

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3802988号
(P3802988)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.	F I
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363
GO2F 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13 500
GO2F 1/133 (2006.01)	GO2F 1/133 500
CO8F 16/12 (2006.01)	CO8F 16/12
CO8F 20/10 (2006.01)	CO8F 20/10

請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-292845	(73) 特許権者	000005201
(22) 出願日	平成10年9月30日(1998.9.30)		富士写真フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2000-111915(P2000-111915A)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(43) 公開日	平成12年4月21日(2000.4.21)	(74) 代理人	100074675
審査請求日	平成16年3月12日(2004.3.12)		弁理士 柳川 泰男
		(72) 発明者	松岡 光進
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	河田 憲
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		審査官	右田 昌士

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 STN型液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含むカイラルディスコティックネマティック相を有する液晶組成物の共重合体からなるカイラルディスコティックネマティック相を有する光学異方性層を含む光学補償シートを備えたSTN型液晶表示素子。

【請求項2】

ディスコティック液晶性化合物のねじれの角度が、STN型液晶表示素子のSNT型液晶セルのねじれ角の±10°の範囲の角度であることを特徴とする請求項1に記載のSTN型液晶表示素子。

【請求項3】

光学補償シートが、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物および重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物を含む塗布液を、支持体上に塗布し、加熱することにより、上記非カイラル性ディスコティック液晶性化合物をねじれ配向させ、次いでそのねじれ配向を維持しながら、該非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と該カイラル性非ディスコティック化合物とを共重合させることにより形成されたものであることを特徴とする請求項1もしくは2の内の何れかの項に記載のSTN型液晶表示素子。

【請求項4】

重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイ

ラル性非ディスコティック化合物とが、前者対後者の重量比で 99.9 : 0.1 乃至 55 : 45 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の内の何れかの項に記載の S T N 型液晶表示素子。

【請求項 5】

重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物が、90°乃至360°の範囲の角度でねじれ配向した状態で固定化されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の内の何れかの項に記載の S T N 型液晶表示素子。

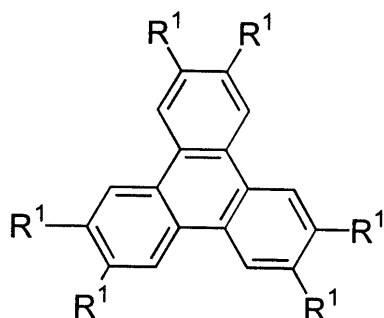
【請求項 6】

重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物が、トリフェニレン骨格を有する非カイラル性ディスコティック化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の内の何れかの項に記載の S T N 型液晶表示素子。

【請求項 7】

トリフェニレン骨格を有する非カイラル性ディスコティック化合物が、下記一般式 (1) :

【化 1】



[式中、

R^1 は、 $[-(L^1)_a - Ar - (L^2)_b - Z^1]$ を表す；

L^1 および L^2 は、二価の連結基を表す；

Ar は、フェニル基もしくはシンナモイル基を表す；

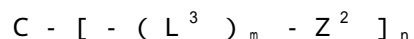
Z^1 は、重合性基を表す；

a および b は、1 ~ 20 の整数を表す]

で表わされる請求項 6 に記載の S T N 型液晶表示素子。

【請求項 8】

重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物が、下記一般式 (2) :



[式中、

C は、光学的に不斉な構造を表す；

L^3 は、二価の連結基を表す；

m は、0 ~ 10 の整数を表す；

Z^2 は、重合性基を表す；

n は、1 ~ 20 の整数を表す]

で表される請求項 1 乃至 5 の内の何れかの項に記載の S T N 型液晶表示素子。

【請求項 9】

一般式 (2) の L^3 が、エーテル基、カルボニル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ~ 20 のポリオキシアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアリーレン基、チオエーテル基および二価のアミノ基からなる群より選ばれる連結基、あるいはエーテル基、カルボニル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルケニレン基、炭素原子数 2 ~ 20 のポリオキシアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のア

リーレン基、チオエーテル基および二価のアミノ基からなる群より選ばれる連結基を組み合わせてなる連結基を表し、そしてZが、位に二重結合を有する炭素原子数1～12のアルケニルカルボニルオキシ基、位に二重結合を有するアルケニルオキシ基、炭素原子数2～12のエポキシド基、アジリジン基、イソシアナート基、チオイソシアナート基、エチニル基およびホルミル基からなる群より選ばれる置換基を表す請求項8に記載のSTN型液晶表示素子。

【請求項10】

STN型液晶表示素子のSNT型液晶セルが $180^\circ \sim 360^\circ$ のねじれ角を有することを特徴とする請求項1に記載のSTN型液晶表示素子。

【請求項11】

ディスコティック液晶性化合物のねじれの角度が、STN型液晶表示素子のSNT型液晶セルのねじれ角の $\pm 10^\circ$ の範囲の角度であることを特徴とする請求項10に記載のSTN型液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学補償シートを用いたSTN型液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置は、液晶セル、二枚の偏光板、および液晶セルと二枚の偏光板との間に設けられる一枚または二枚の光学補償シート（位相差板）からなる。

液晶セルは、液晶分子、それを封入するための二枚の基板、および液晶分子に電圧を加えるための電極層からなる。

液晶表示装置では、液晶分子の複屈折性のため、表示画像がイエローグリーンまたはイエローに着色する。表示画像の着色は、白黒表示でもカラー表示でも不都合である。光学補償シートは、このような着色を解消して、明るい鮮明な画像を得るために用いられる。光学補償シートにはまた、液晶セルの視野角を拡大する機能を付与する場合もある。

【0003】

従来から使用されている延伸複屈折フィルムからなる光学補償シートに代えて、透明支持体上にディスコティック化合物等の液晶性化合物を含む光学的異方性層を有する光学補償シートを使用することが提案され、既にディスコティック液晶性化合物を含む光学異方性層を有する光学補償シートは実用化されている。光学異方性層は、ディスコティック液晶性化合物を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。ディスコティック液晶性化合物は、一般に大きな複屈折率を有する。そして、ディスコティック液晶性化合物には、多様な配向形態がある。ディスコティック液晶性化合物を用いることで、延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学補償シートを製造することが可能になる。ディスコティック液晶性化合物を用いた光学補償シートについては、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。

【0004】

ディスコティック液晶性化合物は、様々な文献[C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. Liq. Cryst.、71巻、111頁(1981年); B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem.、96巻、70頁(1984年); J. M. Lehnらの報告、J. Chem. Soc. Chem. Commun.、1794頁(1985年); J. Zhang、J. S. Mooreらの報告; J. Am. Chem. Soc.、116巻、2655頁(1994年)]に記載されている。

【0005】

ディスコティック液晶性化合物を用いた光学補償シートを、棒状液晶化合物のねじれ配向を用いたSTN型、BTN型等の液晶表示素子に利用することが考えられる。STN型液晶表示素子では、一般に $180^\circ \sim 360^\circ$ ねじれ配向させた棒状液晶化合物を複屈折モ

10

20

30

40

50

ードで用いる。このため、ディスコティック液晶性化合物を垂直に配向させる必要がある。好ましくは、さらに、棒状液晶化合物に対して逆方向に、同じ角度だけねじれ配向させる必要がある。ねじれ配向させる方法として、光学活性でないディスコティック化合物にカイラル化合物を導入する方法、または不斉炭素原子を有するディスコティック化合物を単独で用いる方法 (J . M a l t h e t e , M o l . C r y s t . L i q . C r y s t . , 6 4 , 2 3 3 ~ 2 3 8 (1 9 8 1)) が知られている。

【 0 0 0 6 】

カイラル化合物の導入によるねじれ配向 (カイラルディスコティックネマティック相形成) の研究は、棒状液晶化合物においては広範に行われている。カイラル化合物を適当量、棒状液晶化合物に添加することによって、液晶相のねじれのピッチを制御することができる。ここで、カイラルディスコティックネマティック相 (ディスコティックコレステリック相 : N_D^*) とは、ディスコティック液晶におけるカイラルネマティック相を意味し、その詳細については、従来技術の文献に記載されている (C . D e s t r a d e e t a l . , P h y s . L e t t . , A (1 9 8 0) , 7 9 A (2 - 3) , 1 8 9 ~ 1 9 2) 。

10

【 0 0 0 7 】

光学活性でないディスコティック化合物にカイラル化合物を導入する方法としては、エチニルベンゼン類と糖類との組み合わせ [A n t o n H a u s e r , J . M a t e r . C h e m . , 7 , 2 2 2 3 ~ 2 2 2 9 (1 9 9 7)] 、エチニルベンゼン類と光学活性なニトロフルオレノン類との組み合わせ [K . P e a e f c k e , L i q . C r y s t . , 1 6 , 5 3 ~ 6 5 (1 9 9 4)] が知られている。

20

【 0 0 0 8 】

しかし、光学活性でないディスコティック化合物にカイラル化合物を導入して液晶相をねじれ配向させる方法については、光学活性でないトリフェニレン類と光学活性なトリフェニレン類との組み合わせ [C . D e s t r a d e , P h y s . L e t t . , 7 9 A (2 , 3) , 1 8 9 ~ 1 9 2 (1 9 8 0) および特開平 9 - 2 6 5 7 2 号公報の明細書] が開示されているのみである。但し、光学活性でないトリフェニレン類と光学活性なトリフェニレン類との組み合わせに関する上記の 2 例は、いずれも場合も、双方の化合物がその側鎖に重合性基を持たない。

【 0 0 0 9 】

ここで、光学補償シートの作製には、その光学補償シートを構成する分子全体を室温で統計的に一方向に並べ、かつ分子の液晶性を維持したまま分子の配向を固定することが必要である。しかし、上記に記載の組み合わせによっては、液晶相がねじれ配向するものの、実際に望ましい性質を備えた光学補償シートを作製することは困難であった。そこで、室温で安定に均一ねじれ配向した液晶相を有する光学補償シートの作製が強く望まれていた。

30

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、安定なねじれ配向を有するカイラルディスコティックネマティック相を形成することが可能な、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含む液晶組成物を含む光学異方性層を有する光学補償シートを備えた S T N 型液晶表示素子 を提供することにある。

40

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者の研究により、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物との共重合体からなる光学異方性層を含む光学補償シートを備えた S T N 型液晶表示素子 が前記の課題を解決できることが判明した。

【 0 0 1 2 】

重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物との共重合体からなる光学異方性層を含む光学補償シート

50

の好ましい態様は以下の通りである。

【0013】

1) カイラルディスコティックネマティック相を有する光学異方性層がカイラルディスコティックネマティック相を有する液晶組成物の共重合体からなることを特徴とする光学補償シート。

【0014】

2) 重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物および重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含む塗布液を、支持体上に塗布し、加熱することにより、上記非カイラル性ディスコティック液晶性化合物をねじれ配向させ、次いでそのねじれ配向を維持しながら、該非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と該カイラル性非ディスコティック化合物とを共重合させることにより形成されたものであることを特徴とする光学補償シート。

10

【0015】

3) 重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とが、前者対後者の重量比で99.1:0.1乃至55:45の範囲にあることを特徴とする光学補償シート。

【0016】

4) 重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物が、90°~360°の範囲の角度でねじれ配向した状態で固定化されていることを特徴とする光学補償シート。

20

【0017】

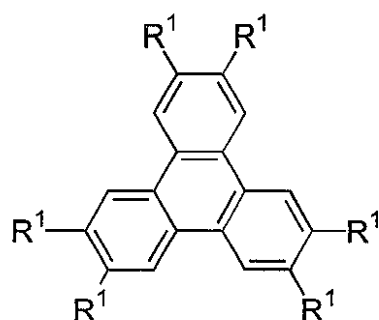
5) 重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物が、トリフェニレン骨格を有する非カイラル性ディスコティック化合物であることを特徴とする光学補償シート。

【0018】

トリフェニレン骨格を有する非カイラル性ディスコティック化合物は、好ましくは、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0019】

【化2】



30

【0020】

式中、 R^1 は、 $[-(L^1)_a - Ar - (L^2)_b - Z^1]$ を表す。

L^1 および L^2 は、二価の連結基を表す。

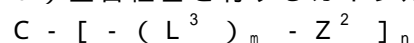
Ar は、フェニル基もしくはシンナモイル基を表す。

Z^1 は、重合性基を表す。

a および b は、1~20の整数を表す。

【0021】

6) 重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物が、下記一般式(2)：



で表される光学補償シート。

式中、 C は、光学的に不斉な構造を表す。

40

50

L^3 は、二価の連結基を表す。

m は、0 ~ 10 の整数を表す。

Z^2 は、重合性基を表す。

n は、1 ~ 20 の整数を表す。

【0022】

7) 一般式(2)の L^3 が、エーテル基、カルボニル基、炭素原子数1~20のアルキレン基、炭素原子数1~20のアルケニレン基、炭素原子数2~20のポリオキシアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアリーレン基、チオエーテル基および二価のアミノ基からなる群より選ばれる連結基、あるいはエーテル基、カルボニル基、炭素原子数1~20のアルキレン基、炭素原子数1~20のアルケニレン基、炭素原子数2~20のポリオキシアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアリーレン基、チオエーテル基および二価のアミノ基からなる群より選ばれる連結基を組み合わせる連結基を表し、そして Z が、位に二重結合を有する炭素原子数1~12のアルケニルカルボニルオキシ基、位に二重結合を有するアルケニルオキシ基、炭素原子数2~12のエポキシド基、アジリジン基、イソシアナート基、チオイソシアナート基、エチニル基およびホルミル基からなる群より選ばれる置換基を表す光学補償シート。

10

【0023】

また、液晶組成物の好ましい態様は、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物および重合開始剤を含み、カイラルディスコティックネマティック相を有することを特徴とする液晶組成物である。

20

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明では、重合性基を有するカイラルディスコティック液晶性化合物を単独で用いる代わりに、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含む液晶組成物を用いることによって、安定な均一ねじれ配向を有するカイラルディスコティックネマティック相を形成させる。

【0025】

以下、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物について説明する。

【0026】

重合性基を有しない非カイラル性ディスコティック液晶性化合物は、様々な文献(C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994))に記載がある。

30

【0027】

ディスコティック液晶性化合物を重合により固定するためには、当該ディスコティック液晶性化合物の母核部分に、置換基として重合性基を結合させる必要がある。但し、母核部分に重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、母核部分と重合性基との間に連結基を導入する。このような重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物としては、公知の文献(特開平7-306317号公報、特開平9-104866号公報等)に記載されている。当該ディスコティック液晶性化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載されている。

40

【0028】

母核部分は、ベンゼン環、トリフェニレン環、トルキセン環、フタロシアニン環、ポルフィリン環、アントラセン環、アザクラウン環、シクロヘキサン環、ヘキサエチニルベンゼン環、ジベンゾピレン環、コロネン環、もしくはフェニルアセチレンマクロサイクロ環である。また、日本化学会編、「化学総説No. 15 新しい芳香族の化学」(1971

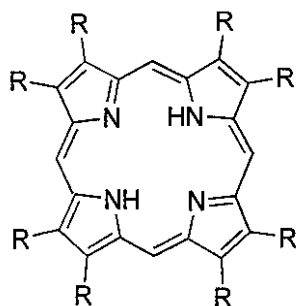
50

年、東京大学出版会刊)に記載の環状化合物、およびこれらの複素原子置換等電子構造体を挙げることができる。さらに、 β -ジケトン系金属錯体のように、水素結合、配位結合等により複数の分子の集合体を形成してディスコティック化合物となるものでも良い。好ましくは、ディスコティックネマティック相を形成するものであり、より好ましくはベンゼン環、トリフェニレン環、あるいはトルキセン環であり、特に好ましくはトリフェニレン環である。母核部分の例を以下に示す。Rは、側鎖を表す。Rは、互いに同一であっても異なってもよいが、すべて同一であることが好ましい。

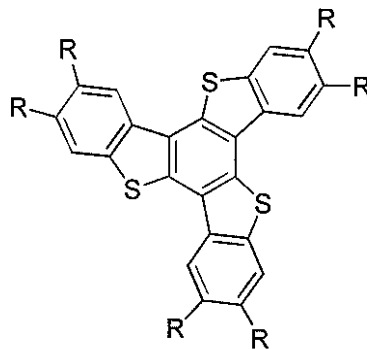
【0029】

【化3】

(D1)



(D2)



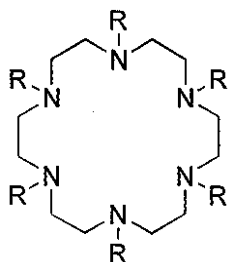
10

20

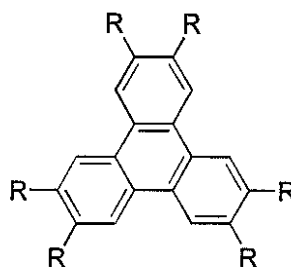
【0030】

【化4】

(D3)



(D4)

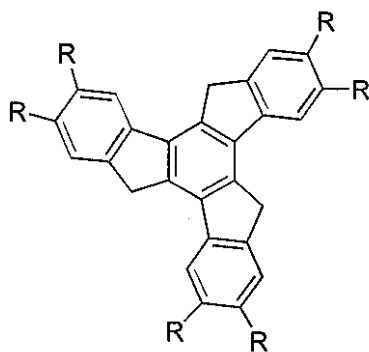


30

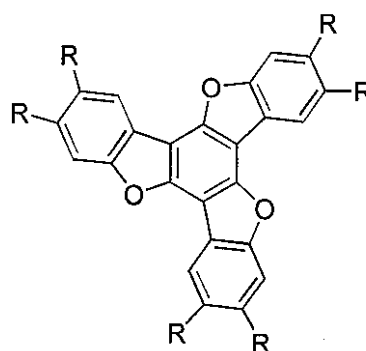
【0031】

【化5】

(D5)



(D6)



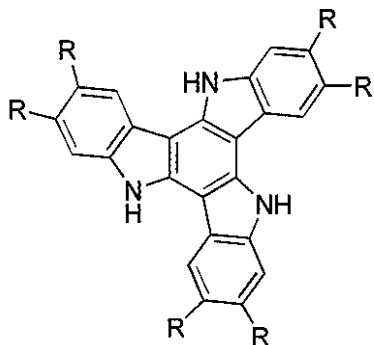
40

50

【 0 0 3 2 】

【 化 6 】

(D7)

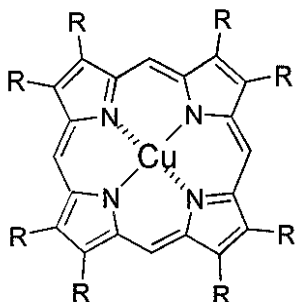


10

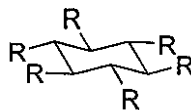
【 0 0 3 3 】

【 化 7 】

(D8)



(D9)

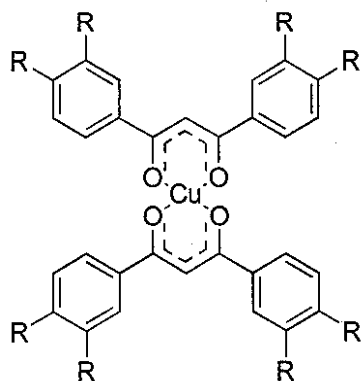


20

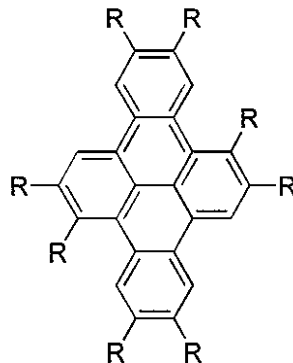
【 0 0 3 4 】

【 化 8 】

(D10)



(D11)



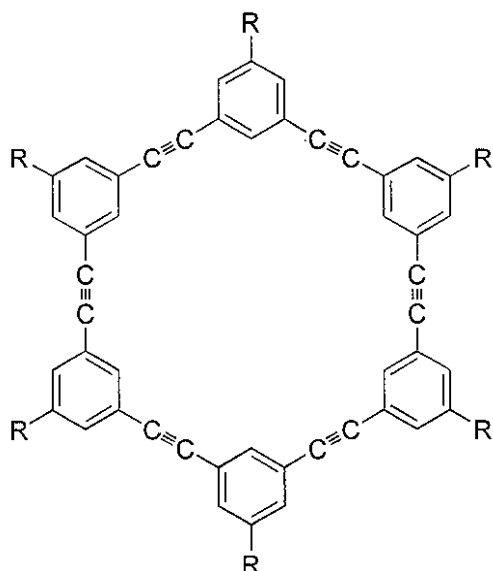
30

40

【 0 0 3 5 】

【 化 9 】

(D12)



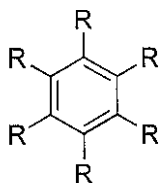
10

【 0 0 3 6 】

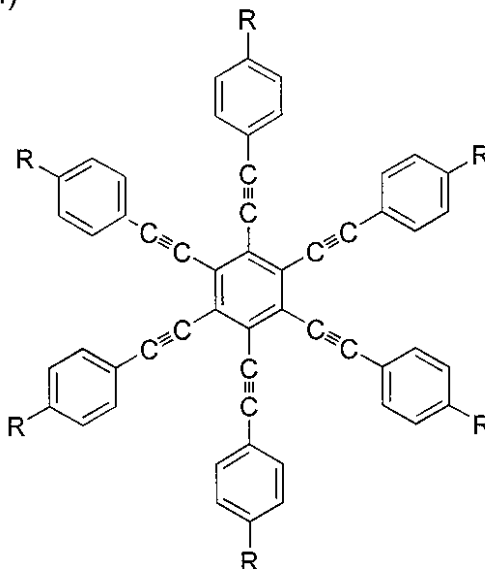
【 化 1 0 】

20

(D13)



(D14)



30

【 0 0 3 7 】

従って、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物は、トリフェニレン骨格を有する非カイラル性ディスコティック化合物であることが好ましい。

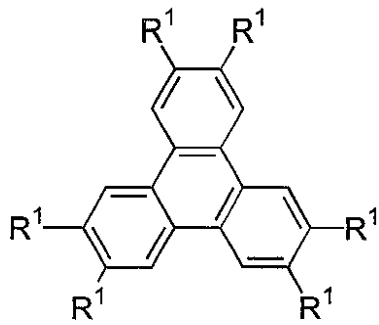
40

【 0 0 3 8 】

トリフェニレン骨格を有する非カイラル性ディスコティック化合物は、下記一般式(1)で表される化合物(特開平9-104866号公報に記載の化合物および該化合物のベンゾイル基をシナモイル基に置き換えた化合物)であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

【 化 1 1 】



10

【0040】

上記式において、 R^1 は、 $[-(L^1)_a - Ar - (L^2)_b - Z^1]$ を表す。 R^1 は、同一でも異なってもよいが、すべて同一であることが好ましい。

【0041】

L^1 は、炭素原子数 1 ~ 25 個の二価の連結基を表す。 L^1 は、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基、炭素原子数 2 ~ 12 のポリオキシアルキレン基、オキシカルボニル基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、チオカルボニルチオエーテル基、オキシカルボニルエーテル基、ジカルボニルエーテル基、 $-NR^0-$ 、 $-C(O)NR^0-$ 、 $-OC(O)NR^0-$ 、 $-OC(O)ONR^0-$ 、 $-NR^0-C(O)-NR^0-$ (R^0 は水素原子もしくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基である) からなる群より選ばれる連結基が好ましい。さらに、この連結基がハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、および炭素原子数 2 ~ 7 のアシルオキシ基からなる群より選ばれる置換基を有していても良い。 L^1 の好ましい例を以下に示す。

20

【0042】

【化12】

(L1-1)



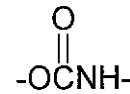
(L1-2)



(L1-3)



(L1-4)



30

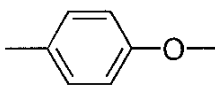
【0043】

Ar は、フェニル基もしくはシンナモイル基であることが好ましい。下記式で示す他のアリーレン基も好ましく用いられる。

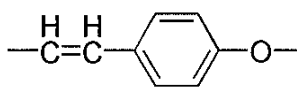
【0044】

【化13】

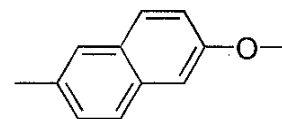
(L1-5)



(L1-6)



(L1-7)

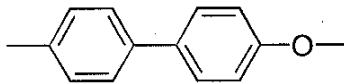


40

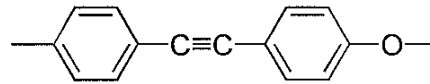
【0045】

【化14】

(L1-8)



(L1-9)



【 0 0 4 6 】

L² は、炭素原子数 1 ~ 25 個の二価の連結基を表す。L² としては、炭素原子数 1 ~ 20 のオキシアルキレン基、炭素原子数 2 ~ 40 のポリオキシアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 20 のチオアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 20 のジオキシアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 20 のスルホニルアルキレン基、炭素原子数 3 ~ 23 の末端にビニル基を有するオキシアルキレン基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキレンチオメチレン基、炭素原子数 4 ~ 12 の 2 - アルキレンチオエチレン基、炭素原子数 4 ~ 12 の 2 - アルキルチオエトキシメチレン基、炭素原子数 4 ~ 12 の 2 - アルコキシエトキシメチレン基、炭素原子数 4 ~ 12 の 2 - アルコキシカルボニルエチレン基、炭素原子数 8 ~ 27 の 4 - アルキレンオキシベンゾイル基、炭素原子数 8 ~ 27 の 4 - アルキレンオキシベンゾイルオキシ基、炭素原子数 8 ~ 27 の 4 - アルキレンベンゾイルオキシ基、炭素原子数 9 ~ 28 の 2 - (4 - アルキレンフェニル) エチニル基、炭素原子数 7 ~ 26 の 4 - アルキレンオキシフェニル基、炭素原子数 8 ~ 27 の 4 - アルキレンオキシフェノキシカルボニル基からなる群より選ばれる置換基を挙げることができる。好ましくは、炭素原子数 1 ~ 20 のオキシアルキレン基、炭素原子数 2 ~ 40 のポリオキシアルキレン基、および炭素原子数 1 ~ 20 のチオアルキレン基である。

10

20

【 0 0 4 7 】

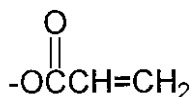
Z¹ は、重合性基を表す。Z¹ は、 位に二重結合を有する 1 ~ 12 のアルケニルカルボニルオキシ基、 位に二重結合を有する 1 ~ 12 のアルケニルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 12 のエポキシド基、炭素原子数 2 ~ 12 のアジリジン基、イソシアナート基、チオイソシアナート基、エチニル基、およびホルミル基からなる群より選ばれる置換基を挙げることができる。好ましくは、 位に二重結合を有する炭素原子数 1 ~ 9 のアルケニルカルボニルオキシ基、 位に二重結合を有する 1 ~ 6 のアルケニルオキシ基、および炭素原子数 2 ~ 4 のエポキシド基であり、より好ましくは、アクリロイル基、ビニルオキシ基、およびエチレンエポキシ基である。好ましく用いられる Z¹ を下記式に示す。

30

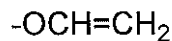
【 0 0 4 8 】

【 化 1 5 】

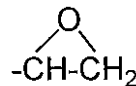
(Z1)



(Z2)



(Z3)



40

【 0 0 4 9 】

a および b は、それぞれ、1 ~ 20 の整数を表す。

【 0 0 5 0 】

重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物について説明する。

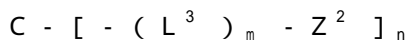
【 0 0 5 1 】

カイラル性非ディスコティック化合物とは、円盤状以外の構造を有し、その側鎖部分に光学的に不斉な構造を有する化合物であり、液晶性を有していてもいなくてもよい。重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物は、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と共に重合により固定されることが好ましい。カイラル性非デ

50

イスコティック化合物を重合により固定するためには、該化合物が重合性基を有することが好ましい。また、該化合物は、液晶性を有していても有していなくてもよい。即ち、重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物は、下記式(2)で表わされる化合物であることが好ましい。

【0052】



【0053】

$[- (L^3)_m - Z^2]$ は、Cと結合している置換基を表し、同一であっても異なってもよいが、すべて同一であることが好ましい。

【0054】

Cは、光学的に不斉な構造を表す。光学的に不斉な構造としては、不斉炭素原子を有する基を含む構造、あるいは軸性もしくは面性不斉な構造がある。不斉炭素原子を有する基を含む化合物としては、アミノ酸、糖類、テルペン類もしくはそれらの誘導体、酵素法等の半合成法による化合物、または光学分割を含む不斉合成によって合成された化合物等を挙げることができる。軸性もしくは面性不斉の構造を有する化合物としては、アレン、ピナフチル、ヘリセン、パラシクロファン誘導体等を挙げることができる。

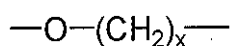
【0055】

L^3 は、二価の連結基を表す。 L^3 は、エーテル基、カルボニル基、炭素原子数1~20のアルキレン基、炭素原子数1~20のアルケニレン基、炭素原子数2~20のポリオキシアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアリーレン基、チオエーテル基および二価のアミノ基からなる群より選ばれる連結基であることが好ましい。あるいは、エーテル基、カルボニル基、炭素原子数1~20のアルキレン基、炭素原子数1~20のアルケニレン基、炭素原子数2~20のポリオキシアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素原子数1~20のアリーレン基、チオエーテル基および二価のアミノ基からなる群より選ばれる連結基を組み合わせる連結基であってもよい。 L^3 の好ましい例を示す。

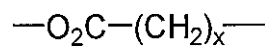
【0056】

【化16】

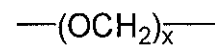
(L3-1)



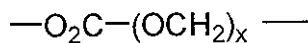
(L3-2)



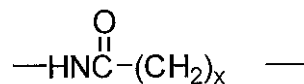
(L3-3)



(L3-4)



(L3-5)



【0057】

【化17】

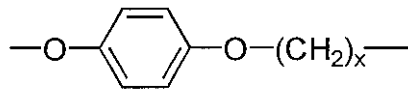
10

20

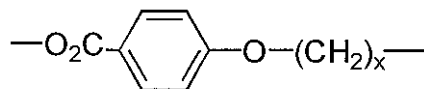
30

40

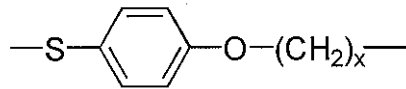
(L3-6)



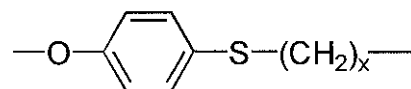
(L3-7)



(L3-8)

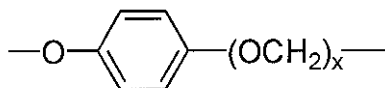


(L3-9)

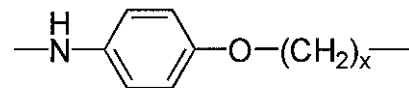


10

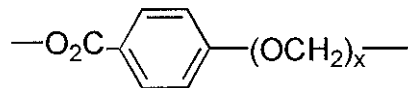
(L3-10)



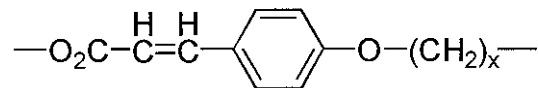
(L3-11)



(L3-12)

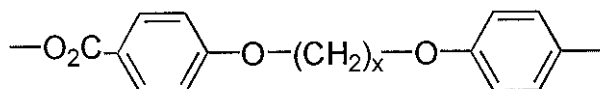


(L3-13)

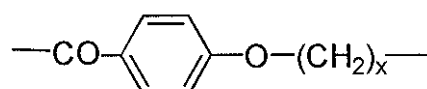


20

(L3-14)



(L3-15)



30

【 0 0 5 8 】

但し、xは、2～8の整数を表す。

【 0 0 5 9 】

mは、0～10の整数を表す。

【 0 0 6 0 】

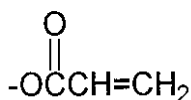
Z²は、重合性基を表す。位に二重結合を有する炭素原子数1～12のアルケニルカルボニルオキシ基、位に二重結合を有するアルケニルオキシ基、炭素原子数2～12のエポキシド基、アジリジン基、イソシアナート基、チオイソシアナート基、チエニル基およびホルミル基からなる群より選ばれる置換基であることが好ましい。さらに好ましく用いられるZ²を以下に示す。

40

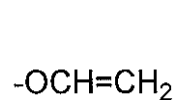
【 0 0 6 1 】

【 化 1 8 】

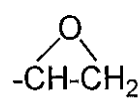
(Z1)



(Z2)



(Z3)



50

【0062】

非カイラル性ディスコティック液晶性化合物が有する重合性基 (Z^1) とカイラル性非ディスコティック化合物が有する重合性基 (Z^2) とは、同一であることが好ましい。

【0063】

n は、1 ~ 20 の整数を表す。1 ~ 10 の整数であることが好ましい。

【0064】

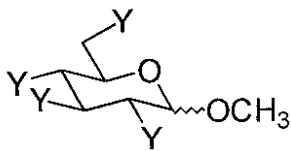
以下、一般式(2)で表される重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物を平面構造式で示すが、これらは、それぞれ光学活性体のジアステレオマーの内の何れであってもよい。但し、 Y は、 $[-(L^3)_m - Z^2]$ で表される置換基である。 Y は、同一であっても異なってもよいが、すべて同一であることが好ましい。

10

【0065】

【化19】

(C1)

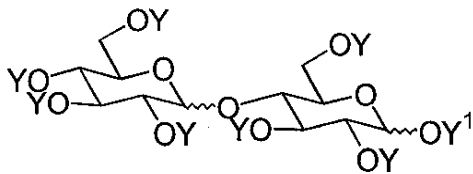


20

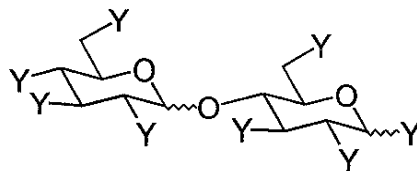
【0066】

【化20】

(C2)



(C3)

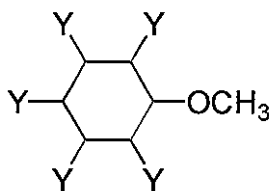


30

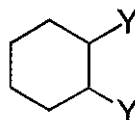
【0067】

【化21】

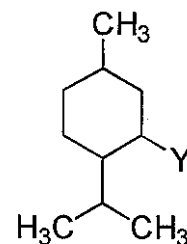
(C4)



(C5)



(C6)

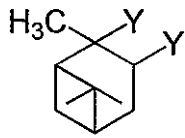


40

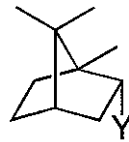
【0068】

【化22】

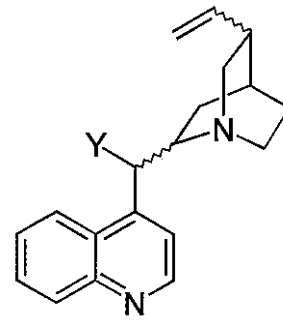
(C7)



(C8)



(C9)

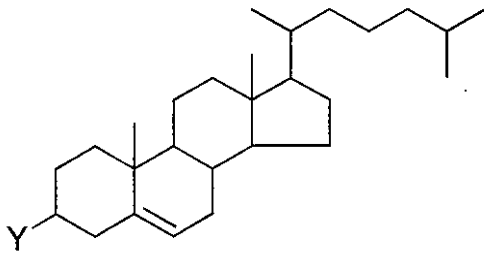


10

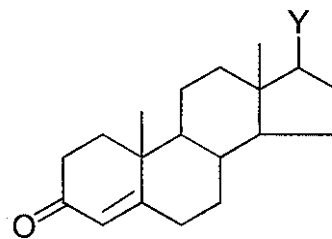
【 0 0 6 9 】

【 化 2 3 】

(C13)



(C14)

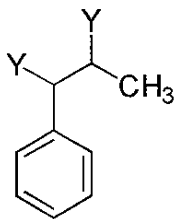


20

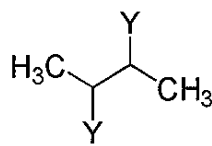
【 0 0 7 0 】

【 化 2 4 】

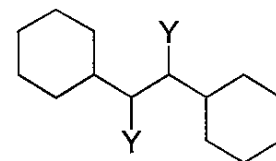
(C12)



(C13)



(C14)

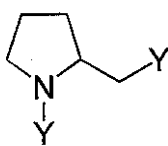


30

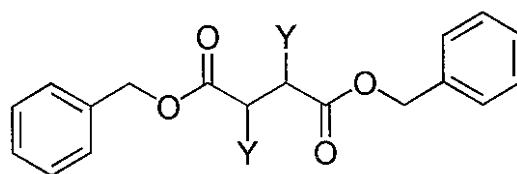
【 0 0 7 1 】

【 化 2 5 】

(C15)



(C16)



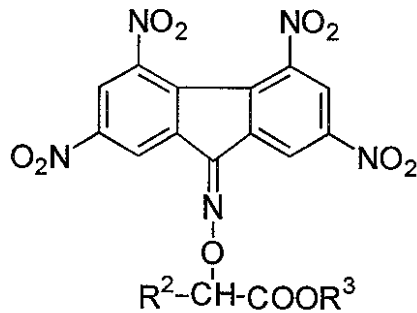
40

【 0 0 7 2 】

【 化 2 6 】

50

(C17)



10

【0073】

但し、 R^2 は、炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基であり、メチル基もしくはエチル基であることが好ましい。 R^3 は、水素原子もしくは炭素原子数 1 ~ 15 のアルキル基であり、水素原子もしくは炭素原子数 3 ~ 13 のアルキル基であることが好ましい。

【0074】

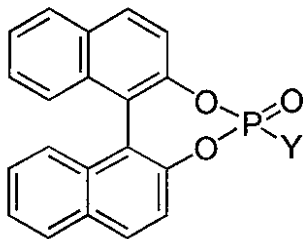
さらに、軸性もしくは面性不斉の構造によって光学活性が発現する重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物の具体例を下記に示す。

20

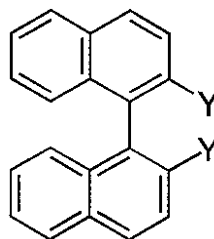
【0075】

【化27】

(C18)



(C19)



30

【0076】

上記記載の Y は、前記記載と同様の意味を有する。

【0077】

光学異方性層は、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物、重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物および必要に応じて下記の重合開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、支持体上に形成された配向膜上に塗布し、加熱することにより、該ディスコティック液晶性化合物の配向状態を維持したまま光学異方性層内で固定することにより形成される。固定は、カイラルディスコティックネマティック相を有する液晶組成物の重合反応により行われ、反応後の該ディスコティック液晶性化合物と該カイラル性非ディスコティック化合物は、共重合体を形成していると考えられる。

40

【0078】

固定前の重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物は、垂直に配向させることが必要である。好ましくは、さらに、ねじれ配向させることが必要である。該ディスコティック液晶性化合物および重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物を含む液晶組成物からなる光学異方性層を有する光学補償シートは、好ましくは、 $90^\circ \sim 360^\circ$ の角度範囲のねじれ角を有する STN 型液晶セル等が補償の対象である。このとき、当該ディスコティック液晶性化合物のねじれの角度は、 $90^\circ \sim 360^\circ$ とな

50

るように調整することが好ましい。特に、STN型液晶セルに、上記光学補償シートを装着する場合、当該ディスコティック液晶性化合物のねじれの角度は、STN型液晶セルのねじれ角（一般に、 $180^\circ \sim 360^\circ$ 、好ましくは 180° を越えて 270° ）に応じて、類似（なるべく $\pm 10^\circ$ ）の角度となるように調整することが好ましい。

【0079】

塗布液においては、重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とが、前者対後者の固形分の重量比で $99.9 : 0.1 \sim 55 : 45$ の範囲にあることが好ましい。 $99.9 : 0.1 \sim 80 : 20$ の範囲にあることがさらに好ましい。

【0080】

塗布液の調製に使用する溶媒は、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、ピリジン等のヘテロ環系溶媒、ヘキサン、ベンゼン等の炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒を挙げることができる。塗布液の塗布法は、公知の方法（例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0081】

重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物および重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物に導入した重合性基の重合反応により固定化されることが好ましい。このとき、該非カイラル性ディスコティック液晶性化合物は、塗布層での配向状態を維持して固定されることが好ましい。重合反応には、熱重合反応と光重合反応が含まれるが、光重合反応が好ましい。光重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。

【0082】

光重合開始剤としては、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書に記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号の明細書に記載）、 α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号の明細書に記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書に記載）、トリアリールイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組み合わせ（米国特許3549367号の明細書に記載）、アクリジン化合物およびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号の各明細書に記載）、オキサジアゾール化合物（米国特許4212970号の明細書に記載）等を挙げることができる。

【0083】

光重合開始剤の濃度については、塗布液の固形分の $0.01 \sim 20$ 重量%であることが好ましく、 $0.5 \sim 5$ 重量%であることがより好ましい。

【0084】

重合のための照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20 \text{ mJ} \sim 50 \text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で照射を行ってもよい。

【0085】

重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物は、Cと $[-(L)_m-Z]$ とを縮合させることにより合成することが好ましい。縮合は、一般的合成法に準じて行うことができるが、これに限定されるものではない。

【0086】

以下に、重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物の合成例を示す。

【0087】

【実施例】

10

20

30

40

50

【合成例1】(1*S*, 2*S*)-トランス-1, 2-シクロヘキサン-ジ-[4-(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ]ベンゾエートの合成

4-(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ安息香酸(4.0g、15ミリモル)に塩化メチレン50mLを加え、窒素気流下、室温にて攪拌した。ここに、ジメチルホルムアミド(DMF)1滴、続いてオキサリルクロリド(2.54g、20ミリモル)をゆっくりと滴下した。滴下を始めると、穏やかに環流を始めた。滴下終了後、反応系を60に加熱し、環流を続けた。2時間後、4-[(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ]安息香酸の酸クロリドが生成したのを確認後、塩化メチレンを減圧下留去した。この酸クロリドに、ピリジン40mL、続いて、(1*S*, 2*S*)-トランス-1, 2-シクロヘキサンジオール(0.75g、6.46ミリモル)を加え、60にて4時間攪拌し、さらに室温にて終夜放置した。翌日、反応液に酢酸エチルおよび希塩酸水溶液を加え、弱酸性にして酢酸エチルにて抽出を行った。酢酸エチル層を水、続いて塩化ナトリウム水溶液にて洗浄した後、硫酸マグネシウムにて乾燥した。酢酸エチル層を濃縮後、得られた油状物質(5.09g)をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=3:1;体積比)で精製し、標題化合物(2.63g、4.32ミリモル)を無色の結晶として得た。収率67%。

10

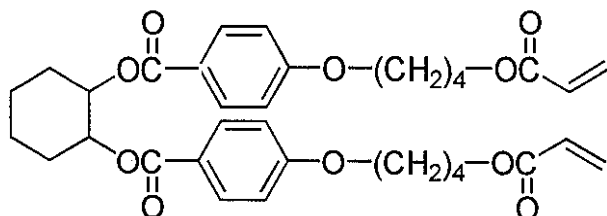
【0088】

合成例1の化合物を下記式に示す。

【0089】

【化28】

20



【0090】

【合成例2】L-メントール[4-(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ]ベンゾエートの合成

30

4-(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ安息香酸(13.21g、50ミリモル)に塩化メチレン100mLを加え、窒素気流下、室温にて攪拌した。ここに、ジメチルホルムアミド(DMF)2滴、続いてオキサリルクロリド(9.52g、75ミリモル)をゆっくりと滴下した。滴下を始めると、穏やかに環流を始めた。滴下終了後、反応系を60に加熱し、環流を続けた。2時間後、4-[(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ]安息香酸の酸クロリドが生成したのを確認後、溶媒を減圧下留去した。この酸クロリドに、ピリジン100mL、続いて、L-メントール(6.25g、40ミリモル)を加え、60にて2時間攪拌し、さらに室温にて終夜放置した。翌日、反応液の沈殿を濾別し、濾液を濃縮して得られた黄色油状物(20.82g)をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=8:1;体積比)で精製し、標題化合物(15.67g、38.9ミリモル)を無色の粘ちょう油状物として得た。収率97%。

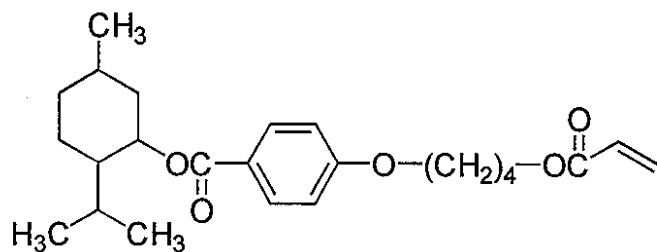
40

【0091】

合成例2の化合物を下記式に示す。

【0092】

【化29】



【 0 0 9 3 】

10

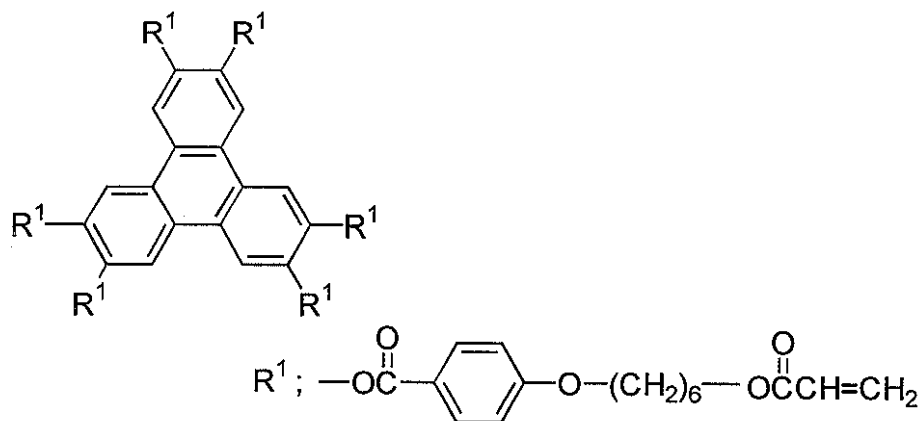
【実施例1】重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含む液晶組成物の物性の確認

合成例1で得られた化合物(1*S*, 2*S*)-トランス-1, 2-シクロヘキサン-ジ-[4-(6-アクリロイルオキシ)ブトキシ]ベンゾエート(A)と2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサ[4-(6-アクリロイルオキシヘキシルオキシ)ベンゾイルオキシ]トリフェニレン(B)(下記式)とを、第1表に示す種々の重量比で混合して得られたそれぞれの混合物について、偏光顕微鏡にて液晶相の変化を観察した。その結果、これらの混合物は、それぞれ下記に示す温度範囲でカイラルディスコティックネマティック(N_D^*)相を形成した。これらの平面組織は、カイラルディスコティックネマティック(N_D^*)相に特有なオイリーストリクスを示した。

20

【 0 0 9 4 】

【化30】



30

【 0 0 9 5 】

【表1】

第1表

A/Bの重量比	N _D *相形成温度 (°C)
5/95	102~164
10/90	91~146
20/80	73~94
40/60	71~75

10

【0096】

[実施例2] 光学補償シートの調製

表面にSiO₂をスパッタリングした二枚のガラス板(20mm×20mm)上に、実施例1の化合物AおよびBを、4.3/95.7の重量比で混合して得られた混合物(100重量部)、光重合開始剤(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)0.2重量部およびメチルエチルケトン(85重量部)とからなる塗布液をスピンコートした。乾燥後、160で2分間加熱して、化合物Bを垂直に配向させた。その温度で、4秒間紫外線を照射し、化合物Aおよび化合物Bを重合させ、化合物Bの垂直配向状態を固定した。このようにして、化合物Bが垂直かつねじれて配向している光学異方性層を形成し、光学補償シートを作製した。蒸着方向に対して45°の角度で、ガラス板側から光学補償シートに偏光を入射し、光学機器(Multi Channel Photo Analyzer、大塚電子(株)製)を用いて出射光の偏光解析を行い、ツイスト角を求めたところ、230°~250°であった。

20

【0097】

[実施例3]

実施例2で作成した光学補償シートを用いて、図1に示す構造のSTN型液晶表示装置を作成した。液晶セルと光学補償シートとが接する面で、液晶セルの棒状液晶性分子の配向方向と光学補償シートのディスコティック液晶性化合物(B)の配向方向とを一致させた。出射側偏光板の吸収軸と液晶セルの出射側の棒状液晶性分子の配向方向との角度は、45°に調節した。入射側偏光板の吸収軸と出射側偏光板の吸収軸とは直交するように配置した。

30

得られたSTN型液晶表示装置に電圧を印加したところ、ノーマリーブラックモードになった。視覚特性を測定したところ、コントラスト比が5以上の角度範囲が左右で120°以上、上下で150°以上得られ、本光学補償シートを用いない場合に比べ、大幅な視野角の改良が認められた。

【0098】

40

【発明の効果】

本発明の重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含む液晶組成物は、カイラルディスコティックネマティック相を発現することができる。また、該非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と該カイラル性非ディスコティック化合物との共重合体からなる光学異方性層を有する光学補償シートは、特にSTN型液晶表示素子の視野特性の改善に有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】代表的なSTN型液晶表示装置の断面模式図である。

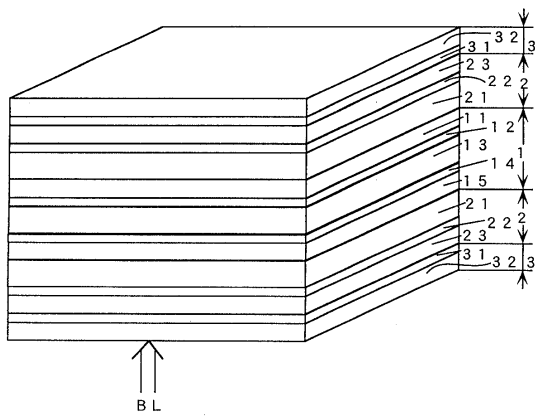
【符号の説明】

1 液晶セル

50

- 2 光学補償シート
- 3 偏光板
- 1 1 液晶セルの上基板
- 1 2、1 4 液晶セルの配向膜
- 1 3 棒状液晶性化合物
- 1 5 液晶セルの下基板
- 2 1 重合性基を有する非カイラル性ディスコティック液晶性化合物と重合性基を有するカイラル性非ディスコティック化合物とを含む液晶組成物
- 2 2 垂直配向膜
- 2 3 透明支持体
- 3 1 偏光膜
- 3 2 保護膜
- B L バックライト

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30
C 0 9 K 19/32 (2006.01) C 0 9 K 19/32

(56) 参考文献 特開平 0 9 - 2 9 2 5 1 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 0 4 6 5 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)

G02F 1/13363
G02F 1/13 ,500
G02F 1/133,500