

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6414367号  
(P6414367)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl.	F I
<b>GO2B</b> 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30
<b>GO2B</b> 1/111 (2015.01)	GO2B 1/111
<b>GO2F</b> 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13 500
<b>GO2F</b> 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510
<b>GO2F</b> 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363

請求項の数 9 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-525037 (P2018-525037)  
 (86) (22) 出願日 平成29年6月15日(2017.6.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/022076  
 (87) 国際公開番号 W02018/003514  
 (87) 国際公開日 平成30年1月4日(2018.1.4)  
 審査請求日 平成30年8月10日(2018.8.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2016-127578 (P2016-127578)  
 (32) 優先日 平成28年6月28日(2016.6.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100177471  
 弁理士 小川 眞治  
 (74) 代理人 100163290  
 弁理士 岩本 明洋  
 (74) 代理人 100149445  
 弁理士 大野 孝幸  
 (74) 代理人 100159293  
 弁理士 根岸 真  
 (72) 発明者 初阪 一輝  
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1  
 D I C株式会  
 社 埼玉工場内  
 最終頁に続く

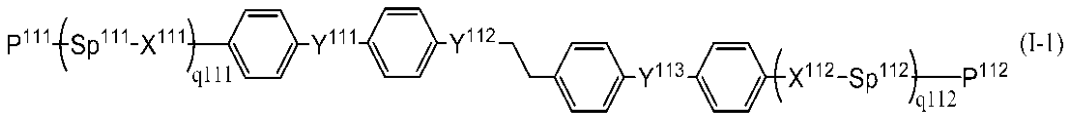
(54) 【発明の名称】 重合性液晶組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に2個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物を少なくとも2種以上含有し、そのうちの1種が一般式(I-1)

【化1】



(式中、P<sup>111</sup>及びP<sup>112</sup>はそれぞれ独立して重合性官能基を表し、Sp<sup>111</sup>及びSp<sup>112</sup>はそれぞれ独立して炭素原子数1~18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-COO-、-OCO-又は-OCO-O-によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子又はCN基によって置換されても良く、X<sup>111</sup>及びX<sup>112</sup>はそれぞれ独立して、-O-、-S-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-S-、-S-CO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>

10

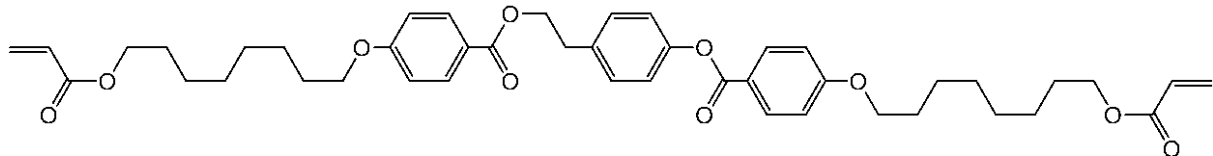
20

$\text{CH}_2 - \text{OCO} -$ 、 $-\text{COO} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{OCO} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}_2 - \text{COO} -$ 、  
 $-\text{CH}_2 - \text{OCO} -$ 、 $-\text{CH} = \text{CH} -$ 、 $-\text{N} = \text{N} -$ 、 $-\text{CH} = \text{N} - \text{N} = \text{CH} -$ 、 $-\text{CF} = \text{C}$   
 $\text{F} -$ 、 $-\text{C} - \text{C} -$ 又は単結合を表し(ただし、 $\text{P}^{111} - \text{Sp}^{111}$ 、 $\text{P}^{112} - \text{Sp}^{112}$ 、  
 $\text{Sp}^{111} - \text{X}^{111}$ 及び $\text{Sp}^{112} - \text{X}^{112}$ において、酸素原子同士の直接結  
 合を含まない。)、 $\text{Y}^{111}$ 、 $\text{Y}^{112}$ 及び $\text{Y}^{113}$ はそれぞれ独立して $-\text{COO} -$ 又は  
 $-\text{OCO} -$ を表し、 $q_{111}$ 及び $q_{112}$ はそれぞれ独立して0から5の整数を表す。)

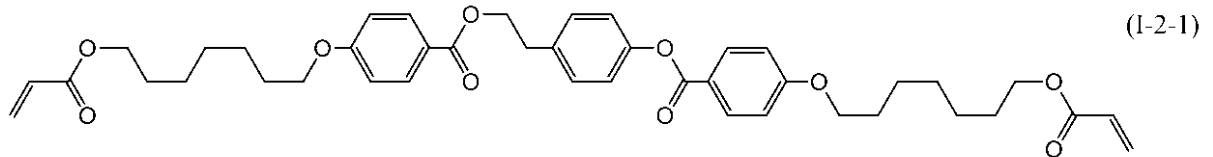
で表される重合性液晶化合物から選択されるものであり、  
前記分子内に2個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物として、更に、下記の式(

I - 2 - 1)から式(I - 2 - 12)

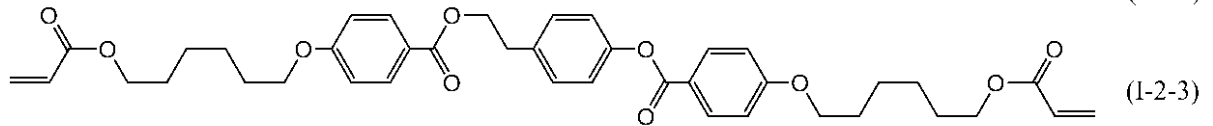
【化2】



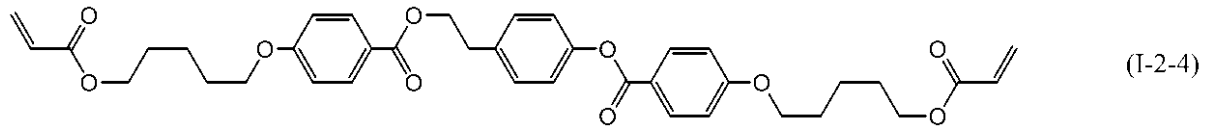
(I-2-1)



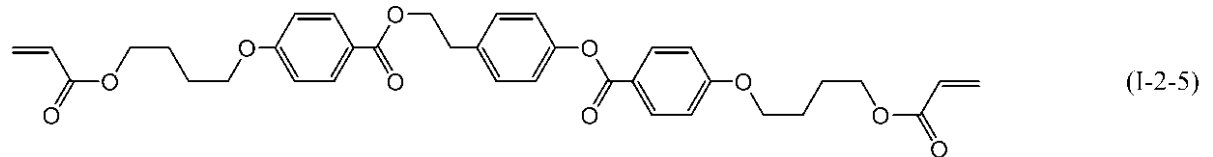
(I-2-2)



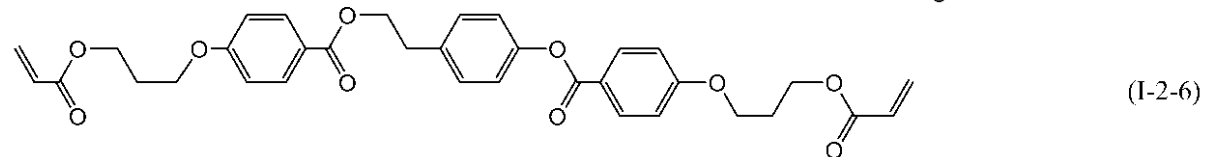
(I-2-3)



(I-2-4)



(I-2-5)



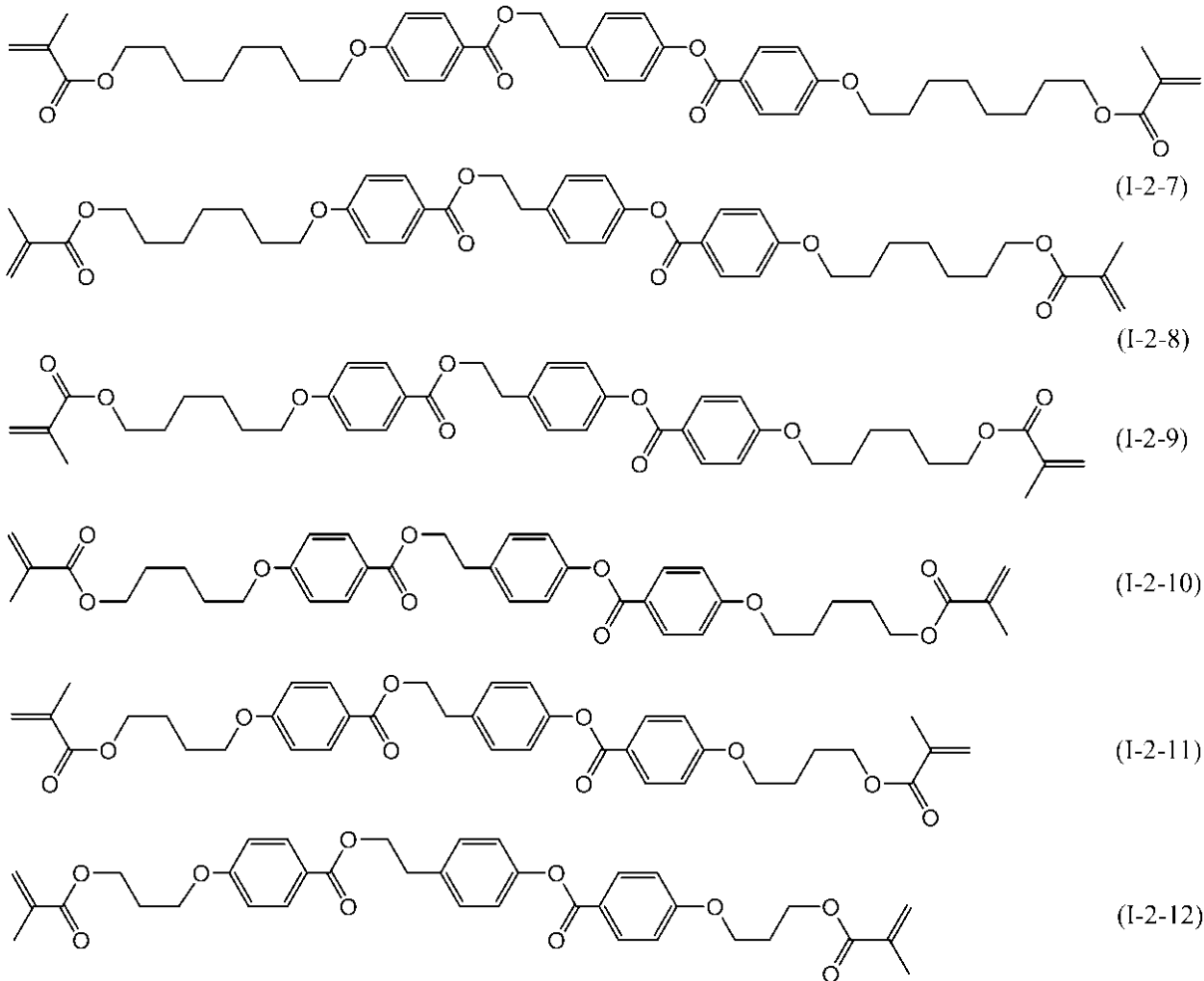
(I-2-6)

10

20

30

## 【化3】



10

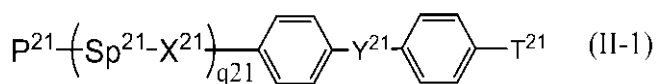
20

で表される化合物（以下、これを「化合物（I-2）」と略記する。）の1種または2種以上含有し、かつ、

下記一般式（II-1）

30

## 【化4】



（式中、 $P^{21}$  は重合性官能基を表し、 $Sp^{21}$  は、炭素原子数1～18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子又はCN基によって置換されても良く、 $X^{21}$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表し（ただし、 $P^{21}-Sp^{21}$ 及び $Sp^{21}-X^{21}$ において、酸素原子同士の直接結合を含まない。）、 $Y^{21}$  は単結合を表し、 $q21$  は0又は1を表し、 $T^{21}$  は $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-COCH_3$ 、 $-O(CH_2)_nCH_3$ 、又は $-(CH_2)_nCH_3$ を表し、 $n$ は0～20の整数を表す

40

50

。)で表される重合性液晶化合物を1種または2種以上含有しており、

前記一般式(I-1)で表される2官能重合性液晶化合物の総量と、化合物(I-2)の総量との質量比[一般式(I-1)/化合物(I-2)]が $1/2 \sim 7/1$ の範囲であることを特徴とする重合性液晶組成物。

【請求項2】

前記一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物を重合性液晶組成物中に用いる重合性液晶化合物の全量に対し1~70質量%含有する、請求項1に記載の重合性液晶組成物。

【請求項3】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を重合させることにより得られる重合体。

10

【請求項4】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を用いてなる光学異方体。

【請求項5】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を用いてなる位相差膜。

【請求項6】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を用いてなる視野角補償膜。

【請求項7】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を用いてなる反射防止膜。

20

【請求項8】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を用いてなる偏光板。

【請求項9】

請求項1~請求項2のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物を用いてなる表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、液晶デバイス、ディスプレイ、光学部品、着色剤、セキュリティ用マーキング、レーザー発光用部材、又は、液晶ディスプレイ等の光学補償に用いられる光学異方体の構成部材として有用な重合性液晶組成物、及び該組成物からなる光学異方体、位相差膜、視野角補償膜、反射防止膜、偏光板及び表示素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

重合性液晶組成物は光学異方体の構成部材として有用であり、重合性液晶組成物に含有する重合性液晶材料を基板に塗布した後に、配向させた状態で光重合させることにより位相差フィルムなどの光学異方体を製造することができる。重合性液晶材料がスメクチック相を呈する状態で光重合させると、スメクチック相の層構造が光学異方体中に固定化されることにより、ネマチック相で固定化したときよりも、より結晶構造に近い高次構造を有する光学異方体を得ることが可能となる。一般的に、均一性に優れる光学異方体を製造するためには、不必要な熱重合の誘起を抑制し、室温でスメクチック相を呈する重合性液晶材料が好ましい。このような室温でスメクチック相を呈する重合性液晶材料は特許文献1に記載されているが、単官能液晶性アクリレートを中心に構成されているため、空気中で光重合させることは困難であり、窒素雰囲気下で光重合する必要がある。そのため製造工程における取扱が煩雑となり、製造コストを増大させるという問題があった。この問題を解決するため、単官能重合性液晶化合物と2官能重合性液晶化合物を混合した重合性液晶組成物を用いることにより、当該問題を解決する方法が特許文献2に記載されている。しかし、特許文献2に記載されている方法では、ネマチック相から等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )を高くすると、スメクチック相の上限温度が低下する問題があった。このため

40

50

、ネマチック相よりも結晶構造に近いレイヤー構造をもつスメクチック相状態をより低い温度でしか維持できないため、得られる光学異方体の耐熱性が低下する問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平08-283718号公報

【特許文献2】特開2005-272561号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、室温でスメクチック相を示す重合性液晶材料の中でも、等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )が高く、且つ、スメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )が高い重合性液晶材料を含有する、空气中で光重合可能な重合性液晶組成物を提供することである。更に、当該重合性液晶組成物を重合することにより得られる、配向性が良好で耐久性(位相差保持率)が高く、ハジキが少ない重合体及び当該重合体を用いた光学異方体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、特定の構造を有する重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物の開発に至った。すなわち本発明は、分子内に2個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物を少なくとも2種以上含有し、そのうちの1種が一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物から選択される重合性液晶組成物を提供し、当該重合性液晶組成物を重合させることにより得られる重合体及び当該重合体を用いた光学異方体を提供する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の重合性液晶組成物は等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )が高く、且つ、スメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )が高い重合性液晶材料を含有する、空气中で光重合可能な重合性液晶組成物を提供する。本発明の重合性液晶組成物は、ネマチック液晶よりも配向秩序が高い状態のスメクチック液晶へ相転移したスメクチック相に由来する層構造を得られることから、配向性が良好で、耐久性(位相差保持率)が高く、ハジキが少ない光学異方体を得ることができることから、位相差膜等の光学材料の用途に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下に本発明による重合性液晶組成物の最良の形態について説明するが、本発明において、重合性液晶組成物の「液晶」とは、重合性液晶組成物を基質に塗布後、有機溶剤を除去した状態において液晶性を示すことを意図する。また、本発明において、重合性液晶化合物の「液晶」とは、用いる重合性液晶化合物1種のみ化合物で液晶性を示すことを意図する場合や、その他の液晶化合物と混合し混合物とした場合に液晶性を示すことを意図する。なお、重合性液晶組成物は紫外線等の光照射、加熱又はそれらの併用によって重合処理を行うことでポリマー化(フィルム化)することができる。

(2官能重合性液晶化合物)

(一般式(I-1)で表される2官能重合性液晶化合物)

本発明の重合性液晶組成物には、分子内に2個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物(2官能重合性液晶化合物)を少なくとも2種以上含有するが、そのうちの1種が、必須成分として、下記一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物から選択されることを特徴とする。

【0008】

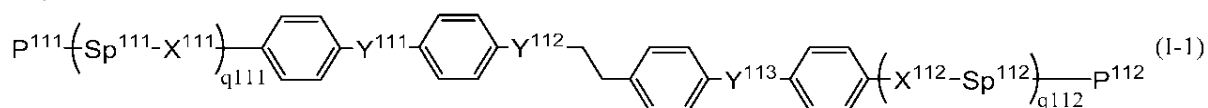
10

20

30

40

## 【化1】



## 【0009】

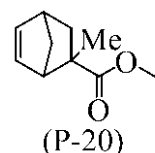
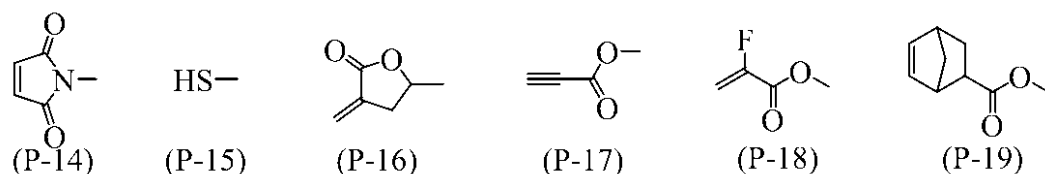
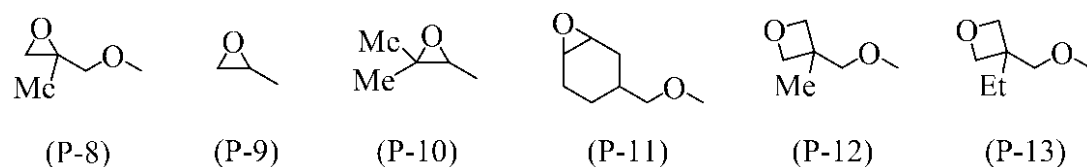
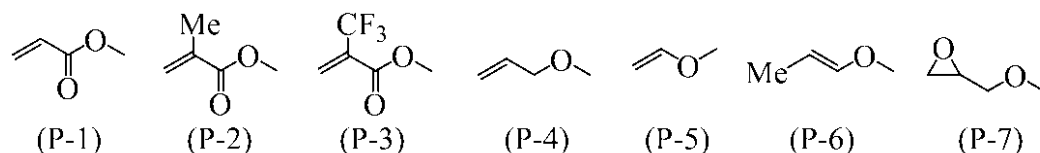
(式中、 $P^{111}$  及び  $P^{112}$  はそれぞれ独立して重合性官能基を表し、 $Sp^{111}$  及び  $Sp^{112}$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  - 又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良く、該アルキレン基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子又は CN 基によって置換されても良く、 $X^{111}$  及び  $X^{112}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=C$

$F-$ 、 $-C-C-$  又は単結合を表し (ただし、 $P^{111} - Sp^{111}$ 、 $P^{112} - Sp^{112}$ 、 $Sp^{111} - X^{111}$  及び  $Sp^{112} - X^{112}$  において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、 $Y^{111}$ 、 $Y^{112}$  及び  $Y^{113}$  はそれぞれ独立して  $-COO-$  又は  $-OCO-$  を表し、 $q111$  及び  $q112$  はそれぞれ独立して 0 から 5 の整数を表す。)

一般式 (I-1) において、 $P^{111}$  及び  $P^{112}$  はそれぞれ独立して重合性官能基を表すが、下記の式 (P-1) から式 (P-20)

## 【0010】

## 【化2】



## 【0011】

から選ばれる基を表すことが好ましく、これらの重合性基はラジカル重合、ラジカル付加重合、カチオン重合及びアニオン重合により重合する。特に重合方法として紫外線重合を

10

20

30

40

50

行う場合には、式 (P - 1)、式 (P - 2)、式 (P - 3)、式 (P - 4)、式 (P - 5)、式 (P - 7)、式 (P - 11)、式 (P - 13)、式 (P - 15) 又は式 (P - 18) が好ましく、式 (P - 1)、式 (P - 2)、式 (P - 7)、式 (P - 11) 又は式 (P - 13) がより好ましく、式 (P - 1)、式 (P - 2) 又は式 (P - 3) がさらに好ましく、式 (P - 1) 又は式 (P - 2) が特に好ましい。

【0012】

一般式 (I - 1) において、 $q_{111}$  及び  $q_{112}$  はそれぞれ独立して 0 から 5 の整数を表すが、0 から 2 の整数を表すことがより好ましく、1 を表すことが特に好ましい。

【0013】

一般式 (I - 1) において、 $S_{p^{111}}$  及び  $S_{p^{112}}$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良く、該アルキレン基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子) 又は CN 基によって置換されても良い。また、 $S_{p^{111}}$  及び  $S_{p^{112}}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良い。さらに、 $S_{p^{111}}$  及び  $S_{p^{112}}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基を表すことが特に好ましい。

10

20

【0014】

一般式 (I - 1) において、 $X^{111}$  及び  $X^{112}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$  又は単結合を表す。また、 $X^{111}$  及び  $X^{112}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$  又は単結合を表すことがより好ましい。さらに、 $X^{111}$  及び  $X^{112}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$  又は単結合を表すことが特に好ましい。

30

【0015】

一般式 (I - 1) において、 $Y^{111}$ 、 $Y^{112}$  及び  $Y^{113}$  はそれぞれ独立して  $-COO-$  又は  $-OCO-$  を表す。

40

【0016】

一般式 (I - 1) で表される 2 官能重合性液晶化合物は 1 種又は 2 種以上用いても良いが、一般式 (I - 1) で表される 2 官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、1 ~ 70 質量% 含有することが好ましく、1 ~ 60 質量% 含有することがより好ましく、5 ~ 55 質量% 含有することが特に好ましい。得られる光学異方体にスメクチック相由来の結晶構造に近い高次構造をもたせることを重視する場合には下限値を 5 質量% 以上にすることが好ましく、10 質量% 以上にすることがより好ましく、得られる重合性液晶組成物の低融点化を重視する場合には上限値を 40 質量% 以下とすることが好ましく、30 質量% 以下とすることがより好ましい。

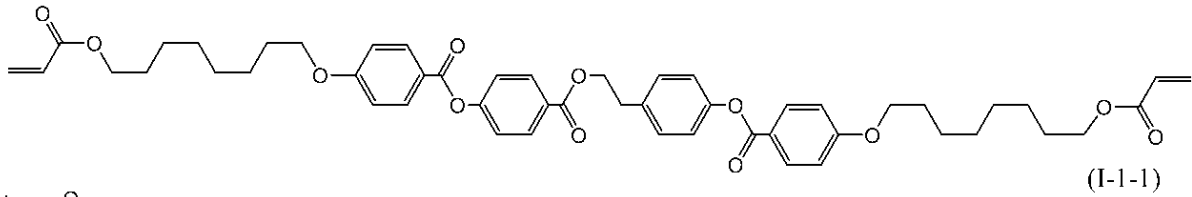
50

## 【0017】

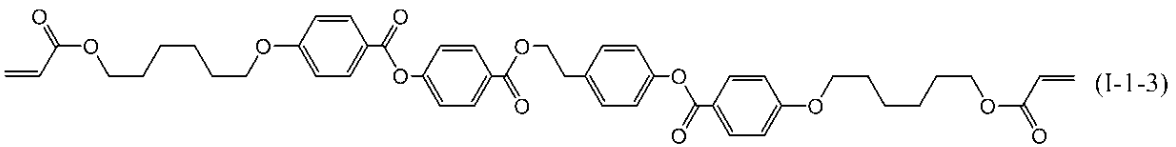
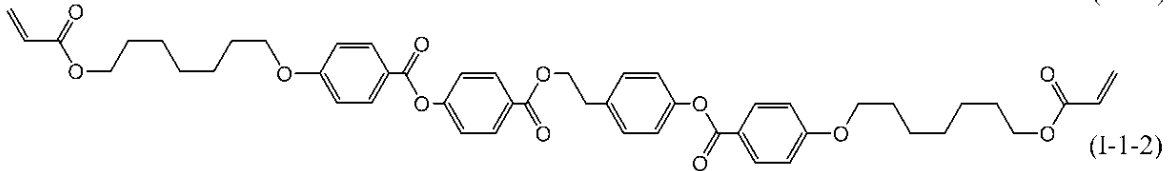
一般式(I-1)で表される化合物として具体的には、下記の式(I-1-1)から式(I-1-12)で表される化合物が好ましい。

## 【0018】

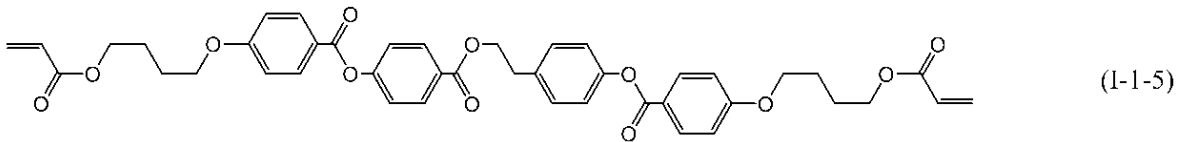
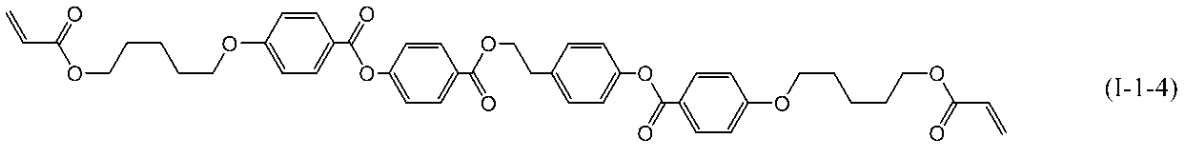
## 【化3】



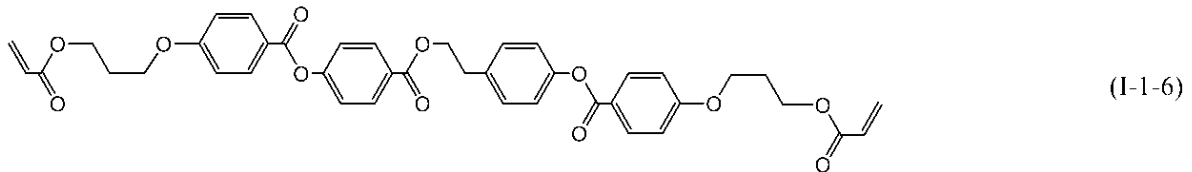
10



20



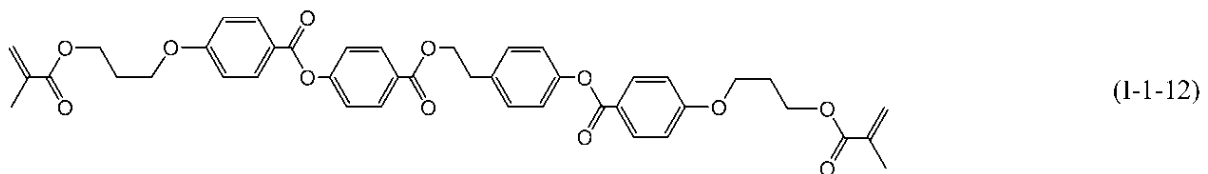
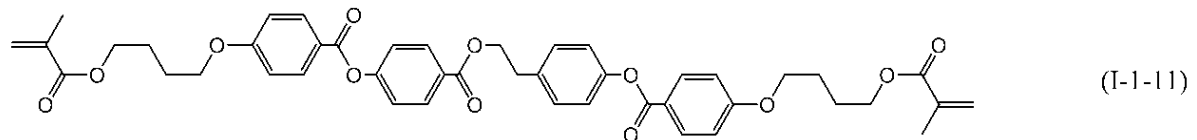
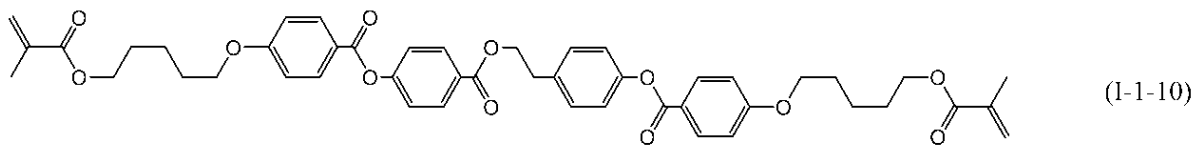
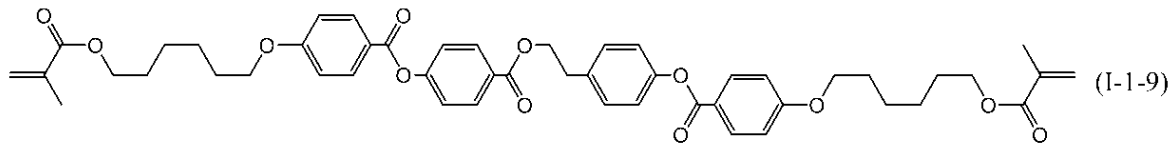
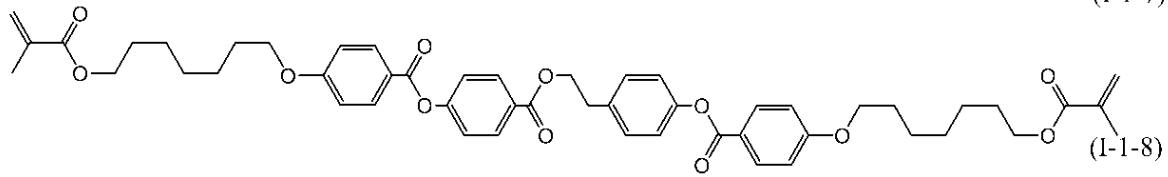
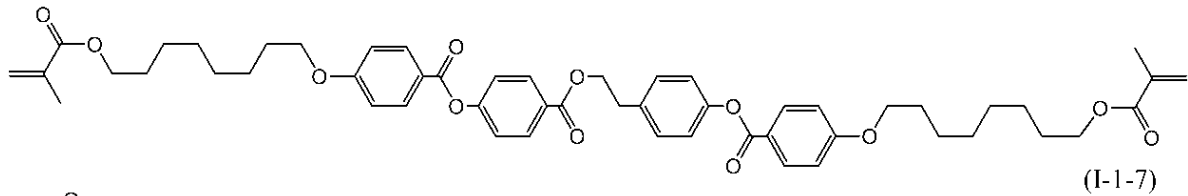
30



## 【0019】



## 【化4】



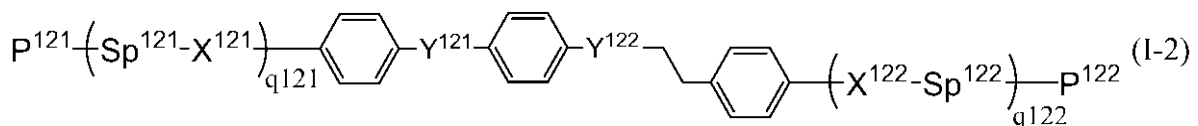
## 【0020】

(一般式(I-2)で表される2官能重合性液晶化合物)

本発明の重合性液晶組成物には、分子内に2個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物(2官能重合性液晶化合物)を少なくとも2種以上含有するが、上記一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物と共に、下記一般式(I-2)で表される重合性液晶化合物から選択される1種又は2種以上の重合性液晶化合物を併用することが好ましい。

## 【0021】

## 【化5】



## 【0022】

(式中、 $P^{121}$ 及び $P^{122}$ はそれぞれ独立して重合性官能基を表し、 $Sp^{121}$ 及び $Sp^{122}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子又はCN基によって置換されても良く、 $X^{121}$ 及び $X^{122}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O$

10

20

30

40

50

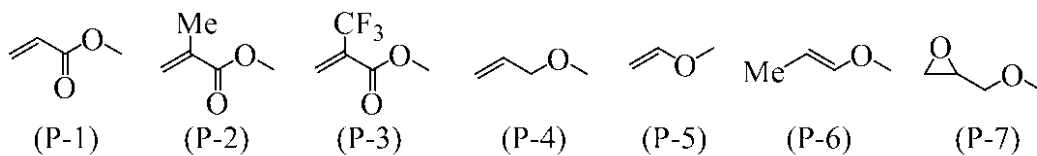
CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CO-S-、-S-CO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCO-、-COO-CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-C=C-又は単結合を表し(ただし、P<sup>1 2 1</sup>-Sp<sup>1 2 1</sup>、P<sup>1 2 2</sup>-Sp<sup>1 2 2</sup>、Sp<sup>1 2 1</sup>-X<sup>1 2 1</sup>及びSp<sup>1 2 2</sup>-X<sup>1 2 2</sup>において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、Y<sup>1 2 1</sup>及びY<sup>1 2 2</sup>はそれぞれ独立して-COO-又は-OCO-

10

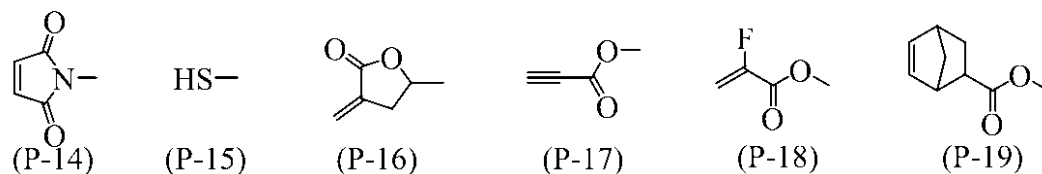
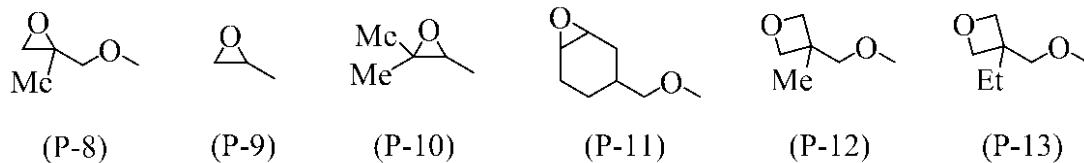
を表し、q<sup>1 2 1</sup>及びq<sup>1 2 2</sup>はそれぞれ独立して0又は1を表す。) 一般式(I-2)において、P<sup>1 2 1</sup>及びP<sup>1 2 2</sup>はそれぞれ独立して重合性官能基を表すが、下記の式(P-1)から式(P-20)

【0023】

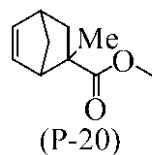
【化6】



20



30



【0024】

から選ばれる基を表すことが好ましく、これらの重合性基はラジカル重合、ラジカル付加重合、カチオン重合及びアニオン重合により重合する。特に重合方法として紫外線重合を行う場合には、式(P-1)、式(P-2)、式(P-3)、式(P-4)、式(P-5)、式(P-7)、式(P-11)、式(P-13)、式(P-15)又は式(P-18)が好ましく、式(P-1)、式(P-2)、式(P-7)、式(P-11)又は式(P-13)がより好ましく、式(P-1)、式(P-2)又は式(P-3)がさらに好ましく、式(P-1)又は式(P-2)が特に好ましい。

40

【0025】

一般式(I-2)において、q<sup>1 2 1</sup>及びq<sup>1 2 2</sup>はそれぞれ独立して0から5の整数を表すが、0から2の整数を表すことがより好ましく、1を表すことが特に好ましい。

【0026】

一般式(I-2)において、Sp<sup>1 2 1</sup>及びSp<sup>1 2 2</sup>はそれぞれ独立して炭素原子数1~18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣

50

接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良い。また、 $Sp^{1,2,1}$ 及び $Sp^{1,2,2}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~12のアルキレン基を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良い。さらに、 $Sp^{1,2,1}$ 及び $Sp^{1,2,2}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~8のアルキレン基を表すことが特に好ましい。

## 【0027】

一般式(I-2)において、 $X^{1,2,1}$ 及び $X^{1,2,2}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表す。また、 $X^{1,2,1}$ 及び $X^{1,2,2}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表すことがより好ましい。さらに、 $X^{1,2,1}$ 及び $X^{1,2,2}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 又は単結合を表すことが特に好ましい。

## 【0028】

一般式(I-2)において、 $Y^{1,2,1}$ 及び $Y^{1,2,2}$ はそれぞれ独立して $-COO-$ 又は $-OCO-$ を表す。

## 【0029】

一般式(I-2)で表される2官能重合性液晶化合物は1種又は2種以上用いても良いが、一般式(I-2)で表される2官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0~80質量%含有することが好ましく、0~75質量%含有することがより好ましく、5~60質量%含有することが特に好ましい。得られる光学異方体にスメクチック相由来の結晶構造に近い高次構造をもたせることを重視する場合には下限値を10質量%以上にすることが好ましく、20質量%以上にすることがより好ましく、得られる重合性液晶組成物の低融点化を重視する場合には上限値を60質量%未満とすることが好ましく、50質量%以下とすることがより好ましい。

また、一般式(I-1)で表される2官能重合性液晶化合物と一般式(I-2)で表される2官能重合性液晶化合物の合計含有量との質量比[一般式(I-1)/一般式(I-2)]は1/2~7/1の範囲であることが等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )が高く、且つ、スメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )が高い重合性液晶材料となる点から好ましい。

## 【0030】

一般式(I-2)で表される化合物として具体的には、下記の式(I-2-1)から式(I-2-12)で表される化合物が好ましい。

## 【0031】

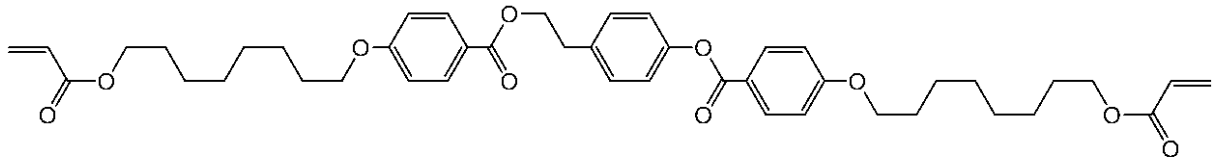
10

20

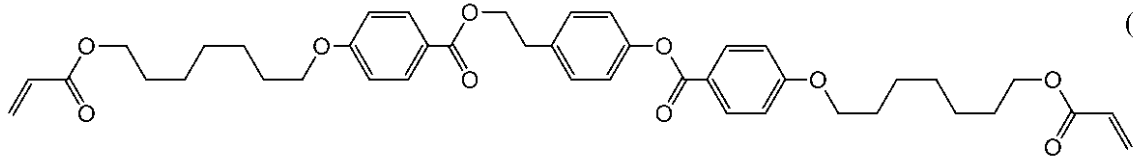
30

40

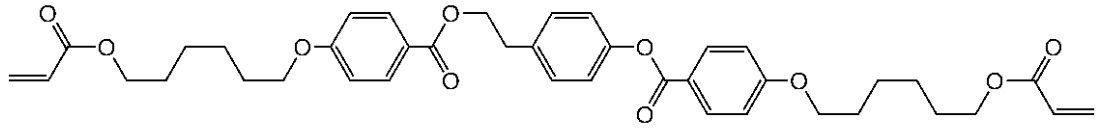
【化7】



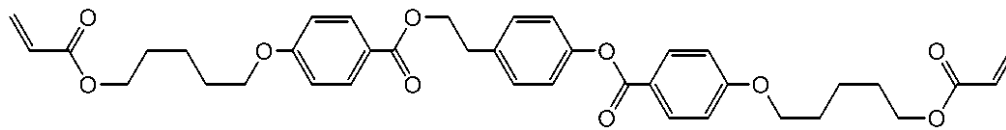
(I-2-1)



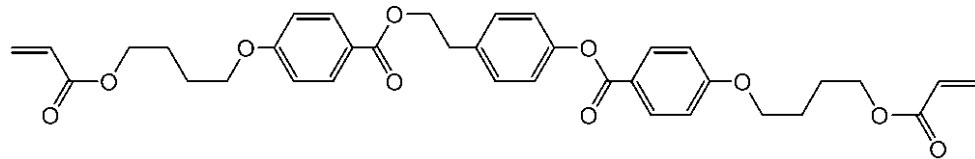
(I-2-2)



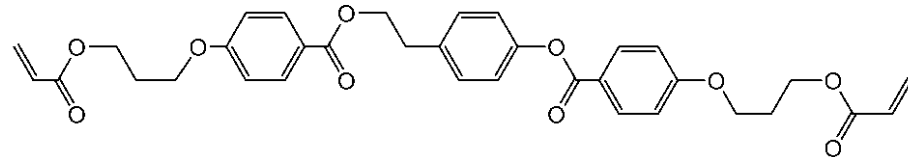
(I-2-3)



(I-2-4)



(I-2-5)



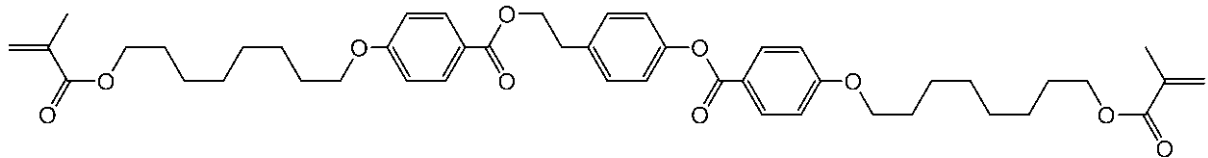
(I-2-6)

【0032】

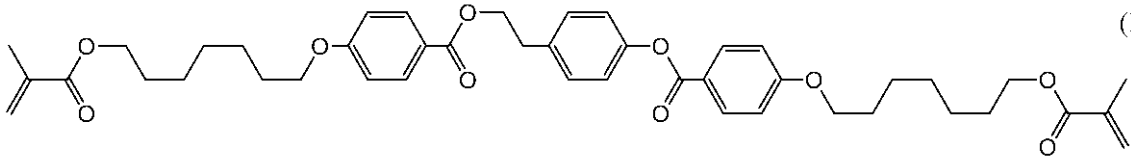
10

20

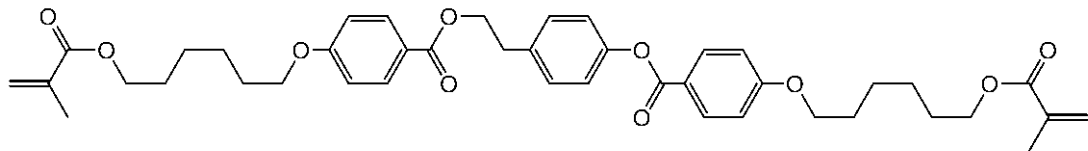
## 【化 8】



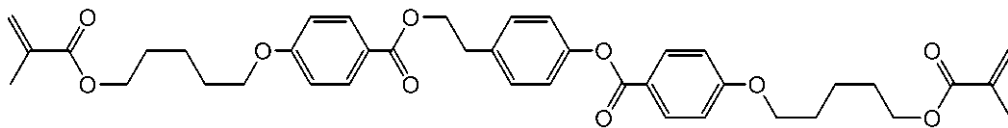
(I-2-7)



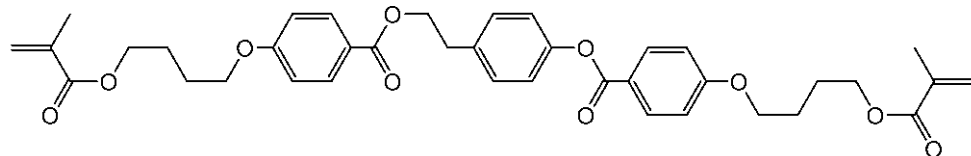
(I-2-8)



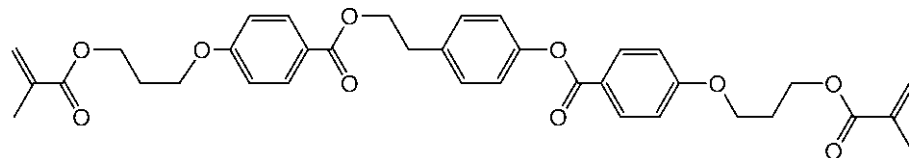
(I-2-9)



(I-2-10)



(I-2-11)



(I-2-12)

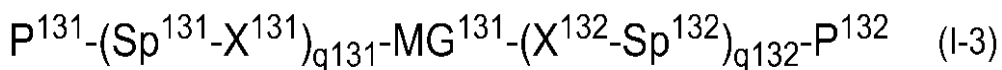
## 【 0 0 3 3 】

(その他の 2 官能重合性液晶化合物)

本発明の重合性液晶組成物には、分子内に 2 個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物 (2 官能重合性液晶化合物) を少なくとも 2 種以上含有するが、上記一般式 (I-1) で表される重合性液晶化合物と共に、上記一般式 (I-2) で表される重合性液晶化合物及び / 又は下記一般式 (I-3) で表される重合性液晶化合物を併用することが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

## 【化 9】



## 【 0 0 3 5 】

(式中、 $P^{131}$  及び  $P^{132}$  はそれぞれ独立して、重合性官能基を表し、 $Sp^{131}$  及び  $Sp^{132}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良く、該アルキレン基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子) 又は CN 基によって置換されても良く、 $X^{131}$  及び  $X^{132}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-$

10

20

30

40

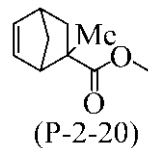
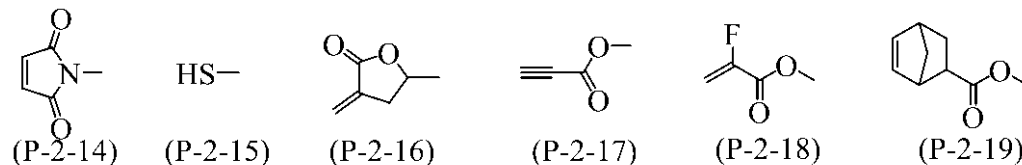
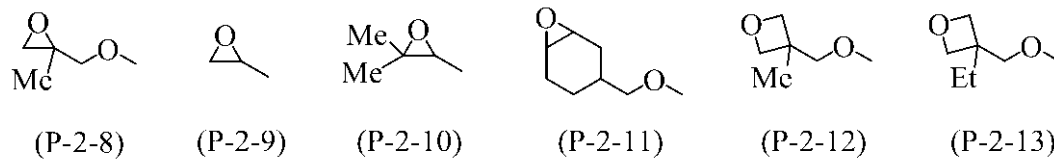
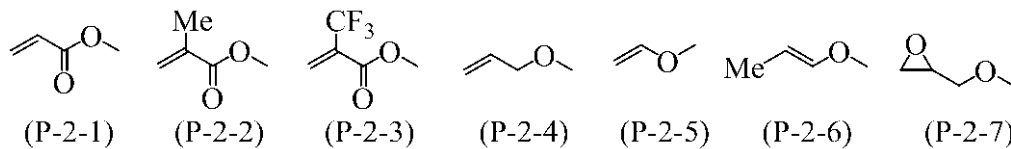
50

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCO-、-COO-CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-C-C-又は単結合を表し(ただし、P<sup>1 3 1</sup>-Sp<sup>1 3 1</sup>、P<sup>1 3 2</sup>-Sp<sup>1 3 2</sup>、Sp<sup>1 3 1</sup>-X<sup>1 3 1</sup>及びSp<sup>1 3 2</sup>-X<sup>1 3 2</sup>において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、q<sup>1 3 1</sup>及びq<sup>1 3 2</sup>はそれぞれ独立して、0又は1を表し、MG<sup>1 3 1</sup>はメソゲン基を表すが、上記一般式(I-1)及び一般式(I-2)で表される化合物を除く。)

一般式(I-3)において、P<sup>1 3 1</sup>及びP<sup>1 3 2</sup>はそれぞれ独立して、下記式(P-2-1)から式(P-2-20)で表される重合性基から選ばれる置換基を表すのが好ましい。

【0036】

【化10】



【0037】

これらの重合性官能基のうち、重合性を高める観点から、式(P-2-1)、(P-2-2)、(P-2-7)、(P-2-12)、(P-2-13)が好ましく、式(P-2-1)、(P-2-2)がより好ましい。

【0038】

一般式(I-3)において、q<sup>1 3 1</sup>及びq<sup>1 3 2</sup>はそれぞれ独立して、0又は1を表すが、q<sup>1 3 1</sup>及びq<sup>1 3 2</sup>は1が好ましい。

【0039】

一般式(I-3)において、Sp<sup>1 3 1</sup>及びSp<sup>1 3 2</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1~15のアルキレン基を表すことが好ましく、該アルキレン基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-COO-、-OCO-又は-OCO-O-によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良く、Sp<sup>1 3 1</sup>及びSp<sup>1 3 2</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1~12のアルキレン基を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-COO-、-OCO-又は-OCO-O-によって置換されても良い。

10

20

30

40

50

## 【0040】

一般式(I-3)において、 $X^{131}$ 及び $X^{132}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表すことが好ましく、 $X^{131}$ 及び $X^{132}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表すことがより好ましい。

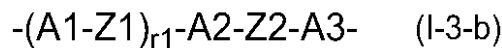
10

## 【0041】

一般式(I-3)において、 $MG^{131}$ はメソゲン基を表し、一般式(I-3-b)で表される基が好ましい。

## 【0042】

## 【化11】



20

## 【0043】

式中、A1、A2及びA3はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル基、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ビスクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、チオフェン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,4-ナフチレン基、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル基、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジセレノフェン-2,6-ジイル基、[1]ベンゾチエノ[3,2-b]チオフェン-2,7-ジイル基、[1]ベンゾセレノフェノ[3,2-b]セレノフェン-2,7-ジイル基、又はフルオレン-2,7-ジイル基を表し、置換基として1個以上のF、Cl、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ 、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基、炭素原子数1~8のアルカノイル基、炭素原子数1~8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1~8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2~8のアルケノイル基、及び/又は、炭素原子数2~8のアルケノイルオキシ基を有していても良く、Z1及びZ2はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-C=N-$ 、 $-N=C-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)を有してもよい炭素原子数2~10のアルキル基又は単結合を表し、Z1及びZ2はそれぞれ独立して $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 又は単結合であることが好

30

40

50

ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 又は単結合であることがより好ましく、 $r_1$ は0、1、2又は3を表し、 $A_1$ 、及び $Z_1$ が複数存在する場合は、それぞれ、同一であっても、異なっていても良い。このうち、 $A_1$ 、 $A_2$ 及び $A_3$ はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、2,6-ナフチレン基を表すことが好ましい。

## 【0044】

一般式(I-3)で表される2官能重合性液晶化合物は1種又は2種以上用いても良いが、一般式(I-3)で表される2官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0~40質量%含有することが好ましく、0~30質量%含有することがより好ましく、10~20質量%含有することが特に好ましい。得られる光学異方体の硬化性を重視する場合には下限値を5質量%以上にすることが好ましく、10質量%以上にすることがより好ましく、得られる光学異方体の柔軟性を重視する場合には上限値を30質量%以下とすることが好ましく、20質量%以下とすることがより好ましい。

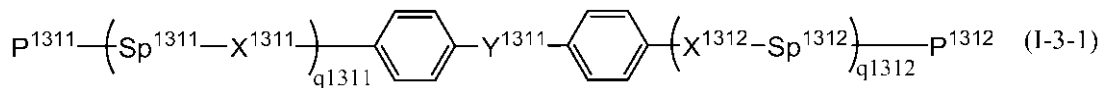
10

## 【0045】

上記一般式(I-3)で表される重合性液晶化合物のうち、硬化性を維持しながら重合性液晶組成物の粘性を低下させる場合には、以下の一般式(I-3-1)で表される重合性液晶化合物を用いることが好ましい。

## 【0046】

## 【化12】



20

## 【0047】

(式中、 $P^{1311}$ 及び $P^{1312}$ はそれぞれ独立して重合性官能基を表し、 $Sp^{1311}$ 及び $Sp^{1312}$ はそれぞれ独立して炭素原子数1~18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良く、 $X^{1311}$ 及び $X^{1312}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 又は単結合を表し(ただし、 $P^{1311}-Sp^{1311}$ 、 $P^{1312}-Sp^{1312}$ 、 $Sp^{1311}-X^{1311}$ 及び $Sp^{1312}-X^{1312}$ において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、 $Y^{1311}$ は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2COO-$ 、 $-CH_2CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2CH_2-$ 、 $-OCOCH_2CH_2-$ 、 $-C=N-$ 、 $-N=C-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)を有してもよい炭素原子数2~10のアルキル基又は単結合を表し、 $q_{1311}$ 及び $q_{1312}$ はそれぞれ独立して0又は1を表す。)

30

40

一般式(I-3-1)において、 $P^{1311}$ 及び $P^{1312}$ はそれぞれ独立して、上記式(P-2-1)から式(P-2-20)で表される重合性基から選ばれる置換基を表す

50



のが好ましく、重合性を高める観点から、式 (P - 2 - 1)、(P - 2 - 2)、(P - 2 - 7)、(P - 2 - 12)、(P - 2 - 13) が好ましく、式 (P - 2 - 1)、(P - 2 - 2) がより好ましい。

【0048】

一般式 (I - 3 - 1) において、 $q_{1311}$  及び  $q_{1312}$  はそれぞれ独立して、0 又は 1 を表すが、 $q_{1311}$  及び  $q_{1312}$  は 1 が好ましい。

【0049】

一般式 (I - 3 - 1) において、 $Sp^{1311}$  及び  $Sp^{1312}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 15 のアルキレン基を表すことが好ましく、該アルキレン基中の 1 個の -CH<sub>2</sub>- 又は隣接していない 2 個以上の -CH<sub>2</sub>- が各々独立して -O-、-COO-、-OCO- 又は -OCO-O- によって置換されても良く、該アルキレン基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子) 又は CN 基によって置換されても良く、 $Sp^{1311}$  及び  $Sp^{1312}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の 1 個の -CH<sub>2</sub>- 又は隣接していない 2 個以上の -CH<sub>2</sub>- が各々独立して -O-、-COO-、-OCO- 又は -OCO-O- によって置換されても良い。

【0050】

一般式 (I - 3 - 1) において、 $X^{1311}$  及び  $X^{1312}$  はそれぞれ独立して、-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCO-、-COO-CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-CH=N-N=CH-、-CF=CF-、-C=C- 又は単結合を表すことが好ましく、 $X^{1311}$  及び  $X^{1312}$  はそれぞれ独立して、-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCO-、-COO-CH<sub>2</sub>-、-OCO-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-COO-、-CH<sub>2</sub>-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C- 又は単結合を表すことがより好ましい。

【0051】

一般式 (I - 3 - 1) において、 $Y^{1311}$  は -COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH=CH-、-C=C-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C=N-、-N=C-、-CONH-、-NHCO-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子) を有してもよい炭素原子数 2 ~ 10 のアルキル基又は単結合を表すが、 $Y^{1311}$  は -COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- 又は単結合が好ましく、 $Y^{1311}$  は -COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O- 又は単結合がより好ましく、 $Y^{1311}$  は -COO-、-OCO- 又は単結合が特に好ましい。

【0052】

一般式 (I - 3 - 1) で表される 2 官能重合性液晶化合物は 1 種又は 2 種以上用いても良いが、一般式 (I - 3 - 1) で表される 2 官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0 ~ 40 質量% 含有することが好ましく、0 ~ 30 質量% 含有することがより好ましく、10 ~ 20 質量% 含有することが特に好ましい。得られる光学異方体の硬化性を重視する場合には下限値を 5 質量% 以

10

20

30

40

50

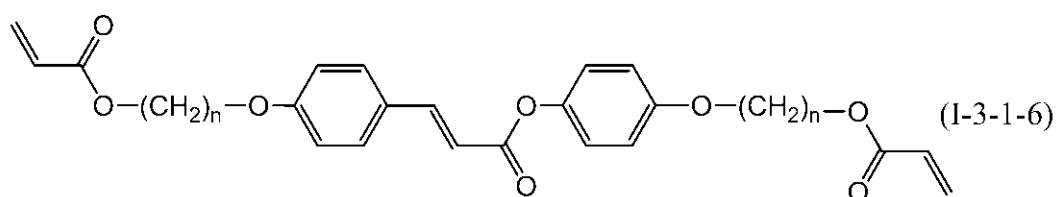
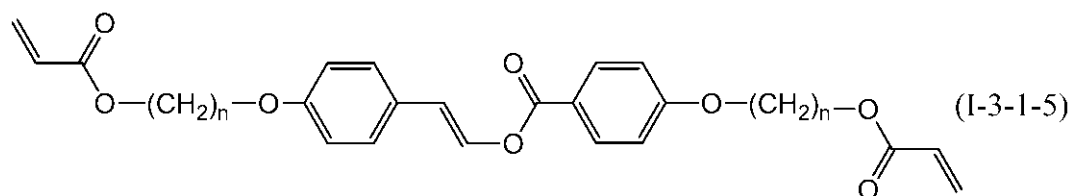
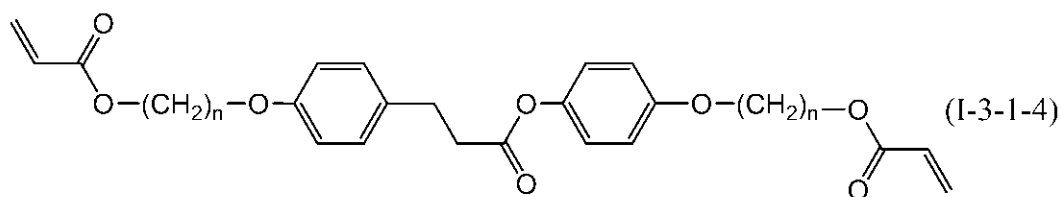
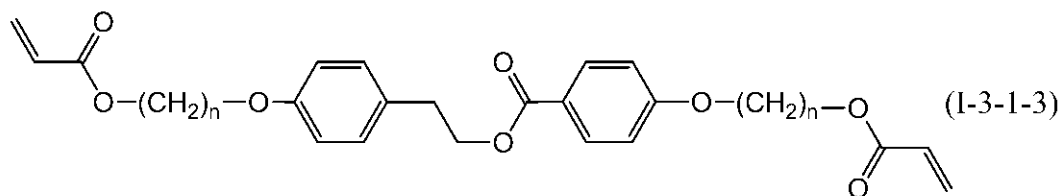
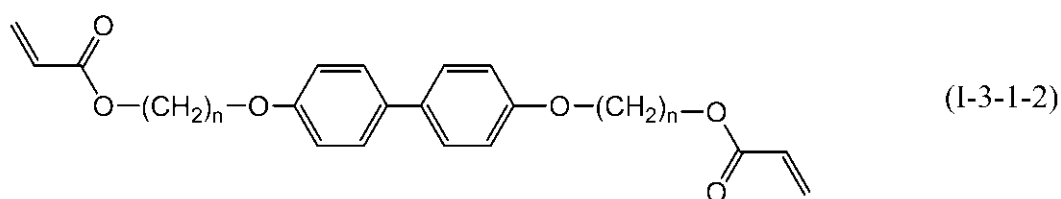
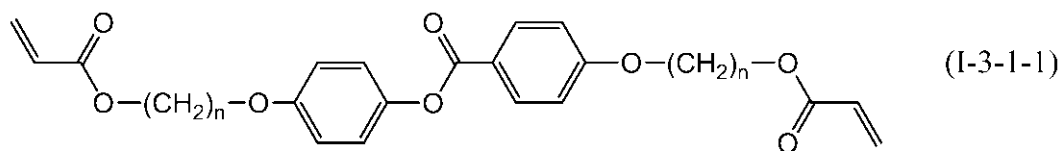
上にすることが好ましく、10質量%以上にすることがより好ましく、得られる光学異方体の柔軟性を重視する場合には上限値を30質量%以下とすることが好ましく、20質量%以下とすることがより好ましい。

【0053】

一般式(I-3-1)で表される化合物として具体的には、下記の式(I-3-1-1)から式(I-3-1-12)で表される化合物が好ましい。式(I-3-1-1)から式(I-3-1-12)の中では、式(I-3-1-1)から式(I-3-1-4)が好ましく、式(I-3-1-1)が特に好ましい。

【0054】

【化13】



【0055】

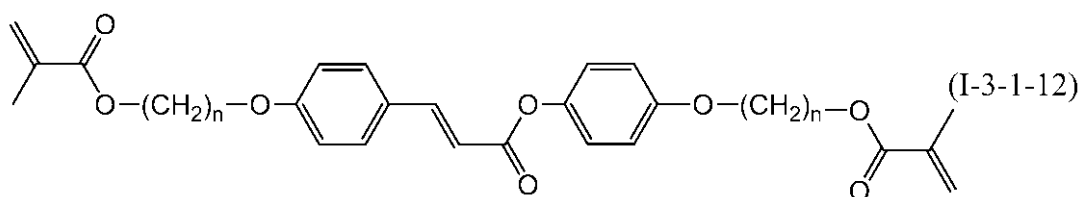
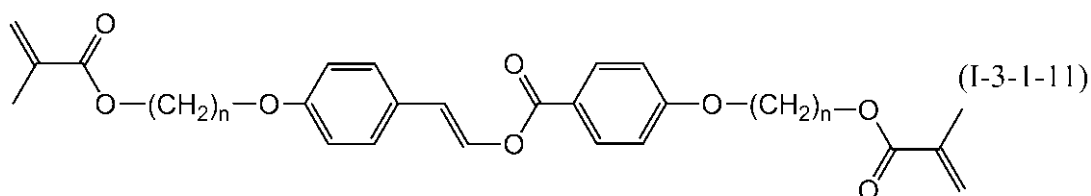
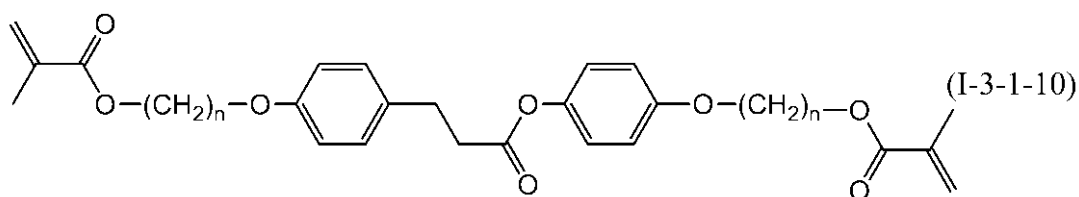
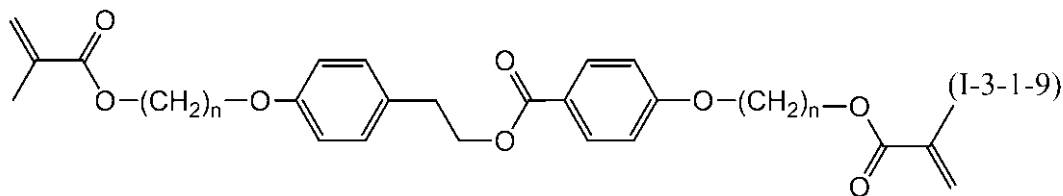
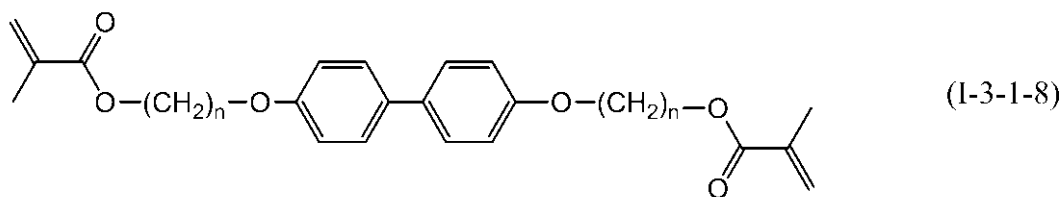
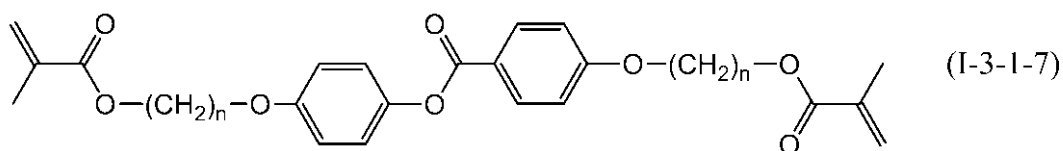
10

20

30

40

## 【化 1 4】



## 【 0 0 5 6 】

上記一般式 ( I - 3 - 1 ) ~ 一般式 ( I - 3 - 6 ) 中、n は各々独立して 1 ~ 1 8 の整数を表すが、n は各々独立して 1 ~ 1 0 の整数が好ましく、n は各々独立して 3 ~ 6 の整数が特に好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

式 ( I - 3 - 1 - 1 ) として具体的には下記式 ( I - 3 - 1 - 1 - 1 ) ~ ( I - 3 - 1 - 1 - 6 ) が特に好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

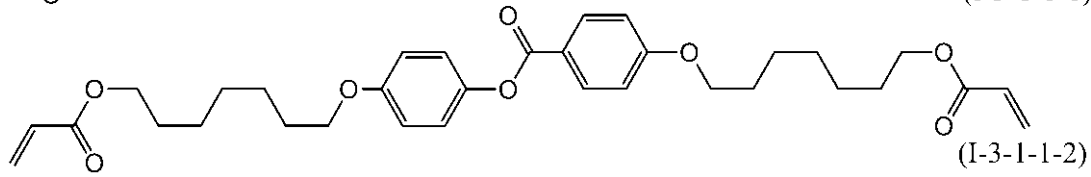
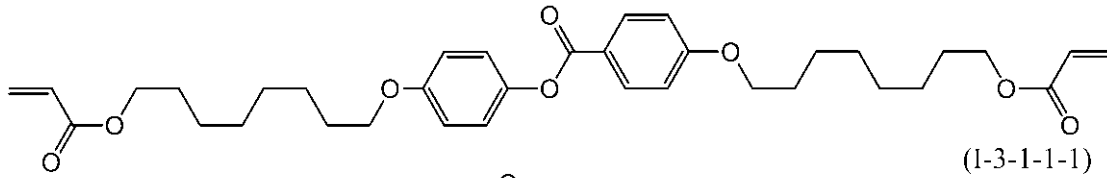
10

20

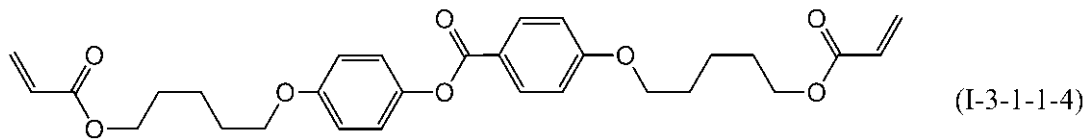
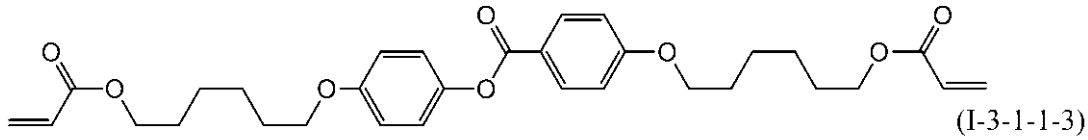
30

40

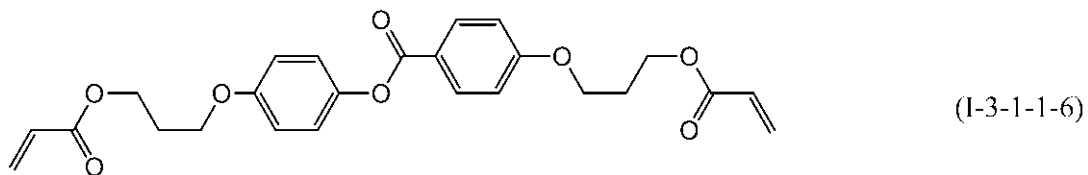
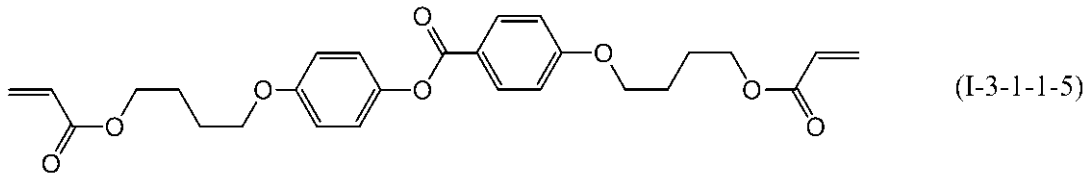
## 【化15】



10



20



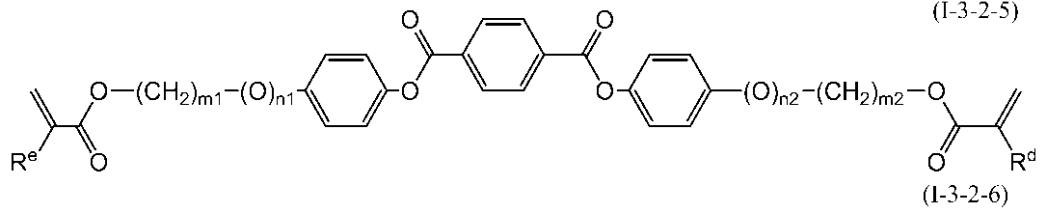
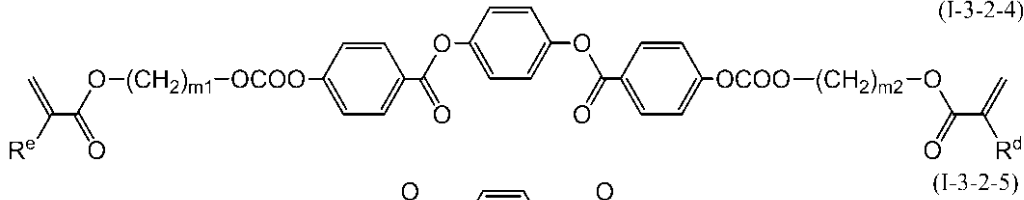
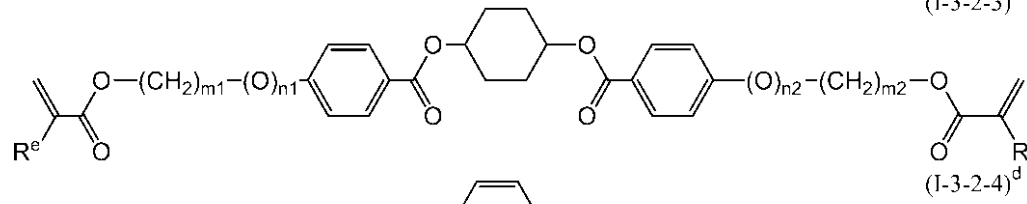
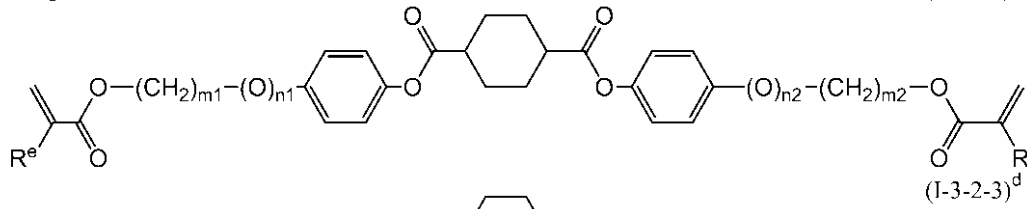
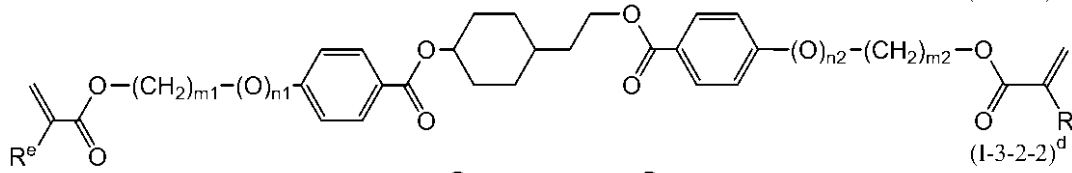
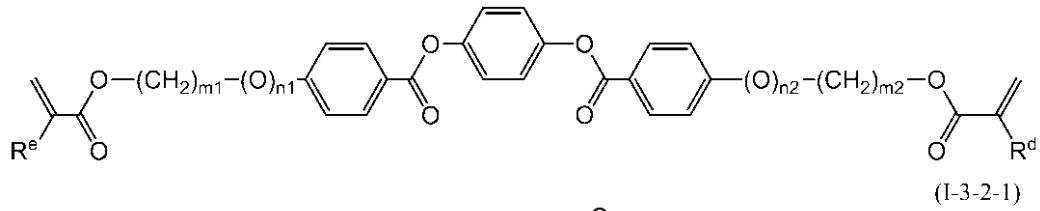
30

## 【0059】

また、上記一般式(I-3)で表される化合物として具体的には、上記式(I-3-1)で表される化合物以外には、下記一般式(I-3-2-1)から一般式(I-3-2-34)で表される化合物を挙げることができるが、下記の一般式に限定されるわけではない。

## 【0060】

## 【化 1 6】



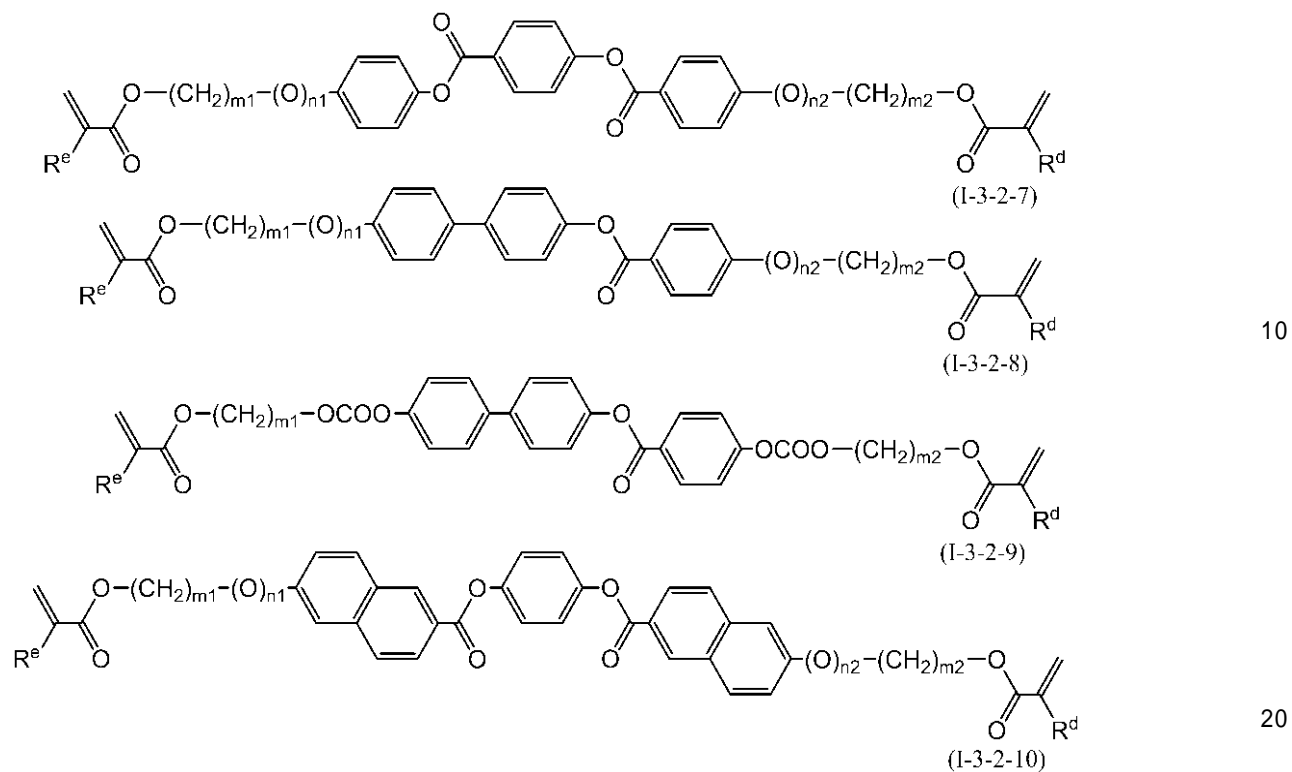
## 【 0 0 6 1】

10

20

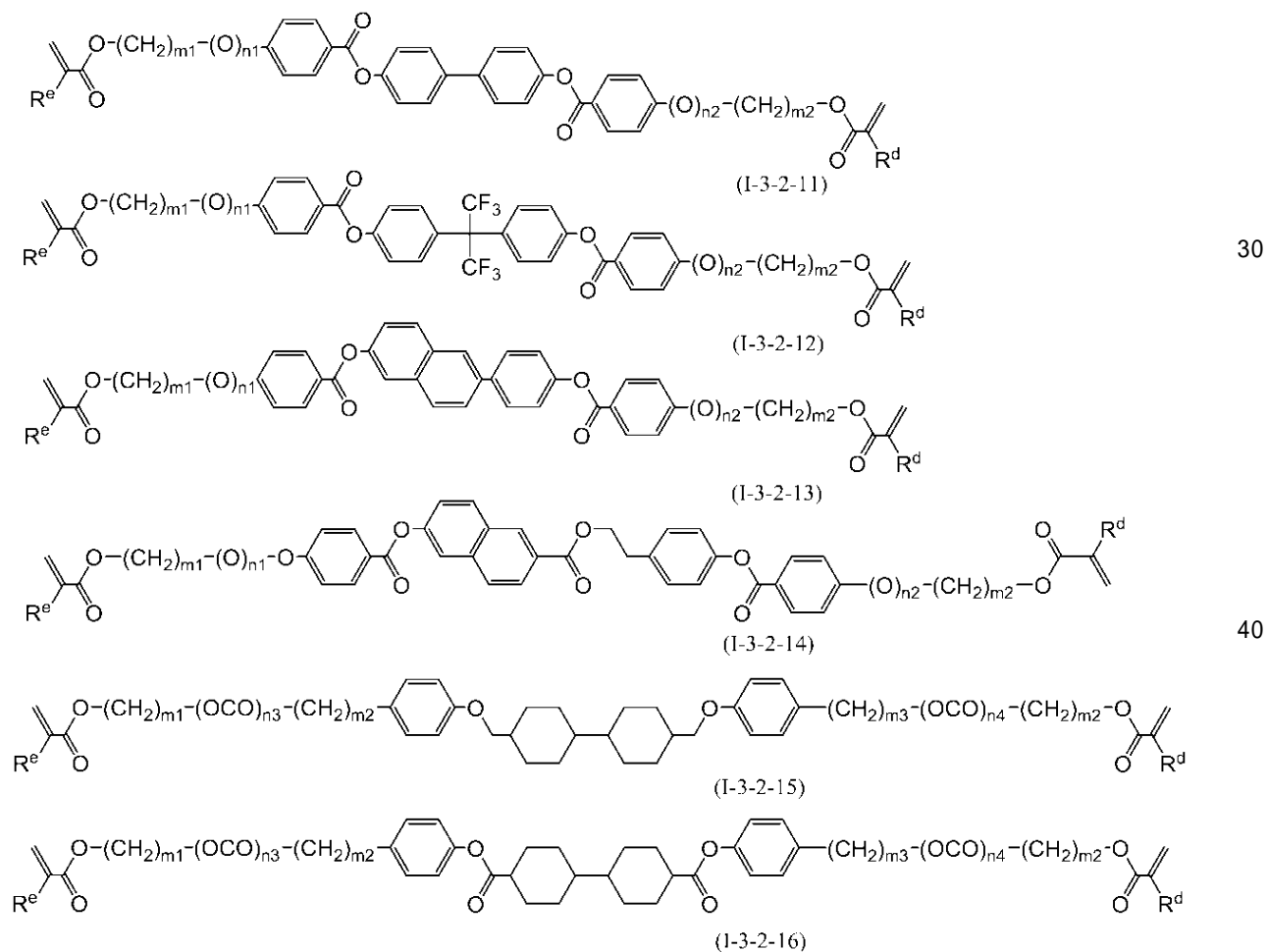
30

## 【化 1 7】



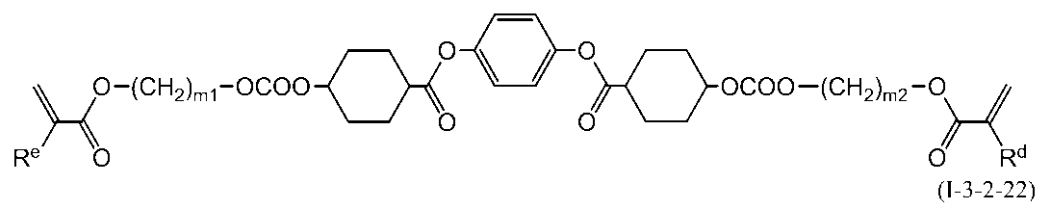
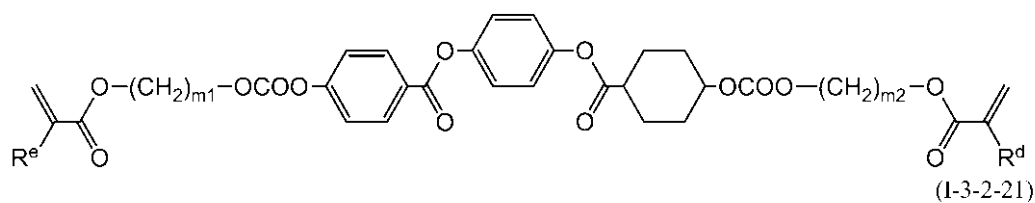
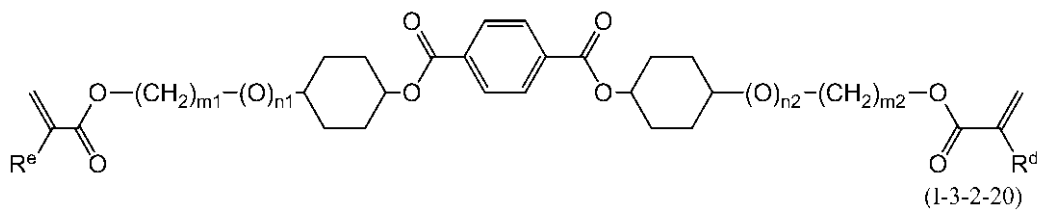
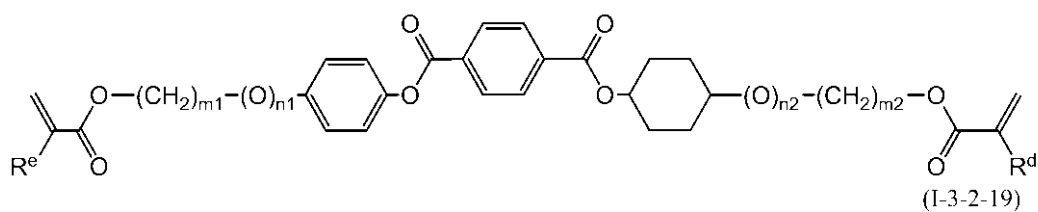
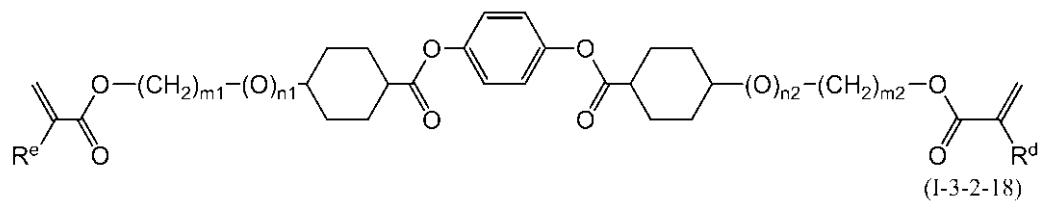
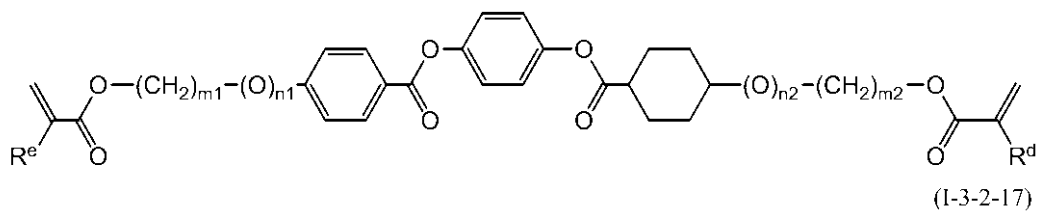
## 【 0 0 6 2】

## 【化 1 8】



## 【 0 0 6 3】

【化 1 9】



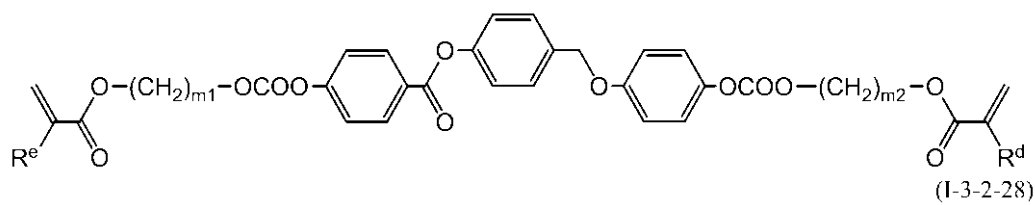
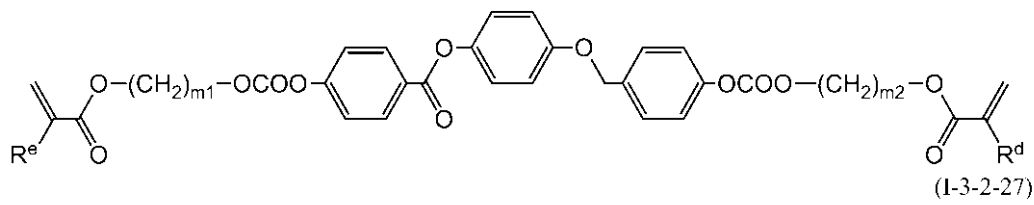
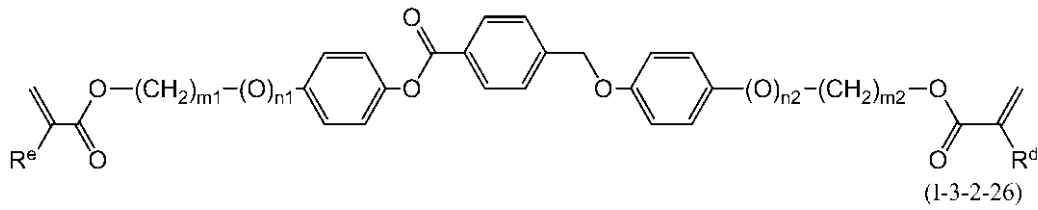
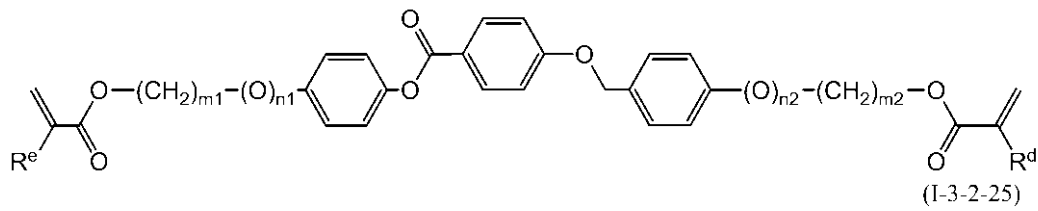
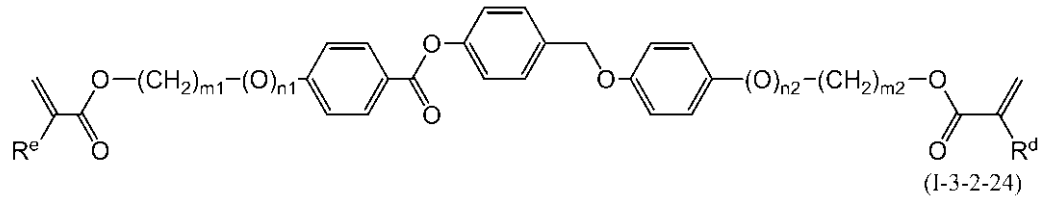
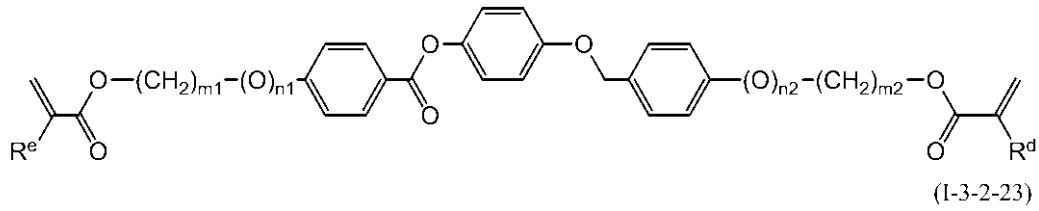
【 0 0 6 4 】

10

20

30

【化 2 0】



【 0 0 6 5 】

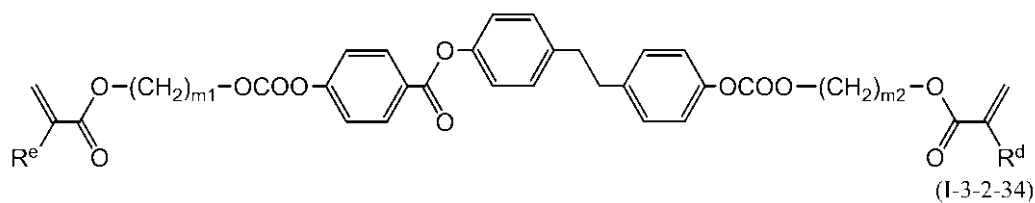
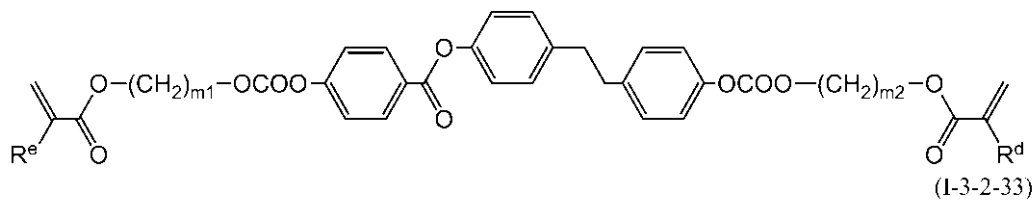
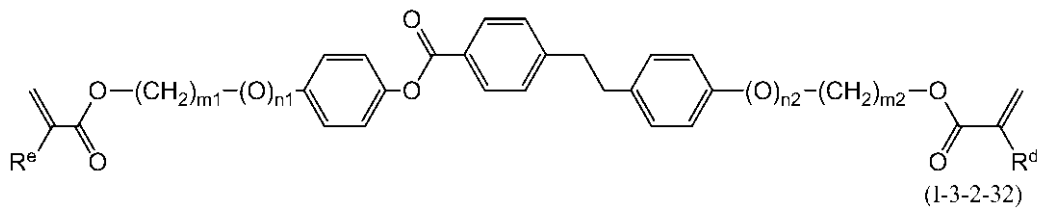
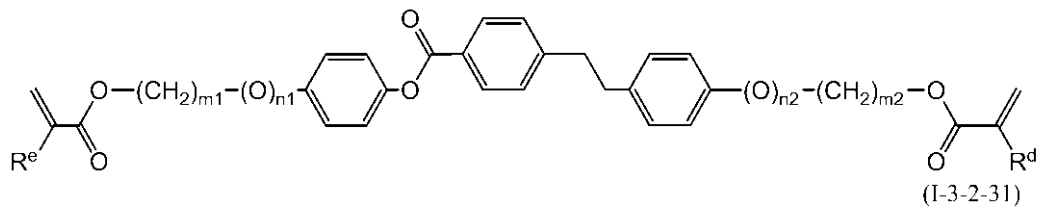
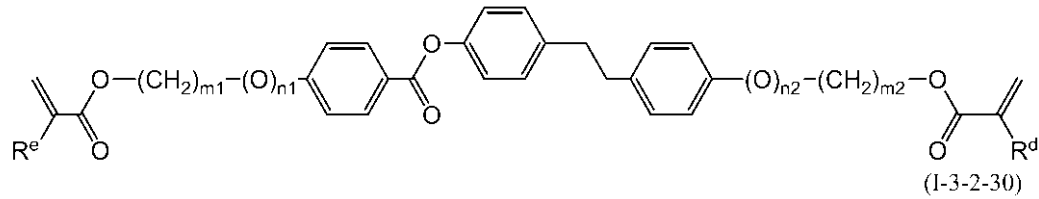
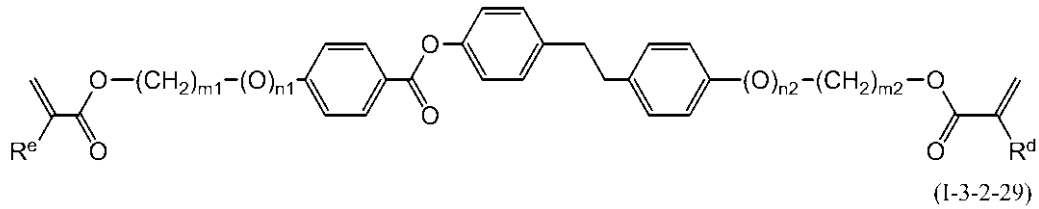
10

20

30



## 【化 2 1】



## 【 0 0 6 6 】

上記一般式 ( I - 3 - 2 - 1 ) から一般式 ( I - 3 - 2 - 3 4 ) 中、 $R^d$  及び  $R^e$  は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、

上記環状基は、置換基として1個以上のF、Cl、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ 、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基、炭素原子数1~8のアルカノイル基、炭素原子数1~8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1~8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2~8のアルケノイル基、炭素原子数2~8のアルケノイルオキシ基を有していても良く、

$m_1$ 、 $m_2$ は、それぞれ独立して0~18の整数を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ はそれぞれ独立して0又は1を表す。

## 【 0 0 6 7 】

上記一般式 ( I - 1 )、一般式 ( I - 2 ) 及び一般式 ( I - 3 ) で表される分子内に2

10

20

30

40

50

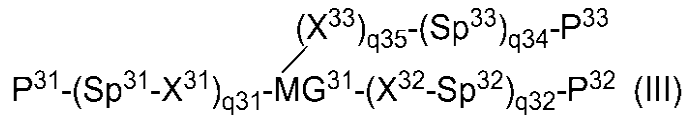
個の重合性官能基を有する2官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、20～100質量%含有することが好ましく、40～100質量%含有することがより好ましく、65～85質量%含有することが特に好ましい。

(3官能重合性液晶化合物)

本発明の重合性液晶組成物には、物性を損なわない範囲で、分子内に3個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物を含有していてもよい。分子内に3個の重合性官能基を有する重合性液晶化合物としては、下記一般式(III)で表される化合物を例示できる。

【0068】

【化22】



10

【0069】

(式中、 $P^{31} \sim P^{33}$ はそれぞれ独立して、重合性官能基を表し、 $Sp^{31} \sim Sp^{33}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1～18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良く、 $X^{31} \sim X^{33}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C=C-$ 又は単結合を表し(ただし、 $P^{31}-Sp^{31}$ 、 $P^{32}-Sp^{32}$ 、 $Sp^{31}-X^{31}$ 、 $Sp^{32}-X^{32}$ 、 $Sp^{33}-X^{33}$ 、及び $Sp^{33}-X^{33}$ において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、 $q31$ 、 $q32$ 、 $q34$ 、及び $q35$ はそれぞれ独立して、0又は1を表し、 $MG^{31}$ はメソゲン基を表す。)

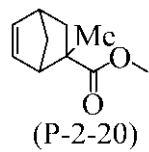
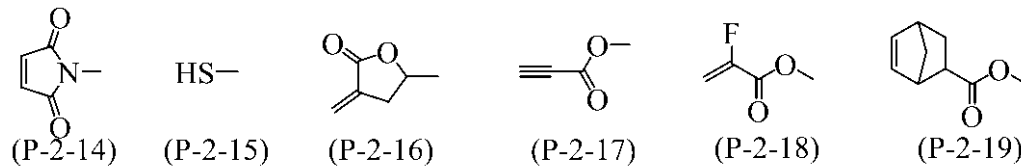
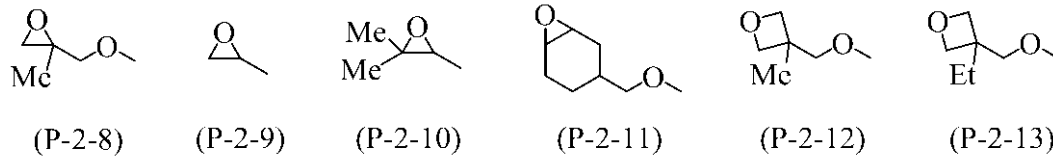
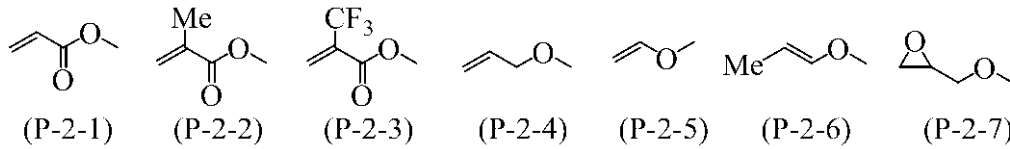
20

30

一般式(III)において、 $P^{31} \sim P^{33}$ はそれぞれ独立して、下記の式(P-2-1)から式(P-2-20)で表される重合性基から選ばれる置換基を表すのが好ましい。

【0070】

## 【化 2 3】



10

20

## 【0071】

これらの重合性官能基のうち、重合性を高める観点から、式(P-2-1)、(P-2-2)、(P-2-7)、(P-2-12)、(P-2-13)が好ましく、式(P-2-1)、(P-2-2)がより好ましい。

## 【0072】

一般式(III)において、 $Sp^{3.1} \sim Sp^{3.3}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~15のアルキレン基を表すことが好ましく、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良く、 $Sp^{3.1} \sim Sp^{3.3}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1~12のアルキレン基を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良い。 $X^{3.1} \sim X^{3.3}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表すことが好ましく、 $X^{1.1} \sim X^{1.3}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表すことがより好ましい。

30

40

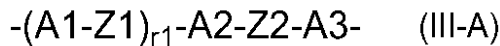
50

【 0 0 7 3 】

一般式 ( I I I ) において、 $M G^{3 1}$  はメソゲン基を表し、一般式 ( I I I - A )

【 0 0 7 4 】

【 化 2 4 】



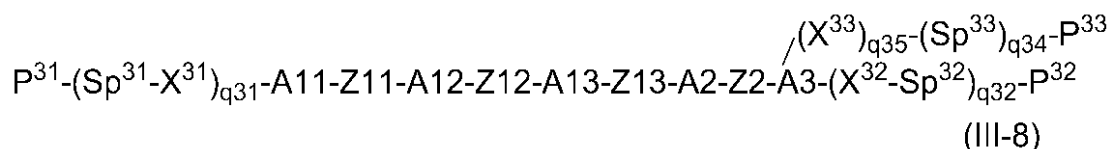
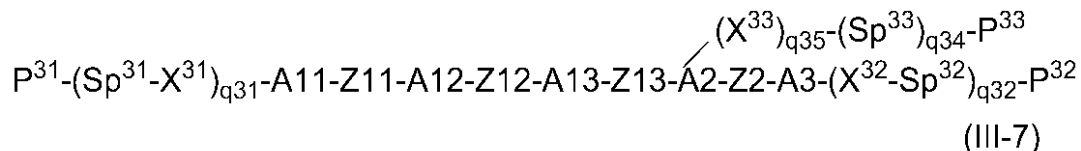
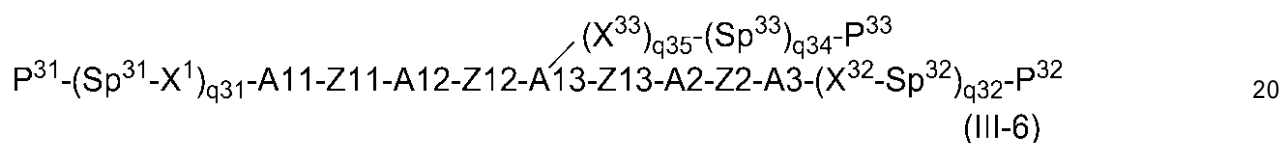
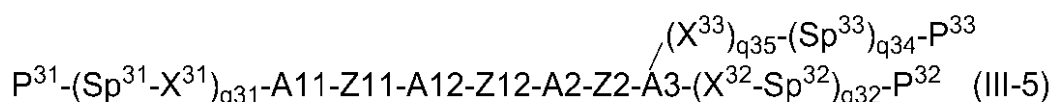
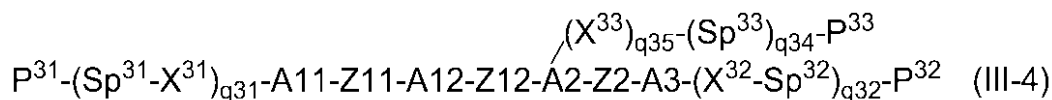
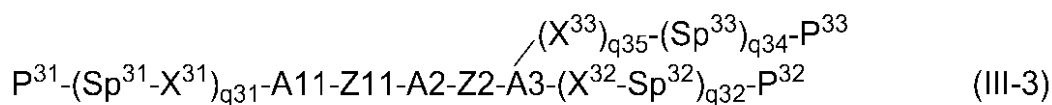
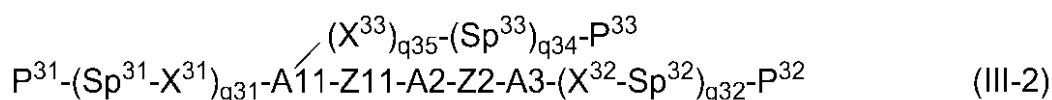
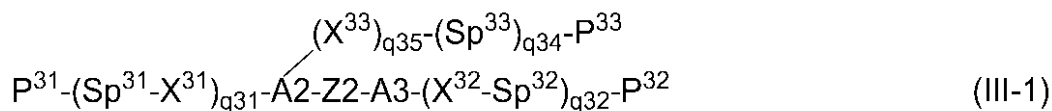
【 0 0 7 5 】

式中、A 1、A 2 及び A 3 はそれぞれ独立的に、1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル基、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル基、テトラヒドロチオピラン - 2, 5 - ジイル基、1, 4 - ビシクロ ( 2, 2, 2 ) オクチレン基、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、ピラジン - 2, 5 - ジイル基、チオフェン - 2, 5 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、2, 6 - ナフチレン基、フェナントレン - 2, 7 - ジイル基、9, 10 - ジヒドロフェナントレン - 2, 7 - ジイル基、1, 2, 3, 4, 4 a, 9, 10 a - オクタヒドロフェナントレン - 2, 7 - ジイル基、1, 4 - ナフチレン基、ベンゾ [ 1, 2 - b : 4, 5 - b ' ] ジチオフェン - 2, 6 - ジイル基、ベンゾ [ 1, 2 - b : 4, 5 - b ' ] ジセレノフェン - 2, 6 - ジイル基、[ 1 ] ベンゾチエノ [ 3, 2 - b ] チオフェン - 2, 7 - ジイル基、[ 1 ] ベンゾセレノフェノ [ 3, 2 - b ] セレノフェン - 2, 7 - ジイル基、又はフルオレン - 2, 7 - ジイル基を表し、置換基として 1 個以上の F、Cl、 $C F_3$ 、 $O C F_3$ 、CN 基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルカノイル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルカノイルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケノイル基、及び/又は、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケノイルオキシ基を有していても良いが、存在する A 1、A 2 及び A 3 のいずれかに  $-(X^{3 3})_{q 3 5} - (S p^{3 3})_{q 3 4} - P^{3 3}$  基を有する。Z 1 及び Z 2 はそれぞれ独立して、 $-C O O -$ 、 $-O C O -$ 、 $-C H_2 C H_2 -$ 、 $-O C H_2 -$ 、 $-C H_2 O -$ 、 $-C H = C H -$ 、 $-C \quad C -$ 、 $-C H = C H C O O -$ 、 $-O C O C H = C H -$ 、 $-C H_2 C H_2 C O O -$ 、 $-C H_2 C H_2 O C O -$ 、 $-C O O C H_2 C H_2 -$ 、 $-O C O C H_2 C H_2 -$ 、 $-C = N -$ 、 $-N = C -$ 、 $-C O N H -$ 、 $-N H C O -$ 、 $-C (C F_3)_2 -$ 、ハロゲン原子 ( フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子 ) を有してもよい炭素原子数 2 ~ 10 のアルキル基又は単結合を表し、Z 1 及び Z 2 はそれぞれ独立して  $-C O O -$ 、 $-O C O -$ 、 $-C H_2 C H_2 -$ 、 $-O C H_2 -$ 、 $-C H_2 O -$ 、 $-C H = C H -$ 、 $-C \quad C -$ 、 $-C H = C H C O O -$ 、 $-O C O C H = C H -$ 、 $-C H_2 C H_2 C O O -$ 、 $-C H_2 C H_2 O C O -$ 、 $-C O O C H_2 C H_2 -$ 、 $-O C O C H_2 C H_2 -$  又は単結合であることが好ましく、r 1 は 0、1、2 又は 3 を表し、A 1、及び Z 1 が複数存在する場合は、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。) で表される。このうち、A 1、A 2 及び A 3 はそれぞれ独立的に、1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、2, 6 - ナフチレン基を表すことが好ましい。

一般式 ( I I I ) の例として、下記一般式 ( I I I - 1 ) ~ ( I I I - 8 ) で表される化合物を挙げるができるが、下記の一般式に限定されるわけではない。

【 0 0 7 6 】

## 【化 2 5】



## 【0077】

式中、 $P^{31}$ 、 $Sp^{31}$ 、 $X^{31}$ 、 $q31$ 、 $X^{32}$ 、 $Sp^{32}$ 、 $q32$ 、 $P^{32}$ 、 $X^{33}$ 、 $q35$ 、 $Sp^{33}$ 、 $q34$ 、 $P^{33}$ は、それぞれ、上記一般式(III)の定義と同じものを表し、

$A11$ と $A12$ と $A13$ 、 $A2$ 、 $A3$ は、それぞれ、上記一般式(III-A)の $A1$ ～ $A3$ の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、 $Z11$ と $Z12$ と $Z13$ 、 $Z2$ は、それぞれ、上記一般式(III-A)の $Z1$ 、 $Z2$ の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。

## 【0078】

上記一般式(III-1)～(III-8)で表される化合物としては、以下の一般式(III-9-1)～(III-9-6)で表される化合物を例示されるが、これらに限定される訳ではない。

## 【0079】

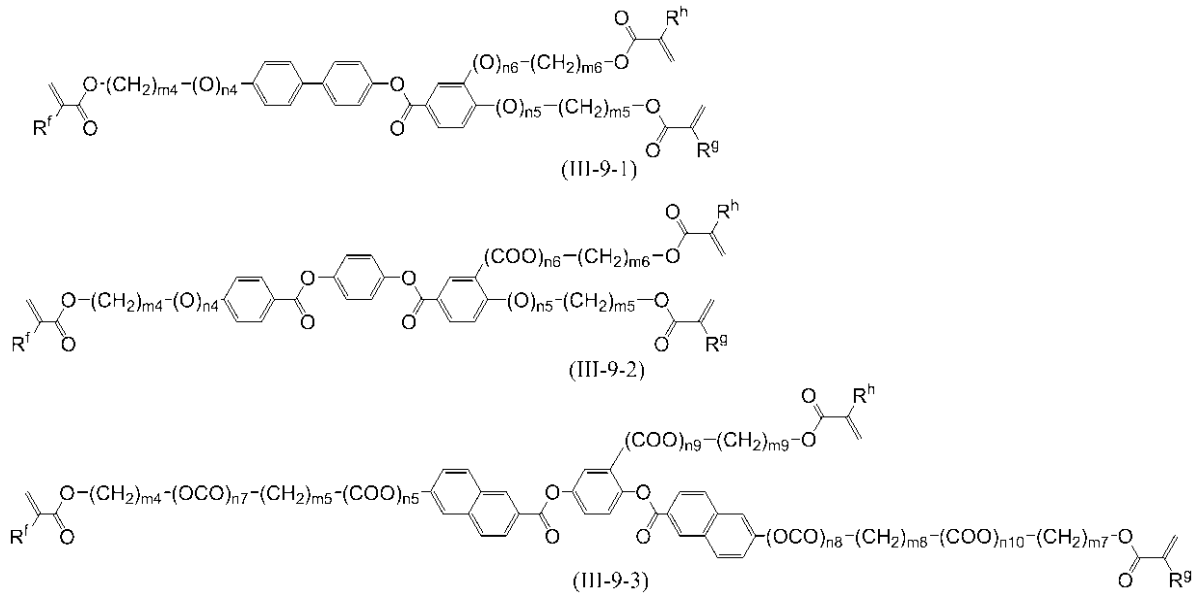
10

20

30

40

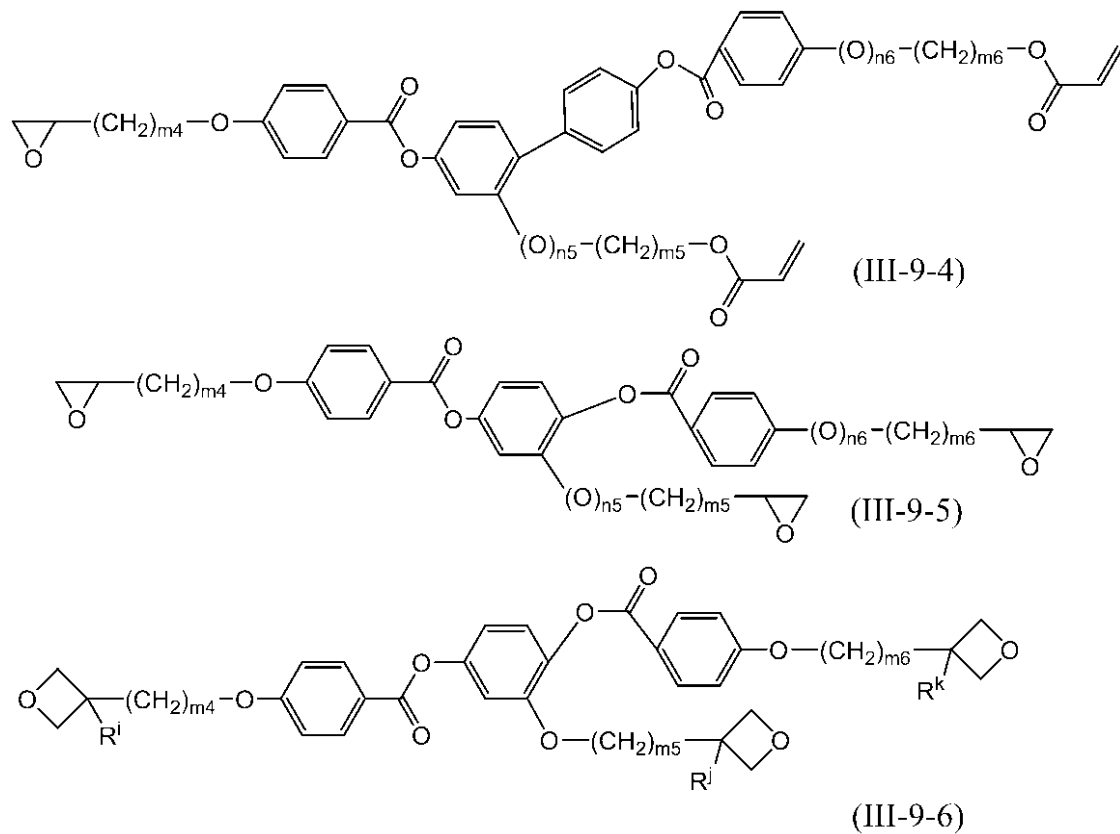
【化26】



10

【0080】

【化27】



20

30

40

【0081】

一般式(III-9-1)~(III-9-6)中、 $R^f$ 、 $R^g$ 及び $R^h$ は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 $R^i$ 、 $R^j$ 及び $R^k$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、シアノ基を表し、これらの基が炭素数1~6のアルキル基、あるいは炭素数1~6のアルコキシ基の場合、全部が未置換であるか、あるいは1つまたは2つ以上のハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)により置換されていてもよく、上記環状基は、置換基として1個以上のF、Cl、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ 、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基

50

、炭素原子数 1 ~ 8 のアルカノイル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルカノイルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケノイル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケノイルオキシ基を有していても良い。

$m_4 \sim m_9$  はそれぞれ独立して 0 ~ 18 の整数を表し、 $n_4 \sim n_{10}$  はそれぞれ独立して 0 又は 1 を表す。

【0082】

3 個の重合性官能基を有する多官能重合性液晶化合物は、1 種又は 2 種以上用いることができる。

【0083】

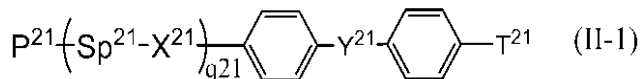
分子内に 3 個の重合性官能基を有する多官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0 ~ 20 質量%含有することが好ましく、0 ~ 10 質量%含有することがより好ましく、0 ~ 5 質量%含有することが特に好ましい。

(単官能重合性液晶化合物)

本発明の重合性液晶組成物には、得られる光学異方体にスメクチック相由来の晶構造に近い高次構造化を持たせるために、分子内に 1 個の重合性官能基を有する単官能重合性液晶化合物を 1 種又は 2 種以上含有することが好ましい。分子内に 1 個の重合性官能基を有する単官能重合性液晶化合物として下記一般式 (II-1) で表される群から選択される重合性液晶化合物を 1 種又は 2 種以上用いることが特に好ましい。

【0084】

【化 28】



【0085】

(式中、 $P^{21}$  は重合性官能基を表し、 $Sp^{21}$  は、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良く、該アルキレン基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子又は CN 基によって置換されても良く、 $X^{21}$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CC-$  又は単結合を表し (ただし、 $P^{21}-Sp^{21}$  及び  $Sp^{21}-X^{21}$  において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、 $Y^{21}$  は  $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は単結合を表し、 $q_{21}$  は 0 又は 1 を表し、 $T^{21}$  は  $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-COCH_3$ 、 $-O(CH_2)_nCH_3$ 、又は  $-(CH_2)_nCH_3$  を表し、 $n$  は 0 ~ 20 の整数を表す。)

一般式 (II-1) において、 $P^{21}$  は重合性官能基を表すが、下記の式 (P-2-1) から式 (P-2-20) で表される重合性基から選ばれる置換基を表すのが好ましい。

【0086】

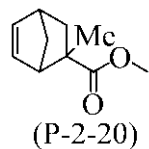
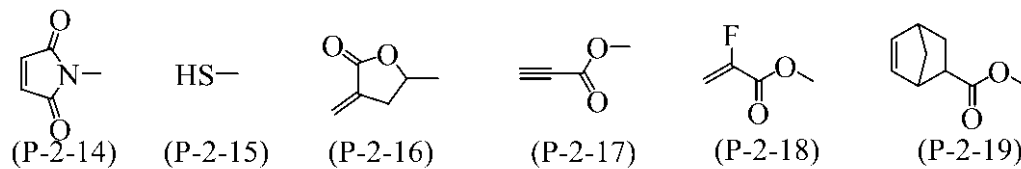
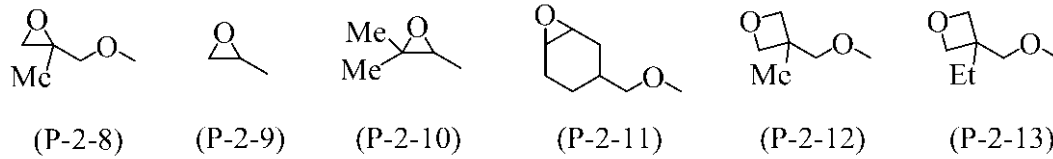
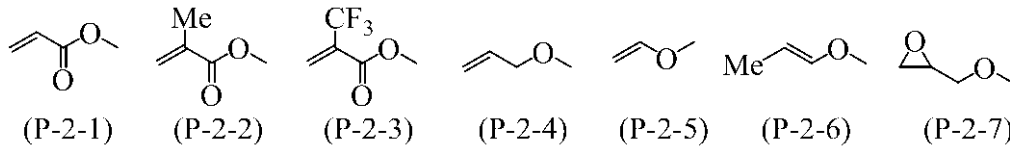
10

20

30

40

## 【化 2 9】



10

20

## 【 0 0 8 7 】

これらの重合性官能基のうち、重合性を高める観点から、式 (P-2-1)、(P-2-2)、(P-2-7)、(P-2-12)、(P-2-13) が好ましく、式 (P-2-1)、(P-2-2) がより好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

一般式 (II-1) において、 $q_2$  は 0 又は 1 を表すが、 $q_2$  は 1 が好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

一般式 (II-1) において、 $Sp^{21}$  は、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良く、該アルキレン基の有する 1 個又は 2 個以上の水素原子は、ハロゲン原子又は CN 基によって置換されても良い。 $Sp^{21}$  は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基又は単結合を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の 1 個の  $-CH_2-$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH_2-$  が各々独立して  $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-OCO-O-$  によって置換されても良い。 $Sp^{21}$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基又は単結合を表すことがさらに好ましく、 $Sp^{21}$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基を表すことが特に好ましい。

30

## 【 0 0 9 0 】

一般式 (II-1) において、 $Y^{21}$  は  $-COO-$ 、 $-OCO-$  又は単結合を表すが、 $Y^{21}$  は単結合が好ましい。

40

## 【 0 0 9 1 】

一般式 (II-1) において、 $T^{21}$  は  $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$  又は  $-COCH_3$ 、 $-O(CH_2)_nCH_3$ 、又は  $-(CH_2)_nCH_3$  を表し、 $n$  は 0 ~ 20 の整数を表すが、本発明の重合性液晶組成物がスメクチック性を発現する観点から、 $T^{21}$  は  $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-CN$ 、 $-COCH_3$ 、 $-O(CH_2)_nCH_3$ 、又は  $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$  は 0 または 5 以上 20 以下の整数) が好ましく、 $T^{21}$  は  $-CN$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CO(CH_2)_nCH_3$ 、又は  $-CS(CH_2)_nCH_3$  ( $n$  は 0 または 8 以上 20 以下の整数) がより好ましく、 $T^{21}$  は  $-CN$ 、 $-OCH_3$  がさ

50



らに好ましく、 $T^{21}$ は-CNが特に好ましい。

【0092】

一般式(II-1)で表される単官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0~80質量%含有することが好ましく、0~75質量%含有することがより好ましく、5~60質量%含有することがさらに好ましく、10~40質量%含有することが特に好ましい。得られる光学異方体にスメクチック相由来の結晶構造に近い高次構造をもたせることを重視する場合には下限値を10質量%以上にすることが好ましく、15質量%以上にすることがより好ましく、得られる光学異方体の硬化性を重視する場合には上限値を65質量%未満とすることが好ましく、40質量%以下とすることがより好ましい。

10

また、一般式(II-1)で表される単官能重合性液晶化合物は、一般式(I-1)で表される2官能重合性液晶化合物及び一般式(I-2)で表される2官能重合性液晶化合物と共に併用することが等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )及びスメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )がより高くなる点から好ましく、この場合、一般式(I-1)で表される2官能重合性液晶化合物と、一般式(I-2)で表される2官能重合性液晶化合物と、一般式(II-1)で表される単官能重合性液晶化合物との配合割合[(I-1)/(I-2)/(II-1)]が、質量基準で、(10~60)/(5~40)/(20~40)となる割合であることが等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )及びスメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )がより高くなる点から好ましい。

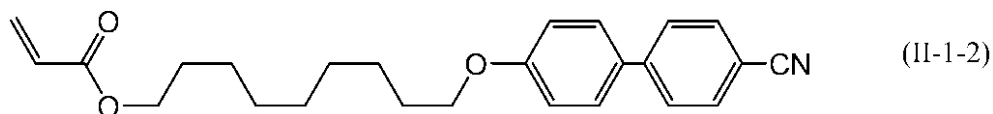
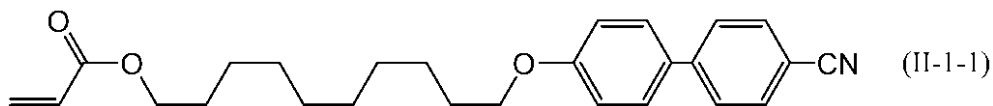
【0093】

20

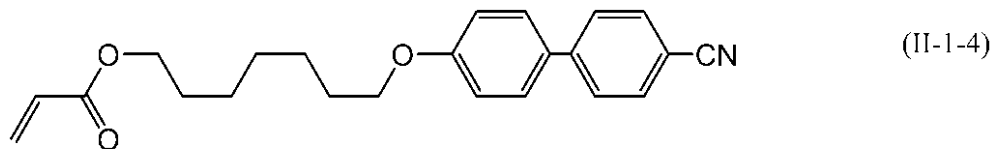
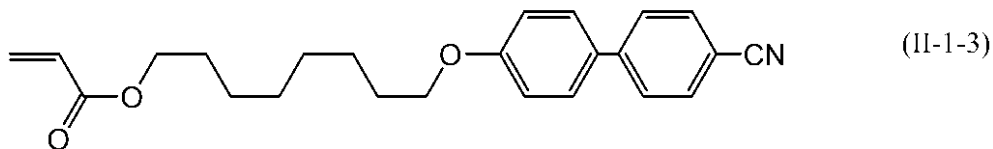
一般式(II-1)で表される化合物として具体的には、下記の式(II-1-1)から式(II-1-25)で表される化合物が好ましい。

【0094】

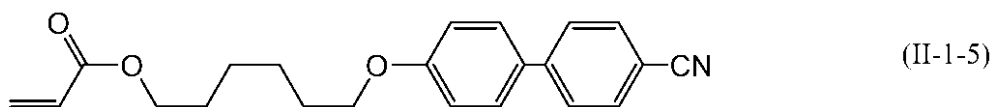
【化30】



30

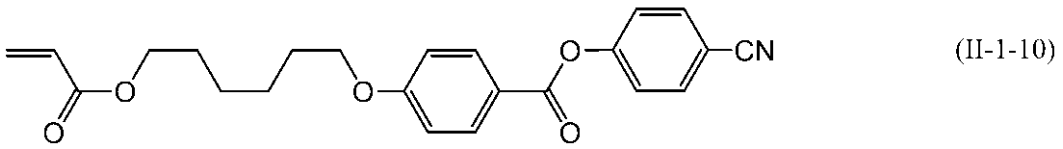
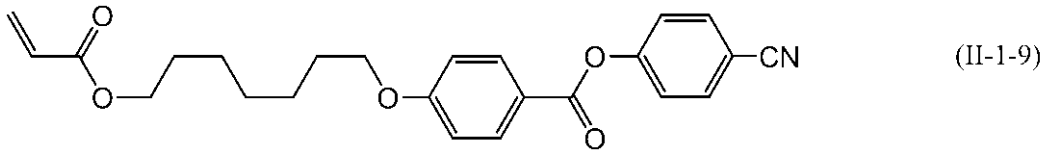
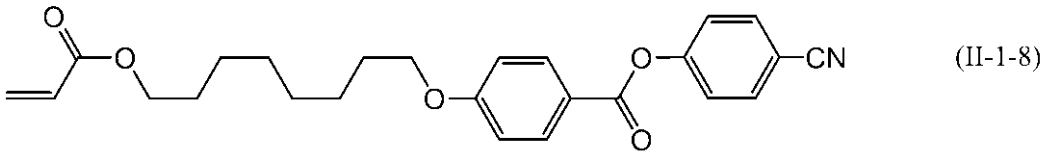
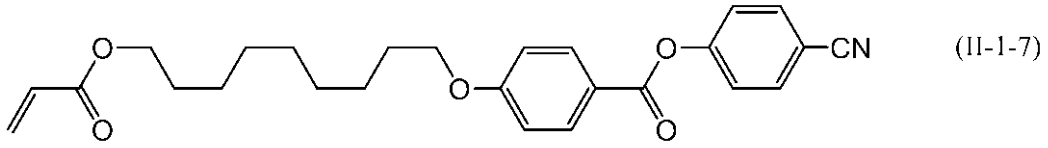
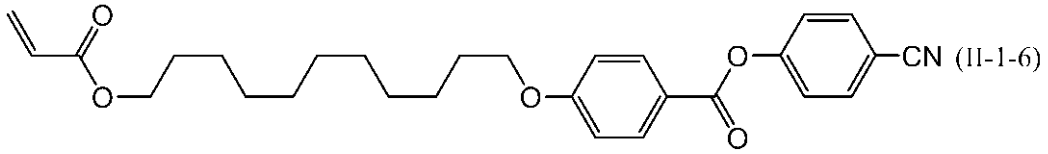


40



【0095】

【化 3 1】

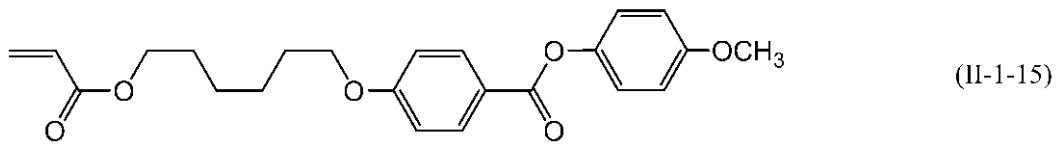
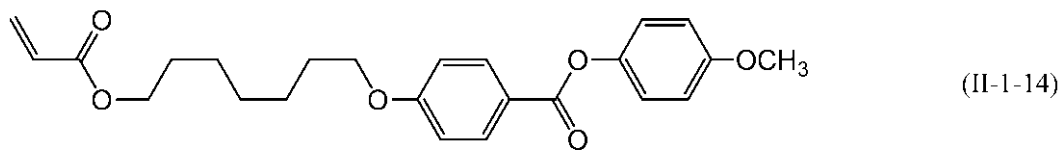
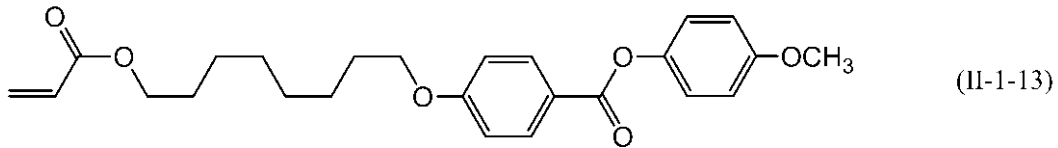
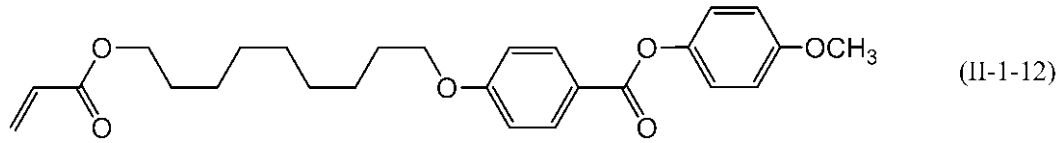
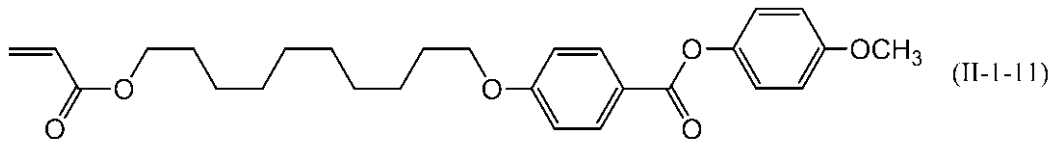


【 0 0 9 6 】

10

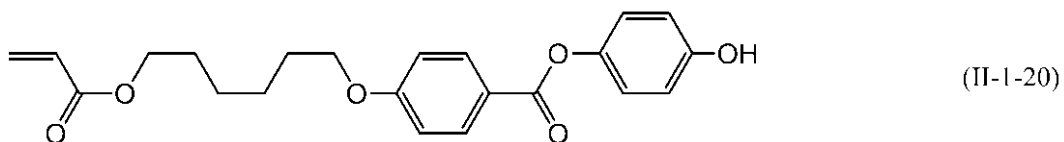
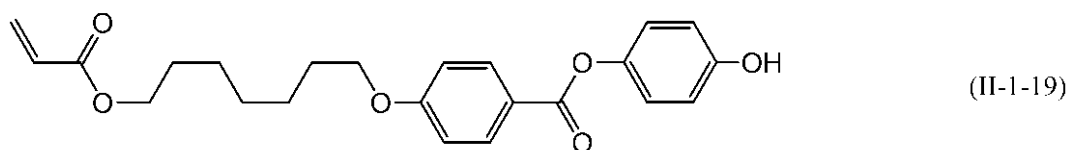
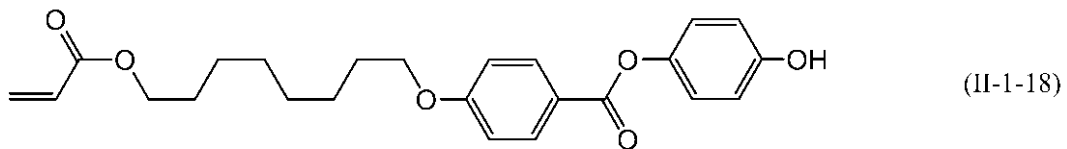
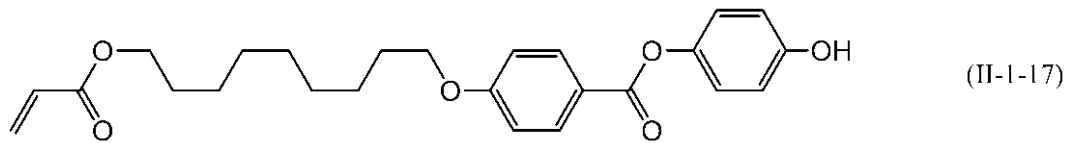
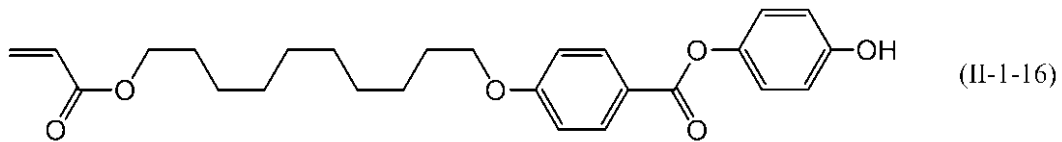
20

【化32】



【0097】

【化33】



【0098】

10

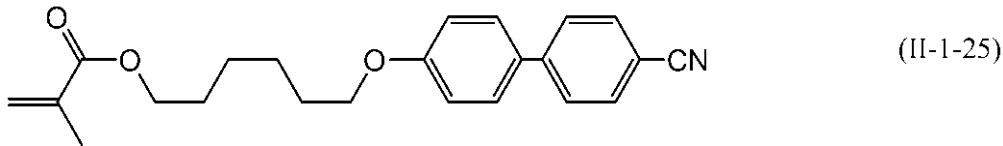
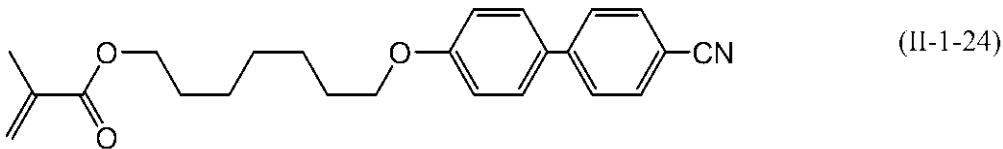
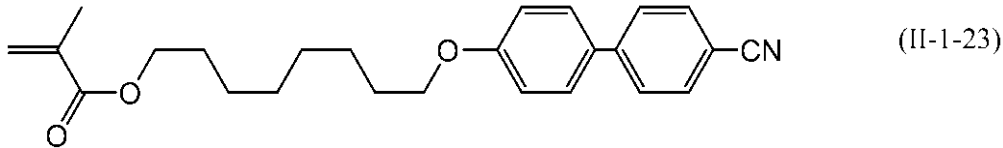
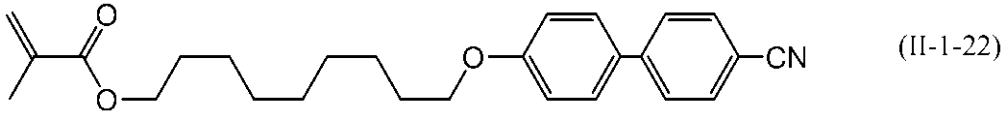
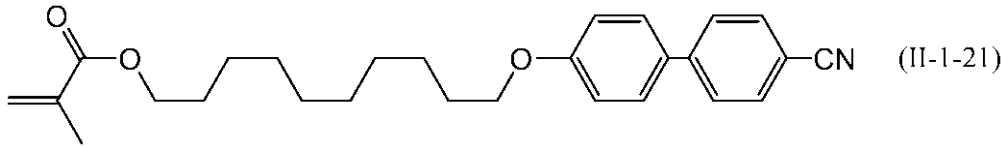
20

30

40

50

## 【化34】



10

20

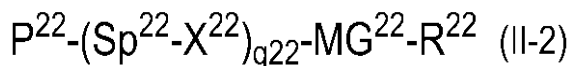
## 【0099】

(その他の単官能重合性液晶化合物)

本発明の重合性液晶組成物には、分子内に1個の重合性官能基を有する単官能重合性液晶化合物を1種又は2種以上含有することが好ましく、上記一般式(II-1)で表される重合性液晶化合物と共に、下記一般式(II-2)で表される重合性液晶化合物を併用することが好ましい。

## 【0100】

## 【化35】



## 【0101】

(式中、 $P^{22}$ は重合性官能基を表し、 $Sp^{22}$ は炭素原子数1~18のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中の1個の $-CH_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-CH_2-$ が各々独立して $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCO-O-$ によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良く、 $X^{22}$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-CH=CH-OCO-$ 、 $-COO-CH=CH-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、 $-COO-CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2-$ 、 $-CH_2-COO-$ 、 $-CH_2-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-N=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-$ 又は単結合を表し(ただし、 $P^{22}$ 、 $Sp^{22}$ 、及び $Sp^{22}-X^{22}$ において、酸素原子同士の直接結合を含まない。)、 $q22$ は0又は1を表し、 $MG^{22}$ はメソゲン基を表し、 $R^{22}$ は、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、炭素原子数1から1

30

40

50

2の直鎖又は分岐アルキル基、炭素原子数1から12の直鎖又は分岐アルケニル基を表し、該アルキル基及びアルケニル基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO-、-OCO-O-、-CONH-、-NHCO-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CH=CHCOO-、-CH=CHOCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CH-、-CF=CF-又は-C≡C-によって置換されても良く、該アルキル基及び該アルケニル基の有する1個又は2個以上の水素原子はそれぞれ独立して、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はシアノ基によって置換されても良く、複数置換されている場合それぞれ同一であっても、異なっても良いが、一般式(II-2)で表される重合性液晶化合物には、上記一般式(II-1)で表される重合性液晶化合物を含まない。

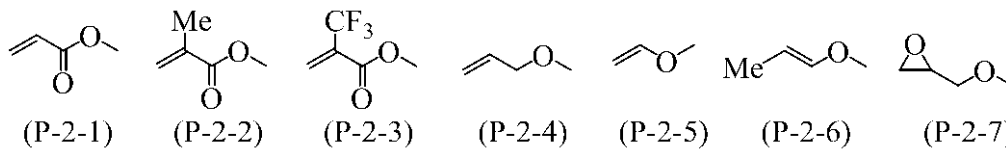
10

## 【0102】

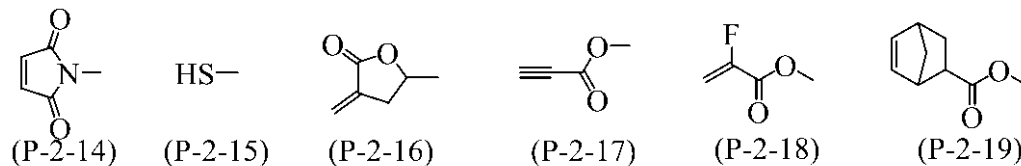
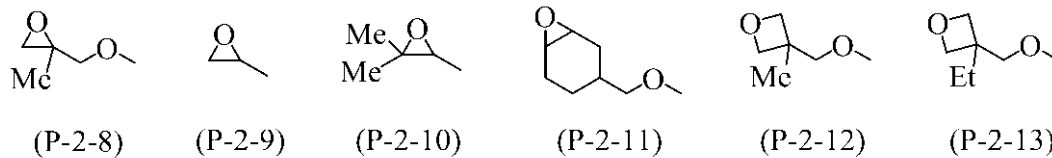
一般式(II-2)において、P<sup>22</sup>は、下記の式(P-2-1)から式(P-2-20)で表される重合性基から選ばれる置換基を表すのが好ましい。

## 【0103】

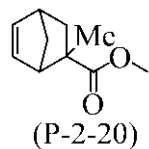
## 【化36】



20



30



## 【0104】

これらの重合性官能基のうち、重合性を高める観点から、式(P-2-1)、(P-2-2)、(P-2-7)、(P-2-12)、(P-2-13)が好ましく、式(P-2-1)、(P-2-2)がより好ましい。

40

## 【0105】

一般式(II-2)において、Sp<sup>22</sup>は炭素原子数1~15のアルキレン基を表すことが好ましく、該アルキレン基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-COO-、-OCO-又は-OCO-O-によって置換されても良く、該アルキレン基の有する1個又は2個以上の水素原子は、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCN基によって置換されても良く、Sp<sup>22</sup>は炭素原子数1~12のアルキレン基を表すことがより好ましく、該アルキレン基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-COO-、-OCO-又は-OCO-O-によって置換されても良い。

50

## 【0106】

一般式 ( I I - 2 ) において、 $X^{2,2}$  は - O - 、 - OCH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>O - 、 - CO - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - O - CO - O - 、 - CO - NH - 、 - NH - CO - 、 - CF<sub>2</sub>O - 、 - OCF<sub>2</sub> - 、 - CH=CH - COO - 、 - CH=CH - OCO - 、 - COO - CH=CH - 、 - OCO - CH=CH - 、 - COO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - OCO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - OCO - 、 - COO - CH<sub>2</sub> - 、 - OCO - CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> - COO - 、 - CH<sub>2</sub> - OCO - 、 - CH=CH - 、 - N=N - 、 - CH=N - N=CH - 、 - CF=CF - 、 - C C - 又は単結合を表すことが好ましく、 $X^{2,2}$  は - O - 、 - OCH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>O - 、 - CO - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - O - CO - O - 、 - CF<sub>2</sub>O - 、 - OCF<sub>2</sub> - 、 - CH=CH - COO - 、 - CH=CH - OCO - 、 - COO - CH=CH - 、 - OCO - CH=CH - 、 - COO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - OCO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - OCO - 、 - COO - CH<sub>2</sub> - 、 - OCO - CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> - COO - 、 - CH<sub>2</sub> - OCO - 、 - CH=CH - 、 - CF=CF - 、 - C C - 又は単結合を表すことがより好ましい。

10

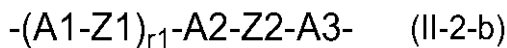
## 【0107】

一般式 ( I I - 2 ) において、 $MG^{2,2}$  はメソゲン基を表し、下記一般式 ( I I - 2 - b ) を表すことが好ましい。

## 【0108】

## 【化37】

20



## 【0109】

一般式 ( I I - 2 - b ) 中、A 1、A 2 及び A 3 はそれぞれ独立的に、1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル基、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル基、テトラヒドロチオピラン - 2, 5 - ジイル基、1, 4 - ビシクロ ( 2, 2, 2 ) オクチレン基、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、ピラジン - 2, 5 - ジイル基、チオフェン - 2, 5 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、2, 6 - ナフチレン基、フェナントレン - 2, 7 - ジイル基、9, 10 - ジヒドロフェナントレン - 2, 7 - ジイル基、1, 2, 3, 4, 4 a, 9, 10 a - オクタヒドロフェナントレン - 2, 7 - ジイル基、1, 4 - ナフチレン基、ベンゾ [ 1, 2 - b : 4, 5 - b ' ] ジチオフェン - 2, 6 - ジイル基、ベンゾ [ 1, 2 - b : 4, 5 - b ' ] ジセレノフェン - 2, 6 - ジイル基、[ 1 ] ベンゾチエノ [ 3, 2 - b ] チオフェン - 2, 7 - ジイル基、[ 1 ] ベンゾセレノフェノ [ 3, 2 - b ] セレノフェン - 2, 7 - ジイル基、又はフルオレン - 2, 7 - ジイル基を表し、置換基として1個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基、炭素原子数1~8のアルカノイル基、炭素原子数1~8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1~8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2~8のアルケニル基、炭素原子数2~8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2~8のアルケノイル基、及び/又は、炭素原子数2~8のアルケノイルオキシ基を有していても良く、このうち、A 1、A 2 及び A 3 はそれぞれ独立的に、上記置換基を有していても良い1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、2, 6 - ナフチレン基を表すことが好ましい。

30

40

## 【0110】

一般式 ( I I - 2 - b ) 中、Z 1 及び Z 2 はそれぞれ独立して、- COO - 、 - OCO - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - OCH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>O - 、 - CH=CH - 、 - C C - 、 - CH=CHCOO - 、 - OCOCH=CH - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO - 、 - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO - 、 - COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - 、 - C=N - 、 - N=C - 、 - CONH - 、 - NHCO - 、 - C ( CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> - 、ハロゲン原子 ( フッ素原子、塩素原子、臭素原

50

子、ヨウ素原子)を有してもよい炭素原子数2~10のアルキル基又は単結合を表し、Z1及びZ2はそれぞれ独立して-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH=CH-、-C=C-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-又は単結合であることが好ましい。

## 【0111】

一般式(II-2-b)中、r1は0、1、2又は3を表し、A1、及びZ1が複数存在する場合は、それぞれ、同一であっても、異なっても良い。

## 【0112】

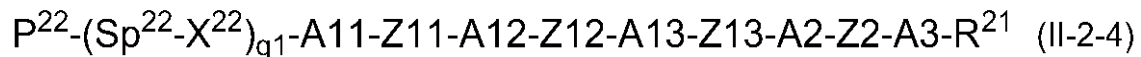
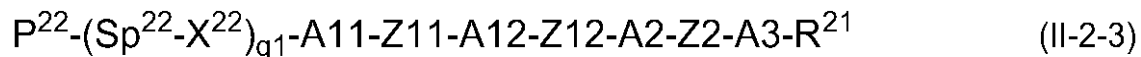
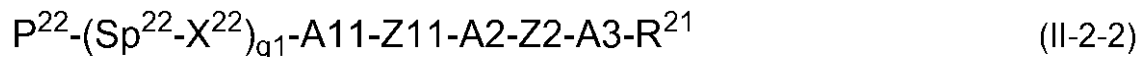
一般式(II-2)において、R<sup>22</sup>は、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、炭素原子数1から8の直鎖又は分岐アルキル基、炭素原子数1から8の直鎖又は分岐アルケニル基を表すことがより好ましく、該アルキル基及びアルケニル基中の1個の-CH<sub>2</sub>-又は隣接していない2個以上の-CH<sub>2</sub>-が各々独立して-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CH-、又は-C=C-によって置換されても良く、該アルキル基及び該アルケニル基の有する1個又は2個以上の水素原子はそれぞれ独立して、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はシアノ基によって置換されても良く、複数置換されている場合それぞれ同一であっても、異なっても良い。

## 【0113】

ただし、一般式(II-2)で表される重合性液晶化合物には、上記一般式(II-1)で表される重合性液晶化合物を含まない。  
一般式(II-2)の例として、下記一般式(II-2-1)~(II-2-4)で表される化合物を挙げることができるが、下記の一般式に限定されるわけではない。

## 【0114】

## 【化38】



## 【0115】

式中、P<sup>22</sup>、Sp<sup>22</sup>、X<sup>22</sup>、q1、及び、R<sup>22</sup>は、それぞれ、上記一般式(II-2)の定義と同じものを表し、

A11、A12、A13、A2、A3は、上記一般式(II-2-b)のA1~A3の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、

Z11、Z12、Z13、Z2は、上記一般式(II-2-b)のZ1~Z3の定義と同じものを表し、それぞれ、同一であっても、異なっても良く、

上記一般式(II-2-1)~(II-2-4)で表される化合物としては、以下の式(II-2-1-1)~式(II-2-1-24)で表される化合物を例示されるが、これらに限定される訳ではない。

## 【0116】

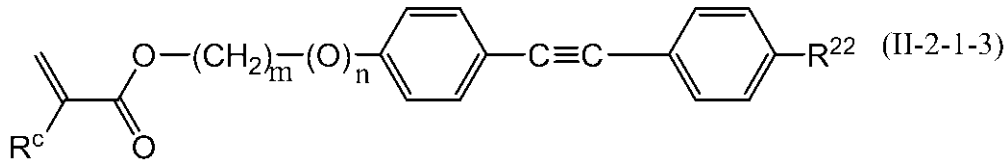
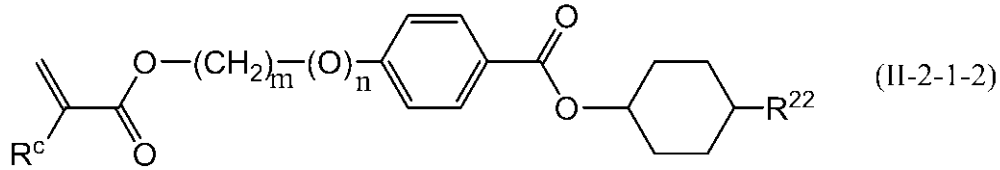
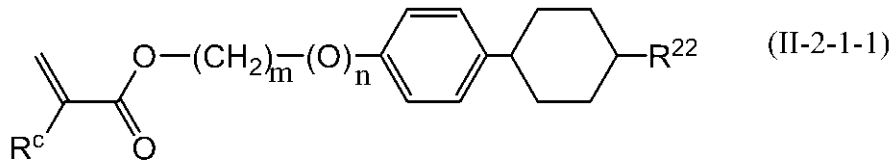
10

20

30

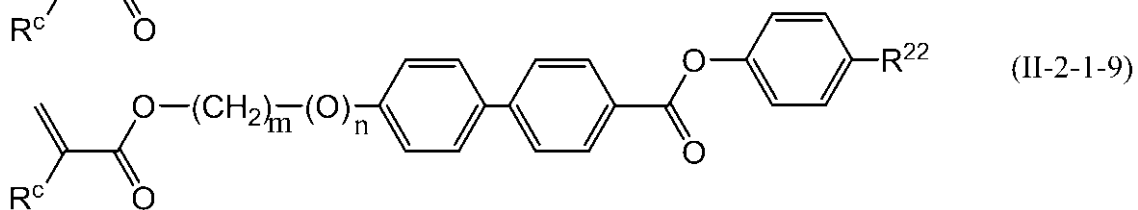
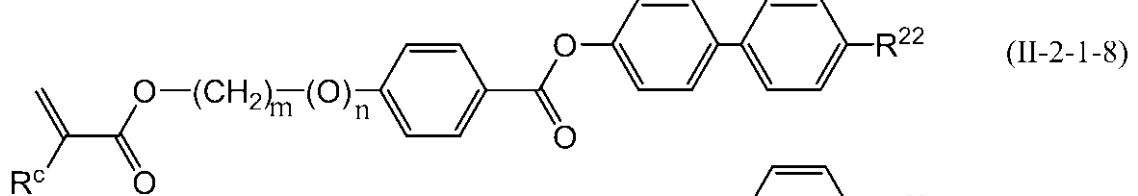
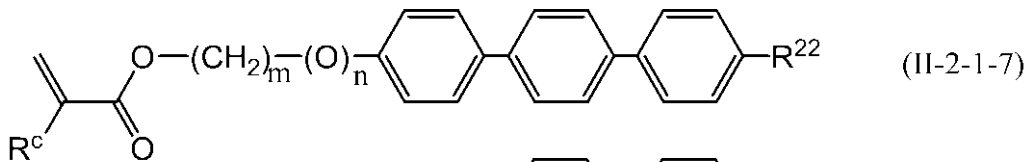
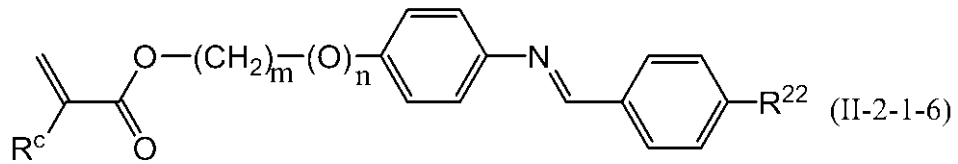
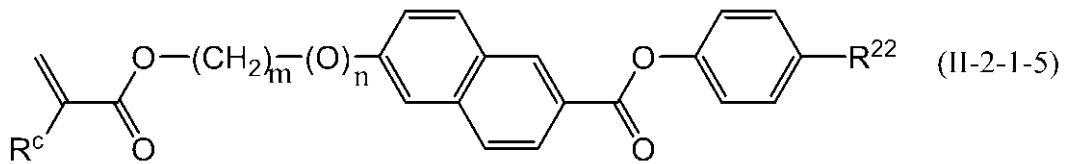
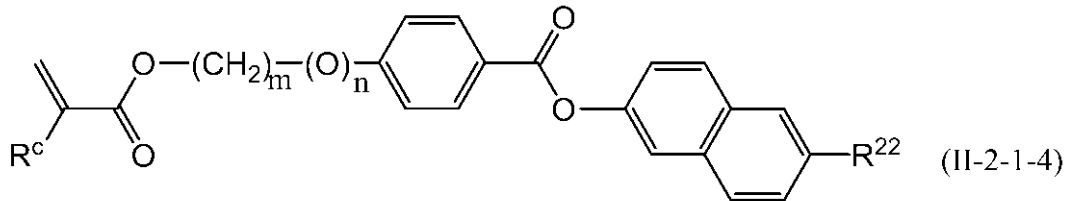
40

【化39】



【0117】

【化40】



【0118】

10

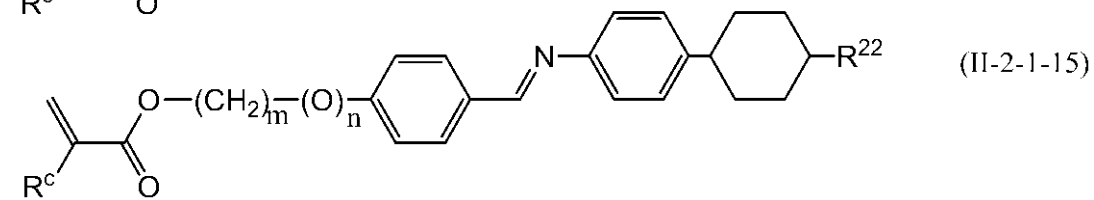
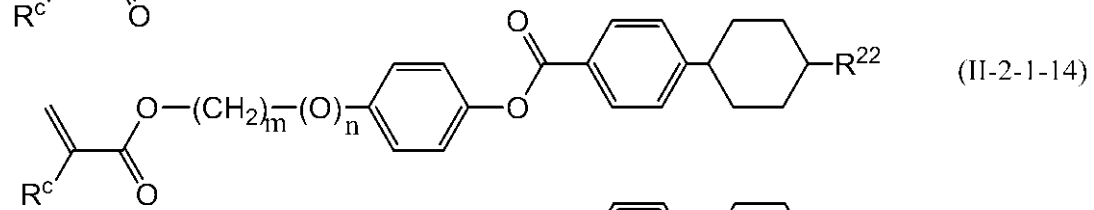
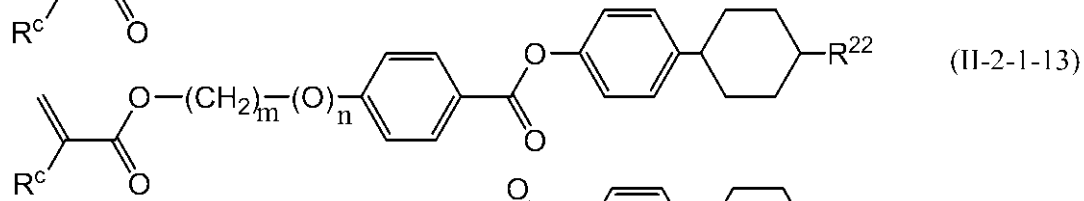
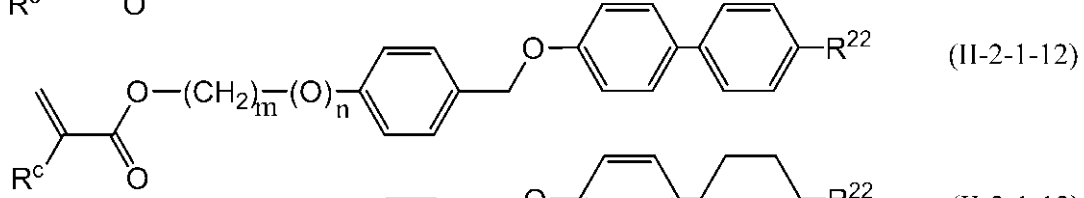
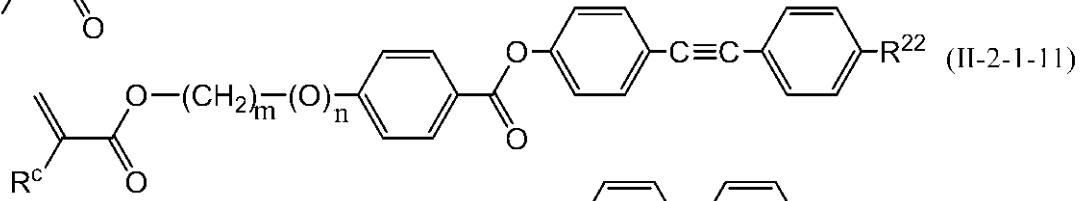
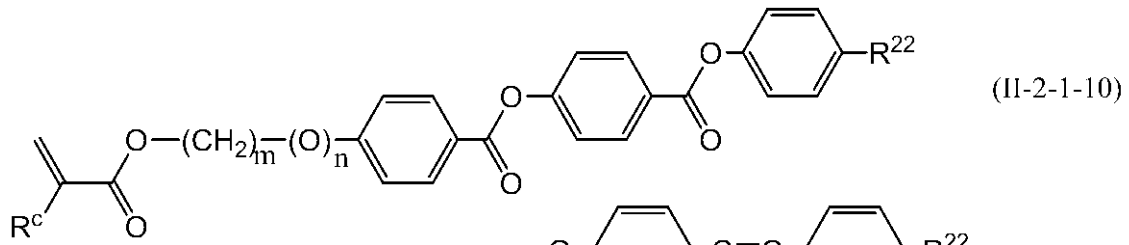
20

30

40



【化 4 1】



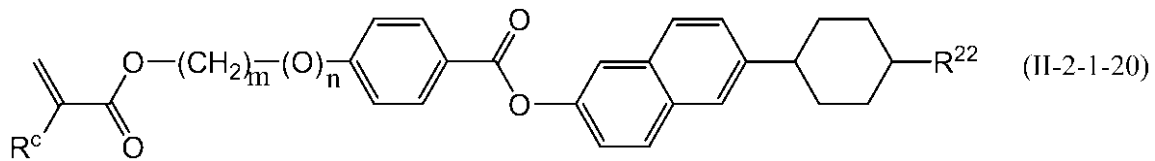
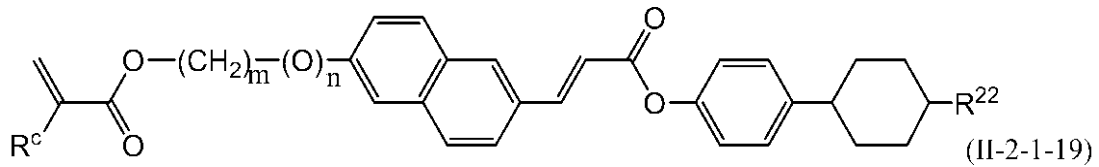
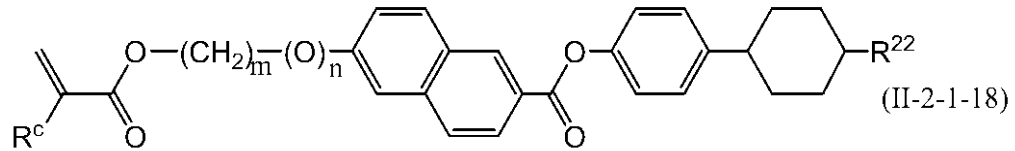
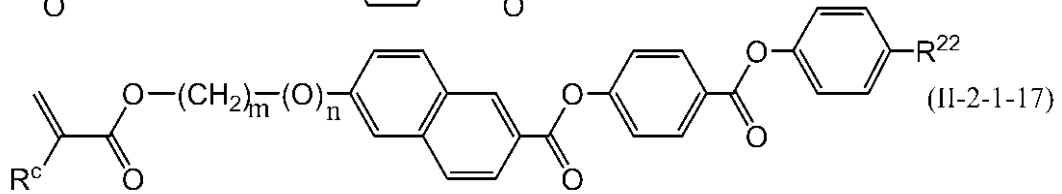
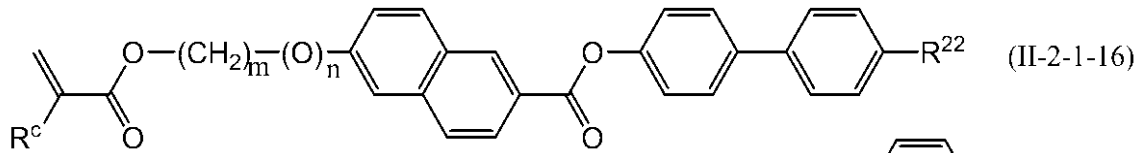
【 0 1 1 9】

10

20

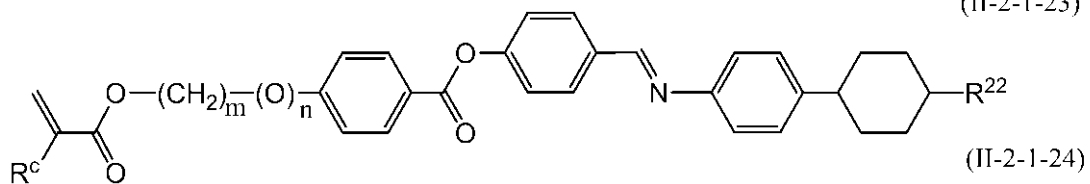
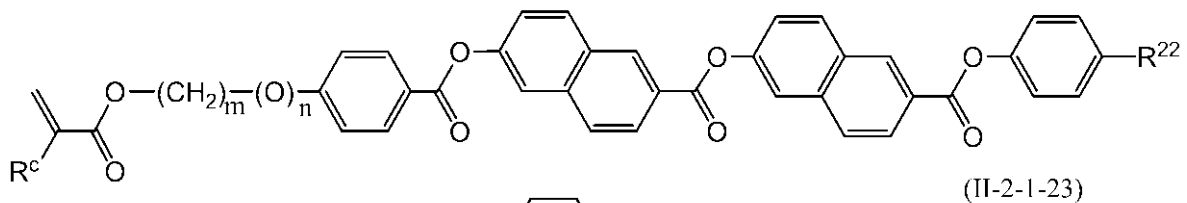
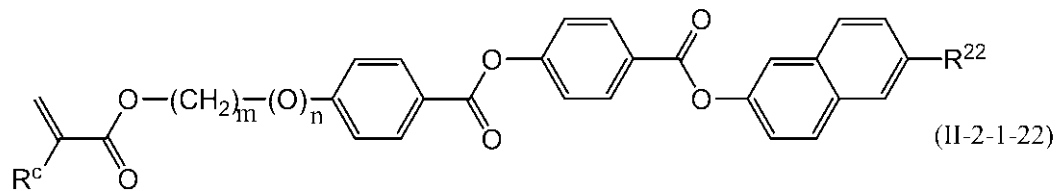
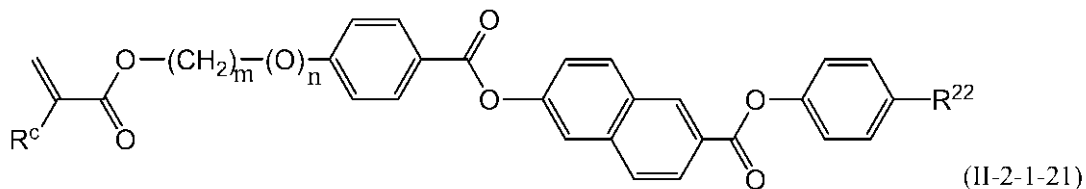
30

## 【化 4 2】



## 【 0 1 2 0 】

## 【化 4 3】



## 【 0 1 2 1 】

上記式 (II-2-1-1) ~ 式 (II-2-1-24) 中、 $R^c$  は水素原子又はメチル基を表し、 $m$  は 0 ~ 18 の整数を表し、 $n$  は 0 又は 1 を表し、 $R^{21}$  は、上記一般式 (II-2-1) ~ (II-2-4) の定義と同じものを表すが、 $R^{21}$  は、水素原子、八

10

20

30

40

50

ロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、1個の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、によって置換されても良い、炭素原子数1から6の直鎖アルキル基又は炭素原子数1から6の直鎖アルケニル基を表すことが好ましい。

【0122】

上記式（II-2-1-1）～式（II-2-1-24）中、環状基は、置換基として1個以上のF、Cl、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ 、CN基、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数1～8のアルカノイル基、炭素原子数1～8のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1～8のアルコキシカルボニル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数2～8のアルケニルオキシ基、炭素原子数2～8のアルケノイル基、炭素原子数2～8のアルケノイルオキシ基を有していても良い。

10

【0123】

一般式（II-2）で表される単官能重合性液晶化合物は1種又は2種以上用いても良いが、一般式（II-2）で表される単官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0～80質量%含有することが好ましく、0～60質量%含有することがより好ましく、5～40質量%含有することが特に好ましい。得られる光学異方体と基材との密着性を重視する場合には下限値を5質量%以上にすることが好ましく、10質量%以上にすることがより好ましく、得られる光学異方体の硬化性を重視する場合には上限値を40質量%以下とすることが好ましく、20質量%以下とすることがより好ましい。

20

【0124】

一般式（II-1）及び一般式（II-2）で表される分子内に1個の重合性官能基を有する単官能重合性液晶化合物の合計含有量は、重合性液晶組成物に用いる重合性液晶化合物の合計量のうち、0～80質量%含有することが好ましく、5～75質量%含有することがより好ましく、5～70質量%含有することが特に好ましい。得られる塗膜の基材との密着性を重視する場合には下限値を5質量%以上にすることが好ましく、10質量%以上にすることがより好ましく、得られる塗膜の硬化性を重視する場合には上限値を50質量%以下とすることが好ましく、40質量%以下とすることがより好ましい。

（その他の液晶化合物）

また、本発明の重合性液晶組成物には、重合性基を有さないメソゲン基を含有する化合物を添加しても良く、通常の液晶デバイス、例えばSTN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）液晶や、TN（ツイステッド・ネマチック）液晶、TFT（薄膜トランジスタ）液晶等に使用される化合物が挙げられる。

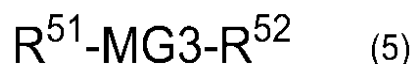
30

【0125】

重合性官能基を有さないメソゲン基を含有する化合物は、具体的には以下の一般式（5）で表される化合物が好ましい。

【0126】

【化44】



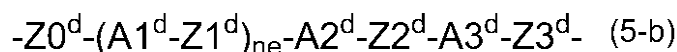
40

【0127】

MG3で表されるメソゲン基又はメソゲン性支持基は、一般式（5-b）

【0128】

【化45】



【0129】

（式中、 $A1^d$ 、 $A2^d$ 及び $A3^d$ はそれぞれ独立的に、1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキセニル基、テトラヒドロピラン-2,5-ジ

50

イル基、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、テトラヒドロチオピラン-2,5-ジイル基、1,4-ピシクロ(2,2,2)オクチレン基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基、チオフェン-2,5-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、2,6-ナフチレン基、フェナントレン-2,7-ジイル基、9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,2,3,4,4a,9,10a-オクタヒドロフェナントレン-2,7-ジイル基、1,4-ナフチレン基、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル基、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジセレノフェン-2,6-ジイル基、[1]ベンゾチエノ[3,2-b]チオフェン-2,7-ジイル基、[1]ベンゾセレノフェノ[3,2-b]セレノフェン-2,7-ジイル基、又はフルオレン-2,7-ジイル基を表し、置換基として1個以上のF、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、CN基、炭素原子数1~8のアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基、アルカノイルオキシ基、炭素原子数2~8のアルケニル基、アルケニルオキシ基、アルケノイル基、アルケノイルオキシ基を有していても良く、Z<sup>0d</sup>、Z<sup>1d</sup>、Z<sup>2d</sup>及びZ<sup>3d</sup>はそれぞれ独立して、-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-CH=CH-、-C=C-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO-、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-OCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CONH-、-NHCO-、炭素数2~10のハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)を有してもよいアルキレン基又は単結合を表し、

10

n<sup>e</sup>は0、1又は2を表し、

20

R<sup>51</sup>及びR<sup>52</sup>はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基又は炭素原子数1~18のアルキル基を表すが、該アルキル基は1つ以上のハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)又はCNにより置換されていても良く、この基中に存在する1つのCH<sub>2</sub>基又は隣接していない2つ以上のCH<sub>2</sub>基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない形で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-、-SCO-、-COS-又は-C=C-により置き換えられていても良い。)で表される化合物が挙げられる。

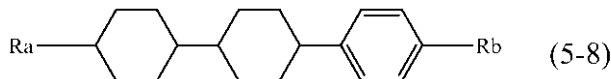
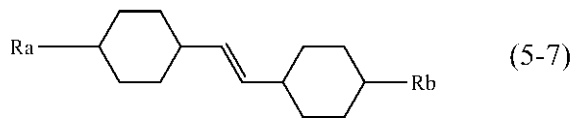
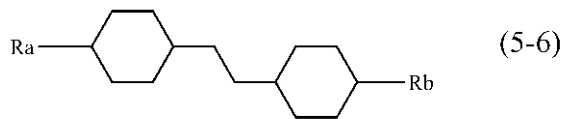
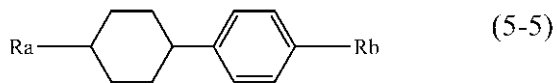
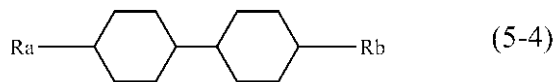
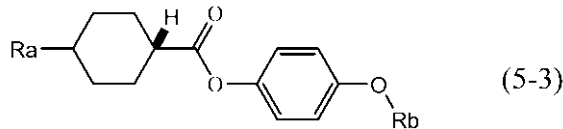
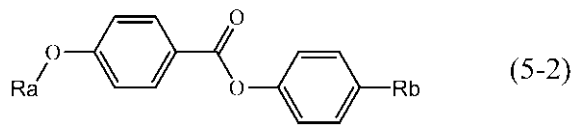
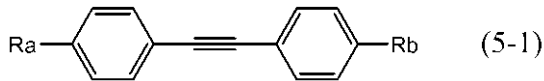
【0130】

30

具体的には、以下に示されるが、これらに限定される訳ではない。

【0131】

## 【化 4 6】



10

20

30

## 【 0 1 3 2】

R a 及び R b はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルケニル基、シアノ基を表し、これらの基が炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、あるいは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基の場合、全部が未置換であるか、あるいは 1 つまたは 2 つ以上のハロゲン原子により置換されていてもよい。

## 【 0 1 3 3】

メソゲン基を有する化合物の総含有量は、重合性液晶組成物の総量に対して 0 質量%以上 20 質量%以下であることが好ましく、用いる場合は、1 質量%以上であることが好ましく、2 質量%以上であることが好ましく、5 質量%以上であることが好ましく、また、15 質量%以下であることが好ましく、10 質量%以下であることが好ましい。

40

(有機溶剤)

本発明における重合性液晶組成物に有機溶剤を添加してもよい。用いる有機溶剤としては特に限定はないが、重合性液晶化合物が良好な溶解性を示す有機溶剤が好ましく、100 以下の温度で乾燥できる有機溶剤であることが好ましい。そのような溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン、メシチレン等の芳香族系炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン (MIBK)、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、等のアミド系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ

50

メチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びクロロベンゼン等が挙げられる。これらは、単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできるが、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤及び芳香族炭化水素系溶剤のうちのいずれか1種類以上を用いることが溶液安定性の点から好ましい。

【0134】

本発明に用いられる組成物は有機溶媒の溶液とすると基板に対して塗布することができ、重合性液晶組成物に用いる有機溶剤の比率は、塗布した状態を著しく損なわない限りは特に制限はないが、重合性液晶組成物中に含有する有機溶剤の合計量が10～95質量%であることが好ましく、12～90質量%であることが更に好ましく、15～85質量%であることが特に好ましい。

10

【0135】

有機溶剤に重合性液晶組成物を溶解する際には、均一に溶解させるために、加熱攪拌することが好ましい。加熱攪拌時の加熱温度は、用いる組成物の有機溶剤に対する溶解性を考慮して適宜調節すればよいが、生産性の点から15～110℃が好ましく、15～105℃がより好ましく、15～100℃がさらに好ましく、20～90℃とするのが特に好ましい。

【0136】

また、溶媒を添加する際には分散攪拌機により攪拌混合することが好ましい。分散攪拌機として具体的には、ディスパー、プロペラ、タービン翼等攪拌翼を有する分散機、ペイントシェイカー、遊星式攪拌装置、振とう機、シェーカー又はロータリーエバポレーター等が使用できる。その他には、超音波照射装置が使用できる。

20

【0137】

溶媒を添加する際の攪拌回転数は、用いる攪拌装置により適宜調整することが好ましいが、均一な重合性液晶組成物溶液とするために攪拌回転数を10rpm～1000rpmとするのが好ましく、50rpm～800rpmとするのがより好ましく、150rpm～600rpmとするのが特に好ましい。

(重合禁止剤)

本発明における重合性液晶組成物には、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤としては、フェノール系化合物、キノン系化合物、アミン系化合物、チオエーテル系化合物、ニトロソ化合物、等が挙げられる。

30

【0138】

フェノール系化合物としては、p-メトキシフェノール、クレゾール、t-ブチルカテコール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4-メトキシ-1-ナフトール、4,4'-ジアルコキシ-2,2'-ビ-1-ナフトール、等が挙げられる。

【0139】

キノン系化合物としては、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン、tert-ブチル-p-ベンゾキノン、2,5-ジフェニルベンゾキノン、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン、アントラキノン、ジフェノキノン等が挙げられる。

40

【0140】

アミン系化合物としては、p-フェニレンジアミン、4-アミノジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-isopropyl-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N-フェニル-N'-ナフチルアミン、4,4'-ジクミル-ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル-ジフェニルアミン等が挙げられる。

50

## 【0141】

チオエーテル系化合物としては、フェノチアジン、ジステアリルチオジプロピオネート等が挙げられる。

## 【0142】

ニトロソ系化合物としては、N - ニトロソジフェニルアミン、N - ニトロソフェニルナフチルアミン、N - ニトロソジナフチルアミン、p - ニトロソフェノール、ニトロソベンゼン、p - ニトロソジフェニルアミン、 - ニトロソ - - ナフトール等、N、N - ジメチルp - ニトロソアニリン、p - ニトロソジフェニルアミン、p - ニトロソジメチルアミン、p - ニトロソ - N、N - ジエチルアミン、N - ニトロソエタノールアミン、N - ニトロソジ - n - ブチルアミン、N - ニトロソ - N - n - ブチル - 4 - ブタノールアミン、N - ニトロソ - ジイソプロパノールアミン、N - ニトロソ - N - エチル - 4 - ブタノールアミン、5 - ニトロソ - 8 - ヒドロキシキノリン、N - ニトロソモルホリン、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ニトロソベンゼン、2, 4, 6 - トリ - tert - ブチルニトロソベンゼン、N - ニトロソ - N - メチル - p - トルエンスルホンアミド、N - ニトロソ - N - エチルウレタン、N - ニトロソ - N - n - プロピルウレタン、1 - ニトロソ - 2 - ナフトール、2 - ニトロソ - 1 - ナフトール、1 - ニトロソ - 2 - ナフトール - 3, 6 - スルホン酸ナトリウム、2 - ニトロソ - 1 - ナフトール - 4 - スルホン酸ナトリウム、2 - ニトロソ - 5 - メチルアミノフェノール塩酸塩、2 - ニトロソ - 5 - メチルアミノフェノール塩酸塩等が挙げられる。

10

## 【0143】

重合禁止剤の添加量は重合性液晶組成物に対して0.01 ~ 1.0質量%であることが好ましく、0.05 ~ 0.5質量%であることがより好ましい。

(光重合開始剤)

本発明における重合性液晶組成物は光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は少なくとも1種類以上含有することが好ましい。具体的には、BASF社製の「イルガキュア651」、「イルガキュア184」、「ダロキュア1173」、「イルガキュア907」、「イルガキュア127」、「イルガキュア369」、「イルガキュア379」、「イルガキュア819」、「イルガキュア2959」、「イルガキュア1800」、「イルガキュア250」、「イルガキュア754」、「イルガキュア784」、「イルガキュアOXE01」、「イルガキュアOXE02」、「ルシリンTPO」、「ダロキュア1173」、「ダロキュアMBF」やLAMBSON社製の「エサキュア1001M」、「エサキュアKIP150」、「スピードキュアBEM」、「スピードキュアBMS」、「スピードキュアMBP」、「スピードキュアPBZ」、「スピードキュアITX」、「スピードキュアDETX」、「スピードキュアEBD」、「スピードキュアMBB」、「スピードキュアBP」や日本化薬社製の「カヤキュアDMBI」、日本シイベルヘグナー社製(現DKSH社)の「TAZ-A」、ADEKA社製の「アデカオプトマーSP-152」、「アデカオプトマーSP-170」、「アデカオプトマーN-1414」、「アデカオプトマーN-1606」、「アデカオプトマーN-1717」、「アデカオプトマーN-1919」、UCC社製の「サイラキュアUVI-6990」、「サイラキュアUVI-6974」や「サイラキュアUVI-6992」、旭電化工業社製の「アデカオプトマーSP-150、SP-152、SP-170、SP-172」やローディア製の「PHOTOINITIATOR2074」、BASF社製の「イルガキュア250」、GEシリコンズ社製の「UV-9380C」、みどり化学社製の「DTS-102」等が挙げられる。

20

30

40

## 【0144】

光重合開始剤の使用量は重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化合物の含有量100質量部に対して0.1 ~ 10質量部であることが好ましく、0.5 ~ 7質量部が特に好ましい。光学異方体の硬化性を高めるためには重合性液晶化合物の含有量100質量部に対して3質量部以上の光重合開始剤を用いることが好ましい。これらは、単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもでき、また、増感剤等を添加しても

50

良い。

(熱重合開始剤)

本発明における重合性液晶組成物には、光重合開始剤とともに、熱重合開始剤を併用してもよい。熱重合開始剤としては公知慣用のものが使用でき、例えば、メチルアセトアセテイトパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネイト、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、メチルエチルケトンパーオキシド、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、p-ペンタハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネイト、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾニトリル化合物、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオン-アミジン)ジハイドロクロライド等のアゾアミジン化合物、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}等のアゾアミド化合物、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアルキルアゾ化合物等を使用することができる。具体的には、和光純薬工業株式会社製の「V-40」、「VF-096」、日本油脂株式会社(現日油株式会社)の「パーヘキシルD」、「パーヘキシルI」等が挙げられる。

【0145】

熱重合開始剤の使用量は重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化合物の含有量100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部が特に好ましい。これらは、単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできる。

(界面活性剤)

本発明における重合性液晶組成物は、光学異方体とした場合の膜厚むらを低減させるために界面活性剤を少なくとも1種類以上含有してもよい。含有することができる界面活性剤としては、アルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホン酸塩、フルオロアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルリン酸塩、フルオロアルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン誘導体、フルオロアルキルエチレンオキシド誘導体、ポリエチレングリコール誘導体、アルキルアンモニウム塩、フルオロアルキルアンモニウム塩類等をあげることができる。特に含フッ素界面活性剤が好ましい。

【0146】

具体的には、「メガファック F-251」、「メガファック F-444」、「メガファック F-477」、「メガファック F-510」、「メガファック F-552」、「メガファック F-553」、「メガファック F-554」、「メガファック F-555」、「メガファック F-556」、「メガファック F-557」、「メガファック F-558」、「メガファック F-559」、「メガファック F-560」、「メガファック F-561」、「メガファック F-562」、「メガファック F-563」、「メガファック F-565」、「メガファック F-567」、「メガファック F-568」、「メガファック F-569」、「メガファック F-570」、「メガファック F-571」、「メガファック R-40」、「メガファック R-41」、「メガファック R-43」、「メガファック R-94」、「メガファック RS-72-K」、「メガファック RS-75」、「メガファック RS-76-E」、「メガファック RS-90」、(以上、DIC株式会社製)、「フタージェント100」、「フタージェント100C」、「フタージェント110」、「フタージェント150」、「フタージェント150CH」、「フタージェントA」、「フタージェント100A-K」、「フタージェント501」、「フタージェント300」、「フタージェント310」、「フタージェント320」、「フタージェント400SW」、「FTX-400P」、「フタージェント251」、「フタージェント215M」、「フタージェント212MH」、「フタージェント250」、「フタージェント222F



「フタージェント212D」、「FTX-218」、「FTX-209F」、「FTX-213F」、「FTX-233F」、「フタージェント245F」、「FTX-208G」、「FTX-240G」、「FTX-206D」、「FTX-220D」、「FTX-230D」、「FTX-240D」、「FTX-207S」、「FTX-211S」、「FTX-220S」、「FTX-230S」、「FTX-750FM」、「FTX-730FM」、「FTX-730FL」、「FTX-710FS」、「FTX-710FM」、「FTX-710FL」、「FTX-750LL」、「FTX-730LS」、「FTX-730LM」、「FTX-730LL」、「FTX-710LL」(以上、株式会社ネオス製)、  
 「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-340」、「BYK-344」、  
 「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-350」、  
 「BYK-352」、「BYK-354」、「BYK-355」、「BYK-356」、  
 「BYK-358N」、「BYK-361N」、「BYK-357」、「BYK-390」、  
 「BYK-392」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-Silclean3700」(以上、ビッケミー・ジャパン社製)、  
 「TEGO Rad2100」、「TEGO Rad2200N」、「TEGO Rad2250」、「TEGO Rad2300」、「TEGO Rad2500」、「TEGO Rad2600」、「TEGO Rad2700」(以上、テゴ社製)  
 「N215」、「N535」、「N605K」、「N935」(以上、ソルベイソレクシス社製)等の例をあげることができる。

10

20

## 【0147】

本発明において界面活性剤は、必須成分ではないが、添加する場合、界面活性剤の添加量は重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化合物の含有量100質量部に対して、0.01~2質量部であることが好ましく、0.05~0.5質量部であることがより好ましい。

## 【0148】

また、上記界面活性剤を使用することで、本発明の重合性液晶組成物を光学異方体とした場合、空気界面のチルト角を効果的に減じることができる。

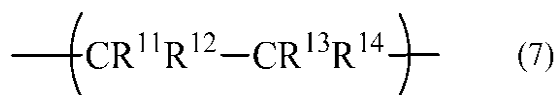
30

## 【0149】

本発明における重合性液晶組成物は、光学異方体とした場合の空気界面のチルト角を効果的に減じる効果を持つ、上記界面活性剤以外として、下記一般式(7)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量が100以上である化合物が挙げられる。

## 【0150】

## 【化47】



40

## 【0151】

式中、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、該炭化水素基中の水素原子は1つ以上のハロゲン原子で置換されていても良い。

## 【0152】

一般式(7)で表される好適な化合物として、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、パラフィン、流動パラフィン、塩素化ポリプロピレン、塩素化パラフィン、塩素化流動パラフィン等を挙げることができる。

## 【0153】

一般式(7)で表される化合物の添加量は重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化

50

合物の含有量 100 質量部に対して、0.01 ~ 1 質量部であることが好ましく、0.05 ~ 0.5 質量部であることがより好ましい。

(重合性基を有する非液晶性化合物)

本発明の重合性組成物は、重合性基を有するが液晶化合物ではない化合物を添加することもできる。このような化合物としては、通常、この技術分野で重合性モノマーあるいは重合性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限なく使用することができる。重合性基を有する非液晶性化合物の添加量は重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化合物の含有量 100 質量部に対して、0.01 ~ 5 質量部であることが好ましく、0.05 ~ 1 質量部であることがより好ましく、特に 0.05 ~ 0.5 質量部が好ましい。

具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(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、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、 $\epsilon$ -カルボキシ-ポリカプロラクトン(n=2)モノアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル(メタ)アクリレート、o-フェニルフェノールエトキシ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H,3H-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,3H-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、1,2,2,2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H-ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルりん酸、アクリロイルモルホリン、ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イロプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等のモノ(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、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、9,9-

10

20

30

40

50

ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、等のジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、等のトリ(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、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、等のテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、オリゴマー型の(メタ)アクリレート、各種ウレタンアクリレート、各種マクロモノマー、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコ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、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、等のエポキシ化合物、マレイミド等が挙げられる。これらは単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできる。

10

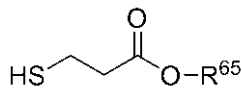
(連鎖移動剤)

本発明における重合性液晶組成物は、光学異方体とした場合の基材との密着性をより向上させるため、連鎖移動剤を添加することも好ましい。連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、モノチオール、ジチオール、トリチオール、テトラチオール化合物がより好ましく、トリチオール化合物が更により好ましい。具体的には下記一般式(8-1)~(8-13)で表される化合物が好ましい。

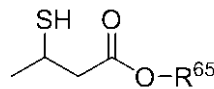
20

【0154】

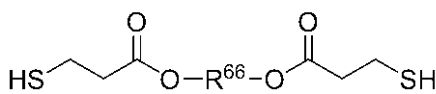
【化48】



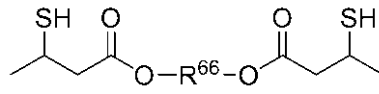
(8-1)



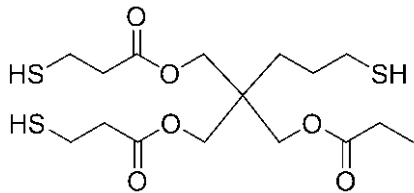
(8-2)



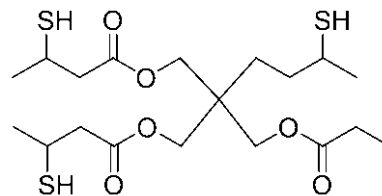
(8-3)



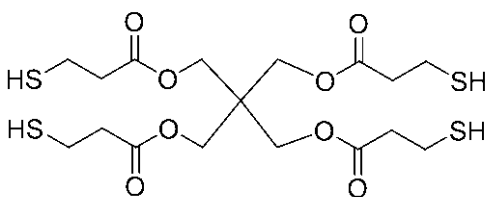
(8-4)



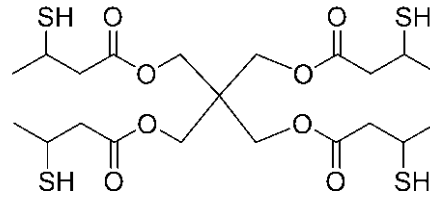
(8-5)



(8-6)



(8-7)



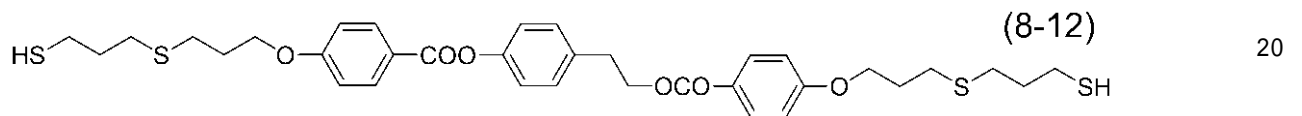
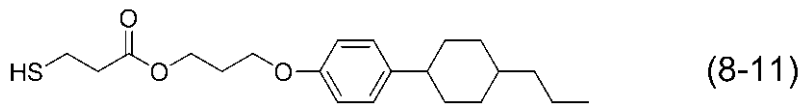
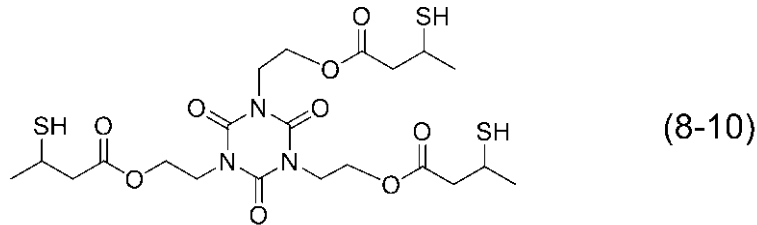
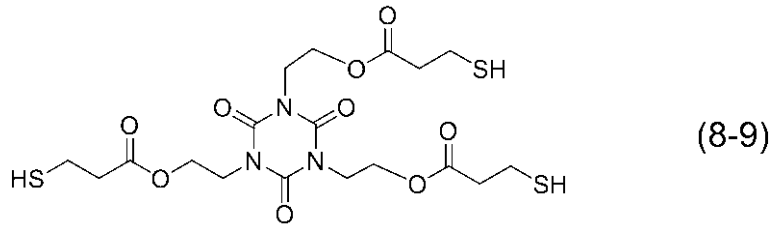
(8-8)

30

40

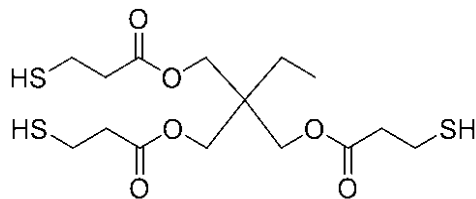
【0155】

## 【化49】



## 【0156】

## 【化50】



## 【0157】

式中、 $R^{65}$  は炭素原子数 2 ~ 18 のアルキル基を表し、該アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であっても良く、該アルキル基中の 1 つ以上のメチレン基は酸素原子、及び硫黄原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は  $-CH=CH-$  で置換されていてもよく、 $R^{66}$  は炭素原子数 2 ~ 18 のアルキレン基を表し、該アルキレン基中の 1 つ以上のメチレン基は酸素原子、及び硫黄原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は  $-CH=CH-$  で置換されていてもよい。

## 【0158】

連鎖移動剤の添加量は重合性液晶組成物中に含有する重合性液晶化合物の含有量 100 質量部に対して、0.5 ~ 10 質量部であることが好ましく、1.0 ~ 5.0 質量部であることがより好ましい。

(色素)

本発明の重合性液晶組成物には、必要に応じて色素を含有することができる。用いる色素は、特に限定はなく、配向性を乱さない範囲で公知慣用のものを含有することができる。

## 【0159】

前記色素としては、例えば、2色性色素、蛍光色素等が挙げられる。そのような色素としては、例えば、ポリアゾ色素、アントラキノン色素、シアニン色素、フタロシアニン色

10

20

30

40

50

素、ペリレン色素、ペリノン色素、スクアリリウム色素等が挙げられるが、添加する観点から、前記色素は液晶性を示す色素が好ましい。例えば、米国特許第2,400,877号公報、Dreyer J. F., Phys. and Colloid Chem., 1948, 52, 808., "The Fixing of Molecular Orientation", Dreyer J. F., Journal de Physique, 1969, 4, 114., "Light Polarization from Films of Lyotropic Nematic Liquid Crystals", 及び、J. Lydon, "Chromonics" in "Handbook of Liquid Crystals Vol.2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II", D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill ed, Willey-VCH, P. 981-1007(1998)、Dichroic Dyes for Liquid Crystal Display A. V. Ivashchenko CRC Press、1994年、および「機能性色素市場の新展開」、第一章、1頁、1994年、CMC株式会社発光、等に記載の色素を使用することができる。

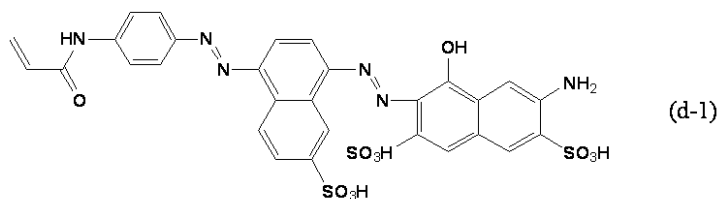
10

【0160】

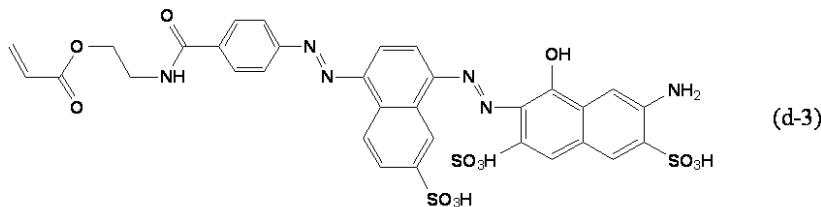
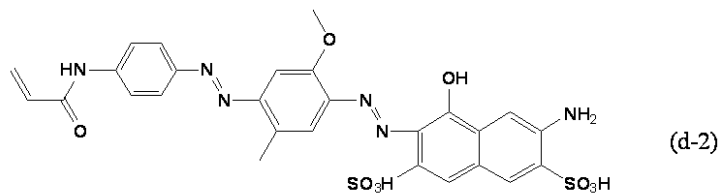
2色性色素としては、例えば、以下の式(d-1)~式(d-8)

【0161】

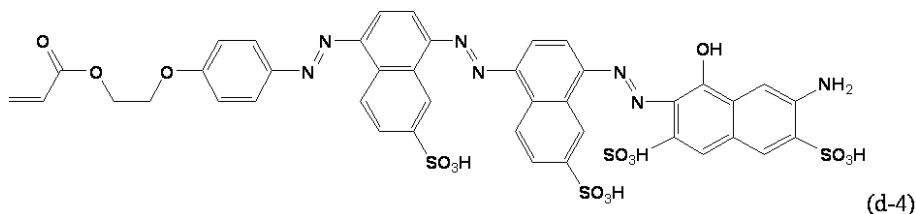
【化51】



20

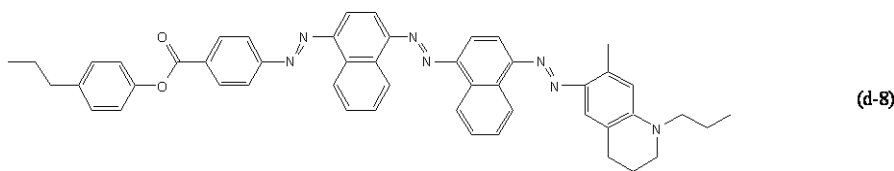
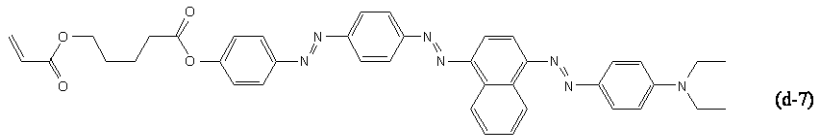
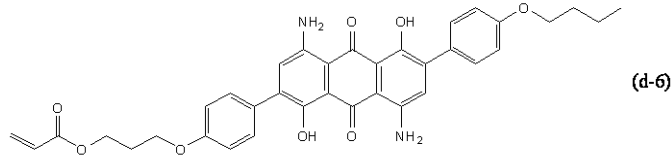
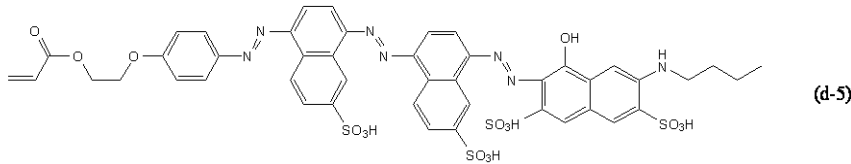


30



【0162】

【化52】



10

【0163】

20

が挙げられる。前記2色性色素等の色素の添加量は、粉体混合物に含まれる重合性液晶化合物の総量100質量部に対し、0.001~10質量部であることが好ましく、0.01~5質量部であることがより好ましい。

(フィラー)

本発明の重合性液晶組成物には、必要に応じてフィラーを含有することができる。用いるフィラーは、特に限定はなく、得られた重合物の熱伝導性が低下しない範囲で公知慣用のものを含有することができる。具体的には、アルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、マイカ、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、ガラス繊維等の無機質充填材、銀粉、銅粉などの金属粉末や窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化ガリウム、炭化ケイ素、マグネシア(酸化アルミニウム)、アルミナ(酸化アルミニウム)

30

、結晶性シリカ(酸化ケイ素)、熔融シリカ(酸化ケイ素)等などの熱伝導性フィラー、銀ナノ粒子等が挙げられる。

(その他の添加剤)

更に物性調整のため、目的に応じて、液晶性のない重合性化合物、チキソ剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗酸化剤、表面処理剤等の添加剤を液晶の配向能を著しく低下させない程度添加することができる。

(光学異方体の製造方法)

(光学異方体)

本発明の重合性液晶組成物を用いて作製した光学異方体は、基材、必要に応じて配向膜、及び、重合性液晶組成物の重合体を順次積層したものである。

40

(基材)

本発明の光学異方体に用いられる基材は、液晶デバイス、ディスプレイ、光学部品や光学フィルムに通常使用する基材であって、本発明の重合性液晶組成物の塗布後の乾燥時における加熱に耐えうる耐熱性を有する材料であれば、特に制限はない。そのような基材としては、ガラス基材、金属基材、セラミックス基材やプラスチック基材等の有機材料が挙げられる。特に基材が有機材料の場合、セルロース誘導体、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート(アクリル樹脂)、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ナイロン又はポリスチレン等が挙げられる。中でもポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリオレフィン、セルロース誘導体、ポリアリレート、ポリカーボネート等のプ

50

ラスチック基材が好ましく、ポリアクリレート、ポリオレフィン、セルロース誘導体等の基材がさらに好ましく、ポリオレフィンとしてCOP（シクロオレフィンポリマー）を用い、セルロース誘導体としてTAC（トリアセチルセルロース）を用い、ポリアクリレートとしてPMMA（ポリメチルメタクリレート）を用いることが特に好ましい。基材の形状としては、平板の他、曲面を有するものであっても良い。これらの基材は、必要に応じて、電極層、反射防止機能、反射機能を有していてもよい。

#### 【0164】

本発明の重合性液晶組成物の塗布性や接着性向上のために、これらの基材の表面処理を行っても良い。表面処理として、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、シランカップリング処理などが挙げられる。また、光の透過率や反射率を調節するために、基材表面に有機薄膜、無機酸化物薄膜や金属薄膜等を蒸着など方法によって設ける、あるいは、光学的な付加価値をつけるために、基材がピックアップレンズ、ロッドレンズ、光ディスク、位相差フィルム、光拡散フィルム、カラーフィルター、等であっても良い。中でも付加価値がより高くなるピックアップレンズ、位相差フィルム、光拡散フィルム、カラーフィルターは好ましい。

#### （配向処理）

また、上記基材としては、本発明の重合性液晶組成物を塗布乾燥した際に重合性液晶組成物が配向するように、ガラス基材単独、あるいは基材上に配向膜が設けられていても良い。配向処理としては、延伸処理、ラビング処理、偏光紫外可視光照射処理、イオンビーム処理等が挙げられる。配向膜を用いる場合、配向膜は公知慣用のものが用いられる。そのような配向膜としては、ポリイミド、ポリアミド、レシチン、水酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基を含有する親水性ポリマーや、また親水性の無機化合物、光配向膜などが利用できる。親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸、ポリアルギン酸ソーダ、ポリカルボキシメチルセルロースソーダ塩、プルラン、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。また、親水性の無機化合物としては、Si、Al、Mg、Zr等の酸化物やフッ化物等の無機化合物が上げられる。親水性の基材は光学異方体の光学軸を基材に対して法線方向にほぼ平行に配向させるために有効なものであるため、ポジティブCプレートの光学異方体を得るために好ましいが、親水性の基材にラビング処理した場合には水平配向膜として作用するため、親水性ポリマー層においてラビング処理は垂直配向性に悪影響を及ぼすためポジティブCプレートの光学異方体を得るためには好ましくない。

#### （塗布）

本発明の光学異方体を得るための塗布法としては、アプリケーション法、バーコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、フレキシココーティング法、インクジェット法、ダイコーティング法、キャップコーティング法、ディップコーティング法、スリットコーティング法等、公知慣用の方法を行うことができる。重合性液晶組成物を塗布後、必要に応じて重合性液晶組成物に含有される溶剤を加熱乾燥させる。

#### （重合工程）

本発明の重合性液晶組成物の重合操作については、重合性液晶組成物中の液晶化合物が基材に対して水平配向、垂直配向、又はハイブリッド配向、あるいはコレステリック配向（平面配向）した状態で一般に紫外線等の光照射、あるいは加熱によって行われる。重合を光照射で行う場合は、具体的には390nm以下の紫外光を照射することが好ましく、250～370nmの波長の光を照射することが最も好ましい。但し、390nm以下の紫外光により重合性液晶組成物が分解などを引き起こす場合は、390nm以上の紫外光で重合処理を行ったほうが好ましい場合もある。この光は、拡散光で、かつ偏光していない光であることが好ましい。

#### （重合方法）

本発明の重合性液晶組成物を重合させる方法としては、活性エネルギー線を照射する方法や熱重合法等が挙げられるが、加熱を必要とせず、室温で反応が進行することから活性

10

20

30

40

50

エネルギー線を照射する方法が好ましく、中でも、操作が簡便なことから、紫外線等の光を照射する方法が好ましい。

【0165】

照射時の温度は、本発明の重合性液晶組成物が液晶相を保持できる温度とし、重合性液晶組成物の熱重合の誘起を避けるため、可能な限り30以下とすることが好ましい。尚、液晶組成物は、通常、昇温過程において、Cr(結晶) - N(ネマチック) - I(等方性液体)の順序で相転移してネマチック相のみの液晶相を示すが、本発明の重合性液晶組成物の場合、スメクチック液晶性を示す特徴があるため、昇温過程において、Cr(結晶) - Sm(スメクチック) - N(ネマチック) - I(等方性液体)の相転移を示すため、スメクチック相とネマチック相の2つの液晶相を示す。一方、降温過程においては、熱力学的に非平衡状態を取るため、Cr(結晶) - N(ネマチック)あるいはCr(結晶) - Sm(スメクチック)転移温度以下でも結晶化せずネマチック液晶状態あるいはスメクチック液晶状態を保つ場合がある。この状態を過冷却状態という。本発明においては、過冷却状態にある液晶組成物も液晶相を保持している状態に含めるものとする。スメクチック相は、層構造をもつためにネマチック相よりも結晶に近い構造を持つため、ネマチック相の状態では紫外線を照射して得られた光学異方体よりも、スメクチック相の状態では紫外線を照射して得られた光学異方体の方が、より結晶に近い構造をもった光学異方体となるため、配向秩序および/または耐熱性が向上するため好ましい。スメクチック相は、層法線に対して分子長軸が垂直、あるいは傾くかによって大きく2つに分類される。層法線に対して分子長軸が垂直となるスメクチック相は、スメクチックA相(SmA)、スメクチックB相(SmB)があり、層法線に対して分子長軸が傾くスメクチック相は、スメクチックC相(SmC)、スメクチックF相(SmF)、スメクチックG相(SmG)、スメクチックI相(SmI)、スメクチックJ相(SmJ)が知られている。ホモジニアス配向においてポリイミド配向膜のラビング方向に分子長軸が配向したネマチック相からスメクチック相に相転移したときに、分子長軸が層法線に対して垂直となるスメクチック相、具体的にはスメクチックA相(SmA)、スメクチックB(SmB)では、層内にある分子長軸がラビング方向に沿って配向するために配向欠陥の発生が少なく良好な配向となるために好ましい。

紫外線等の光を照射する方法は、具体的には390nm以下の紫外光を照射することが好ましく、250~370nmの波長の光を照射することが最も好ましい。但し、390nm以下の紫外光により重合性組成物が分解などを引き起こす場合は、390nm以上の紫外光で重合処理を行ったほうが好ましい場合もある。この光は、拡散光で、かつ偏光していない光であることが好ましい。紫外線照射強度は、0.05kW/m<sup>2</sup>~10kW/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。特に、0.2kW/m<sup>2</sup>~2kW/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。紫外線強度が0.05kW/m<sup>2</sup>未満の場合、重合を完了させるのに多大な時間がかかる。一方、2kW/m<sup>2</sup>を超える強度では、重合性液晶組成物中の液晶分子が光分解する傾向にあることや、重合熱が多く発生して重合中の温度が上昇し、重合性液晶のオーダーパラメータが変化して、重合後のフィルムのリタデーションに狂いが生じる可能性がある。

【0166】

マスクを使用して特定の部分のみを紫外線照射で重合させた後、該未重合部分の配向状態を、電場、磁場又は温度等をかけて変化させ、その後該未重合部分を重合させると、異なる配向方向をもった複数の領域を有する光学異方体を得ることもできる。

【0167】

また、マスクを使用して特定の部分のみを紫外線照射で重合させる際に、予め未重合状態の重合性液晶組成物に電場、磁場又は温度等をかけて配向を規制し、その状態を保ったままマスク上から光を照射して重合させることによって、異なる配向方向をもった複数の領域を有する光学異方体を得ることができる。

【0168】

本発明の重合性液晶組成物を重合させて得られる光学異方体は、基板から剥離して単体で光学異方体として使用することも、基板から剥離せずにそのまま光学異方体として使用

10

20

30

40

50



することもできる。特に、他の部材を汚染し難いので、被積層基板として使用したり、他の基板に貼り合わせて使用したりするときに有用である。

(位相差膜)

本発明の位相差膜は、本発明の光学異方体と同様にして作成される。具体的には、重合性液晶組成物中の重合性液晶化合物の分子長軸が基板に対して水平に配向した状態で重合した場合は、得られた硬化物は、ポジティブAプレートの位相差膜として使用することができる。重合性液晶化合物の分子長軸が基板に対して垂直に配向した状態で重合した場合は、得られた硬化物は、ポジティブCプレートの位相差膜として使用することができる。重合性液晶化合物、及び、重合性キラル化合物が螺旋を形成し、螺旋軸が基板に対して垂直となる状態で重合した場合は、得られた硬化物は、ネガティブCプレートの位相差膜として使用することができる。この他、重合性液晶化合物の分子長が基板に対して一定の角度で傾いた状態(傾斜配向)で重合は、得られた硬化物は、Oプレートの位相差膜として使用することができる。基板に対して界面付近では基板に垂直となり、空気界面に近くなるほど分子長軸が基板に対して垂直となる状態(ハイブリッド配向)で重合することもできる。スメクチック相の液晶状態ではホメオトロピック配向あるいはホモジニアス配向で重合することが好ましい。また、基材が位相差を有する場合には、基材の有する複屈折性、及び、本発明の位相差膜の複屈折性を加算した複屈折性を有する位相差膜が得られる。前記位相差膜は、基材の有する複屈折性と位相差膜の有する複屈折性が基材の面内で同じ方向の場合もあれば、異なる方向の場合もある。液晶デバイス、ディスプレイ、光学素子、光学部品、着色剤、セキュリティ用マーキング、レーザー発光用部材、光学フィルム、及び、補償フィルム等の用途に応じて、用途に適した形で適用される。

10

20

(視野角補償膜)

本発明の視野角補償膜は、本発明の光学異方体と同様にして作成される。ホメオトロピック配向した液晶フィルムである前記視野角補償膜は、IPS(In-Plane Switching)方式の液晶表示装置に組み込まれ、液晶表示装置を斜め方向から見た場合において視認される画像の色味やコントラストが変化する問題を低減する目的で使用される。

(反射防止膜)

本発明の反射防止膜は、本発明の光学異方体と同様にして作成される。偏光板と1/4波長板を積層した円偏光板を有機EL素子に適用した場合、円偏光板に対して垂直方向からの入射光に対して前記円偏光板は理想的に機能するが、斜め方向からの入射光に対しては、1/4波長からのズレが生じ、理想的な円偏光板として機能しない。ホメオトロピック配向した前記光学異方体を外光反射防止目的で円偏光板に使用した場合、斜め方向からの入射光に対しても黒表示における視野角依存性を低減できる。

30

(偏光板)

本発明の偏光板は、本発明の光学異方体と同様にして作成される。色素や顔料を本発明の重合性液晶組成物に添加して得られた光学異方体は、波長が800nm以上の赤外光、波長が250nm以下の紫外光、波長が250~800nmの可視光に対して2色性を示すのに好ましく、特に本発明の重合性液晶組成物は塗布型偏光板用途に用いることが好ましく、本発明の光学異方体は塗布型偏光板として用いることが好ましい。

40

【実施例】

【0169】

以下に本発明を合成例、実施例、及び、比較例によって説明するが、もとより本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

(重合性液晶組成物の調製)

表1~表2に示す式(A-1)~式(A-7)、式(B-1)~式(B-3)で表される化合物合計量100質量部に対し、(C-1)~(C-2)、(D-1)、(E-1)~(E-3)、(F-1)、(F-2)及び、有機溶媒である(G-1)~(G-4)をそれぞれ、表1~表2に示す割合(質量部)で配合し重合性液晶組成物(1)~(15)

50

を調製した。

(重合性液晶組成物(1)の調製)

表1に示す通り、式(A-1)で表される化合物15質量部、式(A-4)で表される化合物28.3質量部、式(A-5)で表される化合物22.7質量部、式(B-1)で表される化合物34質量部の合計値100質量部に対して、重合開始剤(C-1)3質量部、重合禁止剤であるp-メトキシフェノール(MEHQ)(D-1)0.1質量部、界面活性剤(E-1)0.2質量部、及び、有機溶媒であるトルエン(G-2)70質量部を用い、攪拌プロペラを有する攪拌装置を使用し、攪拌速度が500rpm、溶液温度が60の条件下で1時間攪拌後、0.2µmのメンブランフィルターで濾過して重合性液晶組成物(1)を得た。

10

(重合性液晶組成物(2)~(13)、比較用重合性液晶組成物(14)~(15)の調製)

本発明の重合性液晶組成物(1)の調製と同様に、表1~表3に示す式(A-1)~式(A-7)で表される化合物、式(B-1)~式(B-3)で表される化合物、重合開始剤(C-1)~式(C-2)、重合禁止剤(D-1)、界面活性剤(E-1)~式(E-2)、重合性基を有する非液晶性化合物(F-1)、(F-2)、及び、有機溶媒(G-1)~(G-4)の各成分をそれぞれ表1~表2に示す割合に変更した以外は重合性液晶組成物(1)の調製と同一条件で、それぞれ、重合性液晶組成物(2)~(13)、比較用重合性液晶組成物(14)~(15)を得た。

20

【0170】

表1~表2に、本発明の重合性液晶組成物(1)~(13)、比較用重合性液晶組成物(14)~(15)の具体的な組成を示す。

30

40

【0171】

【表 1】

組成物	( 1 )	( 2 )	( 3 )	( 4 )	( 5 )	( 6 )	( 7 )	( 8 )
(A-1)	15	25	20	10	20	40	20	50
(A-2)								
(A-3)								
(A-4)	28.3	25	50	56	50	30	50	10
(A-5)	22.7	20						10
(A-6)								
(A-7)			15	17	15		15	
(B-1)	34	30	15	17	15			30
(B-2)							15	
(B-3)						30		
(C-1)	3		3	3	3	3	3	3
(C-2)		3						
(D-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(E-1)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2
(E-2)						0.2		
(F-1)							0.2	
(F-2)								0.1
(G-1)					80			
(G-2)	70	70	70	70		70	70	70
(G-3)								
(G-4)								

10

20

30

40

【表 2】

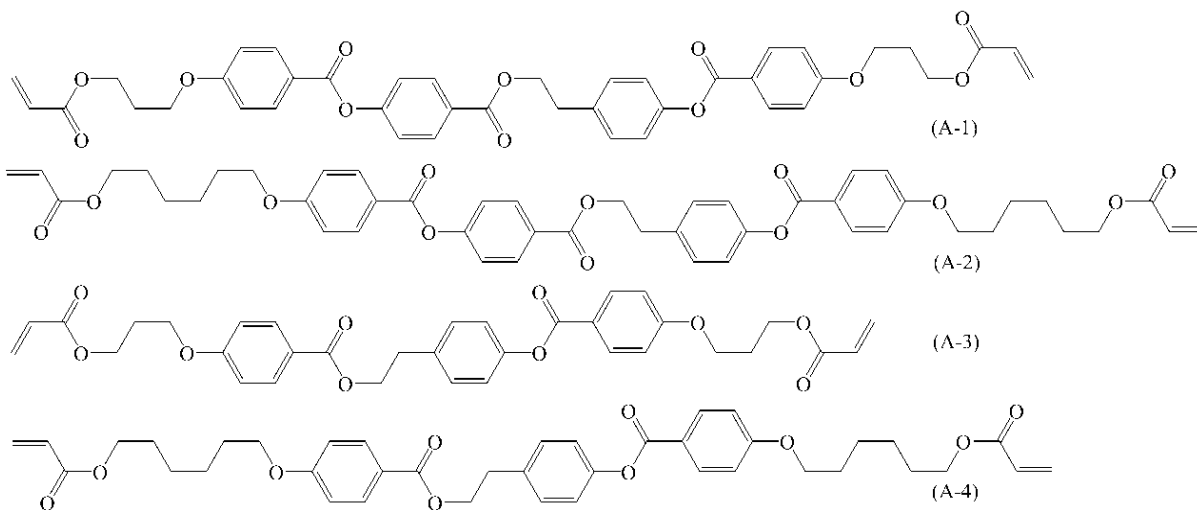
組成物	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
(A-1)	40				15		
(A-2)		25	50	40			
(A-3)			50			40	35
(A-4)	30	25			28.3	40	35
(A-5)					22.7		
(A-6)		20					
(A-7)							
(B-1)		30		60	34		
(B-2)	30						
(B-3)							
(C-1)	3	3	3	3	3	20	30
(C-2)							
(D-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(E-1)	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2
(E-2)							
(F-1)							
(F-2)							
(G-1)							
(G-2)	70	70	70	70		70	70
(G-3)					37.5		
(G-4)					37.5		

10

20

【0173】

【化53】

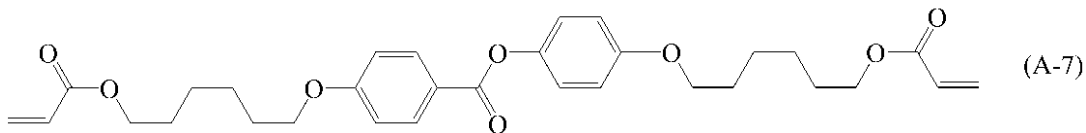
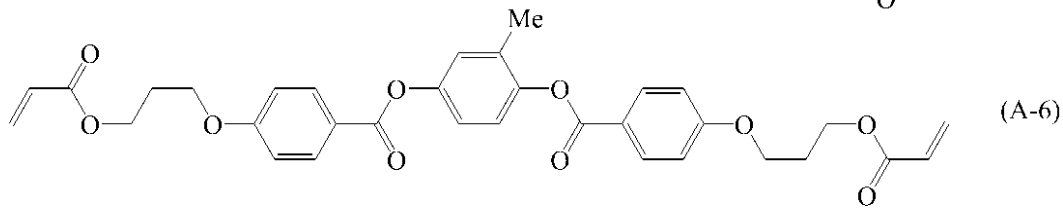
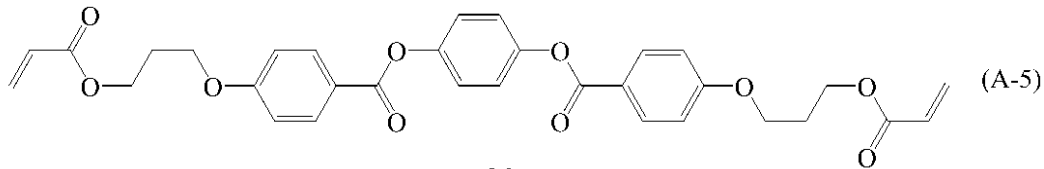


30

40

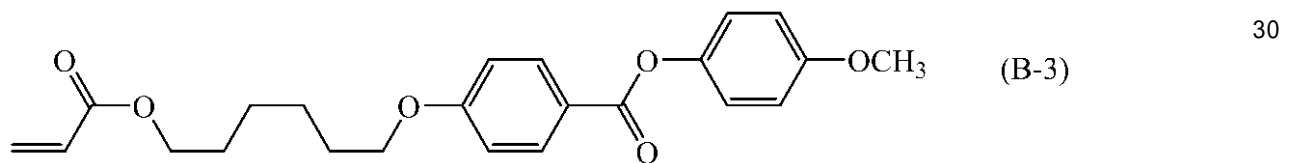
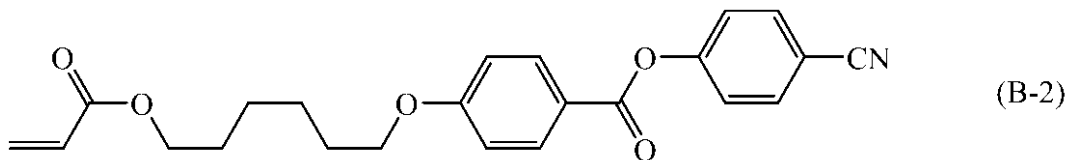
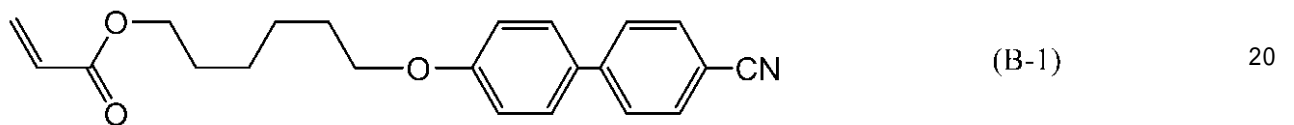
【0174】

## 【化54】



## 【0175】

## 【化55】



## 【0176】

イルガキュア907 (C-1)

イルガキュアOXE02 (C-2)

MEHQ (D-1)

流動パラフィン (E-1)

メガファック F-554 (E-2)

ジシクロペンタニルアクリレート (F-1)

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (F-2)

シクロペンタノン (G-1)

トルエン (G-2)

MIBK (G-3)

MEK (G-4)

(実施例1)

(配向性)

調製した重合性液晶組成物(1)をラビングした水平配向用のポリイミド(日産化学社製SE-6514)付ガラス基板の上にバーコーター4を用いて室温で塗布し、60で2分乾燥後、25で1分放置した後に、コンベア式の高圧水銀ランプを使用して、光量が3

10

20

30

40

50

00 mJ/cm<sup>2</sup> となるようにセットしたUV光を照射することにより、実施例1の薄膜を得た。

- ：目視で欠陥が全くなく、偏光顕微鏡観察でも欠陥が全くない。
- ：目視では欠陥がないが、偏光顕微鏡観察で一部に無配向部分が存在している。
- ：目視では欠陥がないが、偏光顕微鏡観察で全体的に無配向部分が存在している。
- ×：目視で一部欠陥が生じており、偏光顕微鏡観察でも全体的に無配向部分が存在している。

(耐久性)

上記配向性評価試験において得られた薄膜を85℃で500時間保持して耐久性測定用薄膜を得た。

<位相差変化(率)測定>

上記加熱試験前後の入射角 = 50°の位相差Reを大塚電子製のRETS-100にて測定し(波長は550nm)、加熱前の位相差を100%とした場合の加熱後の位相差変化率を評価した。

- ：3%未満の変化
- ：3%以上～7%未満の低下
- ：7%以上～10%未満の低下
- ×：10%以上の低下

(ハジキ評価)

上記配向性を測定した塗膜のハジキ具合を目視にて観察した。

- ：塗膜表面にハジキ欠陥が全く観察されない。
- ：塗膜表面にハジキ欠陥が極僅かに観察される。
- ：塗膜表面にハジキ欠陥が少し観察される。
- ×：塗膜表面にハジキ欠陥が多数観察される。

得られた結果を以下の表に示す。

(T<sub>ni</sub>、T<sub>na</sub>測定)

調製した重合性液晶組成物(1)をラビングした水平配向用のポリイミド(日産化学社製SE-6514)付ガラス基板の上にスピコート(2000rpm×15秒)で塗布した後、80℃で1分間乾燥して重合性液晶組成物の薄膜を得た。この重合性液晶組成物の薄膜をホットステージ付偏光顕微鏡で等方性液体まで加熱した後、マイナス2℃/minで冷却しながら観察することにより、等方性液体からネマチック相への転移温度(T<sub>ni</sub>)及びネマチック相からスメクチック相に転移する温度(T<sub>na</sub>)を測定した。その結果、T<sub>ni</sub>は97.1℃であり、T<sub>na</sub>59.7℃であった。

【0177】

10

20

30

【表 3】

	組成物	配向性	位相差保持性	ハジキ	Tni (°C)	Tna (°C)
実施例 1	組成物 (1)	◎	◎	◎	97.1	59.7
実施例 2	組成物 (2)	◎	◎	◎	95.9	58.5
実施例 3	組成物 (3)	◎	◎	◎	84.4	57.8
実施例 4	組成物 (4)	◎	◎	◎	74.1	57.3
実施例 5	組成物 (5)	◎	◎	◎	74.0	55.0
実施例 6	組成物 (6)	◎	◎	◎	98.4	61.0
実施例 7	組成物 (7)	◎	◎	◎	78.5	55.0
実施例 8	組成物 (8)	◎	◎	◎	115.7	83.4
実施例 9	組成物 (9)	◎	◎	◎	93.3	61.0
実施例 10	組成物 (10)	◎	◎	◎	85.5	66.6
実施例 11	組成物 (11)	○	◎	○	91.7	59.4
実施例 12	組成物 (12)	○	◎	○	85.2	66.3
実施例 13	組成物 (13)	◎	◎	◎	97.1	59.7
比較例 1	組成物 (14)	△	△	○	71.0	50.0
比較例 2	組成物 (15)	△	△	○	67.0	54.0

10

20

## 【0178】

(実施例 2 ~ 13、比較例 1 ~ 2)

重合性液晶組成物(2)~(15)を用いて、薄膜を作製し、配向性、耐久性、ハジキを測定した。結果を、それぞれ、実施例 2 ~ 12、比較例 1 ~ 2 とし、上記表に示す。

## 【0179】

なお、実施例 2 ~ 実施例 13 及び比較例 1、比較例 2 では、配向性評価用等の基材として、実施例 1 と同様に、ラビングした水平配向用のポリイミド(日産化学社製 SE-6514)付ガラス基板を用い、重合性液晶組成物の塗布・硬化条件は、各重合性液晶組成物を、パーコーター 4 を用いて室温で塗布し、60 で 2 分乾燥後、25 で 1 分放置した後に、コンベア式の高圧水銀ランプを使用して、光量が  $300 \text{ mJ/cm}^2$  となるようにセットした UV 光を照射する条件とした。位相差変化(率)測定は、上記加熱試験前後の入射光  $= 50^\circ$  の位相差 Re を大塚電子製の RETS-100 にて測定し(波長は  $550 \text{ nm}$ )、加熱前の位相差を 100% とした場合の加熱後の位相差変化率を評価した。比較例 1 で用いた重合性液晶組成物(14)からなる重合性液晶材料の相転移温度は実施例(1)と同様の方法で測定を行い、Tni は 72.0、Tna は 51.0 であり、比較例 2 で用いた重合性液晶組成物(15)からなる重合性液晶材料の Tni は 68.0、Tna は 55.0 であった。

30

40

## 【0180】

実施例 13 は、COP(シクロオレフィンポリマー)基板の上にシランカップリング系垂直配向膜を積層したのものを用い、重合性液晶組成物の塗布・硬化条件は、各重合性液晶組成物を、パーコーター 4 を用いて室温で塗布し、60 で 2 分乾燥後、25 で 1 分放置した後に、コンベア式の高圧水銀ランプを使用して、光量が  $300 \text{ mJ/cm}^2$  となるようにセットして UV 光を照射する条件とした。位相差変化(率)測定は、上記加熱試験前後の入射光  $= 50^\circ$  の位相差 Re を大塚電子製の RETS-100 にて測定し(波長は  $550 \text{ nm}$ )、加熱前の位相差を 100% とした場合の加熱後の位相差変化率を評価した。

## 【0181】

50

その結果、式(A-1)~式(A-2)で表される本発明の一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物(実施例1~実施例13)は、本発明の一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物を含有しない重合性液晶組成物(比較例1~比較例6)に比べ、等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )が高く、且つ、スメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )が高い重合性液晶材料であることから、良好なホモニアス配向またはホメオトロピック配向性を有し、耐久性に優れ、ハジキ欠陥が少ない光学異方体を得ることができる。一方、本発明の一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物を含有しない重合性液晶組成物は、等方性液体への転移温度( $T_{ni}$ )は高いものの、スメクチック相を形成する上限温度( $T_{na}$ )が高くない重合性液晶材料であることから、配向性が悪く、ハジキ欠陥が生じることから良好なホモニアス配向またはホメオトロピック配向した光学異方体を得ることができない。

10

**【0182】**

特に、本発明の一般式(I-1)で表される重合性液晶化合物、本発明の一般式(II-1)で表される重合性液晶化合物及び本発明の一般式(I-2)で表される重合性液晶化合物を併用する重合性液晶組成物は、より良好なホモニアス配向またはホメオトロピック配向性を有し、耐久性に優れ、ハジキ欠陥が少ない光学異方体を得ることができる。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 9 K 19/38 (2006.01) C 0 9 K 19/38  
 C 0 8 F 220/30 (2006.01) C 0 8 F 220/30

(72)発明者 桑名 康弘  
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2 - 1  
 内 D I C 株式会社 埼玉工場

(72)発明者 延藤 浩一  
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2 - 1  
 内 D I C 株式会社 埼玉工場

(72)発明者 高崎 美花  
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2 - 1  
 内 D I C 株式会社 埼玉工場

審査官 安孫子 由美

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 6 / 0 4 3 0 8 7 ( W O , A 1 )  
 国際公開第2 0 1 5 / 1 3 3 3 3 1 ( W O , A 1 )  
 特開2 0 1 4 - 2 3 1 5 6 0 ( J P , A )  
 特開2 0 1 3 - 1 1 2 6 3 1 ( J P , A )  
 特開2 0 0 9 - 2 7 6 6 6 4 ( J P , A )  
 国際公開第2 0 1 4 / 1 9 2 6 5 7 ( W O , A 1 )  
 特開2 0 1 4 - 2 3 1 5 6 8 ( J P , A )  
 特開2 0 1 3 - 2 5 3 0 4 1 ( J P , A )  
 特開2 0 1 3 - 0 1 4 5 3 8 ( J P , A )  
 特開2 0 0 5 - 2 6 3 7 8 9 ( J P , A )  
 特開2 0 0 8 - 2 3 9 5 6 9 ( J P , A )  
 特開2 0 1 0 - 0 9 0 2 7 7 ( J P , A )  
 国際公開第2 0 1 6 / 2 0 8 5 7 4 ( W O , A 1 )  
 国際公開第2 0 1 6 / 2 0 4 0 2 0 ( W O , A 1 )  
 国際公開第2 0 1 8 / 0 0 3 5 1 4 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 9 K 1 9  
 G 0 2 B 1  
 G 0 2 B 5  
 C A p l u s ( S T N )  
 R E G I S T R Y ( S T N )