



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107033076 B

(45) 授权公告日 2021.11.02

(21) 申请号 201611190598.0

C07D 277/82 (2006.01)

(22) 申请日 2016.12.20

C07D 409/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07D 409/14 (2006.01)

申请公布号 CN 107033076 A

C09K 19/34 (2006.01)

(43) 申请公布日 2017.08.11

C09K 19/46 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 222/22 (2006.01)

2015-248226 2015.12.21 JP

C08F 222/24 (2006.01)

(73) 专利权人 捷恩智株式会社

G02B 5/30 (2006.01)

地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1
号(邮递区号:100-8105)

G02F 1/1334 (2006.01)

专利权人 捷恩智石油化学株式会社

(72) 发明人 大槻大辅

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205

CN 1950350 A, 2007.04.18

代理人 彭雪瑞 臧建明

CN 103221400 A, 2013.07.24

(51) Int. Cl.

CN 103492363 A, 2014.01.01

C07D 215/32 (2006.01)

CN 103984207 A, 2014.08.13

C07D 241/38 (2006.01)

CN 103725291 A, 2014.04.16

C07D 241/42 (2006.01)

CN 104379554 A, 2015.02.25

C07D 277/66 (2006.01)

杨清传 等. 二种新型有侧向取代基液晶化
合物结构及性质.《物料化学学报》.1993,第9卷
(第6期),第795-801页.

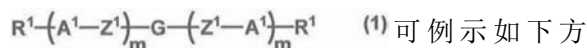
审查员 王化邦

权利要求书3页 说明书44页

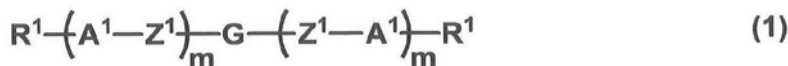
(54) 发明名称

聚合性液晶化合物、组合物、其液晶聚合膜
类及其制造方法及它们的用途

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种能够控制波长
分散特性的聚合性液晶化合物、组合物、其液晶
聚合膜类及其制造方法及它们的用途。聚合性液
晶化合物由式(1)所表示。式:式(1)中,G为包含喹啉骨架、异喹啉骨架、喹
噁啉骨架或喹唑啉骨架的基,A¹为1,4-亚苯基或
1,4-亚环己基,Z¹为连结基,m为0~3的整数,R¹
为包含聚合性基的基。

1. 一种式 (1) 所表示的聚合性液晶化合物, 其特征在于:



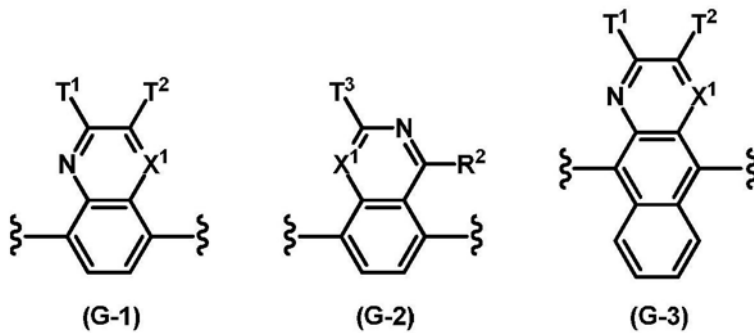
式 (1) 中,

A^1 独立地为 1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基、吡啶-2,5-二基或萘-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、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 的烷酰基所取代;

Z^1 独立地为单键、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=C(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)=N-$ 、 $-N=N-$ 或 $-C\equiv C-$;

m 分别独立地为 0~3 的整数, 其中, 至少一个 m 并非为 0;

G 为式 (G-1)、式 (G-2) 或式 (G-3) 中记载的基;



式 (G-1)、式 (G-2) 及式 (G-3) 中,

X^1 为 $-C(R^3)=$ 或 $-N=$, 此处, R^3 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数 1~12 的烷基或苯基;

T^1 、 T^2 及 T^3 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数 1~12 的烷基、碳数 1~12 的烷氧基、碳数 1~12 的烷氧基羰基、碳数 1~12 的烷酰基或 π 电子数为 6~18 的芳香环, 所述烷基、烷氧基、烷氧基羰基及烷酰基中, 至少一个 $-CH_2-$ 可经 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$ 所取代, 另外, T^1 与 T^2 也可彼此键结而形成环, R^2 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数 1~12 的烷基或苯基;

R^1 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氧基、碳数 1~12 的烷基、碳数 1~12 的烷氧基、碳数 2~12 的烯基、碳数 1~12 的烷基酯或式 (2) 所表示的基, 其中, R^1 的至少一个为式 (2) 所表示的基;

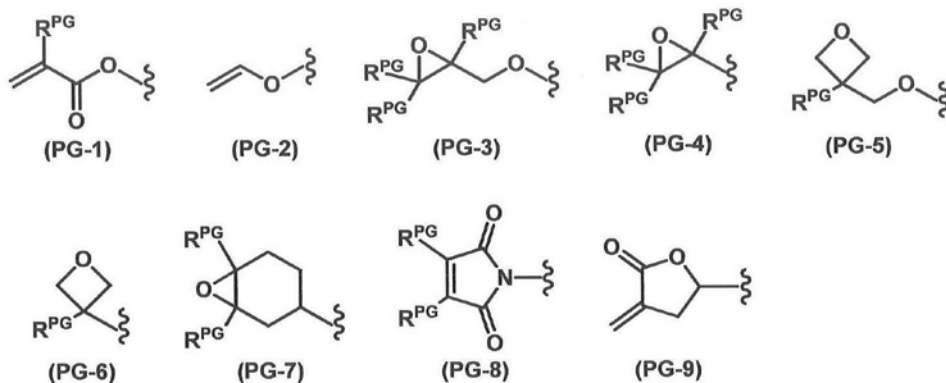


式 (2) 中,

Y^1 为单键、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-OCOO-$;

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 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 所取代;

PG 为式 (PG-1)~式 (PG-9) 的任一者所表示的聚合性基;



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

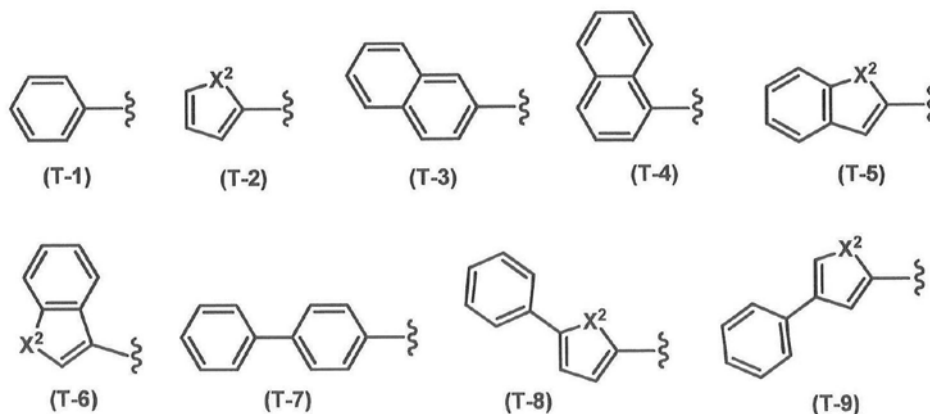
2. 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于:

A^1 独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基或1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基, 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的烷氧基羰基或碳数1~5的烷酰基所取代;

Z^1 独立地为单键、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 或 $-COOCH_2CH_2-$ 。

3. 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于: R^1 均为式 (2) 所表示的基。

4. 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于: 式 (G-1) 或式 (G-2) 中, T^1 及 T^2 的至少任一者以及 T^3 为式 (T-1) ~ 式 (T-9) 中记载的任一芳香环;



式 (T-1) ~ 式 (T-9) 中, X^2 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^4-$, 此处, R^4 为氢、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷酰基或苯基, 至少一个 $-CH=$ 可取代为 $-N=$, 至少一个氢可经氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟乙酰基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷基酯或碳数1~5的烷酰基所取代。

5. 根据权利要求1或4所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于: 式 (G-1) 中, T^1 及 T^2 彼此键结而形成环, 所述环结构为5元环、6元环或包含5元环与6元环的组合物。

6. 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于: PG为式 (PG-1) 所表示的聚合性基, R^{PG} 为氢或甲基。

7. 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于: A^1 中的至少一个为1,4-亚环己基。

8. 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物, 其特征在于: Z^1 中的至少一个为-

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 或 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$, m 为2。

9. 一种聚合性液晶组合物, 其特征在于: 含有至少一种根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物。

10. 一种聚合性液晶组合物, 其特征在于: 根据权利要求1所述的聚合性液晶化合物的含量的合计为4重量%~50重量%。

11. 一种液晶聚合膜类, 其特征在于: 是使根据权利要求9所述的聚合性液晶组合物聚合而成。

12. 根据权利要求11所述的液晶聚合膜类, 其特征在于: 液晶聚合膜满足 $\Delta n(450) / \Delta n(550) \leq 1.05$ 且 $\Delta n(650) / \Delta n(550) \geq 0.97$ 的条件。

13. 一种光学各向异性膜, 其特征在于: 具有液晶分子的相同的取向状态进行固定化的根据权利要求11所述的液晶聚合膜类。

14. 一种偏振片, 其特征在于: 具有根据权利要求11所述的液晶聚合膜类。

15. 一种显示元件, 其特征在于: 具有根据权利要求11所述的液晶聚合膜类。

16. 一种显示元件, 其特征在于: 具有根据权利要求14所述的偏振片。

17. 一种带有基材的液晶聚合膜的制造方法, 其特征在于: 包括将根据权利要求9所述的聚合性液晶组合物涂布于基材, 并将聚合性液晶组合物聚合的步骤。

18. 一种带有基材的液晶聚合膜的制造方法, 其特征在于: 包括将根据权利要求9所述的聚合性液晶组合物涂布于基材, 并在加热处理后, 照射光而使其硬化的步骤。

聚合性液晶化合物、组合物、其液晶聚合膜类及其制造方法及它们的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有喹啉骨架、异喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架的聚合性液晶化合物、包含所述化合物的聚合性液晶组合物、以及由所述组合物获得的液晶聚合膜类以及它们的用途。

背景技术

[0002] 具有平行(homogeneous)取向的相位差膜例如可通过与1/2波长板、1/4波长板或具有其他光学功能的膜加以组合,来用作复合相位差板、圆偏振片(参照专利文献1)。

[0003] 具有垂直(homeotropic)取向的相位差膜的光轴的方向在 n_z 方向,且光轴方向的折射率大于其正交的方向的折射率,因此在折射率椭球体中分类为正型C-板。所述正型C-板可通过与具有其他光学功能的膜加以组合,而应用于所谓共面切换(In-Plane Switching, IPS)模式等水平取向的液晶模式的光学补偿,例如偏振片的视场角特性的改善(非专利文献1~非专利文献3、专利文献2及专利文献3)。

[0004] 相位差膜所必需的光学特性根据用途或目的而不同,因此开发出多种聚合性液晶化合物作为所使用的化合物。另外,由于单独时难以控制所述的各项异性或取向特性的情况多,因此与多种化合物加以组合而用作聚合性液晶组合物。

[0005] 此种聚合性液晶组合物出于调节涂布性的目的等,而溶解于有机溶剂中来用作墨水。使用聚合性液晶组合物来制造具有光学各项异性的膜时,使聚合性液晶化合物、光聚合引发剂、表面活性剂等溶解于有机溶剂中来制备溶液粘度、流平性等经调整的墨水。将所述墨水涂布于基材,使溶剂干燥,使聚合性液晶组合物在基材上取向。此时,若使用实施了取向处理的基材,则容易获得均匀的取向状态。继而照射紫外线而使其聚合,将取向状态固定化。通常,将溶剂干燥去除直至进行聚合为止的工艺是在室温下进行,在此期间必须在结晶等不会析出的情况下保持均匀的液晶状态。因此,聚合性液晶化合物必需与其他化合物的良好相容性或在有机溶剂中的高溶解性。考虑到环境负荷或对人体的影响,优选使用安全性高的有机溶剂。关于聚合性液晶组合物,要求在溶剂去除后长时间维持室温附近的液晶相。

[0006] 除此以外,由所述聚合性液晶组合物获得的聚合体除了光学各项异性的特性以外,还要求透明性高、机械强度高、对基材的密接性高、收缩性低、耐热性高、耐化学品性高等特性。

[0007] 由棒状分子形成的光学各项异性层中,通常,各项异性分子的异常折射率及通常折射率随着波长变大而减小。此时,较通常折射率而言,异常折射率对波长的折射率变化率大,因此双折射率伴随应用波长变大而减小。另一方面,在液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)等显示器件中,光源为包含380nm-800nm左右的波长的光的白色光,但在使用通常的光学各项异性层来设计 $1/2\lambda$ 或 $1/4\lambda$ 板等并应用的情况下,通过所述波长分散特性,而越远离中心波长,则越产生相位差的偏移。由于伴随相位差的偏移而偏振状态发生变化,

故而引起光成为有色等问题。为了防止这些问题,必须为了成为在各波长下设计的相位差而控制波长分散特性。要求具有低正波长分散特性的材料或伴随波长变大而双折射率变大的材料。

[0008] 近年来,已知在有机电致发光(Electroluminescence,EL)显示器(有机发光显示器(Organic Light Emitting Display,OLED))中,以防止外光反射为目的而在视认侧使用包含1/4波长板与偏振器的圆偏振片(专利文献4)。在此种用途中,由波长分散特性所引起的相位差的偏移也会使偏振状态变化。因此,产生无法获得对可见区域的总波长有效地进行抗反射的功能的问题,故要求具有逆波长分散特性的材料。

[0009] 作为获得具有逆波长分散特性的光学各向异性层的方法,提出了将两片相位差层在取向轴的方向上分别形成角度而积层的方法(专利文献5及专利文献6)。但是,此种积层体中,需要两片相位差层、且需要调节两片相位差层的各向异性的角度。存在如下问题:用以形成积层体的制造上的繁杂度或光学各向异性层的膜厚变厚等。

[0010] 近年来,为了解决所述问题,要求在不积层的条件下具有逆波长分散特性的光学各向异性层。提出了具有逆波长分散特性的聚合性液晶性化合物(专利文献7~专利文献11)。

[0011] 然而,专利文献7记载的化合物的双折射率低,因此为了获得所需的相位差而需要使膜厚变厚。另外,由于纵横比小而难以控制取向均匀性。进而,由于合成路径长而难以制造。这些问题令人担忧。专利文献8~专利文献11中记载的化合物的液晶相的温度范围或透明点高,因此需要一边加温一边照射紫外线来进行聚合等繁杂的步骤。另外,专利文献7~专利文献11中记载的化合物总体而言对有机溶剂的溶解性低,且在室温下的液晶相保持时间短,因此带有基材的液晶聚合膜的制造过程及其他阶段的操作困难。

[0012] [现有技术文献]

[0013] [专利文献]

[0014] [专利文献1]日本专利特开2002-372623号公报

[0015] [专利文献2]国际公开第2005/38517号

[0016] [专利文献3]美国专利申请公开第2006/182900号说明书

[0017] [专利文献4]日本专利特开平8-321381号公报

[0018] [专利文献5]日本专利特开平10-68816号公报

[0019] [专利文献6]日本专利特开2001-4837号公报

[0020] [专利文献7]日本专利特表2010-522893号公报

[0021] [专利文献8]日本专利特开2009-179563号公报

[0022] [专利文献9]国际公开第2012/060011号

[0023] [专利文献10]日本专利特开2005-289980号公报

[0024] [专利文献11]日本专利特开2010-31223号公报

[0025] [非专利文献]

[0026] [非专利文献1]M.S.帕克(M.S.Park)等人,《反距离加权(Inverse Distance Weighting,IDW)》2004年FMC8-4

[0027] [非专利文献2]M.中田(M.Nakata)等人,《信息显示学会(Society for Information Display,SID)》2006年P-58

[0028] [非专利文献3]K.J.金姆(K.J.Kim)等人,《信息显示学会(Society for Information Display,SID)》2006年文摘(Digest)

发明内容

[0029] [发明所要解决的问题]

[0030] 本发明的问题之一在于提供一种成为正波长分散特性低的液晶聚合膜类的原料的聚合性液晶化合物、成为正波长分散特性低的液晶聚合膜类的原料的液晶组合物、正波长分散特性低的液晶聚合膜类、包含所述液晶聚合膜类的相位差膜、元件及所述元件的制造方法。

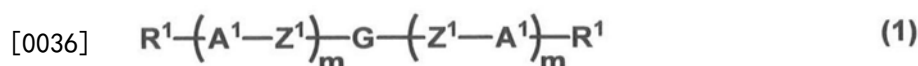
[0031] [解决问题的手段]

[0032] 发明人们发现以包含具有喹啉骨架、异喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架的特定的聚合性液晶化合物的聚合性液晶组合物为原料的带有基材的液晶聚合膜类的正波长分散特性低,从而完成了发明。

[0033] 本发明为下述的[1]至[20]。

[0034] [1]一种式(1)所表示的聚合性液晶化合物。

[0035] [化1]



[0037] (式(1)中,

[0038] A^1 独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基、吡啶-2,5-二基或萘-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、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的烷酰基所取代;

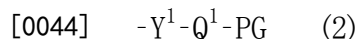
[0039] Z^1 独立地为单键、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=C(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)=N-$ 、 $-N=N-$ 或 $-C\equiv C-$;

[0040] m 分别独立地为0~3的整数,其中,至少一个 m 并非为0;

[0041] G 为具有喹啉骨架、异喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架,且 π 电子数为10~24的二价有机基;

[0042] R^1 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基、碳数1~12的烷基酯或式(2)所表示的基,其中, R^1 的至少一个为式(2)所表示的基。

[0043] [化2]



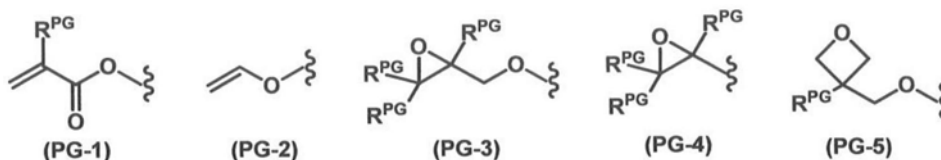
[0045] 式(2)中,

[0046] Y^1 为单键、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-OCOO-$;

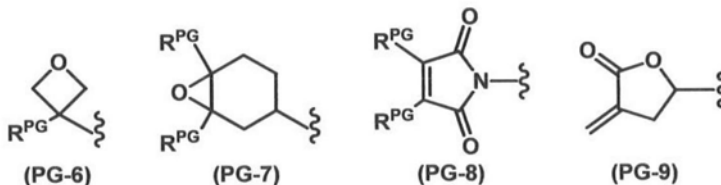
[0047] Q^1 为单键或碳数1~20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个 $-CH_2-$ 可经 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 所取代;

[0048] PG 为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的聚合性基)。

[0049] [化3]



[0050]

[0051] (式 (PG-1) ~ 式 (PG-9) 中, R^{PG} 独立地为氢、卤素、甲基、乙基或三氟甲基)。

[0052] [2] 根据[1]所述的聚合性液晶化合物, 其中,

[0053] G为(A)具有喹啉骨架, 且利用喹啉骨架各自的5位与8位连结的二价官能基;

[0054] (B)具有异喹啉骨架, 且利用异喹啉骨架各自的5位与8位连结的二价官能基;

[0055] (C)具有喹噁啉骨架, 且利用喹噁啉骨架各自的5位与8位连结的二价官能基; 或

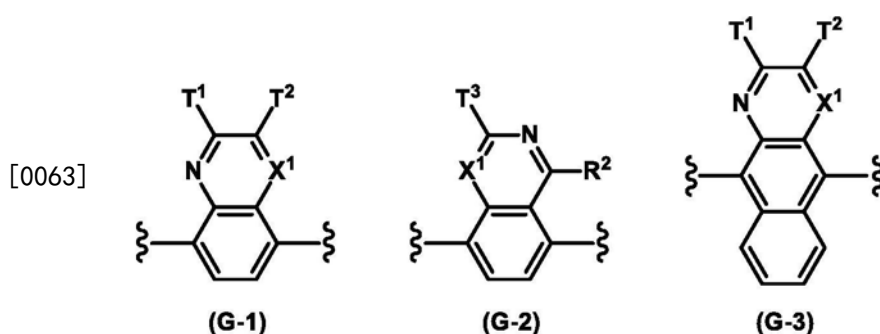
[0056] (D)具有喹唑啉骨架, 且利用喹唑啉骨架各自的5位与8位连结的二价官能基。

[0057] [3] 根据[1]所述的聚合性液晶化合物, 其中,

[0058] A^1 独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基或1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基, 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的烷氧基羰基或碳数1~5的烷酰基所取代;[0059] Z^1 独立地为单键、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 或 $-COOCH_2CH_2-$ 。[0060] [4] 根据[1]所述的聚合性液晶化合物, 其中, R^1 均为式(2)所表示的基。

[0061] [5] 根据[1]所述的聚合性液晶化合物, 其中, G为式(G-1)、式(G-2)或式(G-3)中记载的基。

[0062] [化4]



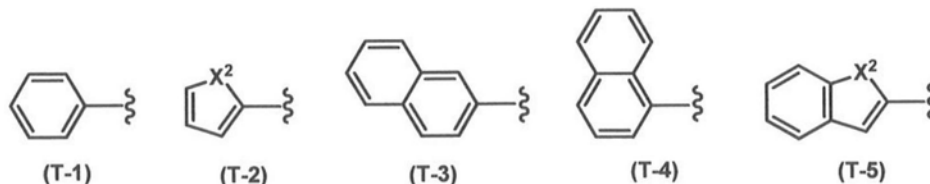
[0064] (式 (G-1)、式 (G-2) 及式 (G-3) 中,

[0065] X^1 为 $-C(R^3)=$ 或 $-N=$, 此处, R^3 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数1~12的烷基或苯基;[0066] T^1 、 T^2 及 T^3 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷氧基羰基、碳数1~12的烷酰基或 π 电子数为6~18的芳香环, 所述烷基、烷氧基、烷氧基羰基及烷酰基中, 至少一个 $-CH_2-$ 可经 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$ 所取代, 另外,

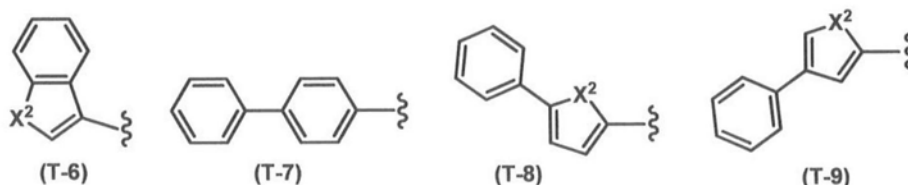
T^1 与 T^2 也可彼此键结而形成环, R^2 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数1~12的烷基或苯基)。

[0067] [6]根据[5]所述的聚合性液晶化合物,其中,式(G-1)或式(G-2)中, T^1 及 T^2 的至少一者以及 T^3 为式(T-1)~式(T-9)中记载的任一芳香环。

[0068] [化5]



[0069]



[0070] (式(T-1)~式(T-9)中, X^2 为-O-、-S-或- NR^4 -,此处, R^4 为氢、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷酰基或苯基,至少一个-CH=可取代为-N=,至少一个氢可经氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟乙酰基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷基酯或碳数1~5的烷酰基所取代)。

[0071] [7]根据[5]所述的聚合性液晶化合物,其中,式(G-1)中, T^1 及 T^2 彼此键结而形成环,所述环结构为5元环、6元环或包含5元环与6元环的组合的稠环。

[0072] [8]根据[1]所述的聚合性液晶化合物,其中,PG为式(PG-1)所表示的聚合性基, R^{PG} 为氢或甲基。

[0073] [9]根据[1]所述的聚合性液晶化合物,其中, A^1 中的至少一个为1,4-亚环己基。

[0074] [10]根据[1]所述的聚合性液晶化合物,其中, Z^1 中的至少一个为- CH_2CH_2COO -或- $OCOCH_2CH_2$ -, m 为2。

[0075] [11]一种聚合性液晶组合物,其含有至少一种根据[1]所述的聚合性液晶化合物。

[0076] [12]根据[11]所述的聚合性液晶组合物,其中,根据[1]至[9]中任一项所述的聚合性液晶化合物的含量的合计为4重量%~50重量%。

[0077] [13]一种液晶聚合膜类,其是使根据[11]或[12]所述的聚合性液晶组合物聚合而成。

[0078] [14]根据[13]所述的液晶聚合膜类,其中,液晶聚合膜满足 $\Delta n(450)/\Delta n(550) \leq 1.05$ 且 $\Delta n(650)/\Delta n(550) \geq 0.97$ 的条件。

[0079] [15]一种光学各向异性膜,其具有液晶分子的相同的取向状态进行固定化的根据[13]所述的液晶聚合膜类。

[0080] [16]一种偏振片,其具有根据[13]所述的液晶聚合膜类。

[0081] [17]一种显示元件,其具有根据[13]所述的液晶聚合膜类。

[0082] [18]一种显示元件,其具有根据[16]所述的偏振片。

[0083] [19]一种带有基材的液晶聚合膜的制造方法,其包括将根据[11]所述的聚合性液晶组合物涂布于基材,并将聚合性液晶组合物聚合的步骤。

[0084] [20]一种带有基材的液晶聚合膜的制造方法,其包括将根据[11]所述的聚合性液晶组合物涂布于基材,并在加热处理后,照射光而使其硬化的步骤。

[0085] [发明的效果]

[0086] 通过本发明,可实现下述效果。

[0087] (A)液晶显示器等光学器件中,对应于从光学器件的光源释放出的光的波长的偏振状态的变化得到抑制,且实现所意图达到的色相;

[0088] (B)有机EL显示器等光学器件中,对可见区域的总波长的光有效地进行抗反射的功能;

[0089] (C)可供于所述(A)及(B)的液晶聚合膜的原料与有机溶媒的相容性高,因此使带有基材的液晶聚合膜的制造过程及其他阶段的操作容易;或

[0090] (D)可供于所述(A)及(B)的液晶聚合膜的原料在室温下的液晶相保持时间长,因此使带有基材的液晶聚合膜的制造过程及其他阶段的操作容易。

具体实施方式

[0091] 本发明中,所谓“波长分散特性”是指可见光区域的各波长下的带有基材的液晶聚合膜的双折射率的分布。

[0092] 本发明中,所谓“正波长分散特性”是指伴随可见光区域的波长的增加而带有基材的液晶聚合膜的延迟的减少大。

[0093] 本发明中,所谓“低正波长分散特性”是指伴随可见光区域的波长的增加而带有基材的液晶聚合膜的延迟的减少低、或伴随可见光区域的波长的增加而带有基材的液晶聚合膜的延迟增加。

[0094] 本发明中,“ Δn ”是带有基材的液晶聚合膜的双折射率。

[0095] 本发明中,所谓“ $\Delta n(550)$ ”是波长550nm下的 Δn 。

[0096] 本发明中,所谓“ Re ”是延迟,且为对常光的异常光的相位的迟缓。若将液晶聚合膜的厚度设为 d ,则由 $Re = \Delta n \cdot d$ 所表示。

[0097] 本发明中,所谓“ Re_{450} ”是对膜面垂直入射波长450nm的光时的延迟。

[0098] 本发明中,所谓“ Re_{550} ”是对膜面垂直入射波长550nm的光时的延迟。

[0099] 本发明中,所谓“ Re_{650} ”是对膜面垂直入射波长650nm的光时的延迟。

[0100] 本发明中,所谓“芳香环”是具有包含稠环或环集合(ring assemblies)的环结构者,且是通过价电子的非定域化而较假定价电子的定域化时能量性成为更稳定的状态的官能基。所述官能基还包含具有氧原子、氮原子或硫原子者。

[0101] 本发明中,有机化合物的所谓“ π 电子数”是视作有机化合物的价电子定域化而表示的、利用有机化合物的价标的结构式中,{利用有机化合物的价标的结构式中的双键的个数} $\times 2$ 所计算的数。

[0102] 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是文字列、数字、符号等。

[0103] 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。

[0104] 本发明中,所谓“聚合性基”是如下官能基,所述官能基对化合物赋予通过光、热、

催化剂及其他方法进行聚合而变为含有更大分子量的化合物的能力。

[0105] 本发明中,所谓“聚合性化合物”是如下化合物,所述化合物具有通过光、热、催化剂及其他方法进行聚合而变为含有更大分子量的化合物的能力。

[0106] 本发明中,所谓“聚合性液晶化合物”是为液晶化合物且聚合性化合物者。

[0107] 本发明中,所谓“单官能化合物”是具有一个如下官能基的化合物,所述官能基具有通过光、热、催化剂及其他方法而变化为含有更大分子量的高分子的能力。

[0108] 本发明中,所谓“多官能化合物”是具有多个如下官能基的化合物,所述官能基具有通过光、热、催化剂及其他方法而变化为含有更大分子量的高分子的能力。

[0109] 本发明中,所谓“X官能化合物”是具有X个如下官能基的化合物,所述官能基具有通过光、热、催化剂及其他方法而变化为含有更大分子量的高分子的能力。此处,“X官能化合物”中的X为整数。

[0110] 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以及包含“聚合性液晶化合物”的组合物。

[0111] 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的部分。

[0112] 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。

[0113] 本发明中,所谓“液晶聚合膜类”是指“液晶聚合膜”及“带有基材的液晶聚合膜”的总称。

[0114] 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,且为主要利用于光学元件中者。

[0115] 本发明中,所谓“膜面”是指涂布有聚合性液晶组合物的聚合性液晶组合物与空气的面。

[0116] 本发明中,所谓“倾斜角”是液晶分子的取向方向与基材的面之间的角度。

[0117] 本发明中,所谓“平行取向”是倾斜角为0度至5度的取向。

[0118] 本发明中,所谓“垂直取向”是倾斜角为85度至90度的取向。

[0119] 本发明中,所谓“倾斜取向”是指随着液晶分子远离基材,而液晶分子的长轴的取向方向从相对于基材平行而上升为垂直的状态。

[0120] 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,且随着远离基材,而以基材表面的垂线为轴呈阶梯状扭转的状态。

[0121] 本发明中,所谓“固定化”是指通过聚合而液晶化合物的取向变得不动。

[0122] 本发明中,所谓“室温”是指15℃至35℃。

[0123] 本发明中,所谓“NI点”是从向列相向各向同性液体的转变温度。

[0124] 化学式中,在构成环的碳原子间的价标与表示官能基的价标交叉的情况下,在上述官能基的个数为0的情况下,表示并无所述官能基的取代。

[0125] 另外,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基。

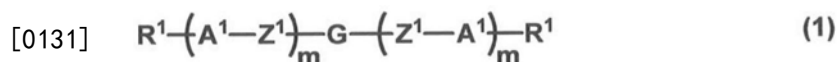
[0126] [化6]

[0127] 

[0128] 化合物(1)

[0129] 本发明的聚合性液晶组合物包含下述式(1)所表示的化合物。

[0130] [化7]



[0132] 化合物(1)的 A^1

[0133] 所述式(1)中, A^1 独立地为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基、吡啶-2,5-二基或萘-2,6-二基。

[0134] 化合物(1)中的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的烷酰基所取代。

[0135] 就防止混合化合物(1)与液晶化合物或有机溶媒时的相分离、诱导聚合性液晶组合物的液晶相及减低合成成本的观点而言,化合物(1)中的 A^1 优选为1,4-亚苯基、1,4-亚环己基或1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基。

[0136] 就液晶聚合膜类的正波长分散特性低的观点而言,成为所述液晶聚合膜类的原料的化合物(1)中的 A^1 优选为1,4-亚环己基。

[0137] 就液晶聚合膜类的双折射率大的观点而言,成为所述液晶聚合膜类的原料的化合物(1)中的 A^1 更优选为具有1,4-亚苯基骨架。

[0138] 就诱导聚合性液晶组合物的液晶相的观点而言,化合物(1)中的 A^1 更优选为在具有1,4-亚苯基骨架的情况下,不具有取代基。

[0139] 化合物(1)的 Z^1

[0140] 式(1)中, Z^1 独立地为单键、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=C(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)=N-$ 、 $-N=N-$ 或 $-C\equiv C-$ 。

[0141] 为了(A)诱导化合物(1)的液晶相及(B)减低化合物(1)的制造成本, Z^1 优选为单键、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 或 $-COOCH_2CH_2-$ 。

[0142] 为了防止在与液晶化合物或有机溶媒混合时所产生的相分离, Z^1 中的至少一个优选为 $-CH_2CH_2COO-$ 或 $-OCOCH_2CH_2-$ 。

[0143] 为了使包含化合物(1)的聚合性液晶组合物的透明点降低, Z^1 中的至少一个优选为 $-CH_2CH_2COO-$ 或 $-OCOCH_2CH_2-$ 。

[0144] 为了抑制包含化合物(1)的组合物中的再结晶的产生, Z^1 中的至少一个优选为 $-CH_2CH_2COO-$ 或 $-OCOCH_2CH_2-$ 。

[0145] 化合物(1)的G

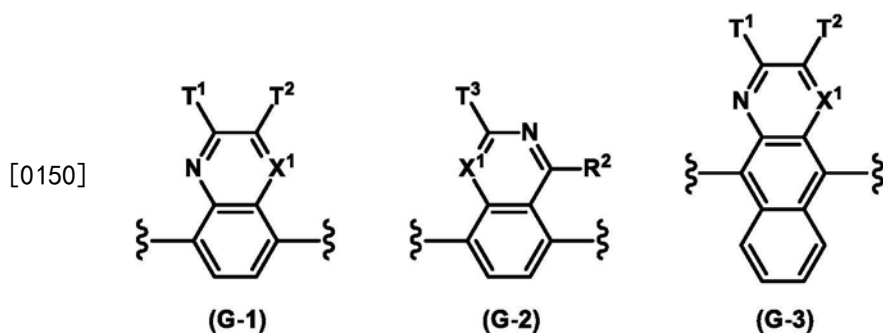
[0146] G为具有喹啉骨架、异喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架,且 π 电子数为10~24的二价有机基。

[0147] 就液晶聚合膜类的低正波长分散特性的观点而言,成为所述液晶聚合膜类的原料的化合物(1)的G优选为式(G-1)至式(G-3)中记载的基。

[0148] 以诱导聚合性液晶组合物的液晶相为目的,成为液晶聚合膜类的原料的化合物

(1)的G优选为式(G-1)至式(G-3)中记载的基。

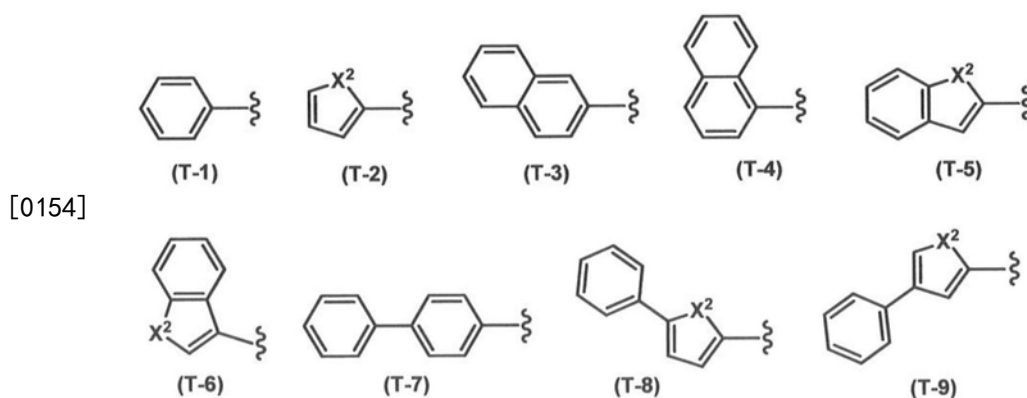
[0149] [化8]



[0151] (式(G-1)至式(G-3)中, X^1 为 $-C(R^3)=$ 或 $-N=$, 此处, R^3 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数1~12的烷基或苯基; T^1 、 T^2 及 T^3 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数1~12的烷氧基羰基、碳数1~12的烷酰基或 π 电子数为6~18的芳香环, 所述烷基、所述烷氧基、所述烷氧基羰基及所述烷酰基中, 至少一个 $-CH_2-$ 可经 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-S-$ 所取代, T^1 中的任意的原子与 T^2 中的任意的原子可形成化学键而成为环, R^2 独立地为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳数1~12的烷基或苯基)。

[0152] 以诱导包含化合物(1)的聚合性液晶组合物的液晶相、防止混合液晶化合物或有机溶媒时的相分离及将化合物(1)作为原料的液晶聚合膜类的低正波长分散特性为目的, 优选为式(G-1)及式(G-2)中, T^1 及 T^2 的至少任一者及 T^3 为式(T-1)~式(T-9)中记载的任一芳香环。

[0153] [化9]



[0155] (式(T-1)~式(T-9)中, X^2 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^4-$, 此处, R^4 为氢、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷酰基或苯基, 至少一个 $-CH=$ 可取代为 $-N=$, 至少一个氢可经氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟乙酰基、碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基、碳数1~5的烷基酯或碳数1~5的烷酰基所取代)

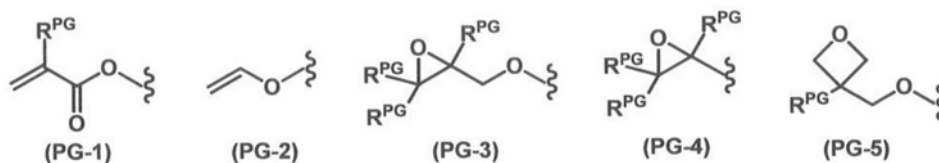
[0156] 化合物(1)的 R^1

[0157] 化合物(1)中的一个 R^1 为式(2)所表示的基。化合物(1)中的另一个 R^1 为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳数1~12的烷基、碳数1~12的烷氧基、碳数2~12的烯基、碳数1~12的烷基酯或式(2)所表示的基。

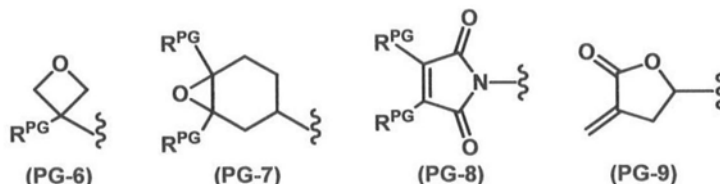
[0158] [化10]

[0159] $-Y^1-Q^1-PG$ (2)

[0160] (式(2)中, Y^1 为单键、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-; Q^1 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-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-所取代; PG为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基)。



[0161]



[0162] PG独立地为式(PG-1)~式(PG-9)的任一者所表示的官能基。

[0163] 式(PG-1)、式(PG-8)及式(PG-9)所表示的官能基邻接于烯烃而具有吸电子基, 因此为通过各种方法进行聚合而变化为含有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

[0164] 式(PG-2)所表示的官能基邻接于烯烃而具有供电子基, 因此为通过各种方法进行聚合而变化为含有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

[0165] 式(PG-3)~式(PG-7)所表示的官能基含有具有应变的氧杂环, 因此为通过各种方法进行聚合而变化为含有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

[0166] 因此, 式(PG-1)~式(PG-9)为聚合性基。化合物(1)具有至少一个聚合性基, 因此为聚合性化合物。

[0167] 化合物(1)中的式(PG-1)~式(PG-9)所表示的聚合性基根据膜的制造条件而选择最优选者。

[0168] 在利用光硬化来制作将化合物(1)作为原料的液晶聚合膜类的情况下, 就调整聚合速度、防止混合液晶化合物与有机溶媒时的相分离及降低合成成本的观点而言, 优选为具有式(PG-1)的化合物(1)。

[0169] 化合物(1)的m

[0170] 式(1)中, m独立地为0~3的整数。其中, m中的至少一个并非为0。

[0171] 就高液晶性的观点而言, 化合物(1)的m独立地优选为0~3的整数。

[0172] 就在混合化合物(1)与液晶化合物或有机溶媒时不易进行相分离的方面而言, 化合物(1)的m独立地优选为0~3的整数。

[0173] 为了诱导包含化合物(1)的聚合性液晶组合物的液晶相, 化合物(1)的m优选为2。为了防止在混合液晶化合物与有机溶媒时所产生的相分离, 化合物(1)的m优选为2。

[0174] 液晶化合物

[0175] 通常, 诱导液晶相的化合物为棒状或磁盘状。液晶化合物具有(A)多个的芳香环和/或脂肪环、以及(B)连结有这些环的亚烷基及其他的挠性的基的情况多。

[0176] 波长分散特性

[0177] 如劳伦茨-劳伦兹(Lorentz-Lorenz)式所示, 折射率的波长分散特性与物质的吸收波形有关系。在物质的光的吸收极大波长周边的区域中, 随着从长波长侧向吸收极大波

长接近,折射率急剧增加。所述折射率的急剧增加的波长区域被称为异常分散区域。

[0178] 化合物(1)中,具有多个共轭双键的刚性的杂环向短轴方向突出。喹啉环、异喹啉环、喹噁啉环或喹唑啉环等相当于所述杂环。所述杂环类具有充分数量的共轭双键,因此可吸收较在短轴方向所振荡的波长更长的光。因此,通过所述杂环可增大对于常光的波长的折射率变化率。

[0179] 化合物(1)在长轴方向具有无共轭双键或共轭双键数量少的官能基。环己烷环、环己烯环等相当于所述官能基。所述官能基不具有充分数量的共轭双键,因此只能吸收较在长轴方向所振荡的波长更短的光。由此,可减小对于异常光的波长的折射率变化率。

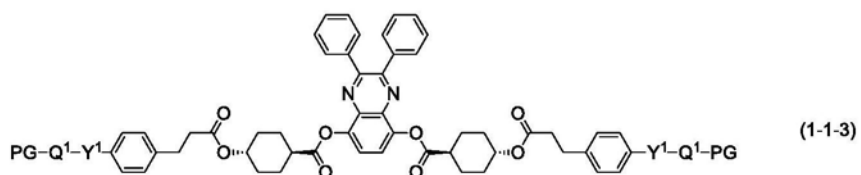
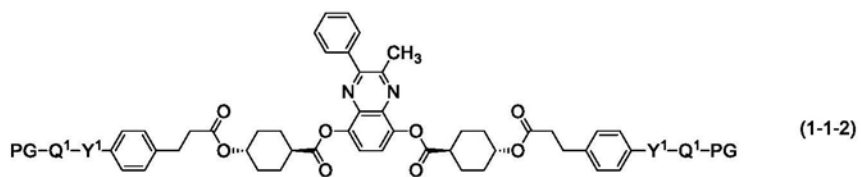
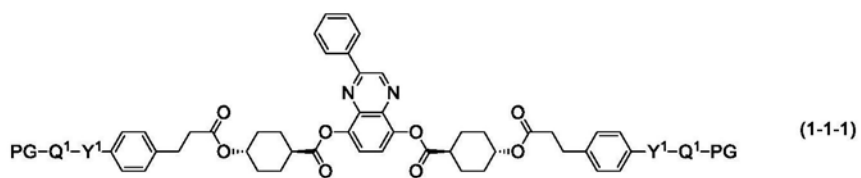
[0180] 通过所述官能基及所述杂环的效果,式(1)所表示的聚合性液晶化合物具有低正波长分散特性。

[0181] 化合物(1)即便在含有大量的聚合性液晶化合物的情况下,结晶也难以析出。化合物(1)的聚合性液晶组合物在去除溶媒后,结晶也难以析出。包含化合物(1)的聚合性液晶组合物在去除溶媒后,结晶也难以析出,因此容易制作取向缺陷“无”的液晶聚合膜类。

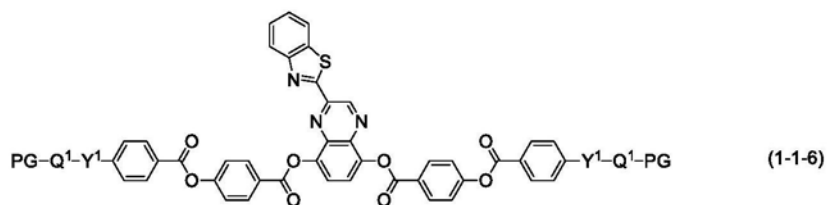
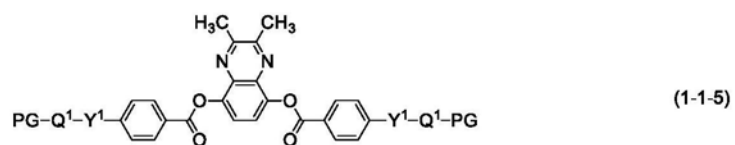
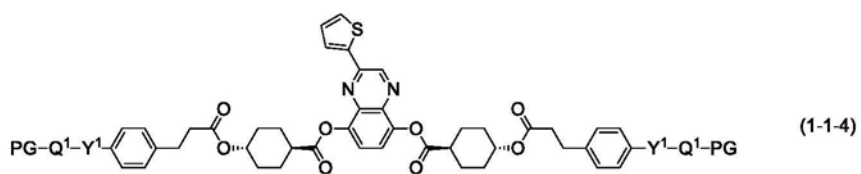
[0182] 因此,若将化合物(1)作为原料,则可制造 Re_{450}/Re_{550} 的值低且 Re_{650}/Re_{550} 的值高的相位差膜。即,可制造低正波长分散特性的液晶聚合膜类。

[0183] 以下示出化合物(1)的例子

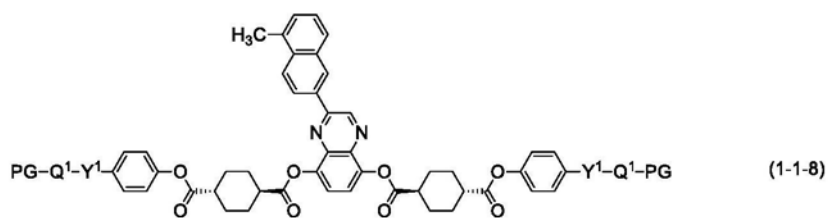
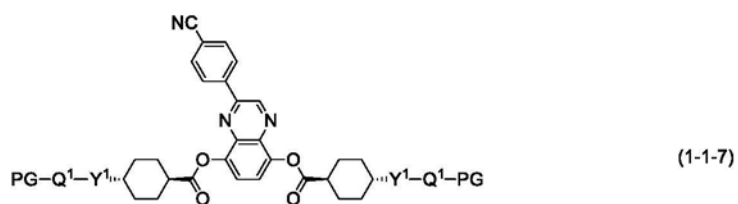
[0184] [化11]



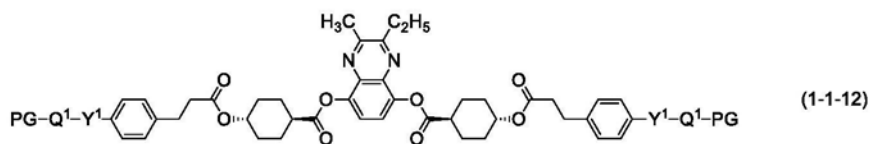
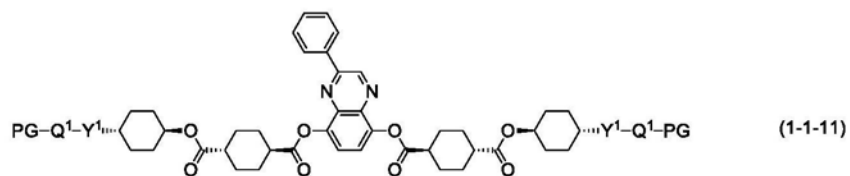
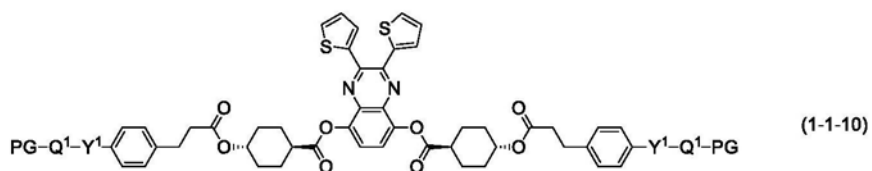
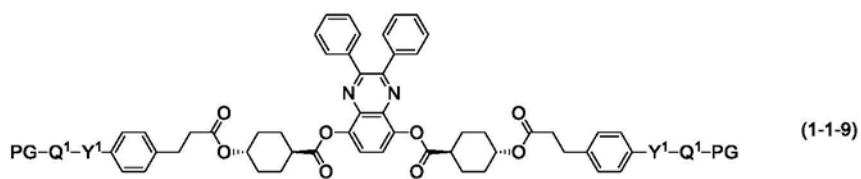
[0185]



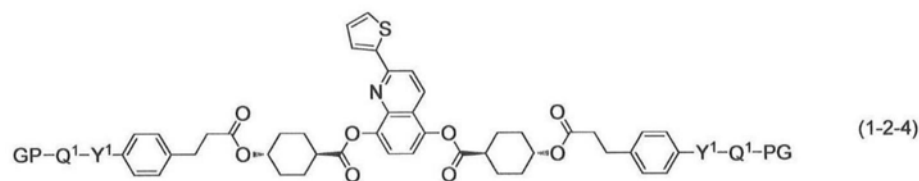
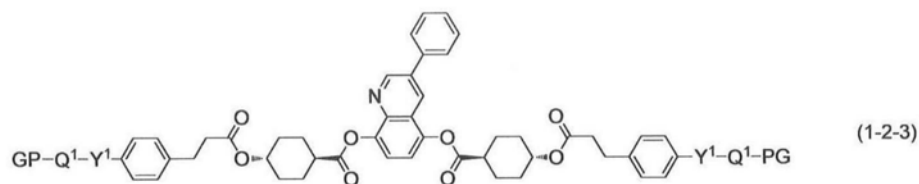
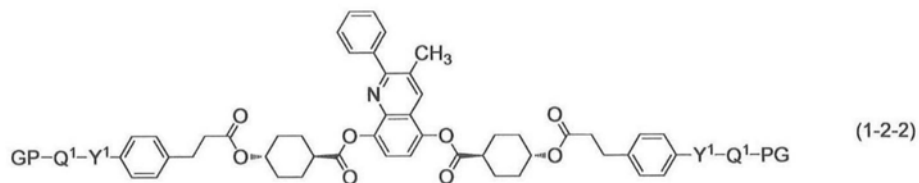
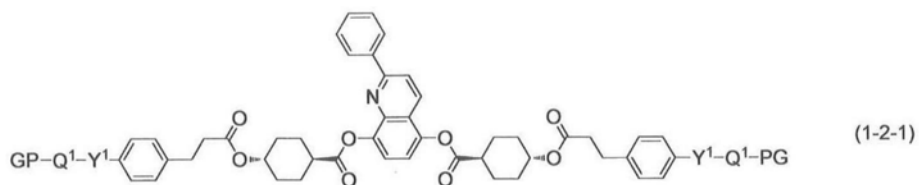
[0186] [化12]



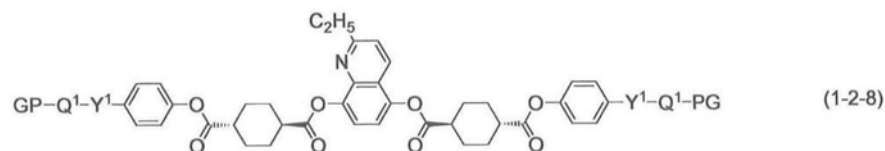
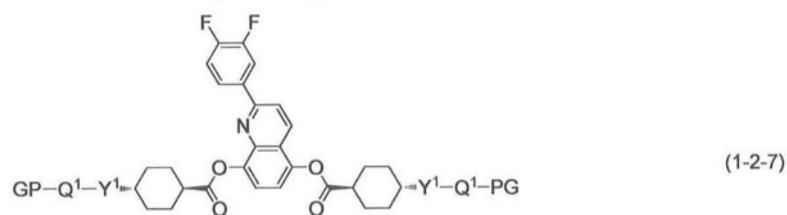
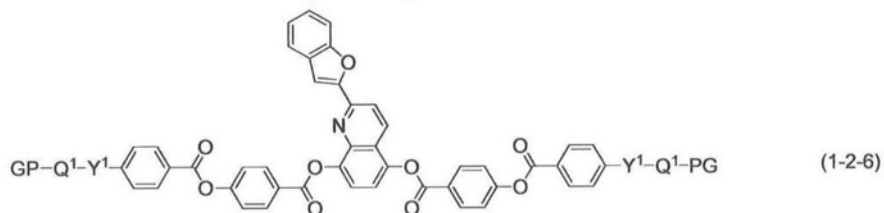
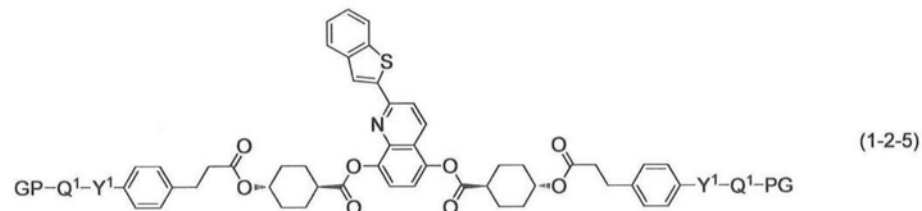
[0187]



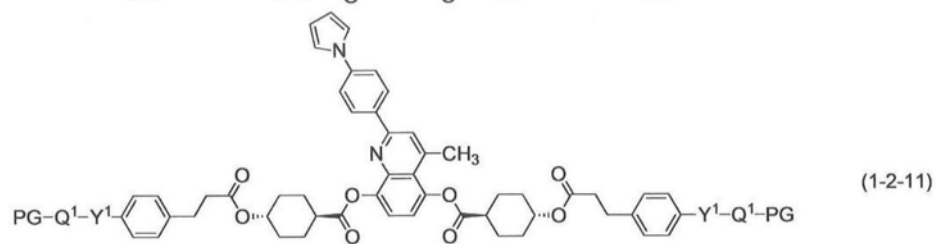
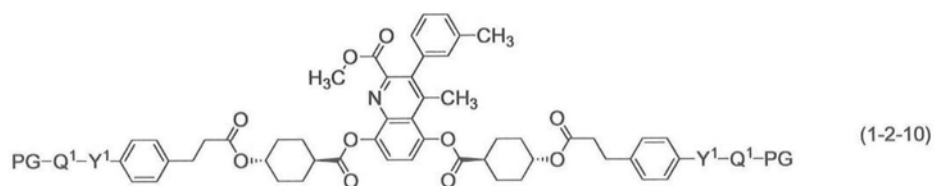
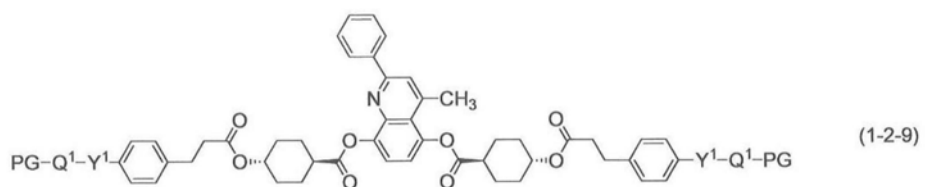
[0188] [化13]



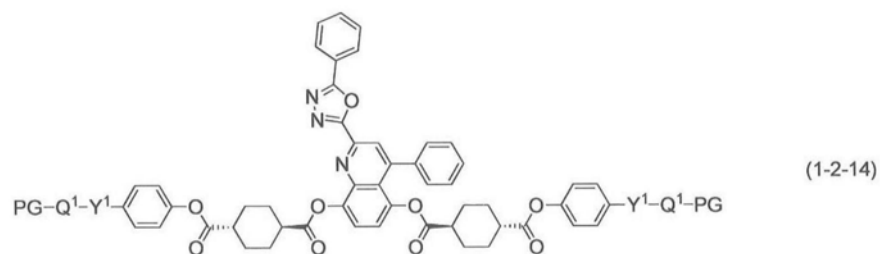
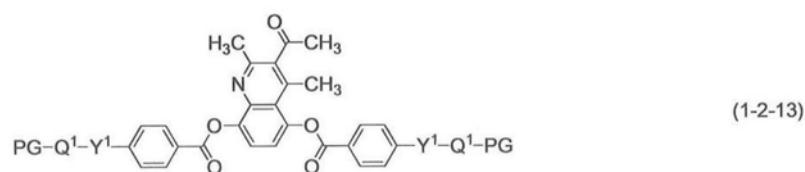
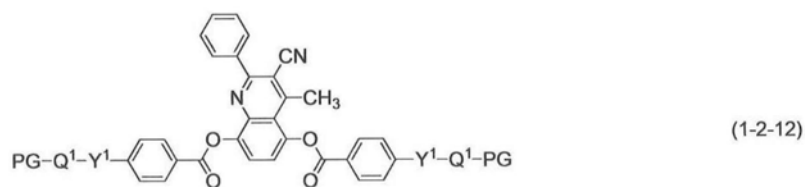
[0189]



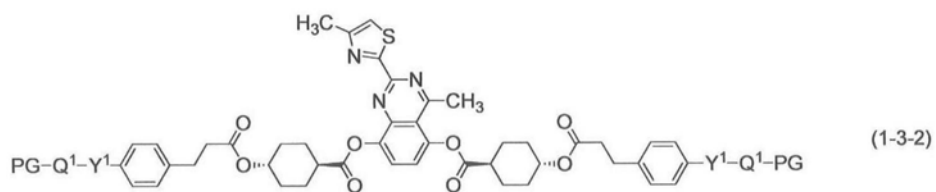
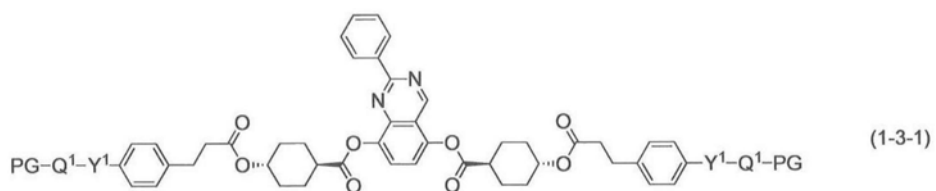
[0190] [化14]



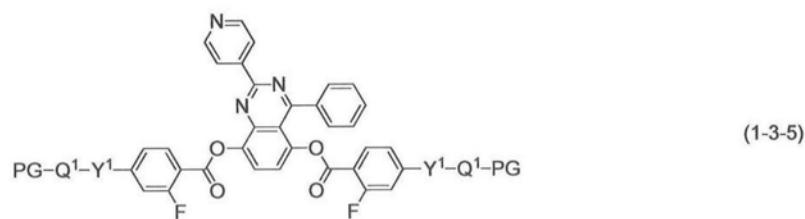
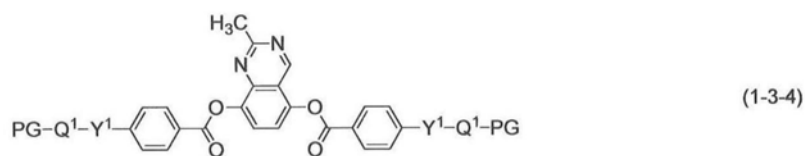
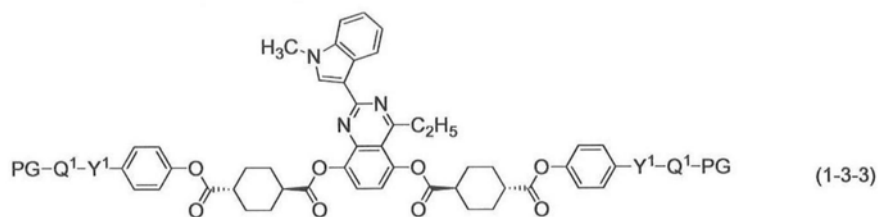
[0191]



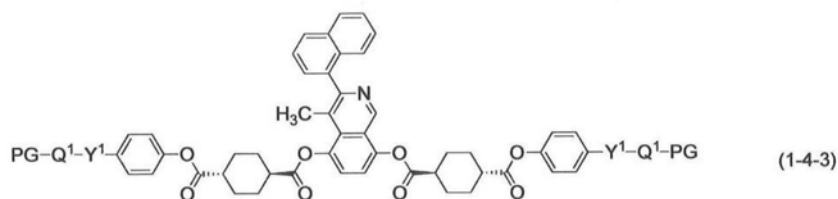
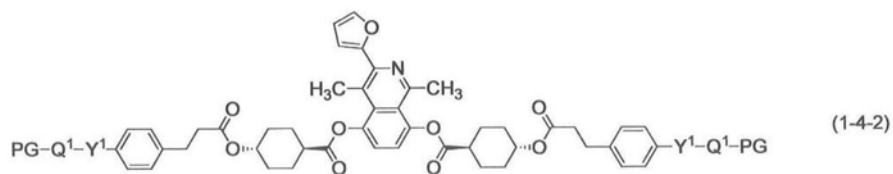
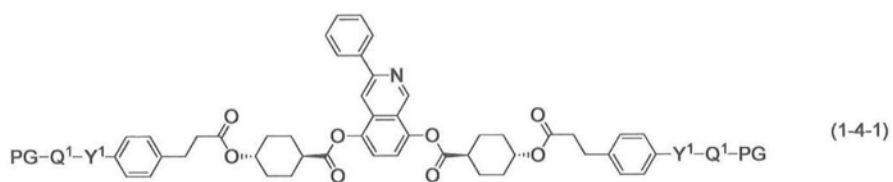
[0192] [化15]



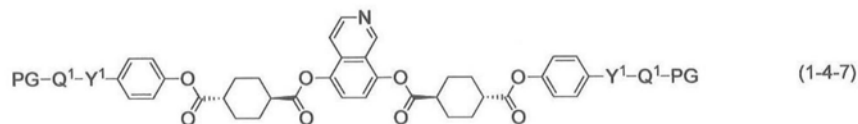
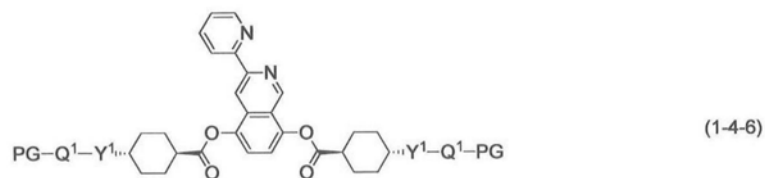
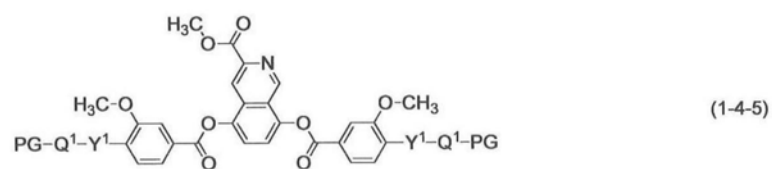
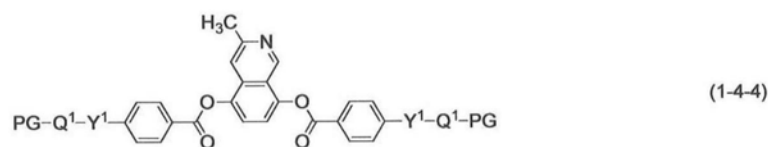
[0193]



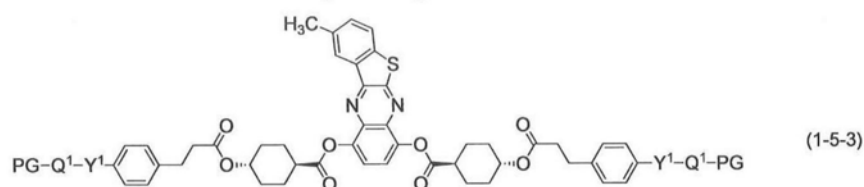
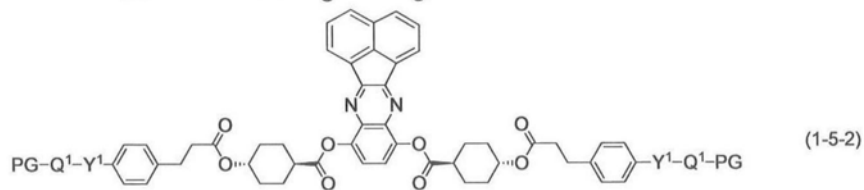
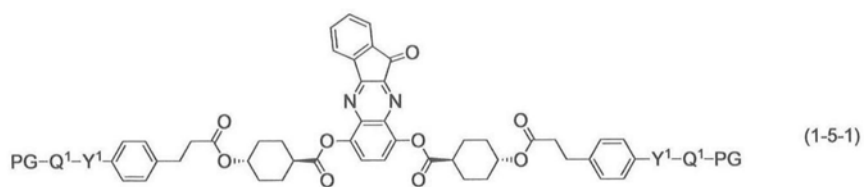
[0194] [化16]



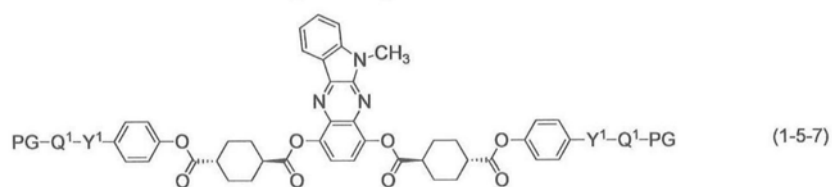
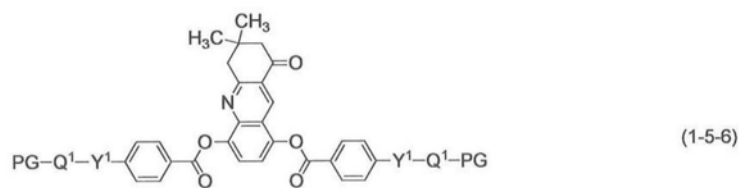
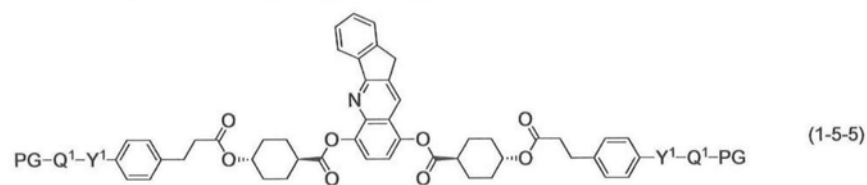
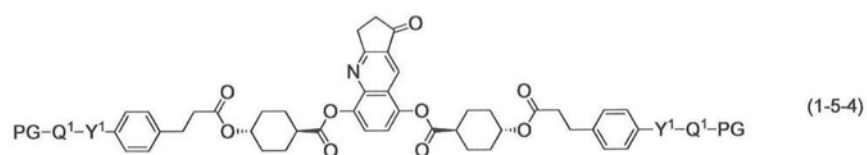
[0195]



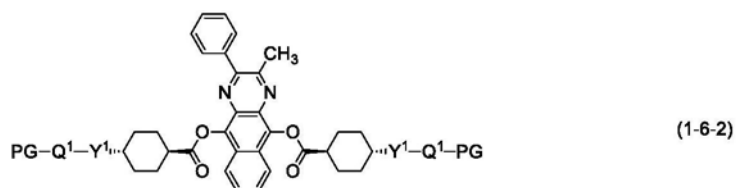
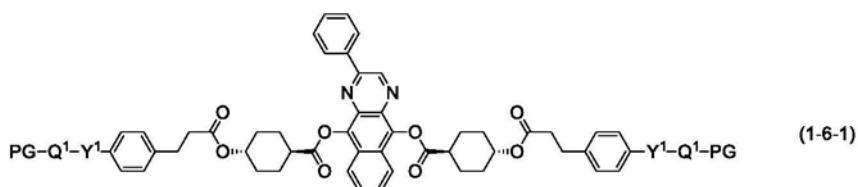
[0196] [化17]



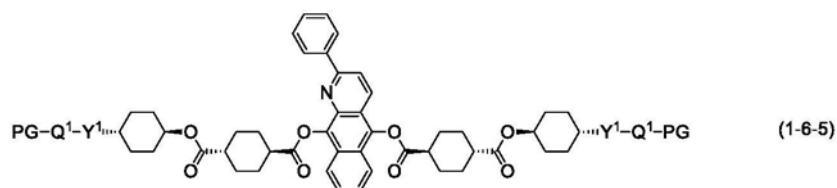
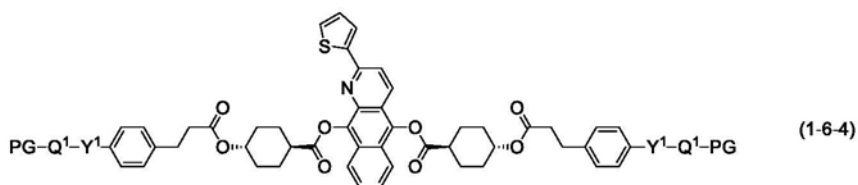
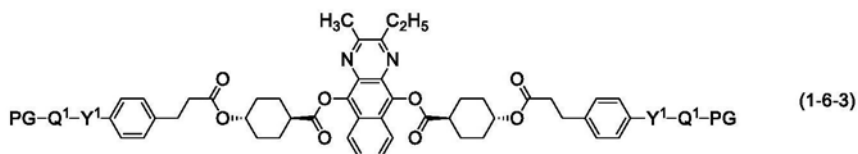
[0197]



[0198] [化18]



[0199]



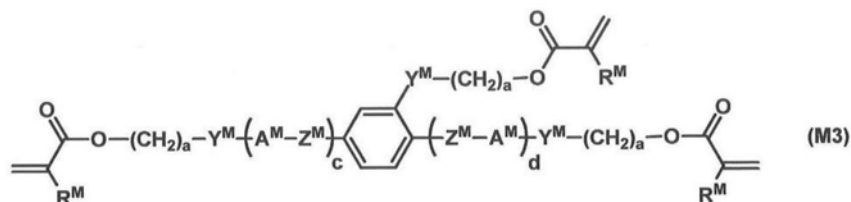
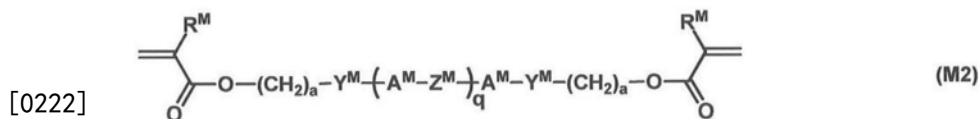
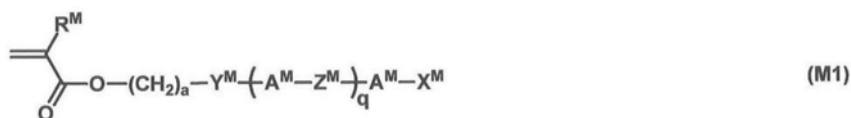
[0200] 式(1-1-1)~式(1-1-12)、式(1-2-1)~式(1-2-14)、式(1-3-1)~式(1-3-5)、式(1-4-1)~式(1-4-7)、式(1-5-1)~式(1-5-7)及式(1-6-1)~式(1-6-5)中, Y^1 独立地为单键、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-; Q^1 独立地为单键或碳数1~20的亚烷基, 所述亚烷基中, 至少一个-CH₂-可经-O-、-COO-或-OCO-所取代; PG独立地为所述式(PG-1)~式(PG-9)所表示的任一个聚合性基。

[0201] 化合物(1)的合成

[0202] 式(1)所表示的聚合性液晶化合物可通过将公知的有机合成化学的方法加以组合来合成。《侯本-怀尔》(Houben-Wyle, 有机化学方法(Methods of Organic Chemistry), 乔治-蒂姆出版社(Georg Thieme Verlag), 斯图加特(Stuttgart))、《有机合成》(Organic Syntheses, 约翰威立父子出版公司(John Wiley & Sons, Inc.))、《有机反应》(Organic Reactions, 约翰威立父子出版公司(John Wiley & Sons, Inc.))、《综合有机合成》(Comprehensive Organic Synthesis), 培格曼出版公司(Pergamon Press))及新实验化学讲座(丸善)等成书中记载有在起始物质中导入目标末端基、环及键结基的方法。

[0203] 在化合物(1)的G的结构具有喹噁啉骨架的情况下, 可经由邻亚苯基二胺衍生物与 α -酮醛类或 α -二酮类的缩合反应来合成化合物(1)。具体而言, 可经由下述式所表示的反应步骤来合成化合物(1)的中间体。

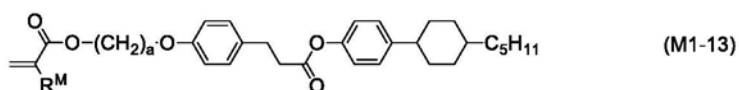
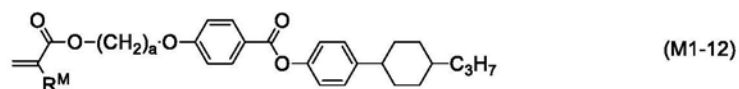
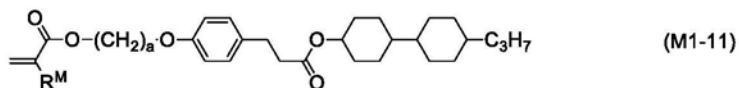
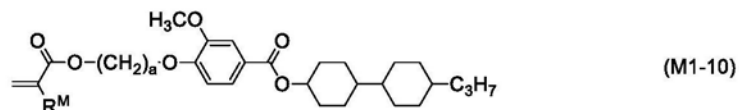
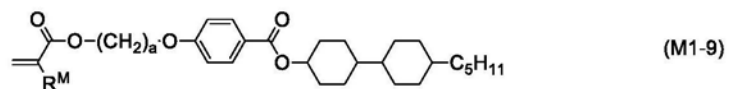
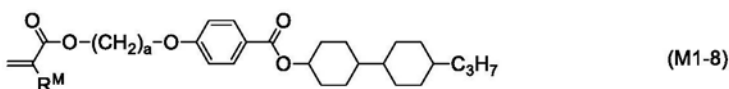
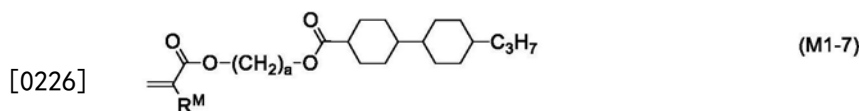
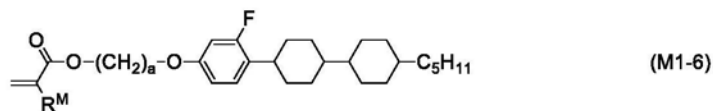
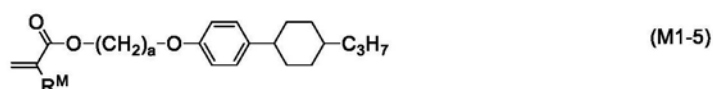
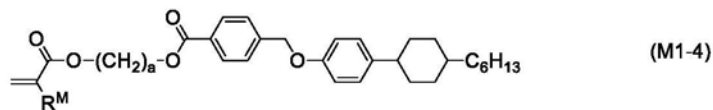
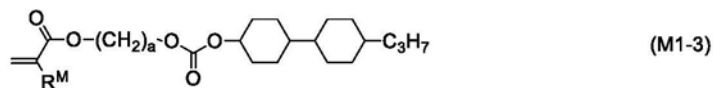
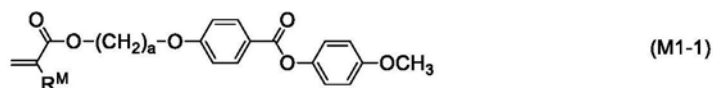
[0204] [化19]



[0223] 式 (M1)、式 (M2) 及式 (M3) 中, A^{M} 分别独立地为选自 1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、1-环己烯-1,4-亚基、2-环己烯-1,4-亚基、吡啶-2,5-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基、萘-2,6-二基或茱-2,7-二基中的任一个二价基, 所述二价基中, 至少一个氢可经氟、氯、氰基、羟基、甲酰基、三氟乙酰基、二氟甲基、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 的烷酰基所取代; Z^{M} 分别独立地为单键、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHC}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$; X^{M} 为氢、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳数 1~20 的烷基、碳数 2~20 的烯基、碳数 1~20 的烷氧基或碳数 1~20 的烷氧基羰基; q 为 1~4 的整数; c 及 d 独立地为 0~3 的整数, 且满足 $1 \leq c+d \leq 4$; a 为 0~20 的整数; R^{M} 为氢或甲基; Y^{M} 为单键、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 或 $-\text{OCOO}-$ 。

[0224] 化合物 (M1-1) 至化合物 (M1-13) 为化合物 (M1) 的例子。

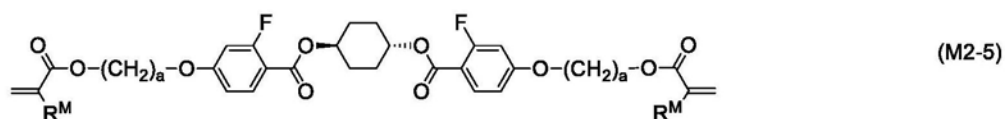
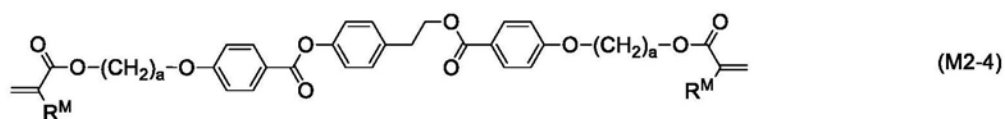
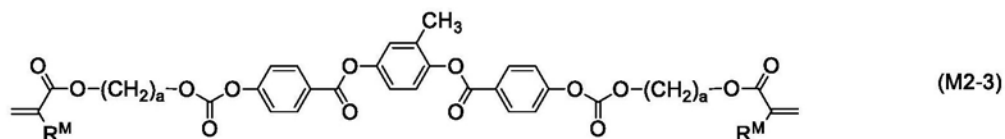
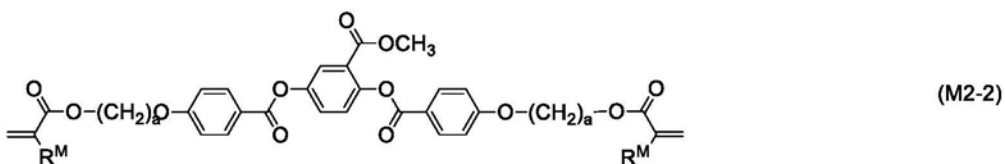
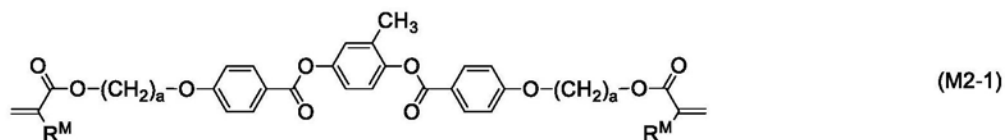
[0225] [化22]



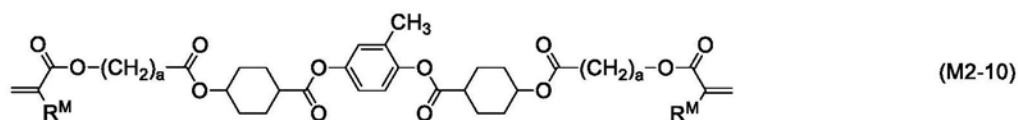
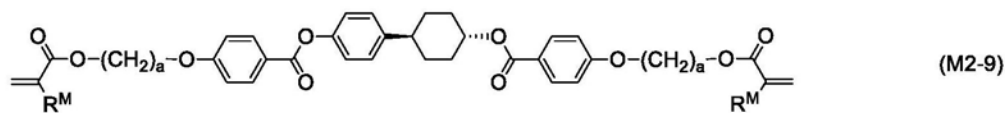
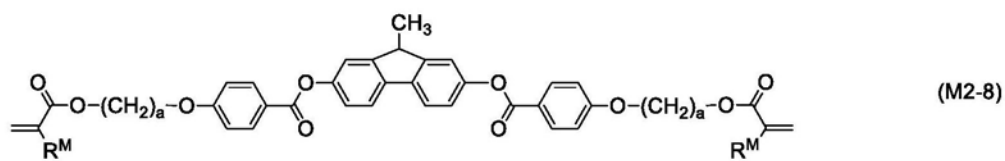
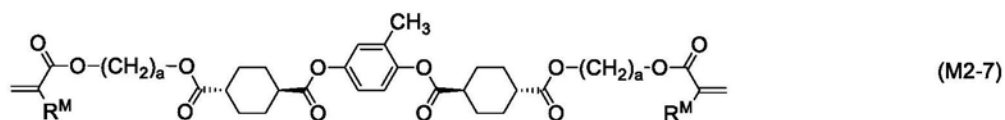
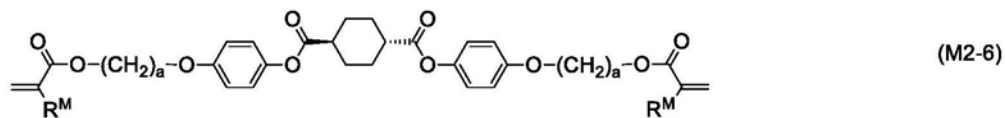
[0227] 式 (M1-1) ~ 式 (M1-13) 中, R^M 为氢或甲基, a 为 1 ~ 12 的整数。

[0228] 化合物 (M2-1) 至化合物 (M2-10) 为化合物 (M2) 的例子。

[0229] [化23]

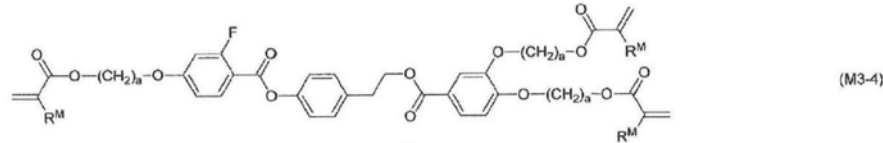
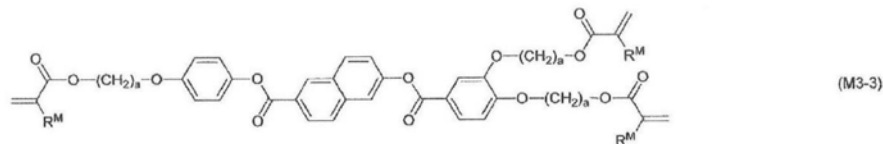
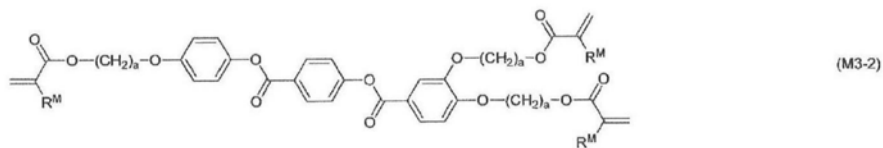
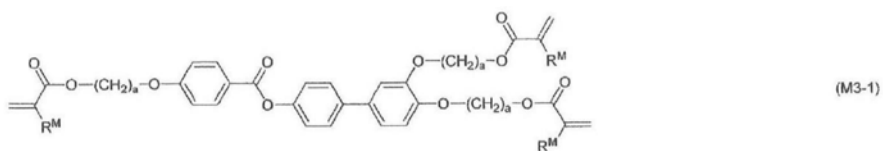


[0230]

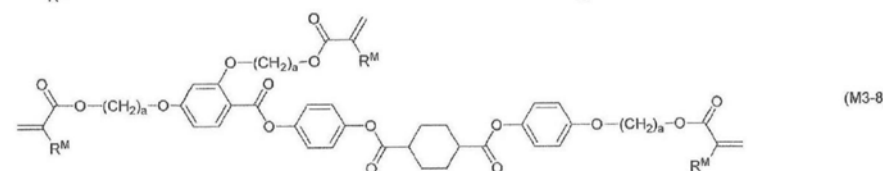
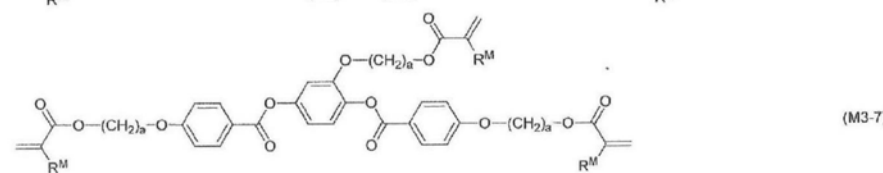
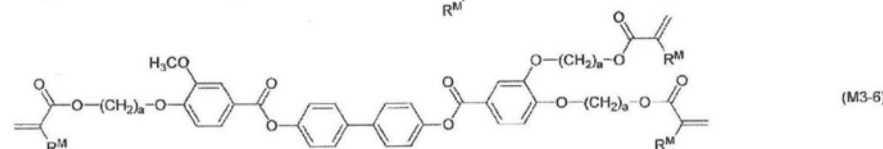
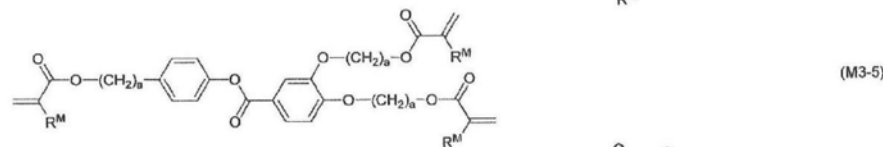


[0231] 式 (M2-1) ~ 式 (M2-10) 中, R^M 独立地为氢或甲基, a 独立地为 1 ~ 12 的整数。化合物 (M3-1) 至化合物 (M3-10) 为化合物 (M3) 的例子。

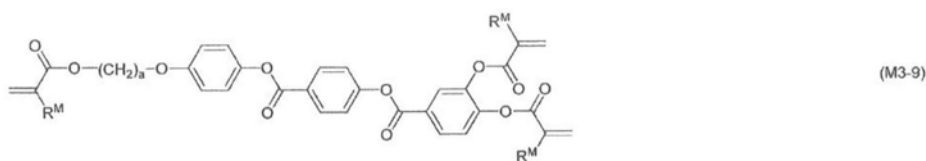
[0232] [化24]



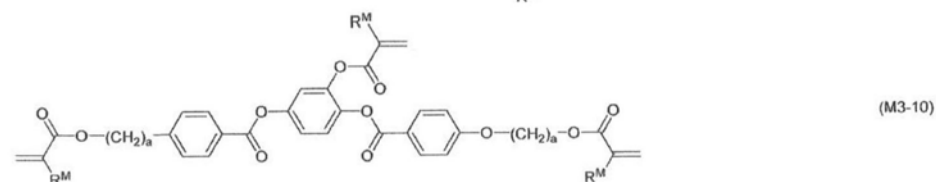
[0233]



[0234] [化25]



[0235]

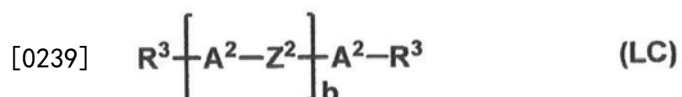


[0236] 式 (M3-1) ~ 式 (M3-10) 中, R^M 独立地为氢或甲基, a 分别独立地为 1~12 的整数。

[0237] 本发明的聚合性液晶组合物中还可包含不具有聚合性基的液晶化合物。作为不具有聚合性基的液晶化合物, 可从作为液晶化合物的数据库的《液晶》(LiqCryst, LCI 出版社股份有限公司 (LCI Publisher GmbH), 汉堡 (Hamburg), 德国 (Germany)) 中所记载的化合物

中选择。具体而言,可列举下述式(LC)所表示的化合物。

[0238] [化26]



[0240] 式(LC)中,

[0241] A^2 独立地为选自1,4-亚苯基、1,4-亚环己基、吡啶-2,5-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基及萘-2,6-二基中的任一个二价基,所述二价基中,至少一个氢可经氟、氯、氰基、羟基、甲酰基、三氟乙酰基、二氟甲基、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的烷酰基所取代;

[0242] Z^2 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 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 或 $-C\equiv C-$ 所取代,所述亚烷基中,至少一个氢可经卤素所取代;

[0243] b 为1~5的整数;

[0244] R^3 独立地为氢、氟、氯、氰基、羟基、甲酰基、三氟乙酰基、二氟甲基、三氟甲基、碳数1~10的烷基或碳数1~10的烷氧基,所述烷基中,至少一个 $-CH_2-$ 可经 $-O-$ 或 $-CH=CH-$ 所取代。

[0245] 就液晶聚合膜的硬度的观点而言,相对于成为液晶聚合膜类的原料的聚合性液晶组合物的总重量,本发明的聚合性液晶组合物中的化合物(LC)的含量优选为0重量%至50重量%。

[0246] 向聚合性液晶组合物中添加的化合物等

[0247] 向本发明的聚合性液晶组合物中添加的化合物可根据各功能添加一种以上。

[0248] 本发明的聚合性液晶组合物还可包含表面活性剂。表面活性剂可分为离子性表面活性剂或非离子性表面活性剂。非离子性表面活性剂可使液晶聚合膜的平滑性提高。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。因此,优选为对聚合性液晶组合物添加非离子性表面活性剂。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。

[0249] 为了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重量,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%~0.15重量%。

[0250] 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、全氟烷基羧酸盐的化合物为离子性表面活性剂。

[0251] 作为包含硅氧烷键的直链状聚合物的、在侧链和/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。

[0252] 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。

[0253] 重量平均分子量为1000~1000000的(甲基)丙烯酸系高分子等为乙烯基系非离子

性表面活性剂。

[0254] 为了避免聚合性液晶化合物的过剩偏在,所述表面活性剂还可具有聚合性基。就与聚合性液晶化合物的反应性的观点而言,导入至所述表面活性剂的聚合性基优选为UV反应型的官能基。

[0255] 为了提高液晶聚合膜的硬度,优选为添加具有聚合性基的表面活性剂。

[0256] 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,相对于聚合性液晶组合物总重量,聚合性液晶组合物中的非液晶性聚合性化合物优选为30重量%以下。

[0257] 作为非液晶性聚合性化合物,可列举:乙烯基衍生物、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸衍生物、氧杂环丙烷衍生物、氧杂环丁烷衍生物、山梨酸衍生物、反丁烯二酸衍生物、衣康酸衍生物等化合物且不具有液晶性者。

[0258] 就强化液晶聚合膜的机械强度或提高耐化学品性或者所述两者的观点而言,优选为向聚合性液晶组合物中添加具有两个以上的聚合性基的化合物。就提高液晶聚合膜与基材的密接性的观点而言,优选为向聚合性液晶组合物中添加在侧链和/或末端具有极性基的非液晶性聚合性化合物。

[0259] 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)丙烯酸酯等为单官能化合物的非液晶性聚合性化合物。乙酸乙烯酯等为此处所述的“脂肪酸乙烯酯”。

[0260] 丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸等为此处所述的“ α,β -乙烯性不饱和羧酸”。

[0261] 甲氧基乙酯、乙氧基乙酯、甲氧基丙酯、甲基卡必醇酯(methyl carbitol ester)、乙基卡必醇酯(ethyl carbitol ester)、丁基卡必醇酯(butyl carbitol ester)等为此处所述的“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”。

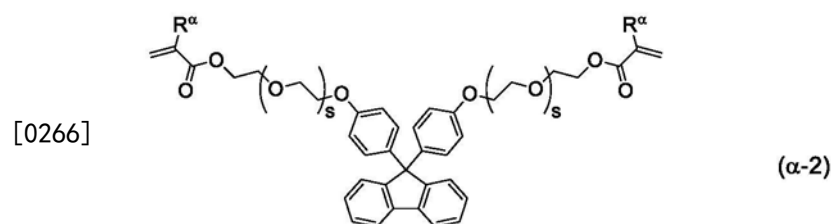
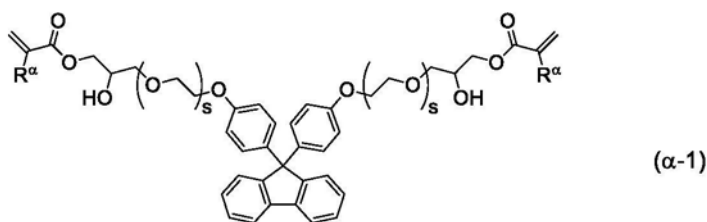
[0262] 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、双酚A环氧乙烷(ethylene oxide,E0)加成

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二官能化合物的非液晶性聚合性化合物。

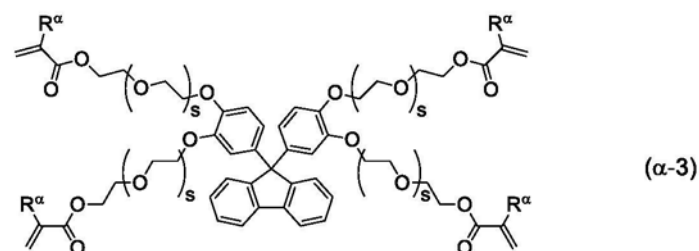
[0263] 季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基E0加成三丙烯酸酯、磷酸三丙烯酸酰基氧基乙酯、异氰脲酸三(丙烯酸酰基氧基乙基)酯、烷基改性二季戊四醇三丙烯酸酯、E0改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、环氧丙烷(propylene oxide, PO)改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇四丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基E0加成三(甲基)丙烯酸酯、磷酸三(甲基)丙烯酸酰基氧基乙酯、异氰脲酸三((甲基)丙烯酸酰基氧基乙基)酯、烷基改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、E0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)丙烯酸酯等为三官能以上的多官能化合物的非液晶性聚合性化合物。

[0264] 向聚合性液晶组合物中添加具有双酚结构或卡多结构的非液晶性聚合性化合物会提高液晶聚合膜的硬度及诱导液晶聚合膜的垂直取向。化合物(α-1)~化合物(α-3)等为具有卡多结构的聚合性衍生物。

[0265] [化27]



[0266]



[0267] 式(α-1)~式(α-3)中, R^α独立地为氢或甲基, s独立地为0~4的整数。

[0268] 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。

[0269] 具有苯乙酮结构的聚合引发剂、具有酰基氧化膦结构的聚合引发剂、具有O-酰基

脲酯结构聚合引发剂、具有使分子内的氢均裂的特征的聚合引发剂、具有三嗪结构的聚合引发剂、具有噁二唑结构的聚合引发剂等为光自由基引发剂。

[0270] 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、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-4'-吗啉基丁酰苯等为具有苯乙酮结构的聚合引发剂。

[0271] 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦等为具有酰基氧化膦结构的聚合引发剂。

[0272] 1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-(0-苯甲酰基脲)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)9H-吡唑-3-基]乙酮1-(0-乙酰基脲)、1,2-丙二酮、1-[4-[[4-(2-羟基乙氧基)苯基]硫]苯基]-,2-(0-乙酰基脲)等为具有0-酰基脲酯结构的聚合引发剂。

[0273] 对甲氧基苯基-2,4-双(三氯甲基)三嗪等为具有三嗪结构的聚合引发剂。

[0274] 2-(对丁氧基苯乙烯基)-5-三氯甲基-1,3,4-噁二唑等为具有噁二唑结构的聚合引发剂。

[0275] 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含有重量的合计优选为0.01重量%~20重量%,更优选为0.1重量%~10重量%,进而优选为0.5重量%~4重量%。原因在于:使液晶聚合膜的取向的均匀性的提高及液晶聚合膜的硬度的提高并存。

[0276] 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、2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯等为增感剂。

[0277] 向聚合性液晶组合物中添加一种以上的链转移剂会控制所得的液晶聚合膜的反应率或链长。增大链转移剂的添加量会使聚合反应率降低,使聚合物链的长度减少。硫醇化合物或苯乙烯二聚体为链转移剂。

[0278] 硫醇系链转移剂有单官能性硫醇衍生物及多官能性硫醇衍生物。

[0279] 十二烷硫醇、3-巯基丙酸2-乙基己基酯等为所述单官能性硫醇衍生物。

[0280] 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)及1,3,5-三(3-巯基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等为多官能性硫醇衍生物。

[0281] 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯及2,4-二苯基-1-丁烯等为苯乙烯二聚体系链转移剂。

[0282] 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、苯并噻嗪衍生物、吩噻嗪衍生物、具有亚硝基的化合物成为聚合防止剂。

[0283] 2,5-二(叔丁基)羟基甲苯、对苯二酚、邻羟基二苯甲酮、二苯基苦味酸酰肼等为所述酚衍生物。

[0284] 2H-1,3-苯并噻嗪-2,4(3H)二酮等为所述苯并噻嗪衍生物。吩噻嗪、亚甲基蓝等为所述吩噻嗪衍生物。N,N-二甲基-4-亚硝基苯胺等为作为聚合防止剂的具有亚硝基的化合物。

[0285] 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。

[0286] 作为所述聚合阻碍剂,可列举:(A)酚系抗氧化剂、(B)硫系抗氧化剂、(C)磷酸系抗氧化剂及(D)受阻胺系抗氧化剂等。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。

[0287] 就相容性的观点而言,作为酚系抗氧化剂,优选为在羟基的邻位具有叔丁基的化合物。

[0288] 聚合性液晶组合物中还可添加紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂及硅烷偶联剂。

[0289] 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。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。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。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。

[0290] 为了容易进行涂布,优选为在聚合性液晶组合物中添加溶媒。

[0291] 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、乙酸酯系溶媒等可成为所述溶媒的成分。

[0292] 所谓酰胺系化合物是指具有酰胺基且成为溶媒的成分的化合物。所谓乙酸酯系溶媒是指具有乙酸酯结构且成为溶媒的成分的化合物。

[0293] 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 -戊内酯等为所述酯。

[0294] 就聚合性液晶化合物的溶解性的观点而言,优选为使用酰胺系溶媒、芳香族烃系溶媒、酮系溶媒。

[0295] 若考虑到溶媒的沸点,则优选为添加酯系溶媒、醇系溶媒、醚系溶媒、二醇单烷基醚系溶媒。

[0296] 在将塑料基材用作基材的情况下,为了防止基材的变形,必须使干燥温度低以及使溶剂不会侵蚀基材。此种情况下优选为:芳香族烃系溶媒、酮系溶媒、酯系溶媒、醚系溶媒、醇系溶媒、乙酸酯系溶媒、二醇单烷基醚系溶媒等。

[0297] 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媒优选为30重量%~96重量%,更优选为50重量%~90重量%,进而优选为50重量%~80重量%。

[0298] 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引起扭转取向。所述液晶聚合膜类可用作300nm~2000nm的波长区域中的选择反射膜及负型C板(Negative C plate)。

[0299] 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芳结构等的面对称化合物等为具有光学活性的化合物。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。

[0300] 本发明的聚合性液晶组合物还可含有二色性色素。与二色性色素复合化的液晶聚合膜类可用作吸收型偏振片。

[0301] 二色性色素优选为在300nm~700nm的范围内具有极大吸收波长者。可利用吡啶色素、噁嗪色素、花青色素、茶色素、偶氮色素、葱醌色素等。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。

[0302] 本发明的聚合性液晶组合物还可含有荧光色素。与荧光色素复合化的液晶聚合膜类可用作偏振发光型膜及波长转换膜。

[0303] 带有基材的液晶聚合膜的制造

[0304] 本发明的带有基材的液晶聚合膜利用以下步骤而获得。

[0305] (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。

[0306] (2) 利用光、热、催化剂等方法使所述聚合性液晶组合物聚合,获得带有基材的液晶聚合膜。

[0307] 由此,涂膜中的聚合性液晶组合物在液晶状态下固定化。

[0308] 带有基材的液晶聚合膜的基材的替代

[0309] 作为替代带有基材的液晶聚合膜的基材的方法,已知有以下方法。

[0310] (1) 使带有基材的液晶聚合膜与具有粘着剂层的基材以所述带有基材的液晶聚合膜的液晶聚合膜与所述粘着剂层相接的方式贴合;

[0311] (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所述带有基材的液晶聚合膜的基材部分与所述带有基材的液晶聚合膜的液晶聚合膜之间剥离。

[0312] 向基材涂布聚合性液晶组合物中使用各种涂布法。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,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)法以及模涂布法。

[0313] 为了使液晶聚合膜形成于基材上,优选为所述干燥中的热处理。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。

[0314] 所述热处理温度为室温 \sim 120 $^{\circ}\text{C}$ 。出于使取向均匀性进一步提高的目的,优选为在聚合性液晶组合物的NI点-15 $^{\circ}\text{C}$ \sim NI点的温度范围内进行热处理。热处理时间为20秒 \sim 30分钟。热处理次数可为一次,还可实施多次。

[0315] 为了将聚合性液晶组合物形成成为液晶聚合膜,可利用电子束、紫外线、可见光线及红外线等方法。为了获得液晶聚合膜,所照射的光的波长的范围为150nm \sim 500nm。光的波长的优选范围为250nm \sim 450nm,更优选范围为300nm \sim 400nm。

[0316] 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所述低压水银灯。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所述短弧放电灯。

[0317] 根据所求出的延迟来决定液晶聚合膜的厚度。液晶聚合膜的厚度典型为0.1 μm \sim 50 μm 。就显示元件的薄膜化的观点而言,液晶聚合膜的厚度优选为0.5 μm \sim 10 μm 。

[0318] 将偏振片作为基材而将液晶聚合膜形成于所述基材上,由此可制造具有光学补偿等功能的偏振片。例如,将具有1/4波长板的延迟的液晶聚合膜与偏振片加以组合,由此可制造圆偏振片。

[0319] 作为所述偏振片,可列举掺杂有碘或二色性色素的吸收型偏振片以及线栅(wire grid)偏振片等反射型偏振片。

[0320] 有机EL显示器中,以防止外光反射为目的,而在视认侧使用包含1/4波长板与偏振片的圆偏振片。为了诱导对可见区域的总波长进行有效地抗反射的功能,必须对1/4波长板的波长分散特性进行控制。

[0321] 在将液晶聚合膜类用作1/4波长板或1/2波长板等相位差板的情况下,为了提高色

斑或视场角特性等视认性,优选为 $\text{Re}_{450}/\text{Re}_{550} \leq 1.05$ 。另外,在设定相对于绿而言最优选的延迟时,为了使蓝色的视场角特性良好,液晶聚合膜类的波长分散特性进而优选为 $0.75 \leq \text{Re}_{450}/\text{Re}_{550} \leq 1.05$ 。

[0322] 另外,在设定相对于绿而言最优选的延迟时,为了使红色的视场角特性良好,优选为 $0.97 \leq \text{Re}_{650}/\text{Re}_{550} \leq 1.24$ 。

[0323] 就所述原因而言,液晶聚合膜类的 $\text{Re}_{450}/\text{Re}_{550}$ 的值越小且 $\text{Re}_{650}/\text{Re}_{550}$ 越大,则波长分散特性越佳。

[0324] 通过化合物(1),可提供具有如下优点的成为液晶聚合膜类的原料的聚合性液晶化合物、成为所述液晶聚合膜类的原料的液晶组合物、具有所述液晶聚合膜类的元件及所述元件的制造方法,所述优点为因在有机溶媒中的相容性高,而操作容易。

[0325] 通过化合物(1),可提供具有如下优点的成为液晶聚合膜类的原料的聚合性液晶化合物、成为所述液晶聚合膜类的原料的液晶组合物、具有所述液晶聚合膜类的元件及所述元件的制造方法,所述优点为因在室温下的液晶相保持时间长,而操作容易。

[0326] 通过使用本发明的聚合性液晶化合物及包含所述化合物的聚合性液晶组合物,可容易获得具有低波长分散特性的液晶聚合膜类。因此,所得的液晶聚合膜类可在宽度广的波长区域中进行相同的偏振转换。例如,适合于相位差膜、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、圆偏振元件以及椭圆偏振元件等包含光学各向异性膜的膜或具有元件的显示元件。

[0327] [实施例]

[0328] 本发明并非仅限制于实施例。

[0329] 本发明的实施例中,“DCC”是1,3-二环己基碳二酰亚胺。

[0330] 本发明的实施例中,“DMAP”是4-二甲基氨基吡啶。

[0331] 本发明的实施例中,“IPA”是2-丙醇。

[0332] 本发明的实施例中,“pTSA”是对甲苯磺酸。

[0333] 本发明的实施例中,“THF”是四氢呋喃。

[0334] 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(Irg-907)。

[0335] 本发明的实施例中,“FTX-218”是尼奥斯(Neos)(股)制造的福杰特(Ftergent)(商标)FTX-218。

[0336] 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(Adekacruise)(商标)NCI-930。

[0337] 本发明的实施例中,“PF No.75”是共荣社化学(股)的珀利弗洛(Polyflow)(商标)No.75。

[0338] 本发明的实施例中,“PIA-5370”是JNC(股)制造的立讯校准器(LIXON Aligner)PIA-5370。

[0339] 本发明的实施例中,“TF370”是日本赢创(Evonik Japan)(股)的迪高弗洛(TEGOflo)(商标)370。

[0340] <化合物的结构确认>

[0341] 通过500MHz的质子核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance,NMR)的测定来确认

化合物的结构。使测量对象的化合物溶解于 CDCl_3 中而进行测量。去除单位ppm来表示所测定的波峰的位置,s表示单峰,d表示双峰,t表示三峰,m表示多峰。质子NMR的测定中使用布鲁克(Bruker)制造的DRX-500。

[0342] <相转变温度>

[0343] 在具备偏振显微镜的熔点测定装置的加热板上放置试样,一边以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 对试样进行加热一边对试样的相转变的温度进行测定。一部分试样中,在具备偏振显微镜的熔点测定装置的加热板上放置试样,一边以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行冷却一边也对相转变为另一相的温度进行测定。

[0344] <聚合性液晶组合物的聚合条件>

[0345] 在氮气环境下,在室温下使用超高压水银灯照射光,而使聚合性液晶组合物聚合。所述超高压水银灯为牛尾(Ushio)电机公司制造的多光源灯(Multi-Light)-250。

[0346] 光照射量以在照射对象的表面成为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式进行调整。

[0347] 所述光照射强度是使用牛尾(Ushio)电机公司制造的紫外线照度计即UIT-150-A及牛尾(Ushio)电机公司制造的光接收器即UVD-S365来进行测量。

[0348] <取向的评价>

[0349] (1) 按照以下顺序来制作带有摩擦处理完毕的取向膜的玻璃基材。

[0350] (i) 将PIA-5370旋涂于玻璃基材,而在玻璃基材上制成涂膜。

[0351] (ii) 通过将所述玻璃基材放置于 80°C 的加热板上,来去除所述涂膜的溶媒。

[0352] (iii) 将所述玻璃基材在 230°C 的烘箱中煅烧30分钟。

[0353] (iv) 通过利用人造丝布对所述玻璃基材的涂膜沿一方向进行擦拭,来进行摩擦处理。

[0354] (2) 通过目视的观察方法

[0355] 在配置为正交尼科耳的两片偏振片之间夹持带有基材的液晶聚合膜来观察,使基材在水平面内旋转,确认明暗的状态。利用偏振显微镜对带有基材的液晶聚合膜进行观察,确认取向缺陷的有无。

[0356] (3) 利用偏振分析装置的测定

[0357] 此处,利用神技(Shintec)(股)制造的OPIPRO偏振分析装置对带有基材的液晶聚合膜的延迟进行测量。所述测量是对带有基材的液晶聚合膜的膜面照射具有 450nm 、 550nm 及 650nm 的波长的光来进行。一边使所述照射光的膜面上的入射角自 -50° 起以 5° 为单位增加,一边对所述延迟进行测量直至成为 50° 为止。

[0358] <膜厚测定>

[0359] 按照以下顺序来测定液晶聚合膜的膜厚。

[0360] (1) 将液晶聚合膜的层自带有基材的液晶聚合膜削出。

[0361] (2) 利用微细形状测定装置来测定通过进行所述削出而成的阶差的深度。

[0362] 此处,微细形状测定装置为科磊(KLA TENCOR)(股)制造的阿尔法台阶仪(Alpha Step) IQ。

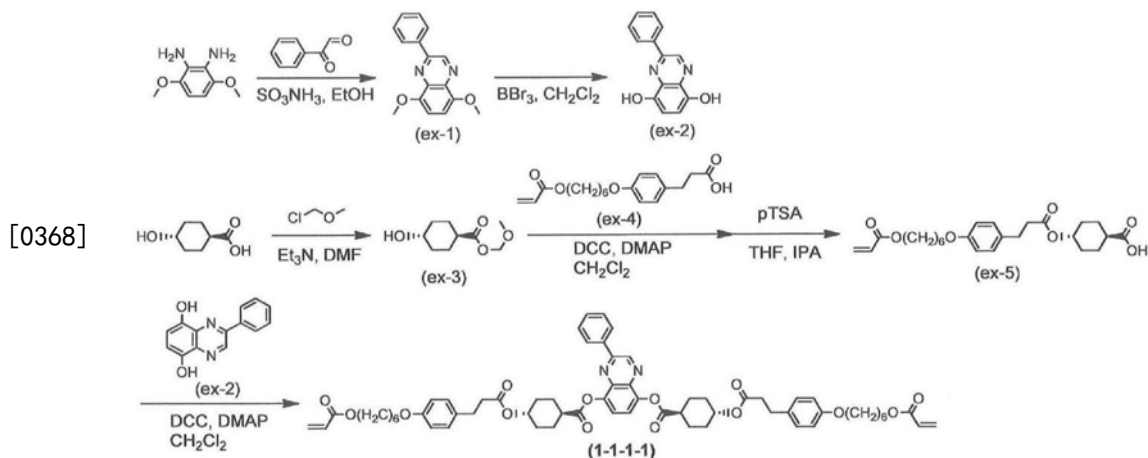
[0363] < $\Delta n(550)$ 的计算>

[0364] $\Delta n(550)$ 是通过利用膜厚除具有平行取向的带有基材的液晶聚合膜的 Re_{550} 来计算。

[0365] [实施例1]

[0366] 按照以下顺序来合成化合物(1-1-1-1)。

[0367] [化28]



[0369] 1,2-二氨基-3,6-二甲氧基苯是依据《有机化学通讯 (Org. Lett.)》13,10,2642 (2011) 来合成。

[0370] 将5.8g的1,2-二氨基-3,6-二甲氧基苯及4.6g的苯基乙二醛加入至58mL的乙醇中,在氮气环境下、室温下进行搅拌,并逐次少量地加入0.7g的氨基硫酸。其后,在室温下搅拌8小时。进而,加入水及乙酸乙酯来对有机层进行提取,利用水来对有机层进行清洗,并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将溶媒蒸馏去除,利用甲苯/庚烷混合液来对残渣进行再结晶,由此获得9.2g的化合物(ex-1)。此处,所述甲苯/庚烷混合液的容积比为15:1。

[0371] 将7.9g的化合物(ex-1)加入至80mL的二氯甲烷中,在氮气环境下的-60℃以下一边冷却一边搅拌。向其中滴加16.4g的 BBr_3 。滴加后,在-60℃以下搅拌1小时,其后,在室温下搅拌16小时。将反应液注入至冰水中来进行淬冷,并加入乙酸乙酯来对有机层进行提取。利用饱和碳酸氢钠水来对有机层进行清洗,进而利用水进行清洗。利用无水硫酸镁进行干燥,在减压下将溶媒蒸馏去除,并进行减压干燥,由此获得3.3g的化合物(ex-2)。

[0372] 将25.0g的反式-4-羟基环己烷羧酸及26.3g的三乙胺加入至125mL的二甲基甲酰胺(dimethylformamide)中,在氮气环境下、10℃以下一边冷却一边搅拌。向其中缓慢滴加14.7g的氯甲基甲醚。滴加后,在室温下搅拌8小时。进而,加入乙酸乙酯及水来对有机层进行提取,利用饱和碳酸氢钠水及水来对有机层进行清洗,并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将乙酸乙酯蒸馏去除,利用管柱色谱法(Column Chromatography)来对残渣进行纯化,并进行减压干燥,由此获得25.2g的化合物(ex-3)。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的分离液为容积比2:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0373] 化合物(ex-4)是利用与日本专利特开2008-239873号的实施例1相同的方法来合成。

[0374] 将25.2g的化合物(ex-3)、42.9g的化合物(ex-4)及3.3g的4-二甲基氨基吡啶(4-dimethylaminopyridine, DMAP)加入至430mL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。向其中滴加使29.0g的1,3-二环己基碳二酰亚胺溶解的60mL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,利用饱和碳酸氢钠水及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,并进行减压干燥。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的溶离液为容积比4:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0375] 将所得的残渣及2.1g的对甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, pTSA)加入至110mL的四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)及55mL的2-丙醇(2-propanol, IPA)的混合溶液中,在40℃下加热搅拌8小时。进而,加入乙酸乙酯及水来对有机层进行提取,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。在减压下将溶媒蒸馏去除,并利用容积比15:1的乙酸乙酯与庚烷的混合溶液来对残渣进行再结晶,由此获得31.8g的化合物(ex-5)。

[0376] 将1.3g的化合物(ex-2)、5.0g的化合物(ex-5)及0.3g的DMAP加入至50mL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。向其中滴加使2.4g的1,3-二环己基碳二酰亚胺(1,3-dicyclohexylcarbodiimide, DCC)溶解的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3.8g的化合物(1-1-1-1)。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的溶离液为容积比8:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0377] 若对化合物(1-1-1-1)进行加热,则在104℃下从结晶相转变为各向同性液体。若对化合物(1-1-1-1)进行冷却,则在94℃下从各向同性液体转变为向列相。

[0378] 化合物(1-1-1-1)的质子NMR的信号(signal)如以下所述。

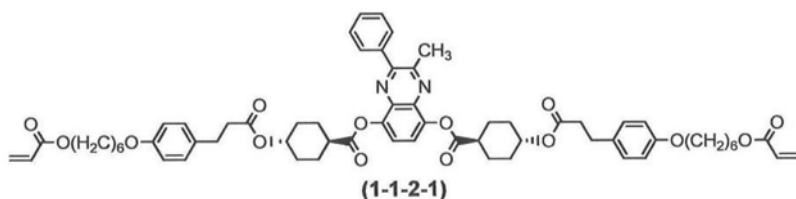
[0379] 9.29 (s, 1H), 8.09 (d, 2H), 7.58-7.52 (m, 3H), 7.46 (d, 1H), 7.41 (d, 1H), 7.12 (d, 4H), 6.82 (d, 4H), 6.40 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.81 (d, 2H), 4.87-4.79 (m, 2H), 4.17 (t, 4H), 3.94 (t, 4H), 2.91 (t, 4H), 2.85-2.76 (m, 2H), 2.61 (t, 4H), 2.38-2.29 (m, 4H), 2.17-2.09 (m, 4H), 1.94-1.67 (m, 12H), 1.56-1.41 (m, 12H)。

[0380] [实施例2]

[0381] 实施例1中记载的顺序中,通过将苯基乙二醛变更为1-苯基-1,3-丙二酮,来合成化合物(1-1-2-1)。

[0382] [化29]

[0383]



[0384] 若对化合物(1-1-2-1)进行加热,则在71℃下从结晶相转变为向列相。若对化合物(1-1-2-1)进行冷却,则在89℃下从向列相转变为各向同性液体。

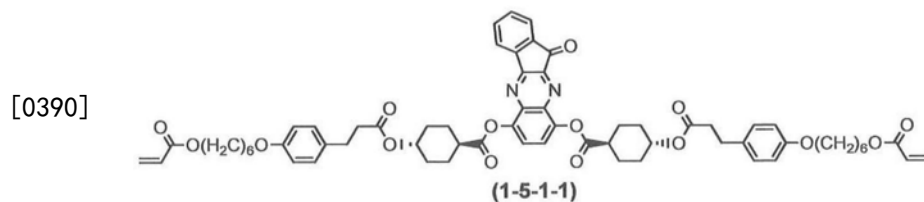
[0385] 化合物(1-1-2-1)的质子NMR的信号如以下所述。

[0386] 7.64-7.59 (m, 2H), 7.53-7.48 (m, 3H), 7.40-7.35 (m, 2H), 7.11 (t, 4H), 6.85-6.79 (m, 4H), 6.40 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.81 (d, 2H), 4.88-4.82 (m, 1H), 4.77-4.69 (m, 1H), 4.17 (t, 4H), 3.93 (t, 4H), 2.93-2.86 (m, 4H), 2.83-2.67 (m, 5H), 2.63-2.55 (m, 4H), 2.35-2.29 (m, 2H), 2.24-2.10 (m, 4H), 2.07-2.00 (m, 2H), 1.94-1.67 (m, 10H), 1.57-1.37 (m, 12H)

[0387] [实施例3]

[0388] 实施例1中记载的顺序中,通过将苯基乙二醛变更为1-苯基-1,3-丙二酮,来合成化合物(1-5-1-1)。

[0389] [化30]



[0391] 若对化合物(1-5-1-1)进行加热,则在89℃下从结晶相转变为碟状相,在137℃下从碟状相转变为向列相,在146℃下从向列相转变为各向同性液体。

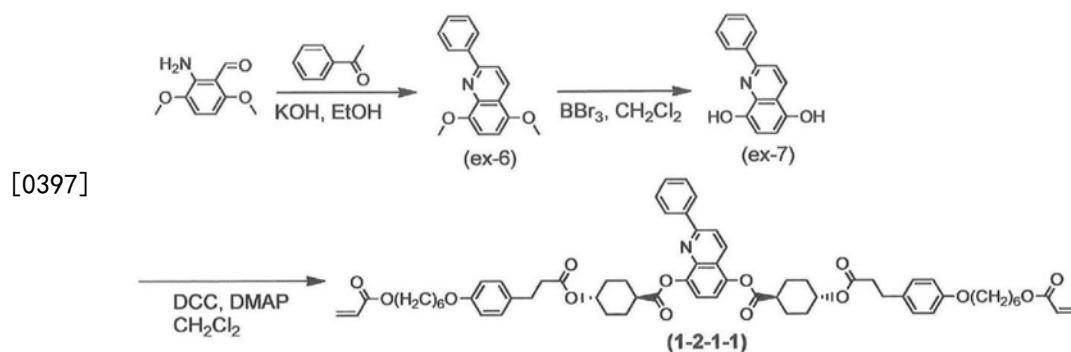
[0392] 化合物(1-5-1-1)的质子NMR的信号如以下所述。

[0393] 7.96-7.90 (m, 2H), 7.79 (t, 1H), 7.64 (m, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.41 (d, 2H), 7.13 (d, 4H), 6.83 (d, 4H), 6.40 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.81 (d, 2H), 4.91-4.84 (m, 2H), 4.17 (t, 4H), 3.94 (t, 4H), 2.95-2.89 (m, 4H), 2.87-2.78 (m, 2H), 2.66-2.59 (m, 4H), 2.41-2.29 (m, 4H), 2.22-2.12 (m, 4H), 1.97-1.68 (m, 12H), 1.60-1.41 (m, 12H) .

[0394] [实施例4]

[0395] 按照以下顺序来合成化合物(1-2-1-1)。

[0396] [化31]



[0398] 2-氨基-3,6-二甲氧基苯甲醛是依据《杂环通讯(Heterocyclic communications.)》8,2,135(2002)及《有机化学期刊(J.Org.Chem.)》58,7,1666(1993)来合成。

[0399] 将5.0g的2-氨基-3,6-二甲氧基苯甲醛、3.3g的苯乙酮及1.7g的氢氧化钾加入至50mL的乙醇中,在氮气环境下一边搅拌8小时一边回流。放置冷却后,加入水及乙酸乙酯来对有机层进行提取,利用水来对有机层进行清洗,并利用无水硫酸镁进行干燥。在减压下将溶媒蒸馏去除,并进行减压干燥,由此获得5.8g的化合物(ex-6)。

[0400] 将7.9g的化合物(ex-6)加入至80mL的二氯甲烷中,在氮气环境下、在干式冰浴中一边冷却至-60℃以下一边搅拌。向其中滴加16.4g的 BBr_3 。滴加后,在-60℃以下搅拌1小时,其后,在室温下搅拌16小时。将所述溶液注入至冰水中来进行淬冷,并加入乙酸乙酯来对有机层进行提取。利用饱和碳酸氢钠水来对有机层进行清洗,其后,利用水进行清洗。利用无水硫酸镁进行干燥,在减压下将溶媒蒸馏去除,并进行减压干燥,由此获得3.3g的化合物(ex-7)。

[0401] 将1.3g的化合物(ex-7)、5.0g的化合物(ex-5)及0.3g的DMAP加入至50mL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。向其中滴加使2.4g的DCC溶解的5mL的二氯甲烷溶液。滴加后,在室温下搅拌16小时。

[0402] 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(1-2-1-1)。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的溶离液为容积比8:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0403] 若对化合物(1-2-1-1)进行加热,则在107℃下从结晶相转变为向列相,在111℃下从向列相转变为各向同性液体。

[0404] 化合物(1-2-1-1)的质子NMR的信号如以下所述。

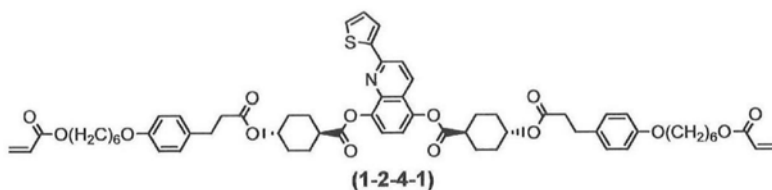
[0405] 8.19(d,1H),8.06(d,2H),7.91(d,1H),7.55-7.45(m,3H),7.40(d,1H),7.26(d,1H),7.12(d,4H),6.82(d,4H),6.40(d,2H),6.16-6.08(m,2H),5.81(d,2H),4.87-4.77(m,2H),4.19-4.14(m,4H),3.94(t,4H),2.91(t,4H),2.85-2.70(m,2H),2.61(t,4H),2.40-2.28(m,4H),2.17-2.09(m,4H),1.95-1.67(m,12H),1.56-1.41(m,12H)。

[0406] [实施例5]

[0407] 实施例3中记载的顺序中,通过将苯乙酮变更为2-乙酰基噻吩,来合成化合物(1-2-4-1)。

[0408] [化32]

[0409]



[0410] 若对化合物(1-2-4-1)进行加热,则在84℃下从结晶相转变为碟状相,在115℃下从向列相转变为各向同性液体。

[0411] 化合物(1-2-4-1)的质子NMR的信号如以下所述。

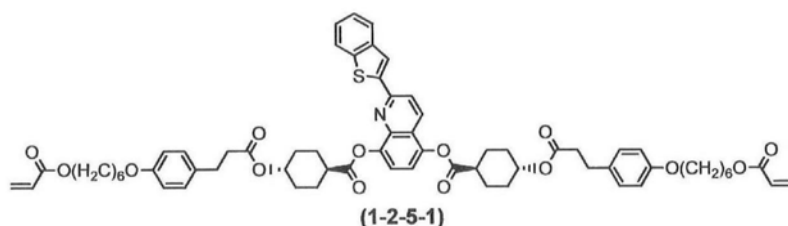
[0412] 8.10(d,1H),7.82(d,2H),7.68(d,1H),7.49(d,1H),7.36(d,1H),7.18(d,1H),7.16-7.10(m,5H),6.86-6.81(m,4H),6.39(d,2H),6.16-6.08(m,2H),5.81(d,2H),4.87-4.77(m,2H),4.17(t,4H),3.94(t,4H),2.94-2.87(m,4H),2.85-2.79(m,1H),2.75-2.68(m,1H),2.64-2.58(m,4H),2.47-2.40(m,2H),2.34-2.27(m,2H),2.18-2.09(m,4H),1.97-1.66(m,12H),1.58-1.42(m,12H)。

[0413] [实施例6]

[0414] 实施例3中记载的顺序中,通过将苯乙酮变更为2-乙酰基苯并噻吩,来合成化合物(1-2-5-1)。

[0415] [化33]

[0416]



[0417] 若对化合物(1-2-5-1)进行加热,则在108℃下从结晶相转变为向列相,在125℃下

从向列相转变为各向同性液体。

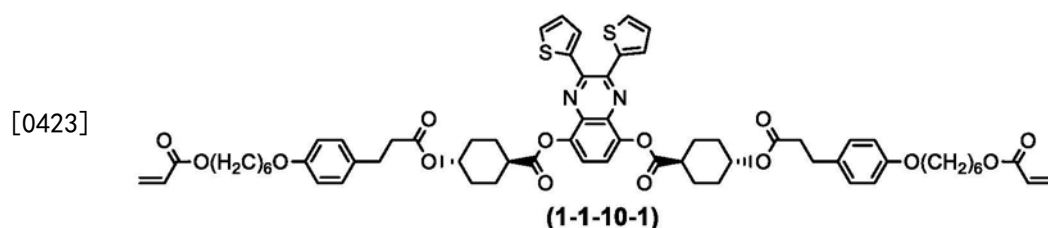
[0418] 化合物(1-2-5-1)的质子NMR的信号如以下所述。

[0419] 8.15 (d, 1H) , 7.97 (d, 1H) , 7.93 (s, 1H) , 7.92-7.89 (m, 1H) , 7.85-7.82 (m, 1H) , 7.42-7.36 (m, 3H) , 7.28-7.24 (m, 2H) , 7.17-7.10 (m, 4H) , 6.87-6.81 (m, 4H) , 6.40 (d, 2H) , 6.16-6.09 (m, 2H) , 5.82 (d, 2H) , 4.95-4.87 (m, 1H) , 4.85-4.78 (m, 1H) , 4.19-4.14 (m, 4H) , 3.94 (t, 4H) , 2.96-2.87 (m, 5H) , 2.77-2.69 (m, 1H) , 2.66-2.59 (m, 4H) , 2.51-2.45 (m, 4H) , 2.34-2.27 (m, 2H) , 2.23-2.10 (m, 4H) , 2.03-1.93 (m, 2H) , 1.87-1.67 (m, 10H) , 1.63-1.42 (m, 12H) .

[0420] [实施例7]

[0421] 实施例1中记载的顺序中,通过将苯基乙二醛变更为1,2-二-2-噻吩基-1,2-乙二酮,来合成化合物(1-1-10-1)。

[0422] [化34]



[0424] 若对化合物(1-1-10-1)进行加热,则在139℃下从结晶相转变为各向同性液体。若对化合物(1-1-10-1)进行冷却,则在121℃下从各向同性液体转变为向列相。

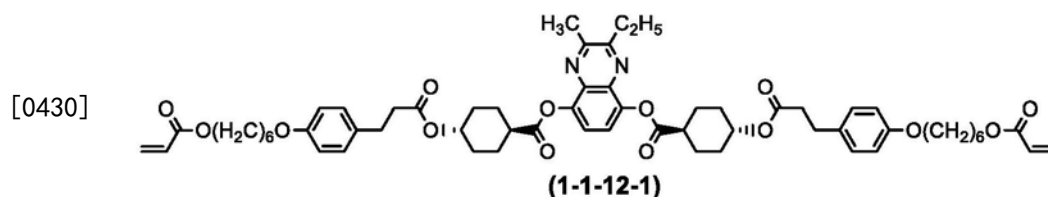
[0425] 化合物(1-1-10-1)的质子NMR的信号如以下所述。

[0426] 7.51 (d, 2H) , 7.35 (s, 2H) , 7.30 (d, 2H) , 7.12 (d, 4H) , 7.02-6.99 (m, 2H) , 6.83 (d, 4H) , 6.40 (d, 2H) , 6.15-6.09 (m, 2H) , 5.81 (d, 2H) , 4.86-4.78 (m, 2H) , 4.17 (t, 4H) , 3.94 (t, 4H) , 2.91 (t, 4H) , 2.81-2.73 (m, 2H) , 2.60 (t, 4H) , 2.38-2.31 (m, 2H) , 2.16-2.09 (m, 4H) , 1.92-1.68 (m, 12H) , 1.56-1.42 (m, 12H) .

[0427] [实施例8]

[0428] 实施例1中记载的顺序中,通过将苯基乙二醛变更为2,3-戊二酮,来合成化合物(1-1-12-1)。

[0429] [化35]



[0431] 若对化合物(1-1-12-1)进行加热,则在80℃下从结晶相转变为向列相,在138℃下从向列相转变为各向同性液体。

[0432] 化合物(1-1-12-1)的质子NMR的信号如以下所述。

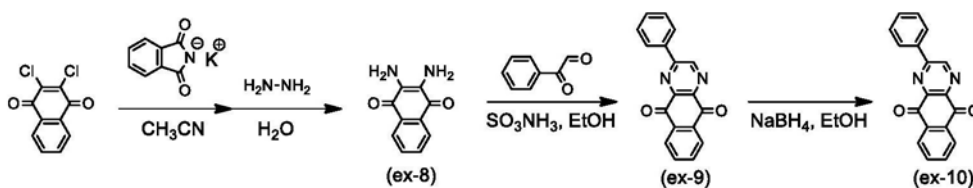
[0433] 7.31 (s, 2H) , 7.12 (d, 4H) , 6.82 (d, 4H) , 6.40 (d, 2H) , 6.15-6.09 (m, 2H) , 5.81 (d, 2H) , 4.87-4.78 (m, 2H) , 4.17 (t, 4H) , 3.94 (t, 4H) , 2.91 (t, 4H) , 2.81-2.73 (m, 2H) , 2.99-2.94 (m, 2H) , 2.90 (t, 4H) , 2.80-2.70 (m, 2H) , 2.67 (s, 3H) , 2.60 (t, 4H) , 2.34-2.26 (m, 4H) ,

2.16-2.08 (m, 4H), 1.90-1.67 (m, 12H), 1.56-1.42 (m, 12H), 1.35 (t, 3H).

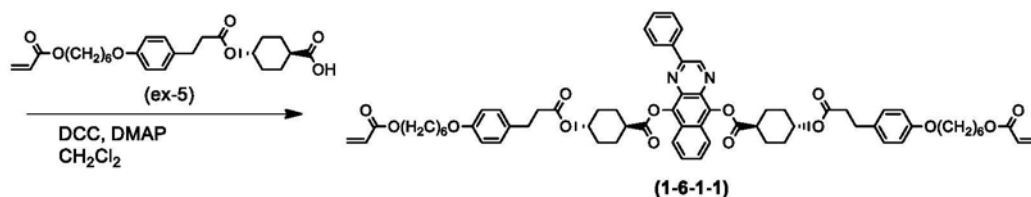
[0434] [实施例9]

[0435] 按照以下顺序来合成化合物 (1-6-1-1)。

[0436] [化36]



[0437]



[0438] 化合物 (ex-8) 是依据《有机金属化学期刊 (Journal of Organometallic Chemistry)》, 750. (2014). 98-106 来合成。

[0439] 将 1.0g 的化合物 (ex-8) 及 0.8g 的苯基乙二醛加入至 10mL 的乙醇中, 在氮气环境下、室温下进行搅拌, 向其中加入 0.1g 的氨基硫酸。其后, 在室温下搅拌 8 小时。在反应液中加入水来将析出物过滤分离。利用水来对所得的结晶进行清洗, 由此获得 1.5g 的化合物 (ex-9)。

[0440] 将 1.4g 的化合物 (ex-9) 加入至 14mL 的乙醇中, 在冰浴中冷却至 5℃, 并在氮气环境下进行搅拌。向其中加入 0.4g 的硼氢化钠。其后, 在 5℃ 下搅拌 3 小时。其后, 缓慢地滴加 1N 盐酸水溶液直至成为酸性为止。将析出物过滤分离, 利用水来对所得的结晶进行充分清洗, 由此获得 1.2g 的化合物 (ex-10)。

[0441] 将 1.2g 的化合物 (ex-10)、3.8g 的化合物 (ex-5) 及 0.2g 的 DMAP 加入至 35mL 的二氯甲烷中, 在冰浴中冷却至 5℃, 并在氮气环境下进行搅拌。向其中滴加使 1.9g 的 DCC 溶解的 5mL 的二氯甲烷溶液。滴加后, 在室温下搅拌 16 小时。

[0442] 将析出物过滤分离, 在滤液中加入水进行提取, 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 2.4g 的化合物 (1-6-1-1)。其中, 所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中, 所述管柱色谱法的溶离液为容积比 8:1 的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0443] 若对化合物 (1-6-1-1) 进行加热, 则在 122℃ 下从结晶相转变为各向同性液体。

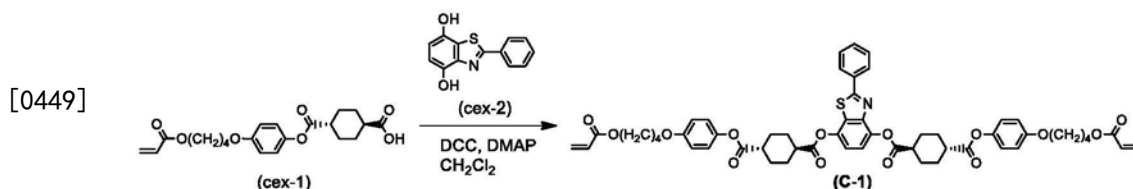
[0444] 化合物 (1-6-1-1) 的质子 NMR 的信号如以下所述。

[0445] 9.33 (s, 1H), 8.18-8.10 (m, 4H), 7.65-7.55 (m, 5H), 7.13 (d, 4H), 6.83 (d, 4H), 6.40 (d, 2H), 6.16-6.08 (m, 2H), 5.81 (d, 2H), 4.92-4.85 (m, 2H), 4.17 (t, 4H), 3.94 (t, 4H), 3.04-2.96 (m, 2H), 2.92 (t, 4H), 2.62 (t, 4H), 2.52-2.43 (m, 4H), 2.24-2.17 (m, 4H), 2.07-1.94 (m, 4H), 1.83-1.67 (m, 12H), 1.63-1.42 (m, 12H)。

[0446] [比较例1]

[0447] 按照以下顺序来合成化合物 (C-1)。

[0448] [化37]



[0450] 化合物 (cex-1) 是利用与日本专利特开2015-157776号公报的实施例1相同的方法来合成。

[0451] 化合物 (cex-2) 是利用与日本专利特开2016-128403号公报的实施例1相同的方法来合成。

[0452] 将5.0g的化合物 (cex-1)、1.5g的化合物 (cex-2) 及0.3g的DMAP加入至50mL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。向其中滴加使2.5g的DCC溶解的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3.8g的化合物 (C-1)。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的溶离液为容积比4:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

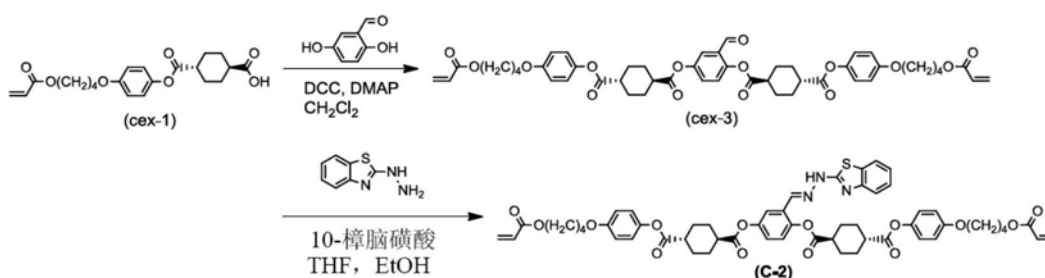
[0453] 若对化合物 (C-1) 进行加热,则在104℃下从结晶相转变为碟状相,在125℃下从碟状相转变为向列相。由于在220℃附近进行了聚合,而无法确认向各向同性液体的转变。

[0454] 化合物 (C-1) 的质子NMR的信号如以下所述。

[0455] 8.09-8.03 (m, 2H), 7.55-7.46 (m, 3H), 7.21 (s, 2H), 7.00 (d, 4H), 6.89 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.18-6.09 (m, 2H), 5.83 (d, 2H), 4.24 (t, 4H), 3.99 (t, 4H), 2.86-2.78 (m, 1H), 2.75-2.59 (m, 3H), 2.49-2.30 (m, 8H), 1.92-1.65 (m, 16H)。

[0456] 按照以下顺序来合成化合物 (C-2)。

[0457] [化38]



[0459] 将10.0g的化合物 (cex-1)、1.7g的2,5-二羟基苯甲醛及0.6g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。向其中滴加使5.1g的DCC溶解的5mL的二氯甲烷溶液。滴加后,在室温下搅拌16小时。

[0460] 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8.1g的化合物 (cex-3)。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的溶离液为容积比4:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0461] 将5.0g的化合物 (cex-3)、0.2g的(±)-10-樟脑磺酸加入至100mL的THF及20mL的乙醇的混合溶媒中,在氮气环境下、在冰浴中一边冷却至5℃一边搅拌。向其中滴加使1.1g

的2-胂基苯并噻唑溶解的20mL的THF溶液。加入乙酸乙酯及水来对有机层进行提取,并利用无水硫酸镁进行干燥。

[0462] 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,并利用甲醇进行再结晶,由此获得2.2g的化合物(C-2)。此处,所述管柱色谱法的溶离液为容积比5:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0463] 若对化合物(C-2)进行加热,则在174℃下从结晶相转变为向列相。若对化合物(C-2)进一步进行加热,则由于在220℃附近进行了聚合,而无法确认向各向同性液体的转变。

[0464] 化合物(C-2)的质子NMR的信号如以下所述。

[0465] 12.63 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.35-7.21 (m, 3H), 7.14 (t, 1H), 6.99 (d, 4H), 6.88 (d, 4H), 6.41 (d, 2H), 6.16-6.09 (m, 4H), 5.83 (d, 2H), 4.18 (t, 4H), 3.95 (t, 4H), 2.53-2.67 (m, 2H), 2.64-2.57 (m, 2H), 2.38-2.28 (m, 8H), 1.84-1.65 (m, 16H)。

[0466] 化合物(M1-13-1)是按照以下顺序来合成。

[0467] [化39]



[0469] 将30.0g的化合物(ex-4)、23.1g的反式-4-(4-戊基环己基)苯酚及2.3g的DMAP加入至300mL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。向其中滴加使20.3g的DCC溶解的40mL的二氯甲烷溶液。滴加后,在室温下搅拌16小时。

[0470] 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36.8g的化合物(M1-13-1)。其中,所述管柱色谱法的管柱为二氧化硅凝胶。其中,所述管柱色谱法的溶离液为容积比40:1的甲苯与乙酸乙酯的混合物。

[0471] 化合物(M1-13-1)在升温时在39℃下从结晶相转变为碟状相,在76℃下从碟状相转变为向列相,在86℃下从向列相转变为各向同性液体。

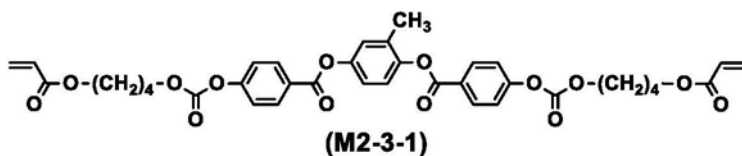
[0472] 化合物(M1-13-1)的质子NMR的信号如以下所述。

[0473] 7.20-7.14 (m, 4H), 6.92 (d, 2H), 6.84 (d, 2H), 6.41 (d, 1H), 6.18-6.09 (m, 1H), 5.83 (d, 1H), 4.17 (t, 2H), 3.95 (t, 2H), 3.01 (t, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.48-2.40 (m, 1H), 1.90-1.68 (m, 8H), 1.56-1.18 (m, 15H), 1.08-0.98 (m, 2H), 0.89 (t, 3H)。

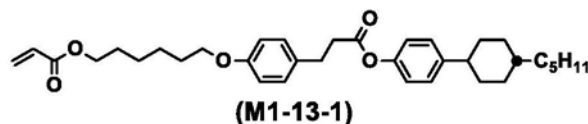
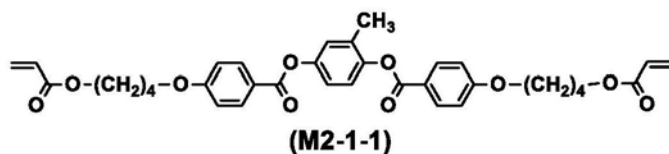
[0474] 化合物(M2-3-1)是利用与日本专利第4063873号的例6相同的方法来合成。

[0475] 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来合成。

[0476] [化40]



[0477]



[0478] [实施例10]

[0479] 将表1所示的化合物、聚合引发剂、表面活性剂及环己酮分别以成为表1所示的含量的方式混合,而制成聚合性液晶组合物(S-1)至聚合性液晶组合物(S-11)。其中,表1中的“0”表示不含所对应者。

[0480] [表1]

[0481]

| 聚合性液晶组合物的名称 | 化合物(1)的含量与名称 | 化合物(M2-3-1)的含量 | 化合物(M2-1-1)的含量 | 化合物(M1-13-1)的含量 | 聚合引发剂的含量与名称 | 表面活性剂的含量与名称 | 环己酮的含量 |
|----------------|-----------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------|
| 聚合性液晶组合物(S-1) | 12.5重量%的化合物(1-1-1-1) | 12.5重量% | 0 | 0 | 1.25重量%的Irg-907 | 0.05重量%的FTX-218 | 73.70重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-2) | 28重量%的化合物(1-1-1-1) | 0 | 0 | 0 | 1.4重量%的NCI-930 | 0.06重量%的FTX-218 | 70.54重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-3) | 22.4重量%的化合物(1-1-2-1) | 0 | 5.6重量% | 0 | 1.7重量%的Irg-907 | 0.14重量%的TF370 | 70.16重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-4) | 30重量%的化合物(1-1-2-1) | 0 | 0 | 0 | 1.8重量%的NCI-930 | 0.12重量%的TF370 | 68.08重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-5) | 8重量%的化合物(1-5-1-1) | 6.0重量% | 0 | 10重量% | 1.4重量%的NCI-930 | 0.07重量%的TF370 | 74.53重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-6) | 28重量%的化合物(1-2-1-1) | 0 | 0 | 0 | 1.4重量%的NCI-930 | 0.11重量%的TF370 | 70.49重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-7) | 28重量%的化合物(1-2-4-1) | 0 | 0 | 0 | 1.4重量%的NCI-930 | 0.06重量%的FTX-218 | 70.54重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-8) | 28重量%的化合物(1-2-5-1) | 0 | 0 | 0 | 1.4重量%的NCI-930 | 0.06重量%的FTX-218 | 70.54重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-9) | 10.4重量%的化合物(1-1-10-1) | 0 | 10.4重量% | 5.2重量% | 1.6重量%的NCI-930 | 0.13重量%的PF No.75 | 72.27重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-10) | 28重量%的化合物(1-1-12-1) | 0 | 0 | 0 | 1.7重量%的NCI-930 | 0.14重量%的PF No.75 | 70.16重量% |
| 聚合性液晶组合物(S-11) | 12重量%的化合物(1-1-10-1) | 6重量% | 6重量% | 0 | 1.2重量%的NCI-930 | 0.07重量%的TF370 | 74.73重量% |

[0482] 将表2所示的化合物、聚合引发剂、表面活性剂及环己酮分别以成为表2所示的含量的方式混合,而制成聚合性液晶组合物(SC-1)至聚合性液晶组合物(SC-4)。其中,表2中的“0”表示不含所对应者。聚合性液晶组合物(SC-1)至聚合性液晶组合物(SC-4)为比较例。

[0483] [表2]

| | 聚合性液晶组合物的名称 | 化合物 (C-1) 的含量 | 化合物 (C-2) 的含量 | 化合物 (M2-3-1) 的含量 | 聚合引发剂的含量与名称 | 表面活性剂的含量与名称 | 环己酮的含量 |
|--------|-----------------|---------------|---------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------|
| | 聚合性液晶组合物 (SC-1) | 0 | 0 | 22 重量% | Irg-907 1.1 重量% | FTX-218 0.04 重量% | 76.86 重量% |
| [0484] | 聚合性液晶组合物 (SC-2) | 12 重量% | 0 | 12 重量% | Irg-907 1.4 重量% | FTX-218 0.05 重量% | 74.55 重量% |
| | 聚合性液晶组合物 (SC-3) | 28 重量% | 0 | 0 | Irg-907 1.4 重量% | FTX-218 0.06 重量% | 70.54 重量% |
| | 聚合性液晶组合物 (SC-4) | 0 | 28 重量% | 0 | Irg-907 1.4 重量% | FTX-218 0.06 重量% | 70.54 重量% |

[0485] <带有基材的液晶聚合膜的制作>

[0486] [实施例11]

[0487] 按照以下顺序来制成带有基材的液晶聚合膜 (F-1)。

[0488] 顺序 (1) 通过旋涂, 将液晶组合物 (S-1) 涂布于带有摩擦处理完毕的取向膜的玻璃基材上。

[0489] 顺序 (2) 使用加热板, 将所述基材在 80℃~100℃ 下加热 2 分钟, 而将液晶组合物中的溶媒去除。

[0490] 顺序 (3) 继而, 降低加热板的温度, 在所述基材的液晶组合物成为液晶相的温度下, 将所述温度在 2 分钟内维持为一定。

[0491] 顺序 (4) 继而, 将所述基材在室温下冷却 1 分钟;

[0492] 顺序 (5) 通过紫外线照射, 使所述基材在空气中聚合。

[0493] 带有基材的液晶聚合膜 (F-1) 不存在取向缺陷。

[0494] [实施例12]

[0495] 按照实施例11中记载的顺序, 使用聚合性液晶组合物 (S-2)~聚合性液晶组合物 (S-11) 来代替聚合性液晶组合物 (S-1), 而分别获得带有基材的液晶聚合膜 (F-2)~带有基材的液晶聚合膜 (F-11)。

[0496] 带有基材的液晶聚合膜 (F-2)~带有基材的液晶聚合膜 (F-11) 不存在取向缺陷。

[0497] [比较例2]

[0498] 按照实施例11中记载的顺序, 使用聚合性液晶组合物 (SC-1) 及聚合性液晶组合物 (SC-2) 来代替聚合性液晶组合物 (S-1), 而分别获得带有基材的液晶聚合膜 (CF-1) 及带有基材的液晶聚合膜 (CF-2)。

[0499] 带有基材的液晶聚合膜 (CF-1)~带有基材的液晶聚合膜 (CF-2) 不存在取向缺陷。

[0500] [比较例3]

[0501] 按照实施例11中记载的顺序, 使用聚合性液晶组合物 (SC-3) 来代替聚合性液晶组合物 (S-1), 而欲获得带有基材的液晶聚合膜, 结果, 在顺序 (4) 的阶段中结晶析出。因此, 难以由聚合性液晶组合物 (SC-3) 获得不存在取向缺陷的带有基材的液晶聚合膜。

[0502] 因此, 明确可知: 与以包含化合物 (C-1) 的聚合性液晶组合物为原料而制成的带有基材的液晶聚合膜相比, 以包含化合物 (1) 的聚合性液晶组合物为原料而制成的带有基材

的液晶聚合膜更容易制成不存在取向缺陷的带有基材的液晶聚合膜。

[0503] [比较例4]

[0504] 按照实施例11中记载的顺序,使用聚合性液晶组合物(SC-4)来代替聚合性液晶组合物(S-1),而欲获得带有基材的液晶聚合膜,结果,在顺序(3)的阶段中结晶析出。因此,难以由聚合性液晶组合物(SC-4)获得不存在取向缺陷的带有基材的液晶聚合膜。根据所述结果可知:与化合物(C-2)相比,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。

[0505] <光学各向异性膜的光学特性>

[0506] 将所述所制成的带有基材的液晶聚合膜的波长分散特性的结果示于表3中。

[0507] [表3]

| 带有基材的液晶聚合膜的名称 | 聚合性液晶组合物的名称 | Re ₅₅₀ /nm | 膜厚/ μ m | Δn (550) | Re ₄₅₀ /Re ₅₅₀ | Re ₆₅₀ /Re ₅₅₀ |
|------------------|----------------|-----------------------|-------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 带有基材的液晶聚合膜(F-1) | 聚合性液晶组合物(S-1) | 129.1 | 1.26 | 0.10 | 1.039 | 0.974 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-2) | 聚合性液晶组合物(S-2) | 139.2 | 1.72 | 0.08 | 0.990 | 1.001 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-3) | 聚合性液晶组合物(S-3) | 145.6 | 1.39 | 0.10 | 1.028 | 0.981 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-4) | 聚合性液晶组合物(S-4) | 132.5 | 1.78 | 0.07 | 0.992 | 0.998 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-5) | 聚合性液晶组合物(S-5) | 136.6 | 1.08 | 0.11 | 1.021 | 0.988 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-6) | 聚合性液晶组合物(S-6) | 145.1 | 1.67 | 0.09 | 1.016 | 0.986 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-7) | 聚合性液晶组合物(S-7) | 143.6 | 1.50 | 0.10 | 1.001 | 0.993 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-8) | 聚合性液晶组合物(S-8) | 136.1 | 1.45 | 0.09 | 1.015 | 0.989 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-9) | 聚合性液晶组合物(S-9) | 150.1 | 1.25 | 0.12 | 0.947 | 1.002 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-10) | 聚合性液晶组合物(S-10) | 146.8 | 1.63 | 0.09 | 1.015 | 0.981 |
| 带有基材的液晶聚合膜(F-11) | 聚合性液晶组合物(S-11) | 139.3 | 1.27 | 0.11 | 0.993 | 0.990 |
| 带有基材的液晶聚合膜(CF-1) | 聚合性液晶组合物(SC-1) | 142.9 | 0.97 | 0.15 | 1.098 | 0.955 |
| 带有基材的液晶聚合膜(CF-2) | 聚合性液晶组合物(SC-2) | 150.4 | 1.35 | 0.11 | 1.057 | 0.972 |

[0509] 根据表3可知:与带有基材的液晶聚合膜(CF-1)及带有基材的液晶聚合膜(CF-2)的 Re_{450}/Re_{550} 相比,带有基材的液晶聚合膜(F-1)~带有基材的液晶聚合膜(F-11)的 Re_{450}/Re_{550} 显著低。另一方面,与带有基材的液晶聚合膜(CF-1)及带有基材的液晶聚合膜(CF-2)的 Re_{650}/Re_{550} 相比,带有基材的液晶聚合膜(F-1)~带有基材的液晶聚合膜(F-11)的 Re_{650}/Re_{550} 显著高。

[0510] 据此可知:可由本发明的聚合性液晶化合物制造伴随可见光区域的波长的增加而延迟减少的液晶聚合膜类。

[0511] <化合物在溶剂中的溶解性>

[0512] 相对于各种溶媒而将特定量的化合物(1-1-1-1)加入至各种溶媒中,在40℃的热水中进行热水烫,以目视确认30分钟后的状态。分别以化合物(1-1-2-1)、化合物(C-1)及化合物(C-2)来代替化合物(1-1-1-1),并尝试相同的方法。

[0513] 将所述结果示于表4中。表4中记载的所加入的化合物的量为将所述溶媒与所述化合物的合计重量设为100重量%时的相对值。表4中的“○”表示完全溶解,表4中的“×”表示残存有不溶物。

[0514] [表4]

| [0515] | 化合物的名称与含量 | 化合物 (1-1-1-1) | 化合物 (1-1-2-1) | 化合物 (C-1) | 化合物 (C-2) |
|--------|-----------------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|
| | 在环己酮中加入 15 重量%的化合物的情况 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 在环己酮中加入 30 重量%的化合物的情况 | ○ | ○ | × | × |
| | 在甲氧基苯中混合 15 重量%的化合物的情况 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 在甲氧基苯中混合 30 重量%的化合物的情况 | ○ | ○ | × | × |
| | 在 2-乙酰氧基-1-甲氧基丙烷中混合 15 重量%的化合物的情况 | × | ○ | × | × |
| | 在 2-乙酰氧基-1-甲氧基丙烷中混合 30 重量%的化合物的情况 | × | × | × | × |
| | 在 4-甲基-2-戊酮中混合 15 重量%的化合物的情况 | × | ○ | × | × |
| | 在 4-甲基-2-戊酮中混合 30 重量%的化合物的情况 | × | × | × | × |

[0516] 根据表4所示的数据可知:与化合物(C-1)或化合物(C-2)相比,化合物(1-1-1-1)或化合物(1-1-2-1)可溶解的有机溶媒的种类多。根据表4所示的数据明确可知:与化合物(C-1)或化合物(C-2)相比,化合物(1-1-1-1)或化合物(1-1-2-1)可溶解更多量的有机溶媒。

[0517] 根据以上的结果明确可知:可使用的印刷方法、例如可使用的印刷机的选择项增多,且有助于液晶聚合膜的生产性提高。明确可知:若使用化合物(1-1-1-1)或化合物(1-1-2-1),则可进行厚膜成形,且容易获得所期望的相位差。

[0518] <液晶相的稳定性>

[0519] 在实施例11中记载的方法的顺序(4)后,在室温下放置,并确认由聚合性液晶组合物的结晶的析出的有无。将其结果示于表5中。

[0520] [表5]

| 聚合性液晶组合物的名称 | 结果 |
|----------------|--------------------|
| 聚合性液晶组合物(S-2) | 顺序(4)以后,30分钟后也未析出。 |
| 聚合性液晶组合物(S-4) | 顺序(4)以后,1小时后也未析出。 |
| 聚合性液晶组合物(S-6) | 顺序(4)以后,30分钟后也未析出。 |
| 聚合性液晶组合物(SC-3) | 顺序(4)以后,15秒后析出。 |
| 聚合性液晶组合物(SC-4) | 在顺序(4)结束的时间点已经析出。 |

[0521] 根据表5明确可知:以聚合性液晶组合物(S-2)、聚合性液晶组合物(S-4)或聚合性液晶组合物(S-6)为原料而制成液晶聚合膜时,在顺序(4)后,也长时间维持液晶相。相反而言,根据表5明确可知:在以聚合性液晶组合物(SC-3)或聚合性液晶组合物(SC-4)为原料的情况下,在顺序(4)后,难以维持液晶相。

[0522] 据此,本发明的化合物在液晶聚合膜的制造过程及其他阶段中的操作容易。