

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7194751号
(P7194751)

(45)発行日 令和4年12月22日(2022.12.22)

(24)登録日 令和4年12月14日(2022.12.14)

(51)国際特許分類

F I

G 0 2 B 5/30 (2006.01)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 F 1/1337(2006.01)

G 0 2 F 1/1337 5 2 0

G 0 2 F 1/13363(2006.01)

G 0 2 F 1/13363

請求項の数 5 (全70頁)

(21)出願番号 特願2020-559282(P2020-559282)
 (86)(22)出願日 令和1年12月11日(2019.12.11)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/048466
 (87)国際公開番号 WO2020/122117
 (87)国際公開日 令和2年6月18日(2020.6.18)
 審査請求日 令和3年5月28日(2021.5.28)
 (31)優先権主張番号 特願2018-233329(P2018-233329)
 (32)優先日 平成30年12月13日(2018.12.13)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74)代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74)代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (72)発明者 星野 渉
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士
 フイルム株式会社内
 審査官 越河 勉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層体および画像表示装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光配向層と、前記光配向層上に設けられる液晶層と、を含有する積層体であって、
 前記液晶層が、液晶性化合物、界面活性剤および二色性物質を含有する液晶組成物から
 形成され、前記液晶性化合物が水平配向した状態で固定化された層であり、
 前記界面活性剤が、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位と、メソゲン基を含む繰り返し
 単位とを有する共重合体であり、
前記メソゲン基を含む繰り返し単位が、棒状液晶性化合物および円盤状液晶性化合物から
 選ばれる少なくとも1種の液晶性化合物に由来するメソゲン基および2個以上の重合性基
 を有する化合物をラジカル重合させて形成される繰り返し単位である、積層体。

【請求項2】

前記光配向層が、光配向性基を有する化合物を含有し、
 前記光配向性基が、シンナモイル構造を有する基である、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

前記液晶性化合物が、高分子液晶性化合物である、請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

更に、前記液晶層上に設けられるλ／4板を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載
 の積層体。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体を有する、画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体および画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

光学補償シートおよび位相差フィルムなどの光学フィルムは、画像着色解消および視野角拡大などの観点から、様々な画像表示装置で用いられている。

光学フィルムとしては延伸複屈折フィルムが使用されていたが、近年、延伸複屈折フィルムに代えて、液晶性化合物を用いた光学異方性層（液晶層）を使用することが提案されている。

10

【0003】

このような光学異方性層は、液晶性化合物を配向させるために、光学異方性層を形成する支持体上に配向層を設けることが知られており、また、この配向層として、ラビング処理に代えて光配向処理を施した光配向層が知られている（例えば、特許文献1および2など参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2017/069252号

20

国際公開第2018/173727号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、特許文献1および2などに記載された光配向膜（光配向層）について検討したところ、光配向層上に設けられる液晶層において、液晶性化合物の種類によっては配向欠陥が生じる場合があることを明らかとした。

【0006】

そこで、本発明は、光配向層上に設けられる液晶層の配向欠陥が抑制された積層体および画像表示装置を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、液晶層を形成する液晶組成物に所定の界面活性剤を配合することにより、光配向層上に設けられる液晶層の配向欠陥が抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

【0008】

〔1〕 光配向層と、光配向層上に設けられる液晶層と、を含有する積層体であって、液晶層が、液晶性化合物および界面活性剤を含有する液晶組成物から形成され、液晶性化合物が水平配向した状態で固定化された層であり、

40

界面活性剤が、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位と、メソゲン基を含む繰り返し単位とを有する共重合体である、積層体。

〔2〕 光配向層が、光配向性基を有する化合物を含有し、

光配向性基が、シンナモイル構造を有する基である、〔1〕に記載の積層体。

〔3〕 液晶性化合物が、高分子液晶性化合物である、〔1〕または〔2〕に記載の積層体。

〔4〕 液晶組成物が、更に、二色性物質を含有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の積層体。

〔5〕 更に、液晶層上に設けられる $\lambda/4$ 板を有する、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の積層体。

50

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の積層体を有する、画像表示装置。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、光配向層上に設けられる液晶層の配向欠陥が抑制された積層体および画像表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、平行、直交、水平、および、垂直とは、それぞれ厳密な意味での平行、直交、水平、および、垂直を意味するのではなく、それぞれ、平行 $\pm 10^\circ$ の範囲、直交 $\pm 10^\circ$ の範囲、水平 $\pm 10^\circ$ 、および、垂直 $\pm 10^\circ$ の範囲を意味する。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

また、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を表す表記であり、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を表す表記であり、「(メタ)アクリロイル」は、「アクリロイル」または「メタクリロイル」を表す表記である。

【0011】

〔積層体〕

本発明の積層体は、光配向層と、光配向層上に設けられる液晶層と、を含有する積層体である。

また、本発明の積層体は、液晶層が、液晶性化合物および界面活性剤を含有する液晶組成物から形成され、液晶性化合物が水平配向した状態で固定化された層である。

更に、本発明の積層体は、界面活性剤が、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位と、メソゲン基を含む繰り返し単位とを有する共重合体である。

【0012】

本発明においては、上述した通り、液晶層を形成する液晶組成物に配合する界面活性剤として、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位と、メソゲン基を含む繰り返し単位とを有する共重合体を用いることにより、光配向層上に設けられる液晶層の配向欠陥を抑制することができる。

この理由の詳細は未だ明らかになっていないが、本発明者らは以下の理由によるものと推測している。

まず、液晶性化合物の配向に用いる配向層には、上述した通り、ラビング処理を施した配向層や、光配向処理を施した光配向層が知られている。

このうち光配向層は、光配向能を有する化合物を含有する層に偏光照射することで配向規制力(液晶配向能)を付与するが、一般的に、ラビング処理に比べると配向規制力が小さく、特に実用上の照射量では配向規制力が不足する場合があります、光配向層上に形成した液晶層に配向欠陥が生じやすい。

一方で、液晶層を形成する場合には、良好な面状を得る等の目的で、液晶組成物に界面活性剤を用いるのが一般的である。

そのため、本発明においては、界面活性剤として、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位と、メソゲン基を含む繰り返し単位とを有する共重合体を用いることにより、界面活性剤中のメソゲン基が光配向層との界面に偏在して液晶性化合物の配向をアシストすることができたためと推察される。

【0013】

〔光配向層〕

本発明の積層体が有する光配向層は、特に制限されず、公知の光配向層を用いることができる。

光配向層を形成するための材料は特に制限されないが、通常、光配向性基を有する化合物が使用される。化合物としては、光配向性基を含む繰り返し単位を有する重合体（ポリマー）であってもよい。

上記光配向性基は、光照射により膜に異方性を付与することができる官能基である。より具体的には、光（例えば、直線偏光）の照射により、その基中の分子構造に変化が起こり得る基である。典型的には、光（例えば、直線偏光）の照射により、光異性化反応、光二量化反応、および光分解反応から選ばれる少なくとも1つの光反応が引き起こされる基をいう。

これら光配向性基のなかでも、光異性化反応を起こす基（光異性化する構造を有する基）、および、光二量化反応を起こす基（光二量化する構造を有する基）が好ましく、光二量化反応を起こす基がより好ましい。

【0014】

上記光異性化反応とは、光の作用で立体異性化、または、構造異性化を引き起こす反応をいう。このような光異性化反応を起こす物質としては、例えば、アゾベンゼン構造を有する物質（K. Ichimura et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 298, page 221 (1997)）、ヒドラゾノーβ-ケトエステル構造を有する物質（S. Yamamura et al., Liquid Crystals, vol. 13, No. 2, page 189 (1993)）、スチルベン構造を有する物質（J.G. Victor and J.M. Torkelson, Macromolecules, 20, page 2241 (1987)）、およびスピロピラン構造を有する物質（K. Ichimura et al., Chemistry Letters, page 1063 (1992) ; K. Ichimura et al., Thin Solid Films, vol. 235, page 101 (1993)）などが知られている。

上記光異性化反応を起こす基としては、C=C結合またはN=N結合を含む光異性化反応を起こす基が好ましく、このような基としては、例えば、アゾベンゼン構造（骨格）を有する基、ヒドラゾノーβ-ケトエステル構造（骨格）を有する基、スチルベン構造（骨格）を有する基、および、スピロピラン構造（骨格）を有する基などが挙げられる。

【0015】

上記光二量化反応とは、光の作用で二つの基の間に付加反応が起こり、典型的には環構造が形成される反応をいう。このような光二量化を起こす物質としては、例えば、桂皮酸構造を有する物質（M. Schadt et al., J. Appl. Phys., vol. 31, No. 7, page 2155 (1992)）、クマリン構造を有する物質（M. Schadt et al., Nature., vol. 381, page 212 (1996)）、カルコン構造を有する物質（小川俊博他、液晶討論会講演予稿集, 2AB03(1997)）、ベンゾフェノン構造を有する物質（Y. K. Jang et al., SID Int. Symposium Digest, P-53(1997)）などが知られている。

上記光二量化反応を起こす基としては、例えば、桂皮酸（シンナモイル）構造（骨格）を有する基、クマリン構造（骨格）を有する基、カルコン構造（骨格）を有する基、ベンゾフェノン構造（骨格）を有する基、および、アントラセン構造（骨格）を有する基などが挙げられる。これら基のなかでも、シンナモイル構造を有する基、クマリン構造を有する基が好ましく、シンナモイル構造を有する基がより好ましい。

【0016】

また、上記光配向性基を有する化合物は、さらに、架橋性基を有していてもよい。

上記架橋性基としては、熱の作用により硬化反応を起こす熱架橋性基、光の作用により硬化反応を起こす光架橋性基が好ましく、熱架橋性基および光架橋性基をいずれも有する架橋性基であってもよい。

上記架橋性基としては、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、 $-NH-CH_2-O-R$ （Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。）で表される基、エチレン性不飽和二重結合を有する基、および、ブロックイソシアネート基からなる群から選ばれた少なくとも1つが挙げられる。なかでも、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽

10

20

30

40

50

和二重結合を有する基が好ましい。

なお、3員環の環状エーテル基はエポキシ基とも呼ばれ、4員環の環状エーテル基はオキセタニル基とも呼ばれる。

また、エチレン性不飽和二重結合を有する基としては、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基が挙げられ、アクリロイル基またはメタクリロイル基であることが好ましい。

【0017】

上記光配向層の好適態様の一つとしては、シンナメート基を含む繰り返し単位 a 1 を有する重合体 A と、シンナメート基を有し、上記重合体 A よりも分子量が小さい低分子化合物 B とを含む光配向層形成用組成物を用いて形成される光配向層が挙げられる。

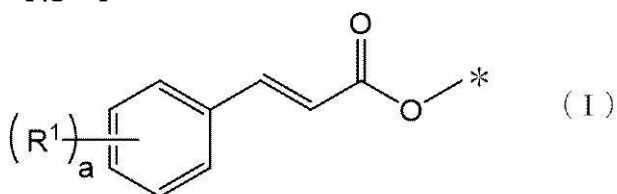
10

【0018】

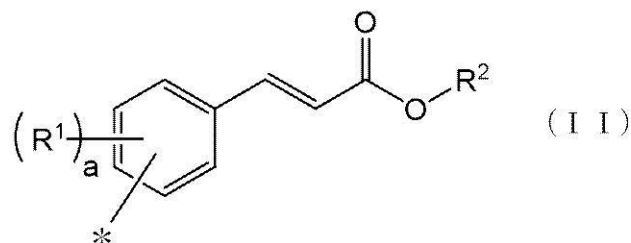
ここで、本明細書において、シンナメート基とは、桂皮酸またはその誘導体を基本骨格として含む桂皮酸構造を有する基であって、下記式 (I) または下記式 (II) で表される基をいう。

【0019】

【化1】



20



【0020】

式中、 R^1 は水素原子または1価の有機基を表し、 R^2 は1価の有機基を表す。式 (I) 中、a は0～5の整数を表し、式 (II) 中、a は0～4を表す。a が2以上の場合、複数の R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。* は結合手であることを示す。

30

【0021】

重合体 A は、シンナメート基を含む繰り返し単位 a 1 を有する重合体であれば特に制限されず、従来公知の重合体を用いることができる。

重合体 A の重量平均分子量は、1000～500000 が好ましく、2000～300000 がより好ましく、3000～200000 がさらに好ましい。

ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 測定によるポリスチレン (PS) 換算値として定義され、本発明における GPC による測定は、HLC-8220GPC (東ソー (株) 製) を用い、カラムとして TSK gel Super HZM-H、HZ4000、HZ2000 を用いて測定できる。

40

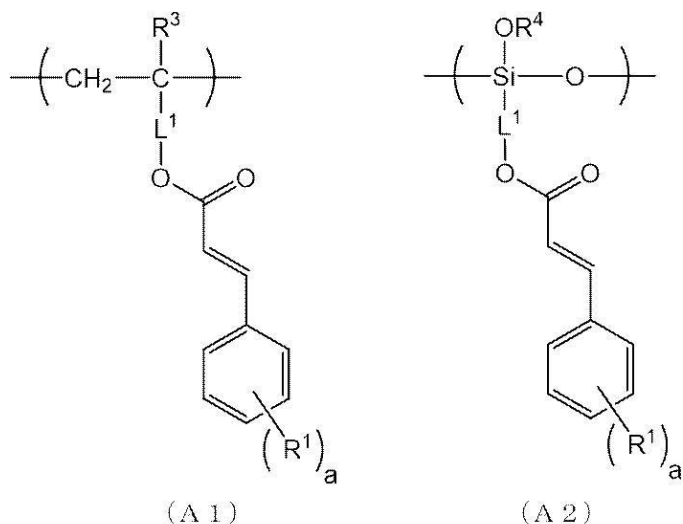
【0022】

上記重合体 A が有するシンナメート基を含む繰り返し単位 a 1 としては、例えば、下記式 (A1)～(A4) で表される繰り返し単位が挙げられる。

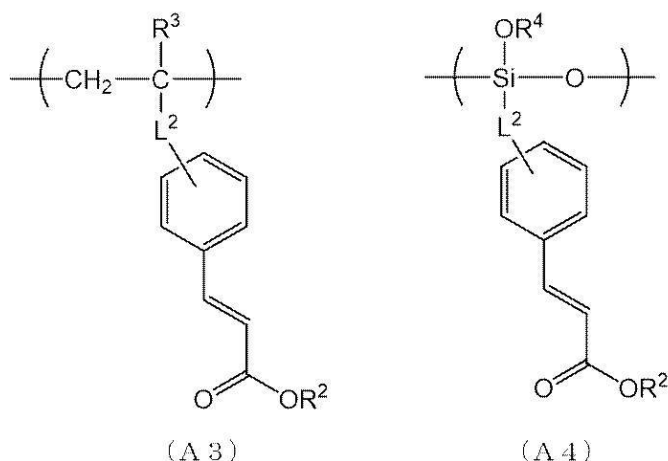
【0023】

50

【化 2】



10



20

【0024】

30

ここで、式 (A 1) および式 (A 3) 中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表し、式 (A 2) および式 (A 4) 中、 R^4 は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。

式 (A 1) および式 (A 2) 中、 L^1 は単結合または 2 価の連結基を表し、 a は 0～5 の整数を表し、 R^1 は水素原子または 1 価の有機基を表す。

式 (A 3) および式 (A 4) 中、 L^2 は 2 価の連結基を表し、 R^2 は 1 価の有機基を表す。

また、 L^1 としては、具体的には、例えば、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Cy}-$ 、および、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Cy}-$ などが挙げられる。ここで、 Ph は置換基を有していてもよい 2 価のベンゼン環（例えば、フェニレン基など）を表し、 Cy は置換基を有していてもよい 2 価のシクロヘキサン環（例えば、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基など）を表し、 n は 1～4 の整数を表す。

40

また、 L^2 としては、具体的には、例えば、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-$ などが挙げられる。ここで、 m は 1～6 の整数を表す。

また、 R^1 の 1 価の有機基としては、例えば、炭素数 1～20 の鎖状または環状のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、および、置換基を有していてもよい炭素数 6～20 のアリール基などが挙げられる。

また、 R^2 の 1 価の有機基としては、例えば、炭素数 1～20 の鎖状または環状のアルキル基、および、置換基を有していてもよい炭素数 6～20 のアリール基などが挙げられる。

50

また、 a は 1 であるのが好ましく、 R^1 がパラ位に有しているのが好ましい。

また、上述した Ph、Cy およびアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、および、アミノ基などが挙げられる。

【0025】

液晶層の配向性がより向上する点、および、液晶層の密着性がより向上する点から、上記重合体 A は、さらに、架橋性基を含む繰り返し単位 a_2 を有しているのが好ましい。

架橋性基の定義および好適態様は、上述した通りである。

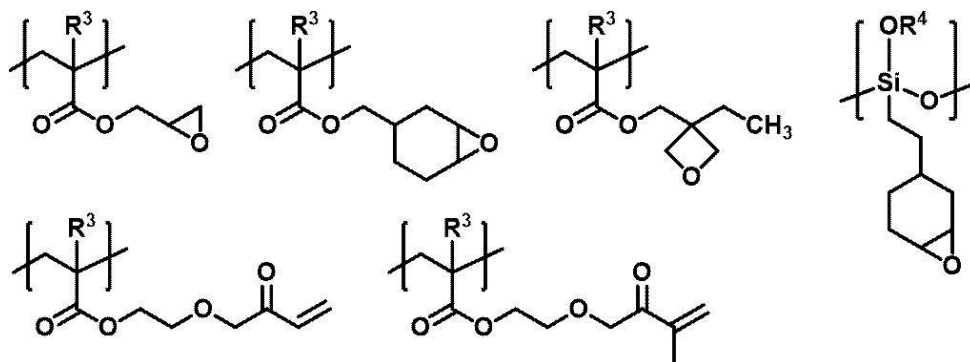
なかでも、架橋性基を含む繰り返し単位 a_2 としては、エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和二重結合を有する基を有する繰り返し単位が好ましい。

【0026】

エポキシ基、オキセタニル基、エチレン性不飽和二重結合を有する基を有する繰り返し単位の好ましい具体例としては、下記の繰り返し単位が例示できる。なお、 R^3 および R^4 は、それぞれ、上述した式 (A1) および式 (A1) 中の R^3 および R^4 と同義である。

【0027】

【化3】



【0028】

上記重合体 A は、上述した繰り返し単位 a_1 および繰り返し単位 a_2 以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。

他の繰り返し単位を形成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド化合物、アクリルアミド化合物、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、スチレン化合物、および、ビニル化合物などが挙げられる。

【0029】

光配向層形成用組成物中における上記重合体 A の含有量は、後述する有機溶媒を含む場合、溶媒 100 質量部に対して、0.1～50 質量部であるのが好ましく、0.5～10 質量部であるのがより好ましい。

【0030】

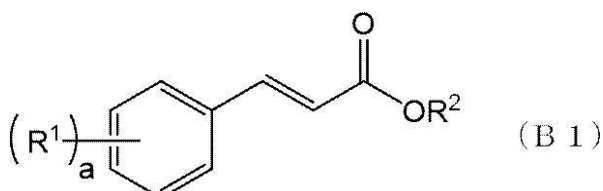
低分子化合物 B は、シンナメート基を有し、重合体 A よりも分子量が小さい化合物である。低分子化合物 B を用いることにより、作製される光配向層の配向性がより良好となる。

光配向層の配向性がより向上する理由から、上記低分子化合物 B の分子量は、200～500 が好ましく、200～400 がより好ましい。

低分子化合物 B としては、例えば、下記式 (B1) で表される化合物が挙げられる。

【0031】

【化4】



10

20

30

40

50

【0032】

式(B1)中、 a は0～5の整数を表し、 R^1 は、水素原子または1価の有機基を表し、 R^2 は、1価の有機基を表す。 a が2以上の場合、複数の R^1 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

また、 R^1 の1価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の鎖状または環状のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、および、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基が挙げられ、なかでも、炭素数1～20のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～6のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基またはエトキシ基がさらに好ましい。

また、 R^2 の1価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の鎖状または環状のアルキル基、および、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基が挙げられ、なかでも、炭素数1～20の鎖状のアルキル基が好ましく、炭素数1～10の分岐鎖状のアルキル基がより好ましい。

また、 a は1であるのが好ましく、 R^1 がパラ位に有しているのが好ましい。

また、上述したアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、および、アミノ基などが挙げられる。

【0033】

光配向層形成用組成物中における、上記低分子化合物Bの含有量は、重合体Aの構成単位a1の質量に対して、10～500質量%であるのが好ましく、30～300質量%であるのがより好ましい。

【0034】

光配向層形成用組成物は、配向性がより向上する理由から、架橋性基を含む構成単位a2を有する重合体Aとは別に、架橋性基を有する架橋剤Cを含むことが好ましい。

上記架橋剤Cの分子量は、1000以下が好ましく、100～500がより好ましい。

上記架橋剤Cとしては、例えば、分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物、ブロックイソシアネート化合物（保護されたイソシアナト基を有する化合物）、および、アルコキシメチル基含有化合物などが挙げられる。

これらのうち、分子内に2個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物、または、ブロックイソシアネート化合物が好ましい。

【0035】

光配向層形成用組成物が上記架橋剤Cを含む場合、架橋剤Cの含有量は、重合体Aの構成単位a1の100質量部に対して、1～1000質量部であるのが好ましく、10～500質量部であるのがより好ましい。

【0036】

光配向層形成用組成物は、光配向層を作製する作業性の観点から、溶媒を含むことが好ましい。溶剤としては、水、および、有機溶媒が挙げられる。

有機溶媒としては、具体的には、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、および、シクロペンタノンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、および、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（例えば、シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、および、トリメチルベンゼンなど）、ハロゲン化炭素類（例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなど）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、および、酢酸ブチルなど）、アルコール類（例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、および、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（例えば、メチルセロソルブ、および、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシドなど）、および、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、および、ジメチルアセトアミドなど）が挙げられる。これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0037】

光配向層形成用組成物は、上記以外の他の成分を含んでいてもよく、例えば、架橋触媒

10

20

30

40

50

、密着改良剤、レベリング剤、界面活性剤、および、可塑剤などが挙げられる。

【0038】

＜光配向層の形成方法＞

光配向層の形成方法は特に限定されず、例えば、上述した光配向層形成用組成物を支持体表面に塗布する塗布工程と、光配向層形成用組成物の塗膜に対し、偏光または塗膜表面に対して斜め方向から非偏光を照射する光照射工程とを有する製造方法により作製することができる。

【0039】

（支持体）

支持体としては、例えば、ガラス基板およびポリマーフィルムが挙げられる。

ポリマーフィルムの材料としては、セルロース系ポリマー；アクリル系ポリマー；熱可塑性ノルボルネン系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）などのスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー；ナイロン、芳香族ポリアミドなどのアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラル系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；またはこれらのポリマーを混合したポリマーが挙げられる。

【0040】

支持体の厚みは特に制限されないが、5～60 μmが好ましく、5～30 μmがより好ましい。

【0041】

（塗布工程）

塗布工程における塗布方法は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、フレキソ印刷、インクジェット印刷などが挙げられる。

【0042】

（光照射工程）

光照射工程において、光配向層形成用組成物の塗膜に対して照射する偏光は特に制限はなく、例えば、直線偏光、円偏光、楕円偏光などが挙げられ、中でも、直線偏光が好ましい。

また、非偏光を照射する「斜め方向」とは、塗膜表面の法線方向に対して極角 θ （ $0 < \theta < 90^\circ$ ）傾けた方向である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 θ が $20 \sim 80^\circ$ であることが好ましい。

【0043】

偏光または非偏光における波長としては、光配向層形成用組成物の塗膜に、液晶性分子に対する配向制御能を付与することができる限り、特に制限はないが、例えば、紫外線、近紫外線、可視光線などが挙げられる。中でも、250 nm～450 nmの近紫外線が特に好ましい。

また、偏光または非偏光を照射するための光源としては、例えば、キセノンランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。このような光源から得た紫外線や可視光線に対して、干渉フィルタや色フィルタなどを用いることで、照射する波長範囲を制限することができる。また、これらの光源からの光に対して、偏光フィルタや偏光プリズムを用いることで、直線偏光を得ることができる。

【0044】

偏光または非偏光の積算光量としては、光配向層形成用組成物の塗膜に、液晶性分子に対する配向制御能を付与することができる限り、特に制限はなく、特に制限はないが、1

10

20

30

40

50

～300 mJ/cm²が好ましく、5～100 mJ/cm²がより好ましい。

偏光または非偏光の照度としては、光配向層形成用組成物の塗膜に、液晶性分子に対する配向制御能を付与することができる限り、特に制限はないが、0.1～300 mW/cm²が好ましく、1～100 mW/cm²がより好ましい。

【0045】

光配向層の厚さは、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、10～1000 nmが好ましく、10～700 nmがより好ましい。

【0046】

〔液晶層〕

本発明の積層体が有する液晶層は、液晶性化合物および界面活性剤を含有する液晶組成物から形成され、液晶性化合物が水平配向した状態で固定化された層である。

以下に、液晶組成物に含まれる各成分について詳述する。

【0047】

＜液晶性化合物＞

液晶組成物は、液晶性化合物を含有する。

液晶性化合物は、可視領域で二色性を示さない液晶性化合物が好ましい。

液晶性化合物としては、低分子液晶性化合物および高分子液晶性化合物のいずれも用いることができる。ここで、「低分子液晶性化合物」とは、化学構造中に繰り返し単位を有さない液晶性化合物のことをいう。また、「高分子液晶性化合物」とは、化学構造中に繰り返し単位を有する液晶性化合物のことをいう。

低分子液晶性化合物としては、例えば、特開2013-228706号公報に記載されている液晶性化合物が挙げられる。

高分子液晶性化合物としては、例えば、特開2011-237513号公報に記載されているサーモトロピック液晶性高分子が挙げられる。また、高分子液晶性化合物は、末端に架橋性基（例えば、アクリロイル基およびメタクリロイル基）を有していてもよい。

液晶性化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

液晶性化合物の含有量は、本組成物中の二色性物質の含有量100質量部に対して、25～2000質量部が好ましく、33～1000質量部がより好ましく、50～500質量部がさらに好ましい。液晶性化合物の含有量が上記範囲内にあることで、偏光子の配向度がより向上する。

【0048】

液晶性化合物は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、高分子液晶性化合物であることが好ましく、下記式(1)で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位(1)」とも略す。）を含む高分子液晶性化合物であることがより好ましい。

【0049】

【化5】



【0050】

上記式(1)中、P1は繰り返し単位の主鎖を表し、L1は単結合または2価の連結基を表し、SP1はスペーサー基を表し、M1はメソゲン基を表し、T1は末端基を表す。

【0051】

P1が表す繰り返し単位の主鎖としては、具体的には、例えば、下記式(P1-A)～(P1-D)で表される基が挙げられ、なかでも、原料となる単量体の多様性および取り扱いが容易である観点から、下記式(P1-A)で表される基が好ましい。

【0052】

10

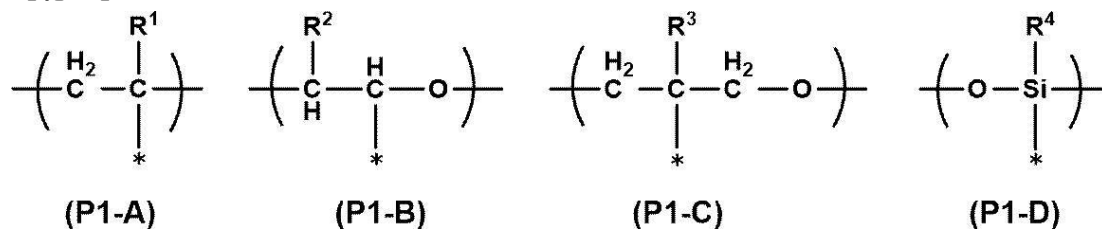
20

30

40

50

【化 6】



【0053】

上記式 (P1-A) ~ (P1-D) において、「*」は、上記式 (1) における L1 との結合位置を表す。

上記式 (P1-A) ~ (P1-D) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。上記アルキル基は、直鎖または分岐のアルキル基であってもよいし、環状構造を有するアルキル基（シクロアルキル基）であってもよい。また、上記アルキル基の炭素数は、1 ~ 5 が好ましい。

上記式 (P1-A) で表される基は、(メタ) アクリル酸エステルの重合によって得られるポリ(メタ) アクリル酸エステルの部分構造の一単位であることが好ましい。

上記式 (P1-B) で表される基は、エポキシ基を有する化合物のエポキシ基を開環重合して形成されるエチレングリコール単位であることが好ましい。

上記式 (P1-C) で表される基は、オキセタン基を有する化合物のオキセタン基を開環重合して形成されるプロピレングリコール単位であることが好ましい。

上記式 (P1-D) で表される基は、アルコキシシリル基およびシラノール基の少なくとも一方の基を有する化合物の縮重合によって得られるポリシロキサンのシロキサン単位であることが好ましい。ここで、アルコキシシリル基およびシラノール基の少なくとも一方の基を有する化合物としては、式 $\text{SiR}^{14}(\text{OR}^{15})_2$ で表される基を有する化合物が挙げられる。式中、 R^{14} は、(P1-D) における R^{14} と同義であり、複数の R^{15} はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。

【0054】

上記式 (1) 中、L1 は、単結合または 2 価の連結基である。

L1 が表す 2 価の連結基としては、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^3-$ 、 $-\text{NR}^3\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、および、 $-\text{NR}^3\text{R}^4-$ などが挙げられる。式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。

P1 が式 (P1-A) で表される基である場合には、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、L1 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ で表される基が好ましい。

P1 が式 (P1-B) ~ (P1-D) で表される基である場合には、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、L1 は単結合が好ましい。

【0055】

上記式 (1) 中、SP1 が表すスペーサー基は、液晶性を発現しやすいことや、原材料の入手性などの理由から、オキシエチレン構造、オキシプロピレン構造、ポリシロキサン構造およびフッ化アルキレン構造からなる群より選択される少なくとも 1 種の構造を含むことが好ましい。

ここで、SP1 が表すオキシエチレン構造は、 $*-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{n1}-*$ で表される基が好ましい。式中、 $n1$ は 1 ~ 20 の整数を表し、* は、上記式 (1) 中の L1 または M1 との結合位置を表す。 $n1$ は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、2 ~ 10 の整数であることが好ましく、2 ~ 4 の整数であることがより好ましく、3 であることが最も好ましい。

また、SP1 が表すオキシプロピレン構造は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、 $*-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})_{n2}-*$ で表される基が好ましい。式中、 n

10

20

30

40

50

2 は 1 ～ 3 の整数を表し、* は L 1 または M 1 との結合位置を表す。

また、SP1 が表すポリシロキサン構造は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、* — (Si(CH₃)₂ — O)_{n3} — * で表される基が好ましい。式中、n3 は 6 ～ 10 の整数を表し、* は L 1 または M 1 との結合位置を表す。

また、SP1 が表すフッ化アルキレン構造は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、* — (CF₂ — CF₂)_{n4} — * で表される基が好ましい。式中、n4 は 6 ～ 10 の整数を表し、* は L 1 または M 1 との結合位置を表す。

【0056】

上記式(1)中、M1 が表すメソゲン基とは、液晶形成に寄与する液晶分子の主要骨格を示す基である。液晶分子は、結晶状態と等方性液体状態の中間の状態(メソフェーズ)である液晶性を示す。メソゲン基については特に制限はなく、例えば、「Flussig e Kristalle in Tabellen II」(VEB Deutsche Verlag für Grundstoff Industrie, Leipzig、1984 年刊)、特に第 7 頁～第 16 頁の記載、および、液晶便覧編集委員会編、液晶便覧(丸善、2000 年刊)、特に第 3 章の記載、を参照することができる。

メソゲン基としては、例えば、芳香族炭化水素基、複素環基、および、脂環式基からなる群から選択される少なくとも 1 種の環状構造を有する基であることが好ましい。

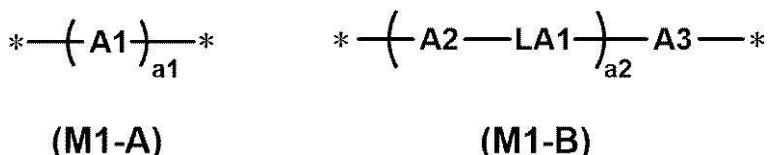
メソゲン基は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、芳香族炭化水素基を有するのが好ましく、2 ～ 4 個の芳香族炭化水素基を有するのがより好ましく、3 個の芳香族炭化水素基を有するのがさらに好ましい。

【0057】

メソゲン基としては、液晶性の発現、液晶相転移温度の調整、原料入手性および合成適性という観点、並びに、本発明の効果がより優れるから、下記式(M1-A)または下記式(M1-B)で表される基が好ましく、式(M1-B)で表される基がより好ましい。

【0058】

【化 7】



【0059】

式(M1-A)中、A1 は、芳香族炭化水素基、複素環基および脂環式基からなる群より選択される 2 個の基である。これらの基は、アルキル基、フッ化アルキル基、アルコキシ基又は置換基で置換されていてもよい。

A1 で表される 2 個の基は、4 ～ 6 員環であることが好ましい。また、A1 で表される 2 個の基は、単環でも、縮環であってもよい。

* は、SP1 または T1 との結合位置を表す。

【0060】

A1 が表す 2 個の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、フルオレン-ジイル基、アントラセン-ジイル基およびテトラセン-ジイル基などが挙げられ、メソゲン骨格の設計の多様性や原材料の入手性などの観点から、フェニレン基またはナフチレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。

【0061】

A1 が表す 2 個の複素環基としては、芳香族または非芳香族のいずれであってもよいが、配向度がより向上するという観点から、2 個の芳香族複素環基であることが好ましい。

2 個の芳香族複素環基を構成する炭素以外の原子としては、窒素原子、硫黄原子および酸素原子が挙げられる。芳香族複素環基が炭素以外の環を構成する原子を複数有する場合、これらは同一であっても異なってもよい。

2 個の芳香族複素環基の具体例としては、例えば、ピリジレン基(ピリジン-ジイル基

)、ピリダジーンジイル基、イミダゾールジイル基、チエニレン(チオフェーンジイル基)、キノリレン基(キノリンジイル基)、イソキノリレン基(イソキノリンジイル基)、オキサゾールジイル基、チアゾールジイル基、オキサジアゾールジイル基、ベンゾチアゾールジイル基、ベンゾチアジアゾールジイル基、フタルイミドジイル基、チエノチアゾールジイル基、チアゾロチアゾールジイル基、チエノチオフェーンジイル基、および、チエノオキサゾールジイル基などが挙げられる。

【0062】

A1が表す2価の脂環式基の具体例としては、シクロペンチレン基およびシクロヘキシレン基などが挙げられる。

【0063】

式(M1-A)中、a1は1~10の整数を表す。a1が2以上である場合には、複数のA1は同一でも異なってもよい。

【0064】

式(M1-B)中、A2およびA3はそれぞれ独立に、芳香族炭化水素基、複素環基および脂環式基からなる群より選択される2価の基である。A2およびA3の具体例および好適態様は、式(M1-A)のA1と同様であるので、その説明を省略する。

式(M1-B)中、a2は1~10の整数を表し、a2が2以上である場合には、複数のA2は同一でも異なってもよく、複数のA3は同一でも異なってもよく、複数のLA1は同一でも異なってもよい。a2は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、2以上の整数であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式(M1-B)中、a2が1である場合には、LA1は2価の連結基である。a2が2以上である場合には、複数のLA1はそれぞれ独立に、単結合または2価の連結基であり、複数のLA1のうち少なくとも1つが2価の連結基である。a2が2である場合、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、2つのLA1のうち、一方が2価の連結基であり、他方が単結合であることが好ましい。

【0065】

式(M1-B)中、LA1が表す2価の連結基としては、 $-O-$ 、 $-(CH_2)_g-$ 、 $-(CF_2)_g-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-(Si(CH_3)_2O)_g-$ 、 $-(OSi(CH_3)_2)_g-$ (gは1~10の整数を表す。)、 $-N(Z)-$ 、 $-C(Z)=C(Z')$ 、 $-C(Z)=N-$ 、 $-N=C(Z)-$ 、 $-C(Z)_2-C(Z')_2-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)O-$ 、 $-N(Z)C(O)-$ 、 $-C(O)N(Z)-$ 、 $-C(Z)=C(Z')-C(O)O-$ 、 $-O-C(O)-C(Z)=C(Z')$ 、 $-C(Z)=N-$ 、 $-N=C(Z)-$ 、 $-C(Z)=C(Z')-C(O)N(Z')$ 、 $-N(Z')-C(O)-C(Z)=C(Z')$ 、 $-C(Z)=C(Z')-C(O)-S-$ 、 $-S-C(O)-C(Z)=C(Z')$ 、 $-C(Z)=N-N=C(Z')$ 、 $-(Z, Z', Z')$ は独立に、水素、C1~C4アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シアノ基、または、ハロゲン原子を表す。)、 $-C\equiv C-$ 、 $-N=N-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)(O)-$ 、 $-(O)S(O)O-$ 、 $-O(O)S(O)O-$ 、 $-SC(O)-$ 、および、 $-C(O)S-$ などが挙げられる。なかでも、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、 $-C(O)O-$ が好ましい。LA1は、これらの基を2つ以上組み合わせた基であってもよい。

【0066】

M1の具体例としては、例えば以下の構造が挙げられる。なお、下記具体例において、「Ac」は、アセチル基を表す。

【0067】

10

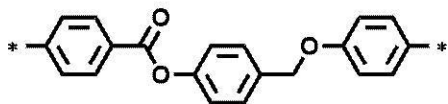
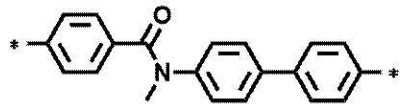
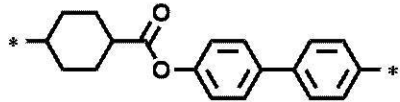
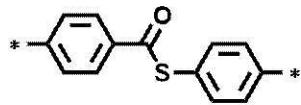
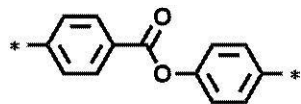
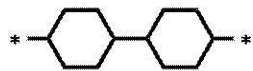
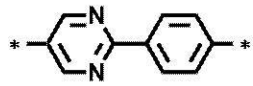
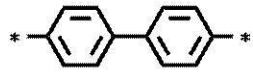
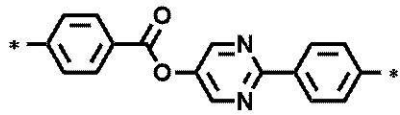
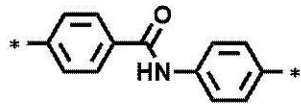
20

30

40

50

【化 8】



10

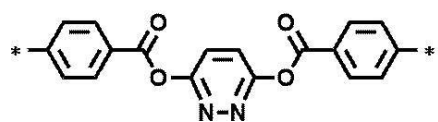
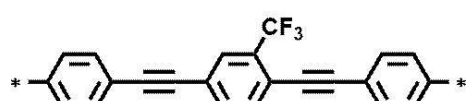
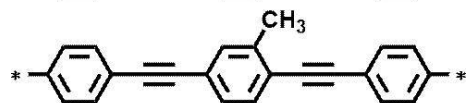
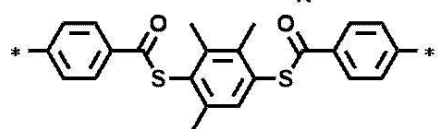
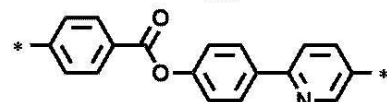
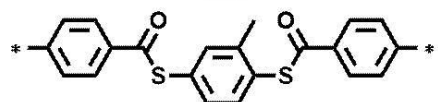
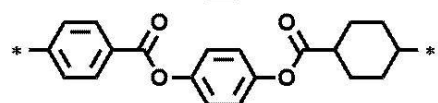
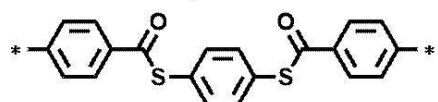
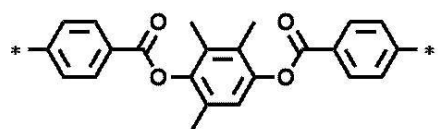
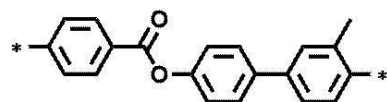
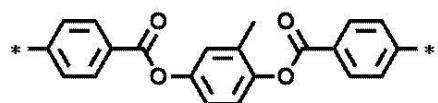
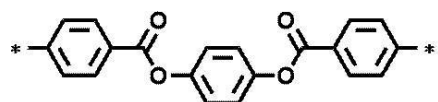
20

30

40

50

【化 9】



10

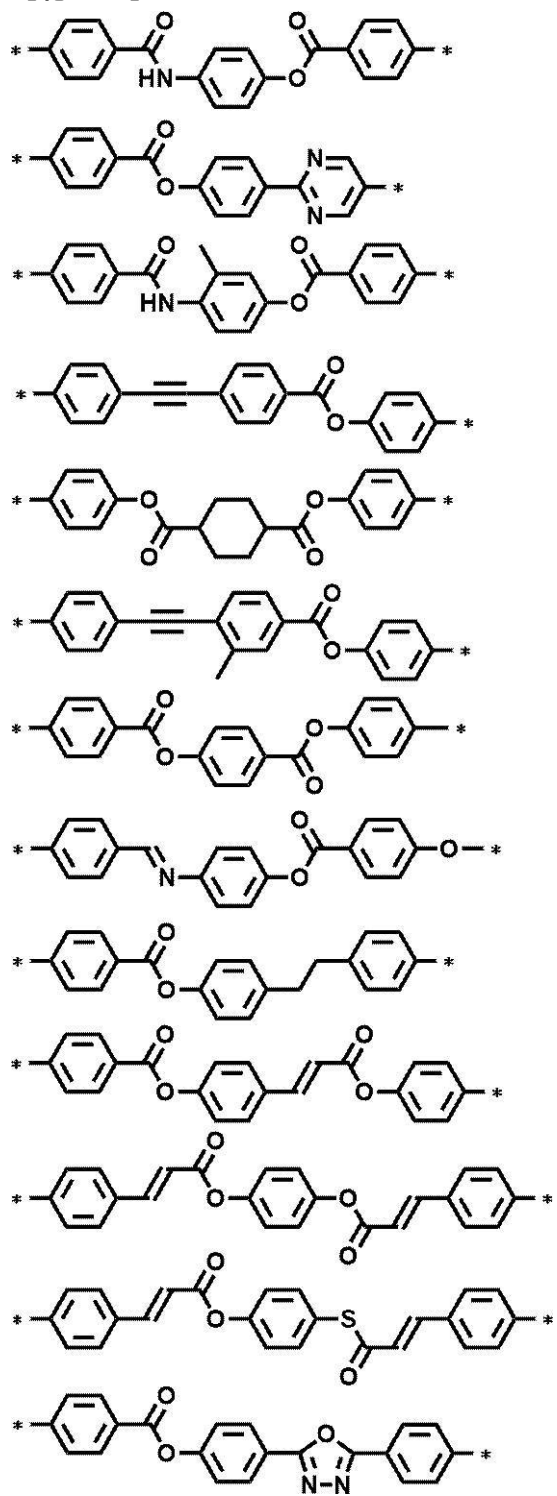
20

30

40

50

【化 10】



10

20

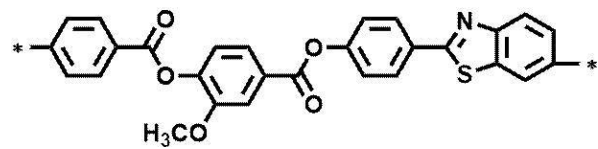
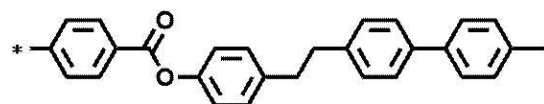
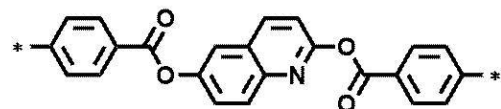
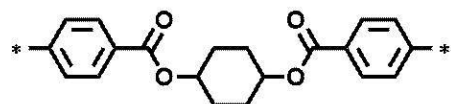
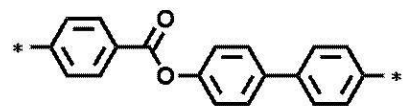
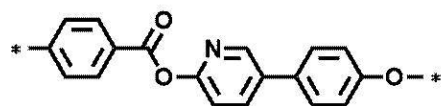
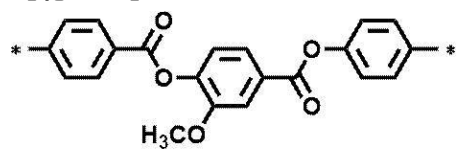
30

40

【0068】

50

【化 1 1】



10

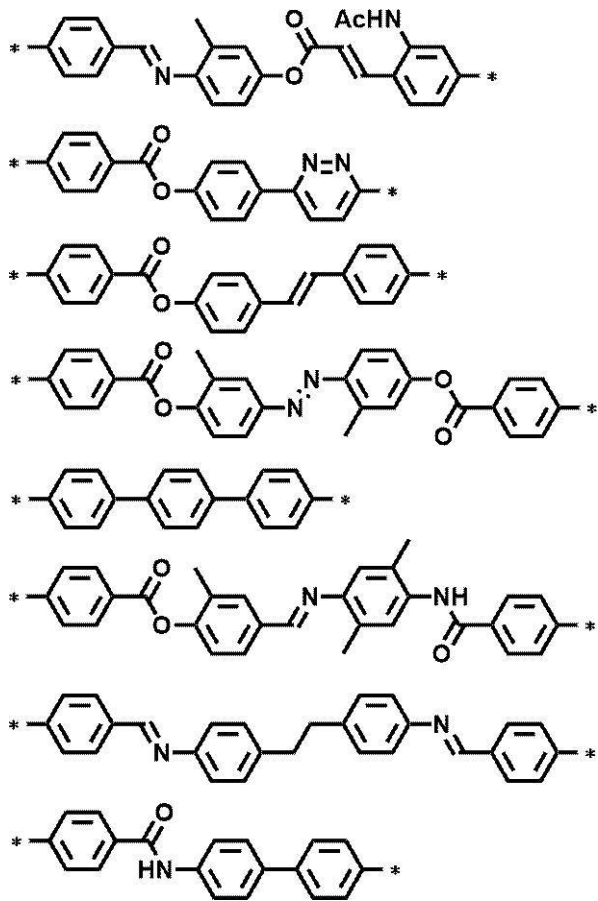
20

30

40

50

【化 1 2】



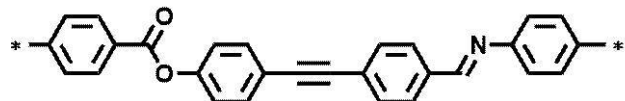
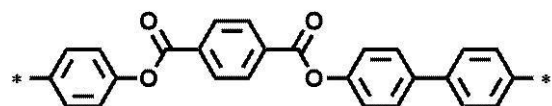
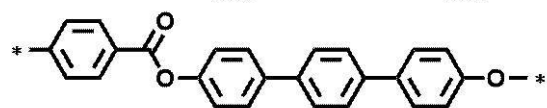
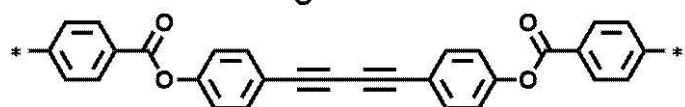
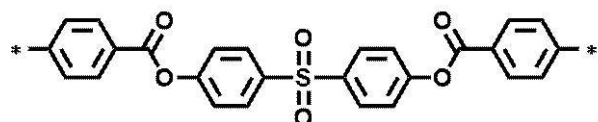
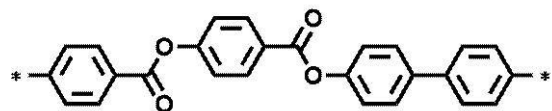
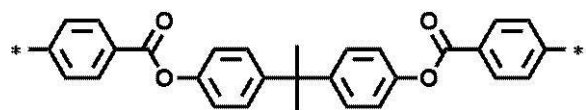
10

20

30

40

50

c1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(OC)c(c2)C(=O)OCC(C)CCOC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)Oc4ccc(cc4)

10

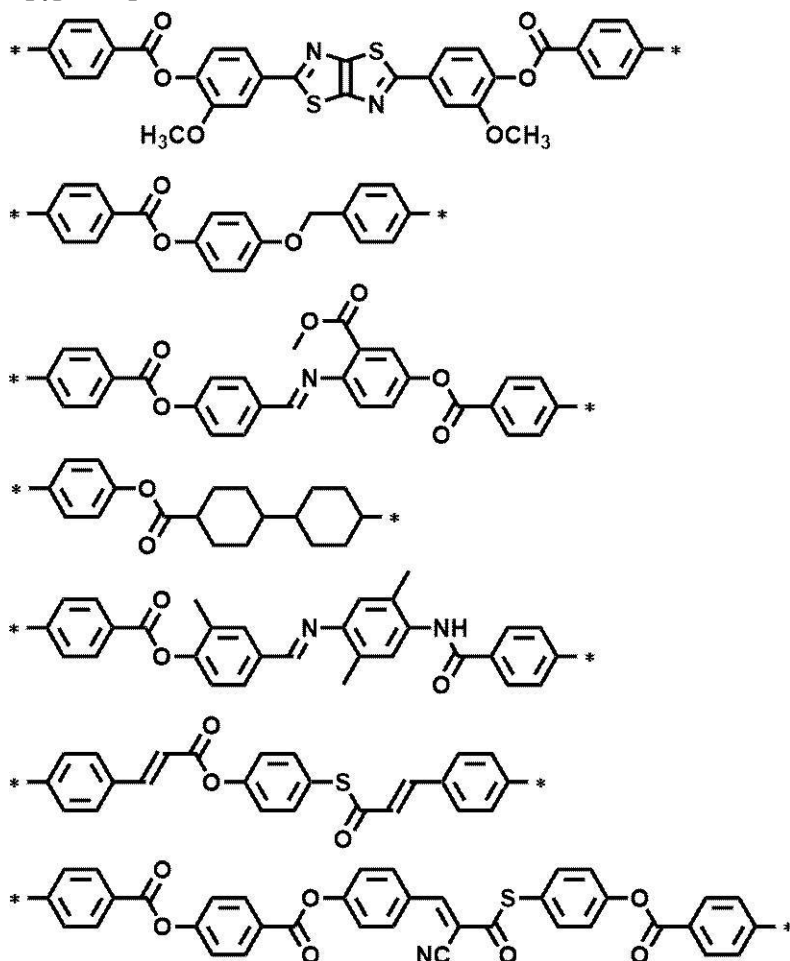
20

30

40

50

【化 1 4】



10

20

【0069】

上記式(1)中、T1が表す末端基としては、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数1～10のアルコキシカルボニルオキシ基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基(ROC(O)-:Rはアルキル基)、炭素数1～10のアシルオキシ基、炭素数1～10のアシルアミノ基、炭素数1～10のアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数1～10のスルホニルアミノ基、炭素数1～10のスルファモイル基、炭素数1～10のカルバモイル基、炭素数1～10のスルフィニル基、および、炭素数1～10のウレイド基、(メタ)アクリロイルオキシ基含有基などが挙げられる。上記(メタ)アクリロイルオキシ基含有基としては、例えば、-L-A(Lは単結合又は連結基を表す。連結基の具体例は上述したL1及びSP1と同じである。Aは(メタ)アクリロイルオキシ基を表す)で表される基が挙げられる。

30

T1は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～5のアルコキシがより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。これらの末端基は、これらの基、または、特開2010-244038号公報に記載の重合性基によって、さらに置換されていてもよい。

40

T1の主鎖の原子数は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましく、1～7が特に好ましい。T1の主鎖の原子数が20以下であることで、偏光子の配向度がより向上する。ここで、T1における「主鎖」とは、M1と結合する最も長い分子鎖を意味し、水素原子はT1の主鎖の原子数にカウントしない。例えば、T1がn-ブチル基である場合には主鎖の原子数は4であり、T1がsec-ブチル基である場合の主鎖の原子数は3である。

【0070】

50

繰り返し単位（１）の含有量は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、高分子液晶性化合物が有する全繰り返し単位１００質量％に対して、２０～１００質量％が好ましい。

本発明において、高分子液晶性化合物に含まれる各繰り返し単位の含有量は、各繰り返し単位を得るために使用される各単量体の仕込み量（質量）に基づいて算出される。

繰り返し単位（１）は、高分子液晶性化合物中において、１種単独で含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。なかでも、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、繰り返し単位（１）が高分子液晶性化合物中に２種含まれているのがよい。

【００７１】

高分子液晶性化合物が繰り返し単位（１）を２種含む場合、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、一方（繰り返し単位Ａ）においてＴ１が表す末端基がアルコキシ基であり、他方（繰り返し単位Ｂ）においてＴ１が表す末端基がアルコキシ基以外の基であることが好ましい。

上記繰り返し単位ＢにおいてＴ１が表す末端基は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、アルコキシカルボニル基、シアノ基、又は、（メタ）アクリロイルオキシ基含有基であることが好ましく、アルコキシカルボニル基、又は、シアノ基であることがより好ましい。

高分子液晶性化合物中の上記繰り返し単位Ａの含有量と高分子液晶性化合物中の上記繰り返し単位Ｂの含有量との割合（Ａ／Ｂ）は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、５０／５０～９５／５であることが好ましく、６０／４０～９３／７であることがより好ましく、７０／３０～９０／１０であることがさらに好ましい。

【００７２】

（重量平均分子量）

高分子液晶性化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、１０００～５０００００が好ましく、２０００～３０００００がより好ましい。高分子液晶性化合物の M_w が上記範囲内にあれば、高分子液晶性化合物の取り扱いが容易になる。

特に、塗布時のクラック抑制の観点から、高分子液晶性化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、１００００以上が好ましく、１００００～３０００００がより好ましい。

また、配向度の温度ラチチュードの観点から、高分子液晶性化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、１００００未満が好ましく、２０００以上１００００未満が好ましい。

ここで、本発明における重量平均分子量および数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）法により測定された値である。

・溶媒（溶離液）：Ｎ－メチルピロリドン

・装置名：TOSOH HLC－８２２０GPC

・カラム：TOSOH TSK gel Super AWM－H（６mm×１５cm）を３本接続して使用

・カラム温度：２５℃

・試料濃度：０．１質量％

・流速：０．３５mL／min

・校正曲線：TOSOH製TSK標準ポリスチレン $M_w = 2800000 \sim 1050$ （ $M_w / M_n = 1.03 \sim 1.06$ ）までの７サンプルによる校正曲線を使用

【００７３】

（含有量）

本発明においては、液晶性化合物の含有量は、液晶組成物における固形分中の８～９９質量％となる量であることが好ましく、８～９６質量％となる量であることがより好ましい。

ここで、「液晶組成物における固形分」とは、溶媒を除いた成分をいい、固形分の具体例としては、上記液晶性化合物および後述する二色性物質、重合開始剤、界面改良剤などが挙げられる。

【0074】

<界面活性剤>

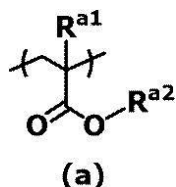
液晶組成物が含有する界面活性剤は、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位（以下、「繰り返し単位F」とも略す。）と、メソゲン基を含む繰り返し単位（以下、「繰り返し単位M」とも略す。）とを有する共重合体である。

【0075】

（繰り返し単位F）

上記共重合体が有する繰り返し単位Fは、下記式（a）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【化15】



【0076】

上記式（a）中、 R^{a1} は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^{a2} は、少なくともひとつの炭素原子がフッ素原子を置換基として有する炭素数1～20のアルキル基もしくは炭素数2～20のアルケニル基を表す。

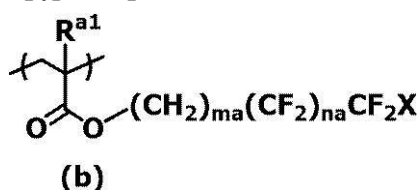
【0077】

上記式（a）中、 R^{a2} は、得られる液晶層の配向欠陥がより抑制される理由から、少なくともひとつの炭素原子がフッ素原子を置換基として有する炭素数1～10のアルキル基もしくは炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基であることがより好ましく、 R^{a2} に含まれる半数以上の炭素原子がフッ素原子を置換基として有することが特に好ましい。

【0078】

本発明においては、上記共重合体が有する繰り返し単位Fは、下記式（b）で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

【化16】



【0079】

上記式（b）中、 R^{a1} は、水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、 m_a および n_a は、それぞれ独立に0以上の整数を表し、Xは、水素原子またはフッ素原子を表す。

ここで、 m_a は、1以上10以下の整数であることが好ましく、 n_a は、4以上12以下が好ましい。

【0080】

上記共重合体が有する繰り返し単位Fを形成する単量体（以下、「フルオロアルキル基含有モノマー」とも略す。）としては、具体的には、例えば、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-5

10

20

30

40

50

ーメチルヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロヘプチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロノニル (メタ) アクリレート、1 H-1- (トリフルオロメチル) トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-ヘキサフルオロブチル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-3-メチルブチル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0081】

本発明において、フルオロアルキル基含有モノマーを共重合させる割合は、反応性や表面改質効果の観点から、後述するメソゲン基を有するモノマー1モルに対して、0.01~100モルであることが好ましく、0.1~50モルであることがより好ましく、1~30モルであることが更に好ましい。

【0082】

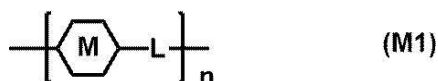
(繰り返し単位M)

上記共重合体が有する繰り返し単位Mは、メソゲン基を含む単位である。

メソゲン基としては、上述した液晶性化合物 (高分子液晶性化合物) において説明した上記式 (1) 中のM1と同様、例えば、芳香族炭化水素基、複素環基、および、脂環式基からなる群から選択される少なくとも1種の環状構造を有する基であることが好ましく、得られる液晶層の配向欠陥がより抑制される理由から、下記式 (M1) で表される基であることがより好ましい。

【0083】

【化17】



【0084】

上記式 (M1) 中、Mは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、複素環基、および、脂環式基からなる群から選択される少なくとも1種の環状構造を表す。

また、nは、3以上の整数を表す。

また、Lは、単結合または炭素数1~4のアルキレン基を表す。

ここで、Lが、アルキレン基を表す、アルキレン基を構成する1個以上の-CH₂-は、単結合、-O-、-S-、-NR³¹-、-C(=O)-、-C(=S)-、-CR³²=CR³²-、-C≡C-、-SiR³³R³⁴-、-N=N-、-CR³⁵=N-N=C R³⁶-、-CR³⁷=N-、および、-SO₂-からなる群より選択される少なくとも1種の基によって置き換えられていてもよく、R³¹~R³⁷は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、または、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。

また、Lが、アルキレン基を表す場合、アルキレン基を構成する1個以上の-CH₂-に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、炭素数1~10の直鎖状のアルキル基および炭素数1~10の分岐状のアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種の基によって置き換えられていてもよい。

【0085】

上記共重合体が有する繰り返し単位Mとしては、例えば、上述した繰り返し単位 (1) と同様の単位であってもよいが、棒状液晶性化合物および円盤状液晶性化合物から選ばれ

る少なくとも１種の液晶性化合物に由来するメソゲン基および２個以上の重合性基を有する化合物をラジカル重合させて形成される繰り返し単位であることが好ましい。

【００８６】

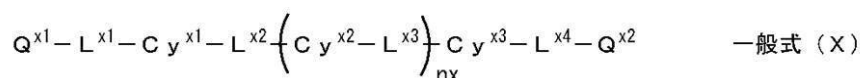
メソゲン基を形成する棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

【００８７】

棒状液晶化合物としては、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、WO95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、および特開2001-329873号などに記載の化合物を用いることができる。また、棒状液晶化合物に由来するメソゲン基として下記一般式（X）にて表される化合物を由来とする構造を含むことが好ましい。

【００８８】

【化１８】



【００８９】

式中、 Q^{x1} および Q^{x2} はそれぞれ独立に重合性基を表し、 L^{x1} 、および L^{x4} はそれぞれ独立に二価の連結基を表し、 L^{x2} および L^{x3} はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基を表し、 $C_{y^{x1}}$ 、 $C_{y^{x2}}$ および $C_{y^{x3}}$ は二価の環状基を表し、 n_x は 0～3 の整数を表す。

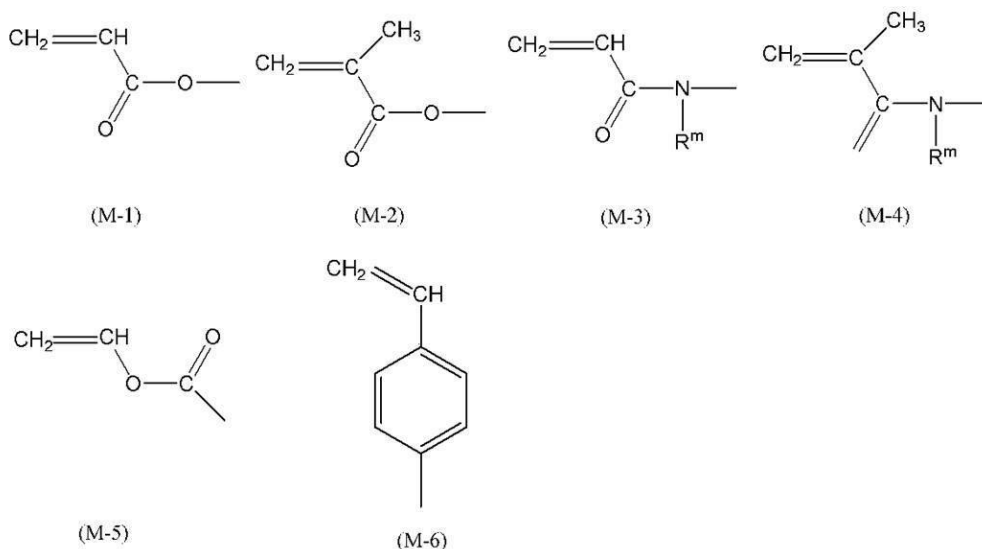
【００９０】

以下にさらに一般式（X）で表される棒状液晶化合物について説明する。

式中、 Q^{x1} および Q^{x2} はそれぞれ独立に重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応が可能な官能基であることが好ましい。重合性基の例として、下記式（M-1）～（M-6）が挙げられる。

【００９１】

【化１９】



【００９２】

式 (M-3) および (M-4) 中、 R^m は、水素原子または炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基がより好ましく、水素原子またはメチル基が最も好ましい。

上記式 (M-1) ~ (M-6) の中でも、(M-1) または (M-2) が好ましく、(M-1) がより好ましい。

【0093】

L^{X1} および L^{X4} はそれぞれ独立に二価の連結基である。 L^{X1} および L^{X4} はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^{X1}-$ 、 $-C=N-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。 R^{X1} は、水素原子または炭素数が 1 ~ 7 のアルキル基である。組み合わせからなる二価の連結基の例を以下に示す。ここで、左側が Q (Q^{X1} または Q^{X2}) に、右側が Cy (Cy^{X1} または Cy^{X3}) に結合する。

【0094】

L_{x-1} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$
 L_{x-2} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$
 L_{x-3} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$
 L_{x-4} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$ 二価の環状基
 L_{x-5} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$ 二価の環状基 $-C(=O)O-$
 L_{x-6} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$ 二価の環状基 $-OC(=O)-$
 L_{x-7} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基
 L_{x-8} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基 $-C(=O)O-$
 L_{x-9} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-O-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$
 L_{x-10} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$ 二価の環状基
 L_{x-11} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$ 二価の環状基 $-C(=O)O-$
 L_{x-12} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$ 二価の環状基 $-OC(=O)-$
 L_{x-13} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基
 L_{x-14} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基 $-C(=O)O-$
 L_{x-15} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$
 L_{x-16} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$ 二価の環状基
 L_{x-17} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$ 二価の環状基 $-C(=O)O-$
 L_{x-18} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$ 二価の環状基 $-OC(=O)-$
 L_{x-19} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基
 L_{x-20} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基 $-C(=O)O-$
 L_{x-21} : $-C(=O)O-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)O-$ 二価の環状基 $-$ 二価の鎖状基 $-OC(=O)-$

【0095】

二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基を意味する。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基およびアルケニレン基がさらに好ましい。

アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の炭素数は1～12であることが好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることが最も好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルケニレン基は、分岐を有していてもよい。アルケニレン基の炭素数は2～12であることが好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることが最も好ましい。

置換アルケニレン基のアルケニレン部分は、上記アルケニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルキニレン基は、分岐を有していてもよい。アルキニレン基の炭素数は2～12であることが好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることが最も好ましい。

置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、2-メチル-テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2-ブテニレン、2-ブチニレンなどが上げられる。

【0096】

二価の環状基の定義および例は、後述する Cy^{X1} 、 Cy^{X2} および Cy^{X3} の定義および例と同様である。

【0097】

L^{X2} または L^{X3} はそれぞれ独立に単結合または二価の連結基である。 L^{X2} および L^{X3} はそれぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^{X2}-$ 、 $-C=N-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基または単結合であることが好ましい。上記 R^{X2} は、水素原子または炭素数が1～7のアルキル基であり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、またはエチル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。二価の鎖状基、および二価の環状基については L^{X1} および L^{X4} における定義と同義である。

L^{X2} または L^{X3} として好ましい二価の連結基としては、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NR^{X2}-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-CONR^{X2}-$ 、 $-NR^{X2}CO-$ 、 $-(CR^{Xa}R^{Xb})_{jx}-$ 、 $-C=C-C(=O)O-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C=N-N=C-$ 、等が挙げられる。

ここで、 R^{Xa} および R^{Xb} は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基（例えば炭素数1～3のアルキル基、好ましくはメチル基）を表し、 jx は1以上の整数を表し、1～3の範囲の整数であることが好ましい。

【0098】

一般式 (X) で表される化合物において、 nx は0、1、2、または3を表す。 nx が2または3の場合、複数存在する L^{X3} は同じであっても異なってもよく、複数存在する Cy^{X2} も同じであっても異なってもよい。 nx は1または2であることが好ましく、1であることがさらに好ましい。

【0099】

一般式 (X) で表される化合物において、 Cy^{X1} 、 Cy^{X2} および Cy^{X3} は、それぞれ独立に、二価の環状基である。二価の環状基に含まれる環は、5員環、6員環、または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であっても良い。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。

【0100】

環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環およびナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキ

10

20

30

40

50

サン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環およびピリミジン環が含まれる。

ベンゼン環を有する環状基としては、1, 4-フェニレンが好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1, 5-ジイルおよびナフタレン-2, 6-ジイルが好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1, 4-シクロヘキシレンであることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2, 5-ジイルが好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2, 5-ジイルが好ましい。

【0101】

環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数が1～5のアルキル基、炭素数が1～5のハロゲン置換アルキル基、炭素数が1～5のアルコキシ基、炭素数が1～5のアルキルチオ基、炭素数が2～6のアシルオキシ基、炭素数が2～6のアルコシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数が2～6のアルキル置換カルバモイル基および炭素数が2～6のアシルアミノ基が含まれる。

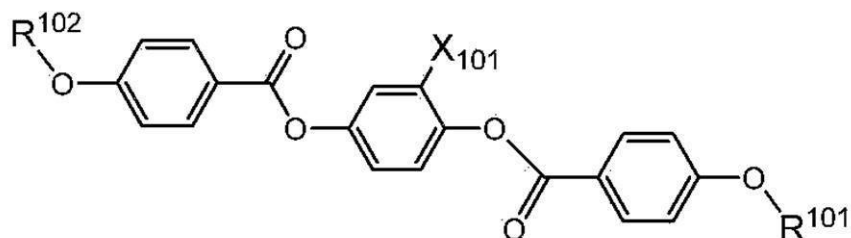
【0102】

一般式(X)にて表される化合物を由来とする構造としては、下記一般式(X-I)で表される化合物および下記一般式(X-II)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが最も好ましい。

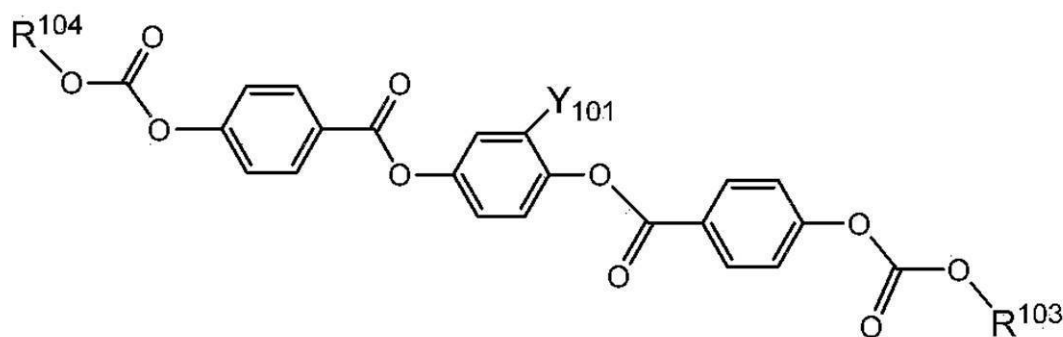
【0103】

【化20】

一般式(X-I)



一般式(X-II)



【0104】

一般式(X-I)および一般式(X-II)中、 $R^{101} \sim R^{104}$ は、それぞれ独立に重合性基を表し、 X_{101} および Y_{101} はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、ハロゲン基、フッ化アルキル基、またはアルデヒド基を表す。ハロゲン基としては塩素原子、臭素原子が挙げられる。

$R^{101} \sim R^{104}$ の定義は Q^{X1} および Q^{X4} の定義と同義であるが、 $-(CH_2)_{ny}-O(O=)C-CH=C(R^{Xc}R^{Xd})$ で表される基であることが好ましい。ここで、 R^{Xc} および R^{Xd} は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基（例えば炭素数1～3の

アルキル基、好ましくはメチル基)を表し、 n_y は2～8の整数であることが好ましい。

結晶析出を抑止する観点から、一般式(X-I)または(X-II)において、 X_{101} および Y_{101} がメチル基を表すことが好ましい。液晶としての性質を示す観点から、 n_y は4～8の整数であることが好ましい。

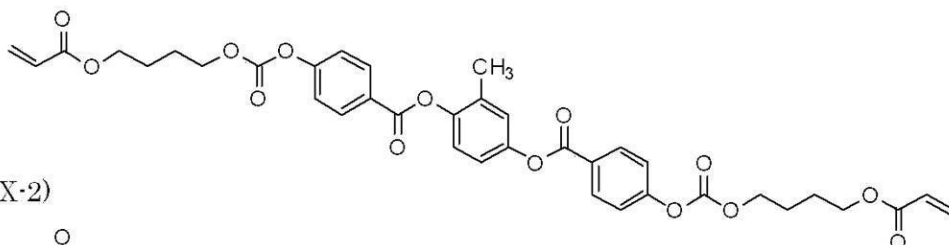
【0105】

以下に、一般式(X)にて表される化合物の例を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。

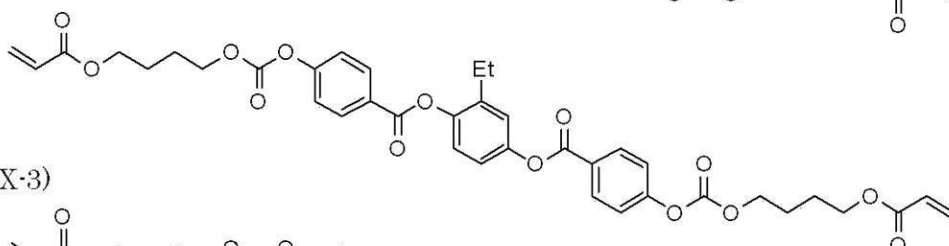
【0106】

【化21】

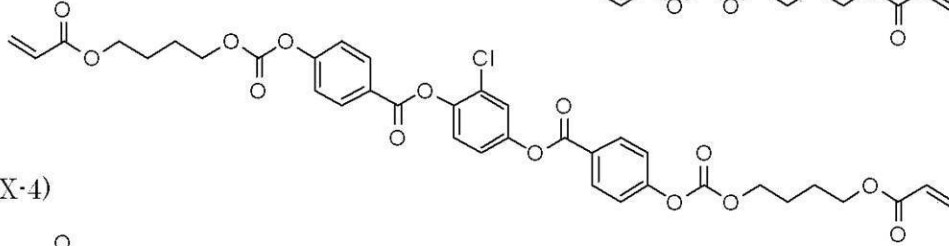
(X-1)



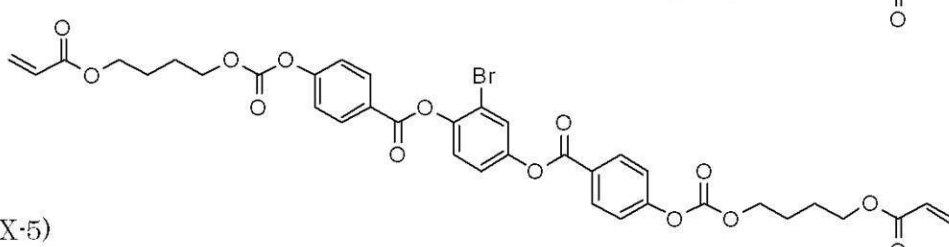
(X-2)



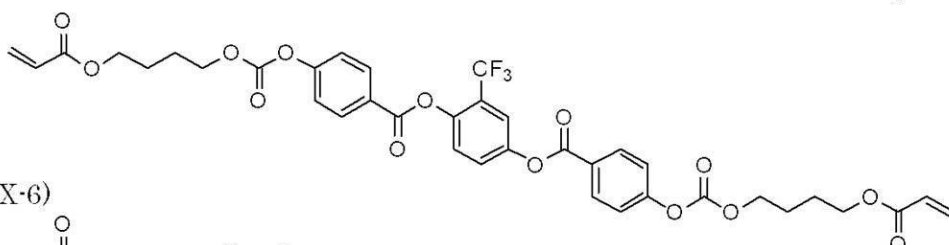
(X-3)



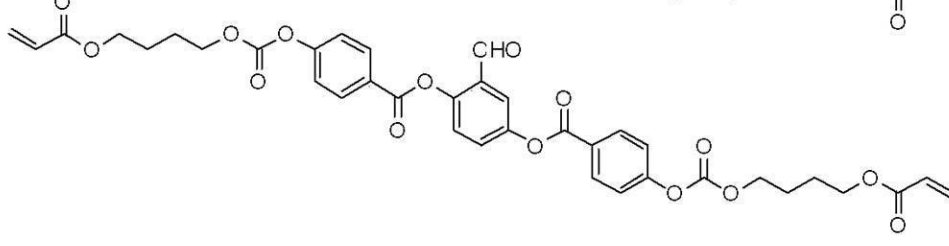
(X-4)



(X-5)



(X-6)



【0107】

10

20

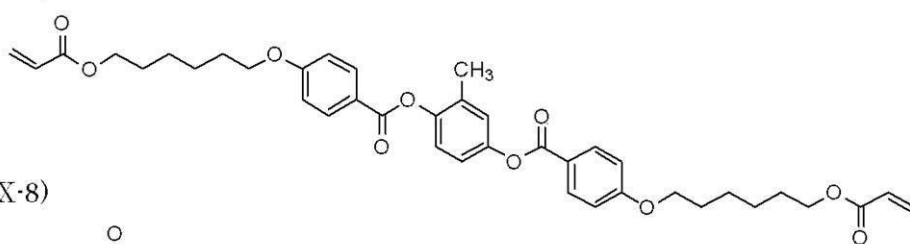
30

40

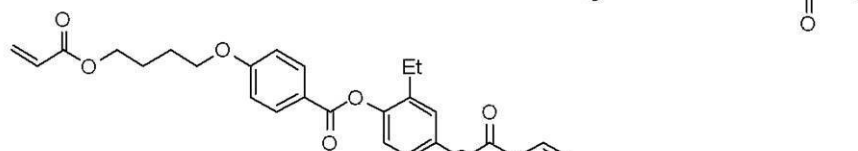
50

【化 2 2】

(X-7)



(X-8)



(X-9)



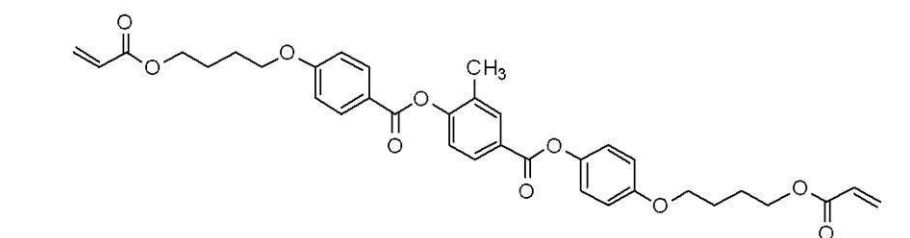
(X-10)



(X-11)



(X-12)



【 0 1 0 8 】

10

20

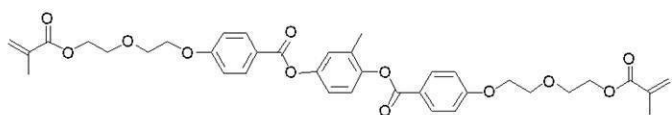
30

40

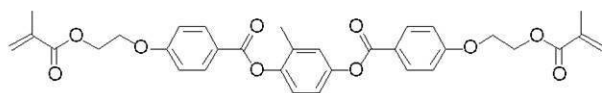
50

【化 2 3】

(X-13)

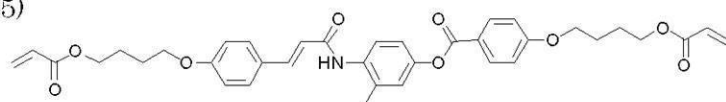


(X-14)

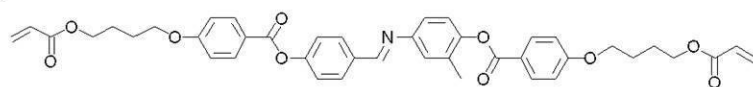


10

(X-15)

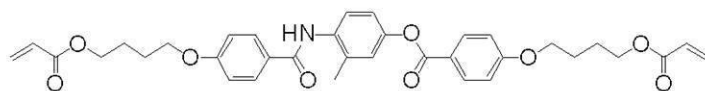


(X-16)

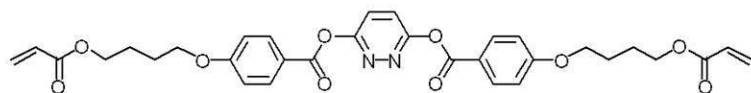


20

(X-17)

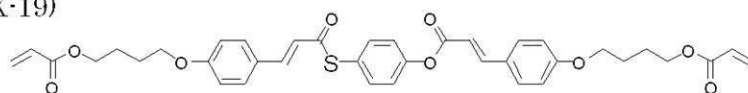


(X-18)



30

(X-19)



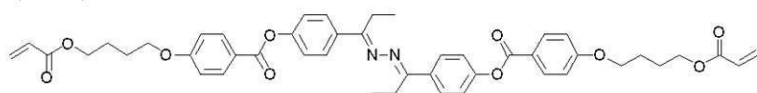
【 0 1 0 9】

40

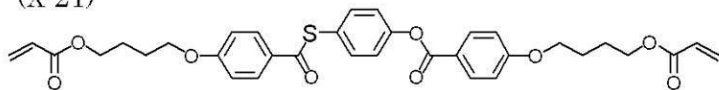
50

【化 2 4】

(X-20)

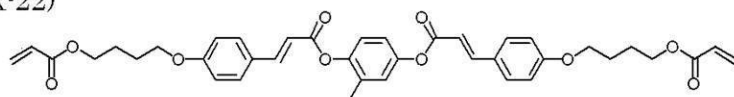


(X-21)

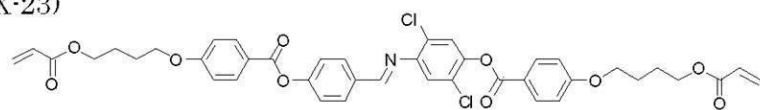


10

(X-22)

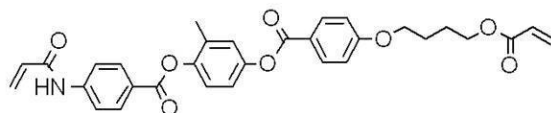


(X-23)

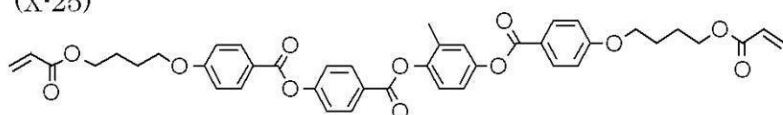


20

(X-24)

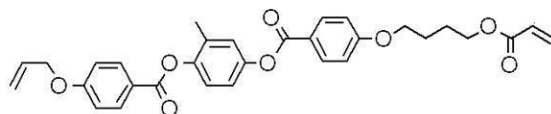


(X-25)

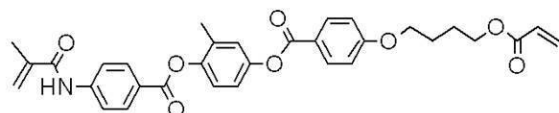


30

(X-26)



(X-27)



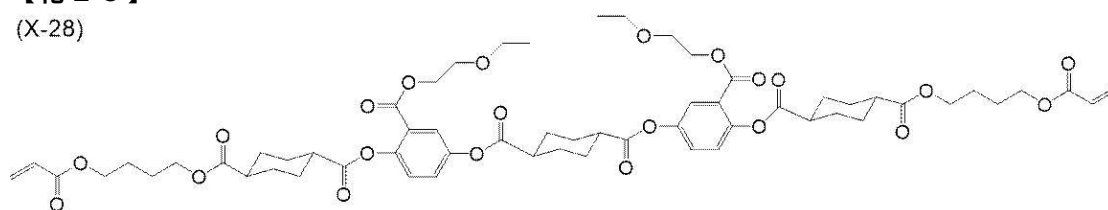
【 0 1 1 0 】

40

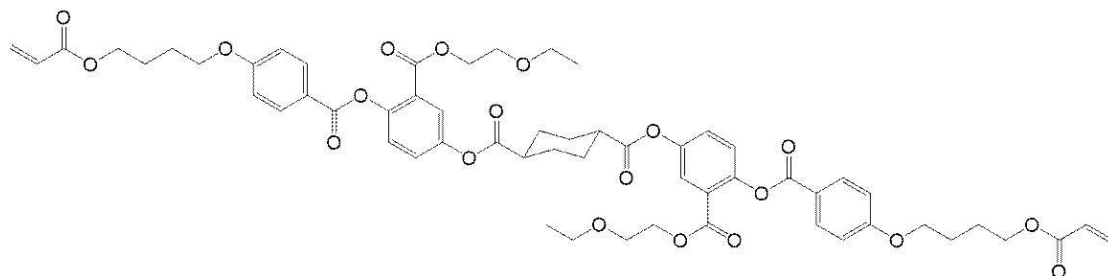
50

【化 2 5】

(X-28)



(X-29)



10

【 0 1 1 1 】

20

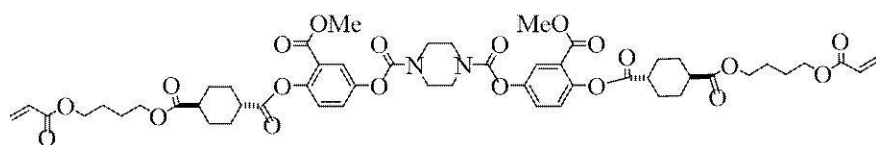
30

40

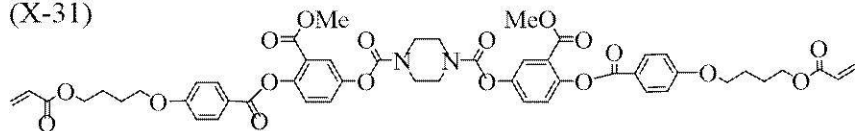
50

【化 2 6】

(X-30)

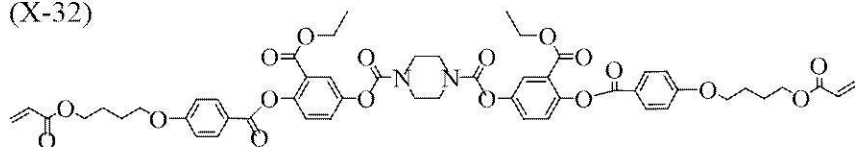


(X-31)

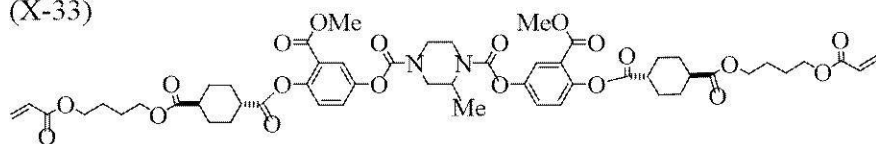


10

(X-32)

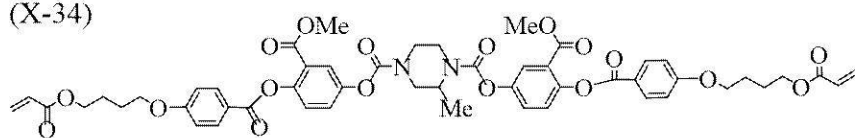


(X-33)



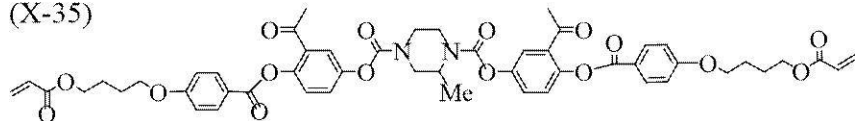
20

(X-34)



30

(X-35)



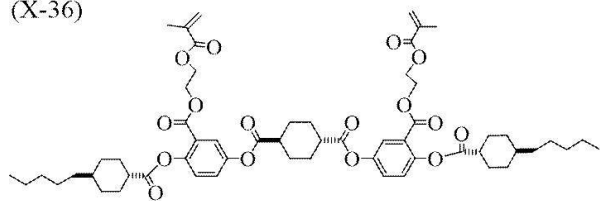
【 0 1 1 2】

40

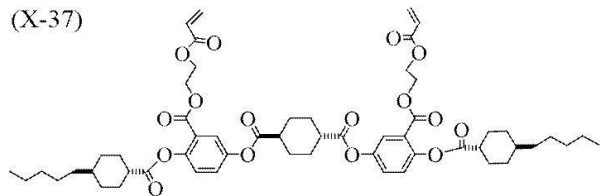
50

【化 2 7】

(X-36)

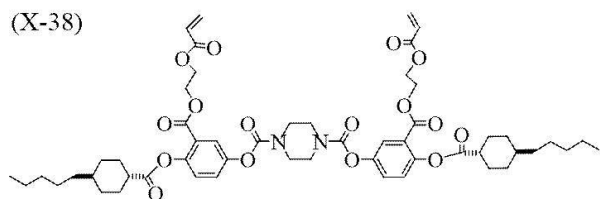


(X-37)



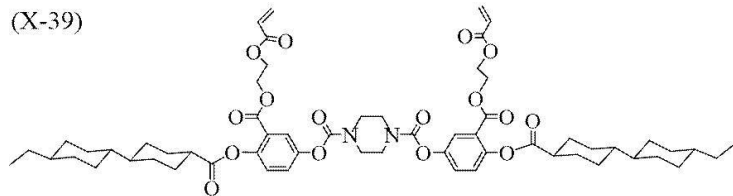
10

(X-38)

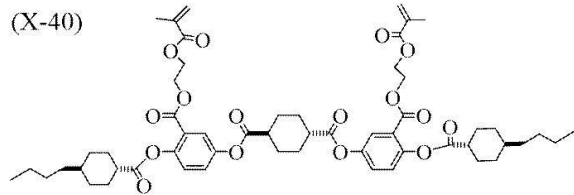


20

(X-39)

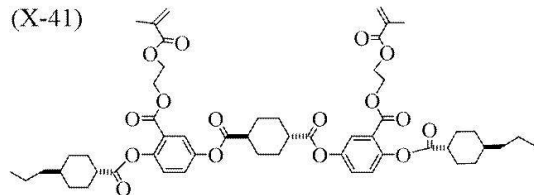


(X-40)



30

(X-41)



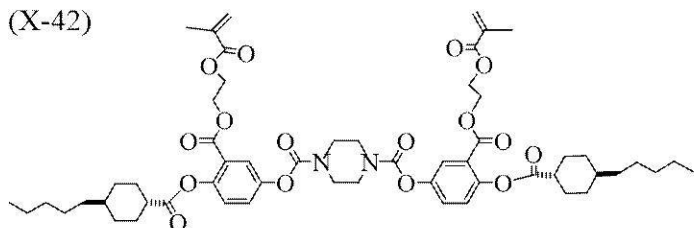
40

【 0 1 1 3 】

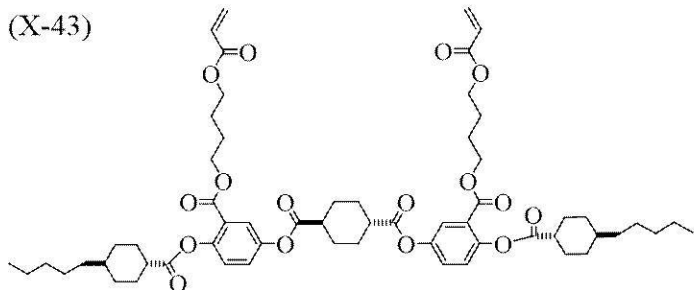
50

【化 2 8】

(X-42)

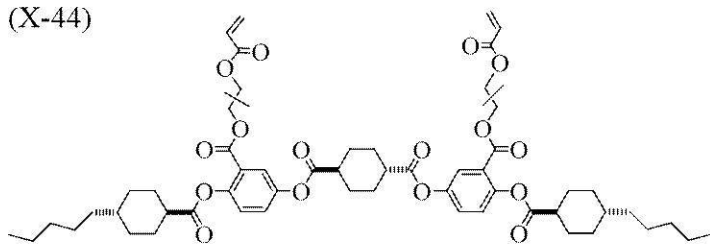


(X-43)



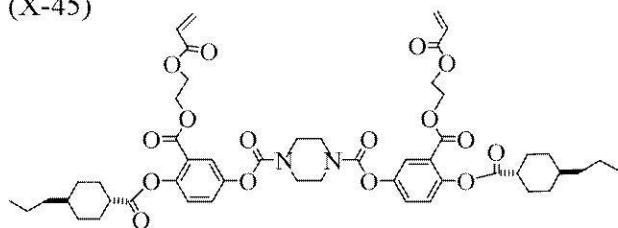
10

(X-44)



20

(X-45)

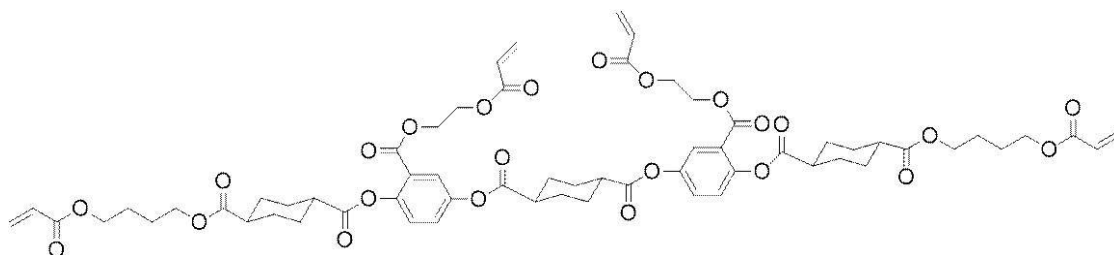


30

【 0 1 1 4】

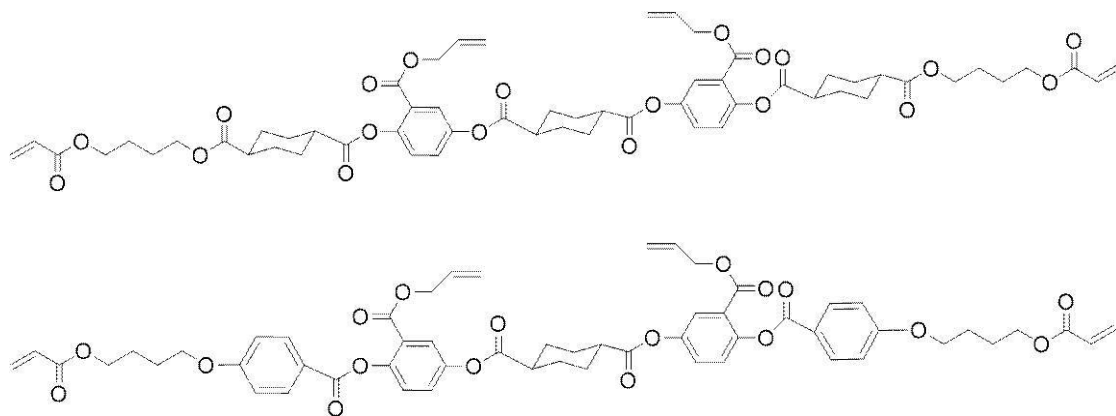
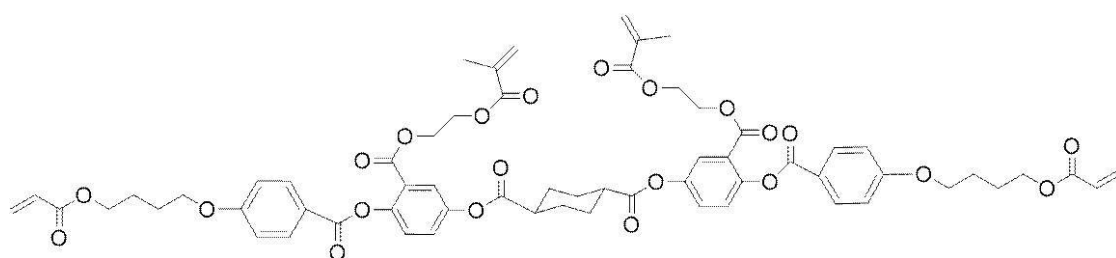
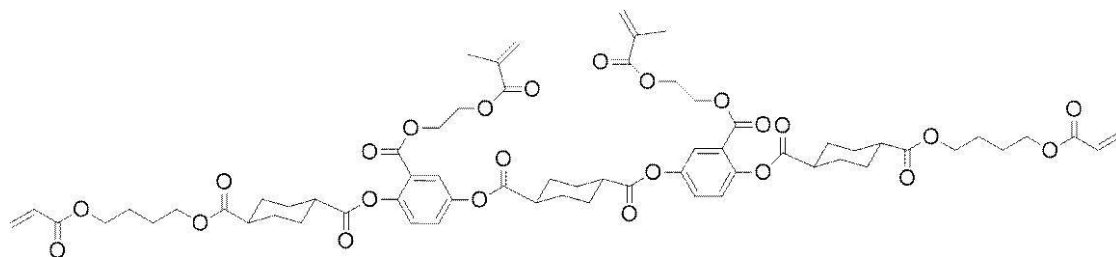
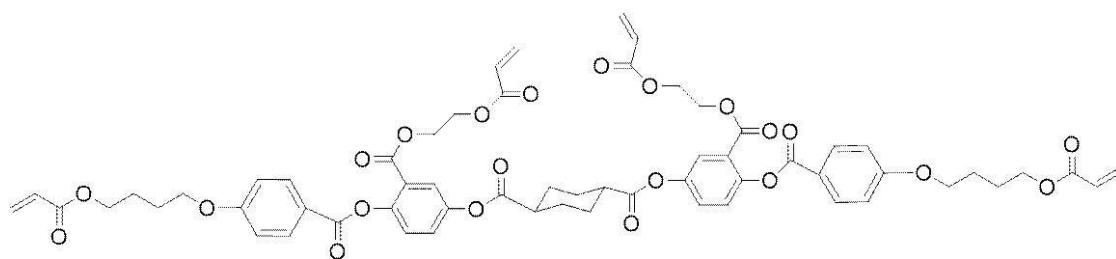
上記一般式 (X) で表される棒状液晶性化合物としては、例えば、メソゲン基および 3 個以上の重合性基を有する棒状液晶性化合物が挙げられ、メソゲン基および 4 個の重合性基を有する棒状液晶性化合物が好ましく、具体的には、以下に示す棒状液晶性化合物が挙げられる。

【化 2 9】



40

50



【 0 1 1 5 】

円盤状液晶化合物に由来するメソゲン基として、下記一般式（Ⅰ）にて表される化合物を由来とする構造を含むことも好ましい。

【 0 1 1 6 】

10

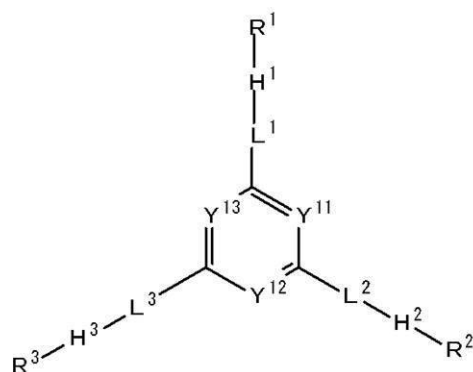
20

30

40

50

【化 3 0】



一般式 (I)

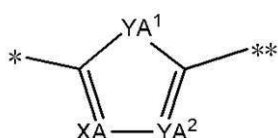
10

【0 1 1 7】

一般式 (I) 中、 Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表し、 H^1 、 H^2 および H^3 は、それぞれ独立に一般式 (I-A) または (I-B) の基を表す。

【0 1 1 8】

【化 3 1】



一般式 (I-A)

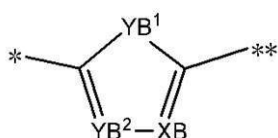
20

【0 1 1 9】

一般式 (I-A) 中、 YA^1 および YA^2 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 XA は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、* は上記一般式 (I) における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し、** は上記一般式 (I) における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。

【0 1 2 0】

【化 3 2】



一般式 (I-B)

30

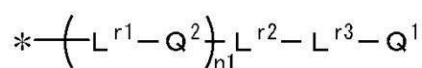
【0 1 2 1】

一般式 (I-B) 中、 YB^1 および YB^2 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 XB は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、* は上記一般式 (I) における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し、** は上記一般式 (I) における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。

【0 1 2 2】

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に下記一般式 (I-R) を表す。

【化 3 3】



一般式 (I-R)

【0 1 2 3】

一般式 (I-R) 中、* は、一般式 (I) における $H^1 \sim H^3$ 側と結合する位置を表し、 L^{r1} は単結合または二価の連結基を表し、 Q^2 は少なくとも 1 種類の環状構造を有する

40

50

二価の基（環状基）を表し、 n_1 は、0～4の整数を表し、 L^{r2} および L^{r3} は二価の連結基をそれぞれ独立に表し、 Q^1 は重合性基または水素原子を表すが、複数存在する Q^1 のうち少なくとも2つは重合性基を表す。

【0124】

一般式 (I) 中、 Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、置換基を有してもよいメチンが好ましく、メチンは無置換であることがより好ましい。

【0125】

メチンが有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ハロゲン原子およびシアノ基を好ましい例として挙げることができる。これらの置換基の中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子およびシアノ基がさらに好ましく、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルオキシ基、ハロゲン原子およびシアノ基がより好ましい。

【0126】

L^1 、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。

L^1 、 L^2 および L^3 が二価の連結基の場合、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、二価の環状基およびこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R^7 は、水素原子または炭素数1～7のアルキル基であり、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、またはエチル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

【0127】

L^1 、 L^2 および L^3 における二価の環状基とは、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基（以下、環状基と呼ぶことがある）である。環状基は5員環、6員環、または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることが最も好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環としては、ベンゼン環およびナフタレン環が好ましい例として挙げられる。脂肪族環としては、シクロヘキサン環が好ましい例として挙げられる。複素環としては、硫黄原子、窒素原子または酸素原子を少なくともひとつ含む環が好ましく、ピリジン環、ピリミジン環およびオキサジアゾール環が好ましい例として挙げられる。環状基は、芳香族環および複素環がより好ましい。なお、本発明における二価の環状基は、環状構造のみ（但し、置換基を含む）からなる二価の連結基であることがより好ましい（以下、同じ）。

【0128】

L^1 、 L^2 および L^3 で表される二価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,5-ジイル基およびナフタレン-2,6-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。オキサジアゾール環を有する環状基としては、1,2,4-オキサジアゾール-3,5-ジイル基が好ましい。

【0129】

L^1 、 L^2 および L^3 で表される二価の環状基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子、塩素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、炭素数2～16のアルキニル基、炭素数1～16のハロゲン置換アルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、炭素

10

20

30

40

50

数 2 ～ 16 のアシル基、炭素数 1 ～ 16 のアルキルチオ基、炭素数 2 ～ 16 のアシルオキシ基、炭素数 2 ～ 16 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数 2 ～ 16 のアルキル基で置換されたカルバモイル基および炭素数 2 ～ 16 のアシルアミノ基が含まれる。

【0130】

L^1 、 L^2 および L^3 としては、単結合、 $*-O-C(=O)-$ 、 $*-C(=O)-O-$ 、 $*-CH=CH-$ 、 $*-C\equiv C-$ 、 $*-$ 二価の環状基 $-$ 、 $*-O-C(=O)-$ 二価の環状基 $-$ 、 $*-C(=O)-O-$ 二価の環状基 $-$ 、 $*-CH=CH-$ 二価の環状基 $-$ 、 $*-C\equiv C-$ 二価の環状基 $-$ 、 $*-$ 二価の環状基 $-O-C(=O)-$ 、 $*-$ 二価の環状基 $-C(=O)-O-$ 、 $*-$ 二価の環状基 $-CH=CH-$ および $*-$ 二価の環状基 $-C\equiv C-$ が好ましい。特に、単結合、 $*-CH=CH-$ 、 $*-C\equiv C-$ 、 $*-CH=CH-$ 二価の環状基 $-$ および $*-C\equiv C-$ 二価の環状基 $-$ が好ましく、単結合が最も好ましい。ここで、 $*$ は一般式 (I) 中の Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} を含む 6 員環側に結合する位置を表す。

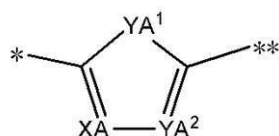
10

【0131】

一般式 (I) 中、 H^1 、 H^2 および H^3 は、それぞれ独立に一般式 (I-A) または (I-B) の基を表す。

【0132】

【化34】



一般式 (I-A)

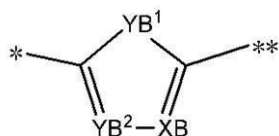
20

【0133】

一般式 (I-A) 中、 YA^1 および YA^2 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 XA は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、 $*$ は上記一般式 (I) における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し、 $**$ は上記一般式 (I) における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。

【0134】

【化35】



一般式 (I-B)

30

【0135】

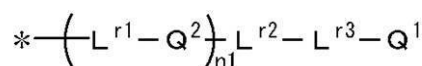
一般式 (I-B) 中、 YB^1 および YB^2 は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 XB は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、 $*$ は上記一般式 (I) における $L^1 \sim L^3$ 側と結合する位置を表し、 $**$ は上記一般式 (I) における $R^1 \sim R^3$ 側と結合する位置を表す。

40

【0136】

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に下記一般式 (I-R) を表す。

【化36】



一般式 (I-R)

一般式 (I-R) 中、 $*$ は、一般式 (I) における $H^1 \sim H^3$ 側と結合する位置を表す。 L^{r1} は単結合または二価の連結基を表す。 Q^2 は少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の基 (環状基) を表す。

【0137】

50

L^r1 は単結合または二価の連結基を表す。 L^r1 が二価の連結基の場合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ および $-C\equiv C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記 R^7 は水素原子または炭素数1~7のアルキル基であり、水素原子または炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、またはメチル基であることがさらに好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

L^r1 は単結合、 $***-O-CO-$ 、 $***-CO-O-$ 、 $***-CH=CH-$ および $***-C\equiv C-$ （ここで、 $***$ は一般式(I-R)中の $*$ 側を表す）のいずれかが好ましく、単結合がより好ましい。

【0138】

Q^2 は少なくとも1種類の環状構造を有する二価の基（環状基）を表す。このような環状基としては、5員環、6員環、または7員環を有する環状基が好ましく、5員環または6員環を有する環状基がより好ましく、6員環を有する環状基がさらに好ましい。上記環状基に含まれる環状構造は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、および複素環のいずれでもよい。芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が好ましい例として挙げられる。脂肪族環としては、シクロヘキサン環が好ましい例として挙げられる。複素環としては、窒素原子または酸素原子を少なくともひとつ有するものが好ましく、ピリジン環およびピリミジン環、オキサジアゾール環が好ましい例として挙げられる。

【0139】

上記 Q^2 のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-1,6-ジイル基、ナフタレン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイルナフタレン-2,7-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。オキサジアゾール環としては、1,2,4-オキサジアゾール-3,5-ジイル基が好ましい。これらの中でも、特に、1,4-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基および1,4-シクロヘキシレン基、1,2,4-オキサジアゾール-3,5-ジイル基が好ましい。

【0140】

Q^2 は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~16のアルキル基、炭素数2~16のアルケニル基、炭素数2~16のアルキニル基、炭素数1~16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数1~16のアルコキシ基、炭素数2~16のアシル基、炭素数1~16のアルキルチオ基、炭素数2~16のアシルオキシ基、炭素数2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2~16のアルキル置換カルバモイル基および炭素数2~16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

【0141】

$n1$ は、0~4の整数を表す。 $n1$ としては、1~3の整数が好ましく、1または2がさらに好ましい。

【0142】

L^r2 は、 $** - O -$ 、 $** - O - C(=O) -$ 、 $** - C(=O) - O -$ 、 $** - O - C(=O) - O -$ 、 $** - S -$ 、 $** - NH -$ 、 $** - SO_2 -$ 、 $** - CH_2 -$ 、 $** - CH=CH -$ または $** - C\equiv C -$ を表し、 $**$ は Q^2 と結合する位置を表す。

L^{r2} は、好ましくは、 $** - O -$ 、 $** - O - C(=O) -$ 、 $** - C(=O) - O -$ 、 $** - O - C(=O) - O -$ 、 $** - CH_2 -$ 、 $** - CH=CH -$ 、 $** - C \equiv C -$ であり、より好ましくは、 $** - O -$ 、 $** - O - C(=O) -$ 、 $** - O - C(=O) - O -$ 、 $** - CH_2 -$ である。

L^{r2} が水素原子を含む基であるときは、この水素原子は置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～6のアシル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。

【0143】

L^{r3} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ および $-C \equiv C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。ここで、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～6のアシル基、炭素数1～6のアルキルチオ基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。これらの置換基に置換されることにより、液晶性組成物を調製する際に、使用する溶媒に対する溶解性を向上させることができる。

【0144】

L^{r3} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ および $-C \equiv C-$ ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましい。 L^{r3} は、炭素原子を1～20個含有することが好ましく、炭素原子を2～14個を含有することがより好ましい。さらに、 L^{r3} は、 $-CH_2-$ を1～16個含有することが好ましく、 $-CH_2-$ を2～12個含有することがさらに好ましい。

【0145】

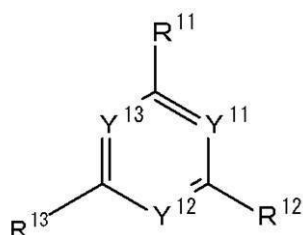
Q^1 は重合性基または水素原子を表し、複数存在する Q^1 のうち少なくとも2つは重合性基を表す。また、複数存在する Q^1 が全て重合性基であることが好ましい。 Q^1 の定義は Q^{x1} および Q^{x4} の定義と同義であり、好ましい範囲も同一である。

【0146】

一般式(I)の化合物の中でも、下記一般式(I')で表される化合物がより好ましい。

【0147】

【化37】



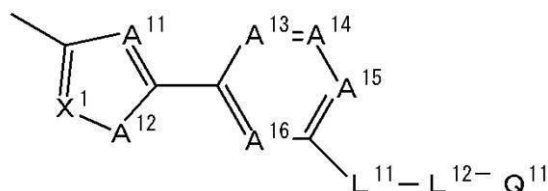
一般式(I')

【0148】

一般式(I')中、 Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} は一般式(I)中の Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} と同義であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に下記一般式(I'-A)、下記一般式(I'-B)または下記一般式(I'-C)を表す。

【0149】

【化 3 8】



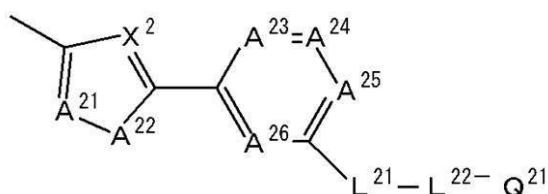
一般式 (I' - A)

【0150】

一般式 (I' - A) 中、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} および A^{16} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 X^1 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、 L^{11} および L^{12} はそれぞれ独立に二価の連結基を表し、 Q^{11} は重合性基または水素原子を表す。

【0151】

【化 3 9】



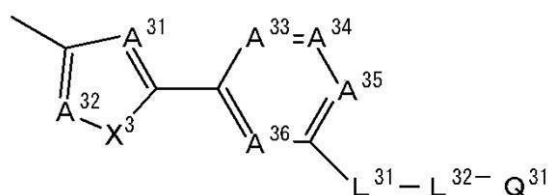
一般式 (I' - B)

【0152】

一般式 (I' - B) 中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} および A^{26} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 X^2 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、 L^{21} および L^{22} はそれぞれ独立に二価の連結基を表し、 Q^{21} は重合性基または水素原子を表す。

【0153】

【化 4 0】



一般式 (I' - C)

【0154】

一般式 (I' - C) 中、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} および A^{36} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表し、 X^3 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、 L^{31} および L^{32} はそれぞれ独立に二価の連結基を表し、 Q^{31} は重合性基または水素原子を表す。

【0155】

ただし、 Q^{11} 、 Q^{21} および Q^{31} のうち少なくとも2つは重合性基を表す。

【0156】

一般式 (I') 中、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は一般式 (I) 中の Y^{11} 、 Y^{12} および Y^{13} と同義であり、好ましい範囲も同一である。

【0157】

R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に下記一般式 (I' - A)、下記一般式 (I' - B) または下記一般式 (I' - C) を表す。固有複屈折の波長分散性を小さくしようとする場合、一般式 (I' - A) または一般式 (I' - C) が好ましく、一般式 (I' - A) がより好ましい。 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、 $R^{11} = R^{12} = R^{13}$ であることが好ましい。

【0158】

10

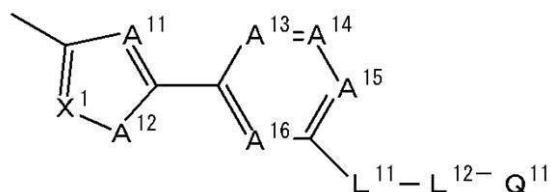
20

30

40

50

【化 4 1】



一般式 (I' - A)

【0159】

一般式 (I' - A) 中、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} および A^{16} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表す。

A^{11} および A^{12} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

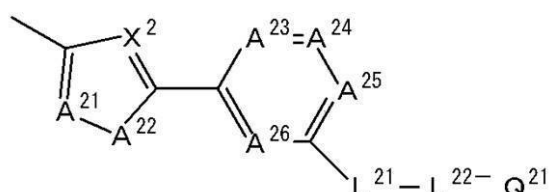
A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} および A^{16} は、それらのうち、少なくとも3つが置換基を有してもよいメチンであることが好ましく、すべて置換基を有してもよいメチンであることがより好ましい。更に、このメチンは無置換であることが好ましい。

A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} または A^{16} が置換基を有してもよいメチンの場合の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、炭素数2～16のアルキニル基、炭素数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、炭素数2～16のアシル基、炭素数1～16のアルキルチオ基、炭素数2～16のアシルオキシ基、炭素数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～16のアルキル置換カルバモイル基および炭素数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基が更に好ましい。

X^1 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0160】

【化 4 2】



一般式 (I' - B)

【0161】

一般式 (I' - B) 中、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} および A^{26} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表す。

A^{21} および A^{22} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} および A^{26} は、それらのうち、少なくとも3つが置換基を有してもよいメチンであることが好ましく、すべて置換基を有してもよいメチンであることがより好ましい。更に、このメチンは無置換であることが好ましい。

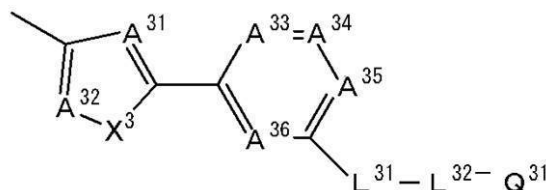
A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 、 A^{24} 、 A^{25} または A^{26} が置換基を有してもよいメチンの場合の置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、炭素数2～16のアルキニル基、炭素数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数1～16のアルコキシ基、炭素数2～16のアシル基、炭素数1～16のアルキルチオ基、炭素数2～16のアシルオキシ基、炭素数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数2～16のアルキル置換カルバモイル基および炭素数2～16のアシ

ルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が 1～3 のアルキル基、トリフルオロメチル基が更に好ましい。

X^2 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0162】

【化 43】



一般式 (I' - C)

10

【0163】

一般式 (I' - C) 中、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} および A^{36} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいメチンまたは窒素原子を表す。

A^{31} および A^{32} は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、両方が窒素原子であることがより好ましい。

A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} および A^{36} は、少なくとも 3 つが置換基を有してもよいメチンであることが好ましく、すべて置換基を有してもよいメチンであることがより好ましい。更に、このメチンは無置換であることが好ましい。

20

A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 A^{34} 、 A^{35} または A^{36} が置換基を有してもよいメチンの場合、メチンは置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1～16 のアルキル基、炭素数 2～16 のアルケニル基、炭素数 2～16 のアルキニル基、炭素数 1～16 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数 1～16 のアルコキシ基、炭素数 2～16 のアシル基、炭素数 1～16 のアルキルチオ基、炭素数 2～16 のアシルオキシ基、炭素数 2～16 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数 2～16 のアルキル置換カルバモイル基および炭素数 2～16 のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素数が 1～3 のアルキル基、トリフルオロメチル基が更に好ましい。

30

X^3 は、酸素原子、硫黄原子、メチレンまたはイミノを表し、酸素原子が好ましい。

【0164】

一般式 (I' - A) 中の L^{11} 、一般式 (I' - B) 中の L^{21} 、一般式 (I' - C) 中の L^{31} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ または $C\equiv C-$ を表す。好ましくは、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ であり、より好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C\equiv C-$ である。特に、小さい固有複屈折の波長分散性が期待できる、一般式 (I' - A) 中の L^{11} は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C\equiv C-$ が特に好ましく、この中でも $-C(=O)-O-$ が、より高温でディスコティックネマチック相を発現できるため、好ましい。上述の基が水素原子を含む基であるときは、この水素原子は置換基で置き換わってもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～6 のアシル基、炭素数 1～6 のアルキルチオ基、炭素数 2～6 のアシルオキシ基、炭素数 2～6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数 2～6 のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素数 2～6 のア

40

50

シルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましい。

【0165】

一般式 (I' - A) 中の L^{12} 、一般式 (I' - B) 中の L^{22} 、一般式 (I' - C) 中の L^{32} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ および $C\equiv C-$ 並びにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表す。ここで、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシル基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～6 のアシル基、炭素数 1～6 のアルキルチオ基、炭素数 2～6 のアシルオキシ基、炭素数 2～6 のアルコシカルボニル基、カルバモイル基、炭素数 2～6 のアルキルで置換されたカルバモイル基および炭素数 2～6 のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、特にハロゲン原子、メチル基、エチル基が好ましい。

【0166】

L^{12} 、 L^{22} 、 L^{32} はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ および $C\equiv C-$ 並びにこれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましい。

【0167】

L^{12} 、 L^{22} 、 L^{32} はそれぞれ独立して、炭素数 1～20 であることが好ましく、炭素数 2～14 であることがより好ましい。炭素数 2～14 が好ましく、 $-CH_2-$ を 1～16 個有することがより好ましく、 $-CH_2-$ を 2～12 個有することが更に好ましい。

【0168】

L^{12} 、 L^{22} 、 L^{32} を構成する炭素数は、液晶の相転移温度と化合物の溶媒への溶解性に影響を及ぼす。一般的に炭素数は多くなるほど、ディスコティックネマチック相 (N_D 相) から等方性液体への転移温度が低下する傾向にある。また、溶媒への溶解性は、一般的に炭素数は多くなるほど向上する傾向にある。

【0169】

一般式 (I' - A) 中の Q^1 、一般式 (I' - B) 中の Q^2 、一般式 (I' - C) 中の Q^3 はそれぞれ独立して重合性基または水素原子を表し、少なくとも 2 つは重合性基を表す。また、 Q^{11} 、 Q^{21} 、 Q^{31} は全て重合性基であることが好ましい。重合性基の例については、一般式 (X) 中の Q^{X1} または Q^{X2} で表される重合基と同義であり、好ましい例も同様である。

【0170】

一般式 (I) で表される化合物の具体例には、特開 2010-244038 号の段落 [0068]～[0077] に記載の例示化合物、および、特開 2007-2220 号公報の段落 [0040]～[0063] に記載の例示化合物が含まれる。但し、これらの化合物に限定されるものではない。

【0171】

上記化合物は、種々の方法により合成することができ、例えば、特開 2007-2220 号公報の [0064]～[0070] に記載の方法により合成することができる。

【0172】

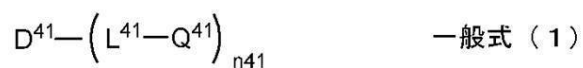
ディスコティック液晶化合物は、液晶相として、カラムナー相およびディスコティックネマチック相 (N_D 相) を示すことが好ましく、これらの液晶相の中では、良好なモノドメイン性を示すディスコティックネマチック相 (N_D 相) が好ましい。

【0173】

メソゲン基を形成する円盤状液晶化合物として下記一般式 (1) で表される化合物を由来とする構造を含むことも好ましい。

【0174】

【化 4 4】



【 0 1 7 5 】

式中、 D^{41} は円盤状コアを表し、 L^{41} は二価の連結基を表し、 Q^{41} は重合性基を表し、 $n41$ は 2 ～ 12 のいずれかの整数を表す。

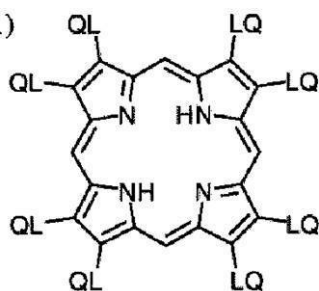
【 0 1 7 6 】

上記式の円盤状コア (D^{41}) の例を以下に示す。L は二価の連結基を表し、Q は重合性基を表す。

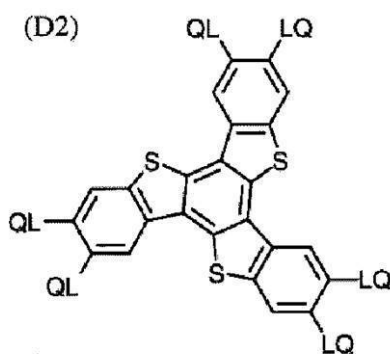
【 0 1 7 7 】

【化 4 5】

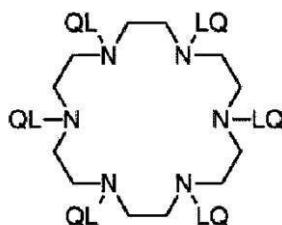
(D1)



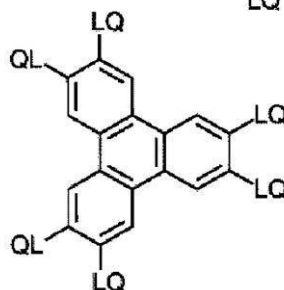
(D2)



(D3)



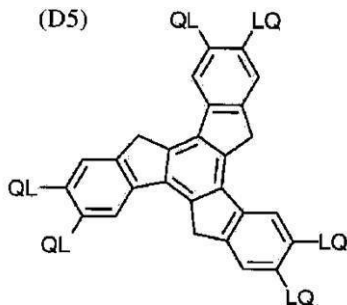
(D4)



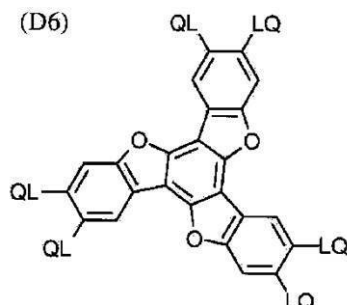
【 0 1 7 8 】

【化 4 6】

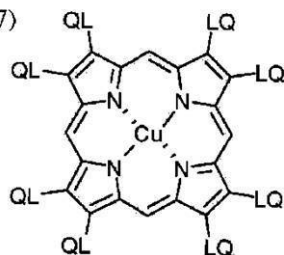
(D5)



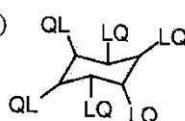
(D6)



(D7)



(D8)



【 0 1 7 9 】

10

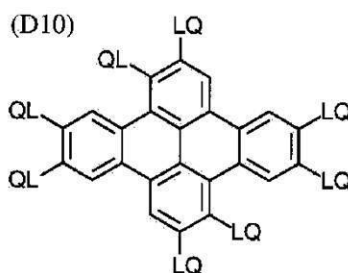
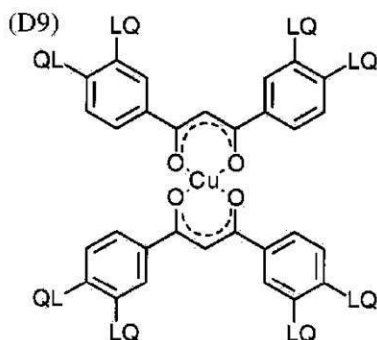
20

30

40

50

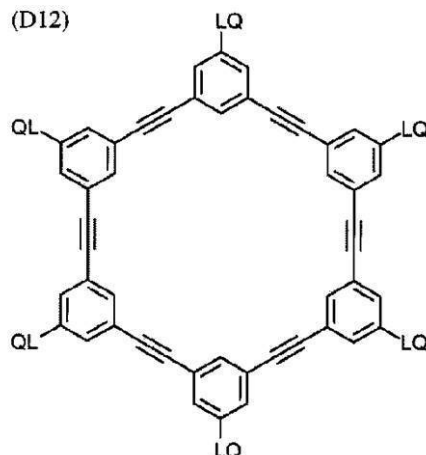
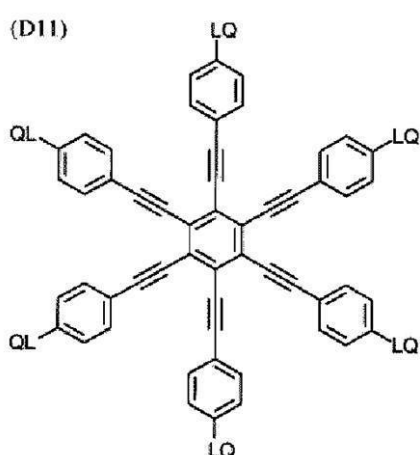
【化 4 7】



10

【 0 1 8 0】

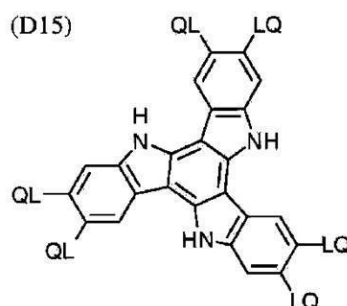
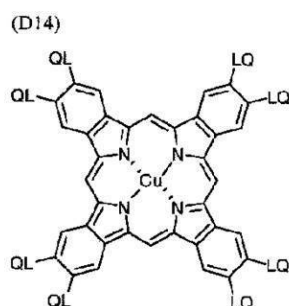
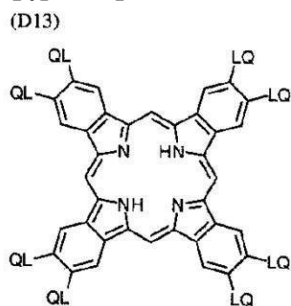
【化 4 8】



20

【 0 1 8 1】

【化 4 9】



30

【 0 1 8 2】

上記一般式 (1) において、二価の連結基 (L^{41}) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基 (L^{41}) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ および $-S-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基 (L^{41}) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ および $-O-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素数は、1~12 であることが好ましい。アルケニレン基の炭素数は、2~12 であることが好ましい。アリーレン基の炭素数は、6~10 であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基 (例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基) を有していてもよい。二価の連結基 (L^{41}) の例を以下に示す。*が円盤状コア (D^{41}) に結

40

50

合し、**が重合性基 (Q^{41}) に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0183】

L₄₁-1: *-AL-CO-O-AL-**
 L₄₁-2: *-AL-CO-O-AL-O-**
 L₄₁-3: *-AL-CO-O-AL-O-AL-**
 L₄₁-4: *-AL-CO-O-AL-O-CO-**
 L₄₁-5: *-CO-AR-O-AL-**
 L₄₁-6: *-CO-AR-O-AL-O-**
 L₄₁-7: *-CO-AR-O-AL-O-CO-**
 L₄₁-8: *-CO-NH-AL-**
 L₄₁-9: *-NH-AL-O-**
 L₄₁-10: *-NH-AL-O-CO-**
 L₄₁-11: *-O-AL-**
 L₄₁-12: *-O-AL-O-**
 L₄₁-13: *-O-AL-O-CO-**

10

【0184】

L₄₁-14: *-O-AL-O-CO-NH-AL-**
 L₄₁-15: *-O-AL-S-AL-**
 L₄₁-16: *-O-CO-AL-AR-O-AL-O-CO-**
 L₄₁-17: *-O-CO-AR-O-AL-CO-**
 L₄₁-18: *-O-CO-AR-O-AL-O-CO-**
 L₄₁-19: *-O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-CO-**
 L₄₁-20: *-O-CO-AR-O-AL-O-AL-O-AL-O-CO-**
 L₄₁-21: *-S-AL-**
 L₄₁-22: *-S-AL-O-**
 L₄₁-23: *-S-AL-O-CO-** L₄₁-24: *-S-AL-S-AL-
 *-**
 L₄₁-25: *-S-AR-AL-**

20

【0185】

Q^{41} は重合性基を表し、一般式(X)中の Q^{X1} または Q^{X2} が表す重合基と同義である。なお、n₄₁が2以上の場合に複数存在するL⁴¹と Q^{41} の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

30

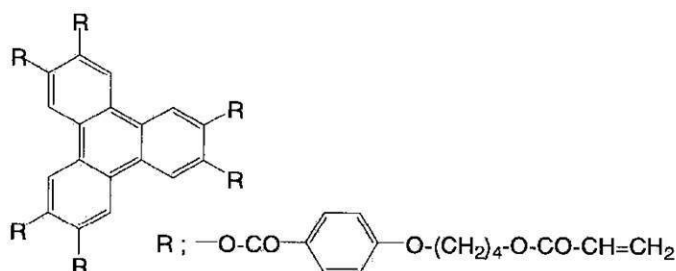
【0186】

一般式(1)にて表される化合物を由来とする構造としては、特開平7-306317号公報記載の一般式(1)~(3)にて表されるトリフェニレン誘導体、特開平7-309813号公報記載の一般式(I)で表されるトリフェニレン誘導体、および特開2001-100028号公報記載の一般式(I)で表されるトリフェニレン誘導体が好ましい。トリフェニレン誘導体の中でも、トリフェニレン構造と重合性基との間に連結基を有する下記の化合物が最も好ましい。

40

【0187】

【化50】



50

【0188】

繰り返し単位Mは、一般式(X)にて表される化合物とは異なる棒状液晶化合物や、一般式(I)で表される化合物とは異なる円盤状液晶化合物を由来とするメソゲン基を含んでもよく、たとえば、重合性基がひとつである棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物に由来するメソゲン基を含んでもよい。

また、繰り返し単位Mは、同一分子中に棒状液晶化合物および円盤状液晶化合物に由来するメソゲン基を含んでもよい。

相溶性の観点では、棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物いずれかに由来するメソゲン基を含んだ方が好ましく、一般式(X)にて表される化合物とは異なる棒状液晶化合物や、一般式(I)で表される化合物とは異なる円盤状液晶化合物を由来とするメソゲン基を含む場合は、それらのメソゲン基が一般式(X)にて表される化合物や一般式(I)で表される化合物と類似していることが好ましい。

【0189】

(含有量)

本発明においては、上述した界面活性剤の含有量は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、上記液晶性化合物100質量部に対して0.05～15質量部であることが好ましく、0.08～10質量部であることがより好ましく、0.1～5質量部であることが更に好ましい。

【0190】

<二色性物質>

液晶組成物は、得られる液晶層の配向欠陥がより抑制される理由から、二色性物質を含有していることが好ましい。

二色性物質は、特に限定されず、可視光吸収物質(二色性色素)、発光物質(蛍光物質、燐光物質)、紫外線吸収物質、赤外線吸収物質、非線形光学物質、カーボンナノチューブ、無機物質(例えば量子ロッド)、などが挙げられ、従来公知の二色性物質(二色性色素)を使用することができる。

具体的には、例えば、特開2013-228706号公報の[0067]～[0071]段落、特開2013-227532号公報の[0008]～[0026]段落、特開2013-209367号公報の[0008]～[0015]段落、特開2013-14883号公報の[0045]～[0058]段落、特開2013-109090号公報の[0012]～[0029]段落、特開2013-101328号公報の[0009]～[0017]段落、特開2013-37353号公報の[0051]～[0065]段落、特開2012-63387号公報の[0049]～[0073]段落、特開平11-305036号公報の[0016]～[0018]段落、特開2001-133630号公報の[0009]～[0011]段落、特開2011-215337号公報の[0030]～[0169]、特開2010-106242号公報の[0021]～[0075]段落、特開2010-215846号公報の[0011]～[0025]段落、特開2011-048311号公報の[0017]～[0069]段落、特開2011-213610号公報の[0013]～[0133]段落、特開2011-237513号公報の[0074]～[0246]段落、特開2016-006502号公報の[0005]～[0051]段落、WO2016/060173号公報の[0005]～[0041]段落、WO2016/136561号公報の[0008]～[0062]段落、国際公開第2017/154835号の[0014]～[0033]段落、国際公開第2017/154695号の[0014]～[0033]段落、国際公開第2017/195833号の[0013]～[0037]段落、国際公開第2018/164252号の[0014]～[0034]段落などに記載されたものが挙げられる。

【0191】

本発明においては、2種以上の二色性物質を併用してもよく、例えば、得られる液晶層を黒色に近づける観点から、波長370～550nmの範囲に極大吸収波長を有する少なくとも1種の二色性物質と、波長500～700nmの範囲に極大吸収波長を有する少な

10

20

30

40

50

くとも1種の二色性物質とを併用することが好ましい。

【0192】

上記二色性物質は、架橋性基を有していてもよい。

上記架橋性基としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、スチリル基などが挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0193】

(含有量)

液晶組成物が二色性物質を含有する場合、二色性物質の含有量は、得られる液晶層の配向度がより高くなる理由から、上記液晶性化合物100質量部に対して1~400質量部であることが好ましく、2~100質量部であることがより好ましく、5~30質量部であることが更に好ましい。

【0194】

<重合開始剤>

液晶組成物は、重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては特に制限はないが、感光性を有する化合物、すなわち光重合開始剤であることが好ましい。

光重合開始剤としては、各種の化合物を特に制限なく使用できる。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物(米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書)、アシロインエーテル(米国特許第2448828号明細書)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許第2722512号明細書)、多核キノン化合物(米国特許第3046127号および同2951758号の各明細書)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許第3549367号明細書)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報および米国特許第4239850号明細書)、オキサジアゾール化合物(米国特許第4212970号明細書)、および、アシルフォスフィンオキシド化合物(特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報および特開平10-29997号公報)などが挙げられる。

このような光重合開始剤としては、市販品も用いることができ、BASF社製のイルガキュアー184、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー819、イルガキュアーOXE-01およびイルガキュアーOXE-02等が挙げられる。

【0195】

液晶組成物が重合開始剤を含有する場合、重合開始剤の含有量は、液晶組成物中の上記二色性物質と上記高分子液晶性化合物との合計100質量部に対し、0.01~30質量部が好ましく、0.1~15質量部がより好ましい。重合開始剤の含有量が0.01質量部以上であることで、光吸収異方性膜の耐久性が良好となり、30質量部以下であることで、光吸収異方性膜の配向度がより良好となる。

重合開始剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合開始剤を2種以上含む場合、その合計量が上記範囲内であるのが好ましい。

【0196】

<溶媒>

液晶組成物は、作業性等の観点から、溶媒を含むことが好ましい。

溶媒としては、例えば、ケトン類(例えば、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、および、シクロヘキサノン等)、エーテル類(例えば、ジオキサン、および、テトラヒドロフラン等)、脂肪族炭化水素類(例えば、ヘキサン等)、脂環式炭化水素類(例えば、シクロヘキサン等)、芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、および、トリメチルベンゼン等)、ハロゲン化炭素類(例えば、ジクロロメタン、トリクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、および、クロロトルエン等)、エステル類(例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、および、酢酸ブチル

10

20

30

40

50

等)、アルコール類(例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、および、シクロヘキサノール等)、セロソルブ類(例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、および、1,2-ジメトキシエタン等)、セロソルブアセテート類、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、アミド類(例えば、ジメチルホルムアミド、および、ジメチルアセトアミド等)、および、ヘテロ環化合物(例えば、ピリジン等)等の有機溶媒、ならびに、水が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの溶媒のうち、有機溶媒を用いることが好ましく、ハロゲン化炭素類またはケトン類を用いることがより好ましい。

【0197】

液晶組成物が溶媒を含有する場合、溶媒の含有量は、液晶組成物の全質量に対して、80~99質量%であることが好ましく、83~97質量%であることがより好ましく、85~95質量%であることが特に好ましい。

溶媒は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。溶媒を2種以上含む場合、その合計量が上記範囲内であるのが好ましい。

【0198】

<液晶層の形成方法>

液晶層の形成方法は特に限定されず、上述した液晶組成物を上述した光配向層上に塗布して塗布膜を形成する工程(以下、「塗布膜形成工程」ともいう。)と、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向させる工程(以下、「配向工程」ともいう。)と、をこの順に含む方法が挙げられる。

なお、液晶性成分とは、上述した液晶性化合物だけでなく、上述した二色性物質が液晶性を有している場合は、液晶性を有する二色性物質も含む成分である。

【0199】

(塗布膜形成工程)

塗布膜形成工程は、液晶組成物を光配向層上に塗布して塗布膜を形成する工程である。

上述した溶媒を含有する液晶組成物を用いたり、液晶組成物を加熱などによって熔融液などの液状物としたものを用いたりすることにより、光配向層上に液晶組成物を塗布することが容易になる。

液晶組成物の塗布方法としては、具体的には、例えば、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコート法、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、スプレー法、および、インクジェット法などの公知の方法が挙げられる。

【0200】

(配向工程)

配向工程は、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向させる工程である。これにより、液晶層が得られる。

配向工程は、乾燥処理を有していてもよい。乾燥処理によって、溶媒などの成分を塗布膜から除去することができる。乾燥処理は、塗布膜を室温下において所定時間放置する方法(例えば、自然乾燥)によって行われてもよいし、加熱および/または送風する方法によって行われてもよい。

ここで、液晶組成物に含まれる液晶性成分は、上述した塗布膜形成工程または乾燥処理によって、配向する場合がある。例えば、液晶組成物が溶媒を含む塗布液として調製されている状態では、塗布膜を乾燥して、塗布膜から溶媒を除去することで、光吸収異方性を持つ塗布膜(すなわち、光吸収異方性膜)が得られる。

乾燥処理が塗布膜に含まれる液晶性成分の液晶相への転移温度以上の温度により行われる場合には、後述する加熱処理は実施しなくてもよい。

【0201】

塗布膜に含まれる液晶性成分の液晶相への転移温度は、製造適性等の面から10~250℃が好ましく、25~190℃がより好ましい。上記転移温度が10℃以上であると、

10

20

30

40

50

液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げるための冷却処理等が必要とならず、好ましい。また、上記転移温度が250℃以下であると、一旦液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性液体状態にする場合にも高温を要さず、熱エネルギーの浪費、ならびに、基板の変形および変質等を低減できるため、好ましい。

【0202】

配向工程は、加熱処理を有することが好ましい。これにより、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向させることができるため、加熱処理後の塗布膜を光吸収異方性膜として好適に使用できる。

加熱処理は、製造適性等の面から10～250℃が好ましく、25～190℃がより好ましい。また、加熱時間は、1～300秒が好ましく、1～60秒がより好ましい。

10

【0203】

配向工程は、加熱処理後に実施される冷却処理を有していてもよい。冷却処理は、加熱後の塗布膜を室温（20～25℃）程度まで冷却する処理である。これにより、塗布膜に含まれる液晶性成分の配向を固定することができる。冷却手段としては、特に限定されず、公知の方法により実施できる。

以上の工程によって、光吸収異方性膜を得ることができる。

なお、本態様では、塗布膜に含まれる液晶性成分を配向する方法として、乾燥処理および加熱処理などを挙げているが、これに限定されず、公知の配向処理によって実施できる。

【0204】

（他の工程）

20

液晶層の形成方法は、上記配向工程後に、液晶層を硬化させる工程（以下、「硬化工程」ともいう。）を有していてもよい。

硬化工程は、例えば、液晶層が架橋性基（重合性基）を有している場合には、加熱および／または光照射（露光）によって実施される。このなかでも、硬化工程は光照射によって実施されることが好ましい。

硬化に用いる光源は、赤外線、可視光または紫外線など、種々の光源を用いることが可能であるが、紫外線であることが好ましい。また、硬化時に加熱しながら紫外線を照射してもよいし、特定の波長のみを透過するフィルタを介して紫外線を照射してもよい。

露光が加熱しながら行われる場合、露光時の加熱温度は、光吸収異方性膜に含まれる液晶性成分の液晶相への転移温度にもよるが、25～140℃であることが好ましい。

30

また、露光は、窒素雰囲気下で行われてもよい。ラジカル重合によって光吸収異方性膜の硬化が進行する場合において、酸素による重合の阻害が低減されるため、窒素雰囲気下で露光することが好ましい。

【0205】

液晶層の厚さは、特に限定されないが、後述する本発明の積層体を偏光素子に用いた場合のフレキシブル性の観点から、100～8000nmであることが好ましく、300～5000nmであることがより好ましい。

【0206】

〔λ／4板〕

本発明の積層体は、上述した液晶層上に、λ／4板を有していることが好ましい。

40

ここで、「λ／4板」とは、λ／4機能を有する板であり、具体的には、ある特定の波長の直線偏光を円偏光に（または円偏光を直線偏光に）変換する機能を有する板である。

例えば、λ／4板が単層構造である態様としては、具体的には、延伸ポリマーフィルムや、支持体上にλ／4機能を有する光学異方性層を設けた位相差フィルムなどが挙げられ、また、λ／4板が複層構造である態様としては、具体的には、λ／4板とλ／2板とを積層してなる広帯域λ／4板が挙げられる。

λ／4板と光吸収異方性膜とは、接して設けられていてもよいし、λ／4板と光吸収異方性膜との間に、他の層が設けられていてもよい。このような層としては、密着性担保のための粘着層または接着層が挙げられる。

【0207】

50

〔バリア層〕

本発明の積層体は、光吸収異方性膜（上述した $\lambda/4$ 板を有する場合は $\lambda/4$ 板）上に、バリア層を有していることが好ましい。

ここで、バリア層は、ガス遮断層（酸素遮断層）とも呼ばれ、大気中の酸素等のガス、水分、または、隣接する層に含まれる化合物等から本発明の偏光素子を保護する機能を有する。

バリア層については、例えば、特開2014-159124号公報の[0014]～[0054]段落、特開2017-121721号公報の[0042]～[0075]段落、特開2017-115076号公報の[0045]～[0054]段落、特開2012-213938号公報の[0010]～[0061]段落、特開2005-169994号公報の[0021]～[0031]段落の記載を参照できる。

【0208】

〔粘着層〕

本発明の積層体は、上述した $\lambda/4$ 板を貼合する観点から、 $\lambda/4$ 板を貼合する面に粘着層を有していてもよい。

【0209】

粘着層に含まれる粘着剤としては、例えば、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ビニルアルキルエーテル系粘着剤、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルピロリドン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤、セルロース系粘着剤等が挙げられる。

これらのうち、透明性、耐候性、耐熱性などの観点から、アクリル系粘着剤（感圧粘着剤）であるのが好ましい。

【0210】

粘着層は、例えば、粘着剤の溶液を離型シート上に塗布し、乾燥した後に、透明樹脂層の表面に転写する方法；粘着剤の溶液を透明樹脂層の表面に直接塗布し、乾燥させる方法；等により形成することができる。

粘着剤の溶液は、例えば、トルエンや酢酸エチル等の溶剤に、粘着剤を溶解または分散させた10～40質量％程度の溶液として調製される。

塗布法は、リバースコーティング、グラビアコーティング等のロールコーティング法、スピンコーティング法、スクリーンコーティング法、ファウンテンコーティング法、ディッピング法、スプレー法などを採用できる。

【0211】

また、離型シートの構成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどの合成樹脂フィルム；ゴムシート；紙；布；不織布；ネット；発泡シート；金属箔；等の適宜な薄葉体等が挙げられる。

【0212】

本発明においては、任意の粘着層の厚みは特に限定されないが、 $3\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

【0213】

〔用途〕

本発明の積層体は、偏光素子（偏光板）として使用でき、具体的には、例えば、直線偏光板または円偏光板として使用できる。

本発明の積層体が上記 $\lambda/4$ 板などの光学異方性層を有さない場合には、積層体は直線偏光板として使用できる。

一方、本発明の積層体が上記 $\lambda/4$ 板を有する場合には、積層体は円偏光板として使用できる。

【0214】

〔画像表示装置〕

本発明の画像表示装置は、上述した本発明の積層体を有する。

本発明の画像表示装置に用いられる表示素子は特に限定されず、例えば、液晶セル、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「EL」と略す。）表示パネル、および、プラズマディスプレイパネル等が挙げられる。

これらのうち、液晶セルまたは有機EL表示パネルであるのが好ましく、液晶セルであるのがより好ましい。すなわち、本発明の画像表示装置としては、表示素子として液晶セルを用いた液晶表示装置、表示素子として有機EL表示パネルを用いた有機EL表示装置であるのが好ましく、液晶表示装置であるのがより好ましい。

【0215】

〔液晶表示装置〕

本発明の画像表示装置の一例である液晶表示装置としては、上述した本発明の積層体（ただし、λ/4板を含まない）と、液晶セルと、を有する液晶表示装置である。

なお、本発明においては、液晶セルの両側に設けられる積層体のうち、フロント側の偏光素子として本発明の積層体を用いるのが好ましく、フロント側およびリア側の偏光素子として本発明の積層体を用いるのがより好ましい。

以下に、液晶表示装置を構成する液晶セルについて詳述する。

【0216】

＜液晶セル＞

液晶表示装置に利用される液晶セルは、VA（Vertical Alignment）モード、OCB（Optically Compensated Bend）モード、IPS（In-Plane-Switching）モード、またはTN（Twisted Nematic）であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子（棒状液晶性化合物）が実質的に水平配向し、更に60°～120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモード（Multi-domain Vertical Alignment）の）液晶セル（SID97、Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASM（Axially symmetric aligned microcell）モード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58～59（1998）記載）および（4）SURVIVALモードの液晶セル（LCD（liquid crystal display）インターナショナル98で発表）が含まれる。また、PVA（Patterned Vertical Alignment）型、光配向型（Optical Alignment）、およびPSA（Polymer-Sustained Alignment）のいずれであってもよい。これらのモードの詳細については、特開2006-215326号公報、および特表2008-538819号公報に詳細な記載がある。

IPSモードの液晶セルは、棒状液晶性分子が基板に対して実質的に平行に配向しており、基板面に平行な電界が印加することで液晶分子が平面的に応答する。IPSモードは電界無印加時で黒表示となり、上下一対の偏光板の吸収軸は直交している。光学補償シートを用いて、斜め方向での黒表示時の漏れ光を低減させ、視野角を改良する方法が、特開平10-54982号公報、特開平11-202323号公報、特開平9-292522号公報、特開平11-133408号公報、特開平11-305217号公報、特開平10-307291号公報などに開示されている。

【0217】

〔有機EL表示装置〕

本発明の画像表示装置の一例である有機EL表示装置としては、例えば、視認側から、

上述した本発明の積層体（ただし、粘着層およびλ／4板を含む）と、有機EL表示パネルと、をこの順で有する態様が好適に挙げられる。この場合には、積層体は、視認側から、透明支持体、必要に応じて設けられる配向膜、光吸収異方性膜、透明樹脂層、粘着層、および、λ／4板の順に配置されている。

また、有機EL表示パネルは、電極間（陰極および陽極間）に有機発光層（有機エレクトロルミネッセンス層）を挟持してなる有機EL素子を用いて構成された表示パネルである。有機EL表示パネルの構成は特に制限されず、公知の構成が採用される。

【実施例】

【0218】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0219】

〔光配向性ポリマーP1の合成例〕

攪拌機、温度計、滴下漏斗および還流冷却管を備えた反応容器に、2-（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン100.0質量部、メチルイソブチルケトン500質量部、および、トリエチルアミン10.0質量部を仕込み、室温で混合物を攪拌した。次に、脱イオン水100質量部を滴下漏斗より30分かけて得られた混合物に滴下した後、還流下で混合物を混合しつつ、80℃で6時間反応させた。反応終了後、有機相を取り出し、0.2質量%硝酸アンモニウム水溶液により洗浄後の水が中性になるまで有機相を洗浄した。その後、得られた有機相から減圧下で溶媒および水を留去し、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサンを粘調な透明液体として得た。

このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンについて、¹H-NMR（Nuclear Magnetic Resonance）分析を行ったところ、化学シフト（δ）＝3.2ppm付近にオキシラニル基に基づくピークが理論強度どおりに得られ、反応中にエポキシ基の副反応が起こっていないことが確認された。このエポキシ基を有するポリオルガノシロキサンの重量平均分子量Mwは2,200、エポキシ当量は186g／molであった。

次に、100mLの三口フラスコに、上記で得たエポキシ基を有するポリオルガノシロキサン10.1質量部、アクリル基含有カルボン酸（東亜合成株式会社、商品名「アロニックスM-5300」、アクリル酸ω-カルボキシポリカプロラクトン（重合度n＝2））0.1質量部、酢酸ブチル20質量部、特開2015-26050号公報の合成例1の方法で得られた桂皮酸誘導体1.5質量部、および、テトラブチルアンモニウムブロミド0.3質量部を仕込み、得られた混合物を90℃で12時間攪拌した。攪拌後、得られた混合物と等量（質量）の酢酸ブチルで混合物を希釈し、さらに希釈された混合物を3回水洗した。得られた混合物を濃縮し、酢酸ブチルで希釈する操作を2回繰り返し、最終的に、光配向性基を有するポリオルガノシロキサン（下記光配向性ポリマーP1）を含む溶液を得た。この光配向性ポリマーP1の重量平均分子量Mwは9,000であった。また、¹H-NMR分析の結果、光配向性ポリマーP1中のシンナメート基を有する成分は24.0質量%であった。

【0220】

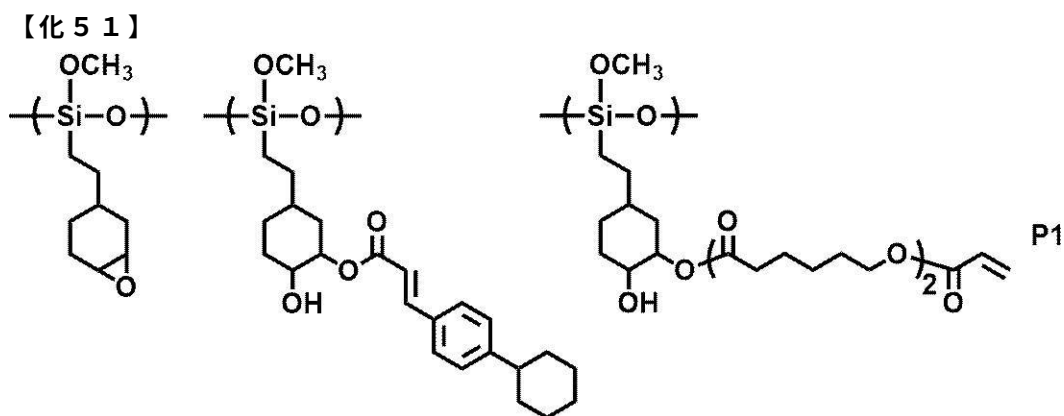
10

20

30

40

50



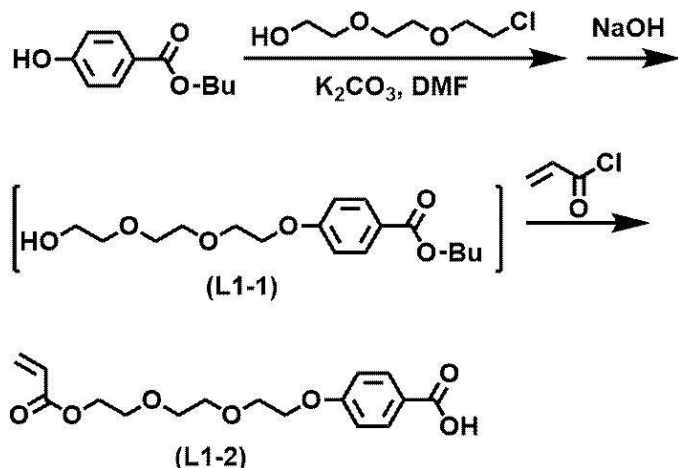
10

【 0 2 2 1】

【高分子液晶性化合物 L 1 の合成】

高分子液晶性化合物 L 1 は、以下の手順により合成した。

【化 5 2】



20

【 0 2 2 2】

上記スキームに示す通り、ブチルパラベン（201 g）の N，N－ジメチルホルムアミド（DMF）溶液（300 mL）に、2－クロロエトキシエトキシエタノール（244 g）、および、炭酸カリウム（200 g）を添加した。95℃で9時間攪拌した後、トルエン（262 mL）と水（660 mL）を添加して、濃塩酸（147 g）を滴下した。10分攪拌した後に、静置し、分液操作により反応液を洗浄した。得られた有機層に、28質量%ナトリウムメトキシドメタノール溶液（500 g）と水（402 mL）を加え、50℃で2時間攪拌した。その後、濃縮により有機溶媒を留去し、水（402 mL）を加え、重量が1.13 kg になるまで50℃で再び濃縮を行った。得られた溶液に水（478 mL）を添加し、濃塩酸（278 g）を滴下した。そこに、酢酸エチル（1.45 kg）を加え、30℃で10分攪拌し、分液操作により水層を除去した。次に、20質量%食塩水溶液（960 mL）を加え、30℃で10分攪拌し、分液操作により水層を除去した。得られた有機層に N－メチルピロリドン（824 g）を添加し、70℃で4時間濃縮操作を行い、化合物（L1－1）を含有する N－メチルピロリドン溶液を1.13 kg 得た。

30

40

得られた（L1－1）を含有する N－メチルピロリドン溶液のうち、1085 g を用いて次工程を実施した。

得られた（L1－1）を含有する N－メチルピロリドン（NMP）溶液（1085 g）に、N，N－ジメチルアニリン（189 g）と2，2，6，6－テトラメチルピペラジン（1.5 g）を加え、内温を冷却した後に、内温が10℃を超えないように、アクリル酸クロリド（122 g）を滴下した。内温10℃にて2時間攪拌した後に、メタノール（81 g）を滴下し、30分攪拌した。そこに酢酸エチル（1.66 kg）と、10質量%食

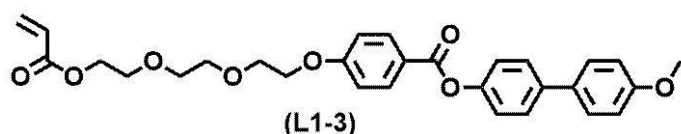
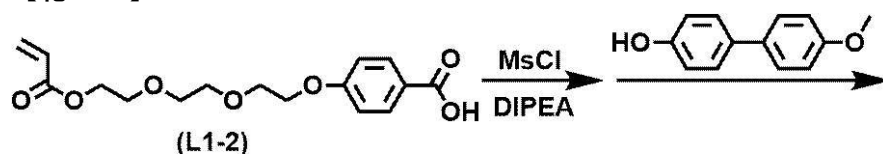
50

塩水（700 mL）と1 N塩酸水（840 mL）を加え、分液操作により水層を除去した。次に、10質量%食塩水溶液（800 mL）を加え、30℃で10分攪拌し、分液操作により水層を除去した。次に、20質量%食塩水溶液（800 mL）を加え、30℃で10分攪拌し、分液操作により水層を除去した。得られた有機層にヘキサン／イソプロピルアルコール（1780 mL／900 mL）の混合溶媒を添加し、5℃まで冷却して30分攪拌した後に、ろ過を行う事で、白色固体化合物（L1-2）を209 g（3工程収率65%）得た。構造式中、Buはブチル基を表す。

$^1\text{H-NMR}$ （溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：3.67–3.78（m, 6H），3.87–3.92（m, 2H），4.18–4.23（m, 2H），4.31–4.35（m, 2H），5.80–5.85（m, 1H），6.11–6.19（m, 1H），6.40–6.46（m, 1H），6.93–6.98（m, 2H），8.02–8.07（m, 2H）

【0223】

【化53】



【0224】

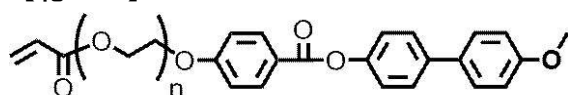
上記スキームに示す通り、メタンスルホニルクロリド（ MsCl ）（73.4 mmol，5.7 mL）のテトラヒドロフラン（THF）溶液（70 mL）に、ジブチルヒドロキシシトルエン（BHT）（200 mg）を加え、内温を−5℃まで冷却した。そこに、化合物（L1-2）（66.7 mmol，21.6 g）とジイソプロピルエチルアミン（DIPEA）（75.6 mmol，13.0 mL）のTHF溶液を内温が0℃以上に上昇しないように滴下した。−5℃で30分攪拌した後、N，N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMA P）（200 mg）を加え、ジイソプロピルエチルアミン（75.6 mmol，13.0 mL）と、4-ヒドロキシ-4'-メトキシビフェニル（60.6 mmol，12.1 g）のテトラヒドロフラン（THF）およびジメチルアセトアミド（DMAc）溶液を内温が0℃以上に上昇しないように滴下した。その後、室温で4時間攪拌した。メタノール（5 mL）を加えて反応を停止した後に、水と酢酸エチルを加えた。酢酸エチルで抽出した有機層を、ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、酢酸エチルおよびヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、白色固体である化合物（L1-3）18.7 g（収率61%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：3.65–3.82（m, 6H），3.85（s, 3H），3.85–3.95（m, 2H），4.18–4.28（m, 2H），4.28–4.40（m, 2H），5.82（dd, 1H），6.15（dd, 1H），6.43（dd, 1H），6.90–7.05（m, 4H），7.20–7.30（m, 2H），7.45–7.65（m, 4H），8.10–8.20（m, 2H）

不純物としては、下記化合物（L1-b）が含まれる。

【0225】

【化54】



nは3を除く整数（L1-b）

【化 5 5】



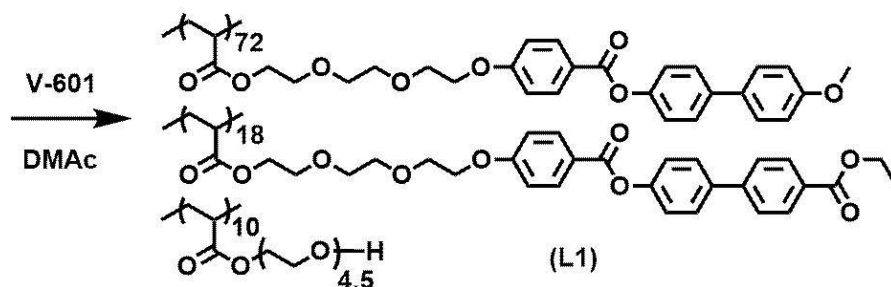
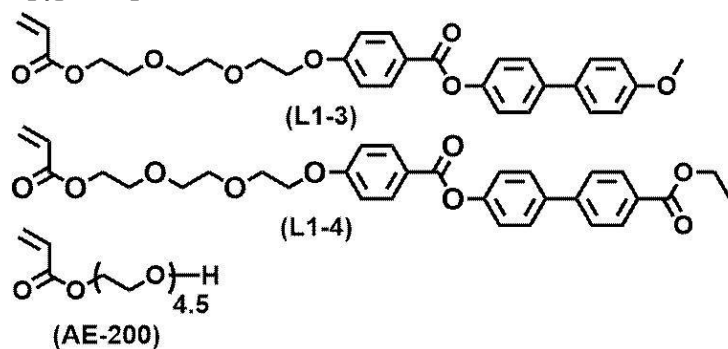
【 0 2 2 8 】

20

30

40

【化 5 6】



【 0 2 3 0】

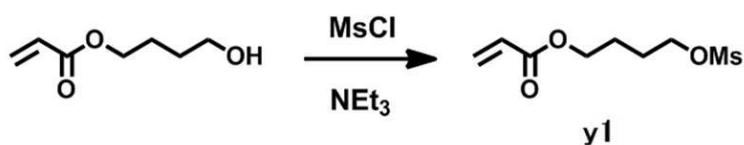
上記スキームに示す通り、化合物（L1-3）（0.72 g）、化合物（L1-4）（0.18 g）、プレナー（AE-200、日本油脂社製）（0.10 g）のDMAc溶液（3.3 mL）を、窒素気流下、内温が80℃まで加熱した。そこに、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル（0.015 g）（商品名「V-601」、和光純薬社製）のDMAc溶液（0.5 mL）を加え、80℃で2時間撹拌した。その後、¹H-NMRスペクトル測定にて重合性基の消失を確認し、室温まで冷却した。メタノールを加えてろ過を行い、残渣をメタノールで洗浄することで白色固体である高分子液晶性化合物L1を0.91 g得た。得られた高分子液晶性化合物L1をゲル浸透クロマトグラフ（GPC）で分析したところ、重量平均分子量（Mw）は16000（ポリスチレン換算）であった。

【 0 2 3 1】

【二色性物質Y1の合成】

二色性物質Y1は、次のようにして合成した。

【化 5 7】



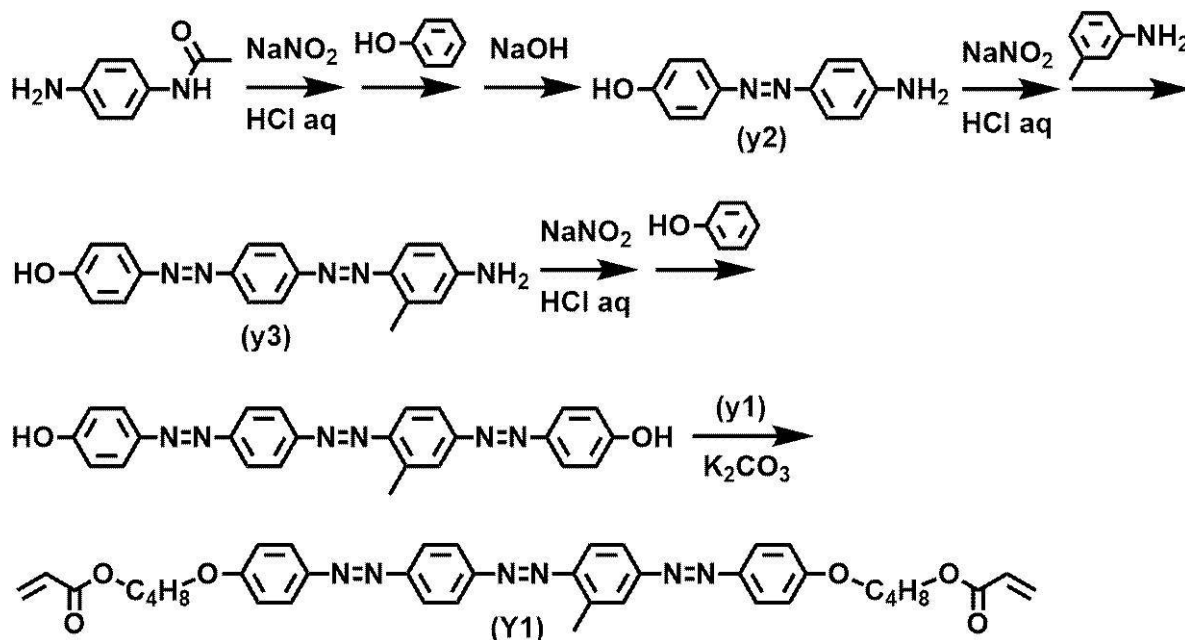
10

20

30

40

50



10

【0232】

上記スキームに示す通り、4-ヒドロキシブチルアクリレート（20 g）およびメシルクロライド（16.8 g、 MsCl ）を酢酸エチル（90 mL）に溶解させた後、氷浴で冷却しながらトリエチルアミン（16.4 g、 NEt_3 ）を滴下した。その後、室温で2時間攪拌した後、1 Nの HCl を加え分液した。得られた有機層を減圧留去し、化合物 y 1（30 g）を得た。

20

続いて、文献（*Chem. Eur. J.* 2004. 10. 2011）にしたがって、化合物 y 2（10 g）を合成した。

化合物 y 2（10 g）を水（300 mL）および塩酸（17 mL）に溶解させて、氷浴で冷却し、亜硝酸ナトリウム（3.3 g）を添加して30分攪拌した。さらにアミド硫酸（0.5 g）を添加後、m-トルイジン（5.1 g）を加え室温で1時間攪拌した。攪拌後、塩酸で中和し得られた固体を吸引ろ過で回収し、化合物 y 2（3.2 g）を得た。

30

化合物 y 2（1 g）を、テトラヒドロフラン（30 mL、 THF ）、水（10 mL）、および、塩酸（1.6 mL）からなる THF 溶液に溶解させ、氷浴で冷却し、亜硝酸ナトリウム（0.3 g）を添加し30分間攪拌した後、さらにアミド硫酸（0.5 g）を添加した。別途、フェノール（0.4 g）を炭酸カリウム（2.76 g）および水（50 mL）に溶解させて、氷浴で冷却した後、上記の THF 溶液を滴下し室温で1時間攪拌した。攪拌後、水（200 mL）を添加し、得られた化合物 y 3（1.7 g）を吸引ろ過した。

化合物 y 3（0.6 g）、化合物 y 1（0.8 g）および炭酸カリウム（0.95 g）を DMAc （30 mL、ジメチルアセトアミド）に溶解させ、90℃で3.5時間攪拌した。攪拌後、水（300 mL）を添加し、得られた固体を吸引ろ過し、二色性物質 Y 1（0.3 g）を得た。

40

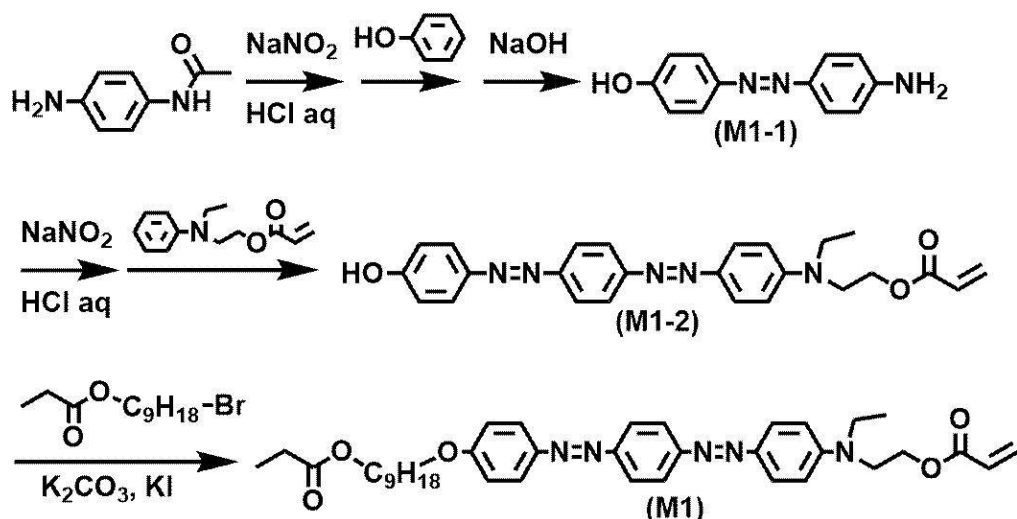
【0233】

[二色性物質 M 1 の合成]

二色性物質 M 1 は、次のようにして合成した。

50

【化 5 8】



10

【0 2 3 4】

上記スキームに示す通り、p-アセチルアミノアニリン 27 g に水 100 ml を加えて 0℃に冷却して攪拌した。この溶液に濃塩酸 66 ml を滴下した。次いで亜硝酸ナトリウム（和光純薬社製）12.5 g を水 30 ml に溶解した水溶液を滴下した。内温を 0℃～5℃に保った。滴下終了後、0℃以下で 1 時間攪拌しジアゾニウム塩溶液を調整した。

20

フェノール 17.5 g にメタノール 20 ml を加えて攪拌して溶解させた。この溶液に NaOH 28.8 g を水 150 ml に溶解した水溶液を加えて、0℃に冷却して攪拌した。この溶液に上記の方法で調整したジアゾニウム塩溶液を 0℃～5℃で滴下した。滴下終了後、5℃で 1 時間攪拌し、次いで室温で 1 時間攪拌して反応を完結させた。次に、NaOH 36.0 g を水 150 ml に溶解した水溶液を加えて、3 時間加熱還流した。反応終了後、室温に冷却してから、塩酸水溶液を添加して pH = 7.0 に調整して、析出した結晶を濾過して、化合物 M1-1 を 40.2 g（収率：87.2%、褐色結晶）得た。

【0 2 3 5】

N-エチル-N-(2-アクリロイルオキシエチル)アニリンは、N-エチルアニリンを原料にして、米国特許第 7601849 号および公知の方法により合成した。

30

化合物 O1-1 の 5.0 g に酢酸 100 ml、水 10 ml およびメタノール 20 ml を加えて 0℃に冷却して攪拌した。この溶液に濃塩酸 7 ml を滴下した。次いで亜硝酸ナトリウム 1.8 g を水 5 ml に溶解した水溶液を滴下した。内温を 0～5℃に保った。滴下終了後、0℃以下で 1 時間攪拌しジアゾニウム塩溶液を調整した。

上記で合成した N-エチル-N-(2-アクリロイルオキシエチル)アニリン 8.4 g に酢酸ナトリウム 7.7 g、メタノール 100 ml、水 100 ml を加えて攪拌して溶解させ、0℃に冷却して攪拌した。この溶液に上記の方法で調整したジアゾニウム塩溶液を 0～5℃で滴下した。滴下終了後、5℃で 1 時間攪拌し、次いで室温で 1 時間攪拌して反応を完結させた。析出した結晶をろ別し、化合物 M1-2 を 6.2 g（収率：86.8%、褐色結晶）を得た。

40

【0 2 3 6】

1-ブロモノナノール 50.0 g を酢酸エチル 500 ml に溶解させた後、トリエチルアミン 26.5 g を滴下し、5℃で攪拌した。プロピオニルクロリド 22.8 g を滴下したのち、室温で 1 時間攪拌し、反応を完結させた。反応終了後、水 175 ml を加え分液した後、有機層に硫酸マグネシウム 10 g を加え、脱水した。得られた有機層をロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、プロピオン酸-9-ブロモノニル（52 g、無色透明液体）を得た。

【0 2 3 7】

化合物 O1-2（7.2 g）、炭酸カリウム（7.7 g、0.014 mol）、沃化カリウム（0.15 g、0.002 mol）にジメチルアセトアミド 72 ml を加えて 8

50

0℃に加熱攪拌した。この溶液に上記で合成したプロピオン酸-9-ブロモノニル 8.4 gを滴下した。滴下終了後、80℃に加熱して4時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液を水中に注ぎ、析出した結晶を濾過して水洗した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：クロロホルム、次いでクロロホルム／酢酸エチル＝50／1の順序で使用）で分離精製した。残留物にメタノールを添加して析出した結晶を濾過して、メタノールで洗浄し乾燥した。このようにして、二色性物質M1（橙色結晶）を5.5 g得た。

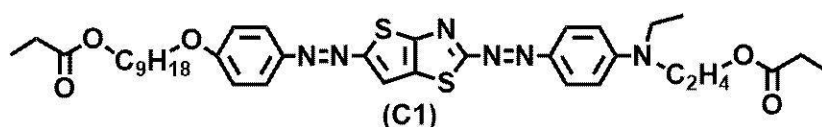
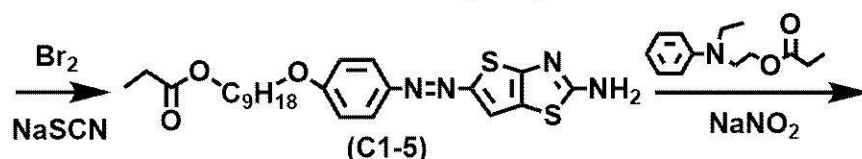
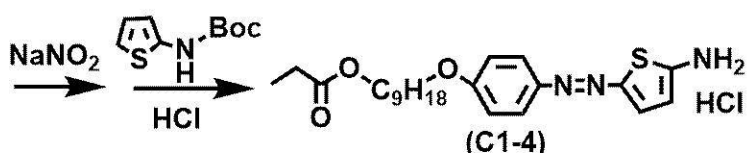
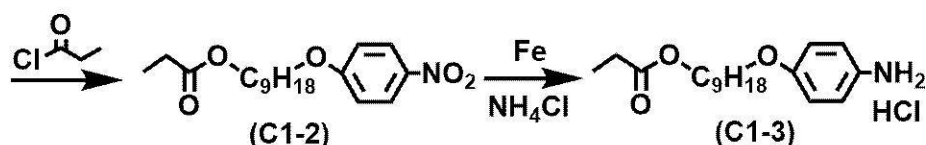
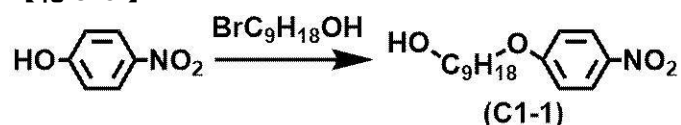
$^1\text{H-NMR}$ （溶媒： CDCl_3 ） δ （ppm）：1.13（t、3H）、1.25（t、3H）、1.29（br-s、8H）、1.49（m、2H）、1.64（m、2H）、1.82（m、2H）、2.33（q、2H）、2.53（m、2H）、2.73（t、2H）、4.03（q、4H）、4.38（t、2H）、5.86（d、1H）、6.12（dd、1H）、6.43（d、1H）、6.83（d、2H）、7.00（d、2H）、7.94（m、8H）

【0238】

〔二色性物質C1の合成〕

二色性物質C1は、次のようにして合成した。

【化59】



【0239】

上記スキームに示す通り、4-ニトロフェノール12.6 g、9-ブロモノナノール20.0 g、炭酸カリウム13.8 gをN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）30 mlに溶解させ、外設105℃で2時間攪拌した。室温まで降温し、酢酸エチル・10%塩化アンモニウム水溶液で分液洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、褐色液体（C1-1）を得た。

【0240】

次いで、得られた（C1-1）にDMAcを25 ml添加し、氷浴下で攪拌した。反応系の温度を15℃以下に維持してプロピオン酸クロライド9.5 gを滴下し、適下後に室温で1時間攪拌した。酢酸エチル・10%塩化アンモニウム水溶液を添加して分液洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、褐色液体（

C 1-2)を得た。

【0241】

Fe粉末15.2g、塩化アンモニウム7.2g、2-プロパノール20ml、および、水10mlを混ぜ、外設105℃で還流させた。この還流させた系内へ、酢酸エチル30mlに加熱溶解させた黄色固体(M1-2)を滴下した。滴下終了後、還流下、30分反応させた。室温まで降温後、セライトろ過により鉄粉を除去し、ろ液を酢酸エチル／水で分液し、有機層を水で3回洗浄した。

有機層をロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、THF(テトラヒドロフラン)15ml、酢酸エチル15mlを添加した。本溶液に、水ml240と濃塩酸20mlの混合液を滴下し、目的の(C1-3)を15.3gで得た。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 1.03 (t, 3H)、1.25-1.48 (m, 11H)、1.58 (m, 2H)、1.71 (m, 2H)、2.30 (m, 2H)、3.97 (m, 4H)、7.01 (d, 2H)、7.29 (d, 2H)、10.04 (b r - s, 3H)

【0242】

2-アミノチオフェン塩酸塩は文献記載(Journal of Medicinal Chemistry、2005年、第48巻、5794ページ)の方法に従い、2-ニトロチオフェンより合成した。

上記で得られた(C1-3)6.2gを12mol/L塩酸15ml、水30mlおよびTHF30mlの混合液に添加し、内温5℃以下となるよう冷却し、亜硝酸ナトリウム1.4gを水9mlに溶解させ滴下した。内温5℃以下で1時間攪拌し、ジアゾニウム溶液を調製した。

次に、2-アミノチオフェン塩酸塩2.4gを水12ml、塩酸6ml中に溶解させ、上記で調製したジアゾニウム溶液を、内温0℃にて滴下した。反応液を室温にまで上昇させて、2時間攪拌した。析出した固体をろ別、乾燥させて、赤橙色固体(C1-4)を6.3g得た。なお、式中、「Boc」は、tert-ブトキシカルボニル基を意味する。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 1.01 (t, 3H)、1.29-1.40 (m, 11H)、1.55 (m, 2H)、1.69 (m, 2H)、2.29 (m, 2H)、3.17 (s, 2H)、3.97 (m, 4H)、6.88 (b r - s, 1H)、6.97 (d, 2H)、7.39 (d, 2H)、7.85 (m, 1H)

【0243】

上記で得られた(C1-4)5.6gを酢酸100mlに懸濁溶解させ、室温下でチオシアン酸ナトリウム1.5gを加えた。水冷し内温を20℃以下に維持しながら臭素2.0gを滴下した。

室温で2時間攪拌後、水を100ml加え、得られた固体をろ別、乾燥させて、黒色固体(C1-5)を5.3g得た。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 1.14 (t, 3H)、1.30-1.50 (m, 11H)、1.60 (m, 6H)、1.81 (m, 2H)、2.32 (q, 2H)、4.04 (m, 4H)、5.31 (b r, 2H)、6.95 (d, 2H)、7.66 (s, 1H)、7.78 (d, 2H)

【0244】

上記で得られた(C1-5)4.7gを塩酸6mlと酢酸6mlに添加し、氷冷下、亜硝酸ナトリウム0.72gの水溶液5mlを0℃以下で滴下し、1時間攪拌後に0.52mgのアミド硫酸を添加しジアゾニウム溶液を得た。

N-エチル-N-(2-アクリロイルオキシエチル)アニリン2.2gの10mlメタノール溶液を0℃以下に維持しながら、ジアゾニウム溶液を滴下した。室温まで昇温させ、1時間攪拌後、水を30ml添加し得られた固体をろ別した。カラムにより精製し、黒緑色固体の化合物(二色性物質C1)0.6gを得た。

なお、N-エチル-N-(2-プロピオンオキシ)エチルアニリンは、N-エチルアニリンを原料にして、米国特許第7601849号および公知の方法により合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 1.13 (m, 6H)、1.25-1

10

20

30

40

50

【 0 2 4 5 】

＜光配向層の形成＞

10

【 0 2 4 6 】

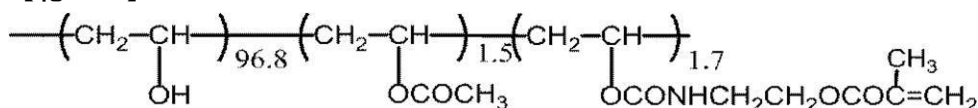
・ 下記変性ポリビニルアルコール	2.00 質量部
・ 水	74.08 質量部
・ メタノール	23.86 質量部
・ 光重合開始剤 (IRGACURE 2959、BASF 社製)	0.06 質量部

20

【 0 2 4 7 】

変性ポリビニルアルコール

【化 6 0】



【 0 2 4 8 】

次いで、PVA膜A上に、下記組成の光配向層用塗布液Pを塗布し、135℃で2分間乾燥した。塗布膜に、偏光紫外線露光装置を用いて直線偏光紫外線（照度4mW、照射量8mJ/cm²）を照射し、光配向層Pを作製した。

30

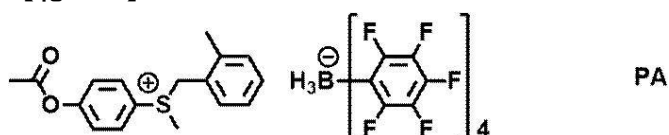
【 0 2 4 9 】

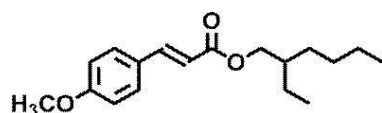
・ 上記光配向性ポリマー P 1	5 . 5 6 質量部
・ 下記低分子化合物 P A	0 . 6 4 質量部
・ 下記低分子化合物 P B	1 . 8 0 質量部
・ 酢酸ブチル	7 3 . 6 0 質量部
・ メチルエチルケトン	1 8 . 4 0 質量部

40

【 0 2 5 0 】

【化 6 1】





PB

【0251】

<液晶層1の形成>

得られた光配向層P上に下記組成の液晶組成物1を#7のワイヤーバーで塗布し、塗布膜を形成した。次いで塗布膜を140℃で40秒間加熱し、塗布膜を室温(23℃)になるまで冷却した。次いで、85℃で10秒間加熱し、再び室温になるまで冷却した。

その後、高圧水銀灯を用いて照度28mW/cm²の照射条件で60秒間照射することにより、光配向層P上に、高分子液晶性化合物L1が水平配向した状態で固定化された液晶層1を形成し、積層体を作製した。

【0252】

液晶組成物1の組成

・ 下記高分子液晶性化合物 L 1	4.677 質量部
・ 下記二色性物質 Y 1	0.200 質量部
・ 下記二色性物質 M 1	0.334 質量部
・ 下記二色性物質 C 1	0.668 質量部
・ 下記界面活性剤 F 1	0.067 質量部
・ 重合開始剤 I 1	
(IRGACURE 819 : BASF 社製)	0.053 質量部
・ テトラヒドロフラン	47.000 質量部
・ シクロペンタノン	47.000 質量部

【0253】

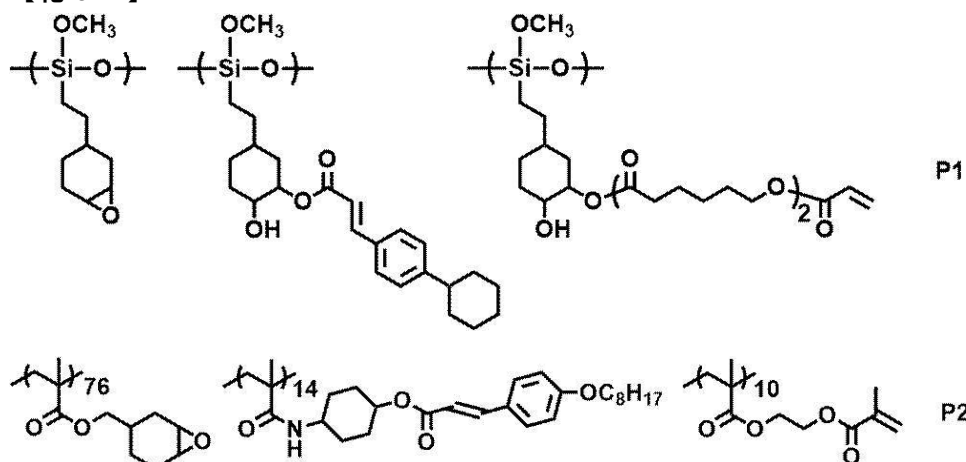
[実施例2～9および比較例1～3]

光配向性ポリマー、液晶性化合物、二色性物質などを下記表1に示す化合物に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、積層体を作製した。

なお、下記表1に示す各化合物の構造式は、以下の通りである。また、界面活性剤F1～F4およびH1～H3において、式中の括弧内の数値は、各繰り返し単位を形成するモノマーの仕込み質量比である。

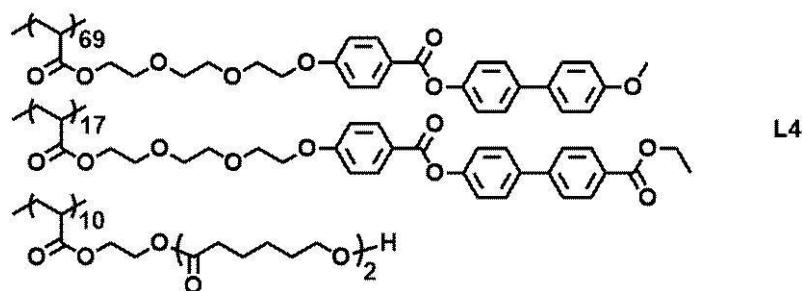
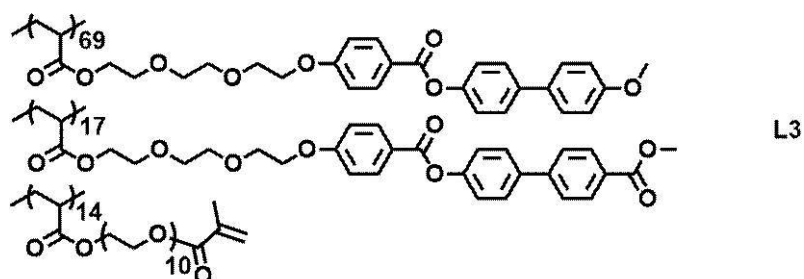
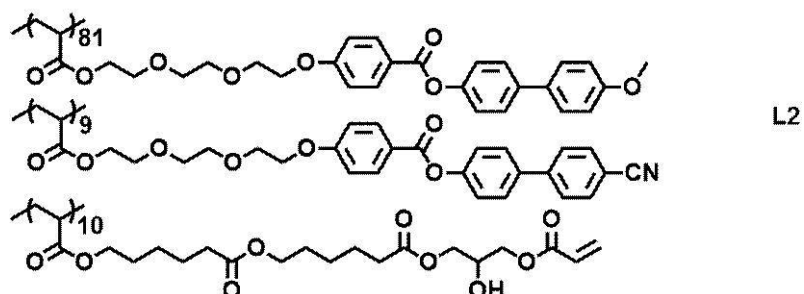
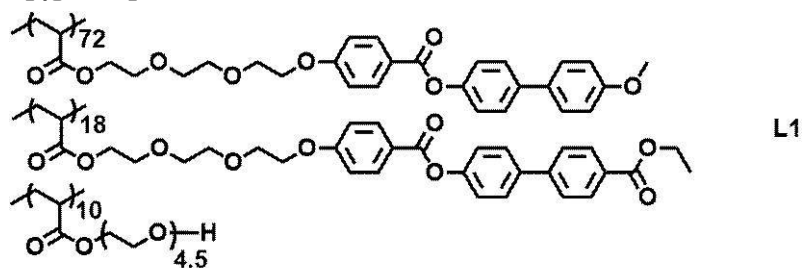
【0254】

【化62】



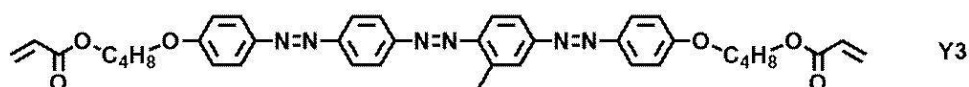
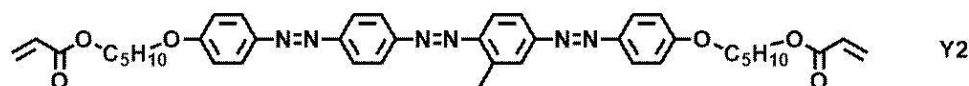
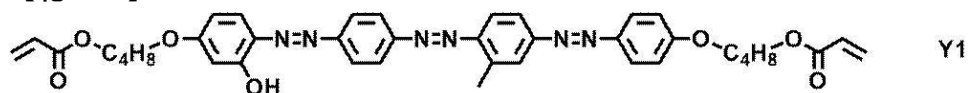
【0255】

【化 6 3】



【 0 2 5 6】

【化 6 4】



【 0 2 5 7】

10

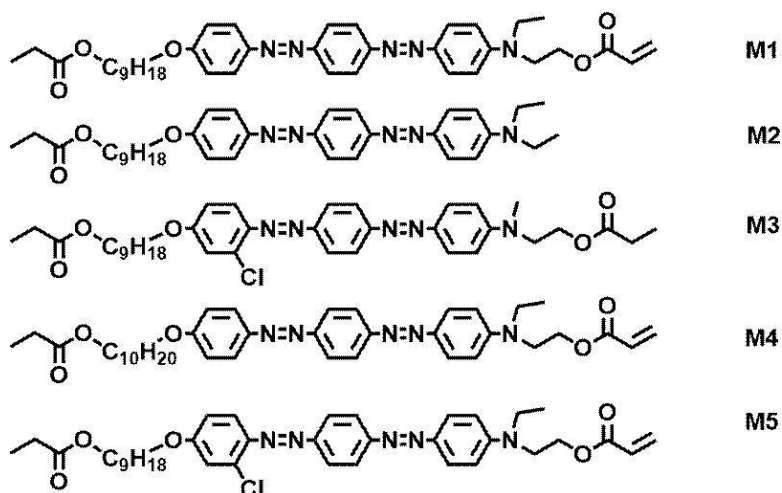
20

30

40

50

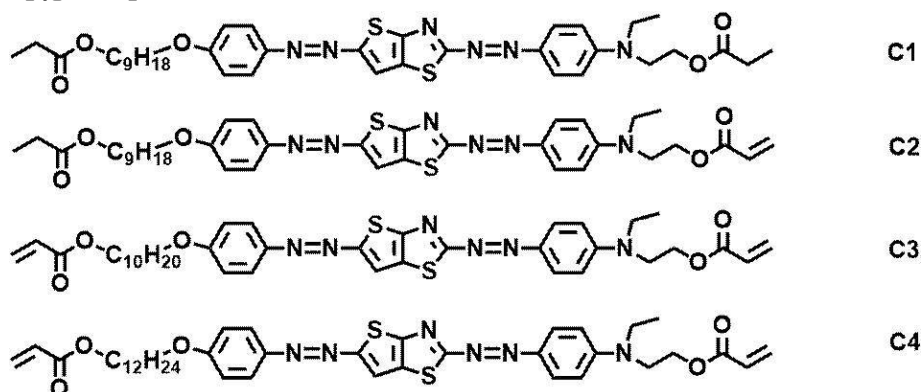
【化 6 5】



10

【 0 2 5 8】

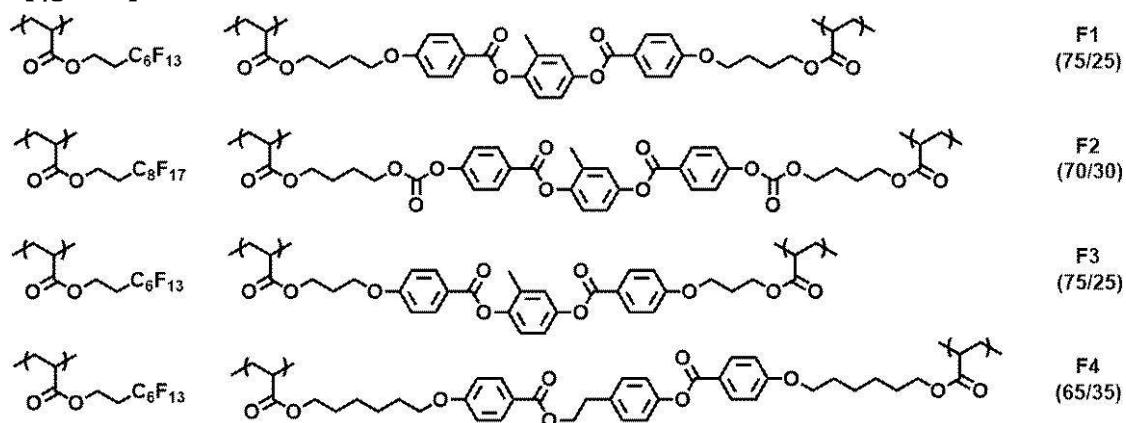
【化 6 6】



20

【 0 2 5 9】

【化 6 7】



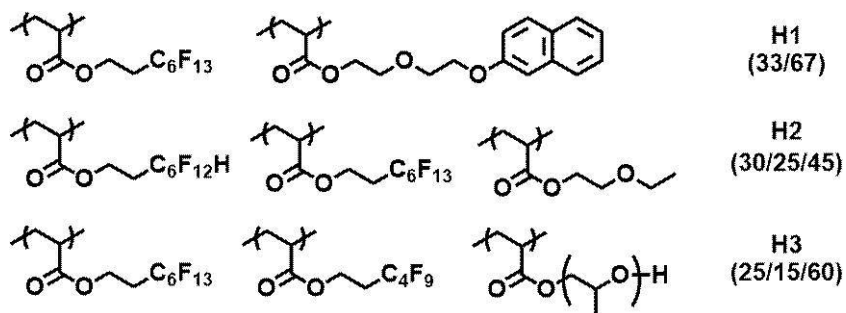
30

40

【 0 2 6 0】

50

【化 6 8】



10

【 0 2 6 1】

< 配向欠陥 >

作製した各積層体の液晶層の表面を目視で観察し、面状（配向欠陥）を目視にて観察した。また、積層体を 2.5 cm × 2.5 cm の大きさに打ち抜き、配向欠陥の個数を数え、以下の評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

- A：部分的に配向欠陥が存在し、その個数が 5 個未満。
 B：全面に配向欠陥が存在し、その個数が 5 個以上 10 個未満。
 C：全面に配向欠陥が存在し、その個数が 100 個以上。

【 0 2 6 2】

20

30

40

50

【表 1】

表 1	光配向性 ポリマー	液晶性化合物		第1の 二色性物質		第2の 二色性物質		第3の 二色性物質		界面活性剤		重合開始剤		トポロジ コラン	シクロヘ ンタリン	配向 欠陥
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			
実施例1	P1	L1	4.677	Y1	0.200	M1	0.334	C1	0.668	F1	0.067	I1	0.053	47.000	47.000	A
実施例2	P2	L2	4.668	Y2	0.207	M2	0.292	C1	0.719	F2	0.064	I1	0.051	47.000	47.000	A
実施例3	P2	L3	4.622	Y1	0.195	M3	0.326	C2	0.742	F1	0.062	I1	0.053	47.000	47.000	A
実施例4	P1	L4	4.507	Y3	0.392	M4	0.255	C3	0.725	F3	0.067	I1	0.054	47.000	47.000	A
実施例5	P1	L1	4.666	Y1	0.324	M5	0.227	C4	0.667	F4	0.065	I1	0.051	47.000	47.000	A
実施例6	P2	L3	4.566	Y2	0.267	M1	0.267	C1	0.783	F2	0.063	I1	0.053	47.000	47.000	A
実施例7	P2	L2	4.717	Y3	0.170	M3	0.272	C2	0.726	F1	0.062	I1	0.052	47.000	47.000	A
実施例8	P2	L4	5.862	—	0.000	—	0.000	—	0.000	F1	0.073	I1	0.065	47.000	47.000	B
実施例9	P2	L3	5.862	—	0.000	—	0.000	—	0.000	F2	0.072	I1	0.065	47.000	47.000	B
比較例1	P2	L3	4.774	Y3	0.184	M1	0.254	C1	0.679	H1	0.061	I1	0.049	47.000	47.000	C
比較例2	P1	L2	4.854	Y1	0.178	M2	0.614	C2	0.246	H2	0.057	I1	0.052	47.000	47.000	C
比較例3	P1	L1	4.643	Y2	0.187	M3	0.784	C1	0.271	H3	0.061	I1	0.054	47.000	47.000	C

【0263】

上記表1に示す結果から、メソゲン基を含む繰り返し単位を有していない共重合体を界面活性剤として用いた場合には、光配向層上に設けられる液晶層に配向欠陥が多く確認できた（比較例1～3）。

これに対し、フッ化アルキル基を含む繰り返し単位と、メソゲン基を含む繰り返し単位とを有する共重合体を界面活性剤として用いた場合には、光配向層上に設けられる液晶層の配向欠陥が抑制されることが分かった（実施例1～9）。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2005/116165 (WO, A1)
 国際公開第2018/199096 (WO, A1)
 特開2014-074729 (JP, A)
 特開2016-194693 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| G02B | 5/30 |
| G02F | 1/1337 |
| G02F | 1/13363 |