

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5526793号
(P5526793)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int. Cl.	F I
C07C 69/92 (2006.01)	C O 7 C 69/92 C S P
C09K 19/38 (2006.01)	C O 9 K 19/38
G02F 1/13363 (2006.01)	G O 2 F 1/13363
C07D 303/20 (2006.01)	C O 7 D 303/20
C07D 305/06 (2006.01)	C O 7 D 305/06

請求項の数 31 (全 72 頁) 最終頁に続く

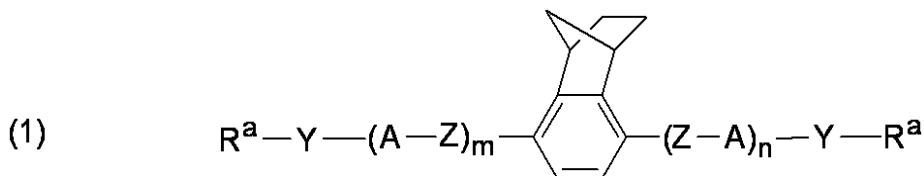
(21) 出願番号	特願2010-3684 (P2010-3684)	(73) 特許権者	311002067 J N C株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(22) 出願日	平成22年1月12日(2010.1.12)	(73) 特許権者	596032100 J N C石油化学株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2010-241791 (P2010-241791A)	(72) 発明者	平井 吉治 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 五井研究所内
(43) 公開日	平成22年10月28日(2010.10.28)	(72) 発明者	加藤 孝 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 五井研究所内
審査請求日	平成24年7月19日(2012.7.19)	(72) 発明者	春藤 龍士 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社 五井研究所内 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願2009-65683 (P2009-65683)		
(32) 優先日	平成21年3月18日(2009.3.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 重合性液晶化合物、重合性液晶組成物およびその重合体

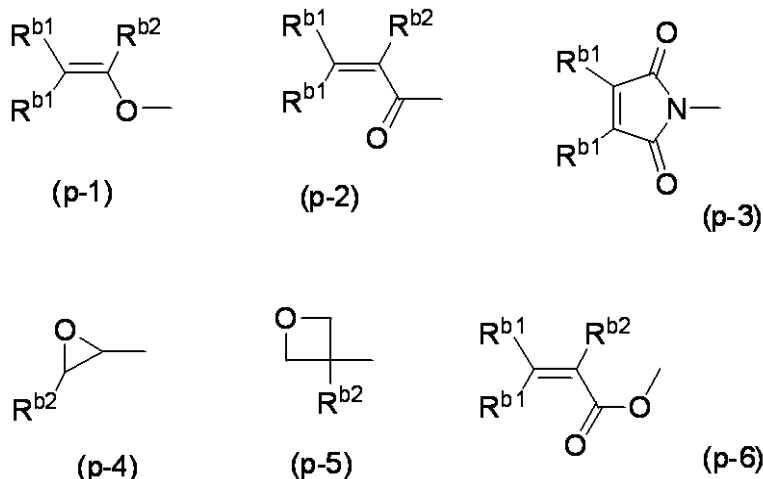
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表される重合性液晶化合物：



ここに、 R^a の少なくとも1つは重合性の基であって、該重合性の基が式(p-1)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり、



10

ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルであり、

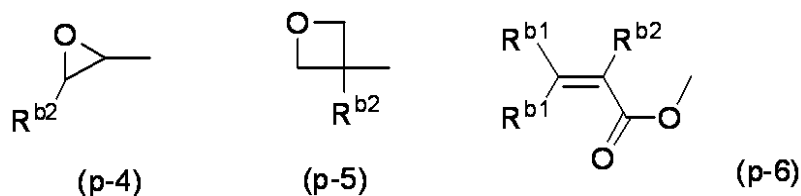
重合性の基でない R^a は塩素、フッ素、シアノ、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ であり；A は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイルまたはピシクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 1, 4 - ジイルであり；1, 4 - シクロヘキシレンにおける 1 つまたは隣接しない 2 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；1, 4 - フェニレンにおける 1 つまたは 2 つの $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく；1, 4 - フェニレンにおける任意の水素はハロゲン、シアノ、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；Z は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであって、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；Y は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり；このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；m および n は独立して 0 ~ 5 の整数であり、且つ、 $m+n$ が 1 ~ 3 である。

20

30

【請求項 2】

重合性の基が式 (p-4) ~ 式 (p-6) のいずれか 1 つで表される基である、請求項 1 に記載の重合性液晶化合物：



40

ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルである。

【請求項 3】

式 (1) において $m+n$ が 2 である、請求項 1 または 2 に記載の重合性液晶化合物。

【請求項 4】

式 (1) において、A が独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリダジン - 3, 6 - ジイル基またはピリミジン - 2, 5 -

50

ジイル基であり；1，4-フェニレンにおける任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のフルオロアルキルで置き換えられてもよい、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

【請求項5】

式(1)において、Aが独立して1，4-シクロヘキシレンまたは1，4-フェニレンであり；1，4-フェニレンにおける任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、 $-CH_3$ または $-CF_3$ で置き換えられてもよい、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

【請求項6】

式(1)において、Zが独立して単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ 、 $-OCO(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または $-C=C-$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

【請求項7】

式(1)において、Zが独立して単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

【請求項8】

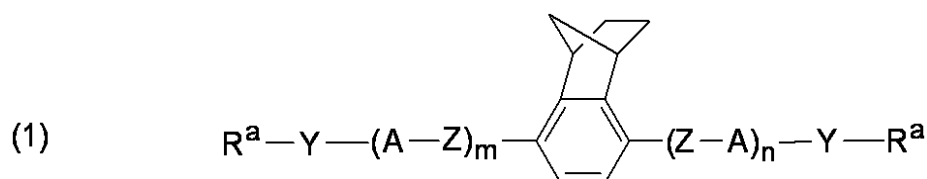
式(1)において、Yが独立して炭素数1～10のアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよい、請求項1～7のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

【請求項9】

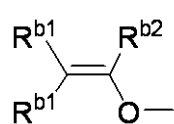
請求項1～8のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物の少なくとも1つを含有する重合性液晶組成物。

【請求項10】

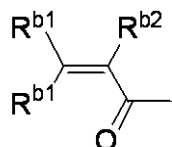
式(1)で表される重合性液晶化合物の少なくとも1つと、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される少なくとも1つの重合性化合物とを含有する重合性液晶組成物：



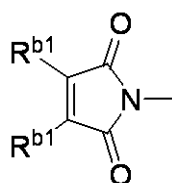
ここに、 R^a の少なくとも1つは重合性の基であって、式(p-1)～式(p-6)のいずれか1つで表される基であり、重合性の基でない R^a は塩素、フッ素、シアノ、炭素数1～10のアルキル、炭素数1～10のアルコキシ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ であり；



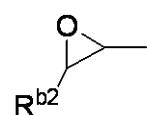
(p-1)



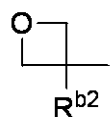
(p-2)



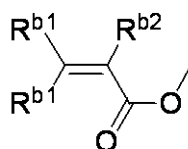
(p-3)



(p-4)



(p-5)



(p-6)

10

20

30

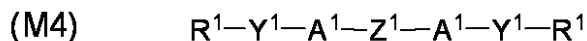
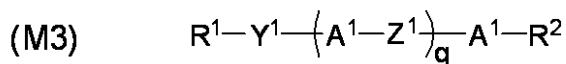
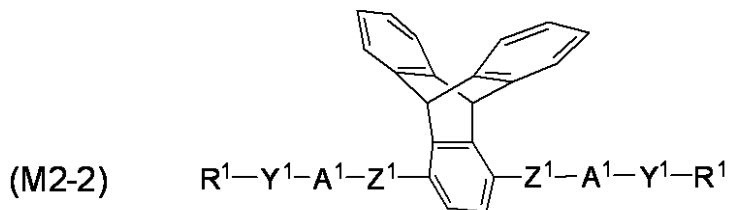
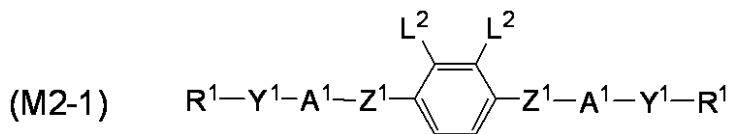
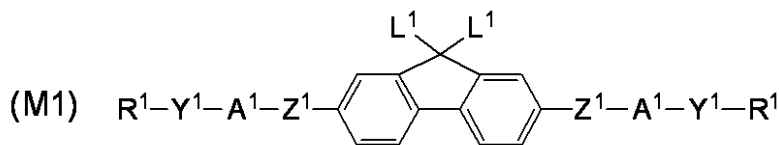
40

50

(ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルである。)

A は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイルまたはビスクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 1, 4 - ジイルであり；1, 4 - シクロヘキシレンにおける 1 つまたは隣接しない 2 つの - CH₂ - は - O - で置き換えられてもよく；1, 4 - フェニレンにおける 1 つまたは 2 つの - CH = は - N = で置き換えられてもよく；1, 4 - フェニレンにおける任意の水素はハロゲン、シアノ、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；

Z は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであって、このアルキレンにおいて任意の - CH₂ - は - O - 、 - CO - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - CH = CH - 、 - CF = CF - または - C C - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；Y は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであって、このアルキレンにおいて任意の - CH₂ - は - O - 、 - CO - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - OCOO - または - CH = CH - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；m および n は独立して 0 ~ 5 の整数であり、且つ、m + n が 1 ~ 3 である。：



ここに、 R^1 は独立して前記の式 (p - 1) ~ 式 (p - 6) のいずれか 1 つで表される基であり； R^2 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ、塩素、フッ素、シアノ、- CF₃ または - OCF₃ であり； A^1 は独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり、この 1, 4 - フェニレンにおける任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； Z^1 は独立して単結合、- CH₂CH₂ - 、 - CH₂O - 、 - OCH₂ - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - CH = CH - 、 - C C - 、 - CH = CHCOO - 、 - CH = CHOCO - 、 - (CH₂)₂COO - または - (CH₂)₂OCO - であり； Y^1 は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の - CH₂ - は - O - 、 - CO - 、 - COO - 、 - OCO - 、 - OCOO - または - CH = CH - で置き換えられてもよく； L^1 は独立して水素、フッ素また

10

20

30

40

50

は -CH₃ であり；L² は独立して水素、塩素、フッ素、-CH₃ または -CF₃ であり；q は 1 または 2 である。

【請求項 11】

式(1)において、重合性の基が式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり；Aが独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリダジン-3,6-ジイル基またはピリミジン-2,5-ジイル基であり；1,4-フェニレンにおける任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、炭素数1~3のアルキルまたは炭素数1~3のフルオロアルキルで置き換えられてもよく；Zが独立して単結合、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-(CH₂)₂COO-、-OCO(CH₂)₂-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または-C-C-であり；Yが独立して単結合または炭素数1~10を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の-CH₂-が-O-、-COO-、-OCO-または-OCOO-で置き換えられてもよく；m=n=1であり、

式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)において、R¹が独立して式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり；R²が炭素数1~5のアルキル、炭素数1~5のアルコキシ、塩素、フッ素、シアノ、-CF₃または-OCF₃であり；A¹が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、モノフルオロ-1,4-フェニレンまたはジフルオロ-1,4-フェニレンであり；Z¹が独立して単結合、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-C-C-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-(CH₂)₂COO-または-OCO(CH₂)₂-であり；Y¹が独立して単結合または炭素数1~10を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の-CH₂-は-O-、-COO-、-OCO-または-OCOO-で置き換えられてもよく；L¹が独立して水素、フッ素または-CH₃であり；L²が独立して水素、塩素、フッ素、-CH₃または-CF₃であり；qは1または2の整数であり；

そして、式(1)で表される化合物と式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物との合計量を基準として、式(1)で表される化合物の割合が1~90重量%であり、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物の割合が10~99重量%である、請求項10に記載の重合性液晶組成物。

【請求項 12】

式(1)において、重合性の基が式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり；Aが独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、これらの環における任意の水素が塩素、フッ素、-CH₃または-CF₃で置き換えられてもよく；Zが独立して単結合、-COO-または-OCO-であり；Yが独立して炭素数1~10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて環に隣接する-CH₂-が-O-、-COO-、-OCO-または-OCOO-で置き換えられてもよく；m=n=1であり、

式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)において、R¹が独立して式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり；R²が炭素数1~5のアルキル、炭素数1~5のアルコキシ、シアノ、フッ素または-OCF₃であり；A¹が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、モノフルオロ-1,4-フェニレンまたはジフルオロ-1,4-フェニレンであり；Z¹が独立して単結合、-COO-、-OCO-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-(CH₂)₂COO-または-OCO(CH₂)₂-であり；Y¹が独立して単結合または炭素数1~10を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて環に隣接する-CH₂-が-O-、-COO-、-OCO-または-OCOO-で置き換えられてもよく；L¹が独立して水素または-CH₃であり；L²が独立して水素、フッ素、-CH₃または-CF₃であり；qが2であり；

そして、式(1)で表される化合物と式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物との合計量を基準として、式(1)で表される化合物の割合が3~85重量%であり、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物の割合が15~97重量%である、請求項10に記載の重合性液晶組成物。

【請求項13】

式(1)、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)では表されず、そして光学活性ではない重合性化合物をさらに含有する、請求項10~12のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

10

【請求項14】

重合性の光学活性化合物をさらに含有する、請求項10~13のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項15】

非重合性の液晶性化合物をさらに含有する、請求項10~14のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【請求項16】

非重合性の光学活性化合物をさらに含有する、請求項10~15のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

20

【請求項17】

請求項10~16のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物を重合することによって得られるポリマーフィルム。

【請求項18】

請求項10~16のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物を重合することによって得られる異方性ポリマー。

【請求項19】

重合性液晶組成物の配向形態がホモジニアス配向、チルト配向、ツイスト配向、ホメオトロピック配向のいずれか1つである、請求項18に記載の異方性ポリマー。

【請求項20】

重合性液晶組成物の配向形態をラビング処理、光配向処理、イオンビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理のいずれか1つの方法により制御する、請求項18または19に記載の異方性ポリマー。

30

【請求項21】

重合性液晶組成物の配向形態をラビング処理、光配向処理、コロナ処理、プラズマ処理のいずれか1つの方法により制御する、請求項18または19に記載の異方性ポリマー。

【請求項22】

ガラス基板を支持基材として形成される、請求項18~21のいずれか1項に記載の異方性ポリマー。

【請求項23】

プラスチック薄膜で被覆されたガラス基板またはプラスチックフィルムからなるプラスチック基板を支持基材として形成される、請求項18~21のいずれか1項に記載の異方性ポリマー。

40

【請求項24】

プラスチック薄膜およびプラスチックフィルムの素材であるプラスチックが、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチルセルロース、トリアセチルセルロースの部分鹸化物、エポ

50

キシ樹脂、フェノール樹脂およびシクロオレフィン系樹脂から選択されるいずれか1つである、請求項23に記載の異方性ポリマー。

【請求項25】

プラスチック薄膜およびプラスチックフィルムの素材であるプラスチックがポリイミド、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、トリアセチルセルロースの部分鹸化物、およびシクロオレフィン系樹脂から選択されるいずれか1つである、請求項23に記載の異方性ポリマー。

【請求項26】

請求項18～25のいずれか1項に記載の異方性ポリマーを有する光学補償フィルム。

【請求項27】

請求項18～25のいずれか1項に記載の異方性ポリマーを有する反射フィルム。

【請求項28】

請求項26に記載の光学補償フィルムを有する液晶表示素子。

【請求項29】

請求項27に記載の反射フィルムを有する液晶表示素子。

【請求項30】

請求項26に記載の光学補償フィルムを有する液晶表示装置。

【請求項31】

請求項27に記載の反射フィルムを有する液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子短軸方向にノルボルナン骨格を有する重合性液晶化合物、この化合物を含む重合性液晶組成物、この重合性液晶組成物から得られる異方性ポリマー、ポリマーフィルムおよびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶相を有する重合性化合物は、重合によって光学補償(optical compensation)などの機能を有する重合体をあたえる。これは、液晶分子の配向が重合によって固定されるからである。このような重合体の機能を活用するために、種々の重合性化合物が開発されている。しかし、1つの重合性化合物では十分な機能を満たさないようである。そこで、幾つかの重合性化合物から組成物を調製し、この組成物を重合させるという試みがなされている(特許文献1～2参照)。

【0003】

本明細書では、液晶骨格がホモジニアス(水平配向)、チルト(傾斜配向)、ホメオトロピック(垂直配向)、ツイスト(ねじれ配向)等の配向状態を示すことを、「ホモジニアス配向を有する」、「チルト配向を有する」、「ホメオトロピック配向を有する」、「ツイスト配向を有する」などと記すことがある。例えば、ホモジニアス分子配列の液晶フィルム即ちホモジニアスに配向された液晶フィルムを、ホモジニアス配向を有する液晶フィルムまたはホモジニアス配向の液晶フィルムのように記すことがある。

【0004】

ホモジニアス配向を有する重合体は、例えば、1/2波長板、1/4波長板、または他の光学機能を有するフィルムと組み合わせて使用できる(特許文献3参照)。

【0005】

上記の用途においては、重合性液晶材料はガラス基板、表面をプラスチック薄膜で被覆したガラス基板(例えば、カラーフィルター上に形成したオーバーコート膜)、カラーフィルター基板(特許文献4参照)、またはプラスチック基板上に積層される場合がある。プラスチック基板として用いられる材料の例は、TAC(トリアセチルセルロース)、ポリカーボネート、PET、およびシクロオレフィン系樹脂類の重合体である。

【0006】

10

20

30

40

50

これまでに本発明者らは、室温下でも液晶相を安定して維持でき、均一な配向性を示す重合性液晶組成物を見出している（特許文献5参照）。しかしながら、これらの組成物では、光学特性、特に複屈折性（屈折率異方性： n ）を小さくする必要がある場合に組成比を変更していくと、液晶相を維持できなくなる問題があった。また、複屈折性を制御する別の方法として、メソゲンの短軸方向に芳香環を持つ化合物（トリプチセン環を有する化合物）の添加が提案されていたが、その方法でも多量に添加した場合に結晶化が進行してしまうことがあり、複屈折性の制御に課題があった（特許文献6参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-307150号公報

【特許文献2】特開2004-231638号公報

【特許文献3】特開2002-372623号公報

【特許文献4】特開2006-285014号公報

【特許文献5】特開2007-16213号公報

【特許文献6】特開2006-111571号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、液晶性および良好な混和性（miscibility）を有する化合物、ならびに、この化合物を含有し、適切な光学異方性や良好な塗布性等を有する重合性液晶組成物を提供することを課題とする。また、重合性液晶組成物の重合によって、光学異方性、透明性、化学的安定性、耐熱性、硬度、寸法安定性、接着性、密着性および機械的強度等に優れた重合体およびその特性を利用した用途を提供することも課題とする。更に、この重合体を含む位相差フィルム、光学補償フィルム、反射フィルムを提供し、これらのフィルムを含む液晶表示装置、有機EL表示装置、PDPなどの画像表示装置を提供することも本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

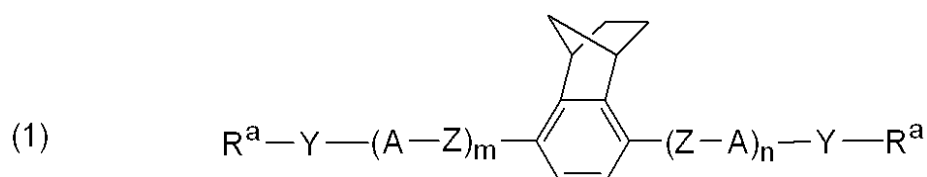
【0009】

本発明者らはノルボルナン骨格を分子短軸方向に有する重合性化合物を重合性液晶組成物の成分として用いるとき、光学異方体の配向均一性が確保でき、複屈折性の制御にも有効であることを見いだした。また、重合性トリプチセン誘導体と組み合わせることで複屈折を低下させることが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。このノルボルナン骨格を短軸方向に有する重合性化合物は、重合性基を1つ以上有しており、重合性液晶化合物と同様に重合可能である。この重合性液晶組成物から得られる重合体が、ラビング等の機械的な表面処理、光配向処理、または化学的な表面処理を行った支持基板上へ塗布した場合に均一に配向が制御された異方性ポリマーを形成する。

【0010】

本発明の化合物は次の[1]項に示される。

[1] 式(1)で表される重合性液晶化合物：



ここに、 R^a の少なくとも1つは重合性の基であって、重合性の基でない R^a は塩素、フッ素、シアノ、炭素数1~10のアルキル、炭素数1~10のアルコキシ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ であり；Aは独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2

10

20

30

40

50

、6 - ジイル、フルオレン - 2 , 7 - ジイルまたはビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 1 , 4 - ジイルであり ; 1 , 4 - シクロヘキシレンにおける 1 つまたは隣接しない 2 つの - C H ₂ - は - O - で置き換えられてもよく ; 1 , 4 - フェニレンにおける 1 つまたは 2 つの - C H = は - N = で置き換えられてもよく ; 1 , 4 - フェニレンにおける任意の水素はハロゲン、シアノ、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく ; Z は独立して単結合または炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレンであって、このアルキレンにおいて任意の - C H ₂ - は - O - 、 - C O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - C H = C H - 、 - C F = C F - または - C C - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく ; Y は独立して単結合または炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレンであり ; このアルキレンにおいて、任意の - C H ₂ - は - O - 、 - C O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - O C O O - または - C H = C H - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく ; m および n は独立して 0 ~ 5 の整数である。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の化合物は重合性基を有するとともに分子短軸方向にノルボルナン骨格を有し、液晶相および良好な混和性 (miscibility) を有し、また、本発明の化合物を含有する重合性液晶組成物は複屈折性の制御が容易で適切な光学異方性、良好な塗布性等を有する。本発明の組成物の重合によって得られる異方性ポリマーおよびポリマーフィルムは、光学異方性、透明性、化学的安定性、耐熱性、硬度、寸法安定性、接着性、密着性および機械的強度等の特性に優れる。従って、本発明の重合体は、位相差膜、偏光素子、円偏光素子、楕円偏光素子、反射防止膜、選択反射膜、色補償膜、視野角補償膜および液晶配向膜等の用途に適している。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1の異方性ポリマーのレタデーション測定結果

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に係る分子短軸方向にノルボルナン骨格を有する重合性液晶化合物、この化合物を含有する重合性液晶組成物、この組成物から得られる重合体およびその用途について、詳細に説明する。なお、本明細書における用語の使い方は、以下のとおりである。

30

「液晶性化合物」は、ネマチック相、スメクチック相等の液晶相を有する化合物および液晶相を有さないが液晶組成物の成分として有用な化合物の総称である。「化合物(1)」は、式(1)で表わされる化合物を意味する。また、式(1)で表わされる化合物の少なくとも1つを意味することもある。他の式で表される化合物についても同様に略称することがある。「組成物(1)」は化合物(1)から選択される少なくとも1つの化合物を含有する組成物を意味する。「異方性ポリマー(1)およびポリマーフィルム(1)」は化合物(1)または組成物(1)を重合させることによって得られる重合体を意味する。「(メタ)アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシおよびメタクリロイルオキシの総称であり、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸またはメタクリル酸の総称である。

40

【0014】

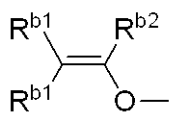
化学構造式を説明する際に用いる用語「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意であることを意味する。そして、例えば、「任意のAはB、CまたはDで置き換えられてもよい」という表現は、任意のAがBで置き換えられる場合、任意のAがCで置き換えられる場合および任意のAがDで置き換えられる場合に加えて、複数のAがB~Dの少なくとも2つで置き換えられる場合をも含むことを意味する。但し、連続する複数の - C H ₂ - が同じ基で置き換えられることは含まれない。

【0015】

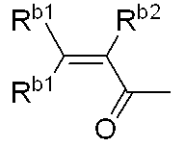
本発明は上記の [1] 項と下記の [2] ~ [33] 項とで構成される。

50

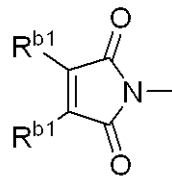
[2] 重合性の基が式 (p - 1) ~ 式 (p - 6) のいずれか 1 つで表される基である、
[1] 項に記載の重合性液晶化合物：



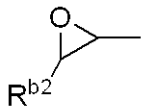
(p-1)



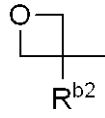
(p-2)



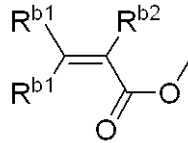
(p-3)



(p-4)



(p-5)

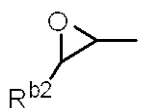


(p-6)

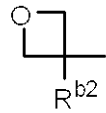
ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルである。

【 0 0 1 6 】

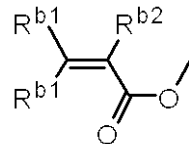
[3] 重合性の基が式 (p - 4) ~ 式 (p - 6) のいずれか 1 つで表される基である、
[1] 項に記載の重合性液晶化合物：



(p-4)



(p-5)



(p-6)

ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルである。

【 0 0 1 7 】

[4] 式 (1) において $m + n$ が 1 ~ 3 である、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 1 8 】

[5] 式 (1) において $m + n$ が 2 である、[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 1 9 】

[6] 式 (1) において、A が独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレン、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリダジン - 3, 6 - ジイル基またはピリミジン - 2, 5 - ジイル基であり；1, 4 - フェニレンにおける任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキルで置き換えられてもよい、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 2 0 】

[7] 式 (1) において、A が独立して 1, 4 - シクロヘキシレンまたは 1, 4 - フェニレンであり；1, 4 - フェニレンにおける任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、 $-CH_3$ または $-CF_3$ で置き換えられてもよい、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 2 1 】

[8] 式 (1) において、Z が独立して単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ 、 $-OCO(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または $-C-C-$ である、[1] ~

10

20

30

40

50

[7] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 2 2 】

[9] 式 (1) において、Z が独立して単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ である、[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 2 3 】

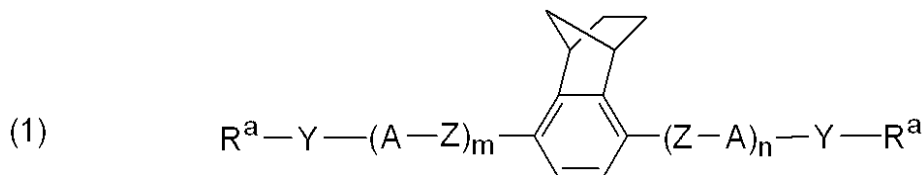
[1 0] 式 (1) において、Y が独立して炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよい、[1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物。

【 0 0 2 4 】

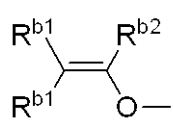
[1 1] [1] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶化合物の少なくとも 1 つを含有する重合性液晶組成物。

【 0 0 2 5 】

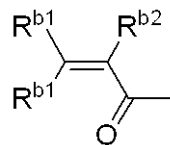
[1 2] 式 (1) で表される重合性液晶化合物の少なくとも 1 つと、式 (M 1)、式 (M 2 - 1)、式 (M 2 - 2)、式 (M 3) および式 (M 4) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの重合性化合物とを含有する重合性液晶組成物：



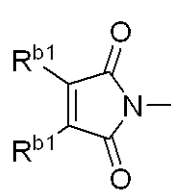
ここに、 R^a の少なくとも 1 つは重合性の基であって、式 (p - 1) ~ 式 (p - 6) のいずれか 1 つで表される基であり、重合性の基でない R^a は塩素、フッ素、シアノ、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル、炭素数 1 ~ 1 0 のアルコキシ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ であり；



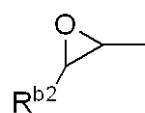
(p-1)



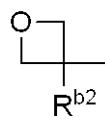
(p-2)



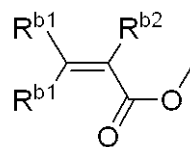
(p-3)



(p-4)



(p-5)



(p-6)

(ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルである。)

A は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - フェニレン、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、フルオレン - 2, 7 - ジイルまたはビスシクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 1, 4 - ジイルであり；1, 4 - シクロヘキシレンにおける 1 つまたは隣接しない 2 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；1, 4 - フェニレンにおける 1 つまたは 2 つの $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく；1, 4 - フェニレンにおける任意の水素はハロゲン、シアノ、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；Z は独立して単結合または炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレンであって、このアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、

10

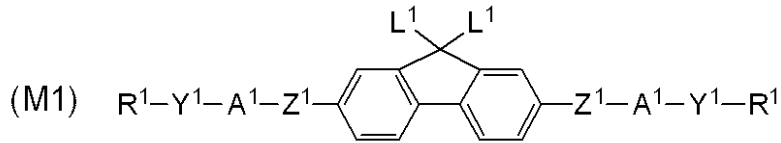
20

30

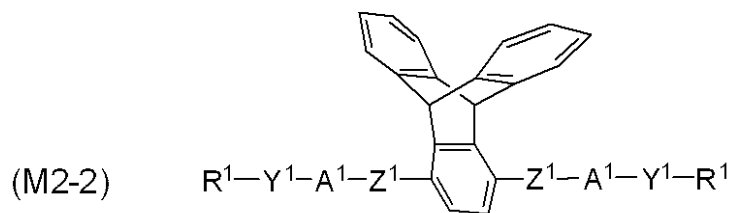
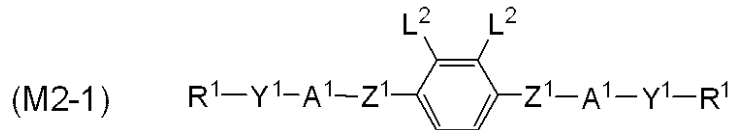
40

50

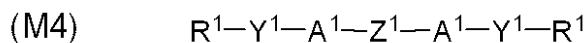
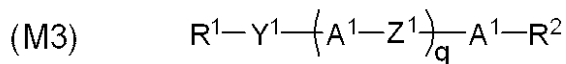
-CF=CF-または-C=C-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；Yは独立して単結合または炭素数1~20のアルキレンであって、このアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-または-CH=CH-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；mおよびnは独立して0~5の整数である：



10



20



ここに、R¹は独立して前記の式(p-1)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり；R²は炭素数1~10のアルキル、炭素数1~10のアルコキシ、塩素、フッ素、シアノ、-CF₃または-OCF₃であり；A¹は独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、この1,4-フェニレンにおける任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；Z¹は独立して単結合、-CH₂CH₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-C=C-、-CH=CHCOO-、-CH=CHOCO-、-(CH₂)₂COO-または-(CH₂)₂OCO-であり；Y¹は独立して単結合または炭素数1~20を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の-CH₂-は-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCOO-または-CH=CH-で置き換えられてもよく；L¹は独立して水素、フッ素または-CH₃であり；L²は独立して水素、塩素、フッ素、-CH₃または-CF₃であり；qは1または2である。

30

【0026】

[13] 式(1)において、重合性の基が式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり；Aが独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリダジン-3,6-ジイル基またはピリミジン-2,5-ジイル基であり；1,4-フェニレンにおける任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、炭素数1~3のアルキルまたは炭素数1~3のフルオロアルキルで置き換えられてもよく；Zが独立して単結合、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-(CH₂)₂COO-、-OCO(CH₂)₂-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または-C=C-であり；Yが独立して単結合または炭素数1~10を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の-CH₂-が-O-、-COO-、-OCO-または-OCOO-で置き換えられてもよく；m=n=1であり、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)において

40

50

、 R^1 が独立して式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり； R^2 が炭素数1~5のアルキル、炭素数1~5のアルコキシ、塩素、フッ素、シアノ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ であり； A^1 が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、モノフルオロ-1,4-フェニレンまたはジフルオロ-1,4-フェニレンであり； Z^1 が独立して単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CC-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ または $-OCO(CH_2)_2-$ であり； Y^1 が独立して単結合または炭素数1~10を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよく； L^1 が独立して水素、フッ素または $-CH_3$ であり； L^2 が独立して水素、塩素、フッ素、 $-CH_3$ または $-CF_3$ であり； q は1または2であり；

10

そして、式(1)で表される化合物と式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物との合計量を基準として、式(1)で表される化合物の割合が1~90重量%であり、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物の割合が10~99重量%である、[12]項に記載の重合性液晶組成物。

【0027】

[14] 式(1)において、重合性の基が式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり； A が独立して1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、これらの環における任意の水素が塩素、フッ素、 $-CH_3$ または $-CF_3$ で置き換えられてもよく； Z が独立して単結合、 $-COO-$ または $-OCO-$ であり； Y が独立して炭素数1~10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて環に隣接する $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよく； $m=n=1$ であり、

20

式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)において、 R^1 が独立して式(p-4)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であり； R^2 が炭素数1~5のアルキル、炭素数1~5のアルコキシ、シアノ、フッ素または $-OCF_3$ であり； A^1 が独立して1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、モノフルオロ-1,4-フェニレンまたはジフルオロ-1,4-フェニレンであり； Z^1 が独立して単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ または $-OCO(CH_2)_2-$ であり； Y^1 が独立して単結合または炭素数1~10を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて環に隣接する $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよく； L^1 が独立して水素または $-CH_3$ であり； L^2 が独立して水素、フッ素、 $-CH_3$ または $-CF_3$ であり； q が2であり；

30

そして、式(1)で表される化合物と式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物との合計量を基準として、式(1)で表される化合物の割合が3~85重量%であり、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物の群から選択される重合性化合物の割合が15~97重量%である、[12]項に記載の重合性液晶組成物。

40

【0028】

[15] 式(1)、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)では表されず、そして光学活性ではない重合性化合物をさらに含有する、[12]~[14]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【0029】

[16] 重合性の光学活性化合物をさらに含有する、[12]~[15]のいずれか1項に記載の重合性液晶組成物。

【0030】

50

[1 7] 非重合性の液晶性化合物をさらに含有する、[1 2] ~ [1 6] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 3 1 】

[1 8] 非重合性の光学活性化合物をさらに含有する、[1 2] ~ [1 7] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物。

【 0 0 3 2 】

[1 9] [1 2] ~ [1 8] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物を重合することによって得られるポリマーフィルム。

【 0 0 3 3 】

[2 0] [1 2] ~ [1 8] のいずれか 1 項に記載の重合性液晶組成物を重合することによって得られる異方性ポリマー。

【 0 0 3 4 】

[2 1] 重合性液晶組成物の配向形態がホモジニアス配向、チルト配向、ツイスト配向、ホメオトロピック配向のいずれか 1 つである、[2 0] 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 3 5 】

[2 2] 重合性液晶組成物の配向形態をラビング処理、光配向処理、イオンビーム処理、コロナ処理、プラズマ処理のいずれか 1 つの方法により制御する、[2 0] 項または [2 1] 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 3 6 】

[2 3] 重合性液晶組成物の配向形態をラビング処理、光配向処理、コロナ処理、プラズマ処理のいずれか 1 つの方法により制御する、[2 0] 項または [2 1] 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 3 7 】

[2 4] ガラス基板を支持基材として形成される、[2 0] ~ [2 3] のいずれか 1 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 3 8 】

[2 5] プラスチック薄膜で被覆されたガラス基板またはプラスチックフィルムからなるプラスチック基板を支持基材として形成される、[2 0] ~ [2 3] のいずれか 1 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 3 9 】

[2 6] プラスチック薄膜およびプラスチックフィルムの素材であるプラスチックが、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチルセルロース、トリアセチルセルロースの部分鹸化物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂およびシクロオレフィン系樹脂から選択されるいずれか 1 つである、[2 5] 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 4 0 】

[2 7] プラスチック薄膜およびプラスチックフィルムの素材であるプラスチックがポリイミド、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、トリアセチルセルロースの部分鹸化物、およびシクロオレフィン系樹脂から選択されるいずれか 1 つである、[2 5] 項に記載の異方性ポリマー。

【 0 0 4 1 】

[2 8] [2 0] ~ [2 7] のいずれか 1 項に記載の異方性ポリマーを有する光学補償フィルム。

[2 9] [2 0] ~ [2 7] のいずれか 1 項に記載の異方性ポリマーを有する反射フィルム。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

[3 0] [2 8] 項に記載の光学補償フィルムを有する液晶表示素子。

[3 1] [2 9] 項に記載の反射フィルムを有する液晶表示素子。

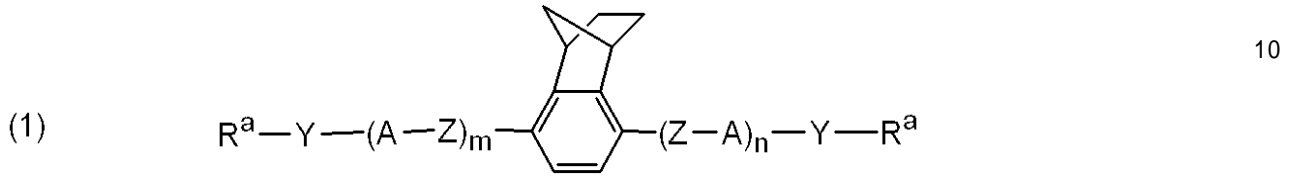
【 0 0 4 3 】

[3 2] [2 7] 項に記載の光学補償フィルムを有する液晶表示装置。

[3 3] [2 9] 項に記載の反射フィルムを有する液晶表示装置。

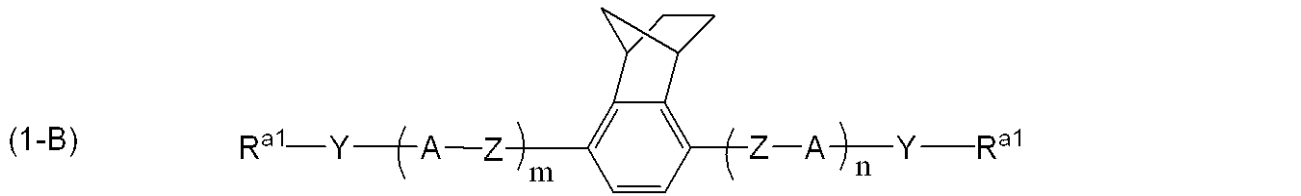
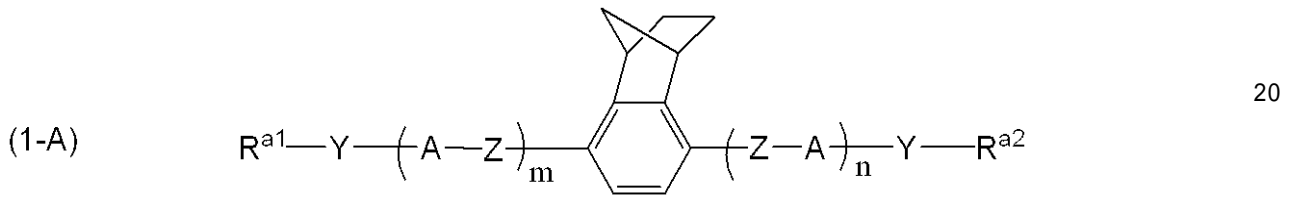
【 0 0 4 4 】

本発明の重合性液晶化合物は式(1)で表される。



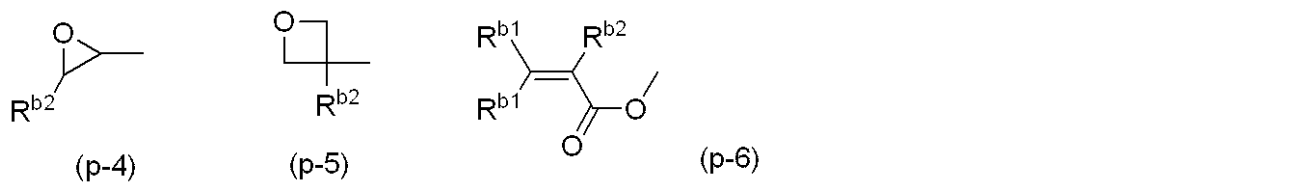
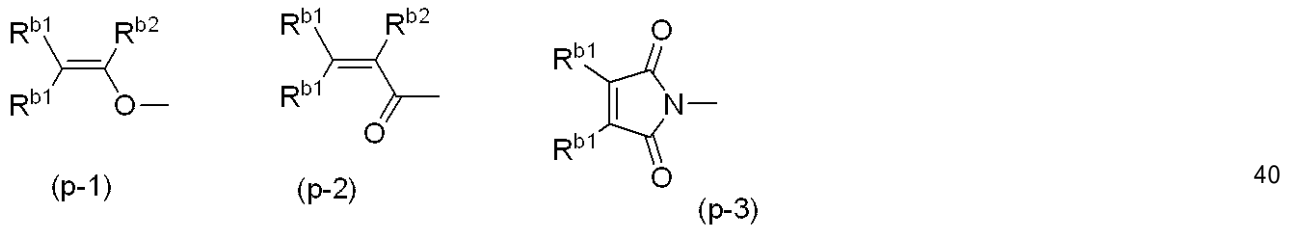
【 0 0 4 5 】

式(1)において、Raの少なくとも1つは重合性の基である。即ち、式(1)は次の2つの式に展開される。



【 0 0 4 6 】

式(1-A)および式(1-B)において、Ra1は重合性の基であり、下記の式(p-1)~式(p-6)のいずれか1つで表される基であることが好ましい。このとき、2つのRa1はそれぞれ異なる基であってもよいが、同じ基であることが好ましい。



これらの式において、Rb1およびRb2は独立して水素、ハロゲン、炭素数1~5のアルキル、または炭素数1~5のハロゲン化アルキルである。Rb1およびRb2の好まし 50

い例は水素、フッ素、塩素、 $-CH_3$ および $-CF_3$ である。R^{b1} の特に好ましい例は水素である。

そして、R^{a1} のより好ましい例は式 (p-4)、式 (p-5) および式 (p-6) で表される基であり、特に好ましい例は式 (p-6) で表される基である。

【0047】

式 (1-A) および式 (1-B) における R^{a2} は、塩素、フッ素、シアノ、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ である。

【0048】

式 (1-A) および式 (1-B) における A は、独立して 1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル、フルオレン-2, 7-ジイルまたはピシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイルである。このとき、1, 4-シクロヘキシレンにおける 1 つまたは隣接しない 2 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、1, 4-フェニレンにおける 1 つまたは 2 つの $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、そして 1, 4-フェニレンにおける任意の水素はハロゲン、シアノ、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよい。

【0049】

A の好ましい例は、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、ピリジン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイルまたはピリミジン-2, 5-ジイルであり、この 1, 4-フェニレンにおける任意の水素は塩素、フッ素、シアノ、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキルで置き換えられてもよい。そして、A のより好ましい例は 1, 4-シクロヘキシレン、または任意の水素が塩素、フッ素、シアノ、 $-CH_3$ または $-CF_3$ で置き換えられてもよい 1, 4-フェニレンである。

【0050】

式 (1-A) および式 (1-B) における Z は、独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンである。そして、このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。Z の好ましい例は単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ 、 $-OCO(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ および $-C=C-$ であり、より好ましい例は単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ および $-OCO-$ である。

【0051】

式 (1-A) および式 (1-B) における Y は、独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンである。このアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。Y の好ましい例は炭素数 1 ~ 10 を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよい。

【0052】

式 (1-A) および式 (1-B) における m および n は独立して 0 ~ 5 の整数である。m および n に関しては、m + n が 1 ~ 3 であることが好ましく、m + n が 2 であることがより好ましい。そして、m および n が共に 1 であることがさらに好ましい。

【0053】

本発明の化合物 (1) は、高い重合反応性を有する。化合物 (1) は、分子短軸方向にノルボルナン骨格を有することから内部自由体積が大きく、光学異方性を低減する効果を有する。化合物 (1) は、液晶骨格を有するので液晶相を維持しやすく、そして他の液晶性化合物や重合性化合物等と混合させた場合、容易に相溶して均一になりやすい。なお、化合物 (1) は、不斉炭素を有する場合には光学活性を有することになる。

【0054】

10

20

30

40

50

化合物(1)の末端基、環および結合基を適宜選択することによって、光学異方性等の物性を任意に調整することが可能である。末端基 R^a 、Aおよび結合基Zの種類が、化合物(1)の物性に与える効果を以下に説明する。

【0055】

末端基 R^a が塩素、フッ素、シアノ、炭素数1~10のアルキル、炭素数1~10のアルコキシ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ である場合、融点や溶剤への溶解性、他の化合物との相溶性等の特性に影響を与えるようである。炭素数1~10のアルキルまたは炭素数1~10のアルコキシである場合に融点や溶解性に影響があり、塩素、フッ素、シアノ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ である場合、融点や溶剤への溶解性、他の化合物との相溶性等の特性にも影響を与えるようである。

10

【0056】

Aが、1,4-フェニレン、任意の水素がフッ素で置き換えられた1,4-フェニレン、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイルまたはピリダジン-3,6-ジイルの場合、光学異方性が大きい。Aが、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレンまたは1,3-ジオキサン-2,5-ジイルの場合、光学異方性が小さい。複数のAのうち少なくとも2つの環が1,4-シクロヘキシレンの場合、透明点が高く、光学異方性が小さく、粘度が小さい。少なくとも1つの環が1,4-フェニレンの場合、光学異方性が比較的大きく、配向秩序パラメーター(orientational order parameter)が大きい。少なくとも2つの環が1,4-フェニレンの場合、光学異方性が大きく、液晶相の温度範囲が広く、透明点が高い。

20

【0057】

結合基Zが、単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ または $-(CH_2)_4-$ の場合、粘度が小さい。結合基Zが、単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ または $-(CH_2)_4-$ の場合、粘度がより小さい。結合基Zが、 $-CH=CH-$ または $-CF=CF-$ の場合、液晶相の温度範囲が広く、弾性定数比が大きい。結合基Zが $-C-C-$ の場合、光学異方性が大きい。

【0058】

化合物(1)が3つ以下の環を有するときは粘度が低く、3つ以上の環を有するときは透明点が高い。ここでは、六員環等を環とみなし、環状の重合性基は環とみなさない。

30

化合物(1)は、光学活性であってもよいし、光学的に不活性でもよい。光学活性な場合における不斉炭素の立体配置はRでもSでもよい。不斉炭素を有する場合は相溶性がよい。

【0059】

以上のように、末端基、環および結合基の種類や、環の数を適宜選択することにより目的の物性を有する化合物を得ることができる。

【0060】

化合物(1)は、有機合成化学の手法を組み合わせることにより合成できる。出発物質に目的の末端基、環および結合基を導入する方法は、ホーベン-ワイル(Houben-Wyle, Methods of Organic Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・シンセシズ(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc.)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座(丸善)等の成書に記載されている。

40

【0061】

結合基Zの合成について、スキーム1~12で説明する。このスキームにおいて、MSG¹およびMSG²は少なくとも1つの環を有する1価の有機基である。複数のMSG¹(またはMSG²)は同一でも異なってもよい。化合物(1A)~(1M)は、本発明の化合物(1)に相当する。これらの方法は、光学活性な化合物(1)および光学的に不活性な化合物(1)に適用できる。また、これらの方法はY等の部分を合成する際にも応用す

50

ることができる。

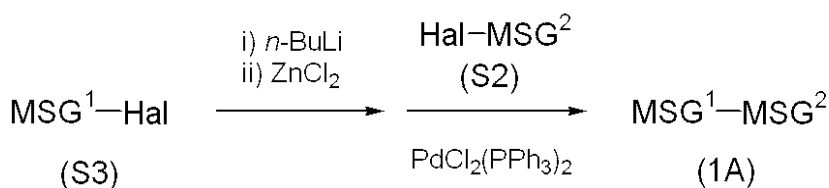
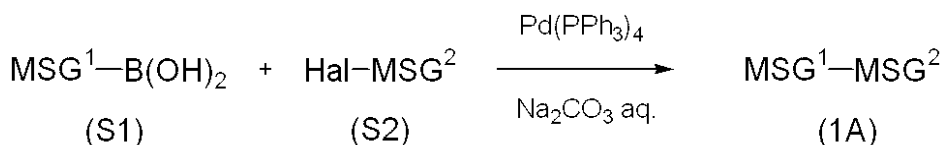
【0062】

<スキーム1> Zが単結合である化合物

下記に示すように、アリールホウ酸(S1)と公知の方法で合成される化合物(S2)とを、炭酸塩水溶液中、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどの触媒の存在下で反応させることにより化合物(1A)を合成できる。この化合物(1A)は、公知の方法で合成される化合物(S3)にn-ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させた後、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどの触媒の存在下で化合物(S2)とさらに反応させることによっても合成できる。

【0063】

10



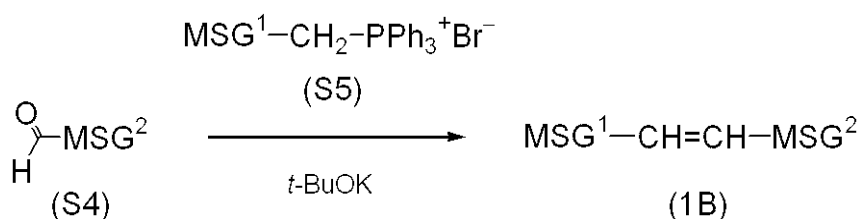
20

【0064】

<スキーム2> Zが -CH=CH- である化合物

下記に示すように、公知の方法で合成されるホスホニウム塩(S5)にカリウムt-ブトキシドなどの塩基を添加して発生させたリンイリドを、アルデヒド(S4)に反応させることにより化合物(1B)を合成できる。反応条件や基質によってはシス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりシス体をトランス体に異性化する。

【0065】



30

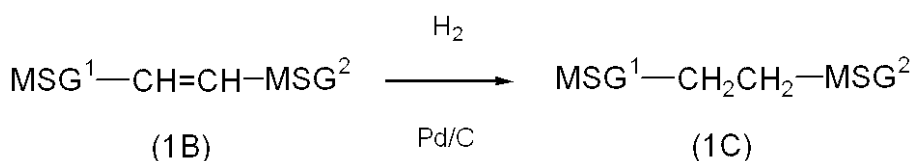
【0066】

<スキーム3> Zが -(CH₂)₂- である化合物

下記に示すように、化合物(1B)をパラジウム炭素などの触媒の存在下で水素化することにより、化合物(1C)を合成できる。

【0067】

40



【0068】

<スキーム4> Zが -(CF₂)₂- である化合物

下記に示すように、J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414 に記載された方法に従い、フッ化水素触媒の存在下、ジケトン(S6)を四フッ化硫黄でフッ素化することにより、

50

- (CF₂)₂ - を有する化合物 (1D) を合成できる。

【0069】



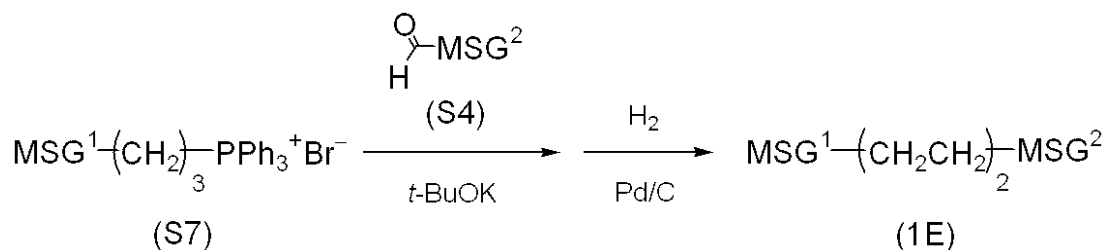
【0070】

10

<スキーム5> Zが -(CH₂)₄ - である化合物

下記に示すように、スキーム2の方法に従って、ホスホニウム塩 (S5) の代わりにホスホニウム塩 (S7) を用いて -(CH₂)₂ - CH = CH - を有する化合物を合成し、これを接触水素化することにより化合物 (1E) を合成できる。

【0071】



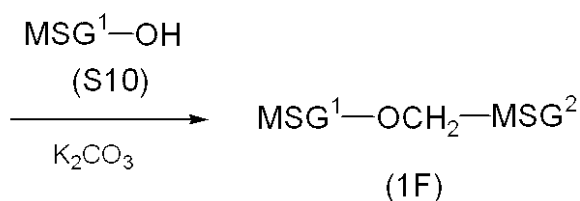
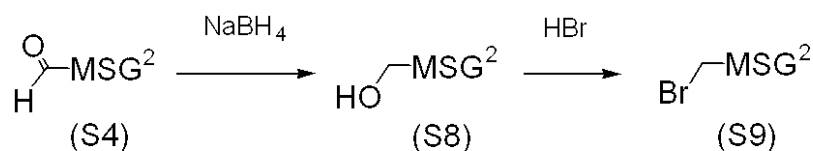
20

【0072】

<スキーム6> Zが -CH₂O - または -OCH₂ - である化合物

下記に示すように、まず、化合物 (S4) を水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤で還元して化合物 (S8) を得る。これを臭化水素酸等でハロゲン化して化合物 (S9) を得る。次いで、炭酸カリウム等の存在下で、化合物 (S9) を化合物 (S10) と反応させることにより化合物 (1F) を合成できる。この方法によって -CH₂O - を有する化合物も合成できる。

30



40

【0074】

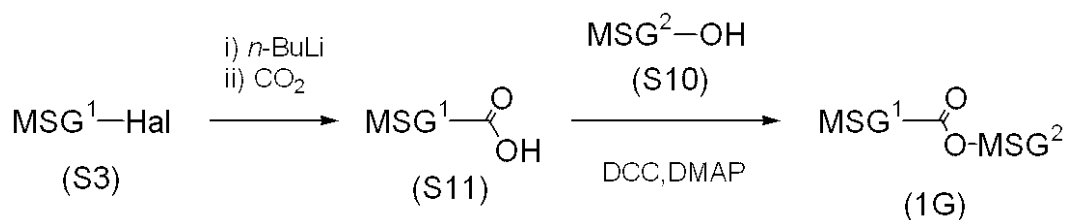
<スキーム7> Zが -COO - または -OCO - である化合物

下記に示すように、化合物 (S3) に n - ブチルリチウムを、次いで二酸化炭素を反応させてカルボン酸 (S11) を得る。化合物 (S11) とフェノール (S10) とを DCC (1, 3 - ジシクロヘキシルカルボジイミド) および DMAP (4 - ジメチルアミノピリジン) の存在下で脱水させることにより、-COO - を有する化合物 (1G) を合成できる。この方法によって -OCO - を有する化合物も合成できる。また、(S11) に塩化チオニルまたはオキザリルクロリドなどを作用させ、酸クロリド化合物に誘導し、ピリ

50

ジンまたはトリエチルアミンなどの塩基存在下、(S10)を作用させることにより(1G)を合成することもできる。

【0075】



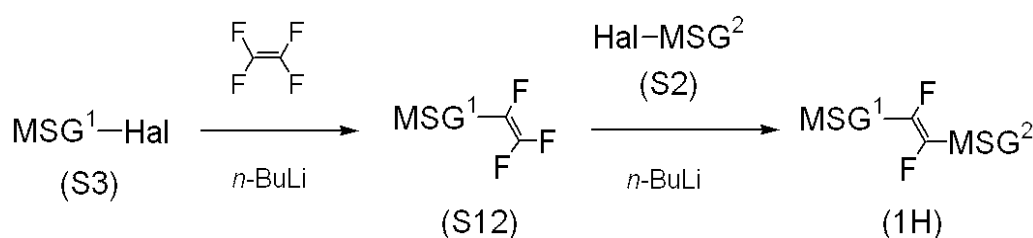
10

【0076】

<スキーム8> Zが-CF=CF-である化合物

下記に示すように、まず、化合物(S3)をn-ブチルリチウムで処理した後、テトラフルオロエチレンを反応させて化合物(S12)を得る。次いで、化合物(S2)をn-ブチルリチウムで処理した後、化合物(S12)と反応させることにより化合物(1H)を合成できる。合成条件を選択することで、シス体の化合物(1H)を製造することもできる。

【0077】



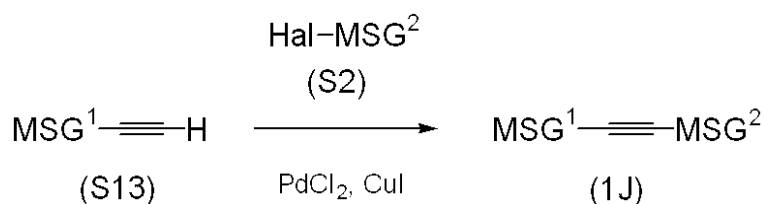
20

【0078】

<スキーム9> Zが-C≡C-である化合物

下記に示すように、ジクロロパラジウムおよびハロゲン化銅の触媒存在下、化合物(S13)を化合物(S2)と反応させることにより、化合物(1J)を合成できる。

【0079】



30

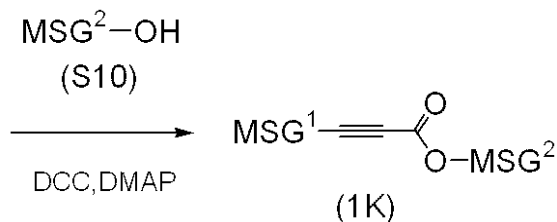
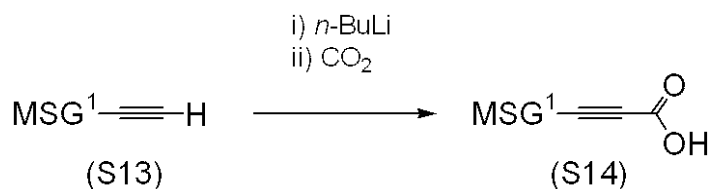
【0080】

<スキーム10> Zが-C≡C-COO-である化合物

下記に示すように、まず、化合物(S13)をn-ブチルリチウムでリチオ化した後、二酸化炭素を作用させてカルボン酸(S14)を得る。次いで、カルボン酸(S14)とフェノール(S10)とを、DCCおよびDMAPの存在下で脱水させることにより、-C≡C-COO-を有する化合物(1K)を合成できる。この方法によって-O-CO-C≡C-を有する化合物も合成できる。また、スキーム7において(S11)から(1G)に誘導したように、酸クロリド化合物経由で(1K)を合成することもできる。

【0081】

40



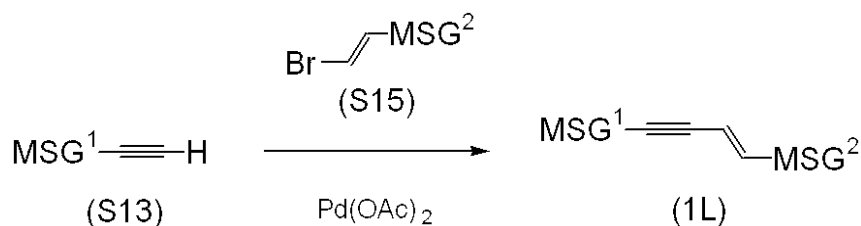
10

【 0 0 8 2 】

<スキーム 1 1 > Z が - C C - CH = CH - または - CH = CH - C C - である化合物

下記に示すように、化合物 (S 1 3) とビニルブロミド (S 1 5) とのクロスカップリング反応により、- C C - CH = CH - を有する化合物 (1 L) を合成できる。シス体の化合物 (S 1 5) を使用すれば、シス体の (1 L) を製造できる。

【 0 0 8 3 】



20

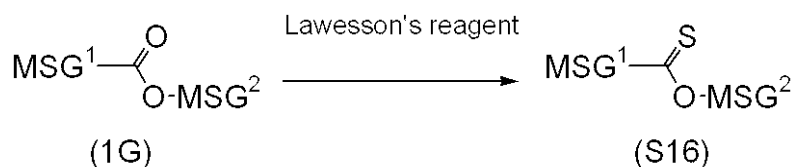
【 0 0 8 4 】

<スキーム 1 2 > Z が - C F ₂ O - または - O C F ₂ - である化合物

下記に示すように、まず、化合物 (1 G) をローソン試薬などの硫黄化剤で処理して化合物 (S 1 6) を得る。次いで、フッ化水素ピリジン錯体および NBS (N - ブロモスクシンイミド) を用いて化合物 (S 1 6) をフッ素化することにより、- C F ₂ O - を有する化合物 (1 M) を合成できる。また、化合物 (S 1 6) を (ジエチルアミノ)サルファートリフルオリド (D A S T) でフッ素化することによっても化合物 (1 M) を合成できる。この方法によって - O C F ₂ - を有する化合物も合成できる。P. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480. に記載の方法によって、これらの結合基を生成させることも可能である。

30

【 0 0 8 5 】



40



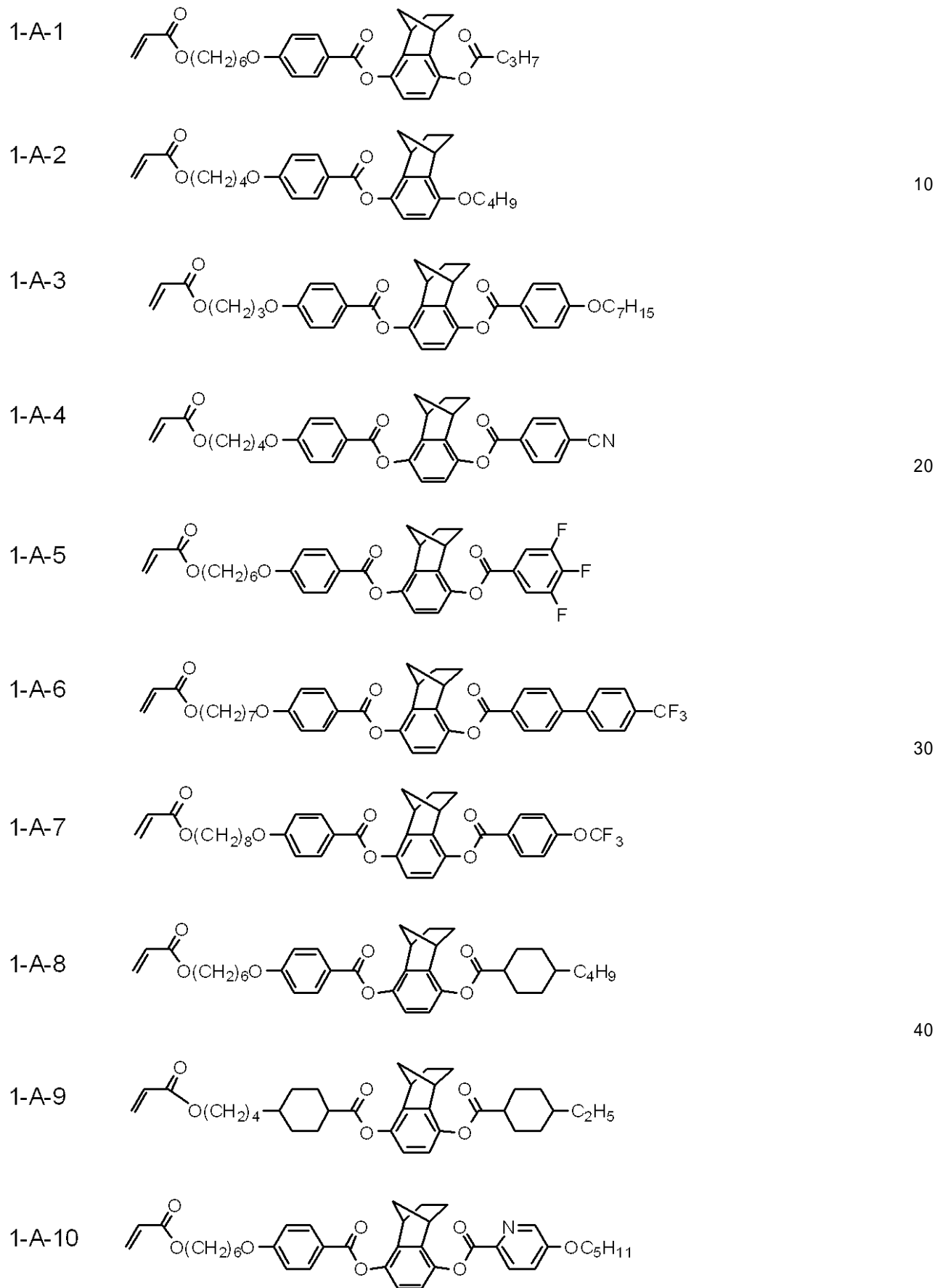
【 0 0 8 6 】

上記のような方法で合成される化合物の例を以下に示す。なお、上記のようにして合成された化合物の構造は、たとえば、プロトン NMR スペクトルなどにより確認することが

50

できる。

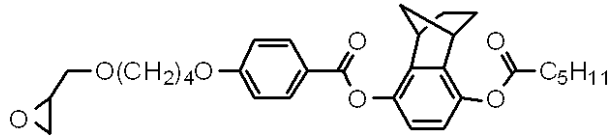
【 0 0 8 7 】



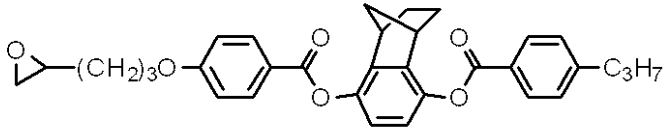
【 0 0 8 8 】

50

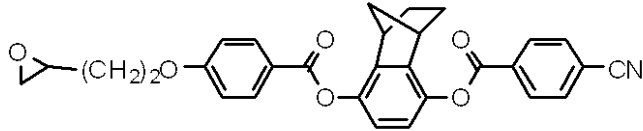
1-A-11



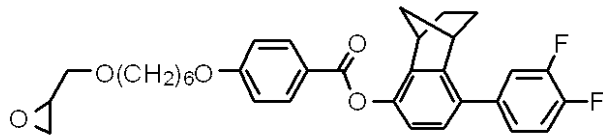
1-A-12



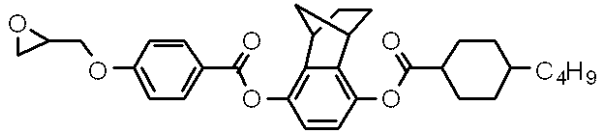
1-A-13



1-A-14

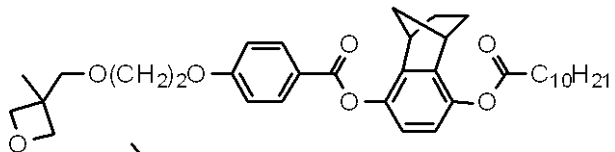


1-A-15

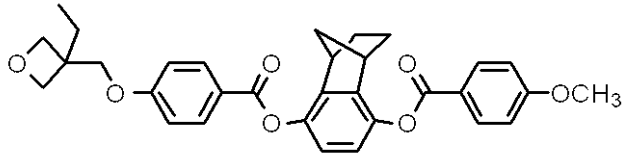


【 0 0 8 9 】

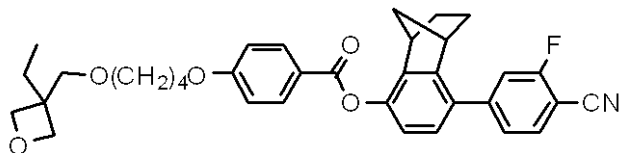
1-A-16



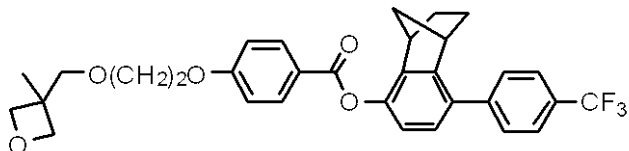
1-A-17



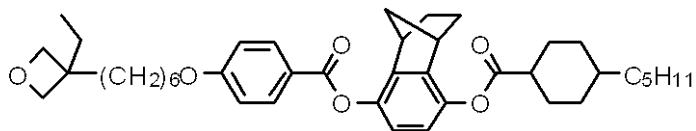
1-A-18



1-A-19



1-A-20



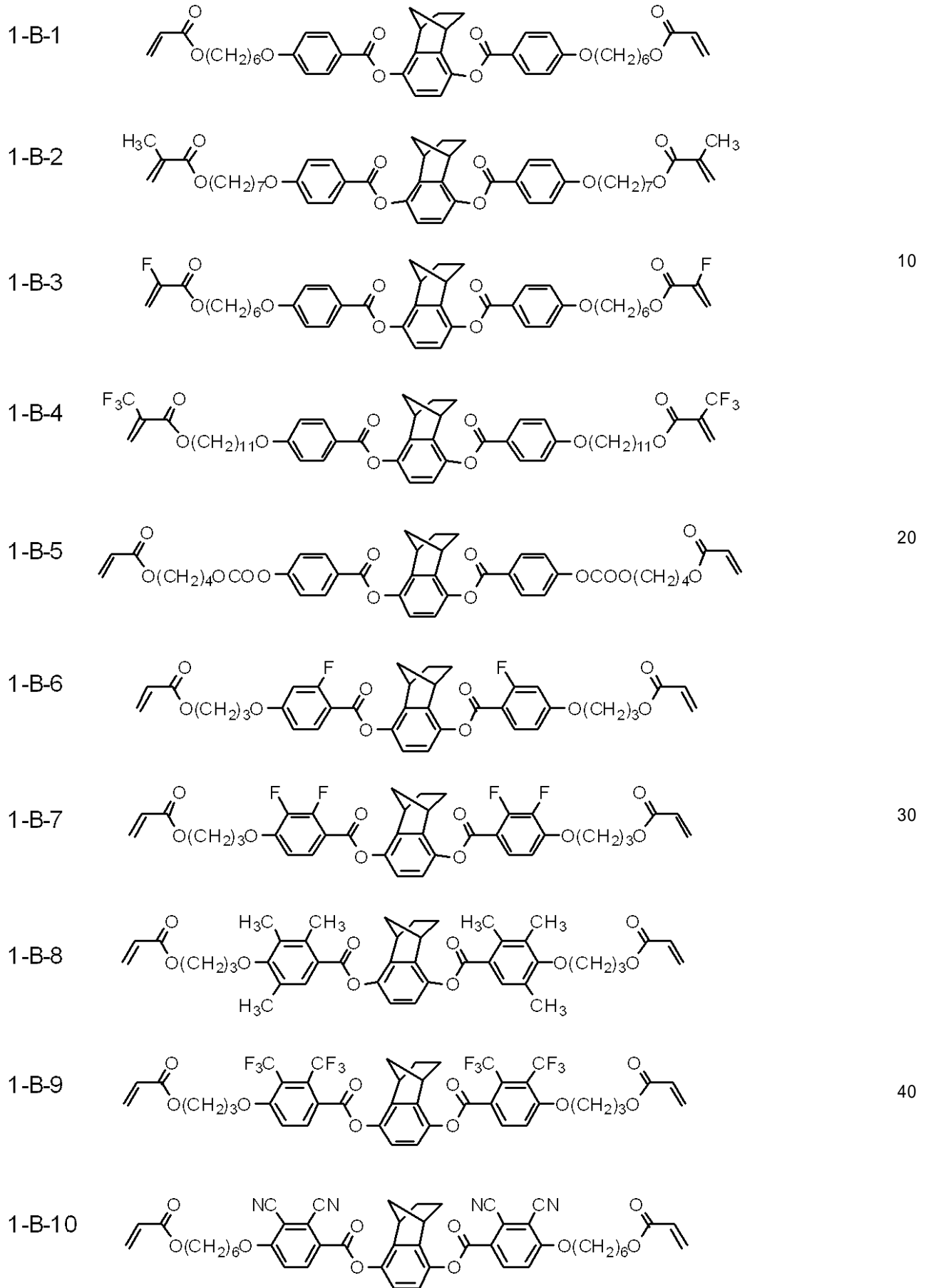
【 0 0 9 0 】

10

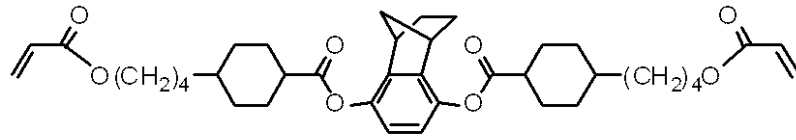
20

30

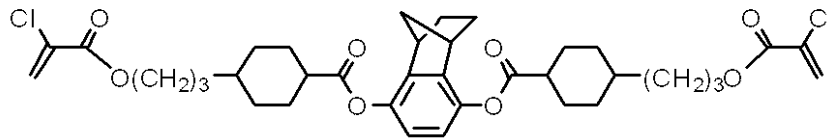
40



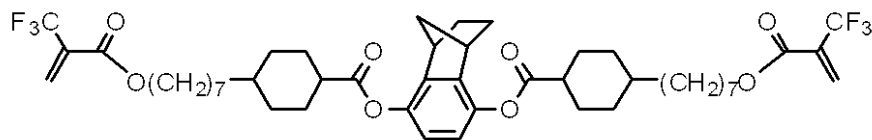
1-B-11



1-B-12

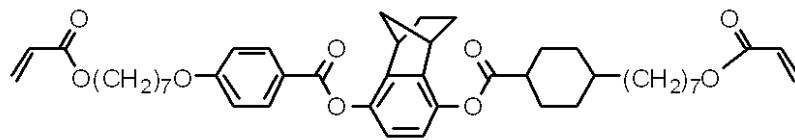


1-B-13

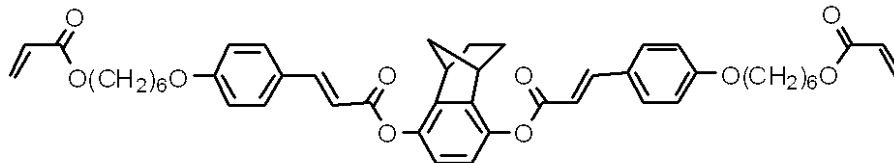


10

1-B-14

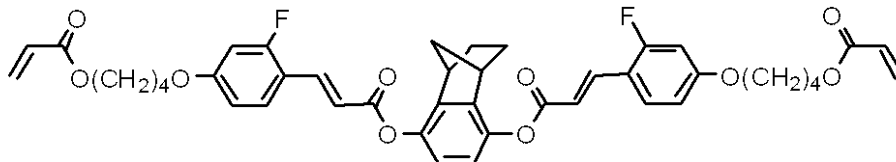


1-B-15

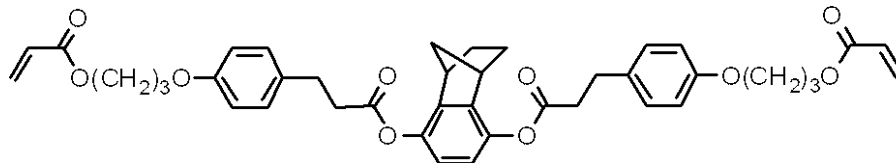


20

1-B-16

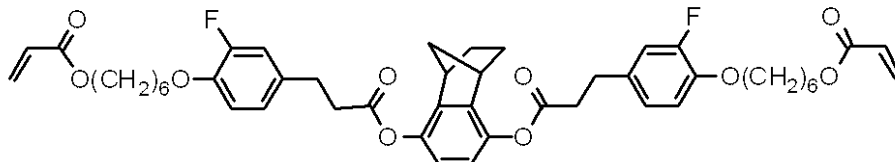


1-B-17

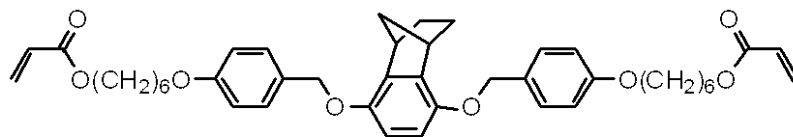


30

1-B-18

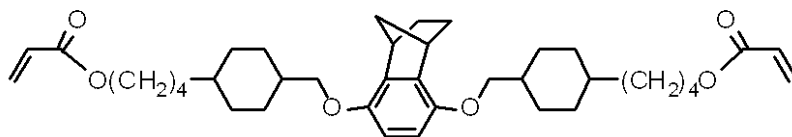


1-B-19

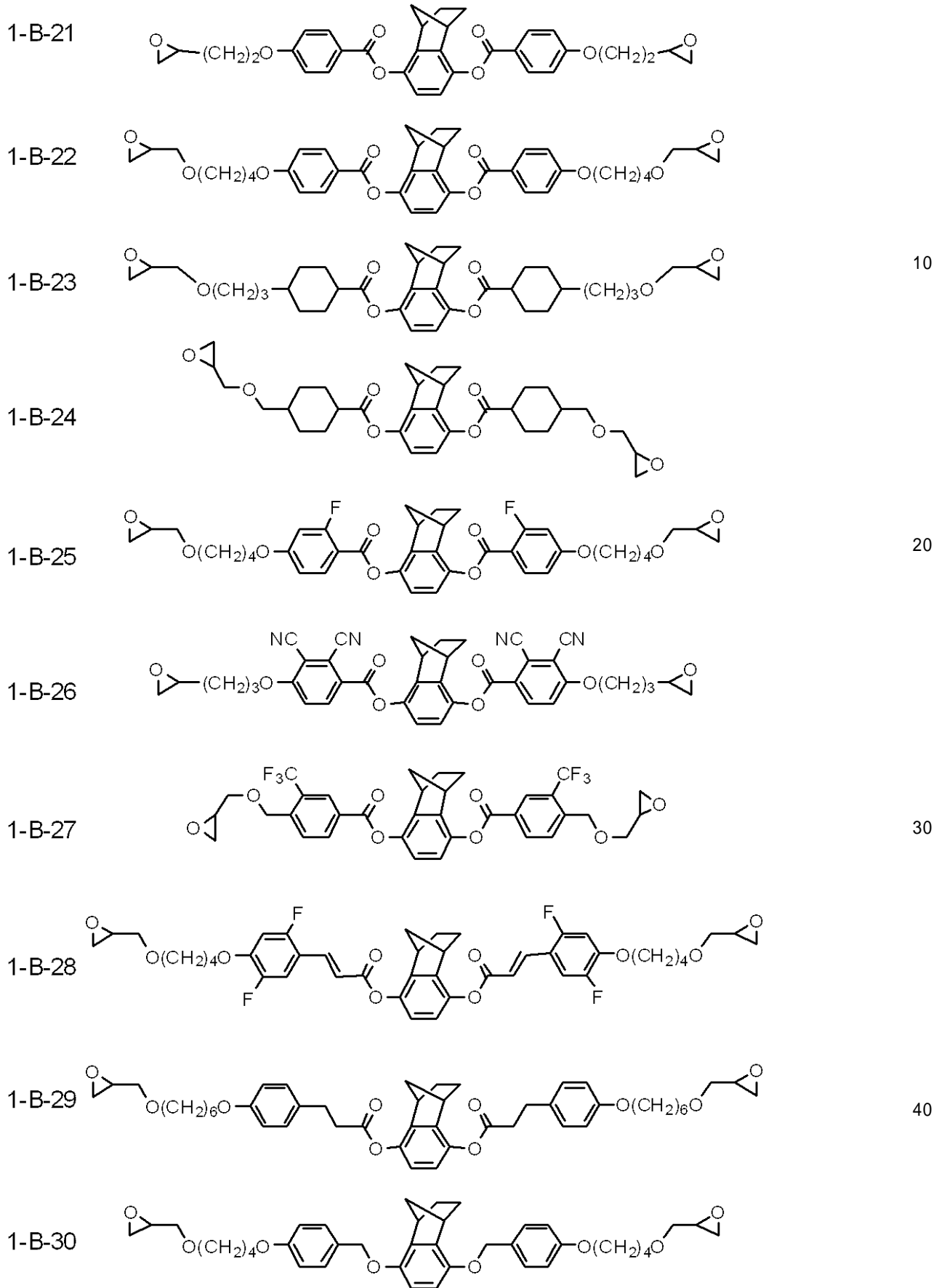


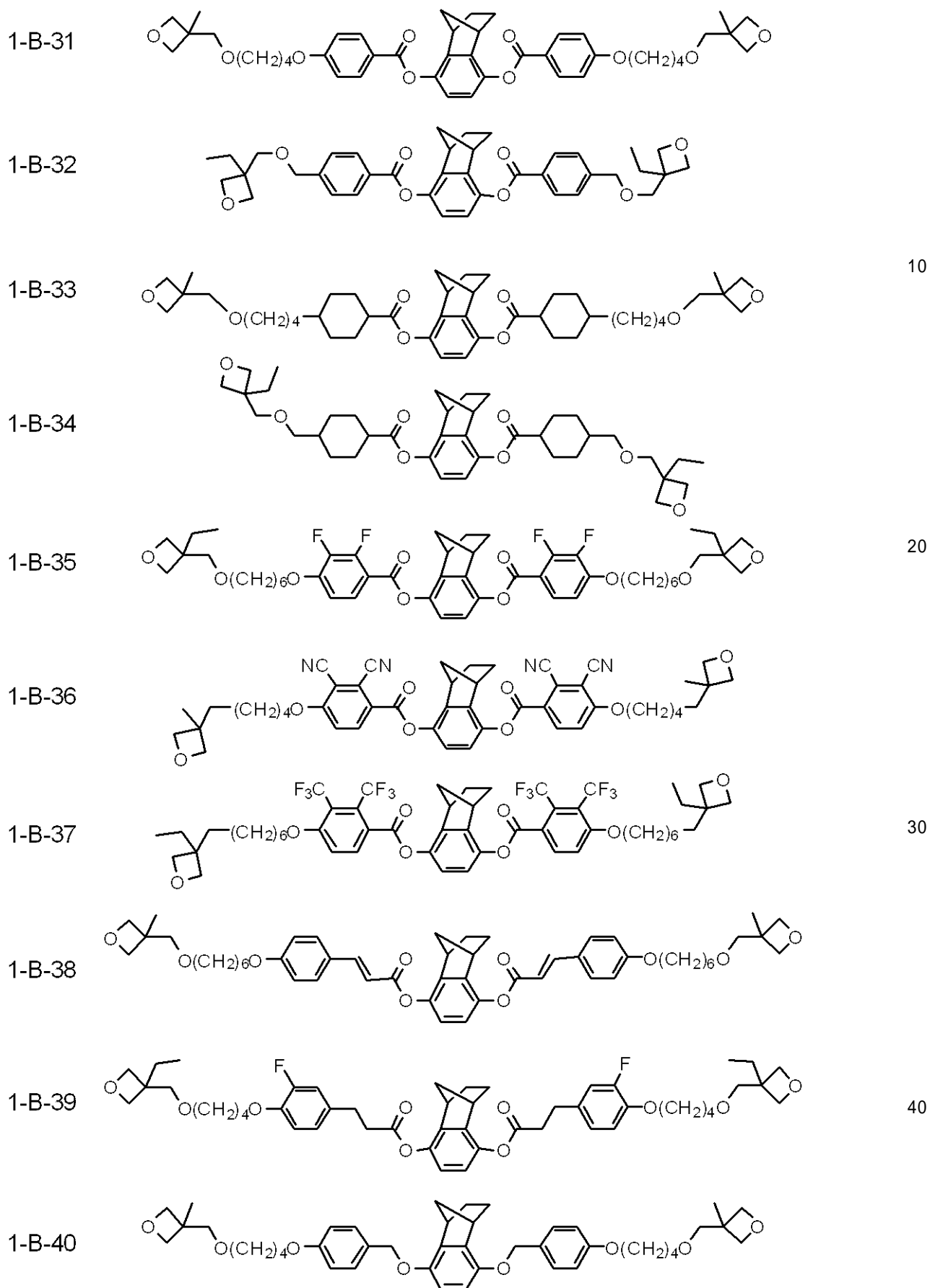
40

1-B-20



【 0 0 9 2 】





【 0 0 9 4 】

本発明の組成物(1)は良好な塗布性等の特性を有する。本発明の組成物(1)の第1の態様は、1つの化合物(1)を含有する。この組成物の重合によって単独重合体が得られる。第2の態様は、化合物(1)から選択された少なくとも2つの化合物を含有する。

この組成物の重合によって共重合体を得られる。これらの組成物は添加物をさらに含有してもよい。第3の態様は、少なくとも1つの化合物(1)と、その他の重合性化合物とを含有する。その他の重合性化合物は、重合性基を有する化合物ではあるが、化合物(1)とは異なる。この組成物の重合によっても共重合体を得られる。また、本発明の組成物(1)は、液晶性化合物、光学活性化合物、重合開始剤、溶媒、界面活性剤、有機ケイ素化合物、連鎖移動剤、その他添加剤をさらに含有してもよい。これらの添加物を、その他の重合性化合物、液晶性化合物、光学活性化合物、重合開始剤、溶媒、界面活性剤、有機ケイ素化合物、連鎖移動剤、その他添加剤の順で説明する。

【0095】

組成物(1)は、その他の重合性化合物を含有してもよい。その他の重合性化合物としては、皮膜形成性および機械的強度を低下させない化合物が好ましい。この化合物は液晶性を有する化合物と液晶性でない化合物とに分類される。

【0096】

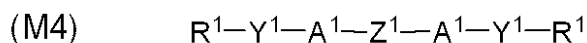
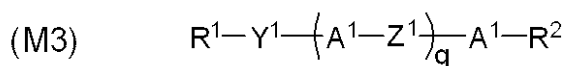
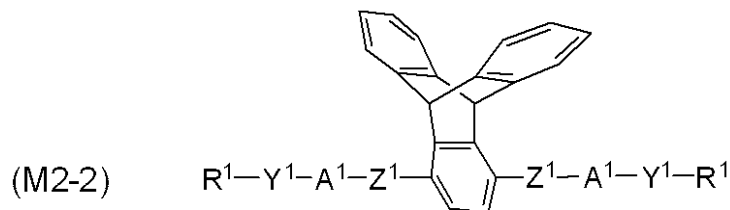
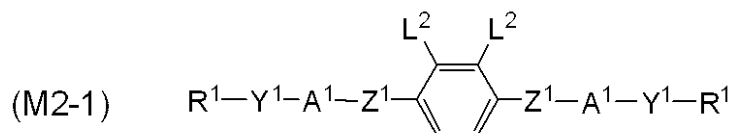
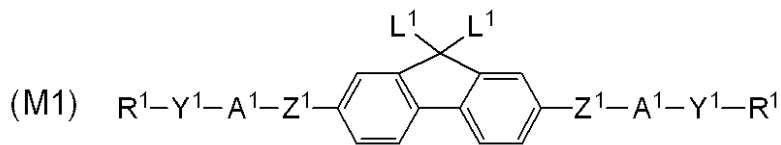
液晶性を有するその他の重合性化合物は、組成物(1)における液晶相の温度範囲、光学異方性、塗布性等を調整するのも好ましい。このような化合物の例として、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、フマロイルオキシ基、マレイミジル基、オキシラン環またはオキセタン環などを官能基として有する液晶性化合物であって、化合物(1)ではないものを挙げるができる。

【0097】

本発明の重合体の特徴を維持し、かつ、上記のような共重合体の特徴を顕著に発現させるためには、化合物(1)以外の化合物に由来する構成単位を、好ましくは10~99重量%、より好ましくは15~97重量%の範囲で含有することが望ましい。液晶性を有する構成単位および液晶性でない構成単位については、前記範囲内で自由に変更することができ、これらの合計量が上述する範囲内であればよく、また、どちらか一方だけ含有していてもよい。

【0098】

上記液晶性を有するその他の重合性化合物として好ましい例は、式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)で表される化合物である。



【0099】

10

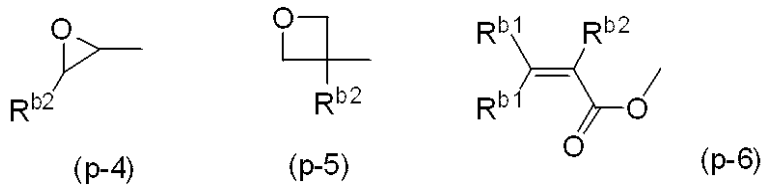
20

30

40

50

式 (M1)、式 (M2-1)、式 (M2-2)、式 (M3) および式 (M4) において、 R^1 は独立して式 (p-4) ~ 式 (p-6) のいずれか 1 つで表される基である。



ここに、 R^{b1} および R^{b2} は独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルである。 R^{b1} の好ましい例は水素であり、 R^{b2} の好ましい例は水素、メチルおよびエチルである。

10

【0100】

式 (M-3) における R^2 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ、塩素、フッ素、シアノ、 $-CF_3$ または $-OCF_3$ である。 R^2 の好ましい例は炭素数 1 ~ 5 のアルキル、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ、塩素、フッ素、シアノ、 $-CF_3$ および $-OCF_3$ である。そして、 R^2 のより好ましい例は炭素数 1 ~ 8 のアルキル、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ、フッ素、シアノおよび $-OCF_3$ である。

【0101】

式 (M1)、式 (M2-1)、式 (M2-2)、式 (M3) および式 (M4) において、 A^1 は独立して 1,4-シクロヘキシレンまたは 1,4-フェニレンであり、この 1,4-フェニレンにおける任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。 A^1 の好ましい例は 1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、モノフルオロ-1,4-フェニレンおよびジフルオロ-1,4-フェニレンである。

20

【0102】

式 (M1)、式 (M2-1)、式 (M2-2)、式 (M3) および式 (M4) において、 Z^1 は独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ または $-OCO(CH_2)_2-$ である。 Z^1 の好ましい例は単結合、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ および $-OCO(CH_2)_2-$ である。そして、 Z^1 のより好ましい例は単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ および $-OCO(CH_2)_2-$ である。

30

【0103】

式 (M1)、式 (M2-1)、式 (M2-2)、式 (M3) および式 (M4) において、 Y^1 は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。 Y^1 の好ましい例は単結合または炭素数 1 ~ 10 を有するアルキレンであり、このアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよい。そして、 Y^1 のより好ましい例は単結合または炭素数 1 ~ 10 を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて環に隣接する $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ または $-OCOO-$ で置き換えられてもよい。

40

【0104】

式 (M1) における L^1 は独立して水素、フッ素または $-CH_3$ であり、式 (M2-1) における L^2 は独立して水素、塩素、フッ素、 $-CH_3$ または $-CF_3$ である。 L^1 の好ましい例は水素、および $-CH_3$ であり、 L^2 の好ましい例は水素、フッ素、 $-CH_3$ または $-CF_3$ である。そして、 q は 1 または 2 であり、好ましくは 2 である。

【0105】

化合物 (M1)、化合物 (M2-1)、化合物 (M2-2) および化合物 (M4) は、

50

広い温度範囲の液晶相を示すとともに、構造中に2つの重合性基を有するため、3次元網目構造を形成することができ、高い機械的強度を有する重合体の形成が可能となる。特に、化合物(M2-2)はトリプチセン環を構造中に有するため内部の自由体積が大きくなり、化合物(1)と併用すると複屈折性を低減させることができる。化合物(M3)は単官能性であり、分子長軸方向において重合性基の反対側に極性基などの置換基を導入することができ、液晶状態での配向制御の調整が可能となる。化合物(M1)、化合物(M2-1)、化合物(M2-2)、化合物(M3)および化合物(M4)のいずれにおいても、環構造A¹が1,4-フェニレンの場合は高いnを有する組成物を、1,4-シクロヘキシレンの場合は低いnを有する組成物を調製することができる。

【0106】

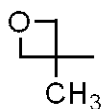
化合物(M1)、化合物(M2-1)、化合物(M2-2)、化合物(M3)および化合物(M4)の好ましい例として、それぞれ以下に示す化合物(M1-1)~(M1-8)、化合物(M2-1-1)~(M2-1-12)、化合物(M2-2-1)~化合物(M2-2-4)、化合物(M3-1)~化合物(M3-42)および化合物(M4-1)~化合物(M4-5)が挙げられる。

【0107】

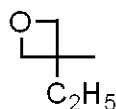
以下の化合物において、Y¹は式(M1)、式(M2-1)、式(M2-2)、式(M3)および式(M4)におけるY¹と同義であり、R³は次に示す式(2-4-1)、式(2-5-1)、式(2-5-2)または式(2-6-1)で表される基である。



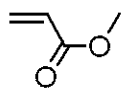
(2-4-1)



(2-5-1)



(2-5-2)

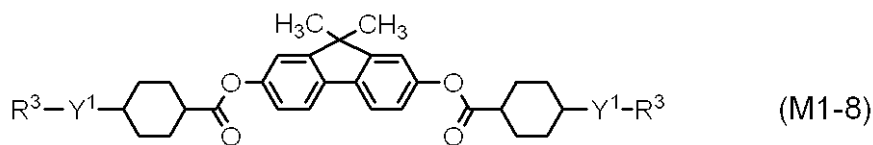
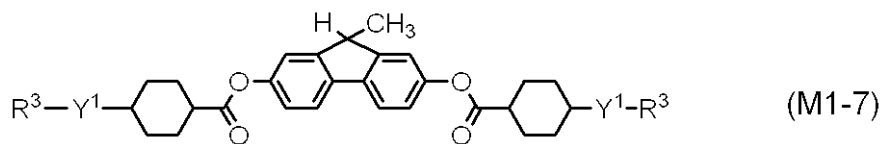
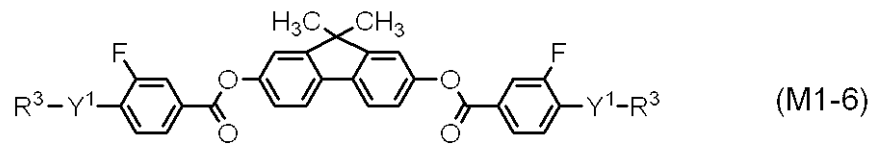
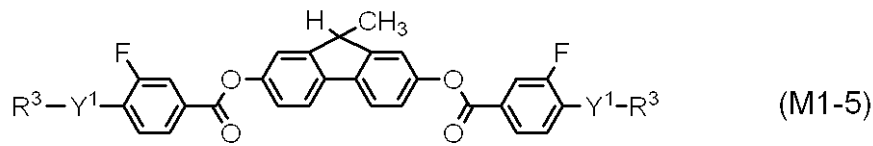
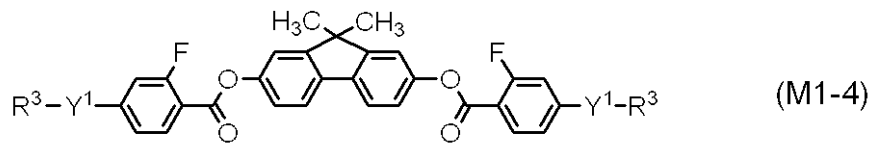
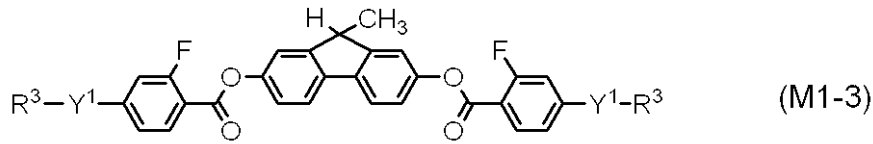
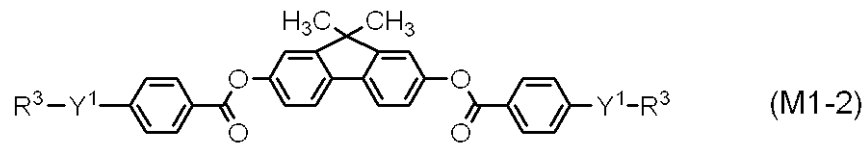
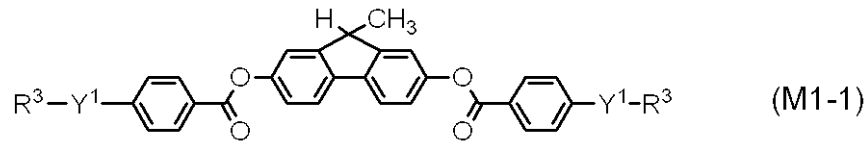


(2-6-1)

【0108】

10

20

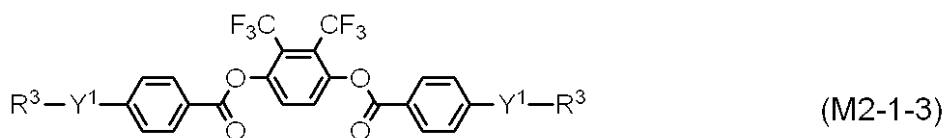
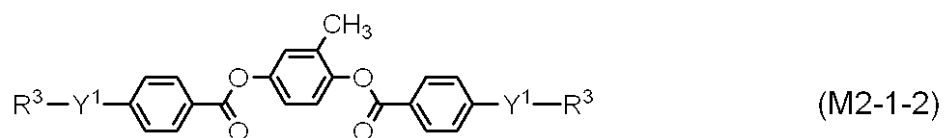
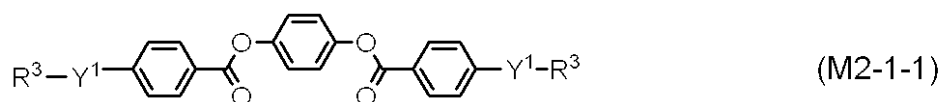


【 0 1 0 9 】

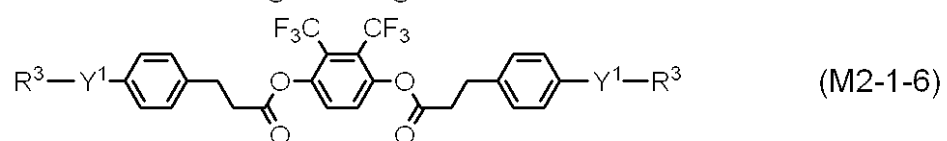
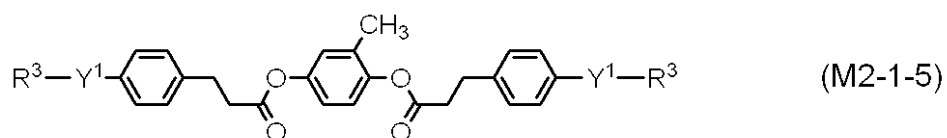
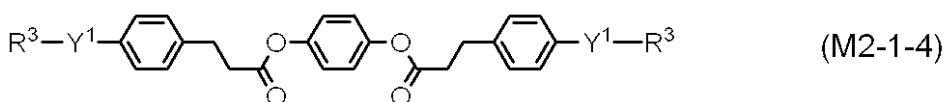
10

20

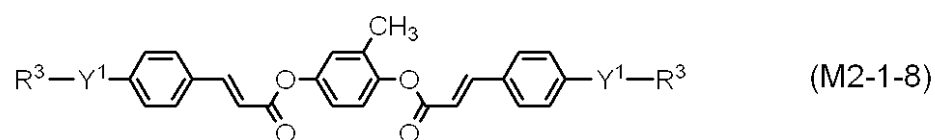
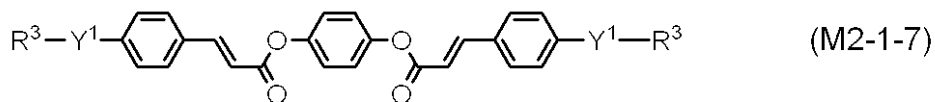
30



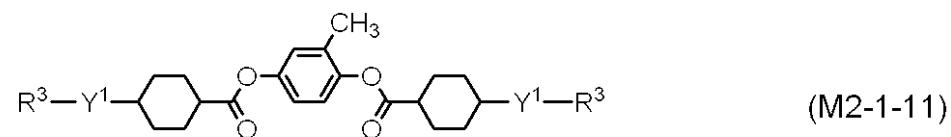
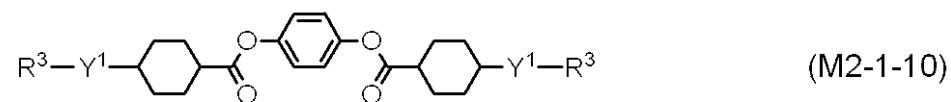
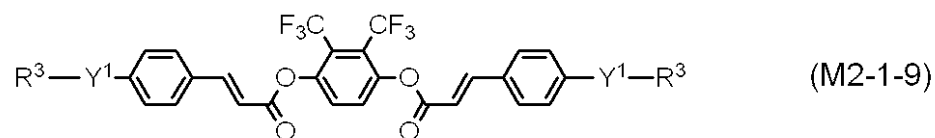
10



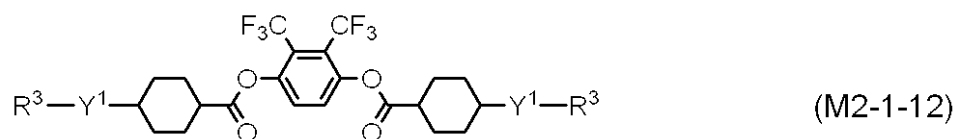
20



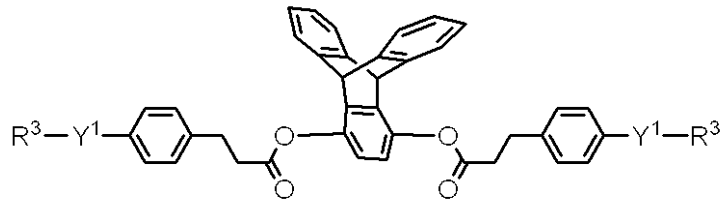
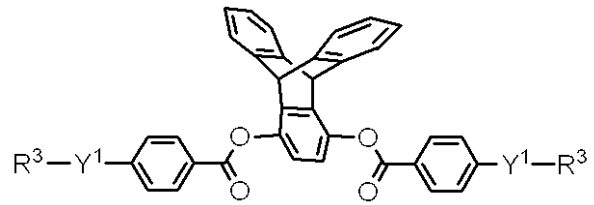
30



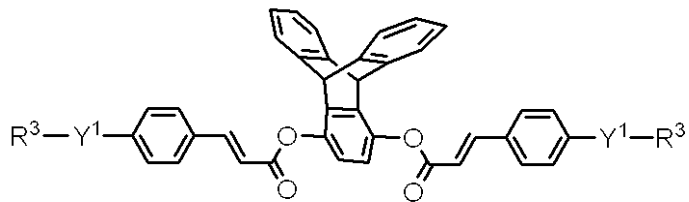
40



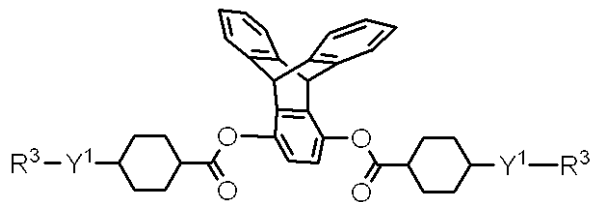
【 0 1 1 0 】



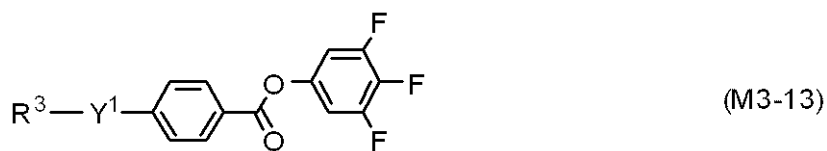
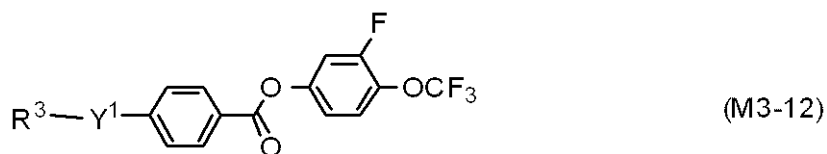
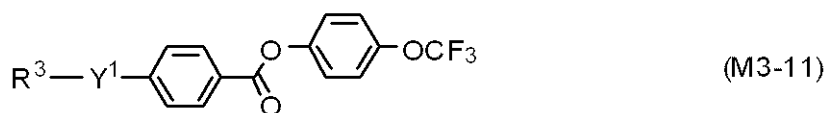
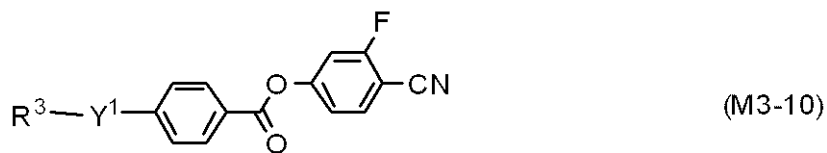
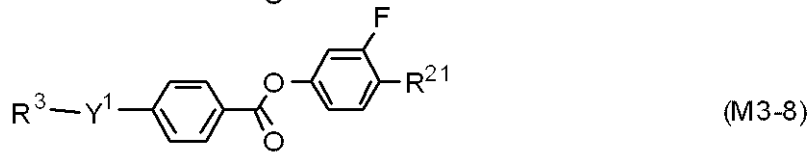
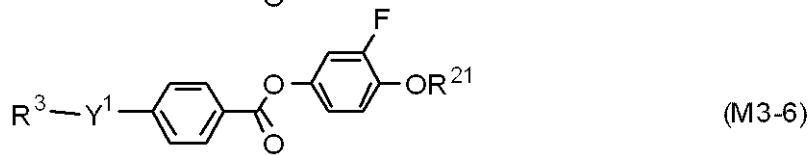
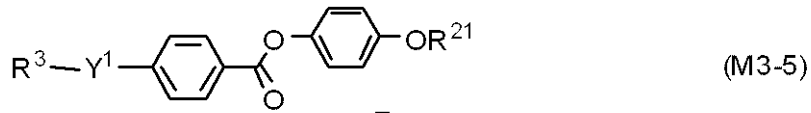
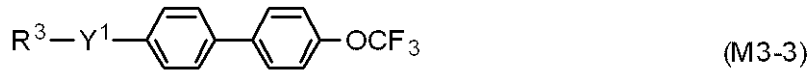
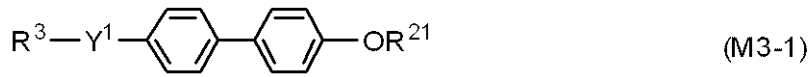
10



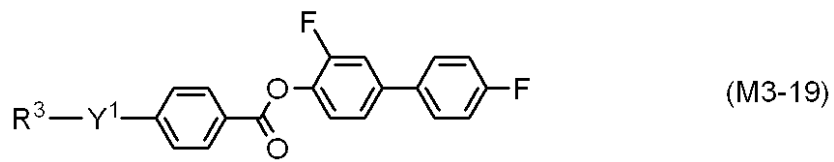
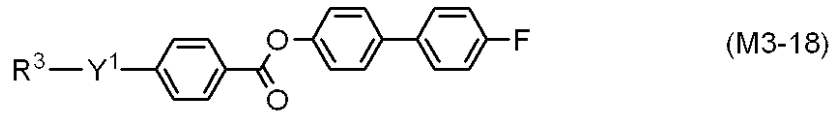
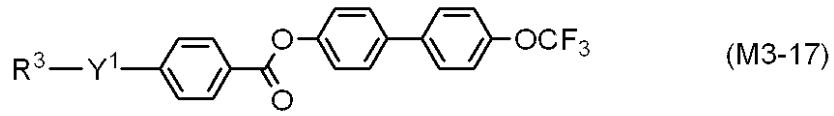
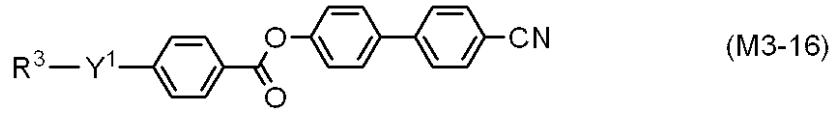
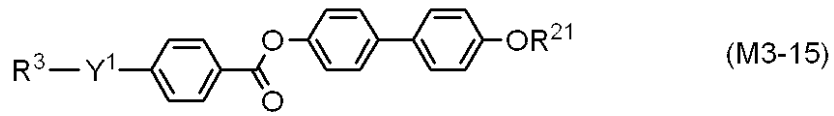
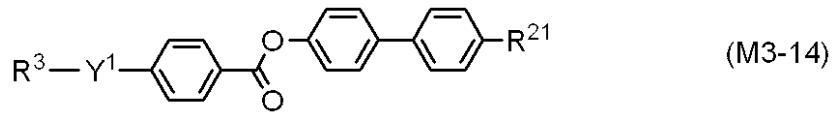
20



【 0 1 1 1 】



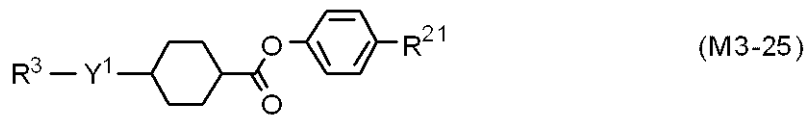
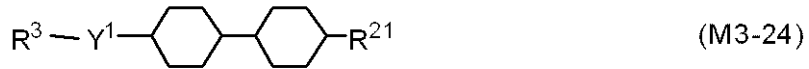
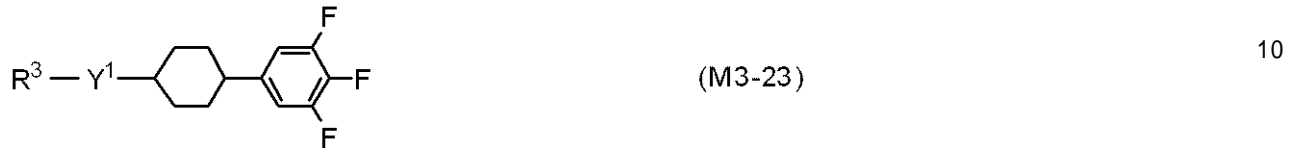
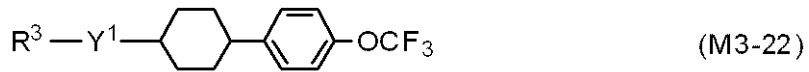
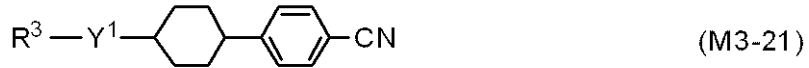
【 0 1 1 2 】



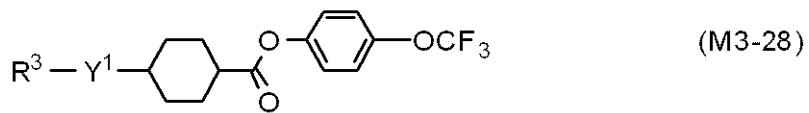
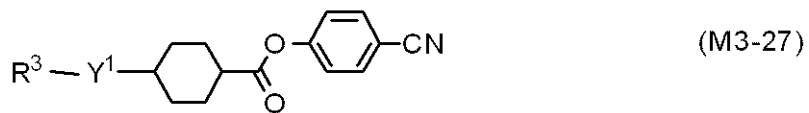
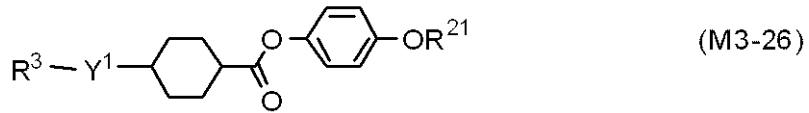
【 0 1 1 3 】

10

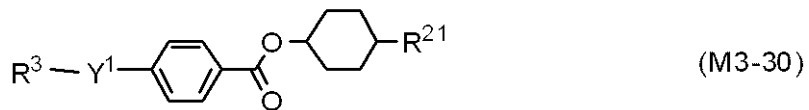
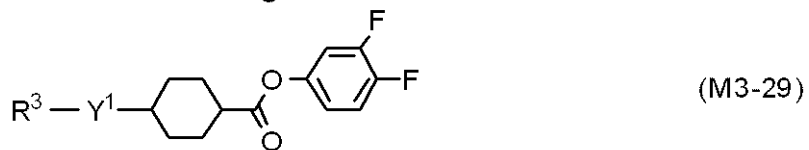
20



20

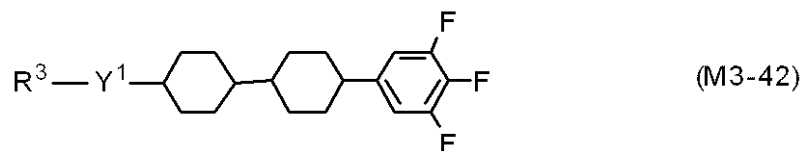
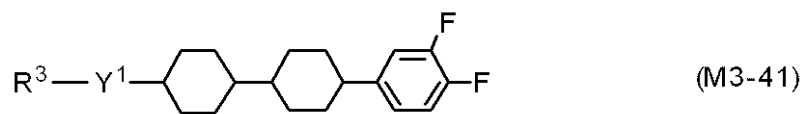
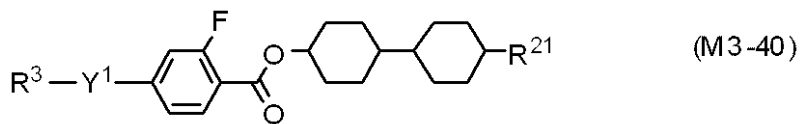
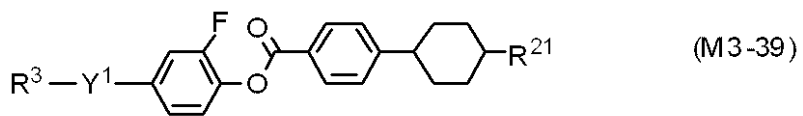
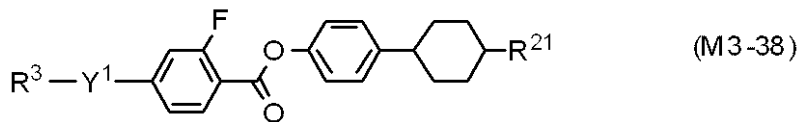
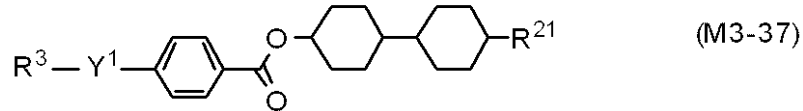
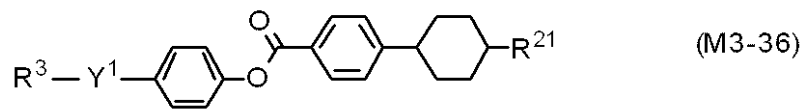
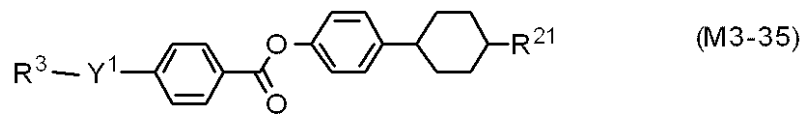
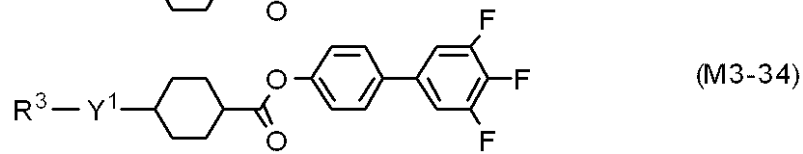
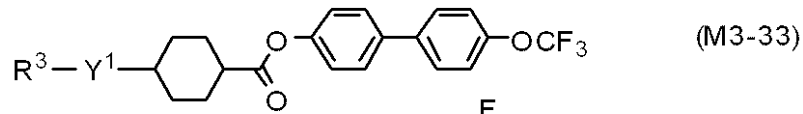
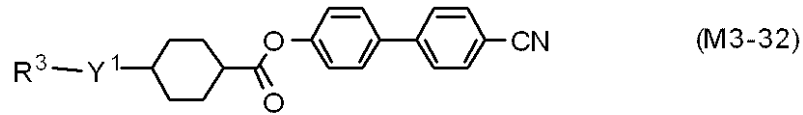
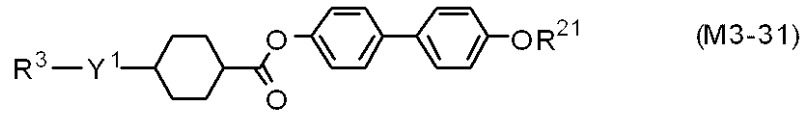


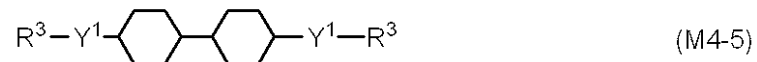
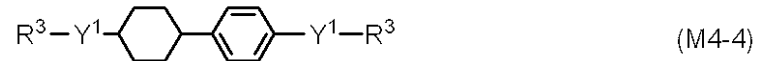
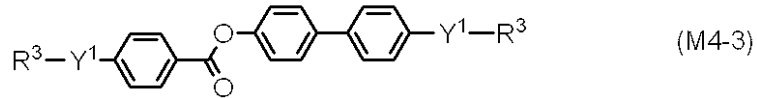
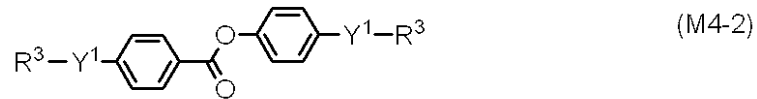
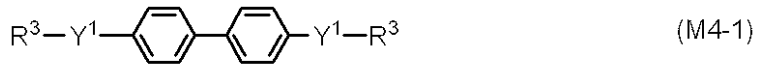
30



【 0 1 1 4 】

40





10

【0116】

上記の化合物(M1)、化合物(M2-1)、化合物(M2-2)、化合物(M3)および化合物(M4)のそれぞれの好ましい例において、 R^3 が式(2-6-1)で示される基であって、 Y^1 が炭素数3~6のアルキルまたはアルコキシである化合物が好ましい

20

【0117】

液晶性でないその他の重合性化合物としては、ビニル誘導体、スチレン誘導体、(メタ)アクリル酸誘導体、オキシラン誘導体、オキサタン誘導体、ソルビン酸誘導体、フマル酸誘導体、イタコン酸誘導体などが挙げられる。これらの化合物は、組成物の粘度や配向を調整するのに適しており、組成物を塗布する際、塗膜の厚さを均一にする効果が大きい。この液晶性でないその他の重合性化合物には、重合性基を1つ有する化合物、重合性基を2つ有する化合物および重合性基を3つ以上有する多官能化合物などがある。

【0118】

重合性基を1つ有する化合物としては、特開2008-266632号公報の段落0097に記載のものが例示される。これらの化合物は粘度や融点等の調整に適している。

30

【0119】

重合性基を2つ以上有する化合物としては、特開2008-266632号公報の段落0098に記載のものが例示される。

【0120】

エポキシアクリレート系樹脂を用いてもよい。具体的にはフェノールノボラック系エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック系エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック系酸変性エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック系酸変性エポキシアクリレート樹脂、トリスフェノールメタン系酸変性エポキシアクリレート樹脂などである。

40

【0121】

併用することができるエポキシ樹脂としては、種々のエポキシ樹脂を用いることができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等の2価のフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール変性型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂

50

脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ピフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂等の3価以上のフェノール類から誘導されるエポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジルエステル、ポリオールポリグリシジルエーテル、脂肪酸系エポキシ樹脂、脂環式系エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。またこれらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

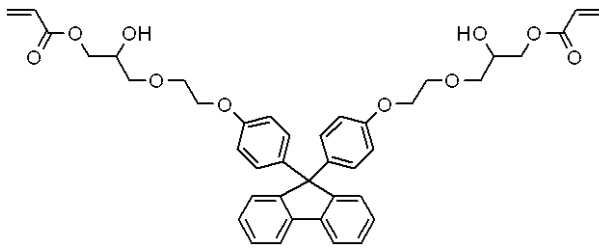
10

【0122】

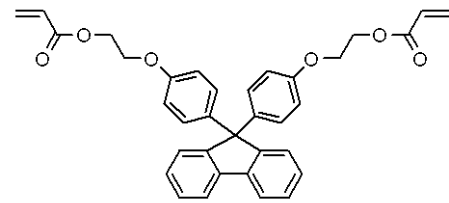
エポキシ系化合物の具体的な例としては、特開2008-266632号公報の段落0101に記載のものが例示される。これらのエポキシ系化合物は、重合体の機械的強度を制御するのに適している。

【0123】

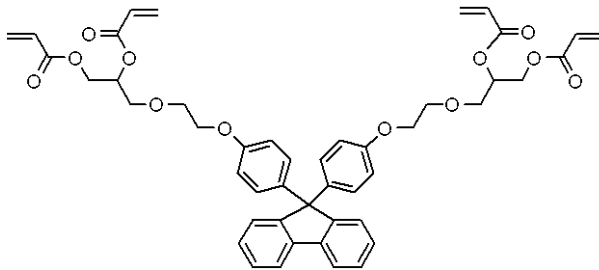
また、以下のビスフェノール構造を有する重合性化合物を用いてもよい。これらの化合物は、重合体の被膜形成能や重合性液晶の配向均一性の補助に適している。



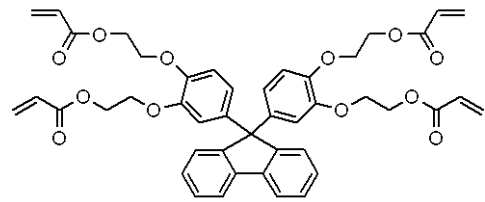
(N-1)



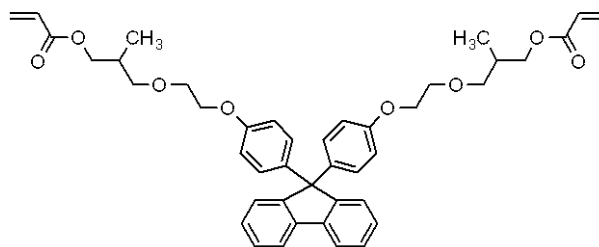
(N-2)



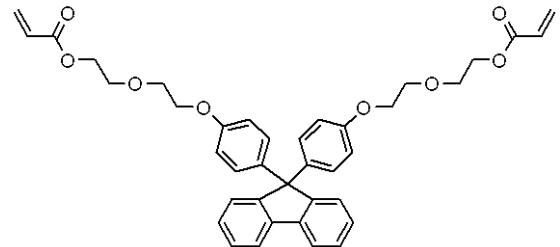
(N-3)



(N-4)



(N-5)



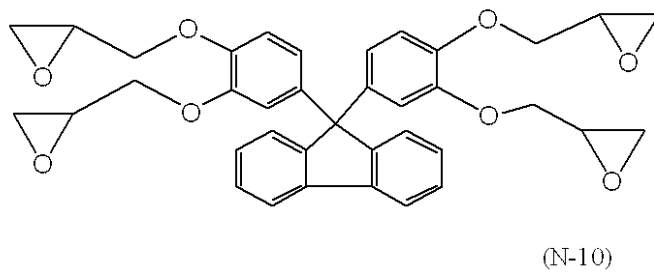
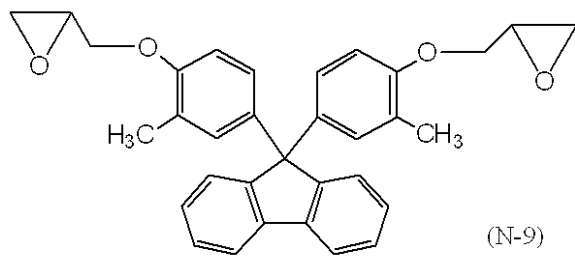
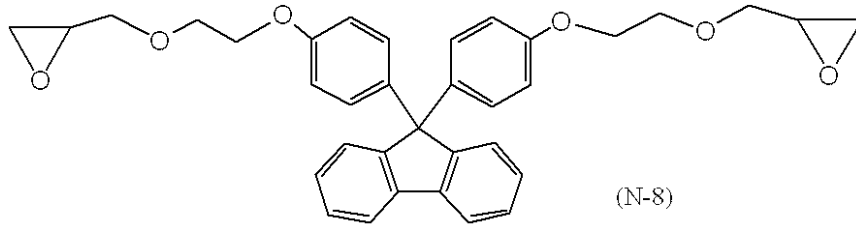
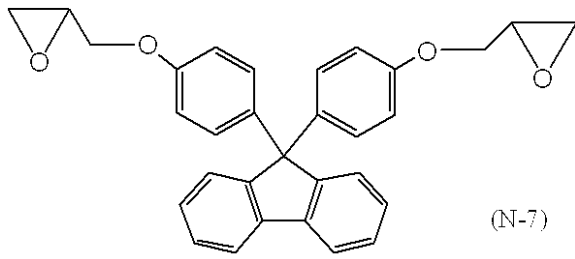
(N-6)

【0124】

20

30

40

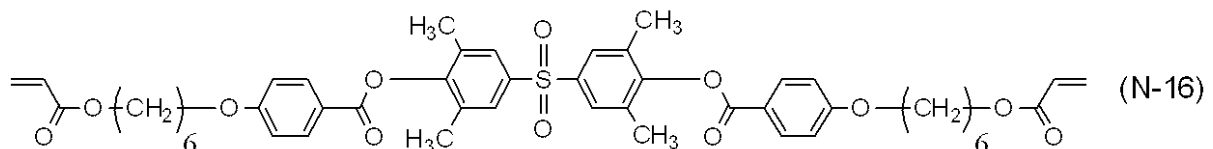
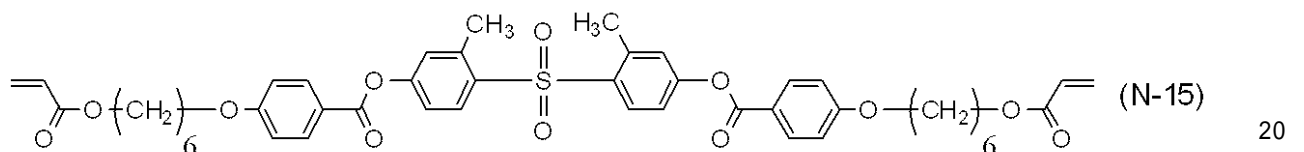
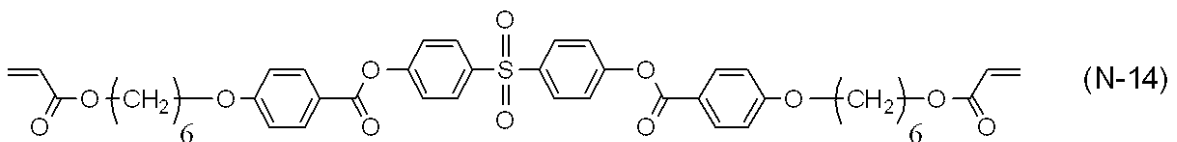
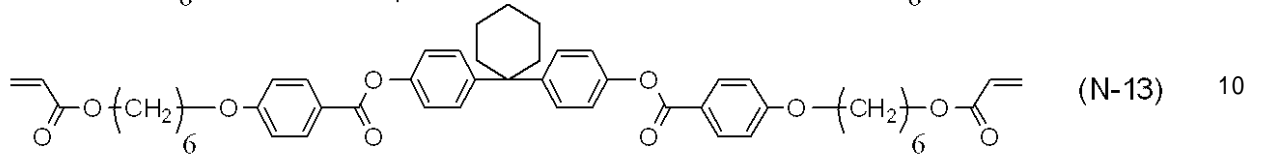
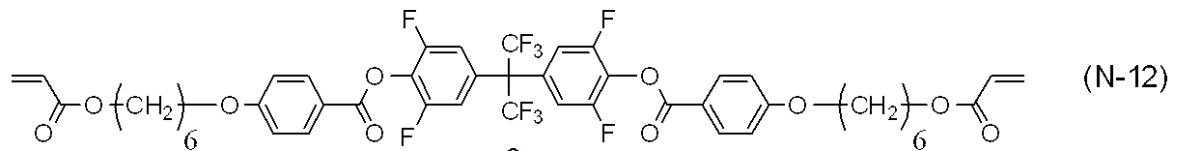
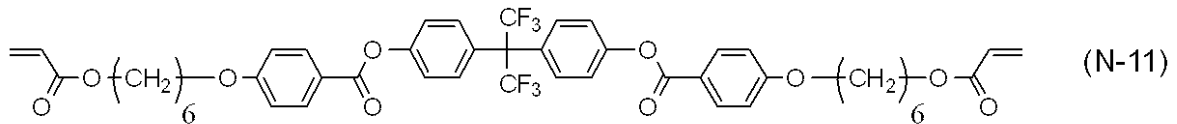


10

20

30

【 0 1 2 5 】



【 0 1 2 6 】

化合物 (N - 1 1) ~ 化合物 (N - 1 6) は、特開 2 0 0 7 - 1 6 2 1 3 号公報および特開 2 0 0 8 - 1 3 3 3 4 号公報に合成方法が記載されている。なお、化合物 (N - 1) ~ 化合物 (N - 1 6) を総称して化合物 (N) と記すことがある。化合物 (N) を添加する場合の添加量は、組成物全体 (溶剤を除く) に対して、0 . 1 ~ 2 5 重量 %、好ましくは 1 ~ 1 5 重量 % である。また、複数種の化合物を使用してもよい。

30

【 0 1 2 7 】

組成物 (1) は重合性の基を持たない液晶性化合物を含有してもよい。このような非重合性の液晶性化合物の例は、液晶性化合物のデータベースであるリクリスト (LiqCryst, LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany) 等に記載されている。化合物 (1) は、他の液晶性化合物との良好な相溶性を有する。したがって、液晶性化合物を含有する組成物 (1) は、液晶表示素子に封入される液晶組成物として用いることができる。このような組成物 (1) は、二色性色素等の添加物をさらに含有してもよい。液晶性化合物を含有する組成物 (1) を重合させることによって、化合物 (1) の重合体と液晶性化合物との複合材料 (composite materials) を得ることができる。

40

【 0 1 2 8 】

組成物 (1) は光学活性化合物を含有してもよい。光学活性を有する化合物 (1) を適当量含有する組成物、または、光学活性でない化合物 (1) に光学活性化合物を適当量添加して得られる組成物を、配向処理した基板上に塗布して重合することによって、らせん構造 (ツイスト構造) を示す位相差フィルムが得られる。化合物 (1) の重合によって、このらせん構造が固定される。得られた光学異方性を有する重合体の特性は、得られたらせん構造のらせんピッチに依存する。このらせんピッチ長は、光学活性化合物の種類および添加量により調整できる。添加する光学活性化合物は 1 つでもよいが、らせんピッチの温度依存性を相殺する目的で複数の光学活性化合物を用いてもよい。

【 0 1 2 9 】

50

上記のような光学異方性を有する重合体の特性である可視光の選択反射は、らせん構造が入射光に作用し、円偏光や楕円偏光を反射させるものである。選択反射特性は $\lambda = n \cdot \text{Pitch}$ (λ は選択反射中心波長、 n は平均屈折率、Pitchはらせんピッチ) で表されるため、 n または Pitch により およびその帯域 () を適宜調整することができる。色純度を良くするには を小さくすればよいし、広帯域の反射を所望する際には を大きくすればよい。さらにこの選択反射は重合体の厚みの影響も大きく受ける。色純度を保つためには、厚みが小さくなりすぎないようにしなければならない。配向の均一性を保つためには、厚みが大きくなりすぎないようにしなければならない。したがって、適度な厚みの調整が必要であり、 $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0130】

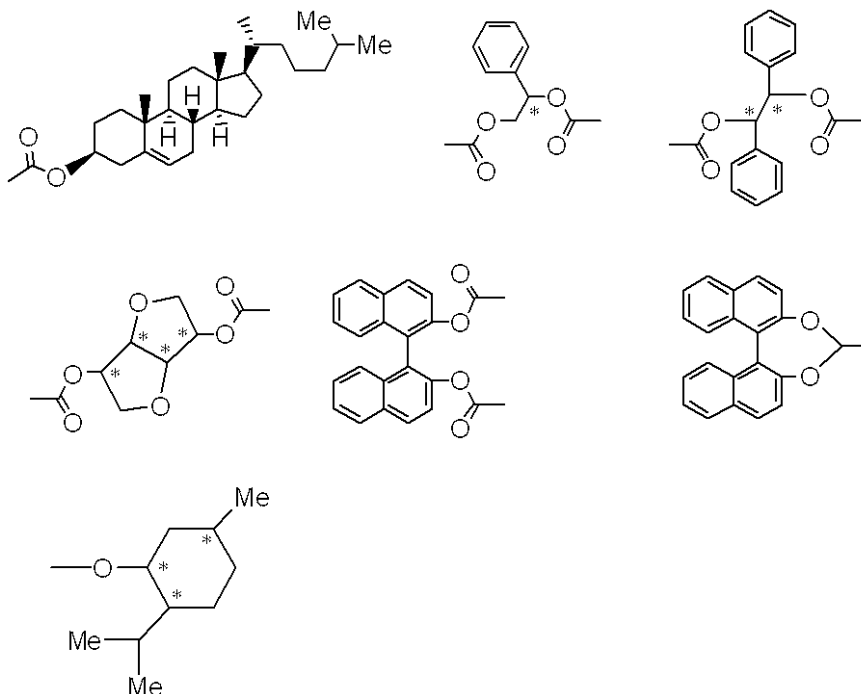
らせんピッチを可視光よりさらに短くすることで、W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York (1980) に記載のネガティブ型Cプレート (Negative C plate) を調製できる。らせんピッチを短くするためには、ねじり力 (HTP:ヘリカル・ツイスティング・パワー) の大きな光学活性化化合物を用い、さらにその添加量を増やすことで達成できる。具体的には を 350 nm 以下、好ましくは 200 nm 以下とすることで、ネガティブ型Cプレートを調製できる。このネガティブ型Cプレートは液晶表示素子のうちVAN型、VAC型、OCB型等の表示素子に適した光学補償膜となる。

【0131】

らせんピッチを可視光より長くすることにより、特開2004-333671号公報に記載されているような反射波長領域を近赤外 (波長 $800 \sim 2500 \text{ nm}$) に設定した反射フィルムに用いることができる。らせんピッチを長くするためには、ねじり力の小さな光学活性化化合物を用いたり、光学活性化化合物の添加量を減らすことで達成できる。

【0132】

上記光学活性化化合物は、らせん構造を誘起し、ベースとなる重合性液晶組成物と適切に混合できれば、いずれの光学活性化化合物を用いてもよい。また、重合性化合物でも非重合性化合物のいずれでもよく、目的に応じて最適な化合物を添加することができる。耐熱性および耐溶媒性を考慮した場合、重合性化合物の方が好適である。上記光学活性を発現する骨格として不斉炭素を1つもしくは複数有するアルキレン、アルケニレンまたは、以下の構造を有するものなどがある。



10

20

30

40

50

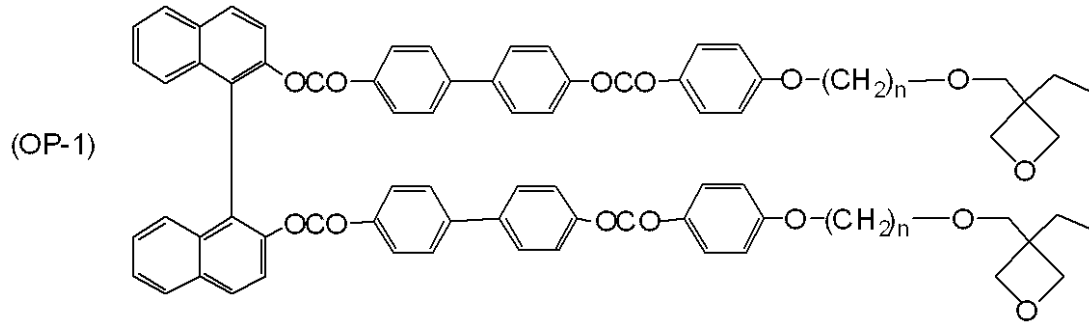
(ここに、Meはメチルであり、*が付与された炭素は不斉炭素である。)

【0134】

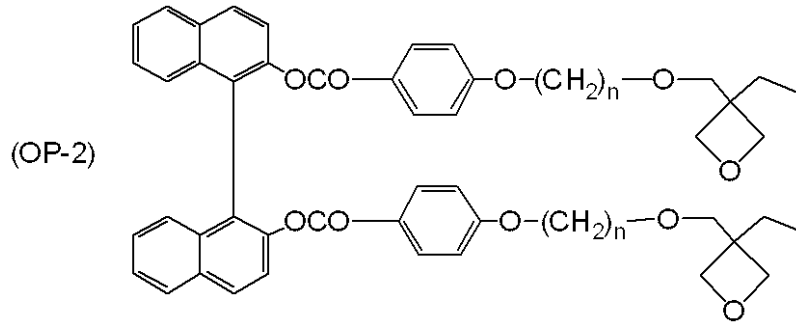
さらに、上記光学活性化合物の中でも、ねじり力(HTP:ヘリカル・ツイスティング・パワー)が大きいものは、らせんピッチを短くする上では好適である。ねじり力の大きな化合物の代表例が、GB 2 298 202号公報、DE 1 022 175 1号公報で開示されている。

【0135】

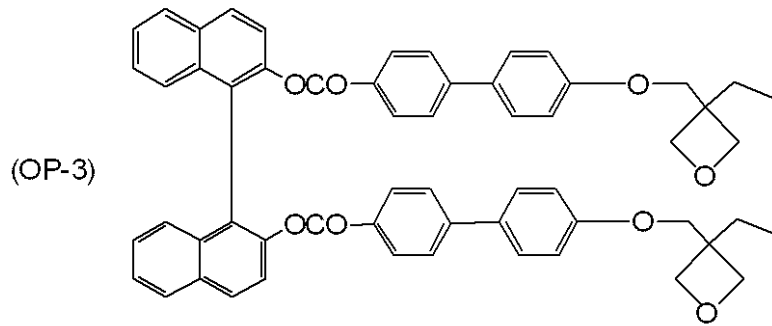
以下に重合性光学活性化合物の具体例を示す。これらの具体例において、nおよびmは独立して2~12の整数である。Rは炭素数1~10のアルキルである。



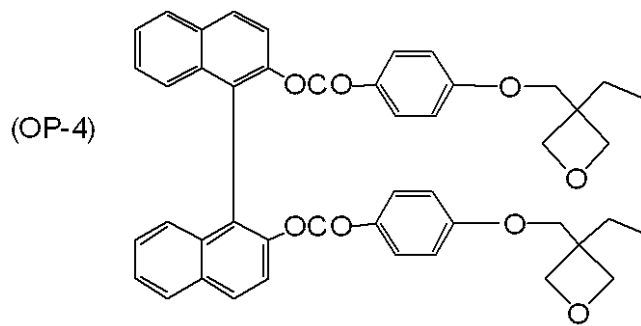
10



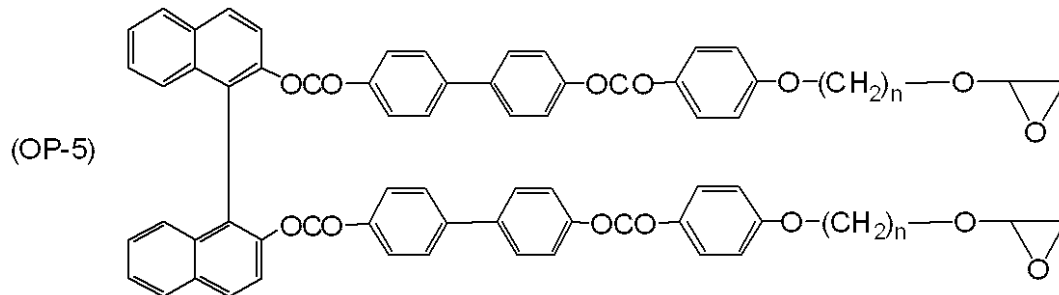
20



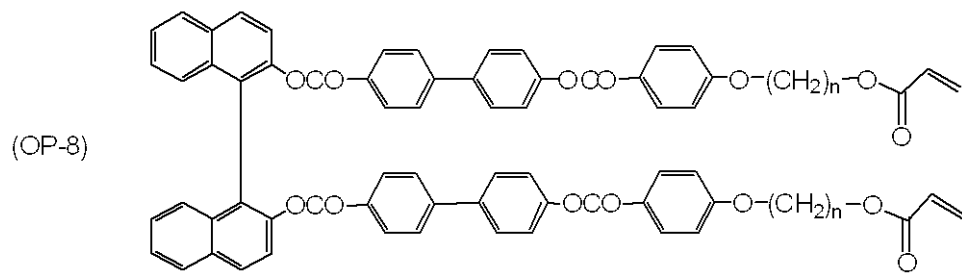
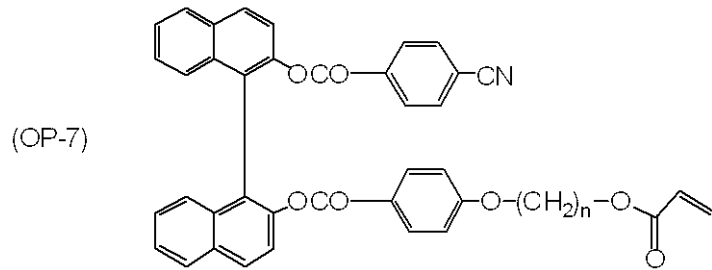
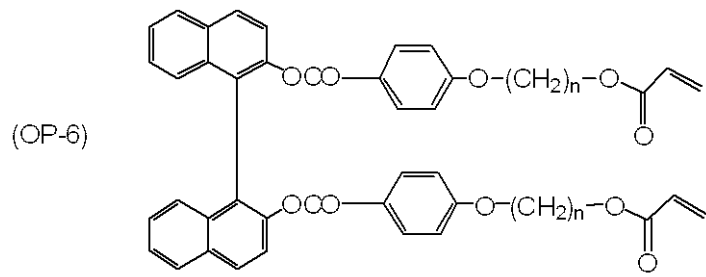
30



40



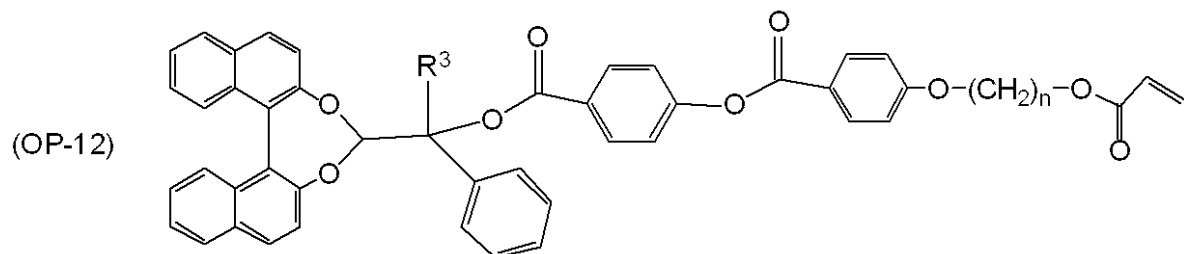
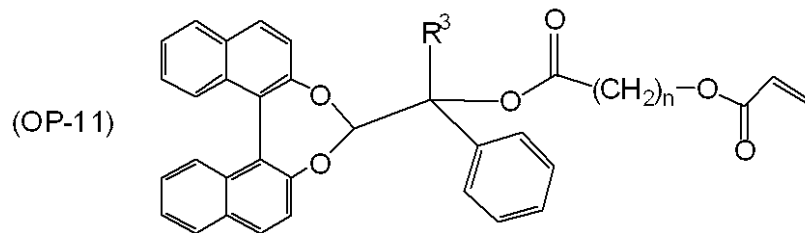
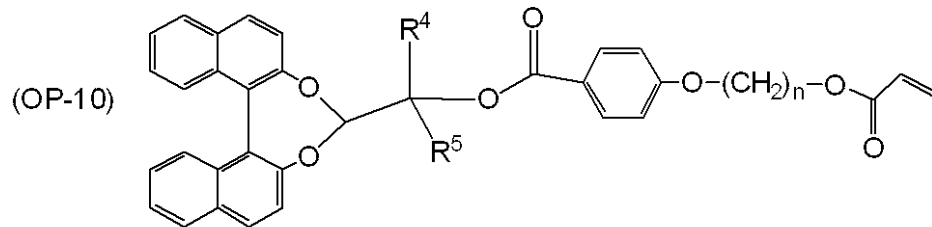
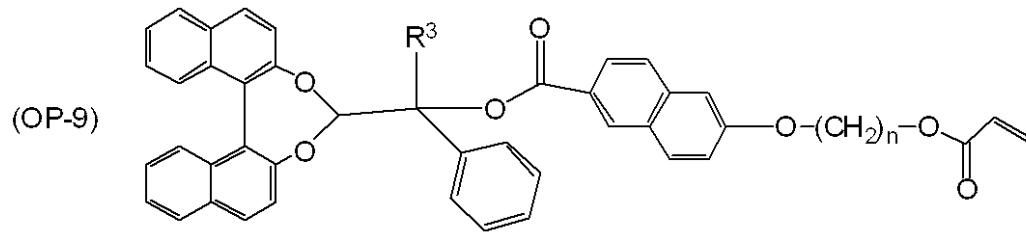
【 0 1 3 6 】



【 0 1 3 7 】

10

20



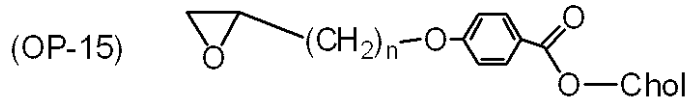
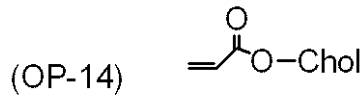
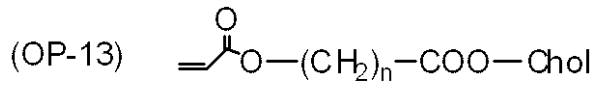
上記式中、 R^3 はメチルであり、 R^4 および R^5 は独立してフェニル、炭素数 1 ~ 6 のアルキルまたはトリフルオロメチルである。

【 0 1 3 8 】

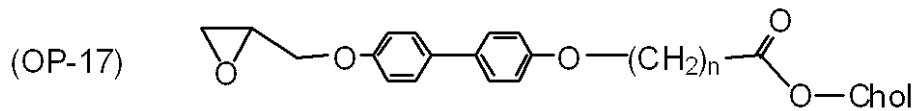
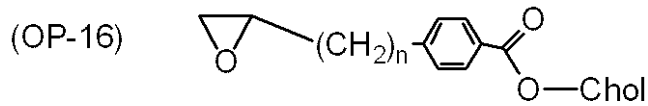
10

20

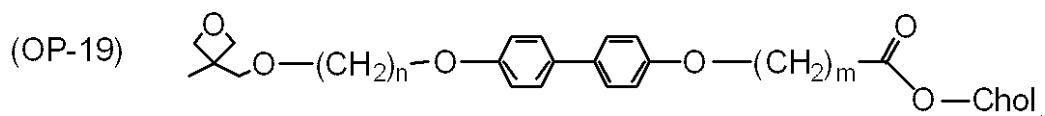
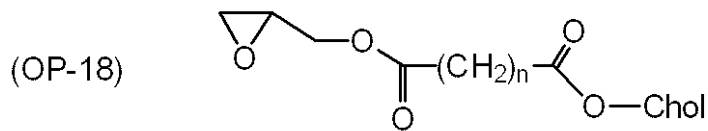
30



10



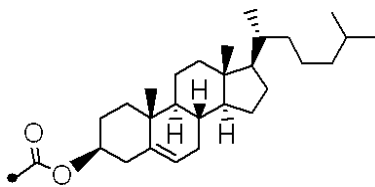
20



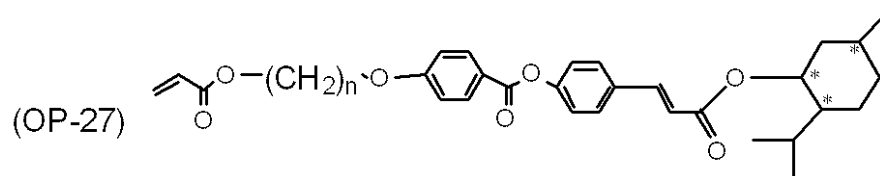
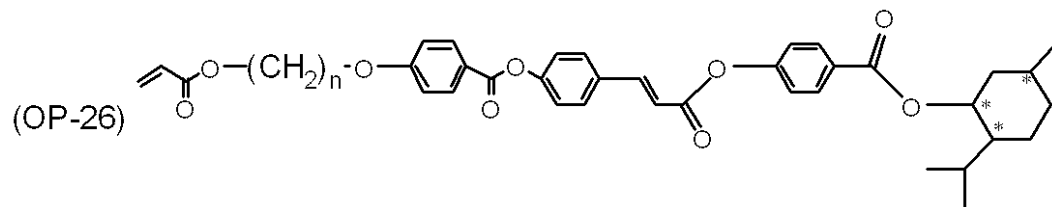
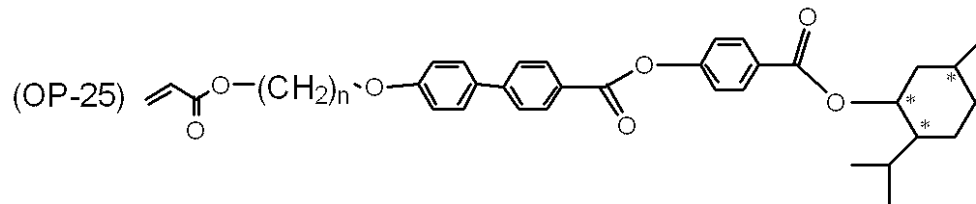
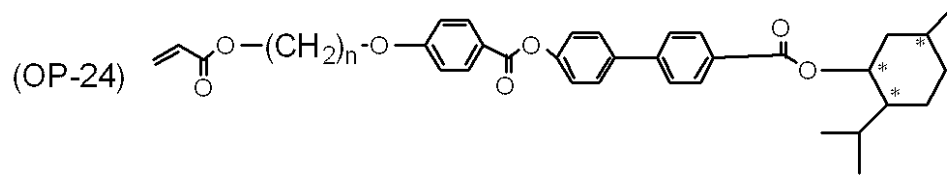
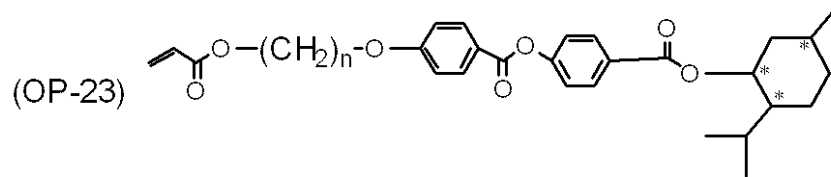
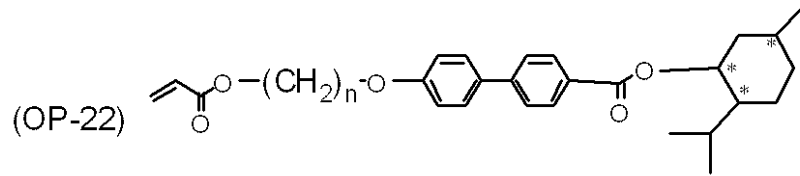
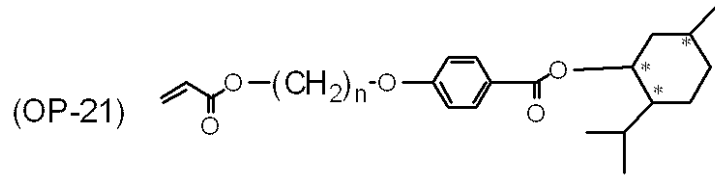
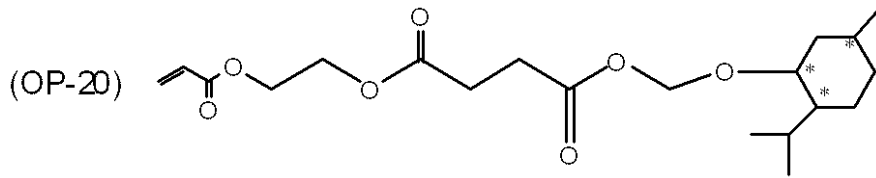
【 0 1 3 9 】

30

上記式中、-COO-Cholは下記のコレステロールエステル基を意味する。



【 0 1 4 0 】



【 0 1 4 1 】

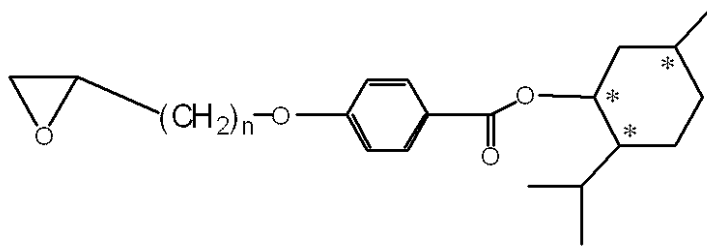
10

20

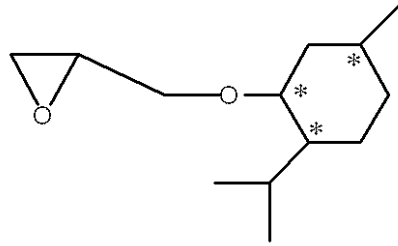
30

40

(OP-28)

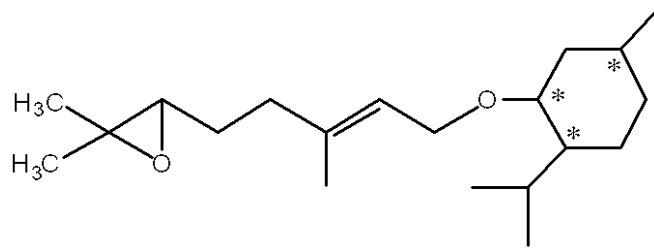


(OP-29)



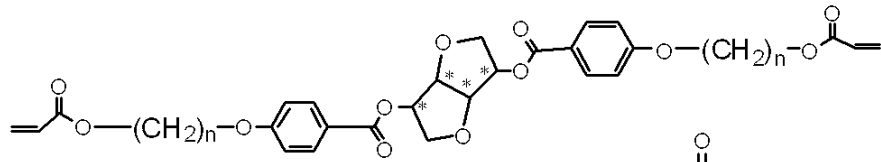
10

(OP-30)

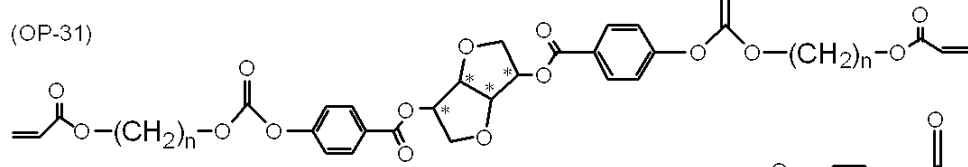


20

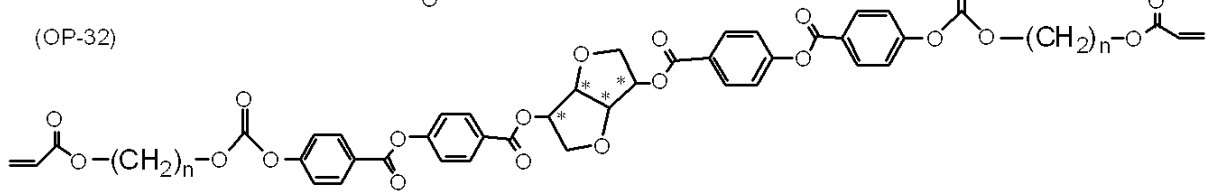
【 0 1 4 2 】



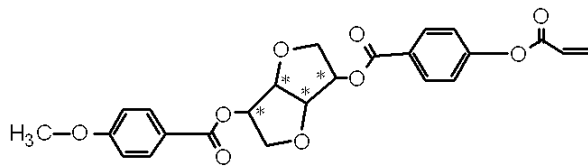
(OP-31)



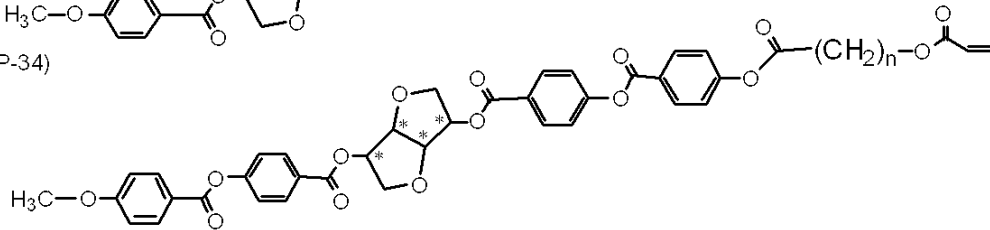
(OP-32)



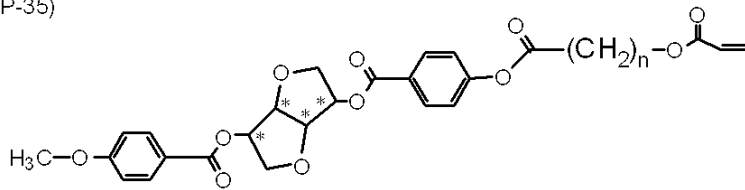
(OP-33)



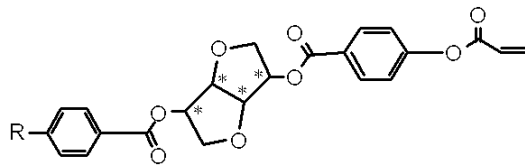
(OP-34)



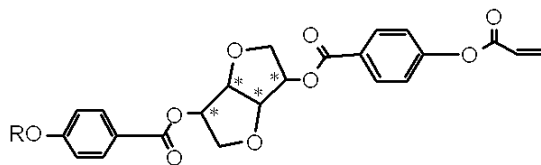
(OP-35)



(OP-36)



(OP-37)



(OP-38)

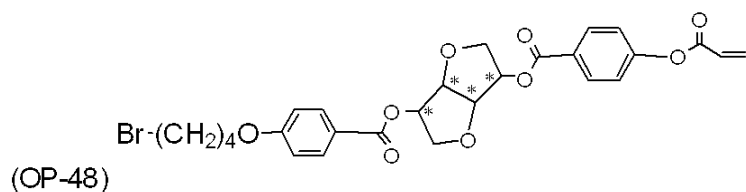
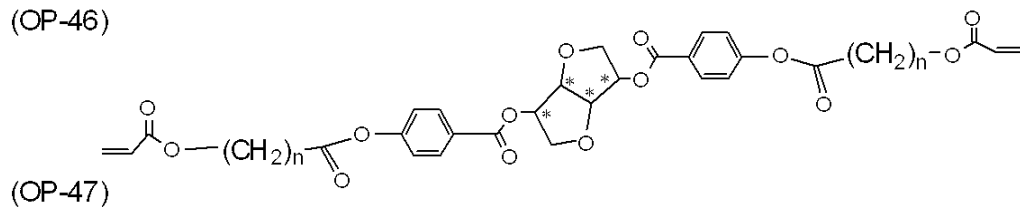
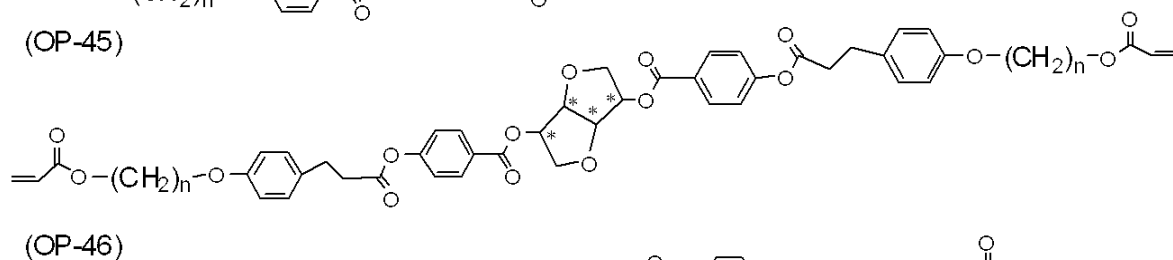
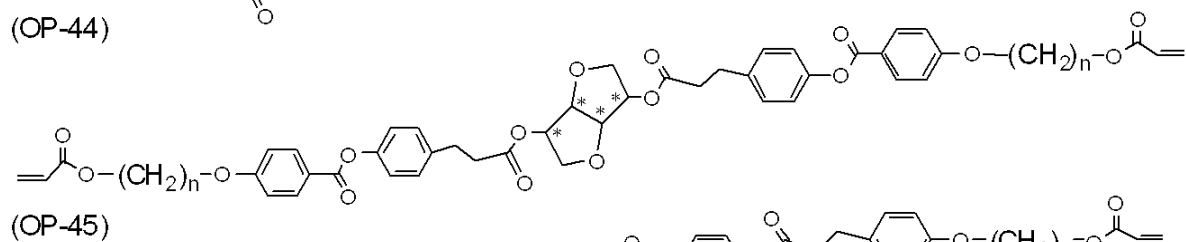
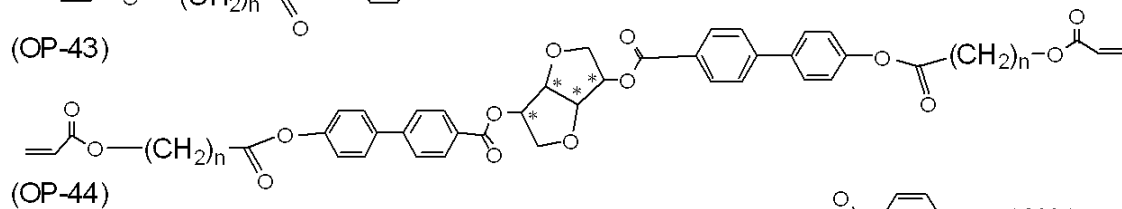
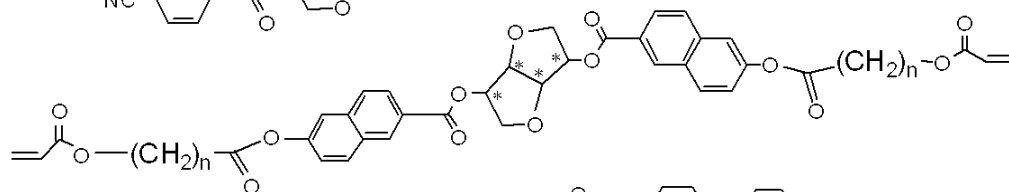
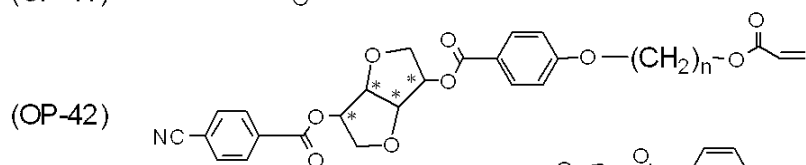
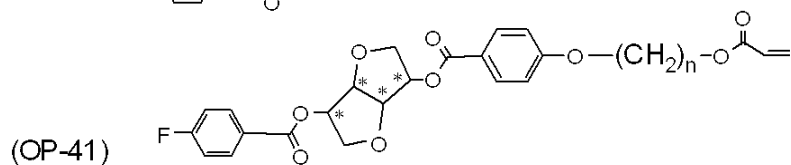
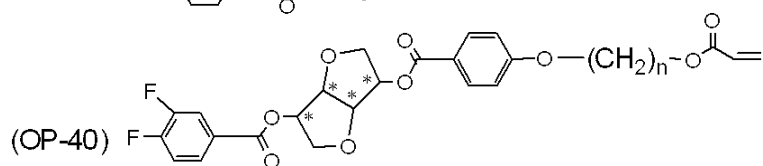
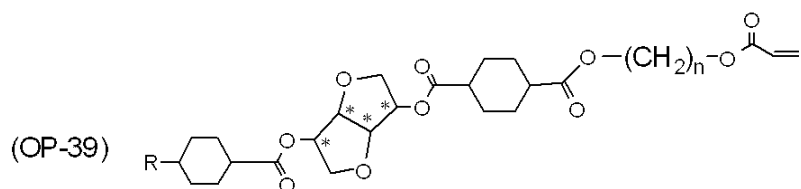
【 0 1 4 3 】

10

20

30

40



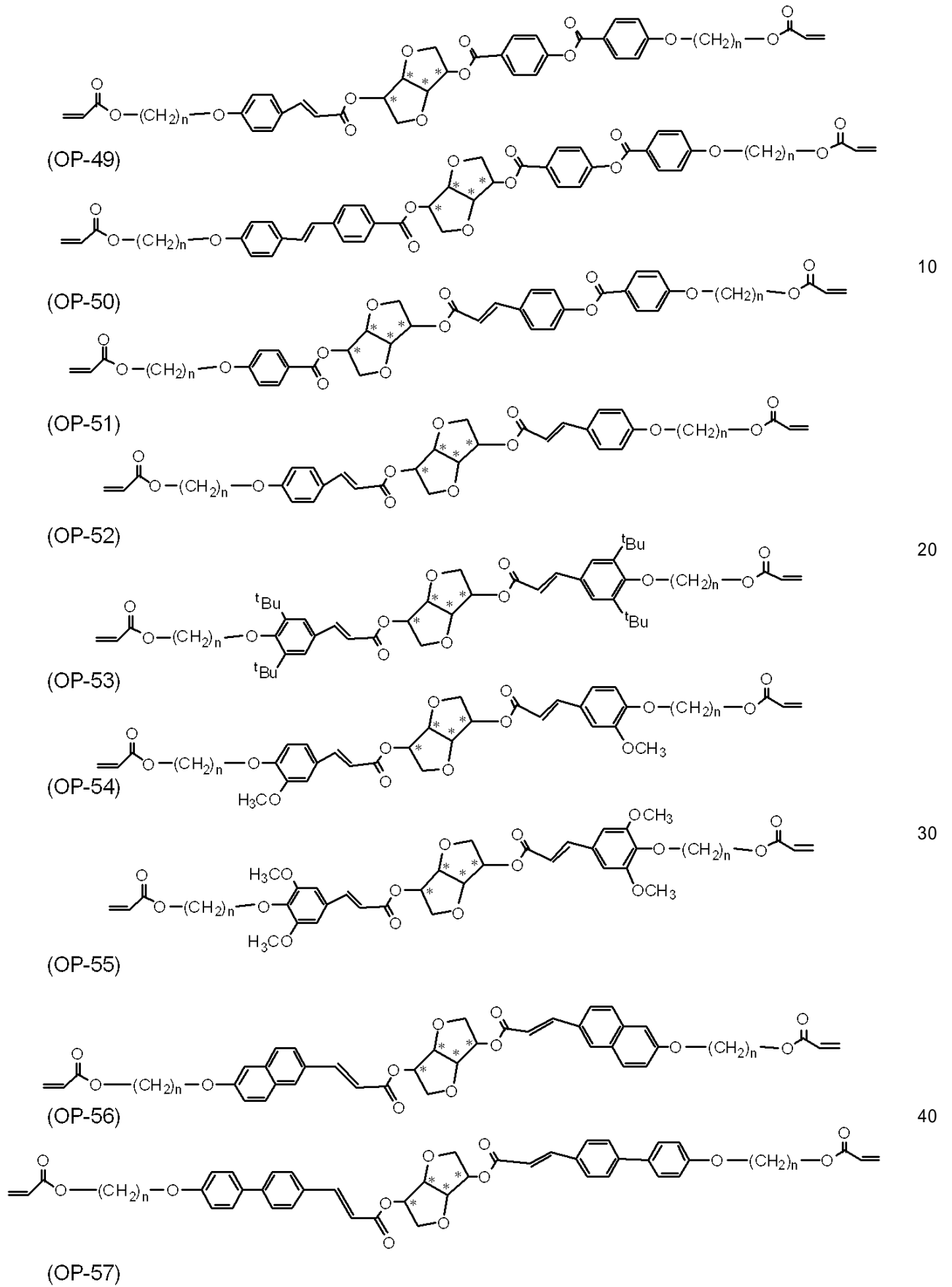
【 0 1 4 4 】

10

20

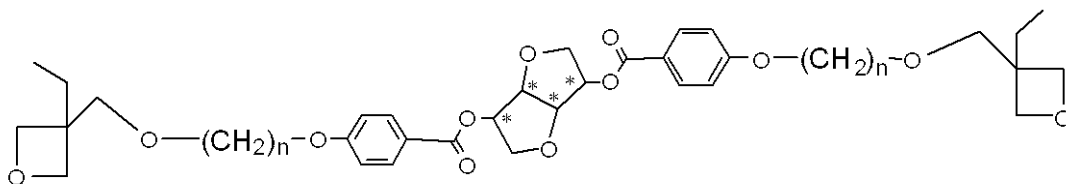
30

40

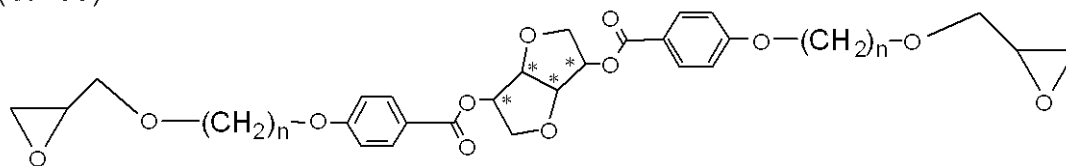


上記式中、^tBuはターシャリブチルを示す。

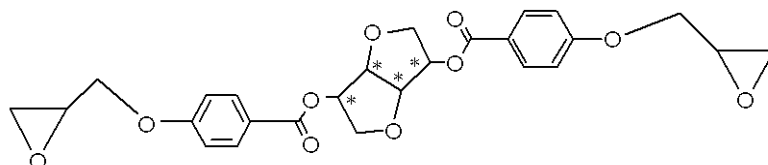
【 0 1 4 5 】



(OP-58)

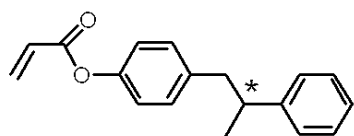


(OP-59)

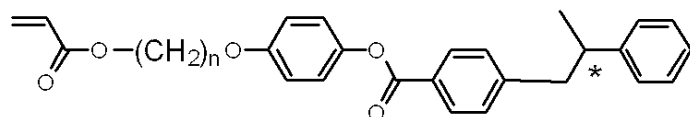


(OP-60)

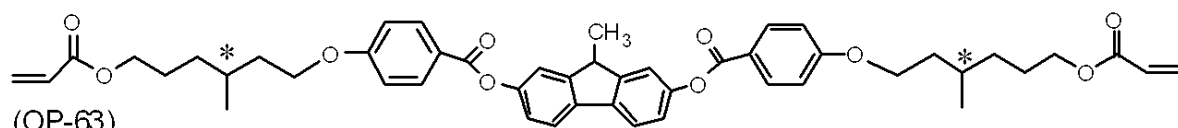
【 0 1 4 6 】



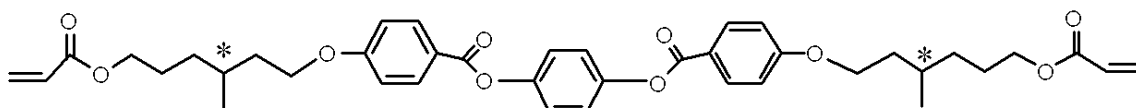
(OP-61)



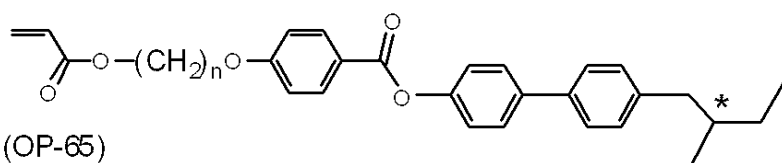
(OP-62)



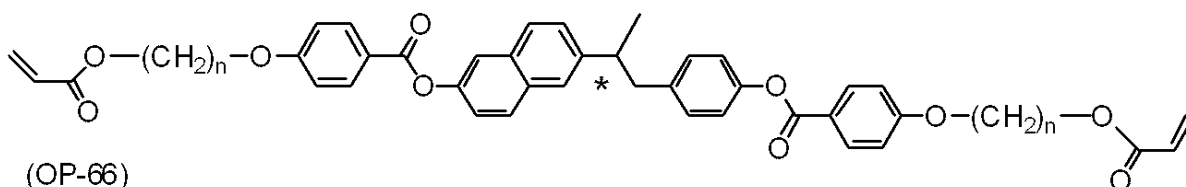
(OP-63)



(OP-64)



(OP-65)



(OP-66)

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

50

組成物(1)は重合開始剤を含有してもよい。重合開始剤は重合の種類により選択できる。好ましい開始剤を以下に示す。

光ラジカル重合開始剤の例は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(ダロキュア-1173)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュア-651)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(イルガキュア-184)、イルガキュア-127、イルガキュア-500(イルガキュア-184とベンゾフェノンの混合物)、イルガキュア-2959、イルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-379、イルガキュア-754、イルガキュア-1300、イルガキュア-819、イルガキュア-1700、イルガキュア-1800、イルガキュア-1850、イルガキュア-1870、ダロキュア-4265、ダロキュア-MBF、ダロキュア-TPO、イルガキュア-784、イルガキュア-754、イルガキュア-OXE01、およびイルガキュア-OXE02である。上記のダロキュア-およびイルガキュア-はどちらもチバ・ジャパン(株)から販売されている商品の名称である。これらに公知の増感剤(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4ジメチルアミノベンゾエート(ダロキュア-EDB)、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート(ダロキュア-EHA)など)を添加してもよい。

【0148】

光ラジカル重合開始剤のその他の例は、p-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(p-ブトキシステリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリアルピイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物などが挙げられるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0149】

その他の光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、4-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(4-ブトキシステリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリアルピイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物などが挙げられるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0150】

熱によるラジカル重合に用いられる開始剤の好ましい例としては、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ジ-ターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、3,3'-ビスメトキシカルボニル-4,4'-ビス-ターシャリーブチルペルオキシカルボニルベンゾフェノン、3,4'-ビスメトキシカルボニル-4,3'-ビス-ターシャリーブチルペルオキシカルボニルベンゾフェノン、4,4'-ビスメトキシカルボニル-3,3'-ビス-ターシャリーブチルペルオキシカルボニルベンゾフェノン、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサニルボニトリルなどが挙げられるが、公知のいずれのものも使用できる。アゾ系の市販の開始剤としては、たとえば、和光純薬工業(株)製のV-70、V-65、V-60、V-59、V-40、V-30、V-501、V-601、VE-073、VA-080、VA

10

20

30

40

50

- 086、VF-096、VAm-110、VAm-111、VA-044、VA-046B、VA-060、VA-061、V-50、VA-057、VA-067、VR-110、VPE-0201、VPE-0401、VPE-0601、VPS-1001などが挙げられる。

【0151】

光カチオン重合用の好ましい開始剤は、ジアリールヨードニウム塩（以下「DAS」と略す）、トリアリールスルホニウム塩（以下「TAS」と略す）などである。

DASとしては、たとえば、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが挙げられる。DASと光増感剤とを組み合わせることも好ましい。このような光増感剤としては、たとえば、チオキサントン、フェノチアジン、クロロチオキサントン、キサントン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ルブレンなどが挙げられるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0152】

TASとしては、たとえば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフェニルスルホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネートなどが挙げられるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0153】

光カチオン重合に用いる市販の開始剤としては、たとえば、みどり化学（株）製「DTS-102」、UCC社製「サイラキューアーUVI-6990」、「サイラキューアーUVI-6974」、「サイラキューアーUVI-6992」、旭電化（株）製「アデカオプトマーSP-150、SP-152、SP-170、SP-172」、ローディア社製「PHOTOINITIATOR2074」、チバ・ジャパン（株）製「イルガキュアー250」、GEシリコンズ社製「UV-9380C」などが挙げられるが、公知のいずれのものも使用できる。また、総説エポキシ樹脂（エポキシ樹脂技術協会編）に記載されているアミン系硬化剤なども必要とされる特性に応じて添加することができる。

【0154】

熱によるカチオン重合開始剤を併用してもよい。具体的な商品名の例は、三新化学工業（株）の製品のサンエイド（主剤）SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-160、SI-180、サンエイド（助剤）SIである。これらは光ラジカル開始剤および光カチオン重合開始剤と併用、または光ラジカル開始剤と併用してもよい。

【0155】

また、総説エポキシ樹脂（エポキシ樹脂技術協会編）に記載されているアミン系硬化剤なども必要とされる特性に応じて添加することができる。

【0156】

組成物(1)はそのまま基板面に塗布することもある。しかしながら、通常は塗布を容易にするために、溶剤を用いて重合性液晶組成物を希釈するか、または溶剤に重合性液晶組成物の各成分を溶解して、重合性液晶組成物と溶剤とからなる重合性液晶組成物の溶液が調製され、この溶液が用いられる。この溶剤は単独でも使用できるし、2つ以上を混合して使用してもよい。溶剤の例はエステル系溶剤、アミド系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤および脂環式炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、およびアセテート系溶剤である。

【0157】

エステル系溶剤の好ましい例は、酢酸アルキル(例：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチルおよび酢酸イソペンチル)、トリフルオロ酢酸エチル、プロピオン酸アルキル(例：プロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルおよびプロピオン酸ブチル)、酪酸アルキル(例：酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸イソブチルおよび酪酸プロピル)、マロン酸ジアルキル(例：マロン酸ジエチル)、グリコール酸アルキル(例：グリコール酸メチルおよびグリコール酸エチル)、乳酸アルキル(例：乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸イソプロピル、乳酸n-プロピル、乳酸ブチルおよび乳酸エチルヘキシル)、モノアセチン、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンである。

【0158】

アミド系溶剤の好ましい例は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、N-メチルカプロラクタムおよびジメチルイミダゾリジノンである。

【0159】

アルコール系溶剤の好ましい例は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、t-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、ブタノール、2-エチルブタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、1-ドデカノール、エチルヘキサノール、3、5、5-トリメチルヘキサノール、n-アミルアルコール、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、3-メチル-3-メトキシブタノール、シクロヘキサノールおよびメチルシクロヘキサノールである。

【0160】

エーテル系溶剤の好ましい例は、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ビス(2-プロピル)エーテル、1,4-ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、ジヒドロターピニルメチルエーテル、1,8-シネオール、1,4-シネオールおよびテトラヒドロフラン(THF)である。

【0161】

グリコールモノアルキルエーテル系溶剤の好ましい例は、エチレングリコールモノアルキルエーテル(例：エチレングリコールモノメチルエーテルおよびエチレングリコールモノブチルエーテル)、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル(例：ジエチレングリコールモノエチルエーテル)、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル(例：プロピレングリコールモノブチルエーテル)、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル(例：ジプロピレングリコールモノメチル

10

20

30

40

50

エーテル)、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート(例:エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート)、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート(例:ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)、トリエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート(例:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート)、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート(例:ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、およびジエチレングリコールメチルエチルエーテルである。

【0162】

芳香族炭化水素系溶剤の好ましい例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-プロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、n-ブチルベンゼン、アニソール、p-サイメン、リモネン、ターピノーレンおよびテトラリンである。ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤の好ましい例はクロロベンゼンである。脂肪族炭化水素系溶剤の好ましい例は、ヘキサンおよびヘプタンである。ハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤の好ましい例は、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンである。脂環式炭化水素系溶剤の好ましい例は、シクロヘキサンおよびデカリンである。

【0163】

ケトン系溶剤の好ましい例は、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、シクロペンタノン、ジヒドロカルボン、メントン、ピペリテノンおよびメチルプロピルケトンである。

【0164】

アセテート系溶剤の好ましい例は、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセト酢酸メチル、 α -タ-ピニルアセテート、ペリリルアセテート、3-オクチルアセテート、2-オクチルアセテート、ミルテニルアセテート、イソボニルアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、ジヒドロカルビルアセテート、カルビルアセテートおよび1-メトキシ-2-プロピルアセテートである。

【0165】

重合性液晶化合物の溶解性の観点からは、アミド系溶剤、芳香族炭化水素系、ケトン系溶剤の使用が好ましく、溶剤の沸点を考慮すると、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤の併用も好ましい。溶剤の選択に関して特に制限はないが、支持基材としてプラスチック基板を用いる場合は、基板の変形を防ぐために乾燥温度を低くすること、および溶剤が基板を侵食しないようにする必要がある。このような場合に好ましく用いられる溶剤としては、芳香族炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、アセテート系溶剤、グリコールモノアルキルエーテル系溶剤である。

【0166】

重合性液晶組成物の溶液における溶剤の割合は、この溶液の全重量を基準として50~95%である。この範囲の下限は重合性液晶化合物の溶解性およびこの溶液を塗布する際のその最適粘度を考慮した数値である。そしてその上限は、溶剤コストおよび溶剤を蒸発させる際の時間や熱量といった経済的観点を考慮した数値である。この割合の好ましい範囲は60~90%であり、より好ましい範囲は70~85%である。

【0167】

重合性液晶組成物またはその溶液を塗工する際、均一な膜厚を得るための塗布方法の例は、スピンコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、メニスカスコート法およびダイコート法である。

10

20

30

40

50

【0168】

本発明の重合性液晶組成物は界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、組成物を支持基板などに均一な膜厚で塗布するのを容易にし、液晶相の配向を制御するといった効果も有する。好ましい界面活性剤としては、たとえば、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤が挙げられるが、より好ましい界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。非イオン性界面活性剤の好ましい例は、シリコーン系、フッ素系、および炭化水素系の非イオン性界面活性剤である。このうち、シリコーン系の非イオン性界面活性剤の例は、変性シリコーンを主成分とした共栄社化学(株)製のポリフロー ATF 2、グラノール100、グラノール115、グラノール400、グラノール410、グラノール435、グラノール440、グラノール450、グラノールB-1484、ポリフローKL-250、ポリフローKL-260、ポリフローKL-270、ポリフローKL-280、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-341、BYK-344、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-378、BYK-3500、BYK-3510、およびBYK-3570である。

10

【0169】

フッ素系の非イオン性界面活性剤の例は、BYK-340、フタージェント251、フタージェント221MH、フタージェント250、FTX-215M、FTX-218M、FTX-233M、FTX-245M、FTX-290M、FTX-209F、FTX-213F、フタージェント222F、FTX-233F、FTX-245F、FTX-208G、FTX-218G、FTX-240G、FTX-206D、フタージェント212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-720C、FTX-740C、FTX-207S、FTX-211S、FTX-220S、FTX-230S、KB-L82、KB-L85、KB-L97、KB-L109、KB-L110、KB-F2L、KB-F2M、KB-F2S、KB-F3MおよびKB-FaMである。

20

【0170】

炭化水素系の非イオン性界面活性剤の例は、アクリル系ポリマーを主成分としたポリフローNo.3、ポリフローNo.50EHF、ポリフローNo.54N、ポリフローNo.75、ポリフローNo.77、ポリフローNo.85HF、ポリフローNo.90、ポリフローNo.95、BYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-355、BYK-358N、BYK-361N、BYK-380N、BYK-381、BYK-392、およびBYK-Silclean3700である。

30

なお、上記のポリフローおよびグラノールはどちらも共栄社化学(株)から販売されている商品の名称である。BYKはビックケミー・ジャパン(株)から販売されている商品の名称である。フタージェント、FTXおよびKBは(株)ネオスから販売されている商品の名称である。界面活性剤の量は、界面活性剤の種類、組成物の組成比などにより異なるが、組成物(1)全体(溶媒を除く)の重量に対して0.01重量%~3重量%、好ましくは0.03~2重量%の範囲である。

40

【0171】

組成物(1)は、配向性を制御するために、有機ケイ素化合物を含有してもよい。具体例としては、アミン系の3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルペンタメチルジシロキサン、3-アミノプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、3-アミノプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、3-アミノブチルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(6

50

- アミノヘキシル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、(3 - トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミン、およびケチミン系の 3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3ジメチル - ブチリデン)などが挙げられる。支持基材との密着性を制御するために、上記以外の有機ケイ素化合物を含有してもよい。具体例としては、ビニルトリアルコキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3 - クロロトリアルコキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランなどである。別の例は、これらの化合物において、3つのアルコキシ基の1つがメチルに置き換えられたジアルコキシメチルシランである。有機ケイ素化合物の含有量は、有機ケイ素化合物の種類、組成物の組成比などにより異なるが、組成物(1)全体(溶媒を除く)の重量に対して1 ~ 30重量%、好ましくは3 ~ 15重量%の範囲である。

10

【 0 1 7 2 】

組成物(1)には1種または2種以上の連鎖移動剤を加えて重合体の機械特性を制御することが可能である。連鎖移動剤を用いることによりポリマー鎖の長さまたはポリマーフィルムにおける2つの架橋ポリマー鎖の長さを制御することができる。これらの長さを同時に制御することもできる。連鎖移動剤の量を増大させると、ポリマー鎖の長さは減少する。好ましい連鎖移動剤は、チオール化合物である。単官能性チオールの例はドデカンチオール、2 - エチルヘキシル - (3 - メルカプトプロピオネートである。多官能性チオールの例は、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - メルカプトプロピオネート)、1, 4 - ビス(3 - メルカ

20

【 0 1 7 3 】

組成物(1)には、保存時の重合開始を防止するために重合防止剤を添加することができる。公知の重合防止剤を使用できるが、その好ましい例は、2, 5 - ジ(t - プチル)ヒドロキシトルエン(BHT)、ハイドロキノン、メチルブルー、ジフェニルピクリン酸ヒドラジド(DPPH)、ベンゾチアジン、4 - ニトロソジメチルアニリン(NIDI)

30

【 0 1 7 4 】

重合性液晶組成物の保存性を向上させるために、酸素阻害剤を添加することもできる。組成物内で発生するラジカルは雰囲気中の酸素と反応しパーオキシドラジカルを与え、重合性化合物との好ましくない反応が促進される。これを防ぐ目的で酸素阻害剤を添加することが好ましい。酸素阻害剤の例はリン酸エステル類である。

【 0 1 7 5 】

重合性液晶組成物の耐候性を更に向上させるために、紫外線吸収剤、光安定剤(ラジカル捕捉剤)、酸化防止剤等を添加してもよい。紫外線吸収剤の例は、チヌビンPS、チヌビンP、チヌビン99 - 2、チヌビン109、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン384 - 2、チヌビン571、チヌビン900、チヌビン928、チヌビン1130、チヌビン400、チヌビン405、チヌビン460、チヌビン479、チヌビン5236、アデカスタブLA - 32、アデカスタブLA - 34、アデカスタブLA - 36、アデカスタブLA - 31、アデカスタブ1413、およびアデカスタブLA - 51である。「チヌビン」はチバ・ジャパン(株)の商品名であり、「アデカスタブ」は旭電化(株)の商品名である。

40

【 0 1 7 6 】

光安定剤の例は、チヌビン111FDL、チヌビン123、チヌビン144、チヌビン152、チヌビン292、チヌビン622、チヌビン770、チヌビン765、チヌビン780、チヌビン905、チヌビン5100、チヌビン5050、5060、チヌビン5

50

151、キマソープ119FL、キマソープ944FL、キマソープ944LD、アデカスタプLA-52、アデカスタプLA-57、アデカスタプLA-62、アデカスタプLA-67、アデカスタプLA-63P、アデカスタプLA-68LD、アデカスタプLA-77、アデカスタプLA-82、アデカスタプLA-87、サイテック社製のサイソープUV-3346、およびグッドリッチ社のグッドライトUV-3034である。「キマソープ」はチバ・ジャパン(株)の商品名である。

【0177】

酸化防止剤の例は、旭電化社製のアデカスタプAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-80、住友化学(株)から販売されているスミライザーBHT、スミライザーBBM-S、およびスミライザーGA-80、並びにチバ・ジャパン(株)から販売されているIrganox1076、Irganox1010、Irganox3114、およびIrganox245である。

【0178】

以下の説明では、重合性液晶組成物の配向を制御して重合することによって得られる本発明の重合体を異方性ポリマーと称する。また、配向を制御しないで重合して得られた重合体をポリマーフィルムと称する。異方性ポリマーは、次のようにして形成させることができる。まず、重合性液晶組成物の溶液を配向処理された支持基材上に塗布し、これを乾燥させて塗膜を形成させる。次に、その塗膜に対して光照射、加熱または加熱下の光照射の処理操作をして重合性液晶組成物を重合させ、塗膜中の組成物が液晶状態で形成するネマチック配向を固定化する。使用できる支持基板は、ガラスおよびプラスチックフィルムである。プラスチックフィルムの例は、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチルセルロースおよびその部分鹸化物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、およびシクロオレフィン系樹脂などのフィルムである。

【0179】

シクロオレフィン系樹脂としてノルボルネン系樹脂、ジシクロペンタジエン系樹脂等が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。これらの中で、不飽和結合を有さないか、または不飽和結合が水素添加されたものが好適に用いられる。例えば、1種または2種以上のノルボルネン系モノマーの開環(共)重合体の水素添加物、1種または2種以上のノルボルネン系モノマーの付加(共)重合体、ノルボルネン系モノマーとオレフィン系モノマー(エチレン、 α -オレフィン等)との付加共重合体、ノルボルネン系モノマーとシクロオレフィン系モノマー(シクロペンテン、シクロオクテン、5,6-ジヒドロジシクロペンタジエン等)との付加共重合体、及び、これらの変性物等が挙げられ、具体的には、ZEONEX、ZEONOR(日本ゼオン社製)、ARTON(JSR社製)、TOPAS(チコナ社製)、APEL(三井化学社製)、エスシーナ(積水化学工業社製)、OPTOREZ(日立化成社製)等が挙げられる。

【0180】

これらのプラスチックフィルムは、一軸延伸フィルムであってよく、二軸延伸フィルムであってもよい。これらのプラスチックフィルムは、例えば、コロナ処理やプラズマ処理などの親水化処理、あるいは疎水化処理などの表面処理を施したものであってもよい。親水化処理の方法は特に制限はないが、コロナ処理あるいはプラズマ処理が好ましく、特に好ましい方法はプラズマ処理である。プラズマ処理は、特開2002-226616号公報、特開2002-121648号公報などに記載されている方法を用いても良い。これらの親水化処理は、重合性液晶組成物をホメオトロピック配向に制御する場合に用いることもできる。また、異方性ポリマーとプラスチックフィルムとの密着性を改良するためにアンカーコート層を形成させてもよい。このようなアンカーコート層は異方性ポリマーと

10

20

30

40

50

プラスチックフィルムの密着性を高めるものであれば、無機系、有機系のいずれの材料であっても何ら問題はない。また、プラスチックフィルムは積層フィルムであってもよい。プラスチックフィルムに代えて、表面にスリット状の溝をつけたアルミニウム、鉄、銅などの金属基板や、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フロントガラスなどのガラス基板などを用いることもできる。

【0181】

これらのガラス、プラスチックフィルム等の支持基材には、重合性液晶組成物の塗膜形成に先立って、ラビング等による物理的、機械的な表面処理が行われる。ラビング処理には、通常はレーヨン、綿、ポリアミドなどの素材からなるラビング布を金属ロールなどに巻き付け、支持基材または重合体被膜に接した状態でロールを回転させながら移動させる方法、ロールを固定したまま支持基材側を移動させる方法などが採用される。どのような方法を選んでもよい。ラビング処理は支持基材に直接施されていてもよく、または支持基材上に予め重合体被膜を設け、その重合体被膜にラビング処理を施してもよい。なお、支持基板の種類によっては、その表面を事前にコロナ処理やプラズマ処理を行い、塗れ性を向上させる場合がある。その際には、ラビング処理前に行うとよい。また、上記のラビング処理の代わりに偏光UVを用いた光配向処理を行ってもよく、各種の光配向膜材料が適用できる。

10

【0182】

本発明の重合性液晶組成物の溶液を塗工するときには、塗布後に溶剤を除去して、支持基材上に均一な膜厚の重合性液晶層、即ち重合性液晶組成物の層を形成させる。溶剤除去の条件は特に限定されない。溶剤がおおむね除去され、重合性液晶組成物の塗膜の流動性がなくなるまで乾燥すればよい。室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶剤を除去することができる。重合性液晶組成物に用いる化合物の種類と組成比によっては、塗膜を乾燥する過程で、塗膜中の重合性液晶組成物のネマチック配向が完了していることがある。従って、乾燥工程を経た塗膜は、後述する熱処理工程を経由することなく、重合工程に供することができる。

20

【0183】

塗膜を熱処理する際の温度および時間、光照射に用いられる光の波長、光源から照射する光の量などは、重合性液晶組成物に用いる化合物の種類と組成比、光重合開始剤の添加の有無やその添加量などによって、好ましい範囲が異なる。従って、以下に説明する塗膜の熱処理の温度および時間、光照射に用いられる光の波長、および光源から照射する光の量についての条件は、あくまでもおよその範囲を示すものである。

30

【0184】

塗膜の熱処理は、溶剤が除去され重合性液晶の均一配向性が得られる条件で行うことが好ましい。重合性液晶組成物の液晶相転移点以上で行ってもよい。熱処理方法の一例は、前記重合性液晶組成物がネマチック液晶相を示す温度まで塗膜を加温して、塗膜中の重合性液晶組成物がネマチック配向を形成させる方法である。重合性液晶組成物がネマチック液晶相を示す温度範囲内で、塗膜の温度を変化させることによってネマチック配向を形成させてもよい。この方法は、上記温度範囲の高温域まで塗膜を加温することによって塗膜中にネマチック配向を概ね完成させ、次いで温度を下げることによってさらに秩序だった配向にする方法である。上記のどちらの熱処理方法を採用する場合でも、熱処理温度は室温～120である。この温度の好ましい範囲は室温～100であり、より好ましい範囲は室温～90、さらに好ましい範囲は室温～85である。熱処理時間は5秒～2時間である。この時間の好ましい範囲は10秒～40分であり、より好ましい範囲は20秒～20分である。重合性液晶組成物からなる層の温度を所定の温度まで上昇させるためには、熱処理時間を5秒以上にすることが好ましい。生産性を低下させないためには、熱処理時間を2時間以内にすることが好ましい。このようにして本発明の重合性液晶層が得られる。

40

【0185】

重合性液晶層中に形成された重合性液晶化合物のネマチック配向状態は、この重合性液

50

晶化合物を光照射、または加熱により重合することによって固定化される。光照射に用いられる光の波長は特に限定されない。電子線、紫外線、可視光線、赤外線（熱線）などを利用することができる。通常は、紫外線または可視光線を用いればよい。波長の範囲は150～500nmである。好ましい範囲は250～450nmであり、より好ましい範囲は300～400nmである。光源の例は、低圧水銀ランプ（殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックライト）、高圧放電ランプ（高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ）、ショートアーク放電ランプ（超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ）などである。光源の好ましい例は、メタルハライドランプやキセノンランプ、超高圧水銀ランプおよび高圧水銀ランプである。光源と重合性液晶層との間にフィルターなどを設置して特定の波長領域のみを通すことにより、照射光源の波長領域を選択してもよい。光源から照射する光量は、2～5000mJ/cm²である。光量の好ましい範囲は100～3000mJ/cm²であり、より好ましい範囲は100～2000mJ/cm²である。光照射時の温度条件は、上記の熱処理温度と同様に設定されることが好ましい。また、重合環境の雰囲気は窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気、空気雰囲気のいずれでも良いが、窒素雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気が硬化性を向上させる観点から好ましい。

10

【0186】

加熱による重合では、熱重合開始剤の重合開始温度と加熱温度を調整するとよい。乾燥工程で熱重合反応が開始することを避けるために、熱重合開始剤の半減期温度と乾燥工程の温度差はなるべく大きくするとよい。また、熱重合時にラジカルを発生する熱重合開始剤を用いるときは、窒素雰囲気あるいは不活性ガス雰囲気で加熱を行うなどして、酸素阻

20

【0187】

本発明の重合性液晶組成物を光や熱などにより重合させた異方性ポリマーを様々な光学素子に用いる場合、または液晶表示装置に用いる光学補償素子として適用する場合には、厚み方向におけるチルト角の分布の制御が極めて重要となる。

【0188】

チルト角を制御する方法の一つは、重合性液晶組成物に用いる液晶性化合物の種類や組成比などを調整する方法である。この重合性液晶化合物に界面活性剤を添加することによって、チルト角を制御することができる。異方性ポリマーのチルト角は、重合性液晶組成物中の溶剤の種類や溶質濃度、界面活性剤の種類や添加量などによっても制御することができる。支持基材または重合体被膜の種類やラビング条件、重合性液晶組成物の塗膜の乾燥条件や熱処理条件などによっても、液晶フィルムのチルト角を制御することができる。さらに、配向後の光重合工程での照射雰囲気や照射時の温度なども異方性ポリマーのチルト角に影響を与える。即ち、異方性ポリマーの製造プロセスにおけるほとんど全ての条件が多少なりともチルト角に影響を与えると考えるとよい。従って、重合性液晶性組成物の最適化と共に、異方性ポリマーの製造プロセスの諸条件を適宜選択することにより、目的に応じたチルト角にすることができる。

30

【0189】

ホモジニアス配向状態においては、チルト角が基板界面から自由界面にかけて一様に0°に近く、特に0°～5°に分布している。この配向状態は、化合物(1)、化合物(M1)、化合物(M2-1)、化合物(M2-2)、化合物(M3)、化合物(M4)および非イオン性界面活性剤を用いることで得られる。物性の調整等で化合物(N)を使用する際には最小量とするとよい。本発明において均一なホモジニアス配向状態を得るためには、重合性化合物の混合物における化合物(1)の割合を前記のように1～90重量%にすることが好ましく、3～85重量%がより好ましい。化合物(1)の好ましい例は、化合物(1-B-1)～(1-B-6)、(1-B-11)、(1-B-15)、(1-B-17)、(1-B-19)～(1-B-23)、(1-B-25)、(1-B-29)～(1-B-32)、(1-B-38)および(1-B-40)である。化合物(M1)、化合物(M2-1)、化合物(M2-2)、化合物(M3)および化合物(M4)のうち、好ましい化合物は、R³が式(2-6-1)で示される基であって、Y¹が炭素数2

40

50

～6のアルキルまたはアルコキシの化合物である。非イオン性界面活性剤の好ましい例は、フッ素系、シリコン系、および炭化水素系の非イオン性界面活性剤であり、フッ素系の非イオン性界面活性剤が好ましい。添加量は組成物(1)全体(溶媒を除く)の重量に対して0.01重量%～3重量%、好ましくは0.03～2重量%の範囲である。

【0190】

異方性ポリマーの厚さは、目的とする素子に応じたレタレーションや異方性ポリマーの複屈折性の値によって適当な厚さが異なる。従って、その範囲を厳密に決定することはできないが、好ましい異方性ポリマーの厚さは、およそ0.05～50μmである。そして、より好ましい範囲は0.5～20μmであり、さらに好ましい範囲は1～10μmである。異方性ポリマーの好ましいヘイズ値は1.5%以下であり、好ましい透過率は80%以上である。より好ましいヘイズ値は1.0%以下であり、より好ましい透過率は95%以上である。透過率については、可視光領域でこれらの条件を満たすことが好ましい。

10

【0191】

異方性ポリマーは、液晶表示素子(特に、アクティブマトリックス型およびパッシブマトリックス型の液晶表示素子)に適用する光学補償素子として有効である。この異方性ポリマーを光学補償膜として使用するのに適している液晶表示素子の型の例は、IPS型(イン・プレーン・スイッチング)、光学的にアイソトロピックな相における切換を有するディスプレイ(例えばWO02/93244に記載)、TN型(ツイステッド・ネマティック)、STN型(スーパー・ツイステッド・ネマティック)、ECB型(電氣的に制御された複屈折)、DAP型(整列相の変形効果)、CSH型(カラー・スーパー・ホメオトロピック)、VA(垂直配向)、VAN/VAC型(垂直配向したネマチック/コレステリック)、MVA(多ドメイン垂直配向)もしくはPVA(パターン化された垂直配向)、OCB型(光学的に補償された複屈折)、R-OCB(反射性OCB)、HAN(複合配向ネマティック)、OMI型(光学モード干渉)、SBE型(超複屈折効果)などである。さらにゲスト-ホスト型、強誘電性型、反強誘電性型などの表示素子用の位相レターダーとして、この異方性ポリマーを使用することもできる。好ましいのは、TN型、STN型、VA型およびIPS型ディスプレイ、特にアクティブマトリックス型のディスプレイである。なお、異方性ポリマーに求められるチルト角の厚み方向の分布や厚みなどのパラメーターの最適値は、補償すべき液晶表示素子の種類とその光学パラメーターに強く依存するので、素子の種類によって異なる。

20

30

【0192】

異方性ポリマーは、偏光板などと一体化した光学素子としても使用することができ、この場合は液晶セルの外側に配置させられる。一方、光学補償素子としての異方性ポリマーは、セルに充填された液晶への不純物の溶出がないかまたは少ないので、液晶セルの内部に配置させることも可能である。例えば、特開2006-285014号公報に開示されている方法を応用すれば、カラーフィルター上に本発明の重合性液晶層を形成することでカラーフィルターの機能を更に向上させることが可能となる。

【0193】

化合物(1)が光学活性を有するとき、異方性ポリマーは固定化されらせん構造(helical structure)を有する。化合物(1)が光学的に不活性であるときには、この組成物に光学活性化合物を添加することによって、固定化されらせん構造を有する重合体(1)を得ることができる。

40

【0194】

分子配列およびらせん構造の両方が固定化された重合体(1)は、位相差膜、偏光素子、円偏光素子、楕円偏光素子、反射防止膜、選択反射膜、色補償膜、視野角補償膜、液晶配向膜等の用途に適している。

【0195】

分子配列が固定化された重合体(1)は、位相差膜、円偏光素子、楕円偏光素子、選択反射膜、色補償膜、視野角補償膜、液晶配向膜の用途に適している。らせん構造が固定化された重合体(1)は、反射防止膜、色補償膜等に適している。分子配列およびらせん構

50

造の両方が固定化されていない重合体(1)は、反射防止膜、液晶配向膜等に適している。また、いずれの場合においても、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、非線型光学材料および情報記憶材料等としても利用できる。分子配列の固定化や、らせん構造の固定化には前記の熱重合や光重合が適している。

【0196】

配向処理をした基板上で光学活性化合物を有する組成物を重合するとき、らせん構造および分子配列が固定された重合体を得られる。この重合体の特性は、らせん構造におけるピッチに依存する。このらせんピッチは、光学活性化合物の種類および添加量により調整できる。光学活性化合物の添加量は、組成物全体(溶媒を除く)に対して、通常0.01~50重量%、好ましくは1~30重量%である。光学活性化合物は1つでもよいが、らせんピッチの温度依存性を制御する目的で複数の光学活性化合物を添加してもよい。

10

【0197】

単離した重合体は、溶媒に溶かしてフィルム等に加工することができ、2種の重合体を混合して加工してもよく、重合体を積層させてもよい。好ましい溶媒としては、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、ビス(メトキシエチル)エーテル、 γ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸エチル、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。これらの溶媒は、アセトン、ベンゼン、トルエン、ヘプタン、塩化メチレンなどの一般的な有機溶媒と混合して用いてもよい。

20

【0198】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されない。化合物の構造は、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量スペクトル等で確認した。相転移温度の単位は $^{\circ}\text{C}$ であり、Cは結晶を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相を示す。以下に、物性値の測定法を示す。

【0199】

<重合条件>

窒素雰囲気下または大気中において、室温で250Wの超高圧水銀灯を用いて30mW/cm²(365nm)の強度の光を30秒間照射。

30

<ラビング処理済み配向膜付きガラス基板の作成>

厚さ1.1mmのガラス基板に、配向剤(チソ(株)製、商品名:リクソンアライナーPIA-5370)をスピンコートし、溶剤を揮発させた後、230 $^{\circ}\text{C}$ で30分間焼成したものをラビング処理した。

<液晶配向状態の確認>

液晶フィルム付基板を偏光顕微鏡で観察し、配向欠陥の有無を確認した。

<偏光解析装置による測定>

シンテック(株)製のOPTIPRO偏光解析装置を用い、液晶フィルム付基板に波長が550nmの光を照射した。この光の入射角度をフィルム面に対して90度から減少させながらレタデーションを測定した。レタデーション(retardation;位相遅れ)は $n \times d$ で表される。記号 n は屈折率異方性であり、記号 d は重合体フィルムの厚さである。

40

<膜厚測定>

液晶フィルム付きガラス基板の液晶フィルムの層を削りだして、その段差を微細形状測定装置(KLA TENCOR(株)製 アルファステップIQ)を用いて測定した。

< n の評価 >

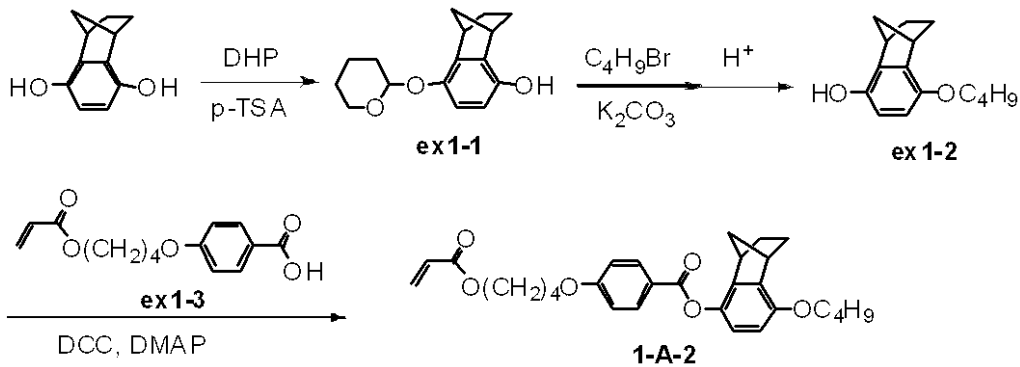
ホモニアス配向を有する液晶フィルムについて求めたレタデーションと膜厚値から、レタデーション/膜厚として算出した。

【実施例1】

50

【0200】

化合物(1-A-2)を以下のようにして合成した。



10

【0201】

<第1段>

3',6'-ジヒドロキシベンゾノルボルネン 85 mmol、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン(DHP) 130 mmolおよびp-トルエンスルホン酸 10 mmolをジクロロメタン 300 mLに加え、窒素雰囲気下、50℃で5時間攪拌した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘプタンから再結晶することにより化合物(ex1-1) 30 mmolを得た。

20

【0202】

<第2段>

化合物(ex1-1) 30 mmol、ブromobutan 36 mmolおよび炭酸カリウム 36 mmolを2-ブタノン 300 mLに加え、窒素雰囲気下5時間加熱還流した。トルエンと水を加え有機層を水で洗浄した。減圧下で溶剤を留去し、3N-塩酸およびアセトン 300 mLを加え1時間室温で攪拌した。酢酸エチルを加え有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、ヘプタンから再結晶することにより化合物(ex1-2) 24 mmolを得た。

【0203】

<第3段>

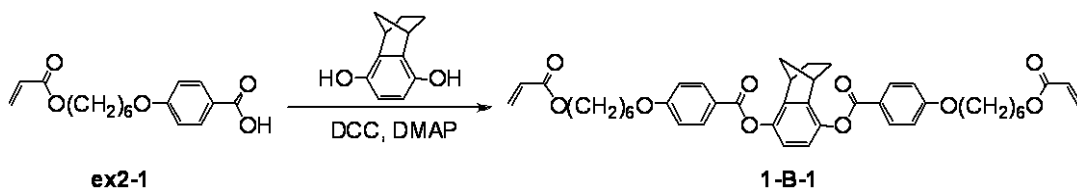
上記化合物(ex1-2) 24 mmol、化合物(ex1-3) 50 mmolおよび4-ジメチルアミノピリジン(DMAP) 14 mmolを、ジクロロメタン 150 mLに加え、窒素雰囲気下で攪拌した。そこへ、1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 50 mmolのジクロロメタン 100 mL溶液を滴下した。滴下後、室温で8時間攪拌した。析出した沈殿物を濾別し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、エタノールから再結晶することにより、化合物(1-A-2) 16 mmolを得た。

30

【実施例2】

【0204】

化合物(1-B-1)を以下のようにして合成した。



40

50

【0205】

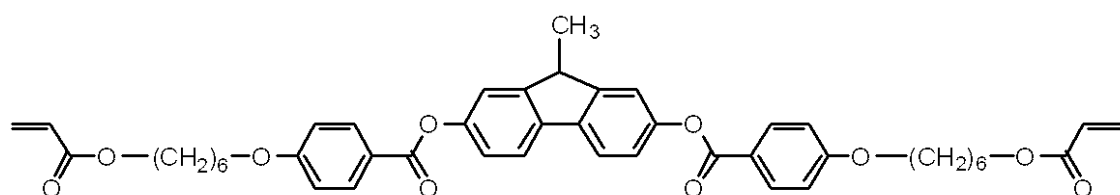
上記化合物 (ex 2 - 1) 74 mmol、3',6'-ジヒドロキシベンゾノルボルネン 35 mmol および 4 - ジメチルアミノピリジン (DMAP) 21 mmol を、ジクロロメタン 200 mL に加え、窒素雰囲気下で撹拌した。そこへ、1,3 - ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 74 mmol のジクロロメタン 100 mL 溶液を滴下した。滴下後、室温で 8 時間撹拌した。析出した沈殿物を濾別し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、エタノールから再結晶することにより、化合物 (1 - B - 1) 15 mmol を得た。

【0206】

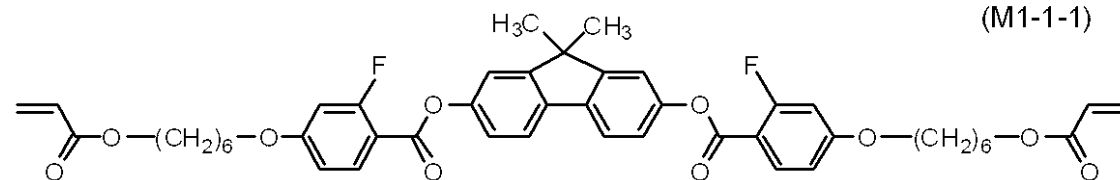
得られた化合物 (1 - B - 1) の融点は以下のとおりである。
相転移温度：C 77 I

【0207】

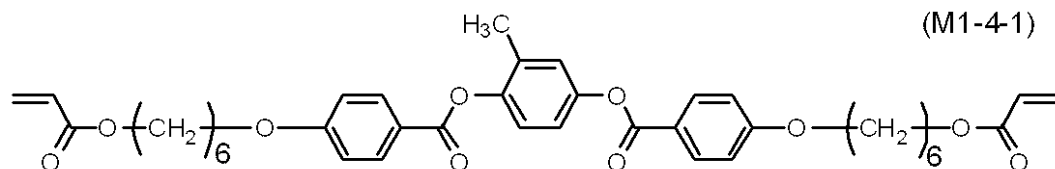
以下の実施例および比較例で使用した化合物を次に示す。



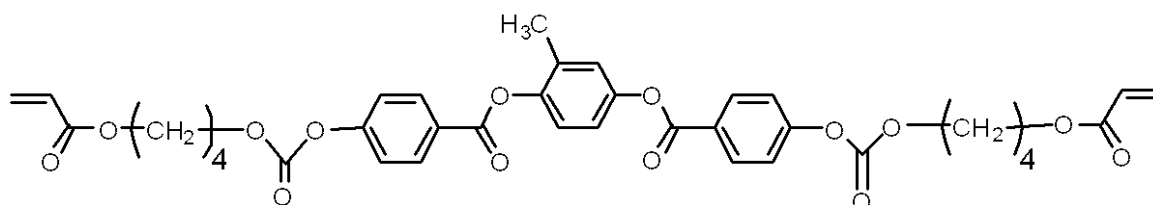
(M1-1-1)



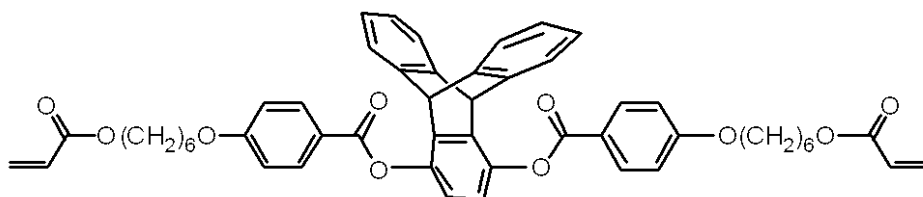
(M1-4-1)



(M2-1-2-1)



(M2-1-2-2)



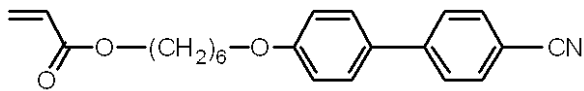
(M2-2-1-1)

10

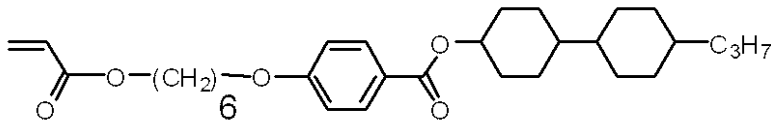
20

30

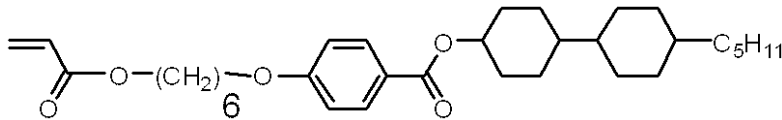
40



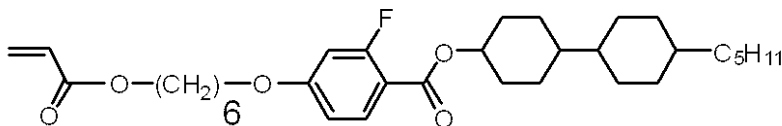
(M3-2-1)



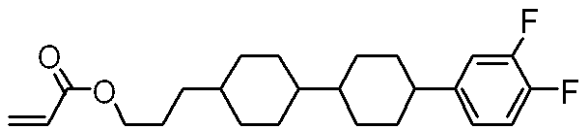
(M3-37-1)



(M3-37-2)



(M3-40-1)



(M3-41-1)

【0208】

化合物(M1-1-1)は特開2003-238491号公報に記載の方法で合成した。

化合物(M1-4-1)は特開2006-307150号公報に記載の方法で合成した。

化合物(M2-1-2-1)はMakromol. Chem., 190, 2255-2268 (1989)に記載の方法で合成した。

化合物(M2-1-2-2)はWO97/00600号パンフレットに記載の方法と同様にして合成した。

化合物(M2-2-1-1)は特開2006-111571号公報に記載の方法に従って合成した。

化合物(M3-2-1)はMacromolecules, 26, 6132-6134 (1993)に記載の方法と同様にして合成した。

化合物(M3-37-1)および化合物(M3-37-2)はWO97/34862号パンフレットに記載の方法で合成した。

化合物(M3-40-1)は特開2006-307150号公報に記載の方法とWO97/34862号パンフレットに記載の方法を組み合わせで合成した。

化合物(M3-41-1)は特開2005-179557号公報に記載の方法で合成した。

【実施例3】

【0209】

化合物(M1-1-1)：化合物(M3-2-1)：化合物(1-B-1) = 30：30：40の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX1とする。このMIX1に対して、重量比0.002の非イオン性のフッ素系界面活性剤(ネオス(株)製、商品名フタージェントFTX-218)、および重量比0.03の重合開始剤イルガキュア-907(チバ・ジャパン(株)製)を添加した。この組成物にシクロペンタノン/PGMEA = 1/1(重量比)を加えて、溶剤の割合が80重量%である重合性液晶組成物(1)とした。

【0210】

10

20

30

40

50

次に、重合性液晶組成物(1)を、ラビング処理済配向膜付きガラス基板上へスピコートにより塗布した。この基板を80℃で3分間加熱、室温で3分間冷却し、溶剤が除去された塗膜を紫外線により窒素気流下で重合させて、液晶の配向状態を固定させた異方性ポリマーを得た。この異方性ポリマーを偏光顕微鏡観察したところ、配向欠陥はなく均一な配向を有していた。この異方性ポリマーのレタレーションを測定したところ、図1のような結果であり、ホモジニアス配向であった。フィルム面に対して90度のレタレーション測定値は138nmであり、膜厚は970nmであったことから n は0.14と算出された。

【実施例4】

【0211】

実施例3に記載のMIX1を用い、このMIX1に対して重量比0.03の重合開始剤イルガキュアー907および重量比0.03の重合開始剤イルガキュアー369を添加して実施例3と同様に重合性液晶組成物(2)を調製した。そして、空气中で重合させたこと以外は実施例3と同様にして評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例5】

【0212】

化合物(M1-1-1)：化合物(M2-2-1-1)：化合物(1-B-1) = 40 : 30 : 30の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX2とする。このMIX2を使用したこと以外は実施例4と同様にして重合性液晶組成物(3)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.13であった。

【0213】

[比較例1]

化合物(M1-1-1)：化合物(M2-2-1-1) = 35 : 65の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX3とする。このMIX3を使用したこと以外は実施例4と同様にして重合性液晶組成物(4)を調製して評価したところ、結晶化に由来する配向欠陥が多発し、外観が白濁したポリマーが得られた。このポリマーのレタレーションは評価が困難であった。

【実施例6】

【0214】

化合物(M1-1-1)：化合物(M2-2-1-1)：化合物(1-B-1) = 20 : 40 : 40の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX4とする。このMIX4を使用したこと以外は実施例4と同様にして、重合性液晶組成物(5)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例7】

【0215】

化合物(M3-41-1)：化合物(M2-2-1-1)：化合物(1-B-1) = 20 : 40 : 40の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX5とする。このMIX5を使用したこと以外は実施例4と同様にして、重合性液晶組成物(6)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.08であった。

【実施例8】

【0216】

化合物(M1-1-1)：化合物(1-B-1) = 20 : 80の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX6とする。このMIX6を用いたこと以外は実施例4と同様にして、重合性液晶組成物(7)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であ

10

20

30

40

50

り、 n を算出したところ0.10であった。

【実施例9】

【0217】

化合物(M2-1-2-1)：化合物(1-B-1) = 20：80の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX7とする。このMIX7を用いたこと以外は、実施例4と同様にして、重合性液晶組成物(8)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタデーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.10であった。

【実施例10】

【0218】

化合物(M2-1-2-1)：化合物(M3-37-1)：化合物(1-B-1) = 25：25：50の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX8とする。このMIX8を用い、溶剤をシクロペンタノン/PGMEA = 9/1(重量比)とし、溶剤の割合が75重量%としたこと以外は実施例4と同様にし、重合性液晶組成物(9)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタデーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.12であった。

【実施例11】

【0219】

化合物(1-B-1)：化合物(M3-37-1)：化合物(M3-37-2) = 30：30：40の重量比でこれらの化合物を混合した。この組成物をMIX9とする。このMIX9に対して、重量比0.02の化合物(N-13)を添加し、溶剤をシクロペンタノン/PGMEA = 9/1(重量比)とし、溶剤の割合が75重量%としたこと以外は実施例4と同様にし、重合性液晶組成物(10)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタデーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例12】

【0220】

化合物(1-B-1)：化合物(M3-37-1)：化合物(M3-37-2) = 30：30：40の重量比でこれらの化合物を混合した。この組成物をMIX10とする。このMIX10を用い、溶剤をシクロペンタノン/PGMEA = 9/1(重量比)とし、溶剤の割合が75重量%としたこと以外は実施例4と同様にし、重合性液晶組成物(11)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタデーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例13】

【0221】

化合物(1-B-1)：化合物(M2-2-1-1)：化合物(M3-37-1)：化合物(M3-37-2) = 20：20：30：30の重量比でこれらの化合物を混合した。この組成物をMIX11とする。このMIX11を用い、重量比0.06の重合開始剤イルガキュア-907を添加し、溶剤をシクロペンタノン/PGMEA = 9/1(重量比)とし、溶剤の割合が75重量%としたこと以外は実施例4と同様にして、重合性液晶組成物(12)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタデーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例14】

【0222】

実施例13記載のMIX11に対して、重量比0.02の化合物(N-13)を添加したこと以外は実施例13と同様にして、重合性液晶組成物(13)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタデーション

10

20

30

40

50

は図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例15】

【0223】

化合物(M2-1-2-2)：化合物(1-B-1) = 50：50の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX12とする。このMIX12を用い、重量比0.06の重合開始剤イルガキュア-907を添加したこと以外は実施例4と同様にし、重合性液晶組成物(14)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.12であった。

【実施例16】

【0224】

化合物(M2-1-2-2)：化合物(1-B-1) = 30：70の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX13とする。このMIX13を用い、重量比0.06の重合開始剤イルガキュア-907を添加したこと以外は実施例4と同様にし、重合性液晶組成物(15)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.11であった。

【実施例17】

【0225】

化合物(M1-4-1)：化合物(M2-1-2-1)：化合物(1-B-1) = 30：30：40の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX14とする。このMIX14に対して、重量比0.001の非イオン性のフッ素系界面活性剤(ネオス(株)製、商品名フタージェントFTX-218)、重量比0.06の重合開始剤イルガキュア-907および重量比0.09のVAm-111(和光純薬工業製)を添加した。この組成物にシクロペンタノン/PGMEA = 1/1(重量比)を加えて、溶剤の割合が65重量%である重合性液晶組成物(16)とした。次に、重合性液晶組成物(16)を、ラビング処理済配向膜付きガラス基板上へスピンコートにより塗布した。この基板を80℃で3分間加熱、室温で3分間冷却し、溶剤が除去された塗膜上に、石英ガラス上に任意にクロムパターンニングされているマスクを重合性液晶組成物(16)の膜面上に配置し、30mW/cm²(365nm)の強度の光を3秒間照射した。その後、基板からマスクを外し、140℃のホットプレート上に移して、窒素気流下で20分加熱処理したところ、露光部位は均一な配向を有しており、レタレーションも図1と同様な傾向であった。未露光部位は等方相の状態硬化しておりレタレーションは消失しており、その結果、パターンニングされたホモジニアス配向を有する異方性ポリマーが得られた。

【実施例18】

【0226】

化合物(M3-37-1)：化合物(M3-40-1)：化合物(1-B-1) = 30：30：40の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX15とする。このMIX15を用い、重量比0.06の重合開始剤イルガキュア-907を添加し、溶剤をシクロヘキサノン/PGMEA = 9/1(重量比)とし、溶剤の割合が75重量%としたこと以外は実施例4と同様にし、重合性液晶組成物(17)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であり、 n を算出したところ0.12であった。

【0227】

[比較例2]

化合物(M1-1-1)：化合物(3-2-1) = 70：30の重量比で、これらの化合物を混合した。この組成物をMIX16とする。このMIX16を使用したこと以外は実施例3と同様にし、重合性液晶組成物(18)を調製して評価したところ、配向欠陥のない異方性ポリマーが得られた。この異方性ポリマーのレタレーションは図1と同様な傾向であったが、 n を算出したところ0.20であり、大きな値であった。

10

20

30

40

50

【0228】

上記の実施例および比較例の結果から、本発明の重合性液晶組成物から得られる異方性ポリマーは液晶の配向を維持しながら、 n を低く設定することが可能となる。また、トリプチセン骨格を有する重合性化合物を多く含んだ重合性液晶組成物における結晶化の進行を本願記載の化合物の利用により防ぐことが可能となることが分かる。

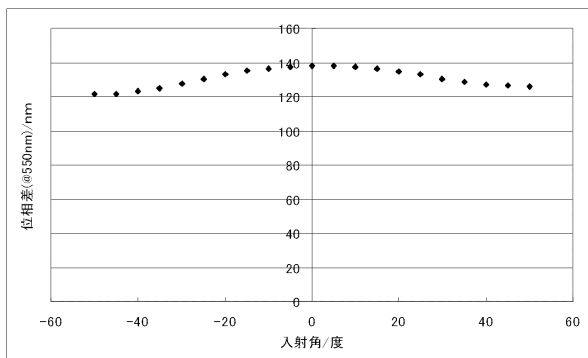
【産業上の利用可能性】

【0229】

本発明により、ノルボルナン骨格を短軸方向に有する重合性化合物を含有する重合性液晶組成物を用いることで、均一なホモジニアス配向性を示す異方性ポリマーを得ることができ、さらに複屈折性（屈折率異方性）の制御が可能となる。

10

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 207/452 (2006.01) C 0 7 D 207/452

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特表2007-509167(JP,A)
Macromol. Chem. Phys., 2006年, 207, 1888-1898
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002年, 40, 947-957

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)