

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5803076号  
(P5803076)

(45) 発行日 平成27年11月4日(2015.11.4)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

(5) Int.Cl.		F I	
<b>C07D 303/30</b>	<b>(2006.01)</b>	C07D 303/30	CSP
<b>C07D 303/48</b>	<b>(2006.01)</b>	C07D 303/48	
<b>C09K 19/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 19/38	
<b>C09K 19/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 19/54	B
<b>G02B 5/30</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 19/54	Z

請求項の数 17 (全 76 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-198817 (P2010-198817)	(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
(22) 出願日	平成22年9月6日(2010.9.6)	(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
(65) 公開番号	特開2012-1526 (P2012-1526A)	(72) 発明者	大槻 大輔 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
(43) 公開日	平成24年1月5日(2012.1.5)	(72) 発明者	稲垣 順一 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
審査請求日	平成25年4月17日(2013.4.17)	審査官	三木 寛
(31) 優先権主張番号	特願2009-236113 (P2009-236113)		
(32) 優先日	平成21年10月13日(2009.10.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-116178 (P2010-116178)		
(32) 優先日	平成22年5月20日(2010.5.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

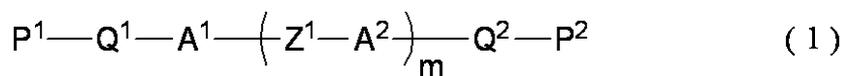
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性液晶化合物ならびにその重合体

(57) 【特許請求の範囲】

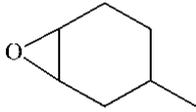
【請求項1】

式(1)で表される重合性液晶化合物:



ここに、 $A^1$  および  $A^2$  は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、または 1, 4 - フェニレンであり;

この 1, 4 - フェニレンにおいて、任意の水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく;  $Z^1$  は単結合、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり;  $m$  は 1 または 2 の整数であり;  $m$  が 2 であるとき、環  $A^2$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^1$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく;  $P^1$  は式(2-1)で表される重合性基であり;  $Q^1$  は  $-CH_2O-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_rO-$ 、 $-COO-$  または  $-COO(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 17 の整数であり;  $P^2$  は式(2-1)で表される重合性基であり;  $Q^2$  は  $-OCH_2-$ 、 $-O(CH_2)_sOCH_2-$ 、 $-OCO-$  または  $-O(CH_2)_sOCO-$  であり、 $s$  は 1 ~ 17 の整数である。

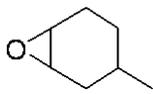
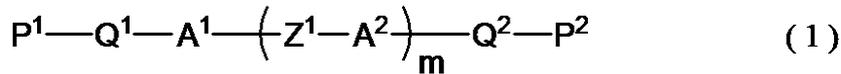


(2-1)

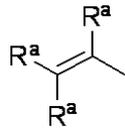
## 【請求項2】

式(1)で表される重合性液晶化合物の少なくとも1つと、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる少なくとも1つの化合物とを含有する重合性液晶組成物：

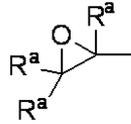
10



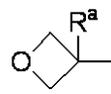
(2-1)



(2-2)



(2-3)



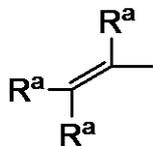
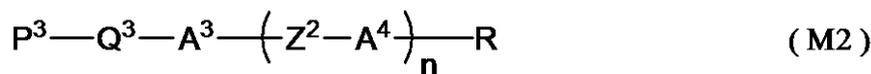
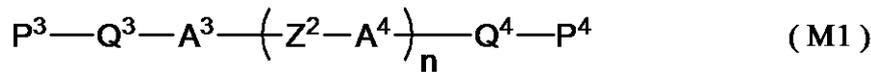
(2-4)

20

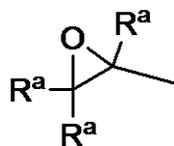
ここに、 $A^1$  および  $A^2$  は独立して 1,4-シクロヘキシレンまたは 1,4-フェニレン

であり；この 1,4-フェニレンにおいて、任意の水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく； $Z^1$  は単結合、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり； $m$  は 1 または 2 の整数であり； $m$  が 2 であるとき、環  $A^2$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^1$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく； $P^1$  は式(2-1)で表される重合性基であり； $Q^1$  は  $-CH_2O-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_rO-$ 、 $-COO-$  または  $-COO(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 17 の整数であり； $P^2$  は式(2-1)で表される重合性基であり； $Q^2$  は  $-OCH_2-$ 、 $-O(CH_2)_sOC$   
 $H_2-$ 、 $-OCO-$  または  $-O(CH_2)_sOCO-$  であり、 $s$  は 1 ~ 17 の整数であり；

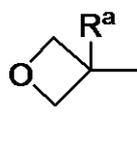
30



(2-2)



(2-3)



(2-4)

40

ここに、 $A^3$  および  $A^4$  は独立して 1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、フルオレン-2,7-ジイルまたは 1,3-ジオキサン-2,5-ジイルであり；この 1,4-フェニレンおよびフルオレン-2,7-ジイルにおい

50

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、そして任意の水素はシアノ、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； $Z^2$ は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または $-C-C-$ であり； $n$ は0～5の整数であり； $n$ が2以上であるとき、環 $A^4$ の任意の2つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^2$ の任意の2つは同じであってもよく、または異なってもよく； $Q^3$ および $Q^4$ は独立して炭素数1～20のアルキレンであり、このアルキレン中の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く； $R$ はフッ素、シアノ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、炭素数1～20のアルキル、または炭素数1～20のアルコキシであり； $P^3$ および $P^4$ は独立して式(2-2)～式(2-4)のいずれか1つで表される重合性基であり、式(2-2)～式(2-4)における $R^a$ は独立して水素、ハロゲン、または炭素数1～5のアルキルである。

10

【請求項3】

式(1)において、 $A^1$ および $A^2$ が独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、この1,4-フェニレンにおいて任意の水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく； $Z^1$ が単結合、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり； $m$ が1～2の整数であり； $P^2$ が式(2-1)で表される重合性基であり； $Q^1$ が $-CH_2O-$ 、 $-CH_2O(CH_2)rO-$ 、 $-COO-$ または $-COO(CH_2)rO-$ であり、 $r$ は1～17の整数であり； $Q^2$ は $-OCH_2-$ 、 $-O(CH_2)sCH_2O-$ 、 $-OCO-$ または $-O(CH_2)sOCH_2-$ であり、 $s$ は1～17の整数であり；

20

式(M1)および式(M2)において、 $A^3$ および $A^4$ が独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、この1,4-フェニレンにおける任意の1つまたは2つの水素はフッ素、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； $Z^2$ が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ であり； $n$ が1～3の整数であり； $Q^3$ および $Q^4$ が独立して炭素数1～14のアルキレンであり、このアルキレン中の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 $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよく；式(2-2)～式(2-4)における $R^a$ が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

30

そして、式(1)で表される重合性液晶化合物と、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式(1)で表される重合性液晶化合物の割合が5～95重量%であり、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が5～95重量%である、請求項2に記載の重合性液晶組成物。

【請求項4】

式(1)において、 $A^1$ および $A^2$ が独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、この1,4-フェニレンにおける任意の1つまたは2つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく； $Z^1$ が単結合、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり； $m$ が1または2であり； $P^2$ が式(2-1)で表される重合性基であり； $Q^1$ が $-CH_2O-$ 、 $-CH_2O(CH_2)rO-$ 、 $-COO-$ または $-COO(CH_2)rO-$ であり、 $r$ は1～17の整数であり； $Q^2$ は $-OCH_2-$ 、 $-O(CH_2)sOCH_2-$ 、 $-OCO-$ または $-O(CH_2)sOCO-$ であり、 $s$ は1～17の整数であり；

40

式(M1)および式(M2)において、 $A^3$ および $A^4$ が独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、この1,4-フェニレンにおける任意の1つまたは2つの水素はフッ素、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； $Z^2$ が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり； $n$ が1または2であり

50

;  $Q^3$  および  $Q^4$  が独立して炭素数 1 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の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  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく; 式 (2-2) ~ 式 (2-4) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルであり;

そして、式 (1) で表される重合性液晶化合物と、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式 (1) で表される重合性液晶化合物の割合が 10 ~ 90 重量%であり、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が 10 ~ 90 重量%である、請求項 2 に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 5】

式 (1) で表される重合性液晶化合物と、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式 (1) で表される化合物の割合が 30 ~ 80 重量%であり、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が 20 ~ 70 重量%である、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 6】

式 (1) で表される重合性液晶化合物と、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式 (1) で表される重合性液晶化合物の割合が 40 ~ 70 重量%であり、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が 30 ~ 60 重量%である、請求項 2 ~ 4

【請求項 7】

他の重合性化合物をさらに含有する請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 8】

重合性の光学活性化合物をさらに含有する請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 9】

非重合性の液晶性化合物をさらに含有する請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 10】

非重合性の光学活性化合物をさらに含有する請求項 2 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の化合物の少なくとも 1 つを重合させて得られる重合体を含有する、光学異方性を有するフィルム。

【請求項 12】

請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物を重合させて得られる光学異方性を有するフィルム。

【請求項 13】

A プレートの光学特性を有する、請求項 11 または 12 に記載の光学異方性を有するフィルム。

【請求項 14】

C プレートの光学特性を有する、請求項 11 または 12 に記載の光学異方性を有するフィルム。

【請求項 15】

ネガティブ C プレートの光学特性を有する、請求項 11 または 12 に記載の光学異方性を有するフィルム。

【請求項 16】

O プレートの光学特性を有する、請求項 11 または 12 に記載の光学異方性を有するフ

10

20

30

40

50

イルム。

【請求項 17】

請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の光学異方性を有するフィルムを含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、シクロヘキセンオキシド部位を重合性基として有する液晶化合物、その重合体、および光学異方性を有するフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、偏光板、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、重合によりこの状態の液晶分子が固定化されるためである。光学異方性を有する重合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。このような目的に使用される化合物は、前記の光学異方性に加えて重合体に関する特性も重要である。この重合性液晶化合物（組成物）およびその重合体に必要な特性は、相溶性、溶解度、透明点、塗布性、重合速度、透明性、融点、結晶化度、ガラス転移点、収縮性、透水性、吸水性、機械的強度、耐薬品性、耐熱性などである。

【0003】

重合性液晶化合物の中でも、重合性基としてアクリロイルオキシ基を有する化合物はこのような目的に広く用いられる（特許文献 1 および 2）。これらのアクリレートは反応性が高く、また得られる重合体の透明性が高い。しかしながら、重合様式がラジカル重合反応であるため、不活性ガス中で反応を行うことや、紫外線照射エネルギーを多くすることなどが必要である。そのため、空気中での硬化による作業性の向上や、さらには重合体の耐熱性、収縮性、接着性、密着性、機械的強度等の特性の改良も求められている。また重合性液晶化合物（組成物）は、塗工性を調節する目的で有機溶剤を加えたインキとして使用することができる。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（組成物）、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工し、溶剤を乾燥させ、重合性液晶化合物（組成物）を配向させる。次に紫外線照射または熱により重合させ、配向状態を固定化させる。この工程で使用する有機溶剤には、環境への負荷や、安全性（変異原性、毒性）の観点からプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PGMEA）などが好ましい。しかし、非特許文献 1 および 2 に開示された化合物は、適切な濃度のインキを調製するのに、このような溶剤に対する溶解度が低い。なお、特許文献 3 ~ 6 の請求項には本発明の化合物と類似の化合物が開示されているが、これらの文献のいずれにも本発明の化合物とその効果を具体的に示す記述はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 7 - 17910 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 316032 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 239567 号公報

【特許文献 4】特開 2008 - 110948 号公報

【特許文献 5】特開 2008 - 239569 号公報

【特許文献 6】特開 2010 - 083781 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】Polymer Chemistry, 1993, 31(9), 2249-60.

【非特許文献 2】Polymer, 1994, 35(3), 622-9.

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の第1の目的は、室温を中心とした広い温度範囲の液晶相を有し、他の重合性液晶化合物との優れた相溶性を示し、有機溶媒に対する溶解度が高く、空気中においても熱および光により重合することが出来る重合性液晶化合物を提供することである。第2の目的は、透明性、機械的強度、収縮性、透水性、吸水度、融点、ガラス転移点、透明点、耐薬品性、耐熱性などのうち、複数の優れた特性を有する光学異方性を示す重合体を提供することである。第3の目的は、この光学異方性を示す重合体を含有する液晶表示素子を提供することである。

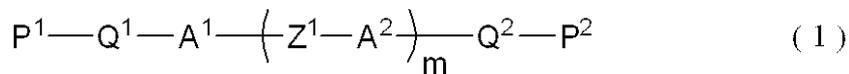
10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の重合性の液晶化合物は次の[1]項に示される。

[1] 式(1)で表される重合性液晶化合物：



ここに、 $A^1$  および  $A^2$  は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - 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、

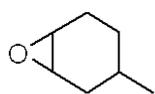
20

テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルまたはフルオレン - 2, 7 - ジイルであり；  
この 1, 4 - フェニレンおよびフルオレン - 2, 7 - ジイルにおいて、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； $Z^1$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-C-C-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$  または  $-C-C-$  であり； $m$  は 0 ~

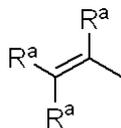
30

5の整数であり； $m$  が 2 以上であるとき、環  $A^2$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^1$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく； $P^1$  は式(2-1)で表される重合性基であり； $Q^1$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の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く； $P^2$  は式(2-1) ~ 式(2-4)のいずれか 1 つで表される重合性基、水素、フッ素、塩素、シアノ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシであり； $Q^2$  は、 $P^2$  が重合性基であるとき  $Q^1$  と同じように定義される基であり、 $P^2$  が重合性基でないときは単結合である。

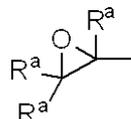
40



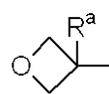
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(ここに、 $R^a$  は独立して水素、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 5 のアルキルである。)

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明の重合性液晶化合物は、室温を中心とした広範囲な液晶相を有し、他の重合性液

50

晶化合物との優れた相溶性を示し、有機溶媒に対する溶解度が高く、室温で重合する、空気中でも重合する、熱により重合する、重合しやすい、化学的に安定である、無色である、などの特性において複数の特性を充足する。特にインキとして使用する時に安全性の高い溶剤への溶解度に優れている点が挙げられる。また、この重合性液晶化合物を原料として用いて得られる重合体は、適切な光学異方性を有する、支持基板から剥離しにくい、十分な硬度を有する、無色透明である、耐熱性が高い、耐候性に優れる、光弾性が小さい、などの特性において複数の特性を充足する。従って、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、反射防止膜、選択反射膜、輝度向上フィルム、視野角補償膜に利用することができる。

【発明を実施するための形態】

10

【0009】

最初に本発明で用いる用語について説明する。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。式(1)で表わされる重合性液晶化合物を化合物(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に略称することがある。化学式の記号について説明する際に用いる用語「任意の」は、「元素(または官能基)の位置だけでなくその数においても自由に選択できること」を意味する。そして例えば、「任意のAがB、C、DまたはEで置き換えられてもよい」という表現は、1つのAはB、CおよびDのいずれか1つで置き換えられてもよく、Aの任意の2つは、B、CまたはDの2つで置き換えられてもよく、そしてAの任意の2つは、BとC、BとD、またはCとDで置き換えられてもよい。任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよいとすると、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。なお、実施例においては、電子天秤の表示データを質量単位であるg(グラム)を用いて示した。重量%や重量部はこのような数値に基づくデータである。

20

【0010】

本発明は上記の[1]項と下記の[2]~[29]項とで構成される。

[2]  $A^1$ および $A^2$ が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイルまたはフルオレン-2,7-ジイルであり、この1,4-フェニレンおよびフルオレン-2,7-ジイルにおいて任意の1つまたは2つの水素はフッ素、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、[1]項に記載の重合性液晶化合物。

30

【0011】

[3]  $Z^1$ が単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または $-C-C-$ であり；そして、mが1~3の整数である、[1]項または[2]項に記載の重合性液晶化合物。

【0012】

[4]  $Z^1$ が単結合、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり；mが1または2である、[1]項または[2]項に記載の重合性液晶化合物。

40

【0013】

[5]  $P^2$ が式(2-1)~式(2-4)のいずれか1つで表される重合性基であり； $Q^1$ が $-COO-$ 、 $-OCO-$ または炭素数2~14のアルキレンであり、このアルキレン中の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く； $P^2$ が式(2-2)で表される重合性基であるとき、 $Q^2$ は任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい炭素数1~14のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； $P^2$ が式(2-1)、式(2-3)または式(2-4)で表される重合性基であるとき、 $Q^2$ は $Q^1$ と同じように定義される基である、[1]~[4]のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

50

## 【 0 0 1 4 】

[ 6 ]  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) ~ 式 ( 2 - 4 ) のいずれか 1 つで表される重合性基であり ;  $Q^1$  が - C O O - 、 - O C O - または炭素数 2 ~ 1 4 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の - C H <sub>2</sub> - は - O - 、 - C O O - または - O C O - で置き換えられてもよく ;

$P^2$  が式 ( 2 - 2 ) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は任意の - C H <sub>2</sub> - が - O - で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 1 4 のアルキレンであり ;  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) 、式 ( 2 - 3 ) または式 ( 2 - 4 ) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は  $Q^1$  と同じように定義される基である、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

## 【 0 0 1 5 】

[ 7 ] 式 ( 2 - 2 ) ~ 式 ( 2 - 4 ) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルである、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

## 【 0 0 1 6 】

[ 8 ]  $A^1$  および  $A^2$  は独立して 1 , 4 - シクロヘキシレン、1 , 4 - フェニレン、ナフタレン - 2 , 6 - ジイルまたはフルオレン - 2 , 7 - ジイルであり、この 1 , 4 - フェニレンおよびフルオレン - 2 , 7 - ジイルにおいて任意の水素はフッ素、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 ;  $Z^1$  は単結合、- C O O - 、 - O C O - 、 - C H = C H - C O O - 、 - C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - C O O - 、 - O C O - C H = C H - 、 - O C O - C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - 、 - C H <sub>2</sub> C H <sub>2</sub> - または - C C - であり ; m は 1 ~ 3 の整数であり ;  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) ~ 式 ( 2 - 4 ) のいずれか 1 つで表される重合性基であり ;  $Q^1$  が - C O O - 、 - O C O - または炭素数 2 ~ 1 4 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の - C H <sub>2</sub> - は - O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - C H = C H - または - C C - で置き換えられてもよく ;

$P^2$  が式 ( 2 - 2 ) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は任意の - C H <sub>2</sub> - が - O - で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 1 4 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく ;  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) 、式 ( 2 - 3 ) または式 ( 2 - 4 ) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は  $Q^1$  と同じように定義される基であり ;

式 ( 2 - 2 ) ~ 式 ( 2 - 4 ) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルである、[ 1 ] 項に記載の重合性液晶化合物。

## 【 0 0 1 7 】

[ 9 ]  $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1 , 4 - シクロヘキシレンまたは 1 , 4 - フェニレンであり、この 1 , 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく ;  $Z^1$  が単結合、- C O O - または - O C O - であり ; m が 1 または 2 であり ;  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) ~ 式 ( 2 - 4 ) のいずれか 1 つで表される重合性基であり ;  $Q^1$  が - C O O - 、 - O C O - または炭素数 2 ~ 1 4 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の - C H <sub>2</sub> - は - O - 、 - C O O - または - O C O - で置き換えられてもよく ;

$P^2$  が式 ( 2 - 2 ) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は任意の - C H <sub>2</sub> - が - O - で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 1 4 のアルキレンであり ;  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) 、式 ( 2 - 3 ) または式 ( 2 - 4 ) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は  $Q^1$  と同じように定義される基であり ;

式 ( 2 - 2 ) ~ 式 ( 2 - 4 ) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルである、[ 1 ] 項に記載の重合性液晶化合物。

## 【 0 0 1 8 】

[ 1 0 ]  $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1 , 4 - シクロヘキシレンまたは 1 , 4 - フェニレンであり、この 1 , 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく ;  $Z^1$  が単結合、- C O O - または - O C O - であり ; m が 1 または 2 であり ;  $P^2$  が式 ( 2 - 1 ) で表される重合性基であり ;  $Q^1$  および  $Q^2$  が独立して - C O O - 、 - O C O - 、または任意の - C H <sub>2</sub> - が - O - 、 - C O O - または - O C O - で置き換えられてもよい炭素数 2 ~ 1 4 のアルキレンである、[ 1 ] 項に記載

10

20

30

40

50

の重合性液晶化合物。

【0019】

[11]  $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく；  $Z^1$  が単結合、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり；  $m$  が 1 または 2 であり；  $P^2$  が式 (2 - 2) で表される重合性基であり；  $Q^1$  が  $-COO-$ 、 $-OCO-$  または炭素数 2 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく；  $Q^2$  が任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 14 のアルキレンであり；式 (2 - 2) における  $R^a$  が水素である、[1] 項に記載の重合性液晶化合物。

10

【0020】

[12]  $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく；  $Z^1$  が単結合、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり；  $m$  が 1 または 2 であり；  $P^2$  が式 (2 - 3) で表される重合性基であり；  $Q^1$  および  $Q^2$  が独立して  $-COO-$ 、 $-OCO-$  または炭素数 2 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく；式 (2 - 3) における  $R^a$  が水素である、[1] 項に記載の重合性液晶化合物。

【0021】

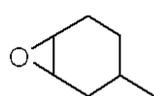
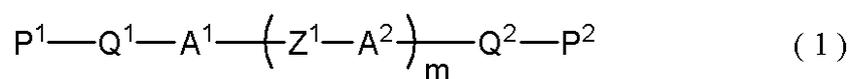
[13]  $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく；  $Z^1$  が単結合、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり；  $m$  が 1 または 2 であり；  $P^2$  が式 (2 - 4) で表される重合性基であり；  $Q^1$  および  $Q^2$  が独立して  $-COO-$ 、 $-OCO-$  または炭素数 2 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく；式 (2 - 4) における  $R^a$  がメチルまたはエチルである、[1] 項に記載の重合性液晶化合物。

20

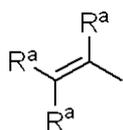
【0022】

[14] 式 (1) で表される重合性液晶化合物の少なくとも 1 つと、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物とを含有する重合性液晶組成物：

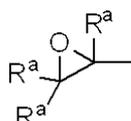
30



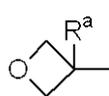
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

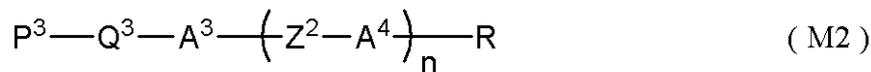
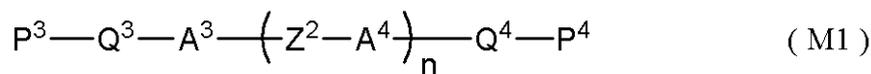
40

ここに、 $A^1$  および  $A^2$  は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - 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、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイルまたはフルオレン - 2, 7 - ジイルであり；この 1, 4 - フェニレンおよびフルオレン - 2, 7 - ジイルにおいて、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；  $Z^1$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2C$

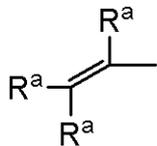
50

$H_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-C-C-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$  または  $-C-C-$  であり； $m$  は 0 ~ 5 の整数であり； $m$  が 2 以上であるとき、環  $A^2$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^1$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく； $P^1$  は式 (2-1) で表される重合性基であり； $Q^1$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の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く； $P^2$  は式 (2-1) ~ 式 (2-4) のいずれか 1 つで表される重合性基、水素、フッ素、シアノ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシであり； $Q^2$  は、 $P^2$  が重合性基であるとき  $Q^1$  と同じように定義される基であり、 $P^2$  が重合性基でないときは単結合であり；

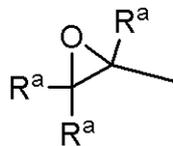
10



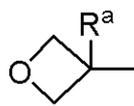
20



(2-2)



(2-3)



(2-4)

ここに、 $A^3$  および  $A^4$  は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイルまたは 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルであり；この 1, 4 - フェニレンおよびフルオレン - 2, 7 - ジイルにおいて、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、そして任意の水素はシアノ、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； $Z^2$  は独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-C-C-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または  $-C-C-$  であり； $n$  は 0 ~ 5 の整数であり； $n$  が 2 以上であるとき、環  $A^4$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^2$  の任意の 2 つは同じであってもよく、または異なってもよく； $Q^3$  および  $Q^4$  は独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の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く； $R$  はフッ素、シアノ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、炭素数 1 ~ 20 のアルキル、または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシであり； $P^3$  および  $P^4$  は独立して式 (2-2) ~ 式 (2-4) のいずれか 1 つで表される重合性基であり、式 (2-2) ~ 式 (2-4) における  $R^a$  は独立して水素、ハロゲン、または炭素数 1 ~ 5 のアルキルである。

30

40

【0023】

[15] 式 (1) において、 $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、またはフルオレン - 2, 7 - ジイルで

50

あり、この 1, 4 - フェニレンおよびフルオレン - 2, 7 - ジイルにおいて任意の水素はフッ素、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； $Z^1$  が単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$  または  $-C-C-$  であり； $m$  が 1 ~ 3 の整数であり； $P^2$  が式 (2 - 1) ~ 式 (2 - 4) のいずれか 1 つで表される重合性基であり； $Q^1$  が  $-COO-$ 、 $-OCO-$  または炭素数 2 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の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く； $P^2$  が式 (2 - 2) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； $P^2$  が式 (2 - 1)、式 (2 - 3) または式 (2 - 4) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は  $Q^1$  と同じように定義される基であり；式 (2 - 2) ~ 式 (2 - 4) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

10

式 (M1) および式 (M2) において、 $A^3$  および  $A^4$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素、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； $Z^2$  が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  であり； $n$  が 1 ~ 3 の整数であり； $Q^3$  および  $Q^4$  が独立して炭素数 1 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の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  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく；式 (2 - 2) ~ 式 (2 - 4) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

20

そして、式 (1) で表される重合性液晶化合物と、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式 (1) で表される重合性化合物の割合が 5 ~ 95 重量%であり、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性化合物の群から選ばれる化合物の割合が 5 ~ 95 重量%である、[14] 項に記載の重合性液晶組成物。

#### 【0024】

[16] 式 (1) において、 $A^1$  および  $A^2$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよく； $Z^1$  が単結合、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり； $m$  が 1 または 2 であり； $P^2$  が式 (2 - 1) ~ 式 (2 - 4) のいずれか 1 つで表される重合性基であり； $Q^1$  が  $-COO-$ 、 $-OCO-$  または炭素数 2 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく； $P^2$  が式 (2 - 2) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 14 のアルキレンであり； $P^2$  が式 (2 - 1)、式 (2 - 3) または式 (2 - 4) で表される重合性基であるとき、 $Q^2$  は  $Q^1$  と同じように定義される基であり；式 (2 - 2) ~ 式 (2 - 4) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

30

式 (M1) および式 (M2) において、 $A^3$  および  $A^4$  が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の 1 つまたは 2 つの水素はフッ素、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； $Z^2$  が独立して単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  であり； $n$  が 1 または 2 であり； $Q^3$  および  $Q^4$  が独立して炭素数 1 ~ 14 のアルキレンであり、このアルキレン中の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  $-O-$ 、 $-COO-$  または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく；式 (2 - 2) ~ 式 (2 - 4) における  $R^a$  が独立して水素、メチルまたはエチルであり；

40

そして、式 (1) で表される重合性液晶化合物と、式 (M1) および式 (M2) で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式 (1) で表される重合性液晶化合物の割合が 10 ~ 90 重量%であり、式 (M1) および式 (M2) で表さ

50

れる重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が10～90重量%である、[14]項に記載の重合性液晶組成物。

【0025】

[17] 式(1)で表される重合性液晶化合物と、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式(1)で表される重合性液晶化合物の割合が30～80重量%であり、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が20～70重量%である、[15]～[16]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【0026】

[18] 式(1)で表される重合性液晶化合物と、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の合計量を基準として、式(1)で表される重合性液晶化合物の割合が40～70重量%であり、式(M1)および式(M2)で表される重合性液晶化合物の群から選ばれる化合物の割合が30～60重量%である、[14]～[16]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

10

【0027】

[19] 他の重合性液晶化合物をさらに含有する[14]～[18]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【0028】

[20] 重合性の光学活性化合物をさらに含有する[14]～[19]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

20

【0029】

[21] 非重合性の液晶性化合物をさらに含有する[14]～[20]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【0030】

[22] 非重合性の光学活性化合物をさらに含有する[14]～[21]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【0031】

[23] [1]～[13]のいずれか1項に記載の化合物の少なくとも1つを重合させて得られる重合体を含有する、光学異方性を有するフィルム。

【0032】

[24] [14]～[22]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物を重合させて得られる光学異方性を有するフィルム。

30

【0033】

[25] Aプレートの光学特性を有する、[23]項または[24]項に記載の光学異方性を有するフィルム。

【0034】

[26] Cプレートの光学特性を有する、[23]項または[24]項に記載の光学異方性を有するフィルム。

【0035】

[27] ネガティブCプレートの光学特性を有する、[23]項または[24]項に記載の光学異方性を有するフィルム。

40

【0036】

[28] Oプレートの光学特性を有する、[23]項または[24]項に記載の光学異方性を有するフィルム。

【0037】

[29] [23]～[28]のいずれか1項に記載の光学異方性を有するフィルムを含有する液晶表示素子。

【0038】

本発明の化合物(1)は、通常使用される条件下において物理的および化学的に極めて安定であり、極性溶剤への溶解度が高いことを特徴とする。本発明の化合物を構成する環

50

、結合基、側鎖を適切に選ぶことによって、光学異方性（ $n$ ）や粘度の高低などの調整が適宜できる。本発明の化合物を構成する原子がその同位体であっても同様の特性を示すので好ましく用いることができる。

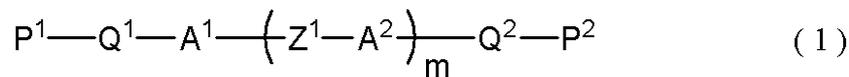
【0039】

化合物（1）は重合様式がカチオン重合反応であるため空气中硬化が容易である。単官能性化合物は置換基の選択自由度が高いので、組成物の光学特性および溶剤への溶解度を制御することが出来る。また、2官能性化合物は単官能性化合物に比べてその重合体は、強固なクロスリンク構造が得られることから、耐熱性がより高く、吸水性、透水性およびガス透過性がより低く、機械的強度（特に硬度）がより高い。さらにシクロヘキセンオキシド部位を重合性基に有する化合物はエポキシ化合物に比べ安全性溶媒への溶解度が高いという特徴を有する。安全性溶媒については、例えばPGMEA（ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート）があるが、これに限定されるものではない。

10

【0040】

本発明の重合性液晶化合物は、式（1）で表される。



【0041】

$A^1$  および  $A^2$  は独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-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、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイルまたはフルオレン-2,7-ジイルである。そして、この1,4-フェニレンおよびフルオレン-2,7-ジイルにおいて、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。好ましい  $A^1$  および  $A^2$  は独立して1,4-シクロヘキシル、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、またはフルオレン-2,7-ジイルであり、この1,4-フェニレンおよびフルオレン-2,7-ジイルにおいて任意の1つまたは2つの水素はフッ素、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。さらに、 $A^1$  および  $A^2$  は独立して1,4-シクロヘキシルまたは1,4-フェニレンであることがより好ましく、この1,4-フェニレンにおける任意の1つまたは2つの水素はフッ素またはメチルで置き換えられてもよい。 $A^1$  および  $A^2$  の好ましい例は、1,4-シクロヘキシル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2-メチル-1,4-フェニレン、3-メチル-1,4-フェニレン、および2,3-ジメチル-1,4-フェニレンである。

20

30

$A^1$  および  $A^2$  が共に1,4-フェニレンの場合、融点が高く、透明点が高くなり液晶相の温度領域が広がる傾向があり、 $A^1$  および  $A^2$  の少なくとも一方が1,4-シクロヘキシルの場合、液晶相の温度領域は狭くなる傾向があるが、光学異方性が小さくなる傾向がある。

40

【0042】

結合基  $Z^1$  は単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CC-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$  または  $-C-C-$  である。 $Z^1$  が単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$  または  $-(CH_2)_4-$  である場合、化合物（1）の粘度が小さくなる傾向がある。 $Z^1$  が  $-CH=CH-$  または  $-CF=CF-$  である場合、化合物（

50

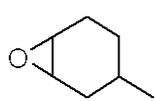
1) の液晶相の温度範囲が広く、弾性定数比が大きくなる傾向がある。そして、 $Z^1$  が -C-C- である場合、化合物(1)を重合させて得られるフィルムの光学異方性が大きくなる傾向がある。

【0043】

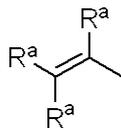
mは0～5の整数であり、好ましくは1～3の整数である。そして、特に好ましいmは1または2である。mが2以上であるとき、環A<sup>2</sup>の任意の2つは同じであってもよく、または異なってもよく、 $Z^1$ の任意の2つは同じであってもよく、または異なってもよい。

【0044】

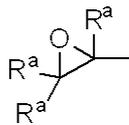
P<sup>1</sup>は式(2-1)で表される重合性基である。P<sup>2</sup>は式(2-1)～式(2-4)のいずれか1つで表される重合性基、水素、フッ素、シアノ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、炭素数1～20のアルキル、または炭素数1～20のアルコキシであり、式(2-1)～式(2-4)のいずれか1つで表される重合性基であることが好ましい。



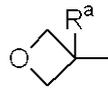
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

10

20

式(2-2)～式(2-4)におけるR<sup>a</sup>は、独立して水素、ハロゲン、または炭素数1～5のアルキルであり、独立して水素、メチルまたはエチルであることが好ましい。P<sup>1</sup>およびP<sup>2</sup>が共に式(2-1)で表される重合性基であるとき、化合物(1)の有機溶剤への溶解度が高くなり、化合物(1)を重合させる場合の重合速度に優れる傾向がある。P<sup>2</sup>が式(2-3)であるとき化合物(1)を重合させて得られるフィルムの硬度に優れる傾向がある。P<sup>2</sup>が式(2-4)で表される重合性基であるとき、化合物(1)は有機溶剤への溶解度に優れ、融点や透明点が下がる傾向がある。

【0045】

Q<sup>1</sup>は炭素数1～20のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH<sub>2</sub>-は-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-または-C-C-で置き換えられてもよい。Q<sup>1</sup>は-COO-、-OCO-または炭素数2～14のアルキレンであることが好ましく、このとき、このアルキレン中の任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH<sub>2</sub>-は-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-または-C-C-で置き換えられてもよい。そして、Q<sup>1</sup>は-COO-、-OCO-、または任意の-CH<sub>2</sub>-が-O-、-COO-または-OCO-で置き換えられてもよい炭素数2～14のアルキレンであることがより好ましい。なお、Q<sup>1</sup>がアルキレンであるとき、分岐のアルキレンよりも直鎖のアルキレンの方が好ましい。

30

【0046】

Q<sup>2</sup>は、P<sup>2</sup>が重合性基であるときQ<sup>1</sup>と同じように定義される基であり、P<sup>2</sup>が重合性基でないときは単結合である。Q<sup>2</sup>は、P<sup>2</sup>が式(2-2)で表される重合性基であるとき、任意の-CH<sub>2</sub>-が-O-で置き換えられてもよく、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい炭素数1～14のアルキレンであることが好ましく、任意の-CH<sub>2</sub>-が-O-で置き換えられてもよい炭素数1～14のアルキレンであることがより好ましい。P<sup>2</sup>が式(2-1)、式(2-3)または式(2-4)で表される重合性基であるとき、Q<sup>2</sup>は前記のようにQ<sup>1</sup>と同じように定義される基である。Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>のアルキレンの鎖長が長いと、化合物(1)は広い液晶温度領域を示す傾向があり、アルキレン中に酸素を導入すると、極性溶剤への溶解度がよくなる傾向がある。Q<sup>1</sup>が-COO-であるとき、化合物(1)は高い液晶温度領域を示す傾向がある。

40

【0047】

50

以上のように、重合性基、環および結合基の種類や、環の数を適宜選択することにより目的の物性を有する化合物(1)を得ることができる。化合物(1)は、有機合成化学の手法を組み合わせることにより合成できる。出発物質に目的の末端基、環および結合基を導入する方法は、ホーベン-ワイル(Houben-Wyle, Methods of Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・シンセシズ(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, 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)等の成書に記載されている。以下に示すスキームにおいて、特に説明していない記号の意味は前記の通りである。

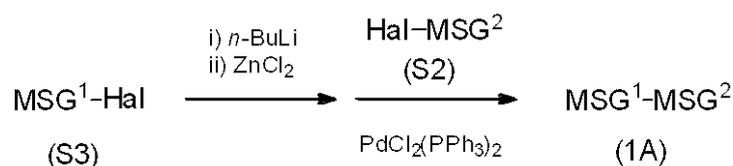
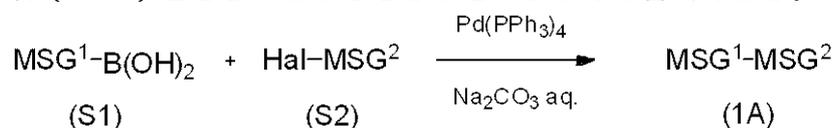
## 【0048】

結合基 $Z^1$ の合成について、スキーム1~13で説明する。このスキームにおいて、MSG<sup>1</sup>およびMSG<sup>2</sup>は少なくとも一つの環を有する1価の有機基である。複数のMSG<sup>1</sup>(またはMSG<sup>2</sup>)は同一でも異なってもよい。化合物(1A)~(1L)は、本発明の化合物(1)に相当する。

## 【0049】

<スキーム1> 結合基 $Z^1$ が単結合の化合物

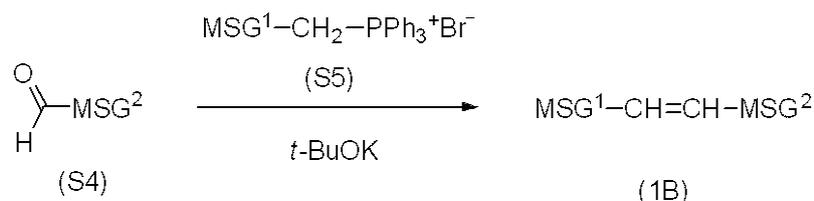
下記に示すように、アリアルホウ酸(S1)と公知の方法で合成される化合物(S2)とを、炭酸塩水溶液中、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどの触媒の存在下で反応させることにより化合物(1A)を合成できる。この化合物(1A)は、公知の方法で合成される化合物(S3)に*n*-ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させた後、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどの触媒の存在下で化合物(S2)とさらに反応させることによっても合成できる。



## 【0050】

<スキーム2> 結合基 $Z^1$ が-CH=CH-の化合物

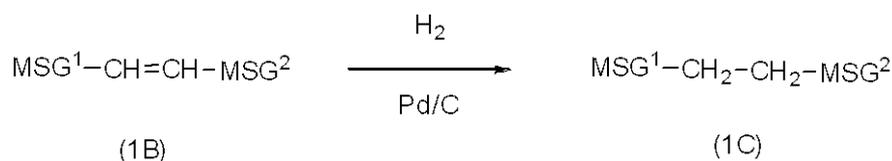
下記に示すように、公知の方法で合成されるホスホニウム塩(S5)にカリウム*t*-ブトキシドなどの塩基を添加して発生させたリンイリドを、アルデヒド(S4)に反応させることにより化合物(1B)を合成できる。反応条件や基質によってはシス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりシス体をトランス体に異性化する。



## 【0051】

<スキーム3> 結合基 $Z^1$ が-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-の化合物

下記に示すように、化合物(1B)をパラジウム炭素などの触媒の存在下で水素化することにより、化合物(1C)を合成できる。

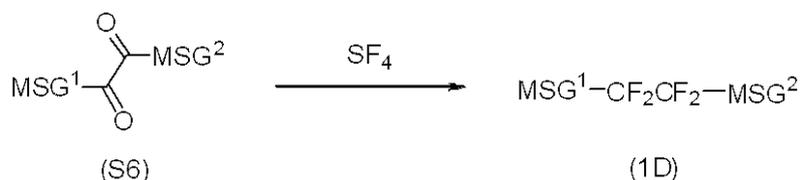


## 【 0 0 5 2 】

<スキーム 4> 結合基 Z<sup>1</sup> が -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- の化合物

下記に示すように、J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414 に記載された方法に従い、フッ化水素触媒の存在下、ジケトン (S6) を四フッ化硫黄でフッ素化することにより、-(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- を有する化合物 (1D) を合成できる。

10

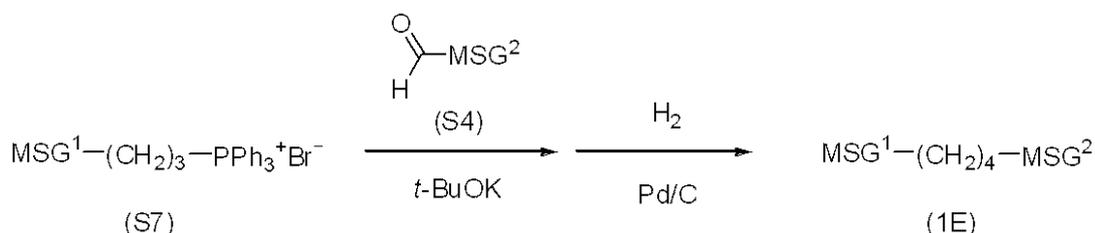


## 【 0 0 5 3 】

<スキーム 5> 結合基 Z<sup>1</sup> が -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- の化合物

下記に示すように、スキーム 2 の方法に従って、ホスホニウム塩 (S5) の代わりにホスホニウム塩 (S7) を用いて -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH=CH- を有する化合物を合成し、これを接触水素化することにより化合物 (1E) を合成できる。

20

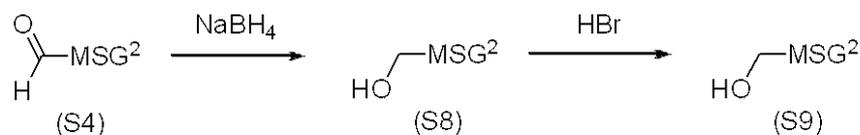


## 【 0 0 5 4 】

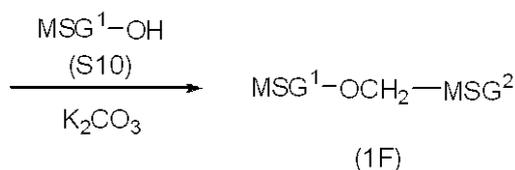
<スキーム 6> 結合基 Z<sup>1</sup> が -CH<sub>2</sub>O- または -OCH<sub>2</sub>- の化合物

下記に示すように、まず、化合物 (S4) を水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤で還元して化合物 (S8) を得る。これを臭化水素酸等でハロゲン化して化合物 (S9) を得る。次いで、炭酸カリウム等の存在下で、化合物 (S9) を化合物 (S10) と反応させることにより化合物 (1F) を合成できる。この方法によって -CH<sub>2</sub>O- を有する化合物も合成できる。

30



40



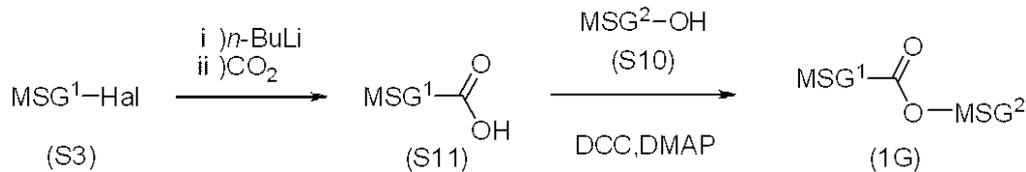
## 【 0 0 5 5 】

<スキーム 7> 結合基 Z<sup>1</sup> が -COO- または -OCO- の化合物

下記に示すように、化合物 (S3) に n-ブチルリチウムを、次いで二酸化炭素を反応

50

させてカルボン酸 (S11) を得る。化合物 (S11) とフェノール (S10) とを DCC (1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド) および DMAP (4-ジメチルアミノピリジン) の存在下で脱水させることにより、-COO- を有する化合物 (1G) を合成できる。この方法によって -OCO- を有する化合物も合成できる。また、(S11) に塩化チオニルまたはオキサリルクロリドなどを作用させ、酸クロリド化合物に誘導し、ピリジンまたはトリエチルアミンなどの塩基存在下、(S10) を作用させることにより (1G) を合成することもできる。



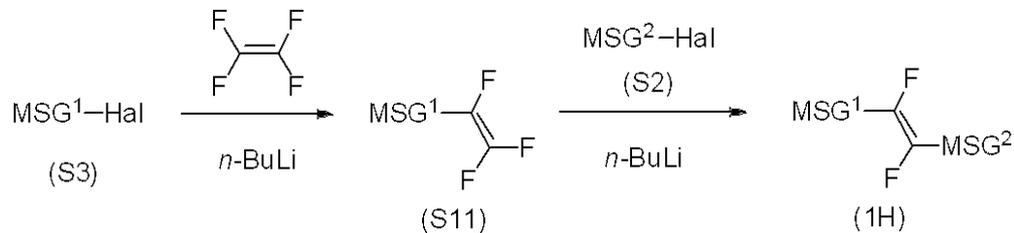
10

## 【0056】

<スキーム8> 結合基 Z<sup>1</sup> が -CF=CF- の化合物

下記に示すように、まず、化合物 (S3) を n-ブチルリチウムで処理した後、テトラフルオロエチレンを反応させて化合物 (S12) を得る。次いで、化合物 (S2) を n-ブチルリチウムで処理した後、化合物 (S12) と反応させることにより化合物 (1H) を合成できる。反応条件を選択することで、シス体の化合物 (1H) を製造することもできる。

20

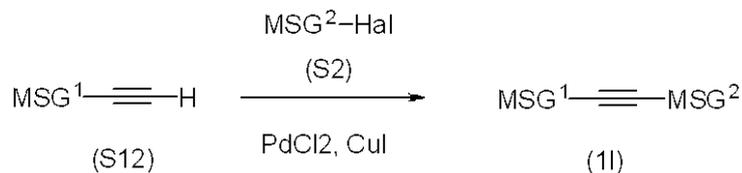


## 【0057】

<スキーム9> 結合基 Z<sup>1</sup> が -C≡C- の化合物

下記に示すように、ジクロロパラジウムおよびハロゲン化銅の触媒存在下、化合物 (S12) を化合物 (S2) と反応させることにより、化合物 (1I) を合成できる。

30

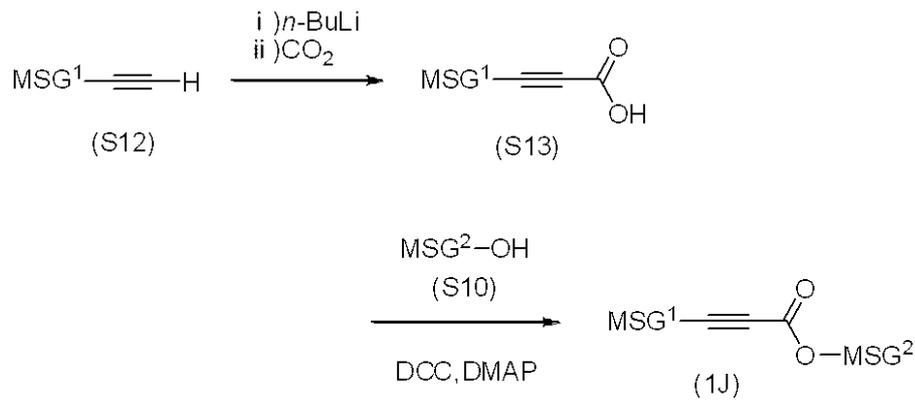


## 【0058】

<スキーム10> 結合基 Z<sup>1</sup> が -C≡C-COO- の化合物

下記に示すように、まず、化合物 (S12) を n-ブチルリチウムでリチオ化した後、二酸化炭素を作用させてカルボン酸 (S13) を得る。次いで、カルボン酸 (S13) とフェノール (S10) とを、DCC および DMAP の存在下で脱水させることにより、-C≡C-COO- を有する化合物 (J) を合成できる。この方法によって -OCO-C≡C- を有する化合物も合成できる。また、スキーム7において (S11) から (1G) に誘導したように、酸クロリド化合物経由で (1J) を合成することもできる。

40



10

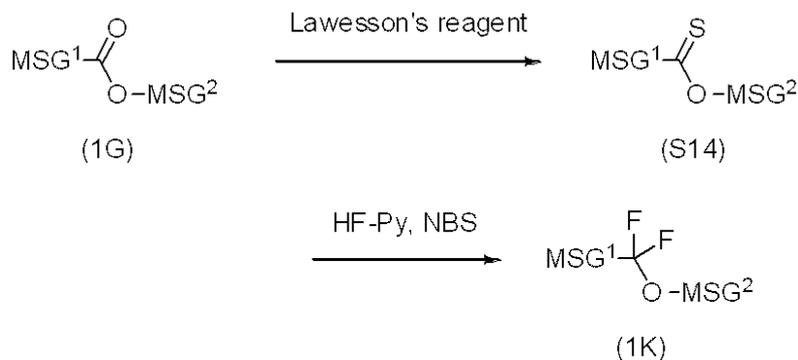
## 【0059】

<スキーム11> 結合基 $Z^1$ が $-\text{CF}_2\text{O}-$ または $-\text{OCF}_2-$ の化合物

下記に示すように、まず、化合物(1G)をローソン試薬などの硫黄化剤で処理して化合物(S14)を得る。次いで、フッ化水素ピリジン錯体およびNBS(N-ブロモスクシンイミド)を用いて化合物(S14)をフッ素化することにより、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ を有する化合物(1K)を合成できる。また、化合物(S14)を(ジエチルアミノ)サルファートリフルオリド(DAST)でフッ素化することによっても化合物(1K)を合成できる。この方法によって $-\text{OCF}_2-$ を有する化合物も合成できる。P. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480.に記載の方法によって、これらの結合基を生成させることも可能である。

20

## 【0060】



30

## 【0061】

重合性基の導入方法において、スキーム12および13で説明する。これらのスキームにおいて、MSGは少なくとも一つの環を有する1価の有機基である。複数のMSGは同一でも異なってもよい。Yは炭素数1~21のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素がフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}=\text{C}-$ で置き換えられてもよい。そして、Pは前記の式(2-1)~式(2-4)のいずれか1つで表される重合性基である。化合物(1L)は、本発明の化合物(1)に相当する。

40

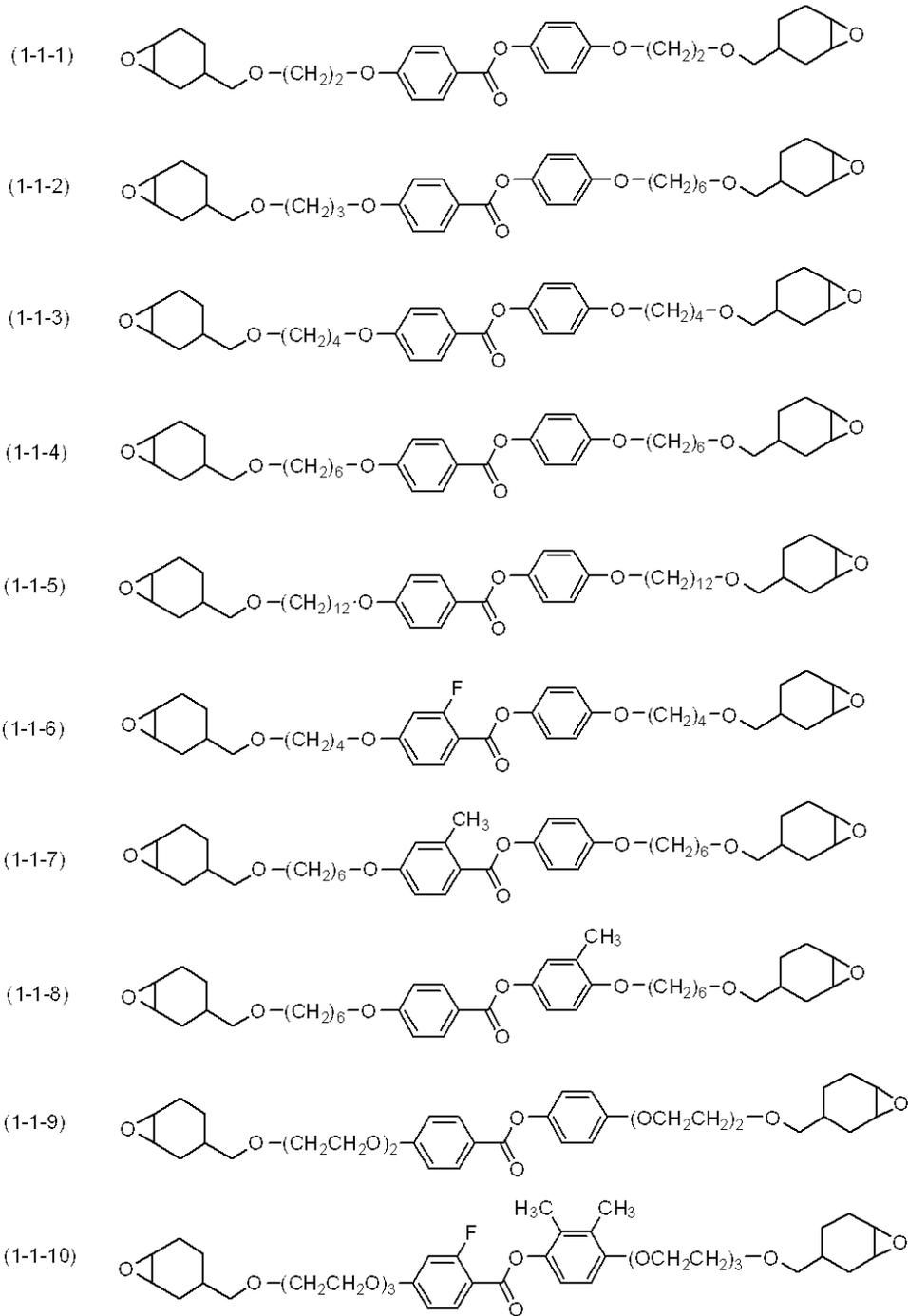
## 【0062】

<スキーム12> 重合性基から導入する場合

下記に示すように、ジオール(T1)と公知の方法で合成される化合物(T2)とを水素化ナトリウムなどの塩基を用いて反応させることによりモノエーテル体(T3)を合成する。これをp-トルエンスルホン酸クロライド等でトシル化し(T4)を得る。次いで炭酸カリウム等の塩基を用いてトシレート(T4)と(S10)とを反応させることにより化合物(1L)を合成できる。この化合物は、公知の方法で合成される化合物(T5)と重合性基のアルコール体(T6)とを水酸化ナトリウムなどの塩基を用いて反応させることによりモノエーテル体(T7)を得、次いで炭酸カリウム等の塩基を用いてモノエーテ

50



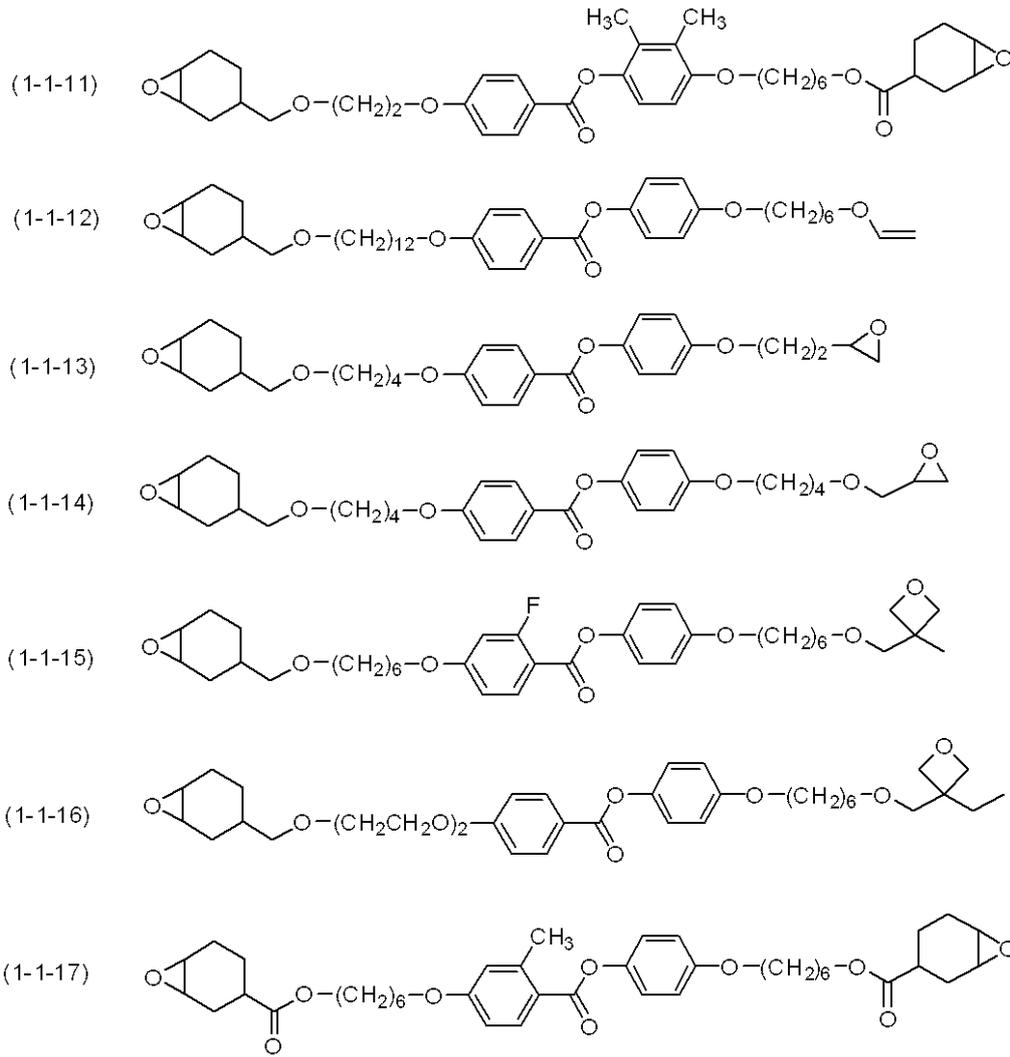


10

20

30

【 0 0 6 7 】

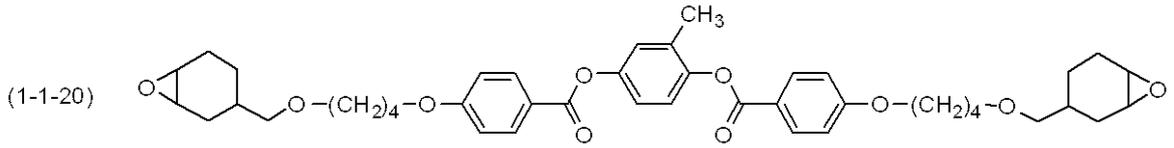
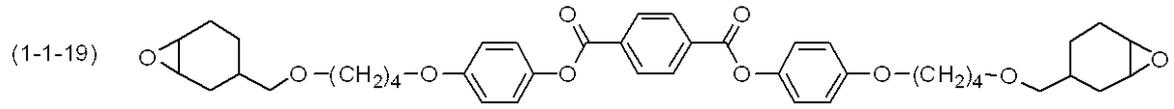
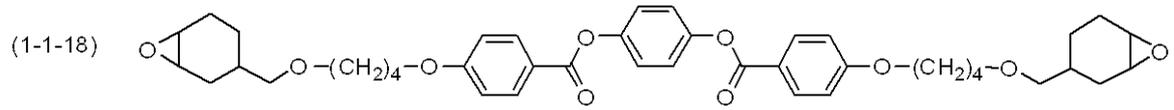


10

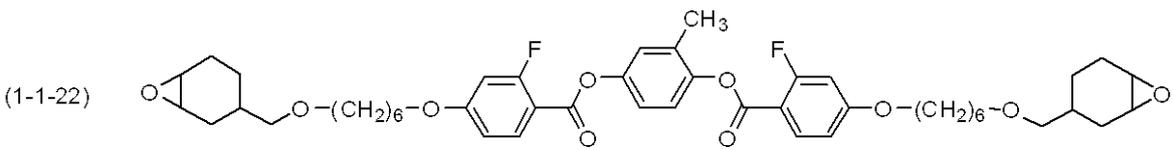
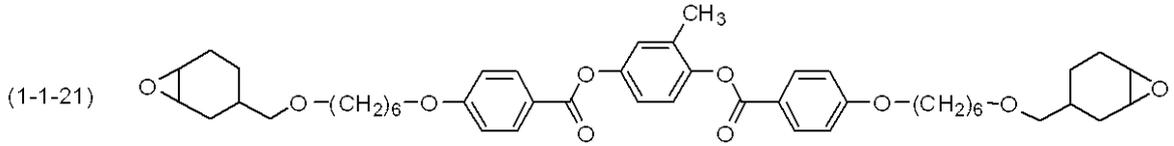
20

【 0 0 6 8 】

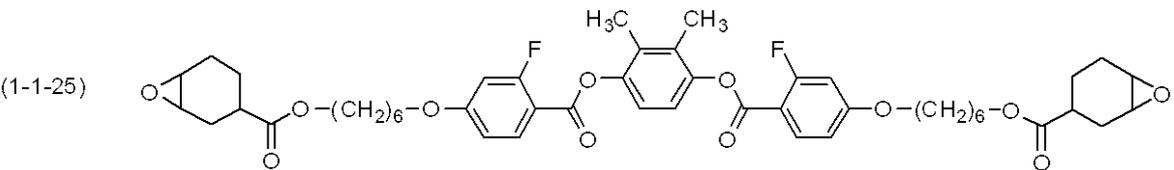
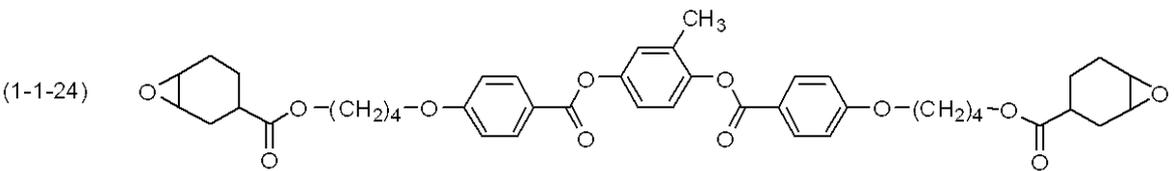
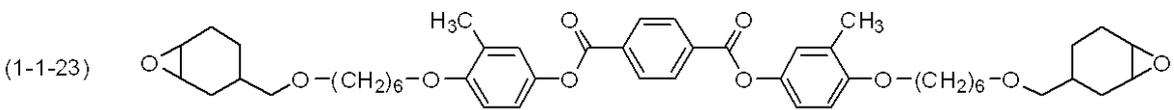
30



10

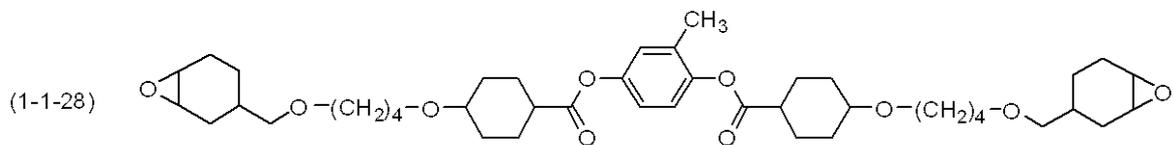
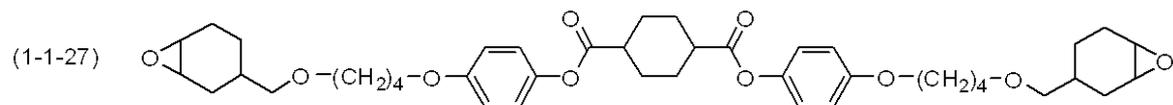
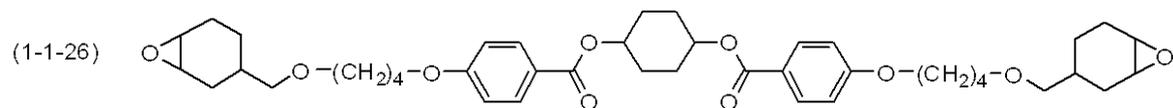


20

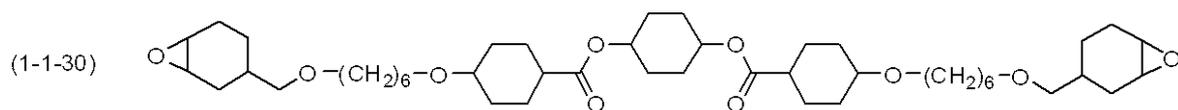
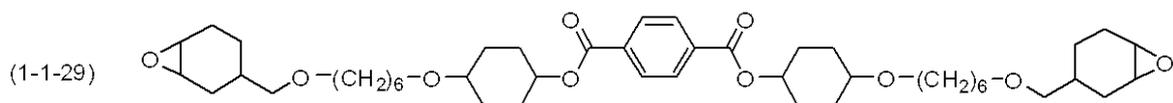


30

【 0 0 6 9 】

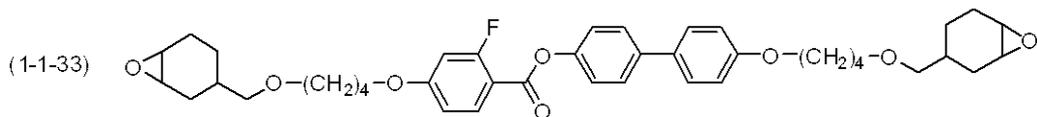
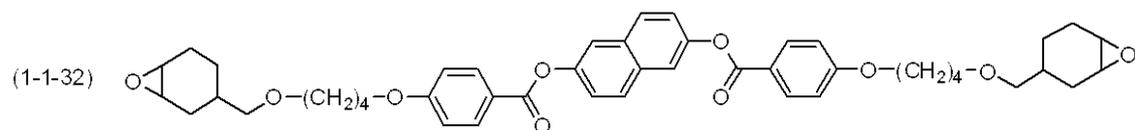
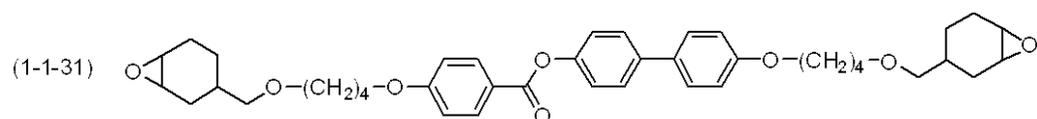


10

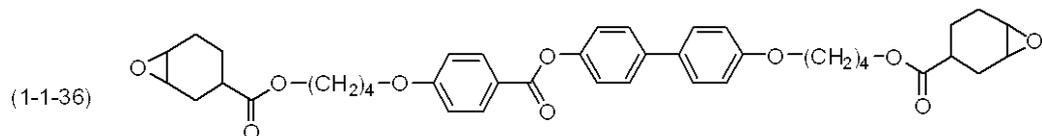
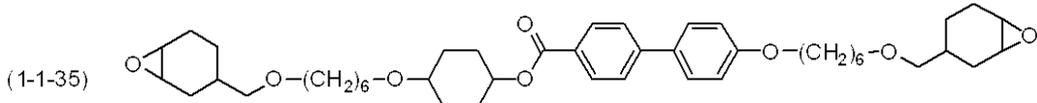
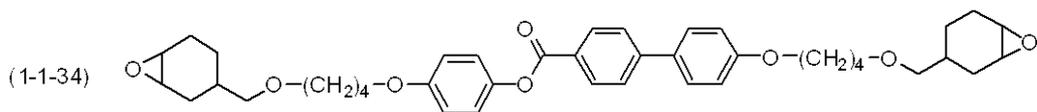


【 0 0 7 0 】

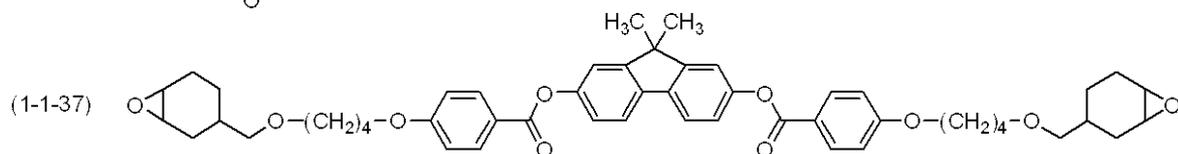
20



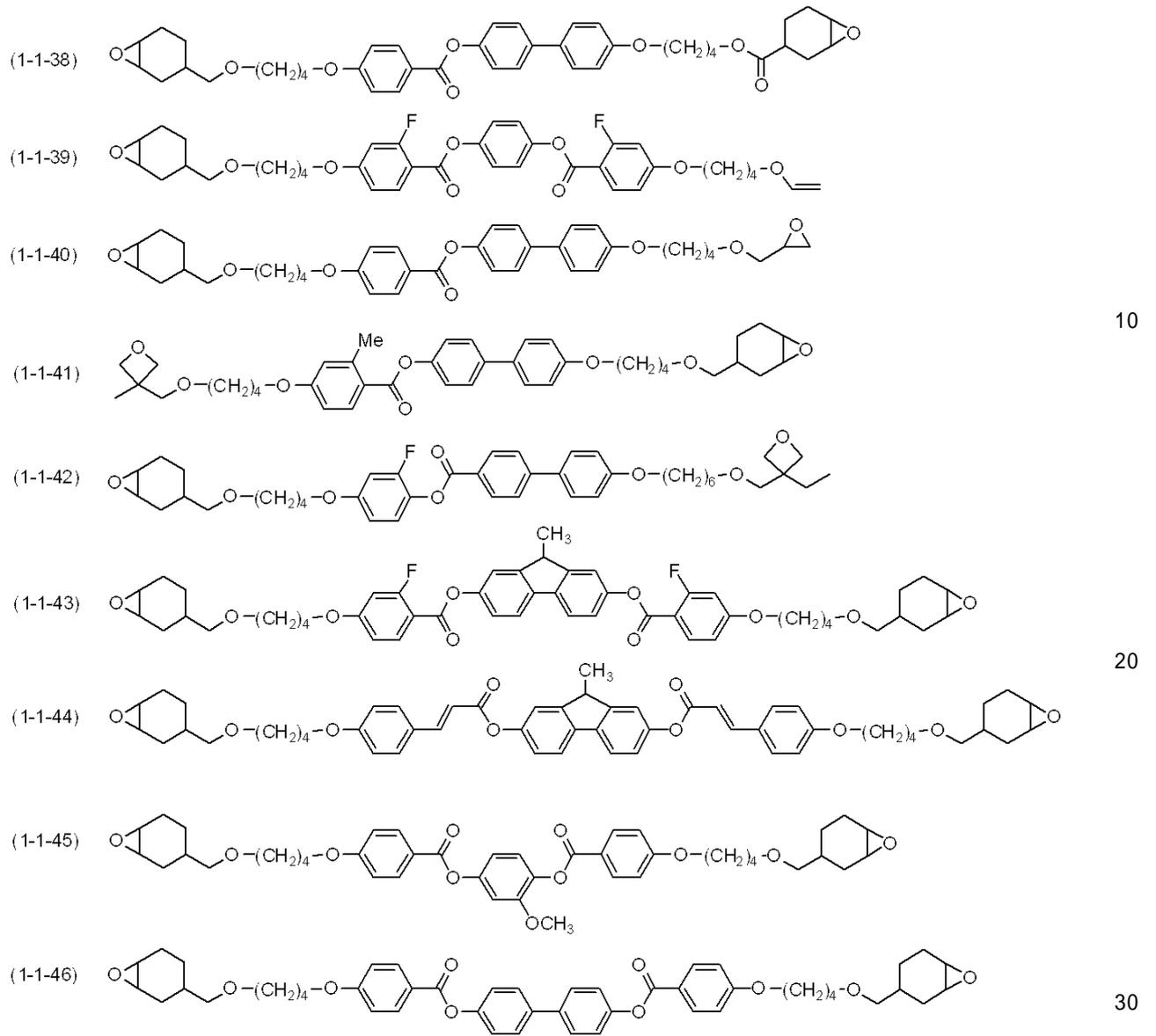
30



40



【 0 0 7 1 】

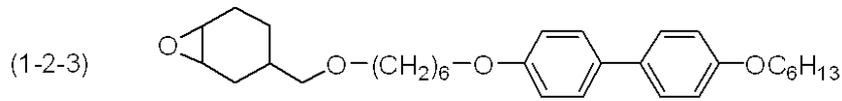
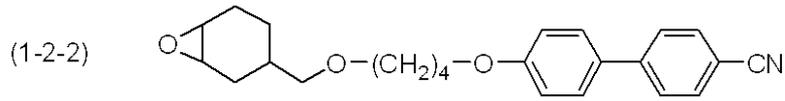
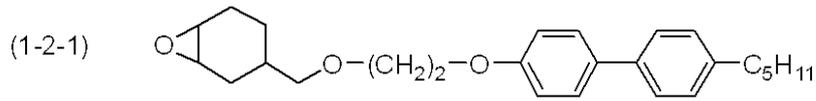


【 0 0 7 2 】

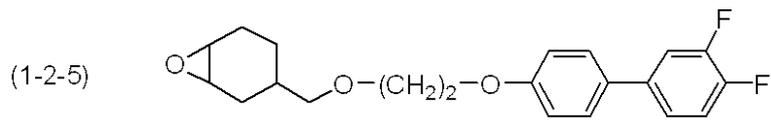
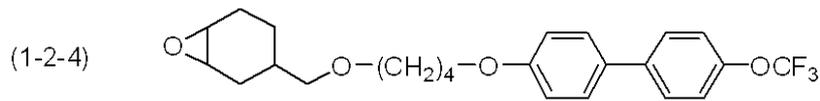
10

20

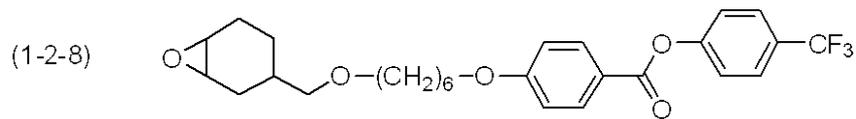
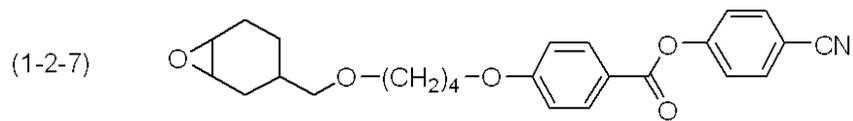
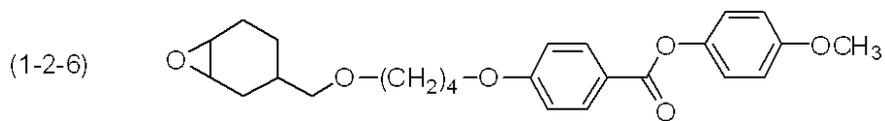
30



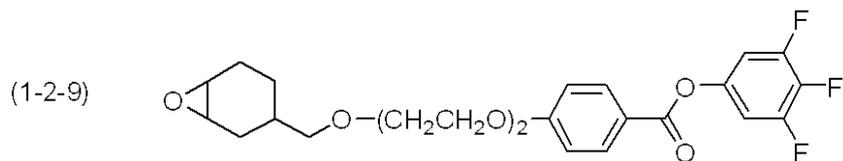
10



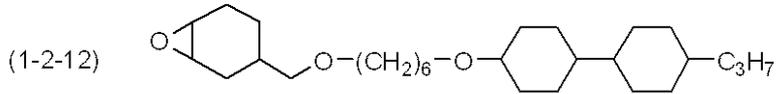
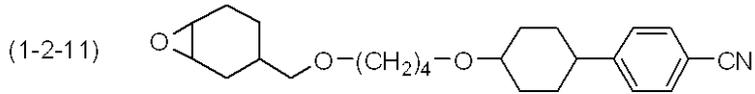
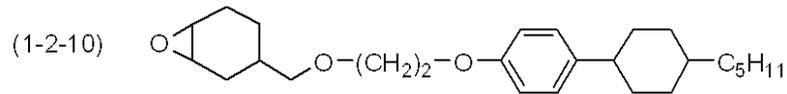
20



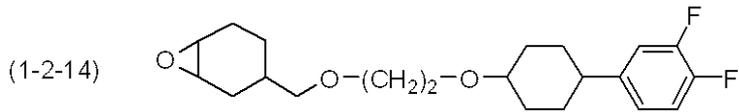
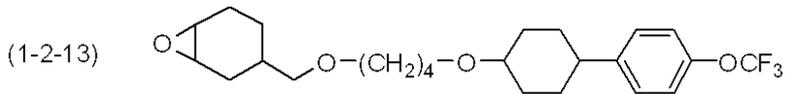
30



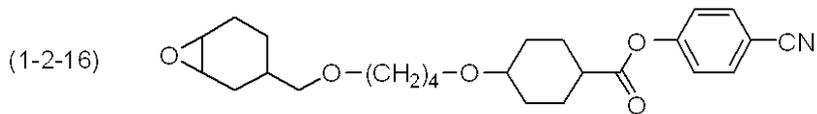
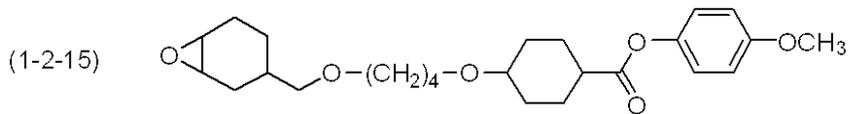
【 0 0 7 3 】



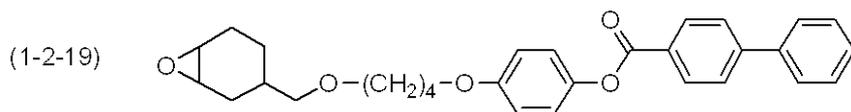
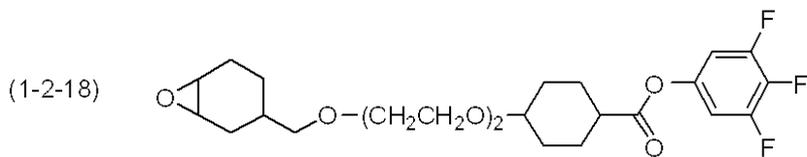
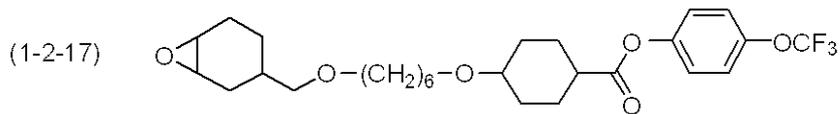
10



20

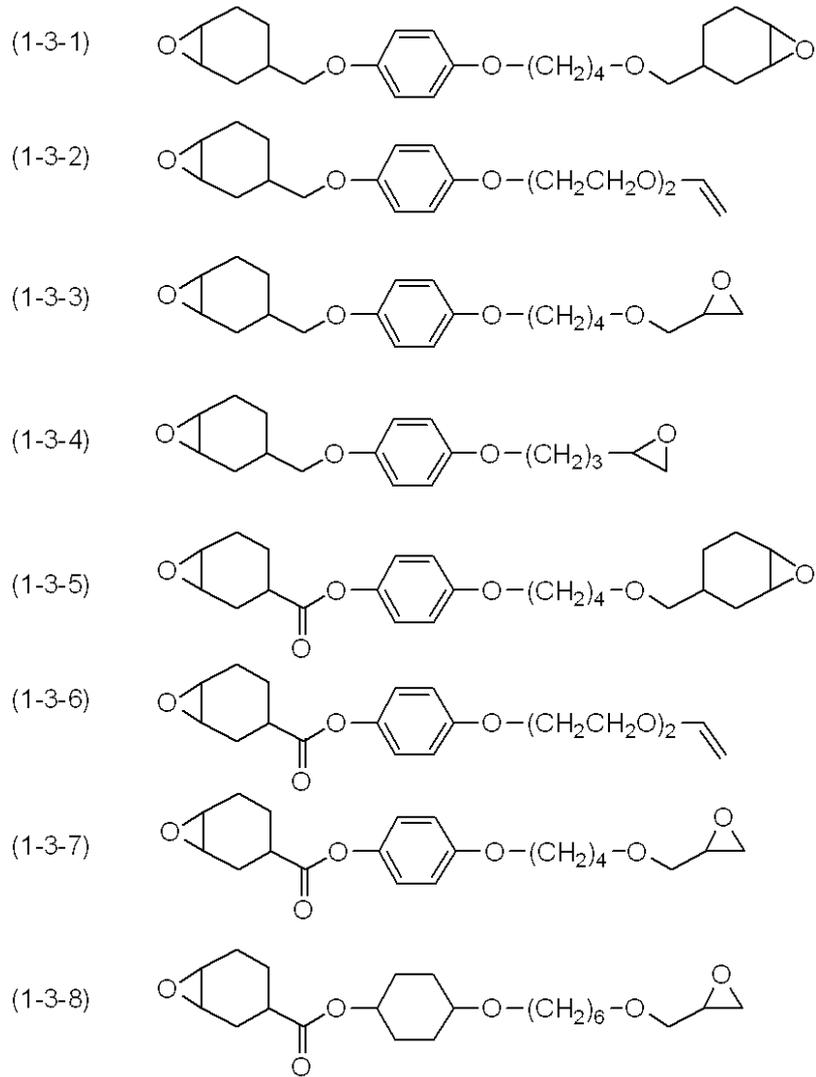


30



40

【 0 0 7 4 】

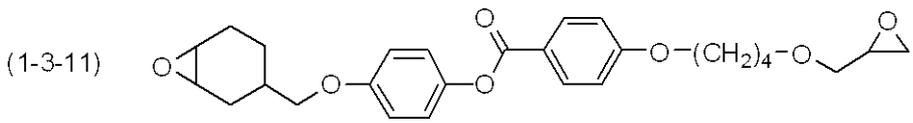
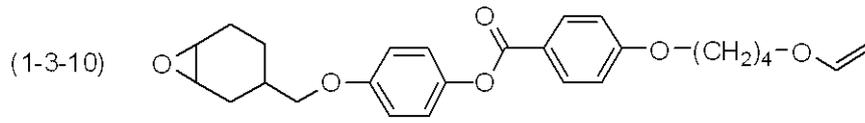
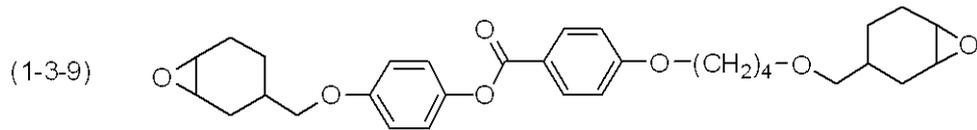


10

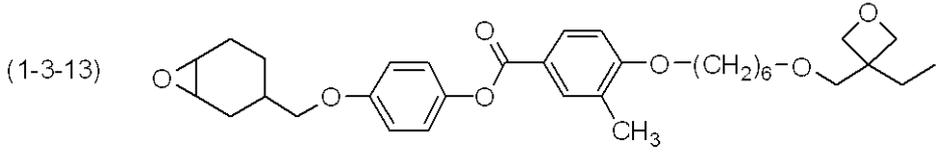
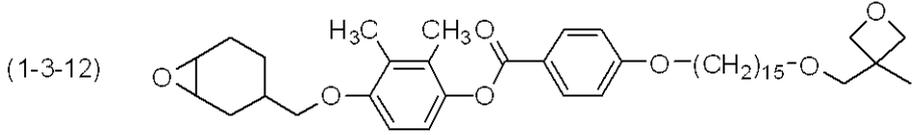
20

【 0 0 7 5 】

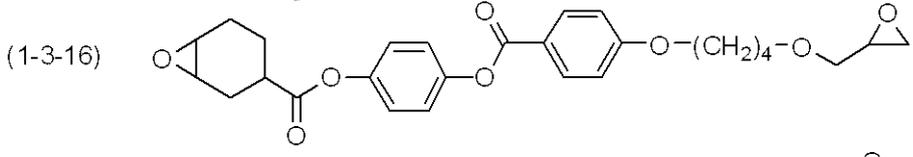
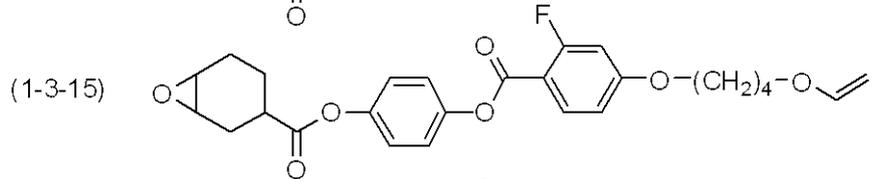
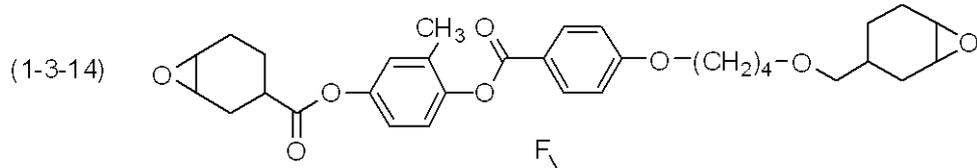
30



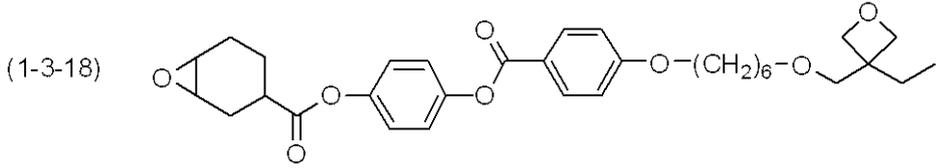
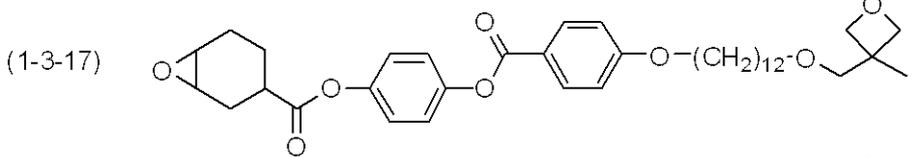
10



20

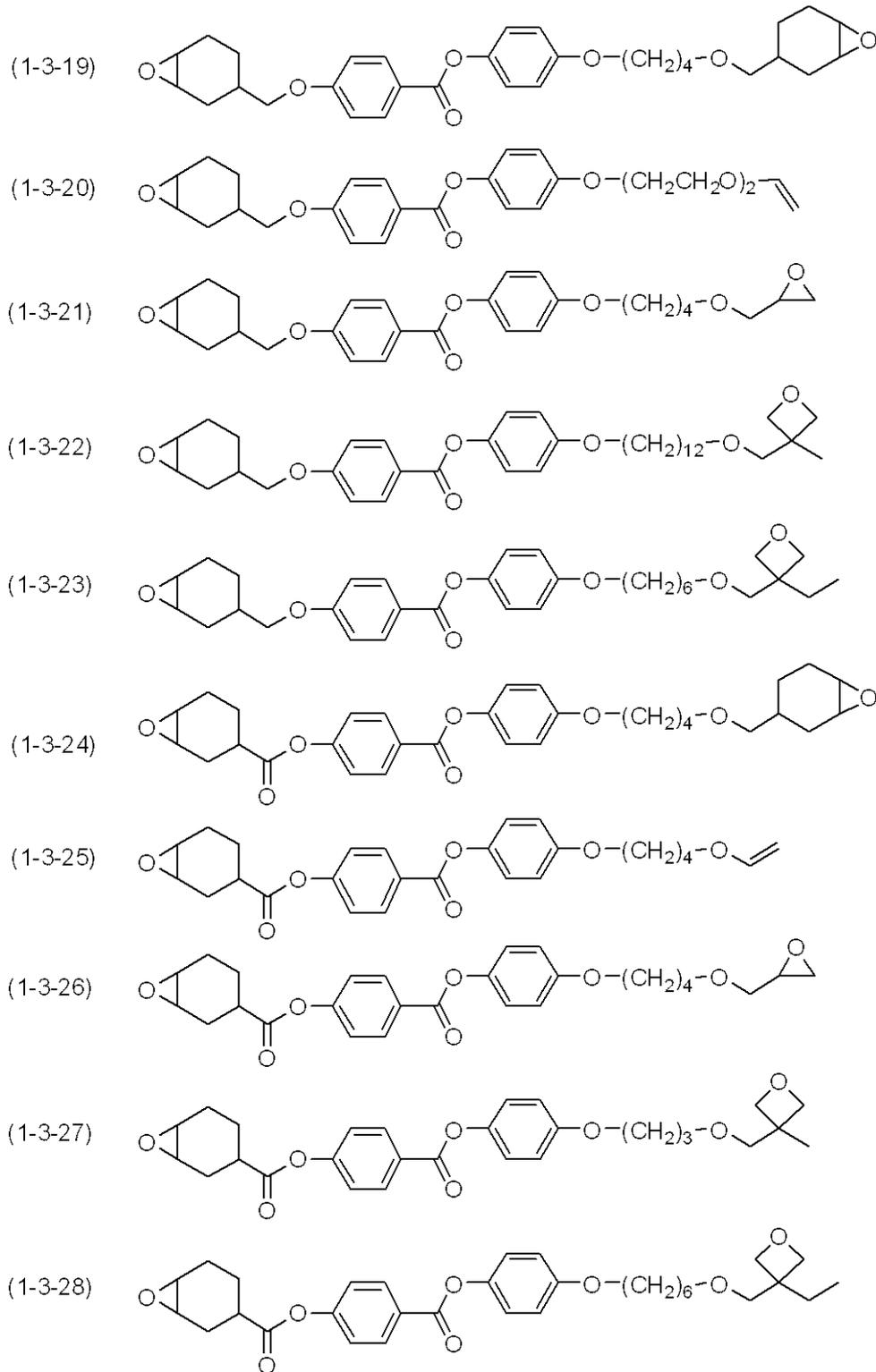


30



40

【 0 0 7 6 】



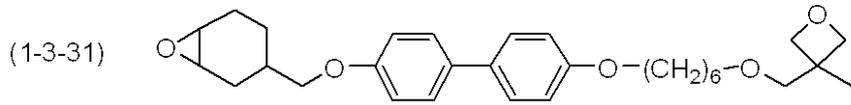
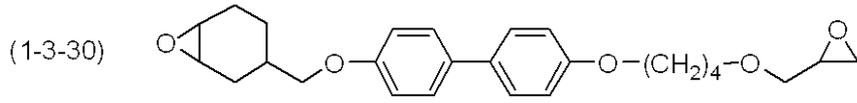
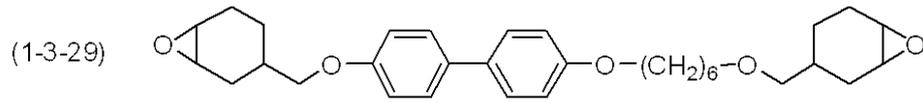
10

20

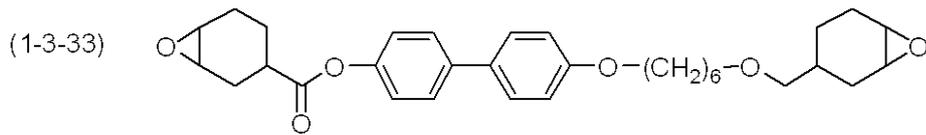
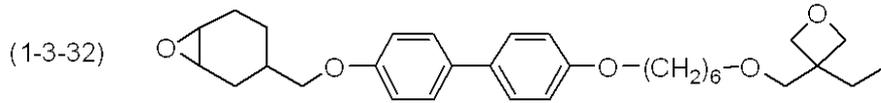
30

40

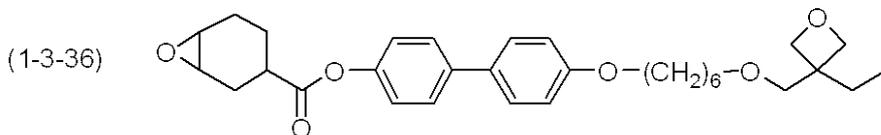
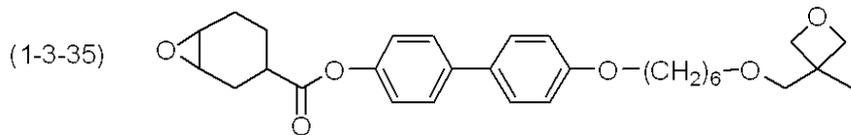
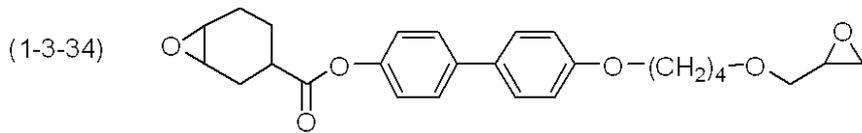
【 0 0 7 7 】



10

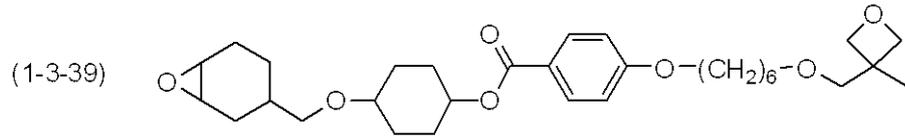
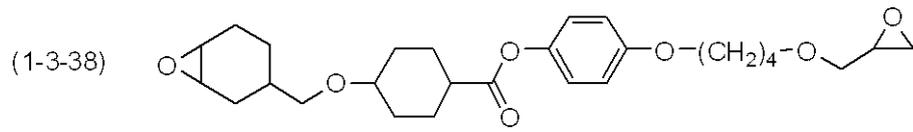
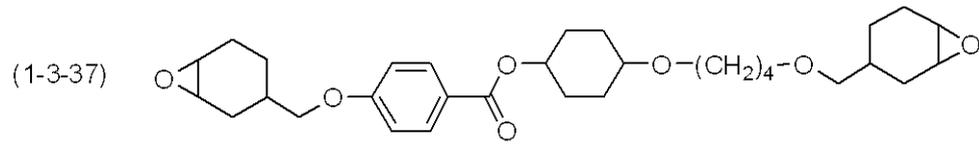


20

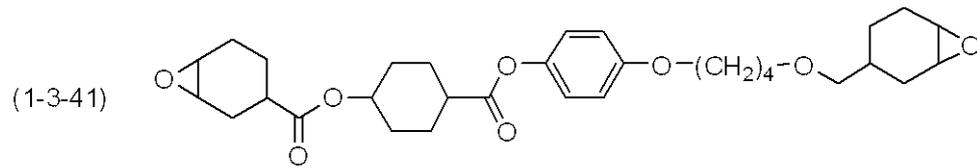
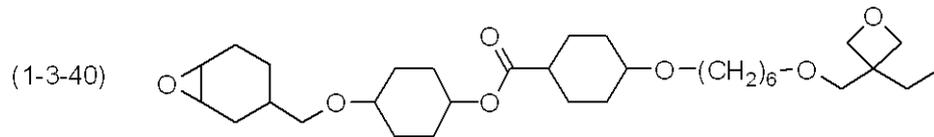


30

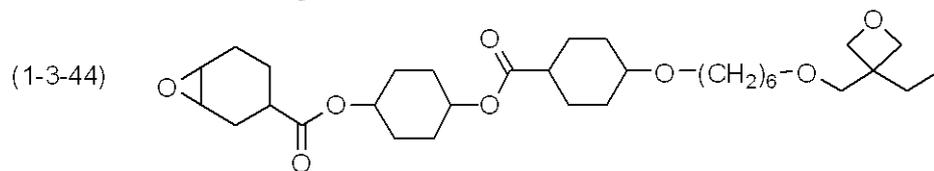
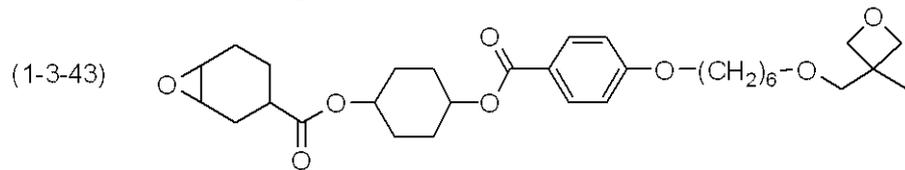
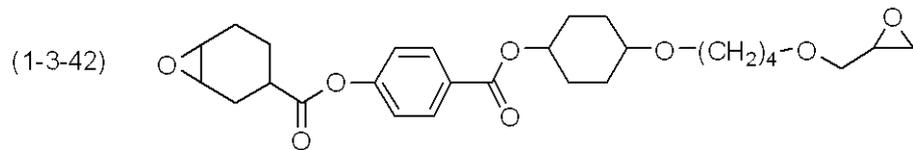
【 0 0 7 8 】



10

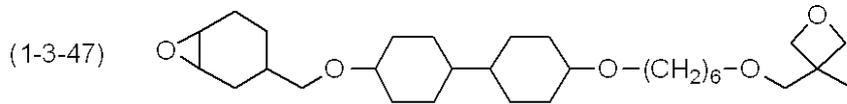
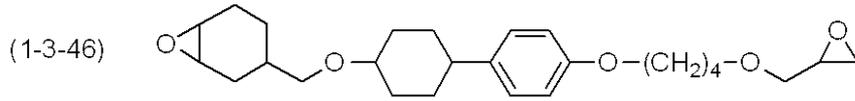
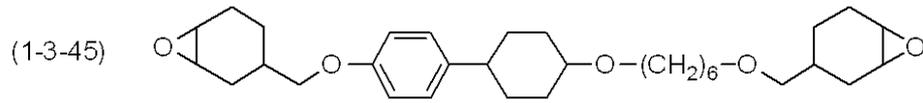


20

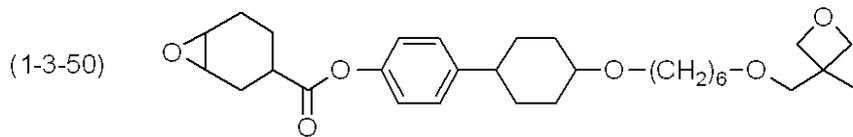
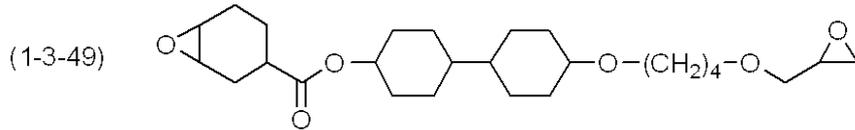
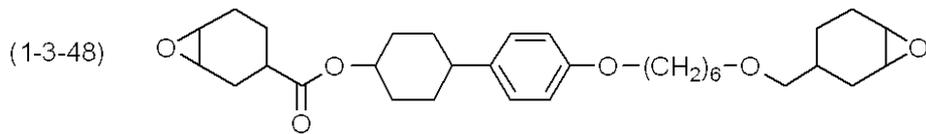


30

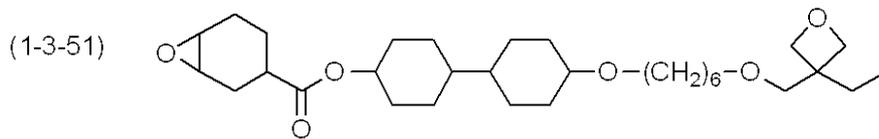
【 0 0 7 9 】



10

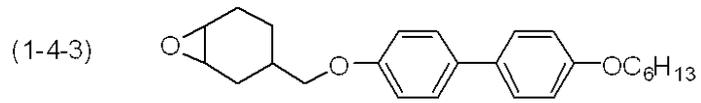
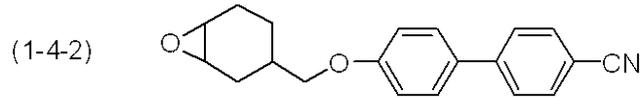
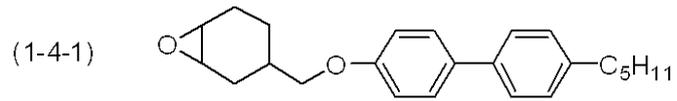


20

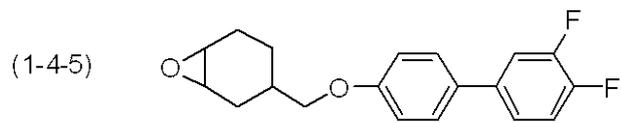
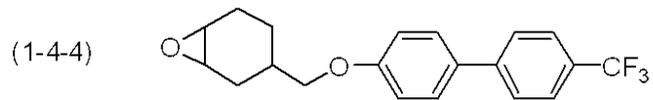


【 0 0 8 0 】

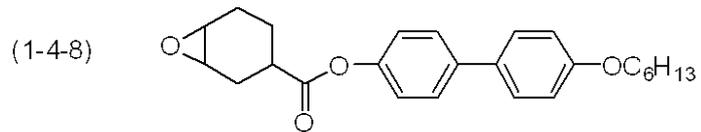
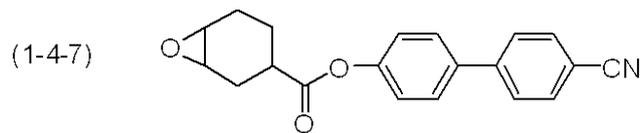
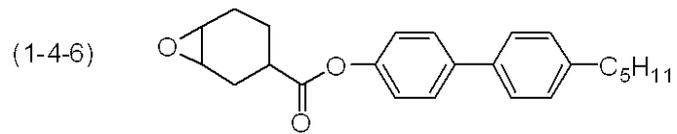
30



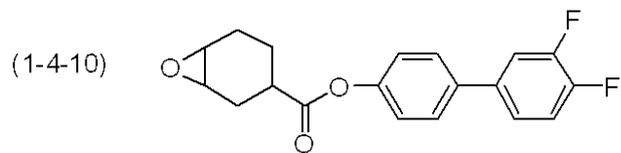
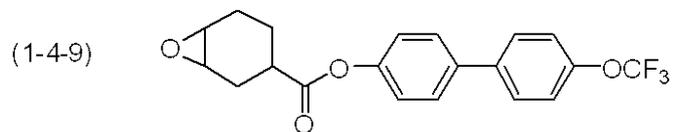
10



20

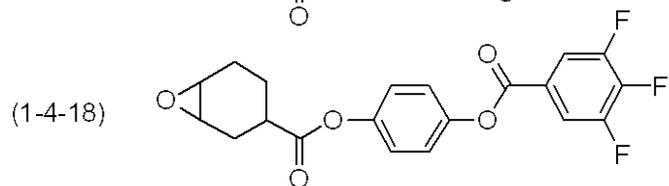
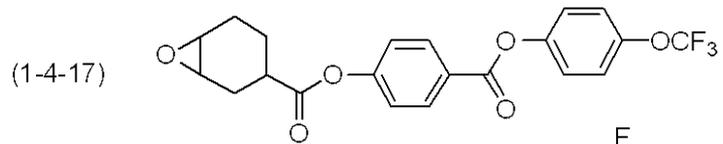
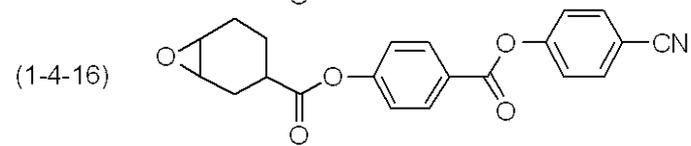
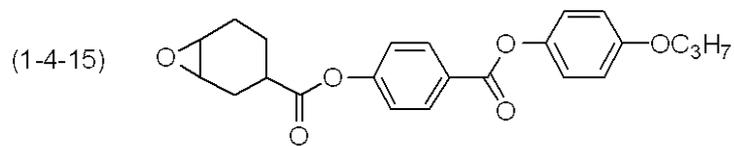
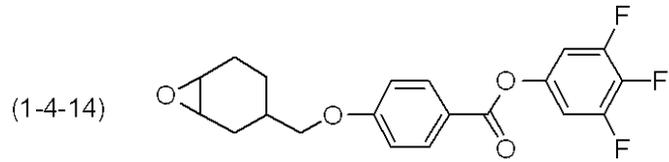
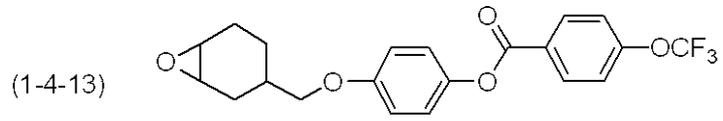
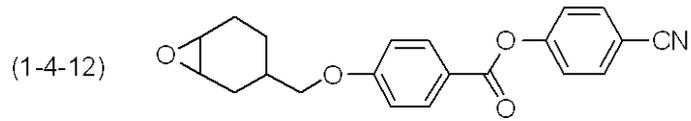
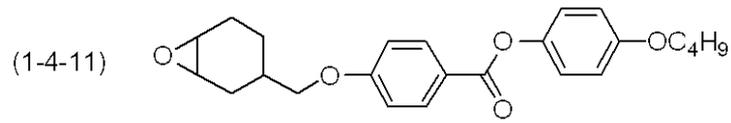


30



40

【 0 0 8 1 】

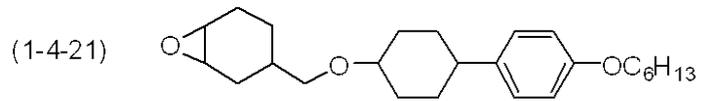
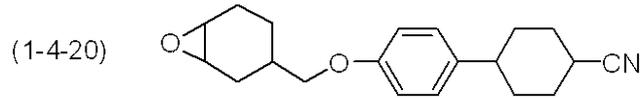
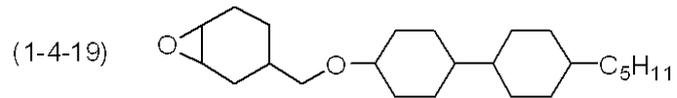


10

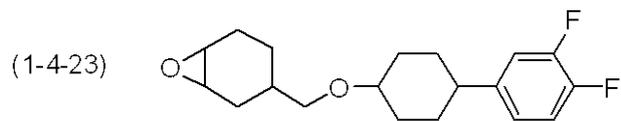
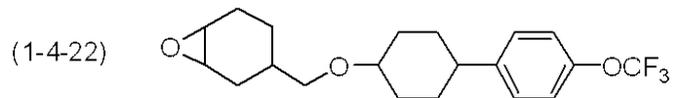
20

30

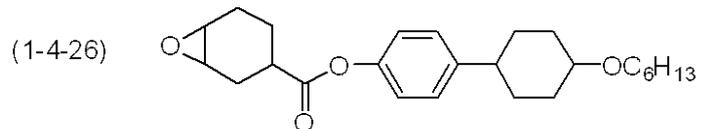
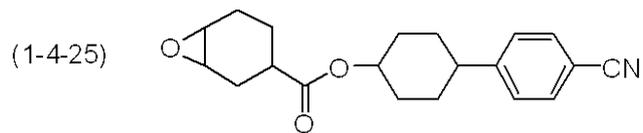
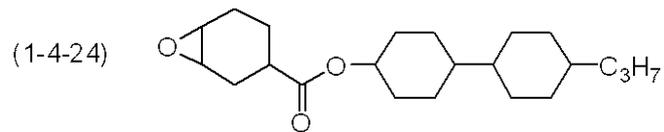
【 0 0 8 2 】



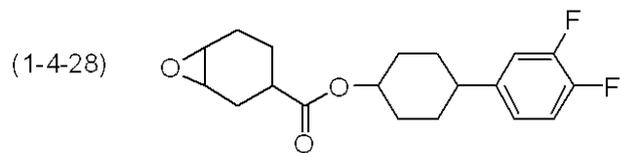
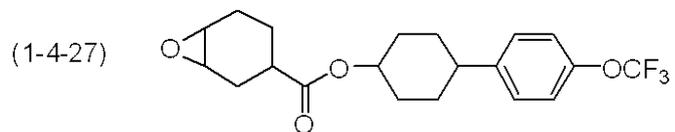
10



20

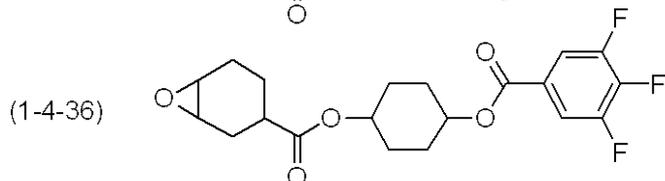
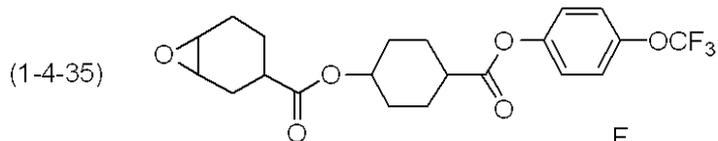
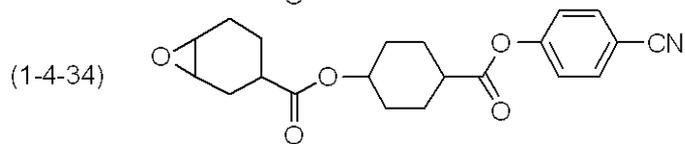
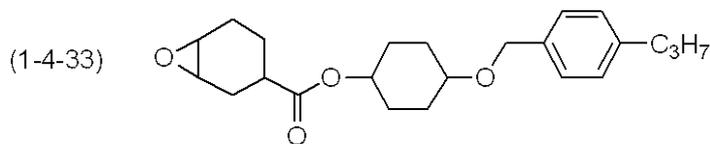
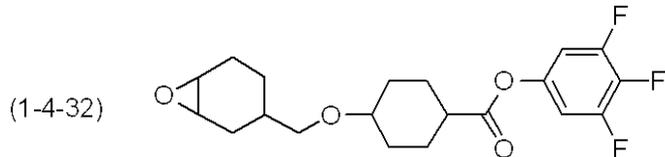
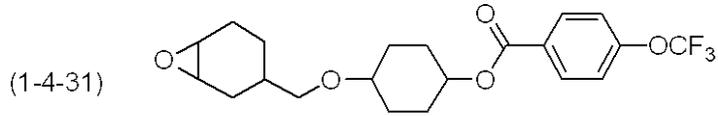
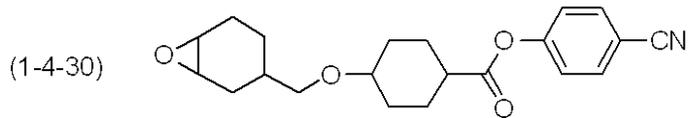
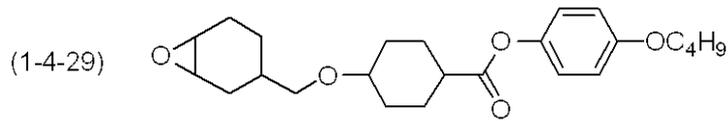


30



40

【 0 0 8 3 】



10

20

30

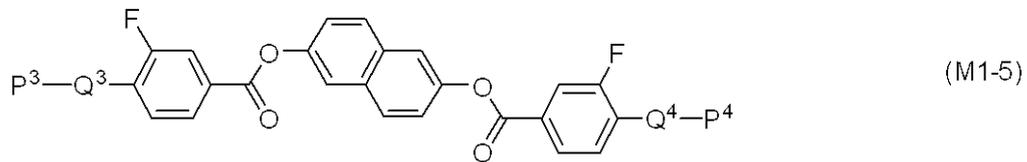
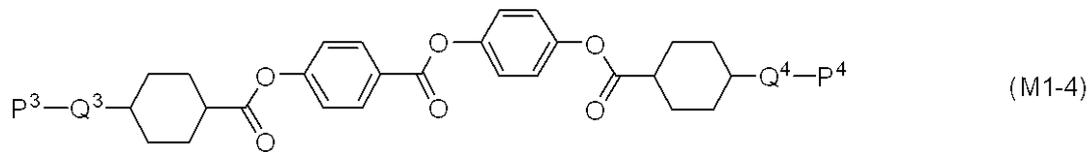
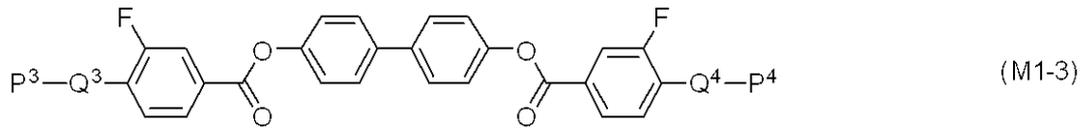
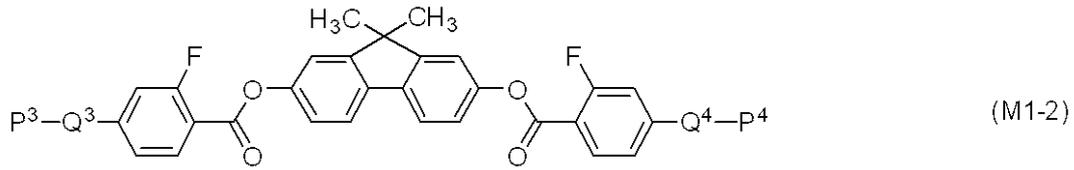
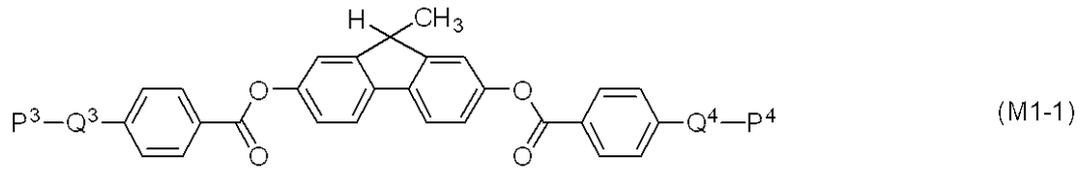
## 【 0 0 8 4 】

次に、本発明の重合性液晶組成物について説明する。本発明の組成物は化合物(1)の少なくとも1つを含有する。また、本発明の組成物は化合物(1)の少なくとも1つと化合物(M1)および化合物(M2)からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含有してもよい。化合物(M1)は、広い液晶相発現性を示すとともに、構造中に2つの重合性基を有するため、3次元網目構造を形成することができ、高い機械的強度を有する重合体の形成が可能となる。化合物(M2)は1つの重合性基を有し、分子長軸方向において、この重合性基の反対側に極性基などの置換基を有するので、液晶状態での配向制御の調整が可能となる。化合物(M1)および化合物(M2)のいずれにおいても、環A<sup>3</sup>が1,4-フェニレンの場合は高い光学異方性(n)を有する組成物を、ナフタレン-2,6-ジイル、またはフルオレン-2,7-ジイルの場合はさらに高い光学異方性(n)を有する組成物を、1,4-シクロヘキシレンの場合は低い光学異方性(n)を有する組成物を調製することができる。

40

## 【 0 0 8 5 】

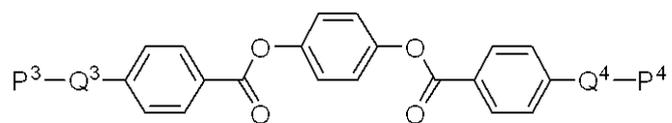
化合物(M1)および(M2)の好ましい例として、それぞれ以下に示す化合物が挙げられる。



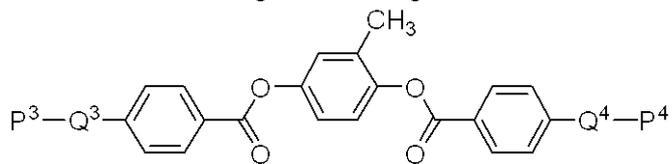
【 0 0 8 6 】

10

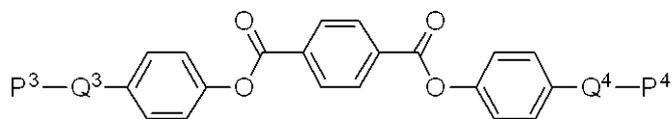
20



(M1-6)

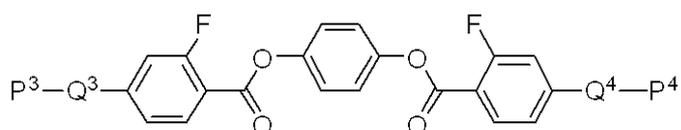


(M1-7)

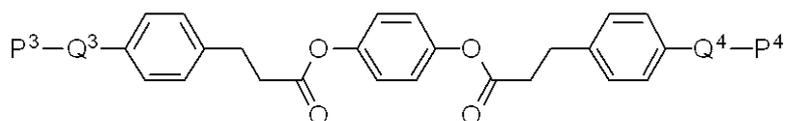


(M1-8)

10

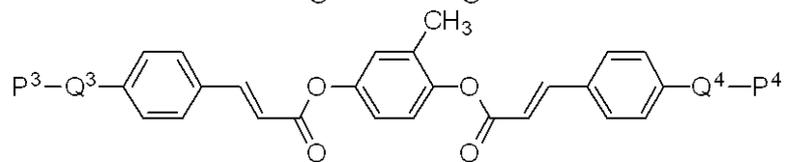


(M1-9)

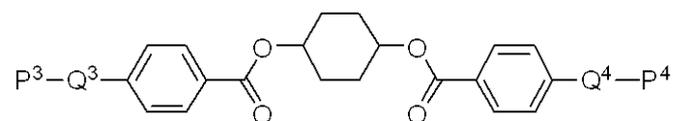


(M1-10)

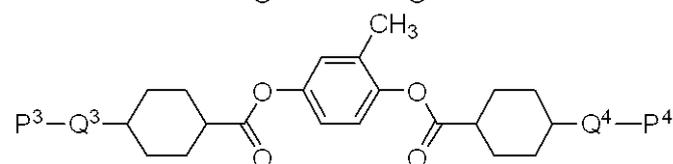
20



(M1-11)

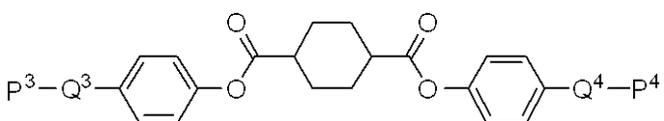


(M1-12)



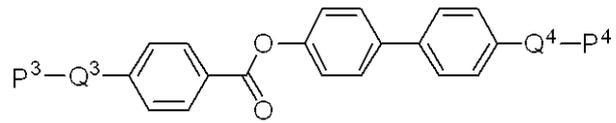
(M1-13)

30

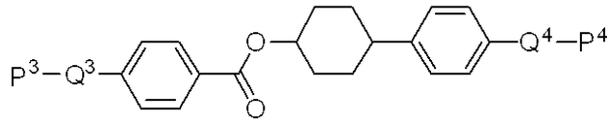


(M1-14)

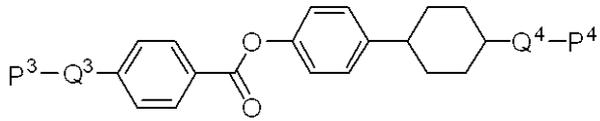
【 0 0 8 7 】



(M1-15)

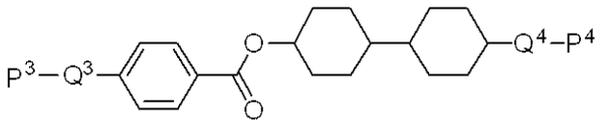


(M1-16)



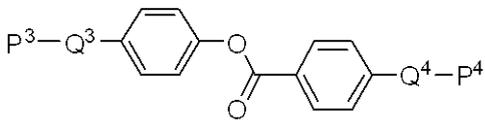
(M1-17)

10



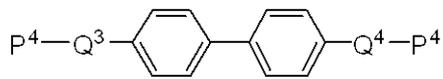
(M1-18)

【 0 0 8 8 】

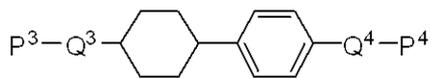


(M1-19)

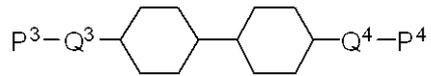
20



(M1-20)



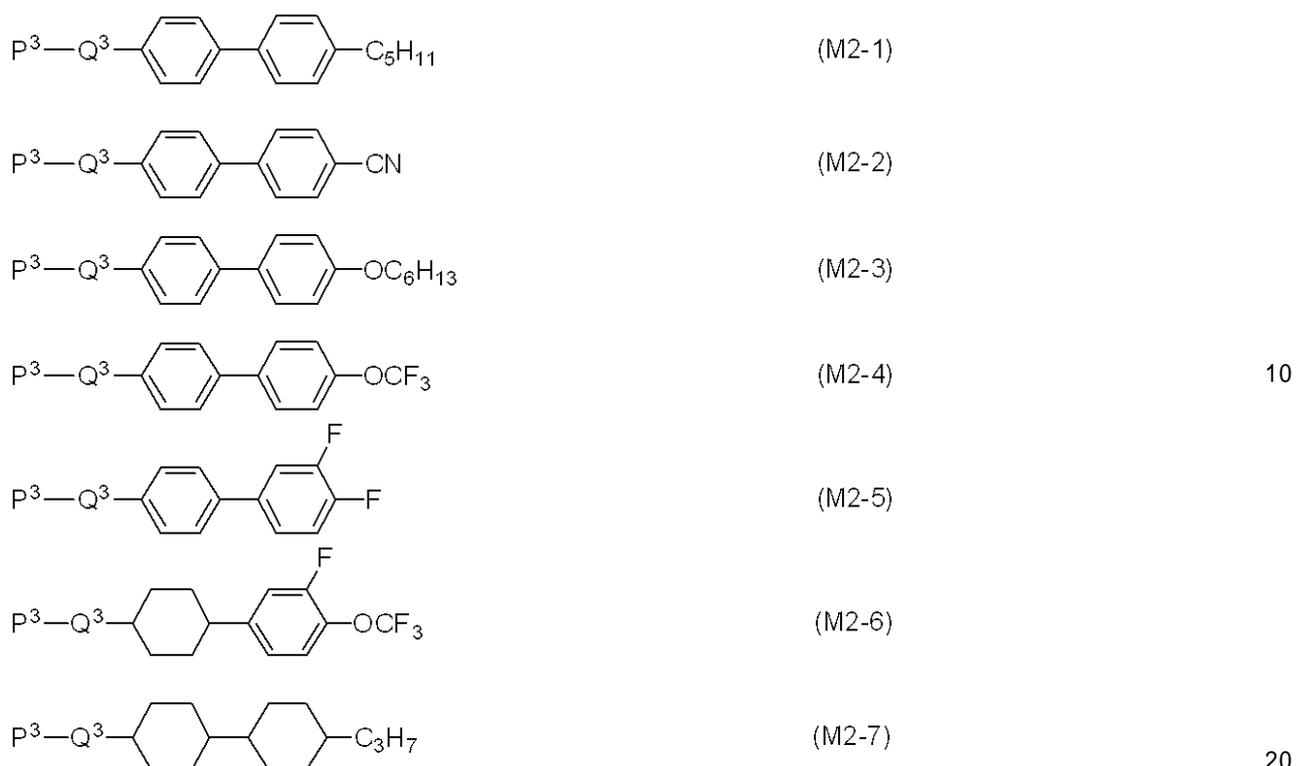
(M1-21)



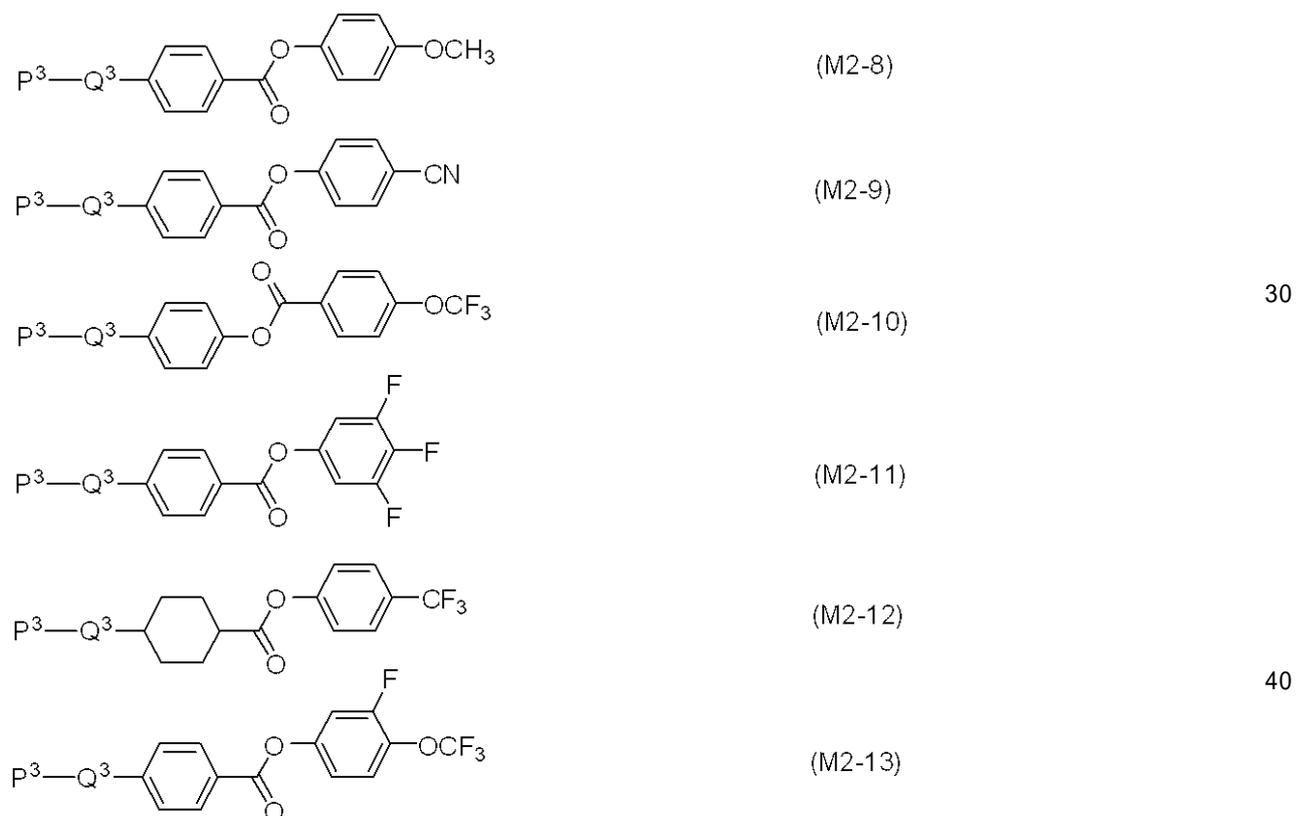
(M1-22)

30

【 0 0 8 9 】



## 【 0 0 9 0 】



## 【 0 0 9 1 】

これらの化合物において、 $Q^3$  および  $Q^4$  は前記の式 (M1) および式 (M2) 中の  $Q^3$  および  $Q^4$  と同義であり、 $P^3$  および  $P^4$  は独立して前記の式 (2-2) ~ 式 (2-4) のいずれか1つで表される基である。

## 【 0 0 9 2 】

以下の説明においては、化合物 (M1) および化合物 (M2) を総称して化合物 (M)

と表記する。本発明の重合性液晶組成物は、化合物(1)の少なくとも1つを含有する。また、本発明の重合性液晶組成物は、化合物(1)の少なくとも1つと化合物(M)の少なくとも1つとを含有してもよい。本発明の重合性液晶組成物における化合物(1)の好ましい含有割合は、化合物(1)と化合物(M)の合計量を基準として5~95重量%である。より好ましい割合は10~90重量%であり、さらに好ましい割合は30~80重量%であり、特に好ましい割合は40~70重量%である。化合物(M)の好ましい含有割合は、化合物(1)と化合物(M)の合計量を基準として5~95重量%である。より好ましい割合は10~90重量%であり、さらに好ましい割合は20~70重量%であり、特に好ましい割合は30~60重量%である。本発明の重合性液晶組成物は、重合性化合物として化合物(1)と化合物(M)とを含むが、その他の重合性化合物をさらに含んでもよい。この重合性液晶組成物は、非重合性化合物、添加物、溶剤などを含んでもよい。非重合性化合物の例は、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)に記載されている化合物である。添加物の例は、非イオン性界面活性剤、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤、熱硬化剤、光増感剤などである。

10

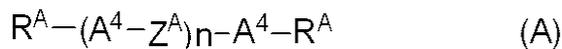
## 【0093】

本発明の重合性液晶組成物は重合性基を持たない非重合性の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)に記載されている。このような重合性液晶組成物は、二色性色素等の添加物をさらに含有してもよい。光学異方性の制御が容易で、良好な塗布性を有する重合性液晶組成物を得、かつ、本発明の重合体の効果を顕著に発現させるために、重合性液晶組成物中の非重合性の液晶性化合物の含有量は、化合物(1)とその他の重合性化合物の合計量100重量%に対し、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。

20

## 【0094】

非重合性の液晶化合物としては、例えば、下記式(A)で表される化合物を上げることが出来る。

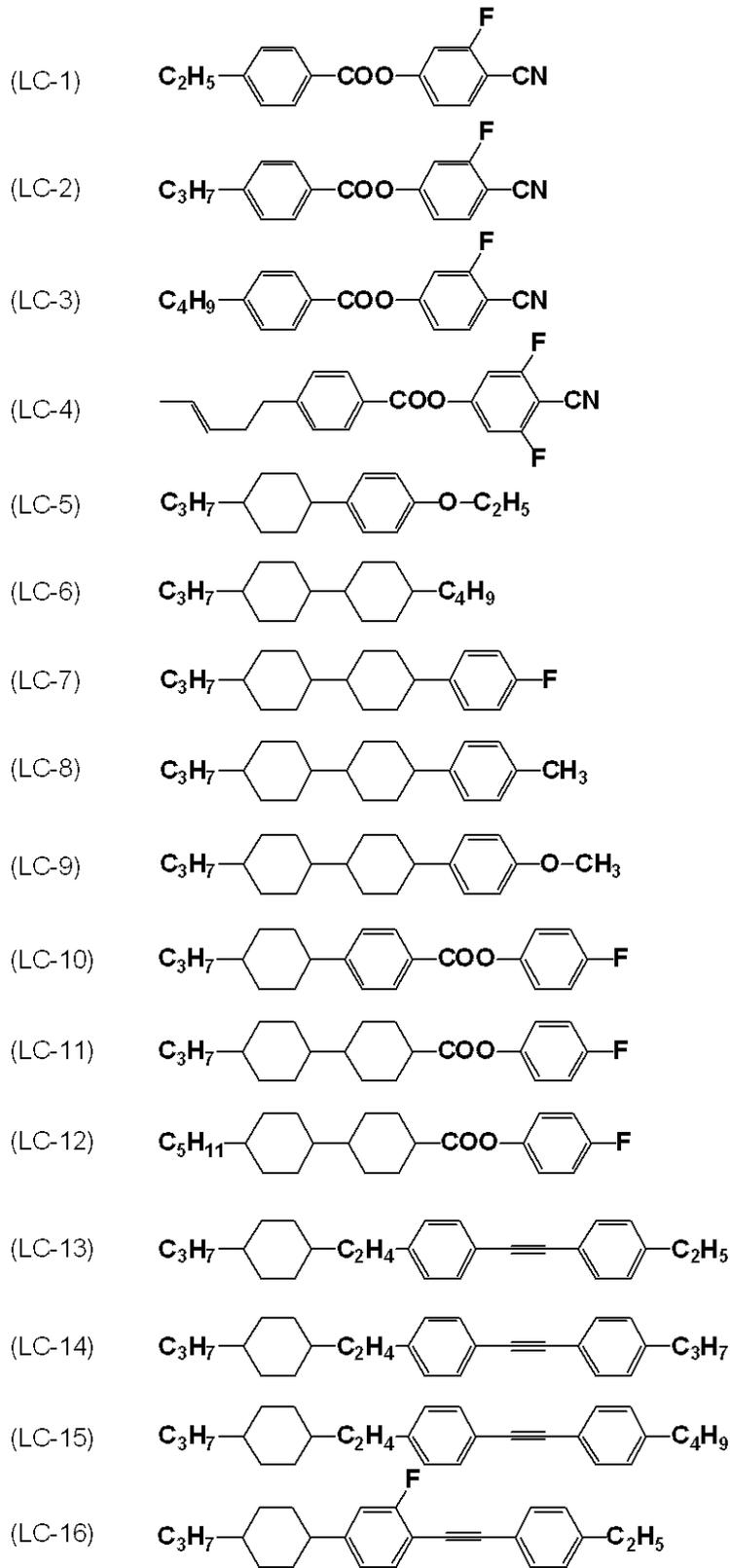


[式(A)中、 $A^4$ および $n$ はそれぞれ前記式(M1)中の $A^4$ および $n$ と同義であり、 $Z^A$ は独立して単結合または炭素数1~10のアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、 $R^A$ は炭素数1~10のアルキル、炭素数2~10のアルケニル、炭素数1~10のアルコキシ、水素、塩素、フッ素、 $-CN$ 、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ である。]

30

以下に、具体例を示す。

## 【0095】



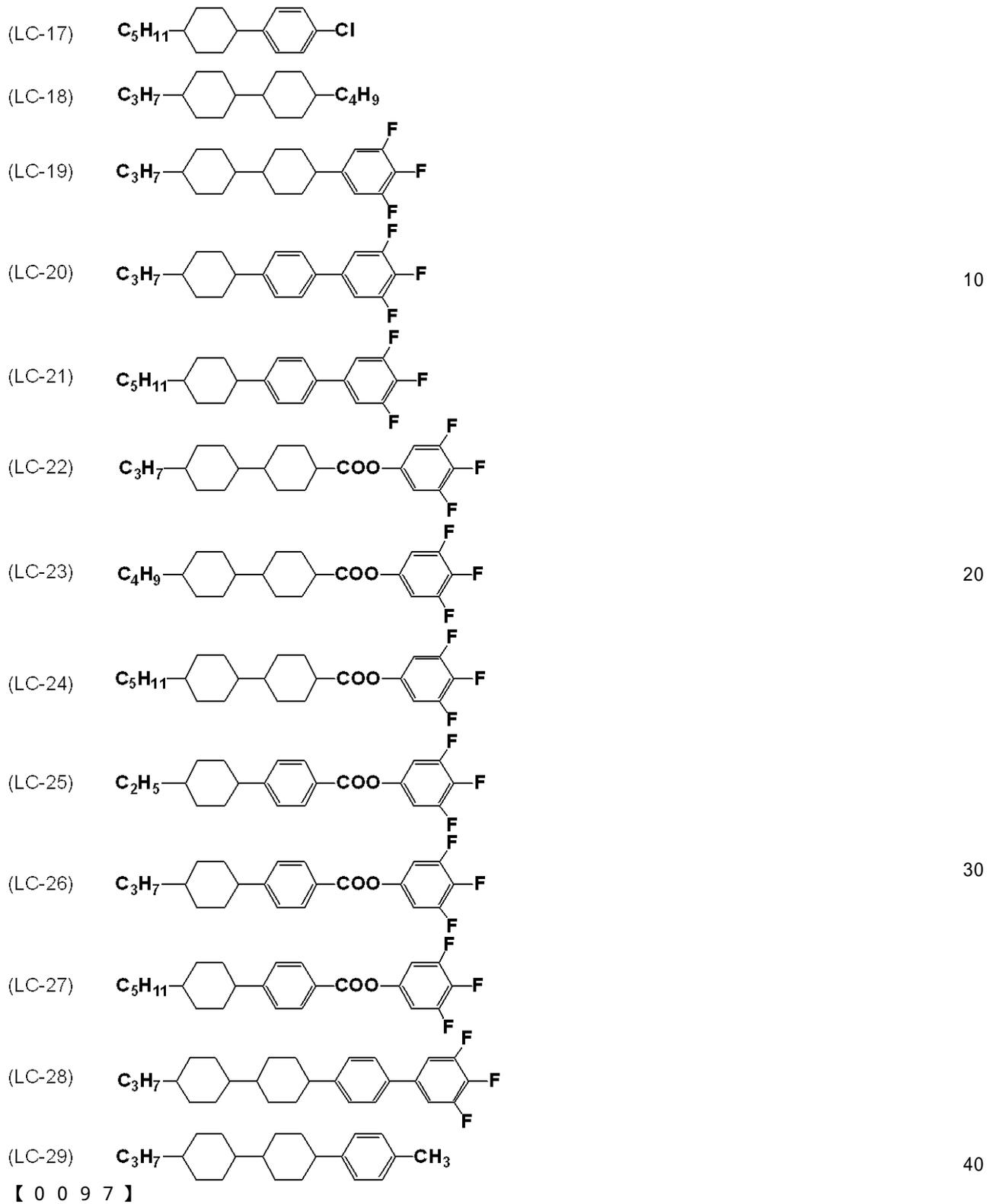
10

20

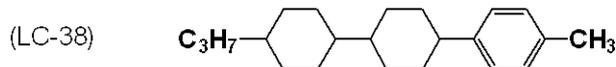
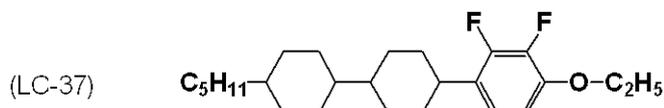
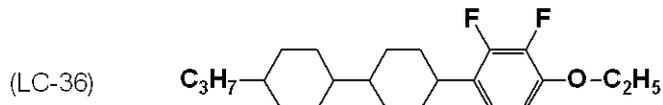
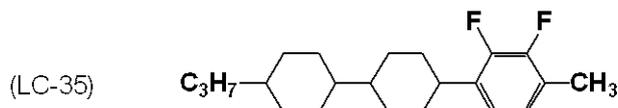
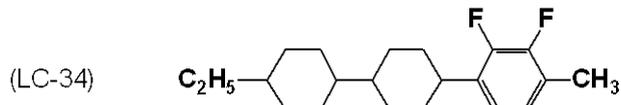
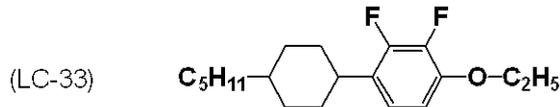
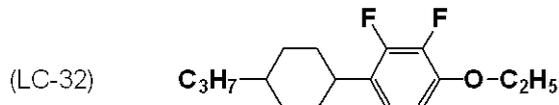
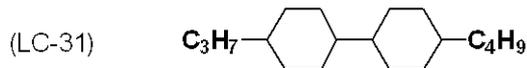
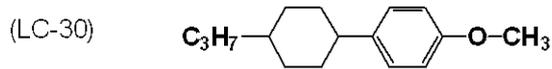
30

40

【 0 0 9 6 】



【 0 0 9 7 】



【 0 0 9 8 】

皮膜形成性、機械的強度などを調整する目的で非液晶性の重合性化合物を添加することができる。好ましい非液晶の重合性化合物の例は、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、ビニルエーテル化合物、アリルエーテル化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物である。

【 0 0 9 9 】

非液晶性の重合性化合物の好ましい例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、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、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、スチレン、o-、m-またはp-クロロメチルスチレン、-メチルスチレン、テトラフルオロエチレン、およびヘキサフルオロプロペンであり、さらに、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、t-アミルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールメチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、およびアリルグリシジルエーテルである。組成物の粘度調整あるいは硬化収縮を小さくする目的で3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、ジ(1-エチル(3-オキセタニル))メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタンなどを添加してもよい。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

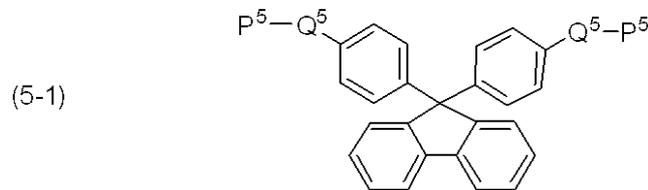
重合体の被膜形成能をより高めるために、多官能アクリレートを組成物に添加することができる。好ましい多官能アクリレートは、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO付加トリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルフォスフェート、ビスフェノールA EO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(大阪有機化学株式会社製、商品名:ピスコート700)、およびポリエチレングリコールジアクリレートである。

10

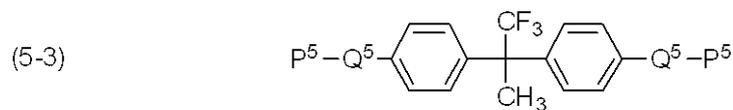
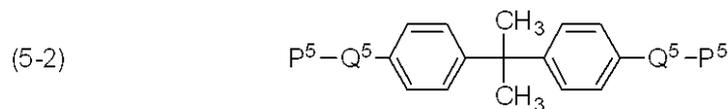
## 【0101】

重合体の被膜形成能をより高めるために、多官能カチオン重合基を有する化合物を組成物に添加することもできる。好ましい化合物の例として下記の化合物(5-1)~(5-9)も挙げることもできる。これらの化合物は本発明の重合性液晶組成物に添加して粘度の調整、配向の調整、または重合体の硬度をより大きくするために用いられることがある。

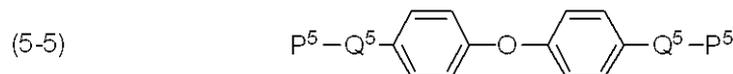
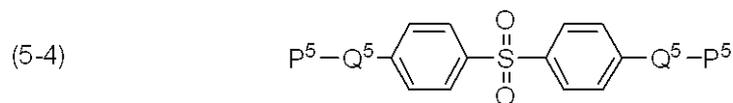
## 【0102】



20

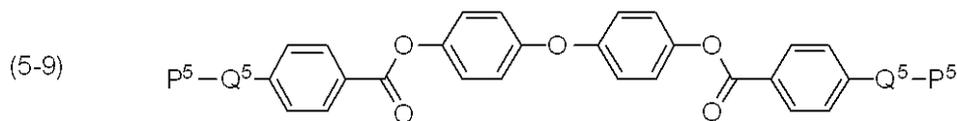
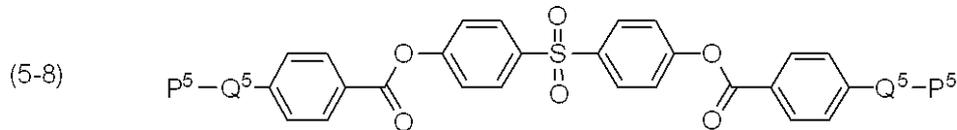
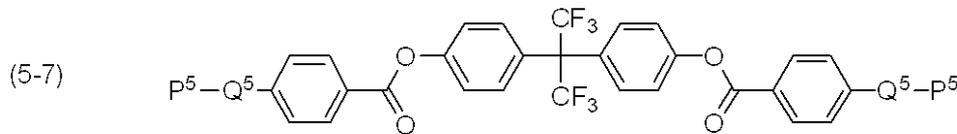
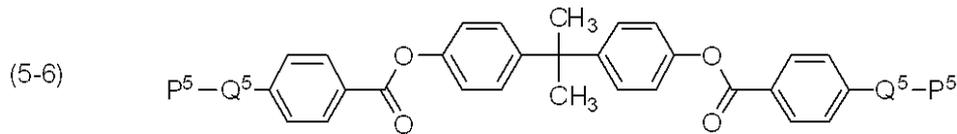


30



## 【0103】

40



10

## 【 0 1 0 4 】

これらの化合物において、 $Q^5$  は独立して炭素数 2 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素がフッ素または塩素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C=C-$  で置き換えられてもよく、 $P^5$  は独立して前記の式 (2-2) ~ 式 (2-4) のいずれか 1 つで表される基である。

20

## 【 0 1 0 5 】

重合性化合物のその他の例としては、重合性基を 1 つ有するエポキシ系化合物、および重合性基を 2 つ以上有するエポキシ系化合物もある。組成物に添加してよいエポキシ系化合物として、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビスフェノール AD 型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂等の 2 価のフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン - フェノール変性型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール - フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール - クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ピフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂等の 3 価以上のフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂、プロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエーテル、脂肪酸系エポキシ樹脂、脂環式系エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。またこれらのエポキシ系化合物は単独で用いてもよく、2 種以上を混合してもよい。

30

40

## 【 0 1 0 6 】

エポキシ系化合物の具体的な例は、炭素数 2 ~ 25 のアルキルモノグリシジルエーテル (例えば、ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアシルグリシジルエーテル)、ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ドデカンジオールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポ

50

リグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p - sec - ブチルフェニルグリシジルエーテル、p - tert - ブチルフェニルグリシジルエーテル、レゾルシングリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、テトラフルオロプロピルグリシジルエーテル、オクタフルオロプロピルグリシジルエーテル、ドデカフルオロペンチルグリシジルエーテル、スチレンオキシド、1, 7 - オクタジエンジエポキシド、リモネンジエポキシド、リモネンモノオキシド、 $\alpha$  - ピネンエポキシド、 $\beta$  - ピネンエポキシド、シクロヘキセンエポキシドシクロオクテンエポキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、ブトキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、3, 4 - エポキシシクロヘキセニルエチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンジオキシド、アリルシクロヘキセンジオキシド、1 - エポキシエチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサン、3, 4 - エポキシ - 4 - メチルシクロヘキシル - 2 - プロピレンオキシド、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エーテル、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、トリス(2, 3 - エポキシプロピル)イソシアヌレート、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシセタン、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル)オキシセタン、ジ(1 - エチル(3 - オキシエタニル))メチルエーテル、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシセタン、3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシセタン、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル)オキシセタンである。さらに、上記のエポキシ系化合物の他に、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、t - アミルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールメチルビニルエーテルなどのビニル系化合物も挙げることができる。

#### 【0107】

非イオン性界面活性剤の好ましい例はフッ素系の非イオン性界面活性剤、シリコン系の非イオン性界面活性剤および炭化水素系の非イオン性界面活性剤である。フッ素系の非イオン性界面活性剤の例は、BYK - 340、フタージェント251、フタージェント221MH、フタージェント250、FTX - 215M、FTX - 218M、FTX - 233M、FTX - 245M、FTX - 290M、FTX - 209F、FTX - 213F、フタージェント222F、FTX - 233F、FTX - 245F、FTX - 208G、FTX - 218G、FTX - 240G、FTX - 206D、フタージェント212D、FTX - 218、FTX - 220D、FTX - 230D、FTX - 240D、FTX - 720C、FTX - 740C、FTX - 207S、FTX - 211S、FTX - 220S、FTX - 230S、KB - L82、KB - L85、KB - L97、KB - L109、KB - L110、KB - F2L、KB - F2M、KB - F2S、KB - F3M、およびKB - FaMである。

#### 【0108】

シリコン系の非イオン性界面活性剤の例は、ポリフロアTF 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、ポリフロアKL - 250、ポリフロアKL - 260、ポリフロアKL - 270、ポリフロアKL - 280、BYK - 300、BYK - 302、BYK - 306、BYK - 307、BYK - 310、BYK - 315、BYK - 320、BYK - 322、BYK - 323、BYK - 325、BYK - 330、BYK - 331、BYK - 333、BYK - 337、BYK - 341、BYK - 344、BYK - 345、BYK - 346、BYK - 347、BYK - 348、BYK - 370、BYK - 375、BYK - 377、BYK - 378、BYK - 3500、BYK - 3510、およびBYK - 3570である。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アNo. 3、ポリフロアNo. 50EHF、ポリフロアNo. 54N、ポリフロアNo. 75、ポリフロアNo. 77、ポリフロア

10

20

30

40

50

No. 85HF、ポリフロ-No. 90、ポリフロ-No. 95、BYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-355、BYK-358N、BYK-361N、BYK-380N、BYK-381、BYK-392、およびBYK-Silclean 3700である。

【0109】

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。BYKはビッケミー・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、FTXおよびKBは(株)ネオスから販売されている商品の名称である。

界面活性剤は、前記以外のタイプの界面活性剤を必要に応じて使用してもよい。具体的には、ポリエーテル系化合物、アクリル酸共重合体系化合物、チタネート系化合物、イミダゾリン、4級アンモニウム塩、アルキルアミンオキシド、ポリアミン誘導体、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物、ポリエチレングリコールおよびそのエステル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸アミン類、アルキル置換芳香族スルホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族または芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物、ラウリルアミドプロピルベタイン、ラウリルアミノ酢酸ベタイン、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等の種々の化合物を用いることができる。これらの界面活性剤は、組成物を支持基板などに塗布するのを容易にするなどの効果を有する。

【0110】

本発明の組成物には光カチオン重合開始剤を添加してよい。光カチオン重合開始剤には、ジアリールヨードニウム塩(以下DASと略す)、トリアリールスルホニウム塩(以下TASと略す)などがあげられる。DASとしては、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムジフェニルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムジフェニルヨードニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートがあげられる。

【0111】

DASには、チオキサントン、フェノチアジン、クロロチオキサントン、キサントン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ルブレンなどの光増感剤を添加することで高感度化することもできる。

【0112】

TASとしては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルス

10

20

30

40

50

ルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム - p - トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウム - p - トルエンスルホネート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフェニルスルホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム - p - トルエンスルホネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート等が挙げられる。

10

## 【0113】

光カチオン重合開始剤の具体的な商品名として、UCCの製品のサイラキュア-UVI-6990、サイラキュア-UVI-6974およびサイラキュア-UVI-6992、旭電化工業（株）の製品のアデカオプトマーSP-150、SP-152、SP-170およびSP-172、ローディア（株）の製品のPHOTOINITIATOR2074、チバ・スペシ

20

## 【0114】

シャルティ・ケミカルズ（株）の製品のイルガキュア-250、GEシリコンズの製品のUV-9380C、サンアプロ（株）の製品のHSシリーズ、CPIシリーズの他、みどり化学（株）のTPSシリーズ、TAZシリーズ、DPIシリーズ、BPIシリーズ、MDSシリーズ、DTSシリーズ、SIシリーズ、PIシリーズ、NDIシリーズ、PAIシリーズ、NAIシリーズ、NIシリーズ、DAMシリーズ、MBZシリーズ、PYRシリーズ、DNBシリーズ、NBシリーズ等を挙げる事ができる。

30

## 【0115】

本発明の組成物は光カチオン重合開始剤と組み合わせ、光ラジカル重合開始剤を添加してハイブリッド硬化することもできる。光ラジカル重合開始剤の例は、チバ・スペシャルティ・ケミカル（株）の製品のうちから、ダロキュア-1173（2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン）、イルガキュア-184（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-651（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-500、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-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、ダロキュア-4265、イルガキュア-784である。

40

光ラジカル重合開始剤のその他の例は、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 - ブトキシチリル） - 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 / メルカプトベンゾ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。

本発明では、熱重合開始剤を添加してもよい。具体的な商品名の例は、三新化学工業（株）の製品のサンエイド（主剤）SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-160、SI-180、およびサンエイド（助剤）SIである。これらは光ラジカル開始剤および光カチオン重合開始剤と共に使用しても

50

よく、あるいは光ラジカル開始剤と共に使用してもよい。

【0116】

本発明の重合性液晶組成物は、熱硬化剤を含有しても良い。熱硬化剤としてはアミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、などを有する酸性あるいは塩基性の化合物、フェノール部位を有する化合物または酸無水物部位を有する化合物などである。より好ましくは、アミノ基を有する塩基性の化合物、フェノールを有する化合物および酸無水物を有する化合物である。これらは、光カチオン重合開始剤または光ラジカル開始剤と共に使用してもよい。

【0117】

アミノ基を有する熱硬化剤の例は、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、  
テトラエチレンペンタミン、*m*-キシレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、  
2-メチルペンタメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、イソフォロンジ  
アミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)  
メタン、ノルボルネンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、ラロミン、ジアミノ  
ジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ポリオキ  
シプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリシクロヘキシルポリアミ  
ン混合物、*N*-アミノエチルピペラジンである。

10

【0118】

フェノール基を有する熱硬化剤の例は、フェノールノボラック、キシリレンノボラック  
、ビスフェノールAノボラック、トリフェニルメタンノボラック、ピフェニルノボラック  
、ジシクロペンタジエンフェノールノボラック、テルペンフェノールノボラックである。

20

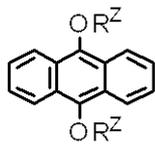
【0119】

酸無水物を有する熱硬化剤の例は、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、  
メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジ  
ック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸  
、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸  
、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコール  
ビスアンヒドロトリメリテート、グリセリンビス(アンヒドロトリメリテート)モノアセ  
テート、ドデセニル無水コハク酸、脂肪族二塩基酸ポリ無水物、クロレンド酸無水物であ  
る。

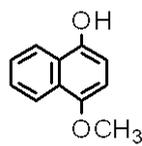
30

【0120】

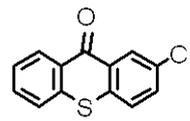
本発明の重合性液晶組成物は、光増感剤を含有してもよい。光増感剤の例はチオキサント  
ン誘導体、アントラキノン誘導体およびナフトキノン誘導体であり、好ましい例は次に  
示す化合物(Z-1)~化合物(Z-6)である。特に好ましい光増感剤は化合物(Z-  
1)および化合物(Z-2)である。光増感剤は1種類で用いても、2種類以上を混合し  
て用いてもよい。



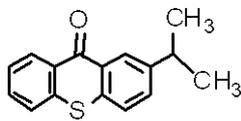
(Z-1)



(Z-2)



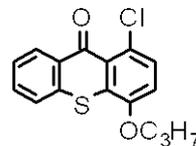
(Z-3)



(Z-4)



(Z-5)



(Z-6)

ここに、 $R^Z$  は独立して炭素数 1 ~ 10 の直鎖状のアルキルである。

【 0 1 2 1 】

化合物 ( Z - 1 ) において  $R^Z$  が n - ブチルである化合物は、川崎化成工業 ( 株 ) の ANTHRACURE UVS-1331 として入手できる。化合物 ( Z - 2 ) は川崎化成工業 ( 株 ) の ANTHRACURE ET-2111 として入手できる。化合物 ( Z - 3 ) は Lambson の Speedcure CTX として入手できる。化合物 ( Z - 4 ) は シェル化学 ( 株 ) の Quantacure ITX として入手できる。化合物 ( Z - 5 ) は 日本化薬 ( 株 ) の KAYACURE DETX-S として入手できる。化合物 ( Z - 6 ) は Lambson の Speedcure CPTX として入手できる。

【 0 1 2 2 】

DAS と光増感剤を組み合わせるにより、光に対する感度が向上する。DAS と光増感剤の好ましい混合比は、DAS 100 重量部に対して光増感剤 10 ~ 200 重量部である。さらに好ましい混合比は DAS 100 重量部に対して光増感剤 20 ~ 100 重量部である。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、チヌピン PS、チヌピン P、チヌピン 99 - 2、チヌピン 109、チヌピン 213、チヌピン 234、チヌピン 326、チヌピン 328、チヌピン 329、チヌピン 384 - 2、チヌピン 571、チヌピン 900、チヌピン 928、チヌピン 1130、チヌピン 400、チヌピン 405、チヌピン 460、チヌピン 479、チヌピン 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 14413、およびアデカスタブ LA - 51 である。「チヌピン」はチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社の商品名であり、「アデカスタブ」は旭電化 ( 株 ) の商品名である。

【 0 1 2 3 】

光安定剤の例は、チヌピン 111FDL、チヌピン 123、チヌピン 144、チヌピン 152、チヌピン 292、チヌピン 622、チヌピン 770、チヌピン 765、チヌピン 780、チヌピン 905、チヌピン 5100、チヌピン 5050、5060、チヌピン 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」はチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社の商品名である。

【 0 1 2 4 】

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

10

20

30

40

50

BHT、スミライザーBBM-S、およびスミライザーGA-80、並びにチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(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。

【0125】

本発明の組成物は、光による塩基増殖反応を利用して硬化させることもできる(K.Arimitsu, M.Miyamoto, K.Ichimura, Angew. Chem. Int. Ed, 2000, 39, 3425)。

【0126】

本発明の重合性液晶組成物は、前記のように溶剤を含有してもよい。通常は、上記で説明した各成分を溶剤に溶解させて重合性液晶組成物を調製する。塗布を容易にするために、この重合性液晶組成物をさらに溶剤で希釈して、重合性液晶組成物の粘度を調整してもよい。溶剤は単独でも使用できるし、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および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。

【0127】

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、 $\epsilon$ -ブチロラクトンおよび $\epsilon$ -バレロラクトンである。

【0128】

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。

【0129】

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-ヘキサンジオール、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。

【0130】

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。

【0131】

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

10

20

30

40

50

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

## 【0132】

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

## 【0133】

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、シクロペントノン、およびメチルプロピルケトンである。

## 【0134】

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、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。このような溶剤の中でも、安全性の高い有機溶剤への溶解度が高いことは非常に重要である。この溶剤の例は、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、2 - ヘプタノン、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、およびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートである。

30

## 【0135】

重合性液晶化合物の溶解度の観点からは、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が好ましい。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の例は、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、およびグリコールモノアルキルエーテル系溶剤である。また、これら溶剤の中でも、安全性の高い有機溶剤への溶解度が高いことは非常に重要である。安全性の高い有機溶剤の例は、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、2 - ヘプタノン、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、およびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートである。

40

## 【0136】

本発明の重合性液晶組成物における溶剤の割合は0 ~ 95重量%であるが、重合性液晶

50

化合物の相溶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、さらに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を考慮すると、40～95重量%であることが好ましい。より好ましい割合は45～90%であり、さらに好ましい割合は50～85%である。

**【0137】**

本発明の重合性液晶組成物において、液晶分子の配向を決定する因子は、1)組成物に含有される化合物の種類、2)支持基板の種類、3)配向処理の方法、などである。好ましい配向処理の方法は酸化ケイ素を斜方蒸着させる、スリット状にエッチング加工する、などの方法である。特に好ましい配向処理の方法はレーヨン布などで一方向にこする(ラビング)である。ラビング処理においては、支持基板を直接的にラビングしてもよい。支持基板をポリイミド、ポリビニルアルコールなどの薄膜でコーティングし、この薄膜をラビングしてもよい。ラビング処理をしなくても、良好な配向を与える特殊な薄膜も知られている。あるいは側鎖型の液晶ポリマーを支持基板にコーティングしてもよい。

10

**【0138】**

液晶分子における配向の分類は、ホモジニアス(homogeneous; 平行)、ホメオトロピック(homeotropic; 垂直)、ハイブリッド(hybrid)などである。ホモジニアスは、配向ベクトルが基板に平行で、かつ一方向にある状態をいう。ホメオトロピックは、配向ベクトルが基板に垂直である状態をいう。ハイブリッドは、配向ベクトルが基板から離れるにつれて、平行から垂直に立ちあがっている状態をいう。これらの配向は、ネマチック相などを有する組成物で観察される。

20

**【0139】**

液晶分子の配向状態を固定化することで、さまざまな光学特性を有するフィルムが得られる。このフィルムは厚さ方向にz軸、フィルム面上で直交方向にx軸とy軸をとり、x軸方向、y軸方向、z軸方向の屈折率をそれぞれ $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ とした3次元の屈折率を表す屈折率楕円体として光学異方性を表現できる。ホモジニアス配向を有する重合体は、光軸の方向が $n_x$ 方向にあり、光軸方向の屈折率はその直交する方向の屈折率より大きいため、3次元屈折率の関係を $n_x > n_y = n_z$ と表すことができるAプレートに分類される。ホメオトロピック配向を有する重合体は、光軸の方向が $n_z$ 方向にあり、光軸方向の屈折率はその直交する方向の屈折率より大きいため、3次元屈折率の関係を $n_x = n_y < n_z$ と表すことができるCプレートに分類される。ハイブリッド配向を有する重合体は、Oプレートの光学特性を有する。例えば、TN(Twisted Nematic)モードの素子における視野角補償板に応用できる。

30

**【0140】**

本発明の重合性液晶組成物は光学活性化合物を含有してもよい。光学活性化合物を適量添加して得られた組成物を、配向処理した基板の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)を示す位相差板が得られる。化合物(1)の重合によって、このらせん構造が固定される。得られた光学異方性を有する成形体の特性は、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。

40

**【0141】**

上記のような光学異方性を有する成形体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 $\lambda = n \cdot \text{Pitch}$ ( $\lambda$ は選択反射中心波長、 $n$ は光学異方性を有する成形体の平均屈折率、Pitchはらせんピッチ)で表されるため、 $n$ またはPitchによりおおよそその帯域( )を適宜調整することができる。らせんのピッチが光の波長の $1/n$ であれば、その波長を有する光のうち、らせんの向きに応じて左右いずれかの円偏光をブラッグの法則に従い選択的に反射することができる。これは、例えば、円偏光分離機能素子として使用できる。らせんの向きは光学活性化合物の立体配置に依存する。光学性化合物の立体配置を適時選択することで所望のらせん方向を誘起できる。例えば特開平6-281814公報に開示された方

50

法に従えば、らせんピッチが光学異方性を有する成形体の厚さ方向に連続的に変化する成形体を得られ、ピッチに応じた波長領域の光を反射することができる。そして、色純度を良くするには を小さくすればよいし、広帯域の反射を所望する際には を大きくすればよい。さらにこの選択反射はセル厚の影響も大きく受ける。色純度を保つためには、セル厚が小さくなりすぎないようにしなければならない。配向の均一性を保つためには、セル厚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、適度なセル厚の調整が必要であり、 $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0142】

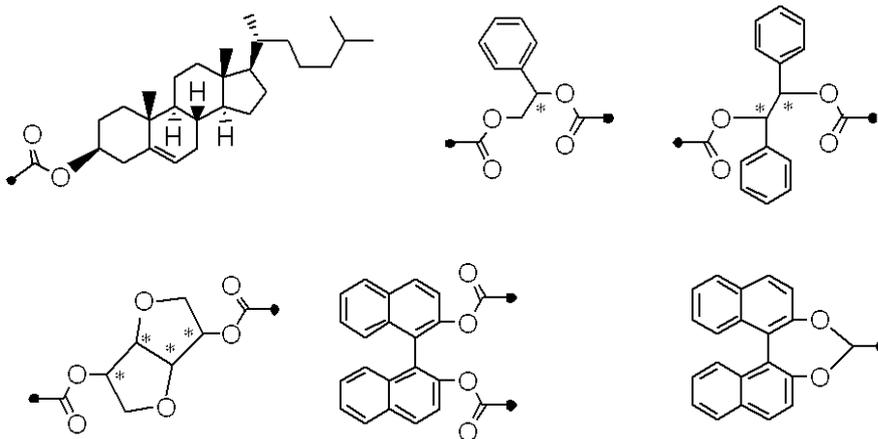
らせんピッチを可視光よりさらに短くすることで、W. H. de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*, Gordon and Breach, New York (1980) に記載のネガティブ型Cプレート(C-plate)を調製できる。らせんピッチを短くするためには、ねじり力(HTP:ヘリカル・ツイスティング・パワー)の大きな光学活性化合物を用い、さらにその添加量を増やすことで達成できる。具体的には を $350 \text{ nm}$ 以下、好ましくは $200 \text{ nm}$ 以下とすることで、ネガティブ型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。

10

【0143】

上記光学活性化合物は、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。光学活性を発現する骨格として不斉炭素を1つもしくは複数有するアルキレン、アルケニレンまたは、以下の部分構造を有するものなどがある。

20



30

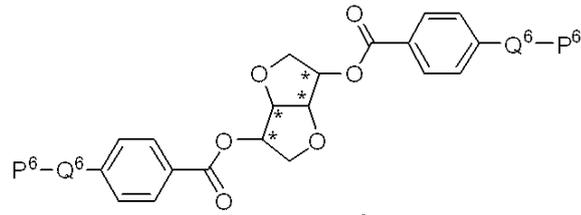
さらに上記光学活性化合物の中でも、ねじり力(HTP:ヘリカル・ツイスティング・パワー)が大きいものは、らせんピッチを短くする上では好適である。ねじり力の大きな化合物の代表例が、GB2298202号公報、DE10221751号公報で開示されている。

40

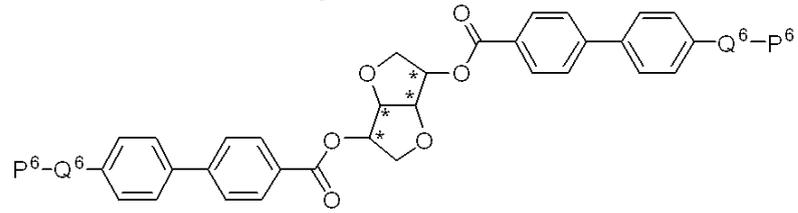
【0144】

下記に光学活性を有する重合性化合物のより好ましい例を挙げる。しかし、これに限定されるものではない。

(6-1)

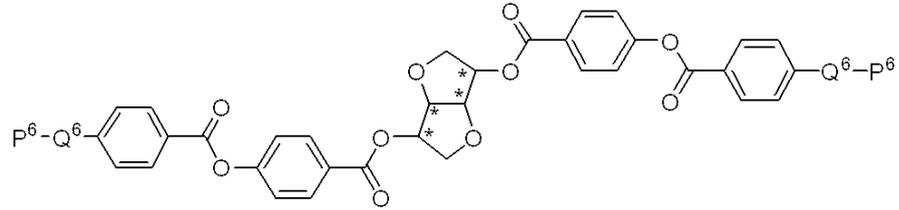


(6-2)

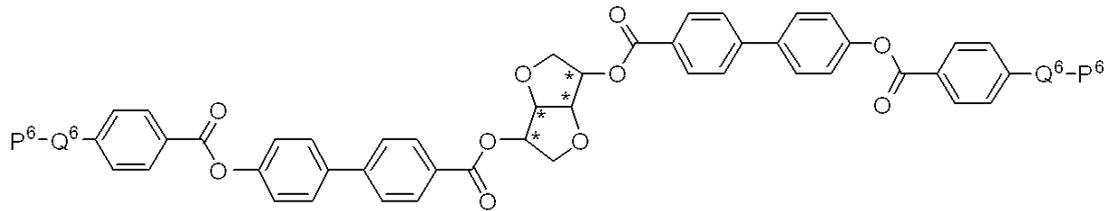


10

(6-3)

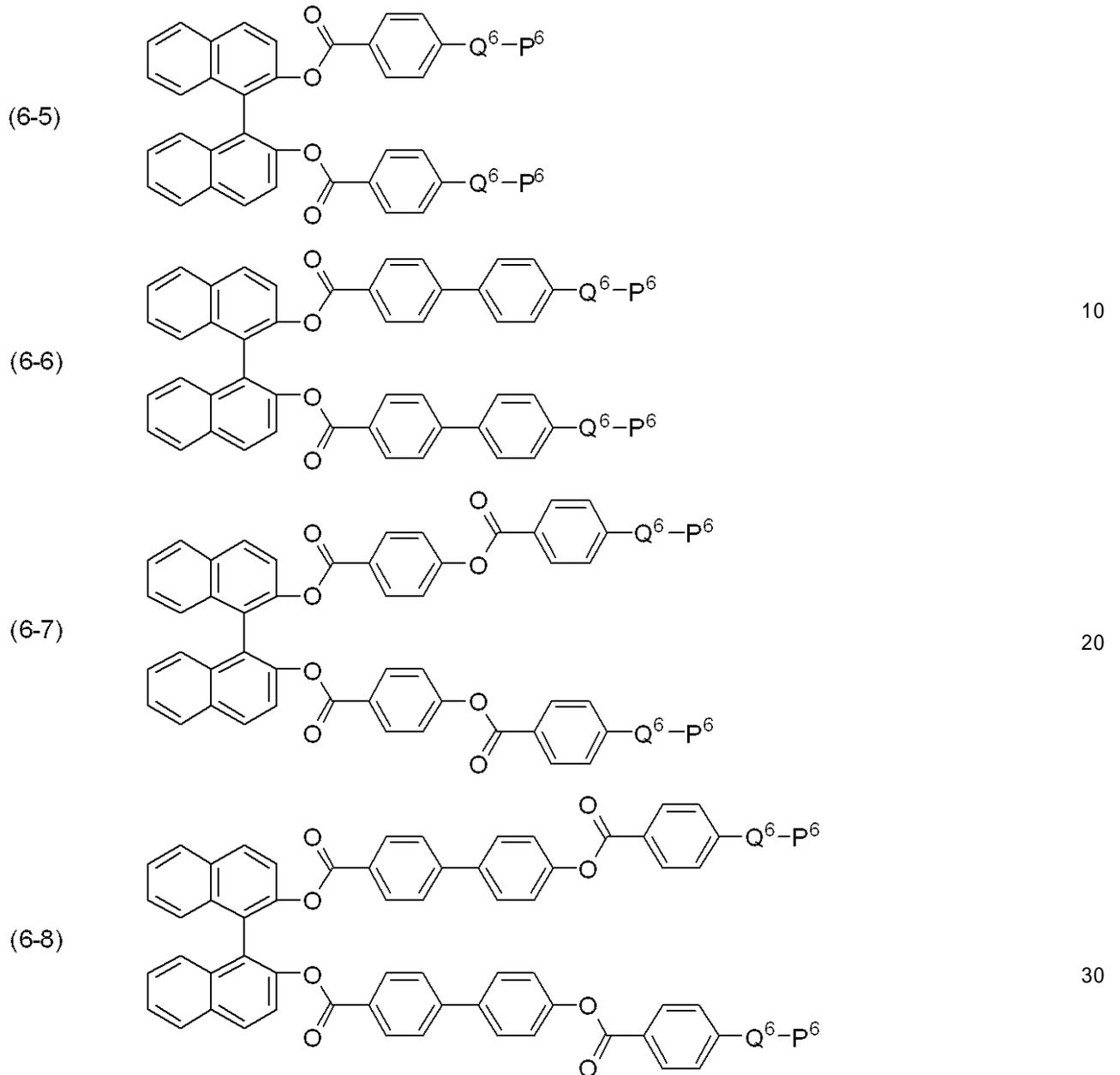


(6-4)



20

【 0 1 4 5 】



## 【 0 1 4 6 】

これらの化合物において、 $Q^6$  は独立して炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C=C-$  で置き換えられてもよく、 $P^6$  は独立して前記の式 (2-2) ~ 式 (2-4) のいずれか 1 つで表される基である。

## 【 0 1 4 7 】

次に、本発明の組成物の重合条件について説明する。本発明の重合性液晶組成物を重合させることによって重合体得られる。優れた配向の重合体を得るときは、熱重合よりも光重合触媒を用いた重合が好ましい。組成物が液晶である条件下で、重合を行わせるのが容易だからである。

## 【 0 1 4 8 】

光重合に用いられる好ましい光の種類は、紫外線、可視光線、赤外線などである。電子線、X線などの電磁波を用いてもよい。通常は、紫外線または可視光線が好ましい。好ましい波長の範囲は 150 ~ 500 nm である。さらに好ましい範囲は 250 ~ 450 nm であり、最も好ましい範囲は 300 ~ 400 nm である。光源は、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

10

20

30

40

50

、水銀キセノンランプ)などである。好ましい光源は超高圧水銀ランプである。光源からの光はそのまま組成物に照射してもよい。フィルターによって選択した特定の波長(または特定の波長領域)を組成物に照射してもよい。好ましい照射エネルギー密度は、 $2 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ である。さらに好ましい範囲は $10 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$ である。特に好ましい範囲は $100 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ である。好ましい照度は $0.1 \sim 5000 \text{ mW/cm}^2$ である。さらに好ましい照度は $1 \sim 2000 \text{ mW/cm}^2$ である。組成物が液晶相を有するように、光を照射するときの温度を設定する。好ましい照射温度は $100$ 以下である。 $100$ 以上の温度では熱による重合が起こりうるので、良好な配向が得られないときがある。

#### 【0149】

次に、本発明の重合体について説明する。

化合物(1)を重合させることにより重合体を得られる。化合物(1)の1つのみを重合させると、単重合体を得られる。この重合体は1つの構成単位からなる。少なくとも2つの化合物(1)を含有する組成物を重合させると、共重合体を得られる。この共重合体は少なくとも2つの構成単位を有する。本発明の目的とする光学異方性を有するフィルムの製造には、配向した液晶状態での重合が望ましいので、光カチオン重合法がとくに好ましい重合法である。化合物(1)を重合させることにより得られる重合体は、無色透明である、光弾性(photoelasticity)が小さい、支持基板から剥離しにくい、十分な硬度を有する、耐熱性が大きい、耐候性が大きい、などの特性において、複数の特性を充足する。

#### 【0150】

この重合体の用途は次のとおりである。この重合体は、光学異方性を有する成形体として使用できる。この重合体の用途の例は、位相差板(1/2波長板、1/4波長板など)、反射防止膜、選択反射膜、視野角補償膜などの光学フィルムである。ホモジニアス、ハイブリット、ホメオトロピック、ツイストなどの配向を有する重合体は、位相差板、偏光素子、液晶配向膜、反射防止膜、選択反射膜、視野角補償膜、などに利用できる。このような重合体は、液晶表示素子の位相差板や視野角補償膜などに、光学補償を目的として用いられる。産業上の重要な用途の例は、VAモード、IPSモード、TNモード、MVAモードなどの液晶表示素子における視野角補償である。

#### 【0151】

この重合体の応用用途には以下のようなものがある。

この重合体は、高熱伝導性エポキシ樹脂、接着剤、強度、弾性率、のび率などの機械的性質の異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、非線形光学材料および情報記憶材料などにも利用できる。これらの用途では熱可塑性樹脂が利用できる。この熱可塑性樹脂は分岐の進んでいない線状の高分子であり、単官能性化合物を主体とする本発明の液晶組成物を重合することにより得られる。これらの重量平均分子量は $500 \sim 1,000,000$ であり、好ましくは $1,000 \sim 500,000$ 、より好ましくは $5,000 \sim 100,000$ である。

#### 【0152】

重合体の用途の一例である位相差板は偏光の状態を変換する機能を有する。1/2波長機能板は、直線偏光の振動方向を90度回転させる機能を有する。 $d = \lambda / 2 \times n$ の式を満たすように組成物を支持基板上に塗布する。ここで、 $d$ は組成物の厚さ、 $\lambda$ は波長、 $n$ は光学異方性である。この組成物の配向させたあと、光重合させることによって1/2波長機能板が得られる。一方、1/4波長機能板は、直線偏光を円偏光に、または円偏光を直線偏光に変換する機能を有する。この場合には、 $d = \lambda / 4 \times n$ の条件を満たすように組成物の塗膜を調製すればよい。重合体の厚さ( $d$ )は次のように調整される。組成物を溶剤で希釈したあと、支持基板上に塗布する方法では、組成物の濃度、塗布する方法、塗布する条件などを適切に選択することによって、目的とする厚さの塗膜を得ることができる。液晶セルを利用する方法も好ましい。液晶セルはポリイミドなどの配向膜を有しているので都合がよい。この液晶セルに組成物を注入する場合には、液晶セルの間隔に

10

20

30

40

50

よって塗膜の厚さを調整することができる。

【0153】

光重合と熱重合とを組み合わせることで、パターン化された位相差板を提供することも出来る。重合性液晶組成物を支持基板上に塗布し、配向させたのち、フォトマスクを介して光を照射することで、照射部分のみを光重合させる。次いで、この重合体を加熱することにより、未硬化部分は配向性の乱れや等方相への転移による光学異方性の低下や欠如を引き起こす。未硬化部分は熱重合させることでパターン化された位相差板を調製することができる。

【0154】

重合体の形状は、フィルム、板、粒、粉末などである。重合体は成形されてもよい。フィルムの重合体を得るには、支持基板が一般的に用いられる。支持基板の上に組成物を塗布し、液晶相を有している塗膜 (paint film) を重合させるとフィルムが得られる。好ましい重合体の厚さは、重合体の光学異方性の値および用途に依存する。重合体の好ましい厚さは  $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲である。さらに好ましい厚さは  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲である。特に好ましい厚さは  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲である。これらの重合体のヘイズ値 (haze value; 曇り度) は、概して  $1.5\%$  以下である。これらの重合体の透過率は、可視光領域において一般的に  $80\%$  以上である。このような重合体は液晶表示素子に用いる光学異方性の薄膜として適している。

【0155】

支持基板の例は、トリアセチルセルロース (TAC と表記することがある)、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリエステル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートである。商品名の例は、JSR (株) の「アートン」、日本ゼオン (株) の「ゼオネックス」および「ゼオノア」、三井化学 (株) の「アペル」である。支持基板は一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルムなどである。好ましい支持基板はトリアセチルセルロースフィルムである。このフィルムを前処理することなくそのまま用いてもよい。このフィルムは、必要に応じて、ケン化処理、コロナ放電処理、UV - オゾン処理、プラズマ処理などの表面処理を行ってもよい。その他の例は、アルミニウム、鉄、銅などの金属製の支持基板、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製の支持基板などである。

【0156】

支持基板上の塗膜は、組成物をそのまま塗布することによって調製される。塗膜は、組成物を適切な溶剤に溶かして塗布したあと、溶剤を除去することによっても調製される。塗布の方法は、スピンコート、ロールコート、カーテンコート、フローコート、プリント、マイクログラビアコート、グラビアコート、ワイヤーバーコート、デップコート、スプレーコート、メニスカスコート、流延成膜法などである。

【実施例】

【0157】

実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されない。化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量スペクトルなどで確認した。相転移温度の単位は  $^{\circ}\text{C}$  であり、C は結晶を、I は等方性液体相を示す。括弧内はモノトロピックの液晶相を示す。なお、実施例においては、容量の単位であるリットルを記号 L で表記した。以下に、物性値の測定方法を示す。

【0158】

< 化合物の構造確認 >

$500 \text{ MHz}$  のプロトン NMR (ブルカー : DRX-500) の測定により合成した化合物の構造を確認した。記載した数値は ppm を表し、s はシングレット、d はダブルット、t はトリプレット、m はマルチプレットを表す。

【0159】

< 相転移温度 >

偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレートに試料を置き、 $3 \text{ } ^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の速度で昇

10

20

30

40

50

温した。液晶相が別の液晶相に転移する温度を測定した。Cは結晶、Nはネマチック相、Iは等方性液体を意味する。透明点(NI点)は、ネマチック相の上限温度またはネマチック相から等方性液体への転移温度である。「C 50 N 63 I」は、50 で結晶からネマチック相に転移し、63 でネマチック相から等方性液体へ転移したことを示す。

#### 【0160】

<液晶分子の配向>

重合体フィルム(液晶配向フィルム)は、ラビング処理したポリイミド配向膜付きガラス基板上に調製した。重合体の配向は、透過光強度の角度依存性に基づいて、次に示す方法により目視で決定した。

10

(1) 目視による観察方法

クロスニコルに配置した2枚の偏光板の間に重合体フィルムを挟持して、フィルム面に垂直方向(傾き角は0度)から光を照射した。照射の傾き角を0度から例えば50度に増大させながら透過光の変化を観察した。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。垂直方向からの透過光が最大であるとき、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ガラス基板と平行であるからであり、この重合体フィルムはA-プレートとして機能する。一方、垂直方向からの透過光が最小であり、傾き角を増大させるにつれて透過光が増大するとき、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ガラス基板に垂直であるからであり、この重合体フィルムはC-プレートとして機能する。

20

(2) 偏光解析装置による測定

シンテック(株)製のOPTIPRO偏光解析装置を用いた。重合体フィルムに波長が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( $n \times d$ )を測定した。

#### 【0161】

<光カチオン重合>

光カチオン重合による重合熱は光化学反応熱量計PDC121(Seiko Instruments Inc.)を用いて、アルミパン上のサンプルに紫外線を照射し、乾燥空気流下、25 で測定した。

30

#### 【実施例1】

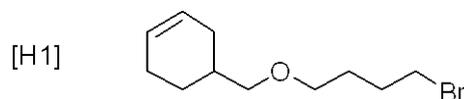
#### 【0162】

<化合物(1-1-20)の合成>

(第1段階)

窒素雰囲気下、トルエン(30ml)、水(30ml)の混合物に水酸化ナトリウム(11.1g)を加え室温で攪拌する。シクロヘキセンメタノール(6.2g)、1,4-ジプロモブタン(18.0g)、およびテトラブチルアンモニウムプロミド(1.8g)を添加し3時間加熱還流下攪拌した。有機層を分離し、得られた有機層を飽和重曹水および10%食塩水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:トルエン)によって精製し、無色の液体[H1](5.9g)を得た。

40



#### 【0163】

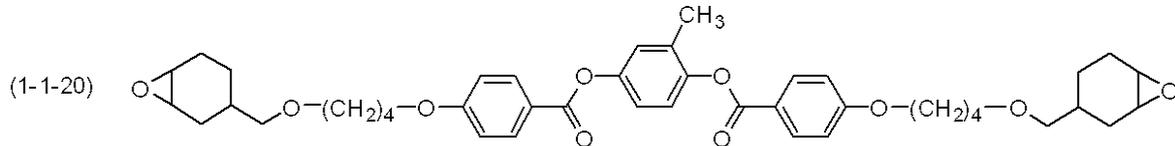
化合物[H1]のNMR分析値を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>; ppm): 5.67 (s, 2H), 3.47 - 3.42 (m, 4H), 3.33 - 3.25 (m, 2H), 2.15 - 2.02 (m, 3H), 2.00 - 1.68 (m, 7H), 1.32 - 1.22 (m, 1H).

50



窒素雰囲気下、化合物 [ H 3 ] ( 2 . 3 g )、ジクロロメタン ( 2 5 m l ) の混合物に冷却させながら m - クロロ過安息香酸 ( 1 . 9 g ) を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を 1 0 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3 % 水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液 : トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比 : トルエン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) )、および再結晶 ( トルエン - メタノール混合物 ( 容量比 : トルエン / メタノール = 1 / 1 0 ) ) によって精製して、無色結晶の化合物 ( 1 - 1 - 2 0 ) ( 0 . 9 g ) を得た。



10

## 【 0 1 6 9 】

化合物 ( 1 - 1 - 2 0 ) の相転移温度および N M R 分析値を示す。

C 6 2 N 8 5 I .

<sup>1</sup> H - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ; p p m ) : 8 . 1 8 ( d , 2 H ) , 8 . 1 4 ( d , 2 H ) , 7 . 1 8 ( d , 1 H ) , 7 . 1 3 ( d , 1 H ) , 7 . 1 0 - 7 . 0 6 ( m , 1 H ) , 6 . 9 9 ( d , 2 H ) , 6 . 9 7 ( d , 2 H ) , 3 . 4 7 ( t , 4 H ) , 3 . 2 8 - 3 . 1 3 ( m , 8 H ) , 2 . 2 5 ( s , 3 H ) , 2 . 2 0 - 1 . 9 7 ( m , 4 H ) , 1 . 9 4 - 1 . 7 0 ( m , 1 0 H ) , 1 . 6 2 - 1 . 4 0 ( m , 1 0 H ) , 1 . 2 0 - 1 . 1 0 ( m , 1 H ) , 1 . 0 6 - 0 . 9 6 ( m , 1 H ) .

20

## 【 実施例 2 】

## 【 0 1 7 0 】

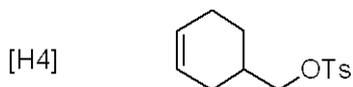
< 化合物 ( 1 - 3 - 2 1 ) の合成 >

( 第 1 段階 )

シクロヘキセンメタノール ( 2 0 . 0 g )、ピリジン ( 2 0 m l )、トルエン ( 6 0 m l ) の混合物に室温で p - トルエンスルホン酸クロリド ( 3 7 . 4 g ) を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水 ( 4 0 m l ) を加えて 4 0 ° C で 3 時間加熱攪拌した。有機層を分離し、得られた有機層を 1 N 塩酸、飽和重曹水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去し、無色の液体 [ H 4 ] ( 4 5 . 2 g ) を得た。

30

## 【 0 1 7 1 】

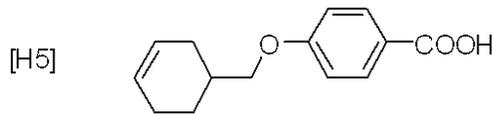


## 【 0 1 7 2 】

( 第 2 段階 )

窒素雰囲気下、化合物 [ H 4 ] ( 3 0 . 0 g )、4 - ヒドロキシ安息香酸メチルエステル ( 1 8 . 9 g )、水酸化カリウム ( 7 . 0 g )、メタノール ( 3 0 0 m l ) の混合物を 2 0 時間加熱還流下攪拌した。析出した塩を減圧ろ過により除去し、ろ液を減圧下、溶剤を留去した。トルエン ( 1 0 0 m l )、水 ( 1 0 0 m l ) を加え有機層を分離した。得られた有機層を飽和重曹水および水を順次用いて洗浄し、溶剤を減圧留去した。次いで残渣にメタノール ( 6 0 m l )、水 ( 6 0 m l ) および水酸化カリウム ( 7 . 6 g ) を加え 3 時間加熱還流下攪拌した。溶剤を減圧留去し、残渣を 3 N 塩酸水 ( 3 0 0 m l ) へ入れ析出した化合物 [ H 5 ] を減圧ろ過によりろ別し、再結晶 ( エタノール ) によって精製して、無色結晶の化合物 [ H 5 ] ( 1 8 . 5 g ) を得た。

40



【0173】

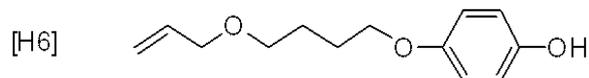
化合物 [ H 5 ] の N M R 分析値を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ; ppm ) : 8 . 0 6 ( d , 2 H ) , 6 . 9 4 ( d , 2 H ) , 5 . 7 0 ( s , 2 H ) , 3 . 9 2 ( d , 2 H ) , 2 . 2 4 - 2 . 0 8 ( m , 4 H ) , 1 . 9 7 - 1 . 8 4 ( m , 2 H ) , 1 . 5 9 - 1 . 5 0 ( m , 1 H ) .

【0174】

( 第 3 段階 )

窒素雰囲気下、アリルアルコール ( 1 0 0 . 0 g ) 、 T H F ( 2 4 8 . 3 g ) の混合物に冷却させながら塩化チオニル ( 2 4 5 . 6 g ) を加え 6 0 ° で 4 時間加熱攪拌した。溶剤を減圧留去し、無色の液体を得た。この液体にヒドロキノン ( 1 0 . 0 g ) 、水酸化カリウム ( 5 . 1 g ) 、ヨウ化カリウム ( 1 . 0 g ) 、ソルミックス ( 1 0 0 m l ) を加え 8 時間加熱還流下攪拌した。溶剤を減圧留去して、残渣にトルエン ( 2 0 0 m l ) 、 1 0 % 塩酸 ( 2 0 0 m l ) を加え有機層を分離した。得られた有機層を飽和重曹水および水を順次用いて洗浄し、溶剤を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液 : トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比 : トルエン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) ) によって精製して、無色の液体 [ H 6 ] ( 5 . 1 g ) を得た。



【0175】

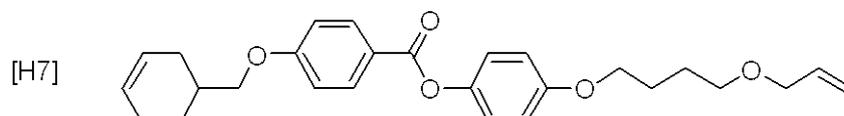
化合物 [ H 6 ] の N M R 分析値を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ; ppm ) : 6 . 7 3 ( s , 4 H ) , 5 . 9 7 - 5 . 8 7 ( m , 1 H ) , 5 . 2 7 ( d , 1 H ) , 5 . 1 8 ( d , 1 H ) , 4 . 0 0 ( d , 2 H ) , 3 . 8 9 ( t , 2 H ) , 1 . 8 8 - 1 . 7 2 ( m , 4 H ) .

【0176】

( 第 4 段階 )

窒素雰囲気下、化合物 [ H 5 ] ( 5 . 0 g ) 、化合物 [ H 6 ] ( 4 . 8 g ) 、 D M A P ( 0 . 5 g ) 、ジクロロメタン ( 5 0 m l ) の混合物に冷却させながら D C C ( 4 . 7 g ) を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を 2 N 塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液 : トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比 : トルエン / 酢酸エチル = 8 / 1 ) ) 、および再結晶 ( トルエン - メタノール混合物 ( 容量比 : トルエン / メタノール = 1 / 1 0 ) ) によって精製して、無色結晶の化合物 [ H 7 ] ( 6 . 0 g ) を得た。



【0177】

化合物 [ H 7 ] の N M R 分析値を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ; ppm ) : 8 . 1 3 ( d , 2 H ) , 7 . 1 0 ( d , 2 H ) , 6 . 9 7 ( d , 2 H ) , 6 . 9 2 ( d , 2 H ) , 5 . 9 7 - 5 . 8 7 ( m , 1 H ) , 5 . 7 2 ( s , 2 H ) , 5 . 2 9 ( d , 1 H ) , 5 . 1 9 ( d , 1 H ) , 4 . 0 2 - 3 . 9 7 ( m , 4 H ) , 3 . 9 3 ( d , 2 H ) , 2 . 3 0 - 2 . 1 0 ( m , 5 H ) , 1 . 9 8 -

10

20

30

40

50

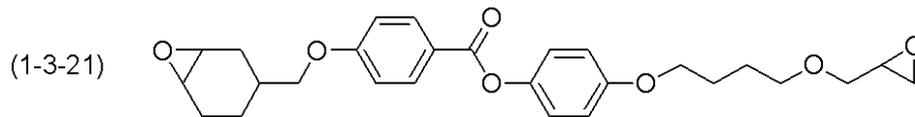
1.84 (m, 5H), 1.82 - 1.74 (m, 2H), 1.50 - 1.40 (m, 1H).

【0178】

(最終段階：化合物(1-3-21)の合成)

窒素雰囲気下、化合物[H7](6.0g)、ジクロロメタン(60ml)の混合物に冷却させながらm-クロロ過安息香酸(8.0g)を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3%水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液：トルエン-酢酸エチル混合物(容量比：トルエン/酢酸エチル=4/1))、および再結晶(トルエン-メタノール混合物(容量比：トルエン/メタノール=1/10))によって精製して、無色結晶の化合物(1-3-11)(3.1g)を得た。

10



【0179】

化合物(1-3-21)の相転移温度およびNMR分析値を示す。

C 86 (SmA 22 N 70) I.

20

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>; ppm): 8.12(d, 2H), 7.09(d, 2H), 6.94(d, 2H), 6.92(d, 2H), 3.99(t, 2H), 3.90-3.79(m, 2H), 3.77-3.73(m, 1H), 3.63-3.52(m, 2H), 3.43-3.37(m, 1H), 3.28-3.24(m, 1H), 3.23-3.14(m, 3H), 2.81(t, 1H), 2.64-2.61(m, 1H), 2.33-2.18(m, 2H), 2.12-2.03(m, 1H), 1.98-1.75(m, 6H), 1.72-1.52(m, 3H), 1.37-1.27(m, 1H), 1.22-1.13(m, 1H).

【実施例3】

【0180】

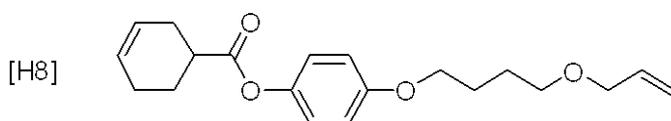
30

<化合物(1-3-7)の合成>

(第1段階)

窒素雰囲気下、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸(5.0g)、化合物[H6](8.8g)、DMAP(1.0g)、ジクロロメタン(50ml)の混合物に冷却させながらDCC(8.9g)、を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を2N塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液：トルエン-酢酸エチル混合物(容量比：トルエン/酢酸エチル=8/1))によって精製して、無色の液体[H8](11.5g)を得た。

40



【0181】

化合物[H8]のNMR分析値を示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>; ppm): 6.97(d, 2H), 6.87(d, 2H), 5.93-5.87(m, 1H), 5.73(s, 2H), 5.28(d, 1H), 5.18(d, 1H), 4.01-3.94(m, 4H), 3.50(t, 2H), 2.8

50

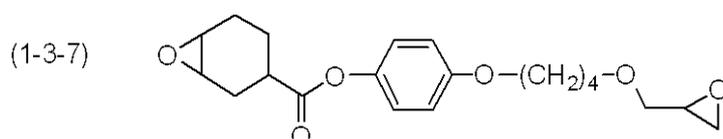
4 - 2.76 (m, 1H), 2.39 (d, 2H), 2.23 - 2.11 (m, 3H), 1.91 - 1.74 (m, 5H).

【0182】

(最終段階：化合物(1-3-7)の合成)

窒素雰囲気下、化合物[H8](11.0g)、ジクロロメタン(110ml)の混合物に冷却させながらm-クロロ過安息香酸(19.4g)を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3%水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液：トルエン-酢酸エチル混合物(容量比：トルエン/酢酸エチル=4/1))によって精製して、無色の液体(1-3-7)(3.5g)を得た。

10



【0183】

化合物(1-3-7)のNMR分析値を示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>; ppm): 6.95(d, 2H), 6.87(d, 2H), 3.96(t, 2H), 3.74(d, 2H), 3.62-3.50(m, 2H), 3.41-3.36(m, 1H), 3.32-3.13(m, 3H), 2.83-2.72(m, 2H), 2.63-2.60(m, 1H), 2.54-2.24(m, 2H), 2.15-1.53(m, 8H).

20

【実施例4】

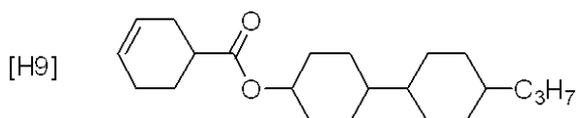
【0184】

<化合物(1-4-24)の合成>

(第1段階)

窒素雰囲気下、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸(10.0g)、1-ヒドロキシ-4-プロピルジシクロヘキサン(12.6g)、DMA P(1.9g)、ジクロロメタン(100ml)の混合物に冷却させながらDCC(17.2g)を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を2N塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液：トルエン)によって精製、および再結晶(トルエン-メタノール混合物(容量比：トルエン/メタノール=1/5))によって精製して、無色結晶の化合物[H9](14.3g)を得た。

30



40

【0185】

化合物[H9]のNMR分析値を示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>; ppm): 5.67(s, 2H), 4.69-4.61(m, 1H), 2.55-2.47(m, 1H), 2.23(d, 2H), 2.12-2.06(m, 2H), 2.02-1.94(m, 3H), 1.80-1.63(m, 7H), 1.35-1.25(m, 4H), 1.17-0.79(m, 14H).

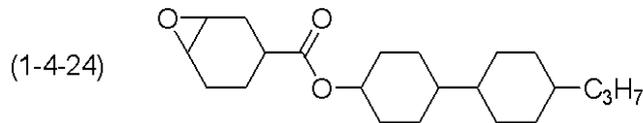
【0186】

(最終段階：化合物(1-4-24)の合成)

窒素雰囲気下、化合物[H9](14.0g)、ジクロロメタン(140ml)の混合

50

物に冷却させながら *m*-クロロ過安息香酸 (12.3 g) を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3%水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:トルエン-酢酸エチル混合物(容量比:トルエン/酢酸エチル=8/1))によって精製し、再結晶(トルエン-メタノール混合物(容量比:トルエン/メタノール=1/5))によって精製して、無色結晶の化合物(1-4-24)(11.0 g)を得た。



10

## 【0187】

化合物(1-4-24)の相転移温度およびNMR分析値を示す。

C 127 I.

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>; ppm): 4.67 - 4.58 (m, 1H), 3.25 - 3.22 (m, 1H), 3.18 - 3.13 (m, 1H), 2.50 - 2.43 (m, 1H), 2.27 - 2.10 (m, 2H), 2.02 - 1.88 (m, 3H), 1.81 - 1.52 (m, 8H), 1.48 - 1.38 (m, 1H), 1.34 - 1.23 (m, 4H), 1.19 - 0.79 (m, 14H).

20

## 【実施例5】

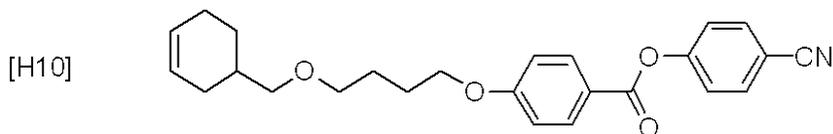
## 【0188】

<化合物(1-2-7)の合成>

(第1段階)

窒素雰囲気下、化合物[H2](5.0 g)、4-シアノフェノール(2.0 g)、DMA P(0.4 g)、ジクロロメタン(100 ml)の混合物に冷却させながらDCC(3.6 g)、を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を2N塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液:トルエン-酢酸エチル混合物(容量比:トルエン/酢酸エチル=8/1))によって精製、および再結晶(トルエン-メタノール混合物(容量比:トルエン/メタノール=1/10))によって精製して、無色結晶の化合物[H10](5.2 g)を得た。

30



## 【0189】

化合物[H10]のNMR分析値を示す。

40

<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>; ppm): 8.12 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 5.67 (s, 2H), 4.09 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.36 - 3.29 (m, 2H), 2.15 - 2.03 (m, 3H), 1.97 - 1.70 (m, 7H), 1.33 - 1.24 (m, 1H).

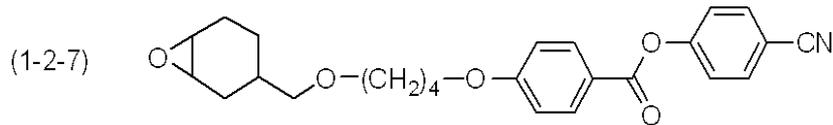
## 【0190】

(最終段階:化合物(1-2-7)の合成)

窒素雰囲気下、化合物[H10](5.0 g)、ジクロロメタン(50 ml)の混合物に冷却させながら *m*-クロロ過安息香酸(3.6 g)を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3%水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した

50

。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶出液：トルエン - 酢酸エチル混合物（容量比：トルエン / 酢酸エチル = 8 / 1））によって精製し、再結晶（トルエン - メタノール混合物（容量比：トルエン / メタノール = 1 / 5））によって精製して、無色結晶の化合物（1 - 2 - 7）（3.7 g）を得た。



【0191】

化合物（1 - 2 - 7）の相転移温度およびNMR分析値を示す。

C 61 I.

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>; ppm): 8.13 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 4.08 (t, 2H), 3.46 (t, 2H), 3.29 - 3.14 (m, 4H), 2.19 - 2.12 (m, 1H), 2.10 - 1.97 (m, 1H), 1.95 - 1.70 (m, 6H), 1.60 - 1.4 (m, 2H), 1.20 - 0.95 (m, 1H).

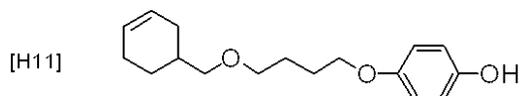
【実施例6】

【0192】

<化合物（1 - 1 - 3）の合成>

（第1段階）

窒素雰囲気下、ヒドロキノン（52.9 g）、化合物[H1]（59.3 g）、水酸化ナトリウム（19.2 g）、DMF（300 ml）の混合物を80 で6時間加熱下攪拌した。析出した塩を減圧ろ過により除去した。ろ液にトルエン（500 ml）、水（500 ml）を加え有機層を分離した。得られた有機層を飽和重曹水および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶出液：トルエン - 酢酸エチル混合物（容量比：トルエン / 酢酸エチル = 4 / 1））によって精製して、無色の液体[H11]（39.9 g）を得た。



【0193】

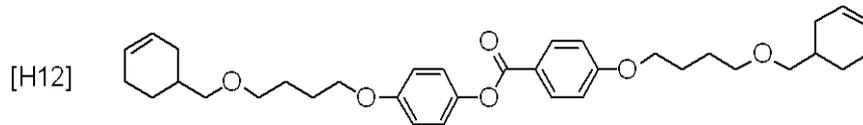
化合物[H11]のNMR分析値を示す。

<sup>1</sup>H - NMR (CDCl<sub>3</sub>; ppm): 6.80 - 6.72 (m, 4H), 5.66 (s, 2H), 5.27 (s, 1H), 3.91 (t, 2H), 3.50 (t, 2H), 3.38 - 3.29 (m, 2H), 2.16 - 2.02 (m, 3H), 1.97 - 1.68 (m, 7H), 1.32 - 1.21 (m, 1H).

【0194】

（第2段階）

窒素雰囲気下、化合物[H2]（25.0 g）、化合物[H11]（20.2 g）、DMAP（2.0 g）、ジクロロメタン（250 ml）の混合物に冷却させながらDCC（17.8 g）、を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を2N塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、溶出液：トルエン - 酢酸エチル混合物（容量比：トルエン / 酢酸エチル = 8 / 1））、および再結晶（トルエン - メタノール混合物（容量比：トルエン / メタノール = 1 / 10））によって精製して、無色結晶の化合物[H12]（35.4 g）を得た。



## 【0195】

化合物 [ H 1 2 ] の N M R 分析値を示す。

<sup>1</sup>H - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ; p p m ) : 8 . 1 2 ( d , 2 H ) , 7 . 0 9 ( d , 2 H ) , 6 . 9 6 ( d , 2 H ) , 6 . 9 1 ( d , 2 H ) , 5 . 6 7 ( s , 2 H ) , 4 . 0 8 ( t , 2 H ) , 3 . 9 9 ( t , 2 H ) , 3 . 5 3 - 3 . 4 7 ( m , 4 H ) , 3 . 3 6 - 3 . 2 7 ( m , 4 H ) , 2 . 1 7 - 2 . 0 2 ( m , 6 H ) , 1 . 9 7 - 1 . 7 0 ( m , 1 4 H ) , 1 . 3 4 - 1 . 2 3 ( m , 2 H ) .

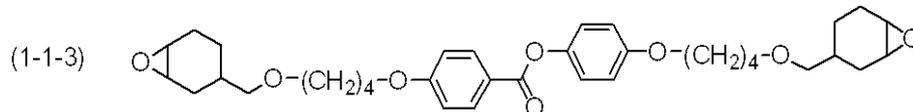
10

## 【0196】

(最終段階：化合物 ( 1 - 1 - 3 ) の合成)

窒素雰囲気下、化合物 [ H 1 2 ] ( 3 0 . 0 g )、ジクロロメタン ( 3 0 0 m l ) の混合物に冷却させながら m - クロロ過安息香酸 ( 3 1 . 1 g ) を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を 1 0 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3 % 水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液：トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比：トルエン / 酢酸エチル = 4 / 1 ) )、および再結晶 ( トルエン - メタノール混合物 ( 容量比：トルエン / メタノール = 1 / 1 0 ) ) によって精製して、無色結晶の化合物 ( 1 - 1 - 3 ) ( 1 8 . 7 g ) を得た。

20



## 【0197】

化合物 ( 1 - 1 - 3 ) の相転移温度および N M R 分析値を示す。

C 4 6 ( N - 6 ) I .

<sup>1</sup>H - N M R ( C D C l <sub>3</sub> ; p p m ) : 8 . 1 3 ( d , 2 H ) , 7 . 8 9 ( d , 2 H ) , 6 . 9 6 ( d , 2 H ) , 6 . 9 1 ( d , 2 H ) , 4 . 0 7 ( t , 2 H ) , 3 . 9 8 ( t , 2 H ) , 3 . 4 9 - 3 . 4 3 ( m , 4 H ) , 3 . 2 8 - 3 . 1 3 ( m , 8 H ) , 2 . 2 0 - 1 . 7 0 ( m , 1 5 H ) , 1 . 6 2 - 1 . 4 0 ( m , 5 H ) , 1 . 2 0 - 0 . 9 7 ( m , 2 H ) .

30

## 【実施例 7】

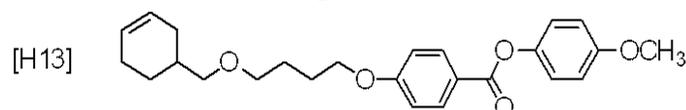
## 【0198】

< 化合物 ( 1 - 2 - 6 ) の合成 >

(第 1 段階)

窒素雰囲気下、化合物 [ H 2 ] ( 2 0 . 0 g )、4 - メトキシフェノール ( 8 . 2 g )、D M A P ( 1 . 6 g )、ジクロロメタン ( 2 0 0 m l ) の混合物に冷却させながら D C C ( 1 4 . 2 g )、を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を 2 N 塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液：トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比：トルエン / 酢酸エチル = 8 / 1 ) ) によって精製、および再結晶 ( トルエン - メタノール混合物 ( 容量比：トルエン / メタノール = 1 / 1 0 ) ) によって精製して、無色結晶の化合物 [ H 1 3 ] ( 2 3 . 1 g ) を得た。

40



## 【0199】

50

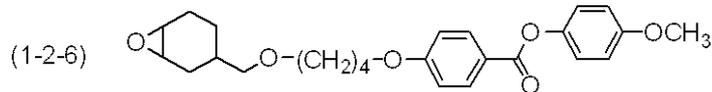
化合物 [ H 1 3 ] の N M R 分析値を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ; ppm ) : 8 . 1 3 ( d , 2 H ) , 7 . 1 1 ( d , 2 H ) , 6 . 9 7 ( d , 2 H ) , 6 . 9 4 ( d , 2 H ) , 5 . 6 7 ( s , 2 H ) , 4 . 0 8 ( t , 2 H ) , 3 . 8 2 ( s , 3 H ) , 3 . 5 0 ( t , 2 H ) , 3 . 3 6 - 3 . 2 9 ( m , 2 H ) , 2 . 1 8 - 2 . 0 7 ( m , 3 H ) , 1 . 9 6 - 1 . 7 1 ( m , 7 H ) , 1 . 3 4 - 1 . 2 5 ( m , 1 H ) .

【 0 2 0 0 】

( 最終段階 : 化合物 ( 1 - 2 - 6 ) の合成 >

窒素雰囲気下、化合物 [ H 1 3 ] ( 2 2 . 7 g ) 、ジクロロメタン ( 2 3 0 m l ) の混合物に冷却させながら *m*-クロロ過安息香酸 ( 1 6 . 2 g ) を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を 1 0 % 亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3 % 水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液 : トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比 : トルエン / 酢酸エチル = 8 / 1 ) ) によって精製し、再結晶 ( トルエン - メタノール混合物 ( 容量比 : トルエン / メタノール = 1 / 5 ) ) によって精製して、無色結晶の化合物 ( 1 - 2 - 6 ) ( 1 7 . 9 g ) を得た。



【 0 2 0 1 】

化合物 ( 1 - 2 - 6 ) の相転移温度および N M R 分析値を示す。

C 6 1 I .

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ; ppm ) : 8 . 1 3 ( d , 2 H ) , 7 . 1 1 ( d , 2 H ) , 6 . 9 6 ( d , 2 H ) , 6 . 9 3 ( d , 2 H ) , 4 . 0 7 ( t , 2 H ) , 3 . 8 2 ( s , 2 H ) , 3 . 4 5 ( t , 2 H ) , 3 . 2 8 - 3 . 1 4 ( m , 4 H ) , 2 . 1 8 - 1 . 9 7 ( m , 2 H ) , 1 . 9 2 - 1 . 7 2 ( m , 6 H ) , 1 . 5 8 - 1 . 4 2 ( m , 3 H ) , 1 . 2 2 - 0 . 9 4 ( m , 1 H ) .

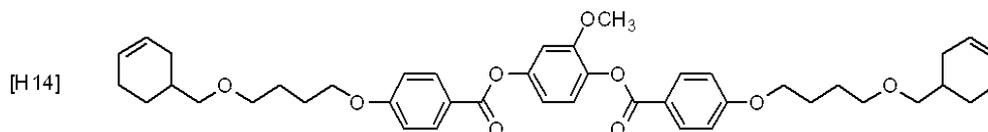
【 実施例 8 】

【 0 2 0 2 】

< 化合物 ( 1 - 1 - 4 5 ) の合成 >

( 第 1 段階 )

窒素雰囲気下、化合物 [ H 2 ] ( 1 0 . 0 g ) 、メトキシヒドロキノン ( 2 . 3 g ) 、D M A P ( 0 . 8 g ) 、ジクロロメタン ( 1 0 0 m l ) の混合物に冷却させながら D C C ( 7 . 1 g ) 、を加え室温で 1 6 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を 2 N 塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー ( シリカゲル、溶出液 : トルエン - 酢酸エチル混合物 ( 容量比 : トルエン / 酢酸エチル = 8 / 1 ) ) によって精製、および再結晶 ( トルエン - メタノール混合物 ( 容量比 : トルエン / メタノール = 1 / 1 0 ) ) によって精製して、無色結晶の化合物 [ H 1 4 ] ( 7 . 8 g ) を得た。



【 0 2 0 3 】

化合物 [ H 1 4 ] の N M R 分析値を示す。

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ; ppm ) : 8 . 1 5 ( t , 4 H ) , 7 . 1 7 ( d , 1 H ) , 7 . 0 1 - 6 . 9 6 ( m , 4 H ) , 6 . 8 8 ( d , 1 H ) , 6 . 8 6 - 6 . 8 2 ( m , 1 H ) , 5 . 6 8 ( s , 4 H ) , 4 . 1 2 - 4 . 0 7 ( m , 4 H ) , 3 . 8 1 ( s , 3 H ) , 3 . 5 1 ( t , 4 H ) , 3 . 3 7 - 3 . 2 9 ( m , 4 H ) , 2 . 1 6 - 2 . 0 3 ( m

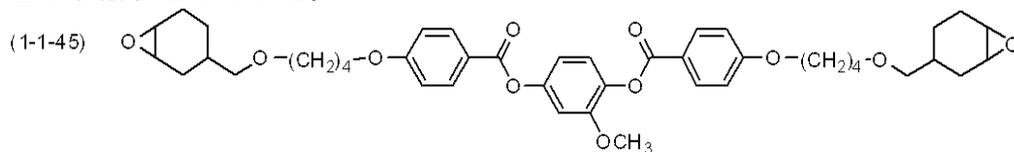
, 6 H), 1.96 - 1.86 (m, 6 H), 1.86 - 1.70 (m, 8 H), 1.34 - 1.24 (m, 2 H).

【0204】

(最終段階：化合物(1-1-45)の合成>

窒素雰囲気下、化合物[H14](7.8g)、ジクロロメタン(80ml)の混合物に冷却させながらm-クロロ過安息香酸(6.4g)を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3%水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液：トルエン-酢酸エチル混合物(容量比：トルエン/酢酸エチル=4/1))によって精製し、減圧乾燥することで、油状物(1-1-45)(5.2g)を得た。この化合物は室温で液晶状態であった。

10



【0205】

化合物(1-1-45)の相転移温度およびNMR分析値を示す。

N 55 I.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>; ppm): 8.15(t, 4H), 7.17(d, 1H), 7.00-6.95(m, 4H), 6.89(d, 1H), 6.86-6.82(m, 1H), 4.11-4.05(m, 4H), 3.80(s, 3H), 3.46(t, 4H), 3.29-3.312(m, 8H), 2.19-2.212(m, 2H), 2.11-1.96(m, 2H), 1.94-1.70(m, 12H), 1.61-1.40(m, 4H), 1.24-1.10(m, 1H), 1.06-0.95(m, 1H).

20

【実施例9】

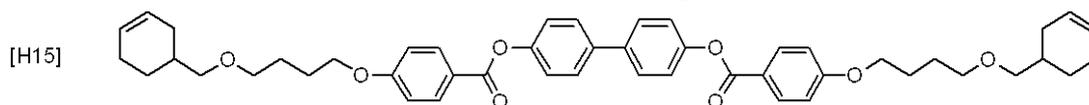
【0206】

<化合物(1-1-46)の合成>

(第1段階)

窒素雰囲気下、化合物[H2](10.0g)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(3.1g)、DMAP(0.8g)、ジクロロメタン(100ml)の混合物に冷却させながらDCC(7.1g)、を加え室温で16時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液に水を加えて有機層を分離し、得られた有機層を2N塩酸および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶出液：トルエン-酢酸エチル混合物(容量比：トルエン/酢酸エチル=8/1))によって精製、および酢酸エチルでの再結晶により精製し、無色結晶の化合物[H15](8.1g)を得た。

30



40

【0207】

化合物[H15]のNMR分析値を示す。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>; ppm): 8.17(d, 4H), 7.63(d, 4H), 7.29(d, 4H), 6.99(d, 4H), 5.68(s, 4H), 4.09(t, 4H), 3.51(t, 4H), 3.37-3.29(m, 4H), 2.16-2.03(m, 6H), 1.97-1.86(m, 6H), 1.86-1.70(m, 8H), 1.34-1.24(m, 2H).

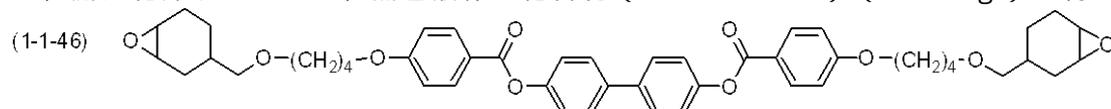
【0208】

(最終段階：化合物(1-1-46)の合成>

窒素雰囲気下、化合物[H15](7.9g)、ジクロロメタン(80ml)の混合物

50

に冷却させながら *m*-クロロ過安息香酸 (6.1 g) を加え室温で 16 時間攪拌した。析出した不溶物を減圧ろ過により除去し、ろ液を 10% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液、3% 水酸化ナトリウム水溶液および水を順次用いて洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を減圧留去して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、溶出液: トルエン-酢酸エチル混合物 (容量比: トルエン/酢酸エチル = 2/1)) によって精製し、減圧乾燥することで、無色液体の化合物 (1-1-45) (4.6 g) を得た。



【0209】

化合物 (1-1-46) の相転移温度および NMR 分析値を示す。

C 117 N 250 < I.

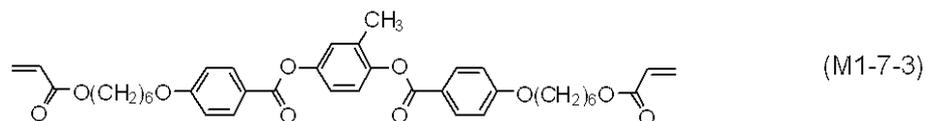
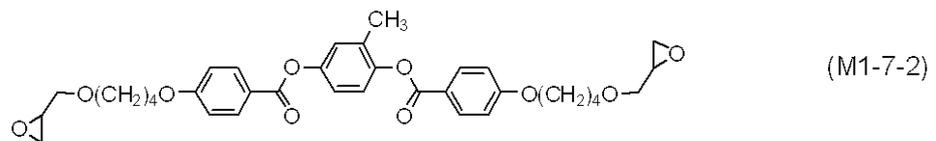
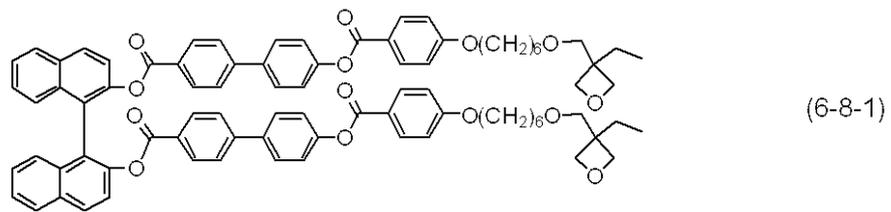
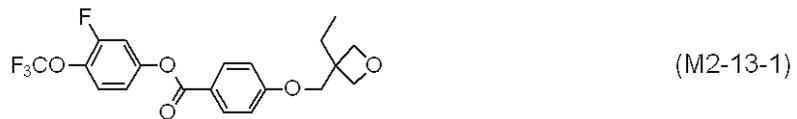
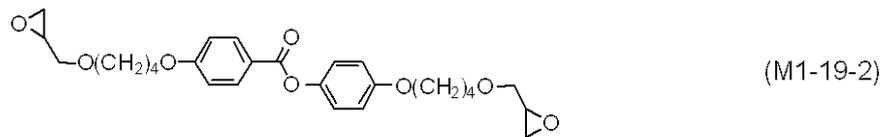
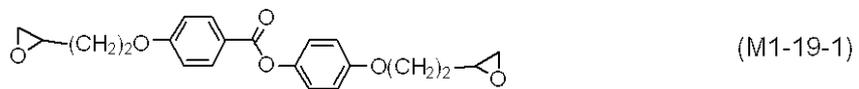
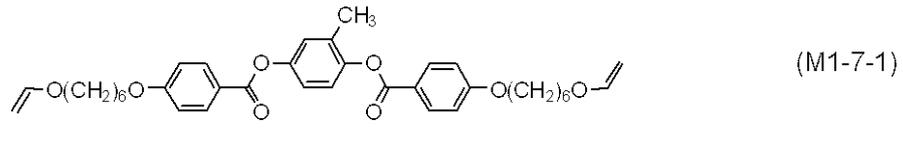
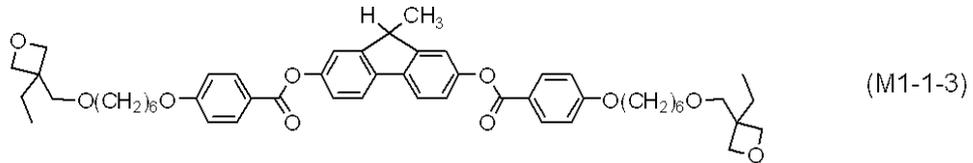
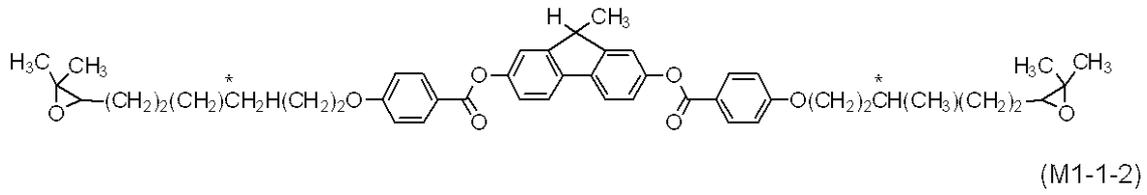
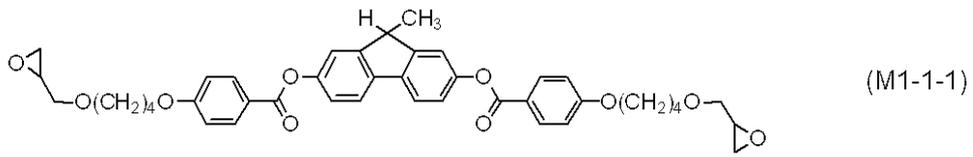
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; ppm): 8.17 (d, 4H), 7.63 (d, 4H), 7.28 (d, 4H), 6.99 (d, 4H), 4.08 (t, 4H), 3.29 - 3.13 (m, 8H), 2.20 - 2.13 (m, 2H), 2.11 - 1.97 (m, 2H), 1.95 - 1.64 (m, 12H), 1.62 - 1.40 (m, 4H), 1.21 - 1.10 (m, 1H), 1.06 - 0.96 (m, 1H).

【0210】

以下の重合性液晶組成物の実施例において使用した、化合物 (1) 以外の成分である化合物を示す。これらの化合物は、有機合成化学の手法を組み合わせることにより合成できる。出発物質に目的の末端基、環および結合基を導入する方法は、ホーベン-ワイル (Houben-Wyle, Methods of Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・シンセシズ (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、オーガニック・リアクションズ (Organic Reactions, 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) 等の成書に記載されている。

10

20



上記記載の化合物の具体的製造方法について説明する。化合物(M1-1-1)および化合物(M1-1-3)は特開2005-60373号公報に記載されている。化合物(M1-1-2)は特開2005-97281号公報に記載されている。化合物(M1-7-1)はPolymer, 34(8), 1736-1740(1993)に記載されている。化合物(M1-19-1)および化合物(M1-19-2)はMacromolecules, 26, 1244-1247(1993)に記載されている。化合物(M2-13-1)は特開2005-320317号公報に記載されている。化合物(6-8-1)は特開2005-263778号公報に記載されている。化合物(M1-7-2)は9-メチル-2,7-ジヒドロキシフルオレンをメチルヒドロキノンに変更することで、化合物(M1-1-1)と同様の方法で合成できる。化合物(M1-7-3)はMakromol. Chem., 190, 2255-2268(1989)に記載されている。

10

**【実施例10】****【0212】**

化合物(1-1-20)/重合開始剤CPI-110P(サンアプロ製)を重量比100/0.02で混合し、これをシクロペンタノンに溶解させて、化合物濃度が20重量%の溶液を調製した。この溶液をアルミニウムパンに取り、80℃に加熱したホットプレート上に30分間置いて、溶剤を蒸発させた。

次に光化学反応熱量計PDC121(Seiko Instruments Inc.)を用いて、乾燥空気流下、25℃でアルミパン上のサンプルに紫外線(365nm、15mW/cm<sup>2</sup>)を照射したところ、大きな発熱ピークと迅速なピークトップへの到達が観察された。

**【0213】**

20

## [比較例1]

化合物(1-1-20)を化合物(M1-7-2)に置き換えた以外は実施例10と同様に測定したところ、ピークトップへの到達が緩慢な発熱ピークを確認した。

**【実施例11】****【0214】**

化合物(1-2-14)と化合物(M1-19-1)を重量比70/30で混合し、これをPGMEA/MMP=9/1(重量比)の混合溶剤に相溶させて、化合物濃度が30重量%の組成物を調製した。この組成物を室温で放置したところ、3日以上結晶の析出などは見られなかった。なお、PGMEAは、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートの略号であり、MMPは、3-メトキシプロピオン酸メチルの略号である。

30

**【0215】**

## [比較例2]

化合物(1-2-14)を化合物(M1-7-2)に置き換えた以外は、実施例11に記載の方法で組成物の調製を行った。この組成物を室温で放置したところ、1時間で結晶の析出が見られた。

**【実施例12】****【0216】**

化合物(1-1-20)/化合物(1-2-7)を重量比80/20で混合し、これを酢酸n-ブチルに相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.001のシリコーン系の非イオン性界面活性剤BYK-333(ビツクケミー・ジャパン(株)製)、重量比0.02の重合開始剤CPI-110Pを添加した。この溶液をラッピング処理したポリイミド配向膜を有するガラス基板にスピンコーターで塗布した。このガラス基板を70℃に加熱したホットプレート上に120秒間置いて、溶剤を蒸発させた。

40

次に、大気下、室温で250Wの超高压水銀灯を用いて、30mW/cm<sup>2</sup>(中心波長365nm)の強度の光を30秒間照射して重合させた。得られた薄膜はホモジニアス配向が固定化されており、Aプレート光学特性を示した。

**【実施例13】****【0217】**

化合物(1-1-20)/化合物(M1-19-1)/化合物(M1-1-3)を重量

50

比60/30/10で混合し、これをPGMEA/シクロペンタノン=1/1(容量比)の混合溶剤に相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.002のフッ素系の非イオン性界面活性剤FTX-218((株)ネオス製)、重量比0.02の重合開始剤CPI-110Pを添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、Aプレート光学特性を示した。

【実施例14】

【0218】

化合物(1-3-21)/化合物(M1-19-2)を重量比70/30で混合し、これをPGMEA/MMP=1/1(容量比)に相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.002の炭化水素系の非イオン性界面活性剤ポリフロンO.75(共栄社化学(株)製)、重量比0.02の重合開始剤CPI-110Pを添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、Aプレート光学特性を示した。

10

【実施例15】

【0219】

化合物(1-1-20)/化合物(M1-7-1)/化合物(M1-1-3)を重量比80/10/10で混合し、これをシクロペンタノンに相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.002のフッ素系の非イオン性界面活性剤FTX-218、重量比0.02の重合開始剤DTS-102(みどり化学製)を添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、Aプレート光学特性を示した。

20

【実施例16】

【0220】

化合物(1-3-21)/化合物(M1-19-1)/化合物(M2-13-1)を重量比35/30/35で混合し、これをPGMEA/MMP=9/1(容量比)の混合溶剤に相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.02の重合開始剤CPI-110Pを添加した溶液をガラス基板にスピコートで塗布し薄膜を作成した。このガラス基板を70℃に加熱したホットプレート上に120秒間置いて、溶剤を蒸発させた。

次に、大気下、室温で250Wの超高压水銀灯を用いて、30mW/cm<sup>2</sup>(中心波長365nm)の強度の光を30秒間照射して重合させた。得られた薄膜はホモジニアス配向が固定化されており、Cプレート光学特性を示した。

30

【実施例17】

【0221】

化合物(1-1-20)/化合物(1-3-21)/化合物(M1-1-1)/化合物(6-8-1)を重量比60/15/15/10で混合し、これをPGMEA/シクロペンタノン=3/7(容量比)の混合溶剤に相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.002のフッ素系の非イオン性界面活性剤FTX-218、重量比0.02の重合開始剤CPI-110Pを添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、ネガティブCプレート光学特性を示した。

40

【実施例18】

【0222】

化合物(1-1-20)/化合物(M1-19-1)/化合物(M1-1-2)を重量比30/40/30で混合し、これをメチルエチルケトンに相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.002のフッ素系の非イオン性界面活性剤FTX-218、重量比0.02の重合開始剤CPI-110Pを添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、可視光選択反射を示した。

【実施例19】

50

## 【0223】

化合物(1-4-24)/化合物(M1-1-1)/化合物(M2-13-1)を重量比10/75/15で混合し、これをトルエンに相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.02の重合開始剤DTS-102を添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、Oプレート光学特性を示した。

## 【実施例20】

## 【0224】

化合物(1-1-46)/化合物(1-1-3)/化合物(M1-7-3)/化合物(6-8-1)を重量比40/20/30/10で混合し、これをPGMEA/シクロペンタノン=3/7(容量比)の混合溶剤に相溶させて、化合物濃度が20重量%の組成物を調製した。この組成物に対して重量比0.02の重合開始剤イルガキュアー250、重量比0.02の重合開始剤イルガキュアー184、重量比0.01の光増感剤Z-4、を添加した。この溶液を用い、実施例12に準じて薄膜を作成したところ、ネガティブCプレート光学特性を示した。

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0225】

本発明の化合物は、重合性液晶性化合物として使用でき、重合性液晶組成物の成分として使用できる。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などに利用することができる。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 B 5/30  
G 0 2 F 1/1335 5 1 0

(56)参考文献 特開2007-016213(JP,A)  
特開2007-016207(JP,A)  
特開2006-348022(JP,A)  
特開2006-241116(JP,A)  
特開2006-195169(JP,A)  
特開2006-023656(JP,A)  
特開2005-206579(JP,A)  
特開2005-179557(JP,A)  
特開2004-231638(JP,A)  
特開2004-168863(JP,A)  
特開2004-204190(JP,A)  
特開2008-266632(JP,A)  
特開2009-227656(JP,A)  
特開2007-039411(JP,A)  
特開2007-039414(JP,A)  
特開2005-097281(JP,A)  
特開2005-263778(JP,A)  
特開2005-281223(JP,A)  
特開2006-111571(JP,A)  
特開2006-299084(JP,A)  
特開2005-115361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 D 3 0 3 / 3 0

C 0 7 D 3 0 3 / 4 8

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