

(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
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/024764 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 19/54 (2006.01) C09K 19/30 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C09K 19/34 (2006.01)
C09K 19/12 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01)
C09K 19/14 (2006.01) C09K 19/42 (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01) C09K 19/44 (2006.01)
C09K 19/22 (2006.01) C09K 19/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070848
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013)
- (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 2012-174633 2012 年 8 月 7 日(07.08.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 浜崎 亮(HAMASAKI Ryo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 吉川 将(YOSHIKAWA Masaru); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 市橋 光芳(ICHIHASHI

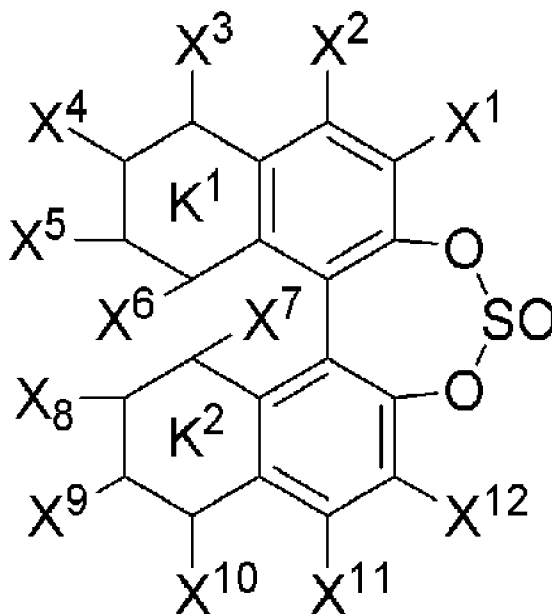
Mitsuyoshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, POLYMER, FILM, AND CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL

(54) 発明の名称: 液晶組成物、高分子、フィルムおよびコレステリック液晶



(57) Abstract: A liquid crystal composition containing a liquid crystal compound and an optically active compound represented by general formula (1) having high HTP, the liquid crystal composition showing a good cholesteric liquid crystal phase in an oriented state (in the formula, K¹ and K² each independently show a benzene ring, cyclohexane ring, or cyclohexene ring, and one or more carbon atoms among the carbon atoms that constitute each ring may be substituted by nitrogen atoms; X¹-X¹² each independently show a hydrogen atom, halogen atom, or alkyl group, alkynyl group, alkenyl group, or alkyloxy group having 1-12 carbon atoms; and CH₂ groups in each group may each independently be substituted by O, S, OCO, COO, OCOO, CO, or a phenylene group).

(57) 要約: 高い HTP を有する一般式 (1) で表される光学活性化合物と、液晶化合物を含む液晶組成物は、配向状態が良好なコレステリック液晶相を示す (式中、K¹ および K² はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を示し、各環を構成する炭素原子の内 1 つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよい。X¹ ~ X¹² は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、各基の中の CH₂ 基はそれぞれ独立に O、S、OCO、COO、OCOO、CO またはフェニレン基で置換されてもよい。)

WO 2014/024764 A1



(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))

明 細 書

発明の名称：

液晶組成物、高分子、フィルムおよびコレステリック液晶

技術分野

[0001] 本発明は、液晶組成物、高分子、フィルムおよびコレステリック液晶に関する。

背景技術

[0002] 光学活性化合物（以下、キラル剤とも言う）は、液晶中のらせんねじれを誘発するか、または増強するドーパントとして使用することができる。

ここで、キラル剤の性能を表す指標として、HTPが一般的に用いられている。HTPは、Helical Twisting Powerの略であり、下記式（１）で表されるらせん配向能力を示すファクターである。詳しくは、『液晶ディスプレイ用カラーフィルターのためのコレステリック液晶用光反応性キラル剤の開発』（Fujifilm Research & Development, 50号, 60～63頁, 湯本眞敏、市橋光芳）に説明がある。

式（１） $HTP = \text{液晶の屈折率} / (\text{反射波長} \times \text{キラル剤の濃度})$

[0003] キラル剤を用いた液晶の応用例としては、例えばコレステリック液晶相を利用した特定の位相差フィルムと反射型円偏光板とを積層した赤外線反射フィルムが知られている。性能の高い光反射性フィルムを作製するには、フィルムのヘイズを減少させ、かつ反射波長帯域を精度良く制御する必要がある。

例えば、赤外光領域の長波長の光を反射させるには、コレステリック液晶相を示す液晶化合物（例えば棒状液晶化合物）にキラル剤を添加し、キラル剤の添加濃度を調整して反射帯域の調整が行なう方法が一般的である。この場合、定性的には、反射波長を長波長側にシフトするためにはキラル剤の添加量は少なくする必要がある。次に、フィルムのヘイズを減少させるために

は、コレステリック液晶相の配向性を良くすることが必要となる。これにより、光反射性フィルムの配向欠陥を無くし、低ヘイズ化することができる。よって、赤外光を反射するように反射波長を長波長側にシフトし、かつより配向性の良い光反射性フィルムを作製するには、H T Pが高いキラル剤を、少ない添加量で用いて反射波長を調整することが望まれる。

[0004] このような光学活性化合物としては、種々のキラル剤（例えば、液晶デバイスハンドブック、第3章4－3項、T N、S T N用カイラル剤、199頁、日本学術振興会第142委員会編、1989に記載）が知られている。光学活性化合物は、一般に不斉炭素原子を含むが、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物あるいは面性不斉化合物もカイラル剤として用いることができる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ビナフトールおよびその誘導体が知られている。例えば、特許文献1には誘導体化したビナフトールの硫酸エステルをキラル剤として使用した液晶混合物の例が開示されている。

[0005] 一方、その他のビナフトール骨格の化合物として、非特許文献1には、不斉触媒の合成法が開示されており、合成中間体としてビナフトール亜硫酸エステルを使用した例がある。しかしながら、非特許文献1には、ビナフトール亜硫酸エステルをキラル剤として使用した例は開示されておらず、液晶組成物のキラル剤として応用できることについても言及がなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表2009-533360号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：H e t e r o a t o m C h e m i s t r y, 2011 v o l. 22, p. 562

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の発明者らが特許文献１に記載の液晶混合物の特性を検討したところ、キラル剤のHTPが低く、所望のらせんピッチのコレスティック液晶相に制御しようとする多量にキラル剤を添加する必要がある、配向状態をより良好にする観点からは不満が残ることがわかった。

[0009] 本発明は上記の問題を改善することを目的とするものである。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、高いHTPを有するビナフトール骨格の光学活性化合物を用いた、配向状態が良好なコレスティック液晶相を示すことができる液晶組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

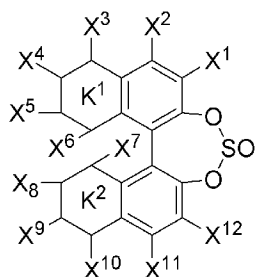
[0010] 上記課題を解決することを目的に本発明の発明者らが鋭意検討した結果、本発明の発明者らはビナフトール骨格の軸不斉キラル剤のねじり力を高めて高HTP化する手段としては、特許文献１に記載される硫酸エステル誘導体のように環状にして反転を抑制する方法が有効であるが、亜硫酸エステル誘導体とすることによりさらに高HTP化でき、上記課題を解決できることを見出した。

[0011] 上記課題を解決するための手段である本発明は以下のとおりである。

[１] 下記一般式（１）で表される光学活性化合物と、液晶化合物を含むことを特徴とする液晶組成物。

一般式（１）

[化1]



（一般式（１）中、 K^1 および K^2 はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を示し、各環を構成する炭素原子の内１つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよい。 $X^1 \sim X^{12}$ は互いに独立して水

素原子、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、各基の中の C H₂ 基はそれぞれ独立に O、S、O C O、C O O、O C O O、C O またはフェニレン基で置換されてもよい。）

[2] [1] に記載の液晶組成物は、前記一般式 (1) 中、K¹ および K² がともにベンゼン環であることが好ましい。

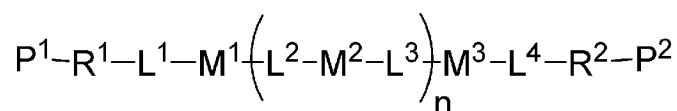
[3] [1] または [2] に記載の液晶組成物は、前記一般式 (1) 中、X²、X³、X⁵ ～ X⁸、X¹⁰ および X¹¹ は互いに独立して水素原子またはフッ素原子を示し、X¹、X⁴、X⁹ および X¹² は互いに独立して水素原子、フッ素原子、臭素原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、その中の C H₂ 基はそれぞれ独立に O、S、O C O、C O O、O C O O、C O またはフェニレン基で置換されてもよい、ことが好ましい。

[4] [1] ～ [3] のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記一般式 (1) 中、X¹ ～ X¹² がいずれも水素原子を示し、K¹ および K² がともにベンゼン環であることが好ましい。

[5] [1] ～ [4] のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記液晶化合物として下記一般式 (2) で表される液晶化合物を少なくとも 1 種類含むことが好ましい。

一般式 (2)

[化2]



(一般式 (2) 中、P¹ 及び P² はそれぞれ独立に水素原子または重合性基を示し、R¹ 及び R² はそれぞれ独立に C₁ ～ C₈ のアルキレン基、アルキニレン基またはアルケニレン基を示す。L¹ ～ L⁴ はそれぞれ独立に単結合、O、S、C O O、O C O、O C O O、C O、N R³、N R⁴ C O または C O N R⁵ (R³ ～ R⁵ はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す) を表す。M¹ ～

M³はそれぞれ独立にフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、シクロヘキシレン基またはシクロヘキセニレン基を示し、各環を構成する炭素原子の内1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよく、各環上の水素原子がハロゲン原子、あるいは、炭素数1～8のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキルオキシ基で置換されてもよい（各環上の置換基の中のCH₂基がそれぞれ独立にO、S、OCO、COO、OCOOまたはCOで置換されてもよい）。nは1～3の整数を示す。）

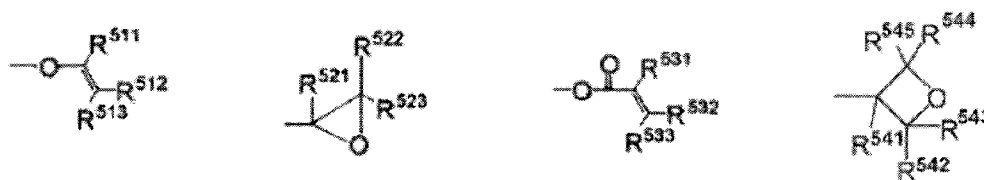
[6] [5]に記載の液晶組成物は、前記液晶化合物として前記一般式（2）で表される液晶化合物を少なくとも2種類以上含み、前記一般式（2）で表される液晶化合物のうちの少なくとも1種類は、P¹およびP²がともに重合性基であることが好ましい。

[7] [5]または[6]に記載の液晶組成物は、前記液晶化合物として前記一般式（2）で表される液晶化合物を少なくとも2種類以上含み、前記一般式（2）で表される液晶化合物のうちの少なくとも1種類は、P¹またはP²のどちらか一方が水素原子であり他方が重合性基であることが好ましい。

[8] [5]～[7]のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記一般式（2）中、P¹およびP²のうち少なくとも一方が下記の一般式群（3）のいずれかで表される重合性基であることが好ましい。

一般式群（3）

[化3]



（一般式群（3）中、R⁵¹¹～R⁵¹³、R⁵²¹～R⁵²³、R⁵³¹～R⁵³³およびR⁵⁴¹～R⁵⁴⁵はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表す。）

[9] [5]～[8]のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記一般式（2）中、P¹およびP²のうち少なくとも一方が（メタ）アクリレート基であることが好ましい。

[10] [5]～[9]のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記一般式(2)中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立にO、S、COO、OCOまたはOCOであることが好ましい。

[11] [1]～[10]のいずれか1項に記載の液晶組成物を、重合させてなることを特徴とする高分子。

[12] [1]～[10]のいずれか1項に記載の液晶組成物を硬化させてなることを特徴とするフィルム。

[13] [1]～[10]のいずれか1項に記載の液晶組成物からなることを特徴とするコレステリック液晶。

[14] [1]～[10]のいずれか1項に記載の液晶組成物からなるコレステリック液晶相を固定してなることを特徴とするフィルム。

[15] [12]または[14]に記載のフィルムは、選択反射特性を示すことが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高いHTPを有するビナフトール骨格の光学活性化合物を用いた、配向状態が良好なコレステリック液晶相を示すことができる液晶組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 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や具体例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や具体例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及び上限値として含む範囲を意味する。

なお、本明細書中において、液晶化合物を含む固形物は、液晶化合物の結晶からなる場合もあるし、結晶でないアモルファス状の場合もある。また、重合開始剤やキラル剤など他の成分も含んでいる場合もある。また、これら全てもしくは一部が混合したものの場合もある。

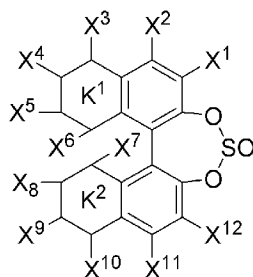
なお、本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が1,000以下の化合物をいう。

[0014] [液晶組成物]

本発明の液晶組成物は、下記一般式（1）で表される光学活性化合物と、液晶化合物を含むことを特徴とする。

一般式（1）

[化4]



（一般式（1）中、 K^1 および K^2 はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を示し、各環を構成する炭素原子の内1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよい。 $X^1 \sim X^{12}$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～12のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、各基の中の CH_2 基はそれぞれ独立にO、S、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい。）

このような構成をとることにより、高いHTPを有するビナフトール骨格の光学活性化合物を用いた、配向状態が良好なコレステリック液晶相を示すことができる液晶組成物を提供することができる。

以下、本発明の液晶組成物の成分について、一般式（1）で表される光学活性化合物、液晶化合物、その他の成分の説明をする。

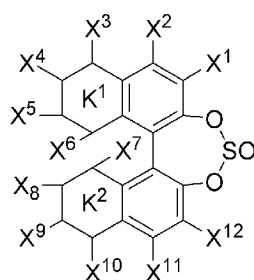
[0015] <光学活性物質（キラル剤）>

本発明の液晶組成物は、下記一般式（１）で表される光学活性化合物を含む。

前記一般式（１）で表される光学活性化合物は、ビナフトールまたはその誘導体を亜硫酸エステルとして縮環したことで、硫酸エステルとして縮環したときよりも、H T Pが顕著に高まった点に特徴の一つを有する。

前記一般式（１）で表される光学活性化合物の好ましい構造について説明する。

[化5]



[0016] 前記一般式（１）中、K¹およびK²はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を示し、各環を構成する炭素原子の内１つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよい。

K¹およびK²はそれぞれ独立にベンゼン環またはシクロヘキサン環であることが好ましく、それぞれ独立にベンゼン環であることが特に好ましく、ともにベンゼン環であることがより特に好ましい。

K¹およびK²が表す各環を構成する炭素原子の内１つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよいが、各環を構成する炭素原子の０～２個が窒素原子で置換されていることが好ましく、０または１個が窒素原子で置換されていることがより好ましく、０個が窒素原子で置換されていることが特に好ましい。

[0017] 前記一般式（１）中、X¹～X¹²は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～１２のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、各基の中のC H₂基はそれぞれ独立にO、S、O C

O、COO、OCO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい。

ここで、炭素数1～12のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基の中のCH₂基が、O、S、OCO、COO、OCO、COまたはフェニレン基で置換される場合、置換されるCH₂基の位置は、各基の末端であっても、各基の内部であってもよい。例えば炭素数1のアルキル基がフェニレン基で置換されるとX¹～X¹²は実質的にフェニル基を表すこととなり、例えば炭素数3のアルキル基がCOで置換されるとX¹～X¹²は実質的にエチルカルボニル基を表すこととなり、例えば炭素数4のアルキル基がSで置換されるとX¹～X¹²は実質的にプロピルチオ基を表すこととなるが、これらの置換基はいずれも一般式(1)を満たすX¹～X¹²に含まれる。

[0018] CH₂基が置換されていない炭素数1～12のアルキル基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基を挙げることができ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。

[0019] CH₂基がOにより置換されている炭素数1～12のアルキル基としては、2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-オキサブチル(=エトキシメチル)もしくは3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-もしくは4-オキサペンチル、2-、3-、4-もしくは5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-もしくは6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-もしくは8-オキサノニルまたは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-もしくは9-オキサデシルを挙げることができる。

CH₂基がSにより置換されている炭素数1～12のアルキル基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基を挙げることができる。

CH₂基がOCOまたはCOOにより置換されている炭素数1～12のアル

キル基としては、好ましくは、直鎖状であり、2～6個のC原子を有する基である。具体的には、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、ペンタノイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、アセチルオキシメチル、プロピオニルオキシメチル、ブチリルオキシメチル、ペンタノイルオキシメチル、2-アセチルオキシエチル、2-プロピオニルオキシエチル、2-ブチリルオキシエチル、3-アセチルオキシプロピル、3-プロピオニルオキシプロピル、4-アセチルオキシブチル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、ペントキシカルボニル、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、プロポキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチル、2-(メトキシカルボニル)エチル、2-(エトキシカルボニル)エチル、2-(プロポキシカルボニル)エチル、3-(メトキシカルボニル)プロピル、3-(エトキシカルボニル)プロピル、4-(メトキシカルボニル)ブチルを挙げることができる。

C₂H₅基がOCOにより置換されている炭素数1～12のアルキル基としては、直鎖状であっても分枝状であってもよいが、好ましくは直鎖状であり、公知の基を用いることができる。

C₂H₅基がCOにより置換されている炭素数1～12のアルキル基としては、カルボニルメチル基、カルボニルエチル基、カルボニルプロピル基、カルボニルブチル基、カルボニルペンチル基、カルボニルヘキシル基、カルボニルヘプチル基、カルボニルオクチル基、カルボニルノニル基、カルボニルデシル基、カルボニルウンデシル基を挙げることができる。

C₂H₅基がフェニレンにより置換されている炭素数1～12のアルキル基としては、フェニル基を挙げることができる。

[0020] また、炭素数1～12のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基の中のC₂H₅基は、複数の同種または異種のO、S、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されていてもよい。

C₂H₅基が複数の同種または異種のO、S、OCO、COO、OCOO、C

Oまたはフェニレン基で置換されている炭素数1～12のアルキル基としては、アルキルフェニルカルボニル基、アルキルフェニルオキシカルボニル基、アルキルフェニルカルボニルオキシ基、アルコキシフェニルカルボニル基、アルコキシフェニルオキシカルボニル基、アルコキシフェニルカルボニルオキシ基、アルキルチオフェニルカルボニル基、アルキルチオフェニルオキシカルボニル基、アルキルチオフェニルカルボニルオキシ基などを挙げることができる。

[0021] CH_2 基が、O、S、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい炭素数1～12のアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-エチニル-2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニル基、デシニル基、ウンデシニル基、ドデシニル基、シクロオクチニル基などを挙げることができ、三重結合上の水素を除いた基であることが好ましく、エチニル基、2-プロピニル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基、5-ヘキシニル基、6-ヘプチニル基、7-オクチニル基、8-ノニル基、9-デシニル基、10-ウンデシニル基、11-ドデシニル基を好ましく挙げることができる。

[0022] CH_2 基が、O、S、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい炭素数1～12のアルケニル基としては、直鎖状であっても分枝状であってもよいが、好ましくは直鎖状であり、ビニル、プロプ-1-またはプロプ-2-エニル、ブト-1-、-2-またはブト-3-エニル、ペント-1-、-2-、-3-またはペント-4-エニル、ヘクス-1-、-2-、-3-、-4-またはヘクス-5-エニル、ヘプト-1-、-2-、-3-、-4-、-5-またはヘプト-6-エニル、オクト-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-またはオクト-7-エニル、ノン-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-またはノン-8-エニル、デク-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-

、 $-8-$ またはデク-9-エニルである。 $C_2 \sim C_7-1E$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7-3E$ -アルケニル、 $C_5 \sim C_7-4$ -アルケニル、 $C_6 \sim C_7-5$ -アルケニルおよび C_7-6 -アルケニル、特に $C_2 \sim C_7-1E$ -アルケニル、 $C_4 \sim C_7-3E$ -アルケニルおよび $C_5 \sim C_7-4$ -アルケニルである。特に好ましいアルケニル基の例は、ビニル、 $1E$ -プロペニル、 $1E$ -ブテニル、 $1E$ -ペンテニル、 $1E$ -ヘキセニル、 $1E$ -ヘプテニル、 3 -ブテニル、 $3E$ -ペンテニル、 $3E$ -ヘキセニル、 $3E$ -ヘプテニル、 4 -ペンテニル、 $4Z$ -ヘキセニル、 $4E$ -ヘキセニル、 $4Z$ -ヘプテニル、 5 -ヘキセニル、 6 -ヘプテニル等である。5個までのC原子を有する基が、一般的に好ましい。

[0023] 炭素数1～12のアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、ヘプトキシ基、オクトキシ基、ノノキシ基、デコキシ基、ウンデコキシ基、ドデコキシ基を挙げることができる。

[0024] 本発明の液晶組成物は、前記一般式(1)中、 X^2 、 X^3 、 $X^5 \sim X^8$ 、 X^{10} および X^{11} は互いに独立し水素原子、フッ素原子または臭素原子を示すことが好ましく、水素原子またはフッ素原子を示すことがより好ましく、水素原子を示すことが特に好ましい。

X^2 、 X^3 、 $X^5 \sim X^8$ 、 X^{10} および X^{11} 中、水素原子以外の置換基の数は0～8個であり、0～2個であることが好ましく、0個であることがより好ましい。

[0025] 本発明の液晶組成物は、前記一般式(1)中、 X^1 、 X^4 、 X^9 および X^{12} は互いに独立して水素原子、フッ素原子、臭素原子または炭素数1～12のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基(その中の CH_2 基はそれぞれ独立にO、S、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい)を示すことが好ましく、水素原子、フッ素原子、臭素原子または炭素数1～8のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基(その中の CH_2 基はそれぞれ独立にO、S

、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい）を示すことがより好ましく、水素原子、フッ素原子、臭素原子または炭素数1～4のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基（その中のCH₂基はそれぞれ独立にO、S、OCO、COO、OCOO、COまたはフェニレン基で置換されてもよい）を示すことが特に好ましい。

X¹、X⁴、X⁹およびX¹²中、水素原子以外の置換基の数は0～4個であり、0～2個であることが好ましく、0個であることがより好ましい。

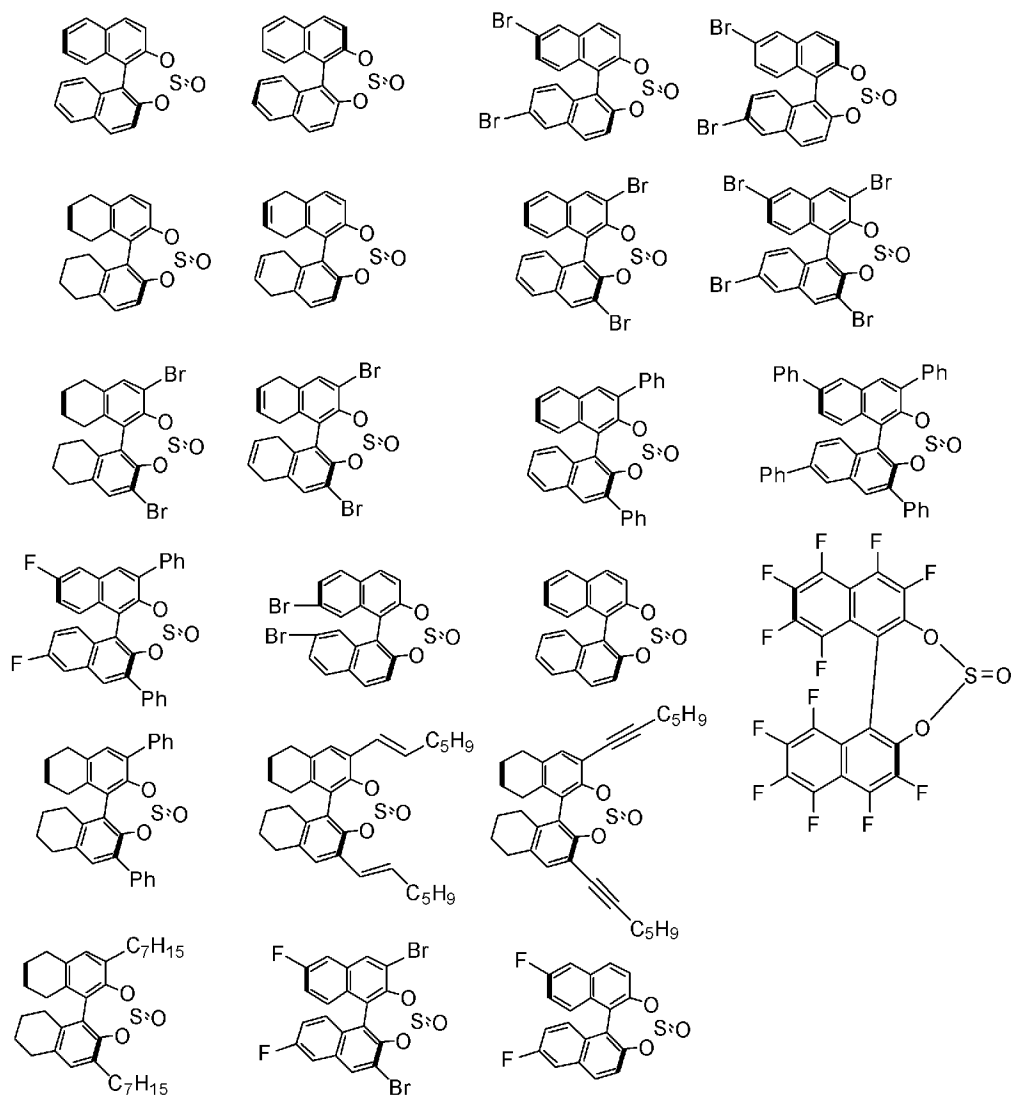
[0026] 以上の中でも、本発明の液晶組成物は、前記一般式（1）中、X¹～X¹²がいずれも水素原子を示し、K¹およびK²がともにベンゼン環であることが、高いHTPと合成容易性の両立の観点から好ましい。

[0027] 前記一般式（1）で表される光学活性化合物は、R体であってもS体であってもよい。ここで、本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定して、選択反射特性を示す本発明のフィルムを製造する場合、コレステリック液晶相の螺旋方向が互いに逆の選択反射フィルムが隣接した構造とすることができ。前記一般式（1）で表される光学活性化合物はR体であってもS体であっても高いHTPを示すため、本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相のらせんの向きは左でも右でもよい。

[0028] 以下に前記一般式（1）で表される光学活性化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によって限定されるものではない。なお、以下に前記一般式（1）で表される光学活性化合物のR体のみまたはS体のみを例示することがあるが、対応するS体およびR体も本発明に用いることができる。

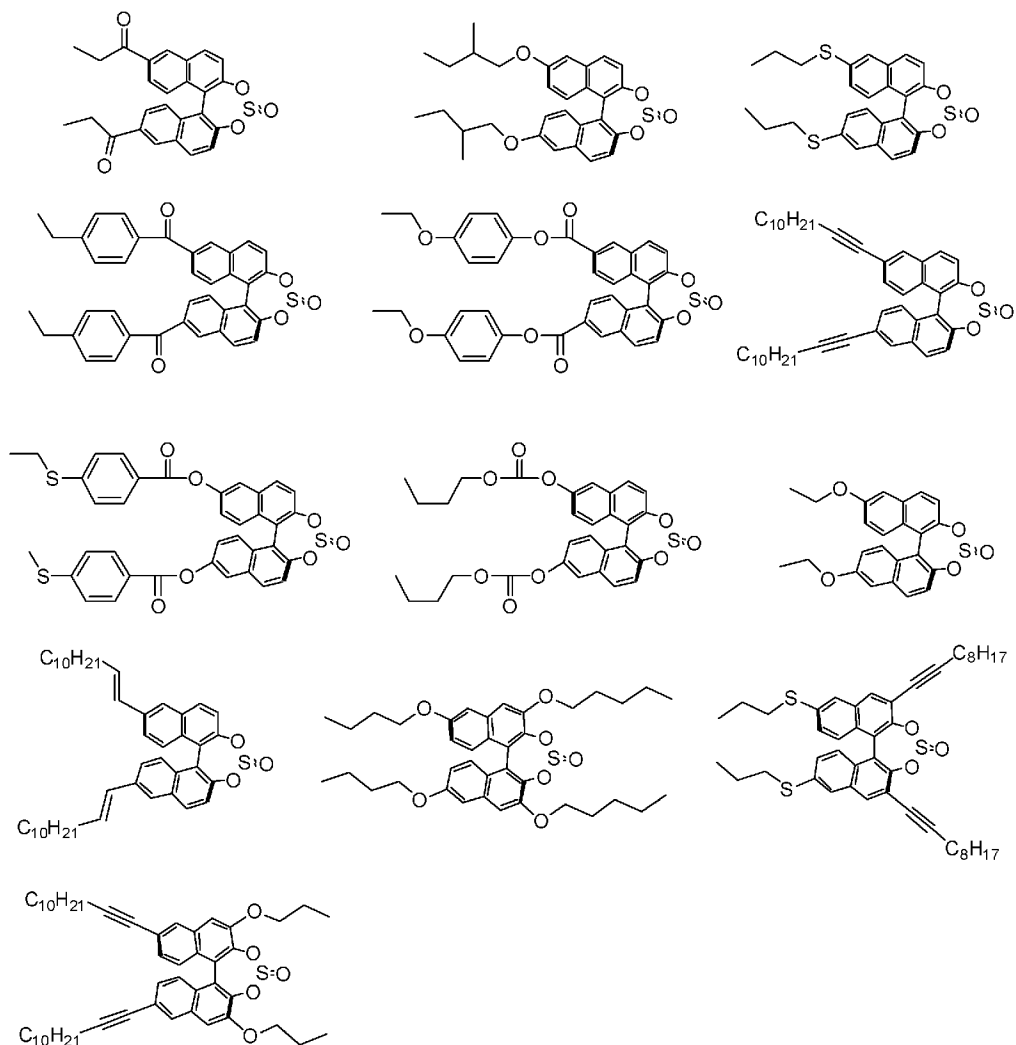
[0029]

[化6]



[0030]

[化7]



[0031] 前記液晶組成物中の前記一般式（１）で表される光学活性化合物の量は、併用される液晶化合物に対して、１～３０質量％であることが好ましく、２～２０質量％であることがより好ましく、３～１５質量％であることが特に好ましい。光学活性化合物の使用量は、より少なくした方が液晶性に影響を及ぼさないことが多いため好まれる。従って、キラル剤として用いられる光学活性化合物は、少量でも所望の螺旋ピッチの振れ配向を達成可能なように、強い振り力のある化合物が好ましい。

[0032] 前記一般式（１）で表される光学活性化合物は、公知の文献中に記載されている方法により、またはこれと同様にして合成することができる。例えば、Heteroatom Chemistry, 2011 vol. 2

2, p. 562に記載の方法により合成することが好ましい。

また、前記一般式(1)で表される光学活性化合物のR体とS体は、それぞれ原料としてR体のみまたはS体のみの原料を用いて合成することで、合成することができる。その他、公知の方法によりラセミ体を光学分割してもよい。

[0033] <液晶化合物>

本発明の液晶組成物は、液晶化合物を含む。

前記液晶化合物は、棒状液晶化合物であることが好ましい。

本発明に使用可能な棒状液晶化合物の例は、棒状ネマチック液晶化合物である。前記棒状ネマチック液晶化合物の例には、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、トラン類及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。低分子液晶化合物だけではなく、高分子液晶化合物も用いることができる。

[0034] 本発明に利用する棒状液晶化合物は、重合性であっても非重合性であってもよい。重合性基を有しない棒状液晶化合物については、様々な文献（例えば、Y. Goto et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995, Vol. 260, pp. 23-28）に記載がある。

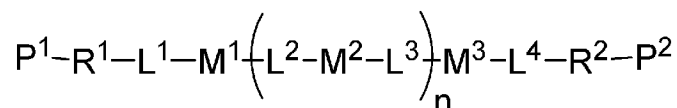
重合性棒状液晶化合物は、重合性基を棒状液晶化合物に導入することで得られる。重合性基の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、及びアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。重合性基は種々の方法で、棒状液晶化合物の分子中に導入できる。重合性棒状液晶化合物が有する重合性基の個数は、好ましくは1～6個、より好ましくは1～3個、特に好ましくは1～2個である。重合性棒状液晶化合物の例は、後述する前記一般式(2)で表される液晶化合物のほか、

Makromol. Chem., 190巻、2255頁(1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁(1993年)、米国特許第4683327号明細書、同5622648号明細書、同5770107号明細書、国際公開WO95/22586号公報、同95/24455号公報、同97/00600号公報、同98/23580号公報、同98/52905号公報、特開平1-272551号公報、同6-16616号公報、同7-110469号公報、同11-80081号公報、及び特開2001-328973号公報などに記載の化合物が含まれる。2種類以上の重合性棒状液晶化合物を併用してもよい。2種類以上の重合性棒状液晶化合物を併用すると、配向温度を低下させることができる。

[0035] 本発明の液晶組成物は、前記液晶化合物として下記一般式(2)で表される液晶化合物を少なくとも1種類含むことが好ましい。

一般式(2)

[化8]



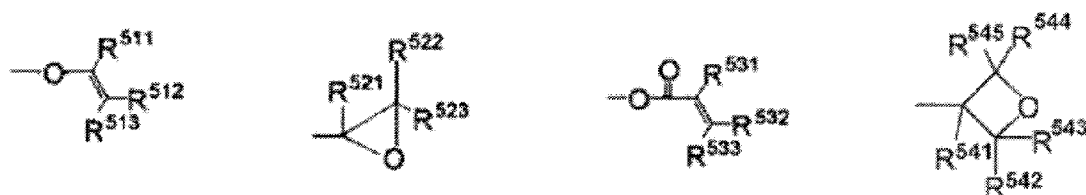
(一般式(2)中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に水素原子または重合性基を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にC1～C8のアルキレン基、アルキニレン基またはアルケニレン基を示す。 L^1 ～ L^4 はそれぞれ独立に単結合、O、S、COO、OCO、OCOO、CO、 NR^3 、 NR^4CO または $CONR^5$ (R^3 ～ R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す)を表す。 M^1 ～ M^3 はそれぞれ独立にフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、シクロヘキシレン基またはシクロヘキセニレン基を示し、各環を構成する炭素原子の内1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよく、各環上の水素原子がハロゲン原子、あるいは、炭素数1～8のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキルオキシ基で置換されてもよい(各環上の置換基の中の CH_2 基がそれぞれ独立にO、S、OCO、COO、OCOOまたはCOで置換されてもよい)。nは1～3の整数を示す。)

[0036] 前記一般式（２）中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に水素原子または重合性基を示す。前記重合性基としては、重合性基の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、及びアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。

本発明の液晶組成物は、前記一般式（２）中、 P^1 および P^2 のうち少なくとも一方が下記の一般式群（３）のいずれかで表される重合性基であることが好ましい。

一般式群（３）

[化9]



（一般式群（３）中、 $R^{511} \sim R^{513}$ 、 $R^{521} \sim R^{523}$ 、 $R^{531} \sim R^{533}$ および $R^{541} \sim R^{545}$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表す。）

[0037] R^{511} 及び R^{513} は、各々独立に水素原子、アルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、 R^{511} がメチル基で R^{513} が水素原子、または R^{511} 及び R^{513} が共に水素原子の組み合わせが好ましい。

[0038] R^{512} は水素原子、置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、水素原子、低級アルキル基が好ましく、さらに水素原子が好ましい。 $R^{511} \sim R^{513}$ を含む重合性基は一般には重合活性の高い官能基である無置換のビニルオキシ基が好ましく用いられる。

。

[0039] $R^{521} \sim R^{523}$ を含む重合性基は置換または無置換のオキシラン基を表す。

R^{521} 及び R^{522} は、各々独立に水素原子、アルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、 R^{521} 及び R^{522} が共に水素原子が好ましい。

[0040] R^{523} は水素原子、置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、水素原子またはメチル、エチル、 n -プロピルなどの低級アルキル基が好ましい。

[0041] $R^{531} \sim R^{533}$ を含む重合性基は置換または無置換のアクリル基を表す。置換基 R^{531} 及び R^{533} は、各々独立に水素原子、アルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、 R^{531} がメチルで R^{533} が水素原子、または R^{531} 及び R^{533} が共に水素原子の組み合わせが好ましい。

[0042] R^{532} は水素原子、置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、水素原子が好ましい。従って、 $R^{531} \sim R^{533}$ を含む重合性基としては、一般には無置換のアクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、クロトニルオキシなどの重合活性の高い官能基が好ましく用いられる。

[0043] $R^{541} \sim R^{545}$ を含む重合性基は置換または無置換のオキセタン基を表す。
 R^{542} 、 R^{543} 、 R^{544} 及び R^{545} は各々独立に水素原子、アルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、 R^{542} 、 R^{543} 、 R^{544} 及び R^{545} が共に水素原子が好ましい。

[0044] R^{541} は水素原子、置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、2-クロロエチル、3-メトキシエチル、メトキシエトキシエチルが挙げられ、メチル、エチルなどの低級アルキル基が好ましく、さらにメチルが好ましい。）を表し、水素原子またはメチル、エチル、 n -プロピルなどの低級アルキル基が好ましい。

[0045] 本発明の液晶組成物は、前記一般式（2）中、 P^1 および P^2 のうち少なくとも一方が（メタ）アクリレート基であることが好ましい。

本発明の液晶組成物は、前記液晶化合物として前記一般式（2）で表される液晶化合物を少なくとも2種類以上含むことが好ましく、前記一般式（2）で表される液晶化合物のうちの少なくとも1種類は P^1 および P^2 がともに重合性基であり、かつ、前記一般式（2）で表される液晶化合物のうちの少なくとも1種類は P^1 または P^2 のどちらか一方が水素原子であり他方が重合性基であることがより好ましい。

[0046] 一般式（2）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にC1～C8のアルキレン基、アルキニレン基またはアルケニレン基を示し、C1～C8のアルキレン基であることが好ましく、C1～C4のアルキレン基であることがより好ましい。

[0047] 一般式（2）中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、O、S、COO、OCO、OCO、CO、 NR^3 、 NR^4CO またはCONR⁵（ $R^3 \sim R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す）を表す。

本発明の液晶組成物は、前記一般式（2）中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立に

O、S、COO、OCO、OCOOであることが好ましく、O、COOまたはOCOであることがより好ましい。

さらにその中でも、 L^1 および L^4 はそれぞれ独立にOであることが特に好ましい。一方、 L^2 および L^3 はそれぞれ独立にCOOまたはOCOであることが特に好ましい。

[0048] 一般式(2)中、 $M^1 \sim M^3$ はそれぞれ独立にフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、シクロヘキシレン基またはシクロヘキセニレン基を示し、各環を構成する炭素原子の内1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよく、各環上の水素原子がハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキルオキシ基で置換されてもよい(各環上の置換基の中の CH_2 基がそれぞれ独立にO、S、OCO、COO、OCOOまたはCOで置換されてもよい。

$M^1 \sim M^3$ はそれぞれ独立にフェニレン基またはシクロヘキシレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0049] $M^1 \sim M^3$ が示す各環を構成する炭素原子の内、1つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよく、0～3個の炭素原子が窒素原子で置換されていることが好ましく、0または1個の炭素原子が窒素原子で置換されていることがより好ましく、0個の炭素原子が窒素原子で置換されていることが特に好ましい。

[0050] $M^1 \sim M^3$ が示す各環上の水素原子はハロゲン原子、あるいは、炭素数1～8のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキルオキシ基で置換されてもよく、無置換またはハロゲン原子もしくは炭素数1～8のアルキル基で置換されていることが好ましく、無置換または炭素数1～8のアルキル基で置換されていることがより好ましい。

$M^1 \sim M^3$ が示す各環上の水素原子を置換していてもよいハロゲン原子は、フッ素原子または塩素原子であることがより好ましい。

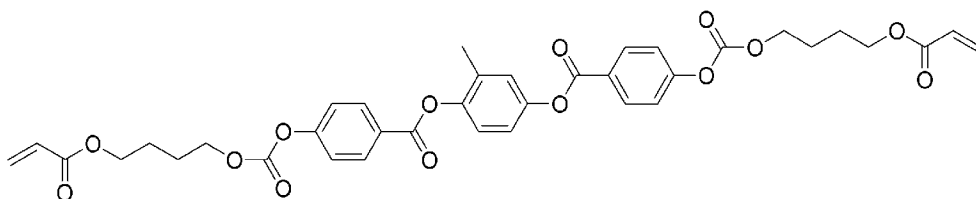
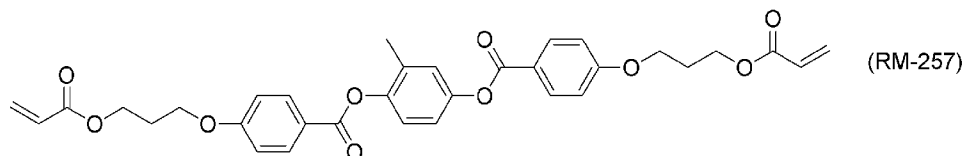
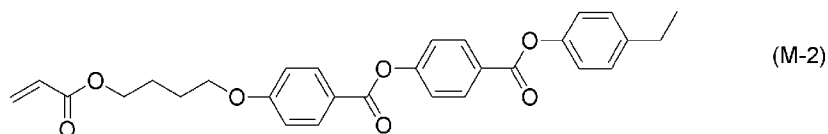
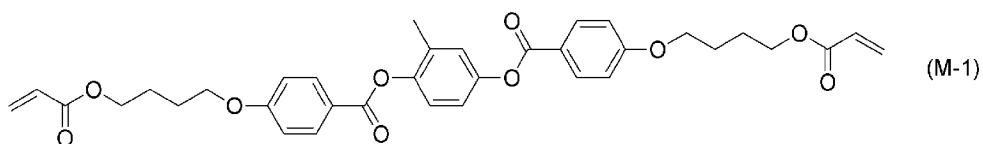
$M^1 \sim M^3$ が示す各環上の水素原子を置換していてもよい炭素数1～8のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、メチル基で

あることがより好ましい。

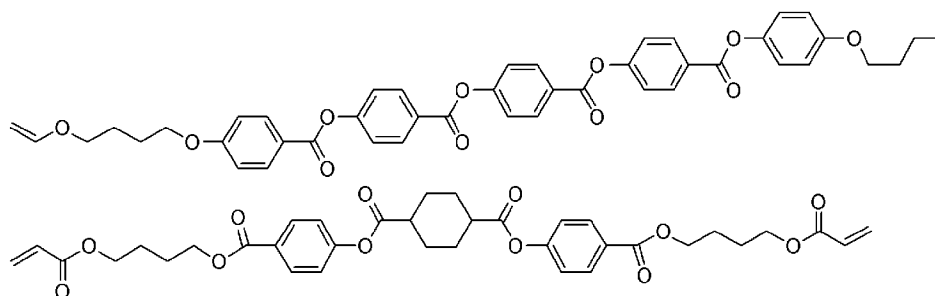
[0051] 一般式(2)中、 n は1～3の整数を示し、1または2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0052] 以下に前記一般式(2)で表される液晶化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によって限定されるものではない。

[0053] [化10]

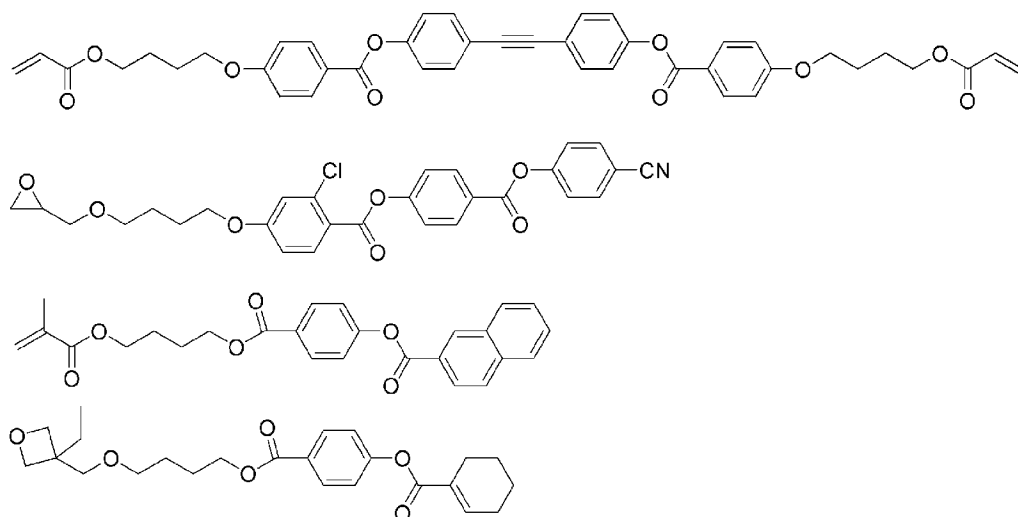


[0054] [化11]



[0055] 前記一般式(2)で表される液晶化合物以外のその他の本発明に好ましく用いることができる液晶化合物の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によって限定されるものではない。

[0056] [化12]



[0057] <その他の成分>

本発明の液晶組成物は、その他の成分を添加剤として含んでもよい。例えば、重合性液晶化合物を用いるときは重合開始剤を含んでもよい。配向の均一性や塗布適性、膜強度を向上させるために、配向制御剤（その中でも水平配向剤）、ムラ防止剤、ハジキ防止剤、及び重合性モノマー等の種々の添加剤から選ばれる少なくとも1種を含有していてもよい。また、前記液晶組成物中には、必要に応じて、さらに重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤等を、光学的性能を低下させない範囲で添加することができる。本発明の液晶組成物は、各成分を2種以上含んでもよい。

[0058] (重合開始剤)

本発明の液晶組成物は、重合性液晶組成物であるのが好ましく、そのためには、重合開始剤を含有しているのが好ましい。本発明では、紫外線照射により硬化反応を進行させることが好ましく、使用する重合開始剤は、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であるのが好ましい。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号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第

3046127号、同2951758号の各明細書記載)、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号明細書記載)、アクリジン及びフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載)及びオキサジアゾール化合物(米国特許第4212970号明細書記載)等が挙げられる。

[0059] 光重合開始剤の使用量は、液晶組成物(塗布液の場合は固形分)の0.1~20質量%であることが好ましく、1~8質量%であることがさらに好ましい。

[0060] (配向制御剤)

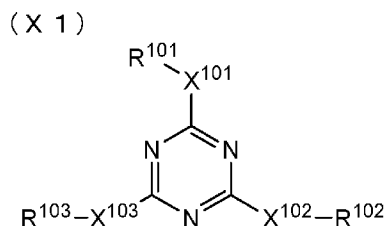
前記液晶組成物中に、安定的に又は迅速にコレステリック液晶相となるのに寄与する配向制御剤を添加してもよい。配向制御剤の例には、含フッ素(メタ)アクリレート系ポリマー、及び下記一般式(X1)~(X3)で表される化合物が含まれる。これらから選択される2種以上を含有していてもよい。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶化合物の分子のチルト角を低減若しくは実質的に水平配向させることができる。尚、本明細書で「水平配向」とは、液晶分子長軸と膜面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が20度未満の配向を意味するものとする。液晶化合物が空気界面付近で水平配向する場合、配向欠陥が生じ難いため、可視光領域での透明性が高くなり、また赤外領域での反射率が増大する。一方、液晶化合物の分子が大きなチルト角で配向すると、コレステリック液晶相の螺旋軸が膜面法線からずれるため、反射率が低下したり、フィンガープリントパターンが発生し、ヘイズの増大や回折性を示すため好ましくない。

配向制御剤として利用可能な前記含フッ素(メタ)アクリレート系ポリマーの例は、特開2007-272185号公報の[0018]~[0043]等に記載がある。

[0061] 以下、配向制御剤として利用可能な、下記一般式(X1)~(X3)で表

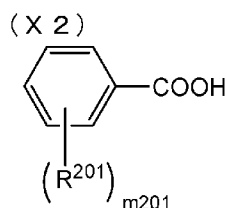
される化合物について、順に説明する。

[0062] [化13]



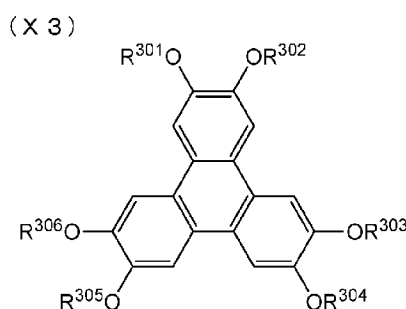
[0063] 式中、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は各々独立して、水素原子又は置換基を表し、 X^{101} 、 X^{102} 及び X^{103} は単結合又は二価の連結基を表す。 $R^{101} \sim R^{103}$ で各々表される置換基としては、好ましくは置換もしくは無置換の、アルキル基（中でも、無置換のアルキル基又はフッ素置換アルキル基がより好ましい）、アリール基（中でもフッ素置換アルキル基を有するアリール基が好ましい）、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子である。 X^{101} 、 X^{102} 及び X^{103} で各々表される二価の連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、二価の芳香族基、二価のヘテロ環残基、 $-CO-$ 、 $-NR_a-$ （ R_a は炭素原子数が1～5のアルキル基又は水素原子）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及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。二価の連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-CO-$ 、 $-NR_a-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基又は該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがより好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2～12であることが好ましい。二価の芳香族基の炭素原子数は、6～10であることが好ましい。

[0064] [化14]



[0065] 式中、 R^{201} は置換基を表し、 $m201$ は0～5の整数を表す。 $m201$ が2以上の整数を表す場合、複数個のRは同一でも異なってもよい。 R^{201} として好ましい置換基は、 R^{101} 、 R^{102} 、及び R^{103} で表される置換基の好ましい範囲として挙げたものと同様である。 $m201$ は、好ましくは1～3の整数を表し、特に好ましくは2又は3である。

[0066] [化15]



[0067] 式中、 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 及び R^{306} は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。 R^{301} 、 R^{302} 、 R^{303} 、 R^{304} 、 R^{305} 及び R^{306} でそれぞれ表される置換基は、好ましくは一般式(X1)における R^1 、 R^2 及び R^3 で表される置換基の好ましいものとして挙げたものと同様である。

[0068] 本発明において配向制御剤として使用可能な、前記一般式(X1)～(X3)で表される化合物の例には、特開2005-99248号公報に記載の化合物が含まれる。

なお、本発明では、配向制御剤として、前記一般式(X1)～(X3)で表される化合物の一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0069] 前記液晶組成物中における、一般式(X1)～(X3)のいずれかで表される化合物の添加量は、液晶化合物の質量の0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましく、0.02～1質量%が特に好ましい。

[0070] <溶媒>

本発明の液晶組成物の溶媒としては特に制限は無く、公知の溶媒を用いることができ、その中でも有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には

、アミド（例、N，N－ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0071] [フィルム]

本発明のフィルムは、本発明の液晶組成物を硬化させてなることを特徴とする。

また、本発明のフィルムは、本発明の液晶組成物の液晶組成物からなるコレステリック液晶相を固定してなることを特徴とする。

本発明の液晶組成物を塗布等の方法により製膜することによりフィルムを形成することができる。液晶組成物を配向膜の上に塗布し、液晶組成物層を形成することにより光学異方性を示すフィルムを作製することもできる。本発明のフィルムは、光学異方性を示すことが好ましい。

[0072] 本発明のフィルムは、塗布方法によって作製されるのが好ましい。製造方法の一例は、

（１） 基板等の表面に、硬化性の液晶組成物を塗布して、コレステリック液晶相の状態にすること、

（２） 前記硬化性の液晶組成物に紫外線を照射して硬化反応を進行させ、コレステリック液晶相を固定した層を形成すること、
を少なくとも含む製造方法である。

[0073] 前記（１）工程では、まず、基板又は下層の塗布層の表面に、前記硬化性液晶組成物を塗布する。前記硬化性の液晶組成物は、溶媒に材料を溶解及び／又は分散した、塗布液として調製されるのが好ましい。前記塗布液の塗布は、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

グ法等の種々の方法によって行うことができる。また、インクジェット装置を用いて、液晶組成物をノズルから吐出して、塗膜を形成することもできる。

[0074] 前記基板は自己支持性があり、上記液晶組成物層を支持するものであれば、材料及び光学的特性についてなんら限定はない。用途によっては、紫外光に対する高い透明性が要求されるであろう。前記基板としては、配向膜付きガラス基板であってもよいし、所定の光学特性を満足するように生産工程を管理して製造される $\lambda/2$ 板等の特殊の位相差板であってもよいし、また、面内レターデーションのバラツキが大きく、具体的には、波長1000nmの面内レターデーション $R_e(1000)$ のバラツキで表現すれば、 $R_e(1000)$ のバラツキが20nm以上、また100nm以上であり、所定の位相差板としては使用不可能なポリマーフィルム等であってもよい。また基板の面内レターデーションについても特に制限はなく、例えば、波長1000nmの面内レターデーション $R_e(1000)$ が、800~13000nmである位相差板等を用いることができる。

可視光に対する透過性が高いポリマーフィルムとしては、液晶表示装置等の表示装置の部材として用いられる種々の光学フィルム用のポリマーフィルムが挙げられる。前記基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステルフィルム；ポリカーボネート（PC）フィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム；ポリイミドフィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、などが挙げられる。

[0075] 配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 ω -トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あ

るいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶性分子の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定する。液晶性分子を水平（平均傾斜角： $0 \sim 50^\circ$ ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向膜用ポリマー）を用いる。液晶性分子を垂直（平均傾斜角： $50 \sim 90^\circ$ ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させるポリマーを用いる。配向膜の表面エネルギーを低下させるためには、ポリマーの側鎖に炭素数が $10 \sim 100$ の炭化水素基を導入することが好ましい。

[0076] 具体的なポリマーの種類については、様々な表示モードに対応する液晶性分子を用いた光学補償シートについての文献に記載がある。配向膜の厚さは、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて、液晶組成物層の液晶性分子を配向させてから、液晶組成物層を透明支持体上に転写してもよい。配向状態で固定された液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。また、平均傾斜角が 5° 未満の配向の場合は、ラビング処理をする必要はなく、配向膜も不要である。ただし、液晶性分子と透明支持体との密着性を改善する目的で、界面で液晶性分子と化学結合を形成する配向膜（特開平9-152509号公報記載）を用いてもよい。密着性改善の目的で配向膜を使用する場合は、ラビング処理を実施しなくてもよい。二種類の液晶組成物層を透明支持体の同じ側に設ける場合、透明支持体上に形成した液晶組成物層を、その上に設ける液晶組成物層の配向膜として機能させることも可能である。

[0077] 液晶組成物層の厚さは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

[0078] 次に、表面に塗布され、塗膜となった硬化性液晶組成物を、コレステリッ

ク液晶相の状態にする。前記硬化性液晶組成物が、溶媒を含む塗布液として調製されている態様では、塗膜を乾燥し、溶媒を除去することで、コレステリック液晶相の状態にすることができる場合がある。また、コレステリック液晶相への転移温度とするために、所望により、前記塗膜を加熱してもよい。例えば、一旦等方性相の温度まで加熱し、その後、コレステリック液晶相転移温度まで冷却する等によって、安定的にコレステリック液晶相の状態にすることができる。前記硬化性液晶組成物の液晶相転移温度は、製造適性等の面から10～250℃の範囲内であることが好ましく、10～150℃の範囲内であることがより好ましい。10℃未満であると液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げるために冷却工程等が必要となることがある。また200℃を超えると、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ために高温を要し、熱エネルギーの浪費、基板の変形、変質等からも不利になる。

[0079] 次に、(2)の工程では、コレステリック液晶相の状態となった塗膜に、紫外線を照射して、硬化反応を進行させる。紫外線照射には、紫外線ランプ等の光源が利用される。この工程では、紫外線を照射することによって、前記液晶組成物の硬化反応が進行し、コレステリック液晶相が固定された層（光反射層など）が形成される。

紫外線の照射エネルギー量については特に制限はないが、一般的には、 $100\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 800\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度が好ましい。また、前記塗膜に紫外線を照射する時間については特に制限はないが、硬化膜の十分な強度及び生産性の双方の観点から決定されるであろう。

[0080] 硬化反応を促進するため、加熱条件下で紫外線照射を実施してもよい。また、紫外線照射時の温度は、コレステリック液晶相が乱れないように、コレステリック液晶相を呈する温度範囲に維持するのが好ましい。また、雰囲気酸素濃度は重合度に関与するため、空気中で所望の重合度に達せず、膜強度が不十分の場合には、窒素置換等の方法により、雰囲気中の酸素濃度を低下させることが好ましい。好ましい酸素濃度としては、10%以下が好まし

く、7%以下がさらに好ましく、3%以下が最も好ましい。紫外線照射によって進行される硬化反応（例えば重合反応）の反応率は、層の機械的強度の保持等や未反応物が層から流出するのを抑える等の観点から、70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることがよりさらに好ましい。反応率を向上させるためには照射する紫外線の照射量を増大する方法や窒素雰囲気下あるいは加熱条件下での重合が効果的である。また、一旦重合させた後に、重合温度よりも高温状態で保持して熱重合反応によって反応をさらに推し進める方法や、再度紫外線を照射する方法を用いることもできる。反応率の測定は反応性基（例えば重合性基）の赤外振動スペクトルの吸収強度を、反応進行の前後で比較することによって行うことができる。

[0081] 上記工程では、コレステリック液晶相が固定されて、本発明のフィルムが形成される。

本発明のフィルムは、本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定してなる層であることも好ましく、その場合は選択反射特性を示すことがより好ましく、赤外線波長領域に選択反射特性を示すことが特に好ましい。コレステリック液晶相を固定してなる光反射層については、特開2011-107178号公報および特開2011-018037号公報に記載の方法に詳細が記載されており、本発明でも好ましく用いることができる。

ここで、液晶相を「固定化した」状態は、コレステリック液晶相となっている液晶化合物の配向が保持された状態が最も典型的、且つ好ましい態様である。それだけには限定されず、具体的には、通常0℃～50℃、より過酷な条件下では-30℃～70℃の温度範囲において、該層に流動性が無く、また外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を意味するものとする。本発明では、紫外線照射によって進行する硬化反応により、コレステリック液晶相の配向状態を固定する。

なお、本発明においては、コレステリック液晶相の光学的性質が層中にお

いて保持されていれば十分であり、最終的に本発明のフィルム中の液晶組成物がもはや液晶性を示す必要はない。例えば、液晶組成物が、硬化反応により高分子量化して、もはや液晶性を失っていてもよい。

[0082] (積層体)

本発明のフィルムは、本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定してなる層を複数積層してなる積層体とすることも好ましい。例えば、右ねじりの光学活性化合物を含む右円偏光を反射できる層と、左ねじりの光学活性化合物を含む左円偏光を反射できる層を積層することにより、光反射性を高めたフィルムとすることができる。

[0083] (フィルムの用途)

本発明のフィルムは、波長700nm以上（より好ましくは800～1300nm）に反射ピークのある選択反射特性を示すフィルムとすることができる。このような特性のフィルムは、住宅、オフィスビル等の建造物、又は自動車等の車両の窓に、日射の遮熱用の部材として貼付される。又は、本発明の赤外光反射板は、日射の遮熱用の部材そのもの（たとえば、遮熱用ガラス、遮熱用フィルム）として、その用途に供することができる。加えて波長700nm以下に反射ピークのある選択反射特性を示すフィルムを作製することも可能である。その場合、液晶ディスプレイ用のカラーフィルター等の用途に供することができる。

[0084] [高分子、コレステリック液晶]

本発明の液晶組成物は、上述のフィルムとするほか、その他の用途に用いてもよい。

本発明は、本発明の液晶組成物を、重合させてなる高分子にも関する。

また、本発明は、本発明の液晶組成物からなることを特徴とするコレステリック液晶にも関する。

本発明の高分子や、本発明のコレステリック液晶の用途としては、特表2009-533360号公報に記載のものに用いることができる。

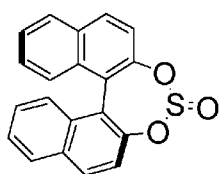
実施例

[0085] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

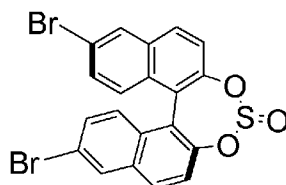
以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0086] 各実施例に用いた例示化合物(1)～(3)の構造と、各比較例に用いた比較化合物(1)および(2)の構造を以下に示す。

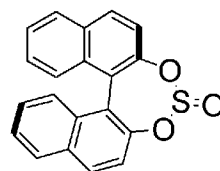
[0087] [化16]



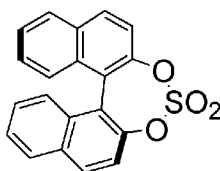
例示化合物(1)



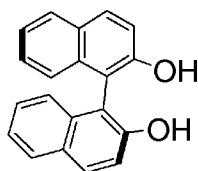
例示化合物(2)



例示化合物(3)



比較化合物(1)



比較化合物(2)

[0088] [合成例1 および2]

例示化合物(1)および(2)の合成

例示化合物(1)および(2)の合成は非特許文献Heteroatom Chemistry, 2011 vol. 22, p. 562に記載の方法にて、行った。

[0089] [合成例3]

例示化合物(3)の合成

(S)-1, 1'-ビ-2-ナフトール(10g、35mmol)、トリエチルアミン(14.6mL、104mmol)をTHF100mLに溶解、氷冷下、5分間攪拌した。この溶液に塩化チオニル(2.5mL、35mmol)を滴下し、氷冷下30分、室温で1時間攪拌した。生じた塩をろ別後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) : $7.3-7.4$ (m, 2H)、 $7.5-7.6$ (m, 6H)、 $7.9-8.1$ (m, 4H)

[0090] [実施例 1 : 液晶組成物の調製と、くさびセルを用いた光学活性化合物の HTP 測定]

例示化合物 (1) 1 質量部をネマチック液晶組成物 (Demus-5, メルク社製) 99 質量部と混合したものを実施例 1 の液晶組成物とし、ポリイミド配向膜で 1 軸処理を施した楔形セル (ガラス厚み 1.1mm 、青色板) に注入した。ここで偏光顕微鏡を用いて実施例 1 の液晶組成物がコレステリック液晶相を示すことを確認し、室温での実施例 1 の液晶組成物のらせんピッチを測定し、例示化合物 (1) のヘリカルツイスティングパワー (HTP) を求めたところ、 $54.0\mu\text{m}^{-1}$ であった。また、らせんの向きは左であった。

[0091] [実施例 2 : 液晶組成物の調製と、くさびセルを用いた光学活性化合物の HTP 測定]

例示化合物 (2) 1 質量部をネマチック液晶組成物 (Demus-5, メルク社製) 99 質量部と混合したものを実施例 2 の液晶組成物とし、ポリイミド配向膜で 1 軸処理を施した楔形セル (ガラス厚み 1.1mm 、青色板) に注入した。ここで偏光顕微鏡を用いて実施例 2 の液晶組成物がコレステリック液晶相を示すことを確認し、室温での実施例 2 の液晶組成物のらせんピッチを測定し、例示化合物 (2) のヘリカルツイスティングパワー (HTP) を求めたところ、 $46.1\mu\text{m}^{-1}$ であった。また、らせんの向きは左であった。

[0092] [実施例 3 : 液晶組成物の調製と、くさびセルを用いた光学活性化合物の HTP 測定]

例示化合物 (3) 1 質量部をネマチック液晶組成物 (Demus-5, メルク社製) 99 質量部と混合したものを実施例 3 の液晶組成物とし、ポリイミド配向膜で 1 軸処理を施した楔形セル (ガラス厚み 1.1mm 、青色板) に注入した。ここで偏光顕微鏡を用いて実施例 3 の液晶組成物がコレステリック

ク液晶相を示すことを確認し、室温での実施例 3 の液晶組成物のらせんピッチを測定し、例示化合物 (3) のヘリカルツイスティングパワー (HTP) を求めたところ、 $54.0 \mu\text{m}^{-1}$ であった。また、らせんの向きは右であった。

[0093] [比較例 1 : 液晶組成物の調製と、くさびセルを用いた光学活性化合物の HTP 測定]

US 2010/0019199 A1 号公報と類似の方法で合成した、比較化合物 (1) 1 質量部をネマチック液晶組成物 (Demus-5, メルク社製) 99 質量部と混合したものを比較例 1 の液晶組成物とし、ポリイミド配向膜で 1 軸処理を施した楔形セル (ガラス厚み 1.1 mm、青色板) に注入した。ここで偏光顕微鏡を用いて比較例 1 の液晶組成物がコレステリック液晶相を示すことを確認し、室温での比較例 1 の液晶組成物のらせんピッチを測定し、比較化合物 (1) のヘリカルツイスティングパワー (HTP) を求めたところ、 $35.4 \mu\text{m}^{-1}$ であった。また、らせんの向きは左であった。

[0094] [比較例 2 : 液晶組成物の調製と、くさびセルを用いた光学活性化合物の HTP 測定]

比較化合物 (2) ((R)-1, 1'-ビ-2-ナフトール) 1 質量部をネマチック液晶組成物 (Demus-5, メルク社製) 99 質量部と混合したものを比較例 2 の液晶組成物とし、ポリイミド配向膜で 1 軸処理を施した楔形セル (ガラス厚み 1.1 mm、青色板) に注入した。ここで偏光顕微鏡を用いて比較例 2 の液晶組成物がコレステリック液晶相を示すことを確認し、室温での比較例 2 の液晶組成物のらせんピッチを測定し、比較化合物 (2) のヘリカルツイスティングパワー (HTP) を求めたところ、 $9.3 \mu\text{m}^{-1}$ であった。また、らせんの向きは左であった。

[0095] 得られた結果を、表として以下にまとめる。

[0096]

[表1]

	光学活性 化合物	H T P / μm^{-1}	液晶組成物の コレステリック 液晶相の らせんの向き
実施例 1	例示化合物 (1)	54.0	左
実施例 2	例示化合物 (2)	46.1	左
実施例 3	例示化合物 (3)	54.0	右
比較例 1	比較化合物 (1)	35.4	左
比較例 2	比較化合物 (2)	9.3	左

[0097] 上記表 1 より、一般式 (1) で表されるビナフトール骨格の光学活性化合物を用いた本発明の液晶組成物は、コレステリック液晶相を示すことが分かった。

また、一般式 (1) で表される光学活性化合物は、比較化合物と比較して、H T P が高いことが分かる。また例示化合物 (1) ~ (3) の中でも実施例 1 の例示化合物 (1) がより高い H T P を示すことが分かる。

[0098] [実施例 4 : 選択反射特性を示すフィルムの形成]

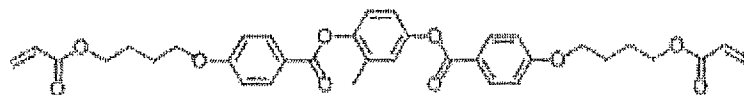
例示化合物 (1) と重合性液晶化合物 (M-1) を用いて、下記の組成の実施例 4 の液晶組成物塗布液を調製した。

例示化合物 (1)	4 質量部
重合性液晶化合物 (M-1)	100 質量部
空気界面配向剤 (1)	0.04 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (B A S F 社製)	3 質量部
溶媒 クロロホルム	800 質量部

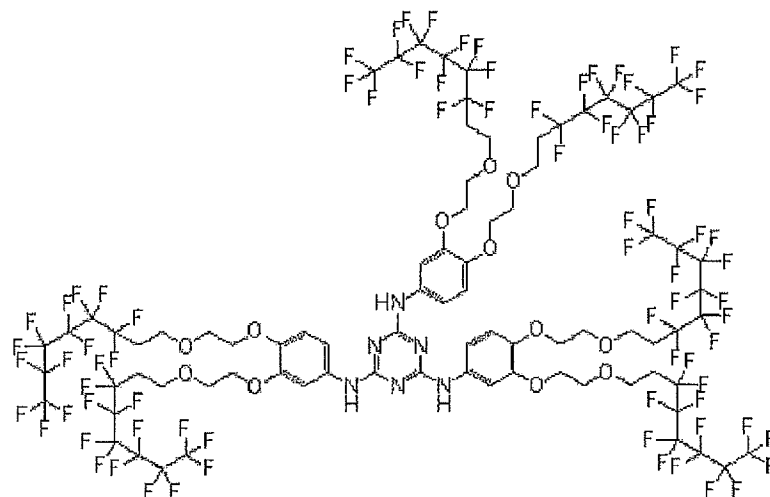
[0099]

[化17]

重合性液晶化合物 (M-1)



空気界面配向剤 (1)



[0100] 次に、洗浄したガラス基板の表面に、日産化学社製ポリイミド配向膜SE-130をスピンコート法により塗布し、乾燥後に250℃で1時間焼成した。これをラビング処理して配向膜付き基板を作製した。この配向膜のラビング処理面に実施例4の液晶組成物塗布液をスピンコート法により室温で塗布し、90℃で60秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下、UV光の単波長成分を遮断した高圧水銀ランプを用いて60℃にて10秒間光照射して配向を固定し、選択反射特性を示す実施例4のフィルム（選択反射膜）を得た。得られた選択反射膜を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く、均一に配向していることを確認した。さらにこの選択反射膜を島津社製の分光光度計UV-3100PCで透過スペクトルを測定したところ、820nmに中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、液晶の平均屈折率1.5とした場合、HTPは $46\mu\text{m}^{-1}$ であった。

[0101] [実施例5：選択反射特性を示すフィルムの形成]

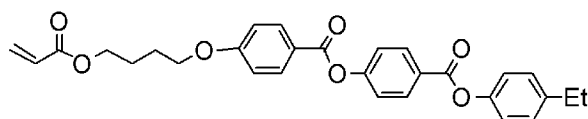
例示化合物(1)と重合性液晶化合物(RM-257)を用いて、下記の組成の実施例5の液晶組成物塗布液を調製した。

溶媒 クロロホルム

800質量部

[0105] 重合性液晶化合物 (M-2)

[化19]



[0106] 実施例4で用いた配向膜付き基板のラビング処理面に実施例6の液晶組成物塗布液をスピンコート法により室温で塗布し、90℃で60秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下、UV光の単波長成分を遮断した高圧水銀ランプを用いて60℃にて10秒間光照射して配向を固定し、選択反射特性を示す実施例6のフィルム（選択反射膜）を得た。得られた選択反射膜を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く、均一に配向していることを確認した。さらにこの選択反射膜を島津社製の分光光度計UV-3100PCで透過スペクトルを測定したところ、850nmに中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、液晶の平均屈折率1.5とした場合、HTPは45 μm^{-1} であった。

[0107] [実施例7：選択反射特性を示すフィルムの形成]

例示化合物(2)と重合性液晶化合物(M-1)を用いて、下記の組成の実施例7の液晶組成物塗布液を調製した。

例示化合物(2)	4質量部
重合性液晶化合物(M-1)	100質量部
空気界面配向剤(1)	0.04質量部
重合開始剤IRGACURE819 (BASF社製)	3質量部
溶媒 クロロホルム	800質量部

[0108] 実施例4で用いた配向膜付き基板のラビング処理面に実施例7の液晶組成物塗布液をスピンコート法により室温で塗布し、90℃で60秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下、UV光の単波長成分を遮断した高圧水銀ランプを用いて60℃にて10秒間光照射して配向を固定し、選択反射特性を示す実施例7のフィルム（選択反射膜）を得た。得られた選択反射膜を偏光

顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く、均一に配向していることを確認した。さらにこの選択反射膜を島津社製の分光光度計UV-3100PCで透過スペクトルを測定したところ、940nmに中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、液晶の平均屈折率1.5とした場合、HTPは $40\mu\text{m}^{-1}$ であった。

[0109] [実施例8：選択反射特性を示すフィルムの形成]

例示化合物(3)と重合性液晶化合物(M-1)を用いて、下記の組成の実施例8の液晶組成物塗布液を調製した。

例示化合物(3)	4質量部
重合性液晶化合物(M-1)	100質量部
空気界面配向剤(1)	0.04質量部
重合開始剤IRGACURE 819 (BASF社製)	3質量部
溶媒 クロロホルム	800質量部

[0110] 実施例4で用いた配向膜付き基板のラビング処理面に実施例8の液晶組成物塗布液をスピンコート法により室温で塗布し、90℃で60秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下、UV光の単波長成分を遮断した高圧水銀ランプを用いて60℃にて10秒間光照射して配向を固定し、選択反射特性を示す実施例8のフィルム(選択反射膜)を得た。得られた選択反射膜を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く、均一に配向していることを確認した。さらにこの選択反射膜を島津社製の分光光度計UV-3100PCで透過スペクトルを測定したところ、820nmに中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、液晶の平均屈折率1.5とした場合、HTPは $46\mu\text{m}^{-1}$ であった。

[0111] [比較例3：フィルムの形成]

比較化合物(2)((R)-1,1'-ビ-2-ナフトール)と重合性液晶化合物(M-1)を用いて、下記の組成の比較例3の液晶組成物塗布液を調製した。

比較化合物(2)	4質量部
----------	------

重合性液晶化合物 (M-1)	100 質量部
空気界面配向剤 (1)	0.04 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (BASF 社製)	3 質量部
溶媒 クロロホルム	800 質量部

[0112] 実施例 4 で用いた配向膜付き基板のラビング処理面に比較例 3 の液晶組成物塗布液をスピンコート法により室温で塗布し、90℃で60秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下、UV光の単波長成分を遮断した高圧水銀ランプを用いて60℃にて10秒間光照射して配向を固定し、比較例 3 のフィルムを得た。得られた比較例 3 のフィルムを偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く、均一に配向していることを確認した。さらにこの比較例 3 のフィルムを島津社製の分光光度計 UV-3100PC で透過スペクトルを測定したが、選択反射ピークは1000nm以下の領域に現れなかった。

[0113] [比較例 4 : 選択反射特性を示すフィルムの形成]

比較化合物 (1) 9 質量部と重合性液晶化合物 (M-1) を用いて、下記の組成の比較例 4 の液晶組成物塗布液を調製した。

比較化合物 (1)	9 質量部
重合性液晶化合物 (M-1)	100 質量部
空気界面配向剤 (1)	0.04 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (BASF 社製)	3 質量部
溶媒 クロロホルム	800 質量部

[0114] 実施例 4 で用いた配向膜付き基板のラビング処理面に比較例 4 の液晶組成物塗布液をスピンコート法により室温で塗布し、90℃で60秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下、UV光の単波長成分を遮断した高圧水銀ランプを用いて60℃にて10秒間光照射して配向を固定し、選択反射特性を示す比較例 4 のフィルム (選択反射膜) を得た。得られた選択反射膜を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が生じ、ヘイズが10%以上であることを確認した。なお、ヘイズは、日本電飾社製ヘイズメータ NDH2000 を用いて測定した。さらにこの選択反射膜を島津社製の分光光度計 UV-310

O P Cで透過スペクトルを測定したところ、800 nmに中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、液晶の平均屈折率1.5とした場合、HTPは $21\ \mu\text{m}^{-1}$ であった。

[0115] 実施例4～8、比較例3および4で得られた結果を表にまとめると以下のようになる。

[0116] [表2]

	光学活性 化合物	重合性 液晶化合物	配向 欠陥	選択 反射波長 ／nm	HTP ／ μm^{-1}
実施例4	例示化合物(1)	(M-1)	無し	820	46
実施例5	例示化合物(1)	(RM-257)	無し	860	44
実施例6	例示化合物(1)	(M-1)および (M-2)	無し	850	45
実施例7	例示化合物(2)	(M-1)	無し	940	40
実施例8	例示化合物(3)	(M-1)	無し	820	46
比較例3	比較化合物(2)	(M-1)	無し	—	算出 できず
比較例4	比較化合物(1)	(M-1)	有り	800	21

[0117] 上記表2より、一般式(1)で表されるビナフトール骨格の光学活性化合物を用いた本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定して製造した本発明のフィルムは、配向状態が良好であり、選択反射ピークを有することがわかった。

一方、比較例3のフィルムは、コレステリック液晶相を固定することはできたが、選択反射の波長は不明であった。なお、比較例3のフィルムの選択反射波長が不明な理由は、らせんのピッチが透過率測定機器の測定範囲内より長波長であったためであり、HTPを算出できなかった理由は選択反射波長を特定できなかったためである。

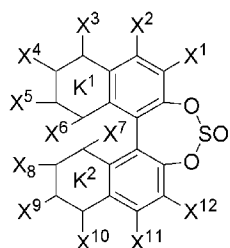
比較例4のフィルムは、目的の選択反射波長にするために多量の比較化合物(1)を添加した結果、配向欠陥が生じたことがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される光学活性化合物と、液晶化合物を含むことを特徴とする液晶組成物。

一般式（１）

[化1]



（一般式（１）中、 K^1 および K^2 はそれぞれ独立にベンゼン環、シクロヘキサン環またはシクロヘキセン環を示し、各環を構成する炭素原子の内１つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよい。 $X^1 \sim X^{12}$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子または炭素数１～１２のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、各基の中の CH_2 基はそれぞれ独立に O 、 S 、 OCO 、 COO 、 $COOO$ 、 CO またはフェニレン基で置換されてもよい。）

[請求項2] 前記一般式（１）中、 K^1 および K^2 がともにベンゼン環であることを特徴とする請求項１に記載の液晶組成物。

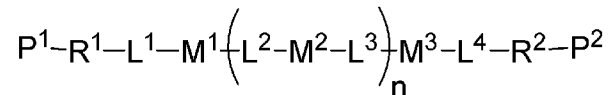
[請求項3] 前記一般式（１）中、 X^2 、 X^3 、 $X^5 \sim X^8$ 、 X^{10} および X^{11} は互いに独立して水素原子またはフッ素原子を示し、 X^1 、 X^4 、 X^9 および X^{12} は互いに独立して水素原子、フッ素原子、臭素原子または炭素数１～１２のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基もしくはアルキルオキシ基を示し、その中の CH_2 基はそれぞれ独立に O 、 S 、 OCO 、 COO 、 $COOO$ 、 CO またはフェニレン基で置換されてもよいことを特徴とする請求項１または２に記載の液晶組成物。

[請求項4] 前記一般式（１）中、 $X^1 \sim X^{12}$ がいずれも水素原子を示し、 K^1 および K^2 がともにベンゼン環であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の液晶組成物。

[請求項5] 前記液晶化合物として下記一般式（２）で表される液晶化合物を少なくとも１種類含むことを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の液晶組成物。

一般式（２）

[化2]



（一般式（２）中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ独立に水素原子または重合性基を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に $C^1\sim C^8$ のアルキレン基、アルキニレン基またはアルケニレン基を示す。 $L^1\sim L^4$ はそれぞれ独立に単結合、 O 、 S 、 COO 、 OCO 、 $OCOO$ 、 CO 、 NR^3 、 NR^4CO または $CONR^5$ （ $R^3\sim R^5$ はそれぞれ独立に炭素数１～４のアルキル基を示す）を表す。 $M^1\sim M^3$ はそれぞれ独立にフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基、シクロヘキシレン基またはシクロヘキセニレン基を示し、各環を構成する炭素原子の内１つ以上の炭素原子が窒素原子で置換されてもよく、各環上の水素原子がハロゲン原子、あるいは、炭素数１～８のアルキル基、アルキニル基、アルケニル基またはアルキルオキシ基で置換されてもよい（各環上の置換基の中の CH_2 基がそれぞれ独立に O 、 S 、 OCO 、 COO 、 $OCOO$ または CO で置換されてもよい）。 n は１～３の整数を示す。）

[請求項6] 前記液晶化合物として前記一般式（２）で表される液晶化合物を少なくとも２種類以上含み、前記一般式（２）で表される液晶化合物のうちの少なくとも１種類は、 P^1 および P^2 がともに重合性基であることを特徴とする請求項５に記載の液晶組成物。

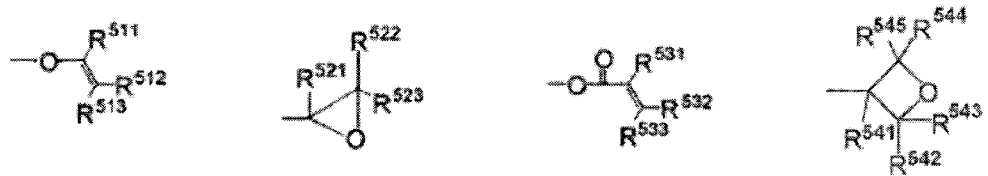
[請求項7] 前記液晶化合物として前記一般式（２）で表される液晶化合物を少なくとも２種類以上含み、前記一般式（２）で表される液晶化合物のうちの少なくとも１種類は、 P^1 または P^2 のどちらか一方が水素原

子であり他方が重合性基であることを特徴とする請求項5または6に記載の液晶組成物。

[請求項8] 前記一般式(2)中、 P^1 および P^2 のうち少なくとも一方が下記の一般式群(3)のいずれかで表される重合性基であることを特徴とする請求項5～7のいずれか一項に記載の液晶組成物。

一般式群(3)

[化3]



(一般式群(3)中、 $R^{511} \sim R^{513}$ 、 $R^{521} \sim R^{523}$ 、 $R^{531} \sim R^{533}$ および $R^{541} \sim R^{545}$ はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表す。)

[請求項9] 前記一般式(2)中、 P^1 および P^2 のうち少なくとも一方が(メタ)アクリレート基であることを特徴とする請求項5～8のいずれか一項に記載の液晶組成物。

[請求項10] 前記一般式(2)中、 $L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立にO、S、COO、OCOまたはOCOOであることを特徴とする請求項5～9のいずれか一項に記載の液晶組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の液晶組成物を、重合させることを特徴とする高分子。

[請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の液晶組成物を硬化させることを特徴とするフィルム。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか1項に記載の液晶組成物からなることを特徴とするコレステリック液晶。

[請求項14] 請求項1～10のいずれか1項に記載の液晶組成物からなるコレステリック液晶相を固定してなることを特徴とするフィルム。

[請求項15] 選択反射特性を示すことを特徴とする請求項12または14に記載

のフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/54(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09K19/12(2006.01)i,
C09K19/14(2006.01)i, C09K19/20(2006.01)i, C09K19/22(2006.01)i,
C09K19/30(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, C09K19/38(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)

C09K19/54, C08F2/44, C09K19/12, C09K19/14, C09K19/20, C09K19/22,
C09K19/30, C09K19/34, C09K19/38, C09K19/42, C09K19/44, C09K19/46

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 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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	Zhang, Hong et al., Synthesis of derivatives of S-(-)-2,2'-binaphthyl-diol and the relationship between their helical structure and optical rotation, Huaxue Xuebao, 1999, 57/6, 635-640	1-15
A	JP 4309057 B2 (Invista Technologies S.A.R.L.), 15 May 2009 (15.05.2009), entire text & US 6229052 B1 & US 2002/0052531 A1 & EP 1082285 A1 & WO 1999/062855 A1 & DE 69918828 D & BR 9911205 A & CA 2330153 A & ID 26775 A & AT 271532 T & ES 2224669 T & TW 253448 B & MY 121451 A	1-15

☒ 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
29 October, 2013 (29.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-533360 A (Merck Patent GmbH), 17 September 2009 (17.09.2009), entire text & US 2010/0019199 A1 & EP 2004622 A1 & WO 2007/115639 A1 & KR 10-2009-0014158 A & TW 200808755 A & AT 537165 T	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070848

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C09K19/42(2006.01)i, C09K19/44(2006.01)i, C09K19/46(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K19/54(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09K19/12(2006.01)i, C09K19/14(2006.01)i,
C09K19/20(2006.01)i, C09K19/22(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i,
C09K19/38(2006.01)i, C09K19/42(2006.01)i, C09K19/44(2006.01)i, C09K19/46(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 (I P C))

Int.Cl. C09K19/54, C08F2/44, C09K19/12, C09K19/14, C09K19/20, C09K19/22, C09K19/30, C09K19/34, C09K19/38,
C09K19/42, C09K19/44, C09K19/46

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	Zhang, Hong et al., Synthesis of derivatives of S-(-)-2,2'-binaphthyl-diol and the relationship between their helical structure and optical rotation, Huaxue Xuebao, 1999, 57/6, 635-640	1-15

☒ 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

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

古妻 泰一

4 V

3 4 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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	JP 4309057 B2 (インヴィスタ テクノロジー エスアエルエル) 2009.05.15, 全文 & US 6229052 B1 & US 2002/0052531 A1 & EP 1082285 A1 & WO 1999/062855 A1 & DE 69918828 D & BR 9911205 A & CA 2330153 A & ID 26775 A & AT 271532 T & ES 2224669 T & TW 253448 B & MY 121451 A	1-15
A	JP 2009-533360 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング) 2009.09.17, 全文 & US 2010/0019199 A1 & EP 2004622 A1 & WO 2007/115639 A1 & KR 10-2009-0014158 A & TW 200808755 A & AT 537165 T	1-15