

(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第5660812号
(P5660812)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015. 1. 28)

(24) 登録日 平成26年12月12日 (2014.12.12)

(51) Int.Cl.

F I

C07C 251/24 (2006.01)
C08F 20/36 (2006.01)

CO7C 251/24 CSP
CO8F 20/36

譜求項の数 7 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2010-141469 (P2010-141469)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年6月22日 (2010. 6. 22)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(65) 公開番号	特開2012-6843 (P2012-6843A)	(72) 発明者	水村 理俊 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式社内
(43) 公開日	平成24年1月12日 (2012. 1. 12)	(72) 発明者	加藤 峻也 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式社内
審査請求日	平成25年1月29日 (2013. 1. 29)	(72) 発明者	石綿 靖宏 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性化合物

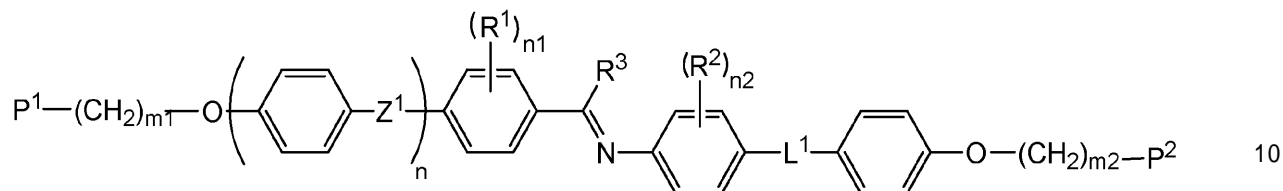
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式（Ⅰ）で表される化合物：

【化 1】

(I)



式中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ、下記の式(P - 1)、(P - 2)、(P - 5)のいずれか
で表される基および脂環式エーテル基から選ばれる重合性基を表し；

m₁ 及び m₂ はそれぞれ、1 ~ 10 の整数を表し、m₁ 又は m₂ の C H₂ のうち、1 つの C H₂ 又は隣接しない 2 以上の C H₂ は、酸素原子又は硫黄原子に置き換わっていてもよく

R¹及びR²はそれぞれ、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2～5のアシルオキシ基、炭素原子数2～4のアシル基、炭素原子数2～5のアミド基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、n₁及びn₂はそれぞれ、0～4の整数を表し；

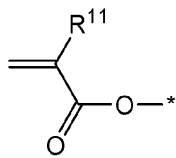
R^3 は、水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基を表し；

Z^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、又は $-NHCO-$ を表し；

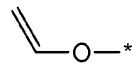
L^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、
又は $-NHCO-$ を表し、；

n は 0、1 又は 2 である。

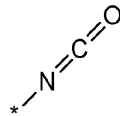
【化 2】



(P-1)



(P-2)



(P-5)

10

式中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。

【請求項 2】

式 (I) 中、 $n = 0$ である請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

式 (I) 中、 $n = 0$ の時、 L^1 が $-OCO-$ または $-OCO-CH=CH-$ である請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

20

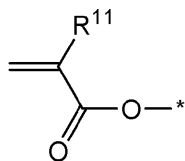
【請求項 4】

式 (I) 中、 $n = 1$ の時、 Z^1 が $-COO-$ であり、 L^1 が $-OCO-$ である請求項 1 に記載の化合物。

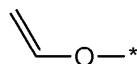
【請求項 5】

式 (I) 中、 P^1 及び P^2 がそれぞれ、以下の式 (P-1) ~ 式 (P-5) で表される基からなる群から選ばれる重合性基である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物：

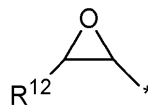
【化 3】



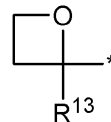
(P-1)



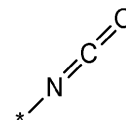
(P-2)



(P-3)



(P-4)



(P-5)

30

式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表す。

【請求項 6】

式 (I) 中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ、メタクリレート基又はアクリレート基である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 7】

式 (I) 中、 m_1 及び m_2 がそれぞれ 2 ~ 8 である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学異方性フィルム、遮熱フィルム等の種々の光学部材の材料をはじめとして、種々の用途において有用な重合性化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶表示装置の小型化が望まれており、それに伴い光学フィルムの薄膜化が求められている。例えば、高い n を示す液晶を、位相差板等の光学フィルムに用いることに

50

より膜厚を薄くすることができる。 n は液晶化合物の重要な基本物性のひとつであり、高い n を示す液晶は、光学素子の構成要素である位相差板、偏光素子、選択反射膜、カラーフィルタ、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、配向膜、など多くの工業分野に利用することができる（非特許文献 1）。

【 0 0 0 3 】

従来、重合性液晶化合物として、アゾメチン結合を有する化合物が種々提案されている（特許文献 1 ～ 4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 4 】

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 2 7 9 3 6 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 0 6 4 6 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 9 - 1 4 9 7 5 4 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 8 - 2 0 3 7 0 9 号公報

【非特許文献】

【 0 0 0 5 】

【非特許文献 1】D.J.Broer, G.N.Mol, J.A.M.M.Van Haaren, and J.LubAdv. Mater., 1999, 11, 573

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 0 6 】

重合性液晶の高 n 化には、化合物の吸収を長波化することが知られているが、吸収を長波化しすぎると着色するという問題があり、無色での用途を想定した場合、着色しない範囲で長波化し高 n を達成することが重要となる。従来公知の重合性アゾメチン液晶化合物では、 n が不十分であるか、または高 n を達成した重合性アゾメチン液晶化合物であっても吸収が長波化してしまい、着色するという問題があった。

【 0 0 0 7 】

本発明は、高い n を示し、且つ溶剤への溶解性や他の液晶材料との相溶性も良好で無色の新規な重合性アゾメチン化合物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

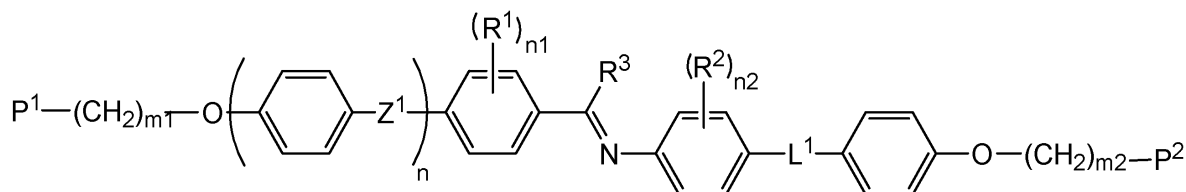
【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 式 (I) で表される化合物：

【化 1】

(I)



40

式中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ、重合性基を表し；

m_1 及び m_2 はそれぞれ、1 ～ 10 の整数を表し、 m_1 又は m_2 の CH_2 のうち、1 つの CH_2 又は隣接しない 2 以上の CH_2 は、酸素原子又は硫黄原子に置き換わっていてもよく；

R^1 及び R^2 はそれぞれ、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ～ 5 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 ～ 5 のアシルオキシ基、炭素原子数 2 ～ 4 のアシル基、炭素原子数 2 ～ 5 のアミド基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 n_1 及び n_2 はそれぞれ、0 ～ 4 の整数を表し；

R^3 は、水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表し；

50

Z^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、又は $-NHCO-$ を表し；
 L^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、
 又は $-NHCO-$ を表し、；
 n は0、1又は2である。

【0009】

〔2〕 式(Ⅰ)中、 $n=0$ の時、 L^1 が $-OCO-$ または $-OCO-CH=CH-$ である〔1〕の化合物。

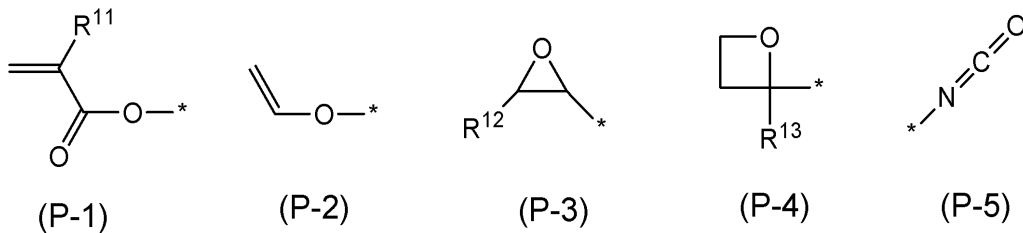
〔3〕 式(Ⅰ)中、 $n=1$ の時、 Z^1 が $-COO-$ であり、 L^1 が $-OCO-$ である〔1〕の化合物。

10

【0010】

〔4〕 式(Ⅰ)中、 P^1 及び P^2 がそれぞれ、以下の式(P-1)～式(P-5)で表される基からなる群から選ばれる重合性基である〔1〕～〔3〕のいずれかの化合物：

【化2】



20

式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表す。

【0011】

〔5〕 式(Ⅰ)中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ、メタクリレート基又はアクリレート基である〔1〕～〔4〕のいずれかの化合物。

〔6〕 式(Ⅰ)中、 m_1 及び m_2 がそれぞれ2～8である〔1〕～〔5〕のいずれかの化合物。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高い n を示し、且つ溶剤への溶解性及び他の液晶材料との相溶性も良好な無色の新規な重合性アゾメチン化合物を提供することを課題とする。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例で測定した式(Ⅰ)の化合物及び比較例用化合物の吸収スペクトル曲線である。

【図2】実施例で測定した式(Ⅰ)の化合物及び比較例用化合物の吸収スペクトル曲線である。

【図3】図1の吸収スペクトル曲線を拡大したグラフである。

【図4】図2の吸収スペクトル曲線を拡大したグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値とし

1. 重合性化合物

本発明は、下記式(Ⅰ)で表される重合性化合物に関する。下記式(Ⅰ)の化合物は、メソゲンとともに、アゾメチン基を分子内に一つ有することを特徴とする。アゾメチン基を分子内に有する液晶化合物は、高 n を示すが、一方で、従来の、アゾメチン基を分子内に2つ有するビスアゾメチン液晶化合物は黄色の問題があり、用途が制限される。下記式(Ⅰ)の化合物は、十分に高い n を示すとともに、白色であるので、着色の問題はな

50

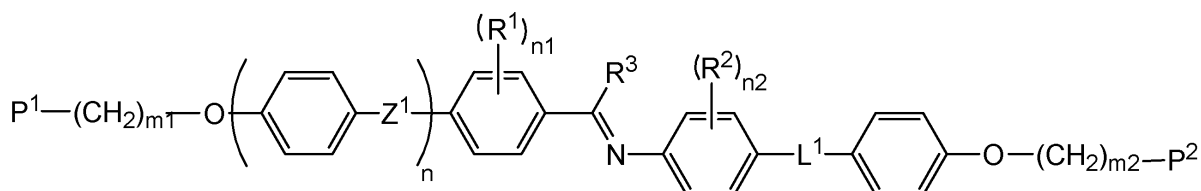
い。さらに、下記式 (I) の化合物は、末端の重合性基とメソゲンを繋ぐ側鎖の長さがある程度長いので、液晶相となる温度範囲が広く、重合工程において結晶化し、白濁化するという問題も解消できる。さらに、溶剤への溶解性、及び他の液晶材料との相溶性も良好であり、重合で硬化可能であることから、光学部材等の種々の用途に有用である。特に、

n が高いことから、薄膜の形態で所望の光学特性を示すことが要求される位相差膜及び選択反射膜等の光学フィルムの作製に有用である。

【0015】

【化3】

(I)



【0016】

式中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ、重合性基を表し；

m_1 及び m_2 はそれぞれ、1～10の整数を表し、 m_1 又は m_2 の CH_2 のうち、1つの CH_2 又は隣接しない2以上の CH_2 は、酸素原子又は硫黄原子に置き換わっていてもよく；

R^1 及び R^2 はそれぞれ、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2～5のアシルオキシ基、炭素原子数2～4のアシル基、炭素原子数2～5のアミド基、シアノ基、又はハロゲン原子を表し、 n_1 及び n_2 はそれぞれ、0～4の整数を表し；

R^3 は、水素原子、又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し；

Z^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、又は $-NHCO-$ を表し、；

L^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、又は $-NHCO-$ を表し；

n は0、1又は2である。

【0017】

前記式中、 P^1 及び P^2 はそれぞれ、重合性基を表す。重合性基としては、ラジカル重合又はカチオン重合可能な重合性基が好ましい。ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとして、(メタ)アクリレート基(アクリレート基及びメタクリレート基の双方を含む意味の用語として用いる)とを挙げることができる。この場合、重合速度はアクリレート基が一般的に速いことが知られており、生産性向上の観点からアクリレート基が好ましいが、メタクリレート基も高n液晶の重合性基として同様に使用することができる。カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性基を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基が特に好ましい。前記式中、 P^1 及び P^2 は互いに異なってもよく、即ち、前記式 (I) の化合物は、重合性基を2種以上含んでもよい。その場合は、ラジカル重合性基とカチオン重合性基等、重合反応機構が異なる重合性基をそれぞれ有していてもよいし、同一の反応機構の重合性基を有していてもよい。

【0018】

P^1 及び P^2 はそれぞれ、下記式 (P-1)～(P-5) のいずれかで表される重合性基であるのが好ましい。

【0019】

10

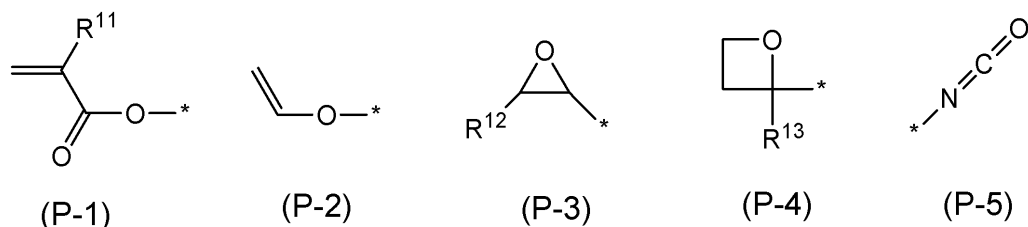
20

30

40

50

【化 4】



【0020】

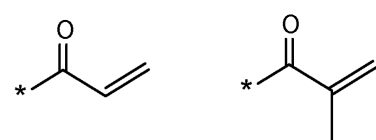
式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表す。 $*$ がアルキレン鎖との結合位置である。

10

P^1 及び P^2 はそれぞれ、(メタ)アクリレート基であるのが好ましく、即ち、以下のいずれかの基であるのが好ましい。

【0021】

【化 5】



【0022】

20

前記式中、 m_1 及び m_2 はそれぞれ、1～10の整数を表す。側鎖の長さが短い(例えば、 m_1 及び m_2 が1～3である)と液晶相を示す上限温度は高いが結晶化し易く、溶解性が低くなるので、組成物に含まれる他の成分(例えば、溶媒又は他の液晶材料)への溶解性又は相溶性の観点で、該化合物の割合を小さくする必要がある場合がある。一方、側鎖が長い(例えば、 m_1 及び m_2 が4～6である)と、溶解性は良化するが、液晶相を示す上限温度が低下したり、スメクチック相が出やすくなりネマチック相範囲が狭くなり、配向の均一性が低下する場合がある。また、側鎖が長くなると、分子の動きの自由度を増大させることになるので、剛性の高い膜質が要求される用途には、側鎖が短めの化合物を用いるのが好ましく、また膜の脆性改良の用途には、側鎖が長めの化合物を用いるのが好ましい。また、上記式(I)中の m_1 又は m_2 個の CH_2 のうち、1つの CH_2 又は隣接しない2以上の CH_2 は、酸素原子又は硫黄原子に置き換わっていてもよい。 $-CH_2-$ をSやOで置換したものは、結合基周りの回転性が増大し、即ち、自由度が増大するため、膜の脆性改良目的に効果がある。前記式(I)の化合物は、従来のアゾメチン化合物よりもネマチック相範囲が拡大されているのが好ましく、この観点から m_1 及び m_2 はそれぞれ、2～8であるのが好ましく、3～6であるのがより好ましい。

30

【0023】

環の種類と個数：

高い n のためには、配向秩序を高くすることが必要であり、このためには液晶相の上限温度を上げることが有効である。本発明の組成物に使用する化合物は少なくとも環状の芳香族基を3環～5環連結したものであり、NI点(ネマチック液晶相 等方相の転移温度)が高く、具体的には160 以上という極めて高いNI点を示し、組成物の n の向上に大きく寄与する。また、本発明の化合物は、3環～5環の芳香族環を有する化合物であり、芳香族環は、不飽和環や非芳香族環と比べて分子長軸方向の分極率を増大し、 n の向上に寄与する。但し、環数の増大は、融点や粘性の増大を招き、光学膜に使用する用途領域では塗布工程で結晶化を起こしやすく膜均一性が下がるといった欠点もある。

40

【0024】

置換基の種類と個数：

高い n のためには、吸収を長波化することが有効であり、それが従来のビスアゾメチン系液晶化合物の着色の原因であったが、本発明による式(I)の化合物では、アゾメチン結合によって繋がれた2つの芳香環の置換基の種類は化合物の色味にほとんど影響を与

50

えず、任意の置換基を有する化合物を使用することができる。溶解性の観点からみると、置換基は原子の大きさがより大きいほど溶解性の向上に寄与し、小さいほど溶解性が低下し、配向性が低下する。このことから、置換基を有することが望ましい。置換基の数としては、より多いほど溶解性の上昇が期待できるが、多過ぎると液晶性が損なわれることから、1又は2個が好ましい。即ち、 n_1 及び n_2 の双方が0、いずれか一方が1で且つ他方が0、双方が1、のいずれかが好ましい。

【0025】

これらを踏まえて、該化合物の環数としては環の数が3または4であるのが好ましく、 n は0または1であるのが好ましい。

【0026】

R^1 及び R^2 はそれぞれ、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2～5のアシルオキシ基、炭素原子数2～4のアシル基、炭素原子数2～5のアミド基、シアノ基、又はハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）を表す。より好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアミド基、炭素原子数2～5のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子であり、さらに好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基、炭素原子数1～4のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子である。

【0027】

n は0、1又は2を表し、好ましくは0又は1である。

【0028】

R^3 は、水素原子、又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。 R^3 が水素原子であっても本用途に対して十分な加水分解耐性を有している。用途によっては極めて加水分解耐性が必要な用途では R^3 はアルキル基であるのが好ましい。アルキル基の長さとしては、長すぎると液晶相を不安定化することから、 R^3 は短いことが好ましい。具体的には、 R^3 は炭素原子数1～4のアルキル基であるのが好ましく、炭素原子数1～3のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～2のアルキル基がさらに好ましい。

【0029】

連結基の種類：

環構造をつなぐ連結基としては、液晶相安定化（NI点の向上）のためには剛直な構造を有したものをを用いることが好ましい。しかし、剛直なものを多く用いると結晶性向上による溶解性低下、スメクチック相安定化によるネマチック液晶相範囲の縮小が考えられる。ただし、剛直な構造を与える単結合は、共役拡大により吸収が長波化し着色する恐れがあることから、アゾメチン結合を有する骨格との連結基としては好ましくない。具体的には前記式中、 Z^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NHCO-$ を表し、より好ましくは $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ であり、さらに好ましくは $-COO-$ 、 $-OCO-$ である。前記式中、 L^1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-NHCO-$ を表し、より好ましくは $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ であり、さらに好ましくは $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ である。

式(I)中、 $n=0$ の時、 L^1 が $-OCO-$ または $-OCO-CH=CH-$ であるのが好ましい。

式(I)中、 $n=1$ の時、 Z^1 及び L^2 が $-OCO-$ であるのが好ましい。

【0030】

以下に、前記式(I)で表される化合物の具体例を挙げるが、以下の具体例に何ら限定されるものではない。

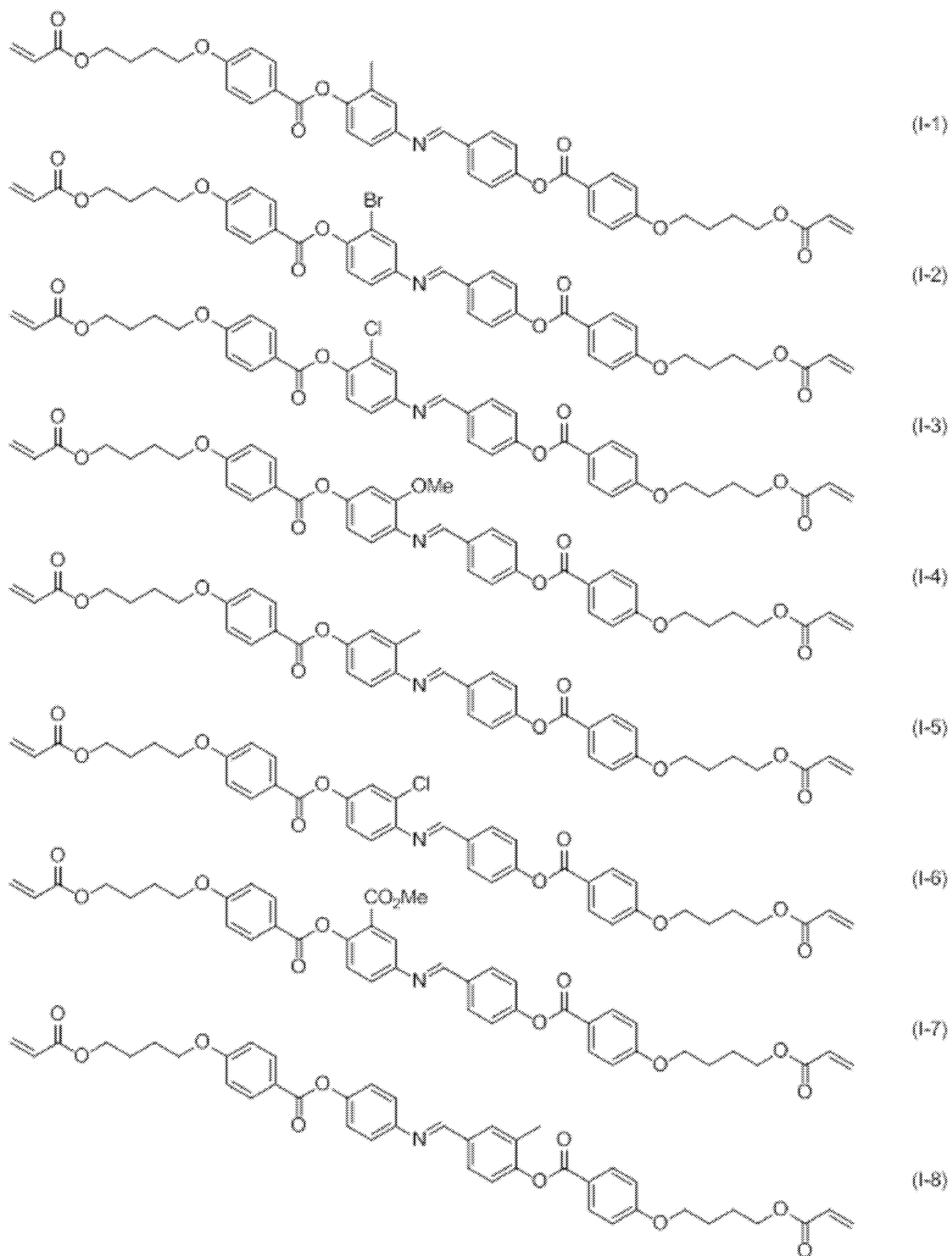
10

20

30

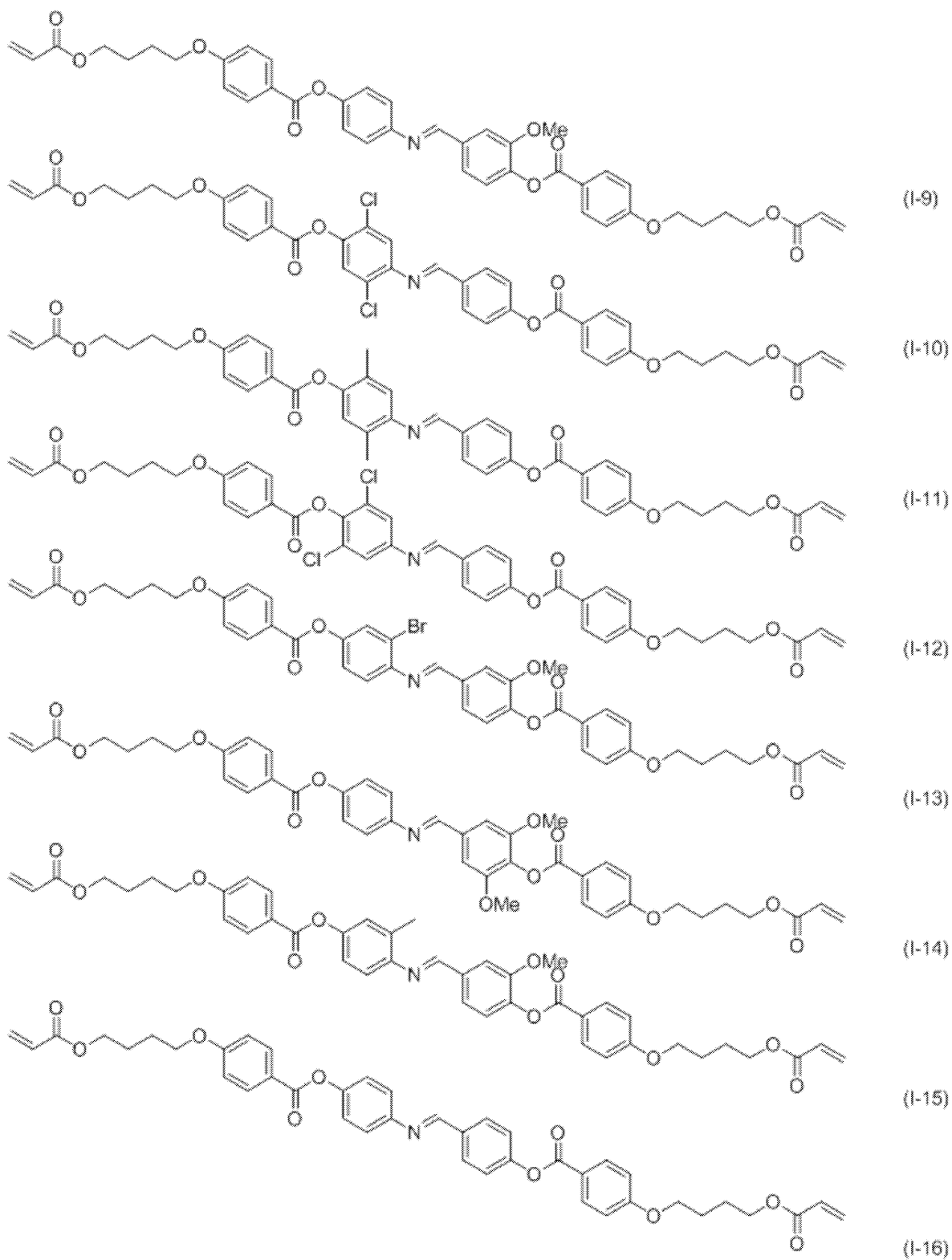
40

【化 6】



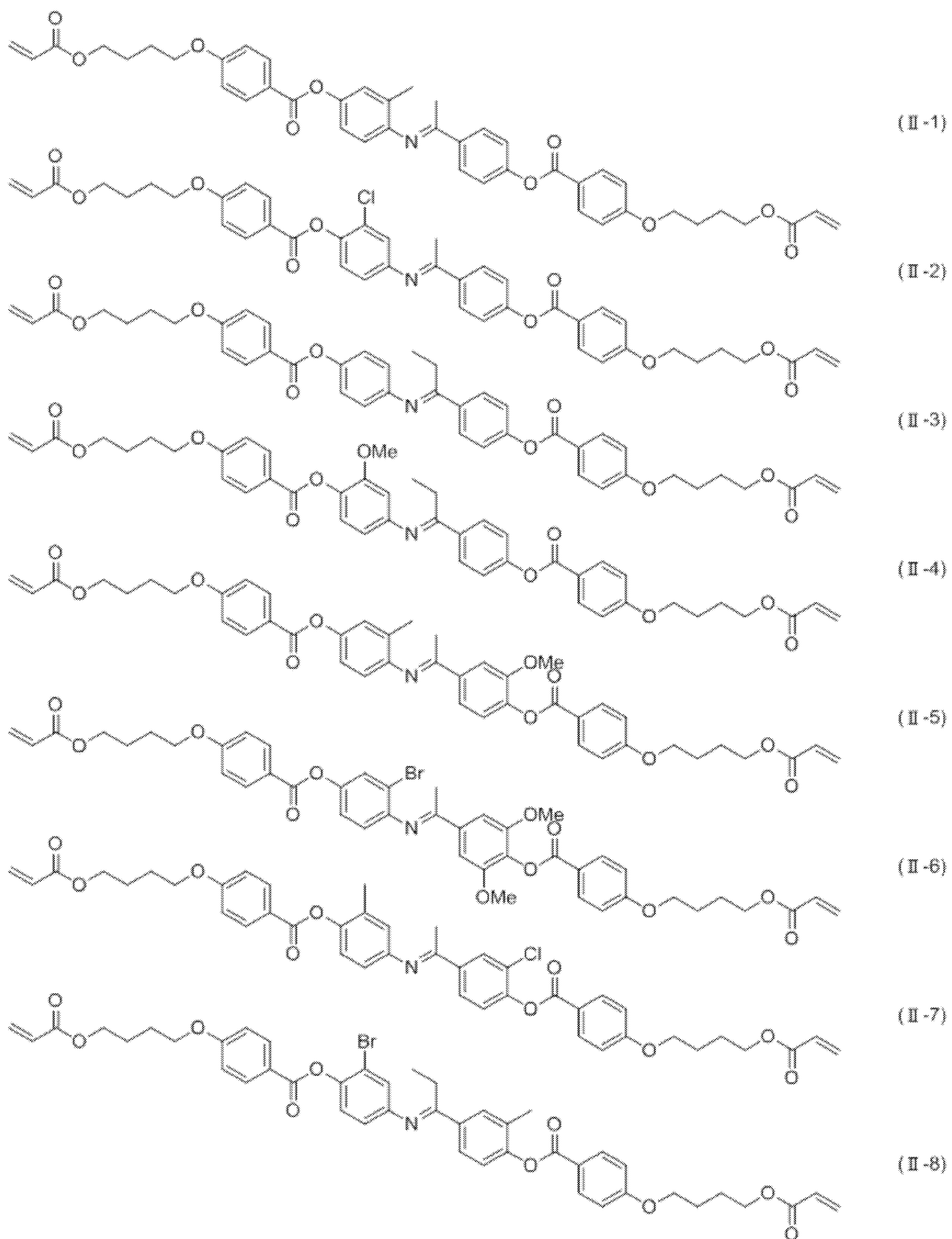
【 0 0 3 1 】

【化 7】



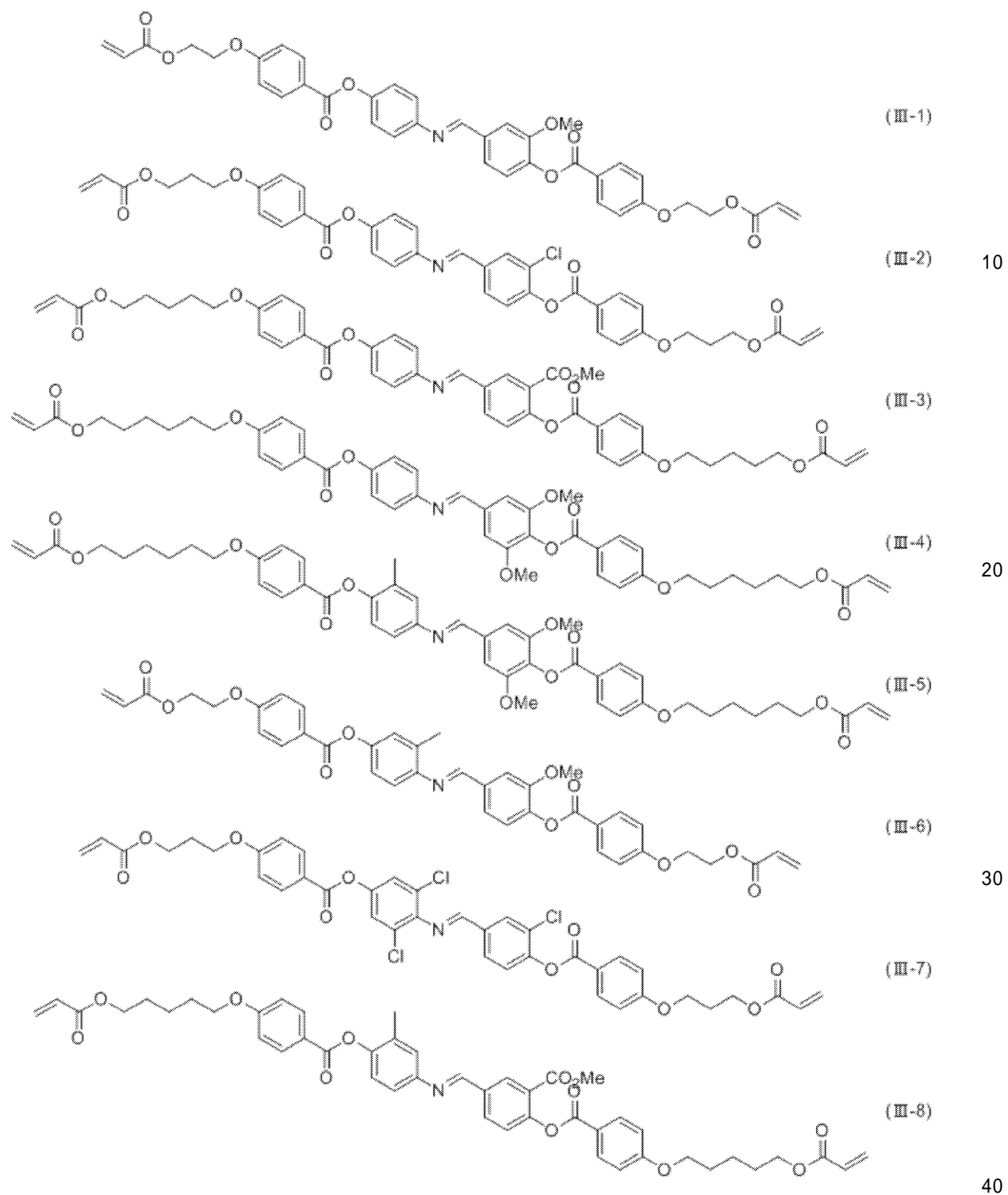
【 0 0 3 2 】

【化 8】



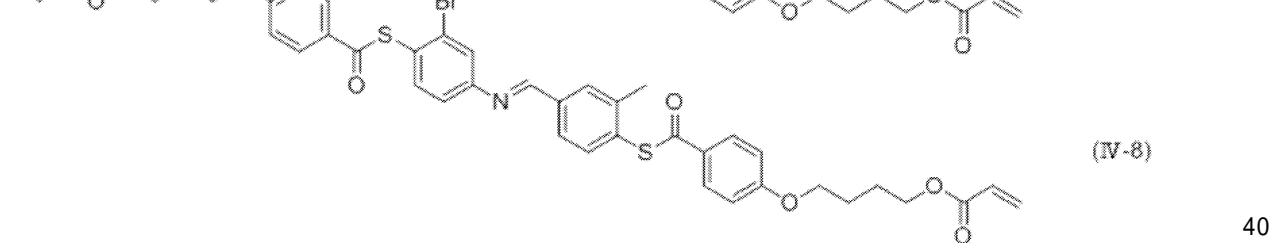
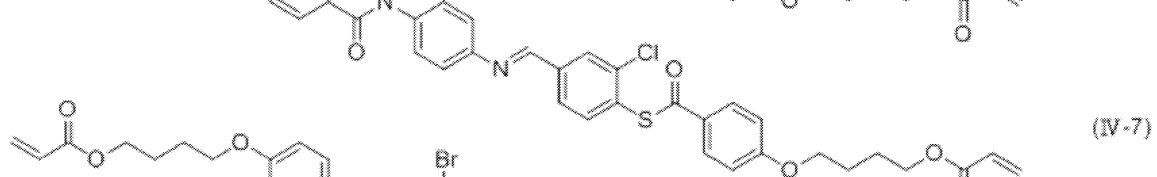
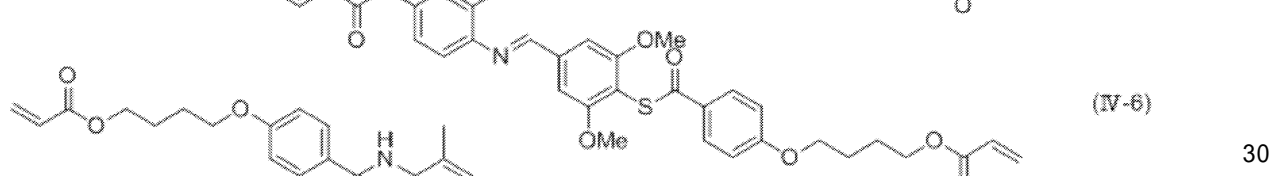
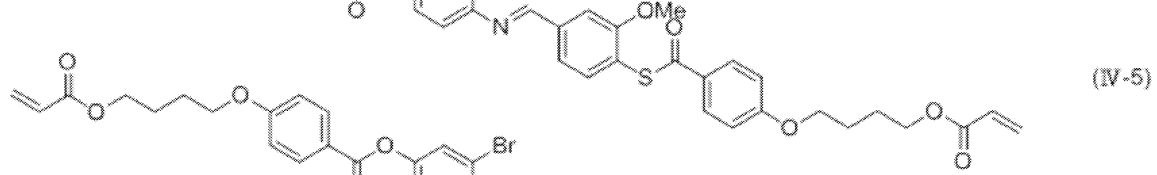
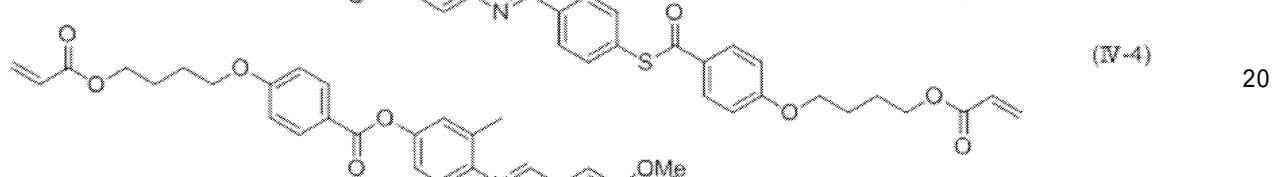
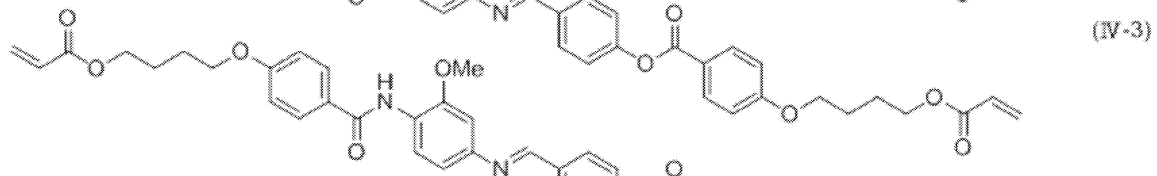
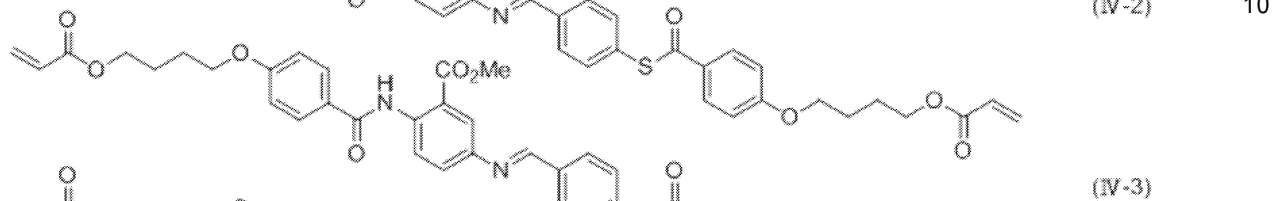
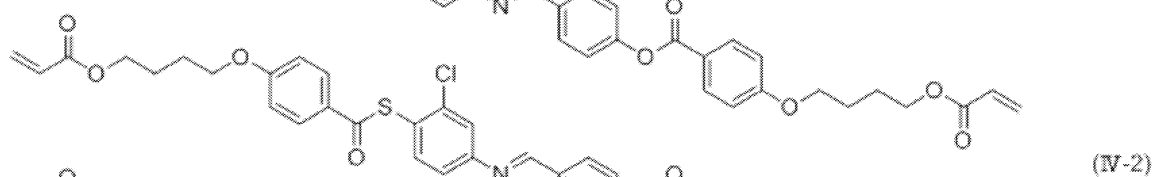
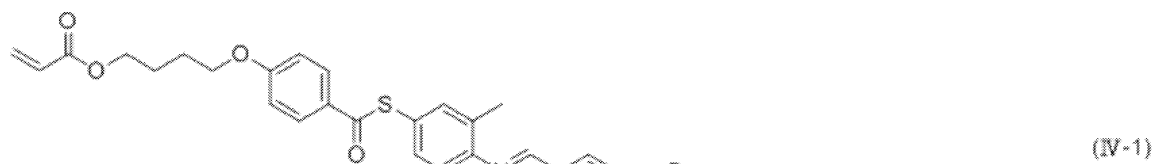
【 0 0 3 3 】

【化 9】



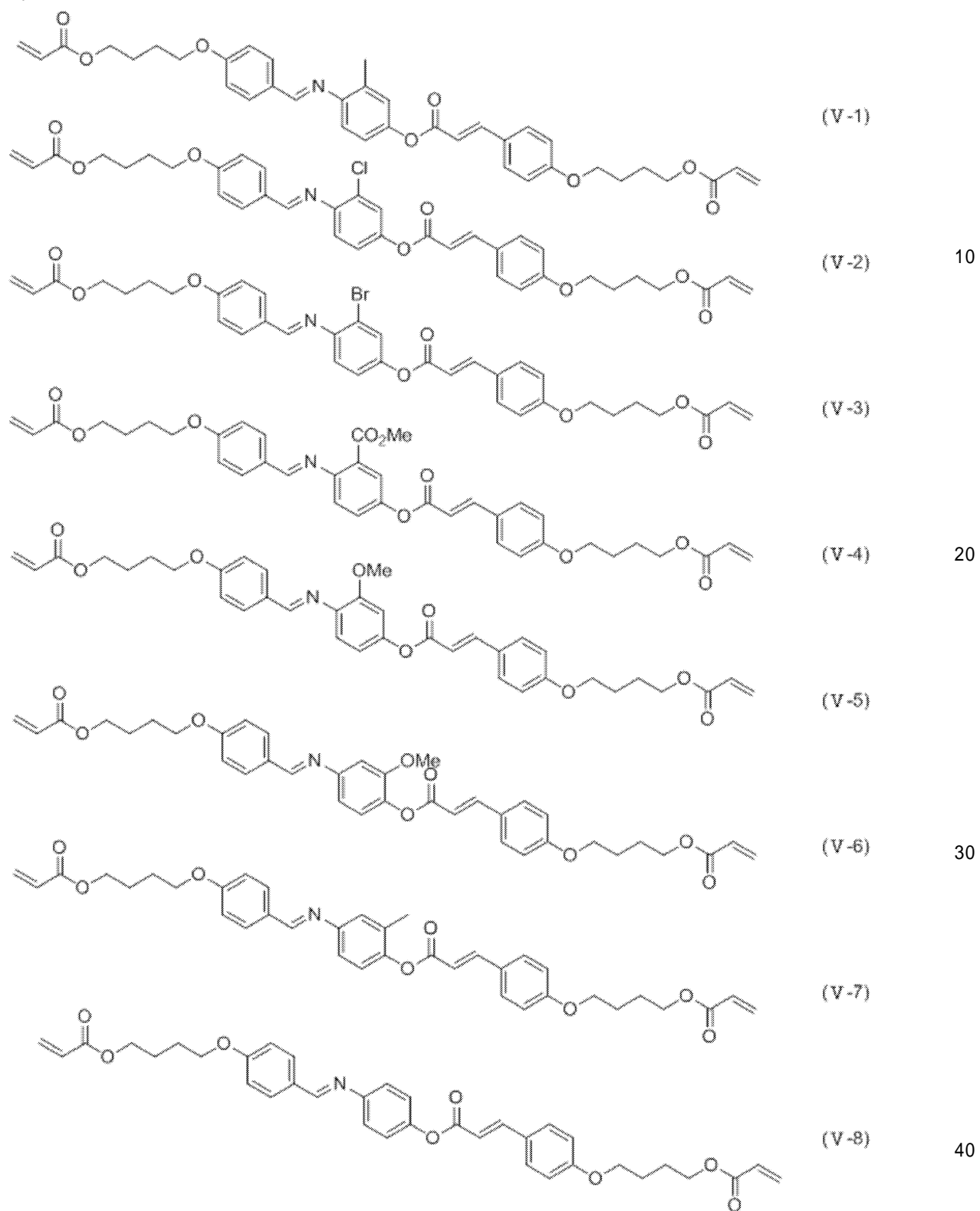
【 0 0 3 4 】

【化 1 0】



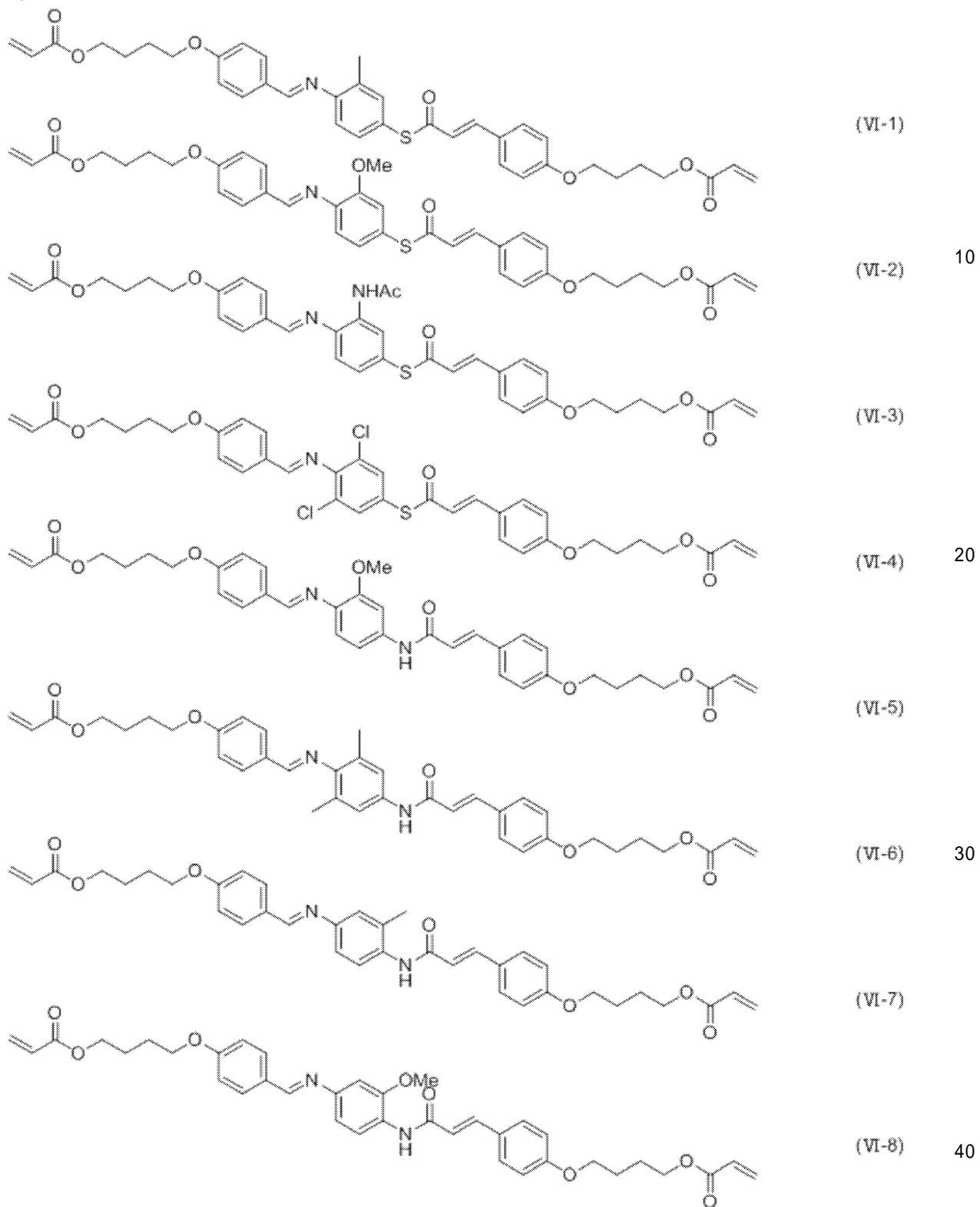
【 0 0 3 5 】

【化 1 1】



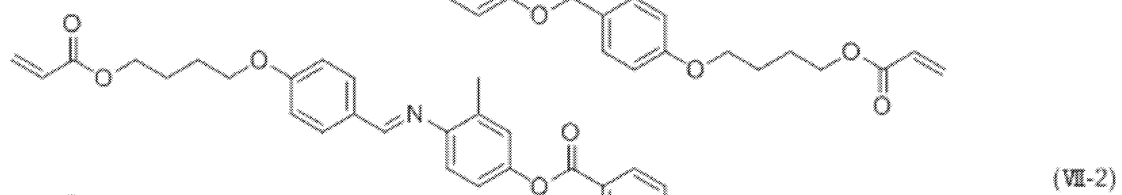
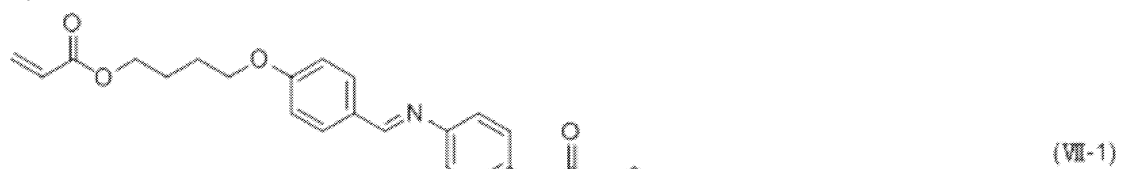
【 0 0 3 6 】

【化 1 2】

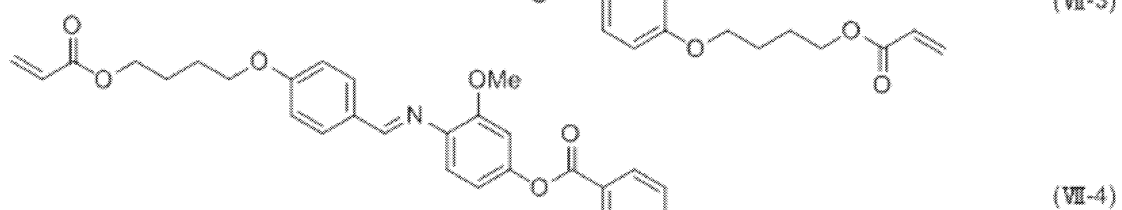
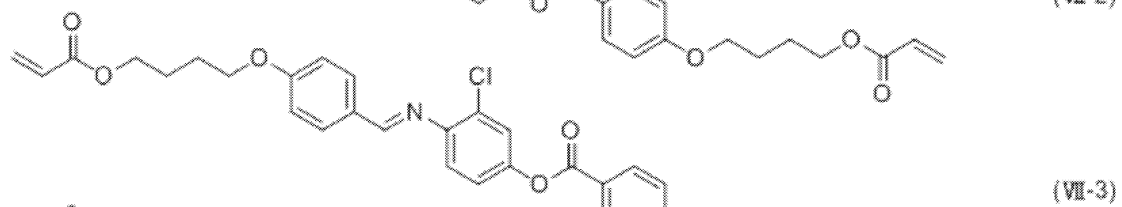


【 0 0 3 7 】

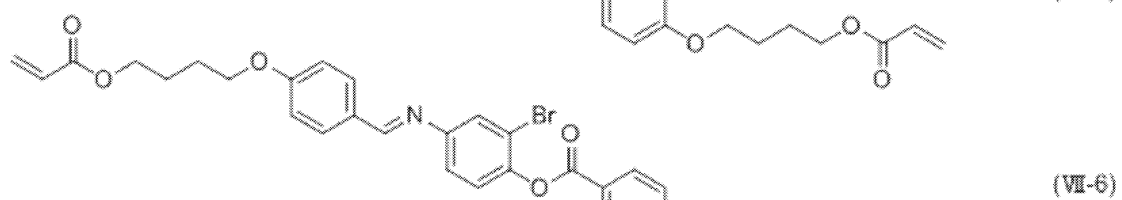
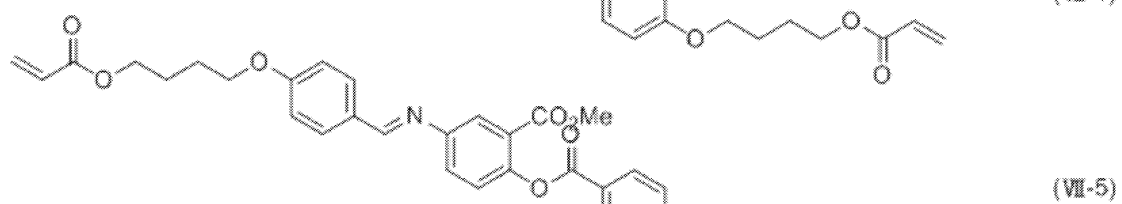
【化 1 3】



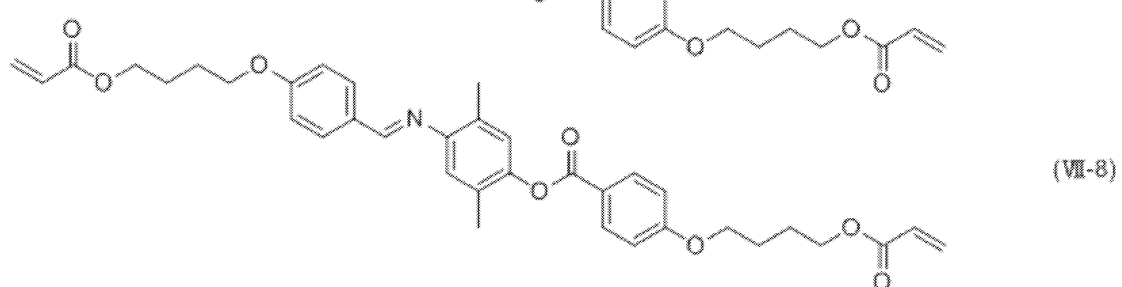
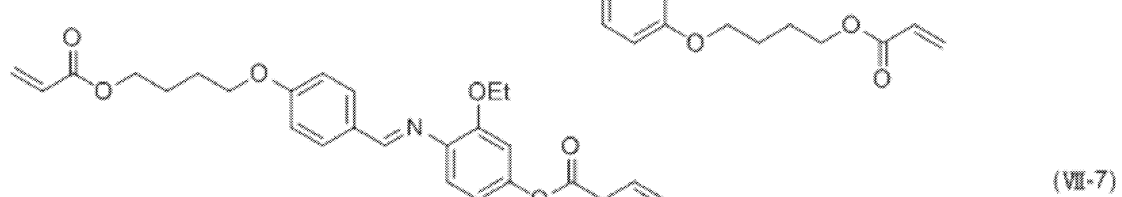
10



20



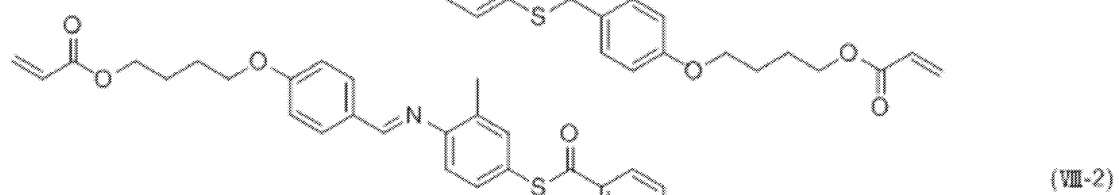
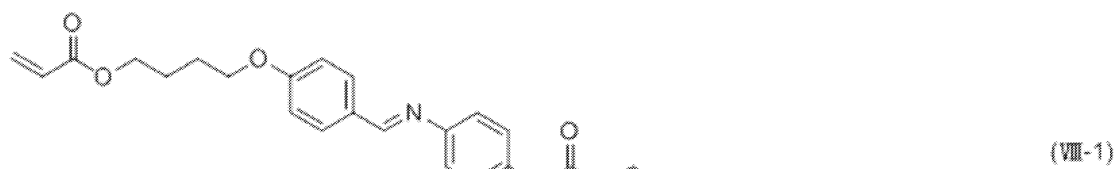
30



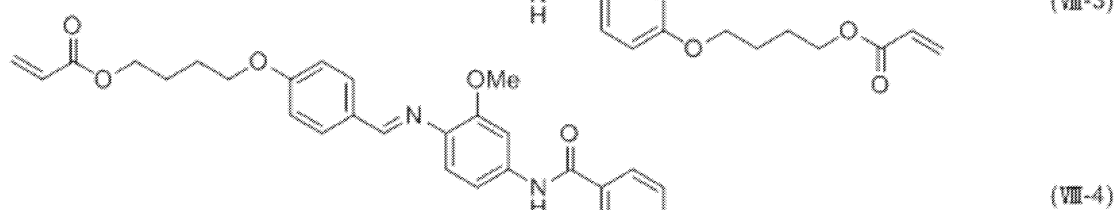
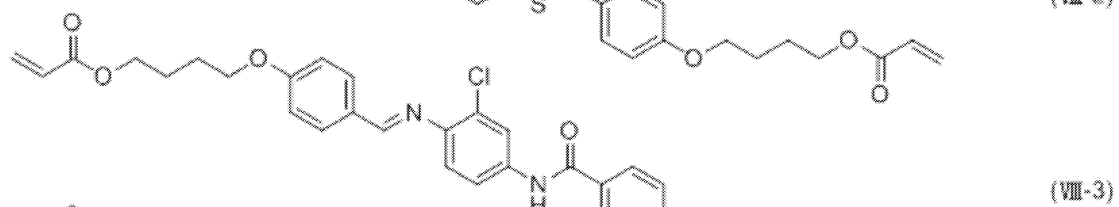
40

【 0 0 3 8 】

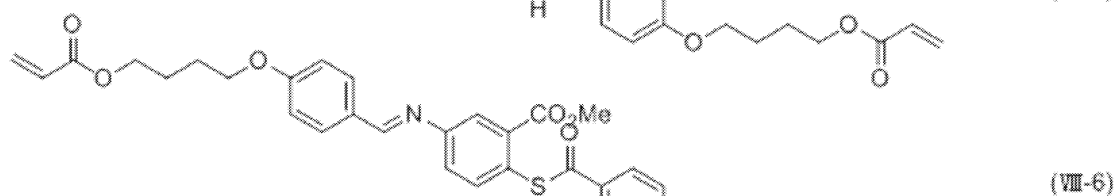
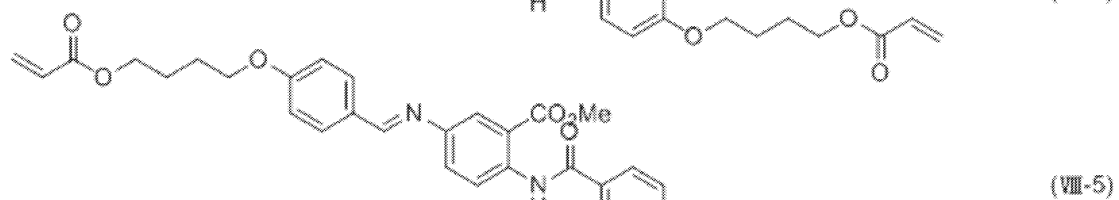
【化 1 4】



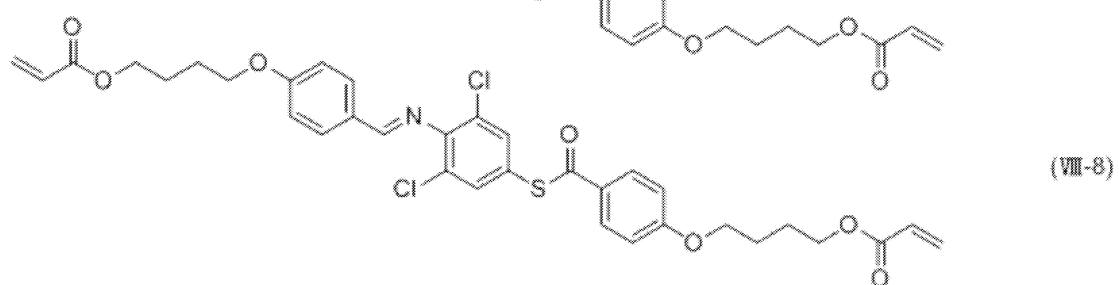
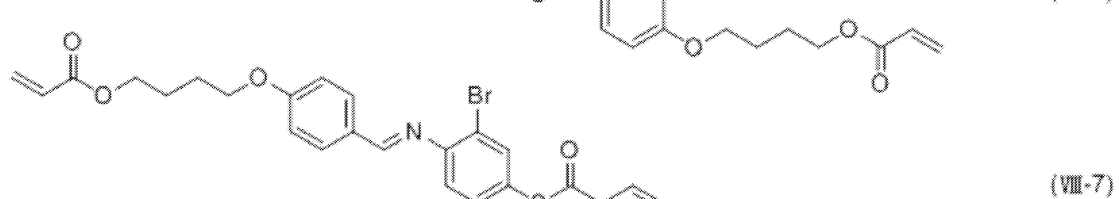
10



20



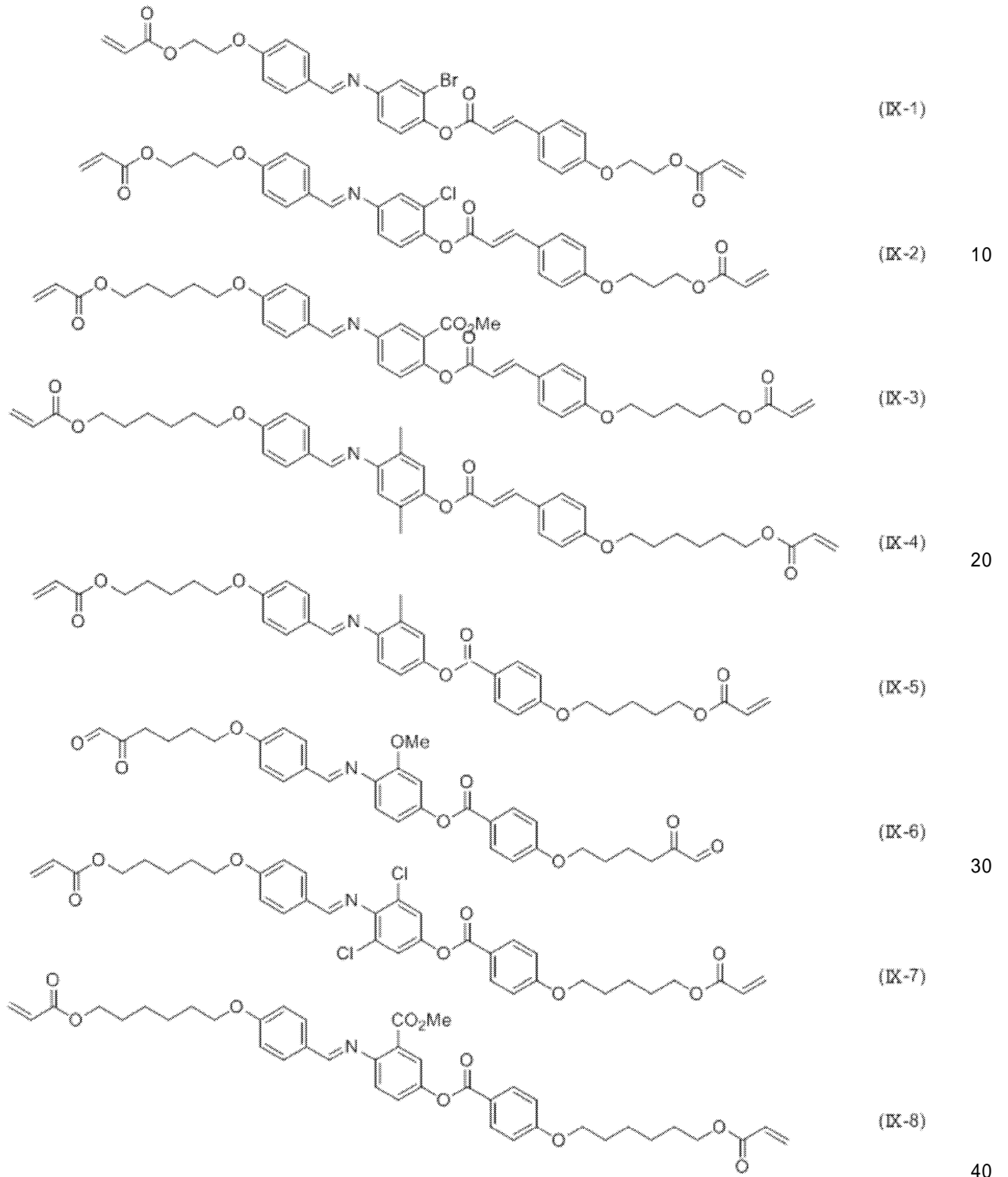
30



40

【 0 0 3 9 】

【化 15】



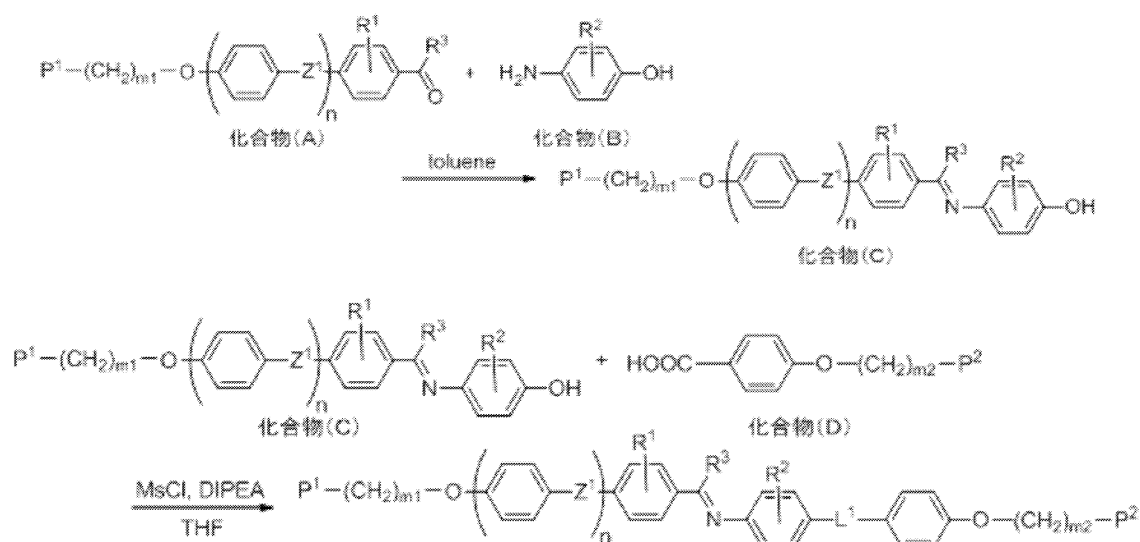
【0040】

本発明の前記一般式（I）で表される重合性化合物は種々の方法で製造することができる。例えば、下記に示す反応式（1）に従う方法により製造することができる。

【0041】

【化 16】

反応式 (I)



10

【0042】

但し、前記反応式(1)及び(2)中、 R^1 、 R^2 、 Z^1 、 L^1 、 R^3 、 P^1 、及び P^2 等の

20

符号は、一般式(I)におけるそれぞれと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0043】

前記反応式(1)において、化合物(A)は芳香族アルデヒドであり、市販品又は公知の方法により合成したものをを用いることができる。前記反応式(1)において、化合物(B)はアミノフェノール誘導体であり、市販品又は公知の方法により合成したものをを用いることができる。なお、化合物(B)の例としてアミノフェノール誘導体を示しているが、市販品又は公知の方法により合成したアミノチオフェノール、ジアミノベンゼン誘導体も化合物(B)として用いることができる。また、化合物(D)は特開2002-97170号公報の10頁、[0085]～[0087]段落に記載の方法を参照して合成できる。

30

すなわち、前記一般式(I)で表される重合性化合物は、前記反応式(1)における、化合物(A)と化合物(B)との脱水縮合反応で化合物(C)を合成し、続いて化合物(C)と化合物(D)との反応により合成することができる。

また、反応中の熱重合を抑えるためにハイドロキノン誘導体などの重合禁止剤を用いてもよい。

【0044】

本発明の重合性化合物の例には、液晶性化合物が含まれる。前記液晶性化合物は、高い n を示すので、その配向を固定した膜は、より低い n の液晶性化合物を利用した膜と比較して、より薄膜で所望の光学特性を達成することが期待できる。

また、本発明の重合性化合物は、化学的に安定であり、溶剤に溶解しやすく、重合しやすく、無色透明であるなど、複数の特性をも満足する。本発明の化合物を用いて作製される硬化膜は、十分な硬度を示し、無色透明であり、耐候性・耐熱性が良好である等、複数の特性を満足し得るであろう。従って、本発明の化合物を利用して形成された硬化膜は、例えば、光学素子の構成要素である位相差板、偏光素子、選択反射膜、カラーフィルタ、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、配向膜等、種々の用途に利用することができる。

40

【0045】

2. 重合性組成物及びフィルム

本発明は、前記式(I)の化合物の少なくとも1種を含有する重合性組成物、及び当該組成物からなるフィルムにも関する。本発明の組成物は、位相膜、反射膜等の種々の光学

50

フィルムの材料として有用である。

本発明の組成物の一態様は、前記式(Ⅰ)の化合物の少なくとも１種と、少なくとも１種のキラル化合物とを含有する重合性組成物である。本態様の組成物をコレステリック液晶相とした後、それを固定して形成された膜は、その螺旋ピッチに応じて、所定の波長の光に対して、選択反射特性を示し、反射膜(例えば、赤外線反射膜)として有用である。本発明の高い n を示す重合性化合物を利用することにより、より低い n の液晶性化合物を利用した同一の厚みの膜と比較して、反射波長域が広帯域化されるという利点がある。

【0046】

本発明の組成物について、前記式(Ⅰ)の化合物は、主成分であっても、添加剤として使用されていてもよい。前記式(Ⅰ)の化合物を組成物の全質量に対して、５質量％以上含有していれば、式(Ⅰ)の化合物による効果を得ることができ、好ましくは１０～８５質量％、より好ましくは１０～７５質量％、さらに好ましくは１５～７０質量％である。但し、この範囲に限定されるものではない。

【0047】

(１) キラル化合物

本発明の組成物をコレステリック液晶相を示す組成物として調製するためには、キラル化合物を添加するのが好ましい。キラル化合物は液晶性であっても、非液晶性であってもよい。前記キラル化合物は、公知の種々のキラル剤(例えば、液晶デバイスハンドブック、第３章４－３項、TN、STN用カイラル剤、１９９頁、日本学術振興会第１４２委員会編、１９８９に記載)から選択することができる。キラル化合物は、一般に不斉炭素原子を含むが、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物あるいは面性不斉化合物も用いることができる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ピナフチル、ヘリセン、パラシクロファンおよびこれらの誘導体が含まれる。キラル化合物(キラル剤)は、重合性基を有していてもよい。キラル化合物が重合性基を有するとともに、併用する棒状液晶化合物も重合性基を有する場合は、重合性キラル化合物と重合性棒状液晶化合物との重合反応により、棒状液晶化合物から誘導される繰返し単位と、キラル化合物から誘導される繰返し単位とを有するポリマーを形成することができる。この態様では、重合性キラル化合物が有する重合性基は、重合性棒状液晶化合物が有する重合性基と、同種の基であることが好ましい。従って、キラル化合物の重合性基も、不飽和重合性基、エポキシ基又はアジリジニル基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが特に好ましい。

【0048】

本発明の組成物中のキラル化合物は、併用される式(Ⅰ)の化合物に対して、１～３０モル％であることが好ましい。キラル化合物の使用量を、より少なくした方が液晶性に影響を及ぼさないことが多いため好まれる。従って、キラル化合物は、少量でも所望の螺旋ピッチの捩れ配向を達成可能なように、強い捩り力のある化合物が好ましい。この様な、強い捩れ力を示すキラル剤としては、例えば、特開２００３－２８７６２３公報に記載のキラル剤が挙げられ、本発明に好ましく用いることができる。

【0049】

(２) 他の液晶化合物

本発明の組成物は、前記式(Ⅰ)の化合物とともに、他の１種以上の液晶性化合物を含有していてもよい。前記式(Ⅰ)の化合物は、他の液晶性化合物との相溶性も高いので、他の液晶性化合物を混合しても、不透明化等が生じず、透明性の高い膜を形成可能である。他の液晶性化合物を併用可能であることから、種々の用途に適する種々の組成の組成物を提供できる。併用可能な他の液晶化合物の例には、棒状ネマチック液晶化合物である。前記棒状ネマチック液晶化合物の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノピフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキササン類、トラン類及びアルケニルシ

10

20

30

40

50

クロヘキシルベンゾニトリル類が含まれる。低分子液晶化合物だけではなく、高分子液晶化合物も用いることができる。

【0050】

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

重合性棒状液晶化合物は、重合性基を棒状液晶化合物に導入することで得られる。重合性基の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、及びアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。重合性基は種々の方法で、棒状液晶化合物の分子中に導入できる。重合性棒状液晶化合物が有する重合性基の個数は、好ましくは1～6個、より好ましくは1～3個である。重合性棒状液晶化合物の例は、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許第4683327号明細書、同5622648号明細書、同5770107号明細書、国際公開WO95/22586号公報、同95/24455号公報、同97/00600号公報、同98/23580号公報、同98/52905号公報、特開平1-272551号公報、同6-16616号公報、同7-110469号公報、同11-80081号公報、及び特開2001-328973号公報などに記載の化合物が含まれる。2種類以上の重合性棒状液晶化合物を併用してもよい。2種類以上の重合性棒状液晶化合物を併用すると、配向温度を低下させることができる。

【0051】

他の液晶化合物の添加量については特に制限はない。前記式（I）の化合物の含有割合が高くても、他の液晶化合物の含有割合が高くても、互いに等しい含有割合であってもよく、用途に応じて好ましい範囲に調整することができる。

【0052】

（3） 重合開始剤

本発明の組成物は、重合開始剤を含有しているのが好ましい。例えば、紫外線照射により硬化反応を進行させて硬化膜を形成する態様では、使用する重合開始剤は、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であるのが好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）等が挙げられる。

【0053】

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

【0054】

（4） 配向制御剤

本発明の組成物中に、安定的に又は迅速に液晶相（例えば、コレステリック液晶相）となるのに寄与する配向制御剤を添加してもよい。配向制御剤の例には、含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマー、及び下記一般式（X1）～（X3）で表される化合物が含まれる。これらから選択される2種以上を含有していてもよい。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶化合物の分子のチルト角を低減若しくは実質的に水平配向させることができる。尚、本明細書で「水平配向」とは、液晶分子長軸と膜面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が20度未満の配向を意味するものとする。液晶化合物が空気界面付近で水平配向する

場合、配向欠陥が生じ難いため、可視光領域での透明性が高くなる。一方、液晶化合物の分子が大きなチルト角で配向すると、例えば、コレステリック液晶相とする場合は、その螺旋軸が膜面法線からずれるため、反射率が低下したり、フィンガープリントパターンが発生し、ヘイズの増大や回折性を示すため好ましくない。

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

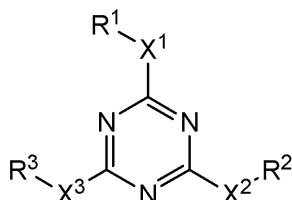
【0055】

以下、配向制御剤として利用可能な、下記一般式 (X1) ~ (X3) について、順に説明する。

【0056】

【化17】

(X1)



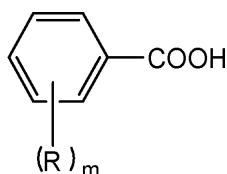
【0057】

式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立して、水素原子又は置換基を表し、 X^1 、 X^2 及び X^3 は単結合又は二価の連結基を表す。 $R^1 \sim R^3$ で各々表される置換基としては、好ましくは置換もしくは無置換の、アルキル基(中でも、無置換のアルキル基又はフッ素置換アルキル基がより好ましい)、アリール基(中でもフッ素置換アルキル基を有するアリール基が好ましい)、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子である。 X^1 、 X^2 及び X^3 で各々表される二価の連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、二価の芳香族基、二価のヘテロ環残基、 $-CO-$ 、 $-NR^a-$ (R^a は炭素原子数が1~5のアルキル基又は水素原子)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基は、アルキレン基、フェニレン基、 $-CO-$ 、 $-NR^a-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及び $-SO_2-$ からなる群より選ばれる二価の連結基又は該群より選ばれる基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがより好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1~12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2~12であることが好ましい。二価の芳香族基の炭素原子数は、6~10であることが好ましい。

【0058】

【化18】

(X2)



【0059】

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

【0060】

10

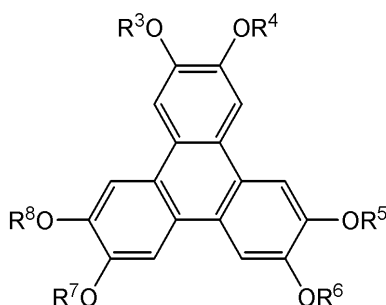
20

30

40

【化 19】

(X 3)



10

【0061】

式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は各々独立して、水素原子又は置換基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 でそれぞれ表される置換基は、好ましくは一般式(X I)における R^1 、 R^2 及び R^3 で表される置換基の好ましいものとして挙げたものと同様である。

【0062】

本発明において配向制御剤として使用可能な、前記式(X 1)～(X 3)で表される化合物の例には、特開2005-99248号公報に記載の化合物が含まれる。

なお、本発明では、配向制御剤として、前記一般式(X 1)～(X 3)で表される化合物の一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

20

【0063】

前記組成物中における、一般式(X 1)～(X 3)のいずれかで表される化合物の添加量は、前記式(I)の化合物の質量の0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましく、0.02～1質量%が特に好ましい。

【0064】

(5) その他の添加剤

本発明の組成物は、1種又は2種類以上の、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、安定剤、可塑剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、界面活性物質、分散剤、染料、顔料等の色材、等の他の添加剤を含有していてもよい。

30

【0065】

(6) 組成物を用いたフィルムの作製方法

本発明の組成物は、位相差フィルム、反射フィルム等の種々の光学フィルムの材料として有用である。当該フィルムの製造方法の一例は、

(i) 基板等の表面に、本発明の重合性組成物を塗布して、液晶相(コレステリック液晶相等)の状態にすること、

(ii) 前記重合性組成物の硬化反応を進行させ、液晶相を固定して硬化膜を形成すること、

を少なくとも含む製造方法である。

(i)及び(ii)の工程を、複数回繰り返して、複数の上記硬化膜が積層されたフィルムを作製することもできる。

40

【0066】

前記(i)工程では、まず、基板又はその上に形成された配向膜の表面に、本発明の重合性組成物を塗布する。前記組成物は、溶媒に材料を溶解及び/又は分散した、塗布液として調製されるのが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。該有機溶媒としては、アミド(例えばN,N-ジメチルホルムアミド);スルホキシド(例えばジメチルスルホキシド);ヘテロ環化合物(例えばピリジン);炭化水素(例えばベンゼン、ヘキサン);アルキルハライド(例えばクロロホルム、ジクロロメタン);エステル(例えば酢酸メチル、酢酸ブチル);ケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトン);エーテル(例えばテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン

50

); 1, 4 - ブタンジオールジアセテートなどが含まれる。これらの中でも、アルキルハライド及びケトンが特に好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0067】

前記塗布液の塗布は、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバーズグラビアコーティング法、ダイコーティング法等の種々の方法によって行うことができる。また、インクジェット装置を用いて、組成物をノズルから吐出して、塗膜を形成することもできる。

【0068】

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

【0069】

次に、(ii)の工程では、液晶相の状態となった塗膜を硬化させる。硬化は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法等、いずれの重合法に従って進行させてもよい。式(I)の化合物に応じて、適する重合法が選択されるであろう。この重合により、本発明の式(I)の化合物から誘導される単位を構成単位中に有する重合体が得られる。

一例では、紫外線を照射して、硬化反応を進行させる。紫外線照射には、紫外線ランプ等の光源が利用される。この工程では、紫外線を照射することによって、前記組成物の硬化反応が進行し、コレステリック液晶相が固定されて、硬化膜が形成される。

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

【0070】

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

【0071】

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

なお、本発明においては、液晶相の光学的性質が層中において保持されていれば十分であり、最終的に硬化膜中の組成物がもはや液晶性を示す必要はない。例えば、組成物が、硬化反応により高分子量化して、もはや液晶性を失っていてもよい。

【0072】

上記硬化膜の厚みについては特に制限はない。用途に応じて、又は所望とされる光学特性に応じて、好ましい膜厚が決定されるであろう。一般的には、厚さは0.05～50 μmが好ましく、1～35 μmがより好ましい。

【0073】

(7) 基板

本発明のフィルムは、基板を有していてもよい。当該基板は自己支持性があり、上記硬化膜を支持するものであれば、材料及び光学的特性についてなんら限定はない。ガラス板、石英板、及びポリマーフィルム等から選択することができる。用途によっては、紫外光に対する高い透明性が要求されるであろう。可視光に対する透過性が高いポリマーフィルムとしては、液晶表示装置等の表示装置の部材として用いられる種々の光学フィルム用のポリマーフィルムが挙げられる。前記基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステルフィルム；ポリカーボネート（PC）フィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム；ポリイミドフィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、などが挙げられる。ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロースが好ましい。

【0074】

(8) 配向層

本発明のフィルムは、基板と前記硬化膜との間に、配向層を有していてもよい。配向層は、液晶化合物の配向方向をより精密に規定する機能を有する。配向層は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成等の手段で設けることができる。さらには、電場の付与、磁場の付与、或いは光照射により配向機能が生じる配向層も知られている。配向層は、ポリマーの膜の表面に、ラビング処理により形成するのが好ましい。

【0075】

配向層に用いられる材料としては、有機化合物のポリマーが好ましく、それ自体が架橋可能なポリマーか、或いは架橋剤により架橋されるポリマーがよく用いられる。当然、双方の機能を有するポリマーも用いられる。ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロ-ルアクリルアミド）、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ（N-メチロ-ルアクリルアミド）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビルアルコール及び変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーであり、さらにゼラチン、ポリビルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが好ましく、特にポリビルアルコール及び変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0076】

(9) 本発明のフィルムの用途

本発明のフィルムの一態様は、本発明の重合性組成物の、液晶相の配向（例えば、水平配向、垂直配向、ハイブリッド配向等）を固定したフィルムであって、光学異方性を示すフィルムである。当該フィルムは、液晶表示装置等の光学補償フィルム等として利用される。

本発明のフィルムの一態様は、本発明の重合性組成物のコレステリック液晶相を固定したフィルムであって、所定の波長域の光に対して選択反射特性を示すフィルムである。赤外線波長域（波長800～1300 nm）に選択反射特性を示す当該フィルムは、例えば建物又は車両の窓ガラスに貼付され、もしくは合わせガラスに組み込まれて、遮熱部材として利用される。

また、本発明のフィルムは、光学素子の構成要素である、偏光素子、選択反射膜、カラーフィルタ、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、配向膜等、種々の用途に利用することができる。

【 0 0 7 7 】

3. 高分子

本発明は、前記式 (I) の重合性化合物の 1 種又は 2 種以上を重合してなる高分子、及び本発明の重合性化合物を含有する重合性組成物を重合してなる高分子にも関する。該高分子は、液晶性であっても、非液晶性であってもよい。前記式 (I) の重合性化合物から誘導される繰り返し単位を含むことから、高い n を示し、種々の光学要素の材料として有用である。

10

【実施例】

【 0 0 7 8 】

以下に実施例と比較例（なお比較例は公知技術というわけではない）を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【 0 0 7 9 】

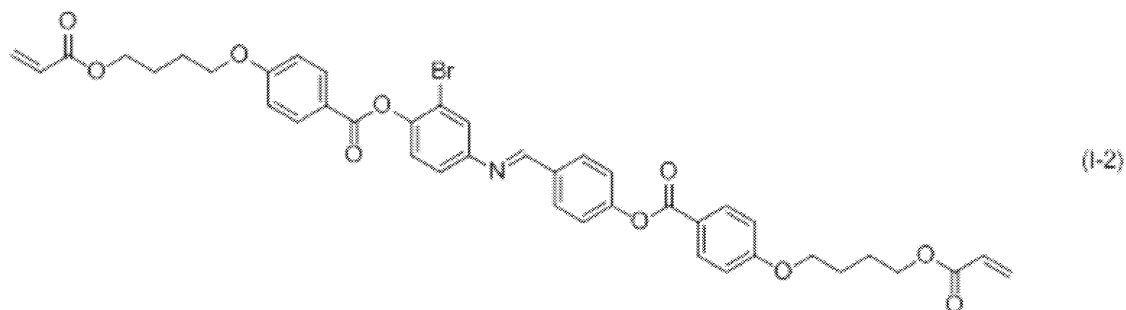
1. 式 (I) の化合物の合成例と物性

(1) 実施例 1

例示化合物 (I - 2) の合成：

20

【化 2 0 】



30

【 0 0 8 0 】

(1) 4 - ヒドロキシベンズアルデヒド 7.32 g (60 mmol) を、トルエン 30 ml を加えた 3 つ口フラスコに添加した。窒素雰囲気下、内温を 40 °C まで上昇させたのち、4 - アミノ - o - ブロモフェノール 11.3 g (60 mmol) を添加した。その後、2 時間リフラックスを行い、ディーンシュタルク装置で水・トルエンを完全に留去させ、黄色固体を得た。この固体を THF 50 ml に完溶させた (溶液 A とする) 。

(2) 別途、3 つ口フラスコに MgCl_2 10.2 ml (132 mmol) と THF 20 ml を添加し、氷・メタノールバスに浸し、内温を - 5 °C にした。この溶液に、内温を 5 °C 以下に保ちながら、4 - アクリロイルオキシ安息香酸 31.7 g (120 mmol) / ジイソプロピルエチルアミン (以下、DIEA とする) 26.1 ml (150 mmol) / 2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 0.30 g / THF 70 ml の混合溶液を滴下した。この溶液を 5 °C 以下に保って、2 時間攪拌した後、DIEA 26.1 ml (150 mmol) 、DMAc 0.15 g、(1) で調製した溶液 A をこの順で添加した (内温を 5 °C 以下に維持) 。反応温度を 25 °C に上昇し、2 時間攪拌後、メタノールを 10 ml 加えてクエンチした。酢酸エチル / 純水を加えて分液し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮し、粗結晶を得た。この粗結晶を酢酸エチル / メタノールにより再結晶し、白色固体である化合物 (I - 2) を 29.7 g (収率 63 %) で得た。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : δ = 1.8-2.0 (brs, 8H), 4.1 (brs, 4H), 4.3 (brs, 4H), 5.8 (d, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (d, 2H), 7.0 (d x 2, 4H), 7.2-7.3 (d x 3, 6H), 7.5 (s, 1H), 8.0 (d, 2H), 8.2 (d x 2,

50

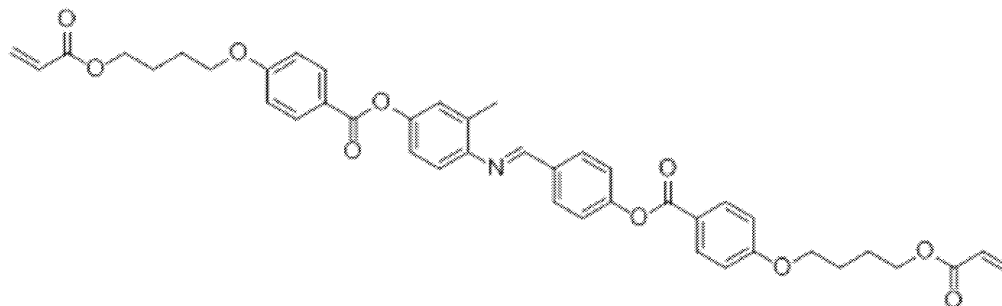
4H), 8.5(s,1H)

【 0 0 8 1 】

(2) 実施例 2

例示化合物 (I - 5) の合成 :

【 化 2 1 】



10

【 0 0 8 2 】

4 - アミノ - o - プロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - m - クレゾールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 28.9 g (収率 67%) であった。

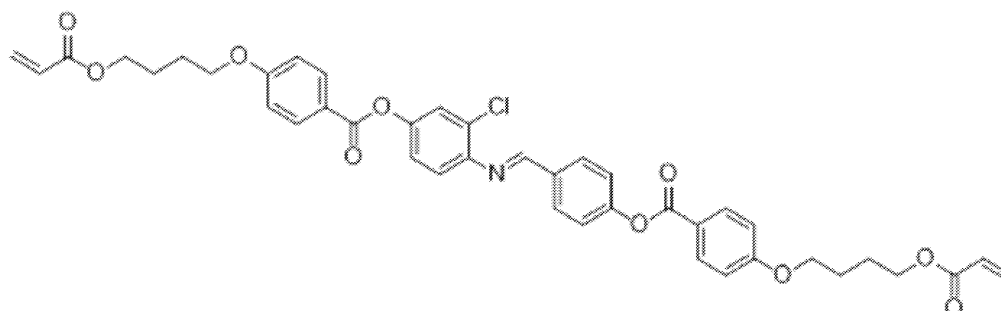
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.8-2.0(brs,8H), 2.4(s,3H), 4.0-4.1(m,4H), 4.2-4.3(m,4H), 5.8(d,2H), 6.2(dd,2H), 6.4(d,2H), 6.9-7.1(d,7H), 7.3-7.4(d,2H), 8.0(d,2H), 8.1(m,4H), 8.4(s,1H)

【 0 0 8 3 】

(3) 実施例 3

例示化合物 (I - 6) の合成 :

【 化 2 2 】



30

【 0 0 8 4 】

4 - アミノ - o - プロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 3 - クロロフェノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 26.6 g (収率 60%) であった。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.8-2.0(brs,8H), 4.0-4.2(brs,4H), 4.2-4.3(brs,4H), 5.8(d,2H), 6.1(dd,2H), 6.4(d,2H), 7.0(d,4H), 7.1(d,1H), 7.2(d,1H), 7.3(m,3H), 8.0(d,2H), 8.1(d \times 2,4H), 8.4(s,1H)

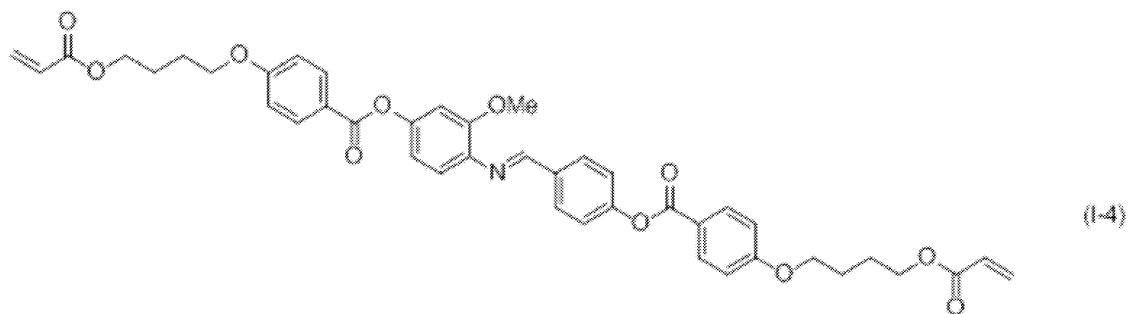
【 0 0 8 5 】

(4) 実施例 4

例示化合物 (I - 4) の合成 :

40

【化 2 3】



10

【 0 0 8 6】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 3 - メトキシフェノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 25.6 g (収率 58%) であった。

¹H-NMR(CDCl₃) : δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 3.9(s, 3H), 4.1(brs, 4H), 4.3(brs, 4H), 5.8(d, 2H), 6.1(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 6.8(d, 2H), 7.0(d, 4H), 7.1(d, 1H), 7.3(d, 2H), 8.0(d, 2H), 8.2(d, 4H), 8.5(s, 1H)

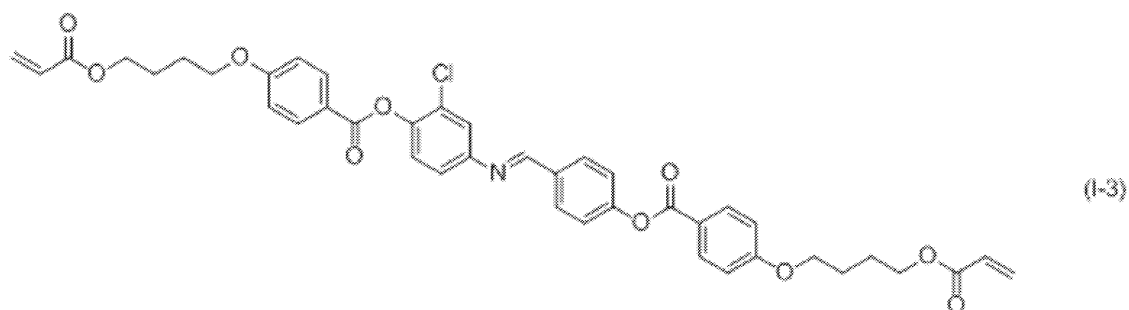
【 0 0 8 7】

(5) 実施例 5

例示化合物 (I-3) の合成 :

20

【化 2 4】



30

【 0 0 8 8】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 2 - クロロフェノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 28.0 g (収率 63%) であった。

¹H-NMR(CDCl₃) : δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 4.1(brs, 4H), 4.3(brs, 4H), 5.8(d, 2H), 6.1(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 7.0(d, 4H), 7.2(d, 1H), 7.3(m, 4H), 8.0(d, 2H), 8.2(d × 2, 4H), 8.5(s, 1H)

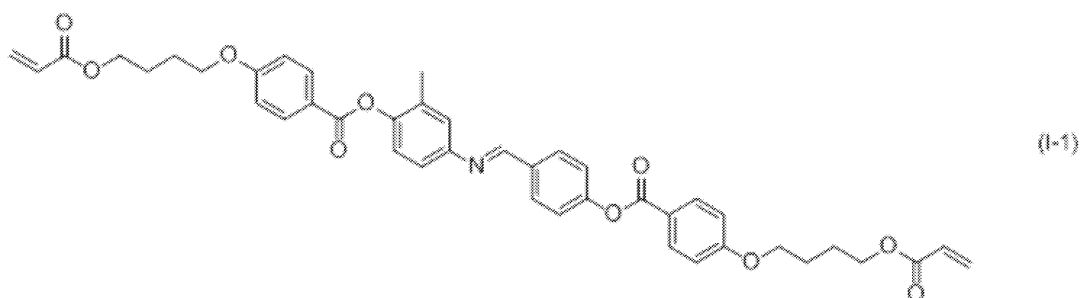
【 0 0 8 9】

(6) 実施例 6

例示化合物 (I-1) の合成 :

40

【化 2 5】



【 0 0 9 0】

50

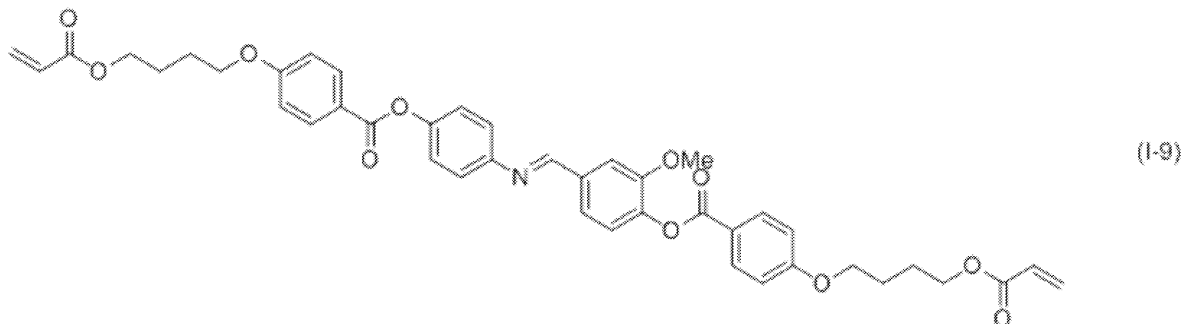
4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - o - クレゾールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 30.7 g (収率 71%) であった。
¹H-NMR(CDCl₃) : δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 2.3(s, 3H), 4.1(brs, 4H), 4.3(brs, 4H), 5.8(d, 2H), 6.1(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 7.0(d, 4H), 7.1-7.2(m, 3H), 7.3(d, 2H), 8.0(d, 2H), 8.2(d, 4H), 8.5(s, 1H)

【0091】

(7) 実施例 7

例示化合物 (I-9) の合成 :

【化 26】



【0092】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノフェノール、4 - ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりにバニリンを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 28.7 g (収率 65%) であった。

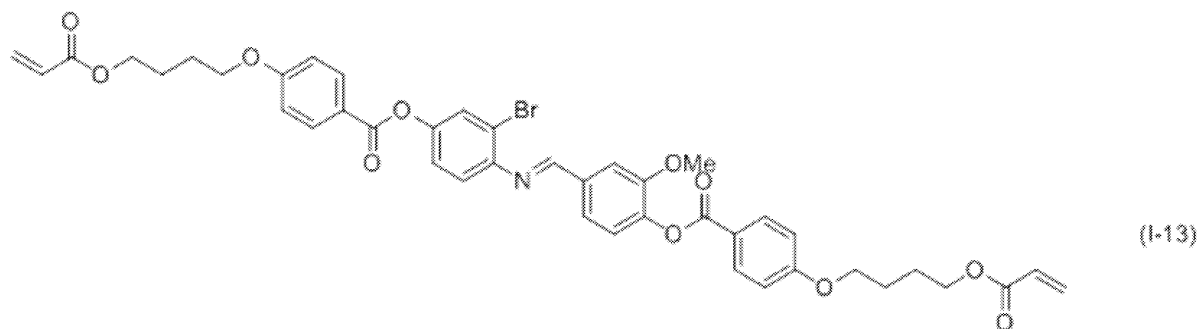
¹H-NMR(DMSO) : δ = 1.7-1.9(brs, 8H), 3.8(s, 3H), 4.1-4.3(m, 8H), 5.9(d, 2H), 6.2(dd, 2H), 6.3(d, 2H), 7.1(d, 4H), 7.3-7.4(d x 2, 5H), 7.6(d, 1H), 7.7(s, 1H), 8.1(m, 4H), 8.7(s, 1H)

【0093】

(8) 実施例 8

例示化合物 (I-13) の合成 :

【化 27】



【0094】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ 3 - ブロモフェノール、4 - ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりにバニリンを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 30.3 g (収率 62%) であった。

¹H-NMR(CDCl₃) : δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 3.9(s, 3H), 4.1(brs, 4H), 4.3(brs, 4H), 5.8(d, 2H), 6.1(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 7.0(d, 4H), 7.1(d, 1H), 7.2(d, 1H), 7.3(d, 1H), 7.4(d, 1H), 7.5(s, 1H), 7.8(s, 1H), 8.2(d, 4H), 8.5(s, 1H)

【0095】

(9) 実施例 9

例示化合物 (I-15) の合成 :

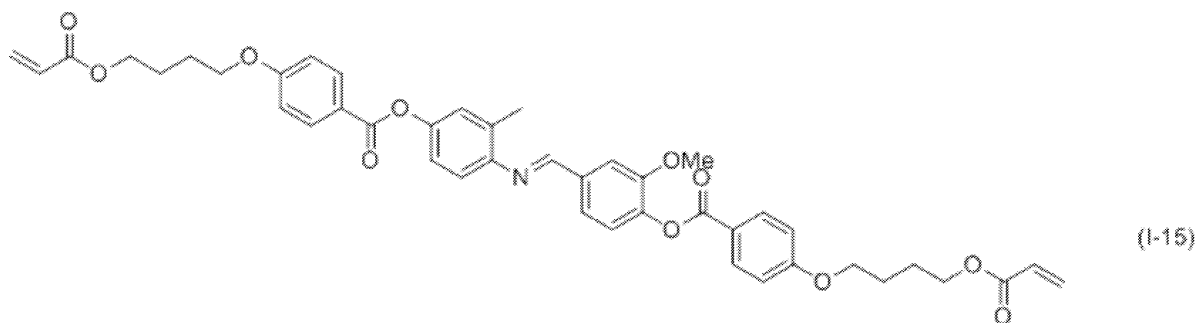
10

20

30

40

【化 2 8】



10

【 0 0 9 6】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - m - クレゾール、4 - ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりにバニリンを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 26.5 g (収率 59%) であった。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 2.4(s, 3H), 3.9(s, 3H), 4.1(m, 4H), 4.3(m, 4H), 5.8(d, 2H), 6.1(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 7.0(d \times 2, 4H), 7.1(m, 3H), 7.4(d, 1H), 7.7(s, 1H), 8.2(d \times 2, 4H), 8.4(s, 1H)

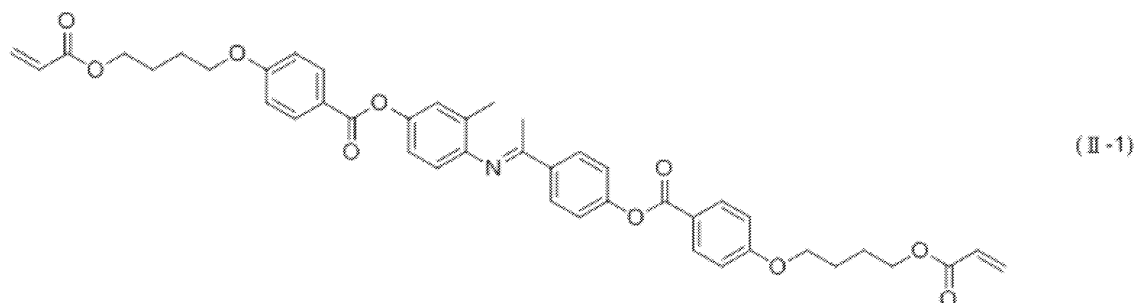
【 0 0 9 7】

(10) 実施例 10

例示化合物 (II-1) の合成 :

20

【化 2 9】



【 0 0 9 8】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - m - クレゾール、4 - ヒドロキシベンズアルデヒドの代わりに 4 - ヒドロキシアセトフェノンを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 25.5 g (収率 58%) であった。

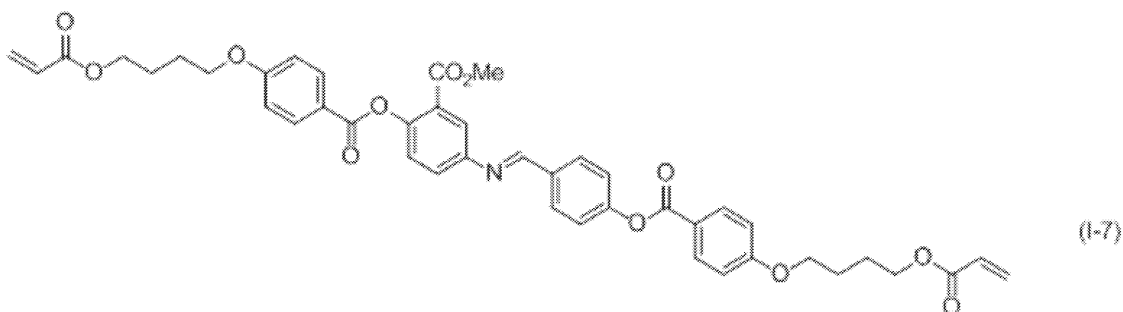
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 2.1(s, 3H), 2.3(s, 3H), 4.1(brs, 4H), 4.3(brs, 4H), 5.8(d, 2H), 6.2(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 6.7(d, 1H), 6.9-7.1(m, 6H), 7.3-7.4(d, 2H), 8.0-8.3(m, 6H)

【 0 0 9 9】

(11) 実施例 11

例示化合物 (I-7) の合成 :

【化 3 0】



【 0 1 0 0】

50

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 2 - メトキシカルボニルフェノール、を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 27.5 g (収率 60%) であった。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 3.7(s, 3H), 4.1(brs, 4H), 4.3(brs, 4H), 5.8(d, 2H), 6.1(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 7.0(d, 4H), 7.3(d, 2H), 7.5(d, 1H), 7.9(s, 1H), 8.0(d, 2H), 8.2(d, 4H), 8.5(s, 1H)

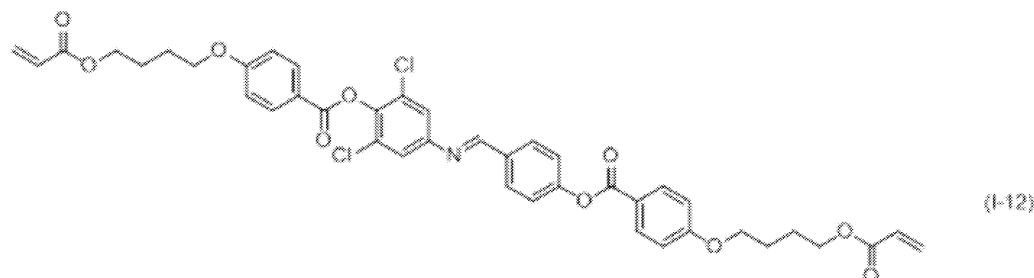
【0101】

(12) 実施例 12

例示化合物 (I-12) の合成 :

【化 31】

10



【0102】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 2、6 - ジクロロフェノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 28.4 g (収率 61%) であった。

20

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$: δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 4.1-4.3(brs, 8H), 5.9(d, 2H), 6.2(dd, 2H), 6.4(d, 2H), 7.1(d x 2, 4H), 7.4(d, 2H), 7.6(s x 2, 2H), 8.0-8.2(d x 3, 6H), 8.8(s, 1H)

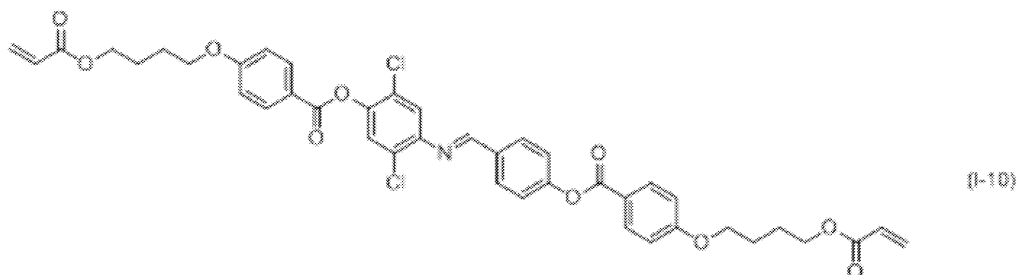
【0103】

(13) 実施例 13

例示化合物 (I-10) の合成 :

【化 32】

30



【0104】

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 2、5 - ジクロロフェノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 29.7 g (収率 64%) であった。

40

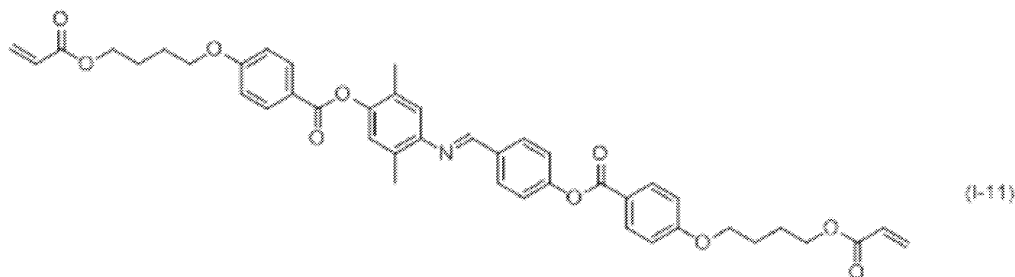
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO})$: δ = 1.8-2.0(brs, 8H), 4.1-4.3(brs, 8H), 5.9(d, 2H), 6.2(dd, 2H), 6.3(d, 2H), 7.1(d x 2, 4H), 7.5(d, 2H), 7.7(s, 1H), 7.8(s, 1H), 8.0-8.2(m, 6H), 8.7(s, 1H)

【0105】

(14) 実施例 14

例示化合物 (I-11) の合成 :

【化 3 3】



【 0 1 0 6 】

10

4 - アミノ - o - ブロモフェノールの代わりに 4 - アミノ - 2、5 - ジメチルフェノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により合成した。収量は 29.5 g (収率 62%) であった。

¹H-NMR(DMSO) : = 1.8-2.0(brs,8H), 2.1(s,3H), 2.3(s,3H), 4.0-4.2(brs,8H), 5.9(d,2H), 6.2(dd,2H), 6.3(d,2H), 7.1(d,2H), 7.2(d×2,4H), 7.4(d,2H), 8.0-8.2(m,6H), 8.6(s,1H)

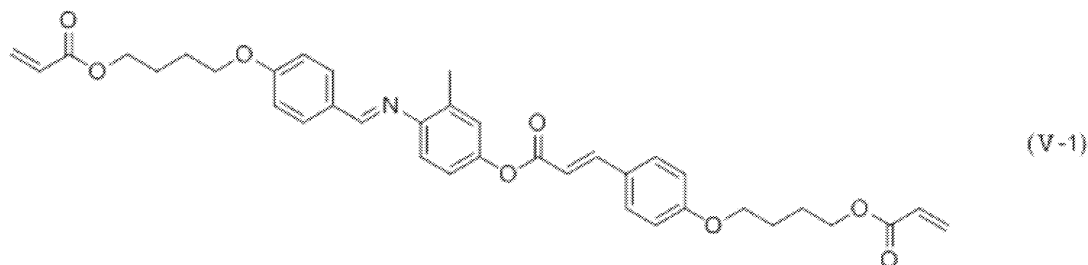
【 0 1 0 7 】

(15) 実施例 15

例示化合物 (V-1) の合成 :

【化 3 4】

20



【 0 1 0 8 】

30

(1) 4 - アクリロイルオキシベンズアルデヒド 12.4 g (50 mmol) を、2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 0.30 g とトルエン 20 ml を加えた 3 つ口フラスコに添加した。窒素雰囲気下、内温を 40 °C まで上昇させたのち、4 - アミノ - m - クレゾール 6.2 g (50 mmol) を添加した。その後、2 時間リフラックスを行い、ディーンシュタルク装置で水・トルエンを完全に留去させ、褐色の油状物質を得た。この油状物質を、THF 30 ml に完溶させた (溶液 A とする)。

(2) 別途、3 つ口フラスコに MeSCl 4.3 ml (55 mmol) と THF 10 ml を添加し、氷・メタノールバスに浸し、内温を -5 °C にした。この溶液に、内温を 5 °C 以下に保ちながら、4 - アクリロイルオキシ桂皮酸 14.5 g (50 mmol) / ジイソプロピルエチルアミン (以下、DIEA とする) 9.6 ml (55 mmol) / 2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 0.30 g / THF 30 ml の混合溶液を滴下した。この溶液を 5 °C 以下に保って、2 h 攪拌した後、DIEA 9.6 ml (55 mmol)、DMAP 0.15 g、(1) で調製した溶液 A をこの順で添加した (内温を 5 °C 以下に維持)。反応温度を 25 °C に上昇し、2 時間攪拌後、メタノールを 10 ml 加えてクエンチした。酢酸エチル / 純水を加えて分液し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮し、褐色の油状物質を得た。この油状物質を酢酸エチル / ヘキサンによりカラムにかけて濃縮し、MeOH で再結晶することで、白色固体である化合物 (V-1) を 6.3 g (収率 20%) で得た。

40

¹H-NMR(CDCl₃) : = 1.8-2.0(brs,8H), 2.4(s,3H), 4.1(m,4H), 4.3(m,4H), 5.8(d,2H), 6.1(dd,2H), 6.4(d,2H), 6.5(d,1H), 6.9-7.1(m,7H), 7.5(d,2H), 7.8(d×2,3H), 8.3(s,1H)

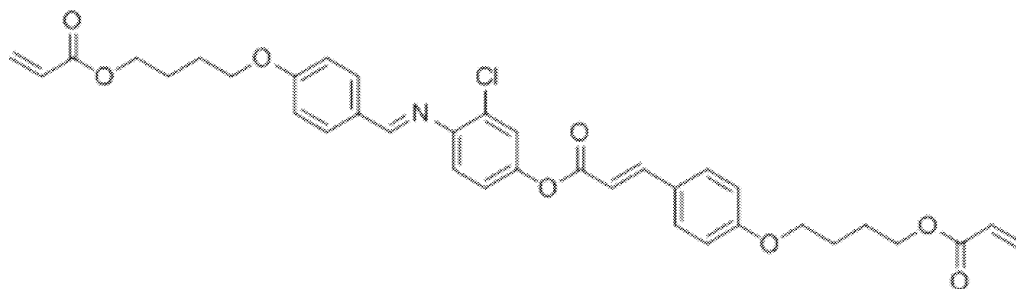
50

【 0 1 0 9 】

(1 6) 実施例 1 6

例示化合物 (V - 2) の合成 :

【 化 3 5 】



(V-2)

10

【 0 1 1 0 】

4 - アミノ - m - クレゾールの代わりに 4 - アミノ - 3 - クロロフェノールを用いた以外は実施例 1 2 と同様の方法により合成した。収量は 5 . 8 g (収率 1 8 %) であった。

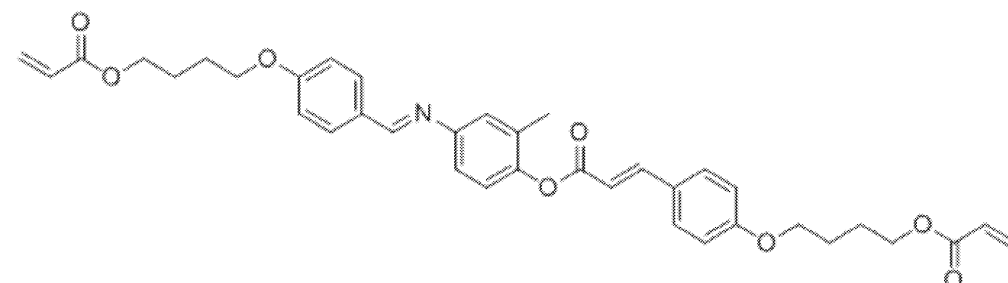
¹H-NMR(DMSO) : = 1.8-2.0(brs,8H), 4.0(m,4H), 4.2(m,4H), 5.9(d,2H), 6.1(dd,2H), 6.4(d,2H), 6.7(d,1H), 7.0(d,2H), 7.1(d,2H), 7.2(d,1H), 7.3(d,1H), 7.4(s,1H), 7.7(d,2H), 7.8(d,1H), 7.9(d,2H), 8.5(s,1H)

【 0 1 1 1 】

(1 7) 実施例 1 7

例示化合物 (V - 7) の合成 :

【 化 3 6 】



(V-7)

30

4 - アミノ - m - クレゾールの代わりに 4 - アミノ - o - クレゾールを用いた以外は実施例 1 2 と同様の方法により合成した。収量は 5 . 9 g (収率 1 9 %) であった。

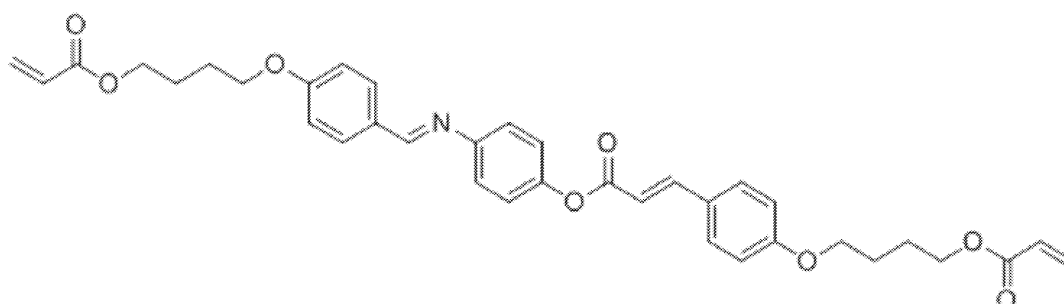
¹H-NMR(CDCl₃) : = 1.8-2.0(brs,8H), 2.3(s,3H), 4.1(m,4H), 4.3(m,4H), 5.8(d,2H), 6.1(dd,2H), 6.4(d,2H), 6.5(d,1H), 7.0(d×2,4H), 7.1(m,3H), 7.5(d,2H), 7.8(m,3H), 8.4(s,1H)

【 0 1 1 2 】

(1 8) 実施例 1 8

例示化合物 (V - 8) の合成 :

【 化 3 7 】



(V-8)

40

4 - アミノ - m - クレゾールの代わりに 4 - アミノフェノールを用いた以外は実施例 1 2 と同様の方法により合成した。収量は 9 . 5 g (収率 3 1 %) であった。

¹H-NMR(CDCl₃) : = 1.8-2.0(brs,8H), 4.1(m,4H), 4.3(m,4H), 5.8(d,2H), 6.1(dd,2H)

50

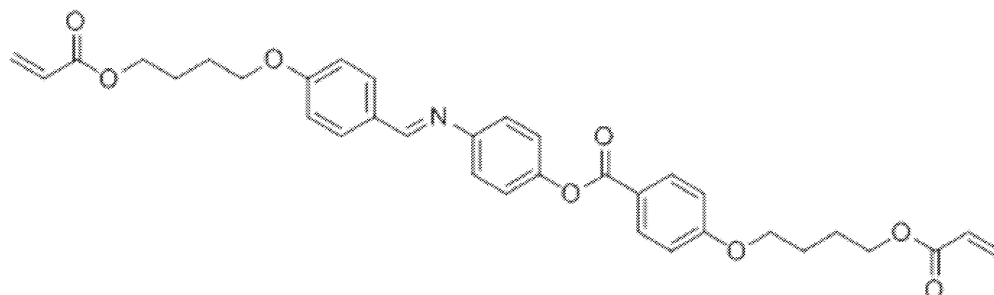
, 6.4(d,2H), 6.5(s,1H), 7.0(d×2,4H), 7.0(d×2,4H), 7.5(d,2H), 7.8(d×2,3H), 8.4(s,1H)

【 0 1 1 3 】

(1 9) 実施例 1 9

例示化合物 (VII - 1) の合成 :

【 化 3 8 】



(VII-1)

10

4 - アクリロイルオキシ桂皮酸の代わりに 4 - アクリロイルオキシ安息香酸を用いた以外は実施例 1 5 と同様の方法により合成した。収量は 5 . 7 g (収率 1 9 %) であった。

¹H-NMR(CDCl₃) : = 1.8-2.0(brs,8H), 2.4(s,3H), 4.1(m,4H), 4.3(m,4H), 5.8(d,2H), 6.2(dd,2H), 6.4(d,2H), 6.9-7.1(m,7H), 7.8(d,2H), 8.1(d,2H), 8.3(s,1H)

【 0 1 1 4 】

式 (I) の化合物の物性 :

20

上記で合成した各化合物の n を、液晶便覧 (液晶便覧編集委員会) の p . 2 0 2 に記載の方法に従って、直接測定した。具体的には、上記で合成した各化合物を、くさび型セルに注入し、これに波長 5 5 0 nm のレーザー光を照射し、透過光の屈折角を測定することにより、 n を求めた。

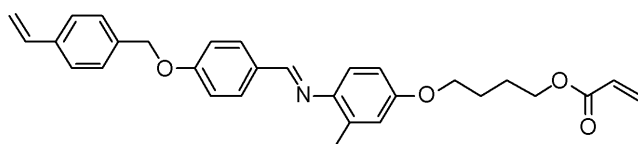
下記表に、各化合物の n 、偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって求めた相転移温度、結晶の色味についても併せて示す。また、比較例として、下記の比較例用化合物 (R - 1) 及び (R - 2) についても同様にして、 n 、相転移温度、及び固体の色味を併せて示した。なお、下記表中の「 n 」の欄の温度は、測定温度を意味する。さらに、一連の化合物の吸収スペクトルを図 1 及び 2 にそれぞれ示した。図 3 のグラフは、図 1 のグラフの一部を拡大したグラフであり、図 4 は図 2 のグラフの一部を拡大したグラフである

30

なお、(R - 1) は、アゾメチン基を含まない液晶化合物であり ; る。モノアゾメチン化合物であるが、重合性基とメソゲンとを連結する側鎖が短く ; (R - 2) は、ビスアゾメチン化合物であり ; 及び (R - 3) はアゾメチン基を含まない液晶化合物である。

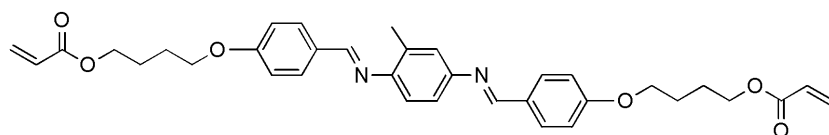
【 0 1 1 5 】

【 化 3 9 】

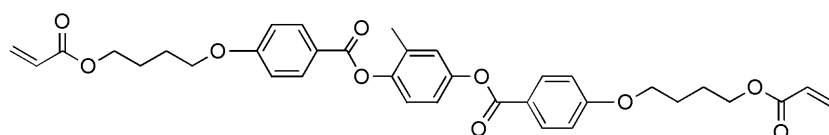


(R-1)

40



(R-2)



(R-3)

【 0 1 1 6 】

【表 1】

	使用化合物	相転移温度	Δn	色味
実施例 1	化合物 (I-2)	Cr 80 N 250 度以上 Iso	0.252 (70°C)	白
実施例 2	化合物 (I-5)	Cr 120 N 255 Iso	0.258 (70°C)	白
実施例 3	化合物 (I-6)	Cr 111 N 250 度以上 Iso	0.256 (70°C)	白
実施例 4	化合物 (I-4)	Cr 115 N 210 Iso	0.249 (70°C)	白
実施例 5	化合物 (I-3)	Cr 91 N 250 度以上 Iso	0.262 (70°C)	白
実施例 6	化合物 (I-1)	Cr 92 N 250 度以上 Iso	0.259 (70°C)	白
実施例 7	化合物 (I-9)	Cr 98 N 228 Iso	0.257 (70°C)	白
実施例 8	化合物 (I-13)	Cr 102 N 192 Iso	0.230 (70°C)	白
実施例 9	化合物 (I-15)	Cr 97 N 201 Iso	0.240 (70°C)	白
実施例 10	化合物 (II-1)	Cr 106 N 223 Iso	結晶化で測定できず	白
実施例 11	化合物 (I-7)	Cr 67 N 232 Iso	0.258 (70°C)	白
実施例 12	化合物 (I-12)	Cr 95 N 217 Iso	0.255 (70°C)	白
実施例 13	化合物 (I-10)	Cr 78 N 227 Iso	0.251 (70°C)	白
実施例 14	化合物 (I-11)	Cr 87 N 221 Iso	0.240 (70°C)	白
実施例 15	化合物 (V-1)	Cr 80 N 167 Iso	0.286 (70°C)	白
実施例 16	化合物 (V-2)	Cr 84 N 164 Iso	0.276 (70°C)	白
実施例 17	化合物 (V-7)	Cr 80 N 167 Iso	0.290 (70°C)	白
実施例 18	化合物 (V-8)	Cr 76 Sc 112 N 209 Iso	0.285 (100°C)	白
実施例 19	化合物 (VII-1)	Cr 111 N 179 Iso	結晶化で測定できず	白
比較例 1	化合物 R-1	Cr 77 N 118 Iso	0.239 (70°C)	白
比較例 2	化合物 R-2	Cr 79 N 145 Iso	0.319 (70°C)	黄
比較例 3	化合物 R-3	Cr 80 N 124 Iso	0.162 (70°C)	白

【0117】

上記表に示す結果より、式 (I) の範囲外のモノアゾメチン型重合性液晶化合物 (R-1) 及びアゾメチン基を含まない液晶性化合物 (R-3) と比較して、式 (I) の化合物はいずれも、高 n であることが理解できる。また、図 1 及び 2 に示す吸収スペクトル曲線から、従来知られているビスアゾメチン型重合性液晶 (R-2) は波長 400 nm 以上に吸収を持つことから黄色味を持つが、本発明の式 (I) のモノアゾメチン化合物は、波長 400 nm 以上の吸収が小さく、白色であることが理解できる。

【0118】

2. 位相差膜の作製と評価 (実施例 20 ~ 38、比較例 4 及び 5)

(1) 実施例 20: 位相差膜の作製

実施例 1 で合成した本発明の化合物 (I-2) を用いて、下記の組成の液晶性組成物塗布液 (1) を調製した。

例示化合物 (I-2)	100 質量部
空気界面配向剤 (1)	0.1 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (チバジャパン社製)	3 質量部
溶媒 クロロホルム	800 質量部

【0119】

10

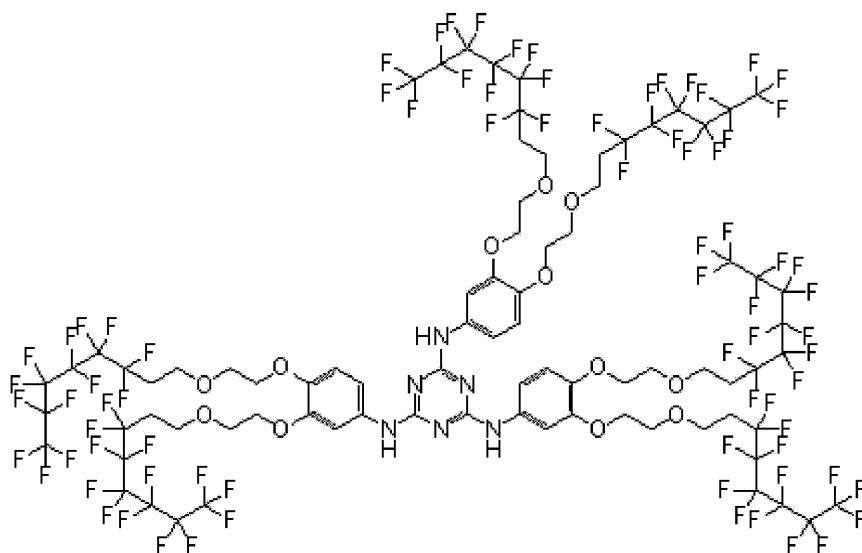
20

30

40

【化 4 0】

空気界面配向剤 (1)



10

【0120】

次に、洗浄したガラス基板上に日産化学社製ポリイミド配向膜SE-130をスピンコート法により塗布し、乾燥後に250℃で1時間焼成した。これをラビング処理して配向膜付き基板を作製した。この基板の配向膜のラビング処理面上に、液晶性組成物塗布液(1)をスピンコート法により室温で塗布し、120℃で30秒配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下室温でUVの短波長成分を除去した高圧水銀ランプを用いて10秒間照射して配向を固定し実施例20の位相差膜を作製した。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。

20

【0121】

この液晶組成物を配向固定して得られた位相差膜を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く均一に一軸配向していることが確認できた。

さらにこの膜をAXOMETRIX社製のAxoScanを用いてTip-Tiltモードで測定した結果、この装置が算出した液晶の平均傾斜角度は1度であり、A-plate型の位相差膜が形成できていることを確認した。

30

また、この装置を用いて測定した位相差と、共焦点レーザー膜厚測定装置(キーエンス社製FV-7510)を用いて測定した位相差膜1の膜厚から算出した波長550nmにおけるnは0.273であり、ヘイズは0.07であった。

【0122】

(2) 実施例21~38: 位相差膜の作製

上記実施例でそれぞれ合成した各化合物を、例示化合物(I-2)の代わりにそれぞれ用いた以外は同様にして、液晶性組成物塗布液をそれぞれ調製した。これらの塗布液をそれぞれ用いて、実施例20と同様にして各実施例の位相差膜をそれぞれ形成した。

これらの位相差膜はいずれも良好な配向性を示し、0.1以下の低いヘイズであった。実施例20と同様にして求めた位相差膜のnを、下記表にまとめた。

40

【0123】

(3) 比較例4: 比較例用位相差膜の作製

実施例20と同様にして下記の組成の液晶性組成物塗布液(2)を調製した。

上記重合性液晶化合物(R-1)	100質量部
空気界面配向剤(1)	0.1質量部
重合開始剤IRGACURE 819(チバジャパン社製)	3質量部
溶媒 クロロホルム	800質量部

【0124】

液晶性組成物塗布液(1)の代わりに液晶性組成物塗布液(2)を用いる以外は実施例

50

20と同様にして比較例4の位相差膜を作製した。但し、この液晶組成物の液晶上限温度が実施例1よりも低いため、配向熟成の温度は90とした。また塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜上に結晶が一部析出した。そのため再加熱して配向熟成後も、析出部分に膜厚ムラが残った。

実施例20と同様な方法によって測定した比較例4の位相差膜の波長550nmにおけるnは0.256であり、ヘイズは0.18であった。

【0125】

(4) 比較例5：比較例用位相差膜の作製

実施例20と同様にして下記の組成の液晶性組成物塗布液(3)を調製した。

上記重合性液晶化合物(R-2)	100質量部	10
空気界面配向剤(1)	0.1質量部	
重合開始剤IRGACURE819(チバジャパン社製)	3質量部	
溶媒 クロロホルム	800質量部	

液晶性組成物塗布液(1)の代わりに液晶性組成物塗布液(3)を用いる以外は実施例18と同様にして比較例5の位相差膜を作製した。但し、この液晶組成物の液晶上限温度が実施例1よりも低いため、配向熟成の温度は90とした。また塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜上に結晶が一部析出した。そのため再加熱して配向熟成後も、析出部分に膜厚ムラが残った。実施例20と同様な方法によって測定した比較例4の位相差膜の波長550nmにおけるnは0.360であり、ヘイズは0.13であった。

【0126】

下記表に結果を示す。

【0127】

【表2】

	使用化合物	Δn	ヘイズ
実施例20	化合物(I-2)	0.273	0.07
実施例21	化合物(I-5)	0.275	0.08
実施例22	化合物(I-6)	0.271	0.09
実施例23	化合物(I-4)	0.251	0.06
実施例24	化合物(I-3)	0.258	0.06
実施例25	化合物(I-1)	0.276	0.07
実施例26	化合物(I-9)	0.280	0.07
実施例27	化合物(I-13)	0.260	0.05
実施例28	化合物(I-15)	0.262	0.07
実施例29	化合物(II-1)	0.260	0.09
実施例30	化合物(I-7)	0.278	0.06
実施例31	化合物(I-12)	0.276	0.08
実施例32	化合物(I-10)	0.274	0.09
実施例33	化合物(I-11)	0.260	0.06
実施例34	化合物(V-1)	0.320	0.08
実施例35	化合物(V-2)	0.309	0.09
実施例36	化合物(V-7)	0.327	0.06
実施例37	化合物(V-8)	0.270	0.07
実施例38	化合物(VII-1)	0.262	0.07
比較例4	化合物R-1	0.256	0.18
比較例5	化合物R-2	0.360	0.13

【0128】

上記表に示した結果から、本発明の一般式(I)の化合物を利用して作製された位相差膜は、従来のモノアゾメチン型重合性液晶性化合物(R-1)を利用して作製された位相差膜と比較して、nが大きく、且つヘイズが小さいことが理解できる。また、従来のビ

10

20

30

40

50

スシッフ型重合性液晶化合物（R - 2）を利用して作製された膜が黄色であるのに対し、本発明の実施例の位相差膜はいずれも白色であり、ヘイズが小さいことも理解できる。

【0129】

3．選択反射膜の作製と評価（実施例39～57、比較例6及び7）

（1）実施例39：選択反射膜の作製

実施例1で合成した本発明の例示化合物（I - 2）を用いて、下記の組成の液晶性組成物塗布液（11）を調製した。

例示化合物（I - 2）	33質量部	
重合性液晶化合物（R - 3）	67質量部	
キラル剤 P a l i o c o l o r L C 7 5 6 （B A S F社製）	3質量部	10
空気界面配向剤（1）	0.04質量部	
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9（チバジャパン社製）	3質量部	
溶媒 クロロホルム	300質量部	

【0130】

実施例20と同様にして製作した配向膜付き基板の配向膜表面に液晶性組成物塗布液（11）をスピンコート法により室温で塗布し、120で3分間配向熟成を行った後に、室温でUVの短波長成分を除去した高圧水銀ランプを用いて10秒間光照射して配向を固定し実施例39の選択反射膜を得た。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。

得られた選択反射膜を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く均一に配向していることを確認した。さらにこの膜を島津社製の分光光度計UV - 3100PCで透過スペクトルを測定したところ1000nmに中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、その半値幅が136nmであった。ピークの半値幅と液晶組成物の螺旋周期とを用いて算出した波長1000nmにおけるnは0.219であった。

【0131】

（2）実施例40～57：選択反射膜の作製

上記実施例でそれぞれ合成した各例示化合物を、例示化合物（I - 2）の代わりにそれぞれ用いた以外は、実施例39と同様にして液晶性組成物塗布液をそれぞれ調製した。これらの塗布液をそれぞれ用いて、実施例39と同様な方法によって、実施例40～57の選択反射膜をそれぞれ作製した。これらの選択反射膜はいずれも良好な配向性を示した。

同様に求めた選択反射膜のピーク半値幅とそれから求められるnを下記表にまとめた。

【0132】

（3）比較例6：比較例用選択反射膜の作製

実施例39と同様にして下記の組成の液晶性組成物塗布液（12）を調製した。

重合性液晶化合物（R - 1）	100質量部	
キラル剤 P a l i o c o l o r L C 7 5 6 （B A S F社製）	2.8質量部	
空気界面配向剤（1）	0.04質量部	
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9（チバジャパン社製）	3質量部	
溶媒 クロロホルム	300質量部	40

液晶性組成物塗布液（11）の代わりに液晶性組成物塗布液（12）を用いる以外は実施例39と同様にして比較例6の選択反射膜を作製した。但し、この液晶組成物の液晶上限温度が実施例39で用いた組成物よりも低いたため、配向熟成の温度は90とした。

この選択反射膜は、1000nm付近に中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、その半値幅が120nmであった。ピークの半値幅と液晶組成物の螺旋周期とを用いて算出した波長1000nmにおけるnは0.190であった。

【0133】

（4）比較例7：比較例用選択反射膜の作製

実施例39と同様にして下記の組成の液晶性組成物塗布液（13）を調製した。

重合性液晶化合物（R - 2）	33質量部	50
-----------------	-------	----

重合性液晶化合物 (R - 3) 67 質量部
キラル剤 P a l i o c o l o r L C 7 5 6 (B A S F 社製) 2 . 8 質量部
空気界面配向剤 (1) 0 . 0 4 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (チバジャパン社製) 3 質量部
溶媒 クロロホルム 300 質量部

液晶性組成物塗布液 (1 1) の代わりに液晶性組成物塗布液 (1 3) を用いる以外は実施例 3 9 と同様にして比較例 7 の選択反射膜を作製した。

この選択反射膜は、1000nm 付近に中心を持つ赤外領域に選択反射ピークがあり、その半値幅が154nmであった。ピークの半値幅と液晶組成物の螺旋周期とを用いて算出した波長1000nmにおける n は0.243であった。膜の色は黄色であった。

10

【0134】

下記表に結果を示す。

【0135】

【表3】

	使用化合物	Δn	ヘイズ	半値幅	色味
実施例39	化合物 (I - 2)	0.219	0.07	136	白
実施例40	化合物 (I - 5)	0.208	0.07	129	白
実施例41	化合物 (I - 6)	0.211	0.08	131	白
実施例42	化合物 (I - 4)	0.205	0.05	127	白
実施例43	化合物 (I - 3)	0.213	0.09	132	白
実施例44	化合物 (I - 1)	0.220	0.07	136	白
実施例45	化合物 (I - 9)	0.210	0.08	130	白
実施例46	化合物 (I - 13)	0.202	0.06	125	白
実施例47	化合物 (I - 15)	0.203	0.07	126	白
実施例48	化合物 (II - 1)	0.198	0.08	123	白
実施例49	化合物 (I - 7)	0.216	0.09	134	白
実施例50	化合物 (I - 12)	0.203	0.07	126	白
実施例51	化合物 (I - 10)	0.218	0.09	135	白
実施例52	化合物 (I - 11)	0.208	0.08	129	白
実施例53	化合物 (V - 1)	0.235	0.07	146	白
実施例54	化合物 (V - 2)	0.224	0.06	139	白
実施例55	化合物 (V - 7)	0.224	0.08	139	白
実施例56	化合物 (V - 8)	0.230	0.09	143	白
実施例57	化合物 (VII - 1)	0.199	0.09	123	白
比較例6	化合物 R - 1	0.190	0.18	120	白
比較例7	化合物 R - 2	0.243	0.15	154	黄

20

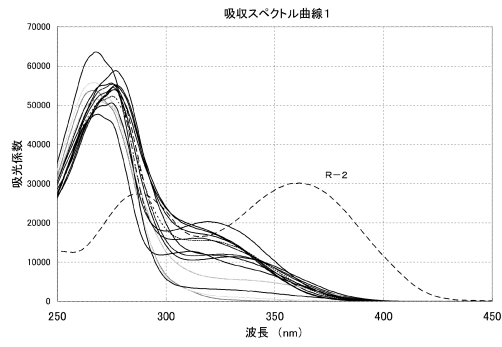
30

【0136】

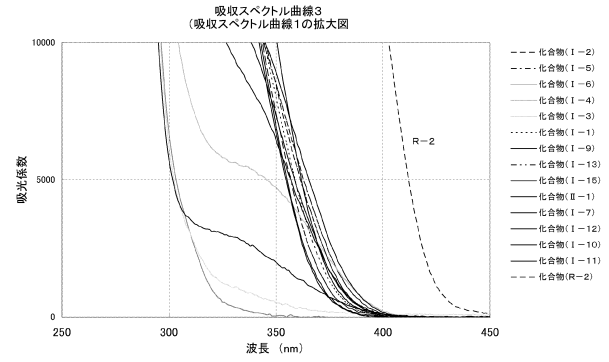
上記表に示した結果から、本発明の一般式 (I) の化合物を利用して作製された選択反射膜は、従来のモノアゾメチン重合性液晶化合物 (R - 1) を利用して作製された選択反射膜と比較して、 n が大きく、また、選択反射波長域も広いことが理解できる。さらに、従来のビスアゾメチン重合性液晶 (R - 2) を利用して作製された膜が黄色であるのに対して、本発明の実施例の選択反射膜はいずれも無色であることが理解できる。

40

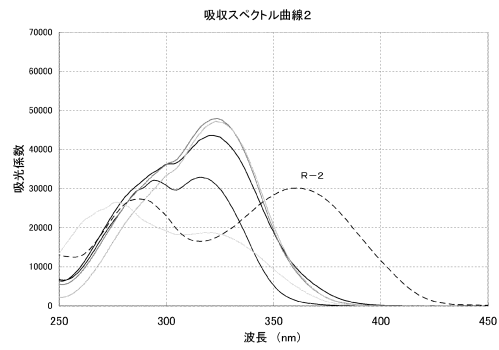
【図 1】



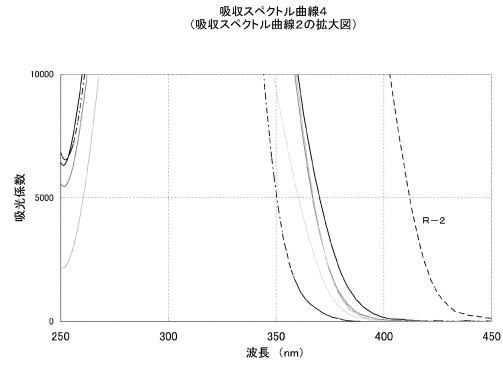
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 正臣

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特開2007-206461(JP,A)

特開2007-279363(JP,A)

GUILLEVIC,M. et al., Structure-property relationships in ortho-metallated imine complexes of Re(I), Polyhedron, Vol.19, No.3, p.249-257 (2000).

Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol.38, No.24, p.4466-4477 (2000).

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 251/24

C08F 20/36

G02B 5/30

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)