

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5853558号
(P5853558)

(45) 発行日 平成28年2月9日(2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日(2015.12.18)

(51) Int. Cl. F 1

| | | |
|-------------------|------------------|------------|
| C09K 19/42 | (2006.01) | C09K 19/42 |
| C09K 19/38 | (2006.01) | C09K 19/38 |
| C09K 19/32 | (2006.01) | C09K 19/32 |
| C09K 19/20 | (2006.01) | C09K 19/20 |
| C09K 19/30 | (2006.01) | C09K 19/30 |

請求項の数 5 (全 79 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-220345 (P2011-220345)
 (22) 出願日 平成23年10月4日(2011.10.4)
 (65) 公開番号 特開2012-177087 (P2012-177087A)
 (43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)
 審査請求日 平成26年4月18日(2014.4.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-18117 (P2011-18117)
 (32) 優先日 平成23年1月31日(2011.1.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 311002067
 JNC株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (73) 特許権者 596032100
 JNC石油化学株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
 (72) 発明者 平井 吉治
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
 石油化学株式会社 五井研究所内

審査官 西澤 龍彦

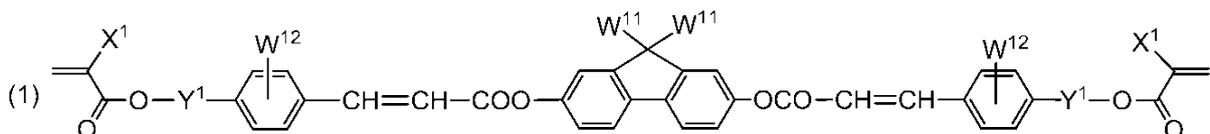
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性液晶組成物および光学異方体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物である(A)成分、式(2-1)~(2-2)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物である(B)成分、および式(3)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物である(C)成分を含有し、(A)成分~(C)成分の合計重量を基準とする割合で、(A)成分が1~99重量%であり、(B)成分が1~99重量%であり、(C)成分が1~98重量%である重合性液晶組成物。

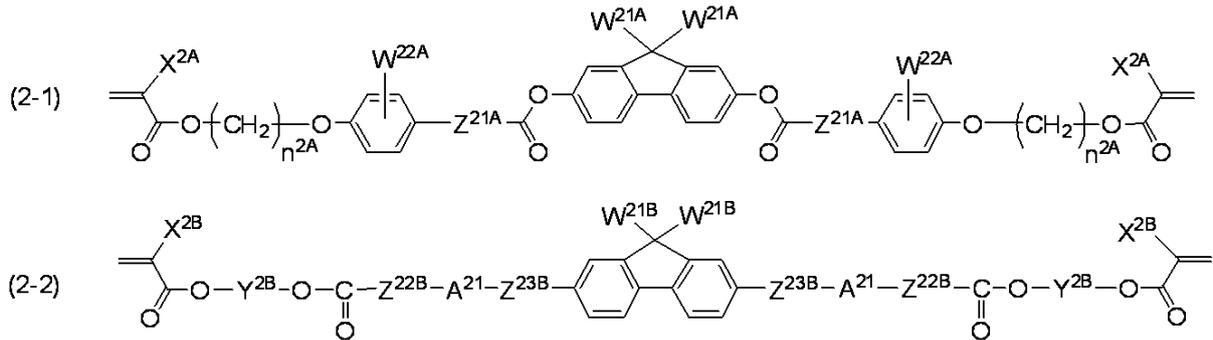


式(1)において、W¹¹は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり；
 W¹²は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1~7のアルキルまたは炭素数1~7のアルコキシであり；

X¹は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

Y¹は独立して炭素数1~20のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-S-、-C

OO-、-OCO-、-OCOO-、-CH=CH-または-C C-で置き換えられてもよい。



10

式(2-1)において、

X^{2A}は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

W^{21A}は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり；

W^{22A}は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノまたは炭素数1~7のアルキルまたは炭素数1~7のアルコキシであり；

n^{2A}は独立して2~10の整数であり；

Z^{21A}は独立して単結合、-CH₂CH₂-であり；

20

式(2-2)において、

X^{2B}は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

W^{21B}は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり；

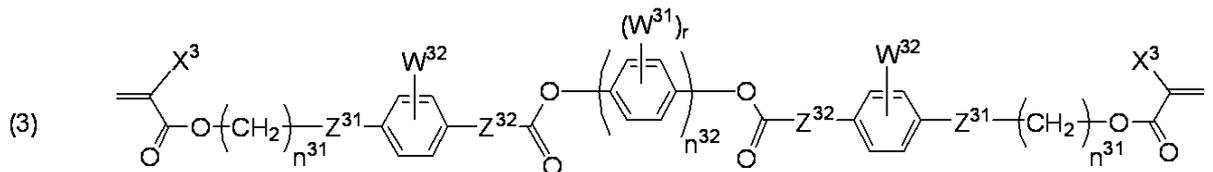
Z^{23B}は独立して単結合、-COO-、-OCO-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-CH₂CH₂-COO-、-OCO-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CONH-、-NHCO-、-(CH₂)₄-、-CH₂CH₂-または-C C-であり；

Z^{22B}は独立して単結合または-O-であり；

A²¹は独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイルまたはテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり、この1,3-フェニレンおよび1,4-フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、ヒドロキシ、ホルミル、アセトキシ、アセチル、トリフルオロアセチル、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよく；

30

Y^{2B}は独立して炭素数2~20のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-または-C C-で置き換えられてもよい。



40

式(3)において、

X³は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

W³¹は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1~7のアルキルまたは炭素数1~7のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

rは0~4の整数であり；

50

$W^{3\ 2}$ は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

$n^{3\ 1}$ は独立して 2 ~ 10 の整数であり；

$n^{3\ 2}$ は 1 ~ 3 の整数であり；

$Z^{3\ 1}$ は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-COO-$ または $-OCOO-$ であり；

$Z^{3\ 2}$ は独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ である。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の式 (1) において、

$W^{1\ 1}$ が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

$W^{1\ 2}$ が独立して水素、フッ素、塩素、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり；

X^1 が独立して水素またはメチルであり；

Y^1 が独立して炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく；

請求項 1 に記載の式 (2-1) において、

$X^{2\ A}$ が独立して水素またはメチルであり；

$W^{2\ 1\ A}$ が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

$W^{2\ 2\ A}$ が独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり；

$n^{2\ A}$ が独立して 2 ~ 10 の整数であり；

$Z^{2\ 1\ A}$ が独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ であり；

請求項 1 に記載の式 (2-2) において、

$X^{2\ B}$ が独立して水素またはメチルであり；

$W^{2\ 1\ B}$ が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

$Z^{2\ 3\ B}$ が独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ であり；

$Z^{2\ 2\ B}$ が独立して単結合または $-O-$ であり；

$A^{2\ 1}$ が独立して 1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイルまたはテトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイルであり、この 1, 3-フェニレンおよび 1, 4-フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよく；

$Y^{2\ B}$ が独立して炭素数 2 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく、

請求項 1 に記載の式 (3) において、

X^3 が独立して水素またはメチルであり；

$W^{3\ 1}$ が独立して水素、フッ素、塩素、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

r が 0 ~ 2 の整数であり；

$W^{3\ 2}$ が独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

$n^{3\ 1}$ が独立して 2 ~ 10 の整数であり；

$n^{3\ 2}$ が 1 ~ 3 の整数であり；

10

20

30

40

50

Z^{31} が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-COO-$ または $-OCOO-$ であり；

Z^{32} が独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ であり、
(A)成分～(C)成分の合計重量を基準とする割合で、(A)成分が3～95重量%であり、(B)成分が3～95重量%であり、(C)成分が1～94重量%である、請求項1に記載の重合性液晶組成物。

【請求項3】

請求項1に記載の式(1)において、

W^{11} が独立して水素またはメチルであり；

W^{12} が独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはメトキシであり；

10

X^1 が独立して水素またはメチルであり；

Y^1 が独立して炭素数1～10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-CC-$ で置き換えられてもよく；

請求項1に記載の式(2-1)において、

X^{2A} が独立して水素またはメチルであり；

W^{21A} が独立して水素またはメチルであり；

W^{22A} が独立して水素、フッ素、メチルまたはメトキシであり；

n^{2A} が独立して2～10の整数であり；

Z^{21A} が独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ であり；

20

請求項1に記載の式(2-2)において、

X^{2B} が独立して水素またはメチルであり；

W^{21B} が独立して水素またはメチルであり；

Z^{23B} が独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-CC-$ であり；

Z^{22B} が独立して単結合または $-O-$ であり；

A^{21} が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンまたは1,3-フェニレンであり、この1,3-フェニレンおよび1,4-フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、メチル、メトキシまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよく；

30

Y^{2B} が独立して炭素数2～10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-CC-$ で置き換えられてもよく、

請求項1に記載の式(3)において、

X^3 が独立して水素またはメチルであり；

W^{31} が独立して水素、フッ素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

r が0～2の整数であり；

W^{32} が独立して水素、フッ素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

40

n^{31} が独立して2～10の整数であり；

n^{32} が1～3の整数であり；

Z^{31} が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-COO-$ または $-OCOO-$ であり；

Z^{32} が独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ であり、(A)成分～(C)成分の合計重量を基準とする割合で、(A)成分が5～90重量%であり、(B)成分が5～90重量%であり、(C)成分が1～90重量%である、請求項1に記載の重合性液晶組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物の少なくとも1つを重合させて

50

得られる光学異方体。

【請求項5】

請求項4に記載の光学異方体を有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性の液晶化合物を含む液晶組成物を重合させて得られる重合体、この重合体を用いて得られる光学異方性を有する重合体（光学異方体）、およびこの光学異方体を含有する液晶表示素子に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、偏光板、偏光反射板、位相差板などの光学異方性体に重合性の液晶化合物が利用されている。この化合物が液晶状態において光学異方性を示し、重合によりこの異方性が固定化されるためである。光学異方体に必要な光学的特性は目的によって異なるので、目的にあった特性を有する化合物が必要である。光学異方体の用途に使用される化合物は、単独では前記の異方性を制御することが困難であることが多いため、種々の化合物と組み合わせ、組成物として利用されることがある。

【0003】

本発明者らはフルオレン骨格を有する重合性液晶化合物（特許文献1～3）を開発している。これらの化合物を用いた重合性液晶組成物は、その塗布性を調整する目的で有機溶剤を加えたインキとして使用されることがある。重合性液晶組成物を使用して光学異方性を有するフィルムを製造するには、重合性液晶化合物、光重合開始剤、界面活性剤などを有機溶剤に溶解させて溶液粘度、レベリング性などを調整したインキを調製する。このインキを配向処理した透明基板フィルムに塗布し、溶剤を乾燥させ、重合性液晶組成物を基板フィルム上に配向させる。次に紫外線を照射して重合させ、配向状態を固定化する。ここで、重合性液晶組成物のチルト角の安定性が不足している場合には配向欠陥に由来する散乱が生じ、外観透明な光学異方体を得られなくなることがあった。また、生産工程の観点から、溶剤乾燥後から重合までの間に常温で長時間放置される場合、再結晶化が生じて、塗布膜の外観不良の原因になることがあった。さらに、コレステリック液晶を用いた偏光反射板においては輝度を向上させるためによりベースとなる重合性液晶化合物に大きな屈折率異方性が求められるようになってきた（特許文献4）。この場合のベースとなる重合性液晶化合物は、光学活性部位を構造中に含まない重合性液晶化合物である。この重合性液晶化合物が均一に水平配向する場合に各種欠陥の発生を低減できるようなものである。また、屈折率異方性を大きくする方法としては結合部位に不飽和結合を導入することが考えられる。フルオレン骨格を有する重合性液晶化合物の結合部位に不飽和結合を導入した具体例は、特許文献5に記載されている。特許文献5はトリプチセン骨格を有する重合性化合物、ビスフェノール骨格とアミン系シランカップリング剤を有する化合物を必須成分とすることでホメオトロピック配向性を有し、屈折率異方性を小さく制御可能な重合性液晶組成物を提供することを目的としているものであり本願発明とは組み合わせが異なる。

20

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-238491号公報

【特許文献2】特開2005-60373号公報

【特許文献3】国際公開2008/136265号パンフレット

【特許文献4】国際公開2009/41512号パンフレット

【特許文献5】特開2010-163600号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

本発明の第1の目的は、チルト角の制御が容易で、広範囲な液晶相発現領域を有し、室温に放置した場合においても液晶相を示すほど再結晶化温度が低い重合性液晶組成物を提供することである。第2の目的は、重合性液晶フィルムの配向が均一で、用途に応じた光学異方体を提供することである。第3の目的は、この光学異方体を含有する液晶表示素子を提供することである。

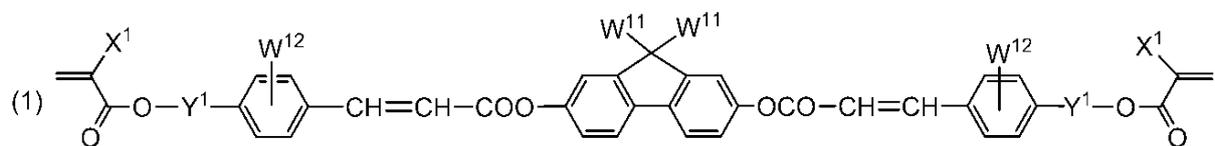
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、シンナメート部位とフルオレン系重合性液晶化合物を主成分とする重合性液晶組成物を用いることにより、上記の課題の多くが解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明の重合性液晶組成物は次の〔1〕項に示される。

【0007】

〔1〕 式(1)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物である(A)成分および式(2-1)~(2-2)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物である(B)成分を含有する重合性液晶組成物。



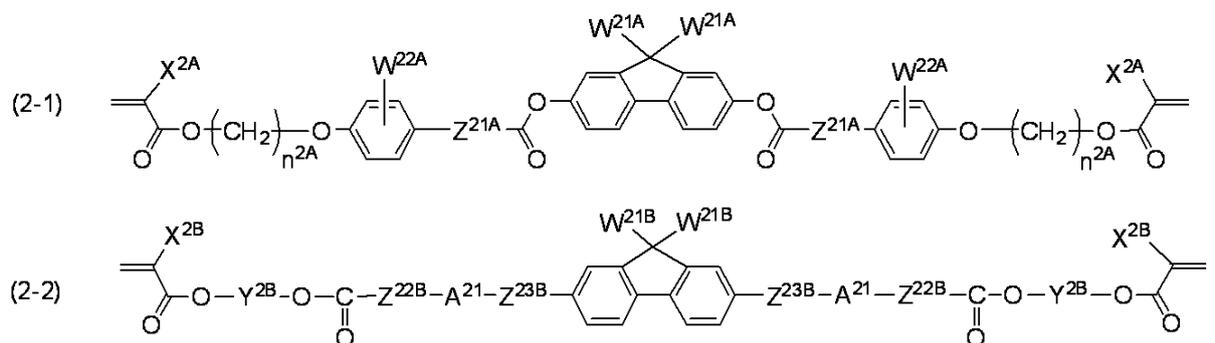
【0008】

式(1)において、 W^{11} は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり； W^{12} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1~7のアルキルまたは炭素数1~7のアルコキシであり；

X^1 は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

Y^1 は独立して炭素数1~20のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよい。

【0009】



式(2-1)において、

X^{2A} は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

W^{21A} は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり；

W^{22A} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノまたは炭素数1~7のアルキルまたはアルコキシであり；

n^{2A} は独立して2~10の整数であり；

Z^{21A} は独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ であり；

式(2-2)において、

X^{2B} は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

W^{21B} は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり；

Z^{23B} は独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OC$

10

20

30

40

50

O - CH = CH - 、 - CH₂CH₂ - COO - 、 - OCO - CH₂CH₂ - 、 - CH₂O - 、 - OCH₂ - 、 - CONH - 、 - NHCO - 、 - (CH₂)₄ - 、 - CH₂CH₂ - または - C C - であり；

Z^{2 2 B} は独立して単結合または - O - であり；

A^{2 1 B} は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイルまたはテトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイルであり、この 1, 3 - フェニレンおよび 1, 4 - フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、ヒドロキシ、ホルミル、アセトキシ、アセチル、トリフルオロアセチル、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよく；

Y^{2 B} は独立して炭素数 2 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の - CH₂ - は - O - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - CH = CH - または - C C - で置き換えられてもよい。

【発明の効果】

【0010】

シンナメート部位を有するフルオレン系重合性液晶化合物である式(1)の化合物は他の液晶化合物との相溶性に優れ、大きな屈折率異方性を有することから重合性液晶組成物の構成成分として有用である。本発明の重合体は、例えば、液晶表示素子の構成要素である位相差板、偏光素子、選択反射膜、輝度向上フィルムおよび視野角補償膜に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1で得られた液晶フィルム(ホモジニアス配向)のレタデーション測定結果

【図2】実施例2および比較例2で得られた液晶フィルム(ホメオトロピック配向)のレタデーション測定結果

【発明を実施するための形態】

【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。液晶化合物は、液晶相を有する化合物、および液晶相を有しないが液晶組成物の成分として有用な化合物の総称である。液晶相はネマチック相、スメクチック相、コレステリック相などであり、多くの場合ネマチック相を意味する。重合性は、光、熱、触媒などの手段により単量体が重合し、重合体を与える能力を意味する。式(1)で表わされる化合物を、化合物(1)と表記することがある。他の式で表される化合物についても同様の簡略化法に従って称することがある。用語「液晶性」の意味は、液晶相を有することだけに限定されない。それ自体は液晶相を持たなくても、他の液晶化合物と混合したときに、液晶組成物の成分として使用できる特性も、液晶性の意味に含まれる。化合物の構造を説明する際に用いる用語「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意であることを意味する。そして、例えば、「任意のAはB、CまたはDで置き換えられてもよい」という表現は、任意のAがBで置き換えられる場合、任意のAがCで置き換えられる場合および任意のAがDで置き換えられる場合に加えて、複数のAがB~Dの少なくとも2つで置き換えられる場合をも含むことを意味する。但し、任意の - CH₂ - が - O - で置き換えられてもよいとする定義には、結果として結合基 - O - O - が生じるような置き換えは含まれない。また、任意の - CH₂ - が - CH = CH - や - C C - で置き換えられる場合、炭素数が記載の範囲を越えることはない。例えば、式(1)における Y¹ は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の - CH₂ - は - CH = CH - または - C C - で置き換えられてもよいが、- CH = CH - または - C C - での置き換えを含むアルキレンの炭素数は、この場合 20 を超えるものではない。このルールは、他の定義についても同様である。

環を構成する炭素との結合位置が明確でない置換基は、その結合位置が化学的に問題のない範囲内で自由であることを意味する。本発明の重合性基を有する光学活性化合物を、

10

20

30

40

50

重合性光学活性化合物、光学活性化合物あるいは単に化合物と称することがある。重合性液晶組成物も同様に、液晶組成物あるいは単に組成物と称することがある。化合物が重合性基を1つ有する場合を、単官能性と呼ぶことがある。また、化合物が重合性基を複数有する場合は、多官能性、あるいは重合性基の数に対応した呼称で呼ぶことがある。本発明における大きな屈折率異方性 (n) は、0.20以上のものとする。

【0013】

本発明は上記の[1]項と下記の[2]～[16]項とで構成される。

【0014】

[2] 項[1]に記載の式(1)において、

W^{11} が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

10

W^{12} が独立して水素、フッ素、塩素、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のアルコキシであり；

X^1 が独立して水素またはメチルであり；

Y^1 が独立して炭素数1～12のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく；

項[1]に記載の式(2-1)において、

X^{2A} が独立して水素またはメチルであり；

W^{21A} が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

W^{22A} が独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のアルコキシであり；

20

n^{2A} が独立して2～10の整数であり；

Z^{21A} が独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ であり；

項[1]に記載の式(2-2)において、

X^{2B} が独立して水素またはメチルであり；

W^{21B} が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

Z^{23B} が独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ であり；

30

Z^{22B} が独立して単結合または $-O-$ であり；

A^{21B} が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイルまたはテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり、この1,3-フェニレンおよび1,4-フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよく；

Y^{2B} が独立して炭素数2～10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよい、

項[1]に記載の重合性液晶組成物。

【0015】

40

[3] 項[1]に記載の式(1)において、

W^{11} が独立して水素またはメチルであり；

W^{12} が独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはメトキシであり；

X^1 が独立して水素またはメチルであり；

Y^1 が独立して炭素数1～10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく；

項[1]に記載の式(2-1)において、

X^{2A} が独立して水素またはメチルであり；

W^{21A} が独立して水素またはメチルであり；

50

W^{22A} が独立して水素、フッ素、メチルまたはメトキシであり；

n^{2A} が独立して 2 ~ 10 の整数であり；

Z^{21A} が独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ であり；

項 [1] に記載の式 (2 - 2) において、

X^{2B} が独立して水素またはメチルであり；

W^{21B} が独立して水素またはメチルであり；

Z^{23B} が独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ であり；

Z^{22B} が独立して単結合または $-O-$ であり；

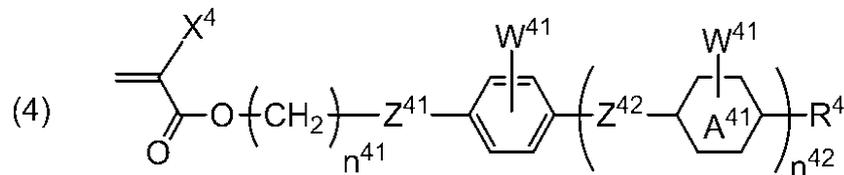
A^{21B} が独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、1, 3 - フェニレンであり、この 1, 3 - フェニレンおよび 1, 4 - フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、メチル、メトキシまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよく；

Y^{2B} が独立して炭素数 2 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよい、

項 [1] に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 1 6 】

[4] 式 (4) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物である (D) 成分をさらに含有する項 [1] から [3] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。



X^4 は水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

R^4 はシアノ、 $-OCF_3$ 、炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 A^{41} は 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり；

W^{41} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノまたは炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、ただし、環 A^{41} が 1, 4 - シクロヘキシレンのとき、 W^{41} は水素であり；

Z^{41} は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ であり；

Z^{42} は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ であり；

n^{41} は 2 ~ 10 の整数であり；

n^{42} は 1 ~ 2 の整数である。

【 0 0 1 7 】

[5] 項 [4] に記載の式 (4) において、

X^4 が水素またはメチルであり；

R^4 がシアノ、 $-OCF_3$ 、炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシであり；

環 A^{41} は 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり；

W^{41} が独立して水素、フッ素、塩素、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、ただし、環 A^{4 1} が 1, 4 - シクロヘキシレンのとき、W^{4 1} は水素であり；

Z^{4 1} が単結合、- O -、- C O O -、- O C O - または - O C O O - であり；

Z^{4 2} が単結合、- C O O -、- O C O -、- C H = C H - C O O -、- O C O - C H = C H -、- C H₂ C H₂ - C O O -、- O C O - C H₂ C H₂ - または - C C - であり；

n^{4 1} が 2 ~ 10 の整数であり；

n^{4 2} が 1 ~ 2 の整数である、

項 [4] に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 1 8 】

[6] 項 [4] に記載の式 (4) において、

X⁴ が水素またはメチルであり；

R⁴ がシアノ、- O C F₃、炭素数 1 ~ 10 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 10 のアルコキシであり；

環 A^{4 1} は 1, 4 - フェニレンまたは 1, 4 - シクロヘキシレンであり；

W^{4 1} が独立して水素、フッ素、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、ただし、環 A^{4 1} が 1, 4 - シクロヘキシレンのとき、W^{4 1} は水素であり；

Z^{4 1} が単結合、- O -、- C O O -、- O C O - または - O C O O - であり；

Z^{4 2} が単結合、- C O O -、- O C O -、- C H = C H - C O O -、- C H₂ C H₂ - C O O - または - C C - であり；

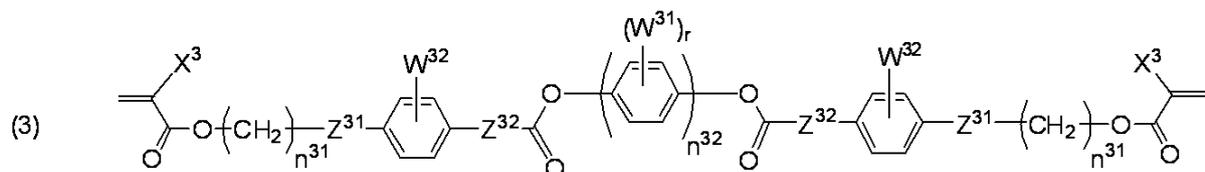
n^{4 1} が 2 ~ 10 の整数であり；

n^{4 2} が 1 ~ 2 の整数である、

項 [4] に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 1 9 】

[7] 式 (3) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物である (C) 成分をさらに含有する項 [1] から [6] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。



式 (3) において、

X³ は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり；

W^{3 1} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

r は 0 ~ 4 の整数であり；

W^{3 2} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

n^{3 1} は独立して 2 ~ 10 の整数であり；

n^{3 2} は 1 ~ 3 の整数であり；

Z^{3 1} は独立して単結合、- O -、- C O -、- C H = C H -、- C O O -、- O C O -、- O C O - C H = C H - C O O - または - O C O O - であり；

Z^{3 2} は独立して単結合、- C H₂ C H₂ - または - C H = C H - である。

【 0 0 2 0 】

[8] 項[7]に記載の式(3)において、

X³が独立して水素またはメチルであり；

W^{3 1}が独立して水素、フッ素、塩素、ニトロ、シアノ、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

rが0～2の整数であり；

W^{3 2}が独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

n^{3 1}が独立して2～10の整数であり；

n^{3 2}が1～3の整数であり；

Z^{3 1}が独立して単結合、- O -、- C O -、- C H = C H -、- C O O -、- O C O -、- O C O - C H = C H - C O O -または- O C O O -であり；

Z^{3 2}が独立して単結合、- C H₂ C H₂ -または- C H = C H -である、

項[7]に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 2 1 】

[9] 項[7]に記載の式(3)において、

X³が独立して水素またはメチルであり；

W^{3 1}が独立して水素、フッ素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

rが0～2の整数であり；

W^{3 2}が独立して水素、フッ素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；

n^{3 1}が独立して2～10の整数であり；

n^{3 2}が1～3の整数であり；

Z^{3 1}が独立して単結合、- O -、- C O -、- C H = C H -、- C O O -、- O C O -、- O C O - C H = C H - C O O -または- O C O O -であり；

Z^{3 2}が独立して単結合、- C H₂ C H₂ -または- C H = C H -である、

項[7]に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 2 2 】

[1 0] 非イオン性界面活性剤をさらに含有する、項[1]～[9]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 2 3 】

[1 1] 非イオン性界面活性剤がフッ素系、シリコン系または炭化水素系の非イオン性界面活性剤である、項[1 0]に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 2 4 】

[1 2] (A)成分～(D)成分の合計重量を基準とする割合で、(A)成分が1～99重量%であり、(B)成分が1～99重量%であり、(C)成分が0～98重量%であり、そして(D)成分が0～70重量%である、項[1]～[1 1]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 2 5 】

[1 3] (A)成分～(D)成分の合計重量を基準とする割合で、(A)成分が3～95重量%であり、(B)成分が3～95重量%であり、(C)成分が0～94重量%であり、そして(D)成分が0～50重量%である、項[1]～[1 1]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 2 6 】

[1 4] (A)成分～(D)成分の合計重量を基準とする割合で、(A)成分が5～90重量%であり、(B)成分が5～90重量%であり、(C)成分が0～90重量%であり、そして(D)成分が0～40重量%である、項[1]～[1 1]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

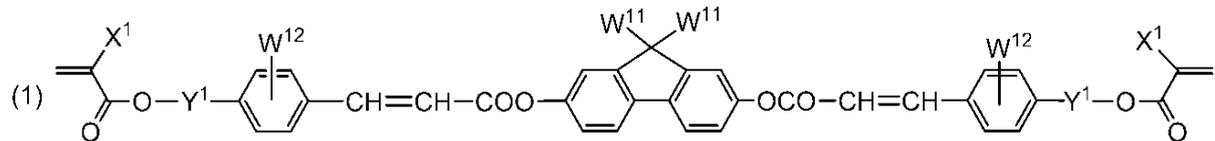
[1 5] 項[1] ~ [1 4] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物の少なくとも 1 つを重合させて得られる光学異方体。

【 0 0 2 8 】

[1 6] 項[1 5] に記載の光学異方体を有する液晶表示素子。

【 0 0 2 9 】

本発明の組成物は、式(1)で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物を(A)成分として含有する。



10

【 0 0 3 0 】

式(1)において、

W^{11} は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、より好ましくは水素またはメチルである。

W^{12} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 アルコキシであり、好ましくは水素、フッ素、塩素、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり、より好ましくは水素、フッ素、塩素、メチルまたはメトキシである。

20

X^1 は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、好ましくは水素またはメチルである。

Y^1 は独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよい。好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよい。より好ましくは、炭素数 1 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよい。

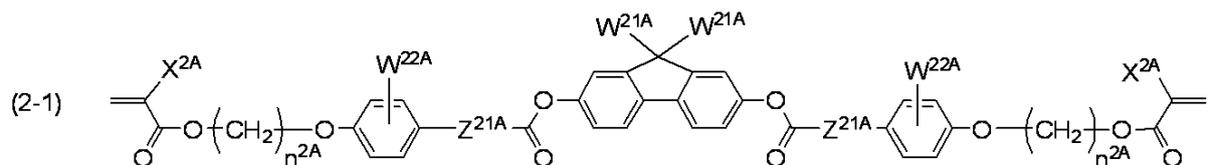
30

【 0 0 3 1 】

本発明の組成物は、式(2 - 1) ~ (2 - 2) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物を(B)成分として含有する。

【 0 0 3 2 】

式(2 - 1)において、



40

X^{2A} は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、好ましくは水素またはメチルである。

W^{21A} は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、より好ましくは水素またはメチルである。

W^{22A} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 のアルコキシである。好ましくは水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1

50

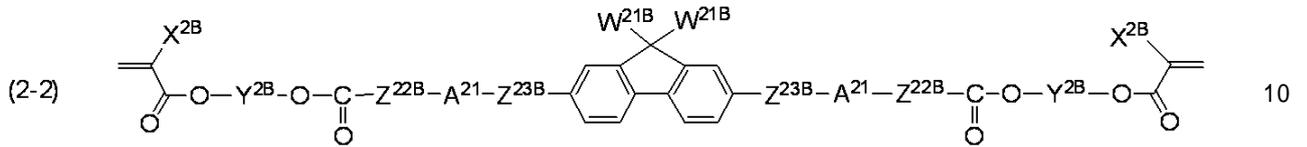
~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり、より好ましくは水素、フッ素、メチルまたはメトキシである。

n^{2A} は独立して 2 ~ 10 の整数である。

Z^{21A} は独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ である。

【 0 0 3 3 】

式 (2 - 2) において、



X^{2B} は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、好ましくは水素またはメチルである。

W^{21B} は独立して水素、フッ素、塩素、メチルまたはエチルであり、好ましくは水素、メチルまたはエチルであり、より好ましくは水素またはメチルである。

Z^{23B} は独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ である。好ましくは単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ である。より好ましくは単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ である。

Z^{22B} は独立して単結合または $-O-$ である。

【 0 0 3 4 】

A^{21B} は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、またはテトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイルであり、この 1, 3 - フェニレンおよび 1, 4 - フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、ヒドロキシ、ホルミル、アセトキシ、アセチル、トリフルオロアセチル、ジフルオロメチル、またはトリフルオロメチルで置き換えられてもよい。好ましくは 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイルまたはテトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイルであり、この 1, 3 - フェニレンおよび 1, 4 - フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、塩素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、ジフルオロメチルまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよい。より好ましくは 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレンまたは 1, 3 - フェニレンであり、この 1, 3 - フェニレンおよび 1, 4 - フェニレンにおいて任意の水素は、フッ素、メチル、メトキシまたはトリフルオロメチルで置き換えられてもよい。

【 0 0 3 5 】

Y^{2B} は独立して炭素数 2 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよい。好ましくは炭素数 2 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよい。より好ましくは炭素数 2 ~ 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよい。

10

20

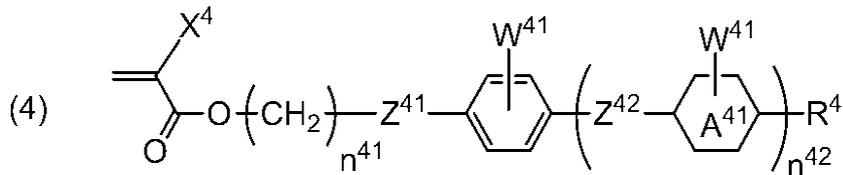
30

40

50

【 0 0 3 6 】

本発明の組成物は、式(4)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物を、(D)成分としてさらに含有してもよい。



10

【 0 0 3 7 】

式(4)において

X^4 は水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、好ましくは水素またはメチルである。

R^4 はシアノ、 $-OCF_3$ 、炭素数1~10のアルキルまたは炭素数1~10のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。好ましくはシアノ、 $-OCF_3$ 、炭素数1~10のアルキルまたは炭素数1~10のアルコキシである。

環 A^{41} は1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンである。

W^{41} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1~7のアルキルまたは炭素数1~7のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。好ましくは水素、フッ素、塩素、ニトロ、シアノ、炭素数1~3のアルキルまたは炭素数1~3のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。より好ましくは水素、フッ素、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。ただし、環 A^{41} が1,4-シクロヘキシレンのとき、 W^{41} は水素である。

20

Z^{41} は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、または $-OCOO-$ である。

Z^{42} は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ である。

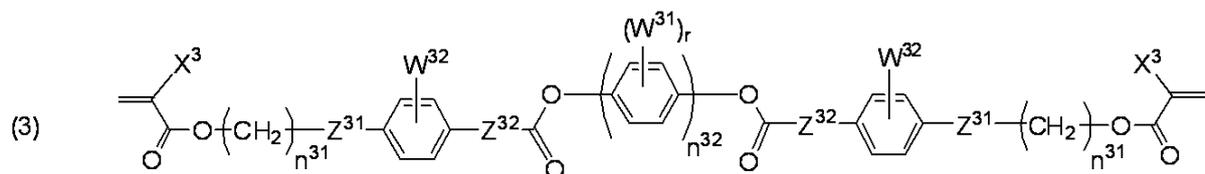
30

n^{41} は2~10の整数である。

n^{42} は1~2の整数である。

【 0 0 3 8 】

本発明の組成物は、式(3)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの化合物を、(C)成分としてさらに含有してもよい。



40

【 0 0 3 9 】

式(3-1)において、

X^3 は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、好ましくは水素またはメチルである。

W^{31} は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数1~7のアルキルまたは炭素数1~7アルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。好ましくは水素、フッ素、塩素、ニトロ、シアノ、炭素数1~3のアルキルまたは炭素数1~3のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。より好ましくは、水素、フッ素、シ

50

アノ、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

r は 0 ~ 4 の整数であり、好ましくは 0 ~ 2 の整数である。

$W^{3,2}$ は独立して水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 7 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 7 のアルコキシであり、このアルキルまたはアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。好ましくは水素、ハロゲン、ニトロ、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり、このアルキルおよびアルコキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。より好ましくは水素、フッ素、シアノ、メチルまたはメトキシであり、このメチルおよびメトキシにおいて任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

10

$n^{3,1}$ は独立して 2 ~ 10 の整数である。

$n^{3,2}$ は独立して 1 ~ 3 の整数である。

$Z^{3,1}$ は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-COO-$ または $-OCOO-$ である。

$Z^{3,2}$ は独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ または $-CH=CH-$ である。

【0040】

本発明の組成物は、(C)成分と(D)成分をそれぞれ単独で含有してもよく、これらの成分を共に含有してもよい。

【0041】

本発明の組成物は、さらに非イオン性界面活性剤を含有してもよい。非イオン性界面活性剤の例は、フッ素系、シリコン系または炭化水素系である。非イオン性界面活性剤は塗布膜の平滑性を向上させる効果がある。

20

【0042】

本発明の組成物は室温でネマチック相やスメクチック相の液晶相を有する。本発明の組成物を溶媒に溶解させた溶液を、ラビング処理等の配向処理がなされているプラスチック基板上やプラスチックの薄膜で表面が被覆された支持基板上に塗工して製膜する場合、ホモジニアス配向やハイブリッド配向となる。また、本発明の組成物に非重合性あるいは重合性の光学活性化化合物を添加した場合にはツイスト配向となる。本発明の組成物にビスフェノール骨格を有する化合物と単官能の重合性液晶化合物を加えるとホメオトロピック配向が得られやすくなる。

30

【0043】

本発明の組成物に用いる化合物について説明する。

化合物(1)はフルオレン環を中心とする特定構造の骨格と2つの重合性基を有する。この化合物は液晶性を示し、この重合性液晶化合物の重合体は三次元構造になるので、1つの重合性基を有する化合物に比較して硬い重合体となる。また、不飽和結合部位のシンナメート部位を有するため比較的大きな光学異方性を示す。

【0044】

化合物(2-1)~(2-2)はフルオレン環を中心とする2つの重合性基を有する化合物であるが、化合物(1)と異なる結合部位を有する。この重合性化合物の重合体は三次元構造になるので、1つの重合性基を有する化合物に比較して硬い重合体となる。この化合物は液晶性を示しても示さなくてもよい。この化合物は化合物(1)と共通の中心骨格を有しているため重合性液晶組成物の融点を下げる作用がある。今後、化合物(2-1)~(2-2)やこれらから派生する化合物の総称として化合物(2)と称することがある。

40

【0045】

化合物(4)はフェニレン骨格および1つの重合性基を有する。この化合物は、他の液晶分子のチルト角を大きくする性質や融点を下げる性質を有する。化合物(4)から派生する化合物は、上記化合物(2)と同様、今後総称として化合物(4)と称することがある。

【0046】

50

化合物(3)はフェニレン骨格および2つの重合性基を有する。この化合物は、支持基板、添加物などの条件に依存するが、側鎖のない配向膜ポリマー付きのラビング処理基板に塗工する場合や非イオン性界面活性剤を液晶組成物に添加されている場合に、ホモジニアスに配向しやすい。また、広い温度範囲で液晶相を示す傾向がある。化合物(3)から派生する化合物は、上記化合物(2)と同様、今後総称として化合物(3)と称することがある。

【0047】

本発明の組成物は、化合物(1)、(2-1)~(2-2)、(3)、(4)および非イオン性界面活性剤とは異なるその他の重合性化合物を含有してもよい。この組成物は、塗膜と支持基材との密着性を向上させるためにシランカップリング剤を含有してもよい。この組成物は、重合反応に適した重合開始剤、光増感剤などの添加物を含有してもよい。この組成物は、重合体の特性を向上させるために紫外線吸収剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、光安定剤、連鎖移動剤などの添加物を含有してもよい。この組成物は有機溶剤を含有してもよい。有機溶剤は、均一な厚さの塗膜を生成させるのに有用である。

10

【0048】

本発明の組成物における各成分の割合について説明する。

(A)成分の好ましい割合は、(A)成分~(D)成分の合計重量を基準として1~99重量%である。より好ましい割合は3~95重量%である。さらに好ましい割合は5~90重量%である。

【0049】

(B)成分の好ましい割合は、(A)成分~(D)成分の合計重量を基準として1~99重量%である。より好ましい割合は3~95重量%である。さらに好ましい割合は5~90重量%である。

20

【0050】

(D)成分の好ましい割合は、(A)成分~(D)成分の合計重量を基準として0~70重量%である。より好ましい割合は0~50重量%である。さらに好ましい割合は0~40重量%である。

【0052】

非イオン性界面活性剤を添加する場合の好ましい割合は、(A)成分~(D)成分の合計重量に対する重量比で0.0001~0.03である。

30

【0053】

シランカップリング剤を添加する場合の好ましい割合は、(A)成分~(D)成分の合計重量に対する重量比で0.01~0.15である。より好ましい重量比の範囲は0.03~0.10である。

【0054】

その他の重合性化合物を添加するとき、その好ましい割合は、(A)成分~(D)成分の合計重量に対する重量比で0.01~0.50であり、好ましくは0.03~0.30である。重合開始剤などの添加物を用いるとき、その使用量は目的を達する最小量でよい。

【0055】

本発明の組成物における各成分の組み合わせについて説明する。

ホモジニアス配向を形成する場合は、

(A)成分、(B)成分および(C)成分の組み合わせ、

(A)成分、(B)成分、(C)成分、および(D)成分の組み合わせが好ましい。

配向均一性や塗布均一性を調整する場合には、非イオン性界面活性剤と組み合わせてもよい。支持基材との密着性を向上させる場合には、シランカップリング剤と組み合わせてもよい。また、それぞれの組み合わせについて、その他の重合性化合物をさらに組み合わせてもよい。

40

【0056】

次に、化合物の合成法を説明する。本発明に用いられる化合物は、フーベン・ヴァイル

50

(Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・リアクションズ (Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc.)、オーガニック・シンセセーズ (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス (Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座 (丸善) などに記載された、有機化学における合成方法を組み合わせることにより合成できる。

【 0 0 5 7 】

化合物 (1) の合成方法は、米国特許第 5 7 7 0 1 0 7 号明細書に記載の方法を参考にできる。

【 0 0 5 8 】

化合物 (2 - 1) ~ (2 - 2) の合成方法は、特開 2 0 0 3 - 2 3 8 4 9 1 号公報、特開 2 0 0 6 - 3 0 7 1 5 0 号公報および国際公開 2 0 0 8 / 1 3 6 2 6 5 号パンフレットに記載されている。

【 0 0 5 9 】

化合物 (4) は、Macromolecules, 26, 6132-6134 (1993)、独国特許第 1 9 5 0 4 2 2 4 号明細書、国際公開 1 9 9 7 / 0 0 6 0 0 号パンフレット等に記載された方法で合成できる。

【 0 0 6 0 】

化合物 (3) の合成方法は、Makromol. Chem., 190, 3201-3215 (1989)、Makromol. Chem., 190, 2255-2268 (1989)、国際公開 9 7 / 0 0 6 0 0 号パンフレット、米国特許第 5 7 7 0 1 0 7 号明細書、特開 2 0 0 4 - 2 3 1 6 3 8 号公報などに記載されている。

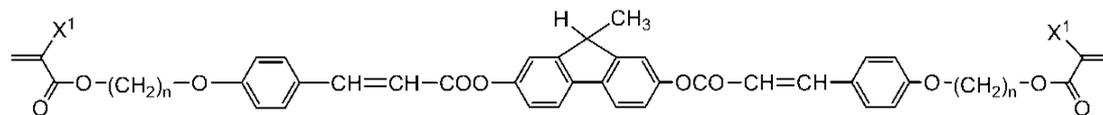
【 0 0 6 1 】

次に、成分化合物を例示する。化合物 (1) の好ましい例を次に示す。

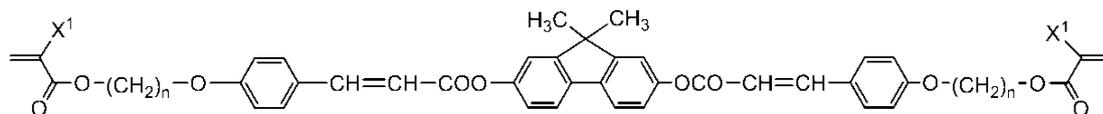
【 0 0 6 2 】

10

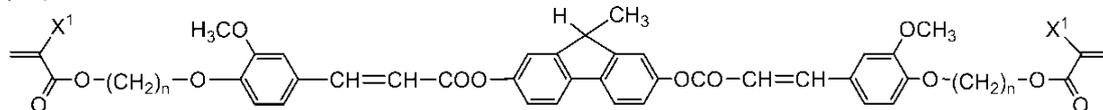
20



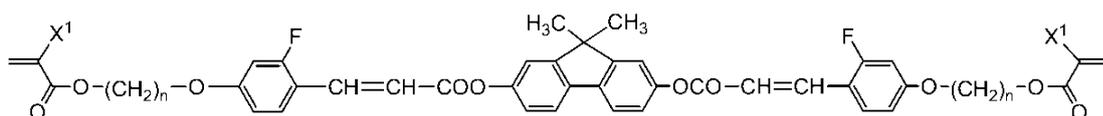
(1-1)



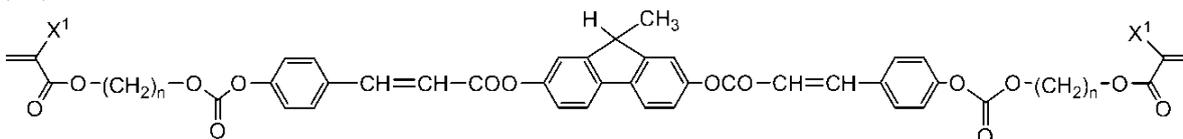
(1-2)



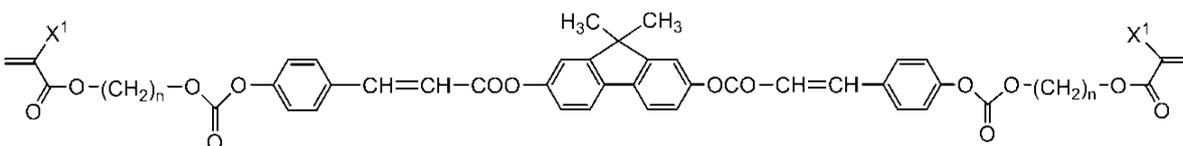
(1-3)



(1-4)



(1-5)



(1-6)

式(1-1)~(1-6)において、 X^1 は独立して水素、塩素、メチル、またはトリフルオロメチルであり、 n 独立しては2~20の整数である。

【0063】

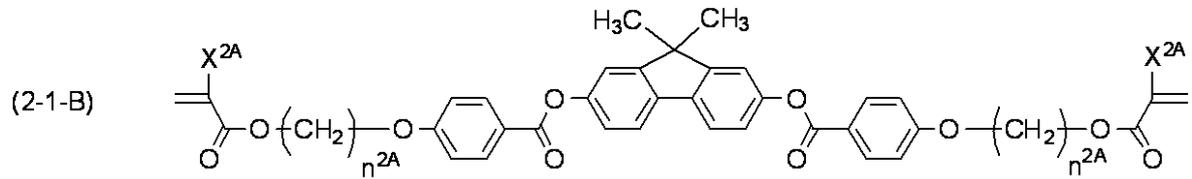
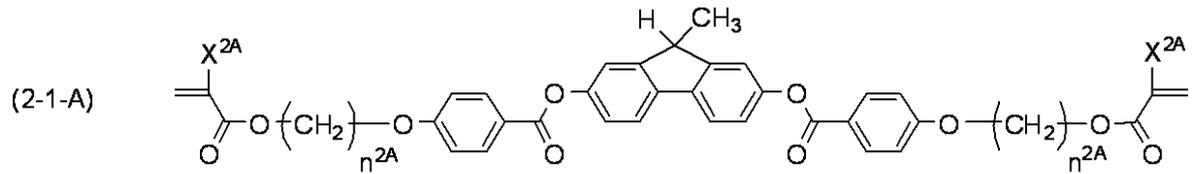
化合物(2-1)の好ましい例を次に示す。

【0064】

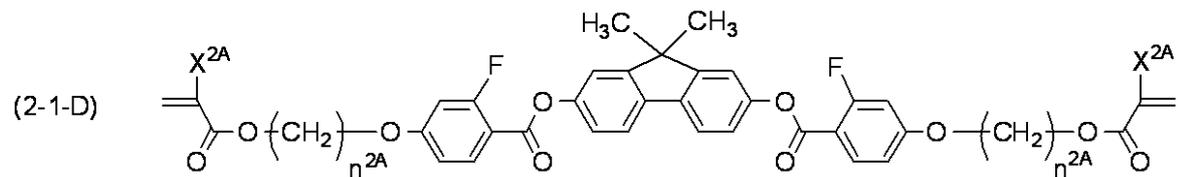
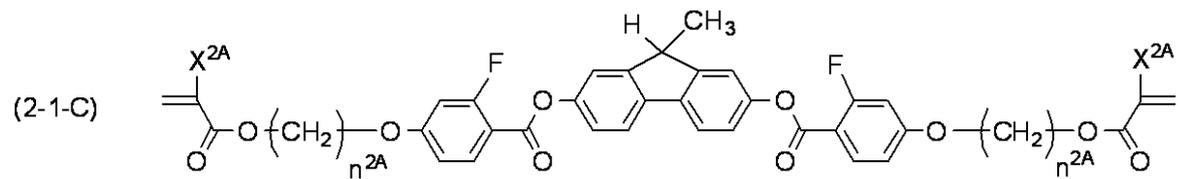
10

20

30



10



20

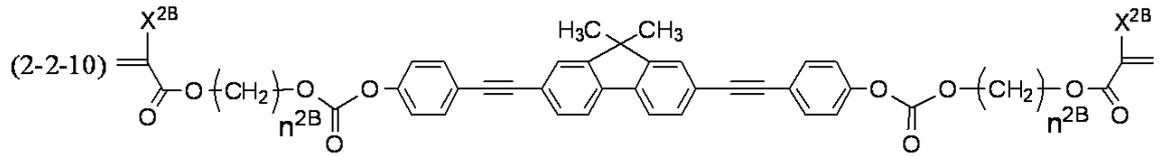
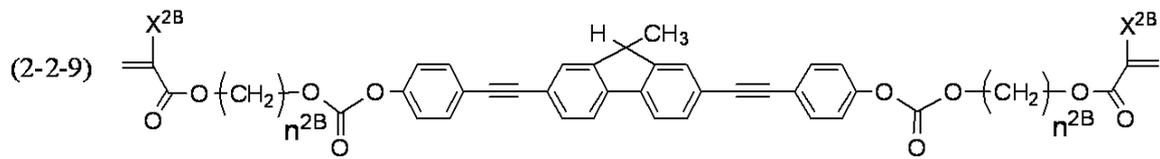
式(2-1-A)~(2-1-D)において、 X^{2A} は独立して水素、メチル、またはトリフルオロメチルであり、 n^{2A} は独立して2~10の整数である。

【0065】

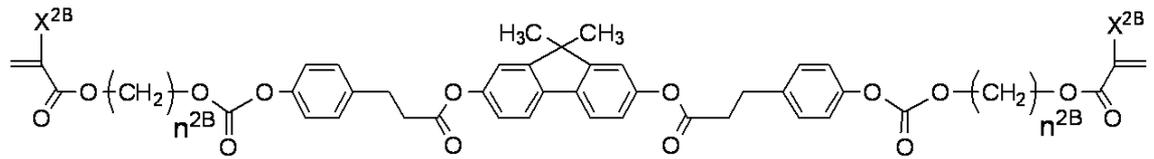
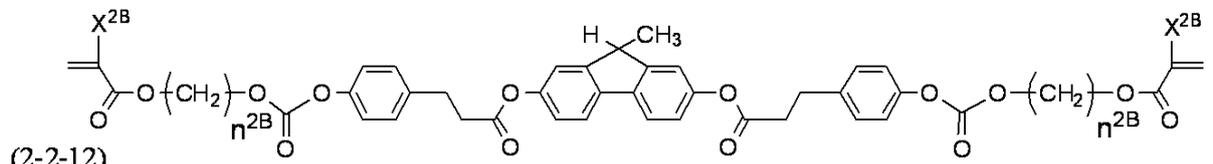
化合物(2-2)の好ましい例を次に示す。

【0066】

30



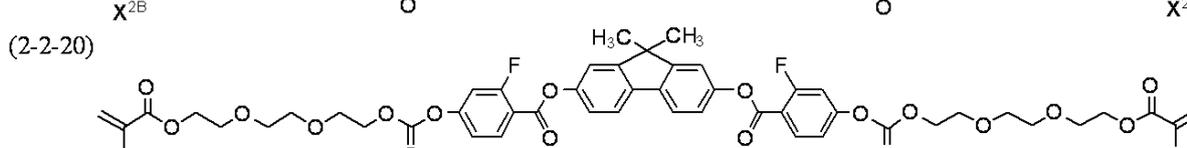
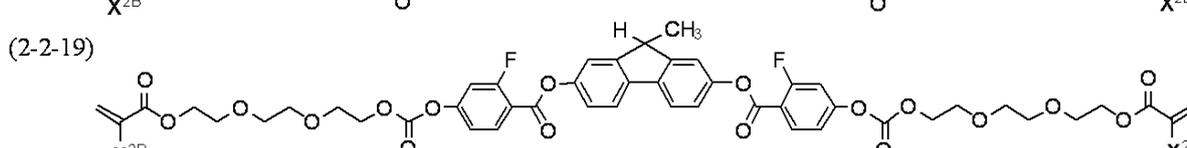
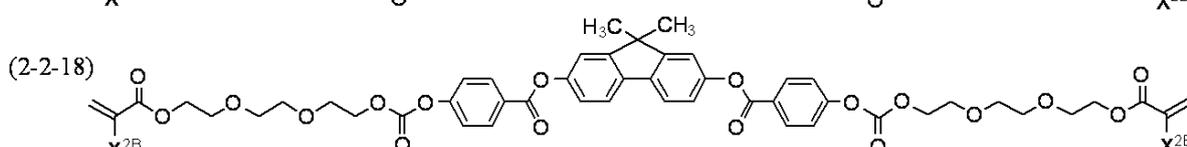
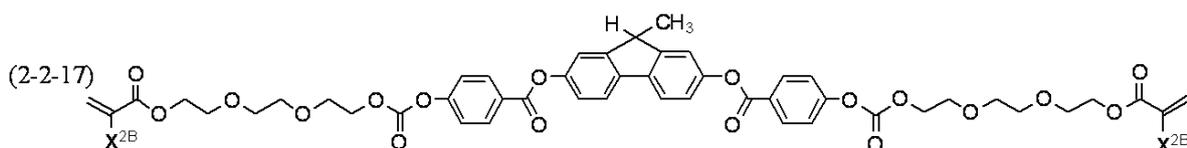
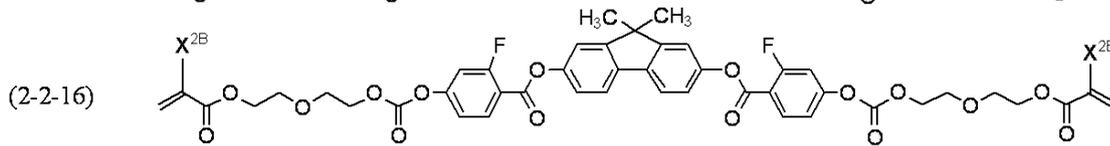
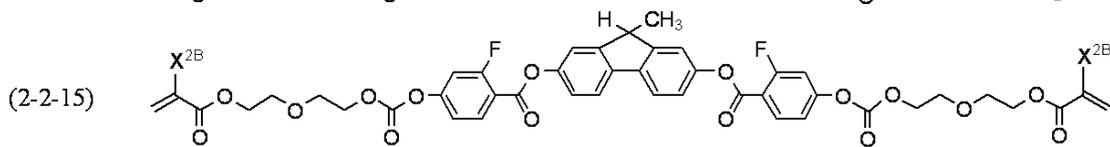
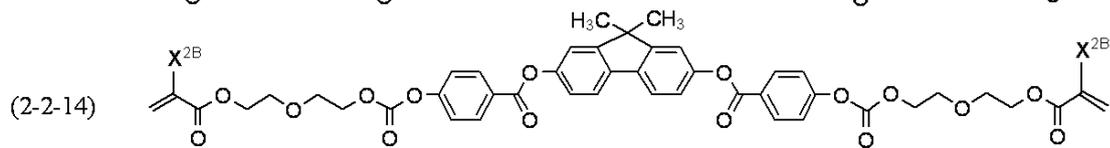
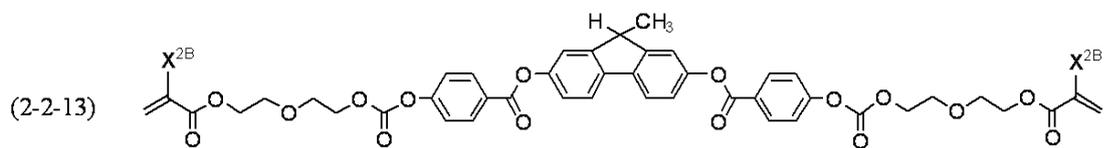
(2-2-11)



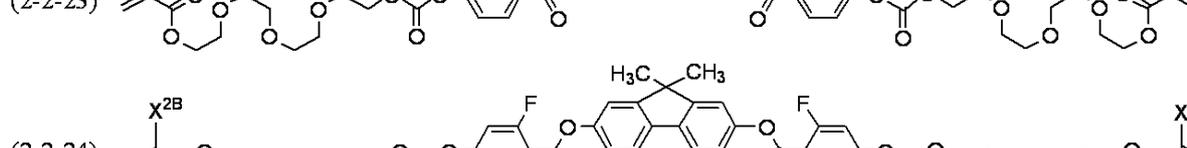
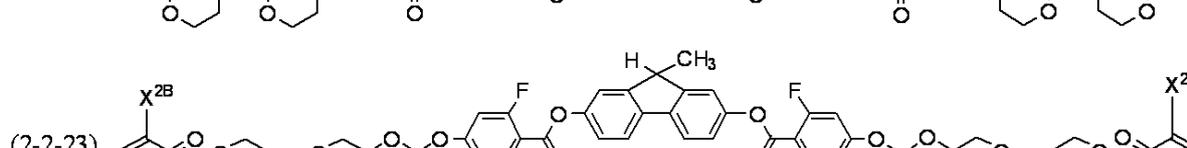
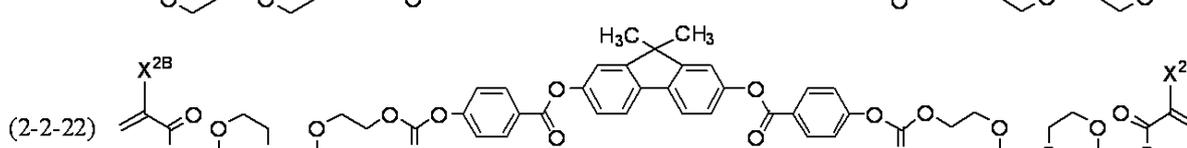
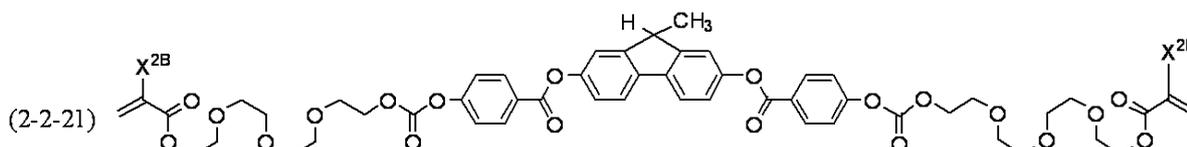
【 0 0 6 8 】

10

20



【 0 0 6 9 】



10

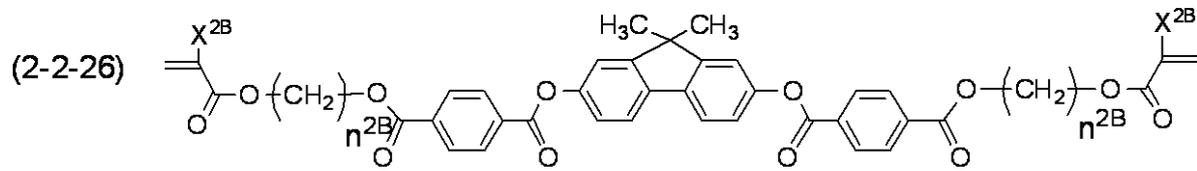
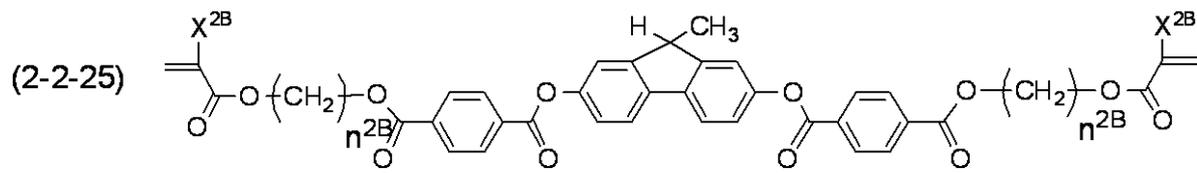
20

30

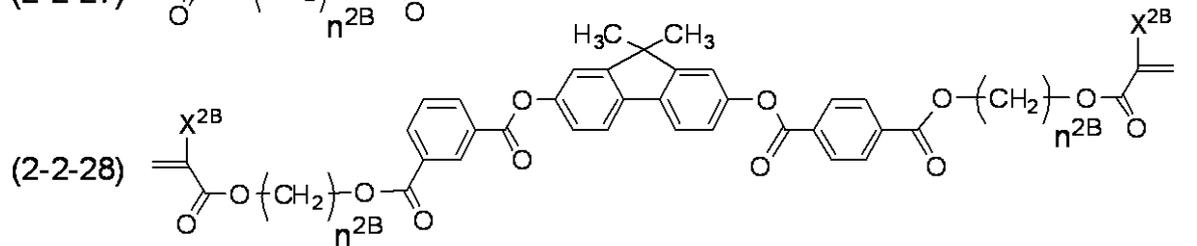
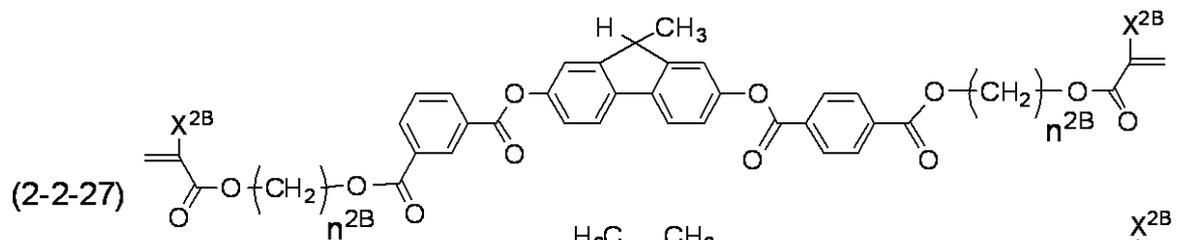
40

50

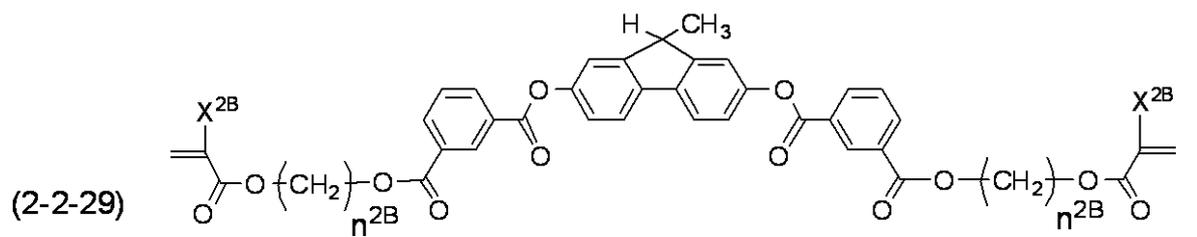
【 0 0 7 0 】



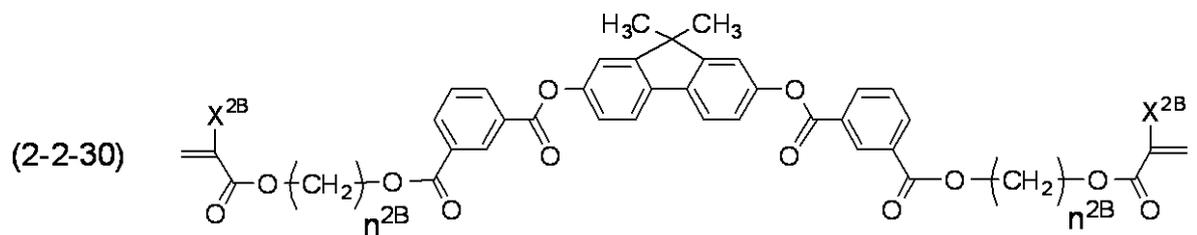
10



20

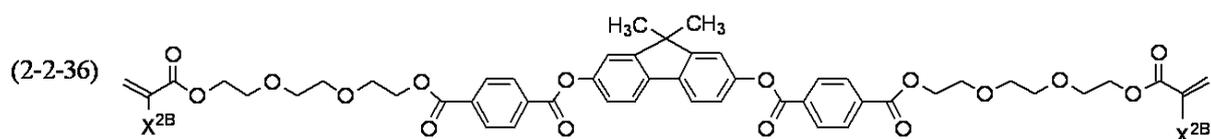
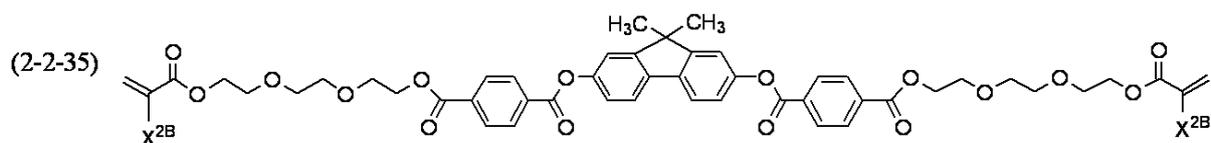
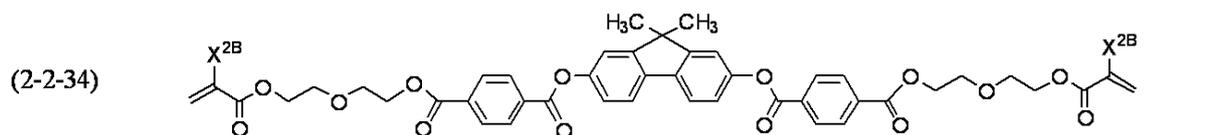
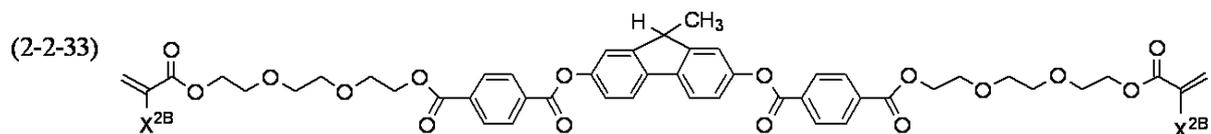
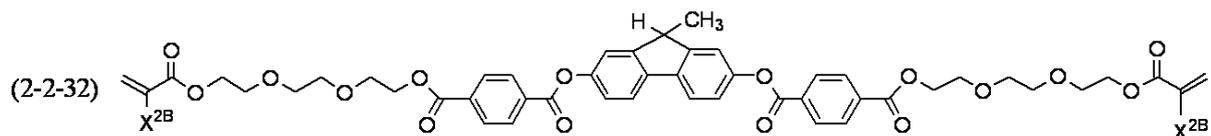
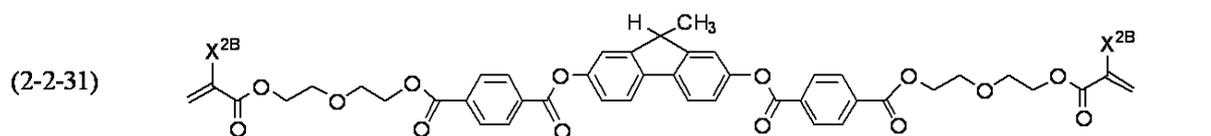


30



【 0 0 7 1 】

40



【 0 0 7 2 】

式(2-2-1)～(2-2-36)において、 X^{2B} は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、 n^{2B} は独立して2～15の整数である。

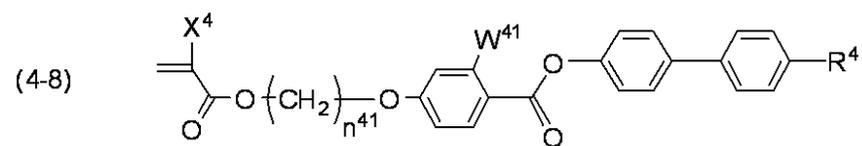
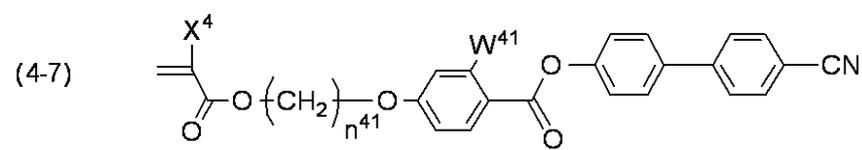
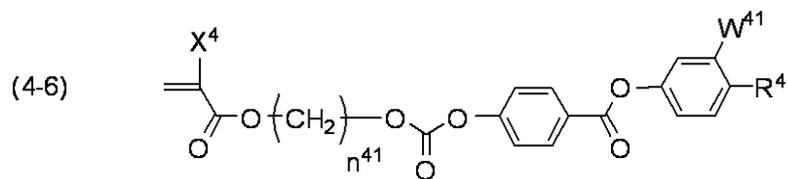
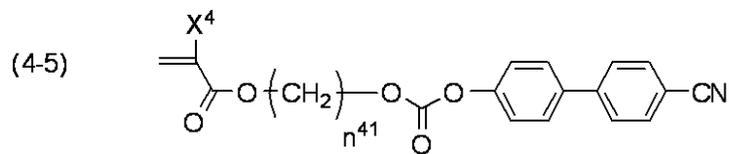
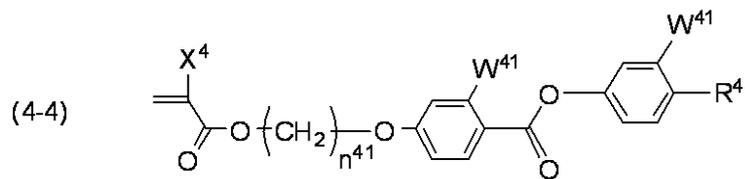
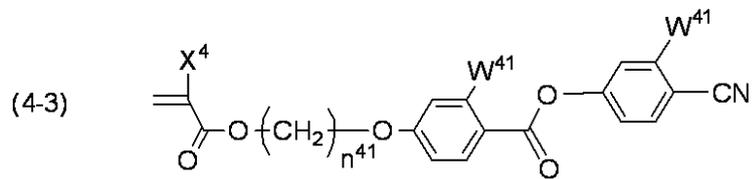
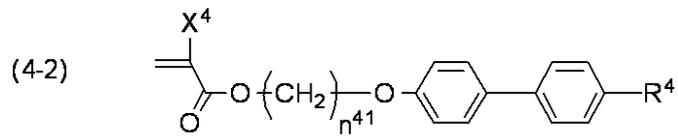
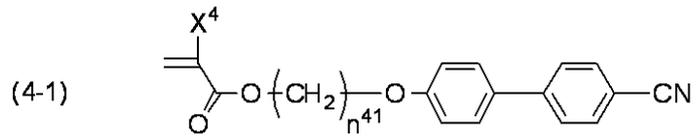
【 0 0 7 3 】

化合物(4)の好ましい例を次に示す。

10

20

30



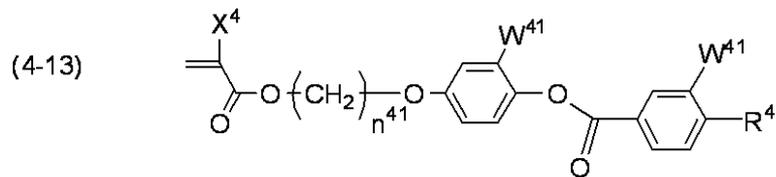
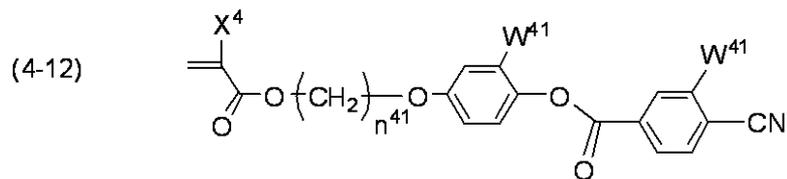
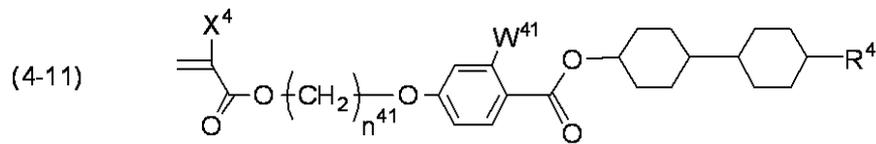
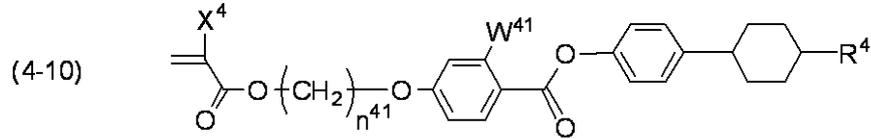
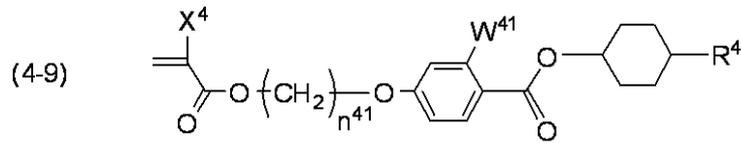
10

20

30

40

【 0 0 7 4 】



【 0 0 7 5 】

式(4-1)～(4-13)において、 X^4 は独立して水素またはメチルであり、 W^{41} は独立して水素またはフッ素であり、 R^4 は炭素数1～7のアルキル、炭素数1～7のアルコキシまたは $-OCF_3$ であり、 n^{41} は2～10の整数である。

【 0 0 7 6 】

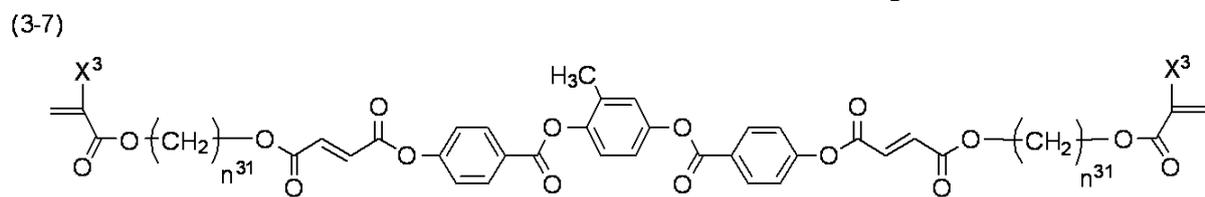
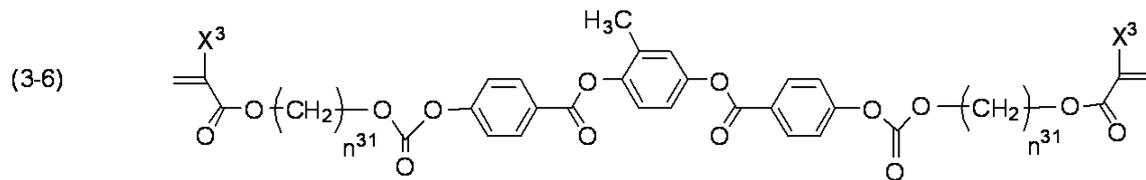
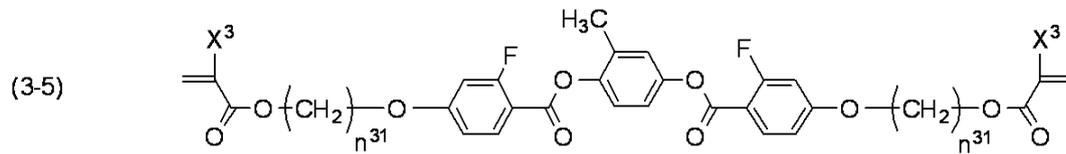
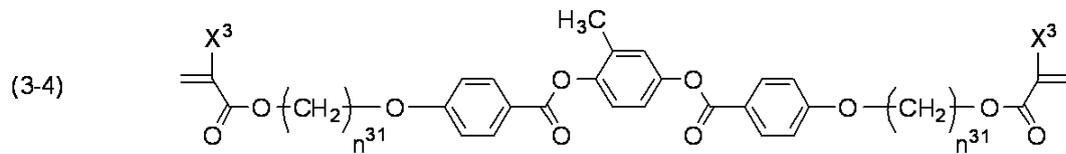
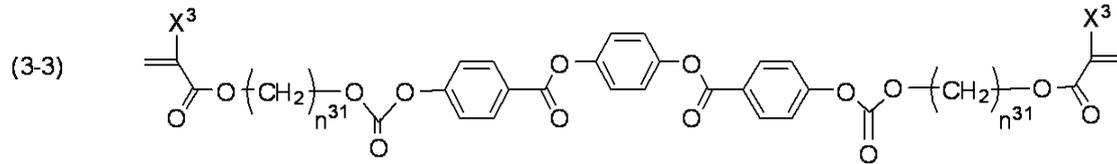
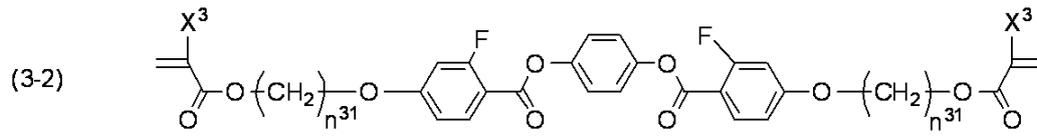
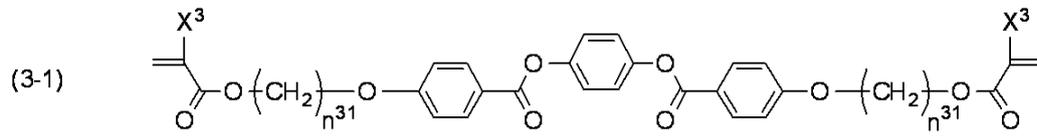
化合物(3)の好ましい例を次に示す。

【 0 0 7 7 】

10

20

30



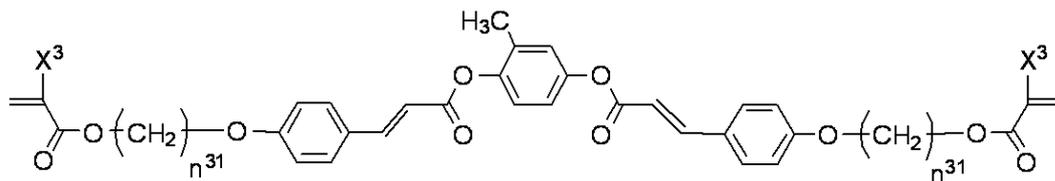
10

20

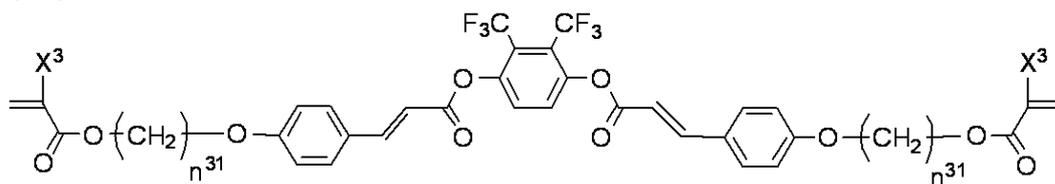
30

【 0 0 7 8 】

(3-8)

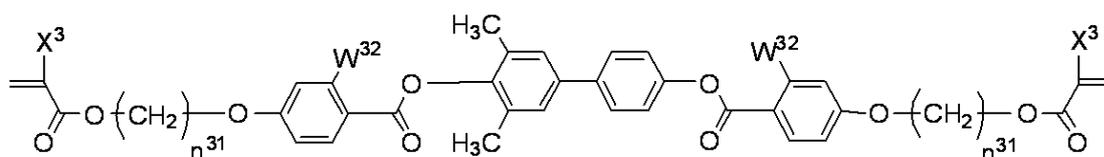


(3-9)



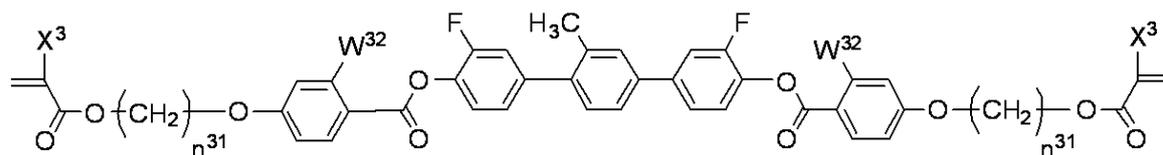
10

(3-10)



20

(3-11)



【 0 0 7 9 】

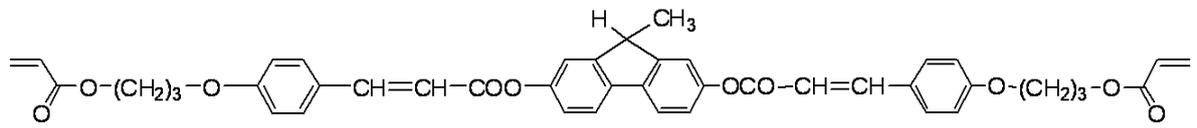
式(3-1)～(3-11)において、 X^3 は独立して水素、メチルまたはトリフルオロメチルであり、 W^{32} は独立して水素またはフッ素であり、 n^{31} は2～10の整数である。

30

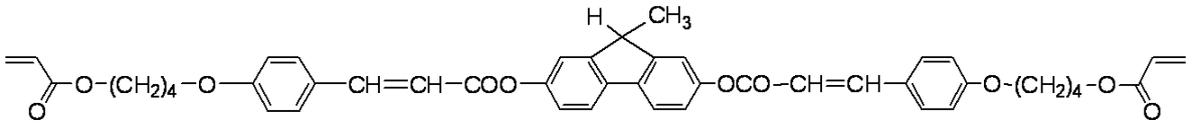
【 0 0 8 0 】

化合物(1)、(2-1)～(2-2)、(4)および(3)の具体例を次に示す。

【 0 0 8 1 】

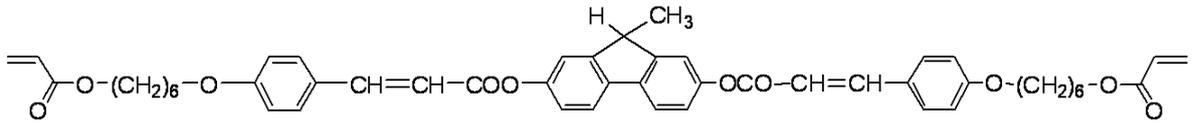


(1-1-1)

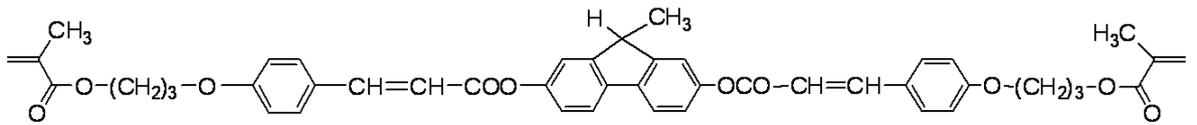


(1-1-2)

10

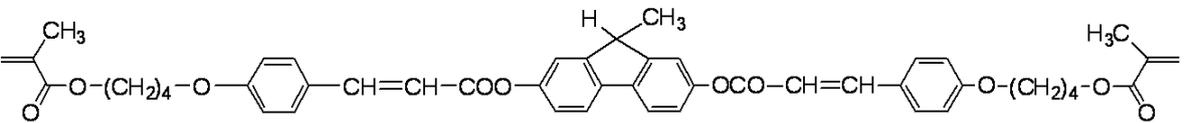


(1-1-3)

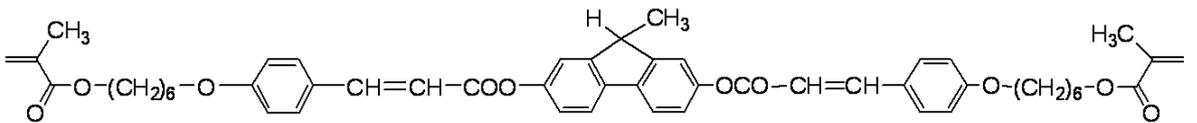


(1-1-4)

20



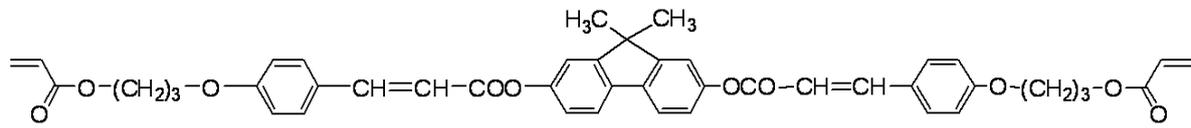
(1-1-5)



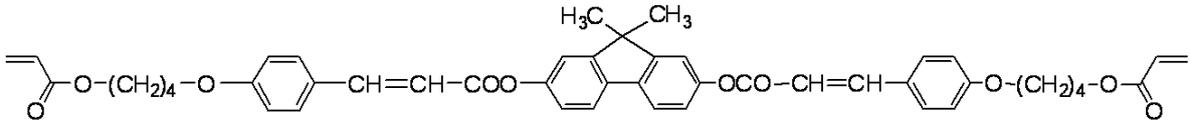
(1-1-6)

30

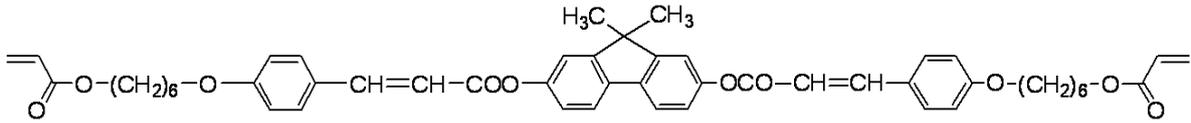
【 0 0 8 2 】



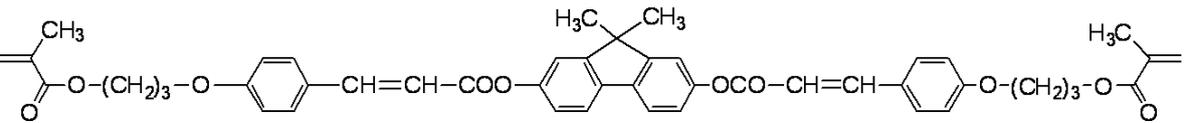
(1-2-1)



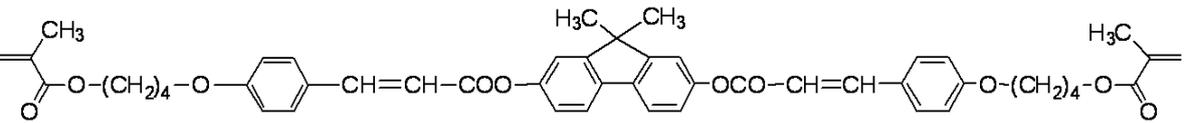
(1-2-2)



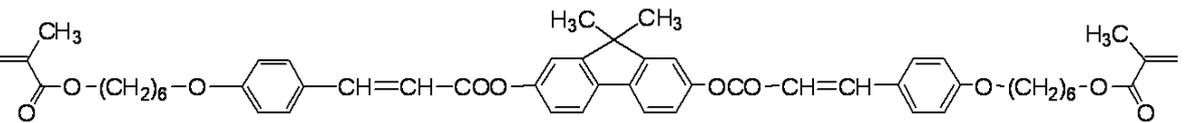
(1-2-3)



(1-2-4)



(1-2-5)



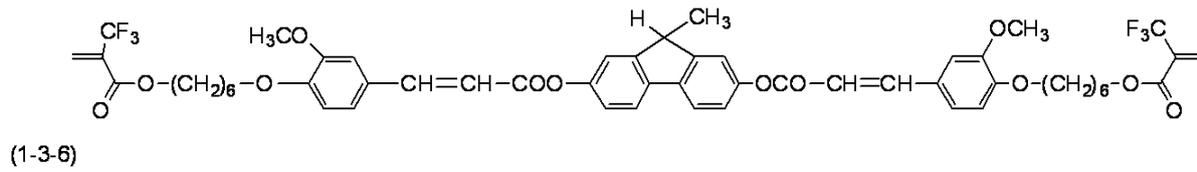
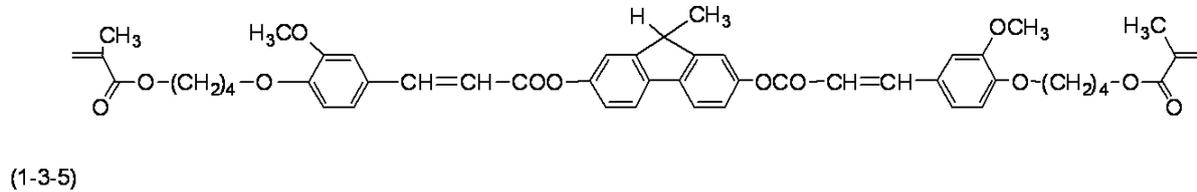
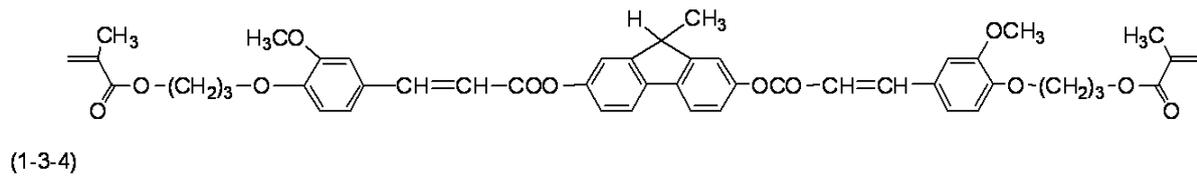
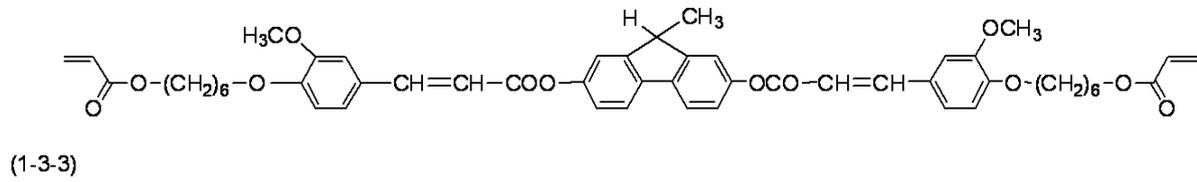
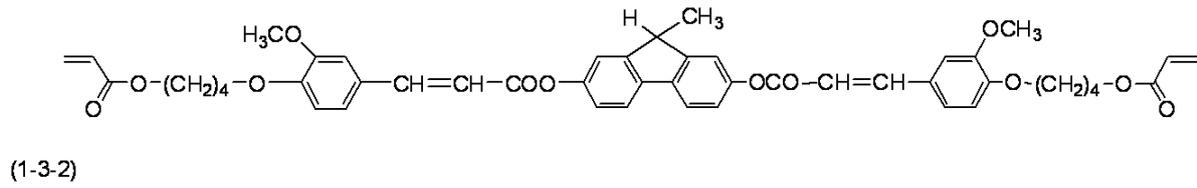
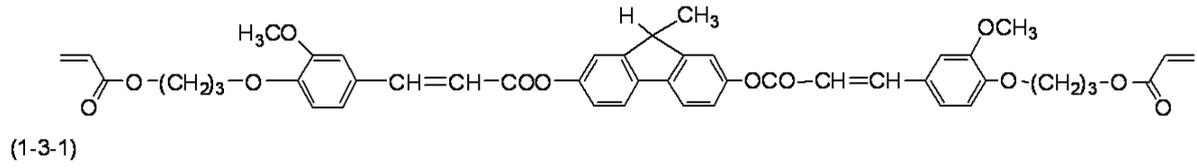
(1-2-6)

【 0 0 8 3 】

10

20

30

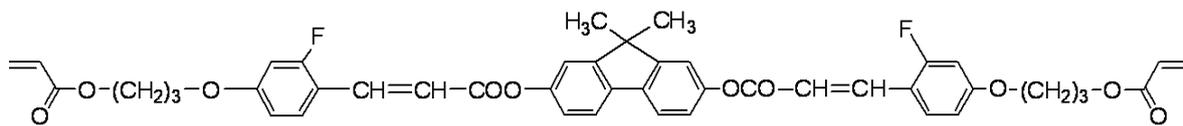


【 0 0 8 4 】

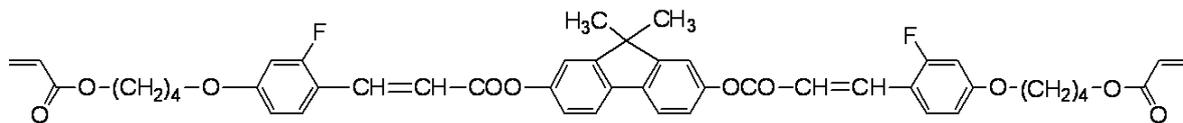
10

20

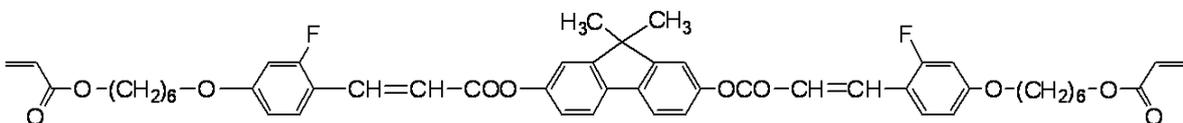
30



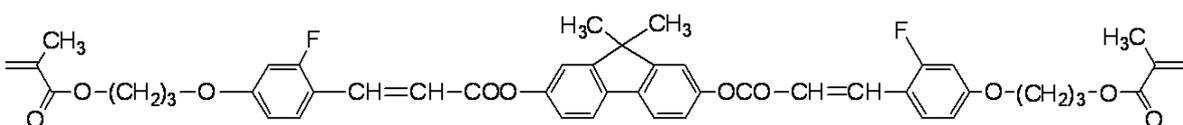
(1-4-1)



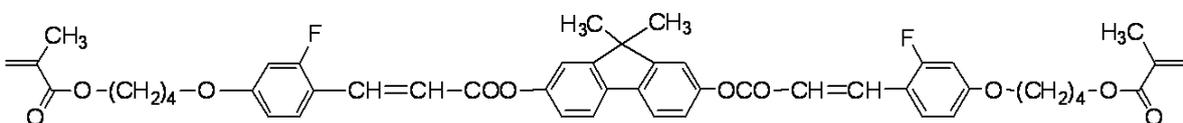
(1-4-2)



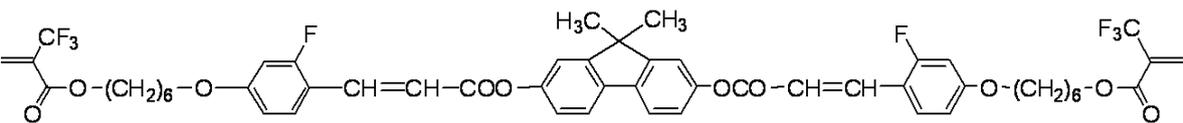
(1-4-3)



(1-4-4)

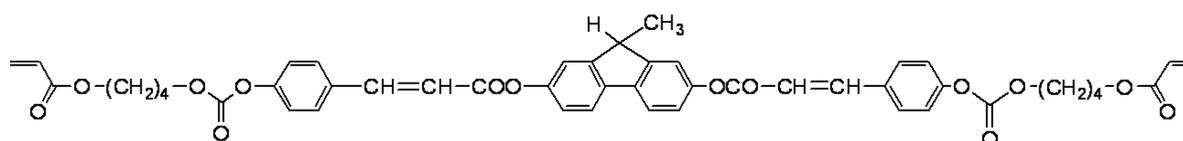


(1-4-5)

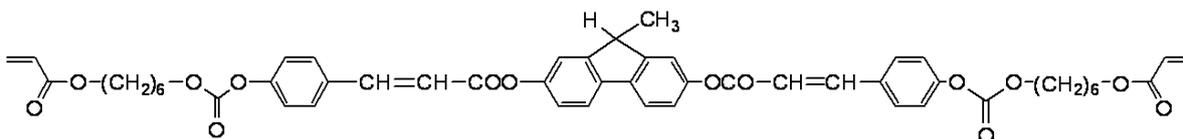


(1-4-6)

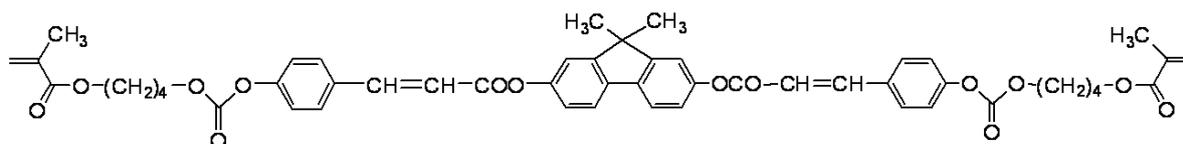
【 0 0 8 5 】



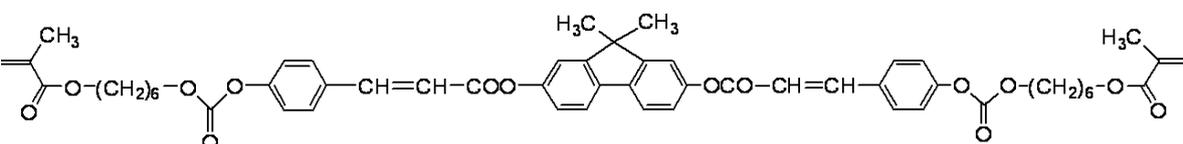
(1-5-1)



(1-5-2)



(1-6-1)



(1-6-2)

10

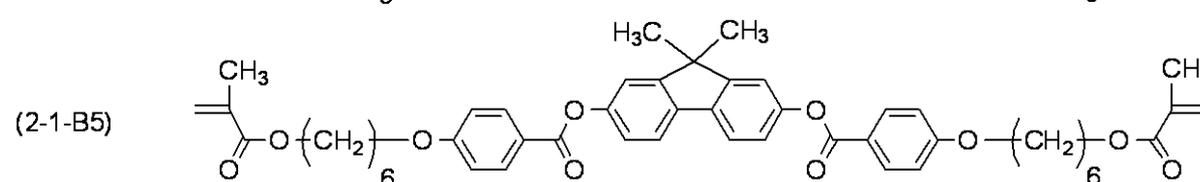
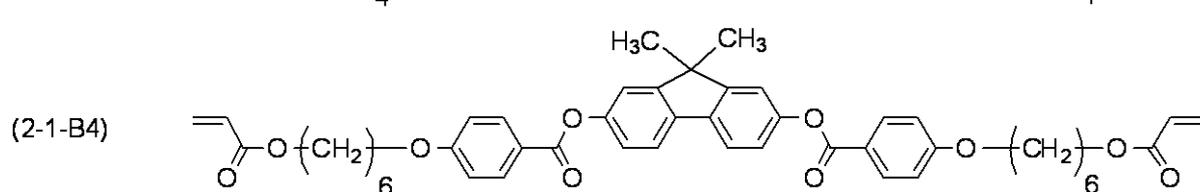
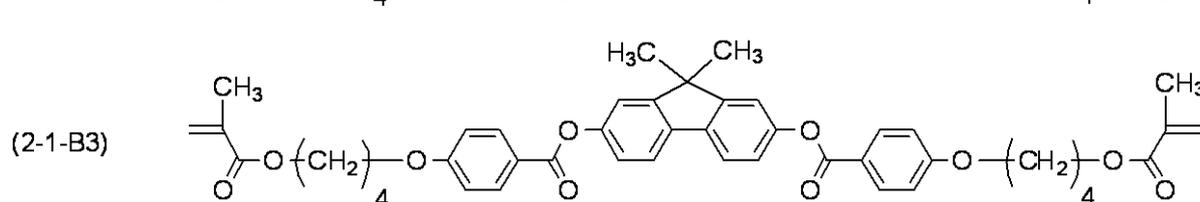
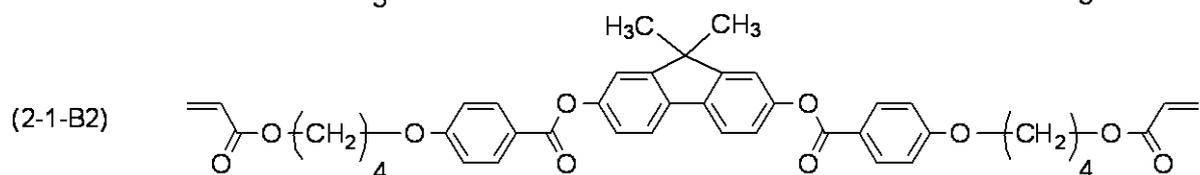
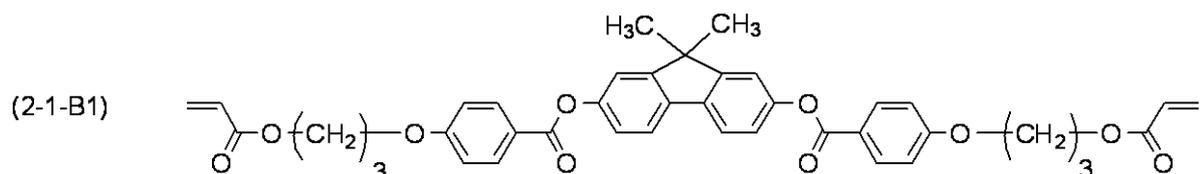
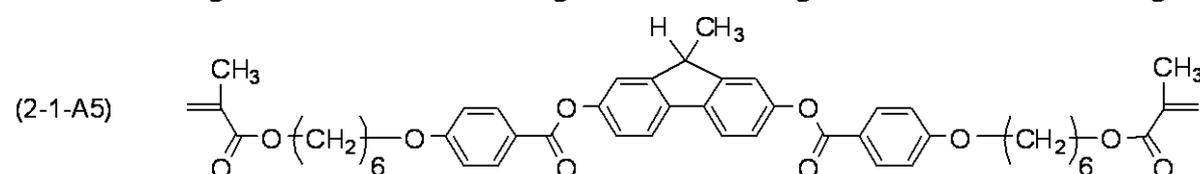
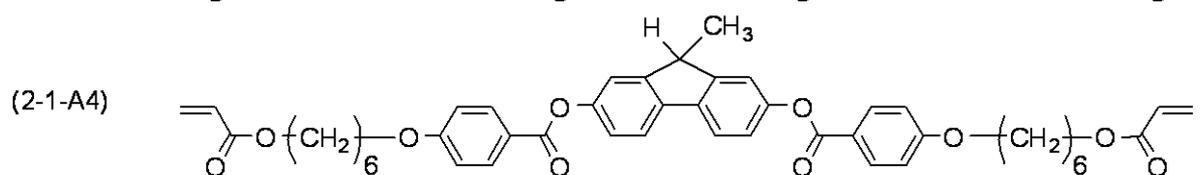
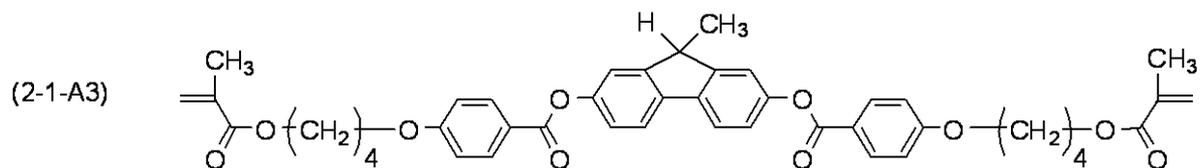
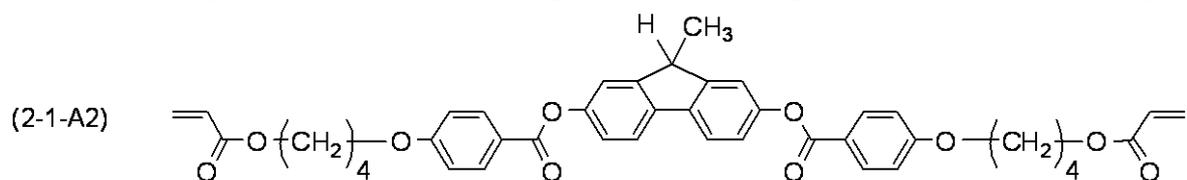
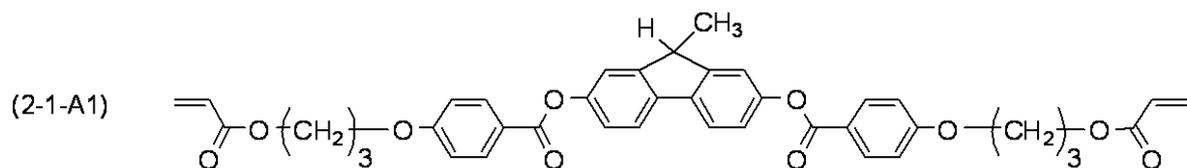
20

30

40

50

【 0 0 8 6 】



【 0 0 8 7 】

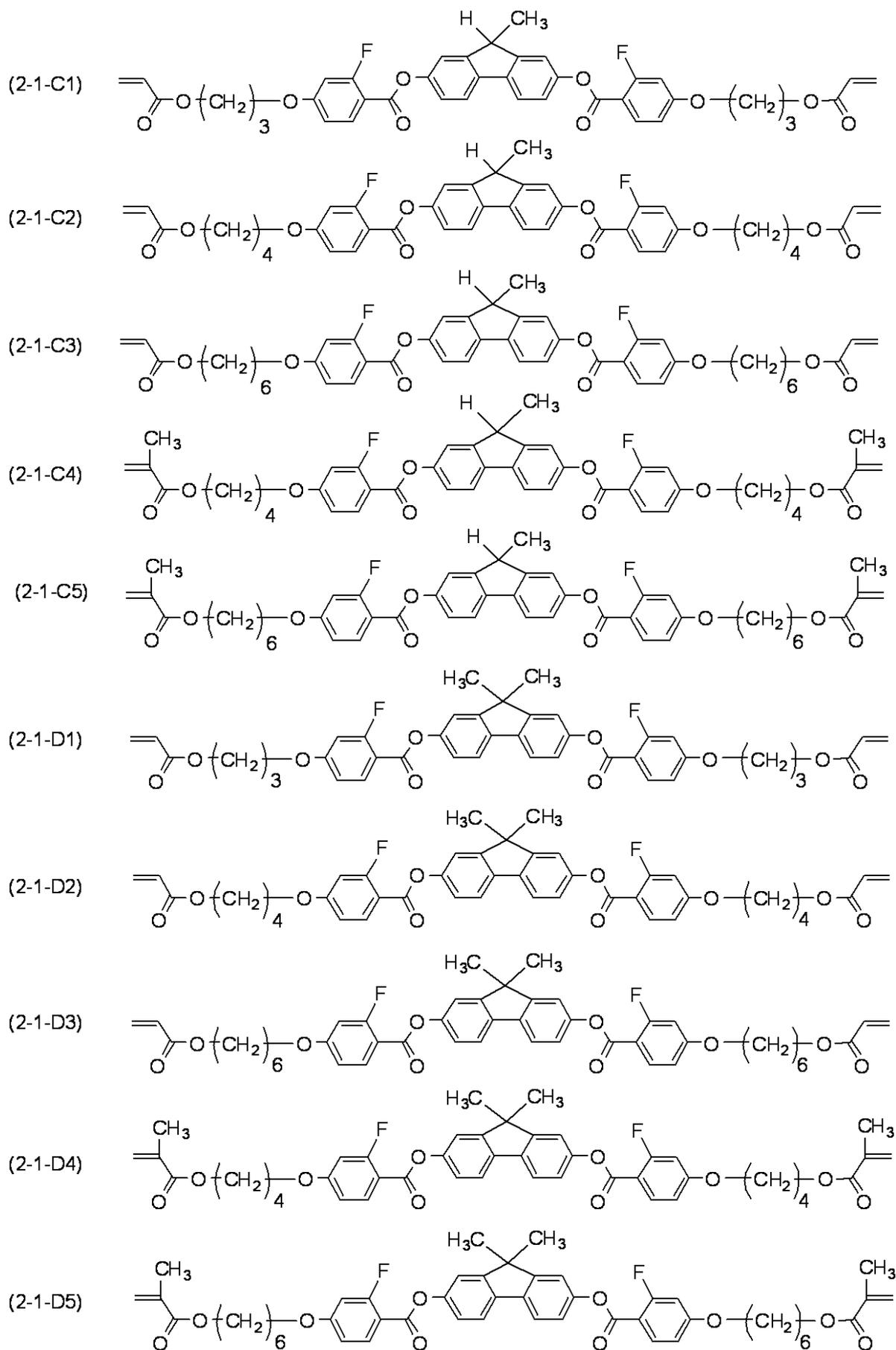
10

20

30

40

50



10

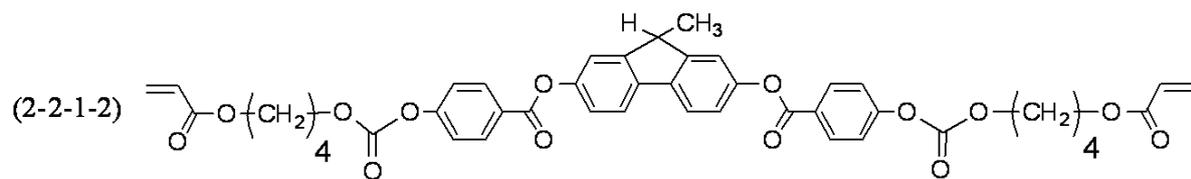
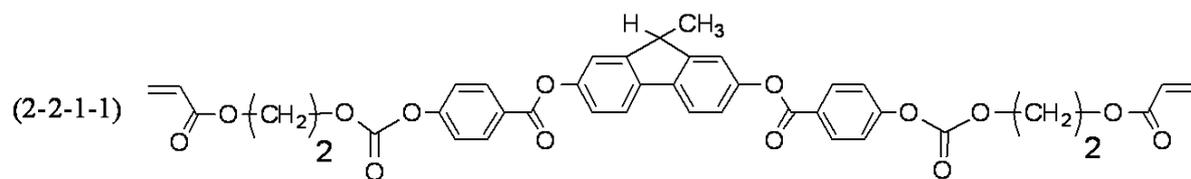
20

30

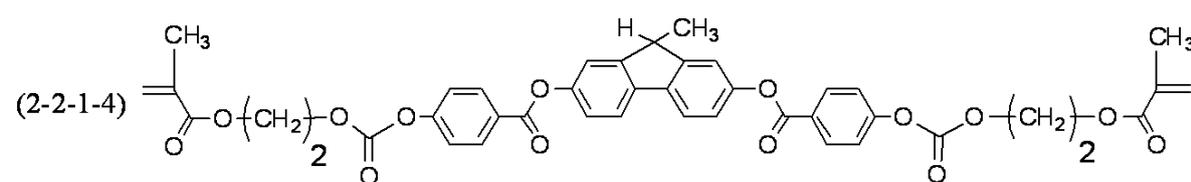
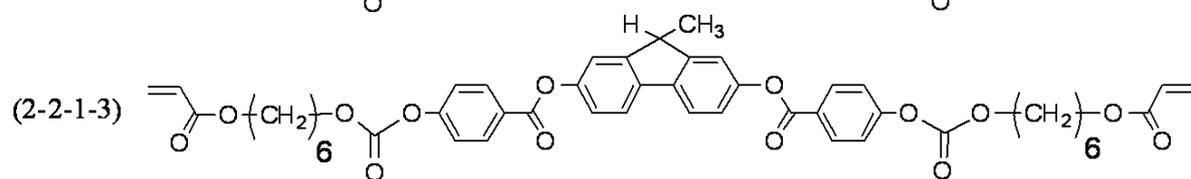
40

【 0 0 8 8 】

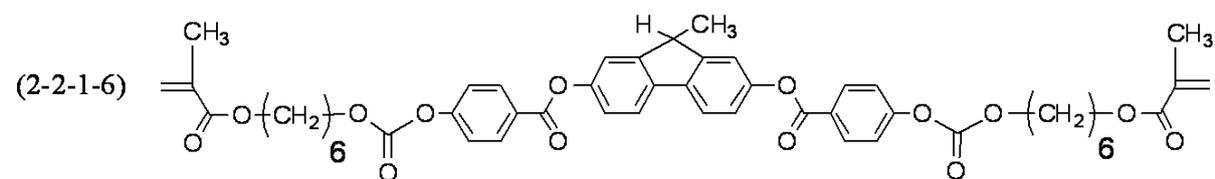
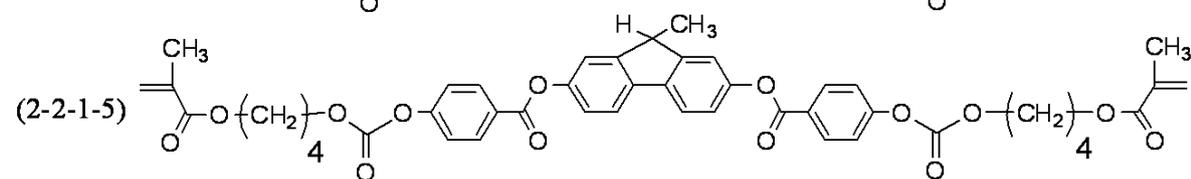
50



10

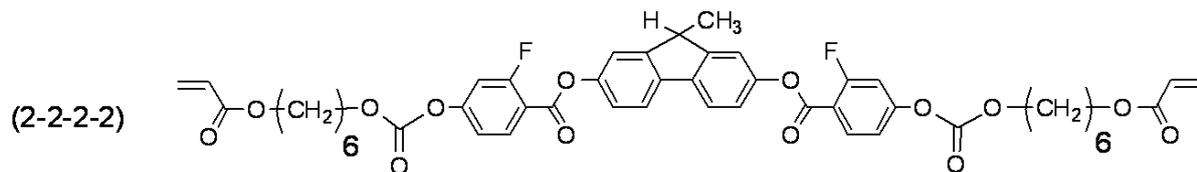
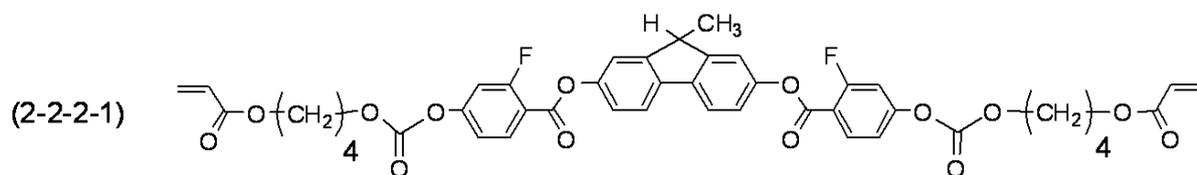


20

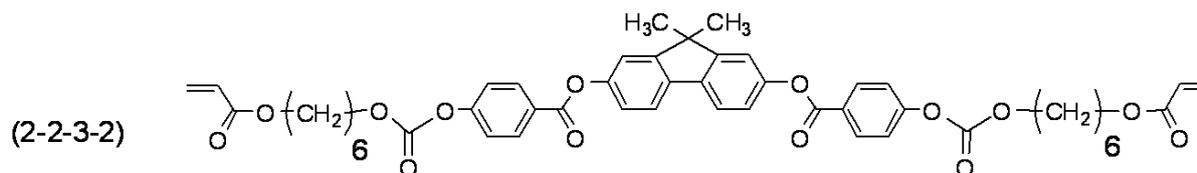
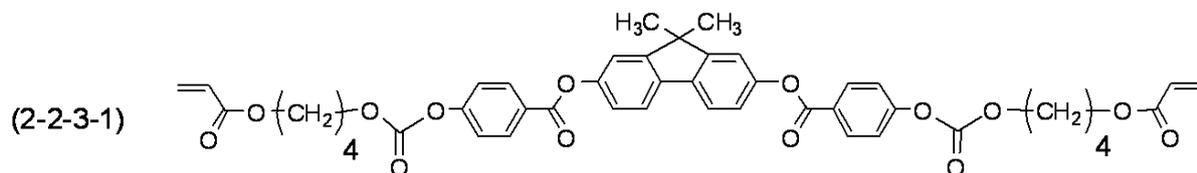


30

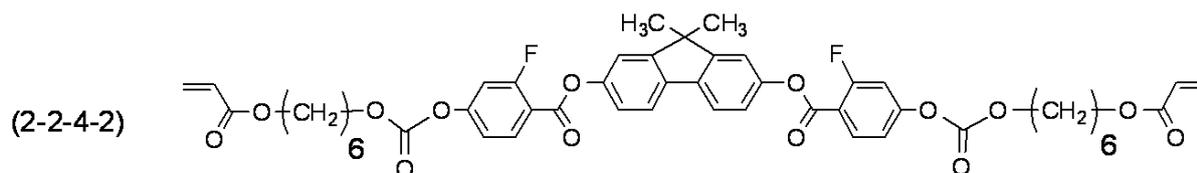
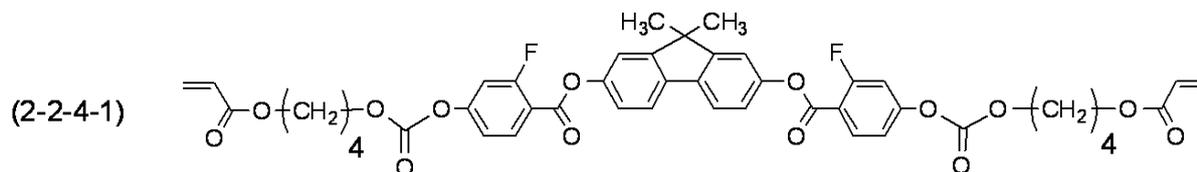
【 0 0 8 9 】



10

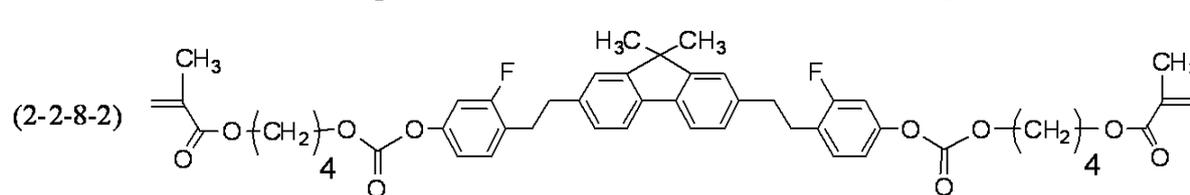
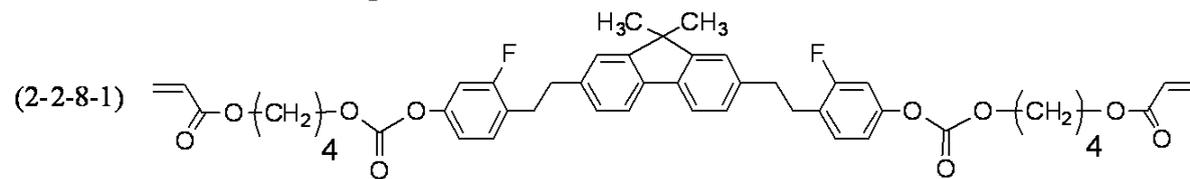
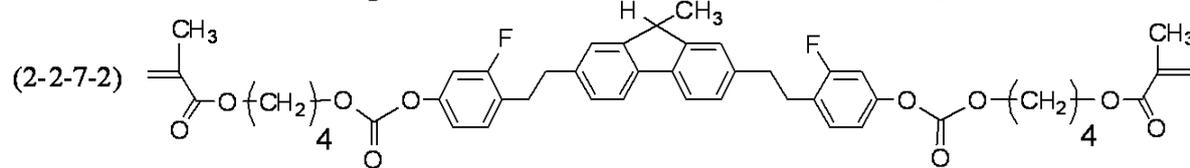
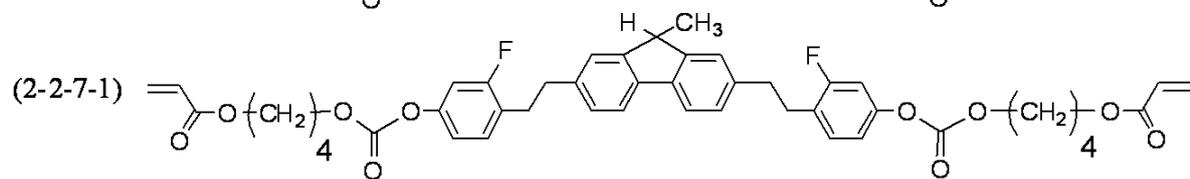
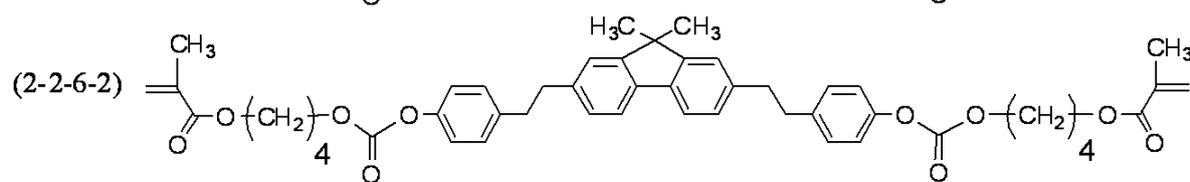
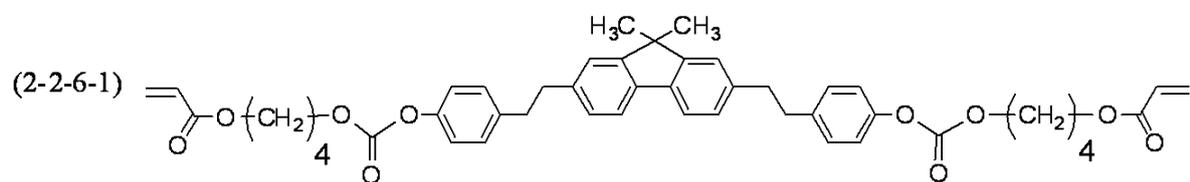
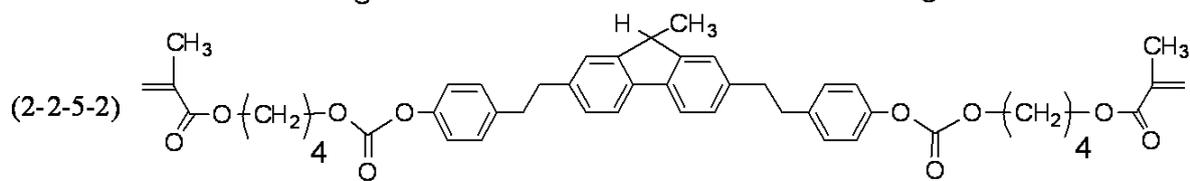
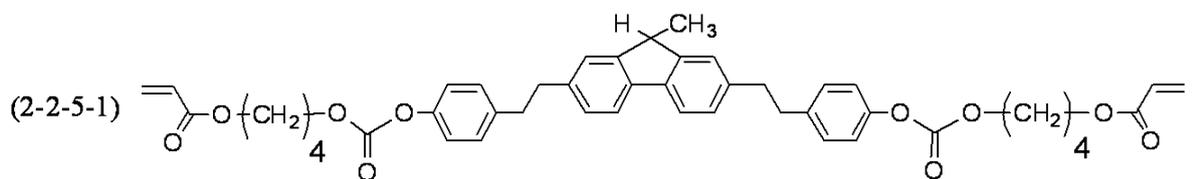


20



30

【 0 0 9 0 】



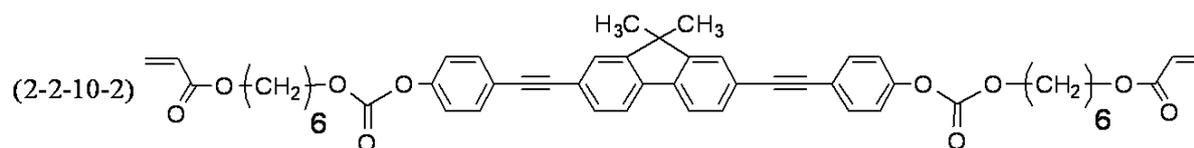
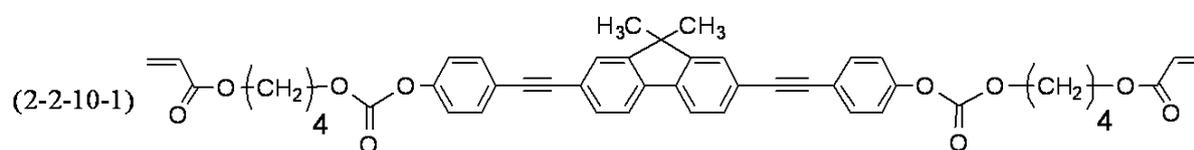
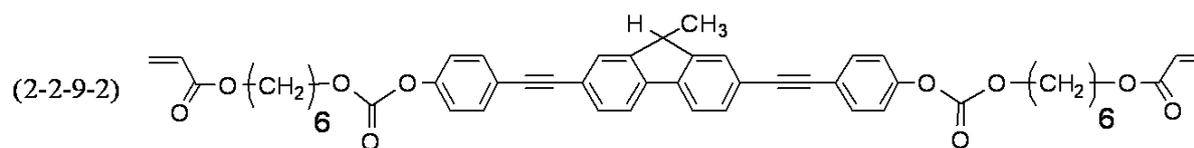
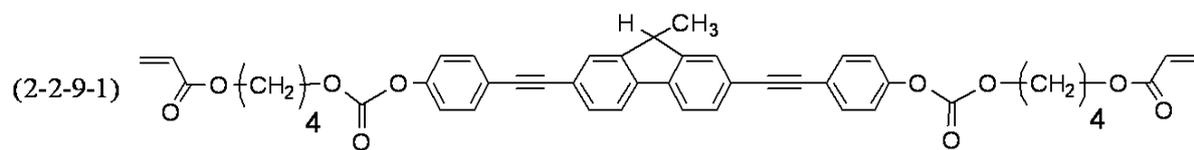
【 0 0 9 1 】

10

20

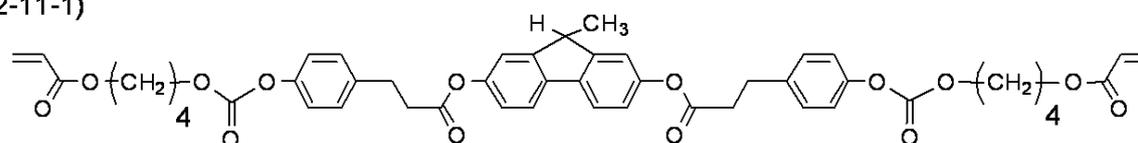
30

40

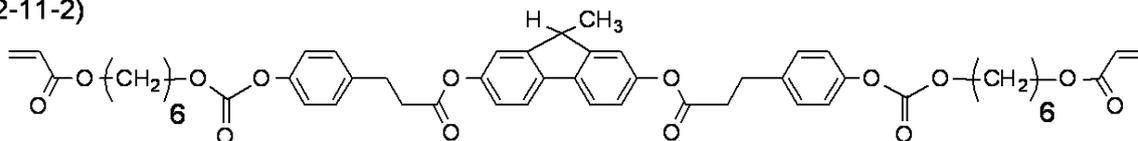


【 0 0 9 2 】

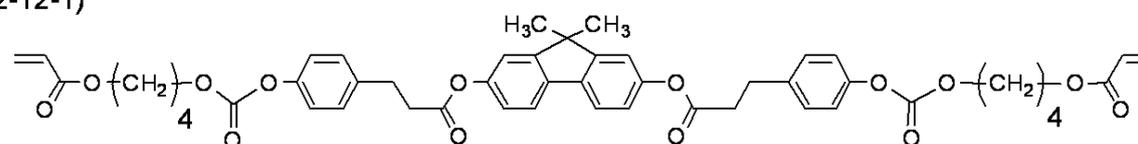
(2-2-11-1)



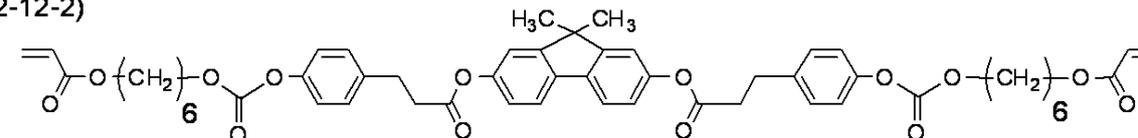
(2-2-11-2)



(2-2-12-1)



(2-2-12-2)



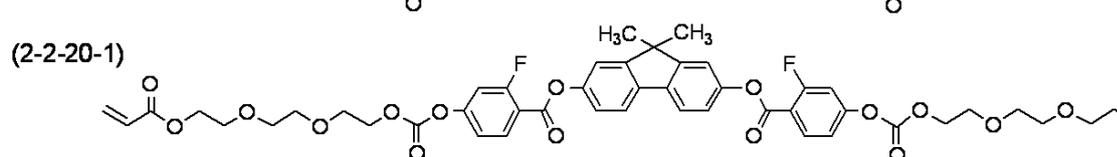
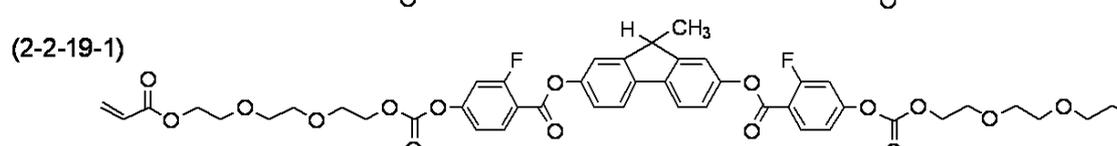
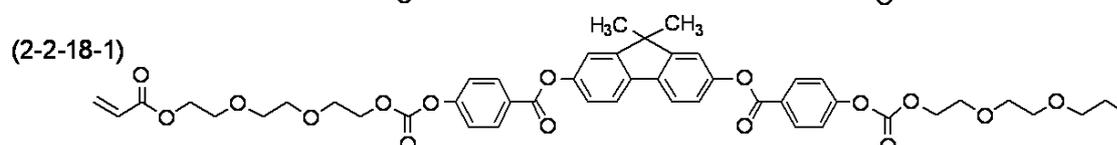
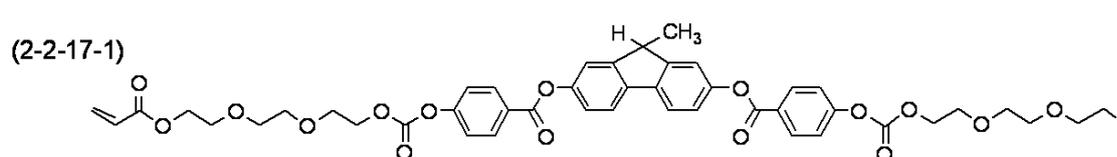
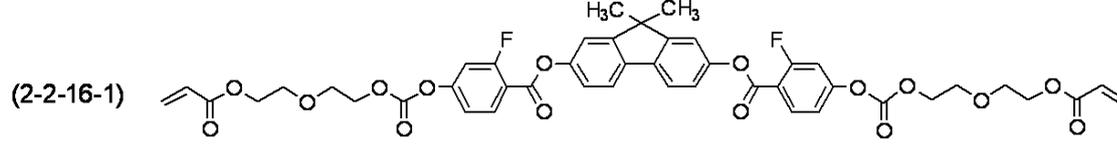
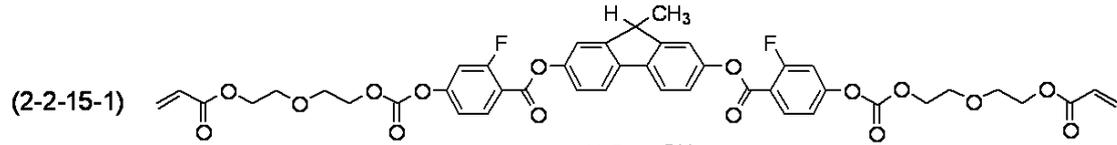
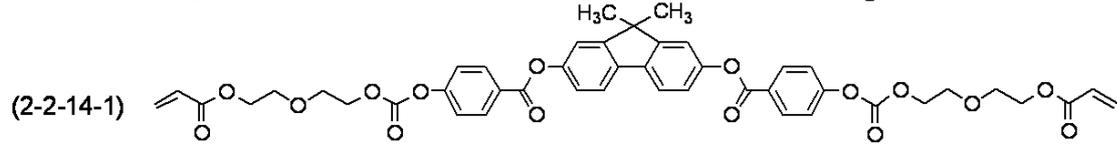
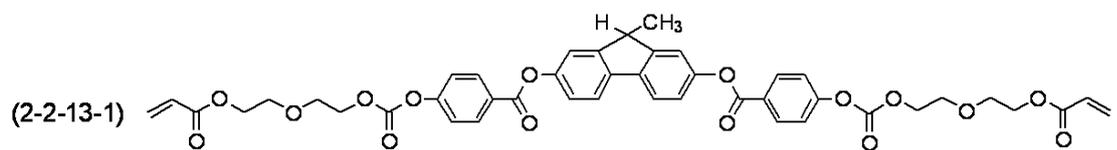
【 0 0 9 3 】

10

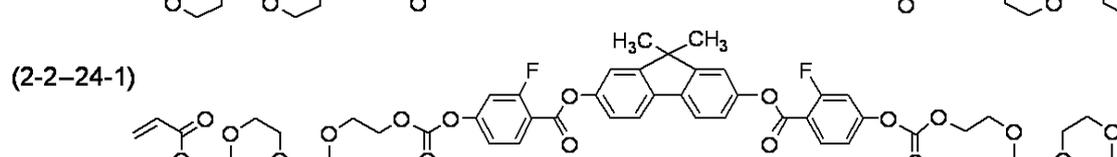
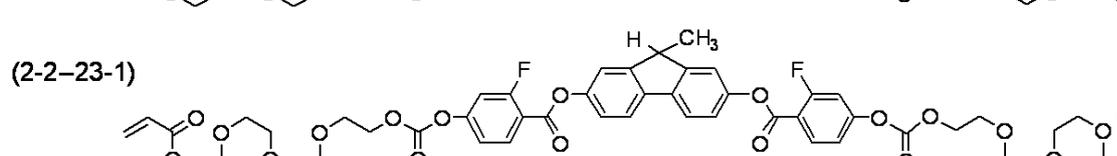
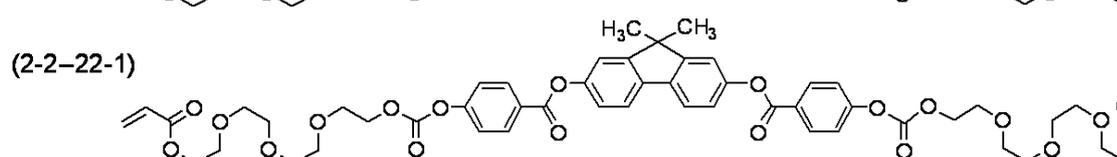
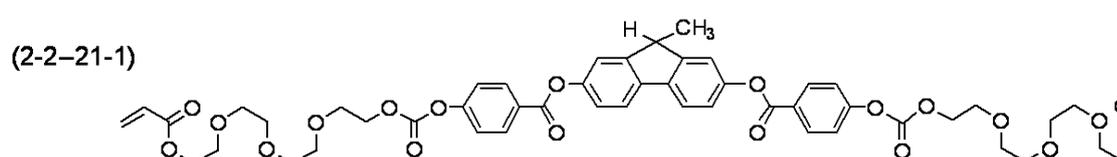
20

30

40



[0 0 9 4]



10

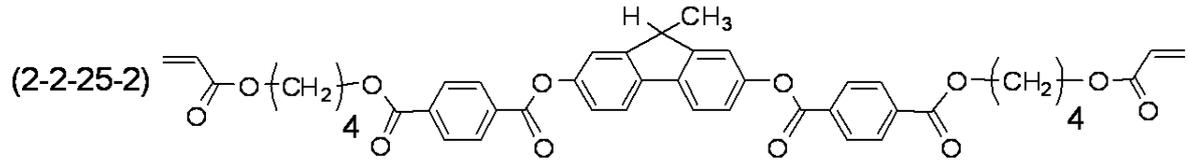
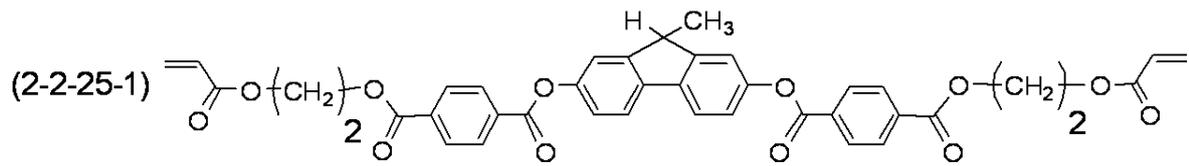
20

30

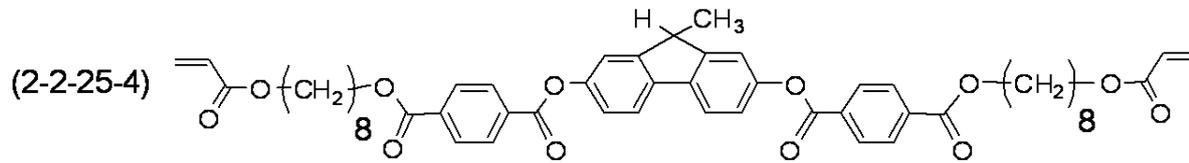
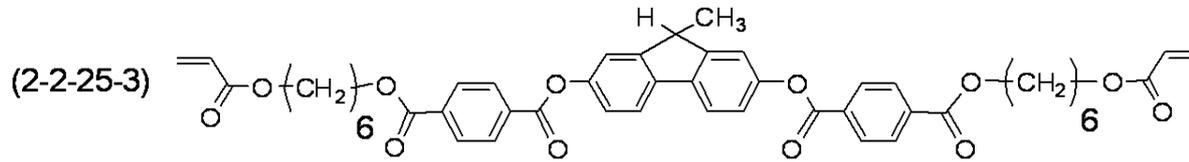
40

50

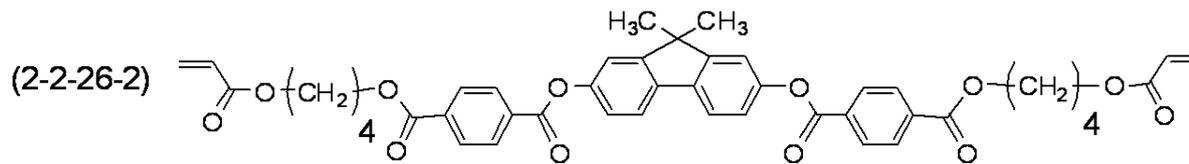
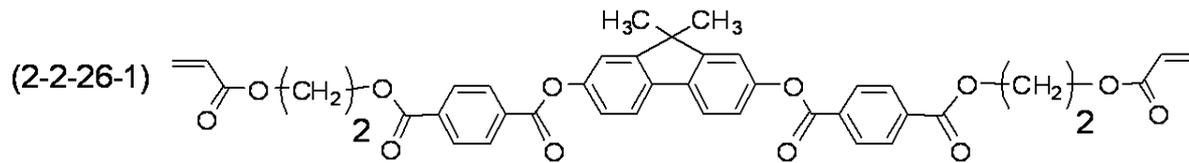
【 0 0 9 5 】



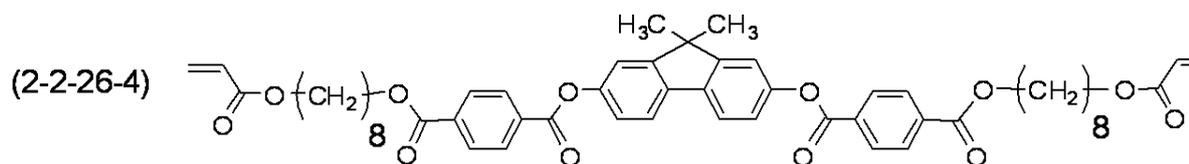
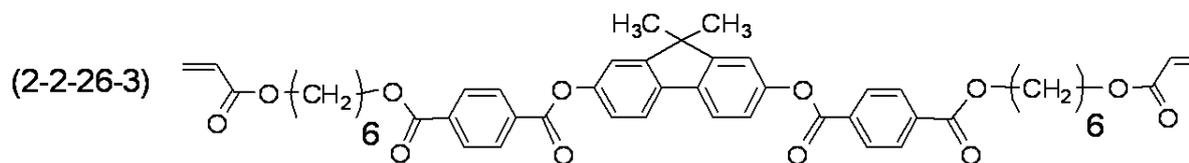
10



20

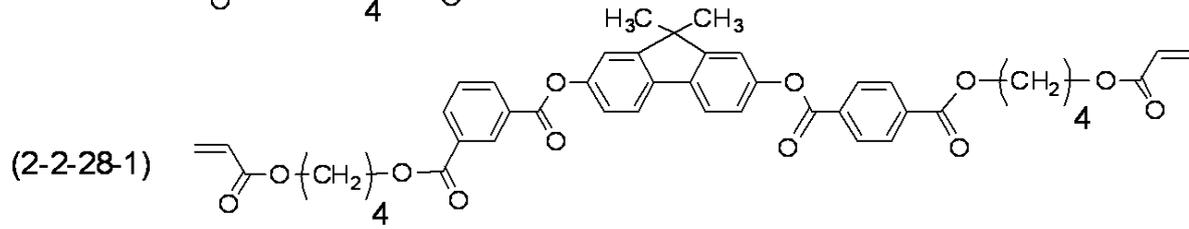
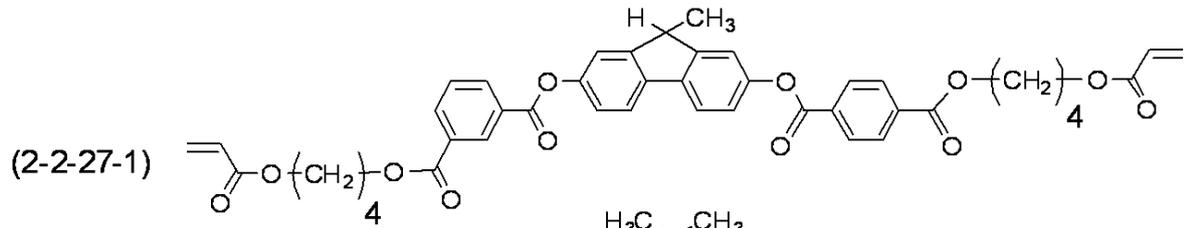


30

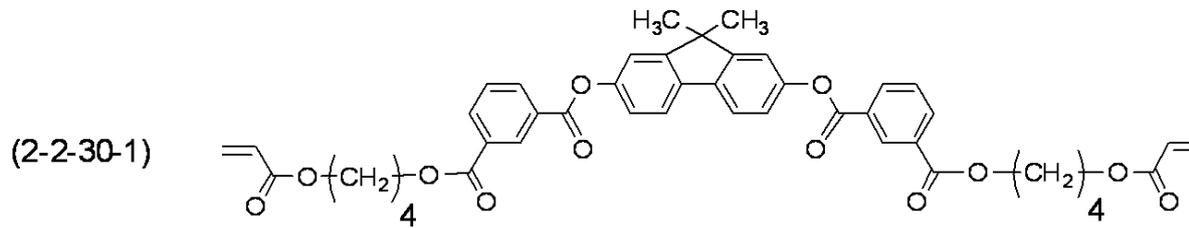
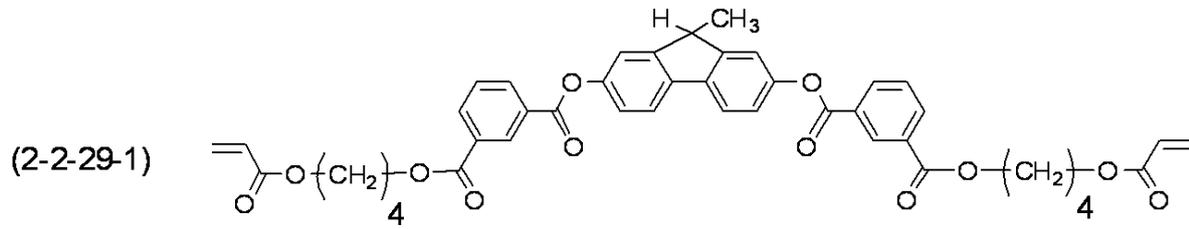


40

【 0 0 9 6 】

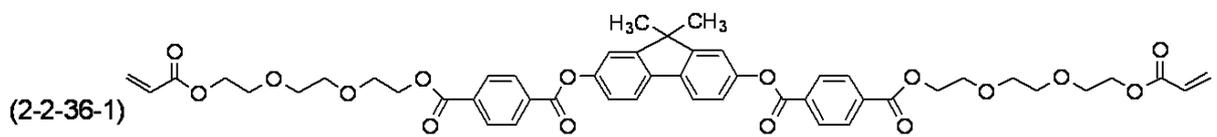
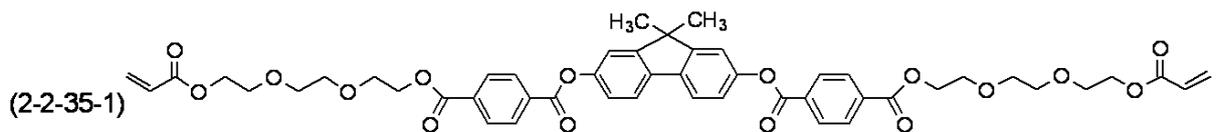
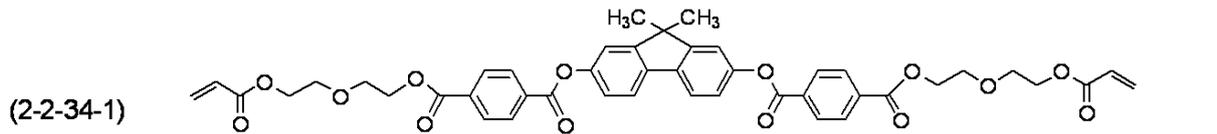
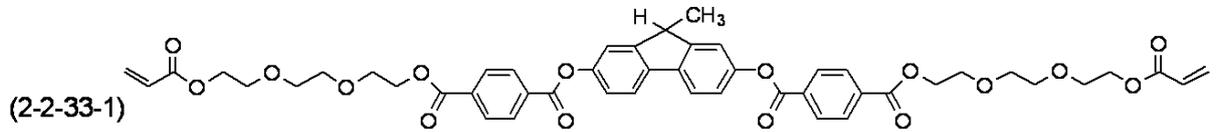
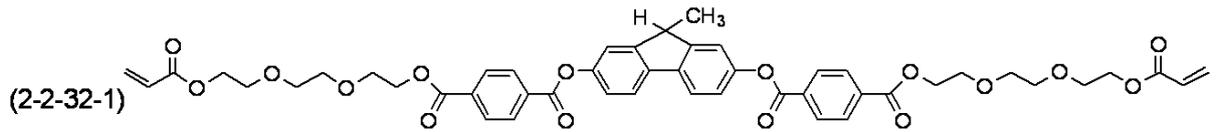
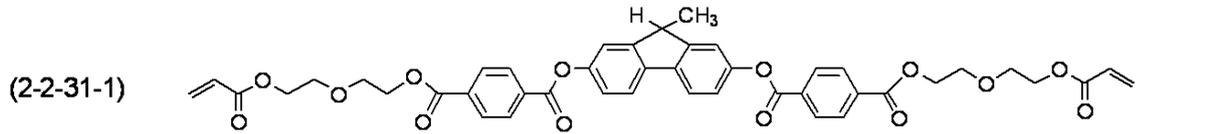


10

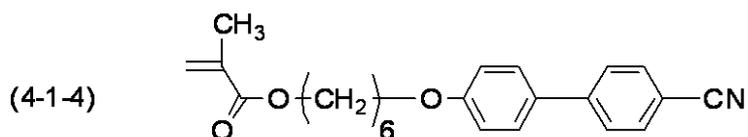
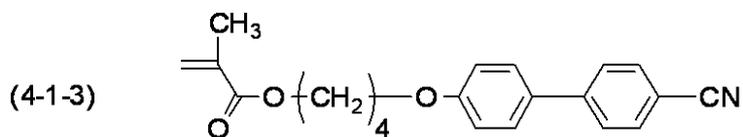
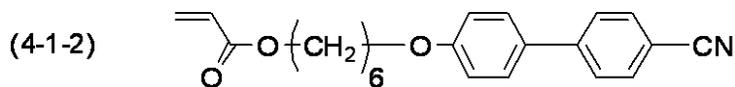
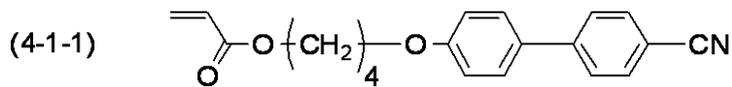


20

【 0 0 9 7 】



【 0 0 9 8 】



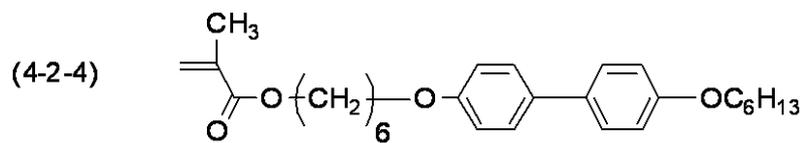
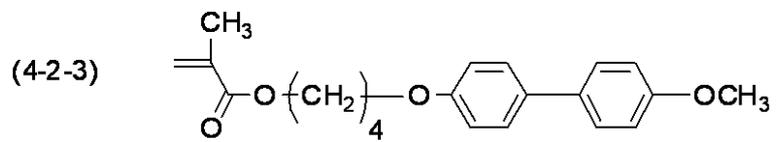
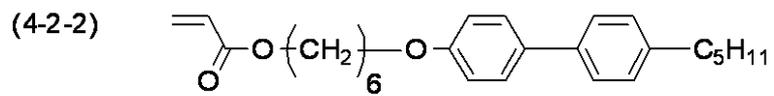
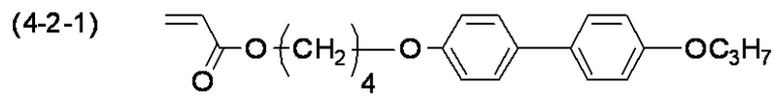
【 0 0 9 9 】

10

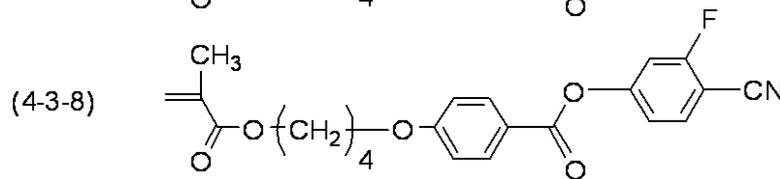
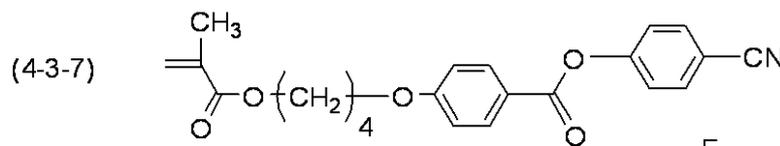
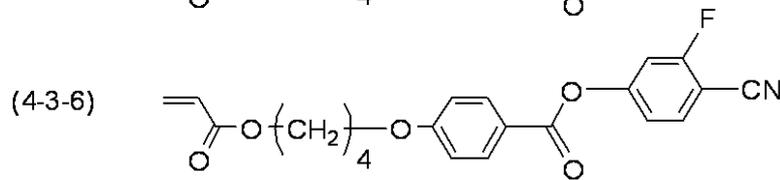
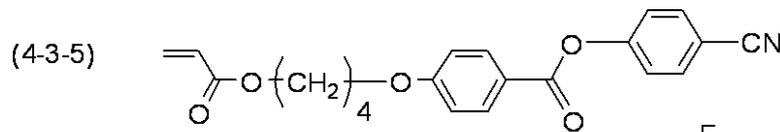
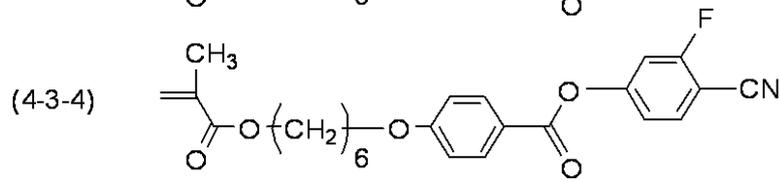
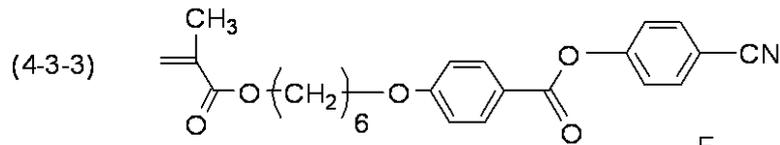
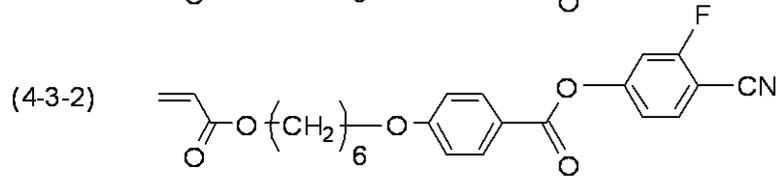
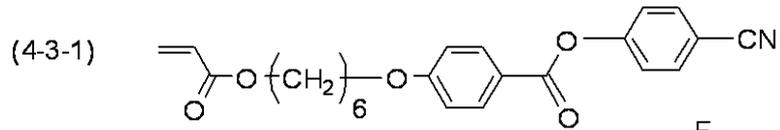
20

30

40



【 0 1 0 0 】

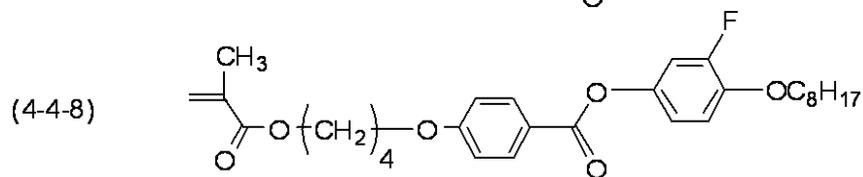
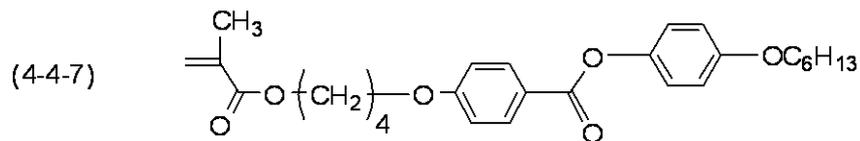
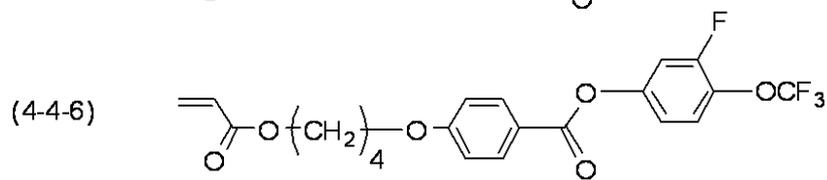
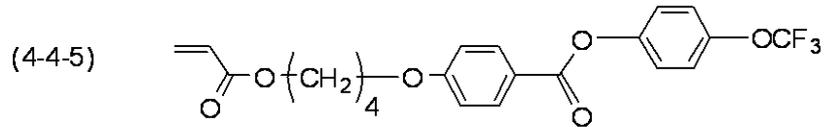
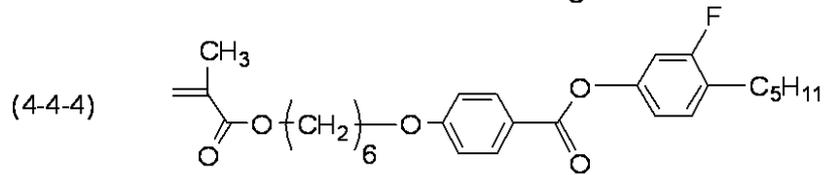
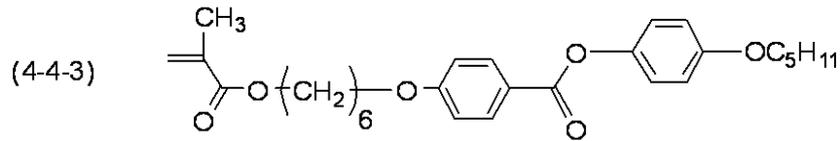
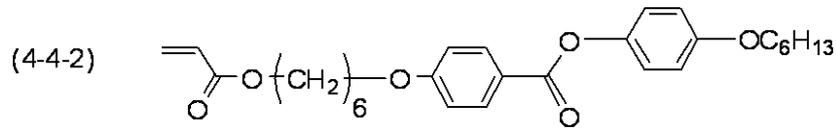
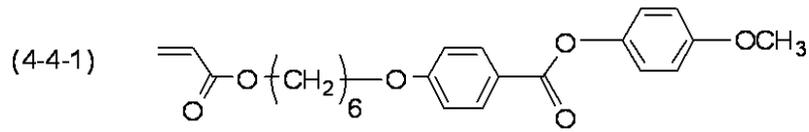


【 0 1 0 1 】

10

20

30

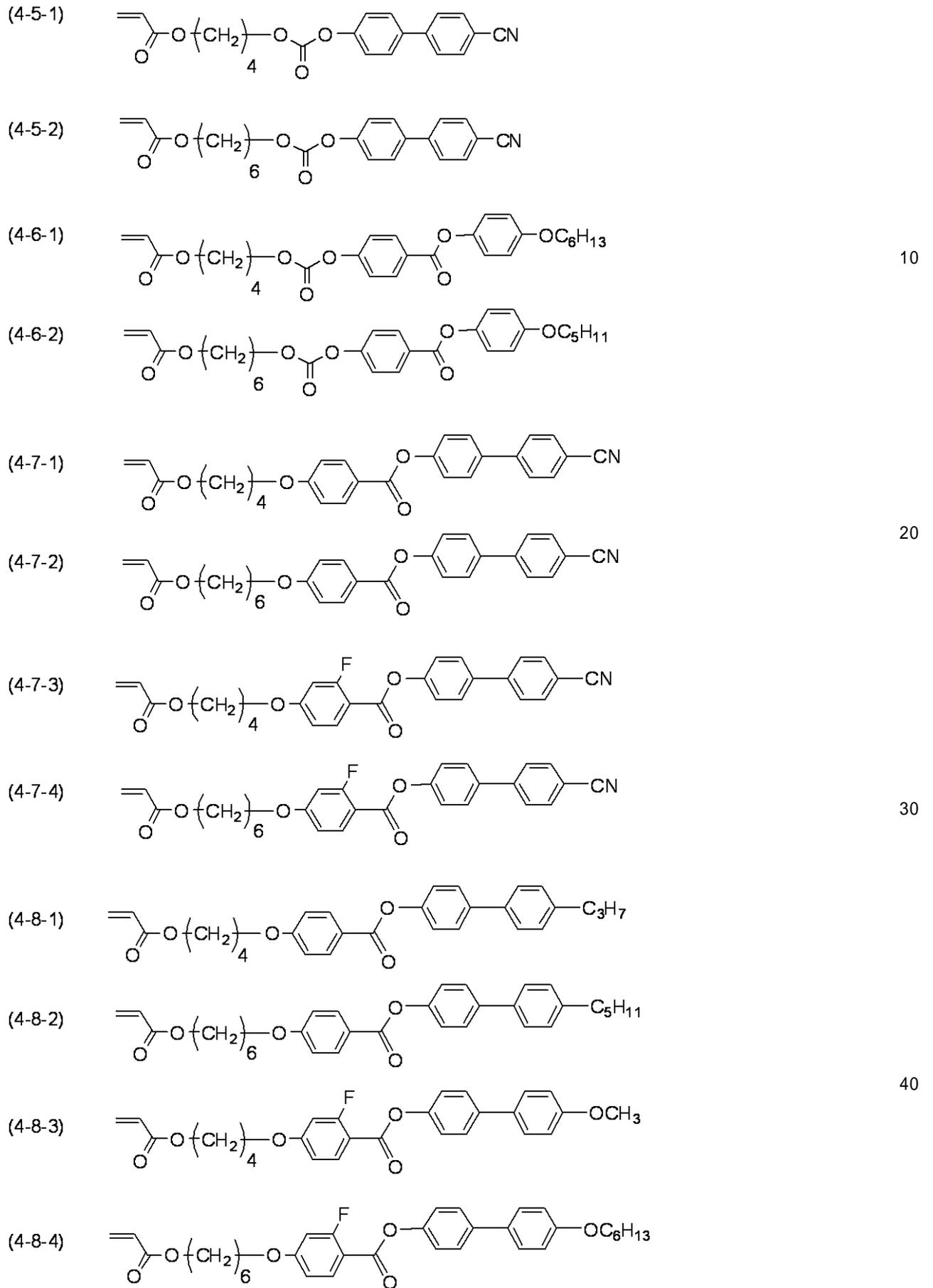


10

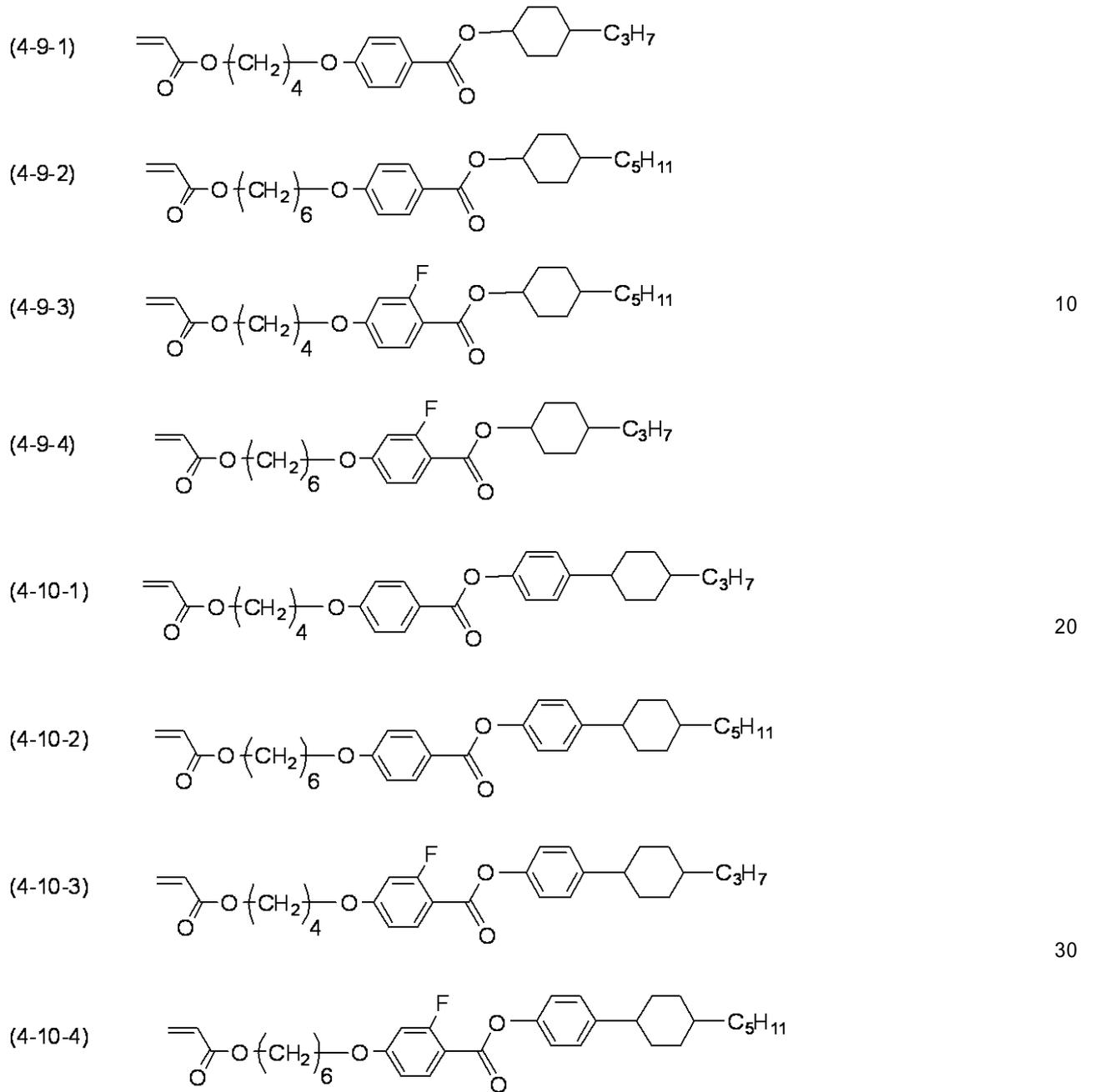
20

30

【 0 1 0 2 】

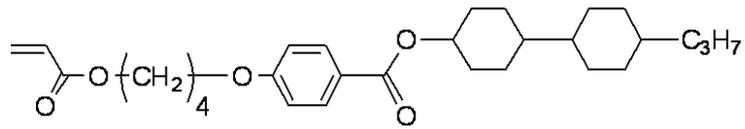


【 0 1 0 3 】

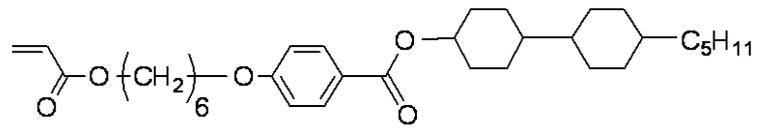


【 0 1 0 4 】

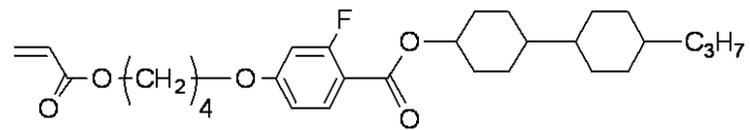
(4-11-1)



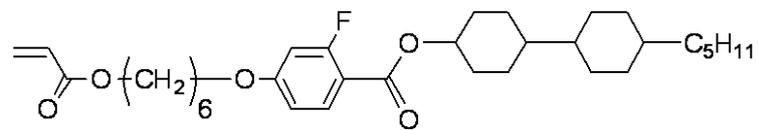
(4-11-2)



(4-11-3)



(4-11-4)

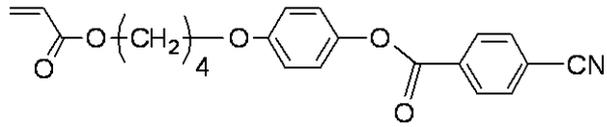


【 0 1 0 5 】

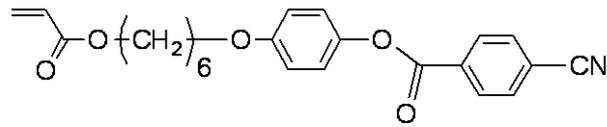
10

20

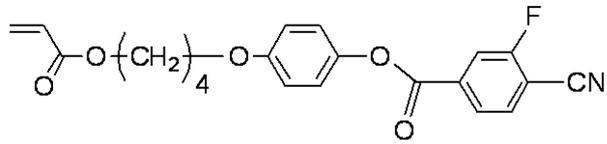
(4-12-1)



(4-12-2)

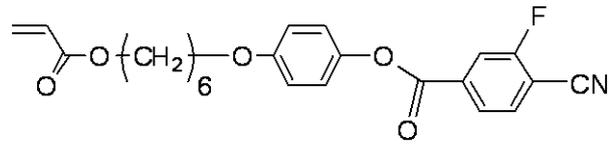


(4-12-3)



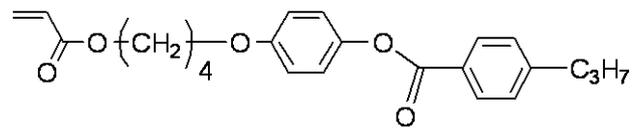
10

(4-12-4)

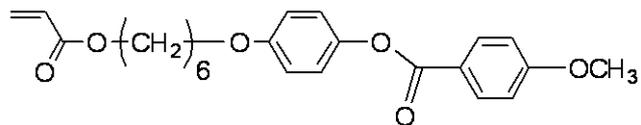


20

(4-13-1)

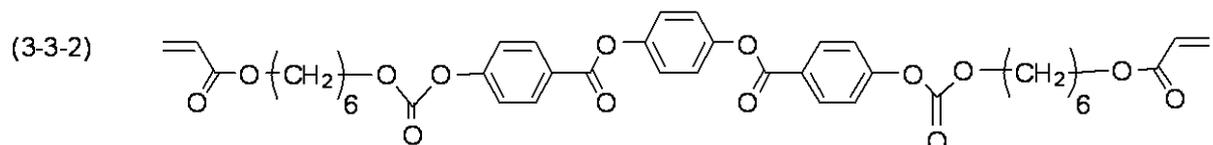
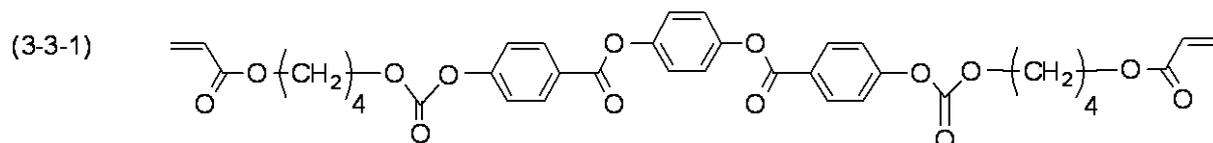
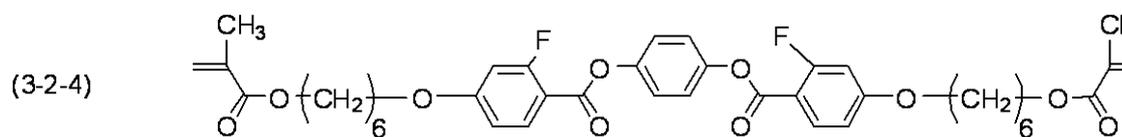
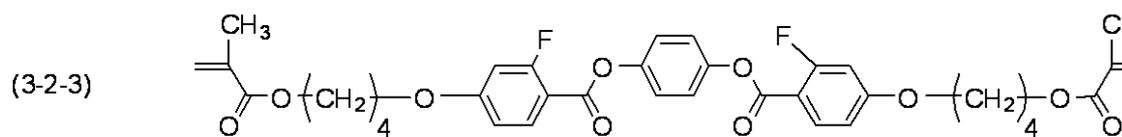
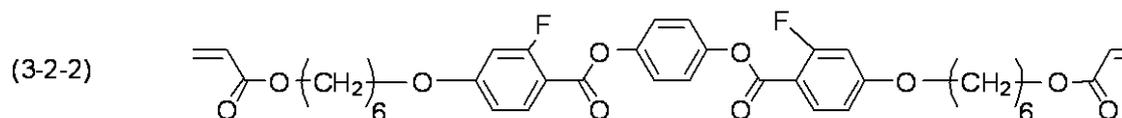
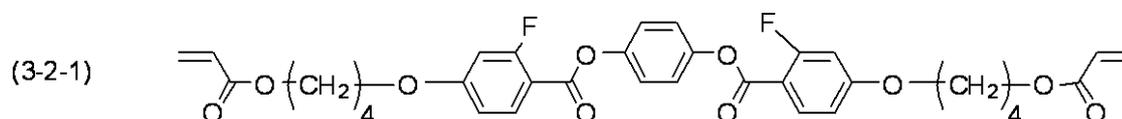
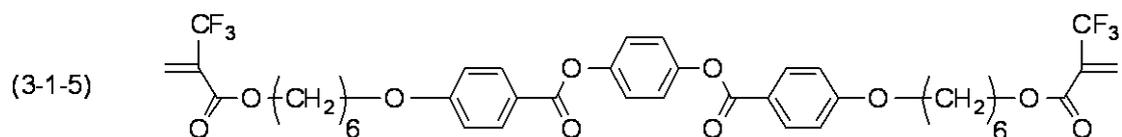
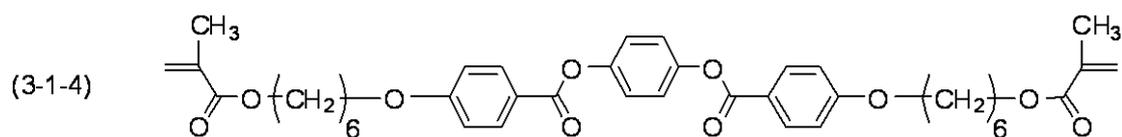
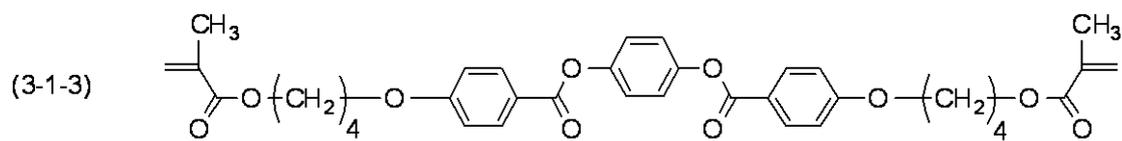
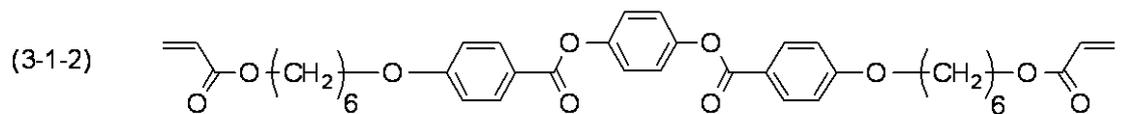
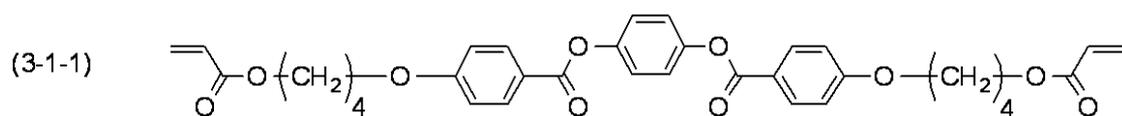


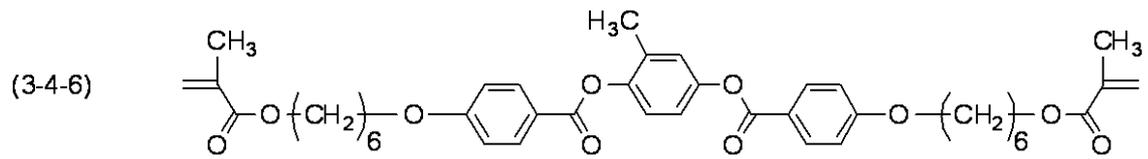
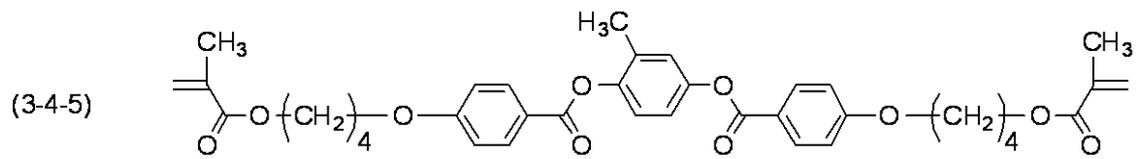
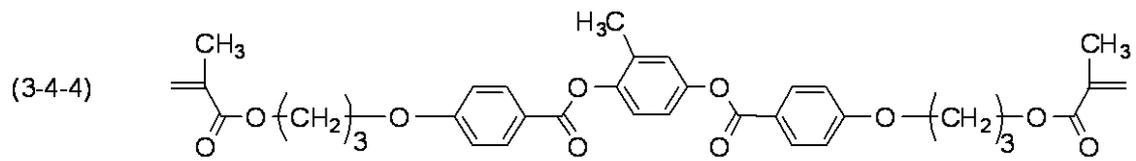
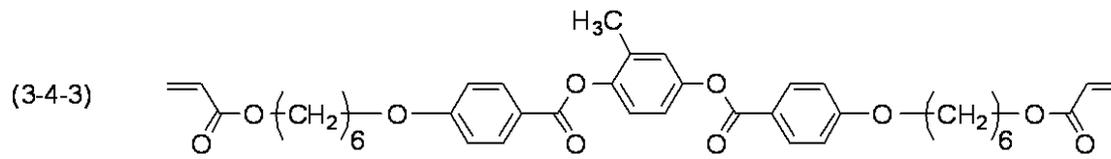
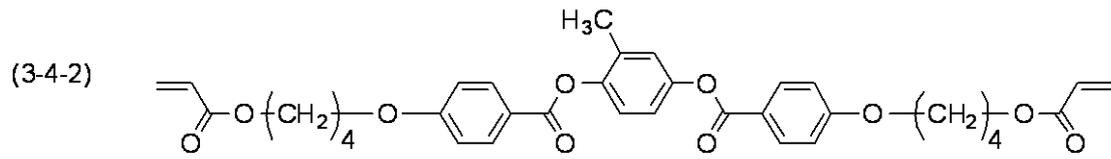
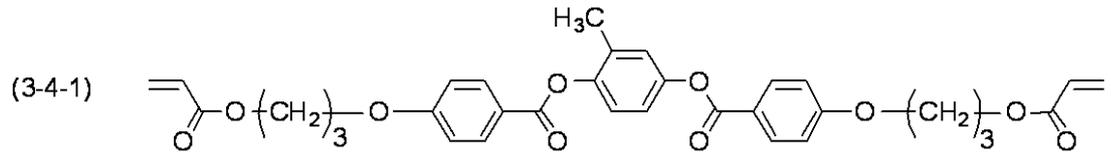
(4-13-2)



30

【 0 1 0 6 】



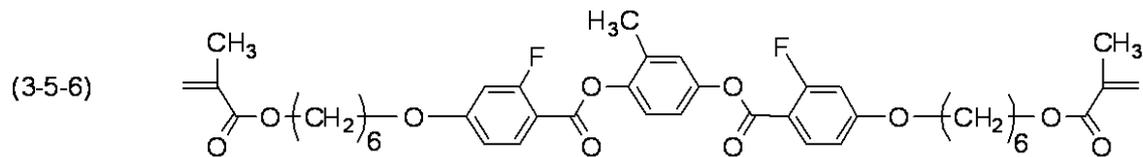
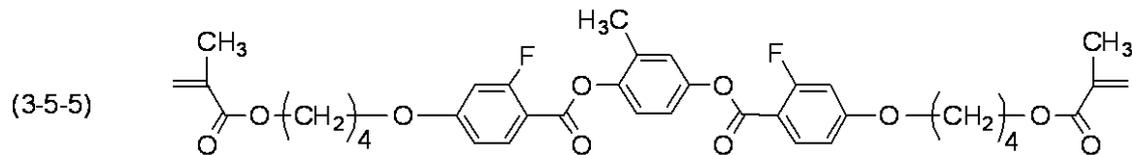
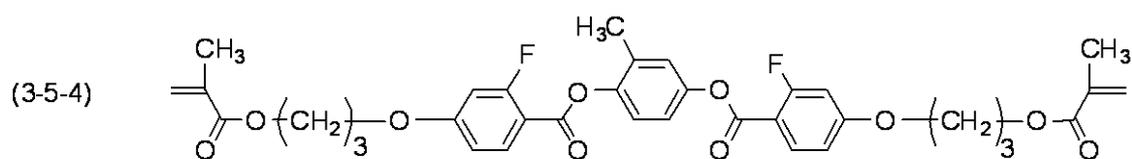
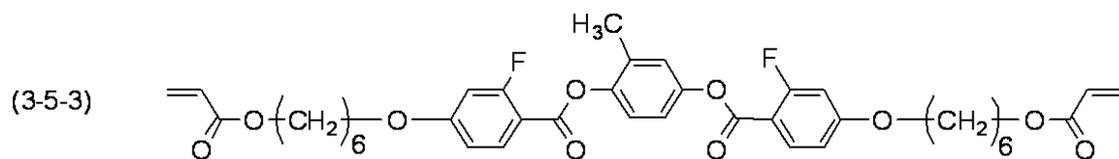
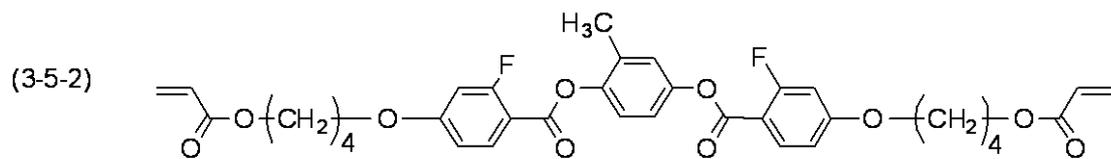
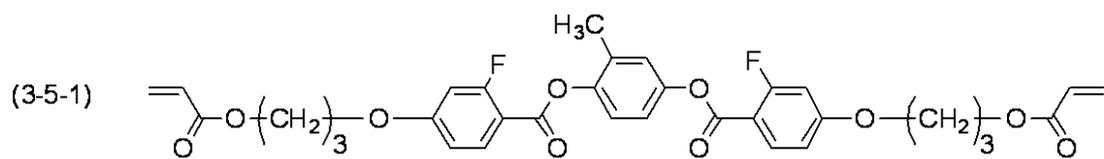


【 0 1 0 8 】

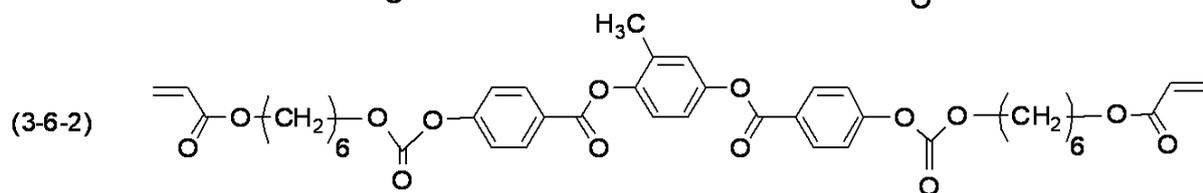
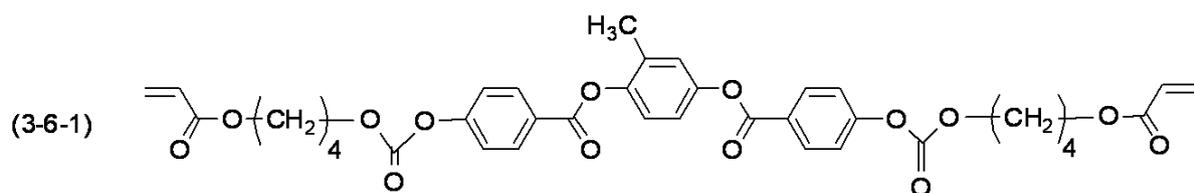
10

20

30



【 0 1 0 9 】



【 0 1 1 0 】

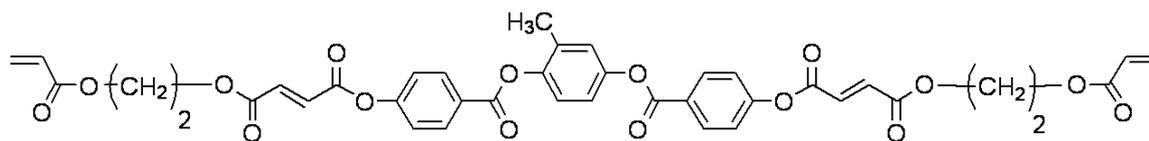
10

20

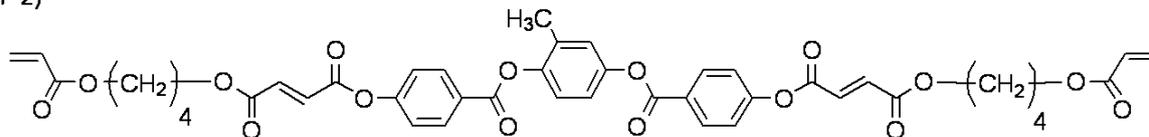
30

40

(3-7-1)



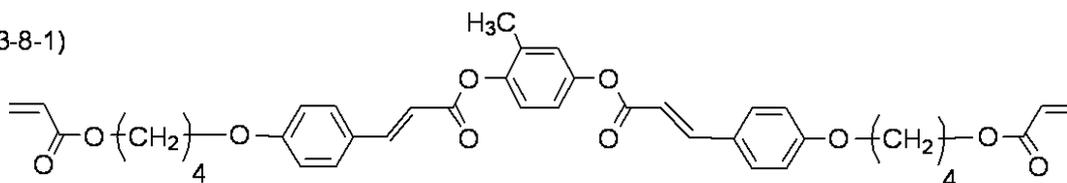
(3-7-2)



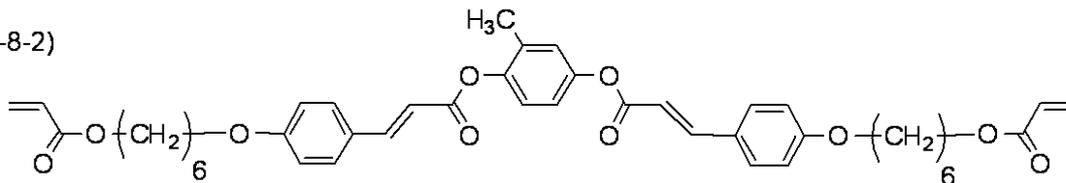
【 0 1 1 1 】

10

(3-8-1)

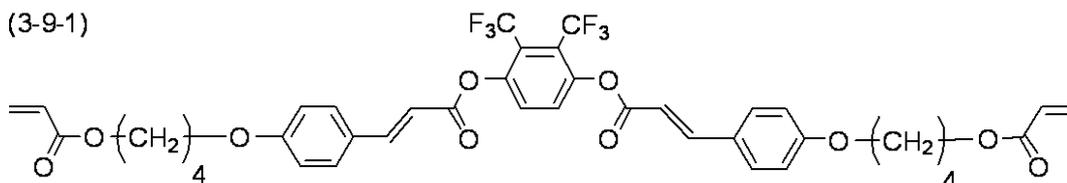


(3-8-2)

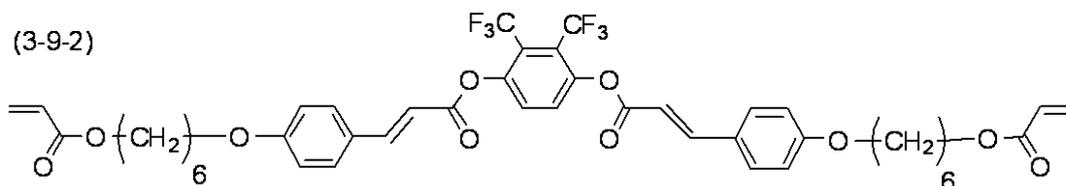


20

(3-9-1)



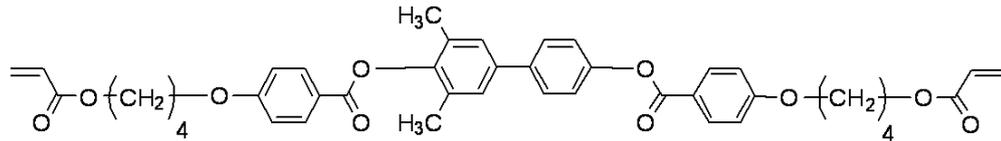
(3-9-2)



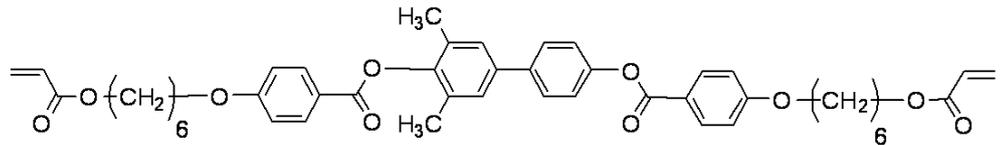
【 0 1 1 2 】

30

(3-10-1)

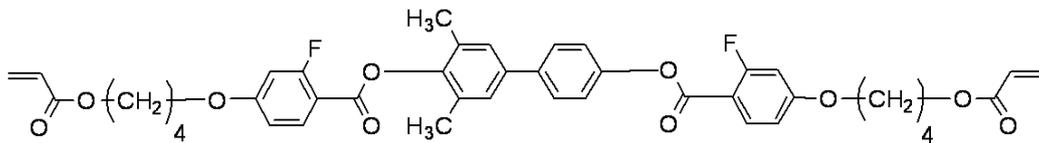


(3-10-2)

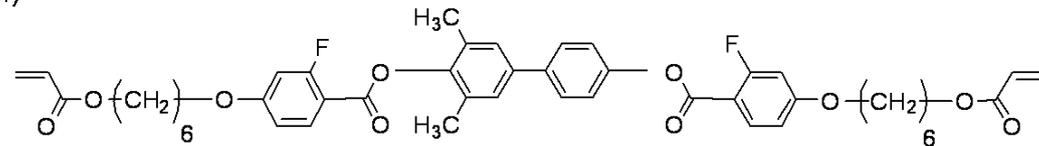


10

(3-10-3)

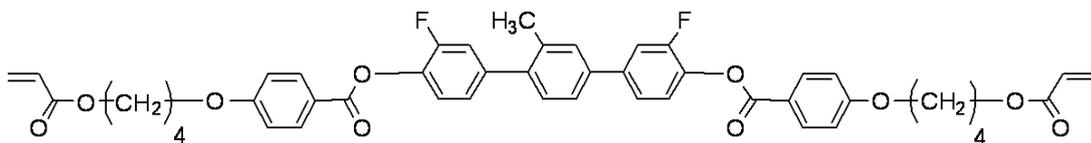


(3-10-4)

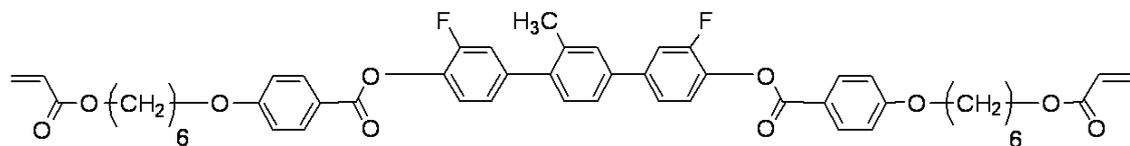


20

(3-11-1)

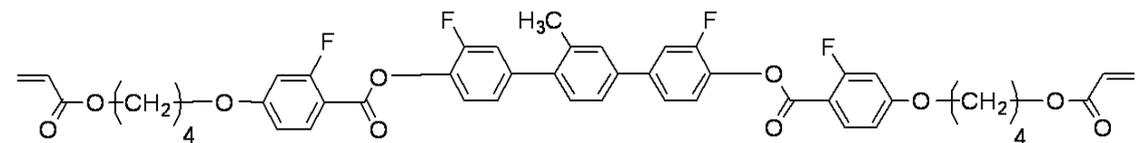


(3-11-2)

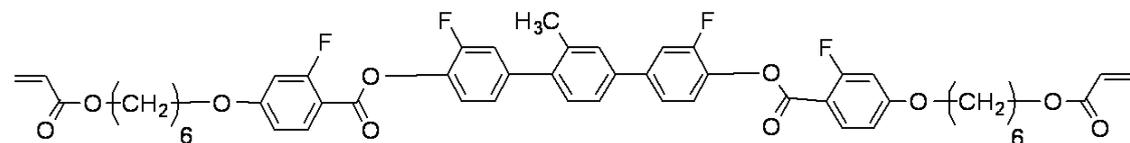


30

(3-11-3)



(3-11-4)



40

【 0 1 1 3 】

次に非イオン性界面活性剤を例示する。

シリコン系の非イオン性界面活性剤の例は、未変性シリコンあるいは変性シリコンを主成分とした共栄社化学（株）製のポリフロ-ATF 2、グラノール100、グラノール115、グラノール400、グラノール410、グラノール435、グラノール440、グラノール450、グラノールB-1484、ポリフロ-KL-250、ポリフロ

50

－K L - 2 6 0、ポリフロ－K L - 2 7 0、ポリフロ－K L - 2 8 0、B Y K - 3 0 0、B Y K - 3 0 2、B Y K - 3 0 6、B Y K - 3 0 7、B Y K - 3 1 0、B Y K - 3 1 5、B Y K - 3 2 0、B Y K - 3 2 2、B Y K - 3 2 3、B Y K - 3 2 5、B Y K - 3 3 0、B Y K - 3 3 1、B Y K - 3 3 3、B Y K - 3 3 7、B Y K - 3 4 1、B Y K - 3 4 2、B Y K - 3 4 4、B Y K - 3 4 5、B Y K - 3 4 6、B Y K - 3 4 7、B Y K - 3 4 8、B Y K - 3 7 0、B Y K - 3 7 5、B Y K - 3 7 7、B Y K - 3 7 8、B Y K - 3 5 0 0、B Y K - 3 5 1 0、およびB Y K - 3 5 7 0である。

【 0 1 1 4 】

フッ素系の非イオン性界面活性剤の例は、B Y K - 3 4 0、フタージェント2 5 1、フタージェント2 2 1 M H、フタージェント2 5 0、F T X - 2 1 5 M、F T X - 2 1 8 M、F T X - 2 3 3 M、F T X - 2 4 5 M、F T X - 2 9 0 M、F T X - 2 0 9 F、F T X - 2 1 3 F、フタージェント2 2 2 F、F T X - 2 3 3 F、F T X - 2 4 5 F、F T X - 2 0 8 G、F T X - 2 1 8 G、F T X - 2 4 0 G、F T X - 2 0 6 D、フタージェント2 1 2 D、F T X - 2 1 8、F T X - 2 2 0 D、F T X - 2 3 0 D、F T X - 2 4 0 D、F T X - 7 2 0 C、F T X - 7 4 0 C、F T X - 2 0 7 S、F T X - 2 1 1 S、F T X - 2 2 0 S、F T X - 2 3 0 S、K B - L 8 2、K B - L 8 5、K B - L 9 7、K B - L 1 0 9、K B - L 1 1 0、K B - F 2 L、K B - F 2 M、K B - F 2 S、K B - F 3 M、およびK B - F a Mである。

【 0 1 1 5 】

炭化水素系の非イオン性界面活性剤の例は、アクリル系ポリマーを主成分としたポリフロ－N o . 3、ポリフロ－N o . 5 0 E H F、ポリフロ－N o . 5 4 N、ポリフロ－N o . 7 5、ポリフロ－N o . 7 7、ポリフロ－N o . 8 5 H F、ポリフロ－N o . 9 0、ポリフロ－N o . 9 5、ポリフロ－N o . 9 9 C、B Y K - 3 5 0、B Y K - 3 5 2、B Y K - 3 5 4、B Y K - 3 5 5、B Y K - 3 5 8 N、B Y K - 3 6 1 N、B Y K - 3 8 0 N、B Y K - 3 8 1、B Y K - 3 9 2、およびB Y K - S i l c l e a n 3 7 0 0である。

【 0 1 1 6 】

なお、上記のポリフロ－およびグラノールはどちらも共栄社化学（株）から販売されている商品の名称である。B Y Kはビックケミー・ジャパン（株）から販売されている商品の名称である。フタージェント、F T XおよびK Bは（株）ネオスから販売されている商品の名称である。

上記の界面活性剤は、単独で使用してもよく、2つ以上を混合して使用してもよい。

【 0 1 1 7 】

次に、その他の重合性化合物、添加物、有機溶剤を例示する。これらの化合物は市販品でもよい。その他の重合性化合物の例は、重合性基を1つ有する化合物、重合性基を2つ有する化合物および重合性基を3つ以上有する多官能化合物である。

【 0 1 1 8 】

重合性基を1つ有する化合物の例は、スチレン、核置換スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N - ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、脂肪酸ビニル（例：酢酸ビニル）、 α 、 β - エチレン性不飽和カルボン酸（例：アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など）、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル（アルキルの炭素数1～18）、（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル（ヒドロキシアルキルの炭素数1～18）、（メタ）アクリル酸のアミノアルキルエステル（アミノアルキルの炭素数1～18）、（メタ）アクリル酸のエーテル酸素含有アルキルエステル（エーテル酸素含有アルキルの炭素数3～18、例：メトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、およびブチルカルビルエステル）、N - ビニルアセトアミド、p - t - ブチル安息香酸ビニル、N , N - ジメチルアミノ安息香酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2 , 2 - ジメチルブタン酸ビニル、2 , 2 - ジメチルペンタン酸ビニル、2 - メチル - 2 - ブタン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2 - エチル - 2 - メチルブタン酸ビニル、ジシクロペンタニルオキシエチ

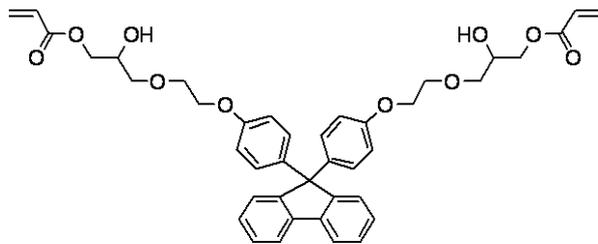
ル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート、2-メタクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート、重合度1~100のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等のポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル又はジ(メタ)アクリル酸エステル、若しくは末端が炭素数1~6のアルキル基によって

10

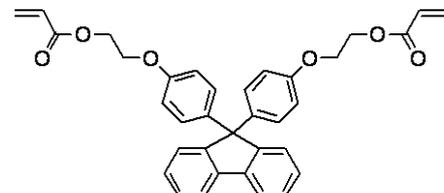
【0119】

重合性基を2つ有する化合物の例は、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールA E O付加ジアクリレート、ビスフェノールAグリシジルジアクリレート(ビスコート V # 700)、ポリエチレングリコールジアクリレート、およびこれらの化合物のメタクリレート化合物、式(- 1) ~ (- 6) に示されるカルド構造を有する重合性ビスフェノールフルオレン誘導体である。これらの化合物は、重合体の硬化度をさらに高めるのに適している。

20

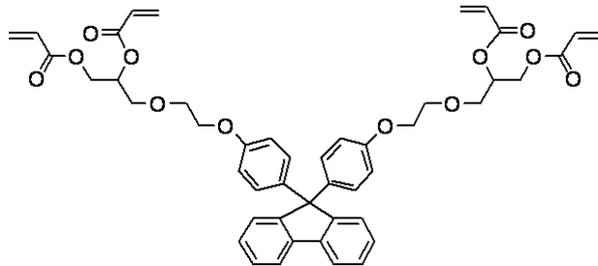


(α-1)

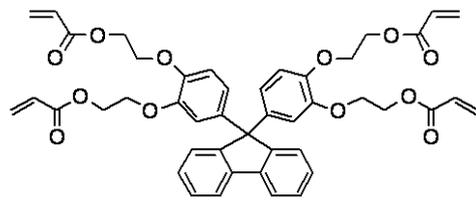


(α-2)

30

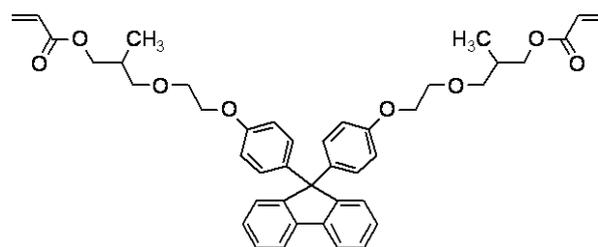


(α-3)

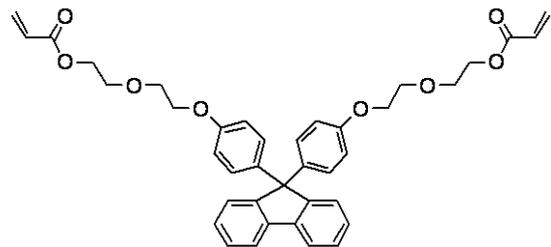


(α-4)

40



(α-5)



(α-6)

50

【0120】

重合性基を3つ以上有する化合物の例は、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールEO付加トリ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、トリス((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ビスコート V#802(官能基数=8)、ビスコート V#1000(官能基数=平均14)である。「ビスコート」は大阪有機化学株式会社の商品名である。官能基が16以上のものはPerstorp Specialty Chemicalsが販売しているBoltorn H20(16官能)、Boltorn H30(32官能)、Boltorn H40(64官能)を原料にそれらをアクリル化することで得られる。

10

【0121】

重合性液晶組成物の重合速度を最適化するために、公知の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。光ラジカル重合開始剤の好ましい添加量は、(A)成分～(D)成分の合計重量に対する重量比で0.0001～0.20である。この重量比のより好ましい範囲は0.001～0.15である。さらに好ましい範囲は0.01～0.15である。光ラジカル重合開始剤の例は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキュア-1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア-651)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア-184)、イルガキュア-127、イルガキュア-500(イルガキュア-184とベンゾフェノンの混合物)、イルガキュア-2959、イルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-379、イルガキュア-754、イルガキュア-1300、イルガキュア-819、イルガキュア-1700、イルガキュア-1800、イルガキュア-1850、イルガキュア-1870、ダロキュア-4265、ダロキュア-MBF、ダロキュア-TPO、イルガキュア-784、イルガキュア-754、イルガキュア-OXE01、およびイルガキュア-OXE02である。上記のダロキュア-およびイルガキュア-はどちらもBASFジャパン(株)から販売されている商品の名称である。これらに公知の増感剤(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4ジメチルアミノベンゾエート(ダロキュア-EDB)、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート(ダロキュア-EHA)など)を添加してもよい。

20

30

【0122】

光ラジカル重合開始剤として、以下の光ラジカル重合開始剤も使用することができる。

p-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(p-ブトキシステリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリアルピイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物である。

40

【0123】

1種または2種以上の連鎖移動剤を重合性液晶組成物に加えて、重合体の機械特性を制御することが可能である。連鎖移動剤を用いることによりポリマー鎖の長さまたはポリマーフィルムにおける2つの架橋ポリマー鎖の長さを制御することができる。これらの長さ

50

を同時に制御することもできる。連鎖移動剤の量を増大させると、ポリマー鎖の長さは減少する。好ましい連鎖移動剤は、チオール化合物である。単官能性チオールの例はドデカンチオール、2-エチルヘキシル-(3-メルカプトプロピオネート)である。多官能性チオールの例は、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン(カレンズMT BD1)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(カレンズMT PE1)、および1,3,5-トリリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン(カレンズMT NR1)である。「カレンズ」は昭和電気株式会社の商品名である。

10

【0124】

重合性液晶組成物には、保存時の重合開始を防止するために重合防止剤を添加することができる。公知の重合防止剤を使用できるが、その好ましい例は、2,5-ジ(t-ブチル)ヒドロキシトルエン(BHT)、ヒドロキノン、メチルブルー、ジフェニルピクリン酸ヒドラジド(DPPH)、ベンゾチアジン、4-ニトロソジメチルアニリン(NIDI)、o-ヒドロキシベンゾフェノンである。

【0125】

重合性液晶組成物の保存性を向上させるために、重合阻害剤を添加することもできる。組成物や組成物溶液内でラジカルが発生した場合は、重合性化合物の重合反応が促進される。これを防ぐ目的で重合阻害剤を添加することが好ましい。重合阻害剤としては、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤を利用できる。

20

【0126】

重合性液晶組成物の耐候性を更に向上させるために、紫外線吸収剤、光安定剤(ラジカル捕捉剤)および酸化防止剤等を添加してもよい。紫外線吸収剤の例は、チヌビンPS、チヌビンP、チヌビン99-2、チヌビン109、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン384-2、チヌビン571、チヌビン900、チヌビン928、チヌビン1130、チヌビン400、チヌビン405、チヌビン460、チヌビン479、チヌビン5236、アデカスタブLA-32、アデカスタブLA-34、アデカスタブLA-36、アデカスタブLA-31、アデカスタブ1413、およびアデカスタブLA-51である。「チヌビン」はBASFジャパン(株)の商品名であり、「アデカスタブ」は旭電化(株)の商品名である。

30

【0127】

光安定剤の例は、チヌビン111FDL、チヌビン123、チヌビン144、チヌビン152、チヌビン292、チヌビン622、チヌビン770、チヌビン765、チヌビン780、チヌビン905、チヌビン5100、チヌビン5050、5060、チヌビン5151、キマソープ119FL、キマソープ944FL、キマソープ944LD、アデカスタブLA-52、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD、アデカスタブLA-77、アデカスタブLA-82、アデカスタブLA-87、サイテック社製のサイアソープUV-3346、およびグッドリッチ社のグッドライトUV-3034である。「キマソープ」はBASFジャパン(株)の商品名である。

40

【0128】

酸化防止剤の例は、旭電化社製のアデカスタブAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-80、住友化学(株)から販売されているスミライザーBHT、スミライザーBBM-S、およびスミライザーGA-80、並びにBASFジャパン(株)から販売されているIrganox1076、Irganox1010、Irganox3114、およびIrganox245である。これらの市販品を用いてもよい。

【0129】

重合性液晶組成物には、基板との密着性を制御するために、シランカップリング剤をさ

50

らに添加しても良い。具体的には、ビニルトリアルコキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、N - (1 , 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリアルコキシシリル) - 1 - プロパンアミン、3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3 - クロロトリアルコキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランなどである。別の例は、これらの化合物において、アルコキシ基 (3 つ) のうちの 1 つをメチルに置き換えられたジアルコキシメチルシランである。

【 0 1 3 0 】

重合性液晶組成物は、そのまま基板面に塗布されることもある。しかしながら、通常は塗布を容易にするために、溶剤を用いて重合性液晶組成物を希釈するか、または溶剤に重合性液晶組成物の各成分を溶解して、重合性液晶組成物と溶剤とからなる重合性液晶組成物の溶液が調製され、この溶液を塗布する。この溶剤は単独で使用することが可能であり、また、2 つ以上を混合して使用してもよい。溶剤の例はエステル系溶剤、アミド系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤、脂環式炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、およびアセテート系溶剤である。

10

【 0 1 3 1 】

エステル系溶剤の好ましい例は、酢酸アルキル (例 : 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸 3 - メトキシブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチルおよび酢酸イソペンチル)、トリフルオロ酢酸エチル、プロピオン酸アルキル (例 : プロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルおよびプロピオン酸ブチル)、酪酸アルキル (例 : 酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソブチルおよび酪酸プロピル)、マロン酸ジアルキル (例 : マロン酸ジエチル)、グリコール酸アルキル (例 : グリコール酸メチルおよびグリコール酸エチル)、乳酸アルキル (例 : 乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸イソプロピル、乳酸 n - プロピル、乳酸ブチルおよび乳酸エチルヘキシル)、モノアセチン、 γ - ブチロラクトンおよび γ - バレロラクトンである。

20

【 0 1 3 2 】

アミド系溶剤の好ましい例は、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジエチルホルムアミド、N , N - ジエチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、N - メチルカプロラクタムおよびジメチルイミダゾリジノンである。

30

【 0 1 3 3 】

アルコール系溶剤の好ましい例は、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、t - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、ブタノール、2 - エチルブタノール、n - ヘキサノール、n - ヘプタノール、n - オクタノール、1 - ドデカノール、エチルヘキサノール、3、5、5 - トリメチルヘキサノール、n - アミルアルコール、ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 - ヘキサジオール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、シクロヘキサノールおよびメチルシクロヘキサノールである。

40

【 0 1 3 4 】

エーテル系溶剤の好ましい例は、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メチルエーテル、ビス (2 - プロピル) エーテル、1, 4 - ジオキサンおよびテトラヒドロフラン (THF) である。

【 0 1 3 5 】

50

グリコールモノアルキルエーテル系溶剤の好ましい例は、エチレングリコールモノアルキルエーテル（例：エチレングリコールモノメチルエーテルおよびエチレングリコールモノブチルエーテル）、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル（例：ジエチレングリコールモノエチルエーテル）、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（例：プロピレングリコールモノブチルエーテル）、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル（例：ジプロピ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アルキルエーテルアセテート（例：エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート）、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（例：ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート）、トリエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（例：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート）、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート（例：ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、およびジエチレングリコールメチルエチルエーテルである。

10

【0136】

芳香族炭化水素系溶剤の好ましい例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、i - プロピルベンゼン、n - プロピルベンゼン、t - ブチルベンゼン、s - ブチルベンゼン、n - ブチルベンゼン、およびテトラリンである。ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤の好ましい例はクロロベンゼンである。脂肪族炭化水素系溶剤の好ましい例は、ヘキサンおよびヘプタンである。ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤の好ましい例は、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンである。脂環式炭化水素系溶剤の好ましい例は、シクロヘキサンおよびデカリンである。

20

【0137】

ケトン系溶剤の好ましい例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、およびメチルプロピルケトンである。

【0138】

アセテート系溶剤の好ましい例は、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、および1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテートである。

30

【0139】

重合性液晶化合物の溶解性の観点からは、アミド系溶剤、芳香族炭化水素系、ケトン系溶剤の使用が好ましく、溶剤の沸点を考慮すると、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤の併用も好ましい。溶剤の選択に関して特に制限はないが、支持基材としてプラスチック基板を用いる場合は、基板の変形を防ぐために乾燥温度を低くすること、および溶剤が基板を侵食しないようにする必要がある。このような場合に好ましく用いられる溶剤としては、芳香族炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、アセテート系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤である。

40

【0140】

重合性液晶組成物の溶液における溶剤の割合は、この溶液の全重量を基準として50 ~ 95%である。この範囲の下限は重合性液晶化合物の溶解性およびこの溶液を塗布する際のその最適粘度を考慮した数値である。そしてその上限は、溶剤コストおよび溶剤を蒸発させる際の時間や熱量といった経済的観点から考慮した数値である。この割合の好ましい範囲は60 ~ 90%であり、より好ましい範囲は70 ~ 85%である。

【0141】

以下の説明では、重合性液晶組成物を重合して得られる重合体（光学異方体）を液晶フィルムと称することがある。液晶フィルムは、次のようにして得ることができる。まず、

50

重合性液晶組成物の溶液を支持基板上に塗布し、これを乾燥させて塗膜を形成させる。その塗膜に光照射して重合性液晶組成物を重合させ、塗膜中の組成物が液晶状態で形成するネマチック配向を固定化する。使用できる支持基板は、ガラスおよびプラスチックフィルムである。プラスチックフィルムの例は、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチルセルロースおよびその部分鹼化物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、およびシクロオレフィン系樹脂などのフィルムである。

10

【0142】

シクロオレフィン系樹脂としてノルボルネン系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中で、不飽和結合を有さないか、又は不飽和結合が水素添加されたものが好適に用いられる。例えば、1種又は2種以上のノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体の水素添加物、1種又は2種以上のノルボルネン系モノマーの付加(共)重合体、ノルボルネン系モノマーとオレフィン系モノマー(エチレン、 α -オレフィン等)との付加共重合体、ノルボルネン系モノマーとシクロオレフィン系モノマー(シクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエン等)との付加共重合体、及び、これらの変性物等が挙げられ、具体的には、ZEONEX、ZEONOR(日本ゼオン社製)、ARTON(JSR社製)、TOPAS(チコナ社製)、APEL(三井化学社製)、エスシーナ(積水化学工業社製)、OPTOREZ(日立化成社製)が挙げられる。

20

【0143】

これらのプラスチックフィルムは、一軸延伸フィルムであってよく、二軸延伸フィルムであってもよい。これらのプラスチックフィルムは、例えば、コロナ処理やプラズマ処理などの親水化処理、あるいは疎水化処理などの表面処理を施したものであってもよい。親水化処理の方法は特に制限はないが、コロナ処理あるいはプラズマ処理が好ましく、特に好ましい方法はプラズマ処理である。プラズマ処理は、特開2002-226616号公報、特開2002-121648号公報などに記載されている方法を用いても良い。また、液晶フィルムとプラスチックフィルムとの密着性を改良するためにアンカーコート層を形成させてもよい。このようなアンカーコート層は液晶フィルムとプラスチックフィルムの密着性を高めるものであれば、無機系、有機系のいずれの材料であっても何ら問題はない。また、プラスチックフィルムは積層フィルムであってもよい。プラスチックフィルムに代えて、表面にスリット状の溝をつけたアルミニウム、鉄、銅などの金属基板や、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基板などを用いることもできる。

30

【0144】

これらのガラス、プラスチックフィルム等の支持基板には、重合性液晶組成物の塗膜形成に先立って、ホモジニアス配向およびハイブリッド配向の液晶フィルムを形成する場合には、ラビング等による物理的、機械的な表面処理を行う。ホメオトロピック配向の液晶フィルムを形成する場合はラビング等の表面処理を行わない場合が多いが、配向欠陥等を防止する点でラビング処理を行ってもよい。ラビング処理には任意の方法が採用できるが、通常はレーヨン、綿、ポリアミドなどの素材からなるラビング布を金属ロールなどに巻き付け、支持基板または重合体被膜に接した状態でロールを回転させながら移動させる方法、ロールを固定したまま支持基板側を移動させる方法などが採用される。ラビング処理は支持基板に直接施されていてもよく、または支持基板上に予め重合体被膜を設け、その重合体被膜にラビング処理を施してもよい。ラビング処理の方法は前述のとおりである。支持基板の種類によっては、その表面に酸化ケイ素を傾斜蒸着して配向能を付与することもできる。

40

50

【0145】

重合性液晶組成物またはその溶液を塗布する際、均一な膜厚を得るための塗布方法の例は、スピコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、メニスカスコート法およびダイコート法である。特に、塗布時に液晶組成物にせん断応力がかかるワイヤーバーコート法等を、ラビング等による基板の表面処理を行わないで液晶組成物の配向を制御する場合に用いてもよい。

【0146】

本発明の重合性液晶組成物の溶液を塗布するときには、塗布後に溶剤を除去して、支持基板上に膜厚の均一な重合性液晶層、即ち重合性液晶組成物の層を形成させる。溶剤除去の条件は特に限定されない。溶剤がおおむね除去され、重合性液晶組成物の塗膜の流動性がなくなるまで乾燥すればよい。室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶剤を除去することができる。重合性液晶組成物に用いる化合物の種類と組成比によっては、塗膜を乾燥する過程で、塗膜中の重合性液晶組成物のネマチック配向が完了していることがある。従って、乾燥工程を経た塗膜は、後述する熱処理工程を経由することなく、重合工程に供することができる。

【0147】

塗膜を熱処理する際の温度および時間、光照射に用いられる光の波長、光源から照射する光の量などは、重合性液晶組成物に用いる化合物の種類と組成比、光重合開始剤の添加の有無やその添加量などによって、好ましい範囲が異なる。従って、以下に説明する塗膜の熱処理の温度および時間、光照射に用いられる光の波長、および光源から照射する光の量についての条件は、あくまでもおよその範囲を示すものである。

【0148】

塗膜の熱処理は、溶剤が除去され重合性液晶の均一配向性が得られる条件で行うことが好ましい。重合性液晶組成物の液晶相転移点以上で行ってもよい。熱処理方法の一例は、前記重合性液晶組成物がネマチック液晶相を示す温度まで塗膜を加温して、塗膜中の重合性液晶組成物にネマチック配向を形成させる方法である。重合性液晶組成物がネマチック液晶相を示す温度範囲内で、塗膜の温度を変化させることによってネマチック配向を形成させてもよい。この方法は、上記温度範囲の高温域まで塗膜を加温することによって塗膜中にネマチック配向を概ね完成させ、次いで温度を下げることによってさらに秩序だった配向にする方法である。上記のどちらの熱処理方法を採用する場合でも、熱処理温度は室温～120℃である。この温度の好ましい範囲は室温～100℃であり、より好ましい範囲は室温～90℃、さらに好ましい範囲は室温～85℃である。熱処理時間は5秒～2時間である。この時間の好ましい範囲は10秒～40分であり、より好ましい範囲は20秒～20分である。重合性液晶組成物からなる層の温度を所定の温度まで上昇させるためには、熱処理時間を5秒以上にすることが好ましい。生産性を低下させないためには、熱処理時間を2時間以内にすることが好ましい。このようにして本発明の重合性液晶層が得られる。

【0149】

重合性液晶層中に形成された重合性液晶化合物のネマチック配向状態は、この重合性液晶化合物を光照射により重合させることによって固定化される。光照射に用いられる光の波長は特に限定されない。電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）などを利用することができる。通常は、紫外線または可視光線を用いればよい。波長の範囲は150～500nmである。好ましい範囲は250～450nmであり、より好ましい範囲は300～400nmである。光源の例は、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）、ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）である。光源の好ましい例は、メタルハライドランプやキセノンランプ、超高圧水銀ランプおよび高圧水銀ランプである。光源と重合性液晶層との間にフィルターなどを設置して特定の波長領域のみを通すことにより、照射光源の波長領域を選択してもよい。光源から照射する

10

20

30

40

50

光量は、塗膜面到達時で $2 \sim 5000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。光量の好ましい範囲は $10 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、より好ましい範囲は $100 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ である。光照射時の温度条件は、上記の熱処理温度と同様に設定されることが好ましい。また、重合環境の雰囲気は窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気、空気雰囲気のいずれでも良いが、窒素雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気が硬化性を向上させる観点から好ましい。

【0150】

本発明の重合性液晶層、およびこれを光や熱などにより重合させた液晶フィルムを様々な光学素子に用いる場合、または液晶表示装置に用いる光学補償素子として適用する場合には、厚み方向におけるチルト角の分布の制御が極めて重要となる。

【0151】

チルト角を制御する方法の一つは、重合性液晶組成物に用いる液晶化合物の種類や組成比などを調整する方法である。この重合性液晶化合物に他の成分を添加することによっても、チルト角を制御することができる。液晶フィルムのチルト角は、重合性液晶組成物中の溶剤の種類や溶質濃度、他の成分の一つとして加える界面活性剤の種類や添加量などによっても制御することができる。支持基板または重合体被膜の種類やラビング条件、重合性液晶組成物の塗膜の乾燥条件や熱処理条件などによっても、液晶フィルムのチルト角を制御することができる。さらに、配向後の光重合工程での照射雰囲気や照射時の温度なども液晶フィルムのチルト角に影響を与える。即ち、液晶フィルムの製造プロセスにおけるほとんど全ての条件が多少なりともチルト角に影響を与えると考えてよい。従って、重合性液晶組成物の最適化と共に、液晶フィルムの製造プロセスの諸条件を適宜選択することにより、任意のチルト角にすることができる。

【0152】

ホモジニアス配向は、チルト角が基板界面から自由界面にかけて一様に0度に近く、特に $0 \sim 5$ 度に分布している。この配向状態は、(A)成分、(B)成分および非イオン性界面活性剤を成分とする本発明の重合性液晶組成物を、ラビング等の表面処理を行った支持基板表面に塗布し、塗膜を形成させることによって得られる。

【0153】

以下の説明における(A)成分～(D)成分の割合を示す重量%は、(A)成分～(D)成分の合計重量を基準とするものである。本発明において均一なホモジニアス配向を得るためには、(A)成分の使用割合を $1 \sim 99$ 重量%にすることが好ましい。この割合のより好ましい範囲は $3 \sim 95$ 重量%である。さらに好ましい範囲は $5 \sim 90$ 重量%である。化合物(1)の好ましい例は、化合物(1-1-1)～(1-2-6)である。化合物(1)で表される化合物を複数組み合わせ使用してもよい。

【0154】

(B)成分の使用割合は $1 \sim 99$ 重量%にすることが好ましい。この割合のより好ましい範囲は $3 \sim 95$ 重量%である。さらに好ましい範囲は $5 \sim 90$ 重量%である。化合物(2)の好ましい例は、化合物(2-1-A1)～(2-1-D5)、化合物(2-2-1-1)～(2-2-10-2)、化合物(2-2-13-1)～(2-2-36-1)である。また、化合物(2)で表される化合物を複数組み合わせ使用してもよい。

【0155】

(D)成分は必ずしも必要ではないが、融点の調整等で使用する場合の使用割合は $1 \sim 70$ 重量%、好ましくは $1 \sim 50$ 重量%である。さらに好ましくは $1 \sim 40$ 重量%である。化合物(4)の好ましい例は、化合物(4-1-1)～(4-13-2)である。また、化合物(4)で表される化合物を複数組み合わせ使用してもよい。

【0156】

(C)成分は光学異方性の調整等で使用する場合がある。(C)成分を使用するときの好ましい割合は $1 \sim 98$ 重量%である。この割合のより好ましい範囲は $1 \sim 94$ 重量%であり、さらに好ましい範囲は $1 \sim 90$ 重量%である。化合物(3)の好ましい例は、化合物(3-4-1)～(3-4-6)、化合物(3-5-1)～(3-5-6)、化合物(3-6-1)～(3-11-4)である。また、化合

10

20

30

40

50

物(3)で表される化合物を複数組み合わせ使用してもよい。

【0157】

非イオン性界面活性剤の使用割合は、(A)成分～(D)成分の合計重量に対する重量比で0.0001～0.03の範囲である。非イオン性界面活性剤は複数組み合わせ使用してもよい。

【0158】

均一なホモジニアス配向が形成しにくい場合はチルト配向性が強いと考えられるため、(C)成分を増量する、(D)成分を最小量とする、または非イオン性界面活性剤を増量するなどの最適化により、均一なホモジニアス配向が得られる。

【0159】

本発明の組成物には重合性基を持たない液晶性化合物を含有してもよい。このような非重合性の液晶性化合物の例は、液晶性化合物のデータベースであるリクリスト(LiqCryst, LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany)等に記載されている。重合性基を持たない液晶性化合物の具体例としては、特開2011-148762号公報p.66～69に記載されている。本発明の重合性液晶組成物は、他の液晶性化合物との良好な相溶性を有する。このような重合性液晶組成物は、二色性色素や蛍光色素等の添加物をさらに含有してもよい。この重合性液晶組成物を重合させることによって、重合性基を持たない液晶性化合物との複合材料(composite materials)を得ることができる。

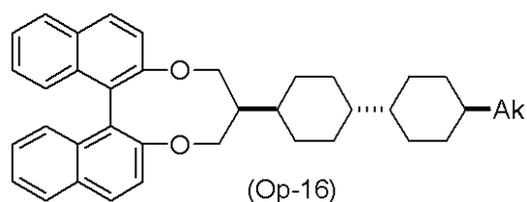
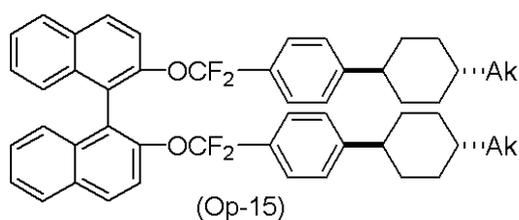
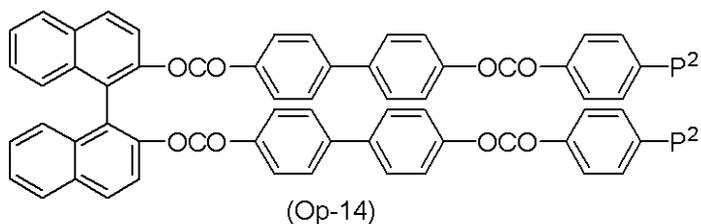
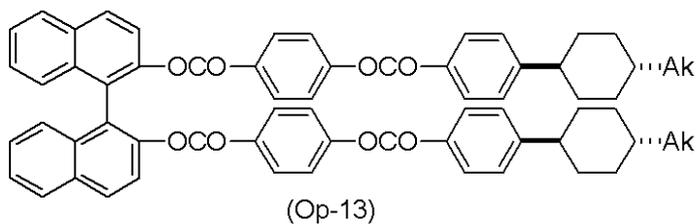
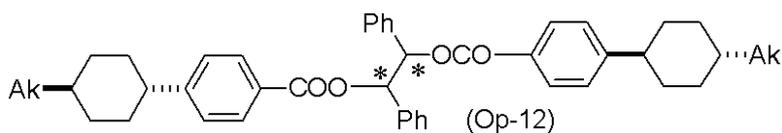
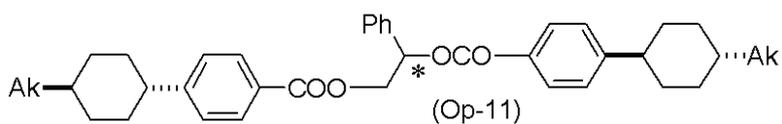
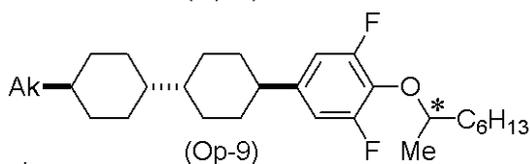
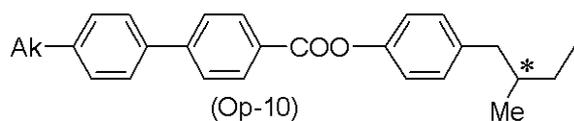
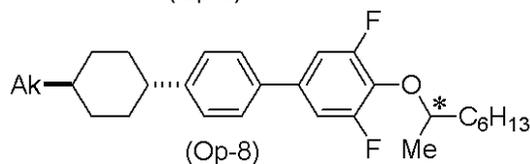
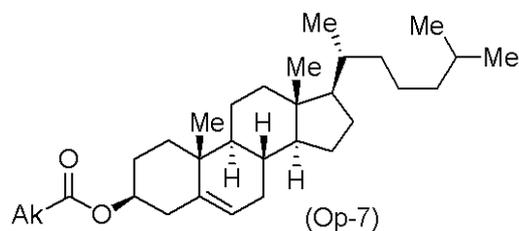
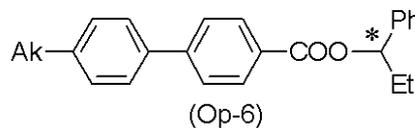
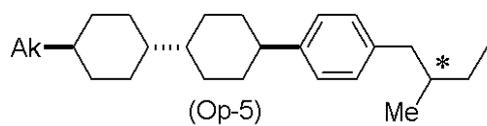
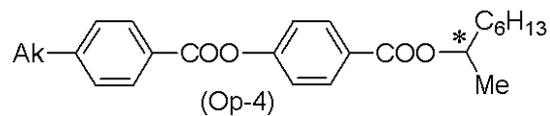
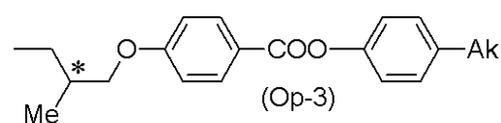
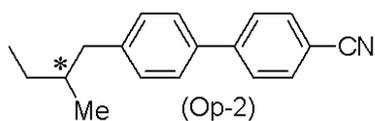
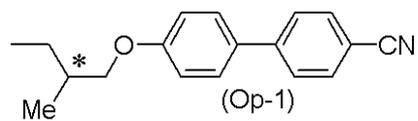
【0160】

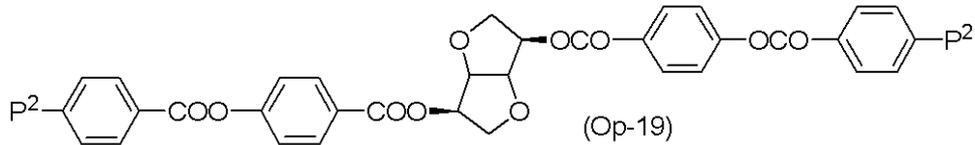
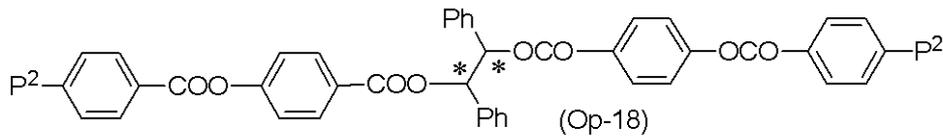
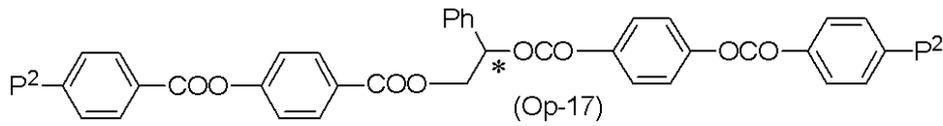
本発明の組成物には光学活性化合物を添加してもよい。光学活性化合物の好適例は、式(Op-1)～(Op-25)で表される化合物である。これらの式において、Akは炭素数1～15のアルキルまたは炭素数1～15のアルコキシを、Me、EtおよびPhはそれぞれ、メチル、エチルおよびフェニルを表す。P²は重合性の基であり、(メタ)アクリロイルオキシ、ビニルオキシ、オキシラニル、またはオキセタニルを含む基であることが好ましい。本発明の組成物は以下に説明する重合体の原料として用いる他、液晶表示素子の構成要素である液晶として用いてもよい。

【0161】

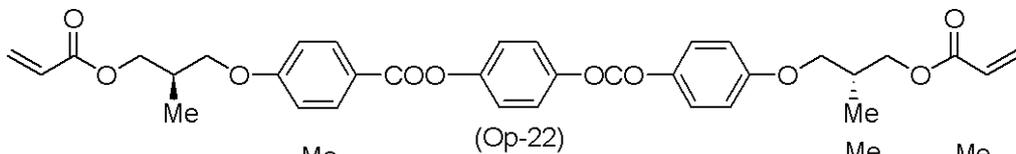
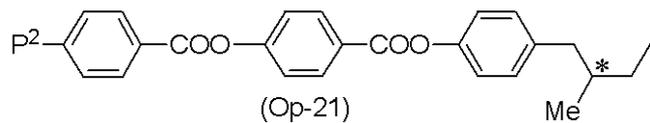
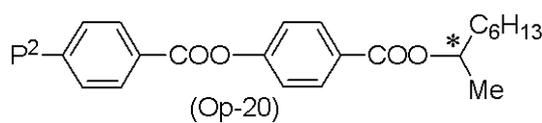
10

20

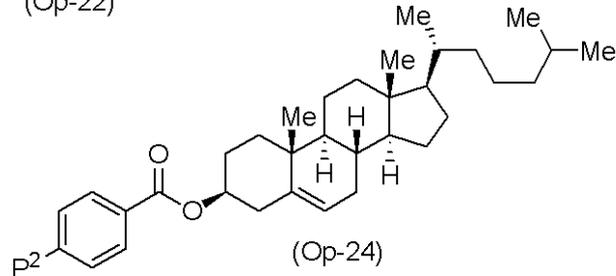
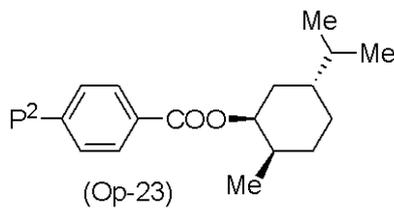




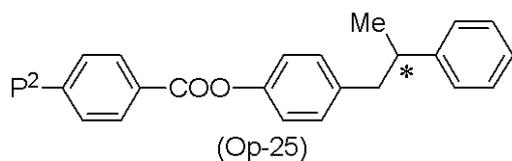
10



20



30



【0163】

具体例として、特開2011-148762号公報のp.70の段落0159～p.81の段落0170記載のものがある。

【0164】

光学活性を有する化合物を適量含有した重合性液晶組成物、または、光学活性を有する重合性化合物を適量含有した重合性液晶組成物を、配向処理した基板上に塗布して重合することによって、らせん構造（ツイスト構造）を示す位相差フィルムが得られる。重合性液晶組成物の重合によって、このらせん構造が固定される。得られる液晶フィルムの特性は、得られたらせん構造のらせんピッチに依存する。このらせんピッチ長は、光学活性化合物の種類および添加量により調整できる。添加する光学活性化合物は1つでもよいが、らせんピッチの温度依存性を相殺する目的で複数の光学活性化合物を用いてもよい。なお、重合性液晶組成物には、光学活性化合物の他に、その他の重合性化合物が含まれてもよい。

40

【0165】

上記のような液晶フィルムの特性である可視光の選択反射は、らせん構造が入射光に作

50

用し、円偏光や楕円偏光を反射させるものである。選択反射特性は $\lambda = n \cdot \text{Pitch}$ (λ は選択反射の中心波長、 n は平均屈折率、Pitch はらせんピッチ) で表されるため、 n または Pitch を変えることにより中心波長 () および波長幅 () を適宜調整することができる。色純度を良くするには波長幅 () を小さくすればよいし、広帯域の反射を所望する際には波長幅 () を大きくすればよい。さらにこの選択反射は重合体の厚みの影響も大きく受ける。色純度を保つためには、厚みが小さくなりすぎないようにしなければならない。均一な配向性を保つためには、厚みが大きくなりすぎないようにしなければならない。したがって、適度な厚みの調整が必要であり、 $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0166】

10

らせんピッチを可視光よりさらに短くすることで、W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York (1980) に記載のネガティブ型Cプレート (Negative C plate) を調製できる。らせんピッチを短くするためには、ねじり力 (HTP: ヘリカル・ツイスティング・パワー) の大きな光学活性化化合物を用い、さらにその添加量を増やすことで達成できる。具体的には λ を 350 nm 以下、好ましくは 200 nm 以下とすることで、ネガティブ型Cプレートを調製できる。このネガティブ型Cプレートは液晶表示素子のうちVAN型、VAC型、OCB型等の表示素子に適した光学補償膜となる。

【0167】

液晶フィルムは、らせんピッチを可視光より長くすることで特開2004-333671号公報に記載されているような反射波長領域を近赤外 (波長 $800 \sim 2500 \text{ nm}$) に設定した反射フィルムに用いることができる。らせんピッチを長くするためには、ねじり力の小さな光学活性化化合物を用いたり、光学活性化化合物の添加量を減らすことで達成できる。

20

【0168】

上記光学活性化化合物は、らせん構造を誘起し、ベースとなる重合性液晶組成物と適切に混合できれば、いずれの光学活性化化合物を用いてもよい。また、重合性化合物でも非重合性化合物のいずれでもよく、目的に応じて最適な化合物を添加することができる。耐熱性および耐溶媒性を考慮した場合、重合性化合物の方が好適である。

【0169】

30

さらに上記光学活性化化合物の中でも、ねじり力 (HTP: ヘリカル・ツイスティング・パワー) が大きいものは、らせんピッチを短くする上で好適である。ねじり力の大きな化合物の代表例が、GB2298202号公報、DE10221751号公報で開示されている。

【0170】

液晶フィルムの厚さ (膜厚) は、目的とする素子に応じたレタレーションや液晶フィルムの複屈折率 (光学異方性の値) によって適当な厚さが異なる。従って、厚さの範囲は目的毎に異なるが、目安として $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ である。より好ましい範囲は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましい範囲は $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。液晶フィルムの好ましいヘイズ値は 1.5% 以下であり、好ましい透過率は 80% 以上である。より好ましいヘイズ値は 1.0% 以下であり、より好ましい透過率は 95% 以上である。透過率については、可視光領域でこれらの条件を満たすことが好ましい。

40

【0171】

液晶フィルムは、液晶表示素子 (特に、アクティブマトリックス型およびパッシブマトリックス型の液晶表示素子) に適用する光学補償素子として有効である。この液晶フィルムを光学補償膜として使用するのに適している液晶表示素子の型の例は、IPS型 (イン・プレーン・スイッチング)、OCB型 (光学的に補償された複屈折)、TN型 (ツイステッド・ネマティック)、STN型 (スーパー・ツイステッド・ネマティック)、ECB型 (電氣的に制御された複屈折)、DAP型 (整列相の変形効果)、CSH型 (カラー・スーパー・ホメオトロピック)、VAN/VAC型 (垂直配向したネマチック/コレステ

50

リック)、OMI型(光学モード干渉)、SBE型(超複屈折効果)などである。さらにゲスト-ホスト型、強誘電性型、反強誘電性型などの表示素子用の位相レターダーとして、この液晶フィルムを使用することもできる。なお、液晶フィルムに求められるチルト角の厚み方向の分布や厚みなどのパラメーターの最適値は、補償すべき液晶表示素子の種類とその光学パラメーターに強く依存するので、素子の種類によって異なる。

【0172】

液晶フィルムは、偏光板などと一体化した光学素子としても使用することができ、この場合は液晶セルの外側に配置させられる。一方、光学補償素子としての液晶フィルムは、セルに充填された液晶への不純物の溶出がないかまたは少ないので、液晶セルの内部に配置させることも可能である。例えば、特開2008-01943号公報に開示されている方法を応用すれば、カラーフィルター上に本発明の重合性液晶層を形成することでカラーフィルターの機能を更に向上させることが可能となる。二色性色素と複合化したホモジニアス配向の液晶フィルムは、吸収型偏光板としても使用することができる。また、蛍光色素と複合化したホモジニアス配向の液晶フィルムは、偏光発光型フィルムとしても使用することができる。

10

【実施例】

【0173】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。実施例における評価法を次に示す。

<重合条件>

20

窒素雰囲気下において、室温で250Wの超高压水銀灯を用いて30mW/cm²(365nm)の強度の光を30秒間照射した。

<ホモジニアス配向の評価>

(1)ラビング処理済み配向膜付きガラス基板の作成

厚さ1.1mmのガラス基板に、低プレチルト角(水平配向モード)用ポリアミック酸(リクソンライナー:P I A - 5 3 7 0 J N C(株)製)をスピンコートし、溶媒を80のホットプレート上で乾燥後、230で30分間オープンで焼成したものをレーヨン布を利用してラビング処理した。

(2)液晶配向均一性の確認

液晶フィルム付基板をクロスニコルに配置した2枚の偏光板の間に入れ、このフィルムを暗視野の状態にしたときの、光抜け(微細な光の透過)の有無を観察した。光抜けは、液晶の配向に欠陥がある場合に発生する。光抜けがないとき、配向が均一であると判断した。

30

<ホメオトロピック配向の評価>

上記記載の配向膜付基板をラビング処理なしでそのまま用いた。

クロスニコルに配置した2枚の偏光板内に得られた液晶フィルム付基板を挟持して、基板を正面から観察すると暗視野であり、上下左右の方向から観察すると明視野であることが確認されたならば、液晶骨格の配向ベクトルがガラス基板に対して垂直であることを示す為、ホメオトロピック配向であると判断した。ホメオトロピック配向の均一性は、2枚の偏光板をクロスニコルの状態にし、その間に液晶フィルム付基板を入れ、正面から観察した場合に、液晶の配向欠陥由来の光りぬけが目視で確認されないとき(暗視野)を均一配向の状態とした。

40

【0174】

<偏光解析装置による測定:配向形態の確認>

シンテック(株)製のOPTIPRO偏光解析装置を用い、液晶フィルム付基板に波長が550nmの光を照射した。この光の入射角度をフィルム面に対して90度から減少させながらレタデーションを測定し、配向形態を確認した。照射を傾ける方向は、ラビングの方向(液晶分子の長軸方向)に一致させた。垂直方向からのレタデーションが最大であるとき、配向はホモジニアスであると判断した。ホモジニアス配向では、液晶分子の配向ベクトルが支持基板と平行である。一方、垂直方向からのレタデーションが最小であると

50

き、配向はホメオトロピックであると判断した。ホメオトロピック配向では、液晶分子の配向ベクトルが支持基板と垂直である。

レタデーション (retardation; 位相遅れ) は $n \times d$ で表される。記号 n は屈折率異方性であり、記号 d は重合体フィルムの厚さ (膜厚) である。

【0175】

<膜厚測定>

液晶フィルム付きガラス基板の液晶フィルムの層を削りだして、その段差を微細形状測定装置 (KLA TENCOR (株) 製 アルファステップ IQ) を用いて測定した。

<光学異方性 (n) の評価>

ホモジニアス配向を有する液晶フィルムについて求めたレタデーションと膜厚値から、レタデーション / 膜厚として算出した。

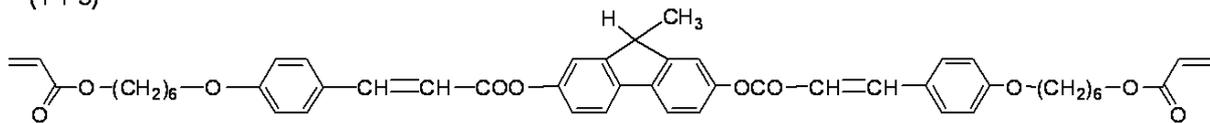
10

【0176】

実施例および比較例で使用した化合物を以下に示す。

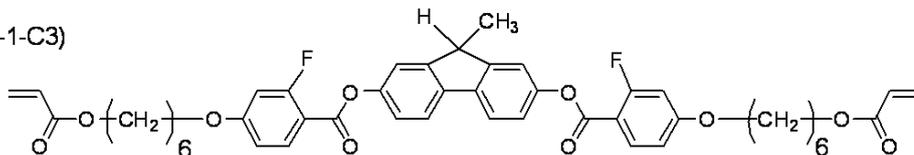
【0177】

(1-1-3)

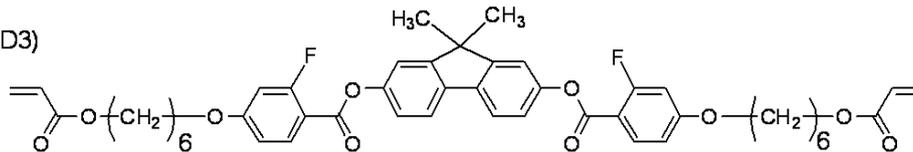


20

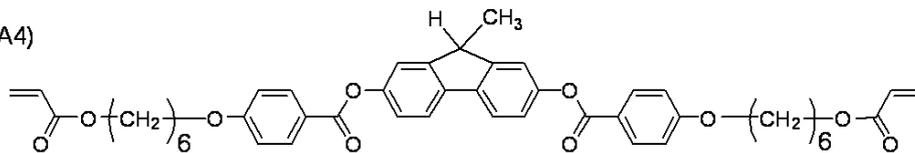
(2-1-C3)



(2-1-D3)

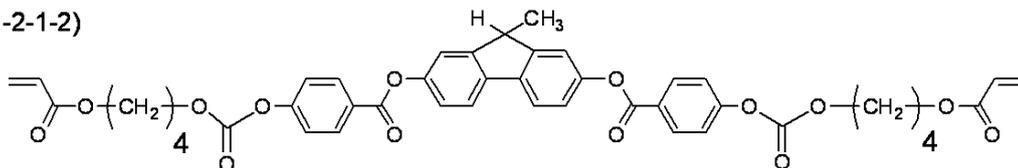


(2-1-A4)



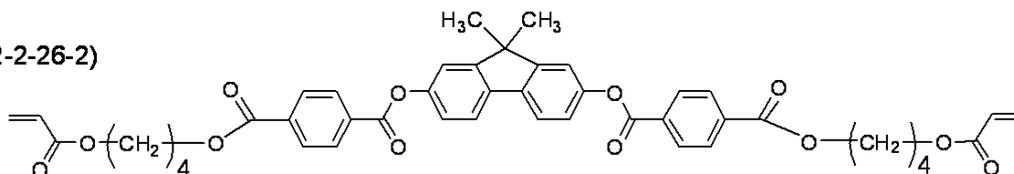
30

(2-2-1-2)



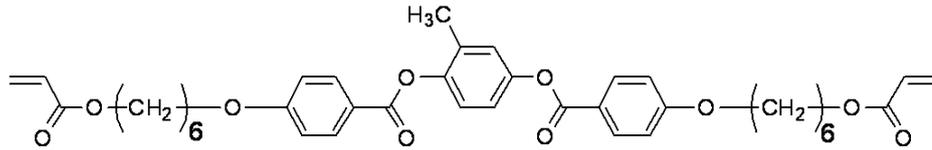
40

(2-2-26-2)

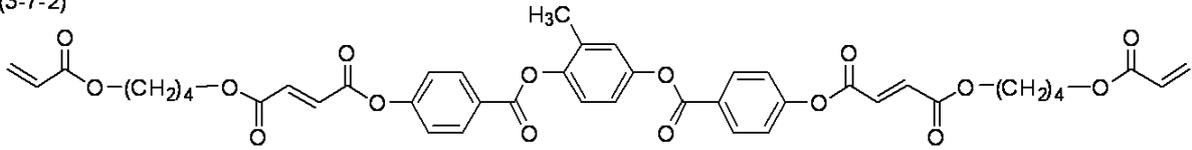


【0178】

(3-4-3)

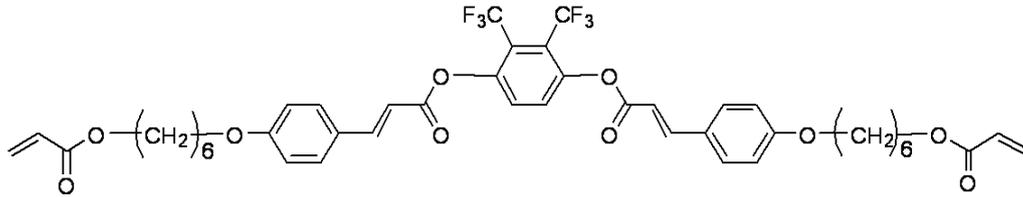


(3-7-2)

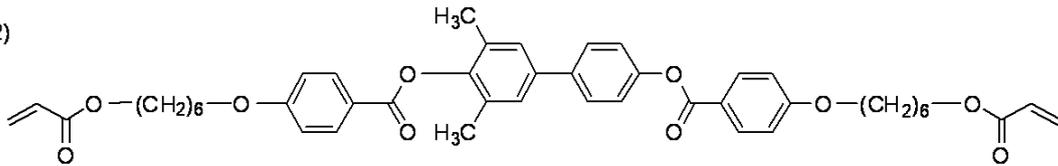


10

(3-9-2)

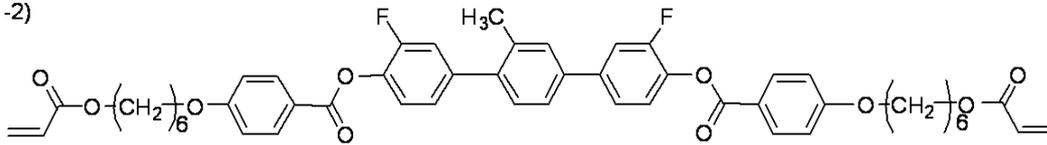


(3-10-2)



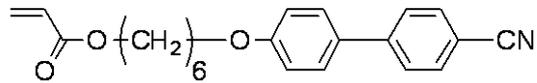
20

(3-11-2)



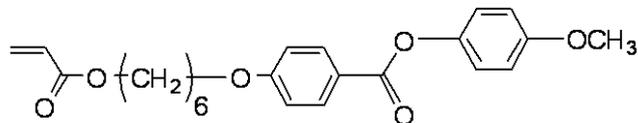
【 0 1 7 9 】

(4-1-2)

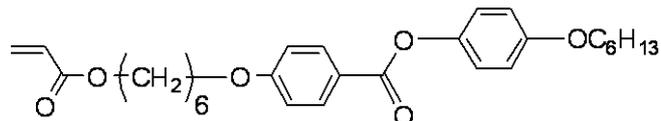


30

(4-4-1)



(4-4-2)

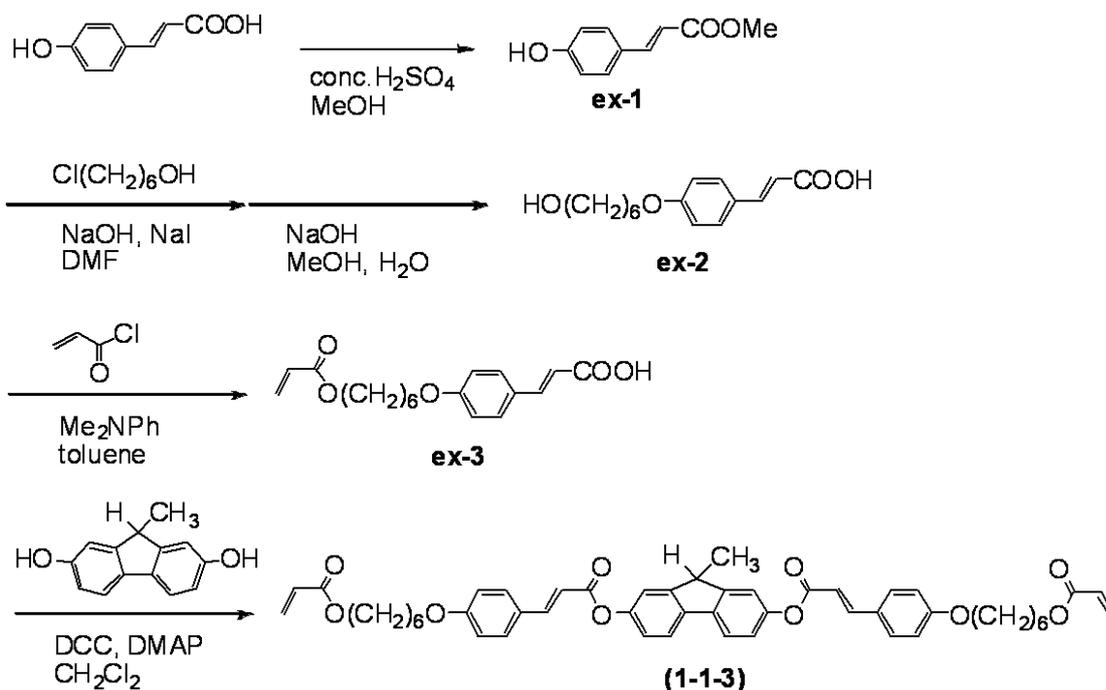


40

【 0 1 8 0 】

化合物 (1 - 1 - 3) は以下の方法で合成した。

【 0 1 8 1 】



10

【0182】

(第一段階)

trans-p-クマル酸 2470 mmol および濃硫酸 10 mL をメタノール 1200 mL に加え、加熱還流下 5 時間攪拌した。減圧下で溶剤を留去した。得られた残渣を氷水へ注ぎ込み、酢酸エチルを加え抽出した。有機層を飽和重曹水、次いで水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去した。残渣をエタノールで再結晶することにより、化合物 (ex-1) 2157 mmol を得た。

20

【0183】

(第二段階)

化合物 (ex-1) 561 mmol、水酸化ナトリウム 617 mmol およびヨウ化ナトリウム 56 mmol を、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 1000 mL に加え、窒素雰囲気下 60 °C で攪拌した。そこへ、6-クロロヘキサノール 617 mmol を滴下した。滴下後、80 °C で 8 時間攪拌した。反応液に酢酸エチルおよび水を加え抽出した。得られた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去した。得られた残渣、水酸化ナトリウム 617 mmol を水 500 mL およびメタノール 500 mL の混合溶液に加え、加熱還流下 3 時間攪拌した。減圧下で溶剤を留去し、得られた残渣を 3 N 塩酸へ注ぎ込み再沈殿化した。結晶をろ別し、エタノールで再結晶することにより、化合物 (ex-2) 356 mmol を得た。

30

【0184】

(第三段階)

化合物 (ex-2) 290 mmol、ジメチルアニリン 551 mmol をトルエン 400 mL に加え、室温で窒素雰囲気下攪拌した。そこへ、アクリル酸クロライド 348 mmol を滴下した。滴下後、50 °C で 4 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ込み、酢酸エチルを加え抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去した。得られた残渣をトルエンで再結晶することにより、化合物 (ex-3) 118 mmol を得た。

40

【0185】

(第四段階)

化合物 (ex-3) 63 mmol、9-メチル-2,7-ジヒドロキシフルオレン 31 mmol および 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) 13 mmol を、ジクロロメタン 200 mL に加え、窒素雰囲気下で攪拌した。そこへ、1,3-ジクロロヘキシルカルボジイミド (DCC) 66 mmol のジクロロメタン溶液 30 mL を滴下した。滴下後、室温で 8 時間攪拌した。析出した沈殿物を濾別し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネ

50

シウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、エタノールで再結晶することにより、上記化合物(1-1-3) 20 mmolを得た。得られた化合物(1-1-3)の相転移温度は以下の通りである。

相転移温度：C 74 N 250 < I

¹H-NMR (CDCl₃; ppm) : 7.85 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.16 (d, 2H), 6.93 (d, 4H), 6.53 (d, 2H), 6.41 (d, 2H), 6.16 - 6.09 (m, 2H), 5.83 (d, 2H), 4.18 (t, 4H), 4.01 (t, 2H), 1.87 - 1.80 (m, 4H), 1.76 - 1.69 (m, 4H), 1.70 (m, 2H), 1.57 - 1.43 (m, 11H).

10

【0186】

化合物(2-1-C3)、化合物(2-1-D3)、化合物(2-1-A4)は特開2003-238491号公報、特開2006-307150号公報に記載の方法に従って合成した。

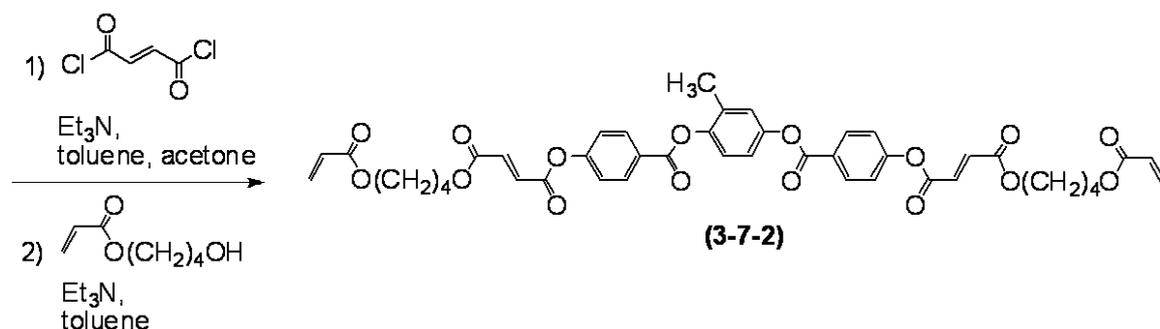
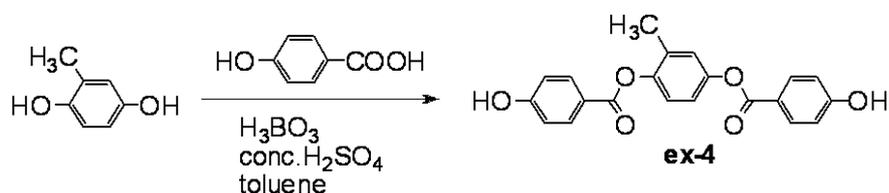
化合物(2-2-1-2)および化合物(2-2-26-2)は国際公開2008/136265号パンフレットに記載の方法に従って合成した。

【0187】

化合物(3-4-3)はMakromol. Chem., 190, 2255-2268 (1989)に記載の方法で合成した。化合物(3-7-2)は以下の方法に従って合成した。

【0188】

20



30

【0189】

(第一段階)

メチルヒドロキノン 322 mmol、4-ヒドロキシ安息香酸 644 mmol、ホウ酸 10 mmol および濃硫酸 1 mL を、トルエン 400 mL に加え、Dean-Stark を用い加熱還流下脱水しながら 8 時間攪拌した。結晶をろ別し、エタノールで再結晶することにより、化合物(ex-4) 280 mmol を得た。

40

【0190】

(第二段階)

化合物(ex-4) 16 mmol およびトリエチルアミン 113 mmol を、アセトン 40 mL に加え、窒素雰囲気下 5 で冷却攪拌した。そこへ、フマル酸クロリド 65 mmol のトルエン溶液 50 mL を滴下した。滴下後、室温で 1 時間攪拌した。そこへさらに、4-ヒドロキシブチルアクリレート 79 mmol のトルエン溶液 20 mL を滴下した。滴下後、室温で 2 時間攪拌した。反応液に 2 N 塩酸水を加え有機層を抽出した。有機層を飽和重曹水、次いで水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去

50

した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、エタノールで再結晶することにより、上記化合物(3-7-2) 6 mmolを得た。得られた化合物(A)の相転移温度は以下の通りである。

相転移温度：C 84 N 250 < I

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃; ppm): 8.30 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 7.13 - 7.10 (m, 1H), 7.09 (d, 4H), 6.43 (d, 2H), 6.18 - 6.10 (m, 2H), 5.87 (d, 2H), 4.31 (t, 4H), 4.23 (t, 4H), 2.27 (s, 3H), 1.89 - 1.78 (m, 8H).

【0191】

化合物(3-9-2)は米国特許第5770107号明細書および特開2004-231638号公報に記載の方法に従って合成した。

化合物(3-10-2)および化合物(3-11-2)は特開2006-225607号公報および特開2007-16213号公報に記載の方法に準拠して合成した。

化合物(4-1-2)はMacromolecules, 3938-3943, (23), 1990.に記載の方法で合成した。

化合物(4-4-1)および化合物(4-4-2)はMakromol. Chem. 183, 2311-2321, (1982)に記載の方法で合成した。

[実施例1]

【0192】

[重合性液晶組成物(1)の調製]

化合物(1-1-3):化合物(2-1-A4):化合物(4-1-2) = 35:30:35の重量比でこれらの化合物を混合した。この組成物をMIX1とする。このMIX1に重量比0.06の重合開始剤イルガキュア-Oxe01(BASFジャパン製)、および重量比0.01のフッ素系の非イオン性界面活性剤FTX-218((株)ネオス製)を添加した。この組成物にトルエン/2-プロパノール = 9/1(重量比)を加えて、MIX1が16重量%である重合性液晶組成物(1)とした。

【0193】

次に、ガラス基板(松波スライドガラス:S-1112)上に低プレチルト角(水平配向モード)用ポリアミック酸(リクソンライナー:PIA-5370 JNC(株)製)を塗布し、80℃で3分間乾燥後、230℃で30分間焼成し、レーヨン製のラビング布でラビング処理した。次に、重合性液晶組成物(1)を、ラビング処理したポリアミック酸被膜付きガラス基板上にスピンコートにより塗布した。この基板を80℃で2分間加熱、室温で2分間冷却し、溶剤が除去された塗膜を紫外線により窒素気流下で重合させて液晶フィルムを得た。得られた液晶フィルム付基板をクロスニコルに配置した2枚の偏光板の間に入れ、基板を暗視野の状態にしたところ光抜けがないことを確認し、配向が均一であると判断した。この液晶フィルム付基板のレタデーションを測定したところ、図1のような結果であり、垂直方向からのレタデーションが最大であったので配向はホモジニアスであると判断した。また、フィルム面に対して90度のレタデーション測定値は135 nmであり、膜厚は563 nmであったことから n は0.24と算出された。

[比較例1]

【0194】

以下の化合物()を特開2006-111571号公報に記載の方法で合成した。

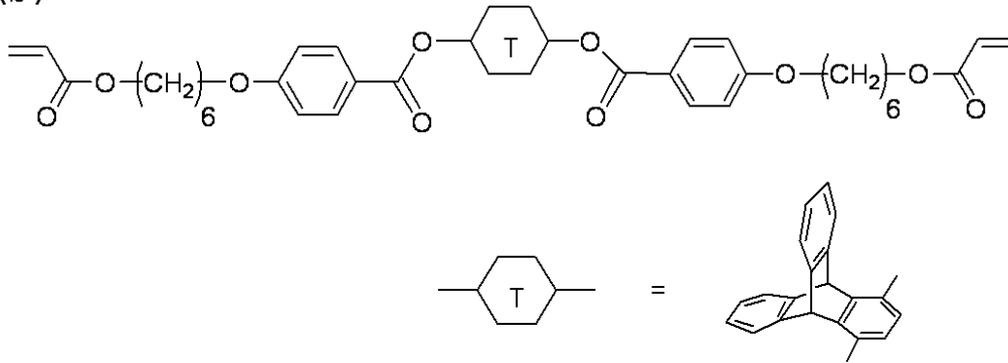
10

20

30

40

(B)



10

化合物(3-4-3) : 化合物(4-1-2) : 化合物() = 40 : 35 : 25の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1と同様にして化合物を混合した。この組成物をMIX2とする。このMIX2を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合性液晶組成物(2)を調製し、液晶フィルムを形成したところ、実施例1と同様なホモニアス配向が得られたが、実施例1と同様にして n を算出したところ0.15であり、大きな屈折率異方性にならなかった。

【0195】

上記の結果から、化合物(1)および(2)を利用すると、大きな屈折率異方性を容易に得られることが分かる。

20

[実施例2]

【0196】

実施例1記載のMIX1に重量比0.10の化合物(2)、重量比0.10の3-アミノプロピルトリエトキシシラン(JNC株式会社製、商品名:サイラエースS-330)および重量比0.03の重合開始剤イルガキュア-Oxe01(BASFジャパン製)を混合し、トルエン/2-プロパノール=9/1(重量比)を加えて、MIX1が20重量%である重合性液晶組成物(3)を調製した。

【0197】

ガラス基板(松波スライドガラス:S-1112)上に低プレチルト角(水平配向モード)用ポリアミック酸(リクソンアライナー:PIA-5370 JNC(株)製)を塗布し、80℃で3分間乾燥後、230℃で30分間焼成したものを評価用基板とした。そして、重合性液晶組成物(3)を、ポリアミック酸被膜付きガラス基板上にスピコートにより塗布した。この基板を80℃で2分間加熱、室温で2分間冷却し、溶剤が除去された塗膜を紫外線により窒素気流下で重合させて液晶フィルムを得た。得られた液晶フィルム付基板をクロスニコルに配置した2枚の偏光板の間に入れ、基板を暗視野の状態にしたところ光抜けがないことを確認し、配向が均一であると判断した。この液晶フィルム付基板のレタデーションを測定したところ、図2のような結果であり、垂直方向からのレタデーションが最小であったので配向はホメオトロピックであると判断した。また、フィルム面に対して45度のレタデーション測定値は51nmであり、膜厚は約1.6μmであった。

30

40

[比較例2]

比較例1記載のMIX2を用いたこと以外は実施例2に記載の方法と同様にして、重合性液晶組成物(4)を調整して液晶フィルムを得た。得られた液晶フィルム付基板をクロスニコルに配置した2枚の偏光板の間に入れ、基板を暗視野の状態にしたところ光抜けがないことを確認し、配向が均一であると判断した。この液晶フィルム付基板のレタデーションを測定したところ、図2のような結果であり、垂直方向からのレタデーションが最小であったので配向はホメオトロピックであると判断した。また、フィルム面に対して45度のレタデーション測定値は37nmであり、膜厚は約1.6μmであった。このことから、化合物(1)および(2)を利用すると、ホメオトロピック配向した液晶フィルムの

50

レタデーションは大きく得られることが分かる。

[実施例 3]

【0198】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-D3) = 70 : 30の重量比でこれらの化合物を混合してMIX3とし、溶媒をシクロペンタノン/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) = 9/1(重量比)としてMIX3が16重量%としたこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(5)を調製した。そして液晶フィルムを実施例1と同様な方法で形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図1と同様な結果であり、 n を算出したところ0.23であった。

10

[実施例 4]

【0199】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-D3) : 化合物(4-1-2) = 60 : 20 : 20の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(6)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図1と同様な結果であり、 n を算出したところ0.23であった。

[実施例 5]

【0200】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(2-1-D3) = 60 : 20 : 20の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(7)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図1と同様な結果であり、 n を算出したところ0.24であった。

20

[実施例 6]

【0201】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) = 70 : 30の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(8)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図1と同様な結果であり、 n を算出したところ0.26であった。

30

[実施例 7]

【0202】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) = 50 : 50の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(9)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図1と同様な結果であり、 n を算出したところ0.24であった。

[実施例 8]

【0203】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-2-26-2) = 50 : 50の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(10)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図1と同様な結果であり、 n を算出したところ0.20であった。

40

[実施例 9]

【0204】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-C-3) = 50 : 50の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例1記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(11)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを

50

得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.24 であった。

[実施例 10]

【0205】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-2-1-2) = 50 : 50 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(12)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.22 であった。

[実施例 11]

【0206】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(4-1-2) = 50 : 25 : 25 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(13)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.24 であった。

[実施例 12]

【0207】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(2-1-C3) : 化合物(4-1-2) = 50 : 20 : 10 : 20 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(14)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.20 であった。

[実施例 13]

【0208】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(4-4-2) = 50 : 20 : 30 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(15)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.23 であった。

[実施例 14]

【0209】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(4-4-1) = 50 : 25 : 25 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(16)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.24 であった。

[実施例 15]

【0210】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(3-11-2) = 30 : 20 : 50 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(17)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタレーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.26 であった。

[実施例 16]

【0211】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(3-10-2) = 30 : 20 : 50 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(18)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニア

10

20

30

40

50

ス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.24 であった。

[実施例 17]

【0212】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(3-9-2) = 30 : 20 : 50 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(19)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.23 であった。

[実施例 18]

【0213】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(3-7-2) = 30 : 20 : 50 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(20)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.23 であった。

[実施例 19]

【0214】

化合物(1-1-3) : 化合物(2-1-A4) : 化合物(3-11-2) : 化合物(4-1-2) = 40 : 20 : 20 : 20 の重量比でこれらの化合物を混合したこと以外は実施例 1 記載の方法と同様にして重合性液晶組成物(21)を調製し、液晶フィルムを形成したところ均一なホモジニアス配向を有する液晶フィルムを得た。このフィルムのレタデーションを測定したところ、図 1 と同様な結果であり、 n を算出したところ 0.25 であった。

【産業上の利用可能性】

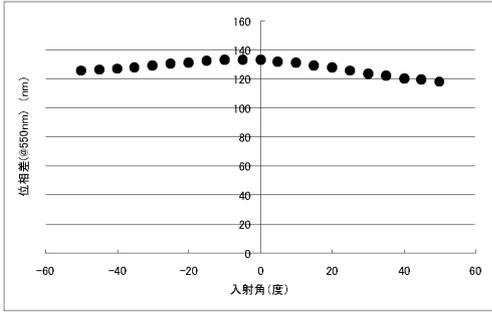
【0215】

本発明の重合性液晶組成物を用いることで均一なホモジニアス配向形態やホメオトロピック配向形態の液晶フィルムを得ることができ、得られる液晶フィルムの屈折率異方性は比較的大きなものとなる。

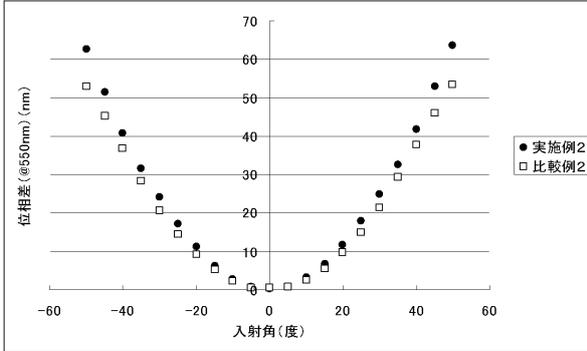
10

20

【 1】



【 2】



フロントページの続き

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

(56)参考文献 特開2010-163600(JP,A)
特開2011-012199(JP,A)
特開2003-238491(JP,A)
特開2005-060373(JP,A)
国際公開第2008/136265(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0
G 0 2 F 1 / 0 0 - 1 / 3 9
CAplus/REGISTRY(STN)