀中使用的不良溶剂,可举出:甲醇、丙酮、己烷、庚烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯、二乙基醚、甲基乙基醚、水等。投入不良溶剂中而沉淀的聚合物能够在过滤回收后,在常压或减压下,常温或加热使其干燥。另外,如果重复进行2~10次使回收的聚合物再溶解于有机溶剂并再沉淀回收的操作,则能够减少聚合物中的杂质。作为此时的不良溶剂,例如可举出醇类、酮类、烃等,如果使用选自其中的3种以上的不良溶剂,则精制的效率更进一步提高,故优选。

[0255] 所述侧链型嵌段共聚物中的侧链型聚合物嵌段与来自引发剂的聚合物嵌段的比率(摩尔比),大致依据供给侧链型聚合物嵌段的单体的总量和聚合物型聚合引发剂的使用量。

[0256] 能够表现出液晶性的感光性的侧链型聚合物嵌段(A1)的重均分子量(Mw)优选为5000~300000。所述包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段(A2)的数量平均分子量(Mn)优选为200~10000。

[0257] 如果考虑得到的涂膜的强度、涂膜形成时的操作性和涂膜的均匀性,本发明中使用的侧链型嵌段共聚物的重均分子量(Mw)优选为5200~310000,更优选为5500~250000,更进一步优选为6000~200000。应予说明,本发明中,Mn、Mw为基于凝胶渗透色谱(GPC)法的聚苯乙烯换算测定值。

[0258] [(B)有机溶剂]

[0259] 本发明的聚合物组合物包含有机溶剂(良溶剂)。所述有机溶剂(良溶剂)只要是使聚合物成分溶解的有机溶剂就没有特别限定。作为其具体例,可举出:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基- ϵ -己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基磷酰胺、 γ -丁内酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、环己酮、环戊酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甘醇二甲醚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、四氢呋喃、四氢糠醇等。这些有机溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0260] 另外,所述聚合物组合物可以包含除侧链型嵌段共聚物和所述有机溶剂(良溶剂)以外的成分。作为其例子,可举出提高涂布聚合物组合物时的膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂(不良溶剂)、化合物,提高相位差膜与基板的密合性的化合物等,但并不限于这些。

[0261] 作为提高所述膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂(不良溶剂)的具体例,可举出:异丙醇、甲氧基甲基戊醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙基卡必醇乙酸酯、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚(丁基溶纤剂)、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二乙二醇、二乙二醇单乙酸酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇单乙酸酯单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单乙酸酯单乙醚、二丙二醇单丙醚、二丙二醇单乙酸酯单丙醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁基醚、二异丁基酮、甲基环己烯、丙基醚、二己基醚、1-己醇、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸正丁酯、乳酸异戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丁氧基-2-丙醇、1-苯氧基-2-丙醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇、2-(2-乙氧基丙氧基)丙醇等具有低表面张力的溶剂。

[0262] 所述不良溶剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。在使用不良溶剂的情况下,其含量以不会显著降低聚合物的溶解性的方式在溶剂中优选为5~80质量%,更优选为10~60质量%。

[0263] 作为提高所述膜厚均匀性、表面平滑性的化合物,可举出氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。作为它们的具体例,可举出:EFTOP(注册商标)301、EF303、EF352(Tohkem Products株式会社制造)、MEGAFACE(注册商标)F-171、F-173、F-563、R-30、R-40(DIC株式会社制造)、Fluorad FC430、FC431(3M株式会社制造)、AsahiGuard(注册商标)AG710(AGC株式会社制造)、SURFLON(注册商标)S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC清美化学株式会社制造)等。相对于侧链型嵌段共聚物100质量份,这些表面活性剂的含量优选为0.01~2质量份,更优选为0.01~1质量份。

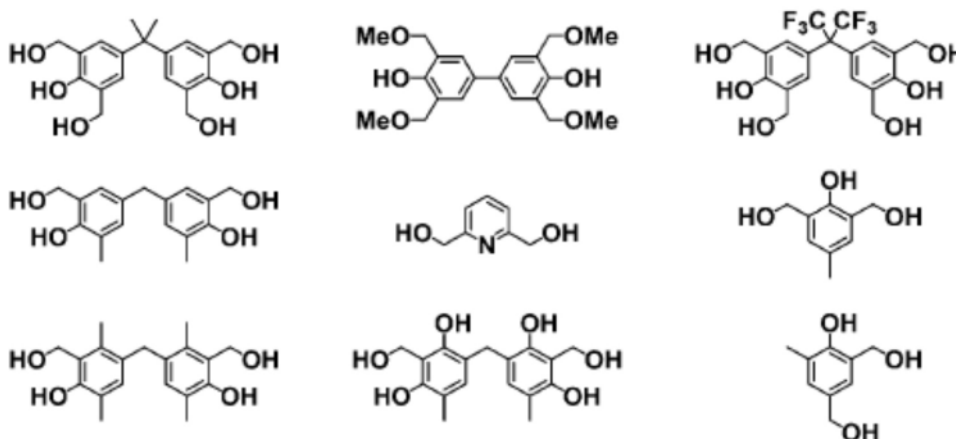
[0264] 作为提高所述相位差膜与基板的密合性的化合物的具体例,可举出含有官能性硅烷的化合物等,作为其具体例,可举出:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三

甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙氧基羰基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-三乙氧基硅基丙基三亚乙基三胺、N-三甲氧基硅基丙基三亚乙基三胺、10-三甲氧基硅基-1,4,7-三氮杂癸烷、10-三乙氧基硅基-1,4,7-三氮杂癸烷、9-三甲氧基硅基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、9-三乙氧基硅基-3,6-二氮杂壬基乙酸酯、N-苄基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-二(氧乙烯)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-二(氧乙烯)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0265] 所述聚合物组合物,除了提高基板与相位差膜的密合性以外,为了防止构成偏振板时的背光灯导致的特性的降低等,也可以包含酚醛塑料(phenoplast)系化合物、含环氧基的化合物。

[0266] 作为上述酚醛塑料系化合物的具体例,可举出以下所示的化合物,但并不限于这些。

[0267] [化53]



[0268] 作为所述含环氧基的化合物的具体例,可举出:乙二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、三丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、甘油二缩水甘油醚、2,2-二溴新戊二醇二缩水甘油醚、1,3,5,6-四缩水甘油基-2,4-己二醇、N,N,N',N'-四缩水甘油基-间二甲苯二胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷等。

[0269] 在使用提高与基板密合性的化合物的情况下,相对于聚合物组合物包含的侧链型嵌段共聚物100质量份,其含量优选为0.1~30质量份,更优选为1~20质量份。如果含量小于0.1质量份,则无法期待密合性提高的效果,如果多于30质量份,则存在液晶的取向性变差的情况。

[0270] 作为添加剂,也能够使用光敏剂。作为光敏剂,优选无色敏化剂和三重态敏化剂。

[0271] 作为光敏剂,可举出:芳香族硝基化合物、香豆素(7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素)、香豆素酮、羰基双香豆素、芳香族2-羟基酮、芳香族2-羟基酮(2-羟基二苯甲酮、单-对(二甲基氨基)-2-羟基二苯甲酮或二-对(二甲基氨基)-2-羟基二苯甲酮等)、苯乙酮、蒽醌、咕吨酮、噻吨酮、苯并蒽酮、噻唑啉(2-苯甲酰基亚甲基-3-甲基-β-萘并

噻唑啉、2-(β -萘甲酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(α -萘甲酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基苯并噻唑啉、2-(β -萘甲酰基亚甲基)-3-甲基- β -萘并噻唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基- β -萘并噻唑啉、2-(对氟苯甲酰基亚甲基)-3-甲基- β -萘并噻唑啉等)、恶唑啉(2-苯甲酰基亚甲基-3-甲基- β -萘并恶唑啉、2-(β -萘甲酰基亚甲基)-3-甲基苯并恶唑啉、2-(α -萘甲酰基亚甲基)-3-甲基苯并恶唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基苯并恶唑啉、2-(β -萘甲酰基亚甲基)-3-甲基- β -萘并恶唑啉、2-(4-联苯酰基亚甲基)-3-甲基- β -萘并恶唑啉、2-(对氟苯甲酰基亚甲基)-3-甲基- β -萘并恶唑啉等)、苯并噻唑、硝基苯胺(间硝基苯胺或对硝基苯胺、2,4,6-三硝基苯胺等)、硝基萘(5-硝基萘等)、2-[(间羟基-对甲氧基)苯乙烯基]苯并噻唑、苯偶姻烷基醚、N-烷基化酞酮、苯乙酮缩酮(2,2-二甲氧基苯基乙酮等)、萘(2-萘甲醇、2-萘甲酸等)、蒽(9-蒽甲醇、9-蒽甲酸等)、苯并吡喃、偶氮吡啶、呋喃香豆素等。其中,优选为芳香族2-羟基酮(二苯甲酮)、香豆素、香豆素酮、羰基双香豆素、苯乙酮、蒽醌、咕吨酮、噻吨酮和苯乙酮缩酮。

[0272] 所述聚合物组合物中,除上述物质以外,只要在不损害本发明的效果的范围内,为了改变相位差膜的介电常数、导电性等电特性,可以添加电介质、导电物质,此外为了提高制成相位差膜时的膜的硬度、致密度,可以添加交联性化合物。

[0273] 所述聚合物组合物优选以适合于单层相位差膜的形成方式制备成涂布液。即,本发明中使用的聚合物组合物优选以溶液形式的被制备,所述溶液是在有机溶剂(良溶剂)中溶解有侧链型嵌段共聚物和上述的提高膜厚均匀性、表面平滑性的化合物、提高与基板的密合性的化合物等的溶液。

[0274] 所述聚合物组合物中,所述侧链型嵌段共聚物的含量优选为1~30质量%,更优选为3~25质量%。

[0275] 应予说明,所述聚合物组合物除了所述侧链型嵌段共聚物以外,也可以在不损害液晶表现能力和感光性能的范围包含其它聚合物。作为所述其它聚合物,例如可举出:聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺酸、聚酰亚胺等不包含能够表现出液晶性的感光性的侧链的聚合物等。在包含所述其它聚合物的情况下,其含量在全部聚合物成分中,优选为0.5~80质量%,更优选为1~50质量%。

[0276] 在本发明的聚合物组合物中,除上述物质以外,在不损害本发明的效果的范围内,为了改变相位差材料的介电常数、导电性等电特性,可以添加电介质、导电物质,此外,为了提高制成相位差材料时的膜的硬度、致密度,可以添加交联性化合物。

[0277] [聚合物组合物的制备]

[0278] 本发明的聚合物组合物优选以适合于单层相位差材料的形成方式制备成涂布液。即,本发明中使用的聚合物组合物优选制备为:使(A)成分以及上述提高膜厚均匀性、表面平滑性的溶剂或化合物、提高液晶取向膜与基板的密合性的化合物等溶解于(B)成分的有机溶剂中而成的溶液。此处,(A)成分的含量在本发明的聚合物组合物中优选为1~30质量%,更优选为3~25质量%。

[0279] [单层相位差材料]

[0280] 本发明的单层相位差材料能够通过包括下述工序(I)~(III)的方法来制造。

[0281] (I) 将本发明的聚合物组合物涂布于基板上而形成涂膜的工序;

[0282] (II) 对所述涂膜照射偏振的紫外线的工序;以及

[0283] (III) 对所述照射了紫外线的涂膜进行加热,得到相位差材料的工序。

[0284] [工序(I)]

[0285] 工序(I)是将本发明的聚合物组合物涂布于基板上而形成涂膜的工序。更具体而言,在基板(例如,硅/二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、被覆金属(例如铝、钼、铬等)的玻璃基板、玻璃基板、石英基板、ITO基板等)、膜(例如,三乙酰纤维素(TAC)膜、环烯烃聚合物膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、亚克力膜等树脂膜)等上,通过棒涂、旋涂、流涂、辊涂、狭缝涂布、狭缝涂布随后旋涂、喷墨法、印刷法等方法涂布本发明的聚合物组合物。涂布后,能够通过热板、热风循环型烘箱、IR(红外线)型烘箱等加热手段在50~200°C、优选50~150°C下使溶剂蒸发而得到涂膜。

[0286] [工序(II)]

[0287] 工序(II)中,对工序(I)得到的涂膜照射偏振的紫外线。在对涂膜的膜面照射偏振的紫外线的情况下,从特定方向隔着偏振板对基板照射偏振紫外线。作为上述紫外线,能够使用波长100~400nm的范围的紫外线。优选根据使用的涂膜的种类经由滤波器等选择最佳的波长。然后,例如,为了能够选择性地诱发光交联反应,能够选择使用波长290~400nm的范围的紫外线。作为紫外线,例如能够使用从高压汞灯放射的光。

[0288] 偏振的紫外线的照射量依赖于使用的涂膜。照射量优选设为:实现该涂膜中的与偏振的紫外线的偏振方向平行的方向的紫外线吸光度和垂直的方向的紫外线吸光度之差即 ΔA 的最大值的偏振光紫外线的量的1~70%的范围内,更优选设为1~50%的范围内。

[0289] [工序(III)]

[0290] 工序(III)中,对在工序(II)中照射了偏振的紫外线的涂膜进行加热。通过加热,能够对涂膜赋予取向控制能力。

[0291] 加热能够使用热板、热风循环型烘箱、IR(红外线)型烘箱等加热手段。加热温度可考虑使使用的涂膜表现出液晶性的温度来确定。

[0292] 加热温度优选为本发明的聚合物组合物中包含的(A)成分的聚合物表现出液晶性的温度(以下,称为液晶表现温度。)的温度范围内。在涂膜这样的薄膜表面的情况下,可预想到涂膜表面的液晶表现温度低于以本体观察(A)成分的聚合物时的液晶表现温度。因此,加热温度更优选为涂膜表面的液晶表现温度的温度范围内。即,偏振光紫外线照射后的加热温度的温度范围优选为以比(A)成分的聚合物的液晶表现温度的温度范围的下限低10°C的温度为下限,以比该液晶温度范围的上限低10°C的温度为上限的范围的温度。如果加热温度低于所述温度范围,则存在涂膜中的因热产生的各向异性的增强效果变得不充分的趋势,另外,如果加热温度与所述温度范围相比过高,则存在涂膜的状态接近于各向同性的液体状态(各向同性相)的趋势,在该情况下,有时难以通过自组织化而在一个方向进行再取向。

[0293] 应予说明,液晶表现温度是指聚合物或涂膜表面从固体相向液晶相发生相转变的液晶转变温度以上,且从液晶相向各向同性相(isotropic phase)发生相转变的各向同性相转变温度(T_{iso})以下的温度。例如,在130°C以下表现出液晶性是指从固体相向液晶相发生相转变的液晶转移温度为130°C以下。

[0294] 加热后形成的涂膜的厚度能够考虑使用的基板的高低差、光学性质、电性质而适当选择,例如优选为0.5~10 μm 。

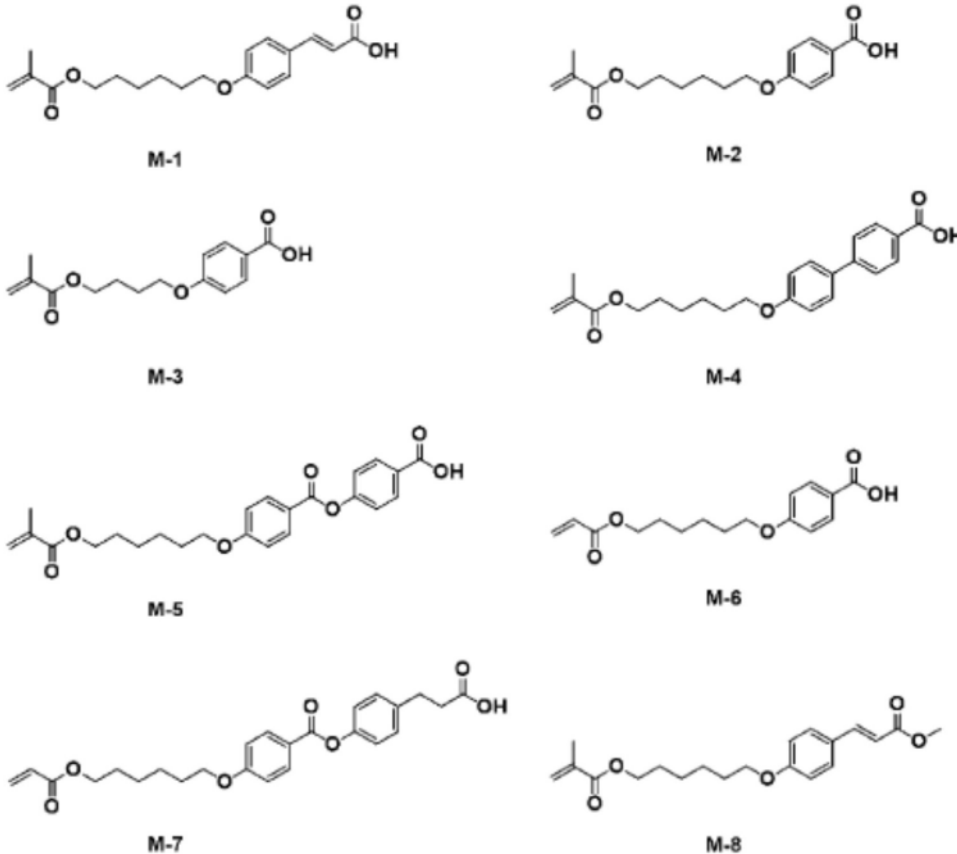
[0295] 如此得到的本发明的单层相位差材料是具有适合于显示装置、记录材料等用途的光学特性的材料,特别适合作为液晶显示器用偏振板和相位差板等的光学补偿膜。

[0296] 实施例

[0297] 以下,举出合成例、制备例、实施例和比较例,更具体说明本发明,本发明不限于以下实施例。

[0298] 将作为实施例中使用的具有光反应性基团的单体的MA-1和MA-8、作为非感光性基团的单体的MA-2~MA-7示于以下。应予说明,来自MA-1和MA-8的侧链表现出光反应性和液晶性,来自MA-2~MA-7的侧链仅表现出液晶性。

[0299] [化54]



[0300] 此外,将本实施例中使用的试剂的缩写示于以下。

[0301] (有机溶剂)

[0302] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0303] BCS:丁基溶纤剂

[0304] PGME:1-甲氧基-2-丙醇

[0305] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0306] CPN:环戊酮

[0307] (聚合引发剂)

[0308] AIBN:2,2'-偶氮二异丁腈

[0309] VPE:上述式(In-1)所示的、含有聚乙二醇单元的高分子偶氮聚合引发剂(富士胶片和光纯药株式会社制造的VPE-0201,聚乙二醇单元的分子量:约2000)

[0310] (表面活性剂)

[0311] F563: Megaface F-563 (DIC株式会社制造)

[0312] R40: Megaface R-40 (DIC株式会社制造)

[0313] (分子量的测定)

[0314] 聚合物的分子量使用常温凝胶渗透色谱 (GPC) 装置 (CBM-20A) (岛津制作所制造)、柱 (Shodex (注册商标) KF-804L和KF-803L的串联) (昭和电工株式会社制造), 按照以下方式进行测定。

[0315] 柱温度: 40°C

[0316] 洗脱液: 四氢呋喃

[0317] 流速: 1.0mL/分钟

[0318] 标准曲线制作用标准样品: 标准聚苯乙烯 (分子量: 197000、55100、12800、3950、1260) (东曹株式会社制造)

[0319] [1] 聚合物的合成

[0320] <合成例1>

[0321] 在NMP (22.4g) 中溶解M-1 (3.79g、11.4mmol)、M-2 (2.33g、7.60mmol)、M-3 (4.23g、15.2mmol)、M-4 (1.45g、3.80mmol) 和AIBN (0.62g、3.80mmol), 制备单体混合溶液。另外, 在NMP (1.86g) 中溶解VPE (0.62g), 制备追加添加溶液。在氮气氛下, 耗时2小时将单体混合溶液滴加到加热至70°C的NMP (14.9g) 中。滴加结束后在70°C反应3小时, 得到相当于侧链型聚合物嵌段 (A1) 的聚合物 (重均分子量 M_w : 45700) 的溶液。进而, 在氮气氛下、在80°C下耗时60分钟将追加添加溶液滴加到上述溶液中。滴加结束后, 在80°C反应12小时。反应结束后, 在甲醇 (300g) 中添加反应液, 将生成的沉淀物过滤分离。利用甲醇清洗该过滤物, 在40°C下进行减压干燥, 由此得到聚合物粉体P-1。

[0322] <合成例2~8>

[0323] 如下述表1所示, 变更使用的单体的种类和量以及聚合引发剂VPE的量, 除此以外, 进行与合成例1相同的操作, 由此得到聚合物粉体P-2~P-8。

[0324] <合成例9>

[0325] 在NMP (22.4g) 中溶解M-1 (3.79g、11.4mmol)、M-2 (2.33g、7.60mmol)、M-3 (4.23g、15.2mmol)、M-4 (1.45g、3.80mmol) 和AIBN (0.62g、3.80mmol), 制备单体混合溶液。在氮气氛下, 耗时2小时将单体混合溶液滴加到加热至70°C的NMP (14.9g) 中。滴加结束后, 在70°C反应12小时。反应结束后, 在甲醇 (250g) 和纯水 (50g) 的混合溶液中添加反应液, 将生成的沉淀物过滤分离。利用甲醇清洗该过滤物, 在40°C下进行减压干燥, 由此得到聚合物粉体P-9。

[0326] <合成例10>

[0327] 如下述表1所示, 变更使用的单体的种类和量, 除此以外, 进行与合成例9相同的操作, 由此得到聚合物粉体P-10。

[0328] <合成例11>

[0329] 在NMP (18.3g) 中溶解M-1 (1.99g、6.00mmol)、M-2 (10.4g、34.0mmol) 和AIBN (0.66g、4.00mmol), 制备单体混合溶液。在氮气氛下, 耗时2小时将单体混合溶液滴加到加热至70°C的NMP (9.5g) 中。滴加结束后, 在70°C反应12小时。反应结束后, 将溶液恢复至室温, 得到聚合物溶液P-11。

[0330] <合成例12>

[0331] 在NMP(38.1g)中溶解M-1(1.99g、6.00mmol)、M-2(10.4g、34.0mmol)和VPE(8.0g),制备单体混合溶液。在氮气氛围下,耗时1.5小时将单体混合溶液滴加到加热至80°C的NMP(9.5g)中。滴加结束后,在80°C反应20小时。反应结束后,将溶液恢复至室温,得到聚合物溶液P-12。

[0332] [表1]

	聚合物	侧链型单体 [g]								侧链型聚合物嵌段(A1)的分子量Mw	追加添加聚合引发剂 [g]
		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8		
合成例 1	P-1	3.79	2.33	4.23	1.45	-	-	-	-	45,700	0.62
合成例 2	P-2	3.79	2.33	4.23	1.45	-	-	-	-	29,400	1.24
合成例 3	P-3	3.79	3.49	-	2.91	3.24	-	-	-	43,600	0.70
合成例 4	P-4	1.89	7.57	-	-	3.24	-	-	-	46,200	0.67
合成例 5	P-5	1.99	10.4	-	-	-	-	-	-	31,900	0.61
合成例 6	P-6	1.89	8.15	-	-	-	1.67	-	-	145,400	0.62
合成例 7	P-7	1.89	7.57	-	-	-	-	3.35	-	139,600	0.67
合成例 8	P-8	1.99	8.58	-	-	-	-	-	2.08	66,600	0.66
合成例 9	P-9	3.79	2.33	4.23	1.45	-	-	-	-	-	-
合成例 10	P-10	3.79	3.49	-	2.91	3.24	-	-	-	-	-
合成例 11	P-11	1.99	10.4	-	-	-	-	-	-	-	-
合成例 12	P-12	1.99	10.4	-	-	-	-	-	-	-	-

[0333] [2]相位差膜形成材料的制备

[0334] <制备例1>

[0335] 在合成例1得到的聚合物粉体P-1(1.8g)中添加NMP(1.0g)、BCS(1.0g)、PGME(3.5g)、PGMEA(2.7g)和F563(9.0mg)并进行搅拌。利用孔径5.0 μ m的过滤器将其过滤,得到聚合物制备液T-1。该聚合物制备液T-1直接作为用于形成相位差膜的材料。

[0336] <制备例2~10>

[0337] 如下述表2所示,变更聚合物粉体的种类和量、以及溶剂、添加剂的导入量,除此以外,进行与制备例1相同的操作,由此得到聚合物制备液T-2~T-10。

[0338] <制备例11>

[0339] 在合成例11得到的聚合物溶液P-11(6.7g)中添加BCS(2.0g)、CPN(1.3g)和R40(10.0mg)并进行搅拌。利用孔径5.0 μ m的过滤器将其过滤,得到聚合物制备液T-11。该聚合物制备液T-11直接作为用于形成相位差膜的材料。

[0340] <制备例12>

[0341] 如下述表2所示,变更聚合物溶液的种类,除此以外,进行与制备例11相同的操作,由此得到聚合物制备液T-12。

[0342] [表2]

	聚合物制备液	聚合物	固体成分 [g]	有机溶剂 [g]					表面活性剂 [mg]
				NMP	BCS	PGME	PGMEA	CPN	
制备例 1	T-1	P-1	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 2	T-2	P-2	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 3	T-3	P-3	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 4	T-4	P-4	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 5	T-5	P-5	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 6	T-6	P-6	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 7	T-7	P-7	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 8	T-8	P-8	1.8	1.0	1.0	3.5	2.7	-	9.0
制备例 9	T-9	P-9	1.5	3.0	1.0	3.5	1.0	-	7.5
制备例 10	T-10	P-10	1.8	2.0	1.0	3.5	1.7	-	9.0
制备例 11	T-11	P-11	2.0	4.7	2.0	-	-	1.3	10.0
制备例 12	T-12	P-12	2.0	4.7	2.0	-	-	1.3	10.0

[0343] [3] 单层相位差膜的制造

[0344] <实施例1>

[0345] 使用棒涂机将聚合物制备液T-1以膜厚成为约 $3.8\mu\text{m}$ 的方式涂布在无碱玻璃基板上。将该基板在 80°C 的热风循环烘箱中干燥3.5分钟,接着,从高压汞灯隔着截止滤波器(365nm带通滤波器)和偏振板对该基板照射波长365nm的紫外线($100\sim 1200\text{mJ}/\text{cm}^2$)。在 160°C 的IR式烘箱中加热20分钟,制作带相位差膜的玻璃基板S-1。

[0346] <实施例2~8、比较例1~2>

[0347] 如下述表3所示,变更聚合物制备液的种类和膜厚、烧成条件,除此以外,进行与实施例1相同的操作,由此得到带相位差膜的玻璃基板S-2~S-8、R-1~R-2。

[0348] <比较例3>

[0349] 利用旋涂机将聚合物制备液T-11以膜厚成为约 $2.0\mu\text{m}$ 的方式涂布在无碱玻璃基板上。将该基板在 60°C 的热板上干燥4分钟,接着,从高压汞灯隔着截止滤波器(365nm带通滤波器)和偏振板对该基板照射波长365nm的紫外线($50\sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$)。在 120°C 的IR式烘箱中加热20分钟,制作带相位差膜的玻璃基板R-3。

[0350] <比较例4>

[0351] 如下述表3所示,变更聚合物制备液的种类,除此以外,进行与比较例3相同的操作,由此得到带相位差膜的玻璃基板R-4。

[0352] [表3]

	带相位差膜的玻璃基板	聚合物制备液	膜厚 [μm]	烘箱或热板 烧成条件	IR烘箱烧成 条件
实施例 1	S-1	T-1	3.8	80°C/210sec	160°C/20min
实施例 2	S-2	T-2	3.9	80°C/210sec	160°C/20min
实施例 3	S-3	T-3	4.3	80°C/270sec	190°C/20min
实施例 4	S-4	T-4	3.1	80°C/210sec	150°C/20min
实施例 5	S-5	T-5	2.0	80°C/210sec	140°C/20min
实施例 6	S-6	T-6	2.3	80°C/210sec	140°C/20min
实施例 7	S-7	T-7	2.3	80°C/210sec	140°C/20min
实施例 8	S-8	T-8	2.0	80°C/210sec	120°C/20min
比较例 1	R-1	T-9	4.2	80°C/270sec	160°C/20min
比较例 2	R-2	T-10	4.4	80°C/270sec	190°C/20min
比较例 3	R-3	T-11	2.0	60°C/240sec	120°C/20min
比较例 4	R-4	T-12	2.0	60°C/240sec	120°C/20min

[0353] 对于各带相位差膜的基板S-1~S-8和R-1~R-4,通过下述方法对相位差、雾度、NZ系数和曝光裕度进行评价。

[0354] [相位差评价]

[0355] 使用Axometrics公司制造的AxoScan测量波长550nm处的线性相位差,使用下式算出 Δn ,将 Δn 成为最大的最佳曝光量和此时的 Δn 的值汇总于表4。

[0356] $\Delta n = \text{相位差值}[\text{nm}] / \text{膜厚}[\text{nm}]$

[0357] 相位差值:通过Axo Scan测量的线性相位差

[0358] 膜厚:测量得到的相位差膜的膜厚

[0359] [雾度评价]

[0360] 使用Suga试验机制造的HAZE METER HZ-V3,以光源光相对于基板垂直的方式设置基板,在室温下测量雾度,汇总于表4。

[0361] [NZ系数评价]

[0362] 使用Axometrics公司制造的AxoScan测定波长550nm处的相位差膜的三维方向的折射率,算出NZ系数。NZ系数是三维折射率的大小关系的指标,由下式表示。

[0363] $\text{NZ系数} = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$

[0364] n_x :x轴方向(慢轴方向)的折射率

[0365] n_y :y轴方向(与慢轴正交的方向)的折射率

[0366] n_z :z轴方向(厚度方向)的折射率

[0367] 对于带相位差膜的玻璃基板S-1~S-8和R-1~R-4,将假定相位差膜的平均折射率为1.55而算出的结果汇总于表4。

[0368] [曝光裕度评价]

[0369] 从 Δn 成为最大的最佳曝光量起使曝光量增减200mJ/cm²时,将NZ系数的变化量为

0.05以下的情况评价为“◎”,将大于0.05且为0.15以下的情况评价为“○”,将大于0.15的情况评价为“×”,将评价结果汇总于表4。

[0370] [表4]

	UV曝光量 [mJ/cm ²]	Δn	雾度 [%]	NZ系数	曝光裕度
实施例 1	300	0.061	0.62	-0.02	○
实施例 2	300	0.058	0.58	0.02	○
实施例 3	600	0.066	1.86	0.08	◎
实施例 4	1,200	0.087	0.17	0.56	◎
实施例 5	800	0.072	0.16	0.32	◎
实施例 6	400	0.074	0.24	0.71	◎
实施例 7	600	0.139	0.52	0.57	○
实施例 8	1,000	0.052	0.22	0.38	○
比较例 1	300	0.057	2.46	-0.23	×
比较例 2	600	0.065	4.36	-0.40	×
比较例 3	600	0.046	1.20	-	-
比较例 4	800	0.028	0.10	-	-

[0371] 根据表4的比较例3和比较例4的结果,如果将聚合引发剂全部替换为(从比较例3中使用的低分子聚合引发剂至比较例4中使用的)聚合物型聚合引发剂,则雾度被抑制,但 Δn 大幅降低。另一方面,在如实施例1~8那样追加添加聚合物型聚合引发剂的情况下, Δn 维持高值,并且雾度被抑制。为了表现出充分的相位差,侧链成分需要形成连续的嵌段,认为在导入聚合物型聚合引发剂之前也进行聚合反应的实施例1~8维持了高 Δn 。另外,认为通过在侧链型聚合物嵌段中引入包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段,多畴(polydomain)的形成受到阻碍,透过膜中的光的散射减少,雾度被抑制。

[0372] 进而,实施例与不导入包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段的比较例相比,NZ系数的值向正侧偏移。另外,在实施例中确认到相对于NZ系数的宽的曝光裕度。实施例1~8中,由侧链型聚合物嵌段与包含不含有光取向性侧链和液晶性侧链的重复单元的聚合物嵌段构成的嵌段共聚物形成微相分离,因此认为取向稳定,得到宽的曝光裕度。