

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-18215

(P2012-18215A)

(43) 公開日 平成24年1月26日(2012.1.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G02F 1/1337 (2006.01)</b>	G02F 1/1337	2H090
<b>G02F 1/13 (2006.01)</b>	G02F 1/13 500	4H027
<b>C09K 19/38 (2006.01)</b>	C09K 19/38	
<b>C09K 19/30 (2006.01)</b>	C09K 19/30	
<b>C09K 19/12 (2006.01)</b>	C09K 19/12	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-153853 (P2010-153853)	(71) 出願人	000002886 D I C株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成22年7月6日(2010.7.6)	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	林 正直 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1 D I C株式会 社埼玉工場内
		(72) 発明者	楠本 哲生 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1 D I C株式会 社埼玉工場内
		Fターム(参考)	2H090 HA16 KA11 MA11 MB14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶組成物および液晶デバイス

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、焼き付き特性やプレチルト角の安定性を改善した液晶表示素子を提供することである。

【解決手段】 セルギャップを制御した電圧印加可能な一対の基板により、電圧の印加により駆動可能な液晶層を挟持した構造を有し、該液晶層が、1種又は2種以上の液晶分子及び、1種又は2種以上の重合性化合物をエネルギー線若しくは熱又はそれらの組み合わせにより重合させた該液晶分子の傾斜を制御する硬化物を含有し、該重合性化合物として少なくとも1種が分子内に2個又は3個以上の重合性官能基を有しており、かつ該重合性官能基がすべて同一ではない重合性化合物(A)である液晶表示素子を提供する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セルギャップを制御した電圧印加可能な一对の基板により、電圧の印加により駆動可能な液晶層を挟持した構造を有し、該液晶層が、1種又は2種以上の液晶分子からなる液晶組成物(A)及び、1種又は2種以上の重合性化合物をエネルギー線若しくは熱又はそれらの組み合わせにより重合させた該液晶分子の傾斜を制御する硬化物を含有し、該重合性化合物のうち少なくとも1種が分子内に2個又は3個以上の重合性官能基を有しており、かつ2個又は3個以上の重合性官能基が2種以上の異なる官能基である重合性化合物(A)である液晶表示素子。

## 【請求項 2】

一对の基板間に配した、1種又は2種以上の液晶分子及び1種又は2種以上の重合性化合物(A)を含有する液晶組成物を、基板間に印加する電圧を制御しながら液晶分子を配向させた状態で重合させた請求項1記載の液晶表示素子。

## 【請求項 3】

電圧の印加により液晶分子の長軸方向が基板平面の法線に対し0度～10度となる請求項1又は2に記載の液晶表示素子。

## 【請求項 4】

電圧の印加により液晶分子の短軸方向が基板平面の法線に対し0度～10度となる請求項1又は2に記載の液晶表示素子。

## 【請求項 5】

液晶層中の液晶分子1gに対する硬化物が0.03～0.0001gである請求項1～4のいずれかに記載の液晶表示素子。

## 【請求項 6】

液晶層中の光重合開始剤の含有量が硬化物1gに対し0.0001g以下である請求項1～5のいずれかに記載の液晶組成物。

## 【請求項 7】

波長280～400nmの紫外線により重合させる請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示素子。

## 【請求項 8】

4000mJ/cm<sup>2</sup>以下の紫外線照射量で重合する請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示素子。

## 【請求項 9】

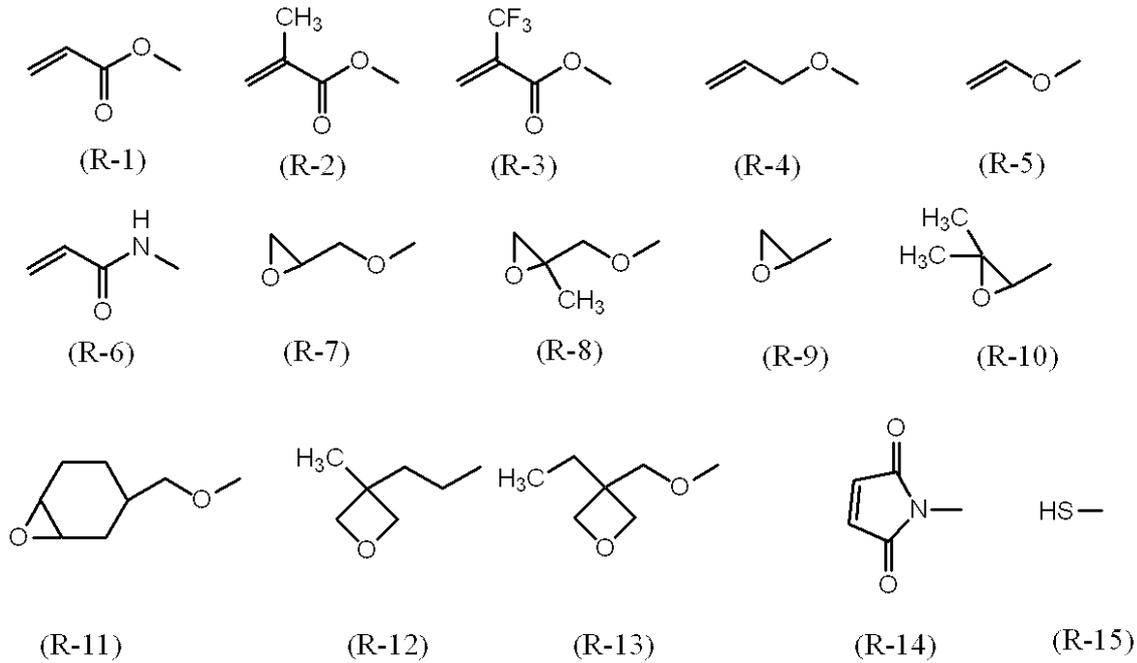
重合性化合物(A)の持つ重合性官能基が式(R-1)～式(R-15)

10

20

30

## 【化 1】



10

のいずれかである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液晶表示素子。

20

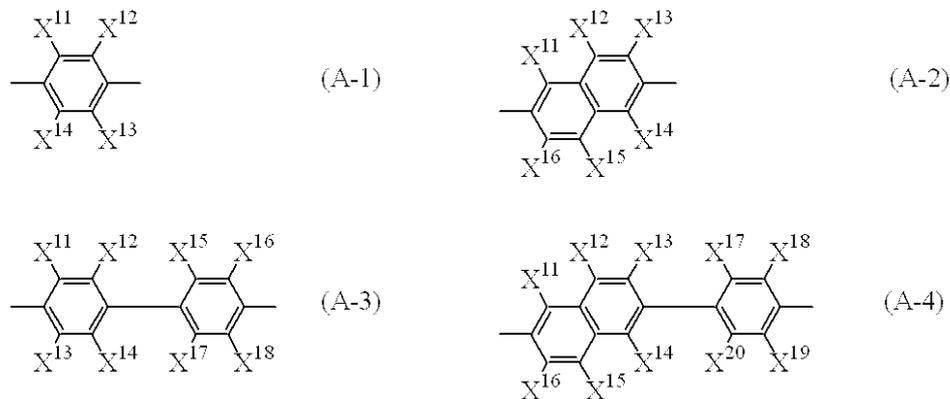
## 【請求項 10】

重合性化合物 (A) の持つ重合性官能基が請求項 9 記載の式 (R-1) 及び (R-2) である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液晶表示素子。

## 【請求項 11】

重合性化合物 (A) が一般式 (A-1) ~ (A-4)

## 【化 2】



30

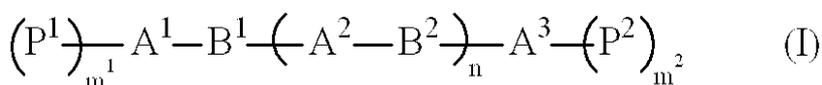
(式中、 $X^{11} \sim X^{30}$  は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、直鎖であっても分岐があっても良い炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はニトロ基を表し、アルキル基中非隣接のメチレン基は酸素原子、 $-C=C-$ 、 $-C-C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$  で置き換えられてもよく、アルキル基中の水素原子はハロゲン基で置き換えられても良いを表す。) で表される構造を少なくとも 1 つ有する請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の液晶表示素子。

40

## 【請求項 12】

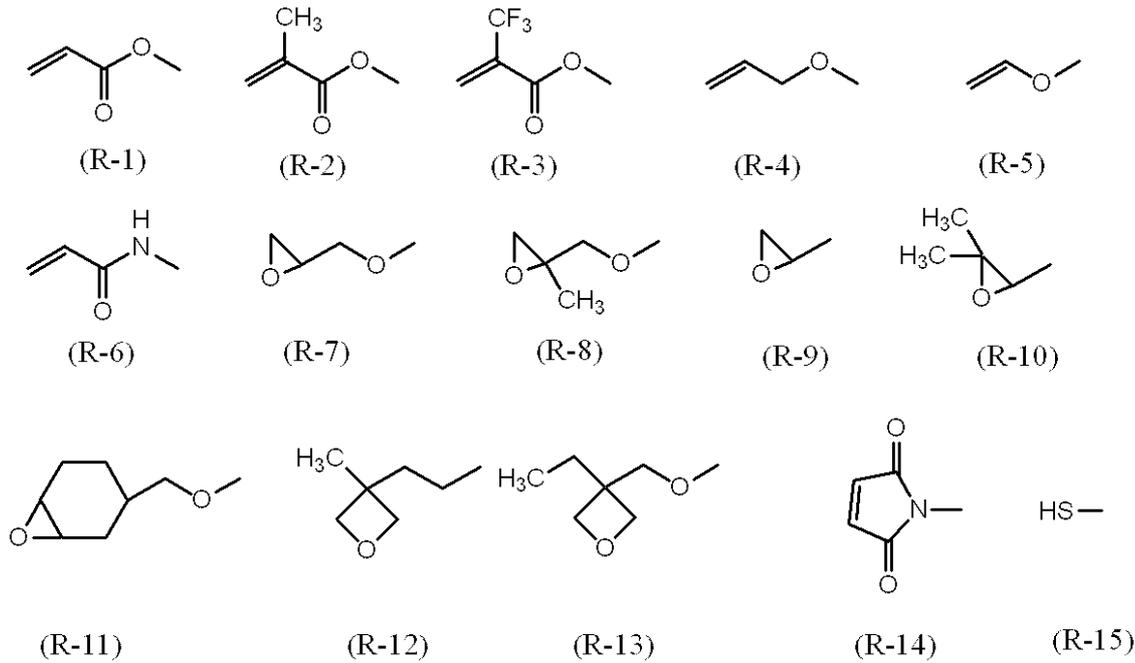
重合性化合物 (A) が一般式 (I)

## 【化 3】



(式中、 $P^1$  及び  $P^2$  はそれぞれ独立して式 (R-1) ~ 式 (R-15)

## 【化 4】



10

で表される重合性官能基のいずれかを表すが、 $P^1$  及び / 又は  $P^2$  が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっても良いが、分子内に存在するすべての  $P^1$  及び  $P^2$  が同一の重合性官能基を表すことはなく、

20

$A^1$  及び  $A^3$  はそれぞれ独立して、1, 4 - フェニレン基、ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル基、ベンゼン - 1, 3, 4 - トリイル基、ベンゼン - 1, 3, 4, 5 - テトライル基、1, 4 - シクロヘキシレン基、シクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリイル基、シクロヘキサン - 1, 3, 4 - トリイル基、シクロヘキサン - 1, 3, 4, 5 - テトライル基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 5, 6 - トリイル基、ナフタレン - 2, 5, 6, 7 - テトライル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 5, 6 - トリイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 5, 6, 7 - テトライル基又は 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル基を表すが、 $A^1$  及び  $A^3$  はお互い独立して無置換であるか又は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ~ 12 のハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン、シアノ基又はニトロ基で置換されていても良く、

30

$A^2$  は、1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、インダン - 2, 5 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル基を表すが、これら基は無置換であるか又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン、シアノ基又はニトロ基で置換されていても良く、 $A^2$  が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっても良く、

40

$B^1$  及び  $B^2$  はそれぞれ独立して、単結合、- O -、- S -、- OCH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>O -、- CO -、- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -、- COO -、- OCO -、- OCOOCH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>OCOO -、- CO - NR<sup>1 1</sup> -、- NR<sup>1 1</sup> - CO -、- SCH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>S -、- CH = CR<sup>1 1</sup> - COO -、- COO - CR<sup>1 1</sup> = CH -、- CH = CR<sup>1 1</sup> - OCO -、- OCO - CR<sup>1 1</sup> = CH -、- COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -、- OCO C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -、- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCO -、- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO -、- OCOCH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>COO -、- CH = CH -、- CF = CH -、- CH = CF -、- CF<sub>2</sub> -、- CF<sub>2</sub>O -、- OCF<sub>2</sub> -、- C

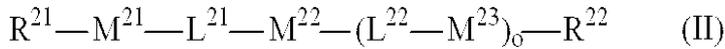
50

$F_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$  又は  $-C=C-$  を表わすが (式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素原子 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)、 $B^2$  が複数存在する場合、それらは同一であっても異なっても良く、 $m^1$  及び  $m^2$  はそれぞれ独立して 1、2 又は 3 を表し、 $n$  は 0、1 又は 2 を表す。) で表される化合物である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 13】

液晶分子として、一般式 (II)

【化 5】



10

(式中、 $R^{21}$  及び  $R^{22}$  はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 から 10 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は  $-O-$  又は  $-S-$  に置換されても良く、またこれらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、

$M^{21}$ 、 $M^{22}$  及び  $M^{23}$  はお互い独立して

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は  $-O-$  又は  $-S-$  に置き換えられてもよい)

20

(b) 1,4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の  $-CH=$  又は隣接していない 2 個以上の  $-CH=$  は窒素原子に置き換えられてもよい)、2-フルオロ-1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基及び

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、

$o$  は 0、1 又は 2 を表し、

$L^{21}$  及び  $L^{22}$  はお互い独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-N=CH-$  又は  $-C=C-$  を表し、 $L^{22}$  が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、 $M^{23}$  が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良い。) で表される化合物を一種又は二種以上含有する請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の液晶表示素子。

30

【請求項 14】

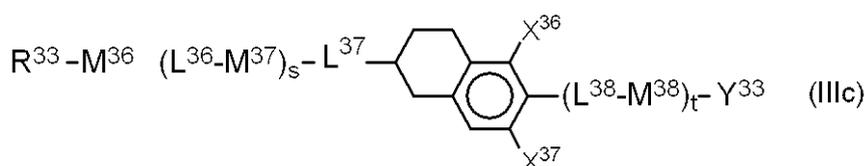
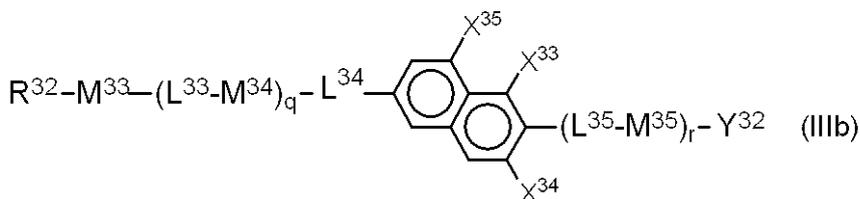
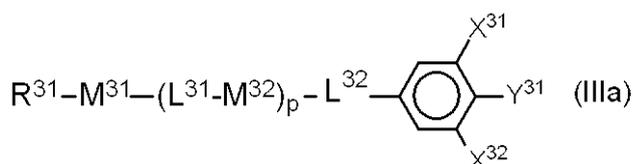
液晶組成物 (A) の誘電率異方性の値が 2 以上である請求項 1 ~ 3、5 ~ 13 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 15】

一般式 (III a)、一般式 (III b) 及び一般式 (III c)

40

## 【化 6】



10

20

30

40

50

(式中  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  及び  $R^{33}$  はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 から 10 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置換されても良く、

$M^{31}$ 、 $M^{32}$ 、 $M^{33}$ 、 $M^{34}$ 、 $M^{35}$ 、 $M^{36}$ 、 $M^{37}$  及び  $M^{38}$  はお互い独立して、

(d) トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置き換えられてもよい)

(e) 1, 4 - フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の - CH = 又は隣接していない 2 個以上の - CH = は - N = に置き換えられてもよい)、3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン基、3, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン基及び、

(f) 1, 4 - シクロヘキセニレン基、1, 4 - ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクチレン基、ピペリジン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基及びデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (d)、基 (e) 又は基 (f) に含まれる水素原子はそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されていても良く、

$L^{31}$ 、 $L^{32}$ 、 $L^{33}$ 、 $L^{34}$ 、 $L^{35}$ 、 $L^{36}$ 、 $L^{37}$  及び  $L^{38}$  はお互い独立して単結合、- COO -、- OCO -、- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -、- OCH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>O -、- OCF<sub>2</sub> -、- CF<sub>2</sub>O - 又は - C - C - を表し、 $M^{32}$ 、 $M^{34}$ 、 $M^{35}$ 、 $M^{37}$ 、 $M^{38}$ 、 $L^{31}$ 、 $L^{33}$ 、 $L^{35}$ 、 $L^{36}$  及び / 又は  $L^{38}$  が複数存在

する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、 $X^{31}$ 、 $X^{32}$ 、 $X^{33}$ 、 $X^{34}$ 、 $X^{35}$ 、 $X^{36}$  及び  $X^{37}$  はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表し、

$Y^{31}$ 、 $Y^{32}$  及び  $Y^{33}$  はお互い独立してフッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基又はジフルオロメトキシ基を表し、

p、q、r、s 及び t はお互い独立して、0、1 又は 2 を表すが、q + r 及び s + t は 2 以下である。) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を含有する液晶成分 (A) を用いた請求項 14 記載の液晶表示素子。

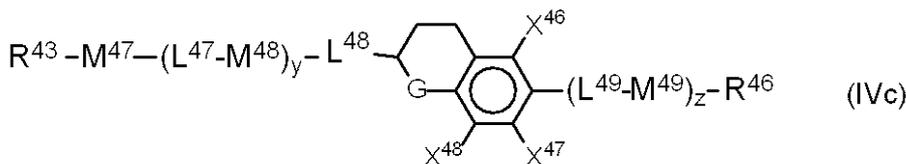
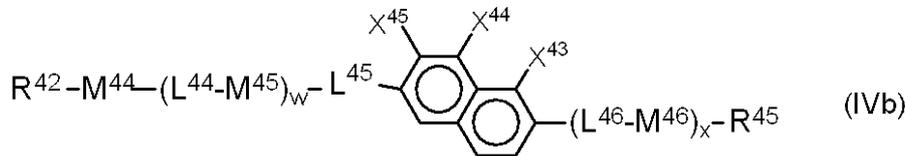
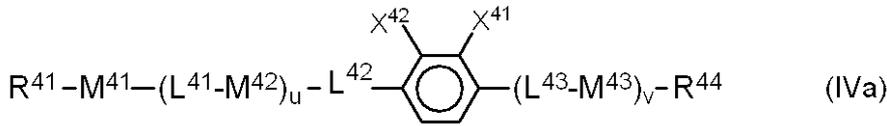
## 【請求項 16】

液晶組成物 (A) の誘電率異方性の値が - 2 以下である請求項 1、2、4 ~ 13 のいずれかに記載の液晶表示素子。

【請求項 17】

一般式 (IVa)、一般式 (IVb) 及び一般式 (IVc)

【化 7】



(式中  $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$  及び、 $R^{46}$  はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 から 10 のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置換されていても良く、またこれらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されても良く、  
 $M^{41}$ 、 $M^{42}$ 、 $M^{43}$ 、 $M^{44}$ 、 $M^{45}$ 、 $M^{46}$ 、 $M^{47}$ 、 $M^{48}$  及び  $M^{49}$  はお互い独立して、

(g) トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置き換えられてもよい)

(h) 1, 4 - フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の - CH = 又は隣接していない 2 個以上の - CH = は窒素原子に置き換えられてもよい) 及び、

(i) 1, 4 - シクロヘキセニレン基、1, 4 - ビシクロ [2.2.2] オクチレン基、ピペリジン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基及びデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基からなる群より選ばれる基を表し、上記の基 (g)、基 (h) 又は基 (i) に含まれる水素原子はそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されていても良く、

$L^{41}$ 、 $L^{42}$ 、 $L^{43}$ 、 $L^{44}$ 、 $L^{45}$ 、 $L^{46}$ 、 $L^{47}$ 、 $L^{48}$  及び  $L^{49}$  はお互い独立して単結合、- COO -、- OCO -、- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> -、- OCH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub>O -、- OCF<sub>2</sub> -、- CF<sub>2</sub>O - 又は - C - C - を表し、 $M^{42}$ 、 $M^{43}$ 、 $M^{45}$ 、 $M^{46}$ 、 $M^{48}$ 、 $M^{49}$ 、 $L^{41}$ 、 $L^{43}$ 、 $L^{44}$ 、 $L^{46}$ 、 $L^{47}$  及び / 又は  $L^{49}$  が複数存在する場合は、それらは同一でも良く異なっても良く、

$X^{41}$ 、 $X^{42}$ 、 $X^{43}$ 、 $X^{44}$ 、 $X^{45}$ 、 $X^{46}$ 、 $X^{47}$  及び  $X^{48}$  はお互い独立して水素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又はフッ素原子を表すが、 $X^{41}$  及び  $X^{42}$  の何れか一つはフッ素原子を表し、 $X^{43}$ 、 $X^{44}$  及び  $X^{45}$  の何れか一つはフッ素原子を表し、 $X^{46}$ 、 $X^{47}$  及び  $X^{48}$  の何れか一つはフッ素原子を表すが、 $X^{46}$  及び  $X^{47}$  は同時にフッ素原子を表すことはなく、 $X^{46}$  及び  $X^{48}$  は同時にフッ素原子を表すことはない、

G はメチレン基又は - O - を表し、

10

20

30

40

50

u、v、w、x、y及びzはお互い独立して、0、1又は2を表すが、 $u + v$ 、 $w + x$ 及び $y + z$ は2以下である。)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を含有する液晶成分(A)を用いた請求項16記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、セルギャップを制御した電圧印加可能な一对の基板により、電圧の印加により駆動可能な液晶層を挟持した構造を有し、該液晶層がエネルギー線若しくは熱又はそれらの組み合わせにより重合させた該液晶分子の傾斜を制御する硬化物を含有する液晶表示素子に関する。

10

【背景技術】

【0002】

PSA(Polymer Sustained Alignment)型液晶表示装置は、液晶分子の傾斜を制御するために液晶セル内に重合性化合物を重合した硬化物を有するものであり、高速応答性や高いコントラストから次世代の液晶表示素子として期待されている。この硬化物は液晶セルに対し一定の角度を持たせた状態で形成され、液晶分子を決められた傾斜に制御している。

【0003】

PSA型液晶表示素子は、液晶性化合物及び重合性化合物からなる重合性液晶組成物を基板間に配した状態で、基板間に電圧を印加して液晶分子を配向させ、配向した状態で紫外線等を照射することにより、重合性化合物を重合させて液晶の配向状態を硬化物に記憶させている。

20

【0004】

PSA型液晶表示素子の課題として、同一の表示を長時間継続した場合に発生する「焼き付き」の問題がある。焼き付きの原因は単純なものではなく、幾つかの複合的な要因によって引き起こされるものであるが、特に、(1)残存した重合性化合物に起因するもの、(2)残留した重合開始剤に起因するもの、及び、(3)液晶分子の傾斜の変化(プレチルト角の変化)に起因するものが重要である。

【0005】

(1)を解決するためには、重合性化合物の重合の進行を促進し、すべて重合させればよい。重合の進行を促進するためには重合開始剤の添加が有効である。しかし、従来の重合性液晶組成物において、重合性化合物の残存量を焼き付きが発生しない程度に抑えるためには、重合開始剤を多量に添加しなくてはならなかった。この場合、多量に液晶表示素子内に存在する重合開始剤及びその分解物により、液晶表示素子の電圧保持率が低下してしまい、新たな焼き付きの原因となってしまう。従来の重合性化合物の場合、重合の進行が遅いため、重合開始剤を減らしてしまうと、重合が完全に進行せず、未重合の重合性化合物による焼き付きの発生が避けられなかった。

30

【0006】

又(2)を解決するためには、重合時に強い紫外線を長時間照射する等により、多量のエネルギーを加え、重合を促進する方法が有効である。この方法では、少ない重合開始剤の添加量で重合性化合物を完全に硬化させ、重合性化合物の残存を抑えることができる。しかしこの方法では、製造装置の大型化が不可避であり、製造効率の低下を招くこととなるとともに、液晶性化合物等が紫外線により劣化してしまう等の新たな問題が発生する。

40

【0007】

従って、従来の重合性化合物含有液晶組成物においては、残存する未重合の重合性化合物及び残留する重合開始剤を同時に低減することは困難であった。このため重合開始剤を用いることなく重合が完結するような重合性化合物含有液晶組成物が求められていた。

【0008】

一方、焼き付きの発生には、重合性化合物を含有する液晶組成物における、液晶分子のプレチルト角の変化に起因するものも知られている。すなわち、重合性化合物の硬化物で

50

あるポリマーが柔軟であると、表示素子を構成した場合において同一のパターンを長時間表示し続けるとポリマーの構造が変化し、その結果としてプレチルト角が変化してしまう。プレチルト角の変化は、応答速度に大きく影響を与えるため焼き付きの原因となる。このことから(3)を解決するためには、ポリマー構造が変化しない剛直な構造を持つポリマーを形成する重合性化合物が有効である。

【0009】

P S A型液晶表示素子用の重合性化合物として、ビフェニル骨格のアクリレートが知られている(特許文献1参照)。しかしながら多官能アクリレート化合物は、シール材等を硬化させるための加熱工程で重合を起こす可能性がある。更に液晶分子に対する溶解性が低いため、重合性液晶組成物を運搬する際又は液晶セルに注入する際に重合性化合物が析出してしまうという問題点も有していた。また、多官能メタアクリレート化合物はアクリレート化合物より加熱に対して安定性が向上するが重合速度が低く、未重合の重合性化合物が残存してしまう問題があった。一方、溶解性を向上させるために分子構造を非対称とした重合性化合物が開示されている(特許文献2参照)。この化合物は従来の重合性化合物と比較して溶解性の点で改善がなされているものの、環構造と重合性官能基の間にスパーサー基を挿入しているため、分子の剛性が低下し、液晶分子の傾斜を制御する能力が低下してしまっている。またこの化合物は重合速度にも問題を抱えていた。液晶分子の傾斜を制御する能力が低いと表示ムラ等が発生し、表示不良の原因となる。

10

【0010】

以上のように、従来の重合性液晶組成物を使用した液晶表示素子では、焼き付き特性やプレチルト角の安定性を充足することが困難であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2003-307720号公報

【特許文献2】WO2009/030329号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の課題は、重合性液晶組成物の溶解性を改善し、プレチルト角の安定性向上等の表示特性を改善した液晶表示素子を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本願発明は、セルギャップを制御した電圧印加可能な一対の基板により、電圧の印加により駆動可能な液晶層を狭持した構造を有し、該液晶層が、1種又は2種以上の液晶分子からなる液晶組成物(A)及び、1種又は2種以上の重合性化合物をエネルギー線若しくは熱又はそれらの組み合わせにより重合させた該液晶分子の傾斜を制御する硬化物を含むし、該重合性化合物のうち少なくとも1種が分子内に2個又は3個以上の重合性官能基を有しており、かつ2個又は3個以上の重合性官能基が2種以上の異なる官能基である重合性化合物(A)である液晶表示素子を提供する。

40

【発明の効果】

【0014】

焼き付き特性やプレチルト角の安定性が従来の液晶表示素子と比較して大きく向上し、表示特性が改善された液晶表示素子の提供が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本願発明は、液晶組成物中の重合性化合物が重合することにより液晶配向能が付与され、液晶組成物の複屈折を利用して光の透過量を制御する液晶表示素子に使用される。液晶表示素子として、AM-LCD(アクティブマトリックス液晶表示素子)、TN(ネマチック液晶表示素子)及びSTN-LCD(超ねじれネマチック液晶表示素子)に有用で

50

あるが、AM-LCDに特に有用であり、その中でもVA-LCD（垂直配向液晶表示素子）、OCB（Optically Compensated Birefringence）-LCD及びIPS-LCD（インプレーンスイッチング液晶表示素子）に適している。また透過型あるいは反射型の液晶表示素子に用いることができる。

【0016】

液晶表示素子に使用される液晶セルの2枚の基板はガラス、又はプラスチックの如き柔軟性をもつ透明な材料を用いることができ、一方はシリコン等の不透明な材料でも良い。透明電極層を有する透明基板は、例えば、ガラス板等の透明基板上にインジウムスズオキシド（ITO）をスパッタリングすることにより得ることができる。

【0017】

カラーフィルターは、例えば、顔料分散法、印刷法、電着法、又は、染色法等によって作成することができる。顔料分散法によるカラーフィルターの作成方法を一例に説明すると、カラーフィルター用の硬化性着色組成物を、該透明基板上に塗布し、パターンニング処理を施し、そして加熱又は光照射により硬化させる。この工程を、赤、緑、青の3色についてそれぞれ行うことで、カラーフィルター用の画素部を作成することができる。その他、該基板上に、TFT、薄膜ダイオード、金属絶縁体金属比抵抗素子等の能動素子を設けた画素電極を設置してもよい。

【0018】

前記基板を、透明電極層が内側となるように対向させる。その際、スペーサーを介して、基板の間隔を調整してもよい。このときは、得られる調光層の厚さが1~100 $\mu$ mとなるように調整するのが好ましい。1.5から10 $\mu$ mが更に好ましく、偏光板を使用する場合は、コントラストが最大になるように液晶の屈折率異方性  $n$  とセル厚  $d$  との積を調整することが好ましい。又、二枚の偏光板がある場合は、各偏光板の偏光軸を調整して視野角やコントラストが良好になるように調整することもできる。更に、視野角を広げるための位相差フィルムも使用することもできる。スペーサーとしては、例えば、ガラス粒子、プラスチック粒子、アルミナ粒子、フォトレジスト材料等が挙げられる。その後、エポキシ系熱硬化性組成物等のシール剤を、液晶注入口を設けた形で該基板にスクリーン印刷し、該基板同士を貼り合わせ、加熱しシール剤を熱硬化させる。

【0019】

2枚の基板間に高分子安定化液晶組成物を挟持させるに方法は、通常の真空注入法、又はODF法などを用いることができる。

【0020】

重合性化合物を重合させる方法としては、迅速な重合の進行が望ましいので、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射することによって重合させる方法が好ましい。紫外線を使用する場合、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良い。また、液晶組成物を2枚の基板間に挟持させて状態で重合を行う場合には、少なくとも照射面側の基板は活性エネルギー線に対して適度な透明性が与えられていなければならない。また、磁場や電界により液晶を配向させながら重合しても良く、光照射時にマスクを用いて特定の部分のみを重合させた後、電場や磁場又は温度等の条件を変化させることにより、未重合部分の配向状態を変化させて、更に活性エネルギー線を照射して重合させるという手段を用いても良い。特に紫外線露光する際には、重合性化合物含有液晶組成物に交流を印加しながら紫外線露光することが好ましい。印加する交流は、周波数10Hzから10kHzの交流が好ましく、周波数60Hzから10kHzがより好ましく、電圧は液晶表示素子の所望のプレチルト角に依存して選ばれる。つまり、印加する電圧により液晶表示素子のプレチルト角を制御することができる。MVAモードの液晶表示素子においては、配向安定性およびコントラストの観点からプレチルト角を80度から89度に制御することが好ましい。

【0021】

照射時の温度は、本願発明の液晶組成物の液晶状態が保持される温度範囲内であることが好ましい。室温に近い温度、即ち、典型的には15~60度の温度で重合させること

10

20

30

40

50

が最も好ましい。紫外線を発生させるランプとしては、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ等を用いることができる。また、照射する紫外線の波長としては、液晶組成物の吸収波長域でない波長領域の紫外線を照射することが好ましく、必要に応じて、紫外線をカットして使用することが好ましい。照射する紫外線の強度は、 $0.1 \text{ mW/cm}^2 \sim 100 \text{ W/cm}^2$  が好ましく、 $2 \text{ mW/cm}^2 \sim 80 \text{ W/cm}^2$  がより好ましい。照射する紫外線のエネルギー量は、適宜調整することができるが、 $10$  から  $10000 \text{ mJ/cm}^2$  が好ましく、 $100$  から  $7000 \text{ mJ/cm}^2$  がより好ましい。紫外線を照射する際に、強度を変化させても良い。紫外線を照射する時間は照射する紫外線強度により適宜選択されるが、 $10$  から  $600$  秒が好ましい。

【0022】

また重合によって得られた本発明の液晶表示素子は、初期の特性変化を軽減し、安定的な特性発現を図ることを目的として熱処理を施すこともできる。熱処理の温度は  $50 \sim 250$  の範囲で、また熱処理時間は  $30$  秒  $\sim 12$  時間の範囲が好ましい。

【0023】

本願発明に使用される重合性化合物は、重合後に液晶材料の配向性を制御し、その配向状態を長期に渡って保持する必要がある。このため、液晶の配向規制力と硬化物の機械強度が要求される。また、硬化後に重合性化合物が残っていたり、多量の重合開始剤が残っていると表示不良を惹き起こすことから、少量の重合開始剤若しくは重合開始剤を使用しなくとも重合が進行することが求められる。

【0024】

また、重合性化合物は、液晶性を示す化合物であっても液晶性を示さない化合物であってもよい。このような化合物としては、通常、この技術分野で高分子形成性モノマーあるいは高分子形成性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限なく使用することができる。しかし、重合性化合物を硬化した後に液晶層は液晶相を示さなければならない。このため非重合性液晶組成物を添加する場合、その添加量は液晶性を呈するように調整する必要がある。

【0025】

重合性化合物は少なくとも1種を含有するが、1種  $\sim 5$  種含有することが好ましく、1種  $\sim 3$  種含有することが特に好ましい。また、重合性化合物の含有率は、少ないと液晶分子に対する配向規制力が弱くなり、多すぎると重合時の必要エネルギーが上昇し、重合せず残存してしまう重合性化合物の量が増してしまうため、下限値は  $0.01$  質量%であることが好ましく、 $0.03$  質量%であることがより好ましく、上限値は  $2.0$  質量%であることが好ましく、 $1.0$  質量%であることがより好ましい。

【0026】

重合性化合物は、単一の化合物を使用しても、2種類以上の化合物を使用してもよいが、少なくとも1つは重合性化合物(A)を使用しなければならない。

【0027】

この重合性化合物(A)は、分子内に2個又は3個以上の重合性官能基を有しており、分子内に2個の重合性官能基を有する化合物にあつては2個の重合性官能基が異なった官能基であり、3個の重合性官能基を有する化合物にあつては、3個の重合性官能基が3種の異なった官能基である化合物である場合、及び3個の重合性官能基の内2個が同一の重合性官能基を有し、残りの一つがこれらと異なった重合性官能基を有する場合が含まれる。4個の重合性官能基を有する化合物にあつては、4個の重合性官能基が4種の異なった官能基である化合物である場合、3種の異なった官能基である場合及び2種の異なった官能基である場合(3個の同一の官能基を有しかつそれと異なる1個の官能基を有する場合、全てで3種類の重合性官能基を有しており2個の同一の官能基を有しかつそれと異なり更に互いに相違する1個ずつの官能基を有する場合、及び全てで2種類の重合性官能基を有しており2個の同一の官能基を有しかつそれと異なり同一の2個の官能基を有する場合を含む。)が含まれる。

【0028】

10

20

30

40

50

5個以上の重合性官能基を有する化合物にあっては、含まれる全ての重合性官能基が異なっている場合、含まれる重合性官能基の数より1個少ない種類の重合性官能基を有し含まれる重合性官能基のうち2個のみが同一であり他の全ての官能性重合基が2個の同一の官能基と異なる官能基であり更にお互いに異なる官能である場合、のように含まれる重合性官能基の種類が2種となるまでの対応を含む。

【0029】

重合性化合物中の重合性官能基は2～6個が好ましく、2～5個が好ましく、2～4個が好ましく、2～3個が好ましく、2個が特に好ましい。

【0030】

また、重合性化合物中に含まれる重合性官能基の種類はあまり多いと製造工程が複雑になり好ましくない。このため、4種が好ましく、3種が更に好ましく、2種が特に好ましい。

10

【0031】

また重合性官能基が4個以上では、モノマーの残存率は減少や構築されるポリマー層の剛直性が増加するが、重合が速すぎてポリマー層が凝集したり、液晶の配向性を乱す恐れがあるため使用する添加量に限度がある。また、重合性化合物(A)は単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよく、他の重合性官能基と混合して使用してもよい。

【0032】

重合性化合物(A)と他の重合性化合物を混合して使用する場合、重合性化合物(A)の有する効果を十分発現させるため、重合性化合物(A)と他の重合性化合物との混合比率は、重合性化合物全量に対し、重合性化合物(A)の全量が50質量%以上が好ましく、70質量%以上が好ましく、80質量%以上が好ましく、90質量%以上が更に好ましい。

20

【0033】

該重合性化合物はエネルギー線若しくは熱又はそれらの組み合わせにより重合され、固形物を形成するが、この重合工程にいたるまでの各工程において、液晶分子に良好に溶解していなければならない。液晶分子との相溶性が低く、析出や分離等が生じると、液晶表示素子の一部分に重合性化合物の硬化体が偏在し、液晶表示素子全域にわたり、液晶分子を配向することが出来なくなってしまう。このため、重合性化合物の液晶分子との相溶性は極めて重要といえる。

30

【0034】

液晶分子との相溶性を改善するには、重合性化合物(A)のように重合性化合物の分子形状を左右非対称にすることが好ましい。これは左右対称の分子形状を持つ化合物の場合、結晶になりやすく、液晶組成物から結晶として析出してしまうからである。また重合性化合物の場合、重合性基は通常電子的な偏りが大きいため、このような部分が異なっている方が分子内の対称の崩れが大きくなり、結晶性が低下し相溶性が向上する。このように本願発明の重合性化合物は液晶組成物との相溶性に優れるため、重合を行う前に液晶表示素子内で液晶組成物から結晶として析出することを抑えられる。重合性化合物が析出してしまうとその析出してしまった重合性化合物は重合後に液晶組成物中に存在しないため、液晶組成物の配向を規制することに寄与しない。よって、本願のように液晶組成物との相溶性を改善した重合性化合物を使用することにより液晶表示素子全域にわたって均一に硬化物により配向が規制された液晶表示素子を得る事が出来る。部分的に液晶の配向規制力に差があると均一な表示ができず、表示不良となる。また、析出により液晶表示素子中の硬化物の濃度が減少すると必要なプレチルト角が得られず、やはり表示不良を惹き起こすこととなる。

40

【0035】

また、重合工程における重合性化合物の重合速度も極めて重要である。重合速度があまりに遅い重合性化合物を使用すると重合完了までに要する時間が長くなり、生産効率が低下してしまうだけでなく、長時間エネルギー線を照射することにより液晶分子が劣化し、不具合を生じてしまう。更に、重合速度が遅い重合性化合物を使用した場合、重合工程後

50

にも未重合の重合性化合物が液晶層に残ることが多く、液晶表示素子の表示不良につながってしまう。これに対し、重合速度があまりに速い重合性化合物を使用すると硬化物の分子量が小さくなり、十分なネットワークが形成されず液晶分子の配向を規制することが出来ない。また製造プロセスの管理が厳しく品質にばらつきが生じてしまうこととなる。

【0036】

最適な重合速度を達成するには重合性基を適当に選択する必要がある。この場合、分子内にある重合性基を適当な重合性基に統一することも可能である。しかし、単一で最適な重合速度を持つ重合性基を見つけるのは困難である。このため、重合速度の速い重合性官能基と重合速度の遅い重合性官能基を分子内に導入することにより重合速度を調節することが好ましい。これにより、液晶表示素子中の硬化物の分子量を最適なものとし、要求された液晶組成物に対する規制力を達成することができる。また、未重合で残ってしまう重合性化合物を減少させることにより、液晶表示素子の表示不良を解消することが出来る。

10

【0037】

本願発明の液晶表示素子は、液晶層を有しているが、この液晶層は液晶分子を含有する液晶組成物と硬化物からなっている。エネルギー線等で重合性化合物を重合する前は、重合性化合物(A)を含む重合性化合物と液晶組成物の混合物が基板間に挟まれている。

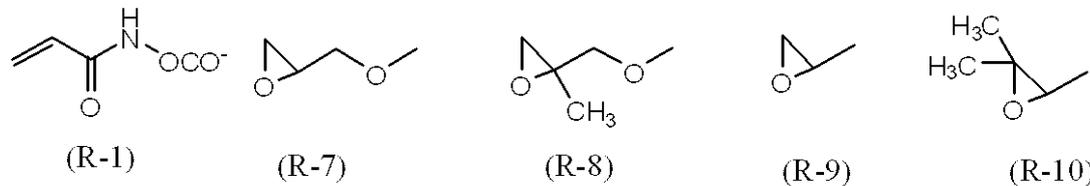
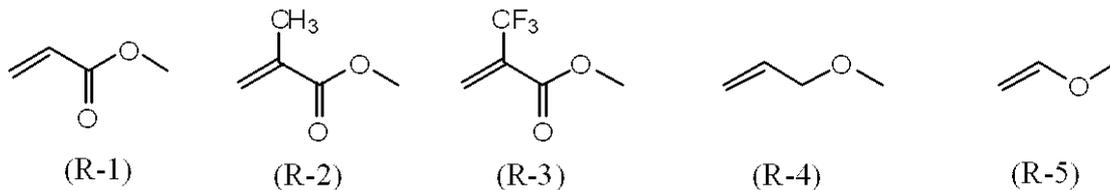
【0038】

重合性化合物(A)は、分子内に2個又は3個以上の重合性官能基を有しており、かつ該重合性官能基がすべて同一である分子構造は除くが、重合性官能基は式(R-1)~式(R-15)

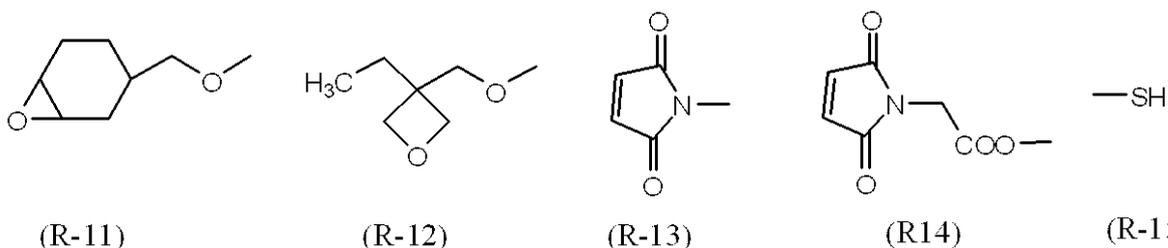
20

【0039】

【化1】



30



40

【0040】

で表される重合性官能基が好ましく、これらの重合性官能基はラジカル重合、ラジカル付加重合、カチオン重合、及びアニオン重合により硬化する。特に重合方法として紫外線重合を行う場合には、式(R-1)、式(R-2)、式(R-4)、式(R-5)、式(R-7)、式(R-11)、式(R-13)及び式(R-15)が好ましく、式(R-1)、式(R-2)、式(R-7)、式(R-11)及び式(R-13)がより好ましく、式(R-1)及び式(R-2)がより好ましい。

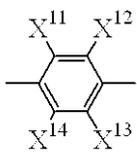
【0041】

重合性化合物(A)は、UV照射による重合速度を早くするには、分子内に電子の共役系を広くすることが好ましく、一般式(A-1)~(A-4)

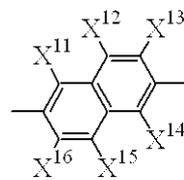
50

【 0 0 4 2 】

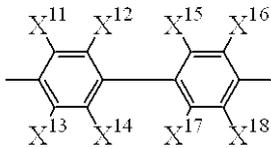
【 化 2 】



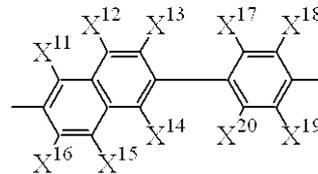
(A-1)



(A-2)



(A-3)



(A-4)

10

【 0 0 4 3 】

(式中、 $X^{11} \sim X^{30}$  は水素原子、ハロゲン基、シアノ基、直鎖であっても分岐があっても良い炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はニトロ基を表し、アルキル基中非隣接のメチレン基は酸素原子、 $-C=C-$ 、 $-C-C-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$  で置き換えられてもよく、アルキル基中の水素原子はハロゲン基で置き換えられても良いを表す。) で表される構造を分子内に少なくとも 1 つ有することが好ましく、一般式 (A-2) ~ (A-4) の構造を分子内に持つことが好ましく、一般式 (A-3) 及び / 又は (A-4) の構造を分子内に持つことが好ましい。

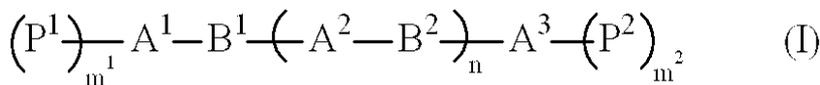
20

【 0 0 4 4 】

更に重合性化合物 (A) は、一般式 (I)

【 0 0 4 5 】

【 化 3 】



【 0 0 4 6 】

で表される化合物であることが好ましい。

30

【 0 0 4 7 】

$P^1$  及び  $P^2$  は重合性官能基であり、上記のように重合方法として紫外線重合を行う場合には、式 (R-1)、式 (R-2)、式 (R-4)、式 (R-5)、式 (R-7)、式 (R-11)、式 (R-13) 及び式 (R-15) が好ましく、式 (R-1)、式 (R-2)、式 (R-7)、式 (R-11) 及び式 (R-13) がより好ましく、式 (R-1) 及び式 (R-2) がより好ましい。

【 0 0 4 8 】

$A^1$  及び  $A^3$  はそれぞれ独立して、1,4-フェニレン基、ベンゼン-1,3,5-トリイル基、ベンゼン-1,3,4-トリイル基、ベンゼン-1,3,4,5-テトライル基、1,4-シクロヘキシレン基、シクロヘキサン-1,3,5-トリイル基、シクロヘキサン-1,3,4-トリイル基、シクロヘキサン-1,3,4,5-テトライル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、ナフタレン-2,5,6-トリイル基、ナフタレン-2,5,6,7-テトライル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,5,6-トリイル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,5,6,7-テトライル基又は 1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基を表すが、 $A^1$  及び  $A^3$  はお互い独立して無置換であるか又は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ~ 12 のハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン、シアノ基又はニトロ基で置換されていても良く、このうち、無置換であるか 1 個以上のハロゲンで置換された 1,4-フ

40

50

エニレン基、ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル基、ベンゼン - 1, 3, 4 - トリイル基、ベンゼン - 1, 3, 4, 5 - テトライル基、1, 4 - シクロヘキシレン基、シクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリイル基、シクロヘキサン - 1, 3, 4 - トリイル基、シクロヘキサン - 1, 3, 4, 5 - テトライル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 5, 6 - トリイル基、ナフタレン - 2, 5, 6, 7 - テトライル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 5, 6 - トリイル基又は 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 5, 6, 7 - テトライル基が好ましく、1, 4 - フェニレン基、ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル基、ベンゼン - 1, 3, 4 - トリイル基、ベンゼン - 1, 3, 4, 5 - テトライル基、1, 4 - シクロヘキシレン基、シクロヘキサン - 1, 3, 5 - トリイル基、シクロヘキサン - 1, 3, 4 - トリイル基、シクロヘキサン - 1, 3, 4, 5 - テトライル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、ナフタレン - 2, 5, 6 - トリイル基、ナフタレン - 2, 5, 6, 7 - テトライル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基が更に好ましい。

A<sup>2</sup> は、1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、ピリミジン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、インダン - 2, 5 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル基を表すが、これら基は無置換であるか又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン、シアノ基又はニトロ基で置換されていても良く、このうち無置換であるか 1 個以上のハロゲンで置換された 1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基が好ましく、1, 4 - フェニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基又はナフタレン - 2, 6 - ジイル基が好ましい。

【0049】

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> 及び A<sup>3</sup> は、UV 照射により重合させる際の重合度を上げるには、1, 4 - フェニレン基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基又は、1, 3, 4 - ベンゼントリイル基が好ましい。またこれらの基はアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン、シアノ基又はニトロ基により置換されていても良く、無置換であるか炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルコキシ基又はハロゲンにより置換されているものが更に好ましく、溶解性の改善をより重視する場合には、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルコキシ基又はハロゲンにより置換されているものが好ましく、機械的強度の改善をより重視する場合には、無置換のものが好ましい。

【0050】

B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> はお互い独立して、単結合、-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-COO-、-OCO-、-OCO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>-、-CH=CH-COO-、-OOC-CH=CH-、-CH=C(CH<sub>3</sub>)-COO-、-OOC-C(CH<sub>3</sub>)=CH-、-COOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-OCOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCO-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO-、-C-C-、-CF<sub>2</sub>O- 及び -OCF<sub>2</sub>- が好ましく、製造の容易性及び液晶配向性の観点から、-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-COO-、-OCO-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C-C- 及び単結合がより好ましく、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-COO-、-OCO- 及び単結合が特に好ましい。

【0051】

n は大きいと液晶分子との相溶性が低下してしまう。このため、n は 0 ~ 2 が好ましく、0 及び 1 が更に好ましい。

【0052】

一般式 (I) で表される化合物は、より具体的には、下記の一般式 (I-1) ~ 一般式 (I-37) で表される化合物が好ましい。

10

20

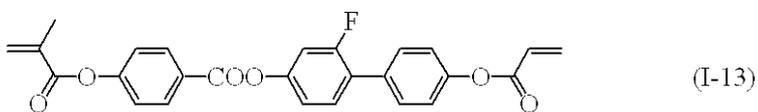
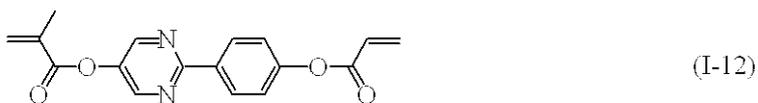
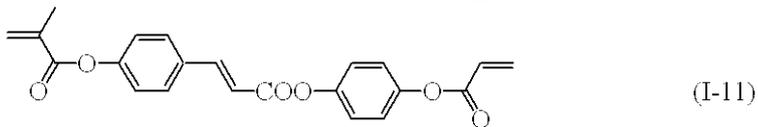
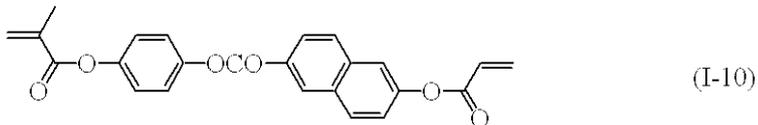
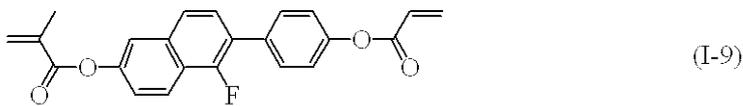
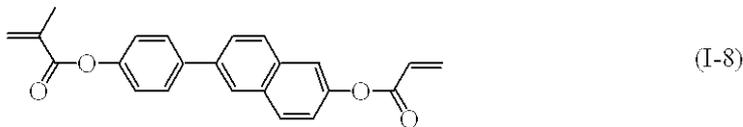
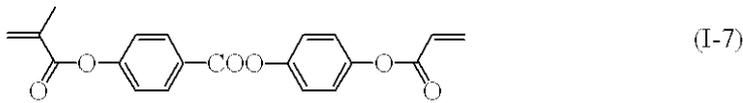
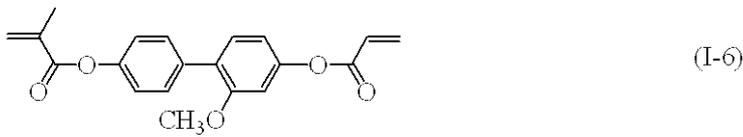
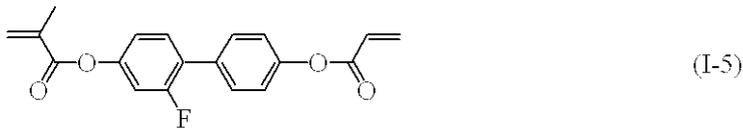
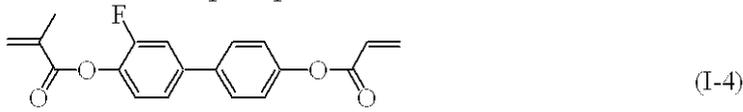
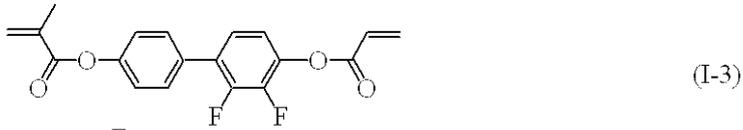
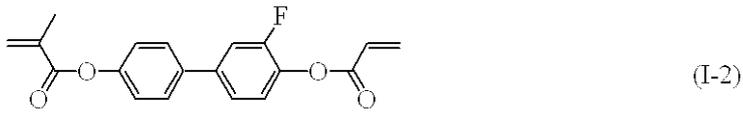
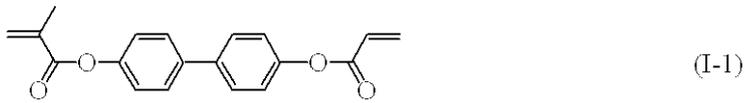
30

40

50

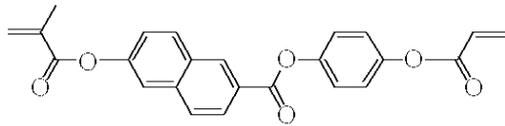
【 0 0 5 3 】

【 化 4 】

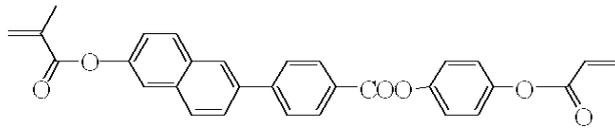


【 0 0 5 4 】

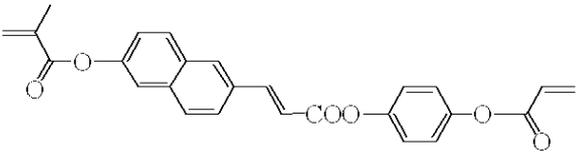
## 【化 5】



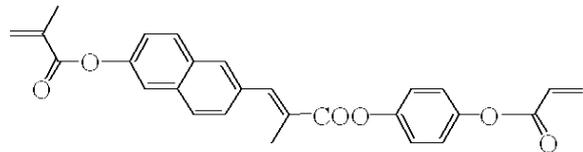
(I-14)



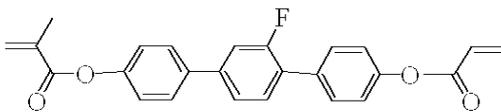
(I-15)



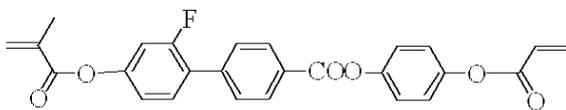
(I-16)



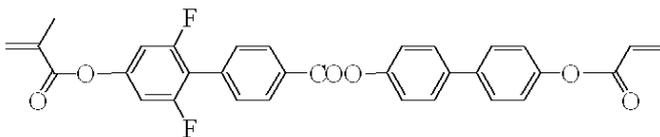
(I-17)



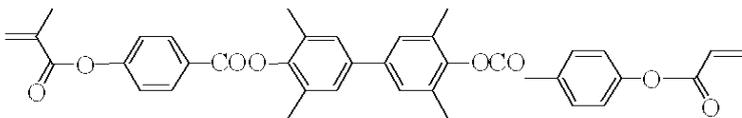
(I-18)



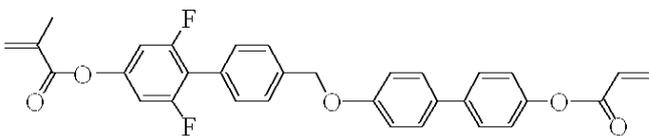
(I-19)



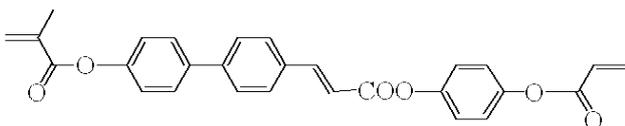
(I-20)



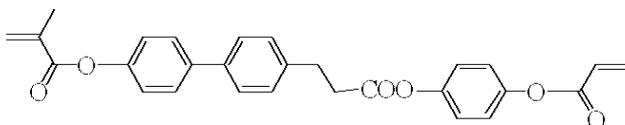
(I-21)



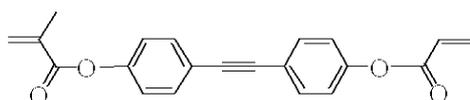
(I-22)



(I-23)



(I-24)



(I-25)

## 【 0 0 5 5 】

10

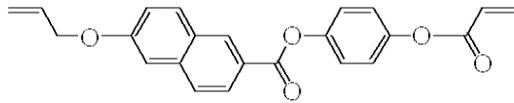
20

30

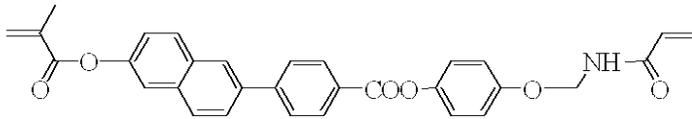
40

50

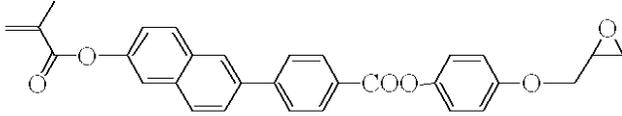
## 【化 6】



(I-26)

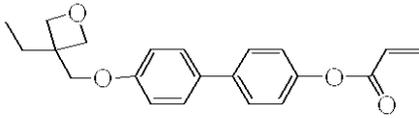


(I-27)

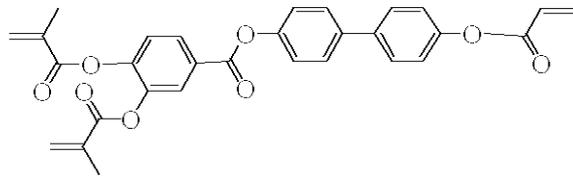


(I-28)

10

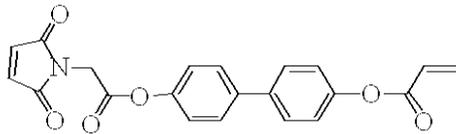


(I-29)



(I-30)

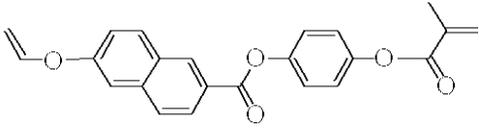
20



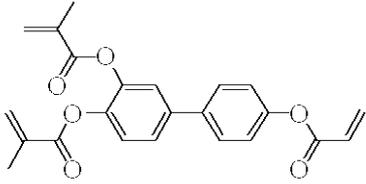
(I-31)

## 【 0 0 5 6 】

【化 7】

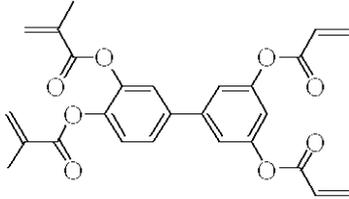


(I-32)

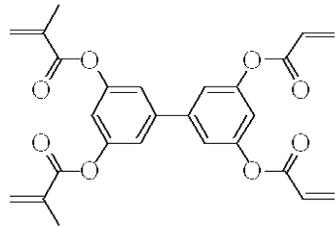


(I-33)

10

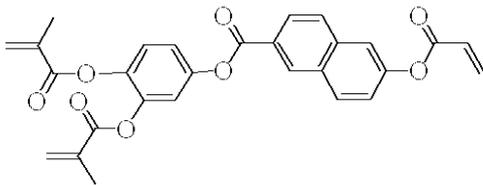


(I-34)



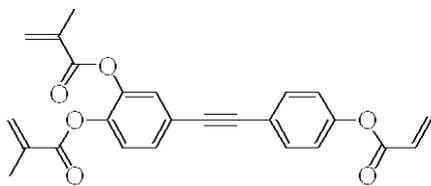
(I-35)

20



(I-36)

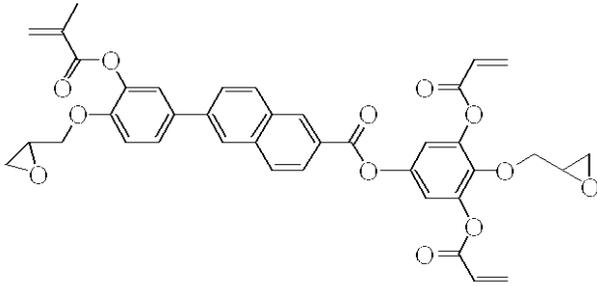
30



(I-37)

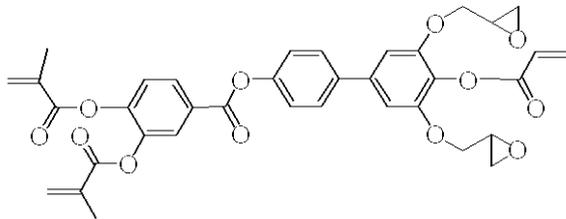
【 0 0 5 7 】

## 【化 8】



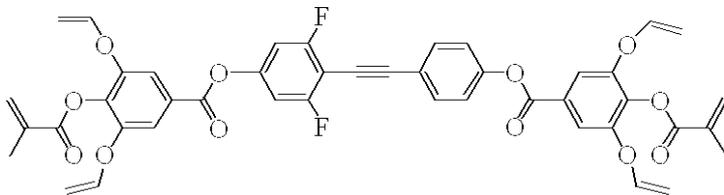
(I-38)

10



(I-39)

20



(I-40)

## 【0058】

本願発明の重合性化合物含有液晶組成物では、一般式(I)で表される重合性化合物を少なくとも1種を含有するが、1種~5種含有することが好ましく、1種~3種含有することが特に好ましい。一般式(I)で表される化合物の含有率は、少ないと非重合性液晶化合物に対する配向規制力が弱くなり、多すぎると重合時の必要エネルギーが上昇し、重合せず残存してしまう重合性化合物の量が増してしまうため、下限値は0.01質量%であることが好ましく、0.03質量%であることがより好ましく、上限値は2.0質量%であることが好ましく、1.0質量%であることがより好ましい。

30

## 【0059】

本願発明で使用する液晶分子は、単独で液晶相を示す化合物であっても、2種以上を割合した際に液晶相を示す化合物であっても良い。

## 【0060】

2種以上の液晶分子を混合して使用する場合には、種々の組み合わせが可能であるが、少なくとも1種類は一般式(II)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(Va)、(Vb)及び(Vc)で表される化合物を含有することが好ましい。

## 【0061】

一般式(II)で表される化合物において、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ はお互い独立して炭素原子数1から10のアルキル基又は炭素原子数2から10のアルケニル基(これらの基中に存在する1個のメチレン基又は隣接していない2個以上のメチレン基は-O-又は-S-に置換されたもの、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されたものも含む。)が好ましく、炭素原子数1から5のアルキル基、炭素原子数1から5のアルコキシ基、炭素原子数2から5のアルケニル基又は炭素原子数3から6のアルケニルオキシ基がより好ましく、炭素原子数1から5のアルキル基又は炭素原子数1から5のアルコキシ基が特に好ましい。

40

## 【0062】

$M^{21}$ 、 $M^{22}$ 及び $M^{23}$ はお互い独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の $CH_2$ 基又は隣接していない2個の $CH_2$ 基が酸素原子に置換

50

されているものを含む)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基は窒素原子に置換されているものを含む)、3-フルオロ-1,4-フェニレン基、3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基が好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基又は1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基がより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基が特に好ましい。oは0、1又は2が好ましく、0又は1がより好ましい。L<sup>2 1</sup>及びL<sup>2 2</sup>はお互い独立して単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-CH=CH-、-CH=N-N=CH-又は-C-C-が好ましく、単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-又は-CH<sub>2</sub>O-がより好ましく、単結合又は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-が更に好ましい。

10

## 【0063】

上記の選択枝の組み合わせにより形成される構造のうち、-CH=CH-CH=CH-、-C-C-C-C-及び-CH=CH-C-C-は化学的な安定性から好ましくない。またこれら構造中の水素原子がフッ素原子に置き換わったものも同様に好ましくない。また酸素同士が結合する構造、硫黄原子同士が結合する構造及び硫黄原子と酸素原子が結合する構造となることも同様に好ましくない。また窒素原子同士が結合する構造、窒素原子と酸素原子が結合する構造及び窒素原子と硫黄原子が結合する構造も同様に好ましくない。

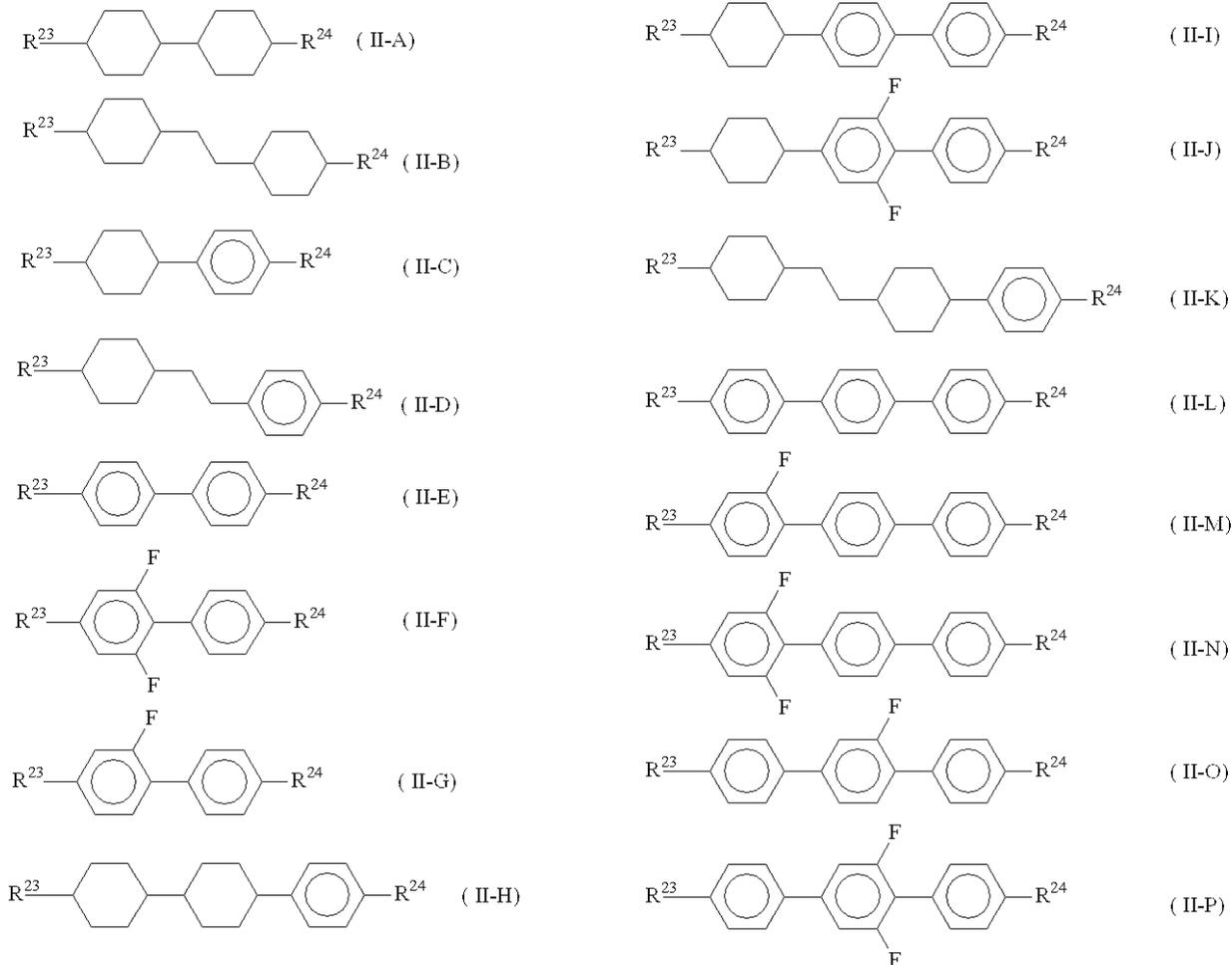
20

## 【0064】

更に詳述すると、一般式(II)は具体的な構造として以下の一般式(II-A)から一般式(II-P)からなる群で表される化合物が好ましい。

## 【0065】

## 【化 9】



10

20

## 【0066】

(式中、 $R^{23}$  及び  $R^{24}$  はそれぞれ独立的に炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 10 のアルコキシ基、炭素数 2 から 10 のアルケニル基又は炭素数 3 から 10 のアルケニルオキシ基を表す。)

30

$R^{23}$  及び  $R^{24}$  はそれぞれ独立的に炭素数 1 から 10 のアルキル基、炭素数 1 から 10 のアルコキシ基又は炭素数 2 から 10 のアルケニル基がより好ましく、炭素数 1 から 5 のアルキル基又は炭素数 1 から 10 のアルコキシ基が更に好ましい。

## 【0067】

一般式 (II-A) から一般式 (II-P) で表される化合物中、一般式 (II-A)、一般式 (II-B)、一般式 (II-C)、一般式 (II-E)、一般式 (II-H)、一般式 (II-I)、一般式 (II-I) 又は一般式 (II-K) で表される化合物が好ましく、一般式 (II-A)、一般式 (II-C)、一般式 (II-E)、一般式 (II-H) 又は一般式 (II-I) で表される化合物が更に好ましい。

40

## 【0068】

本願発明では一般式 (II) で表される化合物を少なくとも 1 種を含有するが、1 種 ~ 10 種含有することが好ましく、2 種 ~ 8 種含有することが特に好ましく、一般式 (II) で表される化合物の含有率の下限値は 5 質量%であることが好ましく、10 質量%であることがより好ましく、20 質量%であることが更に好ましく、30 質量%であることが特に好ましく、上限値としては 80 質量%が好ましく、70 質量%が更に好ましく、60 質量%が更に好ましい。

## 【0069】

一般式 (IIIa)、一般式 (IIIb) 及び一般式 (IIIc) で表される化合物において、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  及び  $R^{33}$  はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基

50

又は炭素原子数 2 から 10 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状アルキル基又は炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基（これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置換されているもの、またこれらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されているものも含む。）が好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルコキシ基又は炭素数 2 ~ 10 アルケニル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状アルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基が特に好ましい。

【0070】

$M^{31}$ 、 $M^{32}$ 、 $M^{33}$ 、 $M^{34}$ 、 $M^{35}$ 、 $M^{36}$ 、 $M^{37}$  及び  $M^{38}$  はお互い独立して、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基（この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置き換えられているものも含む。）、1, 4 - フェニレン基（この基中に存在する 1 個の - CH = 又は隣接していない 2 個以上の - CH = は窒素原子に置き換えられているものも含む）、1, 4 - シクロヘキセニレン基、1, 4 - ビシクロ [2.2.2] オクチレン基、ピペリジン - 1, 4 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基及びデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基で表す基（各々の基はそれぞれ水素原子がシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されているものも含む。）が好ましく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - フェニレン基、3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン基又は 3, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン基がより好ましく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基又は 1, 4 - フェニレン基が更に好ましく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基が特に好ましい。

10

20

30

40

【0071】

$L^{31}$ 、 $L^{32}$ 、 $L^{33}$ 、 $L^{34}$ 、 $L^{35}$ 、 $L^{36}$ 、 $L^{37}$  及び  $L^{38}$  はお互い独立して単結合、-OCO-、-COO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O- 又は -C-C- が好ましく、単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- 又は -C-C- がより好ましく、単結合又は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- が特に好ましい。 $X^{31}$ 、 $X^{32}$ 、 $X^{33}$ 、 $X^{34}$ 、 $X^{35}$ 、 $X^{36}$  及び  $X^{37}$  はお互い独立して水素原子又はフッ素原子をし、 $Y^{31}$ 、 $Y^{32}$  及び  $Y^{33}$  はお互い独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、ジフルオロメトキシ基又は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基を表すことが好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基又は炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基を表すことが好ましく、フッ素原子を表すことが特に好ましい。p、q、r、s 及び t はお互い独立して、0、1 又は 2 を表すが、q + r 及び s + t は 2 以下を表す。

【0072】

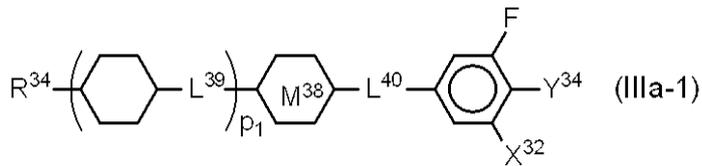
上記の選択肢の組み合わせにより形成される構造のうち、-CH = CH - CH = CH -、-C-C-C-C- 及び -CH = CH - C-C- は化学的な安定性から好ましくない。またこれら構造中の水素原子がフッ素原子に置き換わったものも同様に好ましくない。また酸素同士が結合する構造、硫黄原子同士が結合する構造及び硫黄原子と酸素原子が結合する構造となることも同様に好ましくない。また窒素原子同士が結合する構造、窒素原子と酸素原子が結合する構造及び窒素原子と硫黄原子が結合する構造も同様に好ましくない。

【0073】

具体的には以下の一般式 ( I I I a - 1 ) で示される構造を表すことが好ましい。

【0074】

## 【化10】



## 【0075】

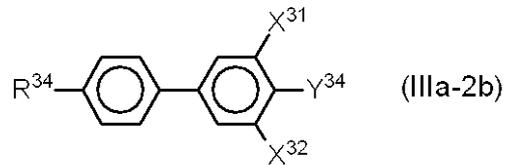
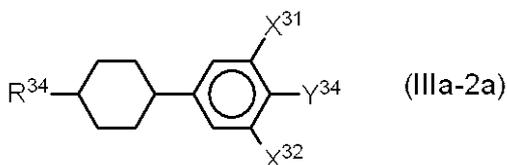
(式中、 $R^{34}$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、 $L^{39}$  及び  $L^{40}$  はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$  又は  $-\text{C}=\text{C}-$  を表し、 $M^{38}$  は 1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 $X^{32}$  は水素原子又はフッ素原子を表し、 $p_1$  は 0 又は 1 を表し、 $Y^{34}$  はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)

10

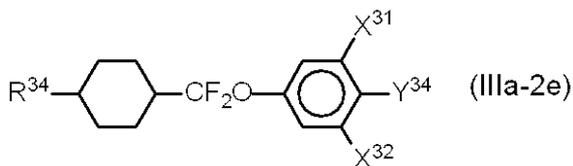
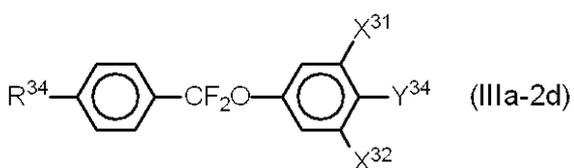
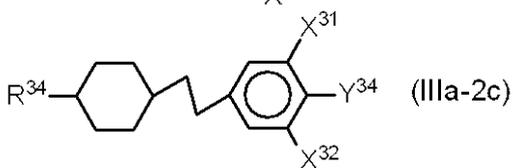
更に具体的には以下の一般式 (IIIa-2a) ~ 一般式 (IIIa-4d)

## 【0076】

## 【化11】



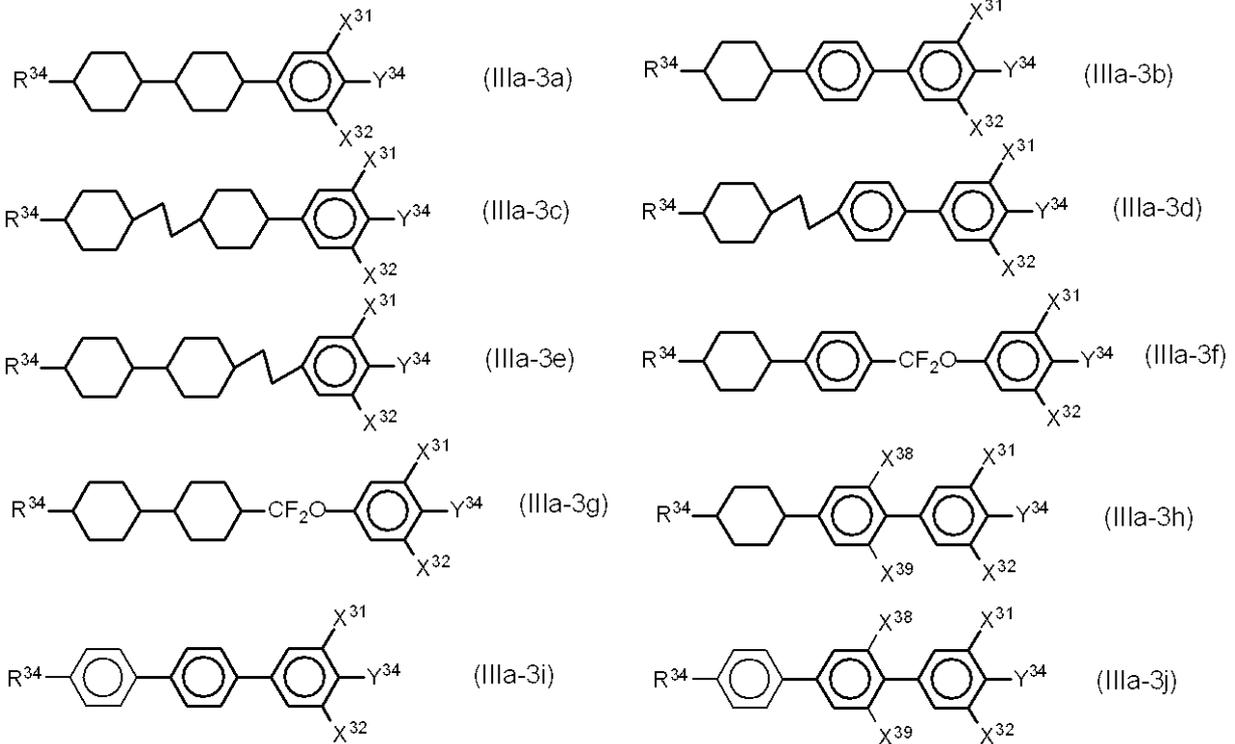
20



30

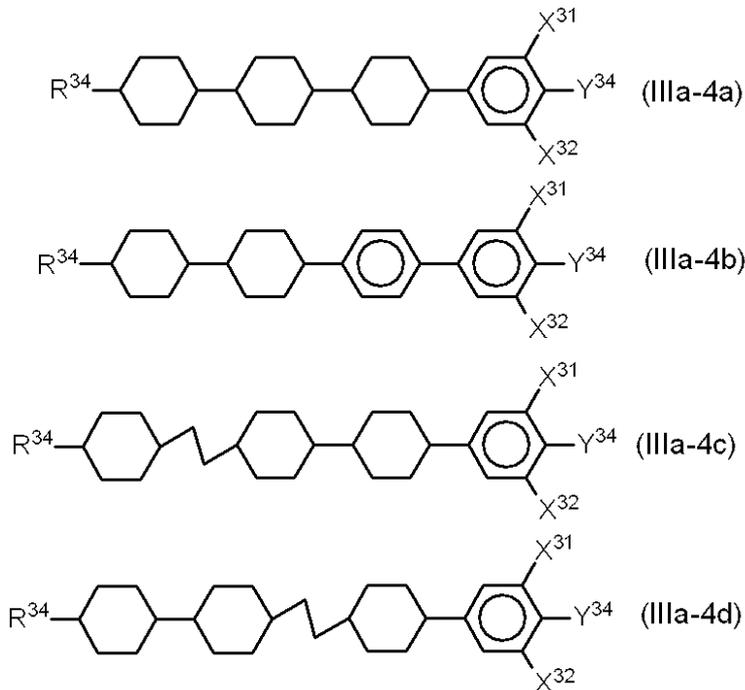
## 【0077】

## 【化 1 2】



## 【 0 0 7 8】

## 【化 1 3】



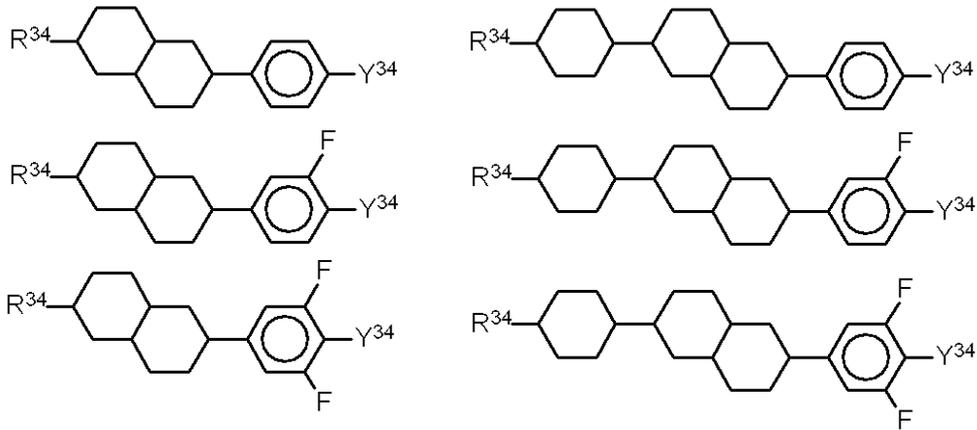
## 【 0 0 7 9】

(式中、R<sup>34</sup>は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、X<sup>31</sup>及びX<sup>32</sup>はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、Y<sup>31</sup>はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。

)で表される構造が好ましく、

## 【 0 0 8 0】

## 【化 1 4】



10

## 【 0 0 8 1】

(式中、 $R^{34}$  は炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、 $Y^{34}$  はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。) で表される構造も好ましい。

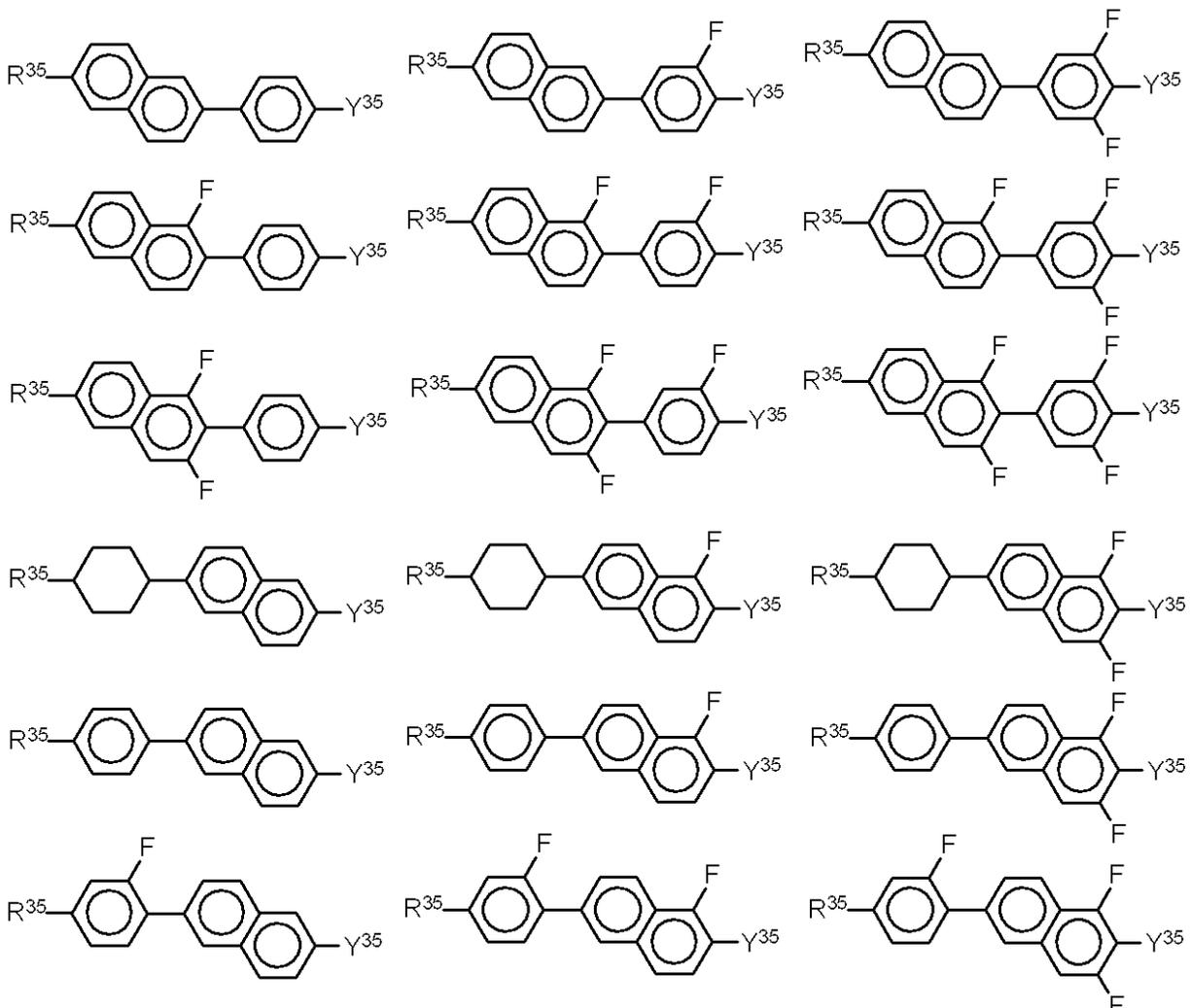
## 【 0 0 8 2】

一般式 (I I I b) は具体的な構造として以下の一般式

20

## 【 0 0 8 3】

## 【化 1 5】



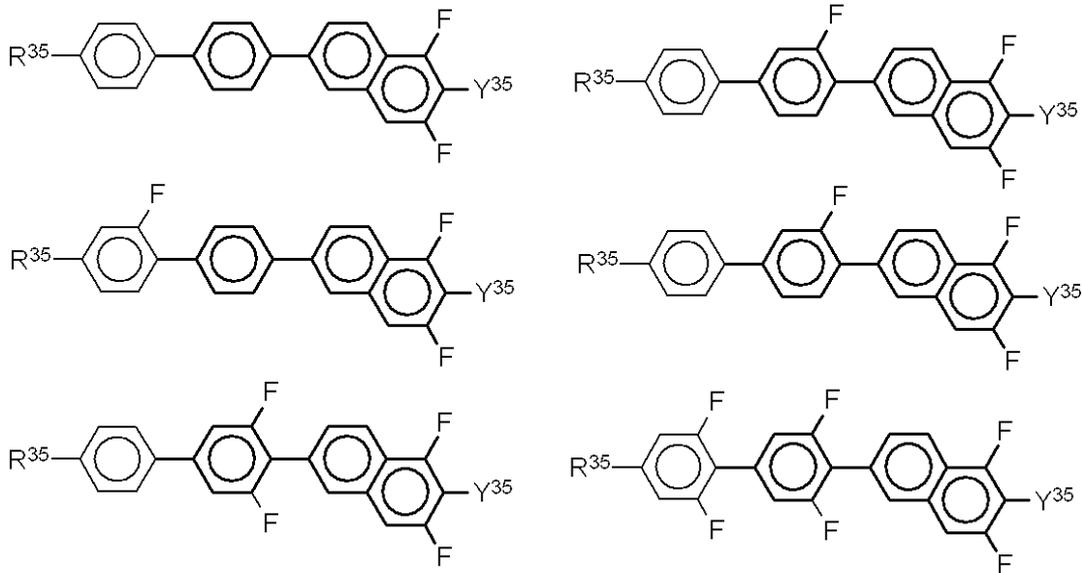
30

40

50



## 【化 17】



10

## 【0086】

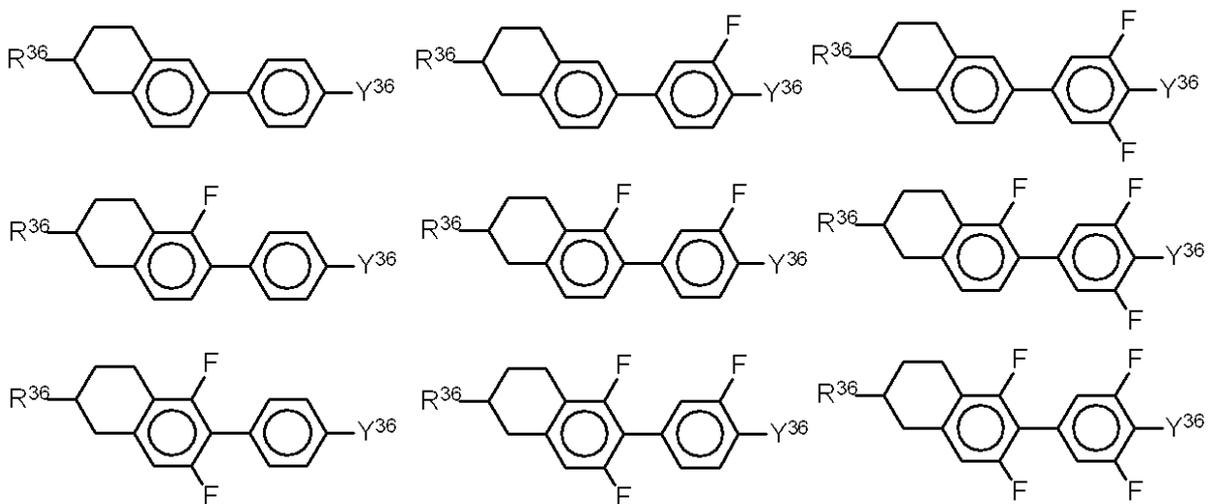
(式中、R<sup>35</sup>は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、Y<sup>35</sup>はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造が好ましく、

20

一般式(IIIc)は具体的な構造として以下の一般式

## 【0087】

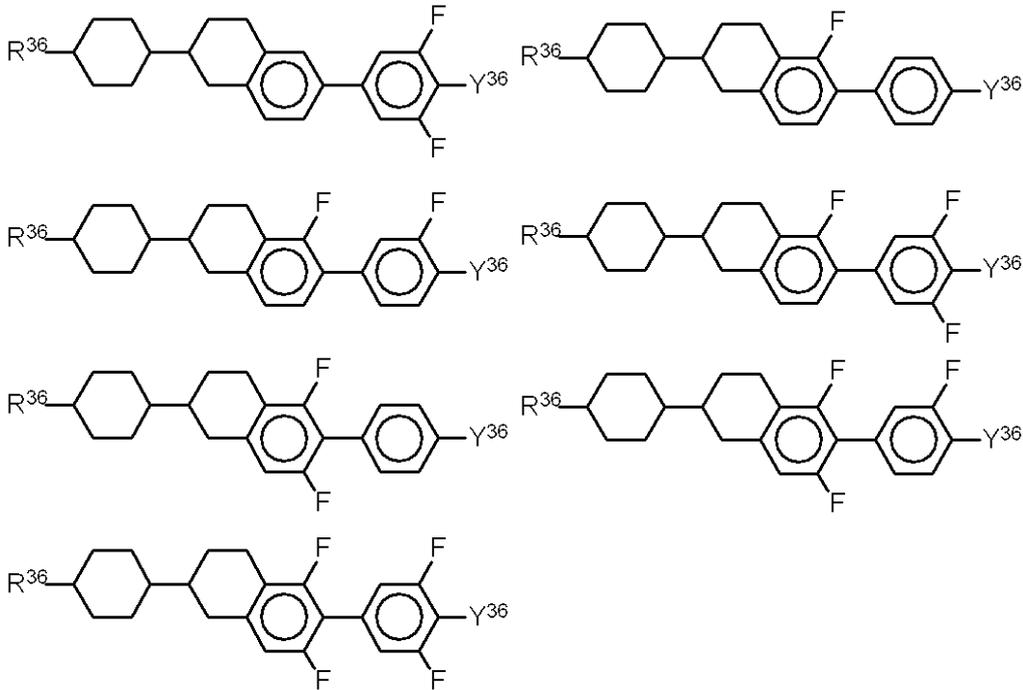
## 【化 18】



30

## 【0088】

## 【化 19】

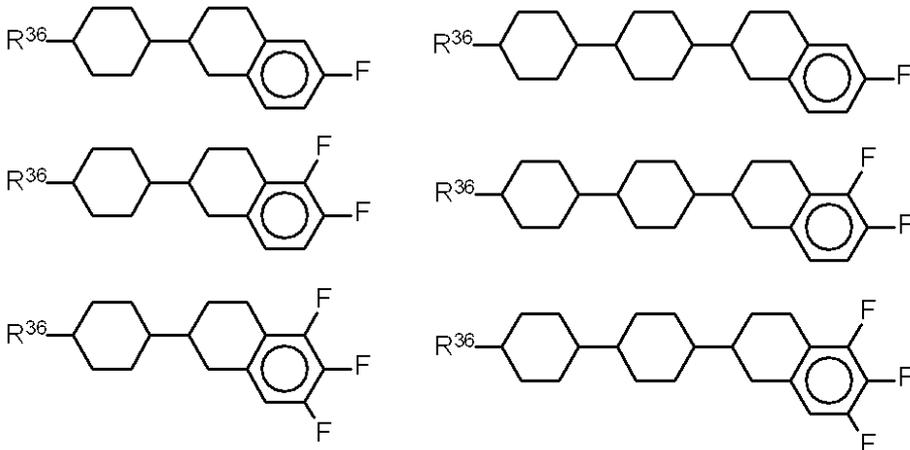


10

20

## 【0089】

## 【化 20】



30

## 【0090】

(式中、 $R^{36}$ は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、 $Y^{36}$ はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造が好ましい。

40

## 【0091】

一般式(I I I a)、一般式(I I I b)及び一般式(I I I c)で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を少なくとも1種を含有するが、1種～10種含有することが好ましく、2種～8種含有することが特に好ましく、一般式(I I I a)、一般式(I I I b)及び一般式(I I I c)で表される化合物からなる群の含有率の下限値は5質量%であることが好ましく、10質量%であることがより好ましく、20質量%であることが好ましく、上限値は80質量%が好ましく、70質量%が好ましく、60質量%が好ましく、50質量%が更に好ましい。

## 【0092】

また、一般式(I V a)、一般式(I V b)及び一般式(I V c)で表される化合物に

50

において、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 、 $R^{43}$ 、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$  及び  $R^{46}$  はお互い独立して炭素原子数 1 から 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 から 10 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状アルキル基又は炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基（これらの基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置換されているもの、またこれらの基中に存在する 1 個又は 2 個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子に置換されているものも含む。）が好ましく、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状アルコキシ基又は炭素数 2 ~ 10 アルケニル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 8 の直鎖状アルキル基又は炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基が特に好ましい。 $M^{41}$ 、 $M^{42}$ 、 $M^{43}$ 、 $M^{44}$ 、 $M^{45}$ 、 $M^{46}$ 、 $M^{47}$ 、 $M^{48}$  及び  $M^{49}$  はお互い独立して、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基（この基中に存在する 1 個のメチレン基又は隣接していない 2 個以上のメチレン基は - O - 又は - S - に置き換えられているものも含む。）、1, 4 - フェニレン基（この基中に存在する 1 個の - CH = 又は隣接していない 2 個以上の - CH = は - N = に置き換えられているものも含む）、1, 4 - シクロヘキセニレン基、1, 4 - ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクチレン基、ピペリジン - 2, 5 - ジイル基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基及びデカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基で表す基（各々の基に含まれる水素原子がそれぞれシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基又は塩素原子で置換されているものも含む。）が好ましく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 4 - フェニレン基、3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン基又は 2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン基がより好ましく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基又は 1, 4 - フェニレン基が更に好ましく、トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基が特に好ましい。 $L^{41}$ 、 $L^{42}$ 、 $L^{43}$ 、 $L^{44}$ 、 $L^{45}$ 、 $L^{46}$ 、 $L^{47}$ 、 $L^{48}$  及び  $L^{49}$  はお互い独立して単結合、- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、- OCO-、- COO-、- OCH<sub>2</sub>-、- CH<sub>2</sub>O-、- OCF<sub>2</sub>-、- CF<sub>2</sub>O- 又は - C C - が好ましく、単結合、- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- OCH<sub>2</sub>- 又は - CH<sub>2</sub>O- がより好ましい。 $X^{41}$ 、 $X^{42}$ 、 $X^{43}$ 、 $X^{44}$ 、 $X^{45}$ 、 $X^{46}$  及び  $X^{47}$  はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表し、G はメチレン基又は - O - を表し、u、v、w、x、y 及び z はお互い独立して、0、1 又は 2 を表すが、u + v、w + x 及び y + z は 2 以下で表す。

10

20

30

## 【0093】

上記の選択肢の組み合わせにより形成される構造のうち、- CH = CH - CH = CH -、- C C - C C - 及び - CH = CH - C C - は化学的な安定性から好ましくない。またこれら構造中の水素原子がフッ素原子に置き換わったものも同様に好ましくない。また酸素同士が結合する構造、硫黄原子同士が結合する構造及び硫黄原子と酸素原子が結合する構造となることも同様に好ましくない。また窒素原子同士が結合する構造、窒素原子と酸素原子が結合する構造及び窒素原子と硫黄原子が結合する構造も同様に好ましくない。

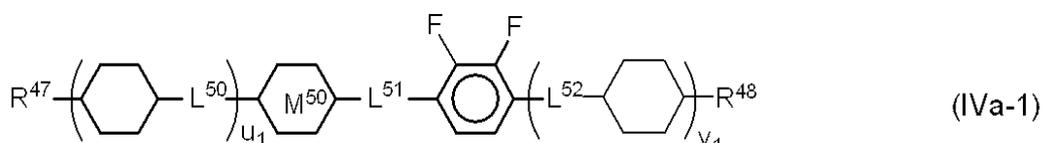
## 【0094】

一般式 (IVa) で表される化合物において、具体的には以下の一般式 (IVa-1) で示される構造を表すことが好ましい。

40

## 【0095】

## 【化21】



## 【0096】

(式中、 $R^{47}$  及び  $R^{48}$  はお互い独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、 $L^{50}$ 、 $L^{51}$  及び  $L^{52}$  はそれぞれ独立して単結合、- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、- OCH<sub>2</sub>

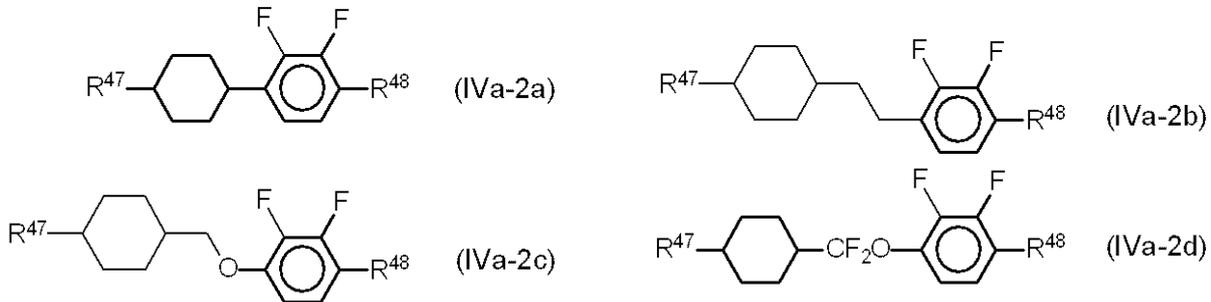
50

-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-又は-C-C-を表し、M<sup>50</sup>は1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、u<sub>1</sub>及びv<sub>1</sub>はそれぞれ独立して0又は1を表す。)

更に具体的には以下の一般式(IVa-2a)~一般式(IVa-3i)

【0097】

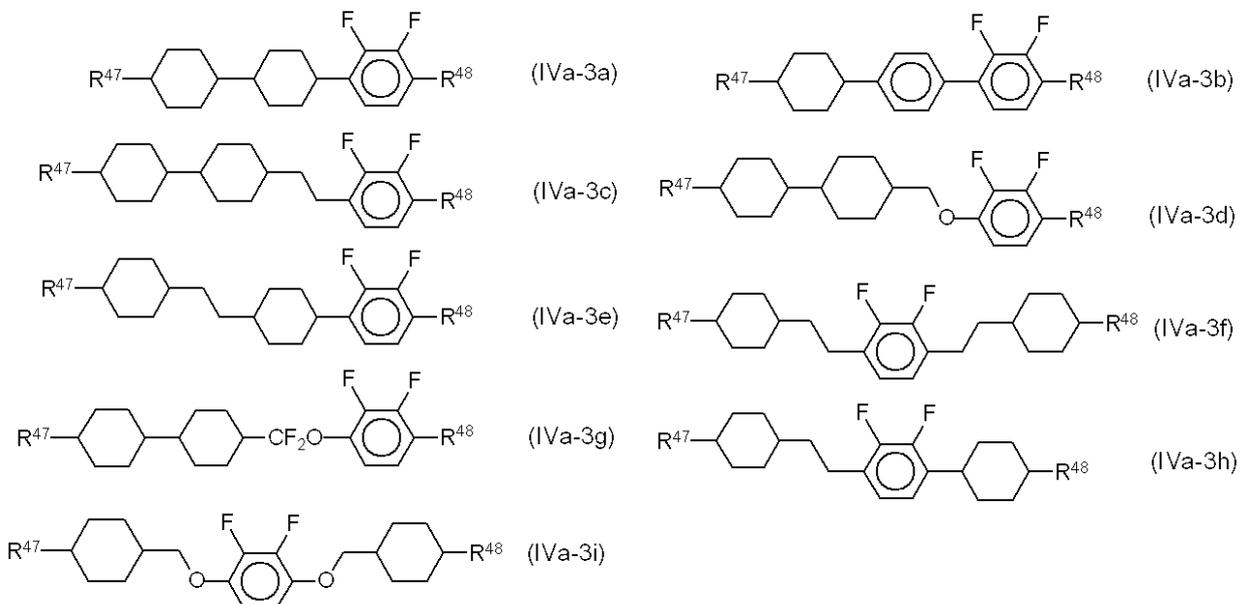
【化22】



10

【0098】

【化23】



20

30

【0099】

(式中、R<sup>47</sup>及びR<sup>48</sup>はそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシル基又は炭素原子数2~8のアルケニル基を表す。)で表される構造が好ましく、R<sup>47</sup>及びR<sup>48</sup>がそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基又は炭素原子数1~8のアルコキシル基が更に好ましい。

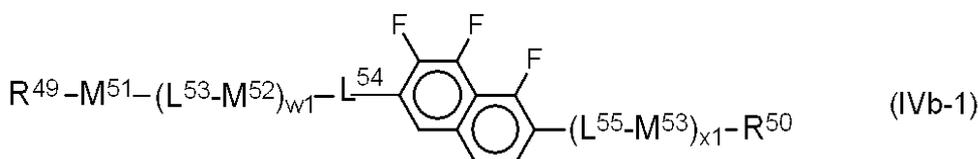
【0100】

一般式(IVb)で表される化合物において、具体的には以下の一般式(IVb-1)で示される構造を表すことが好ましい。

40

【0101】

【化24】



【0102】

(式中、R<sup>49</sup>及びR<sup>50</sup>はお互い独立して炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシル基又は炭素原子数2~8のアルケニル基を表し、L<sup>52</sup>、L<sup>53</sup>及

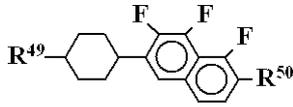
50

び  $L^{54}$  はそれぞれ独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$  又は  $-C-C-$  を表し、 $M^{51}$ 、 $M^{52}$  及び  $M^{53}$  は 1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 $w_1$  及び  $x_1$  は独立して 0、1 又は 2 を表すが、 $w_1 + x_1$  は 2 以下を表す。

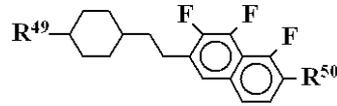
更に具体的には以下の一般式 (IVb-2a) ~ (IVb-3f)

【0103】

【化25】

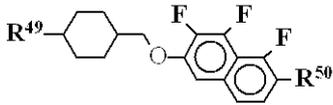


(IVb-2a)

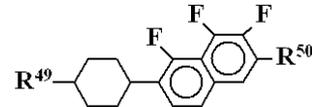


(IVb-2b)

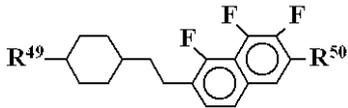
10



(IVb-2c)



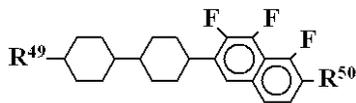
(IVb-2d)



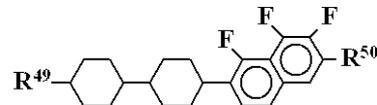
(IVb-2e)

【0104】

【化26】

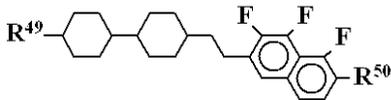


(IVb-3a)

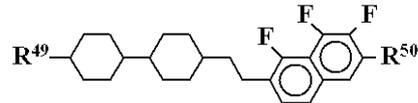


(IVb-3b)

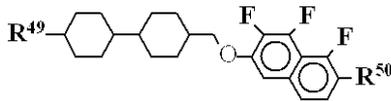
20



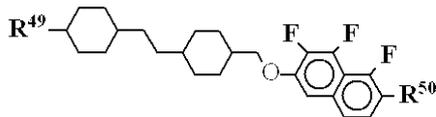
(IVb-3c)



(IVb-3d)



(IVb-3e)



(IVb-3f)

【0105】

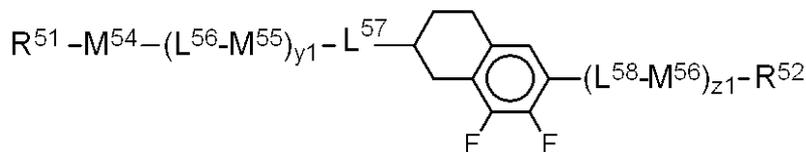
(式中、 $R^{49}$  及び  $R^{50}$  はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表す。) で表される構造が好ましい。

【0106】

一般式 (IVc) で表される化合物において、具体的には以下の一般式 (IVc-1a) 及び一般式 (IVc-1b) で示される構造を表すことが好ましい。

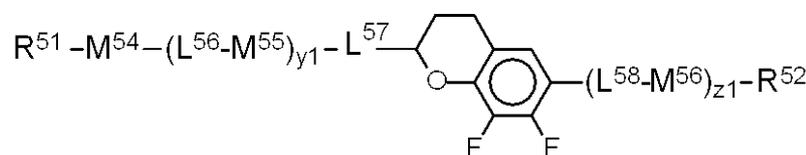
【0107】

【化27】



(IVc-1a)

40



(IVc-1b)

【0108】

(式中、 $R^{51}$  及び  $R^{52}$  はお互い独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数

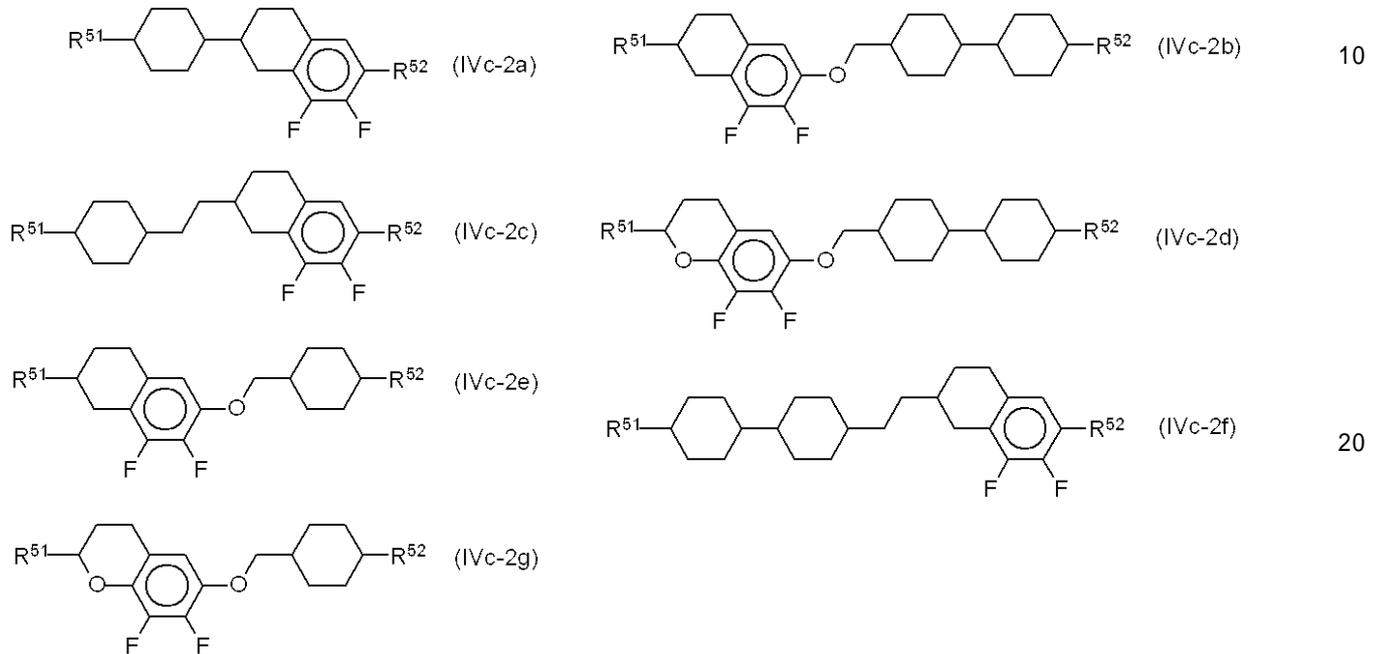
50

1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表し、 $L^{56}$ 、 $L^{57}$  及び  $L^{58}$  はそれぞれ独立して単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$  又は  $-C-C-$  を表し、 $M^{54}$ 、 $M^{55}$  及び  $M^{56}$  は 1, 4 - フェニレン基又はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレン基を表し、 $y_1$  及び  $z_1$  は独立して 0、1 又は 2 を表すが、 $y_1 + z_1$  は 2 以下を表す。

更に具体的には以下の一般式 (IVc-2a) ~ (IVc-2g)

【0109】

【化28】



【0110】

(式中、 $R^{51}$  及び  $R^{52}$  はお互い独立して炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシル基又は炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基を表す。)

第三成分として使用する一般式 (IIIa)、一般式 (IIIb) 及び一般式 (IIIc) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又は一般式 (IVa)、一般式 (IVb) 及び一般式 (IVc) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を少なくとも 1 種を含有するが、2 種 ~ 10 種含有することが好ましく、2 種 ~ 8 種含有することが特に好ましく、含有率の下限値が 5 質量%であることが好ましく、10 質量%であることがより好ましく、20 質量%であることがより好ましく、上限値が 80 質量%であることが好ましく、70 質量%であることが好ましく、60 質量%であることが好ましく、50 質量%であることが好ましい。

【0111】

本願発明の液晶組成物において、 $n$  は 0.08 ~ 0.25 の範囲であることが好ましい。

40

【0112】

本願発明の液晶組成物において、 $\alpha$  は液晶表示素子の表示モードによって、正又は負の  $\alpha$  を有するものを用いることができる。MVAモードの液晶表示素子においては、負の  $\alpha$  を有する液晶組成物を使用する。その場合の  $\alpha$  は、-1 以下が好ましく、-2 以下がより好ましい。

【0113】

本願発明の液晶組成物は、広い液晶相温度範囲 (液晶相下限温度と液晶相上限温度の差の絶対値) を有するが、液晶相温度範囲が 100 以上であることが好ましく、120 以上がより好ましい。また、液晶相上限温度は 70 以上であることが好ましく、80 以上がより好ましい。更に、液晶相下限温度は -20 以下であることが好ましく、-3

50

0 以下がより好ましい。

【0114】

本願発明の液晶組成物は、上記の化合物以外に、通常の内マチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有していてもよい。

【0115】

本願発明の重合性化合物を含有する液晶組成物は、重合開始剤が存在しない場合でも重合は進行するが、重合を促進するために重合開始剤を含有していてもよい。重合開始剤としては、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類、アシルフォスフィンオキサイド類等が挙げられる。

【0116】

本願発明の液晶組成物には、その保存安定性を向上させるために、安定剤を添加することもできる。使用できる安定剤としては、例えば、ヒドロキノン類、ヒドロキノンモノアルキルエーテル類、第三ブチルカテコール類、ピロガロール類、チオフェノール類、ニトロ化合物類、*p*-ナフチルアミン類、*p*-ナフトール類、ニトロソ化合物等が挙げられる。安定剤を使用する場合の添加量は、液晶組成物に対して0.005～1質量%の範囲が好ましく、0.02～0.5質量%が更に好ましく、0.03～0.1質量%が特に好ましい。

【実施例】

【0117】

以下、例を挙げて本願発明を更に詳述するが、本願発明はこれらによって限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。液晶組成物の物性として、以下のように表す。

$T_{N-1}$  : ネマチック相 - 等方性液体相転移温度 ( ) を液晶相上限温度

$\epsilon$  : 誘電率異方性

$n$  : 屈折率異方性

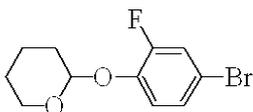
$V_{th}$  : 周波数 1 K H z の矩形波を印加した時の透過率が 10 % 変化する印加電圧 ( しきい値電圧

(合成例 1)

攪拌装置、冷却器、及び温度計を備えた反応容器に 4 - プロモ - 2 - フルオロフェノール 19.1 g (100 ミリモル)、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 2 g、塩化メチレン 50 ml を仕込み、氷冷バスにて 5 以下に反応容器を保ち。窒素ガスの雰囲気下で 3, 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン 10 g をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し 2 時間反応させた。反応液を純水、飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去して、水酸基を保護した式 (1) に示す化合物 15 g を得た。

【0118】

【化 29】



(1)

【0119】

攪拌装置、冷却器、及び温度計を備えた反応容器に上記式 (1) に示す化合物 13.7 g (50 ミリモル)、*p*-ヒドロキシフェニルホウ酸 8.3 g (60 ミリモル)、炭酸カリウム 10 g (75 ミリモル)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1 g、テトラヒドロフラン 200 ml、純水 100 ml を仕込み、窒素ガス雰囲気下で反応器を 85 に加熱し反応させた。反応終了後、酢酸エチルを加え、5 % 塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2 倍量 (重量比) のアルミナラムにより精製を行い (2) に示す化合物 7 g を得た。

【0120】

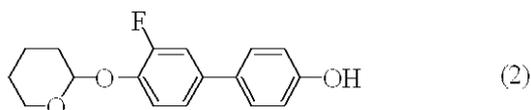
10

20

30

40

## 【化30】



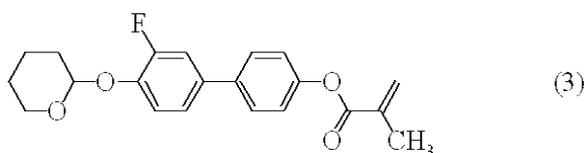
## 【0121】

更に、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(2)に示す化合物7g(24ミリモル)、メタクリル酸 2.3g(26ミリモル)、ジメチルアミノピリジン 300mg、塩化メチレン 100mlを仕込み、氷冷バスにて5℃以下に反応容器を保ち。窒素ガスの雰囲気下でジイソプロピルカルボジイミド 3.7g(26ミリモル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し5時間反応させた。反応液をろ過した後、ろ液に塩化メチレン100mlを加え、5%塩酸水溶液で洗浄し、更に飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去した後、2倍量(重量比)のアルミナカラムにより精製を行い、塩化メチレン/ヘキサンによる再結晶により式(3)に示す化合物6.8gを得た。

10

## 【0122】

## 【化31】



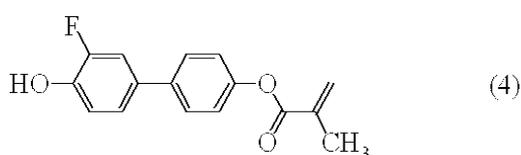
20

## 【0123】

次いで、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(3)に示す化合物6.8g、テトラヒドロフラン 100mlを仕込み、塩酸0.2mlのメタノール溶液10mlをゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及びTHFを加え、10%塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2倍量(重量比)のシリカゲルカラムにより精製を行い(4)に示す化合物4.7gを得た。

## 【0124】

## 【化32】



30

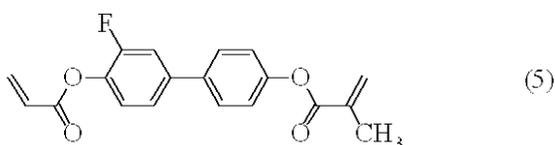
## 【0125】

次いで、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(4)に示す化合物4.7g(17ミリモル)、アクリル酸クロリド 1.8g(20ミリモル)、ジクロロメタン50mlを仕込み、窒素ガス雰囲気下で反応器を5℃以下に冷却した。次いでトリエチルアミン 2g(20ミリモル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、20℃以下で3時間反応させた。反応終了後、ジクロロメタンを加え、10%塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2倍量(重量比)のシリカゲルカラムにより精製を行い、ジクロロメタン/メタノールによる再結晶により式(5)に示す目的の化合物5.1gを得た。この化合物の融点は108℃であった。

40

## 【0126】

## 【化33】



## 【0127】

(物性値)

50

H - NMR (溶媒：重クロロホルム) : : 2.05 (s, 3H), 5.78 (s, 1H), 6.06 (d, 1H), 6.36 - 6.38 (m, 2H), 6.65 (m, 1H), 7.19 - 7.24 (m, 3H), 7.33 - 7.39 (m, 2H), 7.55 (d, 2H)

$^{13}\text{C}$  - NMR (溶媒：重クロロホルム) : : 18.3, 115.2, 115.4, 122.0, 122.9, 123.4, 126.9, 127.4, 128.0, 133.5, 136.9, 137.1, 139.9, 150.8, 152.9, 155.3, 163.5, 165.6

赤外吸収スペクトル (IR) (KBr) : 2925, 1760, 1652 - 1622, 809  $\text{cm}^{-1}$

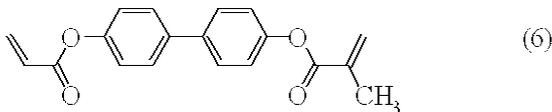
融点 : 108

(合成例 2)

実施例 (1) の 4 - ブロモ - 2 - フルオロフェノール 19.1 g (100 ミリモル) の代わりに、4 - ブロモフェノール 17.3 (100 ミリモル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、式 (6) に示す目的の化合物 4.2 g を得た。この化合物の融点は 132 であった。

【0128】

【化34】



【0129】

(物性値)

H - NMR (溶媒：重クロロホルム) : : 2.08 (s, 6H), 5.77 (s, 1H), 6.04 (d, 1H), 6.36 - 6.38 (m, 2H), 6.66 (m, 1H), 7.17 - 7.23 (m, 4H), 7.55 (d, 4H)

$^{13}\text{C}$  - NMR (溶媒：重クロロホルム) : : 18.3, 121.9, 127.3, 128.1, 135.8, 138.0, 150.3, 152.3, 163.5, 165.6

赤外吸収スペクトル (IR) (KBr) : 2925, 1760, 1652 - 1622, 809  $\text{cm}^{-1}$

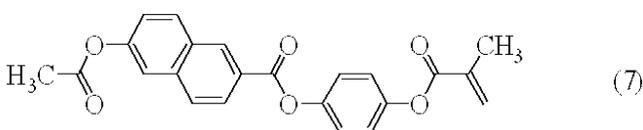
融点 : 132

(合成例 3)

攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、2 - アセトキシ - 6 - ナフトエ酸 23 g (100 ミリモル)、p - ヒドロキシフェニルメタクリレート 19.6 g (110 ミリモル)、ジメチルアミノピリジン 1.4 g、塩化メチレン 200 ml を仕込み、氷冷バスにて 5 以下に反応容器を保ち。窒素ガスの雰囲気下でジイソプロピルカルボジイミド 15 g (120 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し 5 時間反応させた。反応液をろ過した後、ろ液に塩化メチレン 100 ml を加え、5% 塩酸水溶液で洗浄し、更に飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去した後、2 倍量 (重量比) のアルミナカラムにより精製を行い、塩化メチレン / ヘキサンによる再結晶により式 (7) に示す化合物 29 g を得た。

【0130】

【化35】



【0131】

攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式 (7) に示す化合物 29 g (74 ミリモル)、ジクロロメタン 100 ml を仕込み、窒素ガスの雰囲気下で n - ブチル

10

20

30

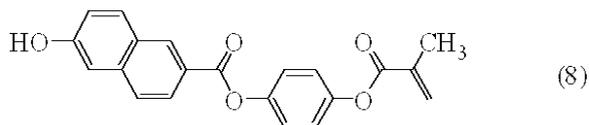
40

50

アミン 5.9 g (81 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し 2 時間反応させた。反応終了後、10% 塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2 倍量 (重量比) のシリカゲルカラムにより精製を行い、塩化メチレン/ヘキサンによる再結晶により式 (8) に示す化合物 2.3 g を得た。

【0132】

【化36】



10

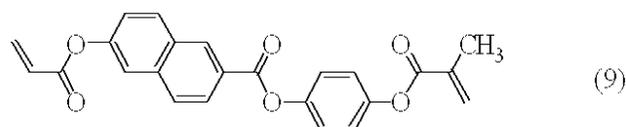
【0133】

次いで、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式 (8) に示す化合物 2.3 g (66 ミリモル)、アクリル酸クロリド 7.1 g (79 ミリモル)、ジクロロメタン 250 ml を仕込み、窒素ガス雰囲気下で反応器を 5 以下に冷却した。次いでトリエチルアミン 8 g (79 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、20 以下で 3 時間反応させた。反応終了後、ジクロロメタンを加え、10% 塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2 倍量 (重量比) のシリカゲルカラムにより精製を行い、ジクロロメタン/メタノールによる再結晶により式 (9) に示す目的の化合物 2.6 g を得た。この化合物は 137 から 193 まで幅広いネマチック相を示した。

20

【0134】

【化37】



【0135】

(物性値)

$^1\text{H-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム) : 2.05 (s, 3H), 5.77 (s, 1H), 6.07 (d, 1H), 6.37 - 6.43 (m, 2H), 6.66 (d, 1H), 7.19 - 7.22 (m, 2H), 7.25 - 7.32 (m, 2H), 7.49 (d, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.90 (d, 1H), 8.02 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.78 (s, 1H)

30

$^{13}\text{C-NMR}$  (溶媒: 重クロロホルム) : 18.3, 118.6, 122.2, 122.5, 126.1, 126.5, 127.4, 128.1, 130.4, 131.0, 131.7, 133.1, 135.7, 136.4, 148.2, 148.4, 150.4, 164.3, 165.0, 165.7

赤外吸収スペクトル (IR) (KBr) : 2925, 1760, 1652 - 1622, 809  $\text{cm}^{-1}$

融点: 137

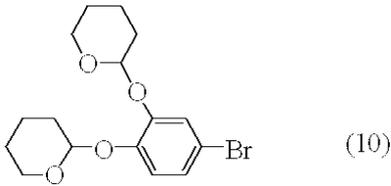
40

(合成例 4)

攪拌装置、冷却器、及び温度計を備えた反応容器に 4-プロモ-カテコール 19.0 g (100 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 2 g、塩化メチレン 50 ml を仕込み、氷冷バスにて 5 以下に反応容器を保ち。窒素ガスの雰囲気下で 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 20 g をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し 2 時間反応させた。反応液を純水、飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去して、水酸基を保護した式 (10) に示す化合物 3.1 g を得た。

【0136】

## 【化38】



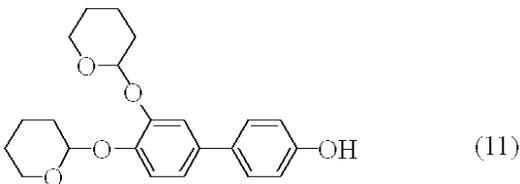
## 【0137】

攪拌装置、冷却器、及び温度計を備えた反応容器に上記式(10)に示す化合物 17.8 g (50ミリモル)、p-ヒドロキシフェニルホウ酸 8.3 g (60ミリモル)、炭酸カリウム 10 g (75ミリモル)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 1 g、テトラヒドロフラン 200 ml、純水 100 ml を仕込み、窒素ガス雰囲気下で反応器を 85 に加熱し反応させた。反応終了後、酢酸エチルを加え、5%塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2倍量(重量比)のアルミナカラムにより精製を行い(11)に示す化合物 13.8 g を得た。

10

## 【0138】

## 【化39】



20

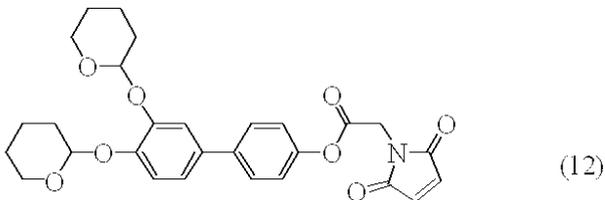
## 【0139】

更に、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(2)に示す化合物 9 g (24ミリモル)、マレイミド酢酸 4 g (26ミリモル)、ジメチルアミノピリジン 300 mg、塩化メチレン 100 ml を仕込み、氷冷バスにて 5 以下に反応容器を保ち。窒素ガスの雰囲気下でジイソプロピルカルボジイミド 3.7 g (26ミリモル)をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し 5 時間反応させた。反応液をろ過した後、ろ液に塩化メチレン 100 ml を加え、5%塩酸水溶液で洗浄し、更に飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去した後、2倍量(重量比)のアルミナカラムにより精製を行い、塩化メチレン/ヘキサンによる再結晶により式(12)に示す化合物 9.5 g を得た。

30

## 【0140】

## 【化40】



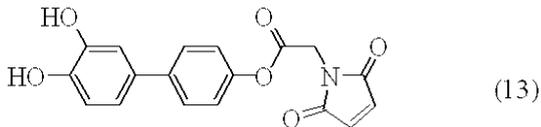
## 【0141】

次いで、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(12)に示す化合物 9.5 g、テトラヒドロフラン 100 ml を仕込み、塩酸 0.2 ml のメタノール溶液 10 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル及び THF を加え、10%塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2倍量(重量比)のシリカゲルカラムにより精製を行い(13)に示す化合物 5.2 g を得た。

40

## 【0142】

## 【化 4 1】

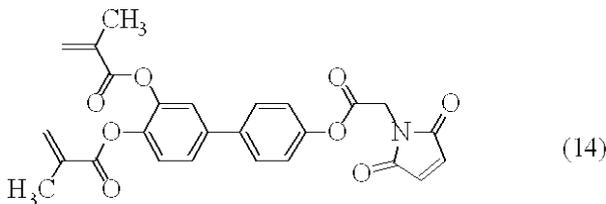


## 【 0 1 4 3 】

次いで、攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(13)に示す化合物 5.2 g (15 ミリモル)、アクリル酸クロリド 2 g (20 ミリモル)、ジクロロメタン 50 ml を仕込み、窒素ガス雰囲気下で反応器を 5 以下に冷却した。次いでトリエチルアミン 2 g (20 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、20 以下で 3 時間反応させた。反応終了後、ジクロロメタンを加え、10% 塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2 倍量(重量比)のシリカゲルカラムにより精製を行い、ジクロロメタン/メタノールによる再結晶により式(14)に示す目的の化合物 3.3 g を得た。

## 【 0 1 4 4 】

## 【化 4 2】



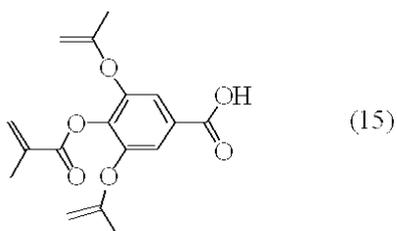
## 【 0 1 4 5 】

## (合成例 5)

攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、没食子酸に示す化合物 1.7 g (10.0 ミリモル)、トリエチルアミン 3.6 g (36.0 ミリモル)、ジクロロメタン 500 ml を仕込み、窒素ガス雰囲気下で反応器を 5 以下に冷却した。次いでメタアクリル酸クロリド 37.6 g (36.0 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、20 以下で 3 時間反応させた。反応終了後、ジクロロメタン 200 ml を加え、10% 塩酸水溶液、純水、飽和食塩水で有機層を洗浄した。溶媒を留去した後、2 倍量(重量比)のシリカゲルカラムにより精製を行い塩化メチレン/ヘキサンによる分散洗浄により式(15)に示す目的の化合物 1.6 g を得た。

## 【 0 1 4 6 】

## 【化 4 3】



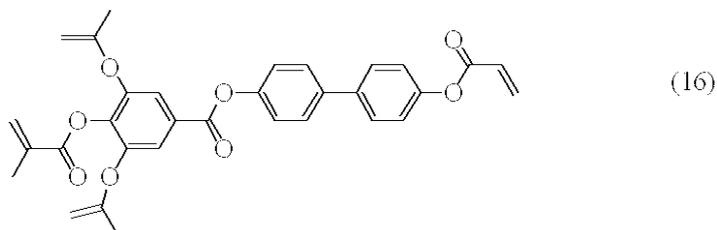
## 【 0 1 4 7 】

次いで攪拌装置、冷却器及び温度計を備えた反応容器に、上記式(15)に示す化合物 1.6 g (5.0 ミリモル)、4-(4-アクリロイルオキシフェニル)フェノールメタクリル酸 1.2 g (5.0 ミリモル)、ジメチルアミノピリジン 300 mg、塩化メチレン 100 ml を仕込み、氷冷バスにて 5 以下に反応容器を保ち。窒素ガスの雰囲気下でジイソプロピルカルボジイミド 7.5 g (60 ミリモル) をゆっくり滴下した。滴下終了後、反応容器を室温に戻し 5 時間反応させた。反応液をろ過した後、ろ液に塩化メチレン 300 ml を加え、5% 塩酸水溶液で洗浄し、更に飽和食塩水で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を留去した後、2 倍量(重量比)のアルミナカラムにより

精製を行い、塩化メチレン/ヘキサンによる再結晶により式(16)に示す化合物18. 2gを得た。

【0148】

【化44】



10

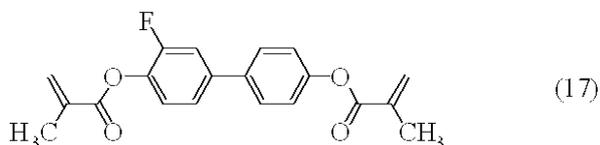
【0149】

(合成例6)

2-フルオロ-4-(4-ヒドロキシ)フェニルフェノールにメタクリル酸を合成例(1)と同様な手法により反応させて、式(17)に示す目的の化合物を得た。この化合物の融点は140であった。

【0150】

【化45】



20

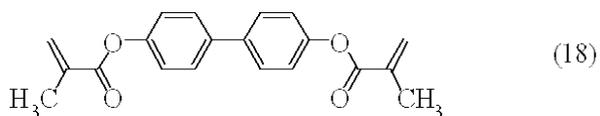
【0151】

(合成例7)

4,4'-ビフェノールにメタクリル酸を合成例(1)と同様な手法により反応させて、式(18)に示す目的の化合物を得た。この化合物の融点は153であった。

【0152】

【化46】



30

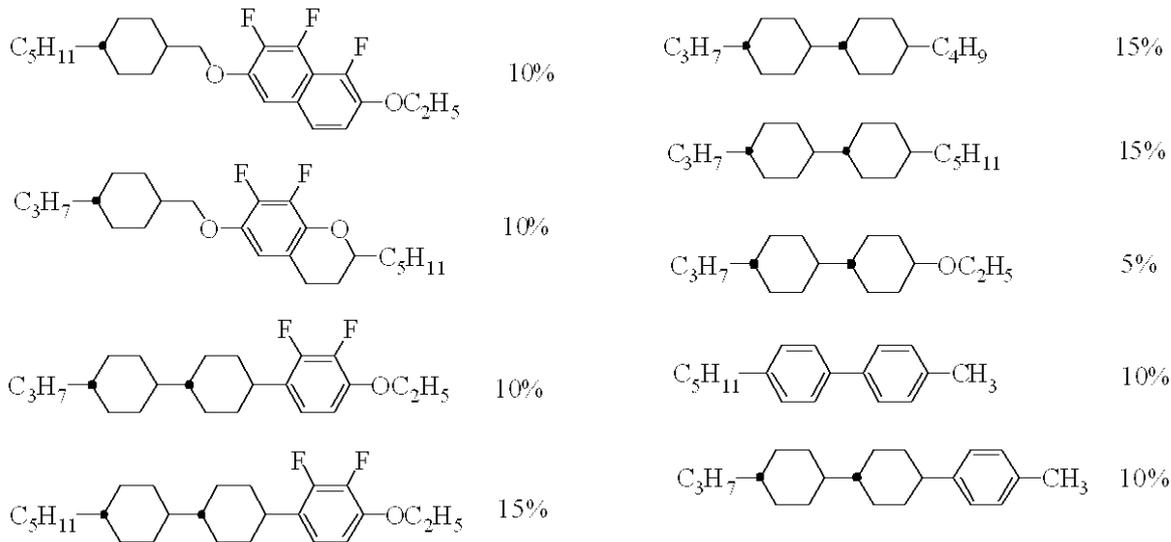
【0153】

(実施例1)

一般式(IVa-1)及び(IVb-1)から選ばれる化合物を含有した液晶組成物LC-1を調製した。構成する化合物及び含有する比率は以下の通りである。

【0154】

## 【化 4 7】



10

## 【 0 1 5 5】

上記液晶組成物 LC - 1 の物性を表 4 に示す。

## 【 0 1 5 6】

## 【表 1】

$T_{NI}$ (°C)	72
$\Delta \epsilon$	-3.3
$\Delta n$	0.086

20

## 【 0 1 5 7】

液晶組成物 LC - 1 99.7% に対して、合成例 (1) で示される重合性化合物を 0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC - 1 を調製した。CLC - 1 の物性は上記の LC - 1 の物性とほとんど違いはなかった。CLC - 1 をセルギャップ 3.5  $\mu\text{m}$  でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布した ITO 付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角 (クリスタルローテーション法) を測定した後、周波数 1 KHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、320 nm 以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 50  $\text{mW}/\text{cm}^2$  となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。その後素子を分解し、液晶組成物を高速液体クロマトグラフィー (HPLC: 溶媒アセトニトリル) にて残存モノマー量を測定した結果を表 2 に示す。

30

## 【 0 1 5 8】

## 【表 2】

紫外線照射前のモノマー量	0.3%
紫外線照射後のモノマー量	0.02%

40

## 【 0 1 5 9】

上記の結果から、合成例 (1) の重合性化合物は、光重合開始剤がなくても重合が十分進行していることがわかった。また、上記液晶素子の紫外線照射前後のプレチルト角 (クリスタルローテーション法) 及び素子の電気光学特性の測定結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 6 0】

【表 3】

紫外線照射前のプレチルト角	89.0
紫外線照射後のプレチルト角	87.0
V <sub>t h</sub> (V)	2.40

## 【0161】

上記のプレチルト角の結果から、重合性化合物が重合することにより、液晶分子にプレチルトが付与された垂直配向性液晶表示素子を得ることがわかった。

## 【0162】

また、この液晶組成物を -20℃ で2週間保存したが析出物は観測出来ず、溶解性に優れることが分かった。

(実施例2)

液晶組成物 LC-1 99.7% に対して、合成例(5)で示される重合性化合物を0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC-2 を調製した。CLC-2 の物性は上記の LC-1 の物性とほとんど違いはなかった。CLC-2 をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入し、実施例1と同様な手法により素子を得た。その後素子を分解し、液晶組成物を高速液体クロマトグラフィーにて残存モノマー量を測定した結果を表4に示す。

## 【0163】

【表 4】

紫外線照射前のモノマー量	0.3%
紫外線照射後のモノマー量	0.004%

## 【0164】

上記の結果から、合成例(5)の重合性化合物は、光重合開始剤がなくても重合が十分進行し、残存モノマー量が僅かであることがわかった。また、上記液晶素子の紫外線照射前後のプレチルト角(クリスタルローテーション法)及び素子の電気光学特性の測定結果を表5に示す。

## 【0165】

【表 5】

紫外線照射前のプレチルト角	89.0
紫外線照射後のプレチルト角	84.0
V <sub>t h</sub> (V)	2.80

## 【0166】

上記のプレチルト角の結果から、重合性化合物が重合することにより、液晶分子にプレチルトが付与された垂直配向性液晶表示素子を得ることがわかった。

(比較例1)

液晶組成物 LC-1 99.7% に対して、合成例(6)で示される重合性化合物を0.3% 添加し均一溶解することにより重合性液晶組成物 CLC-3 を調製した。CLC-3 の物性は上記の LC-1 の物性とほとんど違いはなかった。CLC-3 をセルギャップ 3.5 μm でホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角(クリスタルローテーション法)を測定した後、周波数 1 KHz で 1.8 V の矩形波を印加しながら、320 nm 以下の紫外線をカットするフィルターを介して、高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が 50 mW/cm<sup>2</sup> となるように調整して 600 秒間照射して、重合性液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。その後素子を

10

20

30

40

50

分解し、液晶組成物を高速液体クロマトグラフィー（HPLC：溶媒アセトニトリル）にて残存モノマー量を測定した結果を表6に示す。

【0167】

【表6】

紫外線照射前のモノマー量	0.3%
紫外線照射後のモノマー量	0.04%

【0168】

上記の結果から、合成例(6)の重合性化合物は、光重合開始剤がなくても重合が進行するが、モノマー残存量は多かった。また、上記液晶素子の紫外線照射前後のプレチルト角（クリスタルローテーション法）及び素子の電気光学特性の測定結果を表3に素子の紫外線照射前後のプレチルト角及び素子の電気光学特性を表7に示す。

10

【0169】

【表7】

紫外線照射前のプレチルト角	89.3
紫外線照射後のプレチルト角	87.2
V <sub>th</sub> (V)	2.42

【0170】

上記のプレチルト角の結果から、重合性化合物が重合することにより、液晶分子にプレチルトが付与された垂直配向性液晶表示素子を得ることがわかった。また、この液晶組成物を-20℃で保存したが3日で結晶が析出し、溶解性が低いことが分かった。

20

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/20</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/20
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/18</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/18
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/42</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/42
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/32</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/32
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/14</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/14
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/16</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/16
<i>C 0 9 K</i>	<i>19/22</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 9 K 19/22

Fターム(参考) 4H027 BA13 BD10 BD11 BD13 BE05 CB03 CB05 CC03 CD03 CD05  
CF03 CF05 CG01 CG05 CH03 CH05 CK01 CM01 CM05 CQ01  
CQ05 CR05 CT01 CT05 CU05 CW01 DE03 DK01 DK03 DK05