

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5387807号
(P5387807)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int. Cl.		F I
C09K 19/38	(2006.01)	C09K 19/38
C09K 19/42	(2006.01)	C09K 19/42
C09K 19/32	(2006.01)	C09K 19/32
C09K 19/20	(2006.01)	C09K 19/20
C09K 19/12	(2006.01)	C09K 19/12

請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-534106 (P2013-534106)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月21日(2012.11.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/080174
 審査請求日 平成25年7月30日(2013.7.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-261859 (P2011-261859)
 (32) 優先日 平成23年11月30日(2011.11.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 中田 秀俊
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
 D I C株式会
 社 埼玉工場内
 (72) 発明者 桑名 康弘
 埼玉県北足立郡伊奈町小室4472-1
 D I C株式会
 社 埼玉工場内

最終頁に続く

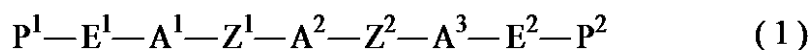
(54) 【発明の名称】 重合性液晶組成物、及びそれを用いた薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1成分として重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物を5～30質量%含有し、
 該重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物は少なくとも1つ以上が一般式(1)で
 あり、

【化1】



(式中、P¹、及びP²は、それぞれ独立してアクリレート基、又はメタクリレート基を
 表し、

E¹、及びE²は、それぞれ独立して炭素原子数1～15のアルキレン基を表し、該アル
 キレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しな
 いものとして、酸素原子、-CO-、-OCO-、-COO-、又は-CH=CH-で置
 換されていてもよく、

A¹、A²、及びA³はそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチ
 レン基を表し、該1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基は非置換であるか又
 は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、又は炭素原子数1～3のアル
 キル基(該アルキル基中の1個以上のメチレン基は酸素原子が相互に直接結合しないもの
 として、酸素原子、-CO-、-OCO-、-COO-で置換されていても良く、該アル
 キル基中の1つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い)を有することがで

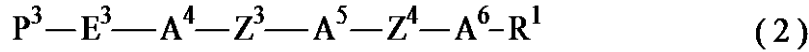
10

20

きるが、少なくとも A^1 、 A^2 、 A^3 のいずれか一つは置換基を有し、
 Z^1 、及び Z^2 はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、又は単結合を表す。）

第2成分として一般式(2)の化合物を1種類以上

【化2】



(式中、 P^3 は、それぞれ独立してアクリレート基、又はメタクリレート基を表し、
 E^3 は、炭素原子数1~15のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、

A^4 、 A^5 、及び A^6 はそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基を表し、該1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、又は炭素原子数1~3のアルキル基(該アルキル基中の1個以上のメチレン基は酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ で置換されていても良く、該アルキル基中の1つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い)を有することができるが、少なくとも A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つ以上は置換基を有し、

Z^3 、及び Z^4 はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、又は単結合を表し、

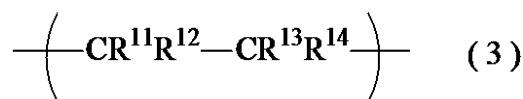
R^1 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、又は炭素原子数1~15のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよい。)含有し、その中で少なくとも1種類以上の化合物中の A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つ以上が2,6-ナフチレン基(該2,6-ナフチレン基は、非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、又は炭素原子数1~3のアルキル基(該アルキル基中の1個以上のメチレン基は酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ で置換されていても良く、該アルキル基中の1つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い)であることを特徴とする重合性液晶組成物。

【請求項2】

第3成分として、重合開始剤を少なくとも1種類以上含有し、

第4成分として、界面活性剤、又は一般式(3)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量が100以上である化合物を含有する請求項1記載の重合性液晶組成物。

【化3】



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

【請求項3】

第5成分としてキラル化合物を含有する請求項2記載の重合性液晶組成物。

【請求項4】

第6成分としてチオール化合物を含有する請求項1、2又は3のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項5】

第1成分が一般式(1-1)で表される請求項1~4のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物。

10

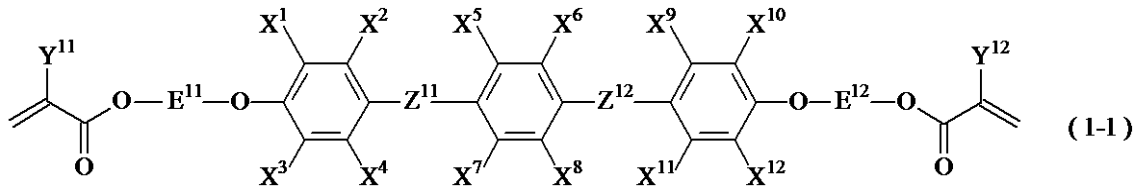
20

30

40

50

【化4】



(式中、 Y^{11} 、及び Y^{12} は、それぞれ独立して水素原子、又はメチル基を表し、 E^{11} 、及び E^{12} は、それぞれ独立して、炭素原子数1～13のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、 $X^1 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、 Z^{11} 、及び Z^{12} はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は単結合を表す。)

10

【請求項6】

第2成分において、一般式(2)における、 A^4 、 A^5 、及び A^6 が1,4-フェニレン基であり、該1,4-フェニレン基はそれぞれ独立して非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができるが、少なくとも A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つは1つ以上の置換基を有する化合物を少なくとも1種類以上と、一般式(2)における、 A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つが2,6-ナフチレン基であり、残りの二つが1,4-フェニレン基であり、該2,6-ナフチレン基、及び1,4-フェニレン基はそれぞれ独立して非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができるが、少なくとも A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つは1つ以上の置換基を有する化合物を少なくとも2種類以上含有する請求項1、2、3又は4いずれか一項に記載の重合性液晶組成物。

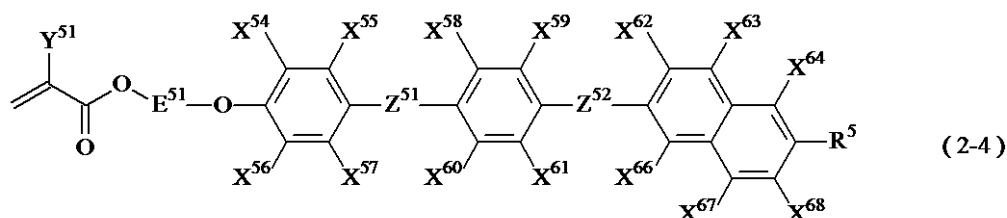
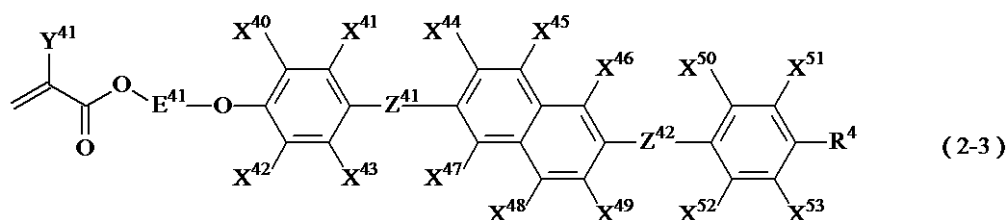
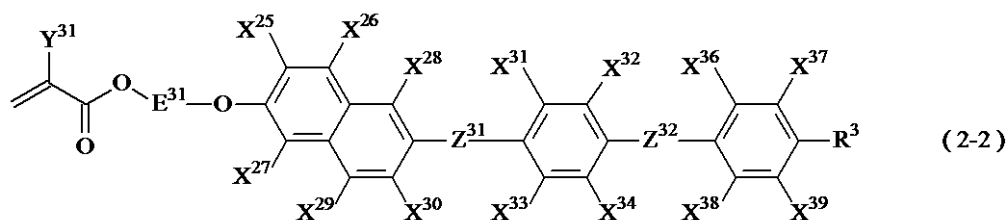
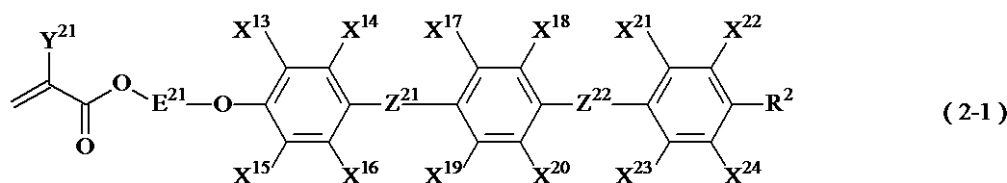
20

【請求項7】

第2成分が一般式(2-1)で表される化合物を1種類以上と、一般式(2-2)～(2-4)からなる群から選ばれる化合物を少なくとも2種類以上含有する請求項1～6のいずれか一項に記載の重合性液晶組成物。

30

【化5】



(式中、 Y^{21} 、及び Y^{31} 、 Y^{41} 、 Y^{51} は、それぞれ独立して水素原子、又はメチル基を表し、

E^{21} 、 E^{31} 、 E^{41} 、及び E^{51} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~13のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、

Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、及び Z^{52} は、それぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は単結合を表し、

$X^{13} \sim X^{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$X^{25} \sim X^{39}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$X^{40} \sim X^{53}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$X^{54} \sim X^{68}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素原子数1~15のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は2個以上のメチレ

10

20

30

40

50

ン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよい。))

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 いずれか一項に記載の重合性液晶組成物を重合してなる薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶デバイス、ディスプレイ、光学部品、着色剤、セキュリティ用マーキング、レーザー発光用部材として有用な、重合性組成物、及び該重合組成物から得られる薄膜に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、重合性液晶材料を用いた、偏光板、位相差板等の開発が盛んに行われている。これらは、ラビング処理を施した基材に、重合可能な液晶材料を含む溶液を塗布し、溶剤を乾燥させた後、紫外線、又は熱により重合させることによって得られる。また、重合性液晶材料にキラル化合物を添加し重合性コレステリック液晶材料とすると、同様の手法にて、円偏光分離素子が得られることも知られており、輝度向上フィルム等への応用等が検討されている。

これらの重合性液晶材料を重合して成る各種薄膜では、適切な位相差、及びその均一性、更に低ヘイズ、耐熱性、機械的強度、及び基板への密着性等が求められる。加えて重合性コレステリック液晶材料を用いた輝度向上フィルムでは、高帯域の反射波長特性、及び高反射輝度も求められる。

20

【0003】

適切な位相差を実現するには、 nd (屈折率異方性 \times 膜厚)を適宜調整すればよく、耐熱性や機械的強度を増すには、架橋構造を導入する、すなわち重合性官能基を2つ以上もつ化合物を適宜加えればよい。また、重合性コレステリック液晶材料を用いた薄膜の高帯域の反射波長特性、及び高反射輝度を実現するには、高 n の重合性液晶材料を用いるのに加えて、特許文献1に見られるような、反応性の異なる化合物を組み合わせる手法を用いて実現が可能である。

しかしながら、低ヘイズ性、位相差の均一性(ムラの無い配向状態)、及び密着性については、両立することがこれまで困難であった。密着性については、特許文献2にオキシムエステル系光重合開始剤を用いる方法、特許文献3に重合性リン系化合物を含有する方法、特許文献4にアミノ基を含有するシランカップリング剤と、アルコール性の多官能分子とを共に添加する方法の記述があるが、特許文献2、及び特許文献3の手法では、密着性はまだ十分でなく、特許文献4の手法では、非液晶性化合物の添加量が多すぎて、液晶の転移点(T_{ni})が下がってしまう問題があった。溶媒を乾燥させる温度としては重合性液晶組成物の T_{ni} 以下の温度で行うことが、均一性、ムラ現象回避のためには必須であるが、 T_{ni} が低くなると十分な高い乾燥温度条件を設定できないため、溶媒の揮発速度が適切でなくなり、ムラが生じやすくなってしまふ。

30

また、溶剤への溶解性の向上も低ヘイズ、位相差の均一性、及びムラ現象回避の必須条件となる。溶剤への溶解性が悪いと、組成が不均一になり位相差、及び配向状態の均一性がなくなり、ムラが発生してしまう。更に重合性コレステリック液晶材料を用いる場合は、配向状態の不均一性でプレーナ配向状態からフォーカルコニック状態へ転じ、このフォーカルコニック状態が引き起こす光散乱効果によってヘイズが大きく上昇し、且つ部分的にフォーカルコニック状態が生じることでムラが発生するようになってしまっていた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平6-281814号公報

【特許文献2】特開2010-152217号公報

50

【特許文献3】特開2008-250108号公報

【特許文献4】特開2007-332270号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、溶媒への溶解性に優れ、基材に対する密着性が良好であり、低ヘイズ且つムラのない薄膜が実現できる重合性液晶組成物を提供し、併せて、当該重合性液晶組成物を用いた外観の優れた薄膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

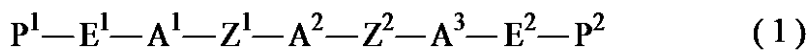
【0006】

本発明は、上記課題を解決するために、種々の重合性液晶化合物の組み合わせを検討した結果、課題を解決するに至った。

すなわち、1成分として重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物を5～30質量%含有し、該重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物は少なくとも1つ以上が一般式(1)であり、

【0007】

【化1】



【0008】

(式中、 P^1 、及び P^2 は、それぞれ独立してアクリレート基、又はメタクリレート基を表し、

E^1 、及び E^2 は、それぞれ独立して炭素原子数1～15のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、

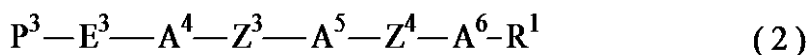
A^1 、 A^2 、及び A^3 はそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基を表し、該1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、又は炭素原子数1～3のアルキル基(該アルキル基中の1個以上のメチレン基は酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ で置換されていても良く、該アルキル基中の1つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い)を有することができるが、少なくとも A^1 、 A^2 、 A^3 のいずれか一つは置換基を有し、

Z^1 、及び Z^2 はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-CH_2CH_2-$ 、 $-OCO-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-OCO-$ 、又は単結合を表す。)

第2成分として一般式(2)の化合物を少なくとも1種類以上

【0009】

【化2】



【0010】

(式中、 P^3 は、それぞれ独立してアクリレート基、又はメタクリレート基を表し、 E^3 は、炭素原子数1～15のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、

A^4 、 A^5 、及び A^6 はそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基を表し、該1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、又は炭素原子数1～3のアルキル基(該アルキル基中の1個以上のメチレン基は酸素原子が相互に直接結合しないもの

10

20

30

40

50

として、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ で置換されていても良く、該アルキル基中の1つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されていても良い)を有することができるが、少なくとも A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つ以上は置換基を有し、 Z^3 、及び Z^4 はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、又は単結合を表し、

R^1 は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素原子数1~15のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよい。)含有することを特徴とする重合性液晶組成物、及び当該組成物を構成部材とした薄膜を提供する。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の重合性液晶組成物を用いることで、低ヘイズでムラがなく、且つ基材に対して密着性が良い組成物及び薄膜を、低コストで得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の重合性液晶組成物は、1.重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物と、2.重合性官能基を1つ有する重合性液晶化合物を含有し、更に必要に応じて、3.光重合開始剤と、4.界面活性剤又は炭化水素系材料(又はそのハロゲン置換物)、コレステリック液晶にする場合は、5.キラル化合物、6.必要に応じてその他の添加剤で構成される。

20

【0013】

(第1成分)

重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物は、重合後に架橋構造をとるため、薄膜の耐熱性、耐溶剤性等を得るために必要な材料である。ただし、この材料を多量に用いると重合収縮が大きくなり、基材に対しての密着性が低下してしまう。

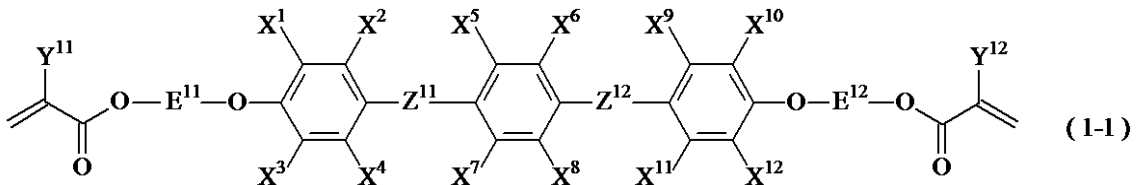
この重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物は、少なくとも1つ以上の化合物が一般式(1)で表される化合物であり、一般式(1)で表せる化合物のみで構成されることが好ましい。

さらに、一般式(1-1)

30

【0014】

【化3】



【0015】

(式中、 Y^{11} 、及び Y^{12} は、それぞれ独立して水素原子、又はメチル基を表し、 E^{11} 、及び E^{12} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~13のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、

40

$X^1 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

Z^{11} 、 Z^{12} はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は単結合を表す。)で表される化合物であることが好ましい。

【0016】

50

より好ましくは、一般式(1-1)中の E^{11} 、 E^{12} は、炭素原子数1~8のアルキレン基であり、

X^{11} ~ X^{12} はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基、又はメトキシ基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、メチル基、又はメトキシ基であり、

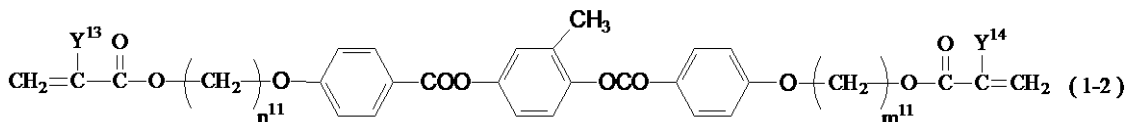
Z^{11} 、及び Z^{12} はそれぞれ独立して、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ である化合物である。

【0017】

より具体的には一般式(1-2)である化合物が好ましい。

【0018】

【化4】



【0019】

(式中、 Y^{13} 及び Y^{14} はそれぞれ独立して、水素原子、又はメチル基を表し、 n^{11} 及び m^{11} は2~6の整数を表す。)

また、この重合性官能基を少なくとも2つ以上もつ化合物の含有量としては、5~30質量%であることが好ましく、8~24質量%であることが更に好ましく、10~19質量%であることが更に好ましく、10~15質量%であることが最も好ましい。

【0020】

(第2成分)

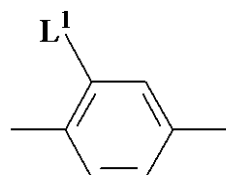
第2成分の調整は、本発明の目的である低ヘイズ且つムラの無い薄膜形成、及び液晶組成物としての所望の物性を得るために重要なポイントである。

第2成分としては、一般式(2)で表される化合物を含有するが、 A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つ以上は2,6-ナフチレン基であることが好ましく、2,6-ナフチレン基を有することは、高n、高Tniにするためにも有用である。又、 A^1 、 A^2 、 A^3 において、1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができるが、置換基の存在は、溶媒への溶解性を高めるために有用である。

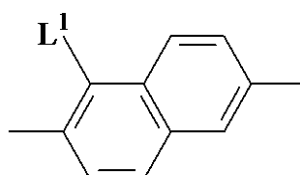
一般式(2)の中でも、 A^4 として、2,6-ナフチレン基(該2,6-ナフチレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、炭素原子数1~3のアルキル基(該アルキル基中の1個以上のメチレン基は酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ で置換されている)でも良く、該アルキル基中の1つ以上の水素原子はフッ素原子に置換されている)であること、又は A^6 が式(2-51)、又は(2-52)であることが好ましい。

【0021】

【化5】



(2-51)



(2-52)

【0022】

(L^1 は1個以上の水素原子がフッ素原子により置換されているか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素

より好ましくは、一般式(2)の化合物を2種類以上含有し、その中で少なくとも1種類以上の化合物中の A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つ以上が2,6-ナフチレン基(該2,6-ナフチレン基は、非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素

10

20

30

40

50

原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができる)であることである。更に好ましくは、一般式(2)の化合物を3種類以上含有し、その中で少なくとも1種類以上の化合物中の A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つ以上が2,6-ナフチレン基(該2,6-ナフチレン基は、非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができる)であることである。

【0023】

一般式(2)において、 A^4 、 A^5 、又は A^6 が1,4-フェニレン基であり、該1,4-フェニレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができるが、少なくとも A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つは1つ以上の置換基を有する化合物を少なくとも1種類以上と、一般式(2)において、 A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つが2,6-ナフチレン基であり、該2,6-ナフチレン基、及び1,4-フェニレン基は非置換であるか又は置換基として1個又は2個以上のフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を有することができるが、少なくとも A^4 、 A^5 、又は A^6 のいずれか1つは1つ以上の置換基を有する化合物を少なくとも2種類以上含有することが好ましい。また R^1 としては、炭素原子数1~15のアルキル基(該アルキル基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換されていてもよい)であることが更により好ましい。

【0024】

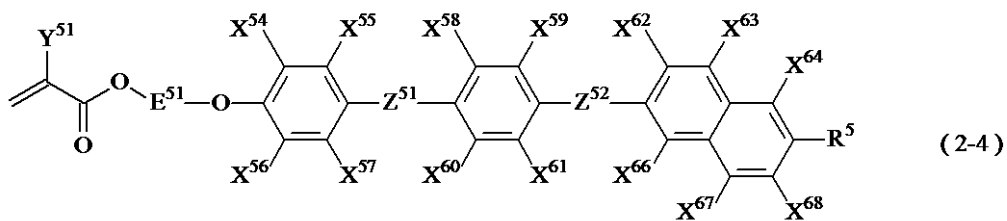
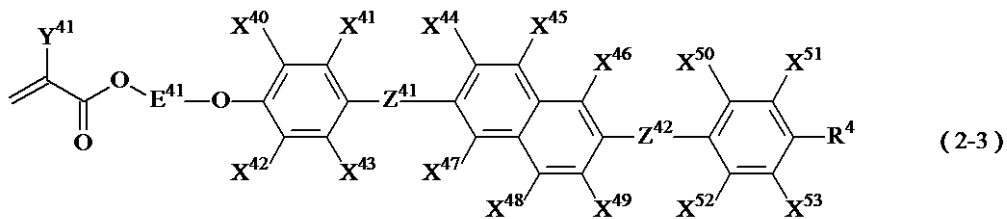
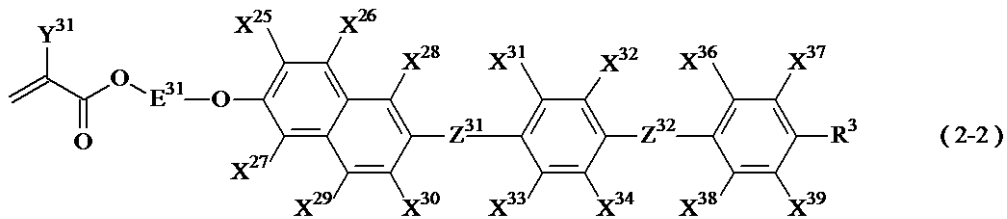
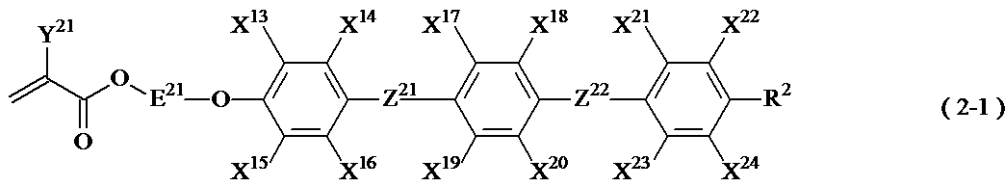
さらに、第2成分が一般式(2-1)で表される化合物を1種類以上と、一般式(2-2)~(2-4)からなる群から選ばれる化合物を少なくとも2種類以上含有することが、特に好ましい。

【0025】

10

20

【化6】



【0026】

(式中、 Y^{21} 、 Y^{31} 、 Y^{41} 、及び Y^{51} は、それぞれ独立して水素原子、又はメチル基を表し、

E^{21} 、 E^{31} 、 E^{41} 、及び E^{51} は、それぞれ独立して、炭素原子数1~13のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよく、

Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、及び Z^{52} は、それぞれ独立して、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、又は単結合を表し、

$X^{13} \sim X^{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$X^{25} \sim X^{39}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$X^{40} \sim X^{53}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$X^{54} \sim X^{68}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基を表すが、少なくとも1つ以上、3つ以下はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、 CF_3 基、又は OCF_3 基であり、

$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、炭素原

10

20

30

40

50

子数 1 ~ 15 のアルキル基を表し、該アルキル基中に存在する 1 個又は 2 個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、-CO-、-OCO-、-COO-、又は-CH=CH-で置換されていてもよい。）

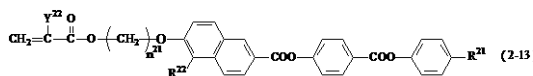
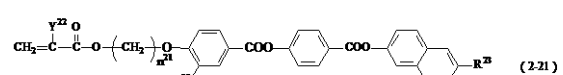
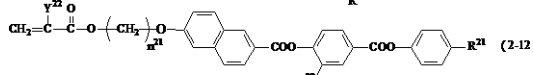
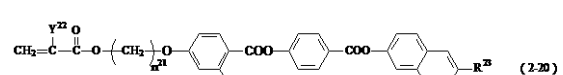
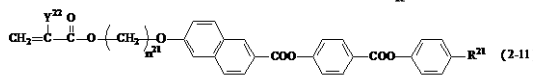
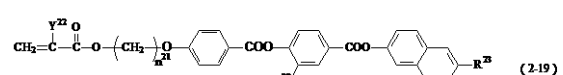
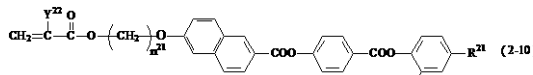
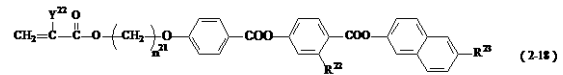
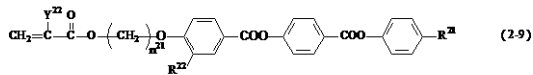
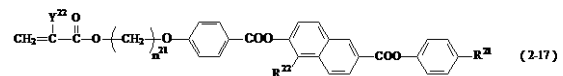
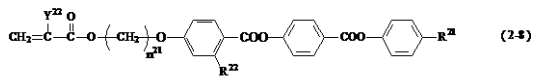
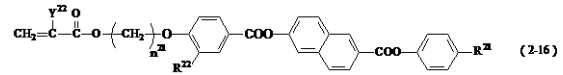
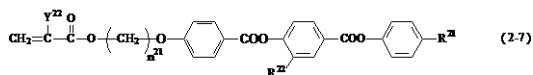
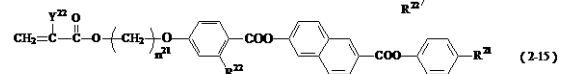
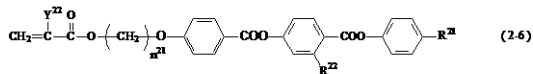
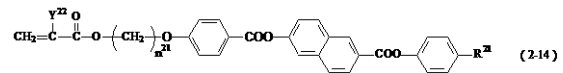
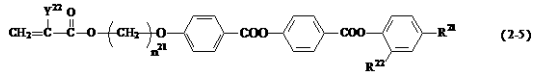
更に、 Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、及び Z^{52} は、それぞれ独立して-COO-、又は-OCO-であり、 $R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基であることが更により好ましい。

【0027】

具体的には、一般式(2-5)~(2-21)の化合物が好ましい。

【0028】

【化7】



【0029】

(式中、 Y^{22} は水素原子、又はメチル基を表し、 R^{21} は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 R^{23} は水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表し、 R^{22} はフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基を表し、 n^{21} は 1 ~ 6 の整数を表す。)

一般式(2-5)~(2-21)の化合物の中でも、一般式(2-5)、(2-7)、(2-10)、(2-12)、(2-14)、(2-19)が好ましく、一般式(2-5)で R^{21} 、 R^{22} がメチル基、一般式(2-7)で R^{21} がメチル基、エチル基、又はプロピル基で R^{22} がメトキシ基、又は塩素原子、一般式(2-10)で R^{21} 、 R^{22} がメチル基、一般式(2-12)で R^{21} がメチル基、エチル基、又はプロピル基で R^{22} がメトキシ基、又は塩素原子、一般式(2-14)で R^{21} 、 R^{22} がメチル基、一般式(2-19)で R^{21} が水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基で R^{22} がメトキシ基、又は塩素原子である化合物が特に好ましい。

【0030】

上述のように、第2成分として、ラテラル位に置換基を有する3環の液晶化合物を用いることで、ネマチック相(又はコレステリック相)-アイソトロピック相の転移点を高くするとともに、溶媒への溶解性も確保し、且つ環構造を1,4-フェニレン基、又は2,6-ナフチレン基とすることで高nも確保する。加えて、液晶化合物同士の溶解性を高

10

20

30

40

50

めなければ、液晶骨格を類似構造にすることが好ましく、成分を増やすことも好ましい。低コストを実現したければ、環構造の結合基をエステル基にすることが好ましい。

第2成分の含有量としては、90～50質量%であることが好ましく、85～60質量%であることがより好ましく、83～65質量%であることが更により好ましく、80～70質量%であることが最も好ましい。また、一般式(2-1)で表される化合物が60～10質量%であり、一般式(2-2)～(2-4)で表される群から選ばれる化合物の合計が70～20質量%であることが好ましく、一般式(2-1)で表される化合物が40～20質量%であり、一般式(2-2)～(2-4)で表される群から選ばれる化合物の合計が70～20質量%であることが好ましく、60～40質量%であることがより好ましく、一般式(2-1)で表される化合物が30～20質量%であり、一般式(2-2)～(2-4)で表される群から選ばれる化合物の合計が60～50質量%であることが更により好ましい。

10

【0031】

(第3成分)

本願発明の重合性液晶組成物は第3成分として、重合開始剤を少なくとも1種類以上含有することが好ましい。

第3成分の重合開始剤は、本発明の重合性液晶組成物を効率よく重合させるために有用な化合物である。重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましく、具体的には以下の物が好ましい。

BASF社のイルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907、イルガキュア127、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュアOXE01、イルガキュアOXE02、ルシリンTPO、ダロキュア1173。LAMBSOON社のエサキュア1001M、エサキュアKIP150、スピードキュアBEM、スピードキュアBMS、スピードキュアPBZ、ベンゾフェノン。

20

【0032】

これらの重合開始剤は、1種類でも良いが、2種類以上用いても良く、増感剤等を添加しても良い。

重合開始剤の含有量としては2～10質量%が好ましく、3～7質量%がより好ましい。

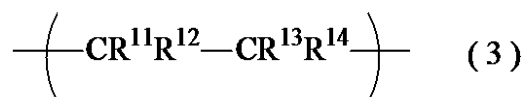
【0033】

(第4成分)

本願発明の重合性液晶組成物は第4成分として、界面活性剤、又は一般式(3)

【0034】

【化8】



【0035】

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立的に水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、該炭化水素基中の水素原子は1つ以上のハロゲン原子で置換されていても良い。)で表される繰り返し単位を有する重量平均分子量が100以上である化合物を含有することが好ましい。

40

【0036】

第4成分は空気界面での液晶化合物のチルト角を減じる効果を付与するために効率的な化合物であり、含有することができる界面活性剤としては、アルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホン酸塩、フルオロアルキルカルボン酸塩、フルオロアルキルリン酸塩、フルオロアルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレン誘導体、フルオロアルキルエチレンオキシド誘導体、ポリエチレングリコール誘導体、アルキルアンモニウム塩、フルオロアルキルアンモニウム塩類、シリコーン誘導体等をあげることができ、特に含フッ素界面活性剤、シリコーン誘導体が好ましい。更に具体的には「MEGAFAC F

50

- 110」、**「MEGAFAC F - 113」**、**「MEGAFAC F - 120」**、**「MEGAFAC F - 812」**、**「MEGAFAC F - 142D」**、**「MEGAFAC F - 144D」**、**「MEGAFAC F - 150」**、**「MEGAFAC F - 171」**、**「MEGAFAC F - 173」**、**「MEGAFAC F - 177」**、**「MEGAFAC F - 183」**、**「MEGAFAC F - 195」**、**「MEGAFAC F - 824」**、**「MEGAFAC F - 833」**、**「MEGAFAC F - 114」**、**「MEGAFAC F - 410」**、**「MEGAFAC F - 493」**、**「MEGAFAC F - 494」**、**「MEGAFAC F - 443」**、**「MEGAFAC F - 444」**、**「MEGAFAC F - 445」**、**「MEGAFAC F - 446」**、**「MEGAFAC F - 470」**、**「MEGAFAC F - 471」**、**「MEGAFAC F - 474」**、**「MEGAFAC F - 475」**、**「MEGAFAC F - 477」**、**「MEGAFAC F - 478」**、**「MEGAFAC F - 479」**、**「MEGAFAC F - 480SF」**、**「MEGAFAC F - 482」**、**「MEGAFAC F - 483」**、**「MEGAFAC F - 484」**、**「MEGAFAC F - 486」**、**「MEGAFAC F - 487」**、**「MEGAFAC F - 489」**、**「MEGAFAC F - 172D」**、**「MEGAFAC F - 178K」**、**「MEGAFAC F - 178RM」**、**「MEGAFAC R - 08」**、**「MEGAFAC R - 30」**、**「MEGAFAC F - 472SF」**、**「MEGAFAC BL - 20」**、**「MEGAFAC R - 61」**、**「MEGAFAC R - 90」**、**「MEGAFAC ESM - 1」**、**「MEGAFAC MCF - 350SF」** (以上、DIC株式会社製)、

「フタージェント100」、**「フタージェント100C」**、**「フタージェント110」**、**「フタージェント150」**、**「フタージェント150CH」**、**「フタージェントA」**、**「フタージェント100A-K」**、**「フタージェント501」**、**「フタージェント300」**、**「フタージェント310」**、**「フタージェント320」**、**「フタージェント400SW」**、**「FTX-400P」**、**「フタージェント251」**、**「フタージェント215M」**、**「フタージェント212MH」**、**「フタージェント250」**、**「フタージェント222F」**、**「フタージェント212D」**、**「FTX-218」**、**「FTX-209F」**、**「FTX-213F」**、**「FTX-233F」**、**「フタージェント245F」**、**「FTX-208G」**、**「FTX-240G」**、**「FTX-206D」**、**「FTX-220D」**、**「FTX-230D」**、**「FTX-240D」**、**「FTX-207S」**、**「FTX-211S」**、**「FTX-220S」**、**「FTX-230S」**、**「FTX-750FM」**、**「FTX-730FM」**、**「FTX-730FL」**、**「FTX-710FS」**、**「FTX-710FM」**、**「FTX-710FL」**、**「FTX-750LL」**、**「FTX-730LS」**、**「FTX-730LM」**、**「FTX-730LL」**、**「FTX-710LL」** (以上、ネオス社製)、

「BYK - 300」、**「BYK - 302」**、**「BYK - 306」**、**「BYK - 307」**、**「BYK - 310」**、**「BYK - 315」**、**「BYK - 320」**、**「BYK - 322」**、**「BYK - 323」**、**「BYK - 325」**、**「BYK - 330」**、**「BYK - 331」**、**「BYK - 333」**、**「BYK - 337」**、**「BYK - 340」**、**「BYK - 344」**、**「BYK - 370」**、**「BYK - 375」**、**「BYK - 377」**、**「BYK - 350」**、**「BYK - 352」**、**「BYK - 354」**、**「BYK - 355」**、**「BYK - 356」**、**「BYK - 358N」**、**「BYK - 361N」**、**「BYK - 357」**、**「BYK - 390」**、**「BYK - 392」**、**「BYK - UV3500」**、**「BYK - UV3510」**、**「BYK - UV3570」**、**「BYK - Silclean3700」** (以上、ビックケミー・ジャパン社製)、

「TEGO Rad2100」、**「TEGO Rad2200N」**、**「TEGO Rad2250」**、**「TEGO Rad2300」**、**「TEGO Rad2500」**、**「TEGO Rad2600」**、**「TEGO Rad2700」** (以上、テゴ社製)等の例をあげることができる。

【0037】

一般式(3)で表される化合物の重量平均分子量は200~100000であることが好ましく、300~10000であることがより好ましく、500~5000であること

10

20

30

40

50

H₂CH₂-COO-、-CH₂CH₂-OCO-、又は単結合を表し、E⁶¹~E⁶⁷は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数1~15のアルキレン基を表し、該アルキレン基中に存在する1個又は2個以上のメチレン基は、酸素原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、-CO-、-OCO-、-COO-、又は-CH=CH-で置換されていてもよく、1つ以上の水素原子は、メチル基で置換されていても良く、n⁶¹~n⁶⁷は、それぞれ独立して、0、1、又は2を表す。また、ピナフチルの配置は、R体、又はS体のどちらでも良い。)

キラルの含有量としては、3~10質量%が好ましく、3~7質量%がより好ましい。

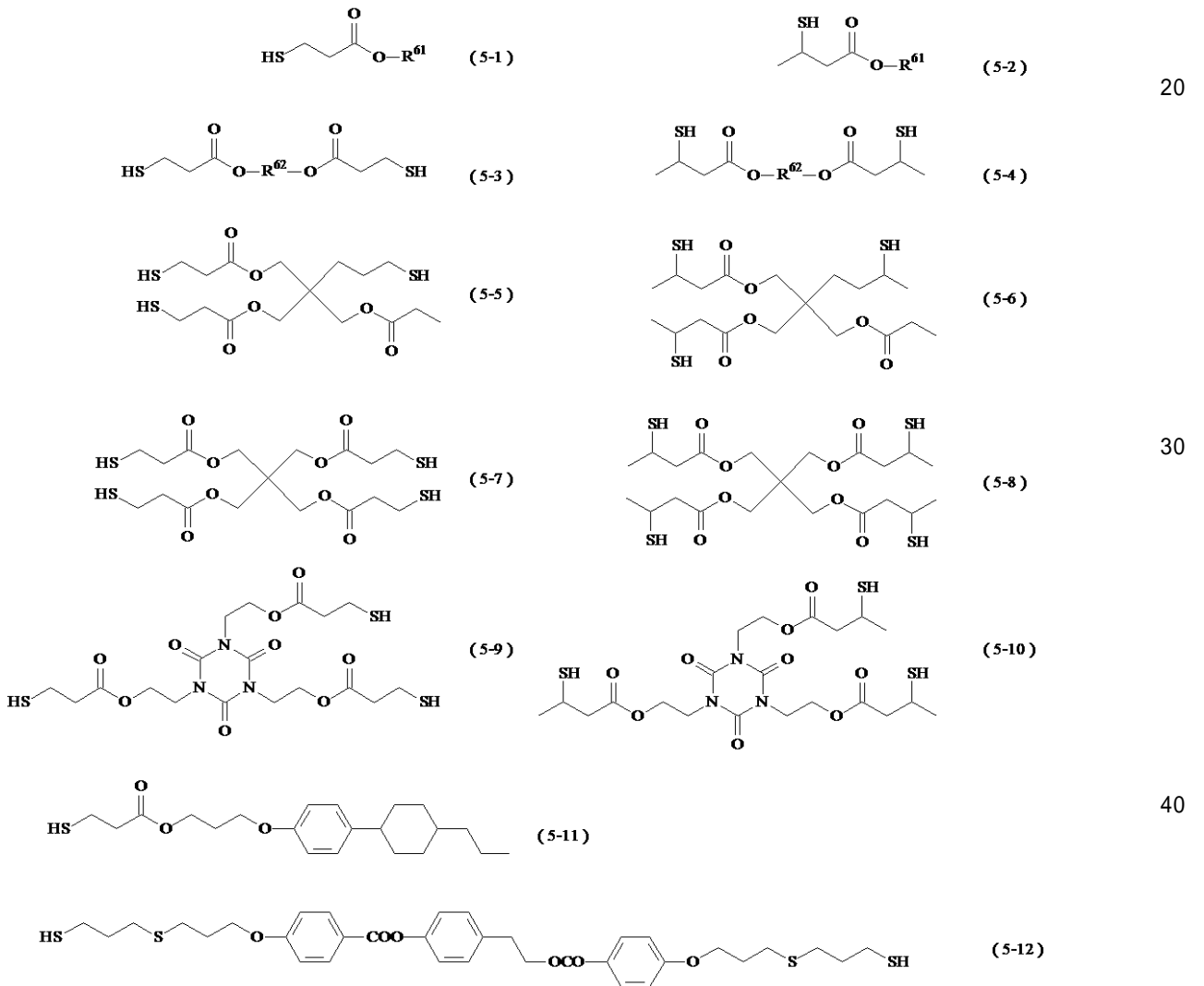
【0041】

(その他の成分)

その他の成分として、基材との密着性をより向上させるため、連鎖移動剤を添加することも好ましい。連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、モノチオール、ジチオール、トリチオール、テトラチオール化合物がより好ましく、トリチオール化合物が更に好ましい。具体的には一般式(5-1)~(5-4)、及び式(5-5)~(5-12)が好ましい。

【0042】

【化10】



【0043】

(式中、R⁶¹は炭素原子数2~18のアルキル基を表し、該アルキル基は直鎖でも分岐鎖を有していても良く、該アルキル基中の1つ以上のメチレン基は酸素原子、及び硫黄原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、硫黄原子、-CO-、-OCO-、-COO-、又は-CH=CH-で置換されていてもよく、R⁶²は炭素原子数2~18の

10

20

30

40

50

アルキレン基を表し、該アルキレン基中の1つ以上のメチレン基は酸素原子、及び硫黄原子が相互に直接結合しないものとして、酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、又は $-CH=CH-$ で置換されていてもよい。）

チオール化合物の添加量としては、0.5～5.0質量%であることが好ましく、1.0～3.0質量%であることがより好ましい。

【0044】

また、保存性を高めるため、重合禁止剤、酸化防止剤等を添加することも好ましい。そのような化合物として、ヒドロキノン誘導体、ヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられ、より具体的には、p-メトキシフェノール、BASF社のIRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1098、IRGANOX 1135、IRGANOX 1330、IRGANOX 1425、IRGANOX 1520、IRGANOX 1726、IRGANOX 245、IRGANOX 259、IRGANOX 3114、IRGANOX 3790、IRGANOX 5057、IRGANOX 565等々があげられる。

10

【0045】

重合禁止剤、酸化防止剤の添加量としては、0.01～1.0質量%であることが好ましく、0.05～0.2質量%であることがより好ましい。

更に物性調整のため、重合性でない液晶化合物、あるいは液晶性のない重合性化合物等も必要に応じて添加することも可能である。これらの化合物の添加量としては、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下が更により好ましい。

20

【0046】

本発明の重合性液晶組成物は、通常は溶媒に溶解した形状で用いられる。使用される溶剤としては特に限定はないが、重合性液晶化合物が良好な溶解性を示す溶媒が好ましく、100以下の温度で乾燥できる溶媒であることが好ましい。そのような溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン、メシチレン等の芳香族系炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、等のアミド系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、クロロベンゼン等が挙げられる。これらは、単独で使用する

30

こともできるし、2種類以上混合して使用することもできる。

溶剤の比率は、本発明に用いられる重合性液晶組成物が通常塗布により行われることから、塗布した状態を著しく損なわない限りは特に制限はないが、重合性液晶組成物の固形分が10～60質量%であることが好ましく、20～50質量%であることがさらに好ましい。

【0047】

(薄膜の作製)

次に、本発明の重合性液晶組成物を用いた薄膜の作製方法について説明する。通常、本発明の重合性液晶組成物は溶剤に溶解された溶液状態で使用され、基板等に該溶液を塗布した後、乾燥し、紫外線等により重合することによって、本発明の薄膜が得られる。

40

本発明の重合性液晶組成物を含む溶液を塗布する基材は、液晶デバイス、ディスプレイ、光学部品や光学フィルムに通常使用する基材であって、本発明の重合性液晶組成物の塗布後の乾燥時、あるいは、液晶デバイス製造時における加熱に耐えうる耐熱性を有する材料であれば、特に制限はない。そのような基材としては、ガラス基材、金属基材、セラミックス基材やプラスチック基材等の有機材料が挙げられる。特に基材が有機材料の場合、セルロース誘導体、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ナイロン、又はポリスチレン等が挙げられる。また、光学的な付加価値をつけるために、基材がピックアップレンズ

50

、ロッドレンズ、光ディスク、位相差フィルム、光拡散フィルム、カラーフィルター等であっても良い。さらに、上記基材には、本発明の重合性液晶組成物を塗布乾燥した際に重合性液晶組成物が配向しやすいように、配向処理を施しておいても良い。

【0048】

本発明の薄膜を得るための塗布法としては、アプリケーション法、バーコーティング法、スピコーティング法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット法、ダイコーティング法、キャップコーティング法、ディッピング等、公知慣用の方法を行うことができる。また、通常塗布後には溶剤を除去するため乾燥処理を行う。乾燥処理温度は重合性液晶組成物の転移点以下の温度で、且つ基材が有機材料の場合は基材のガラス転移温度以下であることが好ましい。

乾燥した薄膜は、通常紫外線により重合処理が行われ、これにより配向状態が固定化される。高帯域の反射波長特性を得るため、紫外線重合過程において、適度な加熱処理、及び適度な紫外線照射量を選択しても良く、複数の条件を適宜組み合わせても良い。

【実施例】

【0049】

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

実施例及び比較例に示す重合性液晶組成物を例で示した比率サンプル瓶に投入し、重合性液晶組成物の固形分に対して、質量で1.5倍量のシクロヘキサノンを加え、80~100のホットスターラーにて15分間加熱攪拌し、透明で均一な溶液を得た。次にラビング処理を施した100×100mmサイズのPETフィルムに重合性液晶組成物溶液を適量たらし、バーコーター(No.9)でPETフィルム上に塗布した。溶液が塗布されたPETフィルムを100の恒温層に3分間放置し、溶媒を乾燥除去させた後、該PETフィルムをUVA光の照度が450mJ/cm²となるようにセットしたコンペア式UV照射装置に投入し、重合性液晶組成物を硬化させ、可視光域に選択反射波長を有する薄膜を得た。

【0050】

ヘイズは得られた薄膜を、日本電色工業社製ヘイズメーターNDH2000を用いて測定した。ムラは目視観察で行った。転移点は、UV硬化前の重合性組成物を用いて、メトラートレド社製の温度コントロールシステムFP-80、及びホットステージFP82を用いて測定した。碁盤目試験は旧JIS規格K5400に準ずる手法にて行った。用いた化合物は以下の略号で表す。

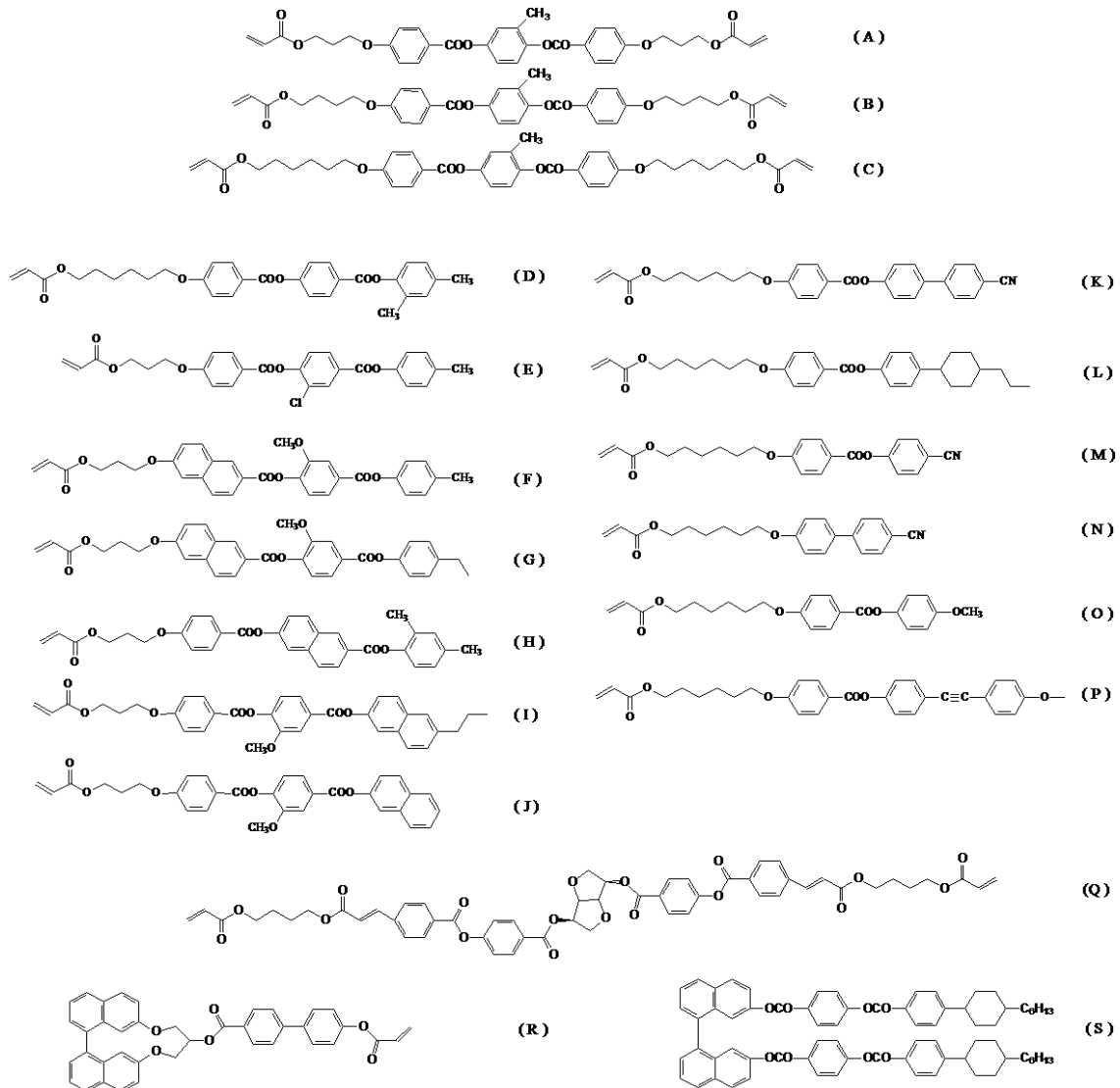
【0051】

10

20

30

【化 1 1】



10

20

30

【0052】

また、添加剤としては以下の化合物を用いた。

チオールとして、S C有機化学社製3-メルカプトプロピオネート(TMMP)。光重合開始剤として、BASF社製イルガキュア907(Irg.907)。重合禁止剤として、和光純薬社製p-メトキシフェノール(MEHQ)。空気界面での液晶化合物のチルト角を減じるための化合物として、重量平均分子量が2000のポリプロピレン(PP)

【0053】

(実施例1)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を5.0%、(B)を5.0%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を29.0%、(F)を29.0%、(H)を29.0%、第3成分である重合開始剤Irg.907を2.8%、第4成分であるPPを0.1%、その他の成分としてMEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは1.8%であり、ムラは無く、碁盤目試験では55マス残った。

40

【0054】

(実施例2)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を4.7%、(B)を4.7%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を28.2%、(F)を28.2%、(H)を28.2%、第3成分である重合開始剤Irg.907を2.8%、第4成分であるPPを0.1%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で

50

薄膜を得た。この薄膜のヘイズは1.8%であり、ムラは無く、碁盤目試験では全100マス残った。

【0055】

(実施例3)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を8.5%、(B)を3.6%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を24.6%、(F)を27.4%、(H)を27.4%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を5.3%、その他の成分としてMEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは1.7%であり、ムラは無く、碁盤目試験では50マス残った。

10

【0056】

(実施例4)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を8.0%、(B)を3.5%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を24.0%、(F)を26.5%、(H)を26.5%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を5.3%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは1.8%であり、ムラは無く、碁盤目試験では全100マス残った。

【0057】

(実施例5)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を4.5%、(B)を4.5%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を26.5%、(G)を26.5%、(H)を26.5%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を5.3%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは2.0%であり、ムラは無く、碁盤目試験では全100マス残った。

20

【0058】

(実施例6)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を4.2%、(C)を4.2%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を31.0%、(H)を31.0%、(J)を18.0%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を5.4%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは2.4%であり、ムラは無く、碁盤目試験では全100マス残った。

30

【0059】

(実施例7)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を8.0%、(C)を3.5%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を24.0%、(H)を26.5%、(I)を26.5%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を5.3%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは2.2%であり、ムラは無く、碁盤目試験では全100マス残った。

40

【0060】

(実施例8)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を4.5%、(C)を4.5%、第2成分である重合性液晶化合物(E)を26.8%、(G)を26.8%、(H)を26.8%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(R)を4.4%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは1.8%であり、ムラは無く、碁盤目試験では全100マス残った。

50

【 0 0 6 1 】

(実施例 9)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 8.0%、(C) を 3.5%、第 2 成分である重合性液晶化合物 (D) を 24.0%、(F) を 27.0%、(H) を 27.0%、第 3 成分である重合開始剤 I r g . 9 0 7 を 3.0%、第 4 成分である P P を 0.1%、第 5 成分であるキラル化合物 (S) を 4.3%、その他の成分として T M M P を 3.0%、M E H Q を 0.1% 混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは 2.2% であり、ムラは無く、碁盤目試験では全 100 マス残った。

【 0 0 6 2 】

(実施例 10)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 4.5%、(B) を 4.5%、第 2 成分である重合性液晶化合物 (D) を 40.0%、(H) を 31.0%、(O) を 8.0%、第 3 成分である重合開始剤 I r g . 9 0 7 を 3.0%、第 4 成分である P P を 0.1%、第 5 成分であるキラル化合物 (Q) を 5.3%、その他の成分として T M M P を 3.0%、M E H Q を 0.1% 混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは 4.8% であり、ムラはほとんど無く、碁盤目試験では全 100 マス残った。

【 0 0 6 3 】

(比較例 1)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 28.9%、(C) を 28.9%、第 2 成分である重合性液晶化合物 (K) を 20.0%、(N) を 19.0%、第 3 成分である重合開始剤 I r g . 9 0 7 を 3.0%、第 4 成分である P P を 0.1%、その他の成分として M E H Q を 0.1% 混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは 5.8% であり、ムラが発生し、碁盤目試験では 0 マスと 1 マスも残らなかった。

【 0 0 6 4 】

(比較例 2)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 28.1%、(C) を 28.1%、第 2 成分である重合性液晶化合物 (K) を 19.0%、(N) を 18.6%、第 3 成分である重合開始剤 I r g . 9 0 7 を 3.0%、第 4 成分である P P を 0.1%、その他の成分として T M M P を 3.0%、M E H Q を 0.1% 混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは 8.8% であり、ムラが発生し、碁盤目試験では 0 マスと 1 マスも残らなかった。

【 0 0 6 5 】

(比較例 3)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 28.0%、(C) を 28.0%、第 2 成分である重合性液晶化合物 (D) を 32.1%、第 3 成分である重合開始剤 I r g . 9 0 7 を 3.0%、第 4 成分である P P を 0.1%、第 5 成分であるキラル化合物 (Q) を 5.7%、その他の成分として T M M P を 3.0%、M E H Q を 0.1% 混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは 20.5% であり、ムラが発生し、碁盤目試験では 0 マスと 1 マスも残らなかった。

【 0 0 6 6 】

(比較例 4)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 28.0%、(C) を 28.0%、第 2 成分である重合性液晶化合物 (E) を 16.0%、(L) を 16.0%、第 3 成分である重合開始剤 I r g . 9 0 7 を 3.0%、第 4 成分である P P を 0.1%、第 5 成分であるキラル化合物 (Q) を 5.8%、その他の成分として T M M P を 3.0%、M E H Q を 0.1% 混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜のヘイズは 2.5% であり、ムラも発生しなかったが、碁盤目試験では 0 マスと 1 マスも残らなかった。

【 0 0 6 7 】

(比較例 5)

第 1 成分である重合性液晶化合物 (A) を 4.5%、(C) を 4.5%、第 2 成分であ

10

20

30

40

50

る重合性液晶化合物(D)を31.0%、(K)を35.0%、(M)を12.8%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を6.0%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜は、碁盤目試験では全100マス残ったが、ヘイズは44.8%であり、ムラが発生した。

【0068】

(比較例6)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を4.5%、(C)を4.5%、第2成分である重合性液晶化合物(D)を26.2%、(L)を26.2%、(P)を26.2%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を6.2%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜は、碁盤目試験では全100マス残ったが、ヘイズは56.8%であり、ムラが発生した。

10

【0069】

(比較例7)

第1成分である重合性液晶化合物(A)を4.5%、(C)を4.5%、第2成分である重合性液晶化合物(E)を31.0%、(O)を17.0%、(P)を31.0%、第3成分である重合開始剤Irg.907を3.0%、第4成分であるPPを0.1%、第5成分であるキラル化合物(Q)を5.8%、その他の成分としてTMMPを3.0%、MEHQを0.1%混合し、上述に示した方法で薄膜を得た。この薄膜は、碁盤目試験では全100マス残ったが、ヘイズは61.5%であり、ムラが発生した。

20

【0070】

以上を表1~3にまとめる。表にはその他の物性としてT_niも記載した。碁盤目試験は100マス中の残ったマス目の数を示す。ムラは はなし、 はほとんどなし、×は有りを表す。

【0071】

【表 1】

成分	化合物	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
第1成分	A (%)	5.0	4.7	8.5	8.0	4.5
	B (%)	5.0	4.7	3.6	3.5	4.5
	C (%)					
第2成分	D (%)	29.0	28.2	24.6	24.0	26.5
	F (%)	29.0	28.2	27.4	26.5	
	G (%)					26.5
	H (%)	29.0	28.2	27.4	26.5	26.5
第3成分	Irg.907 (%)	2.8	2.8	3.0	3.0	3.0
第4成分	PP (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
第5成分	Q (%)			5.3	5.3	5.3
第6成分	TMMP (%)		3.0		3.0	3.0
その他の成分	MEHQ (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計	(%)	100	100	100	100	100
Tni	(°C)	147	140	129	117	117
ヘイズ	(%)	1.8	1.8	1.7	1.8	2
ムラ		◎	◎	◎	◎	◎
基盤目試験		55	100	50	100	100

10

20

30

【 0 0 7 2 】

【表2】

成分	化合物	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
第1成分	A (%)	4.2	8.0	4.5	8.0	4.5
	B (%)	4.2				4.5
	C (%)		3.5	4.5	3.5	
第2成分	D (%)	31.0	24.0		24.0	40.0
	E (%)			26.8		
	F (%)				27.0	
	G (%)			26.8		
	H (%)	31.0	26.5	26.8	27.0	31.0
	I (%)		26.5			
	J (%)	18.0				
	O (%)					8.0
第3成分	Irg.907 (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
第4成分	PP (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
第5成分	Q (%)	5.4	5.3			5.8
	R (%)			4.4		
	S (%)				4.3	
第6成分	TMMP (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
その他の成分	MEHQ (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計	(%)	100	100	100	100	100
Tni	(°C)	106	121	133	119	101
ヘイズ	(%)	2.4	2.2	1.8	2.2	4.8
ムラ		◎	◎	◎	◎	○
基盤目試験		100	100	100	100	100

【0073】

10

20

30

40

【表 3】

成分	化合物	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
第1成分	A (%)	28.9	28.1	28.0	28.0	4.5	4.5	4.5
	C (%)	28.9	28.1	28.0	28.0	4.5	4.5	4.5
第2成分	D (%)			32.1		31.0	26.2	
	E (%)				16.0			31.0
	K (%)	20.0	19.0			35.0		
	L (%)				16.0		26.2	
	M (%)					12.8		
	N (%)	19.0	18.6					
	O (%)							17.0
	P (%)						26.2	31.0
第3成分	Irg.907 (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
第4成分	PP (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
第5成分	Q (%)			5.7	5.8	6.0	6.2	5.8
第6成分	TMMP (%)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
その他の成分	MEHQ (%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100	100	100	100	100	100	100
Tni	(°C)	109	96	95	100	102	112	101
ヘイズ	(%)	5.8	8.8	20.5	2.5	44.8	56.8	61.5
ムラ		×	×	×	◎	×	×	×
基盤目試験		0	0	0	0	100	100	100

【0074】

比較例1～7に比べ実施例1～10は、低ヘイズ値で且つムラの発生がなく、密着性もとれていることがわかる。また、実施例1～9は実施例10に比べ、ヘイズ値が小さくなっていることから、環構造を3つもつ化合物を3種類含有したモノの方が、低ヘイズになることがわかる。実施例1と2、及び実施例3と4の比較により、その他の成分としてチオールを含有した方が、密着性が向上していることがわかる。

【要約】

本発明は、液晶デバイス、ディスプレイ、光学部品、着色剤、セキュリティ用マーキング、レーザー発光用部材として有用な重合性組成物、及び該重合組成物から得られる薄膜に関する。

本発明は、溶媒への溶解性に優れ、基材に対する密着性が良好であり、低ヘイズ且つムラのない薄膜が実現できる重合性液晶組成物を提供し、併せて、当該重合性液晶組成物を用いた外観の優れた薄膜を提供するものである。

本発明の重合性液晶組成物を用いることで、低ヘイズで且つムラがなく、同時に基材に対して密着性が良い組成物及び薄膜を、低コストで得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 19/54 (2006.01) C 0 9 K 19/54
G 0 2 B 5/30 (2006.01) G 0 2 B 5/30

(72)発明者 長谷部 浩史
埼玉県北足立郡伊奈町小室4 4 7 2 - 1 D I C 株式会社 埼玉工場内
(72)発明者 小谷 邦彦
埼玉県北足立郡伊奈町小室4 4 7 2 - 1 D I C 株式会社 埼玉工場内
(72)発明者 西山 伊佐
埼玉県北足立郡伊奈町小室4 4 7 2 - 1 D I C 株式会社 埼玉工場内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開2 0 1 1 - 1 6 2 5 7 1 (J P , A)
特表2 0 0 8 - 5 1 7 0 7 7 (J P , A)
特開2 0 1 0 - 2 4 8 4 6 7 (J P , A)
特開2 0 0 8 - 1 9 5 7 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0
G 0 2 B 5 / 3 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)