

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-263789

(P2005-263789A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 69/92	C07C 69/92 CSP	2H049
C08F 20/30	C08F 20/30	2H091
C09K 19/20	C09K 19/20	4H006
C09K 19/38	C09K 19/38	4H027
G02B 5/30	G02B 5/30	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-39109 (P2005-39109)	(71) 出願人	000000387 旭電化工業株式会社
(22) 出願日	平成17年2月16日 (2005.2.16)		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(31) 優先権主張番号	特願2004-41129 (P2004-41129)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(32) 優先日	平成16年2月18日 (2004.2.18)	(72) 発明者	入沢 正福 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小林 辰徳 埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番13号 旭電化工業株式会社内
		Fターム(参考)	2H049 BA06 BA42 BC05 BC06 BC22

最終頁に続く

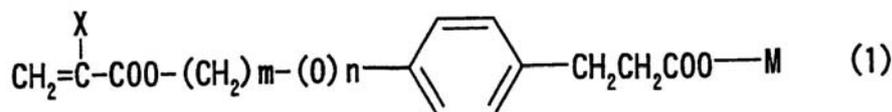
(54) 【発明の名称】 重合性化合物及び該化合物を含有する重合性液晶組成物

(57) 【要約】

【課題】 配向性に優れ、低温で液晶相を示す新規な重合性化合物、及び該化合物を含有する重合性液晶組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される重合性化合物、及び該化合物を含有する重合性液晶組成物。

【化1】



(式中、Xは水素原子又はメチル基を表し、Mはメソゲン基を表し、mは0～14の整数であり、nは0又は1である。)

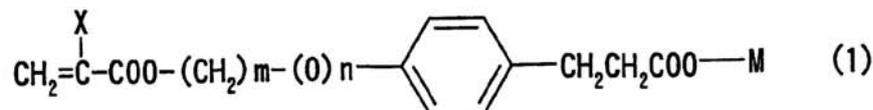
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される重合性化合物。

【化 1】

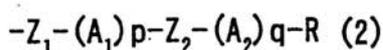


(式中、Xは水素原子又はメチル基を表し、Mはメソゲン基を表し、mは0～14の整数であり、nは0又は1である。)

【請求項 2】

上記一般式(1)においてMが下記一般式(2)で表される請求項1記載の重合性化合物。

【化 2】



(式中、Rは水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルケニルオキシ基を表し、この基は非置換であるか、あるいは置換基として少なくとも1個のハロゲン原子あるいはシアノ基を有しており、該基中-CH₂-は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-で置換されてもよい。A₁及びA₂はそれぞれ独立して1,4-フェニレン[該基中-CH=は-N=又は-S=で置換されていてもよい]、1,4-シクロヘキシレン[該基中-CH₂-は-O-又は-S-で置換されていてもよい]、2,6-ナフチレン又は2,6-デカヒドロナフチレン[該基中-CH=は-N=又は-S=で置換されていてもよい]を表す。Z₁及びZ₂は単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-(CH₂)₄-、-CH₂O-、-OCH₂-、-(CH₂)₃O-、-O(CH₂)₃-、-CH=CHCH₂O-、-OCH₂CH=CH-、-C=C-、-(CH₂)₂COO-、-OCO(CH₂)₂-、-CF=CF-、-CF₂O-又は-OCF₂-を表す。p、qは各独立して0～3の整数である。)

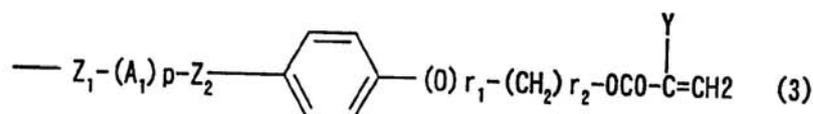
【請求項 3】

上記一般式(1)においてMが多官能アクリレート構造を持つ請求項1又は2記載の重合性化合物。

【請求項 4】

上記一般式(1)においてMが下記一般式(3)で表される請求項1～3のいずれかに記載の重合性化合物。

【化 3】

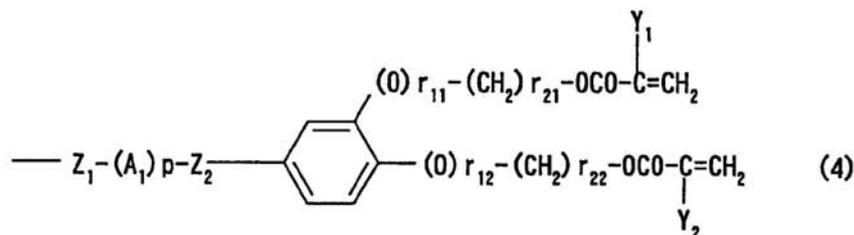


(式中、Z₁、A₁、Z₂及びpは上記一般式(2)と同じであり、Yは水素原子又はメチル基を表し、r₁は0又は1であり、r₂は0～8であり、r₁及びr₂は同時に0であってもよい。)

【請求項 5】

上記一般式(1)においてMが下記一般式(4)で表される請求項1～3のいずれかに記載の重合性化合物。

【化4】



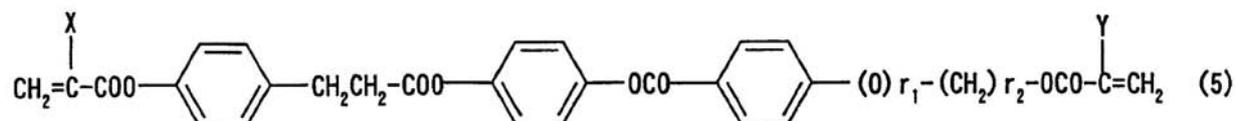
(式中、 Z_1 、 A_1 、 Z_2 及び p は上記一般式(2)と同じであり、 Y_1 及び Y_2 は各独立して水素原子又はメチル基を表し、 r_{11} 、 r_{12} は各独立して0又は1であり、 r_{21} 、 r_{22} は各独立して0~8の整数であり、 r_{11} 及び r_{21} は同時に0であってもよく、 r_{12} 及び r_{22} は同時に0であってもよい。)

10

【請求項6】

下記一般式(5)で表される請求項1~4のいずれかに記載の重合性化合物。

【化5】



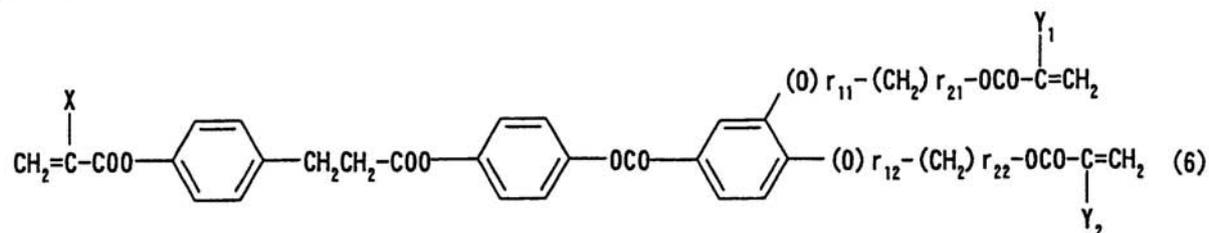
20

(式中、 X は上記一般式(1)と同じであり、 Y 、 r_1 及び r_2 は上記一般式(3)と同じである。)

【請求項7】

下記一般式(6)で表される請求項1~3及び5のいずれかに記載の重合性化合物。

【化6】



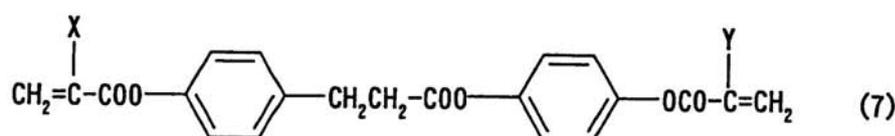
30

(式中、 X は上記一般式(1)と同じであり、 Y_1 、 Y_2 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{21} 及び r_{22} は上記一般式(4)と同じである。)

【請求項8】

下記一般式(7)で表される請求項1~3のいずれかに記載の重合性化合物。

【化7】



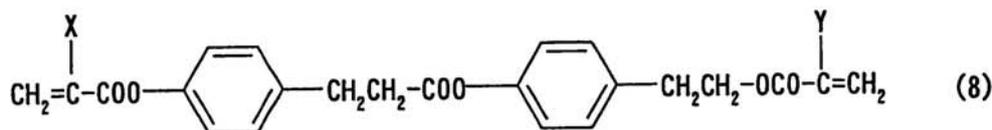
40

(式中、 X は上記一般式(1)と同じであり、 Y は上記一般式(3)と同じである。)

【請求項9】

下記一般式(8)で表される請求項1~3のいずれかに記載の重合性化合物。

【化 8】



(式中、Xは上記一般式(1)と同じであり、Yは上記一般式(3)と同じである。)

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の重合性化合物を重合してなる単独重合物。

【請求項11】

請求項1～9のいずれかに記載の重合性化合物と他のエチレン性不飽和結合を有する化合物とを共重合してなる共重合物。

【請求項12】

請求項1～9のいずれかに記載の重合性化合物を含有する重合性液晶組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、直鎖上に並んだ環構造を有し、その両端に異なるスペーサーを介して(メタ)アクリル基を有する重合性化合物に関し、詳細には、(メタ)アクリル基を重合して硬化膜とした際に、優れた耐溶剤性と光学特性を示す光学異方体となる重合性化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶物質は、TN型やSTN型に代表されるディスプレイ素子等の液晶分子の可逆的運動を利用した表示媒体への応用以外にも、その配向性と屈折率、誘電率、磁化率等の物理的性質の異方性を利用して、位相差板、偏光板、光偏光プリズム、各種光フィルタ等の光学異方体への応用が検討されている。

【0003】

このように液晶物質を構成材料とする光学異方体は、安定で均一な光学特性を得るために、液晶状態における液晶分子の均一な配向状態を半永久的に固定化して、機械的にも熱的にも安定なガラス転移温度(以下「Tg」という)の高い、配向性に優れた重合物とすることが必須である。

【0004】

液晶状態における液晶分子の均一な配向状態を半永久的に固定化する手段としては、例えば、重合性官能基を有する液晶性化合物又はこのような化合物を含有する重合性液晶組成物を液晶状態で均一に配向させた後、液晶状態を保持したまま紫外線等のエネルギー線を照射することによって光重合させて、均一な配向状態を半永久的に固定化する方法が既に知られている。

【0005】

重合性官能基を有する液晶性化合物としては、(メタ)アクリル基を有する重合性化合物が知られている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3及び特許文献4を参照)。これらの文献に記載された重合性化合物は、液晶相を示す温度が高く、高温での重合、硬化が必要であった。

【0006】

高温での重合は、光重合と熱重合とが並行して起きるため、硬化物の物性が不均一になりやすく、配向状態の固定が困難である。また、硬化時の温度管理を容易にするために、液晶組成物がより低温で液晶相を示す液晶性化合物が求められていた。

【0007】

【特許文献1】特開平9-40585号公報

【特許文献2】特開平11-116534号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2002-145830号公報

【特許文献4】特開2002-220421号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、配向性に優れ、低温で液晶相を示す新規な重合性化合物、及び該化合物を含有する重合性液晶組成物を提供することにある。

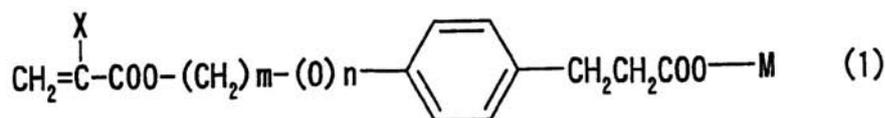
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、下記一般式(1)で表される重合性化合物、及び該化合物を含有する重合性液晶組成物を提供することにより、上記目的を達成したものである。 10

【0010】

【化1】



(式中、Xは水素原子又はメチル基を表し、Mはメソゲン基を表し、mは0~14の整数であり、nは0又は1である。) 20

【0011】

また、本発明は、上記重合性化合物を重合してなる単独重合物を提供するものである。

【0012】

また、本発明は、上記重合性化合物と他のエチレン性不飽和結合を有する化合物とを共重合してなる共重合物を提供するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の重合性化合物は、室温付近で重合可能な、低温で液晶相を示す重合性液晶組成物を提供できるものである。本発明の単独重合物及び共重合物は、高耐熱性、高耐溶剤性を有する、液晶物質として有用なものである。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

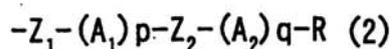
以下、本発明の重合性化合物及び該化合物を含有する重合性液晶組成物について、その好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

【0015】

本発明の重合性化合物を表す上記一般式(1)において、Mで示されるメソゲン基は、芳香環、脂環、複素環又は縮合環が連結鎖を介して又は直接結合した基を表し、下記一般式(2)で表すことができる。

【0016】

【化2】



(式中、Rは水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数2~18のアルケニルオキシ基を表し、この基は非置換であるか、あるいは置換基として少なくとも1個のハロゲン原子あるいはシアノ基を有しており、該基中-CH₂-は-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-で置換されてもよい。A₁及びA₂はそれぞれ独立して1,4-フェニレン[該基中-CH=は-N=又は-S=で置換されていてもよい]、1,4-シクロヘキシレン[該基中-CH₂-は-O-又は-S-で置換されていてもよい]、2,6-ナ 40

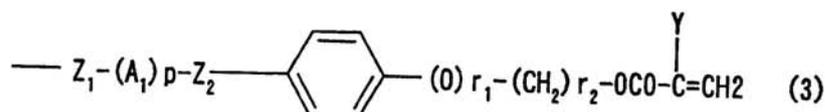
フチレン又は2,6-デカヒドロナフチレン [該基中 -CH= は -N= 又は -S= で置換されていてもよい] を表す。Z₁ 及び Z₂ は単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-(CH₂)₄-、-CH₂O-、-OCH₂-、-(CH₂)₃O-、-O(CH₂)₃-、-CH=CHCH₂O-、-OCH₂CH=CH-、-C≡C-、-(CH₂)₂COO-、-OCO(CH₂)₂-、-CF=CF-、-CF₂O- 又は -OCF₂- を表す。p、q は各独立して 0 ~ 3 の整数である。)

【0017】

上記一般式(2)で表されるMとしては、例えば下記一般式(3)で表される基を挙げることができる。

【0018】

【化3】



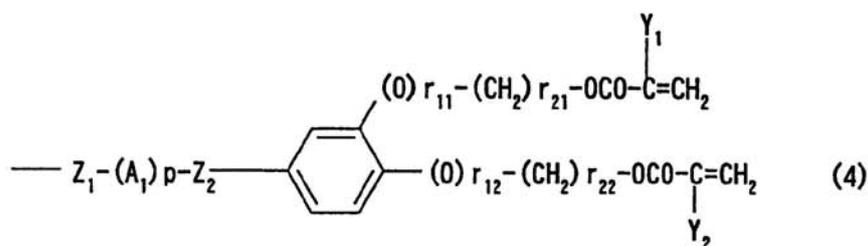
(式中、Z₁、A₁、Z₂ 及び p は上記一般式(2)と同じであり、Y は水素原子又はメチル基を表し、r₁ は 0 又は 1 であり、r₂ は 0 ~ 8 であり、r₁ 及び r₂ は同時に 0 であってもよい。)

【0019】

また、上記一般式(2)で表されるMとしては、下記一般式(4)で表される基を挙げることができる。

【0020】

【化4】



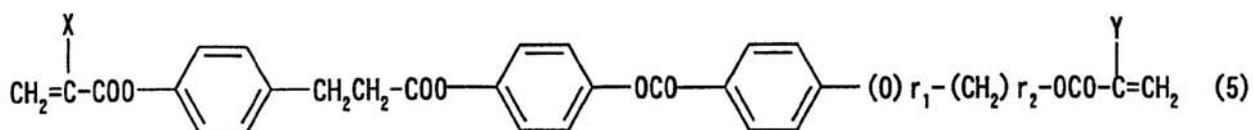
(式中、Z₁、A₁、Z₂ 及び p は上記一般式(2)と同じであり、Y₁ 及び Y₂ は各独立して水素原子又はメチル基を表し、r₁₁、r₁₂ は各独立して 0 又は 1 であり、r₂₁、r₂₂ は各独立して 0 ~ 8 の整数であり、r₁₁ 及び r₂₁ は同時に 0 であってもよく、r₁₂ 及び r₂₂ は同時に 0 であってもよい。)

【0021】

上記一般式(1)で表される本発明の重合性化合物としては、例えば下記一般式(5)で表される重合性化合物を挙げることができる。

【0022】

【化5】



(式中、X は上記一般式(1)と同じであり、Y、r₁ 及び r₂ は上記一般式(3)と同じである。)

【0023】

また、上記一般式(1)で表される本発明の重合性化合物としては、下記一般式(6)

10

20

30

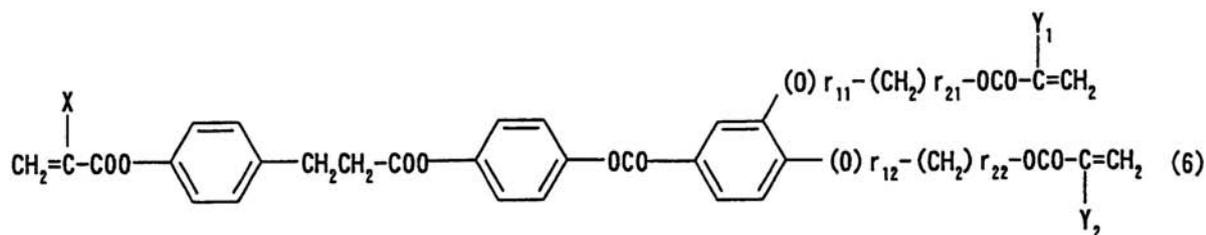
40

50

で表される重合性化合物を挙げることもできる。

【0024】

【化6】



10

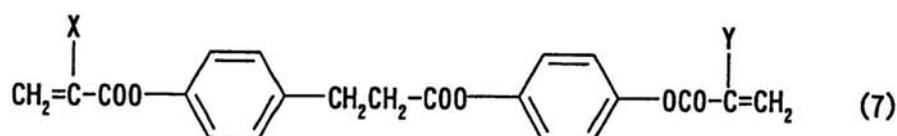
(式中、Xは上記一般式(1)と同じであり、Y₁、Y₂、r₁₁、r₁₂、r₂₁及びr₂₂は上記一般式(4)と同じである。)

【0025】

また、上記一般式(1)で表される本発明の重合性化合物としては、下記一般式(7)で表される重合性化合物を挙げることもできる。

【0026】

【化7】



20

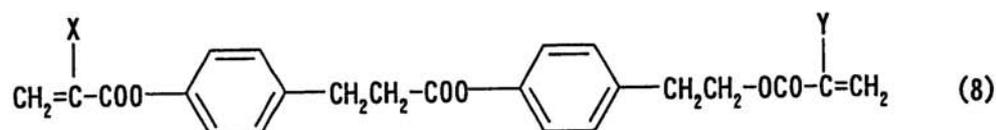
(式中、Xは上記一般式(1)と同じであり、Yは上記一般式(3)と同じである。)

【0027】

また、上記一般式(1)で表される本発明の重合性化合物としては、下記一般式(8)で表される重合性化合物を挙げることもできる。

【0028】

【化8】



30

(式中、Xは上記一般式(1)と同じであり、Yは上記一般式(3)と同じである。)

【0029】

上記一般式(2)中、Rで表される炭素数1~18のアルキル基としては、メチル、クロロメチル、トリフルオロメチル、シアノメチル、エチル、ジクロロエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ステアリル等が挙げられ、炭素数1~18のアルコキシ基としては、メチルオキシ、クロロメチルオキシ、トリフルオロメチルオキシ、シアノメチルオキシ、エチルオキシ、ジクロロエチルオキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブチルオキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、イソブチルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、第三アミルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、第三ヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、第三オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等が挙げられ、炭素数2~18のアルケニル基としては、ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、プロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセ

40

50

ニル、エイコセニル、トリコセニル等が挙げられ、炭素数 2 ~ 18 のアルケニルオキシ基としては、ビニルオキシ、1 - メチルエテニルオキシ、2 - メチルエテニルオキシ、プロペニルオキシ、ブテニルオキシ、イソブテニルオキシ、ペンテニルオキシ、ヘキセニルオキシ、ヘプテニルオキシ、オクテニルオキシ、デセニルオキシ、ペンタデセニルオキシ、エイコセニルオキシ、トリコセニルオキシ等が挙げられ、置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0030】

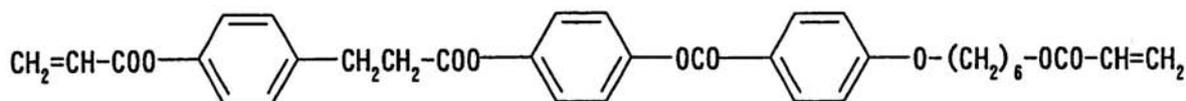
上記一般式(1)で表される本発明の重合性化合物の具体例としては、下記化合物 No. 1 ~ 12 が挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により制限を受けるものではない。

10

【0031】

【化9】

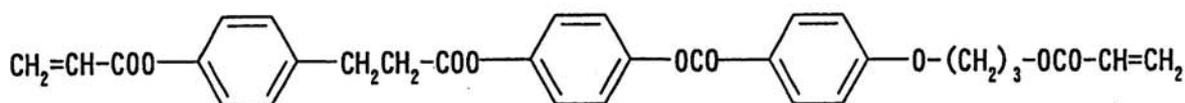
化合物 No. 1



【0032】

【化10】

化合物 No. 2

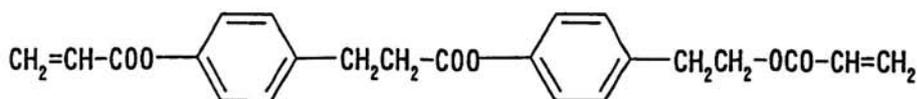


20

【0033】

【化11】

化合物 No. 3

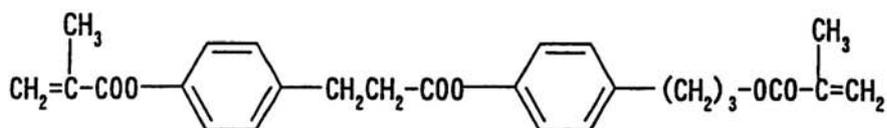


30

【0034】

【化12】

化合物 No. 4

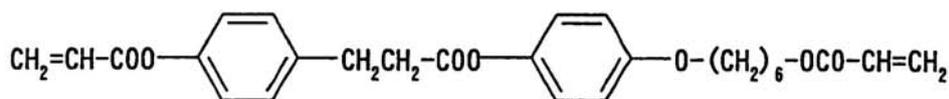


40

【0035】

【化13】

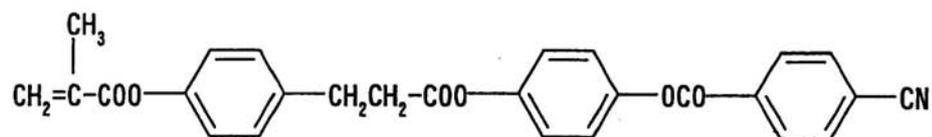
化合物 No. 5



【0036】

【化14】

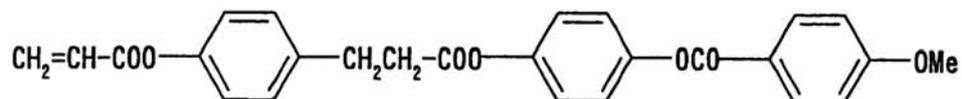
化合物No. 6



【0037】

【化15】

化合物No. 7

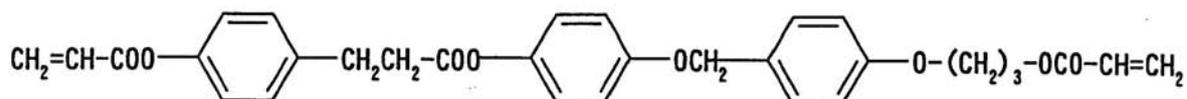


10

【0038】

【化16】

化合物No. 8

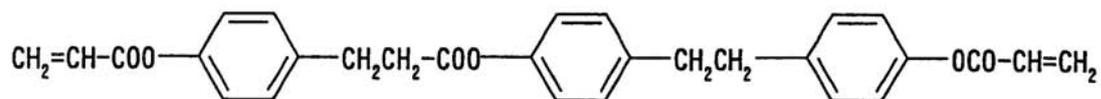


20

【0039】

【化17】

化合物No. 9

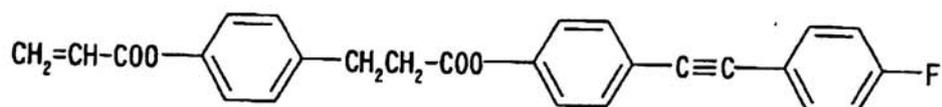


30

【0040】

【化18】

化合物No. 10

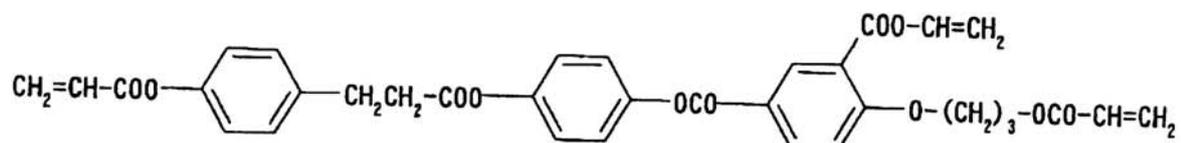


40

【0041】

【化19】

化合物No. 11

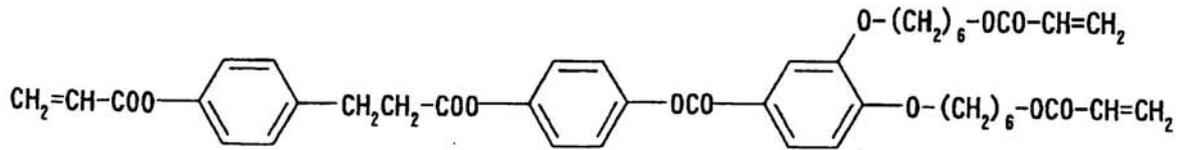


【0042】

50

【化20】

化合物No. 12

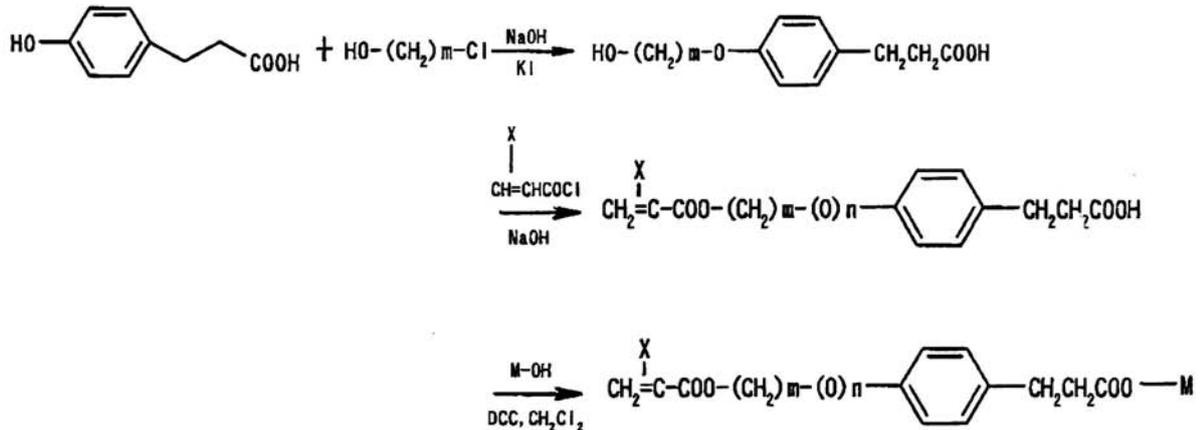


【0043】

上記一般式(1)で表される本発明の重合性化合物は、例えば、次の反応式に従って製造することができる。

【0044】

【化21】



20

【0045】

本発明の重合性化合物を重合性液晶性単量体として重合する場合には、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、本発明の重合性化合物を、他の液晶性単量体、及び(メタ)アクリル酸エステル等のエチレン性不飽和結合を有する化合物と共重合することができる。これらの他の液晶性単量体及び化合物の使用量は、全単量体中、本発明の重合性化合物が1質量%以上、特に3質量%以上となるような範囲が好ましいが、該液晶性単量体及び化合物の構造に応じて適当な使用量とされる。

30

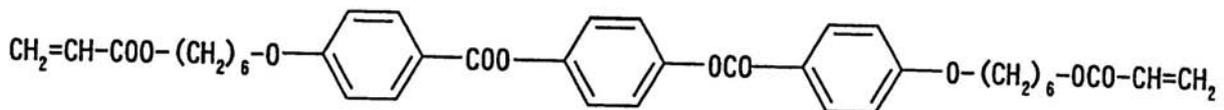
【0046】

上記他の液晶性単量体の具体例としては、下記化合物No. 13~32が挙げられる。

【0047】

【化22】

化合物No. 13

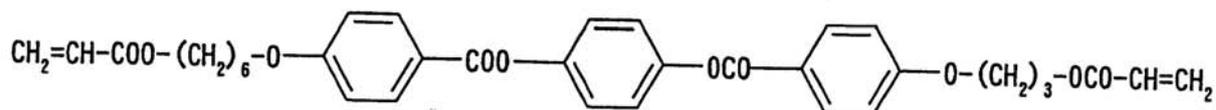


40

【0048】

【化23】

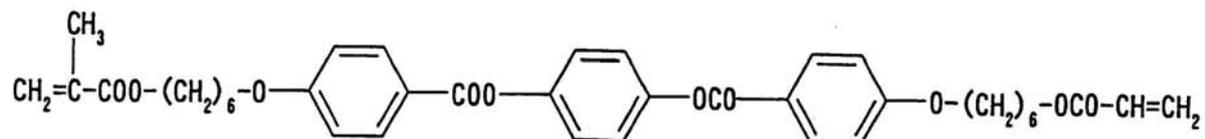
化合物No. 14



【0049】

【化24】

化合物No. 15

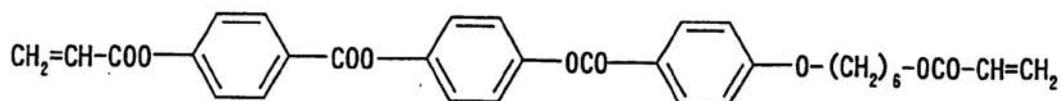


10

【0050】

【化25】

化合物No. 16

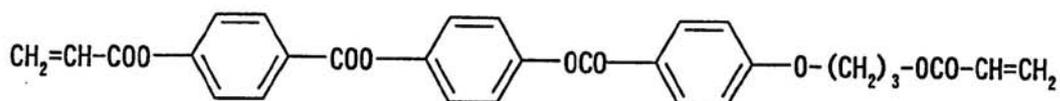


20

【0051】

【化26】

化合物No. 17

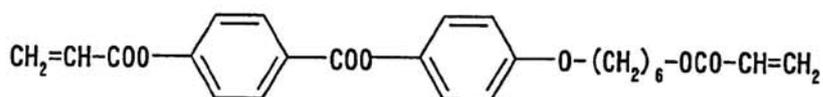


30

【0052】

【化27】

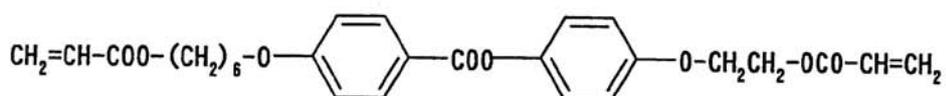
化合物No. 18



【0053】

【化28】

化合物No. 19

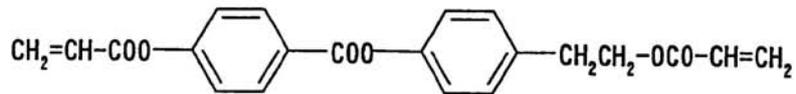


40

【0054】

【化 2 9】

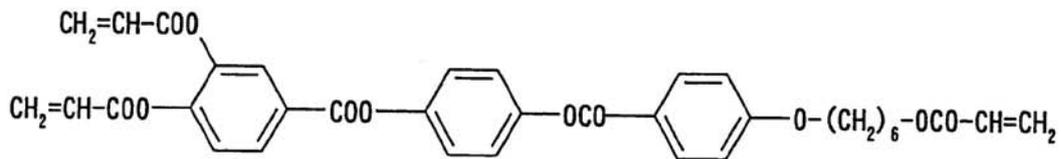
化合物No. 20



【0055】

【化 3 0】

化合物No. 21



10

【0056】

【化 3 1】

化合物No. 22

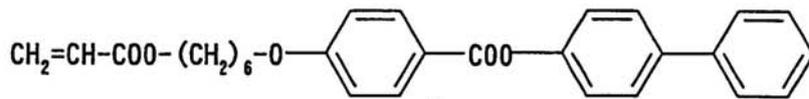


20

【0057】

【化 3 2】

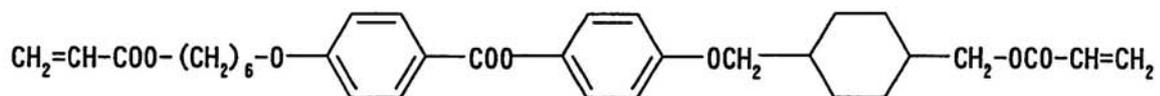
化合物No. 23



【0058】

【化 3 3】

化合物No. 24

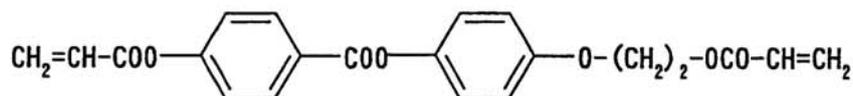


30

【0059】

【化 3 4】

化合物No. 25

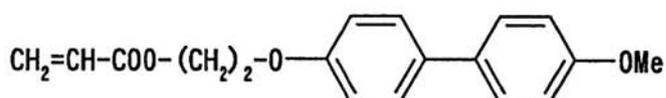


40

【0060】

【化 3 5】

化合物No. 26

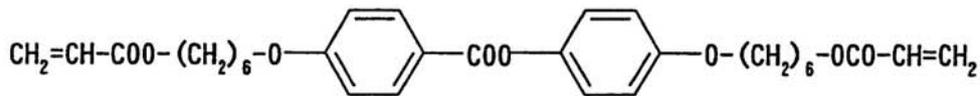


【0061】

50

【化36】

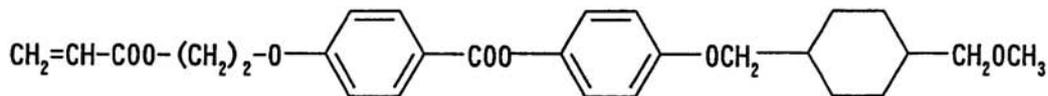
化合物No. 27



【0062】

【化37】

化合物No. 28

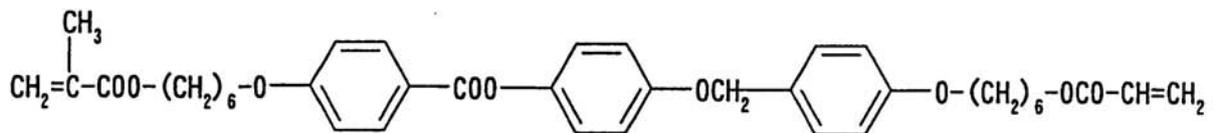


10

【0063】

【化38】

化合物No. 29



20

【0064】

【化39】

化合物No. 30

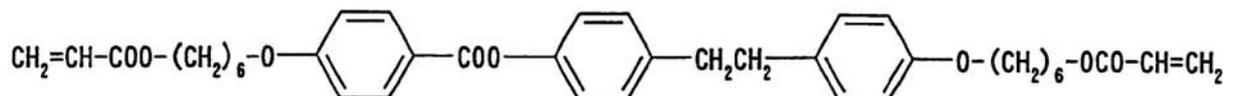


30

【0065】

【化40】

化合物No. 31



【0066】

【化41】

化合物No. 32



40

【0067】

上記の(メタ)アクリル酸エステル等のエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、第二ブチル(メタ)アクリレート、第三ブチル(

50

メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、アリルオキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-フェニルエチル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート、ジフェニルメチル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、ペンタクロルフェニル(メタ)アクリレート、2-クロルエチル(メタ)アクリレート、メチル- -クロル(メタ)アクリレート、フェニル- -プロモ(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

10

【0068】

本発明の重合性化合物は、上述したように、重合物とすることにより、液晶性重合体として有用なものである。

【0069】

本発明の重合性液晶組成物は、光学素子を構成する場合には、少なくとも室温付近で液晶相を示し、望ましくは15以下で液晶相を示すことが好ましい。

20

【0070】

本発明の重合性液晶組成物には、本発明の重合性化合物以外の液晶化合物を添加することもできる。しかし、液晶組成物を用いて作成する高分子の耐熱性を保持する意味で、該液晶化合物の添加量は重合性液晶組成物中30質量%以下が好ましい。

【0071】

本発明の重合性液晶組成物には、その重合反応性を向上させることを目的として、熱重合開始剤、光重合開始剤等の重合開始剤を添加することもできる。熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、2,2-アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。また、光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類等が挙げられる。重合開始剤を添加する場合は、該重合性液晶組成物に対して、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下が特に好ましく、0.5~1.5質量%の範囲が更に好ましい。

30

【0072】

本発明の重合性液晶組成物には、その保存安定性を向上させるために、安定剤を添加することもできる。使用できる安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノアルキルエーテル類、第三ブチルカテコール類、ピロガロール類、チオフェノール類、ニトロ化合物類、2-ナフチルアミン類、2-ヒドロキシナフタレン類等が挙げられる。安定剤を添加する場合は、該重合性液晶組成物に対して、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

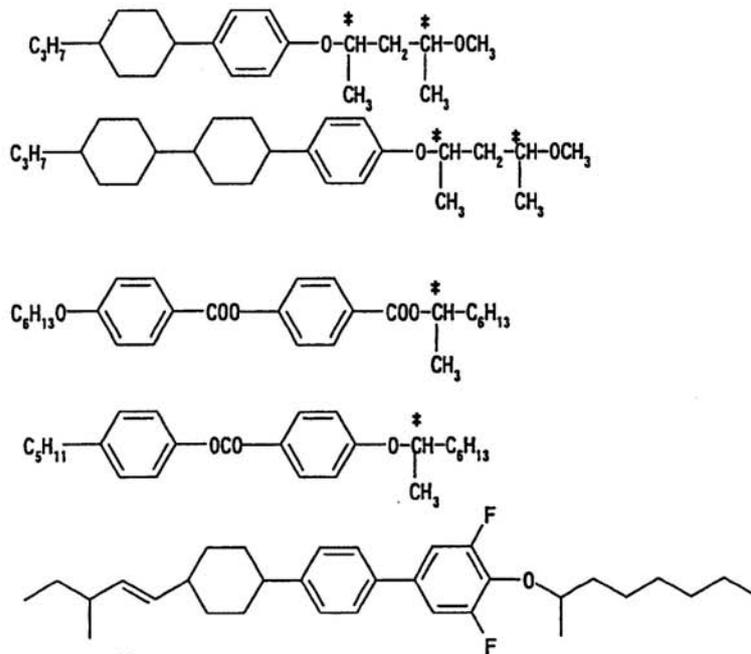
40

【0073】

本発明の重合性液晶組成物には、液晶骨格のらせん構造を内部に有する高分子を得ることを目的として、光学活性化合物を添加することもできる。該化合物としては、例えば以下の化合物を挙げることができる。

【0074】

【化 4 2】



10

【0075】

本発明の重合性液晶組成物を偏光フィルムや配向膜の原料、又は印刷インキ及び塗料、保護膜等の用途に利用する場合には、その目的に応じて、金属、金属錯体、染料、顔料、色素、蛍光材料、燐光材料、界面活性剤、レベリング剤、チキソ剤、ゲル化剤、多糖、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、イオン交換樹脂、酸化チタン等の金属酸化物、重合禁止剤、光増感剤、架橋剤、液晶配向助剤等を添加することもできる。

20

【0076】

本発明の重合性液晶組成物の(共)重合体からなる硬化膜は、例えば、本発明の重合性液晶組成物を必要に応じて溶媒に溶解し、支持体上に塗布し、紫外線等を照射して重合させることにより製造される。上記支持体としては、特に限定されないが、好ましい例としてはガラス板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリカーボネート板、ポリイミド板、ポリアミド板、ポリメタクリル酸メチル板、ポリスチレン板、ポリ塩化ビニル板、ポリテトラフルオロエチレン板、セルロース板、シリコン板、反射板、方解石板等が挙げられる。液晶組成物を支持体に塗布する方法としては、公知の方法を用いることができ、例えばカーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、印刷コーティング法等を用いることができる。

30

【0077】

本発明の重合性液晶組成物の(共)重合体を製造する際に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0078】

本発明の重合性化合物を配向させる方法としては、例えば上述の支持体に事前に配向処理を施す方法が挙げられる。支持体に配向処理を施す好ましい方法としては、各種ポリイミド系配向膜、ポリビニルアルコール系配向膜等からなる液晶配向層を支持体の上に設け、ラビング等の処理を行う方法が挙げられる。また、重合性液晶組成物中の重合性化合物を配向させる方法としては、支持体上の液晶組成物に磁場や電場等を印加する方法等が挙げられる。

40

【0079】

本発明の重合性液晶組成物は、熱又は電磁波を用いる公知の方法により重合させることができる。電磁波による重合反応としては、光重合開始剤を用いて紫外光を照射するラジカル重合が好ましい。また、磁場や電場を印加しながら架橋するのも好ましい。支持体上

50

に形成した液晶重合体はそのまま使用しても良いが、必要に応じて支持体から剥離したり、他の支持体に転写しても良い。

【0080】

本発明の重合性液晶組成物は、液晶ディスプレイの位相差フィルム、液晶ディスプレイの光学補償板（位相差板）、偏光板、反射フィルム、カラーフィルター、ホログラフィー素子、偏光プリズム、光ヘッド等の光学素子、ローパスフィルター、偏光ビームスプリッター等として使用できる。

【実施例】

【0081】

以下、合成例、実施例等をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の合成例、実施例等によって制限を受けるものではない。

【0082】

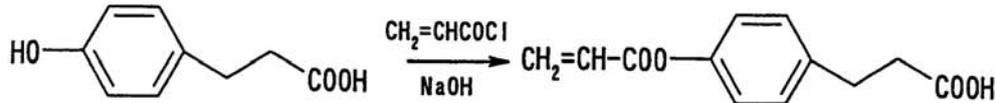
[合成例1] 化合物No. 1の合成

<ステップ1> アクリル酸エステルの合成

下記アクリル酸エステルを、以下のようにして合成した。

【0083】

【化43】



20

【0084】

3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 18.36 g (0.11 mol)、水酸化ナトリウム 11.05 g (0.28 mol) 及び水 100 g を仕込み、20 で攪拌しながら塩化アクリロイル 10 g (0.11 mol) を滴下し、2時間反応させた。反応後、4 mol/l 塩酸を滴下して酸性とした後、析出物を濾取し風乾した。この析出物をメタノール/水 = 3/4 混合溶媒から再結晶し、白色固体（収量 11.68 g、収率 48%）を得た。

【0085】

得られた白色固体の赤外吸収スペクトル（IR）測定結果は次の通りであり、該白色固体は、目的物であるアクリル酸エステルであることを確認した。

[IR] (cm⁻¹)

2920、1740、1697、1508、1447、1408、1366、1296、1254、1200、1173、1150、1018

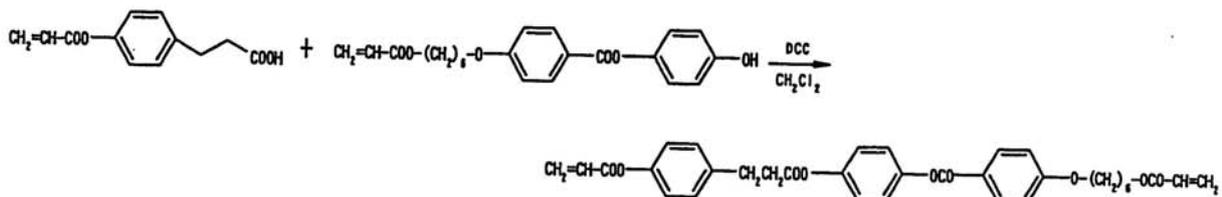
【0086】

<ステップ2> 化合物No. 1の合成

化合物No. 1を、以下のようにして合成した。

【0087】

【化44】



40

【0088】

ステップ1で得られたアクリル酸エステル 3.30 g (0.015 mol)、4-(6-アクリロイルオキシヘキシロキシ)安息香酸（4-ヒドロキシフェニル）エステル 4.

50

80 g (0.013 mol)、N, N - ジメチルアミノピリジン 0.458 g (3.75 ミリモル) 及びクロロホルム 30 g を仕込み、20 で攪拌しながらジシクロヘキシルカルボジイミド 3.09 g (0.015 mol) をクロロホルム 30 g に溶解させたものを滴下し、3 時間反応させた。反応後、析出物を濾別し、濾液を脱溶媒し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、酢酸エチル / n - ヘキサン = 1 / 3) で精製して白色結晶を得た (収量 3.17 g、収率 43%)。得られた白色結晶について分析を行ったところ、該白色結晶は、目的物である化合物 No. 1 であると確認された。分析結果を以下に示す。

【0089】

(分析結果)

(1) [IR] (cm^{-1})

10

2939、2862、1728、1604、1508、1408、1258、1169、1142、1072、1015

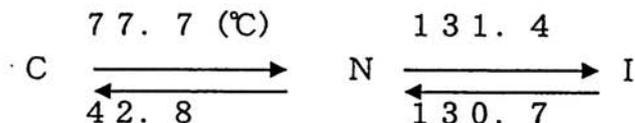
(2) (NMR) (ppm)

9.2 (d; 2H), 7.3 - 6.9 (m; 8H)、6.6 - 5.7 (m; 4H)、4.3 - 3.9 (m; 4H)、3.0 (m; 4H)、1.9 - 1.4 (m; 12H)

(3) 熱転移挙動

【0090】

【化45】



20

【0091】

[合成例2] 化合物 No. 2 の合成

化合物 No. 2 を、以下のようにして合成した。

【0092】

4 - アクリロイルオキシベンゼンプロパン酸 0.70 g (3 ミリモル)、4 - (3 - メタクリロイルオキシプロピロキシ) 安息香酸 (4 - ヒドロキシフェニル) エステル 1.07 g (3 ミリモル) 及び 4 - ジメチルアミノピリジン 0.03 g (0.3 ミリモル) を塩化メチレン 8 ml に溶解させて攪拌した。ジシクロヘキシルカルボジイミド 0.68 g (3.3 ミリモル) を塩化メチレン 2 ml に溶解させたものを室温で滴下し、1 時間反応させた後、析出物を濾別した。濾液を脱溶媒し、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、塩化メチレン) により精製し、アセトン / メタノール混合溶媒から再結晶して白色結晶を得た (収量 1.1 g、収率 65%)。得られた白色結晶について分析を行ったところ、該白色結晶は、目的物である化合物 No. 2 であると確認された。分析結果を以下に示す。

30

【0093】

(分析結果)

(1) [IR] (cm^{-1})

40

3071、2928、1736、1639、1605、1512、1258、1188、1165、1134、1076、1057、1011

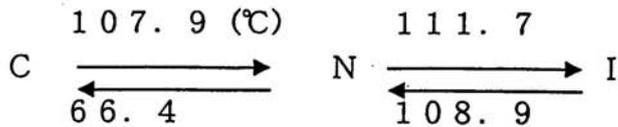
(2) (NMR) (ppm)

8.2 - 6.9 (m; 12H)、6.4 - 5.5 (m; 4H)、4.3 (t; 2H)、4.1 (t; 2H)、3.2 - 2.7 (m; 4H)、2.4 - 1.9 (m; 8H)

(3) 熱転移挙動

【0094】

【化 4 6】



【0095】

〔実施例 1～4 及び比較例 1～5〕共重合体の合成

上記合成例 1 及び 2 によって合成した本発明の重合性化合物及び同様にして合成した比較化合物それぞれを表 1 に示す配合（単位：g）で混合し、配合物 1 g をジクロロメタン 5 g に溶解して攪拌後、脱溶媒して液晶組成物を得た。光重合開始剤（イルガキュア 651：チバスペシャルティ・ケミカルズ社製）0.05 g を加え、シクロヘキサノン 2 g に溶解した。調製した溶液を、ラビング処理を施したポリイミド配向膜を有するガラス板にスピンコーターで塗布し、室温、減圧下で溶媒を除去した。得られたキャスト膜に水銀ランプで 330 mJ/cm^2 に相当する紫外線を照射して硬化膜（共重合体）を得た。得られた硬化膜は、触針法により測定したところ、膜厚 $0.9 \sim 1.2 \text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0096】

【表 1】

化合物	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
No. 1	0.25	0.2	0.2	0.15					
No. 2		0.2	0.1	0.15					
No. 13					0.25	0.2	0.2	0.15	
No. 14						0.2		0.15	
No. 16				0.1				0.1	
No. 17				0.1			0.1	0.1	
No. 18	0.25		0.3	0.2	0.25		0.3	0.2	
No. 19	0.3	0.3			0.3	0.3			
No. 20		0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	
No. 21			0.1				0.1		
No. 22	0.1				0.1				
No. 23	0.1				0.1				
No. 24									0.1
No. 25									0.4
No. 26									0.1
No. 27									0.1
No. 28									0.3

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

上記の各共重合体について、共重合前の相転移温度（N C点）を測定した。また、各共重合体を150 で24時間保持した後の偏光顕微鏡による観察において、屈折率異方性を保持したものを、若干失ったものを、失ったものを×とし、耐熱性評価とした。さらに、シクロヘキサノン及びクロロホルムを硬化膜上にそれぞれ1滴滴下し、膨潤などの変化の認められないものを、若干の膨潤が認められたものを、明らかな膨潤や膜の剥がれが認められたものを×として、耐溶剤性評価とした。その結果を表2に示す。

【 0 0 9 8 】

【表2】

	相転移温度（℃） （共重合前）	耐熱性	耐溶剤性
実施例1	10>	△	○
実施例2	22	○	○
実施例3	15	○	○
実施例4	20	○	○
比較例1	25	△	○
比較例2	35	○	○
比較例3	28	○	○
比較例4	26	○	○
比較例5	15	△	△

10

20

【 0 0 9 9 】

表2に示す結果から明らかなように、本発明の重合性化合物を含む重合物である実施例1～4の共重合体は、液晶温度範囲が低温で、且つ得られる硬化膜の耐熱性及び耐溶剤性が高いのに対し、比較例1～5の共重合体は、液晶温度範囲が高かったり、硬化膜の耐熱性及び耐溶剤性が低いものであった。

30

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/13	G 0 2 F 1/13	5 0 0
G 0 2 F 1/1335	G 0 2 F 1/1335	5 1 0
G 0 2 F 1/13363	G 0 2 F 1/13363	

Fターム(参考) 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 FC12 FC22 FC23 LA30
 4H006 AA01 AA03 AB64 BJ50 BP30 KC30 KD10 KE10
 4H027 BA13 BD01 BD07 CC03 CD03 CE03 CE04 CF03
 4J100 AB02Q AB04Q AB16Q AL03Q AL04Q AL08P AL08Q AL09Q AL61Q AL75P
 AM21Q BA02P BA04P BA15P BA20P BA40P BA45P BB01Q BB03Q BB07P
 BB07Q BC03P BC43P BC43Q BC44P BC49Q CA01 CA04 JA32