



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108018047 B

(45) 授权公告日 2022.11.22

(21) 申请号 201711029766.2

C09K 19/46 (2006.01)

(22) 申请日 2017.10.27

G02B 5/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108018047 A

(56) 对比文件

CN 103984207 A, 2014.08.13

(43) 申请公布日 2018.05.11

JP 2006348022 A, 2006.12.28

(30) 优先权数据

US 2014002773 A1, 2014.01.02

2016-211212 2016.10.28 JP

CN 104678475 A, 2015.06.03

(73) 专利权人 捷恩智株式会社

US 2015108401 A1, 2015.04.23

地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号

CN 104950371 A, 2015.09.30

专利权人 捷恩智石油化学株式会社

CN 105936828 A, 2016.09.14

(72) 发明人 大槻大辅 宫川永久

US 2016068756 A1, 2016.03.10

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

Takashi Kuroda等.未经摩擦处理的可聚合液晶制备的延迟膜.《现代显示》.2006, (第09期),

专利代理人 陶敏 臧建明

朱朝阳.《可聚合液晶化合物和光学各向异性薄膜的制备及表征》.《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技I辑》.2006, (第10期),

(51) Int.Cl.

审查员 郭少文

C09K 19/20 (2006.01)

权利要求书3页 说明书32页

C09K 19/38 (2006.01)

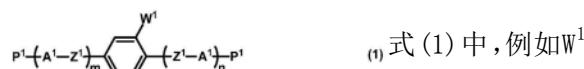
C09K 19/32 (2006.01)

(54) 发明名称

聚合性液晶化合物、聚合性液晶组合物、液晶聚合膜类、相位差膜、偏振板及显示元件

(57) 摘要

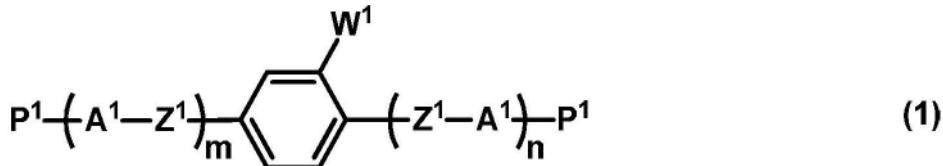
本发明的目的在于提供一种用来制作正面对比度优异的相位差膜的聚合性液晶化合物。一种聚合性液晶组合物，其具有式(1)所表示的聚合性液晶化合物，

式(1)中，例如W¹

为碳数1~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷酰基或聚合性官能基，A¹独立地为1,4-亚苯基或萘-2,6-二基，Z¹为键结基，m及n独立地为0~7的整数，且3≤m+n≤8，P¹为聚合性官能基。本发明另提供一种由上述聚合性液晶组合物聚合而成的液晶聚合膜类，以及包含上述液晶聚合膜类的相位差膜、偏振板或是显示组件。

108018047

1. 一种聚合性液晶组合物, 其特征在于, 含有式(1)所表示的化合物:



式(1)中,

W¹为碳数1~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷酰基或式(2)所表示的基, 所述烷氧基羰基中, 至少一个-CH₂-可经-O-取代,

A¹独立地为1,4-亚苯基或萘-2,6-二基, 所述1,4-亚苯基及萘-2,6-二基中, 至少一个氢可经氟、氯、三氟甲基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷氧基羰基、或碳数1~5的烷酰基取代,

Z¹独立地为-CH₂CH₂-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-OCH₂CH₂O-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH₂CH₂COO-、-OCOCH₂CH₂-、-CH₂CH₂OCO-、或-COOCH₂CH₂-,

m及n独立地为0~7的整数, 且3≤m+n≤8,

P¹独立地为式(2)所表示的基;

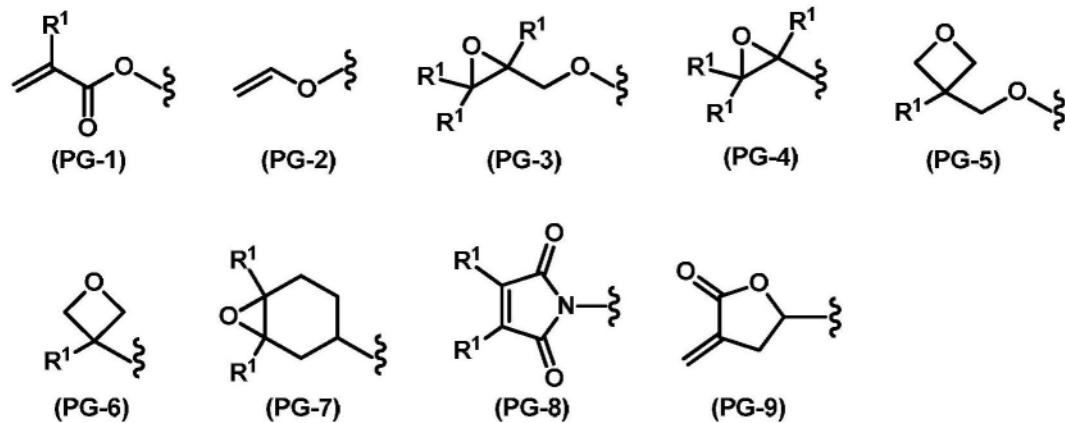


式(2)中,

Y¹为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-,

Q¹为单键或碳数1~20的亚烷基, 所述亚烷基中, 至少一个-CH₂-可经-O-、-COO-、或-OCO-取代,

PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基;



式(PG-1)~式(PG-9)中,

R¹独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基。

2. 根据权利要求1所述的聚合性液晶组合物, 其特征在于, m及n独立地为2或3。

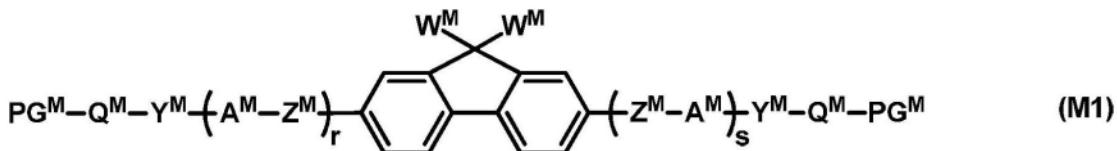
3. 根据权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物, 其特征在于, 式(2)中, PG为式(PG-1)所表示的官能基。

4. 根据权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物, 其特征在于, Z¹独立地为-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂COO-、或-OCOCH₂CH₂-, Z¹中的至少一个为-CH₂CH₂COO-或-OCOCH₂CH₂-。

5. 根据权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物, 其特征在于, 相对于聚合性液晶组合

物的总重量,含有1重量%~50重量%的式(1)所表示的化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的聚合性液晶组合物,其特征在于,还含有式(M1)所表示的化合物:



式(M1)中,

A^{M} 独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、或萘-2,6-二基,所述1,4-亚苯基或萘-2,6-二基中,至少一个氢可经氟、氯、氰基、甲酰基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数2~5的烯基、碳数1~5的烷氧基羰基、碳数1~5的烷酰基、或碳数1~5的氟烷基取代,

Z^{M} 独立地为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$,

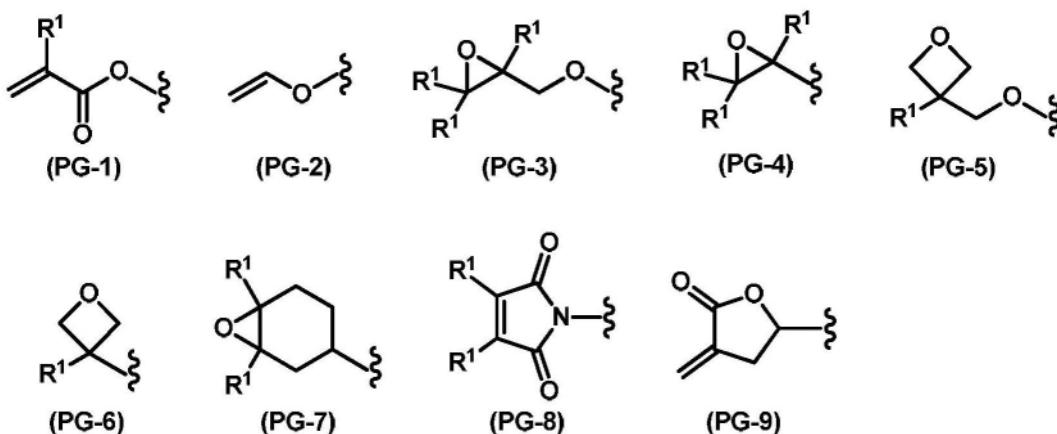
r及s独立地为1~3的整数,

W^{M} 独立地为氢、氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、或碳数1~10的氟烷基,

Y^{M} 独立地为单键、 $-0-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{OCOO}-$,

Q^{M} 独立地为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可经 $-0-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{OCO}-$ 取代,

PG^{M} 独立地为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基;



式(PG-1)~式(PG-9)中, R^1 独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基。

7. 根据权利要求6所述的聚合性液晶组合物,其特征在于,相对于式(1)所表示的化合物及式(M1)所表示的化合物的合计重量,含有10重量%~90重量%的式(1)所表示的化合物。

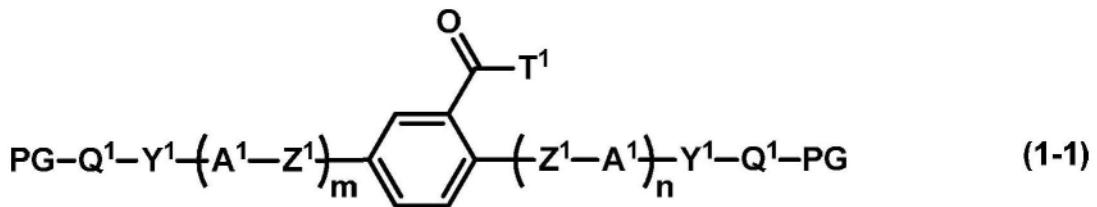
8. 根据权利要求6所述的聚合性液晶组合物,其特征在于,式(M1)中, PG^{M} 为式(PG-1)所表示的官能基。

9. 一种液晶聚合膜类,其特征在于,是根据权利要求1至8中任一项所述的聚合性液晶组合物聚合而成。

10. 根据权利要求9所述的液晶聚合膜类,其特征在于,在利用光取向膜使液晶分子取向的状态下经固定化。

11. 一种相位差膜,其特征在于,包含根据权利要求9或10所述的液晶聚合膜类。

12. 一种偏振板, 其特征在于, 具有根据权利要求9或10所述的液晶聚合膜类。
 13. 一种显示元件, 其特征在于, 具有根据权利要求9或10所述的液晶聚合膜类。
 14. 一种聚合性液晶化合物, 其由式(1-1)表示, 其特征在于,



式(1-1)中,

T¹为碳数1~10的烷基或碳数1~10的烷氧基,

A¹独立地为1,4-亚苯基, 所述1,4-亚苯基中, 至少一个氢可经氟、氯、三氟甲基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷氨基羰基、或碳数1~5的烷酰基取代,

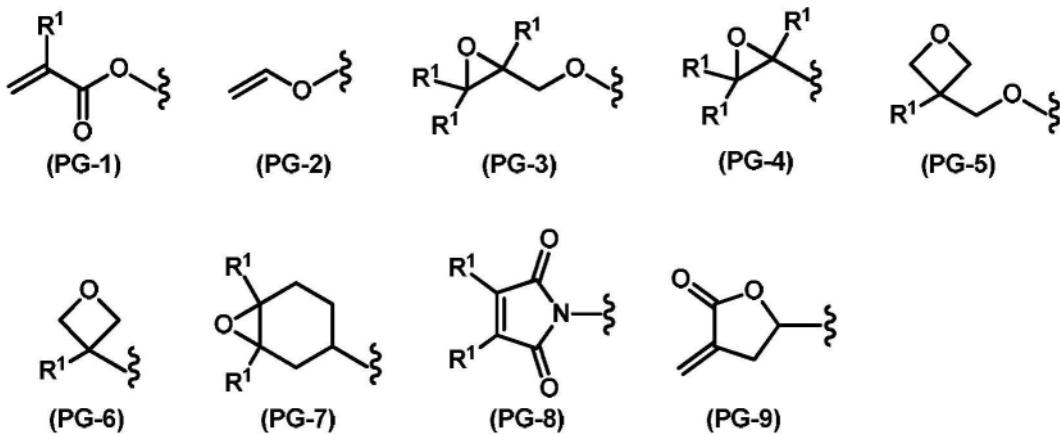
Z¹独立地为-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂COO-、或-OCOCH₂CH₂-,

m及n分别为2或3,

Y¹为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-,

Q¹为单键或碳数1~20的亚烷基, 所述亚烷基中, 至少一个-CH₂-可经-O-、-COO-、或-OCO-取代,

PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基;



式(PG-1)~式(PG-9)中, R¹独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基。

聚合性液晶化合物、聚合性液晶组合物、液晶聚合膜类、相位差膜、偏振板及显示元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用以获得正面对比度高的相位差膜的聚合性液晶化合物、聚合性液晶组合物、液晶聚合膜类、相位差膜、偏振板及显示元件。

背景技术

[0002] 使聚合性液晶组合物聚合而制成的液晶聚合膜可用作具有相位差膜、光学补偿膜、反射膜、选择反射膜、抗反射膜、视场角补偿膜、液晶取向膜、偏振元件、圆偏振元件、椭圆偏振元件、以及其他具有光学各向异性膜的膜或元件的显示元件的材料。

[0003] 例如，液晶显示装置为了实现高质量的图像显示而使用相位差膜。液晶聚合膜显示出双折射性，因此可用作相位差膜。以前，是将显示出双折射性的延伸聚合物膜用作相位差膜。以制膜性的容易度、膜厚的薄膜化、耐久性的提高为目的，对使用液晶聚合膜类的相位差膜进行了研究。

[0004] 对比度高的显示元件能够以可判别明度相近的颜色的方式进行显示。因此，为了实现高质量的图像显示，要求一种内置有正面对比度高的相位差膜的显示元件。有利用以近晶相(smectic phase)经固定化的液晶聚合膜类而使相位差膜的正面对比度提高的例子(专利文献1)。

[0005] [现有技术文献]

[0006] [专利文献]

[0007] [专利文献1]日本专利特开2016-051178号公报

发明内容

[0008] [发明所要解决的问题]

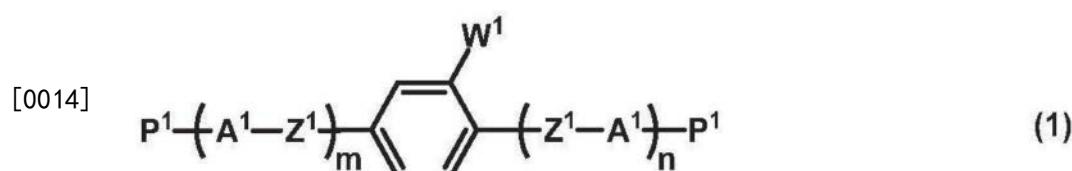
[0009] 本发明的课题在于提供一种正面对比度高的相位差膜。另外，应解决的课题在于提供一种用来制作正面对比度高的相位差膜的聚合性液晶化合物、包含所述聚合性液晶化合物的聚合性液晶组合物及液晶聚合膜类。

[0010] [解决问题的技术手段]

[0011] 本发明者等人发现由包含特定的聚合性液晶化合物的聚合性液晶组合物制成的液晶聚合膜类可提供正面对比度高的相位差膜，从而完成了发明。

[0012] [1]一种聚合性液晶组合物，其含有式(1)所表示的化合物。

[0013] [化1]



[0015] 式(1)中，

[0016] W^1 为碳数1~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷酰基或式(2)所表示的基，所述烷氧基羰基中，至少一个- CH_2- 可经-O-取代，

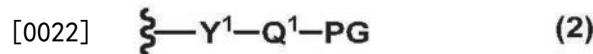
[0017] A^1 独立地为1,4-亚苯基或萘-2,6-二基,所述1,4-亚苯基及萘-2,6-二基中,至少一个氢可经氟、氯、三氟甲基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷氧基羰基、或碳数1~5的烷酰基取代,

[0018] Z^1 独立地为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ ，或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$ ，

[0019] m 及 n 独立地为0~7的整数,且 $3 \leq m+n \leq 8$,

[0020] P^1 独立地为式(2) 所表示的基。

[0021] [化2]



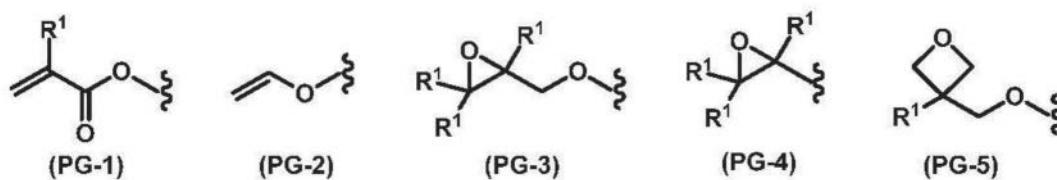
[0023] 式(2)中,

[0024] Y¹为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-，

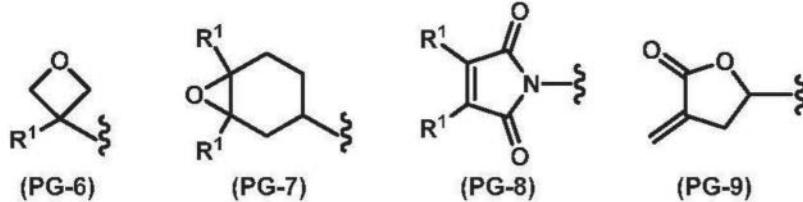
[0025] Q^1 为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个- CH_2- 可经- $O-$ 、- $COO-$ 、或- $OCO-$ 取代,

[0026] PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0027] 「化3」



[0028]



[0029] 式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 中,

[0030] R¹独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基。

[0031] [2]根据[1]所述的聚合性液晶组合物，其中， m 及 n 独立地为2或3。

[0032] [3]根据[1]或[2]所述的聚合性液晶组合物，其中，式(2)中，PG为式(PG-1)所表示的官能基。

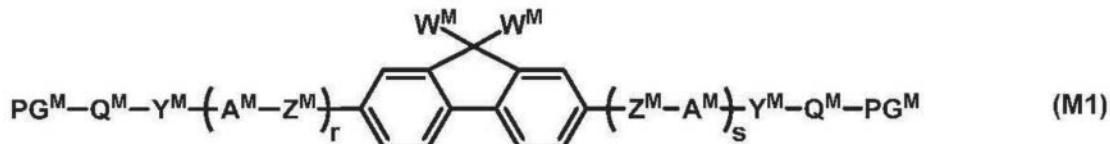
[0033] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中， Z^1 独立地为-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂COO-、或-OCOCH₂CH₂-， Z^1 中的至少一个为-CH₂CH₂COO-或-OCOCH₂CH₂-。

[0034] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中，相对于聚合性液晶组合物的总重量，含有1重量%～50重量%的式(1)所表示的化合物。

[0035] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的聚合性液晶组合物，其中，还含有式(M1)所表示的化合物。

[0036] [化4]

[0037]



[0038] (式 (M1) 中,

[0039] A^M独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、或萘-2,6-二基,所述1,4-亚苯基或萘-2,6-二基中,至少一个氢可经氟、氯、氰基、甲酰基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数2~5的烯基、碳数1~5的烷氧基羰基、碳数1~5的烷酰基、或碳数1~5的氟烷基取代,

[0040] Z^M独立地为单键、-CH₂CH₂-、-COO-、-OCO-、-C≡C-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH₂CH₂COO-、-OCOCH₂CH₂-、-CH₂CH₂OCO-或-COOCH₂CH₂-,

[0041] r 及 s 独立地为1~3的整数,

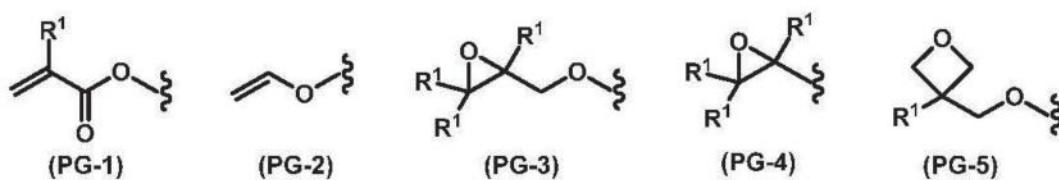
[0042] W^M独立地为氢、氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、或碳数1~10的氟烷基,

[0043] Y^M独立地为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-,

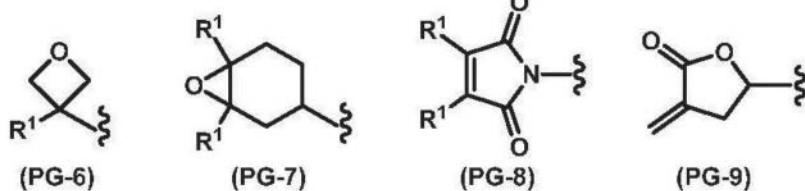
[0044] Q^M独立地为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个-CH₂-可经-O-、-COO-、或-OCO-取代,

[0045] PG^M独立地为式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 的任一者所表示的官能基。

[0046] [化5]



[0047]

[0048] 式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 中, R¹ 独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基

[0049] [7]根据[6]所述的聚合性液晶组合物,其中,相对于式 (1) 所表示的化合物及式 (M1) 所表示的化合物的合计重量,含有10重量%~90重量%的式 (1) 所表示的化合物。

[0050] [8]根据[6]所述的聚合性液晶组合物,其中,式 (M1) 中,PGM为式 (PG-1) 所表示的官能基。

[0051] [9]一种液晶聚合膜类,其是根据[1]~[7]中任一项所述的聚合性液晶组合物聚合而成。

[0052] [10]根据[9]所述的液晶聚合膜类,其是在利用光取向膜使液晶分子取向的状态下经固定化。

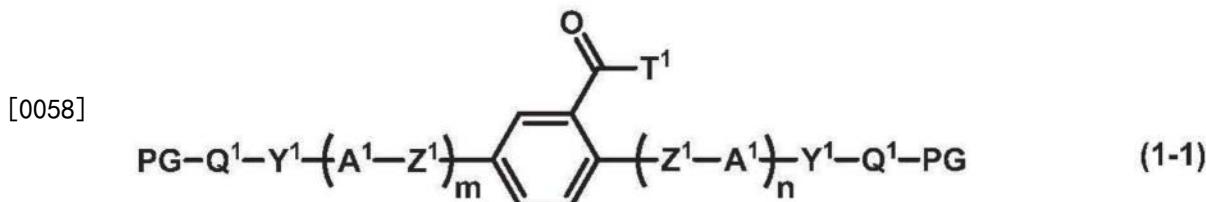
[0053] [11]一种相位差膜,其包含根据[9]或[10]所述的液晶聚合膜类。

[0054] [12]一种偏振板,其具有根据[9]或[10]所述的液晶聚合膜类。

[0055] [13]一种显示元件,其具有根据[9]或[10]所述的液晶聚合膜类。

[0056] [14]一种聚合性液晶化合物，其由式(1-1)表示。

[0057] 「化6」



[0059] 式(1-1)中,

[0060] T^1 为碳数1~10的烷基或碳数1~10的烷氨基，

[0061] A¹独立地为1,4-亚苯基,所述1,4-亚苯基中,至少一个氢可经氟、氯、三氟甲基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氨基、碳数1~5的烷氨基羰基、或碳数1~5的烷酰基取代,

[0062] Z^1 独立地为 $-COO^-$ 、 $-OCO^-$ 、 $-CH_2CH_2COO^-$ 或 $-OCOCH_2CH_2-$ ，

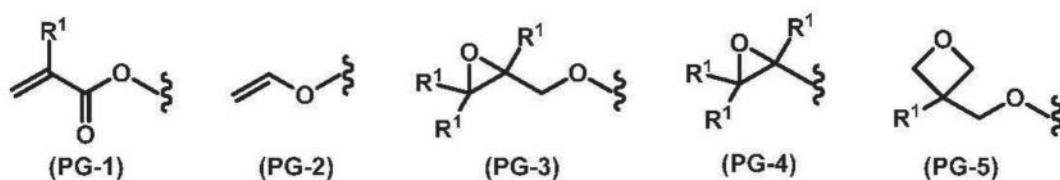
[0063] m及n分别为2或3,

[0064] Y¹为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-，

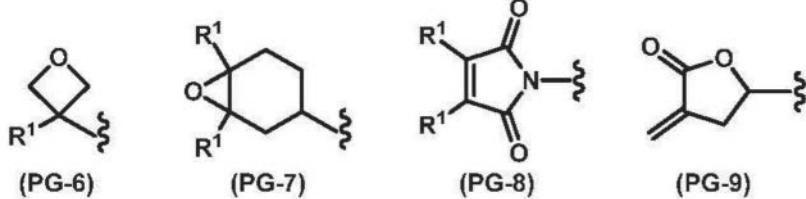
[0065] Q^1 为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个- CH_2- 可经- O^- 、- COO^- 、或- OCO^- 取代,

[0066] PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0067] 「化7」



[0068]



[0069] 式(PG-1)~式(PG-9)中, R¹独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基。

[0070] [发明的效果]

[0071] 通过在作为液晶聚合膜的原料的聚合性液晶组合物中加入以下聚合性液晶化合物,可制造正面对比度高的液晶聚合膜类,所述聚合性液晶化合物的特征在于:如式(1)所表示般具有在侧位具有取代基的亚苯基骨架,且连结五个以上的一并包括单环及稠环的环结构。

具体实施方式

[0072] 本发明中，所谓“正面对比度”是指在两片偏振板之间配置带有基材的液晶聚合膜时的(平行尼科尔状态下的亮度)/(正交尼科尔状态下的亮度)的值。

[0073] 本发明中,所谓“正交尼科尔状态”是指相向配置的偏振板的偏振轴正交的状态。

[0074] 本发明中，所谓“平行尼科尔状态”是指相向配置的偏振板的偏振轴一致的状态。

[0075] 本发明中,所谓“化合物(X)”是指式(X)所表示的化合物。此处,“化合物(X)”中的X是字符串、数字、符号等。

[0076] 本发明中,所谓“液晶组合物”是具有液晶相的混合物。

[0077] 本发明中,所谓“液晶化合物”是(A)具有液晶相作为纯物质的化合物以及(B)成为液晶组合物的成分的化合物的总称。

[0078] 本发明中,所谓“聚合性官能基”是若存在于化合物中,则会通过光、热、催化剂等方法进行聚合而变化为具有更大分子量的高分子的官能基。

[0079] 本发明中,所谓“单官能化合物”是具有一个聚合性官能基的化合物。

[0080] 本发明中,所谓“多官能化合物”是具有多个聚合性官能基的化合物。

[0081] 本发明中,所谓“X官能化合物”是具有X个聚合性官能基的化合物。此处,“X官能化合物”中的X为整数。

[0082] 本发明中,所谓“聚合性化合物”是具有至少一个聚合性官能基的化合物。

[0083] 本发明中,所谓“聚合性液晶化合物”是作为液晶化合物的聚合性化合物。

[0084] 本发明中,所谓“非液晶性聚合性化合物”是作为在纯物质中不具有液晶相的化合物的聚合性化合物。

[0085] 本发明中,所谓“聚合性液晶组合物”是指包含聚合性化合物及液晶化合物的组合物或包含“聚合性液晶化合物”的组合物。

[0086] 本发明中,所谓“液晶聚合膜”是指将聚合性液晶组合物聚合而获得者。

[0087] 本发明中,所谓“带有基材的液晶聚合膜”是指将基材上的聚合性液晶组合物聚合而获得的包含基材者。

[0088] 本发明中,所谓“液晶聚合膜类”是液晶聚合膜及带有基材的液晶聚合膜的总称。

[0089] 本发明中,所谓“相位差膜”是具有光学各向异性的偏振转换元件,且为主要用于光学元件中者。

[0090] 本发明中,所谓“倾斜角”是液晶分子的长轴的取向方向与基材的面之间的角度。

[0091] 本发明中,所谓“平行取向”是指倾斜角为0度至5度的取向状态。

[0092] 本发明中,所谓“垂直取向”是指倾斜角为85度至90度的取向状态。

[0093] 本发明中,所谓“倾斜取向”是指随着液晶分子的长轴的取向方向远离基材,从相对于基材平行而上升为垂直的取向状态。

[0094] 本发明中,所谓“扭曲取向”是指液晶分子的长轴方向的取向方向相对于基材平行,且随着液晶分子远离基材,而以基材表面的垂线为轴呈阶梯状扭转的取向状态。

[0095] 本发明中,所谓“室温”是指15℃至35℃的温度范围。

[0096] 在化学式中具有下述官能基的记载的情况下,设为波线部是指所述官能基的键结位置。此处,下述的C为任意的原子或官能部。

[0097] [化8]



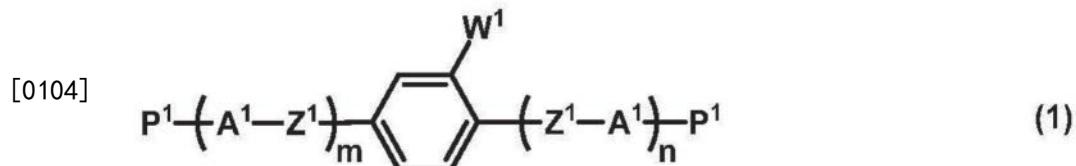
[0099] 《聚合性液晶化合物》

[0100] 含有化合物(1)的聚合性液晶组合物可制造正面对比度高的液晶聚合膜类。所述液晶聚合膜类成为相位差膜的材料。

[0101] 为了能够显示范围广的色调,要求一种内置有正面对比度高的相位差膜的显示元件。偏振板为光学元件的一种。要求一种正面对比度高的偏振板。

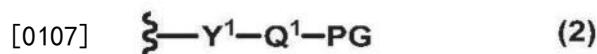
[0102] 关于含有大量的聚合性液晶化合物的、本发明的含有化合物(1)的聚合性液晶组合物,在将溶剂去除后也不会自聚合性液晶组合物析出结晶。另外,通过使用所述聚合性液晶组合物作为原料,可获得无取向缺陷的液晶聚合膜类。

[0103] [化9]



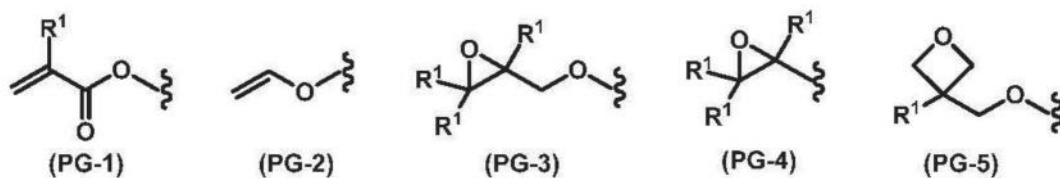
[0105] 所述式(1)中,W¹为碳数1~10的烷氧基羰基、碳数1~10的烷酰基或式(2)所表示的基,所述烷氧基羰基中,至少一个-CH₂-可经-O-取代。

[0106] [化10]

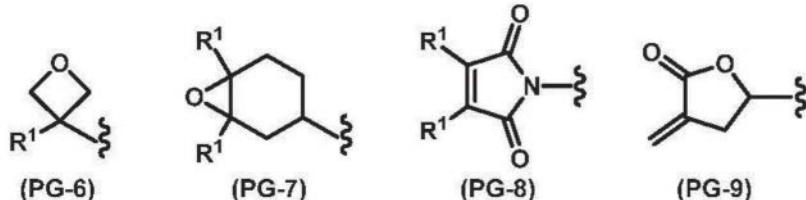


[0108] 式(2)中,Y¹为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-,Q¹为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中至少一个-CH₂-可经-O-、-COO-、或-OCO-取代,PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0109] [化11]



[0110]



[0111] (式(PG-1)~式(PG-9)中,R¹独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基)

[0112] 在W¹为碳数1~10的烷氧基羰基的情况下,难以与所述聚合性液晶组合物中的其他液晶性化合物及有机溶剂发生相分离。在W¹为碳数1~10的烷酰基的情况下,所述聚合性液晶组合物的液晶相的温度范围变广,双折射率变高。在W¹为式(2)所表示的基的情况下,由所述聚合性液晶组合物获得的液晶聚合膜的机械强度变高。

[0113] A¹独立地为1,4-亚苯基或萘-2,6-二基,这些环中,至少一个氢可经氟、氯、三氟甲基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷氧基羰基、或碳数1~5的烷酰基取代。

[0114] Z¹独立地为-CH₂CH₂-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-OCH₂CH₂O-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH₂CH₂COO-、-OCOCH₂CH₂-、-CH₂CH₂OCO-、或-COOCH₂CH₂-。在Z¹独立地为-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂COO-、或-OCOCH₂CH₂-情况下,Z¹中的至少一个为-CH₂CH₂COO-或-OCOCH₂CH₂-。

下，所述聚合性液晶组合物的液晶温度范围变广，难以与所述聚合性液晶组合物中的其他液晶性化合物及有机溶剂发生相分离，因此更优选。

[0115] m 及 n 独立地为0~7的整数,且 $3 \leq m+n \leq 8$ 。为了提高正面对比度,优选为 $m+n \geq 3$,为了难以与所述聚合性液晶组合物中的其他液晶性化合物及有机溶剂发生相分离,优选为 $m+n \leq 8$,更优选为 m 及 n 为2或3。

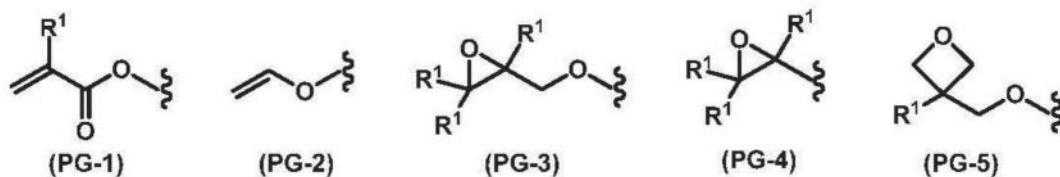
[0116] P^1 独立地为式(2)所表示的基。

[0117] 「化12」

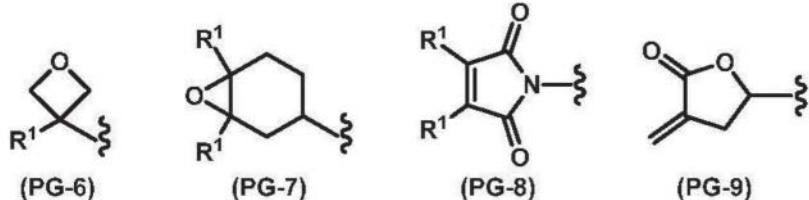
[0118] **S—Y¹—Q¹—PG** (2)

[0119] 式(2)中, Y¹为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-, Q¹为单键或碳数1~20的亚烷基, 所述亚烷基中至少一个-CH₂-可经-O-、-COO-、或-OCO-取代, PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0120] [化13]



[0121]



[0122] (式(PG-1)～式(PG-9)中, R¹独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基)

[0123] 式(2)中,在Q¹为碳数1~20的亚烷基的情况下,容易诱导出聚合性液晶组合物的液晶相,难以与其他液晶性化合物及有机溶剂发生相分离。

[0124] PG独立地为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0125] 式(PG-1)、式(PG-8)及式(PG-9)所表示的官能基具有 α 、 β 不饱和酮的结构，因此是通过各种方法进行聚合而变化为具有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

[0126] 式(PG-2)具有邻接于供电子基的乙烯基,因此是通过各种方法进行聚合而变化为具有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

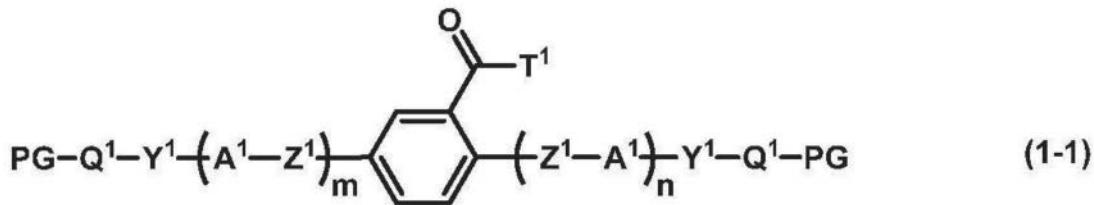
[0127] 式(PG-3)～式(PG-7)所表示的官能基含有具有应变的环状醚，因此是通过各种方法进行聚合而变化为具有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

[0128] 式(PG-1)～式(PG-9)所表示的官能基可根据膜的制造条件来选择适当的基。例如,在利用通常所使用的光硬化来制作膜的情况下,就高硬化性、对溶剂的溶解性、及操作容易性等方面而言,优选为式(PG-1)所表示的丙烯酸基或甲基丙烯酸基。

[0129] 式(1)所表示的聚合性液晶化合物中,就与其他液晶性化合物及有机溶剂的相容性的方面而言,优选为式(1-1)所表示的化合物,更优选为式(1-1-1)~式(1-1-10)及式(1-2-1)~式(1-2-5)所表示的化合物。

[0130] 一种聚合性液晶化合物，其由式(1-1)表示。

[0131]



[0132] (式 (1-1) 中,

[0133] T¹ 为碳数 1~10 的烷基或碳数 1~10 的烷氧基,

[0134] A¹ 独立地为 1,4-亚苯基, 所述 1,4-亚苯基中, 至少一个氢可经氟、氯、三氟甲基、碳数 1~5 的烷基、碳数 1~5 的烷氧基、碳数 1~5 的烷氨基羰基、或碳数 1~5 的烷酰基取代,

[0135] Z¹ 独立地为 -COO⁻、-OCO⁻、-CH₂CH₂COO⁻、或 -OCOCH₂CH₂⁻,

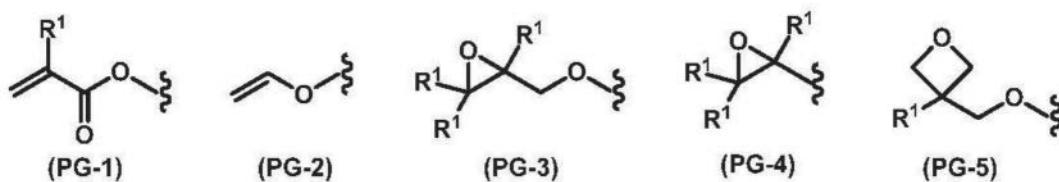
[0136] m 及 n 分别为 2 或 3,

[0137] Y¹ 为单键、-O-、-COO-、-OCO-、或 -OCOO- ,

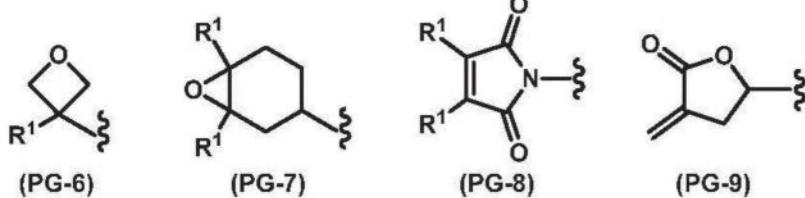
[0138] Q¹ 为单键或碳数 1~20 的亚烷基, 所述亚烷基中, 至少一个 -CH₂- 可经 -O-、-COO-、或 -OCO- 取代,

[0139] PG 为式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 的任一者所表示的官能基。

[0140] [化 14]

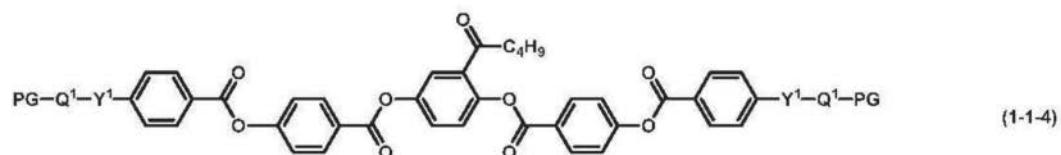
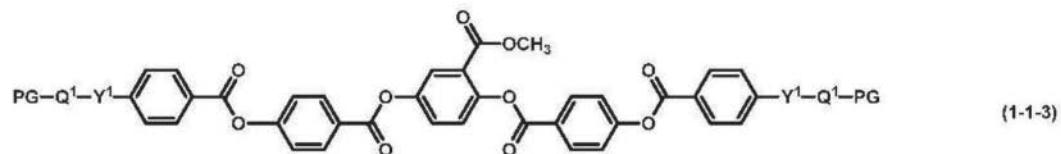
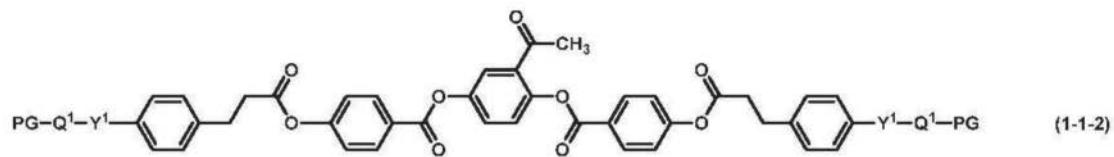
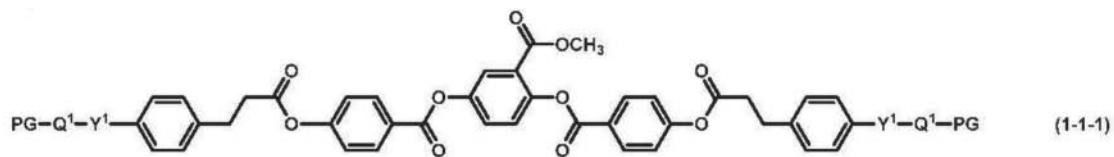


[0141]

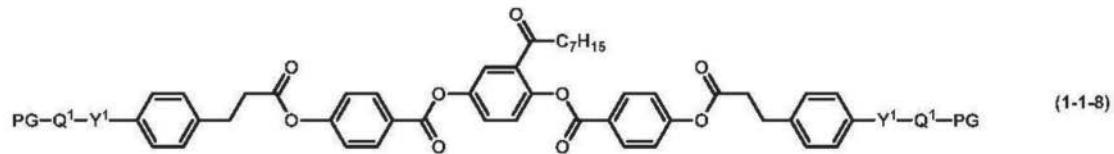
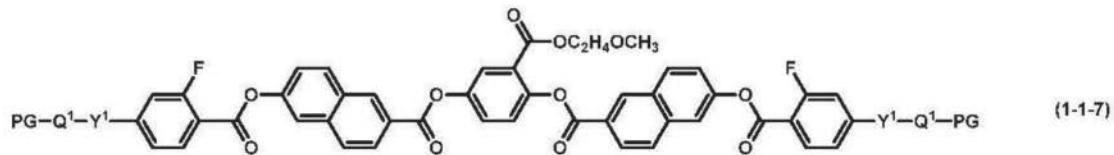
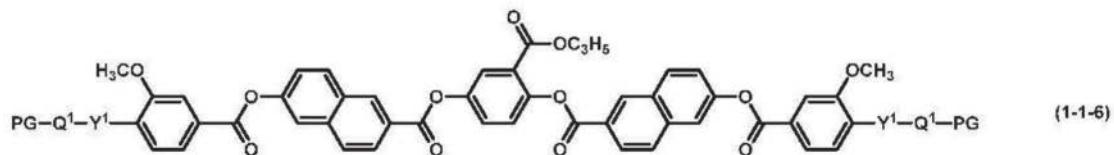
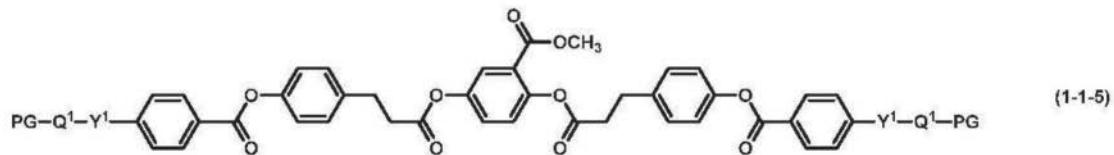


[0142] (式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 中, R¹ 独立地为 氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基)

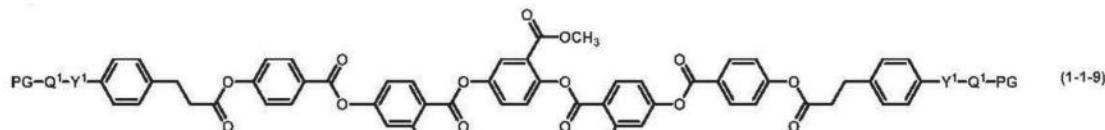
[0143] [化 15]



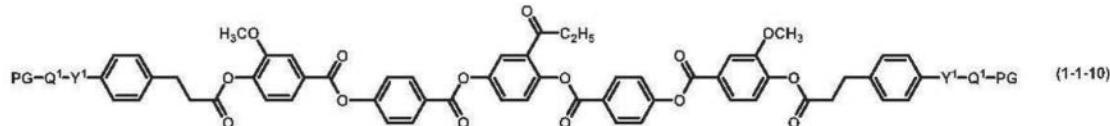
[0144]



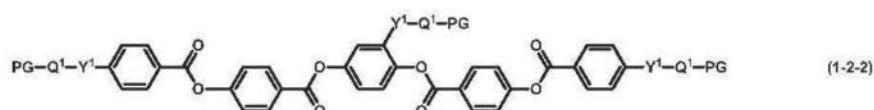
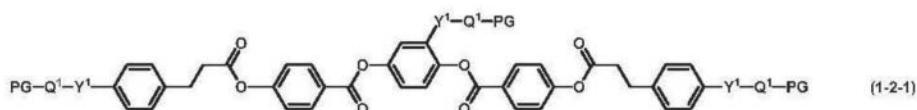
[0145] [化16]



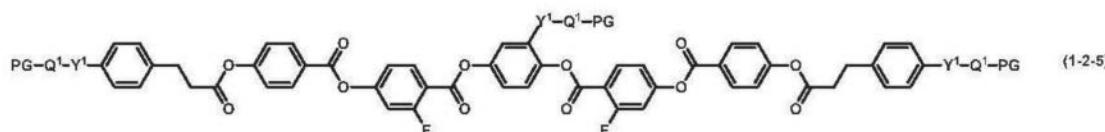
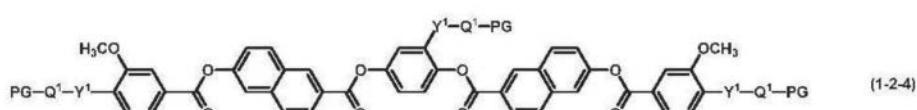
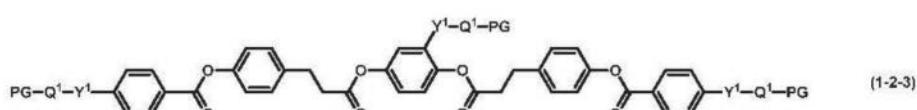
[0146]



[0147] [化17]



[0148]



[0149] 式 (1-1-1) ~ 式 (1-1-10) 或式 (1-2-1) ~ 式 (1-2-5) 中, Y^1 独立地为单键、-0-、-COO-、-OCO-、或-OCOO-， Q^1 独立地为单键或碳数1~20的亚烷基，所述亚烷基中，至少一个- CH_2- 可经-0-、-COO-、或-OCO-取代，PG独立地为所述式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 所表示的任一种官能基。

[0150] 化合物(1)可通过将公知的有机合成化学的方法加以组合来合成。

[0151] 例如,可使用与美国化学学会药物化学快报 (American Chemical Society (ACS) .Medicinal.Chemistry.Letters.) 2010.1 (7) .345-349. 中记载的方法同样地进行合成而得者作为起始物质,依据下述实施例1中所示的反应流程来进行合成。

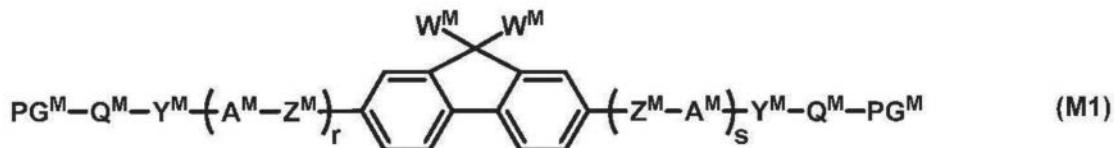
[0152] 《聚合性液晶组合物》

[0153] 本发明的聚合性液晶组合物含有一个以上的化合物(1)。为了提高正面对比度,本发明的聚合性液晶组合物中,相对于聚合性液晶组合物的总量,优选为含有1重量%~50重量%的化合物(1),更优选为含有3重量%~30重量%的化合物(1)。

[0154] 本发明的聚合性液晶组合物还可包含化合物(1)所表示的聚合性液晶化合物以外的聚合性液晶化合物。就聚合性液晶组合物的液晶相的诱导、以及与化合物(1)及有机溶剂的相容性的观点而言,下述式(M1)所表示的化合物作为所述聚合性液晶化合物而优选。

[0155] [化18]

[0156]



[0157] 式(M1)中,

[0158] A^M 独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、或萘-2,6-二基,所述1,4-亚苯基或萘-2,6-二基中,至少一个氢可经氟、氯、氰基、甲酰基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数2~5的烯基、碳数1~5的烷氧基羰基、碳数1~5的烷酰基、或碳数1~5的氟烷基取代,

[0159] Z^M 独立地为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 或 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$,

[0160] r 及 s 独立地为1~3的整数,

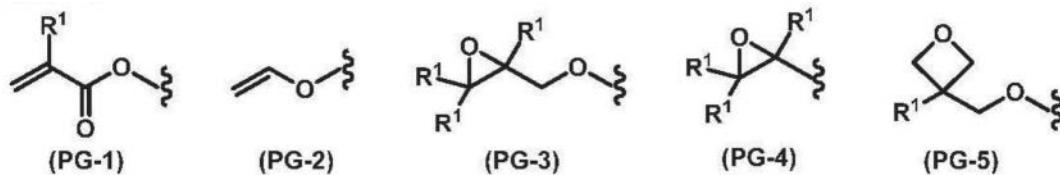
[0161] W^M 独立地为氢、氟、氯、碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基、或碳数1~10的氟烷基,

[0162] Y^M 独立地为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{OCOO}-$,

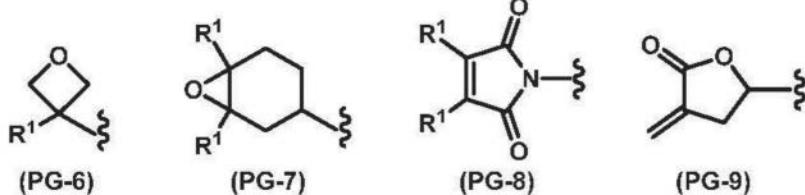
[0163] Q^M 独立地为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可经 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{OCO}-$ 取代,

[0164] PG^M 独立地为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0165] [化19]



[0166]

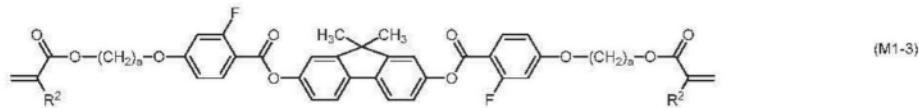
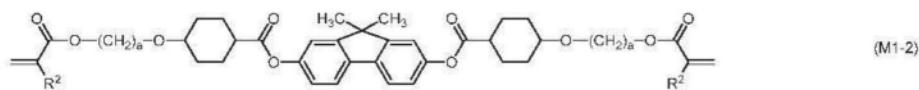
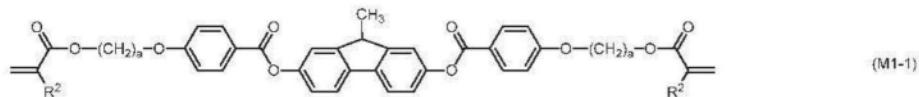


[0167] (式(PG-1)~式(PG-9)中, R^1 独立地为氢、卤素、甲基、乙基、或三氟甲基)

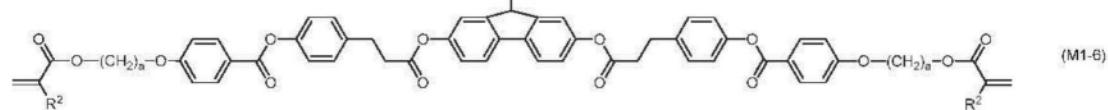
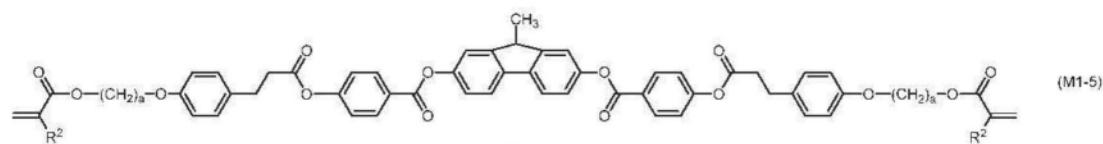
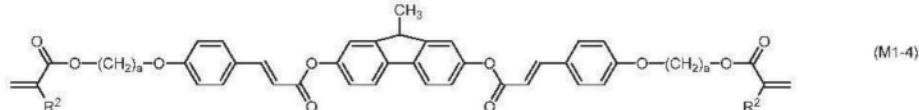
[0168] 若考虑液晶聚合膜类的正面对比度的提高、以及作为液晶聚合膜的原料的聚合性液晶组合物的液晶相的诱导、及与所述组合物中的其他液晶性化合物及有机溶剂的相分离的防止,则相对于式(1)及式(M1)所表示的化合物的合计重量,聚合性液晶组合物中的式(M1)所表示的化合物的合计优选为10重量%~90重量%,更优选为10重量%~70重量%。

[0169] 式(M1-1)至式(M1-6)等为式(M1)所表示的化合物。

[0170] [化20]



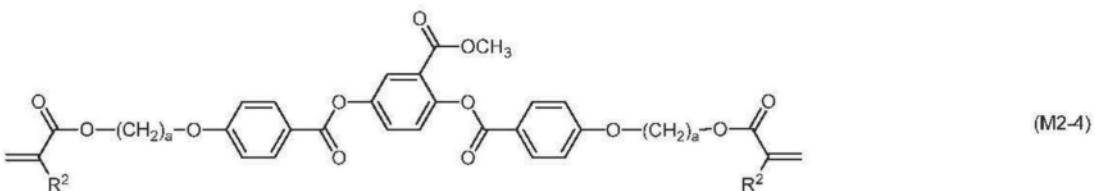
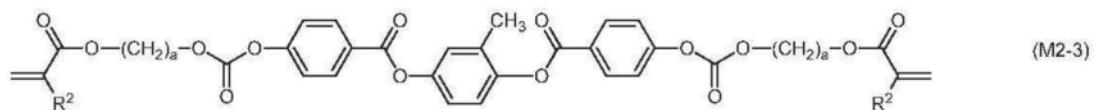
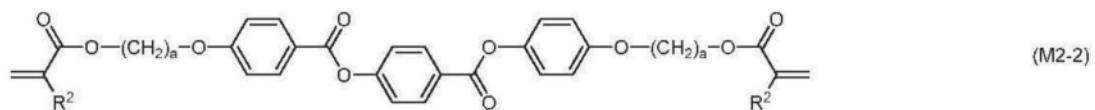
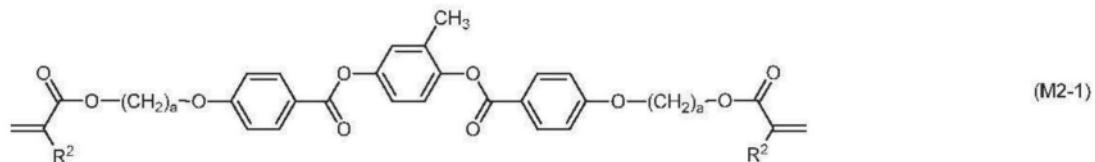
[0171]



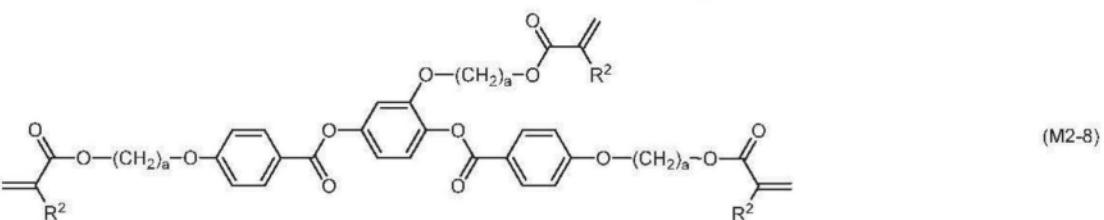
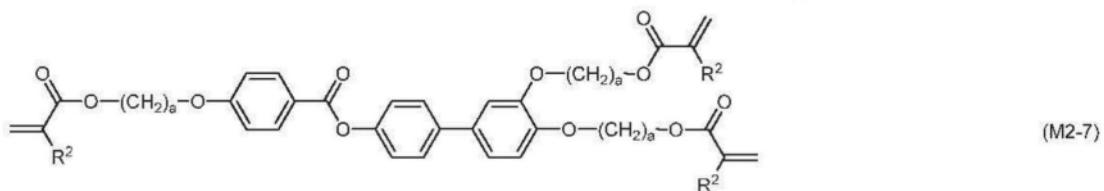
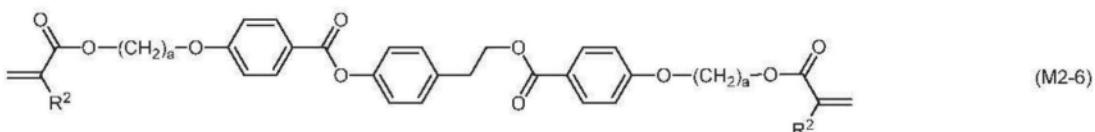
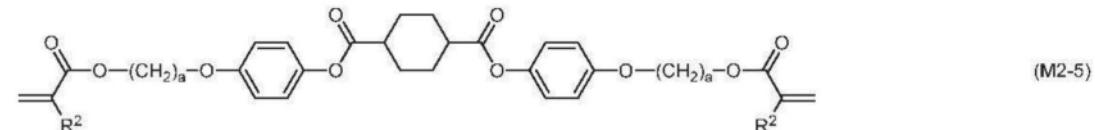
[0172] 式(M1-1)～式(M1-6)中, R²独立地为氢或甲基,a独立地为1～12的整数。

[0173] 本发明的聚合性液晶组合物还可包含化合物(1)及化合物(M1)以外的聚合性液晶化合物(M2)。式(M2-1)～式(M2-8)所表示的化合物等为化合物(M2)。

[0174] [化21]



[0175]



[0176] 式 (M2-1) ~ 式 (M2-8) 中, R² 独立地为氢或甲基, a 独立地为 1~12 的整数。

[0177] 通过将本发明的聚合性液晶组合物涂敷于经摩擦处理等取向处理的塑料基材上或由塑料的薄膜包覆表面的支持基材上来制膜, 而成为平行取向或倾斜取向的液晶聚合膜。

[0178] 《对聚合性液晶组合物的添加物》

[0179] 本发明的聚合性液晶组合物中可添加一种以上的添加物。

[0180] 向聚合性液晶组合物中添加表面活性剂会使液晶聚合膜的平滑性提高。向聚合性

液晶组合物中添加非离子性表面活性剂会使液晶聚合膜的平滑性进一步提高。非离子性表面活性剂具有抑制液晶聚合膜的空气界面侧的倾斜取向的效果。硅酮系非离子性表面活性剂、氟系非离子性表面活性剂、乙烯基系非离子性表面活性剂、烃系非离子性表面活性剂等为非离子性表面活性剂。

[0181] 为了使液晶聚合膜表面的机械强度及耐化学品种性提高,优选为向聚合性液晶组合物添加作为聚合性化合物的表面活性剂,进而优选为利用紫外线使聚合反应开始的表面活性剂。

[0182] 为了使液晶聚合膜容易成为均匀取向、以及为了聚合性液晶组合物的涂布性提高,相对于聚合性液晶组合物总量,聚合性液晶组合物中的表面活性剂优选为0.0001重量%~0.5重量%,更优选为0.01重量%~0.2重量%。

[0183] 表面活性剂可分为离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂。

[0184] 硅酮系非离子性表面活性剂、氟系非离子性表面活性剂、乙烯基系非离子性表面活性剂等为非离子性表面活性剂。

[0185] 钛酸盐系化合物、咪唑啉、四级铵盐、氧化烷基胺、多胺衍生物、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯缩合物、聚乙二醇及其酯、月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、月桂基硫酸胺类、烷基取代芳香族磺酸盐、烷基磷酸盐、脂肪族或芳香族磺酸甲醛缩合物、月桂基酰胺丙基甜菜碱、月桂基氨基乙酸甜菜碱、聚乙二醇脂肪酸酯类、聚氧化乙烯烷基胺、全氟烷基磺酸盐、全氟烷基羧酸盐等为离子性表面活性剂。

[0186] 作为包含硅氧烷键的直链状聚合物的、在侧链及/或末端导入有聚醚或长链烷基等的有机基的化合物等为硅酮系非离子性表面活性剂。

[0187] 具有碳数2~7的全氟烷基或全氟烯基的化合物等为氟系非离子性表面活性剂。

[0188] 作为乙烯基系非离子性表面活性剂,可列举重量平均分子量为1000~1000000的(甲基)丙烯酸系高分子等。

[0189] 向作为液晶聚合物膜的原料的聚合性液晶组合物中添加具有聚合性官能基的表面活性剂会提高液晶聚合膜的表面硬度。

[0190] 本发明的聚合性液晶组合物还可包含非液晶性聚合性化合物。为了维持液晶相,所述聚合性液晶组合物中的非液晶性聚合性化合物的合计重量优选为所述聚合性液晶组合物中的聚合性化合物的合计重量的5分之1以下。

[0191] 通过向聚合性液晶组合物中添加具有两个以上聚合性官能基的化合物,可期待液晶聚合膜类的机械强度的强化或耐化学品种性的提高、或者所述两方面。

[0192] 非液晶性聚合性化合物典型的是具有一个或两个以上乙烯基系聚合性官能基的化合物。

[0193] 通过向聚合性液晶组合物中添加在侧链及/或末端具有极性基的非液晶性聚合性化合物,可期待所述聚合性液晶组合物与基材的密接性的提高。

[0194] 苯乙烯、核取代苯乙烯、丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基磺酸、脂肪酸乙烯酯、 α , β -乙烯性不饱和羧酸、烷基的碳数为1~18的(甲基)丙烯酸的烷基酯、羟基烷基的碳数为1~18的(甲基)丙烯酸的羟基烷基酯、氨基烷基的碳数为1~18的(甲基)丙烯酸的氨基烷基酯、含醚氧的烷基的碳数为3~18的(甲基)丙烯酸的含醚氧的烷基酯、N-乙烯基乙酰胺、对叔丁基苯甲酸乙烯酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸乙烯酯、苯

CN 108018047 B

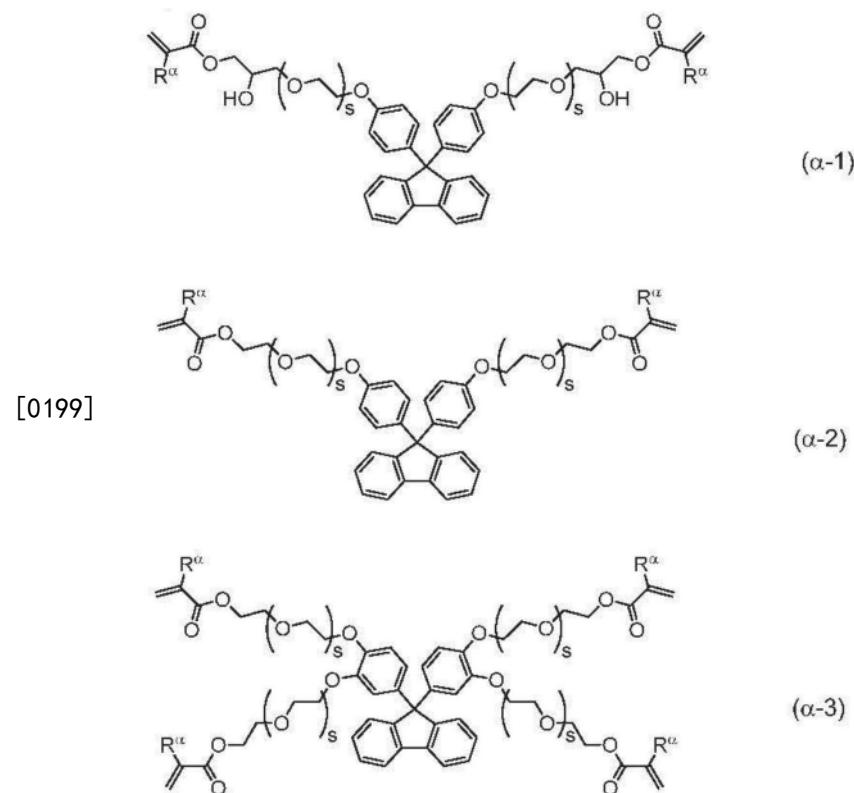
甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、2,2-二甲基丁酸乙烯酯、2,2-二甲基戊酸乙烯酯、2-甲基-2-丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、2-乙基-2-甲基丁酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲基金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、2-丙烯酰氧基乙基丁二酸、2-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸、酸式磷酸2-丙烯酰氧基乙酯、酸式磷酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯、聚合度2~100的聚乙二醇、聚丙二醇、环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物等聚烷二醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、或末端由碳数1~6的烷基来封端的聚合度2~100的聚乙二醇、聚丙二醇以及作为环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物的聚烷二醇的单(甲基)丙烯酸酯等为作为单官能化合物的非液晶性聚合性化合物。乙酸乙烯酯等为“脂肪酸乙烯酯”。丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸等为“ α,β -不饱和羧酸”。甲氧基乙酯、乙氧基乙酯、甲氧基丙酯、甲基香芹基酯、乙基香芹基酯、丁基香芹基酯等为“含醚氧的烷基的碳数为3~18的(甲基)丙烯酸的含醚氧的烷基酯”。

[0195] 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、双酚A环氧乙烷(ethylene oxide, EO)加成二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸缩水甘油酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、这些化合物的甲基丙烯酸酯化合物等为作为二官能化合物的非液晶性聚合性化合物。

[0196] 季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基EO加成三丙烯酸酯、磷酸三丙烯酰基氧基乙酯、异氰脲酸三(丙烯酰基氧基乙基)酯、烷基改性二季戊四醇三丙烯酸酯、EO改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、环氧丙烷(propylene oxide, PO)改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基EO加成三甲基丙烯酸酯、磷酸三甲基丙烯酰基氧基乙酯、异氰脲酸三甲基丙烯酰基氧基乙基酯、烷基改性二季戊四醇三甲基丙烯酸酯、EO改性三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、PO改性三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五甲基丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五甲基丙烯酸酯等为并非二官能化合物而为多官能化合物的非液晶性聚合性化合物。向聚合性液晶组合物中添加具有双酚结构或卡多结构的聚合性化合物会提高聚合体的硬化度以及诱导液晶聚合膜的垂直取向。

[0197] 式(a-1)~式(a-3)所表示的化合物等为具有卡多结构的聚合性芴衍生物。

[0198] [化22]



[0200] 式(α-1)～式(α-3)中, R^a独立地为氢或甲基,s独立地为0～4的整数。

[0201] 添加聚合引发剂会将聚合性液晶组合物的聚合速度最优化。光自由基引发剂等为聚合引发剂。

[0202] 1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、对甲氧基苯基-2,4-双(三氯甲基)三嗪、2-(对丁氧基苯乙烯基)-5-三氯甲基-1,3,4-噁二唑、9-苯基吖啶、9,10-苯并吩嗪、二苯甲酮(benzophenone)/米其勒酮混合物、六芳基联咪唑/巯基苯并咪唑混合物、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、苄基二甲基缩酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2,4-二乙基氧杂蒽酮/对二甲基氨基苯甲酸甲酯混合物、二苯甲酮/甲基三乙醇胺混合物、艾迪科奥托马(Adeka optomer)N-1919、艾迪科克鲁斯(Adeka cruise)NCI-831、艾迪科克鲁斯(Adeka cruise)NCI-930、艳佳固(Irgacure)127、艳佳固(Irgacure)369、艳佳固(Irgacure)379、艳佳固(Irgacure)500、艳佳固(Irgacure)754、艳佳固(Irgacure)784、艳佳固(Irgacure)819、艳佳固(Irgacure)907、艳佳固(Irgacure)1300、艳佳固(Irgaeure)1700、艳佳固(Irgacure)1800、艳佳固(Irgacure)1850、艳佳固(Irgacure)1870、艳佳固(Irgacure)2959、艳佳固(Irgacure)OXE01、艳佳固(Irgacure)OXE02、德牢固(Darocure)4265、德牢固(Darocure)MBF、德牢固(Darocure)TP0等为光自由基引发剂。此处,艾迪科(Adeka)、艳佳固(Irgacure)及德牢固(Darocure)为注册商标。

[0203] 就液晶聚合膜类的对比度、防止粘连、及防止延迟(retardation)的经时变化的观点而言,相对于聚合性液晶组合物总量,聚合性液晶组合物中的光自由基聚合引发剂的总含有重量优选为0.01重量%～10重量%,更优选为0.1重量%～4重量%,进而优选为0.5重量%～4重量%。

[0204] 可将增感剂与光自由基聚合引发剂一起添加于聚合性液晶组合物中。异丙基硫杂

蒽酮、二乙基硫杂蒽酮、乙基4-二甲基氨基苯甲酸酯及2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯等为增感剂。

[0205] 通过向聚合性液晶组合物中添加链转移剂,可调整聚合性液晶化合物的反应率及液晶聚合膜中的聚合体的链长。

[0206] 通过增加所述链转移剂的量,聚合性液晶化合物的反应率会降低。通过增加所述链转移剂的量,所述聚合体的链长会减少。

[0207] 硫醇衍生物及苯乙烯二聚体衍生物等为链转移剂。

[0208] 作为单官能化合物的硫醇衍生物及作为多官能化合物的硫醇衍生物为硫醇衍生物。

[0209] 十二烷硫醇、2-乙基己基-(3-巯基)丙酸酯等为作为单官能化合物的硫醇衍生物。三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、1,4-双(3-巯基丁酰基氧基)丁烷、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等为作为多官能化合物的硫醇衍生物。

[0210] 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、2,4-二苯基-1-丁烯等为苯乙烯二聚体系链转移剂。

[0211] 向聚合性液晶组合物中添加聚合防止剂会防止聚合性液晶组合物的保存时的聚合开始。酚衍生物、吩噻嗪衍生物、具有亚硝基的化合物及苯并噻嗪衍生物等为聚合防止剂。2,5-二(叔丁基)羟基甲苯、对苯二酚、邻羟基二苯甲酮、亚甲基蓝、二苯基苦味酸酰肼等为作为酚衍生物的聚合防止剂。吩噻嗪为作为吩噻嗪衍生物的聚合防止剂。N,N-二甲基-4-亚硝基苯胺等为典型的作为具有低亚硝基的化合物的聚合防止剂。

[0212] 向聚合性液晶组合物中添加聚合阻碍剂会抑制由聚合性液晶组合物中的自由基的产生所引起的聚合性液晶组合物中的聚合反应。添加聚合阻碍剂会使聚合性液晶组合物的保存性提高。

[0213] (a) 酚系抗氧化剂、(b) 硫系抗氧化剂、(c) 磷酸系抗氧化剂、(d) 受阻胺系抗氧化剂等为聚合阻碍剂。就与聚合性液晶组合物的相容性或液晶聚合膜类的透明性的观点而言,优选为酚系抗氧化剂。就相容性的观点而言,优选为在羟基的邻位具有叔丁基的酚系抗氧化剂。

[0214] 向聚合性液晶组合物中添加紫外线吸收剂会使聚合性液晶组合物的耐候性提高。

[0215] 向聚合性液晶组合物中添加光稳定剂会使聚合性液晶组合物的耐候性提高。

[0216] 向聚合性液晶组合物中添加抗氧化剂会使聚合性液晶组合物的耐候性提高。

[0217] 向聚合性液晶组合物中添加硅烷偶联剂会改善基材与液晶聚合膜之间的密接性。

[0218] 为了容易进行涂布,优选为在聚合性液晶组合物中添加溶剂。

[0219] 酯、酰胺系化合物、醇、醚、二醇单烷基醚、芳香族烃、卤化芳香族烃、脂肪族烃、卤化脂肪族烃、脂环式烃、酮、乙酸酯系溶剂等成为溶剂的成分。

[0220] 所述酰胺系化合物是指具有酰胺基且成为溶剂的成分的化合物。所谓乙酸酯系溶剂是指具有乙酸酯结构且成为溶剂的成分的化合物。

[0221] 乙酸烷基酯、三氟乙酸乙酯、丙酸烷基酯、丁酸烷基酯、丙二酸二烷基酯、二醇酸烷基酯、乳酸烷基酯、单乙酸甘油酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯等为酯。

[0222] 乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯等为“乙酸烷基酯”。丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、丙酸乙

酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯等为“丙酸烷基酯”。丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸丙酯等为“丁酸烷基酯”。丙二酸二乙酯等为“丙二酸二烷基酯”。二醇酸甲酯、二醇酸乙酯等为“二醇酸烷基酯”。乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸异丙酯、乳酸正丙酯、乳酸丁酯、乳酸乙基己酯等为“乳酸烷基酯”。

[0223] N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基丙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺二甲基缩醛、N-甲基己内酰胺、二甲基咪唑烷酮等为酰胺系化合物。

[0224] 甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、叔丁醇、仲丁醇、丁醇、2-乙基丁醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、1-十二烷醇、乙基己醇、3,5,5-三甲基己醇、正戊醇、六氟-2-丙醇、丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、己二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2,4-戊二醇、2,5-己二醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、环己醇、甲基环己醇等为醇。

[0225] 乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、双(2-丙基)醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃等为醚。

[0226] 乙二醇单烷基醚、二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚、二丙二醇单烷基醚、乙二醇单烷基醚乙酸酯、二乙二醇单烷基醚乙酸酯、三乙二醇单烷基醚乙酸酯、丙二醇单烷基醚乙酸酯、二丙二醇单烷基醚乙酸酯、二乙二醇甲基乙醚等为二醇单烷基醚。

[0227] 乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚等为乙二醇单烷基醚。二乙二醇单乙醚等为二乙二醇单烷基醚。丙二醇单丁醚等为丙二醇单烷基醚。二丙二醇单甲醚等为二丙二醇单烷基醚。乙二醇单丁醚乙酸酯等为乙二醇单烷基醚乙酸酯。二乙二醇单乙醚乙酸酯等为二乙二醇单烷基醚乙酸酯。丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯及丙二醇单丁醚乙酸酯等为丙二醇单烷基醚乙酸酯。二丙二醇单甲醚乙酸酯等为二丙二醇单烷基醚乙酸酯。

[0228] 苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、二乙基苯、异丙基苯、正丙基苯、叔丁基苯、仲丁基苯、正丁基苯、四氢萘等为所述芳香族烃。

[0229] 氯苯等为卤化芳香族烃。己烷、庚烷等为脂肪族烃。氯仿、二氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯等为卤化脂肪族烃。环己烷、十氢萘等为脂环式烃。

[0230] 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、环戊酮、甲基丙基酮等为酮。

[0231] 乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、乙酰乙酸甲酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯等为乙酸酯系溶剂。

[0232] 就与聚合性液晶化合物的相容性的观点而言，相对于聚合性液晶组合物总量，聚合性液晶组合物中的溶剂优选为30重量%～96重量%，更优选为50重量%～90重量%，进而优选为60重量%～80重量%。

[0233] 本发明的聚合性液晶组合物还可含有具有光学活性的化合物。向液晶组合物中添加具有光学活性的化合物会将液晶聚合膜诱导为扭曲取向。液晶聚合膜可用作300nm～2000nm的波长区域中的选择反射膜及负型C板(Negative C plate)。

[0234] 具有光学活性的化合物可列举：具有不对称碳的化合物、具有联萘结构及螺烯结构等的轴不对称化合物以及具有环芬结构等的面不对称化合物等。就将扭曲取向的螺旋间距固定化的观点而言，所述情况下的具有光学活性的化合物优选为聚合性化合物。

[0235] 本发明的液晶聚合膜可含有二色性色素。与二色性色素复合化的液晶聚合膜类可

用作吸收型偏振板。

[0236] 二色性色素优选为在300nm～700nm的范围内具有极大吸收波长者。可利用吖啶色素、噁嗪色素、花青色素、萘色素、偶氮色素、蒽醌色素等。作为偶氮色素的单偶氮色素、双偶氮色素、三偶氮色素、四偶氮色素、二苯乙烯偶氮色素等为二色性色素。

[0237] 本发明的液晶聚合膜可含有荧光色素。与荧光色素复合化的液晶聚合膜可用作偏振发光型膜及波长转换膜。

[0238] 《基材》

[0239] 玻璃、塑料、金属等为基材的材质。可对所述玻璃或所述金属的表面实施狭缝状加工。关于所述塑料，可实施延伸处理以及亲水化处理及疏水化处理等表面处理。

[0240] 当在基材上形成平行取向及倾斜取向的液晶聚合膜的情况下，在基材上涂布聚合性液晶组合物之前，对基材进行表面处理，诱导液晶聚合膜的取向。所述表面处理可列举：(a) 对基材进行摩擦，(b) 对基材进行倾斜蒸镀氧化硅，(c) 对基材设置聚合体被膜并对所述聚合体被膜进行偏光紫外线(Ultra Violet, UV)照射等方法。

[0241] 以下顺序为(a)对基材进行摩擦的一例。

[0242] (1) 将包含人造丝、棉、聚酰胺等原材料的摩擦布卷绕于金属辊等上，

[0243] (2) 使所述辊与基材接触，

[0244] (3) 一边使所述辊旋转，一边使所述辊与基材表面平行地移动，或者在将所述辊固定的状态下使基材移动。

[0245] 也可在摩擦之前，在基材上设置聚合体被膜，在所述被膜上进行摩擦。所述被膜可使用聚酰亚胺、聚酰胺酸或聚乙烯醇等被称为摩擦取向膜的膜。

[0246] 通过摩擦，可防止带有基材的液晶聚合膜的取向的缺陷等。

[0247] 以下顺序为(c)对基材设置聚合体被膜并对所述聚合体被膜进行偏光UV照射的一例。

[0248] (1) 在基材上设置被称为光取向膜的聚合体被膜，

[0249] (2) 对基材照射波长250nm～400nm的直线偏光，

[0250] (3) 视需要实施加热处理。

[0251] 所述光取向膜具有感光性基，且包含聚酰亚胺、聚酰胺酸或聚丙烯酸酯等。感光性基为通过光吸收而引起化学反应的官能基。异构化、二聚化、转变、分解、以及其他伴随光激发的结构变化为所述化学反应。为了能够以少量的偏光UV照射来制成光取向膜，感光性基优选为包含查尔酮骨架、肉桂酰基骨架、二苯乙烯骨架、环丁烷骨架、或偶氮苯骨架的官能基。通过偏光UV照射，可防止液晶聚合膜的取向的缺陷等，也可防止摩擦中的磨削等所引起的取向的缺陷。

[0252] 《带有基材的液晶聚合膜》

[0253] 本发明的带有基材的液晶聚合膜利用以下步骤而获得。

[0254] (1) 将聚合性液晶组合物涂布于基材上，视需要使其干燥而形成涂膜。

[0255] (2) 使所述聚合性液晶组合物在取向的状态下利用光、热、催化剂等方法进行聚合，获得带有基材的液晶聚合膜。

[0256] 由此，涂膜中的聚合性液晶组合物在维持液晶状态的取向的状态下固定化。

[0257] 对于聚合性液晶组合物的涂布而言，可使用各种涂布法。就基材上的聚合性液晶

组合物的膜厚的均匀性的观点而言,涂布方法优选为:旋涂法、微型凹版涂布法、凹版涂布法、线棒涂布法、浸渍涂布法、喷雾涂布法、弯月面涂布(meniscus coat)法、及模涂布法。

[0258] 为了去除溶剂,优选为在形成带有基材的液晶聚合膜时的干燥过程中进行热处理。可利用加热板、干燥炉以及温风或热风的吹附等来进行所述热处理。

[0259] 为了获得本发明的液晶聚合膜,可利用电子束、紫外线、可见光线、红外线等方法。为了获得液晶聚合膜,所照射的光的波长的范围为150nm~500nm。优选的光波长的范围为250nm~450nm,更优选的范围为300nm~400nm。

[0260] 作为所述光的光源,可利用低压水银灯、高压放电灯、短弧放电灯。杀菌灯、荧光化学灯及黑光灯等为低压水银灯。高压水银灯、金属卤化物灯等为所述高压放电灯。超高压水银灯、氙灯及水银氙灯等为短弧放电灯。

[0261] 液晶聚合膜类可配置于液晶显示元件的液晶单元的内外。由热历程所引起的液晶聚合膜类的延迟的变动少,且自液晶聚合膜类向液晶溶出的杂质少,因此液晶聚合膜类可配置于液晶单元的内部。

[0262] 将偏振板作为基材而形成液晶聚合膜,由此可制造具有光学补偿等功能的偏振板。例如,将具有1/4波长的延迟的液晶聚合膜类与偏振板加以组合,由此可制造圆偏振板。

[0263] 掺杂有碘或二色性色素的吸收型偏振板、及线栅(wire grid)偏振板等反射型偏振板为偏振板。

[0264] 作为从带有基材的液晶聚合膜取下液晶聚合膜并将所述液晶聚合膜固着于另一基材的方法,已知有以下方法。

[0265] (1)使带有基材的液晶聚合膜与具有粘着剂层的基板以所述液晶聚合膜与所述粘着剂层相接的方式贴合,

[0266] (2)使以所述液晶聚合膜与所述粘着剂层相接的方式贴合而成者在带有基材的液晶聚合膜的基材部分与所述液晶聚合膜之间剥离,

[0267] (3)利用与所述(1)及(2)相同的方法使具有粘着剂层的基材上的所述液晶聚合膜固着于另一基材。

[0268] [实施例]

[0269] 本发明的范围并非仅限制于实施例。

[0270] <用语的定义>

[0271] 本发明的实施例中,“DCC”是1,3-二环己基碳二酰亚胺。

[0272] 本发明的实施例中,“DMAP”是4-二甲基氨基吡啶。

[0273] 本发明的实施例中,“pTSA”是对甲苯磺酸。

[0274] <试剂的获取>

[0275] 本发明的实施例中,“Irg-907”是日本巴斯夫(BASF Japan) (股)制造的艳佳固(Irgacure) (商标) 907。

[0276] 本发明的实施例中,“NCI-930”是艾迪科(ADEKA) (股)制造的艾迪科克鲁斯(Adeka cruise) (商标) NCI-930。

[0277] 本发明的实施例中,“FTX-218”是尼欧斯(Neos) (股)制造的福杰特(Ftergent) (商标) FTX-218。

[0278] 本发明的实施例中,“TF370”是日本赢创(Evonik Japan) (股)的迪高弗洛

(TEGOFLOW) (商标) 370。

[0279] 本发明的实施例中,“珀利弗洛(Polyflow)No.75”是共荣社化学(股)的珀利弗洛(Polyflow)(商标)No.75。

[0280] 本发明的实施例中,“分子量已知的聚苯乙烯”是东曹股份有限公司制造的产品编号0006476。

[0281] 本发明的实施例中,“钯碳”是东京化成工业股份有限公司制造的P1528。

[0282] <用于确定结构等的器材>

[0283] 本发明的实施例中,核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance,NMR)是利用布鲁克(Bruker)制造的DRX-500来测量。

[0284] 本发明的实施例中,凝胶渗透色谱仪是利用岛津制作所制造的LC-9A型来测量。

[0285] 本发明的实施例中,凝胶渗透色谱仪的管柱为昭和(Shodex)(商标)GF-7M HQ。

[0286] <用于测量光学特性等的器材>

[0287] 本发明的实施例中,偏光显微镜为尼康(Nikon)(股)公司制造的日蚀(ECLIPSE)E600POL。

[0288] 本发明的实施例中,偏光分析装置为神技(Shintec)(股)制造的奥匹洛(OPIPRO)偏光分析装置。

[0289] 本发明的实施例中,亮度计为横河(YOKOGAWA)3298F。

[0290] 本发明的实施例中,线栅偏振板为宝来(Polatechno)公司制造的UVT300A。

[0291] 本发明的实施例中,所谓“用以测量313nm附近的波长的照度的光接收器”为牛尾(Ushio)电机公司制造的UV-S313。

[0292] 本发明的实施例中,所谓“用以测量365nm附近的波长的照度的光接收器”为牛尾电机公司制造的UV-S365。

[0293] <用于上述以外的测量的器材>

[0294] 本发明的实施例中,熔点测定装置为梅特勒·托利多(Mettler · Toledo)(股)制造的包括温度控制器FP90及加热平台(hot stage)FP82的系统。

[0295] 本发明的实施例中,液晶聚合膜的部分的阶差是利用科磊(KLA TENCOR)(股)制造的阿尔法台阶仪(Alpha Step)IQ进行测量。

[0296] <试制装置>

[0297] 本发明的实施例中,超高压水银灯为牛尾电机公司制造的多光源灯(Multi-Light)USH-250BY。

[0298] 本发明的实施例中,紫外线照度计为牛尾电机公司制造的UIT-150-A。

[0299] 本发明的实施例中,用以测量313nm附近的波长的照度的光接收器为牛尾电机公司制造的UV-S313。

[0300] 本发明的实施例中,用以测量365nm附近的波长的照度的光接收器为牛尾电机公司制造的UV-S365。

[0301] <结构等的确定>

[0302] 化合物的结构是将作为测量对象的化合物溶解于CDCl₃中,并测量所述溶液的500MHz的¹H-NMR来确定。NMR的实测值是通过将四甲基硅烷(Tetramethyl silane,TMS)作为基准的偏移值除以单位ppm来表示。NMR的实测值的表述中,s表示单峰,d表示双峰,t表示

三峰,m表示多峰。

[0303] <重量平均分子量的测量>

[0304] 重量平均分子量是利用凝胶渗透色谱仪来确定。展开时的管柱的温度设定为40°C。将四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)用作凝胶渗透色谱仪的展开溶媒。此时,将分子量已知的聚苯乙烯用作用以确定重量平均分子量的标准物质。

[0305] <光学特性等的测量>

[0306] <通过目视的观察方法>

[0307] 在配置为正交尼科耳的两片偏振板之间夹持形成有相位差膜的基材来判定取向缺陷的有无。使所述基材在水平面内旋转,通过目视确认明暗的状态。当在暗状态下存在光透过而可见的部位、或者无法同时确认明状态及暗状态时,设为“有”取向缺陷。在不为“有”取向缺陷时,设为“无”取向缺陷。

[0308] <利用偏光分析装置的测定>

[0309] 利用偏光分析装置,将光的入射角设为0°来测量液晶聚合膜的延迟。延迟的测量中所使用的光的波长为550nm。

[0310] <平行取向的判定>

[0311] 使用偏光分析装置,使光的入射角相对于液晶聚合膜的表面而以5°为单位自-50°变为50°,对延迟进行测量。此处,光的入射角的倾斜方向与液晶聚合膜的慢轴相同。当满足以下两个条件时,视作液晶聚合膜为平行取向。

[0312] (a) 液晶聚合膜的相对于入射角的延迟为上凸的情况,且

[0313] (b) 各自的入射角的绝对值 (absolute value) 相同时Re的测量值的差为5%以内的情况。

[0314] <双折射率的评价>

[0315] 双折射率是利用(延迟)/(膜厚)而算出。

[0316] <正交尼科尔状态下的亮度的测量>

[0317] 按照以下顺序测定正交尼科尔状态下的亮度。

[0318] (1) 将带有基材的液晶聚合膜夹持于两片偏振板之间,且以所述两偏振板正交的方式配置于亮度计,

[0319] (2) 将所述基材进行水平旋转时最小的亮度设为“正交尼科尔状态下的亮度”。

[0320] <平行尼科尔状态下的亮度的测量>

[0321] 按照以下顺序测定平行尼科尔状态下的亮度。

[0322] (1) 将带有基材的液晶聚合膜夹持于两片偏振板之间,且以所述两偏振板平行的方式配置于亮度计,

[0323] (2) 将所述基材进行水平旋转时最大的亮度设为“平行尼科尔状态下的亮度”。

[0324] <相转变温度的测定>

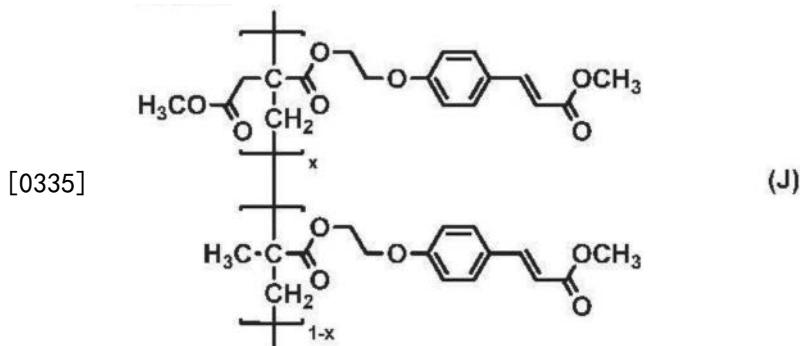
[0325] 关于转变温度的测定,在熔点测定装置的加热板上放置试样,利用偏光显微镜测定转变温度。一边以3°C/min的速度升温一边进行转变温度的测定。

[0326] <膜厚测定>

[0327] 具有玻璃基材的液晶聚合膜的膜厚是按照以下顺序来测量。

[0328] (1) 自具有液晶聚合膜的玻璃基材削出液晶聚合膜,

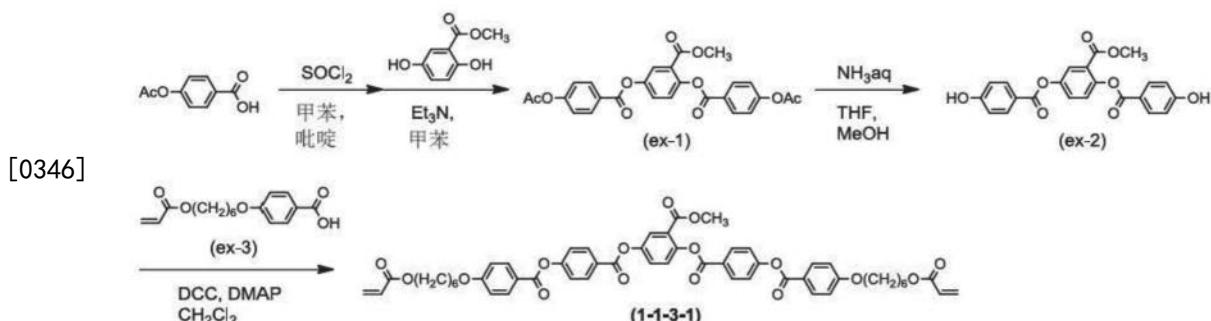
- [0329] (2) 测量具有液晶聚合膜的部分与除去了液晶聚合膜的部分的阶差，
 [0330] (3) 将所述测量值设为膜厚。
 [0331] <试样制备>
 [0332] <光取向剂的制备>
 [0333] 利用与日本专利特开2012-087286的实施例9的记载相同的方法合成式(J)所表示的聚合物。
 [0334] [化23]



[0336] 式(J)中,x为0.1,重量平均分子量为53700。使5重量%的式(J)所表示的聚合物溶解于95重量%的环戊酮中,利用过滤器进行过滤,将所得物命名为光取向剂(1)。

- [0337] <光取向膜的制备>
 [0338] 带有取向膜的玻璃基材是按照以下顺序而制成。
 [0339] 顺序(1)将光取向剂(1)旋涂于玻璃上而制成涂膜。
 [0340] 顺序(2)在100℃的加热板上将具有涂膜的基材静置60秒,从而自所述涂膜去除溶剂。
 [0341] 顺序(3)对于所述基材上的所述涂布膜,在室温下自90°的方向照射一定输出的直线偏光紫外线,从而制成带有取向膜的玻璃基材。
 [0342] 其中,所述顺序(3)的直线偏光紫外线是使来自超高压水银灯的光透射线栅偏振板而获得。另外,使用用以测量313nm附近的波长的照度的光接收器,以相对于所述顺序(3)的所述基材上的所述涂布膜的表面的、直线偏光紫外线的曝光量成为200mJ/cm²的方式,在20秒至40秒之间调整顺序(3)的照射时间。

- [0343] [实施例]
 [0344] 按照以下顺序来合成化合物(1-1-3-1)。
 [0345] [化24]



- [0347] 将42.9g的4-乙酰氧基苯甲酸、0.2g的吡啶加入至430mL的甲苯中,在氮气环境下、

60℃下进行搅拌。向其中滴加34.0g的亚硫酰氯。滴加后，在60℃下搅拌4小时。在减压下将甲苯蒸馏去除。将所获得的残渣加入至230mL的甲苯中，在氮气环境下一边冷却一边搅拌。向其中滴加溶解有20.0g的2,5-二羟基苯甲酸甲酯及33.7g的三乙基胺的200mL的甲苯溶液。滴加后，在室温下搅拌4小时。在搅拌后的溶液中加入水，对有机层进行萃取。接着，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将甲苯蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用乙酸乙酯与庚烷的混合物v/v=1/4进行再结晶，由此获得42.9g的化合物(ex-1)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=9/1。

[0348] 将42.9g的化合物ex-1及14mL的28重量%氨水溶液加入至86mL的THF及43mL的甲醇的混合溶液中，在氢气环境下的室温下搅拌4小时。在反应液中加入乙酸乙酯及饱和食盐水，对有机层进行萃取。接着，利用饱和食盐水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将溶剂蒸馏去除，并利用乙酸乙酯与庚烷的混合物v/v=1/1来进行再结晶，由此获得24.2g的化合物(ex-2)。

[0349] 化合物ex-3是与聚合物科学杂志，A辑；聚合物化学(Journal of Polymer Science, Part A; Polymer Chemistry), 2011.49(3). 770-780.所记载的方法同样地进行合成而得。

[0350] 将12.0g的化合物ex-2、18.0g的化合物ex-3及1.5g的DMAP加入至180mL的二氯甲烷中，在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加溶解有13.0g的DCC的26mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得22.7g的化合物(1-1-3-1)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=14/1。

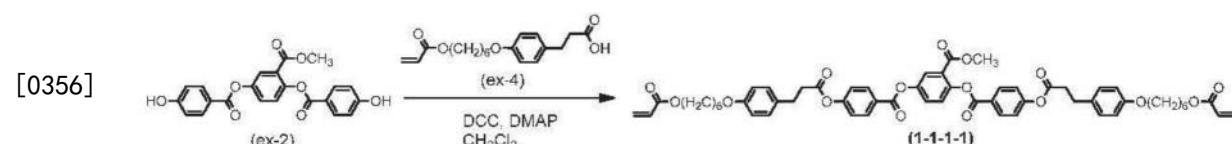
[0351] 化合物(1-1-3-1)的从结晶相到向列相的转变温度为103℃。在250℃以下无法确认到化合物(1-1-3-1)的从向列相到各向同性液体的转变温度。

[0352] 化合物(1-1-3-1)的¹H-NMR的信号如以下所述。

[0353] 8.31 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 8.17 (d, 4H), 7.96 (s, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.40 (d, 4H), 7.33 (d, 1H), 6.99 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.83 (d, 2H), 4.19 (t, 4H), 4.05 (t, 4H), 3.78 (s, 3H), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.77-1.70 (m, 4H), 1.58-1.44 (m, 8H).

[0354] 按照以下顺序来合成化合物(1-1-1-1)。

[0355] [化25]



[0357] 化合物ex-4是按照与日本专利特开2016-047813号的实施例5中记载的方法相同的顺序进行合成而得。

[0358] 将12.0g的化合物ex-2、19.3g的化合物ex-4及1.5g的DMAP加入至180mL的二氯甲烷中，在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加溶解有13.0g的DCC的26mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱

色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得19.7g的化合物(1-1-1-1)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=14/1。

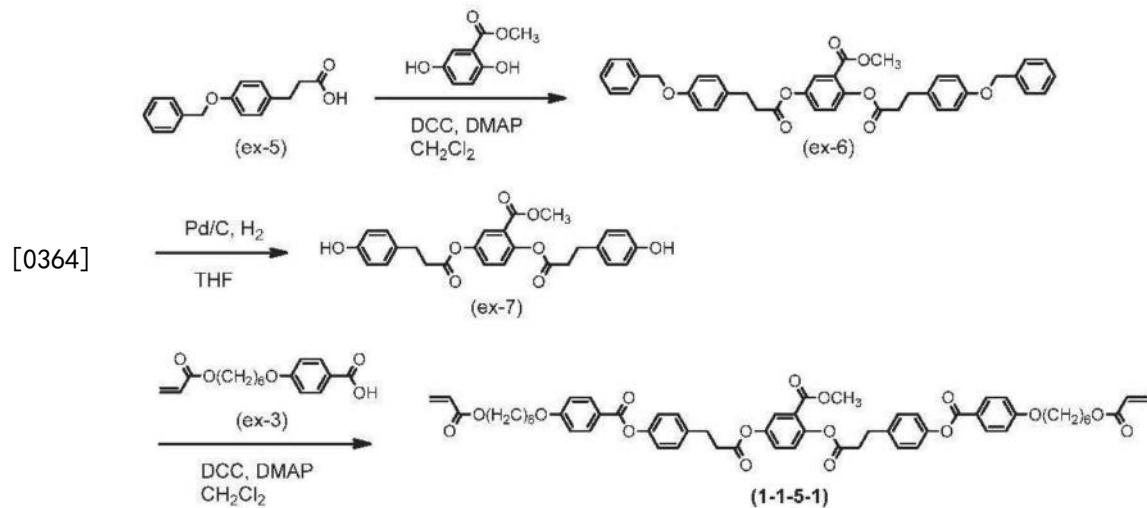
[0359] 化合物(11-11)的从结晶相到向列相的转变温度为98℃。化合物(1-1-1-1)的从向列相到各向同性液体的转变温度为147℃。

[0360] 化合物(1-1-1-1)的¹H-NMR的信号如以下所述。

[0361] 8.24 (d, 2H), 8.22 (d, 2H), 7.93 (s, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.21-7.16 (m, 8H), 6.86 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.83 (d, 2H), 4.17 (t, 4H), 3.96 (t, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.04 (t, 4H), 2.90 (t, 4H), 1.84-1.77 (m, 4H), 1.75-1.69 (m, 4H), 1.56-1.42 (m, 8H).

[0362] 按照以下顺序来合成化合物(1-1-5-1)。

[0363] [化26]



[0365] 化合物ex-5是按照与ACS.药物化学快报(Medicinal.Chemistry.Letters.)2010.1(7).345-349.中记载的方法相同的顺序进行合成而得。

[0366] 将68.1g的化合物ex-5、21.8g的2,5-二羟基苯甲酸甲酯及6.5g的DMAP加入至560mL的二氯甲烷中，在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加溶解有57.6g的DCC的120mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得74.5g的化合物(ex-6)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=20/1。

[0367] 将74.5g的化合物ex-6及3.7g的钯碳加入至745mL的THF中，在氢气环境下、室温下搅拌24小时。将不溶物过滤分离，并在减压下将THF蒸馏去除，并进行减压干燥，由此获得53.0g的化合物(ex-7)。

[0368] 将12.9g的化合物ex-3、10.0g的化合物ex-7及1.1g的DMAP加入至110mL的二氯甲烷中，在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加溶解有9.6g的DCC的20mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱

色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得8.8g的化合物(1-1-5-1)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=9/1。

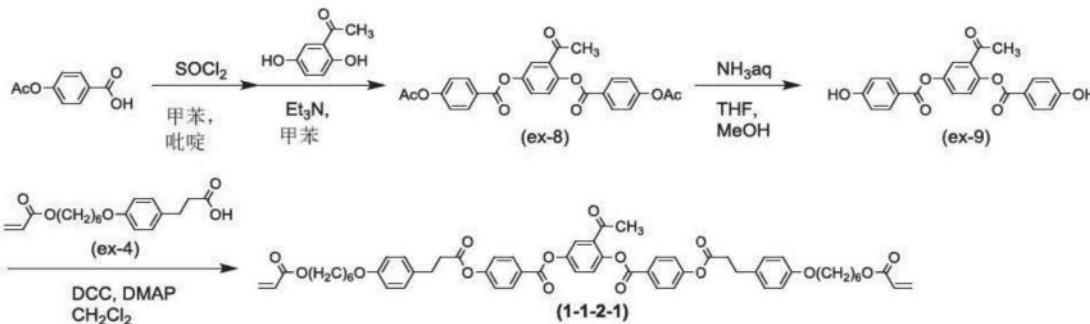
[0369] 化合物(1-1-5-1)的从结晶相到向列相的转变温度为83℃。关于化合物(1-1-5-1)的从向列相到各向同性液体的转变温度，因在140℃附近聚合而无法确认。

[0370] 化合物(1-1-5-1)的¹H-NMR的信号如以下所述。

[0371] 8.14(d, 4H), 7.71(s, 1H), 7.33(d, 2H), 7.31(d, 2H), 7.23(d, 1H), 7.18-7.14(m, 4H), 7.04(d, 1H), 6.97(d, 4H), 6.41(d, 2H), 6.16-6.08(m, 2H), 5.83(d, 2H), 4.19(t, 4H), 4.05(t, 4H), 3.82(s, 3H), 3.14-3.07(m, 4H), 2.97(t, 2H), 2.91(t, 2H), 1.88-1.81(m, 4H), 1.77-1.69(m, 4H), 1.58-1.44(m, 8H).

[0372] 按照以下顺序来合成化合物(1-1-2-1)。

[0373] [化27]



[0374]

[0375] 将20.0g的4-乙酰氧基苯甲酸及0.1g的吡啶加入至200mL的甲苯中，在氮气环境下、60℃下进行搅拌。向其中滴加14.5g的亚硫酰氯。滴加后，在60℃下搅拌4小时。在减压下将甲苯蒸馏去除。将所获得的残渣加入至200mL的甲苯中，在氮气环境下一边冷却一边搅拌。向其中滴加溶解有8.2g的2,5-二羟基苯甲酸甲酯、33.7g的三乙基胺的200mL的甲苯溶液。滴加后，在室温下搅拌4小时。在搅拌后的溶液中加入水，对有机层进行萃取。接着，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将甲苯蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用乙酸乙酯与庚烷的混合物v/v=1/4进行再结晶，由此获得22.0g的化合物(ex-8)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，所述溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=9/1。

[0376] 将22.0g的化合物ex-8及8mL的28重量%氨水溶液加入至44mL的THF及22mL的甲醇的混合溶液中，在氢气环境下的室温下搅拌4小时。在反应液中加入乙酸乙酯及饱和食盐水，对有机层进行萃取。接着，利用饱和食盐水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将溶剂蒸馏去除，并利用乙酸乙酯与庚烷的混合物v/v=1/1来进行再结晶，由此获得14.9g的化合物(ex-9)。

[0377] 将10.0g的化合物ex-4、6.0g的化合物ex-9及0.8g的DMAP加入至100mL的二氯甲烷中，在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加溶解有6.8g的DCC的14mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得11.5g的化合物(1-1-2-1)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=

14/1。

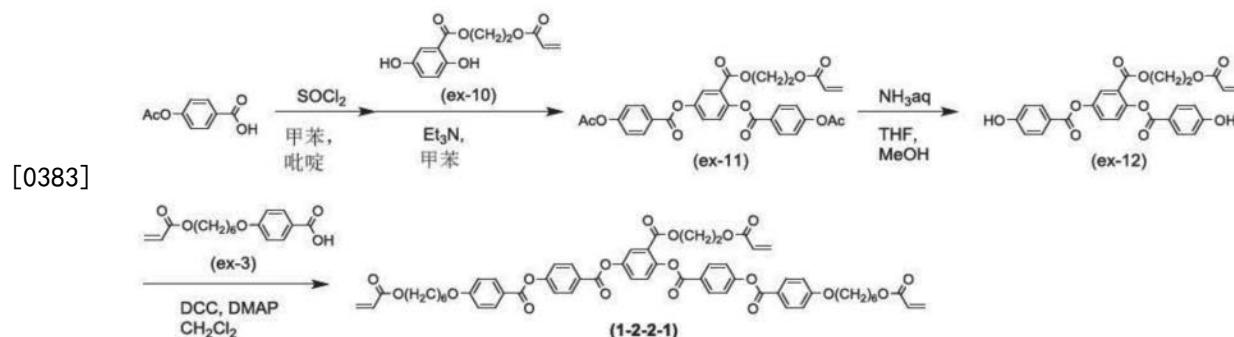
[0378] 化合物(1-1-2-1)的从结晶相到向列相的转变温度为101℃。在152℃以下无法确认到化合物(1-1-2-1)的从向列相到各向同性液体的转变温度。

[0379] 化合物(1-1-2-1)的¹H-NMR的信号如以下所述。

[0380] 8.24 (d, 2H), 8.22 (d, 2H), 7.92 (s, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.21-7.16 (m, 8H), 6.86 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.83 (d, 2H), 4.17 (t, 4H), 3.96 (t, 4H), 3.04 (t, 4H), 2.90 (t, 4H), 2.72 (s, 3H), 1.84-1.77 (m, 4H), 1.75-1.69 (m, 4H), 1.56-1.42 (m, 8H).

[0381] 按照以下顺序来合成化合物(1-2-2-1)。

[0382] [化28]



[0383] [0384] 化合物ex-10是按照与欧洲聚合物杂志(European Polymer Journal)2015.69.584-591.中记载的方法相同的顺序进行合成而得。

[0385] 将20.0g的4-乙酰氧基苯甲酸、0.2g的吡啶加入至100mL的甲苯中，在氮气环境下、60℃下进行搅拌。向其中滴加14.5g的亚硫酰氯。滴加后，在60℃下搅拌4小时。在减压下将甲苯蒸馏去除。将所获得的残渣加入至200mL的甲苯中，在氮气环境下一边冷却一边搅拌。向其中滴加溶解有13.7g的化合物ex-10、及16.8g的三乙基胺的100mL的甲苯溶液。滴加后，在室温下搅拌4小时。在搅拌后的溶液中加入水，对有机层进行萃取。接着，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将甲苯蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用乙酸乙酯与庚烷的混合物v/v=1/4进行再结晶，由此获得24.4g的化合物(ex-11)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，所述溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=9/1。

[0386] 将24.4g的化合物ex-11及8mL的28重量%氨水溶液加入至50mL的THF及25rnL的甲醇的混合溶液中，在氢气环境下的室温下搅拌4小时。在反应液中加入乙酸乙酯及饱和食盐水，对有机层进行萃取。接着，利用饱和食盐水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将溶剂蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用乙酸乙酯与庚烷的混合物v/v=1/1进行再结晶，由此获得9.8g的化合物(ex-12)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，所述溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=2/1。

[0387] 将9.8g的化合物ex-12、12.8g的化合物ex-3及0.5g的DMAP加入至100mL的二氯甲烷中，在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加溶解有8.7g的DCC的18mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱

色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得14.1g的化合物(1-2-2-1)。此处，管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶。此处，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=10/1。

[0388] 化合物(1-2-2-1)的从结晶相到向列相的转变温度为68℃。化合物(1-2-2-1)的从向列相到各向同性液体的转变温度为82℃。

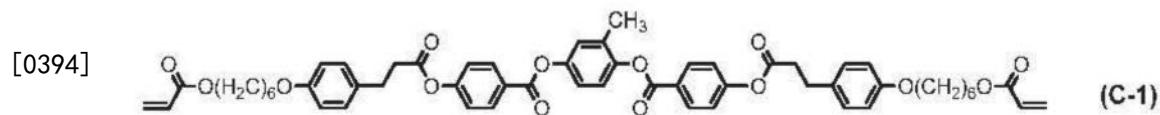
[0389] 化合物(1-2-2-1)的¹H-NMR的信号如以下所述。

[0390] 8.31 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 8.17 (d, 4H), 7.96 (s, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.40 (d, 4H), 7.33 (d, 1H), 6.99 (d, 4H), 6.44-6.35 (m, 3H), 6.17-6.02 (m, 3H), 5.86-5.79 (m, 3H), 4.43-4.40 (m, 2H), 4.25-4.21 (m, 2H), 4.19 (t, 4H), 4.08-4.03 (m, 4H), 1.89-1.82 (m, 4H), 1.77-1.70 (m, 4H), 1.59-1.44 (m, 8H).

[0391] [比较例1]

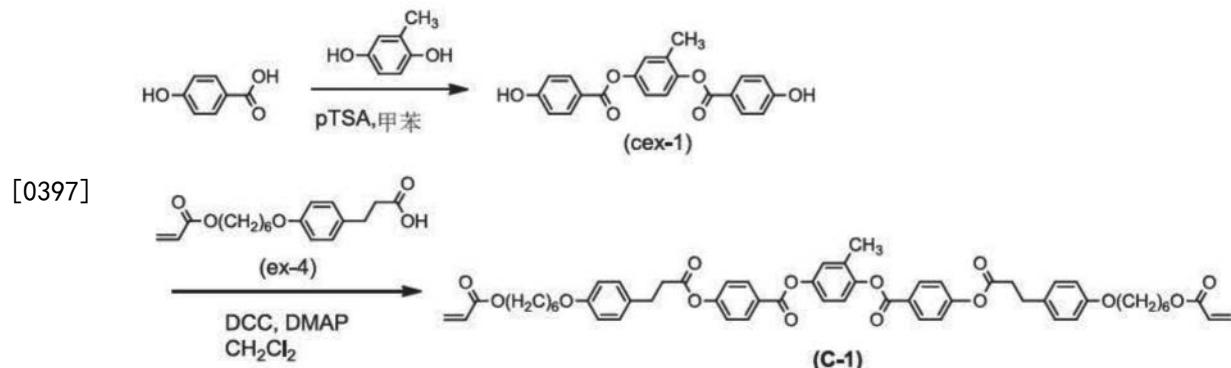
[0392] 以下示出化合物(C-1)的结构。化合物(C-1)为聚合性液晶化合物。

[0393] [化29]



[0395] 按照以下顺序来合成化合物(C-1)。

[0396] [化30]



[0398] 将11.1g的对羟基苯甲酸、5.0g的甲基氢醌及0.5g的pTSA加入至100mL的甲苯中，利用氮气环境下的迪安·斯塔克(Dean-Stark)装置，一边进行搅拌以将系统内的水去除，一边进行8小时加热回流。放置冷却并将析出物过滤分离。利用50℃的丙酮来对所得的结晶进行清洗，由此获得10.5g的化合物(cex-1)。

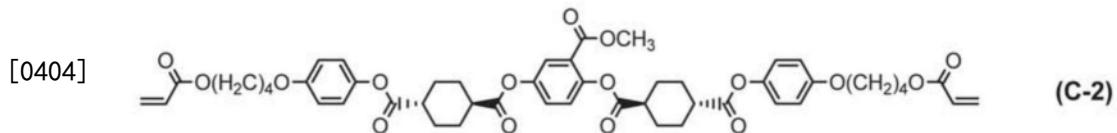
[0399] 将10.5g的化合物(cex-1)、42.0g的化合物(ex-4)、及3.2g的DMAP加入至400mL的二氯甲烷中，在氮气环境下一边冷却一边搅拌。向其中滴加溶解有27.5g的DCC的55mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得35.7g的化合物(C-1)。

[0400] 管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v=9/1。

[0401] [比较例2]

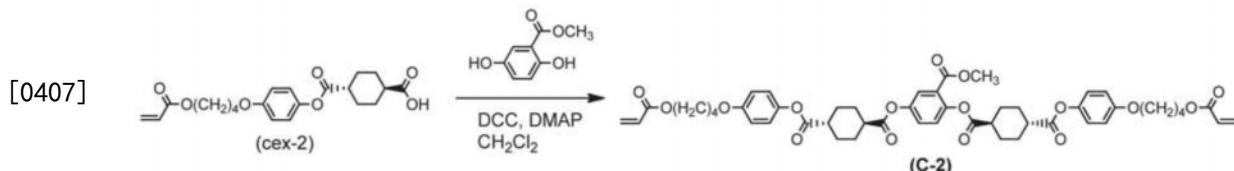
[0402] 以下示出化合物(C-2)的结构。化合物(C-2)为聚合性液晶化合物。

[0403] [化31]



[0405] 按照以下顺序来合成化合物 (C-2)。

[0406] [化32]



[0408] 化合物 (cex-2) 是利用与日本专利特开2016-047813号的实施例4相同的方法进行合成而得。

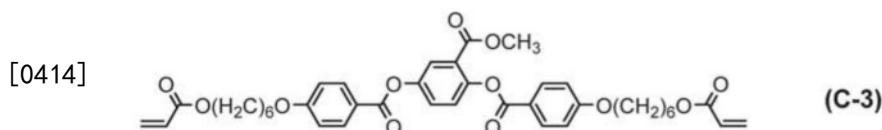
[0409] 将5.0g的化合物 (cex-2)、1.1g的2,5-二羟基苯甲酸甲酯及0.3g的DMAP加入至50mL的二氯甲烷中，在氮气环境下一边冷却一边搅拌。向其中滴加溶解有2.4g的DCC的5mL的二氯甲烷溶液。滴加后，在室温下搅拌16小时。将析出的沉淀物过滤分离，利用水来对有机层进行清洗，并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将二氯甲烷蒸馏去除，利用管柱色谱法来对残渣进行纯化，并利用甲醇进行再结晶，由此获得3.3g的化合物 (C-2)。

[0410] 管柱色谱法的填充材料为二氧化硅凝胶，溶离液为甲苯与乙酸乙酯的混合物v/v =9/1。

[0411] [比较例3]

[0412] 以下示出化合物 (C-3) 的结构。化合物 (C-3) 为聚合性液晶化合物。

[0413] [化33]

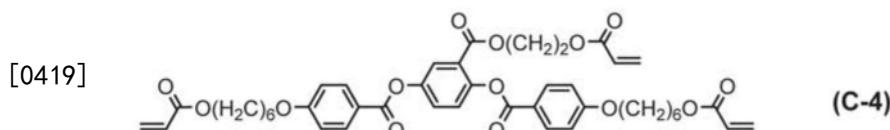


[0415] 化合物 (C-3) 是利用与日本专利特开2006-348022号的实施例2中记载的方法相同的方法进行合成而得。

[0416] [比较例4]

[0417] 以下示出化合物 (C-4) 的结构。化合物 (C-4) 为聚合性液晶化合物。

[0418] [化34]



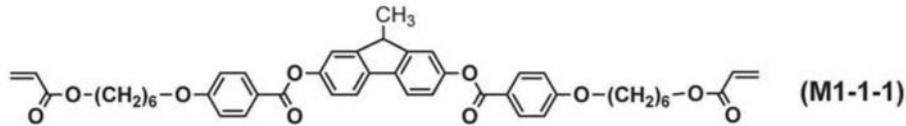
[0420] 化合物 (C-4) 是利用与日本专利特开2008-100982号的实施例1中记载的方法相同的方法进行合成而得。

[0421] <聚合性液晶组合物的制作>

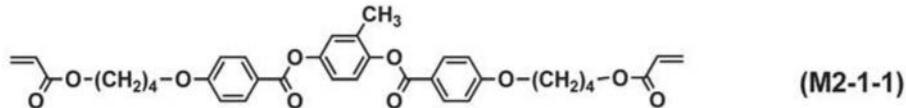
[0422] 化合物 (M1-1-1) 是在日本专利特开2003-238491号的实施例3的顺序中，代替2,7-二羟基芴而使用2,7-二羟基-9-甲基芴进行合成而得。

[0423] 化合物(M2-1-1)是利用与高分子化学(Makromolekulare Chemie)(1991),192(1),59-74中记载的方法相同的方法进行合成而得。

[0424] [化35]



[0425]



[0426] 化合物(M1-1-1)及化合物(M2-1-1)为聚合性液晶化合物。

[0427] <聚合性液晶组合物的制成>

[0428] <聚合性液晶组合物(S-1)>

[0429] 在环己酮中,以表1中记载的量混合表1中记载的化合物而制成聚合性液晶组合物(S-1)至聚合性液晶组合物(S-3)。表1中的0表示未混合相对应的化合物。

[0430] 聚合性液晶组合物(S-1)至聚合性液晶组合物(S-3)含有化合物(1),从而相当于本申请案的发明。

[0431] [表1]

聚合性液晶组合物的名称	化合物(1)的量与名称	化合物(M1-1-1)的量	化合物(M2-1-1)的量	聚合引发剂的量与名称	表面活性剂的量与名称	环己酮的量
[0432]	聚合性液晶组合物(S-1)	3.4重量%的化合物(1-1-3-1)	11.9重量%	1.7重量% NCI-930	0.05重量%的FTX-218	81.93重量%
	聚合性液晶组合物(S-2)	6.8重量%的化合物(1-1-3-1)	8.5重量%	1.7重量% Irg-907	0.05重量%的TF370	81.93重量%
	聚合性液晶组合物(S-3)	13.6重量%的化合物(1-1-1-1)	3.4重量%	0 Irg-907	0.05重量%的TF370	81.93重量%
	聚合性液晶组合物(S-4)	13.6重量%的化合物(1-1-5-1)	3.4重量%	0 Irg-907	0.05重量%的TF370	81.93重量%
	聚合性液晶组合物(S-5)	13.6重量%的化合物(1-1-2-1)	3.4重量%	0 Irg-907	0.05重量%的珀利弗洛No.75	81.93重量%
	聚合性液晶组合物(S-6)	6.8重量%的化合物(1-2-2-1)	8.5重量%	1.7重量% NCI-930	0.05重量%的TF370	81.93重量%

[0433] 在环己酮中,以表2中记载的量混合表2中记载的化合物而制成聚合性液晶组合物(SC-1)至聚合性液晶组合物(SC-3)。表2中的0表示未混合相对应的化合物。

[0434] 聚合性液晶组合物(SC-1)至聚合性液晶组合物(SC-3)不含有化合物(1),从而不相当于本申请案的发明。

[0435] [表2]

聚合性液晶组合物的名称	化合物的量与名称	化合物(M1-1-1)的量	化合物(M2-1-1)的量	聚合引发剂的量与名称	表面活性剂的量与名称	环己酮的量
聚合性液晶组合物(SC-1)	0	4 重量%	16 重量%	1.02 重量% 的 NCI-930	0.06 重量% 的 FTX-218	78.92 重量%
聚合性液晶组合物(SC-2)	13.6 重量% 的 化合物(C-1)	3.4 重量%	0	1.02 重量% 的 Irg-907	0.05 重量% 的 TF370	81.93 重量%
聚合性液晶组合物(SC-3)	13.6 重量% 的 化合物(C-2)	3.4 重量%	0	1.02 重量% 的 Irg-907	0.05 重量% 的 TF370	81.93 重量%
聚合性液晶组合物(SC-4)	13.6 重量% 的 化合物(C-3)	3.4 重量%	0	1.02 重量% 的 Irg-907	0.05 重量% 的 珀利弗洛 No. 75	81.93 重量%
聚合性液晶组合物(SC-5)	6.8 重量% 的 化合物(C-4)	8.5 重量%	1.7 重量%	1.02 重量% 的 NCI-930	0.05 重量% 的 TF370	81.93 重量%

[0437] <带有基材的液晶聚合膜的制作>

[0438] [实施例9]

[0439] 按照以下顺序而制成带有基材的液晶聚合膜。

[0440] 顺序(1)通过旋涂,将聚合性液晶组合物涂布于带有偏光UV处理完毕的取向膜的玻璃基材上,

[0441] 顺序(2)利用加热板对所述基材以80℃进行3分钟加热,

[0442] 顺序(3)继而,将所述基材在室温下冷却3分钟,

[0443] 顺序(4)确认是否自聚合性液晶组合物析出了结晶,

[0444] 顺序(5)对所述基材上的聚合性液晶组合物,在氮气环境下的室温下,自90°的方向照射一定输出的超高压水银灯的光,而使所述基材上的聚合性液晶组合物聚合。

[0445] 其中,使用用以测量365nm附近的波长的照度的光接收器,以相对于所述顺序(5)的聚合性液晶组合物的表面的、超高压水银灯的光的曝光量成为500mJ/cm²的方式,在5秒至10秒之间调整顺序(5)的照射时间。

[0446] [实施例10]

[0447] 针对各聚合性液晶组合物而制成带有基材的液晶聚合膜。由聚合性液晶组合物制成的带有基材的液晶聚合膜的评价为表3的结果。表3的“-”表示因自聚合性液晶组合物析出了结晶而未进行测量的情况。

[0448] [表3]

聚合性液晶组合物的名称	结晶自聚合性液晶组合物的析出	液晶聚合膜的取向	取向缺陷	延迟	双折射率	正面对比度	
聚合性液晶组合物(S-1)	无	平行取向	无	137.8	0.19	5600	
聚合性液晶组合物(S-2)	无	平行取向	无	136.7	0.20	6400	
聚合性液晶组合物(S-3)	无	平行取向	无	140.2	0.21	7200	
聚合性液晶组合物(S-4)	无	平行取向	无	144.2	0.20	7400	
[0449]	聚合性液晶组合物(S-5)	无	平行取向	无	135.5	0.18	6200
	聚合性液晶组合物(SC-1)	无	平行取向	无	139.7	0.17	4900
	聚合性液晶组合物(SC-2)	有	-	-	-	-	
	聚合性液晶组合物(SC-3)	有	-	-	-	-	
	聚合性液晶组合物(SC-4)	无	平行取向	无	132.1	0.15	4500
	聚合性液晶组合物(SC-5)	无	平行取向	无	133.7	0.13	3800

[0450] 由聚合性液晶组合物(S-1)至聚合性液晶组合物(S-5)制成带有基材的液晶聚合膜,结果未自聚合性液晶组合物析出结晶。由聚合性液晶组合物(SC-2)及聚合性液晶组合物(SC-3)制成带有基材的液晶聚合膜,结果自聚合性液晶组合物析出了结晶。因此,无法由聚合性液晶组合物(SC-2)及化合物(SC-3)获得不存在取向缺陷的带有基材的液晶聚合膜。

[0451] 可知:与化合物(C-1)及化合物(C-2)相比,本发明的化合物(1)即便为更多的含量,也可获得不存在取向缺陷的带有基材的液晶聚合膜。

[0452] 由聚合性液晶组合物(S-1)至聚合性液晶组合物(S-5)制成的带有基材的液晶聚合膜的正面对比度明显高于由聚合性液晶组合物(SC-1)、聚合性液晶组合物(SC-4)及聚合性液晶组合物(SC-5)制成的带有基材的液晶聚合膜的正面对比度。

[0453] 据此了解到,通过将本发明的含有聚合性液晶化合物的聚合性液晶组合物设为原料的一部分,可获得正面对比度高的带有基材的液晶聚合膜。