

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4431454号  
(P4431454)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int. Cl. F I  
**G02B 5/30 (2006.01)** G O 2 B 5/30  
**C07C 69/92 (2006.01)** C O 7 C 69/92  
**C07D 271/10 (2006.01)** C O 7 D 271/10  
**G02F 1/1335 (2006.01)** G O 2 F 1/1335 5 1 0  
**G02F 1/13363 (2006.01)** G O 2 F 1/13363

請求項の数 9 (全 73 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-210059 (P2004-210059)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年7月16日(2004.7.16)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(65) 公開番号	特開2005-338744 (P2005-338744A)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(43) 公開日	平成17年12月8日(2005.12.8)		
審査請求日	平成19年2月19日(2007.2.19)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(31) 優先権主張番号	特願2003-276042 (P2003-276042)	(72) 発明者	西川 秀幸
(32) 優先日	平成15年7月17日(2003.7.17)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大川 敦裕
(31) 優先権主張番号	特願2003-330969 (P2003-330969)		神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 写真フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成15年9月24日(2003.9.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-135438 (P2004-135438)		
(32) 優先日	平成16年4月30日(2004.4.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	大橋 憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶性化合物、液晶性組成物および位相差板

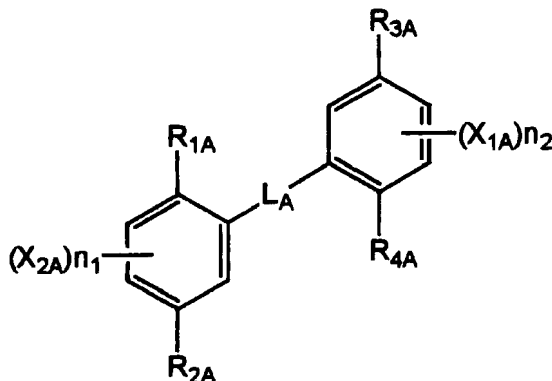
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 R と、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 D を含有する液晶性組成物であって、前記液晶性組成物 R が、  
 下記一般式 ( R - 1 ) で表される液晶性組成物。

【化1】

一般式 ( R - I )



[  $L_A$  は - - または - - - を表す。  $X_{1A}$  および  $X_{2A}$  はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、またはアルキルオキシ基、  $n_1$  および  $n_2$  はそれぞれ独立に、0 ~ 3の整数を表す；  $R_{1A}$ 、  $R_{2A}$ 、  $R_{3A}$ 、  $R_{4A}$  は、それぞれ独立に下記式 ( R - I A ) で表される；

式 ( R - I A )

\* - (  $L_{1A}$  - 二価の環状基 ) p -  $L_{2A}$  - 二価の鎖状基 -  $Q_{1A}$

( 式中、 \* は一般式 ( R - I ) 中のベンゼン環に結合する位置を表す；  $L_{1A}$  は単結合または二価の連結基を表す；  $L_{2A}$  は単結合または二価の連結基を表す；二価の環状基は、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基を表す；二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、または置換アルキニレン基を表す；  $Q_{1A}$  は重合性基を表す； p は0 ~ 3の整数を表す ) ]。

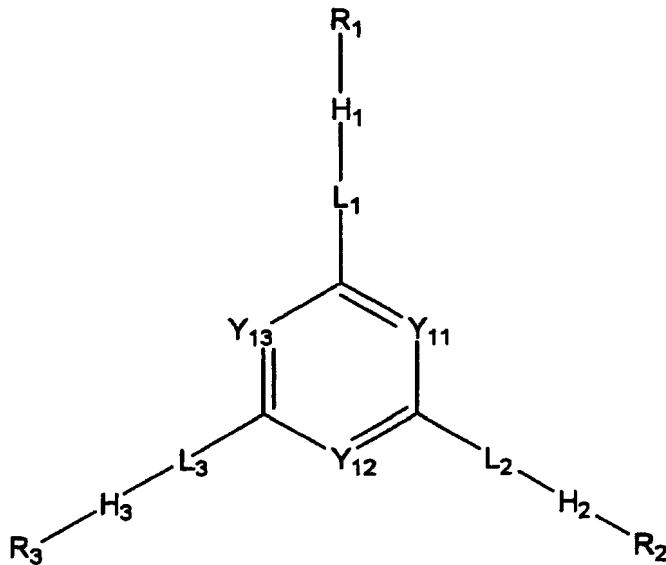
10

【請求項2】

正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 R と、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 D を含有する液晶性組成物であって、前記液晶性組成物 D が、下記一般式 ( D - 2 ) で表される化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

【化2】

一般式 ( D - 2 )



20

30

一般式 ( D - 2 ) 中、  $Y_{11}$ 、  $Y_{12}$ 、  $Y_{13}$  は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。  $H_1$ 、  $H_2$ 、  $H_3$  はそれぞれ独立に、二価の5員環環状基を表す。  $L_1$ 、  $L_2$ 、  $L_3$  は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。  $R_1$ 、  $R_2$ 、  $R_3$  は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、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、アリールオキシカルボニル基、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、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基、またはシリル基を表す。

40

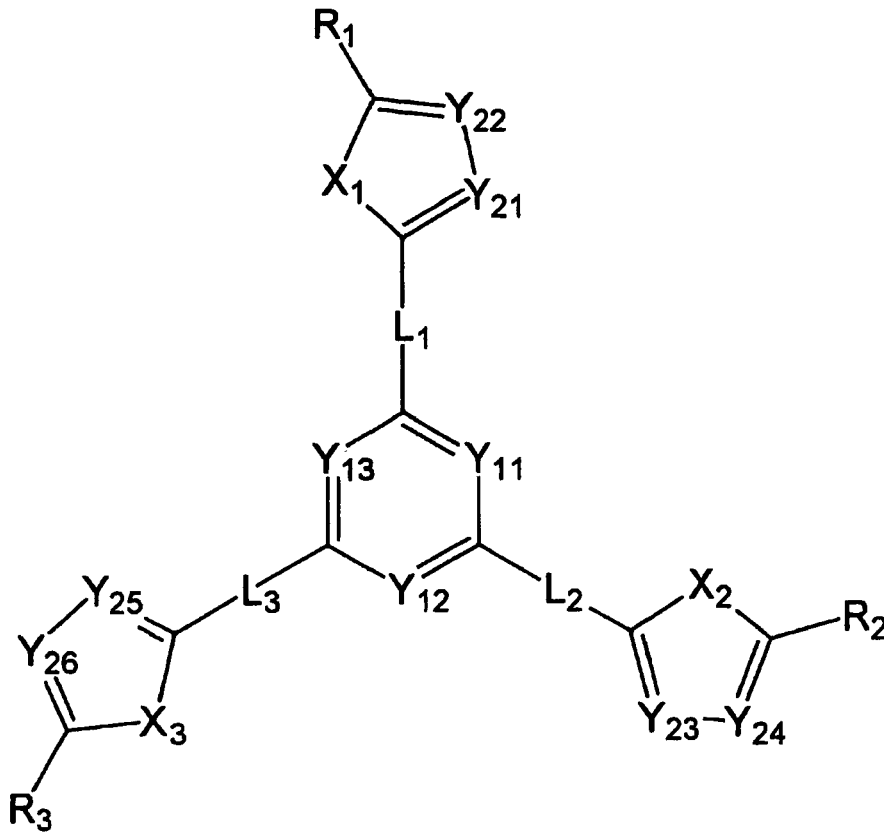
【請求項3】

上記一般式 ( D - 2 ) が、下記一般式 ( I ) で表されることを特徴とする請求項2に記載の液晶性組成物。

50

一般式 ( I )

【化 3】



10

20

一般式 ( I ) 中、Y<sub>11</sub>、Y<sub>12</sub>、Y<sub>13</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は一般式 ( D - 2 ) におけると同義である。Y<sub>21</sub>、Y<sub>22</sub>、Y<sub>23</sub>、Y<sub>24</sub>、Y<sub>25</sub>、Y<sub>26</sub> は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub> は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、メチレン、またはイミノを表す。

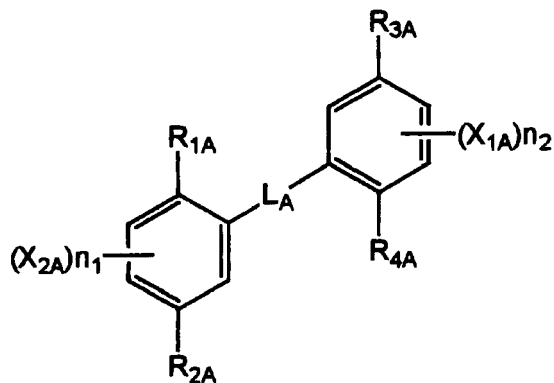
30

【請求項 4】

前記液晶性組成物 R が下記一般式 ( R - I ) で表される液晶性化合物を含有する、請求項 2 又は 3 に記載の液晶性組成物。

【化 4】

一般式 ( R - I )



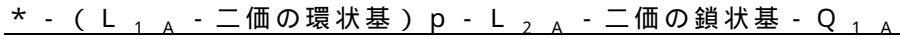
40

[ L<sub>A</sub> は - - または - - - を表す。X<sub>1A</sub> および X<sub>2A</sub> はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、またはアルキルオ

50

キシ基、 $n_1$  および  $n_2$  はそれぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す； $R_{1A}$ 、 $R_{2A}$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{4A}$  は、それぞれ独立に下記式 (R - IA) で表される；

式 (R - IA)



(式中、\* は一般式 (R - I) 中のベンゼン環に結合する位置を表す； $L_{1A}$  は単結合または二価の連結基を表す； $L_{2A}$  は単結合または二価の連結基を表す；二価の環状基は、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基を表す；二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、または置換アルキニレン基を表す； $Q_{1A}$  は重合性基を表す； $p$  は0 ~ 3の整数を表す) ]。

【請求項5】

正の複屈折率を有する液晶相を発現する液晶性組成物 R と、負の複屈折率を有する液晶相を発現する液晶性組成物 D とを含有する液晶性組成物が、下記数式 (III) を満たすことを特徴とする液晶性組成物。

$$\text{数式 (III)} \quad 1.1 \quad (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \geq 2.0$$

数式 (III) 中、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  は、前記液晶性組成物 R と前記液晶性組成物 D とを含有する液晶性組成物の液晶相において直交する3方向の屈折率を表す。但し、最も大きい屈折率を  $n_x$ 、最も小さい屈折率を  $n_z$  とする。

【請求項6】

透明支持体の上に、少なくとも一層の光学異方性層を有する位相差板であって、該光学異方性層が請求項1 ~ 5のいずれか一項に記載の液晶性組成物から形成されていることを特徴とする位相差板。

【請求項7】

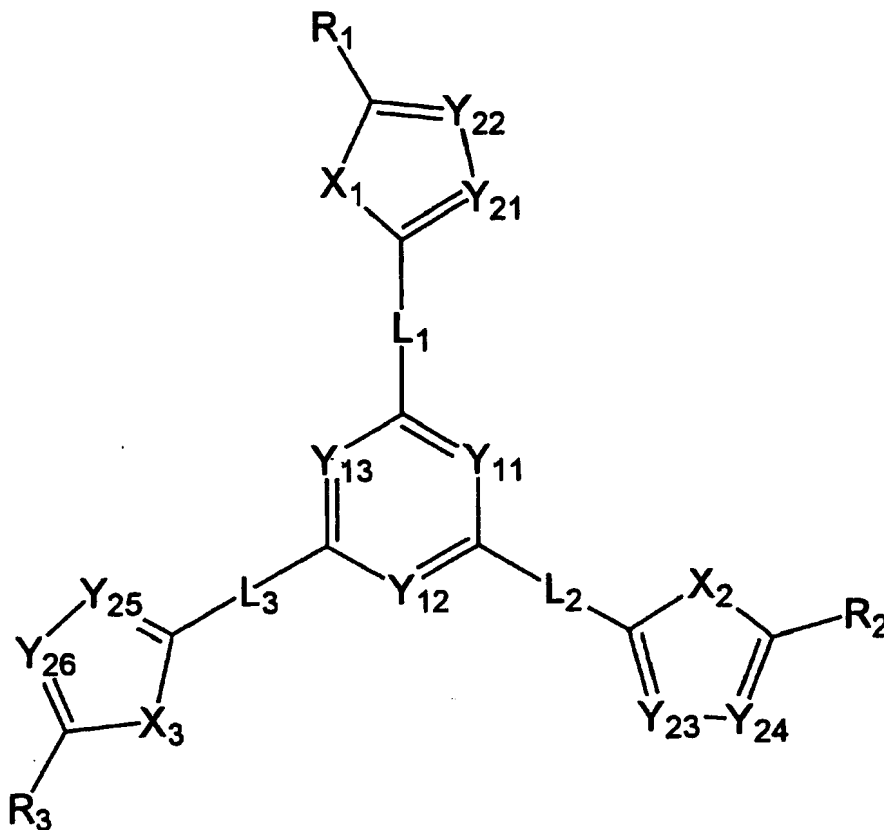
請求項6に記載の位相差板と偏光膜とを有することを特徴とする楕円偏光板。

【請求項8】

下記一般式 (II) で表される液晶性化合物。

一般式 (II)

【化4】



10

20

30

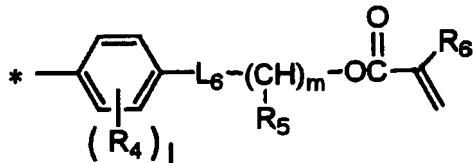
40

50

一般式 (II) 中、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$  は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、メチレン、またはイミノを表す。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は、それぞれ独立に下記一般式 (V) を表す。

一般式 (V)

【化 5】



10

一般式 (V) 中、\* は一般式 (II) 中の 5 員環に結合する位置を表す。 $R_4$  はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 8 のアシル基、炭素原子数 2 ~ 8 のアシルオキシ基、炭素原子数 2 ~ 8 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはシアノ基を表す。 $L_6$  は \* - O -、\* - C O - O -、\* - O - C O -、\* - O - C O - O -、または \* - C H<sub>2</sub> - を表し、\* は一般式 (V) 中のベンゼン環に結合する位置を表す。 $R_5$  は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基を表す。 $m$  は 2 から 16 の整数を表す。 $R_6$  は水素原子またはメチル基を表す。

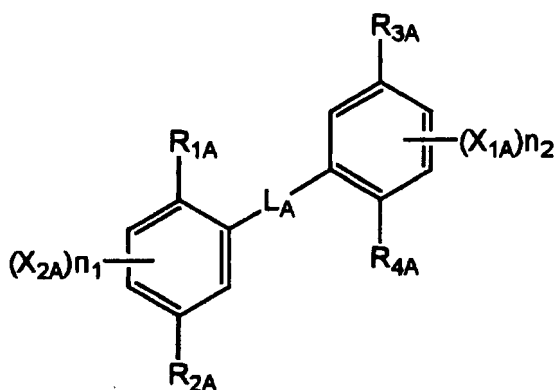
20

【請求項 9】

下記一般式 (R-I) で表される液晶性化合物。

【化 6】

一般式 (R-I)



30

[ $L_A$  は - - または - - - を表す。 $X_{1A}$  および  $X_{2A}$  はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、またはアルキルオキシ基、 $n_1$  および  $n_2$  はそれぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す； $R_{1A}$ 、 $R_{2A}$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{4A}$  は、それぞれ独立に下記式 (R-IA) で表される；  
式 (R-IA)

40

\* - ( $L_{1A}$  - 二価の環状基)  $p$  -  $L_{2A}$  - 二価の鎖状基 -  $Q_{1A}$   
(式中、\* は一般式 (R-I) 中のベンゼン環に結合する位置を表す； $L_{1A}$  は単結合または二価の連結基を表す； $L_{2A}$  は単結合または二価の連結基を表す；二価の環状基は、少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の連結基を表す；二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、または置換アルキニレン基を表す； $Q_{1A}$  は重合性基を表す； $p$  は 0 ~ 3 の整数を表す) ]。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は位相差板などの作製に非常に有用な液晶性組成物、特に、二軸性の液晶相を発現する液晶性組成物に関する。また、該液晶性組成物を含む光学異方性層を有する位相差板、および楕円偏光板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

3軸方向の屈折率を制御した二軸性のフィルムは、偏光を利用する光学分野において有用である。特に液晶ディスプレイの分野では偏光をきめ細かく制御できるこのようなフィルムの重要性は高い。このような光学的二軸性のフィルムを作製する場合、ポリマーから得られるフィルムを二軸延伸によって得る方法が一般的である（例えば、特許文献1参照）。二軸延伸によって二軸性のフィルムを得る場合には、3軸方向の屈折率を延伸倍率によって制御できるため、比較的容易に所望の屈折率に制御できる。

10

## 【0003】

二軸性液晶を用いた二軸性フィルムは、これまで多く用いられてきた二軸延伸フィルムと比較して、その膜厚を非常に薄くできるメリットを持つため、二軸性フィルムに二軸性液晶を用いることは、デバイスの薄層化や軽量化等に有用な手段である。また、延伸を利用したフィルムは、寸度の安定性が悪く、光学性能が湿熱等で変わりやすいといった問題を持つことが多かったが、重合性の二軸性液晶を用いることができれば、そのような問題も解決できる可能性がある。

20

## 【0004】

しかし、二軸性液晶を用いて二軸性のフィルムを作製する場合には、3軸方向の屈折率が任意に制御できない問題が生じる。これは、得られる二軸性のフィルムの3軸方向の屈折率が、二軸性の液晶相を発現する化合物（二軸性液晶性化合物）の3軸方向の屈折率により、ほぼ一義的に決まるからである。すなわち、二軸性フィルムの3方向の屈折率を所望の屈折率にするためには、所望の屈折率を有する二軸性液晶性化合物を合成するしか方法がなかった。しかし、二軸性液晶性化合物は、一軸性の液晶相を発現する化合物（一軸性液晶性化合物）と比べてその数が非常に少ないために、3方向の屈折率を任意に制御することは非常に困難であった。

30

## 【0005】

このような問題を回避するために、二軸性液晶相を、棒状液晶と円盤状液晶を混合することにより発現させる提案もなされている（例えば、非特許文献1参照）。この方法を用いれば、3軸方向の屈折率の制御は、棒状液晶と円盤状液晶の混合比を変化させることにより、可能であるため非常に簡便である。しかし、このような提案をうけて、棒状液晶と円盤状液晶を混合することにより二軸性液晶相を発現させる試みもなされている（例えば、非特許文献2参照）が、棒状液晶と円盤状液晶の相溶性が良くないため、この2種の液晶の混合においては、液晶性が消失してしまう、もしくは2種の液晶相が相分離を起してしまう問題もあり、このような混合系では、二軸性液晶相は発現できていなかった。

## 【特許文献1】特開平2-264905号公報

40

## 【非特許文献1】Y. Rabin等著, Mol. Cry. Liq. Cry., 1982年, 89巻, 67頁

【非特許文献2】R. Pratiba, N. V. Madhususana著, Mol. Cry. Liq. Cry., 1985年, 1巻, 111頁

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

上記のような状況に鑑み、本発明の目的は、異なる液晶相を発現する複数の液晶性組成物を混合させて得られる液晶性組成物で、二軸性液晶相を発現し得る液晶性組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、他の液晶性組成物との混合により二軸性液晶相を発現させるのに有効な、新規な液晶性化合物および液晶性組成物を提供することを目的

50

とする。さらに、本発明の目的は、これらの液晶性組成物を用いた位相差板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は、以下の手段によって解決される。

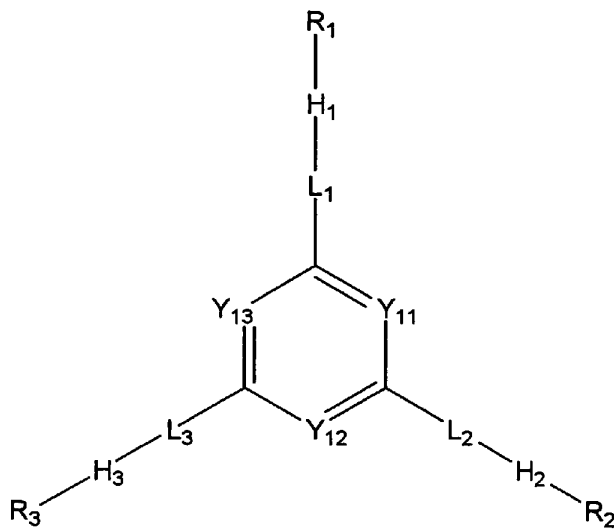
(1) 正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 R と、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 D を含有する液晶性組成物であって、前記液晶性組成物 R が板状の形状を有する化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

(2) 正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 R と、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物 D を含有する液晶性組成物であって、前記液晶性組成物 D が、下記一般式 (D-2) で表される化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

【0008】

【化1】

一般式 (D-2)



【0009】

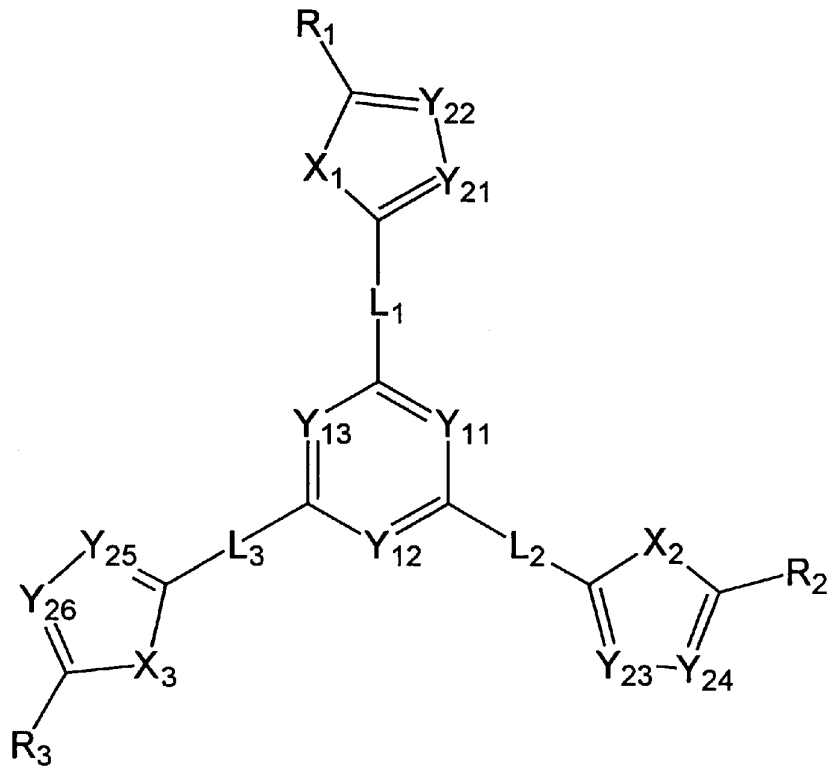
一般式 (D-2) 中、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$  は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。 $H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$  はそれぞれ独立に、二価の5員環環状基を表す。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は、それぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基、またはシリル基を表す。

(3) 上記一般式 (D-2) が、下記一般式 (I) で表されることを特徴とする前記 (2) に記載の液晶性組成物。

一般式 (I)

【0010】

## 【化2】



10

20

## 【0011】

一般式(I)中、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は一般式(D-2)におけると同義である。 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$ は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、メチレン、またはイミノを表す。

(4) 前記液晶性組成物Rが板状の形状を有する化合物を含有することを特徴とする前記(2)又は(3)に記載の液晶性組成物。

(5) 前記板状が、液晶性を示すコア部を少なくとも二つ有するとともに、該コア部同士が共有結合により連結した平面状であることを特徴とする前記(1)または(4)に記載の液晶性組成物。

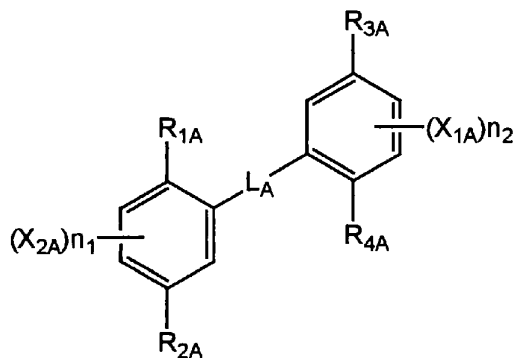
30

(6) 前記板状の形状を有する化合物が下記一般式(R-I)で表される液晶性化合物である前記(1)又は(4)に記載の液晶性組成物。

## 【0012】

## 【化3】

一般式(R-I)



40

## 【0013】

[ $L_A$ は- -または- - -を表す。 $X_{1A}$ および $X_{2A}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、カ

50



ルボキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、またはアルキルオキシ基、 $n_1$ および $n_2$ はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す； $R_{1A}$ 、 $R_{2A}$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{4A}$ は、それぞれ独立に下記式（R - IA）で表される；

式（R - IA）

\* - (  $L_{1A}$  - 二価の環状基 ) p -  $L_{2A}$  - 二価の鎖状基 -  $Q_{1A}$

（式中、\* は一般式（R - I）中のベンゼン環に結合する位置を表す； $L_{1A}$  は単結合または二価の連結基を表す； $L_{2A}$  は単結合または二価の連結基を表す；二価の環状基は、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基を表す；二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、または置換アルキニレン基を表す； $Q_{1A}$  は重合性基を表す；p は0～3の整数を表す）]。

（7）正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物Rと、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物Dを含有する液晶性組成物であって、前記液晶性組成物Rと前記液晶性組成物Dとが混合した状態で、如何なる混合比においても液晶相を発現することを特徴とする液晶性組成物。

（8）正の複屈折性を有する液晶相がネマチック相であり、且つ負の複屈折性を有する液晶相がディスコティックネマチック相であることを特徴とする前記（1）～（7）のいずれか一項に記載の液晶性組成物。

（9）前記液晶性組成物Rと前記液晶性組成物Dとを含有する液晶性組成物が、20～300で液晶相を発現することを特徴とする前記（1）～（8）のいずれか一項に記載の液晶性組成物。

（10）前記液晶性組成物Rと前記液晶性組成物Dとを含有する液晶性組成物が、下記数式（III）を満たすことを特徴とする前記（1）～（9）のいずれか一項に記載の液晶性組成物。

数式（III）  $1.1 (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \geq 2.0$

数式（III）中、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ は、液晶相において直交する3方向の屈折率を表す。但し、最も大きい屈折率を $n_x$ 、最も小さい屈折率を $n_z$ とする。

（11）透明支持体の上に、少なくとも一層の光学異方性層を有する位相差板であって、該光学異方性層が前記（1）～（10）のいずれか一項に記載の液晶性組成物から形成されていることを特徴とする位相差板。

（12）前記（11）に記載の位相差板と偏光膜とを有することを特徴とする楕円偏光板。

（13）下記一般式（II）で表される液晶性化合物。

一般式（II）

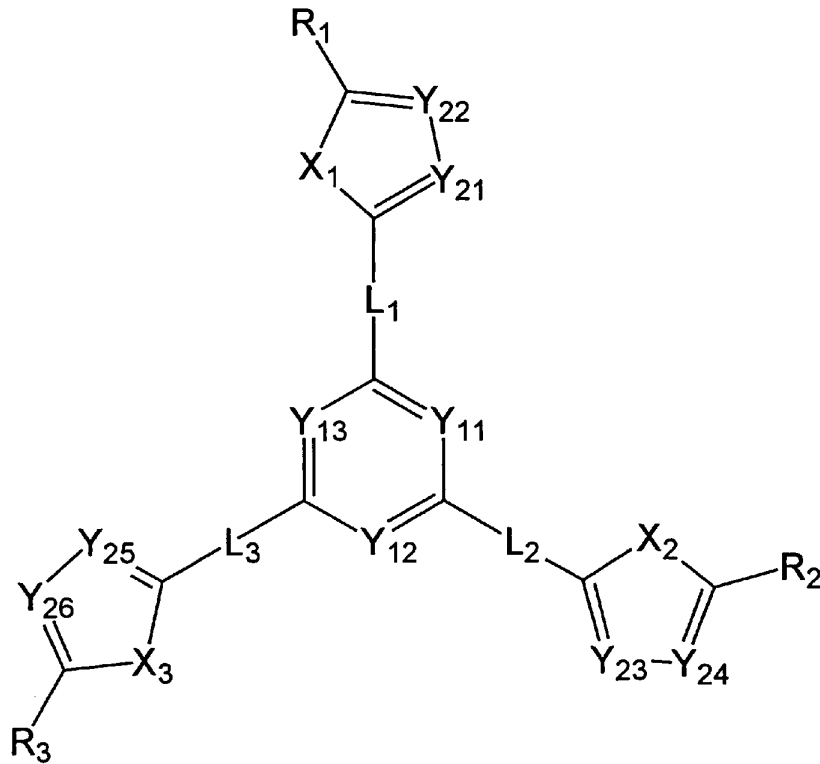
【0014】

10

20

30

## 【化4】



10

20

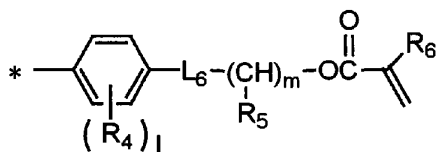
## 【0015】

一般式(II)中、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$ は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、メチレン、またはイミノを表す。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基を表す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立に下記一般式(V)を表す。

一般式(V)

## 【0016】

## 【化5】



30

## 【0017】

一般式(V)中、\*は一般式(II)中の5員環に結合する位置を表す。 $R_4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルキルオキシ基、炭素原子数2~8のアシル基、炭素原子数2~8のアシルオキシ基、炭素原子数2~8のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはシアノ基を表す。 $L_6$ は\*\* - O - 、\*\* - CO - O - 、\*\* - O - CO - 、\*\* - O - CO - O - 、または\*\* - CH<sub>2</sub> - を表し、\*\*は一般式(V)中のベンゼン環に結合する位置を表す。 $R_5$ は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基を表す。 $m$ は2から16の整数を表す。 $R_6$ は水素原子またはメチル基を表す。

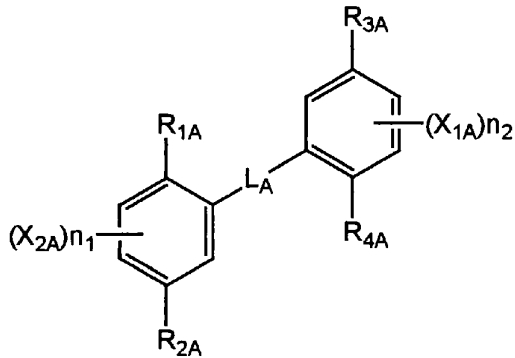
40

(14) 下記一般式(R-I)で表される液晶性化合物。

## 【0018】

## 【化6】

一般式 (R-I)



10

## 【0019】

[ $L_A$ は- -または- - -を表す。 $X_{1A}$ および $X_{2A}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、またはアルキルオキシ基、 $n_1$ および $n_2$ はそれぞれ独立に、0~3の整数を表す； $R_{1A}$ 、 $R_{2A}$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{4A}$ は、それぞれ独立に下記式(R-IA)で表される；

式(R-IA)

\*-( $L_{1A}$ -二価の環状基) $p$ - $L_{2A}$ -二価の鎖状基- $Q_{1A}$ 

20

(式中、\*は一般式(R-I)中のベンゼン環に結合する位置を表す； $L_{1A}$ は単結合または二価の連結基を表す； $L_{2A}$ は単結合または二価の連結基を表す；二価の環状基は、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基を表す；二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、または置換アルキニレン基を表す； $Q_{1A}$ は重合性基を表す； $p$ は0~3の整数を表す)。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明によれば、異なる液晶相を発現する複数の液晶性組成物を混合させて、二軸性液晶相を発現し得る液晶性組成物を提供することができる。互いに異なる液晶相として、正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物と、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物とを混合することにより、二軸性液晶相を発現する液晶性組成物が得られる。また、正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物と、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶性組成物との混合比により、発現する液晶相の3軸方向の屈折率を制御することができる。

30

さらに、本発明によれば、これらの液晶性組成物により形成され、屈折率を所望の値に制御された光学異方性層を有する位相差板を提供することができる。該位相差板により、偏光をきめ細かく制御可能な楕円偏光板や、視野角の広い液晶表示装置を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

40

本発明の液晶性組成物は、正の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶組成物Rと、負の複屈折性を有する液晶相を発現する液晶組成物Dを混合することにより、二軸性の液晶相を発現する。

ここで、正の複屈折性を有する液晶相とは、下記数式(I)を満たす液晶相であり、また、負の複屈折性を有する液晶相とは下記数式(II)を満たす液晶相を指す。

## 【0022】

$$\text{数式 (I)} \quad 1.0 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) < 1.1$$

$$\text{数式 (II)} \quad 2.0 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

## 【0023】

数式(I)および(II)中、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ は、前記液晶性組成物Rおよび前記液晶

50

性組成物Dが各々発現する各液晶相において直交する3方向の屈折率を表す。但し、各液晶相において、最も大きい屈折率を $n_x$ 、最も小さい屈折率を $n_z$ とする。

液晶相の3方向の屈折率を求める方法としては、例えば、酒井による報告(「自動複屈折計を利用したフィルムの複屈折解析方法」プラスチック、Vol.51, No.3, 57(2000))を参考にすることができる。

#### 【0024】

本発明において液晶性組成物Rおよび液晶性組成物Dは、それぞれ1種以上の液晶性化合物を含有する液晶性組成物であり、1種の液晶性化合物のみの場合も含む。2種以上の液晶性化合物を含む場合は、例えば、重合性の液晶性化合物と非重合性の液晶性化合物との併用が可能である。また、低分子液晶性化合物と高分子液晶性化合物との併用も可能である。

10

また、液晶性化合物以外に、後述する光学異方性層の形成にあたり加えることのできる添加剤(例えば、空気界面配向制御剤、ハジキ防止剤、重合開始剤、重合性モノマー、溶媒など)を含んでもよい。これらの添加剤は、液晶性組成物Rと液晶性組成物Dとを混合して形成する際に、添加してもよい。

#### 【0025】

[数式(I)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物R]

数式(I)を満たす液晶相としては、例えば棒状または板状の形状を有する液晶性化合物が発現する、ネマチック相、スメクチックA相およびスメクチックC相等を挙げることができる。このような液晶相は、 $n_x > n_y = n_z$ の関係にあるため、正の複屈折性を有する一軸性の液晶相である。詳しくは液晶便覧(丸善(株)2000年発行)第2章などに記載されており、本発明においては、数式(I)を満たす液晶相としてはネマチック相が特に好ましい。

20

#### 【0026】

一方、一軸性の液晶相であるのか、二軸性の液晶相であるのか判断が難しい液晶相も知られている。例えば、D. Demus, J. Goodby等著[Handbook of Liquid Crystals Vol.2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals II, pp933-943: WILEY-VCH社刊]に記載の液晶相は判断の困難な液晶相と言える。数式(I)を満たす液晶相としては、このような一軸性と二軸性の判断が困難な液晶相も含まれる( $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ が1以外の場合)。

30

#### 【0027】

液晶相の一軸性の判断、及び複屈折性の正負の判断は、液晶性化合物をホメオトロピック配向させた状態で、偏光顕微鏡を用いコノスコープ観察することで行うことができる。この判断は、坪井誠太郎著、「偏光顕微鏡」(岩波書店 1959年発行)第三章に記載されている基準で行うことができる。

#### 【0028】

数式(I)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Rに用いる液晶性化合物は、低分子液晶性化合物でもよいし、高分子液晶性化合物でもよいが、液晶性組成物Rと数式(II)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Dとの相溶性の点で、低分子液晶性化合物の方が好ましい。

40

#### 【0029】

数式(I)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Rに用いる液晶性化合物としては、正の複屈折性を有する一軸性の液晶相を発現する液晶性化合物が好ましく、該化合物としては、例えば、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノピフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類を挙げることができる。

#### 【0030】

50

数式 (I) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R に用いる液晶性化合物は、数式 (II) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 D に用いる液晶性化合物との間で、相互作用 (例えば、水素結合や双極子相互作用) 可能な置換基または共有結合を形成可能な置換基 (例えば、重合性基) を有することが好ましい。このような置換基を有することで、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とを混合させたときに、該組成物同士の相溶性が良くなり、各々の組成物からなる相ごとに相分離してしまうのを避けることができる。同様な理由で、液晶性組成物 D に用いる液晶性化合物も同様な基を有することが好ましい。

## 【0031】

数式 (I) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R に用いる液晶性化合物は、重合性基を有することが好ましく、化合物の分子の末端に重合性基を有することがより好ましい。重合性基を有することは、上記のとおり液晶性組成物 D との相分離を防ぐ他にも、本発明の液晶性組成物により位相差板などに用いた場合に熱などにより位相差の変化を防ぐことができるので、好ましい。

10

## 【0032】

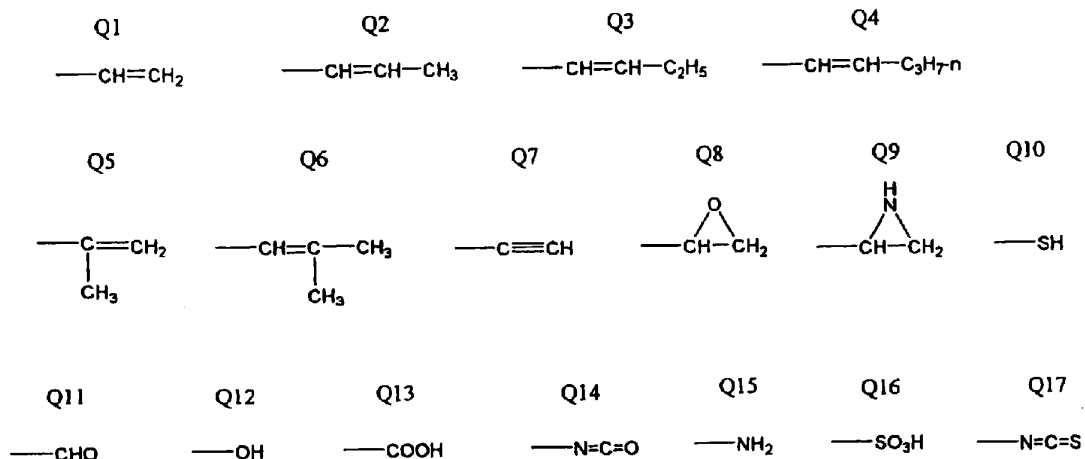
重合性基を有する正の複屈折性を有する一軸性液晶性化合物としては、Makromol. Chem., 190 巻、2255 頁 (1989 年)、Advanced Materials 5 巻、107 頁 (1993 年)、米国特許 4683327 号、同 5622648 号、同 5770107 号、国際公開 WO95/22586 号、同 95/24455 号、同 97/00600 号、同 98/23580 号、同 98/52905 号、特開平 1-272551 号、同 6-16616 号、同 7-110469 号、同 11-80081 号および特開 2001-328973 号などに記載の化合物を用いることができる。

20

以下に、液晶性組成物 R に用いる液晶性化合物が有する重合性基として、好ましい例を示す。

## 【0033】

## 【化 7】



30

## 【0034】

上記重合性基のなかでも、不飽和重合性基 (Q1 ~ Q7)、エポキシ基 (Q8) またはアジリジニル基 (Q9) がより好ましく、不飽和重合性基 (Q1 ~ Q7) がさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (Q1 ~ Q6) が最も好ましい。

40

## 【0035】

数式 (I) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R に用いる液晶性化合物の形状は、特に限定されず、棒状でも板状でも、その他の形状でもよい。なかでも、板状であることが、数式 (II) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 D との相溶性や、本発明の液晶性組成物が二軸性液晶相の発現のしやすさの点から、好ましい。

## 【0036】

上記液晶性化合物が「板状」であるとは、該化合物が、単独で液晶性を示すコア部を少なくとも二つ有するとともに、コア部同士が共有結合により連結した平面状の、正の複屈

50

折性を有する一軸性液晶化合物であることを意味する。例えば、後述する本発明の例示化合物 (m-1) において、RO-Ph-OR (Ph: ベンゼン環を意味する) の部分は単独で液晶性を示すコア部に相当する。RO-Ph-OR の部分が共有結合により連結することにより例示化合物 (m-1) となる。

【0037】

より具体的には、液晶性化合物が「板状」であるとは、次のことを意味する。すなわち、液晶性化合物の安定化構造を内接し且つ体積が最小となる直方体の最も長い辺を  $L_1$ 、中間の辺を  $L_m$ 、最も短い辺を  $L_s$  としたとき、該液晶性化合物が「板状」とは、 $L_1/L_m > 1.1$  且つ  $L_m/L_s > 1.5$  の場合である。液晶性化合物の最安定化構造は、MOPAC (半経験的分子軌道計算プログラム) により求めることができ、具体的にはMOPACのAM1法 (使用ソフト: WinMOPAC、販売元: 富士通(株)) を用いればよい。

10

【0038】

本発明では、数式 (I) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R に用いる液晶性化合物が有する板状の形状として、さらに数式 (IV) と (数式 V) の両式を満たすことが好ましい。

【0039】

$$\text{数式 (IV)} \quad 1.2 < L_1 / L_m < 10$$

【0040】

$$\text{数式 (V)} \quad 2.0 < L_m / L_s < 10$$

20

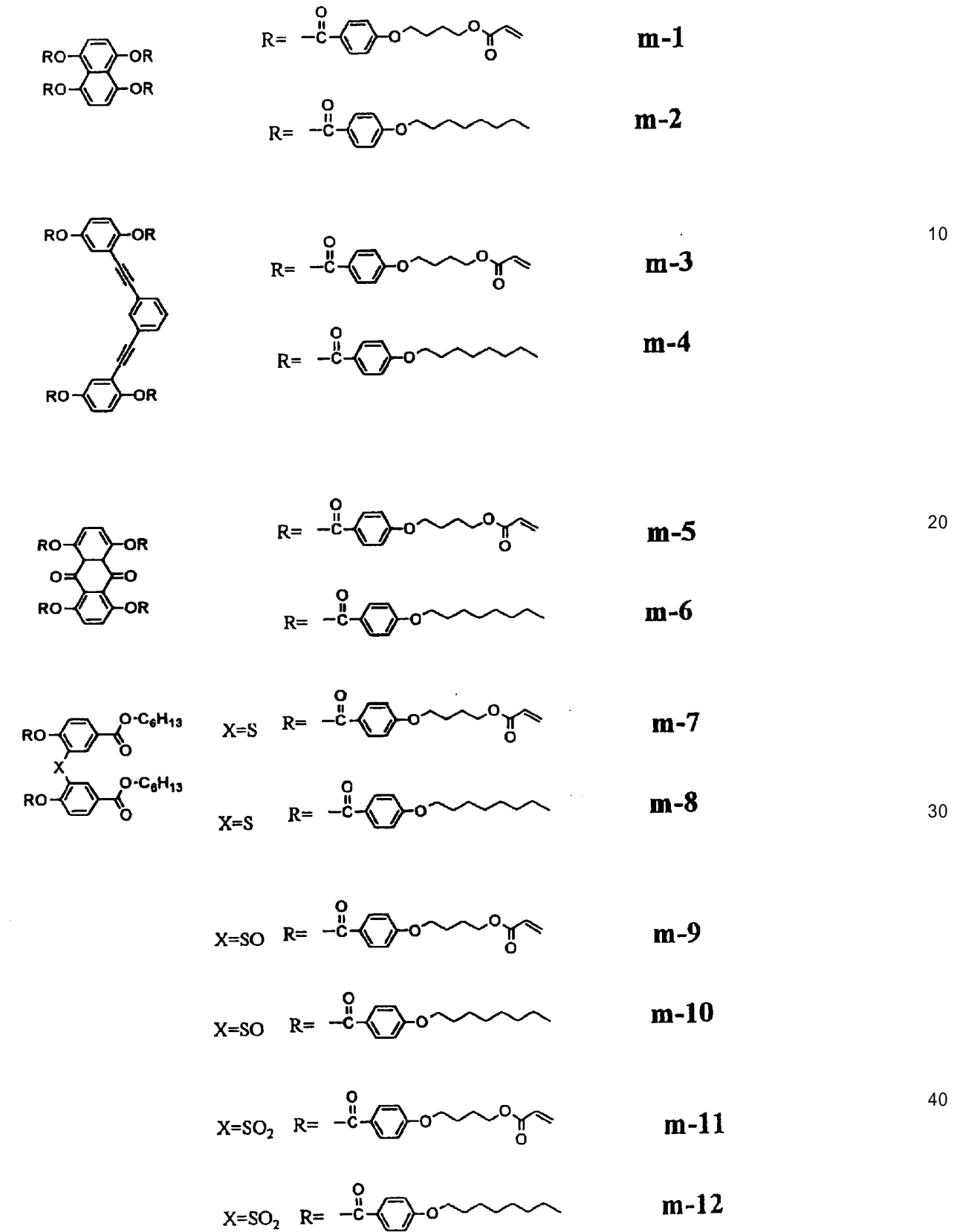
【0041】

板状の形状を有する液晶性化合物として、Mol. Cry. Liq. Cry., 323 巻, 231 頁 (1998 年)、「染料と薬品」第 42 巻、第 4 号、85 頁 (1997 年)、「染料と薬品」第 42 巻、第 3 号、68 頁 (1997 年) などに記載の化合物や、記載の化合物に重合性基を導入した化合物を用いることができる。

以下に、板状の形状を有する液晶性化合物であって、液晶性組成物 R に用いるのに好ましい液晶性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。

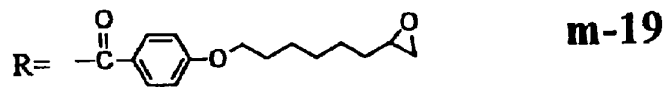
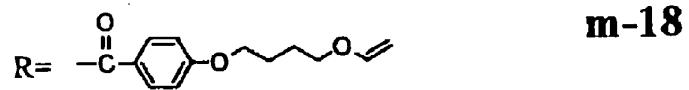
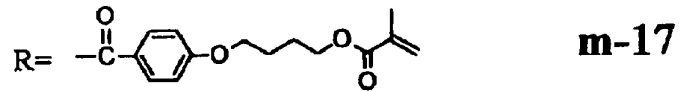
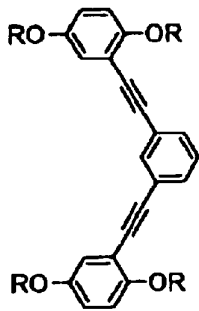
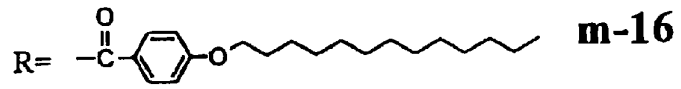
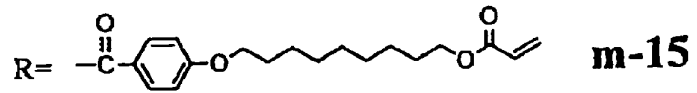
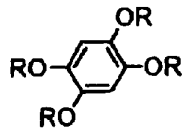
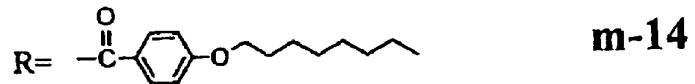
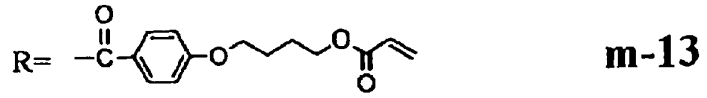
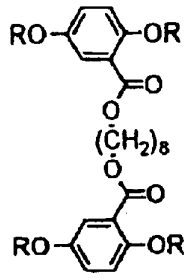
【0042】

【化 8】



【 0 0 4 3 】

【化9】



【0044】

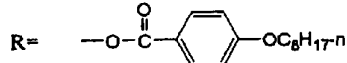
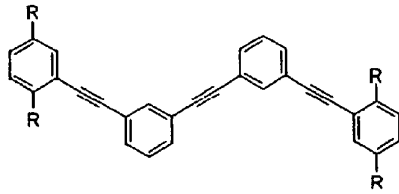
10

20

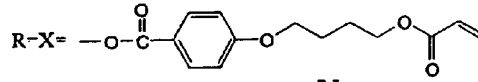
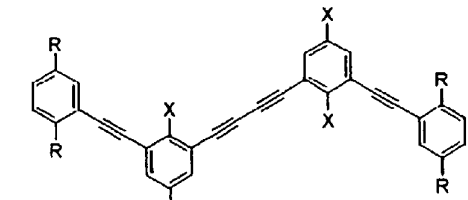
30



## 【化10】

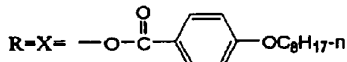
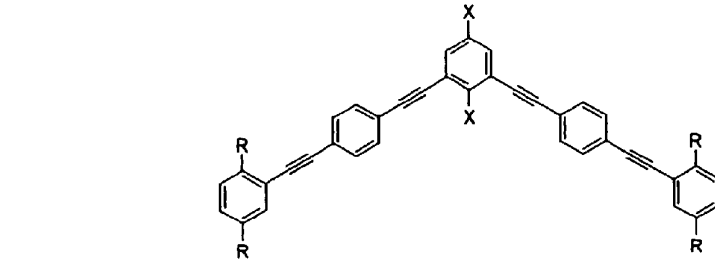


m-20

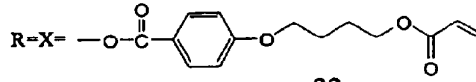


m-21

10

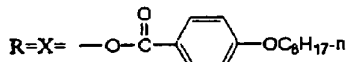
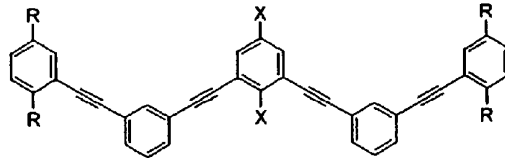


m-22

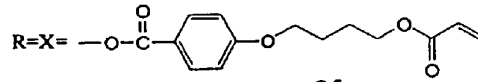


m-23

20

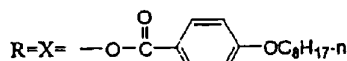
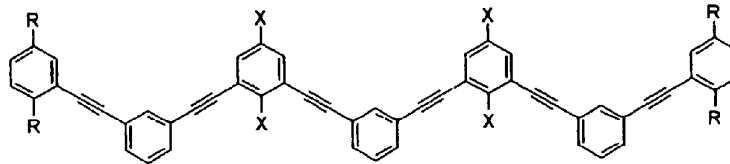


m-24

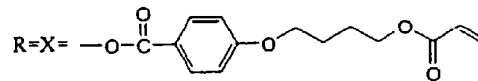


m-25

30



m-26



m-27

40

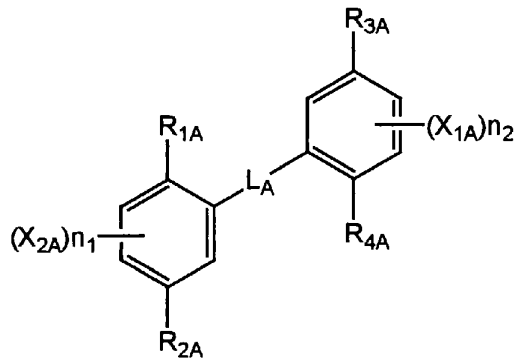
## 【0045】

板状の形状を有する液晶性化合物は、上記具体例以外にも、下記一般式(R-I)で表される液晶性化合物が好ましい。

## 【0046】

## 【化 1 1】

一般式 (R-I)



10

## 【0047】

式 (R-I) 中、 $L_A$  は - - または - - - を表す。

$X_{1A}$  および  $X_{2A}$  はそれぞれ独立に、ハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルキルオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基を表す。特に、ハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキルオキシ基が好ましく、ハロゲン原子、シアノ基が最も好ましい。

20

$n_1$  および  $n_2$  はそれぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。 $n_1$  および  $n_2$  はそれぞれ 0 ~ 2 が好ましい。特に ( $n_1 + n_2$ ) が 1 ~ 4 が好ましい。

$R_{1A}$ 、 $R_{2A}$ 、 $R_{3A}$ 、 $R_{4A}$  は、それぞれ独立に下記式 (R-IA) を表す。

## 【0048】

式 (R-IA)

\* - ( $L_{1A}$  - 二価の環状基) p -  $L_{2A}$  - 二価の鎖状基 -  $Q_{1A}$

## 【0049】

式 (R-IA) 中、\* は式 (R-I) 中のベンゼン環に結合する位置を表す。

## 【0050】

$L_{1A}$  は単結合または二価の連結基である。 $L_{1A}$  が二価の連結基の場合、- O -、- S -、- C(=O) -、- NR<sub>7</sub> -、- CH<sub>2</sub> -、- CH=CH -、- C=C -、およびそ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であることが好ましい。上記 R<sub>7</sub> は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基また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最も好ましい。

30

## 【0051】

$L_{1A}$  は単結合、および、\* - O - CO -、\* - CO - O -、\* - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、\* - O - CH<sub>2</sub> -、\* - CH<sub>2</sub> - O -、\* - CO - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、\* - CH=CH -、\* - C=C - (ここで、\* は式 (R-IA) 中の \* を表す) が好ましく、特に単結合、\* - O - CO - が好ましい。

40

## 【0052】

$L_{2A}$  は単結合または二価の連結基である。 $L_{2A}$  が二価の連結基の場合、- O -、- S -、- C(=O) -、- NR<sub>7</sub> - およびそ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であることが好ましい。上記 R<sub>7</sub> は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基また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最も好ましい。

## 【0053】

$L_{2A}$  は単結合、および \* - O -、\* - O - CO -、\* - CO - O -、\* - O - CO - O

50

-、\* - CO -、\* - S -、\* - NR<sub>7</sub> -、(ここで、\*は一般式(R - 1 A)中の二価の環状基に連結する位置を表す)が好ましく、特に単結合、\* - O -、\* - O - CO -、\* - CO - O -、\* - O - CO - O - が好ましい。

【0054】

二価の環状基とは、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基である。二価の環状基中の環は5員環、6員環、または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることがもっとも好ましい。環状基中の環は、縮合環であっても良い。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、および複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環およ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

10

【0055】

二価の環状基のうち、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-ジイルおよびナフタレン-2,6-ジイルが好ましい。シクロヘキサ環を有する環状基としては1,4-シクロヘキシレン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-ジイルが好ましい。チオフェン環を有する環状基としては、チオフェン-2,5-ジイルが好ましい。1,3-ジオキサ環を有する環状基としては、1,3-ジオキシレン-2

20

【0056】

二価の環状基は、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、1,3-ジオキシレン-2,5-ジイルが好ましく、更に1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキシレン-2,5-ジイルが好ましく、1,4-フェニレンが特に好ましい。

【0057】

二価の環状基は、置換基を有していてもよく、その置換基としてはハロゲン原子(好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルキルオキシ基、炭素原子数2~8のアシル基、炭素原子数2~8のアシルオキシ基、炭素原子数2~8のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、またはシアノ基が好ましく。特に、ハロゲン原子、炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数1~3のアルキルオキシ基、炭素原子数2~4のアシル基、炭素原子数2~4のアシルオキシ基、炭素原子数2~4のアルコキシカルボニル基、またはシアノ基が好ましい。

30

【0058】

二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基を意味する。なかでも、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、または置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基またはアルケニレン基がさらに好ましい。

40

【0059】

鎖状基としてのアルキレン基は、分岐を有していてもよい。また、アルキレン基中の-CH<sub>2</sub>-は、例えば-O-、-S-で置き換えられていても良い。アルキレン基の炭素数は1乃至16であることが好ましく、2乃至14であることがさらに好ましく、2乃至12であることが最も好ましい。置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としては、アルキル基やハロゲン原子が含まれる。

【0060】

二価の鎖状基としてのアルケニレン基は、主鎖中に置換または無置換のアルキレン基を有していてもよく、分岐を有していてもよい。また、アルケニレン基中に-CH<sub>2</sub>-がある場合、-CH<sub>2</sub>-は例えば-O-、-S-で置き換えられていても良い。アルケニレン基の

50

炭素数は2乃至16であることが好ましく、2乃至14であることがさらに好ましく、2乃至12であることが最も好ましい。置換アルケニレン基のアルケニレン部分は、上記アルケニレン基と同様である。置換基の例としてはアルキル基やハロゲン原子が含まれる。

【0061】

二価の鎖状基としてのアルキニレン基は、主鎖中に置換または無置換のアルキレン基を有してもよく、分岐を有していてもよい。また、アルキニレン基中に $-CH_2-$ がある場合、 $-CH_2-$ は例えば $-O-$ 、 $-S-$ で置き換えられていても良い。アルキニレン基の炭素数は2乃至16であることが好ましく、2乃至14であることがさらに好ましく、2乃至12であることが最も好ましい。置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換基の例としてはアルキル基やハロゲン原子が含まれる。

10

【0062】

二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、1-メチル-テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、2-ブテニレンおよび2-ブチニレンなどが挙げられる。

【0063】

二価の鎖状基は、炭素数1乃至16の置換または無置換のアルキレン基、炭素数2乃至16の置換または無置換のアルケニレン基、炭素数2乃至16の置換または無置換アルキニレン基が好ましく、特に、炭素数1乃至12の置換または無置換のアルキレン基が好ましい。鎖状基の置換基としては、炭素数1乃至5のアルキル基もしくはハロゲン原子が好ましい。最も好ましくは、炭素数1乃至12の無置換のアルキレン基である。

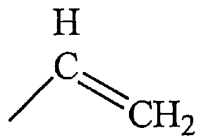
20

【0064】

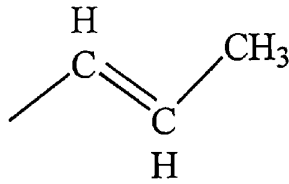
$Q_{1A}$ は重合性基を表す。以下に重合性基の例を示す。

【0065】

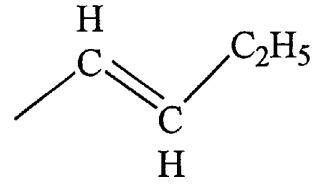
## 【化 1 2】



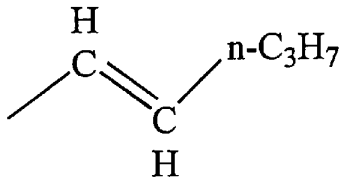
q1



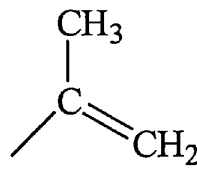
q2



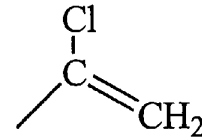
q3



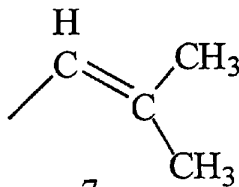
q4



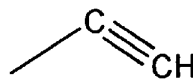
q5



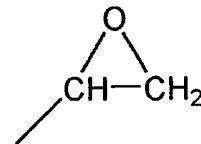
q6



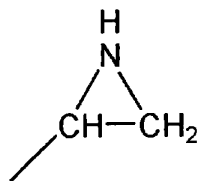
q7



q8



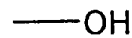
q9



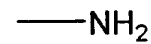
q10



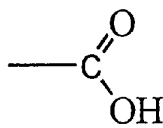
q11



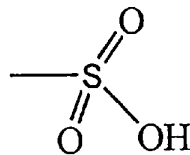
q12



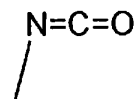
q13



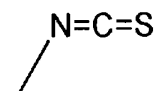
q14



q15



q16



q17

## 【0066】

上記中、q1～q10が好ましく、q1～q8がより好ましい。

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または開環重合性基が好ましい。

## 【0067】

10

20

30

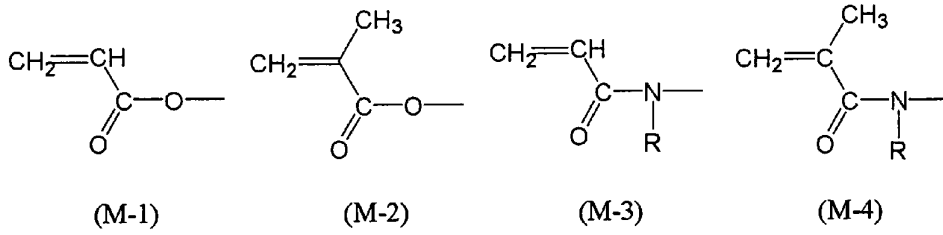
40

50

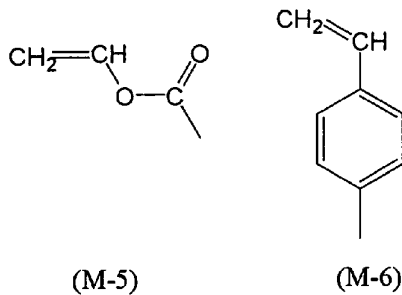
重合性エチレン性不飽和基の例としては、下記の式 (M-1) ~ (M-6) が挙げられる。

【0068】

【化13】



10



20

【0069】

式 (M-3)、(M-4) 中、R は水素原子またはアルキル基を表す。R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

上記 (M-1) ~ (M-6) のなかでも、(M-1) または (M-2) が好ましく、(M-1) が最も好ましい。

【0070】

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、中でもエポキシ基またはオキセタニル基がより好ましく、エポキシ基が最も好ましい。

【0071】

p は 0 ~ 3 の整数を表す。特に 1 または 2 が好ましく、1 が最も好ましい。

30

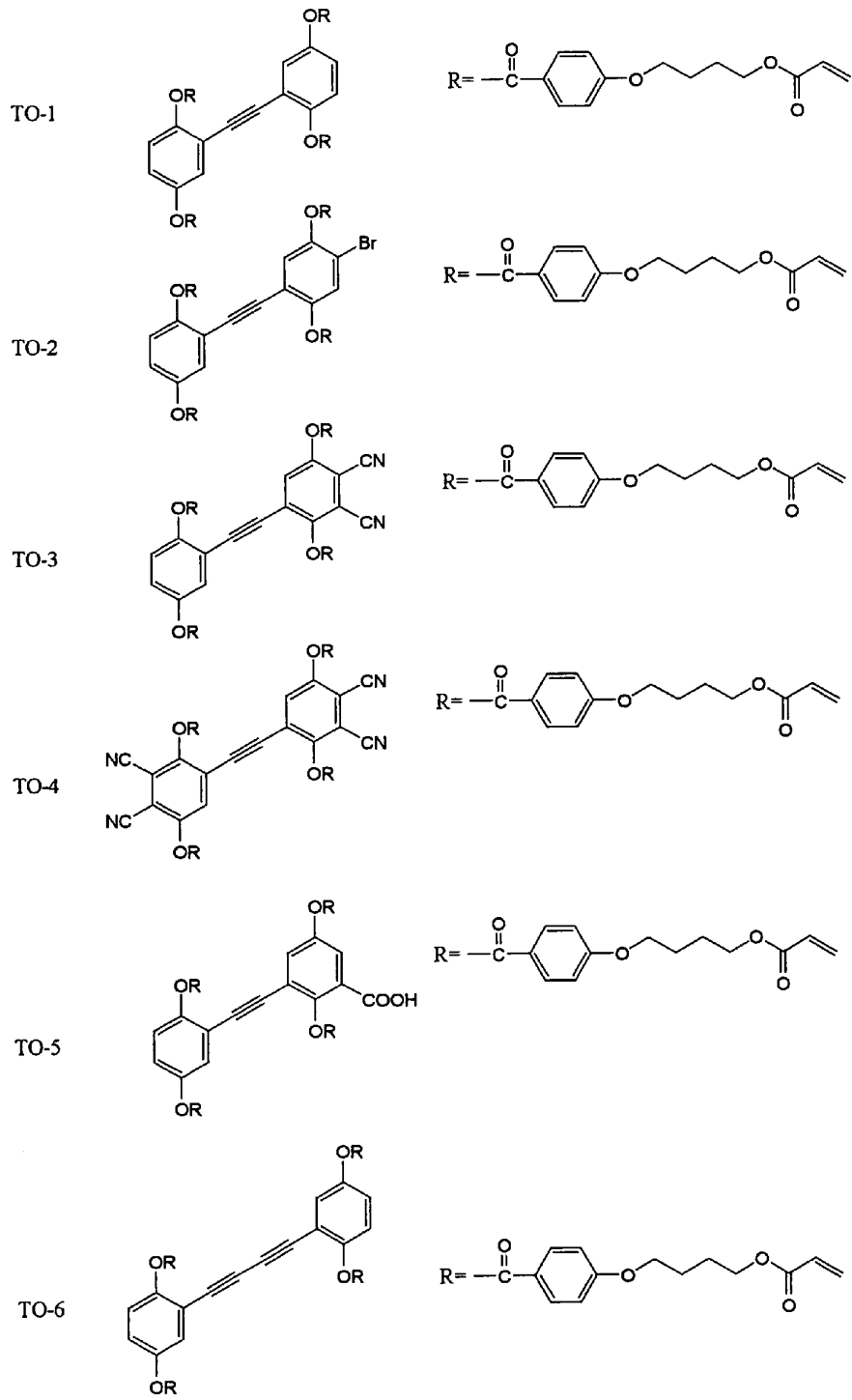
【0072】

一般式 (R-I) 中のベンゼン環のメチンを窒素原子に置き換えた化合物も用いられ得る。

以下に、一般式 (R-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。

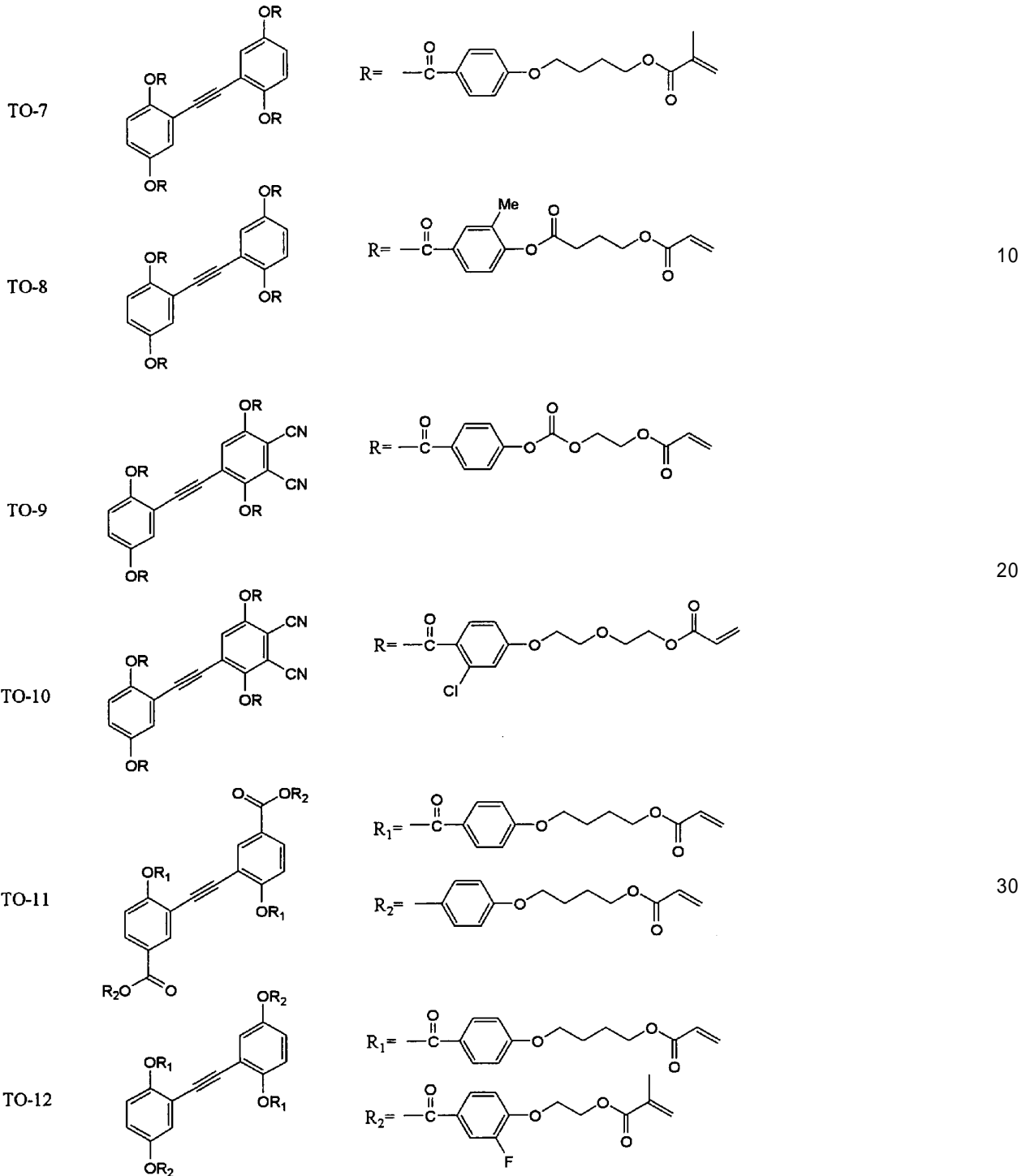
【0073】

【化 1 4】



【 0 0 7 4】

## 【化15】



## 【0075】

[数式(II)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物R]

数式(II)を満たす液晶相としては、例えば円盤状の形状を有する液晶性化合物が発現する、ディスコティックネマチック相、カラムナー相、カラムナーラメラ相等を挙げることができる。本発明においては、数式(II)を満たす液晶相としてはディスコティックネマチック相が特に好ましい。

一方、一軸性の液晶相であるのか、二軸性の液晶相であるのか判断が難しい液晶相も知られている。例えば、D. Demus, J. Goodby 等著 [Handbook of Liquid Crystals Vol. 2B: Low Molecular Weight Liquid Crystals I, pp933-943: WILEY-VCH社刊]に記載の液晶相は判断の困難な液晶相と言える。数式(II)を満たす液晶相



としては、このような一軸性と二軸性の判断が困難な液晶相も含まれる。

【0076】

数式(II)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Dに用いる液晶性化合物は、低分子液晶性化合物でもよいし、高分子液晶性化合物でもよいが、液晶性組成物Dと数式(I)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Rとの相溶性の点で、低分子液晶性化合物の方が好ましい。

【0077】

本発明で用いる数式(II)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Dとしては、様々な文献(C. Destrad et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 71巻, 111頁(1981年)、日本化学会編, 季刊化学総説, No. 22, 液晶の化学, 第5章, 第10章, 第2節(1994)、B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., 1794頁(1985年)、J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., 116巻, 2655頁(1994年))などに記載のものが挙げられる。

10

【0078】

数式(II)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Dに用いる液晶性化合物は、重合性基を有することが好ましく、化合物の分子の末端に重合性基を有することがより好ましい。重合性基を有することは、上記のとおり液晶性組成物Rとの相分離を防ぐ他にも、本発明の液晶性組成物により位相差板などに用いた場合に熱などにより位相差の変化を防ぐことができるので好ましい。下記一般式(D)で表わされる化合物であることが好ましい。

20

【0079】

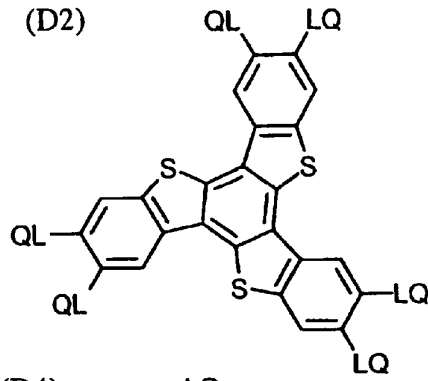
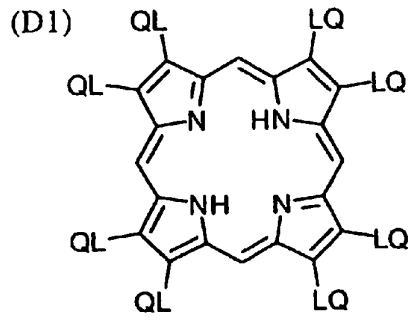
一般式(D)  $D(-L-Q)_n$

【0080】

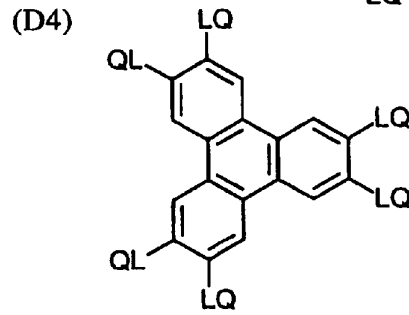
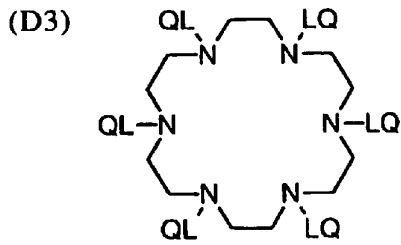
式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Qは重合性基である。また、nは3乃至12の整数である。上記式の円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LQ(またはQL)は、二価の連結基(L)と重合性基(Q)との組み合わせを意味する。以下に一般式(D)の具体例(D1~D16)の構造式を示す。

【0081】

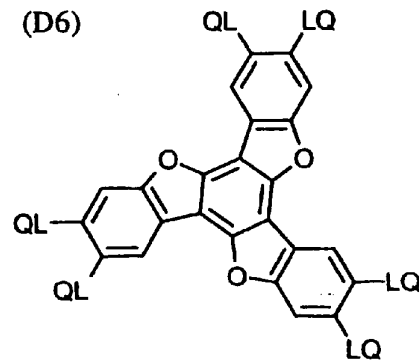
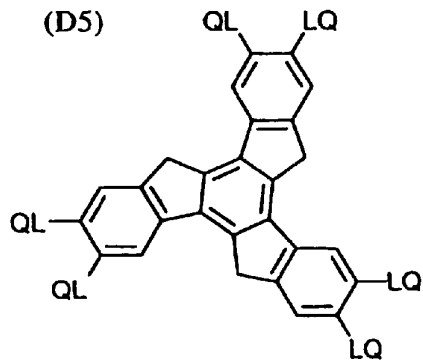
【化 1 6】



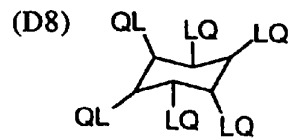
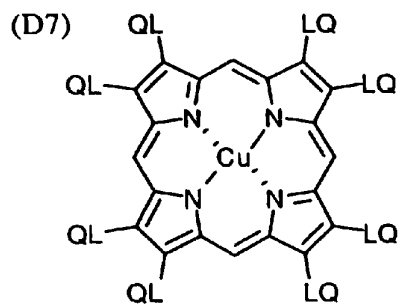
10



20



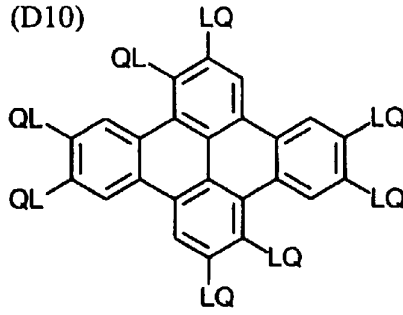
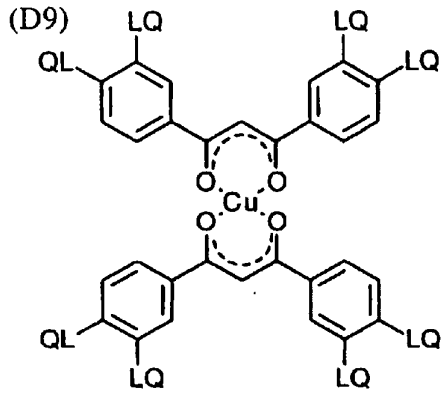
30



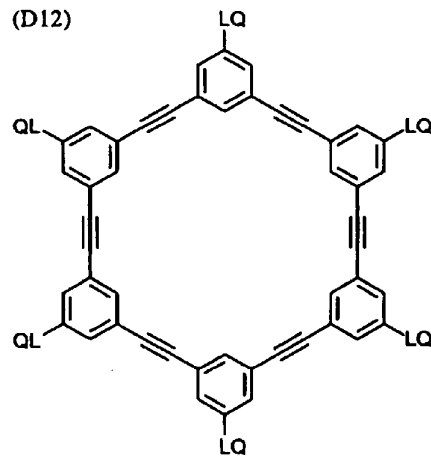
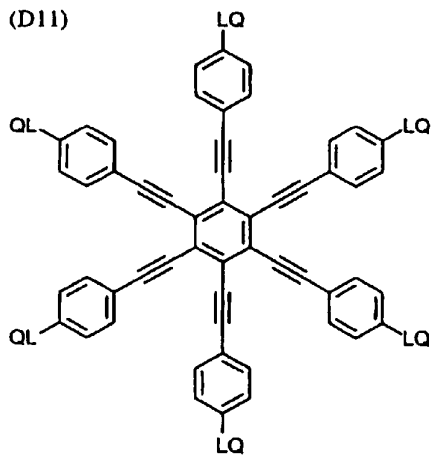
40

【 0 0 8 2 】

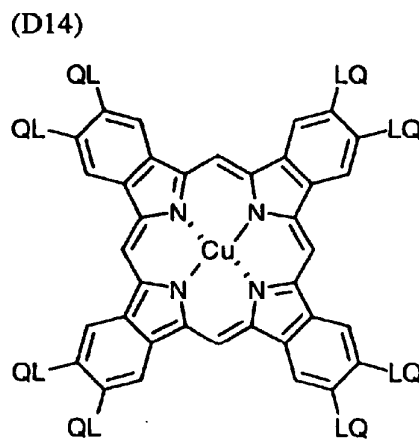
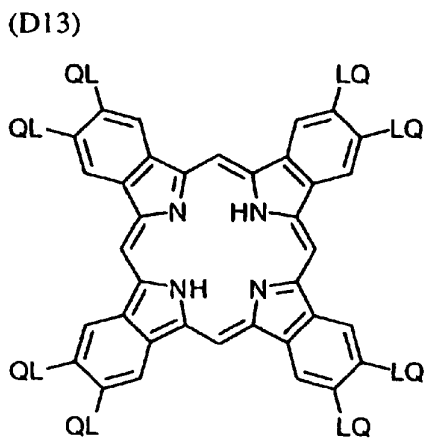
【化 17】



10



20



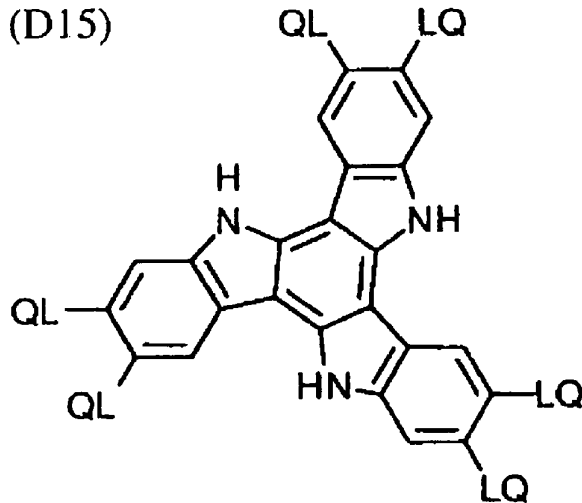
30

【 0 0 8 3 】

40

【化 18】

(D15)

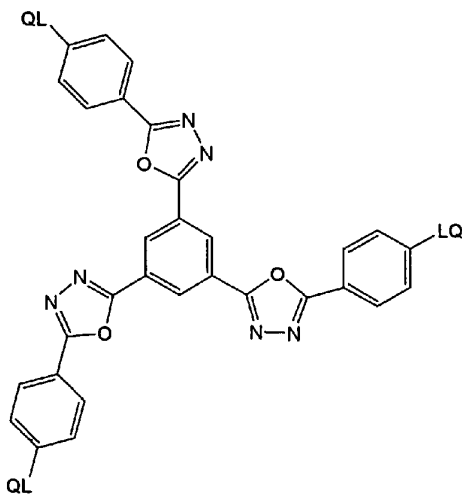


10

【0084】

【化 19】

(D16)



20

30

【0085】

一般式(D)中のLは、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ およびそ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であることが好ましい。前記Lは、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ および $-S-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。前記Lは、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-C(=O)-$ および $-O-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2乃至12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基)を有していてもよい。

40

【0086】

以下に二価の連結基(L)の例を示す。各々の式において、左側が円盤状コア(D)に結合し、右側が重合性基(Q)に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

【0087】

50

L 1 : - A L - C ( = O ) - O - A L -  
 L 2 : - A L - C ( = O ) - O - A L - O -  
 L 3 : - A L - C ( = O ) - O - A L - O - A L -  
 L 4 : - A L - C ( = O ) - O - A L - O - C ( = O ) -  
 L 5 : - C ( = O ) - A R - O - A L -  
 L 6 : - C ( = O ) - A R - O - A L - O -  
 L 7 : - C ( = O ) - A R - O - A L - O - C ( = O ) -  
 L 8 : - C ( = O ) - N H - A L -  
 L 9 : - N H - A L - O -  
 L 10 : - N H - A L - O - C ( = O ) -  
 L 11 : - O - A L -  
 L 12 : - O - A L - O -  
 L 13 : - O - A L - O - C ( = O ) -

10

## 【 0 0 8 8 】

L 14 : - O - A L - O - C ( = O ) - N H - A L -  
 L 15 : - O - A L - S - A L -  
 L 16 : - O - C ( = O ) - A L - A R - O - A L - O - C ( = O ) -  
 L 17 : - O - C ( = O ) - A R - O - A L - C ( = O ) -  
 L 18 : - O - C ( = O ) - A R - O - A L - O - C ( = O ) -  
 L 19 : - O - C ( = O ) - A R - O - A L - O - A L - O - C ( = O ) -  
 L 20 : - O - C ( = O ) - A R - O - A L - O - A L - O - A L - O - C ( = O ) -  
 L 21 : - S - A L -  
 L 22 : - S - A L - O -  
 L 23 : - S - A L - O - C ( = O ) -  
 L 24 : - S - A L - S - A L -  
 L 25 : - S - A R - A L -

20

## 【 0 0 8 9 】

一般式 ( D ) の重合性基 ( Q ) は、特に限定されない。本発明の二軸性液晶組成物を重合させる場合には、重合反応の種類に応じて決定することができる。

重合性基 ( Q ) の好ましい具体例は、数式 ( I ) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R における記載と同様であり、また、より好ましい重合性基 ( Q ) も、数式 ( I ) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R と同様である。

30

## 【 0 0 9 0 】

一般式 ( D ) において、n は 3 乃至 12 の整数である。具体的な数字は、円盤状コア ( D ) の種類に応じて決定される。n は特に 3 ~ 6 の整数が好ましく、n は 3 が最も好ましい。なお、複数の L と Q の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

## 【 0 0 9 1 】

円盤状の形状を有する化合物として、二種類以上のディスコチック液晶化合物を併用してもよい。例えば、重合性基 ( Q ) を有する分子と有していない分子を併用してもよい。

40

## 【 0 0 9 2 】

非重合性ディスコチック液晶化合物は、前述した重合性ディスコチック液晶化合物の重合性基 ( Q ) を、水素原子またはアルキル基に変更した化合物であることが好ましい。すなわち、非重合性ディスコチック液晶化合物は、下記式で表わされる化合物であることが好ましい。

## 【 0 0 9 3 】



## 【 0 0 9 4 】

式中、D は円盤状コアであり、L は二価の連結基であり、R は水素原子またはアルキル基である。また、n は 3 乃至 12 の整数である。上記式の円盤状コア ( D ) の例は、L Q

50

(またはQL)をLR(またはRL)に変更する以外は、前記の重合性ディスコチック液晶化合物の例と同様である。また、二価の連結基(L)の例も、前記の重合性ディスコチック液晶化合物の例と同様である。Rのアルキル基は、炭素原子数が1乃至40であることが好ましく、1乃至30であることがさらに好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、分岐を有する鎖状アルキル基よりも直鎖状アルキル基の方が好ましい。Rは、水素原子または炭素原子数が1乃至30の直鎖状アルキル基であることが特に好ましい。

【0095】

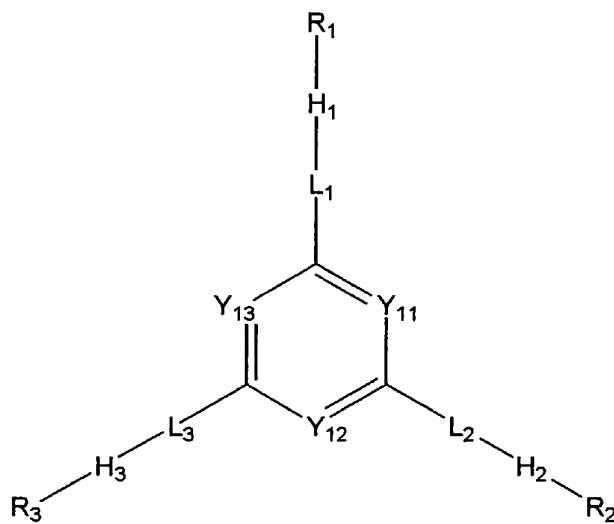
数式(11)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Dに用いる液晶性化合物は、下記一般式(D-2)で表される化合物が更に好ましい。

一般式(D-2)

【0096】

【化20】

一般式(D-2)



【0097】

一般式(D-2)中、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。

【0098】

$Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ がメチンの場合は、メチンは置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基(例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換または無置換のアミノ基(例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アリーロキシ基(例えば、フェニロキシ基、2-ナフチロキシ基などが挙げられる)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)、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などが挙げられる)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェニロキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、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などが挙げられる)、アリーロキシカルボニルアミノ基(例えば、フェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルア

ミノ基が挙げられる)、アリアルスルホニルアミノ基(例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)、アリアルチオ基(例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、アルキルスルホニル基(例えば、メシル基などが挙げられる)、アリアルスルホニル基(例えば、トシル基などが挙げられる)、アルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル基などが挙げられる)、アリアルスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(例えば、無置換のウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、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)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。

10

20

## 【0099】

これらのなかでも、メチンの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、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、アリアルチオ基、ハロゲン原子およびシアノ基が好ましく、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、ハロゲン原子およびシアノ基がさらに好ましく、炭素数は1乃至12のアルキル基、炭素数は1乃至12のアルコキシ基、炭素数は2乃至12アルコキシカルボニル基、炭素数は2乃至12アシルオキシ基、ハロゲン原子およびシアノ基が最も好ましい。

## 【0100】

$Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ は、すべてメチンであることが最も好ましく、またメチンは無置換であることが最も好ましい。

30

## 【0101】

一般式(D-2)中、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ は、それぞれ独立に単結合または二価の連結基である。 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ が二価の連結基の場合、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR_7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、二価の環状基およびそ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であることが好ましい。上記 $R_7$ は炭素原子数が1から7のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数1から4のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基また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最も好ましい。

## 【0102】

40

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ で表される二価の環状基とは、少なくとも1種類の環状構造を有する二価の連結基である。二価の環状基中の環は5員環、6員環、または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましく、6員環であることがもっとも好ましい。環状基中の環は、縮合環であっても良い。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、および複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環およ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、ピリジン環およびピリミジン環が含まれる。環状基は、芳香族環、および複素環が好ましい。

## 【0103】

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ で表される二価の環状基のうち、ベンゼン環を有する環状基としては、

50

1, 4 - フェニレンが好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン - 1, 5 - ジイルおよびナフタレン - 2, 6 - ジイルが好ましい。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 - ジイルが好ましい。

#### 【0104】

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ で表される二価の環状基は、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乃至16のアルキル基、炭素原子数が1乃至16のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が1乃至16のアルコキシ基、炭素原子数が2乃至16のアシル基、炭素原子数が1乃至16のアルキルチオ基、炭素原子数が2乃至16のアシルオキシ基、炭素原子数が2乃至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乃至16のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数が2乃至16のアシルアミノ基が含まれる。

10

#### 【0105】

$L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ としては、単結合、\* - O - CO -、\* - CO - O -、\* - CH = CH -、\* - C - C -、\* - 二価の環状基 -、\* - O - CO - 二価の環状基 -、\* - CO - O - 二価の環状基 -、\* - CH = CH - 二価の環状基 -、\* - C - C - 二価の環状基 -、\* - 二価の環状基 - O - CO -、\* - 二価の環状基 - CO - O -、\* - 二価の環状基 - CH = CH -、\* - 二価の環状基 - C - C - が好ましい。特に、単結合、\* - CH = CH -、\* - C - C -、\* - CH = CH - 二価の環状基 -、\* - C - C - 二価の環状基 - が好ましい。\* は一般式 (D - 2) 中の  $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$  および  $Y_{13}$  を含む6員環に結合する位置を表す。

20

#### 【0106】

$H_1$ 、 $H_2$ 、 $H_3$ はそれぞれ独立に、二価の5員環環状基を表す。

二価の5員環環状基は、ヘテロ環が好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ホウ素原子、リン原子等を挙げることができる。特に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が好ましく、特に窒素原子と酸素原子を含むヘテロ環が好ましい。

二価の5員環環状基は、少なくとも1個のメチンを有していることが好ましく、2個のメチンを有していることが更に好ましい。特に、メチンの水素原子が、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$ もしくは  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  と置き換わっていることが好ましい。

30

二価の5員環環状基としては、例えば、チオフエン - 2, 5 - ジイル、フラン - 2, 5 - ジイル、オキサゾール - 2, 5 - ジイル、イミダゾール 2, 5 - ジイル、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2, 5 - ジイル、テトラヒドロフラン - 2, 4 - ジイル等を挙げることができる。

二価の5員環環状基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$  と同様の置換基を挙げることができる。

#### 【0107】

一般式 (D - 2) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立にアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert - ブチル基)、アルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基、2 - ブテニル基、3 - ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基 (例えば、プロパルギル基、3 - ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基 (例えば、フェニル基、p - メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換または無置換のアミノ基 (例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、プトキシ基などが挙げられる)、アリーロキシ基 (例えば、フェニルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基などが挙げられる)、アシル基 (例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピパロイル基などが挙げられる)、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などが挙げられる)、アリーロキシカルボニル基 (例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基 (例えば

40

50



アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、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などが挙げられる)、アリーロキシカルボニルアミノ基(例えば、フェニロキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基が挙げられる)、アリールスルホニルアミノ基(例えば、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、アルキルスルホニル基(例えば、メシル基などが挙げられる)、アリールスルホニル基(例えば、トシル基などが挙げられる)、アルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル基などが挙げられる)、アリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基(例えば、無置換のウレイド基、3-メチルウレイド基、3-フェニルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、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)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)を表す。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。

10

20

【0108】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立に下記一般式(III)で表されるものが更に好ましい。

【0109】

一般式(III)  $* - L_{11} - Q$

【0110】

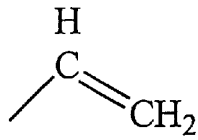
一般式(III)中、\*は一般式(D-2)中の $H_1$ 、 $H_2$ または $H_3$ に結合する位置を表す

30

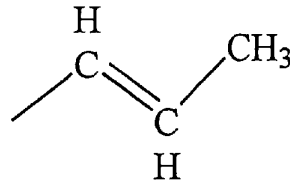
。Qはそれぞれ独立に重合性基またはメチル基である。本発明の位相差板を含め、一般式(D-2)で表される化合物を光学補償フィルムのような位相差の大きさが熱により変化しないものが好ましい光学フィルムに用いる場合には、Qは重合性基であることが好ましい。重合反応は、付加重合(開環重合を含む)または縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

【0111】

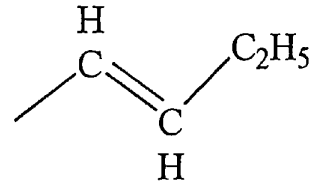
## 【化 2 1】



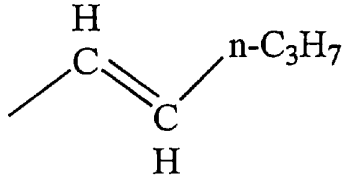
q1



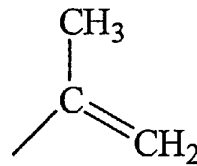
q2



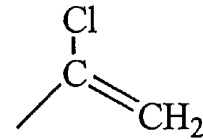
q3



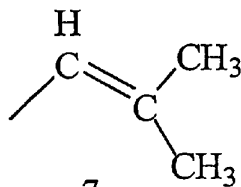
q4



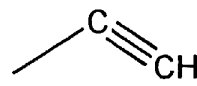
q5



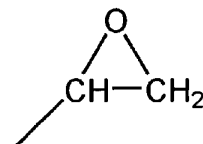
q6



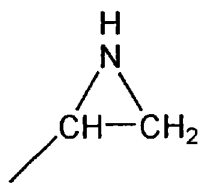
q7



q8



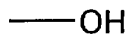
q9



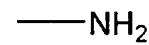
q10



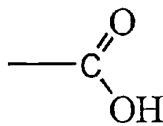
q11



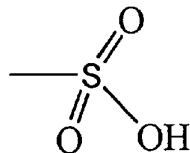
q12



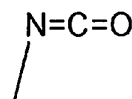
q13



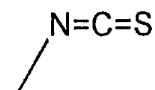
q14



q15



q16



q17

## 【0 1 1 2】

上記中、q 1 ~ q 1 0 が好ましく、q 1 ~ q 8 がより好ましい。

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または開環重合性基が好ましい。

## 【0 1 1 3】

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

10

20

30

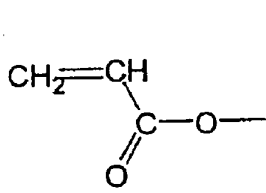
40

50

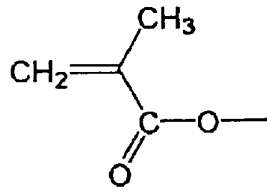
る。

【 0 1 1 4 】

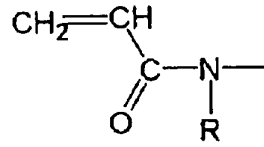
【 化 2 2 】



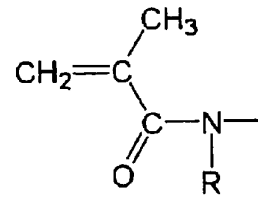
(M-1)



(M-2)

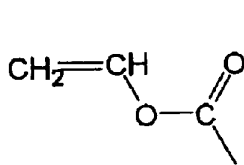


(M-3)

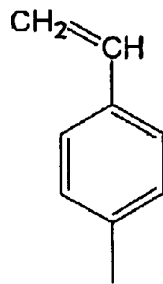


(M-4)

10



(M-5)



(M-6)

20

【 0 1 1 5 】

式 (M - 3)、(M - 4) 中、R は水素原子またはアルキル基を表す。R としては、水素原子またはメチル基が好ましい。

上記 (M - 1) ~ (M - 6) のなかでも、(M - 1) または (M - 2) が好ましく、(M - 1) が最も好ましい。

【 0 1 1 6 】

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、中でもエポキシ基またはオキセタニル基がより好ましく、エポキシ基が最も好ましい。

30

【 0 1 1 7 】

一般式 (III) 中、 $L_{11}$  は二価の連結基である。 $L_{11}$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR_7-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基およびそ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であることが好ましい。上記  $R_7$  は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基または水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基また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最も好ましい。

【 0 1 1 8 】

$L_{11}$  で表される二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、または置換アルキニレン基を意味する。なかでも、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、または置換アルケニレン基が好ましく、アルキレン基またはアルケニレン基がさらに好ましい。

40

【 0 1 1 9 】

$L_{11}$  で表される二価の鎖状基としてのアルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の炭素数は 1 乃至 16 であることが好ましく、2 乃至 14 であることがさらに好ましく、2 乃至 12 であることが最も好ましい。置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

【 0 1 2 0 】

$L_{11}$  で表される二価の鎖状基としてのアルケニレン基は、主鎖中に置換または無置換のアルキレン基を有してもよく、分岐を有していてもよい。アルケニレン基の炭素数は 2 乃

50

至 16 であることが好ましく、2 乃至 14 であることがさらに好ましく、2 乃至 12 であることが最も好ましい。置換アルケニレン基のアルケニレン部分は、上記アルケニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

【0121】

$L_{11}$  で表される二価の鎖状基としてのアルキニレン基は、主鎖中に置換または無置換のアルキレン基を有してもよく、アルキニレン基の炭素数は 2 乃至 16 であることが好ましく、2 乃至 14 であることがさらに好ましく、2 乃至 12 であることが最も好ましい。置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

【0122】

$L_{11}$  で表される二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、1-メチル-1,4-ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、2-ブテニレンおよび 2-ブチニレンなどが挙げられる。

【0123】

$L_{11}$  で表される二価の環状基とは、少なくとも 1 種類の環状構造を有する二価の連結基である。二価の環状基は 5 員環、6 員環、または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましく、6 員環であることがもっとも好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であっても良い。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、および複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環およ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、ピリジン環およびピリミジン環が含まれる。

【0124】

$L_{11}$  で表される二価の環状基のうち、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-ジイルおよびナフタレン-2,6-ジイルが好ましい。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-ジイルが好ましい。

【0125】

$L_{11}$  で表される二価の環状基は、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 乃至 16 のアルキル基、炭素原子数が 1 乃至 16 のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が 1 乃至 16 のアルコキシ基、炭素原子数が 2 乃至 16 のアシル基、炭素原子数が 1 乃至 16 のアルキルチオ基、炭素原子数が 2 乃至 16 のアシルオキシ基、炭素原子数が 2 乃至 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 乃至 16 のアルキル置換カルバモイル基および炭素原子数が 2 乃至 16 のアシルアミノ基が含まれる。

【0126】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  は、それぞれ独立に下記一般式 (IV) で表されるものが更に好ましい。

【0127】

一般式 (IV)  $* - L_{21} -$  二価の環状基  $- L_{22} - Q_1$

【0128】

一般式 (IV) 中、\* は一般式 (D-2) 中の  $H_1$ 、 $H_2$  または  $H_3$  に結合する位置を表す。

$Q_1$  は、一般式 (III) の Q の定義と同様である。

$L_{21}$  は単結合または二価の連結基である。 $L_{21}$  が二価の連結基の場合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NR_7-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、およびそ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であることが好ましい。上記  $R_7$  は炭素原子数が 1 から 7 のアルキル基または水素原子であり、炭素原子数 1 から 4 のアルキル基または水

10

20

30

40

50

素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基また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最も好ましい。

【0129】

$L_{21}$ は単結合、および、\* - O - CO -、\* - CO - O -、\* - CH = CH -、\* - C C - (ここで、\* は一般式(IV)中の\*を表す)が好ましい。

【0130】

一般式(IV)中の二価の環状基は、一般式(III)中の二価の環状基の定義と同様である。

【0131】

一般式(IV)中、 $L_{22}$ は、一般式(III)の $L_{11}$ の定義と同様である。

10

$L_{22}$ で表される二価の連結基の例を以下に示す。ここで、右側が一般式(IV)中の二価の環状基に、左側が $Q_1$ に結合する。

【0132】

- L - 1 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 -
- L - 2 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 - CO - O -
- L - 3 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 - O - CO -
- L - 4 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 - CO - NR<sub>7</sub> -
- L - 5 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基
- L - 6 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 CO - O -
- L - 7 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 O - CO -
- L - 8 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 -
- L - 9 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 - CO - O -
- L - 10 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 - O - CO -
- L - 11 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 - CO - NR<sub>7</sub> -
- L - 12 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 - 二価の鎖状基
- L - 13 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 CO - O -
- L - 14 : - 二価の鎖状基 - O - CO - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 O - CO -
- L - 15 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 -
- L - 16 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 - CO - O -
- L - 17 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 - O - CO -
- L - 18 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 - CO - NR<sub>7</sub> -
- L - 19 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基
- L - 20 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 CO - O -
- L - 21 : - 二価の鎖状基 - CO - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 O - CO -
- L - 22 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 -
- L - 23 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 - CO - O -
- L - 24 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 - O - CO -
- L - 25 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 - CO - NR<sub>7</sub> -
- L - 26 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基
- L - 27 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 CO - O -
- L - 28 : - 二価の鎖状基 - O - CO - O - 二価の環状基 - 二価の鎖状基 O - CO -
- L - 29 : - 二価の鎖状基 -
- L - 30 : - 二価の鎖状基 - O -
- L - 31 : - 二価の鎖状基 - CO - O -
- L - 32 : - 二価の鎖状基 - O - CO -
- L - 33 : - 二価の鎖状基 - CO - NR<sub>7</sub> -
- L - 34 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の鎖状基 -
- L - 35 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の鎖状基 - O -
- L - 36 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の鎖状基 - CO - O -
- L - 37 : - 二価の鎖状基 - O - 二価の鎖状基 - O - CO -

50

## 【0133】

上記のうち、L-2、L-3、L-9、L-10、L-16、L-17、L-23、L-24、L-30、L-31、L-32、L-35、L-36、L-37が好ましい。

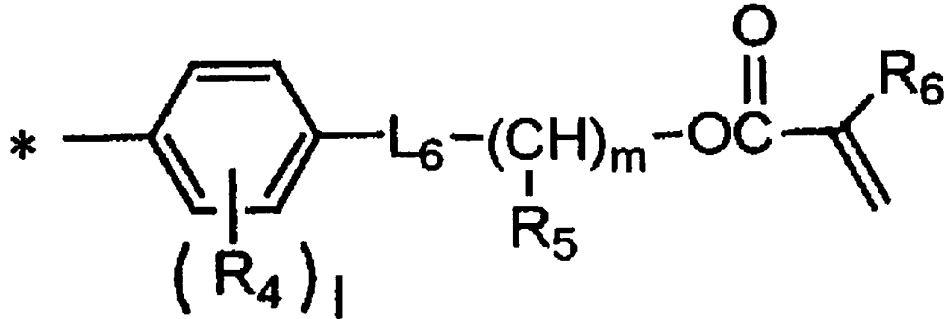
## 【0134】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立に下記一般式(V)で表されるものが最も好ましい。

一般式(V)

## 【0135】

## 【化23】



10

## 【0136】

一般式(V)中、\*は一般式(D-2)中のH<sub>1</sub>、H<sub>2</sub>またはH<sub>3</sub>に結合する位置を表す

20

R<sub>4</sub>はそれぞれ独立にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルキルオキシ基、炭素原子数2~8のアシル基、炭素原子数2~8のアシルオキシ基、炭素原子数2~8のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基を表す。好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数1~3のアルキルオキシ基、炭素原子数2~4のアシル基、炭素原子数2~4のアシルオキシ基、炭素原子数2~4のアルコキシカルボニル基、シアノ基である。

1は0~4の整数を表し、好ましくは0または1であり、最も好ましくは0である。1が2以上の場合、複数のR<sub>4</sub>で表される基はそれぞれ異なってもよい。

30

L<sub>6</sub>は\*\* - O -、\*\* - CO - O -、\*\* - O - CO -、\*\* - O - CO - O -、または\*\* - CH<sub>2</sub> - を表し、\*\*は一般式(V)中のベンゼン環に結合する位置を表す。

R<sub>5</sub>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基を表し、より好ましくは水素原子もしくはメチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

mは2から16の整数を表し、好ましくは2から12の整数である。

R<sub>6</sub>は水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子である。

## 【0137】

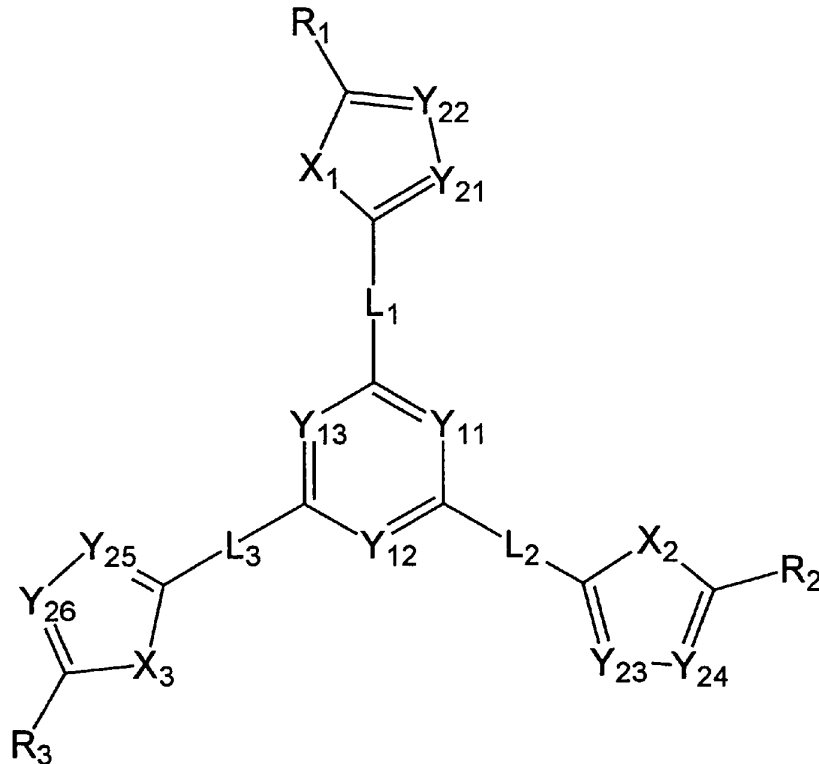
本発明で用いる数式(II)を満たす液晶相を発現する液晶性組成物Dに用いる液晶性化合物は、としては、下記一般式(I)で表される化合物が最も好ましい。

一般式(I)

40

## 【0138】

## 【化 2 4】



10

20

## 【 0 1 3 9】

一般式 (I) 中、 $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$  は、それぞれ独立にメチンまたは窒素原子を表す。

## 【 0 1 4 0】

$Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、 $Y_{21}$ 、 $Y_{22}$ 、 $Y_{23}$ 、 $Y_{24}$ 、 $Y_{25}$ 、 $Y_{26}$  がメチンの場合は、メチンは置換基を有していてもよい。置換基の例は、一般式 (D-2) における  $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$  の例と同様である。

## 【 0 1 4 1】

一般式 (I) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、メチレン、イミノを表す。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  が、メチレン、イミノの場合は、置換基を有していてもよい。置換基としては、上記メチンの置換基として挙げたものが好ましい。これらの置換基はさらに置換されていてもよく、その場合の置換基もメチンの置換基が有してもよい置換基として挙げたものと同じである。

30

## 【 0 1 4 2】

一般式 (I) 中、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  の定義と好ましい例は、一般式 (D-2) 同様である。

## 【 0 1 4 3】

一般式 (I) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  の定義と好ましい例は、一般式 (D-2) 同様である。本発明においては、一般式 (I) で表される化合物のなかでも、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  がそれぞれ独立に上記一般式 (V) で表される前記一般式 (II) で表される化合物が好ましい。

40

一般式 (I) で表される化合物および該化合物を含む液晶性組成物が発現する液晶相としては、前述の数式 (II) を満たす液晶相として挙げたものが挙げられる。なかでも、コラムナー相またはディスコティックネマチック相が好ましく、特にディスコティックネマチック相が好ましい。液晶相は、30 ~ 300 の範囲で発現するものが好ましく、50 ~ 250 の範囲で発現するものがより好ましい。

## 【 0 1 4 4】

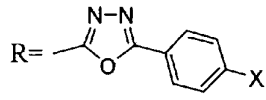
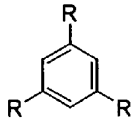
以下に、一般式 (I) または一般式 (II) で表される化合物の具体例を示すが、本発明

50

はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 4 5 】

【 化 2 5 】

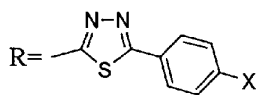
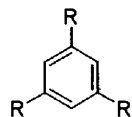


X=	—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	D-1	
	—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	D-2	
	—OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	D-3	
	—OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	D-4	
	—OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	D-5	10
	—OC <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	D-6	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-7	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-8	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-9	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-10	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-11	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-12	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-13	20
	—O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> COCH=CH <sub>2</sub>	D-14	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOC(=CH <sub>2</sub> )   CH <sub>3</sub>	D-15	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH=CHCH <sub>3</sub>	D-16	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCH=CH <sub>2</sub>	D-17	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH—CH <sub>2</sub>   O	D-18	30

【 0 1 4 6 】



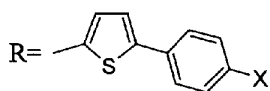
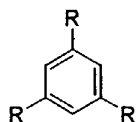
## 【化 2 6】



X=	—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	D-19	
	—OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	D-20	
	—OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	D-21	
	—OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	D-22	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-23	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-24	10
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-25	
	—O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> COCH=CH <sub>2</sub>	D-26	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOC(=CH <sub>2</sub> )   CH <sub>3</sub>	D-27	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCH=CH <sub>2</sub>	D-28	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   O	D-29	20

## 【 0 1 4 7】

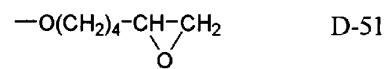
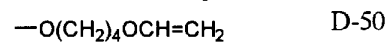
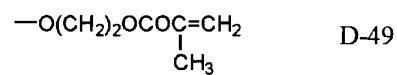
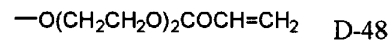
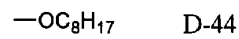
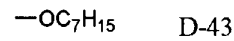
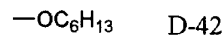
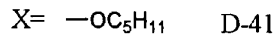
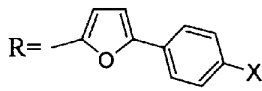
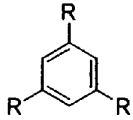
## 【化 2 7】



X=	—OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	D-30	
	—OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	D-31	
	—OC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	D-32	
	—OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	D-33	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-34	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-35	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCOCH=CH <sub>2</sub>	D-36	
	—O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> COCH=CH <sub>2</sub>	D-37	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOC(=CH <sub>2</sub> )   CH <sub>3</sub>	D-38	
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OCH=CH <sub>2</sub>	D-39	40
	—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   O	D-40	

## 【 0 1 4 8】

【化28】

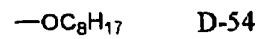
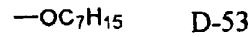
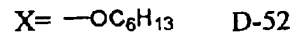
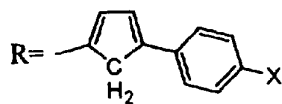
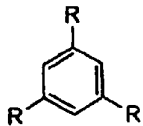


10

20

【0149】

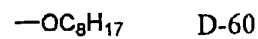
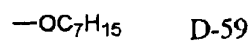
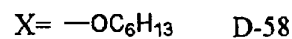
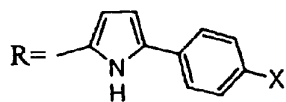
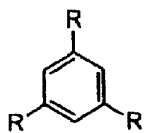
【化29】



30

【0150】

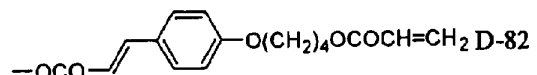
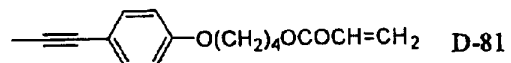
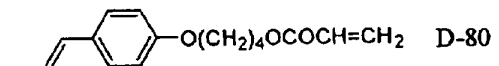
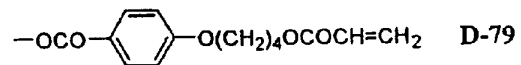
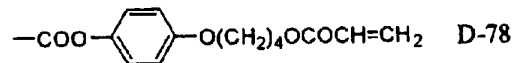
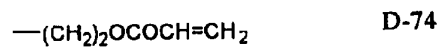
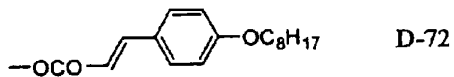
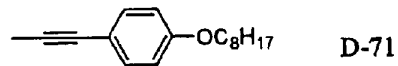
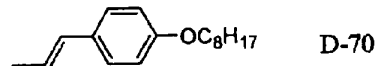
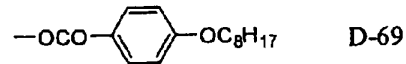
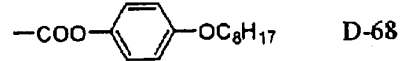
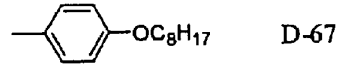
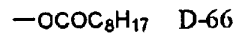
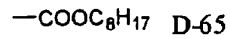
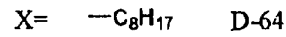
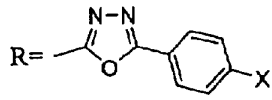
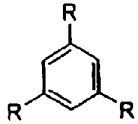
【化30】



40

【0151】

【化 3 1】



【 0 1 5 2 】

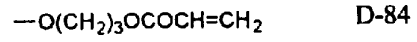
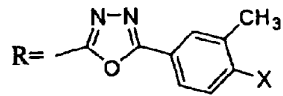
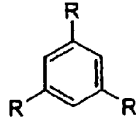
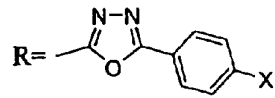
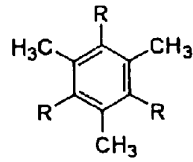
10

20

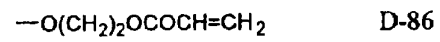
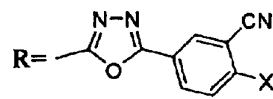
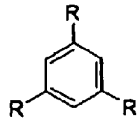
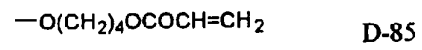
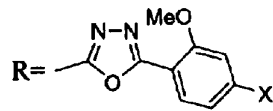
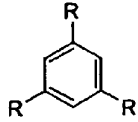
30

40

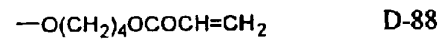
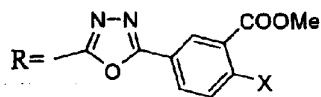
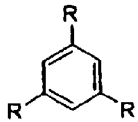
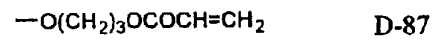
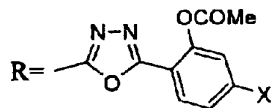
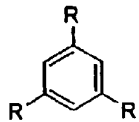
## 【化 3 2】



10



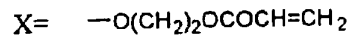
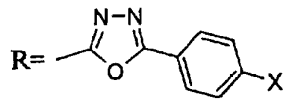
20



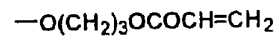
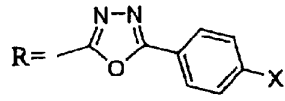
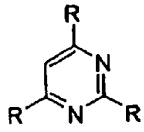
30

## 【 0 1 5 3 】

【化 3 3】

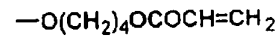
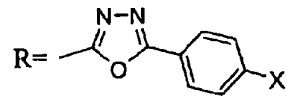
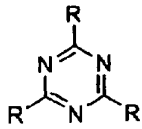


D-89

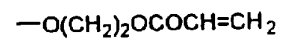
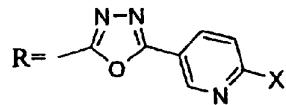
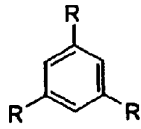


D-90

10

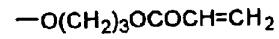
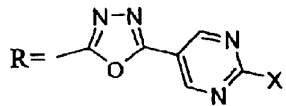
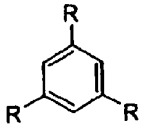


D-91

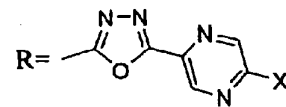
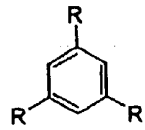


D-92

20



D-93

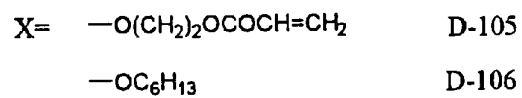
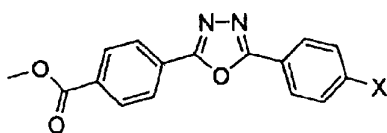
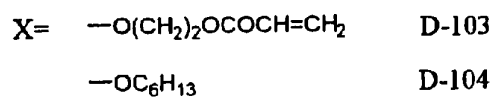
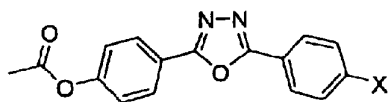
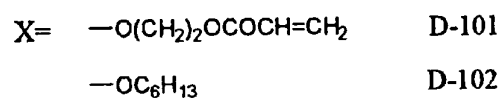
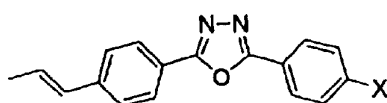
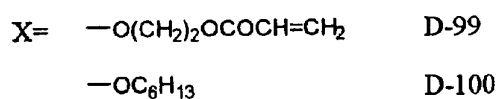
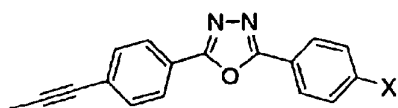
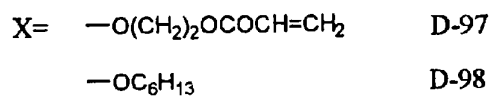
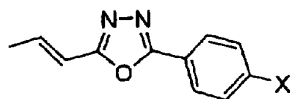
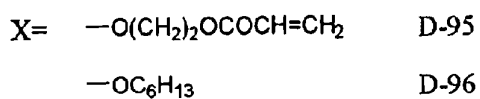
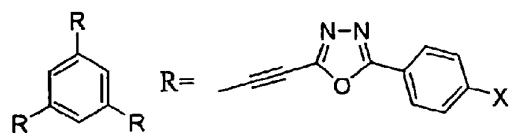


D-94

30

【 0 1 5 4】

## 【化 3 4】



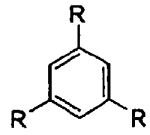
## 【 0 1 5 5 】

10

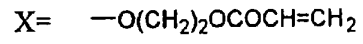
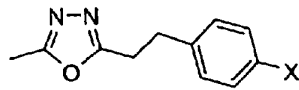
20

30

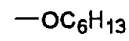
【化 3 5】



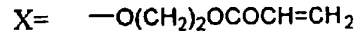
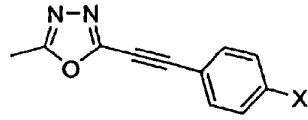
R=



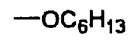
D-107



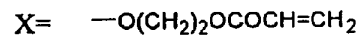
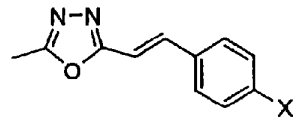
D-108



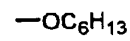
D-109



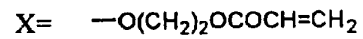
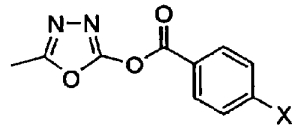
D-110



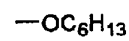
D-111



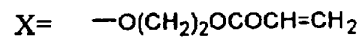
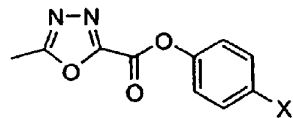
D-112



D-113



D-114



D-115



D-116

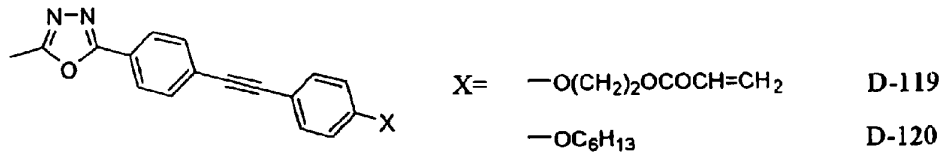
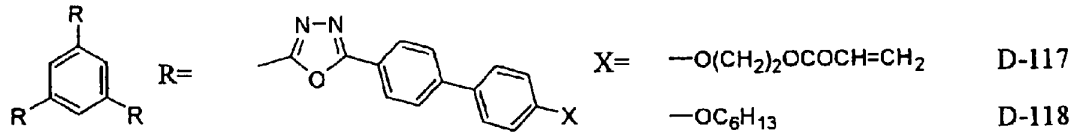
【 0 1 5 6 】

10

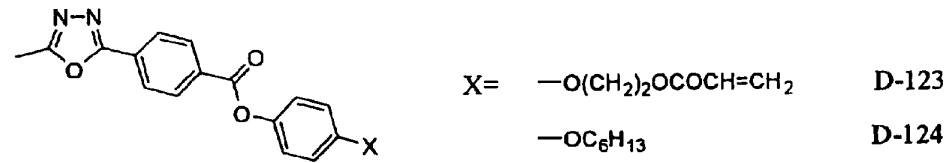
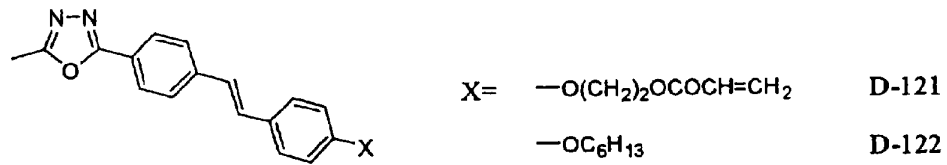
20

30

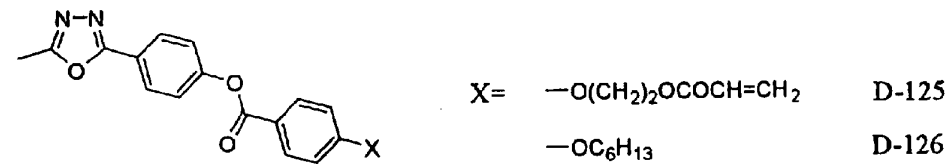
【化 3 6】



10



20

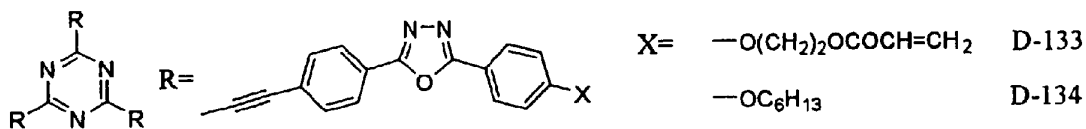
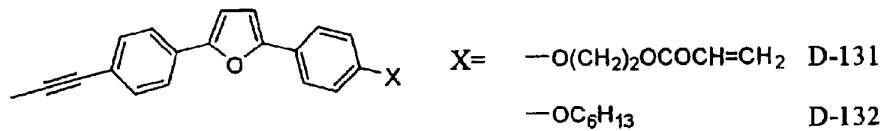
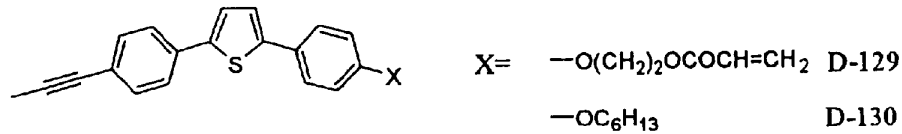
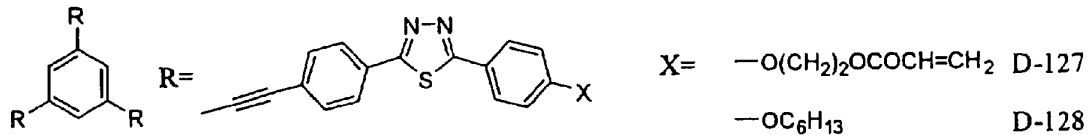


【 0 1 5 7 】

30



## 【化 3 7】



## 【0158】

[液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とを含有する液晶性組成物]

本発明の液晶性組成物は、数式 (I) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 R と数式 (II) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物 D とを含有し、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とが混合した状態で、如何なる混合比においても液晶相を発現することが好ましい。

本発明において、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とが混合した状態で、如何なる混合比においても液晶相を発現するとは、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とが、その混合比によらず互いに相分離せずに混じり合った状態になり、その状態で液晶相を発現することを意味する。したがって、例えば、R. Pratibara の報告 (Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1985年, 1巻, 111頁) のように、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D が相分離した状態で液晶相を発現する場合は、本発明から除外される。

## 【0159】

液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とを含む本発明の液晶性組成物が、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D との混合比によらず、両者が混合した状態で液晶相を発現しうることの証明は、数式 (I) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物と数式 (II) を満たす液晶相を発現する液晶性組成物の接触試験 (例えば、液晶便覧 (丸善 (株) 2000年発行) 第2章、156頁などに記載) により行うことが可能である。即ち、偏光顕微鏡下で2種の液晶性組成物が混じりあう領域において、液晶性の有無を観察することにより行うことができる。接触試験において全領域で液晶性が観察できれば、混合比によらず液晶性を発現できるといえる。

## 【0160】

液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とを含む本発明の液晶性組成物は、液晶性組成物 R と液晶性組成物 D とを混合した状態で液晶相を 20 ~ 300 の範囲で発現することが好ましい。さらに好ましくは 40 ~ 280 であり、最も好ましくは 60 ~ 250 である。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

10

20

30

40

50

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。

【0161】

液晶性組成物Rと液晶性組成物Dを含む本発明の液晶性組成物は、光学的に二軸性の液晶相を発現する液晶性組成物であることが好ましい。二軸性の液晶相とは、3軸方向の屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ が異なり、例えば $n_x > n_y > n_z$ の関係を満たす液晶相である。

【0162】

液晶性組成物Rと液晶性組成物Dとを含む本発明の液晶性組成物において、二軸性の液晶相を発現させるための液晶性組成物Rと液晶性組成物Dの混合比は、液晶性組成物Rと液晶性組成物Dの分子構造や分子量により異なるため明確な定義はできないが、質量比で液晶性組成物R / 液晶性組成物D = 10 ~ 0.02が好ましく、5 ~ 0.05がさらに好ましく、2 ~ 0.1が最も好ましい。

10

二軸性の液晶相は、一軸性の液晶相よりも低い温度で発現する場合が多い。例えば、一軸性のネマチック相（棒状ネマチック相やディスコティックネマチック相）を降温することで二軸性ネマチック相に転移する場合が多い。多くの場合、ある混合比（液晶性組成物R / 液晶性組成物Dを境に、液晶性組成物Rの含率が少し多くなると、降温時に棒状ネマチック相から二軸性ネマチック相への転移が起こる。また液晶性組成物Dの含率が少し多くなるとディスコティックネマチック相から二軸性ネマチック相への転移が起こる。

【0163】

20

液晶性組成物Rと液晶性組成物Dとを含む本発明の液晶性組成物において、二軸性ネマチック相の高温側に一軸性のネマチック相がある場合、二軸性の液晶相の $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値の制御が可能である。

例えば、棒状ネマチック相 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) = 1.0$ から降温していくと、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 値は、突然変化するのではなく、温度に応じて徐々に上昇していく傾向にある。したがって、UV照射による重合等の配向固定する温度を選択することで、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 値を制御できる。棒状ネマチック相から二軸性ネマチック相へ転移させた場合の、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 値の制御範囲幅は、液晶性組成物Rと液晶性組成物Dの分子構造等により変化するため、一概には定義できないが、1.0により近い範囲が制御しやすい。具体的には $1.0 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) < 1.0$ が制御しやすい。

30

また、ディスコティックネマチック相から二軸性ネマチック相へ転移させた場合も棒状ネマチック相から転移させた場合と同様に $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 値の制御が可能となるが、この場合は、ディスコティックネマチック相の $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ 値は $(n_x = n_y)$ であるため、その制御範囲幅は、により近い範囲が制御しやすい。具体的には $1.2 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) <$ が制御しやすい。

【0164】

液晶性組成物Rと液晶性組成物Dとを含む本発明の液晶性組成物が光学的に二軸性の液晶相を発現する場合、二軸性液晶相の三方向の屈折率を $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  ( $n_x > n_y > n_z$ )とすると、それぞれの値は、下記数式(III)を満足することが好ましく、下記数式(VI)を満足することがさらに好ましい。この範囲の値を満足することにより、液晶表示装置に合わせてレターデーションの角度依存性を制御できる。

40

【0165】

$$\text{数式(III)} \quad 1.1 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) < 2.0$$

【0166】

$$\text{数式(VI)} \quad 1.2 < (n_x - n_z) / (n_x - n_y) < 1.0$$

【0167】

さらに、液晶性組成物Rと液晶性組成物Dとを含む本発明の液晶性組成物は、上記の光学的性質を持つと同時に、均一で欠陥のない配向をとり、良好なモノドメイン性を示すものが望ましい。モノドメイン性が悪い場合には、得られる構造がポリドメインとなり、ド

50

メイン同士の境界に配向欠陥が生じ、光を散乱するようになる。良好なモノドメイン性を示すと、位相差板に用いた場合に該位相差板が高い光透過率を有しやすくなる。

【0168】

液晶性組成物Rと液晶性組成物Dとを含む本発明の液晶性組成物が発現する二軸性液晶相としては、二軸性ネマチック相、二軸性スメクチックA相、二軸性スメクチックC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二軸性ネマチック相（Nb相）が好ましい。二軸性ネマチック相とは、ネマチック液晶性化合物がとり得る液晶相の一種であるが、液晶相の空間をx軸、y軸、z軸で定義した際、該液晶性化合物がy軸を中心にしたxz平面の自由回転も、z軸を中心にしたxy平面の自由回転も禁止されている状態を示す。

10

【0169】

[位相差板]

本発明の位相差板は、透明支持体の上に本発明の液晶性組成物から形成される光学異方性層を有する。透明支持体と光学異方性層の間には配向膜を設けるのが好ましい。光学異方性層は、本発明の液晶組成物に必要な応じて他の添加剤を加え、該組成物を配向膜上に塗布した後、液晶状態の配向を固定化して得られる。

【0170】

本発明の位相差板における光学的異方性層の厚さは、0.1～20μmであることが好ましく、0.2～15μmであることがさらに好ましく、0.5～10μmであることが最も好ましい。

20

【0171】

本発明の位相差板は、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、上記装置の視野角の拡大に寄与させることができる。

【0172】

[光学異方性層]

本発明の液晶組成物を用いて光学異方性層を形成することにより、光学異方性層の光学異方性を、互いに直交する三方向の屈折率主値が異なる光学的二軸性となるように調節できる。光学異方性層の三方向の屈折率主値も二軸性液晶相の屈折率比同様に下記数式(II)を満足することが好ましく、下記数式(VI)を満足することがさらに好ましい。

30

【0173】

$$\text{数式(III)} \quad 1.1 \quad (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad 2.0$$

【0174】

$$\text{数式(VI)} \quad 1.2 \quad (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad 1.0$$

【0175】

透明支持体上に二軸性の液晶性組成物を設けた二軸性位相差板と、一軸性の液晶性組成物を設けた一軸性位相差板では、レターレーションの角度依存性が異なる。例えば、一軸性の液晶性組成物を用いた位相差板では、板面の法線方向のレターレーションと法線から数十度の角度方向のレターレーションは大きく異なる（レターレーションは遅相軸方向に傾けていけば小さくなり、進相軸方向に傾けていけば大きくなる）。一方、二軸性の液晶性組成物の場合は、一軸性の液晶性組成物でのレターレーション変化率と異なってくる。様々な液晶表示装置に用いる位相差板を作製する場合、その液晶表示装置にあわせてレターレーションの角度依存性を制御する必要があるが、二軸性の液晶性組成物を用いると、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ の屈折率差、およびそれぞれの軸の配向方向を変えることにより、レターレーションの角度依存性を任意に制御することが可能であるため、非常に有用である。

40

【0176】

光学異方性層は、本発明の液晶性組成物を一度液晶相形成温度まで加熱し、次にその配向状態を維持したまま冷却することによりその液晶状態における配向形態を損なうことなく固定化することで形成できる。また、本発明の液晶性組成物に重合開始剤を添加した組成物を液晶相形成温度まで加熱した後、重合させ冷却することによって液晶状態の配向状

50

態を固定化することで形成できる。

【0177】

本発明で配向状態が固定化された状態とは、その配向が保持された状態が最も典型的、且つ好ましい態様ではあるが、それだけには限定されず、具体的には、通常0 から50、より過酷な条件下では-30 から70 の温度範囲において、該固定化された液晶組成物に流動性が無く、また外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を指すものである。なお、配向状態が最終的に固定化され光学異方性層が形成された際に、本発明の液晶性組成物はもはや液晶性を示す必要はない。例えば、液晶性化合物として重合性基を有する化合物を用いているので、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋反応が進行し、高分子量化して、液晶性を失ってもよい。

10

光学異方性層の形成にあたり本発明の液晶性組成物に加えることのできる添加剤の例としては、空気界面配向制御剤、ハジキ防止剤、重合開始剤、重合性モノマー等が挙げられる。

【0178】

[ 空気界面配向制御剤 ]

液晶性組成物は、空気界面においては空気界面のチルト角で配向する。例えば、二軸性の液晶性組成物の場合には、このチルト角は、 $n_x$  屈折率方向と空気界面がなすチルト角と  $n_y$  屈折率方向と空気界面がなすチルト角と  $n_z$  屈折率方向と空気界面がなすチルト角の3種類がある。

20

このチルト角は、液晶性組成物に含まれる液晶性化合物の種類や2種類上含む場合にはその混合比により、その程度が異なるために目的に応じて空気界面のチルト角を任意に制御する必要がある。

【0179】

前記チルト角の制御には、例えば、電場や磁場のような外場を用いることや添加剤を用いることができるが、添加剤を用いることが好ましい。このような添加剤としては、炭素原子数が6~40の置換もしくは無置換脂肪族基、または炭素原子数が6~40の置換もしくは無置換脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基を、分子内に1本以上有する化合物が好ましく、分子内に2本以上有する化合物が更に好ましい。例えば、空気界面配向制御剤としては、特開2002-20363号公報に記載の疎水性排除体積効果化合物を用いること

30

【0180】

空気界面側の配向制御用添加剤の添加量としては、本発明の液晶性組成物に対して、0.001質量%乃至20質量%が好ましく、0.01質量%乃至10質量%が更に好ましく、0.1質量%乃至5質量%が最も好ましい。

【0181】

[ ハジキ防止剤 ]

本発明の液晶性組成物に添加し、該組成物の塗布時のハジキを防止するための材料としては、一般に高分子化合物を好適に用いることができる。

使用するポリマーとしては、本発明の液晶性組成物の傾斜角変化や配向を著しく阻害しない限り、特に制限はない。

40

ポリマーの例としては、特開平8-95030号公報に記載があり、特に好ましい具体的ポリマー例としてはセルロースエステル類を挙げることができる。セルロースエステルの例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロースおよびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。

本発明の液晶性組成物の配向を阻害しないように、ハジキ防止目的で使用されるポリマーの添加量は、本発明の液晶性組成物に対して一般に0.1~10質量%の範囲にあり、0.1~8質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1~5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

【0182】

50

### [ 重合開始剤 ]

本発明では、液晶性組成物はモノドメイン配向、つまり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好ましい。そのため、液晶性組成物 R および / または液晶性組成物 D に含まれる化合物が重合性基を有する場合には、重合反応により重合させ固定化することが好ましい。

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と電子線照射による重合反応が含まれるが、熱により支持体等が変形、変質するのを防ぐためにも、光重合反応または電子線照射による重合反応が好ましい。

#### 【 0 1 8 3 】

光重合開始剤の例には、  
 - カルボニル化合物（米国特許 2 3 6 7 6 6 1 号、同 2 3 6 7 6 7 0 号の各明細書記載）、  
 - アシロインエーテル（米国特許 2 4 4 8 8 2 8 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 2 7 2 2 5 1 2 号明細書記載）、  
 多核キノン化合物（米国特許 3 0 4 6 1 2 7 号、同 2 9 5 1 7 5 8 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 3 5 4 9 3 6 7 号明細書記載）、  
 アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭 6 0 - 1 0 5 6 6 7 号公報、米国特許 4 2 3 9 8 5 0 号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許 4 2 1 2 9 7 0 号明細書記載）等が挙げられる。

光重合開始剤の使用量は、光学異方性層の塗布液の固形分の 0 . 0 1 ~ 2 0 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。

#### 【 0 1 8 4 】

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、1 0 m J ~ 5 0 J / c m <sup>2</sup> であることが好ましく、5 0 m J ~ 8 0 0 m J / c m <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。また、雰囲気酸素濃度は重合度に関与するため、空気中で所望の重合度に達しない場合には、窒素置換等の方法により酸素濃度を低下させることが好ましい。好ましい酸素濃度としては、1 0 % 以下が好ましく、7 % 以下がさらに好ましく、3 % 以下が最も好ましい。

#### 【 0 1 8 5 】

### [ 重合性モノマー ]

本発明の液晶性組成物には、重合性のモノマーを添加してもよい。本発明で使用できる重合性モノマーとしては、本発明の液晶性組成物 R および液晶性組成物 D に含まれる化合物と相溶性を有し、液晶組成物の傾斜角変化や配向阻害を著しく引き起こさない限り、特に限定はない。これらの中では重合活性なエチレン性不飽和基、例えばビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基およびメタクリロイル基などを有する化合物が好ましく用いられる。上記重合性モノマーの添加量は、液晶性化合物に対して一般に 0 . 5 ~ 5 0 質量%の範囲にあり、1 ~ 3 0 質量%の範囲にあることが好ましい。また反応性官能基数が 2 以上のモノマーを用いると、配向膜と光学異方性層間の密着性を高める効果が期待できるため、特に好ましい。

#### 【 0 1 8 6 】

### [ 塗布溶剤 ]

本発明の液晶性組成物の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N , N - ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、トルエン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1 , 2 - ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライド、エステルおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

#### 【 0 1 8 7 】

### [ 塗布方式 ]

光学異方性層は、上記溶媒を用いて本発明の液晶性組成物の塗布液を調製し配向膜上に

10

20

30

40

50

塗布し、本発明の液晶性組成物を配向処理することで形成する。塗布液の塗布は、公知の方法（例えば、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

【0188】

[配向膜]

配向膜は、有機化合物（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、トリコサン酸、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。

10

配向膜上に設けられる光学異方性層の本発明の液晶性組成物に所望の配向を付与できるのであれば、配向膜としてはどのような層でもよいが、本発明においては、ラビング処理もしくは、光照射により形成される配向膜が好ましい。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。ラビング処理は、一般にはポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に数回擦ることにより実施することができるが、特に本発明では液晶便覧（丸善（株））に記載されている方法により行うことが好ましい。配向膜の厚さは、0.01～10 μmであることが好ましく、0.05～3 μmであることがさらに好ましい。

【0189】

（配向膜のラビング密度）

20

配向膜のラビング密度と配向膜界面での液晶性化合物のプレチルト角との間には、ラビング密度を高くするとプレチルト角は小さくなり、ラビング密度を低くするとプレチルト角は大きくなる関係があるので、配向膜のラビング密度を変えることで、プレチルト角の調整をすることができる。

配向膜のラビング密度を変える方法としては、「液晶便覧」液晶便覧編集委員会編（丸善（株）、2000年）に記載されている方法を用いることができる。ラビング密度（L）は式（A）で定量化されている。

【0190】

$$\text{式 (A)} \quad L = N l \{ 1 + (2 r n / 60 v) \}$$

【0191】

30

式（A）中、Nはラビング回数、lはラビングローラーの接触長、rはローラーの半径、nはローラーの回転数（rpm）、vはステージ移動速度（秒速）である。ラビング密度を高くするためには、ラビング回数を増やす、ラビングローラーの接触長を長く、ローラーの半径を大きく、ローラーの回転数を大きく、ステージ移動速度を遅くすればよく、一方、ラビング密度を低くするためには、この逆にすればよい。

【0192】

[透明支持体]

本発明の位相差板の透明支持体としては、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、セルロースアシレート類（例、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（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）又は4（セルロースブチレート）であることが好ましい。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W000/26705号明細書に記載の分子の修飾により該発現性を低下させたものも使用できる。

40

50

## 【0193】

以下、透明支持体として好ましく使用されるセルロースアシレート（特に、セルローストリアセレート）について詳述する。

セルロースアシレートとしては、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（セルロースアセレート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。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Mw/Mn（Mwは質量平均分子量、Mn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Mw/Mnの値としては、1.0～1.7であることが好ましく、1.3～1.65であることがさらに好ましく、1.4～1.6であることが最も好ましい。

10

## 【0194】

セルロースアシレートでは、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づ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%以上40%以下でアシル基で置換されていることが好ましく、さらには31%以上、特に32%以上であることが好ましい。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数3以上のアシル基（例、プロピオニル、ブチリル、パレロイル、ベンゾイル、アクリロイル）で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。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。

20

## 【0195】

透明支持体として用いるポリマーフィルム、特にセルロースアシレートフィルムは、レターデーションを調整するために、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デーション上昇剤として使用することも可能である。このようなレターデーション上昇剤を使用する場合、レターデーション上昇剤は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲で使用する。レターデーション上昇剤は、セルロースアシレート100質量部に対して、0.05～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、0.1～10質量部の範囲で使用する事がさらに好ましい。2種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。

30

芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

## 【0196】

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員環または7員環であることが好ましく、5員環または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、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。

40

## 【0197】

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、ピラジン環および1,3,5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および1,3,5-トリアジン環がさらに好ましい。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特に好ましい。

## 【0198】

前記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

50

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、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

【0199】

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であることが最も好ましい。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および(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WO01/88574A1、WO00/2619A1、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、特願2002-70009号明細書等に記載されている。

10

【0200】

セルロースアシレートフィルムは、調製されたセルロースアシレート溶液(ドープ)から、ソルベントキャスト法によりを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、ドラムまた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。ドラムまたはバンドの表面は、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および乾燥方法については、米国特許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640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

20

【0201】

前記ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまた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またはバンドから剥ぎ取り、さらに100から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、流延時のドラムまた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

【0202】

調製したセルロースアシレート溶液(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、ドラムまた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。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

複数のセルロースアシレ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シレ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、および特開平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シレ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61-104813号、特開昭61-158413号、および特開平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、高粘度およ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。

40

【0203】

50



セルロースアシレートフィルムは、さらに延伸処理によりレターデーション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。本発明に用いるセルロースアシレ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。

#### 【0204】

セルロースアシレートフィルムには、機械的物性を改良するため、また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、リン酸エステルまた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)、ジフェニルピフェニルホスフェートおよ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、フタル酸エステルおよ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)およびジ-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)および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および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。

#### 【0205】

セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤(例、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)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、同5-197073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854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0.01～1質量%であることが好ましく、0.01～0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、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%を越えると、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7-11056号公報に記載がある。

#### 【0206】

セルロースアシレートフィルムは、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、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433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シレートフィルムの温度をTg(ガラス転移温度)以下、具体的には150以下とすることが好ましい。

#### 【0207】

セルロースアシレ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、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアシレ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、アルカリ鹸化処理を例に、具体的に説明する。アルカリ鹸化処理は、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、0.1～3.0Nの範囲にあることが好ましく、0.5～2.0N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～90の範囲にあることが好ましく、40～70の範囲にあることが

さらに好ましい。

【0208】

また、セルロースアシレートフィルムの表面エネルギーは55 mN/m以上であることが好ましく、60～75 mN/mの範囲にあることがさらに好ましい。

表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社 1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明に用いるセルロースアシレートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアシレートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

10

【0209】

セルロースアシレートフィルムの厚さは、通常5～500 μmの範囲が好ましく、20～250 μmの範囲が好ましく、30～180 μmの範囲がより好ましく、30～110 μmの範囲が特に好ましい。

【0210】

[楕円偏光板]

本発明の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。本発明の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うる楕円偏光板を提供することができる。

20

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。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、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。

【0211】

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透明保護膜を形成することが好ましい。透明保護膜は、光透過率が80%以上であるのが好ましい。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。透明保護膜の厚さは、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。

30

【0212】

[液晶表示装置]

本発明の位相差板の利用により、視野角が拡大された液晶表示装置を提供することができる。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5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモードまたはFLCモードの液晶セル用光学補償シートは、特開平10-54982号公報に記載がある。さらに、OCBモードまたはHANモードの液晶セル用光学補償シートは、米国特許5805253号明細書および国際公開WO96/37804号公報に記載がある。さらにまた、STNモードの液晶セル用光学補償シートは、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光学補償シートは、特許番号第2866372号公報に記載がある。

40

【0213】

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。本発明の位相差板は、TN(Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、FLC(Ferroelectric Liquid Crystal)、OCB(Optically Compensatory Bend)、STN(Super Twisted Nematic)、VA(Vertically Aligned)および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。

液晶表示装置は、液晶セル、偏光素子及び位相差板(光学補償シート)からなる。偏光

50

素子は、一般に偏光膜と保護膜からなる。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。

【実施例 1】

【0214】

以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0215】

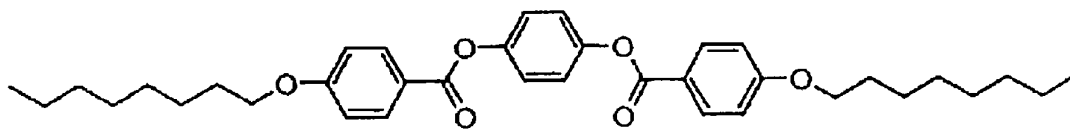
[接触試験による液晶相の確認] ((C-1) と (D-3) の混合)

(数式 (I) を満たす液晶相の確認)

下記液晶性化合物 (C-1) を  $5 \mu\text{m}$  のセルギャップの水平配向セル ((株) EHC 製; KSRP-05/A107M1NSS(ZZ)) に  $230^\circ\text{C}$  で注入し、 $180^\circ\text{C}$  でホモジニアス配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  を求めたところほぼ  $1.0$  であり、(C-1) は数式 (I) を満たす液晶相を発現することが分かった。

【0216】

【化 38】



C-1

【0217】

(数式 (II) を満たす液晶相の確認)

前記液晶性化合物 (D-3) を  $10 \mu\text{m}$  のセルギャップの水平配向セル ((株) EHC 製; KSRP-10/A107M1NSS(ZZ)) に  $170^\circ\text{C}$  で注入し、 $140^\circ\text{C}$  でホメオトロピック配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定とコノスコープ観察より、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  は (すなわち、 $n_x = n_y$ ) であり、(D-3) は数式 (II) を満たす液晶相を発現することが分かった。

【0218】

(接触試験)

スライドガラス上に (C-1) と (D-3) をのせ、カバーガラスをして  $200^\circ\text{C}$  に加熱し、(C-1) と (D-3) の接触部分の降温時の液晶性を観察したところ、(C-1) と (D-3) との混合比によらず液晶相を発現することが明らかとなった。混合比率により、等方性液体から液晶相へ転移する温度は異なるが、最も低い等方性液体から液晶相へ転移する温度は、 $110^\circ\text{C}$  (混合比 (質量比)、おおよそ (C-1) : (D-3) = 1 : 5.5) であった。

【実施例 2】

【0219】

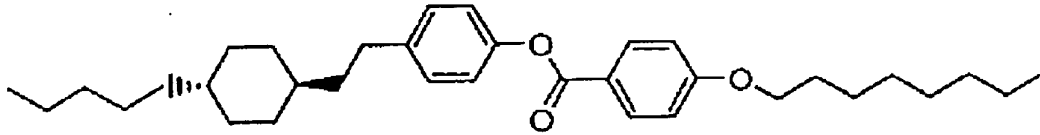
[接触試験による液晶相の確認] ((C-2) と (D-3) の混合)

(数式 (I) を満たす液晶相の確認)

下記液晶性化合物 (C-2) (Kelly, S. M. らの報告; Helv. Chim. Acta, 1988年, 71巻, 461頁) を  $5 \mu\text{m}$  のセルギャップの水平配向セル ((株) EHC 製; KSRP-05/A107M1NSS(ZZ)) に  $200^\circ\text{C}$  で注入し、 $90^\circ\text{C}$  でホモジニアス配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$  を求めたところほぼ  $1.0$  であり、(C-2) は数式 (I) を満たす液晶相を発現することが分かった。

【0220】

## 【化39】



C-2

## 【0221】

(接触試験)

スライドガラス上に(C-2)と(D-3)をのせ、カバーガラスをして200 に加熱し、(C-2)と(D-3)の接触部分の降温時の液晶性を観察したところ、(C-2)と(D-3)との混合比によらず液晶相を発現することが明らかとなった。混合比率により、等方性液体から液晶相へ転移する温度は異なるが、最も低い等方性液体から液晶相へ転移する温度は、95 (混合比(質量比)、おおよそ(C-2):(D-3)=1:5)であった。

10

## 【実施例3】

## 【0222】

[接触試験による液晶相の確認](m-4)と(D-3)の混合)

(数式(I)を満たす液晶相の確認)

前記液晶性化合物(m-4)を5 $\mu$ mのセルギャップの水平配向セル(株)EHC製;KSRP-05/A107M1NSS(ZZ))に200 で注入し、130 でホモジニアス配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところほぼ1.0であり、(m-4)は数式(I)を満たす液晶相を発現することが分かった。

20

## 【0223】

(接触試験)

スライドガラス上に(m-4)と(D-3)をのせ、カバーガラスをして200 に加熱し、(m-4)と(D-3)の接触部分の降温時の液晶性を観察したところ、(m-4)と(D-3)との混合比によらず液晶相を発現することが明らかとなった。混合比率により、等方性液体から液晶相へ転移する温度は異なるが、最も低い等方性液体から液晶相へ転移する温度は、105 (混合比(質量比)、おおよそ(m-4):(D-3)=1:4)であった。

30

## 【実施例4】

## 【0224】

[接触試験による液晶相の確認](m-22)と(D-3)の混合)

(数式(I)を満たす液晶相の確認)

前記液晶性化合物(m-22)を5 $\mu$ mのセルギャップの水平配向セル(株)EHC製;KSRP-05/A107M1NSS(ZZ))に200 で注入し、130 でホモジニアス配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところ1.0以上1.1未満であり(m-22)は数式(I)を満たす液晶相を発現することが分かった。

40

## 【0225】

(接触試験)

スライドガラス上に(m-22)と(D-3)をのせ、カバーガラスをして200 に加熱し、(m-22)と(D-3)の接触部分の降温時の液晶性を観察したところ、(m-22)と(D-3)との混合比によらず液晶相を発現することが明らかとなった。混合比率により、等方性液体から液晶相へ転移する温度は異なるが、最も低い等方性液体から液晶相へ転移する温度は、110 (混合比(質量比)、おおよそ(m-22):(D-3)=1:3)であった。

## 【実施例5】

## 【0226】

[接触試験による液晶相の確認](m-22)と(Dmix-1)の混合)

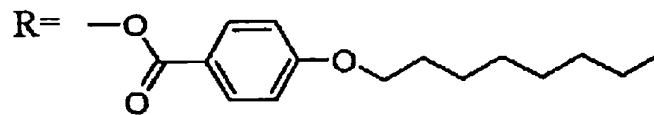
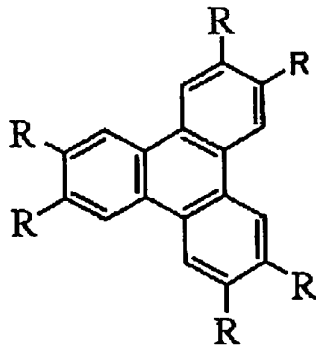
50

(数式(11))を満たす液晶相の確認)

(D-3) 0.9 gと下記ディスコティック液晶性化合物(TP-1) 0.1 gを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解後、溶媒を蒸発させ、(Dmix-1)を得た。この(Dmix-1)を $10\ \mu\text{m}$ のセルギャップの水平配向セル((株)EHC製;KSRP-10/A107M1NSS(ZZ))に $170^\circ$ で注入し、 $120^\circ$ でホメオトロピック配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定とコノスコープ観察より、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ は(すなわち、 $n_x = n_y$ )であり、(Dmix-1)は数式(11)を満たす液晶相を発現することが分かった。

【0227】

【化40】



TP-1

10

【0228】

(接触試験)

スライドグラス上に(m-22)と(Dmix-1)をのせ、カバーグラスをして $200^\circ$ に加熱し、(m-22)と(Dmix-1)の接触部分の降温時の液晶性を観察したところ、(m-22)と(Dmix-1)との混合比によらず液晶相を発現することが明らかとなった。混合比率により、等方性液体から液晶相へ転移する温度は異なるが、最も低い等方性液体から液晶相へ転移する温度は、 $102^\circ$ (混合比(質量比)、およそ(m-22):(Dmix-1)=1:3)であった。

【実施例6】

【0229】

[位相差板の作製および二軸性の確認](m-22)と(D-3)の混合系)

(D-3) 0.3 gと(m-22) 0.1 gを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解後、溶媒を蒸発させ、(BAmix-1)を得た。(BAmix-1)は、偏光顕微鏡における観察から、 $150^\circ$ からの降温時に $110^\circ$ 以下でネマチック相を発現することが明らかとなった。

次に、この(BAmix-1)を $5\ \mu\text{m}$ のセルギャップの水平配向セル((株)EHC製;KSRP-05/A107M1NSS(ZZ))に $200^\circ$ で注入し、 $107^\circ$ に冷却すると、ネマチック相に転移してホメオトロピック配向して暗視野となった。さらに $100^\circ$ まで温度を下げると、液晶の転移が起こり二軸性ネマチック相に転移した。 $100^\circ$ の状態を3分間で維持し、レターデーションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところ、4.0であった。

【0230】

この(BAmix-1)を $100^\circ$ で配向させた後、室温に急冷することで二軸性の位相差板を得ることができる。

【実施例7】

【0231】

[位相差板の作製および二軸性の確認](m-22)と(Dmix-1)の混合系)

(Dmix-1) 0.3 gと(m-22) 0.1 gを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解後、溶媒を蒸発させ、(BAmix-2)を得た。(BAmix-2)は、偏光顕微鏡における観察から、 $150^\circ$ からの降温時に $102^\circ$ 以下でネマチック相を発現することが明らかとなった。

次に、この(BAmix-2)を $5\ \mu\text{m}$ のセルギャップの水平配向セル((株)EHC製;KSRP-05/A107M1NSS(ZZ))に $200^\circ$ で注入し、 $102^\circ$ に冷却すると、ネマチック相に転移し

20

30

40

50

てホメオトロピック配向して暗視野となった。さらに100まで温度を下げると、液晶の転移が起こり二軸性ネマチック相に転移した。100の状態では3分間で維持し、レターションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところ、1.5であった。

【0232】

この(BAmix-2)を100で配向させた後、室温に急冷することで二軸性の位相差板を得ることができた。

【実施例8】

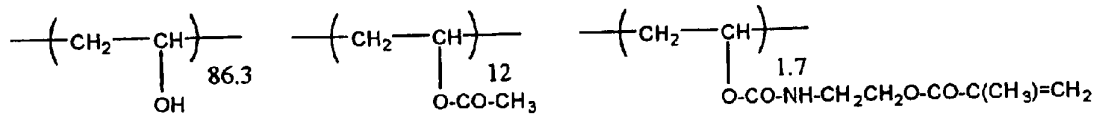
【0233】

[位相差板の作製] (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。

【0234】

【化41】



【0235】

この溶液を、ガラス基盤上に塗布し、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0.5μmであった。

【0236】

(光学異方性層の形成)

前記で作製したラビングした配向膜上に、下記の組成を有する光学異方性層塗布液を、スピンコーターを用いて塗布した。

【0237】

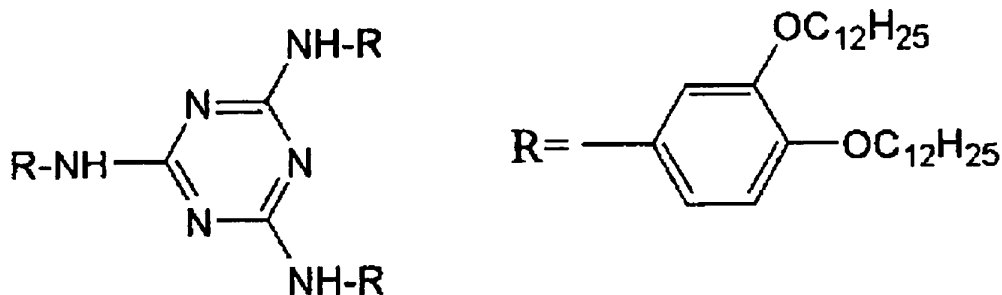
(光学異方性層塗布液)

・前記液晶性化合物 D - 8	69.7 質量部	
・前記液晶性化合物 TO - 3	30.3 質量部	
・空気界面配向制御剤 V - (1)	0.2 質量部	
・イルガキュア907(長瀬産業(株))	1.0 質量部	
・クロロホルム	700 質量部	

【0238】

【化42】

## 空気界面配向制御剤 V - (1)



【0239】

上記の光学異方性層を塗布したガラス基盤を、130の恒温槽中に入れ、120まで加熱し、その後、95まで冷却し、その温度で2分間保持した。次に酸素濃度2%の

10

20

30

40

50

80 の恒温槽に入れ、5分後に600mJ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、位相差板を作製した。光学異方性層の厚さは1.0μmであった。遅相軸はラビング方向と平行であった。

得られた位相差板のレターレーションの角度依存性の測定を行ったところ、nx方向はガラス基盤面と平行でありnz方向はガラス基盤面に対して垂直であった。また、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところ、4.0であった。

【実施例9】

【0240】

[位相差板の作製]

(光学異方性層の形成)

実施例8で作製したラビングした配向膜上に、下記の組成を有する光学異方性層塗布液を、スピコーターを用いて塗布した。

【0241】

(光学異方性層塗布液)

・前記液晶性化合物 D - 8	68.8 質量部
・前記液晶性化合物 TO - 3	31.2 質量部
・空気界面配向制御剤 V - (1)	0.2 質量部
・イルガキュア907(長瀬産業(株))	1.0 質量部
・クロロホルム	700 質量部

【0242】

上記の光学異方性層を塗布したガラス基盤を、130 の恒温槽中に入れ、120 まで加熱し、その後、95 まで冷却し、その温度で2分間保持した。次に酸素濃度2%の70 の恒温槽に入れ、5分後に600mJ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、位相差板を作製した。光学異方性層の厚さは1.0μmであった。遅相軸はラビング方向と平行であった。

得られた位相差板のレターレーションの角度依存性の測定を行ったところ、nx方向はガラス基盤面と平行でありnz方向はガラス基盤面に対して垂直であった。また、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところ、2.0であった。

【実施例10】

【0243】

[D-9の合成]

下記スキームにしたがってD-9を合成した。

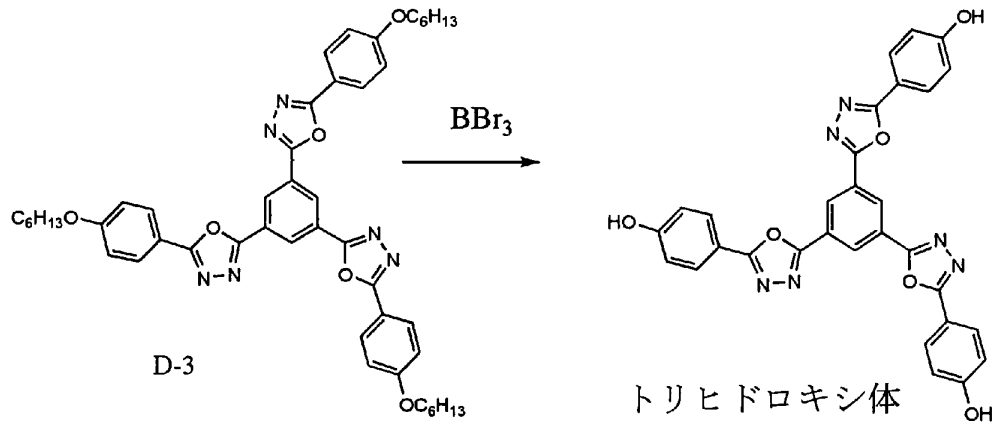
【0244】

10

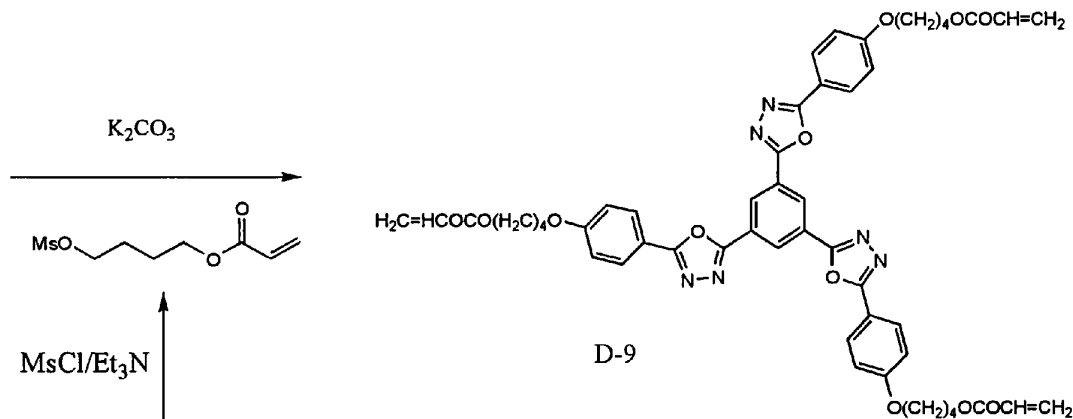
20

30

## 【化 4 3】



10



20

## 【 0 2 4 5 】

文献記載の方法 (Kim, Bong Giらの報告、Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2001年, 370巻, 391頁) に従い合成した (D-3) 5.0 g を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 100 ml に溶解させ、三臭化ホウ素 (1.0 M CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液) 75 ml を添加した。40 °C で 12 時間攪拌後、反応液に水を加え、析出した結晶をろ過により濾取した。この結晶を乾燥することで、トリヒドロキシ体を 3.0 g 得た。

30

4-ヒドロキシブチルアクリレート 6.5 g と トリエチルアミン 8.0 g を 酢酸エチル 100 ml に溶解後、メタンスルホンクロライド 4.2 g を 酢酸エチル 50 ml 溶解した溶液を、反応温度 30 °C 以下で滴下した。0.5 時間攪拌後、水 100 ml を加え酢酸エチル層を洗浄した。分液後、酢酸エチル層を留去し、上記トリヒドロキシ体 0.5 g、炭酸カリウム 0.8 g およびジメチルホルムアミドを加え、100 °C で 5 時間攪拌した。反応液に水を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出後、有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことで、D-9 の結晶 0.7 g を得た。

40

## 【 0 2 4 6 】

<sup>1</sup>H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: テトラメチルシラン) (ppm):

- 1.70 - 1.90 (6 H, m)
- 1.90 - 2.00 (6 H, m)
- 3.95 - 4.30 (12 H, m)
- 5.80 (3 H, d)
- 6.14 (3 H, dd)
- 6.43 (3 H, d)
- 7.08 (6 H, d)
- 8.13 (6 H, d)

50



9.02 (3H, s)

【0247】

得られたD-9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131付近で結晶相からカラムナー相に転移し、さらに134付近でカラムナー相からディスコティックネマチック相に転移し、138を超えると等方性液体相に転移した。すなわち、D-9は131から138の間で液晶相を呈し、特に、134から138の間でディスコティックネマチック相を呈することが分かった。

【0248】

D-9(0.1wt%のヒドロキノンモノメチルエーテル含有)を10 $\mu$ mのセルギャップの水平配向セル((株)EHC製;KSRP-10/A107M1NSS(ZZ))に150で注入し、130でホメオトロピック配向させた。この状態で、レターレーションの角度依存性の測定と conoscope観察より、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ は(すなわち、 $n_x = n_y$ )であり、D-9は数式(II)を満たす液晶相を発現することが分かった。

【実施例11】

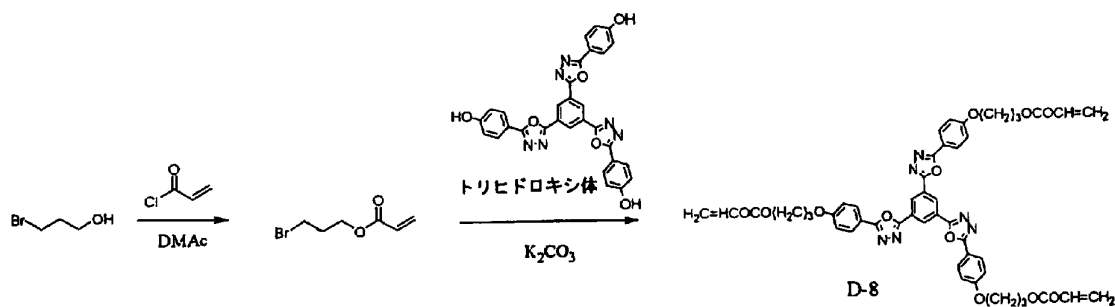
【0249】

[D-8の合成]

下記スキームにしたがってD-8を合成した。

【0250】

【化44】



【0251】

3-プロモ-1-プロパノール5gをジメチルアセトアミド20mlに溶解後、アクリロイルクロライド3.8mlを、反応温度40以下で滴下した。1時間攪拌後、水200mlを加え酢酸エチル/ヘキサンで抽出した。分液後、有機層を留去し、実施例10に記載のトリヒドロキシ体0.5g、炭酸カリウム2.0gおよびジメチルホルムアミドを加え、100で10時間攪拌した。

反応液に水を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出後、有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことで、D-8の結晶0.8gを得た。

【0252】

<sup>1</sup>H-NMR(溶媒:CDCl<sub>3</sub>、基準:テトラメチルシラン)(ppm):

2.15-2.30(6H, m)

4.18(6H, t)

4.43(6H, t)

5.86(3H, d)

6.16(3H, dd)

6.45(3H, d)

7.08(6H, d)

8.16(6H, d)

9.02(3H, s)

【0253】

得られたD-8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125付近で結晶相からディスコティックネマチック相に転移し、

149 を超えると等方性液体相に転移した。すなわち、D-8は125 から149 の間でディスコティックネマチック相を呈することが分かった。

【実施例12】

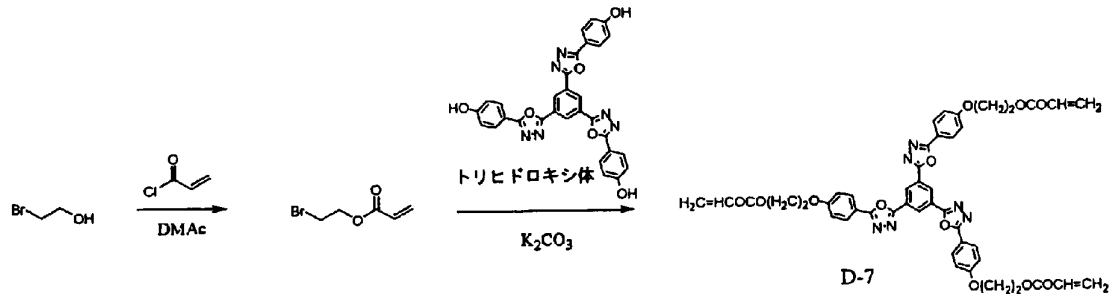
【0254】

[D-7の合成]

下記スキームにしたがってD-7を合成した。

【0255】

【化45】



【0256】

2-プロモエタノール5gをジメチルアセトアミド20mlに溶解後、アクリロイルクロライド3.9mlを、反応温度40以下で滴下した。1時間攪拌後、水200mlを加え酢酸エチル/ヘキサンで抽出した。分液後、有機層を留去し、実施例10に記載のトリヒドロキシ体0.5g、炭酸カリウム2.0gおよびジメチルホルムアミドを加え、100で10時間攪拌した。

反応液に水を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出後、有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行うことで、D-7の結晶0.7gを得た。

【0257】

<sup>1</sup>H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: テトラメチルシラン) (ppm):

4.34 (6H, t)

4.60 (6H, t)

5.88 (3H, d)

6.18 (3H, dd)

6.50 (3H, d)

7.12 (6H, d)

8.18 (6H, d)

9.02 (3H, s)

【0258】

得られたD-7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。まず温度を上げて行くと、165付近で結晶相から等方性液体相に変わった。次に170から徐々に温度を下げていくと155付近でディスコティックネマチック相に変わり、約130まで下げると再び結晶相に変化した。すなわち、このD-7は、降温時に、155から約130の間でディスコティックネマチック相を呈することが分かった。

【実施例13】

【0259】

[m-4の合成]

下記スキームにしたがってm-4を合成した。

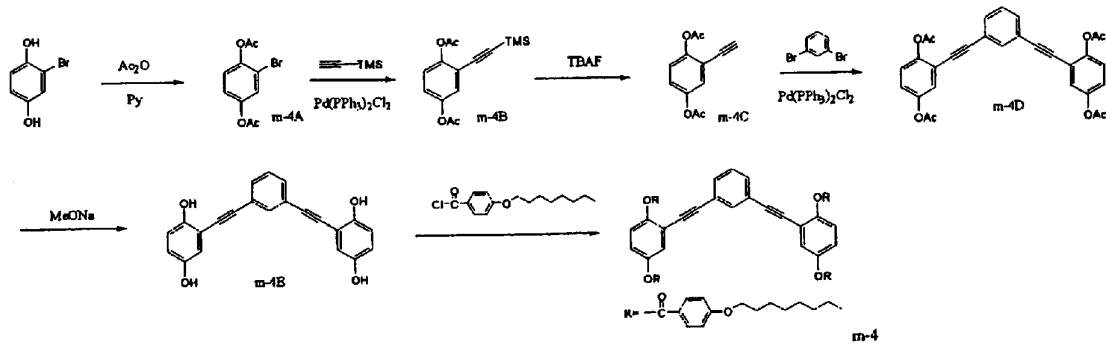
【0260】

20

30

40

## 【化46】



10

## 【0261】

(m-4Aの合成)

プロモヒドロキノン25.0gをピリジン(Py)70mlに溶解させ、反応温度50以下で無水酢酸(Ac<sub>2</sub>O)37mlを滴下した。3時間攪拌後、反応液に水を加え酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を飽和重曹水、希塩酸、水、飽和食塩水で洗浄したのち、溶媒を減圧留去した。ヘキサンで結晶化させ、m-4Aの結晶32.2gを得た。

## 【0262】

(m-4Bの合成)

m-4A32.2g、トリメチルシリル(TMS)アセチレン17.4g、トリフェニルホスフィン0.5g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド0.25gおよびヨウ化銅(I)80mgをトリエチルアミン200mlに溶解させ、窒素雰囲気下で10時間還流した。冷却後、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾別し、有機層を減圧留去した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-4Bの結晶32.0gを得た。

20

## 【0263】

(m-4Cの合成)

m-4B32.0gをテトラヒドロフラン200mlに溶解し、テトラブチルアンモニウムフルオラド(TBAF)のテトラヒドロフラン溶液(1.0M溶液)を120ml添加し、室温で30分間攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-4Cの結晶20.5gを得た。

30

## 【0264】

(m-4Dの合成)

m-4C3.0g、1,3-ジブロモベンゼン1.38g、トリフェニルホスフィン58mg、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド29mgおよびヨウ化銅(I)10mgをトリエチルアミン23mlに溶解させ、窒素雰囲気下で10時間還流した。冷却後、メタノール100mlを添加し、析出した結晶を濾取した。カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-4Dの結晶2.1gを得た。

40

## 【0265】

(m-4Eの合成)

m-4D0.6gをメタノール30mlに溶解させ、窒素バブリング下でナトリウムメトキシド(28%メタノール溶液)を2ml添加した。室温で1時間攪拌後、希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を減圧留去し、m-4Eの結晶0.4gを得た。

## 【0266】

(m-4の合成)

定法により得られる4-オクチルオキシ安息香酸クロリド5.0gとm-4E0.4gをテトラヒドロフラン20mlに溶解させ、ジイソプロピルエチルアミン3.0mlとジメチルアミノピリジン0.1gを添加した。室温で6時間攪拌後、反応液に水を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーを用いて精製し、m-4の結晶1.1

50

gを得た。得られたm-4のNMRスペクトルは以下の通りである。

【0267】

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: テトラメチルシラン) (ppm):

0.85 - 0.95 (12H, m)

1.20 - 1.60 (40H, m)

1.70 - 1.90 (8H, m)

3.95 - 4.10 (8H, m)

6.90 - 7.00 (8H, m)

7.05 - 7.15 (4H, m)

7.27 (2H)

7.43 (2H, d)

7.46 (2H, d)

8.10 - 8.20 (8H, m)

【0268】

また、得られたm-4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105 付近で結晶相からネマチック液晶相に変わり、156 を超えると等方性液体相に変わった。すなわち、m-4は105 から156 の間でネマチック液晶相を呈することが分かった。

【実施例14】

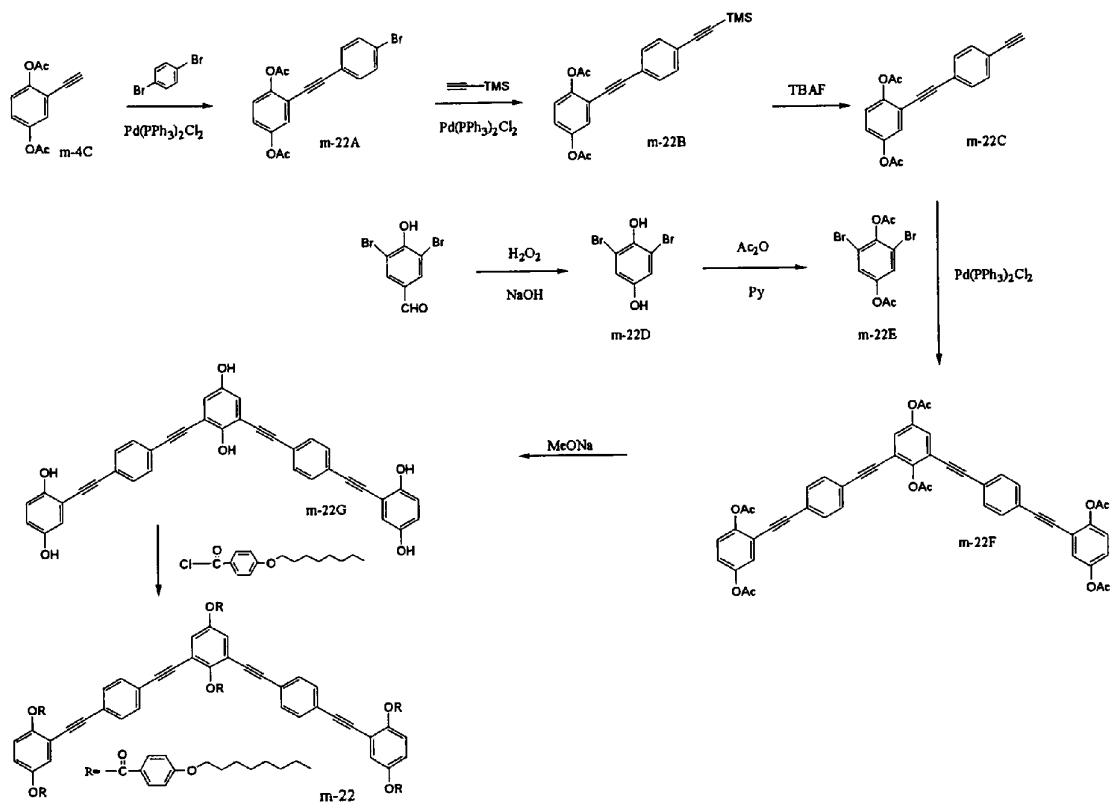
【0269】

[m-22の合成]

下記スキームにしたがってm-22を合成した。

【0270】

【化47】



【0271】

(m-22Aの合成)

実施例13に従って得られたm-4C 3.0 g、1,4-ジブロモベンゼン 10 g、トリフェニルホスフィン 58 mg、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド

10

20

30

40

50

29 mg およびヨウ化銅 (I) 10 mg をトリエチルアミン 50 ml に溶解させ、窒素雰囲気下で 10 時間還流した。冷却後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-22A 2.9 g を得た。

## 【0272】

(m-22Bの合成)

m-22A 2.1 g、トリメチルシリルアセチレン 0.83 g、トリフェニルホスフィン 24 mg、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド 12 mg およびヨウ化銅 (I) 4 mg をトリエチルアミン 20 ml に溶解させ、窒素雰囲気下で 10 時間還流した。冷却後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-22B 1.5 g を得た。

10

## 【0273】

(m-22Cの合成)

m-22B 1.5 g をテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、テトラブチルアンモニウムフルオラドのテトラヒドロフラン溶液 (1.0 M 溶液) を 5 ml 添加し、室温で 30 分間攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-22C 0.9 g を得た。

## 【0274】

(m-22Dの合成)

3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド 15.2 g に水 200 ml と 1 M 水酸化ナトリウム水溶液 54.3 ml を加え、50 に加熱後、過酸化水素水 6.2 ml (31%) の水 20 ml で薄めた溶液を滴下した。5 時間 50 で反応後に、塩酸を加え析出した結晶を濾取した。結晶を乾燥後、トルエン 100 ml、シアノ酢酸オクチルエステル 7.0 g、酢酸 1 ml および塩化アンモニウム 0.5 g を添加し、3 時間水を除きながら還流した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出後、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮後、得られた結晶にヘキサンを加え 30 分加熱洗浄した。加熱状態で、ろ過を行い、m-22D の結晶 7.4 g を得た。

20

## 【0275】

(m-22Eの合成)

m-22D 7.35 g をピリジン 20 ml に溶解させ、反応温度 50 以下で無水酢酸 7.8 ml を滴下した。50 で 3 時間攪拌後、反応液に水を加え酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を飽和重曹水、希塩酸、水、飽和食塩水で洗浄したのち、溶媒を減圧留去した。ヘキサンで結晶化させ、m-22E の結晶 9.3 g を得た。

30

## 【0276】

(m-22Fの合成)

m-22C 0.7 g、m-22E 0.37 g、トリフェニルホスフィン 10 mg、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド 5 mg およびヨウ化銅 (I) 2 mg をトリエチルアミン 20 ml に溶解させ、窒素雰囲気下で 10 時間還流した。冷却後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、m-22F 0.15 g を得た。

40

## 【0277】

(m-22Gの合成)

m-22F 0.15 g をテトラヒドロフラン 20 ml とメタノール 5 ml の混合液に溶解させ、窒素バブリング下でナトリウムメトキシド (28% メタノール溶液) を 0.4 ml 添加した。室温で 1 時間攪拌後、希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を減圧留去し、m-22G の結晶 0.10 g を得た。

## 【0278】

50

(m-22の合成)

m-22G 0.05 g と 4 - オクチルオキシ安息香酸クロリド 0.4 g をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解させ、ジイソプロピルエチルアミン 0.2 g、4 - ジメチルアミノピリジン 0.01 g を添加した。室温で 12 時間攪拌後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーを用いて精製し、m-22の結晶 0.2 g を得た。得られたm-22のNMRスペクトルは以下の通りである。

【0279】

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: テトラメチルシラン) (ppm):

0.85 - 0.95 (18 H, m)

1.20 - 1.60 (60 H, m)

1.70 - 1.90 (12 H, m)

3.95 - 4.10 (12 H, m)

6.90 - 7.00 (12 H, m)

7.00 - 7.50 (16 H, m)

8.10 - 8.25 (12 H, m)

【0280】

得られたm-22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 110 付近で結晶相からネマチック液晶相に変わり、156 を超えると等方性液体相に変わった。すなわち、m-22は 110 から 156 の間でネマチック液晶相を呈することが分かった。

【実施例 15】

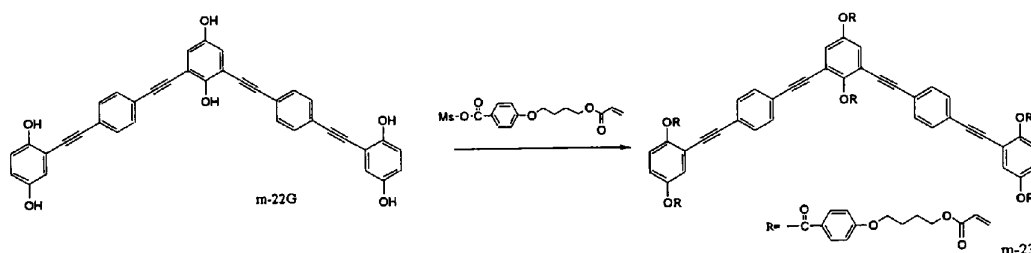
【0281】

[m-23の合成]

下記スキームにしたがってm-23を合成した。

【0282】

【化 48】



【0283】

メタンスルホニルクロライド 0.43 g をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解させ 0 に冷却した。この溶液に 4 - (4 - アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸 1.0 g、ジイソプロピルエチルアミン 0.51 g のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液を滴下した。0 で 1 時間攪拌後、ジイソプロピルエチルアミン 0.51 g、4 - ジメチルアミノピリジン 0.02 g を添加し、次いで、実施例 14 に従って得られたm-22G 0.05 g のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液を添加した。室温で 12 時間攪拌後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーを用いて精製し、m-23の結晶 0.15 g を得た。得られたm-23のNMRスペクトルは以下の通りである。

【0284】

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ 、基準: テトラメチルシラン) (ppm):

1.70 - 1.90 (12 H, m)

1.90 - 2.00 (12 H, m)

3.95 - 4.30 (24 H, m)

5.75 - 5.80 (6 H, m)

6.05 - 6.20 (6 H, m)

6.35 - 6.50 (6 H, m)

10

20

30

40

50

6.90 - 7.00 (12 H, m)

7.00 - 7.50 (16 H, m)

8.10 - 8.25 (12 H, m)

【0285】

得られたm-23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。まず温度を上げて行くと、100 付近で結晶相から等方性液体相に変わった。次に110 から徐々に温度を下げていくと95 付近でネマチック相に変わり、室温まで下げると再び結晶相に変化した。すなわち、このm-23は、降温時に、95 から室温の間でネマチック相を呈することが分かった。

【0286】

m-23 (0.1wt%のヒドロキノンモノメチルエーテル含有)を5 μmのセルギャップの水平配向セル(株)EHC製;KSRP-05/A107M1NSS(ZZ)に120 で注入し、80 でホモジニアス配向させた。この状態で、レターデーションの角度依存性の測定を行い、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ を求めたところ1.0以上1.1未満でありm-23は数式(I)を満たす液晶相を発現することが分かった。

【実施例16】

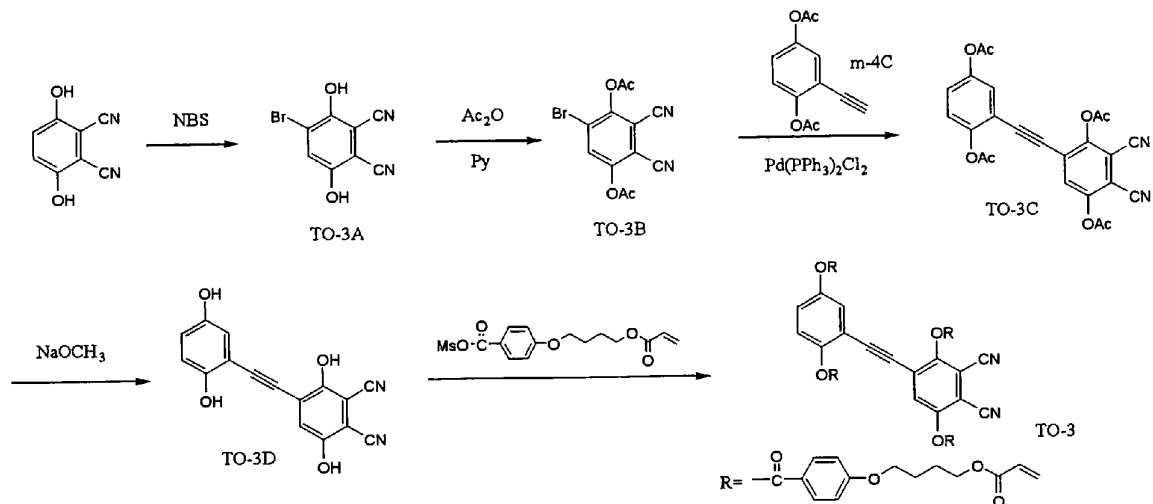
【0287】

[TO-3の合成]

下記スキームにしたがってTO-3を合成した。

【0288】

【化49】



【0289】

(TO-3Aの合成)

2,3-ジシアノヒドロキノン20.4gをt-ブタノール150mlに溶解させ、NBS(N-ブロモスクシンイミド)22.6gを添加後、室温で4時間攪拌した。反応液を水1Lに加え、析出した結晶を濾過後、濾液に濃塩酸を加え酢酸エチルで抽出を行った。有機層を減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、TO-3A8.5gを得た。

【0290】

(TO-3Bの合成)

TO-3A8.0gをテトラヒドロフラン50mlに溶解させ、ピリジン(Py)25mlと無水酢酸(Ac<sub>2</sub>O)20mlを滴下した。12時間攪拌後、反応液を水1Lに加え、析出した結晶を濾別し乾燥した。得られた結晶をカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、TO-3B9.7gを得た。

【0291】

(TO-3Cの合成)

10

20

30

40

50

TO-3B 3.0 g、実施例 13 に従って得られた m-4C 2.43 g、トリフェニルホスフィン 60 mg、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド 30 mg およびヨウ化銅(I) 10 mg をトリエチルアミン 100 ml に溶解させ、窒素雰囲気下、60 で 5 時間加熱した。冷却後、反応液にメタノールを加え、析出した結晶を濾別し乾燥した。得られた結晶をカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、TO-3C 1.7 g を得た。

【0292】

(TO-3Dの合成)

TO-3C 1.7 g をテトラヒドロフラン 40 ml に溶解させ、窒素バブリング下でナトリウムメトキシド(28%メタノール溶液) 5 ml とメタノール 20 ml を添加した。室温で 30 分攪拌後、希塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を減圧留去し、TO-3D 1.0 g を得た。

10

【0293】

(TO-3の合成)

メタンスルホニルクロライド 0.43 g をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解させ 0 に冷却した。この溶液に 4-(4-アクリロイルオキシブチルオキシ)安息香酸 1.0 g、ジイソプロピルエチルアミン 0.51 g のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液を滴下した。0 で 1 時間攪拌後、ジイソプロピルエチルアミン 0.51 g、4-ジメチルアミノピリジン 0.02 g を添加し、次いで、TO-3D 0.14 g のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液を添加した。室温で 12 時間攪拌後、反応液に水を加え、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で抽出した。減圧濃縮後、カラムクロマトグラフィーを用いて精製し、TO-3 の結晶 0.32 g を得た。得られた TO-3 の NMR スペクトルは以下の通りである。

20

【0294】

<sup>1</sup>H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>、基準: テトラメチルシラン) (ppm):

1.70 - 1.90 (8H, m)  
 1.90 - 2.00 (8H, m)  
 3.90 - 4.00 (4H, m)  
 4.08 - 4.18 (4H, m)  
 4.19 - 4.30 (8H, m)  
 5.80 - 5.90 (4H, m)  
 6.07 - 6.20 (4H, m)  
 6.36 - 6.48 (4H, m)  
 6.90 - 7.05 (9H, m)  
 7.25 (1H, dd)  
 7.32 (1H, d)  
 7.47 (1H, d)  
 8.06 - 8.20 (8H, m)

30

【0295】

得られた TO-3 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 122 付近で結晶相からネマチック液晶相に変わり、195 を超えると等方性液体相に変わった。すなわち、TO-3 は 122 から 195 の間でネマチック液晶相を呈することが分かった。

40

【0296】

TO-3 (0.1wt% のハイドロキノンモノメチルエーテル含有) を 5 μm のセルギャップの水平配向セル(株)EHC製; KSRP-05/A107M1NSS(ZZ) に 130 で注入し、130 でホモジニアス配向させた。この状態で、レターレーションの角度依存性の測定を行い、(n<sub>x</sub> - n<sub>z</sub>) / (n<sub>x</sub> - n<sub>y</sub>) を求めたところ 1.0 以上 1.1 未満であり TO-3 は数式 (I) を満たす液晶相を発現することが分かった。



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I
C 0 9 K	19/02	(2006.01)	C 0 9 K 19/02
C 0 9 K	19/18	(2006.01)	C 0 9 K 19/18
C 0 9 K	19/42	(2006.01)	C 0 9 K 19/42

(56) 参考文献 特開2003-015113 (JP, A)  
特開2002-267838 (JP, A)  
特開2000-026436 (JP, A)  
特開2001-081465 (JP, A)  
特開2002-372625 (JP, A)  
特開平09-297216 (JP, A)  
特開平08-119889 (JP, A)  
特開2002-236215 (JP, A)  
特開2004-004150 (JP, A)

## (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 B 5 / 3 0  
C 0 7 C 6 9 / 9 2  
C 0 7 D 2 7 1 / 1 0  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 5  
G 0 2 F 1 / 1 3 3 6 3  
C 0 9 K 1 9 / 0 2  
C 0 9 K 1 9 / 1 8  
C 0 9 K 1 9 / 4 2  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )