

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 8 月 17 日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/138509 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 19/38 (2006.01) *C08L 37/00* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08F 224/00 (2006.01) *G02F 1/13363* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004330
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 7 日(07.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-023351 2016 年 2 月 10 日(10.02.2016) JP
特願 2016-223977 2016 年 11 月 17 日(17.11.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 櫻葉汀 ダニエルアントニオ(SAHADE Daniel Antonio); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座

二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

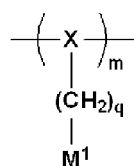
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

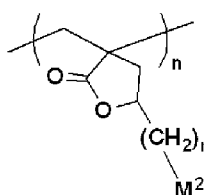
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LIQUID-CRYSTAL COMPOSITION AND HORIZONTAL-ALIGNMENT SINGLE-LAYER FILM FORMED BY COATING FLUID APPLICATION

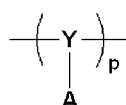
(54) 発明の名称: 液晶組成物、及び単層塗布型水平配向フィルム



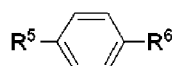
[1a]



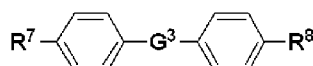
[1b]



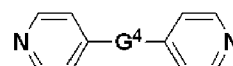
[1c]



[7a]



[7b]



[7c]

(57) Abstract: Provided is a liquid-crystal composition which comprises (A) a polymer comprising repeating units represented by the following formulae [1a], [1b], and [1c], (B) a compound represented by the following formula [7a], [7b], or [7c] and showing no liquid crystallinity, and (C) an organic solvent.

(57) 要約: (A) 下記式 [1 a]、[1 b] 及び [1 c] で表される繰り返し単位を含む重合体、(B) 下記式 [7 a]、[7 b] 又は [7 c] で表される液晶性を示さない化合物、及び (C) 有機溶媒を含む液晶組成物を提供する。



WO 2017/138509 A1

明 細 書

発明の名称：液晶組成物、及び単層塗布型水平配向フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、液晶組成物、及び単層塗布型水平配向フィルムに関する。詳しくは、表示装置や記録材料等の用途に好適な光学特性を有し、特に、液晶ディスプレイ用の偏光板及び位相差板等の光学補償フィルム作製に好適に利用できる液晶組成物、及び該組成物から得られる単層塗布型水平配向フィルムに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置の表示品位の向上や軽量化等の要求から、偏光板や位相差板等の光学補償フィルムとして、内部の分子配向構造が制御された高分子フィルムの要求が高まっている。この要求に応えるべく、重合性液晶化合物が有する光学異方性を利用したフィルムの開発がなされている。ここで用いられる重合性液晶化合物は、一般に、重合性基と液晶構造部位（スペーサ部とメソゲン部とを有する構造部位）とを有する液晶化合物であり、この重合性基としてアクリル基が広く用いられている。

[0003] このような重合性液晶化合物は、一般的に、紫外線等の放射線を照射して重合する方法で重合体（フィルム）とされる。例えば、アクリル基を有する特定の重合性液晶化合物を支持体間に担持し、この化合物を液晶状態に保持しつつ放射線を照射して重合体を得る方法（特許文献1）や、アクリル基を有する2種類の重合性液晶化合物の混合物又はこの混合物にカイラル液晶を混合した組成物に光重合開始剤を添加し、紫外線を照射して重合体を得る方法（特許文献2）が知られている。

[0004] また、液晶配向膜を必要としない重合性液晶化合物や重合体を用いた配向フィルム（特許文献3、4）、又は光架橋部位を含有した重合体を用いた配向フィルム（特許文献5、6）等、様々な単層塗布型配向フィルムが報告されてきた。

[0005] 本発明者らは、簡単なプロセスによって高い屈折率異方性 (Δn) を有する単層塗布型水平配向フィルム作製を可能とするための材料を報告している（特許文献7）。しかし、更に高い屈折率異方性 (Δn) を有するフィルムが求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭62-70407号公報
特許文献2：特開平9-208957号公報
特許文献3：欧州特許出願公開第1090325号明細書
特許文献4：国際公開第2008/031243号
特許文献5：特開2008-164925号公報
特許文献6：特開平11-189665号公報
特許文献7：国際公開第2013/133078号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記問題に鑑みなされたものであり、より高い屈折率異方性 (Δn) を有する単層塗布型水平配向フィルム作製を可能とする液晶組成物、及び該液晶組成物から得られる単層塗布型水平配向フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、 γ -ブチロラクトン骨格を主鎖に含有するとともに、ラクトン環の γ 位から延びる側鎖上にケイ皮酸エステル構造を有する重合体、所定の液晶性を示さない化合物、及び有機溶媒を含む組成物から得られるフィルムが、低温処理が可能であり、これによってより高い屈折率異方性 (Δn) を有する水平配向フィルムが得られることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、下記液晶組成物、及び単層塗布型水平配向フィルム

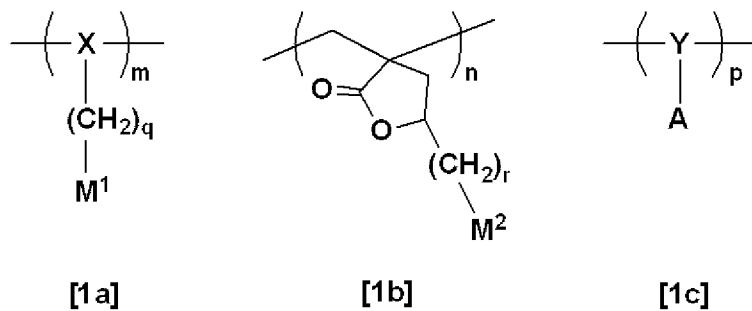
を提供する。

1. (A) 下記式 [1 a]、[1 b] 及び [1 c] で表される繰り返し単位を含む重合体、

(B) 下記式 [7 a]、[7 b] 又は [7 c] で表される液晶性を示さない化合物、及び

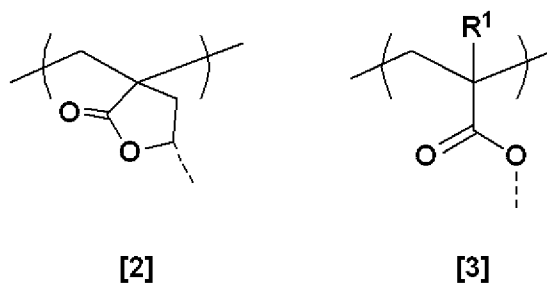
(C) 有機溶媒を含む液晶組成物。

[化1]



[式中、X及びYは、それぞれ独立に、下記式 [2] 又は [3] で表される基であり、

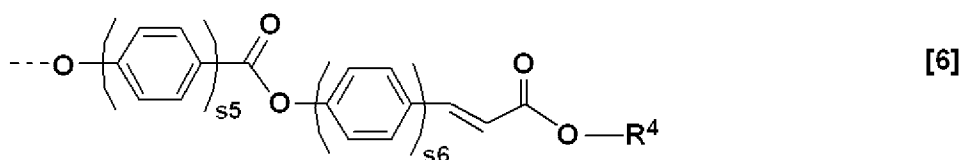
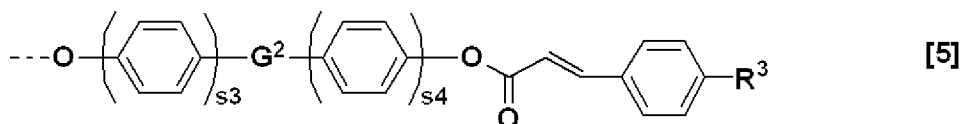
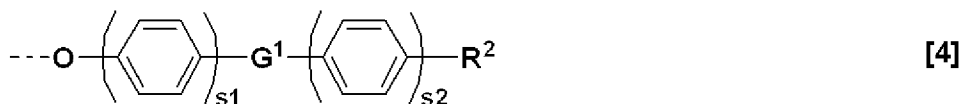
[化2]



(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、破線は、結合手である。)

M¹は、下記式 [4] で表される基であり、M²は、下記式 [5] 又は [6] で表される基であり、

[化3]



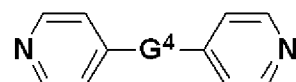
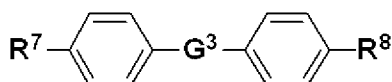
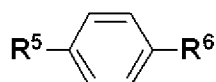
(式中、 $s1$ 、 $s2$ 、 $s3$ 、 $s4$ 、 $s5$ 及び $s6$ は、それぞれ独立に、1又は2であり、 G^1 及び G^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基であり、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基であり、破線は結合手である。)

Aは、炭素数2～15の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、

m 、 n 及び p は、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 \leq p \leq 0.5$ 、かつ、 $m + n + p \leq 1$ を満たす数であり、

q 及び r は、それぞれ独立に、2～9の整数である。]

[化4]



(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 又は $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ であり、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 又は $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ であり、 G^3 は、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ であり、 G^4 は、単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。)

2. 1の液晶組成物を用いて作製された単層塗布型水平配向フィルム。
3. 2の単層塗布型水平配向フィルムを備える光学部材。
4. 1の液晶組成物を基板に塗布する工程、偏光を照射する工程、及びポストバークをする工程を含む、単層塗布型水平配向フィルムの製造方法。
5. 前記偏光が、直線偏光紫外線である4の単層塗布型水平配向フィルムの製造方法。

発明の効果

- [0010] 本発明の液晶組成物を塗布し、室温にて直線偏光を照射し、低温でのポストバークを行うプロセスにより、高い Δn を示す単層塗布型水平配向フィルムを作製することが可能である。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]比較例1及び実施例1～5で得られた各フィルムのリタレーション値角度依存性を示す図である。
- [図2]比較例1及び実施例6～9で得られた各フィルムのリタレーション値角度依存性を示す図である。
- [図3]比較例2～3及び実施例10～11で得られた各フィルムのリタレーション値角度依存性を示す図である。

発明を実施するための形態

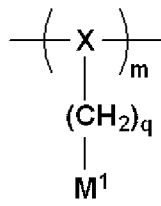
- [0012] [液晶組成物]

本発明の液晶組成物は、(A)所定の重合体、(B)所定の液晶性を示さない化合物、及び(C)有機溶媒を含むものである。

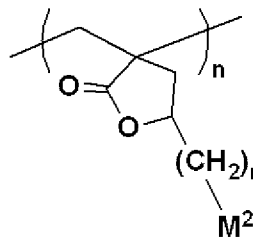
- [0013] [(A)重合体]

(A)成分の重合体は、下記式[1a]及び[1b]で表される繰り返し単位を含み、必要に応じて、更に下記式[1c]で表される繰り返し単位を含むものである。

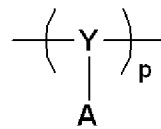
[化5]



[1a]



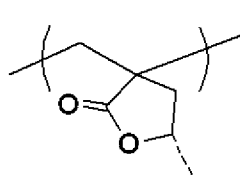
[1b]



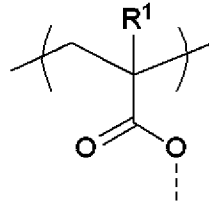
[1c]

[0014] 式 [1 a] 及び [1 c] 中、X 及び Y は、それぞれ独立に、下記式 [2] 又は [3] で表される基である。

[化6]



[2]

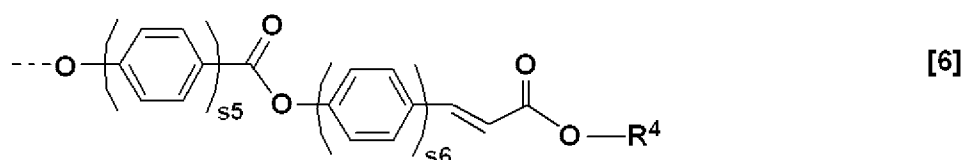
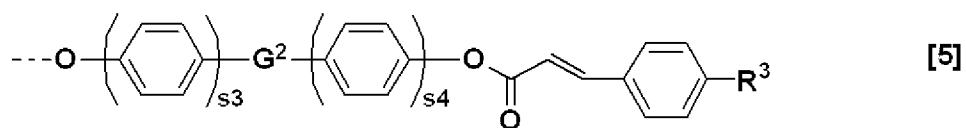
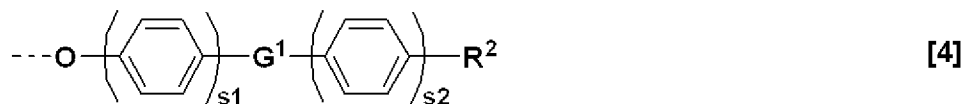


[3]

[0015] 式 [3] 中、R¹は、水素原子又はメチル基である。破線は、結合手である（以下同じ）。これらのうち、X 及び Y としては、ともに式 [3] で表される基が好ましい。

[0016] 式 [1 a] 中、M¹は、下記式 [4] で表される基である。式 [1 b] 中、M²は、下記式 [5] 又は [6] で表される基である。

[化7]



[0017] 式 [4] ~ [6] 中、 s_1 、 s_2 、 s_3 、 s_4 、 s_5 及び s_6 は、それぞれ独立に、1 又は 2 であり、 G^1 及び G^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ である。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、又は炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基である。 R^4 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基である。

[0018] 前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、本発明においては、フッ素原子が好ましい。

[0019] R^2 及び R^3 で表されるアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、本発明においては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルキル基が好ましい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が更に好ましく、特にメチル基、エチル基等が好ましい。 R^4 で表されるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれでもよいが、本発明においては、炭素数 1 ~ 3 の直鎖状アルキル基が好ましい。

[0020] 前記アルコキシ基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、本発明においては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルコキシ基が好ましい。前記アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 s -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基が更に好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基等が好ましい。なお、前記アルキル基及びアルコキシ基において、その水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0021] R^2 又は R^3 としてより好ましくは、水素原子、フッ素原子、シアノ基、メチ

ル基、メトキシ基である。R⁴としては、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0022] G¹としては、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ が好ましく、G²としては、単結合が好ましい。

[0023] 式 [1 c] 中、Aは、直鎖状又は分岐状の炭素数2～15のアルキル基である。前記アルキル基として具体的には、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1,1-ジメチル-*n*-プロピル基、1,2-ジメチル-*n*-プロピル基、2,2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1,1-ジメチル-*n*-ブチル基、1,2-ジメチル-*n*-ブチル基、1,3-ジメチル-*n*-ブチル基、2,2-ジメチル-*n*-ブチル基、2,3-ジメチル-*n*-ブチル基、3,3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘプチル基、1-メチル-*n*-ヘキシル基、2-メチル-*n*-ヘキシル基、3-メチル-*n*-ヘキシル基、1,1-ジメチル-*n*-ペンチル基、1,2-ジメチル-*n*-ペンチル基、1,3-ジメチル-*n*-ペンチル基、2,2-ジメチル-*n*-ペンチル基、2,3-ジメチル-*n*-ペンチル基、3,3-ジメチル-*n*-ペンチル基、1-エチル-*n*-ペンチル基、2-エチル-*n*-ペンチル基、3-エチル-*n*-ペンチル基、1-メチル-1-エチル-*n*-ブチル基、1-メチル-2-エチル-*n*-ブチル基、1-エチル-2-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-2-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-3-メチル-*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、1-メチル-*n*-ヘプチル基、2-メチル-*n*-ヘプチル基、3-メチル-*n*-ヘプチル基、1,1-ジ

メチル- n -ヘキシル基、1,2-ジメチル- n -ヘキシル基、1,3-ジメチル- n -ヘキシル基、2,2-ジメチル- n -ヘキシル基、2,3-ジメチル- n -ヘキシル基、3,3-ジメチル- n -ヘキシル基、1-エチル- n -ヘキシル基、2-エチル- n -ヘキシル基、3-エチル- n -ヘキシル基、1-メチル-1-エチル- n -ペンチル基、1-メチル-2-エチル- n -ペンチル基、1-メチル-3-エチル- n -ペンチル基、2-メチル-2-エチル- n -ペンチル基、2-メチル-3-エチル- n -ペンチル基、3-メチル-3-エチル- n -ペンチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基等が挙げられる。

[0024] これらのうち、得られる重合体の有機溶媒に対する溶解性等を考慮すると、炭素数4~15、特に4~12のアルキル基が好ましく、 n -ブチル基、2-エチル- n -ヘキシル基、 n -ドデシル基等がより好ましい。

[0025] 式[1a]~[1c]中、 m 、 n 及び p は、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 \leq p \leq 0.5$ 、かつ、 $m + n + p \leq 1$ を満たす数である。 Δn の向上や重合体の溶解性の向上等の点から、 m 、 n 及び p は、それぞれ $0.2 \leq m \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq n \leq 0.8$ 、 $0 \leq p \leq 0.4$ を満たす数であることが好ましく、 $0.2 \leq m \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq n \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq p \leq 0.3$ を満たす数であることが更に好ましい。ただし、 M^2 が式[6]で表される基の場合、 $p = 0$ であって、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、かつ、 $m + n \leq 1$ を満たすことが好ましく、 $0.2 \leq m \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq n \leq 0.8$ を満たすことがより好ましく、 $0.5 \leq m \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq n \leq 0.5$ を満たすことが更に好ましい。

[0026] また、式[1a]及び[1b]中、 q 及び r は、それぞれ独立に、2~9の整数であるが、3~6が好ましく、特に q としては5又は6がより好ましい。

[0027] (A)成分の重合体は、重量平均分子量(M_w)が3,000~200,000であることが好ましく、4,000~150,000であることがより好ましく、5,000~100,000であることが更に好ましい。 M_w が20

0,000を超えると、溶剤に対する溶解性が低下しハンドリング性が低下する場合があります、Mwが3,000未満であると、熱硬化時に硬化不足になり溶剤耐性及び耐熱性が低下する場合があります。なお、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算測定値である。

[0028] また、（A）成分の重合体は、本発明の効果を損なわない限り、式〔1a〕～〔1c〕以外の他の繰り返し単位を含んでもよい。前記他の繰り返し単位を与える重合性化合物としては、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、スチレン化合物等が挙げられる。

[0029] 他の繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位100モル%中、0～10モル%が好ましい。他の繰り返し単位の含有率が大きすぎると、前記重合体の特性、例えば液晶性等の特性が低下する場合があります。

[0030] （A）成分の重合体が前記他の繰り返し単位を含む場合、その合成方法としては、前記重合の際に、前記他の繰り返し単位を与える重合性化合物を共存させて重合すればよい。

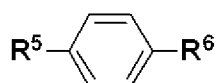
[0031] なお、（A）成分の重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。また、前記重合体は、1種単独でも、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0032] （A）成分の重合体を合成する方法としては、例えば、国際公開第2013/133078号や国際公開第2015/025794号に記載の方法が挙げられるが、これらに限定されない。

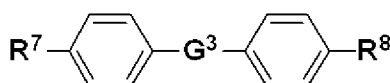
[0033] 〔（B）液晶性を示さない化合物〕

（B）成分である液晶性を示さない化合物は、下記式〔7a〕、〔7b〕又は〔7c〕で表されるものである。

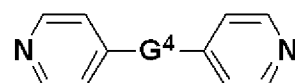
〔化8〕



〔7a〕



〔7b〕



〔7c〕

[0034] 式 [7 a] 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-C(=O)OH$ 、 $-C(=O)OCH_3$ 、 $-C(=O)OCH_2CH_3$ 又は $-OC(=O)CH_3$ である。これらのうち、 $-C(=O)OCH_3$ 又は $-C(=O)OCH_2CH_3$ が好ましく、 $-C(=O)OCH_2CH_3$ がより好ましい。

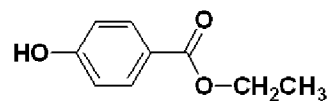
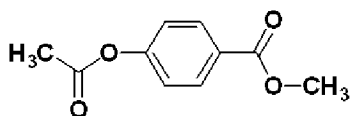
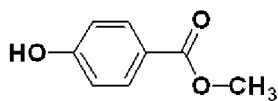
[0035] 式 [7 b] 中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-C(=O)OH$ 、 $-C(=O)OCH_3$ 、 $-C(=O)OCH_2CH_3$ 又は $-OC(=O)CH_3$ である。これらのうち、 $-C(=O)OCH_3$ 又は $-C(=O)OCH_2CH_3$ が好ましく、 $-C(=O)OCH_2CH_3$ がより好ましい。

[0036] 式 [7 b] 中、 G^3 は、単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-O-C(=O)-$ である。これらのうち、単結合又は $-C(=O)-O-$ が好ましく、単結合がより好ましい。

[0037] 式 [7 c] 中、 G^4 は、単結合、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2CH_2-$ である。これらのうち、単結合又は $-CH=CH-$ が好ましく、単結合がより好ましい。

[0038] 式 [7 a] で表される化合物としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

[化9]



[0039] 式 [7 b] で表される化合物としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

(C) 成分の有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の極性溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシエステル類；エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のジグリコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のジグリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類；シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0044] これらの中でも、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等が好ましい。有機溶媒の使用量は、組成物中、60～95質量％程度とすることが好適である。

[0045] [その他の成分]

本発明の組成物には、基板との親和性を向上させる目的で、界面活性剤を

添加してもよい。界面活性剤としては、特に限定されず、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等が挙げられるが、基板との親和性改善効果の高いフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0046] フッ素系界面活性剤の具体例としては（以下、商品名）、エフトップ（登録商標）EF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファック（登録商標）F171、F173、R-30、R-30N（DIC（株）製）、フロラード（登録商標）FC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード（登録商標）AG710、サーフロン（登録商標）S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、界面活性剤は、1種単独でも複数種を組み合わせることもでき、その添加量は、重合体100質量部に対して5質量部以下が好ましい。

[0047] 更に、本発明の組成物には、基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を添加してもよい。密着促進剤としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(N-ピペリジニル)プロピルトリメトキシシラン等のシラン類；ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプト

イミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物；1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素化合物；チオ尿素化合物等が挙げられる。

[0048] 密着促進剤は、1種単独でも2種以上を組み合わせることもでき、その添加量は、重合体100質量部に対して1質量部以下が好ましい。

[0049] [単層塗布型水平配向フィルム]

本発明の組成物を基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、金属、例えば、アルミニウム、モリブデン、クロム等が被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ITO基板等）やフィルム（例えば、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、アクリルフィルム等の樹脂フィルム）等の上に、バーコート、スピンコート、フローコート、ロールコート、スリットコート、スリットコートに続いたスピンコート、インクジェット法、印刷法等の方法によって塗布して塗膜を形成し、その後、ホットプレート又はオープン等で加熱乾燥することにより、フィルムを形成することができる。

[0050] 加熱乾燥の条件としては、例えば、50～100℃、0.1～60分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度及び加熱時間が採用される。前記加熱温度及び加熱時間は、好ましくは50～80℃、0.1～2分間である。

[0051] このようにして形成されたフィルムは、直線偏光照射を行い、ポストベークを行うことにより、単層塗布型水平配向フィルムが得られる。直線偏光の照射方法としては、通常150～450nmの波長の紫外線乃至は可視光線が用いられ、室温又は加熱した状態で、直線偏光を照射することによって行われる。

[0052] また、ポストベークは、ホットプレート又はオープン等で加熱すればよく、その温度及び時間は、好ましくは90～150℃、2～20分間であり、より好ましくは95～120℃、5～20分間である。

[0053] 本発明の単層塗布型水平配向フィルムの膜厚は、使用する基板の段差や光

学的、電氣的性質を考慮し適宜選択することができ、例えば、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ が好適である。

[0054] このようにして得られた本発明の単層塗布型水平配向フィルムは、表示装置や記録材料等の用途に好適な光学特性を有する材料であり、特に、液晶ディスプレイ用の偏光板及び位相差板等の光学補償フィルムとして好適である。

実施例

[0055] 以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定されない。なお、実施例における各物性の測定方法及び測定条件は、以下のとおりである。

[NMR]

化合物を重水素化クロロホルム (CDCl_3) に溶解し、核磁気共鳴装置 (300MHz 、ジオール社製) を用いて $^1\text{H-NMR}$ を測定した。

[平均分子量測定]

昭和電工(株)製 Shodex GPC-101 (溶媒: テトラヒドロフラン (THF)、検量線: 標準ポリスチレン) を用いて、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) を測定した。

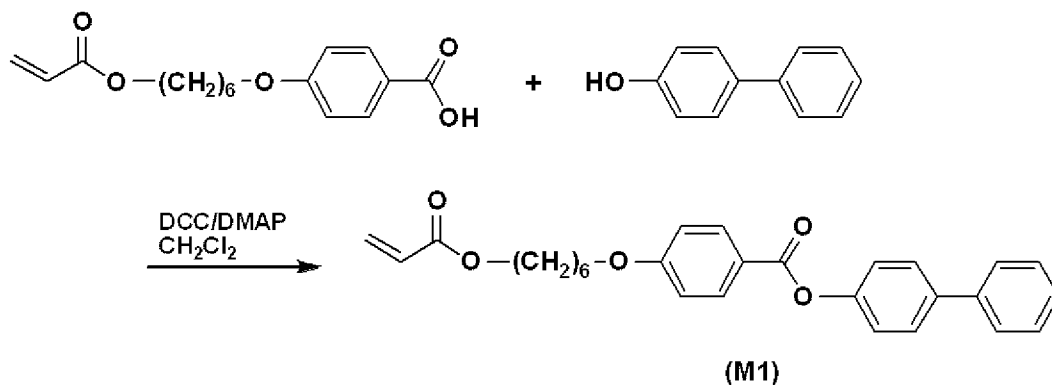
[フィルムのリタデーション値]

リタデーション測定装置 (RETS-100、大塚電子(株)製) を用いて波長 550nm のリタデーション値角度依存性を測定した。

[0056] [1] 化合物の合成

[合成例1] 重合性化合物 (M1) の合成

[化12]



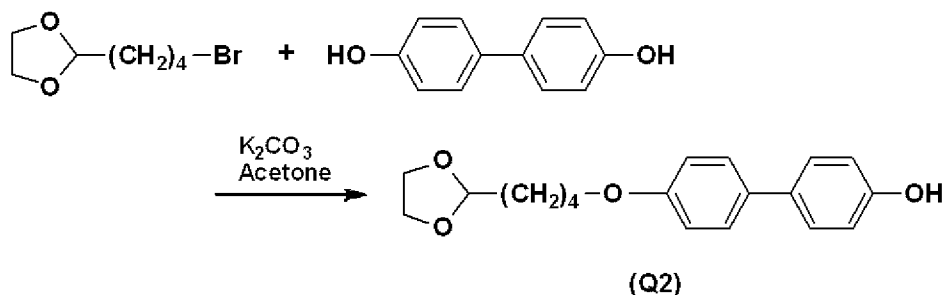
[0057] 4-(6-アクリロイルオキシ-1-ヘキシルオキシ)安息香酸 (SYNTHON C chemicals社製) 29.2 g (100 mmol)、4-ヒドロキシビフェニル 17.0 g (100 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 0.6 g、及び少量のジブチルヒドロキシルエン (BHT) を室温にて攪拌下、塩化メチレン 200 mL に懸濁させ、それに塩化メチレン 100 mL に N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 24.0 g (116 mmol) を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出した DCC ウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 mol/L 塩酸 150 mL、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 150 mL、飽和食塩水 150 mL にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性化合物 (M1) 39.6 g を得た (収率 89%)。NMR の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.57(m, 4H), 1.70(m, 2H), 1.86(m, 2H), 4.00(m, 2H), 4.19(m, 2H), 5.82(m, 1H), 6.12(m, 1H), 6.39(m, 1H), 6.97(d, 2H), 7.29(m, 2H), 7.36(m, 1H), 7.47(m, 2H), 7.62(m, 4H), 8.18(m, 2H)

[0058] [合成例 2] 重合性化合物 (M2) の合成

(1) 中間体化合物 (Q2) の合成

[化13]

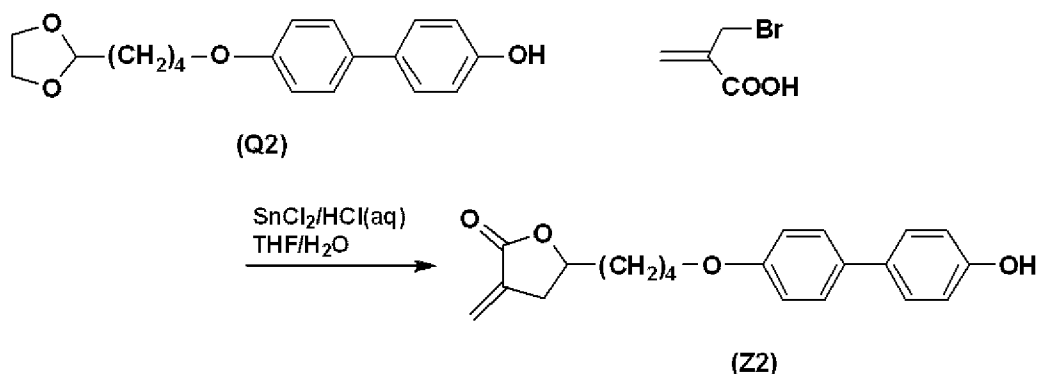


[0059] 冷却管付き500 mLナスフラスコに、ビフェノール18.6 g (100 mmol)、2-(4-ブロモ-1-ブチル)-1,3-ジオキソラン10.0 g (48 mmol)、炭酸カリウム13.8 g (100 mmol)、及びアセトン200 mLを加えて混合物とし、64℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を純水500 mLに注ぎ、白色の固体を得た。この固体をメタノールと混合し、ろ過を行い、溶媒を留去したところ、白色の固体を得た。次に、この固体をクロロホルムと混合し、ろ過を行い、溶媒を留去して、白色の固体7.2 gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物(Q2)であることが確認された(収率48%)。

¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.62(m, 2H), 1.76(m, 2H), 1.87(m, 2H), 3.85(m, 2H), 4.00(m, 4H), 4.90(m, 1H), 6.87(m, 4H), 7.42(m, 4H)

[0060] (2) 中間体化合物(Z2)の合成

[化14]



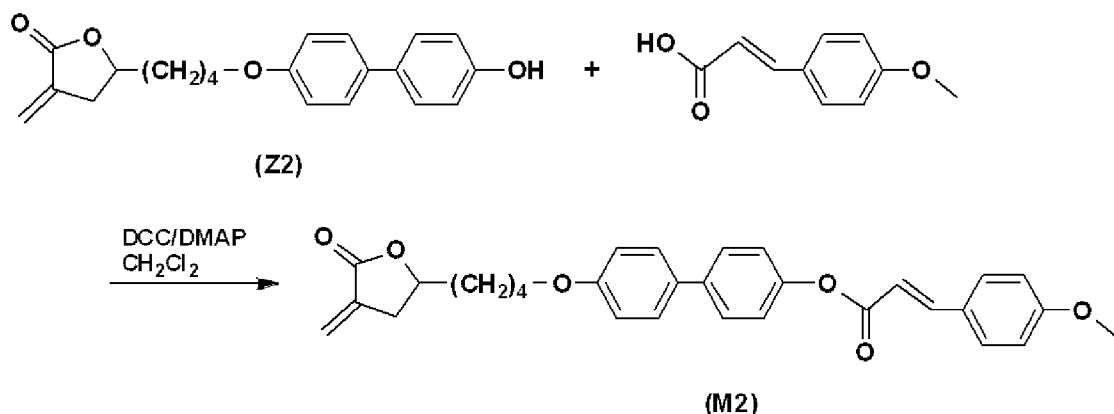
[0061] 次に、冷却管付き300 mLナスフラスコに、中間体化合物(Q2)7.2 g (23 mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸4.1 g (25 mmol)

)、THF 60 mL、塩化スズ(II) 4.7 g (25 mmol)、及び10質量%塩酸 19 mLを加えて混合物とし、70℃で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を純水 200 mLに注ぎ、白色固体 6.1 gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物(Z2)であることが確認された(収率78%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.60–1.95(m, 6H), 2.64(m, 1H), 3.11(s, 1H), 4.02(t, 2H), 4.60(m, 1H), 4.82(s, 1H), 5.64(s, 1H), 6.24(s, 1H), 6.88(d, 2H), 6.94(d, 2H), 7.44(m, 4H)

[0062] (3) 重合性化合物(M2)の合成

[化15]



[0063] 中間体化合物(Z2) 3.4 g (10 mmol)、4-メトキシシネイ皮酸 1.8 g (10 mmol)、DMAP 0.08 g、及び少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン 30 mLに懸濁させ、それに塩化メチレン 15 mLにDCC 2.6 g (13 mmol)を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 mol/L塩酸 50 mL、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL、飽和食塩水 50 mLにて順次2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性化合物(M2) 4.3 gを得た(収率86%)。NMRの測定結果を以下に示す。

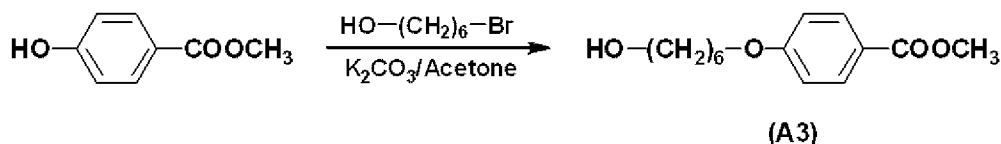
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.60–1.90(m, 6H), 2.63(m, 1H), 3.09(m, 1H), 3.87(s, 3H), 4.03(m, 2H), 4.57(m, 1H), 5.64(m, 1H), 6.24(d, 1H), 6.54(d, 1H),

6.95(m, 4H), 7.26(m, 2H), 7.44(m, 2H), 7.57(m, 4H), 7.86(d, 1H)

[0064] [合成例3] 重合性化合物 (M3) の合成

(1) 中間体化合物 (A3) の合成

[化16]

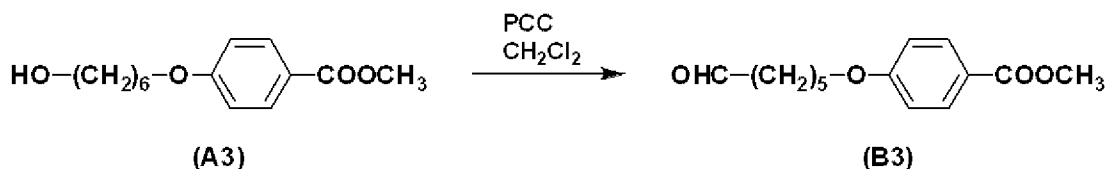


[0065] 冷却管付き200mLナスフラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸メチル7.61g (50.0mmol)、6-ブロモ-1-ヘキサノール9.1g (50.0mmol)、炭酸カリウム13.8g (100mmol)、及びアセトン70mLを加えて混合物とし、温度64℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（カラム：シリカゲル60、0.063-0.200mm、メルク社製、溶出液：ヘキサン／酢酸エチル=1／1）により精製した。得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体11.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物 (A3) であることが確認された（収率90%）。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 1.3-1.7(m, 8H), 3.67(m, 2H), 3.88(s, 3H), 4.03(t, 2H), 6.91(d, 2H), 7.99(d, 2H).

[0066] (2) 中間体化合物 (B3) の合成

[化17]



[0067] 次に、冷却管付き100mL三口フラスコに、ピリジニウムクロクロマート2.2g (10.0mmol)、及び塩化メチレン15.0mLを入れて攪拌混合した状態で、中間体化合物 (A3) 2.5g (10.0mmol) を塩

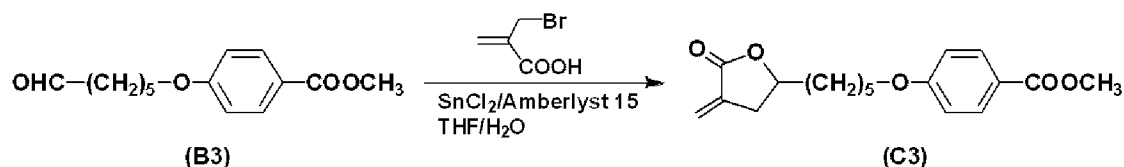
化メチレン 15.0 mL に溶解した溶液を滴下し、室温で 6 時間更に攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル 90 mL を加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去して、濃緑色の湿潤な固体を得た。

この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（カラム：シリカゲル 60、0.063–0.200 mm、メルク社製、溶出液：ヘキサン／酢酸エチル = 2／1）で精製した。得られた溶液の溶媒を留去して、無色の固体 1.3 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色の固体が、中間体化合物（B3）であることが確認された（収率 50 %）。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.3–1.8 (m, 6H), 2.49 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.99 (t, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 9.78 (s, 1H).

[0068] (3) 中間体化合物（C3）の合成

[化18]



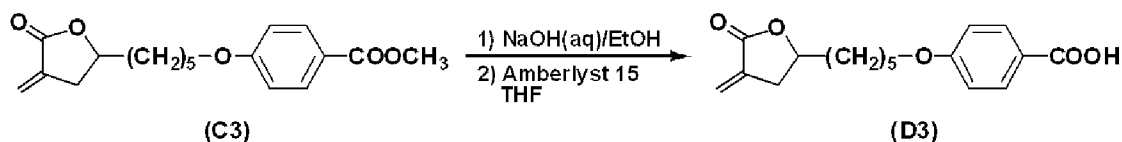
[0069] 次に、冷却管付き 50 mL ナスフラスコに、中間体化合物（B3）1.25 g（5.0 mmol）、2-（ブロモメチル）アクリル酸 0.83 g（5.0 mmol）、Amberlyst（登録商標）15（ロームエンドハース社製）0.8 g、THF 8.0 mL、塩化スズ(II) 0.95 g（5.0 mmol）、及び純水 2.0 mL を加えて混合物とし、温度 70 °C で 5 時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して純水 40 mL と混合し、そこにジエチルエーテル 50 mL を加えて抽出した。抽出は 3 回行った。

抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、無色固体 1.5 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色固体が、中間体化合物（C3）であることが確認された（収率 94 %）。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.3–1.8(m, 8H), 2.62(m, 1H), 3.04(s, 1H), 3.81(s, 3H), 4.05(t, 2H), 4.54(m, 1H), 5.70(s, 1H), 6.01(s, 1H), 7.03(d, 2H), 7.89(d, 2H).

[0070] (4) 中間体化合物 (D3) の合成

[化19]



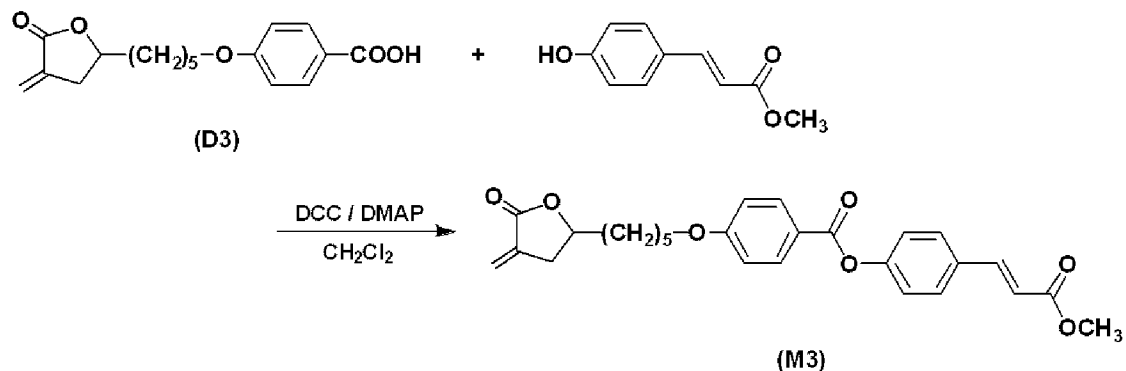
[0071] 冷却管付き100 mLナスフラスコに、エタノール35 mL、中間体化合物 (C3) 1.5 g (4.7 mmol)、及び10質量%水酸化ナトリウム水溶液5 mLを加えて混合物とし、温度85℃で3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、500 mLのビーカーに水300 mLと反応液とを加えて、30分間室温で攪拌した後、10質量%塩酸5 mLを滴下した後、ろ過して白色固体1.3 gを得た。

次に、冷却管付き50 mLナスフラスコに、得られた白色固体1.1 g、Amberlyst (登録商標) 15 (ロームエンドハース社) 1.0 g、及びTHF 20.0 mLを加えて混合物とし、温度70℃で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し黄色固体を得た。この黄色固体を再結晶 (ヘキサン/酢酸エチル=1/1) で精製した後、白色固体0.9 gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物 (D3) であることが確認された (収率71%)。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.2–1.8(m, 8H), 2.60(m, 1H), 3.09(m, 1H), 4.04(m, 2H), 4.55(m, 1H), 5.69(s, 1H), 6.02(s, 1H), 6.99(d, 2H), 7.88(d, 2H), 12.5(s, broad, 1H).

[0072] (5) 重合性化合物 (M3) の合成

[化20]

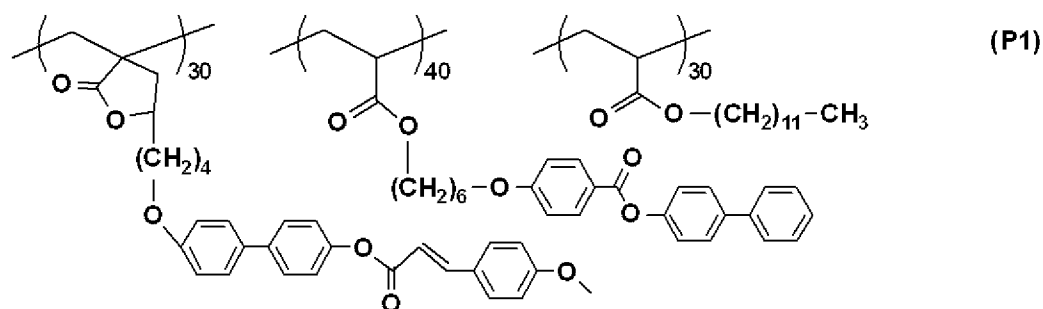


[0073] 中間体化合物 (D3) 3.0 g (10.0 mmol)、メチル4-ヒドロキシシナメート1.8 g (10.0 mmol)、DMAP 0.05 g、及び少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン60 mLに懸濁させ、それにDCC 2.7 g (13.0 mmol)を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 mol/L塩酸50 mL、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 mL、飽和食塩水100 mLにて順次2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去して、黄色固体を得た。この固体を再結晶(エタノール)で精製した。目的の重合性化合物(M3) 2.6 gを得た(収率56%)。

¹H-NMR(CDCl₃) δ: 1.40-1.90(m, 8H), 2.58(m, 1H), 3.08(m, 1H), 3.80(s, 3H), 4.05(t, 2H), 4.55(m, 1H), 5.64(s, 1H), 6.22(s, 1H), 6.42(d, 1H), 6.97(d, 2H), 7.22(d, 2H), 7.60(d, 2H), 7.70(d, 1H), 8.15(d, 2H).

[0074] [合成例4] 重合体(P1)の合成

[化21]

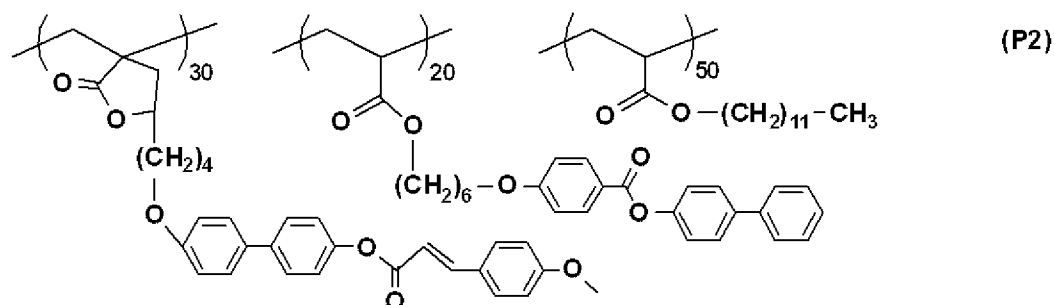


[0075] 冷却管を備えたフラスコに、重合性化合物(M1) 2.16 g (4.8 mmol)

o l)、重合性化合物 (M2) 1.80 g (3.6 mmol)、n-ドデシルアクリレート 0.84 g (3.6 mmol)、NMP 48.0 g、及びアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.10 g を仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、60℃で20時間攪拌して反応させた。得られた反応溶液を400 mLのメタノールに投入し、白色粉末を沈殿させた。この白色粉末をろ過した後、室温で真空乾燥を行い、重合体 (P1) を3.60 g 得た (収率75%)。重合体 (P1) のMnは、13,258であった ($M_w/M_n = 2.0$)。

[0076] [合成例5] 重合体 (P2) の合成

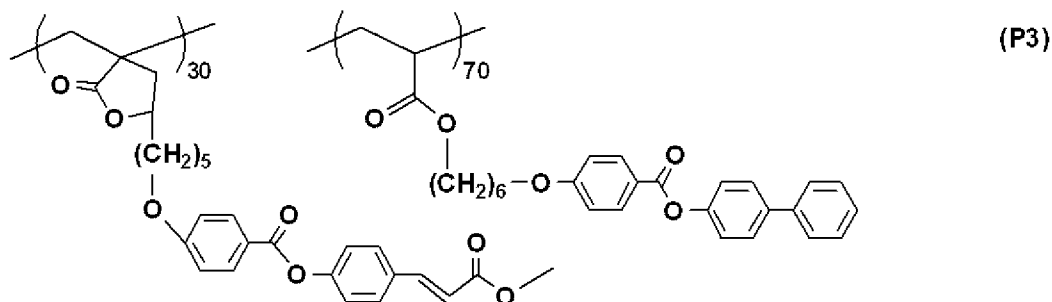
[化22]



[0077] 冷却管を備えたフラスコに、重合性化合物 (M1) 0.36 g (0.8 mmol)、重合性化合物 (M2) 0.60 g (1.2 mmol)、n-ドデシルアクリレート 0.48 g (2.0 mmol)、NMP 16.0 g、及びAIBN 0.034 g を仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、60℃で20時間攪拌して反応させた。得られた反応溶液を200 mLのメタノールに投入し、白色粉末を沈殿させた。この白色粉末をろ過した後、室温で真空乾燥を行い、重合体 (P3) を0.95 g 得た (収率66%)。重合体 (P2) のMnは、13,647であった ($M_w/M_n = 2.0$)。

[0078] [合成例6] 重合体 (P3) の合成

[化23]

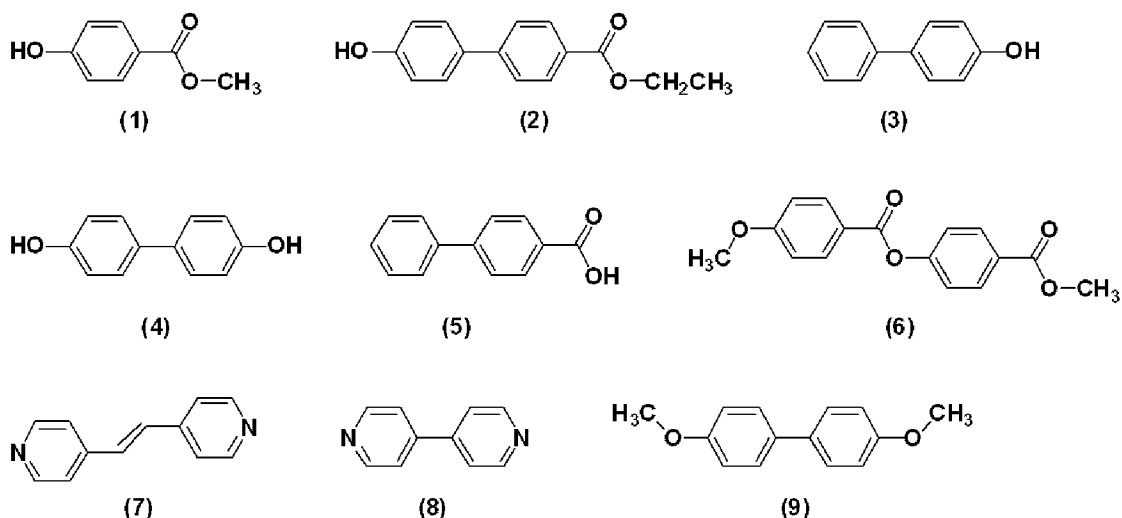


[0079] 冷却管を備えたフラスコに、合成例1で得られた重合性化合物(M1) 0.20g (0.4mmol)、合成例3で得られた重合性化合物(M3) 0.44g (1.0mmol)、NMP 5.8g、AIBN 12mgを仕込み、フラスコ内を窒素置換した後、温度60℃で20時間攪拌して反応した。得られた反応溶液を200mLのメタノールに投入し、白色粉末を沈殿した。この白色粉末をろ過した後、室温で真空乾燥を行い、重合体(P3)を0.5g得た(収率78%)。得られた重合体(P3)のMnは、15,877であった(Mw/Mn=3.26)。

[0080] [2] 液晶組成物の調製及びフィルム作製・評価

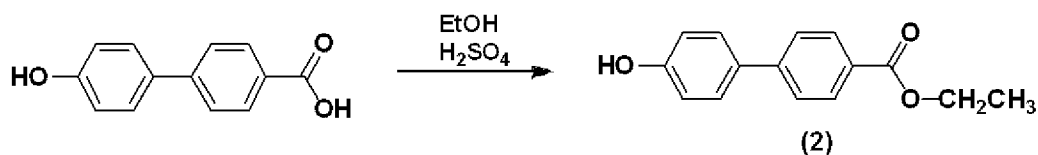
下記例で使用した化合物(1)～(9)の構造を以下に示す。

[化24]



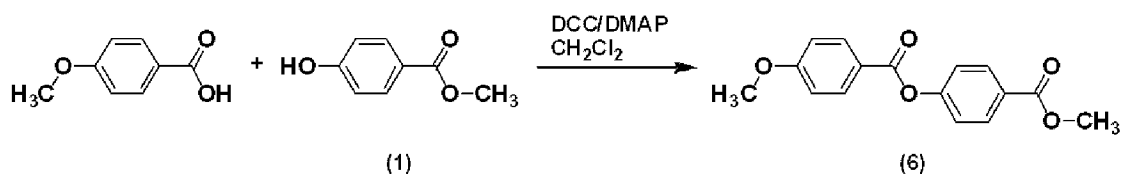
[0081] 化合物(2)は、4-(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸(東京化成工業(株)製)とエタノールとの硫酸を用いたエステル化反応より合成した。

[化25]



[0082] 化合物（６）は、*p*-アニス酸（東京化成工業(株)製）と化合物（１）とのDMA Pを用いたエステル化反応より合成した。

[化26]



[0083] [実施例 1]

重合体（P 1）150mg 及び化合物（１）（東京化成工業(株)製）7.5mg を、界面活性剤であるR-30N（DIC(株)製）を0.02質量%含むトルエン／シクロヘキサノン（75／25、w／w）0.850g に溶解し、液晶組成物を調製した。

得られた組成物を、ガラス基板にスピコート（300rpm／5秒、500rpm／20秒）により塗布し、温度55℃のホットプレート上で30秒間プリベークした後、室温まで放冷した。

次に、ガラス基板に形成された塗膜に、直線偏光紫外線を100mJ／cm²（波長313nmで照度測定）垂直に照射した後、ホットプレート上で100℃、15分間ポストベークし、フィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が1.8μmであり、リタレーション値（Δnd）は212nmであり、Δnは0.118であった。

[0084] [実施例 2]

化合物（１）のかわりに化合物（２）を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が1.9μmであり、リタレーション値は275nmであり、Δnは0.145であった。

[0085] [実施例 3]

化合物 (1) のかわりに化合物 (3) (東京化成工業(株)製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $1.8 \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は 235 nm であり、 Δn は 0.127 であった。

[0086] [実施例 4]

化合物 (1) 7.5 mg のかわりに化合物 (4) (東京化成工業(株)製) 3.0 mg を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $1.9 \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は 211 nm であり、 Δn は 0.111 であった。

[0087] [実施例 5]

化合物 (1) のかわりに化合物 (5) (東京化成工業(株)製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $2.0 \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は 242 nm であり、 Δn は 0.120 であった。

[0088] [実施例 6]

化合物 (1) のかわりに化合物 (6) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $1.8 \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は 255 nm であり、 Δn は 0.142 であった。

[0089] [実施例 7]

化合物 (1) のかわりに化合物 (7) (ALDRICH社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $1.8 \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は 240 nm であり、 Δn は 0.133 であった。

[0090] [実施例 8]

化合物 (1) のかわりに化合物 (8) (ALDRICH社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは

、膜厚が $2.0\ \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は $207\ \text{nm}$ であり、 Δn は 0.103 であった。

[0091] [実施例 9]

化合物 (1) のかわりに化合物 (9) (和光純薬工業(株)製) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $1.7\ \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は $182\ \text{nm}$ であり、 Δn は 0.107 であった。

[0092] [実施例 10]

重合体 (P2) $150\ \text{mg}$ 及び化合物 (2) $7.5\ \text{mg}$ を、界面活性剤である R-30 (DIC(株)製) を 0.02 質量%含むトルエン/シクロヘキサノン ($75/25$, w/w) $0.850\ \text{g}$ に溶解し、液晶組成物を調製した。

得られた組成物を、ガラス基板にスピコート ($300\ \text{rpm}/5$ 秒、 $900\ \text{rpm}/20$ 秒) により塗布し、温度 55°C のホットプレート上で 30 秒間プリベークした後、室温まで放冷した。

次に、ガラス基板に形成された塗膜に、直線偏光紫外線を $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ (波長 $313\ \text{nm}$ で照度測定) 垂直に照射した後、ホットプレート上で 100°C 、 15 分間ポストベークし、フィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が $1.7\ \mu\text{m}$ であり、リタレーション値 ($\Delta n d$) は $110\ \text{nm}$ であり、 Δn は 0.065 であった。

[0093] [実施例 11]

重合体 (P3) $150\ \text{mg}$ 及び化合物 (2) $7.5\ \text{mg}$ を、界面活性剤である R-30 (DIC(株)製) を 0.02 質量%含むシクロヘキサノン $0.850\ \text{g}$ に溶解し、液晶組成物を調製した。

得られた組成物を、ガラス基板にスピコート ($300\ \text{rpm}/5$ 秒、 $500\ \text{rpm}/20$ 秒) により塗布し、温度 55°C のホットプレート上で 30 秒間プリベークした後、室温まで放冷した。

次に、ガラス基板に形成された塗膜に、直線偏光紫外線を $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ (波長 $313\ \text{nm}$ で照度測定) 垂直に照射した後、ホットプレート上で 1

00℃、15分間ポストバークし、フィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が1.5 μmであり、リタレーション値 ($\Delta n d$) は35 nmであり、 Δn は0.023であった。

[0094] [比較例1]

化合物(1)を用いなかった以外は、実施例1と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が1.8 μmであり、リタレーション値は175 nmであり、 Δn は0.099であった。

[0095] [比較例2]

化合物(2)を用いなかった以外は、実施例10と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が1.6 μmであり、リタレーション値は87 nmであり、 Δn は0.054であった。

[0096] [比較例3]

化合物(2)を用いなかった以外は、実施例11と同様の方法で液晶組成物及びフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が1.5 μmであり、リタレーション値は26 nmであり、 Δn は0.018であった。

[0097] 以上の結果をまとめて、表1に示す。

[0098] [表1]

	(A)成分	(B)成分	添加剤濃度 (質量%)	$\Delta n d$ (nm)	膜厚 (μm)	Δn
比較例1	P1	なし	—	175	1.8	0.099
比較例2	P2	なし	—	87	1.6	0.054
比較例3	P3	なし	—	26	1.5	0.018
実施例1	P1	化合物(1)	5	212	1.8	0.118
実施例2	P1	化合物(2)	5	275	1.9	0.145
実施例3	P1	化合物(3)	5	235	1.8	0.127
実施例4	P1	化合物(4)	2	211	1.9	0.111
実施例5	P1	化合物(5)	5	242	2.0	0.120
実施例6	P1	化合物(6)	5	255	1.8	0.142
実施例7	P1	化合物(7)	5	240	1.8	0.133
実施例8	P1	化合物(8)	5	207	2.0	0.103
実施例9	P1	化合物(9)	5	182	1.7	0.107
実施例10	P2	化合物(2)	5	110	1.7	0.065
実施例11	P3	化合物(2)	5	35	1.5	0.023

[0099] 図1～3に、実施例1～11及び比較例1～3のフィルムのリタデーション値の角度依存性を示す。これにより、水平配向フィルムが得られることがわかった。

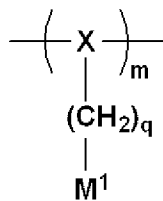
請求の範囲

〔請求項1〕 (A) 下記式〔1 a〕、〔1 b〕及び〔1 c〕で表される繰り返し単位を含む重合体、

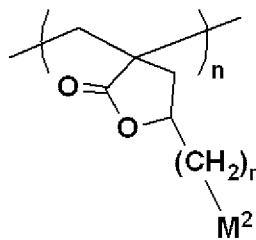
(B) 下記式〔7 a〕、〔7 b〕又は〔7 c〕で表される液晶性を示さない化合物、及び

(C) 有機溶媒を含む液晶組成物。

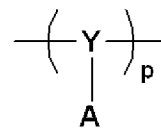
〔化1〕



〔1a〕



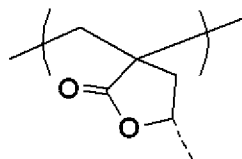
〔1b〕



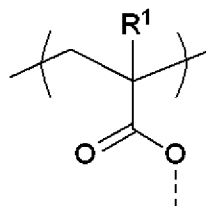
〔1c〕

〔式中、X及びYは、それぞれ独立に、下記式〔2〕又は〔3〕で表される基であり、

〔化2〕



〔2〕

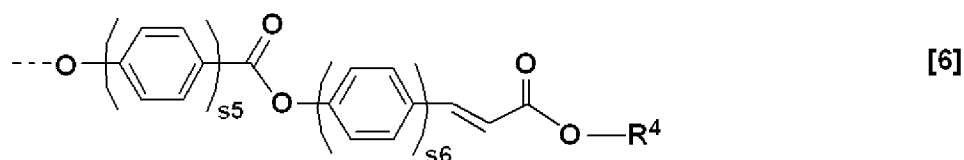
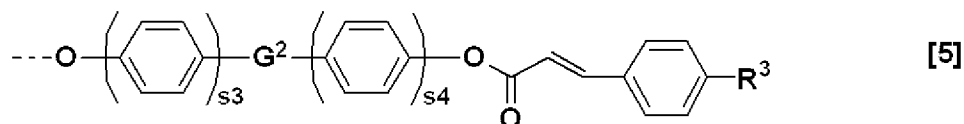
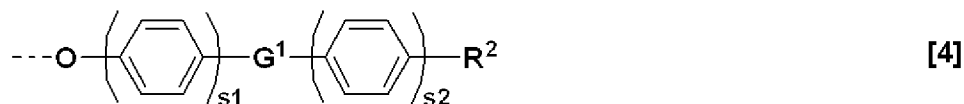


〔3〕

(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、破線は、結合手である。)

M¹は、下記式〔4〕で表される基であり、M²は、下記式〔5〕又は〔6〕で表される基であり、

[化3]



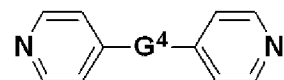
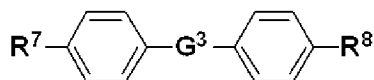
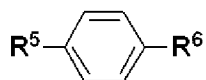
(式中、 $s1$ 、 $s2$ 、 $s3$ 、 $s4$ 、 $s5$ 及び $s6$ は、それぞれ独立に、1又は2であり、 G^1 及び G^2 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{OCO}-$ であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基であり、 R^4 は、炭素数1～3のアルキル基であり、破線は結合手である。)

Aは、炭素数2～15の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、

m 、 n 及び p は、それぞれ $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 \leq p \leq 0.5$ 、かつ、 $m + n + p \leq 1$ を満たす数であり、

q 及び r は、それぞれ独立に、2～9の整数である。]

[化4]

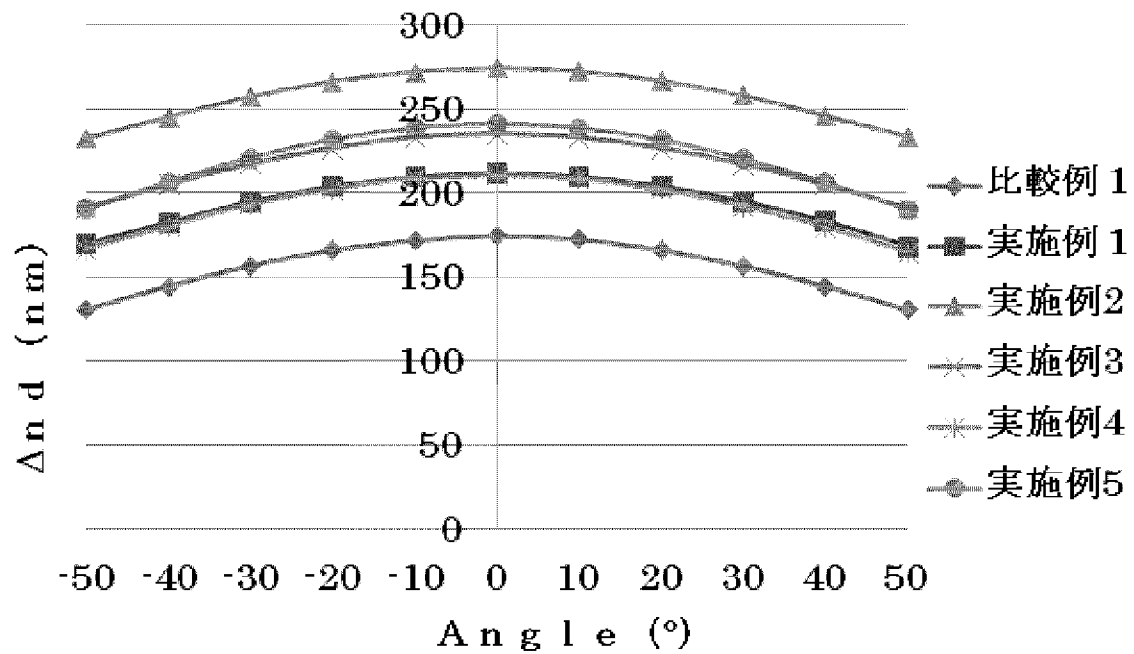


(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 又は $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ であり、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 又は $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ であり、 G^3 は、単結合、 $-\text{C}(=\text{O})$

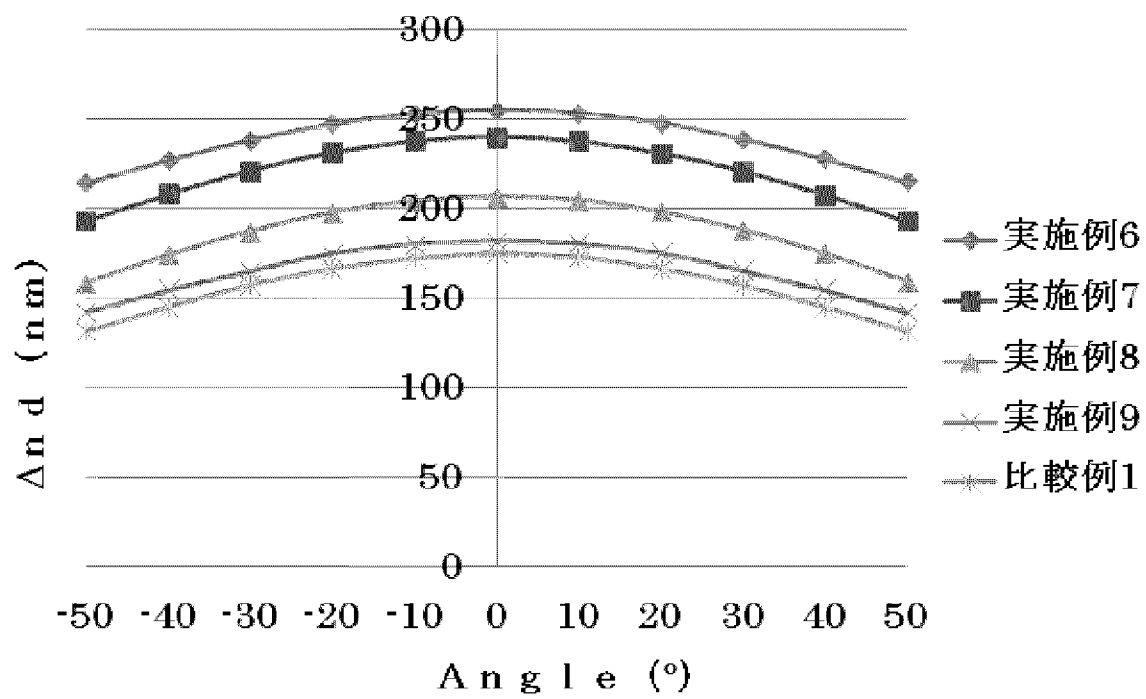
)-O-又は-O-C(=O)-であり、G⁴は、単結合、-CH=CH-又は-CH₂CH₂-である。)

- [請求項2] 請求項1記載の液晶組成物を用いて作製された単層塗布型水平配向フィルム。
- [請求項3] 請求項2記載の単層塗布型水平配向フィルムを備える光学部材。
- [請求項4] 請求項1記載の液晶組成物を基板に塗布する工程、偏光を照射する工程、及びポストバークをする工程を含む、単層塗布型水平配向フィルムの製造方法。
- [請求項5] 前記偏光が、直線偏光紫外線である請求項4記載の単層塗布型水平配向フィルムの製造方法。

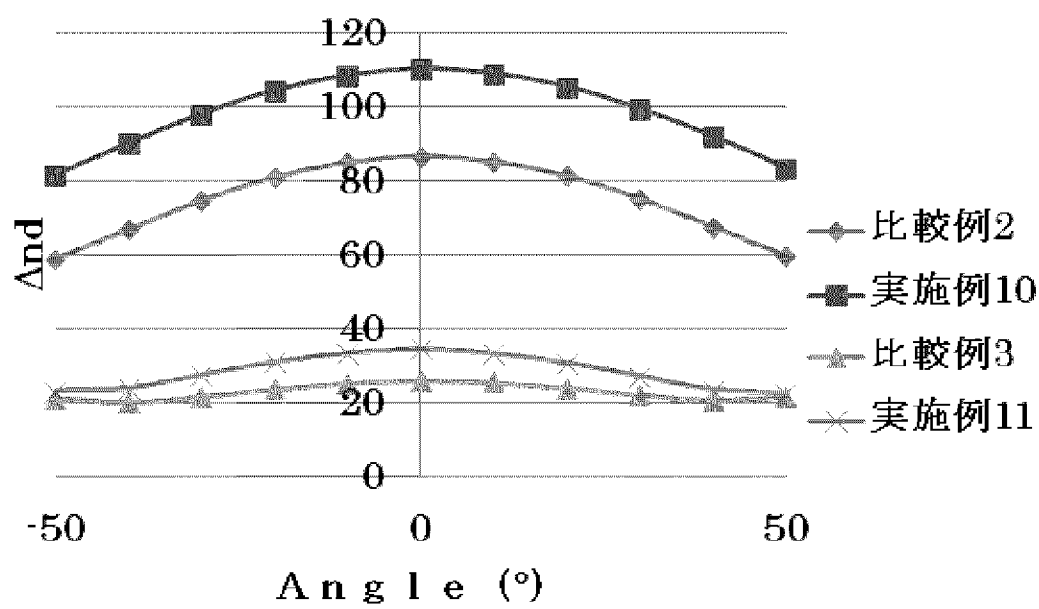
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/38(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C08F224/00(2006.01)i,
C08L33/14(2006.01)i, C08L37/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363
(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K19/00-60, C08F220/30, C08F224/00, C08L33/14, C08L37/00, G02B5/30,
G02F1/13363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-60619 A (JSR Corp.), 02 March 1999 (02.03.1999), claims; paragraphs [0019], [0026]; examples & US 6139772 A & EP 896047 A1	1-5
A	WO 2016/002691 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 07 January 2016 (07.01.2016), claims; paragraph [0008]; examples & TW 201615759 A	1-5
A	US 6540938 B1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES), 01 April 2003 (01.04.2003), claim 3 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 March 2017 (07.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004330

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/115129 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; examples & CN 103328459 A & KR 10-2014-0031176 A & TW 201247846 A & JP 6048398 B2	1-5
A	WO 2013/039053 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims; examples & CN 103827155 A & KR 10-2014-0062483 A & TW 201326372 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K19/38(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C08F224/00(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L37/00(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K19/00-60, C08F220/30, C08F224/00, C08L33/14, C08L37/00, G02B5/30, G02F1/13363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-60619 A (ジェイエスアール株式会社) 1999.03.02, 特許請求の範囲、段落[0019]、[0026]、実施例 & US 6139772 A & EP 896047 A1	1-5
A	WO 2016/002691 A1 (日産化学工業株式会社) 2016.01.07, 請求の範囲、段落[0008]、実施例 & TW 201615759 A	1-5
A	US 6540938 B1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES) 2003.04.01, 請求項3 (ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉岡 沙織

4 Z

3 6 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/115129 A1 (日産化学工業株式会社) 2012. 08. 30, 請求の範囲、実施例 & CN 103328459 A & KR 10-2014-0031176 A & TW 201247846 A & JP 6048398 B2	1-5
A	WO 2013/039053 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 03. 21, 請求の範囲、実施例 & CN 103827155 A & KR 10-2014-0062483 A & TW 201326372 A	1-5