

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5573011号
(P5573011)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 19/38 (2006.01)	C09K	19/38
G02F 1/1337 (2006.01)	G02F	1/1337 520
G02F 1/139 (2006.01)	G02F	1/139
C09K 19/12 (2006.01)	C09K	19/12
C09K 19/14 (2006.01)	C09K	19/14

請求項の数 7 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-139085 (P2009-139085)
 (22) 出願日 平成21年6月10日(2009.6.10)
 (65) 公開番号 特開2010-285499 (P2010-285499A)
 (43) 公開日 平成22年12月24日(2010.12.24)
 審査請求日 平成24年5月15日(2012.5.15)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 栗山 毅
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
 D I C株式会
 社 埼玉工場内
 (72) 発明者 平田 真一
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
 D I C株式会
 社 埼玉工場内

最終頁に続く

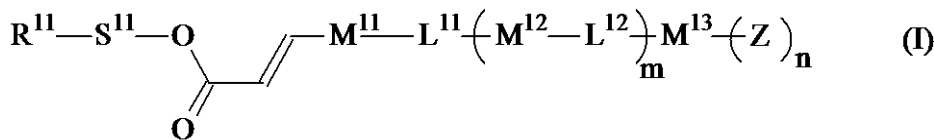
(54) 【発明の名称】 重合性化合物を含有する液晶組成物及びそれを使用した液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

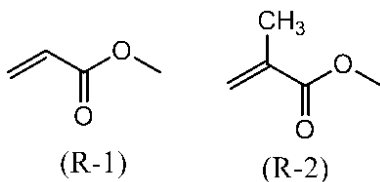
第一成分として、一般式(1)

【化1】



(式中、R¹¹は以下の式(R-1)から式(R-2)

【化2】



の何れかを表し、

S¹¹は、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子に置き換えられても良い炭素数1~12のアルキレン基、又は単結合を表し、

L¹¹及びL¹²はお互い独立して、単結合、COO-又は-OCO-を表し、

Zは、F、CN、OCF₃又は1~12個の炭素原子を有するアルキル基を表し、アルキ

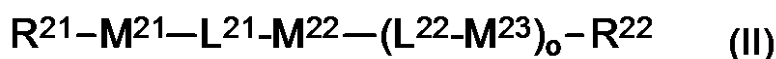
ル基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして、酸素原子で置換されて良く、

Zはあるいは $-L^{13}-S^{12}-R^{12}$ を表し(式中、 R^{12} は R^{11} と、 S^{12} は S^{11} と、 L^{13} は L^{11} とそれぞれ同じ意味を表す。)、

M^{11} 及び M^{12} は、お互い独立して 1,4-フェニレン基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、を表し、 M^{13} は、1,4-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、又は1,3,4-ベンゼントリイル基を表し、 M^{11} 、 M^{12} 及び M^{13} 上の水素原子は、お互い独立して無置換であるか又はフッ素原子、塩素原子、炭素原子数1~8のアルキル基、又はアルコキシ基に置換されていても良く、

mは0、1及び2を表し、nは1、2及び3を表し、Z、 M^{12} 及び L^{12} が複数ある場合は、同一であっても異なっても良い。)で表される重合性化合物から選ばれる一種又は二種以上の化合物を含有し、第二成分として、一般式(II)

【化3】



(式中、 R^{21} 及び R^{22} はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は $-O-$ 又は $-S-$ に置換されても良く、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、 M^{21} 、 M^{22} 及び M^{23} はお互い独立して

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は $-O-$ 又は $-S-$ に置き換えられてもよい)、

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の $-CH=$ 又は隣接していない2個以上の $-CH=$ は窒素原子に置き換えられてもよい)、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、及び

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ピシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、

oは0、1又は2を表し、

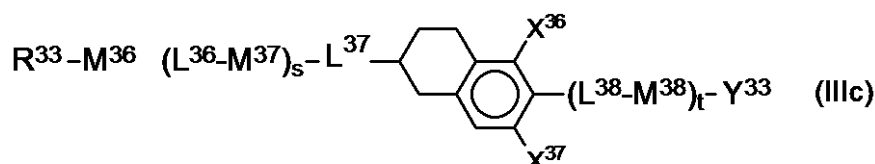
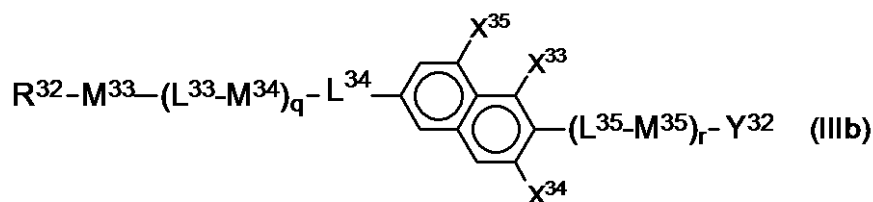
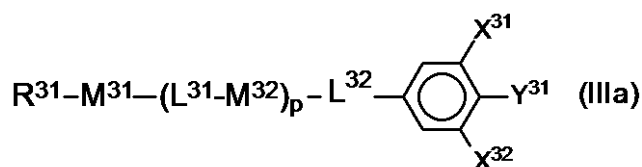
L^{21} 、及び L^{22} はお互い独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 又は $-C=C-$ を表し、 L^{22} 及び M^{23} が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良い。)で表される化合物を一種又は二種以上含有し、第三成分として、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)

10

20

30

【化4】



(式中 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置換されても良く、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

M^{31} 、 M^{32} 、 M^{33} 、 M^{34} 、 M^{35} 、 M^{36} 、 M^{37} 、及び M^{38} はお互い独立して、

(d) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置き換えられてもよい)、

(e) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の-CH=又は隣接していない2個以上の-CH=は窒素原子に置き換えられてもよい)、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、及び、

(f) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ピシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及びデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(d)、基(e)又は基(f)に含まれる水素原子はそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されていても良く、

L^{31} 、 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} 、 L^{35} 、 L^{36} 、 L^{37} 及び L^{38} はお互い独立して単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-又は-C-C-を表し、 M^{32} 、 M^{34} 、 M^{35} 、 M^{37} 、 M^{38} 、 L^{31} 、 L^{33} 、 L^{35} 、 L^{36} 、及び L^{38} が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、 X^{36} 、及び X^{37} はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表し、

Y^{31} 、 Y^{32} 、及び Y^{33} はお互い独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はジフルオロメトキシ基を表し、

X^{31} 、 X^{32} 、又は Y^{31} のうち少なくともひとつはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はジフルオロメトキシ基を表すか、 M^{31} 、又は M^{32} 、に含まれる水素原子のうち少なくともひとつはシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子を表し、

X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、又は Y^{32} のうち少なくともひとつはフッ素原子、塩素原子、

10

20

30

40

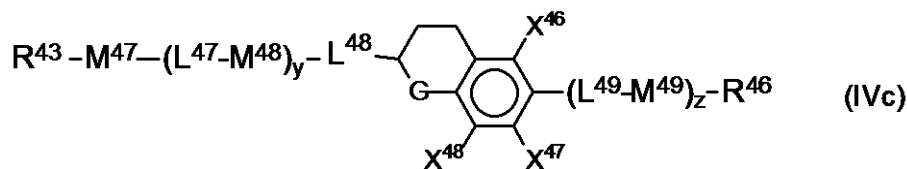
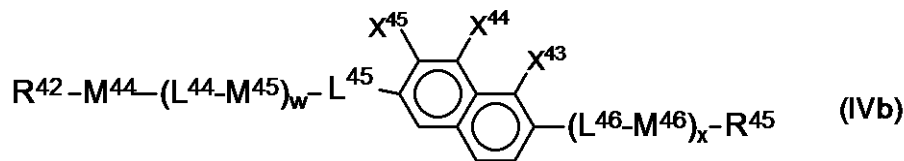
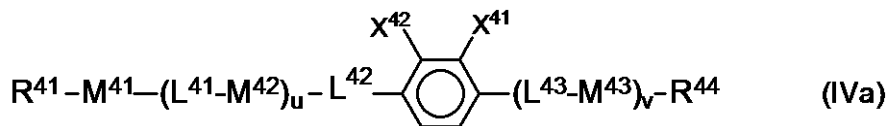
50

シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ジフルオロメトキシ基を表すか、 M^{33} 、 M^{34} 、又は M^{35} 、に含まれる水素原子のうち少なくともひとつはシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子を表し、

X^{36} 、 X^{37} 、又は Y^{33} のうち少なくともひとつはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ジフルオロメトキシ基を表すか、 M^{36} 、 M^{37} 、及び M^{38} 、に含まれる水素原子のうち少なくともひとつはシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子を表し、

p、q、r、s、及びtはお互い独立して、0、1又は2を表すが、q+r及びs+tは2以下である。)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又は一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)

【化5】



(式中 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置換されていても良く、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

M^{41} 、 M^{42} 、 M^{43} 、 M^{44} 、 M^{45} 、 M^{46} 、 M^{47} 、 M^{48} 、及び M^{49} はお互い独立して、(d) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置き換えられてもよい)、(e) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の-CH=又は隣接していない2個以上の-CH=は窒素原子に置き換えられてもよい)及び、

(f) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ピシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及びデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(d)、基(e)又は基(f)に含まれる水素原子はそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されていても良く、

L^{41} 、 L^{42} 、 L^{43} 、 L^{44} 、 L^{45} 、 L^{46} 、 L^{47} 、 L^{48} 、及び L^{49} はお互い独立して単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-又は-C-C-を表し、 M^{42} 、 M^{43} 、 M^{45} 、 M^{46} 、 M^{48} 、 M^{49} 、 L^{41} 、 L^{43} 、 L^{44} 、 L^{46} 、 L^{47} 及び L^{49} が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

10

20

30

40

50

X^{41} 、 X^{42} はお互い独立してトリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又はフッ素原子を表し、 X^{43} 、 X^{44} 、 X^{45} 、 X^{46} 、 X^{47} 、及び X^{48} はお互い独立して水素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又はフッ素原子を表すが、 X^{41} 及び X^{42} の何れか一つはフッ素原子を表し、 X^{43} 、 X^{44} 、及び X^{45} の何れか一つはフッ素原子を表し、 X^{46} 、 X^{47} 、及び X^{48} の何れか一つはフッ素原子を表すが、 X^{46} 、及び X^{47} 、は同時にフッ素原子を表すことはなく、 X^{46} 、及び X^{48} は同時にフッ素原子を表すことはない、

Gはメチレン基又は - O - を表し、

u、v、w、x、y、及びzはお互い独立して、0、1又は2を表すが、 $u + v$ 、 $w + x$ 及び $y + z$ は2以下である。)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を一種又は二種以上含有することを特徴とする重合性化合物含有液晶組成物。

10

【請求項2】

一般式(1)において、Zが、 $-L^{13} - S^{12} - R^{12}$ を表わすことを特徴とする請求項1記載の重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項3】

一对の基板に液晶を挟持した構造を有し、少なくとも透明電極及び偏光板を備え、液晶組成物中に含有した重合性化合物を重合することにより液晶配向能を付与したことを特徴とする液晶表示素子に使用する請求項1又は2記載の重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項4】

一般式(1)から選ばれる化合物を0.01~2質量%と、一般式(II)から選ばれる化合物を5~70質量%と、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)又は一般式(IIIc)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又は一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を5~70質量%を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の重合性化合物含有液晶組成物。

20

【請求項5】

第三成分として、一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を一種又は二種以上含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項6】

請求項1、2、3、4又は5記載の重合性化合物含有液晶組成物を使用し、重合性化合物含有液晶組成物中の重合性化合物を重合することにより液晶配向能を付与したことを特徴とする液晶表示素子。

30

【請求項7】

重合性化合物含有液晶組成物の誘電率異方性が負であることを特徴とする請求項6記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は重合性化合物を含有する液晶組成物、更に当該液晶組成物を使用した液晶表示素子に関する。

【背景技術】

40

【0002】

PSA(Polymer Sustained Alignment)型液晶表示装置は、液晶分子のプレチルト角を制御するためにセル内にポリマー構造物を形成した構造を有するものであり、高速応答性や高いコントラストから次世代の液晶表示素子として期待されている。

【0003】

PSA型液晶表示素子の製造は、液晶性化合物及び重合性化合物からなる重合性組成物を基板間に注入し、電圧を印加し液晶分子を配向させた状態で重合性化合物を重合させて液晶分子の配向を固定することにより行われる。この場合において、重合が不完全で残存した重合性化合物により、作製された表示素子における表示の焼き付きが発生することが

50

ら、重合性化合物の残存量は最小限に抑える必要がある。しかし、重合を完全に進行させるために多量の重合開始剤を添加すると、残留した重合開始剤により表示素子の電圧保持率が低下し表示品位に悪影響を及ぼし、電圧保持率の低下を抑えるために重合する際に使用する重合開始剤の量を減らした場合、重合が完全に進行しないため重合性化合物が残存し、残留した重合性化合物による焼き付きの発生が避けられない。少ない重合開始剤の添加量で重合性化合物を完全に硬化させ、重合性化合物の残留を抑えるためには、重合において強い紫外線を長時間照射する等により、多量のエネルギーを加える必要があり、製造装置の大型化、製造効率の低下を招くこととなる。従って、従来の重合性化合物を含有する液晶組成物においては、未硬化の重合性化合物及び重合開始剤の両方の残存量を同時に低減することは困難であり、重合開始剤を用いることなく重合が完結するような重合性化合物を含有する液晶組成物が求められていた。

10

【0004】

一方、焼き付きの発生には、重合性化合物を含有する液晶組成物における、液晶分子のプレチルト角に起因する場合が知られている。すなわち、重合性化合物の硬化物であるポリマーが柔軟であると、表示素子を構成した場合において同一のパターンを長時間表示し続けるとポリマーの構造が変化し、その結果としてプレチルト角が変化してしまう。プレチルト角の変化は焼き付きの原因となるため、ポリマー構造が変化しない剛直な構造を持つポリマーを形成する重合性化合物が必要となる。

【0005】

従来、ポリマーの剛直性を向上させることにより焼き付きを防止するために、環構造と重合性官能基のみを持つ1,4-フェニレン基等の構造を有する重合性化合物を用いて表示素子を構成すること(特許文献1参照)や、ビアリアル構造を有する重合性化合物を用いて表示素子を構成すること(特許文献2参照)が検討されてきた。しかし、これらの重合性化合物は液晶化合物に対する相溶性が低いため、液晶組成物を調整した際に、該重合性化合物の析出が発生することから、実用的な液晶組成物としての応用は困難であった。

20

【0006】

又、ポリマーの剛直性を向上させることにより焼き付きを防止するため、2官能性の重合性化合物と、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の3官能以上の重合性化合物の混合液晶組成物を用いて表示素子を構成すること(特許文献3参照)が提案されている。しかし、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートは、分子内に環構造を持たないため、液晶化合物との親和力が弱く、配向を規制する力が弱いことから、十分な配向安定性が得られない問題があった。

30

【0007】

以上より、重合性化合物を含有する液晶組成物において求められる、表示素子の焼き付き特性、配向安定性、析出が発生しない組成物としての安定性、PSA型液晶表示素子作製の際の製造効率等の特性を充足することは困難であり、当該表示素子実用化の妨げとなっていた。

【先行技術文献】**【特許文献】**

40

【0008】**【特許文献1】**特開2003-307720号公報**【特許文献2】**特開2008-116931号公報**【特許文献3】**特開2004-302096号公報**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明が解決しようとする課題は、光重合開始剤を使用しないか、極めて少ない使用量において重合を行った場合においても、重合性化合物の残存量が少なくなる、重合性化合物を含有する液晶組成物を提供することであり、重合性化合物含有液晶組成物を提供する

50

ことにあり、そして、重合性化合物と液晶材料が良好に相溶し、重合後の配向性がより安定し、表示特性に不具合が起こらない重合性化合物含有液晶組成物を提供することにある。更には、重合性化合物含有液晶組成物が重合することにより液晶配向能が付与され表示性能が優れた液晶表示素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

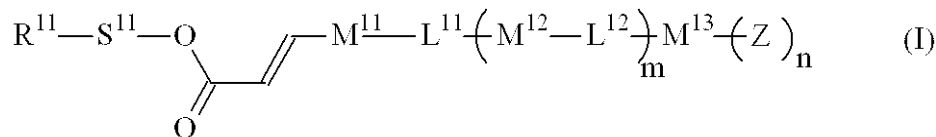
本願発明者らは種々の重合性化合物及び種々の非重合性の液晶材料の検討を行った結果、特定の構造を有する重合性化合物及び非重合性の液晶材料から成る重合性化合物を含有する液晶組成物が前述の課題を解決できることを見出し本願発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、第一成分として、一般式(I)

【0012】

【化1】

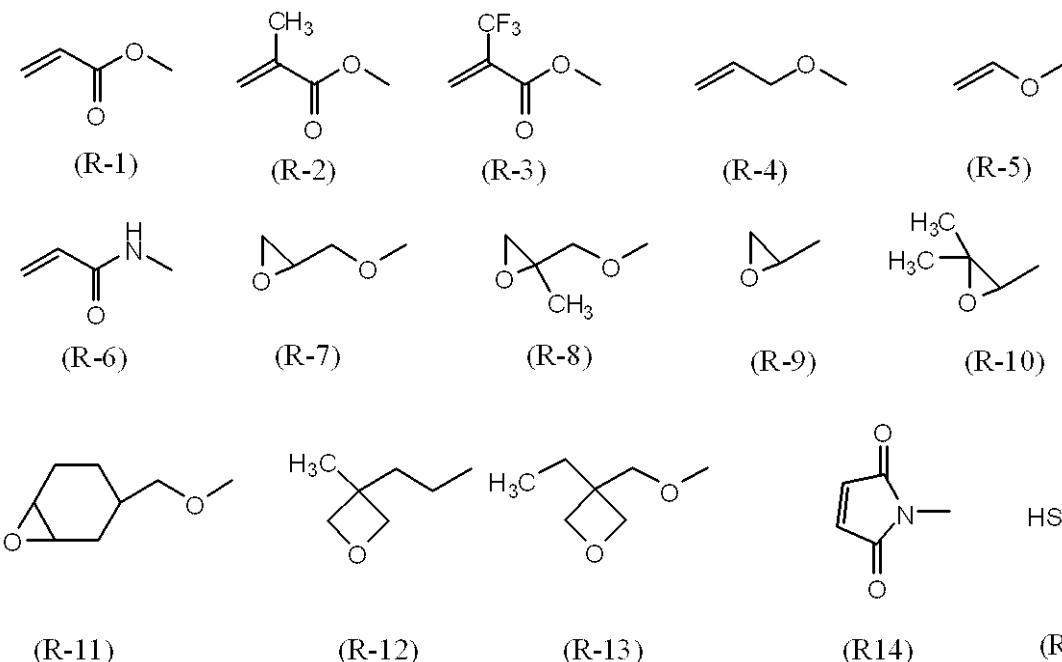


【0013】

(式中、 R^{11} は以下の式(R-1)から式(R-15)

【0014】

【化2】



【0015】

の何れかを表し、

S^{11} は、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は $-OCOO-$ に置き換えられても良い炭素数1~12のアルキレン基、又は単結合を表し、

L^{11} 及び L^{12} はお互い独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOCH_2-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-CO-NR^{111}-$ 、 $-NR^{111}-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $CH=CH-COO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $COOC_2H_4-$ 、 $OCOC_2H_4-$ 、 C_2H_4OCO- 、 C_2H_4COO- 、 $-OCOCH_2-$ 、 CH_2COO- 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CH-$ 、-

10

20

30

40

50

$\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{C}-\text{C}-$ を表し (式中、 R^{111} は炭素原子数 1~4 のアルキル基を表す。)、

Z は、H、F、Cl、CN、SCN、 OCF_3 又は 1~12 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、アルキル基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ で置換されて良く、

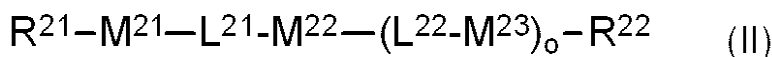
Z はあるいは $-\text{L}^{13}-\text{S}^{12}-\text{R}^{12}$ を表し (式中、 R^{12} は R^{11} と、 S^{12} は S^{11} と、 L^{13} は L^{11} とそれぞれ同じ意味を表す。)、

M^{11} 及び M^{12} は、お互い独立して 1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は 1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基を表し、 M^{13} は、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、1,3,5-ベンゼントリイル基、1,3,4-ベンゼントリイル基、1,3,4,5-ベンゼンテトライル基、1,3,5-シクロヘキサントリイル基又は 1,3,4-シクロヘキサントリイル基を表し、 M^{11} 、 M^{12} 及び M^{13} 上の水素原子は、お互い独立して無置換であるか又はフッ素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数 1~8 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、又はアルコキシ基に置換されていても良く、

m は 0、1 及び 2 を表し、n は 1、2 及び 3 を表し、Z、 M^{12} 及び L^{12} が複数ある場合は、同一であっても異なっても良い。) で表される重合性化合物から選ばれる一種又は二種以上の化合物を含有し、第二成分として、一般式(II)

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、 R^{21} 及び R^{22} はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 から 10 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ に置換されても良く、またこれらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、 M^{21} 、 M^{22} 及び M^{23} はお互い独立して

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ に置き換えられてもよい)、

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する 1 個の $-\text{CH}=\text{}$ 又は隣接していない 2 個以上の $-\text{CH}=\text{}$ は窒素原子に置き換えられてもよい)、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、及び

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ピシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、

o は 0、1 又は 2 を表し、

L^{21} 、及び L^{22} はお互い独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 又は $-\text{C}-\text{C}-$ を表し、 L^{22} 及び M^{23} が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良い。) で表される化合物を一種又は二種以上含有し、第三成分として、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)

【0018】

10

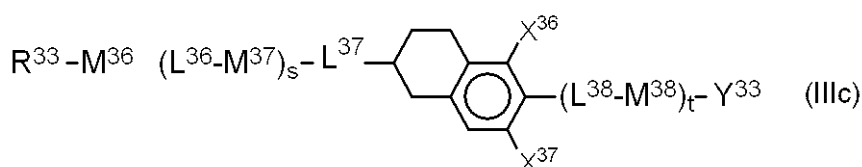
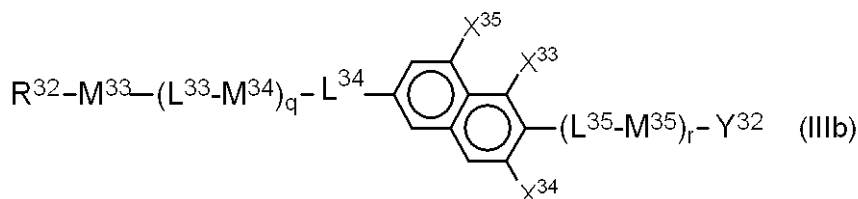
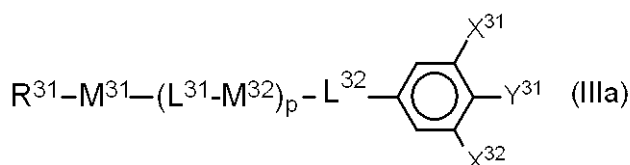
20

30

40

50

【化4】



10

【0019】

(式中 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置換されても良く、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

20

M^{31} 、 M^{32} 、 M^{33} 、 M^{34} 、 M^{35} 、 M^{36} 、 M^{37} 、及び M^{38} はお互い独立して、

(d) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置き換えられてもよい)、

(e) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の-CH=又は隣接していない2個以上の-CH=は窒素原子に置き換えられてもよい)、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、及び、

(f) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及びデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

30

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(d)、基(e)又は基(f)に含まれる水素原子はそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されていても良く、

L^{31} 、 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} 、 L^{35} 、 L^{36} 、 L^{37} 及び L^{38} はお互い独立して単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-又は-C-C-を表し、 M^{32} 、 M^{34} 、 M^{35} 、 M^{37} 、 M^{38} 、 L^{31} 、 L^{33} 、 L^{35} 、 L^{36} 、及び L^{38} が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、 X^{36} 、及び X^{37} はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表し、

40

Y^{31} 、 Y^{32} 、及び Y^{33} はお互い独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はジフルオロメトキシ基を表し、

X^{31} 、 X^{32} 、又は Y^{31} のうち少なくともひとつはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、又はジフルオロメトキシ基を表すか、 M^{31} 、又は M^{32} 、に含まれる水素原子のうち少なくともひとつはシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子を表し、

X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、又は Y^{32} のうち少なくともひとつはフッ素原子、塩素原子、

50

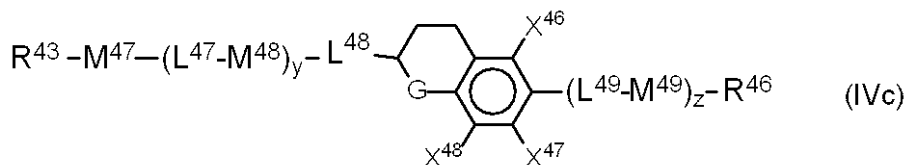
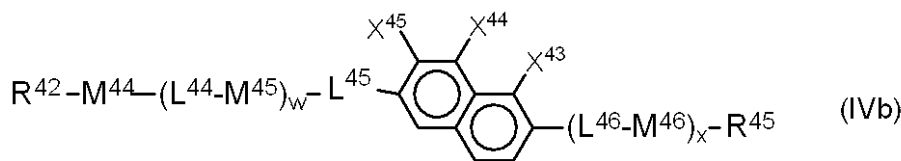
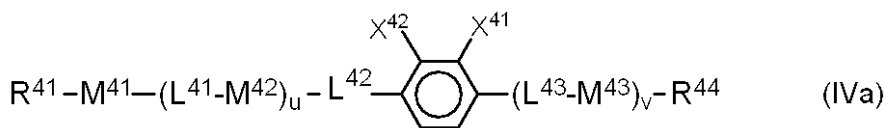
シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ジフルオロメトキシ基を表すか、 M^{33} 、 M^{34} 、又は M^{35} 、に含まれる水素原子のうち少なくともひとつはシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子を表し、

X^{36} 、 X^{37} 、又は Y^{33} のうち少なくともひとつはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ジフルオロメトキシ基を表すか、 M^{36} 、 M^{37} 、及び M^{38} 、に含まれる水素原子のうち少なくともひとつはシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子を表し、

p、q、r、s、及びtはお互い独立して、0、1又は2を表すが、q + r 及び s + t は 2 以下である。) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又は一般式 (IVa)、一般式 (IVb) 及び一般式 (IVc)

【 0 0 2 0 】

【 化 5 】



【 0 0 2 1 】

(式中 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 及び、 R^{46} はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置換されていても良く、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

M^{41} 、 M^{42} 、 M^{43} 、 M^{44} 、 M^{45} 、 M^{46} 、 M^{47} 、 M^{48} 、及び M^{49} はお互い独立して、

(d) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置き換えられてもよい)、

(e) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の - CH = 又は隣接していない2個以上の - CH = は窒素原子に置き換えられてもよい)及び、

(f) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ピシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及びデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(d)、基(e)又は基(f)に含まれる水素原子はそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されていても良く、

L^{41} 、 L^{42} 、 L^{43} 、 L^{44} 、 L^{45} 、 L^{46} 、 L^{47} 、 L^{48} 、及び L^{49} はお互い独立して単結合、- COO -、- OCO -、- CH₂CH₂ -、- (CH₂)₄ -、- OCH₂ -、- CH₂O -、- OCF₂ -、- CF₂O - 又は - C C - を表し、 M^{42} 、 M^{43} 、 M^{45} 、 M^{46} 、 M^{48} 、 M^{49} 、 L^{41} 、 L^{43} 、 L^{44} 、 L^{46} 、 L^{47} 及び L^{49} が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

10

20

30

40

50

X^{41} 、 X^{42} はお互い独立してトリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又はフッ素原子を表し、 X^{43} 、 X^{44} 、 X^{45} 、 X^{46} 、 X^{47} 、及び X^{48} はお互い独立して水素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又はフッ素原子を表すが、 X^{41} 及び X^{42} の何れか一つはフッ素原子を表し、 X^{43} 、 X^{44} 、及び X^{45} の何れか一つはフッ素原子を表し、 X^{46} 、 X^{47} 、及び X^{48} の何れか一つはフッ素原子を表すが、 X^{46} 、及び X^{47} 、は同時にフッ素原子を表すことはなく、 X^{46} 、及び X^{48} は同時にフッ素原子を表すことはない、

Gはメチレン基又は - O - を表し、

u、v、w、x、y、及びzはお互い独立して、0、1又は2を表すが、 $u + v$ 、 $w + x$ 及び $y + z$ は2以下である。)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を一種又は二種以上含有することを特徴とする重合性化合物含有液晶組成物を提供し、更に、当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

10

【発明の効果】

【0022】

本願発明の必須成分である重合性化合物は他の非重合性液晶材料との相溶性が優れるため、安定した液晶組成物を得ることができる。また、液晶化合物と類似した骨格を有するため液晶化合物の配向規制力が強い。また、該重合性化合物を含有する液晶組成物は、光重合開始剤を使用することなくあるいは極めて少量の添加で重合性化合物を重合させることができ、重合後に残存する未重合の重合性化合物がない、あるいは極めて少ない。加えて、重合性化合物の重合に必要なエネルギーを大幅に削減できる。これにより液晶材料中の重合性化合物をポリマー化することで配向付与する液晶表示素子の表示不具合が大幅に軽減され、また、製造のためのエネルギーコストを削減し、生産効率を向上できるため、該液晶表示素子用の液晶材料として有用である。

20

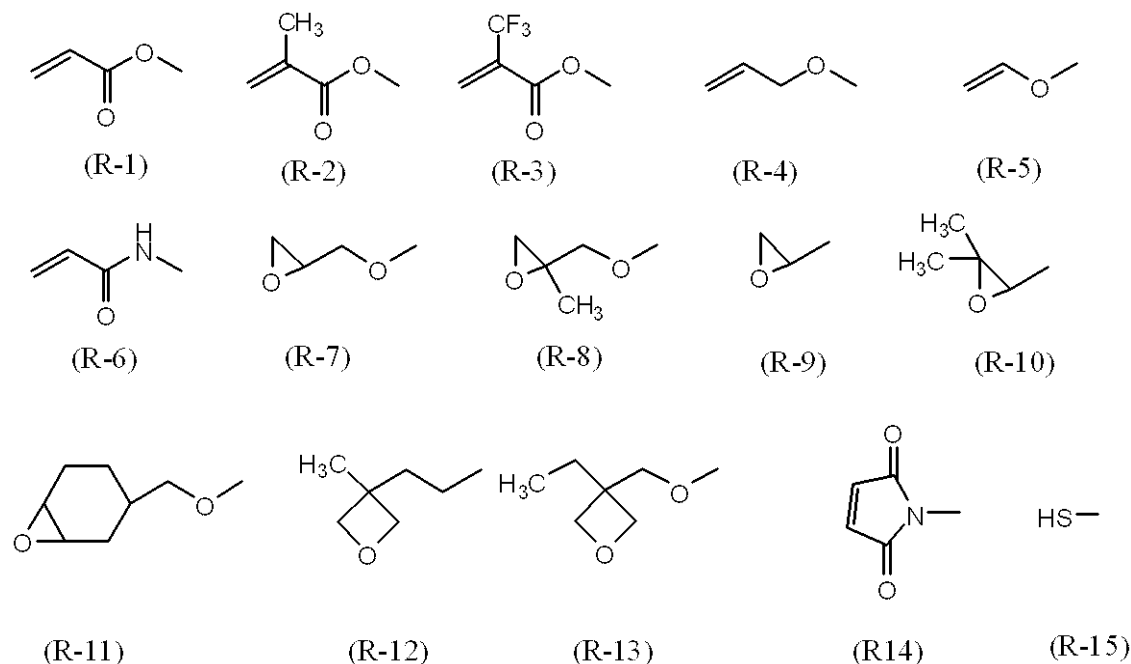
【発明を実施するための形態】

【0023】

本願発明の重合性化合物を含有する液晶組成物で用いられる重合性化合物は、一般式(1)で表される化合物で構成される。一般式(1)において、 R^{11} は重合基を表すが、重合性基の具体的な例としては、下記に示す構造が挙げられる。

【0024】

【化6】



30

40

【0025】

これらの重合基はラジカル重合、ラジカル付加重合、カチオン重合、及びアニオン重合により硬化する。特に重合方法として紫外線重合を行う場合には、式(R-1)、式(R

50

- 2)、式(R-4)、式(R-5)、式(R-7)、式(R-11)、式(R-13)又は式(R-15)が好ましく、式(R-1)、式(R-2)、式(R-7)、式(R-11)又は式(R-13)がより好ましく、式(R-1)、式(R-2)がより好ましい。

【0026】

S¹¹は、スペーサー基又は単結合を表すが、スペーサー基としては、炭素原子数1~12のアルキレン基、又は単結合が好ましく、該アルキレン基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして酸素原子、-COO-、-OCO-、又は-OCOO-に置き換えられても良い。溶解性を向上させるにはある程度の長さを持つメチレン基が好ましいが、あまり長くすると重合後のポリマーの柔軟性が上がり、焼付けの原因となる。このため、炭素原子数1~8のアルキレン基が好ましく、炭素原子数2~6のアルキレン基がより好ましい。

10

【0027】

L¹¹及びL¹²はお互い独立して、単結合、-O-、-S-、-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CO-、-C₂H₄-、-COO-、-OCO-、-OCOOCH₂-、-CH₂OCOO-、-CO-NR¹¹¹-、-NR¹¹¹-CO-、-SCH₂-、-CH₂S-、CH=CH-COO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-COOC₂H₄-、-OCOC₂H₄-、-C₂H₄OCO-、-C₂H₄COO-、-OCOCH₂-、-CH₂COO-、-CH=CH-、-CF=CH-、-CH=CF-、-CF₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-又は-C-C-が好ましく(式中、R¹¹¹は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)、単結合、-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CO-、-C₂H₄-、-COO-、-OCO-、-OCOOCH₂-、-CH₂OCOO-、-CH=CH-COO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-OCO-、-COOC₂H₄-、-OCOC₂H₄-、-C₂H₄OCO-、-C₂H₄COO-、-OCOCH₂-、-CH₂COO-、又は-CH=CH-がより好ましく、単結合、-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CH=CH-COO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-OCO-、-COOC₂H₄-、-OCOC₂H₄-、-C₂H₄OCO-、-C₂H₄COO-、又は-CH=CH-がより好ましい。

20

30

【0028】

Zは、H、F、Cl、CN、SCN、OCF₃、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、硫黄原子、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-CH=CH-、-C-C-で置換されて良い1~12個の炭素原子を有するアルキル基又は-L¹³-S¹²-R¹であることが好ましく、更にH、F、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、硫黄原子、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-CH=CH-、-C-C-で置換されて良い1~12個の炭素原子を有するアルキル基、又は-L¹³-S¹²-R¹²であることがより好ましく、更に水素原子、メチレン基が酸素原子同士が直接結合しないものとして酸素原子で置換されて良い炭素原子数1~12のアルキル基、又は-L¹³-S¹²-R¹²がより好ましい。R¹²は独立してR¹¹と同じ意味を表し、S¹²は独立してS¹¹と同じ意味を表し、L¹³はL¹¹と同じ意味を表す。Zが、-S¹²-R¹²の場合、S¹¹及びS¹²は、上記同様にお互い独立してスペーサー基又は単結合を表すが、スペーサー基としては、炭素原子数2~12のアルキレン基、又は単結合が好ましく、メチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして酸素原子、-COO-、-OCO-、又は-OCOO-に置き換えられても良い炭素原子数2~12のアルキレン基、又は単結合がより好ましい。

40

【0029】

mは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましい。nは1、2、3又は4が好ましく、1又は2が好ましい。

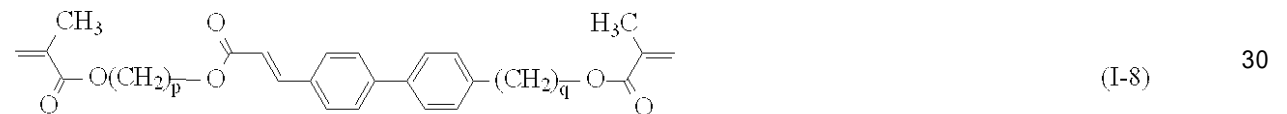
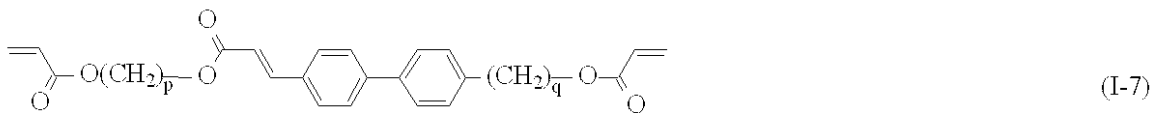
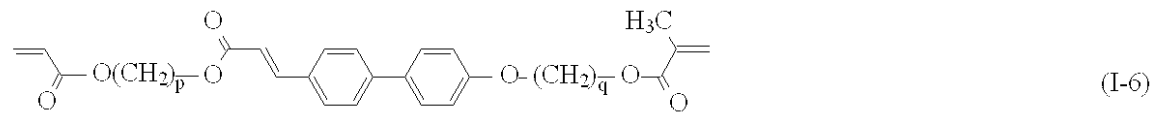
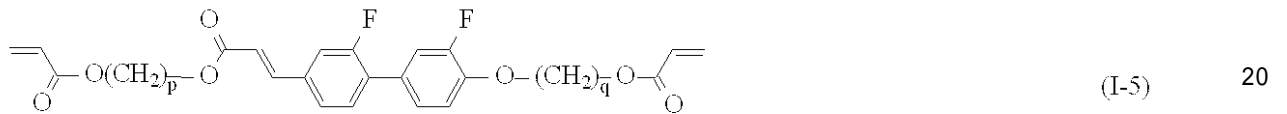
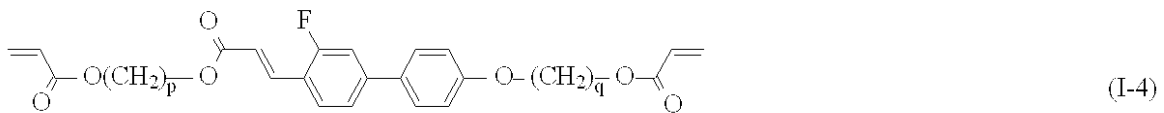
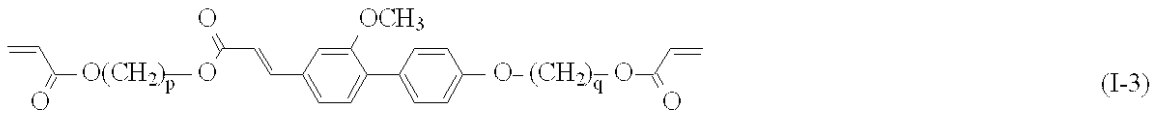
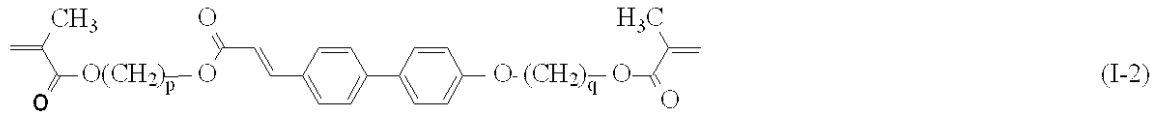
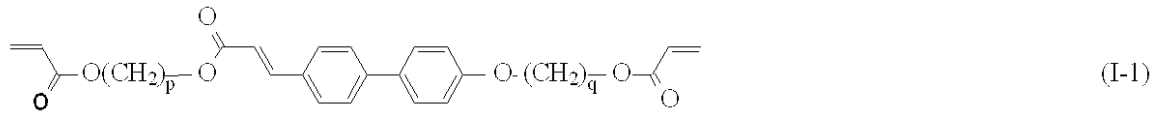
【0030】

50

一般式(1)で表される化合物は、より具体的には、下記の一般式(I-1)～(I-68)で表される化合物が好ましい。

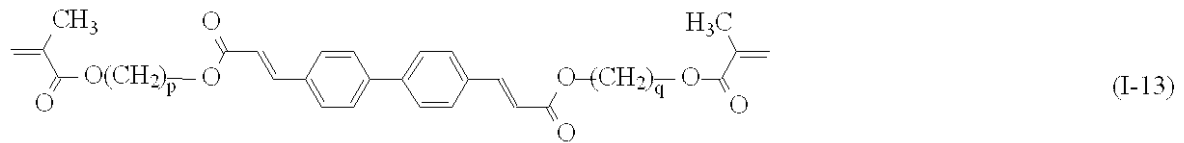
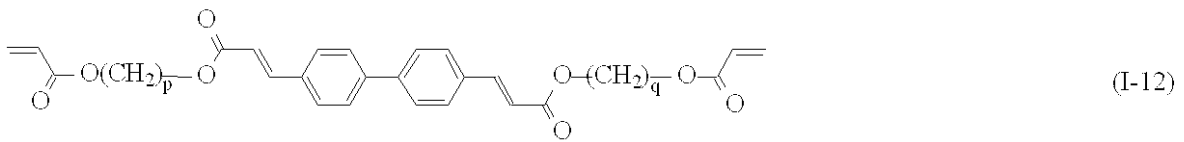
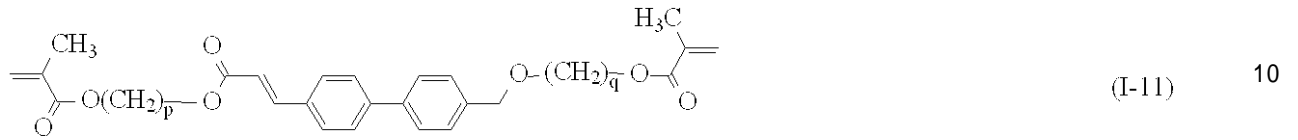
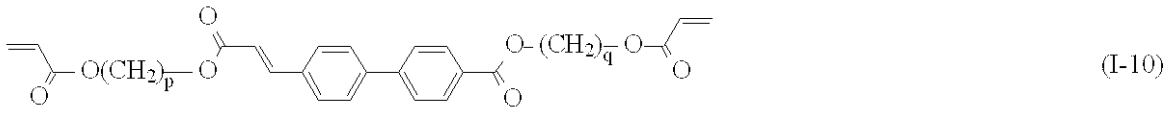
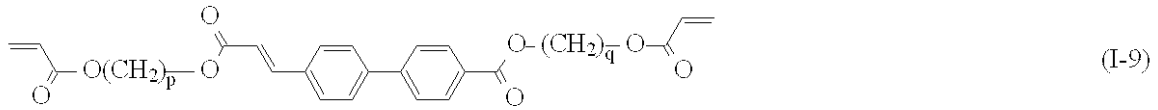
【0031】

【化7】



【0032】

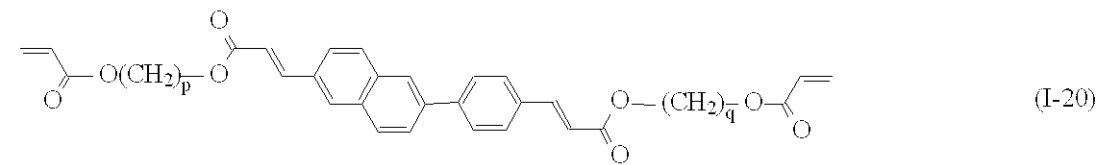
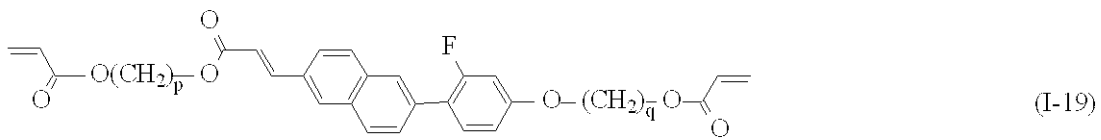
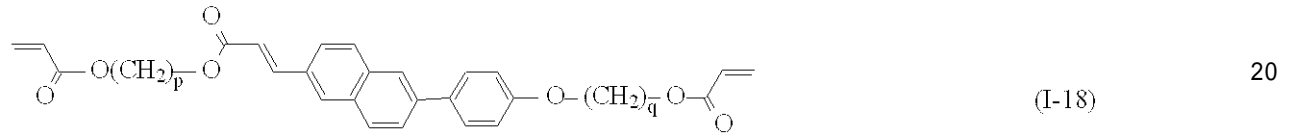
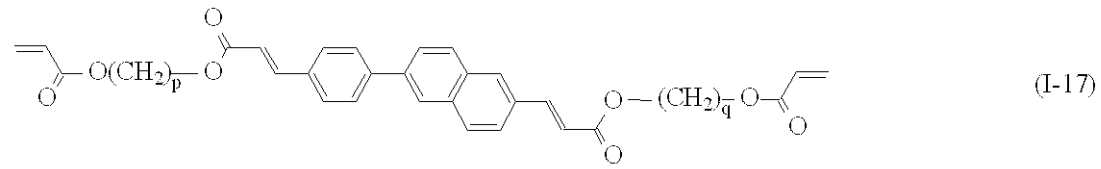
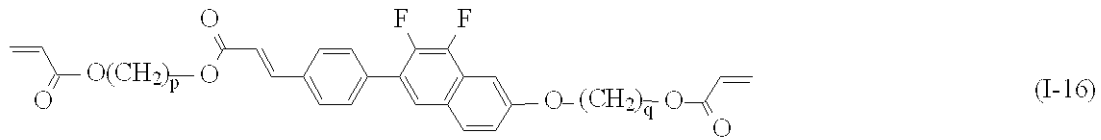
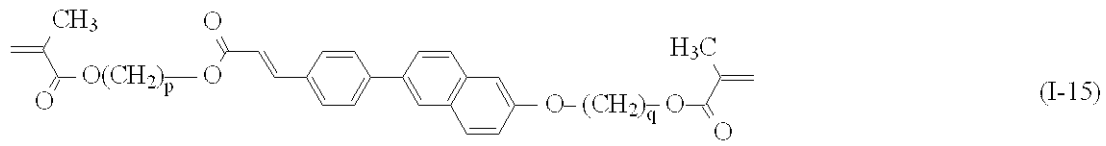
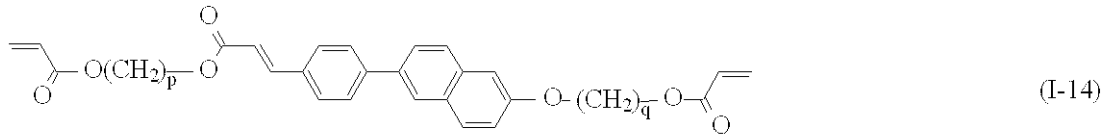
【化 8】



20

【 0 0 3 3 】

【化9】



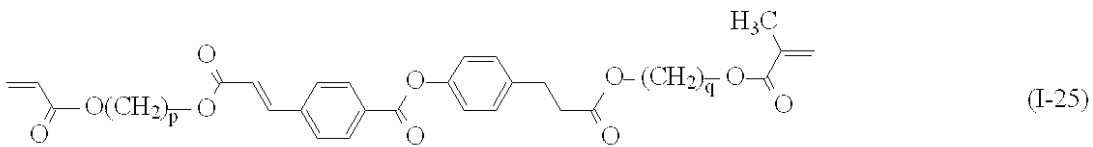
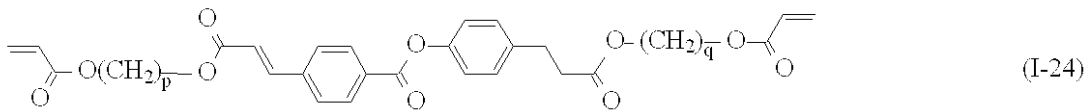
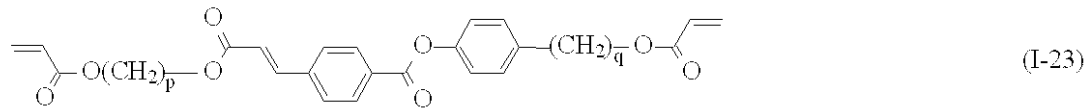
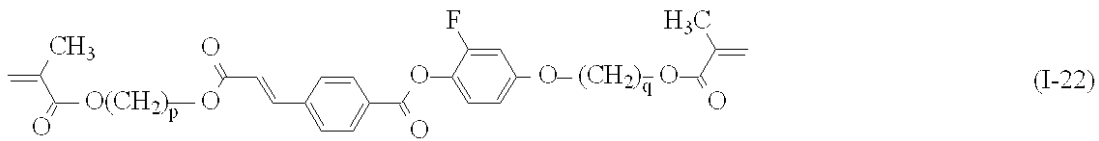
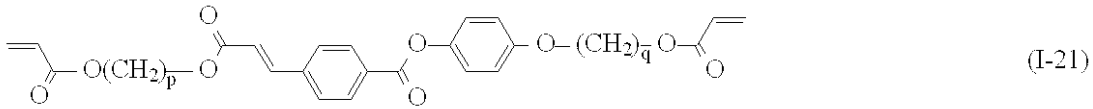
【0034】

10

20

30

【化 1 0】

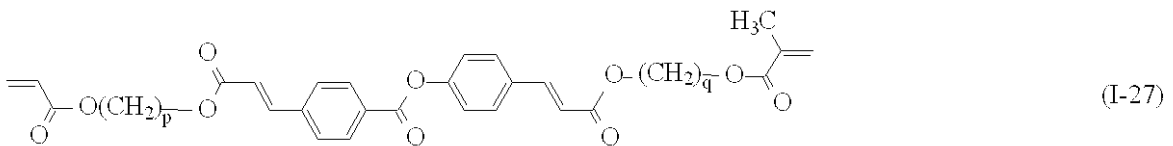
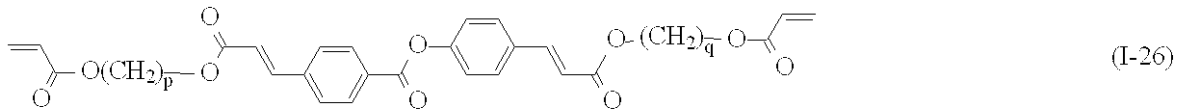


10

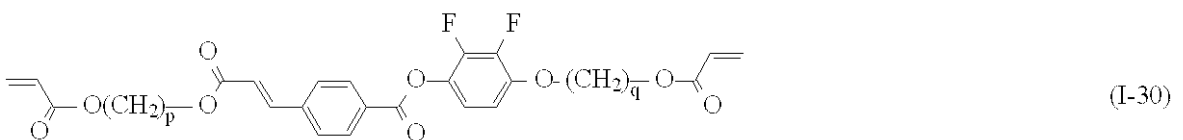
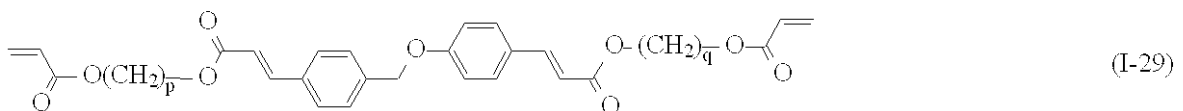
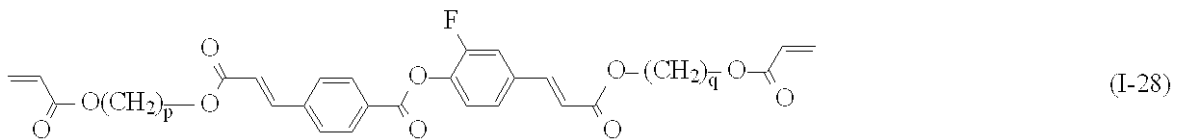
20

【 0 0 3 5】

【化 1 1】



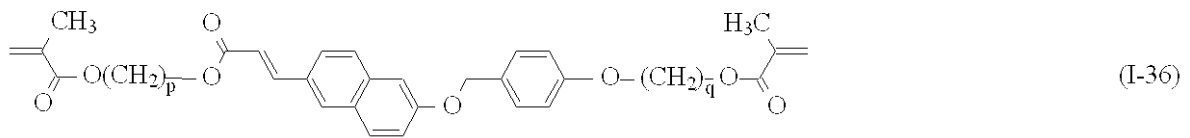
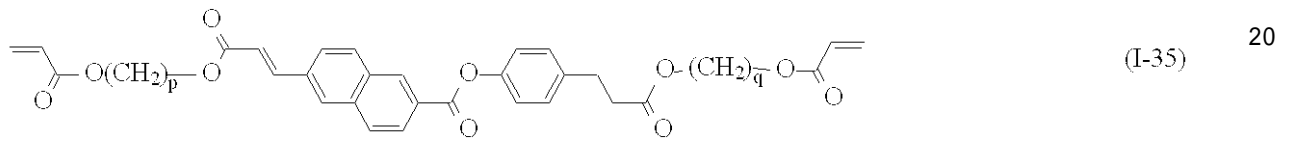
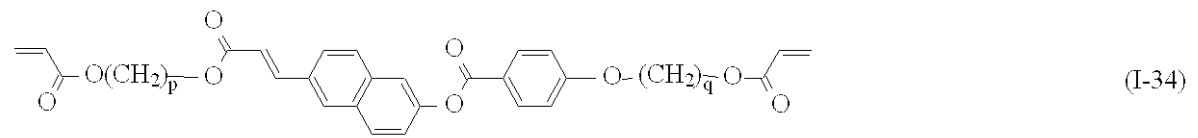
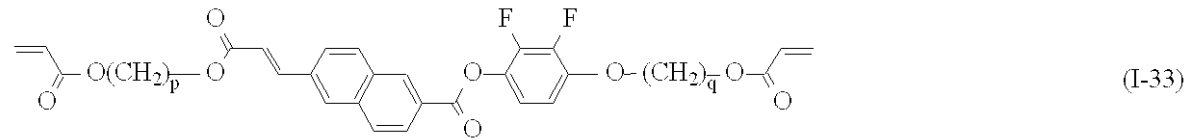
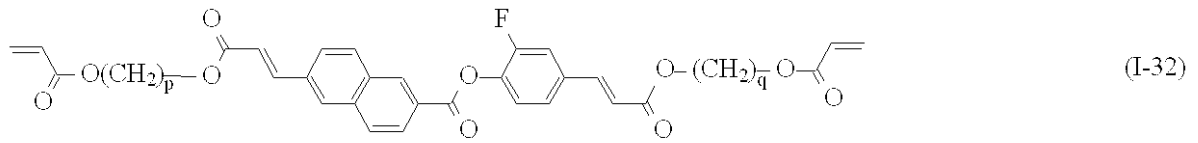
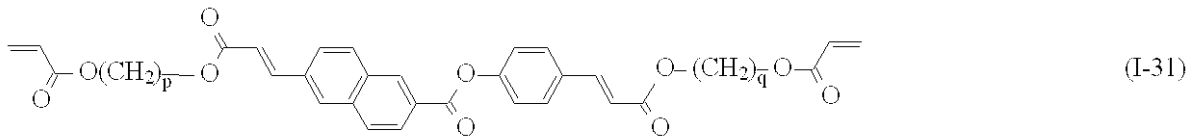
30



40

【 0 0 3 6】

【化 1 2】

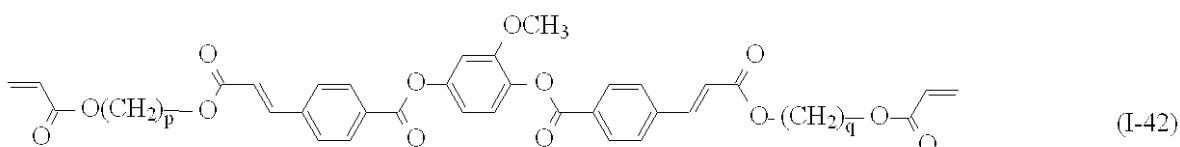
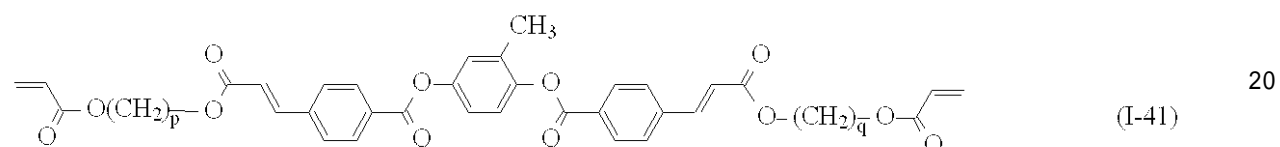
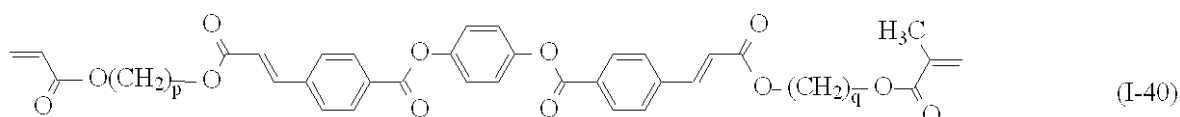
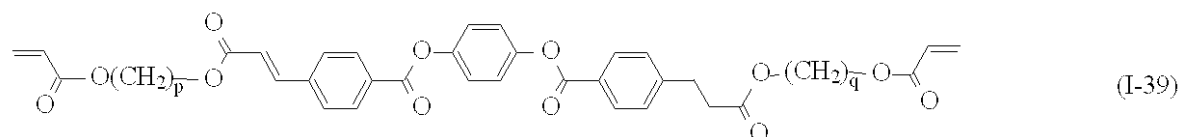
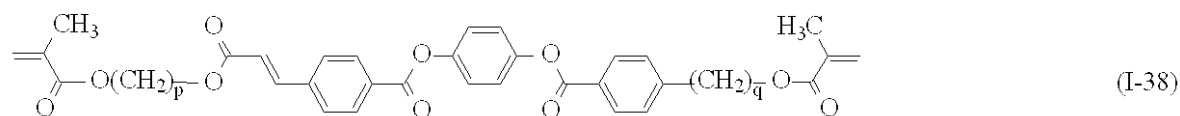
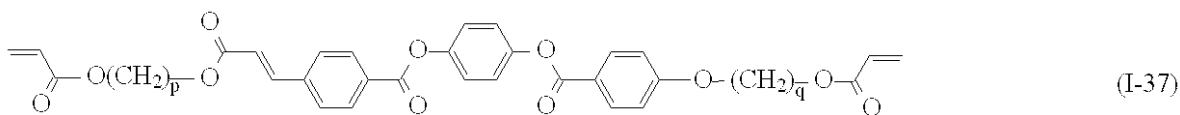


【 0 0 3 7 】

10

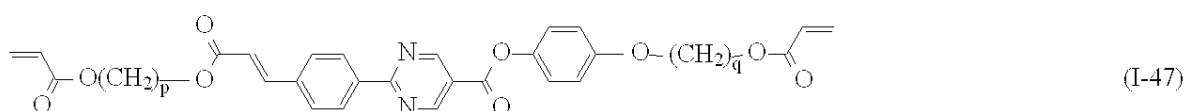
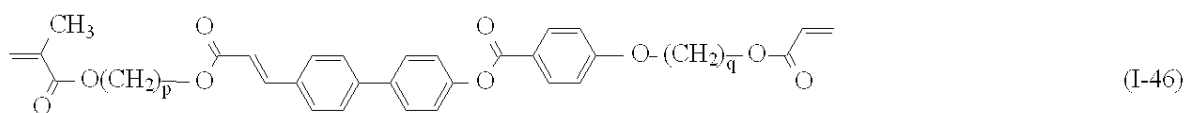
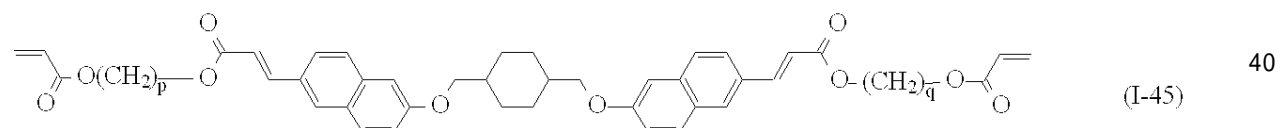
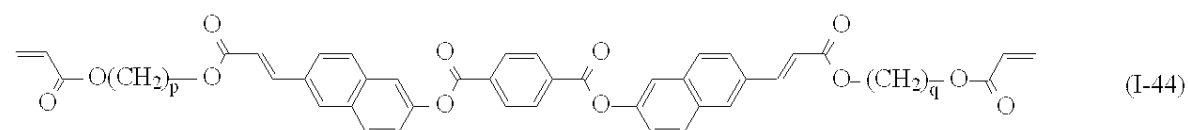
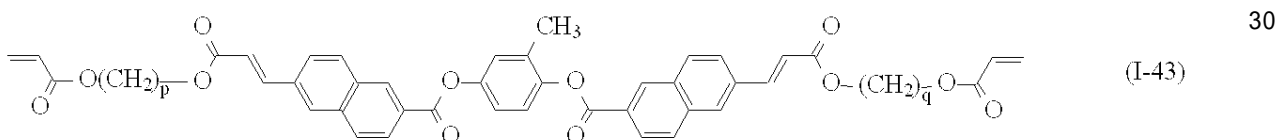
20

【化 1 3】



【 0 0 3 8 】

【化 1 4】



10

20

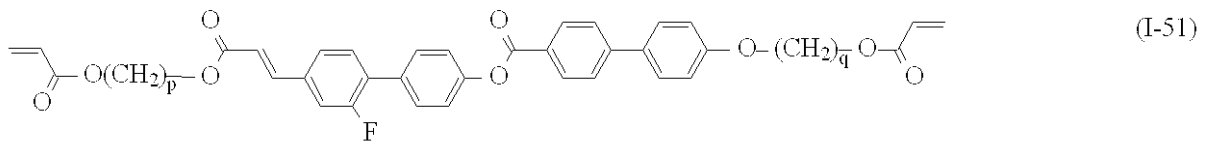
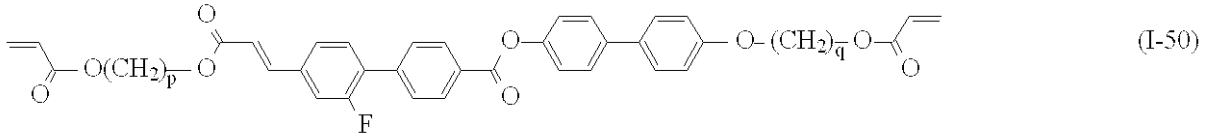
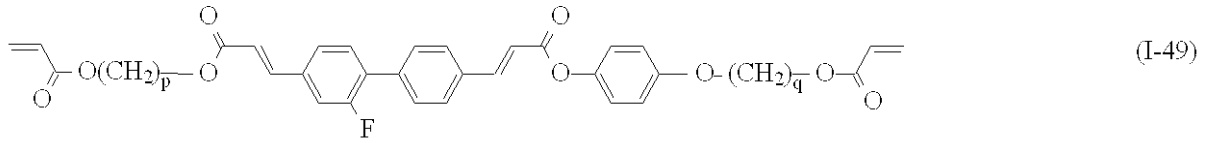
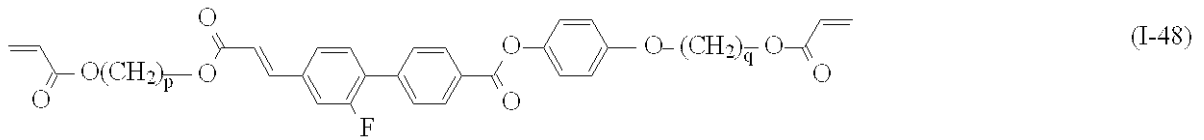
30

40

50

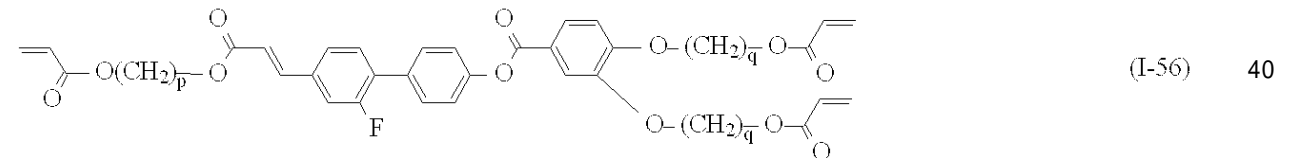
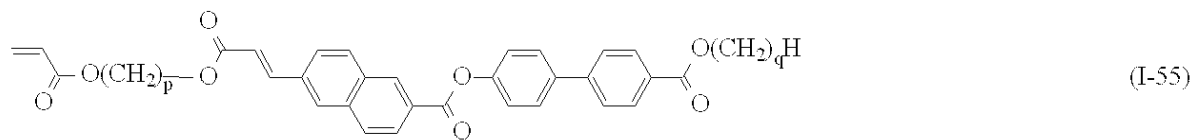
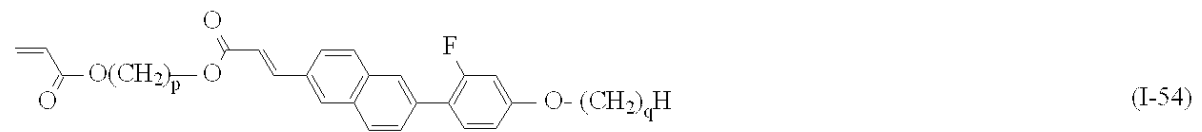
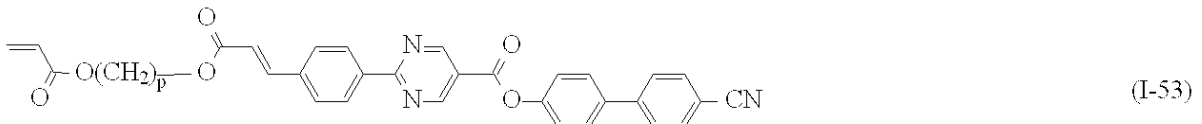
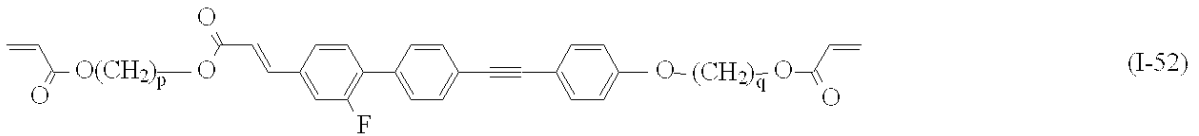
【 0 0 3 9 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 0 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 1 】

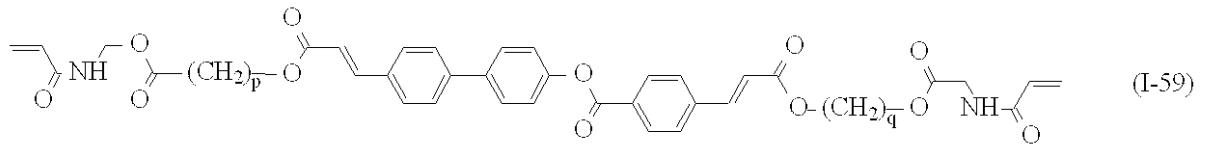
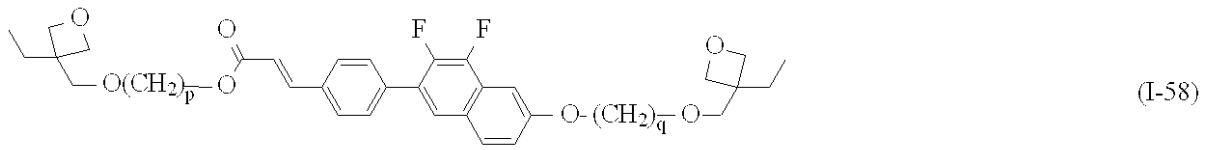
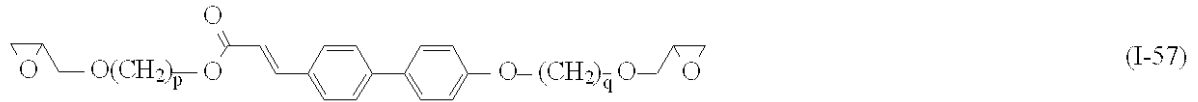
10

20

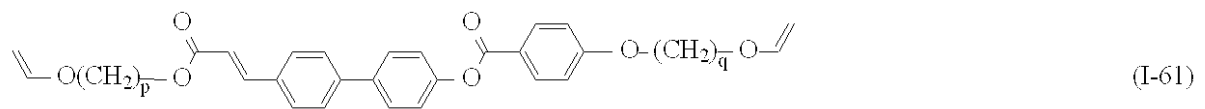
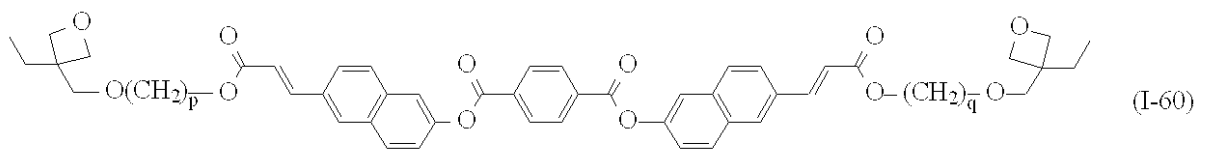
30

40

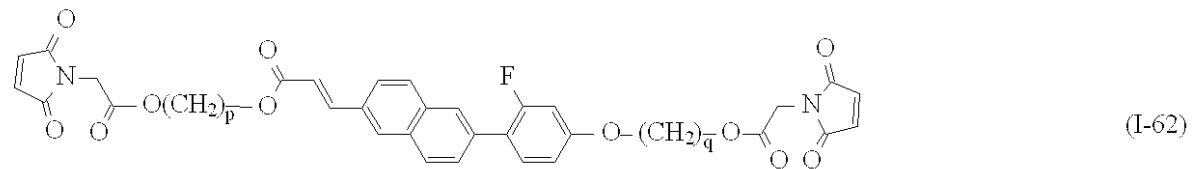
【化 1 7】



10



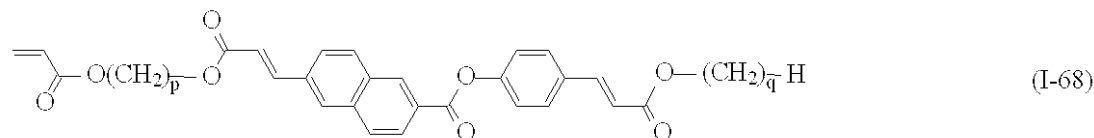
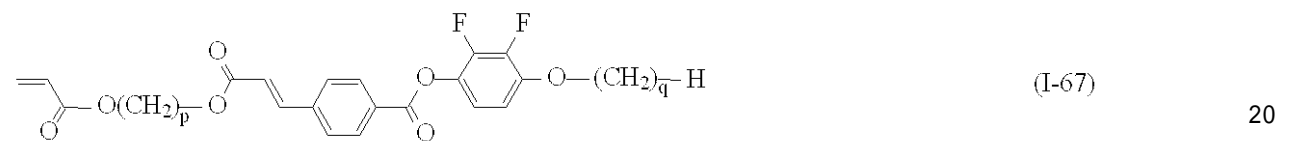
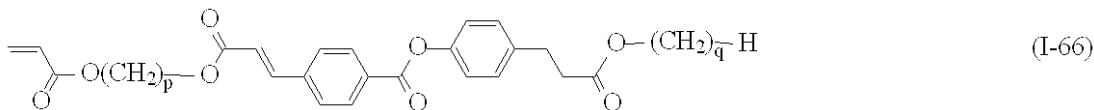
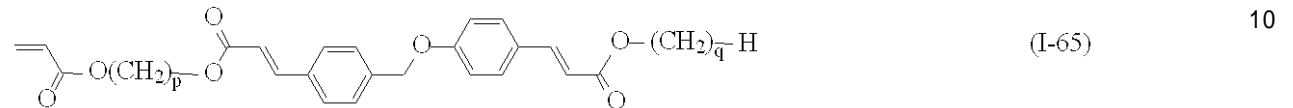
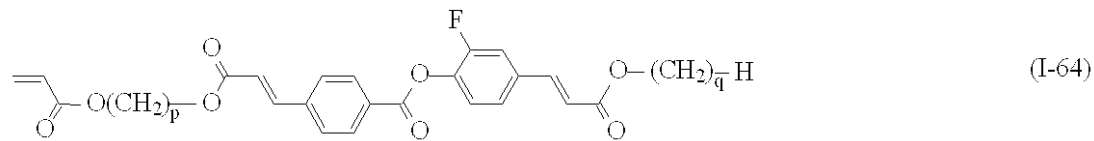
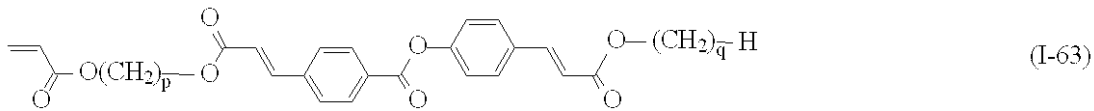
20



【 0 0 4 2】

30

【化 18】



【0043】

(式中、p及びqは、それぞれ独立的に0～12の整数を表すが、0の場合に酸素同士が直結した構造を表す場合には、酸素原子をひとつ除去する。)

一般式(1-1)～一般式(1-24)で表される化合物がより好ましく、更に、一般式(1-1)～一般式(1-18)で表される化合物がより好ましい。 30

【0044】

本願発明の重合性化合物含有液晶組成物では、一般式(I)で表される重合性化合物を少なくとも1種を含有するが、1種～5種含有することが好ましく、1種～3種含有することが特に好ましい。一般式(I)で表される化合物の含有率は、少ないと非重合性液晶化合物に対する配向規制力が弱くなり、多すぎると重合時の必要エネルギーが上昇し、重合せず残存してしまう重合性化合物の量が増してしまうため、下限値は0.01質量%であることが好ましく、0.03質量%であることがより好ましく、上限値は2.0質量%であることが好ましく、1.0質量%であることがより好ましい。

【0045】

第二成分として使用する一般式(II)で表される化合物において、R²¹及びR²²はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基(これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置換されたもの、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されたものも含む。)が好ましく、炭素原子数1から5のアルキル基、炭素原子数1から5のアルコキシ基、炭素原子数2から5のアルケニル基又は炭素原子数3から6のアルケニルオキシ基がより好ましく、炭素原子数1から5のアルキル基又は炭素原子数1から5のアルコキシ基が特に好ましい。

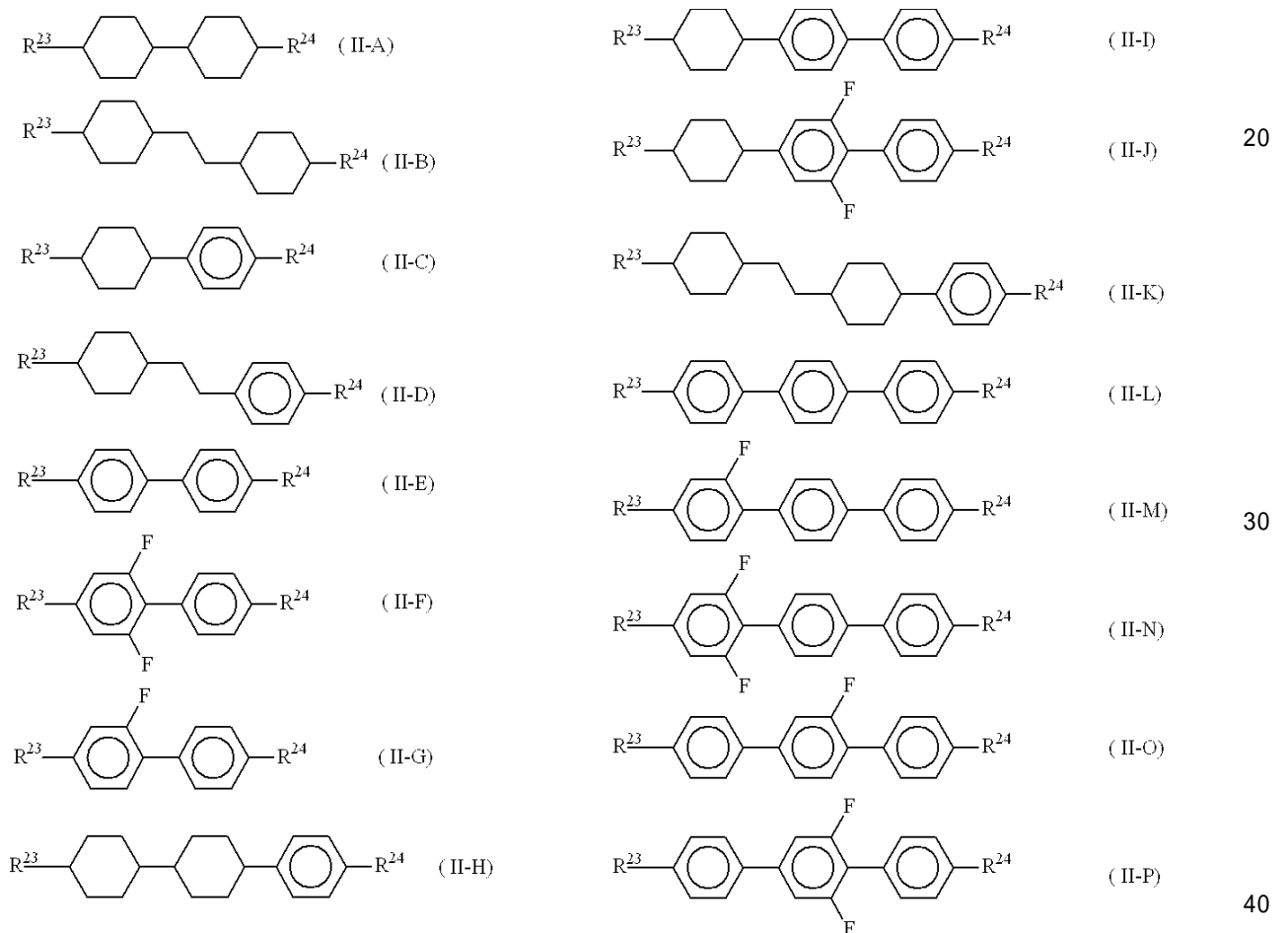
【0046】

M²¹、M²²及びM²³はお互い独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に 40 50

存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個のCH₂基が酸素原子に置換されているものを含む)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基は窒素原子に置換されているものを含む)、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基が好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、又は1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基が特に好ましい。oは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましい。L²¹、及びL²²はお互い独立して単結合、-CH₂CH₂-、-(C H₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CH=CH-、-CH=N-N=CH-又は-C C-が好ましく、単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-又は-CH₂O-がより好ましく、単結合、又は-CH₂CH₂-が更に好ましい。更に詳述すると、一般式(II)は、具体的な構造として以下の一般式(II-A)から一般式(II-P)からなる群で表される化合物が好ましい。

【0047】

【化19】



【0048】

(式中、R²³及びR²⁴は、それぞれ独立的に炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から10のアルコキシ基、炭素数2から10のアルケニル基又は炭素数3から10のアルケニルオキシ基を表す。)

R²³及びR²⁴は、それぞれ独立的に炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から10のアルコキシ基又は炭素数2から10のアルケニル基がより好ましく、炭素数1から5のアルキル基又は炭素数1から10のアルコキシ基が更に好ましい。

【0049】

一般式(II-A)から一般式(II-P)で表される化合物中、一般式(II-A)、一般式(II

10

20

30

40

50

-B)、一般式(II-C)、一般式(II-E)、一般式(II-H)、一般式(II-I)、一般式(II-I)、又は一般式(II-K)で表される化合物が好ましく、一般式(II-A)、一般式(II-C)、一般式(II-E)、一般式(II-H)又は一般式(II-I)で表される化合物が更に好ましい。

【0050】

本願発明では一般式(II)で表される化合物を少なくとも1種を含有するが、1種~10種含有することが好ましく、2種~8種含有することが特に好ましく、一般式(II)で表される化合物の含有率の下限値は5質量%であることが好ましく、10質量%であることがより好ましく、20質量%であることが更に好ましく、30質量%であることが特に好ましく、上限値としては80質量%が好ましく、70質量%が更に好ましく、60質量%が更に好ましい。

10

【0051】

第三成分として使用する一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)で表される化合物において、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基、炭素数1~15の直鎖状アルキル基又は炭素数2~15のアルケニル基(これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置換されているもの、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されているものも含む。)が好ましく、炭素数1~10の直鎖状アルキル基、炭素数1~10の直鎖状アルコキシ基又は炭素数2~10アルケニル基がより好ましく、炭素数1~8の直鎖状アルキル基又は炭素数1~8のアルコキシ基が特に好ましい。

20

【0052】

M^{31} 、 M^{32} 、 M^{33} 、 M^{34} 、 M^{35} 、 M^{36} 、 M^{37} 、及び M^{38} はお互い独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置き換えられているものも含む。)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個の-CH=又は隣接していない2個以上の-CH=は窒素原子に置き換えられているものも含む)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及びデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基で表す基(各々の基はそれぞれ水素原子がシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されているものも含む。)が好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基が更に好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基が特に好ましい。

30

【0053】

L^{31} 、 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} 、 L^{35} 、 L^{36} 、 L^{37} 及び L^{38} はお互い独立して単結合、-OCO-、-COO-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-又は-C-C-が好ましく、単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-又は-C-C-がより好ましく、単結合又は-CH₂CH₂-が特に好ましい。 X^{31} 、 X^{32} 、 X^{33} 、 X^{34} 、 X^{35} 、 X^{36} 、及び X^{37} はお互い独立して水素原子又はフッ素原子をし、 Y^{31} 、 Y^{32} 、及び Y^{33} はお互い独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ジフルオロメトキシ基又は炭素原子数1~12のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基又は炭素原子数1~12のアルキル基を表すことが好ましく、フッ素原子を表すことが特に好ましい。 p 、 q 、 r 、 s 、及び t はお互い独立して、0、1又は2を表すが、 $q+r$ 及び $s+t$ は2以下を表す。

40

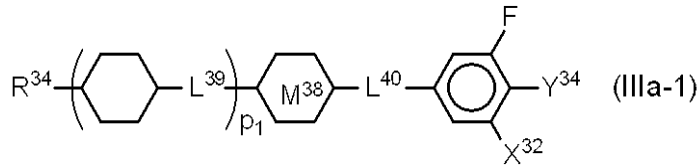
【0054】

具体的には以下の一般式(IIIa-1)で示される構造を表すことが好ましい。

【0055】

50

【化20】



【0056】

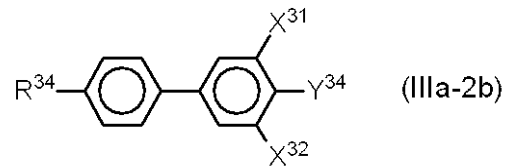
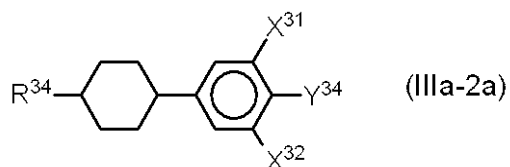
(式中、 R^{34} は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、 L^{39} 及び L^{40} はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 又は $-\text{C}(\text{C})-$ を表し、 M^{38} は1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 X^{32} は水素原子又はフッ素原子を表し、 p_1 は0又は1を表し、 Y^{34} はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)

10

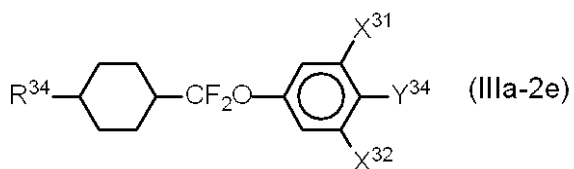
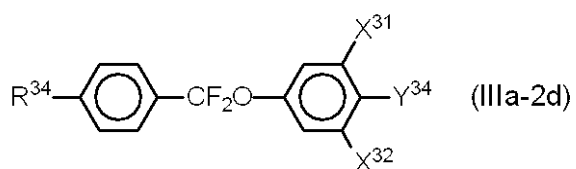
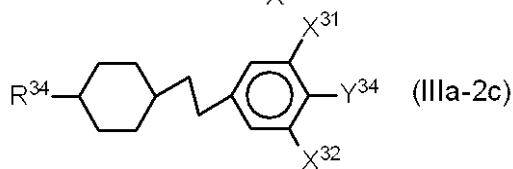
更に具体的には以下の一般式(IIIa-2a)～一般式(IIIa-4d)

【0057】

【化21】



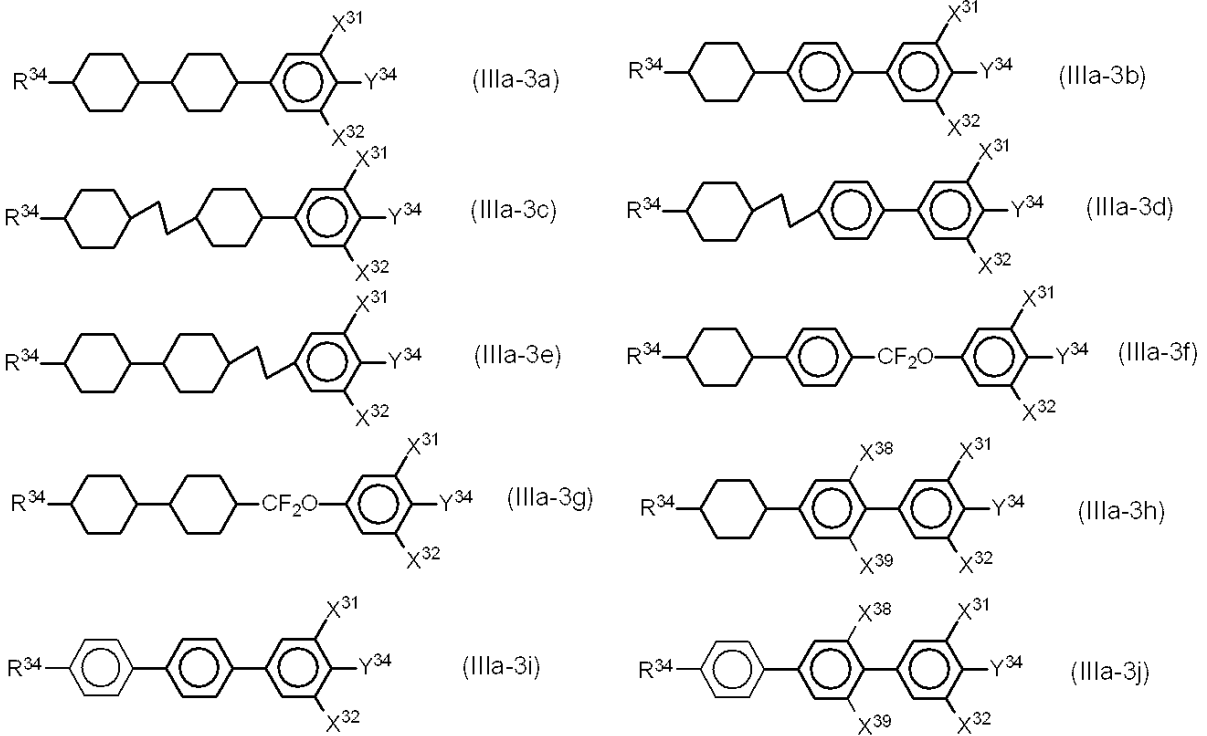
20



30

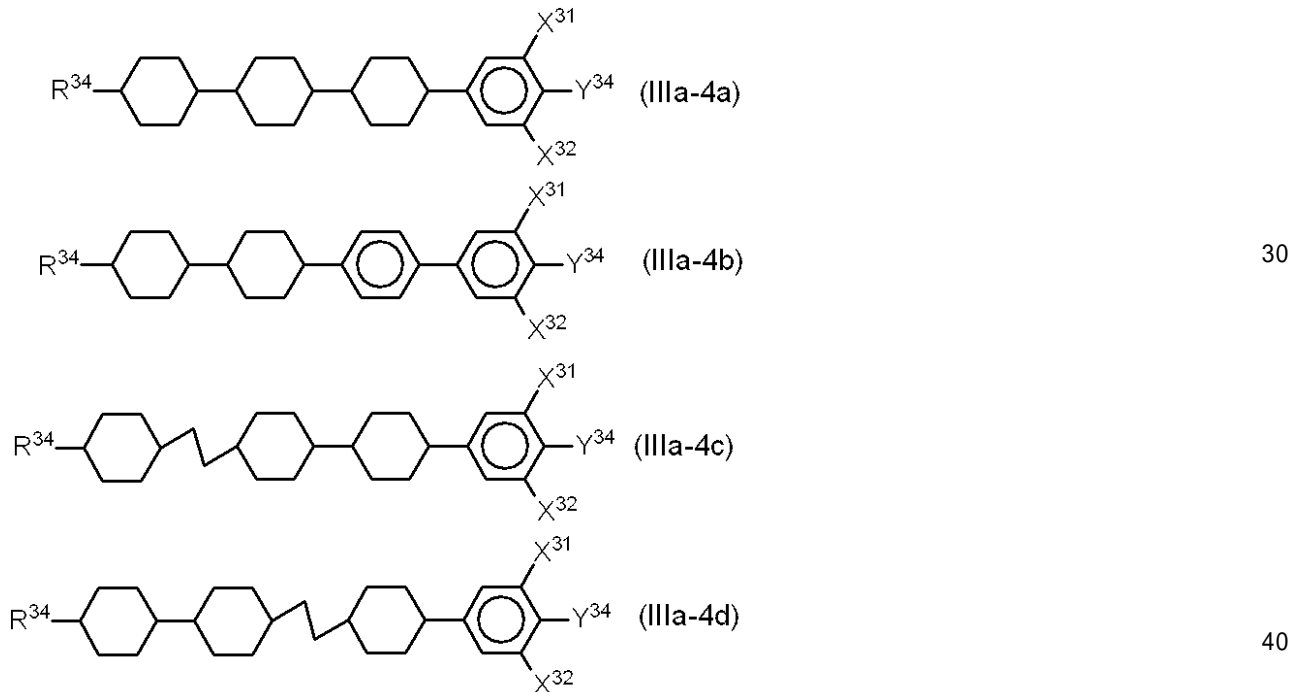
【0058】

【化22】



【0059】

【化23】

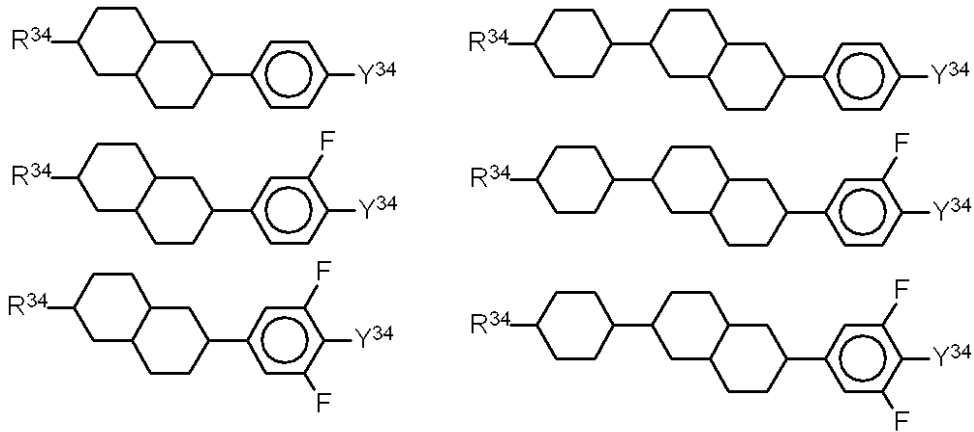


【0060】

(式中、 R^{34} は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、 X^{31} 及び X^{32} はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 Y^{31} はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造が好ましく、

【0061】

【化 2 4】



10

【 0 0 6 2】

(式中、 R^{34} は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、 Y^{31} はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造も好ましい。

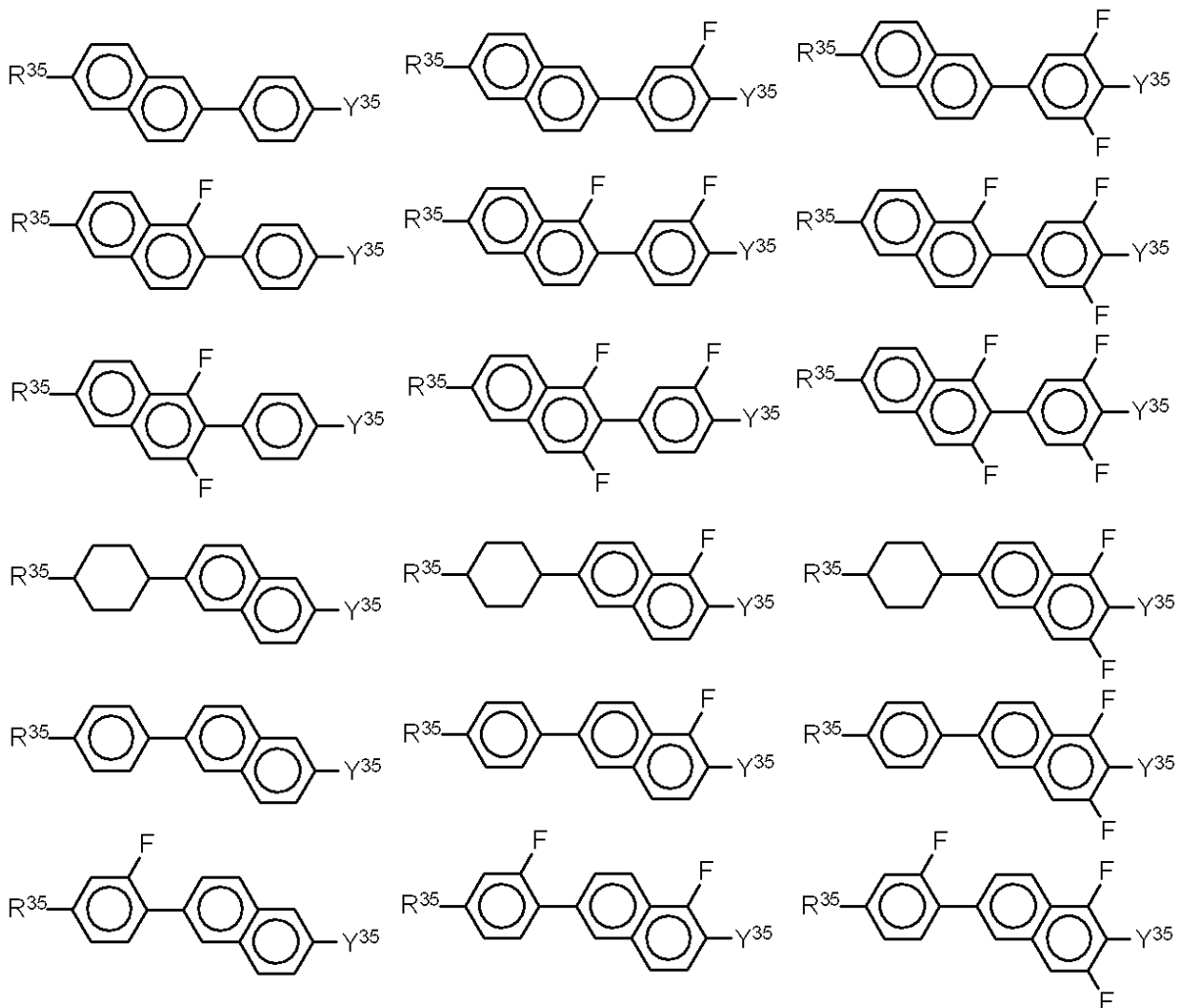
【 0 0 6 3】

一般式(111b)は具体的な構造として以下の一般式

20

【 0 0 6 4】

【化 2 5】



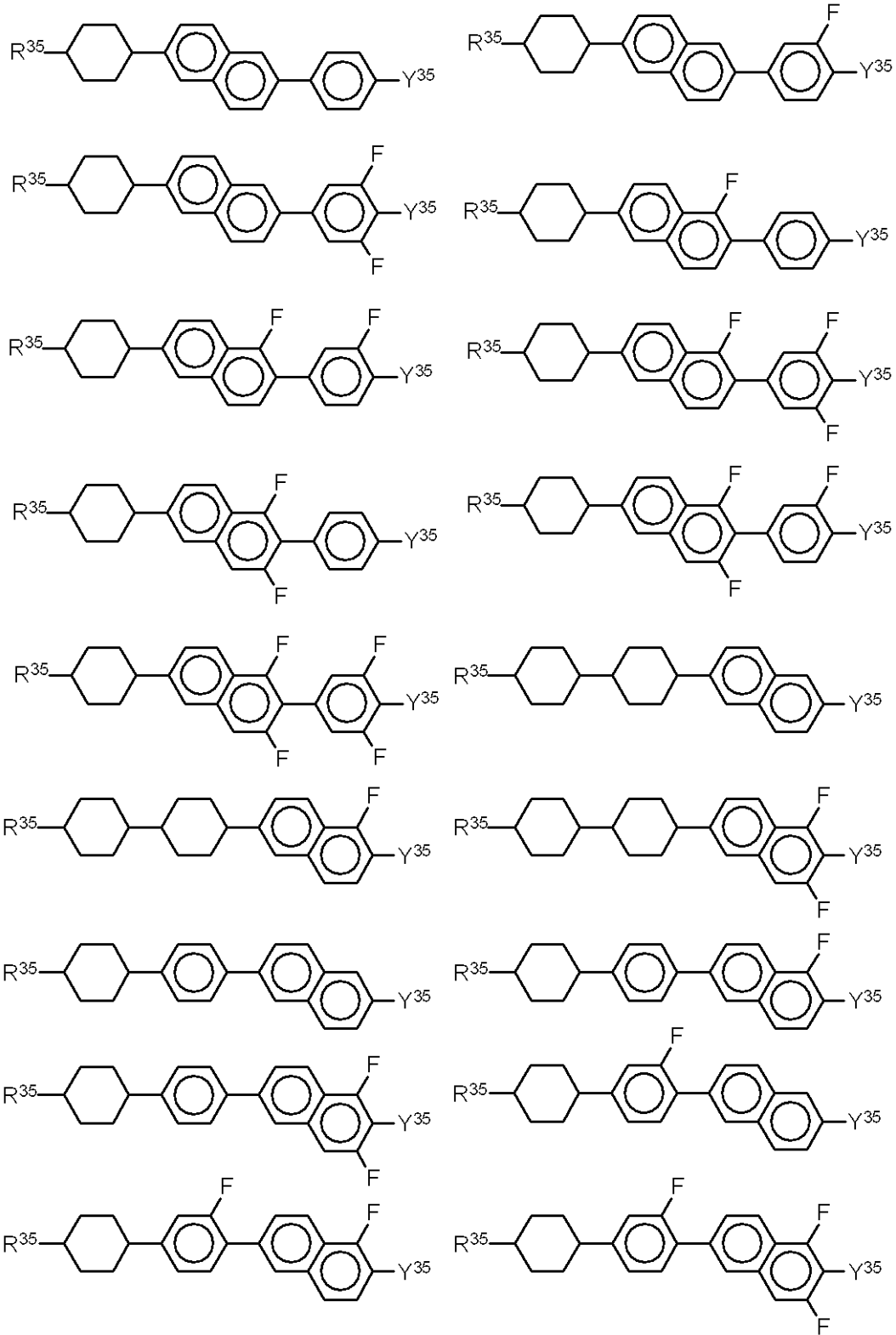
30

40

【 0 0 6 5】

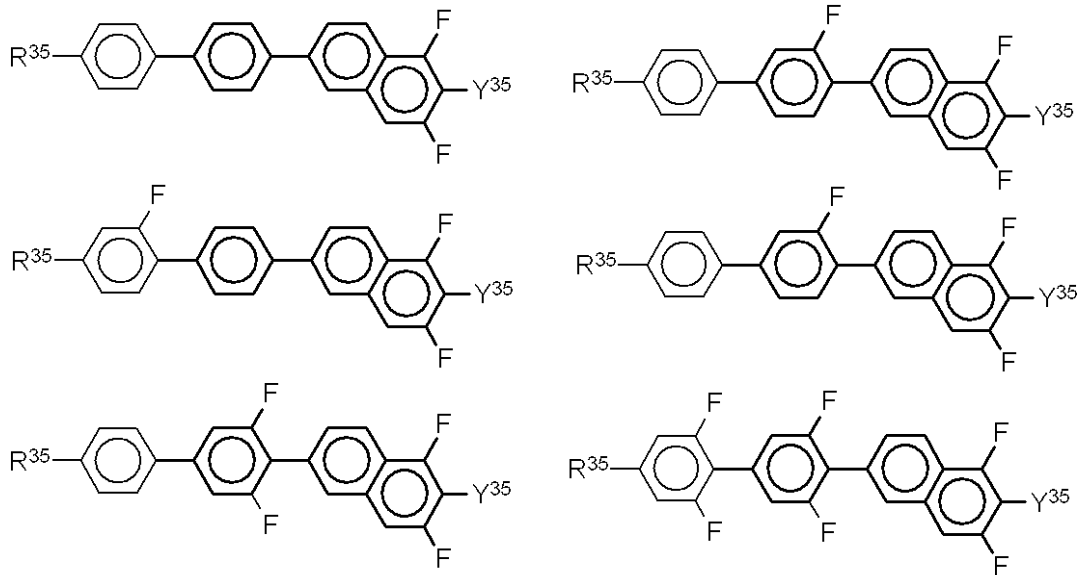
50

【化 2 6】



【 0 0 6 6】

【化27】



10

【0067】

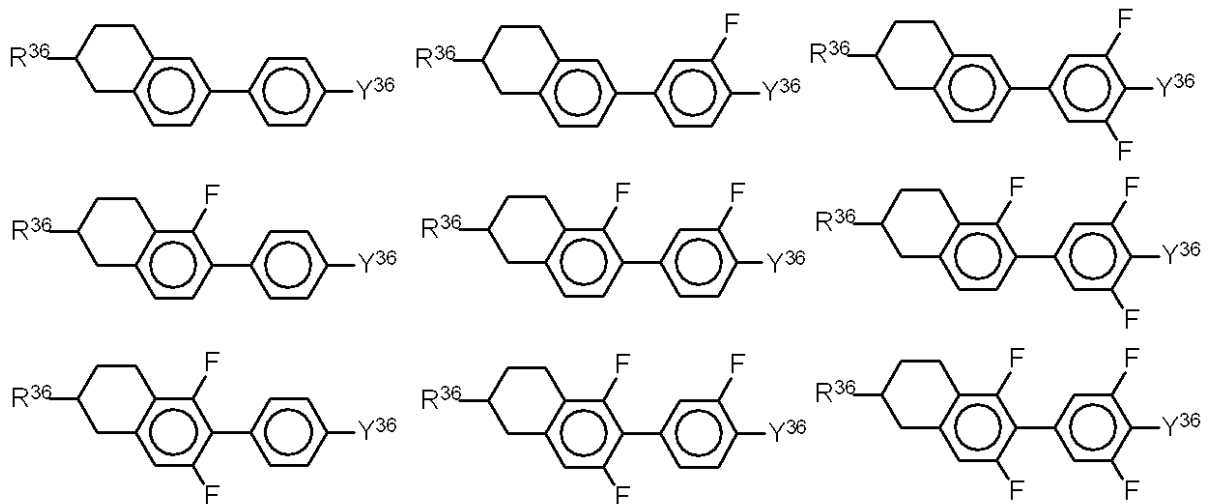
(式中、 R^{35} は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、 Y^{35} はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造が好ましく、

20

一般式(IIIc)は具体的な構造として以下の一般式

【0068】

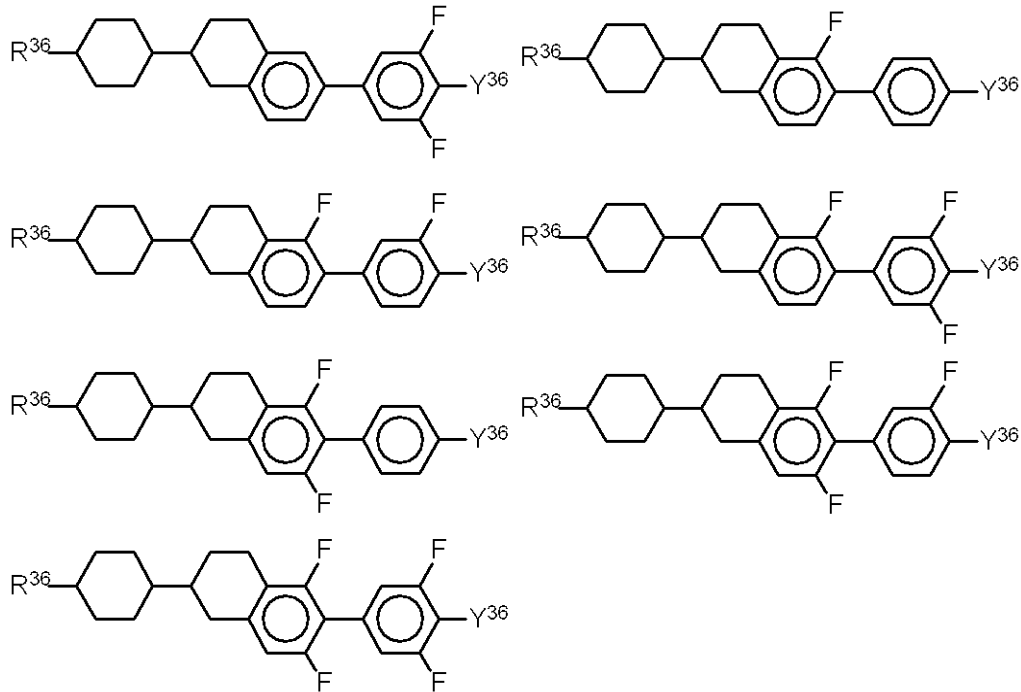
【化28】



30

【0069】

【化 2 9】

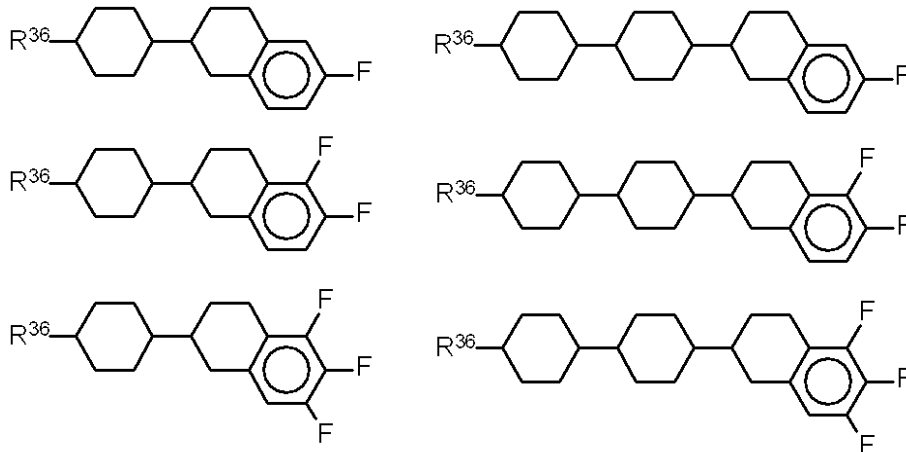


10

20

【 0 0 7 0】

【化 3 0】



30

【 0 0 7 1】

(式中、R³⁶は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、Y³⁶はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造が好ましい。

40

【 0 0 7 2】

一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を少なくとも 1 種を含有するが、1 種 ~ 10 種含有することが好ましく、2 種 ~ 8 種含有することが特に好ましく、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)で表される化合物からなる群の含有率の下限値は 5 質量%であることが好ましく、10 質量%であることがより好ましく、20 質量%であることが好ましく、上限値は 80 質量%が好ましく、70 質量%が好ましく、60 質量%が好ましく、50 質量%が更に好ましい。

【 0 0 7 3】

また、一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)で表される化合物において、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵及びR⁴⁶はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基又は炭素

50

原子数 2 から 10 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状アルキル基又は炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基 (これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は -O- 又は -S- に置換されているもの、またこれらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されているものも含む。) が好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルコキシ基又は炭素数 2 ~ 10 アルケニル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状アルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基が特に好ましい。M⁴¹、M⁴²、M⁴³、M⁴⁴、M⁴⁵、M⁴⁶、M⁴⁷、M⁴⁸ 及び M⁴⁹ はお互い独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は -O- 又は -S- に置き換えられているものも含む。)、1,4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の -CH= 又は隣接していない 2 個以上の -CH= は窒素原子に置き換えられているものも含む)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビシクロ(2.2.2)オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及びデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基で表す基 (各々の基に含まれる水素原子がそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されているものも含む。) が好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基又は 2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は 1,4-フェニレン基が更に好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基が特に好ましい。L⁴¹、L⁴²、L⁴³、L⁴⁴、L⁴⁵、L⁴⁶、L⁴⁷、L⁴⁸ 及び L⁴⁹ はお互い独立して単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCO-、-COO-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O- 又は -C C- が好ましく、単結合、-CH₂CH₂-、-OCH₂- 又は -CH₂O- がより好ましい。X⁴¹、X⁴²、X⁴³、X⁴⁴、X⁴⁵、X⁴⁶、及び X⁴⁷ はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表し、G はメチレン基又は -O- を表し、u、v、w、x、y 及び z はお互い独立して、0、1 又は 2 を表すが、u + v、w + x 及び y + z は 2 以下で表す。

10

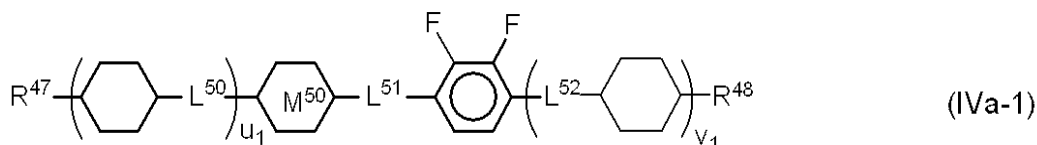
20

【0074】

一般式 (IVa) で表される化合物において、具体的には以下の一般式 (IVa-1) で示される構造を表すことが好ましい。

【0075】

【化31】



30

【0076】

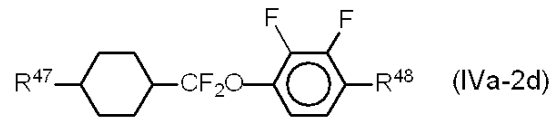
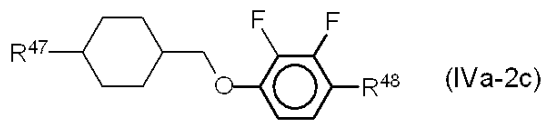
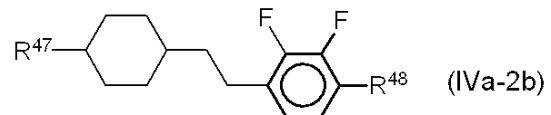
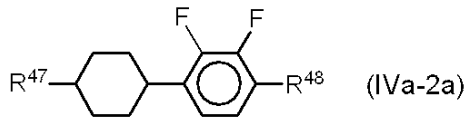
(式中、R⁴⁷ 及び R⁴⁸ はお互い独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、L⁵⁰、L⁵¹ 及び L⁵² はそれぞれ独立して単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O- 又は -C C- を表し、M⁵⁰ は 1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、u₁ 及び v₁ は、それぞれ独立して 0 又は 1 を表す。)

40

更に具体的には以下の一般式 (IVa-2a) ~ 一般式 (IVa-3i)

【0077】

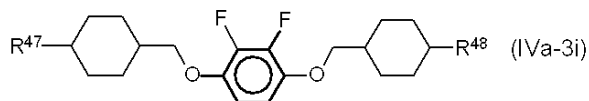
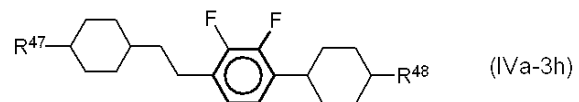
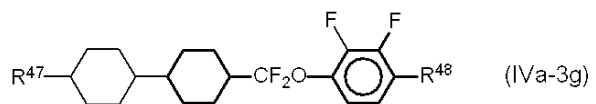
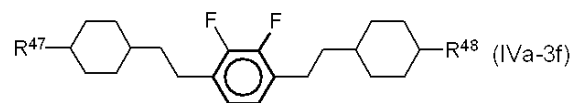
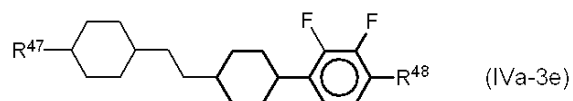
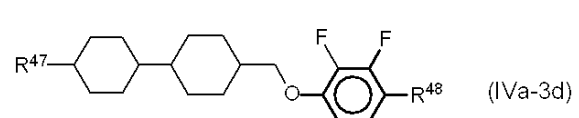
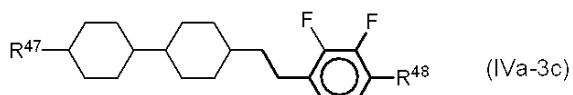
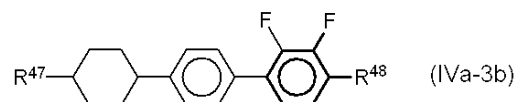
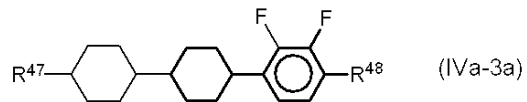
【化32】



【0078】

10

【化33】



20

【0079】

(式中、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシル基又は炭素原子数2~8のアルケニル基を表す。)で表される構造が好ましく、 R^{47} 及び R^{48} がそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基又は炭素原子数1~8のアルコキシル基が更に好ましい。

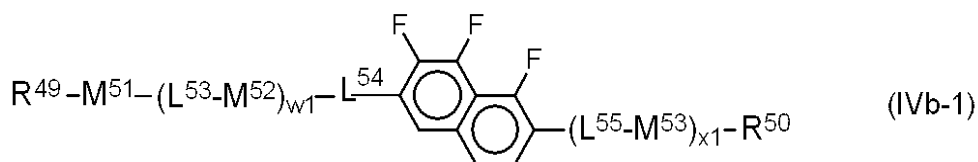
30

【0080】

一般式(IVb)で表される化合物において、具体的には以下の一般式(IVb-1)で示される構造を表すことが好ましい。

【0081】

【化34】



40

【0082】

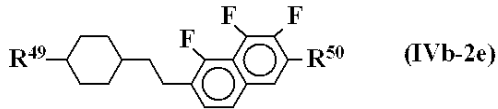
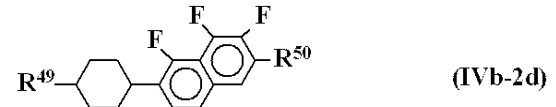
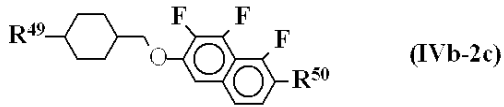
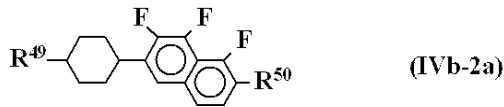
(式中、 R^{49} 及び R^{50} はお互い独立して炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシル基又は炭素原子数2~8のアルケニル基を表し、 L^{52} 、 L^{53} 及び L^{54} はそれぞれ独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C-C-$ を表し、 M^{51} 、 M^{52} 及び M^{53} は1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 w_1 及び x_1 は、独立して0、1又は2を表すが、 $w_1 + x_1$ は2以下を表す。)

更に具体的には以下の一般式(IVb-2a)~(IVb-3l)

50

【 0 0 8 3 】

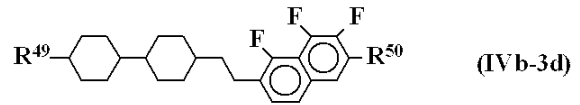
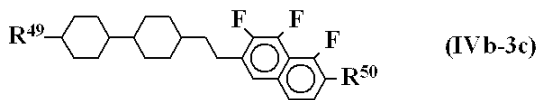
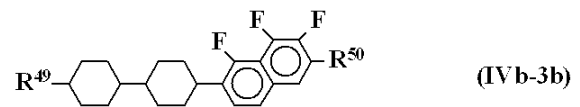
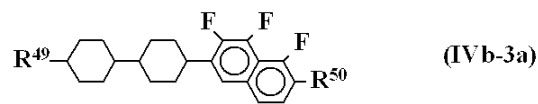
【 化 3 5 】



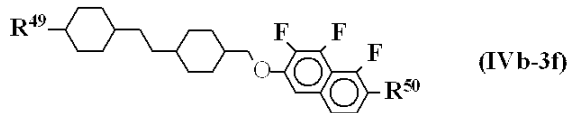
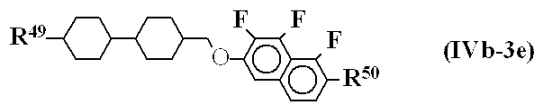
10

【 0 0 8 4 】

【 化 3 6 】



20



【 0 0 8 5 】

(式中、 R^{49} 及び R^{50} は、それぞれ独立して炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)で表される構造が好ましい。

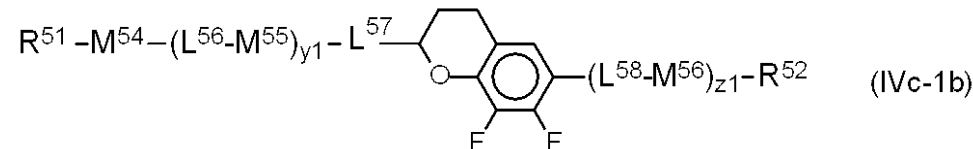
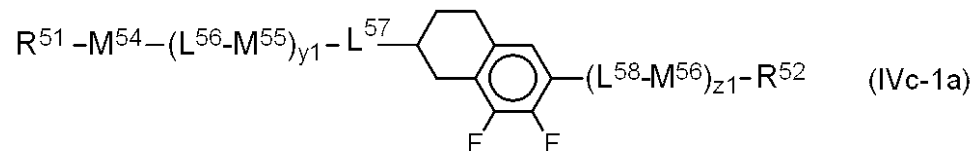
【 0 0 8 6 】

一般式(IVc)で表される化合物において、具体的には以下の一般式(IVc-1a)及び一般式(IVc-1b)で示される構造を表すことが好ましい。

30

【 0 0 8 7 】

【 化 3 7 】



40

【 0 0 8 8 】

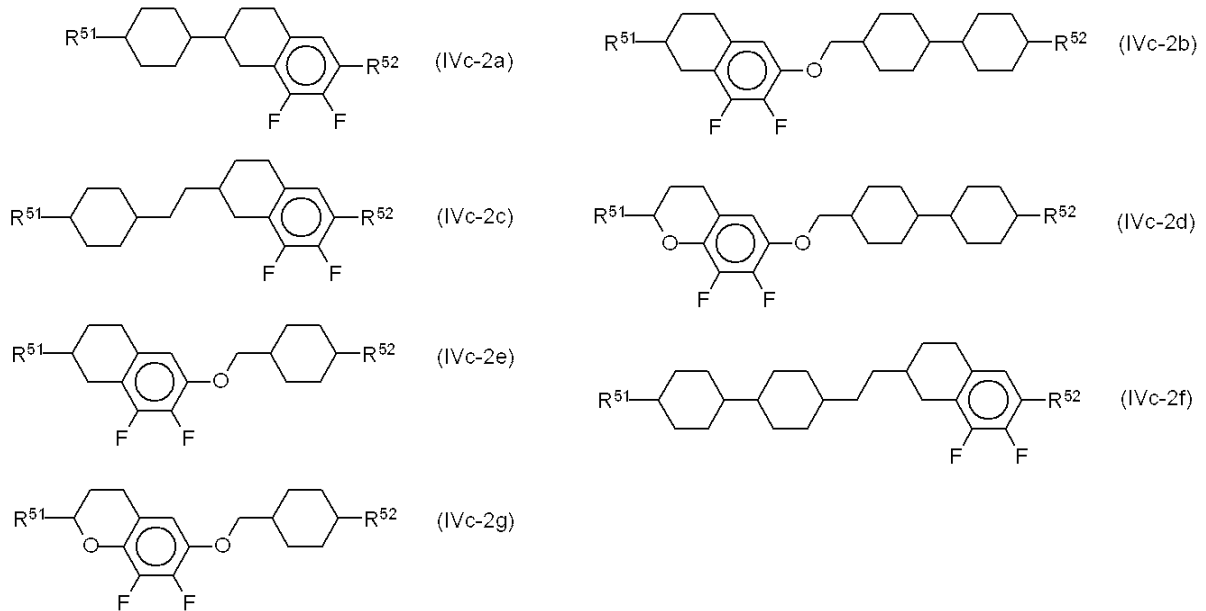
(式中、 R^{51} 及び R^{52} はお互い独立して炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、 L^{56} 、 L^{57} 及び L^{58} はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 又は $-\text{C}=\text{C}-$ を表し、 M^{54} 、 M^{55} 及び M^{56} は1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 y_1 及び z_1 は、独立して0、1又は2を表すが、 y_1+z_1 は2以下を表す。)

50

更に具体的には以下の一般式 (IVc-2a) ~ (IVc-2g)

【0089】

【化38】



10

【0090】

(式中、 R^{51} 及び R^{52} はお互い独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表す。)

第三成分として使用する一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物、又は一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を少なくとも1種を含有するが、2種~10種含有することが好ましく、2種~8種含有することが特に好ましく、含有率の下限値が5質量%であることが好ましく、10質量%であることがより好ましく、20質量%であることがより好ましく、上限値が80質量%であることが好ましく、70質量%であることが好ましく、60質量%であることが好ましく、50質量%であることが好ましい。

20

【0091】

本願発明の液晶組成物において、 n は0.08~0.25の範囲であることが好ましい。

30

【0092】

本願発明の液晶組成物において、 Δn は液晶表示素子の表示モードによって、正、又は負の値を有するものを用いることができる。MVAモードの液晶表示素子においては、負の値を有する液晶組成物を使用する。その場合の Δn は、-1以下が好ましく、-2以下がより好ましい。

【0093】

本願発明の液晶組成物は、広い液晶相温度範囲(液晶相下限温度と液晶相上限温度の差の絶対値)を有するが、液晶相温度範囲が100℃以上であることが好ましく、120℃以上がより好ましい。また、液晶相上限温度は70℃以上であることが好ましく、80℃以上がより好ましい。更に、液晶相下限温度は-20℃以下であることが好ましく、-30℃以下がより好ましい。

40

【0094】

本願発明の液晶組成物は、上記の化合物以外に、通常の内マチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有していてもよい。

【0095】

本願発明の重合性化合物を含有する液晶組成物は、重合開始剤が存在しない場合でも重合は進行するが、重合を促進するために重合開始剤を含有していてもよい。重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケター

50

ル類、アシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられる。

【0096】

本願発明の液晶組成物には、その保存安定性を向上させるために、安定剤を添加することもできる。使用できる安定剤としては、例えば、ヒドロキノン類、ヒドロキノンモノアルキルエーテル類、第三ブチルカテコール類、ピロガロール類、チオフェノール類、ニトロ化合物類、 β -ナフチルアミン類、 β -ナフトール類、ニトロソ化合物等が挙げられる。安定剤を使用する場合の添加量は、液晶組成物に対して0.005～1質量%の範囲が好ましく、0.02～0.5質量%が更に好ましく、0.03～0.1質量%が特に好ましい。

【0097】

本願発明の液晶組成物は、液晶組成物中の重合性化合物が重合することにより液晶配向能が付与され、液晶組成物の複屈折を利用して光の透過量を制御する液晶表示素子に使用される。液晶表示素子として、AM-LCD(アクティブマトリックス液晶表示素子)、TN(ネマチック液晶表示素子)、STN-LCD(超ねじれネマチック液晶表示素子)、OCB-LCD及びIPS-LCD(インプレーンスイッチング液晶表示素子)に有用であるが、AM-LCDに特に有用であり、透過型あるいは反射型の液晶表示素子に用いることができる。

【0098】

液晶表示素子に使用される液晶セルの2枚の基板はガラス、又はプラスチックの如き柔軟性をもつ透明な材料を用いることができ、一方はシリコン等の不透明な材料でも良い。透明電極層を有する透明基板は、例えば、ガラス板等の透明基板上にインジウムスズオキシド(ITO)をスパッタリングすることにより得ることができる。

【0099】

カラーフィルターは、例えば、顔料分散法、印刷法、電着法、又は、染色法等によって作成することができる。顔料分散法によるカラーフィルターの作成方法を一例に説明すると、カラーフィルター用の硬化性着色組成物を、該透明基板上に塗布し、パターンング処理を施し、そして加熱又は光照射により硬化させる。この工程を、赤、緑、青の3色についてそれぞれ行うことで、カラーフィルター用の画素部を作成することができる。その他、該基板上に、TFT、薄膜ダイオード、金属絶縁体金属比抵抗素子等の能動素子を設けた画素電極を設置してもよい。

【0100】

前記基板を、透明電極層が内側となるように対向させる。その際、スペーサーを介して、基板の間隔を調整してもよい。このときは、得られる調光層の厚さが1～100 μm となるように調整するのが好ましい。1.5から10 μm が更に好ましく、偏光板を使用する場合は、コントラストが最大になるように液晶の屈折率異方性 n とセル厚 d との積を調整することが好ましい。又、二枚の偏光板がある場合は、各偏光板の偏光軸を調整して視野角やコントラストが良好になるように調整することもできる。更に、視野角を広げるための位相差フィルムも使用することもできる。スペーサーとしては、例えば、ガラス粒子、プラスチック粒子、アルミナ粒子、フォトレジスト材料等が挙げられる。その後、エポキシ系熱硬化性組成物等のシール剤を、液晶注入口を設けた形で該基板にスクリーン印刷し、該基板同士を貼り合わせ、加熱しシール剤を熱硬化させる。

【0101】

2枚の基板間に高分子安定化液晶組成物を挟持させるに方法は、通常の真空注入法、又はODF法などを用いることができる。

【0102】

重合性化合物を重合させる方法としては、迅速な重合の進行が望ましいので、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射することによって重合させる方法が好ましい。紫外線を使用する場合、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良い。また、液晶組成物を2枚の基板間に挟持させて状態で重合を行う場合には、少なくとも照射面側の基板は活性エネルギー線に対して適当な透明性が与えられていなければならない。また、光照射時にマスクを用いて特定の部分のみを重合させた後、電場や磁場又は温度等の条件を

10

20

30

40

50

変化させることにより、未重合部分の配向状態を変化させて、更に活性エネルギー線を照射して重合させるという手段を用いても良い。特に紫外線露光する際には、重合性化合物含有液晶組成物に交流を印加しながら紫外線露光することが好ましい。印加する交流は、周波数10Hzから10kHzの交流が好ましく、周波数60Hzから10kHzがより好ましく、電圧は液晶表示素子の所望のプレチルト角に依存して選ばれる。つまり、印加する電圧により液晶表示素子のプレチルト角を制御することができる。MVAモードの液晶表示素子においては、配向安定性およびコントラストの観点からプレチルト角を80度から89度に制御することが好ましい。

【0103】

照射時の温度は、本願発明の液晶組成物の液晶状態が保持される温度範囲内であることが好ましい。室温に近い温度、即ち、典型的には15～35度の温度で重合させることが好ましい。紫外線を発生させるランプとしては、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ等を用いることができる。また、照射する紫外線の波長としては、液晶組成物の吸収波長域でない波長領域の紫外線を照射することが好ましく、必要に応じて、紫外線をカットして使用することが好ましい。照射する紫外線の強度は、 $0.1\text{ mW/cm}^2 \sim 100\text{ W/cm}^2$ が好ましく、 $2\text{ mW/cm}^2 \sim 50\text{ W/cm}^2$ がより好ましい。照射する紫外線のエネルギー量は、適宜調整することができるが、10から10000 mJ/cm^2 が好ましく、100から7000 mJ/cm^2 がより好ましい。紫外線を照射する際に、強度を変化させても良い。紫外線を照射する時間は照射する紫外線強度により適宜選択されるが、10から600秒が好ましい。

【実施例】

【0104】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

【0105】

液晶組成物の物性として、以下のよう表す。

T_{N-1} : ネマチック相 - 等方性液体相転移温度()を液晶相上限温度

: 誘電率異方性

n : 屈折率異方性

V_{th} : 周波数1kHzの矩形波を印加した時の透過率が10%変化する印加電圧(しきい値電圧)

(UV硬化後のモノマー残存量の測定方法)

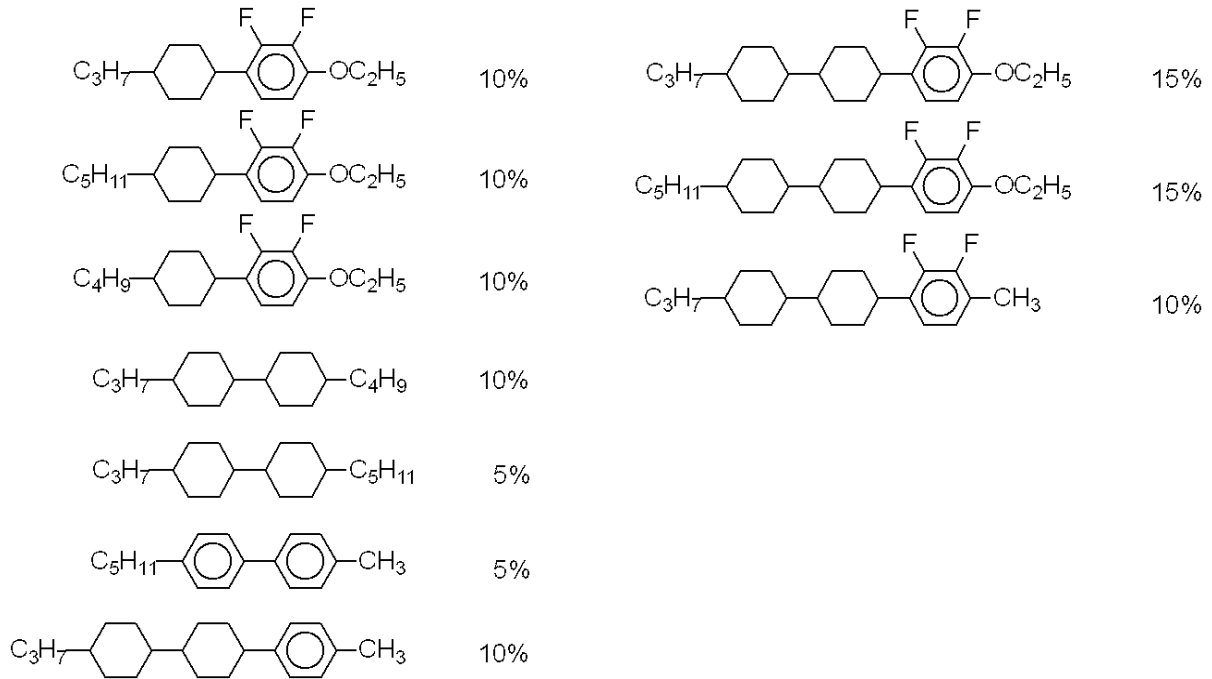
液晶セルに液晶組成物を注入後、UVを照射し重合性化合物を重合させる。その後、液晶セルを分解し、液晶材料、重合物、未重合の重合性化合物を含む溶出成分のアセトニトリル溶液を得る。これを高速液体クロマトグラフィー(カラム:、展開溶媒:アセトニトリル)により、各成分のピーク面積を測定する。指標とする液晶材料のピーク面積と未重合の重合性化合物のピーク面積比から、残存する重合性化合物の量を決定した。この値と当初添加した重合性化合物の量からモノマー残存量を決定した。なお、重合性化合物の残存量の検出限界は1000ppmであった。

(実施例1)

一般式(II)から選ばれる化合物、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)から選ばれる化合物又は、一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)から選ばれる化合物を含有した液晶組成物LC-1を調製した。構成する化合物及び含有する比率は以下の通りである。

【0106】

【化39】



10

【0107】

20

上記液晶組成物 LC - 1 の物性を表 1 に示す。

【0108】

【表 1】

T_{N-I} (°C)	80
$\Delta \epsilon$	-3.5
Δn	0.087

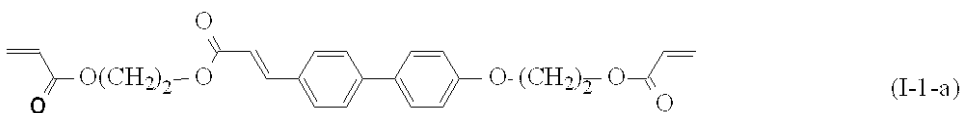
【0109】

液晶組成物 LC - 1 99.7% に対して、式 (I-1-a)

【0110】

30

【化 40】



【0111】

で示される重合性化合物を 0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 1 を調製した。CLC - 1 の物性は上記の LC - 1 の物性とほとんど違いはなかった。CLC - 1 をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角 (クリスタルローテーション法) を測定した後、周波数 1 KHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、320 nm 以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 10 mW / cm^2 となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前後のプレチルト角及び素子の電気光学特性を表 2 に示す。

40

【0112】

【表 2】

紫外線照射前のプレチルト角	89.5
紫外線照射後のプレチルト角	87.7
Vth(V)	2.40

【0113】

上記のプレチルト角の結果から、重合性化合物が重合することにより、液晶化合物に対する配向規制力が生じており、液晶分子が垂直方向から2.3度傾いた状態でプレチルト角を固定化した垂直配向性液晶表示素子を得ることがわかった。

【0114】

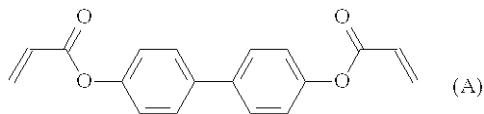
また、液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する一般式(1-1-a)で示される化合物の含有量を分析したが、検出されなかった。これにより、一般式(1-1-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(比較例1)

液晶組成物LC-1 99.7%に対して、式(A)

【0115】

【化41】



【0116】

で示される重合性化合物を0.3%添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物CLC-Aを調製した。CLC-Aをセルギャップ3.5μmでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が10mW/cm²となるように調整して600秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、89.6度であったのに対して、照射後のプレチルト角は89.5度とプレチルト角に変化は無く、液晶分子が垂直方向からほとんど傾いていなかった。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する一般式(A)で示される化合物の含有量を分析した結果、紫外線照射前と含有量に変化はなく、重合性化合物(A)の重合は進行していなかった。

(実施例2)

液晶組成物LC-1 99.5%に対して、式(1-1-a)

で示される重合性化合物を0.5%添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物CLC-2を調製した。CLC-2をセルギャップ3.5μmでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が10mW/cm²となるように調整して600秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、89.7度であったのに対して、照射後のプレチルト角は86.3度となり、液晶分子が垂直方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する一般式(1-1-a)で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、一般式(1-1-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

10

20

30

40

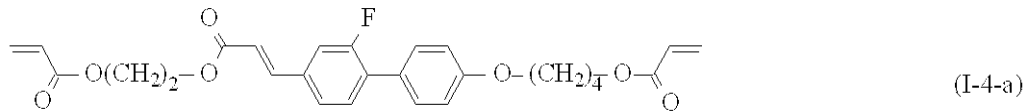
50

(実施例 3)

液晶組成物 LC - 1 99.7% に対して、式 (I-4-a)

【0117】

【化 4 2】



【0118】

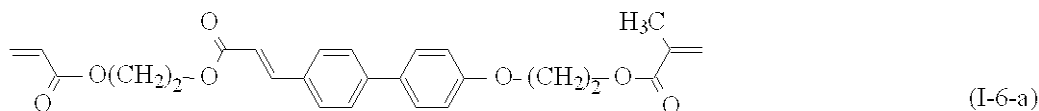
で示される重合性化合物を 0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 3 を調製した。CLC - 3 をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数 1 KHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、320 nm 以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 10 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、89.7 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 87.1 度となり、液晶分子が垂直方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する一般式 (I-4-a) で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、一般式 (I-4-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例 4)

液晶組成物 LC - 1 99.7% に対して、式 (I-6-a)

【0119】

【化 4 3】



【0120】

で示される重合性化合物を 0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 4 を調製した。CLC - 4 をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数 1 KHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、320 nm 以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 10 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、89.6 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 87.2 度となり、液晶分子が垂直方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する一般式 (I-6-a) で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、一般式 (I-6-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例 5)

液晶組成物 LC - 1 99.9% に対して、式 (I-6-a) で示される重合性化合物を 0.1% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 5 を調製した。CLC - 5 をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数 1 KHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、320 nm 以下の紫外線をカットする

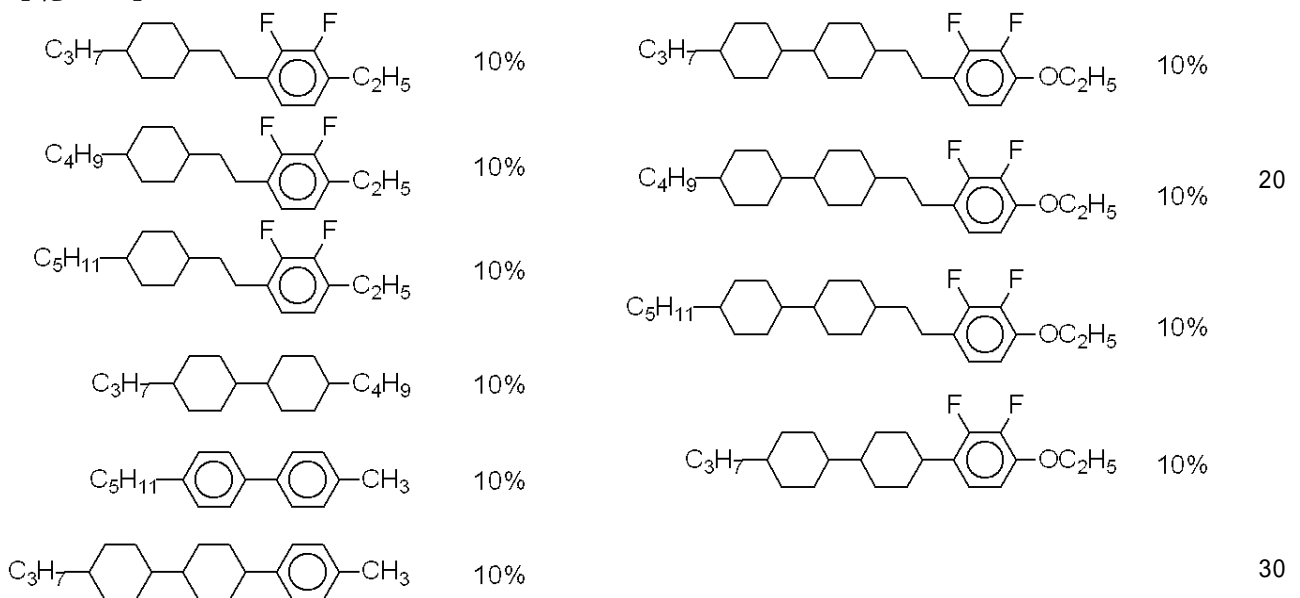
フィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 10 mW/cm^2 となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、 89.6 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 87.8 度となり、液晶分子が垂直方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する一般式 (I-6-a) で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、一般式 (I-6-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例 6)

一般式 (II) から選ばれる化合物、一般式 (IIIa)、一般式 (IIIb) 及び一般式 (IIIc) から選ばれる化合物又は、一般式 (IVa)、一般式 (IVb) 及び一般式 (IVc) から選ばれる化合物を含有した実例として以下のような構成成分の液晶組成物 LC - 2 を調製した。

【0121】

【化 4 4】



【0122】

上記液晶組成物 LC - 2 の物性を表 3 に示す。

【0123】

【表 3】

T_{N-I} (°C)	85
$\Delta \epsilon$	-3.4
Δn	0.094

【0124】

液晶組成物 LC - 2 99.7% に対して、式 (I-1-a) で示される重合性化合物を 0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 6 を調製した。CLC - 6 をセルギャップ $3.5 \mu\text{m}$ でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数 1 kHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、 320 nm 以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 10 mW/cm^2 となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、 89.5 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 87.7 度とプレチルト角となり、液晶分子が垂直方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。

10

20

30

40

50

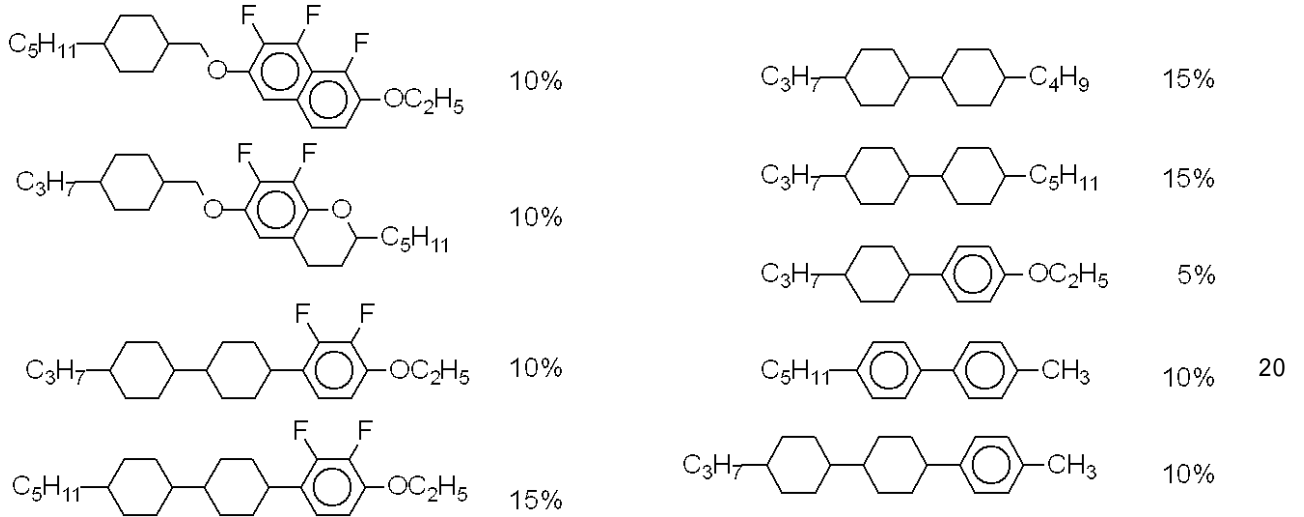
液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する式(1-1-a)で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式(1-1-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例7)

一般式(II)から選ばれる化合物、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)から選ばれる化合物又は、一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)から選ばれる化合物を含有した実例として以下のような構成成分の液晶組成物LC-3を調製した。

【0125】

【化45】



【0126】

上記液晶組成物LC-3の物性を表4に示す。

【0127】

【表4】

T_{NI} (°C)	72
$\Delta \epsilon$	-3.3
Δn	0.086

【0128】

液晶組成物LC-3 99.7%に対して、式(1-1-a)で示される重合性化合物を0.3%添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物CLC-7を調製した。CLC-7をセルギャップ3.5 μ mでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1KHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が10mW/cm²となるように調整して600秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、89.6度であったのに対して、照射後のプレチルト角は87.3度とプレチルト角となり、液晶分子が垂直方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する式(1-1-a)で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式(1-1-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例8)

一般式(II)から選ばれる化合物、一般式(IIIa)、一般式(IIIb)及び一般式(IIIc)から選ばれる化合物又は、一般式(IVa)、一般式(IVb)及び一般式(IVc)から選ばれる化合物を

10

20

30

40

50

含有した実例として以下のような構成成分の液晶組成物 LC - 4 を調製した。

【 0 1 2 9 】

【 化 4 6 】

	3%		5%	
	7%		3%	
	2%		4%	10
	7.5%		4%	
	7.5%		4%	
	7.5%		4%	20
	4%		4%	
	4%		5%	
	3%		3%	
	5%		3%	30
	5%		3%	
	3.5%			

【 0 1 3 0 】

上記液晶組成物 LC - 4 の物性を表 5 に示す。

【 0 1 3 1 】

【 表 5 】

T_{N-1} (°C)	85
$\Delta \epsilon$	5.5
Δn	0.090

【 0 1 3 2 】

液晶組成物 LC - 4 99.7% に対して、式 (I-1-a) で示される重合性化合物を 0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 8 を調製した。CLC -

40

50

8をセルギャップ3.5 μm で平行配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1KHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が10mW/cm²となるように調整して600秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は、0.1度であったのに対して、照射後のプレチルト角は3.5度とプレチルトが付与され、液晶分子が水平方向から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する式(1-1-a)で示される化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式(1-1-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

10

(実施例9及び比較例2)

実施例1～6及び比較例1で作製した重合後の液晶表示素子を電圧印加し、経過時間と焼き付きの様子を目視観察した。(○は変化は見られないことを表す。×は焼き付きが見られ、×の数が多いほど程度が悪いことを表す。)

【0133】

【表6】

	10時間後	50時間後	100時間後	500時間後
実施例1	○	○	○	○
実施例2				
実施例3				
実施例4				
実施例5				
実施例6				
実施例7				
実施例8				
比較例1	○	×	××	×××

20

30

【0134】

比較例1で作製した液晶表示素子は表示後48時間で焼き付きが発生し、168時間後には、ほぼ全面に渡り表示不良が見られた。これに対し実施例1～6で作製した液晶表示素子では、500時間経過後でも、良好な表示状態を維持した。これにより、本願発明化合物のように重合性材料がすべて重合し消費された液晶表示素子の高い信頼性が確認でき、また配向規制力の低下も起こらずポリマーが十分大きな剛直性を有していることがわかった。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 K 19/16	(2006.01)	C 0 9 K 19/16
C 0 9 K 19/18	(2006.01)	C 0 9 K 19/18
C 0 9 K 19/20	(2006.01)	C 0 9 K 19/20
C 0 9 K 19/24	(2006.01)	C 0 9 K 19/24
C 0 9 K 19/32	(2006.01)	C 0 9 K 19/32
C 0 9 K 19/30	(2006.01)	C 0 9 K 19/30
C 0 9 K 19/34	(2006.01)	C 0 9 K 19/34

(72)発明者 川上 正太郎
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
 内

D I C 株式会社 埼玉工場

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平10-310613(JP,A)
 特開平06-287453(JP,A)
 特開2005-120091(JP,A)
 特開2005-041781(JP,A)
 特開2008-266550(JP,A)
 特開2008-239569(JP,A)
 特開2010-275244(JP,A)
 特開2002-169016(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 9 / 3 8
 C 0 9 K 1 9 / 1 2
 C 0 9 K 1 9 / 1 4
 C 0 9 K 1 9 / 1 6
 C 0 9 K 1 9 / 1 8
 C 0 9 K 1 9 / 2 0
 C 0 9 K 1 9 / 2 4
 C 0 9 K 1 9 / 3 0
 C 0 9 K 1 9 / 3 2
 C 0 9 K 1 9 / 3 4
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 7
 G 0 2 F 1 / 1 3 9