

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5212643号  
(P5212643)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C07D 307/58</b>	<b>(2006.01)</b>	C07D 307/58	CSP
<b>C09K 19/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 19/38	
<b>C08F 24/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 24/00	
<b>C08F 220/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C08F 220/36	
<b>G02B 5/30</b>	<b>(2006.01)</b>	G02B 5/30	

請求項の数 9 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-549328 (P2008-549328)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月12日(2007.12.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/073920  
 (87) 国際公開番号 W02008/072652  
 (87) 国際公開日 平成20年6月19日(2008.6.19)  
 審査請求日 平成22年11月9日(2010.11.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-338201 (P2006-338201)  
 (32) 優先日 平成18年12月15日(2006.12.15)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003986  
 日産化学工業株式会社  
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1  
 (74) 代理人 100079304  
 弁理士 小島 隆司  
 (74) 代理人 100114513  
 弁理士 重松 沙織  
 (74) 代理人 100120721  
 弁理士 小林 克成  
 (74) 代理人 100124590  
 弁理士 石川 武史  
 (72) 発明者 櫻葉汀 ダニエルアントニオ  
 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

最終頁に続く

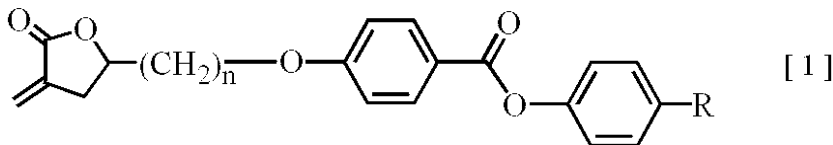
(54) 【発明の名称】 重合性液晶化合物および重合性液晶組成物並びに配向フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

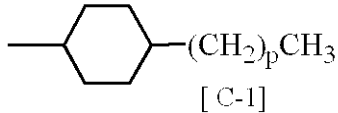
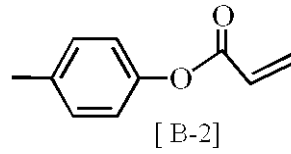
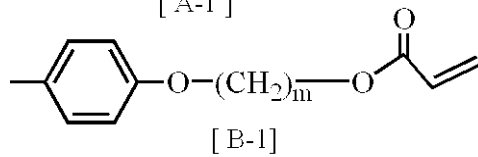
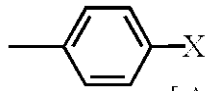
下記式[1]で表されることを特徴とする重合性液晶化合物。

【化1】



(式中、Rは、下記式[A-1]、[B-1]、[B-2]または[C-1]で表される有機基を表し、nは2~9の整数を表す。)

## 【化 2】



(式中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシ基を表し、mは2～10の整数を表し、pは0～6の整数を表す。)

## 【請求項 2】

前記Rが、前記式 [ B - 1 ] または [ B - 2 ] で表される有機基である請求項 1 記載の重合性液晶化合物。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の重合性液晶化合物が、少なくとも 1 種含まれる重合性液晶組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載の重合性液晶化合物が、少なくとも 1 種含まれる配向性被膜形成用塗布液。

## 【請求項 5】

請求項 3 記載の重合性液晶組成物から得られた配向性被膜。

## 【請求項 6】

請求項 4 記載の配向性被膜形成用塗布液から得られた配向性被膜。

## 【請求項 7】

請求項 5 または 6 記載の配向性被膜を備える光学フィルム。

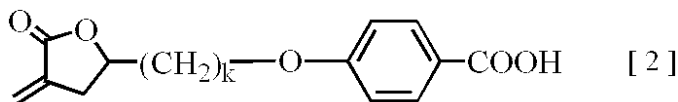
## 【請求項 8】

請求項 5 または 6 記載の配向性被膜を備える表示素子。

## 【請求項 9】

式 [ 2 ] で表される化合物。

## 【化 3】



(式中、kは2～9の整数を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、重合性と液晶性とを有する重合性液晶化合物、およびこれを含む組成物並びにこれらを用いて得られる重合体に関し、例えば、表示装置や記録材料等の光学特性を有する材料、特に、液晶ディスプレイ用の偏光板および位相差板等の光学補償フィルムに好適に利用できる、重合性液晶化合物およびこれを含む組成物並びにこれらを用いて得られる重合体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶表示装置の表示品位の向上や軽量化等の要求から、偏光板や位相差板等の光学補償フィルムとして、内部の分子配向構造が制御された高分子フィルムの要求が高まっている。この要求に応えるべく、重合性液晶化合物が有する光学異方性を利用したフィルムの開

10

20

30

40

50

発がなされている。

ここで用いられる重合性液晶化合物は、一般に、重合性基と液晶構造部位（スペーサ部とメソゲン部とを有する構造部位）とを有する液晶化合物であり、この重合性基としてアクリル基が広く用いられている。

【0003】

このような重合性液晶化合物は、一般的に、紫外線等の放射線を照射して重合する方法で重合体（フィルム）とされる。

例えば、アクリル基を有する特定の重合性液晶化合物を支持体間に担持し、この化合物を液晶状態に保持しつつ放射線を照射して重合体を得る方法（特許文献1参照）や、アクリル基を有する2種類の重合性液晶化合物の混合物、またはこの混合物にカイラル液晶を混合した組成物に光重合開始剤を添加し、紫外線を照射して重合体を得る方法が知られている（特許文献2参照）。

【0004】

上記各方法により得られる重合体（フィルム）は、偏光板や位相差板用のフィルム等として、モニターやテレビなどの表示装置だけでなく、自動車内などのような高温環境で使用される表示装置に搭載される。このため、高温環境下において、透明性を維持することは表示装置用材料として非常に重要である。

しかし、重合性液晶化合物から得られたフィルムは、そのガラス転移温度（以下、 $T_g$ と称す。）が使用環境の温度以下の場合、特に高温環境下では、分子の微視的な揺らぎが発生するため配向が乱れ、光学異方性が著しく低下する場合がある。

【0005】

さらに、ディスプレイの分野では近年、これらの材料をIn Cell位相差フィルムとして用いるプロセス簡略化の検討が積極的に進められている。このIn Cell技術に用いられる材料は、さらに高い熱安定性および耐薬品性が要求されている。

【0006】

【特許文献1】特開昭62-70407号公報

【特許文献2】特開平9-208957号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、優れた光学異方性を有するとともに、高温においてもリタレーション値および透明性が安定に保たれ、さらに耐薬品性および耐熱性に優れた重合体を与え得る重合性液晶化合物、並びにこれを含む重合性液晶組成物およびその重合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

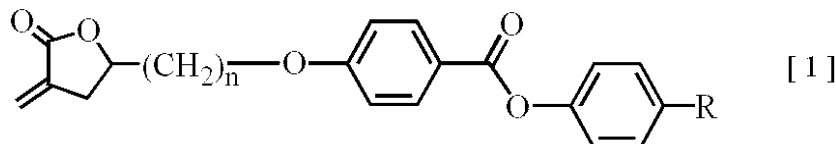
本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン部位を有する所定の重合性液晶化合物が、液晶性を有し、かつ、それ自体重合性に優れるとともに、安定な液晶性組成物を与えること、並びにその液晶性組成物から得られる重合体やフィルムが、光学異方性および透明性において優れた耐熱性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、

1. 下記式[1]で表されることを特徴とする重合性液晶化合物、

【化1】



（式中、Rは、下記式[A-1]、[B-1]、[B-2]または[C-1]で表される

10

20

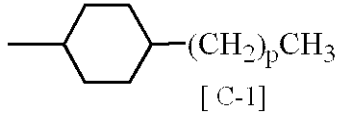
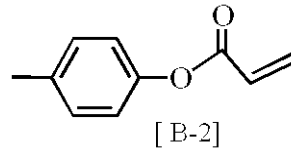
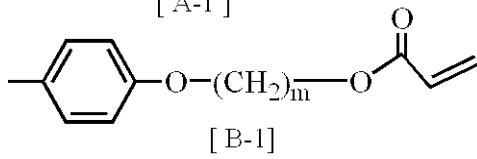
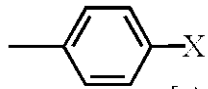
30

40

50

有機基を表し、 $n$  は 2 ~ 9 の整数を表す。)

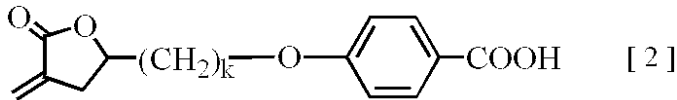
【化 2】



(式中、 $X$  は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシ基を表し、 $m$  は 2 ~ 10 の整数を表し、 $p$  は 0 ~ 6 の整数を表す。)

2. 前記  $R$  が、前記式 [B-1] または [B-2] で表される有機基である 1 の重合性液晶化合物、
3. 1 または 2 の重合性液晶化合物が、少なくとも 1 種含まれる重合性液晶組成物、
4. 1 または 2 の重合性液晶化合物が、少なくとも 1 種含まれる配向性被膜形成用塗布液、
5. 3 の重合性液晶組成物から得られた配向性被膜、
6. 4 の配向性被膜形成用塗布液から得られた配向性被膜、
7. 5 または 6 の配向性被膜を備える光学フィルム、
8. 5 または 6 の配向性被膜を備える表示素子、
9. 式 [2] で表される化合物

【化 3】



(式中、 $k$  は 2 ~ 9 の整数を表す。)

を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の重合性液晶化合物およびこれを含有する組成物は、優れた光学異方性を有するだけでなく、その光学異方性が高い耐薬品性を示し、かつ、高温環境下における異方性および透明性が安定な重合体を与える。

したがって、当該重合性液晶化合物を含む組成物から得られる重合体は、偏光板や位相差板等の光学異方性フィルムとして利用可能であり、特に高温環境下での利用に極めて適している。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】実施例 18 のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性 (A)、200 / 1 時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性 (B) および 230 / 1 時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性 (C) を示す図である。

【図 2】比較例 5 のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性 (A)、および 200 / 1 時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性 (B) を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

この明細書における用語の使い方は次のとおりである。

10

20

30

40

50

「重合性液晶化合物」は、分子中にアクリル基や  $\gamma$ -メチレンラクトン環等の重合可能部位と液晶構造部位とを有し、かつ、液晶相を呈する化合物を意味する。この「液晶構造」とは、一般に液晶分子を表す場合に用いられる、スペーサ部とメソゲン部とを有する構造を意味する。「液晶組成物」は、液晶相を呈する特性を有する組成物を意味する。「液晶性」は、液晶相を呈することを意味する。

## 【0013】

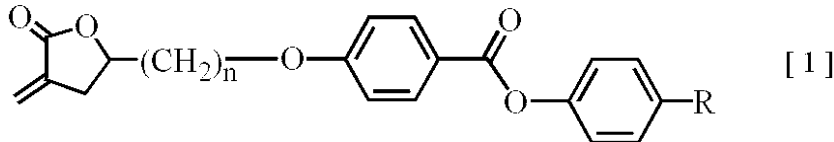
以下、本発明を更に詳しく説明する。

## [重合性液晶化合物]

本発明に係る重合性液晶化合物は、下記の式 [1] で表される。

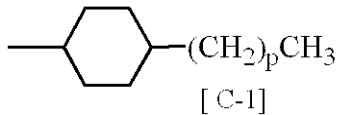
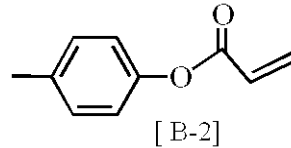
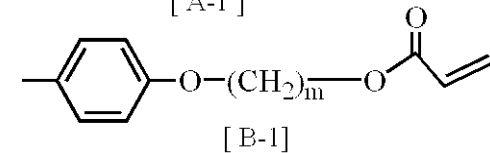
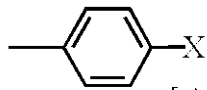
## 【0014】

## 【化4】



(式中、Rは、下記式 [A-1]、[B-1]、[B-2] または [C-1] で表される有機基を表し、nは2~9の整数を表す。)

## 【化5】



(式中、Xは、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルコキシ基を表し、mは2~10の整数を表し、pは0~6の整数を表す。)

## 【0015】

式 [1] で表される化合物は、ラクトン環と液晶構造部位とを有する化合物であって、  
-メチレン-  $\gamma$ -ブチロラクトン部位を有する重合性液晶化合物である。

-メチレン-  $\gamma$ -ブチロラクトンは、重合性基を有する  $\gamma$ -アルキリデン-  $\gamma$ -ブチロラクトンの中でも立体障害による影響が少なく、高い重合性を有するという非常に優れた効果を発揮し得る。そして、この化合物を用いて得られる重合体に高いTgや耐熱性を付与するために有効である。

## 【0016】

式 [1] 中、メチレン基の繰り返し部位は、所謂スペーサ部と呼ばれる部位である。ここで、nは、メチレン基の繰り返し数を表し、2~9の整数であるが、好ましくは4~6の整数である。

式 [1] におけるRは、上記式 [A-1]、[B-1]、[B-2] または [C-1] で表される有機基である。

式 [A-1] におけるXは、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基またはアルコキシ基であるが、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、または炭素数1~9のアルコキシ基が好ましく、より好ましくは、水素原子、シアノ基、または炭素数1~6のアルコキシ基である。

式 [B-1] におけるmは、2~10の整数であるが、好ましくは2~6の整数である。

また、式 [C-1] におけるpは、0~9の整数であるが、好ましくは2~6の整数で

10

20

30

40

50

ある。

これらの中でも、化合物の熱安定性を向上し得るという点から、式 [ B - 1 ] または式 [ B - 2 ] で表される有機基が好ましく、式 [ B - 2 ] で表される有機基がより好ましい。

特に、式 [ 1 ] における  $n$  が 4 ~ 6 の整数であり、R が式 [ B - 2 ] である重合性液晶化合物は、それを含む組成物から高い熱安定性を有する重合体が得られるため好適である。

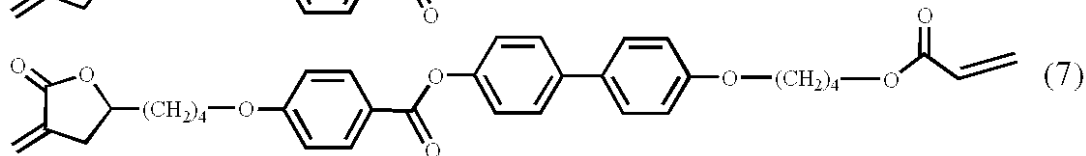
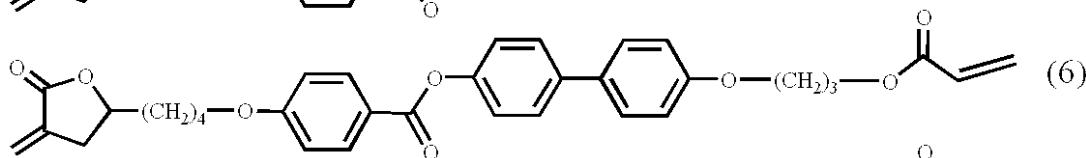
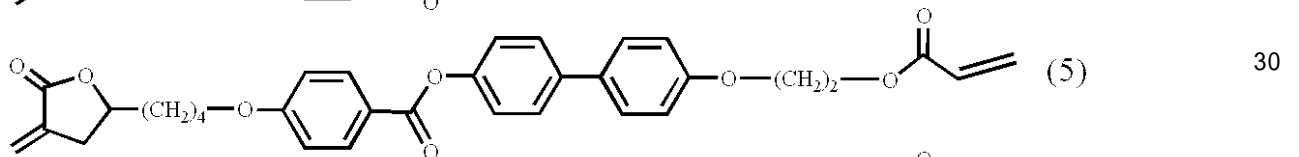
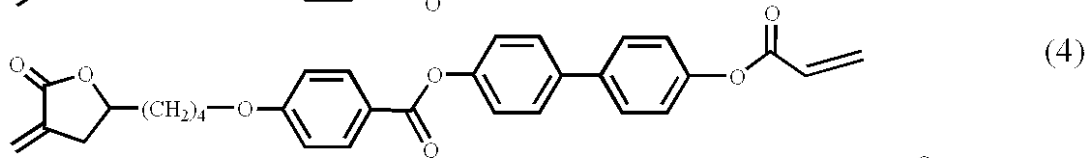
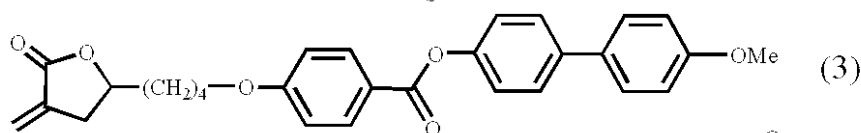
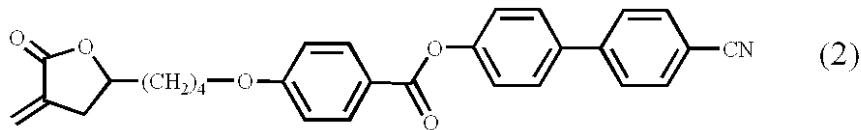
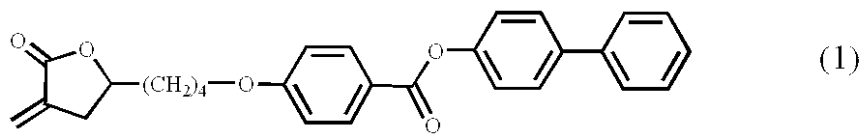
【 0 0 1 7 】

上記式 [ 1 ] で表される重合性液晶化合物は、スメクチック相やネマチック相といった液晶相を示す。この特性は、偏光板や位相差板などの光学異方性を利用する用途分野において有用である。

上記の重合性液晶化合物の例として以下に示す ( 1 ) ~ ( 7 8 ) の化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

【 化 6 】



【 0 0 1 9 】

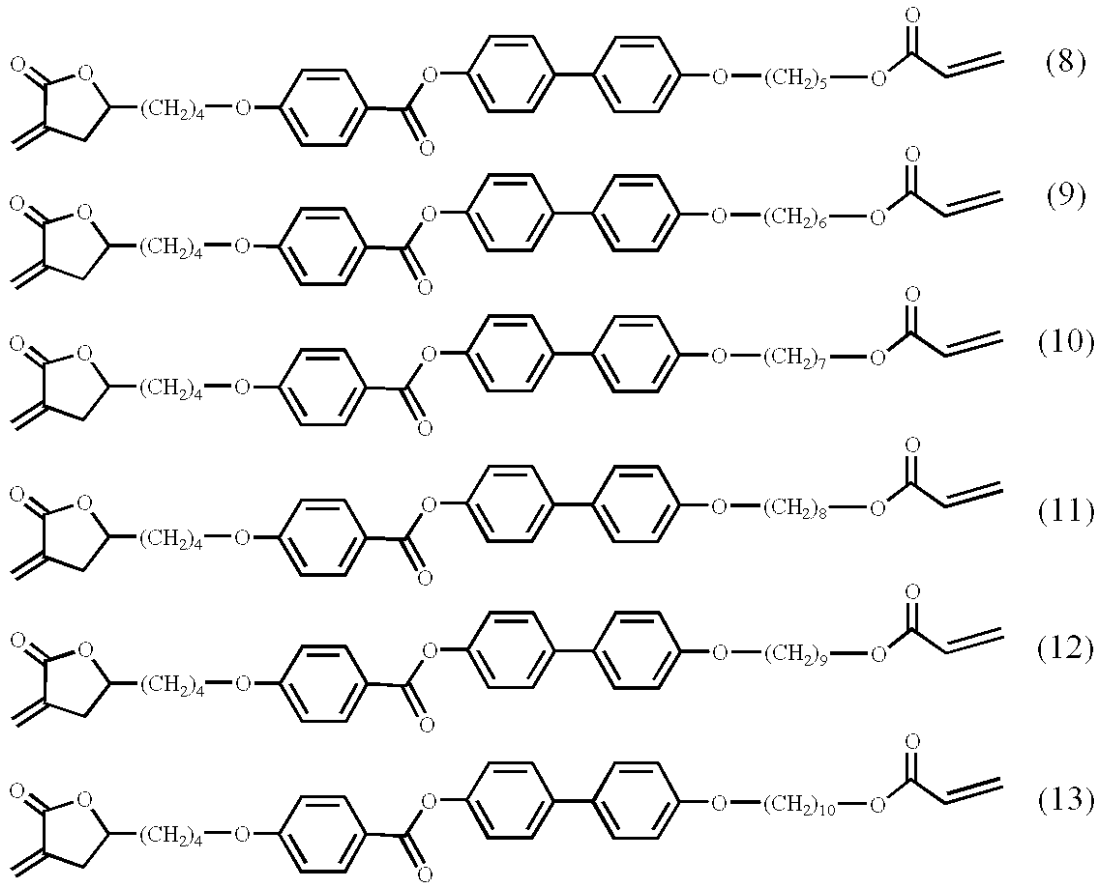
10

20

30

40

## 【化7】

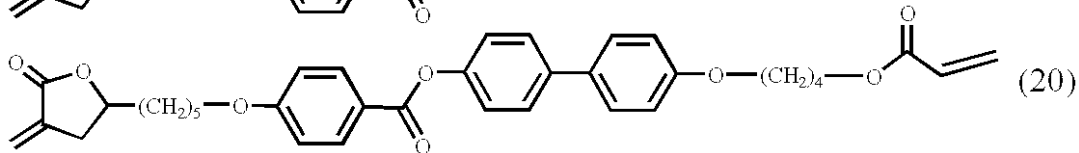
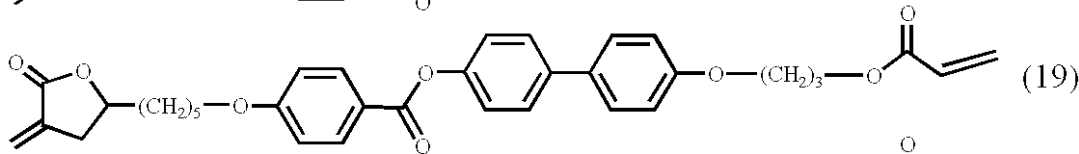
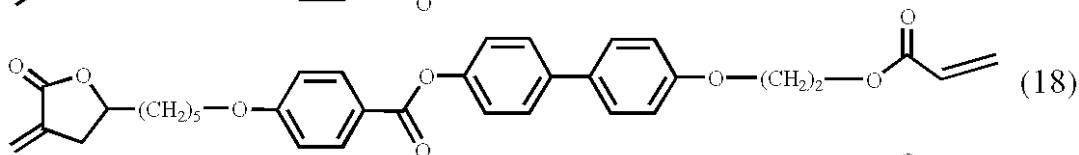
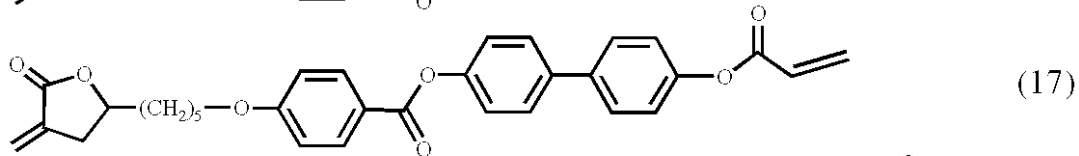
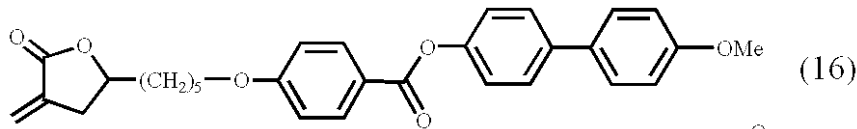
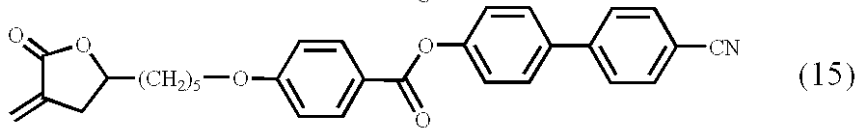
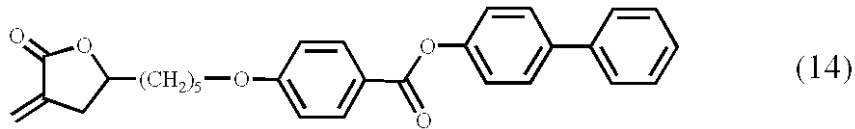


10

20

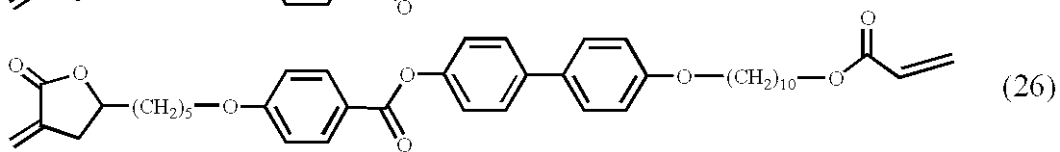
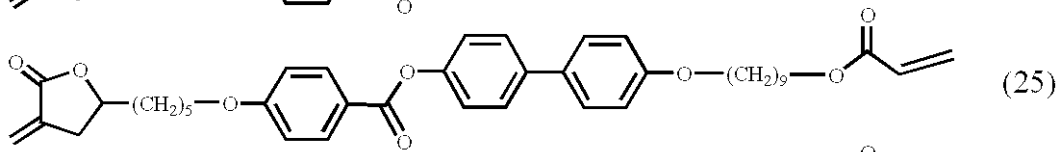
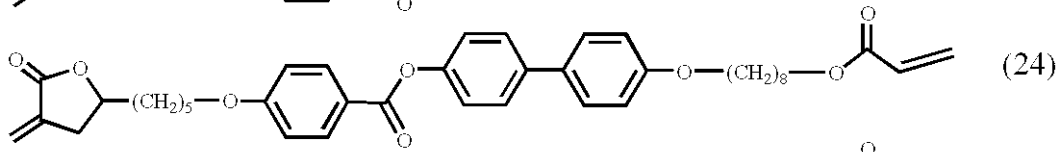
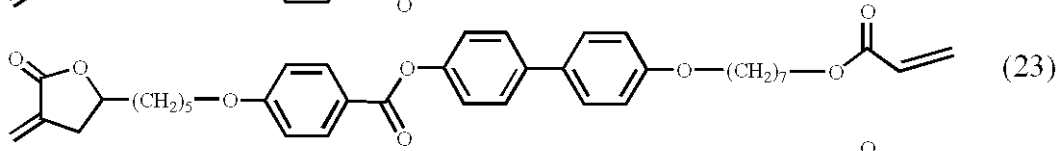
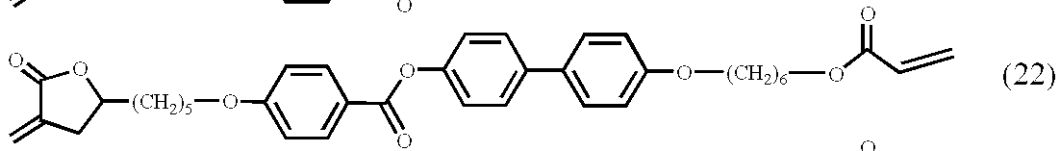
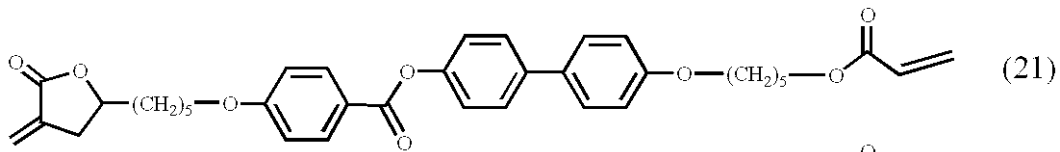
【0020】

## 【化 8】



## 【 0 0 2 1 】

## 【化 9】



10

20

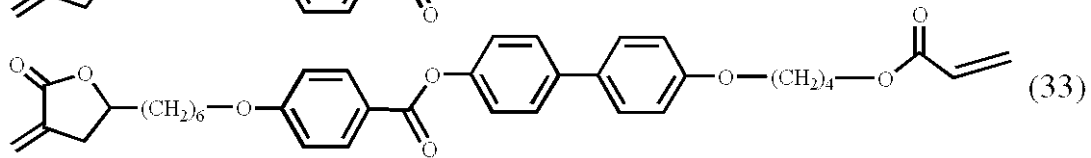
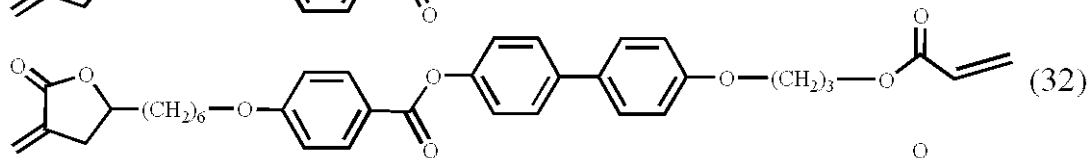
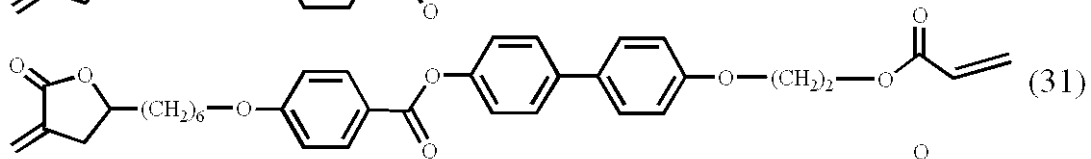
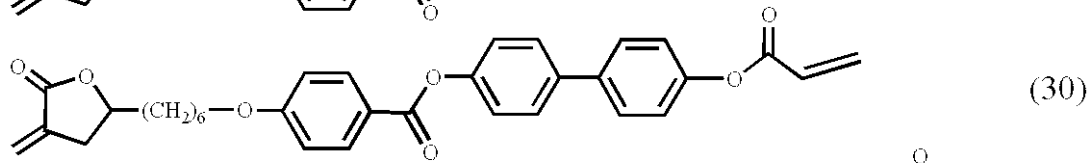
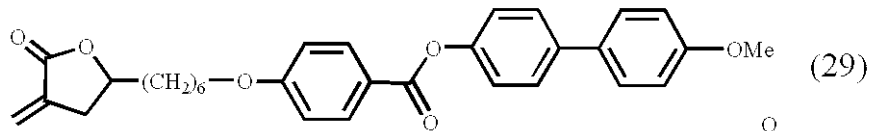
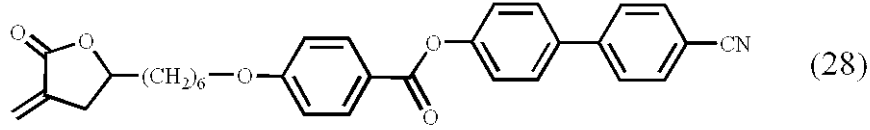
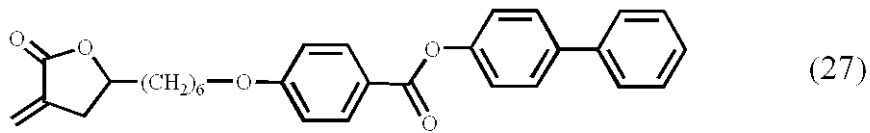
30

40

50

【 0 0 2 2 】

【 化 1 0 】

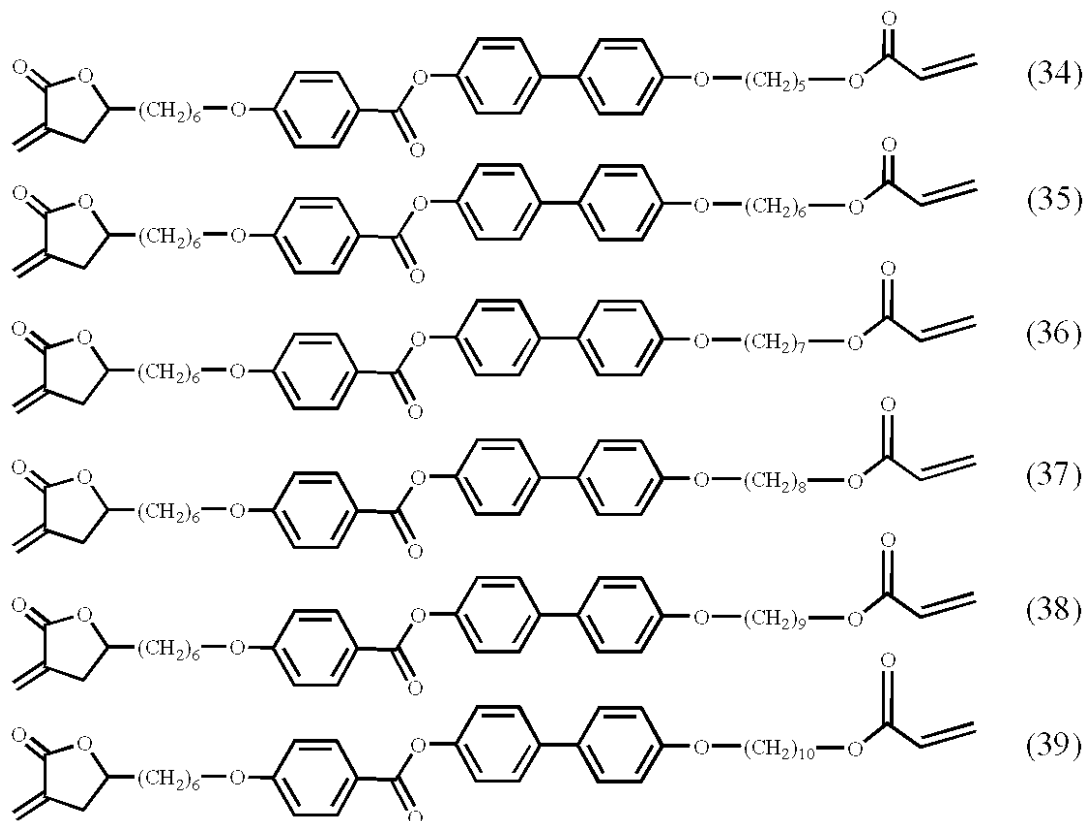


【 0 0 2 3 】

10

20

## 【化 1 1】

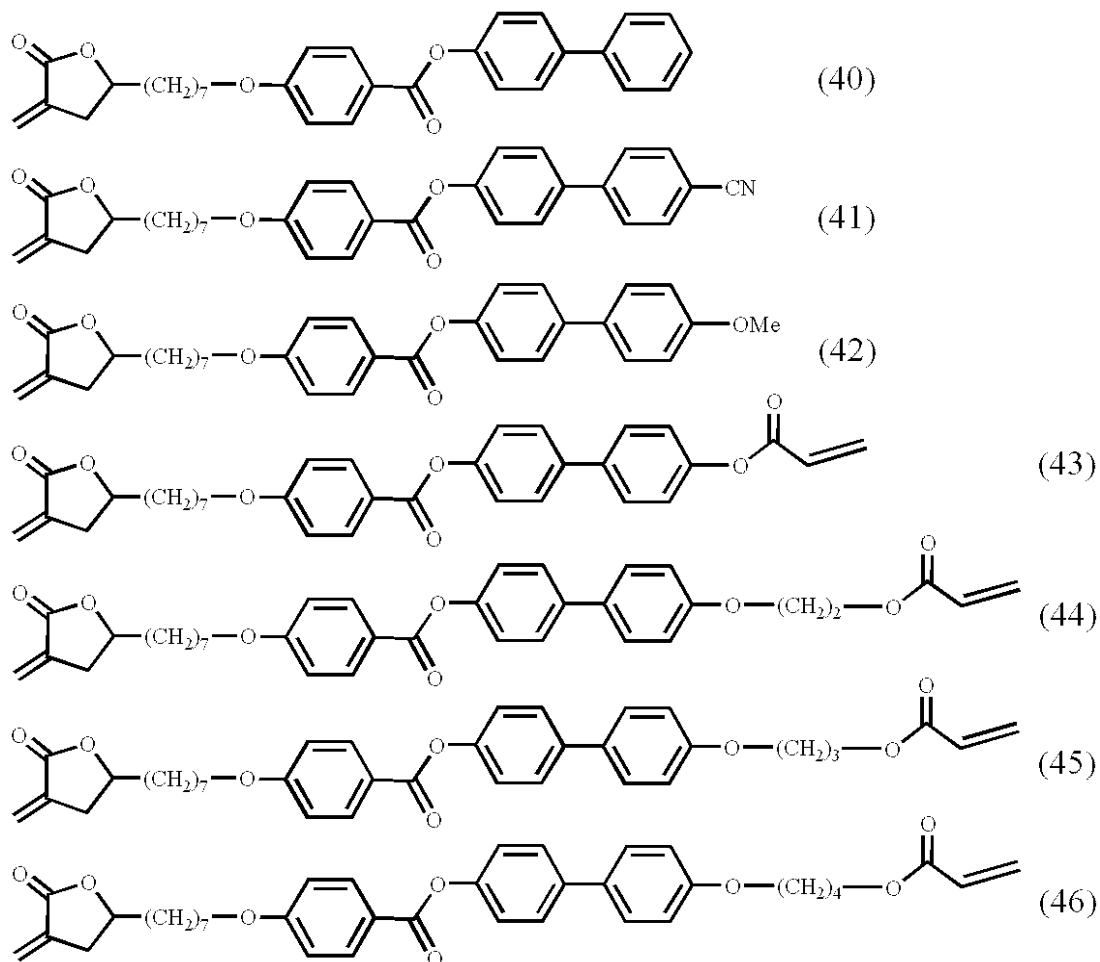


10

20

## 【 0 0 2 4】

## 【化 1 2】



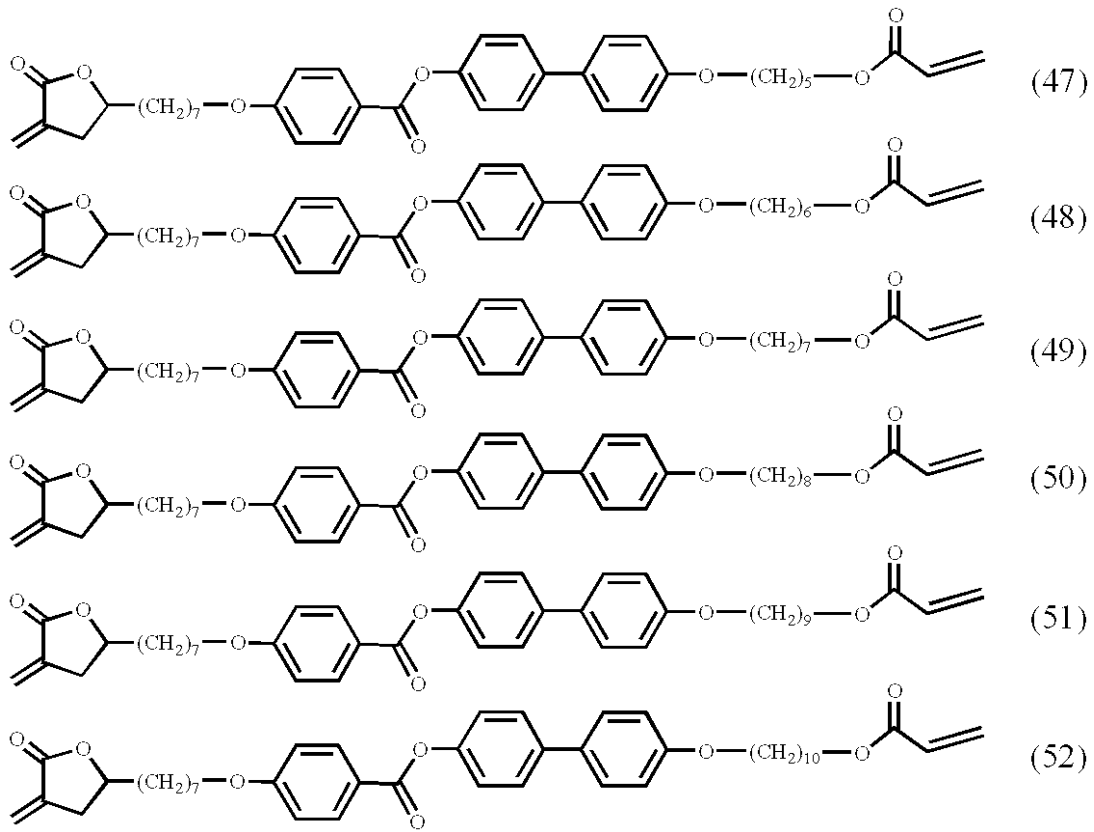
30

40

50

【 0 0 2 5 】

【 化 1 3 】

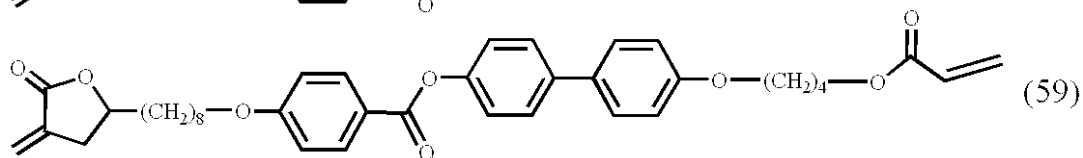
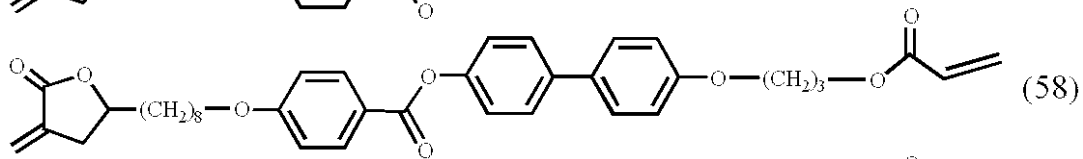
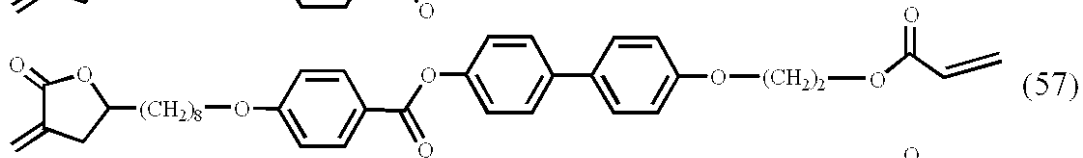
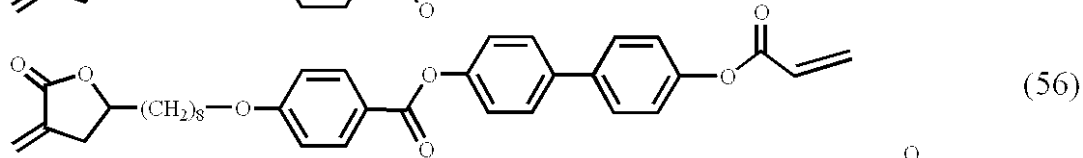
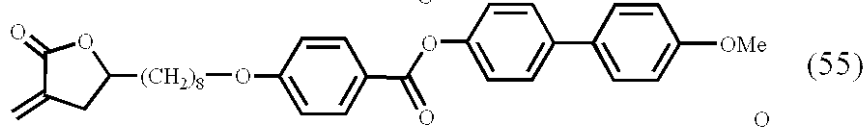
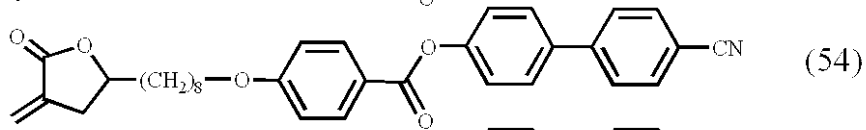
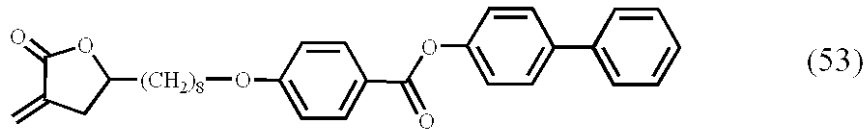


10

20

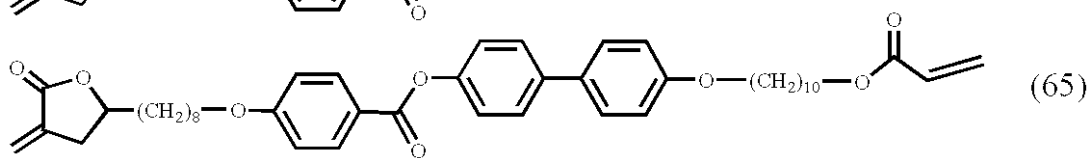
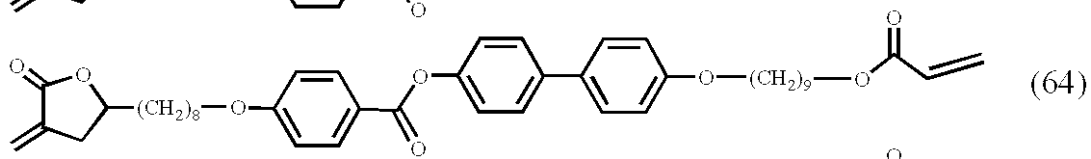
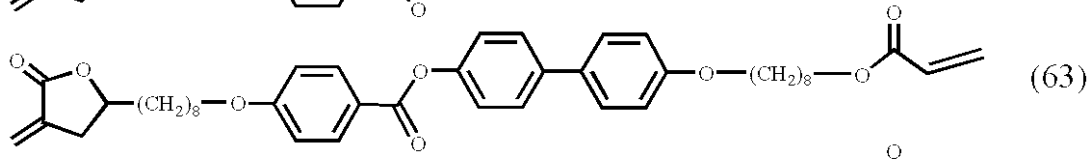
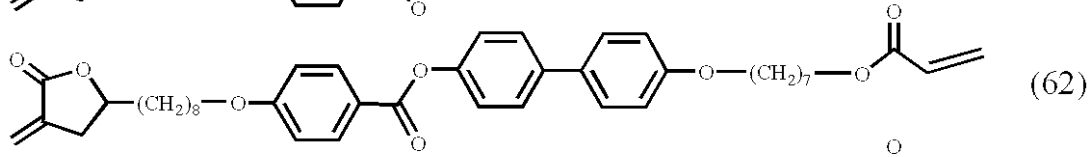
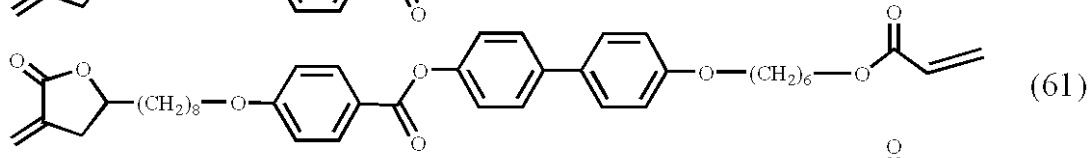
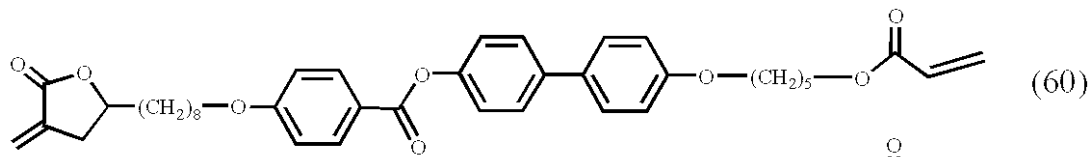
【 0 0 2 6 】

## 【化 1 4】



## 【 0 0 2 7】

## 【化 1 5】



10

20

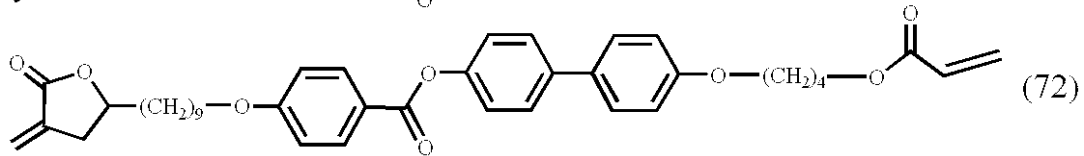
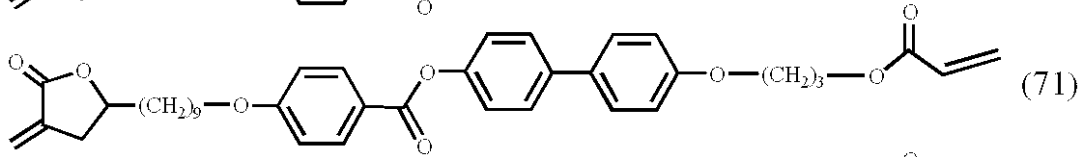
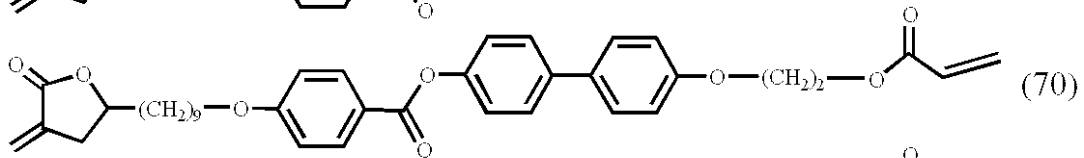
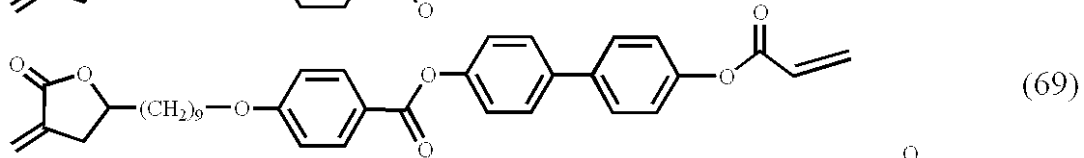
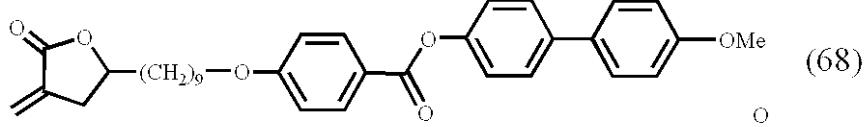
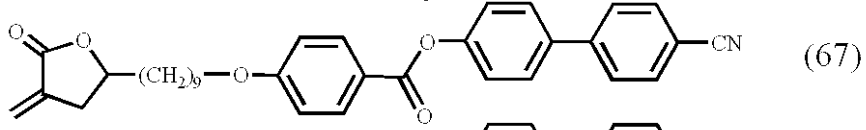
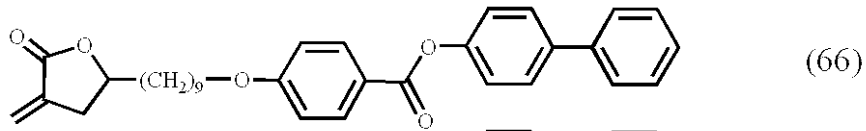
30

40

50

【 0 0 2 8 】

【 化 1 6 】

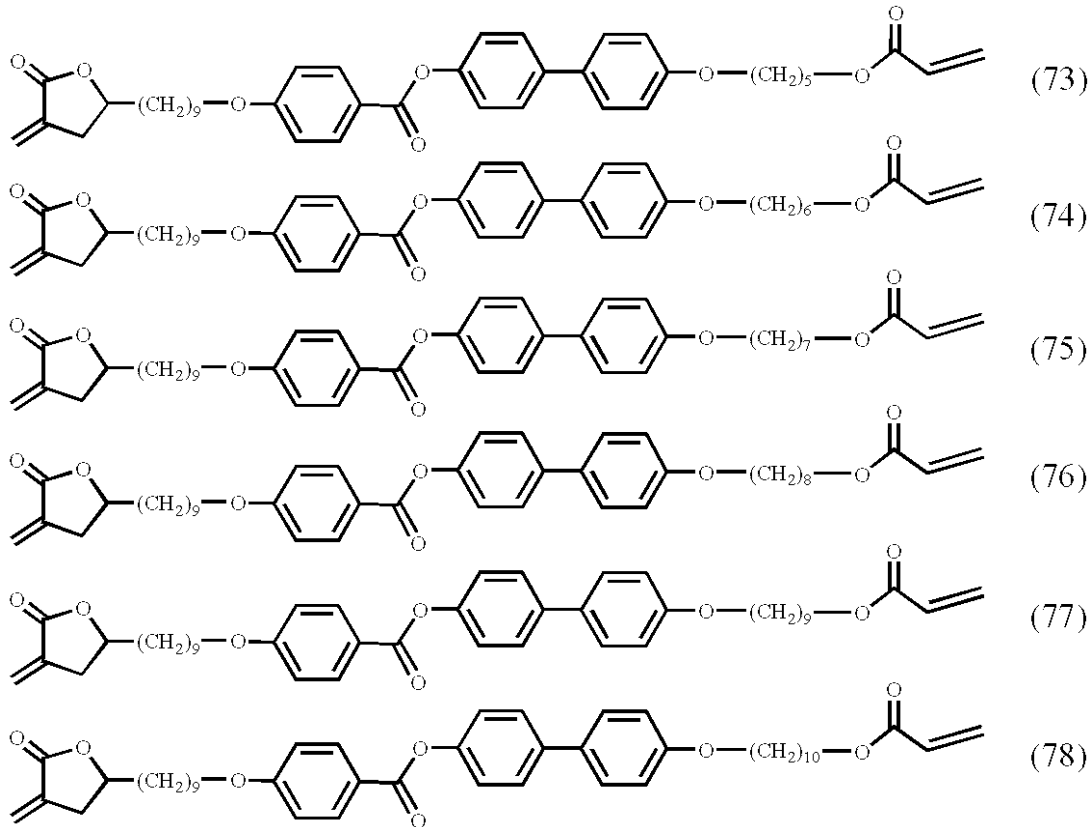


【 0 0 2 9 】

10

20

## 【化17】



10

20

## 【0030】

## [重合性液晶化合物の合成]

本発明の重合性液晶化合物は、有機合成化学における手法を組み合わせることによって合成することができ、その合成法は特に限定されない。

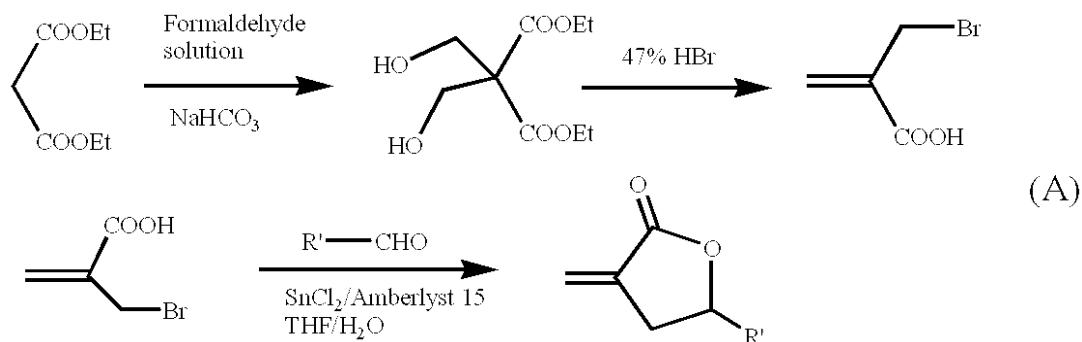
-メチレン- -ブチロラクトン構造を有する化合物は、例えば、以下の合成スキーム(A)で表される、タラガ等(P.Talaga, M.Schaeffer, C.Benezra and J.L.Stampf, *Synthesis*, 530(1990))が提案する手法を用いて合成することができる。この手法は、 $SnCl_2$ を用いて2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)と、

30

アルデヒドまたはケトンとを反応させる方法である。  
 なお、2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)は、ラマラーン等(K.Ramarajan et al)が提案する方法で得ることができる(K.Ramarajan, K.Kamalingam, D.J.O'Donnell and K.D.Berlin, *Organic Synthesis*, vol.61, 56-59(1983))。

## 【0031】

## 【化18】



40

(式中、R は一価の有機基を表し、Amberlyst 15は、ロームエンドハース社の登録商標である。)

## 【0032】

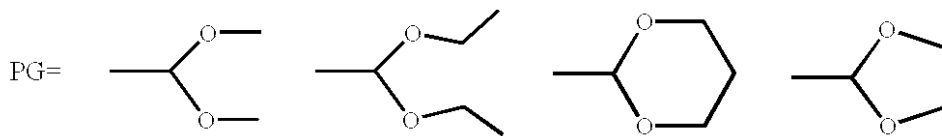
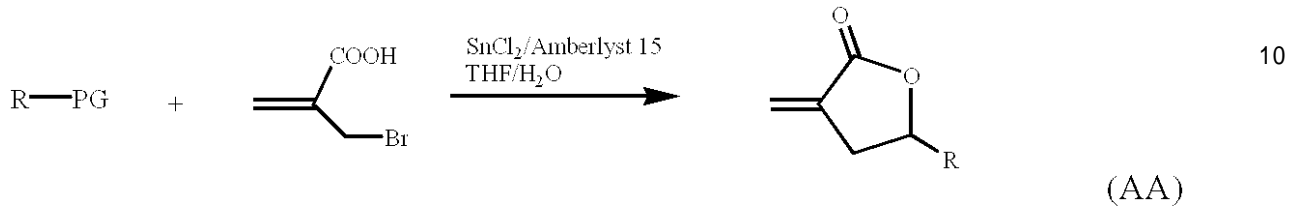
50

また、 $\text{SnCl}_2$ を用いた2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)の反応では、アセタールまたはケタールとの反応によっても -メチレン- -ブチロラクトン構造を得ることができる。

アセタールまたはケタールとしては、ジメチルアセタール基、ジエチルアセタール基、1,3-ジオキサン基、1,3-ジオキサラン基などが挙げられる。以下のスキーム(A)にその合成法および保護基(PG)を示す。

【0033】

【化19】

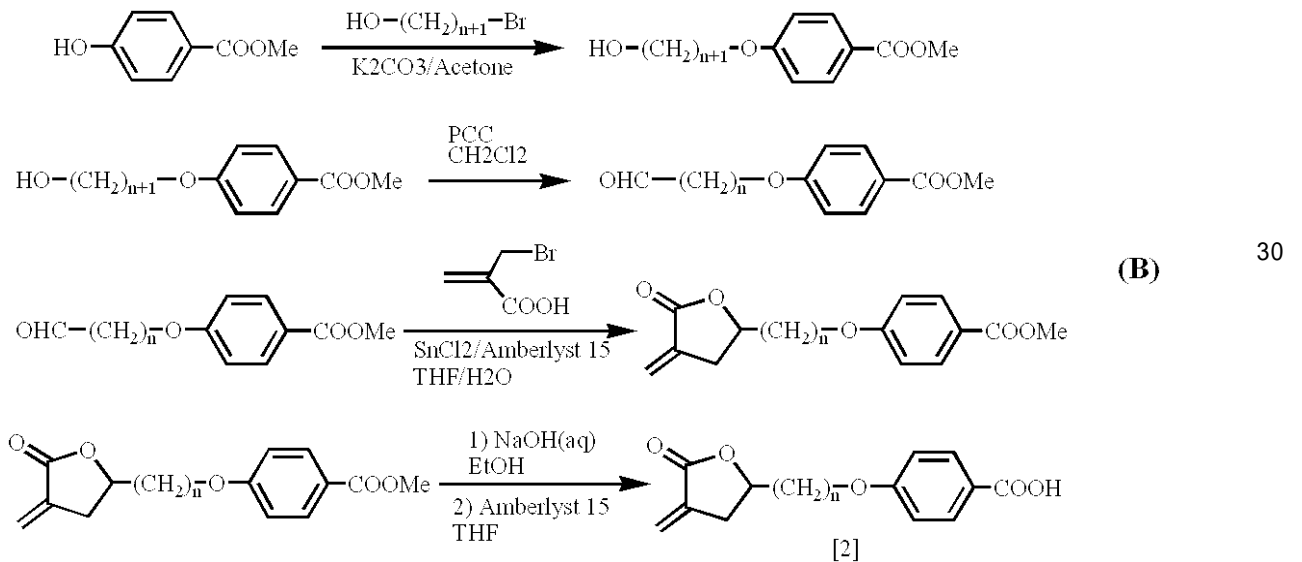


【0034】

上記合成スキーム(A)の手法を応用した下記合成スキーム(B)の手法により、式[2]で表される化合物(中間体)を合成することができる。

【0035】

【化20】



(式中、nは、上記と同じ意味を表す。)

【0036】

次に、合成スキーム(C)に示されるように、式[2]で表される化合物と、フェノール系の化合物とを反応させてエステル化することで、式[1]で表される重合性液晶化合物が得られる。

【0037】

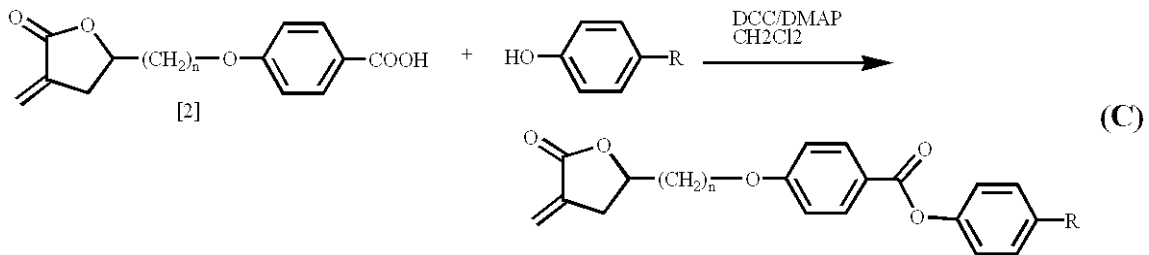
10

20

30

40

## 【化21】



(式中、nおよびRは、上記と同じ意味を表す。)

## 【0038】

10

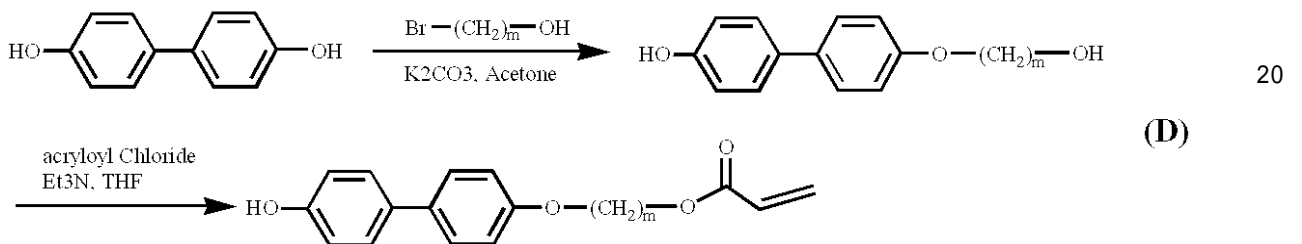
上記合成スキーム(C)のフェノール化合物において、Rが、[A-1]および[C-1]のものは、市販品であり、容易に入手できる。

Rが[B-1]および[B-2]の化合物の合成法を、下記合成スキーム(D)および(E)にそれぞれ示す。

## 【0039】

## 【化22】

## [B-1]

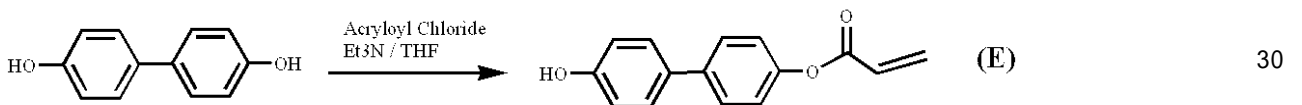


(式中、mは上記と同じ意味を表す。)

## 【0040】

## 【化23】

## [B-2]



## 【0041】

## [重合性液晶組成物]

本発明に係る重合性液晶組成物は、上記式[1]で表される重合性液晶化合物を、少なくとも1種含有するものである。重合性液晶組成物に含まれる式[1]で表される重合性液晶化合物を2種以上用いる場合は、重合性液晶化合物を適宜選択して混合すればよく、その組み合わせは任意である。

## 【0042】

また、本発明の重合性液晶組成物では、上記式[1]の重合性液晶化合物に、液晶構造部位を有する化合物(以下、特定化合物と称す。)を混合することもできる。混合する特定化合物は、複数種を組み合わせることもできる。

40

この際、特定化合物は、液晶性を呈する化合物、液晶性を呈しない化合物のいずれでもよく、また、アクリル基やラクトン環等の重合性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。重合性基を有する特定化合物は、単官能性であっても多官能性であってもよい。

このような特定化合物としては、重合性基を有しない化合物であって液晶性を示す化合物、重合性基を有しない化合物であって液晶性を示さない化合物、重合性基を有するとともに液晶性を示す化合物であって本発明の重合性液晶化合物以外のもの、重合性基を有する化合物であって液晶性を示さない化合物である。

## 【0043】

50

特定化合物の配合割合は特に限定されるものではないが、混合する特定化合物が液晶性を示す場合は、式〔1〕の重合性液晶化合物100質量部に対して1900質量部以下が好ましく、より好ましくは500質量部以下である。なお、本発明の重合性液晶組成物から得られた光学フィルムに、良好な耐薬品性を発揮させることを考慮すると、液晶性を示す特定化合物の配合量は、式〔1〕の重合性液晶化合物の100質量部に対して900質量部以下が好ましく、より好ましくは150質量部以下である。

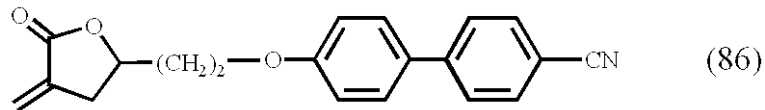
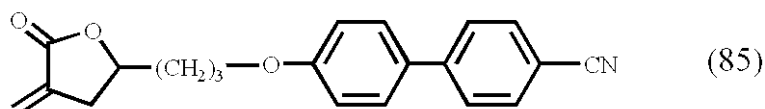
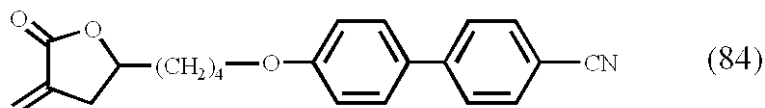
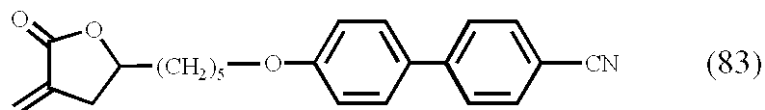
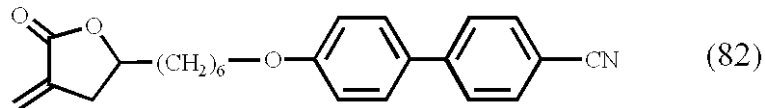
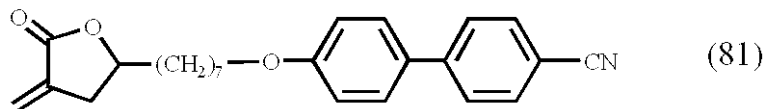
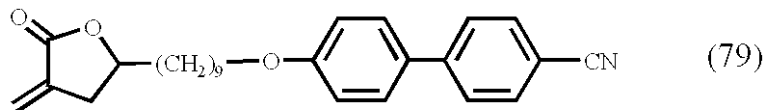
一方、混合する特定化合物が液晶性を示さない場合は、式〔1〕の重合性液晶化合物100質量部に対して20質量部以下が好ましく、より好ましくは5質量部以下である。

【0044】

上述した特定化合物の具体例として、国際公開第06/115033号パンフレットおよび国際公開第06/115112号パンフレットに記載されている下記に示す式(79)~(104)で表される化合物や、ネマチック液晶、強誘電性液晶、および市販の液晶組成物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

【化24】



【0046】

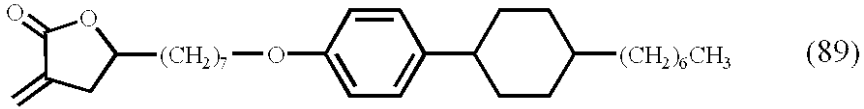
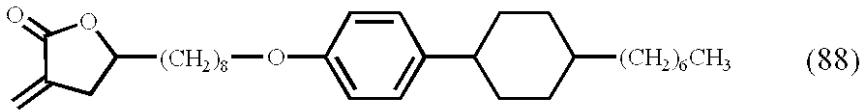
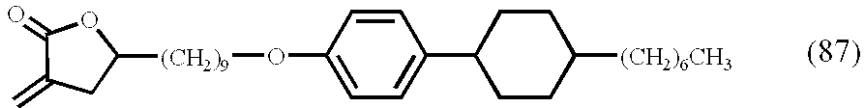
10

20

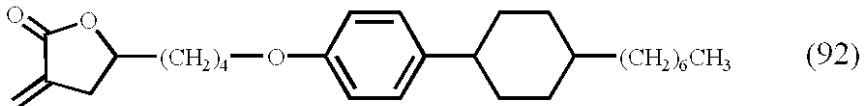
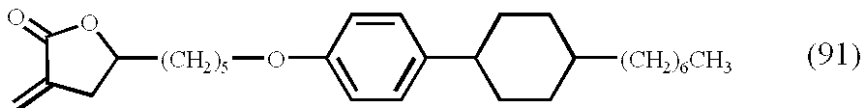
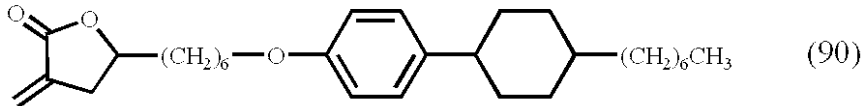
30

40

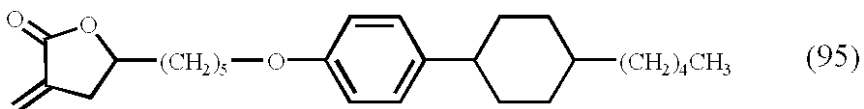
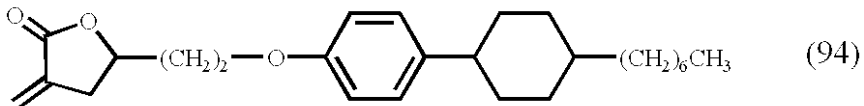
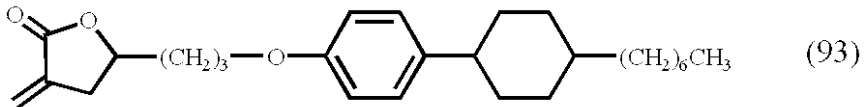
## 【化 2 5】



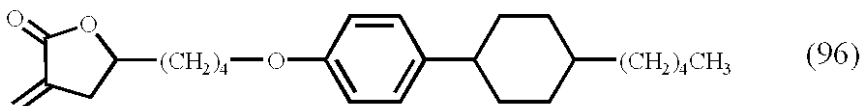
10



20

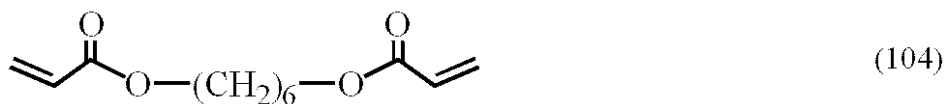
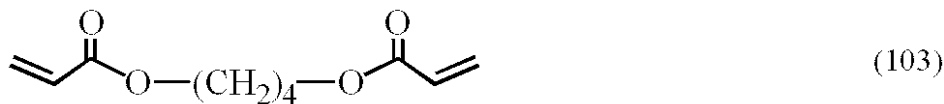
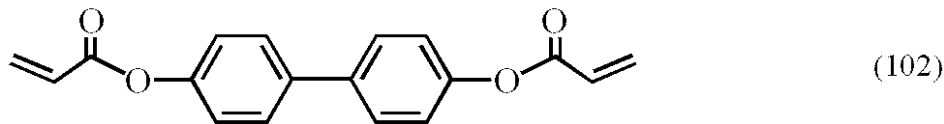
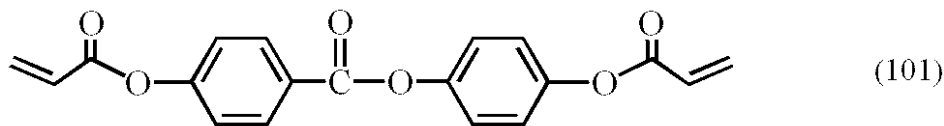
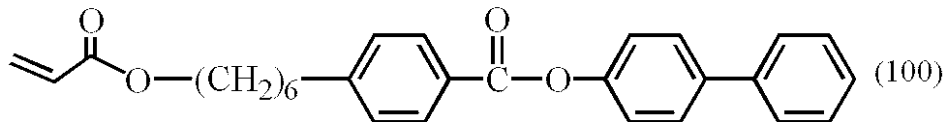
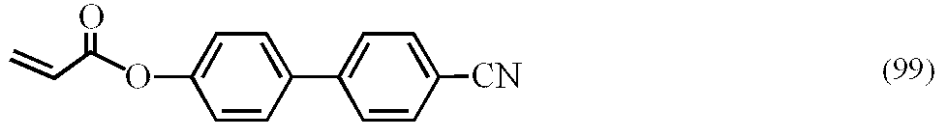
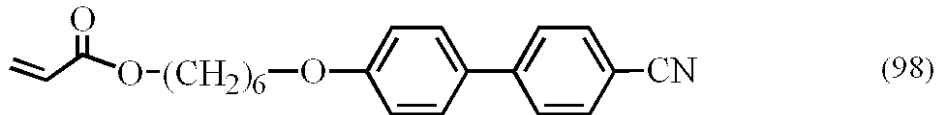
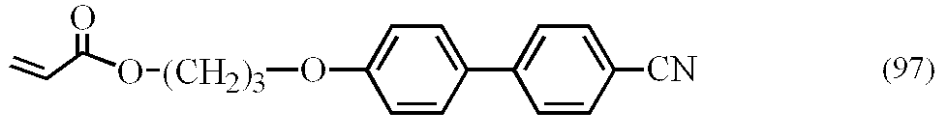


30



## 【 0 0 4 7 】

## 【化 2 6】



## 【0048】

本発明の重合性液晶組成物には、その重合反応性を向上させる目的として、光重合開始剤、熱重合開始剤や光増感剤を添加することもできる。

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンジルジメチルケタール等のベンジルケタール類などが挙げられる。このような光重合開始剤は複数種を組み合わせて用いることもできる。

光重合開始剤の添加量は、式〔1〕で表される重合性液晶化合物の合計量、または式〔1〕で表される重合性液晶化合物と、重合性基を有し、かつ、液晶性を示す特定化合物との合計量（以下、両者を併せて合計重合性液晶性化合物と称す。）の100質量部に対して5質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5～2.0質量部である。

## 【0049】

熱重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。熱重合開始剤は複数種を組み合わせて用いることもでき、その添加量は、式〔1〕で表される合計重合性液晶性化合物100質量部に対して5質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5～2.0質量部である。

光増感剤としては、例えば、アントラセン等のアントラセン系光増感剤が挙げられる。光増感剤は複数種を組み合わせて用いることもでき、その添加量は、合計重合性液晶性化合物100質量部に対して5質量部以下が好ましい。

なお、上述の光重合開始剤は、熱重合開始剤および光増感剤のうち少なくとも1種と組

10

20

30

40

50

み合わせて用いることができる。

【0050】

本発明の重合性液晶組成物には、その保存安定性を向上させる目的で、安定剤を添加してもよい。

安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどのヒドロキノンモノアルキルエーテル類、4-t-ブチルカテコール等が挙げられる。安定剤は複数種を組み合わせて用いることもでき、その添加量は、合計重合性液晶性化合物100質量部に対して0.1質量部以下が好ましい。

【0051】

また、本発明の重合性液晶組成物には、基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を添加してもよい。

密着促進剤としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、N,N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；ビニルトリクロロシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(N-ペリジニル)プロピルトリメトキシシラン等のシラン類；ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物；1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素化合物、チオ尿素化合物等が挙げられる。

密着促進剤は複数種を組み合わせて用いることもでき、その添加量は、合計重合性液晶性化合物100質量部に対して1質量部以下が好ましい。

【0052】

さらに、本発明の重合性液晶組成物には、粘度調整等を目的として有機溶媒を添加することもできる。この場合、有機溶媒を含有した状態では液晶性を呈しなくても構わない。

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

これらの中でも地球環境、作業環境への安全性観点からプロピレングリコールモノメチ

10

20

30

40

50

ルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルが望ましい。

なお、溶媒の使用量は、重合性液晶組成物中、60～95質量%程度とすることが好適である。

#### 【0053】

また、本発明の重合性液晶組成物には、基板との親和性を向上させる目的で、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられ、特に限定されないが、基板との親和性改善効果の高いフッ素系界面活性剤が好ましい。

フッ素系界面活性剤の具体例としては(以下、商品名)、エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、メガファックF171、F173、R-30(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、界面活性剤は、複数種を組み合わせることもできる。

#### 【0054】

本発明の重合性液晶組成物の好適例としては、式[1]で表される重合性液晶化合物100質量部および光重合開始剤5質量部以下からなる液晶組成物、式[1]で表される重合性液晶化合物100質量部、液晶性を示さない特定化合物20質量部以下、および光重合開始剤5質量部以下からなる液晶組成物、[1]で表される重合性液晶化合物100質量部、液晶性を示す特定化合物400質量部以下および光重合開始剤5質量部以下からなる液晶組成物などが挙げられる。

以上説明した重合性液晶組成物は、配向性被膜形成用の組成物や塗布液として好適に利用できる。

#### 【0055】

本発明の重合性液晶組成物の調製方法は特に限定されず、重合性液晶組成物を構成する各成分を一度に混合してもよいし、順次混合してもよい。順次混合する際における各成分の添加順序は任意である。

なお、1つの成分に複数種の化合物を使用する場合は、予めそれらを混合した混合物と、その他の成分とを混合してもよく、それぞれ別個にその他の成分と混合してもよい。

本発明の重合性液晶組成物は、光学異方体を製造する際に、液晶状態での光重合において意図しない熱重合の誘起を避け、分子の均一な配向状態の固定を容易にするために、室温(20～40、以下同様)においてエナンチオトロピックな液晶相を示すことが好ましい。また、重合性液晶組成物が有機溶媒を含有する場合は、溶媒を除去した際に室温において、エナンチオトロピックな液晶相を示すことが好ましい。

#### 【0056】

##### [重合体およびフィルム]

以上説明した本発明の重合性液晶組成物に対し、光照射や加熱処理することで重合体を得られる。

また、2枚の基板間に重合性液晶組成物を挟持した状態で、または、基板に重合性液晶組成物をスピンコートやキャスト法などにより塗布した状態で、光照射処理することで、フィルムが得られる。

この際、基板には、ガラス、石英、プラスチックシート、カラーフィルタ、トリアセチルセルロース(TAC)等のプラスチックフィルム等を用いることができる。なお、2枚の基板うち、一方の基板として、ITO等の機能性薄膜が形成されたガラス、プラスチックシート、プラスチックフィルム、およびステンレススチールや、クロムまたはアルミ等の金属をめっきまたは蒸着したベルトやドラムを使用することも可能である。

#### 【0057】

使用する基板には、得られるフィルムの配向性を向上させる目的で、配向処理を施すこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。配向処理の方法としては、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリビニルシ  
ンナメート等を含有する配向材を塗布し、ラビングまたは偏光紫外線を照射して配向処理  
する方法、二酸化ケイ素の斜法蒸着膜を形成する方法、ラングミュア膜を形成する方法な  
どの公知の方法から適宜選択して用いることができる。

【0058】

2枚の基板間に重合性液晶組成物を挟持する方法では、スペーサ等によって2枚の基板  
間に空隙を形成したセルを作成し、毛細管現象を利用する方法や、セルの空隙を減圧する  
等の方法で重合性液晶組成物をセルに注入した後、光を照射してこれを重合する。

また、より簡便な方法としては、スペーサ等を設けた基板上に、重合性液晶組成物を載  
せ、もう一方の基板をその上から重ねてセルを作成し、光を照射してこれを重合する方  
法もある。

10

その際、重合性液晶組成物は、流動化させたものを用いてもよいし、基板に載せてから  
加熱等により流動化させてもよいが、もう一方の基板を重ね合わせる前に、重合性液晶組  
成物を流動化させておく必要がある。

【0059】

重合性液晶組成物を塗布する方法では、重合性液晶組成物を塗布する工程と、光や熱に  
よって重合させる工程の途中に、必要に応じてホットプレート等で加熱する工程を加えて  
もよい。この工程は、特に、有機溶媒を含有する重合性液晶組成物（塗布液）を用いる場  
合に、当該組成物から有機溶媒を除去する手段として有効である。

上記のいずれの方法においても、重合性液晶組成物が液晶相を呈する状態で重合するこ  
とで、配向した光学異方性を有するフィルムを得ることができる。

20

【0060】

隣り合うドメイン毎に異なる配向を有するマルチドメイン状態の重合体を得るためには  
、重合の工程でマルチドメイン化する方法や、基板の配向処理をマルチドメイン化する方  
法が用いられる。

重合方法によってマルチドメイン化する方法は、液晶状態の重合性液晶組成物に、マス  
クを介して紫外線を露光して重合したドメインを形成し、残りのドメインは、等方性液体  
状態で重合する方法等が挙げられる。

また、基板の配向処理をマルチドメイン化する方法は、基板に形成した配向材にマスク  
を介してラビングする方法や、マスクを介して紫外線を照射する方法等が挙げられる。

30

これらの方法により、ラビングされたドメインおよび紫外線を照射したドメインが、配  
向処理された部分で、その他が未処理部分であるマルチドメイン化された基板が得られる  
。このマルチドメイン化された基板上に形成された重合性液晶組成物は、配向材層の影響  
を受けてマルチドメイン化する。

なお、上記配向処理方法の他に、電場、磁場を利用する方法を用いてもよい。

【0061】

本発明の重合性液晶組成物を用いることで、光学異方性を有するフィルムが得られ、こ  
のフィルムは偏光板や位相差板等に好適に用いることができる。しかも、このフィルムは  
、高温での透明性が良好なため、車載用表示装置等の高温環境下で使用される電子機器に  
好適に利用できる。

40

【実施例】

【0062】

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発  
明は、下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例における各物性の測定法お  
よび測定条件は、以下のとおりである。

[1] NMR

化合物を重水素化クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) または重水素化ジメチルスルホキシド ( $\text{DMSO-d}_6$ ) に溶解し、核磁気共鳴装置 (ジオール社製) を用いて  $300\text{MHz}$  の  $^1\text{H-NMR}$  を測定した。

[2] 液晶相の観察

50

液晶相の同定は、ホットステージ（MATS-2002S、東海ヒット社製）上で試料を加熱し、偏光顕微鏡（ニコン社製）を用いて観察して行った。相転移温度はマックスサイエンス社製示差走査熱分析装置（DSC3100SR）（以下、DSCと称す。）を用い、スキャンスピード（Scan Rate）10 /分の条件で測定した。

【2】ヘイズ値

東京電色社製Spectral Haze Meter（TC-1800H）を用いてフィルムのヘイズ値を測定した。

【3】フィルムのリタレーション値

リタレーション測定装置（RETS-100、大塚電子（株）製）を用いて波長590nmのリタレーション値を測定した。

10

【0063】

【合成例1】重合性液晶化合物（E3）の合成

冷却管付き100mlナスフラスコに、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェノール5.0g（25.6mmol）、6-ブromo-1-ヘキサノール4.6g（25.6mmol）、炭酸カリウム7.0g（50mmol）、およびアセトン50mlを加えて混合物とし、64℃で24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。その後、この固体と水70mlを混合し、ジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

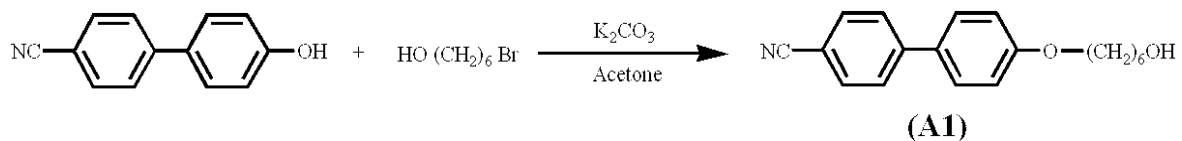
分液した有機層は、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色の固体を得た。この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（カラム：シリカゲル60，0.063-0.200mm，メルク社製、溶出液：ヘキサン/酢酸エチル=1/1）により精製した。得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体6.9gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、下記の合成スキームに示される中間体化合物（A1）であることが確認された（収率91%）。

20

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) : 1.26(m, 6H), 1.69(m, 2H), 3.37(t, 2H), 4.03(t, 2H), 7.06(d, 2H), 7.69(d, 2H), 7.85(m, 4H).

【0064】

【化27】



30

【0065】

次に、冷却管付き200ml三口フラスコにピリジニウムクロロクロマト（以下、PCCと称す。）2.2g（10.0mmol）およびCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>30.0mlを加えて攪拌混合した状態で、上記で得られた中間体化合物（A1）2.95g（10.0mmol）をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（50.0ml）に溶解した溶液を滴下し、40℃で0.5時間さらに攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル90mlを加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去して、濃緑色の湿潤な固体を得た。

40

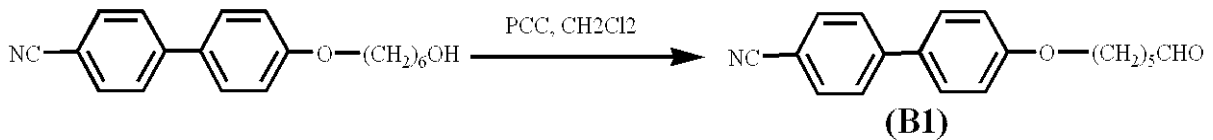
この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（カラム：シリカゲル60，0.063-0.200mm，メルク社製、溶出液：ヘキサン/酢酸エチル=1/1）で精製した。得られた溶液の溶媒を留去して、無色の固体2.8gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色の固体が、下記の合成スキームに示される中間体化合物（B1）であることが確認された（収率93%）。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.84(m, 6H), 2.50(m, 2H), 4.02(m, 2H), 6.99(d, 2H), 7.53(d, 2H), 7.91(m, 4H), 9.80(s, 1H).

【0066】

50

## 【化28】



## 【0067】

最後に、冷却管付き50mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(B1) 3.0g (10.0mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸1.65g (10.0mmol)、Amberlyst (登録商標) 15 (ロームエンドハース社 商品名) 1.6g、テトラヒドロフラン(THF) 16.0ml、塩化スズ(II) 1.9g (10.0mmol)、および純水4.0mlを加えて混合物とし、70℃で7時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水30mlと混合し、そこにジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

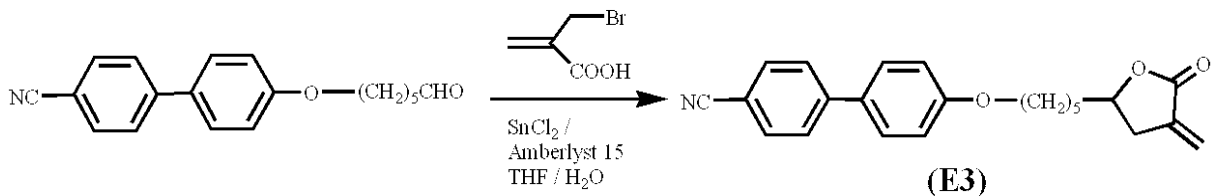
抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し黄色固体を得た。この固体を酢酸エチル2mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。得られた溶液の溶媒を留去して、白色の固体1.5gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色の固体が目的の重合性液晶化合物(E3)であることが確認された(収率41%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.57(m, 6H), 1.85(m, 2H), 2.60(m, 1H), 3.05(m, 1H), 4.01(t, 2H), 4.54(m, 1H), 5.63(m, 1H), 6.23(m, 1H), 7.00(d, 2H), 7.52(d, 2H), 7.68(m, 4H).

また、この重合性液晶化合物(E3)の液晶性を観察した結果、84℃で等方性液体状態となり、降温時に61℃で液晶相(ネマチック相)へ相転移した。

## 【0068】

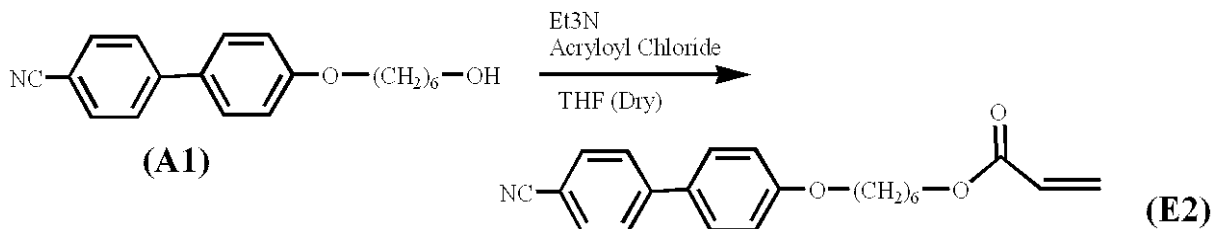
## 【化29】



## 【0069】

[合成例2] 重合性液晶化合物(E2)の合成

## 【化30】



## 【0070】

合成例1と同様にして得られた中間体化合物(A1) 3.0gを、トリエチルアミン1.5mlと少量の3,5-ジ(tert-ブチル)-4-ヒドロキシトルエン(BHT)と共にTHF 10mlに溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下、THF 10mlに塩化アクリロイル0.9mlを溶解した溶液を15分間かけて滴下した。滴下後、反応溶液を30分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けて析出したTEA塩酸塩をろ過した。得られたろ液からTHFを約3/4留去して塩化メチレン50mlを添加し、その有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、0.5N-HCl 50ml、飽和食塩水50mlにて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し

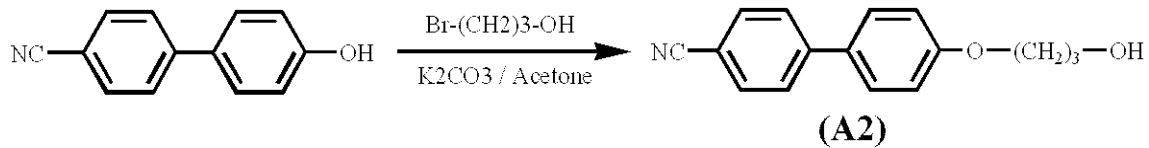
て生成物を得た。メタノールによる再結晶後、化合物 ( E 2 ) 1 . 7 g を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.50(m, 4H), 1.73(m, 2H), 1.85(m, 2H), 4.05(t, 2H), 4.20(t, 2H), 5.82(d, 1H), 6.15(m, 1H), 6.41(d, 1H), 6.99(d, 2H), 7.55(d, 2H), 7.66(m, 4H)

【 0 0 7 1 】

[ 合成例 3 ] 重合性液晶化合物 ( E 1 ) の合成

【 化 3 1 】



10

【 0 0 7 2 】

冷却管付き 500 ml ナスフラスコに、4 - シアノ - 4 ' - ヒドロキシビフェノール 9 . 8 g ( 50 . 0 mmol )、3 - プロモ - 1 - プロパノール 7 . 0 g ( 50 . 0 mmol )、炭酸カリウム 13 . 8 g ( 100 mmol )、およびアセトン 150 ml を加えて混合物とし、64 で 48 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。その後、この固体と水 140 ml とを混合し、そこにジエチルエーテル 100 ml を加えて抽出した。抽出は 3 回行った。分液した有機層は、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、ろ過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色の固体を得た。この固体をヘキサン / 酢酸エチル = 2 / 1 の混合溶媒を用い、再結晶により精製し、

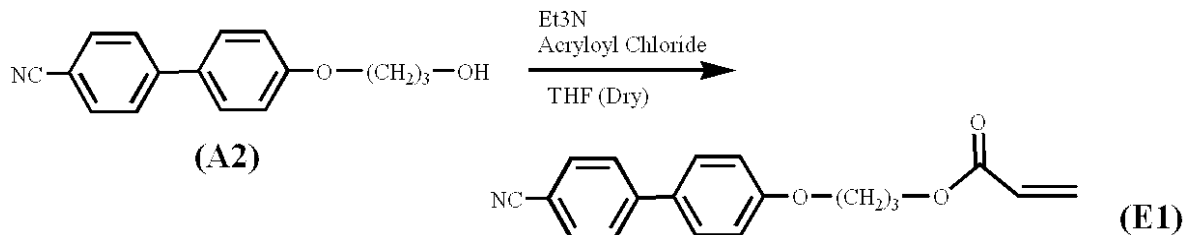
20

白色の固体 8 . 7 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が中間体化合物 ( A 2 ) であることが確認された ( 収率 70 % )。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.09 (m, 2H), 3.90 (t, 2H), 4.20 (t, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.66 (m, 4H).

【 0 0 7 3 】

【 化 3 2 】



30

【 0 0 7 4 】

上記で得られた中間体化合物 ( A 2 ) 12 . 0 g をトリエチルアミン 7 . 7 ml と少量の BHT と共に THF 40 ml に溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下、THF 40 ml に塩化アクリロイル 4 . 6 ml を溶解した溶液を 15 分間かけて滴下した。滴下後、30 分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けて析出した TEA 塩酸塩をろ過した。得られたろ液から THF を約 3 / 4 留去して塩化メチレン 50 ml を添加し、その有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、0 . 5 N - HCl 50 ml、飽和食塩水 50 ml にて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して生成物を得た。エタノールによる再結晶後、化合物 ( E 1 ) 6 . 0 g を得た。

40

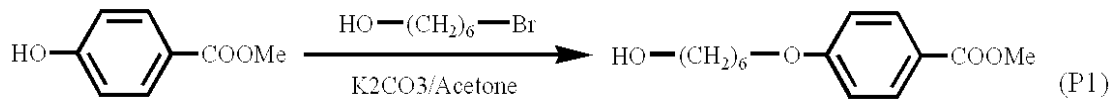
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.20(m, 2H), 4.10(t, 2H), 4.40(t, 2H), 5.81(d, 1H), 6.15(m, 1H), 6.41(d, 1H), 6.99(d, 2H), 7.55(d, 2H), 7.66(m, 4H).

【 0 0 7 5 】

[ 実施例 1 ] 重合性液晶化合物 ( Z 1 ) の合成

( 1 ) 化合物 ( P 1 ) の合成

## 【化33】



## 【0076】

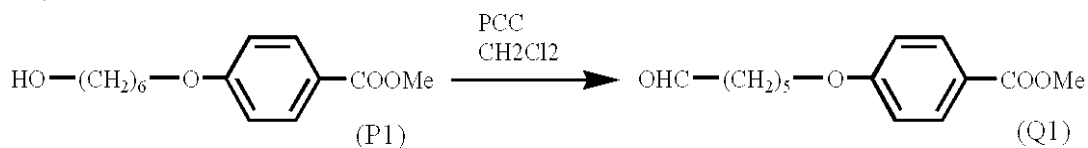
冷却管付き200mlナスフラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸メチル7.61g(50.0mmol)、6-ブロモ-1-ヘキサノール9.1g(50.0mmol)、炭酸カリウム13.8g(100mmol)、およびアセトン70mlを加えて混合物とし、64で24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製, 溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製した。得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体11.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物(P1)であることが確認された(収率90%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.3-1.7 (m, 8H), 3.67 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.99 (d, 2H).

## 【0077】

(2) 化合物(Q1)の合成

## 【化34】



## 【0078】

次に、冷却管付き100ml三口フラスコにPCC2.2g(10.0mmol)、および $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 15.0mlを入れて攪拌混合した状態で、上記と同様にして得られた中間体化合物(P1)2.5g(10.0mmol)を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (15.0ml)に溶解した溶液を滴下し、室温で6時間さらに攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル90mlを加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去して、濃緑色の湿潤な固体を得た。

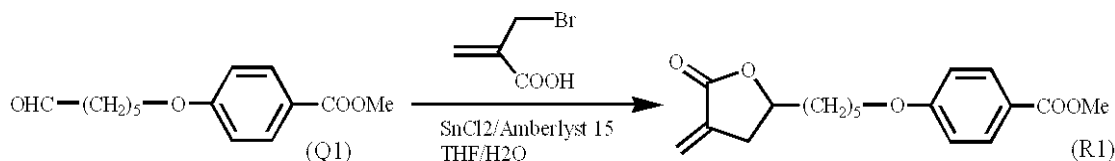
この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製, 溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)で精製した。得られた溶液の溶媒を留去して、無色の固体1.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色の固体が、中間体化合物(Q1)であることが確認された(収率50%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.3-1.8 (m, 8H), 2.49 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.99 (t, 2H), 6.87 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 9.78 (s, 1H).

## 【0079】

(3) 化合物(R1)の合成

## 【化35】



## 【0080】

次に、冷却管付き50mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q1)1.25g(5.0mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸0.83g(5.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ロームエンドハース社 商品名)0.8g、THF8.0ml、塩化スズ(II)0.95g(5.0mmol)、および純水2.

0 ml を加えて混合物とし、70 で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して純水40 ml と混合し、そこにジエチルエーテル50 ml を加えて抽出した。抽出は3回行った。

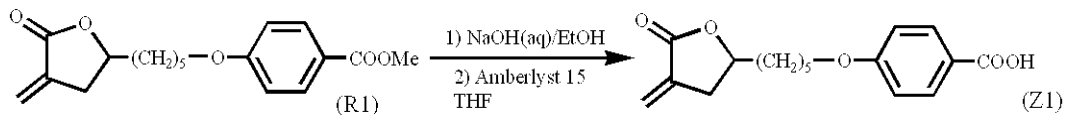
抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、無色固体1.5 g を得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色固体が、中間体化合物(R1)であることが確認された(収率94%)。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1.3-1.8 (m, 8H), 2.62 (m, 1H), 3.04 (s, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.05 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.70 (s, 1H), 6.01 (s, 1H), 7.03 (d, 2H), 7.89 (d, 2H).

【0081】

(4) 化合物(Z1)の合成

【化36】



【0082】

冷却管付き100 ml ナスフラスコに、エタノール35 ml、上記で得られた化合物(R1) 1.5 g (4.7 mmol)、および10%水酸化ナトリウム水溶液5 ml を加えて混合物とし、85 で3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、500 ml のビーカーに水300 ml と反応液とを加えて、30分間室温で攪拌した後、10% HCl 水溶液5 ml を滴下した後、ろ過して白色固体1.3 g を得た。

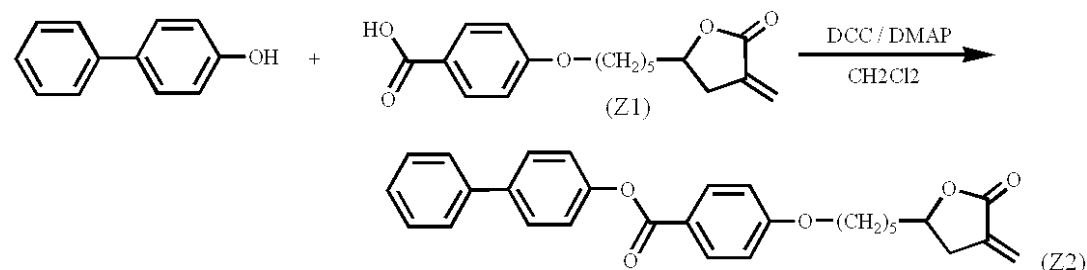
次に、冷却管付き50 ml ナスフラスコに、得られた白色固体1.1 g、Amberlyst (登録商標) 15 (ロームエンドハース社 商品名) 1.0 g、およびテトラヒドロフラン20.0 ml を加えて混合物とし、70 で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し黄色固体を得た。この黄色固体を再結晶(ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で精製した後、白色固体0.9 g を得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、目的の重合性液晶化合物(Z1)であることが確認された(収率71%)。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1.2-1.8 (m, 8H), 2.60 (m, 1H), 3.09 (m, 1H), 4.04 (m, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.69 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 6.99 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 12.5 (s, broad, 1H).

【0083】

[実施例2] 重合性液晶化合物(Z2)の合成

【化37】



【0084】

実施例1で得られた化合物(Z1) 0.6 g (2.0 mmol)、4-ヒドロキシピフェノール0.3 g (2.0 mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(DMAP) 0.008 g、および少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン5 ml にジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 0.5 g (2.5 mmol) を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 N-HCl 50 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 ml

10

20

30

40

50

1、飽和食塩水 50 ml にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性液晶化合物 (Z2) 0.6 g を得た (収率 62%)。

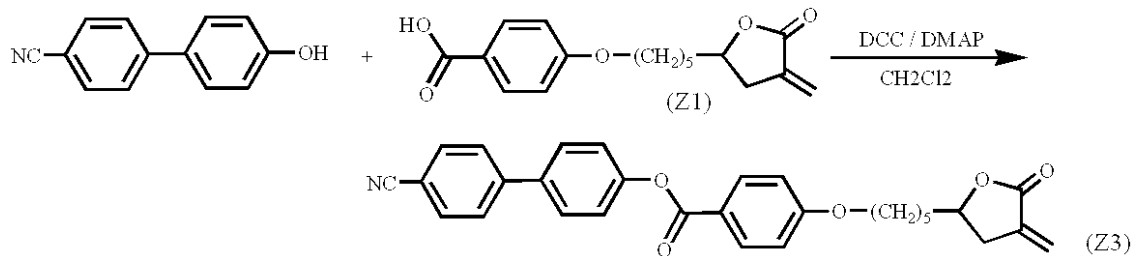
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.56 (m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.61 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.06 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.63 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.62 (m, 2H), 8.17 (d, 2H).

なお、重合性液晶化合物 (Z2) の液晶相を観察した結果、昇温時、121 でネマチック相に相転移し、122 で等方性液体状態となった。また、降温時に 122 でネマチック相へ相転移し、81 でスメクチック A 相へ相転移した。

【0085】

[実施例 3] 重合性液晶化合物 (Z3) の合成

【化 38】



【0086】

実施例 1 で得られた化合物 (Z1) 0.6 g (2.0 mmol)、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェノール 0.4 g (2.0 mmol)、DMAP 0.008 g、および少量の BHT を室温にて攪拌下、塩化メチレン 10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 ml に DCC 0.5 g (2.5 mmol) を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出した DCC ウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 N-HCl 50 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml、飽和食塩水 50 ml にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性液晶化合物 (Z3) 0.6 g を得た (収率 62%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.56 (m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.62 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 4.05 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.63 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.71 (m, 6H), 8.15 (d, 2H).

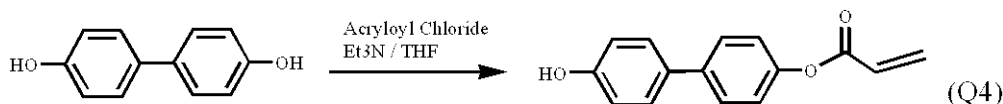
なお、重合性液晶化合物 (Z3) の液晶相を観察した結果、昇温時、149 でネマチック相に相転移した。

【0087】

[実施例 4] 重合性液晶化合物 (Z4) の合成

(1) (Q4) の合成

【化 39】



【0088】

4,4'-ビフェノール 12.7 g をトリエチルアミン 6.86 ml と少量の BHT と共に THF 50 ml に溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下に塩化アクリロイル 4.1 ml と THF 20 ml とを 15 分間かけて滴下した。滴下後、30 分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌した。析出した TEA 塩酸塩をろ別し、そのろ液より THF を約 40 ml 留去し、さらに塩化メチレン 50 ml を添加し、その有機層を、5% HCl 水溶液 50 ml、飽和食塩水 50 ml、10% NaOH 水溶液 50 ml、水 50 ml にて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して、黄色の湿潤固体を得た。この固体を酢酸エチル 5 ml に溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (カラム: シリカゲル 60, 0.063 - 0.200 mm, メルク社製, 溶出液: ヘキサン/酢

10

20

30

40

50

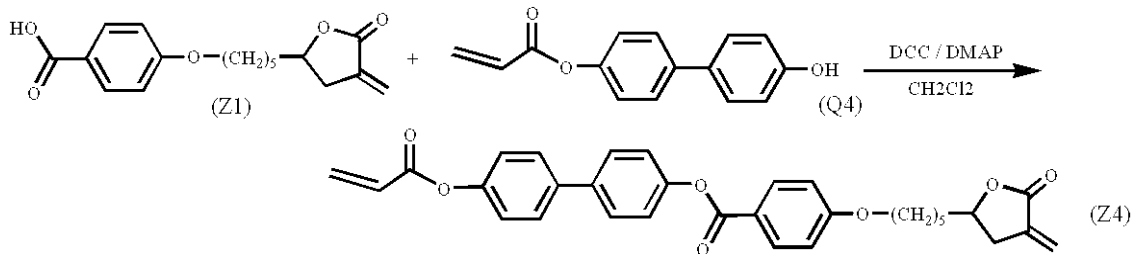
酸エチル = 1 / 1 ) により精製した。得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体 2 . 0 g を得た。この固体を N M R で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物 ( Q 4 ) であることが確認された ( 収率 1 7 % ) 。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>) : 6.15 (d, 1H), 6.40 (m, 1H), 6.53 (d, 1H), 6.87 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.61 (d, 2H), 9.58 (s, 1H).

【 0 0 8 9 】

( 2 ) 化合物 ( Z 4 ) の合成

【化 4 0】



【 0 0 9 0 】

実施例 1 で得られた化合物 ( Z 1 ) 1 . 5 g、上記で得られた化合物 ( Q 4 ) 0 . 8 g、D M A P 0 . 0 1 6 g、および少量の B H T を室温にて攪拌下、塩化メチレン 2 0 m l に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 m l に D C C 1 . 0 g を溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出した D C C ウレアをろ別し、そのろ液を、0 . 5 N - H C l 5 0 m l、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 5 0 m l、飽和食塩水 5 0 m l にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性液晶化合物 ( Z 4 ) 0 . 4 5 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 1.57 (m, 6H), 1.89 (m, 2H), 2.61 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 4.05 (m, 2H), 4.56 (m, 1H), 5.63 (m, 1H), 6.06 (d, 1H), 6.24 (m, 1H), 6.37 (dd, 1H), 6.61 (d, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.27 (m, 4H), 7.61 (d, 4H), 8.18 (d, 2H).

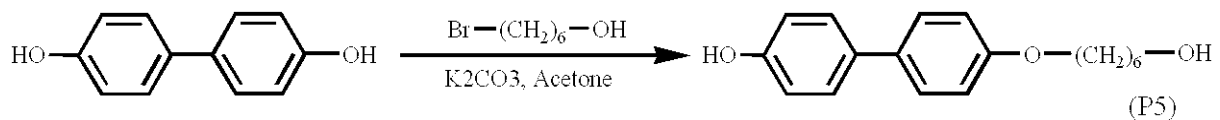
なお、重合性液晶化合物 ( Z 4 ) の液晶相を観察した結果、昇温時、1 3 9 でネマチック相に相転移し、1 9 3 で等方性液体状態となった。

【 0 0 9 1 】

[ 実施例 5 ]

( 1 ) 化合物 ( P 5 ) の合成

【化 4 1】



【 0 0 9 2 】

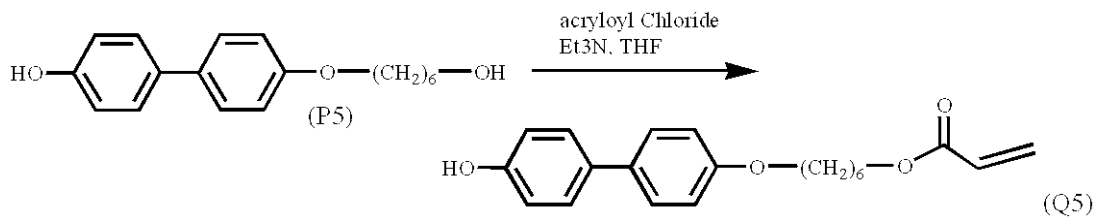
冷却管付き 3 0 0 m l のナスフラスコに、ピフェノール 9 . 5 g ( 5 1 m m o l )、6 - ブロモ - 1 - ヘキサノール 9 . 2 g ( 5 1 m m o l )、炭酸カリウム 1 3 . 8 g ( 1 0 0 m m o l )、およびアセトン 1 5 0 m l を加えて混合物とし、6 4 で 2 4 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。それをヘキサン / 酢酸エチル ( 2 / 1 ) を用いて再結晶し、中間体化合物 ( P 5 ) 3 . 3 g ( 1 1 . 5 m m o l ) を得た ( 収率 2 3 % ) 。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1.40 (m, 6H), 1.72 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 3.95 (m, 2H), 4.34 (t, 1H), 6.80 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 7.46 (m, 4H), 9.42 (s, 1H).

【 0 0 9 3 】

( 2 ) 化合物 ( Q 5 ) の合成

## 【化42】



## 【0094】

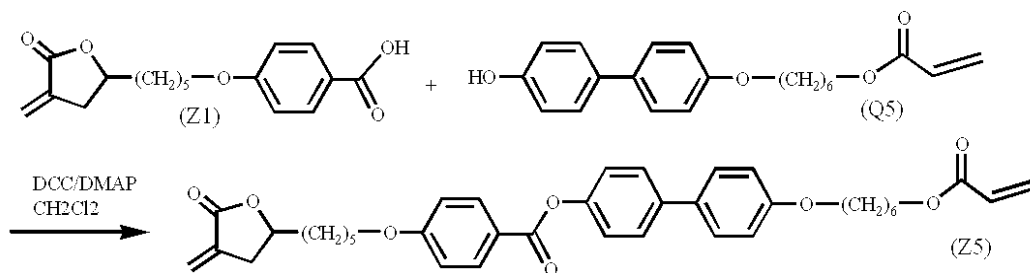
上記で得られた化合物(P5) 2.4 gを、トリエチルアミン1.15 mlと少量のBHTと共にTHF 10 mlに溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下に塩化アクリロイル 2.1 mlのTHF (5 ml) 溶液を15分間かけて滴下後、30分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌した。析出したTEA塩酸塩をろ別し、そのろ液よりTHFを約3/4留去して塩化メチレン50 mlを添加し、その有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 ml、0.5 N-HCl 50 ml、飽和食塩水50 mlにて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して黄色の湿潤固体を得た。この固体を酢酸エチル3 mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200 mm, メルク社製, 溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製した。得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体0.9 gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物(Q5)であることが確認された(収率33%)。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.49(m, 4H), 1.72(m, 4H), 3.99(t, 2H), 4.18(m, 2H), 4.86(s, 1H), 5.84(m, 1H), 6.14(m, 1H), 6.37(m, 1H), 6.90(m, 4H), 7.44(m, 4H).

## 【0095】

(3) 化合物(Z5)の合成

## 【化43】



## 【0096】

実施例1で得られた化合物(Z1) 1.5 g、上記で得られた化合物(Q5) 0.8 g、DMAP 0.016 gおよび少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン20 mlに懸濁させ、それに塩化メチレン5 mlにDCC 1.0 gを溶解させた溶液を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を、0.5 N-HCl 50 ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 ml、および飽和食塩水50 mlにて順次2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶で精製し、目的の重合性液晶化合物(Z5) 0.45 gを得た。

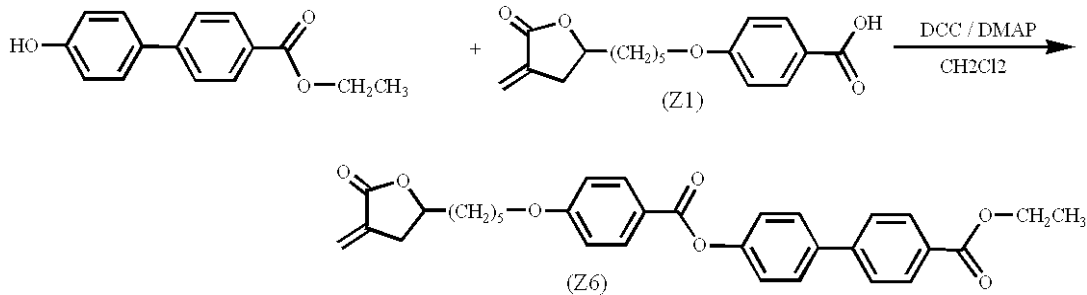
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.57(m, 6H), 1.89(m, 2H), 2.61(m, 1H), 3.10(m, 1H), 4.05(m, 2H), 4.56(m, 1H), 5.63(m, 1H), 6.06(d, 1H), 6.24(m, 1H), 6.37(dd, 1H), 6.61(d, 1H), 7.00(d, 2H), 7.27(m, 4H), 7.61(d, 4H), 8.18(d, 2H).

なお、重合性液晶化合物(Z5)の液晶相を観察した結果、昇温時、89 °Cでスメクチック相に相転移し、150 °Cでネマチック相に相転移した。

## 【0097】

[実施例6] 重合性液晶化合物(Z6)の合成

## 【化44】



## 【0098】

実施例1で得られた化合物(Z1) 3.0 g (10.0 mmol)、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸エチルエステル 2.4 g (10.0 mmol)、DMAP 0.04 g、および少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン 60 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 ml に溶解させたDCC 2.4 g (11.7 mmol)を加えて終夜攪拌した。その後、析出したDCCウレアをろ別し、ろ液を各70 mlの0.5 N-HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて順次各2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物(Z6) 3.8 gを得た(収率72%)。

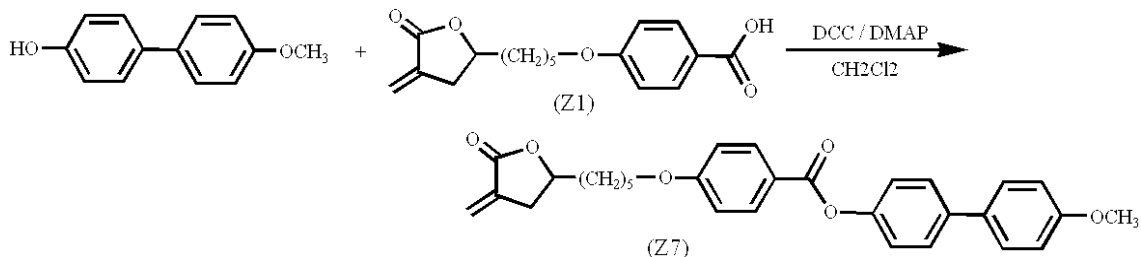
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.40 (t, 3H), 1.56 (m, 6H), 1.85 (m, 2H), 2.60 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.05 (t, 2H), 4.42 (t, 2H), 4.58 (m, 1H), 5.63 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.98 (d, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.65 (m, 4H), 8.19 (m, 4H).

重合性液晶化合物(Z6)の液晶相を観察した結果、昇温時、105 でスメックチックX相に相転移し、177 でネマチック相に相転移した。

## 【0099】

[実施例7] 重合性液晶化合物(Z7)の合成

## 【化45】



## 【0100】

実施例1で得られた化合物(Z1) 0.6 g (2.0 mmol)、4-ヒドロキシ-4'-メトキシビフェニル 0.4 g (2.0 mmol)、DMAP 0.005 g、および少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン 10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 ml に溶解させたDCC 0.5 g (2.5 mmol)を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、ろ液を各50 mlの0.5 N-HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水にて順次各2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物(Z7) 0.2 gを得た(収率21%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.55 (m, 6H), 1.84 (m, 2H), 2.62 (m, 1H), 3.06 (m, 1H), 3.86 (s, 3H), 4.06 (t, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.64 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.97 (m, 4H), 7.25 (d, 2H), 7.55 (m, 4H), 8.18 (d, 2H).

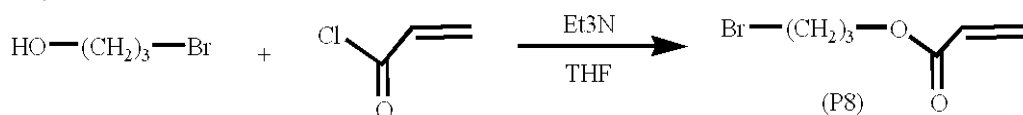
重合性液晶化合物(Z7)の液晶相を観察した結果、昇温時、114 でネマチック相に相転移し、176 で等方性液体状態となった。

## 【0101】

[実施例8] 重合性化合物(Z8)の合成

(1) 化合物(P8)の合成

## 【化46】



## 【0102】

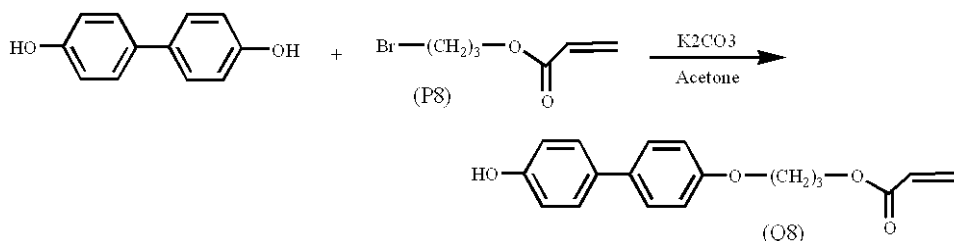
3-ブロモ-1-プロパノール19.2g(138.0mmol)をトリエチルアミン18.9mlと少量のBHTと共にTHF100mlに溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下にTHF50mlに溶解した12.2ml(150mmol)の塩化アクリロイルを15分間かけて滴下した。その後、30分間攪拌し、水溶を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けた。析出したTEA塩酸塩をろ過し、ろ液からTHFを留去した後、ジエチルエーテル100mlを添加し、その有機層を各80mlの飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、0.5N-HCl、および飽和食塩水にて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して化合物(P8)18.2gを得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.20 (m, 2H), 3.45 (t, 2H), 4.33 (t, 2H), 5.84 (d, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.44 (d, 1H).

## 【0103】

(2) 化合物(Q8)の合成

## 【化47】



## 【0104】

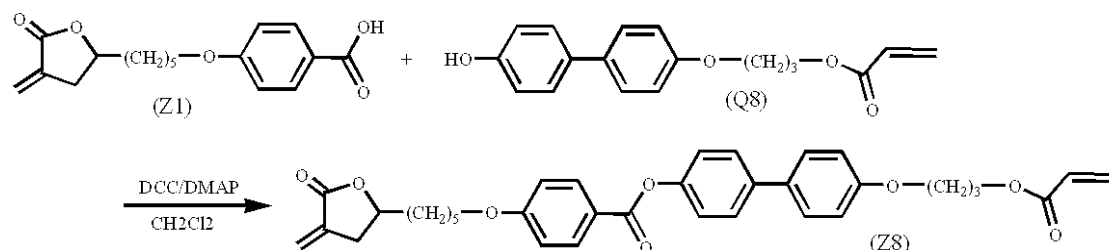
冷却管付き500mlナスフラスコに、4-ヒドロキシ-4'-ビフェノール17.6g(94.3mmol)、上記で得られた化合物(P8)18.2g(94.3mmol)、炭酸カリウム24.0g(190mmol)、およびアセトン250mlを加えて混合物とし、54で20時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し黄色の湿潤固体を得た。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体6.1gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物(Q8)であることを確認した(収率22%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 2.21 (m, 2H), 4.13 (t, 2H), 4.40 (t, 2H), 5.87 (d, 1H), 6.15 (m, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.99 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.68 (m, 4H).

## 【0105】

(3) 重合性化合物(Z8)の合成

## 【化48】



## 【0106】

実施例1で得られた化合物(Z1)6.1g(20.0mmol)、上記で得られた化合物(Q8)6.0g(20.0mmol)、DMAPO.08g、および少量のBHTを室温に

て攪拌下、塩化メチレン 10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 20 ml に溶解させた DCC 4.7 g (23.0 mmol) を加えて終夜攪拌した。析出した DCC ウレアをろ別し、そのろ液を各 60 ml の 0.5 N - HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、および飽和食塩水にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物 (Z8) 8.8 g を得た (収率 75%)。

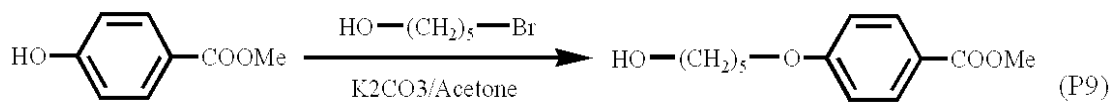
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.53 (m, 6H), 1.81 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 2.60 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.06 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 4.40 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.63 (d, 1H), 5.85 (d, 1H), 6.10 (m, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.42 (d, 1H), 6.97 (m, 4H), 7.25 (m, 2H), 7.54 (m, 2H), 7.59 (m, 2H), 8.17 (d, 2H).

重合性液晶化合物 (Z8) の液晶相を観察した結果、昇温時、109 でスメックチック X 相に相転移し、144 でネマチック相に相転移し、168 で等方性液体状態となった。

【0107】

[実施例 9] 重合性化合物 (Z9) の合成

【化 49】



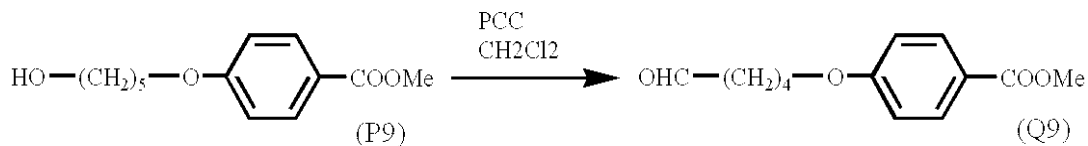
【0108】

冷却管付き 200 ml ナスフラスコに、4 - ヒドロキシ安息香酸メチル 5.5 g (36.0 mmol)、5 - ブロモ - 1 - ペンタノール 6.0 g (36.0 mmol)、炭酸カリウム 9.0 g (72 mmol)、およびアセトニトリル 80 ml を加えて混合物とし、80 で 2 4 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し黄色の湿潤固体を得た。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ (カラム: シリカゲル 60, 0.063 - 0.200 mm, メルク社製、溶出液: ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 1) により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色の固体 1.8 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物 (P9) であることを確認した (収率 21%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.5-1.7 (m, 4H), 2.85 (m, 2H), 3.67 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.02 (t, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.99 (d, 2H).

【0109】

【化 50】



【0110】

次に、冷却管付き 100 ml 三口フラスコにピリジニウムクロロクロマート (以下、PCC と称す。) 1.7 g (7.6 mmol)、および  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  15.0 ml を入れて攪拌混合した状態で、上記で得られた中間体化合物 (P9) 1.8 g (7.6 mmol) を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15.0 ml) に溶解した溶液を滴下し、室温で 6 時間さらに攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル 90 ml を加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去して濃緑色の湿潤な固体を得た。

この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (カラム: シリカゲル 60, 0.063 - 0.200 mm, メルク社製、溶出液: ヘキサン / 酢酸エチル = 1 / 1) で精製した。ここで得られた溶液の溶媒を留去して、無色の固体を 1.2 g 得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色の固体が、中間体化合物 (Q9) であることを確認した (収率 67%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.85 (m, 4H), 2.54 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.01 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 9.80 (s, 1H).

10

20

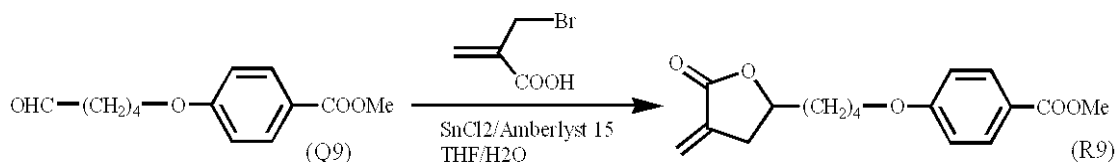
30

40

50

【0111】

【化51】



【0112】

次に、冷却管付き50mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q9) 1.20g (5.0mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸0.83g (5.0mmol)、Amberlyst (登録商標) 15 (ロームエンドハース社 商品名) 0.8g、THF 8.0ml、塩化スズ(II) 0.95g (5.0mmol)、および純水2.0mlを加えて混合物とし、70℃で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して純水40mlと混合し、そこにジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

10

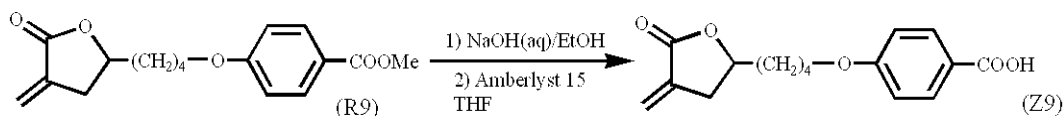
抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し無色固体1.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この固体が、化合物(R9)であることを確認した(収率85%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.5-1.9 (m, 6H), 2.63 (m, 1H), 3.06 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 4.03 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.63 (s, 1H), 6.23 (s, 1H), 6.90 (d, 2H), 7.99 (d, 2H)

20

【0113】

【化52】



【0114】

冷却管付き100mlナスフラスコに、エタノール35ml、化合物(R9) 1.3g (4.3mmol)、および10%水酸化ナトリウム水溶液5mlを加えて混合物とし、85℃で3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、500mlのビーカーに水300mlと反応液を加えて、30分室温で攪拌した後、10%HCl水溶液5mlを滴下した後、ろ過して白色の固体1.0gを得た。

30

次に、冷却管付き50mlナスフラスコに、その白色固体1.0gと、Amberlyst (登録商標) 15 (ロームエンドハース社 商品名) 0.9g、テトラヒドロフラン20.0mlを加えて混合物とし、70℃で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過し、ろ液から溶媒を留去し黄色固体を得た。この黄色固体を再結晶(ヘキサン/テトラヒドロフラン、2/1)で精製した後、白色の固体0.9gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色の固体が、化合物(Z9)であることを確認した(収率72%)。

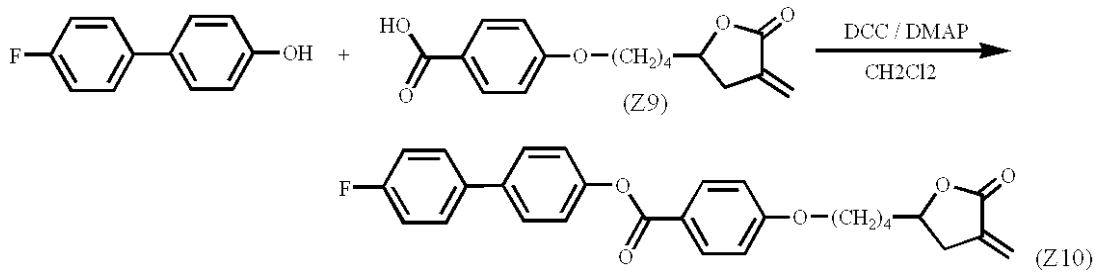
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$  : 1.4-1.8 (m, 6H), 2.60 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 4.06 (m, 2H), 4.58 (m, 1H), 5.71 (s, 1H), 6.03 (s, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.88 (d, 2H).

40

【0115】

[実施例10] 重合性液晶化合物(Z10)の合成

## 【化53】



## 【0116】

実施例9で得られた化合物(Z9) 1.0 g (3.4 mmol)、4-フルオロ-4'-ヒドロキシビフェニル 0.7 g (3.4 mmol)、DMAP 0.010 g、および少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン 10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 ml に溶解させたDCC 0.8 g (3.8 mmol)を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を各50 ml の0.5 N-HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、および飽和食塩水にて順次2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物(Z10) 0.8 gを得た(収率は51%)。

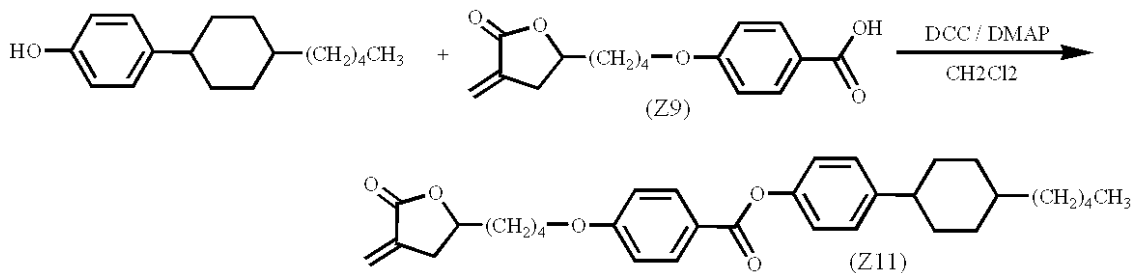
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.55-1.90 (m, 6H), 2.63 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.06 (t, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.64 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.56 (m, 4H), 8.17 (d, 2H).

重合性液晶化合物(Z10)の液晶相を観察した結果、昇温時、101 でスメックチックX相に相転移し、117 でネマチック相に相転移し、149 で等方性液体状態となった。

## 【0117】

[実施例11] 重合性液晶化合物(Z11)の合成

## 【化54】



## 【0118】

実施例9で得られた化合物(Z9) 1.0 g (3.4 mmol)、p-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェノール 0.9 g (3.4 mmol)、DMAP 0.010 g、および少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン 10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 ml に溶解させたDCC 0.8 g (3.8 mmol)を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を各50 ml の0.5 N-HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、および飽和食塩水にて順次2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物(Z11) 0.5 gを得た(収率は28%)。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.87 (t, 3H), 1.05 (m, 2H), 1.20-1.55 (m, 15H), 1.87 (m, 6H), 2.48 (m, 1H), 2.64 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.05 (t, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.64 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.95 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 8.13 (d, 2H).

重合性液晶化合物(Z11)の液晶相を観察した結果、昇温時、90 でネマチック相に相転移し、170 で等方性液体状態となる。また、降温時に170 でネマチック相へ相転移した。

## 【0119】

10

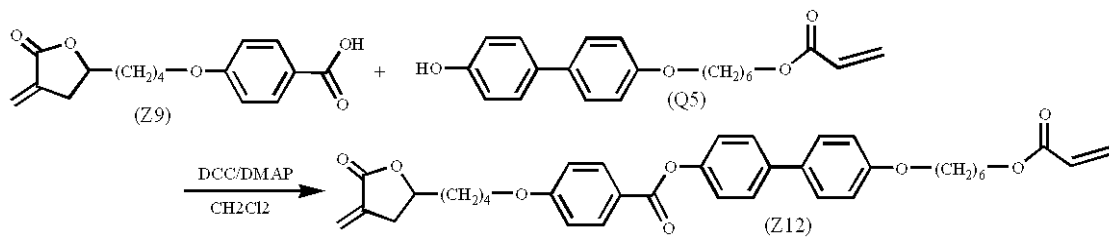
20

30

40

50

【実施例 12】重合性液晶化合物(Z12)の合成  
【化55】



## 【0120】

10

実施例9で得られた化合物(Z9) 2.1g (7.3mmol)、実施例5で得られた化合物(Q5) 2.5g (7.3mmol)、DMAP 0.015g、および少量のBHTを室温にて攪拌下、塩化メチレン30mlに懸濁させ、それに塩化メチレン5mlに溶解させたDCC 1.8g (9.0mmol)を加えて終夜攪拌した。析出したDCCウレアをろ別し、そのろ液を各50mlの0.5N-HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、および飽和食塩水にて順次2回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物(Z12) 1.3gを得た(収率は30%)。

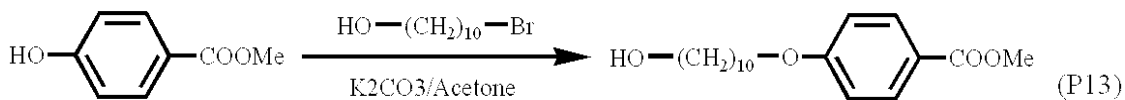
<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.40-1.90 (m, 14H), 2.64 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.00 (t, 2H), 4.05 (t, 2H), 4.18 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.83 (d, 1H), 6.14 (m, 1H), 6.25 (d, 1H), 6.37 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.26 (d, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 8.17 (d, 2H).

20

重合性液晶化合物(Z12)の液晶相を観察した結果、昇温時、90°でスメックチックA相に相転移し、135°でネマチック相に相転移し、159°で等方性液体状態となった。

## 【0121】

【実施例 13】重合性化合物(Z13)の合成  
【化56】



30

## 【0122】

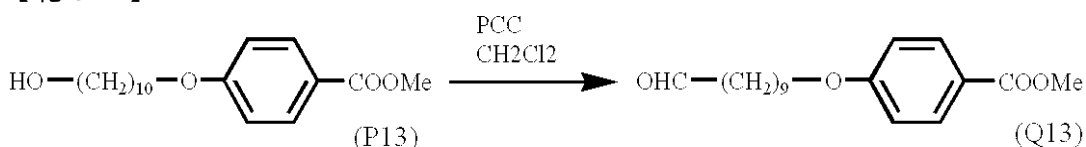
冷却管付き200mlナスフラスコに、4-ヒドロキシ安息香酸メチル16.0g (105.0mmol)、10-ブromo-1-デカノール25.0g (105.0mmol)、炭酸カリウム29.0g (210.0mmol)、およびアセトニトリル200mlを加えて混合物とし、80°で48時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して減圧下で溶媒を留去し黄色の湿潤固体を得た。この固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体21.4gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、中間体化合物(P13)であることを確認した(収率66%)。

40

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) : 1.2-1.6 (m, 14H), 1.8 (m, 2H), 3.63 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 4.02 (t, 2H), 6.90 (d, 2H), 7.99 (d, 2H).

## 【0123】

## 【化57】



## 【0124】

50

次に、冷却管付き500ml三口フラスコにピリジニウムクロクロマート（以下、PCCと称す。）15.0g（69.5mmol）、および $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 100.0mlを入れて攪拌混合した状態で、上記で得られた中間体化合物（P13）21.4g（69.5mmol）を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ （100.0ml）に溶解した溶液を滴下し、室温で6時間さらに攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル200mlを加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去して、濃緑色の湿潤な固体を得た。

この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィ（カラム：シリカゲル60、0.063-0.200mm、メルク社製、溶出液：ヘキサン/酢酸エチル=2/1）で精製した。ここで得られた溶液の溶媒を留去して、無色の固体を16.2g得た。この固体をNMR

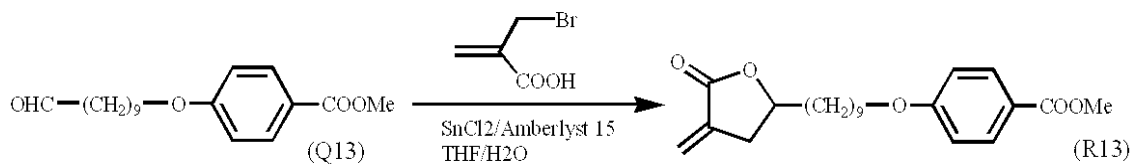
で測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色の固体が、中間体化合物（Q13）であることを確認した（収率76%）。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.26 (m, 10H), 1.62 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 2.42 (m, 2H), 3.88

(s, 3H), 4.00 (t, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 9.76 (s, 1H).

【0125】

【化58】



【0126】

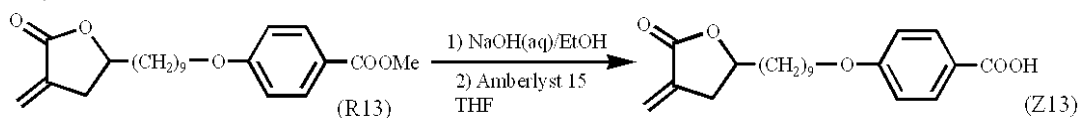
次に、冷却管付き300mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物（Q13）16.2g（53.0mmol）、2-(プロモメチル)アクリル酸8.8g（53.0mmol）、Amberlyst（登録商標）15（ロームエンドハース社 商品名）7.4g、THF85.0ml、塩化スズ（II）10.1g（53.0mmol）、および純水20.0mlを加えて混合物とし、70℃で20時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧ろ過して純水100mlと混合し、そこにジエチルエーテル100mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去して無色固体16.4gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この無色固体が、目的の重合性液晶化合物（R13）であることを確認した（収率83%）。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.32 (m, 12H), 1.60 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 2.59 (m, 1H), 3.02 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 4.00 (t, 2H), 4.50 (m, 1H), 5.61 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.90 (d, 2H), 7.98 (d, 2H).

【0127】

【化59】



【0128】

冷却管付き500mlナスフラスコに、エタノール100ml、上記で得られた化合物（R13）16.4g（43.8mmol）、および10%水酸化ナトリウム水溶液60mlを加えて混合物とし、85℃で5時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、2000mlのビーカーに水1000mlと反応液を加えて、30分間室温で攪拌した後、10%HCl水溶液60mlを滴下した後、ろ過して白色固体14.6gを得た。

次に、冷却管付き300mlナスフラスコに、その白色固体14.6gと、Amberlyst（登録商標）15（ロームエンドハース社 商品名）8.0g、およびテトラヒドロフラン100mlを加えて混合物とし、70℃で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し黄色固体を得た。この黄色固体を

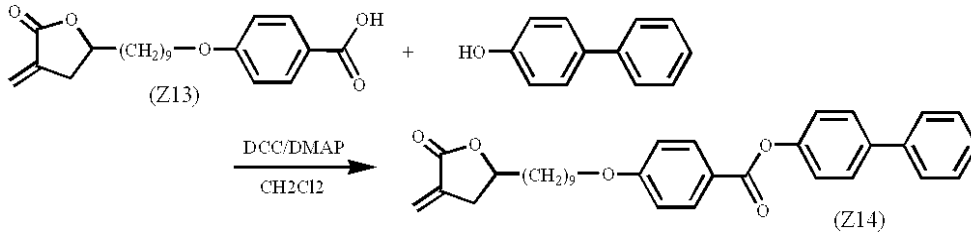
再結晶（ヘキサン/テトラヒドロフラン = 2 / 1）で精製した後、白色固体 11.6 g を得た。この固体を NMR で測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、化合物（Z13）であることを確認した（収率 73%）。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>) : 1.28 (m, 12H), 1.60 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 2.51 (m, 1H), 3.06 (m, 1H), 4.04 (t, 2H), 4.54 (m, 1H), 5.69 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 7.01 (d, 2H), 7.88 (d, 2H).

【0129】

【実施例 14】重合性化合物（Z14）の合成

【化 60】



【0130】

実施例 13 で得られた化合物（Z13）1.0 g (3.0 mmol)、4-ヒドロキシビフェニル 0.5 g (3.0 mmol)、DMAP 0.010 g、および少量の BHT を室温にて攪拌下、塩化メチレン 10 ml に懸濁させ、それに塩化メチレン 5 ml に溶解させた DCC 0.6 g (3.0 mmol) を加えて終夜攪拌した。析出した DCC ウレアをろ別し、そのろ液を各 50 ml の 0.5 N - HCl、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、および飽和食塩水にて順次 2 回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、エタノールによる再結晶操作で、化合物（Z14）0.3 g を得た（収率は 19%）。

20

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 1.40 (m, 14H), 1.80 (m, 2H), 2.60 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 4.06 (t, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.61 (d, 1H), 6.24 (d, 1H), 6.97 (d, 2H), 7.29 (d, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.60 (m, 4H), 8.18 (d, 2H).

重合性液晶化合物（Z14）の液晶相を観察した結果、昇温時、94 でスメックチック X 相に相転移し、103 でネマチック相に相転移し、115 で等方性液体状態となった。

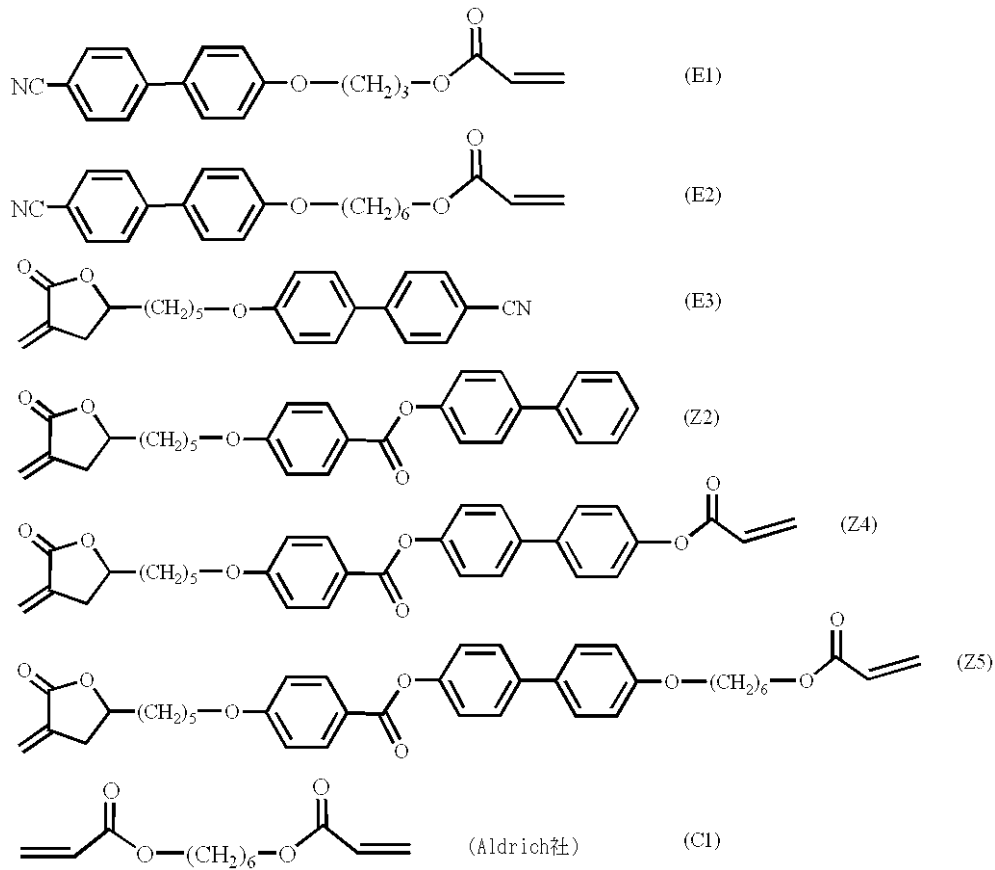
30

【0131】

【2】重合性液晶組成物およびその重合物（フィルム）

以下の実施例 15 ~ 22 および比較例 1 ~ 5 で使用した化合物は下記のとおりである。また、実施例 15 ~ 22 および比較例 1 ~ 5 の組成を表 1 に示す（単位は mg）。

## 【化 6 1】



10

20

## 【 0 1 3 2】

## 【表 1】

	化合物E1	化合物E2	化合物E3	化合物Z2	化合物Z4	化合物Z5	化合物C1
実施例15	40.0	40.0	-	20.0	-	-	-
実施例16	427	-	998	-	75.0	-	-
実施例17	41.5	-	93.5	-	-	15.0	-
実施例18	36.0	-	84.0	-	-	30.0	-
実施例19	31.5	-	73.5	-	20.0	25.0	-
実施例20	27.0	-	63.0	-	30.0	30.0	-
実施例21	-	-	37.5	-	37.5	75.0	-
実施例22	-	-	-	-	100.0	-	-
比較例1	50.0	50.0	-	-	-	-	-
比較例2	45.0	-	105.0	-	-	-	-
比較例3	42.8	-	99.7	-	-	-	7.5
比較例4	41.6	-	93.4	-	-	-	15.0
比較例5	36.0	-	84.0	-	-	-	30.0

30

40

## 【 0 1 3 3】

【実施例 15】重合性液晶組成物およびその重合物（フィルム）

重合性液晶化合物（E1）40mg、重合性液晶化合物（E2）40mg、重合性液晶化合物（Z2）20mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369（商品名）1.0mg、および界面活性剤であるFC4430（住友スリーエム（株）製）0.5mgをシクロヘキサノン0.4mlに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

50

この重合性液晶組成物を、液晶配向膜付基板の液晶配向膜面にスピコート（1000 rpm、20秒間）により塗布し、80のホットプレート上で60秒間プリベークした後、室温まで放冷した。このとき、基板上の重合性組成物は液晶状態であった。ここで用いた液晶配向膜付基板は、ITO付ガラス基板のITO面に、液晶配向剤（日産化学工業社製SE-1410）をスピコートにより塗布し、温度230で焼成して厚さ100nmの薄膜を形成した後、ラビング処理を施したものである。

【0134】

次に、液晶配向膜付基板に形成された塗膜を、窒素雰囲気中で、メタルハライドランプを用いて2000mJ/cm<sup>2</sup>の強さの光を照射して重合性液晶組成物を重合させた。得られたフィルムは、膜厚が0.8μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は160nmであり、ヘイズ値は0.2であった。

10

このフィルムを150のホットプレート上で30分間加熱したところ、リタレーション値は148nmであり、ヘイズ値は2.1であった。

このフィルムを室温でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に30分間浸したところ、膜厚は0.7μmであり、リタレーション値は159nmであり、ヘイズ値は0.3であった。

【0135】

[比較例1] 重合性液晶組成物およびその重合物（フィルム）

重合性液晶化合物（E1）50mg、重合性液晶化合物（E2）50mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369（商品名）1.0mg、および界面活性剤であるFC4430（住友スリーエム（株）製）0.5mgをシクロヘキサノン0.4mlに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

20

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が0.7μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は120nmであり、ヘイズ値は0.2であった。

このフィルムを150のホットプレート上で30分間加熱したところ、リタレーション値は69nmであり、ヘイズ値は21.0であった。

30

このフィルムを室温でPGMEAに30分間浸したところ、膜厚は0.4μmであり、リタレーション値は0nmであり、ヘイズ値は0.8であった。

上記実施例15および比較例1のまとめを表2および表3に示す

【0136】

【表2】

	加熱なし		150°C/30分間加熱後		
	Δnd(nm)	ヘイズ値	Δnd(nm)	ヘイズ値	Δnd(%)
実施例15	160	0.2	148	2.1	93
比較例1	120	0.2	69	21.0	58

40

\* ndはリタレーション値。

\* nd(%)は、下記式で導かれる値である。

$$\text{nd}(\%) = \text{nd}(150 \text{ で } 30 \text{ 分間加熱後}) / \text{nd}(\text{加熱なし}) \times 100$$

【0137】

【表 3】

	PGMEA浸漬前		PGMEAに30分間浸漬後		
	$\Delta nd$ (nm)	ヘイズ値	$\Delta nd$ (nm)	ヘイズ値	$\Delta nd$ (%)
実施例 15	160	0.2	159	0.3	99
比較例 1	120	0.2	0	0.8	0

\*  $nd$ はリタレーション値。

\*  $nd$ (%)は、下記式で導かれる値である。

$$nd(\%) = nd(\text{PGMEAに30分間浸漬後}) / nd(\text{PGMEA浸漬前}) \times 100$$

10

## 【0138】

[実施例 16] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1) 427mg、重合性液晶化合物(E3) 998mg、重合性液晶化合物(Z4) 75mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名) 15.0mg、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社) 5.0mgをシクロヘキサノン3.5gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.6 $\mu$ mであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は300nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

20

このフィルムを200のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は290nmであり、ヘイズ値は0.1であった。また、230のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は265nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

## 【0139】

[実施例 17] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1) 41.5mg、重合性液晶化合物(E3) 93.5mg、重合性液晶化合物(Z5) 15.0mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名) 1.5mg、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社) 0.3mgをシクロヘキサノン0.35gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

30

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.6 $\mu$ mであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は268nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを200のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は241nmであり、ヘイズ値は0.2であった。また、230のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は209nmであり、ヘイズ値は0.2であった。

40

## 【0140】

[実施例 18] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1) 36.0mg、重合性液晶化合物(E3) 84.0mg、重合性液晶化合物(Z5) 30.0mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名) 1.5mg、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社) 0.3mgをシクロヘキサノン0.35gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

50

得られたフィルムは、膜厚が $1.6\ \mu\text{m}$ であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は $290\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.1$ であった。

このフィルムを $200^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は $265\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。また、 $230^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は $232\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。加熱時のリタレーション値入射角依存性を図1に示す。

このフィルムを室温でNMPに30分間浸したところ、膜厚は $1.5\ \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は $159\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.1$ であった。

#### 【0141】

[実施例19] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)  $31.5\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(E3)  $73.5\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(Z4)  $20.0\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(Z5)  $25.0\ \text{mg}$ 、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)  $1.5\ \text{mg}$ 、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社)  $0.3\ \text{mg}$ をシクロヘキサノン $0.35\ \text{g}$ に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、ブレイク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が $1.6\ \mu\text{m}$ であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は $301\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.1$ であった。

このフィルムを $200^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は $277\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。また、 $230^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は $241\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。

このフィルムを室温でNMPに30分間浸したところ、膜厚は $1.4\ \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は $203\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。

#### 【0142】

[実施例20] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)  $27.0\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(E3)  $63.0\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(Z4)  $30.0\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(Z5)  $30.0\ \text{mg}$ 、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)  $1.5\ \text{mg}$ 、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社)  $0.3\ \text{mg}$ をシクロヘキサノン $0.35\ \text{g}$ に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、ブレイク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が $1.7\ \mu\text{m}$ であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は $299\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.1$ であった。

このフィルムを $200^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は $262\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。また、 $230^\circ\text{C}$ のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は $234\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.1$ であった。

このフィルムを室温でNMPに30分間浸したところ、膜厚は $1.4\ \mu\text{m}$ であり、リタレーション値は $211\ \text{nm}$ であり、ヘイズ値は $0.2$ であった。

#### 【0143】

[実施例21] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E3)  $37.5\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(Z4)  $37.5\ \text{mg}$ 、重合性液晶化合物(Z5)  $75.0\ \text{mg}$ 、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)  $1.5\ \text{mg}$ 、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工

10

20

30

40

50

業株式会社) 0.3 mg をシクロヘキサノン 0.60 g に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例 15 と同様にしてフィルムを得た。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が 0.8  $\mu\text{m}$  であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に垂直配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は 37 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 3.0 であった。

このフィルムを 200 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 36 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 10.0 であった。また、230 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 33 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 11.0 であった。

このフィルムを室温で NMP に 30 分間浸したところ、膜厚は 0.7  $\mu\text{m}$  であり、リタレーション値は 36 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 1.5 であった。

#### 【0144】

##### [実施例 22] 重合性液晶組成物およびその重合物 (フィルム)

重合性化合物 (Z4) 100.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア 369 (商品名) 1.0 mg、および界面活性剤である R-30 (大日本インキ化学工業株式会社) 0.2 mg をシクロヘキサノン 1.40 g に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例 15 と同様にしてフィルムを得た。但し、この重合性液晶組成物を、液晶配向膜付基板の液晶配向膜面にスピコートする条件は、200 rpm、20 秒間であり、プリベーク条件は、80 のホットプレート上で 15 秒間である。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が 0.7  $\mu\text{m}$  であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に垂直配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は 36 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 2.7 であった。

このフィルムを 200 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 33 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 5.0 であった。また、230 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 27 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 4.3 であった。

このフィルムを室温で NMP に 30 分間浸したところ、膜厚は 0.7  $\mu\text{m}$  であり、リタレーション値は 32 nm (入射角: 50°) であり、ヘイズ値は 4.0 であった。

#### 【0145】

##### [比較例 2] 重合性液晶組成物およびその重合物 (フィルム)

重合性液晶化合物 (E1) 45.0 mg、重合性液晶化合物 (E3) 105.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア 369 (商品名) 1.5 mg、および界面活性剤である R-30 (大日本インキ化学工業株式会社) 0.5 mg をシクロヘキサノン 0.35 g に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例 15 と同様にしてフィルムを得た。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が 1.6  $\mu\text{m}$  であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は 259 nm であり、ヘイズ値は 0.1 であった。

このフィルムを 200 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 0 nm であり、ヘイズ値は 11.7 であった。

このフィルムを室温で NMP に 30 分間浸したところ、膜厚は 0  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0146】

##### [比較例 3] 重合性液晶組成物およびその重合物 (フィルム)

重合性液晶化合物 (E1) 42.8 mg、重合性液晶化合物 (E3) 99.7 mg、液晶性を示さない重合性化合物 (C1) 7.5 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製

10

20

30

40

50

イルガキュア369（商品名）1.5 mg、および界面活性剤であるR-30（大日本インキ化学工業株式会社）0.3 mgをシクロヘキサノン0.35 gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.3 μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は254 nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを200 °Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は179 nmであり、ヘイズ値は0.5であった。

このフィルムを室温でNMPに30分間浸したところ、膜厚は0.8 μmであり、リタレーション値は0 nmであり、ヘイズ値は0.9であった。

#### 【0147】

[比較例4] 重合性液晶組成物およびその重合物（フィルム）

重合性液晶化合物（E1）41.6 mg、重合性液晶化合物（E3）93.4 mg、液晶性を示さない重合性化合物（C1）15.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369（商品名）1.5 mg、および界面活性剤であるR-30（大日本インキ化学工業株式会社）0.3 mgをシクロヘキサノン0.35 gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.6 μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は222 nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを200 °Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は159 nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを室温でNMPに30分間浸したところ、膜厚は1.0 μmであり、リタレーション値は0 nmであり、ヘイズ値は0.3であった。

#### 【0148】

[比較例5] 重合性液晶組成物およびその重合物（フィルム）

重合性液晶化合物（E1）36.0 mg、重合性液晶化合物（E3）84.0 mg、液晶性を示さない重合性化合物（C1）30.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369（商品名）1.5 mg、および界面活性剤であるR-30（大日本インキ化学工業株式会社）0.3 mgをシクロヘキサノン0.35 gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例15と同様にしてフィルムを得た。なお、プリベーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.4 μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は181 nmであり、ヘイズ値は0.3であった。

このフィルムを200 °Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は77 nmであり、ヘイズ値は0.1であった。加熱時のリタレーション値入射角依存性を図2に示す。

このフィルムを室温でNMPに30分間浸したところ、膜厚は1.0 μmであり、リタレーション値は0 nmであり、ヘイズ値は0.2であった。

#### 【0149】

上記実施例16～22および比較例2～5のまとめを表4および表5に示す。なお、表5の実験は、フィルムを露光し、200 °Cで1時間ベークしてから行った。ただし、比較例2の場合は、ベーク後のリタレーション値が0であったため、ベークなしのフィルムを用いて行った。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 0 】

【表 4】

	加熱なし		200℃, 1時間加熱後			230℃, 1時間加熱後		
	Δnd (nm)	ヘイズ値	Δnd (nm)	ヘイズ値	Δnd (%)	Δnd (nm)	ヘイズ値	Δnd (%)
実施例16	300	0.1	290	0.1	97	265	0.1	88
実施例17	268	0.1	241	0.2	90	209	0.2	78
実施例18	290	0.1	265	0.2	91	232	0.2	80
実施例19	301	0.1	277	0.2	92	241	0.2	80
実施例20	299	0.1	262	0.2	88	234	0.1	78
実施例21	37	3.0	36	10.0	97	33	11.0	89
実施例22	36	2.7	33	5.0	92	27	4.3	75
比較例 2	259	0.1	0	11.7	0			
比較例 3	254	0.1	179	0.5	71			
比較例 4	222	0.1	159	0.1	72			
比較例 5	181	0.3	77	0.1	43			

10

\* 実施例 2 1 および 2 2 の場合では垂直配向のため、入射角：5 0 °である

\* ndはリタレーション値。

20

\* nd (%) は、下記式で導かれる値である。

$$nd(\%) = nd(\text{加熱なし}) / nd(\text{各加熱処理後}) \times 100$$

【 0 1 5 1 】

【表 5】

	200℃, 1時間加熱後 (NMP浸漬前)		NMPに30分間浸漬後		
	Δnd (nm)	ヘイズ値	Δnd (nm)	ヘイズ値	Δnd (%)
実施例 18	265	0.2	159	0.1	60
実施例 19	277	0.2	203	0.2	73
実施例 20	262	0.2	211	0.2	81
実施例 21	36	10.0	36	1.5	100
実施例 22	33	5.0	32	4.0	97
比較例 2	259	0.1	0		0
比較例 3	179	0.5	0	0.9	0
比較例 4	159	0.1	0	0.3	0
比較例 5	77	0.1	0	0.2	0

30

\* 比較例 2 は 2 0 0 、 1 時間加熱後で配向しなかったため、ベークなしのフィルムを用いた。

40

\* 実施例 2 1 および 2 2 の場合では垂直配向のため、入射角：5 0 °である。

\* ndはリタレーション値。

\* nd (%) は、下記式で導かれる値である。

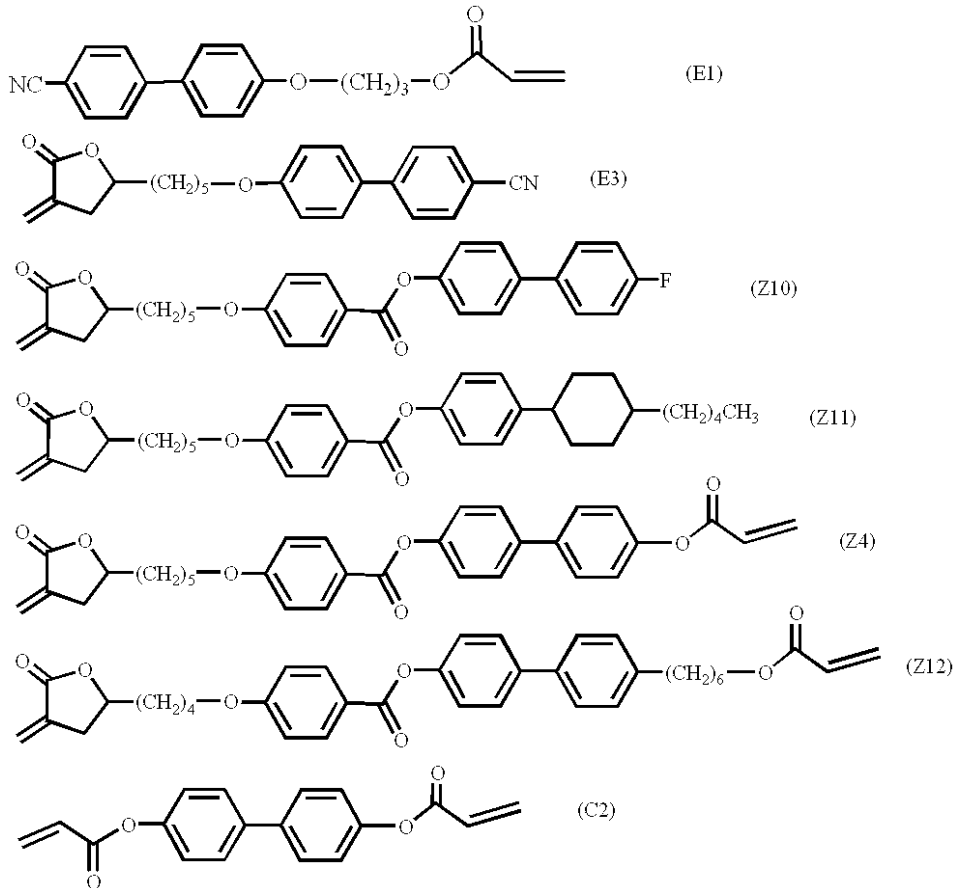
$$nd(\%) = nd(\text{NMPに30分間浸漬後}) / nd(\text{NMP浸漬前}) \times 100$$

【 0 1 5 2 】

以下の実施例 2 3 ~ 2 7 および比較例 6 で使用した化合物は下記のとおりである。また、実施例 2 3 ~ 2 7 および比較例 6 の組成を表 6 に示す(単位はmg)。

【 0 1 5 3 】

## 【化62】



10

20

## 【0154】

## 【表6】

	E1	E3	Z4	Z10	Z11	Z12	C2
実施例23	81.0	54.0				15.0	
実施例24	72.0	48.0				30.0	
実施例25	61.5	51.0	7.5	15.0		15.0	
実施例26	61.5	51.0	7.5		15.0	15.0	
実施例27	52.5	45.0	7.5		30.0	15.0	
比較例6	81.0	54.0					15.0

30

## 【0155】

## [実施例23] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1) 81.0 mg、重合性液晶化合物(E3) 54.0 mg、重合性液晶化合物(Z12) 15.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名) 1.5 mg、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社) 0.1 mgをPGMEA 0.35 gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

40

この重合性液晶組成物を、液晶配向膜付基板の液晶配向膜面にスピンコート(1000 rpm、20秒間)により塗布し、100のホットプレート上で60秒間プリバークした後、室温まで放冷した。このとき、基板上的重合性組成物は液晶状態であった。ここで用いた液晶配向膜付基板は、ITO付ガラス基板のITO面に、液晶配向剤(日産化学工業社製SE-1410)をスピンコートにより塗布し、230で焼成して厚さ100 nmの薄膜を形成した後、ラビング処理を施したものである。なお、プリバーク後の基板上的組成物は液晶状態であった。

## 【0156】

次に、液晶配向膜付基板に形成された塗膜を、空气中で、メタルハライドランプを用い

50

て2000 mJ / cm<sup>2</sup>の強さの光を照射して重合性液晶組成物を重合させた。得られたフィルムは、膜厚が1.4 μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は255 nmであり、ヘイズ値は0.4であった。

このフィルムを150 のホットプレート上で30分間加熱したところ、リタレーション値は204 nmであり、ヘイズ値は0.2であった。また、それをさらに200 のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は163 nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを室温でN-メチルピロリドン(NMP)に30分間浸したところ、膜厚は0.9 μmであり、リタレーション値は58 nmであり、ヘイズ値は0.5であった。

#### 【0157】

[実施例24] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)72.0 mg、重合性液晶化合物(E3)48.0 mg、重合性液晶化合物(Z12)30.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.5 mg、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社)0.1 mgをPGMEA0.35 gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例23と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.4 μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は258 nmであり、ヘイズ値は2.8であった。

このフィルムを150 のホットプレート上で30分間加熱したところ、リタレーション値は210 nmであり、ヘイズ値は0.9であった。また、それをさらに200 のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は178 nmであり、ヘイズ値は0.5であった。

このフィルムを室温でN-メチルピロリドン(NMP)に30分間浸したところ、膜厚は1.0 μmであり、リタレーション値は116 nmであり、ヘイズ値は0.4であった。

#### 【0158】

[実施例25] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)61.5 mg、重合性液晶化合物(E3)51.0 mg、重合性液晶化合物(Z4)7.5 mg、重合性液晶化合物(Z10)15.0 mg、重合性液晶化合物(Z12)15.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.5 mg、および界面活性剤であるR-30(大日本インキ化学工業株式会社)0.1 mgをPGMEA0.35 gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例23と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が1.4 μmであり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は268 nmであり、ヘイズ値は0.3であった。

このフィルムを150 のホットプレート上で30分間加熱したところ、リタレーション値は215 nmであり、ヘイズ値は0.2であった。また、それをさらに200 のホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は170 nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを室温でN-メチルピロリドン(NMP)に30分間浸したところ、膜厚は0.8 μmであり、リタレーション値は72 nmであり、ヘイズ値は0.3であった。

#### 【0159】

[実施例26] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)61.5 mg、重合性液晶化合物(E3)51.0 mg、重合性液晶化合物(Z4)7.5 mg、重合性液晶化合物(Z11)15.0 mg、重合性

10

20

30

40

50

液晶化合物 (Z12) 15.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア 369 (商品名) 1.5 mg、および界面活性剤である R-30 (大日本インキ化学工業株式会社) 0.1 mg を PGMEA 0.35 g に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例 23 と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が 1.4  $\mu\text{m}$  であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は 255 nm であり、ヘイズ値は 0.1 であった。

このフィルムを 150 のホットプレート上で 30 分間加熱したところ、リタレーション値は 211 nm であり、ヘイズ値は 0.2 であった。また、それをさらに 200 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 180 nm であり、ヘイズ値は 0.1 であった。

このフィルムを室温で N-メチルピロリドン (NMP) に 30 分間浸したところ、膜厚は 0.9  $\mu\text{m}$  であり、リタレーション値は 68 nm であり、ヘイズ値は 0.2 であった。

#### 【0160】

[実施例 27] 重合性液晶組成物およびその重合物 (フィルム)

重合性液晶化合物 (E1) 52.5 mg、重合性液晶化合物 (E3) 45.0 mg、重合性液晶化合物 (Z4) 7.5 mg、重合性液晶化合物 (Z11) 30.0 mg、重合性液晶化合物 (Z12) 15.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア 369 (商品名) 1.5 mg、および界面活性剤である R-30 (大日本インキ化学工業株式会社) 0.1 mg を PGMEA 0.35 g に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例 23 と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が 1.4  $\mu\text{m}$  であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は 235 nm であり、ヘイズ値は 0.6 であった。

このフィルムを 150 のホットプレート上で 30 分間加熱したところ、リタレーション値は 192 nm であり、ヘイズ値は 0.4 であった。また、それをさらに 200 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 155 nm であり、ヘイズ値は 0.3 であった。

このフィルムを室温で N-メチルピロリドン (NMP) に 30 分間浸したところ、膜厚は 0.8  $\mu\text{m}$  であり、リタレーション値は 75 nm であり、ヘイズ値は 0.3 であった。

#### 【0161】

[比較例 6] 重合性液晶組成物およびその重合物 (フィルム)

重合性液晶化合物 (E1) 81.0 mg、重合性液晶化合物 (E3) 54.0 mg、重合性化合物 (C2) 15.0 mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア 369 (商品名) 1.5 mg、および界面活性剤である R-30 (大日本インキ化学工業株式会社) 0.5 mg を PGMEA 0.35 g に溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例 23 と同様にしてフィルムを得た。なお、ブリーク後の基板上の組成物は液晶状態であった。

得られたフィルムは、膜厚が 1.4  $\mu\text{m}$  であり、偏光顕微鏡でそれを観察したところ、フィルムが基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は 231 nm であり、ヘイズ値は 0.1 であった。

このフィルムを 150 のホットプレート上で 30 分間加熱したところ、リタレーション値は 133 nm であり、ヘイズ値は 0.1 であった。また、それをさらに 200 のホットプレート上で 1 時間加熱したところ、リタレーション値は 29 nm であり、ヘイズ値は 0.1 であった。

このフィルムを室温で N-メチルピロリドン (NMP) に 30 分間浸したところ、膜厚は 0.9  $\mu\text{m}$  であり、リタレーション値は 5 nm であり、ヘイズ値は 0.4 であった。

上記実施例 23 ~ 27 および比較例 6 のまとめを表 7 および表 8 に示す。なお、表 8 の

10

20

30

40

50

実験は、フィルムを露光し、150 で30分間ベーク後、さらに200 で1時間ベークしてから行った。

【0162】

【表7】

	加熱なし		150°C, 30分加熱後			150°C, 30分加熱さらに 200°C, 1時間加熱後		
	Δnd (nm)	ハイズ値	Δnd (nm)	ハイズ値	Δnd (%)	Δnd (nm)	ハイズ値	Δnd (%)
実施例23	255	0.4	204	0.2	80	163	0.1	64
実施例24	258	2.8	210	0.9	81	178	0.5	69
実施例25	268	0.3	215	0.2	80	170	0.1	63
実施例26	255	0.1	211	0.2	83	180	0.1	71
実施例27	235	0.6	192	0.4	82	155	0.3	66
比較例6	231	0.1	133	0.1	58	29	0.1	13

10

\* ndはリタレーション値。

\* nd(%)は、下記式で導かれる値である。

$$\text{nd}(\%) = \text{nd}(\text{加熱なし}) / \text{nd}(\text{各加熱処理後}) \times 100$$

【0163】

【表8】

	150°C, 30分加熱さらに 200°C, 1時間加熱後 (NMP浸漬前)		NMPに30分間浸漬後		
	Δnd(nm)	ハイズ値	Δnd(nm)	ハイズ値	Δnd(%)
実施例23	163	0.1	58	0.5	36
実施例24	178	0.5	116	0.4	65
実施例25	170	0.1	72	0.3	42
実施例26	180	0.1	75	0.3	42
実施例27	155	0.3	68	0.2	44
比較例6	29	0.1	5	0.4	17

20

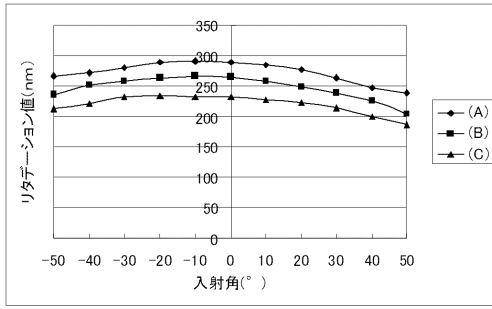
30

\* ndはリタレーション値。

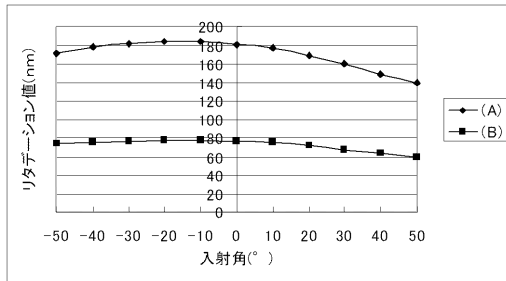
\* nd(%)は、下記式で導かれる値である。

$$\text{nd}(\%) = \text{nd}(\text{NMPに30分間浸漬後}) / \text{nd}(\text{NMP浸漬前}) \times 100$$

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335  
G 0 2 F 1/13363 (2006.01) G 0 2 F 1/13363

審査官 松浦 安紀子

(56)参考文献 特開平09 - 241249 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 D 3 0 7 / 5 8  
C 0 8 F 2 4 / 0 0  
C 0 8 F 2 2 0 / 3 6  
C 0 9 K 1 9 / 3 8  
G 0 2 B 5 / 3 0  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 6 3  
CA/REGISTRY (STN)