

(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2011-227187

(P2011-227187A)

(43) 公開日 平成23年11月10日(2011.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1337 (2006.01)	G O 2 F 1/1337	2 H O 9 O
C09K 19/38 (2006.01)	C O 9 K 19/38	4 H O 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2010-94922 (P2010-94922)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成22年4月16日 (2010. 4. 16)		D I C株式会社
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100124970
			弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	平田 真一
			埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
			D I C株式会社
			社埼玉工場内
		(72) 発明者	栗山 毅
			埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472-1
			D I C株式会社
			社埼玉工場内

最終頁に続く

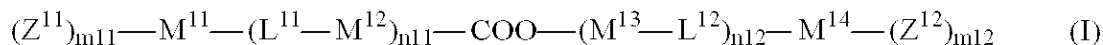
(54) 【発明の名称】 重合性化合物を含有する液晶組成物及びそれを使用した液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】本発明が解決しようとする課題は、重合後の液晶配向規制力が高く、焼き付き等の不具合を生じない重合性化合物含有液晶組成物を提供することにある、そして、重合性化合物が液晶材料と良好に相溶し、析出等の不具合を生じない重合性化合物含有液晶組成物を提供することにある。更には、重合性化合物含有液晶組成物が重合することにより液晶配向能が付与され表示性能が優れた液晶表示素子を提供することにある。

【解決手段】 第一成分として、一般式 (I)

【化1】



10

で表わされる重合性化合物を構成部材とする液晶組成物、更に、当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

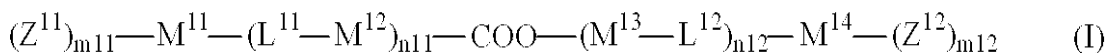
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一成分として、一般式（I）

【化 1】



（式中、 Z^{11} 及び Z^{12} 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、ジフルオロメトキシ基又は炭素原子数 1～12 のアルキル基を表し、該アルキル基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されて良く、あるいは Z^{11} 及び Z^{12} は、お互い独立して $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$

10

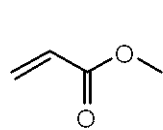
（式中、 L^{13} はお互い独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOOCH_2-$ 、 $-CH_2OCOO-$ 、 $-CO-NR^a-$ 、 $-NR^a-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH=CR^a-COO-$ 、 $-CH=CR^a-OCO-$ 、 $-COO-CR^a=CH-$ 、 $-OCO-CR^a=CH-$ 、 $-COO-CR^a=CH-COO-$ 、 $-COO-CR^a=CH-OCO-$ 、 $-OCOC_2H_4-$ 、 $-OCOC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OCO-$ 、 $-C_2H_4COO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-OCOCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し（式中、 R^a はお互い独立して水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す。）を表し、

20

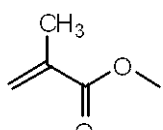
S^{11} はお互い独立して炭素原子数 1～12 のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCOO-$ に置き換えられても良く、

R^{11} はお互い独立して以下の式（R-1）から式（R-15）

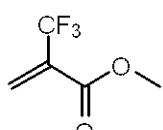
【化 2】



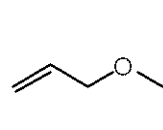
(R-1)



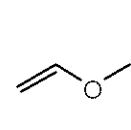
(R-2)



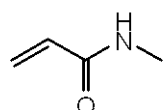
(R-3)



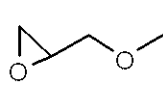
(R-4)



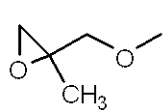
(R-5)



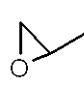
(R-6)



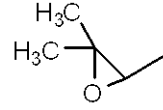
(R-7)



(R-8)



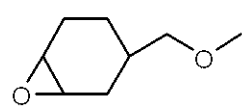
(R-9)



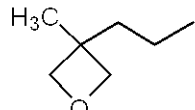
(R-10)

30

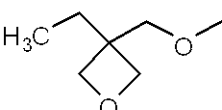
40



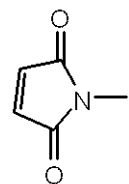
(R-11)



(R-12)



(R-13)



(R-14)



(R-15)

の何れかを表す。）を表すが、 Z^{11} 及び Z^{12} のうち少なくとも一つは $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ を表し、

M^{11} 及び M^{14} はお互い独立して 1, 4-フェニレン基、ベンゼン-1, 3, 5-トリ

50

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、 M^{11} 及び M^{14} はお互い独立して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、

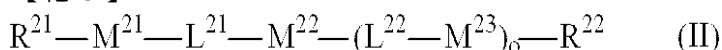
L^{11} 及び L^{12} はお互い独立して L^{13} と同じ意味を表し、

M^{12} 及び M^{13} はお互い独立して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、 M^{12} 及び M^{13} はお互い独立して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、

m_{11} 及び m_{12} はお互い独立して1, 2又は3を表し、 m_{11} 及び/又は m_{12} が2又は3を表す場合、2個又は3個存在する Z^{11} 及び/又は Z^{12} は同一であっても異なっているとしても良く、

n_{11} 及び n_{12} はお互い独立して0, 1又は2を表すが、 $n_{11} + n_{12}$ は2以下であり、 n_{11} 又は n_{12} が2を表す場合、2個存在する M^{12} 及び/又は M^{13} は同一であっても異なっているとしても良く、2個存在する L^{11} 及び/又は L^{12} は同一であっても異なっているとしても良い。)で表される重合性化合物を一種又は二種以上含有し、第二成分として、一般式(I I)

【化3】



(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)

(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、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、-CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -O

10

20

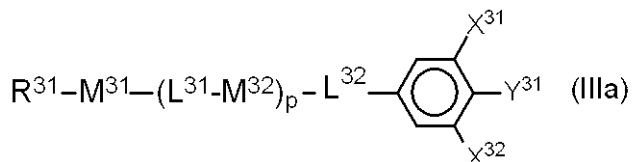
30

40

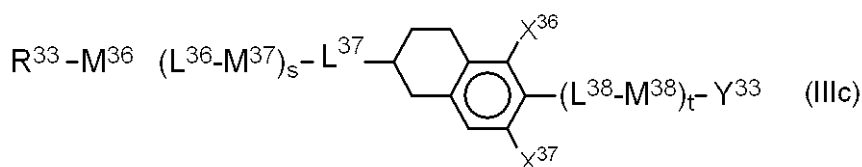
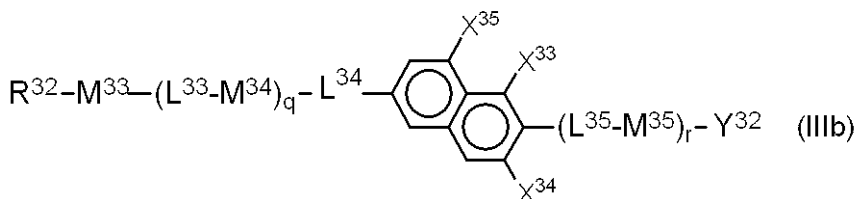
50

CH₂—、—CH₂O—、—OCF₂—、—CF₂O—、—CH=CH—、—CH=N—N=CH—又は—C≡C—を表し、L^{2 2}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^{2 3}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し、第三成分として、一般式(I I I a)、一般式(I I I b)及び一般式(I I I c)

【化 4】



10



20

(式中R^{3 1}、R^{3 2}及びR^{3 3}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^{3 1}、M^{3 2}、M^{3 3}、M^{3 4}、M^{3 5}、M^{3 6}、M^{3 7}及びM^{3 8}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)

30

(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、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

40

基又は塩素原子で置換されていても良く、L^{3 1}、L^{3 2}、L^{3 3}、L^{3 4}、L^{3 5}、L^{3 6}、L^{3 7}及びL^{3 8}はお互い独立して単結合、—COO—、—OCO—、—CH₂CH₂—、—(CH₂)₄—、—OCH₂—、—CH₂O—、—OCF₂—、—CF₂O—又は—C≡C—を表し、M^{3 2}、M^{3 4}、M^{3 5}、M^{3 7}、M^{3 8}、L^{3 1}、L^{3 3}、L^{3 5}、L^{3 6}及び/又はL^{3 8}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^{3 1}、X^{3 2}、X^{3 3}、X^{3 4}、X^{3 5}、X^{3 6}及びX^{3 7}はお互い独立して水素原子又はフッ素原子を表し、

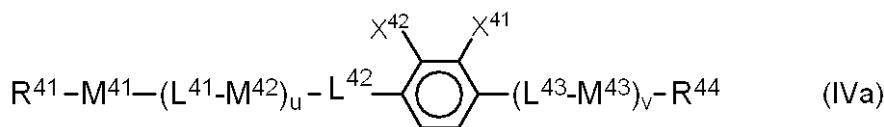
Y^{3 1}、Y^{3 2}及びY^{3 3}はお互い独立してフッ素原子、塩素原子、シアノ基、チオシアナト基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエ

50

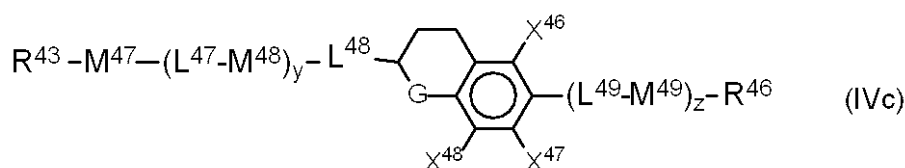
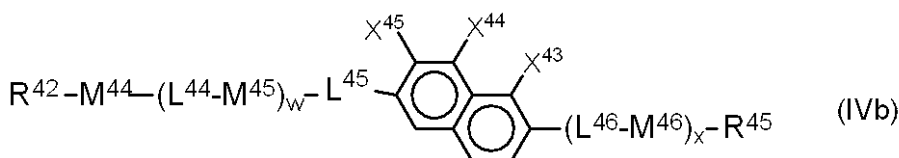
チル基又はジフルオロメトキシ基を表し、

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又は一般式 (IVa)、一般式 (IVb) 及び一般式 (IVc)

【化 5】



10



20

(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)

、

30

(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、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、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ 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、

40

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、

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一種又は二種以上含有することを特徴とする重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項 2】

一般式 (I) において、 Z^{11} 及び Z^{12} が、 $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ を表し、 S^{11} の少なくとも一つが、酸素原子同士が直接結合しないものとして該アルキレン基中のメチレン基が $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-COOO-$ に置き換えられても良い炭素原子数 2～12 のアルキレン基を表わすことを特徴とする請求項 1 記載の液晶組成物。

【請求項 3】

一般式 (I) において Z^{11} と Z^{12} のうち、少なくとも 2 つが $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の重合性化合物含有液晶組成物。 10

【請求項 4】

一般式 (I) において、 R^{11} がお互い独立して式 (R-1) 又は (R-2) を表わすことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項 5】

一般式 (I) において、 n_{11} と n_{12} の和が 0 又は 1 であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項 6】

一般式 (I) において、 M^{11} 及び M^{14} はお互い独立して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い、1, 4-フェニレン基、1, 3, 5-ベンゼントリイル基、1, 3, 4-ベンゼントリイル基、1, 3, 4, 5-ベンゼンテトライル基、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-テトライル基を表すことを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物。 20

【請求項 7】

一般式 (I) において、 M^{12} 及び M^{13} はお互い独立して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い、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-2, 6-ジイル基を表すことを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物。 30

【請求項 8】

一对の基板に液晶を挟持した構造を有し、少なくとも透明電極及び偏光板を備え、液晶組成物中に含有した重合性化合物を重合することにより液晶配向能を付与したことを特徴とする液晶表示素子に使用する請求項 1、2、3、4、5、6 又は 7 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物。

【請求項 9】

一般式 (I) から選ばれる化合物を 0.01～2 質量%と、一般式 (II) から選ばれる化合物を 5～70 質量%と、一般式 (II Ia)、一般式 (II Ib) 又は一般式 (II Ic) 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 (IV a)、一般式 (IV b) 及び一般式 (IV c) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を 5～70 質量%を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物。 40

【請求項 10】

第三成分として、一般式 (IV a)、一般式 (IV b) 及び一般式 (IV c) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物を一種又は二種以上含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物。 50

【請求項 1 1】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物含有液晶組成物を使用し、重合性化合物含有液晶組成物中の重合性化合物を重合することにより液晶配向能を付与したことを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 1 2】

重合性化合物含有液晶組成物の誘電率異方性が負であることを特徴とする請求項 1 1 記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は重合性化合物を含有する液晶組成物、更に当該液晶組成物を使用した液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

P S A (P o l y m e r S u s t a i n e d A l i g n m e n t) 型液晶表示装置は、液晶分子のプレチルト角を制御するためにセル内にポリマー構造物を形成した構造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。

【0003】

P S A 型液晶表示素子の製造は、液晶性化合物及び重合性化合物からなる重合性組成物を基板間に注入し、電圧を印加し液晶分子を配向させた状態で重合性化合物を重合させて液晶分子の配向を固定することにより行われる。この P S A 型液晶表示素子の表示不良である焼き付きの原因としては、不純物によるもの及び液晶分子の配向の変化（プレチルト角の変化）が知られている。

20

【0004】

不純物による焼き付きは、重合が不完全で残存した重合性化合物及び重合の進行を促進するために添加する重合開始剤により起こる。このため重合終了後の重合性化合物の残存量は最小限に抑え、添加する重合開始剤の量を抑える必要がある。例えば、重合を完全に進行させるために多量の重合開始剤を添加すると、残留した重合開始剤により表示素子の電圧保持率が低下し表示品位に悪影響を及ぼしてしまう。また電圧保持率の低下を抑えるために重合する際に使用する重合開始剤の量を減らしてしまうと、重合が完全に進行しないため重合性化合物が残存し、残存した重合性化合物による焼き付きの発生が避けられない。また、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、重合性化合物の残留を抑えるためには、重合において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る方法もある。しかしこの場合、製造装置の大型化、製造効率の低下を招くこととなるとともに、液晶材料の紫外線による劣化等が生じてしまう。従って、従来の重合性化合物を含有する液晶組成物においては、未硬化の重合性化合物及び重合開始剤の両方の残存量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を含有する液晶組成物が求められていた。

30

【0005】

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焼き付きの原因となるため、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必要となる。

40

【0006】

従来、ポリマーの剛直性を向上させることにより焼き付きを防止するために、環構造と重合性官能基のみを持つ 1，4-フェニレン基等の構造を有する重合性化合物を用いて表示素子を構成すること（特許文献 1 参照）や、ビアリアル構造を有する重合性化合物を用

50

いて表示素子を構成すること（特許文献 2 参照）が検討されてきた。しかし、これらの重合性化合物は液晶化合物に対する相溶性が低いため、液晶組成物を調製した際に、該重合性化合物の析出が発生することから、実用的な液晶組成物としての応用は困難であった。

【0007】

又、ポリマーの剛直性を向上させることにより焼き付きを防止するため、2 官能性の重合性化合物と、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の 3 官能以上の重合性化合物の混合液晶組成物を用いて表示素子を構成すること（特許文献 3 参照）が提案されている。しかし、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートは、分子内に環構造を持たないため、液晶化合物との親和力が弱く、配向を規制する力が弱いことから、十分な配向安定性が得られない問題があった。また、これらの重合性化合物は重合において重合開始剤の添加が必須であり、重合開始剤を添加しないと重合後に重合性化合物が残存してしまう。

10

【0008】

以上より、重合性化合物含有液晶組成物において求められる、表示素子の焼き付き特性、配向安定性、析出が発生しない組成物としての安定性、P S A 型液晶表示素子作製の際の製造効率等の特性を充足することは困難であり、当該表示素子実用化の妨げとなっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0009】

【特許文献 1】特開 2003-307720 号公報

【特許文献 2】特開 2008-116931 号公報

【特許文献 3】特開 2004-302096 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、重合後の液晶配向規制力が高く、焼き付き等の不具合を生じない重合性化合物含有液晶組成物を提供することにある。そして、重合性化合物が液晶材料と良好に相溶し、析出等の不具合を生じない重合性化合物含有液晶組成物を提供することにある。更には、重合性化合物含有液晶組成物が重合することにより液晶配向能が付与され表示性能が優れた液晶表示素子を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本願発明者らは種々の重合性化合物及び種々の非重合性の液晶化合物の検討を行った結果、特定の構造を有する重合性化合物及び非重合性の液晶化合物から成る重合性化合物を含有する液晶組成物が前述の課題を解決できることを見出し、本願発明を完成するに至った。

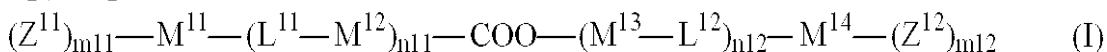
【0012】

すなわち、第一成分として、一般式（I）

40

【0013】

【化 1】



【0014】

（式中、 Z^{11} 及び Z^{12} 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、ジフルオロメトキシ基又は炭素原子数 1～12 のアルキル基を表し、該アルキル基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されて良く、あるいは Z^{11}

50

及び Z^{12} はお互い独立して $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$

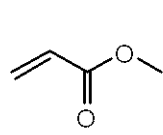
(式中、 L^{13} はお互い独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOCH_2-$ 、 $-CH_2OCOO-$ 、 $-CO-NR^a-$ 、 $-NR^a-CO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH=CR^a-COO-$ 、 $-CH=CR^a-OCO-$ 、 $-COO-CR^a=CH-$ 、 $-OCO-CR^a=CH-$ 、 $-COO-CR^a=CH-COO-$ 、 $-COO-CR^a=CH-OCO-$ 、 $-OCO-CR^a=CH-COO-$ 、 $-OCO-CR^a=CH-OCO-$ 、 $-COOC_2H_4-$ 、 $-OCOC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OCO-$ 、 $-C_2H_4COO-$ 、 $-CH_2COO-$ 、 $-CH_2OCO-$ 、 $-COOCH_2-$ 、 $-OCOCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し(式中、 R^a はお互い独立して水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。))を表し、

S^{11} はお互い独立して炭素原子数1~12のアルキレン基又は単結合を表し、該アルキレン基中のメチレン基は酸素原子同士が直接結合しないものとして $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-OCOO-$ に置き換えられても良く、

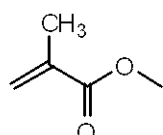
R^{11} はお互い独立して以下の式(R-1)から式(R-15)

【0015】

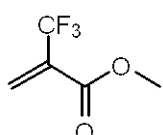
【化2】



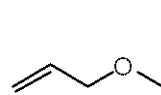
(R-1)



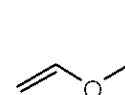
(R-2)



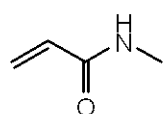
(R-3)



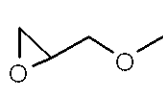
(R-4)



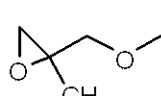
(R-5)



(R-6)



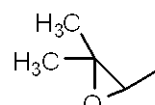
(R-7)



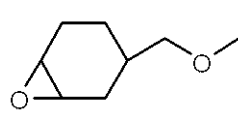
(R-8)



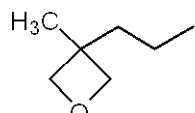
(R-9)



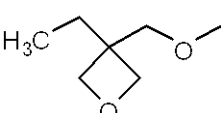
(R-10)



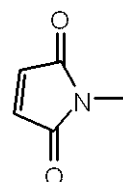
(R-11)



(R-12)



(R-13)



(R-14)



(R-15)

【0016】

の何れかを表す。)を表すが、 Z^{11} 及び Z^{12} のうち少なくとも一つは $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ を表し、

M^{11} 及び M^{14} はお互い独立して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、 M^{11} 及び M^{14} はお互い独立して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、

L^{11} 及び L^{12} はお互い独立して L^{13} と同じ意味を表し、

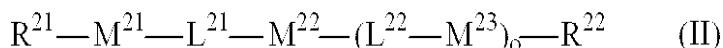
M^{12} 及び M^{13} はお互い独立して 1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、インダン-2, 5-ジイル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1, 3-ジオキサベン-2, 5-ジイル基を表すが、 M^{12} 及び M^{13} はお互い独立して無置換であるか又は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン、シアノ基又はニトロ基で置換されていても良く、

m_{11} 及び m_{12} はお互い独立して 1, 2 又は 3 を表し、 m_{11} 及び / 又は m_{12} が 2 又は 3 を表す場合、2 個又は 3 個存在する Z^{11} 及び / 又は Z^{12} は同一であっても異なっても良く、

n_{11} 及び n_{12} はお互い独立して 0, 1 又は 2 を表すが、 $n_{11} + n_{12}$ は 2 以下であり、 n_{11} 又は n_{12} が 2 を表す場合、2 個存在する M^{12} 及び / 又は M^{13} は同一であっても異なっても良く、2 個存在する L^{11} 及び / 又は L^{12} は同一であっても異なっても良い。) で表される重合性化合物を一種又は二種以上含有し、第二成分として、一般式 (I I)

【0017】

【化3】



【0018】

(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)

(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、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、-CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -OCH₂-, -CH₂O-, -OCF₂-, -CF₂O-, -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し、第三成分として、一般式 (I I I a)、一般式 (I I I b) 及び一般式 (I I I c)

【0019】

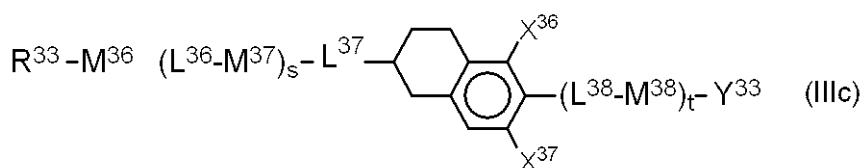
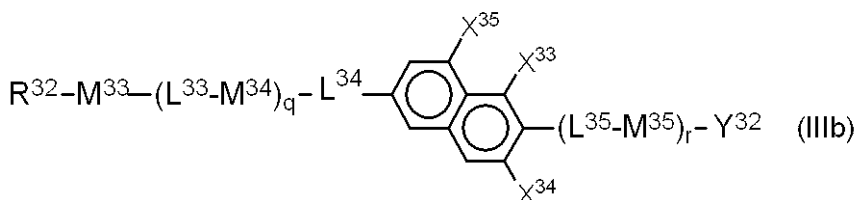
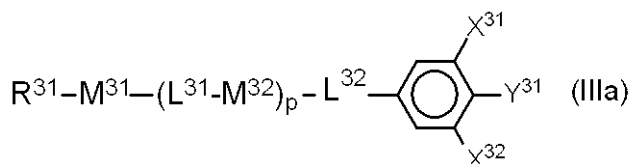
10

20

30

40

【化 4】



10

【0020】

(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、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、

20

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、

30

(f) 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、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、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ 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、

40

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、

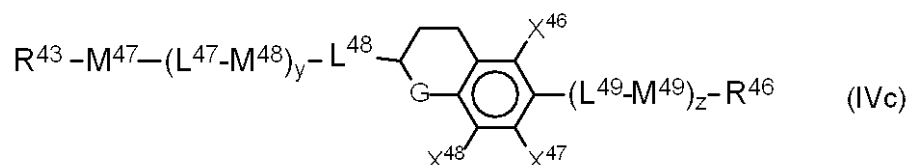
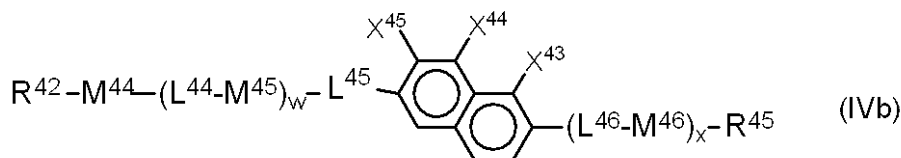
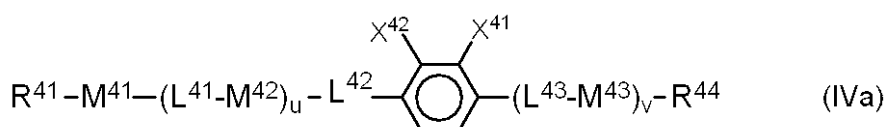
p、q、r、s 及び t はお互い独立して、0、1 又は 2 を表すが、q + r 及び s + t は 2 以下である。) で表される化合物からなる群から選ばれる化合物又は

一般式 (IVa)、一般式 (IVb) 及び一般式 (IVc)

50

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



【 0 0 2 2 】

(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、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、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ 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 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、

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一種又は

10

20

30

40

50

二種以上含有することを特徴とする重合性化合物含有液晶組成物を提供し、更に、当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

【発明の効果】

【0023】

本願発明の必須成分である重合性化合物は他の非重合性液晶化合物との相溶性が優れるため、安定した液晶組成物を得ることができる。また、液晶化合物と類似した骨格を有するため液晶化合物の配向規制力が強い。また、該重合性化合物を含有する液晶組成物は、光重合開始剤を使用することなくあるいは極めて少量の添加で重合性化合物を重合させることができ、重合後に残存する未重合の重合性化合物がない、あるいは極めて少ない。加えて、重合性化合物の重合に必要なエネルギーを大幅に削減できる。これにより液晶材料中の重合性化合物をポリマー化することで配向付与する液晶表示素子の表示不具合が大幅に軽減され、また、製造のためのエネルギーコストを削減し、生産効率を向上できるため、該液晶表示素子用の液晶材料として有用である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本願発明の重合性化合物を含有する液晶組成物で用いられる重合性化合物は、一般式（I）で表される化合物で構成される。一般式（I）において、 Z^{11} 及び Z^{12} は水素原子、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、ジフルオロメトキシ基又は酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されて良い炭素原子数1～12のアルキル基又は $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ であることが好ましく、更に水素原子、フッ素原子、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、硫黄原子、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-CH=CH-$ 又は $-C\equiv C-$ で置換されて良い炭素原子数1～12のアルキル基又は $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ であることがより好ましく、更に水素原子、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子で置換されて良い炭素原子数1～12のアルキル基又は $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ であることが好ましい。

【0025】

$m11$ 及び $m12$ は1、2又は3が好ましく、1又は2がより好ましい。 $m11$ 及び／又は $m12$ が2又は3を表す場合、2個又は3個存在する Z^{11} 及び／又は Z^{12} は同一であっても異なっても良い。 $m11$ 及び $m12$ の値により、 Z^{11} 及び Z^{12} の個数が変わるが、そのうち特に、 $-L^{13}-S^{11}-R^{11}$ で表される重合性官能基が分子内にいくつあるかが、重合後の硬化物の強度を決める上で重要である。重合性官能基の数が多くなると、重合後の硬化物は強度を増すため、強度を改善するには重合性官能基の数は2～6が好ましく、液晶材料との相溶性を改善するには1～4が好ましく、それぞれのバランスから重合性官能基の数は1～4が好ましく、1～3が更に好ましい。

【0026】

R^{11} は重合基を表すが、重合性基の具体的な例としては、下記に示す構造が挙げられる。

【0027】

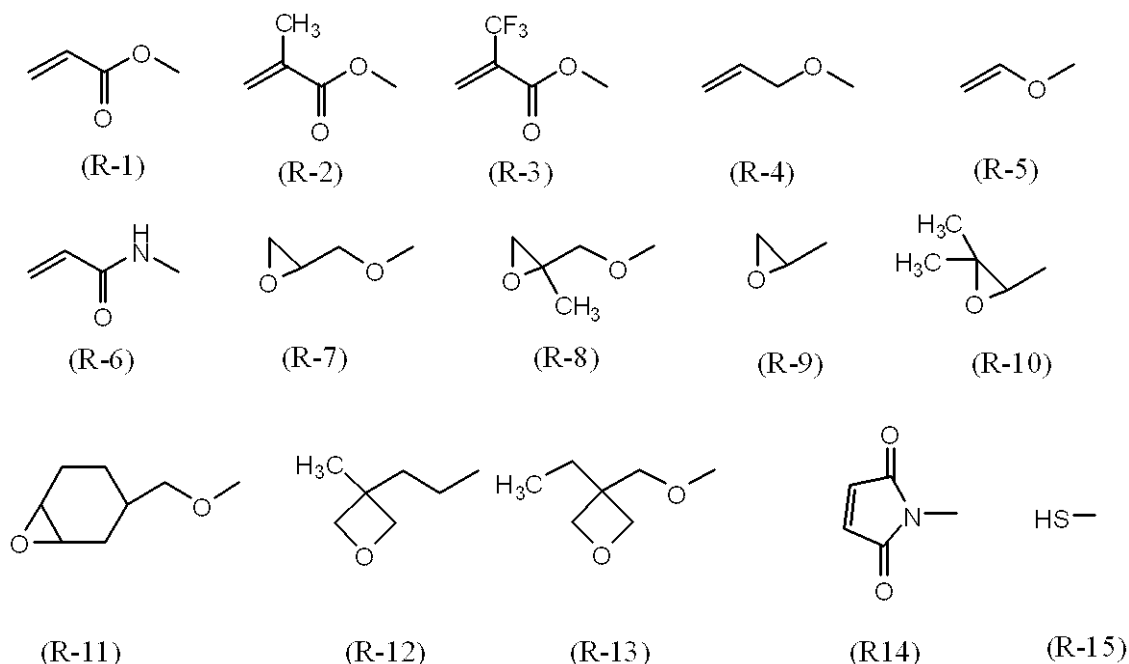
10

20

30

40

【化 6】



10

【0028】

20

これらの重合基はラジカル重合、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)又は式(R-15)が好ましく、式(R-1)、式(R-2)、式(R-7)、式(R-11)又は式(R-13)がより好ましく、式(R-1)又は式(R-2)がより好ましい。R¹¹が分子内に複数ある場合にはそれらは同一であっても異なっても良い。

【0029】

S¹¹はスペーサー基又は単結合を表すが、スペーサー基としては、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、-COO-、-OCO-又は-OCOO-に置き換えられても良い炭素原子数1~12のアルキレン基又は単結合が好ましい。プレチルト角の変化量を抑えるためには単結合又は酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、-COO-、-OCO-又は-OCOO-に置き換えられても良い炭素鎖長が1~4のアルキレン基が好ましい。これに対し溶解性を向上させるにはある程度の長さを持つメチレン基が好ましいが、あまり長くすると重合後のポリマーの柔軟性が上がり、焼付けの原因となる。このため溶解度を改善するためには、酸素原子同士が直接結合しないものとしてメチレン基が酸素原子、-COO-、-OCO-又は-OCOO-に置き換えられても良い炭素原子数1~8のアルキレン基が好ましく、炭素原子数1~5のアルキレン基がより好ましい。

30

【0030】

L¹¹、L¹²及びL¹³はお互い独立して、単結合、-O-、-S-、-CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CO-、-C₂H₄-、-COO-、-OCO-、-OCOCH₂-、-CH₂OCOO-、-CO-NR^a-、-NR^a-CO-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CH=CH-COO-、-CH=CH-OCO-、-COO-CH=CH-、-OCO-CH=CH-、-CH=CCH₃-COO-、-CH=CCH₃-OCO-、-COO-CCH₃=CH-、-OCO-CCH₃=CH-、-COO-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-OCO-、-COO-CCH₃=CH-COO-、-COO-CCH₃=CH-OCO-、-OCO-CCH₃=CH-COO-、-OCO-CCH₃=CH-OCO-、-COOC₂H₄-、-OCOC₂H₄-、-C₂H₄OCO-、-C₂H₄COO-、-CH₂COO-、-CH₂OCO-、-COOCH₂-、-OC

40

50

OCH_2- 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ が好ましく（式中、 R^a は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。）
 ）、更に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CCH}_3-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CCH}_3=\text{CH}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CCH}_3=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{OCCO}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2-$ 、 $-\text{OCCOCH}_2-$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ がより好ましい。

10

【0031】

n_{11} 及び n_{12} は0、1又は2が好ましい。 $n_{11}+n_{12}$ は2以下であり、 n_{11} 又は n_{12} が2を表す場合、2個存在する M^{12} 又は M^{13} は同一であっても異なっても良く、2個存在する L^{11} 又は L^{12} は同一であっても異なっても良い。

【0032】

他の成分との相溶性の改善が特に求められる場合には $n_{11}+n_{12}$ は0又は1が好ましく、液晶分子の配向規制力の向上が特に求められる場合には $n_{11}+n_{12}$ は1又は2が好ましい。他の成分との相溶性が低いと運搬時や液晶表示素子の製造時に析出等が生じ、含有量の変化や表示不良の原因となる。また配向規制力が低いと液晶分子の配向の変化が生じるなど表示不良の原因となる。

20

【0033】

M^{11} 及び M^{14} 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い、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、1,3-ジオキササン-2,5-ジイル基が好ましく、更に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のアルコキシ基又はハロゲンで置換されていても良い、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-テトライル基がより好ましい。

30

【0034】

M^{12} 及び M^{13} 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い、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-ジオキササン-2,5-ジイル基が好ましく、更に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のアルコキシ基又はハロゲンで置換されていても良い、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。

40

【0035】

50

M^{11} から M^{14} は他の成分との相溶性を改善するには少なくとも 1 つがトランス-1,4-シクロヘキシレン基であるか、基中の少なくとも 1 個以上の水素原子がフッ素原子、アルキル基又はアルコキシ基に置換しているか又はスペーサー基が単結合でないことが好ましく、重合性を改善するには M^{11} から M^{14} の少なくとも 2 個が芳香環であることが好ましく、3 個以上が芳香環であることが更に好ましい。重合性が高いと、重合時の照射強度を抑えることが出来また残存する重合性化合物の量が減少するため、生産性の向上、液晶組成物の劣化の防止及び焼き付きを防ぐことができ、表示不良の減少などが可能となる。

【0036】

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、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 及び $-CH=CH-C\equiv C-$ 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。

10

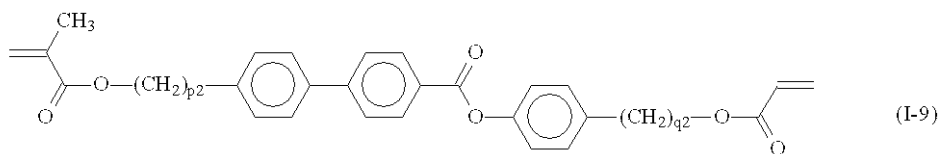
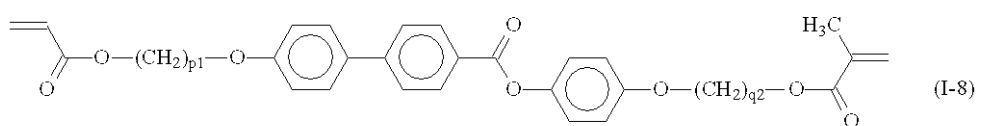
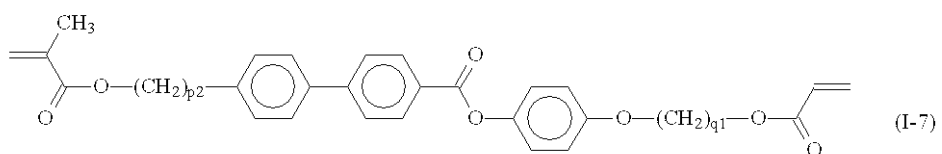
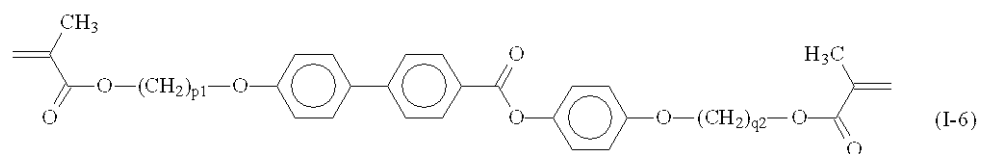
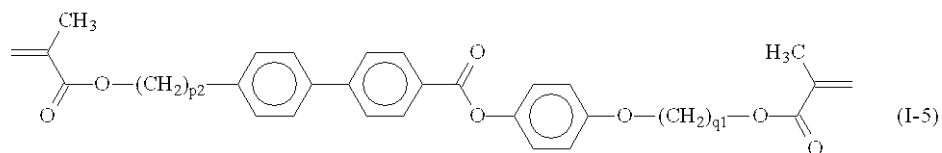
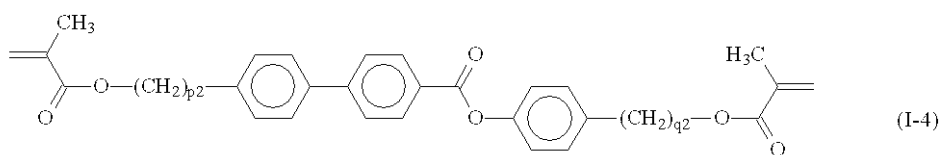
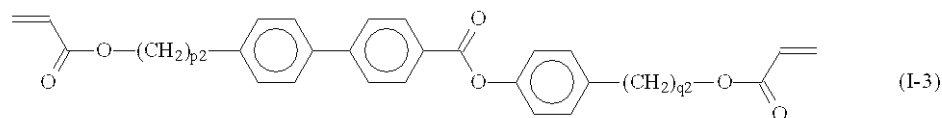
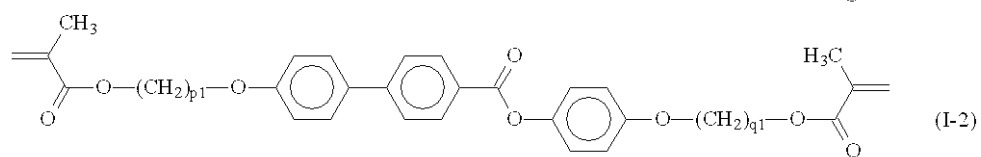
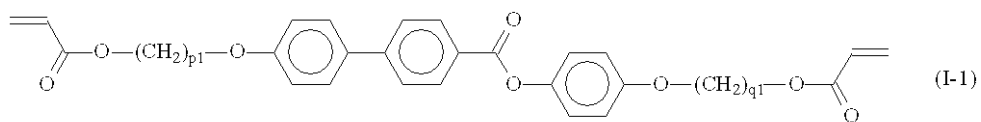
【0037】

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) ~ (I-153) で表される化合物が好ましい。

【0038】

20

【化 7】



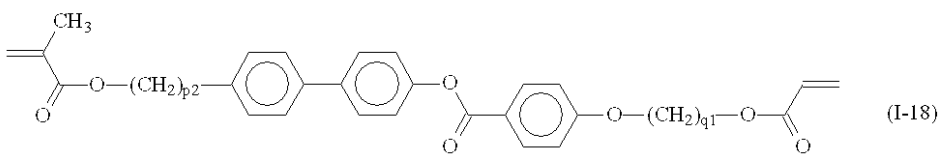
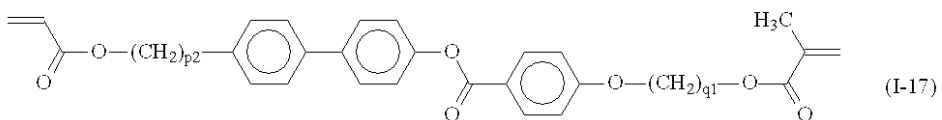
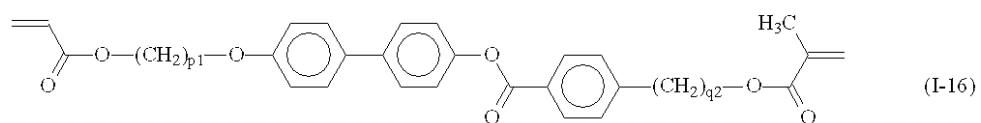
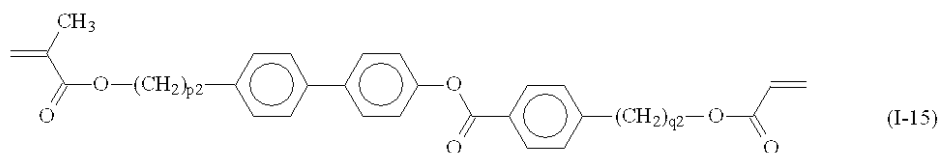
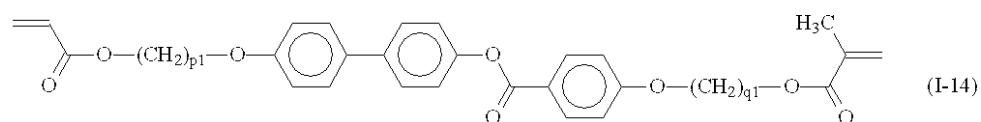
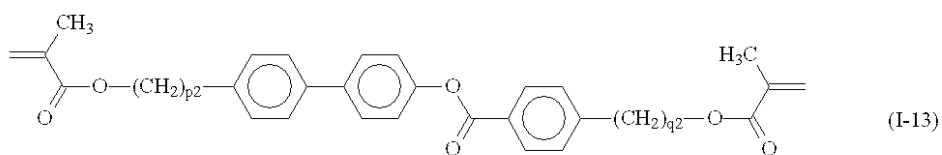
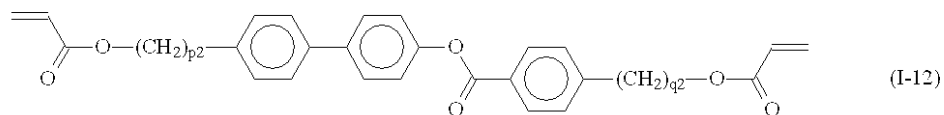
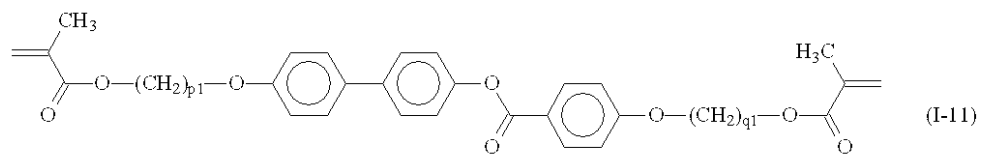
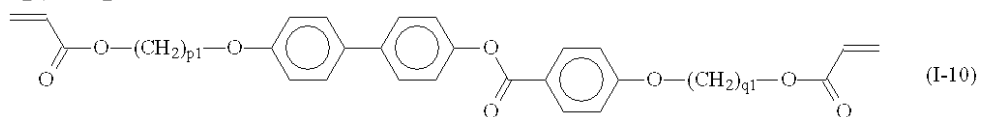
【 0 0 3 9 】

10

20

30

【化 8】



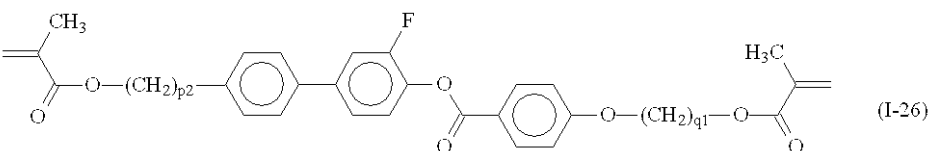
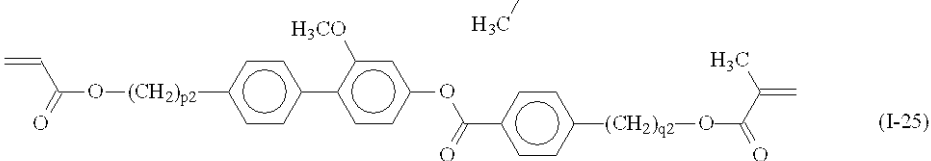
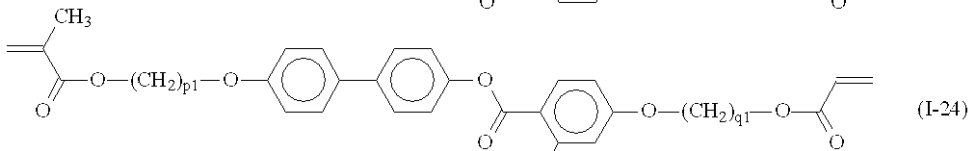
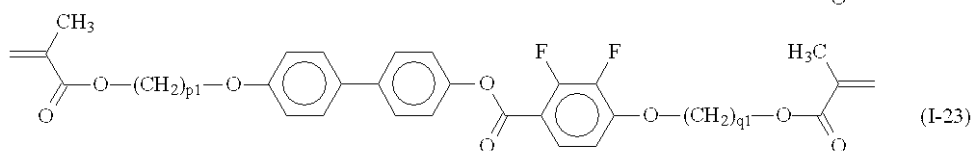
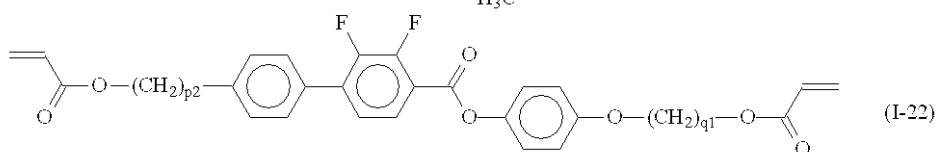
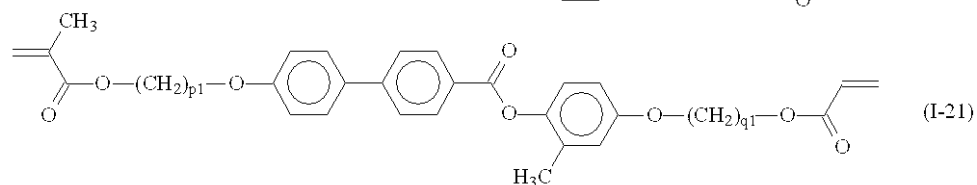
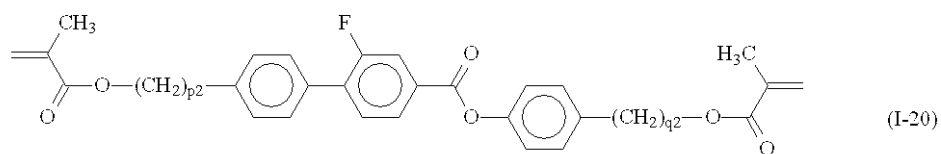
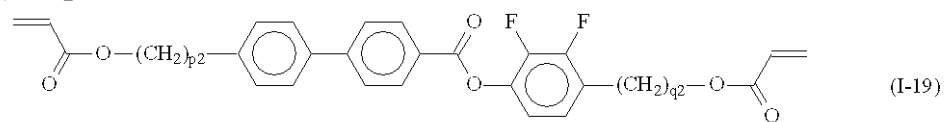
10

20

30

【 0 0 4 0 】

【化 9】



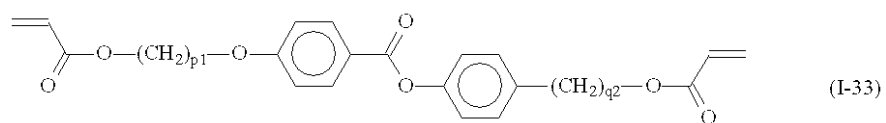
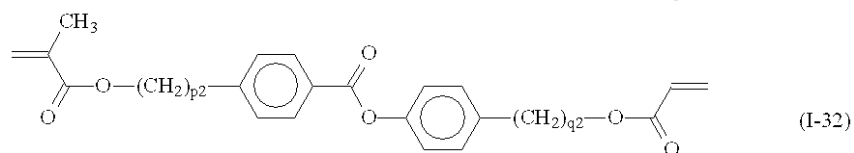
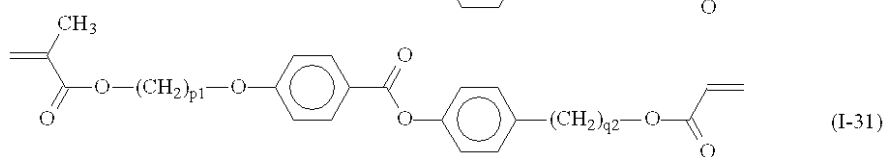
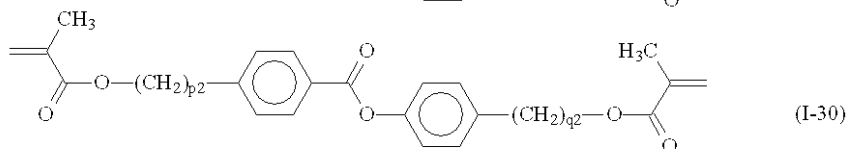
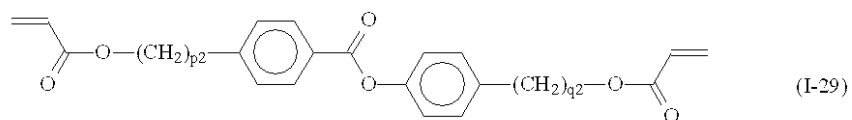
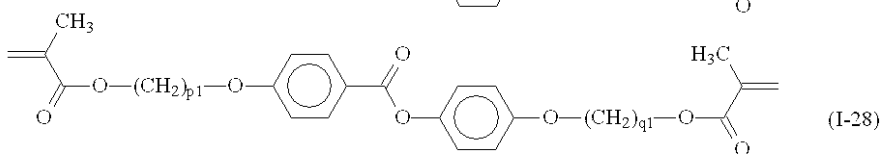
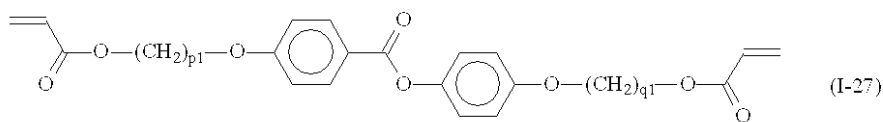
10

20

30

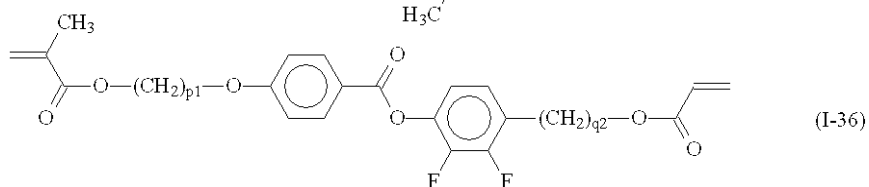
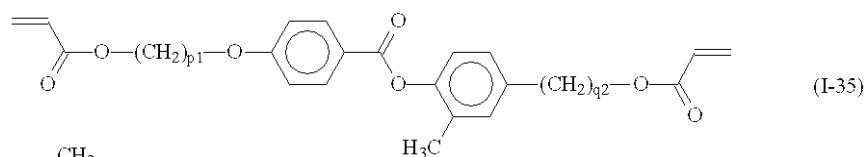
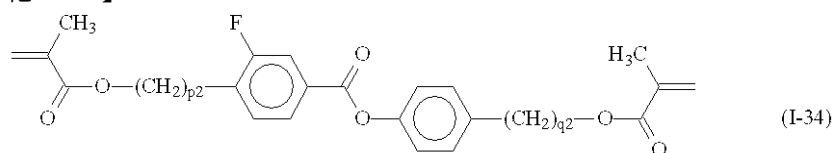
【 0 0 4 1 】

【化 1 0】



【 0 0 4 2】

【化 1 1】



【 0 0 4 3】

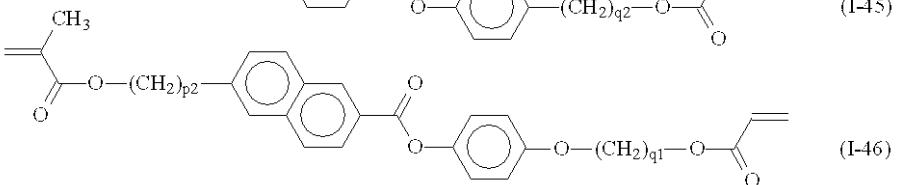
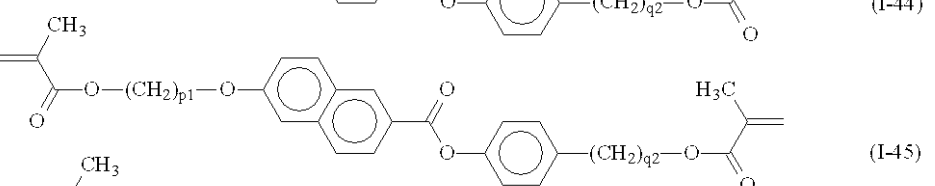
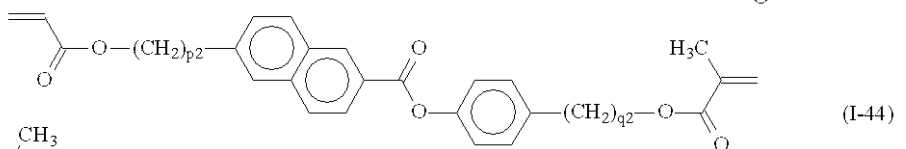
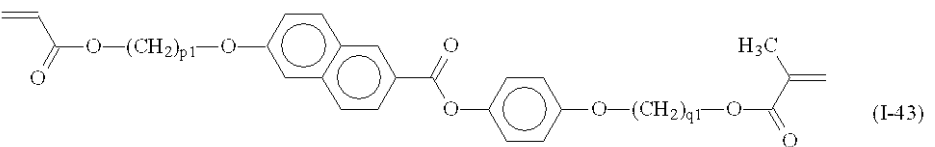
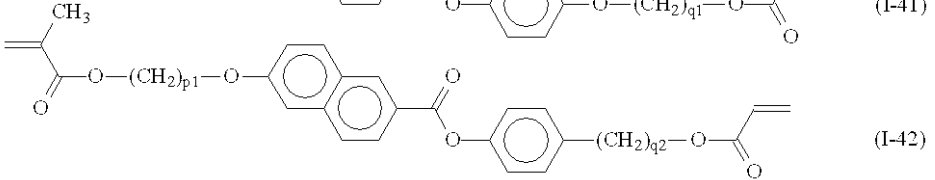
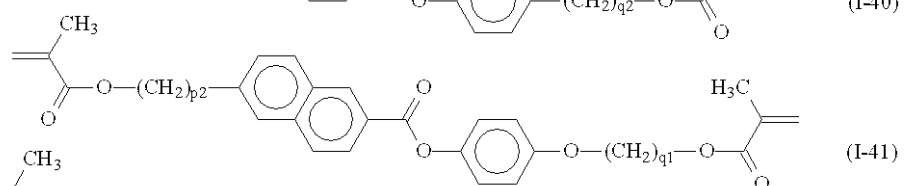
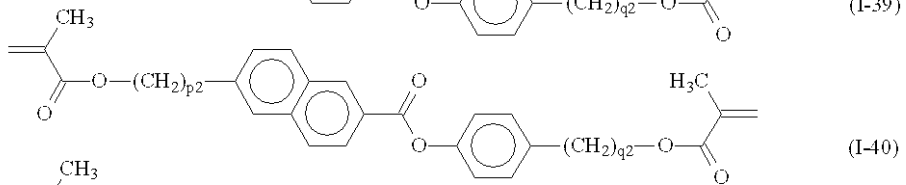
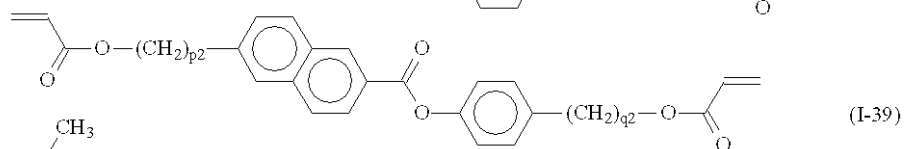
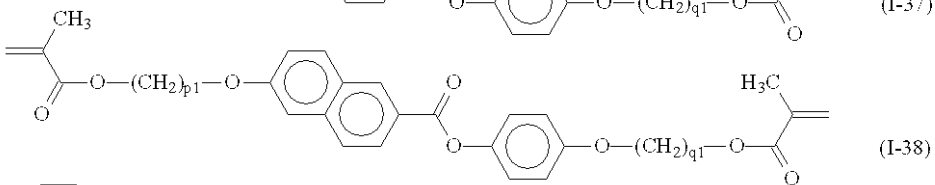
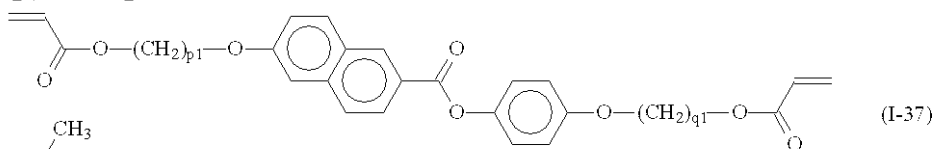
10

20

30

40

【化 1 2】



【 0 0 4 4】

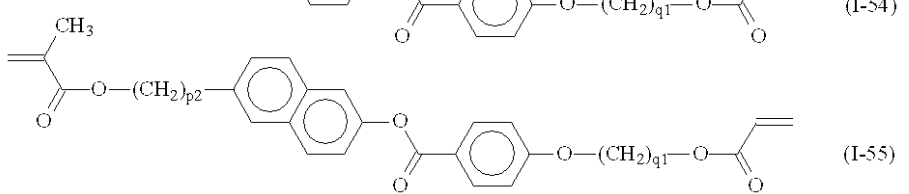
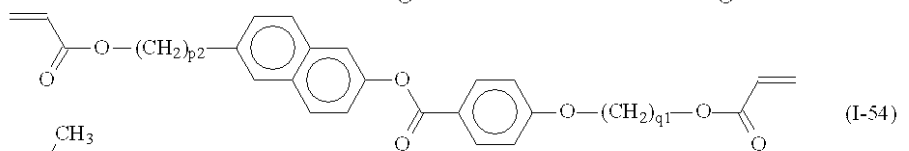
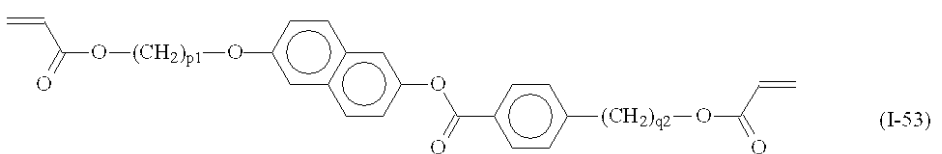
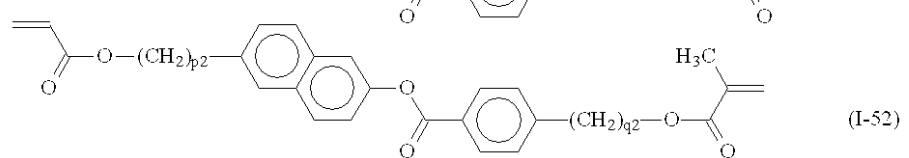
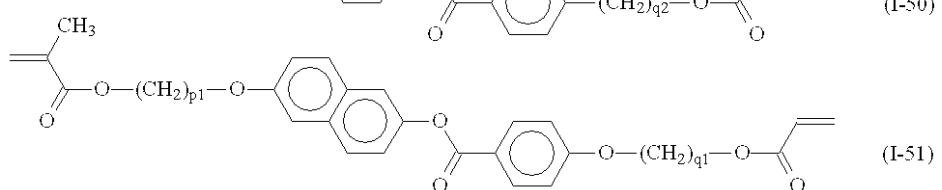
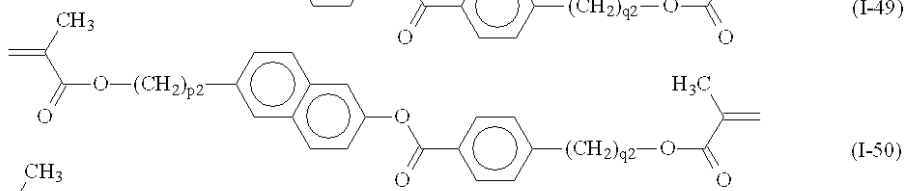
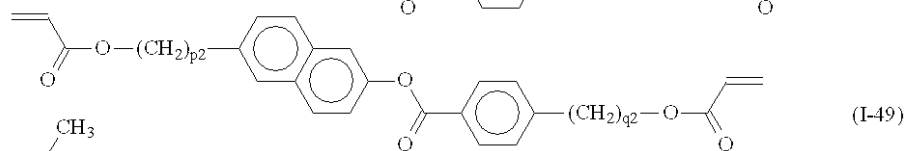
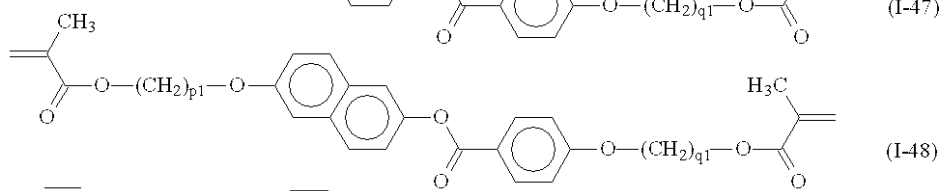
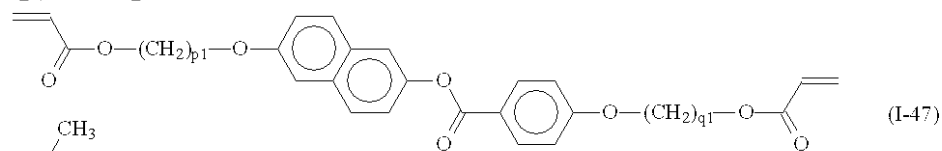
10

20

30

40

【化 1 3】



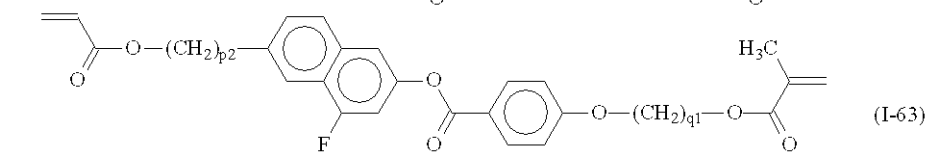
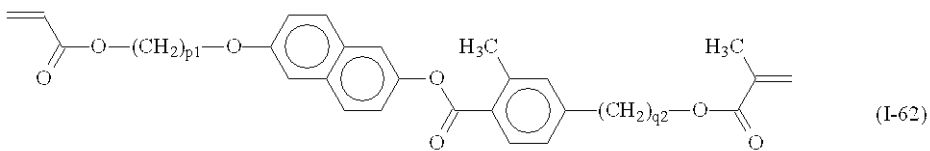
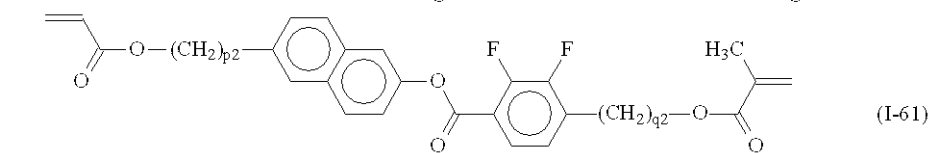
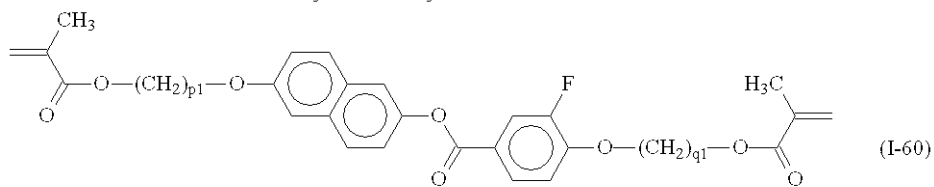
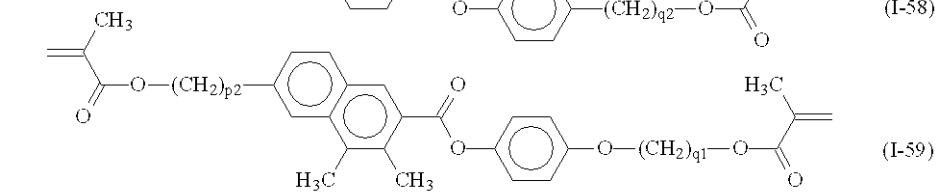
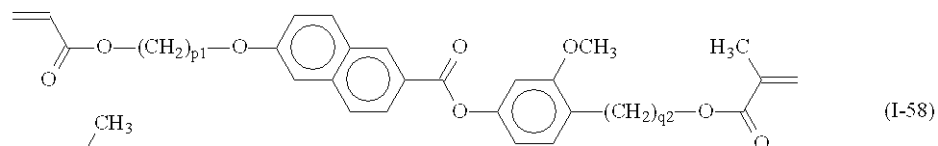
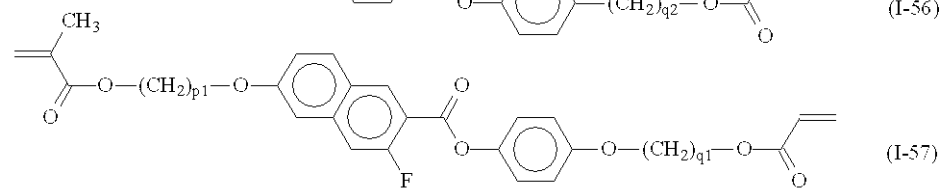
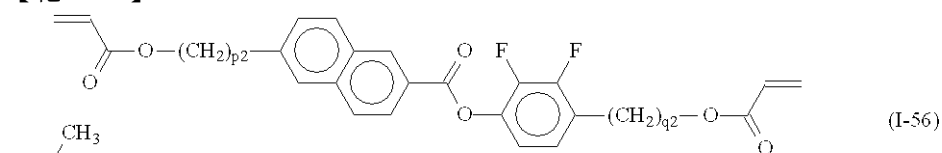
【 0 0 4 5】

10

20

30

【化 1 4】



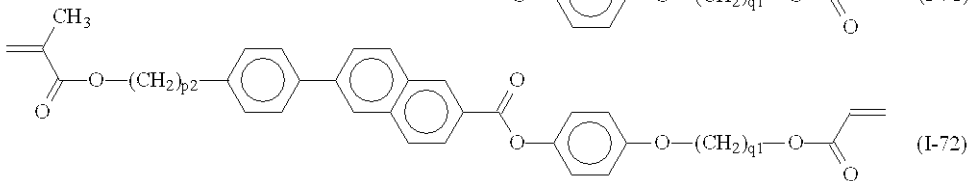
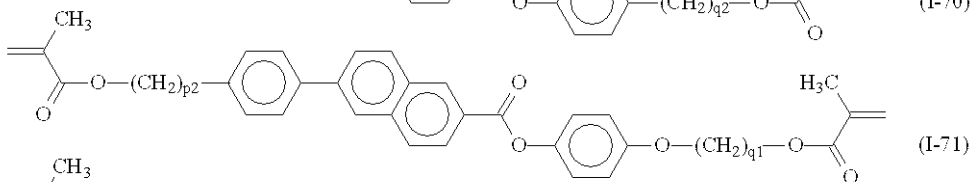
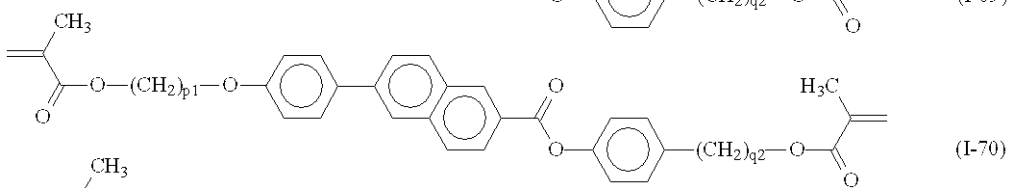
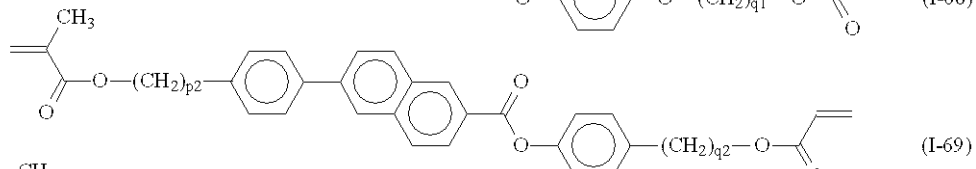
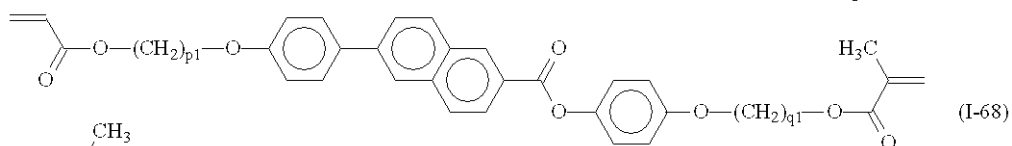
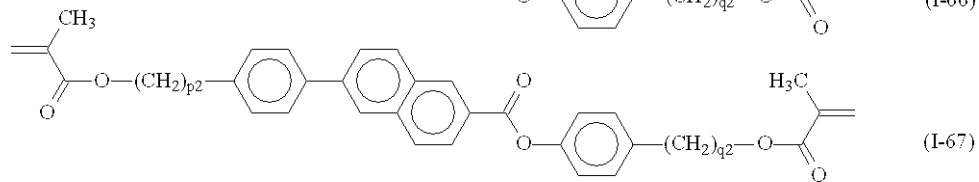
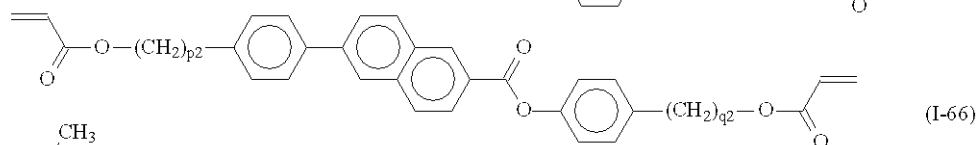
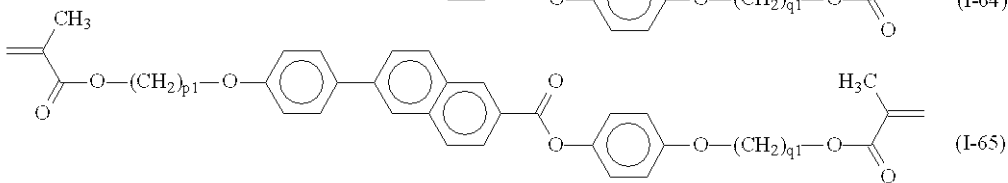
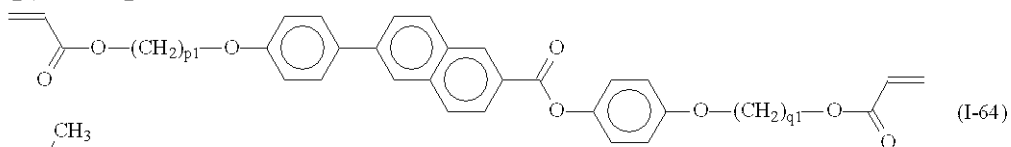
【 0 0 4 6 】

10

20

30

【化 1 5】



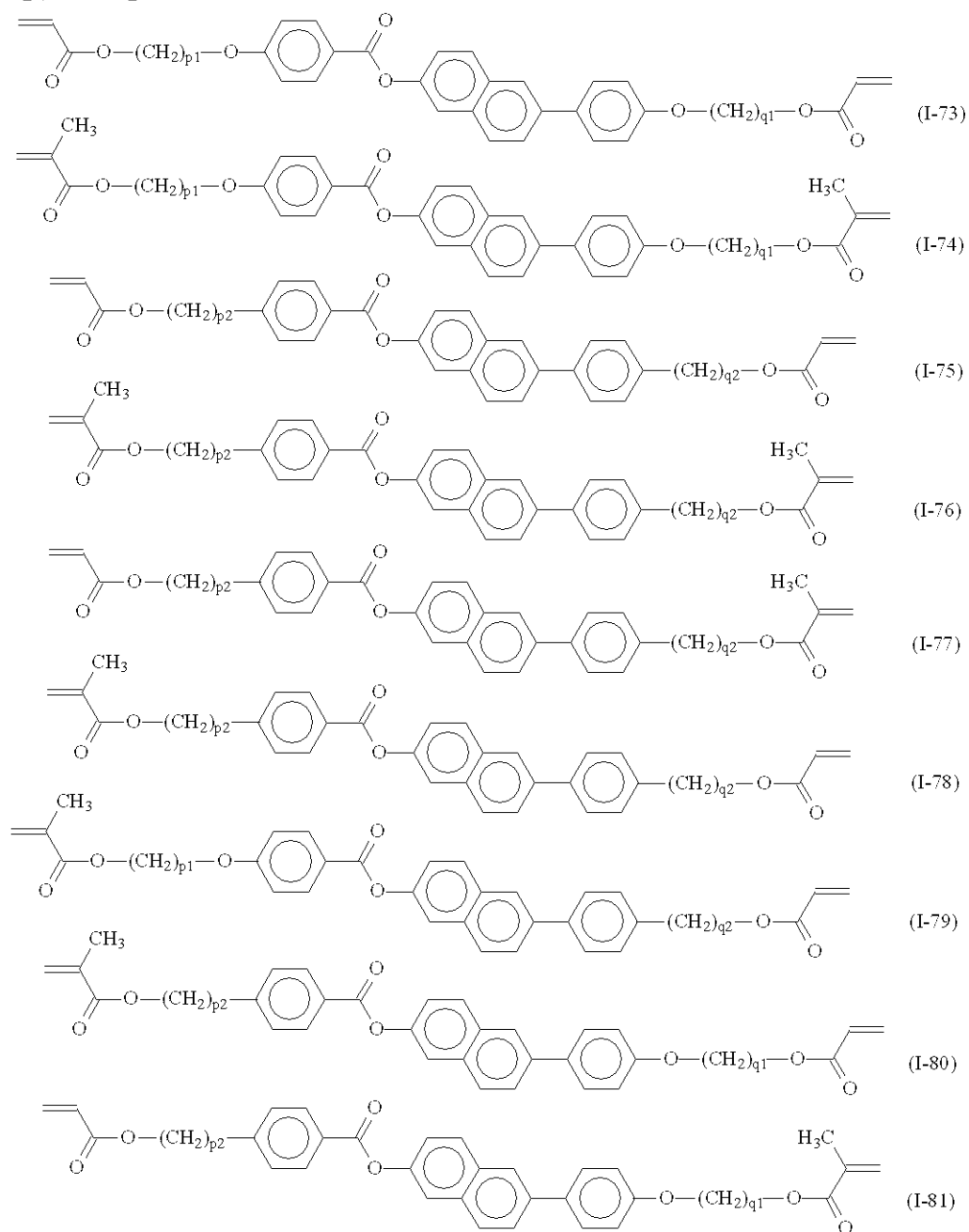
【 0 0 4 7 】

10

20

30

【化 1 6】



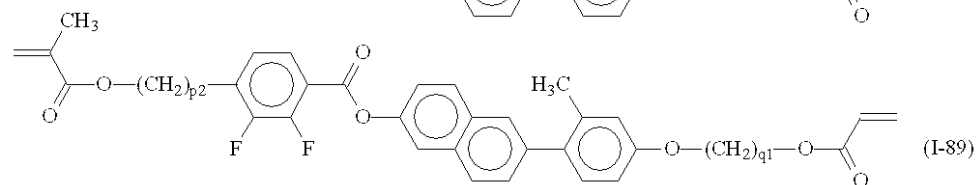
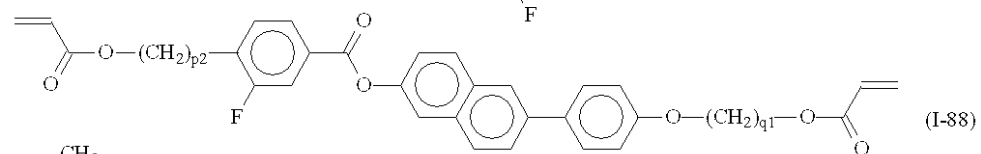
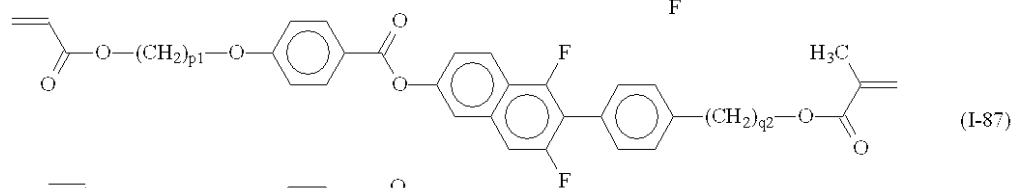
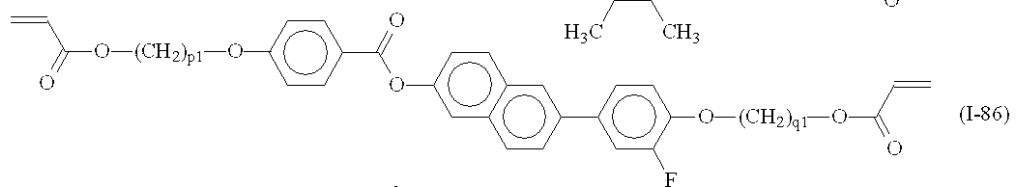
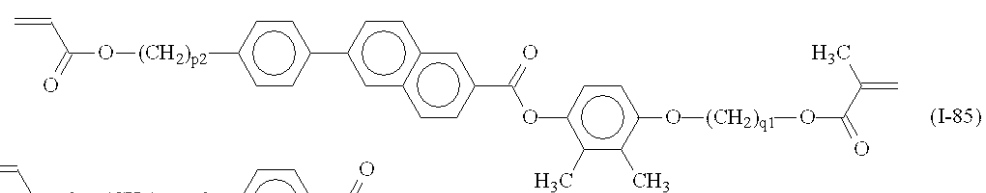
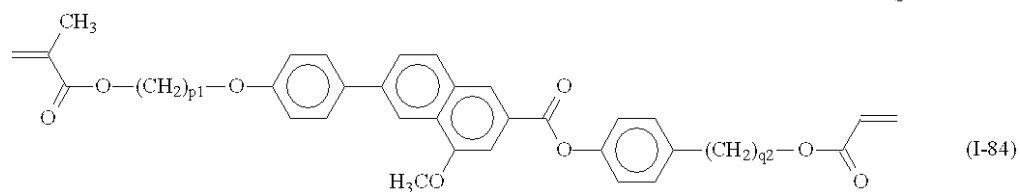
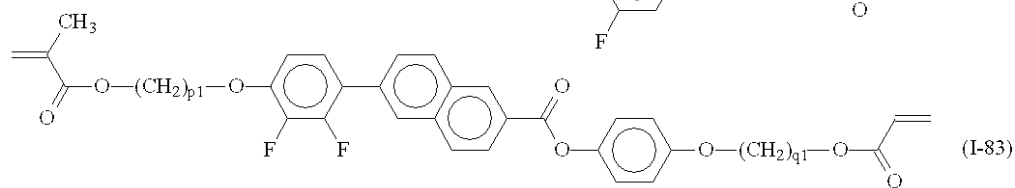
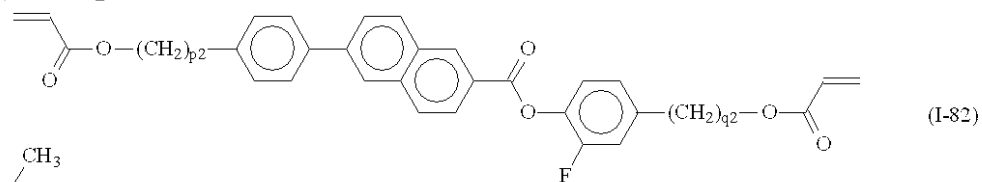
10

20

30

【 0 0 4 8 】

【化 1 7】



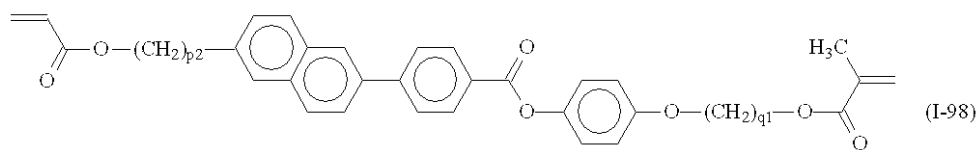
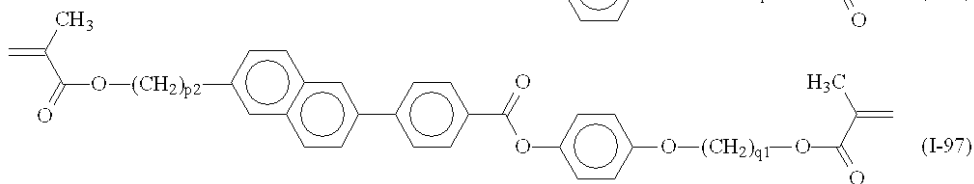
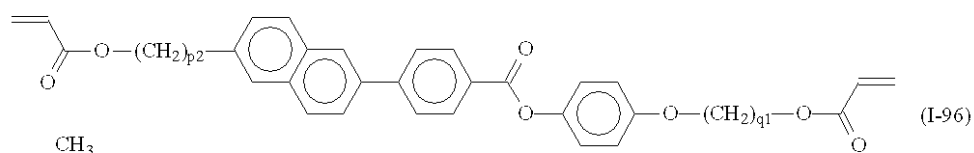
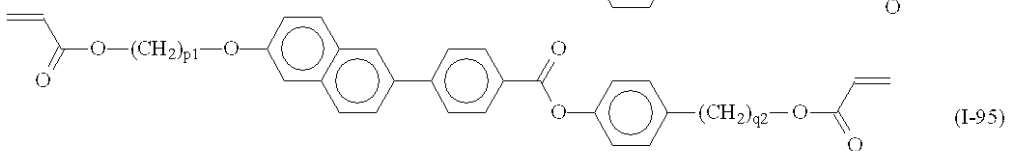
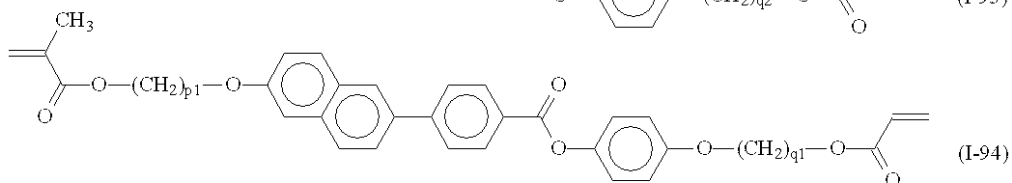
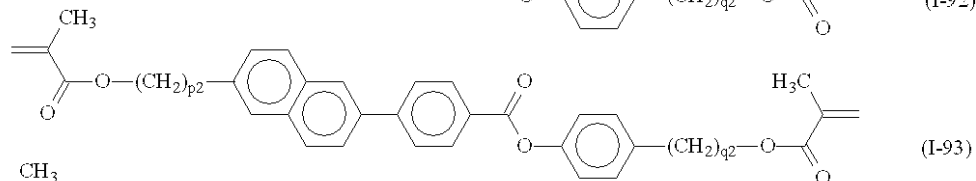
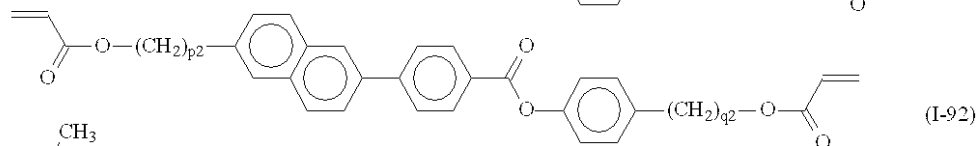
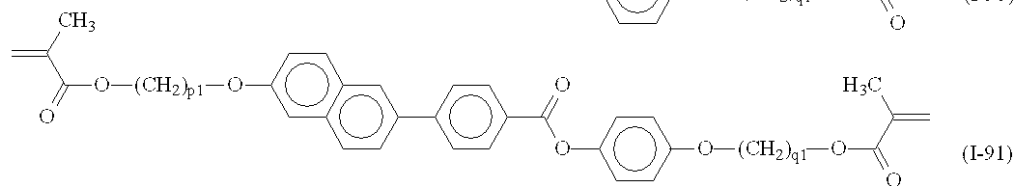
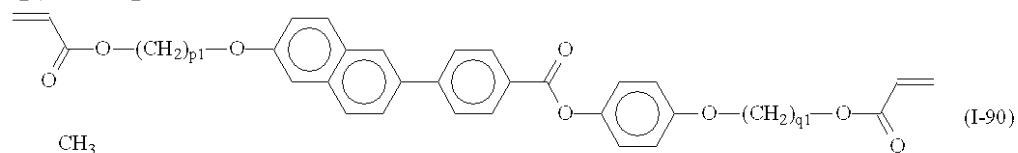
【 0 0 4 9】

10

20

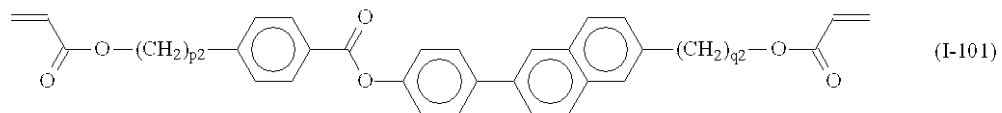
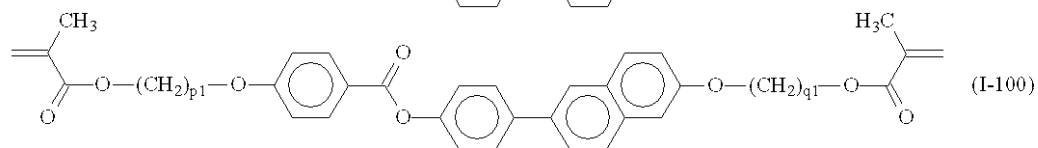
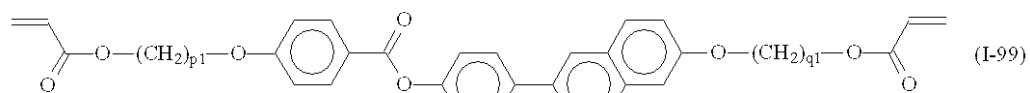
30

【化 1 8】

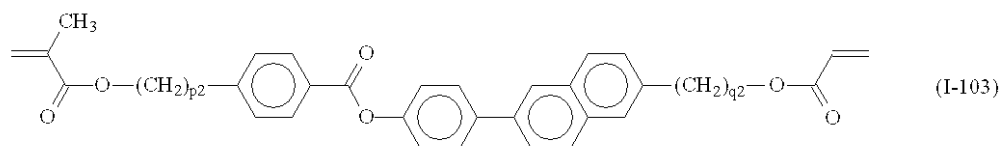
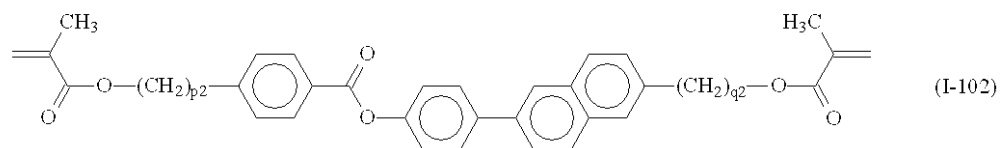


【 0 0 5 0 】

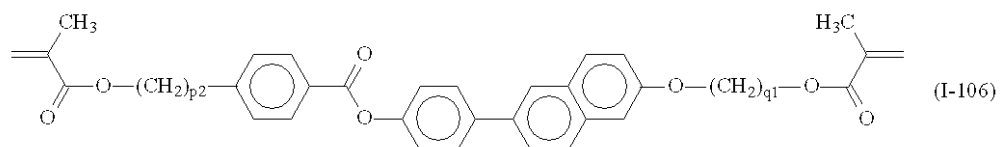
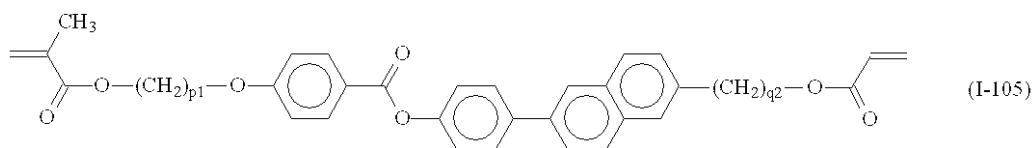
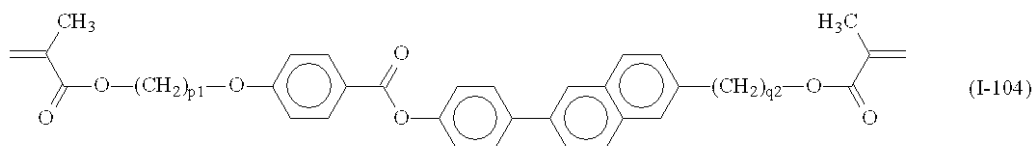
【化 1 9】



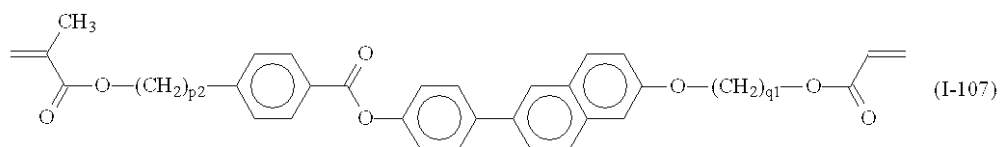
10



20

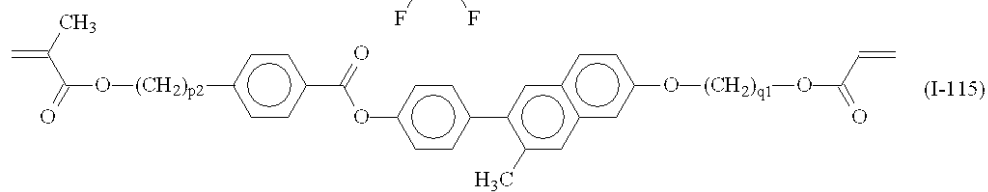
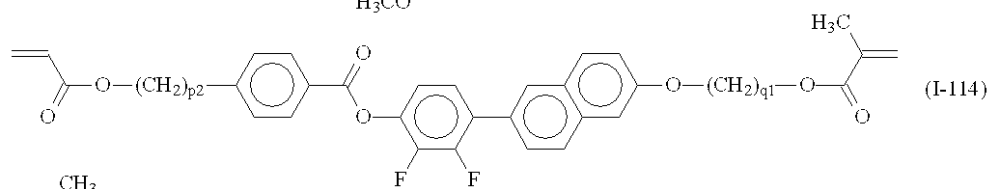
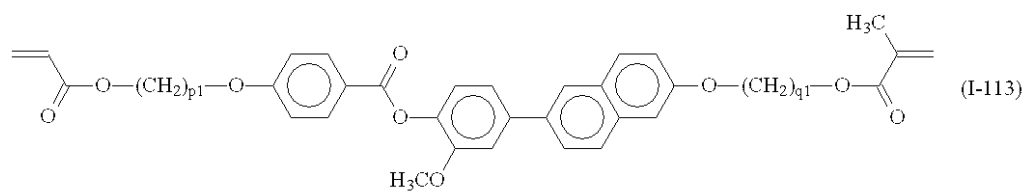
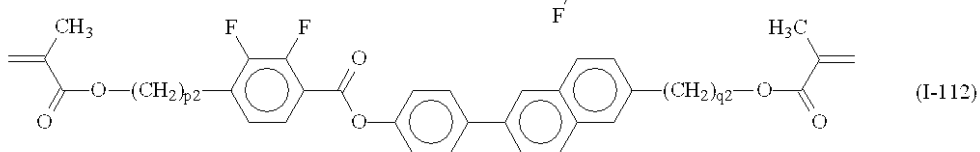
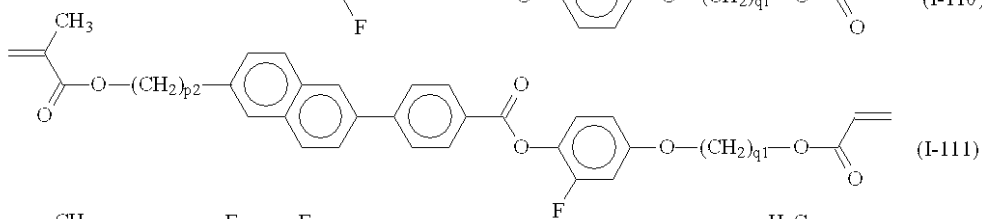
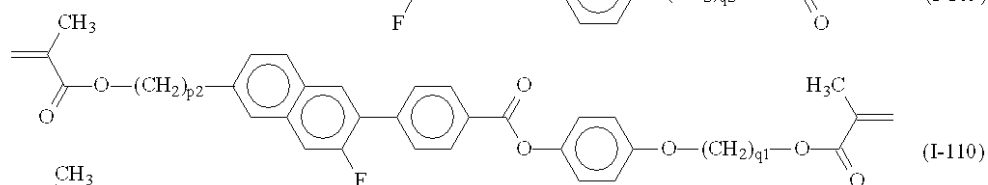
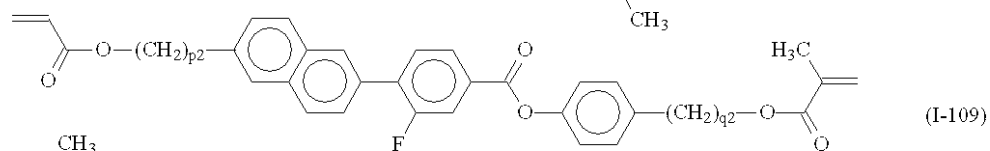
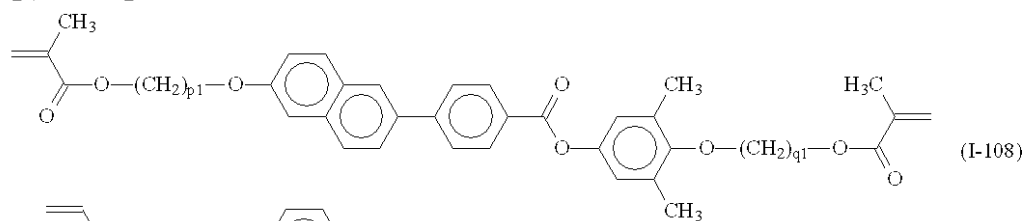


30



【 0 0 5 1】

【化 2 0】



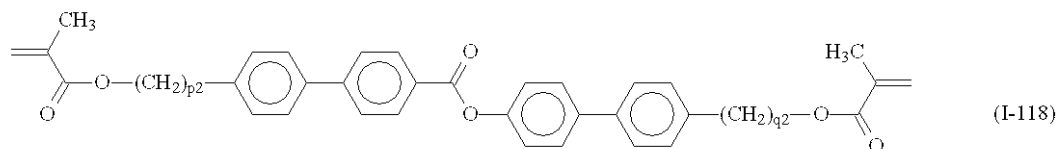
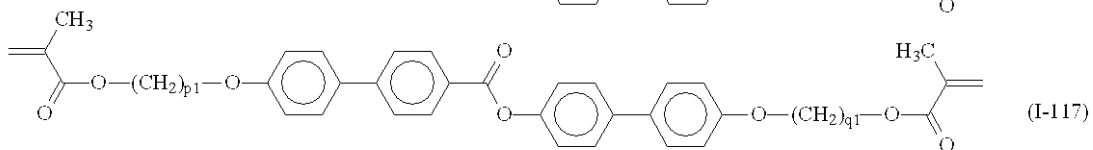
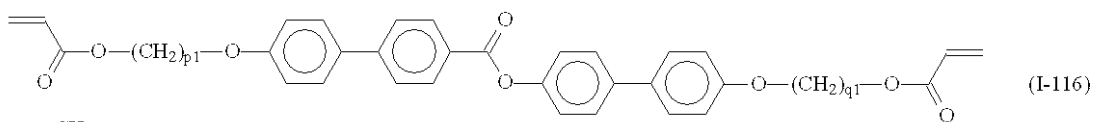
【 0 0 5 2 】

10

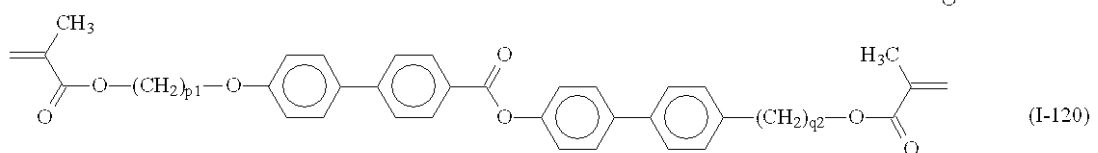
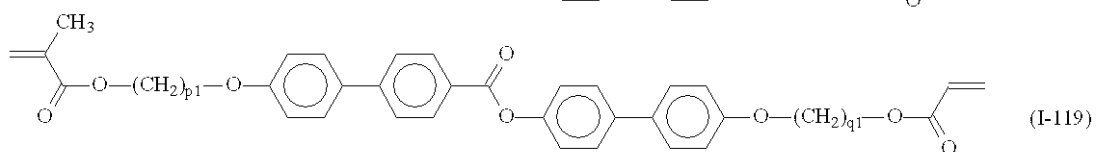
20

30

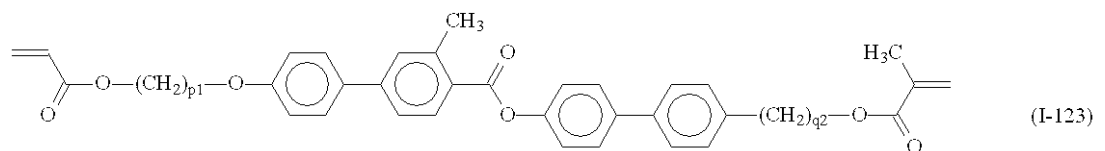
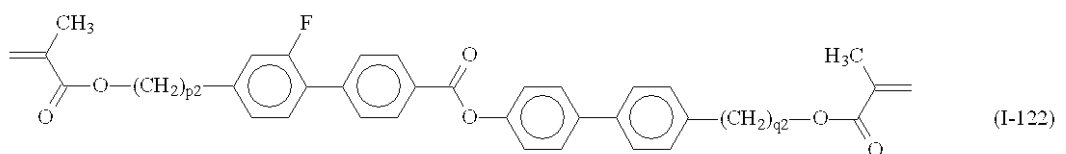
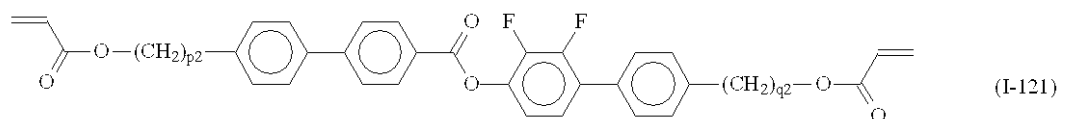
【化 2 1】



10



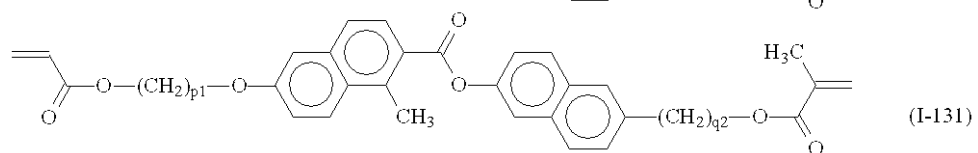
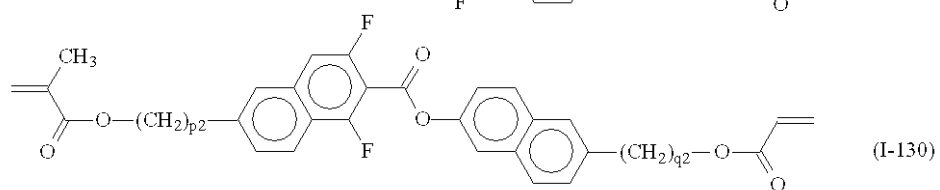
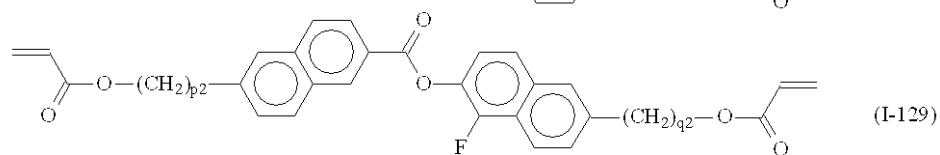
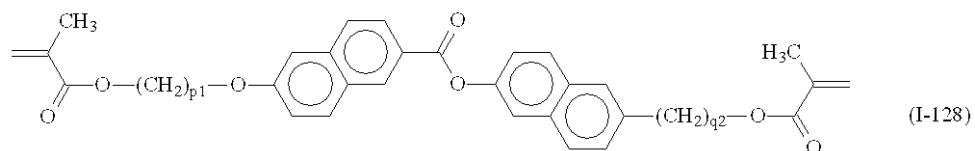
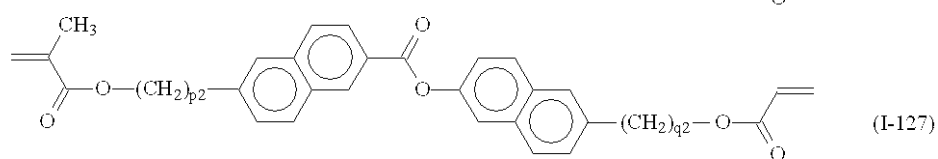
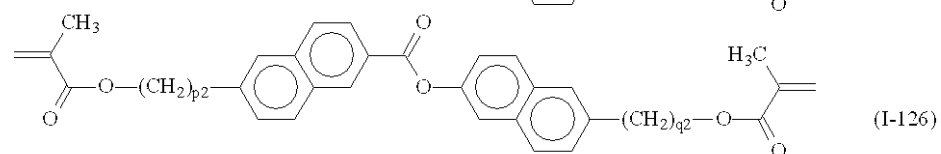
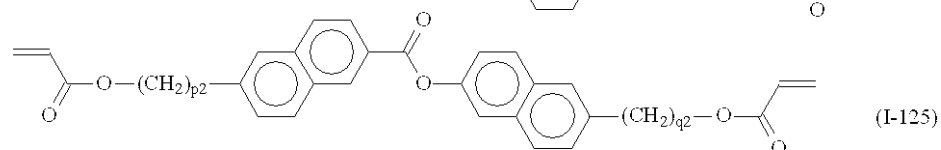
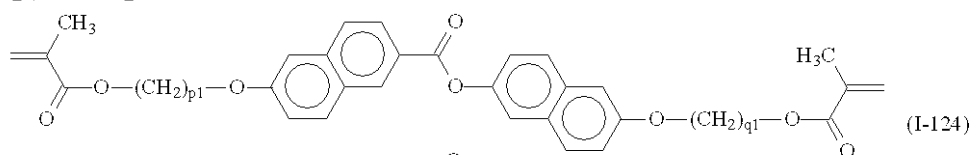
20



30

【 0 0 5 3 】

【化 2 2】



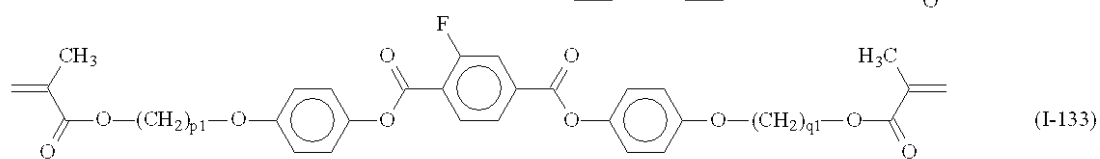
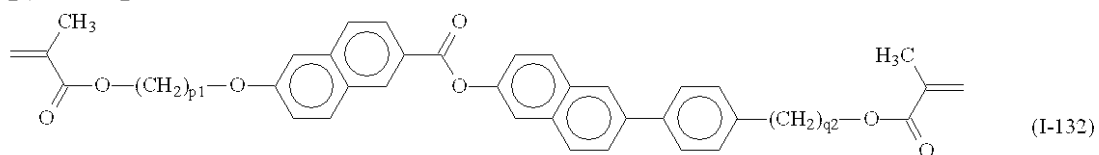
【 0 0 5 4】

10

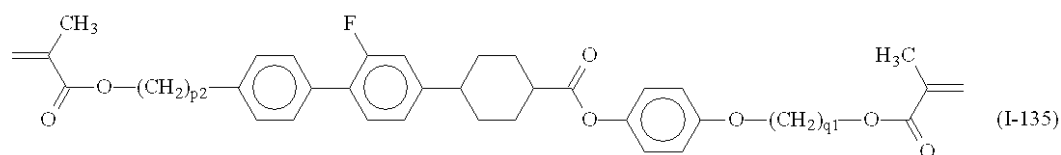
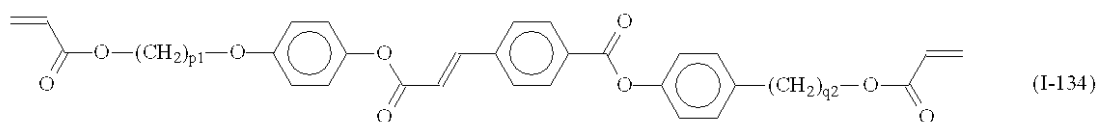
20

30

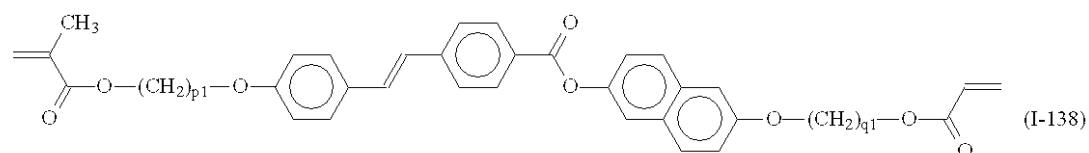
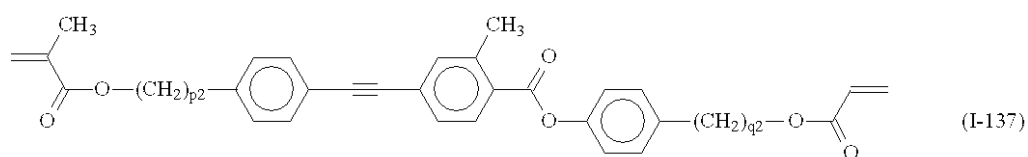
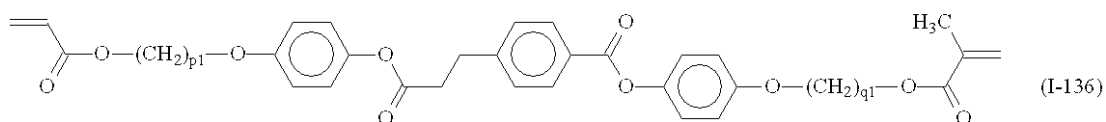
【化 2 3】



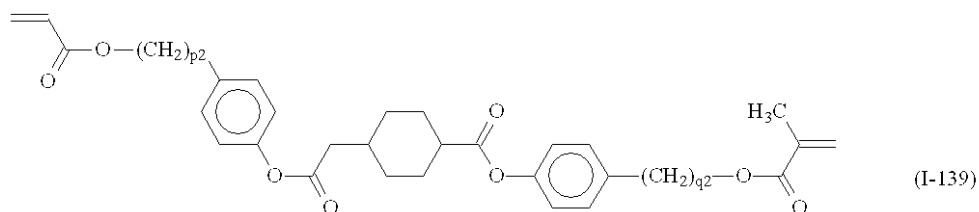
10



20

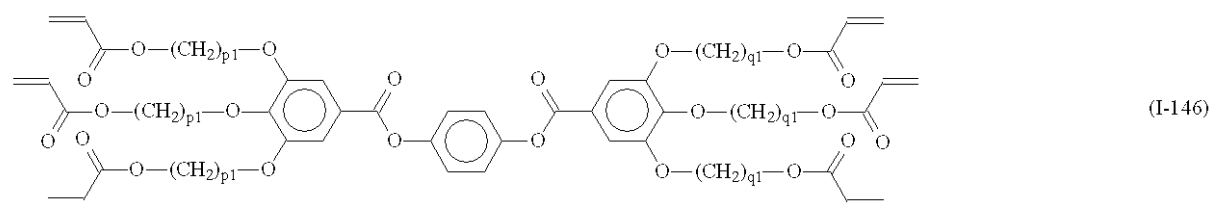
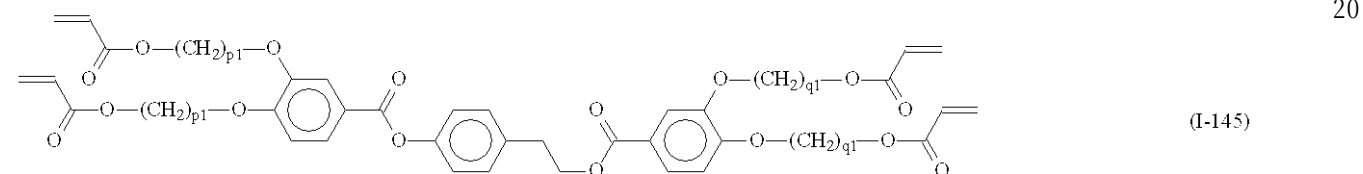
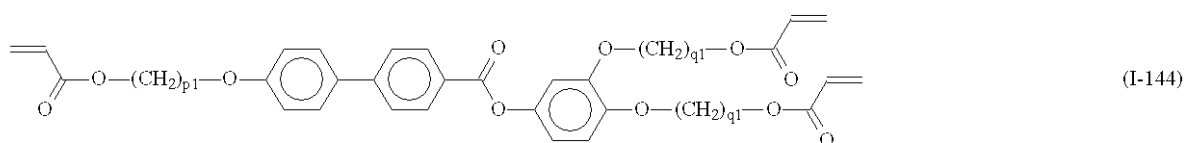
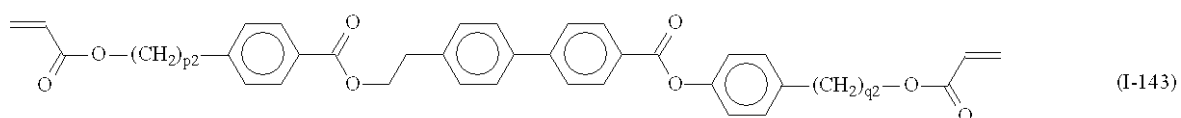
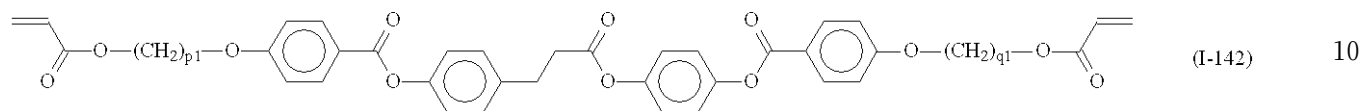
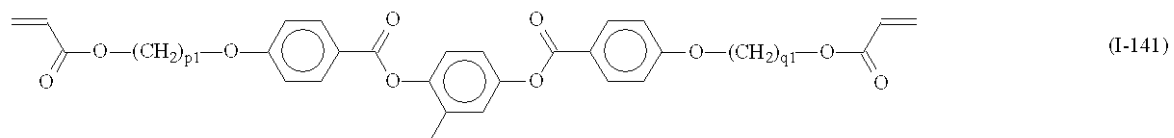
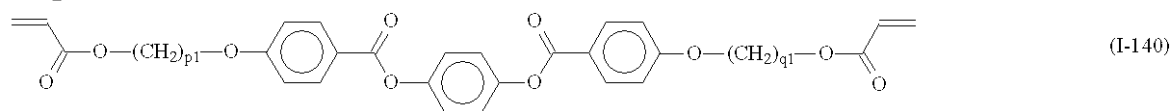


30



【 0 0 5 5】

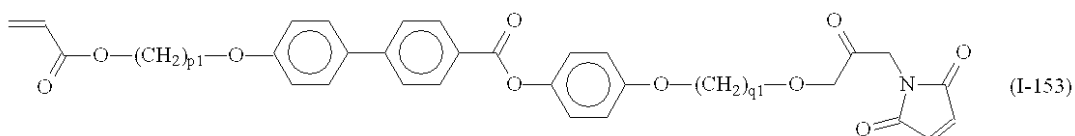
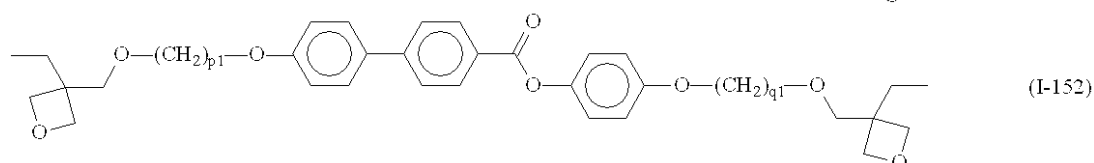
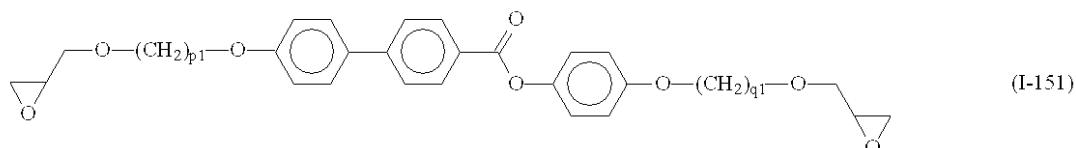
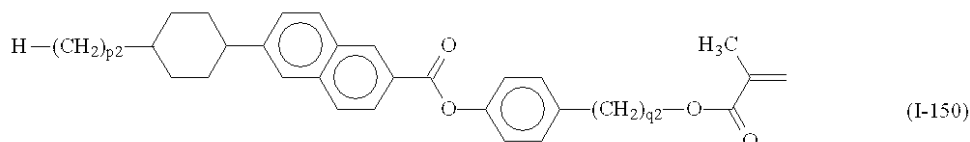
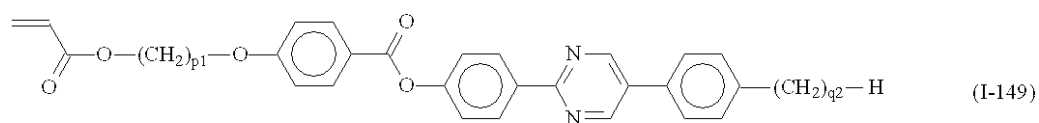
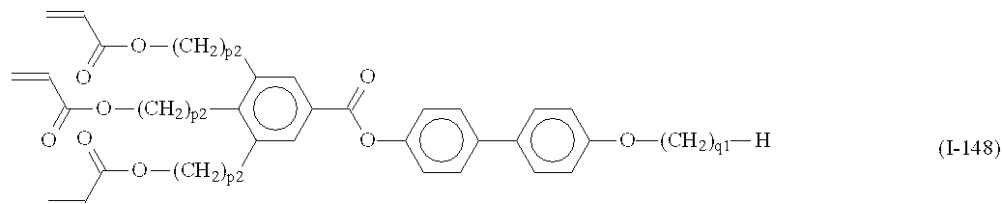
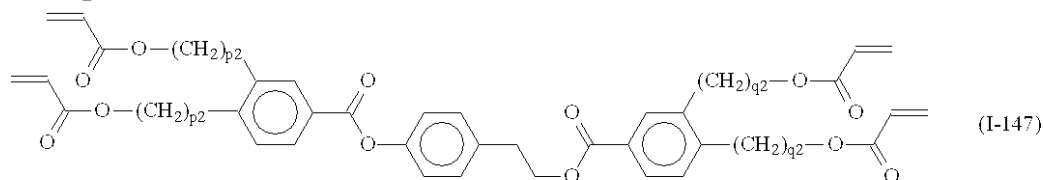
【化 2 4】



30

【 0 0 5 6 】

【化 2 5】



【0057】

(式中、 p_1 及び q_1 はそれぞれ独立的に 1 ～ 12 の整数を表わし、 p_2 及び q_2 はそれぞれ独立的に 0 ～ 12 の整数を表わす。)

更には、一般式 (I-1) ～ (I-150) で表される化合物が好ましい。

【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。

【0059】

第二成分として使用する一般式 (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

10

20

30

40

50

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。

【0060】

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、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-ビスシクロ[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^{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 $-C\equiv C-$ が好ましく、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 又は $-CH_2O-$ がより好ましく、単結合又は $-CH_2CH_2-$ が更に好ましい。

10

20

【0061】

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、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 及び $-CH=CH-C\equiv C-$ 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。

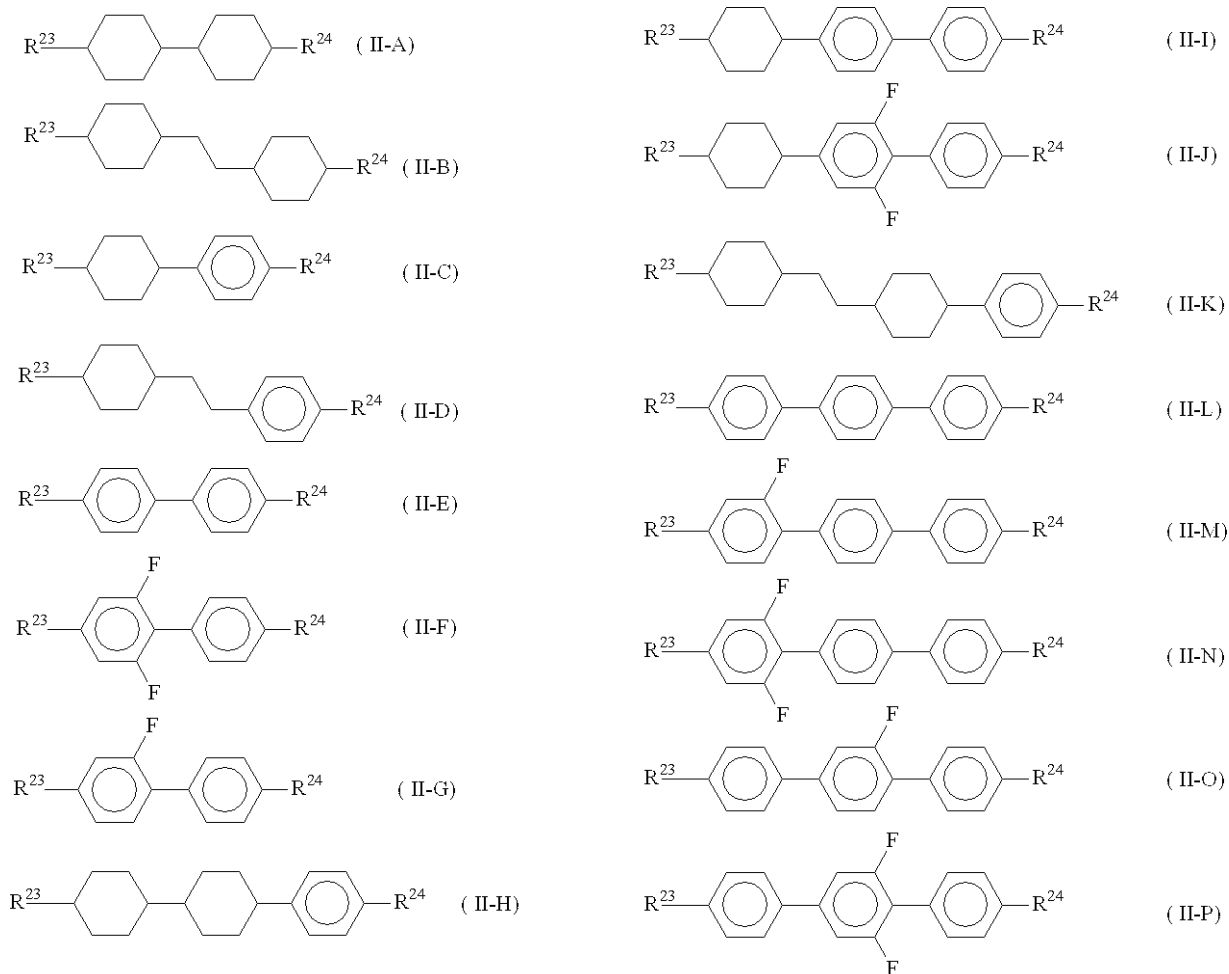
【0062】

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

30

【0063】

【化 2 6】



10

20

【0064】

(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。

【0065】

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-J) 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

【0066】

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。

【0067】

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

50

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。

【0068】

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。

【0069】

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、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ が好ましく、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 又は $-C\equiv C-$ がより好ましく、単結合又は $-CH_2CH_2-$ 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。

【0070】

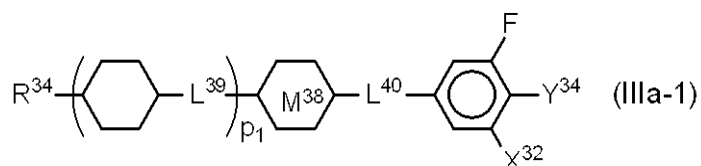
上記の選択肢の組み合わせにより形成される構造のうち、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 及び $-CH=CH-C\equiv C-$ は化学的な安定性から好ましくない。またこれら構造中の水素原子がフッ素原子に置き換わったものも同様に好ましくない。また酸素同士が結合する構造、硫黄原子同士が結合する構造及び硫黄原子と酸素原子が結合する構造となることも同様に好ましくない。また窒素原子同士が結合する構造、窒素原子と酸素原子が結合する構造及び窒素原子と硫黄原子が結合する構造も同様に好ましくない。

【0071】

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。

【0072】

【化 2 7】



【0073】

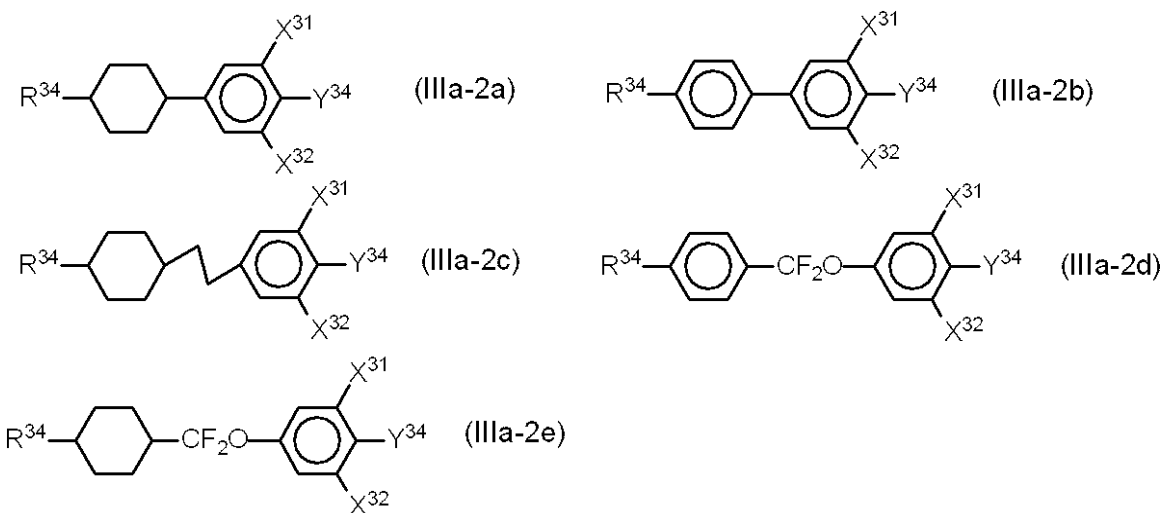
(式中、 R^{34} は炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 8 のアルコキシ基又は炭素原子数 2 ～ 8 のアルケニル基を表し、 L^{39} 及び L^{40} はそれぞれ独立して単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表し、 M^{38} は 1, 4-フェニレン基又はトランス-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)

【0074】

【化 2 8】

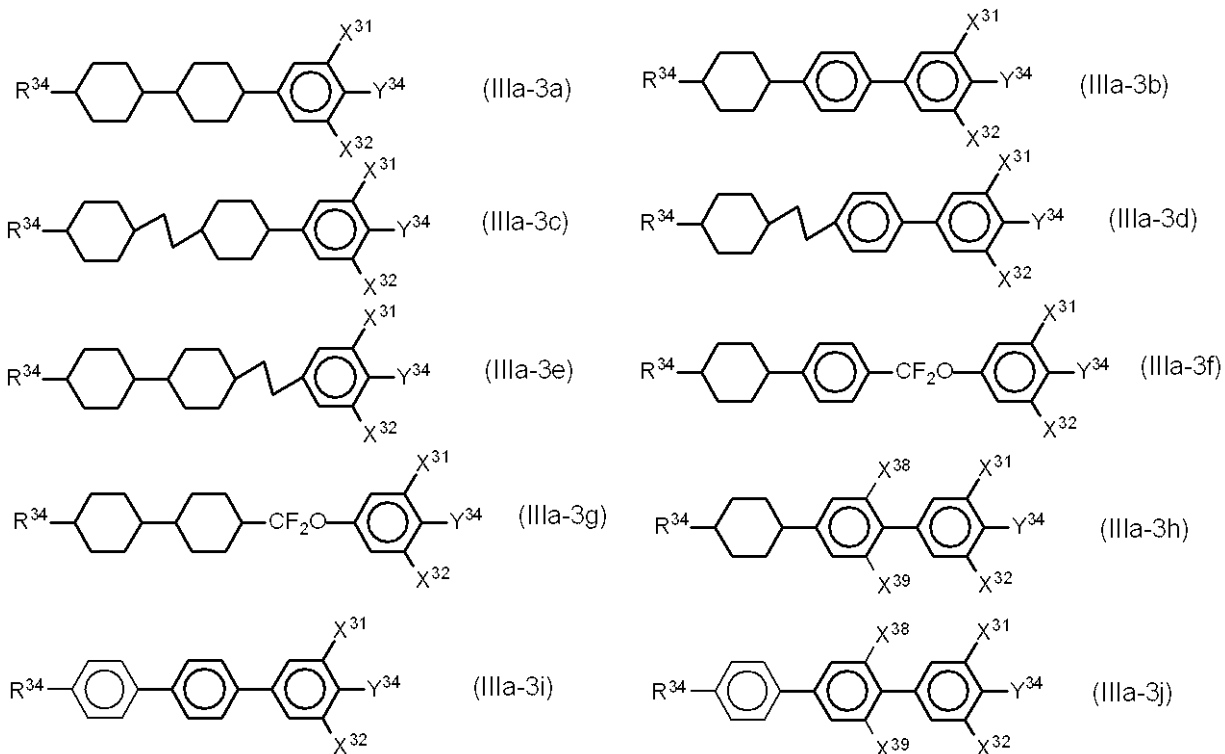


20

30

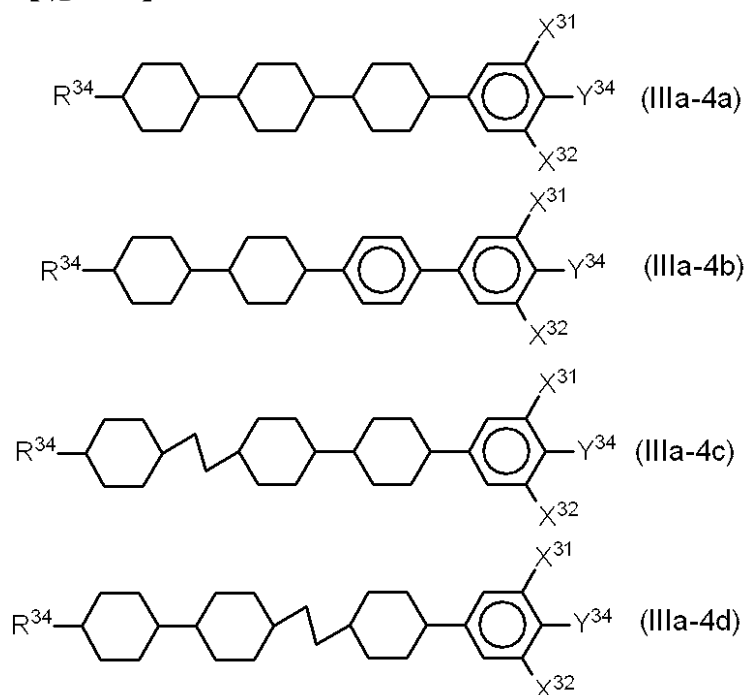
【0075】

【化 2 9】



【 0 0 7 6】

【化 3 0】



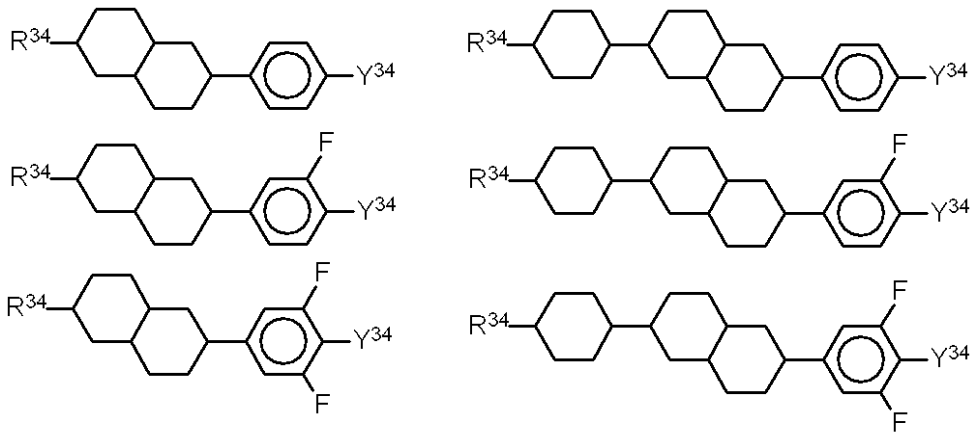
【 0 0 7 7】

(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 のアルコキシ基又は炭素原子数 2～8 のアルケニル基を表し、 X^{31} 及び X^{32} はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 Y^{31} 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 7 8】

【化 3 1】



10

【0079】

(式中、R³⁴ 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、Y³¹ 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。

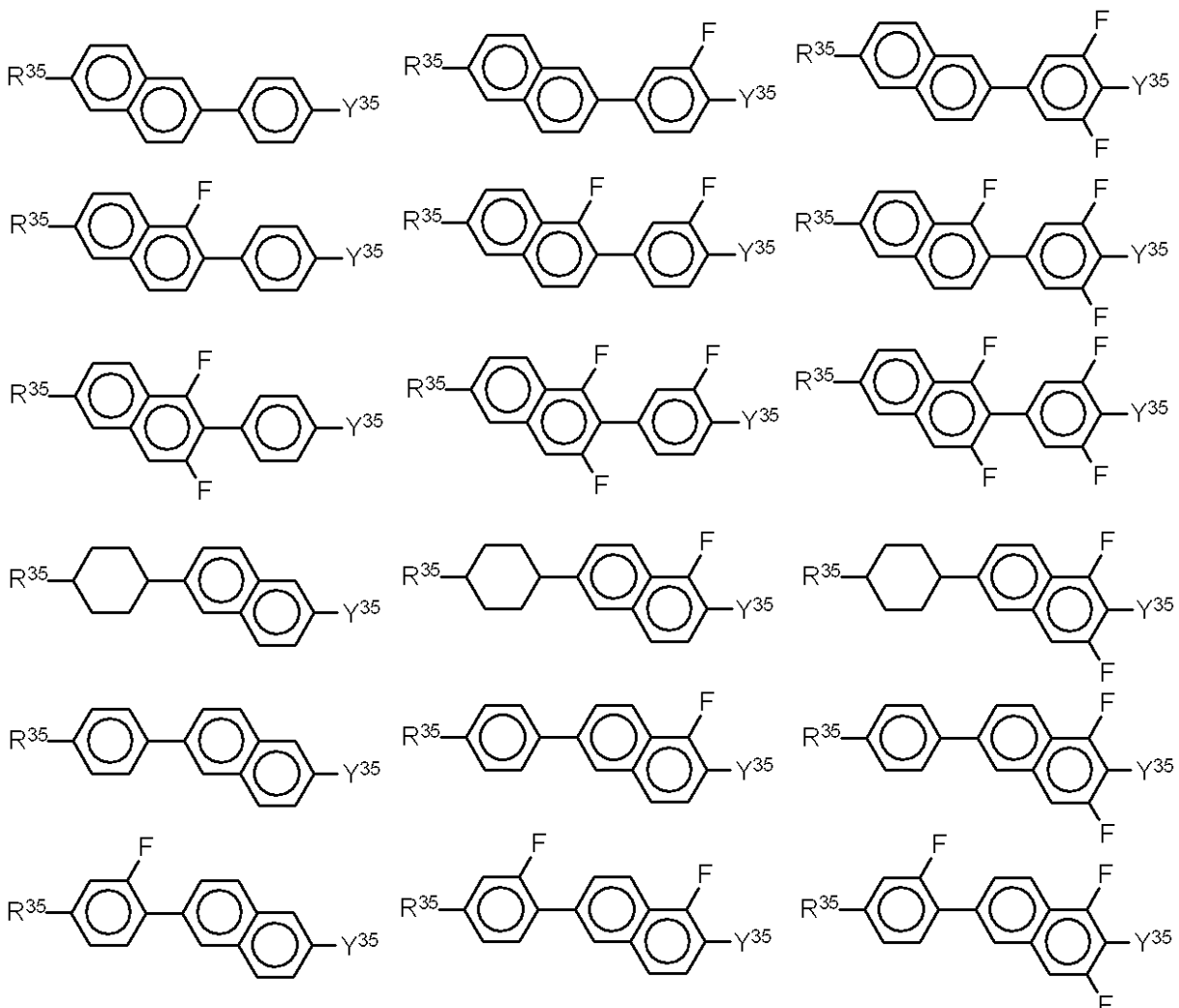
【0080】

一般式 (I I I b) は具体的な構造として以下の一般式

20

【0081】

【化 3 2】



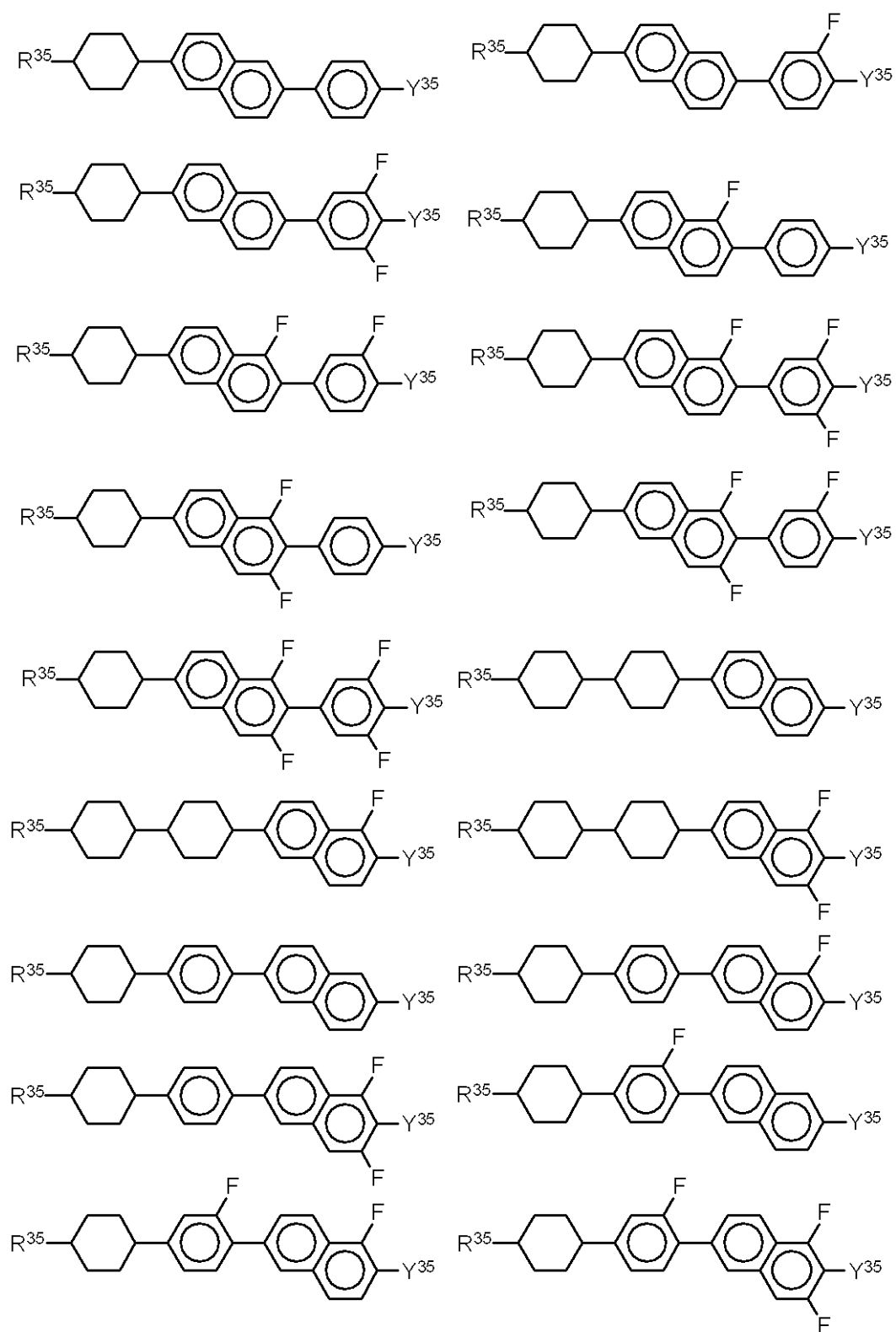
30

40

50

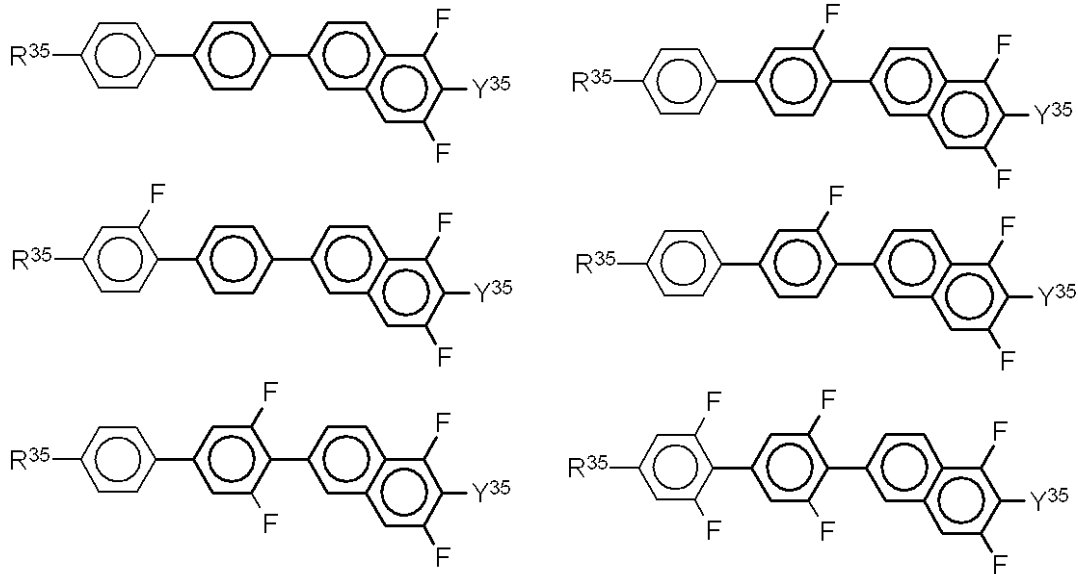
【 0 0 8 2 】

【 化 3 3 】



【 0 0 8 3 】

【化 3 4】



10

【0084】

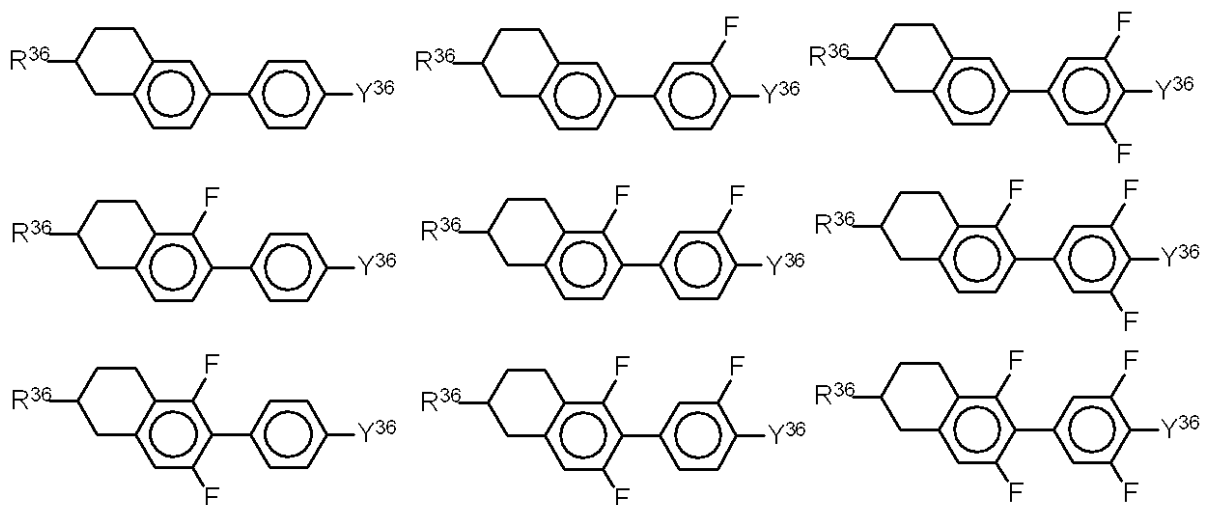
(式中、R³⁵は炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシル基又は炭素原子数2～8のアルケニル基を表し、Y³⁵はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基又はトリフルオロメトキシ基を表す。)で表される構造が好ましく、

20

一般式(IIIc)は具体的な構造として以下の一般式

【0085】

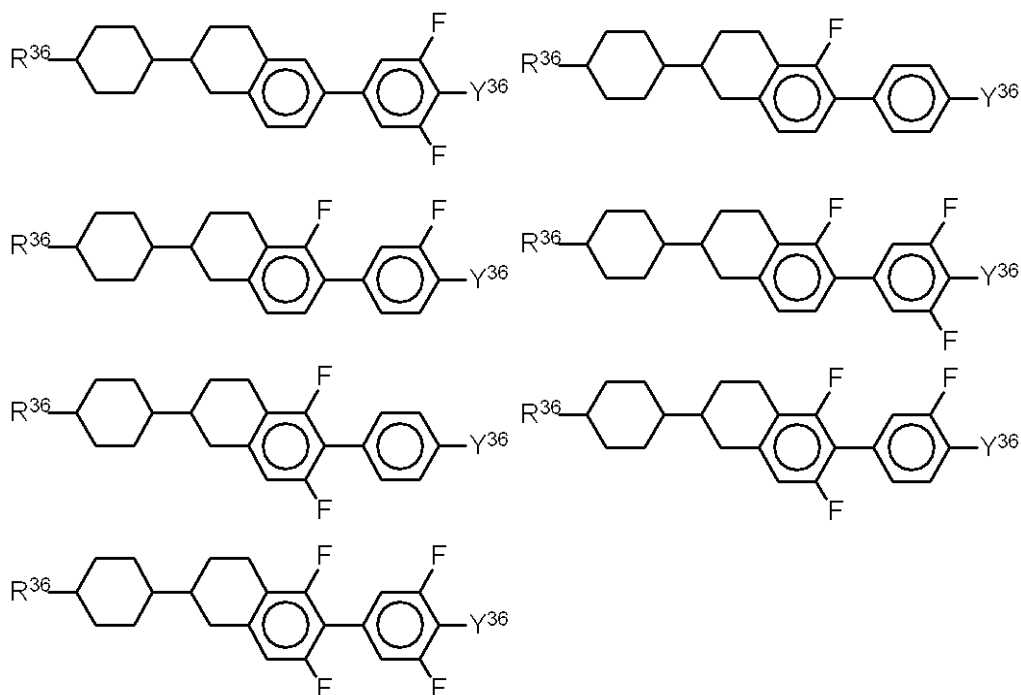
【化 3 5】



30

【0086】

【化 3 6】

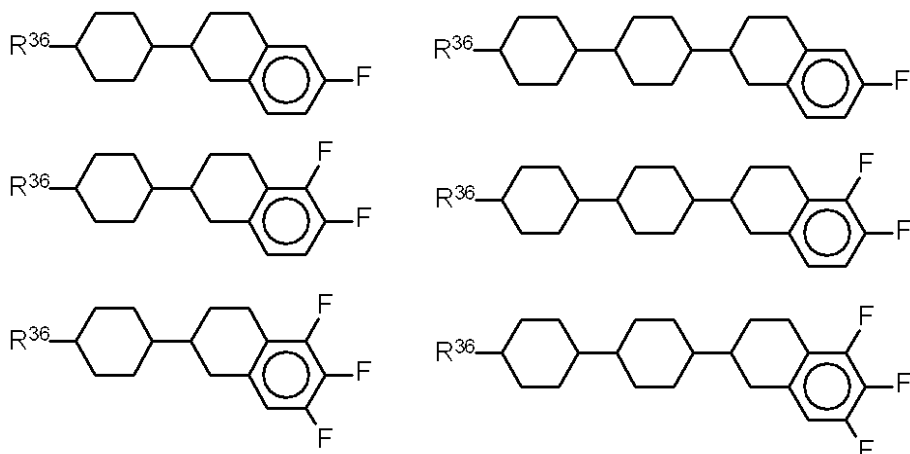


10

20

【0087】

【化 3 7】



30

【0088】

(式中、R³⁶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、Y³⁶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

【0089】

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。

【0090】

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、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2O-$ 又は $-C\equiv C-$ が好ましく、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 又は $-CH_2O-$ 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

【0091】

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、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 及び $-CH=CH-C\equiv C-$ 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。

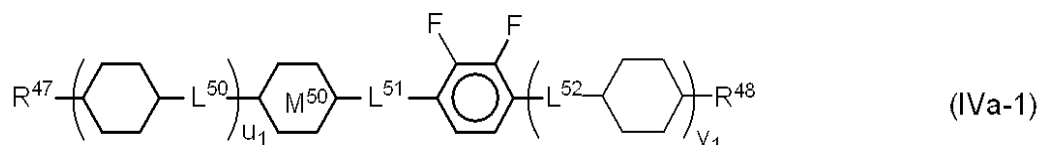
【0092】

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

【0093】

【化38】



【0094】

（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、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-OCH_2$

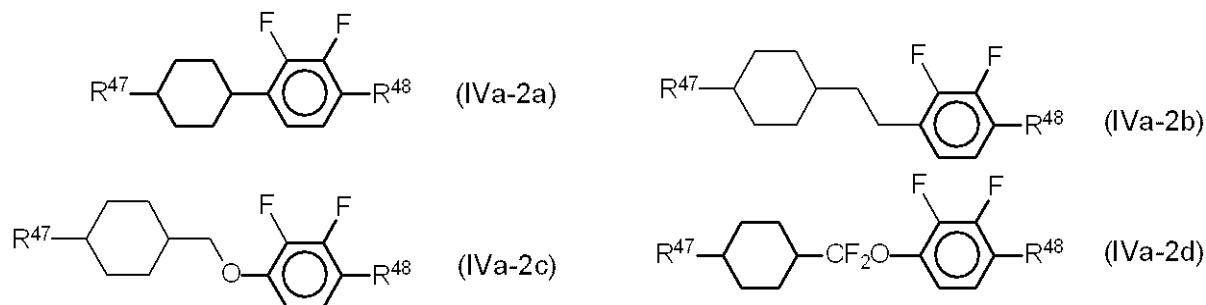
50

一、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表し、 M^{50} 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_1 及び v_1 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)

【0095】

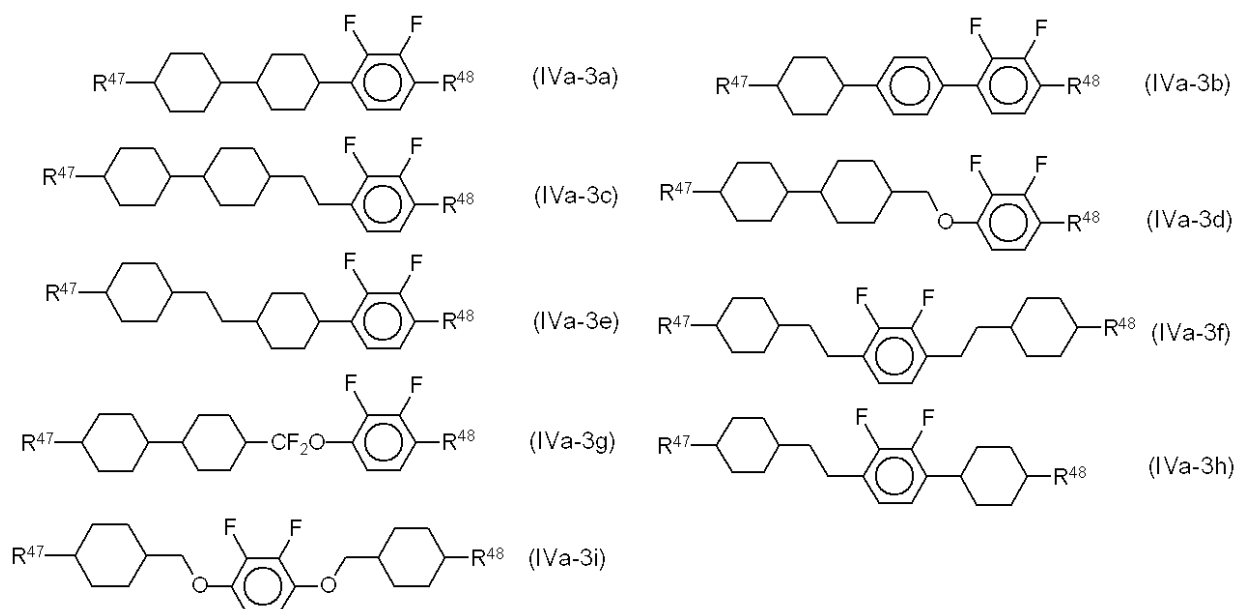
【化39】



10

【0096】

【化40】



20

30

【0097】

(式中、 R^{47} 及び R^{48} 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^{47} 及び R^{48} 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のアルコキシ基が更に好ましい。

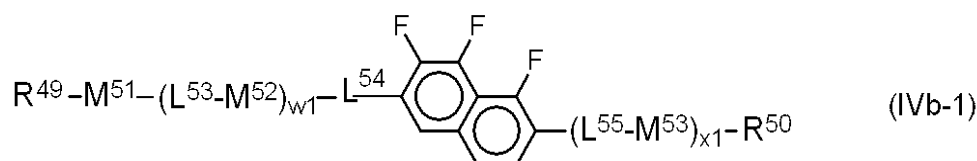
【0098】

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

【0099】

【化41】



【0100】

(式中、 R^{49} 及び R^{50} 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^{52} 、 L^{53} 及

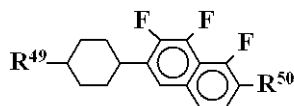
50

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 $-C\equiv C-$ 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。)

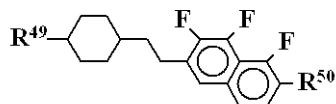
更に具体的には以下の一般式 (IVb-2a) ~ (IVb-3l)

【0101】

【化42】

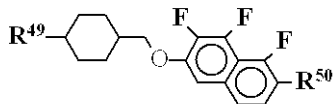


(IVb-2a)

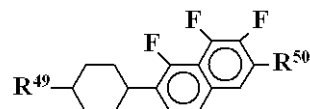


(IVb-2b)

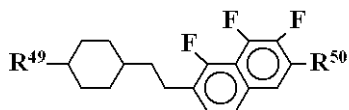
10



(IVb-2c)



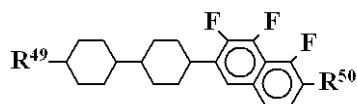
(IVb-2d)



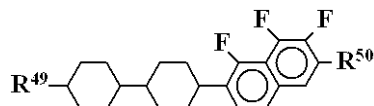
(IVb-2e)

【0102】

【化43】

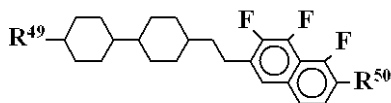


(IVb-3a)

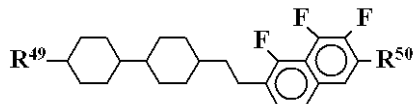


(IVb-3b)

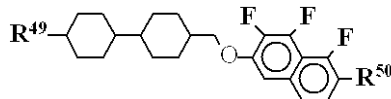
20



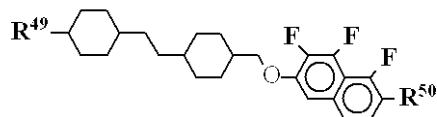
(IVb-3c)



(IVb-3d)



(IVb-3e)



(IVb-3f)

【0103】

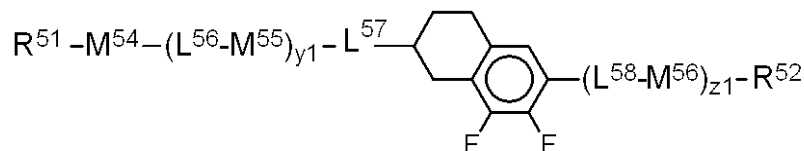
(式中、 R^{49} 及び R^{50} はそれぞれ独立して炭素原子数1~8のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシル基又は炭素原子数2~8のアルケニル基を表す。)で表される構造が好ましい。

【0104】

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。

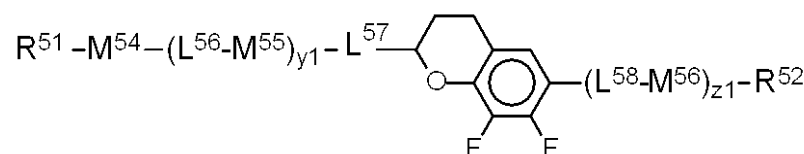
【0105】

【化44】



(IVc-1a)

40



(IVc-1b)

【0106】

(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

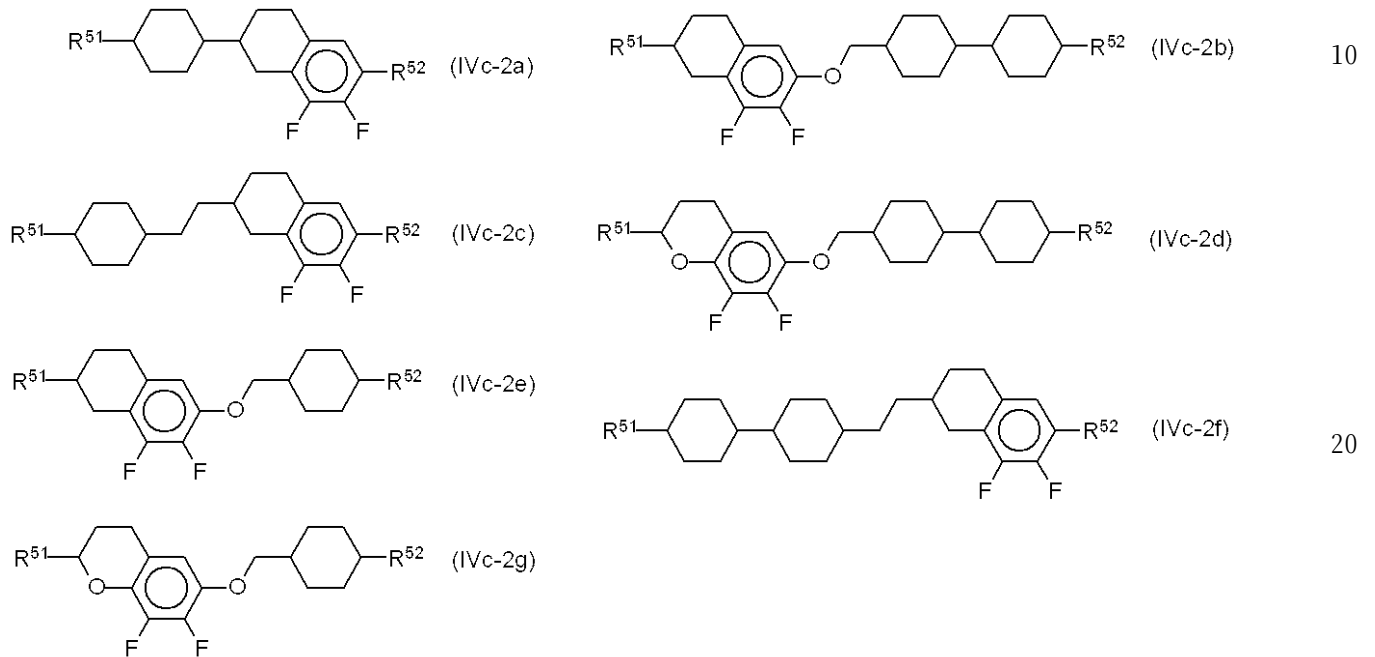
50

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、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 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)

【0107】

【化45】



【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。

【0109】

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

【0110】

本願発明の液晶組成物において、 $\Delta \epsilon$ は液晶表示素子の表示モードによって、正又は負の $\Delta \epsilon$ 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 $\Delta \epsilon$ を有する液晶組成物を使用する。その場合の $\Delta \epsilon$ は、-1以下が好ましく、-2以下がより好ましい。

【0111】

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

10

20

30

40

50

0℃以下がより好ましい。

【0112】

本願発明の液晶組成物は、上記の化合物以外に、通常のネマチック液晶、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。

【0113】

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。

【0114】

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、β-ナフチルアミン類、β-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。

【0115】

本願発明の液晶組成物は、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）、STN-LCD（超ねじれネマチック液晶表示素子）、OCB-LCD及びIPS-LCD（インプレーンスイッチング液晶表示素子）に有用であるが、AM-LCDに特に有用であり、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。

【0116】

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。

【0117】

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。

【0118】

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1～100μmとなるように調整するのが好ましい。1.5から10μm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 Δn 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。

【0119】

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。

【0120】

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当な透明性が与えられていなければならない。また、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電界を印加しながら紫外線露光することが好ましい。印加する交流電界は、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、配向安定性及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。

【0121】

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15～35℃での温度で重合させることが好ましい。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、 $0.1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 100\text{ W}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $2\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ W}/\text{cm}^2$ 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、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $500\text{ J}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $200\text{ J}/\text{cm}^2$ 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秒から3600秒が好ましい。

【実施例】

【0122】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に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。

【0123】

液晶組成物の物性として、以下のようを表す。

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

$\Delta\epsilon$: 誘電率異方性

Δn : 屈折率異方性

V_{th} (V) : 周波数1kHz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)

(UV硬化後のモノマー残存量の測定方法)

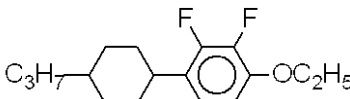
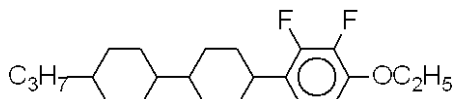
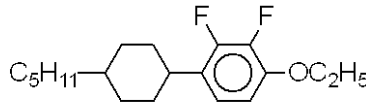
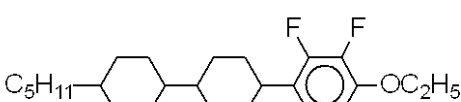
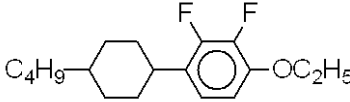
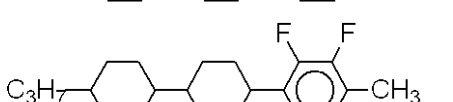
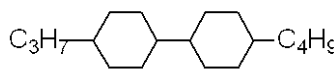
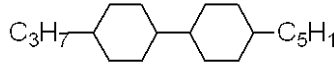
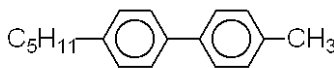
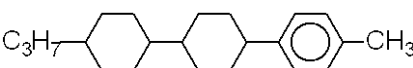
液晶セルに液晶組成物を注入後、UVを照射し重合性化合物を重合させる。その後、液晶セルを分解し、液晶材料、重合物、未重合の重合性化合物を含む溶出成分のアセトニトリル溶液を得る。これを高速液体クロマトグラフィー (カラム: 逆相非極性カラム、展開溶媒: アセトニトリル) により、各成分のピーク面積を測定する。指標とする液晶材料のピーク面積と未重合の重合性化合物のピーク面積比から、残存する重合性化合物の量を決定した。この値と当初添加した重合性化合物の量からモノマー残存量を決定した。なお、重合性化合物の残存量の検出限界は1000ppmであった。

(実施例1)

一般式 (I I) から選ばれる化合物、一般式 (I I I a)、一般式 (I I I b) 及び一般式 (I I I c) から選ばれる化合物又は、一般式 (I V a)、一般式 (I V b) 及び一般式 (I V c) から選ばれる化合物を含有した液晶組成物 L C - 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。

【0124】

【化46】

	10%		15%	10
	10%		15%	
	10%		10%	
	10%			20
	5%			
	5%			
	10%			

【0125】

上記液晶組成物 L C - 1 の物性を表 1 に示す。

【0126】

【表1】

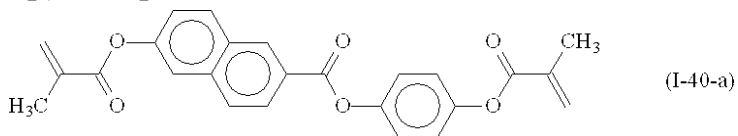
T_{N-I} (°C)	80
$\Delta \epsilon$	-3.5
Δn	0.087

【0127】

液晶組成物 L C - 1 99.7% に対して、式 (I-40-a)

【0128】

【化47】



【0129】

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化合物含有液晶組成物 C L C - 1 を調製した。C L C - 1 の物性は上記の L C - 1 の物性とほとんど違いはなかった。このため、式 (I-40-a) で表される重合性化合物は添加する液晶組成物の液晶性を低下させないことがわかった。また、この C L C - 1 を 1 週間冷所 (-20°C) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0130】

C L C - 1 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

30

40

50

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1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm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 $15\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるように調整して600秒間照射し、重合性化合物含有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。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2に示す。

【0131】

【表2】

紫外線照射前のプレチルト角 (°)	89.6
紫外線照射後のプレチルト角 (°)	86.7
V _{th} (V)	1.65

10

【0132】

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組成物に対する配向規制力が生じており、液晶分子が初期状態から2.9度傾いた状態でプレチルト角を固定化された垂直配向性液晶表示素子を得ることがわかった。

【0133】

また、液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する未重合の式(I-40-a)で示される重合性化合物の含有量を分析したが検出されなかった。これにより、式(I-40-a)で示される重合性化合物は重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

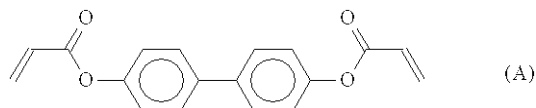
20

(比較例1)

液晶組成物LC-1 99.7%に対して、式(A)

【0134】

【化48】



【0135】

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化合物含有液晶組成物CLC-Aを調製した。CLC-Aをセルギャップ3.5μm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を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm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 $15\text{ mW}/\text{cm}^2$ となるように調整して600秒間照射し、重合性化合物含有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。素子の紫外線照射前のプレチルト角は89.6度であったのに対して、照射後のプレチルト角は87.4度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。しかし、液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する未重合の式(A)で示される重合性化合物の含有量を分析した結果、1200ppmとなつて、重合性化合物(A)の重合は完全には進行していなかった。また、このCLC-Aを1週間冷所(-20℃)に保存した結果析出が起こったため、式(A)で示される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が劣ることがわかった。

30

40

(実施例2)

液晶組成物LC-1 99.5%に対して、式(I-40-a)で示される重合性化合物を0.5%添加し均一溶解することにより重合性化合物含有液晶組成物CLC-2を調製した。式(I-40-a)で表される重合性化合物は、実施例1と同様に添加する液晶組成物の液晶性を低下させないことがわかった。また、このCLC-2を1週間冷所(-20℃)に保存したが析出等は起こらず、(I-40-a)で示される重合性化合物は他

50

の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0136】

C L C-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 I T O 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 15 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射し、重合性化合物含有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。素子の紫外線照射前のプレチルト角は 89.7 度であったのに対して照射後のプレチルト角は 86.2 度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により、素子中に含有する未重合の式 (I-40-a) で示される重合性化合物の含有量を分析したが検出限界以下であった。これにより、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

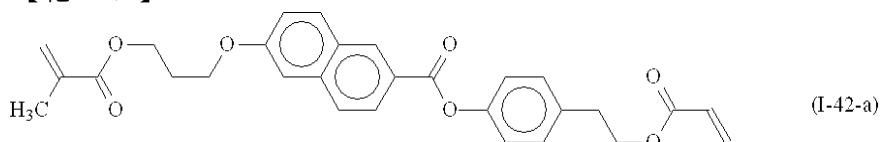
10

(実施例 3)

液晶組成物 L C-1 99.7% に対して、式 (I-42-a)

【0137】

【化 49】



20

【0138】

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化合物含有液晶組成物 C L C-3 を調製した。式 (I-42-a) で表される重合性化合物は、実施例 1 で示した式 (I-40-a) で表される重合性化合物と同様に液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、この C L C-3 を 1 週間冷所 (-20℃) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-42-a) で表される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0139】

C L C-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 I T O 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 15 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射し、重合性化合物含有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。素子の紫外線照射前のプレチルト角は 89.6 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 86.6 度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式 (I-42-a) で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式 (I-42-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

30

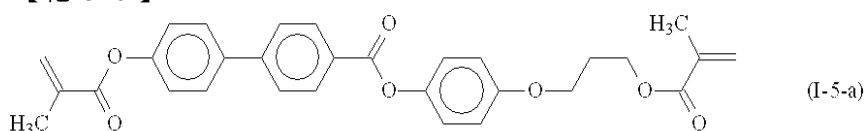
40

(実施例 4)

液晶組成物 L C-1 99.7% に対して、式 (I-5-a)

【0140】

【化 50】



50

【0141】

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化合物含有液晶組成物CLC-4を調製した。式(I-5-a)で表される重合性化合物は、実施例1で示した式(I-40-a)で表される重合性化合物と同様に液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、このCLC-4を1週間冷所(-20℃)に保存したが析出等は起こらず、式(I-5-a)で表される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0142】

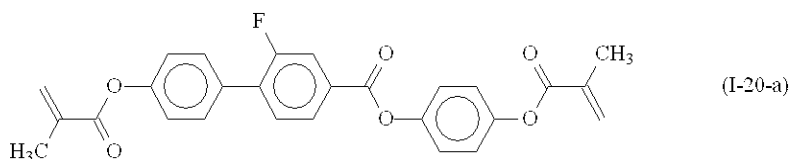
CLC-4をセルギャップ3.5μmでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が15mW/cm²となるように調整して600秒間照射し、重合性化合物含有液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は89.8度であったのに対して、照射後のプレチルト角は86.7度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式(I-5-a)で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式(I-5-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例5)

液晶組成物LC-1 99.7%に対して、式(I-20-a)

【0143】

【化51】



【0144】

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化合物含有液晶組成物CLC-5を調製した。式(I-20-a)で表される重合性化合物は、実施例1で示した式(I-40-a)で表される重合性化合物と同様に液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、このCLC-5を1週間冷所(-20℃)に保存したが析出等は起こらず、式(I-20-a)で表される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0145】

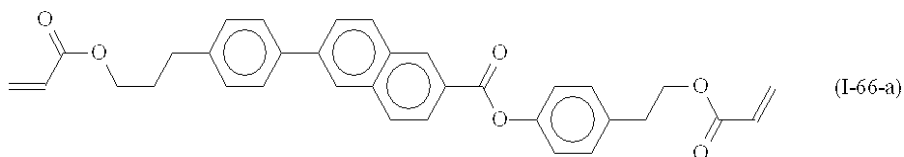
CLC-5をセルギャップ3.5μmでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が15mW/cm²となるように調整して600秒間照射し、重合性化合物含有液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は89.6度であったのに対して、照射後のプレチルト角は87.2度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式(I-20-a)で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式(I-20-a)で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例6)

液晶組成物 LC-1 99.7% に対して、式 (I-66-a)

【0146】

【化52】



【0147】

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化合物含有液晶組成物 CLC-6を調製した。式 (I-66-a) で表される重合性化合物は、実施例1で示した式 (I-40-a) で表される重合性化合物と同様に液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、この CLC-6 を1週間冷所 (-20℃) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-66-a) で表される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0148】

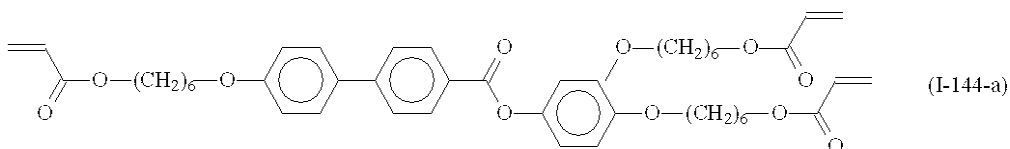
CLC-6をセルギャップ3.5μmでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が15mW/cm²となるように調整して600秒間照射し、重合性化合物含有液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外線照射前のプレチルト角は89.7度であったのに対して、照射後のプレチルト角は86.3度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式 (I-66-a) で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式 (I-66-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例7)

液晶組成物 LC-1 99.7% に対して、式 (I-144-a)

【0149】

【化53】



【0150】

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化合物含有液晶組成物 CLC-7を調製した。式 (I-144-a) で表される重合性化合物は、実施例1で示した式 (I-40-a) で表される重合性化合物と同様に液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、この CLC-7 を1週間冷所 (-20℃) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-144-a) で表される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0151】

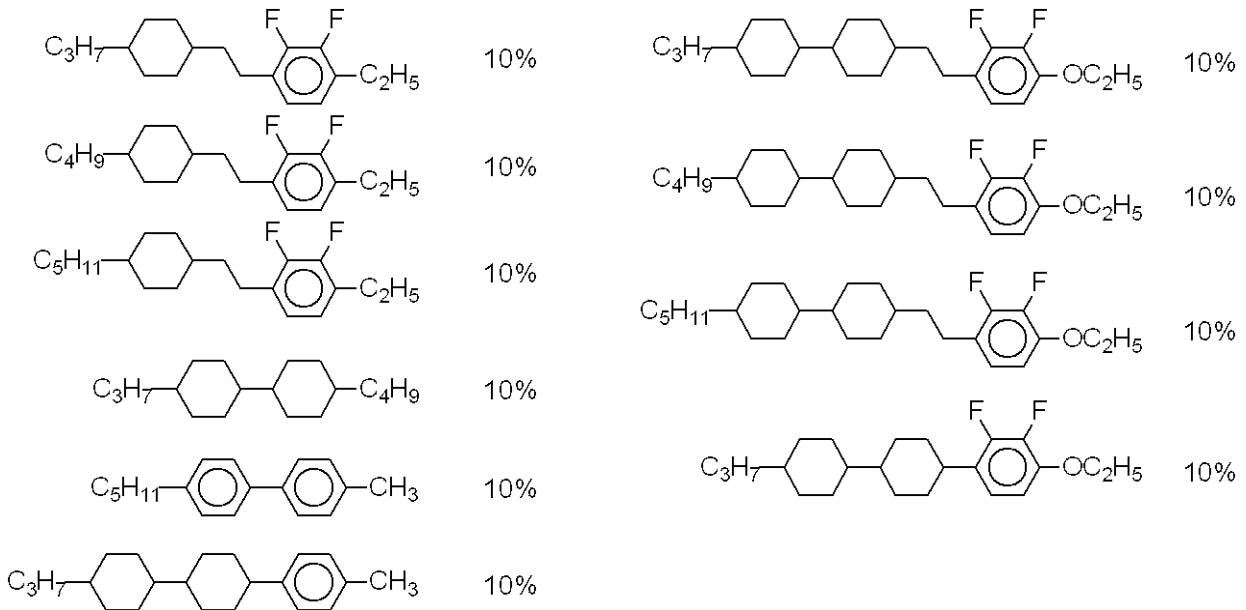
CLC-7をセルギャップ3.5μmでホメオトロピック配向を誘起するポリイミド配向膜を塗布したITO付きセルに真空注入法で注入した。このセルのプレチルト角を測定した後、周波数1kHzで1.8Vの矩形波を印加しながら、320nm以下の紫外線をカットするフィルターを介して高圧水銀灯により液晶セルに紫外線を照射した。セル表面の照射強度が15mW/cm²となるように調整して600秒間照射し、重合性化合物含有液晶組成物中の重合性化合物を重合させた垂直配向性液晶表示素子を得た。素子の紫外

線照射前のプレチルト角は 89.8 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 86.2 度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式 (I-144-a) で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式 (I-144-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。(実施例 8)

一般式 (I I) から選ばれる化合物、一般式 (I I I a)、一般式 (I I I b) 及び一般式 (I I I c) から選ばれる化合物又は、一般式 (I V a)、一般式 (I V b) 及び一般式 (I V c) から選ばれる化合物を含有した実例として以下のような構成成分の液晶組成物 LC-2 を調製した。

【0152】

【化 54】



【0153】

上記液晶組成物 LC-2 の物性を表 3 に示す。

【0154】

【表 3】

T_{N-I} (°C)	85
$\Delta \epsilon$	-3.4
Δn	0.094

【0155】

液晶組成物 LC-2 99.7% に対して、式 (I-40-a) 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化合物含有液晶組成物 CLC-8 を調製した。実施例 1 と同様に式 (I-40-a) で示される重合性化合物は液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、この CLC-8 を 1 週間冷所 (-20°C) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0156】

CLC-8 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 以下の紫外線の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 15 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射し、重合性化合物含有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。素子の紫外

10

20

30

40

50

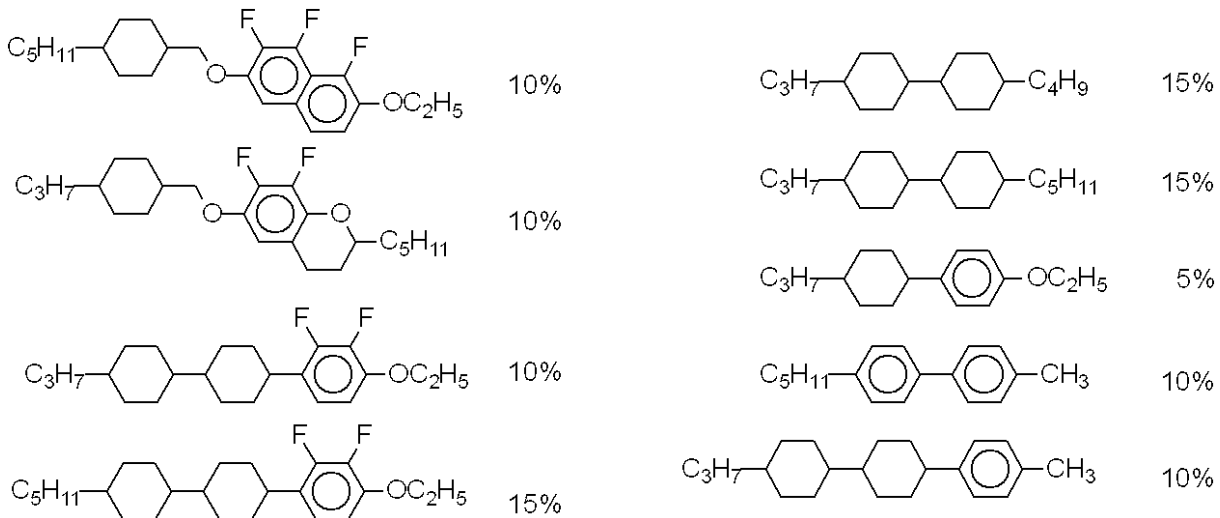
線照射前のプレチルト角は 89.8 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 86.6 度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式 (I-40-a) で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例 9)

一般式 (I I) から選ばれる化合物、一般式 (I I I a)、一般式 (I I I b) 及び一般式 (I I I c) から選ばれる化合物又は、一般式 (I V a)、一般式 (I V b) 及び一般式 (I V c) から選ばれる化合物を含有した実例として以下のような構成成分の液晶組成物 LC-3 を調製した。

【0157】

【化 55】



【0158】

上記液晶組成物 LC-3 の物性を表 4 に示す。

【0159】

【表 4】

T_{N-I} (°C)	72
$\Delta \epsilon$	-3.3
Δn	0.086

【0160】

液晶組成物 LC-3 99.7% に対して、式 (I-40-a) 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化合物含有液晶組成物 CLC-9 を調製した。実施例 1 と同様に式 (I-40-a) で示される重合性化合物は液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、この CLC-9 を 1 週間冷所 (-20°C) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0161】

CLC-9 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 15 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射し、重合性化合物含有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。素子の紫外線照射前のプレチルト角は 89.7 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 87

． 0 度となり、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式（I-40-a）で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式（I-40-a）で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

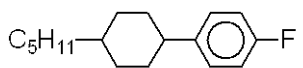
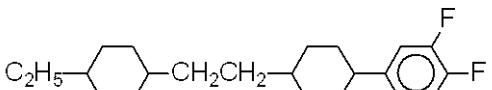
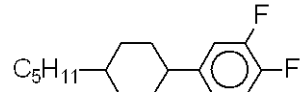
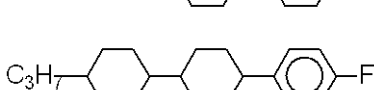
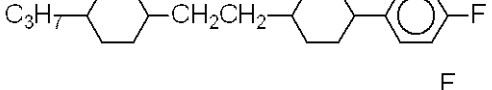
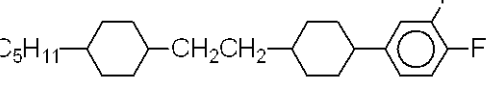
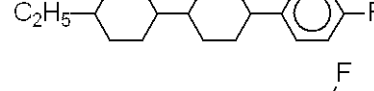
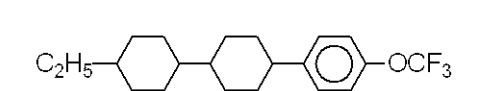
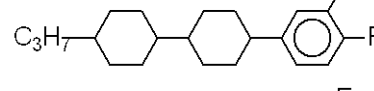
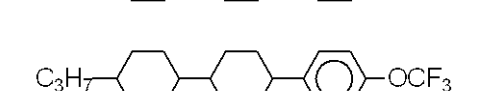
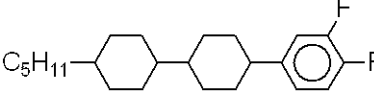
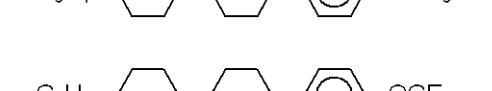
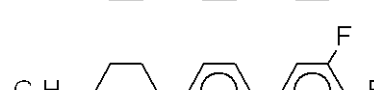
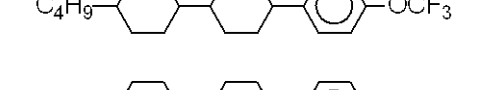
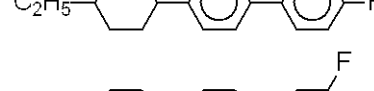
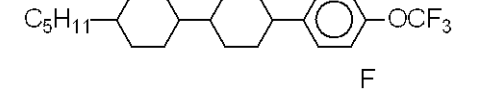
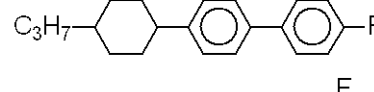
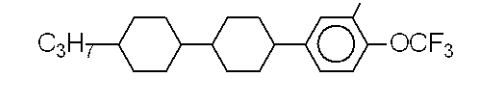
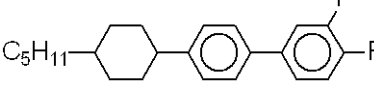
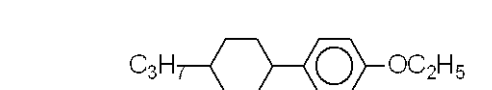
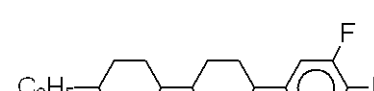
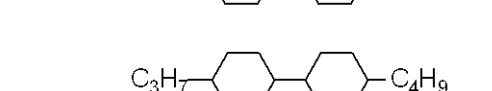
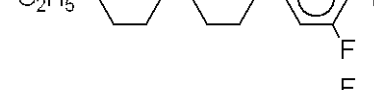
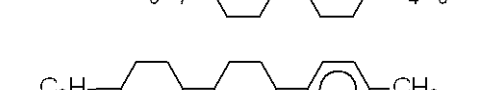
（実施例 10）

一般式（I I）から選ばれる化合物、一般式（I I I a）、一般式（I I I b）及び一般式（I I I c）から選ばれる化合物又は、一般式（I V a）、一般式（I V b）及び一般式（I V c）から選ばれる化合物を含有した実例として以下のような構成成分の液晶組成物 LC-4 を調製した。

10

【0162】

【化 56】

	3%		5%
	7%		3%
	2%		4%
	7.5%		4%
	7.5%		4%
	7.5%		4%
	7.5%		4%
	4%		4%
	4%		5%
	3%		3%
	5%		3%
	5%		3%
	3.5%		3%

20

30

40

【0163】

50

上記液晶組成物 LC-4 の物性を表 5 に示す。

【0164】

【表 5】

T_{N-I} (°C)	85
$\Delta \epsilon$	5.5
Δn	0.090

【0165】

液晶組成物 LC-4 99.7% に対して、式 (I-40-a) 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化合物含有液晶組成物 CLC-10 を調製した。実施例 1 と同様に式 (I-40-a) で示される重合性化合物は液晶性を低下させず、相溶性にも優れていることがわかった。また、この CLC-10 を 1 週間冷所 (−20°C) に保存したが析出等は起こらず、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は他の液晶化合物との相溶性が優れていることがわかった。

【0166】

CLC-10 をセルギャップ 3.5 μm で平行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 15 mW/cm² となるように調整して 600 秒間照射し、重合性化合物含有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。素子の紫外線照射前のプレチルト角は 0.3 度であったのに対して、照射後のプレチルト角は 3.6 度とプレチルトが付与され、液晶分子は初期状態から傾いた状態でプレチルト角を固定化されていた。液体クロマトグラフ分析により素子中に含有する未重合の式 (I-40-a) で示される重合性化合物の含有量を分析したが、検出限界以下であった。これにより、式 (I-40-a) で示される重合性化合物は、重合開始剤を使用することなく重合することができ、かつ重合後に残存する未重合物が検出限界以下であることを確認した。

(実施例 11 及び比較例 2)

実施例 1～10 及び比較例 1 で作製した重合後の液晶表示素子を電圧印加し、経過時間と焼き付きの様子を目視観察した。(○は変化は見られないことを表す。×は焼き付きが見られ、×の数が多いほど程度が悪いことを表す。)

【0167】

【表 6】

	10 時間後	50 時間後	100 時間後	500 時間後
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2				
実施例 3				
実施例 4				
実施例 5				
実施例 6				
実施例 7				
実施例 8				
実施例 9				
実施例 10				
比較例 1		×	×	×

【0168】

比較例 1 で作製した液晶表示素子は表示後 48 時間で焼き付きが発生し、168 時間後

には、ほぼ全面に渡り表示不良が見られた。これに対し実施例 1 ～ 6 で作製した液晶表示素子では、500 時間経過後でも、良好な表示状態を維持した。これにより、本願発明化合物のように重合性材料がすべて重合し消費された液晶表示素子の高い信頼性が確認でき、また配向規制力の低下も起こらずポリマーが十分大きな剛直性を有していることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 川上 正太郎

埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2-1

D I C株式会社埼玉工場内

Fターム(参考) 2H090 HB15Y HB17Y HC13 MA01 MB12 MB14

4H027 BD12 BD20

专利名称(译)	含有可聚合化合物的液晶组合物和使用其的液晶显示元件		
公开(公告)号	JP2011227187A	公开(公告)日	2011-11-10
申请号	JP2010094922	申请日	2010-04-16
[标]申请(专利权)人(译)	大日本油墨化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	DIC公司		
[标]发明人	平田真一 栗山毅 川上正太郎		
发明人	平田 真一 栗山 毅 川上 正太郎		
IPC分类号	G02F1/1337 C09K19/38		
CPC分类号	C09K19/322 C09K19/12 C09K19/2007 C09K19/3411 C09K19/42 C09K2019/0448 C09K2019/3004 C09K2019/3009 C09K2019/301 C09K2019/3037 C09K2019/3413 C09K2019/3416 C09K2019/3425 C09K2019/548 Y10T428/10 Y10T428/1005 Y10T428/1036		
FI分类号	G02F1/1337 C09K19/38 C09K19/32 C09K19/34 C09K19/42		
F-TERM分类号	2H090/HB15Y 2H090/HB17Y 2H090/HC13 2H090/MA01 2H090/MB12 2H090/MB14 4H027/BD12 4H027/BD20 2H290/AA13 2H290/AA35 2H290/AA53 2H290/AA73 2H290/BF38 2H290/BF54 2H290/BF58 2H290/CA45 2H290/CA46 2H290/DA01 2H290/DA03		
代理人(译)	河野 通洋		
其他公开文献	JP5692565B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种含有聚合性化合物的液晶组合物，该聚合性化合物在聚合后的液晶取向抑制力强且不会引起诸如老化之类的麻烦，该含有可聚合化合物的液晶组合物中聚合性化合物很好与液晶材料相容并且不会引起诸如沉积的麻烦，以及具有高显示性能的液晶显示元件，其通过聚合含有可聚合化合物的液晶组合物而具有液晶取向能力。溶液：提供含有通式 (I) 表示的可聚合化合物作为第一元素的液晶组合物和使用该液晶组合物的液晶显示元件。