

(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2007-9120

(P2007-9120A)

(43) 公開日 平成19年1月18日(2007.1.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 19/38 (2006.01)</b>	C09K 19/38 ZNM	4H027
<b>C09K 19/42 (2006.01)</b>	C09K 19/42	4J246
<b>C09K 19/60 (2006.01)</b>	C09K 19/60 A	
<b>G02F 1/13 (2006.01)</b>	C09K 19/60 C	
<b>C08G 77/48 (2006.01)</b>	C09K 19/60 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 59 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-194257 (P2005-194257)	(71) 出願人	000005201 富士フイルムホールディングス株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年7月1日(2005.7.1)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	高久 浩二 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶組成物、液晶素子、及びシロキサンポリマー架橋体

## (57) 【要約】

【課題】 表示コントラストが高くかつ応答速度の速い液晶組成物、該液晶組成物を含む液晶素子、該液晶組成物に好適なシロキサンポリマー架橋体を提供すること。

【解決手段】 側鎖に液晶性基を有する高分子架橋体と低分子液晶の混合物に、二色性色素を溶解した液晶組成物であり、好適には、前記高分子架橋体が、側鎖に液晶性基を有するシロキサンポリマー架橋体の場合であり、印加電圧の周波数を大きくすることで該液晶組成物の誘電率異方性が正から負に変わる。更に、該液晶組成物を含有する液晶素子、並びに該液晶組成物に好適なシロキサンポリマー架橋体である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 種の、側鎖に液晶性基を有する高分子架橋体と、低分子液晶と、二色性色素とを含有する液晶組成物。

## 【請求項 2】

前記高分子架橋体が、側鎖に液晶性基を有するシロキサンポリマー架橋体であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶組成物。

## 【請求項 3】

印加電圧の周波数を大きくすることによって、誘電率異方性が正から負に変わることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の液晶組成物。

10

## 【請求項 4】

前記低分子液晶の誘電率異方性が、印加電圧の周波数を大きくすることによって正から負へと変化することを特徴とする請求項 3 に記載の液晶組成物。

## 【請求項 5】

前記シロキサンポリマー架橋体に連結した液晶性基及び前記低分子液晶の誘電率異方性が、印加電圧の周波数を大きくすることによって正から負へと変化することを特徴とする請求項 3 に記載の液晶組成物。

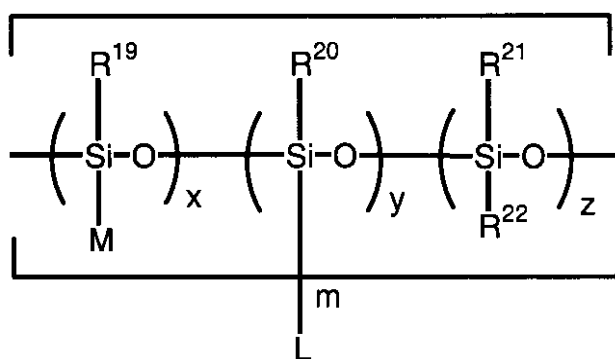
## 【請求項 6】

前記シロキサンポリマー架橋体が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項 2 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

20

## 【化 1】

## 一般式(1)



30

[ 式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  は、各々独立にアルキル基又はアリアル基を表す。M は液晶性基を表す。L は架橋基を表し、m は 2 以上の整数を表す。x は 1 ~ 100 の数を表し、y は 0.1 以上の数を表し、z は 0 以上の数を表す。x が 2 以上のとき、M は同一であっても異なっても良い。]

## 【請求項 7】

前記一般式(1)において、シロキサンポリマーのケイ素原子と架橋基 L が、炭素原子で結合していることを特徴とする請求項 6 に記載のシロキサンポリマー架橋体。

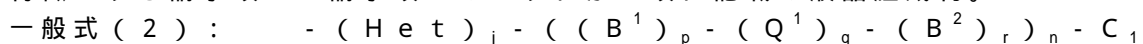
40

## 【請求項 8】

前記低分子液晶が、ネマチック液晶又はスメクチック液晶であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

## 【請求項 9】

前記二色性色素の少なくとも 1 種が、下記一般式(2)で表される置換基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。



[ 式中、Het は酸素原子又は硫黄原子であり、 $B^1$  及び  $B^2$  は、各々独立に、アリーレン

50

基、ヘテロアリーレン基又は2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $Q^1$ は2価の連結基を表し、 $C^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$ は0又は1を表し、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、各々独立に0～5の整数を表し、 $n$ は1～3の整数を表し、 $(p+r) \times n$ は3～10の整数であり、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ がそれぞれ2以上の時、2以上の $B^1$ 、 $Q^1$ 及び $B^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$ が2以上の時、2以上の $\{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}$ は、それぞれ、同一でも異なってもよい。]

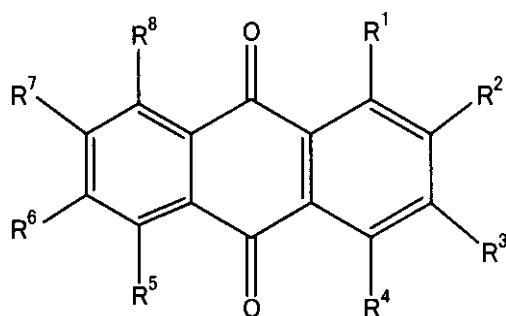
【請求項10】

前記二色性色素の少なくとも一種が、下記一般式(3)で表される化合物である請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の液晶組成物。

10

【化2】

一般式(3)



20

〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ の少なくとも一つは、 $-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ であり、他は各々独立に水素原子又は置換基である。Hetは酸素原子又は硫黄原子であり、 $B^1$ 及び $B^2$ は、各々独立に、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又は2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $Q^1$ は2価の連結基を表し、 $C^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$ は0又は1を表し、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、各々独立に0～5の整数を表し、 $n$ は1～3の整数を表し、 $(p+r) \times n$ は3～10の整数であり、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ がそれぞれ2以上の時、2以上の $B^1$ 、 $Q^1$ 及び $B^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$ が2以上の時、2以上の $\{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}$ は同一でも異なってもよい。]

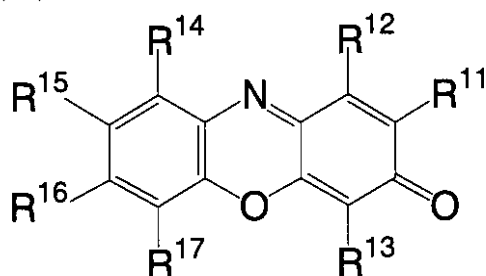
30

【請求項11】

前記二色性色素の少なくとも一種が、下記一般式(4)で表される化合物である請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【化3】

一般式(4)



40

〔式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ の少なくとも一つは、 $-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ であり、他は各々独立に水素原子又は置換基である。Hetは酸素原子又は硫黄原子であり、 $B^1$ 及び $B^2$ は各々独立にアリーレン

50

基、ヘテロアリーレン基又は2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $Q^1$ は2価の連結基を表し、 $C^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$ は0又は1を表し、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、各々独立に0～5の整数を表し、 $n$ は1～3の整数を表し、 $(p+r) \times n$ は3～10の整数であり、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ がそれぞれ2以上の時、2以上の $B^1$ 、 $Q^1$ 及び $B^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$ が2以上の時、2以上の $\{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}$ は同一でも異なってもよい。]

【請求項12】

少なくとも一方が透明電極である一对の電極と、該一对の電極間に液晶層を有する液晶素子であって、

10

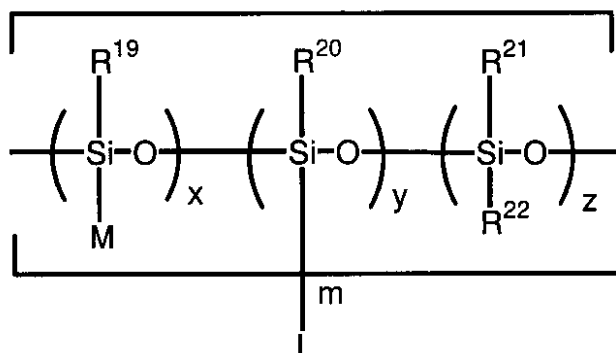
前記液晶層が請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の液晶組成物を含有することを特徴とする液晶素子。

【請求項13】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むシロキサンポリマー架橋体。

【化4】

一般式(1)



20

[式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は、各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。Mは液晶性基を表す。Lはシロキサンポリマーのケイ素原子と炭素原子で結合する架橋基を表し、 $m$ は2以上の整数を表す。 $x$ は1～100の数を表し、 $y$ は0.1以上の数を表し、 $z$ は0以上の数を表す。 $x$ が2以上のとき、Mは同一であっても異なってもよい。]

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶組成物及び該液晶組成物を含有する液晶層を有する液晶素子、特にゲスト-ホスト方式の液晶素子に好適に利用できる液晶素子、並びに該液晶組成物及び該液晶素子に好適なシロキサンポリマーに関する。

【背景技術】

40

【0002】

デジタル情報の普及に伴い、デジタル情報を表示するためのディスプレイ(以下、電子ペーパーと呼ぶ)の重要性が増している。電子ペーパーに要求される性能としては、高い視認性と低消費電力が挙げられる。高い視認性とは、紙に近い白地を意味しており、そのためには、紙と同様の散乱白地に基づく表示方式が適している。低消費電力に関しては、反射型表示方式が、自発光型表示方式よりも低消費電力である。これまで、電子ペーパーとして、多くの方式が提案されている。例えば、反射型液晶表示方式、電気泳動表示方式、磁気泳動表示方式、二色球回転方式、エレクトロクロミック表示方式、ロイコサーマル表示方式などである。いずれの方式についても、高い視認性という観点からは、満足できるレベルにはなく、その改善が求められていた。

50

## 【0003】

液晶素子（液晶表示素子）については、すでに多くの方式が提案されており、中でもゲストホスト方式の液晶素子は、明るい表示が可能であって、反射型に適した液晶素子として期待されている。2色性色素は、1軸の光吸収軸を有し、光吸収軸方向に振動する光のみを吸収することから、電場による液晶の動きに合わせて、2色性色素の配向を変化させ、光吸収軸の向きを制御することにより、セルの吸光状態を変化させることができる。

## 【0004】

ゲスト-ホスト方式液晶素子の表示コントラストは、液晶層を構成する液晶組成物中の二色性色素のオーダーパラメータもしくはホスト液晶、又はセル構造によって左右されることが知られている。一般に、ネマチック液晶と二色性色素を組み合わせた液晶組成物は、配向処理した基板間に存在した場合には、ネマチック液晶が一軸配向状態をとるため片側の直線偏光しか吸収できず、半分の光が透過するため、表示コントラスト比が上がらない。また、配向処理をしていない基板間に、ネマチック液晶と二色性色素を組み合わせた液晶組成物を注入した場合にも、マルチドメイン状態をとるため、片側の直線偏光しか吸収できず、半分の光が透過するため、表示コントラスト比が上がらない。

10

## 【0005】

そのため、全方位の光を吸収させる方式として、相転移方式、1/4波長板方式、ゲストホスト液晶ドロプレットをポリマーに分散させたモード（GH-PDLC）が提案されている。

しかし、相転移方式では、用いる液晶の屈折率異方性の影響により入射光がらせん構造にそって旋光することで、吸光度が減少してしまうという問題がある。

20

また、1/4波長板方式では、偏光解消を防ぐために金属反射板を用いなければならず、散乱による白地を表現できないという問題がある。

これに対し、GH-PDLCでは、軸方向が液晶ドロプレット間でランダムになり、全方位の光を吸収できるようになる。しかしながら、ポリマーネットワークに束縛された液晶を動かすのに高い電圧が必要であり、表示コントラスト比が上がらないという問題があった。

## 【0006】

この問題を解決するために、ポリマー側鎖部分に液晶性基を有する液晶性ポリマーを用いる方式が提案されている。該方式では、電圧印加により、側鎖液晶分子も応答することで表示コントラスト比が向上する。ポリマー主鎖としては、誘電率が小さいものが好ましく、液晶性シロキサンポリマーを用いる方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。該混合液晶においては、液晶素子のスイッチングは、電場ON/OFFによる液晶の配向変化であり、応答速度の改善が求められていた。また、該液晶性シロキサンポリマーは直鎖構造であり、光吸収効率が満足のいくレベルになかった。

30

## 【0007】

これに対し、印加電圧の周波数を増大していくと、誘電率異方性が正から負へと変化する二周波駆動液晶を利用して、液晶の配向変化を電場により可逆的に起こす「二周波駆動方法」が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。この方式では、能動的にスイッチオフできるため、応答速度が速いという利点を有し、プロジェクター用途として利用されている。

40

## 【0008】

さらに、この二周波駆動液晶を用いたGH-PDLCが知られている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、該高分子は液晶性基を有さないアクリレート系オリゴマーであり、表示コントラスト及び駆動電圧が満足できるものではなかった。

## 【0009】

よって、より高い表示コントラスト比及びより速い応答速度をもたらす液晶素子の提供が望まれていた。

【特許文献1】特開平9-40955号公報

【特許文献2】特開平9-33894号公報

50

【非特許文献1】Applied Physics Letters, Vol. 25, No. 4, 186 - 188 (1974)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上記問題を解決することであり、表示コントラストが高くかつ応答速度の速い液晶組成物、及び該液晶組成物を含む液晶素子、並びに該液晶組成物及び該液晶素子に好適なシロキサンポリマー提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するための手段は以下の通りである。

[1] 少なくとも1種の、側鎖に液晶性基を有する高分子架橋体と、低分子液晶と、二色性色素とを含有する液晶組成物。

【0012】

[2] 前記高分子架橋体が、側鎖に液晶性基を有するシロキサンポリマー架橋体であることを特徴とする前記[1]に記載の液晶組成物。

【0013】

[3] 印加電圧の周波数を大きくすることによって、誘電率異方性が正から負に変わることを特徴とする前記[1]又は[2]に記載の液晶組成物。

【0014】

[4] 前記低分子液晶の誘電率異方性が、印加電圧の周波数を大きくすることによって正から負へと変化することを特徴とする前記[3]に記載の液晶組成物。

【0015】

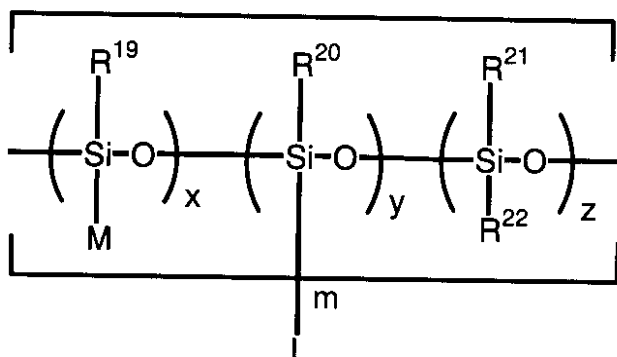
[5] 前記シロキサンポリマー架橋体に連結した液晶性基及び前記低分子液晶の誘電率異方性が、印加電圧の周波数を大きくすることによって正から負へと変化することを特徴とする前記[3]に記載の液晶組成物。

【0016】

[6] 前記シロキサンポリマー架橋体が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする前記[2]～[5]のいずれか1項に記載の液晶組成物。

【化1】

一般式(1)



[式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は、各々独立にアルキル基又はアリアル基を表す。Mは液晶性基を表す。Lは架橋基を表し、mは2以上の整数を表す。xは1～100の数を表し、yは0.1以上の数を表し、zは0以上の数を表す。xが2以上のとき、Mは同一であっても異なっていても良い。]

【0017】

[7] 前記一般式(1)において、シロキサンポリマーのケイ素原子と架橋基Lが、炭素原子で結合していることを特徴とする前記[6]に記載のシロキサンポリマー架橋体。

## 【0018】

[ 8 ] 前記低分子液晶が、ネマチック液晶又はスメクチック液晶であることを特徴とする前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

## 【0019】

[ 9 ] 前記二色性色素の少なくとも 1 種が、下記一般式 ( 2 ) で表される置換基を有することを特徴とする前記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

一般式 ( 2 ) :  $-(\text{Het})_j - ((\text{B}^1)_p - (\text{Q}^1)_q - (\text{B}^2)_r)_n - \text{C}^1$

[ 式中、Het は酸素原子又は硫黄原子であり、 $\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  は、各々独立に、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又は 2 価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{Q}^1$  は 2 価の連結基を表し、 $\text{C}^1$  はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$  は 0 又は 1 を表し、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  は、各々独立に 0 ~ 5 の整数を表し、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $(p+r) \times n$  は 3 ~ 10 の整数であり、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  がそれぞれ 2 以上の時、2 以上の  $\text{B}^1$ 、 $\text{Q}^1$  及び  $\text{B}^2$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$  が 2 以上の時、2 以上の  $\{(\text{B}^1)_p - (\text{Q}^1)_q - (\text{B}^2)_r\}$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい。]

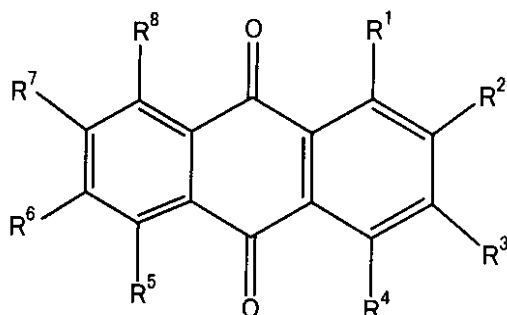
10

## 【0020】

[ 10 ] 前記二色性色素の少なくとも一種が、下記一般式 ( 3 ) で表される化合物である前記 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

## 【化 2】

## 一般式(3)



20

30

## 【0021】

[ 式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  及び  $\text{R}^8$  の少なくとも一つは、 $-(\text{Het})_j - \{(\text{B}^1)_p - (\text{Q}^1)_q - (\text{B}^2)_r\}_n - \text{C}^1$  であり、他は各々独立に水素原子又は置換基である。Het は酸素原子又は硫黄原子であり、 $\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  は、各々独立に、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又は 2 価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{Q}^1$  は 2 価の連結基を表し、 $\text{C}^1$  はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$  は 0 又は 1 を表し、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  は、各々独立に 0 ~ 5 の整数を表し、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を表し、 $(p+r) \times n$  は 3 ~ 10 の整数であり、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  がそれぞれ 2 以上の時、2 以上の  $\text{B}^1$ 、 $\text{Q}^1$  及び  $\text{B}^2$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$  が 2 以上の時、2 以上の  $\{(\text{B}^1)_p - (\text{Q}^1)_q - (\text{B}^2)_r\}$  は同一でも異なってもよい。]

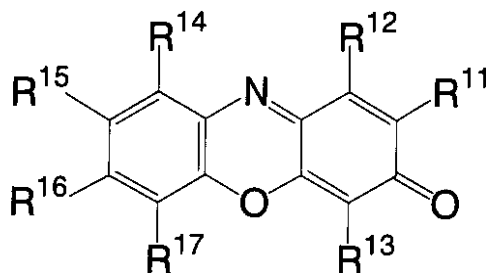
40

## 【0022】

[ 11 ] 前記二色性色素の少なくとも一種が、下記一般式 ( 4 ) で表される化合物である前記 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

【化3】

## 一般式(4)



10

【0023】

〔式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>の少なくとも一つは、-(Het)<sub>j</sub>-{(B<sup>1</sup>)<sub>p</sub>-(Q<sup>1</sup>)<sub>q</sub>-(B<sup>2</sup>)<sub>r</sub>}<sub>n</sub>-C<sup>1</sup>であり、他は各々独立に水素原子又は置換基である。Hetは酸素原子又は硫黄原子であり、B<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>は各々独立にアリーレン基、ヘテロアリーレン基又は2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、Q<sup>1</sup>は2価の連結基を表し、C<sup>1</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、jは0又は1を表し、p、q及びrは、各々独立に0～5の整数を表し、nは1～3の整数を表し、(p+r)×nは3～10の整数であり、p、q及びrがそれぞれ2以上の時、2以上のB<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、nが2以上の時、2以上の{(B<sup>1</sup>)<sub>p</sub>-(Q<sup>1</sup>)<sub>q</sub>-(B<sup>2</sup>)<sub>r</sub>}は同一でも異なってもよい。〕

20

【0024】

〔12〕 少なくとも一方が透明電極である一对の電極と、該一对の電極間に液晶層を有する液晶素子であって、

前記液晶層が前記〔1〕～〔11〕のいずれか1項に記載の液晶組成物を含有することを特徴とする液晶素子。

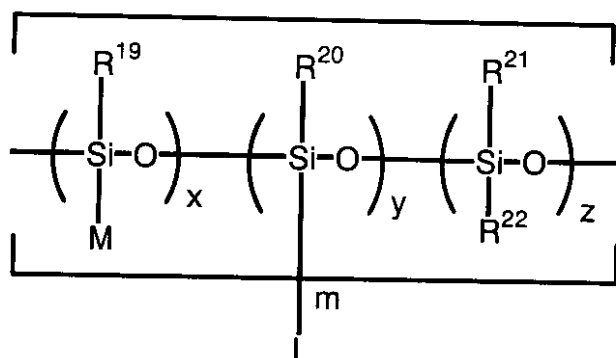
【0025】

〔13〕 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むシロキサンポリマー架橋体。

30

【化4】

## 一般式(1)



40

〔式中、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>は、各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。Mは液晶性基を表す。Lはシロキサンポリマーのケイ素原子と炭素原子で結合する架橋基を表し、mは2以上の整数を表す。xは1～100の数を表し、yは0.1以上の数を表し、zは0以上の数を表す。xが2以上のとき、Mは同一であっても異なってもよい。〕

【発明の効果】

50



## 【0026】

本発明によって、表示コントラストが高く、かつ応答速度の速い液晶組成物、及び該液晶組成物を含む液晶素子、並びに該液晶組成物及び該液晶素子に好適なシロキサンポリマーを提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0027】

本発明は、少なくとも1種の、側鎖に液晶性基を有する高分子架橋体（本発明の高分子架橋体）と、低分子液晶と、二色性色素とを含有する液晶組成物であり、更に該液晶組成物を含み印加電圧の周波数を大きくすることで、該液晶組成物の誘電率異方性が正から負に変わる液晶組成物である。また、本発明は、該液晶組成物を含む液晶素子である。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

10

## 【0028】

本発明の液晶組成物は、側鎖に液晶性基を有し、連結基によって架橋された高分子架橋体（高分子として好ましくはシロキサンポリマー）と、低分子液晶と、二色性色素とをそれぞれ少なくとも1種含む液晶組成物である。また該液晶組成物は、印加電圧の周波数を大きくすることで該液晶組成物の誘電率異方性が正から負に変わることが好ましい。該液晶組成物において、少なくとも低分子液晶が二周波駆動性を示すことが好ましく、高分子架橋体（好ましくはシロキサンポリマー）及び低分子液晶の両方が二周波駆動性を示すことがより好ましい。

20

## 【0029】

本発明の高分子架橋体は、側鎖に液晶性基を有する高分子（主鎖）が、架橋基（連結基）によって架橋された高分子架橋体であり、該高分子は、シロキサンポリマーであることが好ましい。以下、シロキサンポリマーから得られる高分子架橋体を「本発明のシロキサンポリマー架橋体」と称する場合がある。本発明の高分子架橋体において、側鎖の液晶性基は、液晶性を示す基であれば特に制限はないが、下記に示す一般式（1）におけるMで表される基であることが好ましい。該液晶性基は、高分子架橋体の高分子側鎖に有するとともに、さらに架橋基（連結基）に有してもよい。高分子主鎖としては、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミン、ポリスチレンであることが好ましく、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリシロキサンであることがより好ましい。

30

## 【0030】

従来報告されている、側鎖に液晶性基を有する液晶性シロキサンポリマー（直鎖構造）では、全方位の光を完全に吸収することが容易でなかったが、本発明の、側鎖に液晶性基を有する高分子架橋体では、高分子が架橋基（連結基）によって架橋されているために光吸収の点において極めて有効である。

## 【0031】

従来液晶組成物に用いられる高分子液晶に比べ、本発明の高分子架橋体の屈折率は、本発明の液晶組成物における低分子液晶の屈折率に実質的に近いことが好ましい。高分子架橋体と該低分子液晶との屈折率差が $-0.4$ 以上 $0.4$ 以下の範囲であることが好ましく、 $-0.2$ 以上 $0.2$ 以下の範囲であることがより好ましく、 $-0.15$ 以上 $0.15$ 以下の範囲であることがさらに好ましい。高分子架橋体の屈折率と、低分子液晶の屈折率との差が近くなると、屈折率差に起因する光散乱を低減することができ、ゲスト-ホスト液晶組成物として好適である。

40

## 【0032】

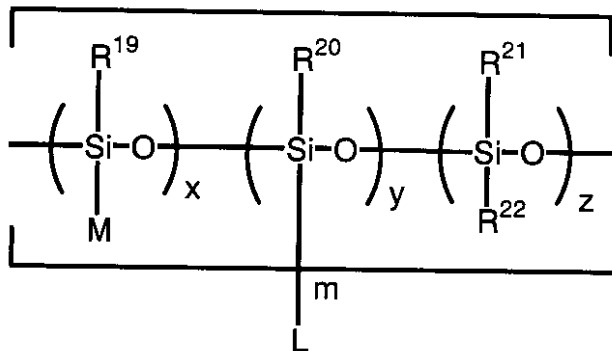
本発明の高分子架橋体は、高分子としてシロキサンポリマーを用いた高分子架橋体（シロキサンポリマー架橋体）が好ましい。該シロキサンポリマーは、高分子の主鎖骨格がシロキサンポリマーであり、そこから枝分かれしている側鎖部分に液晶性基を有する。該シロキサンポリマー高分子架橋体は、特に限定されないが、一般式（1）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

50

【 0 0 3 3 】

【 化 5 】

一般式(1)



10

【 0 0 3 4 】

一般式(1)において、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、及び $\text{R}^{22}$ は、各々独立にアルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していても良い。

$\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、又は $\text{R}^{22}$ で表されるアルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30、より好ましくは、炭素数1から14、更に好ましくは炭素数1から4のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-クロロエチル、2-シアノエチルが挙げられる。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、これらは置換基を有していても、無置換であってもよい。シクロアルキル基としては、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-メチルシクロヘキシル、4-*n*-エチルシクロヘキシル、4-*n*-ブチルシクロヘキシルが挙げられる。

20

$\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 、又は $\text{R}^{22}$ で表されるアリール基としては、好ましくは炭素数6から20、より好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から12のアリール基、例えばフェニル、*p*-トリル、ナフチル、*p*-シアノフェニル、*p*-フルオロフェニル、*m*-クロロフェニルが挙げられる。これらは置換基を有していても、無置換であってもよい。

30

【 0 0 3 5 】

置換基としては、以下に記載の置換基群Vが挙げられる。

(置換基群V)

ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、沃素、フッ素)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、更に好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカロポニル)、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、更に好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基(例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ピペリジノスルフォニル)、ニトロ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、更に好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ)、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から12、更に好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、*p*-メチルフェノキシ、*p*-クロロフェノキシ、ナフトキシ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、更に好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ)、炭素数1から20、

40

50

好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 8 のスルホニル基（例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 8 のスルフィニル基（例えばメタンスルフィニル、エタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル）、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 12、更に好ましくは炭素数 1 から 8 の置換又は無置換のアミノ基（例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ、4 - メチルフェニルアミノ、4 - エチルフェニルアミノ、3 - n - プロピルフェニルアミノ、4 - n - プロピルフェニルアミノ、3 - n - ブチルフェニルアミノ、4 - n - ブチルフェニルアミノ、3 - n - ペンチルフェニルアミノ、4 - n - ペンチルフェニルアミノ、3 - トリフルオロメチルフェニルアミノ、4 - トリフルオロメチルフェニルアミノ、2 - ピリジルアミノ、3 - ピリジルアミノ、2 - チアゾリルアミノ、2 - オキサゾリルアミノ、N, N - メチルフェニルアミノ、N, N - エチルフェニルアミノ）、炭素数 0 から 15、好ましくは炭素数 3 から 10、更に好ましくは炭素数 3 から 6 のアンモニウム基（例えばトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム）、炭素数 0 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 6 のヒドラジノ基（例えばトリメチルヒドラジノ基）、炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 6 のウレイド基（例えばウレイド基、N, N - ジメチルウレイド基）、炭素数 1 から 15、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 6 のイミド基（例えばスクシンイミド基）、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 1 から 12、更に好ましくは炭素数 1 から 8 のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ）、炭素数 6 から 80、好ましくは炭素数 6 から 40、更に好ましくは炭素数 6 から 30 のアリールチオ基（例えばフェニルチオ、p - メチルフェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、2 - ピリジルチオ、1 - ナフチルチオ、2 - ナフチルチオ、4 - プロピルシクロヘキシル - 4' - ビフェニルチオ、4 - ブチルシクロヘキシル - 4' - ビフェニルチオ、4 - ペンチルシクロヘキシル - 4' - ビフェニルチオ、4 - プロピルフェニル - 2 - エチニル - 4' - ビフェニルチオ）、炭素数 1 から 80、好ましくは炭素数 1 から 40、更に好ましくは炭素数 1 から 30 のヘテロアリールチオ基（例えば 2 - ピリジルチオ、3 - ピリジルチオ、4 - ピリジルチオ、2 - キノリルチオ、2 - フリルチオ、2 - ピロリルチオ）、炭素数 2 から 20、好ましくは炭素数 2 から 12、更に好ましくは炭素数 2 から 8 のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2 - ベンジルオキシカルボニル）、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 12、更に好ましくは炭素数 6 から 10 のアリーロキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、炭素数 1 から 18、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 5 の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数 1 から 18、好ましくは炭素数 1 から 10、更に好ましくは炭素数 1 から 5 の置換アルキル基（例えばヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、またここでは炭素数 2 から 18、好ましくは炭素数 3 から 10、更に好ましくは炭素数 3 から 5 の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基 1 - シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれる）、炭素数 6 から 20、好ましくは炭素数 6 から 15、更に好ましくは炭素数 6 から 10 の置換又は無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p - カルボキシフェニル、p - ニトロフェニル、3, 5 - ジクロロフェニル、p - シアノフェニル、m - フルオロフェニル、p - トリル、4 - プロピルシクロヘキシル - 4' - ビフェニル、4 - ブチルシクロヘキシル - 4' - ビフェニル、4 - ペンチルシクロヘキシル - 4' - ビフェニル、4 - プロピルフェニル - 2 - エチニル - 4' - ビフェニル）、炭素数 1 から 20、好ましくは炭素数 2 から 10、更に好ましくは炭素数 4 から 6 の置換又は無置換のヘテロアリール基（例えばピリジル、5 - メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）。

#### 【0036】

これら置換基群 V は、ベンゼン環やナフタレン環が縮合した構造もとることができる。

10

20

30

40

50

さらに、これらの置換基上にさらに此処までに説明したVの説明で示した置換基が置換していても良い。

【0037】

$R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び $R^{22}$ で表されるアルキル基及びシクロアルキル基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アンモニウム基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アリール基、ヘテロアリール基であることが好ましい。

【0038】

$R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び $R^{22}$ で表されるアリール基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ア

10

【0039】

$R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び $R^{22}$ で表されるアルキル基又はアリール基のうち、特に好ましくは、メチル基、フェニル基である。

【0040】

一般式(1)において、Mは液晶性基を表す。ここでいう液晶性基とは、数個のフェニル基あるいは環状構造よりなる構造を持ち、いかなるフェーズであってもよいが、好ましくはネマチック相、スメクチック相を示す液晶性化合物と類似の構造をさす。液晶性化合物の具体例としては、液晶便覧編集委員会編、液晶便覧、丸善、2000年の第3章「分子構造と液晶性」に記載されているものなどが挙げられる。

20

【0041】

Mとして好ましくは、誘電率異方性が印加電圧の周波数を大きくすることで正から負へと変化するものであり、そのような液晶化合物としては、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第189～192頁に詳しい。

【0042】

Mとしてより好ましくは、下記一般式(5)で表される構造である。

一般式(5)： $* - (CH_2)_t - (O)_u - ((D^1)_e - L^1)_m - (D^2)_k - (T^1)_{n1}$

30

【0043】

ここで\*はシロキサnpolymerと連結する部位を表す。

【0044】

一般式(5)において、 $D^1$ 及び $D^2$ は、各々独立にアリーレン基、ヘテロアリーレン基、2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、いずれも置換基を有していてもいなくてもよい。

【0045】

$D^1$ 及び $D^2$ で表されるアリーレン基としては、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～10のアリーレン基である。好ましいアリーレン基の具体例を挙げると、フェニレン基、ナフタレン基である。特に好ましくは、置換フェニレン基であり、更に好ましくは1,4-フェニレン基である。

40

$D^1$ 及び $D^2$ で表されるヘテロアリーレン基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数2～9のヘテロアリーレン基である。好ましいヘテロアリーレン基の具体例は、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリミジン環、ピラジン環、チオフェン環、フラン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環及びトリアゾール環からなる基、及びこれらが縮環して形成される縮環の2個の炭素原子から水素をそれぞれ1個ずつ除いて得られるヘテロアリーレン基である。

$D^1$ 及び $D^2$ で表される2価の環状脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数3～20、より好ましくは炭素数4～10の2価の環状脂肪族炭化水素基である。好ましい2価の環状脂肪族炭化水素基の具体例は、シクロヘキサジイル、シクロペンタンジイルであ

50

り、より好ましくはシクロヘキサン - 1, 2 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基であり、特に好ましくは、(E) - シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基である。

【0046】

D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>の表す2価のアリーレン基、2価のヘテロアリーレン基及び2価の環状脂肪族炭化水素基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基群Vが挙げられる。

【0047】

一般式(5)において、L<sup>1</sup>は2価の連結基を表す。好ましくは、アルケニレン基、アルキニレン基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アゾ基、アゾキシ基、アルキレンオキシ基であり、より好ましくは、エステル基、アルキレンオキシ基である。ここで、エステル連結基は、-CO<sub>2</sub>-、-OCO-のどちらであってもよい。

10

【0048】

L<sup>1</sup>で表されるアルケニレン基として、好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10のアルケニレン基であり、例えば、エチニレン基をあげることができる。

L<sup>1</sup>で表されるアルキニレン基として、好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10のアルキニレン基であり、例えば、エチニレン基をあげることができる。

【0049】

L<sup>1</sup>で表されるアルキレンオキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基があげられる。より好ましい置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基であり、特に好ましい置換基は、ハロゲン原子である。好ましいアルキレンオキシ基として、例えば、ジフルオロメチレンオキシ基(-CF<sub>2</sub>O-)があげられる。

20

【0050】

一般式(5)において、T<sup>1</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基を表す。

T<sup>1</sup>として好ましくは、炭素数1~30、より好ましくは炭素数3~20、更に好ましくは炭素数4~18のアルキル基、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、更に好ましくは炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数2~30、より好ましくは炭素数4~21、更に好ましくは炭素数5~19のアルコキシカルボニル基、炭素数2~30、より好ましくは炭素数4~21、更に好ましくは炭素数5~19のアシル基、炭素数2~30、より好ましくは炭素数4~21、更に好ましくは炭素数5~19のアシルオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基である。

30

【0051】

上記、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基は、置換基を有していてもいなくてもよく、置換基としては、上記置換基群Vがあげられ、ハロゲン原子(特に塩素原子、フッ素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基であることが好ましい。

【0052】

T<sup>1</sup>で表されるアルキル基の具体例は、例えば、ブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、オクタデシル基、4-シアノブチル基、トリフルオロメチル基、3-メトキシプロピル基を挙げることができる。

T<sup>1</sup>で表されるアルコキシ基の具体例は、例えば、オクチルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-メトキシエトキシ基を挙げることができる。

T<sup>1</sup>で表されるアルコキシカルボニル基の具体例は、例えば、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基を挙げることができる。

T<sup>1</sup>で表されるアシル基の具体例は、例えば、オクチルカルボニル基、ドデシルカルボニル基を挙げることができる。

40

50

$T^1$ で表されるアシルオキシ基の具体例は、例えば、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基を挙げることができる。

【0053】

$T^1$ は特に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基である。

【0054】

e は 1 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 1 又は 2 である。

m は 1 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 1 又は 2 である。

k は 1 ~ 2 の整数を表す。

$n^1$  は 1 ~ 5 の整数を表し、好ましくは、1 ~ 3 の整数である。

【0055】

一般式(5)において、 $D^1$ と $D^2$ で表される基の総数、すなわち  $e \times m + k$  が 2 ~ 5 の整数であり、より好ましくは 3 ~ 4 の整数である。e、k が 2 以上の時、2 以上の  $D^1$ 、 $D^2$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、m が 2 以上の時、2 以上の  $(D^1)_e - L^1$  は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

10

【0056】

一般式(5)において、特に好ましい e、m、k の組み合わせを以下に記す。

(i) e = 1、m = 2、k = 1

(ii) e = 2、m = 1、k = 1

(iii) e = 2、m = 1、k = 2

【0057】

一般式(5)において、t は 2 ~ 20 の整数を表し、好ましくは 3 ~ 18 の整数であり、より好ましくは 3 ~ 15 の整数である。u は 0 又は 1 を表す。

20

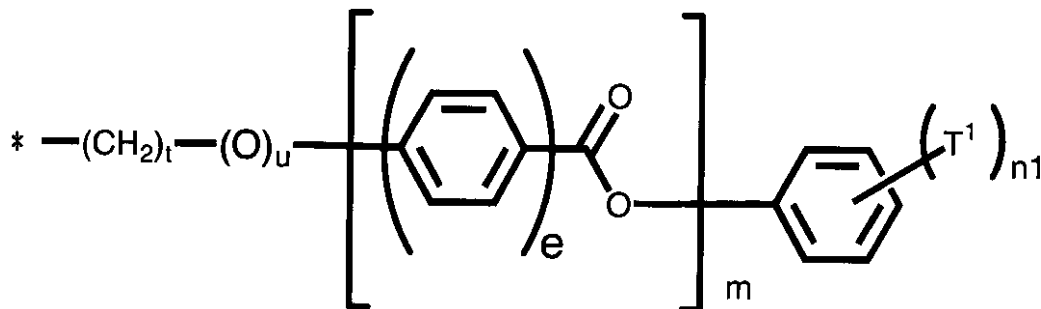
【0058】

一般式(5)は、更に好ましくは、一般式(6)で表される構造の場合である。

【0059】

【化6】

一般式(6)



30

【0060】

一般式(6)において、t、u、e、m、 $T^1$ 、及び  $n^1$  は、一般式(5)における t、u、e、m、 $T^1$ 、及び  $n^1$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

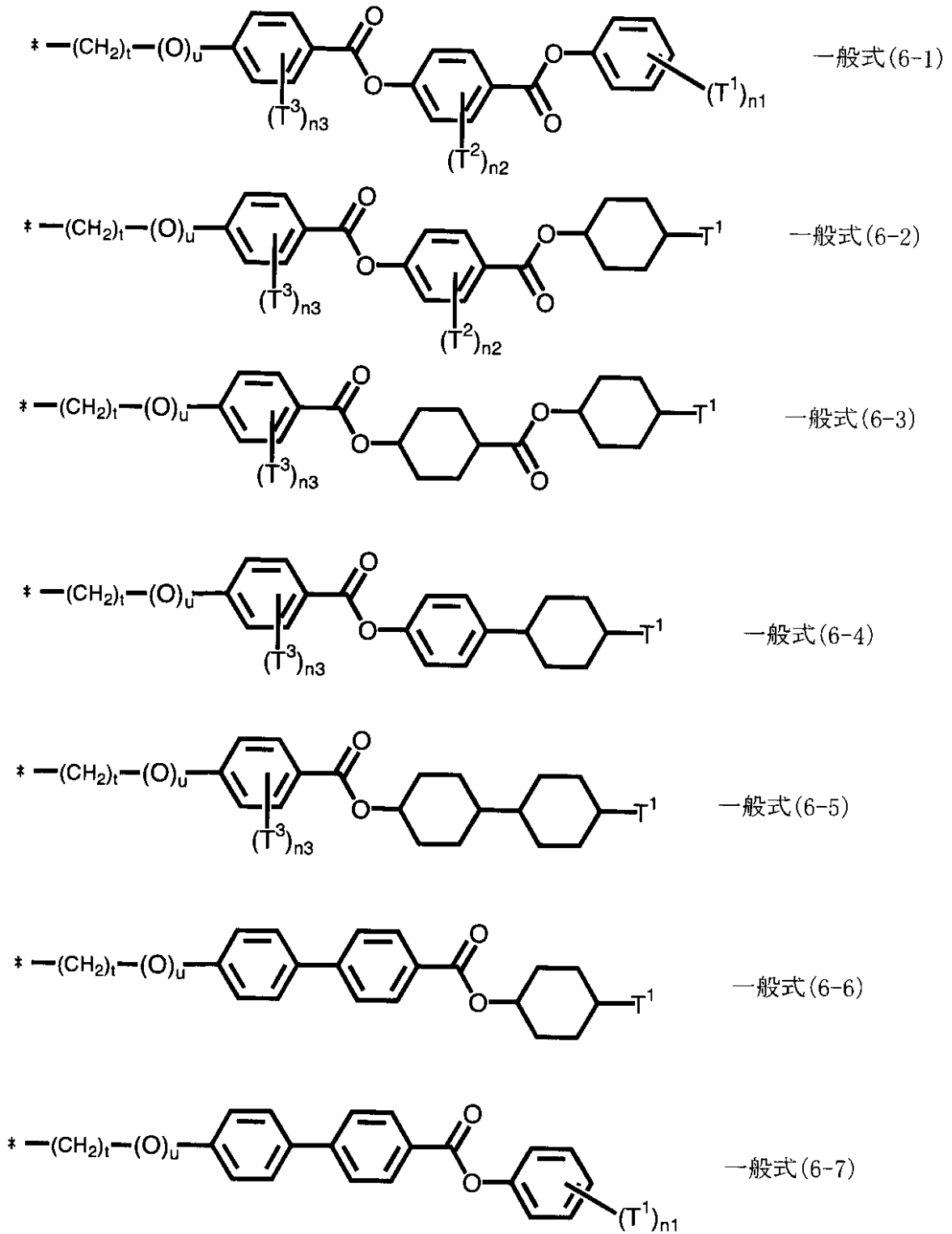
40

【0061】

また、一般式(5)は、更に好ましくは、下記一般式(6-1) ~ (6-12)で表される構造の場合である。

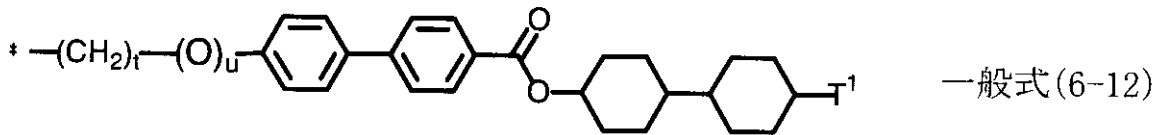
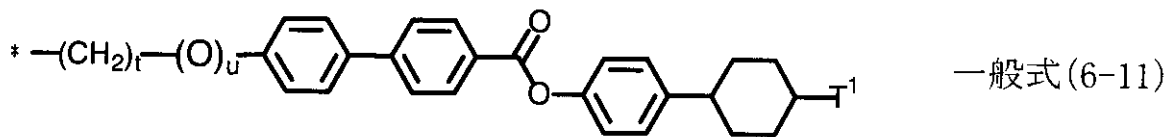
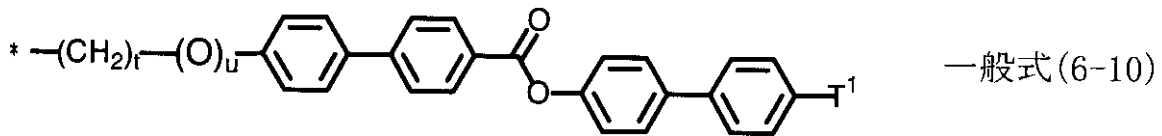
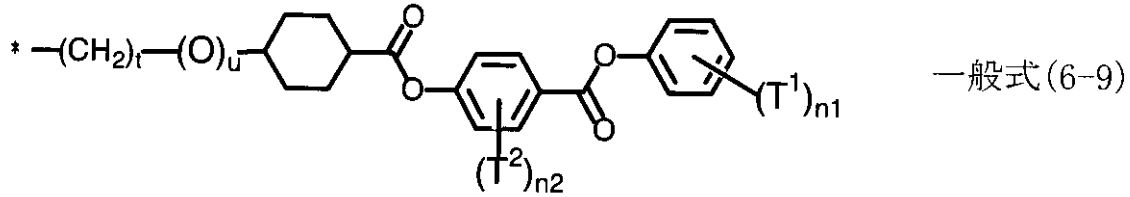
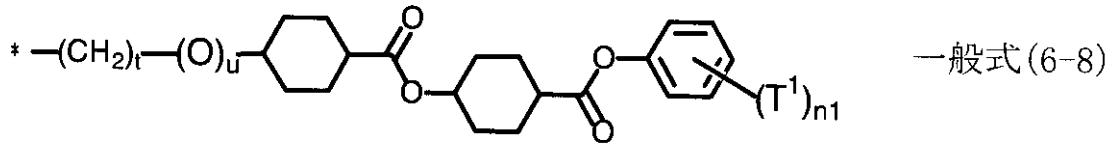
【0062】

【化7】



【0063】

## 【化 8】



## 【0064】

一般式(6-1)~(6-12)において、 $t$ 、 $u$ 、 $\text{T}^1$ 、及び $n1$ は、一般式(5)における $t$ 、 $u$ 、 $\text{T}^1$ 、及び $n1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $\text{T}^2$ 、 $\text{T}^3$ は、ハロゲン、シアノ基、アルコキシ基、アルキル基を表し、好ましくは、ハロゲン、シアノ基である。 $n^2$ 、 $n^3$ は各々独立に1~4の整数を表し、好ましくは1~2の整数である。

## 【0065】

一般式(1)において、 $L$ は架橋基を表し、いかなる構造であっても良いが、好ましい架橋構造の作製方法は、 $\text{Si-H}$ 基を有するポリシラン化合物と末端に不飽和結合を有する多官能性化合物(架橋性化合物)とのヒドロシリレーション反応による合成方法、また、前記ヒドロシリレーション反応により、高分子中に導入されたヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基等を利用して、これに多官能性反応基を有する化合物を反応させる、あるいは熱、紫外線、あるいは放射線の照射をおこなう方法などがあげられる。

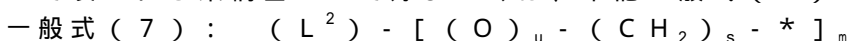
これらの方法によって、シロキサンポリマーのケイ素原子は炭素原子と結合する。

## 【0066】

一般式(1)において、 $L$ は $m$ 個の架橋基であり、ここで $m$ は2~10の整数であり、好ましくは2~8の整数であり、より好ましくは2~6の整数を表す。ここで、「 $\sim$ 個」とは、架橋基 $L$ 上の炭素原子のうち、シロキサンポリマーのケイ素原子と結合可能な炭素原子の総数を表す。

## 【0067】

$L$ で表される架橋基として好ましくは、下記一般式(7)で表される構造である。



ここで $*$ はシロキサンポリマーと連結する部位を表す。

10

20

30

40

50



## 【0068】

一般式(7)において、sは2～30の整数を表し、好ましくは3～20の整数であり、より好ましくは3～15の整数である。

## 【0069】

一般式(7)において、uは0又は1を表す。

## 【0070】

一般式(7)において、mは上述の「～価」と同義であり、2～10の整数であり、好ましくは2～8の整数であり、より好ましくは2～6の整数を表す。

## 【0071】

一般式(7)において、 $L^2$ はアルキレン基、エーテル基又はアリーレン基、又はこれらを組み合わせた基を表す。

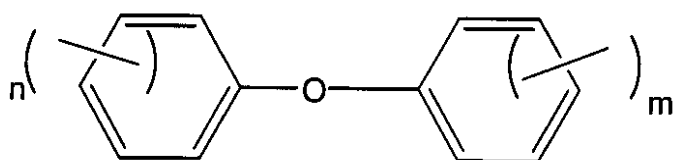
$L^2$ で表されるアルキレン基として、好ましくは炭素数3～30、より好ましくは炭素数4～20、更に好ましくは炭素数4～18である。

$L^2$ で表されるエーテル基として、好ましくは炭素数4～50、より好ましくは炭素数6～40、更に好ましくは炭素数8～30であり、特に好ましくは、下記一般式(8)で表される基である。

## 【0072】

## 【化9】

## 一般式(8)



## 【0073】

一般式(8)において、n及びmは、各々独立に、1～5の整数であり、好ましくは2～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数を表す。

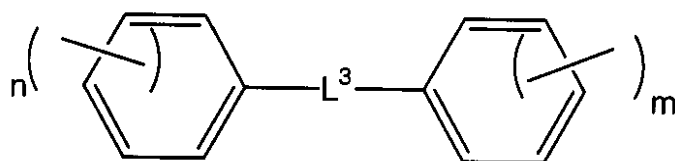
## 【0074】

一般式(7)において、 $L^2$ で表されるアリーレン基として、好ましくは炭素数4～50、より好ましくは炭素数6～40、更に好ましくは炭素数8～20であり、特に好ましくは、下記一般式(9)で表される基である。

## 【0075】

## 【化10】

## 一般式(9)



## 【0076】

一般式(9)において、n及びmは、各々独立に、1～5の整数であり、好ましくは2～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数を表す。一般式(9)における $L^3$ は、単結合、又は炭素数1～20のアルキレン基を表し、好ましくは、単結合又は炭素数1～

10

20

30

40

50

10のアルキレン基であり、特に好ましくは、単結合又は炭素数1～7のアルキレン基である。

【0077】

一般式(1)において、 $x$ は1～100の数を表し、好ましくは、3～50である。 $y$ は0.1以上の数を表し、好ましくは0.1～10であり、より好ましくは0.1～5である。 $z$ は0～100の数を表し、好ましくは0～50であり、より好ましくは0～30である。

$x$ が2以上のとき、 $M$ は同一であっても異なっても良く、 $R^{19}$ も同一であっても異なってもよい。 $y$ が2以上のとき、 $R^{20}$ は同一であっても異なってもよい。 $z$ が2以上のとき、 $R^{21}$ は同一であっても異なってもよい。

10

【0078】

ここで、 $z = 0$ のときはホモポリマーを表し、 $z > 0$ のときはコポリマーを表す。

【0079】

本発明の高分子架橋体(本発明のシロキサンポリマー架橋体も含まれる)の分子量は、特に制限されないが、好ましくは数平均分子量が、1,000～1,000,000の範囲であり、より好ましくは、5,000～300,000である。また、本発明の高分子架橋体は、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

【0080】

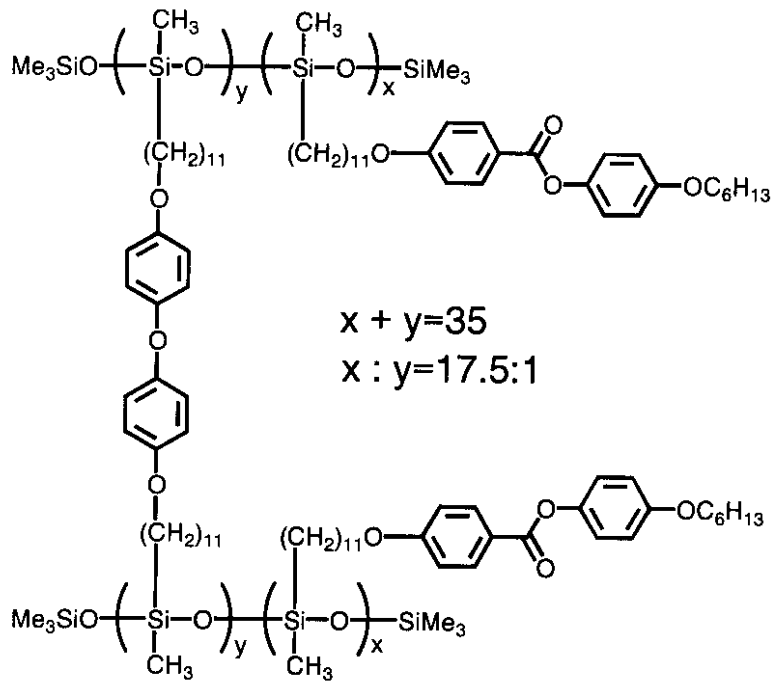
以下に本発明の高分子架橋体(シロキサンポリマー架橋体)の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0081】

【化 1 1】

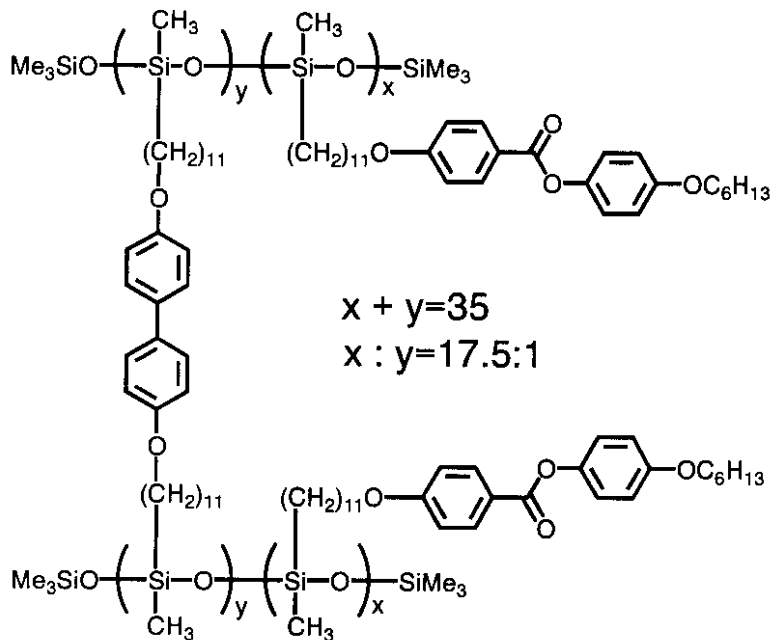
(1)



10

20

(2)



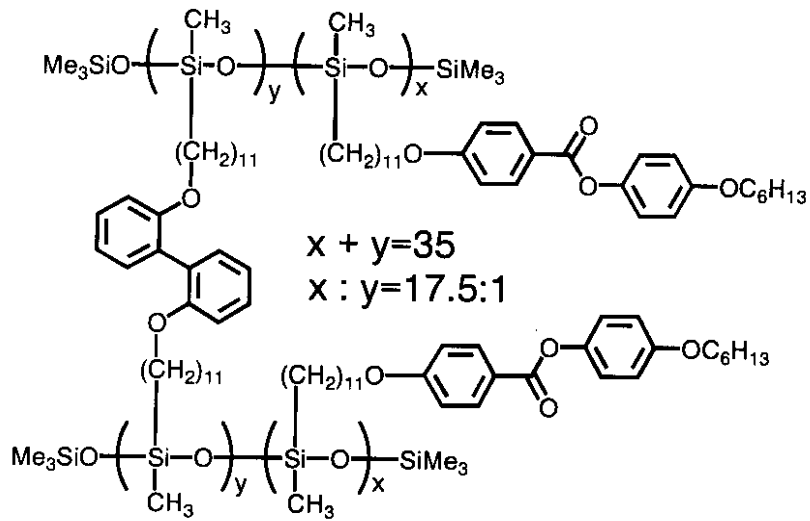
30

40

【 0 0 8 2 】

【化 1 2】

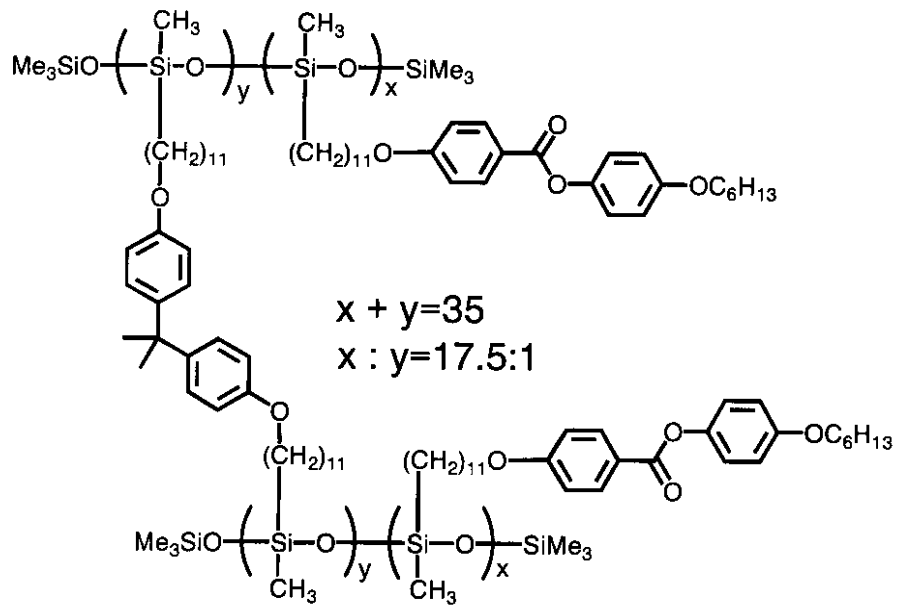
(3)



10

20

(4)

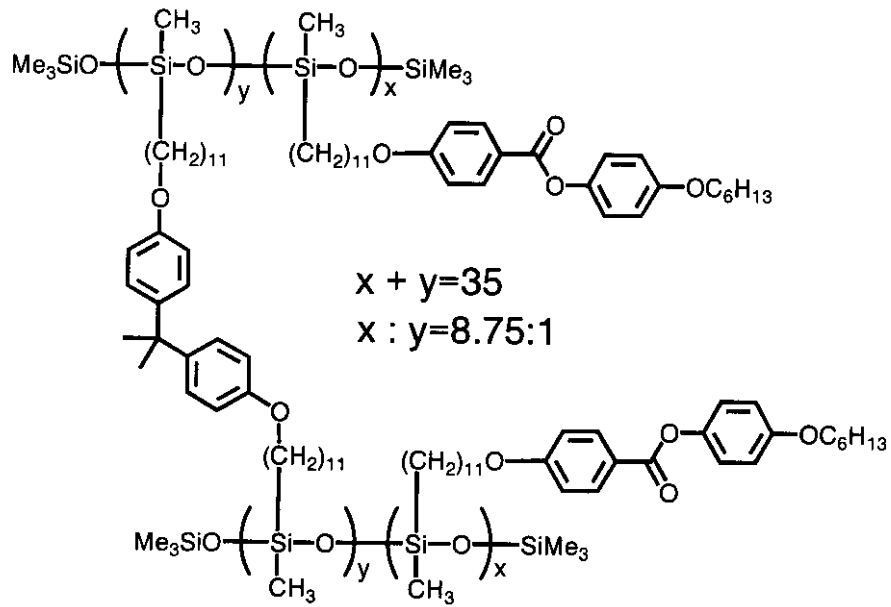


30

【 0 0 8 3 】

【化 1 3】

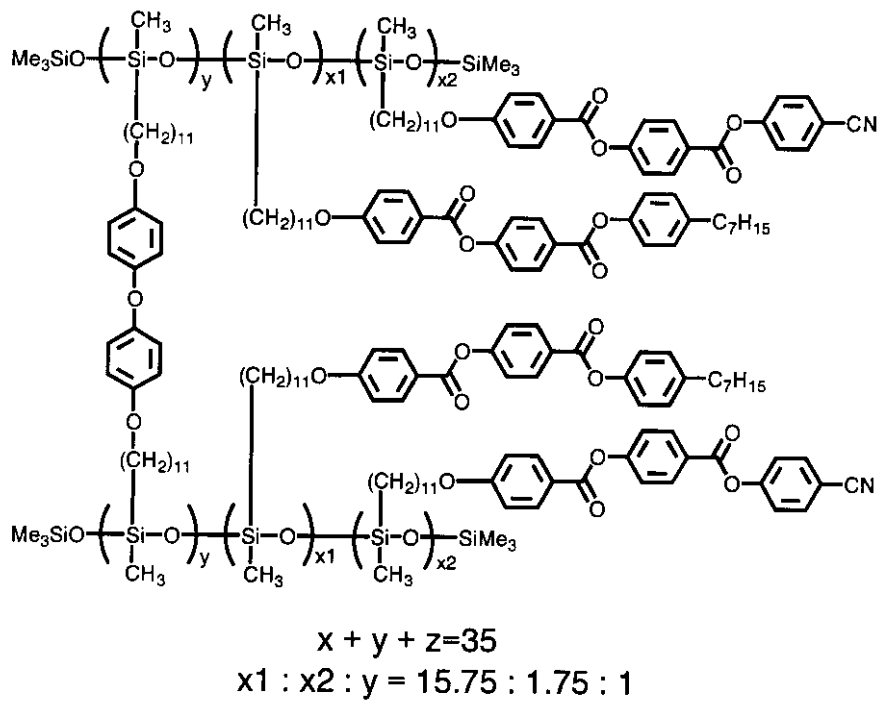
(5)



10

20

(6)



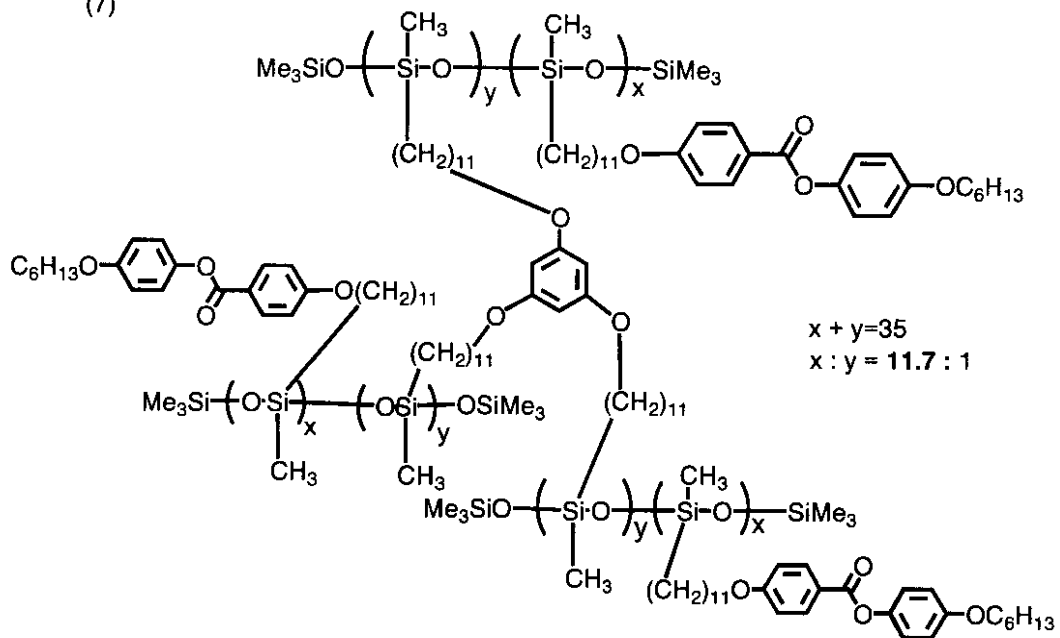
30

40

【 0 0 8 4 】

【化 1 4】

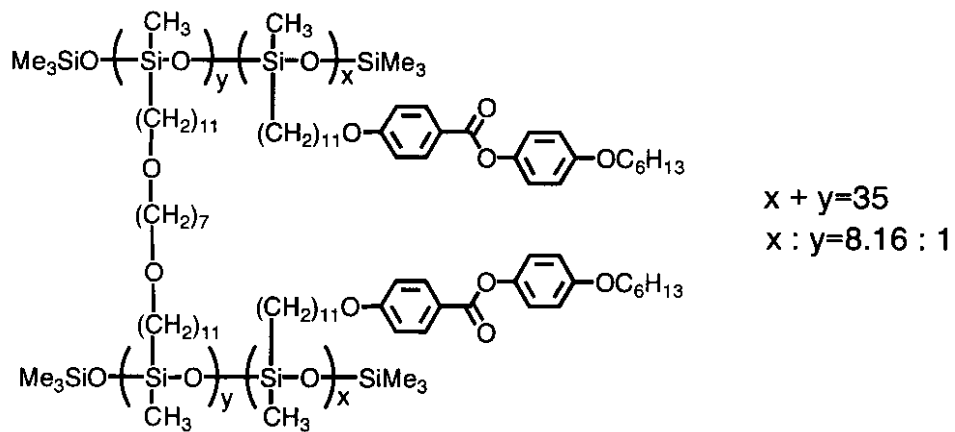
(7)



10

20

(8)

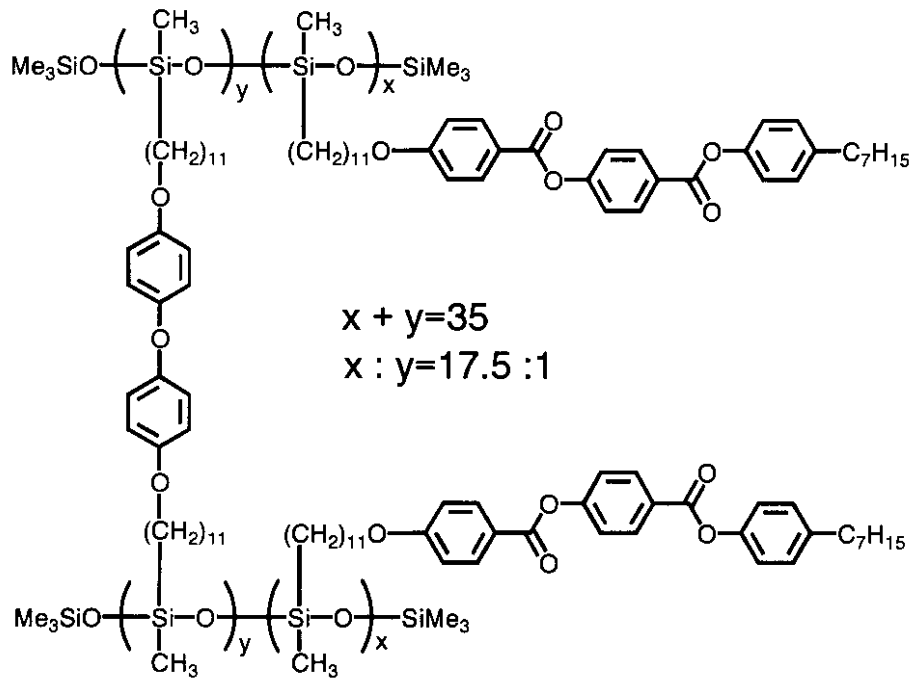


30

【 0 0 8 5 】

【化 1 5】

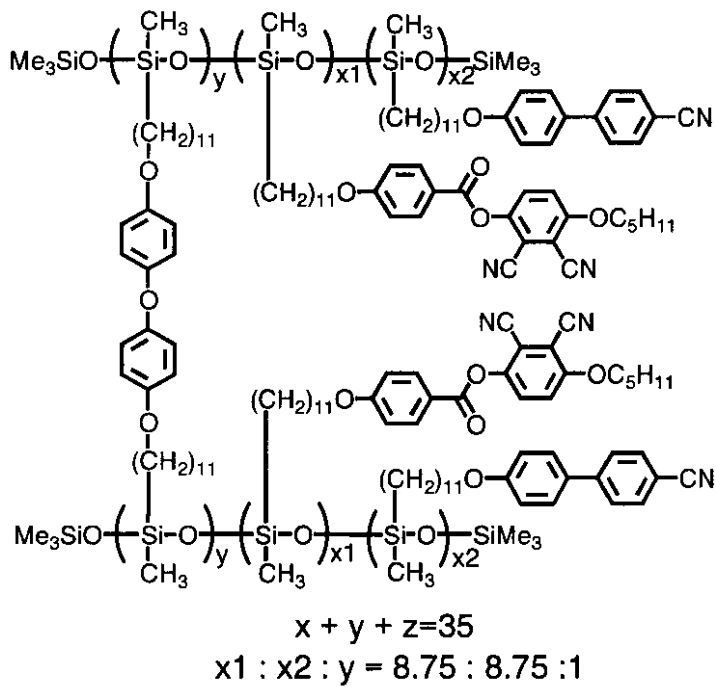
(9)



10

20

(10)



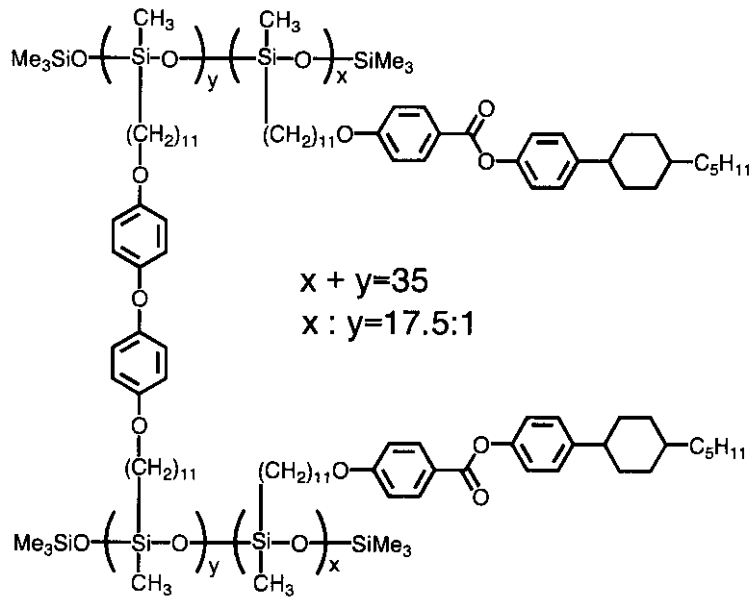
30

40

【 0 0 8 6 】

【化 1 6】

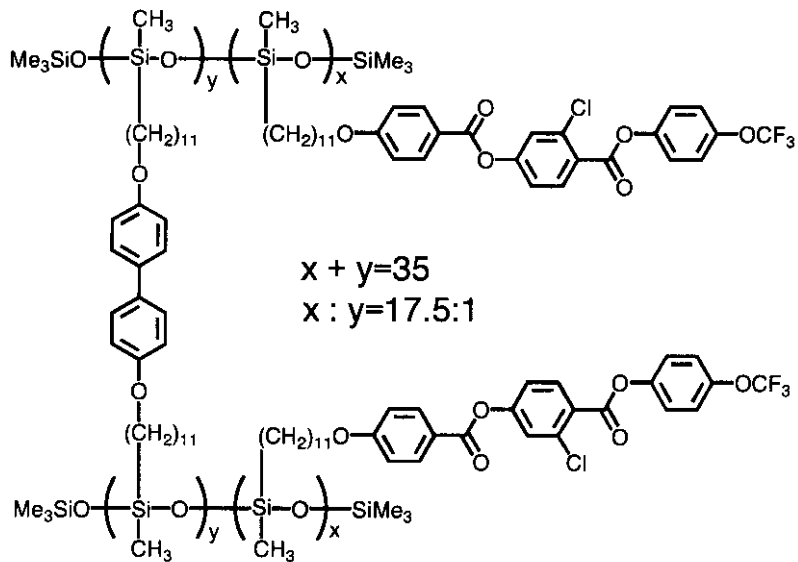
(11)



10

20

(12)



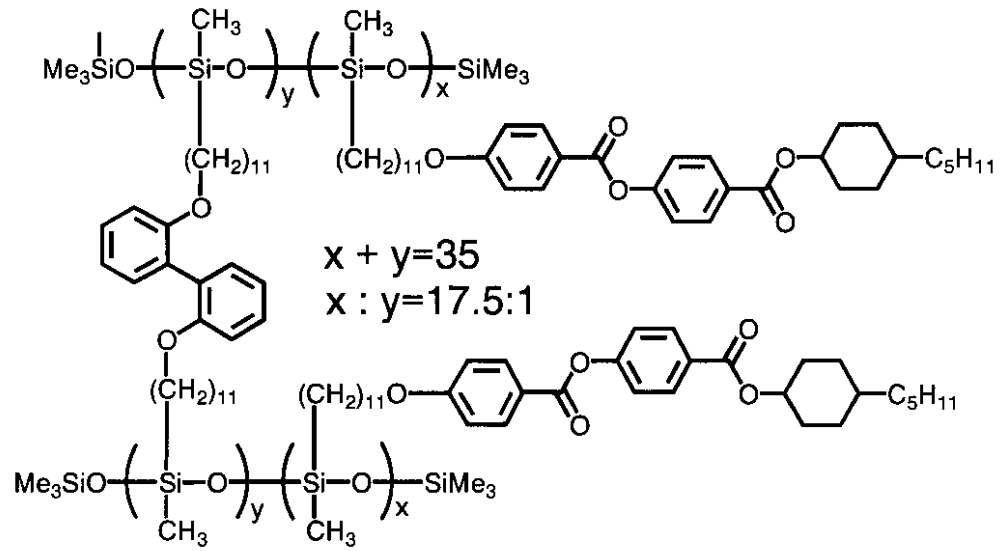
30

【 0 0 8 7 】



【化 1 7】

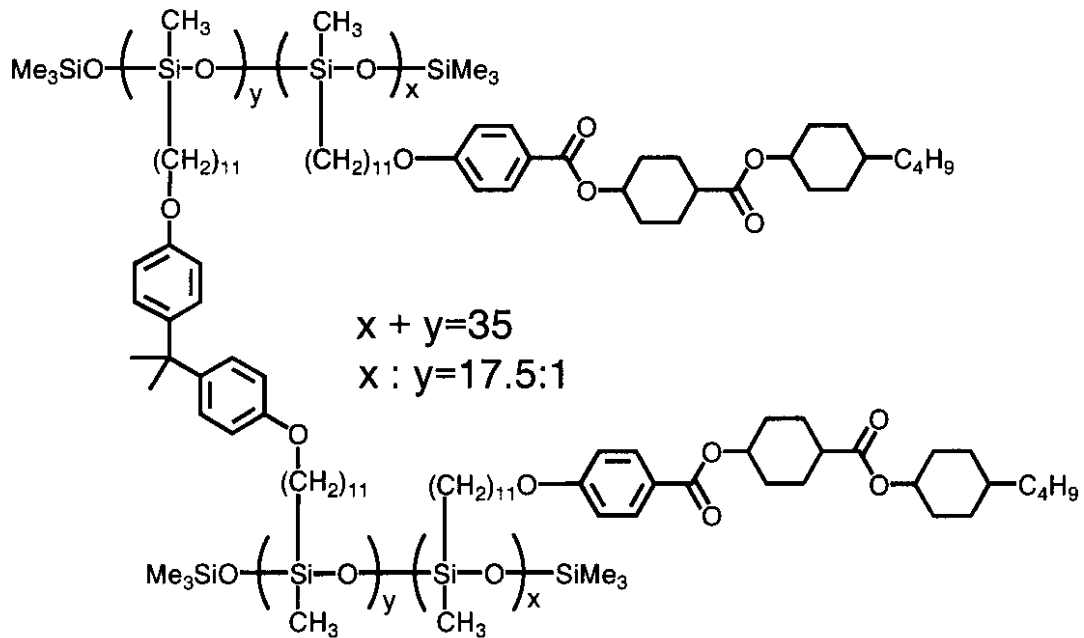
(13)



10

20

(14)



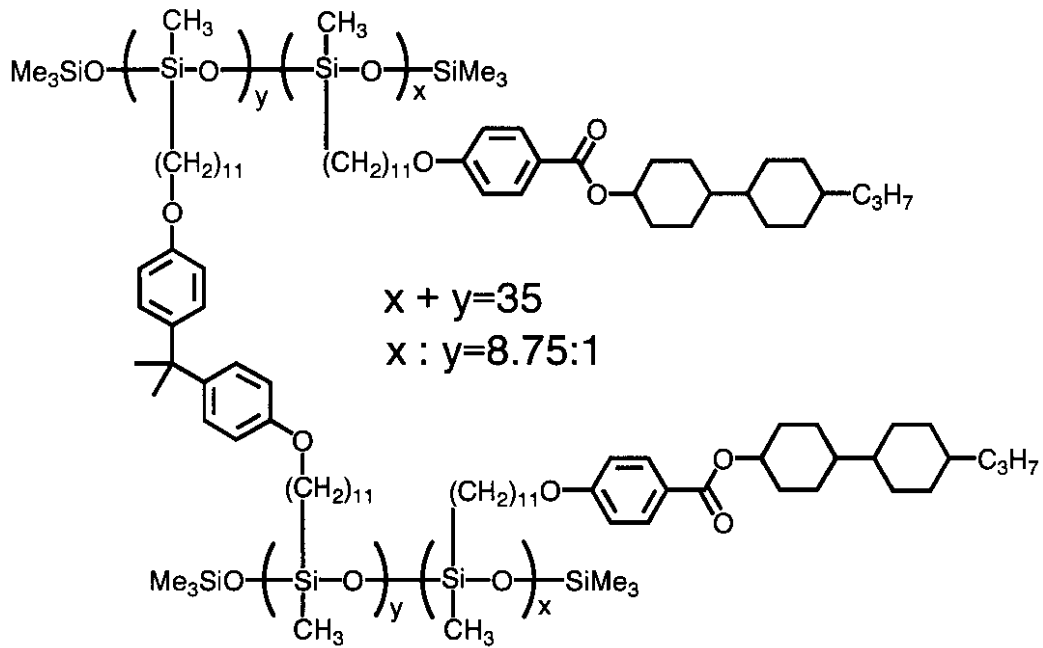
30

40

【 0 0 8 8 】

【化 1 8】

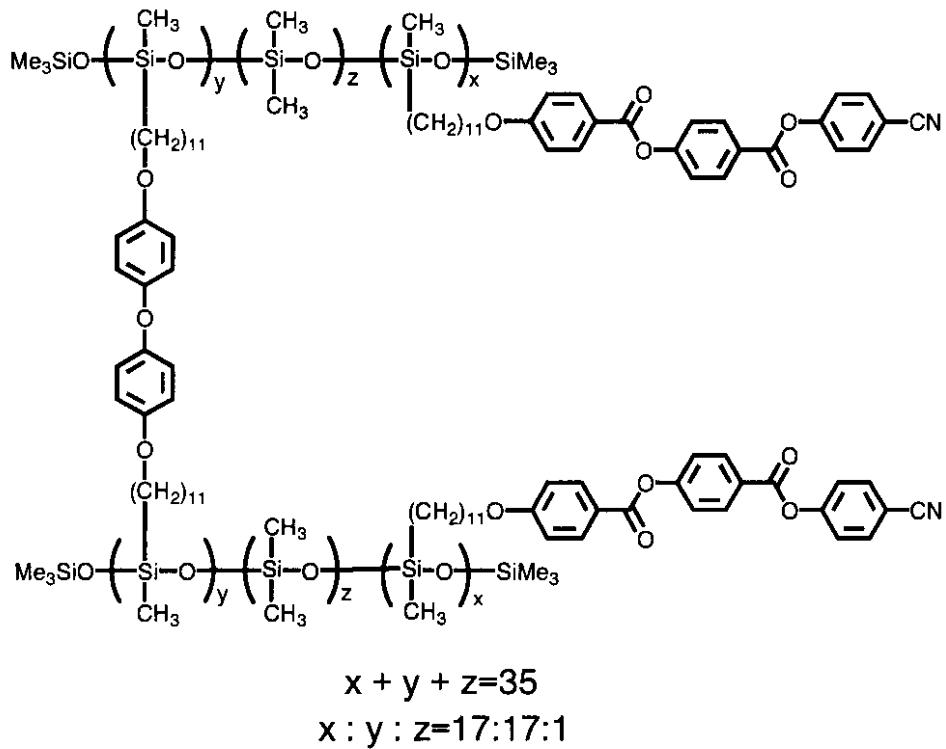
(15)



10

20

(16)



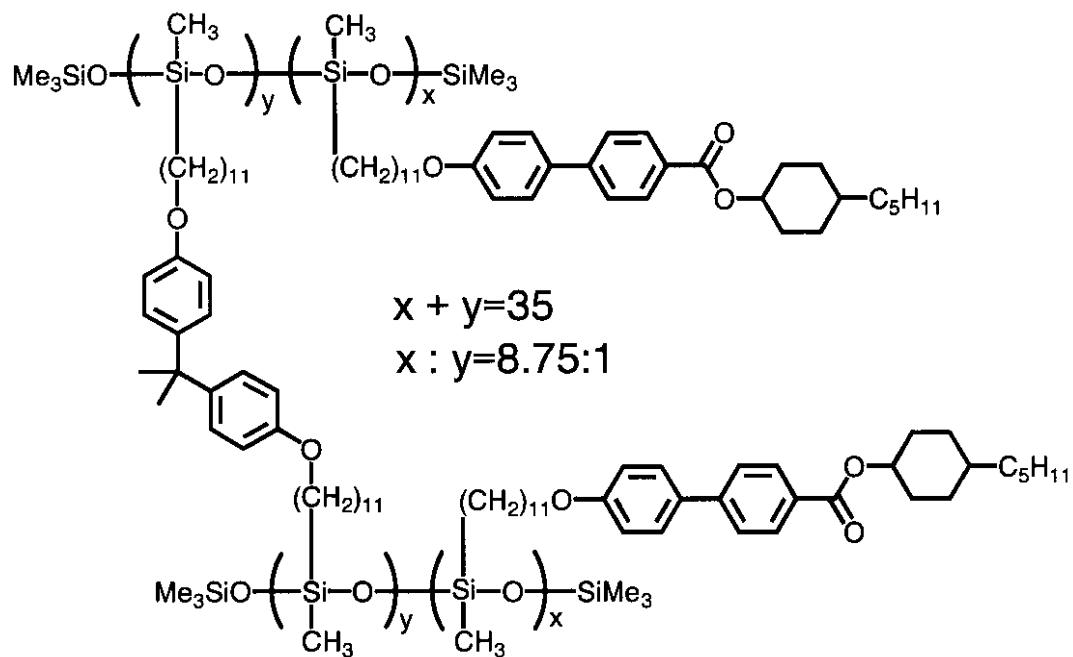
30

40

【 0 0 8 9】

【化 1 9】

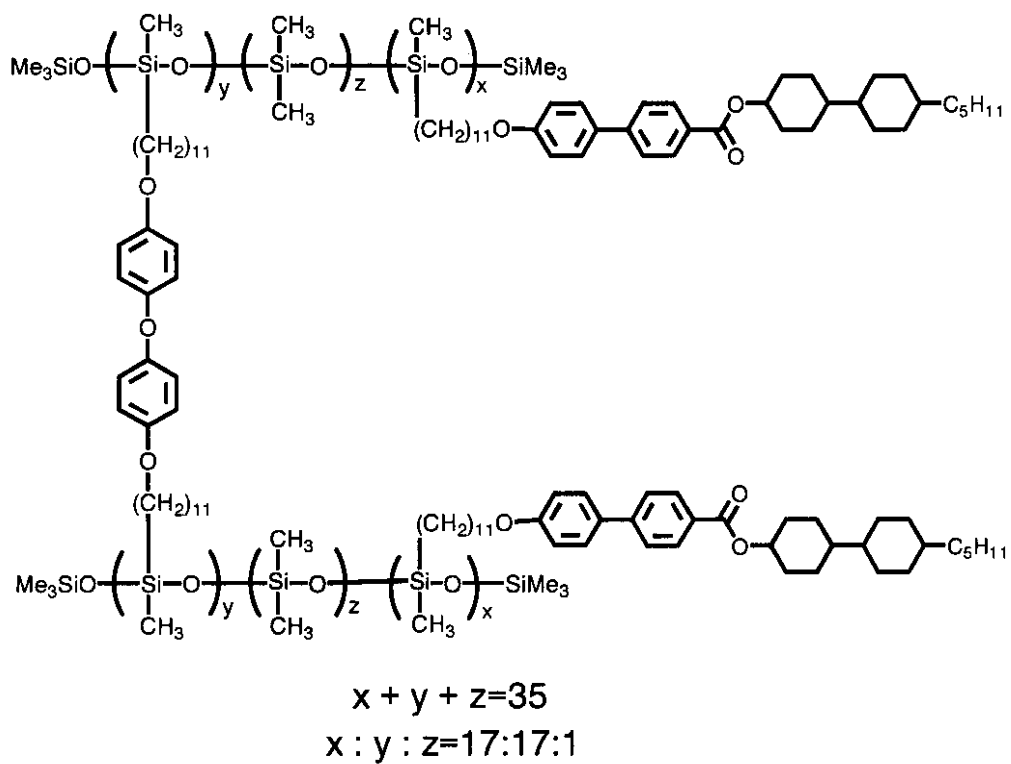
(17)



10

20

(18)



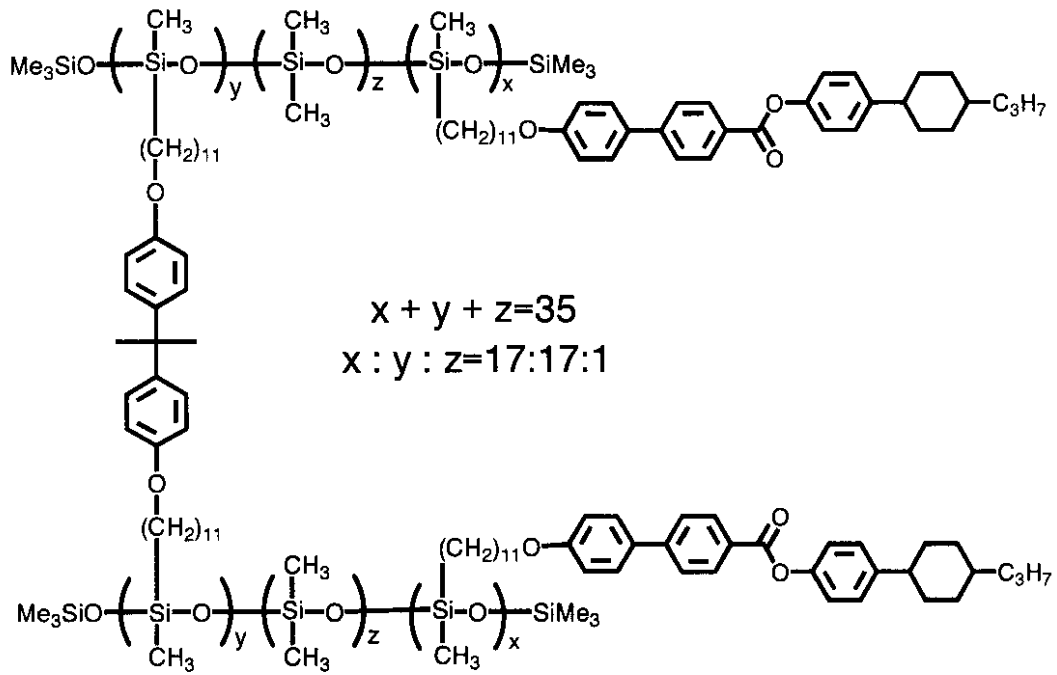
30

40

【 0 0 9 0 】

【化 2 0】

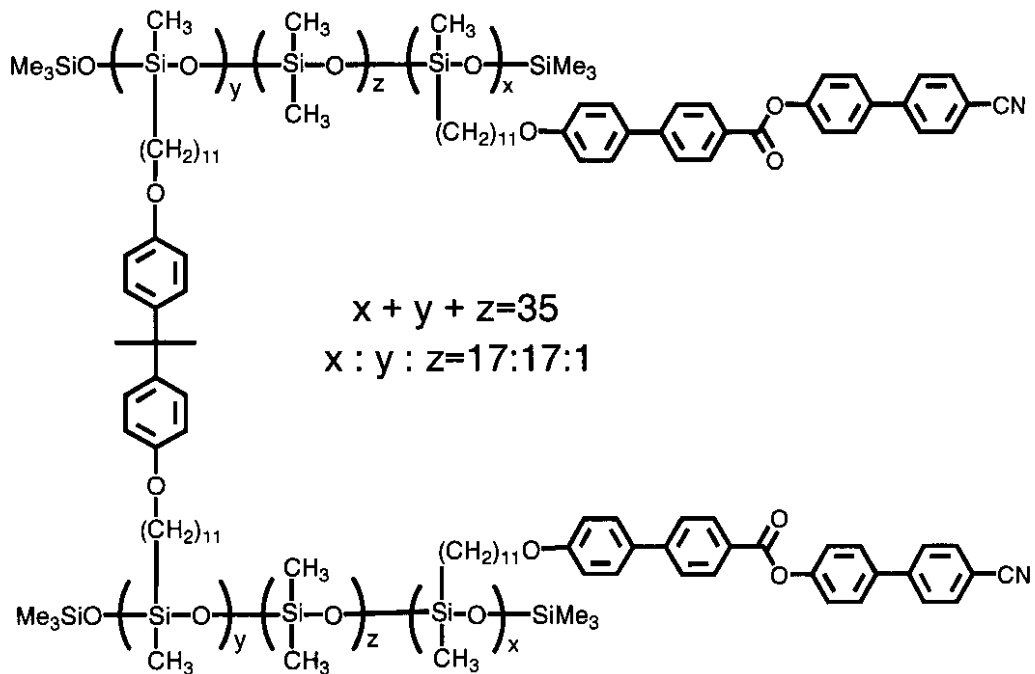
(19)



10

20

(20)



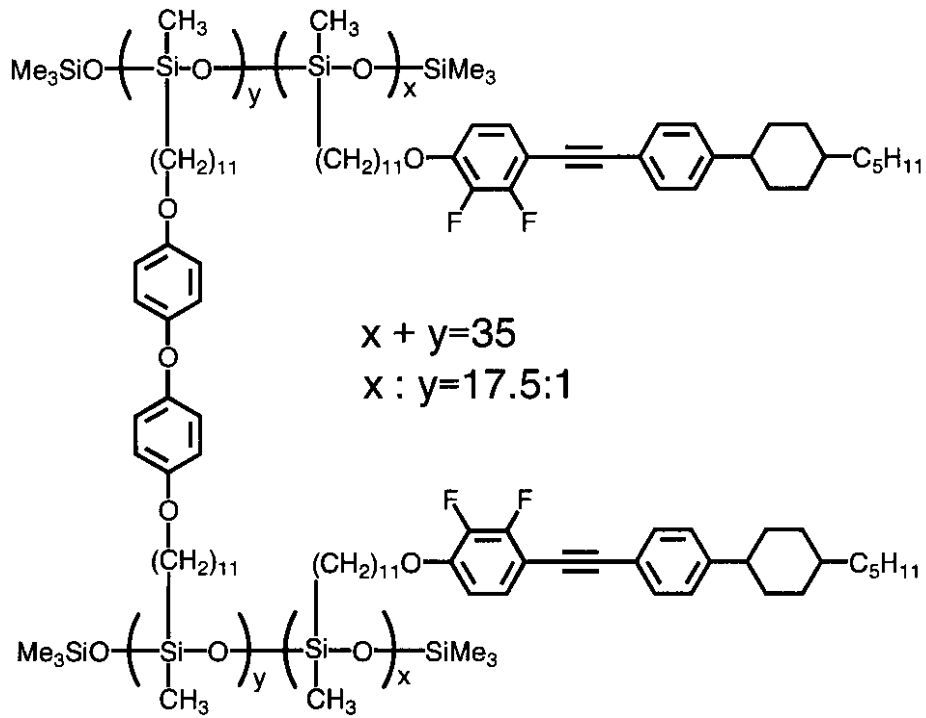
30

40

【 0 0 9 1】

【化 2 1】

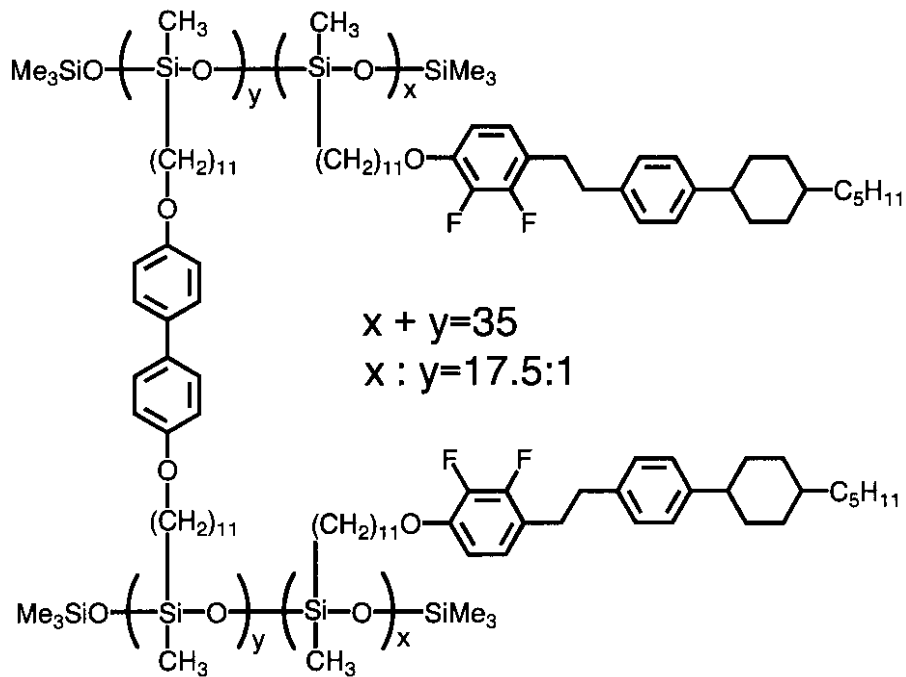
(21)



10

20

(22)



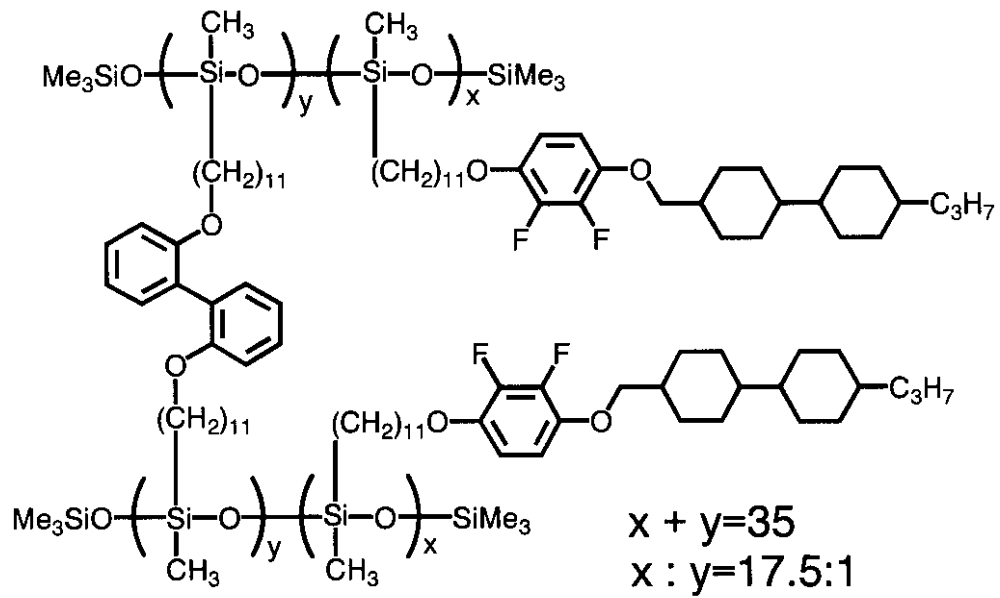
30

40

【 0 0 9 2 】

【化 2 2】

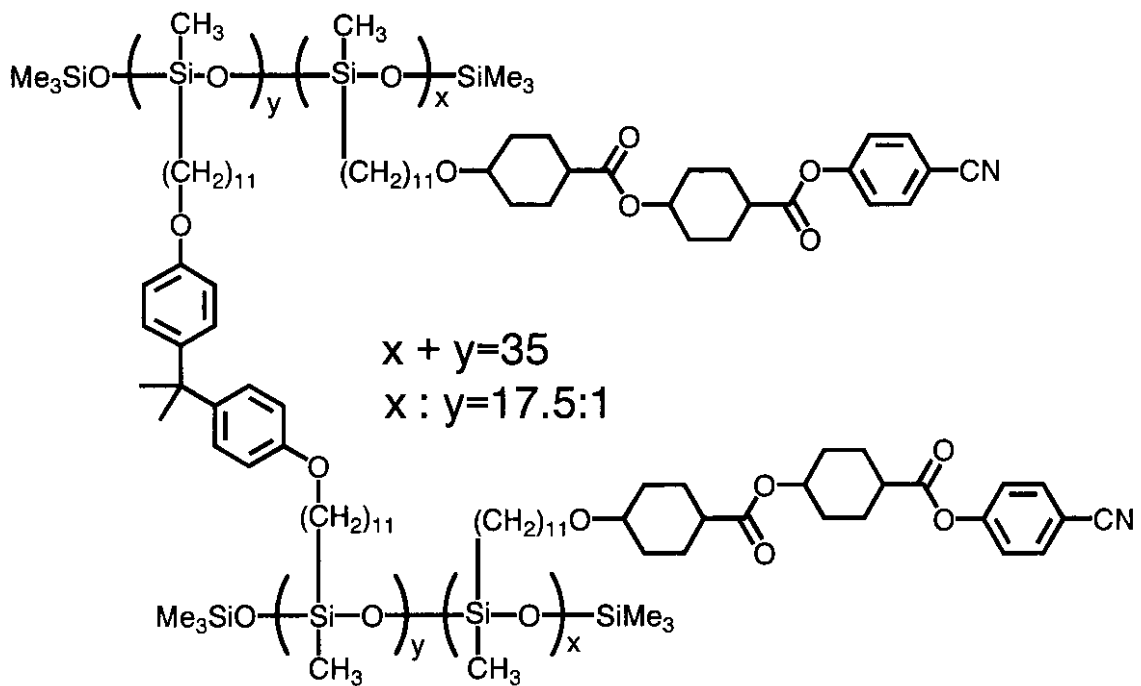
(23)



10

20

(24)



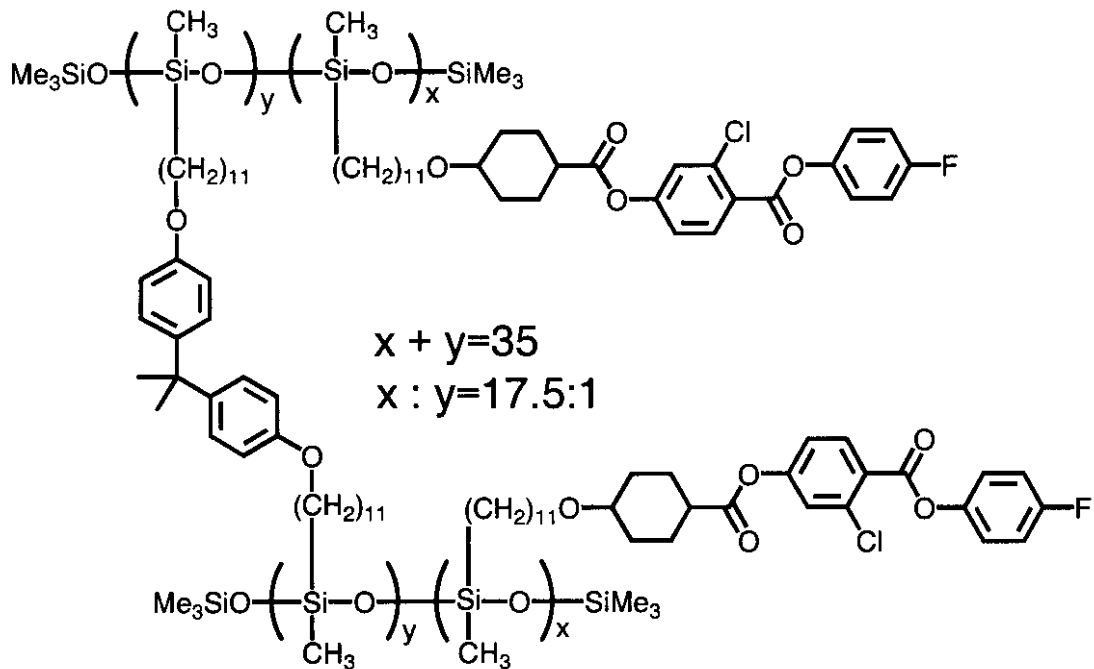
30

40

【 0 0 9 3 】

## 【化 2 3】

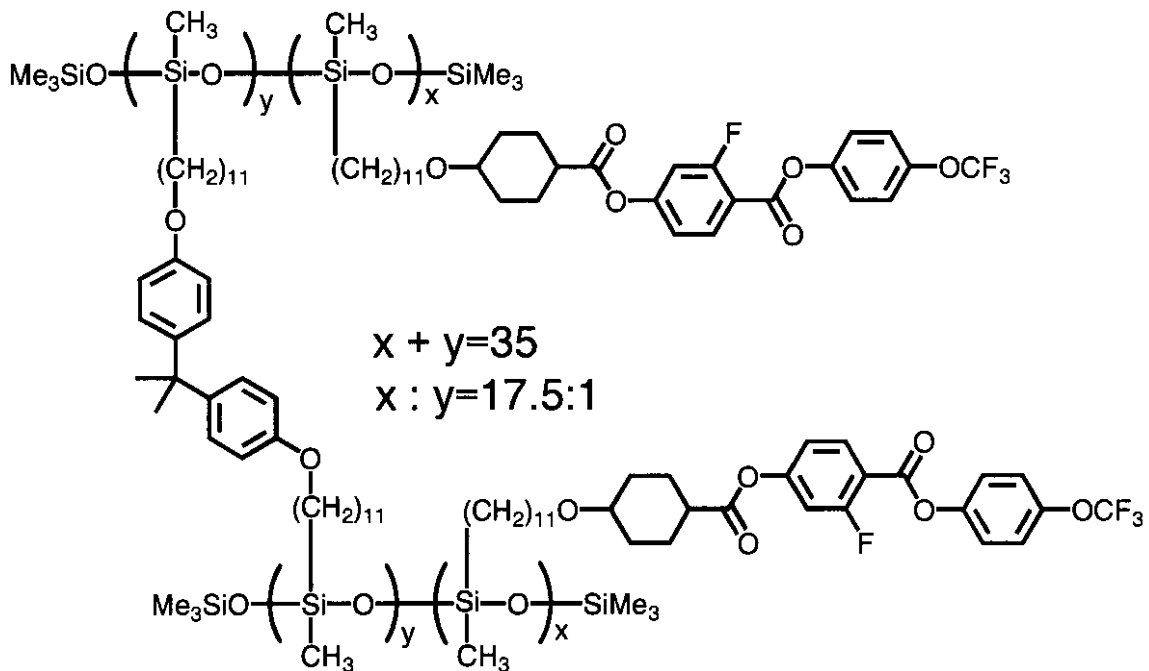
(25)



10

20

(26)



30

40

## 【0094】

シロキサンポリマー架橋体は、Si-H基を有するポリシラン化合物と末端に不飽和結合を有する側鎖液晶性化合物、及び末端に不飽和結合を有する架橋性化合物とのヒドロシリレーション反応により合成される。末端に不飽和結合を有する側鎖液晶性化合物及び架橋性化合物は、一般的な有機合成の手法を用いて合成される。末端に不飽和結合を有する側鎖液晶性化合物の使用量は、ポリシラン中のSi-H基に対して、10mol%～1

50

50 mol % が用いられる。好ましくは 30 mol % ~ 130 mol % であり、より好ましくは 50 mol % ~ 120 mol % である。

【0095】

末端に不飽和結合を有する架橋性化合物の使用量は、ポリシラン中の Si-H 基に対して、0.1 mol % ~ 100 mol % が用いられる。好ましくは 1 mol % ~ 50 mol % であり、より好ましくは 1 mol % ~ 30 mol % である。

【0096】

末端に不飽和結合を有する側鎖液晶性化合物と架橋性化合物との使用量の比率は、99 mol % : 1 mol % ~ 50 mol % : 50 mol % であり、好ましくは、99 mol % : 1 mol % ~ 75 mol % : 25 mol % であり、より好ましくは、98 mol % : 2 mol % ~ 85 mol % : 15 mol % である。

10

【0097】

ハイドロシリレーション反応に用いられる触媒は、Pt または Rh であり、 $H_2PtCl_6$ 、ジクロロジシクロペンタジエニル白金 ( $Cp_2PtCl_2$ )、 $(CH_2=CHSiMe_2OSiMe_2CH=CH_2)_2Pt$  (Karstedt 試薬) などがあげられる。触媒量は、末端に不飽和結合を有する側鎖液晶性化合物に対して、0.01 mol % ~ 10 mol % であり、好ましくは 0.1 mol % ~ 5 mol % である。

【0098】

反応に用いられる溶媒は、トルエン、キシレン、THF、酢酸エチル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンであり、これらは単独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。好ましくは、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンであり、特に好ましくはトルエン、キシレンである。

20

溶媒量は、ポリシランの重量に対して、1 倍 ~ 10000 倍であり、好ましくは 10 倍 ~ 1000 倍であり、より好ましくは 50 倍 ~ 500 倍である。

【0099】

反応温度は、50 ~ 溶媒の沸点以下であり、好ましくは、50 ~ 100 であり、より好ましくは、60 ~ 90 である。

反応時間は、用いる末端に不飽和結合を有する側鎖液晶性化合物の反応性によって異なるが、1 分 ~ 1 日であり、好ましくは 10 分 ~ 12 時間であり、より好ましくは 1 時間 ~ 6 時間である。

30

【0100】

得られた (液晶性) シロキサンポリマーは、シリカゲルカラムクロマト、再結晶法、再沈法によって精製されるが、得られたポリマーの物性により、これらを単独で行っても良いし、組み合わせておこなっても良い。

【0101】

次に本発明の低分子液晶について説明する。

低分子液晶とは、好ましくは分子量が、100 ~ 1,000 のものをさす。低分子液晶は、いかなるフェーズであってもよいが、好ましくはネマチック相、スメクチック相を示す場合である。

液晶性化合物の具体例としては、液晶便覧編集委員会編、液晶便覧、丸善、2000 年の第 3 章「分子構造と液晶性」に記載されているものなどが挙げられる。また、電界の作用により、その配向状態を変化させ、ゲストとして溶解されている二色性色素の配向状態を制御する機能を有する化合物が好ましい。

40

【0102】

例えば、アゾメチン化合物、シアノビフェニル化合物、シアノフェニルエステル、フッ素置換フェニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、フッ素置換シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル、シアノフェニルシクロヘキサン、フッ素置換フェニルシクロヘキサン、シアノ置換フェニルピリミジン、フッ素置換フェニルピリミジン、アルコキシ置換フェニルピリミジン、フッ素置換アルコキシ置換フェニルピリミジン、フェニルジオキサン、トラン系化合物、フッ素置換トラン系化合物、アルケニルシクロヘ

50



キシルベンゾニトリルなどが挙げられる。「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第154~192頁及び第715~722頁に記載の液晶化合物を用いることができる。TFT駆動に適したフッ素置換されたホスト液晶を使用することもできる。例えば、Merck社の液晶(ZLI-4692、MLC-6267、6284、6287、6288、6406、6422、6423、6425、6435、6437、7700、7800、9000、9100、9200、9300、10000など)、チソ社の液晶(LIXON5036xx、5037xx、5039xx、5040xx、5041xxなど)が挙げられる。

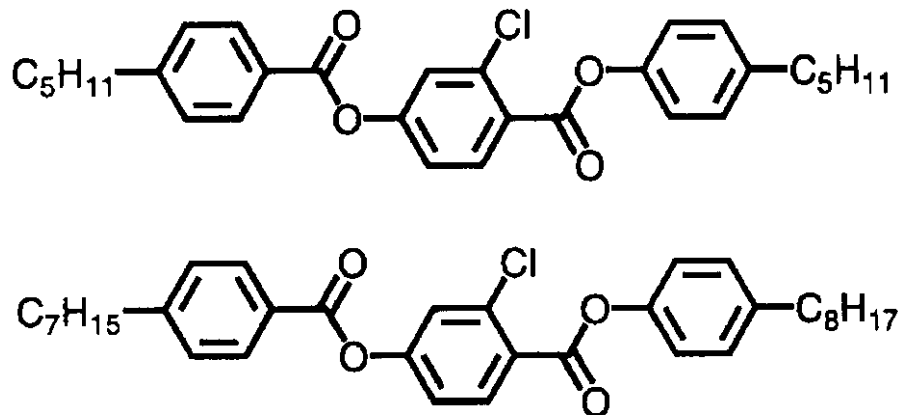
【0103】

本発明にかかる低分子液晶は、二周波駆動液晶化合物である場合がより好適である。ここで、二周波駆動液晶とは、該液晶に印加される電場の周波数が低周波数領域の場合に正の誘電率異方性を示し、高周波数領域の場合に誘電率異方性の符号が負に逆転する液晶であり、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第189~192頁に詳しい。

二周波駆動液晶化合物の具体例として、イーストマン・コダック社の二周波駆動液晶を示す。

【0104】

【化24】



(1 : 1 mixture)

【0105】

この他にも、市販の二周波駆動液晶材料として、チソ社製DF-02XX、DF-05XX、FX-1001、FX-1002、メルク社製MLC-2048などを挙げることができる。本発明で用いることのできる二周波駆動液晶化合物は、複数の液晶化合物の混合物であってもよい。

【0106】

本発明は、二色性色素を用いるゲストホスト方式の液晶組成物であり、ホスト液晶として、上記(液晶性)シロキサンポリマーと低分子液晶の混合物を採用することができる。かかるホスト液晶の物性を変化させる目的(例えば、液晶相の温度範囲、誘電率異方性、屈折率異方性あるいはクロスオーバー周波数)で、液晶性を示さない化合物を添加してもよい。ここで、クロスオーバー周波数とは、二周波駆動液晶において、誘電率異方性が正から負へと変化する周波数のことをさすものとする。

【0107】

また、本発明の液晶組成物は、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの化合物を含有してもよい。

【0108】

10

20

30

40

50

また、本発明の液晶組成物は、カイラル化合物を含有してもよい。ここでいうカイラル剤とは、光学活性物質であって、前記ホスト液晶材料に添加することで、該液晶組成物がカイラルネマチック相を示すようになるものなることをさす。たとえば、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第199～202頁に記載のTN、STN用カイラル剤が挙げられる。

#### 【0109】

本発明の液晶組成物における高分子架橋体（好ましくはシロキサンポリマー架橋体）に対する低分子液晶の比率は、いかなる割合であってもよいが、低分子液晶：高分子架橋体＝50質量%：50質量%～99質量%：1質量%が好ましく、60質量%：40質量%～98質量%：2質量%がより好ましく、75質量%：25質量%～98質量%：2質量%が特に好ましい。

10

#### 【0110】

次に、本発明の二色性色素について説明する。

二色性色素は、ホスト液晶中に溶解し、光を吸収する機能を有する化合物と定義される。本発明の二色性色素としては、吸収極大ならびに吸収帯に関しては、いかなるものであってもよいが、イエロー域（Y）、マゼンタ域（M）、あるいはシアン域（C）に吸収極大を有する場合は好ましい。また、本発明の液晶素子に用いられる二色性色素は、単独で使用してもよいが、複数を混合したものであってもよい。複数の色素を混合する場合には、本発明の色素同士を混合してもよいし、本発明の色素と公知の二色性色素を混合してもよく、Y、M、Cに吸収極大を有する二色性色素の混合物を用いるのが好ましい。公知の二色性色素としては、たとえば、A.V.Ivashchenko著、Diachronic Dyes for Liquid Crystal Display、CRC社、1994年に記載のものが挙げられる。イエロー色素、マゼンタ色素ならびにシアン色素を混合することによるフルカラー化表示を行う方法については、「カラーケミストリー」（時田澄男著、丸善、1982年）に詳しい。ここでいう、イエロー域とは、430～490nmの範囲、マゼンタ域とは、500～580nmの範囲、シアン域とは600～700nmの範囲である。

20

#### 【0111】

次に、本発明の二色性色素に用いられる発色団について説明する。

前記二色性色素の発色団はいかなるものであってもよいが、例えば、アゾ色素、アントラキノ色素、ペリレン色素、メロシアニン色素、アゾメチン色素、フタロペリレン色素、インジゴ色素、アズレン色素、ジオキサジン色素、ポリチオフエン色素、フェノキサジン色素などが挙げられる。好ましくはアゾ色素、アントラキノ色素、フェノキサジン色素であり、特に好ましくはアントラキノ色素、フェノキサジン色素（フェノキサジン-3-オン）である。

30

#### 【0112】

アゾ色素はモノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素、テトラキシアゾ色素、ペンタキシアゾ色素などいかなるものであってもよいが、好ましくはモノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素である。

アゾ色素に含まれる環構造としては芳香族基（ベンゼン環、ナフタレン環など）のほかにも複素環（キノリン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリミジン環など）であってもよい。

40

#### 【0113】

アントラキノ色素の置換基としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含むものが好ましく、例えば、アルコキシ、アリーロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルアミノ、アリールアミノ基である。該置換基の置換数はいかなる数であってもよいが、ジ置換、トリ置換、テトラキス置換が好ましく、特に好ましくはジ置換、トリ置換である。該置換基の置換位置はいかなる場所であってもよいが、好ましくは1,4位ジ置換、1,5位ジ置換、1,4,5位トリ置換、1,2,4位トリ置換、1,2,5位トリ置換、1

50

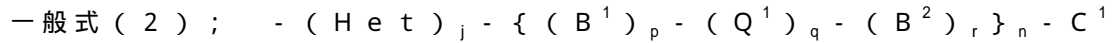
、 2、4、5 位テトラ置換、1、2、5、6 位テトラ置換構造である。

【0114】

フェノキサゾン色素（フェノキサジン - 3 - オン）の置換基としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含むものが好ましく、例えば、アルコキシ、アリアルオキシ、アルキルチオ、アリアルチオ、アルキルアミノ、アリアルアミノ基である。

【0115】

より具体的には、本発明における二色性色素は、下記一般式（2）で表される置換基を有することが好ましい。



一般式（2）中、Het は酸素原子又は硫黄原子であり、特に好ましくは硫黄原子である。

10

【0116】

一般式（2）中、 $\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  はそれぞれアリーレン基、ヘテロアリーレン基又は 2 価の環状脂肪族炭化水素基を表し、いずれも置換基を有していてもいなくてもよい。

【0117】

$\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  で表わされるアリーレン基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基である。好ましいアリーレン基の具体例を挙げると、フェニレン基、ナフタレン基、アントラセン基である。特に好ましくは、置換フェニレン基であり、さらに好ましくは 1, 4 - フェニレン基である。

$\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  で表わされるヘテロアリーレン基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 9 のヘテロアリーレン基である。好ましいヘテロアリーレン基の具体例は、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピリミジン環、ピラジン環、チオフェン環、フラン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環及びトリアゾール環からなる基、及びこれらが縮環して形成される縮環の 2 個の炭素原子から水素をそれぞれ 1 個ずつ除いて得られるヘテロアリーレン基である。

20

$\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  の表す 2 価の環状脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 20、より好ましくは炭素数 4 ~ 10 の 2 価の環状脂肪族炭化水素基である。好ましい 2 価の環状脂肪族炭化水素基の具体例は、シクロヘキサンジイル、シクロペンタンジイルであり、より好ましくはシクロヘキサン - 1, 2 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイル基、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル基であり、特に好ましくは、(E) - シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル基である。

30

【0118】

$\text{B}^1$  及び  $\text{B}^2$  の表す 2 価のアリーレン基、2 価のヘテロアリーレン基及び 2 価の環状炭化水素基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては、下記の置換基群 V が挙げられる。

【0119】

置換基群 V として好ましいものは、上述のアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基、ヒドロキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、スルホ基であり、さらに好ましくは、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、スルホ基である。

40

【0120】

$\text{Q}^1$  は 2 価の連結基を表し、炭素原子、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる少なくとも 1 種の原子から構成される原子団からなる連結基である。

$\text{Q}^1$  が表す 2 価の連結基としては、好ましくは炭素数 0 ~ 60、より好ましくは炭素数 0 ~ 30、更に好ましくは炭素数 0 ~ 20 の 2 価の連結基である。

また、 $\text{Q}^1$  が表す 2 価の連結基としては、好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アミド基、エーテル基、エステル基、スルホンアミド基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、カルボニル基、-NR- 基（ここで、R は水素原子又はアルキル基、アリアル基を表す）、アゾ基、アゾキシ基、複素環 2 価

50

基を1つ又はそれ以上組み合わせる構成される2価の連結基が挙げられる。

【0121】

Q<sup>1</sup>で表されるアルキレン基として、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、シクロヘキシル-1,4-ジイル基を挙げることができる。

Q<sup>1</sup>で表されるアルケニレン基として、好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10のアルケニレン基であり、例えば、エテニレン基を挙げることができる。

Q<sup>1</sup>で表されるアルキニレン基として、好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~10のアルキニレン基であり、例えば、エチニレン基を挙げることができる。

-NR-基におけるRの表すアルキル基において、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基であり、Rの表すアリール基において、好ましくは炭素数6~14、より好ましくは炭素数6~10のアリール基である。 10

Q<sup>1</sup>で表される複素環として、好ましくは、炭素数2~20、より好ましくは炭素数4~10であり、例えば、ピペラジン-1,4-ジイル基を挙げることができる。

【0122】

Q<sup>1</sup>の表す2価の連結基として、好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、エーテル基、チオエーテル基、アミド基、エステル基、カルボニル基、及びそれらを組み合わせた基である。

【0123】

Q<sup>1</sup>で表される2価の連結基として、特に好ましくは、アルキレン基、アルキニレン基、エーテル基、アミド基、エステル基、カルボニル基である。 20

【0124】

C<sup>1</sup>は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表す。

C<sup>1</sup>として好ましくは、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8のアルキル基又はシクロアルキル基、炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10、さらに好ましくは炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~20、より好ましくは炭素数2~12、さらに好ましくは炭素数2~8のアシルオキシ基、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12、さらに好ましくは炭素数1~8のアシル基、又は炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、さらに好ましくは炭素数2~8のアルコキシカルボニル基である。 30

【0125】

上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基は、置換基を有していてもいなくてもよく、置換基としては上記置換基群Vが挙げられる。

C<sup>1</sup>で表されるアルキル基の置換基としては、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基であることが好ましい。 40

【0126】

C<sup>1</sup>で表されるシクロアルキル基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキル基であることが好ましい。

【0127】

C<sup>1</sup>で表されるアルコキシ基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子(特にフッ素原子)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチ 50

オ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基であることが好ましい。

【0128】

C<sup>1</sup>で表されるアルコキシカルボニル基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基であることが好ましい。

【0129】

C<sup>1</sup>で表されるアシル基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基であることが好ましい。

10

【0130】

C<sup>1</sup>で表されるアシルオキシ基の置換基は、置換基群Vのうち、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基であることが好ましい。

【0131】

C<sup>1</sup>で表されるアルキル基及びシクロアルキル基としての具体例は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-プロピルシクロヘキシル基、4-ブチルシクロヘキシル基、4-ペンチルシクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基を挙げることができる。

20

C<sup>1</sup>で表されるアルコキシ基としての具体例は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-フェニルエトキシ基、トリフルオロメトキシ基を挙げることができる。

C<sup>1</sup>で表されるアシルオキシ基としての具体例は、例えば、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基を挙げることができる。

30

C<sup>1</sup>で表されるアシル基としての具体例は、例えば、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基を挙げることができる。

C<sup>1</sup>で表されるアルコキシカルボニル基としての具体例は、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-ベンジルオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0132】

C<sup>1</sup>は特に好ましくは、アルキル基又はアルコキシ基であり、さらに好ましくは、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、又はトリフルオロメトキシ基である。

40

【0133】

jは0又は1を表し、好ましくは0である。

p、q、rは、各々独立に0～5の整数を表し、nは1～3の整数を表す。B<sup>1</sup>とB<sup>2</sup>で表される基の総数、すなわち(p+r)×nは、3～10の整数であり、より好ましくは、3～5の整数である。p、q又はrが2以上の時、2以上のB<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、nが2以上の時、2以上の{(B<sup>1</sup>)<sub>p</sub>-(Q<sup>1</sup>)<sub>q</sub>-(B<sup>2</sup>)<sub>r</sub>}は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

【0134】

好ましいp、q、r及びnの組合せを以下に記す。

(i) p=3、q=0、r=0、n=1

50

- ( i i )  $p = 4$ 、 $q = 0$ 、 $r = 0$ 、 $n = 1$   
 ( i i i )  $p = 5$ 、 $q = 0$ 、 $r = 0$ 、 $n = 1$   
 ( i v )  $p = 2$ 、 $q = 0$ 、 $r = 1$ 、 $n = 1$   
 ( v )  $p = 2$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $n = 1$   
 ( v i )  $p = 1$ 、 $q = 1$ 、 $r = 2$ 、 $n = 1$   
 ( v i i )  $p = 3$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $n = 1$   
 ( v i i i )  $p = 2$ 、 $q = 0$ 、 $r = 2$ 、 $n = 1$   
 ( i x )  $p = 1$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $n = 2$   
 ( x )  $p = 2$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $n = 2$

## 【 0 1 3 5 】

10

特に好ましくは、( i )  $p = 3$ 、 $q = 0$ 、 $r = 0$ 、 $n = 1$  ; ( i v )  $p = 2$ 、 $q = 0$ 、 $r = 1$ 、 $n = 1$  ; 及び ( v )  $p = 2$ 、 $q = 1$ 、 $r = 1$ 、 $n = 1$  ; の組合せである。

## 【 0 1 3 6 】

さらに、 $- \{ ( B^1 )_p - ( Q^1 )_q - ( B^2 )_r \}_n - C^1$  は、液晶性を示す部分構造を含むことが好ましい。ここでいう液晶とは、いかなるフェーズであってもよいが、好ましくはネマチック液晶、スメクチック液晶、ディスコティック液晶であり、特に好ましくは、ネマチック液晶である。

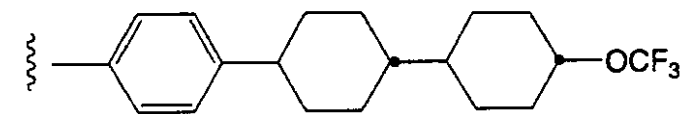
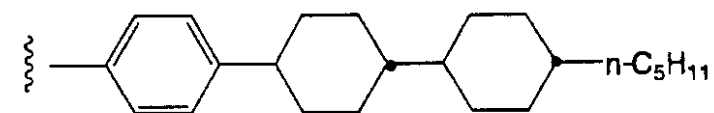
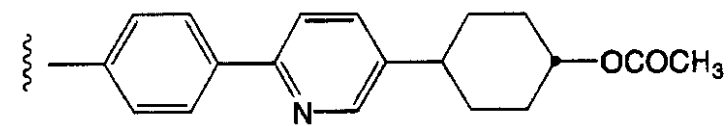
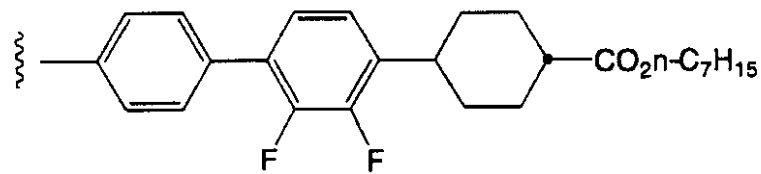
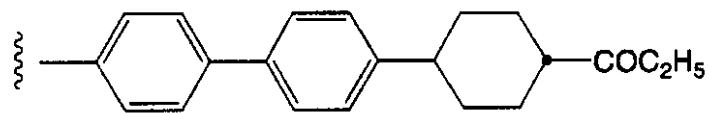
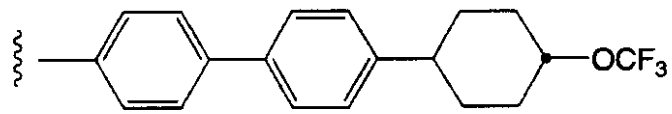
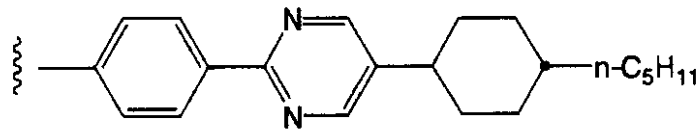
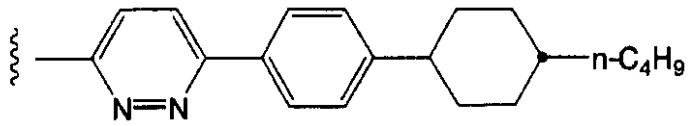
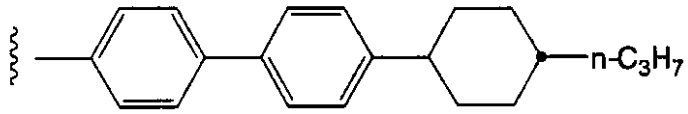
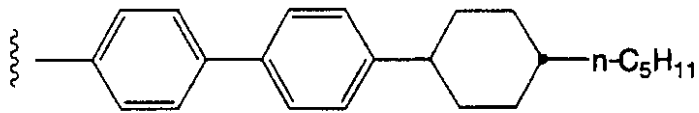
## 【 0 1 3 7 】

$- \{ ( B^1 )_p - ( Q^1 )_q - ( B^2 )_r \}_n - C^1$  の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない ( 下記化学式中、波線は連結位置を表す ) 。

20

## 【 0 1 3 8 】

## 【化 2 5】



10

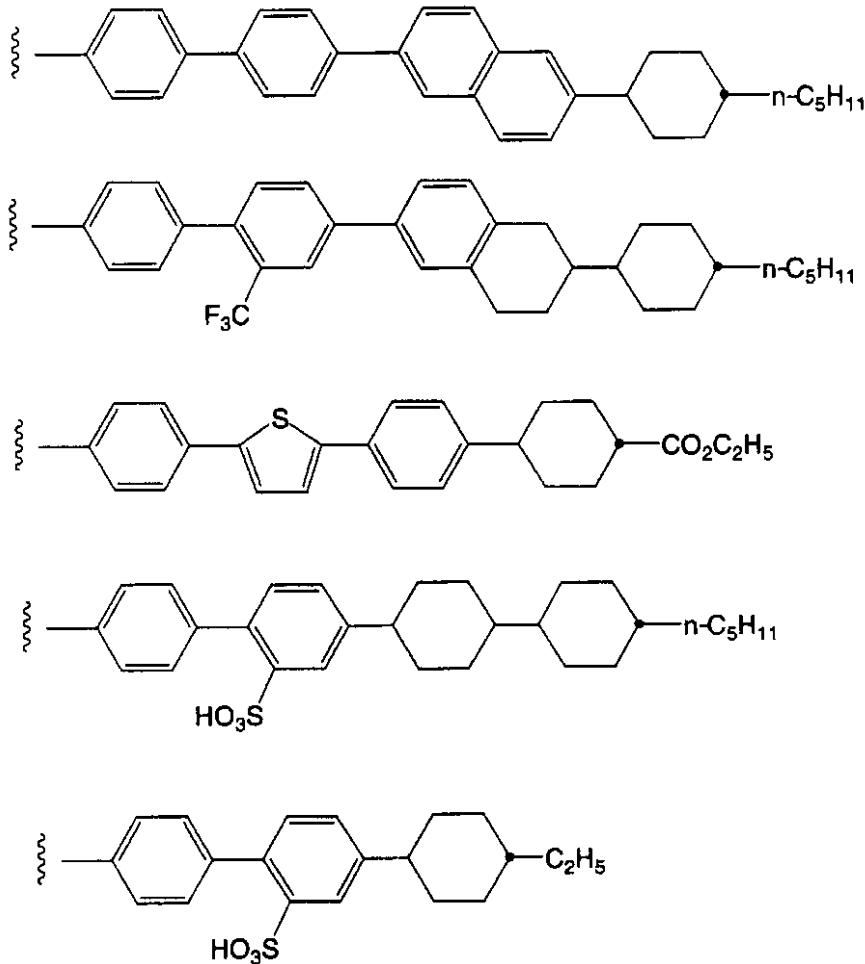
20

30

40

## 【 0 1 3 9 】

## 【化 2 6】



10

20

## 【0140】

30

本発明に用いられる二色性色素は、 $-\{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ で表される置換基を1つ以上有しているのが好ましく、1~8個有しているのがより好ましく、1~4個有しているのがさらに好ましく、特に好ましくは1又は2個有している場合である。

## 【0141】

前記一般式(2)で表される置換基の好ましい構造は、下記の組み合わせである。

〔1〕 Hetが硫黄原子であり、 $B^1$ がアリール基又はヘテロアリール基を表し、 $B^2$ がシクロヘキサン-1,4-ジイル基を表し、 $C^1$ がアルキル基を表し、 $j=1$ 、 $p=2$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 及び $n=1$ を表す構造。

〔2〕 Hetが硫黄原子であり、 $B^1$ がアリール基又はヘテロアリール基を表し、 $B^2$ がシクロヘキサン-1,4-ジイル基を表し、 $C^1$ がアルキル基を表し、 $j=1$ 、 $p=1$ 、 $q=0$ 、 $r=2$ 及び $n=1$ を表す構造。

40

## 【0142】

特に好ましい構造は、

〔I〕 Hetが硫黄原子を表し、 $B^1$ が1,4-フェニレン基を表し、 $B^2$ がトランス-シクロヘキシル基を表し、 $C^1$ がアルキル基(好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基)を表し、 $j=1$ 、 $p=2$ 、 $q=0$ 、 $r=1$ 及び $n=1$ である下記一般式(a-1)で表される構造、

〔2〕 Hetが硫黄原子を表し、 $B^1$ が1,4-フェニレン基を表し、 $B^2$ がトランス-シクロヘキサン-1,4-ジイル基を表し、 $C^1$ がアルキル基(好ましくはメチル基、エ

50

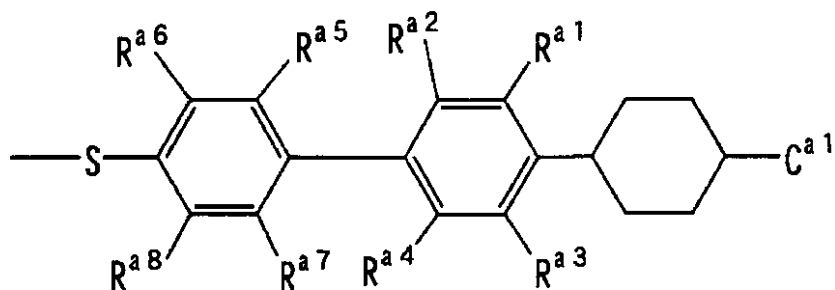


チル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基)を表し、 $j = 1$ 、 $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $r = 2$ 及び $n = 1$ である下記一般式(a-2)で表される構造、  
である。

【0143】

【化27】

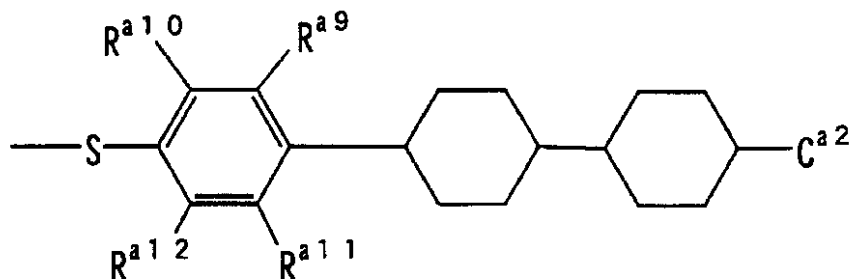
### 一般式(a-1)



10

20

### 一般式(a-2)



30

【0144】

前記一般式(a-1)及び(a-2)中、 $R^{a1} \sim R^{a12}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。該置換基としては、前述の置換基群Vから選ばれる置換基が挙げられる。

$R^{a1} \sim R^{a12}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子(特にフッ素原子)、アルキル基、アリール基、アルコキシ基であるのが好ましい。 $R^{a1} \sim R^{a12}$ で表わされるアルキル基、アリール基、及びアルコキシ基のうち、好ましいものは、前述の置換基群Vに記載のアルキル基、アリール基、及びアルコキシ基と同義である。

40

【0145】

前記一般式(a-1)及び(a-2)中、 $C^{a1}$ 及び $C^{a2}$ は、それぞれ、アルキル基を表し、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10のアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基である。

【0146】

アゾ色素はモノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素、テトラキシアゾ色素、ペンタキシアゾ色素などいかなるものであってもよいが、好ましくはモノアゾ色素、ビスアゾ色素、トリスアゾ色素である。

50

アゾ色素に含まれる環構造としては芳香族環（ベンゼン環、ナフタレン環など）のほかヘテロ環（キノリン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリミジン環など）であってもよい。

【0147】

アントラキノン色素の置換基としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含むものが好ましく、例えば、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基である。

該置換基の置換数はいかなる数であってもよいが、ジ置換、トリ置換、テトラキス置換が好ましく、特に好ましくはジ置換、トリ置換である。該置換基の置換位置はいかなる場所であってもよいが、好ましくは1, 4位ジ置換、1, 5位ジ置換、1, 4, 5位トリ置換、1, 2, 4位トリ置換、1, 2, 5位トリ置換、1, 2, 4, 5位テトラ置換、1, 2, 5, 6位テトラ置換構造である。

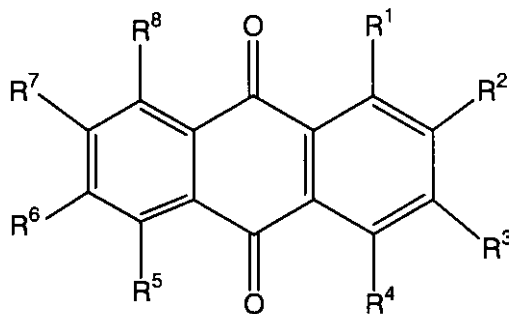
【0148】

アントラキノン系色素としては、より好ましくは、下記一般式(3)で表される化合物である。

【0149】

【化28】

一般式(3)



一般式(3)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ の少なくとも一つは、 $-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ であり、他は各々独立に、水素原子又は置換基である。

$-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ において、 $Het$ は酸素原子又は硫黄原子であり、 $B^1$ 及び $B^2$ は、各々独立に、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又は2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $Q^1$ は2価の連結基を表し、 $C^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$ は0又は1を表し、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ はそれぞれ0~5の整数を表し、 $n$ は1~3の整数を表す。 $(p+r) \times n$ は3~10の整数を表し、より好ましくは、3~5の整数である。 $p$ 、 $q$ 及び $r$ がそれぞれ2以上の時、2以上の $B^1$ 、 $Q^1$ 及び $B^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$ が2以上の時、2以上の $\{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}$ は同一でも異なってもよい。

ここで、 $Het$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $Q^1$ 、 $C^1$ 、 $j$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び $n$ の好ましい範囲は、それぞれ前記一般式(2)に記載した $Het$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $Q^1$ 、 $C^1$ 、 $j$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び $n$ の好ましい範囲と同様である。

【0150】

一般式(3)における前記置換基としては、前記置換基群Vを挙げることができ、好ましくは、ハロゲン原子、メルカプト基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニ

ル基、アリーロキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくは、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基である。

【0151】

また、更に好ましくは、一般式(3)において、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び $R^8$ の少なくとも一つが、 $-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ の場合である。

【0152】

フェノキサゾン色素(フェノキサジン-3-オン)の置換基としては、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含むものが好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましい例として挙げられる。

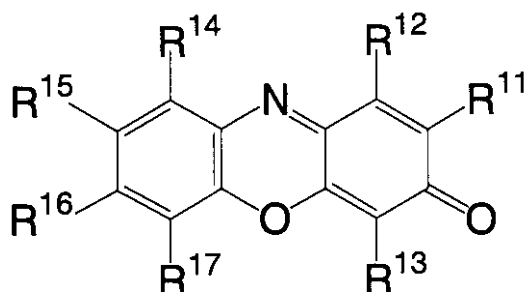
10

【0153】

フェノキサゾン色素として、より好ましくは、下記一般式(4)で表される化合物である。

【化29】

一般式(4)



20

【0154】

一般式(4)中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ の少なくとも一つ以上は、 $-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ であり、他はそれぞれ水素原子又は置換基である。

30

$-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ において、 $Het$ は酸素原子又は硫黄原子であり、 $B^1$ 及び $B^2$ は、各々独立に、アリーレン基、ヘテロアリーレン基又は2価の環状脂肪族炭化水素基を表し、 $Q^1$ は2価の連結基を表し、 $C^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を表し、 $j$ は0又は1を表し、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ はそれぞれ0~5の整数を表し、 $n$ は1~3の整数を表す。 $(p+r) \times n$ は3~10の整数であり、より好ましくは、3~5の整数である。 $p$ 、 $q$ 及び $r$ がそれぞれ2以上の時、2以上の $B^1$ 、 $Q^1$ 及び $B^2$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $n$ が2以上の時、2以上の $\{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}$ は同一でも異なってもよい。

40

ここで、 $Het$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $Q^1$ 、 $C^1$ 、 $j$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び $n$ の好ましい範囲は、それぞれ前記一般式(2)で記載した $Het$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $Q^1$ 、 $C^1$ 、 $j$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び $n$ の好ましい範囲と同様である。

【0155】

一般式(4)における前記置換基としては、前記置換基群Vを挙げることができ、好ましくは、アミノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、ウレイド基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシ

50

カルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくは、アミノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アシロキシ基、アシルアミノ基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキル基、アリール基である。

【0156】

また、更に好ましくは、一般式(4)において、 $R^{11}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{16}$ の少なくとも一つが、 $-(Het)_j - \{(B^1)_p - (Q^1)_q - (B^2)_r\}_n - C^1$ の場合である。

【0157】

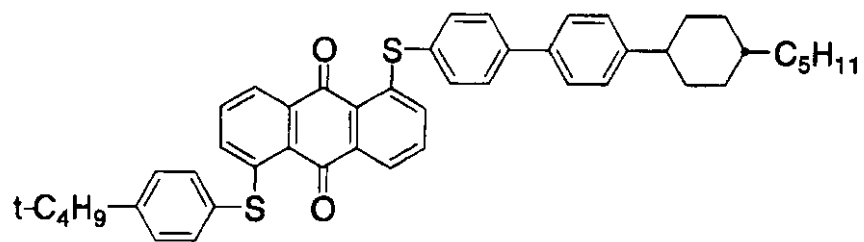
以下に、本発明に使用可能なアントラキノン色素及び/又はフェノキサゾン色素の二色性色素の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によってなんら限定されるものではない。

10

【0158】

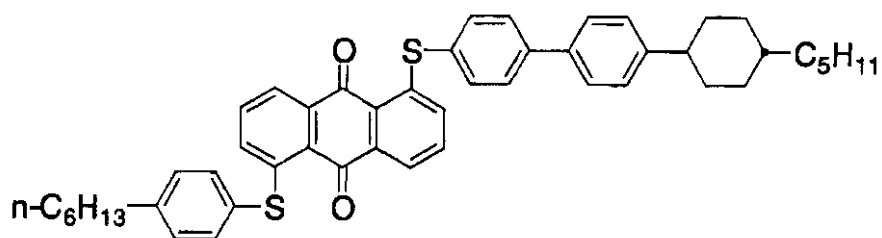
【化 3 0】

No.1-1

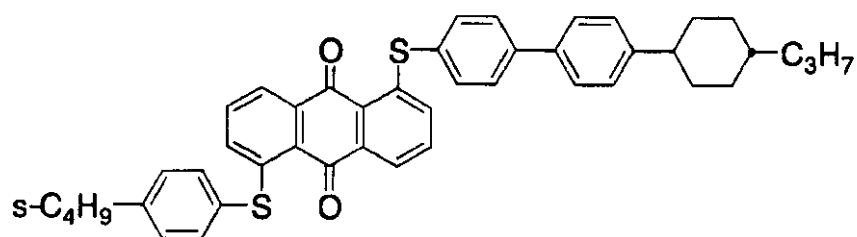


10

No.1-2

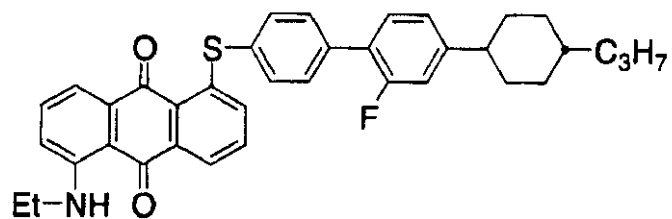


No.1-3



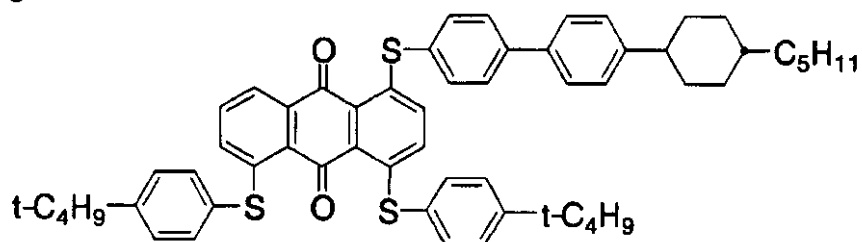
20

No.1-4



30

No.1-5

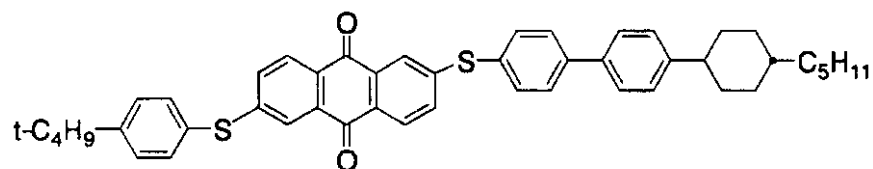


40

【 0 1 5 9】

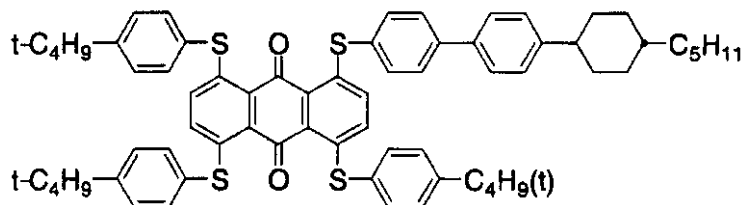
【化 3 1】

No.1-6



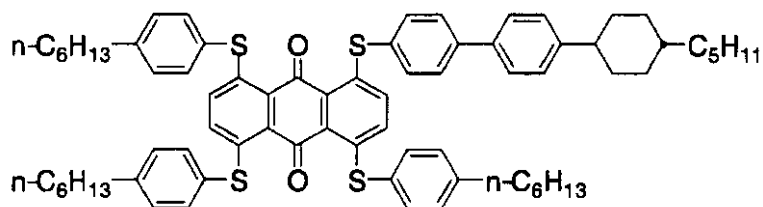
No.1-7

10



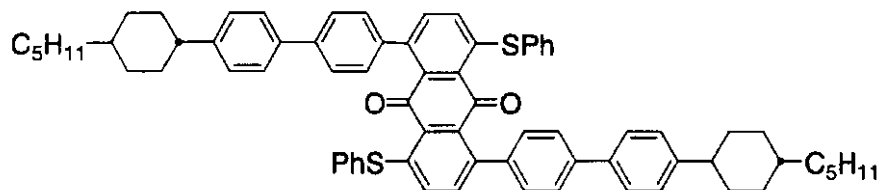
No.1-8

20



No.1-9

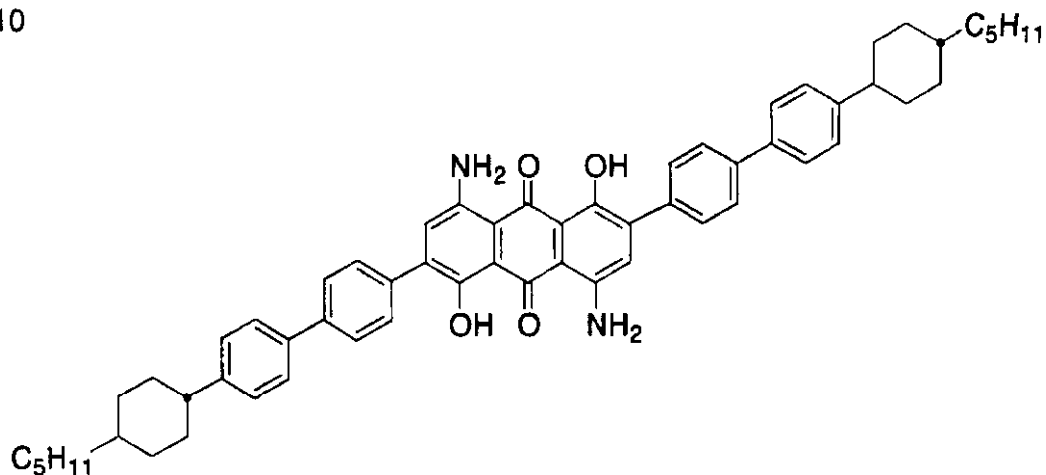
30



【 0 1 6 0 】

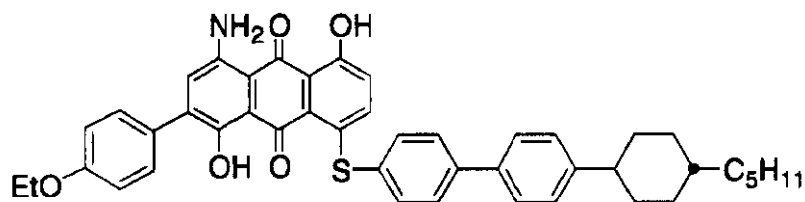
【化 3 2】

No.1-10



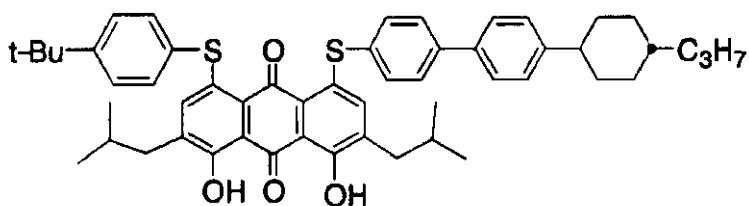
10

No.1-11



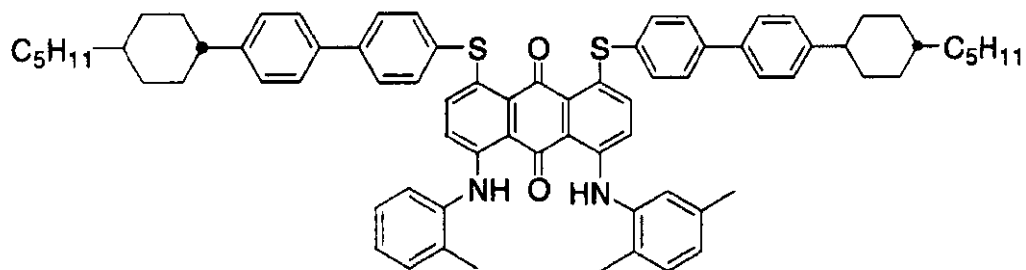
20

No.1-12



30

No.1-13

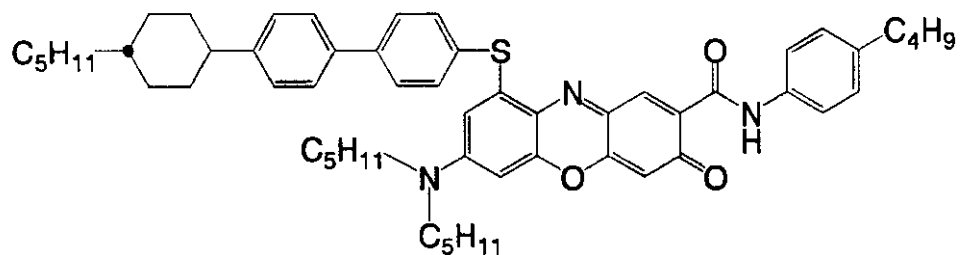


40

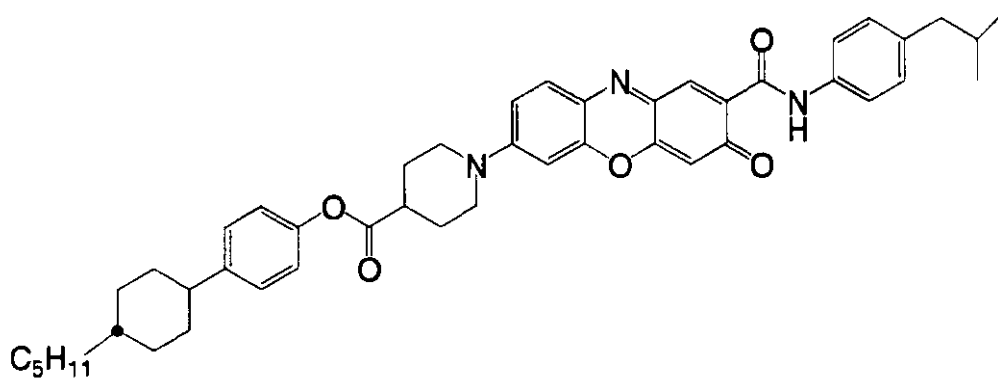
【 0 1 6 1 】

【化 3 3】

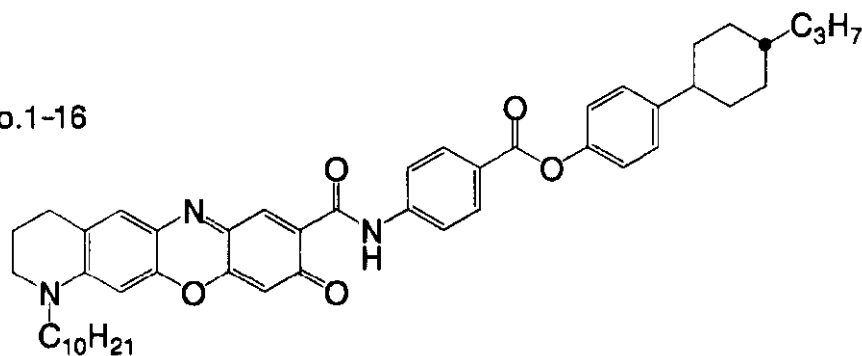
No.1-14



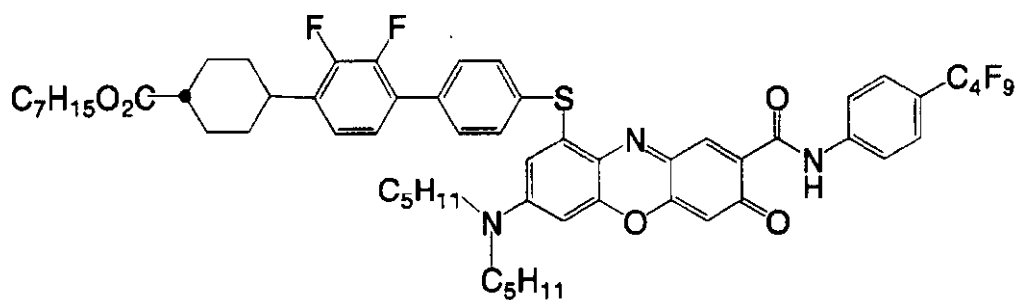
No.1-15



No.1-16



No.1-17



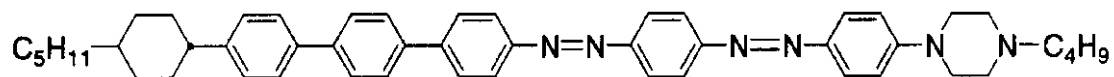
以下に、本発明に使用可能なアゾ系二色性色素の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によってなら限定されるものではない。

【 0 1 6 2 】



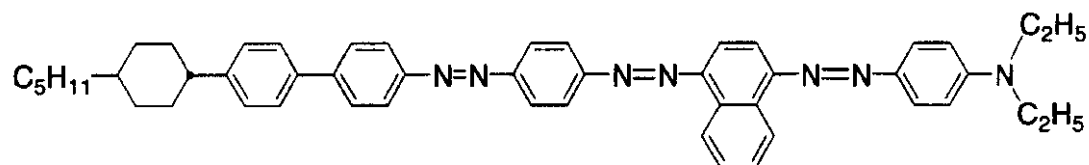
## 【化 3 4】

## No.2-1



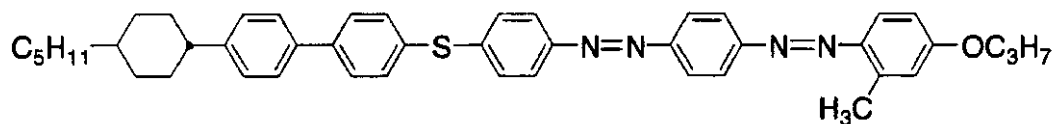
10

## No.2-2



20

## No.2-3



30

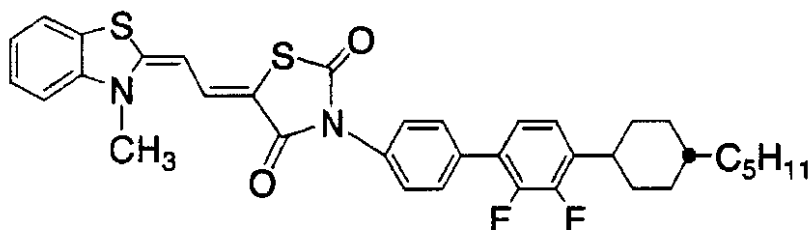
## 【 0 1 6 3 】

以下に本発明に使用可能なジオキサジン系二色性色素ならびにメロシアニン系二色性色素の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によってなんら限定されるものではない。

## 【 0 1 6 4 】

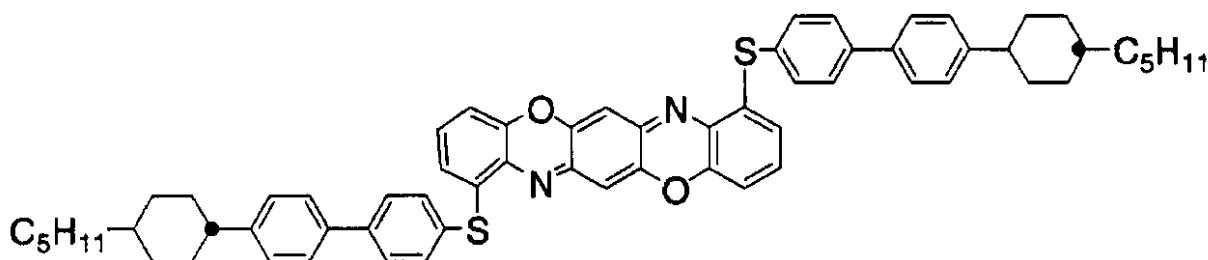
【化 3 5】

## No.3-1



10

## No.3-2



20

【0165】

前記一般式(2)で表される置換基を有する二色性色素は、公知の方法を組み合わせることで合成することができる。例えば、特開2003-192664号公報等の記載の方法に従って合成することができる。

30

【0166】

本発明の液晶組成物におけるホスト液晶に対する二色性色素の比率は、いかなる割合であってもよいが、0.1~15質量%が好ましく、0.5~6質量%が特に好ましい。

【0167】

ホスト液晶(高分子架橋体と低分子液晶との混合物)への二色性色素の溶解は、機械的攪拌、加熱、超音波、あるいはその組合せなどを利用することができる。

その他、本発明の液晶組成物の調製については、公知の方法を採用することができる。

【0168】

本発明の液晶素子は、少なくとも一方が透明電極である一对の電極と、該一对の電極間に液晶層とを有する液晶素子であって、該液晶層が上記液晶組成物を含有してなる。

40

本発明の液晶素子に用いられる電極基板としては、通常ガラスあるいはプラスチック基板が用いられ、プラスチック基板が好ましい。本発明に用いられるプラスチック基板としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられ、例えば、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(PS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルホン(PSF)、ポリエステルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ポリイミド(PI)などが挙げられる。好ましくは、ポリエチレンテレフタレート(PET)である。

50

プラスチック基板の厚みは、特に規定されないが $30\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $40\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ である。さらにいずれの場合もヘイズは3%以下が好ましく、より好ましくは2%以下、さらに好ましくは1%以下、全光透過率は70%以上が好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【0169】

プラスチック基板には、必要により本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、染顔料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、無機微粒子、剥離促進剤、レベリング剤及び潤滑剤などの樹脂改質剤を添加しても良い。

【0170】

前記プラスチック基板は光透過性及び非光透過性のいずれであってもよい。前記支持体として、非光透過性支持体を用いる場合には、光反射性を有する白色の支持体を用いることができる。白色支持体としては、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料を添加したプラスチック基板が挙げられる。なお、前記支持体が表示面を構成する場合は、少なくとも可視域の光に対して光透過性を有することが必要である。

基板については、たとえば、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第218～231頁に詳しい。

【0171】

基板には、電極層が形成され、該電極層は、好ましくは透明電極である。透明電極層としては、例えば、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ等から形成することができる。透明電極については、たとえば、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第232～239頁に記載のものが用いられる。透明電極は、スパッタ法、ゾルゲル法、印刷法により形成することができる。

【0172】

本発明の液晶素子は液晶を配向させる目的で、液晶と基板の接する表面に配向処理を施した層を形成することが好ましい。該配向処理としては、たとえば、4級アンモニウム塩を塗布し配向させる方法、ポリイミドを塗布しラビング処理により配向する方法、 $\text{SiO}_x$ を斜め方向から蒸着して配向する方法、さらには、光異性化を利用した光照射による配向方法などが挙げられる。配向膜については、たとえば、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第240～256頁に記載のものが用いられる。

【0173】

本発明の液晶素子は、基板同士をスペーサーなどを介して、 $1 \sim 50\mu\text{m}$ の間隔を設け、その空間に本発明に係る液晶組成物を注入することにより作製できる。スペーサーについては、たとえば、日本学術振興会第142委員会編、液晶デバイスハンドブック、日刊工業新聞社、1989年、第257～262頁に記載のものが用いられる。本発明の液晶組成物は、基板上に塗布あるいは印刷することにより基板間の空間に配置することができる。

【0174】

本発明の液晶素子は、単純マトリクス駆動方式あるいは薄膜トランジスタ(TFT)などを用いたアクティブマトリクス駆動方式を用いて駆動することができる。駆動方式については、例えば、「液晶デバイスハンドブック」(日本学術振興会第142委員会編、日刊工業新聞社、1989年)の第387～460頁に詳細が記載され、本発明の液晶素子の駆動方法として利用できる。

【0175】

本発明の液晶素子の駆動には低周波領域及び高周波領域の電圧が用いられる。液晶層に印加される電圧の周波数領域の好ましい範囲は、用いる液晶組成物の種類、該液晶組成物のクロスオーバー周波数等によって異なるが、一般的には該液晶組成物に印加される電場の周波数領域は、 $0.1\text{Hz} \sim 10\text{MHz}$ であるのが好ましく、 $1\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$ である

10

20

30

40

50

のがより好ましい。低周波数領域として用いられるのは、一般的には0.1 Hz ~ 100 kHzであるのが好ましく、1 Hz ~ 10 kHzであるのがより好ましく、10 Hz ~ 10 kHzであるのがさらに好ましい。また、高周波数領域として用いられるのは、一般的には100 Hz ~ 10 MHzであるのが好ましく、100 Hz ~ 1 MHzであるのがより好ましく、1 kHz ~ 1 MHzであるのがさらに好ましい。

【0176】

本発明の液晶素子を用いた液晶ディスプレイは、いかなる方式であってもよい。本発明の液晶素子は、特開平10-67990号、同10-239702号、同10-133223号、同10-339881号、同11-52411号、同11-64880号、特開2000-221538号などに記載されている積層型GHモード、特開平11-24090号などに記載されているマイクロカプセルを利用したGHモードに用いることができる。

10

【0177】

本発明の液晶素子は、1つの液晶組成物中に複数の二色性色素を混合してもよい。液晶組成物の色についても、いかなるものであってもよい。例えば、複数の二色性色素を混合して用いる等、黒色の液晶組成物を調製した場合には、電圧の印加によって白黒表示用の液晶素子としての利用が挙げられる。また、レッド、グリーン及びブルーに各々着色された液晶組成物を調製し、3種類の組成物を基板上に並置配置することにより、カラー表示用の液晶素子を作製することもできる。また、本発明の液晶素子は、積層構造を有していてもよい。例えば、イエロー、マゼンタ及びシアンに着色した液晶組成物の各々からなる層を3層積層させる構成；及びイエロー、マゼンタ及びシアンに着色した液晶組成物と、補色の関係にあるブルー、グリーン及びレッドに着色した液晶組成物の各々からなる層を並置配置させた層とを2層積層させる構成；及び黒に着色した液晶組成物の層と、レッド、ブルー及びグリーンの液晶組成物の各々からなる層を並置配置させた層とを、2層積層させる構成；などが挙げられる。

20

【実施例1】

【0178】

次に本発明をより詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0179】

30

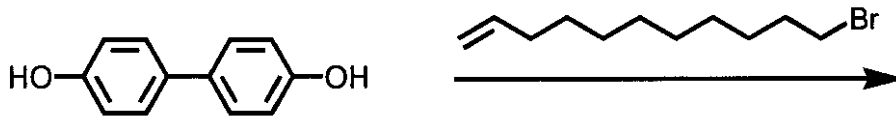
<実施例1>

(液晶性シロキサンポリマーの合成)

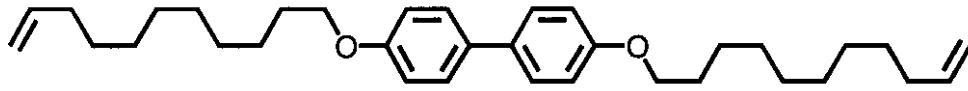
以下のスキームにしたがって、液晶性シロキサンポリマー(1)を合成した。

【0180】

【化 3 6】

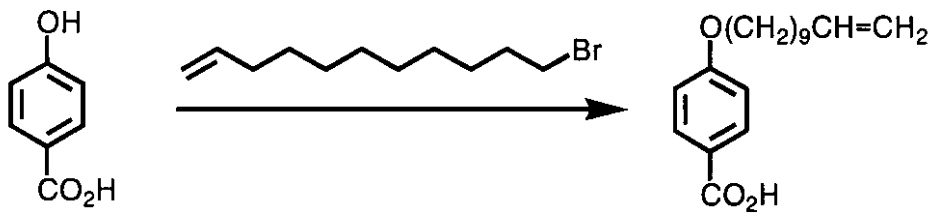


(東京化成製)



(1a)

10



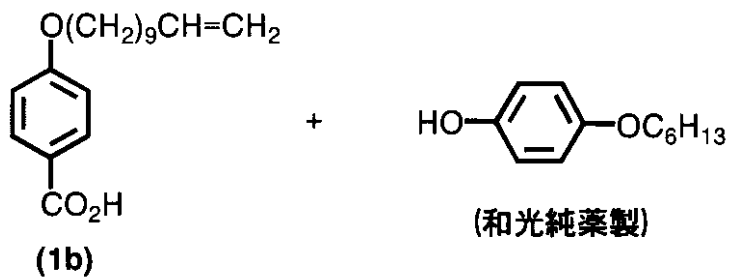
(東京化成製)

(1b)

20

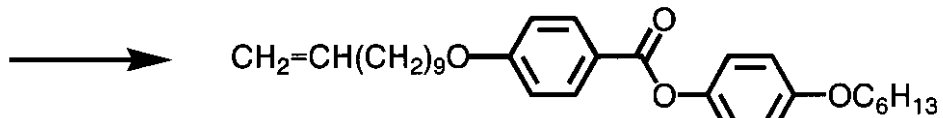
【0 1 8 1】

【化 3 7】



(1b)

(和光純薬製)



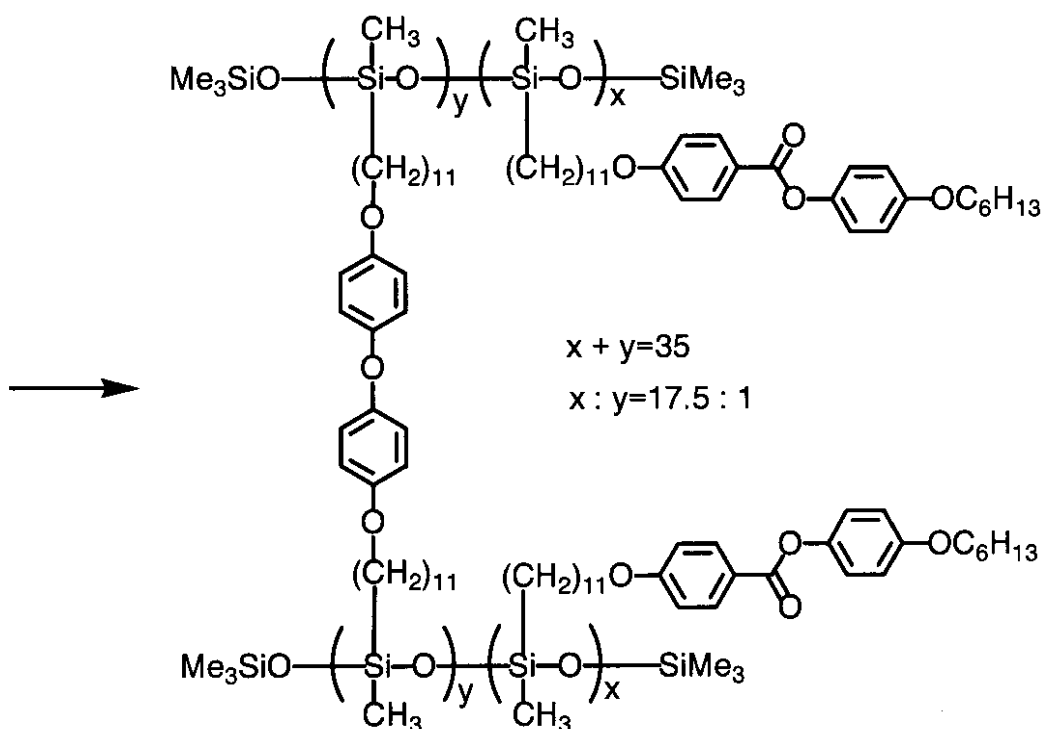
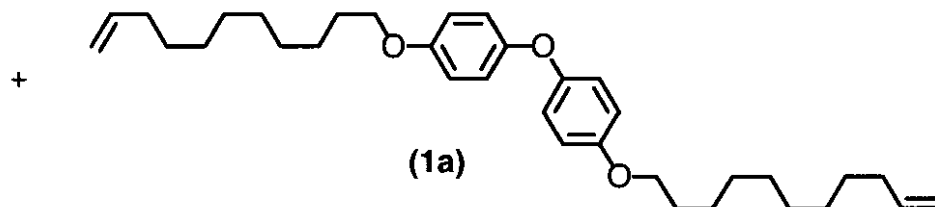
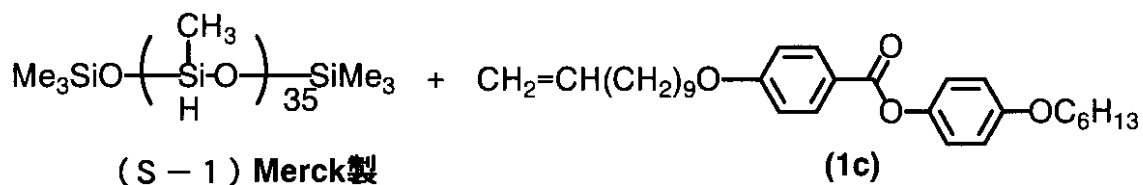
(1c)

30

40

【0 1 8 2】

【化 3 8】



シロキサンポリマー架橋体(1)

【0183】

(化合物 1 a の合成)

4, 4'-ピフェノール (1 g) (東京化成製)、11-ブロモ-1-ウンデセン (2.45 ml) (ALDRICH製) 及び炭酸カリウム (1.86 g) の DMF 溶液 (10 ml) を 100 にて 3 時間 攪拌した。反応液をクロロホルム / 1 N 塩酸水に注加し、有機層を 1 N 塩酸水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製 (展開溶媒: クロロホルム) することにより化合物 1 a (1.97 g) を得た。

【0184】

(化合物 1 b の合成)

10

20

30

40

50

4 - ヒドロキシ安息香酸 ( 29.3 g )、11 - ブロモ - 1 - ウンデセン ( 50 g ) 及び水酸化カリウム ( 32 g ) の水 ( 40 ml ) / エタノール ( 160 ml ) 混合液に、ヨウ化カリウム ( 0.22 g ) を添加し、80 にて20時間攪拌した。反応液に濃塩酸水を加えて酸性にし、粗結晶を濾取した。得られた粗結晶を水酸化カリウム水溶液に溶解し、濃塩酸水を加えて酸性にした後、濾過することにより、化合物 1 b ( 51.8 g ) を得た。

## 【0185】

(化合物 1 c の合成)

化合物 1 b ( 15 g )、p - ヘキシルオキシフェノール ( 8.0 g ) (和光純薬製) 及びジメチルアミノピリジン ( 1.26 g ) のクロロホルム溶液 ( 150 ml ) に、ジシクロヘキシルカルボジイミド ( 12.8 g ) のクロロホルム溶液 ( 50 ml ) を滴下し、加熱還流下で1時間攪拌した。反応液を1N塩酸水に注加し、有機層を1N塩酸水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをシリカゲルカラムクロマト精製 ( 展開溶媒 : 酢酸エチル / ヘキサン = 1 / 5 ) したあと、エタノールで再結晶することにより化合物 1 c ( 10.6 g ) を得た。

10

## 【0186】

(シロキサンのポリマー ( 1 ) の合成)

化合物 1 a ( 60 mg ) と化合物 1 c ( 2 g ) とシロキサンポリマー ( S - 1 ) ( 0.26 g ) (メルク製) のトルエン溶液 ( 20 ml ) に、ジシクロジシクロペンタジエニル白金を少量添加し、窒素雰囲気下80 にて6時間攪拌した。反応液を冷却後、イソプロピルアルコールを加え、沈殿物を濾過した。これをトルエンに溶解し、イソプロピルアルコールを加えて、再度沈殿させた。この作業を繰り返すことにより、不純物を除去し、液晶性シロキサンポリマー ( 1 ) ( 1.8 g ) を得た ( 化合物の同定は元素分析、NMR 及び MASS スペクトルにより行った )。外観は白色固体であった。また、得られた液晶性シロキサンポリマーの転移温度を測定したところ、ガラス状態からスメクチック A 相への転移温度は 62、スメクチック A 相から等方相への転移温度は 132 であった。

20

## 【0187】

$^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  )

: - 0.05 - 0.28 ( 3 H, b ), 0.32 - 0.61 ( 2.1 H, b ), 0.78 - 0.97 ( 2.8 H, b ), 1.08 - 1.53 ( 22.5 H, b ), 1.65 - 1.85 ( 4 H, b ), 3.82 - 4.04 ( 4 H, b ), 6.78 - 6.95 ( 4 H, b ), 6.95 - 7.10 ( 1.89 H, b ), 7.32 - 7.45 ( 0.22 H, b ), 7.99 - 8.13 ( 1.89 H, b )

30

## 【0188】

上記  $^1\text{H-NMR}$  ピークにおけるプロトン数は、ポリマー中の繰り返し単位のものを表記した。

## 【0189】

(二色性色素の合成)

二色性色素 ( 1 - 8 ) は、特開 2003 - 192664 号記載の方法に従い合成した。二色性色素 ( 1 - 14 ) は、特開 2005 - 120334 号記載の方法に従い合成した。

40

## 【0190】

< 実施例 2 >

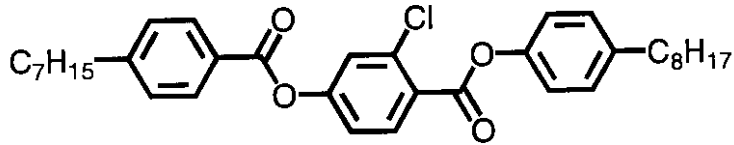
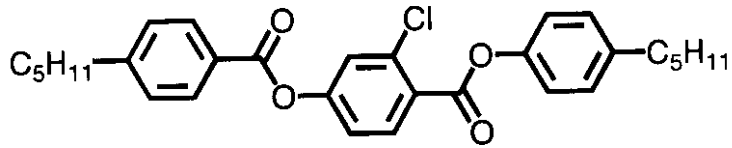
(液晶組成物 - 1 の調製)

二色性色素 ( 1 - 8 ) 5 mg、シロキサンポリマー ( 1 ; 二周波駆動性を有する ) 26.4 mg 及び Applied Physics Letters, Vol. 25, 186 - 188 ( 1974 ) 記載の二周波駆動液晶 ( H - 1 ) 73.6 mg の混合物を、180 のホットプレート上で1時間加熱した後、室温にまで冷却させ、1晩放置させて、液晶組成物 - 1 を得た。

## 【0191】

## 【化 3 9】

二周波駆動液晶 (H-1)



(1 : 1 mixture)

10

## 【0192】

(液晶組成物 - 2 ~ 10 の調製)

上記液晶性シロキサンポリマー (1) の合成方法に準じて、前述の具体例に提示の液晶性シロキサンポリマー (2) ~ (10) を合成した。このシロキサンポリマー (2) ~ (10) をシロキサンポリマー (1) の代わりに混合した以外は液晶組成物 - 1 の調製と同様の方法で、液晶組成物 - 2 ~ 10 を調製した。

20

## 【0193】

(液晶組成物 - 11 ~ 20 の調製)

二色性色素 (1 - 8) 5 mg のかわりに、二色性色素 (1 - 14) 1 mg を用いた以外は、上記液晶組成物 - 1 ~ 10 の場合と同様に液晶組成物 - 11 ~ 20 を調製した。

## 【0194】

(比較の液晶組成物 - 1 及び 2 の作製)

比較例として、シロキサンポリマー (1) のかわりに、特開平 9 - 40955 記載のシロキサンポリマー (S - 2) を用いた以外は、液晶組成物 - 1 の作製と同様にして比較の液晶組成物 - 1 を調製した。

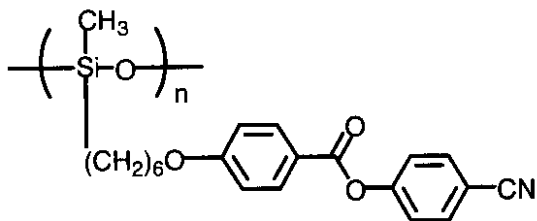
30

更に、比較の液晶組成物 - 1 の調製において、二色性色素 (1 - 8) 5 mg のかわりに、二色性色素 (1 - 14) 1 mg を用いて、比較の液晶組成物 - 2 を作製した。

## 【0195】

## 【化 4 0】

(S-2)



40

## 【0196】

&lt; 実施例 3 &gt;

(液晶素子の作製)

上記で得られた液晶組成物の各々を、市販の液晶セル (ITO 透明電極付き、ガラス板 0.7 mm、セルギャップ 8 μm、エポキシ樹脂シール付き、E. H. C. 社製) に 150 で注入し、液晶素子を作製した。なお、ITO 透明電極上には、配向膜を付設してい

50



ない。

【0197】

(二周波駆動性評価)

作製した液晶素子に、低周波数の矩形交流電圧(35V、100Hz)を印加し、透過率を分光光度測定器(島津製作所社製、UV-2400PC)を用いて測定した。次に、高周波数の矩形交流電圧(35V、10kHz)を印加し、透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0198】

【表1】

液晶組成物	シロキサンポリマー	二色性色素	Abs(100Hz)	Abs(10kHz)	備考
1	1	(1-8)	0.15	1.38	本発明
2	2	(1-8)	0.15	1.34	本発明
3	3	(1-8)	0.14	1.26	本発明
4	4	(1-8)	0.14	1.41	本発明
5	5	(1-8)	0.14	1.44	本発明
6	6	(1-8)	0.14	1.60	本発明
7	7	(1-8)	0.14	1.47	本発明
8	8	(1-8)	0.14	1.31	本発明
9	9	(1-8)	0.14	1.51	本発明
10	10	(1-8)	0.14	1.58	本発明
11	1	(1-14)	0.14	1.43	本発明
12	2	(1-14)	0.14	1.38	本発明
13	3	(1-14)	0.13	1.32	本発明
14	4	(1-14)	0.14	1.48	本発明
15	5	(1-14)	0.14	1.49	本発明
16	6	(1-14)	0.13	1.64	本発明
17	7	(1-14)	0.14	1.56	本発明
18	8	(1-14)	0.14	1.36	本発明
19	9	(1-14)	0.14	1.54	本発明
20	10	(1-14)	0.13	1.61	本発明
比較1	S-2	(1-8)	0.15	0.17	比較例
比較2	S-2	(1-14)	0.13	0.15	比較例

【0199】

表1に示した結果により、比較の液晶素子が、低周波数及び高周波数において垂直配向のままであるのに対し、本発明の液晶素子は、低周波数の電圧で垂直に配向し、高周波数の電圧で水平に配向変化し、二周波駆動性を示すことがわかる。また、上記の液晶素子を用いて、応答速度を測定した結果、本発明の液晶素子が速い応答を示すことがわかった。

【0200】

(吸光度測定)

作製した液晶素子の吸光度を、分光光度測定器(島津製作所社製、UV-2400PC)を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0201】

10

20

30

40

50

【表 2】

液晶組成物	シロキサンポリマー	二色性色素	吸光度	備考
1	1	(1-8)	1.31	本発明
2	2	(1-8)	1.28	本発明
3	3	(1-8)	1.15	本発明
4	4	(1-8)	1.33	本発明
5	5	(1-8)	1.25	本発明
6	6	(1-8)	1.30	本発明
7	7	(1-8)	1.45	本発明
8	8	(1-8)	1.28	本発明
9	9	(1-8)	1.31	本発明
10	10	(1-8)	1.29	本発明
11	1	(1-14)	1.41	本発明
12	2	(1-14)	1.34	本発明
13	3	(1-14)	1.30	本発明
14	4	(1-14)	1.44	本発明
15	5	(1-14)	1.39	本発明
16	6	(1-14)	1.35	本発明
17	7	(1-14)	1.54	本発明
18	8	(1-14)	1.33	本発明
19	9	(1-14)	1.31	本発明
20	10	(1-14)	1.35	本発明
比較1	S-2	(1-8)	1.07	比較例
比較2	S-2	(1-14)	1.09	比較例

10

20

30

表 2 に示した結果により、本発明の液晶素子は、シロキサンポリマー架橋体によって、軸方向が液晶ドロレット間でランダムになることで、比較例の架橋されていないシロキサンポリマーとくらべて、吸光度が増加していることがわかる。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 F 1/13 5 0 0

C 0 8 G 77/48

(72)発明者 加藤 隆志

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 4H027 BA01 BA03 BA13 BB02 BB03 BB04 BD08 BD09 BD10 BD11  
BD20 BE05 CF05

4J246 AA03 AA11 AB02 AB12 AB15 BA02X BA020 BB02X BB020 BB021  
BB26X BB260 BB262 CA230 CA24E CA24X CA240 CA270 CA390 CA450  
CA460 CA470 CA56X CA560 CA63X CA630 CA780 CB06 FA221 FA222  
FC161 FC162 HA48