



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528676 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 20

(21) 申请号 200780038882. 9

G02F 1/13363(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

284222/2006 2006. 10. 18 JP

JP 特开 2002-338575 A, 2002. 11. 27, 权利要求 3.

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1264696 A, 2000. 08. 30, 说明书第 14 页实施例 1.

2009. 04. 17

WO 01/00684 A1, 2001. 01. 04, 说明书第 7-8 页.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/064452 2007. 07. 23

US 6025410 A, 2000. 02. 15, 说明书第 1-2 栏和第 6-7 栏.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/050514 JA 2008. 05. 02

JP 2006-510779 A, 2006. 03. 30, 说明书第 20 段, 实施例.

(73) 专利权人 日东电工株式会社

marin, luminita et al.. synthesis and study of new symmetric azomethine trimers containing biphenyl units. 《revue roumaine de chimie》. 2005, 第 50 卷 649-653.

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中西贞裕 上田充

marin, luminita et al.. synthesis and study of new symmetric azomethine trimers containing biphenyl units. 《revue roumaine de chimie》. 2005, 第 50 卷 649-653.

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 李贵亮

审查员 杨杰

(51) Int. Cl.

C07C 255/55(2006. 01)

C09K 19/20(2006. 01)

C07C 255/19(2006. 01)

G02F 1/1335(2006. 01)

C09K 19/12(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

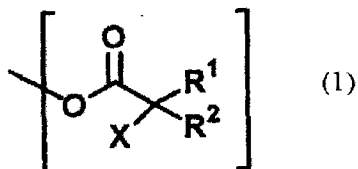
(54) 发明名称

液晶化合物、光学元件、偏振板、图像显示装置以及光记录材料

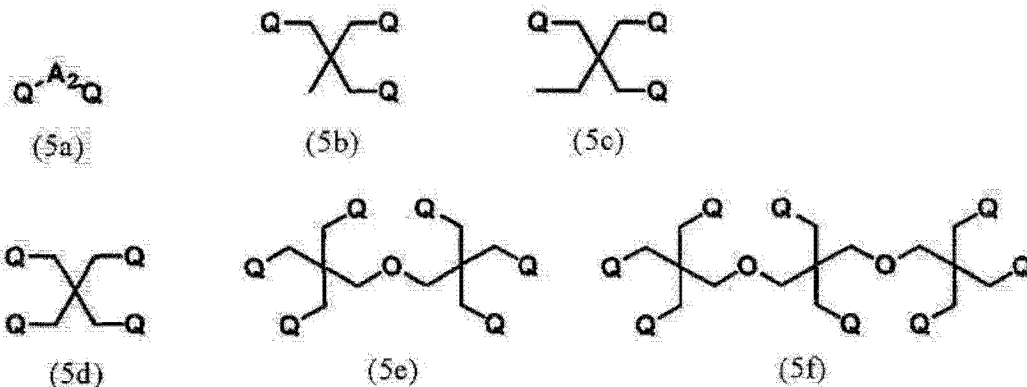
(57) 摘要

本发明提供一种即使于低温下也可显示液晶性、均匀涂布性能优异、与其它成分的兼容性优异、抑制非目的的高分子量成分的含有量的液晶化合物, 及使用该液晶化合物的外观缺陷少的光学元件、偏振板、图像显示装置、光记录材料。本发明的液晶化合物含有 2 个以上通式 (1) 所示的化

学结构 Q。Q=

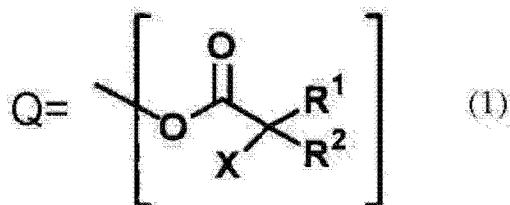


1. 一种液晶化合物,其具有通式 (5a) 至 (5f) 中的任一式所示的化学结构,

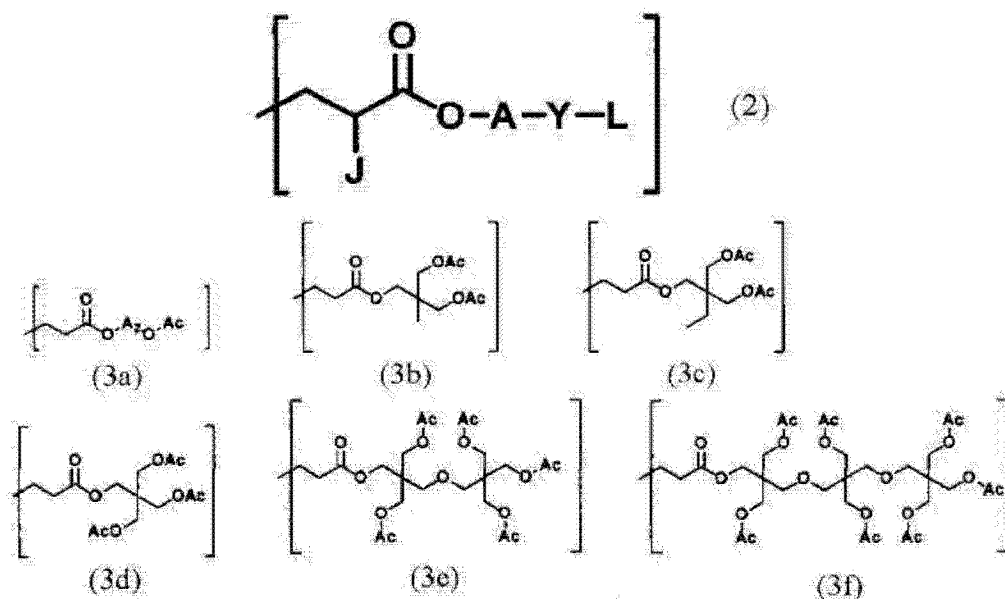


通式 (5a) 中,  $A_2$  为碳数 2 ~ 12 的亚烷基, 该亚烷基中存在的 1 个  $-\text{CH}_2-$  或者非邻接的 2 个以上  $-\text{CH}_2-$  也可被取代为  $-\text{O}-$ ,

所述化学结构 Q 如通式 (1) 所示,

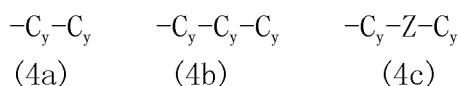


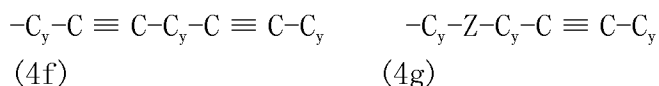
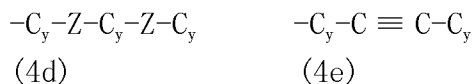
通式 (1) 中, X 为  $-\text{CN}$ ,  $\text{R}_1 \sim \text{R}_2$  分别独立地为  $-\text{H}$ 、通式 (2) 所示的化学结构、通式 (3a) 至 (3f) 中的任一式所示的化学结构, 并且  $\text{R}_1$  与  $\text{R}_2$  不同时为 H,



通式 (2) 中, J 为  $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$  中的任一种, A 为单键、碳数为 2 ~ 12 的亚烷基, 该亚烷基中存在的 1 个  $-\text{CH}_2-$  或者非邻接的 2 个以上  $-\text{CH}_2-$  也可被取代为  $-\text{O}-$ , Y 为  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$  中的任一种, L 为通式 (4a) 至 (4g) 中的任一式所示的化学结构,

通式 (3a) 至 (3f) 中, Ac 为 (甲基) 丙烯酰基,  $A_2$  为碳数 2 ~ 12 的亚烷基,





通式 (4a) 至 (4g) 中, Z 为  $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $CON(\text{烷基})-$ 、 $-CH=N-$  中的任一种,  $C_y$  分别独立为可具有选自 F、CN、烷氧基、烷基中的至少 1 种的取代基的苯环、萘环、联苯环、环己基环中的任一种。

2. 根据权利要求 1 所述的液晶化合物, 其中通式 (2) 中的 J 为  $-H$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的液晶化合物, 其中通式 (2) 中的 Y 为  $-O-$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的液晶化合物, 其为交联性液晶化合物。
5. 一种光学元件, 其含有权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的液晶化合物。
6. 一种光学元件, 其含有将权利要求 4 所述的液晶化合物进行交联而成的交联物。
7. 一种偏振板, 其含有权利要求 5 或 6 所述的光学元件。
8. 一种图像显示装置, 其含有至少 1 片权利要求 7 所述的偏振板。
9. 一种光记录材料, 其含有权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的液晶化合物。

## 液晶化合物、光学元件、偏振板、图像显示装置以及光记录材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种液晶化合物及其用途。更详细而言,涉及一种液晶化合物以及使用该液晶化合物的光学元件、偏振板、图像显示装置、光记录材料。

### 背景技术

[0002] 对于液晶显示器中所使用的光学补偿膜等光学膜,有同时满足提高液晶显示器元件的显示品位及轻质化的要求,因此目前使用对高分子膜实施了拉伸处理的双折射膜。

[0003] 然而,上述双折射膜在超过上述高分子膜的玻璃转移点的温度下,取向状态被完全破坏。因此,上述双折射膜具有使用温度受玻璃转移点限制的缺点。

[0004] 目前正在开发一种无法以拉伸处理来实现的具有水平更高且稳定的取向状态的液晶取向膜。该液晶取向膜,是为了获得倾斜取向或扭转取向等取向,而对具有液晶性高分子或聚合性官能基的液晶化合物进行取向处理而提供的(参照专利文献1、2、3)。

[0005] 使用液晶性高分子的方法为以下的方法:通过在经取向处理了的基板上涂布显示热致液晶性的高分子化合物溶液,然后于液晶性高分子呈现液晶性的温度下进行热处理,从而获得所期望的取向的方法。以上述方法进行取向后,将液晶性高分子保持玻璃状态,从而使取向固定化。

[0006] 然而,液晶性高分子因分子链的缠绕而使其分子运动受到阻碍。因此,存在以下问题:缺乏对溶剂的溶解性、或难以制作均匀的液晶取向膜。另外,因液晶性高分子与其它成分的相容性差,故例如为了将液晶基、交联基、手性基等功能部位加以复合,必须进行共聚物化等的合成操作。

[0007] 作为获得相容性优异的液晶化合物的方法,近年来报告有玻璃化液晶的概念。表现该概念的液晶化合物在末端具有多个液晶基,同时具有通过连结基将液晶基与核心部分加以连接的结构。通过具有该结构,而发现有一定程度的相容性的提高及均匀涂布性能的提高。在液晶材料所表现的液晶相仅为向列液晶相的情形时,可以有效地发挥均匀涂布性能。反之,若液晶相中含有与层列相等结晶相似的相,则于基板上进行涂布或进行取向处理时,由于结晶化或层列液晶化的原因而难以均匀涂布。因此,于玻璃化液晶中,以通过降低液晶的结晶性而表现单独的向列液晶相为目的,而设计于液晶基的侧方位具有取代基的液晶化合物,从而确保均匀涂布性能。然而,期望开发出一种于具有在侧方位没有取代基的单纯结构的液晶基的液晶化合物中,也可表现单独的向列液晶相的液晶化合物。

[0008] 在考虑于丙烯酸系高分子液晶化合物中导入(甲基)丙烯酸基等交联基的情形时,尝试通过将液晶丙烯酸单体与多官能丙烯酸单体进行共聚,而合成残留有交联基的液晶丙烯酸聚合物,但由于凝胶化而导致不溶化,因此无法进行其合成。

[0009] 丙烯酸系等高分子化合物,通常其分子量具有一定分布。为单一分子量化合物时,以重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )之比所表示的分子量分布( $M_w/M_n$ )为1,但以通常的自由基聚合而合成的高分子量化合物的 $M_w/M_n$ 即使较小也为1.2以上。因此,通常的高分

子化合物当然也可含有分子量大于其平均分子量的成分（高分子量成分）。

[0010] 如上所述，含有非目的的高分子量成分的材料，若使用其进行膜加工，则产生相分离等问题。因此，理想的是不含有非目的的高分子量成分。

[0011] 专利文献 1：日本专利特开平 3-28822 号公报

[0012] 专利文献 2：日本专利特开平 4-55813 号公报

[0013] 专利文献 3：日本专利特开平 5-27235 号公报

## 发明内容

[0014] 发明要解决的问题

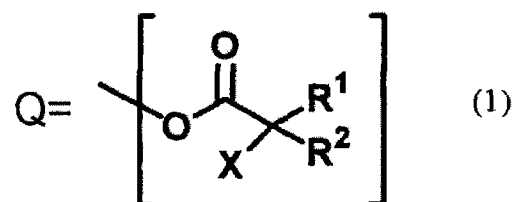
[0015] 本发明的课题在于提供一种即使于低温下也可显示液晶性、均匀涂布性能优异、与其它成分的相容性优异、抑制非目的的高分子量成分的含有的液晶化合物，以及使用该液晶化合物的外观缺陷少的光学元件、偏振板、图像显示装置、光记录材料。

[0016] 解决问题的技术手段

[0017] 本发明者们为解决上述课题而进行了努力研究。其结果发现以下液晶化合物可解决上述问题：具有于含多个氰基乙酸酯或乙酰乙酸酯的化合物核心中附加有多个液晶（甲基）丙烯酸单体的结构的玻璃化液晶化合物。另外，发现若为上述的玻璃化液晶化合物，则即使于以往类型的丙烯酸单体的聚合中困难的交联基导入也会变得容易。

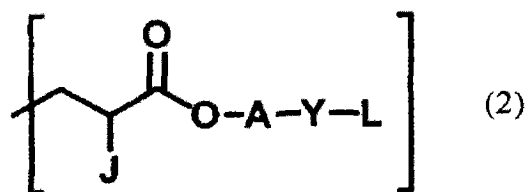
[0018] 本发明的液晶化合物含有 2 个以上以通式 (1) 所表示的化学结构 Q，

[0019]

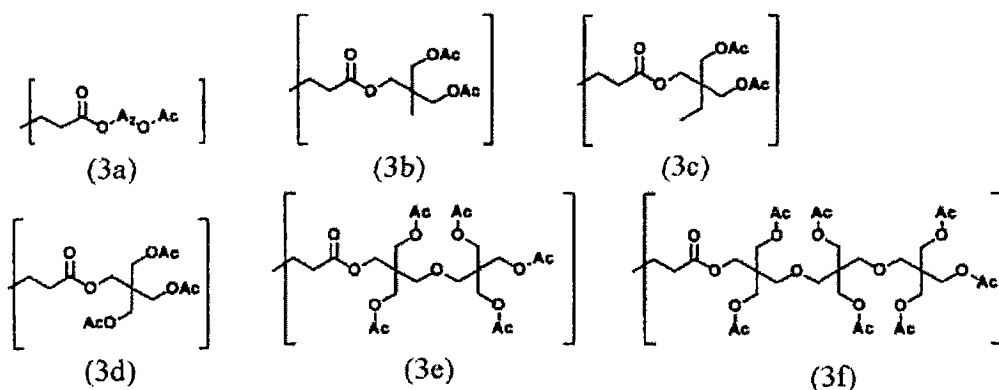


[0020] 通式 (1) 中，X 为 -CN、-COCH<sub>3</sub> 中的任一者，R<sub>1</sub> ~ R<sub>2</sub> 分别独立地为 -H、以通式 (2) 所表示的化学结构、以通式 (3a) 至 (3f) 中的任一者所表示的化学结构，

[0021]



[0022]



[0023] 通式 (2) 中, J 为  $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$  中的任一者, A 为单键、碳数为 2 ~ 12 的亚烷基, 可将该亚烷基中存在的 1 个  $-\text{CH}_2-$  或者不相邻的 2 个以上  $-\text{CH}_2-$  取代成  $-\text{O}-$ , Y 为  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$  中的任一者, L 为以通式 (4a) 至 (4g) 中的任一者所表示的化学结构,

[0024] 通式 (3a) 至 (3f) 中, Ac 为 (甲基) 丙烯酰基,  $\text{A}_2$  为碳数为 2 ~ 12 的亚烷基,

[0025]  $-\text{C}_y-\text{C}_y$        $-\text{C}_y-\text{C}_y-\text{C}_y$        $-\text{C}_y-\text{Z}-\text{C}_y$

[0026] (4a)                      (4b)                      (4c)

[0027]  $-\text{C}_y-\text{Z}-\text{C}_y-\text{Z}-\text{C}_y$                        $-\text{C}_y-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}_y$

[0028] (4d)                                              (4e)

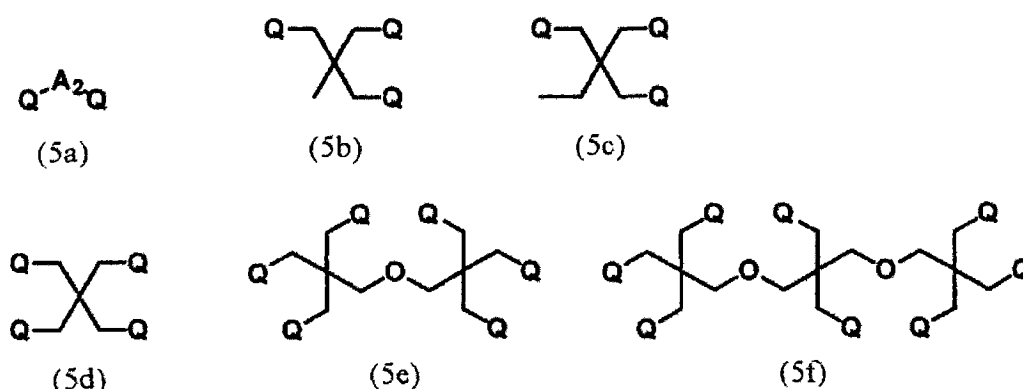
[0029]  $-\text{C}_y-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}_y-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}_y$        $-\text{C}_y-\text{Z}-\text{C}_y-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C}_y$

[0030] (4f)                                              (4g)

[0031] 通式 (4a) 至 (4g) 中, Z 为  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $\text{CON}(\text{烷基})-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$  中的任一者,  $\text{C}_y$  分别独立地为具有选自 F、CN、烷氧基、烷基中的至少一种取代基的苯环、萘环、联苯环、环己基环中的任一者。

[0032] 于优选实施方式中, 上述液晶化合物具有以通式 (5a) 至 (5f) 中的任一者所表示的化学结构。

[0033]



[0034] (通式 (5a) 中,  $\text{A}_2$  为碳数为 2 ~ 12 的亚烷基, 可将该亚烷基中存在的 1 个  $-\text{CH}_2-$  或者非相邻的 2 个以上的  $-\text{CH}_2-$  取代成  $-\text{O}-$ )。

[0035] 于优选实施方式中, 通式 (2) 中的 J 为  $-\text{H}$ 。

[0036] 于优选实施方式中, 通式 (2) 中的 Y 为  $-\text{O}-$ 。

[0037] 于优选实施方式中, 通式 (1) 中的 X 为  $-\text{CN}$ 。

[0038] 于优选实施方式中, 上述液晶化合物为交联性液晶化合物。

[0039] 本发明的另一方式提供一种光学元件。本发明的光学元件含有本发明的液晶化合物。另外,本发明的光学元件含有作为交联性液晶化合物的将本发明的液晶化合物交联而成的交联物。

[0040] 本发明的另一方式提供一种偏振板。本发明的偏振板含有本发明的光学元件。

[0041] 本发明的另一方式提供一种图像显示装置。本发明的图像显示装置含有至少 1 片本发明的偏振板。

[0042] 本发明的另一方式提供一种光记录材料。本发明的光记录材料含有本发明的液晶化合物。

[0043] 发明的效果

[0044] 本发明提供一种即使于低温下也可显示液晶性、均匀涂布性能优异、与其它成分的兼容性优异、抑制非目的的高分子量成分的含有的液晶化合物,以及使用该液晶化合物的外观缺陷少的光学元件、偏振板、图像显示装置、光记录材料。

## 附图说明

[0045] [图 1] 本发明的优选实施方式中的液晶显示装置的大致截面图。

[0046] [图 2] 液晶化合物 (4) 的质谱图。

[0047] [图 3] 液晶化合物 (5) 的质谱图。

[0048] 10 液晶单元

[0049] 11, 11' 玻璃基板

[0050] 12 液晶层

[0051] 13 间隔件

[0052] 20, 20' 相位差膜

[0053] 30, 30' 偏振板

[0054] 40 导光板

[0055] 50 光源

[0056] 60 反射器

[0057] 100 液晶显示装置

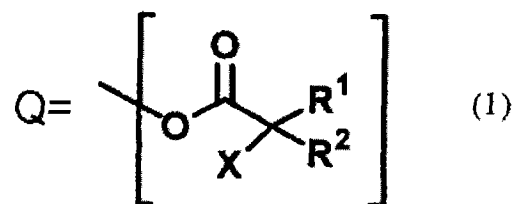
## 具体实施方式

[0058] 以下,就本发明的优选实施方式加以说明,但本发明并不限于这些实施方式。另外,本说明书中,所谓“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0059] 《液晶化合物》

[0060] 本发明的多官能化合物含有 2 个以上以通式 (1) 所表示的化学结构 Q。

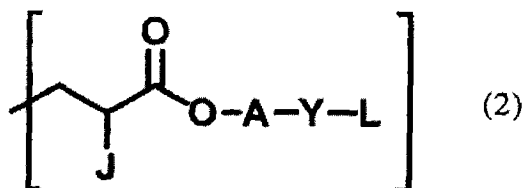
[0061]



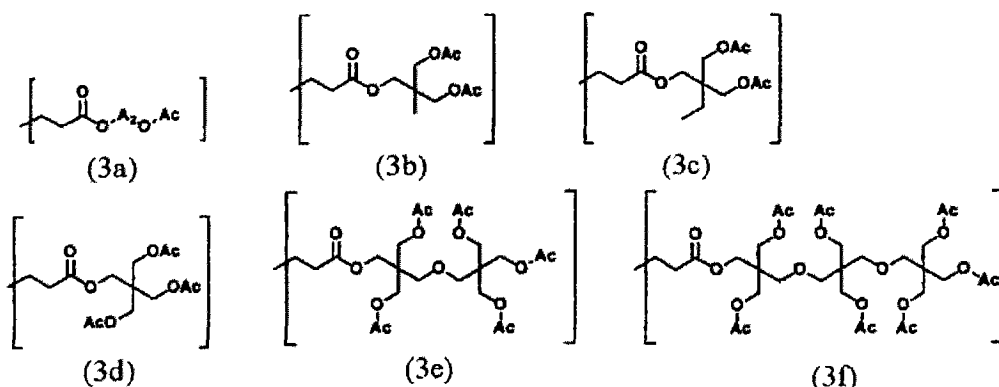
[0062] 通式 (1) 中, X 为 -CN、-COCH<sub>3</sub> 中的任一者, R<sub>1</sub> ~ R<sub>2</sub> 分别独立地为 -H、通式 (2) 所

表示的化学结构、通式 (3a) 至 (3f) 中的任一者所表示的化学结构。通式 (1) 中,较好的是 X 为 -CN。

[0063]



[0064]



[0065] 通式 (3a) 至 (3f) 中, Ac 为 (甲基) 丙烯酰基, A<sub>2</sub> 为碳数为 2 ~ 12 的亚烷基。

[0066] 通式 (2) 中, J 为 -H、-CH<sub>3</sub> 中的任一者, A 为单键、碳数为 2 ~ 12 的亚烷基, 可将该亚烷基中存在的 1 个 -CH<sub>2</sub>- 或者非邻接的 2 个以上 -CH<sub>2</sub>- 取代成 -O-, Y 为 -O-、-COO-、-OCO-、-OCOO- 中的任一者, L 为通式 (4a) 至 (4g) 中的任一者所表示的化学结构。通式 (2) 中,较好的是 J 为 -H。通式 (2) 中,较好的是 Y 为 -O-。

[0067]  $\text{---C}_y\text{---C}_y$        $\text{---C}_y\text{---C}_y\text{---C}_y$        $\text{---C}_y\text{---Z---C}_y$

[0068] (4a)                      (4b)                      (4c)

[0069]  $\text{---C}_y\text{---Z---C}_y\text{---Z---C}_y$                        $\text{---C}_y\text{---C} \equiv \text{C---C}_y$

[0070] (4d)                                              (4e)

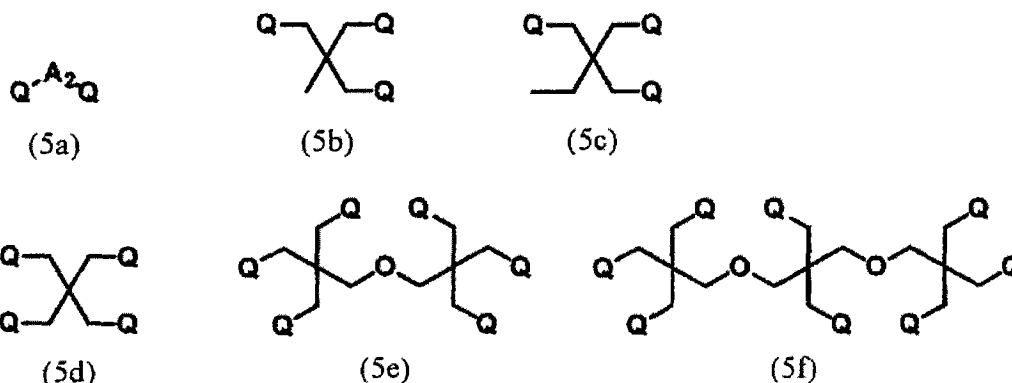
[0071]  $\text{---C}_y\text{---C} \equiv \text{C---C}_y\text{---C} \equiv \text{C---C}_y$                        $\text{---C}_y\text{---Z---C}_y\text{---C} \equiv \text{C---C}_y$

[0072] (4f)                                              (4g)

[0073] 通式 (4a) 至 (4g) 中, Z 为 -COO-、-OCO-、-CONH-、CON(烷基)-、-CH=N- 中的任一者, C<sub>y</sub> 分别独立地为具有选自 F、CN、烷氧基、烷基中选择的至少一种取代基的苯环、萘环、联苯环、环己基环中的任一者。

[0074] 本发明的液晶化合物具有以通式 (5a) 至 (5f) 中的任一者所表示的化学结构。

[0075]



[0076] 通式 (5a) 中,  $A_2$  为碳数为 2 ~ 12 的亚烷基, 可将该亚烷基中存在的 1 个  $-CH_2-$  或者非邻接的 2 个以上  $-CH_2-$  取代成  $-O-$ 。

[0077] 为了合成本发明的液晶化合物, 可采用任意适当的方法。较好的是, 通过对具有醇部位的原料化合物进行氰基乙酸酯化或者乙酰乙酸酯化, 而合成多官能的氰基乙酸酯或者乙酰乙酸酯, 且对其中所含酯的羰基碳及氰基或乙酰基的碳所夹持的酸度高的碳上的碳-氢键进行脱质子化, 然后利用迈克尔加成反应 (Michael addition reaction) 以 (甲基) 丙烯酸酯进行取代, 从而合成本发明的液晶化合物。

[0078] 具有被 2 个吸电子基所夹持的酸度高的碳的氰基乙酸酯类或乙酰乙酸酯类利用其碳上所产生的碳阴离子的稳定化效果, 而容易进行脱质子化而产生阴离子。因此, 存在具有胺或醇盐程度的碱性的碱, 且可容易地生成碳阴离子。所生成的碳阴离子发挥作为具有反应活性的亲核剂的作用, 可与各种吸电子剂例如作为不饱和羰基化合物的 (甲基) 丙烯酸酯类进行迈克尔加成反应。

[0079] 于活性亚甲基化合物与不饱和羰基化合物的迈克尔加成反应中, 若活性亚甲基化合物的活性氢的  $pK_a$  为 15 以下, 则反应可有效率地进行。作为如此的活性亚甲基化合物, 可较好地举出氰基乙酸酯 ( $pK_a = 13.1$ ) 或者乙酰乙酸酯 ( $pK_a = 11.0$ )。就原料的通用性等方面而言, 以这些为较好。

[0080] 作为于迈克尔加成反应中可使用的除氢催化剂, 若为具有除氢效果的催化剂, 则可使用任意适当的催化剂。例如, 作为胺系催化剂, 可举出: 脯胺酸、三氮双环癸烯 (TBD)、二氮杂双环十一烯 (DBU)、六氢甲基嘧啶并吡啶 (MTBD)、二氮双环壬烷 (DBN)、四甲基胍 (TMG)、二氮双环辛烷 (DABCO)、将 TBD 承载于交联聚苯乙烯或硅胶等固相上的催化剂、丁基甲基氢氧化咪唑啉鎓等的碱性离子性液体。另外, 至于碱催化剂, 可举出: 甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾、氢氧化钾、氢氧化钠、金属钠、二异丙基氨基锂 (LDA, lithium diisopropyl amide)、丁基锂。另外, 作为有机金属催化剂, 可举出: 环辛二烯环辛三烯化钪、氢化钪等钪系催化剂; 三氯化铁或乙酰基丙酮酸铁 (iron acetylacetonate) 等铁系催化剂; 乙酰基丙酮酸镍、乙酸镍、水杨醛镍等镍催化剂; 铜系催化剂; 钼系催化剂; 铈系催化剂; 铪系催化剂; 钽系催化剂。其中, 就反应性、副反应、或着色少、试剂的通用性等方面而言, 可较较好地使用胺系催化剂、碱催化剂。这些催化剂可仅使用 1 种, 也可并用 2 种以上。

[0081] 除氢催化剂的使用量相对于原料为催化剂即可, 若过多则有产生副反应的可能, 若极端地过少则有反应不进行的可能。较好的使用量为 0.0001 ~ 100mol%, 更好的是 0.01 ~ 10mol%, 更好的是 0.1 ~ 10mol%。

[0082] 迈克尔加成反应的反应温度较好的是  $-78 \sim 200^\circ\text{C}$ , 更好的是  $0 \sim 80^\circ\text{C}$ , 更好的是

25℃左右的室温附近 (15 ~ 35℃)。

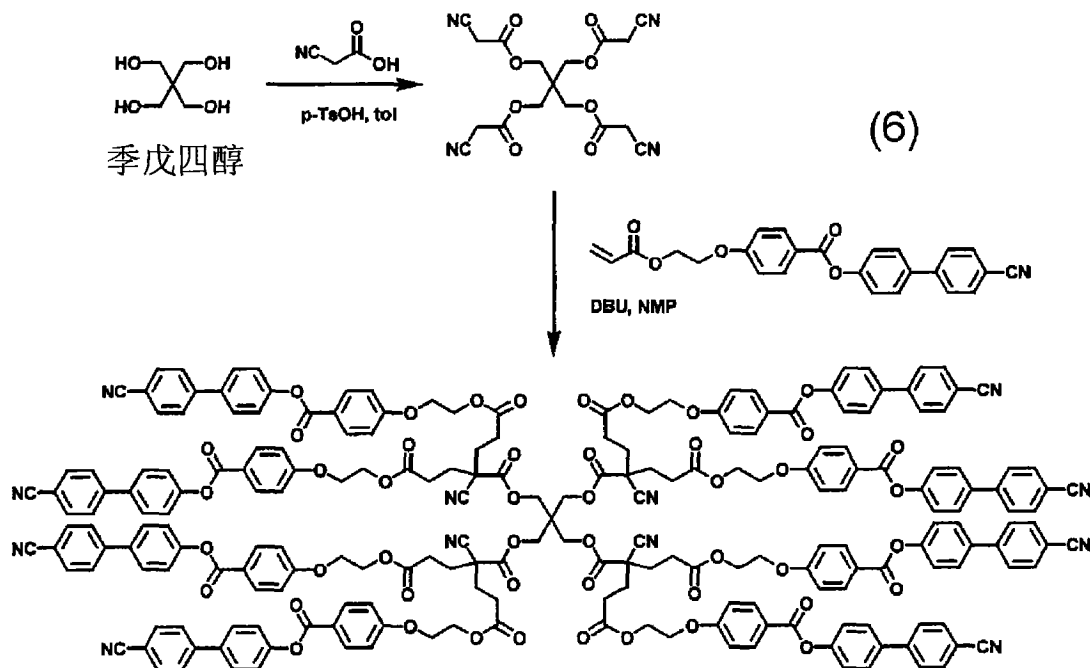
[0083] 麦克尔加成反应的反应时间较好的是 10 秒~1 周,更好的是 1 分钟~10 小时,更好的是 3 分钟~5 小时。反应中,可利用薄层层析法 (TLC)、高效液相层析法 (HPLC)、NMR、红外分光法等分析手段来确认反应进行状况,且适当地结束反应。

[0084] 可用于麦克尔加成反应的反应溶剂不与所使用的除氢催化剂反应,不与碱反应或者不分解;较好的是,若可将原料化合物溶解,则可采用任意的适当溶剂。例如,也可即使原料化合物不完全溶解,但因最终提高液晶化合物的溶解性而使目的物溶解的溶剂。溶剂较好的是脱水溶剂,但特别是,即使于不进行脱水处理的溶剂中反应也可进行。

[0085] 以下,就本发明的液晶化合物中的代表性的液晶化合物的具体制造方法加以说明。

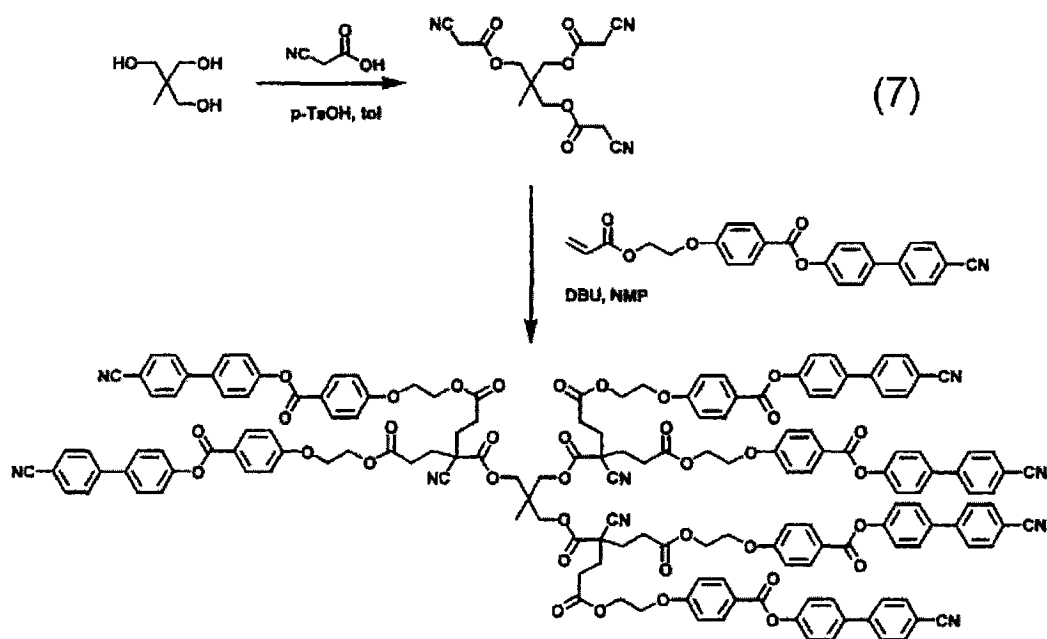
[0086] 于本发明的液晶化合物是通式 (1) 中 X 为 -CN、R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 以及通式 (2) 所表示的化学结构中的 J 表示 -H、A 表示亚乙基、Y 表示 -O-, L 以通式 (4c) (Z 为 -COO-) 表示、且具有以通式 (5d) 所表示的化学结构的化合物的情形时,例如可通过通式 (6) 所表示的方法进行制造。即,可通过将作为 4 官能醇的季戊四醇作为原料,合成经氰基乙酸酯化的化合物,在使用液晶丙烯酸单体对其进行麦克尔加成反应,而进行制造。

[0087]



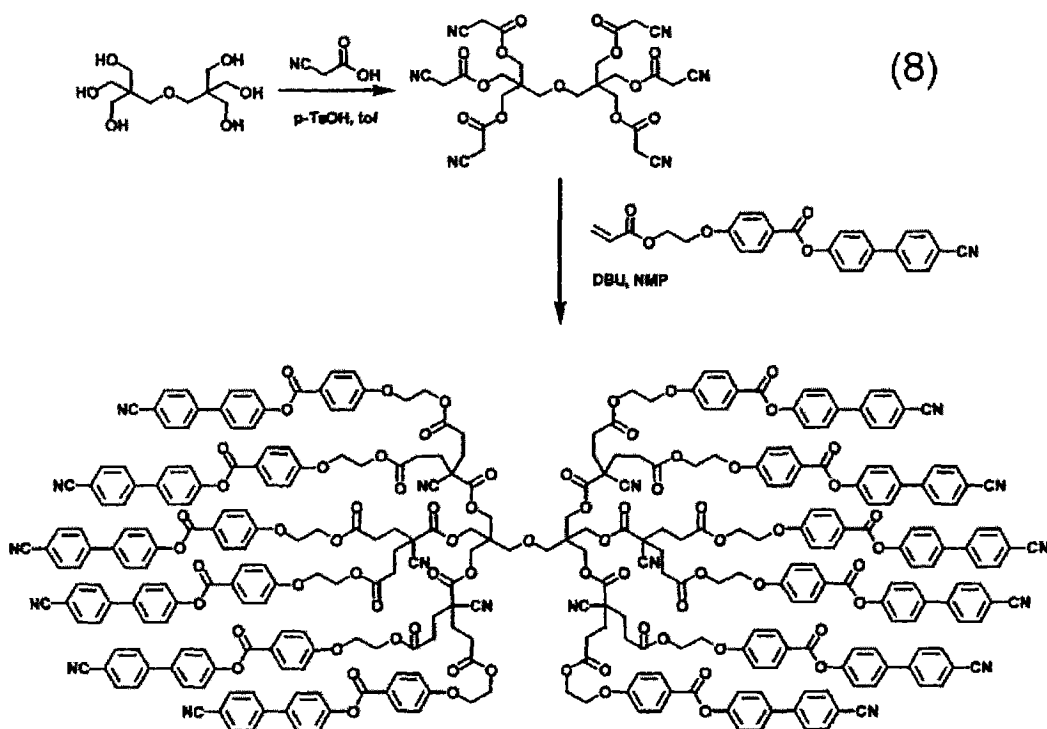
[0088] 本发明的液晶化合物是以通式 (6) 所表示方法制造的液晶化合物的类似物、且为具有以通式 (5b) 所表示化学结构的液晶化合物时,例如可通过式 (7) 中所表示的方法进行制造。

[0089]



[0090] 本发明的液晶化合物为以通式 (6) 中所表示的方法制造的液晶化合物的类似物、且为具有以通式 (5e) 所表示的化学结构的液晶化合物时,例如可通过式 (8) 中所表示的方法进行制造。即,可将二季戊四醇作为原料进行制造。

[0091]

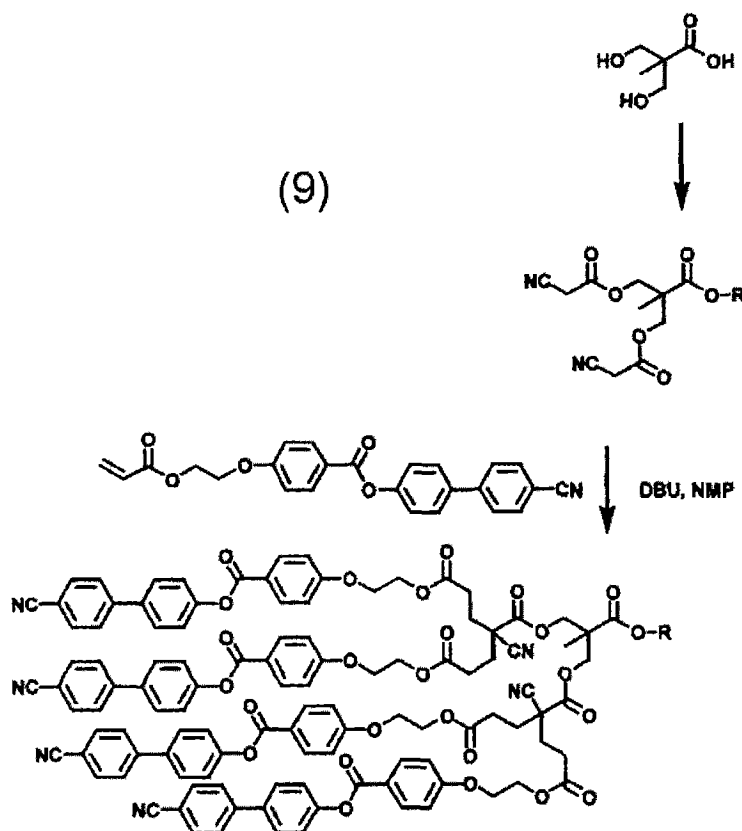


[0092] 如通式 (6) ~ (8) 中所示,将 3、4、6 官能的多官能醇及液晶丙烯酸单体作为原料,可合成最大为 6、8、12 官能的液晶部位附加物。作为该原料多官能醇,不限于具有通式 (5a) ~ (5f) 所表示化学结构的 2、3、4、6、8 官能醇,可无限限制地使用。就反应性而言,较好的是使用一元醇。

[0093] 将以作为多官能醇的双(羟基甲基)丙酸为原料的 4 官能液晶丙烯酸附加物的制造例示于通式 (9)。若利用酯键将双(羟基甲基)丙酸的羧酸部分与其它部位(通式 (9))

中表示为 R) 加以连结,进而制造以氰基乙酸对羟基(醇)部位进行另外酯化了的化合物,则最后可使用液晶丙烯酸单体进行迈克尔加成反应,可制造具有 4 个液晶部位及 R 基的液晶化合物。

[0094]



[0095] 本发明的液晶化合物可为交联性液晶化合物。即,可为具有交联性基的液晶化合物。作为交联性基,若为可进行交联反应的基,则可采用任意适合的基。

[0096] 本发明的液晶化合物可仅使用 1 种,也可并用 2 种以上。

[0097] 本发明的液晶化合物具有优异的兼容性。因此,为了表现多功能,不必于一个液晶化合物中导入多个官能性部位,可通过将多个液晶化合物混合进行兼容而表现作为目的的多功能。另外,本发明的液晶化合物,因具有如此的优异的兼容性,故可获得不产生相分离的膜。

[0098] 本发明的液晶化合物,可与其它成分组合而使用于各种目的。作为其它成分,可采用适应目的的任意的适当成分。

[0099] 作为上述其它成分,在不损害本发明效果的范围内,可适当选择任意的添加剂。具体而言,例如可举出:抗老化剂、阻燃剂、流平剂、增塑剂,可仅使用其中的 1 种,也可并用 2 种以上。抗老化剂,例如可举出:酚系化合物、胺系化合物、有机硫系化合物、磷系化合物。

[0100] 本发明的液晶化合物可应用于任意的适当用途。例如,可将其扩展应用于利用本发明液晶化合物的双折射性质的相位差板、视角补偿板、胆甾醇型选择反射板等光学元件中,进而加入光异性化性质而扩展应用于光记录材料中。另外,本发明的液晶化合物可形成膜,可利用旋涂等溶液涂布或热熔融等任意方法将其变化为任意形状后使用。

[0101] 《光学元件》

[0102] 本发明的光学元件含有本发明的液晶化合物。另外,本发明的光学元件,含有将作

为交联性液晶化合物的本发明液晶化合物加以交联而成的交联物。

[0103] 至于本发明的光学元件的种类,可采用任意的适当种类。例如可举出:相位差板、视角补偿板、胆甾醇型选择反射板。

[0104] 《偏振板》

[0105] 本发明的偏振板含有本发明的光学元件。较好的是,本发明的偏振板包含:由聚乙烯醇系树脂所形成的偏振片、于偏振片的至少一面上具有的偏振片保护膜、及本发明的光学元件。较好的是,本发明的光学元件为隔着粘着剂层将偏振片接着于偏振片保护膜上而成。

[0106] 本发明的偏振板的优选实施方式之一为:于偏振片保护膜/偏振片/偏振片保护膜的层叠体的至少一面上,层叠有至少一个光学元件而成。层叠于偏振片两面上的偏振片保护膜,也可为本发明的光学元件。

[0107] 作为偏振片若为可由自然光或偏光变换成任意的偏光的膜,则可采用任意的适当的偏振片。例如,可较好地使用将自然光或偏光变换成直线偏光者。作为偏振片,较好的使用具有以下功能的偏振片:于将入射光分成2种相互垂直的偏光成分时,具有使其中一个偏光成分通过的功能,且具有自将其中另一个偏光成分吸收、反射、及散射的功能中选择的至少一种以上的功能。

[0108] 作为偏振片的厚度,可采用任意的适当厚度。偏振片的厚度较好的是 $5\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ 。若为上述范围,则可获得光学特性或机械强度优异者。

[0109] 作为偏振片保护膜,可采用可用作偏振片保护膜的任意的适当膜。至于如此的膜主成分的材料的具体例,可举出:三乙酰纤维素(TAC)等纤维素系树脂,或聚酯系、聚乙烯醇系、聚碳酸酯系、聚酰胺系、聚酰亚胺系、聚醚砜系、聚砜系、聚苯乙烯系、聚降冰片烯系、聚烯烃系、丙烯酸系、乙酸酯系等的透明树脂等。另外,还可举出:丙烯酸系、聚氨酯系、丙烯酸尿烷系、环氧系、有机硅系等的热固化型树脂或者紫外线固化型树脂等。其它,例如,也可举出聚硅氧烷系聚合物等玻璃质系聚合物。另外,还可使用日本专利特开2001-343529号公报(W001/37007)中记载的聚合物膜。作为该膜的材料,例如,可使用含有侧链上具有取代或非取代的酰亚胺基的热塑性树脂、及侧链上具有取代或非取代的苯基及氰基的热塑性树脂的树脂组合物,例如可举出:包含由异丁烯与N-甲基马来酰亚胺所构成的交互共聚体、及丙烯腈-苯乙烯共聚物的树脂组合物。上述聚合物膜,例如可为上述树脂组合物的挤出成形物。较好的是TAC、聚酰亚胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、玻璃质系聚合物。各个偏振片保护膜可相同,也可不同。

[0110] 偏振片保护膜,较好的是透明且无着色。具体而言,厚度方向的相位差值,较好的是 $-90\text{nm}\sim +90\text{nm}$ ,更好的是 $-80\text{nm}\sim +80\text{nm}$ ,最好的是 $-70\text{nm}\sim +70\text{nm}$ 。

[0111] 作为偏振片保护膜的厚度,只要可获得上述较好的厚度方向的相位差,则可采用任意的适当厚度。具体而言,偏振片保护膜的厚度较好的是5mm以下,更好的是1mm以下,尤其好的是 $1\sim 500\mu\text{m}$ ,最好的是 $5\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0112] 本发明中,形成偏振板的偏振片或光学元件等各层,例如,可通过利用水杨酸酯系化合物或二苯甲酮系化合物、苯并三唑系化合物或氰基丙烯酸酯系化合物、镍络合盐系化合物等紫外线吸收剂进行处理的方式等方式,而具有紫外线吸收性者。

[0113] 本发明的偏振板,可设置于液晶单元的可视侧、背光侧的任一单侧,也可设置于两

侧,并无限定。

[0114] 《图像显示装置》

[0115] 现就本发明的图像显示装置加以说明。本发明的图像显示装置含有至少 1 片的本发明的偏振板。此处就作为一例对液晶显示装置加以说明,但本发明当然可应用于必需有偏振板的所有显示装置。至于本发明的偏振板可应用的图像显示装置的具体例,可举出如电致发光 (EL) 显示器、等离子显示器 (PD)、场发射显示器 (FED:Field Emission Display) 的自发光型显示装置。图 1 系本发明优选实施方式的液晶显示装置的概略剖面图。于图标例中就透过型液晶显示装置加以说明,但本发明也可应用于反射型液晶显示装置等中。

[0116] 液晶显示装置 100 具有:液晶单元 10、夹持液晶单元 10 而配置的相位差膜 20、20'、配置于相位差膜 20、20' 外侧的偏振板 30、30'、导光板 40、光源 50、及反射器 60。偏振板 30、30' 以其偏光轴相互垂直的方式被配置。液晶单元 10 具有一对玻璃基板 11、11'、及配置于该基板间作为显示媒体的液晶层 12。于一基板 11 上,设置有控制液晶电光学特性的切换元件(具有代表性的为 TFT)、及将栅信号提供给该切换元件的扫描线及提供源信号的信号线(均未图标)。于另一玻璃基板 11' 上,设置有构成彩色滤光器的彩色层及遮光层(黑色矩阵层)(均未图示)。基板 11、11' 的间隔(单元间隙)由间隔件 13 来控制。

[0117] 于本发明的液晶显示装置中,偏振板 30、30' 的至少 1 个采用上述记载的本发明的偏振板。

[0118] 例如,为 TN 方式时,该液晶显示装置 100 以未施加电压时液晶层 12 的液晶分子将偏光轴转动 90 度的状态进行配列。于该状态下,利用偏振板而仅使一方向的光透过的入射光,被液晶分子旋转 90 度。如上所述,偏振板配置成其偏光轴相互垂直的方式,因此到达另一偏振板的光(偏振光)会透过该偏振板。因此,未施加电压时,液晶显示装置 100 进行白显示(常态显白方式)。另一方面,若对该液晶显示装置 100 施加电压,则液晶层 12 内的液晶分子的配列会产生变化。结果,到达另一偏振板的光(偏振光)无法通过该偏振板,而变成黑显示。可使用有源元件对每个像素进行该显示切换,从而形成图像。

[0119] 《光记录材料》

[0120] 本发明的光记录材料含有本发明的液晶化合物。本发明的光记录材料可通过以下方法制得:将含有本发明液晶化合物的液晶组合物涂布于具有取向控制力的基板上,于加热取向处理后冷却至室温,而进行制造。另外,本发明的光记录材料,也可通过使含有本发明液晶化合物的液晶组合物夹在至少一片具有取向控制力的 2 片基板间,于加热取向处理后冷却至室温,而进行制造。

[0121] 作为具有上述取向控制力的基板(取向基板),若为可将含有本发明的多官能化化合物的液晶组合物以取向者,则无特别限制,例如,可使用塑料的膜或片的表面经人造丝布等进行研磨处理的。

[0122] 至于上述塑料,并无特别限制,例如可举出:三乙酰纤维素(TAC)、聚乙烯、聚丙烯、聚(4-甲基戊烯-1)等聚烯烃,聚酰亚胺、聚酰亚胺酰胺、聚醚酰亚胺、聚酰胺、聚醚醚酮、聚醚酮、聚酮硫醚、聚醚砜、聚砜、聚苯硫醚、聚苯氧、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚芳酯、丙烯酸系树脂、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚降冰片烯、纤维素系塑料、环氧树脂、酚树脂等。另外,也可使用于铝、铜、铁等金属制基板及陶瓷制基板、玻璃制基板等表面上配置如上述的塑料的膜或片,或者进行 ITO 处

理,或者于表面上形成  $\text{SiO}_2$  斜方蒸镀膜者等。另外,将实施了单向拉伸等拉伸处理的具有双折射性的拉伸膜等层叠于如上述塑料的膜或片上作为取向膜的层叠体,也可用作取向基板。进而,基板自身具有双折射性时,由于无需进行如上述的研磨处理、或于表面层叠双折射性膜等,因而较好。作为以如此方式赋予基板自身以双折射性的方法,基板形成时,例如可举出:除拉伸处理以外,进行铸塑或挤出成形等的方法。另外,不使用实施了取向处理的基板时,也可举出利用电场或磁场制作取向基板的方法。

[0123] 于无需进行取向控制,可于不具有取向控制力的上述基板上形成液晶组合物。

[0124] 至于将含有本发明多官能化合物的液晶组合物涂布于具有取向控制力的基板上的方法,例如可通过滚涂法、旋涂法、线棒涂法、浸涂法、挤出涂布法、淋幕式涂布法、喷涂法等而进行流动展开。这些中,就涂布效率而言,较好的是旋涂法、挤出涂布法。

[0125] 上述涂布后的加热取向处理的温度条件,例如可根据所使用液晶化合物的种类,具体而言可根据液晶化合物显示液晶性的温度而适当决定。另外,可通过于加热取向处理后冷却至室温,而使其玻璃固定化,从而表现各向异性功能。

[0126] 实施例

[0127] 以下,利用实施例来具体说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。另外,只要无特别说明,则实施例中的份及百分比为重量基准。

[0128] [实施例 1]

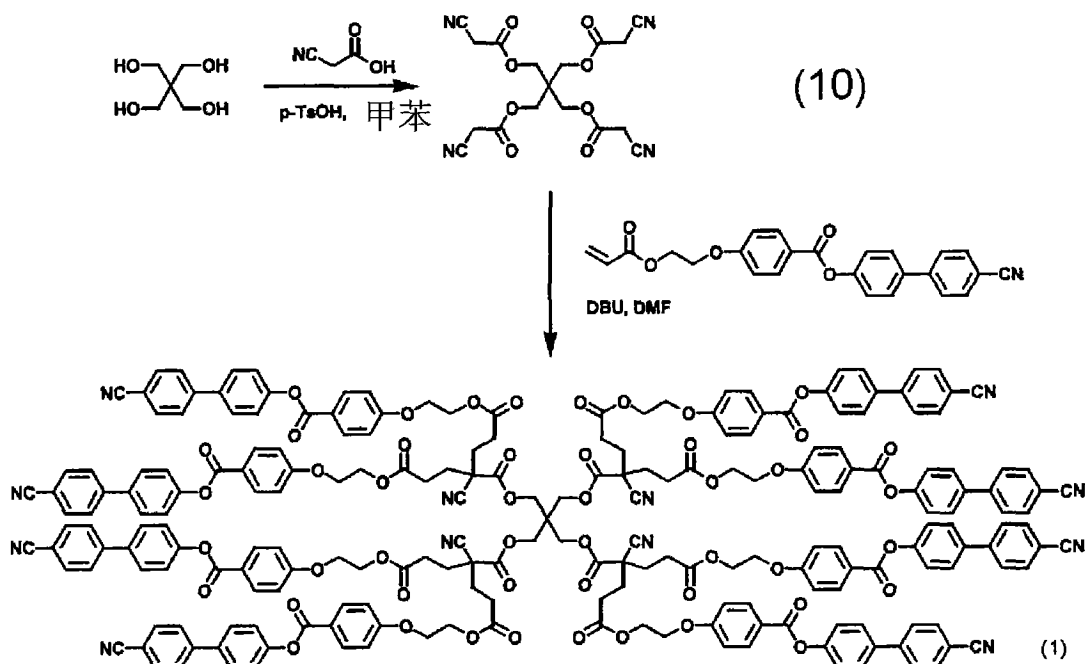
[0129] 于季戊四醇 (5g, 37mmol)、氰基乙酸 (18.7g, 220mmol) 的甲苯 (200mL) 悬浊液中加入催化剂量的对甲苯磺酸一水合物,设置 Dean-Stark 管。于  $140^\circ\text{C}$  下加热搅拌 3 小时,蒸馏除去由于反应而产生的水及甲苯。将该反应液温度恢复至室温,加入饱和碳酸氢钠水溶液,过滤除去析出的沉淀物。利用饱和碳酸氢钠水溶液及水进行清洗,然后进行加热减压干燥,获得 4 官能氰基乙酸酯化合物 (13.4g, 33mmol, 90%)。

[0130] 于氮气环境中,将上述 4 官能氰基乙酸酯化合物 (0.5g, 1.24mmol) 及具有液晶基的丙烯酸酯 (4.09g, 9.89mmol) 溶解于 50mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中,于其中加入 5 滴二氮杂双环十一烯 (DBU),于  $50^\circ\text{C}$  下搅拌 3 小时。于该反应溶液中加入 10 滴 3mol/L 盐酸以中和反应溶液,然后于甲醇中进行再沉淀,过滤除去生成的沉淀。再次溶解于四氢呋喃中,于甲醇中进行再沉淀,过滤分离出生成的沉淀,其后进行真空加热,藉此获得液晶化合物 (1) (4.33g, 1.16mmol, 94%)。

[0131] 对于所获得的液晶化合物 (1) (分子量 3711.7),通过 MALDI-TOFMS 测定进行分子量测定,主要检测出  $m/z$  为 3744.6 的离子。其相当于液晶化合物 (1) 中附加有钠离子的离子,由此判明获得液晶化合物 (1)。

[0132] 将液晶化合物 (1) 的合成流程示于通式 (10)。

[0133]



[0134] [ 实施例 2 ]

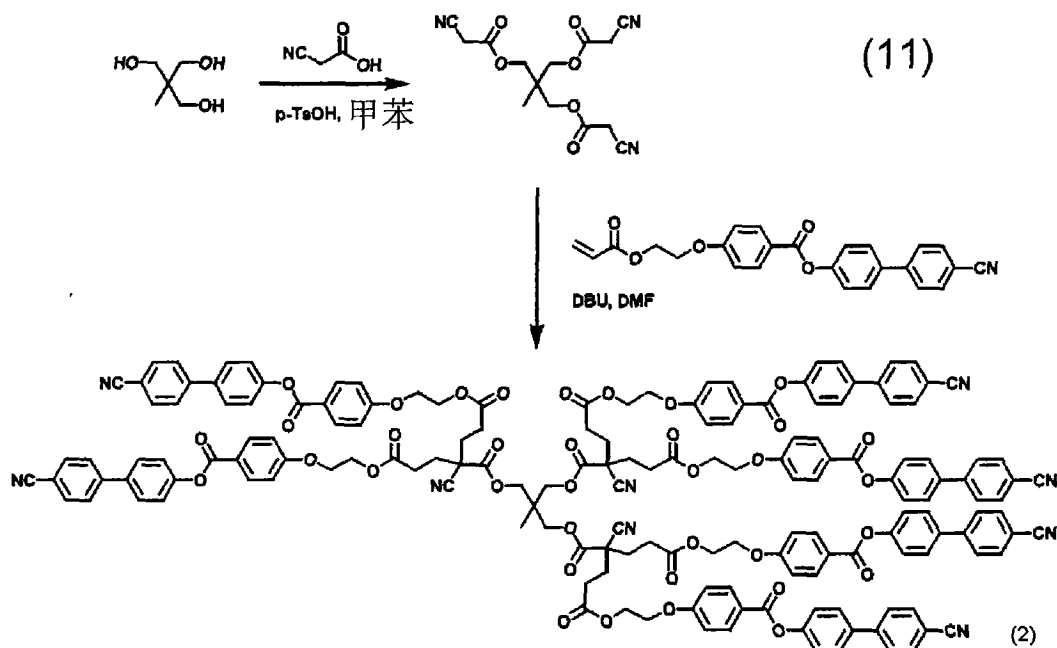
[0135] 于三（羟基甲基）乙烷（15g, 124mmol）、氰基乙酸（42.5g, 499mmol）的甲苯（600mL）悬浊液中加入对甲苯磺酸一水合物（3g），设置 Dean-Stark 管。于 140℃ 下加热搅拌 3 小时，蒸馏除去由于反应而产生的水及甲苯。将该反应液温度恢复至室温，添加饱和碳酸氢钠水溶液，过滤除去析出的沉淀物。利用饱和碳酸氢钠水溶液及水进行清洗，然后进行加热减压干燥，获得 3 官能氰基乙酸酯化合物（32.8g, 102mmol, 82%）。

[0136] 于氮气环境中，将上述 3 官能氰基乙酸酯化合物（0.637g, 1.98mmol）及具有液晶基的丙烯酸酯（5g, 12.1mmol）溶解于 50mL 二甲基甲酰胺（DMF）中，于其中加入 5 滴二氮杂双环十一烯（DBU），于 50℃ 下搅拌 3 小时。于该反应溶液中加入 10 滴 3mol/L 盐酸以中和反应溶液，然后于甲醇中进行再沉淀，过滤除去生成的沉淀。再次溶解于四氢呋喃中，于甲醇中进行再沉淀，过滤分离出生成的沉淀，其后进行真空加热，藉此获得液晶化合物（2）（5.22g, 1.86mmol, 94%）。

[0137] 对于所获得的液晶化合物（2）（分子量 2801.8），通过 MALDI-TOFMS 测定进行分子量测定，主要检测出  $m/z$  为 2832.5 的离子。其为相当于液晶化合物（2）中附加有钠离子的，由此判明获得液晶化合物（2）。

[0138] 将液晶化合物（2）的合成流程示于通式（11）。

[0139]



[0140] [ 实施例 3]

[0141] 于二季戊四醇 (5g, 19.7mmol)、氰基乙酸 (13.38g, 157mmol) 的甲苯 (400mL) 悬浊液中, 添加对甲苯磺酸一水合物 (2g), 配置 Dean-Stark 管。于 140℃ 下加热搅拌 3 小时, 蒸馏除去由于反应而产生的水及甲苯。将该反应液温度恢复至室温, 加入饱和碳酸氢钠水溶液, 过滤分离出析出的沉淀物。利用饱和碳酸氢钠水溶液、水、甲醇进行清洗, 然后进行加热减压干燥, 获得 6 官能氰基乙酸酯化合物 (11.77g, 17.9mmol, 91%)。

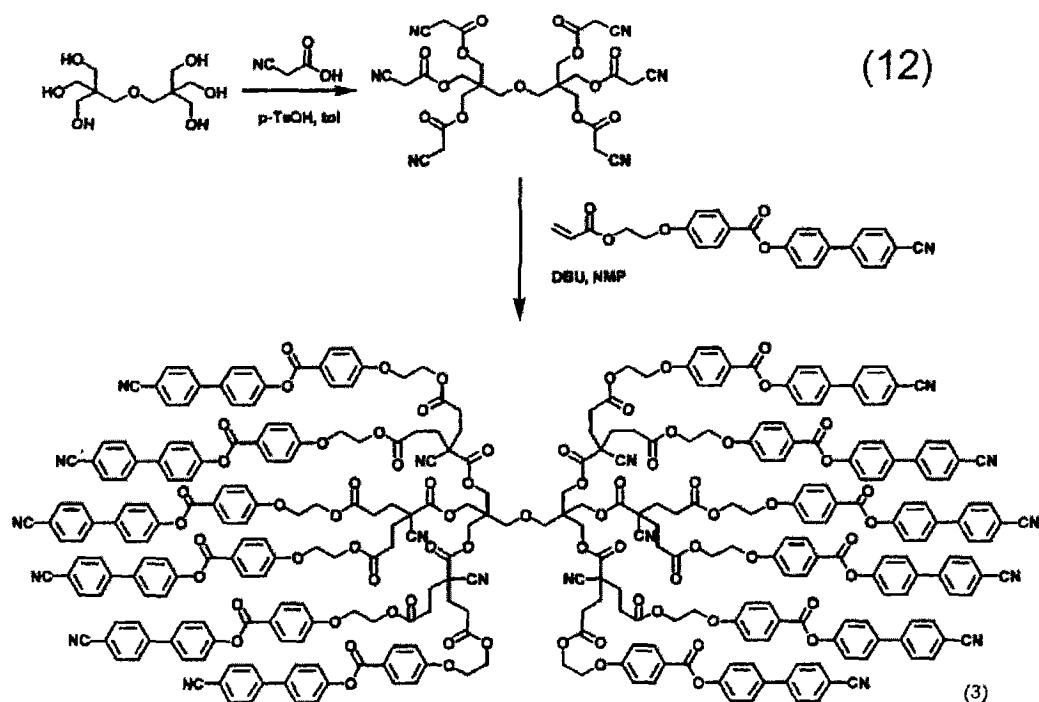
[0142] 于氮气环境中, 将上述 6 官能氰基乙酸酯化合物 (0.5g, 0.76mmol) 及具有液晶基的丙烯酸酯 (3.77g, 9.13mmol) 溶解于 30mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 于其中加入 5 滴二氮杂双环十一烯 (DBU), 于 50℃ 下搅拌 3 小时。于该反应溶液中加入 10 滴 3mol/L 盐酸以中和反应溶液, 然后于甲醇中进行再沉淀, 过滤分离出生成的沉淀。再次溶解于四氢呋喃中, 于甲醇中进行再沉淀, 过滤分离出生成的沉淀, 其后进行真空加热, 藉此获得液晶化合物 (3)。

[0143] 对于所获得的液晶化合物 (3) (分子量 5617.6), 通过 MALDI-TOFMS 测定进行分子量测定, 主要检测出  $m/z$  为 5650.5 的离子。其为相当于液晶化合物 (3) 中附加有钠离子的, 由此判明获得液晶化合物 (3)。

[0144] 将液晶化合物 (3) 的合成流程示于通式 (12)。

[0145] [ 化 17]

[0146]



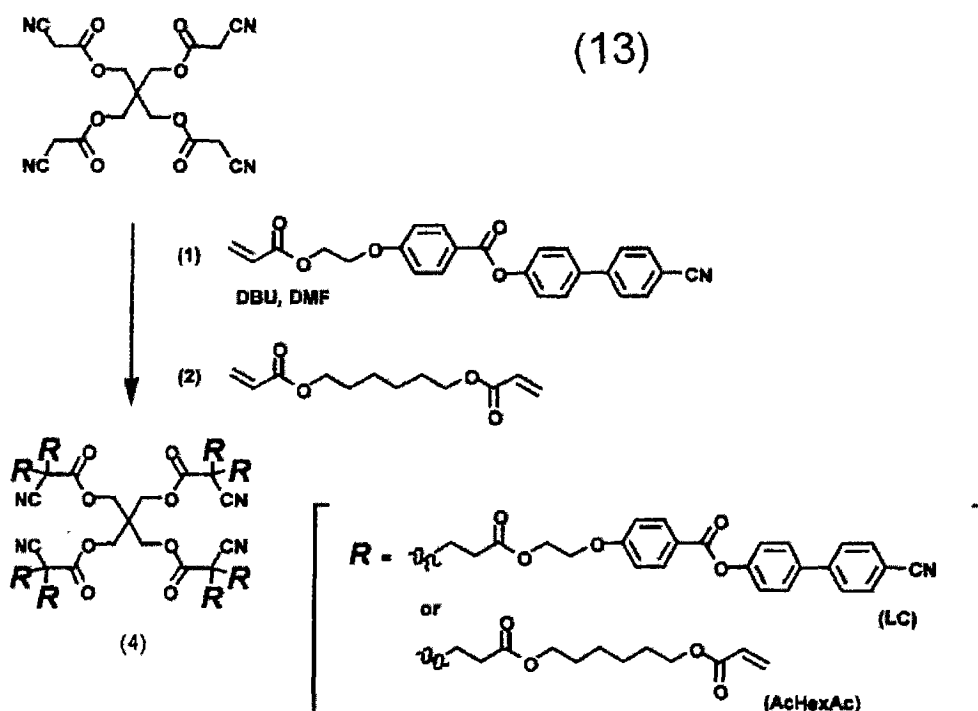
[0147] [ 实施例 4 ]

[0148] 于氮气环境中,将实施例 1 中所获得的 4 官能氰基乙酸酯化合物 (0.5g, 1.24mmol) 及具有液晶基的丙烯酸酯 (3.07g, 7.42mmol) 溶解于 50mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中,于其中加入 5 滴二氮杂双环十一烯 (DBU),于 50℃ 下搅拌 3 小时。其后,加入 1,6- 己二醇二丙烯酸酯 (1.1mL, 4.95mmol),进而于 50℃ 下搅拌 1 小时。于该反应溶液中加入 10 滴 3mol/L 盐酸以中和反应溶液,然后于甲醇中进行再沉淀,过滤除去生成的沉淀。再次溶解于四氢呋喃中,于甲醇中进行再沉淀,过滤分离出生成的沉淀,其后进行真空加热,藉此获得液晶化合物 (4) (3.3g)。

[0149] 对于所获得的液晶化合物 (4),通过 MALDI-TOFMS 测定进行分子量测定。实施例 1 中,获得将液晶基 (LC) 对 4 官能氰基乙酸酯核心进行 8 部位附加的液晶化合物,但根据实施例 4,判明除液晶基 (LC) 部位 8 部位附加物以外,还获得在液晶基 7 部位上有己二醇二丙烯酸酯 (Ac) 进行了 1 部位键结的附加物、LC6 部位 +Ac2 部位附加物、LC5 部位 +Ac3 部位附加物、LC4 部位 +Ac4 部位。

[0150] 将液晶化合物 (4) 的合成流程示于通式 (13)。另外,将液晶化合物 (4) 的质谱示于图 2。

[0151]



[0152] [ 实施例 5]

[0153] 于氮气环境中,将实施例 1 中所获得的 4 官能氰基乙酸酯化合物 (0.5g, 1.24mmol) 及具有液晶基的丙烯酸酯 (3.59g, 8.68mmol) 溶解于 50mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中,于其中加入 5 滴二氮杂双环十一烯 (DBU),于 50℃ 下搅拌 3 小时。其后,加入乙二醇丙烯酸酯甲基丙烯酸酯 (0.79g, 3.71mmol),再于 50℃ 下搅拌 1 小时。于该反应溶液中加入 10 滴 3mol/L 盐酸以中和反应溶液,然后于甲醇进行再沉淀,过滤除去分离出生成的沉淀。再次溶解于四氢呋喃中,于甲醇中进行再沉淀,过滤除去生成的沉淀,其后进行真空加热,藉此获得液晶化合物 (5) (3.2g)。

[0154] 对于所获得的液晶化合物 (5),通过 MALDI-TOFMS 测定进行分子量测定。实施例 1 中,获得于 4 官能氰基乙酸酯核心上液晶基 (LC) 进行 8 部位附加的液晶化合物,根据实施例 5,判明除液晶基 (LC) 部位 8 部位附加物以外,获得于液晶基 7 部位上有乙二醇丙烯酸酯甲基丙烯酸酯部位进行了 1 部位键结的附加物。

[0155] 将液晶化合物 (5) 的质谱示于图 3。

[0156] [ 实施例 6]

[0157] 使用于实施例 1 ~ 5 中所获得的液晶化合物 (1) ~ (5),制作液晶取向膜。将液晶化合物 (1) ~ (5) 的 25 重量% 环己酮溶液旋涂于形成有聚乙烯醇取向膜的玻璃板上,然后为了使溶剂挥发及进行液晶取向,而于 180℃ 下进行 120 秒加热处理,而成为液晶化合物形成向列取向状态的单向取向光学元件。继而,将该单向取向光学元件放置冷却至室温,使其玻璃固定而维持单向取向状态。

[0158] 产业上的可利用性

[0159] 本发明的液晶化合物可应用于光学元件、偏振板、图像显示装置、及光记录材料中。

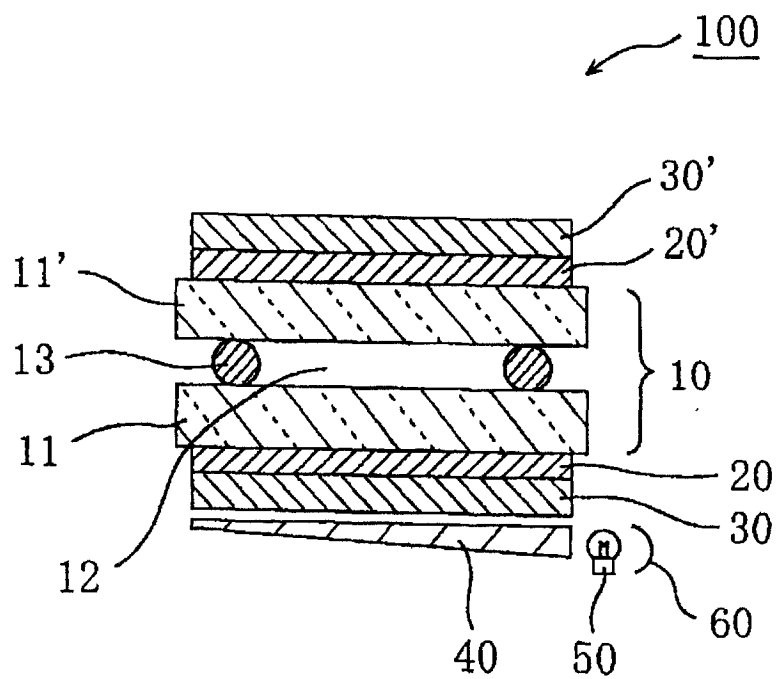


图 1

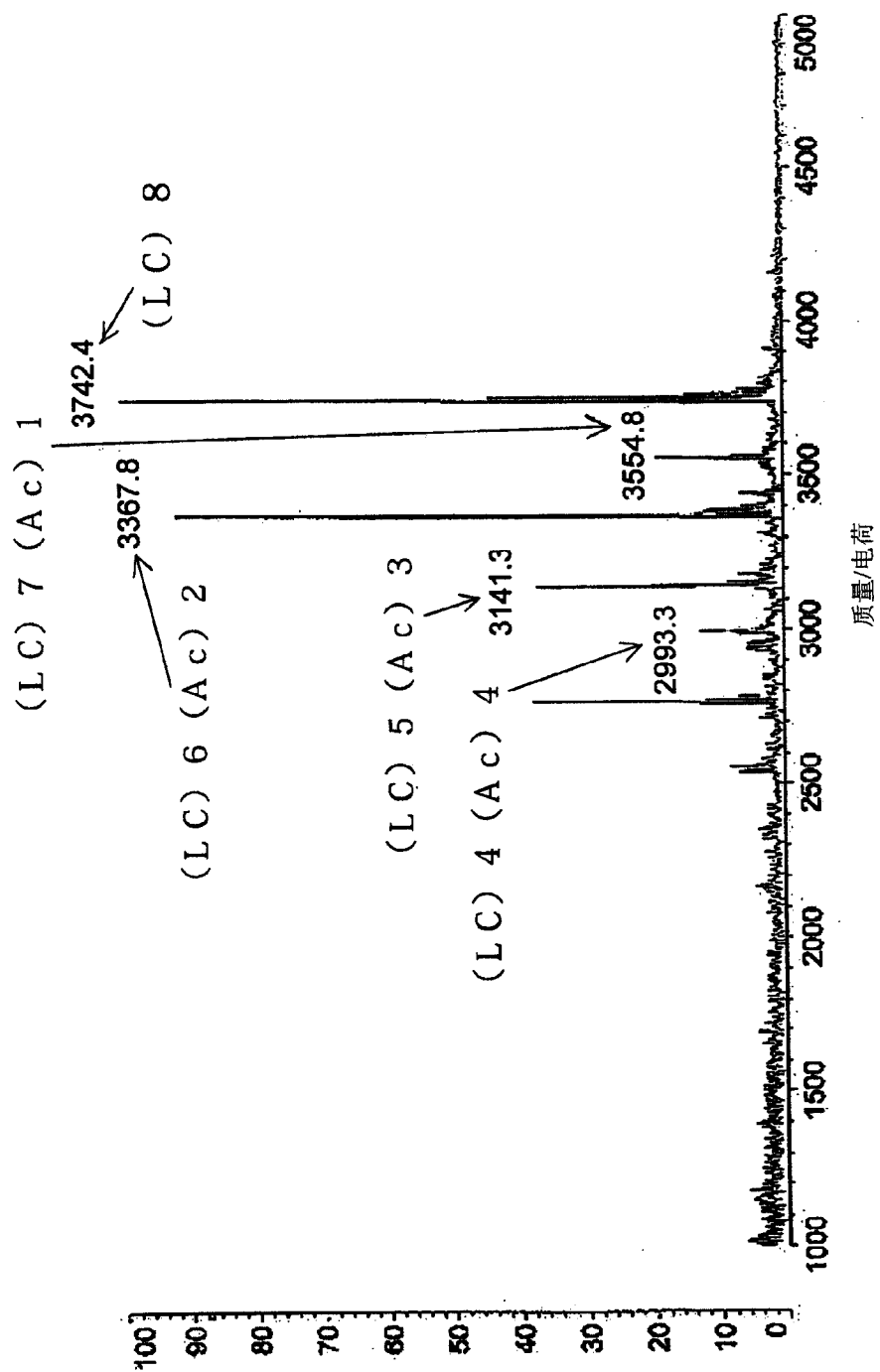


图 2

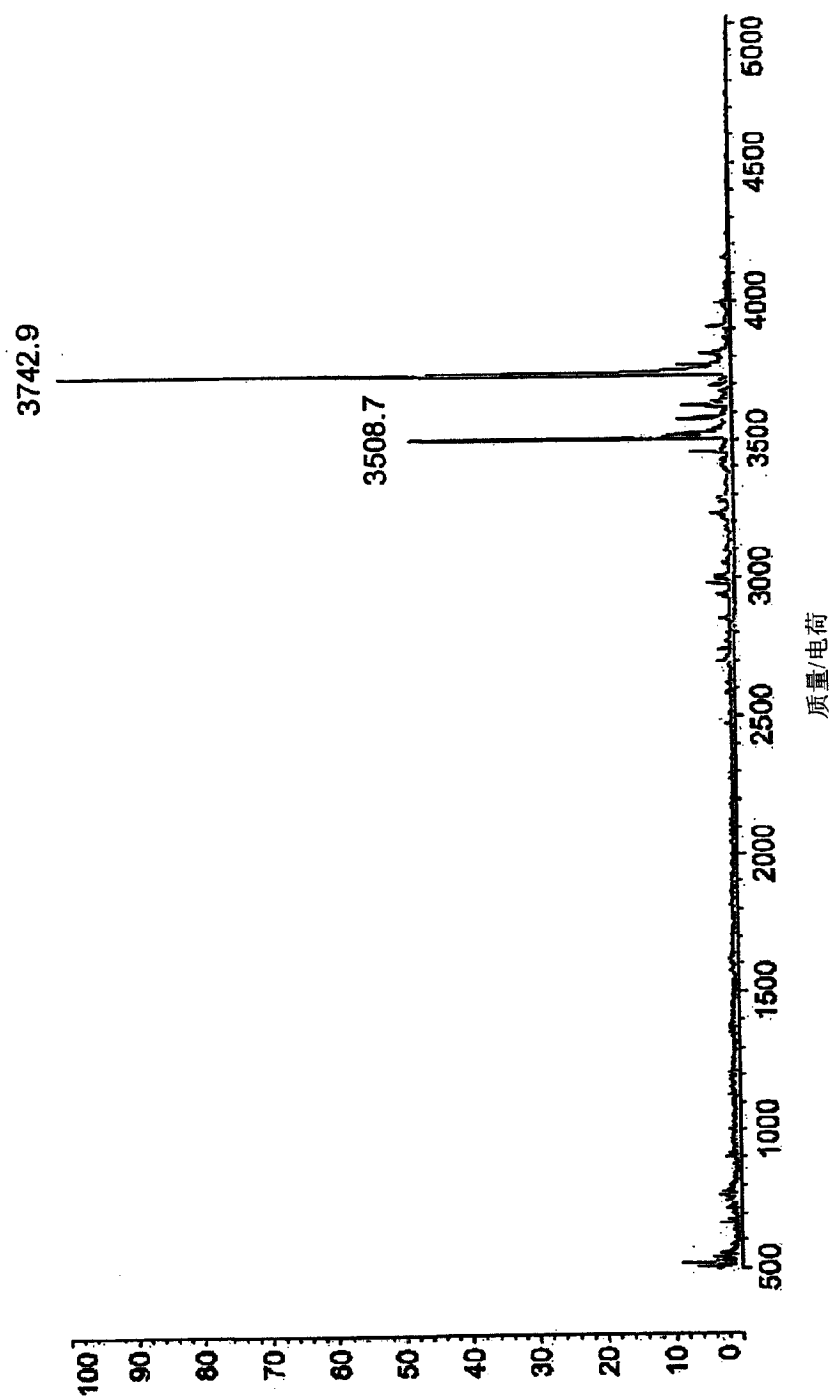


图 3