(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/143601 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 19/38 (2006.01)
C09K 19/12 (2006.01)
C09K 19/14 (2006.01)
C09K 19/16 (2006.01)
C09K 19/18 (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01)
C09K 19/32 (2006.01)
C09K 19/34 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056215

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 1 日(01.03.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-048324 2015 年 3 月 11 日(11.03.2015) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金親 昌和 (KANEOYA Masakazu); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室４４７２番地１ ＤＩＣ株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 竹内 清文 (TAKEUCHI Kiyofumi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室４４７２番地１ ＤＩＣ株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 中田 秀俊 (NAKATA Hidetoshi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室４４７２番地１ ＤＩＣ株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

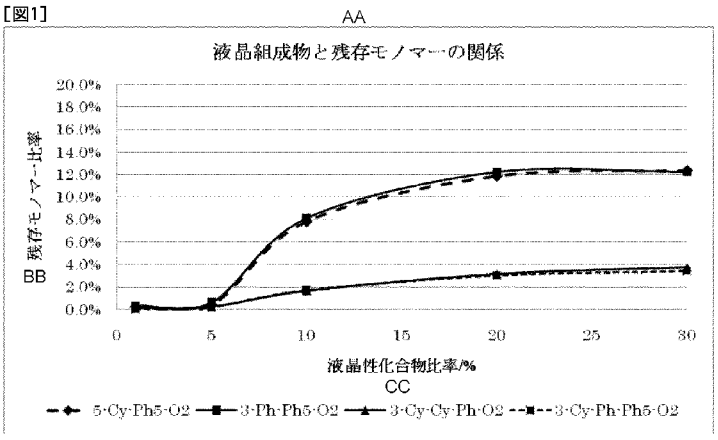
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL ELEMENT WITH NEGATIVE DIELECTRIC ANISOTROPY

(54) 発明の名称 : 負の誘電異方性液晶素子

[図1]



AA... RELATIONSHIP BETWEEN LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND RESIDUAL MONOMER
BB... RATIO OF RESIDUAL MONOMER
CC... RATIO (%) OF LIQUID CRYSTAL COMPOUND

(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing a liquid crystal element that sufficiently optimizes mainly the electro-optical properties of a VA display, has a wide operating temperature range, a high-speed responsiveness at a low temperature, a halftone response speed, a high contrast, a wide viewing angle, a low threshold voltage and a high resistance value, and, after polymerizing a polymerizable liquid crystal compound, contains little residual monomer and shows a high voltage retention rate. As the results of intensive studies to solve the aforesaid problem, the present inventors found the most appropriate configuration of a liquid crystal element and thus completed the present invention.

(57) 要約: 本発明の課題は、主に VA ディスプレイの電気光学特性の十分な最適化をおこない、広い動作温度範囲、低温での高速応答性、中間調応答速度、高コントラスト、広い視野角、低い閾値電圧と高い抵抗値を有し、重合可能な液晶性化合物を重合させた後も残存モノマーが少なく高い電圧保持率を示す、液晶素子を供給することである。 本願発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、最適な液晶素子の構成を見出し本願発明の完成に至った。

WO 2016/143601 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 負の誘電異方性液晶素子

技術分野

[0001] 本願発明は電気光学的液晶表示材料として有用な負の誘電率異方性液晶を用いた液晶素子に関する。

背景技術

[0002] 表示品質が優れていることから、アクティブマトリクス形液晶表示装置が携帯端末、液晶テレビ、プロジェクタ、コンピューター等の市場に出されている。アクティブマトリクス表示方式は、画素毎にTFT（薄膜トランジスタ）あるいはMIM（メタル・インシュレータ・メタル）等が使われており、この方式には高電圧保持率であることが重要視されている。また、更に広い視角特性を得るためにVA、IPS、OCBモードと組み合わせたTFT表示やより明るい表示を得るためにECBモードの反射型が提案されている。この様な表示素子に対応するために、現在も新しい液晶化合物あるいは液晶組成物の提案がなされている。

[0003] 近年特に需要が増加している負の誘電異方性を有する液晶媒体が用いられる、VA(垂直配向)ディスプレイは他の方式に比べ早い応答速度を示すが、中間調間の応答速度は若干遅めであるため、さらなる改良が必要である。液晶媒体としては回転粘性(γ1)を小さくすることにより改良が可能である。また、VAディスプレイは電圧印加時の液晶分子の傾き方向を制御する必要がある。制御の方法としては配向膜にラビングを施したり、セル内に突起を加えたり、上下の透明電極の位置を若干ずらしたり、透明電極にスリットを設けたりする方法が開示されている。（特許文献２）新しい技術としては重合可能な液晶性化合物を液晶媒体中に少量添加し、セル中で重合させ、任意のプレチルト角を設定可能とするものがある。（特許文献３）

しかし、VAディスプレイの電気光学特性の十分な最適化は今までに入手可能な液晶媒体を用いてもまだ不可能である。広い動作温度範囲、低温での高

速応答性、中間調応答速度、高コントラスト、広い視野角、低い閾値電圧と高い抵抗値を有し、重合可能な液晶性化合物を重合させた後も残存モノマーが少なく高い電圧保持率を示す、ディスプレイに対する要求が引き続き存在する。

[0004] （特許文献１）に高いＶＨＲ値、低い回転粘性を示す液晶媒体が示されているが式（１）の化合物を１０％より多く含んでいる液晶媒体を使用した場合残存モノマーの比率が非常に多くなり、ＶＨＲ値の低下、ＩＤ値の上昇を招き、表示品質は十分ではない。また、回転粘性も十分ではない。

[0005] （特許文献４）の１２頁に重合後に液晶相中に残存している重合性化合物量の簡単な測定方法として、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）を用いる方法が示されているが、さまざまな分子量となりうる重合反応後の重合性化合物をＧＣで定量的に捕捉することは難しく、測定結果の信頼性が低い。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００４－１３１７０４号公報

特許文献2：特開平１１－２４２２２５号公報

特許文献3：特開２００２－３５７８３０号公報

特許文献4：特開２００６－０７８９６８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、主にVAディスプレイの電気光学特性の十分な最適化をおこない、広い動作温度範囲、低温での高速応答性、中間調応答速度、高コントラスト、広い視野角、低い閾値電圧と高い抵抗値を有し、重合可能な液晶性化合物を重合させた後も残存モノマーが少なく高い電圧保持率を示す、液晶素子を供給することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、最適な液

晶素子の構成を見出し本願発明の完成に至った。

発明の効果

[0009] 本発明の液晶素子は三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、その絶対値が１以上の液晶化合物、二、三又は四の環構造を有しΔεの絶対値が１以下である液晶化合物、及び重合性化合物を含有し、これらの化合物の含有量の合計が９５％以上であり、該絶対値が１以上の液晶化合物として一般式（１）で表される化合物を１種又は２種以上含有する液晶組成物を使用することにより、高電圧保持率、低イオン密度、高抵抗値を得ることができる。また、残存モノマーを低減することができるため、長期安定性に優れ、表示品位の向上に効果がある。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]液晶組成物と残存モノマーの関係グラフ

[図2]液晶組成物とＶＨＲ（重合処理後）の関係グラフ

[図3]液晶組成物とＩＤ（重合処理後）の関係グラフ

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、 透明電極と配向膜が形成された一対の基板間に液晶組成物を配置し、該液晶組成物が、

三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、その絶対値が１以上の液晶化合物、

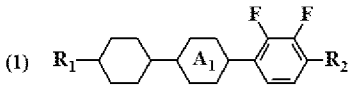
二、三又は四の環構造を有しΔεの絶対値が１以下である液晶化合物、

及び重合性化合物の重合物を含有し、

これに使用する液晶組成物中の三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、その絶対値が１以上の液晶化合物、二、三又は四の環構造を有しΔεの絶対値が１以下である液晶化合物及び重合前の重合性化合物の合計の含有量が液晶組成物及び重合前の重合性化合物の合計の含有量の９５％以上であり、該三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、絶対値が１以上の液晶化合物として一般式（１）

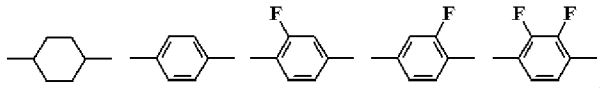
[0012]

[化1]



[0013] （式中、R_1およびR_2はそれぞれ独立して炭素数１～１５のアルキル基を表し、該アルキル基中の１つまたは２つ以上のCH_2基は、Ｏ原子が直接隣接しないように、－Ｏ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－、－Ｃ≡Ｃ－、－CF_2O－、－ＯCF_2－で置換されてよく、該アルキル基中の１つまたは２つ以上のＨ原子は任意にハロゲン置換されていてもよく、環A_1は

[0014] [化2]



[0015] のいずれかを表し、該環A_1中の１つまたは２つ以上のCH_2基はＯ原子で置換されていてもよく、該環A_1中の１つまたは２つ以上のＣＨ基はＮ原子で置換されていてもよく、また、該環A_1中の１つまたは２つ以上のＨ原子はＣｌ、CF_3またはOCF_3で置換されていてもよい。）で表される化合物を１種又は２種以上含有する液晶素子に関するものである。

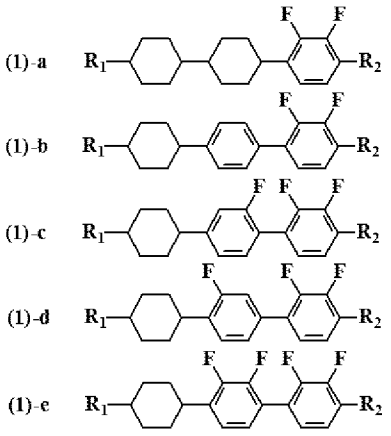
[0016] 該液晶素子は液晶素子を構成する一対の基板の一方又は両方に透明電極を用いたアクティブ素子が設けられていてもよく、ＶＡモードの駆動表示を特徴としてもよい。

[0017] 液晶素子は重合性化合物を含有する液晶組成物を一対の基板間に挟持した状態で重合性化合物を硬化させ一対の基板間に液晶組成物及び重合製化合物の重合体を形成する。

[0018] 一般式（１）の化合物は、以下の式

[0019]

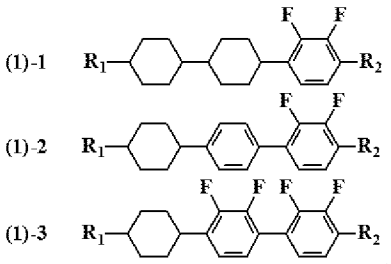
[化3]



[0020] から選択される。

[0021] 好ましくは一般式（１）の化合物は、以下の式

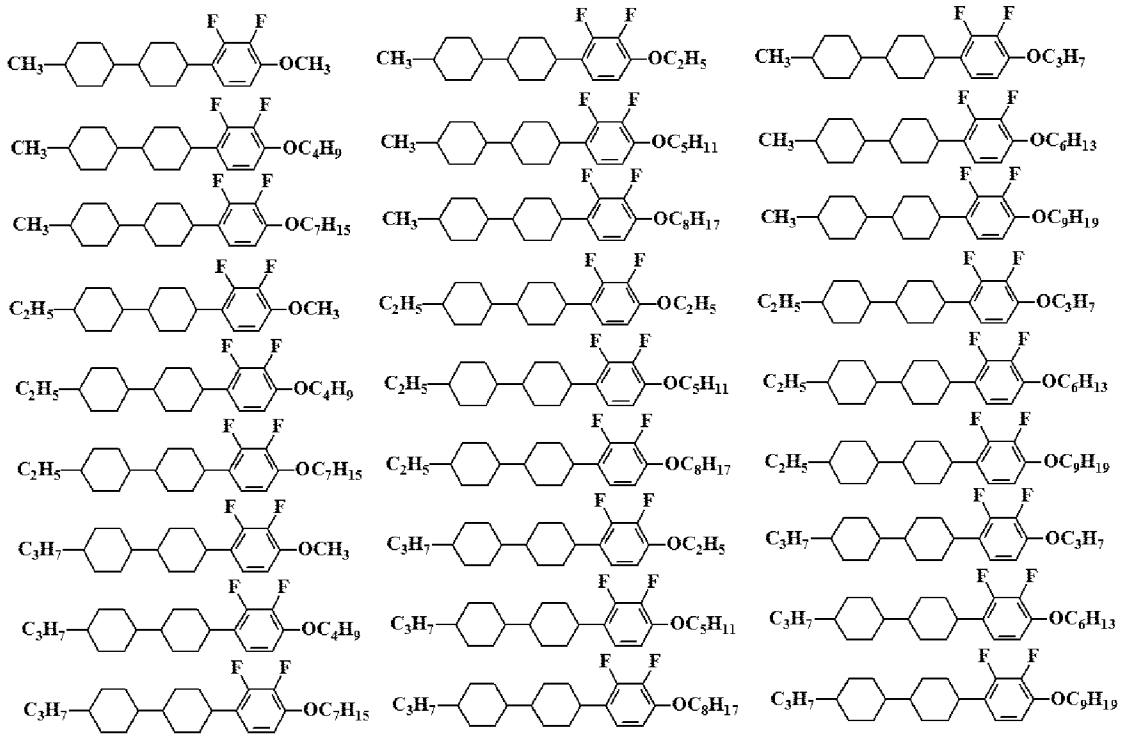
[0022] [化4]



[0023] から選択され、さらに好ましくは－R_2が－O－R_{21}であり、R_1の炭素数が１～８の炭素原子を有する化合物（R_{21}は前記R_2と同じ意味を表す）。さらに好適な例を以下に示す。

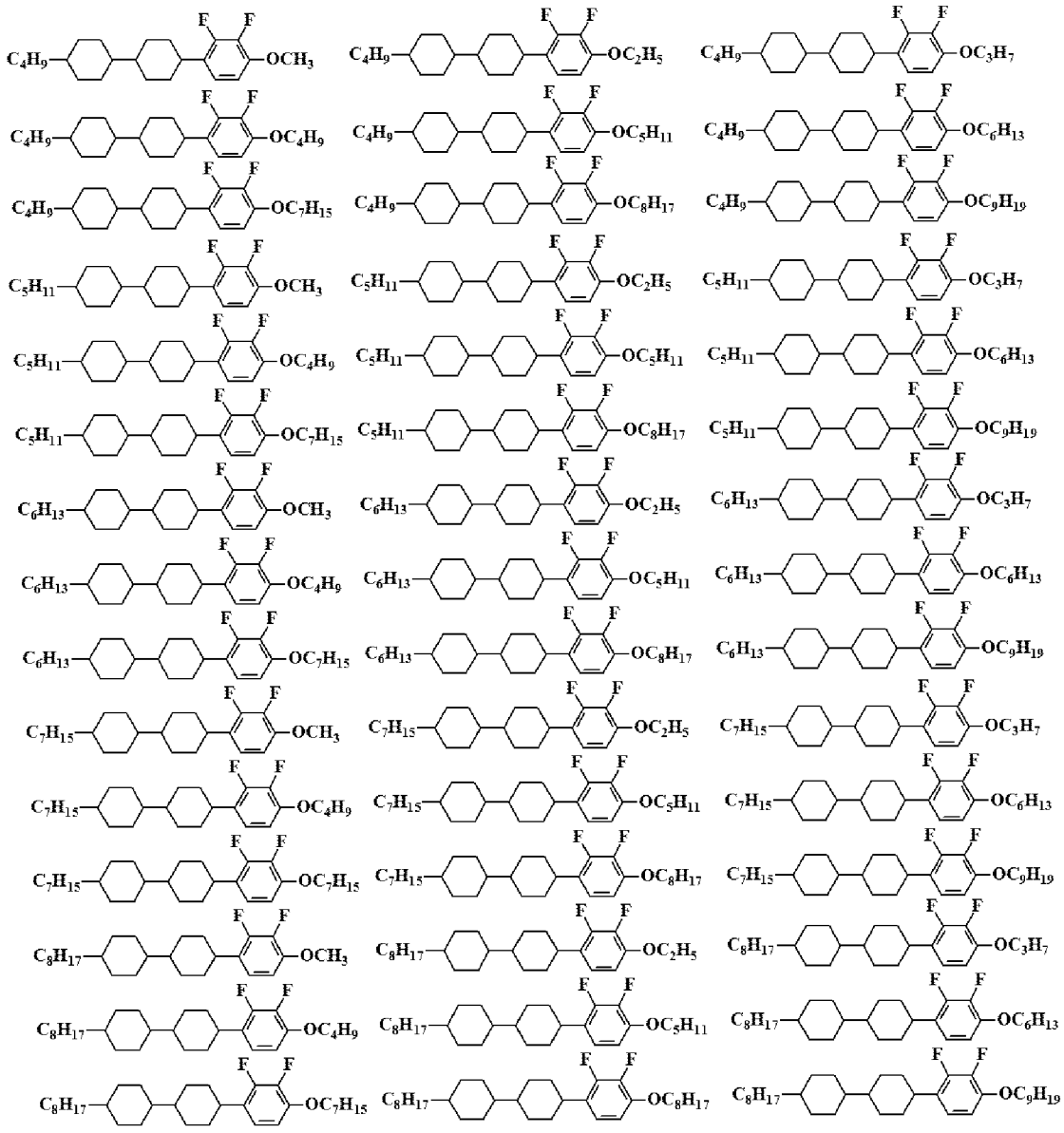
[0024]

[化5]



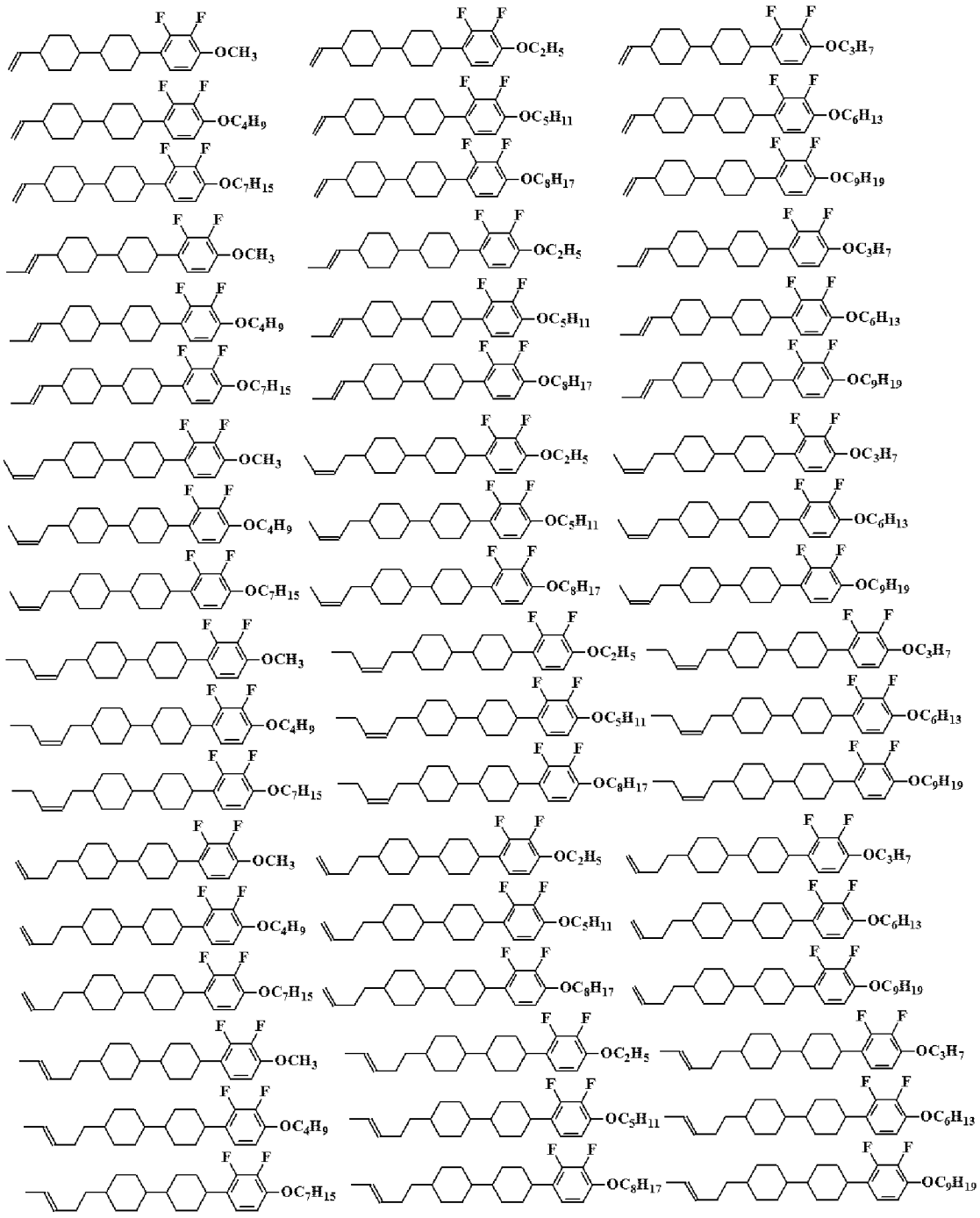
[0025]

[化6]


C4H9 OCH3
C4H9 OC2H5
C4H9 OC3H7
C4H9 OC4H9
C4H9 OC5H11
C4H9 OC6H13
C4H9 OC7H15
C4H9 OC8H17
C4H9 OC9H19
C5H11 OCH3
C5H11 OC2H5
C5H11 OC3H7
C5H11 OC4H9
C5H11 OC5H11
C5H11 OC6H13
C5H11 OC7H15
C5H11 OC8H17
C5H11 OC9H19
C6H13 OCH3
C6H13 OC2H5
C6H13 OC3H7
C6H13 OC4H9
C6H13 OC5H11
C6H13 OC6H13
C6H13 OC7H15
C6H13 OC8H17
C6H13 OC9H19
C7H15 OCH3
C7H15 OC2H5
C7H15 OC3H7
C7H15 OC4H9
C7H15 OC5H11
C7H15 OC6H13
C7H15 OC7H15
C7H15 OC8H17
C7H15 OC9H19
C8H17 OCH3
C8H17 OC2H5
C8H17 OC3H7
C8H17 OC4H9
C8H17 OC5H11
C8H17 OC6H13
C8H17 OC7H15
C8H17 OC8H17
C8H17 OC9H19

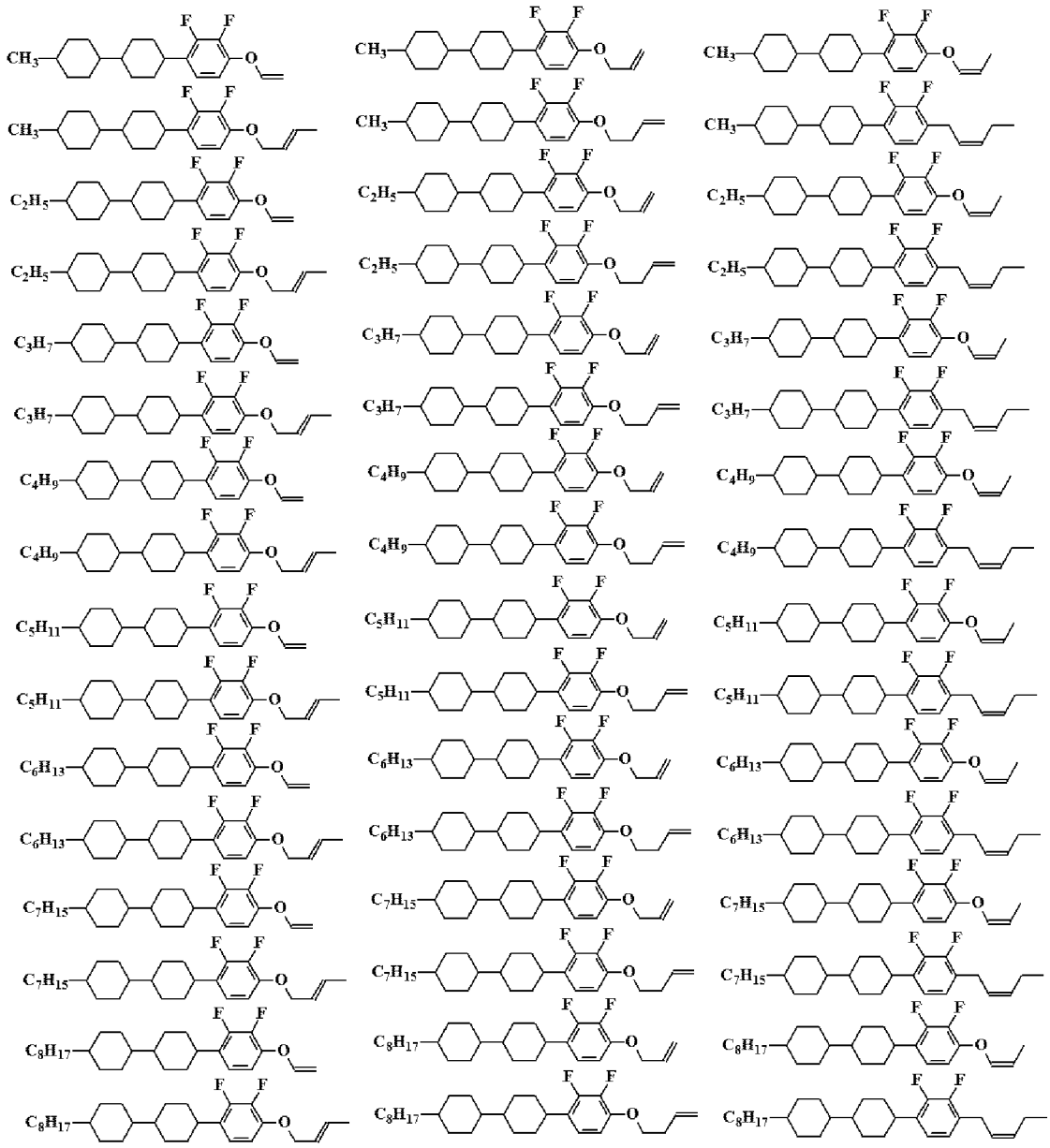
[0026]

[化7]



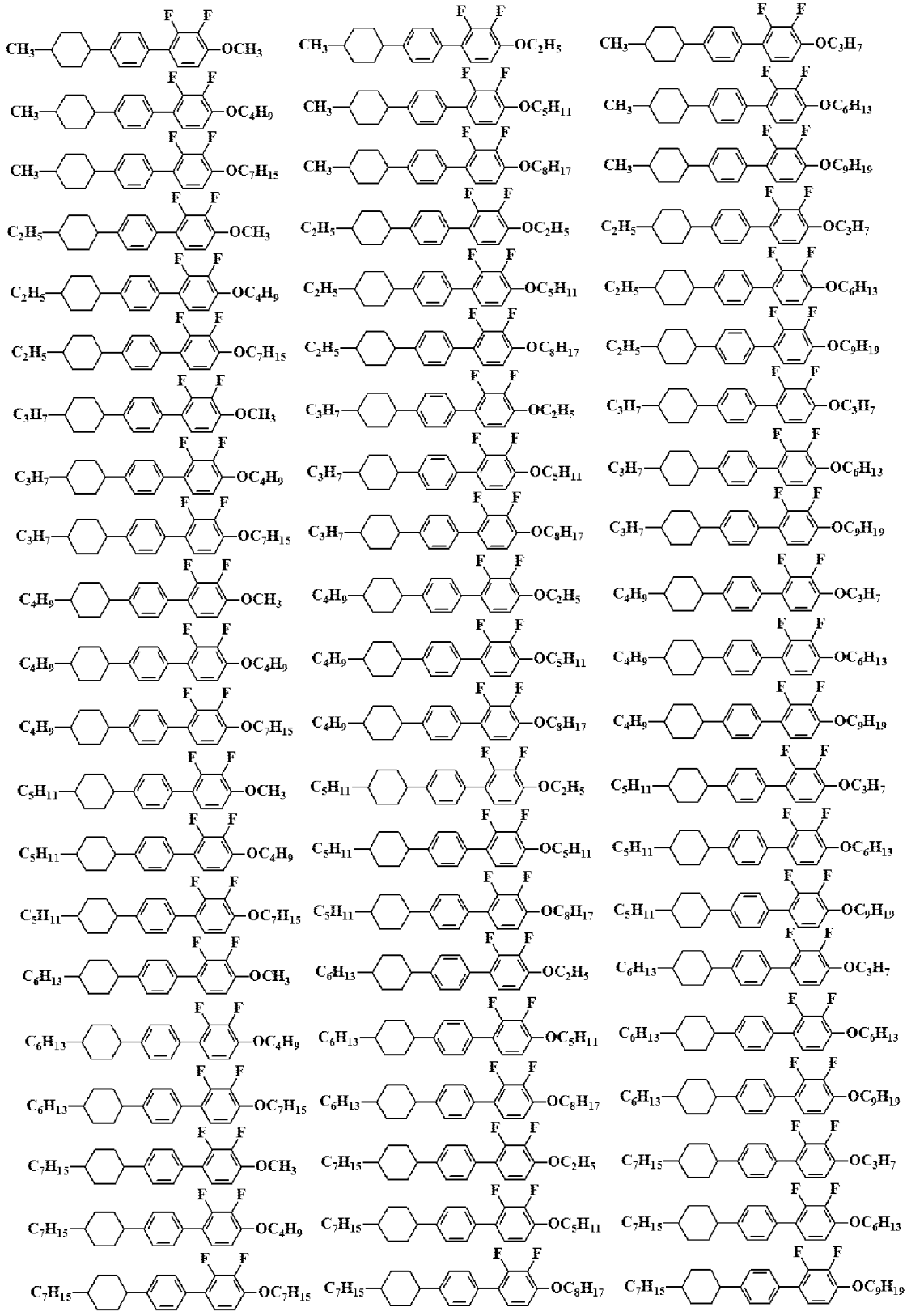
[0027]

[化8]



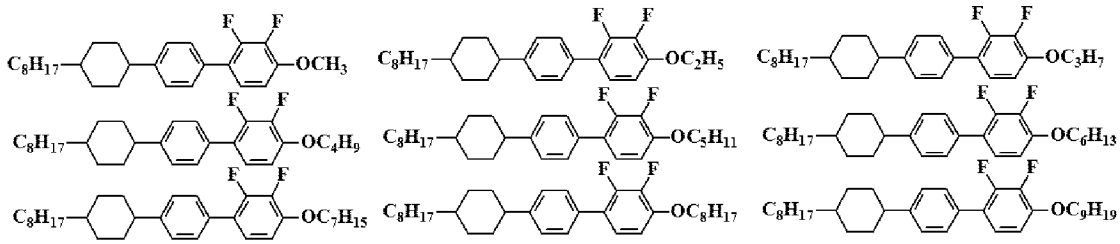
[0028]

[化9]

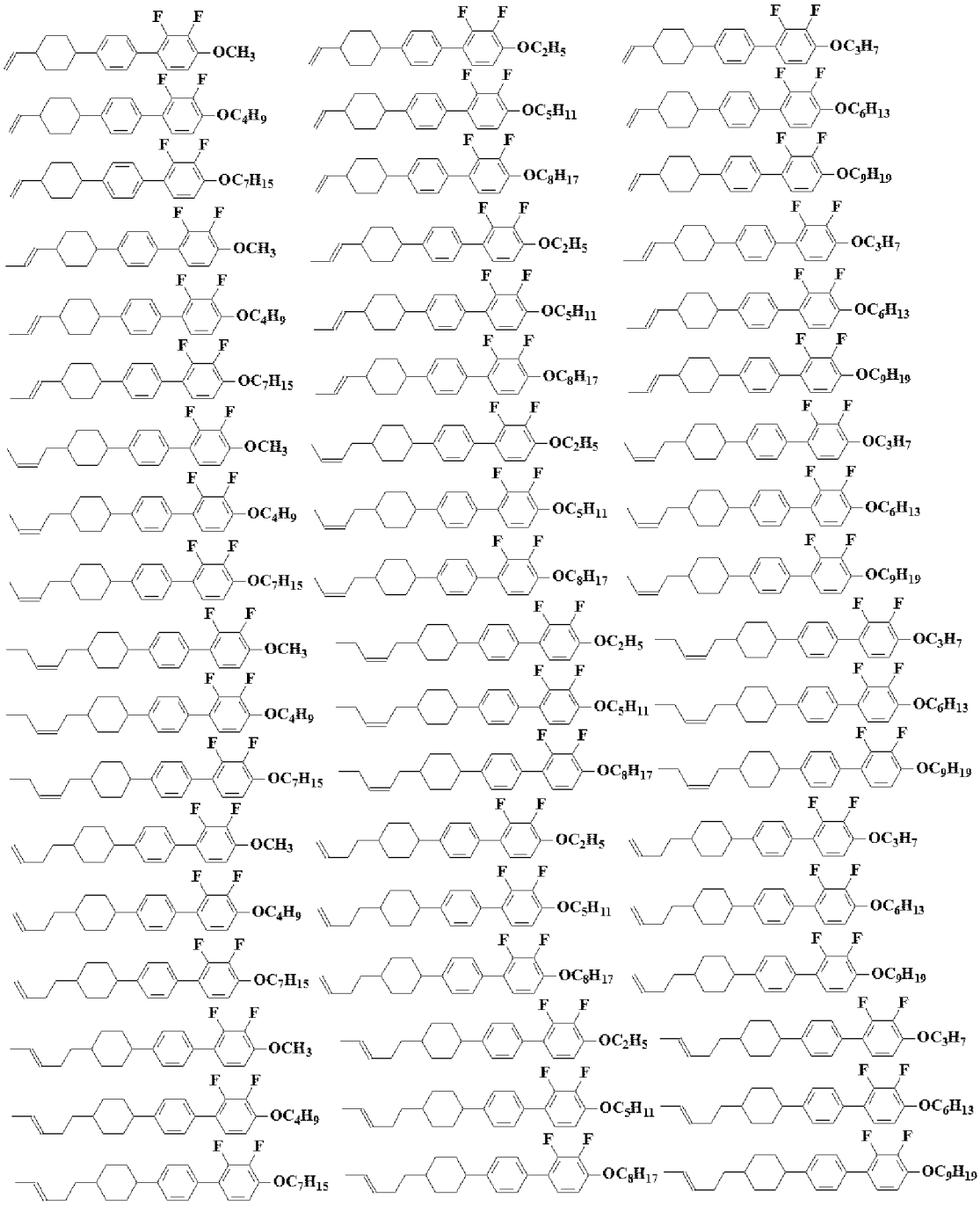


[0029]

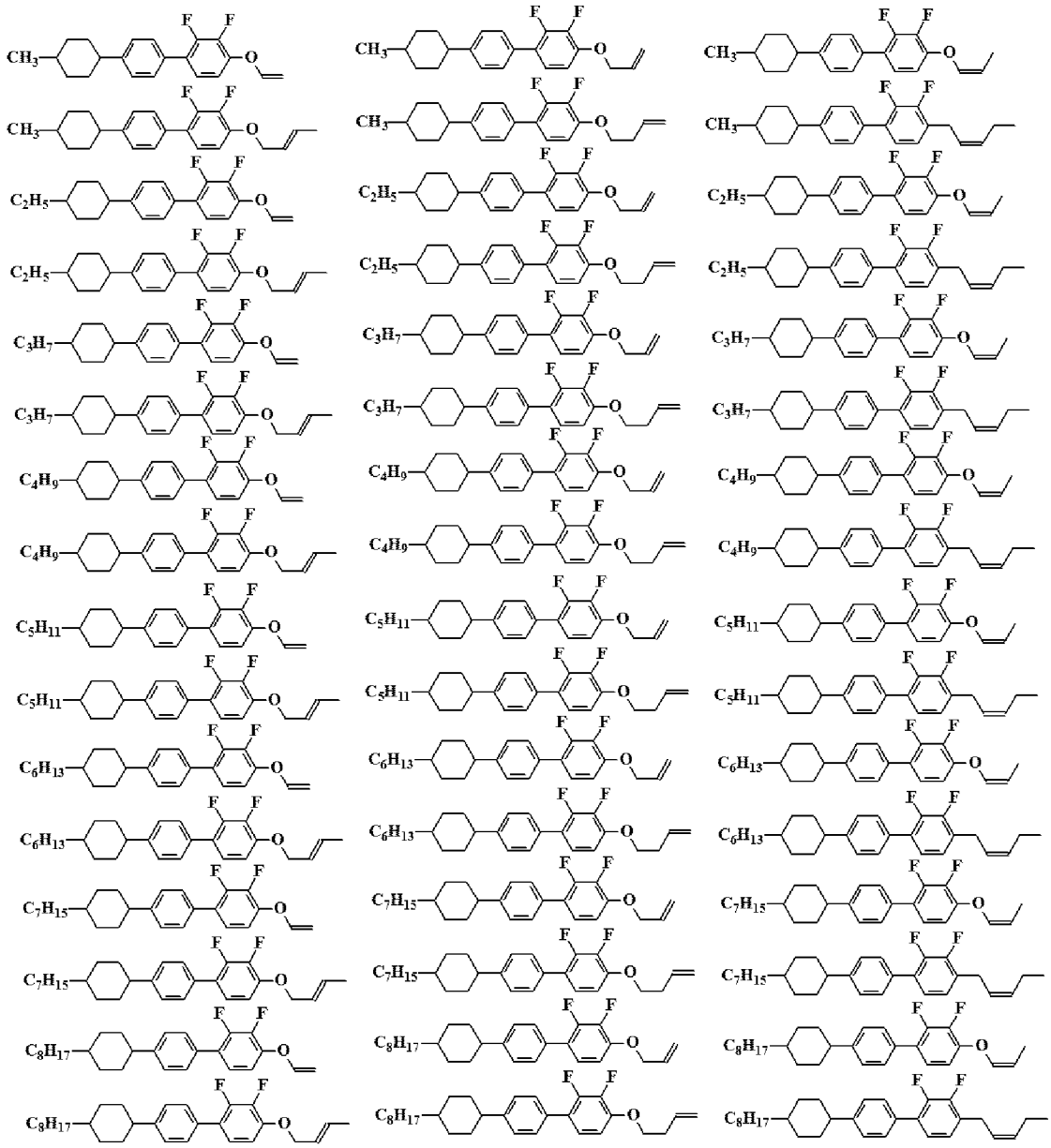
[化10]



[0030] [化11]

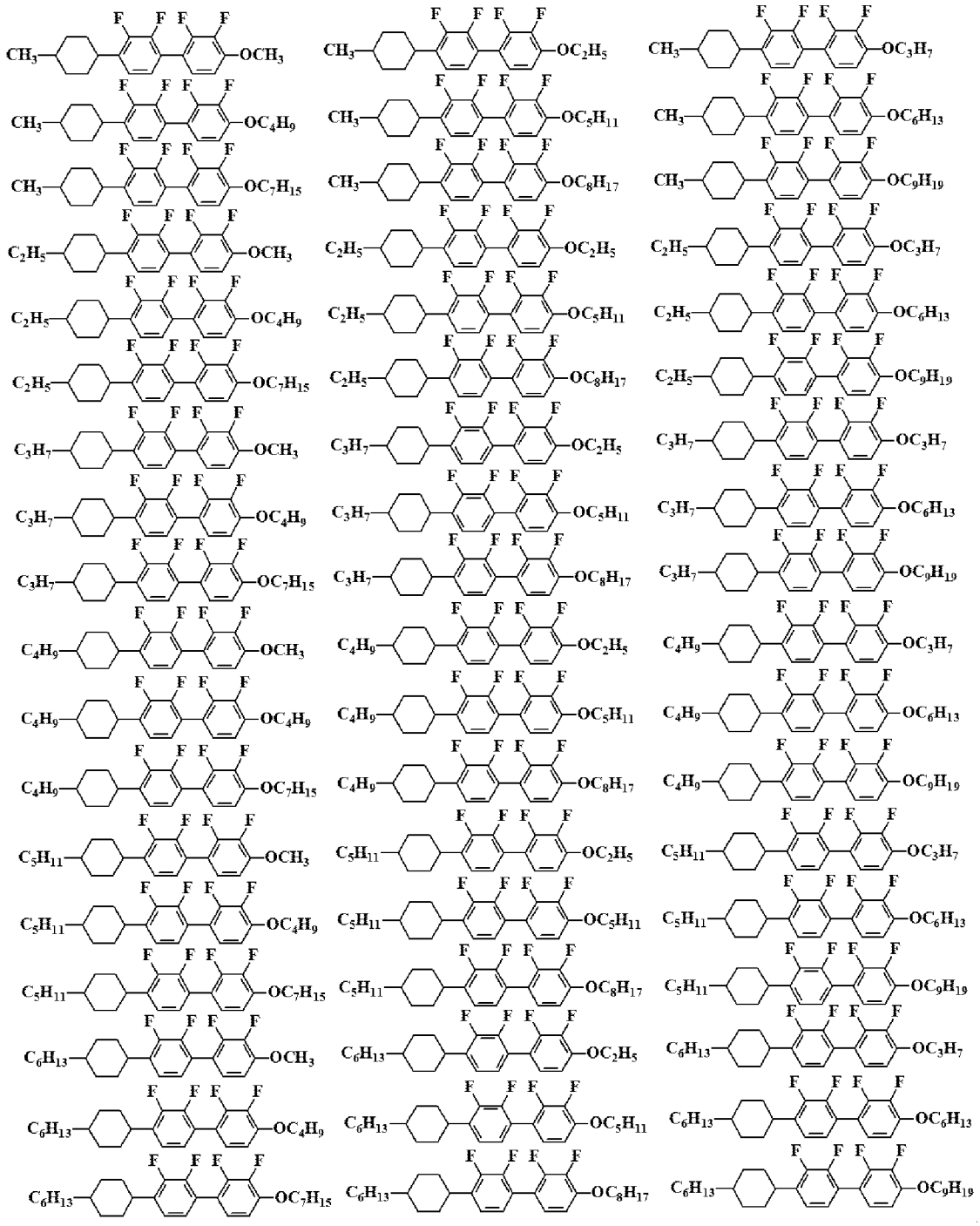


[0031] [化12]



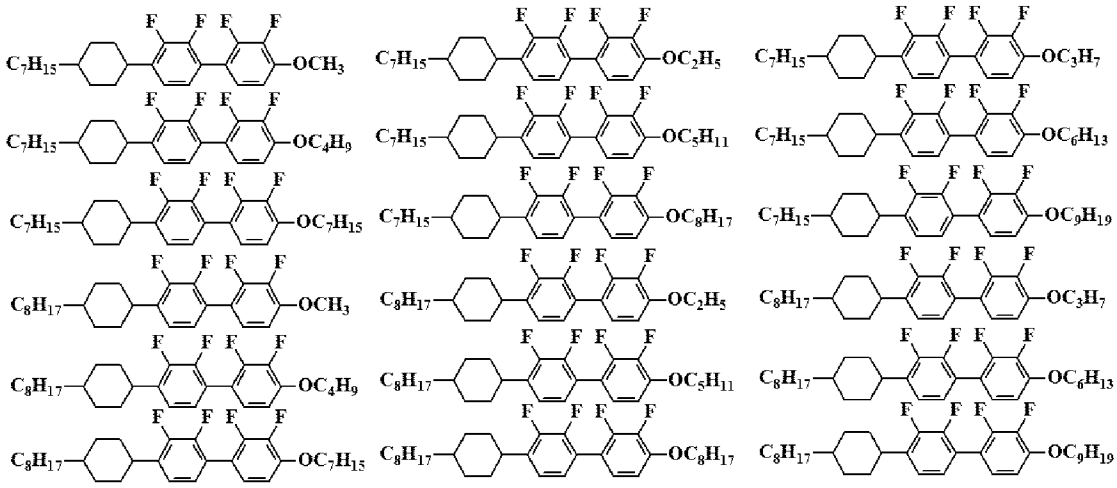
[0032]

[化13]



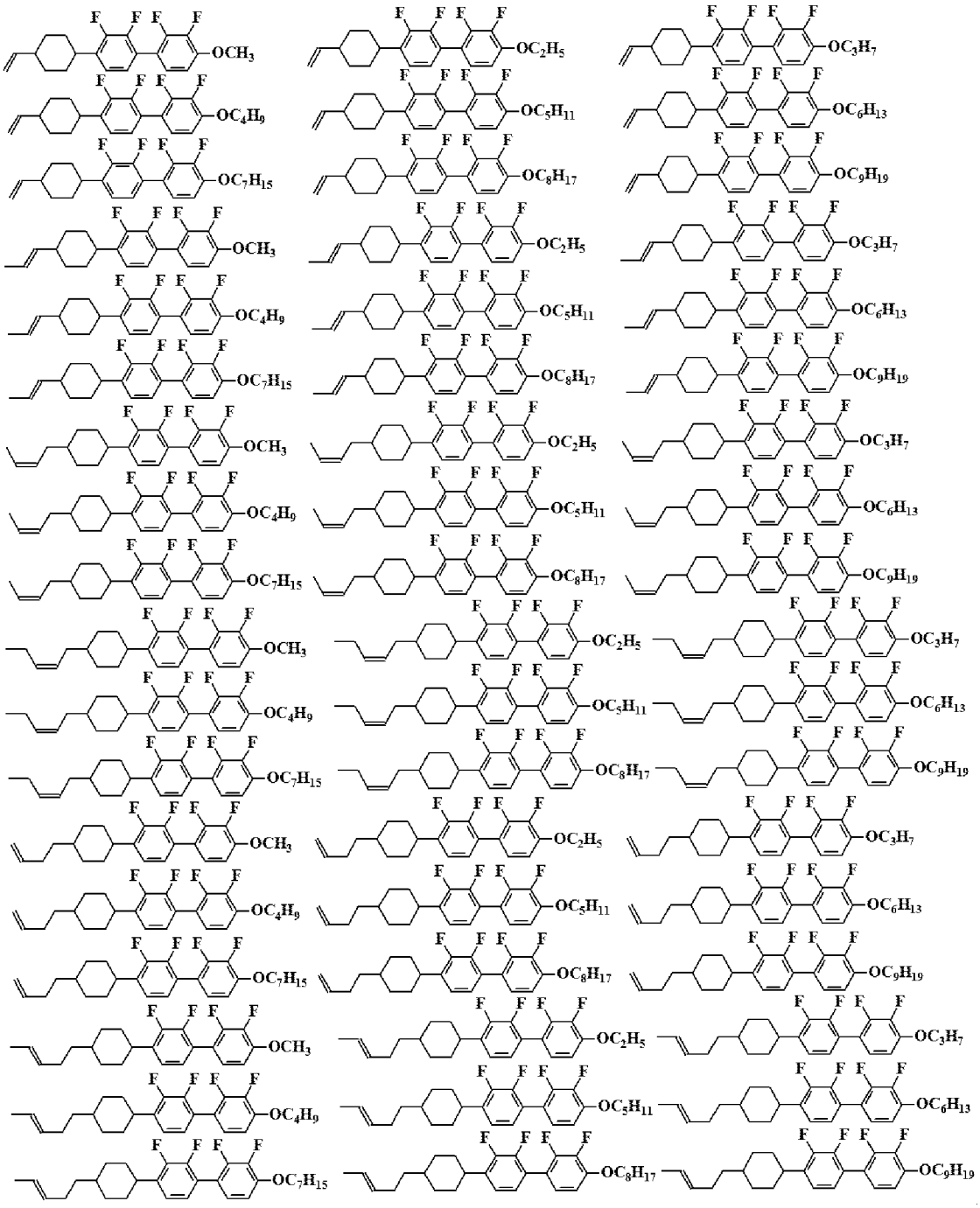
[0033]

[化14]



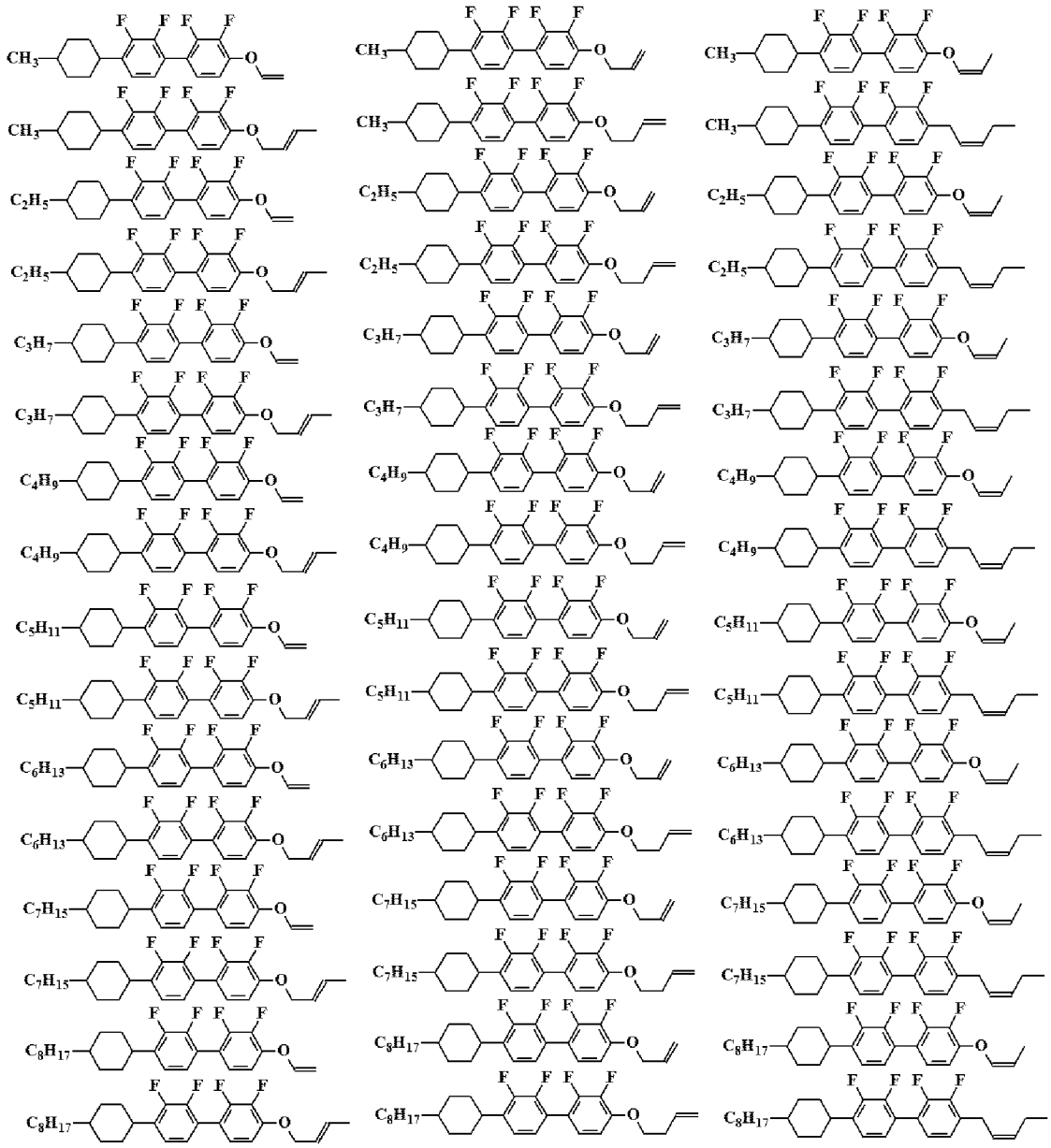
[0034]

[化15]



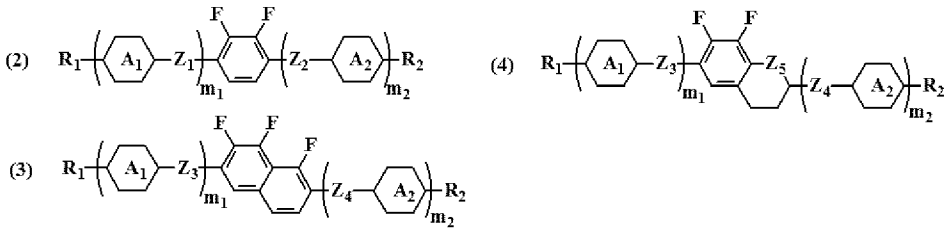
[0035]

[化16]



[0036] さらに、液晶素子中の液晶組成物に一般式（２）～（４）

[0037] [化17]

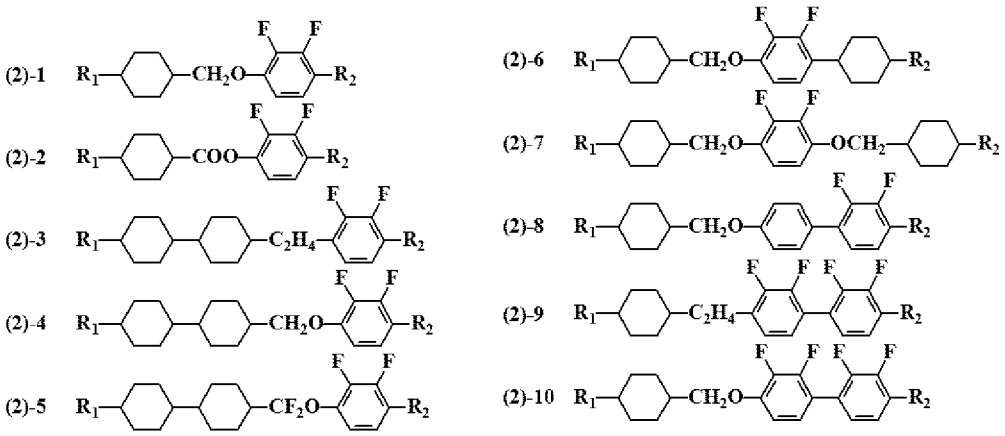


[0038] （式中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、環Ａ$_1$はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味であり

、環A_2はそれぞれ独立して環A_1と同じ意味であり、Z_1～Z_4はそれぞれ独立して単結合、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－CH_2CH_2－、－$(CH_2)_4$－、－ＣＯＯ－、－OCH_2－、－CH_2O－、－OCF_2－又は－CF_2O－を表し、Z_1及びZ_2の内少なくとも１つは単結合でなく、Z_5はＣＨ$_2$基または酸素原子を表し、m_1、m_2はそれぞれ独立して０～３を表し、m_1+m_2はそれぞれ独立して１、２又は３である。）で表される化合物を１種または２種以上含有することができる。

[0039] 一般式（２）の好ましい例は

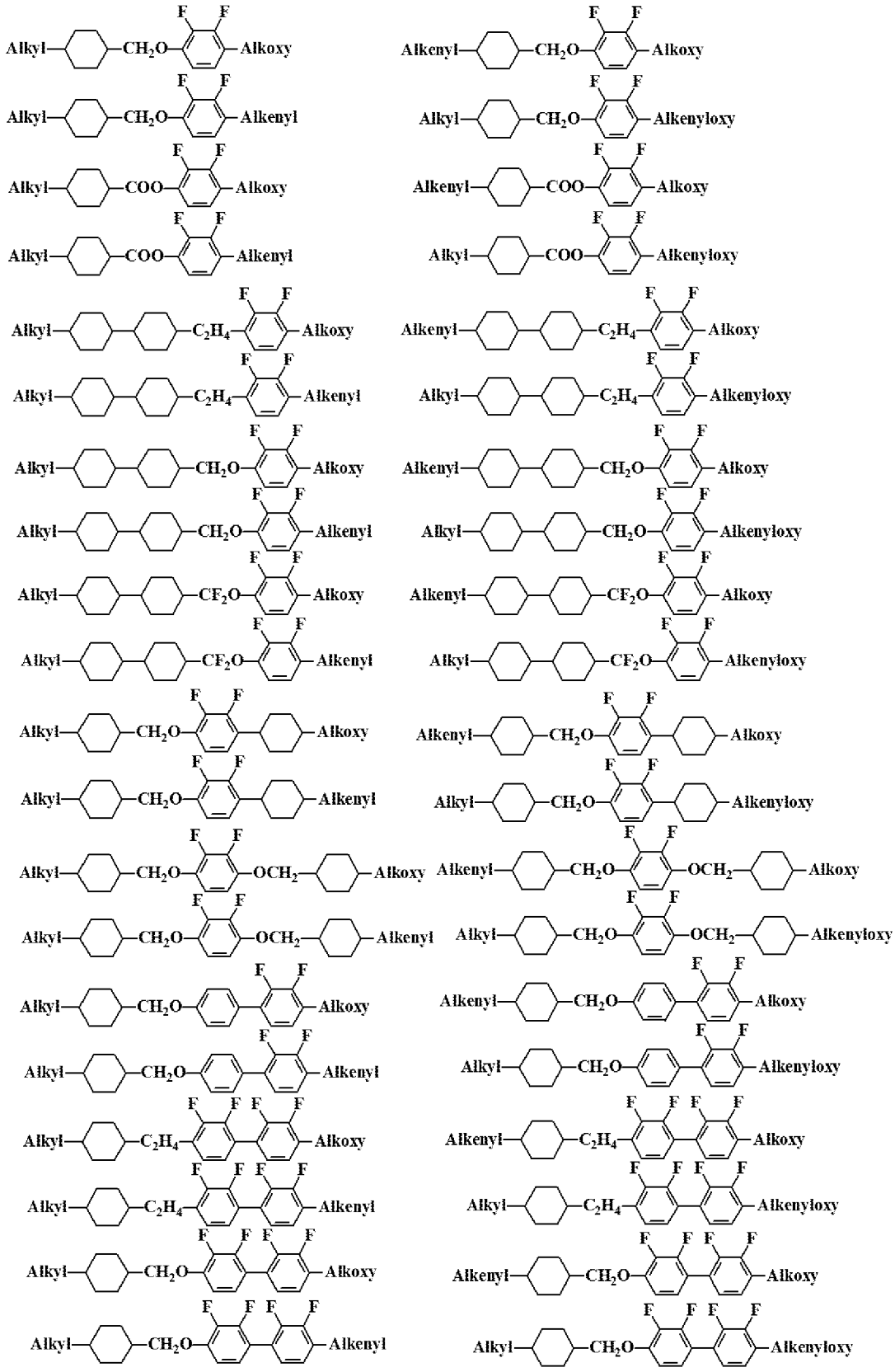
[0040] [化18]



[0041] で表される化合物であり、さらに好ましくは

[0042]

[化19]

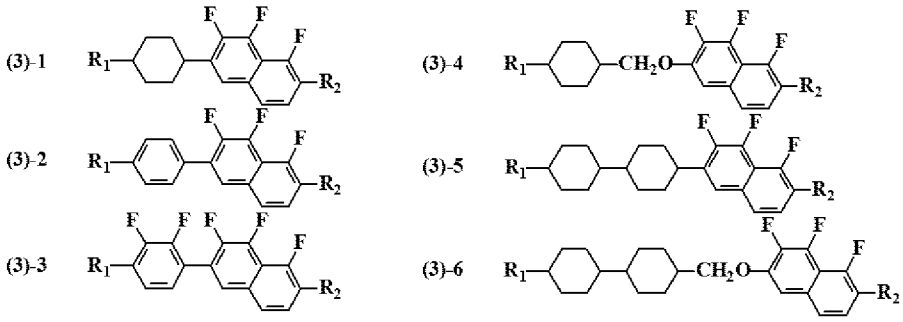


[0043] （式中、Ａｌｋｙｌはそれぞれ独立して炭素数１～８のアルキル基を表し、

Ａｌｋｏｘｙはそれぞれ独立して炭素数１～８のアルコキシ基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニル基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌｏｘｙはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニルオキシ基を表す。）で表される化合物であり、

一般式（３）の好ましい例は

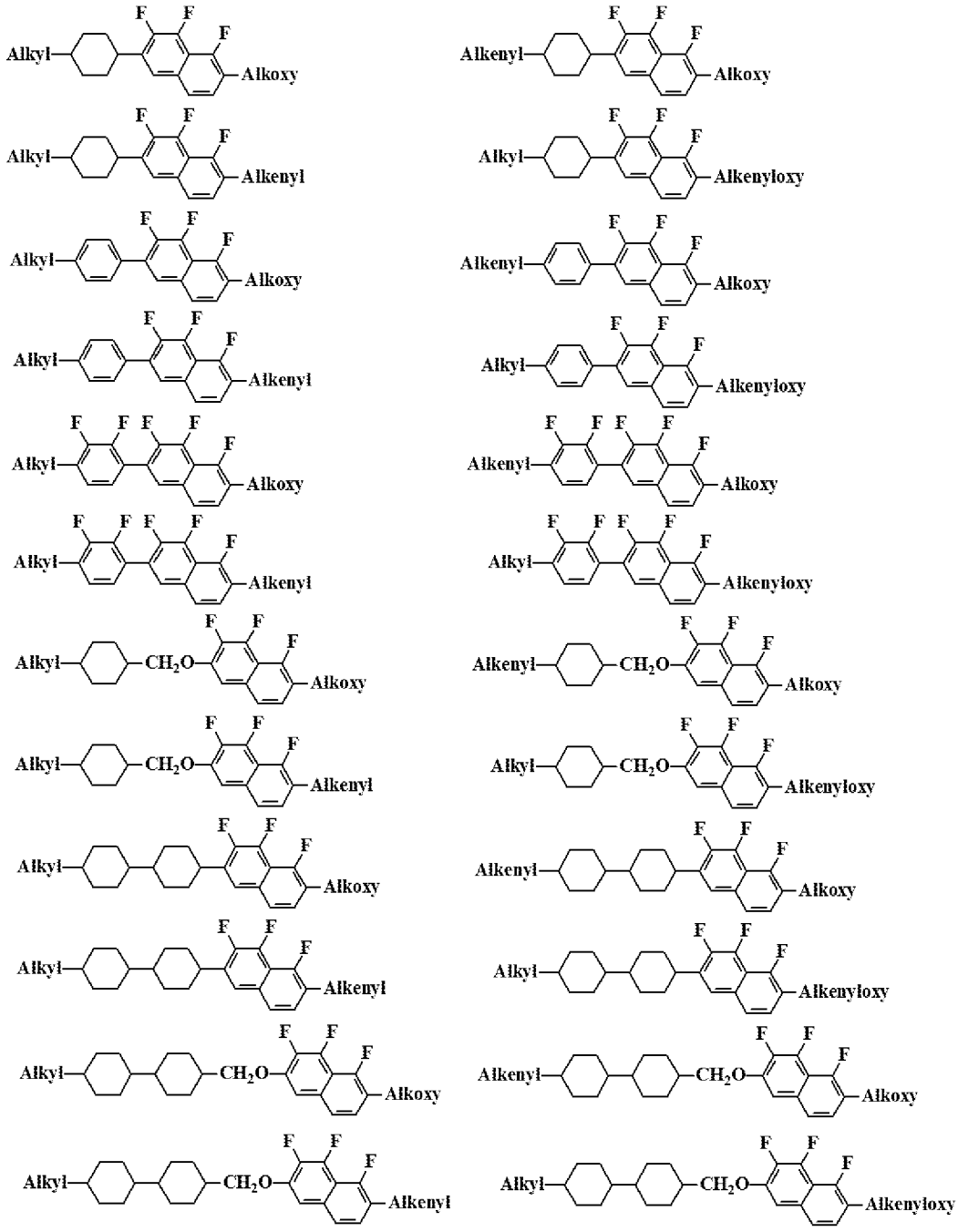
[0044] [化20]



[0045] で表される化合物であり、さらに好ましくは

[0046]

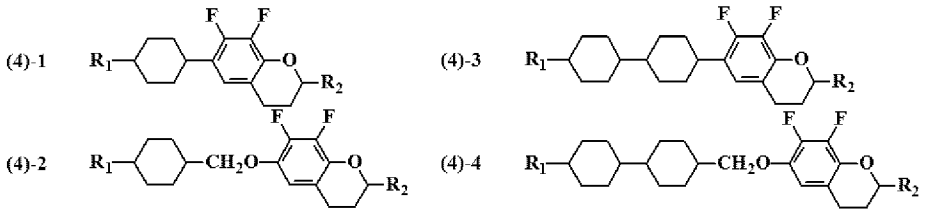
[化21]



[0047] （式中、Ａｌｋｙｌはそれぞれ独立して炭素数１～８のアルキル基を表し、Ａｌｋｏｘｙはそれぞれ独立して炭素数１～８のアルコキシ基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニル基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌｏｘｙはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニルオキシ基を表す。）で表される化合物であり、

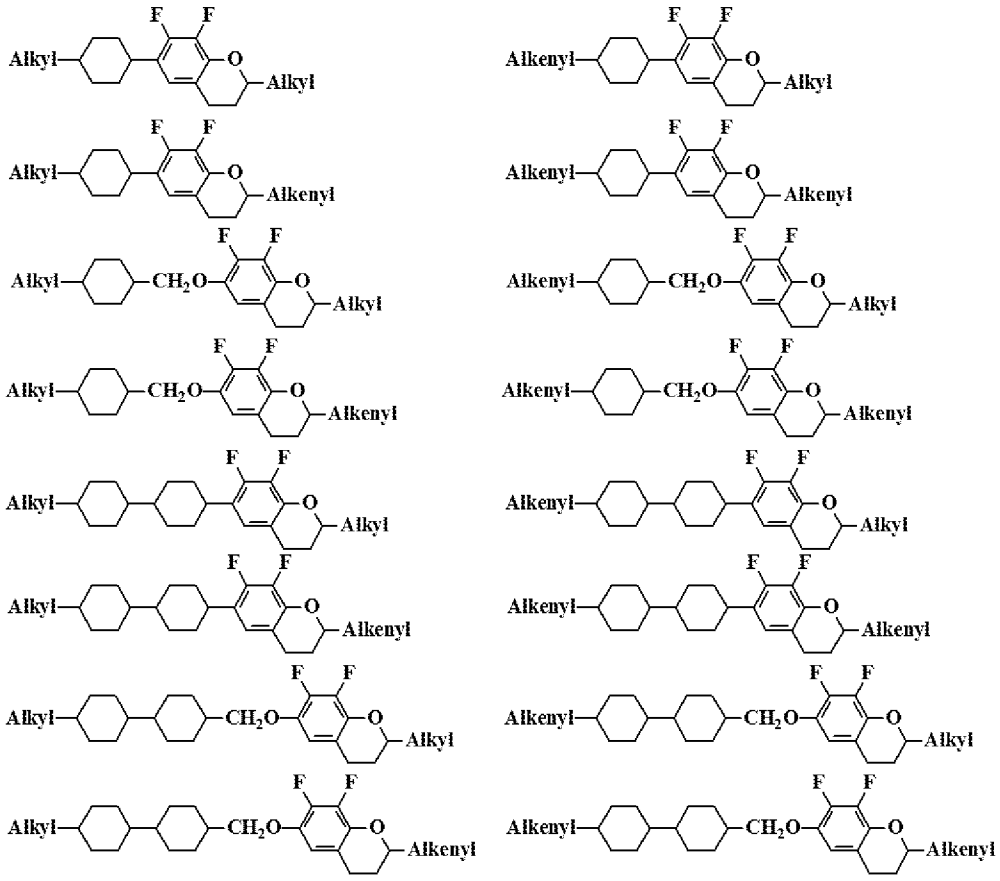
一般式（４）の好ましい例は

[0048] [化22]



[0049] で表される化合物であり、さらに好ましくは

[0050] [化23]

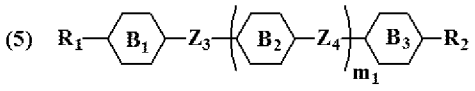


[0051] （式中、Ａｌｋｙｌはそれぞれ独立して炭素数１～８のアルキル基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニル基を表す。）で表される化合物である。

[0052] さらに、液晶素子中の液晶組成物に一般式（５）

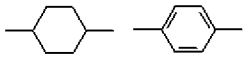
[0053]

[化24]



[0054] (式中、R_1、R_2、Z_3、Z_4、m_1はそれぞれ独立して上記請求項記載と同じ意味であり、環B_1～B_3はそれぞれ独立して

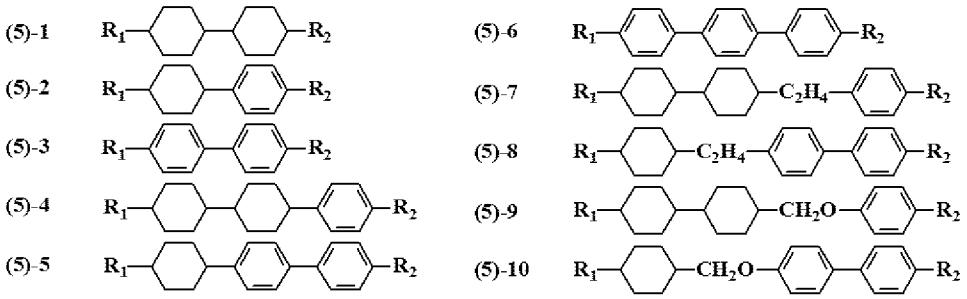
[0055] [化25]



[0056] のいずれかを表し、該環B_1～B_3中の１つまたは２つ以上のCH_2基はＯ原子で置換されていてもよく、該環B_1～B_3中の１つまたは２つ以上のＣＨ基はＮ原子で置換されていてもよい。）で表される化合物を１種または２種以上含有することができる。

[0057] 一般式（５）の好ましい例は

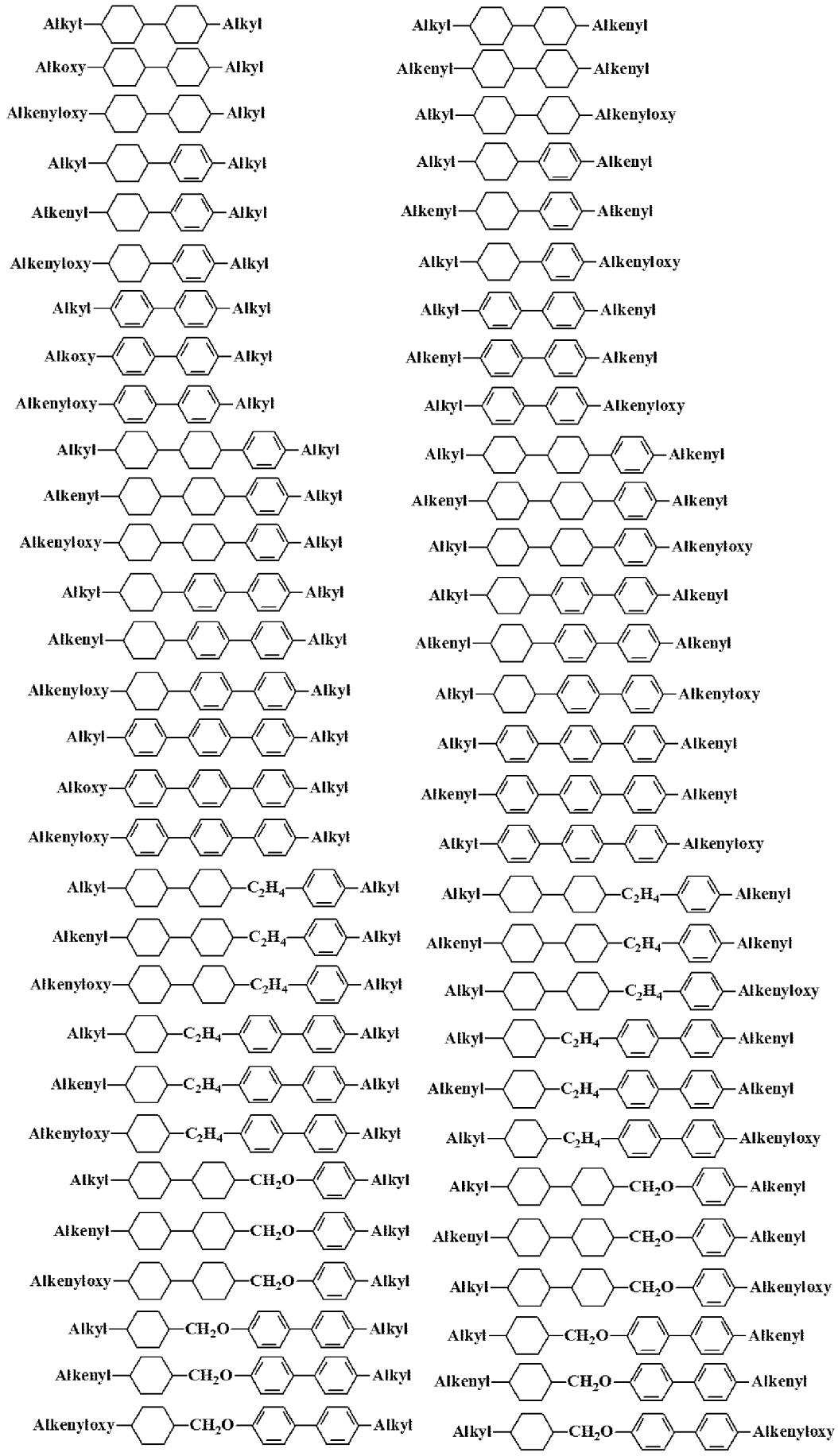
[0058] [化26]



[0059] で表される化合物であり、さらに好ましくは

[0060]

[化27]


Alkyl Alkyl
Alkoxy Alkyl
Alkenyloxy Alkyl
Alkyl Alkyl
Alkenyl Alkyl
Alkenyloxy Alkyl
Alkyl Alkyl
Alkoxy Alkyl
Alkenyloxy Alkyl
Alkyl Alkyl
Alkenyl Alkyl
Alkenyloxy Alkyl
Alkyl Alkyl
Alkenyl Alkyl
Alkenyloxy Alkyl
Alkyl Alkyl
Alkoxy Alkyl
Alkenyloxy Alkyl
Alkyl C2H4 Alkyl
Alkenyl C2H4 Alkyl
Alkenyloxy C2H4 Alkyl
Alkyl C2H4 Alkyl
Alkenyl C2H4 Alkyl
Alkenyloxy C2H4 Alkyl
Alkyl CH2O Alkyl
Alkenyl CH2O Alkyl
Alkenyloxy CH2O Alkyl
Alkyl CH2O Alkyl
Alkenyl CH2O Alkyl
Alkenyloxy CH2O Alkyl
Alkyl Alkenyl
Alkenyl Alkenyl
Alkyl Alkenyloxy
Alkyl Alkenyl
Alkenyl Alkenyl
Alkyl Alkenyloxy
Alkyl Alkenyl
Alkenyl Alkenyl
Alkyl Alkenyloxy
Alkyl Alkenyl
Alkenyl Alkenyl
Alkyl Alkenyloxy
Alkyl Alkenyl
Alkenyl Alkenyl
Alkyl Alkenyloxy
Alkyl C2H4 Alkenyl
Alkenyl C2H4 Alkenyl
Alkyl C2H4 Alkenyloxy
Alkyl C2H4 Alkenyl
Alkenyl C2H4 Alkenyl
Alkyl C2H4 Alkenyloxy
Alkyl CH2O Alkenyl
Alkenyl CH2O Alkenyl
Alkyl CH2O Alkenyloxy
Alkyl CH2O Alkenyl
Alkenyl CH2O Alkenyl
Alkyl CH2O Alkenyloxy

[0061] （式中、Ａｌｋｙｌはそれぞれ独立して炭素数１～８のアルキル基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニル基を表し、Ａｌｋｅｎｙｌｏｘｙはそれぞれ独立して炭素数２～９のアルケニルオキシ基を表す。）で表される化合物である。

[0062] 液晶素子中の重合性化合物は、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体又はシクロヘキサン誘導体を分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基、直鎖のアルコキシ基又は置換ベンゾイルオキシ基がその側鎖として放射状に置換した構造である円盤状液晶化合物を少なくとも１種以上含有することができる。

[0063] 具体的には重合性化合物が一般式（６）

[0064] [化28]

(6) $\left(P_1\text{—}Sp_1\text{–}Q_1\right)_{n_1}MG\left(R_3\right)_{n_2}$

[0065] で表される重合性化合物であることができる。（式中、P_1は重合性官能基を表し、Sp_1は炭素原子数０～２０のスペーサー基を表し、Q_1は単結合、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＮＨＣＯＯ－、－ＯＣＯＮＨ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－、－ＯＯＣＯ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－又は－Ｃ≡Ｃ－を表し、n_1、n_2は１、２又は３を表し、ＭＧはメソゲン基又はメソゲン性支持基を表し、R_3は、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数１～２５のアルキル基を表し、該アルキル基中の１つまたは２つ以上のCH_2基は、Ｏ原子が直接隣接しないように、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－、－ＳＣＯ－、－ＣＯＳ－又は－Ｃ≡Ｃ－より置き換えられていても良く、あるいはR_3はP_2－Sp_2－Q_2を表し、P_2、Sp_2、Q_2はそれぞれ独立してP_1、Sp_1、Q_1と同じ意味を表す。）

一般式（６）はまた、（６）－１、（６）－２で表わされる重合性化合物であることもできる。

[0066] [化29]

(6)-1 $(P_1-Sp_1-Q_1)_{n_3}MG(Q_2-Sp_2-P_2)_{n_4}$

(6)-2 $(P_1-Q_1)_{n_3}MG(Q_2-P_2)_{n_4}$

[0067] 一般式（６）におけるＭＧは

[0068] [化30]

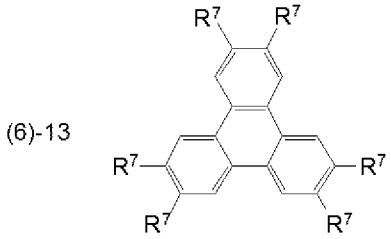
$-C_1-Y_1(C_2-Y_2)_{n_5}C_3-$

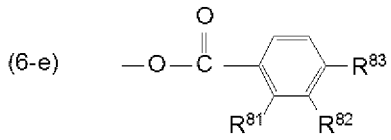
[0069] （式中、C_1～C_3はそれぞれ独立して1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビシクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基又はフルオレン2,7-ジイル基を表し、

該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は置換基として１個以上のＦ、ＣＩ、CF_3、OCF_3、シアノ基、炭素原子数１～８のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルカノイルオキシ基、炭素原子数２～８のアルケニル基、アルケニルオキシ基、アルケノイル基又はアルケノイルオキシ基を有していても良く、Y_1及びY_2はそれぞれ独立して－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－CH_2CH_2－、－OCH_2－、－CH_2O－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－ＣＨ＝ＣＨＣＯＯ－、－ＯＣＯＣＨ＝ＣＨ－、－CH_2CH_2COO－、－CH_2CH_2OCO－、－$COOCH_2CH_2$－、－$OCOCH_2CH_2$－、－ＣＯＮＨ－

、－ＮＨＣＯ－又は単結合を表し、n_5は０、１又は２を表す。）で表されるかまたは、一般式（６）－１３で表される

[0070] [化31]



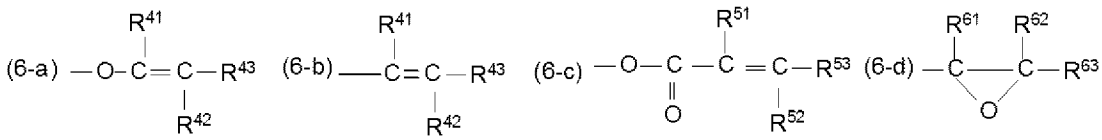


[0071] 円盤状液晶化合物であることができる。（式中、R^7はそれぞれ独立してP^1－Sp^1－Q^1又は式（６－ｅ）の置換基を表し、R^{81}及びR^{82}はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又はメチル基を表し、R^{83}は炭素原子数１～２０アルコキシ基を表し、該アルコキシ基中の少なくとも１つの水素原子は請求項１８に記載の式（６－ａ）～（６－ｄ）で表される置換基を有する。）

また、一般式（６）におけるSp_1及びSp_2はそれぞれ独立してアルキレン基を表し、該アルキレン基は１つ以上のハロゲン原子又はＣＮにより置換されていても良く、この基中に存在する１つ又は２つ以上のCH_2基はＯ原子が直接隣接しないように－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－、－ＳＣＯ－、－ＣＯＳ－又は－Ｃ≡Ｃ－により置き換えられていてもよい。

[0072] また、一般式（６）におけるP_1及びP_2がそれぞれ独立して

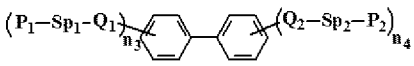
[0073] [化32]

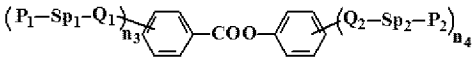


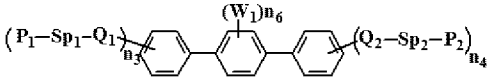
[0074] のいずれかであってもよい。（式中、R^{41}～R^{43}、R^{51}～R^{53}、R^{61}～R^{63}はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表す。）

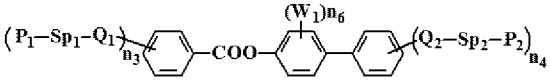
一般式（６）の好ましい例は、

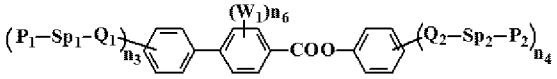
[0075] [化33]

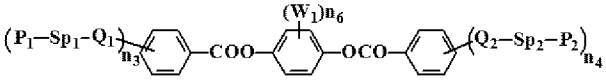
(6)-3 

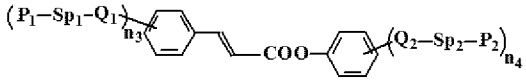
(6)-4 

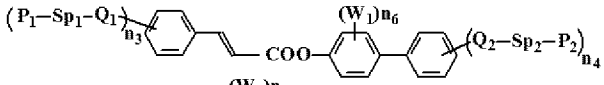
(6)-5 

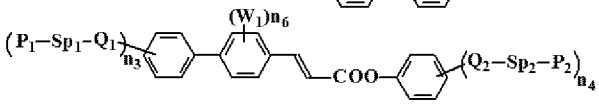
(6)-6 

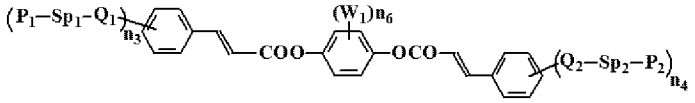
(6)-7 

(6)-8 

(6)-9 

(6)-10 

(6)-11 

(6)-12 

[0076] （式中、W_1はそれぞれ独立してF、CF_3、OCF_3、CH_3、OCH_3、炭素原子数２～５のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、$COOW_2$、$OCOW_2$又は$OCOOW_2$を表し、ここでW_2は炭素原子数１～１０の直鎖又は分岐鎖アルキル基又は炭素原子数２～５のアルケニル基を表し、n_6は０、１、２、３、４を表す。）であるかまたは、

一般式（６）におけるSp_1、Sp_2、Q_1、Q_2のうち少なくとも１つが単結合であるかまたは、n_3+n_4が３～６である重合性化合物。

[0077] より好ましくは、一般式（６）におけるP_1及びP_2が請求項１７に記載の式（６－ｂ）であるかまたは、一般式（６）－５～８または、（６）－１０～１２におけるW_1がF、CF_3、OCF_3、CH_3又はOCH_3で有り、ｎ６が１以上であるかまたは、一般式（６）－５～１２で表される化合物群から選ばれる重合性化合物。

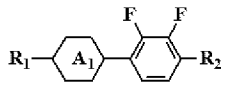
[0078] 液晶素子中の液晶組成物は開始剤を含むことも実質的に含まないこともできるが好ましくは開始剤を実質的に含まない。

[0079] また、液晶素子中の液晶組成物は好ましくは０．１～１０．０重量％の重合性化合物を含有し、より好ましくは０．１～２．０重量％の重合性化合物を含有する。

[0080] 今回我々は残存モノマー量の正確な定量を行うべく開発した、新しい分析方法を使用した。分析対象のセルの片側の基盤を剥離し、基盤の内側表面に付着している液晶を不活性ガスを吹き付けて集め、試料とする。試料に溶媒を添加し、フィルターにより濾過した後高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）装置を使用して残存モノマーを定量し、残存モノマー比率を算出する。これにより、従来０．３％程度以下の検出が不可能であったものが精度良く検出が可能になった。

[0081] その他の化合物として、一般式（７）で表される化合物をさらに含有することができる。

[0082] [化34]

(7) 

[0083] （式中、R_1、R_2、環A_1はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味である。）で表される化合物を１種または２種以上含有することができる。これら化合物の液晶組成物中の好ましい含有量の上限値は５％であり、４％であり、３％であり、２％であり、１％であり、好ましくは実質的に含有しないことである。実質的に含有しないとは意図的に含有させていないという意味である。

実施例

[0084] 以下、例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。また、「％」は「質量％」を意味する。

[0085] T_{N-I}：ネマチック相-等方性液体相転移温度（℃）を液晶相上限温度とする

T_{-N}：固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度（℃）を液晶相下限温度とする。

[0086] Δε：２５℃における誘電率異方性

Δｎ：２５℃における屈折率異方性

η：２０℃における粘性

Ｖ０：２０℃におけるしきい値電圧

γ１：２０℃における回転粘性係数

以上の物性値はモノマー添加前の液晶混合物の値。

[0087] ＶＨＲ（重合処理後）：重合処理後の２５℃における電圧保持率（％）

ＶＨＲ（重合処理後、加熱１５０℃,１ｈｒ）：重合処理後、１５０℃のオーブンに１時間放置した後、自然冷却後の２５℃における電圧保持率（％）

ＶＨＲ（重合処理後、サンテスト,３０ｍｉｎ）：重合処理後、サンテストに３０分放置した後の２５℃における電圧保持率（％）

ＩＤ（重合処理後）：重合処理後の２５℃におけるイオン密度

ＩＤ（重合処理後、加熱１５０℃，１ｈｒ）：重合処理後、１５０℃のオーブンに１時間放置した後、自然冷却後の２５℃におけるイオン密度

ＩＤ（重合処理後、サンテスト,３０ｍｉｎ）：重合処理後、サンテストに３０分放置した後の２５℃におけるイオン密度

（なお、電圧保持率の測定条件は、印加電圧５Ｖ、フレーム時間１６．５ｍｓｅｃ、パルス幅６２μｓｅｃである。イオン密度の測定条件は印加電圧２０Ｖ、０．０５Ｈｚ三角波、Ｒ　Ｓｅｎｓｅ５×10^{6}Ω、ゲイン１００である。サンテストは株式会社東洋精機ＳＵＮＴＥＳＴ　ＣＰＳ＋を使用。いずれも液晶組成物を注入したＶＡモードセル（セル厚３．５μｍ、配向膜ＲＮ－１５１７）に紫外線を６００秒間照射（３．０Ｊ／cm^{2}）し、重合処理を行ったものを使用した。）

[0088] 化合物の記載に下記の略号を使用する。

[0089]

ｎ－	C_nH_{2n+1}－
－２－	－CH_2CH_2－

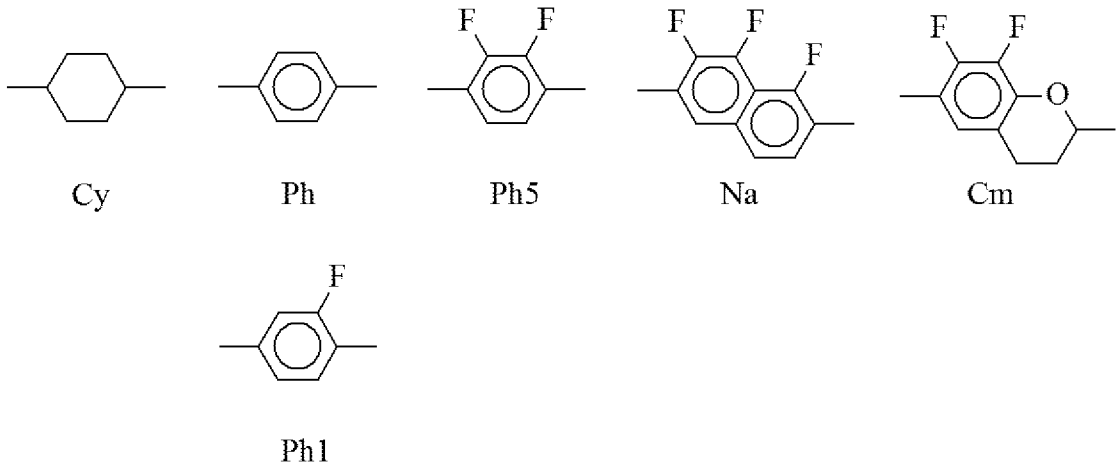
－１Ｏ－	－ＣＨ$_2$Ｏ－
－Ｏ１－	－ＯＣＨ$_2$－
－Ｏｎ－	－ＯＣ$_n$Ｈ$_{2n+1}$
ｎｄｍ－	Ｃ$_n$Ｈ$_{2n+1}$－ＣＨ＝ＣＨ－（ＣＨ$_2$）$_{m-1}$－

母体２０－１１３は下記の化合物を混合したものを使用した。

[0090] [表1]

3-Cy-Ph-O2	20%
3-Cy-Ph-O4	20%
0d1-Cy-Cy-Ph-1	30%
0d3-Cy-Cy-Ph-1	30%
T_{N-I}	103.1
Δn	0.0984
Δε	0.04

[0091] [化35]



[0092] 本発明の液晶素子である実施例１と比較例１の液晶組成と素子の物性値を表２に示す。重合性化合物（Ｐｈ－３Ｈ）は液晶組成物９８％に対し２％添加した。重合開始剤（Ｉｒｇ６５１）は重合性化合物に対し２％添加した。

[0093]

[表2]

	実施例1	比較例1
3-Cy-Ph5-O4		8%
5-Cy-Ph5-O2		16%
5-Cy-Ph5-O4		8%
3-Cy-Cy-Ph5-O2	14%	12%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	14%	12%
5-Cy-Cy-Ph5-O2	14%	12%
3-Cy-Cy-Ph5-1		3%
0d1-Cy-Cy-3	18%	
0d1-Cy-Cy-5	20%	10%
1d1-Cy-Cy-3		10%
3-Cy-Cy-5		5%
3-Cy-Ph-5	6%	
4-Cy-1O-Na-O3	7%	
5-Cy-1O-Na-O3	7%	
0d1-Cy-Cy-Ph-1		4%
T_{N-I}	83.4	83.7
Δn	0.0816	0.0824
Δε	-4.1	-4.2
V0	1.98	1.99
γ1	108	178
残存モノマー比率	2.8%	11.9%
VHR(重合処理後)	94.6%	92.8%
ID(重合処理後)	98	178

[0094] 実施例１は、液晶テレビに求められる物性値を満たしており、なおかつ、ＶＨＲ（重合処理後）、ＩＤ（重合処理後）の値が良好であった。一方、比較例１の液晶組成物はγ１が大きく、応答時間が長くなると考えられる。重合処理後の残存モノマー比率も大きく、ＶＨＲ（重合処理後）、ＩＤ（重合処理後）の値が実施例１に比べ劣っている。以上のことから、本発明の液晶素子である実施例１は液晶テレビに求められる諸特性を満たしつつ、残存モノマー比率が十分小さく、信頼性に優れており、長寿命のアクティブマトリクス型液晶表示素子として非常に有用であることがわかる。

[0095] さらに、実施例２と比較例２の液晶組成と素子の物性値を表３に示す。重合性化合物（Ｐｈ－３Ｈ）は液晶組成物９８％に対し２％添加した。重合開始剤（Ｉｒｇ６５１）は重合性化合物に対し２％添加した。

[0096] [表3]

	実施例2	比較例2
3-Cy-Ph5-O4		5%
5-Cy-Ph5-O2		12%
5-Cy-Ph5-O4		12%
3-Cy-Cy-Ph5-O2	14%	7%
4-Cy-Cy-Ph5-O2	7%	
5-Cy-Cy-Ph5-O2	14%	7%
2-Cy-Ph-Ph5-O2	12%	12%
3-Cy-Ph-Ph5-O2	12%	12%
0d1-Cy-Cy-3	8%	
0d1-Cy-Cy-5	20%	8%
5-Cy-1O-Na-O3		5%
0d1-Cy-Cy-Ph-1		12%
3-Ph-Ph1-Ph-0d3	5%	
3-Ph-Ph-Ph-O1	8%	8%
T_{N-I}	89.4	89.8
Δn	0.1211	0.1207
Δε	-4.3	-4.6
V0	2.02	2.01
γ1	163	216
残存モノマー比率	3.1%	12.1%
VHR(重合処理後)	94.9%	93.1%
ID(重合処理後)	102	183

[0097] 実施例２は、液晶テレビに求められる物性値を満たしており、なおかつ、ＶＨＲ（重合処理後）、ＩＤ（重合処理後）の値が良好であった。一方、比較例１の液晶組成物はγ１が大きく、応答時間が長くなると考えられる。重合処理後の残存モノマー比率も大きく、ＶＨＲ（重合処理後）、ＩＤ（重合処理後）の値が実施例２に比べ劣っている。以上のことから、本発明の液晶素子である実施例２は液晶テレビに求められる諸特性を満たしつつ、残存モノマー比率が十分小さく、信頼性に優れており、長寿命のアクティブマトリクス型液晶表示素子として非常に有用であることがわかる。

[0098] さらに、液晶組成と残存モノマー比率、ＶＨＲ、ＩＤの関係を確認するため、液晶母体２０－１１３と液晶性化合物の添加量を変化させた実験を行った結果を表３、表４、図１、図２、図３に示す。

[0099]

[表4]

液晶組成物と残存モノマー・VHR、IDの関係

	組成比/%									
母体	94	90	85	75	65	94	90	85	75	65
5-Cy-Ph5-O2	1	5	10	20	30					
3-Ph-Ph5-O2						1	5	10	20	30
3-Cy-Cy-Ph-O2										
3-Cy-Ph-Ph5-O2										
LAI-003(モノマー)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
残存モノマー比率	0.2%	0.4%	7.8%	11.8%	12.3%	0.3%	0.6%	8.1%	12.2%	12.2%
VHR(重合処理後)	94.3%	94.4%	93.1%	92.7%	92.6%	94.3%	94.3%	92.9%	92.6%	92.3%
VHR(重合処理後、加熱150℃,1hr)	94.5%	94.5%	93.2%	92.9%	92.7%	94.4%	94.3%	93.0%	92.7%	92.6%
VHR(重合処理後、サンテスト,30min)	94.6%	94.4%	93.5%	93.2%	93.1%	94.6%	94.6%	93.3%	93.0%	93.2%
ID(重合処理後)	132	138	167	178	185	145	142	172	183	205
ID(重合処理後、加熱150℃,1hr)	128	133	174	182	197	137	139	181	194	198
ID(重合処理後、サンテスト,30min)	141	135	168	176	178	143	145	182	189	195

母体は20-113、重合開始剤はIrg.651をモノマーに対して2%添加、UV:600sec(3.0J/cm^2)

[0100] [表5]

液晶組成物と残存モノマー・VHR、IDの関係

	組成比/%									
母体	94	90	85	75	65	94	90	85	75	65
5-Cy-Ph5-O2										
3-Ph-Ph5-O2										
3-Cy-Cy-Ph-O2	1	5	10	20	30					
3-Cy-Ph-Ph5-O2						1	5	10	20	30
LAI-003(モノマー)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
残存モノマー比率	0.1%	0.2%	1.6%	3.1%	3.7%	0.0%	0.2%	1.7%	3.0%	3.4%
VHR(重合処理後)	94.5%	94.4%	94.6%	94.3%	94.4%	94.6%	94.5%	94.3%	94.4%	94.5%
VHR(重合処理後、加熱150℃,1hr)	94.6%	94.6%	94.5%	94.7%	94.5%	94.7%	94.6%	94.6%	94.7%	94.6%
VHR(重合処理後、サンテスト,30min)	94.6%	94.7%	94.3%	94.5%	94.6%	94.6%	94.6%	94.4%	94.5%	94.5%
ID(重合処理後)	107	111	108	102	118	122	120	126	123	125
ID(重合処理後、加熱150℃,1hr)	110	115	109	118	115	126	124	123	127	127
ID(重合処理後、サンテスト,30min)	109	106	112	111	113	127	125	130	132	128

母体は20-113、重合開始剤はIrg.651をモノマーに対して2%添加、UV:600sec(3.0J/cm^2)

[0101] 表２に示す通り、式(1)に該当する液晶性化合物5-Cy-Ph5-O2や3-Ph-Ph5-O2の添加量が５％までは残存モノマー比率が十分小さい値を示しているが、１０％以上では残存モノマー比率が大きくなる。また、表示特性や信頼性にかかわる、VHR(重合処理後)が低くなり、ID(重合処理後)も大きくなっている。しかし、表３に示す通り、式(2)に該当する液晶性化合物3-Cy-Cy-Ph-O2や3-Cy-Ph-Ph5-O2は添加量が増加しても、残存モノマー比率は十分小さく、表示特性や信頼性にかかわる、VHR(重合処理後)やID(重合処理後)も良好である。

請求の範囲

[請求項1] 透明電極と配向膜が形成された一対の基板間に液晶組成物を配置し、該液晶組成物が、

三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、その絶対値が１以上の液晶化合物、

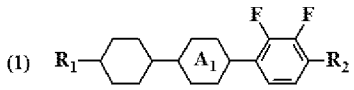
二、三又は四の環構造を有しΔεの絶対値が１以下である液晶化合物、

及び重合性化合物の重合物を含有し、

これに使用する液晶組成物中の三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、その絶対値が１以上の液晶化合物、二、三又は四の環構造を有しΔεの絶対値が１以下である液晶化合物及び重合前の重合性化合物の合計の含有量が液晶組成物及び重合前の重合性化合物の合計の含有量の９５％以上であり、

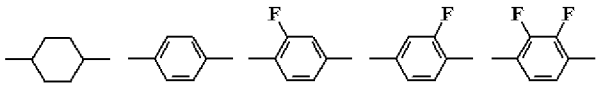
該三又は四の環構造を有し、Δεが負であって、絶対値が１以上の液晶化合物として一般式（１）

[化1]

(1) 

（式中、R_1およびR_2はそれぞれ独立して炭素数１～１５のアルキル基を表し、該アルキル基中の１つまたは２つ以上のCH_2基は、Ｏ原子が直接隣接しないように、－Ｏ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＯ－、－Ｃ≡Ｃ－、－CF_2O－、－OCF_2－で置換されてよく、該アルキル基中の１つまたは２つ以上のＨ原子は任意にハロゲン置換されていてもよく、環A_1は

[化2]

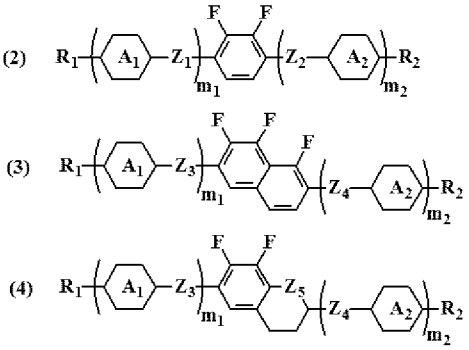


のいずれかを表し、該環A_1中の１つまたは２つ以上のCH_2基はＯ

原子で置換されていてもよく、該環A_1中の１つまたは２つ以上のＣＨ基はＮ原子で置換されていてもよく、また、該環A_1中の１つまたは２つ以上のＨ原子はＣｌ、CF_3またはOCF_3で置換されていてもよい。）で表される化合物を１種又は２種以上含有する液晶素子。

[請求項2] さらに、一般式（２）～（４）

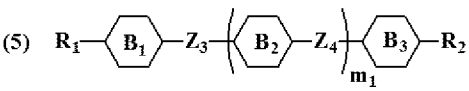
[化3]



（式中、R_1、R_2及び環A_1はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味であり、環A_2はそれぞれ独立して環A_1と同じ意味であり、Z_1～Z_4はそれぞれ独立して単結合、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－CH_2CH_2－、－$(CH_2)_4$－、－ＣＯＯ－、－OCH_2－、－CH_2O－、－OCF_2－又は－CF_2O－を表し、Z_1及びZ_2の内少なくとも１つは単結合でなく、Z_5はＣＨ$_2$基またはＯ原子を表し、m_1及びm_2はそれぞれ独立して０～３を表し、m_1+m_2はそれぞれ独立して１、２又は３である。）で表される化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１記載の液晶素子。

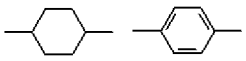
[請求項3] さらに、一般式（５）

[化4]



（式中、R_1、R_2、Z_3、Z_4、m_1はそれぞれ独立して上記請求項記載と同じ意味であり、環B_1～B_3はそれぞれ独立して

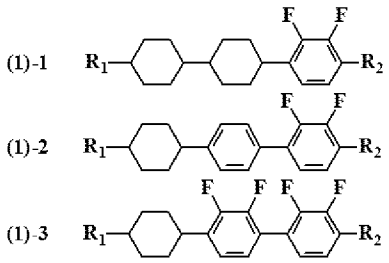
[化5]



のいずれかを表し、該環Ｂ$_1$～Ｂ$_3$中の１つまたは２つ以上のＣＨ$_2$基はＯ原子で置換されていてもよく、該環Ｂ$_1$～Ｂ$_3$中の１つまたは２つ以上のＣＨ基はＮ原子で置換されていてもよい。）で表される化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１及び２記載の液晶素子。

[請求項4] 一般式（１）が

[化6]

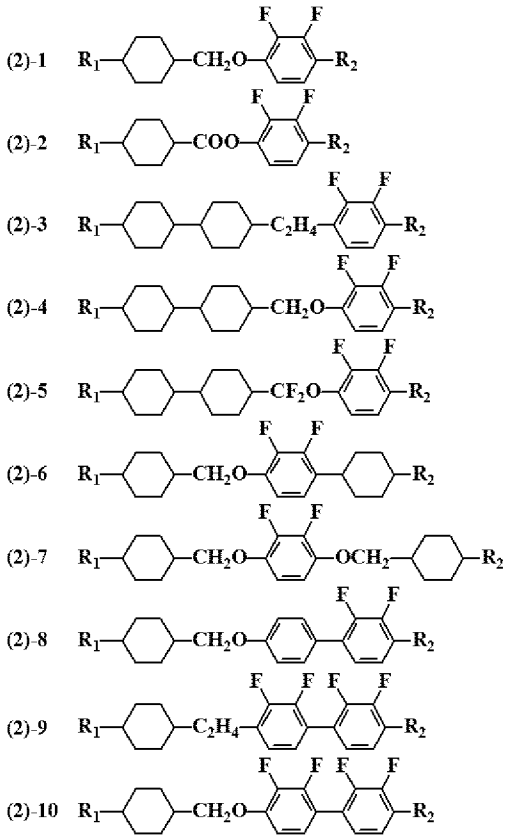


（式中、Ｒ$_1$及びＲ$_2$はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味である。）

で表される化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１～３いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項5] 一般式（２）が

[化7]

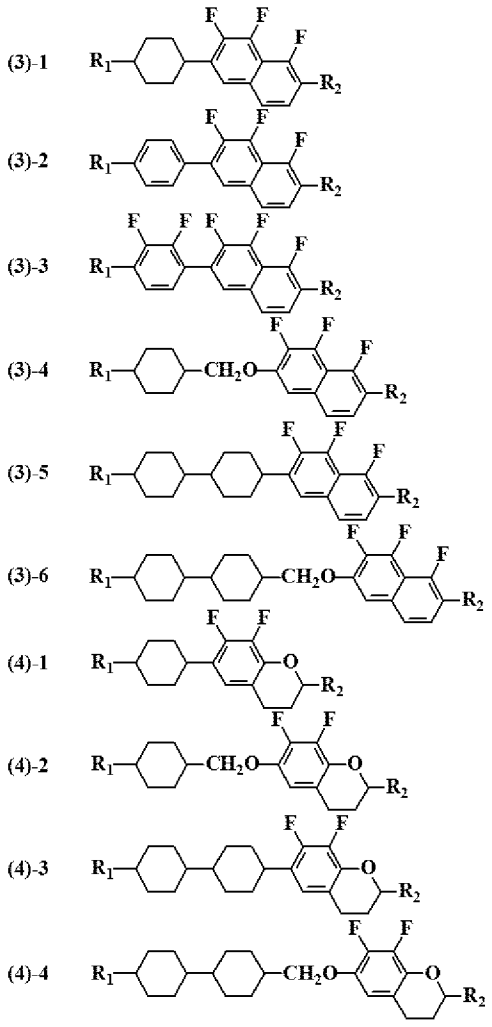


（式中、R_1及びR_2はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味である。）

で表される化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項２～４いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項6] 一般式（３）、（４）が

[化8]

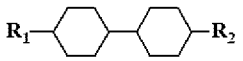


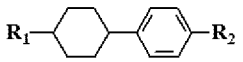
（式中、R_1及びR_2はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味である。）

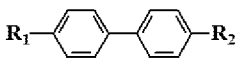
で表される化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項２～５いずれか１項に記載の液晶素子。

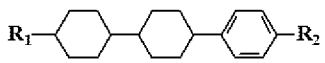
[請求項7] 式（５）が

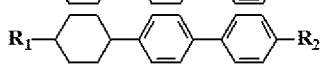
[化9]

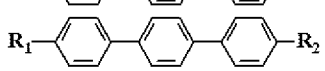
(5)-1 

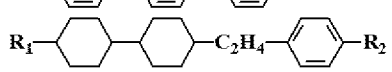
(5)-2 

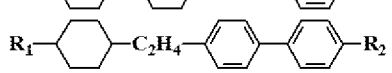
(5)-3 

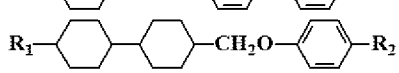
(5)-4 

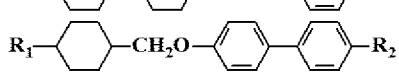
(5)-5 

(5)-6 

(5)-7 

(5)-8 

(5)-9 

(5)-10 

（式中、R_1及びR_2はそれぞれ独立して請求項１記載と同じ意味である。）

で表される化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項３～６いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項8] 一般式（１）におけるR_1がアルケニルであり及び又はR_2がアルコキシ基又はアルケニルオキシ基である化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１～７いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項9] 一般式（２）～（４）におけるR_1及びR_2の少なくとも一方がアルケニルである化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項２～８いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項10] 一般式（２）におけるZ_1及びZ_2の少なくとも一方が－ＯＣＨ$_2$－又は－ＣＨ$_2$Ｏ－である化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項２～９いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項11] 一般式（５）におけるR_1及び又はR_2がアルケニル又はアルケニルオキシ基である化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項３～１０いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項12] 一般式（５）におけるZ_3及びZ_4の一つが－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、$-CH_2CH_2-$、$-(CH_2)_4-$、－ＣＯＯ－、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-OCF_2-$又は$-CF_2O-$であり、残りが単結合である化合物を２種または３種以上含有する液晶組成物を使用した請求項３～１１いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項13] 請求項１に記載の重合性化合物が、ベンゼン誘導体、トリフェニレン誘導体、トルキセン誘導体、フタロシアニン誘導体又はシクロヘキサン誘導体を分子の中心の母核とし、直鎖のアルキル基、直鎖のアルコキシ基又は置換ベンゾイルオキシ基がその側鎖として放射状に置換した構造である円盤状液晶化合物を少なくとも１種以上含有することを特徴とする請求項１～１２いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項14] 請求項１に記載の重合性化合物が一般式（６）

[化10]

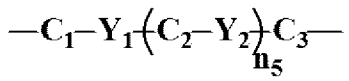
(6) $\left(P_1-Sp_1-Q_1\right)_{n_1}MG-\left(R_3\right)_{n_2}$

（式中、P_1は重合性官能基を表し、Sp_1は炭素原子数０～２０のスペーサー基を表し、Q_1は単結合、－Ｏ－、－ＮＨ－、－ＮＨＣＯＯ－、－ＯＣＯＮＨ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－、－ＯＯＣＯ－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－又は－Ｃ≡Ｃ－を表し、n_1及びn_2は１、２又は３を表し、ＭＧはメソゲン基又はメソゲン性支持基を表し、R_3は、ハロゲン原子、シアノ基又は炭素原子数１～２５のアルキル基を表し、該アルキル基中の１つまたは２つ以上のCH_2基は、Ｏ原子が直接隣接しないように、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－Ｎ（CH_3）－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＯＣＯＯ－、－ＳＣＯ－、－ＣＯＳ－又は－Ｃ≡Ｃ－より置き換えられていても良く、あるいはR_3は$P_2-Sp_2-Q_2$を表し、P_2、Sp_2及びQ_2はそれぞれ独立してP_1、Sp_1及びQ_1と同じ意味を表す。）

で表される重合性化合物であることを特徴とする請求項１～１３いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項15] 重合性化合物一般式（６）におけるＭＧが

[化11]



（式中、C_1～C_3はそれぞれ独立して1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビシクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-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、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基又はフルオレン2,7-ジイル基を表し、

該1,4-フェニレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン2,7-ジイル基及びフルオレン2,7-ジイル基は置換基として１個以上のＦ、ＣＩ、CF_3、OCF_3、シアノ基、炭素原子数１～８のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルカノイルオキシ基、炭素原子数２～８のアルケニル基、アルケニルオキシ基、アルケノイル基又はアルケノイルオキシ基を有していても良く、Y_1及びY_2はそれぞれ独立して－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－CH_2 CH_2－、－OCH_2－、－CH_2O－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－、－ＣＨ＝ＣＨＣＯＯ－、－ＯＣＯＣＨ＝ＣＨ－、－CH_2CH_2COO－、－CH_2CH_2OCO－、－$COOCH_2CH_2$－、－$OCOCH_2$

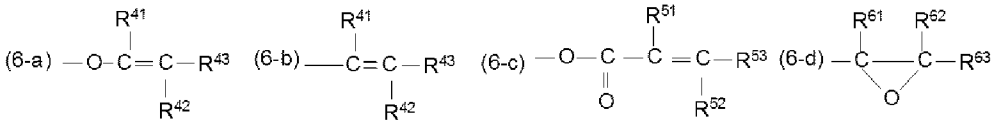
CH_2－、－CONH－、－NHCO－又は単結合を表し、n_5は０、１又は２を表す。）

で表される重合性化合物であることを特徴とする請求項１４に記載の液晶素子。

[請求項16] 重合性化合物一般式（６）におけるSp_1及びSp_2がそれぞれ独立してアルキレン基を表し、該アルキレン基は１つ以上のハロゲン原子又はCNにより置換されていても良く、この基中に存在する１つ又は２つ以上のCH_2基は０原子が直接隣接しないように－O－、－S－、－NH－、－N（CH_3）－、－CO－、－COO－、－OCO－、－OCOO－、－SCO－、－COS－又は－C≡C－により置き換えられていてもよい重合性化合物であることを特徴とする請求項１４又は１５に記載の液晶素子。

[請求項17] 重合性化合物一般式（６）におけるP_1及びP_2がそれぞれ独立して

[化12]



（式中、R^{41}～R^{43}、R^{51}～R^{53}、R^{61}～R^{63}はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表す。）

のいずれかであることを特徴とする請求項１４～１６いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項18] 重合性化合物一般式（６）が

[化13]

(6)-1 $(P_1-Sp_1-Q_1)_{n_3}MG(Q_2-Sp_2-P_2)_{n_4}$

(6)-2 $(P_1-Q_1)_{n_3}MG(Q_2-P_2)_{n_4}$

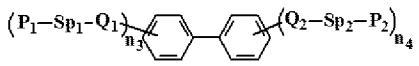
（式中、P_1、Sp_1、Q_1、n_3、n_4、MG、P_2、Sp_2及びQ_2は

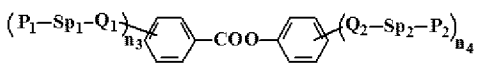
それぞれ独立して請求項１４記載と同じ意味である。）

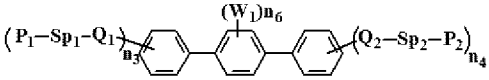
で表される重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１４～１７いずれか１項に記載の液晶素子。

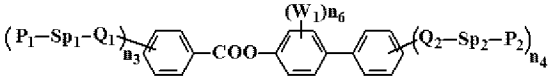
[請求項19] 重合性化合物一般式（６）が

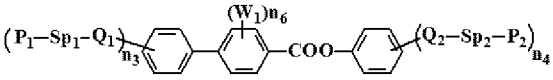
[化14]

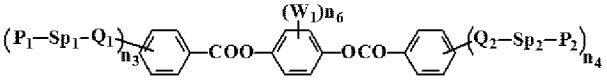
(6)-3 

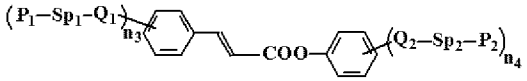
(6)-4 

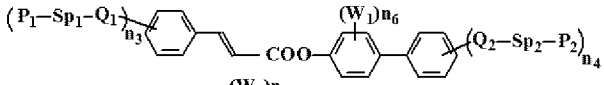
(6)-5 

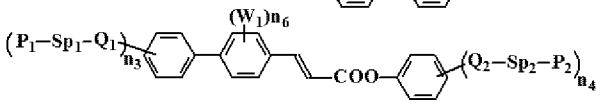
(6)-6 

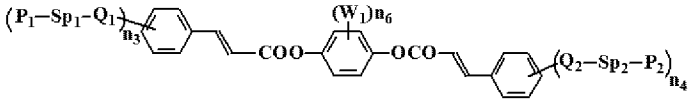
(6)-7 

(6)-8 

(6)-9 

(6)-10 

(6)-11 

(6)-12 

（式中、W_1はそれぞれ独立してＦ、CF_3、OCF_3、CH_3、OCH_3、炭素原子数２～５のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、ＣＯＯＷ２、ＯＣＯＷ２又はＯＣＯＯＷ２を表し、ここでW_2は炭素原子数１～１０の直鎖又は分岐鎖アルキル基又は炭素原子数２～５のアルケニル基を表し、n_6は０、１、２、３、４を表し、P_1、Sp_1、Q_1、n_3、n_4、P_2、Sp_2及びQ_2はそれぞれ独立して請求項１４記載と同じ意味である。）

で表される重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を

使用した請求項１４～１８いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項20] 重合性化合物一般式（６）におけるSp_1、Sp_2、Q_1及びQ_2のうち少なくとも１つが単結合である重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１４～１９いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項21] 請求項１８及び１９に記載のn_3及びn_4において、n_3+n_4が３～６である重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１８～２０いずれか１項に記載の液晶素子。

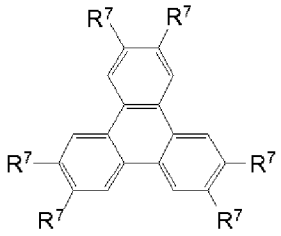
[請求項22] 重合性化合物一般式（６）におけるP_1及びP_2が請求項１７に記載の式（６－ｂ）である重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１４～２１いずれかに記載の液晶素子。

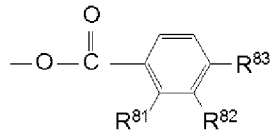
[請求項23] 重合性化合物一般式（６）－５～８または、（６）－１０～１２におけるW_1がＦ、CF_3、OCF_3、CH_3又はOCH_3で有り、n_6が１以上である重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１９～２２いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項24] 重合性化合物として一般式（６）－５～１２で表される化合物群から選ばれる重合性化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１９～２３いずれか１項に記載の液晶素子。

[請求項25] 重合性化合物式（６）におけるＭＧが式（６）－１３で表される円盤状液晶化合物を１種または２種以上含有する液晶組成物を使用した請求項１４～２４いずれか１項に記載の液晶素子。

[化15]

(6)-13 

(6-e) 

（式中、R^7はそれぞれ独立して$P_1-Sp_1-Q_1$又は式（６－ｅ）の置換基を表し、R^{81}及びR^{82}はそれぞれ独立して水素原子、ハ

ロゲン原子又はメチル基を表し、R^{83}は炭素原子数１～２０アルコキシ基を表し、該アルコキシ基中の少なくとも１つの水素原子は請求項１８に記載の式（６－ａ）～（６－ｄ）で表される置換基を有する。）

[請求項26] 請求項１～２５のいずれか１項に記載の液晶組成物が開始剤を実質的に含まない液晶組成物を使用した請求項１記載の液晶素子。

[請求項27] 重合性化合物を０．１～２．０重量％含有する液晶組成物を使用した請求項１～２６いずれか１項に記載の液晶素子。

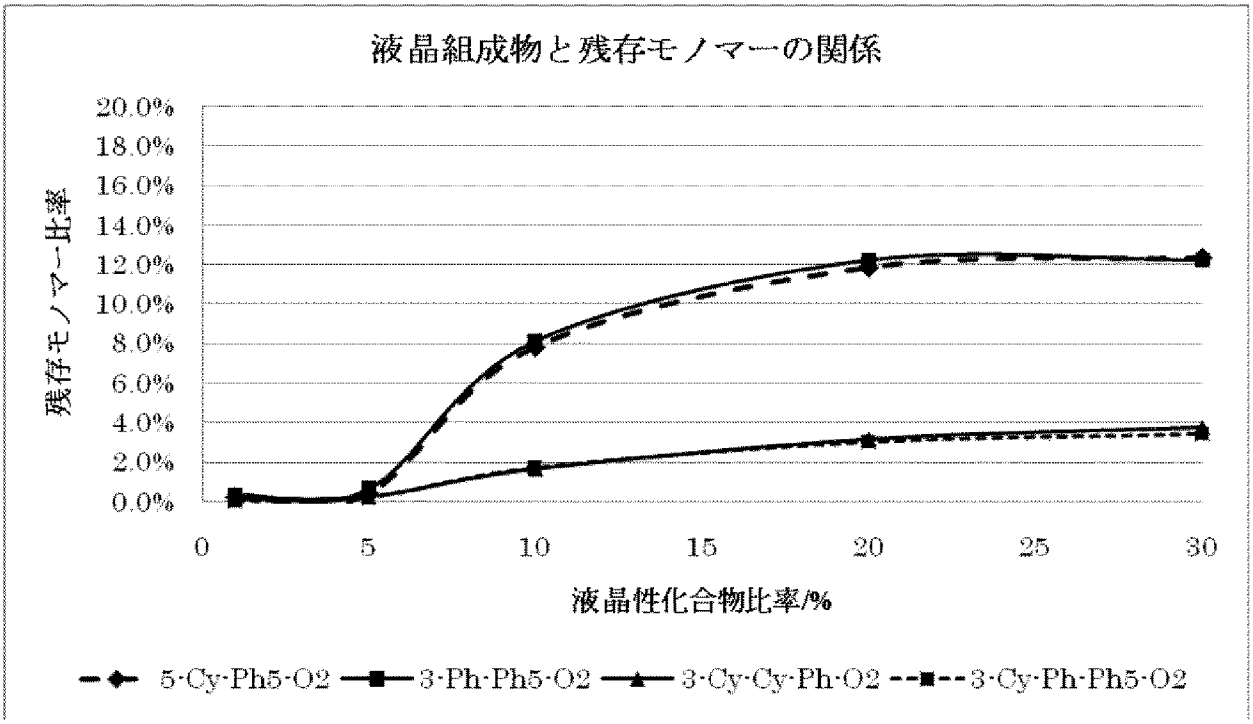
[請求項28] 請求項１～２７のいずれか１項に記載の液晶素子を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

[請求項29] 透明電極にアクティブ素子が設けられたことを特徴とする請求項２８に記載の液晶表示装置。

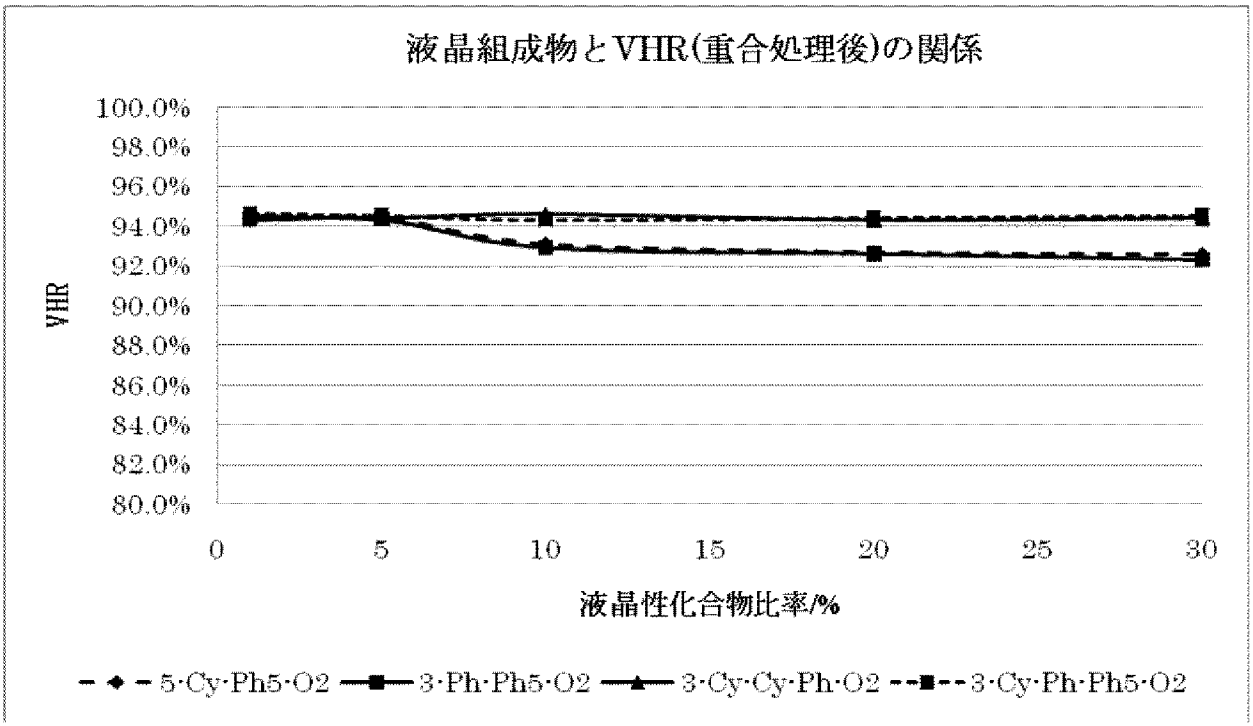
[請求項30] ＶＡモードの駆動表示を特徴とする請求項２８又は２９に記載の液晶表示装置。

[請求項31] 請求項１～２７のいずれか１項に記載の液晶組成物。

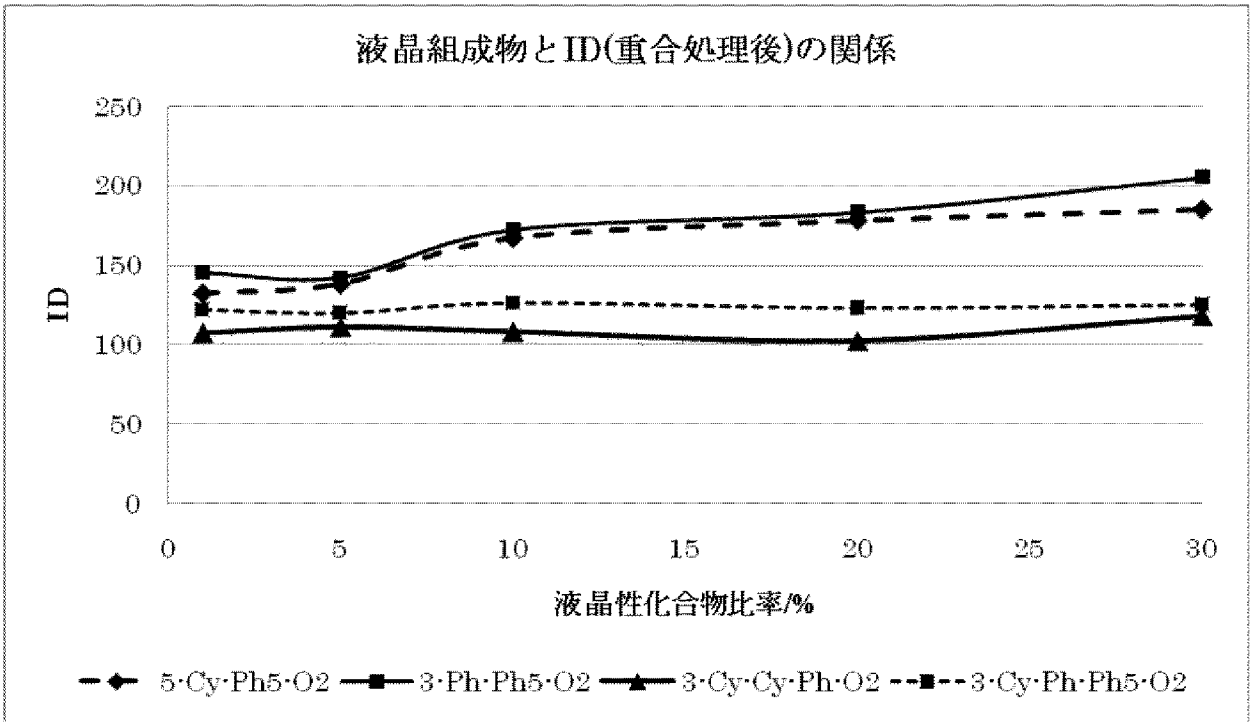
[図1]


液晶組成物と残存モノマーの関係
残存モノマー比率
20.0%
18.0%
16.0%
14.0%
12.0%
10.0%
8.0%
6.0%
4.0%
2.0%
0.0%
0
5
10
15
20
25
30
液晶性化合物比率/%
5-Cy-Ph5-O2
3-Ph-Ph5-O2
3-Cy-Cy-Ph-O2
3-Cy-Ph-Ph5-O2

[図2]


液晶組成物とVHR(重合処理後)の関係
VHR
100.0%
98.0%
96.0%
94.0%
92.0%
90.0%
88.0%
86.0%
84.0%
82.0%
80.0%
0
5
10
15
20
25
30
液晶性化合物比率/%
5-Cy-Ph5-O2
3-Ph-Ph5-O2
3-Cy-Cy-Ph-O2
3-Cy-Ph-Ph5-O2

[図3]


液晶組成物とID(重合処理後)の関係
250
200
150
100
50
0
ID
0
5
10
15
20
25
30
液晶性化合物比率/%
5·Cy·Ph5·O2
3·Ph·Ph5·O2
3·Cy·Cy·Ph·O2
3·Cy·Ph·Ph5·O2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K19/38(2006.01)i, *C09K19/12*(2006.01)i, *C09K19/14*(2006.01)i,
C09K19/16(2006.01)i, *C09K19/18*(2006.01)i, *C09K19/20*(2006.01)i,
C09K19/30(2006.01)i, *C09K19/32*(2006.01)i, *C09K19/34*(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K19/38, C09K19/12, C09K19/14, C09K19/16, C09K19/18, C09K19/20,
C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5598742 B1 (DIC Corp.), 01 October 2014 (01.10.2014), claims; paragraphs [0008], [0268] to [0270], [0357] to [0373]; examples (Family: none)	1-4,7-20, 22-24,26-31
X	JP 5637421 B1 (DIC Corp.), 10 December 2014 (10.12.2014), claims; paragraphs [0010], [0090] to [0104]; examples & US 2015/0315471 A1 claims; paragraphs [0013], [0103] to [0112]; examples & WO 2015/045440 A1 & EP 2960711 A1 & TW 201512376 A & KR 10-2015-0060988 A & CN 104969122 A	1-5,7-20, 22-24,26-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 May 2016 (19.05.16)	31 May 2016 (31.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5668895 B2 (DIC Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), claims; paragraphs [0022], [0063] to [0073]; examples & WO 2014/065231 A1 & TW 201430109 A & KR 10-2015-0067216 A & CN 104755588 A	1-5,7-20,22, 24,26-31
X	JP 2012-241125 A (DIC Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims; paragraph [0009]; examples & US 2012/0292569 A1 claims; paragraph [0010]; examples & CN 102786938 A & TW 201307536 A	1-5,7-20, 22-24,26-31
X	JP 2012-087165 A (DIC Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0010], [0024] to [0058]; examples (Family: none)	1-4,6-24, 26-31
X	WO 2013/133383 A1 (DIC Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; paragraphs [0007], [0043] to [0066]; examples & TW 201406938 A & JP 5679247 B2	1-31
X	WO 2012/043386 A1 (DIC Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0018], [0055] to [0068]; examples & US 2013/0265527 A1 claims; paragraphs [0015], [0057] to [0063]; examples & KR 10-2013-0038956 A & CN 103154811 A & JP 5126639 B2	1-31
A	WO 2012/053323 A1 (JNC Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text & US 2013/0207039 A1 entire text & CN 103189471 A & KR 10-2014-0003406 A & TW 201235450 A	1-31
A	JP 5655996 B1 (DIC Corp.), 21 January 2015 (21.01.2015), entire text & WO 2014/123057 A1 & TW 201443202 A & CN 104968765 A	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/056215

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

G02F1/13(2006.01)i, *G02F1/1337*(2006.01)i

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５６２１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K19/38(2006.01)i, C09K19/12(2006.01)i, C09K19/14(2006.01)i, C09K19/16(2006.01)i, C09K19/18(2006.01)i, C09K19/20(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G02F1/1337(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K19/38, C09K19/12, C09K19/14, C09K19/16, C09K19/18, C09K19/20, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 5598742 B1（ＤＩＣ株式会社）2014.10.01, 特許請求の範囲, 段落[0008], [0268]-[0270], [0357]-[0373], 実施例 （ファミリーなし）	1-4, 7-20, 22-24, 26-31

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．０５．２０１６	３１．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　４０７９
仁科　努

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 5637421 B1（ＤＩＣ株式会社）2014.12.10, 特許請求の範囲，段落[0010]，[0090]-［0104],実施例 & US 2015/0315471 A1，特許請求の範囲，段落[0013]，[0103]-[0112]，実施例 & WO 2015/045440 A1 & EP 2960711 A1 & TW 201512376 A & KR 10-2015-0060988 A & CN 104969122 A	1-5，7-20，22-24，26-31
X	JP 5668895 B2（ＤＩＣ株式会社）2015.02.12, 特許請求の範囲，段落[0022]，[0063]-［0073]，実施例 & WO 2014/065231 A1 & TW 201430109 A & KR 10-2015-0067216 A & CN 104755588 A	1-5，7-20，22，24，26-31
X	JP 2012-241125 A（ＤＩＣ株式会社）2012.12.10, 特許請求の範囲，段落[0009]，実施例 & US 2012/0292569 A1，特許請求の範囲，段落[0010]，実施例 & CN 102786938 A & TW 201307536 A	1-5，7-20，22-24，26-31
X	JP 2012-087165 A（ＤＩＣ株式会社）2012.05.10, 特許請求の範囲，段落[0010]，[0024]-[0058]，実施例 （ファミリーなし）	1-4，6-24，26-31
X	WO 2013/133383 A1（ＤＩＣ株式会社）2013.09.12, 請求の範囲，段落[0007]，[0043]-[0066]，実施例 & TW 201406938 A & JP 5679247 B2	1-31
X	WO 2012/043386 A1（ＤＩＣ株式会社）2012.04.05, 請求の範囲，段落[0018]，[0055]-[0068]，実施例 & US 2013/0265527 A1，特許請求の範囲，段落[0015]，[0057]-[0063]，実施例 & KR 10-2013-0038956 A & CN 103154811 A & JP 5126639 B2	1-31
A	WO 2012/053323 A1（ＪＮＣ株式会社）2012.04.26，全文 & US 2013/0207039 A1，全文 & CN 103189471 A & KR 10-2014-0003406 A & TW 201235450 A	1-31
A	JP 5655996 B1（ＤＩＣ株式会社）2015.01.21，全文 & WO 2014/123057 A1 & TW 201443202 A & CN 104968765 A	1-31