I730022

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I730022 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：105142157　(22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.：　*C08F20/10* *(2006.01)*　*C08L33/04* *(2006.01)*

G02B5/30 *(2006.01)*　*G02F1/13363* *(2006.01)*

C08J5/18 *(2006.01)*　*C08J7/04* *(2020.01)*

(30)優先權：2015/12/21　日本　2015-248226

(71)申請人：日商捷恩智股份有限公司 (日本) JNC CORPORATION　(JP)

日本

日商捷恩智石油化學股份有限公司 (日本) JNC PETROCHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：大槻大輔 OOTSUKI, DAISUKE (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

JP　2004-185967A

審查人員：黃晟峰

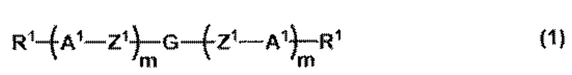
申請專利範圍項數：18 項　圖式數：0　共 89 頁

(54)名稱

聚合性液晶化合物、組合物、其液晶聚合膜類及其製造方法及它們的用途

(57)摘要

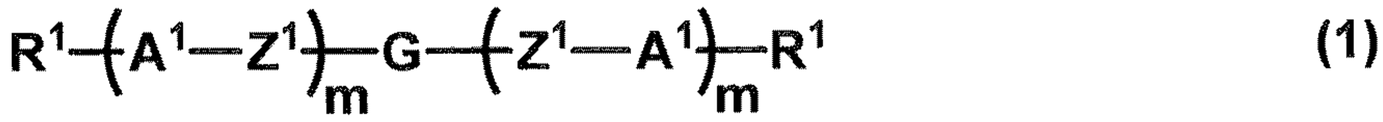
本發明的目的在於提供一種能夠控制波長分散特性的聚合性液晶化合物、組合物、其液晶聚合膜類及其製造方法及它們的用途。一種式（1）所表示的聚合性液晶化合物。



(1)

可例示如下態樣：式（1）中，G 為包含喹啉骨架、異喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架的基，A^1 為 1,4-伸苯基或 1,4-伸環己基，Z^1 為連結基，m 為 0 ～ 3 的整數，R^1 為包含聚合性基的基。

特徵化學式：



(1)

專利案號：105142157

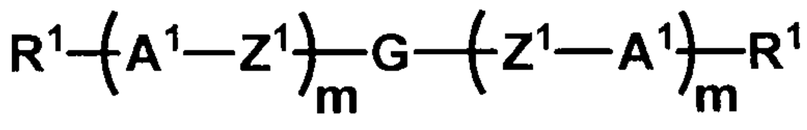
公告本

I730022

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚合性液晶化合物、組合物、其液晶聚合膜類及其製造方法及它們的用途

【中文】本發明的目的在於提供一種能夠控制波長分散特性的聚合性液晶化合物、組合物、其液晶聚合膜類及其製造方法及它們的用途。一種式（1）所表示的聚合性液晶化合物。



(1)

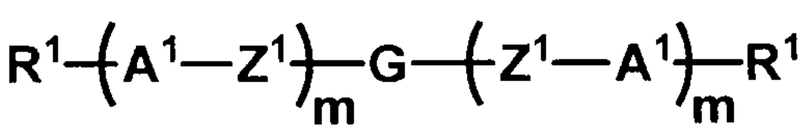
可例示如下態樣：式（1）中，G 為包含喹啉骨架、異喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架的基，A^1 為 1,4-伸苯基或 1,4-伸環己基，Z^1 為連結基，m 為 0～3 的整數，R^1 為包含聚合性基的基。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚合性液晶化合物、組合物、其液晶聚合膜類及其製造方法及它們的用途

【技術領域】

【0001】 本發明有關於一種具有喹啉骨架、異喹啉骨架、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組合物、以及由所述組合物獲得的液晶聚合膜類以及它們的用途。

【先前技術】

【0002】 具有水平（homogeneous）配向的相位差膜例如可通過與1/2 波長板、1/4 波長板或具有其他光學功能的膜加以組合，來用作複合相位差板、圓偏振片（參照專利文獻 1）。

【0003】 具有垂直（homeotropic）配向的相位差膜的光軸的方向在 n_z 方向，且光軸方向的折射率大於其正交的方向的折射率，因此在折射率橢球體中分類為正型 C-板。所述正型 C-板可通過與具有其他光學功能的膜加以組合，而應用於所謂共面切換（In-Plane Switching，IPS）模式等水平配向的液晶模式的光學補償，例如偏振片的視場角特性的改善（非專利文獻 1～非專利文獻 3、專利文獻 2 及專利文獻 3）。

【0004】 相位差膜所必需的光學特性根據用途或目的而不同，因

此開發出多種聚合性液晶化合物作為所使用的化合物。另外，由於單獨時難以控制所述的各向異性或配向特性的情況多，因此與多種化合物加以組合而用作聚合性液晶組合物。

【0005】 此種聚合性液晶組合物出於調節塗佈性的目的等，而溶解於有機溶劑中來用作墨水。使用聚合性液晶組合物來製造具有光學各向異性的膜時，使聚合性液晶化合物、光聚合起始劑、界面活性劑等溶解於有機溶劑中來製備溶液黏度、調平性等經調整的墨水。將所述墨水塗佈於基材，使溶劑乾燥，使聚合性液晶組合物在基材上配向。此時，若使用實施了配向處理的基材，則容易獲得均勻的配向狀態。繼而照射紫外線而使其聚合，將配向狀態固定化。通常，將溶劑乾燥去除直至進行聚合為止的製程是在室溫下進行，在此期間必須在結晶等不會析出的情況下保持均勻的液晶狀態。因此，聚合性液晶化合物必需與其他化合物的良好相容性或在有機溶劑中的高溶解性。考慮到環境負荷或對人體的影響，優選使用安全性高的有機溶劑。關於聚合性液晶組合物，要求在溶劑去除後長時間維持室溫附近的液晶相。

【0006】 除此以外，由所述聚合性液晶組合物獲得的聚合體除了光學各向異性的特性以外，還要求透明性高、機械強度高、對基材的密著性高、收縮性低、耐熱性高、耐化學品性高等特性。

【0007】 由棒狀分子形成的光學各向異性層中，通常，各向異性分子的異常折射率及通常折射率隨著波長變大而減小。此時，較通常折射率而言，異常折射率對波長的折射率變化率大，因此雙

折射率伴隨應用波長變大而減小。另一方面，在液晶顯示器（Liquid Crystal Display，LCD）等顯示設備中，光源為包含 380 nm-800 nm 左右的波長的光的白色光，但在使用通常的光學各向異性層來設計 1/2λ 或 1/4λ 板等並應用的情況下，通過所述波長分散特性，而越遠離中心波長，則越產生相位差的偏移。由於伴隨相位差的偏移而偏振狀態發生變化，故而引起光成為有色等問題。為了防止這些問題，必須為了成為在各波長下設計的相位差而控制波長分散特性。要求具有低正波長分散特性的材料或伴隨波長變大而雙折射率變大的材料。

【0008】 近年來，已知在有機電致發光（Electroluminescence，EL）顯示器（有機發光顯示器（Organic Light Emitting Display，OLED））中，以防止外光反射為目的而在視認側使用包含 1/4 波長板與偏振器的圓偏振片（專利文獻 4）。在此種用途中，由波長分散特性所引起的相位差的偏移也會使偏振狀態變化。因此，產生無法獲得對可見區域的總波長有效地進行抗反射的功能的問題，故要求具有逆波長分散特性的材料。

【0009】 作為獲得具有逆波長分散特性的光學各向異性層的方法，提出了將兩片相位差層在配向軸的方向上分別形成角度而積層的方法（專利文獻 5 及專利文獻 6）。但是，此種積層體中，需要兩片相位差層、且需要調節兩片相位差層的各向異性的角度。存在如下課題：用以形成積層體的製造上的繁雜度或光學各向異性層的膜厚變厚等。

【0010】 近年來，為了解決所述問題，要求在不積層的條件下具有逆波長分散特性的光學各向異性層。提出了具有逆波長分散特性的聚合性液晶性化合物（專利文獻 7～專利文獻 11）。

【0011】 然而，專利文獻 7 記載的化合物的雙折射率低，因此為了獲得所需的相位差而需要使膜厚變厚。另外，由於縱橫比小而難以控制配向均勻性。進而，由於合成路徑長而難以製造。這些問題令人擔憂。專利文獻 8～專利文獻 11 中記載的化合物的液晶相的溫度範圍或透明點高，因此需要一邊加溫一邊照射紫外線來進行聚合等繁雜的步驟。另外，專利文獻 7～專利文獻 11 中記載的化合物總體而言對有機溶劑的溶解性低，且在室溫下的液晶相保持時間短，因此帶有基材的液晶聚合膜的製造過程及其他階段的操作困難。

[現有技術文獻]

【0012】 [專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2002-372623 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2005/38517 號

[專利文獻 3]美國專利申請公開第 2006/182900 號說明書

[專利文獻 4]日本專利特開平 8-321381 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開平 10-68816 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2001-4837 號公報

[專利文獻 7]日本專利特表 2010-522893 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2009-179563 號公報

[專利文獻 9]國際公開第 2012/060011 號

[專利文獻 10]日本專利特開 2005-289980 號公報

[專利文獻 11]日本專利特開 2010-31223 號公報

【0013】 [非專利文獻]

[非專利文獻 1]M.S.帕克（M.S.Park）等人，《反距離加權（Inverse Distance Weighting，IDW）》2004 年 FMC8-4

[非專利文獻 2]M.中田（M.Nakata）等人，《資訊顯示學會（Society for Information Display，SID）》2006 年 P-58

[非專利文獻 3]K.J.金姆（K.J.Kim）等人，《資訊顯示學會（Society for Information Display，SID）》2006 年文摘（Digest）

【發明內容】

【0014】 [發明所要解決的問題]

本發明的課題之一在於提供一種成為正波長分散特性低的液晶聚合膜類的原料的聚合性液晶化合物、成為正波長分散特性低的液晶聚合膜類的原料的液晶組合物、正波長分散特性低的液晶聚合膜類、包含所述液晶聚合膜類的相位差膜、元件及所述元件的製造方法。

【0015】 [解決問題的手段]

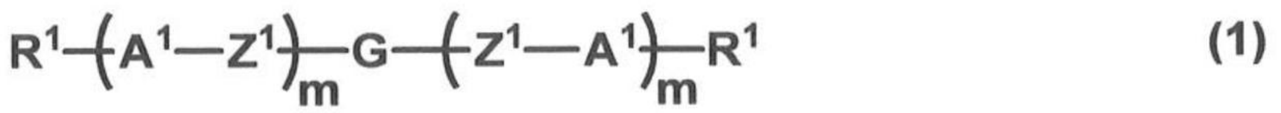
發明者們發現以包含具有喹啉骨架、異喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架的特定的聚合性液晶化合物的聚合性液晶組合物為原料的帶有基材的液晶聚合膜類的正波長分散特性低，從而完成

了發明。

本發明為下述的[1]至[20]。

【0016】 [1] 一種式（1）所表示的聚合性液晶化合物。

【0017】 [化 1]



(1)

【0018】 （式（1）中，

A^1 獨立地為 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基、吡啶-2,5-二基或萘-2,6-二基，所述 1,4-伸苯基或萘-2,6-二基中，至少一個氫可經氟、氯、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代；

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

m 分別獨立地為 0～3 的整數，其中，至少一個 m 並非為 0；

G 為具有喹啉骨架、異喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架，且 π 電子數為 10～24 的二價有機基；

R^1 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 2～12 的烯基、碳數 1～12 的烷基酯或式（2）所表示的基，其中，R^1 的至少一個為式（2）所表示的基。

【0019】 [化 2]

$$—Y^1—Q^1—PG \qquad (2)$$

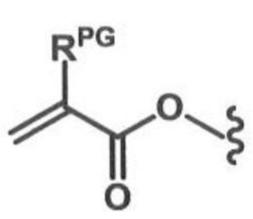
【0020】 式（2）中，

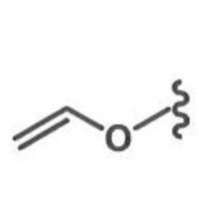
Y^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-；

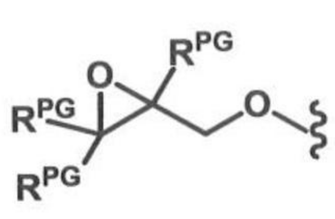
Q^1 為單鍵或碳數 1～20 的伸烷基，所述伸烷基中，至少一個 $-CH_2-$ 可經-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-所取代；

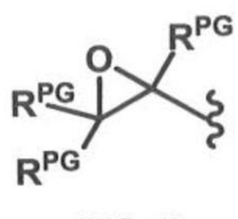
PG 為式（PG-1）～式（PG-9）的任一者所表示的聚合性基）。

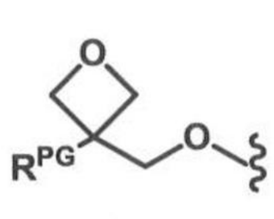
【0021】 [化 3]


(PG-1)

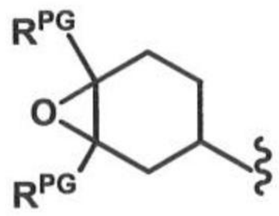

(PG-2)

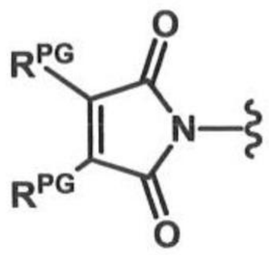

(PG-3)

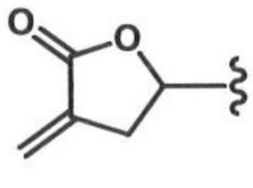

(PG-4)


(PG-5)


(PG-6)


(PG-7)


(PG-8)


(PG-9)

（式（PG-1）～式（PG-9）中，R^{PG} 獨立地為氫、鹵素、甲基、乙基或三氟甲基）。

【0022】 [2] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，

G 為

（A）具有喹啉骨架，且利用喹啉骨架各自的 5 位與 8 位連結的二價官能基；

（B）具有異喹啉骨架，且利用異喹啉骨架各自的 5 位與 8 位連結的二價官能基；

（C）具有喹噁啉骨架，且利用喹噁啉骨架各自的 5 位與 8 位連結的二價官能基；或

（D）具有喹唑啉骨架，且利用喹唑啉骨架各自的 5 位與 8 位連結的二價官能基。

【0023】 [3] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，

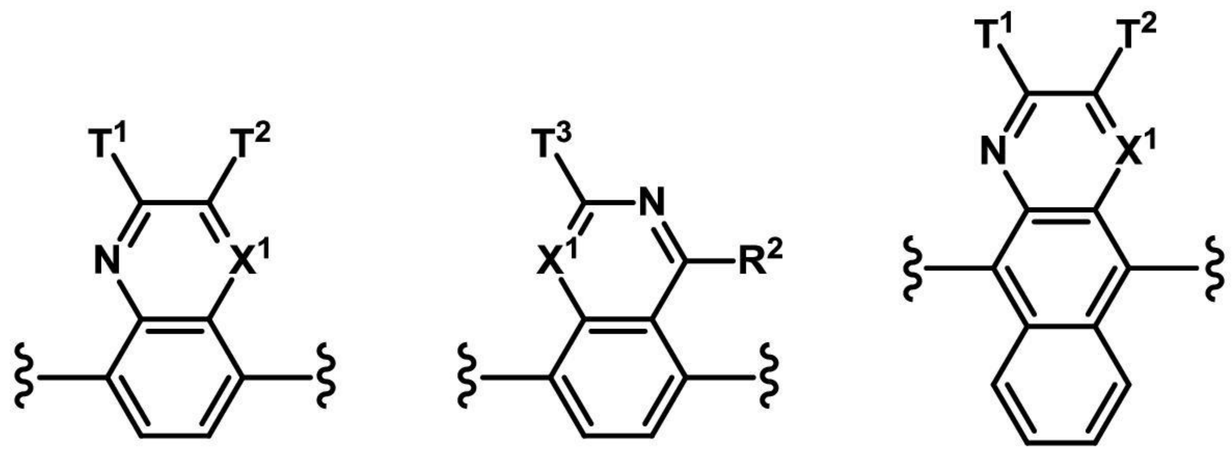
A^1 獨立地為 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基或 1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基，所述 1,4-伸苯基中，至少一個氫可經氟、氯、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代；

Z^1 獨立地為單鍵、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OCO-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2O-$、$-CH_2CH_2COO-$、$-OCOCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCO-$或$-COOCH_2CH_2-$。

【0024】 [4] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，R^1 均為式（2）所表示的基。

【0025】 [5] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，G 為式（G-1）、式（G-2）或式（G-3）中記載的基。

【0026】 [化 4]



(G-1) (G-2) (G-3)

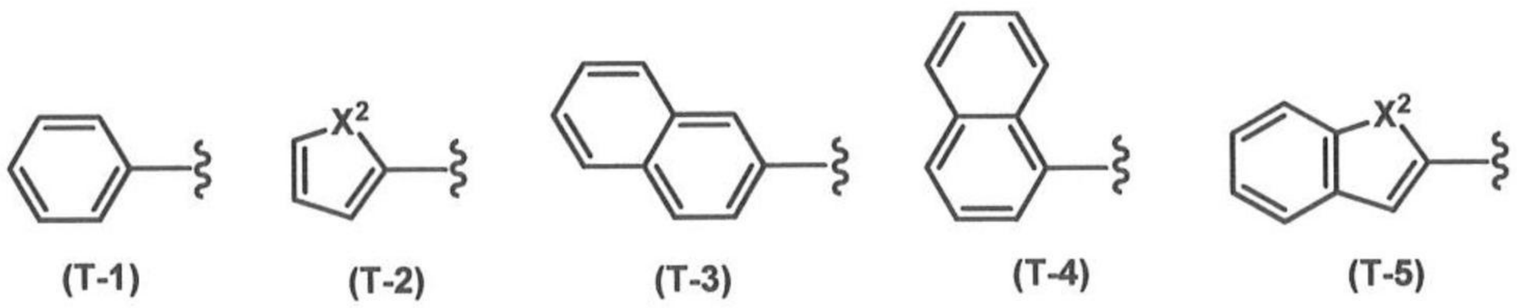
【0027】 （式（G-1）、式（G-2）及式（G-3）中，

X^1 為-C(R^3)=或-N=，此處，R^3 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基或苯基；

T^1、T^2 及 T^3 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的烷氧基羰基、碳數 1～12 的烷醯基或 π 電子數為 6～18 的芳香環，所述烷基、烷氧基、烷氧基羰基及烷醯基中，至少一個-CH_2-可經-O-、-CO-或-S-所取代，另外，T^1 與 T^2 也可彼此鍵結而形成環，R^2 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基或苯基）。

【0028】 [6] 根據[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 的至少任一者以及 T^3 為式（T-1）～式（T-9）中記載的任一芳香環。

【0029】 [化 5]



【0030】（式（T-1）～式（T-9）中，X^2 為-O-、-S-或-NR^4-，此處，R^4 為氫、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷醯基或苯基，至少一個-CH=可取代為-N=，至少一個氫可經氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟乙醯基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷基酯或碳數 1～5 的烷醯基所取代）。

【0031】 [7] 根據[5]所述的聚合性液晶化合物，其中，式（G-1）中，T^1 及 T^2 彼此鍵結而形成環，所述環結構為 5 員環、6 員環或包含 5 員環與 6 員環的組合的稠環。

【0032】 [8] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，PG 為式（PG-1）所表示的聚合性基，R^{PG} 為氫或甲基。

【0033】 [9] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，A^1 中的至少一個為 1,4-伸環己基。

【0034】 [10] 根據[1]所述的聚合性液晶化合物，其中，Z^1 中的至少一個為-CH_2CH_2COO-或-$OCOCH_2CH_2$-，m 為 2。

【0035】 [11] 一種聚合性液晶組合物，其含有至少一種根據[1]所

述的聚合性液晶化合物。

【0036】 [12] 根據[11]所述的聚合性液晶組合物，其中，根據[1]至[9]中任一項所述的聚合性液晶化合物的含量的合計為 4 重量%～50 重量%。

【0037】 [13] 一種液晶聚合膜，其是使根據[11]或[12]所述的聚合性液晶組合物聚合而成。

【0038】 [14] 根據[13]所述的液晶聚合膜，其中，液晶聚合膜滿足 Δn（450）/Δn（550）≦1.05 且 Δn（650）/Δn（550）≧0.97 的條件。

【0039】 [15] 一種光學各向異性膜，其具有液晶分子的相同的配向狀態進行固定化的根據[13]所述的液晶聚合膜類。

【0040】 [16] 一種偏振片，其具有根據[13]所述的液晶聚合膜類。

【0041】 [17] 一種顯示元件，其具有根據[13]所述的液晶聚合膜類。

【0042】 [18] 一種顯示元件，其具有根據[16]所述的偏振片。

【0043】 [19] 一種帶有基材的液晶聚合膜的製造方法，其包括將根據[11]所述的聚合性液晶組合物塗佈於基材，並將聚合性液晶組合物聚合的步驟。

【0044】 [20] 一種帶有基材的液晶聚合膜的製造方法，其包括將根據[11]所述的聚合性液晶組合物塗佈於基材，並在加熱處理後，照射光而使其硬化的步驟。

【0045】 [發明的效果]

通過本發明，可實現下述效果。

（A）液晶顯示器等光學設備中，對應於從光學設備的光源釋放出的光的波長的偏振狀態的變化得到抑制，且實現所意圖達到的色相；

（B）有機 EL 顯示器等光學設備中，對可見區域的總波長的光有效地進行抗反射的功能；

（C）可供於所述（A）及（B）的液晶聚合膜的原料與有機溶媒的相容性高，因此使帶有基材的液晶聚合膜的製造過程及其他階段的操作容易；或

（D）可供於所述（A）及（B）的液晶聚合膜的原料在室溫下的液晶相保持時間長，因此使帶有基材的液晶聚合膜的製造過程及其他階段的操作容易。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0046】 本發明中，所謂“波長分散特性”是指可見光區域的各波長下的帶有基材的液晶聚合膜的雙折射率的分佈。

本發明中，所謂“正波長分散特性”是指伴隨可見光區域的波長的增加而帶有基材的液晶聚合膜的延遲的增加大。

本發明中，所謂“低正波長分散特性”是指伴隨可見光區域的波長的增加而帶有基材的液晶聚合膜的延遲的增加低、或伴隨可見

光區域的波長的增加而帶有基材的液晶聚合膜的延遲減少。

【0047】 本發明中，“Δn”是帶有基材的液晶聚合膜的雙折射率。

本發明中，所謂“Δn（550）”是波長 550 nm 下的 Δn。

本發明中，所謂“Re”是延遲，且為對常光的異常光的相位的遲緩。若將液晶聚合膜的厚度設為 d，則由 Re=Δn·d 所表示。

本發明中，所謂“Re_{450}”是對膜面垂直入射波長 450 nm 的光時的延遲。

本發明中，所謂“Re_{550}”是對膜面垂直入射波長 550 nm 的光時的延遲。

本發明中，所謂“Re_{650}”是對膜面垂直入射波長 650 nm 的光時的延遲。

【0048】 本發明中，所謂“芳香環”是具有包含稠環或環集合（ring assemblies）的環結構者，且是通過價電子的非定域化而較假定價電子的定域化時能量性成為更穩定的狀態的官能基。所述官能基還包含具有氧原子、氮原子或硫原子者。

本發明中，有機化合物的所謂“π 電子數”是視作有機化合物的價電子定域化而表示的、利用有機化合物的價標的結構式中，{利用有機化合物的價標的結構式中的雙鍵的個數}×2 所計算的數。

【0049】 本發明中，所謂“化合物（X）”是指式（X）所表示的化合物。此處，“化合物（X）”中的 X 是文字列、數字、符號等。

【0050】 本發明中，所謂“液晶化合物”是（A）具有液晶相作為純物質的化合物以及（B）成為液晶組合物的成分的化合物的總稱。

【0051】 本發明中，所謂“聚合性基”是如下官能基，所述官能基對化合物賦予通過光、熱、催化劑及其他方法進行聚合而變為含有更大分子量的化合物的能力。

本發明中，所謂“聚合性化合物”是如下化合物，所述化合物具有通過光、熱、催化劑及其他方法進行聚合而變為含有更大分子量的化合物的能力。

本發明中，所謂“聚合性液晶化合物”是為液晶化合物且聚合性化合物者。

【0052】 本發明中，所謂“單官能化合物”是具有一個如下官能基的化合物，所述官能基具有通過光、熱、催化劑及其他方法而變化為含有更大分子量的高分子的能力。

本發明中，所謂“多官能化合物”是具有多個如下官能基的化合物，所述官能基具有通過光、熱、催化劑及其他方法而變化為含有更大分子量的高分子的能力。

本發明中，所謂“X 官能化合物”是具有 X 個如下官能基的化合物，所述官能基具有通過光、熱、催化劑及其他方法而變化為含有更大分子量的高分子的能力。此處，“X 官能化合物”中的 X 為整數。

【0053】 本發明中，所謂“聚合性液晶組合物”是指包含聚合性化合物及液晶化合物的組合物以及包含“聚合性液晶化合物”的組合物。

本發明中，所謂“液晶聚合膜”是指將聚合性液晶組合物聚合而

獲得的部分。

本發明中，所謂“帶有基材的液晶聚合膜”是指將基材上的聚合性液晶組合物聚合而獲得的包含基材者。

本發明中，所謂“液晶聚合膜類”是指“液晶聚合膜”及“帶有基材的液晶聚合膜”的總稱。

本發明中，所謂“相位差膜”是具有光學各向異性的偏振轉換元件，且為主要利用於光學元件中者。

【0054】 本發明中，所謂“膜面”是指塗佈有聚合性液晶組合物的聚合性液晶組合物與空氣的面。

本發明中，所謂“傾斜角”是液晶分子的配向方向與基材的面之間的角度。

本發明中，所謂“水平配向”是傾斜角為 0 度至 5 度的配向。

本發明中，所謂“垂直配向”是傾斜角為 85 度至 90 度的配向。

本發明中，所謂“傾斜配向”是指隨著液晶分子遠離基材，而液晶分子的長軸的配向方向從相對於基材平行而上升為垂直的狀態。

本發明中，所謂“扭曲配向”是指液晶分子的長軸方向的配向方向相對於基材平行，且隨著遠離基材，而以基材表面的垂線為軸呈階梯狀扭轉的狀態。

【0055】 本發明中，所謂“固定化”是指通過聚合而液晶化合物的配向變得不動。

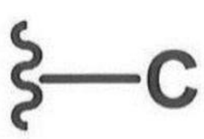
【0056】 本發明中，所謂“室溫”是指 15℃ 至 35℃ 。

本發明中，所謂“NI 點”是從向列相向各向同性液體的轉變溫度。

【0057】 化學式中，在構成環的碳原子間的價標與表示官能基的價標交叉的情況下，在所述官能基的個數為 0 的情況下，表示並無所述官能基的取代。

【0058】 另外，在化學式中具有下述官能基的記載的情況下，設為波線部是指所述官能基的鍵結位置。此處，下述的 C 為任意的原子或官能基。

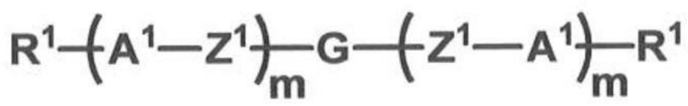
【0059】 [化 6]



【0060】 《化合物（1）》

本發明的聚合性液晶組合物包含下述式(1)所表示的化合物。

[化 7]



(1)

【0061】 《化合物（1）的 A^1》

所述式（1）中，A^1 獨立地為 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基、吡啶-2,5-二基或萘-2,6-二基。

化合物（1）中的 1,4-伸苯基及萘-2,6-二基中，至少一個氫可經氟、氯、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代。

【0062】 就防止混合化合物（1）與液晶化合物或有機溶媒時的相分離、誘導聚合性液晶組合物的液晶相及減低合成成本的觀點而言，化合物（1）中的 A^1 優選為 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基或 1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基。

就液晶聚合膜類的正波長分散特性低的觀點而言，成為所述液晶聚合膜類的原料的化合物（1）中的 A^1 優選為 1,4-伸環己基。

就液晶聚合膜類的雙折射率大的觀點而言，成為所述液晶聚合膜類的原料的化合物（1）中的 A^1 更優選為具有 1,4-伸苯基骨架。

就誘導聚合性液晶組合物的液晶相的觀點而言，化合物（1）中的 A^1 更優選為在具有 1,4-伸苯基骨架的情況下，不具有取代基。

【0063】 《化合物（1）的 Z^1》

式（1）中，Z^1 獨立地為單鍵、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OCO-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CF_2CF_2-$、$-OCH_2CH_2O-$、$-CH=CHCOO-$、$-OCOCH=CH-$、$-CH_2CH_2COO-$、$-OCOCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCO-$、$-COOCH_2CH_2-$、$-CH=CH-$、$-N=CH-$、$-CH=N-$、$-N=C(CH_3)-$、$-C(CH_3)=N-$、$-N=N-$或$-C\equiv C-$。

為了（A）誘導化合物（1）的液晶相及（B）減低化合物（1）的製造成本，Z^1 優選為單鍵、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OCO-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2O-$、$-CH_2CH_2COO-$、

-$OCOCH_2CH_2$-、-CH_2CH_2OCO-或-$COOCH_2CH_2$-。

為了防止在與液晶化合物或有機溶媒混合時所產生的相分離，Z^1 中的至少一個優選為-CH_2CH_2COO-或-$OCOCH_2CH_2$-。

為了使包含化合物（1）的聚合性液晶組合物的透明點降低，Z^1 中的至少一個優選為-CH_2CH_2COO-或-$OCOCH_2CH_2$-。

為了抑制包含化合物（1）的組合物中的再結晶的產生，Z^1 中的至少一個優選為-CH_2CH_2COO-或-$OCOCH_2CH_2$-。

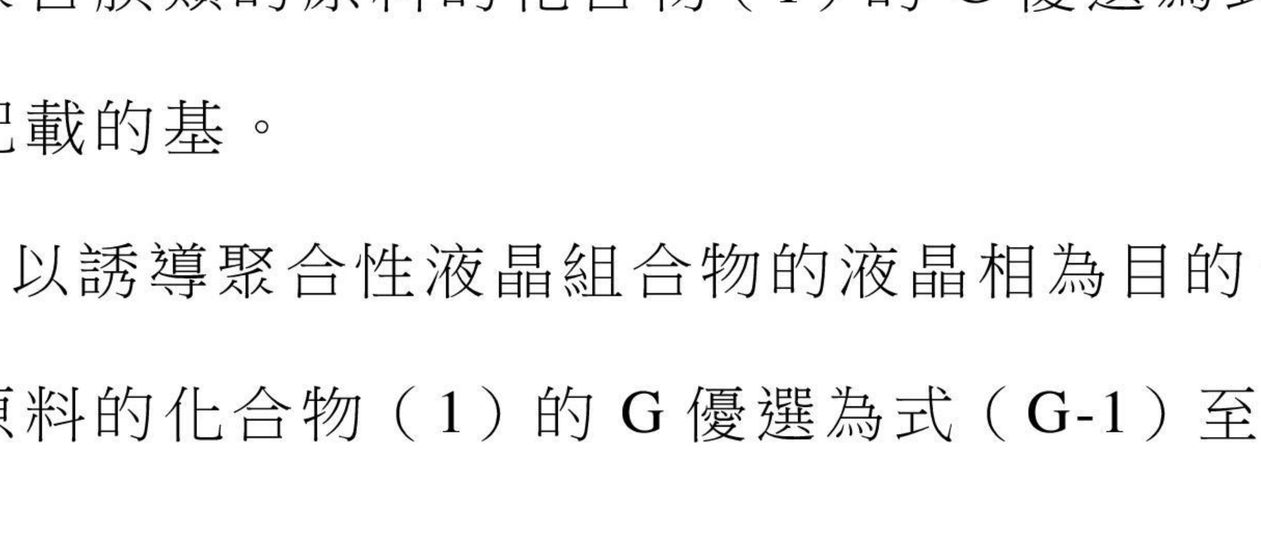
【0064】 《化合物（1）的 G》

G 為具有喹啉骨架、異喹啉骨架、喹噁啉骨架或喹唑啉骨架，且 π 電子數為 10～24 的二價有機基。

就液晶聚合膜類的低正波長分散特性的觀點而言，成為所述液晶聚合膜類的原料的化合物（1）的 G 優選為式（G-1）至式（G-3）中記載的基。

以誘導聚合性液晶組合物的液晶相為目的，成為液晶聚合膜類的原料的化合物（1）的 G 優選為式（G-1）至式（G-3）中記載的基。

【0065】 [化 8]



【0066】（式（G-1）至式（G-3）中，

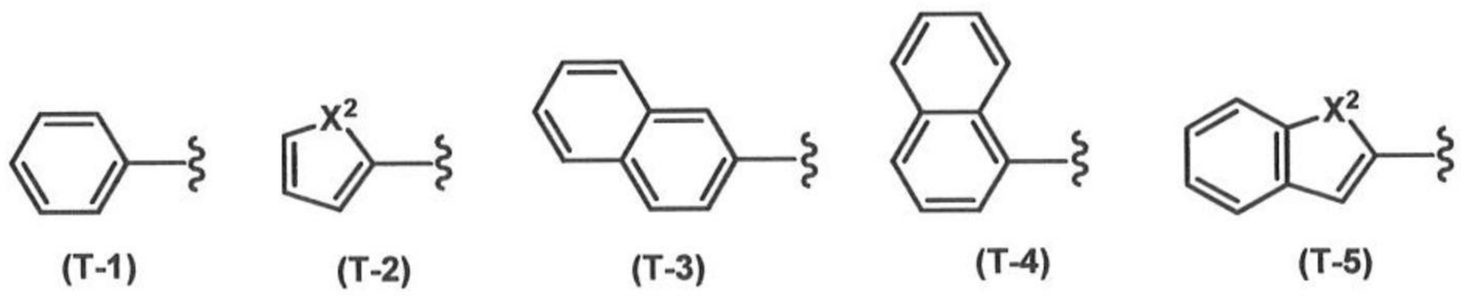
X^1 為-C(R^3)=或-N=，此處，R^3 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基或苯基；

T^1、T^2 及 T^3 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的烷氧基羰基、碳數 1～12 的烷醯基或 π 電子數為 6～18 的芳香環，所述烷基、所述烷氧基、所述烷氧基羰基及所述烷醯基中，至少一個-CH_2-可經-O-、-CO-或-S-所取代，T^1 中的任意的原子與 T^2 中的任意的原子可形成化學鍵而成為環，

R^2 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基或苯基）。

以誘導包含化合物（1）的聚合性液晶組合物的液晶相、防止混合液晶化合物或有機溶媒時的相分離及將化合物（1）作為原料的液晶聚合膜類的低正波長分散特性為目的，優選為式（G-1）及式（G-2）中，T^1 及 T^2 的至少任一者及 T^3 為式（T-1）～式（T-9）中記載的任一芳香環。

【0067】 [化 9]



(T-1) (T-2) (T-3) (T-4) (T-5)

(T-6) (T-7) (T-8) (T-9)

【0068】（式（T-1）～式（T-9）中，X^2 為-O-、-S-或-NR^4-，此處，R^4 為氫、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷醯基或苯基，至少一個-CH=可取代為-N=，至少一個氫可經氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟乙醯基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷基酯或碳數 1～5 的烷醯基所取代）

【0069】《化合物（1）的 R^1》

化合物（1）中的一個 R^1 為式（2）所表示的基。化合物（1）中的另一個 R^1 為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 2～12 的烯基、碳數 1～12 的烷基酯或式（2）所表示的基。

【0070】 [化 10]

$$—Y^1—Q^1—PG \qquad (2)$$

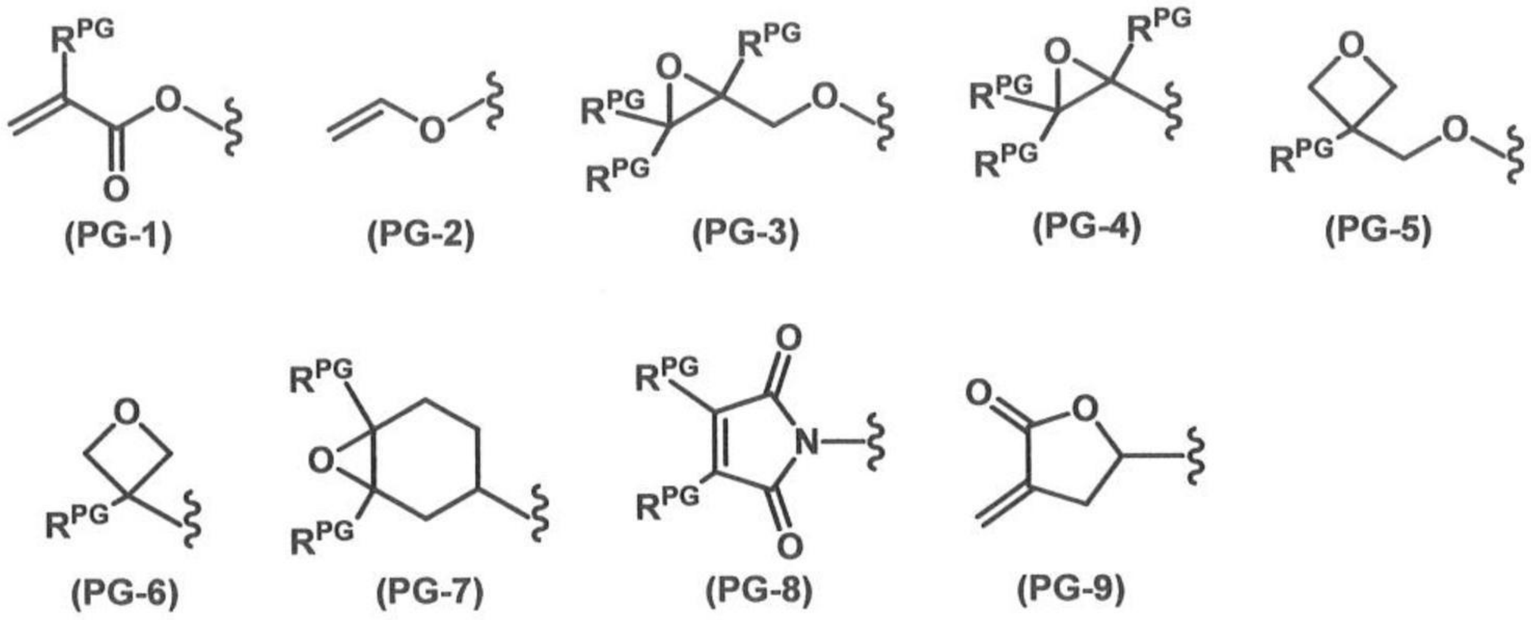
【0071】（式（2）中，

Y^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-；

Q^1 為單鍵或碳數 1～20 的伸烷基，所述伸烷基中，至少一個 $-CH_2-$可經-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-所取代；

PG 為式（PG-1）～式（PG-9）的任一者所表示的官能基）。

【0072】



【0073】 PG 獨立地為式（PG-1）～式（PG-9）的任一者所表示的官能基。

式（PG-1）、式（PG-8）及式（PG-9）所表示的官能基鄰接於烯烴而具有吸電子基，因此為通過各種方法進行聚合而變化為含有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

式（PG-2）所表示的官能基鄰接於烯烴而具有供電子基，因此為通過各種方法進行聚合而變化為含有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

式（PG-3）～式（PG-7）所表示的官能基含有具有應變的氧雜環，因此為通過各種方法進行聚合而變化為含有更大分子量的高分子的聚合性官能基。

因此，式（PG-1）～式（PG-9）為聚合性基。化合物（1）具

有至少一個聚合性基，因此為聚合性化合物。

化合物（1）中的式（PG-1）～式（PG-9）所表示的聚合性基根據膜的製造條件而選擇最優選者。

在利用光硬化來製作將化合物（1）作為原料的液晶聚合膜類的情況下，就調整聚合速度、防止混合液晶化合物與有機溶媒時的相分離及降低合成成本的觀點而言，優選為具有式（PG-1）的化合物（1）。

【0074】《化合物（1）的 m》

式（1）中，m 獨立地為 0～3 的整數。其中，m 中的至少一個並非為 0。

就高液晶性的觀點而言，化合物（1）的 m 獨立地優選為 0～3 的整數。

就在混合化合物（1）與液晶化合物或有機溶媒時不易進行相分離的方面而言，化合物（1）的 m 獨立地優選為 0～3 的整數。

為了誘導包含化合物（1）的聚合性液晶組合物的液晶相，化合物（1）的 m 優選為 2。為了防止在混合液晶化合物與有機溶媒時所產生的相分離，化合物（1）的 m 優選為 2。

【0075】《液晶化合物》

通常，誘導液晶相的化合物為棒狀或瓷盤狀。液晶化合物具有（A）多個的芳香環及/或脂肪環、以及（B）連結有這些環的伸烷基及其他的撓性的基的情況多。

【0076】《波長分散特性》

如勞倫茨-勞倫茲（Lorentz-Lorenz）式所示，折射率的波長分散特性與物質的吸收波形有關係。在物質的光的吸收極大波長周邊的區域中，隨著從長波長側向吸收極大波長接近，折射率急劇增加。所述折射率的急劇增加的波長區域被稱為異常分散區域。

化合物（1）中，具有多個共軛雙鍵的剛性的雜環向短軸方向突出。喹啉環、異喹啉環、喹噁啉環或喹唑啉環等相當於所述雜環。所述雜環類具有充分數量的共軛雙鍵，因此可吸收較在短軸方向所振盪的波長更長的光。因此，通過所述雜環可增大對於常光的波長的折射率變化率。

化合物（1）在長軸方向具有無共軛雙鍵或共軛雙鍵數量少的官能基。環己烷環、環己烯環等相當於所述官能基。所述官能基不具有充分數量的共軛雙鍵，因此只能吸收較在長軸方向所振盪的波長更短的光。由此，可減小對於異常光的波長的折射率變化率。

【0077】 通過所述官能基及所述雜環的效果，式（1）所表示的聚合性液晶化合物具有低正波長分散特性。

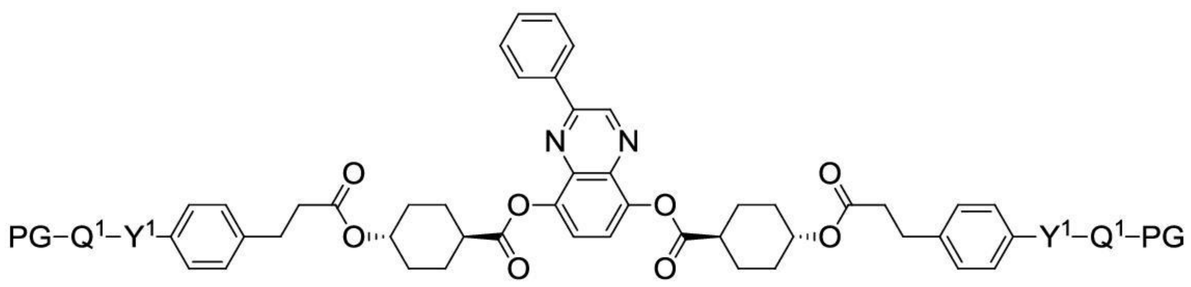
【0078】 化合物（1）即便在含有大量的聚合性液晶化合物的情況下，結晶也難以析出。化合物（1）的聚合性液晶組合物在去除溶媒後，結晶也難以析出。包含化合物（1）的聚合性液晶組合物在去除溶媒後，結晶也難以析出，因此容易製作配向缺陷“無”的液晶聚合膜類。

【0079】 因此，若將化合物（1）作為原料，則可製造 Re_{450}/Re_{550}

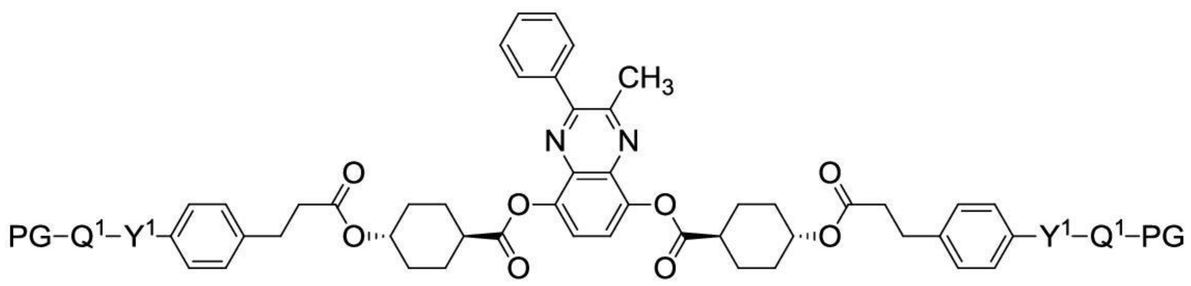
的值低且 Re_{650}/Re_{550} 的值高的相位差膜。即，可製造低正波長分散特性的液晶聚合膜類。

【0080】 以下示出化合物（1）的例子

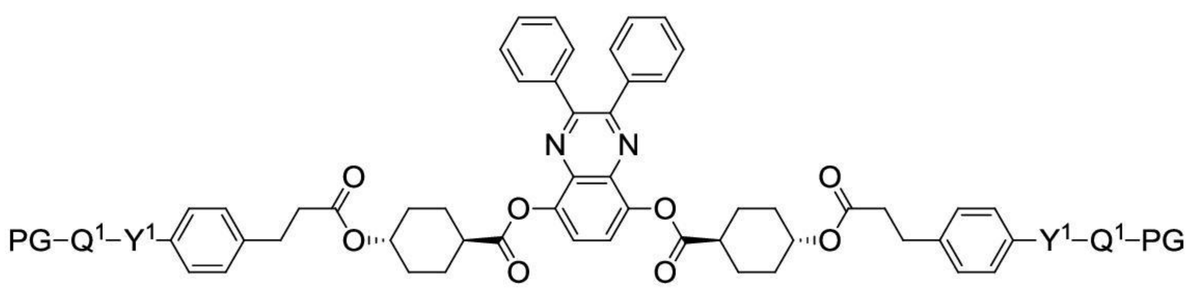
【0081】 [化 11]



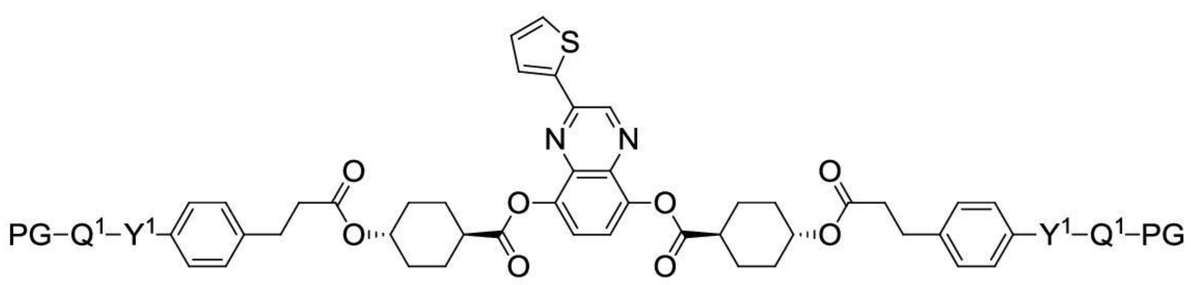
(1-1-1)



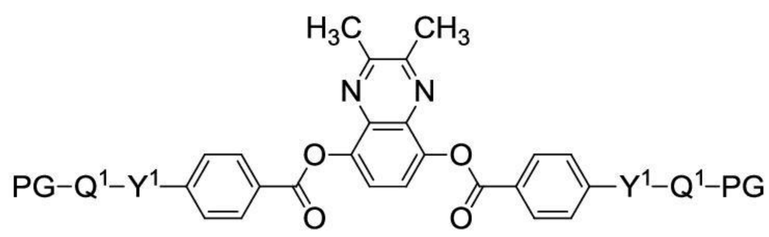
(1-1-2)



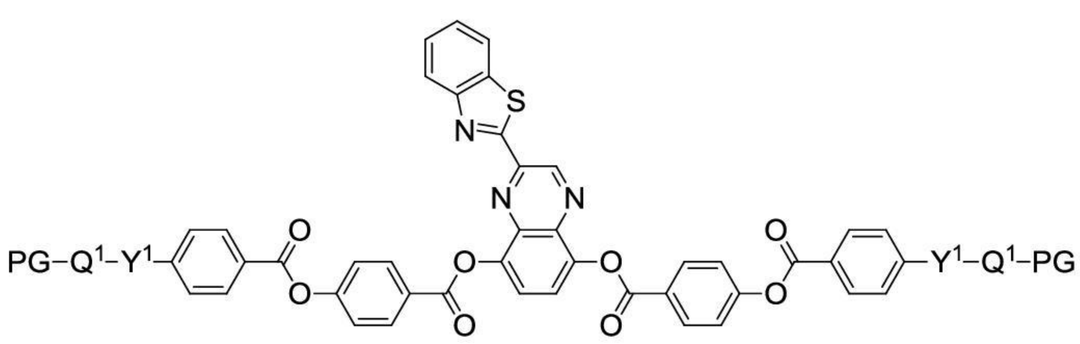
(1-1-3)



(1-1-4)

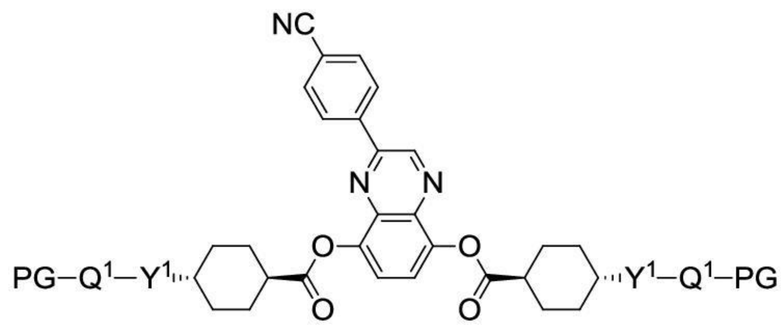


(1-1-5)

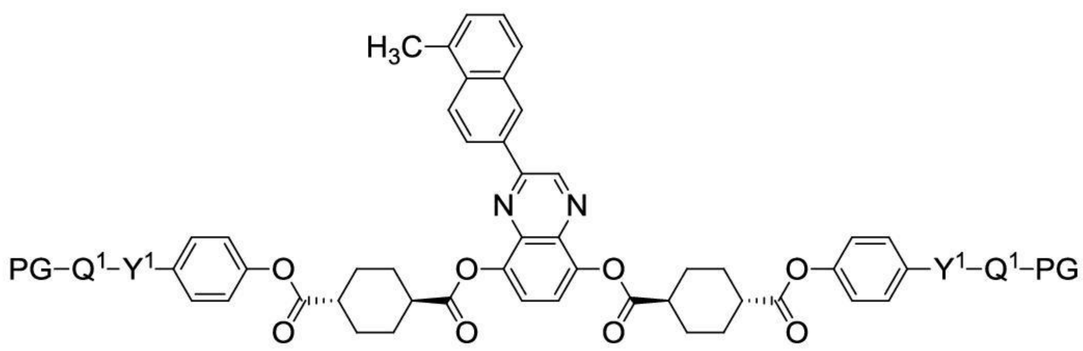


(1-1-6)

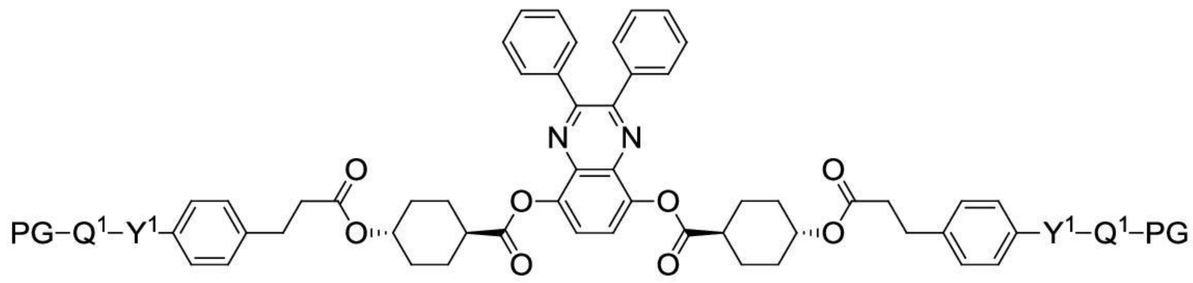
【0082】 [化 12]



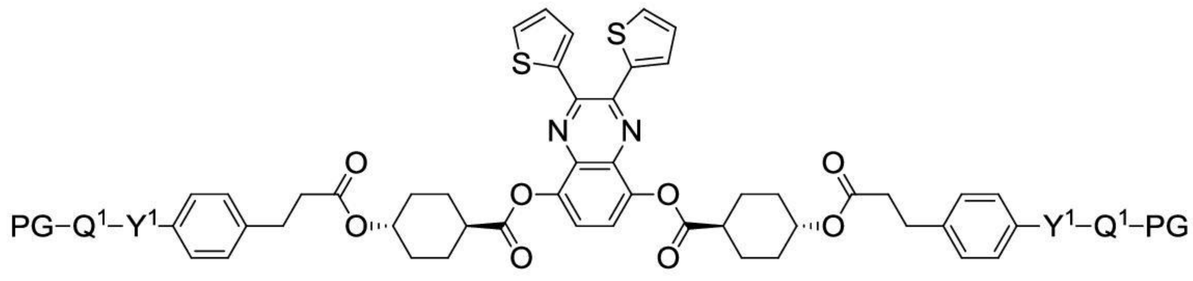
(1-1-7)



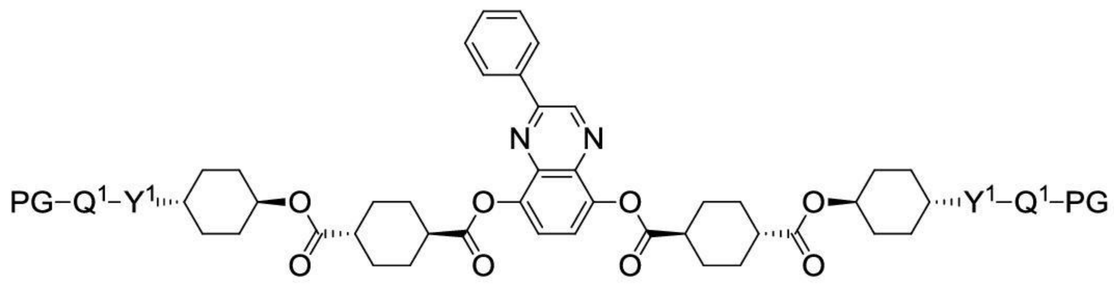
(1-1-8)



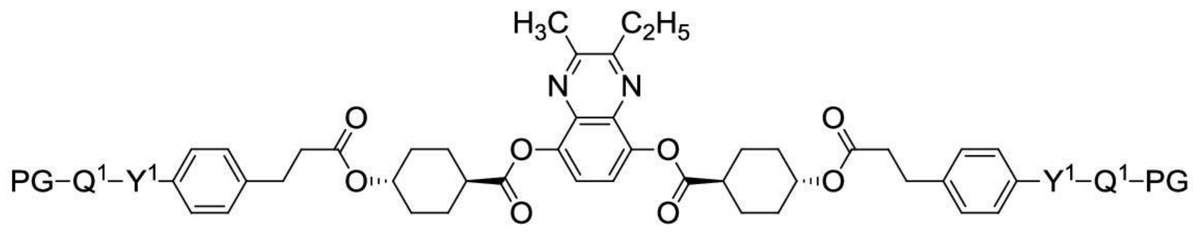
(1-1-9)



(1-1-10)

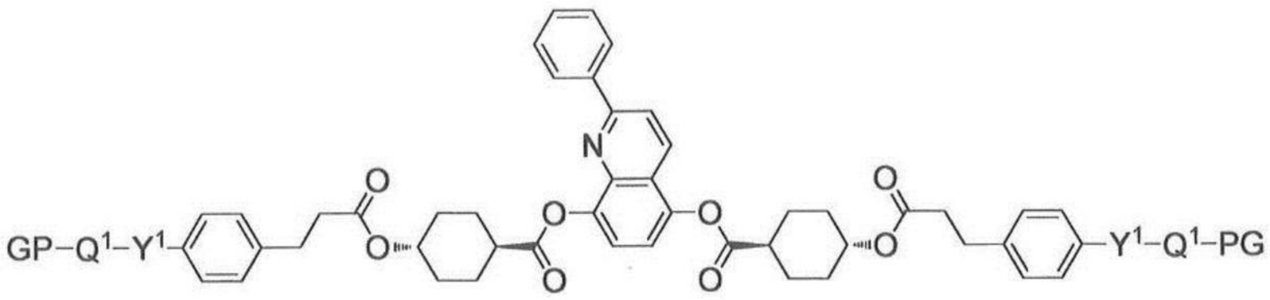


(1-1-11)

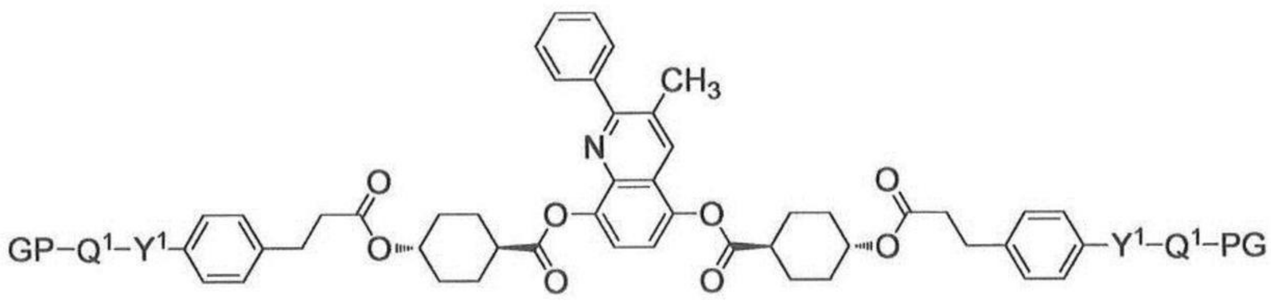


(1-1-12)

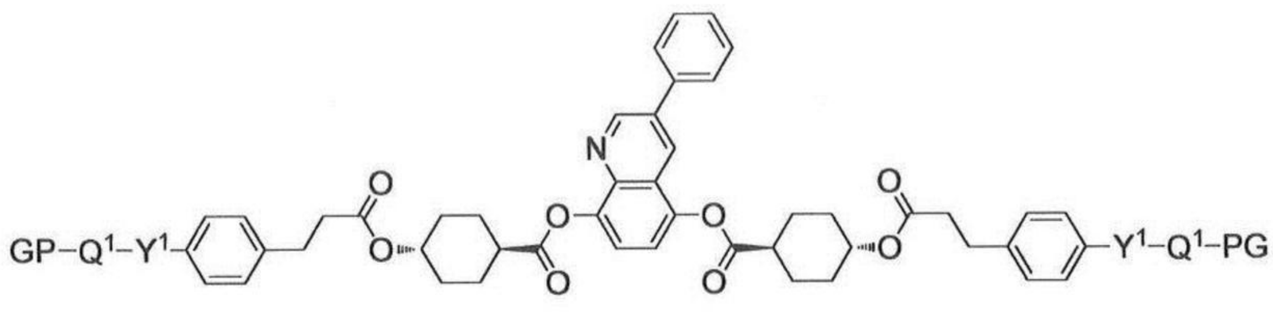
【0083】 [化 13]



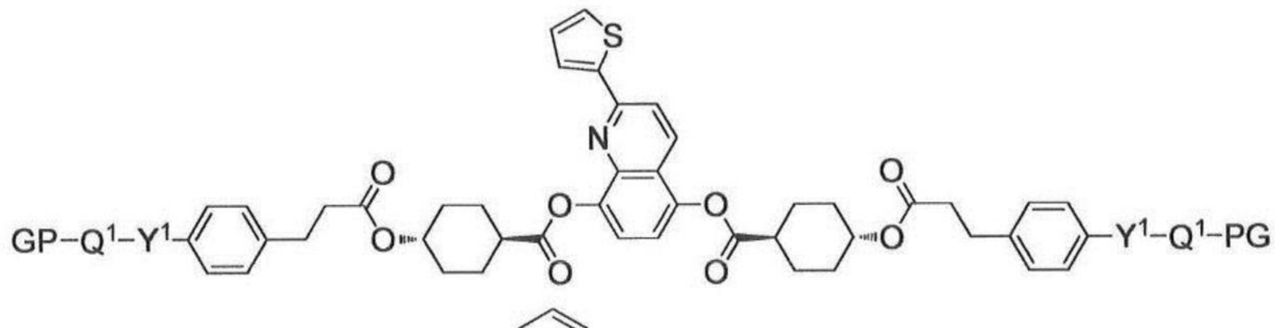
(1-2-1)



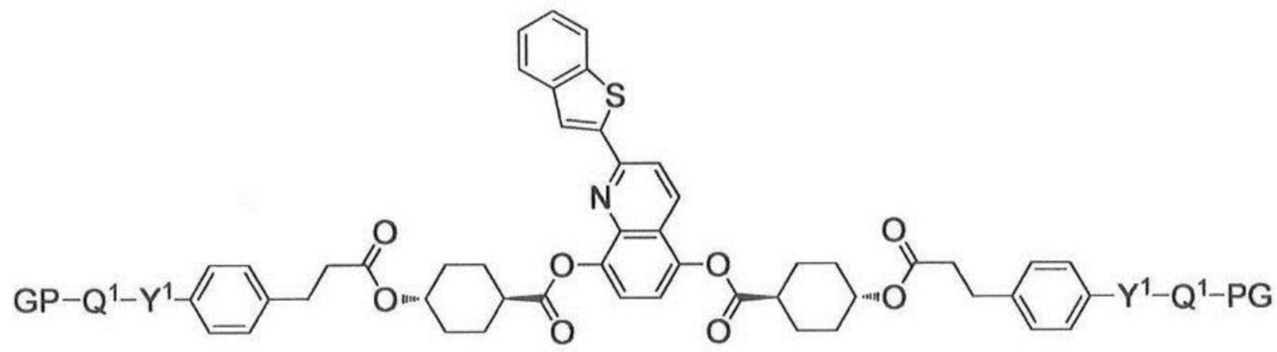
(1-2-2)



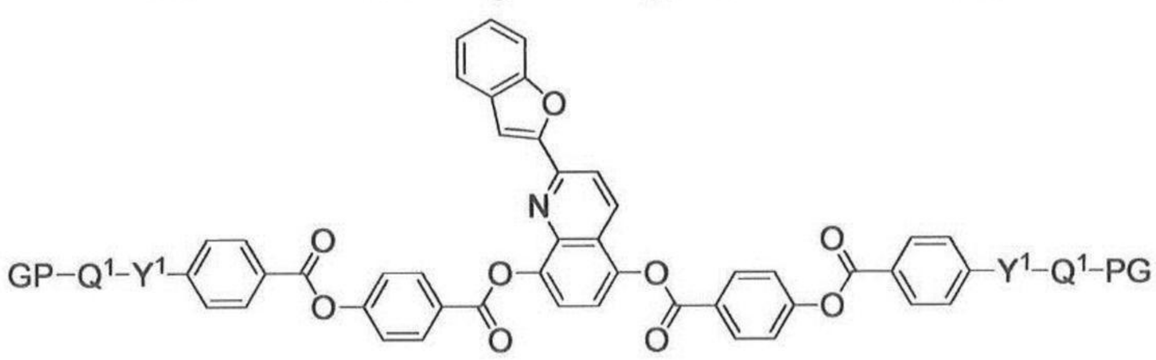
(1-2-3)



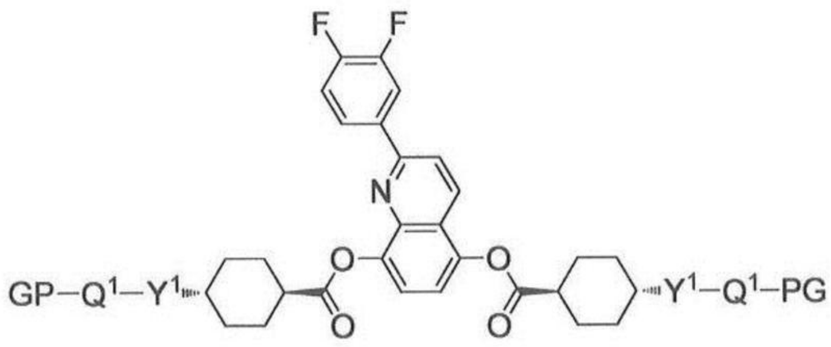
(1-2-4)



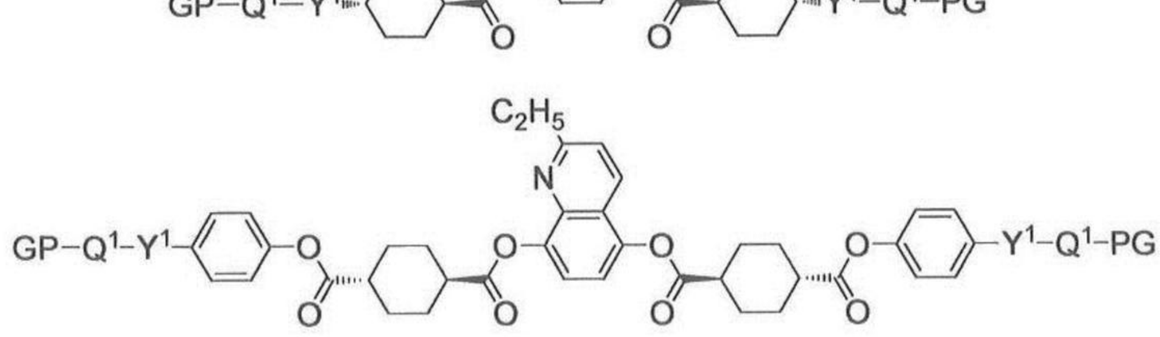
(1-2-5)



(1-2-6)

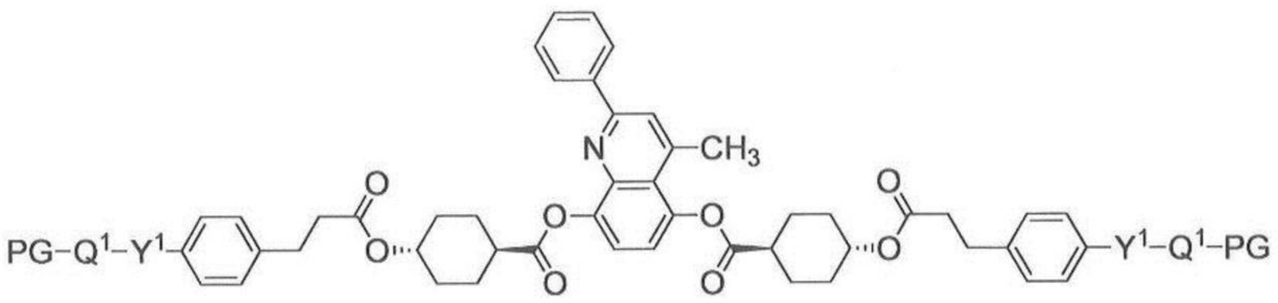


(1-2-7)

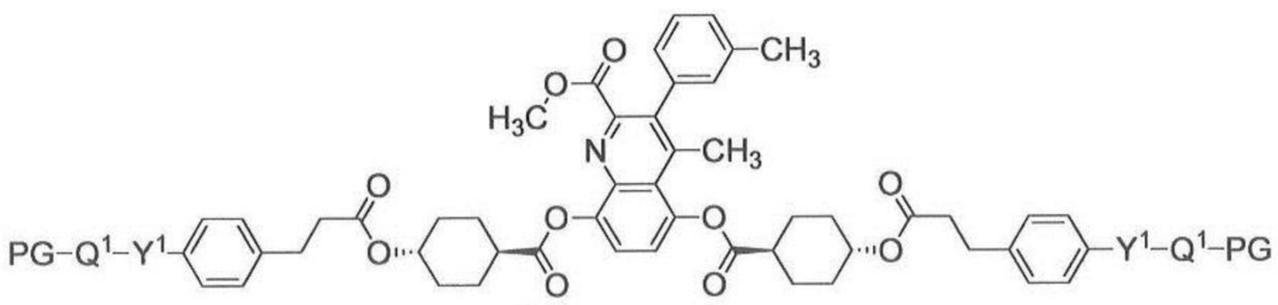


(1-2-8)

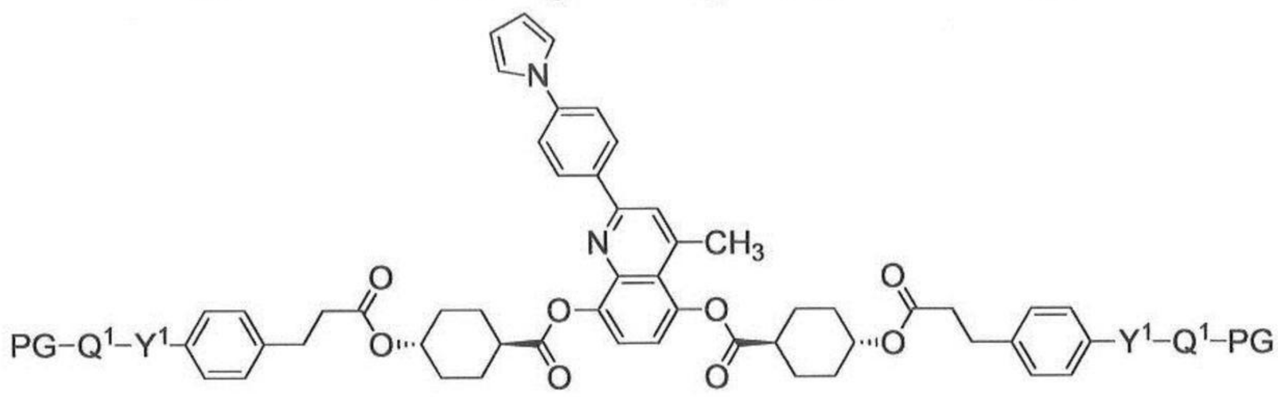
【0084】 [化 14]



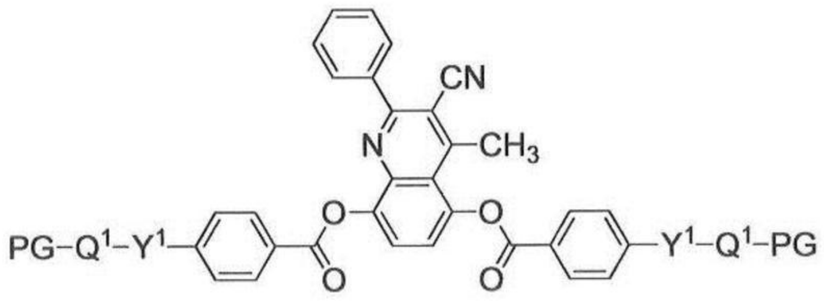
(1-2-9)



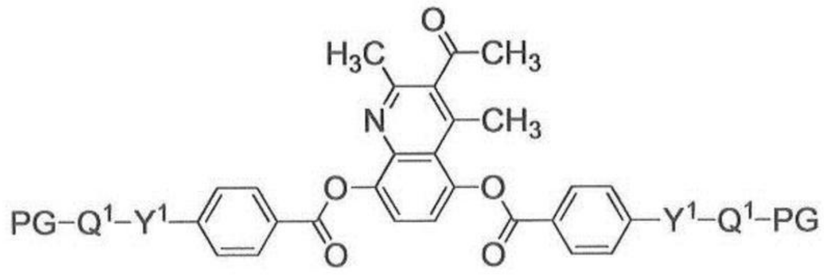
(1-2-10)



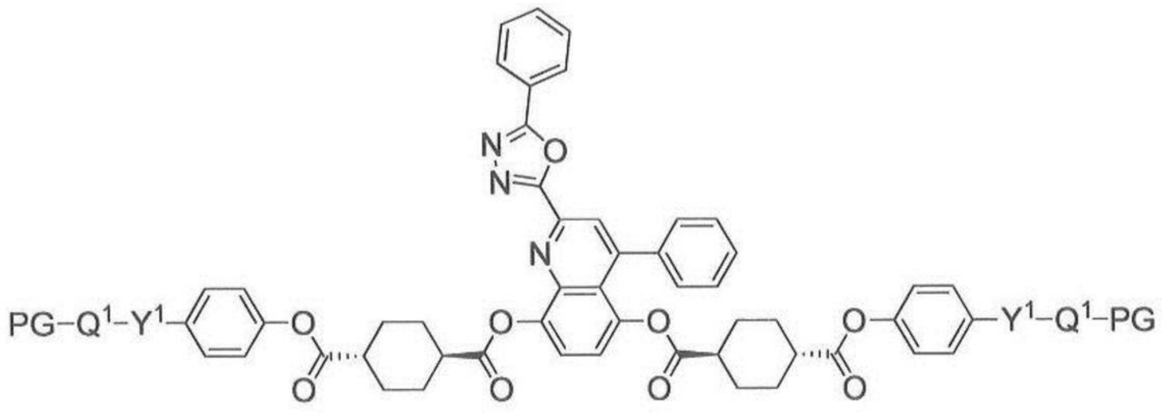
(1-2-11)



(1-2-12)

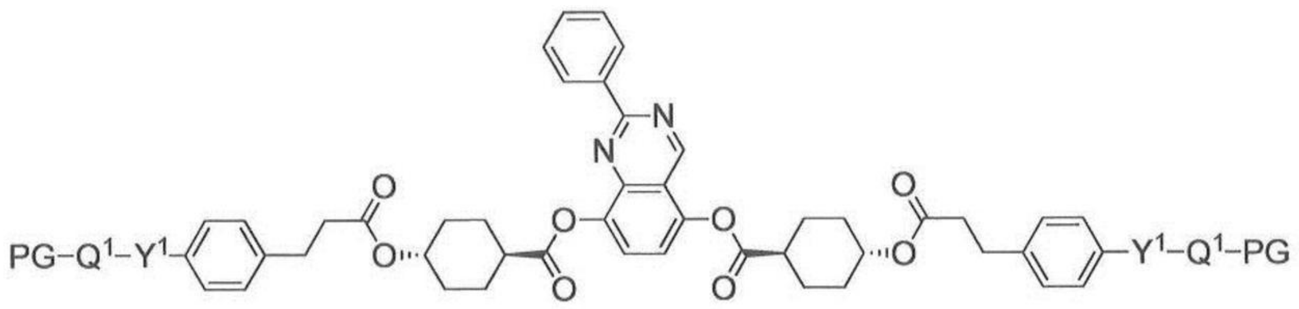


(1-2-13)

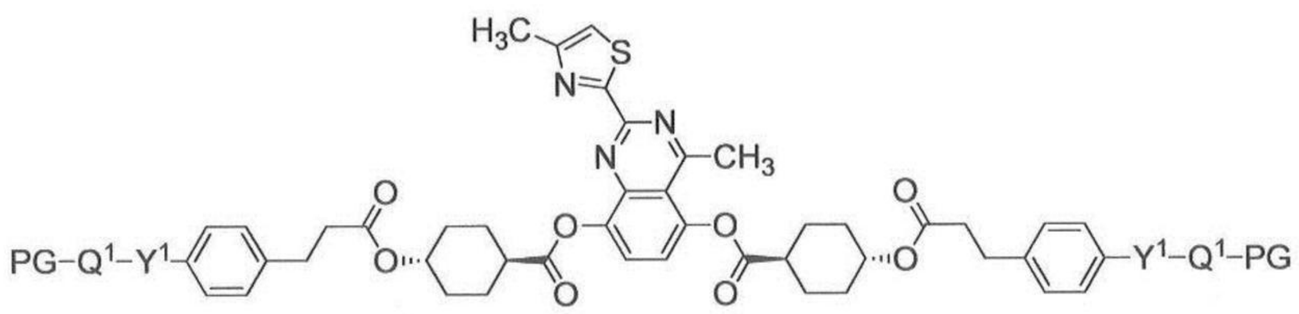


(1-2-14)

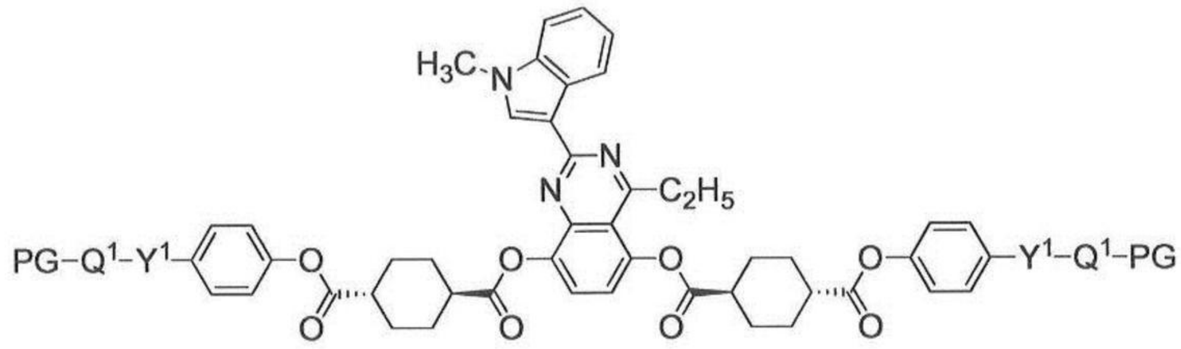
【0085】 [化 15]



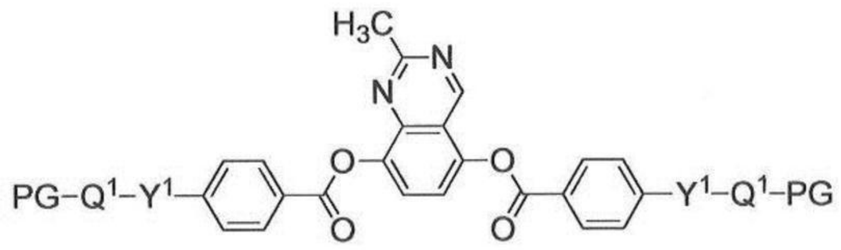
(1-3-1)



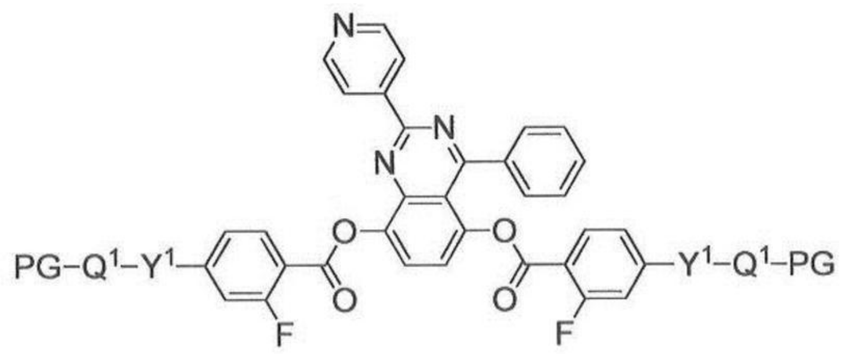
(1-3-2)



(1-3-3)

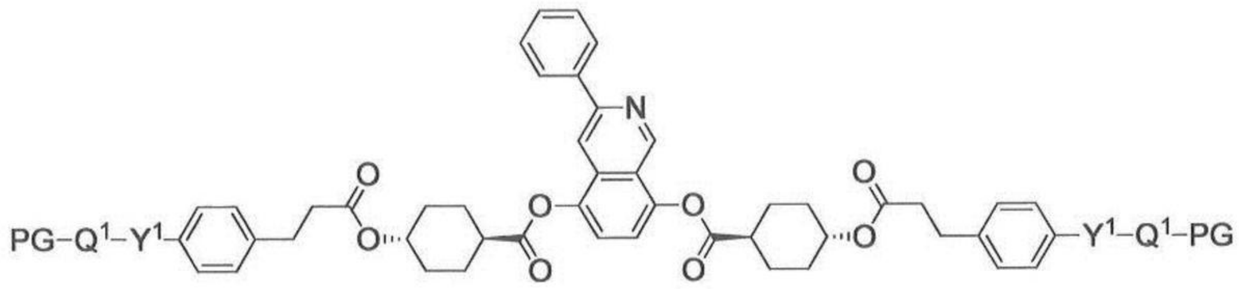


(1-3-4)

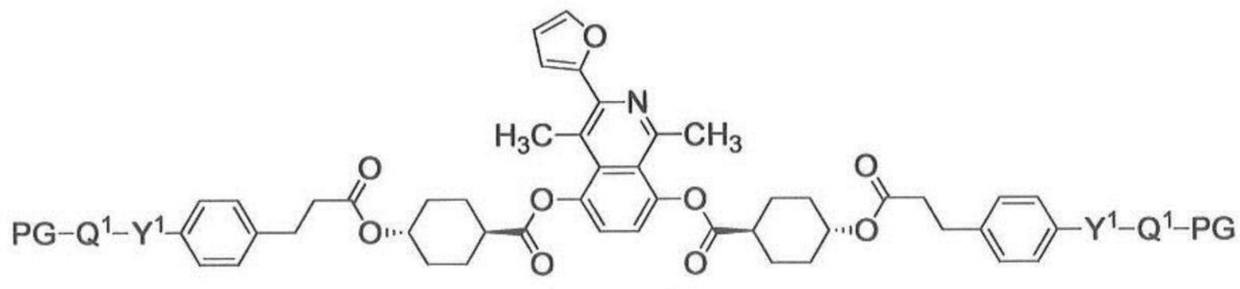


(1-3-5)

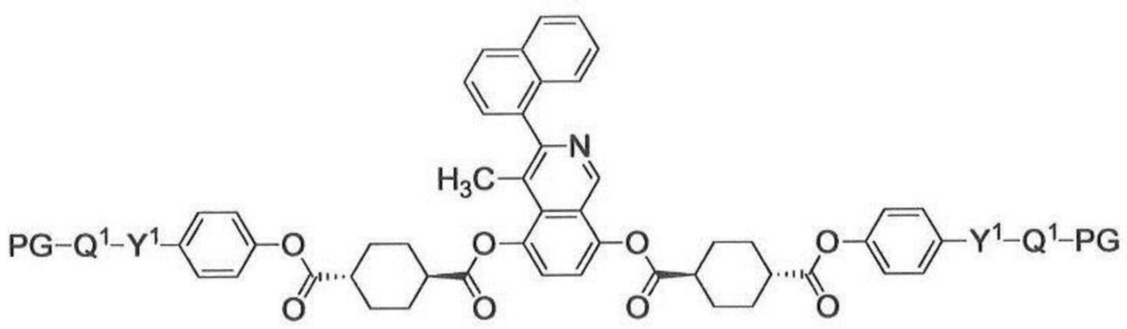
【0086】 [化 16]



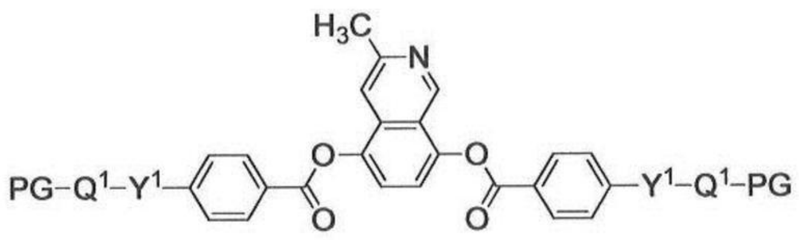
(1-4-1)



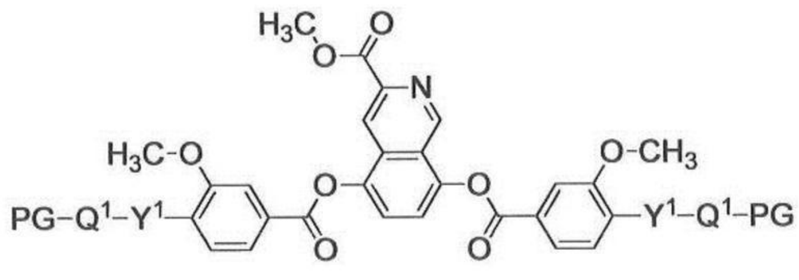
(1-4-2)



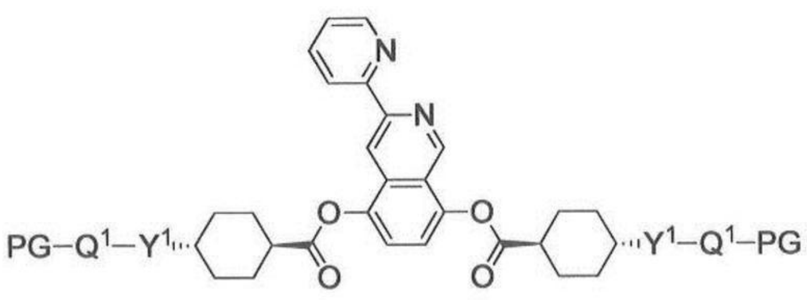
(1-4-3)



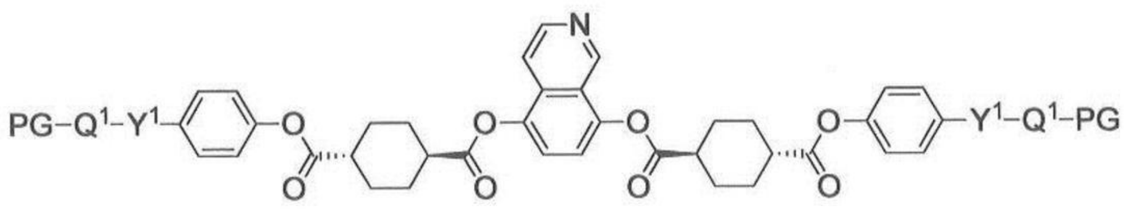
(1-4-4)



(1-4-5)

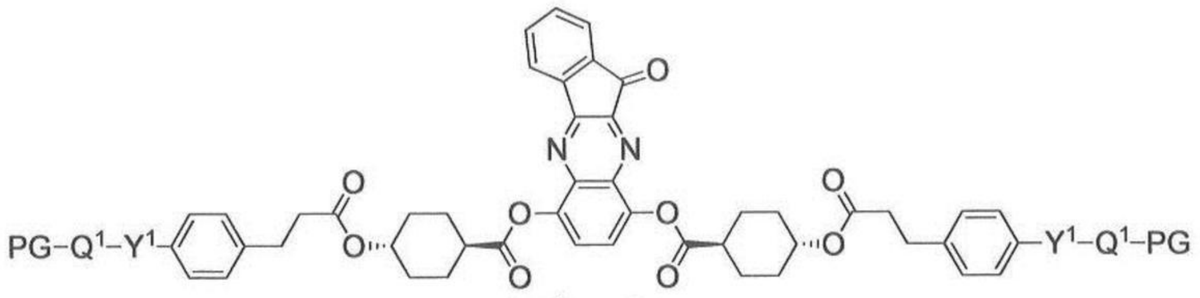


(1-4-6)

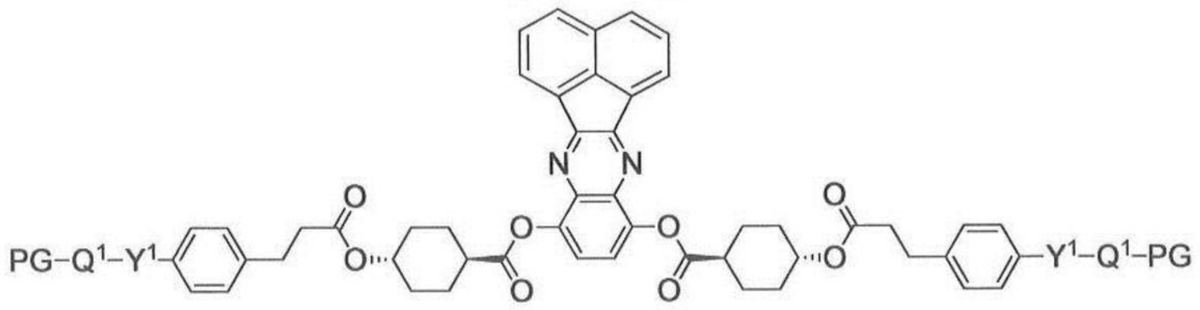


(1-4-7)

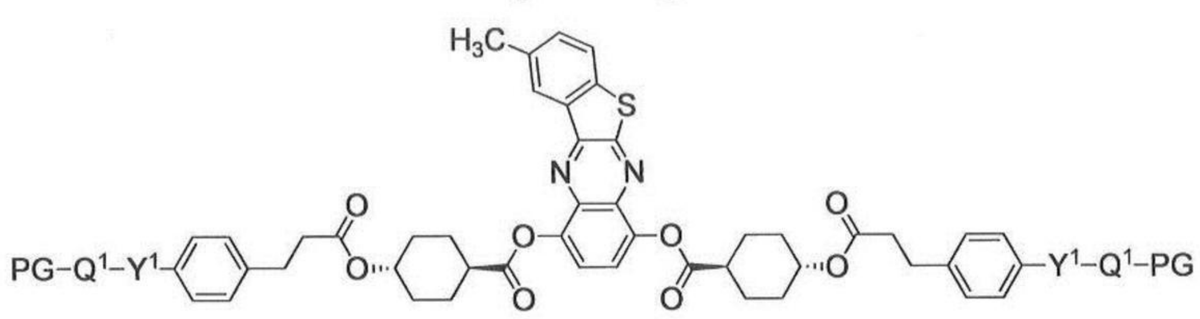
【0087】 [化 17]



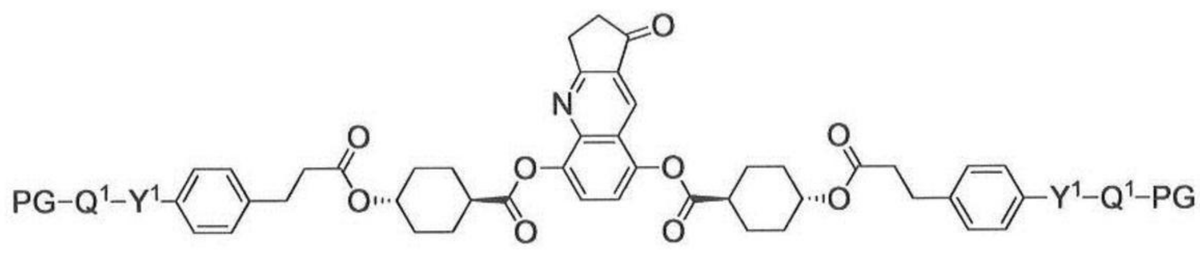
(1-5-1)



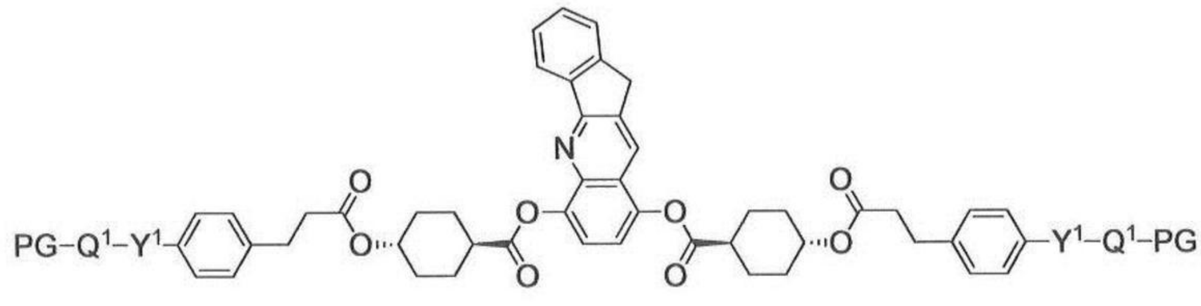
(1-5-2)



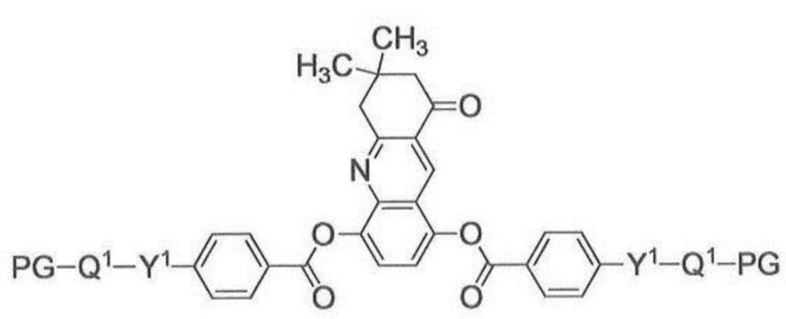
(1-5-3)



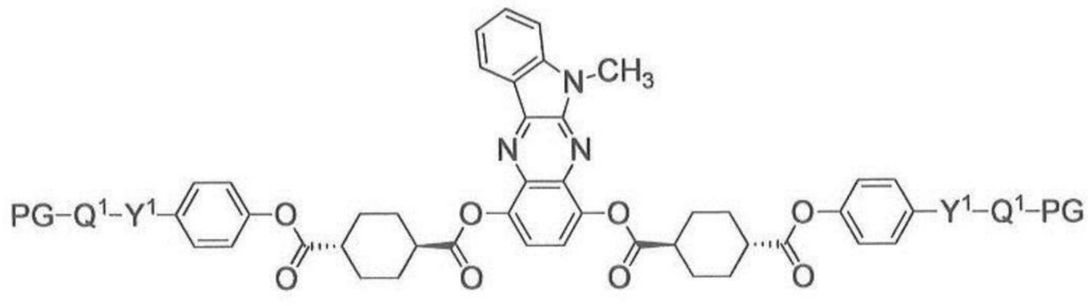
(1-5-4)



(1-5-5)

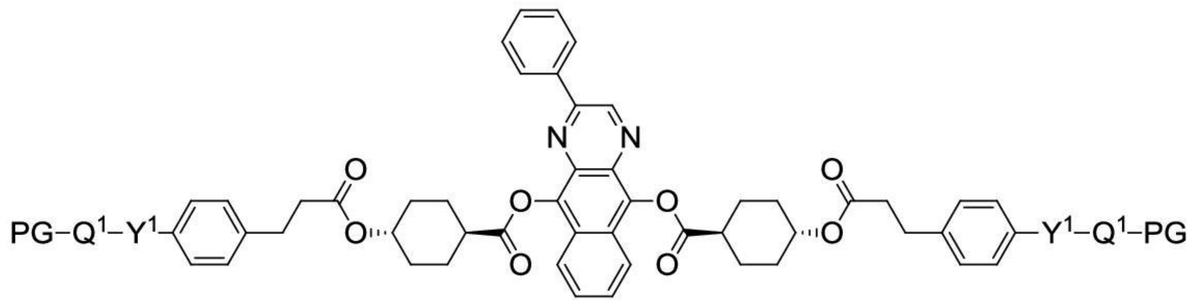


(1-5-6)

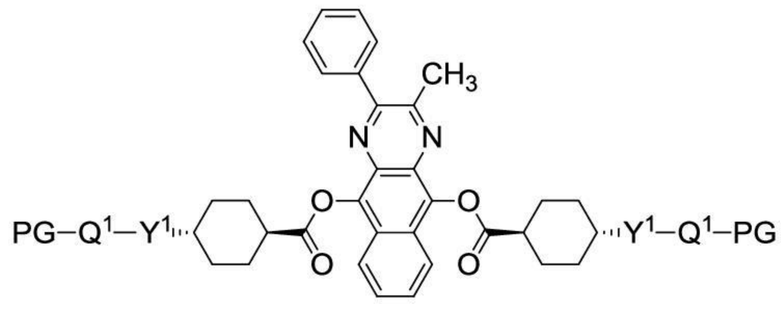


(1-5-7)

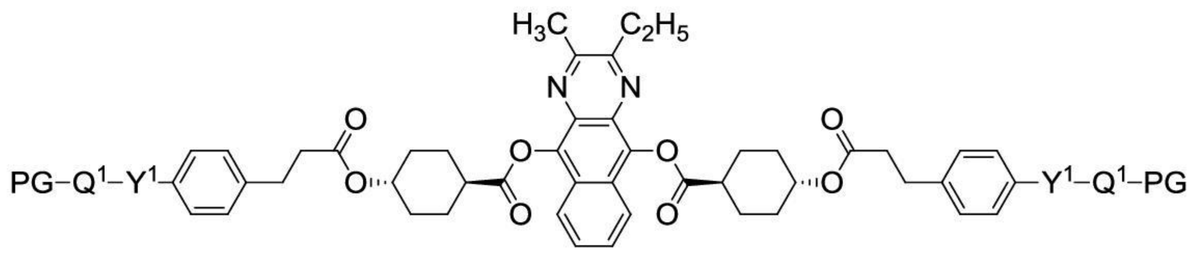
【0088】 [化 18]



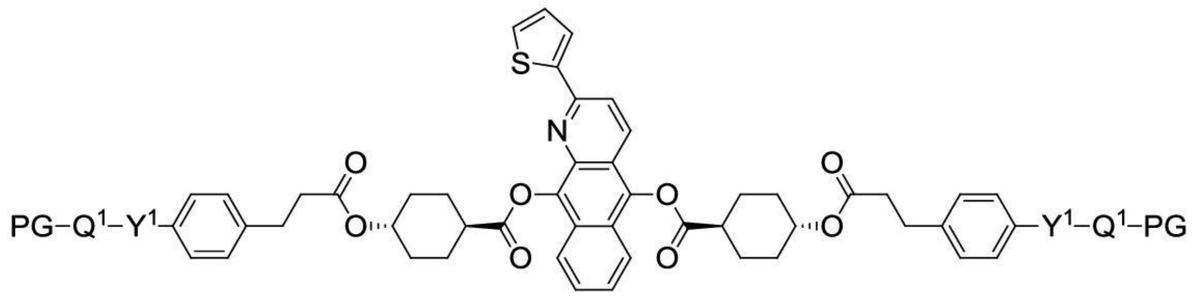
(1-6-1)



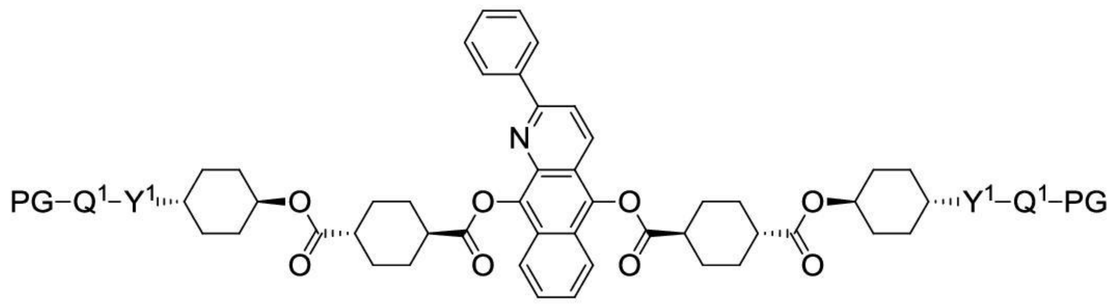
(1-6-2)



(1-6-3)



(1-6-4)



(1-6-5)

【0089】 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 獨立地為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-；

Q^1 獨立地為單鍵或碳數 1～20 的伸烷基，所述伸烷基中，至少一個-CH_2-可經-O-、-COO-或-OCO-所取代；

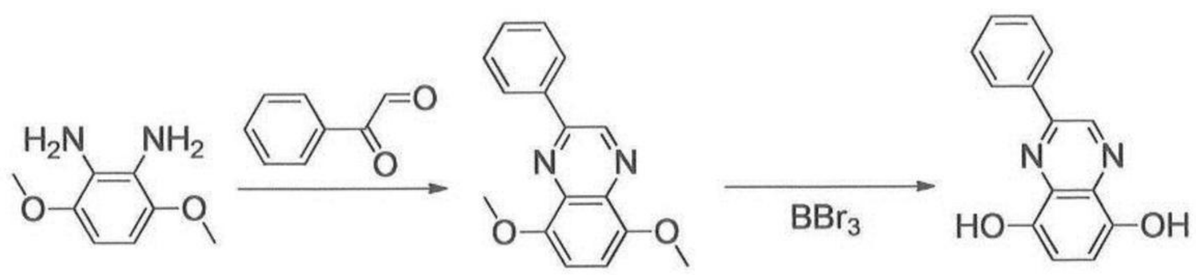
PG 獨立地為所述式（PG-1）～式（PG-9）所表示的任一個聚合性基。

【0090】 《化合物（1）的合成》

式（1）所表示的聚合性液晶化合物可通過將公知的有機合成化學的方法加以組合來合成。《侯本-懷爾》（Houben-Wyle，有機化學方法（Methods of Organic Chemistry），喬治-蒂姆出版社（Georg Thieme Verlag），斯圖加特（Stuttgart））、《有機合成》（Organic Syntheses，約翰威立父子出版公司（John Wily & Sons, Inc.））、《有機反應》（Organic Reactions，約翰威立父子出版公司（John Wily & Sons, Inc.））、《綜合有機合成》（Comprehensive Organic Synthesis），培格曼出版公司（Pergamon Press））及新實驗化學講座（丸善）等成書中記載有在起始物質中導入目標末端基、環及鍵結基的方法。

【0091】 在化合物（1）的 G 的結構具有喹噁啉骨架的情況下，可經由鄰伸苯基二胺衍生物與 α-酮醛類或 α-二酮類的縮合反應來合成化合物（1）。具體而言，可經由下述式所表示的反應步驟來合成化合物（1）的中間體。

【0092】 [化 19]



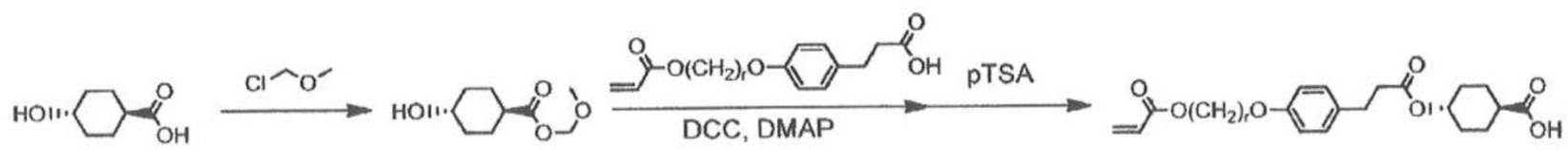
將通過 1,2-二胺基-3,6-二甲氧基苯與苯基乙二醛的反應所得的二甲氧基喹噁啉化合物脫保護，繼而進行二酯化，由此可合成

化合物（1）。

【0093】 在化合物（1）的 G 的結構具有喹啉骨架的情況下，可經由弗裡德蘭德（Friedlander）的合成法、普菲青格（Pfitzinger）的合成法、斯克勞普（Skraup）的合成法、德布納-馮米勒（Doebner-von Miller）的合成法、克諾爾（Knorr）的合成法、康布斯（Combes）的合成法及康拉德-林帕赫（Conrad-Limpach）的合成法等方法來合成化合物（1）。在化合物（1）的 G 的結構具有異喹啉骨架的情況下，可經由波默蘭茨-弗裡奇（Pomeranz-Fritsch）的合成法、施利特爾-穆勒（Schlitter-Muller）的合成法及比施勒-納皮耶拉爾斯基（Bischler-Napieralski）的合成法等來合成化合物（1）。在化合物（1）的 G 的結構具有喹唑啉骨架的情況下，可經由涅門托夫斯基（Niementowski）的合成法等來合成化合物（1）。

【0094】 通過如下述反應式般使用 4-羥基環己烷羧酸等，可導入 4-伸環己基。

【0095】 [化 20]



【0096】 此處，所述式中，r 為 2～20 的整數。

【0097】 《聚合性液晶組合物》

本發明的聚合性液晶組合物在室溫下具有向列相或碟狀相的

液晶相。

【0098】 在將本發明的聚合性液晶組合物塗敷於經摩擦處理等配向處理的塑料基材上的經配向處理的面之後的製膜中，將以所述聚合性液晶組合物為原料的液晶聚合膜誘導為水平配向或傾斜配向。

在將本發明的聚合性液晶組合物塗敷於由塑料的薄膜包覆的基材上的包覆面之後的製膜中，將以所述聚合性液晶組合物為原料的液晶聚合膜誘導為水平配向或傾斜配向。

向本發明的聚合性液晶組合物中添加光學活性化合物會將以所述聚合性液晶組合物為原料的無基材的液晶聚合膜誘導為扭轉配向。

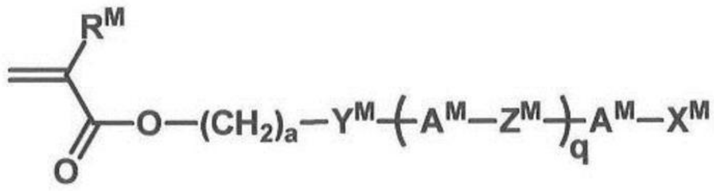
向本發明的聚合性液晶組合物中添加具有卡多（cardo）結構的化合物會將以所述聚合性液晶組合物為原料的無基材的液晶聚合膜誘導為垂直配向。

向本發明的聚合性液晶組合物中添加在末端具有極性基的化合物將以所述聚合性液晶組合物為原料的無基材的液晶聚合膜誘導為垂直配向。此處，所謂極性基是羥基、羧基、胺基、硫醇基、磺酸基、酯基、醯胺基或銨基及其他親水基。

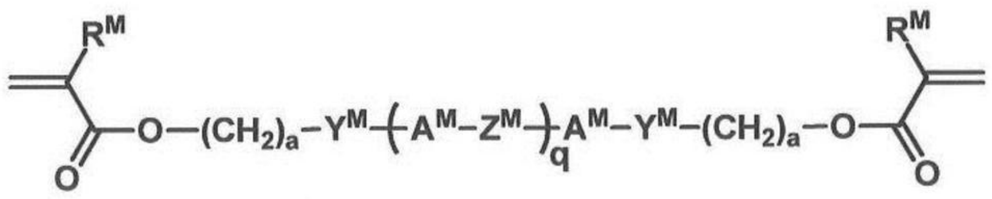
【0099】 以減低正波長分散特性及防止與有機溶媒的相分離為目的，相對於成為液晶聚合膜類的原料的聚合性液晶組合物的總重量，化合物（1）的合計含量優選為含有 4 重量%以上、50 重量%以下。

【0100】 本發明的聚合性液晶組合物可包含化合物（M1）、化合物（M2）及/或化合物（M3）。

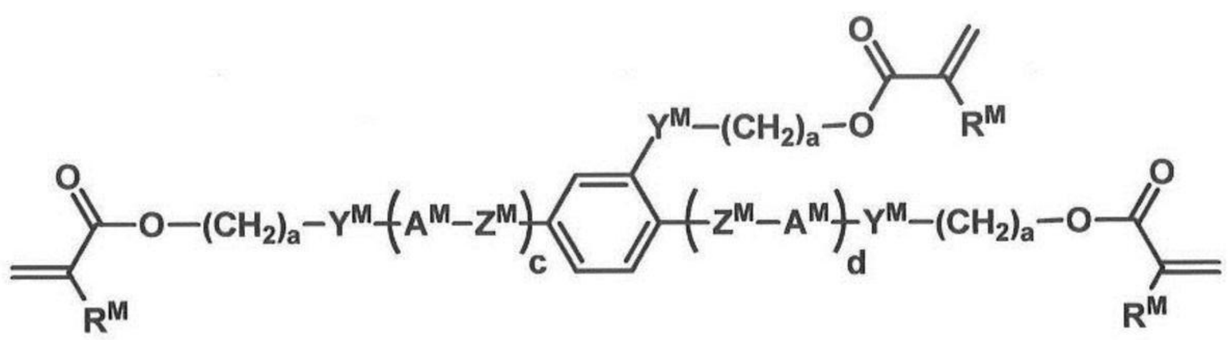
【0101】 [化 21]



(M1)



(M2)



(M3)

【0102】 式（M1）、式（M2）及式（M3）中，

A^M 分別獨立地為選自 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基、吡啶-2,5-二基、1,3-二噁烷-2,5-二基、萘-2,6-二基或芴-2,7-二基中的任一個二價基，所述二價基中，至少一個氫可經氟、氯、氰基、羥基、甲醯基、三氟乙醯基、二氟甲基、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代；

Z^M 分別獨立地為單鍵、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO-、-OCOO-、-CONH-、-NHCO-、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CF_2CF_2-$、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、

-CH_2CH_2COO-、-$OCOCH_2CH_2$-、-CH=CH-、-N=CH-、-CH=N-、-N=C(CH_3)-、-C(CH_3)=N-、-N=N-、-C≡C-或-C≡C-C≡C-；

X^M 為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳數 1～20 的烷基、碳數 2～20 的烯基、碳數 1～20 的烷氧基或碳數 1～20 的烷氧基羰基；

q 為 1～4 的整數；

c 及 d 獨立地為 0～3 的整數，且滿足 1≦c+d≦4；

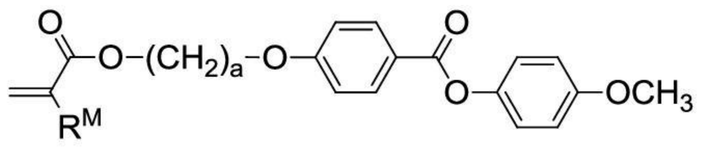
a 為 0～20 的整數；

R^M 為氫或甲基；

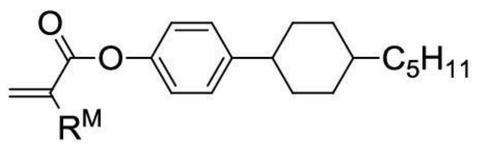
Y^M 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-。

【0103】 化合物（M1-1）至化合物（M1-13）為化合物（M1）的例子。

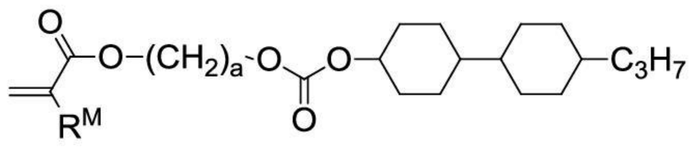
【0104】 [化 22]



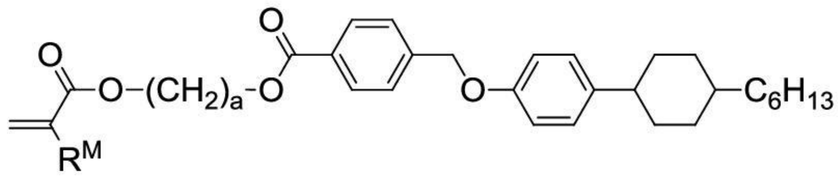
(M1-1)



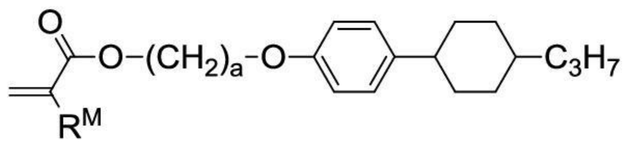
(M1-2)



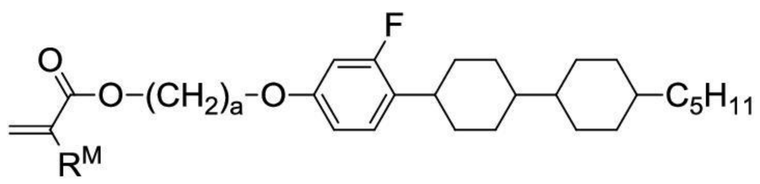
(M1-3)



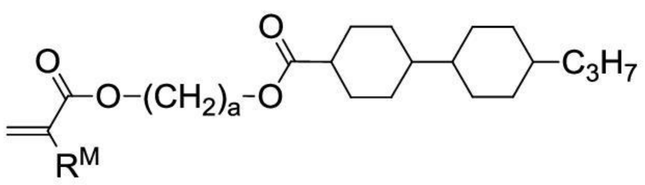
(M1-4)



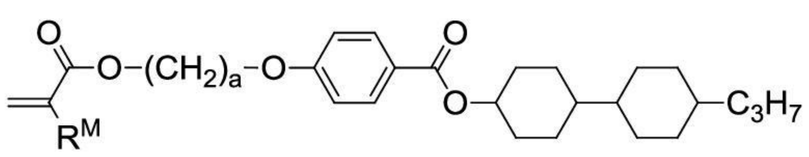
(M1-5)



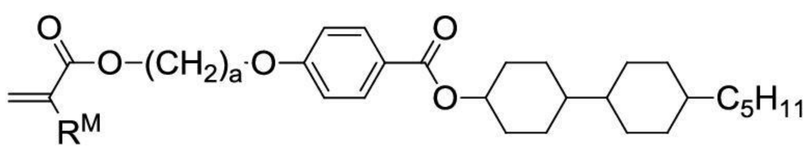
(M1-6)



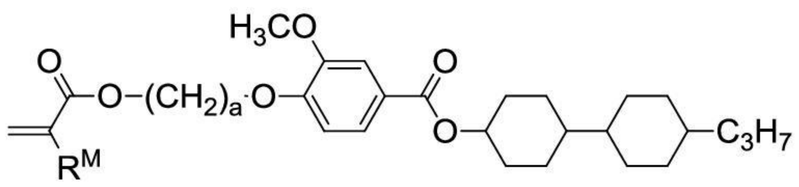
(M1-7)



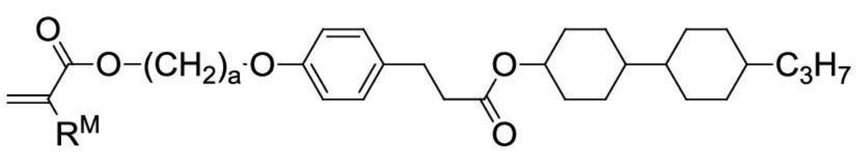
(M1-8)



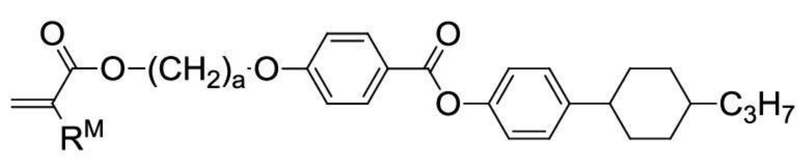
(M1-9)



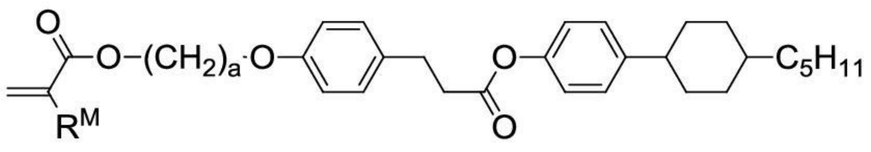
(M1-10)



(M1-11)



(M1-12)



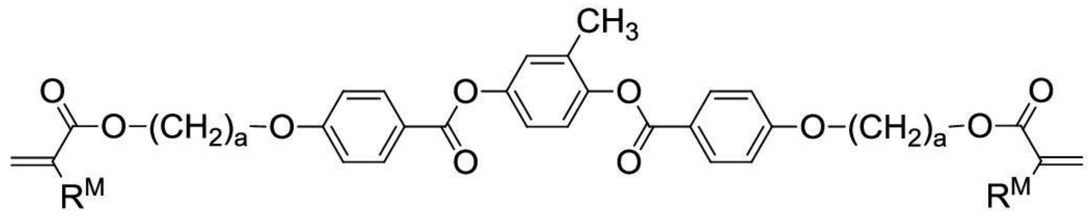
(M1-13)

【0105】 式（M1-1）～式（M1-13）中，R^M 為氫或甲基，a 為 1

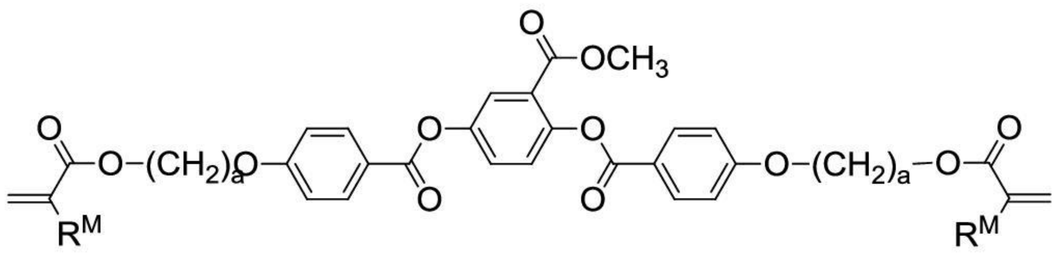
～12 的整數。

【0106】 化合物（M2-1）至化合物（M2-10）為化合物（M2）的例子。

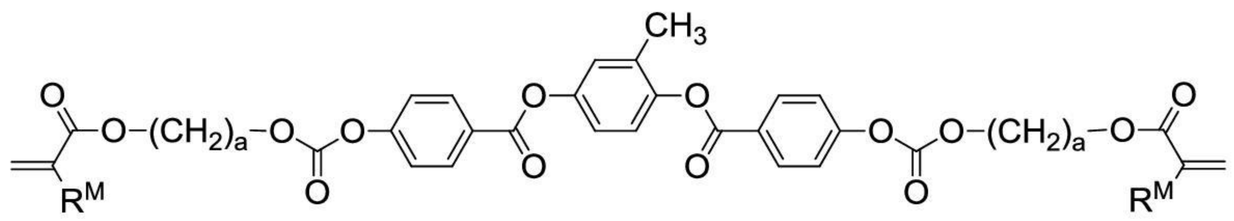
【0107】 [化 23]



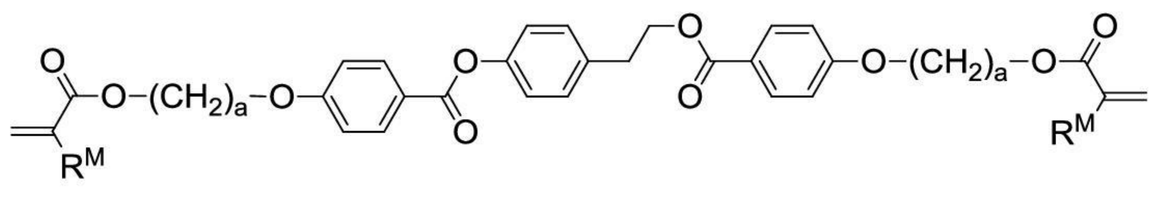
(M2-1)



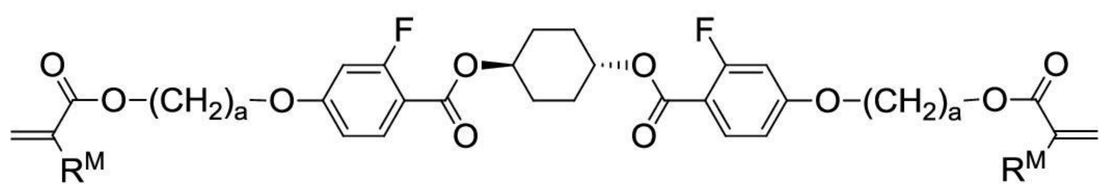
(M2-2)



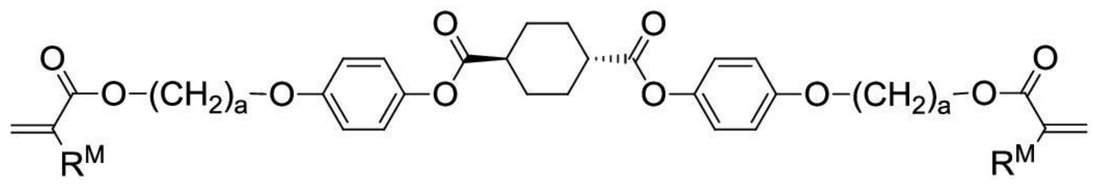
(M2-3)



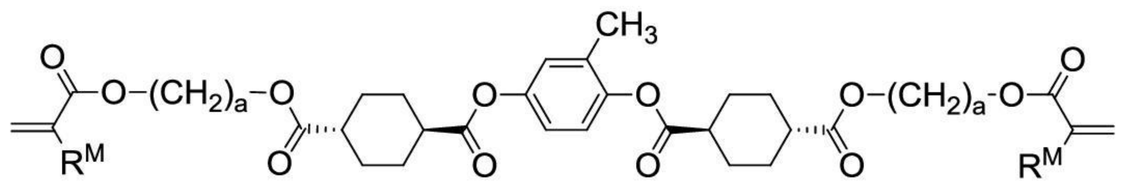
(M2-4)



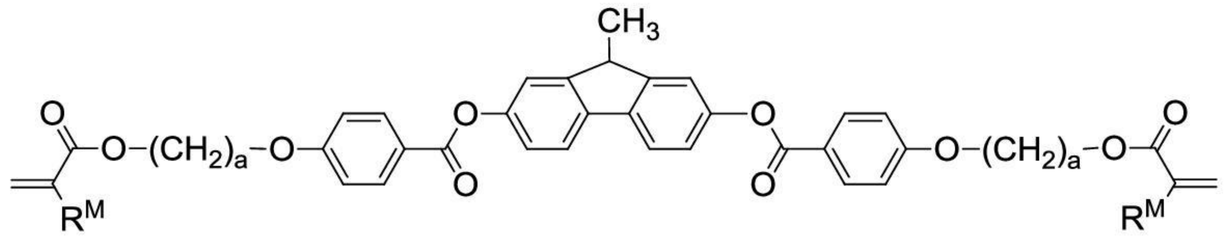
(M2-5)



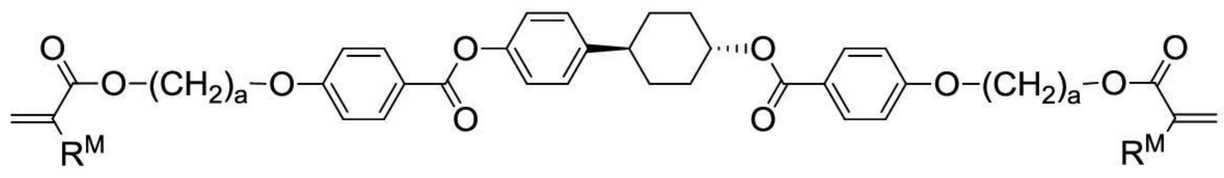
(M2-6)



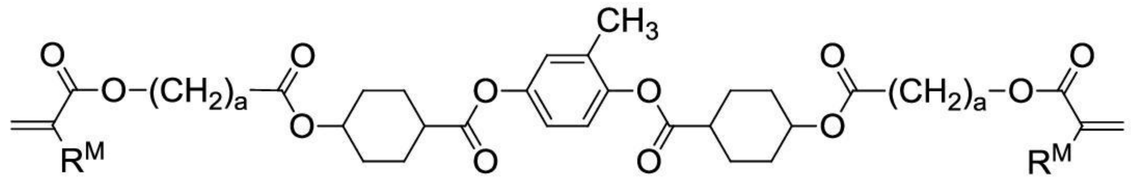
(M2-7)



(M2-8)



(M2-9)

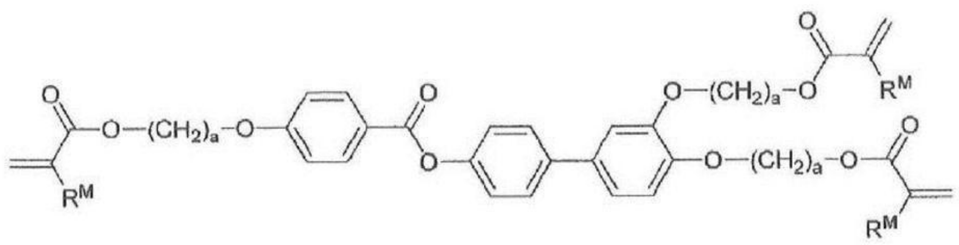


(M2-10)

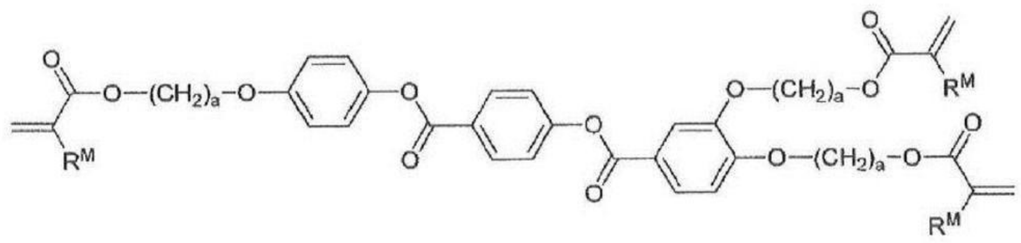
【0108】 式（M2-1）～式（M2-10）中，R^M 獨立地為氫或甲基，a 獨立地為 1～12 的整數。

【0109】 化合物（M3-1）至化合物（M3-10）為化合物（M3）的例子。

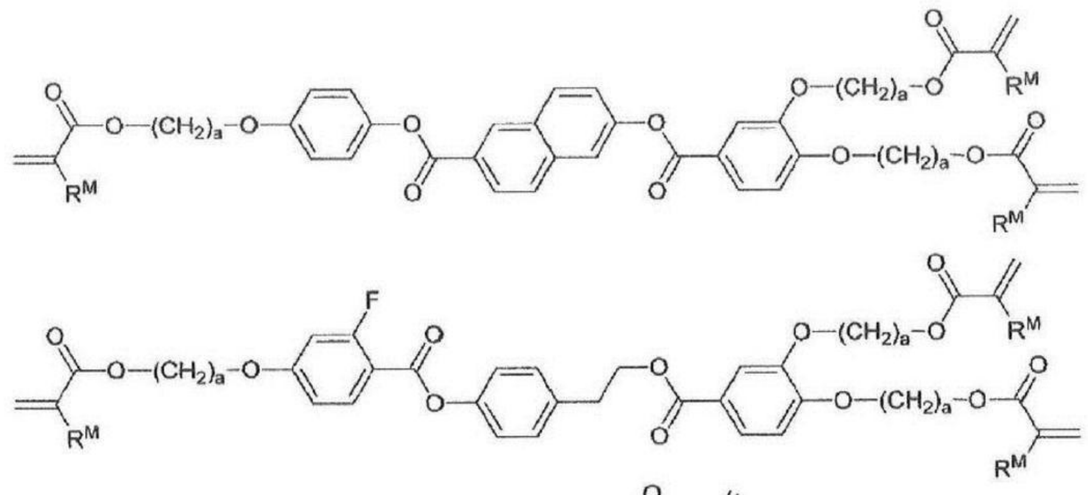
【0110】 [化 24]



(M3-1)

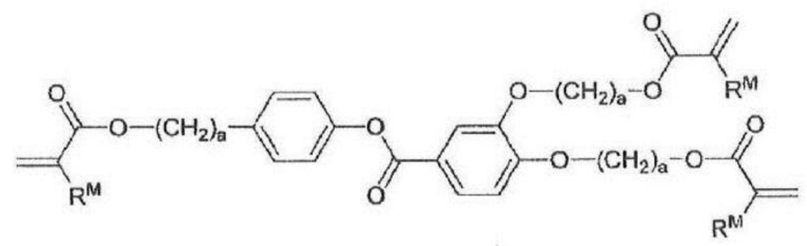


(M3-2)

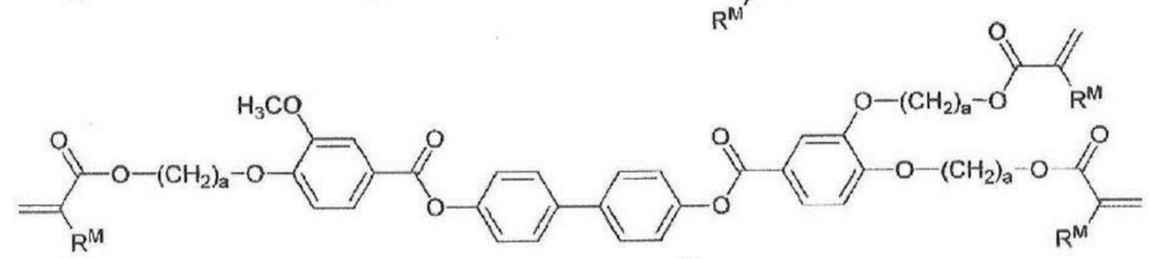


(M3-3)

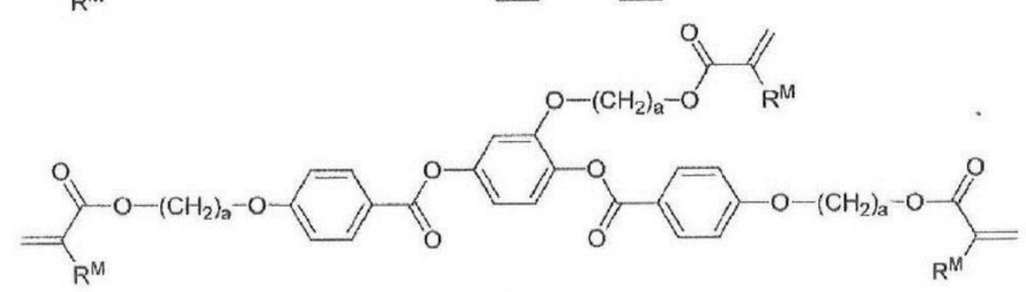
(M3-4)



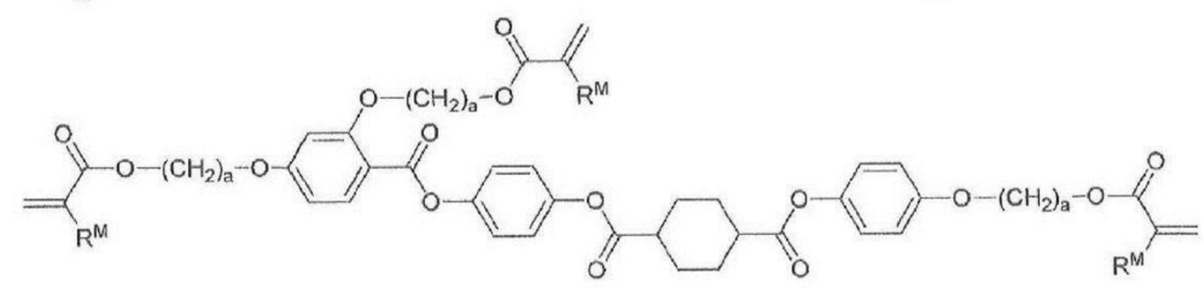
(M3-5)



(M3-6)

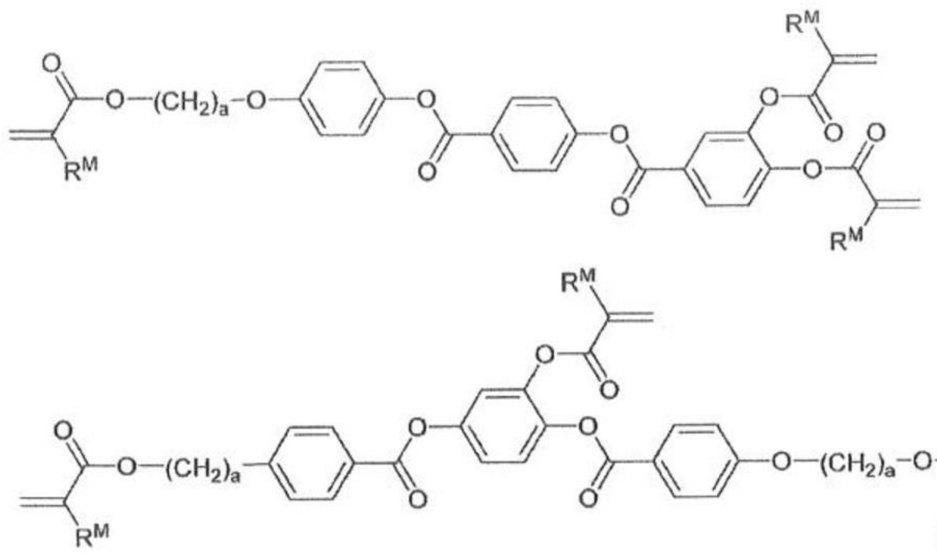


(M3-7)



(M3-8)

【0111】 [化 25]



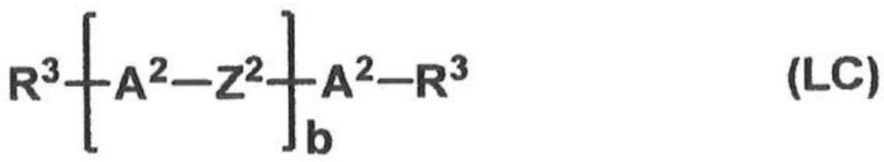
(M3-9)

(M3-10)

【0112】 式（M3-1）～式（M3-10）中，R^M 獨立地為氫或甲基，a 分別獨立地為 1～12 的整數。

【0113】 本發明的聚合性液晶組合物中還可包含不具有聚合性基的液晶化合物。作為不具有聚合性基的液晶化合物，可從作為液晶化合物的數據庫的《液晶》（LiqCryst，LCI 出版社股份有限公司（LCI Publisher GmbH），漢堡（Hamburg），德國（Germany））中所記載的化合物中選擇。具體而言，可列舉下述式（LC）所表示的化合物。

【0114】 [化 26]



(LC)

【0115】 式（LC）中，

【0116】 A^2 獨立地為選自 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、吡啶-2,5-

二基、1,3-二噁烷-2,5-二基及萘-2,6-二基中的任一個二價基，所述二價基中，至少一個氫可經氟、氯、氰基、羥基、甲醯基、三氟乙醯基、二氟甲基、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代；

【0117】 Z^2 獨立地為單鍵或碳數 1～20 的伸烷基，所述伸烷基中，至少一個-CH_2-可經-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-所取代，所述伸烷基中，至少一個氫可經鹵素所取代；

b 為 1～5 的整數；

R^3 獨立地為氫、氟、氯、氰基、羥基、甲醯基、三氟乙醯基、二氟甲基、三氟甲基、碳數 1～10 的烷基或碳數 1～10 的烷氧基，所述烷基中，至少一個-CH_2-可經-O-或-CH=CH-所取代。

【0118】 就液晶聚合膜的硬度的觀點而言，相對於成為液晶聚合膜類的原料的聚合性液晶組合物的總重量，本發明的聚合性液晶組合物中的化合物（LC）的含量優選為 0 重量%至 50 重量%。

【0119】 《向聚合性液晶組合物中添加的化合物等》

向本發明的聚合性液晶組合物中添加的化合物可根據各功能添加一種以上。

【0120】 本發明的聚合性液晶組合物還可包含界面活性劑。界面活性劑可分為離子性界面活性劑或非離子性界面活性劑。非離子性界面活性劑可使液晶聚合膜的平滑性提高。非離子性界面活性劑具有抑制液晶聚合膜的空氣界面側的傾斜配向的效果。因此，優選為對聚合性液晶組合物添加非離子性界面活性劑。矽酮系非

離子性界面活性劑、氟系非離子性界面活性劑、乙烯基系非離子性界面活性劑、烴系非離子性界面活性劑等為非離子性界面活性劑。

【0121】 為了液晶聚合膜容易成為均勻配向、以及為了聚合性液晶組合物的塗佈性提高，相對於聚合性液晶組合物總重量，聚合性液晶組合物中的界面活性劑優選為 0.0001 重量%～0.5 重量%，更優選為 0.01 重量%～0.15 重量%。

【0122】 鈦酸鹽系化合物、咪唑啉、四級銨鹽、氧化烷基胺、多胺衍生物、聚氧化乙烯-聚氧化丙烯縮合物、聚乙二醇及其酯、月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸銨、月桂基硫酸胺類、烷基取代芳香族磺酸鹽、烷基磷酸鹽、脂肪族或芳香族磺酸甲醛縮合物、月桂基醯胺丙基甜菜鹼、月桂基胺基乙酸甜菜鹼、聚乙二醇脂肪酸酯類、聚氧化乙烯烷基胺、全氟烷基磺酸鹽、全氟烷基羧酸鹽的化合物為離子性界面活性劑。

【0123】 作為包含矽氧烷鍵的直鏈狀聚合物的、在側鏈及/或末端導入有聚醚或長鏈烷基等的有機基的化合物等為矽酮系非離子性界面活性劑。

【0124】 具有碳數 2～7 的全氟烷基或全氟烯基的化合物等為氟系非離子性界面活性劑。

【0125】 重量平均分子量為 1000～1000000 的(甲基)丙烯酸系高分子等為乙烯基系非離子性界面活性劑。

【0126】 為了避免聚合性液晶化合物的過剩偏在，所述界面活性

劑還可具有聚合性基。就與聚合性液晶化合物的反應性的觀點而言，導入至所述界面活性劑的聚合性基優選為 UV 反應型的官能基。

【0127】 為了提高液晶聚合膜的硬度，優選為添加具有聚合性基的界面活性劑。

【0128】 本發明的聚合性液晶組合物還可包含非液晶性聚合性化合物。為了維持液晶相，相對於聚合性液晶組合物總重量，聚合性液晶組合物中的非液晶性聚合性化合物優選為 30 重量%以下。

【0129】 作為非液晶性聚合性化合物，可列舉：乙烯基衍生物、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸衍生物、氧雜環丙烷衍生物、氧雜環丁烷衍生物、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。

【0130】 就強化液晶聚合膜的機械強度或提高耐化學品性或者所述兩者的觀點而言，優選為向聚合性液晶組合物中添加具有兩個以上的聚合性基的化合物。就提高液晶聚合膜與基材的密著性的觀點而言，優選為向聚合性液晶組合物中添加在側鏈及/或末端具有極性基的非液晶性聚合性化合物。

【0131】 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-乙烯性不飽和羧酸、烷基的碳數為 1～18 的(甲基)丙烯酸的烷基酯、羥基烷基的碳數為 1～18 的(甲基)丙烯酸的羥基烷基酯、胺基烷基的碳數為 1～18 的(甲基)丙烯酸的胺基烷基酯、含醚氧的烷基

的碳數為 3～18 的(甲基)丙烯酸的含醚氧的烷基酯、N-乙烯基乙醯胺、對第三丁基苯甲酸乙烯酯、N,N-二甲基胺基苯甲酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、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)丙烯酸二環戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異冰片基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸金鋼烷基酯、(甲基)丙烯酸二甲基金鋼烷基酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、2-丙烯醯氧基乙基丁二酸、2-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸、2-丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸、2-丙烯醯氧基乙基-2-羥基乙基鄰苯二甲酸、酸式磷酸 2-丙烯醯氧基乙酯、酸式磷酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯、聚合度 2～100 的聚乙二醇、聚丙二醇、環氧乙烷與環氧丙烷的共聚物等聚烷二醇的單(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯、或末端由碳數 1～6 的烷基來封端的聚合度 2～100 的聚乙二醇、聚丙二醇以及作為環氧乙烷與環氧丙烷的共聚物的聚烷二醇的單(甲基)丙烯酸酯等為單官能化合物的非液晶性聚合性化合物。乙酸乙烯酯等為此處所述的“脂肪酸乙烯酯”。

【0132】 丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸等為此處所述的“α,β-乙烯性不飽和羧酸”。

【0133】 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）等為此處所述的“含醚氧的烷基

的碳數為 3～18 的(甲基)丙烯酸的含醚氧的烷基酯”。

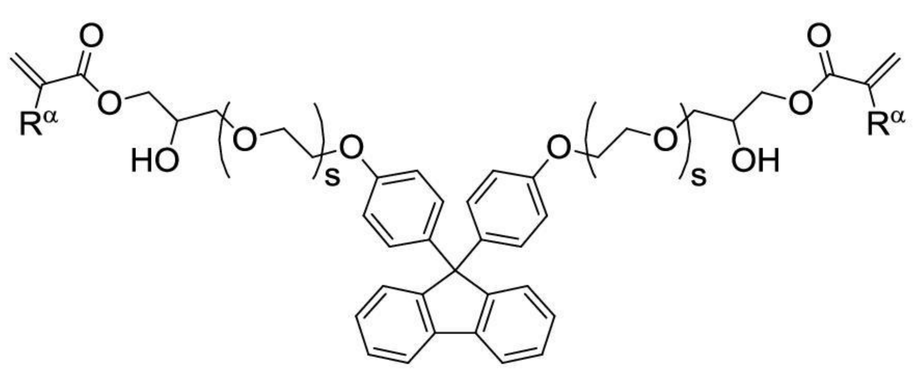
【0134】 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、雙酚 A 環氧乙烷（ethylene oxide，EO）加成二丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸縮水甘油酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、這些化合物的甲基丙烯酸酯化合物等為二官能化合物的非液晶性聚合性化合物。

【0135】 季戊四醇三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基 EO 加成三丙烯酸酯、磷酸三丙烯醯基氧基乙酯、異氰脲酸三(丙烯醯基氧基乙基)酯、烷基改性二季戊四醇三丙烯酸酯、EO 改性三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧丙烷（propylene oxide，PO）改性三羥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、二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五丙烯酸酯、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、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基 EO 加成三(甲基)丙烯酸酯、磷酸三(甲基)丙烯醯基氧基乙酯、異氰脲酸三((甲基)丙烯醯基氧基乙基)酯、烷基改性二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、EO 改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO 改性三羥甲基丙烷三(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、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、

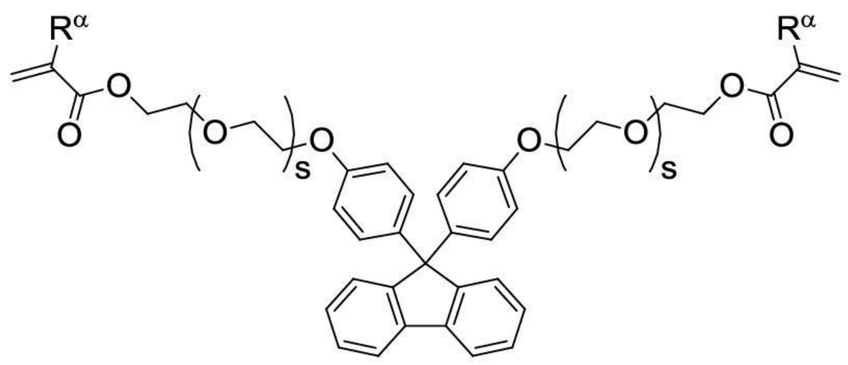
二季戊四醇單羥基五(甲基)丙烯酸酯、烷基改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等為三官能以上的多官能化合物的非液晶性聚合性化合物。

【0136】 向聚合性液晶組合物中添加具有雙酚結構或卡多結構的非液晶性聚合性化合物會提高液晶聚合膜的硬度及誘導液晶聚合膜的垂直配向。化合物（α-1）～化合物（α-3）等為具有卡多結構的聚合性茀衍生物。

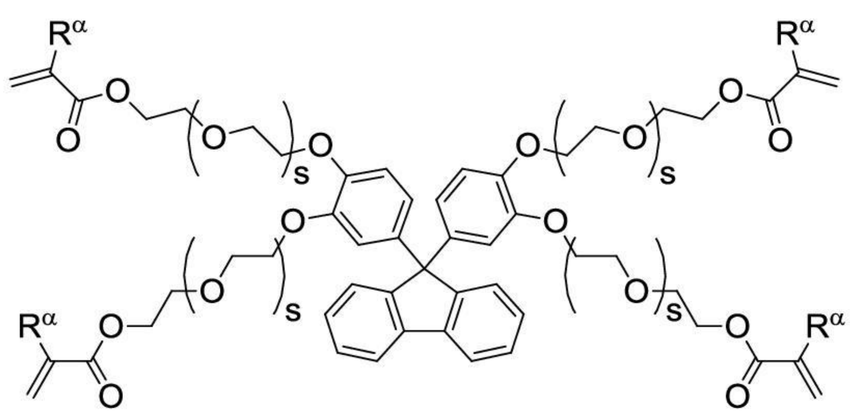
【0137】 [化 27]



(α-1)



(α-2)



(α-3)

【0138】 式（α-1）～式（α-3）中，R^{α} 獨立地為氫或甲基，s 獨立地為 0～4 的整數。

【0139】 添加聚合起始劑會將聚合性液晶組合物的聚合速度最優

化。光自由基起始劑等為聚合起始劑。

【0140】 具有苯乙酮結構的聚合起始劑、具有醯基氧化膦結構的聚合起始劑、具有 O-醯基肟酯結構聚合起始劑、具有使分子內的氫均裂的特徵的聚合起始劑、具有三嗪結構的聚合起始劑、具有噁二唑結構的聚合起始劑等為光自由基起始劑。

【0141】 2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、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-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-4'-嗎啉基丁醯苯等為具有苯乙酮結構的聚合起始劑。

【0142】 雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦等為具有醯基氧化膦結構的聚合起始劑。

【0143】 1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮 2-(O-苯甲醯基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)9H-咔唑-3-基]乙酮 1-(O-乙醯基肟)、1,2-丙二酮,1-[4-[[4-(2-羥基乙氧基)苯基]硫]苯基]-,2-(O-乙醯基肟)等為具有 O-醯基肟酯結構的聚合起始劑。

【0144】 對甲氧基苯基-2,4-雙(三氯甲基)三嗪等為具有三嗪結構的聚合起始劑。

【0145】 2-(對丁氧基苯乙烯基)-5-三氯甲基-1,3,4-噁二唑等為具有噁二唑結構的聚合起始劑。

【0146】 相對於聚合性液晶組合物總量，聚合性液晶組合物中的光自由基聚合起始劑的含有重量的合計優選為 0.01 重量%～20 重量%，更優選為 0.1 重量%～10 重量%，進而優選為 0.5 重量%～4

重量%。原因在於：使液晶聚合膜的配向的均勻性的提高及液晶聚合膜的硬度的提高並存。

【0147】 可將增感劑與光自由基聚合起始劑一起添加於聚合性液晶組合物中。異丙基硫雜蒽酮、二乙基硫雜蒽酮、乙基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、2-乙基己基-4-二甲基胺基苯甲酸酯等為增感劑。

【0148】 向聚合性液晶組合物中添加一種以上的鏈轉移劑會控制所得的液晶聚合膜的反應率或鏈長。增大鏈轉移劑的添加量會使聚合反應率降低，使聚合物鏈的長度減少。硫醇化合物或苯乙烯二聚體為鏈轉移劑。

【0149】 硫醇系鏈轉移劑有單官能性硫醇衍生物及多官能性硫醇衍生物。

【0150】 十二烷硫醇、3-巰基丙酸 2-乙基己基酯等為所述單官能性硫醇衍生物。

【0151】 三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、1,4-雙(3-巰基丁醯基氧基)丁烷、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)及 1,3,5-三(3-巰基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等為多官能性硫醇衍生物。

【0152】 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯及 2,4-二苯基-1-丁烯等為苯乙烯二聚體系鏈轉移劑。

【0153】 向聚合性液晶組合物中添加聚合防止劑會防止聚合性液晶組合物的保存時的聚合開始。酚衍生物、苯并噻嗪衍生物、吩噻嗪衍生物、具有亞硝基的化合物成為聚合防止劑。

【0154】 2,5-二(第三丁基)羥基甲苯、對苯二酚、鄰羥基二苯甲酮、二苯基苦味酸醯肼等為所述酚衍生物。

【0155】 2H-1,3-苯并噻嗪-2,4(3H)二酮等為所述苯并噻嗪衍生物。吩噻嗪、亞甲基藍等為所述吩噻嗪衍生物。N,N-二甲基-4-亞硝基苯胺等為作為聚合防止劑的具有亞硝基的化合物。

【0156】 向聚合性液晶組合物中添加聚合阻礙劑會抑制由聚合性液晶組合物中的自由基的產生所引起的聚合性液晶組合物中的聚合反應。添加聚合阻礙劑會使聚合性液晶組合物的保存性提高。

【0157】 作為所述聚合阻礙劑，可列舉：(A)酚系抗氧化劑、(B)硫系抗氧化劑、(C)磷酸系抗氧化劑及(D)受阻胺系抗氧化劑等。就與聚合性液晶組合物的相容性或液晶聚合膜類的透明性的觀點而言，優選為酚系抗氧化劑。

【0158】 就相容性的觀點而言，作為酚系抗氧化劑，優選為在羥基的鄰位具有第三丁基的化合物。

【0159】 聚合性液晶組合物中還可添加紫外線吸收劑、光穩定劑、抗氧化劑及矽烷偶聯劑。

【0160】 向聚合性液晶組合物中添加紫外線吸收劑會使聚合性液晶組合物的耐候性提高。向聚合性液晶組合物中添加光穩定劑會使聚合性液晶組合物的耐候性提高。向聚合性液晶組合物中添加抗氧化劑會使聚合性液晶組合物的耐候性提高。向聚合性液晶組合物中添加矽烷偶聯劑會改善基材與液晶聚合膜之間的密著性。

【0161】 為了容易進行塗佈，優選為在聚合性液晶組合物中添加

溶媒。

【0162】 酯、醯胺系化合物、醇、醚、二醇單烷基醚、芳香族烴、鹵化芳香族烴、脂肪族烴、鹵化脂肪族烴、脂環式烴、酮、乙酸酯系溶媒等可成為所述溶媒的成分。

【0163】 所謂醯胺系化合物是指具有醯胺基且成為溶媒的成分的化合物。所謂乙酸酯系溶媒是指具有乙酸酯結構且成為溶媒的成分的化合物。

【0164】 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、單乙酸甘油酯、γ-丁內酯、γ-戊內酯等為所述酯。

【0165】 就聚合性液晶化合物的溶解性的觀點而言，優選為使用醯胺系溶媒、芳香族烴系溶媒、酮系溶媒。

【0166】 若考慮到溶媒的沸點，則優選為添加酯系溶媒、醇系溶媒、醚系溶媒、二醇單烷基醚系溶媒。

【0167】 在將塑料基材用作基材的情況下，為了防止基材的變形，必須使乾燥溫度低以及使溶劑不會侵蝕基材。此種情況下優選為：芳香族烴系溶媒、酮系溶媒、酯系溶媒、醚系溶媒、醇系溶媒、乙酸酯系溶媒、二醇單烷基醚系溶媒等。

【0168】 就與聚合性液晶化合物的相容性的觀點而言，相對於聚合性液晶組合物總量，聚合性液晶組合物中的溶媒優選為 30 重量%～96 重量%，更優選為 50 重量%～90 重量%，進而優選為 50 重量%～80 重量%。

【0169】 本發明的聚合性液晶組合物還可含有具有光學活性的化合物。向液晶組合物中添加具有光學活性的化合物會引起扭轉配向。所述液晶聚合膜類可用作 300 nm～2000 nm 的波長區域中的選擇反射膜及負型 C 板（Negative C plate）。

【0170】 具有不對稱碳的化合物、具有聯萘結構及螺烯結構等的軸不對稱化合物以及具有環芳結構等的面不對稱化合物等為具有光學活性的化合物。就將扭曲配向的螺旋間距固定化的觀點而言，所述情況下的具有光學活性的化合物優選為聚合性化合物。

【0171】 本發明的聚合性液晶組合物還可含有二色性色素。與二色性色素複合化的液晶聚合膜類可用作吸收型偏振片。

【0172】 二色性色素優選為在 300 nm～700 nm 的範圍內具有極大吸收波長者。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。作為偶氮色素的單偶氮色素、雙偶氮色素、三偶氮色素、四偶氮色素、二苯乙烯偶氮色素等為二色性色素。

【0173】 本發明的聚合性液晶組合物還可含有螢光色素。與螢光色素複合化的液晶聚合膜類可用作偏振發光型膜及波長轉換膜。

【0174】 《帶有基材的液晶聚合膜的製造》

本發明的帶有基材的液晶聚合膜利用以下步驟而獲得。

（1）將聚合性液晶組合物塗佈於基材上，視需要使其乾燥而形成塗膜。

（2）利用光、熱、催化劑等方法使所述聚合性液晶組合物聚

合，獲得帶有基材的液晶聚合膜。

由此，塗膜中的聚合性液晶組合物在液晶狀態下固定化。

【0175】《帶有基材的液晶聚合膜的基材的替代》

作為替代帶有基材的液晶聚合膜的基材的方法，已知有以下方法。

（1）使帶有基材的液晶聚合膜與具有黏著劑層的基材以所述帶有基材的液晶聚合膜的液晶聚合膜與所述黏著劑層相接的方式貼合；

（2）使以所述液晶聚合膜與所述黏著劑層相接的方式貼合而成者在所述帶有基材的液晶聚合膜的基材部分與所述帶有基材的液晶聚合膜的液晶聚合膜之間剝離。

【0176】向基材塗佈聚合性液晶組合物中使用各種塗佈法。就基材上的聚合性液晶組合物的膜厚的均勻性的觀點而言，優選為：旋塗法、微型凹版塗佈法、凹版塗佈法、線棒塗佈法、浸漬塗佈法、噴霧塗佈法、彎月面塗佈（meniscus coat）法以及模塗佈法。

【0177】為了使液晶聚合膜形成於基材上，優選為所述乾燥中的熱處理。可利用加熱板、乾燥爐以及溫風或熱風的吹附等來進行所述熱處理。

【0178】所述熱處理溫度為室溫～120℃。出於使配向均勻性進一步提高的目的，優選為在聚合性液晶組合物的 NI 點-15℃～NI 點的溫度範圍內進行熱處理。熱處理時間為 20 秒～30 分鐘。熱處理次數可為一次，還可實施多次。

【0179】 為了將聚合性液晶組合物形成為液晶聚合膜，可利用電子束、紫外線、可見光線及紅外線等方法。為了獲得液晶聚合膜，所照射的光的波長的範圍為 150 nm～500 nm。光的波長的優選範圍為 250 nm～450 nm，更優選範圍為 300 nm～400 nm。

【0180】 作為所述光的光源，可利用低壓水銀燈、高壓放電燈、短弧放電燈。殺菌燈、螢光化學燈及黑光燈等為所述低壓水銀燈。高壓水銀燈、金屬鹵化物燈等為所述高壓放電燈。超高壓水銀燈、氙燈及水銀氙燈等為所述短弧放電燈。

【0181】 根據所求出的延遲來決定液晶聚合膜的厚度。液晶聚合膜的厚度典型為 0.1 μm～50 μm。就顯示元件的薄膜化的觀點而言，液晶聚合膜的厚度優選為 0.5 μm～10 μm。

【0182】 將偏振片作為基材而將液晶聚合膜形成於所述基材上，由此可製造具有光學補償等功能的偏振片。例如，將具有 1/4 波長板的延遲的液晶聚合膜與偏振片加以組合，由此可製造圓偏振片。

【0183】 作為所述偏振片，可列舉摻雜有碘或二色性色素的吸收型偏振片以及線柵（wire grid）偏振片等反射型偏振片。

【0184】 有機 EL 顯示器中，以防止外光反射為目的，而在視認側使用包含 1/4 波長板與偏振片的圓偏振片。為了誘導對可見區域的總波長進行有效地抗反射的功能，必須對 1/4 波長板的波長分散特性進行控制。

【0185】 在將液晶聚合膜類用作 1/4 波長板或 1/2 波長板等相位差板的情況下，為了提高色斑或視場角特性等視認性，優選為

$Re_{450}/Re_{550} \leqq 1.05$。另外，在設定相對於綠而言最優選的延遲時，為了使藍色的視場角特性良好，液晶聚合膜類的波長分散特性進而優選為 $0.75 \leqq Re_{450}/Re_{550} \leqq 1.05$。

【0186】 另外，在設定相對於綠而言最優選的延遲時，為了使紅色的視場角特性良好，優選為 $0.97 \leqq Re_{650}/Re_{550} \leqq 1.24$。

【0187】 就所述原因而言，液晶聚合膜類的 Re_{450}/Re_{550} 的值越小且 Re_{650}/Re_{550} 越大，則波長分散特性越佳。

【0188】 通過化合物（1），可提供具有如下優點的成為液晶聚合膜類的原料的聚合性液晶化合物、成為所述液晶聚合膜類的原料的液晶組合物、具有所述液晶聚合膜類的元件及所述元件的製造方法，所述優點為因在有機溶媒中的相容性高，而操作容易。

【0189】 通過化合物（1），可提供具有如下優點的成為液晶聚合膜類的原料的聚合性液晶化合物、成為所述液晶聚合膜類的原料的液晶組合物、具有所述液晶聚合膜類的元件及所述元件的製造方法，所述優點為因在室溫下的液晶相保持時間長，而操作容易。

【0190】 通過使用本發明的聚合性液晶化合物及包含所述化合物的聚合性液晶組合物，可容易獲得具有低波長分散特性的液晶聚合膜類。因此，所得的液晶聚合膜類可在寬度廣的波長區域中進行相同的偏振轉換。例如，適合於相位差膜、光學補償膜、反射膜、選擇反射膜、抗反射膜、視場角補償膜、液晶配向膜、偏振元件、圓偏振元件以及橢圓偏振元件等包含光學各向異性膜的膜或具有元件的顯示元件。

【0191】 [實施例]

本發明並非僅限制於實施例。

【0192】 本發明的實施例中，“DCC”是 1,3-二環己基碳二醯亞胺。

本發明的實施例中，“DMAP”是 4-二甲基胺基吡啶。

【0193】 本發明的實施例中，“IPA”是 2-丙醇。

本發明的實施例中，“pTSA”是對甲苯磺酸。

本發明的實施例中，“THF”是四氫呋喃。

【0194】 本發明的實施例中，“Irg-907”是日本巴斯夫（BASF Japan）（股）製造的豔佳固（Irgacure）（商標）907（Irg-907）。

本發明的實施例中，“FTX-218”是尼歐斯（Neos）（股）製造的福傑特（Ftergent）（商標）FTX-218。

本發明的實施例中，“NCI-930”是艾迪科（ADEKA）（股）製造的艾迪科克魯斯（Adeka cruise）（商標）NCI-930。

本發明的實施例中，“PF No.75”是共榮社化學（股）的珀利弗洛（Polyflow）（商標）No.75。

【0195】 本發明的實施例中，“PIA-5370”是 JNC（股）製造的立訊校準器（LIXON Aligner）PIA-5370。

【0196】 本發明的實施例中，“TF370”是日本贏創（Evonik Japan）（股）的迪高弗洛（TEGOFlow）（商標）370。

【0197】 ＜化合物的結構確認＞

通過 500 MHz 的質子核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）的測定來確認化合物的結構。使測量對象的化合物溶解於

$CDCl_3$ 中而進行測量。去除單位 ppm 來表示所測定的波峰的位置，s 表示單峰，d 表示雙峰，t 表示三峰，m 表示多峰。質子 NMR 的測定中使用布魯克（Bruker）製造的 DRX-500。

【0198】 ＜相轉變溫度＞

在具備偏振顯微鏡的熔點測定裝置的加熱板上放置試樣，一邊以 3℃/min 對試樣進行加熱一邊對試樣的相轉變的溫度進行測定。一部分試樣中，在具備偏振顯微鏡的熔點測定裝置的加熱板上放置試樣，一邊以 3℃/min 進行冷卻一邊也對相轉變為另一相的溫度進行測定。

【0199】 ＜聚合性液晶組合物的聚合條件＞

在氮氣環境下，在室溫下使用超高壓水銀燈照射光，而使聚合性液晶組合物聚合。所述超高壓水銀燈為牛尾（Ushio）電機公司製造的多光源燈（Multi-Light）-250。

【0200】 光照射量以在照射對象的表面成為 500 mJ/cm^2 的方式進行調整。

所述光照射強度是使用牛尾（Ushio）電機公司製造的紫外線照度計即 UIT-150-A 及牛尾（Ushio）電機公司製造的光接收器即 UVD-S365 來進行測量。

【0201】 ＜配向的評價＞

（1）按照以下順序來製作帶有摩擦處理完畢的配向膜的玻璃基材。

(i)將 PIA-5370 旋塗於玻璃基材，而在玻璃基材上製成塗膜；

（ii）通過將所述玻璃基材放置於 80℃的加熱板上，來去除所述塗膜的溶媒；

（iii）將所述玻璃基材在 230℃的烘箱中煆燒 30 分鐘；

（iv）通過利用人造絲布對所述玻璃基材的塗膜沿一方向進行擦拭，來進行摩擦處理。

【0202】（2）通過目視的觀察方法

在配置為正交尼科耳的兩片偏振片之間夾持帶有基材的液晶聚合膜來觀察，使基材在水平面內旋轉，確認明暗的狀態。利用偏振顯微鏡對帶有基材的液晶聚合膜進行觀察，確認配向缺陷的有無。

【0203】（3）利用偏振分析裝置的測定

此處，利用神技（Shintec）（股）製造的 OPIPRO 偏振分析裝置對帶有基材的液晶聚合膜的延遲進行測量。所述測量是對帶有基材的液晶聚合膜的膜面照射具有 450 nm、550 nm 及 650 nm 的波長的光來進行。一邊使所述照射光的膜面上的入射角自-50°起以 5°為單位增加，一邊對所述延遲進行測量直至成為 50°為止。

【0204】＜膜厚測定＞

按照以下順序來測定液晶聚合膜的膜厚。

（1）將液晶聚合膜的層自帶有基材的液晶聚合膜削出；

（2）利用微細形狀測定裝置來測定通過進行所述削出而成的階差的深度。

【0205】此處，微細形狀測定裝置為科磊（KLA TENCOR）（股）

製造的阿爾法臺階儀（Alpha Step）IQ。

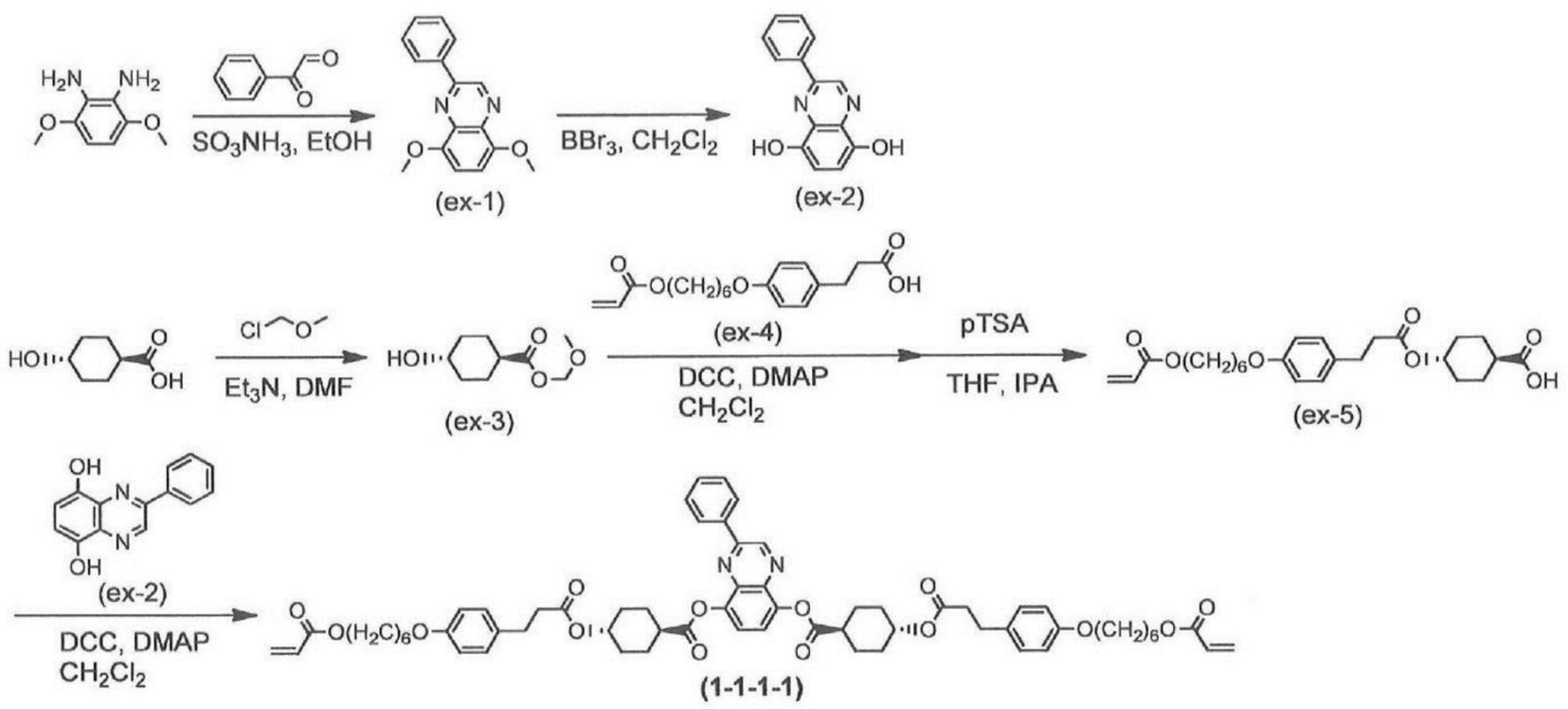
【0206】 ＜Δn（550）的計算＞

Δn（550）是通過利用膜厚除具有水平配向的帶有基材的液晶聚合膜的 Re_{550} 來計算。

【0207】 [實施例 1]

按照以下順序來合成化合物（1-1-1-1）。

【0208】 [化 28]



【0209】 1,2-二胺基-3,6-二甲氧基苯是依據《有機化學通訊（Org. Lett.）》13, 10, 2642（2011）來合成。

【0210】 將 5.8 g 的 1,2-二胺基-3,6-二甲氧基苯及 4.6 g 的苯基乙二醛加入至 58 mL 的乙醇中，在氮氣環境下、室溫下進行攪拌，並逐次少量地加入 0.7 g 的胺基硫酸。其後，在室溫下攪拌 8 小時。進而，加入水及乙酸乙酯來對有機層進行提取，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將溶媒蒸餾

去除，利用甲苯/庚烷混合液來對殘渣進行再結晶，由此獲得 9.2 g 的化合物（ex-1）。此處，所述甲苯/庚烷混合液的容積比為 15：1。

【0211】 將 7.9 g 的化合物（ex-1）加入至 80 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下的-60℃以下一邊冷卻一邊攪拌。向其中滴加 16.4 g 的 BBr_3。滴加後，在-60℃以下攪拌 1 小時，其後，在室溫下攪拌 16 小時。將反應液注入至冰水中來終止反應，並加入乙酸乙酯來對有機層進行提取。利用飽和碳酸氫鈉水來對有機層進行清洗，進而利用水進行清洗。利用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓下將溶媒蒸餾去除，並進行減壓乾燥，由此獲得 3.3 g 的化合物（ex-2）。

【0212】 將 25.0 g 的反式-4-羥基環己烷羧酸及 26.3 g 的三乙胺加入至 125 mL 的二甲基甲醯胺（dimethylformamide）中，在氮氣環境下、10℃以下一邊冷卻一邊攪拌。向其中緩慢滴加 14.7 g 的氯甲基甲醚。滴加後，在室溫下攪拌 8 小時。進而，加入乙酸乙酯及水來對有機層進行提取，利用飽和碳酸氫鈉水及水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將乙酸乙酯蒸餾去除，利用管柱層析法（Column Chromatography）來對殘渣進行純化，並進行減壓乾燥，由此獲得 25.2 g 的化合物（ex-3）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 2：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

【0213】 化合物（ex-4）是利用與日本專利特開 2008-239873 號的實施例 1 相同的方法來合成。

【0214】 將 25.2 g 的化合物（ex-3）、42.9 g 的化合物（ex-4）及

3.3 g 的 4-二甲基胺基吡啶（4-dimethylaminopyridine，DMAP）加入至 430 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在冰浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 29.0 g 的 1,3-二環己基碳二醯亞胺溶解的 60 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。將析出的沉澱物過濾分離，利用飽和碳酸氫鈉水及水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並進行減壓乾燥。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 4：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

【0215】 將所得的殘渣及 2.1 g 的對甲苯磺酸（p-toluenesulfonic acid，pTSA）加入至 110 mL 的四氫呋喃（Tetrahydrofuran，THF）及 55 mL 的 2-丙醇（2-propanol，IPA）的混合溶液中，在 40℃下加熱攪拌 8 小時。進而，加入乙酸乙酯及水來對有機層進行提取，利用飽和食鹽水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將溶媒蒸餾去除，並利用容積比 15：1 的乙酸乙酯與庚烷的混合溶液來對殘渣進行再結晶，由此獲得 31.8 g 的化合物（ex-5）。

【0216】 將 1.3 g 的化合物（ex-2）、5.0 g 的化合物（ex-5）及 0.3 g 的 DMAP 加入至 50 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在冰浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 2.4 g 的 1,3-二環己基碳二醯亞胺（1,3-dicyclohexylcarbodiimide，DCC）溶解的 5 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。將析出的沉澱

物過濾分離，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 3.8 g 的化合物（1-1-1-1）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 8：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

【0217】 若對化合物（1-1-1-1）進行加熱，則在 104℃下從結晶相轉變為各向同性液體。若對化合物（1-1-1-1）進行冷卻，則在 94℃下從各向同性液體轉變為向列相。

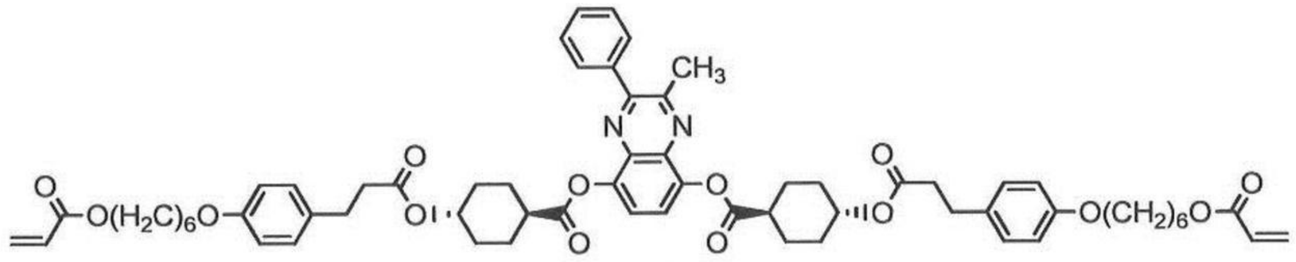
【0218】 化合物（1-1-1-1）的質子 NMR 的信號（signal）如以下所述。

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).

【0219】 [實施例 2]

實施例 1 中記載的順序中，通過將苯基乙二醛變更為 1-苯基-1,3-丙二酮，來合成化合物（1-1-2-1）。

【0220】 [化 29]



(1-1-2-1)

【0221】 若對化合物（1-1-2-1）進行加熱，則在 71℃下從結晶相轉變為向列相。若對化合物（1-1-2-1）進行冷卻，則在 89℃下從向列相轉變為各向同性液體。

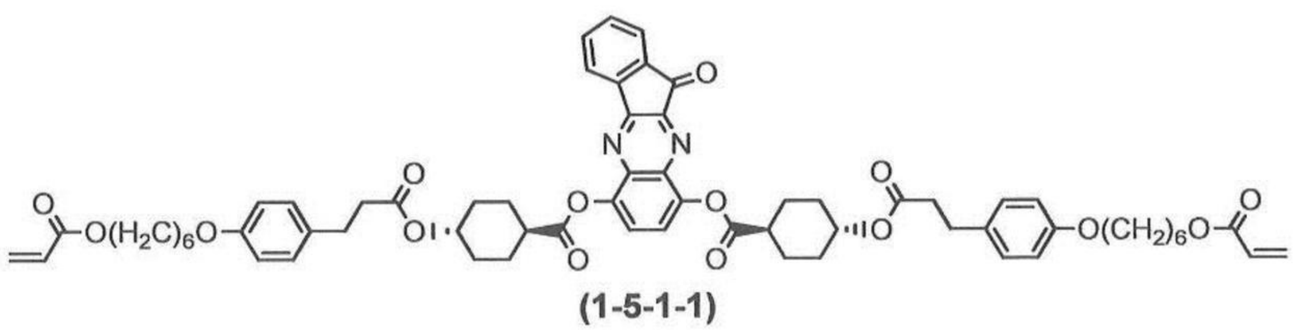
【0222】 化合物（1-1-2-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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)

【0223】 [實施例 3]

實施例 1 中記載的順序中，通過將苯基乙二醛變更為 1-苯基-1,3-丙二酮，來合成化合物（1-5-1-1）。

【0224】 [化 30]



(1-5-1-1)

【0225】 若對化合物（1-5-1-1）進行加熱，則在 89℃下從結晶相轉變為碟狀相，在 137℃下從碟狀相轉變為向列相，在 146℃下從向列相轉變為各向同性液體。

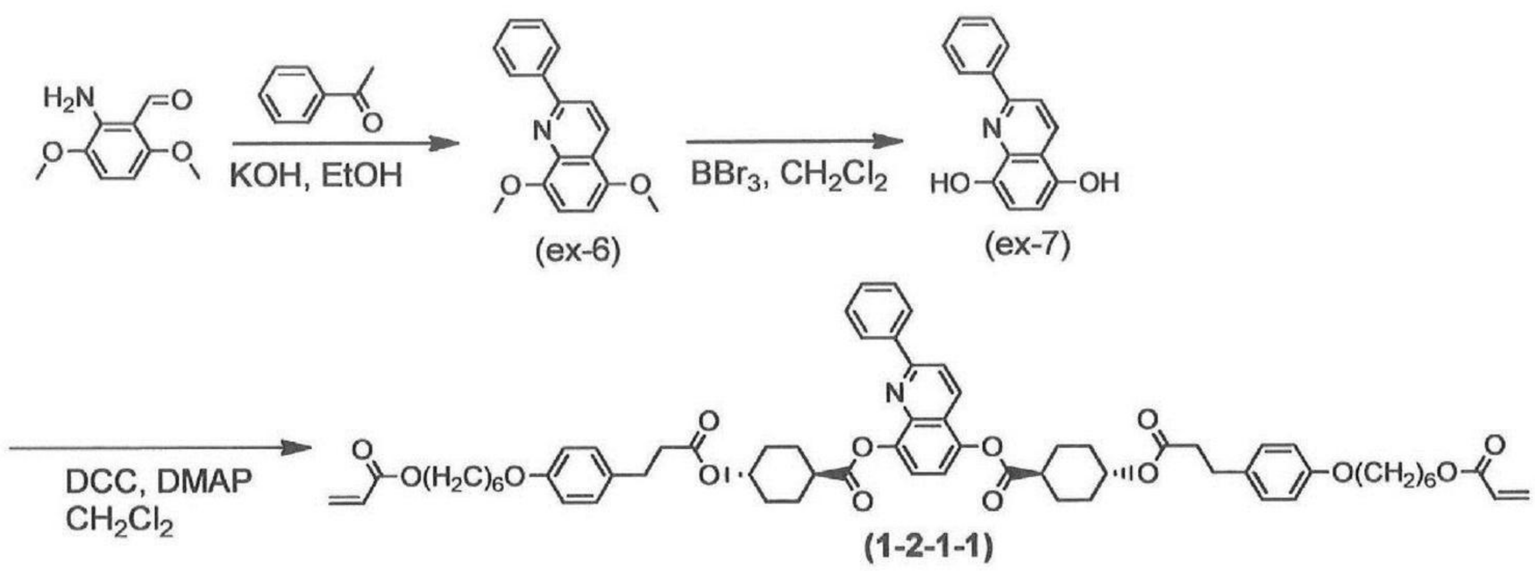
【0226】 化合物（1-5-1-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0227】 [實施例 4]

按照以下順序來合成化合物（1-2-1-1）。

【0228】 [化 31]



【0229】 2-胺基-3,6-二甲氧基苯甲醛是依據《雜環通訊（Heterocyclic communications.）》8, 2, 135（2002）及《有機化學期刊（J.Org.Chem.）》58, 7, 1666（1993）來合成。

【0230】 將 5.0 g 的 2-胺基-3,6-二甲氧基苯甲醛、3.3 g 的苯乙酮

及 1.7 g 的氫氧化鉀加入至 50 mL 的乙醇中，在氮氣環境下一邊攪拌 8 小時一邊回流。放置冷卻後，加入水及乙酸乙酯來對有機層進行提取，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將溶媒蒸餾去除，並進行減壓乾燥，由此獲得 5.8 g 的化合物（ex-6）。

【0231】 將 7.9 g 的化合物（ex-6）加入至 80 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在乾式冰浴中一邊冷卻至-60℃以下一邊攪拌。向其中滴加 16.4 g 的 BBr_3。滴加後，在-60℃以下攪拌 1 小時，其後，在室溫下攪拌 16 小時。將所述溶液注入至冰水中來終止反應，並加入乙酸乙酯來對有機層進行提取。利用飽和碳酸氫鈉水來對有機層進行清洗，其後，利用水進行清洗。利用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓下將溶媒蒸餾去除，並進行減壓乾燥，由此獲得 3.3 g 的化合物（ex-7）。

【0232】 將 1.3 g 的化合物（ex-7）、5.0 g 的化合物（ex-5）及 0.3 g 的 DMAP 加入至 50 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在冰浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 2.4 g 的 DCC 溶解的 5 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。

【0233】 將析出的沉澱物過濾分離，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 3.3 g 的化合物（1-2-1-1）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 8：1

的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

【0234】 若對化合物（1-2-1-1）進行加熱，則在 107℃下從結晶相轉變為向列相，在 111℃下從向列相轉變為各向同性液體。

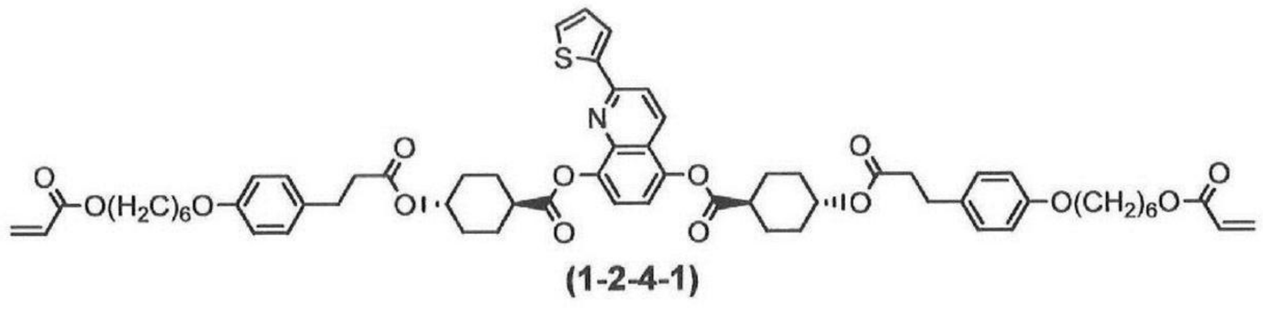
【0235】 化合物（1-2-1-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0236】 [實施例 5]

實施例 3 中記載的順序中，通過將苯乙酮變更為 2-乙醯基噻吩，來合成化合物（1-2-4-1）。

【0237】 [化 32]



(1-2-4-1)

【0238】 若對化合物（1-2-4-1）進行加熱，則在 84℃下從結晶相轉變為碟狀相，在 115℃下從向列相轉變為各向同性液體。

【0239】 化合物（1-2-4-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

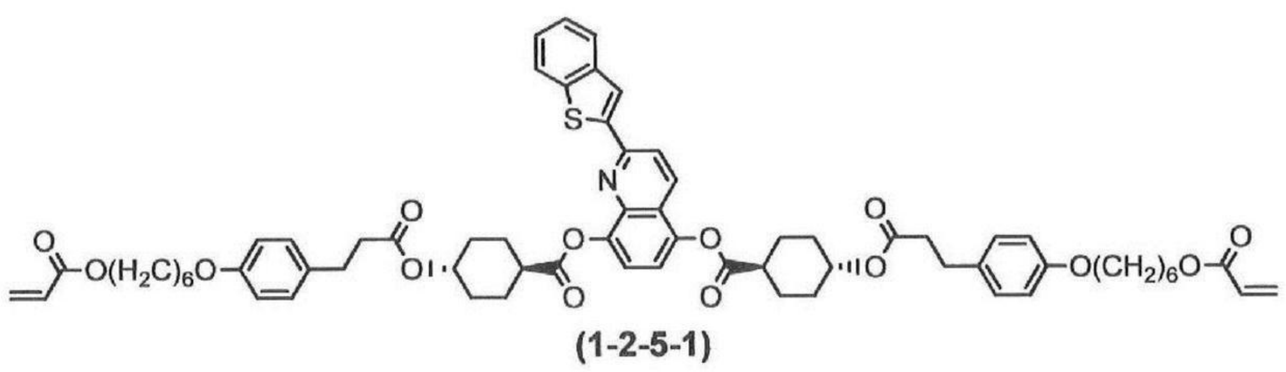
8.10 (d, 1H), 7.82 (d, 2H), 7.68 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.36 (d,

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).

【0240】 [實施例 6]

實施例 3 中記載的順序中，通過將苯乙酮變更為 2-乙醯基苯并噻吩，來合成化合物（1-2-5-1）。

【0241】 [化 33]



(1-2-5-1)

【0242】 若對化合物（1-2-5-1）進行加熱，則在 108℃下從結晶相轉變為向列相，在 125℃下從向列相轉變為各向同性液體。

【0243】 化合物（1-2-5-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

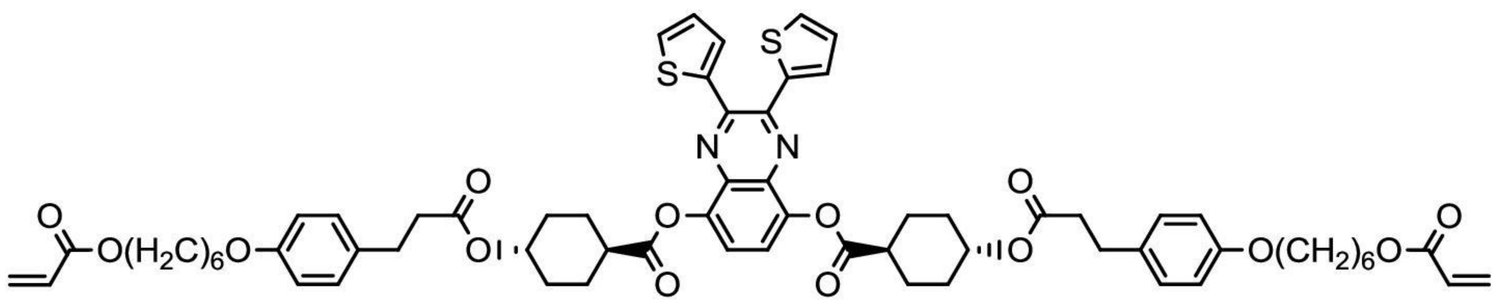
8.15 (d, 1H), 7.97 (d, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.92-7.89 (m, 1H), 7.85-7.82 (m, 1H), 7.42-7.36 (m, 3H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.17-7.10 (m, 4H), 6.87-6.81 (m, 4H), 6.40 (d, 2H), 6.16-6.09 (m, 2H), 5.82 (d, 2H), 4.95-4.87 (m, 1H), 4.85-4.78 (m, 1H), 4.19-4.14 (m, 4H), 3.94 (t, 4H), 2.96-2.87 (m, 5H), 2.77-2.69 (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).

【0244】 [實施例 7]

實施例 1 中記載的順序中，通過將苯基乙二醛變更為 1,2-二-2-噻吩基-1,2-乙二酮，來合成化合物（1-1-10-1）。

【0245】 [化 34]



(1-1-10-1)

【0246】 若對化合物（1-1-10-1）進行加熱，則在 139℃下從結晶相轉變為各向同性液體。若對化合物（1-1-10-1）進行冷卻，則在 121℃下從各向同性液體轉變為向列相。

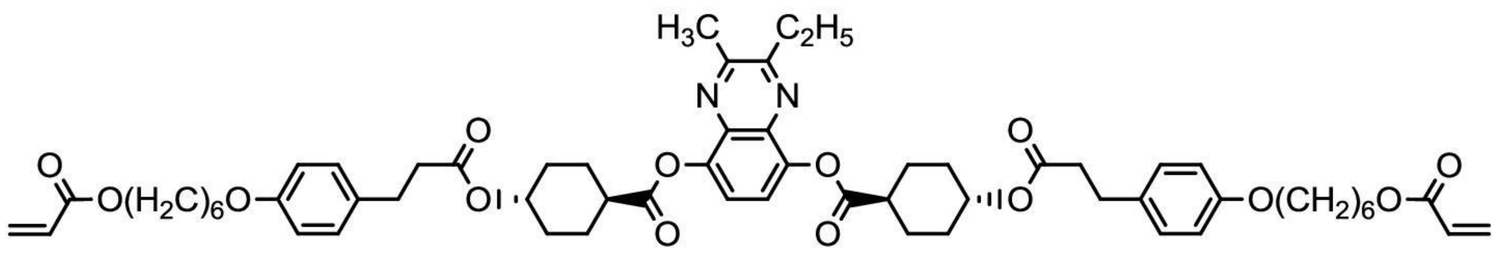
【0247】 化合物（1-1-10-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0248】 [實施例 8]

實施例 1 中記載的順序中，通過將苯基乙二醛變更為 2,3-戊二酮，來合成化合物（1-1-12-1）。

【0249】 [化 35]



(1-1-12-1)

【0250】 若對化合物（1-1-12-1）進行加熱，則在 80℃下從結晶相轉變為向列相，在 138℃下從向列相轉變為各向同性液體。

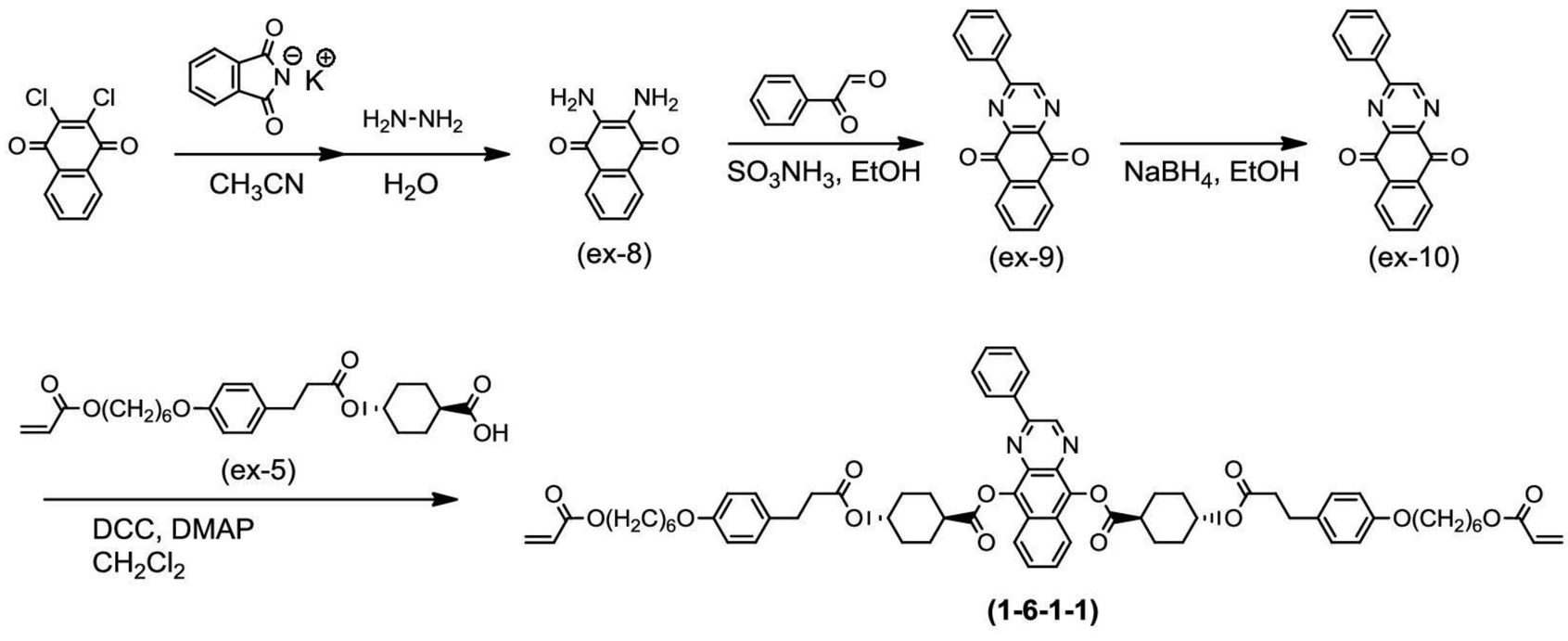
【0251】 化合物（1-1-12-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0252】 [實施例 9]

按照以下順序來合成化合物（1-6-1-1）。

【0253】 [化 36]



(1-6-1-1)

【0254】 化合物（ex-8）是依據《有機金屬化學期刊（Journal of Organometallic Chemistry）》, 750.（2014）. 98-106 來合成。

【0255】 將 1.0 g 的化合物（ex-8）及 0.8 g 的苯基乙二醛加入至 10 mL 的乙醇中，在氮氣環境下、室溫下進行攪拌，向其中加入 0.1 g 的胺基硫酸。其後，在室溫下攪拌 8 小時。在反應液中加入水來將析出物過濾分離。利用水來對所得的結晶進行清洗，由此獲得 1.5 g 的化合物（ex-9）。

【0256】 將 1.4 g 的化合物（ex-9）加入至 14 mL 的乙醇中，在冰浴中冷卻至 5℃，並在氮氣環境下進行攪拌。向其中加入 0.4 g 的硼氫化鈉。其後，在 5℃下攪拌 3 小時。其後，緩慢地滴加 1 N 鹽酸水溶液直至成為酸性為止。將析出物過濾分離，利用水來對所得的結晶進行充分清洗，由此獲得 1.2 g 的化合物（ex-10）。

【0257】 將 1.2 g 的化合物（ex-10）、3.8 g 的化合物（ex-5）及 0.2 g 的 DMAP 加入至 35 mL 的二氯甲烷中，在冰浴中冷卻至 5℃，並在氮氣環境下進行攪拌。向其中滴加使 1.9 g 的 DCC 溶解的 5 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。

【0258】 將析出物過濾分離，在濾液中加入水進行提取，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 2.4 g 的化合物（1-6-1-1）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 8：1 的甲苯與乙

酸乙酯的混合物。

【0259】 若對化合物（1-6-1-1）進行加熱，則在 122℃下從結晶相轉變為各向同性液體。

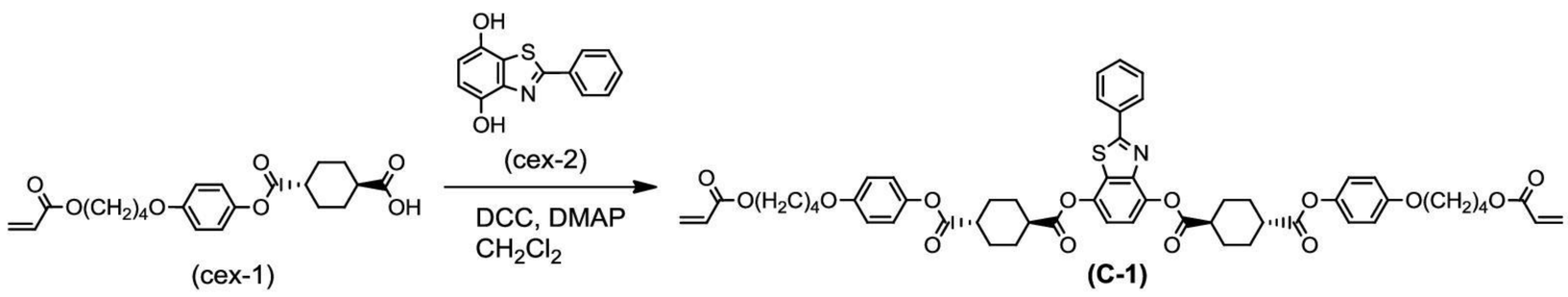
【0260】 化合物（1-6-1-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0261】 [比較例 1]

按照以下順序來合成化合物（C-1）。

【0262】 [化 37]



【0263】 化合物（cex-1）是利用與日本專利特開 2015-157776 號公報的實施例 1 相同的方法來合成。

【0264】 化合物（cex-2）是利用與日本專利特開 2016-128403 號公報的實施例 1 相同的方法來合成。

【0265】 將 5.0 g 的化合物（cex-1）、1.5 g 的化合物（cex-2）及 0.3 g 的 DMAP 加入至 50 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在冰

浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 2.5 g 的 DCC 溶解的 5 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。將析出的沉澱物過濾分離，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 3.8 g 的化合物（C-1）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 4：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

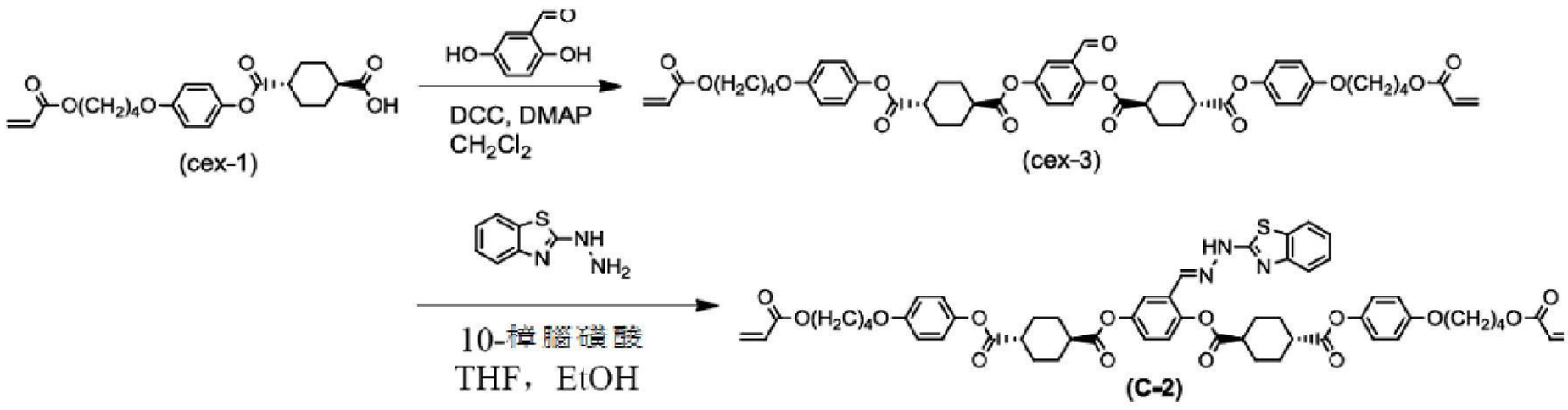
【0266】 若對化合物（C-1）進行加熱，則在 104℃下從結晶相轉變為碟狀相，在 125℃下從碟狀相轉變為向列相。由於在 220℃附近進行了聚合，而無法確認向各向同性液體的轉變。

【0267】 化合物（C-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0268】 按照以下順序來合成化合物（C-2）。

【0269】 [化 38]



【0270】 將 10.0 g 的化合物（cex-1）、1.7 g 的 2,5-二羥基苯甲醛及 0.6 g 的 DMAP 加入至 100 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在冰浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 5.1 g 的 DCC 溶解的 5 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。

【0271】 將析出的沉澱物過濾分離，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 8.1 g 的化合物（cex-3）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 4：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

【0272】 將 5.0 g 的化合物（cex-3）、0.2 g 的（±）-10-樟腦磺酸加入至 100 mL 的 THF 及 20 mL 的乙醇的混合溶媒中，在氮氣環境下、在冰浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 1.1 g 的 2-肼基苯并噻唑溶解的 20 mL 的 THF 溶液。加入乙酸乙酯及水來對有機層進行提取，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。

【0273】 在減壓下將溶劑蒸餾去除，利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 2.2 g 的化合物（C-2）。

此處，所述管柱層析法的溶離液為容積比 5：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

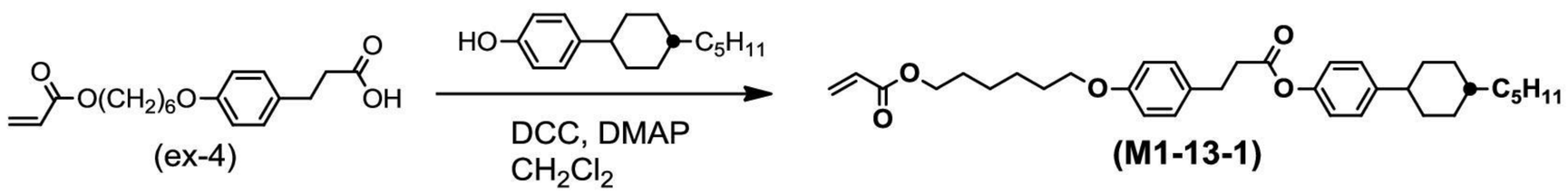
【0274】 若對化合物（C-2）進行加熱，則在 174℃下從結晶相轉變為向列相。若對化合物（C-2）進一步進行加熱，則由於在 220℃附近進行了聚合，而無法確認向各向同性液體的轉變。

【0275】 化合物（C-2）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

【0276】 化合物（M1-13-1）是按照以下順序來合成。

【0277】 [化 39]



【0278】 將 30.0 g 的化合物（ex-4）、23.1 g 的反式-4-(4-戊基環己基)苯酚及 2.3 g 的 DMAP 加入至 300 mL 的二氯甲烷中，在氮氣環境下、在冰浴中一邊冷卻至 5℃一邊攪拌。向其中滴加使 20.3 g 的 DCC 溶解的 40 mL 的二氯甲烷溶液。滴加後，在室溫下攪拌 16 小時。

【0279】 將析出的沉澱物過濾分離，利用水來對有機層進行清洗，並利用無水硫酸鎂進行乾燥。在減壓下將二氯甲烷蒸餾去除，

利用管柱層析法來對殘渣進行純化，並利用甲醇進行再結晶，由此獲得 36.8 g 的化合物（M1-13-1）。其中，所述管柱層析法的管柱為二氧化矽凝膠。其中，所述管柱層析法的溶離液為容積比 40：1 的甲苯與乙酸乙酯的混合物。

【0280】 化合物（M1-13-1）在升溫時在 39℃下從結晶相轉變為碟狀相，在 76℃下從碟狀相轉變為向列相，在 86℃下從向列相轉變為各向同性液體。

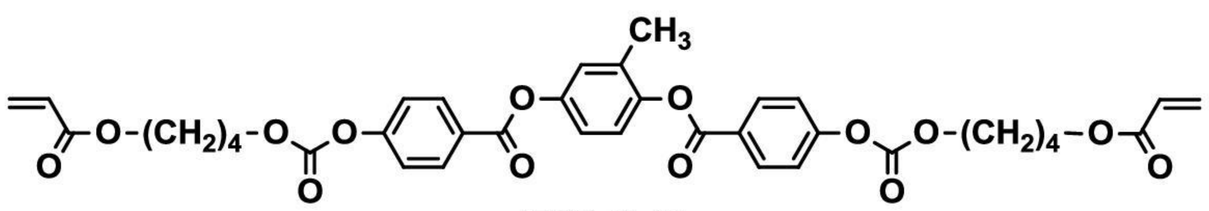
【0281】 化合物（M1-13-1）的質子 NMR 的信號如以下所述。

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).

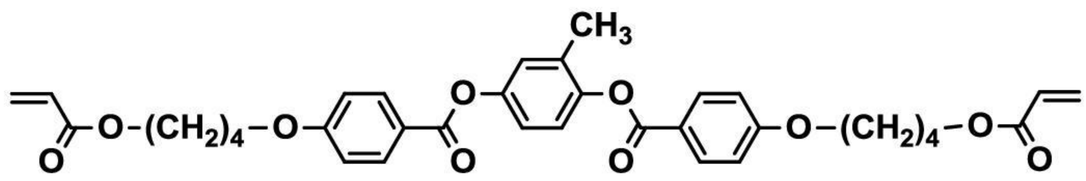
【0282】 化合物（M2-3-1）是利用與日本專利第 4063873 號的例 6 相同的方法來合成。

【0283】 化合物（M2-1-1）是利用與《高分子化學（Makromolekulare Chemie）》（1991），192（1），59-74 中記載的方法相同的方法來合成。

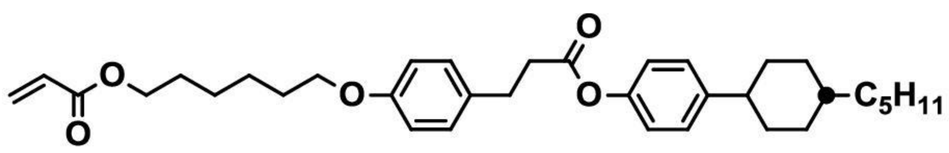
【0284】 [化 40]



(M2-3-1)



(M2-1-1)



(M1-13-1)

【0285】 [實施例 10]

將表 1 所示的化合物、聚合起始劑、界面活性劑及環己酮分別以成為表 1 所示的含量的方式混合，而製成聚合性液晶組合物（S-1）至聚合性液晶組合物（S-11）。其中，表 1 中的“0”表示不含所對應者。

【0286】 [表 1]

聚合性液晶組合物的名稱	化合物（1）的含量與名稱	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	聚合起始劑的含量與名稱	界面活性劑的含量與名稱	環己酮的含量
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（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%

【0287】 將表 2 所示的化合物、聚合起始劑、界面活性劑及環己酮分別以成為表 2 所示的含量的方式混合，而製成聚合性液晶組

合物（SC-1）至聚合性液晶組合物（SC-4）。其中，表 2 中的“0”表示不含所對應者。聚合性液晶組合物（SC-1）至聚合性液晶組合物（SC-4）為比較例。

【0288】 [表 2]

聚合性液晶組合物的名稱	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	聚合起始劑的含量與名稱	界面活性劑的含量與名稱	環己酮的含量
聚合性液晶組合物（SC-1）	0	0	22 重量%	Irg-907 1.1 重量%	FTX-218 0.04 重量%	76.86 重量%
聚合性液晶組合物（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%
聚合性液晶組合物（SC-3）	28 重量%	0	0	Irg-907 1.4 重量%	FTX-218 0.06 重量%	70.54 重量%
聚合性液晶組合物（SC-4）	0	28 重量%	0	Irg-907 1.4 重量%	FTX-218 0.06 重量%	70.54 重量%

【0289】 ＜帶有基材的液晶聚合膜的製作＞

【0290】 [實施例 11]

按照以下順序來製成帶有基材的液晶聚合膜（F-1）。

順序（1）通過旋塗，將液晶組合物（S-1）塗佈於帶有摩擦處理完畢的配向膜的玻璃基材上。

順序（2）使用加熱板，將所述基材在 80℃～100℃下加熱 2 分鐘，而將液晶組合物中的溶媒去除。

順序（3）繼而，降低加熱板的溫度，在所述基材的液晶組合物成為液晶相的溫度下，將所述溫度在 2 分鐘內維持為一定。

順序（4）繼而，將所述基材在室溫下冷卻 1 分鐘；

順序（5）通過紫外線照射，使所述基材在空氣中聚合。

【0291】 帶有基材的液晶聚合膜（F-1）不存在配向缺陷。

【0292】 [實施例 12]

按照實施例 11 中記載的順序，使用聚合性液晶組合物（S-2）～聚合性液晶組合物（S-11）來代替聚合性液晶組合物（S-1），而分別獲得帶有基材的液晶聚合膜（F-2）～帶有基材的液晶聚合膜（F-11）。

【0293】 帶有基材的液晶聚合膜（F-2）～帶有基材的液晶聚合膜（F-11）不存在配向缺陷。

【0294】 [比較例 2]

按照實施例 11 中記載的順序，使用聚合性液晶組合物（SC-1）及聚合性液晶組合物（SC-2）來代替聚合性液晶組合物（S-1），而分別獲得帶有基材的液晶聚合膜（CF-1）及帶有基材的液晶聚合膜（CF-2）。

【0295】 帶有基材的液晶聚合膜（CF-1）～帶有基材的液晶聚合膜（CF-2）不存在配向缺陷。

【0296】 [比較例 3]

按照實施例 11 中記載的順序，使用聚合性液晶組合物（SC-3）來代替聚合性液晶組合物（S-1），而欲獲得帶有基材的液晶聚合

膜，結果，在順序（4）的階段中結晶析出。因此，難以由聚合性液晶組合物（SC-3）獲得不存在配向缺陷的帶有基材的液晶聚合膜。

因此，明確可知：與以包含化合物（C-1）的聚合性液晶組合物為原料而製成的帶有基材的液晶聚合膜相比，以包含化合物（1）的聚合性液晶組合物為原料而製成的帶有基材的液晶聚合膜更容易製成不存在配向缺陷的帶有基材的液晶聚合膜。

【0297】 [比較例 4]

按照實施例 11 中記載的順序，使用聚合性液晶組合物（SC-4）來代替聚合性液晶組合物（S-1），而欲獲得帶有基材的液晶聚合膜，結果，在順序（3）的階段中結晶析出。因此，難以由聚合性液晶組合物（SC-4）獲得不存在配向缺陷的帶有基材的液晶聚合膜。根據所述結果可知：與化合物（C-2）相比，化合物（1）即便為更多的含量，也可獲得不存在配向缺陷的帶有基材的液晶聚合膜。

【0298】 ＜光學各向異性膜的光學特性＞

將所述所製成的帶有基材的液晶聚合膜的波長分散特性的結果示於表 3 中。

【0299】 [表 3]

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

【0300】 根據表 3 可知：與帶有基材的液晶聚合膜（CF-1）及帶有基材的液晶聚合膜（CF-2）的 Re_{450}/Re_{550} 相比，帶有基材的液晶聚合膜（F-1）～帶有基材的液晶聚合膜（F-11）的 Re_{450}/Re_{550} 顯著低。另一方面，與帶有基材的液晶聚合膜（CF-1）及帶有基材的液晶聚合膜（CF-2）的 Re_{650}/Re_{550} 相比，帶有基材的液晶聚合膜（F-1）～帶有基材的液晶聚合膜（F-11）的 Re_{650}/Re_{550} 顯著高。

【0301】 據此可知：可由本發明的聚合性液晶化合物製造伴隨可見光區域的波長的增加而延遲的增加的程度低的液晶聚合膜類。

【0302】 ＜化合物在溶劑中的溶解性＞

相對於各種溶媒而將特定量的化合物(1-1-1-1)加入至各種溶媒中，在 40℃的熱水中進行熱水燙，以目視確認 30 分鐘後的狀態。分別以化合物（1-1-2-1）、化合物（C-1）及化合物（C-2）來代替化合物（1-1-1-1），並嘗試相同的方法。

【0303】 將所述結果示於表 4 中。表 4 中記載的所加入的化合物的量為將所述溶媒與所述化合物的合計重量設為 100 重量%時的相對值。表 4 中的“○”表示完全溶解，表 4 中的“×”表示殘存有不溶物。

【0304】 [表 4]

化合物的名稱與含量	化合物 (1-1-1-1)	化合物 (1-1-2-1)	化合物 (C-1)	化合物 (C-2)
在環己酮中加入 15 重量%的化合物的情況	○	○	○	○
在環己酮中加入 30 重量%的化合物的情況	○	○	×	×
在甲氧基苯中混合 15 重量%的化合物的情況	○	○	○	○
在甲氧基苯中混合 30 重量%的化合物的情況	○	○	×	×
在 2-乙醯氧基-1-甲氧基丙烷中混合 15 重量%的化合物的情況	×	○	×	×
在 2-乙醯氧基-1-甲氧基丙烷中混合 30 重量%的化合物的情況	×	×	×	×
在 4-甲基-2-戊酮中混合 15 重量%的化合物的情況	×	○	×	×
在 4-甲基-2-戊酮中混合 30 重量%的化合物的情況	×	×	×	×

【0305】 根據表 4 所示的數據可知：與化合物(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）可溶解的有機溶媒的種類多。根據表 4 所示的數據明確可知：與化合物（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）可溶解更多量的有機溶媒。

【0306】 根據以上的結果明確可知：可使用的印刷方法、例如可使用的印刷機的選擇項增多，且有助於液晶聚合膜的生產性提高。明確可知：若使用化合物（1-1-1-1）或化合物（1-1-2-1），則可進行厚膜成形，且容易獲得所期望的相位差。

【0307】 ＜液晶相的穩定性＞

在實施例 11 中記載的方法的順序（4）後，在室溫下放置，並確認由聚合性液晶組合物的結晶的析出的有無。將其結果示於表 5 中。

【0308】 [表 5]

聚合性液晶組合物的名稱	結果
聚合性液晶組合物(S-2)	順序（4）以後，30 分鐘後也未析出。
聚合性液晶組合物(S-4)	順序（4）以後，1 小時後也未析出。
聚合性液晶組合物(S-6)	順序（4）以後，30 分鐘後也未析出。
聚合性液晶組合物(SC-3)	順序（4）以後，15 秒後析出。
聚合性液晶組合物(SC-4)	在順序（4）結束的時間點已經析出。

【0309】 根據表 5 明確可知：以聚合性液晶組合物（S-2）、聚合性液晶組合物（S-4）或聚合性液晶組合物（S-6）為原料而製成液晶聚合膜時，在順序（4）後，也長時間維持液晶相。相反而言，根據表 5 明確可知：在以聚合性液晶組合物（SC-3）或聚合性液

晶組合物（SC-4）為原料的情況下，在順序（4）後，難以維持液晶相。

據此，本發明的化合物在液晶聚合膜的製造過程及其他階段中的操作容易。

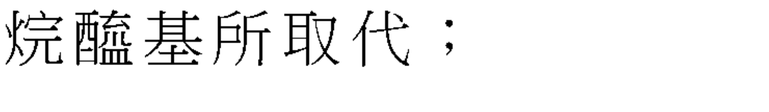
【符號說明】

【0310】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種式（1）所表示的聚合性液晶化合物，其特徵在於：



(1)

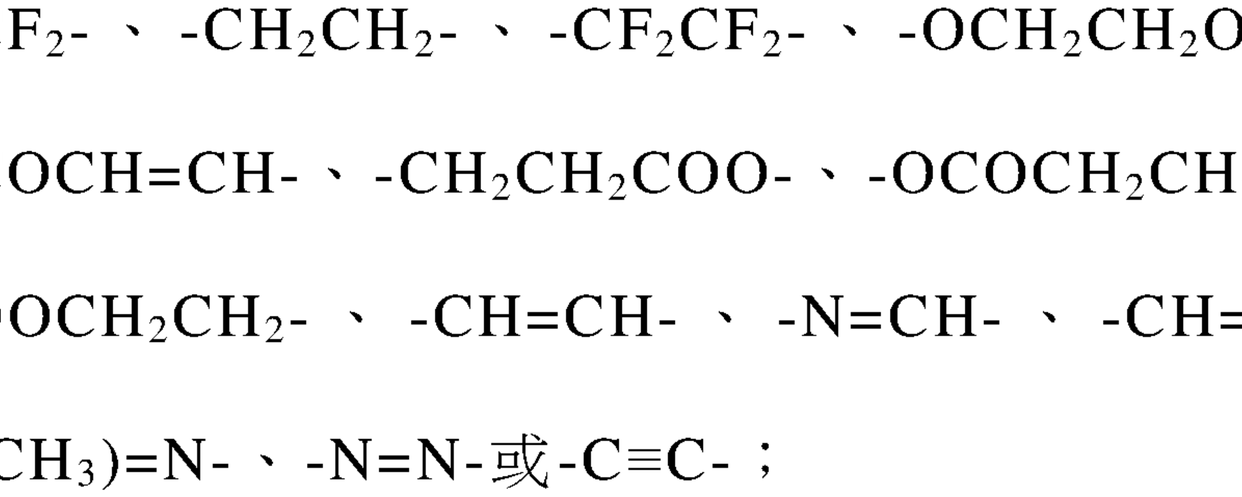
式（1）中，

A^1 獨立地為 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基、吡啶-2,5-二基或萘-2,6-二基，所述 1,4-伸苯基或萘-2,6-二基中，至少一個氫可經氟、氯、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代；

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

m 分別獨立地為 0～3 的整數，其中，至少一個 m 並非為 0；

G 為式（G-1）、式（G-2）或式（G-3）中記載的基；



(G-1)　(G-2)　(G-3)

式（G-1）、式（G-2）及式（G-3）中，

X^1 為-C(R^3)=或-N=，此處，R^3 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基或苯基；

T^1、T^2 及 T^3 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 1～12 的烷氧基羰基、碳數 1～12 的烷醯基或 π 電子數為 6～18 的芳香環，所述烷基、烷氧基、烷氧基羰基及烷醯基中，至少一個-CH_2-可經-O-、-CO-或-S-所取代，另外，T^1 與 T^2 也可彼此鍵結而形成環，R^2 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、碳數 1～12 的烷基或苯基；

R^1 獨立地為氫、氟、氯、三氟甲基、三氟甲氧基、氰基、碳數 1～12 的烷基、碳數 1～12 的烷氧基、碳數 2～12 的烯基、碳數 1～12 的烷基酯或式（2）所表示的基，其中，R^1 的至少一個為式（2）所表示的基；

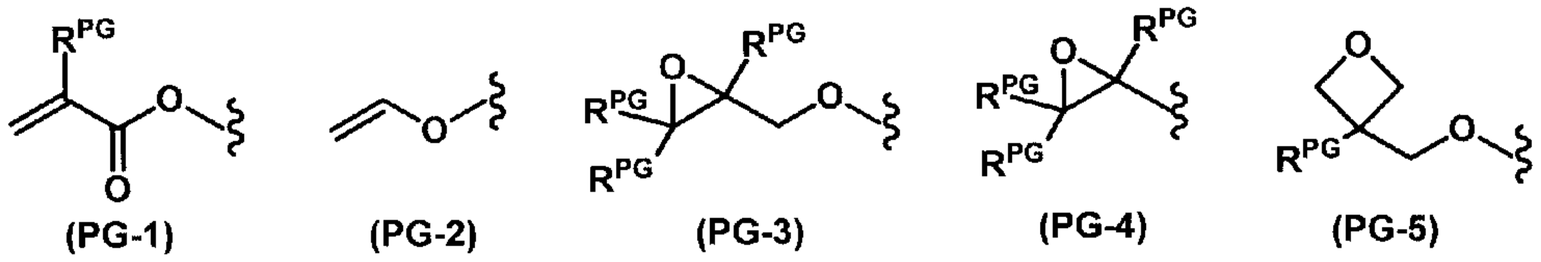
$$—Y^1—Q^1—PG \qquad (2)$$

式（2）中，

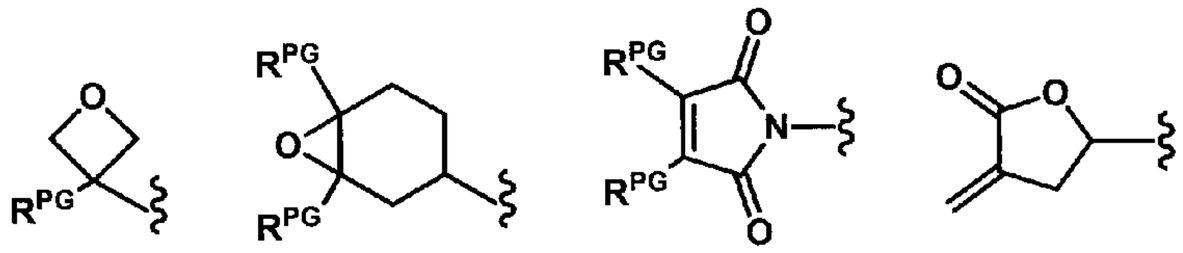
Y^1 為單鍵、-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-；

Q^1 為單鍵或碳數 1～20 的伸烷基，所述伸烷基中，至少一個-CH_2-可經-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-所取代；

PG 為式（PG-1）～式（PG-9）的任一者所表示的聚合性基；



(PG-1) (PG-2) (PG-3) (PG-4) (PG-5)



(PG-6) (PG-7) (PG-8) (PG-9)

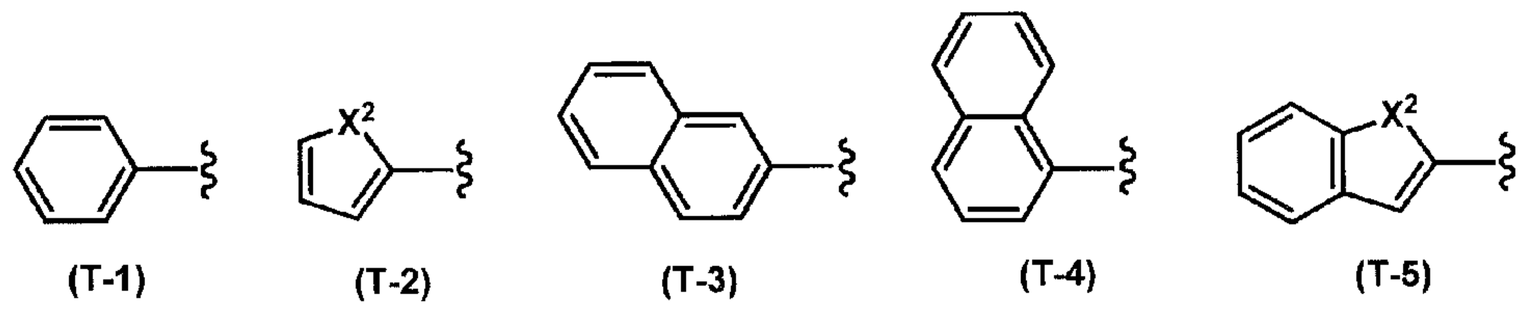
式（PG-1）～式（PG-9）中，R^{PG}獨立地為氫、鹵素、甲基、乙基或三氟甲基。

【第2項】 如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物，其中 A^1 獨立地為 1,4-伸苯基、1,4-伸環己基或 1-環己烯-1,4-亞基、2-環己烯-1,4-亞基，所述 1,4-伸苯基中，至少一個氫可經氟、氯、三氟甲基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷氧基羰基或碳數 1～5 的烷醯基所取代；

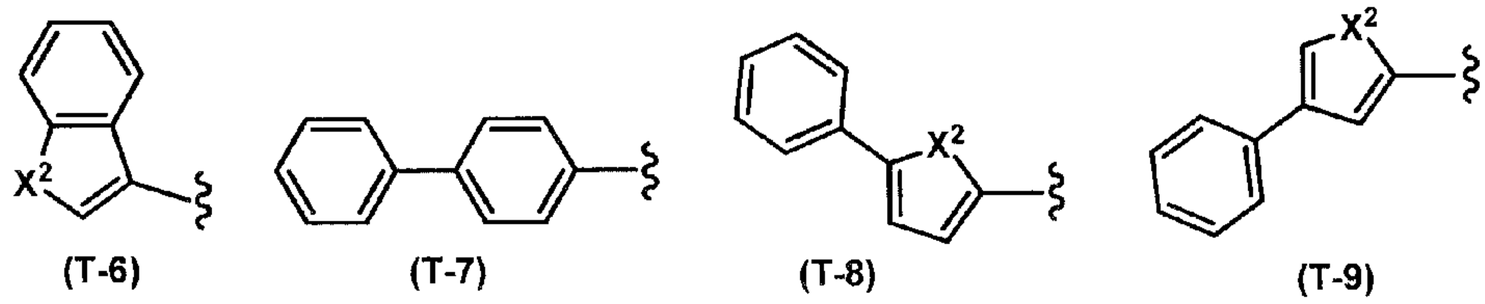
Z^1 獨立地為單鍵、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-COO-$、$-OCO-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-OCH_2CH_2O-$、$-CH_2CH_2COO-$、$-OCOCH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCO-$或$-COOCH_2CH_2-$。

【第3項】 如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物，其中 R^1均為式（2）所表示的基。

【第4項】 如申請專利範圍第1項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 的至少任一者以及 T^3 為式（T-1）～式（T-9）中記載的任一芳香環；



(T-1) (T-2) (T-3) (T-4) (T-5)



(T-6) (T-7) (T-8) (T-9)

式（T-1）～式（T-9）中，X^2 為-O-、-S-或-NR^4-，此處，R^4 為氫、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷醯基或苯基，至少一個-CH=可取代為-N=，至少一個氫可經氟、氯、氰基、三氟甲基、三氟乙醯基、碳數 1～5 的烷基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 1～5 的烷基酯或碳數 1～5 的烷醯基所取代。

【第5項】如申請專利範圍第1項或第4項所述的聚合性液晶化合物，其中式（G-1）中，T^1及T^2彼此鍵結而形成環，所述環結構為5員環、6員環或包含5員環與6員環的組合的稠環。

【第6項】 如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物，其中PG為式（PG-1）所表示的聚合性基，R^{PG}為氫或甲基。

【第7項】 如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物，其中A^1中的至少一個為1,4-伸環己基。

【第8項】 如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物，其中Z^1中的至少一個為-CH_2CH_2COO-或-$OCOCH_2CH_2$-，m為2。

【第9項】 一種聚合性液晶組合物，其特徵在於：含有至少一種如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物。

【第10項】一種聚合性液晶組合物，其特徵在於：如申請專利範圍第1項所述的聚合性液晶化合物的含量的合計為4重量%～50重量%。

【第11項】一種液晶聚合膜類，其特徵在於：是使如申請專利範圍第9項所述的聚合性液晶組合物聚合而成。

【第12項】如申請專利範圍第11項所述的液晶聚合膜類，其中液晶聚合膜滿足Δn（450）/Δn（550）≦1.05且Δn（650）/Δn（550）≧0.97的條件。

【第13項】一種光學各向異性膜，其特徵在於：具有液晶分子的相同的配向狀態進行固定化的如申請專利範圍第11項所述的液晶聚合膜類。

【第14項】一種偏振片，其特徵在於：具有如申請專利範圍第11項所述的液晶聚合膜類。

【第15項】一種顯示元件，其特徵在於：具有如申請專利範圍第11項所述的液晶聚合膜類。

【第16項】一種顯示元件，其特徵在於：具有如申請專利範圍第14項所述的偏振片。

【第17項】一種帶有基材的液晶聚合膜的製造方法，其特徵在於：包括將如申請專利範圍第9項所述的聚合性液晶組合物塗佈於基材，並將聚合性液晶組合物聚合的步驟。

【第18項】一種帶有基材的液晶聚合膜的製造方法，其特徵在於：包括將如申請專利範圍第9項所述的聚合性液晶組合物塗佈於基材，並在加熱處理後，照射光而使其硬化的步驟。