

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-150489

(P2008-150489A)

(43) 公開日 平成20年7月3日(2008.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 19/54 (2006.01)</b>	C09K 19/54 Z	2H049
<b>G02B 5/30 (2006.01)</b>	G02B 5/30	2H091
<b>C09K 19/38 (2006.01)</b>	C09K 19/38	4H027
<b>G02F 1/13 (2006.01)</b>	G02F 1/13 500	
<b>G02F 1/13363 (2006.01)</b>	G02F 1/13363	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 66 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-339632 (P2006-339632)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年12月18日 (2006.12.18)	(74) 代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	橋本 幸典 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	市橋 光芳 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H049 BA04 BA06 BA42 BB03 BC04 BC22 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 FC01 FD06 FD10 FD14 LA30 4H027 BA08 BA11 BD12

(54) 【発明の名称】 液晶組成物、並びにそれを用いた位相差板、楕円偏光板及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示装置の光学補償に寄与する光学異方性層等を安定的にかつ良好な平面平滑性を保持して作製するのに有用な組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも一種の液晶化合物と、少なくとも二種類の高分子を含有する液晶組成物であって、前記少なくとも二種類の高分子のうち一種が、該組成物からなる膜の表面の平滑性を向上させる性質を有する高分子（第1の高分子）であり、他の一種が前記液晶化合物の分子の平均チルト角を調整する性質を有する高分子（第2の高分子）であり、以下の数式（1）を満たすことを特徴とする液晶組成物である。

$$\text{数式(1)} \quad E A < E B < E L$$

数式中、E Aは前記第1の高分子の表面エネルギー、E Bは前記第2の高分子の表面エネルギー、及びE Lは前記液晶化合物の表面エネルギーである。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも一種の液晶化合物と、少なくとも二種類の高分子とを含有する液晶組成物であって、前記少なくとも二種類の高分子のうち一種が、該組成物からなる膜の表面の平滑性を向上させる性質を有する高分子（第 1 の高分子）であり、他の一種が前記液晶化合物の分子の平均チルト角を調整する性質を有する高分子（第 2 の高分子）であり、以下の数式（1）を満たすことを特徴とする液晶組成物：

$$\text{数式 (1)} \quad E A < E B < E L$$

数式中、EA は前記第 1 の高分子の表面エネルギー、EB は前記第 2 の高分子の表面エネルギー、及び EL は前記液晶化合物の表面エネルギーである。

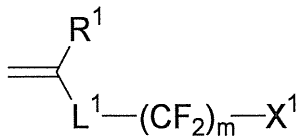
10

## 【請求項 2】

前記第 1 の高分子が下記一般式（I）で表される単量体から誘導される重合単位を含む高分子である請求項 1 に記載の液晶組成物：

一般式（I）

## 【化 1】



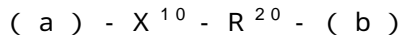
20

一般式（I）中、R<sup>1</sup> は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、L<sup>1</sup> は 2 価の連結基を表し、m は 1 以上 12 以下の整数を表し、X<sup>1</sup> はフッ素原子又は水素原子を表す。

## 【請求項 3】

式（I）中の L<sup>1</sup> が、下記一般式（II）で表される連結基である請求項 2 に記載の液晶組成物：

一般式（II）



一般式（II）中、(a) は二重結合側に結合する位置、及び (b) はフルオロ脂肪族基側に結合する位置を各々示し；X<sup>10</sup> は単結合、又は \* - C O O - \* \*、\* - C O S - \* \*、\* - O C O - \* \*、\* - C O N ( R <sup>21</sup> ) - \* \*、もしくは \* - O - \* \* で示される 2 価の連結基を表し、ここで \* は式（I）中の二重結合側に結合する位置、\* \* は R<sup>20</sup> に結合する位置を各々示し；R<sup>21</sup> は、水素原子、又は置換基を有していてもよい、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基もしくは炭素数 6 ~ 20 のアリアル基を表し；R<sup>20</sup> は、置換基を有していてもよいポリメチレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、又はそれらの任意の組み合わせにより形成できる基を表す。

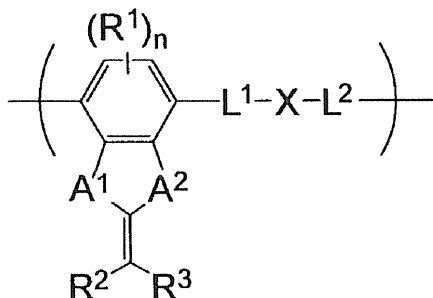
30

## 【請求項 4】

前記第 2 の高分子が、下記一般式（III）で表される重合単位を含む高分子である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物：

## 【化 2】

## 一般式（III）



40

50

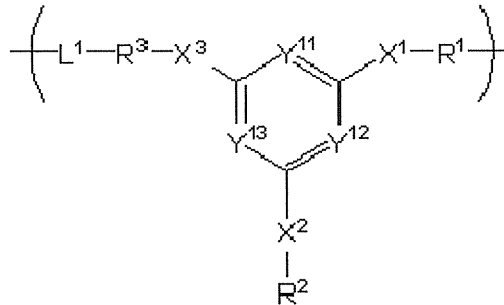
式中、 $A^1$ 及び $A^2$ はそれぞれ、 $-O-$ 、 $-NR-$ （ $R$ は水素原子又は置換基）、 $-S-$ 、 $-CO-$ から選ばれる基を表し； $L^1$ 及び $L^2$ は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表し； $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ置換基を表し； $n$ は0～2の整数を表し； $X$ は炭素数0～30の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基を表す。

【請求項5】

前記第2の高分子が、下記一般式(IV)で表される重合単位を含む高分子である請求項1～3のいずれか1項に記載の液晶組成物。

一般式(IV)

【化3】



10

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-NR-$ （ $R$ は置換基又は水素原子）、 $-O-$ 又は $-S-$ であり； $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アルキニル基、アルケニル基、アリーレン基又は二価の複素環基であり； $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ 及び $Y^{13}$ はそれぞれ、 $-CR=$ （ $R$ は置換基又は水素原子）又は $N=$ であり； $L^1$ は単結合又は二価の連結基を表す。

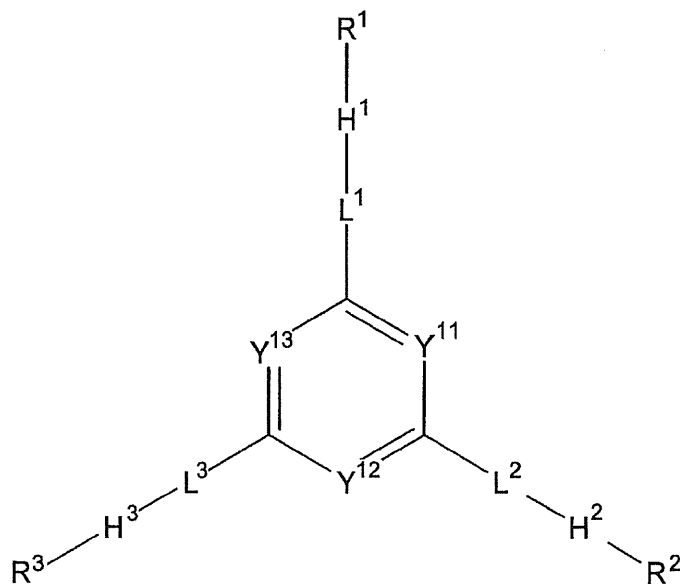
20

【請求項6】

前記液晶化合物が、下記一般式(DI)で表される化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶組成物。

一般式(DI)

【化4】



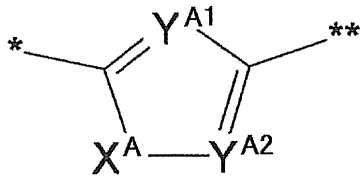
30

40

一般式(DI)中、 $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ 及び $Y^{13}$ はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ はそれぞれ、単結合又は二価の連結基を表し； $H^1$ 、 $H^2$ 及び $H^3$ はそれぞれ、下記一般式(DI-A)又は下記一般式(DI-B)を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ、下記一般式(DI-R)を表し：

一般式(DI-A)

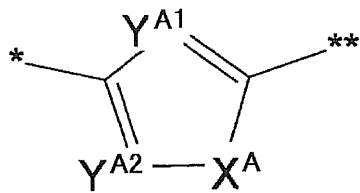
## 【化5】



一般式 (DI-A) 中、 $Y^{A1}$  及び  $Y^{A2}$  はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $X^A$  は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し；\* は  $L^1 \sim L^3$  と結合する位置を表し、\*\* は  $R^1 \sim R^3$  と結合する位置を表し；

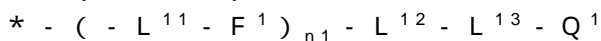
一般式 (DI-B)

## 【化6】



一般式 (DI-B) 中、 $Y^{A1}$  及び  $Y^{A2}$  はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $X^A$  は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し；\* は  $L^1 \sim L^3$  と結合する位置を表し、\*\* は  $R^1 \sim R^3$  と結合する位置を表し；

一般式 (DI-R)



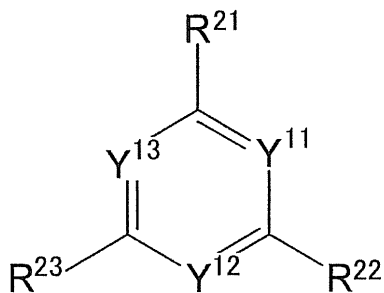
一般式 (DI-R) 中、\* は  $H^1 \sim H^3$  と結合する位置を表し； $L^{11}$  は単結合又は二価の連結基を表し； $F^1$  は、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の環状連結基を表し； $n_1$  は0~4整数を表し； $L^{12}$  は、\* - O -、\* - O - CO -、\* - CO - O -、\* - O - CO - O -、\* - S -、\* - NH -、\* - SO<sub>2</sub> -、\* - CH<sub>2</sub> -、\* - CH = CH -、又は \* - C - C - を表し (\* は  $L^{13}$  と反対側に結合する位置を表す。)、 $L^{13}$  は、- O -、- S -、- C (=O) -、- SO<sub>2</sub> -、- NH -、- CH<sub>2</sub> -、- CH = CH -、- C - C - ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、これらの基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置換されていてもよく； $Q^1$  は重合性基又は水素原子を表す。

## 【請求項7】

前記液晶化合物が、下記一般式 (DII) で表される液晶化合物である請求項6に記載の液晶組成物：

一般式 (DII)

## 【化7】



一般式 (DII) 中、 $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$  及び  $Y^{13}$  はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  及び  $R^{23}$  はそれぞれ、下記一般式 (DII-R) を表し；

一般式 (DII-R)

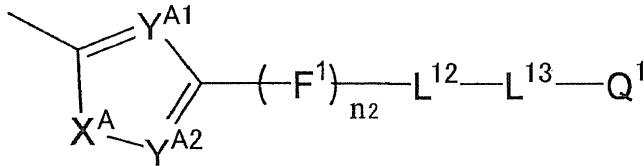
10

20

30

40

## 【化 8】



一般式 (DII-R) 中、 $Y^{A1}$  及び  $Y^{A2}$  はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $X^A$  は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し； $F^1$  は、少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の環状連結基を表し； $n_2$  は、1 ~ 3 の整数を表し； $L^{12}$  は、\* - O - 、\* - O - CO - 、\* - CO - O - 、\* - O - CO - O - 、\* - S - 、\* - NH - 、\* - SO<sub>2</sub> - 、\* - CH<sub>2</sub> - 、\* - CH = CH - 又は \* - C - C - を表し（\* は  $L^{13}$  と反対側に結合する位置を表す）； $L^{13}$  は、- O - 、- S - 、- C (= O) - 、- SO<sub>2</sub> - 、- NH - 、- CH<sub>2</sub> - 、- CH = CH - 、- C - C - ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、これらの基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置換されていてもよく； $Q^1$  は重合性基又は水素原子を表す。

## 【請求項 8】

支持体上に、配向膜と、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物から形成されてなる光学異方性層とを有する位相差板。

## 【請求項 9】

前記配向膜が、ポリビニルアルコール類を含む、請求項 8 に記載の位相差板。

## 【請求項 10】

前記光学異方性層がハイブリッド配向したディスコティック液晶化合物を含む、請求項 8 又は 9 に記載の位相差板。

## 【請求項 11】

請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の位相差板と、偏光膜とを有する、楕円偏光板。

## 【請求項 12】

請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の位相差板を有する液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光学異方性層の形成に有用な組成物、更なるその組成物を用いて作製された位相差板、ならびに該位相差板を有する楕円偏光板及び液晶表示装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶表示装置は、通常、液晶セルを挟んで第 1 の偏光板と第 2 の偏光板とが設けられ、液晶セルは一对の基板間に棒状液晶を含有する液晶層を有する。棒状液晶を用いた液晶セル内で生じる位相差を、ディスコティック液晶化合物（円盤状液晶化合物）（例えば、2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサ { 4 - ( 4 - アクリロイルオキシヘキシルオキシ ) ベンゾイルオキシ } トリフェニレン等）から形成される光学異方性層を有する光学補償シートによって相殺することが提案されている（例えば、特許文献 1）。しかし、棒状液晶の液晶層と、前記光学異方性層との波長分散性が異なるために全ての光の波長について同時に位相差を相殺できず、変色（黒の色味がでない等）が生じる場合がある。

## 【0003】

ディスコティック液晶化合物として、ヘテロ環基による 3 置換ベンゼン化合物が報告されている（非特許文献 1）。しかし、この化合物の使用によって所望の波長分散性の光学異方性層を形成することは容易ではない。

## 【0004】

ところで、液晶セルの光学補償に用いる光学異方性層については、そのレターデーション  $Re(\ )$  を、補償しようとする液晶セルの光学的性質に応じて決定する必要がある。

10

20

30

40

50

ここで、レターデーション ( $n d$ ) は、光学異方性層の屈折率異方性 ( $n$ ) と光学異方性層の厚さ ( $d$ ) との積である。液晶セルの光学補償に用いる光学異方性層の屈折率異方性 ( $n$ ) が大きければ、層の厚さ ( $d$ ) が薄くても液晶セルの複屈折性を光学補償するのに必要なレターデーションとなる。液晶を配向固定化して作製された光学異方性層では、その  $R e$  は、層中の液晶分子の配向角度 (チルト角及び平均チルト角) によって変化するので、その配向角度を制御する必要がある。

【0005】

しかしながら、上記のヘテロ環基の置換した3置換ベンゼン型のディスコティック液晶の配向角度を制御するのは困難であり、特に、低い平均チルト角でハイブリッド配向させることが困難であった。液晶化合物に、配向制御剤もしくは配向促進剤を添加することが提案されている (特許文献2) が、3置換ベンゼン型のディスコティック液晶化合物に対する効果は明示されておらず、また従来技術では配向角度を所望の角度に制御するには不十分であった。さらに、液晶化合物の配向角度を制御するために、液晶組成物中に配向制御剤もしくは配向促進剤を添加すると、経時や温度変化によって凝集を起し、該組成物から形成する層の表面平滑性が低下するという問題があり、その改善が望まれていた。

10

【0006】

【特許文献1】特開平8-50206号公報

【特許文献2】特開2002-129162号公報

【非特許文献1】Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2001年, 370巻, 391頁

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、液晶表示装置の光学補償に寄与する光学異方性層等を安定的にかつ良好な平面平滑性を保持して作製するのに有用な組成物を提供することを課題とする。特に、ディスコティック液晶化合物のハイブリッド配向によって発現された光学異方性を示す光学異方性層を、光学特性値のバラツキや配向不良等に起因する欠陥なく (又は欠陥を軽減して)、且つ高い表面平滑性のある層として作製するのに有用な組成物を提供することを課題とする。

30

また、本発明は、液晶表示装置の光学補償に有用な位相差板、及びそれを用いた楕円偏光板及び良好な表示特性の液晶表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1] 少なくとも一種の液晶化合物と、少なくとも二種類の高分子を含有する液晶組成物であって、前記少なくとも二種類の高分子のうち一種が、該組成物からなる膜の表面の平滑性を向上させる性質を有する高分子 (第1の高分子) であり、他の一種が前記液晶化合物の分子の平均チルト角を調整する性質を有する高分子 (第2の高分子) であり、以下の数式 (1) を満たすことを特徴とする液晶組成物:

40

$$\text{数式 (1)} \quad E A < E B < E L$$

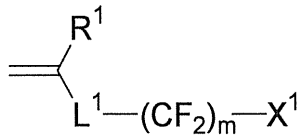
数式中、 $E A$  は前記第1の高分子の表面エネルギー、 $E B$  は前記第2の高分子の表面エネルギー、及び  $E L$  は前記液晶化合物の表面エネルギーである。

【0009】

[2] 前記第1の高分子が下記一般式 (I) で表される単量体から誘導される重合単位を含む高分子である [1] の液晶組成物:

一般式 (I)

## 【化 1】

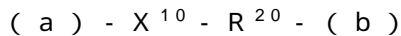


一般式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、 $\text{L}^1$  は 2 価の連結基を表し、 $m$  は 1 以上 12 以下の整数を表し、 $\text{X}^1$  はフッ素原子又は水素原子を表す。

## 【0010】

[3] 式 (I) 中の  $\text{L}^1$  が、下記一般式 (II) で表される連結基である [2] の液晶組成物：

一般式 (II)



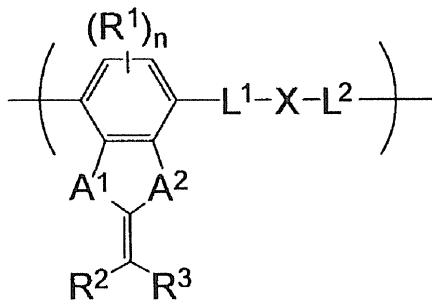
一般式 (II) 中、(a) は二重結合側に結合する位置、及び (b) はフルオロ脂肪族基側に結合する位置を各々示し； $\text{X}^{10}$  は単結合、又は  $* - \text{COO} - **$ 、 $* - \text{COS} - **$ 、 $* - \text{OCO} - **$ 、 $* - \text{CON}(\text{R}^{21}) - **$ 、もしくは  $* - \text{O} - **$  で示される 2 価の連結基を表し、ここで  $*$  は式 (I) 中の二重結合側に結合する位置、 $**$  は  $\text{R}^{20}$  に結合する位置を各々示し； $\text{R}^{21}$  は、水素原子、又は置換基を有していてもよい、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基もしくは炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し； $\text{R}^{20}$  は、置換基を有していてもよいポリメチレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、又はそれらの任意の組み合わせにより形成できる基を表す。

## 【0011】

[4] 前記第 2 の高分子が、下記一般式 (III) で表される重合単位を含む高分子である [1] ~ [3] のいずれかの液晶組成物：

## 【化 2】

一般式 (III)



式中、 $\text{A}^1$  及び  $\text{A}^2$  はそれぞれ、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}-$  ( $\text{R}$  は水素原子又は置換基)、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$  から選ばれる基を表し； $\text{L}^1$  及び  $\text{L}^2$  はそれぞれ、単結合又は二価の連結基を表し； $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ置換基を表し； $n$  は 0 ~ 2 の整数を表し、 $\text{X}$  は炭素数 0 ~ 30 の直鎖状、分枝状もしくは環状のアルキレン基を表す。

## 【0012】

[5] 前記第 2 の高分子が、下記一般式 (IV) で表される重合単位を含む高分子である [1] ~ [3] のいずれかの液晶組成物。

一般式 (IV)

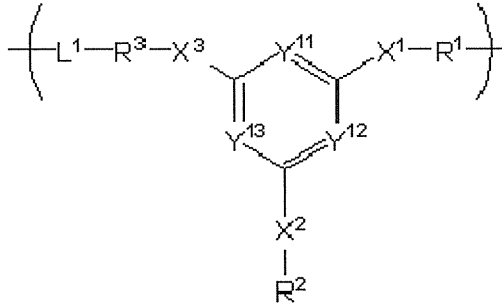
10

20

30

40

## 【化 3】



10

式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 及び $X^3$ はそれぞれ、単結合、 $-NR-$ （ $R$ は置換基又は水素原子）、 $-O-$ 又は $-S-$ であり； $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ、置換基を有していてもよい、アルキニル基、アルケニル基、アリーレン基又は二価の複素環基であり； $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ 及び $Y^{13}$ はそれぞれ、 $-CR=$ （ $R$ は置換基又は水素原子）又は $N=$ であり； $L^1$ は単結合又は二価の連結基を表す。

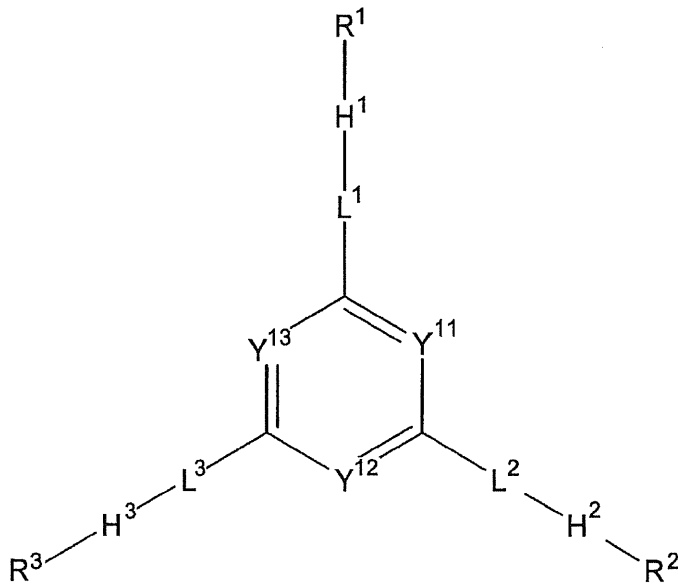
## 【0013】

[6] 前記液晶化合物が、下記一般式(DI)で表される化合物である[1]~[5]のいずれかの液晶組成物。

一般式(DI)

## 【化 4】

20



30

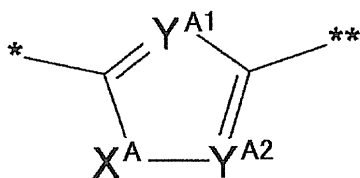
一般式(DI)中、 $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ 及び $Y^{13}$ はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ はそれぞれ、単結合又は二価の連結基を表し； $H^1$ 、 $H^2$ 及び $H^3$ は、それぞれ、下記一般式(DI-A)又は下記一般式(DI-B)を表し； $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ、下記一般式(DI-R)を表し：

40

## 【0014】

一般式(DI-A)

## 【化 5】



一般式(DI-A)中、 $Y^{A1}$ 及び $Y^{A2}$ はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $X^A$ は酸

50

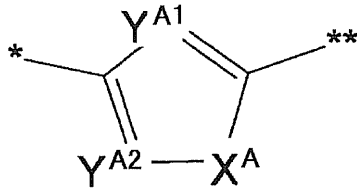


素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し；\*は $L^1 \sim L^3$ と結合する位置を表し、\*  
\*は $R^1 \sim R^3$ と結合する位置を表し；

【0015】

一般式(DI-B)

【化6】

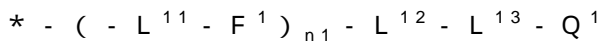


10

一般式(DI-B)中、 $Y^{A1}$ 及び $Y^{A2}$ はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $X^A$ は、  
酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し；\*は $L^1 \sim L^3$ と結合する位置を表し、  
\*\*は $R^1 \sim R^3$ と結合する位置を表し；

【0016】

一般式(DI-R)



一般式(DI-R)中、\*は $H^1 \sim H^3$ と結合する位置を表し； $L^{11}$ は単結合又は二価の連  
結基を表し； $F^1$ は、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の環状連結基を表し； $n$   
1は0~4整数を表し； $L^{12}$ は、\*-O-、\*-O-CO-、\*-CO-O-、\*-O-  
CO-O-、\*-S-、\*-NH-、\*-SO<sub>2</sub>-、\*-CH<sub>2</sub>-、\*-CH=CH-、又  
は\*-C C-を表し(\*は $L^{13}$ と反対側に結合する位置を表す)； $L^{13}$ は、-O-、-  
S-、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C C-  
及びこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、これらの基が水素  
原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置換されていてもよく； $Q^1$ は重合性  
基又は水素原子を表す。

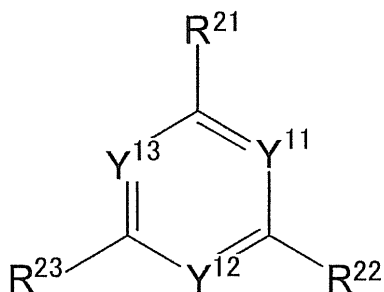
20

【0017】

[7] 前記液晶化合物が、下記一般式(DII)で表される液晶化合物である[6]の液  
晶組成物：

一般式(DII)

【化7】



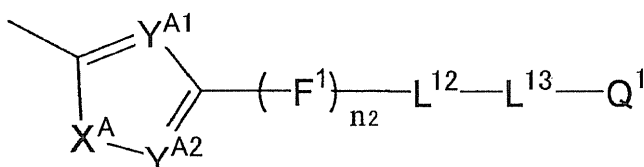
一般式(DII)中、 $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$ 及び $Y^{13}$ はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $R^{21}$ 、  
 $R^{22}$ 及び $R^{23}$ はそれぞれ、下記一般式(DII-R)を表し；

40

【0018】

一般式(DII-R)

【化8】



50

一般式 ( D I I - R ) 中、 $Y^{A1}$  及び  $Y^{A2}$  はそれぞれ、メチン又は窒素原子を表し； $X^A$  は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し； $F^1$  は、少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の環状連結基を表し； $n_2$  は、1 ~ 3 の整数を表し； $L^{12}$  は、\* - O - 、\* - O - C O - 、\* - C O - O - 、\* - O - C O - O - 、\* - S - 、\* - N H - 、\* - S O<sub>2</sub> - 、\* - C H<sub>2</sub> - 、\* - C H = C H - 又は \* - C C - を表し ( \* は  $L^{13}$  と反対側に結合する位置を表す ) ； $L^{13}$  は、- O - 、- S - 、- C ( = O ) - 、- S O<sub>2</sub> - 、- N H - 、- C H<sub>2</sub> - 、- C H = C H - 、- C C - ならびにこれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基を表し、これらの基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置換されていてもよく； $Q^1$  は重合性基又は水素原子を表す。

【 0 0 1 9 】

[ 8 ] 支持体上に、配向膜と、[ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれかの組成物から形成されてなる光学異方性層とを有する位相差板。

[ 9 ] 前記配向膜が、ポリビニルアルコール類を含む、[ 8 ] の位相差板。

[ 1 0 ] 前記光学異方性層がハイブリッド配向したディスコティック液晶化合物を含む、[ 8 ] 又は [ 9 ] の位相差板。

[ 1 1 ] [ 8 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかの位相差板と、偏光膜とを有する、楕円偏光板。

[ 1 2 ] [ 8 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかの位相差板を有する液晶表示装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、液晶表示装置の光学補償に寄与する光学異方性層等を安定的にかつ良好な平面平滑性を保持して作製するのに有用な組成物を提供することができる。特に、ディスコティック液晶化合物のハイブリッド配向によって発現された光学異方性を示す光学異方性層を、光学特性値のパラツキや配向不良等に起因する欠陥なく ( 又は欠陥を軽減して ) 、且つ高い表面平滑性のある層として作製するのに有用な組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、液晶表示装置の光学補償に有用な位相差板、及びそれを用いた楕円偏光板及び良好な表示特性の液晶表示装置を提供することができる。

【 発明の実施の形態 】

【 0 0 2 1 】

以下、本発明について詳細に説明する。尚、本願明細書において「 ~ 」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

まず、本明細書における、 $R e ( )$ 、 $R t h ( )$ 、チルト角及び平均チルト角の詳細について以下に記す。

本明細書において、 $R e ( )$ 、 $R t h ( )$  は各々、波長 における面内のリターデーション及び厚さ方向のリターデーションを表す。 $R e ( )$  は K O B R A 2 1 A D H 又は W R ( 王子計測機器 ( 株 ) 製 ) において波長  $n m$  の光をフィルム法線方向に入射させて測定される。

測定されるフィルムが 1 軸又は 2 軸の屈折率楕円体で表されるものである場合には、以下の方法により  $R t h ( )$  は算出される。

$R t h ( )$  は前記  $R e ( )$  を、面内の遅相軸 ( K O B R A 2 1 A D H 又は W R により判断される ) を傾斜軸 ( 回転軸 ) として ( 遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方向を回転軸とする ) のフィルム法線方向に対して法線方向から片側 5 0 度まで 1 0 度ステップで各々その傾斜した方向から波長  $n m$  の光を入射させて全部で 6 点測定し、その測定されたリターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に K O B R A 2 1 A D H 又は W R が算出する。

上記において、法線方向から面内の遅相軸を回転軸として、ある傾斜角度にリターデーションの値がゼロとなる方向をもつフィルムの場合には、その傾斜角度より大きい傾斜角度でのリターデーション値はその符号を負に変更した後、K O B R A 2 1 A D H 又は W R が算出する。

尚、遅相軸を傾斜軸 ( 回転軸 ) として ( 遅相軸がない場合にはフィルム面内の任意の方

10

20

30

40

50

向を回転軸とする)、任意の傾斜した2方向からレターデーション値を測定し、その値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基に、以下の式(1)及び式(2)よりRthを算出することもできる。

【0022】

【数1】

式(1)

$$Re(\theta) = \left[ n_x - \frac{n_y \times n_z}{\sqrt{\left\{ n_y \sin\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}\right)\right)\right\}^2 + \left\{ n_z \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}\right)\right)\right\}^2}} \right] \times \frac{d}{\cos\left\{\sin^{-1}\left(\frac{\sin(-\theta)}{n_x}\right)\right\}} \quad 10$$

式(2)

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

注記:

式中、Re( )は法線方向から角度 傾斜した方向におけるレターデーション値をあらわす。

また、式中、nxは面内における遅相軸方向の屈折率を表し、nyは面内においてnxに直交する方向の屈折率を表し、nzはnx及びnyに直交する方向の屈折率を表し、dは層の厚みを表す。

20

【0023】

測定されるフィルムが1軸や2軸の屈折率楕円体で表現できないもの、いわゆる光学軸(optic axis)がないフィルムの場合には、以下の方法によりRth( )は算出される。

Rth( )は前記Re( )を、面内の遅相軸(KOBRA 21ADH又はWRにより判断される)を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して-50度から+50度まで10度ステップで各々その傾斜した方向から波長 nmの光を入射させて11点測定し、その測定されたレターデーション値と平均屈折率の仮定値及び入力された膜厚値を基にKOBRA 21ADH又はWRが算出する。

30

上記の測定において、平均屈折率の仮定値はポリマーハンドブック(JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。平均屈折率の値が既知でないものについてはアップ屈折計で測定することができる。主な光学フィルムの平均屈折率の値を以下に例示する:

セルロースアシレート(1.48)、シクロオレフィンポリマー(1.52)、ポリカーボネート(1.59)、ポリメチルメタクリレート(1.49)、ポリスチレン(1.59)である。

これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADH又はWRはnx、ny、nzを算出する。この算出されたnx, ny, nzより $Nz = (nx - nz) / (nx - ny)$ が更に算出される。

40

【0024】

また、本明細書において、光学異方性層中のディスコティック液晶化合物の分子の平均チルト角とは、光学異方性層の一方の面(例えば、配向膜表面)と光学異方性中のディスコティック液晶化合物の分子の物理的な対象軸とのなす角度をチルト角 1、及び、他方の面(例えば、空気界面)とのなす角度をチルト角 2とし、その平均値(( 1 + 2 ) / 2)として定義する。しかしながら、 1及び他方の面のチルト角 2を、直接的にかつ正確に測定することは困難である。そこで本明細書においては、 1及び 2は、以下の手法で算出する。本手法は実際の配向状態を正確に表現していないが、光学フィルムのもつ一部の光学特性の相対関係を表す手段として有効である。

本手法では算出を容易にすべく、下記の2点を仮定し、光学異方性層の2つの界面にお

50

けるチルト角とする。

1. 光学異方性層は円盤状化合物や棒状化合物を含む層で構成された多層体と仮定する。さらに、それを構成する最小単位の層（円盤状化合物又は棒状化合物のチルト角は該層内において一様と仮定）は光学的に一軸と仮定する。

2. 各層のチルト角は光学異方性層の厚み方向に沿って一次関数で単調に変化すると仮定する。

具体的な算出法は下記のとおりである。

(1) 各層のチルト角が光学異方性層の厚み方向に沿って一次関数で単調に変化する面内で、光学異方性層への測定光の入射角を変化させ、3つ以上の測定角でレターデーション値を測定する。測定及び計算を簡便にするためには、光学異方性層に対する法線方向を0°とし、-40°、0°、+40°の3つの測定角でレターデーション値を測定することが好ましい。このような測定は、KOBRA-21ADH及びKOBRA-WR（王子計測器（株）製）、透過型のエリプソメーターAEP-100（（株）島津製作所製）、M150及びM520（日本分光（株）製）、ABR10A（ユニオプト（株）製）で行うことができる。

(2) 上記のモデルにおいて、各層の常光の屈折率を $n_o$ 、異常光の屈折率を $n_e$ （ $n_e$ は各々すべての層において同じ値、 $n_o$ も同様とする）、及び多層体全体の厚みを $d$ とする。さらに各層におけるチルト方向とその層の一軸の光軸方向とは一致するとの仮定の元に、光学異方性層のレターデーション値の角度依存性の計算が測定値に一致するように、光学異方性層の一方の面におけるチルト角 $\theta_1$ 及び他方の面のチルト角 $\theta_2$ を変数としてフィッティングを行い、 $\theta_1$ 及び $\theta_2$ を算出する。

ここで、 $n_o$ 及び $n_e$ は文献値、カタログ値等の既知の値を用いることができる。値が未知の場合はアッペ屈折計を用いて測定することもできる。光学異方性層の厚みは、光学干渉膜厚計、走査型電子顕微鏡の断面写真等により測定することができる。

#### 【0025】

##### [液晶組成物]

本発明は、少なくとも一種の液晶化合物と、少なくとも二種類の高分子を含有する液晶組成物であって、前記少なくとも二種類の高分子のうち一種が、該組成物からなる膜面の表面平滑性を向上させる性質を有する高分子（第1の高分子）であり、他の一種が前記液晶化合物の分子の平均チルト角を調整する性質を有する高分子（第2の高分子）であり、以下の数式(1)を満たすことを特徴とする液晶組成物に関する。

$$\text{数式(1)} \quad E_A < E_B < E_L$$

数式中、 $E_A$ は前記第1の高分子の表面エネルギー、 $E_B$ は前記第2の高分子の表面エネルギー、及び $E_L$ は前記液晶化合物の表面エネルギーである。

本発明では、それぞれの表面エネルギーが上記数式(1)を満足する、第1及び第2の高分子、ならびに液晶化合物を用いることにより、第1及び第2の高分子それぞれの機能をより有効に発揮させている。したがって、本発明の液晶組成物を用いることにより、配向欠陥等がなく又は少なく、所望の光学特性を有する光学異方性層を、表面平滑性を損なうことなく、安定的に作製することができる。

#### 【0026】

前記第2の高分子の表面エネルギー $E_B$ と前記第1の高分子の表面エネルギー $E_A$ との差 $E_B - E_A$ は、 $10 \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ であるのが好ましく、 $15 \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ であるのがさらに好ましい。また、前記液晶化合物の表面エネルギー $E_L$ と前記第2の高分子の表面エネルギー $E_B$ との差 $E_L - E_B$ は、 $10 \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ であるのが好ましく、 $15 \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ であるのがさらに好ましい。上記数式(1)を満足する限り、 $E_A$ 、 $E_B$ 及び $E_L$ については特に制限はないが、一般的には、 $E_A$ は $15 \sim 25 \text{ mN m}^{-1}$ であるのが好ましく、 $E_B$ は $25 \sim 45 \text{ mN m}^{-1}$ であるのが好ましく、 $E_L$ は $35 \sim 65 \text{ mN m}^{-1}$ であるのが好ましい。

#### 【0027】

なお、本発明において $E_A$ 、 $E_B$ 及び $E_L$ は、以下の方法によって測定された各材料の

表面エネルギーをいうものとする。

表面エネルギーの測定：

測定対象の試料（高分子又は液晶化合物）を、メチルエチルケトンに溶解して調製した溶液を、ガラス基盤表面に塗布して、乾燥して厚さ1 $\mu$ mの膜を形成する。該膜の表面に、水及びヨウ化メチレンを滴下して20 $^{\circ}$ での接触角を測定し、Owens and Wendt法により表面エネルギーを求める。なお、接触角は、接触角計（協和界面科学（株）製、DropMaster）を用いて測定することができる。

【0028】

本発明の液晶組成物の一態様は、液晶化合物として、ディスコティック液晶化合物を含有し、該ディスコティック液晶化合物の分子を低平均チルト角でハイブリッド配向させて光学異方性層を形成するのに用いられる組成物である。以下、本態様に用いるのに好ましい各材料について説明する。

10

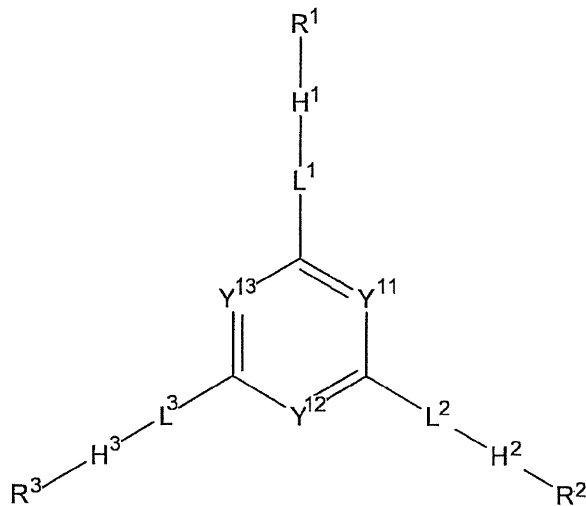
[液晶化合物]

本態様に用いられる液晶化合物はディスコティック液晶性を示す化合物であることが好ましく、ディスコティックネマチック相を示す化合物であることがより好ましい。本態様には、下記一般式(DI)で表される化合物を用いるのが好ましい。

【0029】

【化9】

一般式(DI)



20

30

【0030】

一般式(DI)中、Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>及びY<sup>13</sup>はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>及びY<sup>13</sup>がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、ハロゲン原子及びシアノ基を挙げることができる。これらの中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がより好ましく、炭素原子数1~12のアルキル基、炭素原子数1~12のアルコキシ基、炭素原子数2~12アルコキシカルボニル基、炭素原子数2~12アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がさらに好ましい。

40

【0031】

Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>、Y<sup>13</sup>は、すべてメチンであることが好ましく、またメチンは無置換であることが好ましい。

【0032】

一般式(DI)中、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、単結合又は2価の連結基である。前記2価の連結基は、-O-、-S-、-C(=O)-、-NR<sup>7</sup>-、-CH=CH-

50

-、-C C-、2価の環状基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる2価の連結基であることが好ましい。上記R<sup>7</sup>は炭素原子数が1~7のアルキル基又は水素原子であり、炭素原子数1~4のアルキル基又は水素原子であることがより好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

【0033】

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>で表される2価の環状基は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがより好ましく、6員環であることがさらに好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環及びナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。環状基は、芳香族環及び複素環を含んでいるのが好ましい。

10

【0034】

前記2価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,5-ジイル基及びナフタレン-2,6-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。

20

【0035】

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>又はL<sup>3</sup>で表される前記2価の環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数が1~16のアルキル基、炭素原子数が2~16のアルケニル基、炭素原子数が2~16のアルキニル基、炭素原子数が1~16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数が1~16のアルコキシ基、炭素原子数が2~16のアシル基、炭素原子数が1~16のアルキルチオ基、炭素原子数が2~16のアシルオキシ基、炭素原子数が2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数が2~16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数が2~16のアシルアミノ基が含まれる。

30

【0036】

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>としては、単結合、\*-O-CO-、\*-CO-O-、\*-CH=C H-、\*-C C-、\*-2価の環状基-、\*-O-CO-2価の環状基-、\*-CO-O-2価の環状基-、\*-CH=CH-2価の環状基-、\*-C C-2価の環状基-、\*-2価の環状基-O-CO-、\*-2価の環状基-CO-O-、\*-2価の環状基-CH=CH-又は\*-2価の環状基-C C-が好ましい。特に、単結合、\*-CH=CH-、\*-C C-、\*-CH=CH-2価の環状基-又は\*-C C-2価の環状基-がより好ましく、単結合がさらに好ましい。ここで、\*は一般式(I)中のY<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>及びY<sup>13</sup>を含む6員環に結合する位置を表す。

40

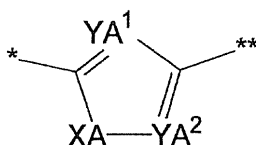
【0037】

一般式(DI)中、H<sup>1</sup>、H<sup>2</sup>及びH<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、下記一般式(DI-A)もしくは下記一般式(DI-B)を表す。

【0038】

【化10】

一般式(DI-A)



【0039】

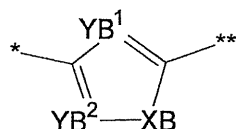
50

一般式 (DI-A) 中、 $Y A^1$  及び  $Y A^2$  はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 $Y A^1$  及び  $Y A^2$  は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 $X A$  は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表す。 $X A$  は、酸素原子であることが好ましい。 $*$  は  $L^1 \sim L^3$  と結合する位置を表し、 $**$  は  $R^1 \sim R^3$  と結合する位置を表す。

【0040】

【化11】

一般式 (DI-B)



10

【0041】

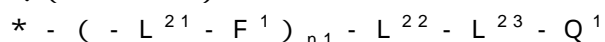
一般式 (DI-B) 中、 $Y B^1$  及び  $Y B^2$  は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 $Y B^1$  及び  $Y B^2$  は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 $X B$  は酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表す。 $X B$  は、酸素原子であることが好ましい。 $*$  は  $L^1 \sim L^3$  と結合する位置を表し、 $**$  は  $R^1 \sim R^3$  と結合する位置を表す。

【0042】

20

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に下記一般式 (DI-R) を表す。

一般式 (DI-R)



【0043】

一般式 (DI-R) 中、 $*$  は一般式 (DI) 中の  $H^1$ 、 $H^2$  又は  $H^3$  に結合する位置を表す。 $F^1$  は少なくとも 1 種類の環状構造を有する 2 価の連結基を表す。 $L^{21}$  は単結合又は 2 価の連結基を表す。 $L^{21}$  が 2 価の連結基の場合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる 2 価の連結基であることが好ましい。上記  $R^7$  は炭素原子数が 1 ~ 7 のアルキル基又は水素原子であり、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は水素原子であることがより好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

30

【0044】

$L^{21}$  は単結合、 $** - O - CO -$ 、 $** - CO - O -$ 、 $** - CH = CH -$  又は  $** - C - C -$  (ここで、 $**$  は一般式 (DI-R) 中の  $L^{21}$  の左側を表す) が好ましい。特に、単結合が好ましい。

【0045】

一般式 (DI-R) 中の  $F^1$  は少なくとも 1 種類の環状構造を有する 2 価の環状連結基を表す。環状構造は、5 員環、6 員環又は 7 員環であることが好ましく、5 員環又は 6 員環であることがより好ましく、6 員環であることがさらに好ましい。環状構造は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。また、環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。

40

【0046】

$F^1$  のうち、ベンゼン環を有するものとしては、1, 4 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有するものとしては、ナフタレン - 1, 4 - ジイル基、ナフタレン - 1, 5 - ジイル基、ナフタレン - 1, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイルナフタレン - 2, 7 - ジイル基が好ましい。

50

シクロヘキサン環を有するものとしては、1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有するものとしてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有するものとしては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。F<sup>1</sup>は、特に、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレンナフタレン-2,6-ジイル基及び1,4-シクロヘキシレン基が好ましい。

【0047】

F<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~16のアルキル基、炭素原子数1~16のアルケニル基、炭素原子数2~16のアルキニル基、炭素原子数1~16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1~16のアルコキシ基、炭素原子数2~16のアシル基、炭素原子数1~16のアルキルチオ基、炭素原子数2~16のアシルオキシ基、炭素原子数2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2~16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2~16のアシルアミノ基が含まれる。該置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、特に、ハロゲン原子、炭素原子数1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基が好ましい。

10

【0048】

n<sub>1</sub>は0~4整数を表す。n<sub>1</sub>としては、1~3の整数が好ましく、1又は2が好ましい。なお、n<sub>1</sub>が0の場合は、式(DI-R)中のL<sup>22</sup>が直接、前記一般式(D1)中のH<sup>1</sup>~H<sup>3</sup>と結合する。n<sub>1</sub>が2以上の場合、それぞれの-L<sup>21</sup>-F<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい。

20

【0049】

L<sup>22</sup>は、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-又は-C-C-を表す。好ましくは、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-又は-C-C-であり、より好ましくは、-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-又は-CH<sub>2</sub>-である。

ここで、上記のうち水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。他の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、炭素原子数2~6のアシル基、炭素原子数1~6のアルキルチオ基、炭素原子数2~6のアシルオキシ基、炭素原子数2~6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2~6のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2~6のアシルアミノ基が含まれる。特に、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルキル基が好ましい。

30

【0050】

L<sup>23</sup>は、-O-、-S-、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-及び-C-C-並びにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2価の連結基である。ここで、-NH-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-の水素原子は、他の置換基に置き換えられていてもよい。他の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、炭素原子数2~6のアシル基、炭素原子数1~6のアルキルチオ基、炭素原子数2~6のアシルオキシ基、炭素原子数2~6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2~6のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2~6のアシルアミノ基が含まれる。特に、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルキル基が好ましい。これらの置換基に置き換えられることにより、前記一般式(DI)で表される化合物の溶媒に対する溶解性を向上させることができ、容易に、塗布液として本発明の組成物を調製することができる。

40

50



## 【0051】

$L^{23}$ は、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $-C-C-$ 並びにこれらの組み合わせからなる群から選ばれる連結基であることが好ましい。 $L^{23}$ は、炭素原子を1~20個含有することが好ましく、炭素原子を2~14個含有することがより好ましい。さらに、 $L^{23}$ は $-CH_2-$ を1~16個含有することが好ましく、 $-CH_2-$ を2~12個含有することがより好ましい。

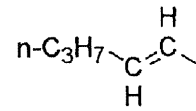
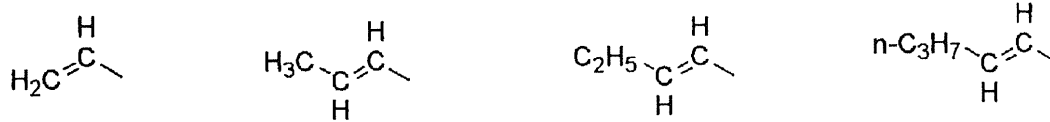
## 【0052】

$Q^1$ は重合性基又は水素原子である。一般式(DI)で表される化合物を、光学補償フィルムのような位相差の大きさが熱により変化しないことを必要とする光学フィルム等の作製に用いる場合には、 $Q^1$ は重合性基であることが好ましい。重合反応は、付加重合(開環重合を含む)又は縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応又は縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

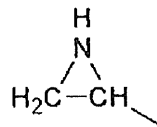
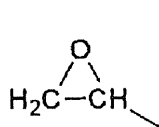
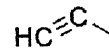
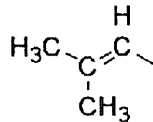
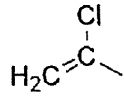
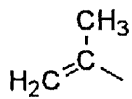
10

## 【0053】

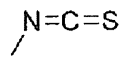
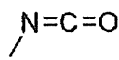
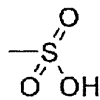
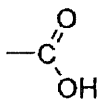
## 【化12】



20



30



## 【0054】

さらに、重合性基は付加重合反応が可能な官能基であることが特に好ましい。そのような重合性基としては、重合性エチレン性不飽和基又は開環重合性基が好ましい。

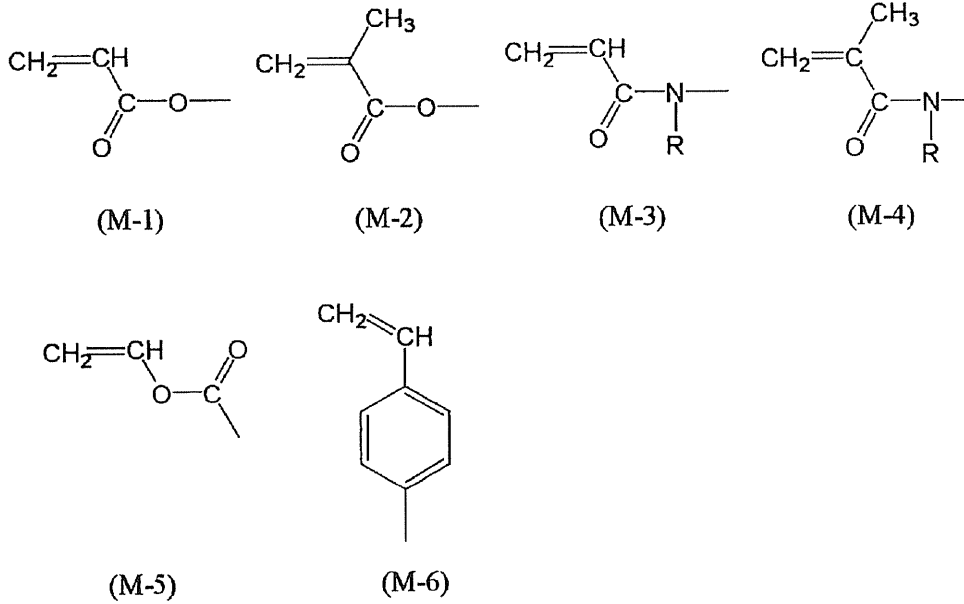
40

## 【0055】

重合性エチレン性不飽和基の例としては、下記の式(M-1)~(M-6)が挙げられる。

## 【0056】

## 【化 1 3】



10

## 【 0 0 5 7 】

式 (M-3)、式 (M-4) 中、R は水素原子又はアルキル基を表す。R としては、水素原子又はメチル基が好ましい。上記 (M-1) ~ (M-6) の中でも、(M-1) 又は (M-2) が好ましく、(M-1) がより好ましい。

20

## 【 0 0 5 8 】

開環重合性基として好ましいのは、環状エーテル基であり、中でもエポキシ基又はオキサセタニル基がより好ましく、エポキシ基が最も好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

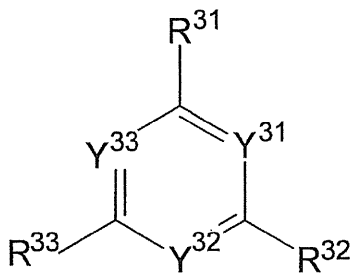
さらに本発明に用いられるディスコティック液晶化合物として下記一般式 (DII) で表される液晶化合物又は下記一般式 (DIII) で表される液晶化合物を用いるのがより好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

30

## 【化 1 4】

一般式 (DII)



40

## 【 0 0 6 1 】

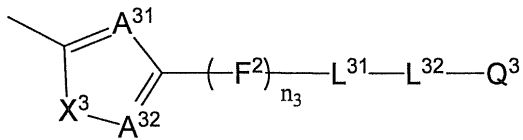
一般式 (DII) 中、 $Y^{31}$ 、 $Y^{32}$ 、 $Y^{33}$  はそれぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 $Y^{31}$ 、 $Y^{32}$  及び  $Y^{33}$  は各々、一般式 (DI) 中の  $Y^{11}$ 、 $Y^{12}$  及び  $Y^{13}$  の定義とそれぞれ同一であり、好ましい範囲も同義である。

## 【 0 0 6 2 】

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$  はそれぞれ独立に一般式 (DII-R) で表される。

一般式 (DII-R)

## 【化 1 5】



## 【0063】

一般式(D I I - R)中、A<sup>31</sup>、A<sup>32</sup>は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。A<sup>31</sup>及びA<sup>32</sup>としては、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることが最も好ましい。

X<sup>3</sup>は酸素原子、硫黄原子、メチレン、又はイミノを表す。X<sup>3</sup>としては、酸素原子であることが好ましい。

## 【0064】

一般式(D I I - R)中、F<sup>2</sup>は6員環状構造を有する2価の環状連結基を表す。F<sup>2</sup>に含まれる6員環は、縮合環であってもよい。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。F<sup>2</sup>に含まれる6員環は、芳香族環、脂肪族環及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環及びフェナントレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。

## 【0065】

2価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、1,4-フェニレン基及び1,3-フェニレン基が好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-1,6-ジイル基、ナフタレン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基及びナフタレン-2,7-ジイル基が好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2,5-ジイル基が好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2,5-ジイル基が好ましい。2価の環状基としては、特に、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基及び1,4-シクロヘキシレン基が好ましい。

## 【0066】

F<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~16のアルキル基、炭素原子数2~16のアルケニル基、炭素原子数2~16のアルキニル基、炭素原子数1~16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1~16のアルコキシ基、炭素原子数2~16のアシル基、炭素原子数1~16のアルキルチオ基、炭素原子数2~16のアシルオキシ基、炭素原子数2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2~16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2~16のアシルアミノ基が含まれる。2価の環状基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、さらに、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基がより好ましい。

## 【0067】

n<sub>3</sub>は、1~3整数を表す。n<sub>3</sub>としては、1又は2が好ましい。n<sub>3</sub>が2以上の場合、それぞれのF<sup>2</sup>は同一でも異なってもよい。

## 【0068】

L<sup>31</sup>は-O-、-O-CO-、-CO-O-、-O-CO-O-、-S-、-NH-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C=C-、を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。L<sup>31</sup>の好ましい範囲は、一般式(D I - R)中のL<sup>22</sup>と同一である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 9 】

L<sup>32</sup>は - O - 、 - S - 、 - C ( = O ) - 、 - S O<sub>2</sub> - 、 - N H - 、 - C H<sub>2</sub> - 、 - C H = C H - 、 - C C - ならびにこれらの 2 個以上を連結して形成される基から選択される 2 価の連結基を表し、上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。L<sup>32</sup>の好ましい範囲は、一般式 ( D I - R ) 中の L<sup>23</sup>と同一である。

## 【 0 0 7 0 】

Q<sup>3</sup>は重合性基又は水素原子を表し、好ましい範囲は、一般式 ( D I - R ) 中の Q<sup>1</sup>と同一である。

## 【 0 0 7 1 】

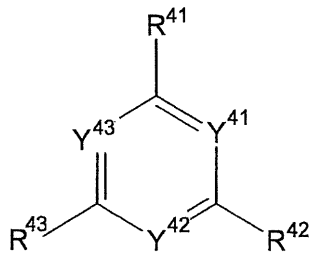
次に、一般式 ( D I I I ) で表される化合物の詳細を記す。

10

## 【 0 0 7 2 】

## 【 化 1 6 】

一般式 ( D I I I )



20

## 【 0 0 7 3 】

一般式 ( D I I I ) 中、Y<sup>41</sup>、Y<sup>42</sup>及びY<sup>43</sup>は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表し、Y<sup>41</sup>、Y<sup>42</sup>及びY<sup>43</sup>がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は、置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子及びシアノ基を好ましい例として挙げることができる。これらの置換基の中では、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基がさらに好ましく、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 12 アルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 ~ 12 アシルオキシ基、ハロゲン原子及びシアノ基が特に好ましい。

30

Y<sup>41</sup>、Y<sup>42</sup>及びY<sup>43</sup>は、いずれもメチンであることがより好ましく、メチンは無置換であることがより好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>及びR<sup>43</sup>は、それぞれ独立に下記一般式 ( D I I I - A ) 、又は下記一般式 ( D I I I - B ) 、又は下記一般式 ( D I I I - C ) を表す。

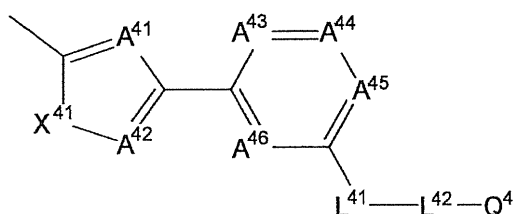
波長分散性の小さい位相差板等を作製する場合は、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>及びR<sup>43</sup>は、それぞれ、一般式 ( D I I I - A ) 又は一般式 ( D I I I - C ) で表されるものが好ましく、一般式 ( D I I I - A ) で表されるものがより好ましい。

40

## 【 0 0 7 5 】

## 【 化 1 7 】

一般式 ( D I I I - A )



50

## 【0076】

一般式(DIII-A)中、 $A^{41}$ 、 $A^{42}$ 、 $A^{43}$ 、 $A^{44}$ 、 $A^{45}$ 、 $A^{46}$ は、それぞれ独立にメチン又は窒素原子を表す。 $A^{41}$ 及び $A^{42}$ は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 $A^{43}$ 、 $A^{44}$ 、 $A^{45}$ 及び $A^{46}$ は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、全てメチンであることがより好ましい。 $A^{43}$ 、 $A^{44}$ 、 $A^{45}$ 及び $A^{46}$ がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有する置換基の例には、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~16のアルキル基、炭素原子数2~16のアルケニル基、炭素原子数2~16のアルキニル基、炭素原子数1~16のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1~16のアルコキシ

10

基、炭素原子数2~16のアシル基、炭素原子数1~16のアルキルチオ基、炭素原子数2~16のアシルオキシ基、炭素原子数2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2~16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2~16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

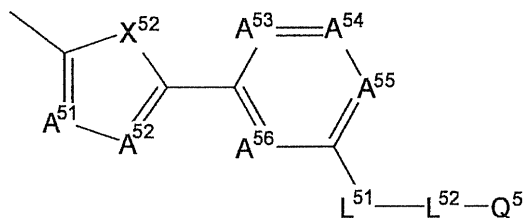
$X^{41}$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

20

## 【0077】

## 【化18】

## 一般式(DIII-B)



## 【0078】

一般式(DIII-B)中、 $A^{51}$ 、 $A^{52}$ 、 $A^{53}$ 、 $A^{54}$ 、 $A^{55}$ 及び $A^{56}$ はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 $A^{51}$ 及び $A^{52}$ は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 $A^{53}$ 、 $A^{54}$ 、 $A^{55}$ 及び $A^{56}$ は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、全てメチンであることがより好ましい。 $A^{53}$ 、 $A^{54}$ 、 $A^{55}$ 及び $A^{56}$ がそれぞれメチンの場合、メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1~16のアルキル基、炭素原子数2~16のアルケニル基、炭素原子数2~16のアルキニル基、炭素原子数1~16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1~16のアルコキシ基、炭素原子数2~16のアシル基、炭素原子数1~16のアルキルチオ基、炭素原子数2~16のアシルオキシ基、炭素原子数2~16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2~16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2~16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数1~6のハロゲン原子で置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のハロゲン原子で置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。 $X^{52}$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

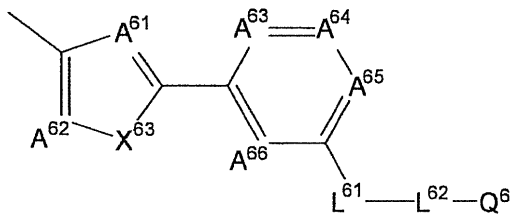
30

40

## 【0079】

## 【化 19】

## 一般式 (DIII-C)



## 【0080】

10

一般式 (DIII-C) 中、 $A^{61}$ 、 $A^{62}$ 、 $A^{63}$ 、 $A^{64}$ 、 $A^{65}$  及び  $A^{66}$  はそれぞれ独立に、メチン又は窒素原子を表す。 $A^{61}$  及び  $A^{62}$  は、少なくとも一方が窒素原子であることが好ましく、双方が窒素原子であることがより好ましい。 $A^{63}$ 、 $A^{64}$ 、 $A^{65}$  及び  $A^{66}$  は、少なくとも3つがメチンであることが好ましく、全てメチンであることがより好ましい。 $A^{63}$ 、 $A^{64}$ 、 $A^{65}$  及び  $A^{66}$  がそれぞれメチンの場合、該メチンが有する水素原子は置換基によって置換されていてもよい。メチンが有していてもよい置換基の例には、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数2～16のアルキニル基、炭素原子数1～16のハロゲンで置換されたアルキル基、炭素原子数1～16のアルコキシ基、炭素原子数2～16のアシル基、炭素原子数1～16のアルキルチオ基、炭素原子数2～16のアシルオキシ基、炭素原子数2～16のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～16のアルキル基で置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～16のアシルアミノ基が含まれる。これらの中でも、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲンで置換されたアルキル基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のハロゲンで置換されたアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数が1～3のアルキル基、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

20

$X^{63}$  は、酸素原子、硫黄原子、メチレン又はイミノを表し、酸素原子が好ましい。

## 【0081】

30

一般式 (DIII-A) 中の  $L^{41}$ 、一般式 (DIII-B) 中の  $L^{51}$ 、一般式 (DIII-C) 中の  $L^{61}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$  又は  $-C-C-$  を表す。好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$  であり、より好ましくは、 $-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$  又は  $-CH_2-$  である。上述の基が水素原子を含む基であるときは、該水素原子は置換基で置き換わってもよい。

このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましい。

40

## 【0082】

一般式 (DIII-A) 中の  $L^{42}$ 、一般式 (DIII-B) 中の  $L^{52}$ 、一般式 (DIII-C) 中の  $L^{62}$  はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$  及び  $-C-C-$  ならびにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2個の連結基を表す。ここで、 $-NH-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$  の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基として、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～

50

6のハロゲン原子で置換されたアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、炭素原子数2～6のアシル基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、炭素原子数2～6のアシルオキシ基、炭素原子数2～6のアルコシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数2～6のアルキルで置換されたカルバモイル基及び炭素原子数2～6のアシルアミノ基が好ましい例として挙げられ、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基がより好ましい。

【0083】

$L^{42}$ 、 $L^{52}$ 及び $L^{62}$ はそれぞれ独立して、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 及び $-C=C-$ ならびにこれらの2個以上を連結して形成される基から選択される2価の連結基であることが好ましい。 $L^{42}$ 、 $L^{52}$ 、 $L^{62}$ はそれぞれ独立して、炭素原子を1～20個含有することが好ましく、炭素原子を2～14個含有することがより好ましい。さらに、 $L^{42}$ 、 $L^{52}$ 、 $L^{62}$ はそれぞれ独立して、 $-CH_2-$ を1～16個含有することが好ましく、 $-CH_2-$ を2～12個含有することがさらに好ましい。

10

【0084】

一般式(D I I I - A)中の $Q^4$ 、一般式(D I I I - B)中の $Q^5$ 及び一般式(D I I I - C)中の $Q^6$ は、それぞれ独立して、重合性基又は水素原子を表す。これらの好ましい範囲は、一般式(D I - R)中の $Q^1$ と同一である。

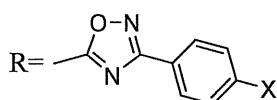
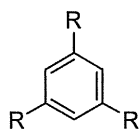
【0085】

以下に、一般式(D I)、一般式(D I I)及び一般式(D I I I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0086】

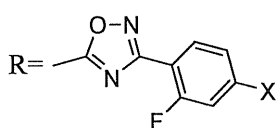
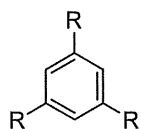
20

【化 2 0】



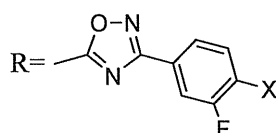
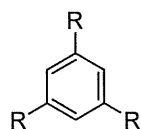
- X=  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$  D-1  
 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$  D-2  
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-3  
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-4  
 $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-5  
 $-\text{OCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-6  
 $-\text{OCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{COCH}=\text{CH}_2$  D-7

10

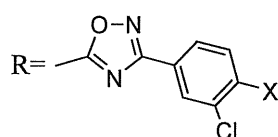
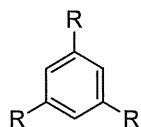


- X=  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-8  
 $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-9  
 $-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_3\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-10  
 $-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-11  
 $-\text{OCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-12

20

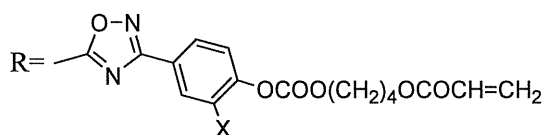
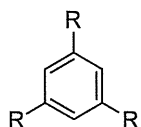


- X=  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$  D-13  
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-14  
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-15  
 $-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-16



- X=  $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-17  
 $-\text{OCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  D-18

30



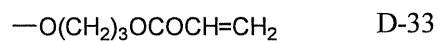
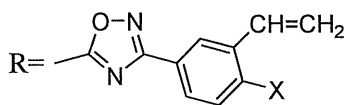
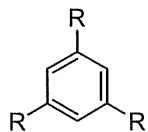
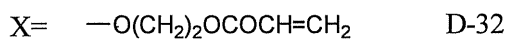
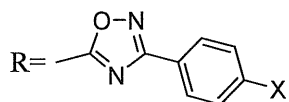
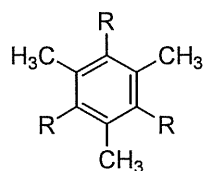
- X=  $-\text{Br}$  D-19  
 $-\text{CH}_3$  D-20  
 $-\text{CF}_3$  D-21

【 0 0 8 7 】

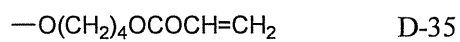
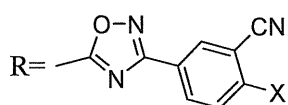
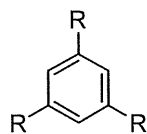
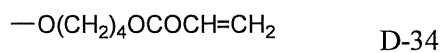
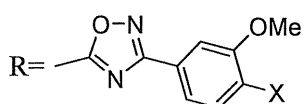
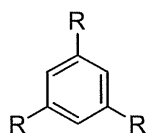




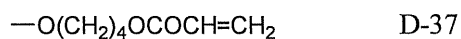
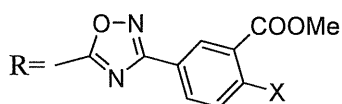
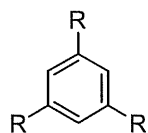
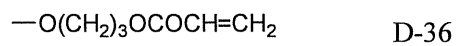
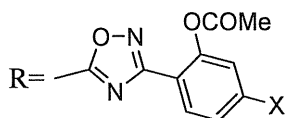
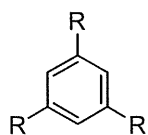
## 【化 2 2】



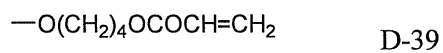
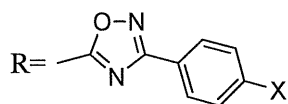
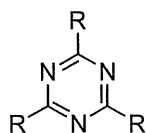
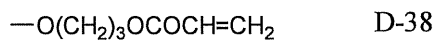
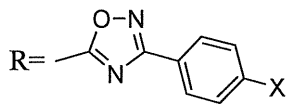
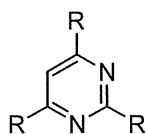
10



20



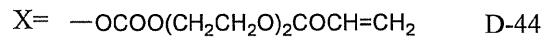
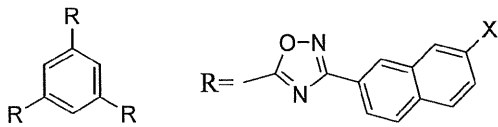
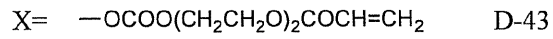
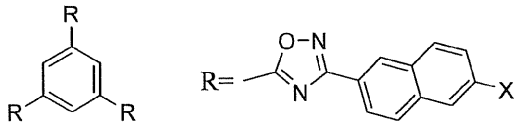
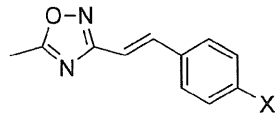
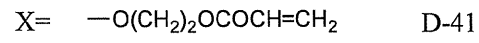
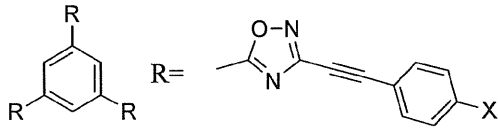
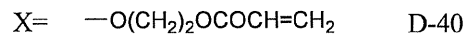
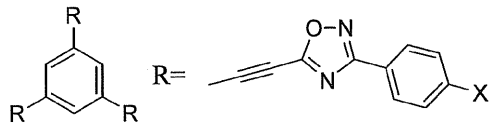
30



40

## 【 0 0 8 9 】

## 【化 2 3】

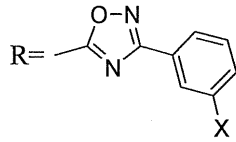
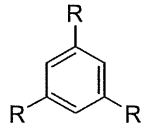


## 【 0 0 9 0 】

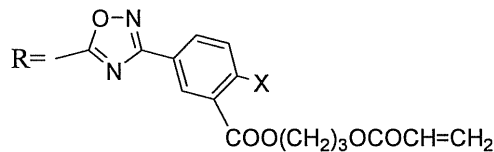
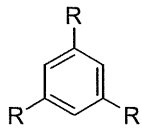
以下一般式 ( D I I I ) で表される化合物を示す。

## 【 0 0 9 1 】

## 【化 2 4】



X=	—OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	D3-1	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-2	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOC(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	D3-3	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	D3-4	
	—OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-5	10
	—OCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-6	
	—OCOO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-7	
	—COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	D3-8	
	—COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-9	
	—COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-10	
	—COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-11	20
	—COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-12	
	—COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-13	
	—COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D3-14	



X=	—F	D3-15	
	—Br	D3-16	30
	—CH <sub>3</sub>	D3-17	
	—CF <sub>3</sub>	D3-18	
	—COOCH <sub>3</sub>	D3-19	

## 【0092】

前記液晶化合物が発現する液晶相としては、カラムナー相及びディスコティックネマチック相（ND相）を挙げることができる。これらの液晶相の中では、良好なモノドメイン性を示すディスコティックネマチック相（ND相）が好ましい。

## 【0093】

前記一般式（DI）で表される化合物は、液晶相を20～300の範囲で発現することが好ましく、40～280の範囲で発現することがより好ましく、60～250の範囲で発現することがさらに好ましい。ここで20～300で液晶相を発現するとは、液晶温度範囲が20をまたぐ場合（具体的に例えば、10～22）や、300をまたぐ場合（具体的に例えば、298～310）も含む。40～280と60～250に関しても同様である。

## 【0094】

本発明に用いられる一般式（DI）で表される化合物の合成は、既知の方法を適用して合成することができる。

## 【0095】

本発明で用いられる液晶化合物の粘度は、好ましくは、80～150において、50

10

20

30

40

50

0 ~ 1000 mPa であり、より好ましくは、同温度において、(600 ~ 900) mPa である。

【0096】

なお、本態様の液晶組成物には円盤状化合物、好ましくは前記式(DI)で表される化合物を用いるが、本発明の液晶組成物には、棒状液晶化合物を用いてもよいことは勿論である。

【0097】

[第1の高分子]

本発明の液晶組成物は、該組成物からなる膜の表面の表面平滑性を向上させる性質を有する高分子(第1の高分子)を少なくとも一種含有する。本発明では、第1の高分子として、その表面エネルギーEAが、併用する他の成分の表面エネルギーよりも低い高分子を用いることにより、前記第1の高分子を表面側に偏在させて、表面平滑性の効果を有効に発揮させている。

10

【0098】

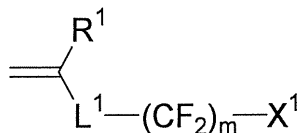
前記第1の高分子は、主鎖もしくは側鎖にフッ素原子を有するポリマーであるのが好ましく、下記一般式(I)で表される単量体から誘導される重合単位を含む高分子であるのが好ましい。

【0099】

一般式(I)

【化25】

20



【0100】

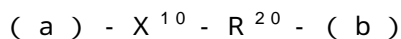
一般式(I)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。R<sup>1</sup>は、水素原子又はアルキル基であるのが好ましく、水素原子又はメチル基であるのが好ましい。L<sup>1</sup>は2価の連結基を表す。mは1以上12以下の整数を表し、2 ~ 10がより好ましく、4 ~ 8が更に好ましく、4又は6であることが最も好ましい。X<sup>1</sup>はフッ素原子又は水素原子を表す。

30

【0101】

前記式(I)中のL<sup>1</sup>は、下記一般式(II)で表される連結基であるのが好ましい。

一般式(II)



一般式(II)中、(a)は二重結合側に結合する位置、及び(b)はフルオロ脂肪族基側に結合する位置を各々示す。X<sup>10</sup>は単結合、又は\* - COO - \*\*、\* - COS - \*\*、\* - OCO - \*\*、\* - CON(R<sup>21</sup>) - \*\*、もしくは\* - O - \*\*で示される2価の連結基を表す。ここで\*は式(I)中の二重結合側に結合する位置、\*\*はR<sup>20</sup>に結合する位置を各々示す。これらの中でも、\* - COO - \*\*、\* - COS - \*\*、又は\* - CON(R<sup>21</sup>) - \*\*が好ましく、\* - COO - \*\*、又は\* - CON(R<sup>21</sup>) - \*\*がより好ましく、\* - COO - \*\*が更に好ましい。

40

R<sup>20</sup>は、置換基を有していてもよいポリメチレン基(例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基など)、置換基を有していてもよいフェニレン基(例えばo-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基など)、又はそれらの任意の組み合わせにより形成できる基を表す。中ではポリメチレン基がより好ましく、ポリメチレン基の中でもメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、及びテトラメチレン基が好ましく、メチレン基及びエチレン基が更に好ましい。

R<sup>21</sup>は、水素原子又は炭素数1 ~ 8の置換基を有していてもよいアルキル基、あるいは炭素数6 ~ 20の置換基を有していてもよいアール基を表し、水素原子又は炭素数1 ~ 6のアルキ

50

ル基がより好ましく、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が更に好ましい。

【 0 1 0 2 】

前記一般式 ( I ) で表されるモノマーが有していてもよい置換基としては下記のもの挙げられる。水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、炭素原子数 1 ~ 8 の鎖状又は環状のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルケニル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基、炭素原子数 7 ~ 12 のアラルキル基、炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基、炭素原子数 1 ~ 10 のアシル基、炭素原子数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 7 ~ 12 のアリーロキシカルボニル基、炭素原子数 1 ~ 10 のカルバモイル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリーロキシ基、炭素原子数 2 ~ 12 のアシルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 12 のスルホニルオキシ基、炭素原子数 0 ~ 10 のアミノ基、炭素原子数 1 ~ 10 のアシルアミノ基、炭素原子数 1 ~ 8 のスルホニルアミノ基、炭素原子数 1 ~ 10 のウレイド基、炭素原子数 2 ~ 10 のウレタン基、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキルチオ基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリールチオ基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキルスルホニル基、炭素原子数 7 ~ 12 のアリールスルホニル基、炭素原子数 0 ~ 8 のスルファモイル基、複素環基等である。

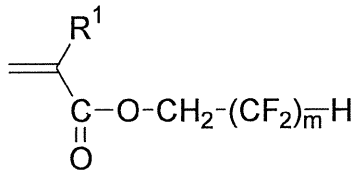
10

【 0 1 0 3 】

以下に、一般式 ( I ) で表される単量体の例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 0 4 】

【 化 2 6 】



20

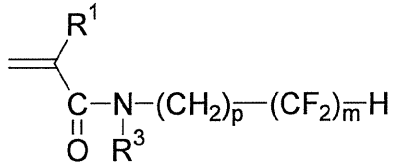
	R <sup>1</sup>	m
F-1	H	4
F-2	CH <sub>3</sub>	4
F-3	H	6
F-4	CH <sub>3</sub>	6
F-5	H	8
F-6	CH <sub>3</sub>	8
F-7	H	10
F-8	CH <sub>3</sub>	10

30

40

【 0 1 0 5 】

【化 2 7】



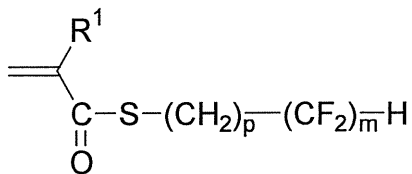
	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	p	m
F-9	H	H	1	4
F-10	CH <sub>3</sub>	H	1	4
F-11	H	H	1	6
F-12	CH <sub>3</sub>	H	1	6
F-13	H	CH <sub>3</sub>	1	6
F-14	H	H	1	8
F-15	CH <sub>3</sub>	H	1	8
F-16	H	CH <sub>3</sub>	2	8
F-17	H	H	1	10
F-18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	10

10

20

【0106】

【化 2 8】



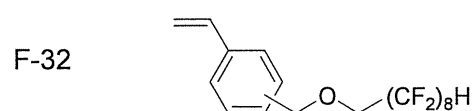
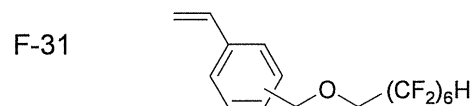
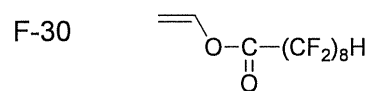
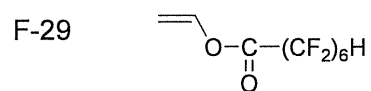
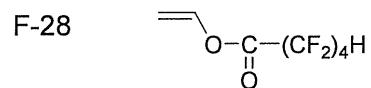
	R <sup>1</sup>	p	m
F-19	H	1	4
F-20	CH <sub>3</sub>	1	4
F-21	H	1	6
F-22	CH <sub>3</sub>	1	6
F-23	CH <sub>3</sub>	2	6
F-24	H	1	8
F-25	CH <sub>3</sub>	1	8
F-26	H	1	10
F-27	CH <sub>3</sub>	1	10

30

40

【0107】

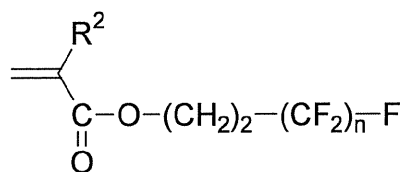
## 【化 2 9】



10

## 【 0 1 0 8】

## 【化 3 0】



20

	$R^2$	n
F-33	H	2
F-34	$CH_3$	2
F-35	H	3
F-36	$CH_3$	3
F-37	H	4
F-38	$CH_3$	4
F-39	H	6
F-40	$CH_3$	6
F-41	H	8
F-42	$CH_3$	8
F-43	H	10
F-44	$CH_3$	10

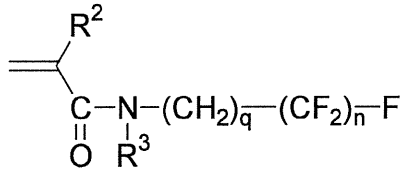
30

40

## 【 0 1 0 9】



【化 3 1】

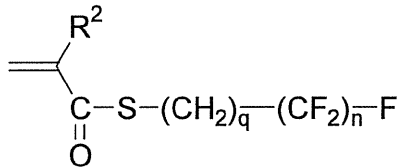


	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	q	n
F-45	H	H	1	3
F-46	CH <sub>3</sub>	H	1	3
F-47	H	H	1	6
F-48	H	H	2	6
F-49	H	H	1	8
F-50	CH <sub>3</sub>	H	1	8

10

【 0 1 1 0】

【化 3 2】

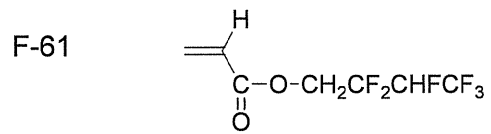
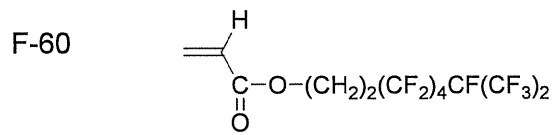
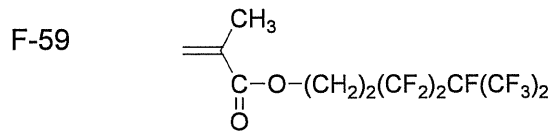
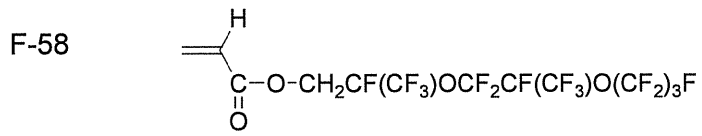
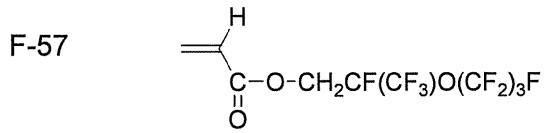


	R <sup>2</sup>	q	n
F-51	H	2	4
F-52	CH <sub>3</sub>	2	4
F-53	H	2	6
F-54	CH <sub>3</sub>	2	6
F-55	H	2	8
F-56	CH <sub>3</sub>	2	8

30

【 0 1 1 1】

## 【化 3 3】

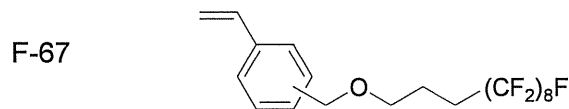
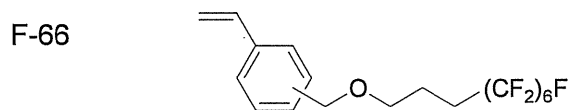
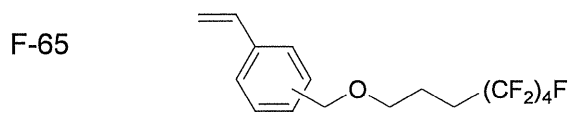
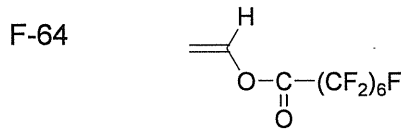
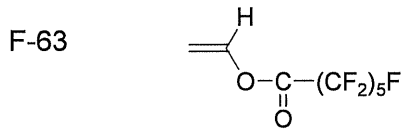
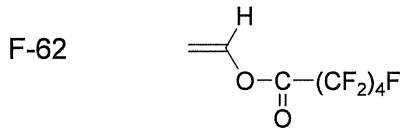


10

20

## 【 0 1 1 2 】

## 【化 3 4】



10

20

## 【0 1 1 3】

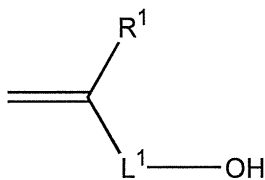
前記第 1 の高分子は、前記一般式 ( I ) で表される単量体のホモポリマーであってもよいし、共重合体であってもよい。共重合体である場合は、例えば、下記一般式 ( I ' ) で表される水酸基含有モノマーとの共重合体であってもよい。

30

## 【0 1 1 4】

一般式 ( I ' )

## 【化 3 5】



40

## 【0 1 1 5】

前記一般式 ( I ' ) 中の R<sup>1</sup> 及び L<sup>1</sup> は、前記一般式 ( I ) 中の R<sup>1</sup> 及び L<sup>1</sup> とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

## 【0 1 1 6】

前記第 1 の高分子の分子量は、2000 ~ 100000 であるのが好ましく、3000 ~ 80000 であるのがより好ましい。前記一般式 ( I ) から誘導される単位を含む高分子は、公知慣用の方法で製造することができる。例えば前述のフルオロ脂肪族基を有するモノマー、アミド基を有する等の単量体を有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。もしくは場合により、その他の付加重合性不飽和化合物を添加して、上記と同様の方法にて製造することができる。各モノマーの重合性に

50

応じ、反応容器にモノマーと開始剤を滴下しながら重合する滴下重合法なども、均一な組成のポリマーを得るために有効である。また用いるモノマーの種類によってはアニオン重合、カチオン重合、乳化重合などの方法を用いてもよい。

【0117】

[第2の高分子]

本発明の液晶組成物は、液晶化合物の分子の平均チルト角を調整する性質を有する第2の高分子を含有する。第2の高分子は、該化合物の存在下で所定の液晶化合物の分子を配向させた際の平均チルト角が、非存在下での平均チルト角よりも小さくもしくは大きくなる性質の高分子である。前記第2の高分子は、液晶化合物の性質やその構造上の特徴に応じて選択されてもよい。第2の高分子が、組み合わせる液晶化合物と親和性があり、且つ類似する部分構造を有する高分子であると、該第2の高分子の存在下で、液晶化合物の分子を配向させると、その平均チルト角が、非存在下で配向させた場合と比較して、減少する傾向がある。より具体的には、ディスコティック液晶化合物の分子を、高極性で且つ類似した環状構造を部分構造として有する高分子の存在下で配向させると、平均チルト角（層面とディスコティック液晶分子の円盤面とのなす角の平均）が小さくなる傾向がある。但し、全ての組み合わせがこの傾向を示すものではなく、また他の傾向を示す組み合わせも、勿論、本発明の範囲に含まれる。

10

【0118】

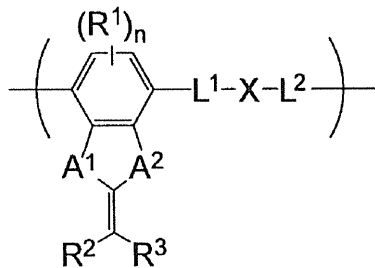
前記液晶化合物が、円盤状化合物である態様では、第2の高分子は、下記一般式(III)で表される重合単位を含む高分子であるのが好ましい。

20

【0119】

【化36】

一般式(III)



30

【0120】

式中、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は-O-、-NR-（Rは水素原子又は置換基）、-S-、-CO-からそれぞれ独立に選ばれる基を表し、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ置換基を表し、nは0～2の整数を表し、Xは炭素数0～30の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基を表す。

【0121】

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は各々独立に、-O-、-NR-（Rは水素原子又は置換基）、-S-及び-CO-からなる群から選ばれる基を表す。好ましくは-O-、-NR-（Rは置換基を表し、例としては後述するR<sup>1</sup>の例が挙げられる。）又は-S-である。

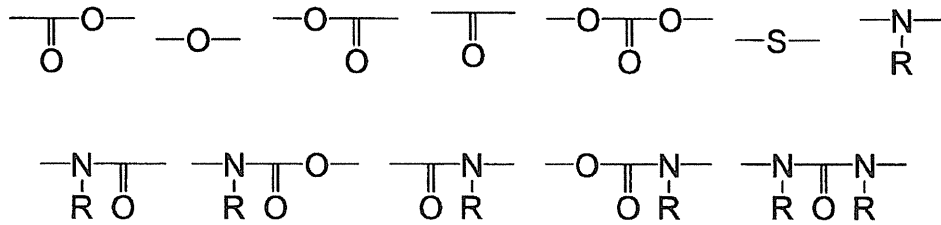
40

【0122】

一般式(III)中、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>が表す二価の連結基としては、好ましくは下記の例が挙げられる。

【0123】

## 【化 3 7】



## 【 0 1 2 4】

さらに好ましくは - O -、 - C O O -、 - O C O - である。

10

## 【 0 1 2 5】

一般式 (III) 中、R<sup>1</sup>は置換基であり、複数存在する場合は同じでも異なっていてもよく、環を形成してもよい。置換基の例としては下記のもの挙げられる。

ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4 - n - ドデシルシクロヘキシル基）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換又は無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 ~ 30 のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ [ 1 , 2 , 2 ] ヘプタン - 2 - イル基、ビスシクロ [ 2 , 2 , 2 ] オクタン - 3 - イル基）、

20

## 【 0 1 2 6】

アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル基、2 - シクロヘキセン - 1 - イル基）、ビスシクロアルケニル基（置換又は無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換又は無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ [ 2 , 2 , 1 ] ヘプト - 2 - エン - 1 - イル基、ビスシクロ [ 2 , 2 , 2 ] オクト - 2 - エン - 4 - イル基）、アルキニル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、

30

## 【 0 1 2 7】

アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、p - トリル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは 5 又は 6 員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2 - フリル基、2 - チエニル基、2 - ピリミジニル基、2 - ベンゾチアゾリル基）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert - ブトキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、3 - ニトロフェノキシ基、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ基）、

40

## 【 0 1 2 8】

シリルオキシ基（好ましくは、炭素数 3 ~ 20 のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert - ブチルジメチルシリルオキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ基、2 - テトラヒドロピラニルオキシ基）、アシルオキシ基（好ましくはホ

50

ルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ基)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ基、N - n - オクチルカルバモイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert - ブトキシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基)、

10

20

30

40

50

## 【0129】

アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N - メチル - アニリノ基、ジフェニルアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ基)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、

## 【0130】

スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数 0 ~ 30 の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ基)、

## 【0131】

スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 30 の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スル

ホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基）、アルキル及びアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - メチルフェニルスルホニル基）、

【0132】

アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o - クロロフェノキシカルボニル基、m - ニトロフェノキシカルボニル基、p - tert - ブチルフェノキシカルボニル基）、アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基、n - オクタデシルオキシカルボニル基）、カルバモイル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基）、

10

20

【0133】

アリール及びヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p - クロロフェニルアゾ基、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ基）、イミド基（好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基）、ホスフィノ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基）、ホスフィニル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基）、ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基）、ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基）、シリル基（好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基）を表わす。

30

【0134】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていてもよい。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p - メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

40

【0135】

一般式 (III) 中、R<sup>1</sup>は、好ましくは塩素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基であり、さらに好ましくは塩素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基である。

【0136】

一般式 (III) 中、R<sup>2</sup>及び R<sup>3</sup>は各々独立に置換基を表す。例としては上記 R<sup>1</sup>の例があ

50

げられる。好ましくは、ハメットの置換基定数  $\rho$  値が 0 より大きい電子吸引性の置換基であることが好ましく、 $\rho$  値が 0 ~ 1.5 の電子吸引性の置換基を有していることがさらに好ましい。このような置換基としてはトリフルオロメチル基、シアノ基、カルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。また、 $R^2$  と  $R^3$  とが結合して環を形成してもよい。

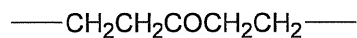
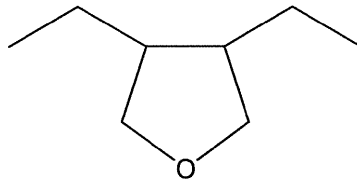
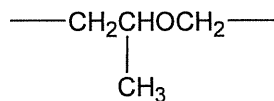
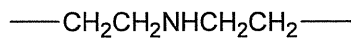
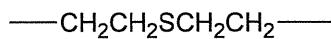
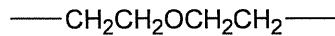
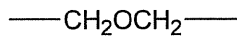
なお、ハメットの置換基定数の  $\rho$ 、 $\sigma$  に関しては、例えば、稲本直樹著「ハメット則 - 構造と反応性 -」（丸善）、日本化学会編「新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応 V」2605 頁（丸善）、仲谷忠雄著「理論有機化学解説」217 頁（東京化学同人）、ケミカル レビュー、91 巻、165 ~ 195 頁（1991 年）等の成書に詳しく解説されている。

## 【0137】

一般式 (III) 中、X は炭素数 0 ~ 30（好ましくは 4 ~ 20）の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基を表す。例えば、プロピレン基、ブチレン基、2-メチルブチレン基、1,3-シクロブチレン基、1,4-シクロヘキシレン基、ジ-1,4-シクロヘキシレン基等が挙げられる。また、ここでいうアルキレン基とは、構成される -CH<sub>2</sub>- が -O、S、NR-（R は水素原子又は置換基）、-CO- に置換されていてもよい。例えば下記構造が挙げられる。

## 【0138】

## 【化38】



## 【0139】

前記一般式 (III) 中、n は 0 ~ 2 の整数を表し、好ましくは 0 又は 1 である。

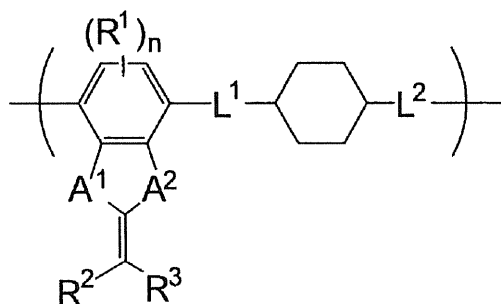
## 【0140】

前記一般式 (III) で表される繰返し単位は、下記一般式 (III') で表される繰返し単位であることが好ましい。

## 【0141】

一般式 (III')

## 【化39】



## 【0142】

10

20

30

40

50



前記一般式(III')中、 $A^1$ 及び $A^2$ は各々、 $-O-$ 、 $-NR-$ ( $R$ は水素原子又は置換基)、 $-S-$ 、及び $-CO-$ から選ばれる基を表し、 $L^1$ 及び $L^2$ は、それぞれ、単結合又は二価の連結基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は置換基を表し、 $n$ は0~2の整数を表す。

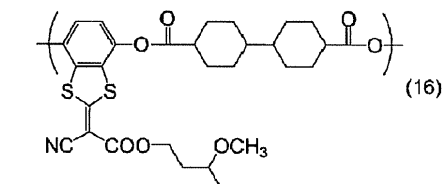
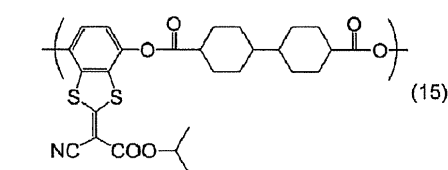
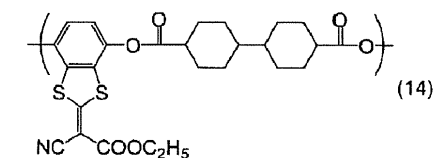
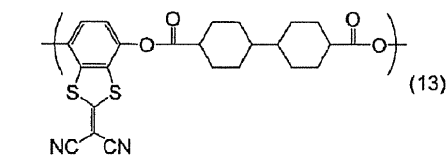
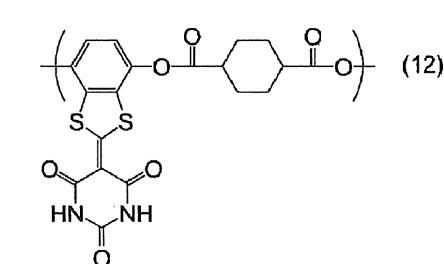
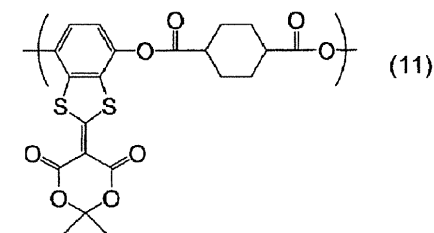
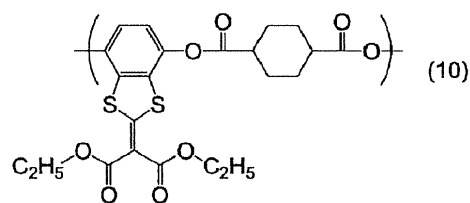
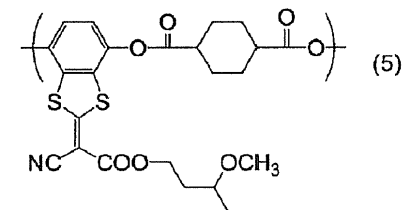
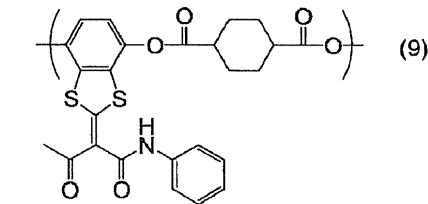
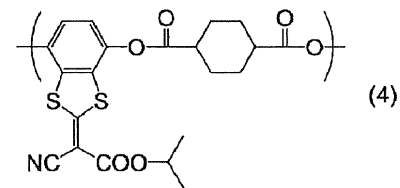
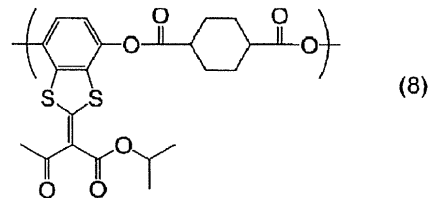
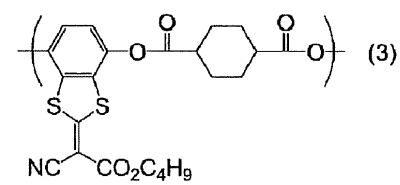
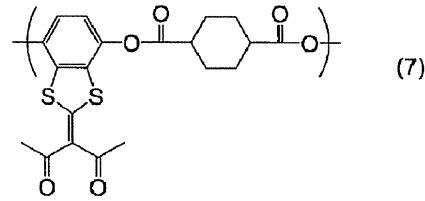
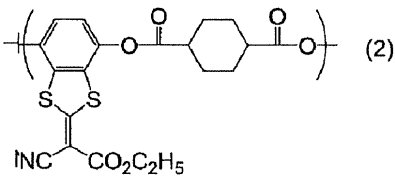
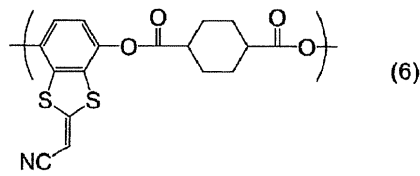
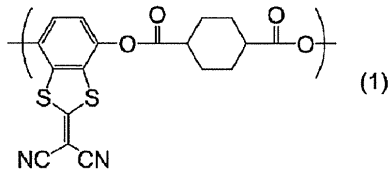
一般式(III')中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $n$ はそれぞれ、一般式(III)中における $A^1$ 、 $A^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $n$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0143】

前記一般式(III)又は(III')で表される繰返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれらによって何ら限定されることはない。

【0144】

【化 4 0】



【 0 1 4 5】

前記第 2 の高分子は、一般式 (III) で表される重合単位のみからなるポリマーであってもいいし、他の重合単位を含んでもよい。その分子量は、10000 ~ 1000000 0 であるのが好ましく、10000 ~ 500000 であるのがより好ましい。また、前記一

10

20

30

40

50

般(III)で表される重合単位を含む高分子は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合により合成することができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行うことができる。

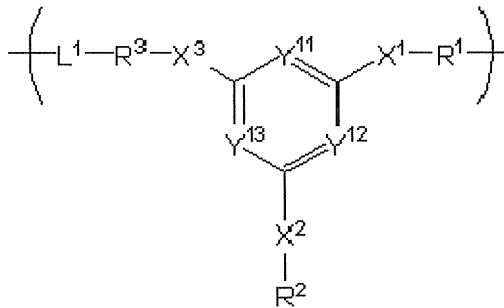
## 【0146】

本発明の液晶組成物が円盤状化合物を含有する態様では、前記第2の高分子として、下記一般式(IV)で表される重合単位を含む高分子を用いるのも好ましい。

## 【0147】

一般式(IV)

## 【化41】



10

## 【0148】

前記式(IV)中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、単結合、-NR- (Rは置換基又は水素原子)、-O-又は-S-であり；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、アルキニル基、アルケニル基、アリーレン基又は二価の複素環基であり；Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>及びY<sup>13</sup>はそれぞれ、-CR= (Rは置換基又は水素原子)又はN=であり、L<sup>1</sup>は単結合又は二価の連結基を表す。

20

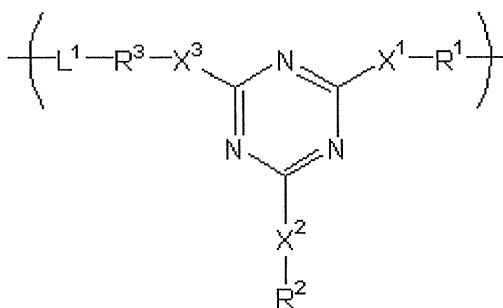
## 【0149】

前記式(IV)中、Y<sup>11</sup>、Y<sup>12</sup>及びY<sup>13</sup>はN=であるのが好ましく、即ち、下記式(V)で表される繰返し単位を含む高分子であるのが好ましい。

## 【0150】

一般式(V)

## 【化42】



30

40

## 【0151】

前記式(V)中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びL<sup>1</sup>は、式(IV)中のそれぞれと同義である。

## 【0152】

前記式(IV)及び(V)中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>は、それぞれ-NR-であるのが好ましい。Rは置換基又は水素原子であり、置換もしくは無置換のアルキル基であるのが好ましい。中でも、無置換のアルキル基で置換されたアルキル基が好ましい。また、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>はそれぞれ、アルキレン基であるのが好ましく、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキレン基であるのが好ましい。L<sup>1</sup>は-NH-、-O-、又は-S-であるのが好ましく、-NH又は-O-であるのが好ましい。

50

置換基の例としてハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換又は無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 ~ 30 のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基）、ビシクロアルケニル基（置換又は無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換又は無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基）、アルキニル基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリール基、例えばフェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは 5 又は 6 員の置換又は無置換の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基）、アリーロキシ基（好ましくは、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数 3 ~ 20 のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基）、アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピパロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ基）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、*N,N*-ジメチルカルバモイルオキシ基、*N,N*-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、*N,N*-ジ-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ基、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ基）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ基、*n*-オクチルカルボニルオキシ基）、アリーロキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリーロキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、*p-n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基）、アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、*N*-メチル-アニリノ基、ジフェニルアミノ基）、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の

10

20

30

40

50

置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ基)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリーロキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数 0 ~ 30 の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基)、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ基)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 30 の置換又は無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル基)、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基)、アルキル及びアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイルベンゾイル基)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換又は無置換のアリーロキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o - クロロフェノキシカルボニル基、m - ニトロフェノキシカルボニル基、p - tert - ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換又は無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基、n - オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換又は無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基)、アリール及びヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 ~ 30 の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p - クロロフェニルアゾ基、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ基)、イミド基(好まし

10

20

30

40

50

くは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換又は無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)を表わす。

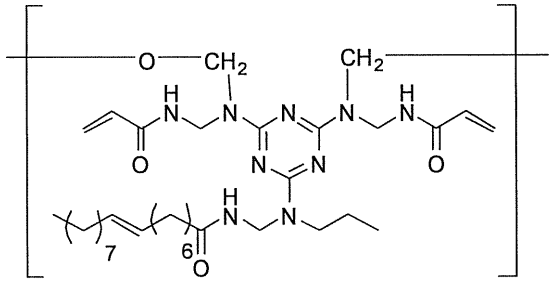
10

**【0153】**

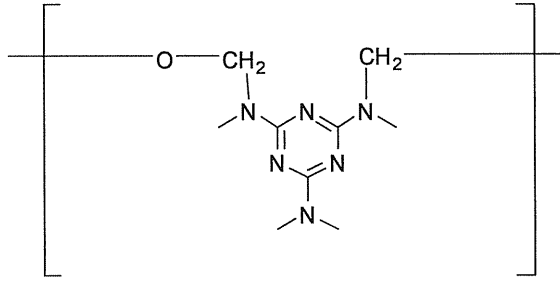
前記一般式(IV)又は(V)で表される繰返し単位の具体例を以下に示すが、これらに限定されることはない。

**【0154】**

## 【化 4 3】

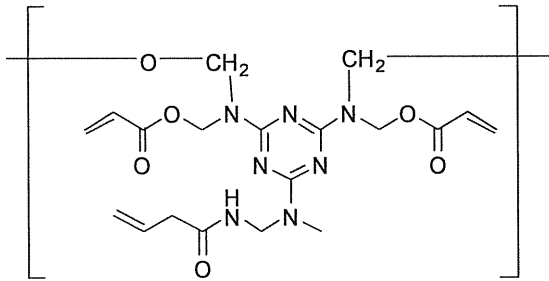


(17)

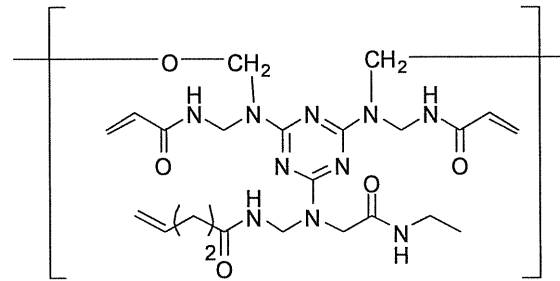


(21)

10

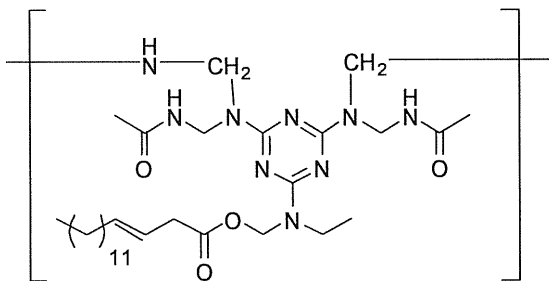


(18)

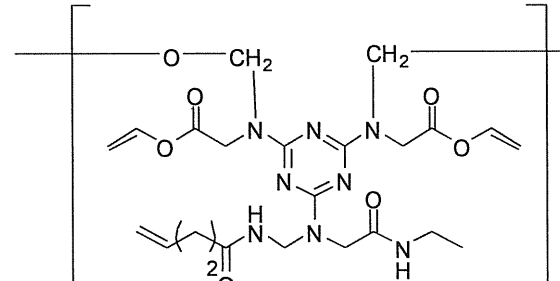


(22)

20

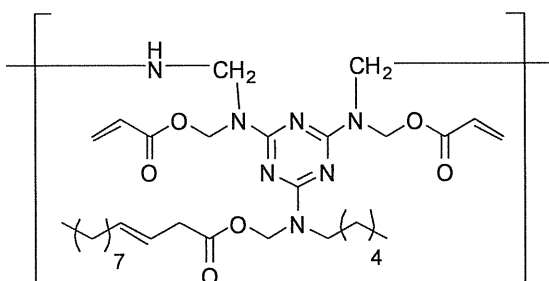


(19)

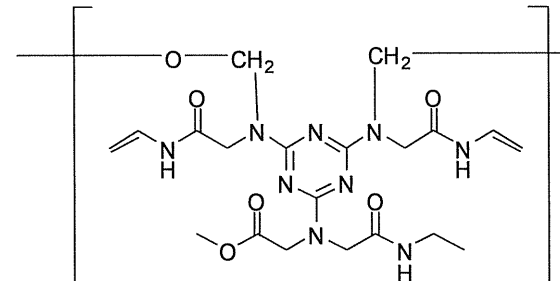


(23)

30



(20)



(24)

40

## 【 0 1 5 5 】

前記第 2 の高分子は、一般式 (IV) で表される重合単位のみからなるポリマーであってもいいし、他の重合単位を含んでもよい。その分子量は、2000 ~ 100000 であるのが好ましく、3000 ~ 80000 であるのがより好ましい。また、前記一般 (IV) で表される重合単位を含む高分子は、公知慣用の方法で製造することができる。例えば有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。もしくは場合により、その他の付加重合性不飽和化合物を添加して、上記と同様の方法にて製造することができる。各モノマーの重合性に応じ、反応容器にモノマーと開始剤を滴下しながら重合する滴下重合法なども、均一な組成のポリマーを得るために有効である。ま

50

た用いるモノマーの種類によってはアニオン重合、カチオン重合、乳化重合などの方法を用いてもよい。

【0156】

本発明の液晶組成物を、光学異方性層の形成に用いる場合は、前記液晶化合物の含有量は20～100質量%であるのが好ましく、50～100質量%であるのがより好ましい。前記第1の高分子の含有量は、前記液晶化合物に対して、0.01～50質量%であるのが好ましく、0.05～20質量%であるのがより好ましい。また、前記第2の高分子の含有量は、前記液晶化合物に対して、0.01～50質量%であるのが好ましく、0.05～20質量%であるのがより好ましい。

【0157】

[位相差板]

本発明の位相差板は、本発明の組成物からなる光学異方性層を有することを特徴とする。本発明の位相差板の一態様は、支持体と、該支持体上に形成された配向膜と、該配向膜によって配向制御され、且つその配向状態に固定された本発明の組成物からなる光学異方性層とを有する態様である。

以下に、光学異方性層、配向膜及び支持体について順次詳細に説明する。

【0158】

(1) 光学異方性層

前記光学異方性層は、本発明の液晶組成物からなる。前記組成物は硬化性であるのが好ましく、前記液晶化合物が重合性基を有するか、又は重合性モノマーを別途含有しているのが好ましい。さらに前記組成物は、所望により重合開始剤や他の添加剤を含んでもよい。例えば、本発明の組成物を塗布液として調製し、該塗布液を、支持体上に形成された配向膜の表面に塗布し、液晶化合物の分子を配向させた後、重合により硬化させて、分子をその状態に固定することで光学異方性層を形成することができる。光学異方性層を形成した後は、支持体を剥離してもよい。

【0159】

前記光学異方性層は、液晶化合物、第1及び第2の高分子を溶解可能な溶媒に溶解して調製した塗布液を、支持体上に形成され、且つ、配向性が付与された配向膜上に塗布することによって作製することができる。また、可能であれば蒸着による形成でもよいが、塗布による形成が好適に用いられる。塗布方法としてはカーテンコーティング法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、印刷コーティング法、スプレーコーティング法、スロットコーティング法、ロールコーティング法、スライドコーティング法、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、ワイヤーバー法等の公知の塗布方法が挙げられる。次いで、25～130において用いた溶媒を乾燥すると同時に、前記液晶化合物の分子を配向させ、さらに、紫外線照射等によって固定化することによって、光学異方性層が形成される。重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、20 mJ/cm<sup>2</sup>～50 J/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、100 mJ/cm<sup>2</sup>～800 mJ/cm<sup>2</sup>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、加熱条件下で光照射を実施してもよい。このようにして形成された光学異方性層の厚さは、光学補償等の用途によって、最適なレターレーションの値によって異なるが、一般的には、0.1～10 μmであることが好ましく、0.5～5 μmであることがさらに好ましい。

【0160】

前記液晶化合物の分子は、光学異方性層中では、実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好ましく、重合反応により液晶化合物が固定されていることがよりさらに好ましい。

【0161】

前記光学異方性層の形成用組成物中における、前記液晶化合物(好ましくは前記一般式(DI)で表される化合物もしくは一般式(DI)で表される化合物から得られる重合物)の割合は、10～100質量%であることが好ましく、30～99質量%であることがさらに好ましく、50～99質量%であることがよりさらに好ましい。

10

20

30

40

50



## 【0162】

光学異方性層の形成に用いられる本発明の組成物は、重合開始剤を含有しているのが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応、及び電子線を用いるEB硬化が含まれる。このうち、光重合反応（光硬化）及びEB硬化が好ましい。光の作用によりラジカルを発生させる重合開始剤の例としては、  
 - カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、  
 - アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、  
 - 炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）及びオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。アセトフェノン系化合物としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-  
 - メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。このような芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1種又は2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、及びチオキサントン等が含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0163】

光重合開始剤は複数種を組み合わせてもよく、使用量は、塗布液の固形分の0.01~20質量%であることが好ましく、0.5~5質量%であることがさらに好ましい。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01~20質量%であることが好ましく、0.05~5質量%であることがさらに好ましい。液晶化合物の重合のための光照射は紫外線を用いることが好ましい。

## 【0164】

光学異方性層形成用の塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましい。有機溶媒の例には、アミド（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例えば、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例えば、ピリジン）、炭化水素（例えば、トルエン、ヘキサン）アルキルハライド（例えば、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン）などが含まれる。この中でアルキルハライド、ケト

ンが好ましい。2種類以上の有機溶剤を併用してもよい。

【0165】

本発明の組成物を塗布液として調製する場合は、塗布液中の固形分濃度としては、0.1質量%～60質量%が好ましく、0.5質量%～50質量%がより好ましく、2質量%～40質量%がさらに好ましい。また、前記塗布液の粘度は、0.01cp～100cpが好ましく、0.1cp～50cpがより好ましい。

【0166】

本発明の組成物により形成されてなる光学異方性層は、TN (Twisted Nematic) のような液晶表示モードの位相差板として使用する場合においては、ディスコティックネマチック相がハイブリッド配向した状態を固定化することが好ましい。ここで、ハイブリッド配向とは、膜厚方向で液晶化合物のチルト角が連続的に変化している状態を表す。

10

【0167】

液晶化合物は支持体上（さらに好ましくは配向膜上）に塗布され後、例えば加熱することで液晶相を発現するため、液晶化合物は支持体側の界面では支持体面又は塗布膜界面（配向膜を設けた場合には配向膜界面）のチルト角（例えば、ディスコティック液晶化合物を用いる場合、支持体面の方向と液晶化合物の円盤面方向のなす角）で配向し、空気との界面では空気界面のチルト角で配向することとなる。

本発明において、光学異方性層中における液晶性分子の平均チルト角（例えば、層面とディスコティック液晶化合物の分子の円盤面方向のなす角）は、10～70°が好ましく、15～50°がより好ましく、20～35°がよりさらに好ましい。

20

また、それぞれの界面におけるチルト角は、空気界面のチルト角が0～50°、且つ、支持体側界面のチルト角が20～90°の組み合わせ、もしくは、支持体側界面のチルト角が0～50°且つ空気界面のチルト角が20～90°の組み合わせが好ましい。特に、空気界面のチルト角が0～40°且つ支持体側界面のチルト角が40～80°の組み合わせ、もしくは、支持体側界面のチルト角が0～40°、且つ空気界面のチルト角が40～80°の組み合わせが好ましい。

【0168】

(2) 配向膜

本発明の位相差板の作製には配向膜を用いてもよい。配向膜は、化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例えば、トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチル）の累積のような手段で設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

30

【0169】

配向膜に使用するポリマーは、原則として、液晶化合物を配向させる機能のある分子構造を有する。本発明では、液晶化合物を配向させる機能に加えて、架橋性官能基（例えば、二重結合）を有する側鎖を主鎖に結合させるか、又は、液晶化合物を配向させる機能を有する架橋性官能基を側鎖に導入することが好ましい。配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマー又は架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができし、これらの組み合わせを複数使用することができる。

40

【0170】

ポリマーの例には、例えば特開平8-338913号公報の段落番号[0022]記載のメタクリレート系重合体、スチレン系重合体、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリカーボネート等が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いることができる。水溶性ポリマー（例えば、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール）が好ましく、ゼラチン、ポリ

50

ビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールがより好ましく、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールがさらに好ましい。重合度が異なるポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが特に好ましい。

【0171】

ポリビニルアルコールの鹸化度は、70～100%が好ましく、80～100%がさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100～5000であることが好ましい。

【0172】

液晶化合物を配向させる機能を有する側鎖は、一般に疎水性基を官能基として有する。具体的な官能基の種類は、液晶化合物の種類及び必要とする配向状態に応じて決定する。

10

例えば、変性ポリビニルアルコールの変性基としては、共重合変性、連鎖移動変性又はブロック重合変性により導入できる。変性基の例には、親水性基（カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、チオール基等）、炭素原子数10～100個の炭化水素基、フッ素原子置換の炭化水素基、チオエーテル基、重合性基（不飽和重合性基、エポキシ基、アジリニジル基等）、アルコキシシリル基（トリアルコキシ基、ジアルコキシ基、モノアルコキシ基）等が挙げられる。これらの変性ポリビニルアルコール化合物の具体例として、例えば、特開2000-155216号公報の段落番号[0022]～[0145]、特開2002-62426号公報の段落番号[0018]～[0022]に記載のもの等が挙げられる。

【0173】

20

架橋性官能基を有する側鎖を配向膜ポリマーの主鎖に結合させるか、あるいは、液晶化合物を配向させる機能を有する側鎖に架橋性官能基を導入すると、配向膜のポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを共重合させることができる。その結果、多官能モノマーと多官能モノマーとの間だけではなく、配向膜ポリマーと配向膜ポリマーとの間、そして多官能モノマーと配向膜ポリマーとの間も共有結合で強固に結合される。従って、架橋性官能基を配向膜ポリマーに導入することで、位相差板の強度を著しく改善することができる。

配向膜ポリマーの架橋性官能基は、多官能モノマーと同様に、重合性基を含むことが好ましい。具体的には、例えば特開2000-155216号公報の段落番号[0080]～[0100]記載のもの等が挙げられる。

30

【0174】

配向膜ポリマーは、上記の架橋性官能基とは別に、架橋剤を用いて架橋させることもできる。

架橋剤としては、アルデヒド、N-メチロール化合物、ジオキサソ誘導体、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物、イソキサゾール及びジアルデヒド澱粉が含まれる。2種類以上の架橋剤を併用してもよい。具体的には、例えば特開2002-62426号公報の段落番号[0023]～[0024]記載の化合物等が挙げられる。反応活性の高いアルデヒド、特にグルタルアルデヒドが好ましい。

【0175】

40

架橋剤の添加量は、ポリマーに対して0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がさらに好ましい。配向膜に残存する未反応の架橋剤の量は、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。このように調節することで、配向膜を液晶表示装置に長期使用、又は、高温高湿の雰囲気下に長期間放置しても、レチキュレーション発生のない十分な耐久性が得られる。

【0176】

配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である上記ポリマー、架橋剤を含む支持体上に塗布した後、加熱乾燥して架橋させ、必要であればラビング処理することにより形成することができる。架橋反応は、前記のように、支持体上に塗布した後、任意の時期に行なってもよい。ポリビニルアルコールのような水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合

50

には、塗布液は消泡作用のある有機溶媒（例えば、メタノール）と水の混合溶媒とすることが好ましい。その比率は質量比で、水：メタノールが0より大きく99以下：100未満1以上が好ましく、0より大きく91以下：100未満9以上であることがさらに好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、さらには光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少させることができる。

#### 【0177】

配向膜形成時に利用する塗布方法は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、ロッドコーティング法又はロールコーティング法が好ましい。特にロッドコーティング法が好ましい。また、乾燥後の膜厚は0.1～10 $\mu\text{m}$ が好ましい。加熱乾燥は、例えば、20～110で行なうことができる。十分な架橋を形成するためには60～100が好ましく、80～100がより好ましい。乾燥時間は、例えば、1分～36時間で行なうことができるが、好ましくは1分～30分である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合は、pH4.5～5.5が好ましく、5がより好ましい。

10

#### 【0178】

配向膜は、支持体上又は上記下塗層上に設けられる。配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、必要であれば表面をラビング処理することにより得ることができる。

#### 【0179】

前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を適用することができる。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより、配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

20

#### 【0180】

配向膜上で液晶化合物を配向させた後、必要に応じて、配向膜ポリマーと光学異方性層に含まれる多官能モノマーとを反応させるか、あるいは、架橋剤を用いて配向膜ポリマーを架橋させてもよい。配向膜の膜厚は、0.1～10 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。前記配向膜用ポリマーを溶媒に溶解して調製した塗布液を、支持体表面に塗布し、25～140で塗布液中に含まれる溶媒を乾燥除去することで作製することができる。また、可能であれば蒸着によって形成することもできるが、塗布による形成がより好ましい。このようにして形成された配向膜の厚さは、0.01～5 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.05～2 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

30

#### 【0181】

前記配向膜形成用塗布液の調製に用いられる溶媒としては、例えば、水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等）、アミド類（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド等）、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等が挙げられ、好ましくは、水、アルコール類及びこれらの混合溶媒である。前記塗布液中の配向膜用ポリマーの濃度は、0.1質量%～40質量%であるのが好ましく、0.5質量%～20質量%であるのがより好ましく、2質量%～10質量%であるのがさらに好ましい。前記塗布液の粘度は、0.1cp～100cpであるのが好ましく、0.5cp～50cpであるのがより好ましい。

40

#### 【0182】

前記塗布液中には、前記配向膜用ポリマー以外にも、適宜添加剤を添加してもよい。例えば、前記配向膜用ポリマーが水溶性の溶媒に溶解し難い場合は、塩基性化合物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、トリエチルアミンなど）や、酸性化合物（例えば、塩酸、酢酸、コハク酸等）を添加して溶解を促進してもよい。

上記方法によって形成された配向膜は、その表面がラビング処理され、液晶配向性が付与されているのが好ましい。ラビング処理としてはポリマー塗布層の表面を、紙や布で一定方向（通常は長手方向）に、数回こすることにより実施することができる。また、ラビ

50

ング以外の方法としては、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により液晶配向性を付与する事もできる。液晶配向性を付与する方法としては、ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。

#### 【0183】

##### (3) 支持体

本発明の位相差板は、支持体を有していてもよく、該支持体は、透明支持体であるのが好ましい。前記支持体は、主に、光学的等方性で、光透過率が80%以上であれば、特に材料の制限はないが、ポリマーフィルムが好ましい。ポリマーの具体例として、セルロースエステル類（例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート）、ノルボルネン系ポリマー、ポリ（メタ）アクリレートエステル類のフィルムなどを挙げることができ、多くの市販のポリマーを好適に用いることが可能である。このうち、光学性能の観点からセルロースエステル類が好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下脂肪酸で、炭素原子数は、2、3、4であることが好ましい。具体的には、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート又はセルロースブチレートがあげられる。この中でも、セルローストリアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。また、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような複屈折の発現しやすいポリマーであっても国際公開W000/26705号パンフレットに記載の分子を修飾することで該発現性を低下させたものを用いることもできる。

10

20

#### 【0184】

以下、支持体として好ましく使用されるセルロースエステルについて詳述する。

セルロースエステルとしては、酢化度が55.0~62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。特に酢化度が57.0~62.0%であることが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定及び計算に従う。セルロースエステルの粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$ （ $M_w$ は質量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、1.0~1.7であることが好ましく、1.3~1.65であることがより好ましく、1.4~1.6であることがさらに好ましい。

30

セルロースエステルでは、セルロースの2位、3位、6位の水酸基が全体の置換度の1/3ずつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。セルロースの6位水酸基の置換度が、2位、3位に比べて多いほうが好ましい。全体の置換度に対して6位の水酸基が30%~40%で、アシル基で置換されていることが好ましい。アシル基で置換されている率は、31%以上であることが好ましく、32%以上であることがより好ましい。6位の置換度は、0.88以上であることが好ましい。6位水酸基は、アセチル基以外に炭素原子数3以上のアシル基（例えば、プロピオニル基、ブチリル基、パレロイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基）で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求めることができる。6位水酸基の置換度が高いセルロースエステルは、特開平11-5851号公報の段落番号0043~0044に記載の合成例1、段落番号0048~0049に記載の合成例2、段落番号0051~0052に記載の合成例3の方法を参照して合成することができる。

40

#### 【0185】

支持体として用いるポリマーフィルム、特に、セルロースアセテートフィルムは、レターション値を調整するために、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターション上昇剤として使用してもよい。このようなレターション上昇剤を使用する場合、レターション上昇剤は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01~20質量部の範囲で使用することが好ましく、0.05~15質量部の範囲で使

50

用することがより好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。さらに、レターデーション上昇剤として、2種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。

ここでいう芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環の他、芳香族性ヘテロ環を含む趣旨である。

#### 【0186】

芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環又は7員環であることが好ましく、5員環又は6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1,3,5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環及び1,3,5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環及び1,3,5-トリアジン環がより好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環を有することがさらに好ましい。

10

#### 【0187】

芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、2～6であることが特に好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合及び(c)連結基を介して結合する場合に分類できる（芳香族環のため、スピロ結合は形成できない）。結合関係は、(a)～(c)のいずれでもよい。このようなレターデーション上昇剤については国際公開WO01/88574号パンフレット、国際公開WO00/2619号パンフレット、特開2000-111914号公報、特開2000-275434号公報、特開2002-363343号公報等に記載されている。

20

#### 【0188】

セルロースアセテートフィルムは、調製されたセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加してもよい。ドープは、ドラム又はバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18～35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延及び乾燥方法については、米国特許第2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許第640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号公報、特公昭49-5614号公報、特開昭60-176834号公報、特開昭60-203430号公報、特開昭62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10以下のドラム又はバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラム又はバンドから剥ぎ取り、さらに100～160まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラム又はバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

30

40

#### 【0189】

ドープは、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解する

50

。セルロースアシレートを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満(好ましくは2質量%未満)であることを意味する。

ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアシレートフィルム及びその製造法については発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す)に記載されている。

#### 【0190】

調製したセルロースアセテート溶液(ドープ)を用いて、ドープを2層以上流延することによりフィルム化することもできる。ドープは、ドラム又はバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10~40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラム又はバンドの表面は、鏡面状態に仕上げることが好ましい。複数のセルロースアセテート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔をおいて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて、それらを積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、及び特開平11-198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによりフィルム化してもよい。例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、及び特開平6-134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56-162617号公報に記載の、高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、高粘度及び低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルムの流延方法を用いてもよい。

10

20

#### 【0191】

セルロースアセテートフィルムは、さらに延伸処理によりレターション値を調整することができる。延伸倍率は、0~100%の範囲にあることが好ましい。本発明で用いるセルロースアセテートフィルムを延伸する場合には、テンター延伸が好ましく使用され、遅相軸を高精度に制御するために、左右のテンタークリップ速度、離脱タイミング等の差をできる限り小さくすることが好ましい。

30

#### 【0192】

セルロースエステルフィルムには、機械的物性を改良するため、又は乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステル又はカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート(TPP)及びトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)及びジ-2-エチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、o-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)及びo-アセチルクエン酸、トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEP及びDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1~25質量%であることが好ましく、1~20質量%であることがさらに好ましく、3~15質量%であることが最も好ましい。

40

#### 【0193】

セルロースエステルフィルムには、劣化防止剤(例えば、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン類)や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、特開平5-190707号

50

、特開平 5 - 1 9 4 7 8 9 号、特開平 5 - 2 7 1 4 7 1 号、特開平 6 - 1 0 7 8 5 4 号の各公報に記載がある。

劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の 0 . 0 1 ~ 1 質量%であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 2 質量%であることがより好ましい。添加量を 0 . 0 1 質量%以上とすることにより、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が 1 質量%を越え、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（しみ出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を挙げることができる。紫外線防止剤については、特開平 7 - 1 1 0 5 6 号公報に記載がある。

#### 【 0 1 9 4 】

セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理又は紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平 7 - 3 3 3 4 3 3 号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）以下、具体的には 1 5 0 以下とすることが好ましい。

#### 【 0 1 9 5 】

セルロースアセテートフィルムの表面処理は、配向膜などとの接着性の観点から、酸処理又はアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

以下、アルカリ鹼化処理を例に、具体的に説明する。

アルカリ鹼化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。水酸化イオンの規定濃度は、0 . 1 ~ 3 . 0 N の範囲にあることが好ましく、0 . 5 ~ 2 . 0 N の範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温（例えば、2 5 ） ~ 9 0 の範囲にあることが好ましく、4 0 ~ 7 0 の範囲にあることがさらに好ましい。

#### 【 0 1 9 6 】

また、セルロースアセテートフィルムの表面エネルギーは、5 5 m N / m 以上であることが好ましく、6 0 ~ 7 5 m N / m の範囲にあることがさらに好ましい。

セルロースアセテートフィルムの厚さは、5 ~ 5 0 0 μ m の範囲が好ましく、2 0 ~ 2 5 0 μ m の範囲がより好ましく、3 0 ~ 1 8 0 μ m の範囲がさらに好ましく、3 0 ~ 1 1 0 μ m の範囲が特に好ましい。

#### 【 0 1 9 7 】

位相差板は、偏光膜と組み合わせて楕円偏光板の用途に供することができる。さらに、透過型、反射型、及び半透過型液晶表示装置に、偏光膜と組み合わせて適用することにより、視野角の拡大に寄与する。以下に、位相差板を利用した楕円偏光板及び液晶表示装置について説明する。

#### 【 0 1 9 8 】

##### [ 楕円偏光板 ]

位相差板と偏光膜を積層することによって楕円偏光板を作製することができる。位相差板を利用することにより、液晶表示装置の視野角を拡大し得る楕円偏光板を提供することができる。前記偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜及び染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。

#### 【 0 1 9 9 】

偏光膜は、位相差板の光学異方性層側に積層する。偏光膜の位相差板を積層した側と反対側の面に保護膜を形成することが好ましい。保護膜は、光透過率が 8 0 % 以上の透明保護膜が好ましい。透明保護膜としては、一般にセルロースエステルフィルム、好ましくは

10

20

30

40

50



トリアセチルセルロースフィルムが用いられる。セルロースエステルフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。保護膜の厚さは、20～500 μmであることが好ましく、50～200 μmであることがさらに好ましい。

**【0200】****[ 液晶表示装置 ]**

本発明の位相差板は、液晶表示装置の視野角の拡大に寄与する。液晶表示装置は、通常、液晶セル、偏光素子及び位相差板（光学補償シート）を有する。前記偏光素子は、一般に偏光膜と保護膜からなり、偏光膜と保護膜については、上記楕円偏光で説明したものをを用いることができる。TNモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特開平6-214116号公報、米国特許第5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報第3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモード又はFDCモードの液晶セル用位相差板は、特開平10-54982号公報に記載がある。さらに、OCBモード又はHANモードの液晶セル用位相差板は、米国特許第5805253号明細書及び国際公開WO96/37804号パンフレットに記載がある。さらにまた、STNモードの液晶セル用位相差板は、特開平9-26572号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用位相差板は、特許登録第2866372号公報に記載がある。

10

**【0201】**

本発明において、前記記載の公報を参考にして各種のモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）を作製することができる。位相差板は、TN（Twisted Nematic）、IPS（In-Plane Switching）、FDC（Ferroelectric Diquid Crystall）、OCB（Optical Delay Compensatory Bend）、STN（Super Twisted Nematic）、VA（Vertical Delay Aligned）及びHAN（Hybrid Aligned Nematic）モードのような様々な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。位相差板は、TN（Twisted Nematic）、OCB（Optical Delay Compensatory Bend）モードの液晶表示装置の光学補償に特に効果がある。

20

**【実施例】****【0202】**

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

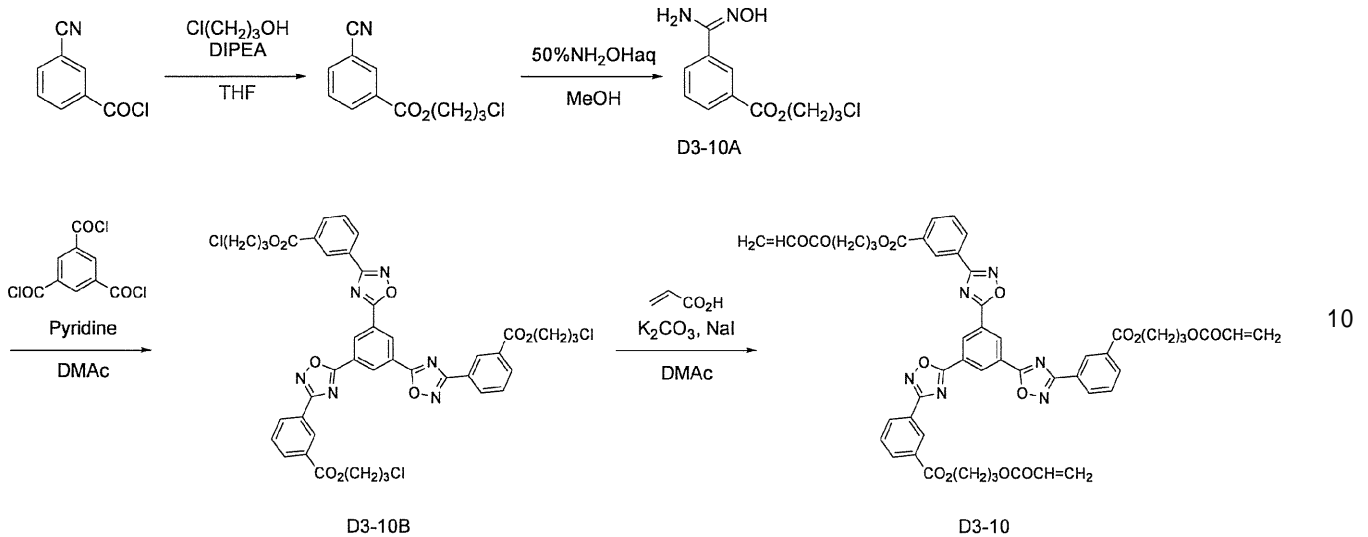
30

**【0203】****[ 合成例1：D3-10の合成 ]**

下記スキームに従って合成した。

**【0204】**

## 【化 4 4】



10

## 【 0 2 0 5】

( D 3 - 1 0 A の合成 )

3 - シアノ安息香酸クロライド 2 . 5 g をテトラヒドロフラン ( T H F ) 2 0 m l に溶解させ、3 - クロロ - 1 - プロパノール 1 . 3 m l 、ジイソプロピルエチルアミン ( D I P E A ) 3 . 0 m l を添加後、室温で 1 時間攪拌した。反応液に水を加えて酢酸エチルで抽出し、有機層を減圧濃縮した。残渣をメタノール ( M e O H ) 1 0 0 m l に溶解させ、5 0 % ヒドロキシルアミン溶液 2 . 8 m l を添加後、4 0 °C で 1 時間攪拌した。冷却後、反応液に水を加え、析出した結晶を濾別、乾燥し、D 3 - 1 0 A を 3 . 4 g 得た。

20

## 【 0 2 0 6】

( D 3 - 1 0 B の合成 )

D 3 - 1 0 A 3 . 4 g をジメチルアセトアミド ( D M A c ) 1 0 m l に溶解させ、ピリジン 1 . 2 m l 、トリメチン酸クロライド 1 . 2 g を添加後、1 2 0 °C で 1 時間攪拌した。冷却後、メタノールを添加し、析出した結晶を濾取、乾燥し、D 3 - 1 0 B を 3 . 9 g 得た。

30

## 【 0 2 0 7】

( D 3 - 1 0 の合成 )

D 3 - 1 0 B 3 . 9 g をジメチルアセトアミド 5 0 m l に溶解させ、炭酸カリウム 3 . 7 g 、ヨウ化ナトリウム 2 . 0 g 、アクリル酸 1 . 9 m l を添加後、1 0 0 °C で 3 時間攪拌した。反応液に水を加え、析出した結晶をろ過により濾取した。カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、D 3 - 1 0 を 3 . 0 g 得た。得られた D 3 - 1 0 の N M R スペクトルは以下の通りである。

## 【 0 2 0 8】

$^1\text{H-NMR}$  ( 溶媒 :  $\text{CDCl}_3$  、基準 : テトラメチルシラン ) ( ppm ) : 2 . 3 0 ( 6 H 、 q u i n t ) 、 4 . 4 0 ( 6 H 、 t ) 、 4 . 5 5 ( 6 H 、 t ) 、 5 . 8 5 ( 3 H 、 d d ) 、 6 . 1 5 ( 3 H 、 d d ) 、 6 . 4 5 ( 3 H 、 d d ) 、 7 . 6 5 ( 3 H 、 t ) 、 8 . 2 5 ( 3 H 、 d ) 、 8 . 4 5 ( 3 H 、 d ) 、 8 . 9 0 ( 3 H 、 s ) 、 9 . 3 0 ( 3 H 、 s ) 。

40

## 【 0 2 0 9】

得られた D 3 - 1 0 の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行ったところ、温度を上げていき 1 1 5 °C 付近で結晶相からディスコティックネマチック液晶相に変わり、1 7 8 °C を超えると等方性液体相に変わった。すなわち、D 3 - 1 0 は 1 1 5 °C から 1 7 8 °C の間でディスコティックネマチック液晶相を呈することが分った。

## 【 0 2 1 0】

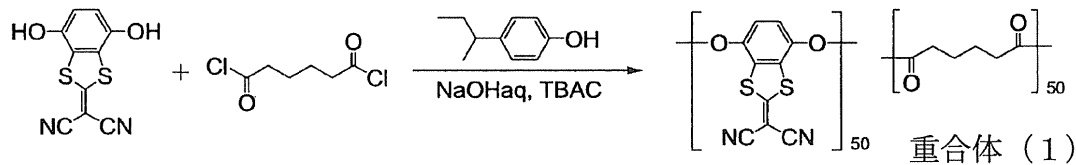
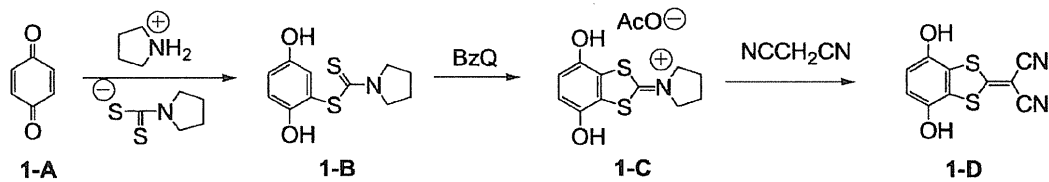
[ 合成例 2 : 重合体 ( 1 ) の合成 ]

50

下記スキームに従い、重合体(1)を合成した。

【0211】

【化45】



10

【0212】

化合物(1-A)から化合物(1-D)までの合成は *Journal of Chemical Crystallography* (1997); 27(9); 515-526 に記載の方法で行った。

化合物(1-D)を20.7g、p-sec-ブチルフェノールを2.0g、テトラブチルアンモニウムクロライドを1.8g、ジクロロメタン200ml、2mol/L水酸化ナトリウム水溶液64ml、水を86ml、攪拌装置を備えた反応容器中に投入し、窒素気流下、室温(25)300rpmで攪拌を行った。30分後、アジピン酸クロライド11.2gを100mlのジクロロメタンに溶解した溶液を添加した。その後3時間攪拌を継続した後、ジクロロメタン100mlを添加し、有機相を分離した。さらに12mol/L塩酸水0.52mlを水250mlで希釈した溶液を添加し有機層を洗浄した。さらに水250mlで2回洗浄を行った後、分離した有機層にジクロロメタン100mlを添加し、希釈した後、激しく攪拌した2.5lのメタノール中に1時間かけて投入した。メタノール中、得られた乳白色沈殿を濾取し、40で12時間加熱乾燥後、70で3時間、減圧下で乾燥し、重合体(1)を36.9g得た。

20

得られた重合体(1)の分子量をGPC(THF溶媒)で測定した結果、重量平均分子量は10900であった。

30

また、化合物(1-D)の溶液吸収については、 $\lambda_{max}$ : 338nm及び $\lambda_{max}$ : 349nmであることが *Journal of Chemical Crystallography* (1997); 27(9); 515-526 に記載されている。アジピン酸についても上記文献同様の測定を行ったが、 $> 300$ nmには吸収は見られなかった。

【0213】

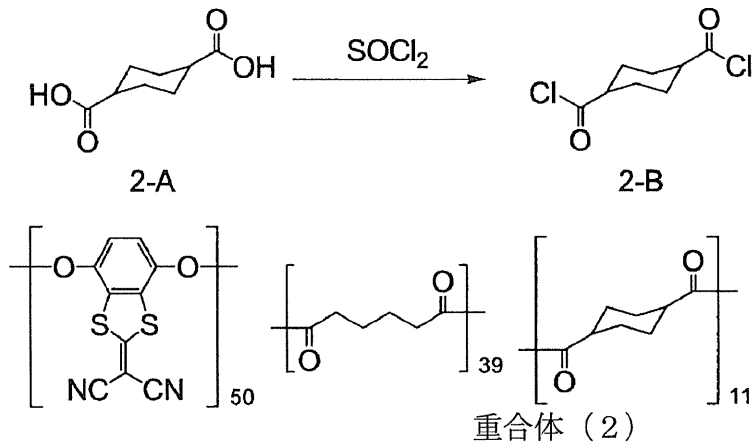
[合成例3: 重合体(2)の合成]

まず、下記スキームに従い、化合物(2-B)を合成した。化合物(2-A)から化合物(2-B)までの合成は既知の方法で行った。

【0214】

40

## 【化 4 6】



10

## 【0215】

上記製造した化合物 (1-D) を 20.7 g、p-sec-ブチルフェノールを 2.0 g、テトラブチルアンモニウムクロライドを 1.8 g、ジクロロメタン 200 ml、2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 64 ml、水を 86 ml、攪拌装置を備えた反応容器中に投入し、窒素気流下、室温 (25 ) 300 rpm で攪拌を行った。30 分後、アジピン酸クロライド 8.96 g、化合物 (2-B) 2.56 g を 110 ml のジクロロメタンに溶解した溶液を添加した。その後 3 時間攪拌を継続した後、ジクロロメタン 100 ml を添加し、有機相を分離した。さらに 12 mol/L 塩酸水 0.52 ml を水 250 ml で希釈した溶液を添加し有機層を洗浄した。さらに水 250 ml で 2 回洗浄を行った後、分離した有機層にジクロロメタン 100 ml を添加し、希釈した後、激しく攪拌した 2.5 l のメタノール中に 1 時間かけて投入した。メタノール中、得られた乳白色沈殿を濾取し、40 で 12 時間加熱乾燥後、70 で 3 時間、減圧下で乾燥し、重合体 (2) を 37.0 g 得た。

20

得られた重合体 (2) の分子量を GPC (THF 溶媒) で測定した結果、重量平均分子量は 10500 であった。

化合物 (2-A) について、Journal of Chemical Crystallography (1997); 27 (9); 515 - 526. に記載の方法で測定を行ったが、 $\lambda > 300 \text{ nm}$  には吸収は見られなかった。

30

## 【0216】

[ 実施例 1 : 液晶組成物 (LM-1 ~ LM-6) の調製 ]

下記の組成の組成物 (LM-1) を調製した。

組成物 (LM-1) の組成

・液晶化合物 : D3-10	100 質量部
・添加剤 A (F-1) :	0.4 質量部
・添加剤 B (1)	1.0 質量部
・イルガキュア 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株))	3.0 質量部
・ジエチルチオキサントン	1.0 質量部
・メチルエチルケトン	250 質量部

40

## 【0217】

組成物 LM-1 の調製において、添加剤 A (第 1 の高分子) として用いたポリマー (F-1) 及び添加剤 B (第 2 の高分子) として用いたポリマー (1) を、下記表に記載のポリマーにそれぞれ変更し、他は同様にして、本発明の組成物 (LM-2) ~ (LM-6) を調製した。

なお、下記表中の添加剤 A として用いた高分子はいずれも、該高分子を添加した組成物は、添加しない組成物と比較して、その組成物からなる膜の表面の平滑性を改善すること、及び前記表中の添加剤 B として用いた高分子はいずれも、その存在下と非存在下では、液晶化合物 D3-10 の分子の平均チルト角が変化し、平均チルト角を調整する性質を有

50

することを確認した。

【0218】

[比較例1：比較用組成物(LH-1、LH-2、LH-3)の調製]

添加剤A(F-1)及び添加剤B(1)を添加しなかった以外は、実施例1の組成物(LM-1)と全て同様にして、比較用組成物(LH-1)を調製した。また、平均チルト角調節能を有するポリマー(1)を添加しなかった以外は、実施例2の組成物(LM-1)とすべて同じにして、比較用組成物(LH-2)を調製した。

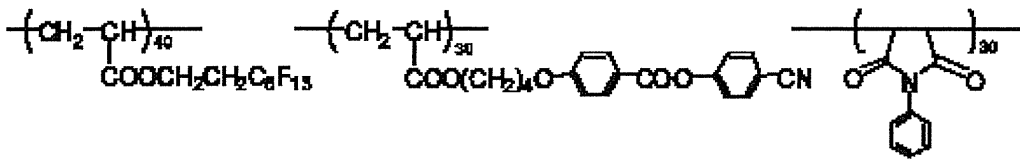
また、ポリマー(1)の代わりに、同様に平均チルト角調節能を有する下記ポリマーW-1を用いた以外は、実施例2の組成物(LM-1)とすべて同じにして比較用組成物(LH-3)を調製した。

10

【0219】

【化47】

ポリマーW-1



【0220】

20

【表1】

組成物	液晶化合物	添加剤A	添加剤B	
LM-1	D3-10	F-1	(1)	本発明
LM-2	D3-10	F-4	(2)	本発明
LM-3	D3-10	F-5	(4)	本発明
LM-4	D3-10	F-12	(5)	本発明
LM-5	D3-10	F-15	(18)	本発明
LM-6	D3-10	F-21	(20)	本発明
LH-1	D3-10	なし	なし	比較例
LH-2	D3-10	F-1	なし	比較例
LH-3	D3-10	F-1	W-1	比較例

30

【0221】

なお、上記方法に従って、表中の液晶化合物、添加剤A、及び添加剤Bの表面エネルギーを測定した。測定値を後述の表2中に示す。

40

【0222】

[実施例2：本発明の位相差板(RM-1~RM-6)の作製]

(透明支持体の作製)

下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱攪拌して、セルロースアセテート溶液(以下、ドープと呼ぶことがある)を調製した。

セルロースアセテート溶液組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート  
トリフェニルホスフェート

100質量部  
6.5質量部

50

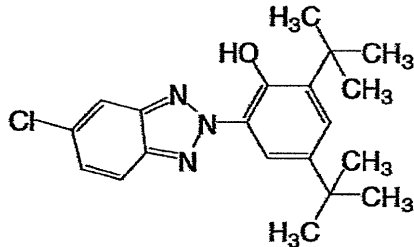
ビフェニルジフェニルホスフェート	5.2 質量部
下記のレターデーション上昇剤 (1)	0.1 質量部
下記のレターデーション上昇剤 (2)	0.2 質量部
メチレンクロライド	310.25 質量部
メタノール	54.75 質量部
1-ブタノール	10.95 質量部

## 【0223】

レターデーション上昇剤 (1)

## 【化48】

10

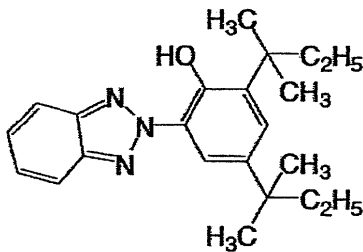


## 【0224】

レターデーション上昇剤 (2)

## 【化49】

20



## 【0225】

30

得られたドーブを流延口から0 に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率70質量%の状態で剥ぎ取り、フィルムの幅方向の両端をピンテナーで固定し、溶媒含有率が3~5質量%の領域で、幅方向(機械方向に垂直な方向)の延伸率が3%となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、120 を越える領域で機械方向の延伸率が実質0%、幅方向の延伸率と機械方向の延伸率との比が0.75となるように調整して、厚さ100 $\mu$ mのセルロースアセテートフィルムを作製した。作製したフィルムのレターデーション値を波長632.8nmで測定したところ、厚み方向のレターデーション値が40nm、面内のレターデーション値が4nmであった。作製したセルロースアセテートフィルムを支持体として用いた。

## 【0226】

40

(第1下塗り層の形成)

上記透明支持体の上に、下記の組成の塗布液を28mD/m<sup>2</sup>塗布し、乾燥して、第1下塗り層を形成した。

第1下塗り層塗布液組成

ゼラチン	5.44 質量部
ホルムアルデヒド	1.38 質量部
サリチル酸	1.62 質量部
アセトン	391 質量部

50

メタノール	1 5 8 質量部
メチレンクロライド	4 0 6 質量部
水	1 2 質量部

## 【0227】

(第2下塗り層の形成)

第1下塗り層の上に、下記の組成の塗布液を7mD/m<sup>2</sup>塗布し、乾燥して、第2下塗り層を形成した。

## 【0228】

10

## 第2下塗り層塗布液組成

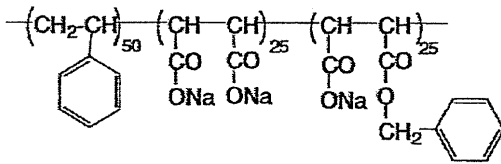
下記のアニオン性ポリマー	0 . 7 7 質量部
クエン酸モノエチルエステル	1 0 . 1 質量部
アセトン	2 0 0 質量部
メタノール	8 7 7 質量部
水	4 0 . 5 質量部

## 【0229】

アニオン性ポリマー

20

## 【化50】



## 【0230】

(バック層の形成)

透明支持体の反対側の面に、下記の組成の塗布液を25mD/m<sup>2</sup>塗布し、乾燥して、バック層を形成した。

30

## バック層塗布液組成

酢化度55%のセルロースジアセテート	6 . 5 6 質量部
シリカ系マット剤(平均粒子サイズ: 1 μm)	0 . 6 5 質量部
アセトン	6 7 9 質量部
メタノール	1 0 4 質量部

## 【0231】

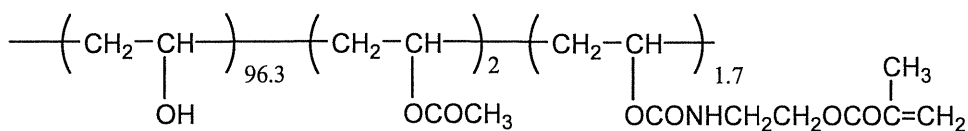
40

(配向膜の形成)

下記変性ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒド(変性ポリビニルアルコールの5質量%)とを、メタノール/水の混合溶媒(容積比=20/80)に溶解して、5質量%の溶液を調製した。

## 【0232】

## 【化51】



50

## 【0233】

この溶液を、第2下塗り層の上に塗布し、100の温風で120秒間乾燥した後、ラビング処理を行い、配向膜を形成した。得られた配向膜の膜厚は0.5 $\mu$ mであった。配向膜のラビング方向は、透明支持体の流延方向と平行であった。

(光学異方性層の形成)

前記で作製した配向膜のラビング処理面上に、上記で調製した本発明の組成物(LM-1)の塗布液を、ワイヤーバーを用いて塗布した。上記の光学異方性層を塗布したフィルムを、120の恒温槽中にて配向させ、そのままの温度で200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して光学異方性層の配向状態を固定した。室温まで放冷して、本発明の位相差板(RM-1)を作製した。形成した光学異方性層の厚さは約0.7 $\mu$ mであった。

10

## 【0234】

位相差板RM-1の作製において、組成物(LM-1)を、組成物(LM-2)~(LM-6)に変更したこと以外は全て同様にして、位相差板(RM-2)~(RM-6)を作製した。

## 【0235】

[比較例2：比較用位相差板(RH-1~RH-3)の作製]

実施例2において、組成物(LM-1)を、組成物(LH-1)~(LH-3)にそれぞれ変更したこと以外は全て同様にして、比較用の位相差板(RH-1)~(RH-3)をそれぞれ作製した。

## 【0236】

[位相差板の評価]

(Re、Rthの測定)

Re(589nm)、Rth(589nm)はそれぞれ、波長における面内のレターデーション及び厚さ方向のレターデーションを表す。実施例2及び比較例2で得られた位相差板のRe(589nm)はKOBRA 21ADH(王子計測機器(株)製)において波長589nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定した。Rth(589nm)は前記Re(589nm)、面内の遅相軸(KOBRA 21ADHにより判断される)を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して+40°傾斜した方向から波長nmの光を入射させて測定したレターデーション値、及び面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して-40°傾斜した方向から波長nmの光を入射させて測定したレターデーション値の計3つの方向で測定したレターデーション値を基にKOBRA 21ADHが算出した。

20

30

## 【0237】

(平均チルト角の測定)

上記の光学異方性層のレターデーション値の角度依存性の計算が測定値に一致するように、光学異方性層の一方の面におけるチルト角 $\theta_1$ 及び他方の面のチルト角 $\theta_2$ を変数としてフィッティングを行い、 $\theta_1$ 及び $\theta_2$ を算出した。

この値の平均値( $(\theta_1 + \theta_2) / 2$ )から平均チルト角を求めた。結果を表2に示す。

## 【0238】

また、実施例2及び比較例2で得られた位相差板の断面の超薄切片を、マイクロトームを用いて作製し、その切片を偏光顕微鏡で観察した。本発明の位相差板RM-1~RM-6及び比較例2のRH-1~RH-3の光学異方性層がハイブリッド配向していることが確認できた。

40

## 【0239】



【表 2】

表 2

位相差板	平均チルト角 (100°C)	表面エネルギー $(\text{mNm}^{-1})$			平面平滑性	
		$E_A$	$E_B$	$E_L$		
RM-1	約26°	22	33	49	良好	本発明
RM-2	約24°	21	40	49	良好	本発明
RM-3	約25°	23	38	49	良好	本発明
RM-4	約25°	18	34	49	良好	本発明
RM-5	約28°	19	41	49	良好	本発明
RM-6	約29°	20	31	49	良好	本発明
RH-1	約41°	-	-	49	悪	比較例
RH-2	約41°	20	-	49	良好	比較例
RH-3	約40°	20	17	49	悪	比較例

10

## 【0240】

表 3 の結果から、本発明の位相差板 (RM - 1) ~ (RM - 7) は、比較例の位相差板 (RH - 1) ~ (RH - 3) と比較して、光学異方性層の平均チルト角が低く、かつ平面平滑性が良好なことが理解できる。

これらの結果から、本発明の実施例の組成物を用いると、低い平均チルト角のハイブリッド配向からなる光学異方性層を安定的に形成でき、かつその表面平滑性も良好となることが理解できる。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

**G 0 2 F 1/1335 (2006.01)**

F I

G 0 2 F 1/1335 5 1 0

テーマコード(参考)