

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7514298号

(P7514298)

(45)発行日 令和6年7月10日(2024.7.10)

(24)登録日 令和6年7月2日(2024.7.2)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K 19/56 (2006.01)

C 0 9 K 19/56

C 0 9 K 19/38 (2006.01)

C 0 9 K 19/38

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 5/18

C E R

C 0 8 F 2/44 (2006.01)

C 0 8 F 2/44

B

C 0 8 F 222/22 (2006.01)

C 0 8 F 222/22

請求項の数 19 (全111頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-517610(P2022-517610)

(86)(22)出願日 令和3年4月13日(2021.4.13)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/015240

(87)国際公開番号 WO2021/220794

(87)国際公開日 令和3年11月4日(2021.11.4)

審査請求日 令和4年10月18日(2022.10.18)

(31)優先権主張番号 特願2020-79609(P2020-79609)

(32)優先日 令和2年4月28日(2020.4.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2021-43343(P2021-43343)

(32)優先日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目2番30号

(74)代理人 100152984

弁理士 伊東 秀明

(74)代理人 100148080

弁理士 三橋 史生

(72)発明者 加藤 峻也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士

フイルム株式会社内

(72)発明者 山本 愛子

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士

フイルム株式会社内

審査官 鳥居 福代

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化合物、液晶組成物、硬化物およびフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

液晶配向促進剤および重合性液晶化合物を含有する、液晶組成物であって、

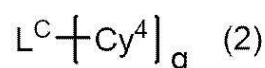
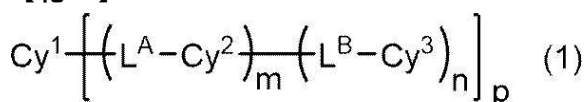
前記液晶配向促進剤が、下記Aで表される構造Aと、下記Bで表される構造Bとが下記連結基Xで連結された構造からなり、前記構造Bを分子内に2つ以上有する化合物である、液晶組成物。

A：少なくとも1つ以上の芳香族性の環構造を有しており、分子内の芳香族性の環構造のπ電子の数の合計が8以上である、下記式(1)または(2)で表される構造。

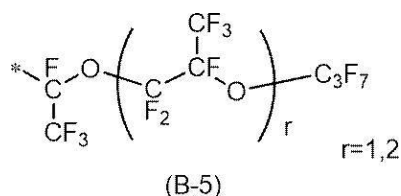
B：下記式(B-5)で表される含フッ素末端構造。

連結基X：単結合、または、炭素数1～30の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表し、前記アルキレン基中の任意のメチレン基は、-O-、-S-、-NR-、-C=C-、-C=N-、-C≡C-、または、-C(=O)-で置換されていてもよい。ただし、Rは炭素数1～3のアルキル基を表す。

【化1】



【化2】



ここで、前記式(1)中、

m は、0または1を表し、 n は、1または2を表し、 p は、0～3の整数を表す。 p が2または3である場合、複数の L^A 、 Cy^2 、 m 、 L^B 、 Cy^3 および n は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n が2である場合、複数の L^B および Cy^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

L^A および L^B は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は、それぞれ独立に、下記式(CY-1)～(CY-23)のいずれかで表される環構造を表す。ただし、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、少なくとも1つは芳香族性を有する環構造であり、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、芳香族性を表す環構造の π 電子の数の合計が8以上である。

また、前記式(2)中、

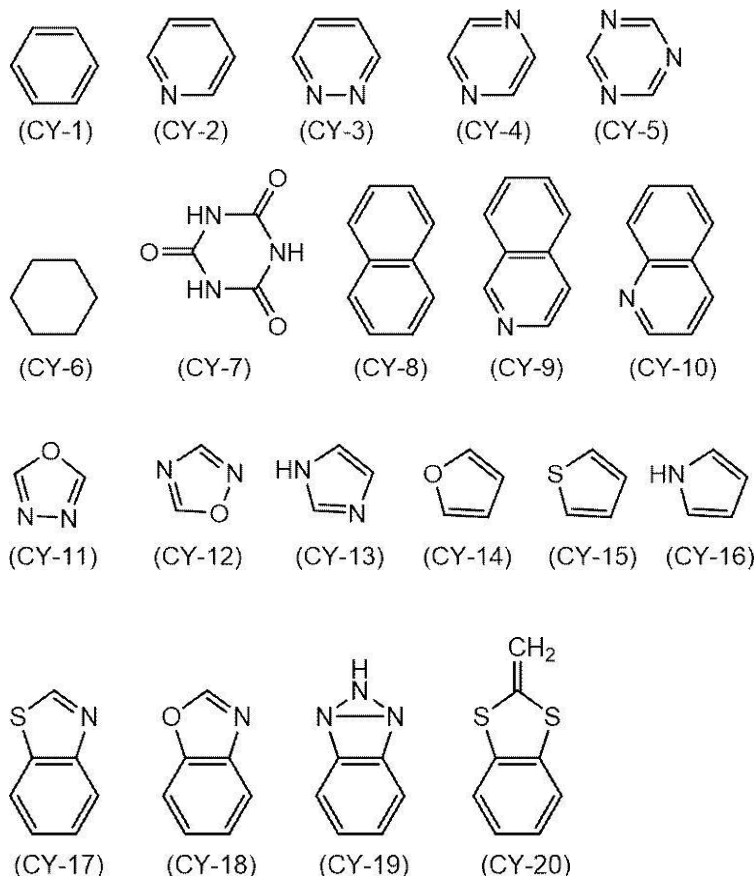
q は、3または4を表し、複数の Cy^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

L^C は、 q 価の連結基を表す。

Cy^4 は、下記式(CY-1)～(CY-23)のいずれかで表される環構造を表す。ただし、複数の Cy^4 のうち、少なくとも1つは芳香族性を有する環構造であり、複数の Cy^4 のうち、芳香族性を表す環構造の π 電子の数の合計が8以上である。

また、前記式(B-5)中、*は結合位置を表す。

【化3】



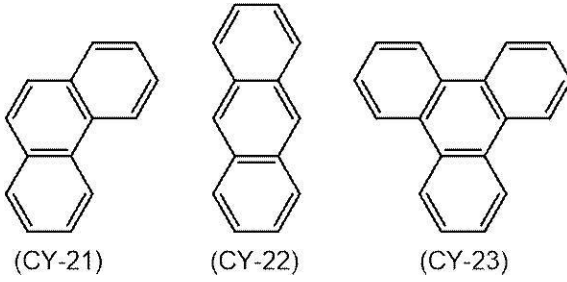
10

20

30

40

50



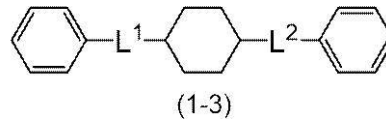
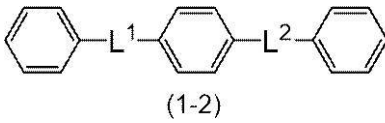
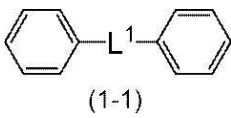
ここで、前記式 (CY-1) ~ (CY-23) 中の水素原子は、置換基または前記構造 B を含む基で置換されていてもよい。

10

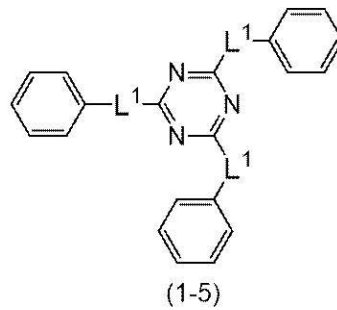
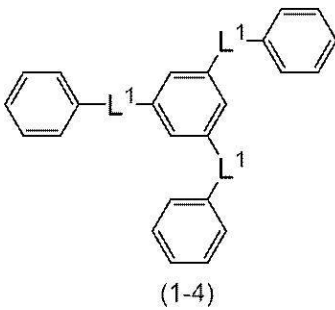
【請求項 2】

前記構造 A が、下記式 (1-1) ~ (1-10) のいずれかで表される構造である、請求項 1 に記載の液晶組成物。

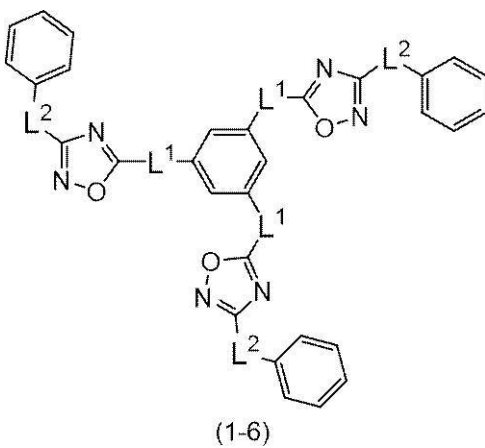
【化 4】



20

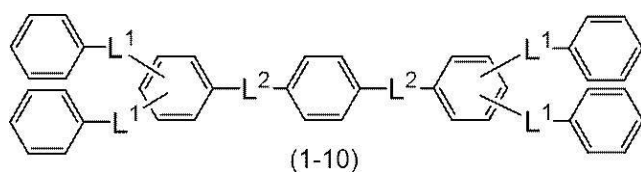
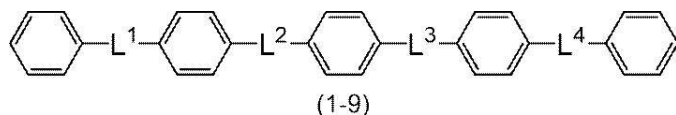
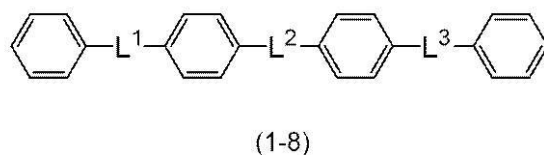
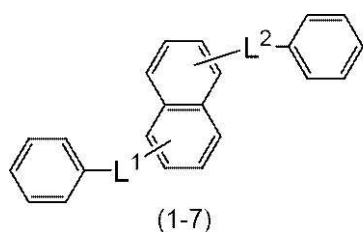


30



40

50



前記式(1-1)～(1-10)中、
環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または前記構造Bを含む基で置換されていてもよい。

L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

【請求項3】

前記式(1-1)～(1-10)中、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 が、それぞれ独立に、単結合、または、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、および、 $-NH-$ のいずれかの2価の連結基である、請求項2に記載の液晶組成物。

【請求項4】

前記構造Aが、前記式(1-3)、(1-4)および(1-6)～(1-10)のいずれかで表される構造である、請求項2または3に記載の液晶組成物。

【請求項5】

前記構造Aが、前記式(1-2)で表される構造である、請求項2または3に記載の液晶組成物。

【請求項6】

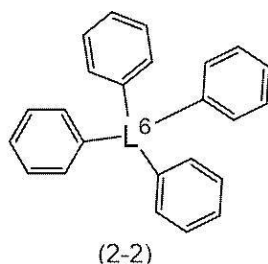
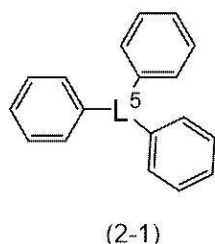
前記構造Aが、前記式(1-5)で表される構造であり、

前記構造Bが、前記式(B-5)中の r が1を表す含フッ素末端構造である、請求項2または3に記載の液晶組成物。

【請求項7】

前記構造Aが、下記式(2-1)または(2-2)で表される構造である、請求項1に記載の液晶組成物。

【化5】



前記式(2-1)～(2-2)中、

環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または前記構造Bを含む基で置換されていてもよい。

L^5 は、3 価の連結基を表し、 L^6 は、4 価の連結基を表す。

【請求項 8】

液晶配向促進剤および重合性液晶化合物を含有する、液晶組成物であって、

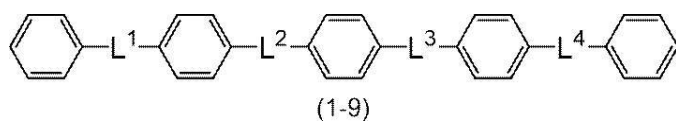
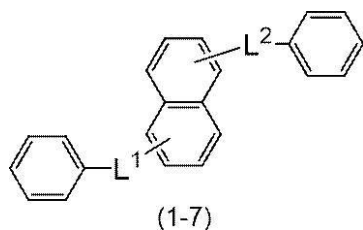
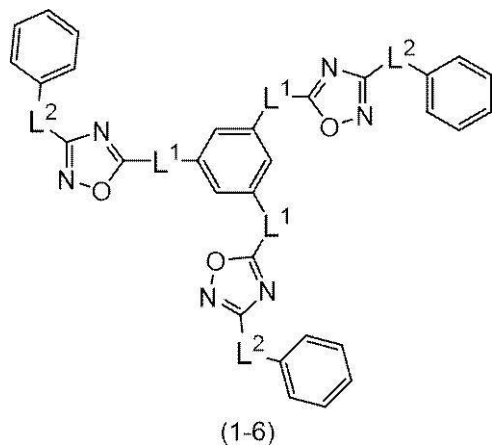
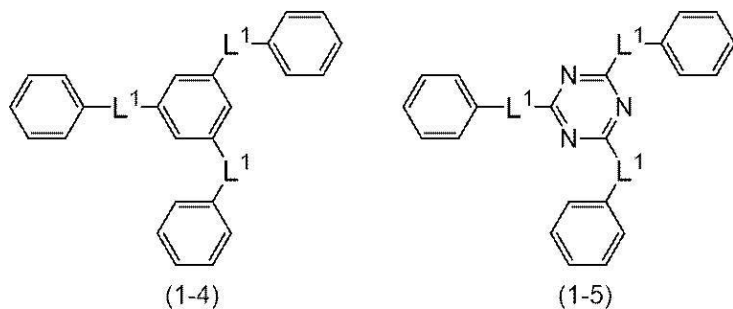
前記液晶配向促進剤が、下記 A で表される構造 A と、下記 B で表される構造 B とが下記連結基 X で連結された構造からなり、前記構造 B を分子内に 2 つ以上有する化合物である、液晶組成物。

A：下記式 (1-4) ～ (1-7)、(1-9) および (1-10) のいずれか、あるいは、下記式 (2-1) および (2-2) のいずれかで表される構造。

B：下記式 (B-1) ～ (B-5) のいずれかで表される含フッ素末端構造。

連結基 X：単結合、または、炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表し、前記アルキレン基中の任意のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C\equiv C-$ 、または、 $-C(=O)-$ で置換されていてもよい。ただし、R は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表す。

【化 6】



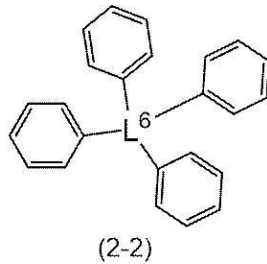
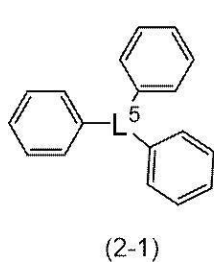
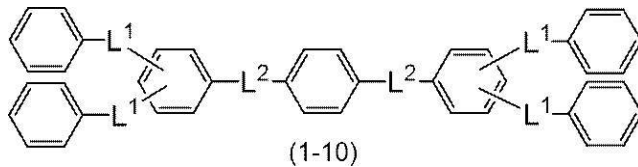
10

20

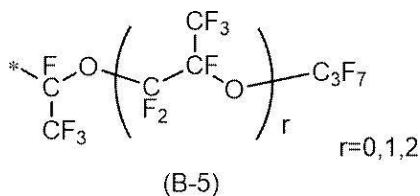
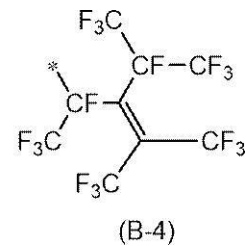
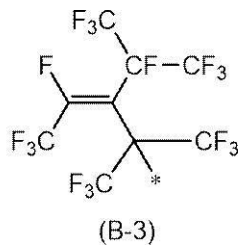
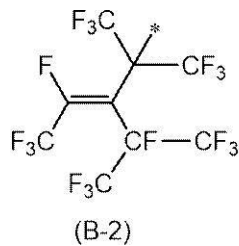
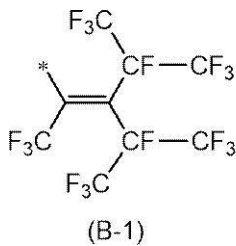
30

40

50



【化 7】



ここで、前記式（１－４）～（１－７）、（１－９）および（１－１０）中、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または前記構造Ｂを含む基で置換されていてもよい。Ｌ^１、Ｌ^２、Ｌ^３およびＬ^４は、それぞれ独立に、単結合または２価の連結基を表す。

また、前記式（２－１）～（２－２）中、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または前記構造Ｂを含む基で置換されていてもよい。Ｌ^５は、３価の連結基を表し、Ｌ^６は、４価の連結基を表す。

また、前記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）中、＊は結合位置を表す。

【請求項 ９】

前記重合性液晶化合物が、棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物である、請求項 １～８のいずれか １ 項に記載の液晶組成物。

【請求項 １０】

少なくとも １ 種のキラル化合物を含有する、請求項 １～９のいずれか １ 項に記載の液晶組成物。

【請求項 １１】

請求項 １～１０のいずれか １ 項に記載の液晶組成物を重合させてなる、硬化物。

【請求項 １２】

請求項 １１に記載の硬化物の少なくとも １ 種を含有する、フィルム。

【請求項 １３】

請求項 １～１０のいずれか １ 項に記載の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定してなる、フィルム。

【請求項 １４】

光学異方性を示す、請求項 1 2 または 1 3 に記載のフィルム。

【請求項 1 5】

選択反射特性を示す、請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のフィルム。

【請求項 1 6】

赤外線波長域に選択反射特性を示す、請求項 1 5 に記載のフィルム。

【請求項 1 7】

可視光波長域に選択反射特性を示す、請求項 1 5 に記載のフィルム。

【請求項 1 8】

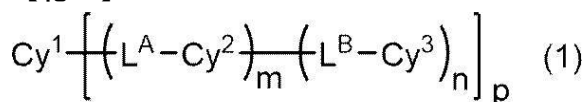
下記 A で表される構造 A と、下記 B で表される構造 B とが下記連結基 X で連結された構造からなり、前記構造 B を分子内に 2 つ以上有する、化合物。

A：少なくとも 1 つ以上の芳香族性の環構造を有しており、分子内の芳香族性の環構造の π 電子の数の合計が 8 以上である、下記式 (1) または (2) で表される構造。

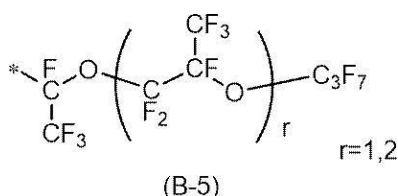
B：下記式 (B-5) で表される含フッ素末端構造。

連結基 X：単結合、または、炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表し、前記アルキレン基中の任意のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C=C-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C\equiv C-$ 、または、 $-C(=O)-$ で置換されていてもよい。

【化 8】



【化 9】



ここで、前記式 (1) 中、

m は、0 または 1 を表し、 n は、1 または 2 を表し、 p は、0 ～ 3 の整数を表す。 p が 2 または 3 である場合、複数の L^A 、 Cy^2 、 m 、 L^B 、 Cy^3 および n は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 n が 2 である場合、複数の L^B および Cy^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

L^A および L^B は、それぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基を表す。

Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は、それぞれ独立に、下記式 (CY-1) ～ (CY-4) および (CY-6) ～ (CY-23) のいずれかで表される環構造を表す。ただし、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、少なくとも 1 つは芳香族性を有する環構造であり、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、芳香族性を表す環構造の π 電子の数の合計が 8 以上である。

また、前記式 (2) 中、

q は、3 または 4 を表し、複数の Cy^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

L^C は、 q 価の連結基を表す。

Cy^4 は、下記式 (CY-1) ～ (CY-23) のいずれかで表される環構造を表す。ただし、複数の Cy^4 のうち、少なくとも 1 つは芳香族性を有する環構造であり、複数の Cy^4 のうち、芳香族性を表す環構造の π 電子の数の合計が 8 以上である。

また、前記式 (B-5) 中、* は結合位置を表す。

10

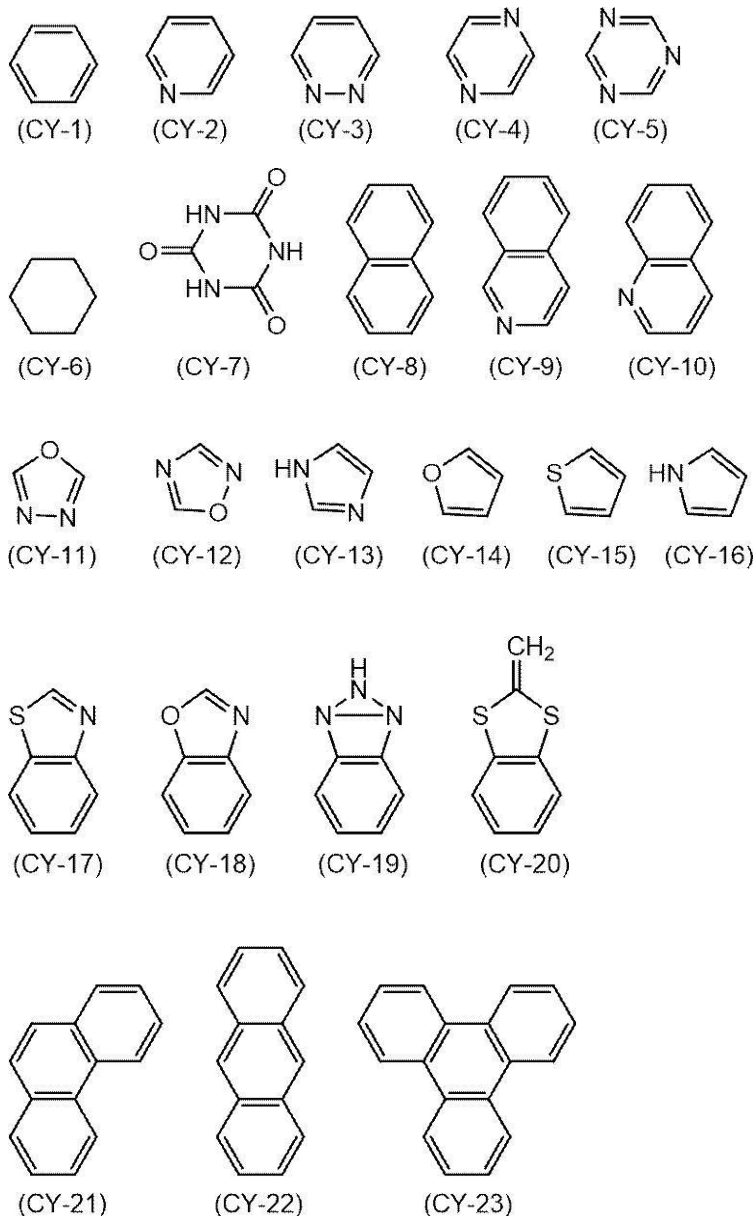
20

30

40

50

【化 10】



ここで、前記式 (CY-1) ~ (CY-23) 中の水素原子は、置換基または前記構造 B を含む基で置換されていてもよい。

【請求項 19】

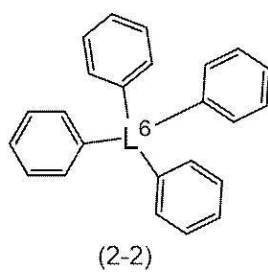
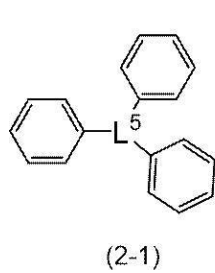
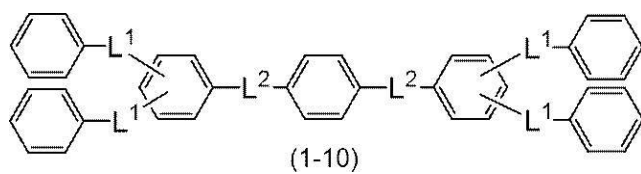
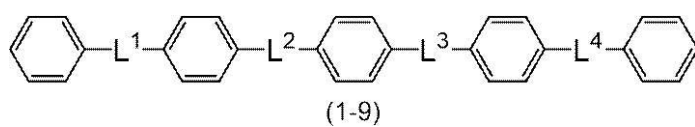
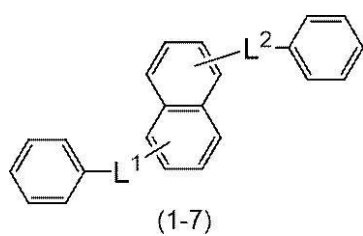
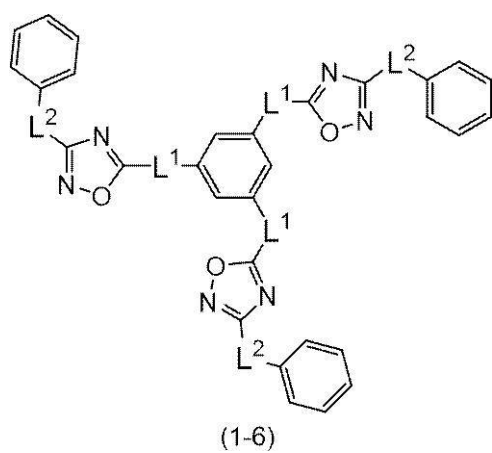
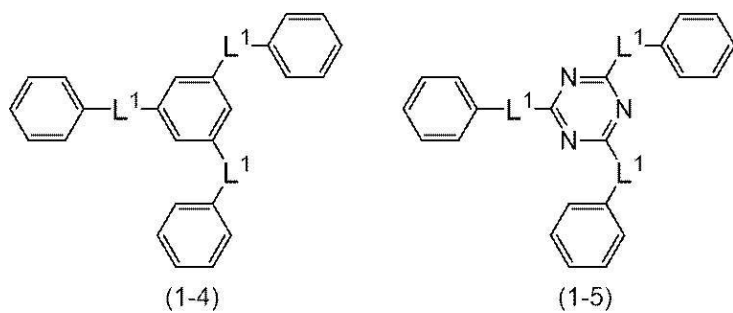
下記 A で表される構造 A と、下記 B で表される構造 B とが下記連結基 X で連結された構造からなり、前記構造 B を分子内に 2 つ以上有する、化合物。

A: 下記式 (1-4) ~ (1-7)、(1-9) および (1-10) のいずれか、あるいは、下記式 (2-1) および (2-2) のいずれかで表される構造。

B: 下記式 (B-1) ~ (B-5) のいずれかで表される含フッ素末端構造。

連結基 X: 単結合、または、炭素数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表し、前記アルキレン基中の任意のメチレン基は、-O-、-S-、-C=C-、-C=N-、-C≡C-、または、-C(=O)- で置換されていてもよい。

【化 1 1】



10

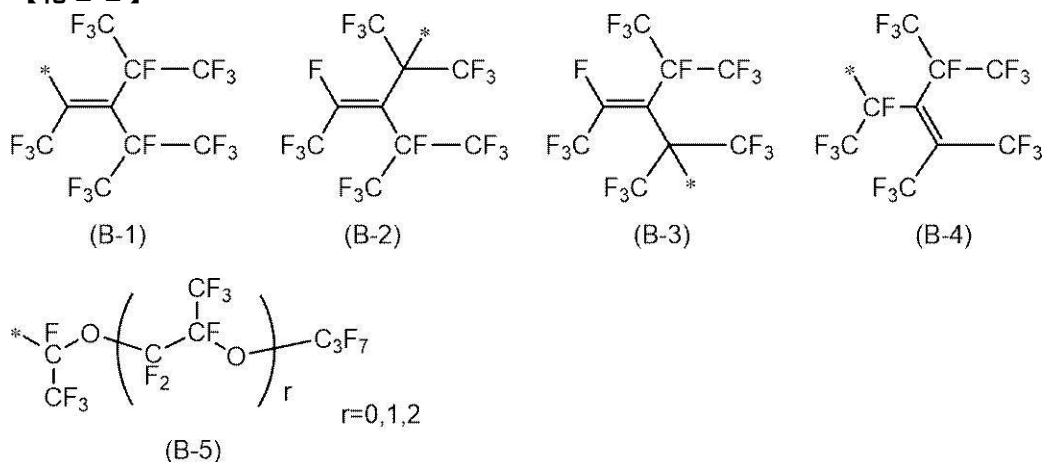
20

30

40

50

【化 1 2】



10

ここで、前記式（１－４）～（１－７）、（１－９）および（１－１０）中、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または前記構造Ｂを含む基で置換されていてもよい。Ｌ^１、Ｌ^２、Ｌ^３およびＬ^４は、それぞれ独立に、単結合、または、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、－Ｏ－、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－、および、－ＮＨ－のいずれかの２価の連結基を表す。

20

また、前記式（２－１）～（２－２）中、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または前記構造Ｂを含む基で置換されていてもよい。Ｌ^５は、メチレン炭素を３原子以上有する直鎖または分岐鎖状の３価の連結基を表し、Ｌ^６は、メチレン炭素を３原子以上有する直鎖または分岐鎖状の４価の連結基を表す。

また、前記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）中、＊は結合位置を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、光学異方性フィルム、可視光反射フィルム、遮熱フィルム等の種々の光学部材の材料をはじめとする、様々な用途に有用な化合物（特に、液晶配向促進剤）とそれを含む液晶組成物および硬化物、ならびに、これらを利用したフィルムに関する。

30

【背景技術】

【０００２】

液晶は配向処理の施された膜（配向膜）上に塗布すれば、規則正しく配向する。また、液晶を二枚の配向膜に挟み込むことによって液晶の配向状態を制御することができる。従って、棒状液晶性分子とそれを封入するための二枚の基板からなる液晶セルと、棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層とからなる液晶表示装置においては、二枚の基板上に形成された配向膜の間隙に棒状液晶性分子が注入された状態になっているため、棒状液晶性分子の配向状態を比較的容易に制御することができる。

【０００３】

他方で、液晶表示装置の視野角拡大あるいは着色の解消を目的として、液晶セルと偏光板との間に、光学補償シート（位相差板）を配置することが行われている。この場合、透明支持体上に液晶性分子から形成した光学異方性層を有する光学異方性素子を光学補償シートとして使用する。光学異方性層は、液晶性分子を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。この時、液晶性分子は、透明支持体と光学異方性層との間に設けられる一枚の配向膜によって配向させる。しかし、一枚の配向膜では、液晶性分子を配向膜界面から空気界面まで均一に配向（モノドメイン配向）させることが難しい。これは、配向処理の施されていない界面（空気界面）側では、配向規制力がないため、液晶の配向が乱れてしまうためである。液晶性分子が均一に配向していないと、ディスクリネーションによる光散乱が生じ、不透明な膜が形成される。このような膜は液晶表示装置の視認性向上の観点から好ましくない。

40

50

【0004】

このような必要性から、配向処理の施されていない界面（空気界面）側において、配向膜を有さずとも液晶に配向規制力を与え、均一に配向させる技術が開発されている（例えば、特許文献1および2参照。）。ここでは、液晶配向促進剤を添加することにより、液晶性分子の配向を制御している。そして、液晶配向促進剤を用いることにより、液晶性分子が容易に均一に配向する液晶組成物を提供している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2002-129162号公報

【文献】特開2013-47204号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、特許文献1に記載される液晶配向促進剤の使用可能濃度範囲や溶解性は必ずしも十分ではなく、なお改善の余地があることを明らかとした。

また、本発明者らは、特許文献2に記載される液晶配向促進剤に関しても、環境有害性が指摘されるPFOA（ペルフルオロオクタン酸）およびその類縁体を含みうることから、改善の余地があることを明らかとした。

【0007】

そこで、本発明は、従来技術における上記課題を解決し、十分な溶解性を示し、使用可能な濃度範囲が広く、また環境適性があり、優れた液晶配向促進性を示す化合物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記化合物により液晶性分子を容易に均一に配向することができる液晶組成物およびその硬化物を提供することも課題とする。

更に、本発明は、上記液晶組成物または上記硬化物を利用したフィルム（例えば、光学異方性フィルム、可視光反射フィルム、遮熱フィルム等）を提供することも課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、分子内に、所定の環構造と、所定の含フッ素末端構造とを有し、所定の含フッ素末端構造を分子内に2つ以上有する化合物が、十分な溶解性を示し、使用可能な濃度範囲が広く、また環境適性があり、優れた液晶配向促進性を示すことを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【0009】

〔1〕 分子内に、下記Aで表される構造Aと、下記Bで表される構造Bとを有し、上記構造Bを分子内に2つ以上有する、化合物。

A：少なくとも1つ以上の芳香属性の環構造を有しており、分子内の芳香族性の環構造のπ電子の数の合計が8以上である構造。ただし、後述する式（I）～（IV）で表されるアリールアミン構造を除く。

B：後述する式（B-1）～（B-5）のいずれかで表される含フッ素末端構造。

〔2〕 上記構造Aが、後述する式（1）または（2）で表される構造である、〔1〕に記載の化合物。

〔3〕 上記構造Aが、後述する式（1-1）～（1-10）のいずれかで表される構造である、〔1〕または〔2〕に記載の化合物。

〔4〕 後述する式（1-1）～（1-10）中、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 が、それぞれ独立に、単結合、または、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、および、 $-NH-$ のいずれかの2価の連結基である、〔3〕に記載の化合物。

〔5〕 上記構造Aが、後述する式（2-1）または（2-2）で表される構造である

10

20

30

40

50

、〔１〕または〔２〕に記載の化合物。

〔６〕 液晶配向促進剤に用いる、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の化合物。

〔７〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の化合物および重合性液晶化合物を含有する、液晶組成物。

〔８〕 上記重合性液晶化合物が、棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物である、〔７〕に記載の液晶組成物。

〔９〕 少なくとも１種のキラル化合物を含有する、〔７〕または〔８〕に記載の液晶組成物。

〔１０〕 〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の液晶組成物を重合させてなる、硬化物。

〔１１〕 〔１０〕に記載の硬化物の少なくとも１種を含有する、フィルム。

〔１２〕 〔７〕～〔９〕のいずれかに記載の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定してなる、フィルム。

〔１３〕 光学異方性を示す、〔１１〕または〔１２〕に記載のフィルム。

〔１４〕 選択反射特性を示す、〔１１〕～〔１３〕のいずれかに記載のフィルム。

〔１５〕 赤外線波長域に選択反射特性を示す、〔１４〕に記載のフィルム。

〔１６〕 可視光波長域に選択反射特性を示す、〔１４〕に記載のフィルム。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、十分な溶解性を示し、使用可能な濃度範囲が広く、また環境適性があり、優れた液晶配向促進性を示す化合物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記化合物により液晶性分子を容易に均一に配向することができる液晶組成物およびその硬化物を提供することもできる。

更に、本発明によれば、上記液晶組成物または上記硬化物を利用したフィルム（例えば、光学異方性フィルム、可視光反射フィルム、遮熱フィルム等）を提供することもできる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。ここで、各成分について２種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りがない限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を表す表記であり、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を表す表記であり、「（メタ）アクリロイル」は、「アクリロイル」または「メタクリロイル」を表す表記である。

【００１２】

〔化合物〕

本発明の化合物は、分子内に、下記Ａで表される構造Ａと、下記Ｂで表される構造Ｂとを有し、構造Ｂを分子内に２つ以上有する、化合物である。

Ａ：少なくとも１つ以上の芳香属性の環構造を有しており、分子内の芳香族性の環構造のπ電子の数の合計が８以上である構造。ただし、下記式（Ⅰ）～（Ⅳ）で表されるアリールアミン構造を除く。

Ｂ：下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）のいずれかで表される含フッ素末端構造。

【００１３】

10

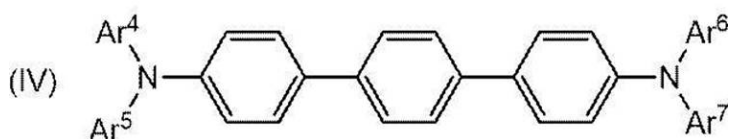
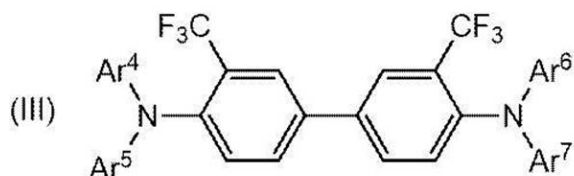
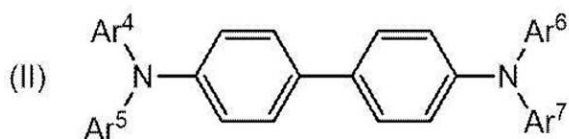
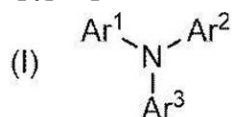
20

30

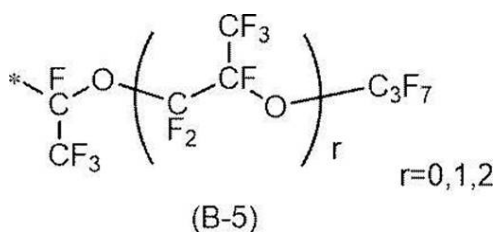
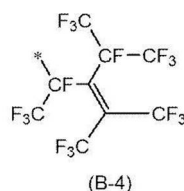
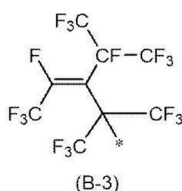
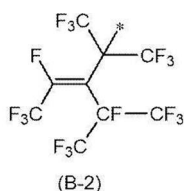
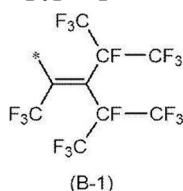
40

50

【化 1】



【化 2】



【0014】

上記式 (I) ~ (IV) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は、それぞれ独立に、置換または無置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。

また、上記式 (B-1) ~ (B-5) 中、* は結合位置を表す。

【0015】

本発明の化合物は、上記構造 B (含フッ素末端構造) を分子内に 2 つ以上有しているため、液晶配向促進剤としての機能を有する。

ここで、末端にフッ化アルキル基を有する化合物は配向促進剤として効果的であるが、従来知られている配向促進剤は、使用濃度範囲が狭いといった点、溶解性が低いといった点、および、環境有害性の懸念される構造が用いられている点により、用途が制限されていた。

これに対し、本発明の化合物は、同等以上の配向性能をより広い濃度範囲かつ良好な溶解性で示すとともに、環境有害性が懸念される長鎖のパールフルオロアルキル構造を有さないことから、それらを含む組成物は製造において使用しやすいというメリットがある。

また、硬化可能な重合性液晶組成物に配向性能を有することから、光学部材等の種々の

10

20

30

40

50

用途に有用である。

【0016】

〔構造A〕

本発明の化合物は、上述した通り、下記Aで表される構造Aを有する。

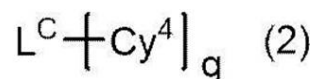
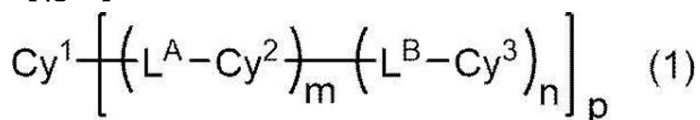
A：少なくとも1つ以上の芳香属性の環構造を有しており、分子内の芳香族性の環構造のπ電子の数の合計が8以上である構造。ただし、上記式(I)～(IV)で表されるアリールアミン構造を除く。

【0017】

上記構造Aとしては、より優れた液晶配向促進性を示す理由から、下記式(1)または(2)で表される構造が好ましい。

【0018】

〔化3〕



【0019】

上記式(1)中、mは、0または1を表し、nは、1または2を表し、pは、0～3の整数を表す。pが2または3である場合、複数の L^{A} 、 Cy^2 、m、 L^{B} 、 Cy^3 およびnは、それぞれ同一であっても異なってもよい。nが2である場合、複数の L^{B} および Cy^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

また、上記式(1)中、 L^{A} および L^{B} は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

また、上記式(1)中、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 は、それぞれ独立に、下記式(CY-1)～(CY-23)のいずれかで表される環構造を表す。ただし、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、少なくとも1つは芳香属性を有する環構造であり、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、芳香族性を表す環構造のπ電子の数の合計が8以上である。

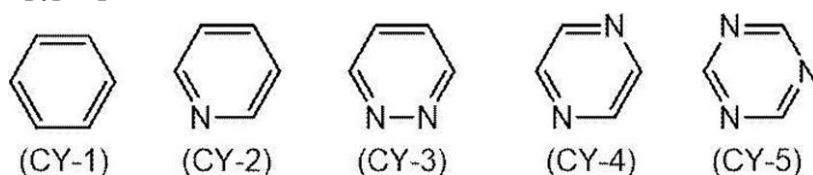
上記式(2)中、qは、3または4を表し、複数の Cy^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

また、上記式(2)中、 L^{C} は、q価の連結基を表す。

上記式(2)中、 Cy^4 は、下記式(CY-1)～(CY-23)のいずれかで表される環構造を表す。ただし、複数の Cy^4 のうち、少なくとも1つは芳香属性を有する環構造であり、複数の Cy^4 のうち、芳香族性を表す環構造のπ電子の数の合計が8以上である。

【0020】

〔化4〕



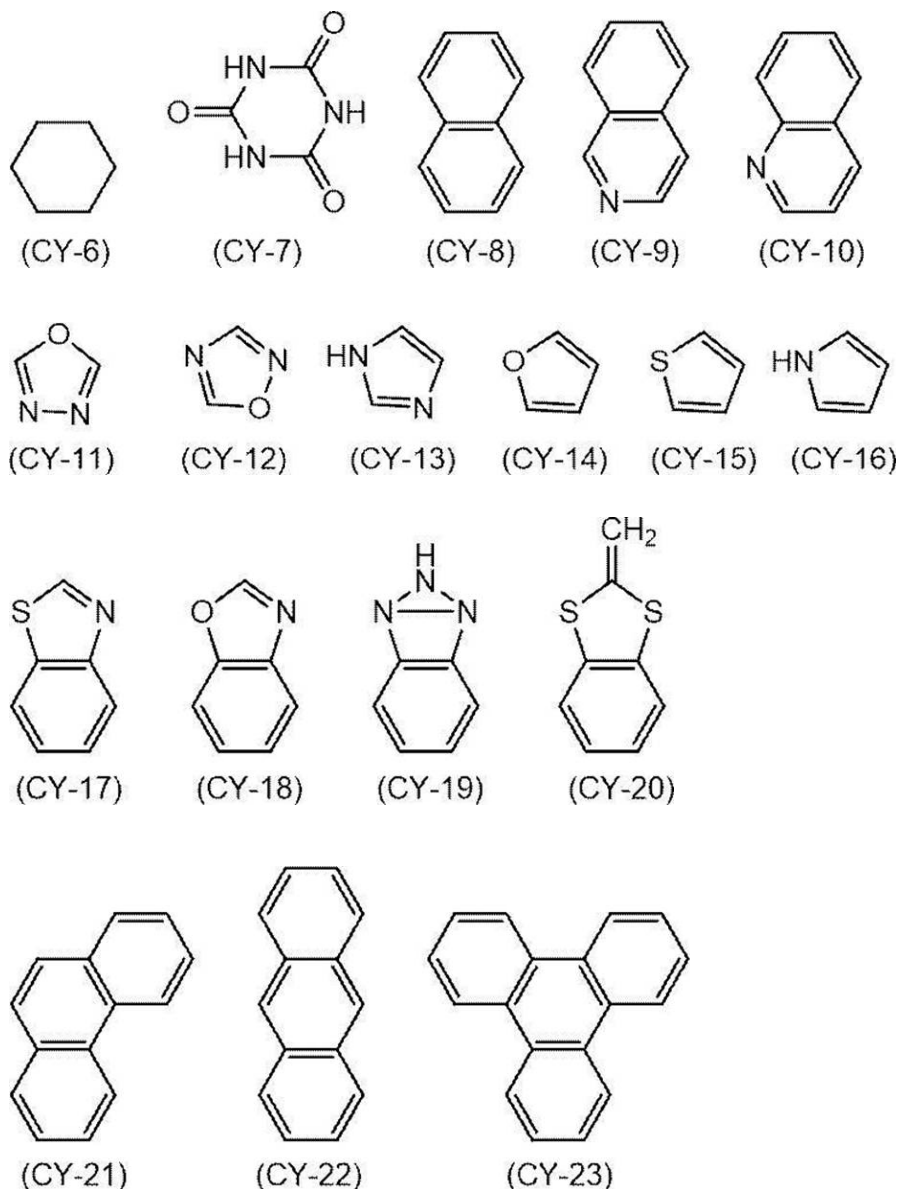
10

20

30

40

50



10

20

30

【0021】

上記式 (CY-1) ~ (CY-23) 中の水素原子、すなわち、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子、-NH-の水素原子、=CH₂の水素原子は、置換基または上記構造 B を含む基で置換されていてもよい。

置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、または炭素数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分岐のアルキル基が挙げられる。

ここで、上記アルキル基中の任意のメチレン基は、-O-、-S-、-NR-、-C=C-、-C=N-、-C≡C-、または、-C(=O)-で置換されていてもよく、R は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。

40

また、上記アルキル基中の水素原子は、シアノ基、または、ハロゲン原子で置換されてもよく、上記構造 B で置換されていてもよい。

これらの置換基のうち、ハロゲン原子、シアノ基、または、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基中の任意のメチレン基が-O-、-NR-、-C=C-、-C(=O)-で置換されている基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基中の水素原子が上記構造 B で置換されている基であることが更に好ましい。

【0022】

上記式 (1) 中、Cy¹、Cy² および Cy³ のうち、少なくとも 1 つは芳香属性を有す

50

る環構造であり、 Cy^1 、 Cy^2 および Cy^3 のうち、芳香族性を表す環構造の π 電子の数の合計が8以上である。

また、上記式(2)中、複数の Cy^4 のうち、少なくとも1つは芳香属性を有する環構造であり、複数の Cy^4 のうち、芳香族性を表す環構造の π 電子の数の合計が8以上である。

ここで、芳香属性を有する環構造とは、 π 電子の数が $4n+2$ (n は0以上の整数)の環構造のことをいい、フェニル基、ナフチル基、トリフェニレン基およびその縮環構造が好適に挙げられる。

なお、上記式 $(CY-1) \sim (CY-23)$ のうち、芳香属性を有する環構造である上記式 $(CY-1) \sim (CY-5)$ および上記式 $(CY-8) \sim (CY-23)$ の π 電子の数は、以下の通りである。

π 電子数が6の環：式 $(CY-1) \sim (CY-5)$ 、 $(CY-11) \sim (CY-16)$ 、 $(CY-19)$ および $(CY-20)$

π 電子数が10の環：式 $(CY-8) \sim (CY-10)$ 、 $(CY-17)$ および $(CY-18)$

π 電子数が14の環：式 $(CY-21)$ および $(CY-22)$

π 電子数が18の環：式 $(CY-23)$

【0023】

上記式(1)および(2)で表される構造に含まれる芳香族性の環構造は、液晶配向性を高める狙いから、ベンゼン環(すなわち、上記式 $(CY-1)$)を2個以上有することが好ましく、3個以上有することがより好ましい。

【0024】

上記式(1)中、 L^A および L^B は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

ここで、2価の連結基としては、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 $C \equiv C$ の組み合わせからなる2価の基が挙げられ、炭素原子および窒素原子には任意に水素原子が置換してもよい。

また、2価の連結基としては、例えば、炭素数1~18の直鎖状のアルキレン基、炭素数3~18の分岐状または環状のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数6~12のアリーレン基、エーテル基($-O-$)、カルボニル基($-C(=O)-$)、および、置換基を有していてもよいイミノ基($-NH-$)からなる群から選択される少なくとも2以上の基を組み合わせた2価の連結基であることが好ましい。

本発明においては、 L^A および L^B としては、単結合、 $-O-$ を含む2価の連結基であることが好ましい。

【0025】

上記式(2)中、 L^C は、 q 価(すなわち、3価または4価)の連結基を表す。

ここで、3価または4価の連結基としては、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 $C \equiv C$ の組み合わせからなる3~4価の基が挙げられ、炭素原子および窒素原子には任意に水素原子が置換してもよい。

また、3価の連結基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基およびこれらの組み合わせからなる基、ならびに、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基および複素環基から選ばれる少なくとも1種と、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ および $-NH-$ から選ばれる少なくとも1種とを組み合わせる基が挙げられ、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましい。

また、4価の連結基としては、4価のアリーレン基、下記式で表される基などが挙げられる。なお、下記式中、*は結合位置を表す。

10

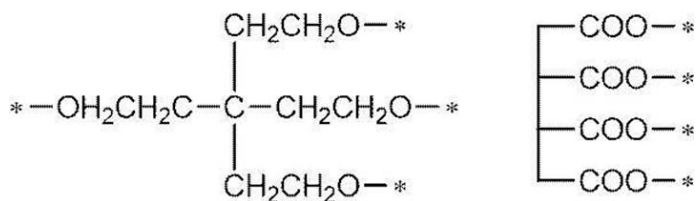
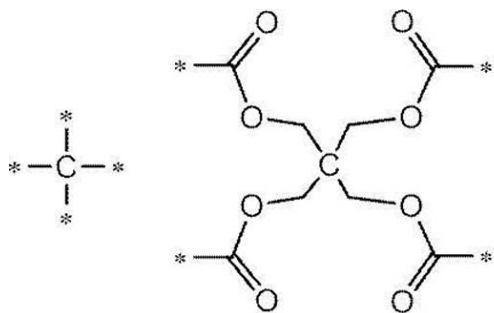
20

30

40

50

【化 5】



【0026】

上記式(1)中、mは、0または1を表し、nは、1または2を表し、pは、0～3の整数を表す。pは、1～3の整数が好ましく、2または3であることがより好ましい。

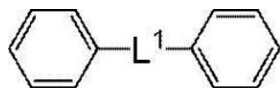
上記式(2)中、qは、3または4を表す。

【0027】

本発明においては、より優れた液晶配向促進性を示す理由から、上記構造A、特に、上記式(1)で表される構造が、下記式(1-1)～(1-10)のいずれかで表される構造であることが好ましい。

【0028】

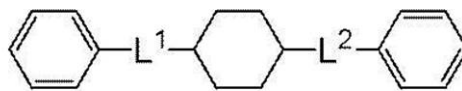
【化 6】



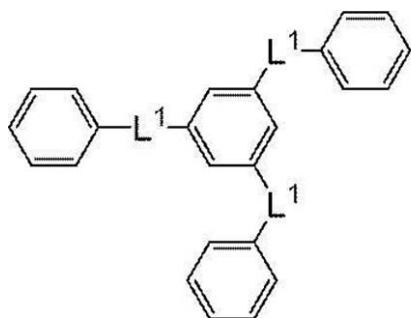
(1-1)



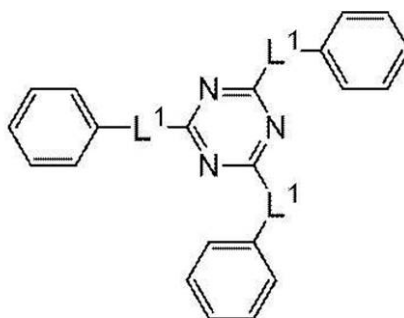
(1-2)



(1-3)



(1-4)



(1-5)

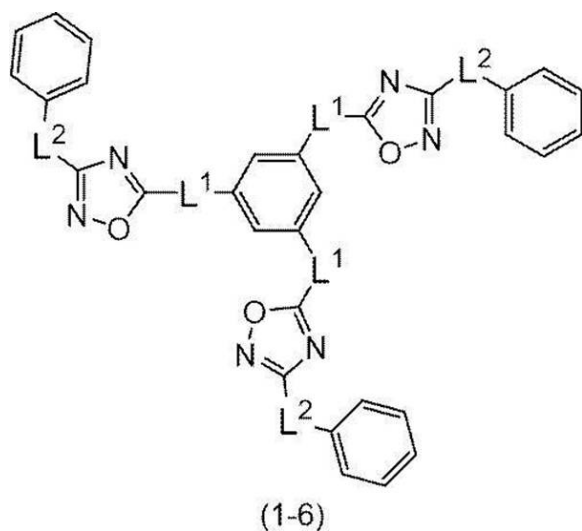
10

20

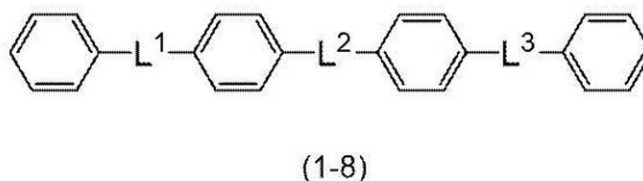
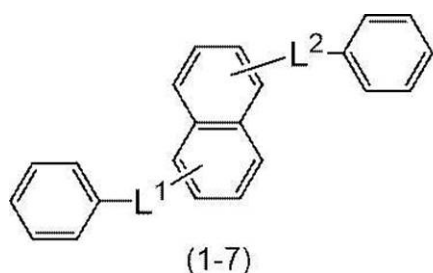
30

40

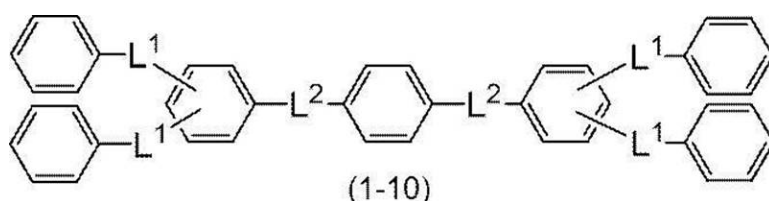
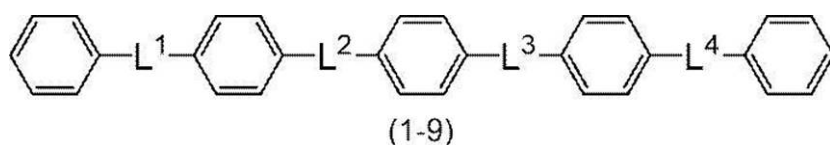
50



10



20



30

【0029】

上記式(1-1)～(1-10)中、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または上記構造Bを含む基で置換されていてもよい。なお、置換基としては、上記式(CY-1)～(CY-23)中の水素原子を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

また、上記式(1-1)～(1-10)中、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 は、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。

40

【0030】

L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 の一態様が表す2価の連結基としては、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、 $C=C$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 $C\equiv C$ の組み合わせからなる2価の基が挙げられ、炭素原子および窒素原子には任意に水素原子が置換してもよい。

また、2価の連結基としては、例えば、炭素数1～18の直鎖状のアルキレン基、炭素数3～18の分岐状または環状のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリーレン基、エーテル基(−O−)、カルボニル基(−C(=O)−)、および、置換基を有していてもよいイミノ基(−NH−)からなる群から選択される少なくとも2

50

以上の基を組み合わせた２価の連結基であることが好ましい。

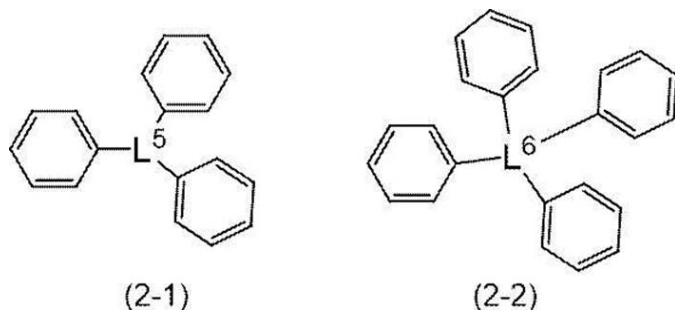
本発明においては、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 としては、それぞれ独立に、単結合、または、酸素原子もしくは窒素原子を含む２価の連結基であることが好ましく、単結合、または、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-C(=O)-$ 、および、 $-NH-$ のいずれかの２価の連結基であることがより好ましい。

【００３１】

本発明においては、より優れた液晶配向促進性を示す理由から、上記構造Ａ、特に、上記式（２）で表される構造が、下記式（２－１）または（２－２）で表される構造であることが好ましい。

【００３２】

【化７】



【００３３】

上記式（２－１）～（２－２）中、環構造を構成する炭素原子が有する水素原子は、置換基または上記構造Ｂを含む基で置換されていてもよい。なお、置換基としては、上記式（ＣＹ－１）～（ＣＹ－２３）中の水素原子を置換してもよい置換基と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

また、上記式（２－１）中、 L^5 は３価の連結基を表し、上記式（２－２）中、 L^6 は４価の連結基を表す。

【００３４】

ここで、 L^5 が表す３価の連結基としては、例えば、メチレン炭素を３原子以上有する直鎖または分岐鎖状の３価の構造が挙げられ、任意のメチレン炭素は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、 $C=C$ 、 $C=O$ で置換されていてもよく、炭素原子および窒素原子には任意に水素原子が置換してもよい。また、メチレン炭素数としてより好ましくは５以上であり、７以上がさらに好ましい。

ここで、 L^6 が表す４価の連結基としては、例えば、メチレン炭素を３原子以上有する直鎖または分岐鎖状の４価の構造が挙げられ、任意のメチレン炭素は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、 $C=C$ 、 $C=O$ で置換されていてもよく、炭素原子および窒素原子には任意に水素原子が置換してもよい。また、メチレン炭素数としてより好ましくは５以上であり、７以上がさらに好ましい。

【００３５】

〔構造Ｂ〕

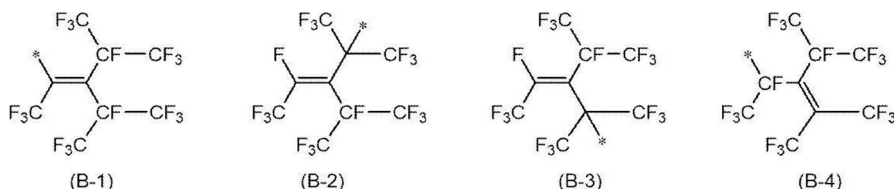
本発明の化合物は、上述した通り、下記Ｂで表される構造Ｂを２つ以上有する。

Ｂ：下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）のいずれかで表される含フッ素末端構造。

なお、下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－５）中、＊は結合位置を表す。

【００３６】

【化８】



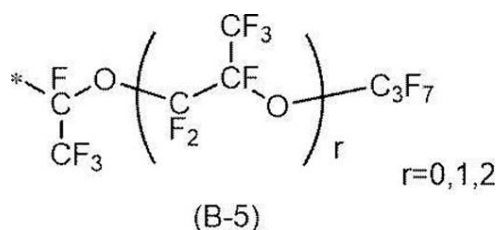
10

20

30

40

50



【0037】

本発明の化合物は、上記構造Bを分子内に2つ以上有しており、4つ以上有していることが好ましい。

また、本発明の化合物は、上記構造Bを分子内に3個以上10個以下有していることが好ましく、4個以上6個以下有していることがより好ましい。

また、液晶配向性を高める効果をより高めるために、少なくとも2つ以上の上記構造Bは、立体的に対称性を有するように置換されていることが好ましい。

【0038】

本発明の化合物は、使用可能な濃度範囲がより広くなる理由から、上記構造Bとして、上記式(B-5)で表される含フッ素末端構造を2個以上有していることが好ましく、上記式(B-5)で表される含フッ素末端構造を4～6個有していることがより好ましい。

また、本発明の化合物は、使用可能な濃度範囲が更に広くなる理由から、上記構造Bとして、上記式(B-5)で表される含フッ素末端構造を4～6個有し、かつ、上記構造Aのうち、分子の中心に位置する環構造として、上記式(CY-1)または(CY-8)で表される環構造を有していることが好ましい。

【0039】

上記構造Aと上記構造Bとを連結する連結基（以下、「連結基X」と略す。）には制限はないが、単結合、または、炭素数1～30の直鎖もしくは分岐のアルキレン基が挙げられる。

ここで、上記アルキレン基中の任意のメチレン基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、または、 $-\text{C}(=\text{O})-$ で置換されていてもよい。ただし、Rは炭素数1～3のアルキル基を表す。

【0040】

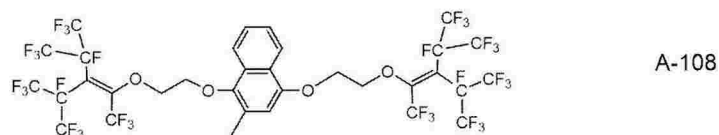
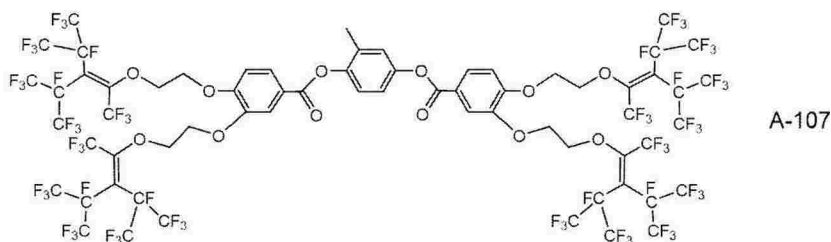
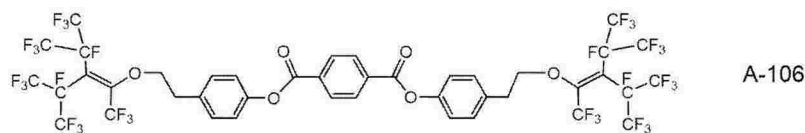
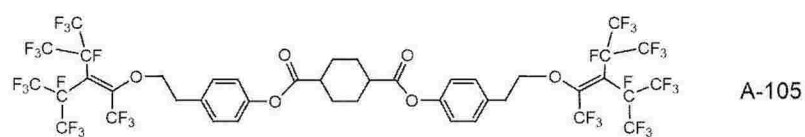
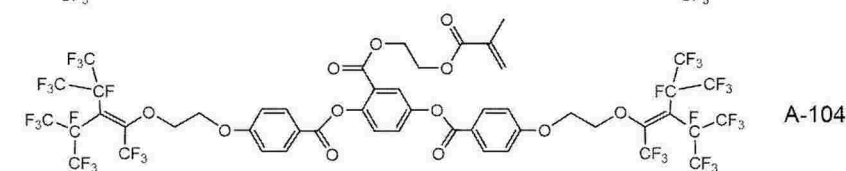
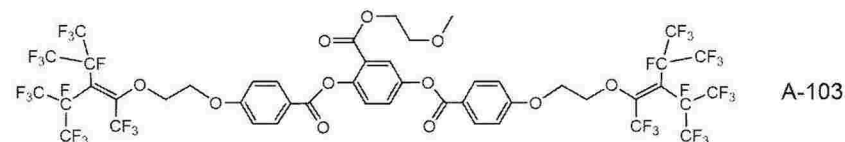
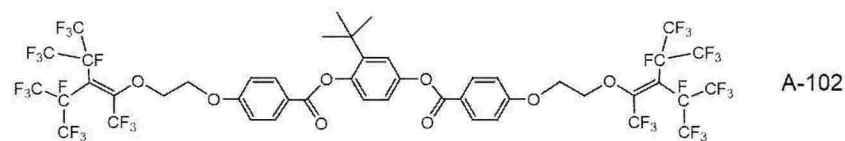
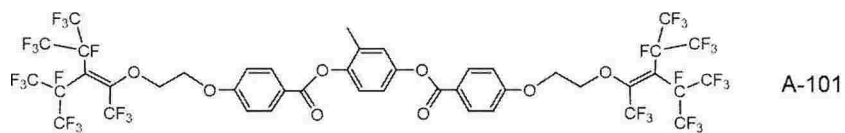
これらのうち、連結基Xとしては、炭素数1～10の直鎖のアルキレン基であることが好ましい。炭素数2～7のアルキレン基であることがより好ましい。特に、上記アルキレン基中の任意のメチレン基が $-\text{C}(=\text{O})-$ または $-\text{O}-$ で置換されている構造であることが更に好ましい。

【0041】

以下に、本発明に好適な化合物の具体例を示す。ただし、本発明で採用することができる化合物は、下記の具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

【0042】

【化 9】



【 0 0 4 3 】

10

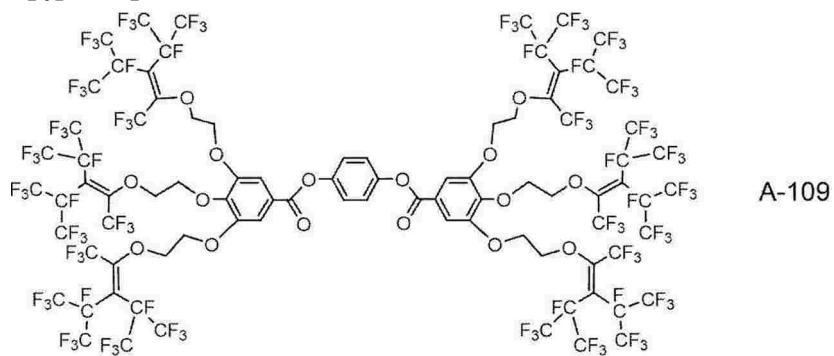
20

30

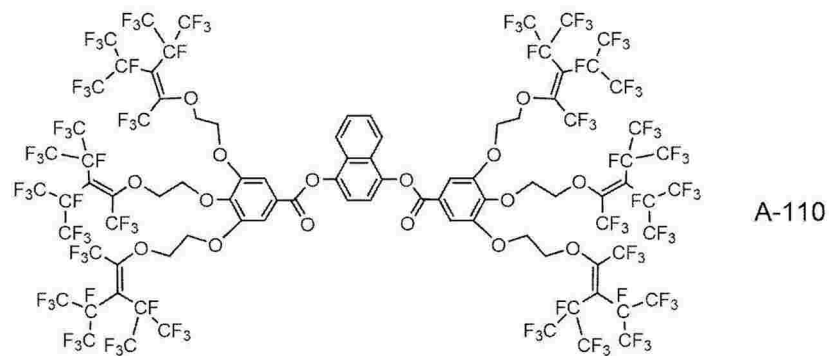
40

50

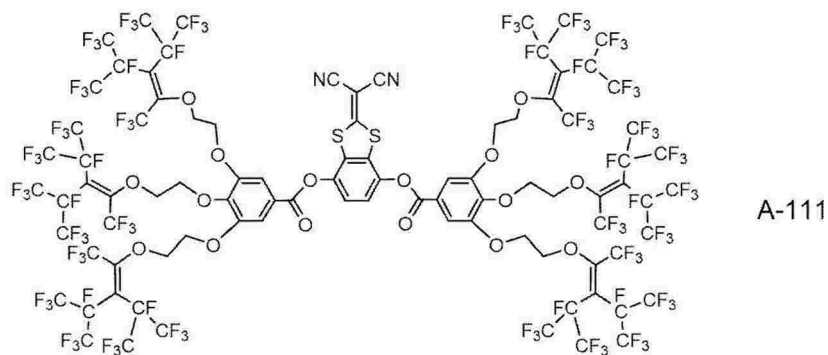
【化 10】



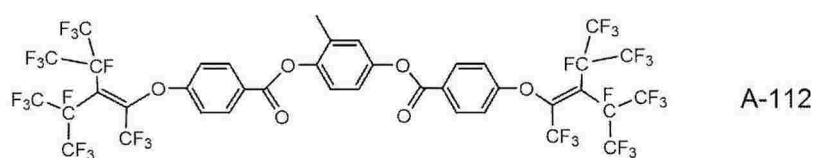
10



20



30

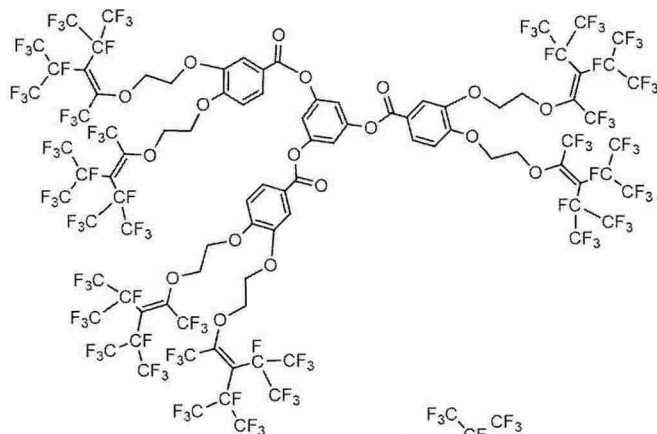


【0044】

40

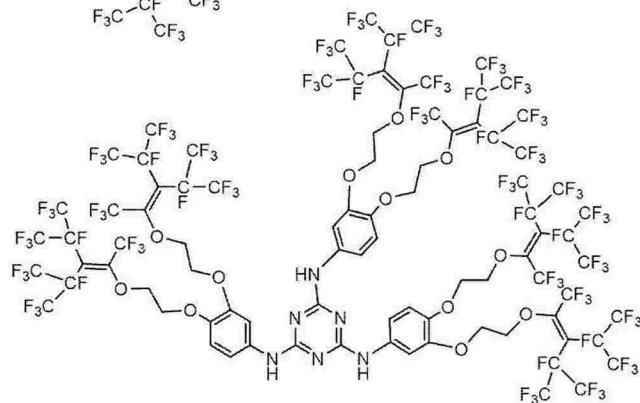
50

【化 1 1】



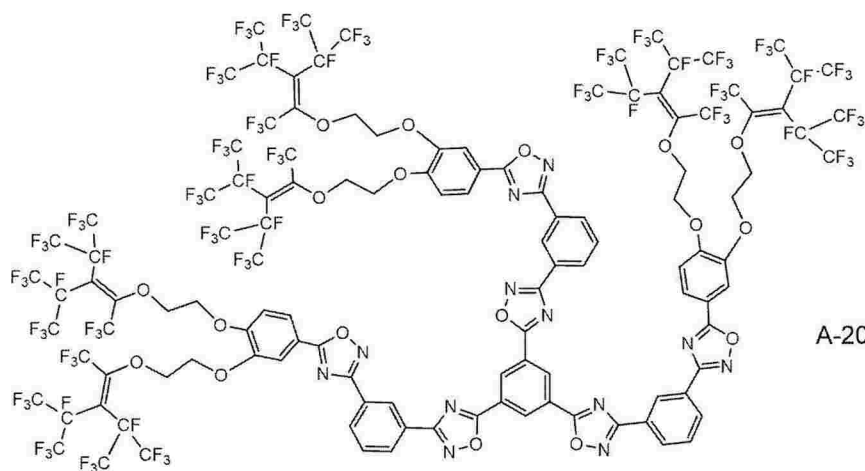
A-201

10



A-202

20

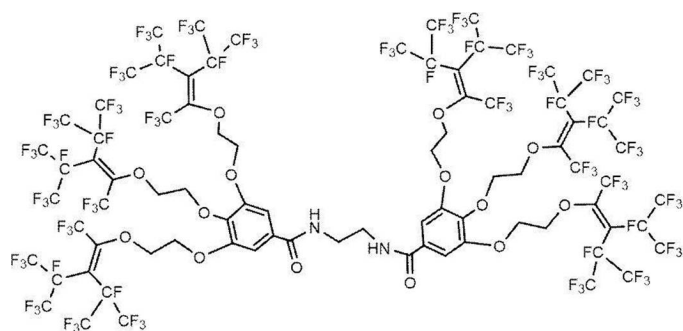


A-203

30

【 0 0 4 5 】

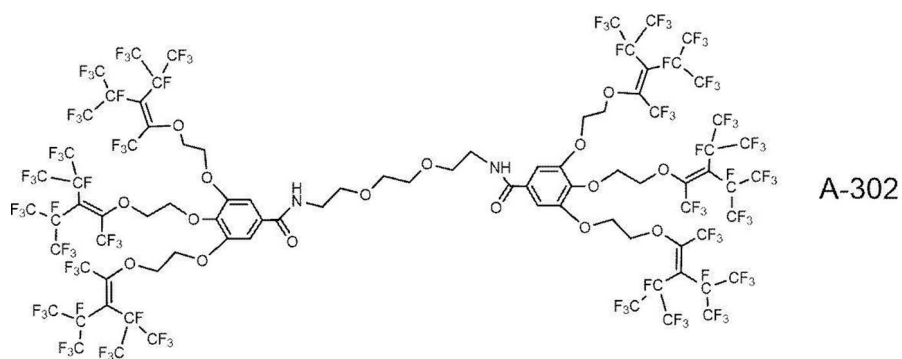
【化 1 2】



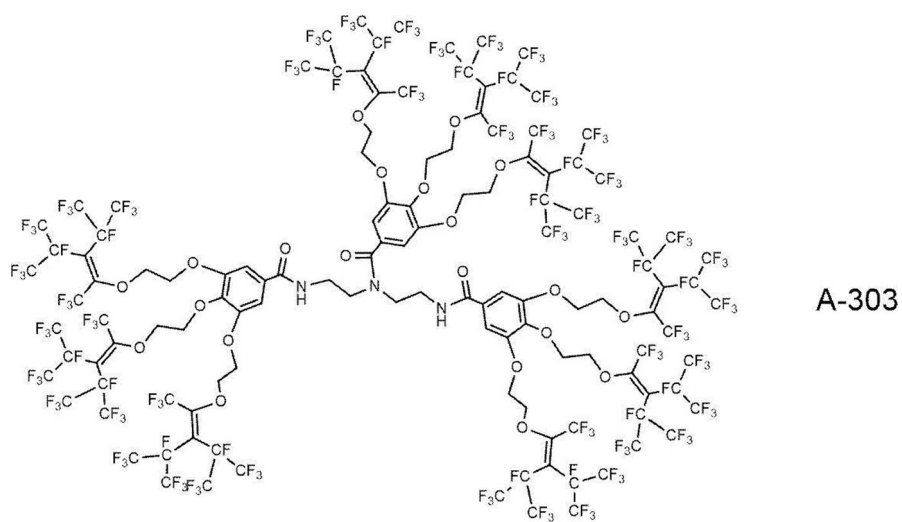
A-301

40

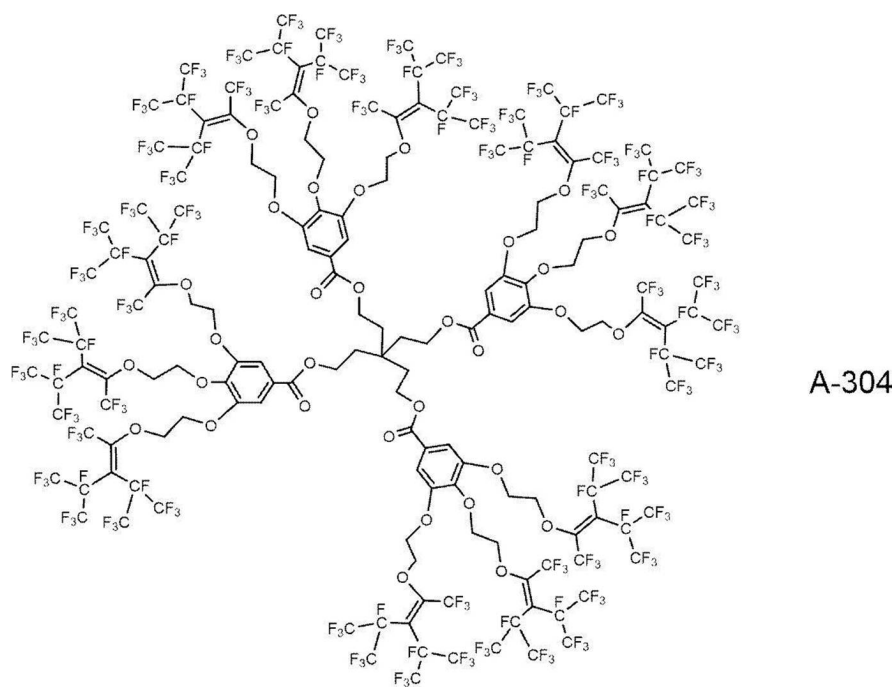
50



10



20



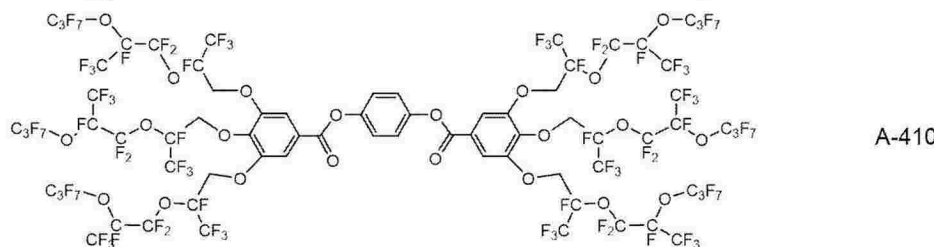
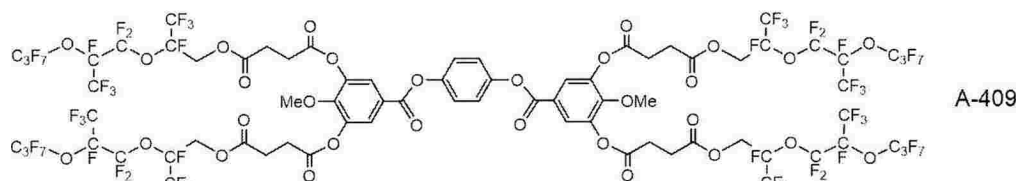
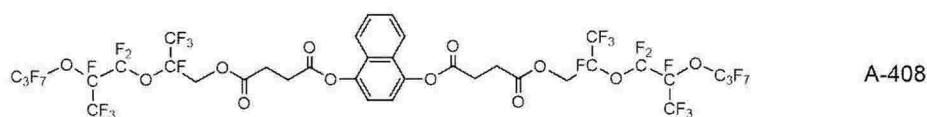
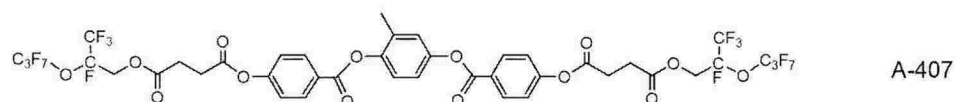
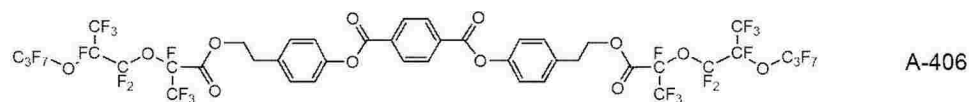
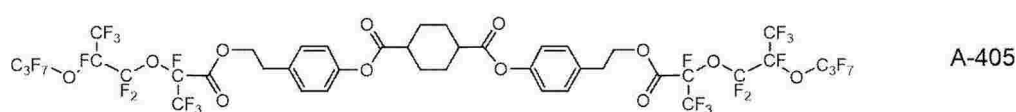
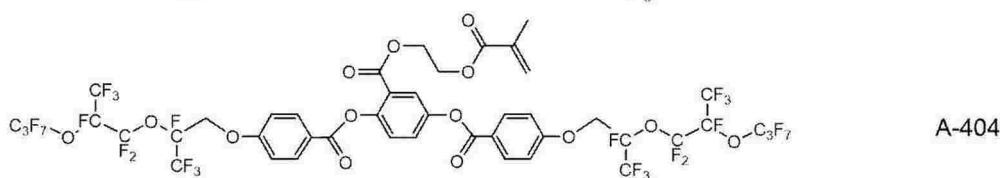
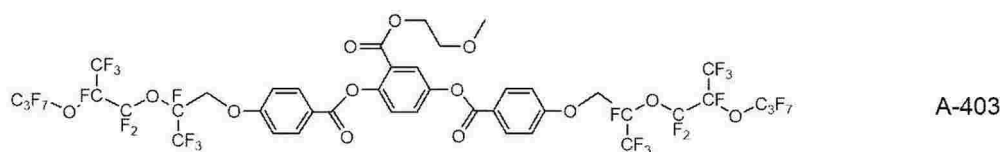
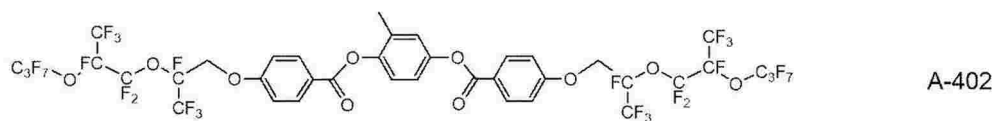
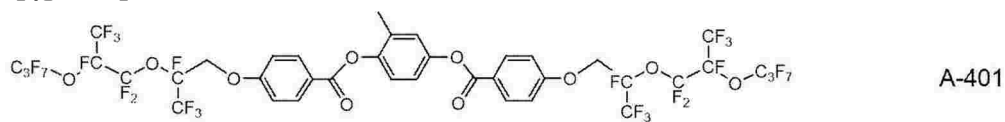
30

40

【 0 0 4 6 】

50

【化 1 3】



【 0 0 4 7】

10

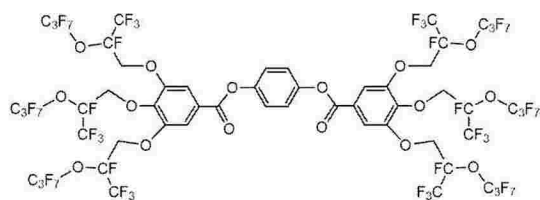
20

30

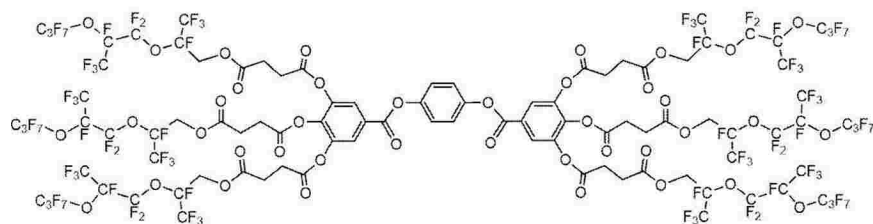
40

50

【化 1 4】

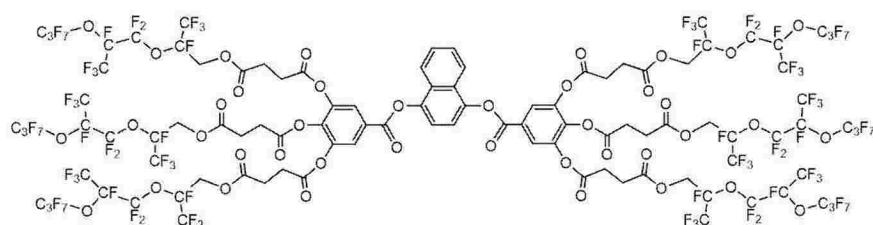


A-411



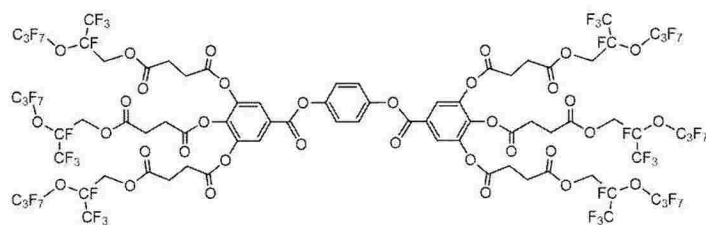
A-412

10

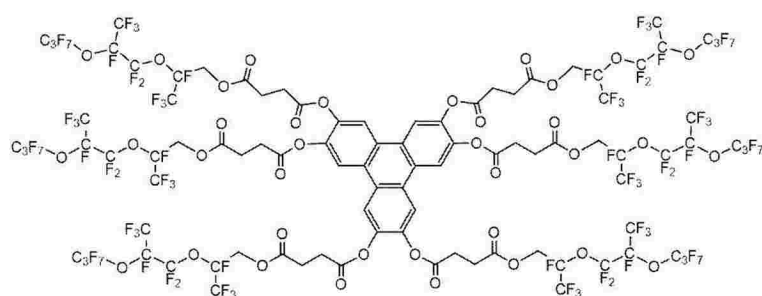


A-413

20



A-414



A-415

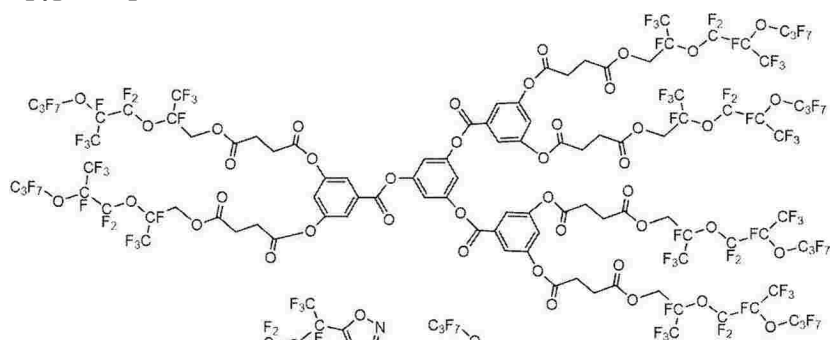
30

【 0 0 4 8 】

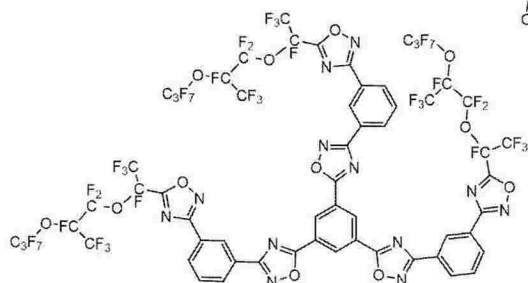
40

50

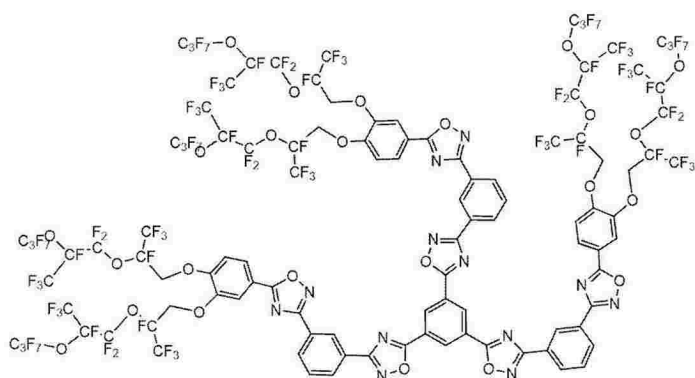
【化 1 5】



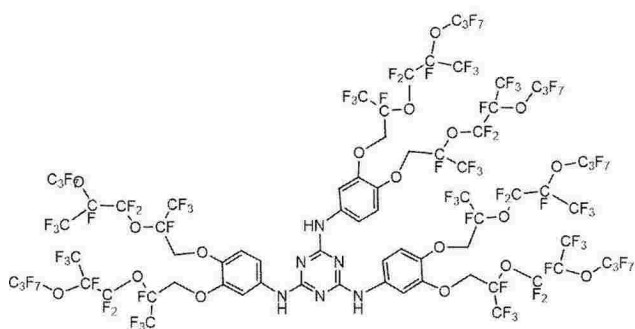
A-501



A-502



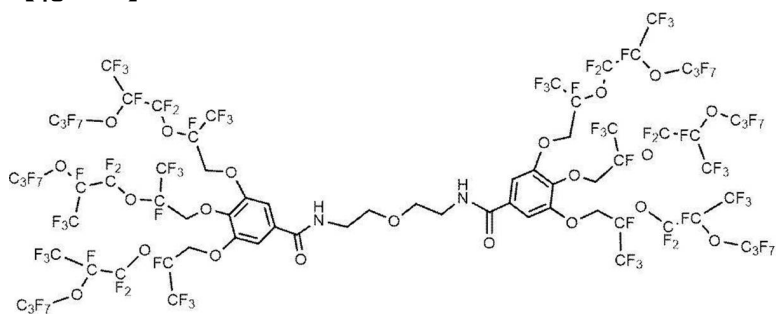
A-503



A-504

【 0 0 4 9】

【化 1 6】



A-601

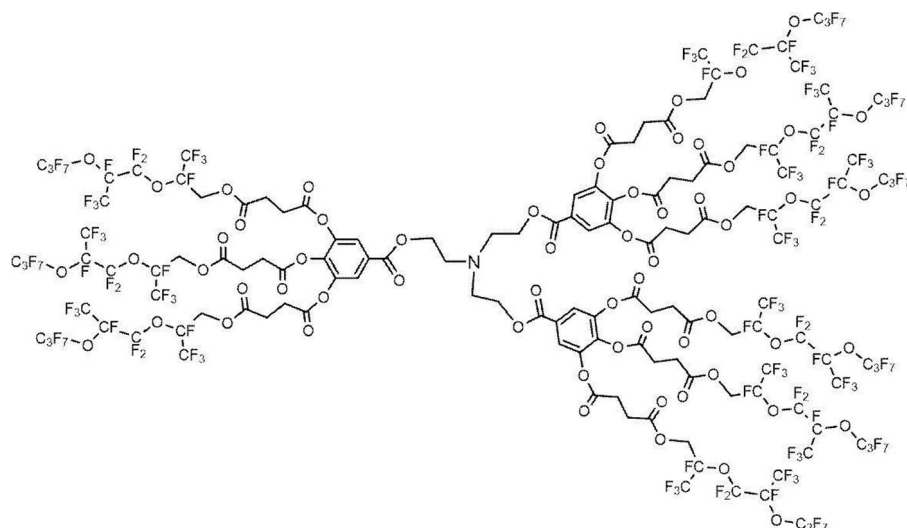
10

20

30

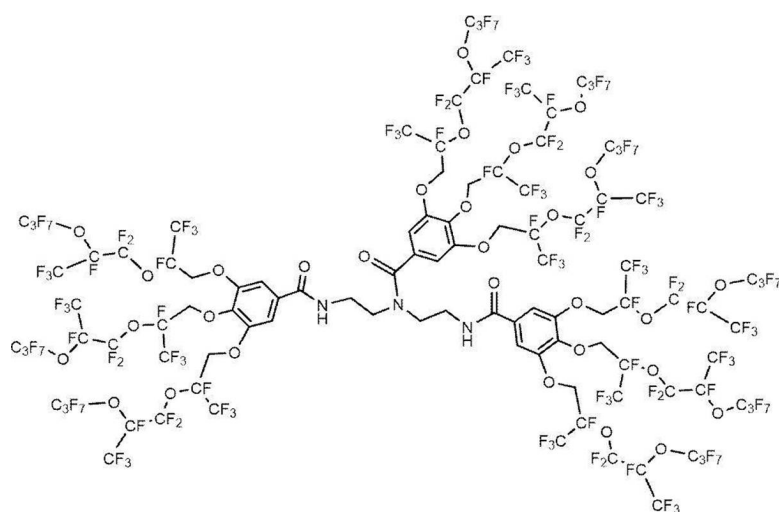
40

50



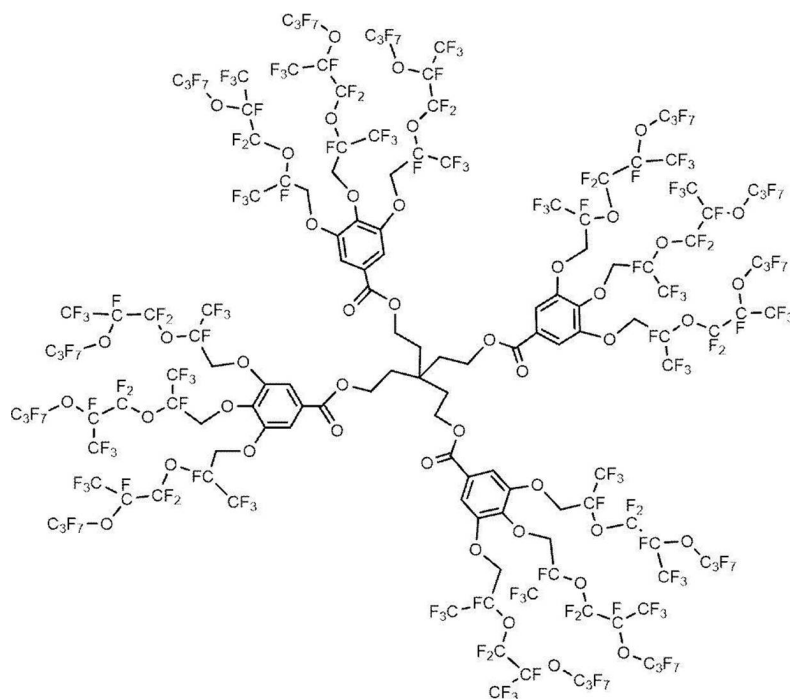
A-602

10



A-603

20



A-604

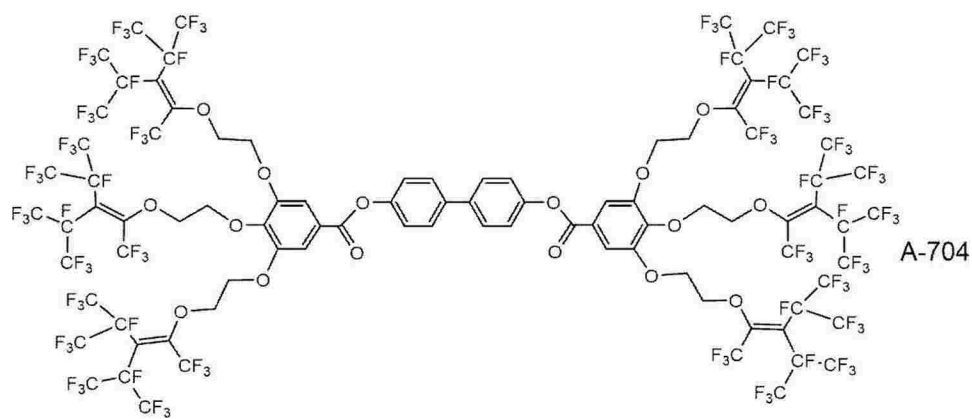
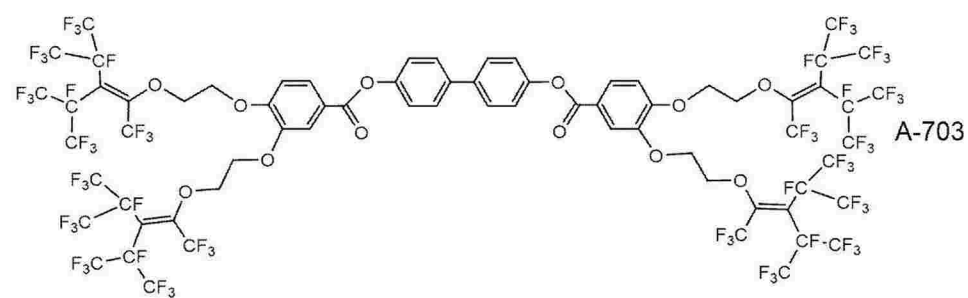
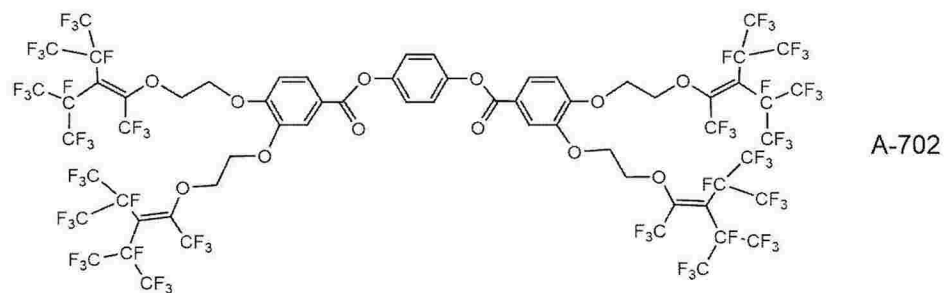
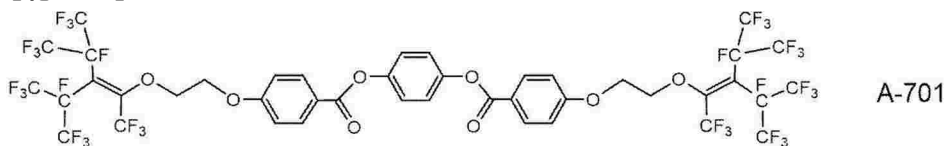
30

40

50

【0050】

【化17】



【0051】

10

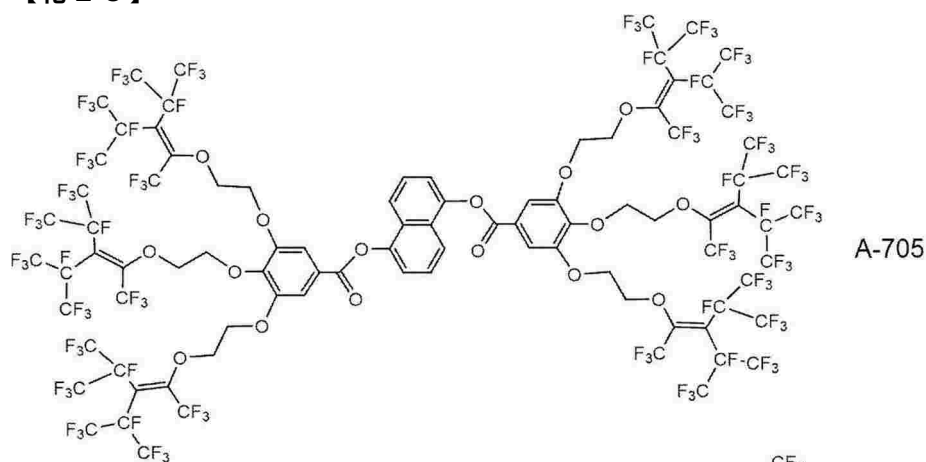
20

30

40

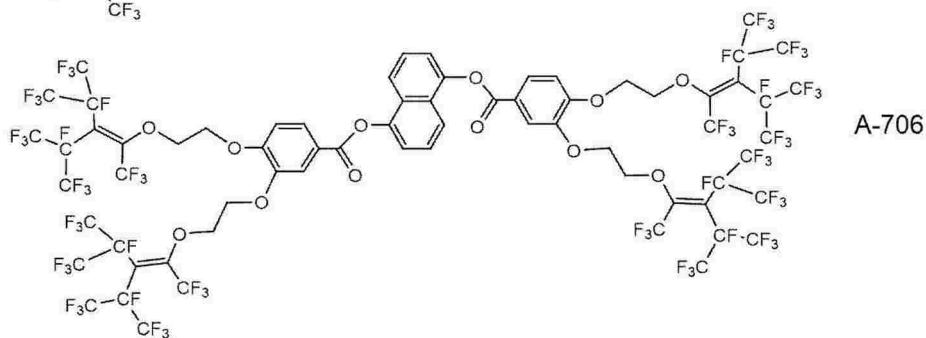
50

【化 18】



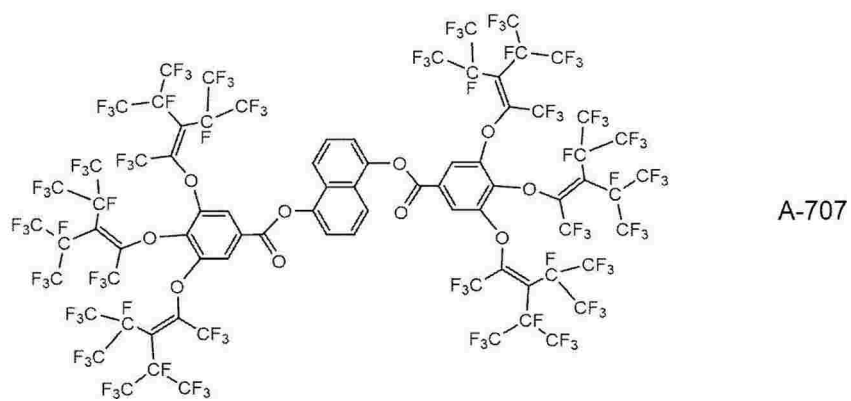
A-705

10



A-706

20

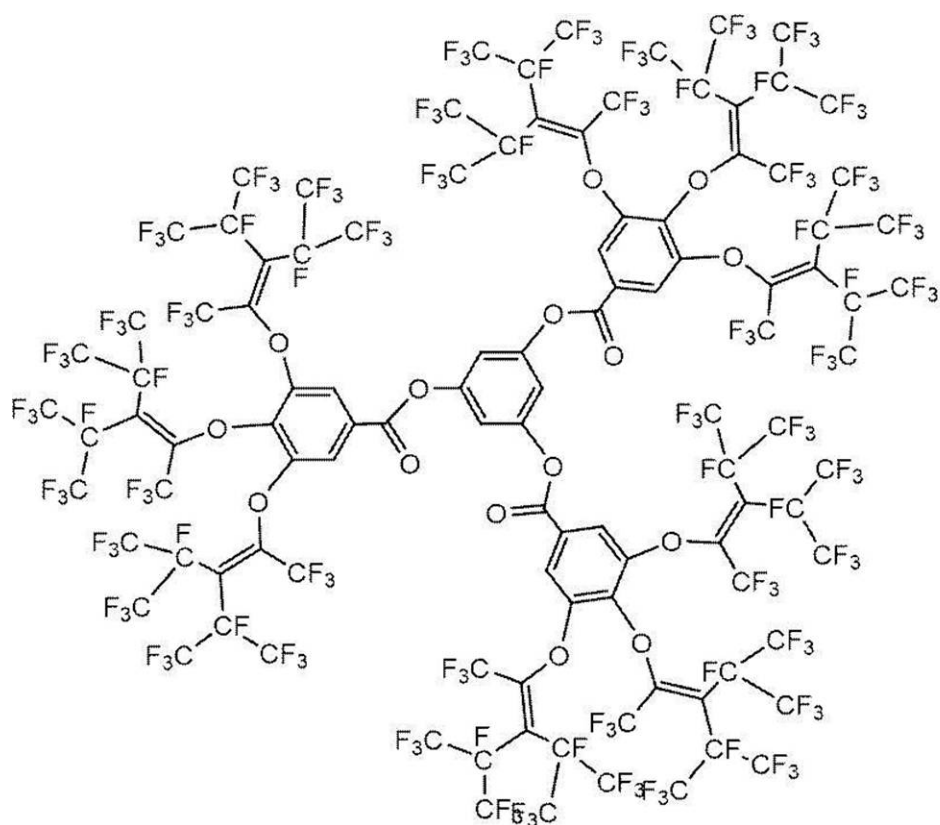


A-707

30

40

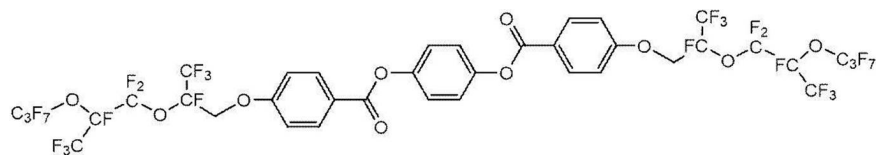
50



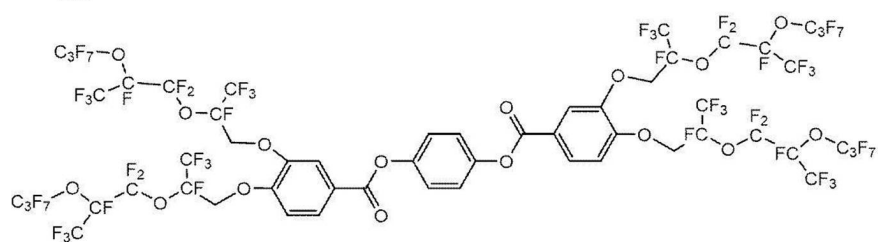
A-708

【 0 0 5 2 】

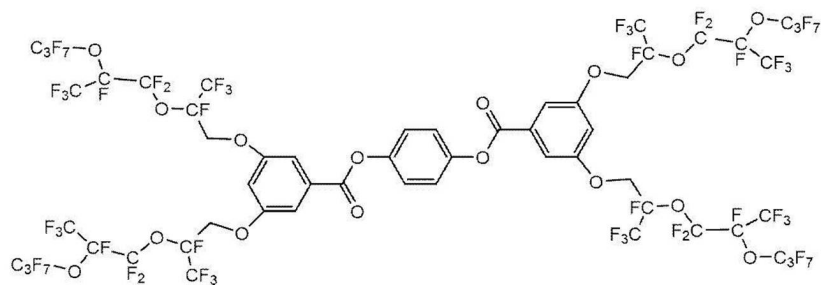
【 化 1 9 】



A-801



A-802



A-803

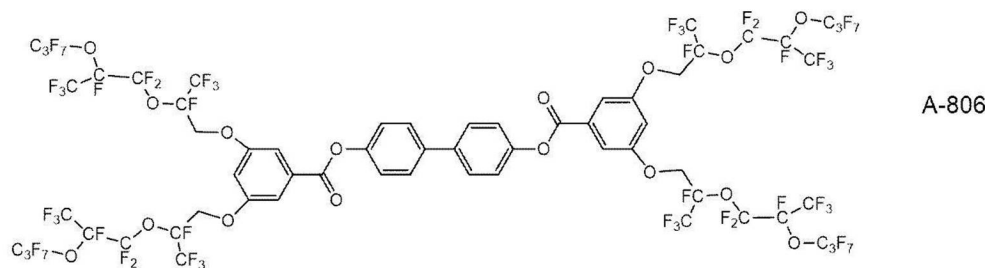
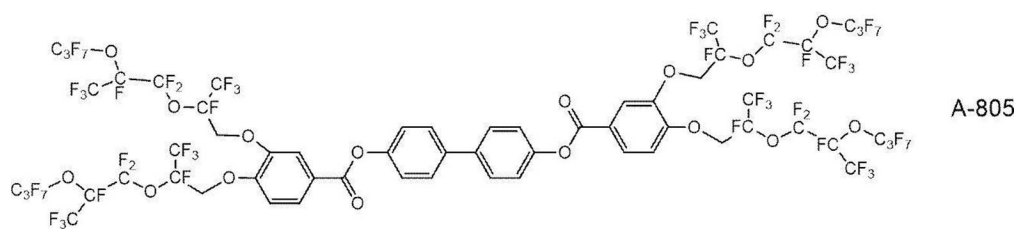
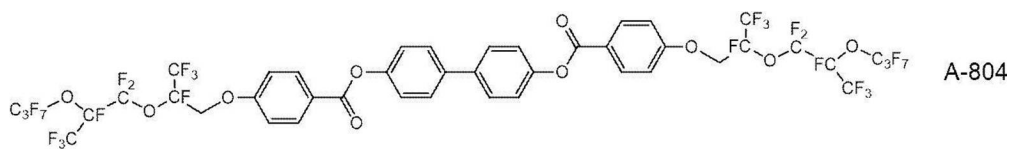
10

20

30

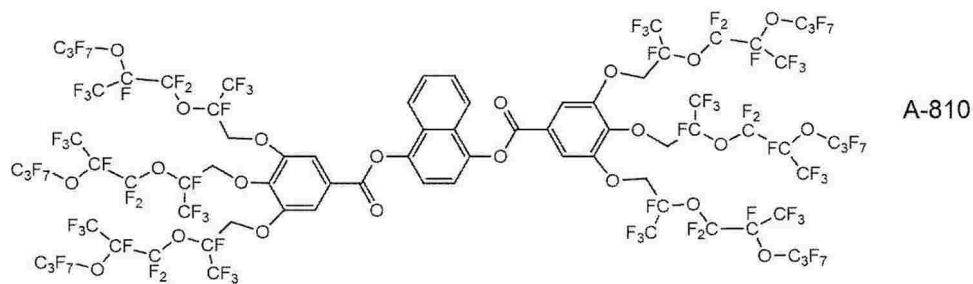
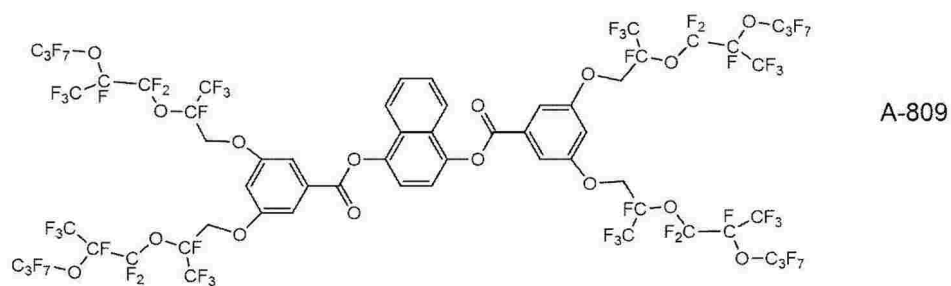
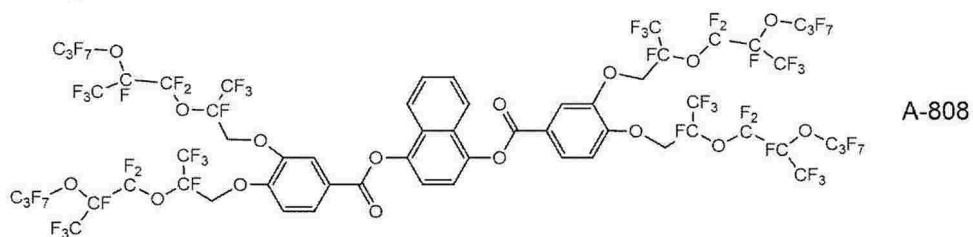
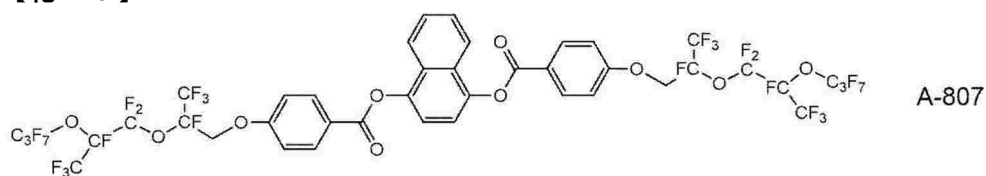
40

50



【 0 0 5 3 】

【 化 2 0 】



【 0 0 5 4 】

10

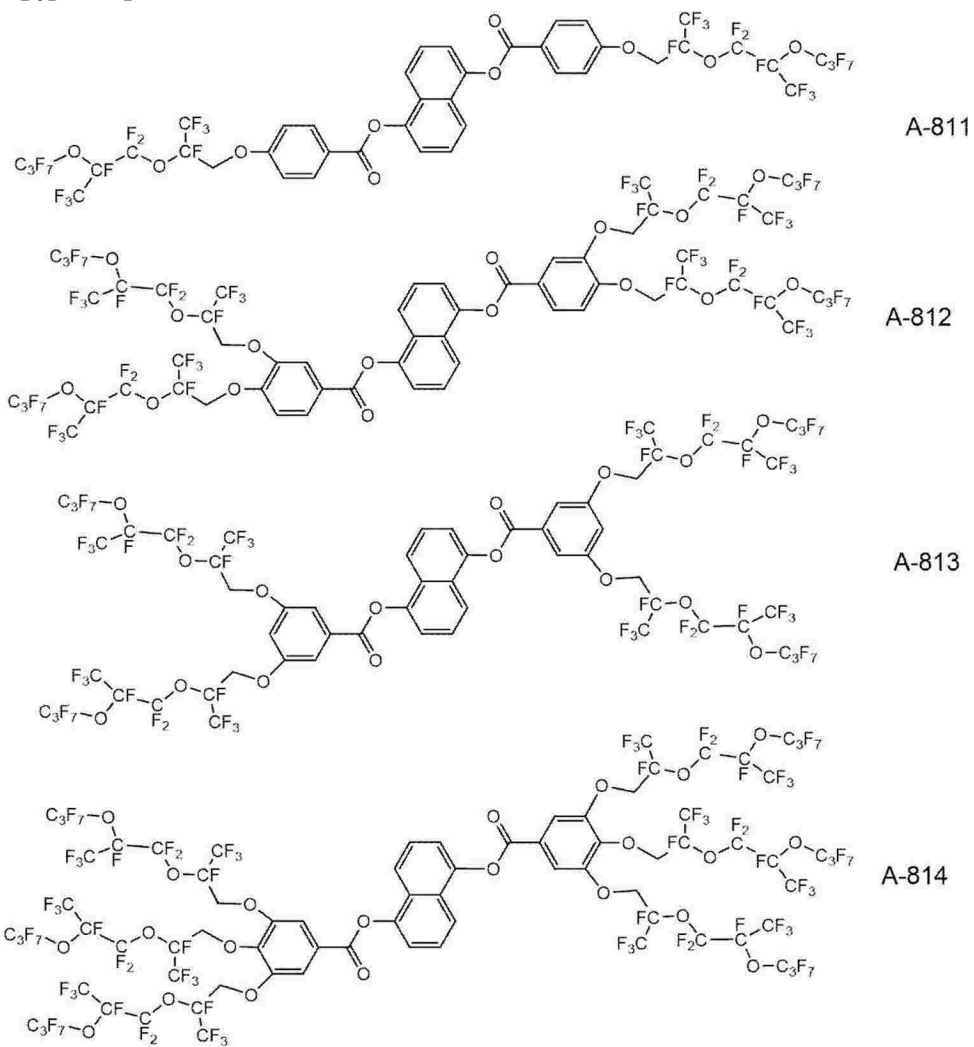
20

30

40

50

【化 2 1】



【 0 0 5 5 】

10

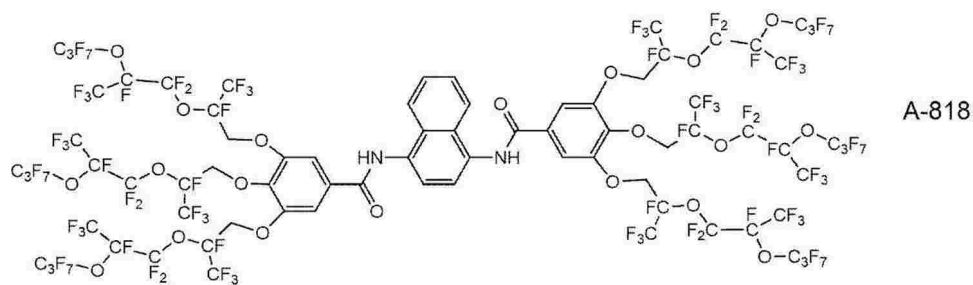
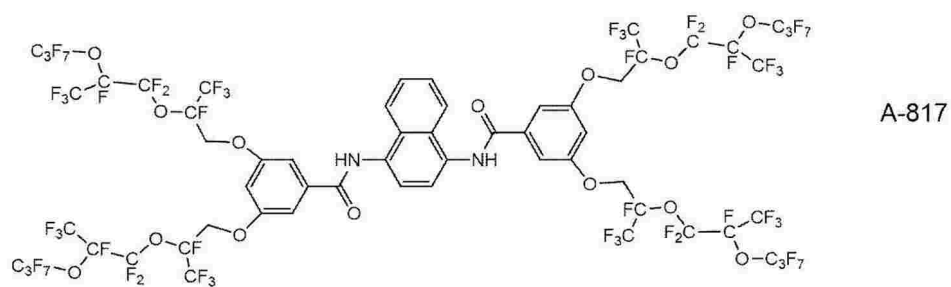
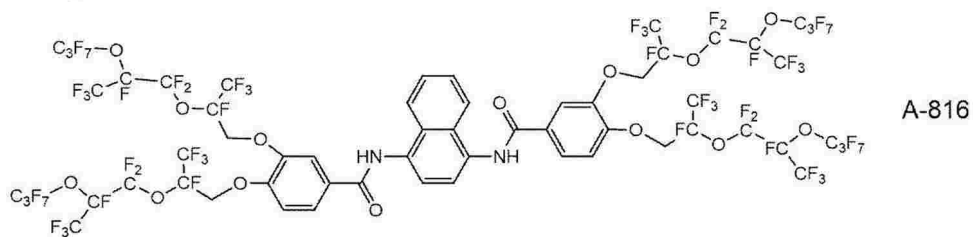
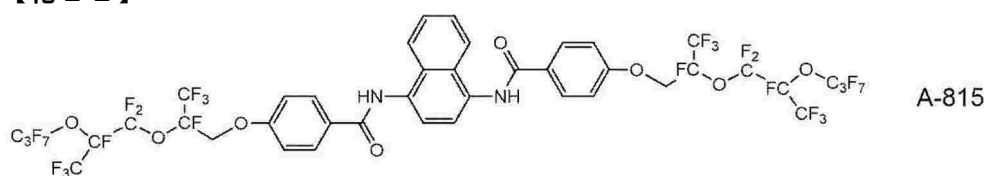
20

30

40

50

【化 2 2】



【 0 0 5 6 】

10

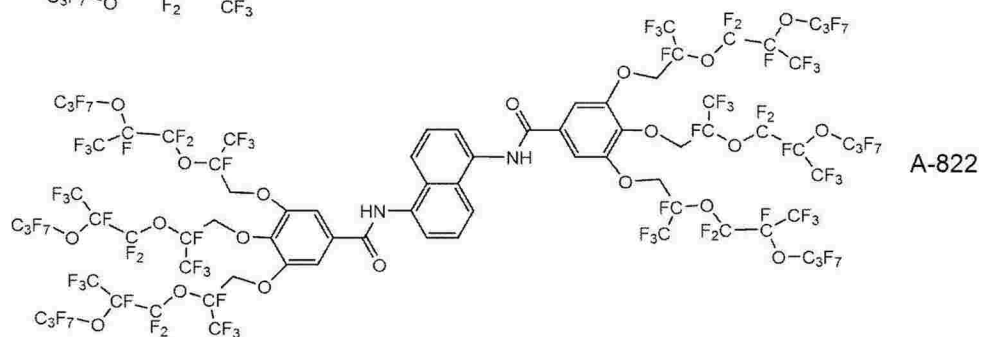
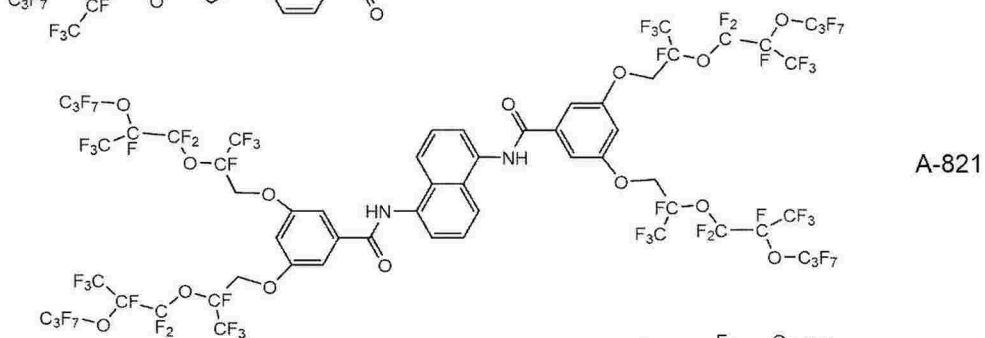
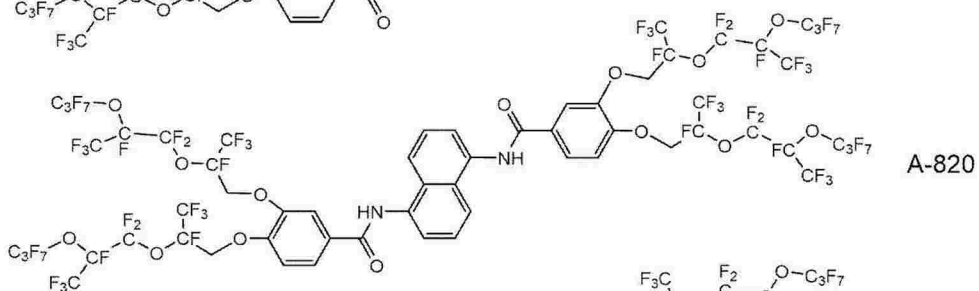
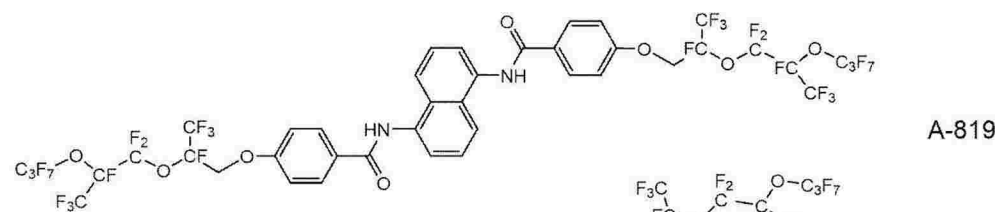
20

30

40

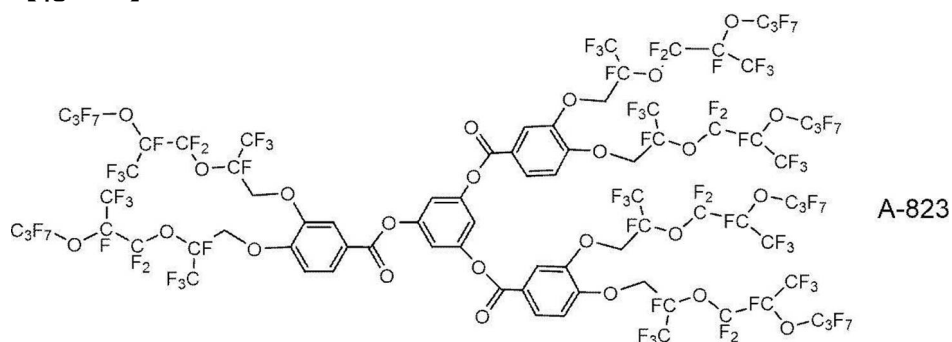
50

【化 2 3】



【 0 0 5 7】

【化 2 4】



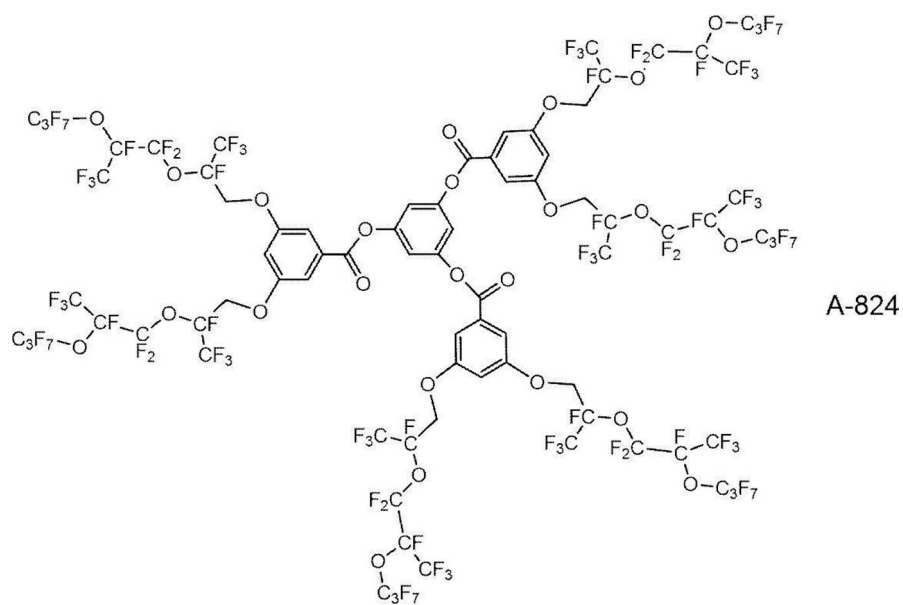
10

20

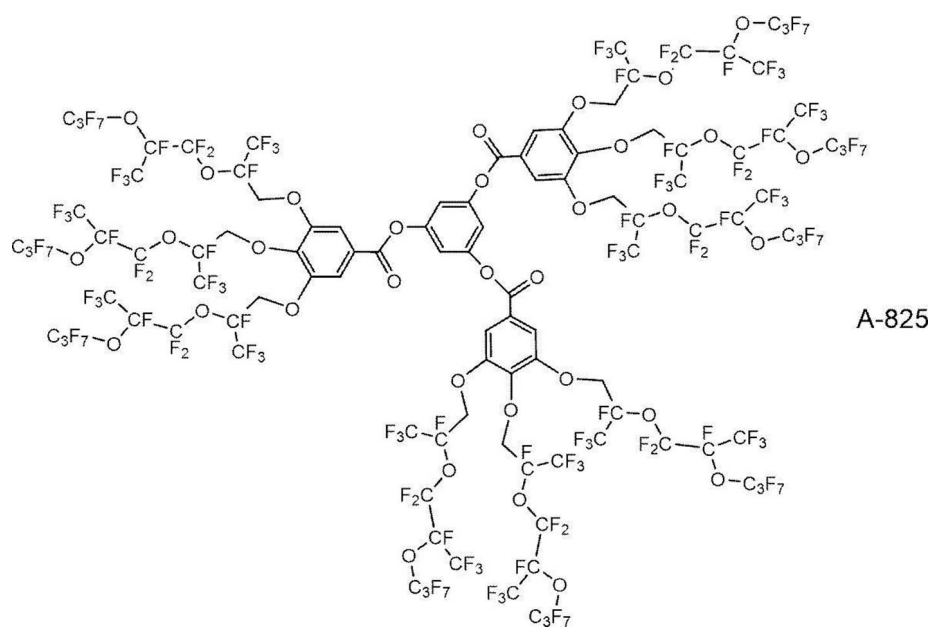
30

40

50



10



20

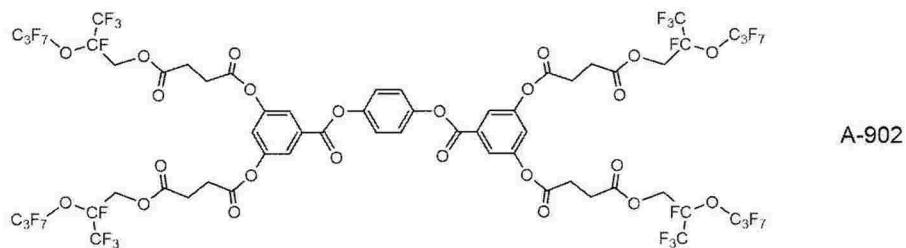
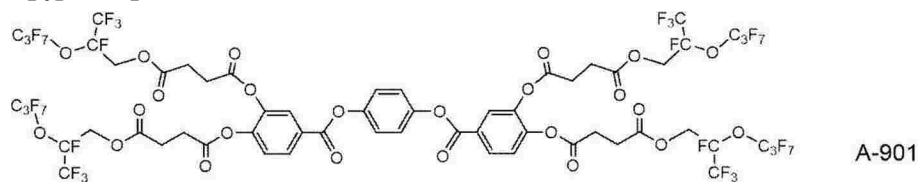
30

【 0 0 5 8 】

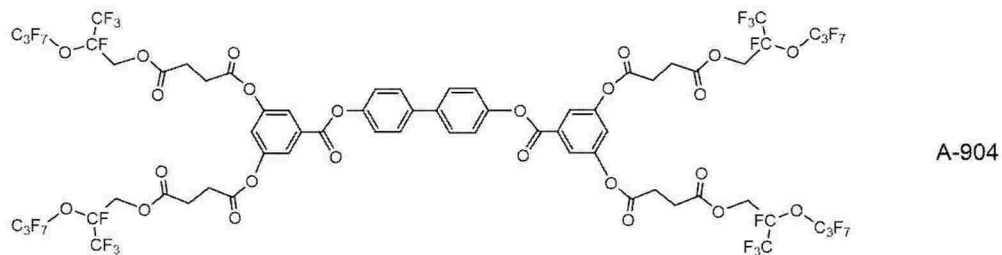
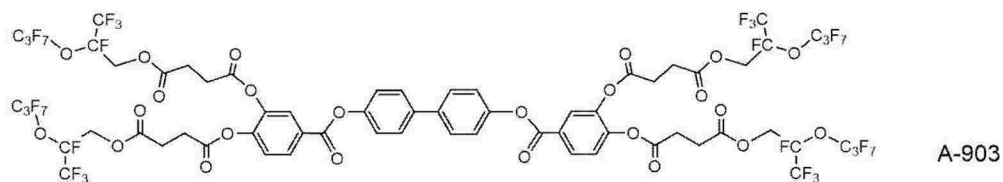
40

50

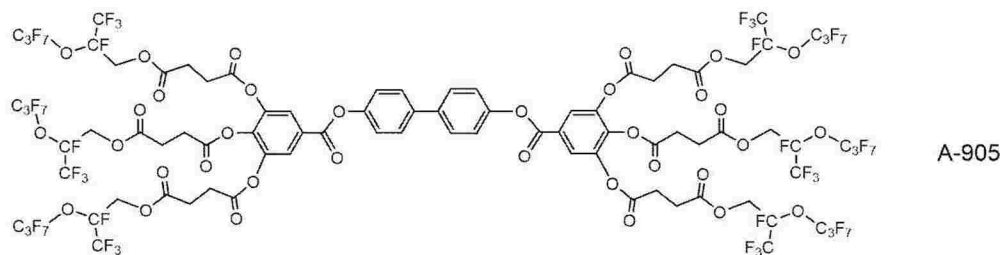
【化 2 5】



10



20



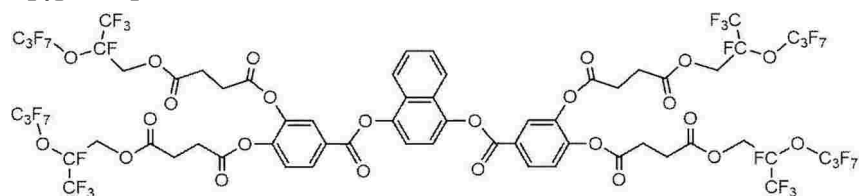
30

【 0 0 5 9 】

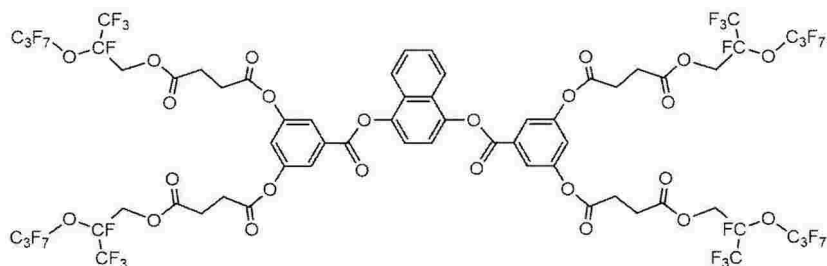
40

50

【化 2 6】

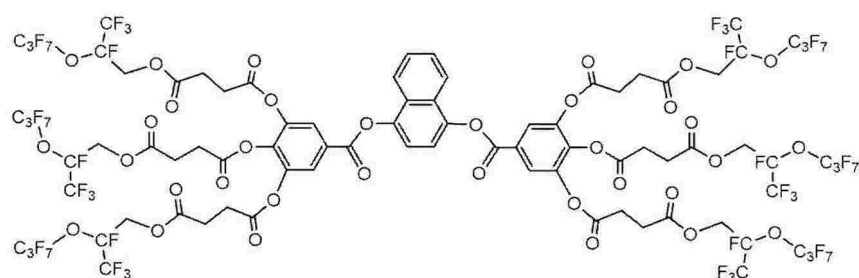


A-906



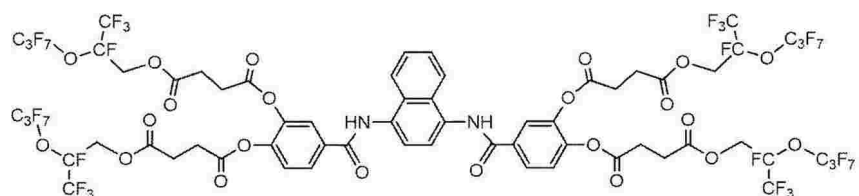
A-907

10

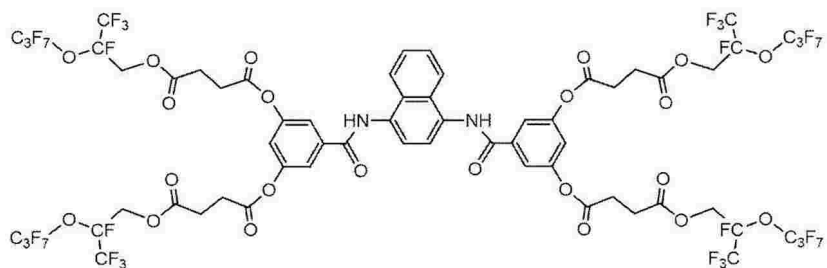


A-908

20

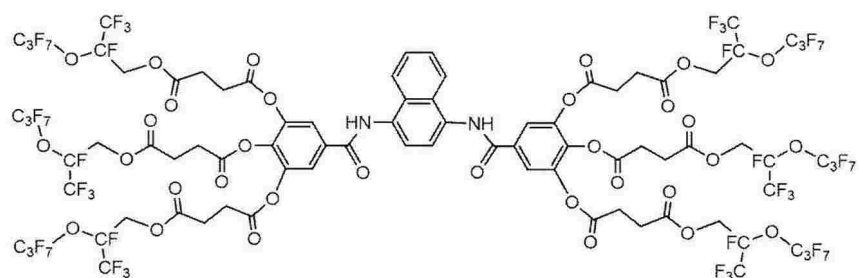


A-909



A-910

30



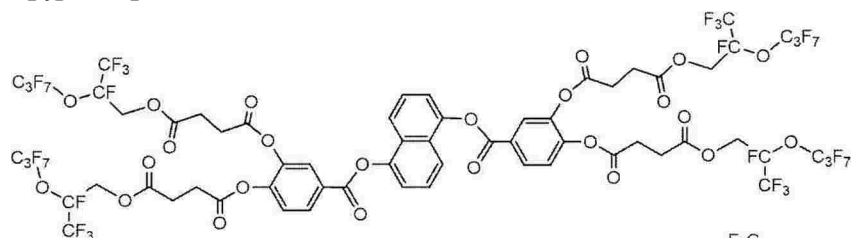
A-911

40

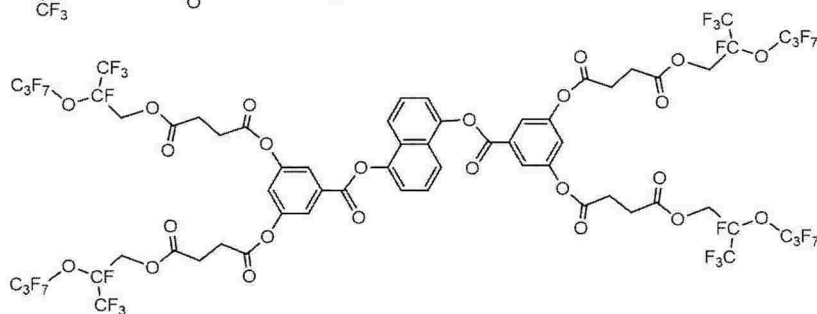
【 0 0 6 0】

50

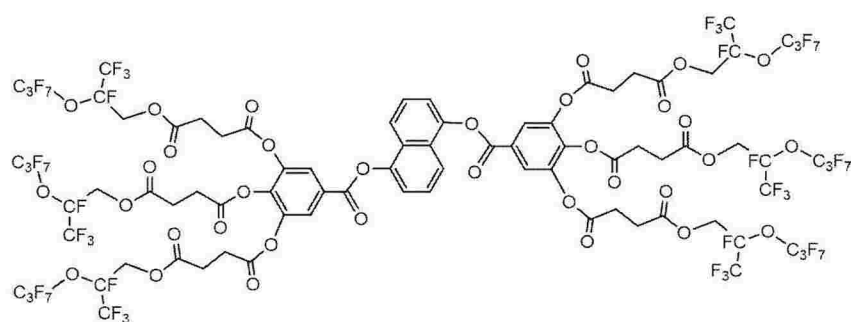
【化 2 7】



A-912



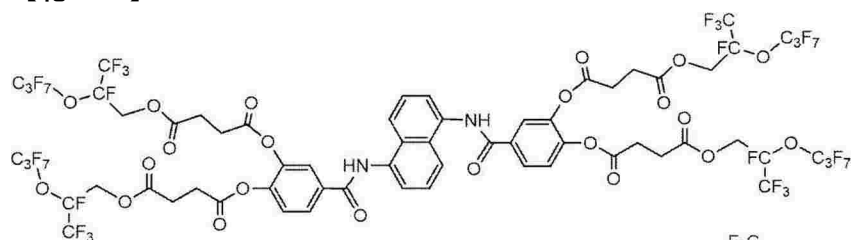
A-913



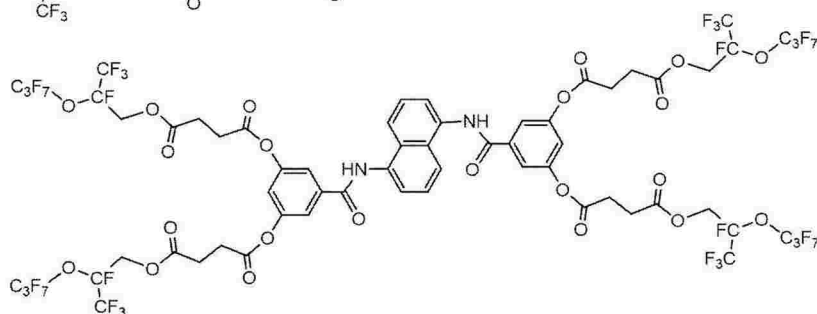
A-914

【 0 0 6 1】

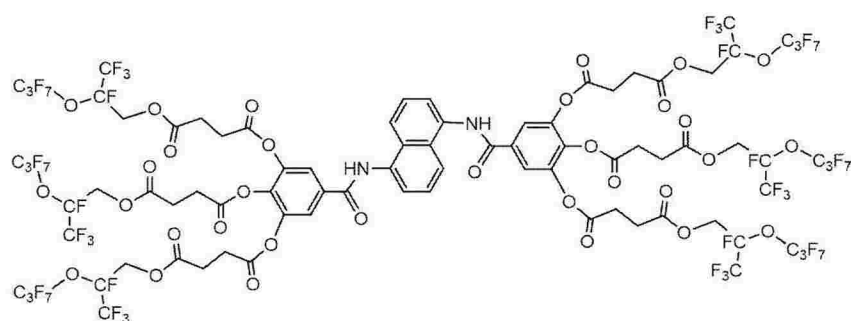
【化 2 8】



A-915



A-916



A-917

【 0 0 6 2】

10

20

30

40

50

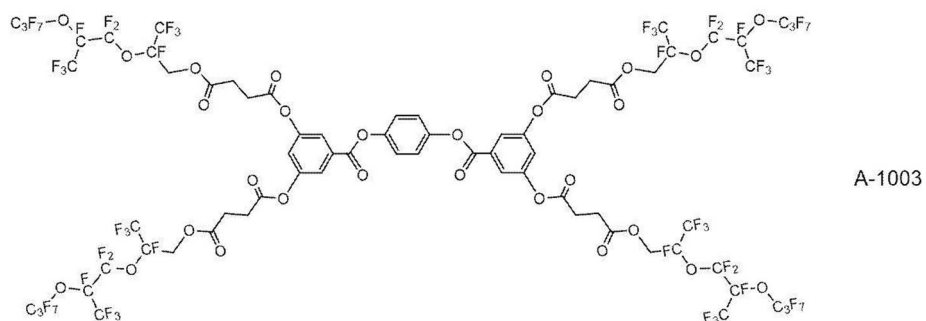
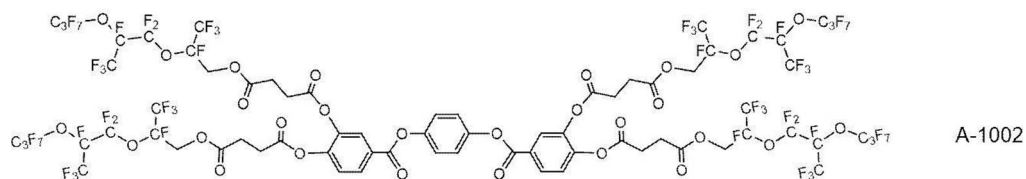
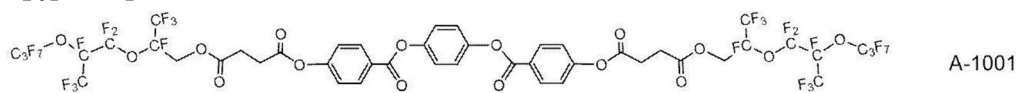
10

20

30

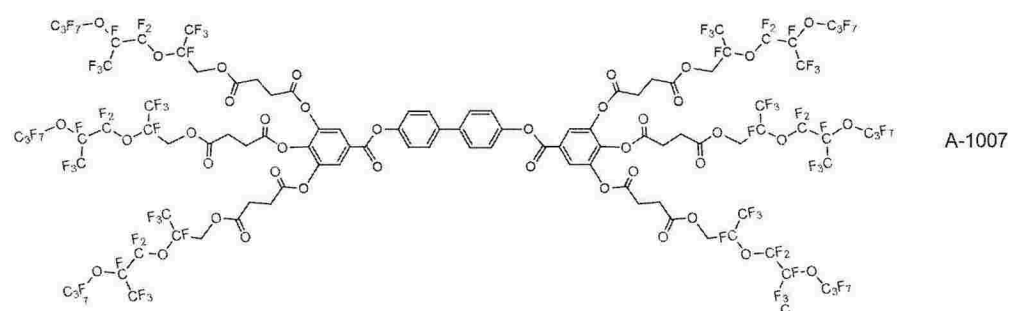
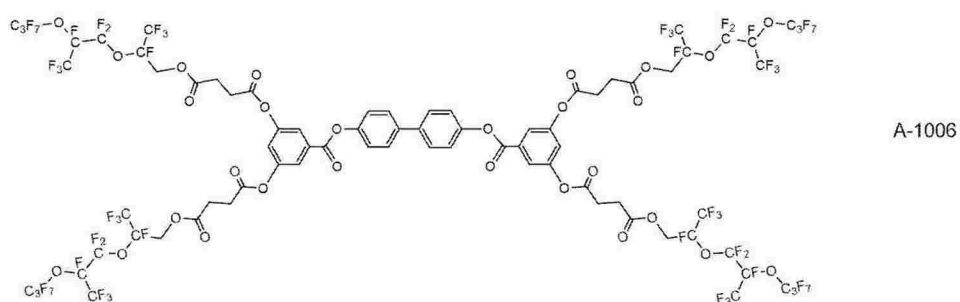
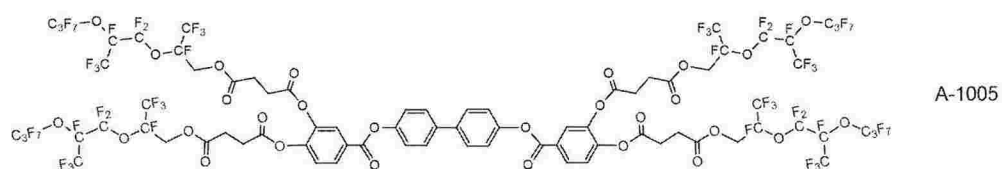
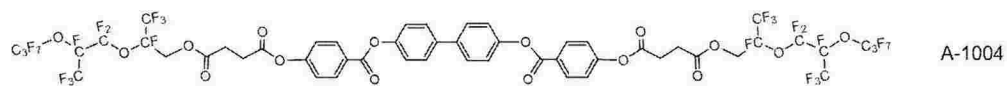
50

【化 3 0】



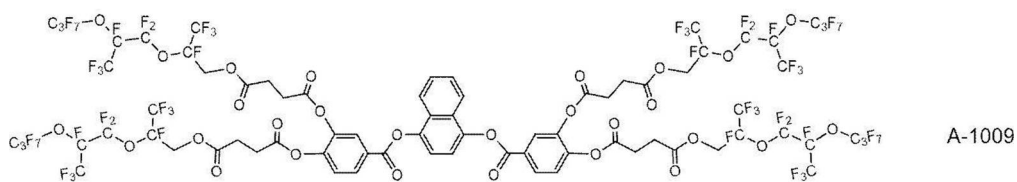
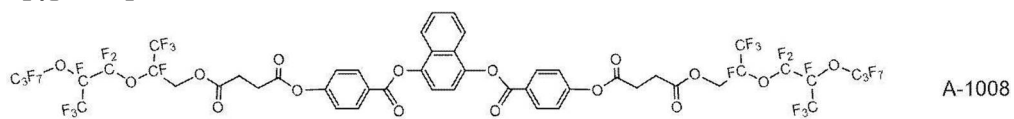
【 0 0 6 4】

【化 3 1】

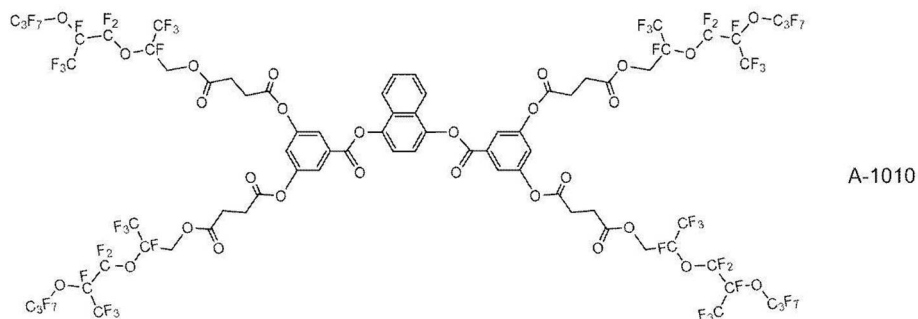


【 0 0 6 5】

【化 3 2】



10



20

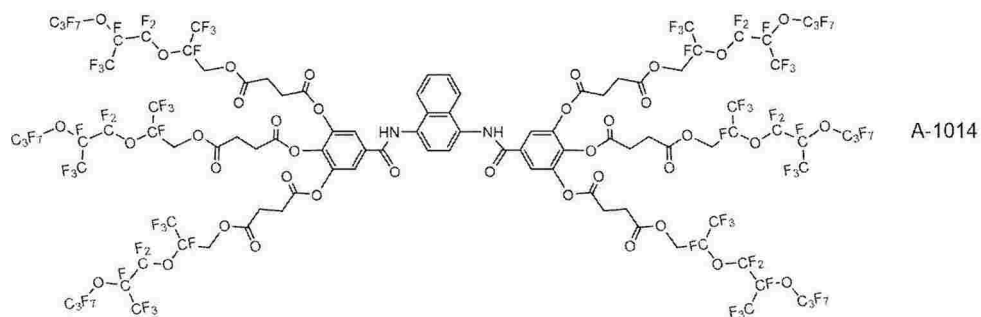
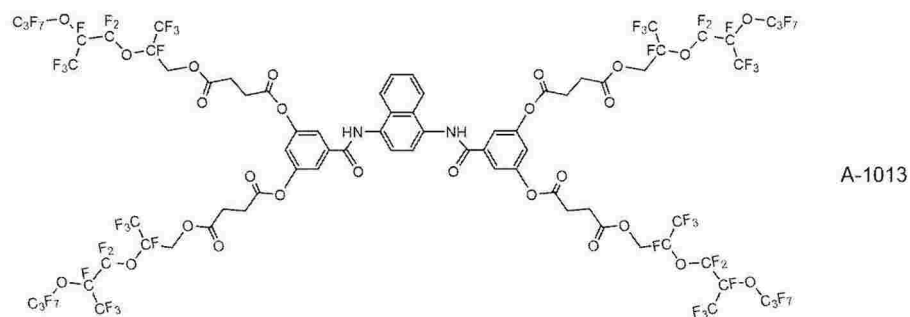
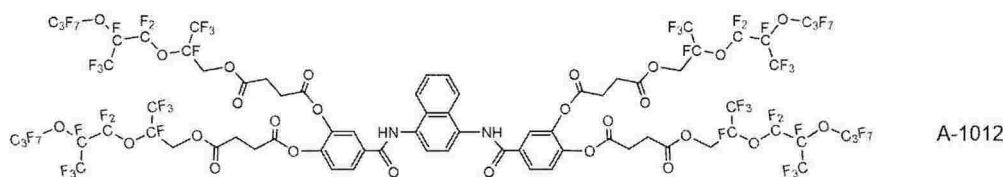
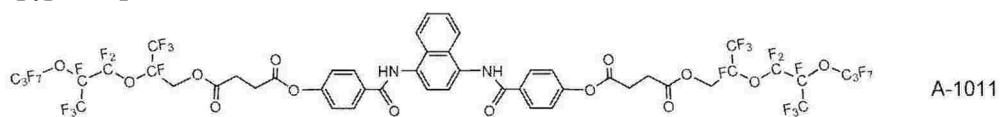
【 0 0 6 6】

30

40

50

【化 3 3】



【 0 0 6 7 】

10

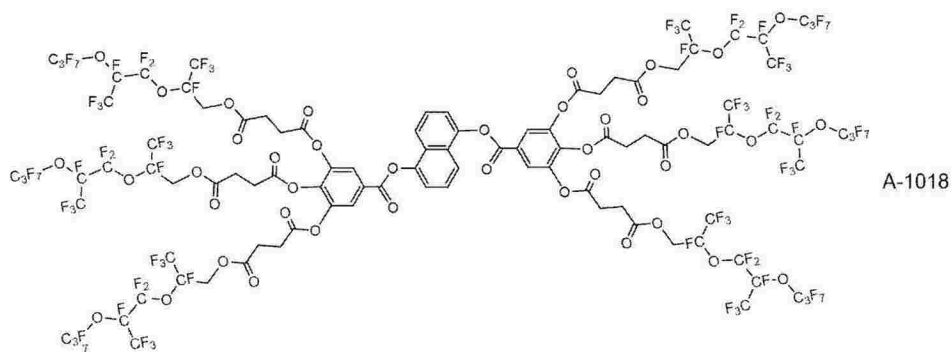
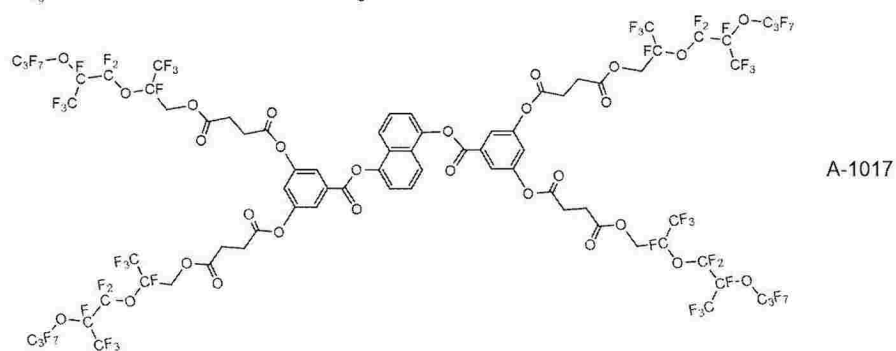
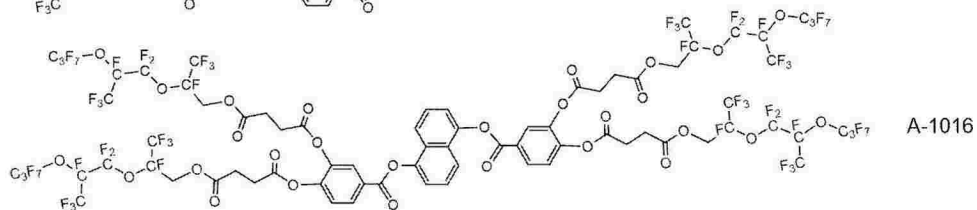
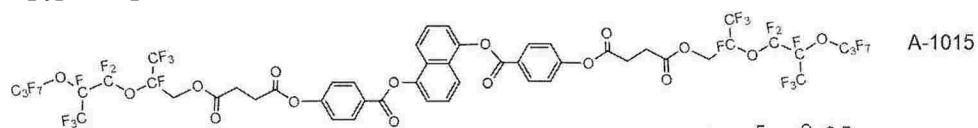
20

30

40

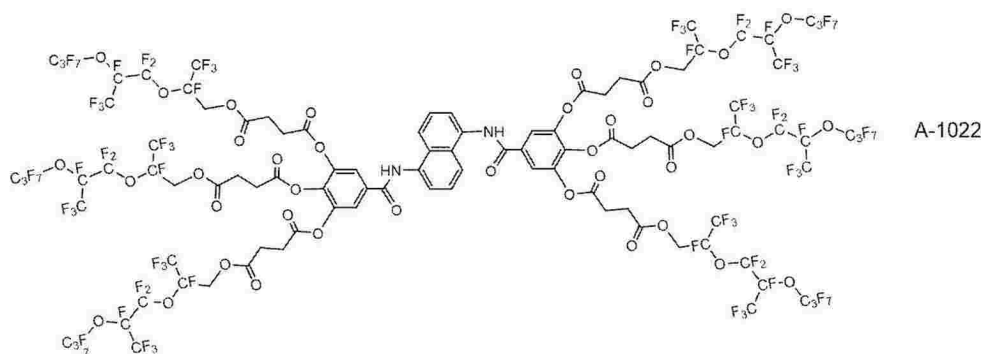
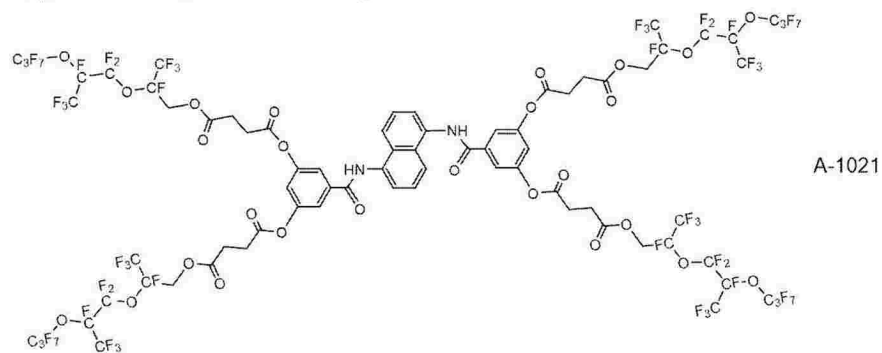
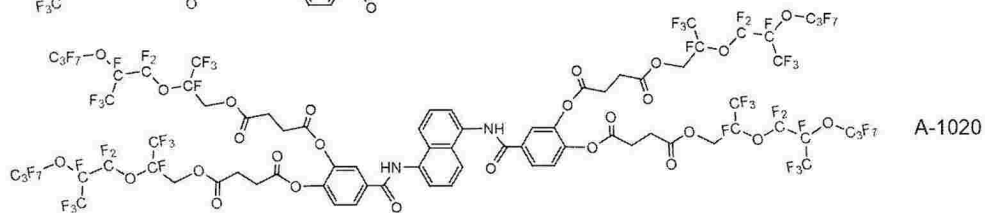
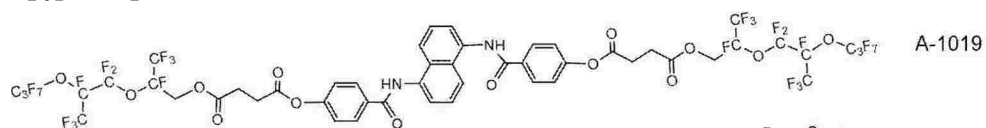
50

【化 3 4】



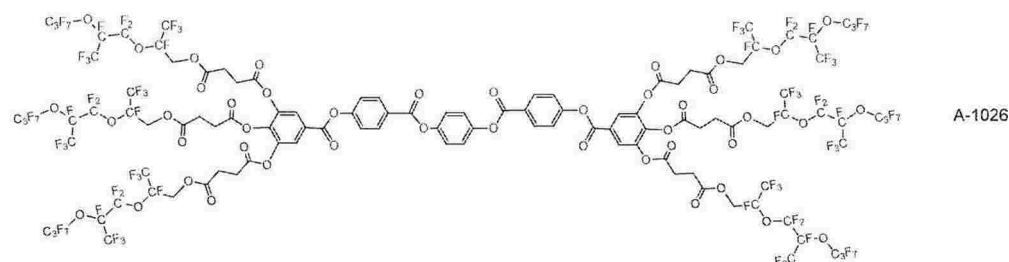
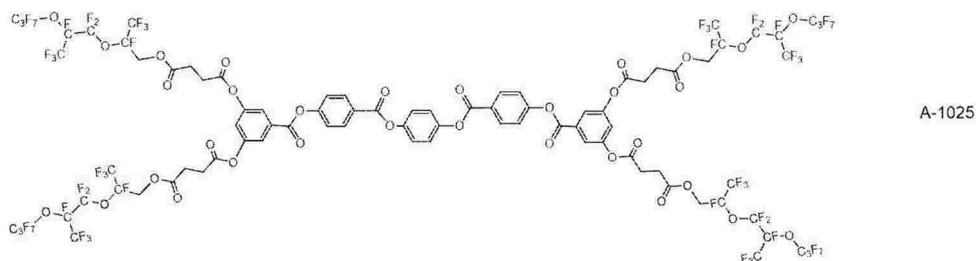
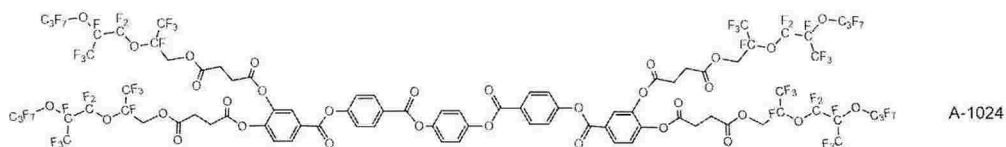
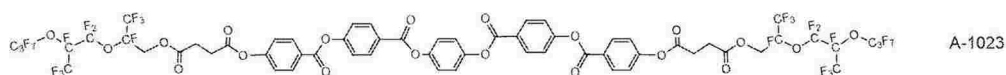
【 0 0 6 8 】

【化 3 5】



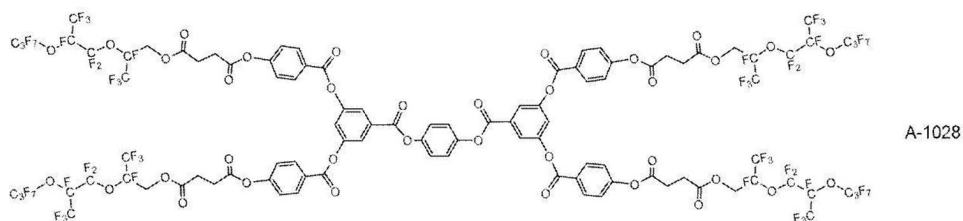
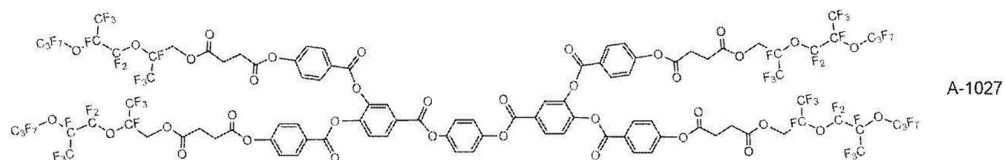
【 0 0 6 9 】

【化 3 6】



【 0 0 7 0】

【化 3 7】



【 0 0 7 1】

10

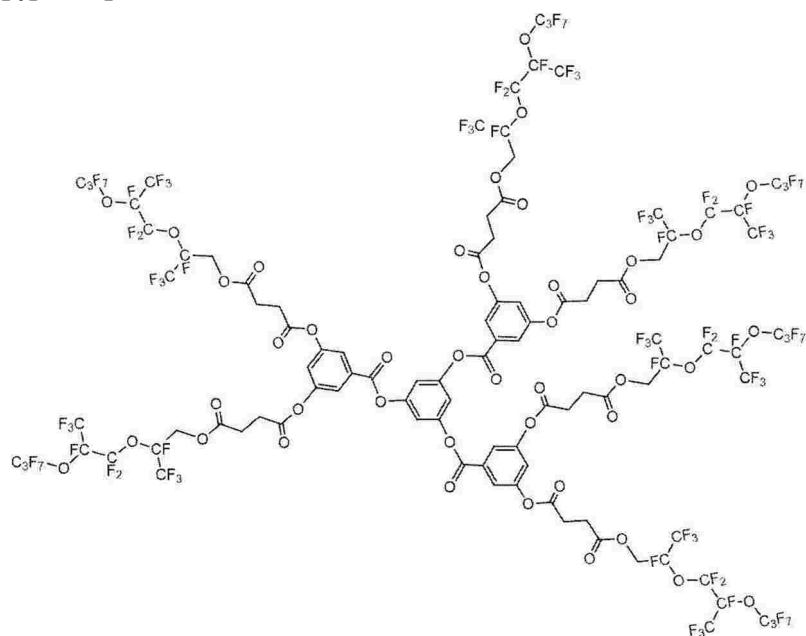
20

30

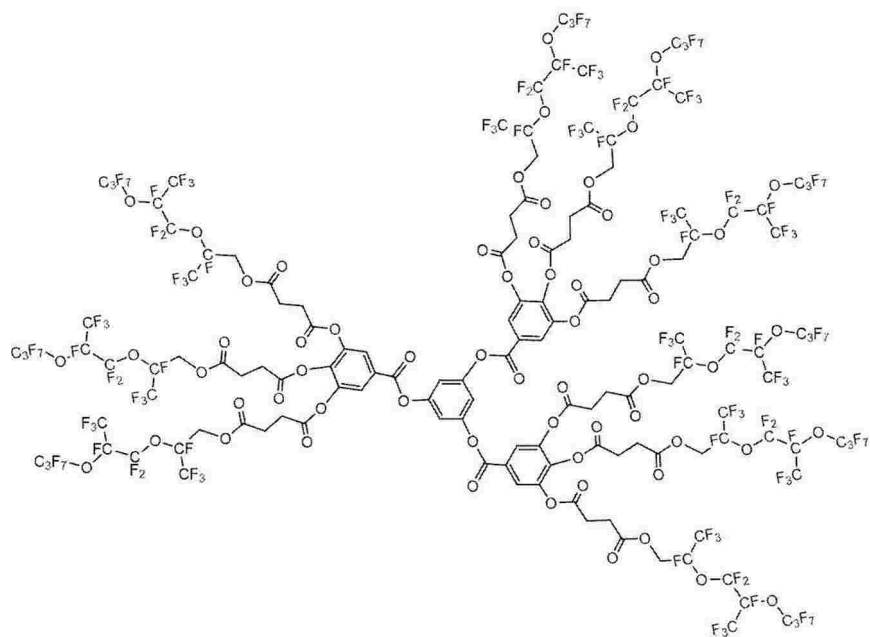
40

50

【化 3 8】



10



20

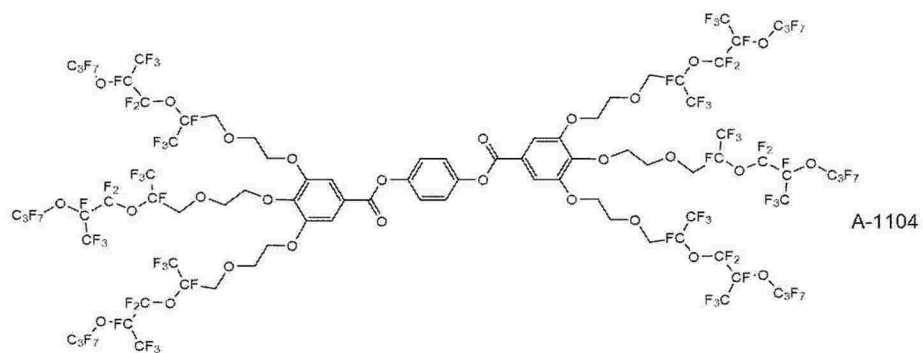
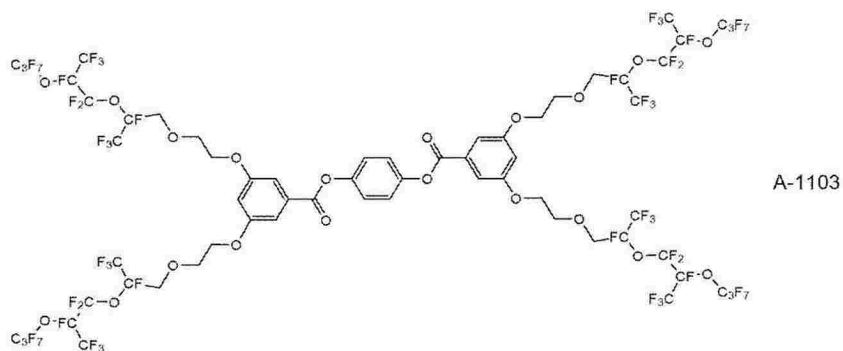
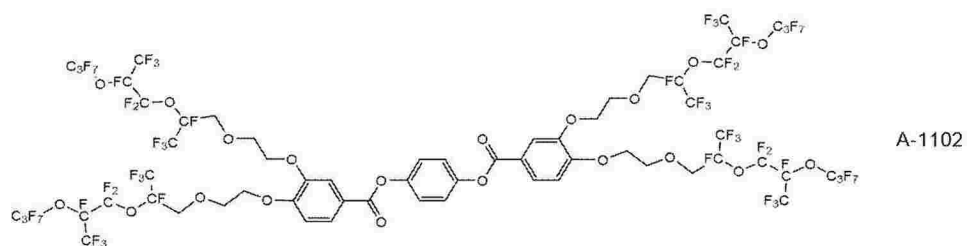
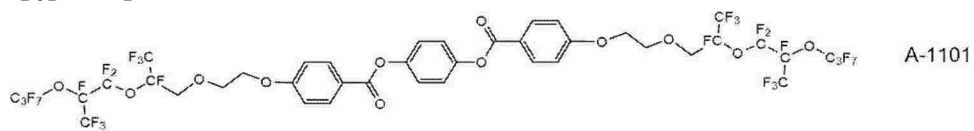
30

【 0 0 7 2 】

40

50

【化 3 9】



【 0 0 7 3 】

10

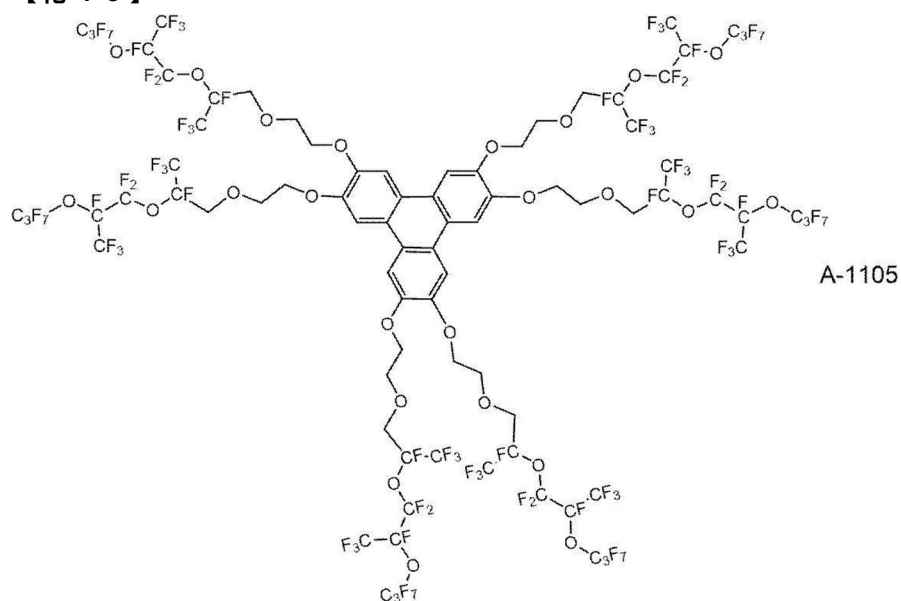
20

30

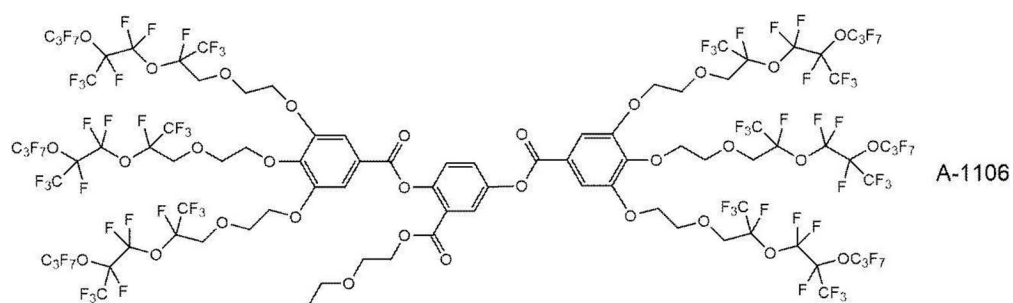
40

50

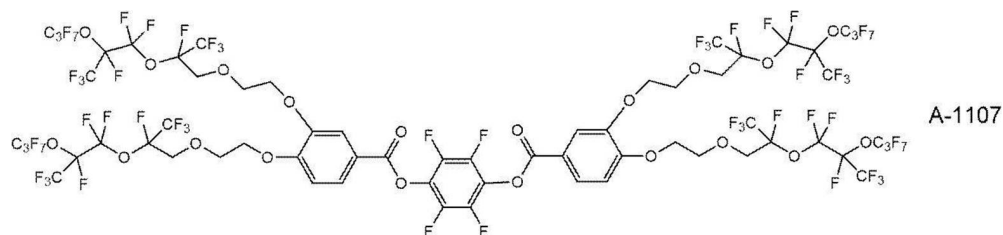
【化 40】



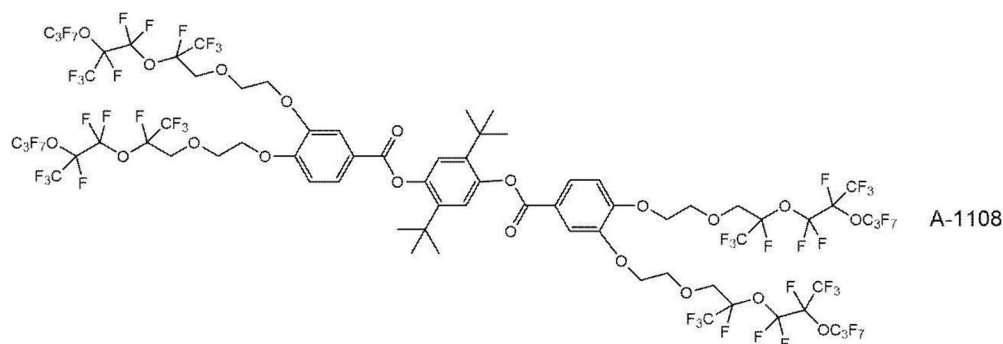
10



20

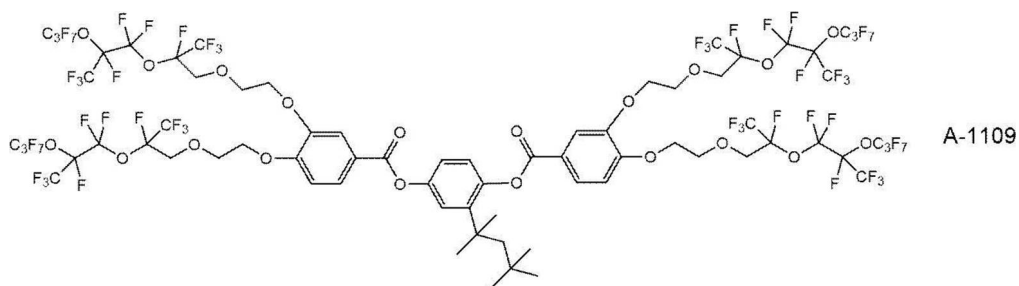


30



40

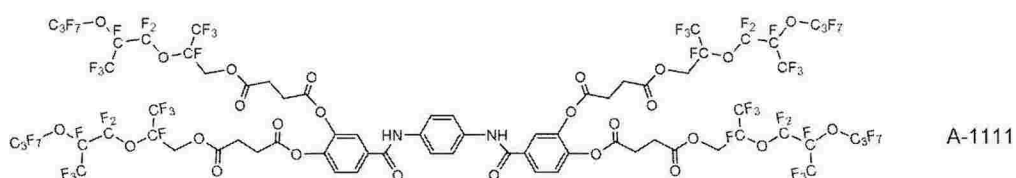
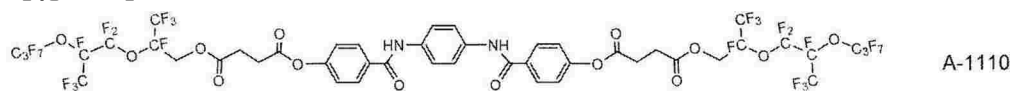
50



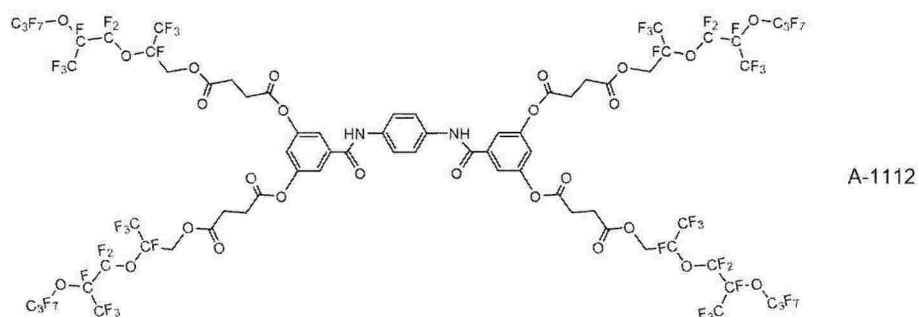
【0074】

10

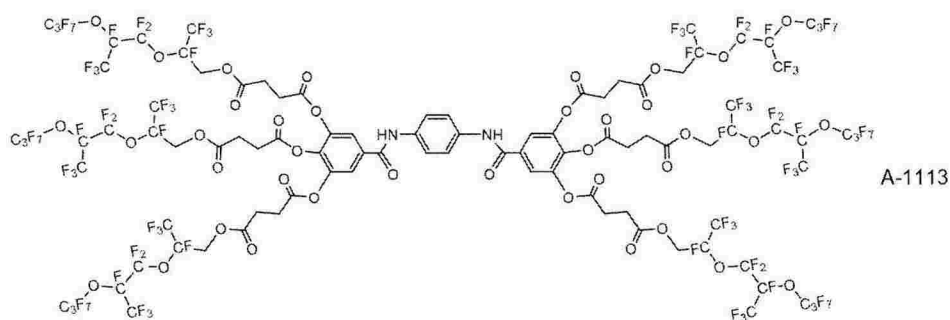
【化41】



20



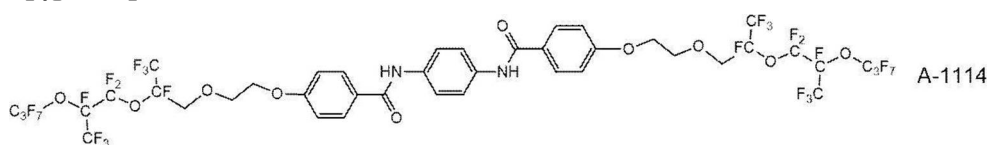
30



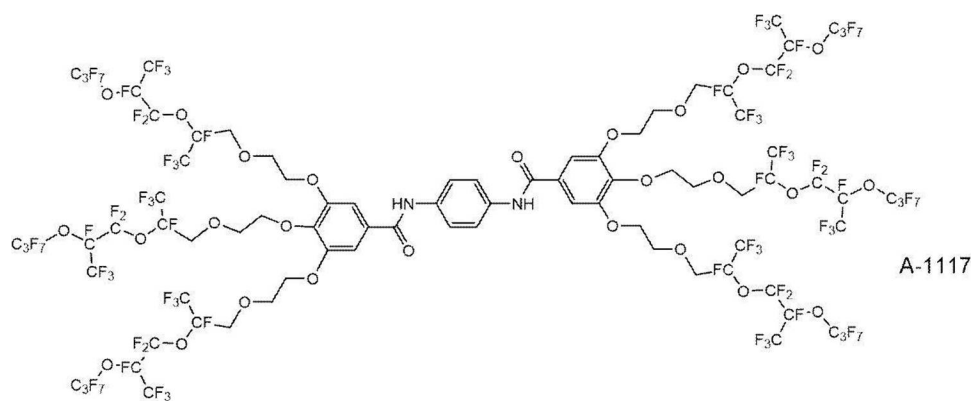
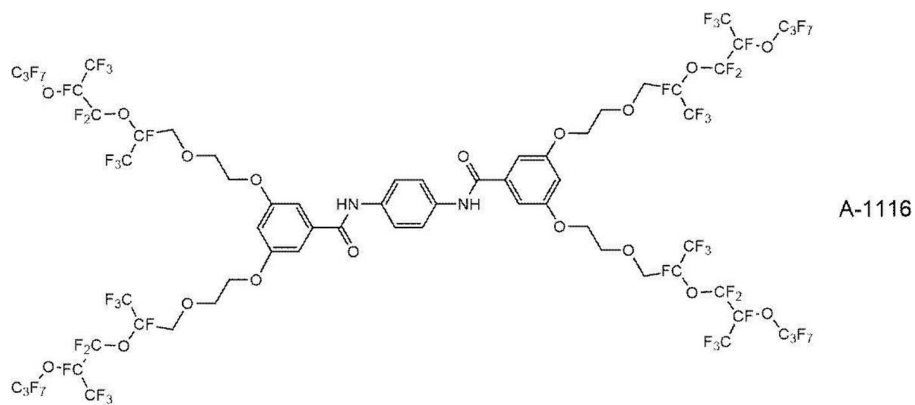
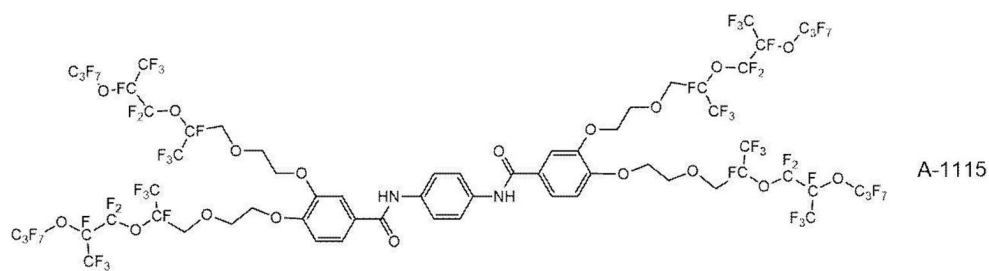
【0075】

40

【化42】



50



【 0 0 7 6 】

10

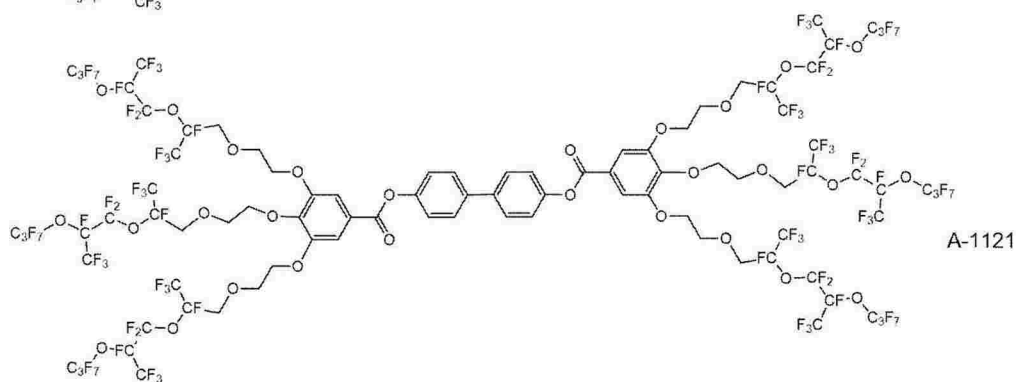
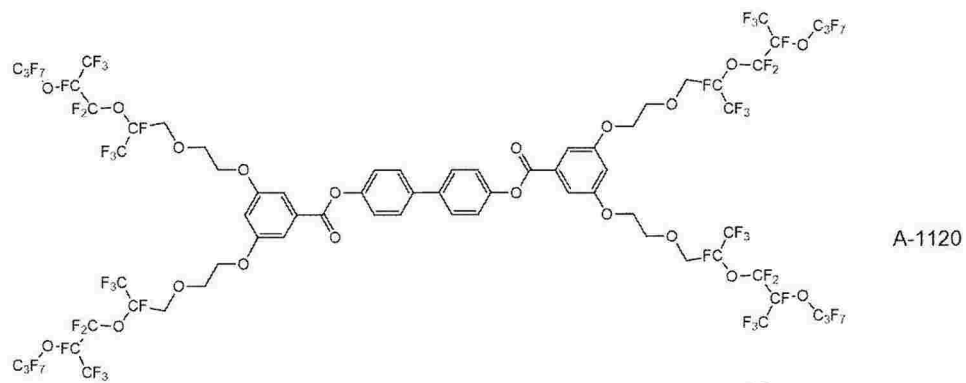
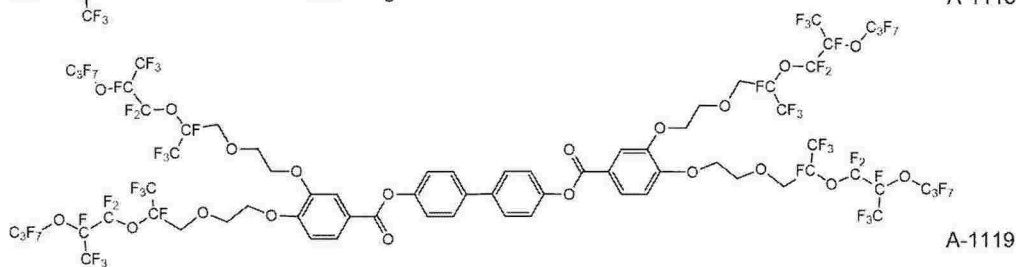
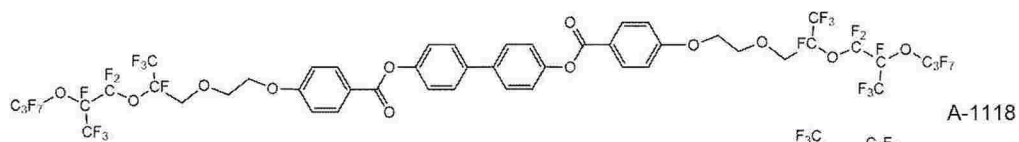
20

30

40

50

【化 4 3】



【 0 0 7 7 】

10

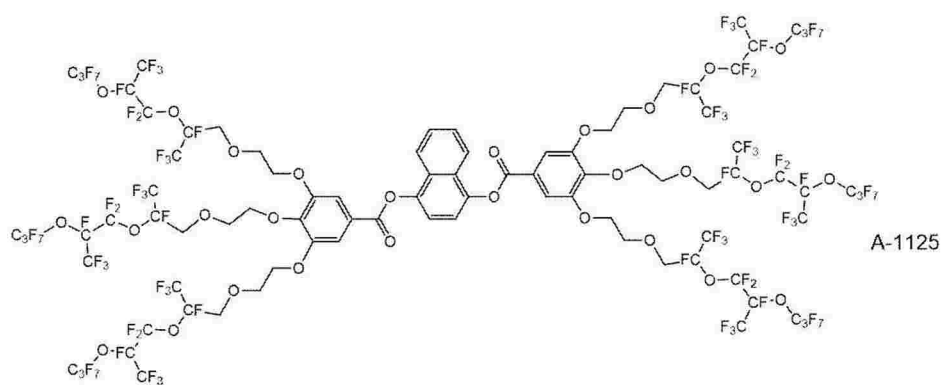
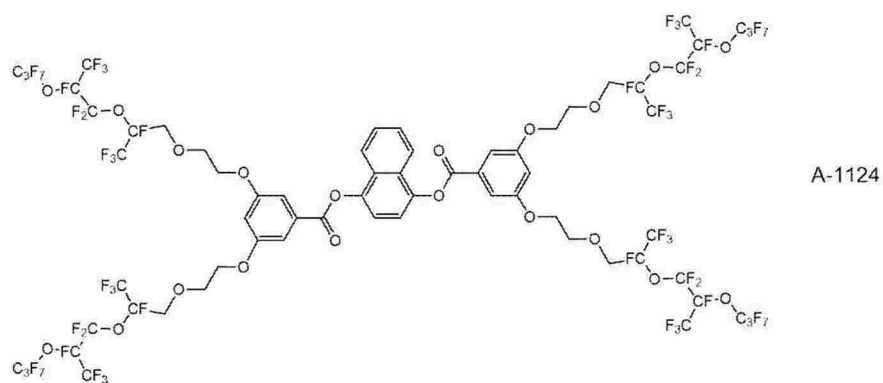
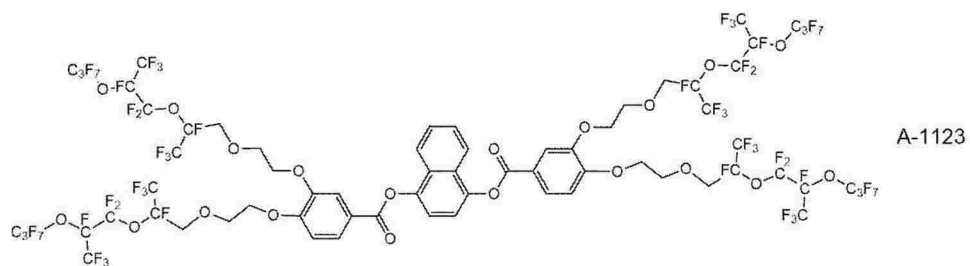
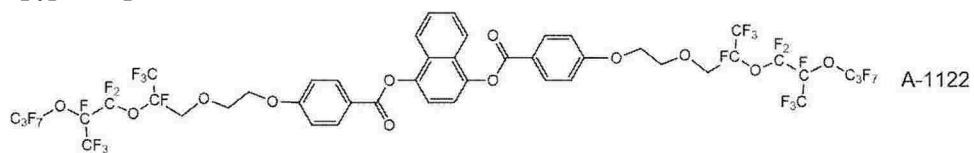
20

30

40

50

【化 4 4】



【 0 0 7 8 】

10

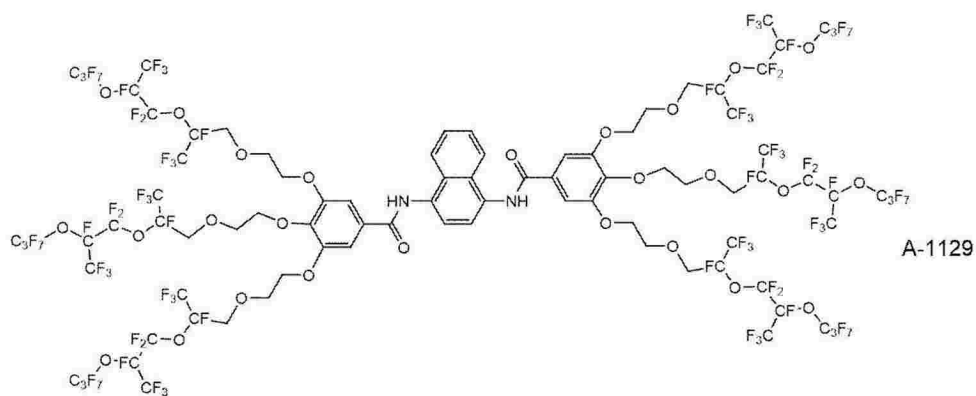
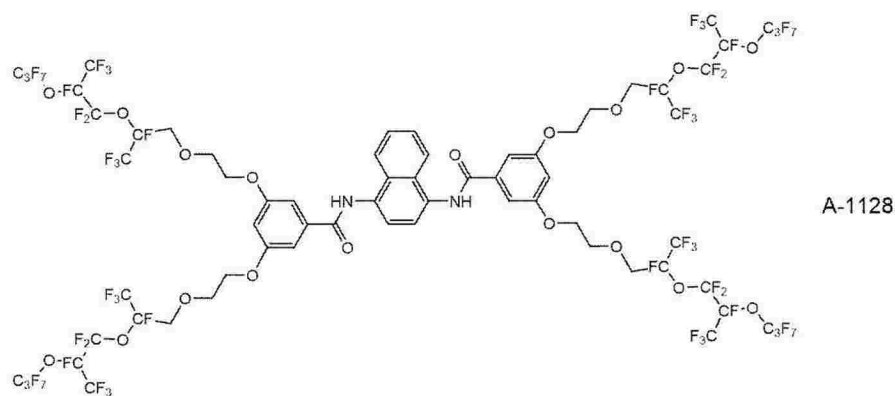
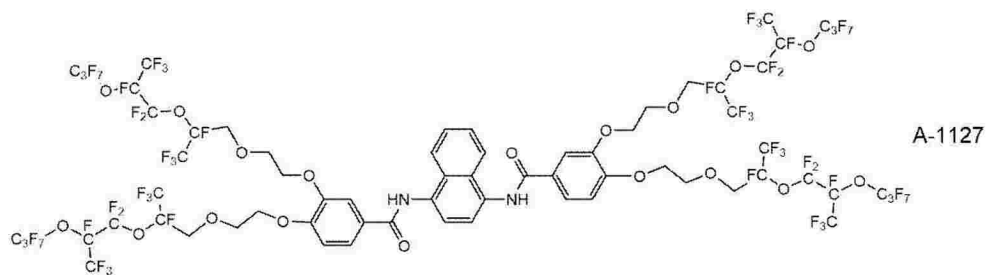
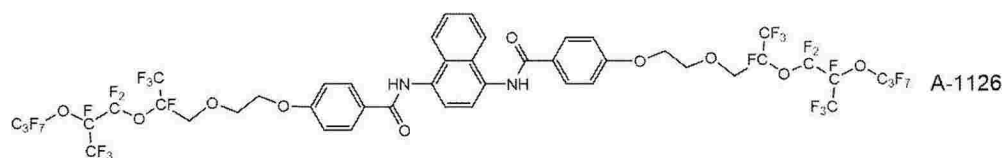
20

30

40

50

【化 4 5】



【0079】

10

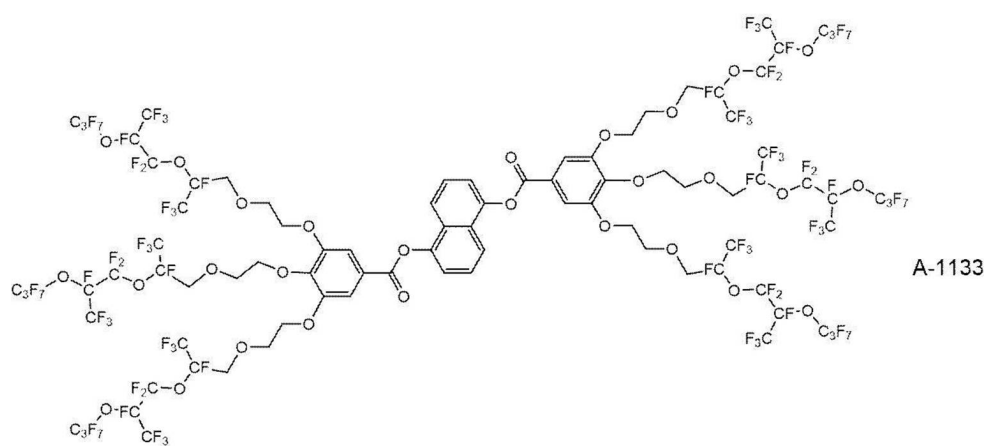
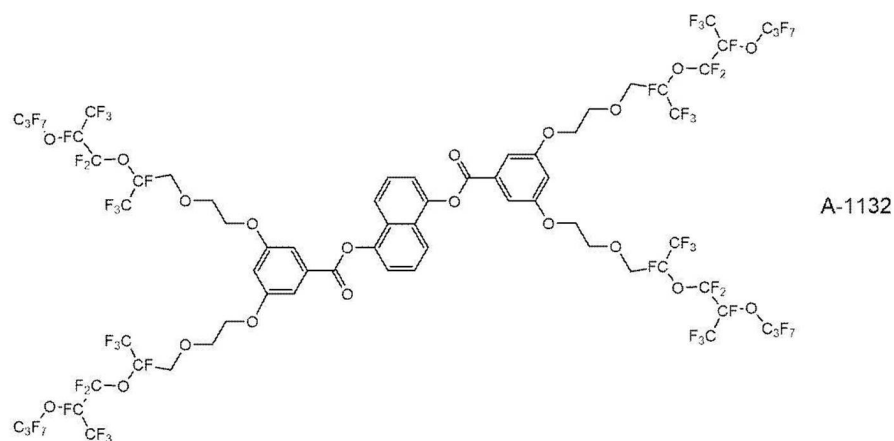
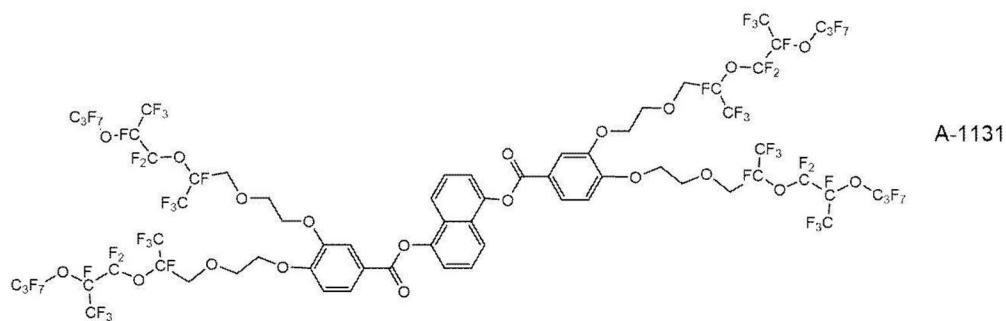
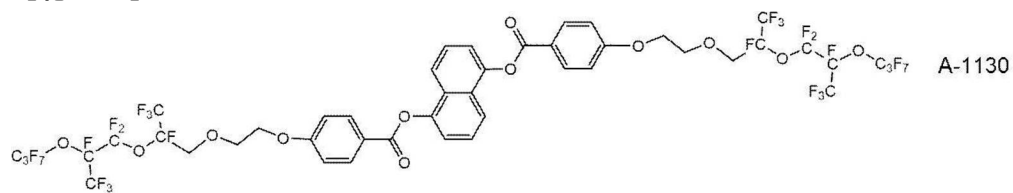
20

30

40

50

【化 4 6】



【 0 0 8 0】

10

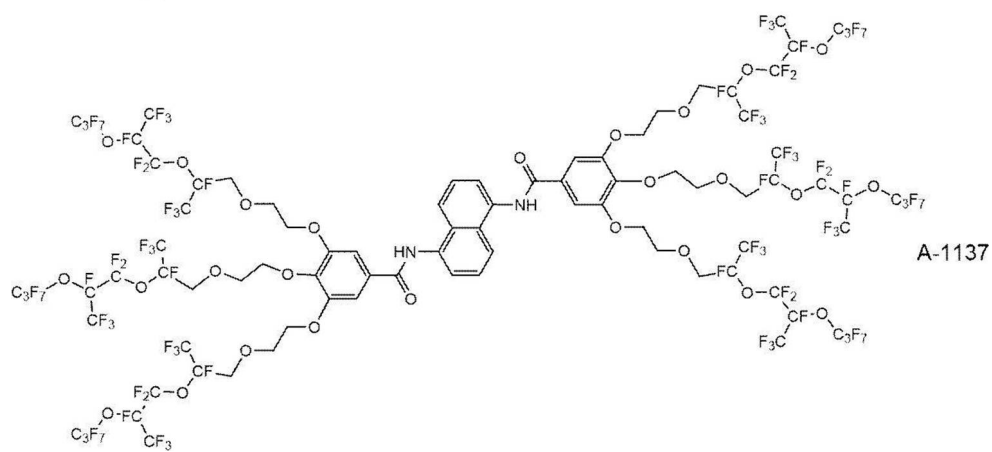
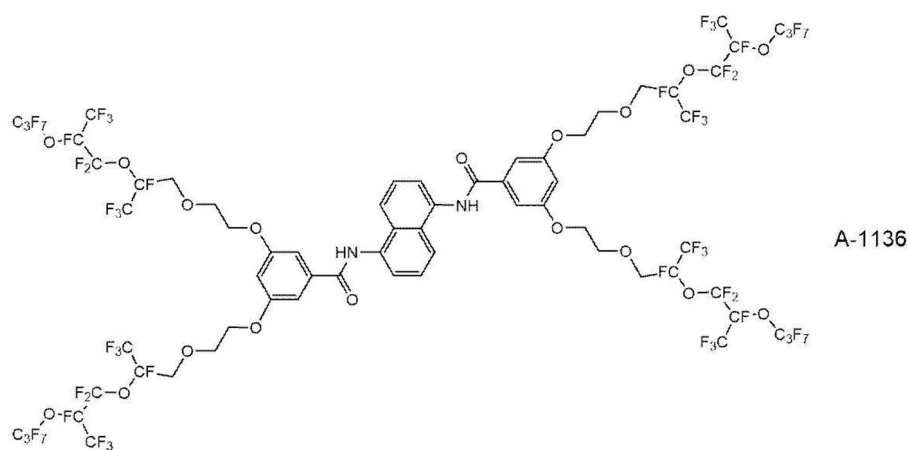
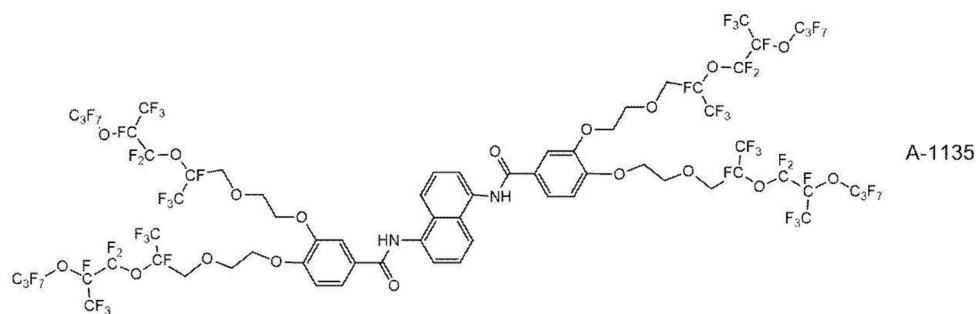
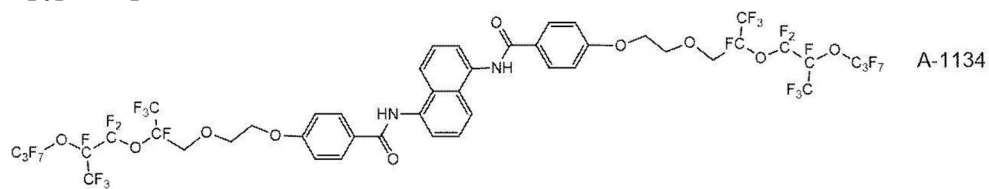
20

30

40

50

【化 4 7】



【 0 0 8 1】

10

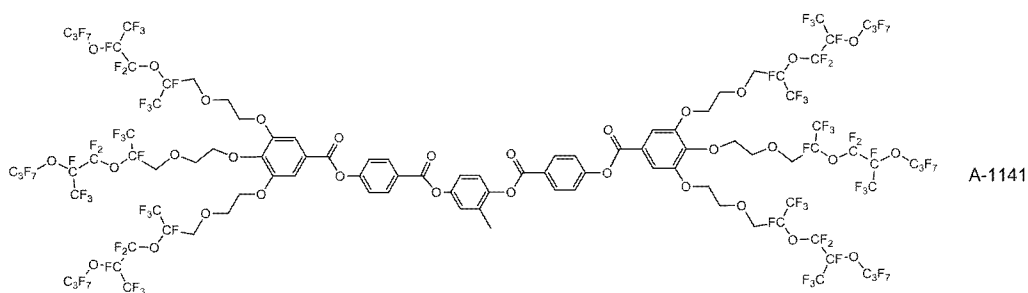
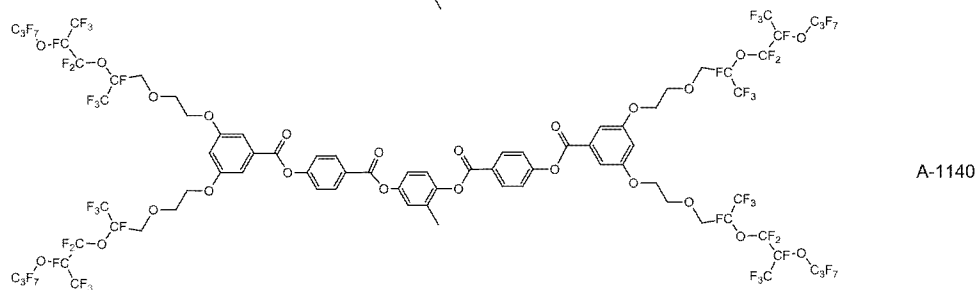
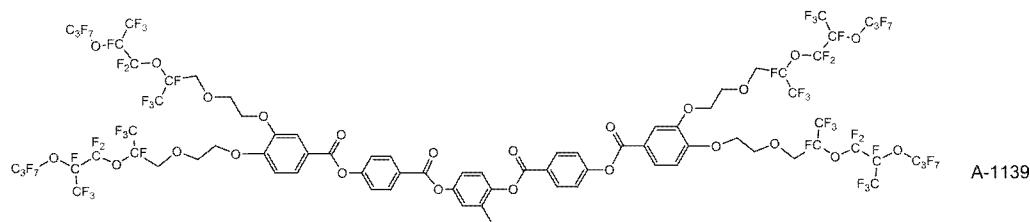
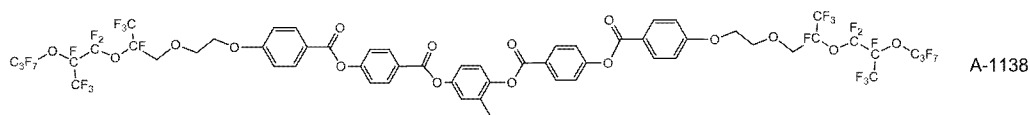
20

30

40

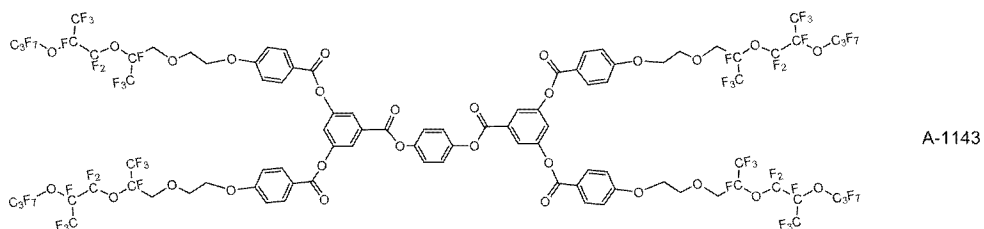
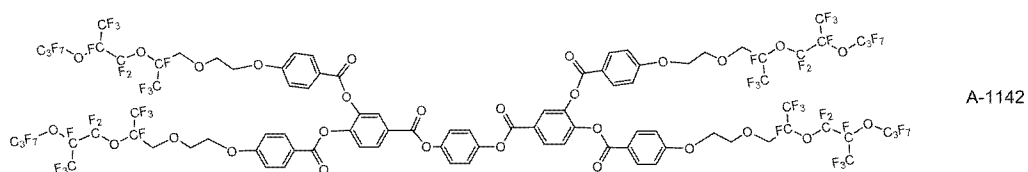
50

【化 4 8】



【 0 0 8 2】

【化 4 9】



【 0 0 8 3】

10

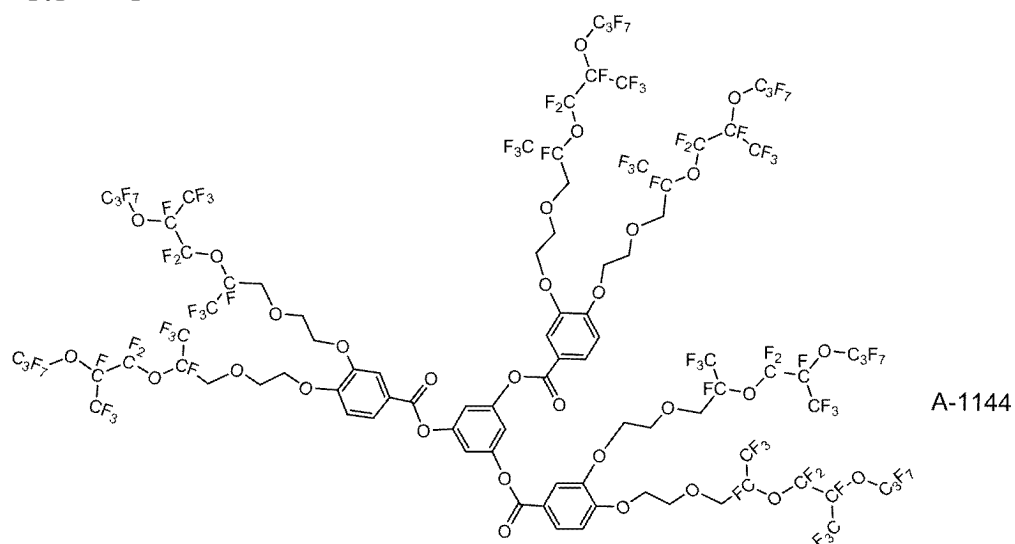
20

30

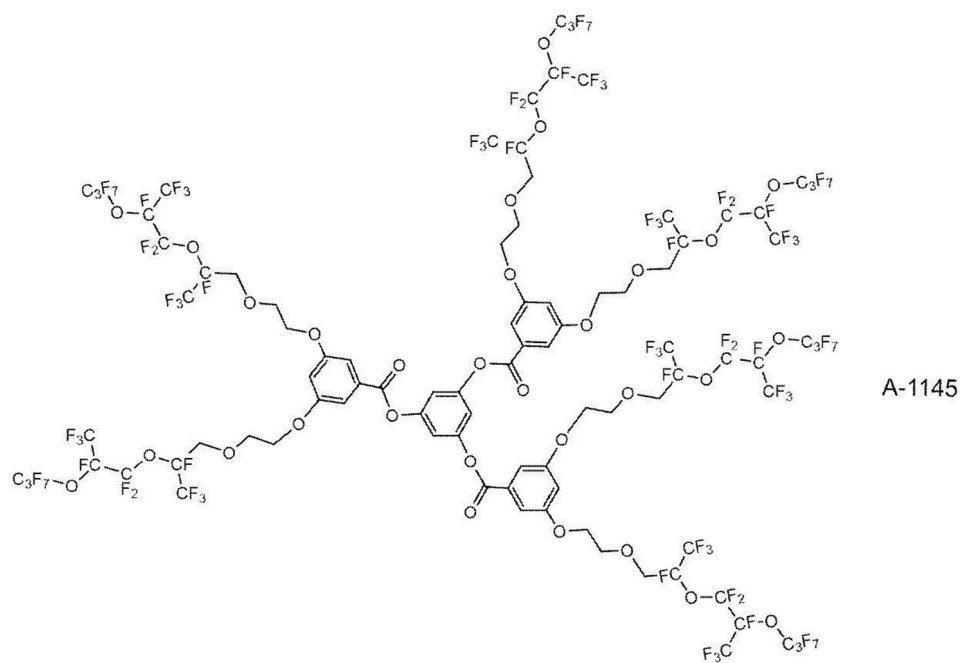
40

50

【化 50】



10

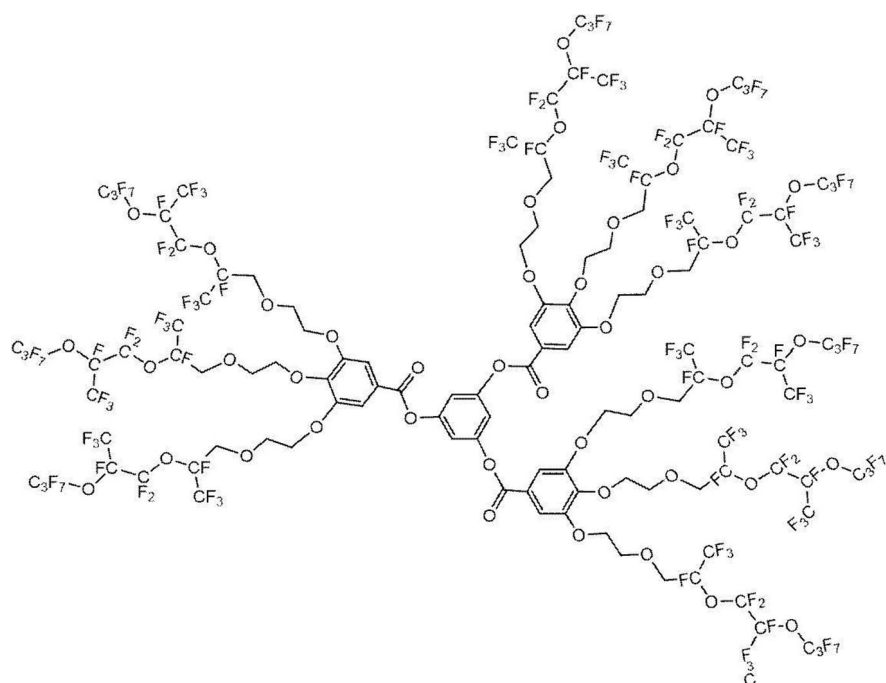


20

30

40

50

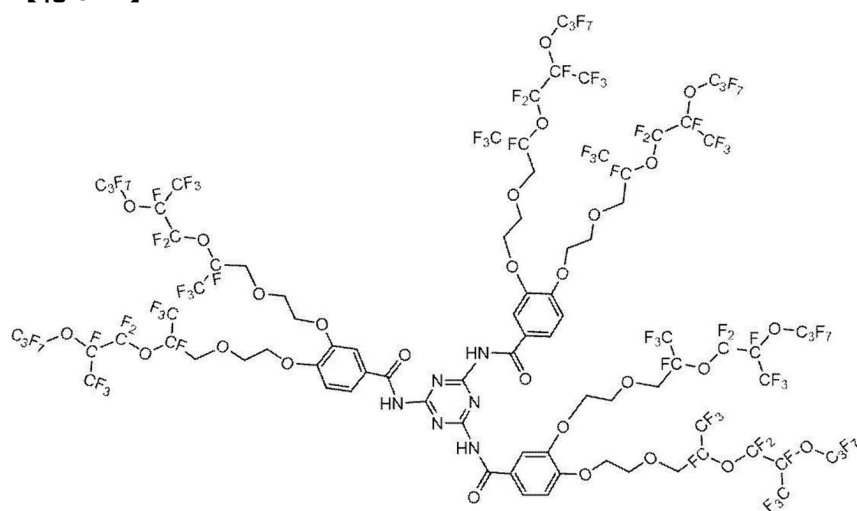


10

【 0 0 8 4 】

20

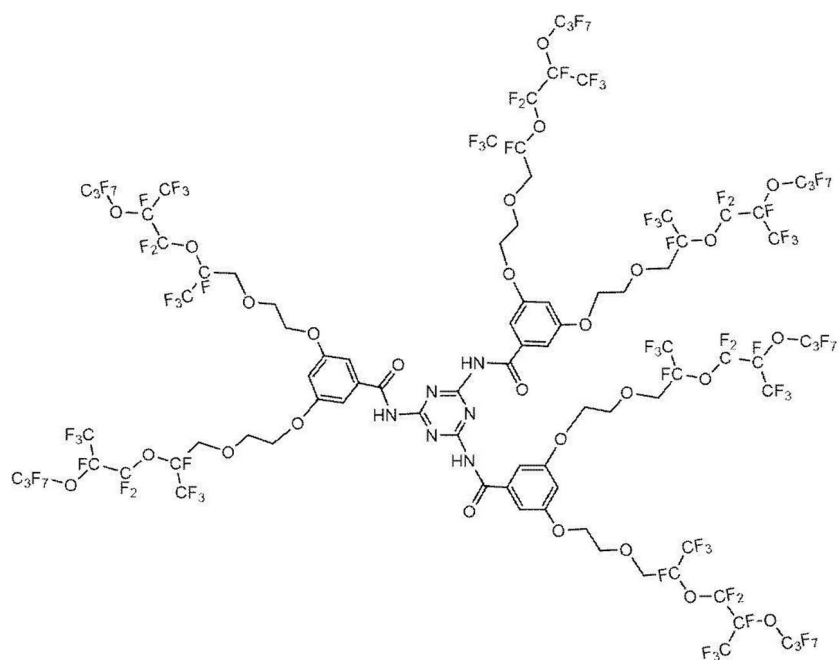
【 化 5 1 】



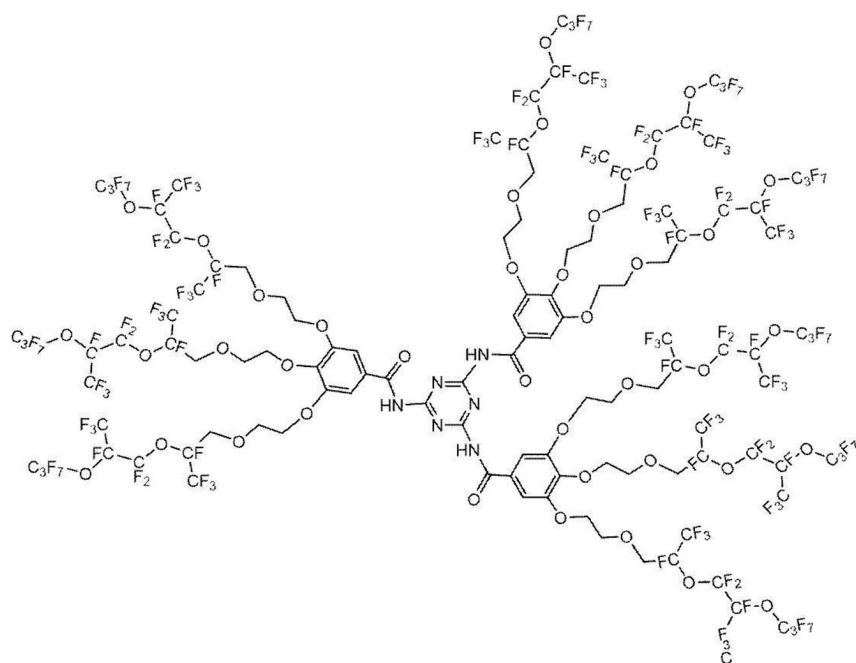
30

40

50



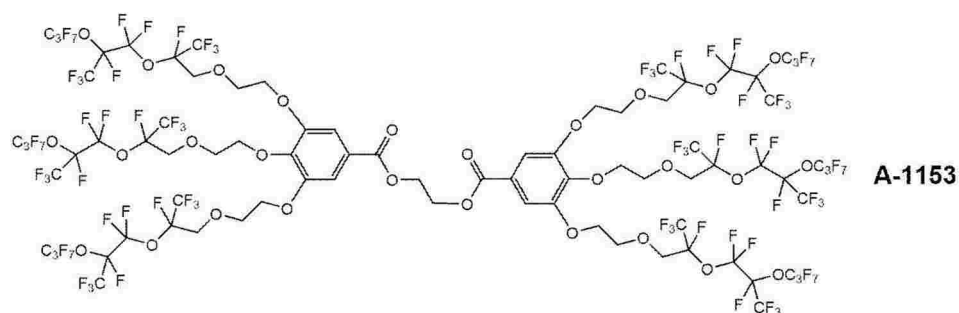
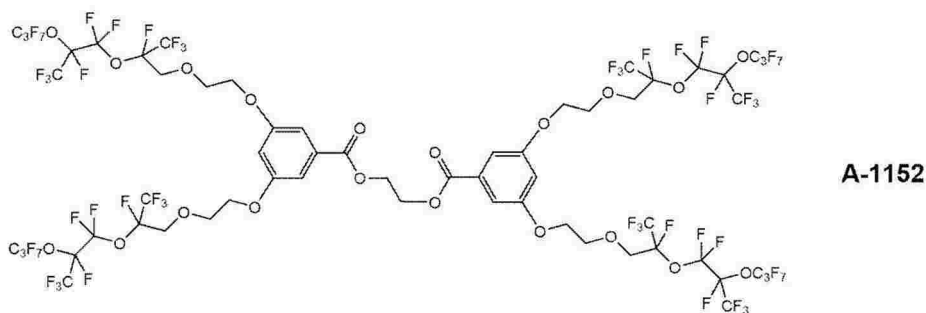
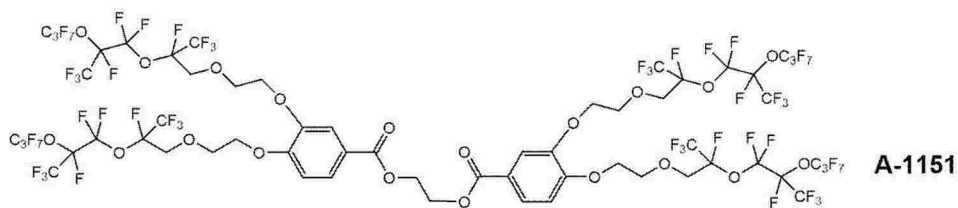
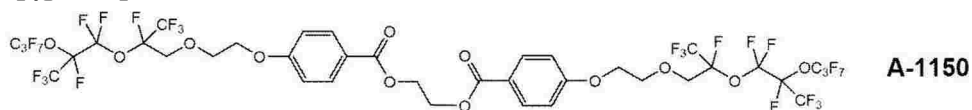
A-1148



A-1149

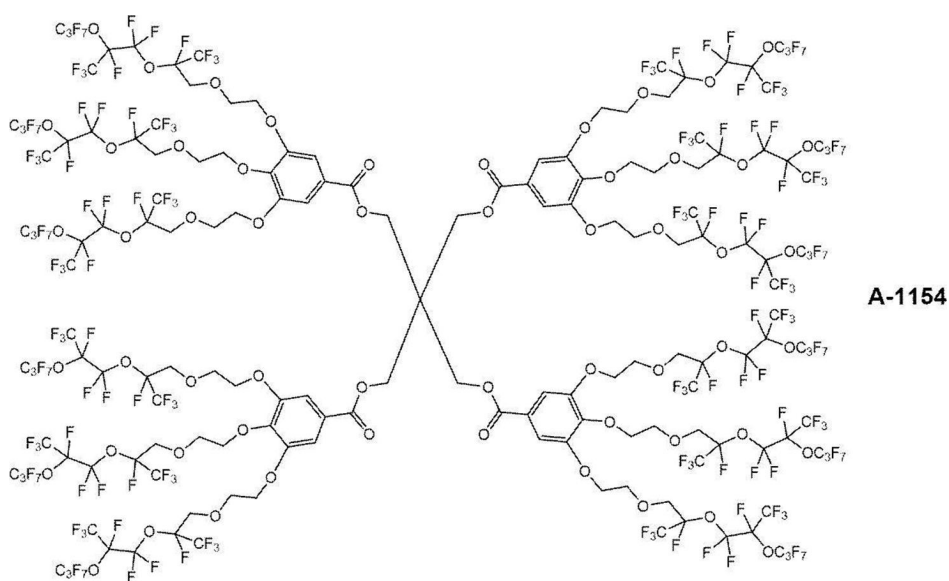
【 0 0 8 5 】

【化 5 2】



【 0 0 8 6】

【化 5 3】



【 0 0 8 7】

10

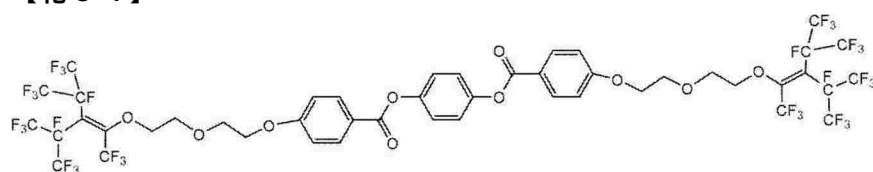
20

30

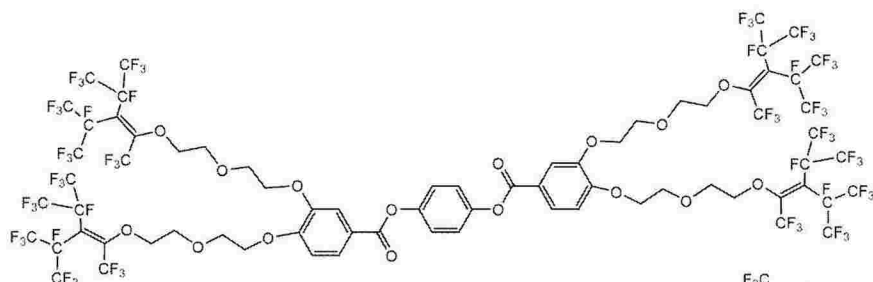
40

50

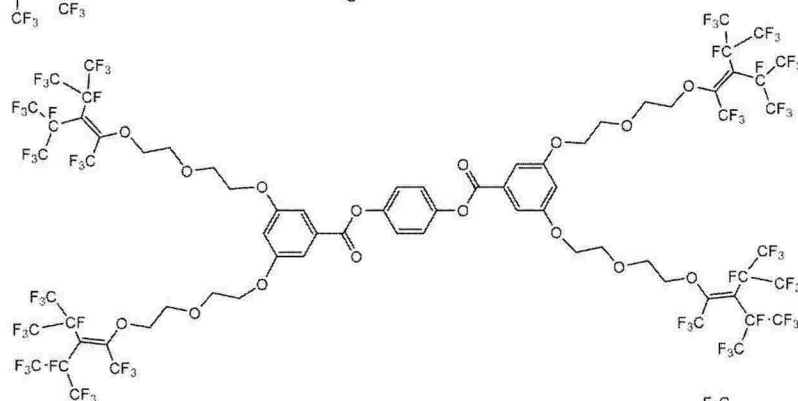
【化 5 4】



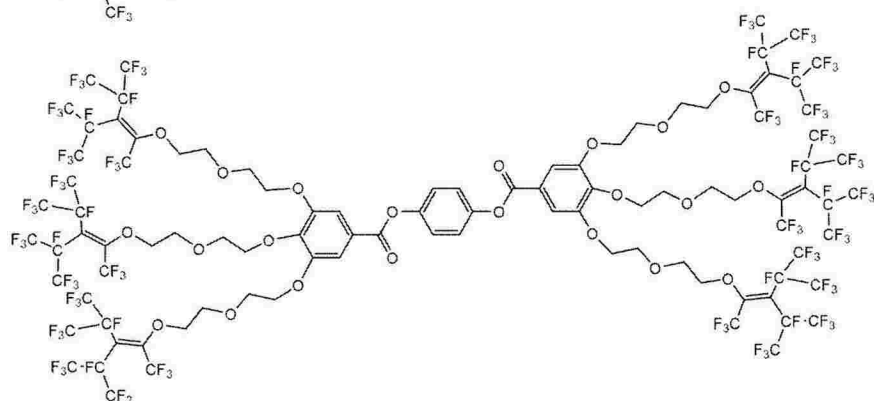
A-1155



A-1156



A-1157



A-1158

【 0 0 8 8 】

10

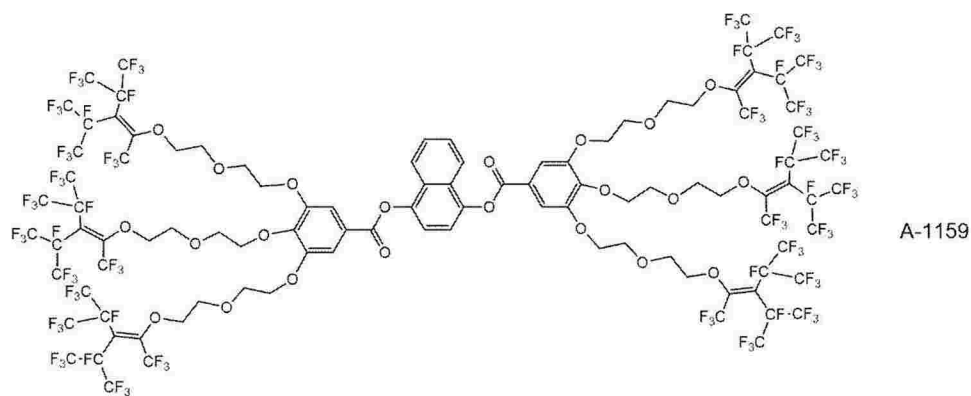
20

30

40

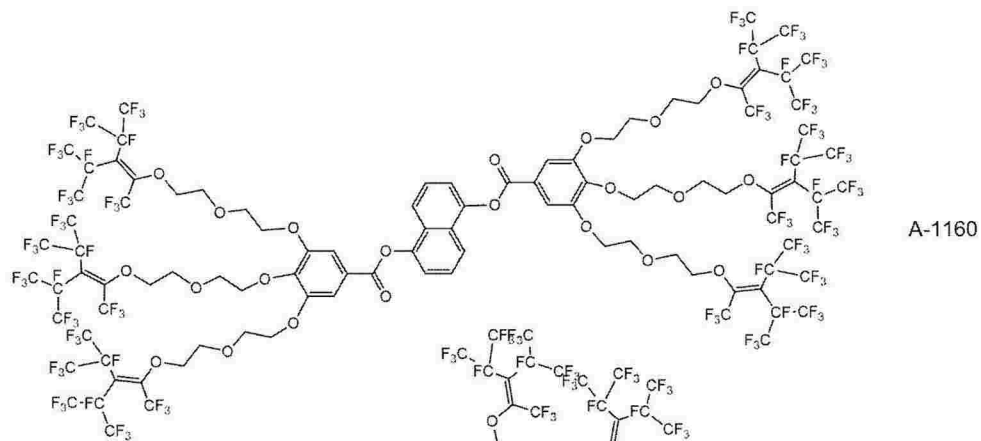
50

【化 5 5】



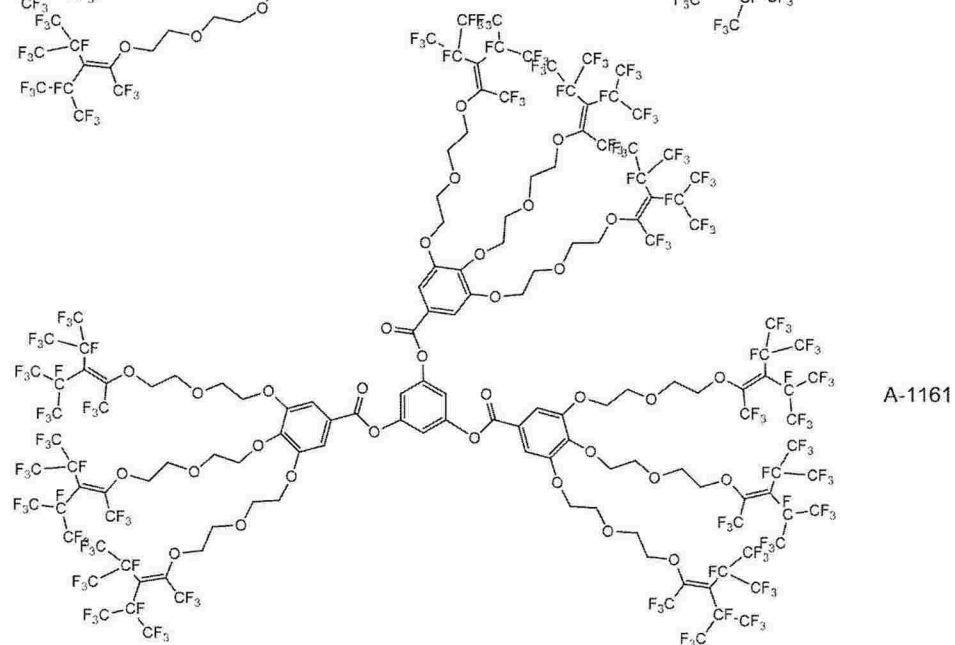
A-1159

10



A-1160

20



A-1161

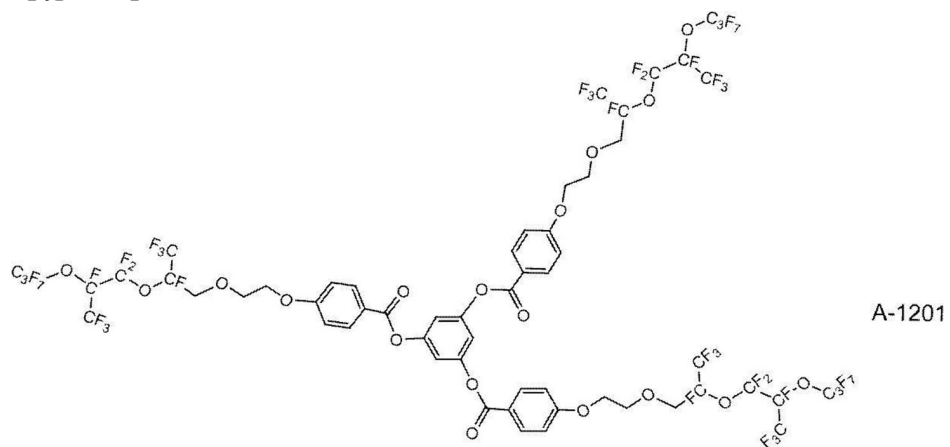
30

【 0 0 8 9 】

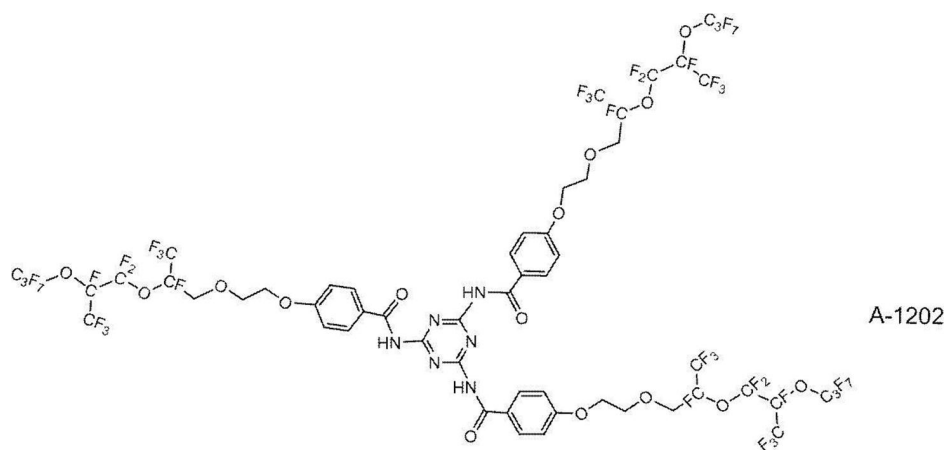
40

50

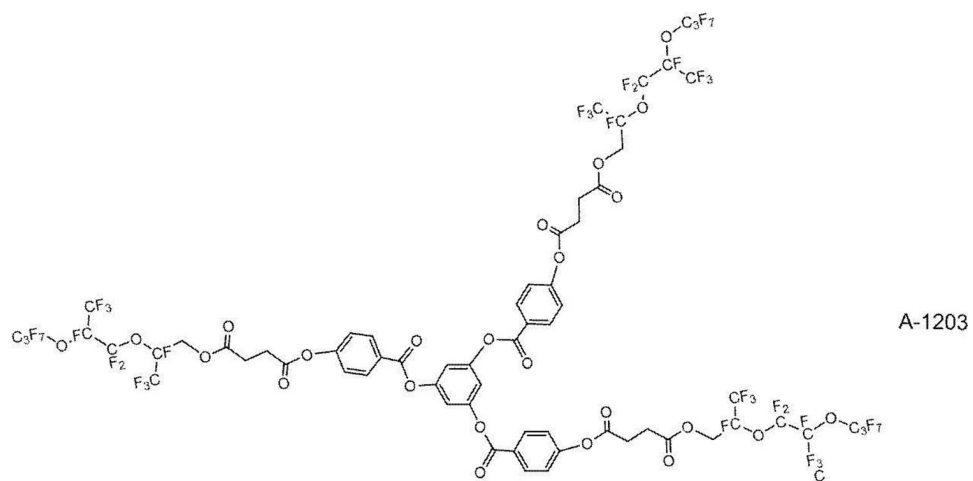
【化 5 6】



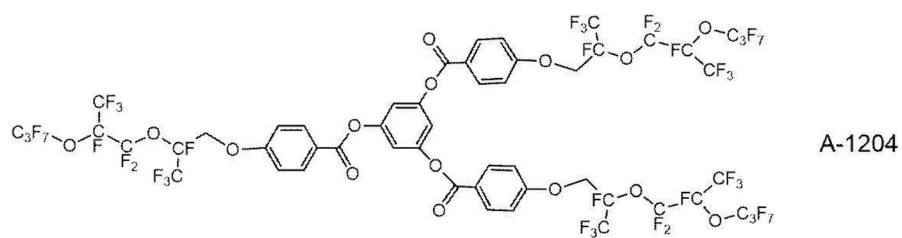
10



20

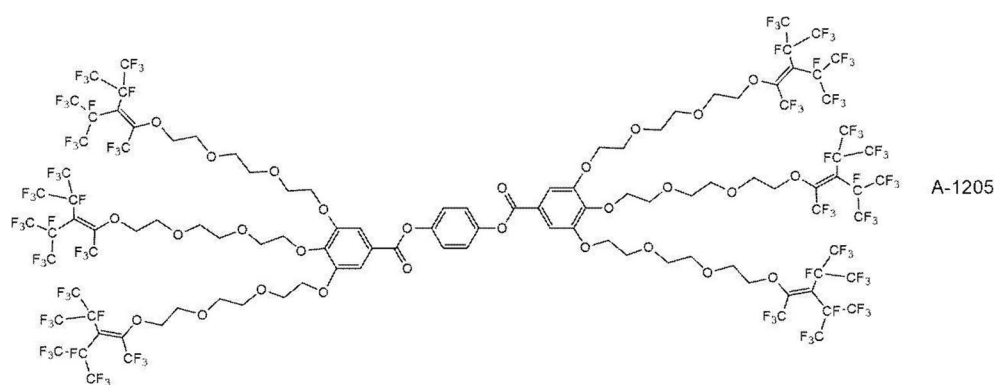


30



40

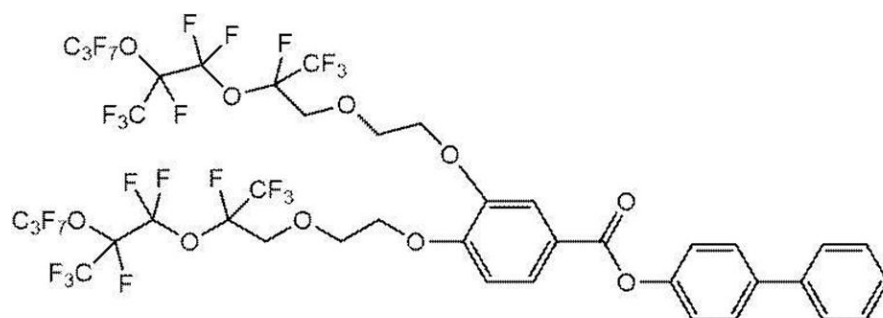
50



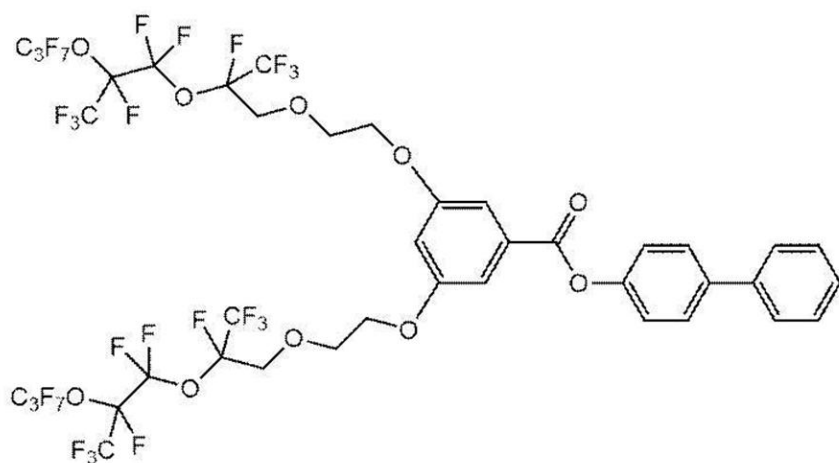
10

【 0 0 9 0 】

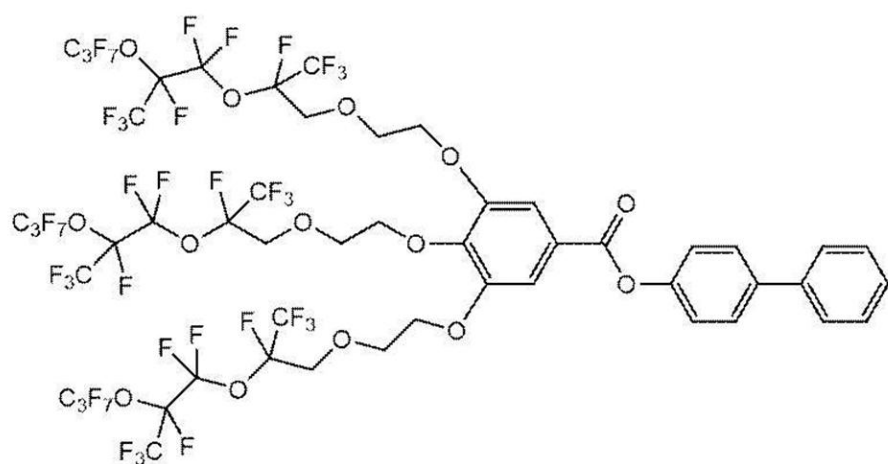
【 化 5 7 】



20



30

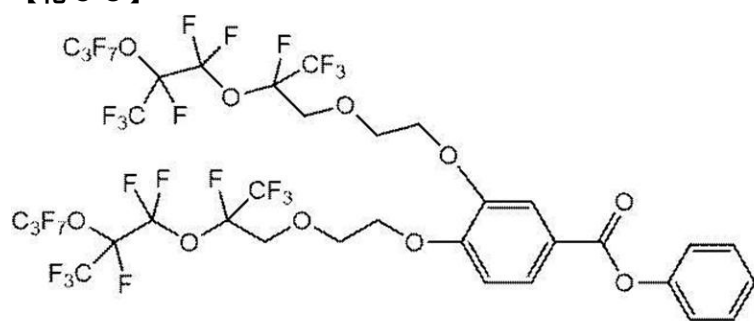


40

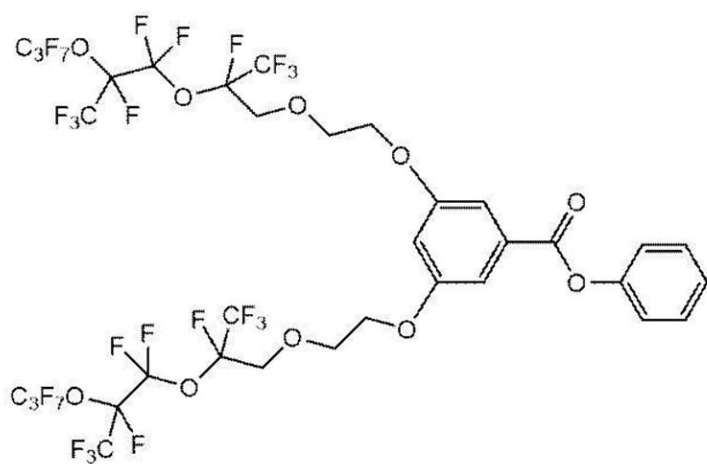
【 0 0 9 1 】

50

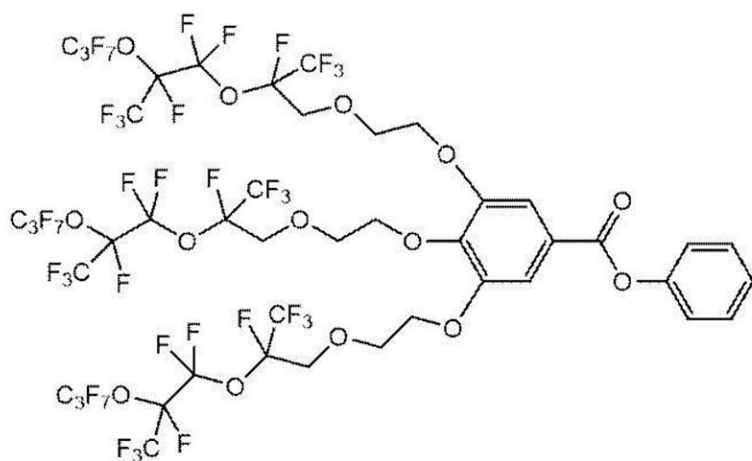
【化 5 8】

**A-1304**

10

**A-1305**

20

**A-1306**

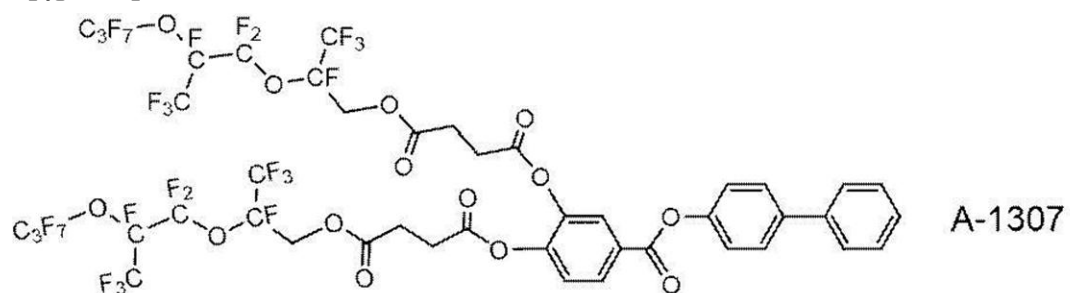
30

【0 0 9 2】

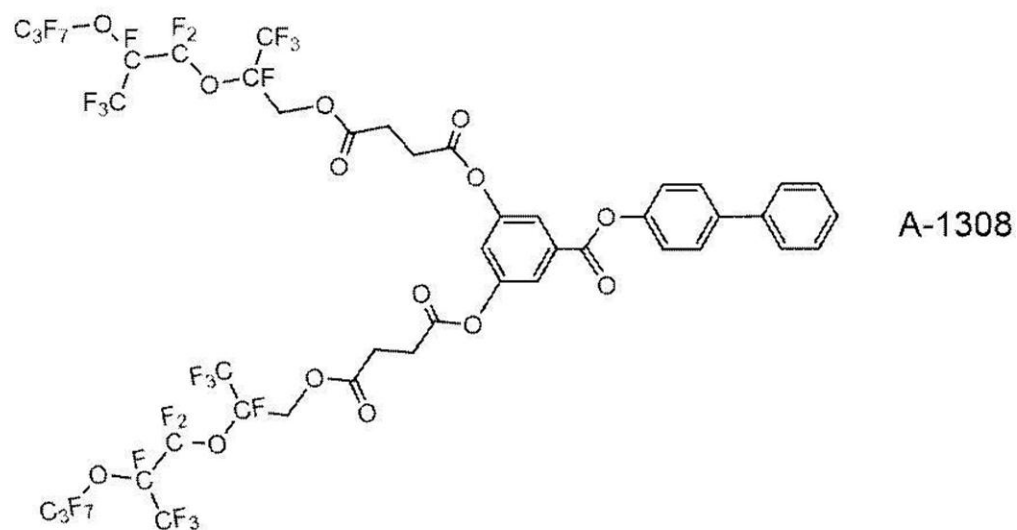
40

50

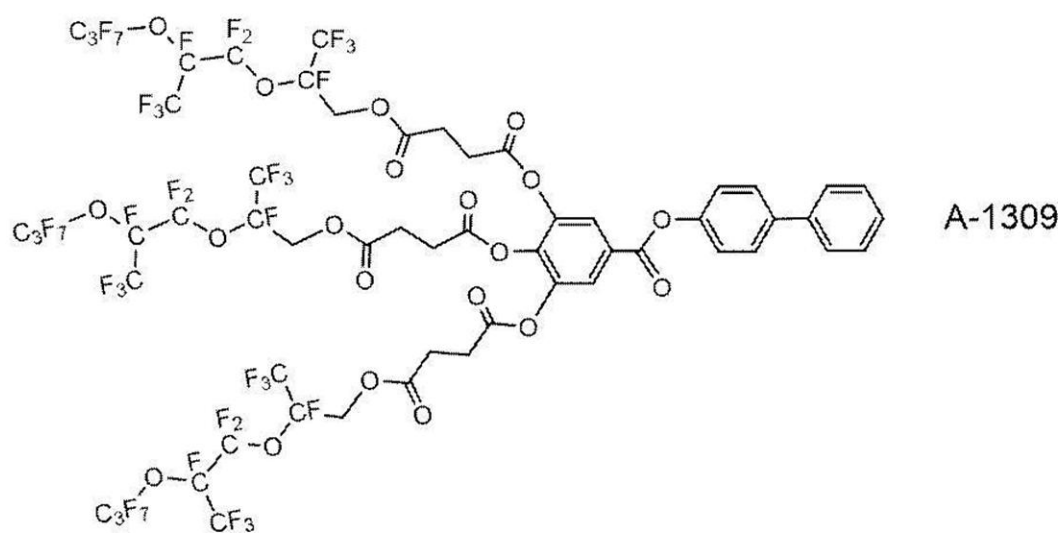
【化 5 9】



10



20



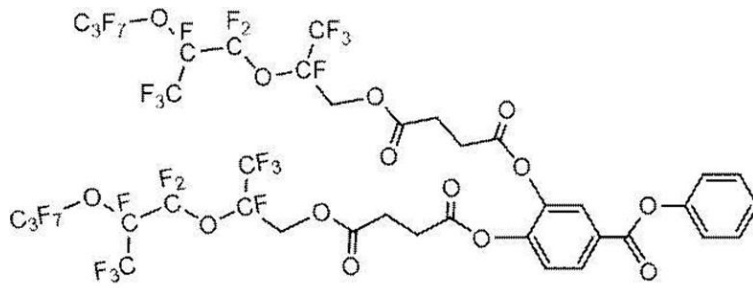
30

40

【 0 0 9 3 】

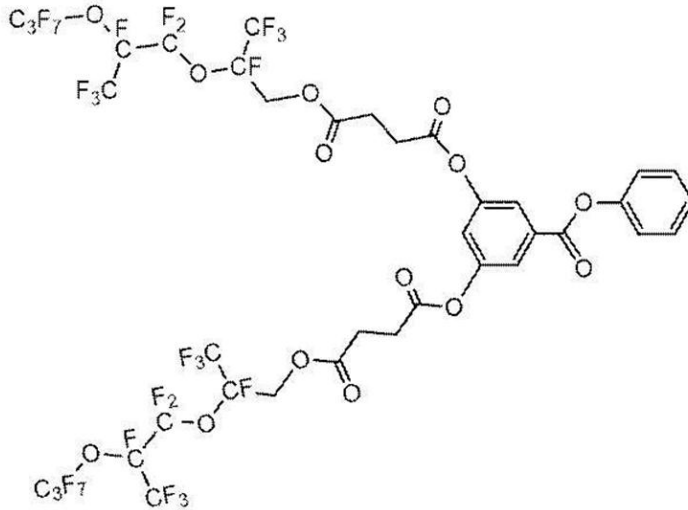
50

【化 60】



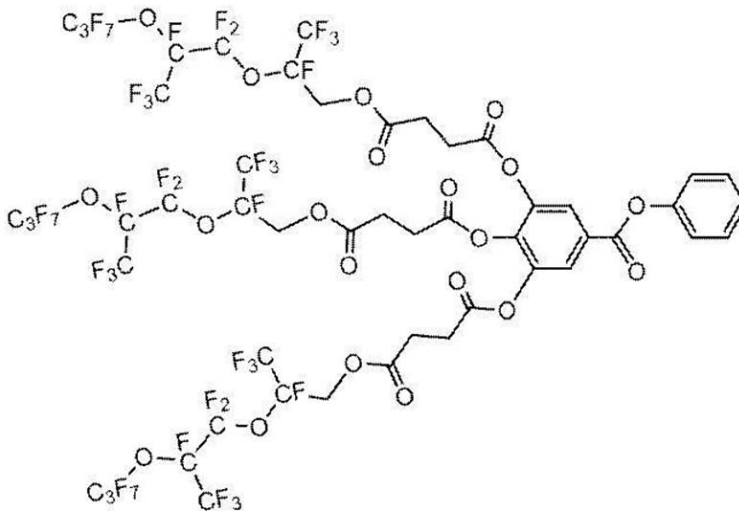
A-1310

10



A-1311

20



A-1312

30

【0094】

本発明の化合物は、特開2002-129162号公報および特開2013-47204号公報、ならびに、これらの公報において引用されている文献に記載される合成法を適宜選択して組み合わせることにより合成することができる。また、その他の公知の合成法も必要に応じて組み合わせることにより合成することができる。

【0095】

〔液晶組成物〕

本発明の液晶組成物は、上述した本発明の化合物および重合性液晶化合物を含有する、液晶組成物である。

本発明の液晶組成物においては、上述した本発明の化合物は、液晶配向促進剤として利

40

50

用することができる。

また、本発明の液晶組成物は、1種類以上の非重合性の液晶化合物をさらに併用してもよい。

また、本発明の液晶組成物は、上述した本発明の化合物（液晶配向促進剤）を二種類以上使用してもよく、本発明の化合物に該当しない液晶配向促進剤を併用してもよい。

ここで、本発明の液晶組成物に含まれる本発明の化合物（液晶配向促進剤）の含有量は、後述する重合性液晶化合物100質量部に対して0.01～20質量部であることが好ましく、0.03～2質量部であることがより好ましい。

【0096】

〔重合性液晶化合物〕

重合性液晶化合物とは、重合性基を有する液晶化合物である。

重合性液晶化合物の種類は、特に制限されない。

一般的に、液晶化合物はその形状から、棒状タイプ（棒状液晶化合物）と円盤状タイプ（ディスコティック液晶化合物）とに分類できる。さらに、液晶化合物は、低分子タイプと高分子タイプとの分類できる。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス、土井 正男著、2頁、岩波書店、1992）。

本発明では、いずれの液晶化合物を用いることもできるが、少なくとも1種類以上の重合性棒状液晶化合物または重合性円盤状液晶化合物を用いるのが好ましく、重合性棒状液晶化合物を用いるのがより好ましい。2種以上の重合性棒状液晶化合物、2種以上の重合性円盤状液晶化合物、または、重合性棒状液晶化合物と重合性円盤状液晶化合物との混合物を用いてもよい。

【0097】

重合性円盤状液晶化合物としては、例えば、特開2002-129162号公報の段落0161～0171、特開2007-108732号公報の段落0020～0067、特開2010-244038号公報の段落0013～0108などに記載のものを好ましく用いることができる。

【0098】

重合性棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

【0099】

重合性棒状液晶化合物の具体的な例としては、例えば、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、WO95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、特表平11-513019号、特開2001-328973号、同2005-289980号、同2014-198815号、および特開2014-198814号公報などに記載の化合物が挙げられる。2種類以上の重合性液晶化合物を併用してもよい。2種類以上の重合性液晶化合物を併用すると、配向温度を低下させることができる。

【0100】

本発明の液晶組成物における重合性液晶化合物の含有量は特に制限されないが、液晶組成物中の全固形分の総質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、95質量%以下の場合が多い。

なお、固形分とは、溶媒を除去した光学異方性層を形成し得る成分を意味し、その性状が液体状であっても固形分とする。

【0101】

本発明の液晶組成物は、重合性液晶化合物および液晶配向促進剤に加えて、必要に応じて溶媒、後述するキラル剤および重合性開始剤、または、他の添加剤（例えば、セルロースエステル）を含むことができる。

【0102】

〔溶媒〕

本発明の液晶組成物は溶媒を含んでもよい。

溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。

有機溶媒としては、アミド（例えば、N，N－ジメチルホルムアミドなど）、スルホキシド（例えば、ジメチルスルホキシドなど）、炭化水素（例えば、トルエン、ヘキサンなど）、アルキルハライド（例えば、クロロホルム、ジクロロメタンなど）、エステル（例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチルなど）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなど）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタンなど）が挙げられる。

これらの有機溶媒のうち、エステルおよびケトンが好ましい。

また、溶媒として、二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0103】

〔キラル剤〕

本発明の液晶組成物はキラル剤を含んでもよい。

キラル剤は、コレステリック液晶相の螺旋構造を誘起する機能を有する。

キラル剤は、その化合物構造によって誘起する螺旋の捩れ方向または螺旋ピッチが異なるため、目的に応じて選択すればよい。

キラル剤としては、特に制限はなく、公知の化合物（例えば、液晶デバイスハンドブック、第3章4－3項、TN、STN用カイラル剤、199頁、日本学術振興会第142委員会編、1989に記載）、イソソルビド誘導体、イソマンニド誘導体、ビナフトール誘導体などを用いることができる。

【0104】

キラル剤は、一般に不斉炭素原子を含むが、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物あるいは面性不斉化合物もキラル剤として用いることができる。

軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ビナフチル、ヘリセン、パラシクロファンおよびこれらの誘導体が含まれる。

キラル剤は、重合性基を有していてもよい。キラル剤と液晶化合物とがいずれも重合性基を有する場合は、重合性キラル剤と重合性液晶化合物との重合反応により、重合性液晶化合物から誘導される繰り返し単位と、キラル剤から誘導される繰り返し単位とを有するポリマーを形成することができる。この態様では、重合性キラル剤が有する重合性基は、重合性液晶化合物が有する重合性基と、同種の基であることが好ましい。従って、キラル剤の重合性基も、不飽和重合性基、エポキシ基またはアジリジニル基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが特に好ましい。

また、キラル剤は、液晶化合物であってもよい。

【0105】

キラル剤が光異性化基を有する場合には、塗布、配向後に活性光線などのフォトリソマスク照射によって、発光波長に対応した所望の反射波長のパターンを形成することができるので好ましい。光異性化基としては、フォトリソミックス性を示す化合物の異性化部位や、アゾベンゼン部位、シナモイル部位、 α －シアノシナモイル部位、スチルベン部位、カルコン部位が好ましい。具体的な化合物として、特開2002－80478号公報、特開2002－80851号公報、特開2002－179668号公報、特開2002－179669号公報、特開2002－179670号公報、特開2002－179681号公報、特開2002－179682号公報、特開2002－338575号公報、特開2002－338668号公報、特開2003－313189号公報、特開2003－31

10

20

30

40

50

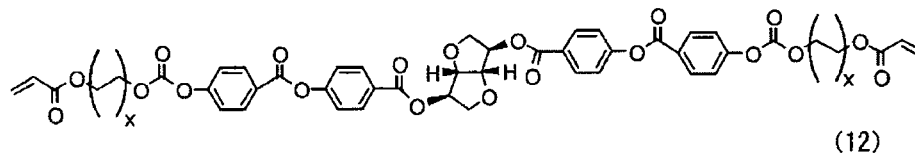
3292号公報に記載の化合物を用いることができる。

【0106】

キラル剤の具体例としては以下の式(12)で表される化合物が挙げられる。なお、式(12)中、Xは2～5(整数)である。

【0107】

【化61】



10

【0108】

本発明の液晶組成物がキラル剤を含有する場合のキラル剤の含有量は、重合性液晶性化合物量の0.01モル%～200モル%が好ましく、1モル%～30モル%がより好ましい。

【0109】

〔重合開始剤〕

本発明の液晶組成物は重合開始剤を含んでいてもよい。

本発明に好適な重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応であり、光重合反応がより好ましい。

光重合開始剤の例としては、 α -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)、オキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)、アシルフォスフィンオキシド化合物(特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報記載)、またはオキシムエステル化合物(例えばオムニ社製OXE-01、OXE-02や、アデカ社製NCI-1919など)が含まれる。

30

【0110】

本発明の液晶組成物が重合開始剤を含有する場合の重合開始剤の含有量は、液晶組成物の固形分の総質量に対して0.01～20質量%であることが好ましく、0.4～8質量%であることがさらに好ましい。

【0111】

〔硬化物〕

本発明の硬化物は、上述した本発明の液晶組成物を重合させてなる、硬化物である。

本発明の硬化物は、光学異方性層として利用できる。

この光学異方性層は、重合性液晶化合物(重合性棒状液晶化合物または重合性円盤状液晶化合物)を配向させた後、重合によって固定されて形成された層であり、層となった後はもはや液晶性を示す必要はない。

【0112】

〔フィルム〕

本発明のフィルムは、上述した本発明の硬化物の少なくとも1種を含有するフィルムである。

また、本発明のフィルムは、上述した本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相を固

40

50

定してなるフィルムである。

本発明のフィルムは、本発明の液晶組成物を塗布等の方法により製膜することにより形成することができる。液晶組成物を後述する配向膜の上に塗布し、液晶層を形成することにより光学異方性素子を作製することもできる。

液晶組成物の塗布は、公知の方法（例えば、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法、バーコーティング法など）により実施できる。

液晶性分子は、配向状態を維持して固定することが好ましい。

また、固定化は、液晶性分子に導入した重合性基の重合反応により実施することが好ましい。

【0113】

本発明の液晶組成物の重合する方法は、上述した光重合開始剤に光照射することによる光重合が好ましく、光源としては紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $5 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ J} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $30 \sim 600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $100 \sim 400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ がさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。液晶層の厚さは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0114】

液晶層を形成する液晶組成物（すなわち、塗膜）に含まれる本発明の化合物の塗布量は、 $0.005 \sim 0.5 \text{ g} / \text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.45 \text{ g} / \text{m}^2$ であることがより好ましく、 $0.02 \sim 0.4 \text{ g} / \text{m}^2$ であることがさらに好ましく、 $0.03 \sim 0.35 \text{ g} / \text{m}^2$ であることが最も好ましい。

【0115】

〔配向膜〕

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、または、ラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例えば、ω-トリコサン酸、ジオクタデシルメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸メチルなど）の累積のような手段で、設けることができる。

さらに、電場の付与、磁場の付与または光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。この中でも、光照射により配向機能が生じる光配向膜が好ましい。

ラビング処理は、ポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に、数回こすることにより実施する。

配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶性分子の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定する。液晶性分子を水平（平均傾斜角： $0 \sim 50^\circ$ ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向膜用ポリマー）を用いる。液晶性分子を垂直（平均傾斜角： $50 \sim 90^\circ$ ）に配向させるためには、配向膜の表面エネルギーを低下させるポリマーを用いる。配向膜の表面エネルギーを低下させるためには、ポリマーの側鎖に炭素数が $10 \sim 100$ の炭化水素基を導入することが好ましい。

【0116】

具体的なポリマーの種類については、様々な表示モードに対応する液晶性分子を用いた光学補償シートについての文献に記載がある。

配向膜の厚さは、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて、光学異方性層の液晶性分子を配向させてから、液晶層を透明支持体上に転写してもよい。配向状態で固定された液晶性分子は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。

また、平均傾斜角が 5° 未満の配向の場合は、ラビング処理をする必要はなく、配向膜も不要である。ただし、液晶性分子と透明支持体との密着性を改善する目的で、界面で液晶性分子と化学結合を形成する配向膜（特開平9-152509号公報記載）を用いてもよい。密着性改善の目的で配向膜を使用する場合は、ラビング処理を実施しなくてもよい

10

20

30

40

50

。二種類の液晶層を透明支持体の同じ側に設ける場合、透明支持体上に形成した液晶層を、その上に設ける液晶層の配向膜として機能させることも可能である。

【0117】

〔透明支持体〕

本発明のフィルムや本発明のフィルムを有する光学異方性素子は、透明支持体を有していてもよい。

透明支持体として、ガラス板またはポリマーフィルム、好ましくはポリマーフィルムが用いられる。支持体が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。

透明支持体として、一般には、光学等方性のポリマーフィルムが用いられている。光学等方性とは、具体的には、面内レターデーション（ R_e ）が10nm未満であることが好ましく、5nm未満であることがさらに好ましい。また、光学等方性透明支持体では、厚み方向のレターデーション（ R_{th} ）も、10nm未満であることが好ましく、5nm未満であることがさらに好ましい。透明支持体の面内レターデーション（ R_e ）と厚み方向のレターデーション（ R_{th} ）は、それぞれ下記式で定義される。

$$R_e = (n_x - n_y) d$$

$R_{th} = [\{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z] d$ 式中、 n_x および n_y は、透明支持体の面内屈折率であり、 n_z は透明支持体の厚み方向の屈折率であり、そして d は透明支持体の厚さである。

【0118】

透明支持体として光学異方性のポリマーフィルムが用いられる場合もある。

そのような場合、透明支持体は、光学的一軸性または光学的二軸性を有することが好ましい。光学的一軸性支持体の場合、光学的に正（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも大）であっても負（光軸方向の屈折率が光軸に垂直な方向の屈折率よりも小）であってもよい。光学的二軸性支持体の場合、上記式の屈折率 n_x 、 n_y および n_z は、全て異なる値（ $n_x \neq n_y \neq n_z$ ）になる。

光学異方性透明支持体の面内レターデーション（ R_e ）は、10～1000nmであることが好ましく、15～300nmであることがさらに好ましく、20～200nmであることが最も好ましい。光学異方性透明支持体の厚み方向のレターデーション（ R_{th} ）は、10～1000nmであることが好ましく、15～300nmであることがより好ましく、20～200nmであることがさらに好ましい。

【0119】

透明支持体を形成する材料は、光学等方性支持体とするか、光学異方性支持体とするかに応じて決定する。光学等方性支持体の場合は、一般にガラスまたはセルロースエステルが用いられる。光学異方性支持体の場合は、一般に合成ポリマー（例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂）が用いられる。ただし、欧州特許0911656A2号明細書に記載されている（1）レターデーション上昇剤の使用、（2）セルロースアセテートの酢化度の低下、あるいは（3）冷却溶解法によるフィルムの製造により、光学異方性の（レターデーションが高い）セルロースエステルフィルムを製造することもできる。ポリマーフィルムからなる透明支持体は、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。

【0120】

光学異方性透明支持体を得るためには、ポリマーフィルムに延伸処理を実施することが好ましい。光学的一軸性支持体を製造する場合は、通常の一軸延伸処理または二軸延伸処理を実施すればよい。光学的二軸性支持体を製造する場合は、アンバランス二軸延伸処理を実施することが好ましい。アンバランス二軸延伸では、ポリマーフィルムをある方向に一定倍率（例えば3～100%、好ましくは5～30%）延伸し、それと垂直な方向にそれ以上の倍率（例えば6～200%、好ましくは10～90%）延伸する。二方向の延伸処理は、同時に実施してもよい。延伸方向（アンバランス二軸延伸では延伸倍率の高い方向）と延伸後のフィルムの面内の遅相軸とは、実質的に同じ方向になることが好ましい。延伸方向と遅相軸との角度は、10°未満であることが好ましく、5°未満であることが

さらに好ましく、 3° 未満であることが最も好ましい。

【0121】

透明支持体の厚さは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。透明支持体とその上に設けられる層（接着層、配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。透明支持体に紫外線吸収剤を添加してもよい。透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。接着層については、特開平7-333433号公報に記載がある。接着層の厚さは、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。透明支持体は、フィルムを形成後に剥離してもよい。

10

【0122】

【用途】

本発明のフィルム、特に、本発明の液晶組成物のコレステリック液晶相を固定してなるフィルムは、所定の波長域の光に対して選択反射特性を示す層として利用できる。

コレステリック液晶相を固定してなる層（コレステリック液晶層）は、その選択反射波長域において、右円偏光及び左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させ、他方のセンスの円偏光を透過させる円偏光選択反射層として機能する。

コレステリック液晶層を1層又は2層以上含むフィルムは、様々な用途に用いることができる。コレステリック液晶層を2層以上含むフィルムにおいて、各コレステリック液晶層が反射する円偏光のセンスは用途に応じて同じでも逆であってもよい。また、各コレステリック液晶層の後述の選択反射の中心波長も用途に応じて同じでも異なってもよい。

20

【0123】

なお、本明細書において、円偏光につき「センス」というときは、右円偏光であるか、又は左円偏光であるかを意味する。円偏光のセンスは、光が手前に向かって進んでくるように眺めた場合に電場ベクトルの先端が時間の増加に従って時計回りに回る場合が右円偏光であり、反時計回りに回る場合が左円偏光であるとして定義される。本明細書においては、コレステリック液晶の螺旋の捩れ方向について「センス」との用語を用いることもある。コレステリック液晶による選択反射は、コレステリック液晶の螺旋の捩れ方向（センス）が右の場合は右円偏光を反射し、左円偏光を透過し、センスが左の場合は左円偏光を反射し、右円偏光を透過する。

30

【0124】

例えば、可視光波長域（波長 $400 \sim 750 \text{ nm}$ ）に選択反射特性を示すコレステリック液晶層を含むフィルムは、投映像表示用のスクリーン及びハーフミラーとして利用できる。

また、赤外線波長域に選択反射特性を示すように制御することで、遮熱フィルムとして利用したり、センサー用の赤外線カットフィルターとして利用できる。

また、上記反射層は、光学素子の構成要素である、偏光素子、反射膜、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、及び、配向膜等、種々の用途に利用できる。

【0125】

コレステリック液晶層の上記の機能により、投射光のうち選択反射を示す波長において、いずれか一方のセンスの円偏光を反射させて、投映像を形成できる。投映像は投映像表示用部材表面で表示され、そのように視認されるものであってもよく、観察者から見て投映像表示用部材の先に浮かび上がって見える虚像であってもよい。

40

【0126】

上記選択反射の中心波長 λ は、コレステリック液晶相における螺旋構造のピッチ P （＝螺旋の周期）に依存し、コレステリック液晶層の平均屈折率 n と $\lambda = n \times P$ の関係に従う。なお、ここで、コレステリック液晶層が有する選択反射の中心波長 λ は、コレステリック液晶層の法線方向から測定した円偏光反射スペクトルの反射ピークの重心位置にある波長を意味する。上記式から分かるように、螺旋構造のピッチを調節することによって、選択反射の中心波長を調節できる。すなわち、 n 値と P 値を調節して、例えば、青色光に対

50

して右円偏光及び左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させるために、中心波長 λ を調節し、見かけ上の選択反射の中心波長が450～495 nmの波長域となるようにすることができる。なお、見かけ上の選択反射の中心波長とは実用の際（投映像表示用部材としての使用時）の観察方向から測定したコレステリック液晶層の円偏光反射スペクトルの反射ピークの重心位置にある波長を意味する。コレステリック液晶相のピッチは液晶化合物とともに用いるキラル剤の種類、又はその添加濃度に依存するため、これらを調節することによって所望のピッチを得ることができる。なお、螺旋のセンス及びピッチの測定法については「液晶化学実験入門」日本液晶学会編 シグマ出版2007年出版、46頁、及び、「液晶便覧」液晶便覧編集委員会 丸善 196頁に記載の方法を用いることができる。

【0127】

また、赤色光波長域、緑色光波長域、及び青色光波長域にそれぞれ見かけ上の選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶層をそれぞれ作製し、それらを積層することによりフルカラーの投映像の表示が可能である投映像表示用部材を作製できる。

【0128】

各コレステリック液晶層の選択反射の中心波長を、投映に用いられる光源の発光波長域、及び投映像表示用部材の使用態様に応じて調節することにより、光利用効率良く鮮明な投映像を表示できる。特にコレステリック液晶層の選択反射の中心波長をそれぞれ投映に用いられる光源の発光波長域等に応じてそれぞれ調節することにより、光利用効率良く鮮明なカラー投映像を表示できる。

【0129】

また、例えば、上記投映像表示用部材を可視光領域の光に対して透過性を有する構成とすることによりヘッドアップディスプレイの投影像表示用のハーフミラーとすることができる。投映像表示用ハーフミラーは、プロジェクターから投映された画像を視認可能に表示できるとともに、画像が表示されている同じ面側から投映像表示用ハーフミラーを観察したときに、反対の面側にある情報又は風景を同時に観察できる。

【実施例】

【0130】

以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

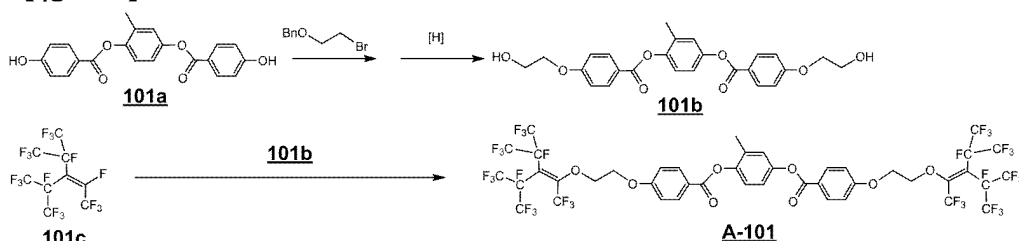
【0131】

【化合物（A-101）の合成】

化合物（A-101）を下記ルートで合成した。

【0132】

【化62】



【0133】

<ジアルコール（101b）の合成>

ヒドロキシ安息香酸およびメチルヒドロキノンからなるジフェノール（101a）（40 mmol）と、2-ブromoエチルベンジルエーテル（85 mmol）とを、炭酸カリウム（90 mmol）存在下、ジメチルアセトアミド（DMAc）80 mL中にて、90℃で3時間反応させた。酢酸エチルと塩酸水を加えて分液処理を行い、メタノールを加えて生じた固体をろ取した。

ろ取した固体をすべて用いて、酢酸エチル 200 mL 中で、パラジウム触媒（1.2 g，5%パラジウム／活性炭素、デグサタイプ E 101 O/W 5% Pd，wako 社製）存在下、水素と反応させた。

反応終了後、セライトろ過によりパラジウム触媒を除去し、メタノールを加えて生じた固体をろ取した。酢酸エチルとメタノールを用いて再結晶をおこない、ジアルコール（101b）（2工程収率 82%）を得た。

【0134】

<化合物（A-101）の合成>

ジアルコール（101b）（10 mmol）とトリエチルアミン（24 mmol）とを DMAc 50 mL に溶解させ、フッ素化合物（101c）（26 mmol）を滴下し、40℃で4時間反応させた。

その後、酢酸エチルと塩酸水を加えて分液処理を行った後、エバポレーターにて濃縮し、カラム精製を行い、化合物（A-101）（収率 65%）を得た。

得られた化合物（A-101）の $^1\text{H-NMR}$ （Nuclear Magnetic Resonance）データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz、 CDCl_3 ） δ （ppm）：2.3（s，3H）、4.3–4.6（m，8H）、7.1–7.3（m，7H）、8.1（d，2H）

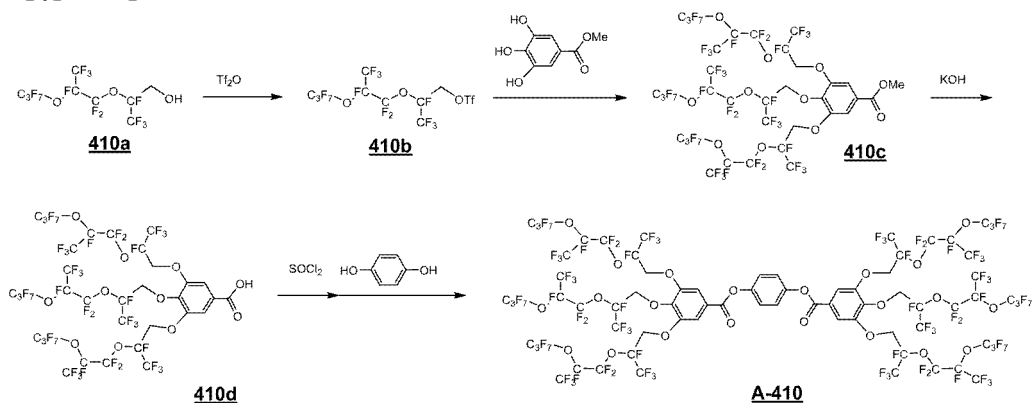
【0135】

[化合物（A-410）の合成]

化合物（A-410）を下記ルートで合成した。

【0136】

【化 63】



【0137】

<エステル（410b）の合成>

塩化メチレン 100 mL にアルコール（410a）（100 mmol）を加え、そこへトリエチルアミン（105 mmol）を加えた。この溶液を氷水に浸し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物（105 mmol）を内温が 20℃以下になるように滴下し、氷冷下で1時間反応させた。反応液を分液操作に施し、有機層をエバポレーターにより濃縮した。得られた液体を減圧蒸留し、対応するトリフルオロメタンスルホン酸エステル（410b）（収率 88%）を得た。

【0138】

<エステル（410c）の合成>

エステル（410b）（46.5 mmol）と没食子酸メチルエステル（15 mmol）とを、炭酸カリウム（46.5 mmol）存在下、DMAc 15 mL 中にて、90℃で2時間反応させた。分液処理の後、カラム精製を行い、エステル（410c）（収率 80%）を得た。

得られたエステル（410c）の $^1\text{H-NMR}$ データを以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （400 MHz、 CDCl_3 ） δ （ppm）：3.9（s，3H）、4.1–4.5（m，6H）、7.1（s，2H）

【0139】

<カルボン酸(410d)の合成>

エステル(410c)(10mmol)をエタノール30mlおよび水3ml中に加えた。この溶液に水酸化カリウム(15mmol)を添加し2時間加熱した。この反応液を塩酸水溶液に滴下し、酢酸エチルを加えて分液処理後、エバポレーターにて濃縮し、カラム精製を行い、カルボン酸(410d)(収率79%)を得た。

【0140】

<化合物(A-410)の合成>

カルボン酸(410d)(4.0mmol)をトルエン20mlと触媒量のジメチルホルムアミド(DMF)中で塩化チオニル(6.0mmol)と反応させて酸クロライドとし、過剰の塩化チオニル及びトルエンを除去後、テトラヒドロフラン(THF)8ml、触媒量の4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を系中に添加した。

そこへ、THF8mlに溶かしたハイドロキノン(2.0mmol)を添加し、ジイソプロピルエチルアミン(4.2mmol)とTHF3mlの混合液を滴下し、室温で3時間反応させた。

分液操作後、エバポレーターにて濃縮し、カラム精製を行い、化合物(A-410)(収率49%)を得た。

得られた化合物(A-410)の $^1\text{H-NMR}$ データを以下に示す。

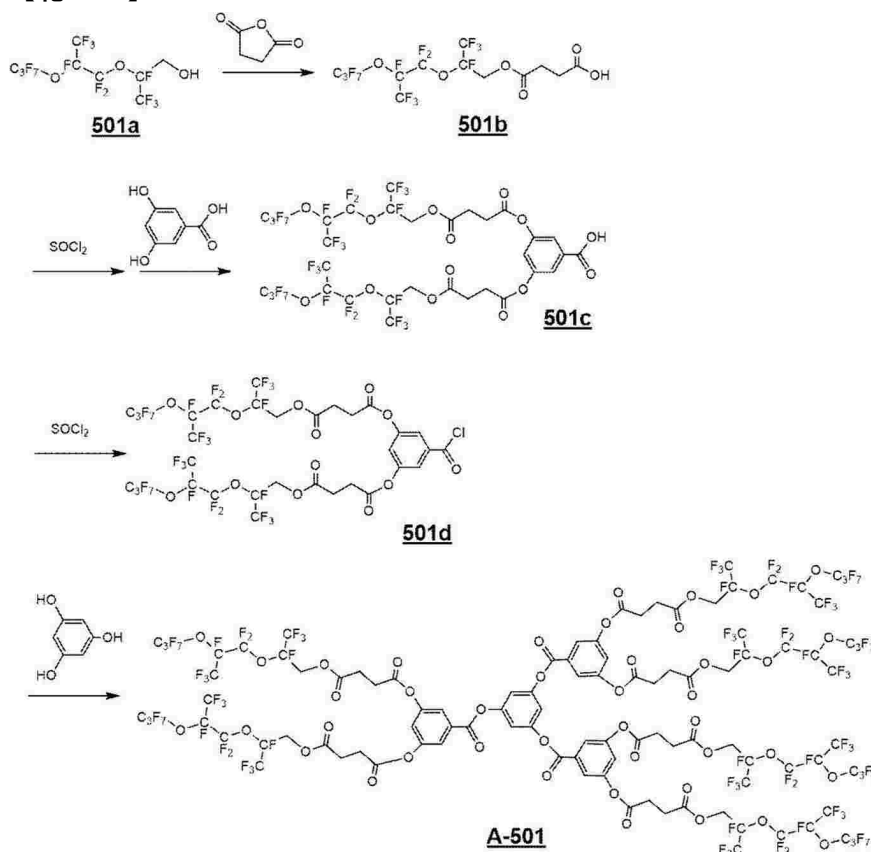
$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) δ (ppm): 4.1-4.5(m, 12H)、7.1-7.3(s $\times$ 2, 4H+4H)

【0141】

化合物(A-501)を下記ルートで合成した。

【0142】

【化64】



【0143】

<カルボン酸(501b)の合成>

アルコール(501a)(20mmol)とコハク酸無水物(20mmol)をテトラ

ヒドロフラン中で、触媒量のトリエチルアミンとともに２時間還流した。トルエンと１Ｍ塩酸水で分液操作をしたのち、トルエンを減圧濃縮して５０１ｂを得た（収率９８％）。

【０１４４】

<カルボン酸（５０１ｃ）の合成>

カルボン酸（５０１ｂ）（１５ｍｍｏｌ）およびトルエン４０ｍｌの溶液に、触媒量のＤＭＦを加えて塩化チオニル（１８ｍｍｏｌ）と反応させて酸クロライドとし、過剰の塩化チオニル及びトルエンを除去した。

次に、テトラヒドロフラン中、３，５－ジヒドロキシ安息香酸（５ｍｍｏｌ）と５０１ｂの酸クロライドを加え、氷冷下でピリジン（２０ｍｍｏｌ）を滴下した後、室温で２時間反応した。水（５ｍｌ）を加えた後、４０℃で３０分さらに攪拌してから、酢酸エチルと１Ｍ塩酸水で分液操作を実施し、最後にメタノールと水を加えて生じた固体をろ過し、これを乾燥させてカルボン酸（５０１ｃ）を得た（収率７４％）。

得られたカルボン酸（５０１ｃ）の¹H-NMRデータを以下に示す。

¹H-NMR（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ₃）δ（ｐｐｍ）：２．７－２．９（ｍ，８Ｈ）、４．２－４．５（ｍ，４Ｈ）、７．６（ｓ，１Ｈ）、７．８（ｓ，２Ｈ）

【０１４５】

<酸クロライド（５０１ｄ）の合成>

カルボン酸（５０１ｃ）（１０ｍｍｏｌ）およびトルエン３０ｍｌの溶液に、触媒量のＤＭＦを加えて塩化チオニル（１４ｍｍｏｌ）と反応させて酸クロライドとし、過剰の塩化チオニル及びトルエンを除去して酸クロライド（５０１ｄ）を得た（収率９９％）。

【０１４６】

<Ａ－５０１の合成>

酸クロライド（５０１ｄ）（９ｍｍｏｌ）と触媒量のＤＭＡＰをＴＨＦ２０ｍｌの溶液とし、そこへ、ＴＨＦ８ｍｌに溶かした１，３，５－トリヒドロキシベンゼン（２．９ｍｍｏｌ）を添加し、ジイソプロピルエチルアミン（９．５ｍｍｏｌ）とＴＨＦ５ｍｌの混合液を滴下したのち、室温で３時間反応させた。分液操作後、エバポレーターにて濃縮し、カラム精製を行い、化合物（Ａ－５０１）（収率６２％）を得た。

得られた化合物（Ａ－５０１）の¹H-NMRデータを以下に示す。

¹H-NMR（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ₃）δ（ｐｐｍ）：２．７－２．９（ｍ，２４Ｈ）、４．２－４．５（ｍ，１２Ｈ）、７．３（ｓ，３Ｈ）、７．６（ｓ，３Ｈ）、７．８（ｓ，６Ｈ）

【０１４７】

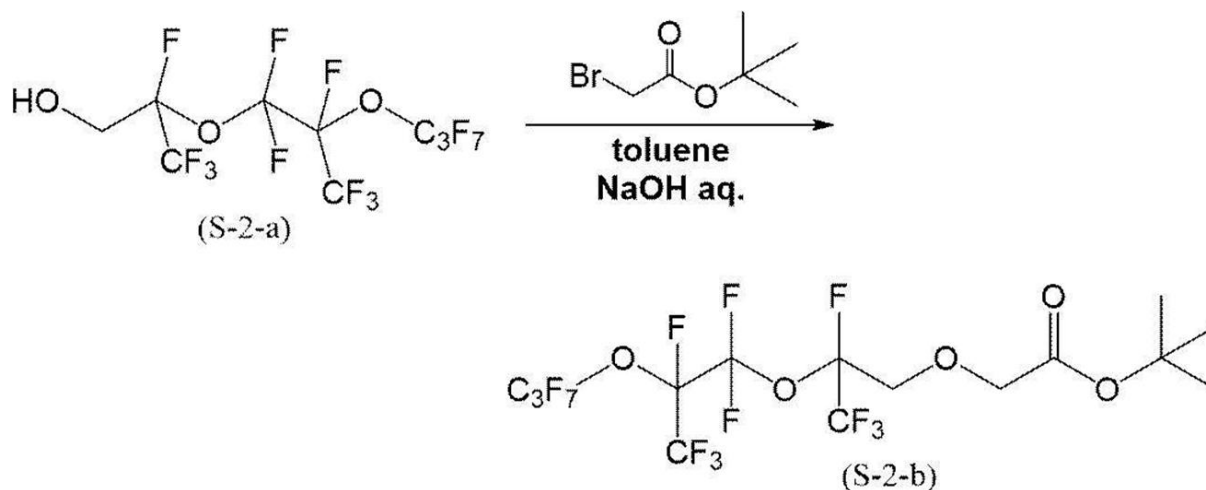
〔含フッ素化合物の合成〕

【０１４８】

<化合物（Ｓ－２－ｂ）の合成>

化合物（Ｓ－２－ｂ）を下記ルートで合成した。

【化６５】



【0149】

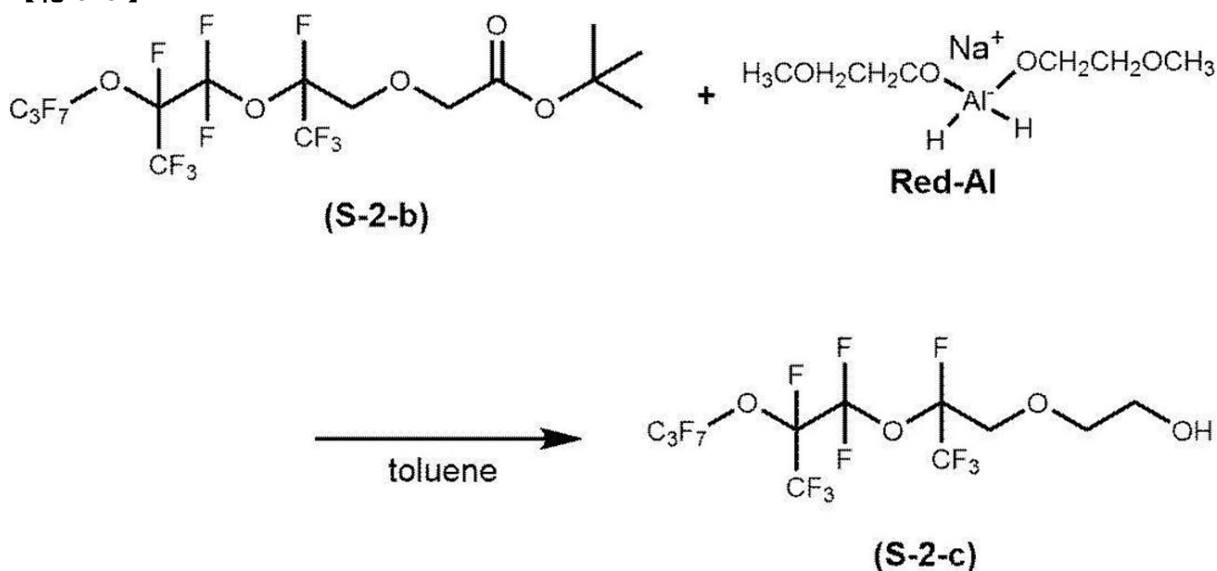
1 L三口フラスコに、化合物 (S-2-a) 200 g (0.42 mol)、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 28.2 g (0.08 mol)、水 13 mL、および、トルエン 180 mLを入れた。次に、室温下でブromo酢酸 t-ブチル 96.8 g (0.50 mol)を添加し、添加後内温を 30℃に昇温した。そこへ水酸化ナトリウム 66.4 g (1.66 mol)を水 66 mLに溶解した液を内温 40℃以下を保持しながら滴下した。内温 35℃で 2 時間攪拌し、反応液を 20℃に冷却した。次に、濃塩酸 145 mLと水 145 mLを混合した液を滴下し、静置後水層を除去した。有機層に食塩 51 g、水 460 mL、および、トルエン 180 mLを添加し、攪拌した。静置後、再び水層を除去し、有機層を 25%食塩水 350 mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過により除去し、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。定量的に無色オイル状の化合物 (S-2-b)を 250 g 得た。

【0150】

<化合物 (S-2-c) の合成>

化合物 (S-2-c) を下記ルートで合成した。

【化 66】



【0151】

窒素気流下、2 L三口フラスコに、Red-Al 122.2 g (0.42 mol)、トルエン 196 mLを入れ、内温 10℃以下に冷却した。そこへ、化合物 (S-2-b) 247 g (0.41 mol)を滴下し、トルエン 50 mLで洗いこみを行った。滴下後、内温を 40℃に昇温し 30分攪拌後、Red-Al 12.0 g (0.04 mol)を添加した。添加後さらに 40℃で 30分攪拌し、反応液を 15℃以下に冷却した。ロッシェル塩四水和物 132.5 g (0.94 mol)を水 153 mLに溶解した液を滴下し、30分攪拌した。静置後、水層を除去し、有機層にロッシェル塩四水和物 66.3 g (0.47 mol)を水 76 mLに溶解した液を添加し、5分攪拌した。静置後、水層を除去し有機層を 10%食塩水 260 mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過により除去し、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。淡黄色オイル状の化合物 (S-2-c)を 217 g (収率 99%) 得た。

【0152】

<化合物 (S-2-d) の合成>

化合物 (S-2-d) を下記ルートで合成した。

10

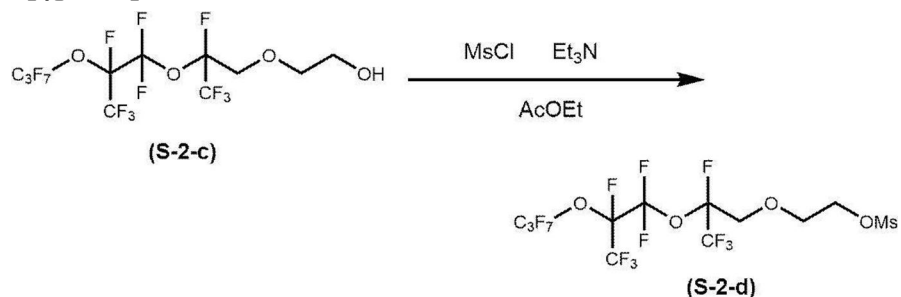
20

30

40

50

【化 6 7】



10

【 0 1 5 3】

2 L三口フラスコに、化合物 (S-2-c) 205 g (0.39 mol)、酢酸エチル 246 mL、および、メタンスルホニルクロリド 53.6 g (0.47 mol) を入れ、内温 10℃以下に冷却した。そこへ、内温 20℃以下を保持しながらトリエチルアミン 42.8 g (0.42 mol) を滴下した。滴下後、内温を 25℃に昇温し 2 時間攪拌した。ヘキサン 246 mL、10%食塩水 246 mL、および、重曹 6.2 g を混合した液を添加し、5 分攪拌した。静置後、水層を除去し有機層を 10%食塩水 246 mL で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過により除去し、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。淡黄色オイル状の化合物 (S-2-d) を 233 g (収率 99%) 得た。

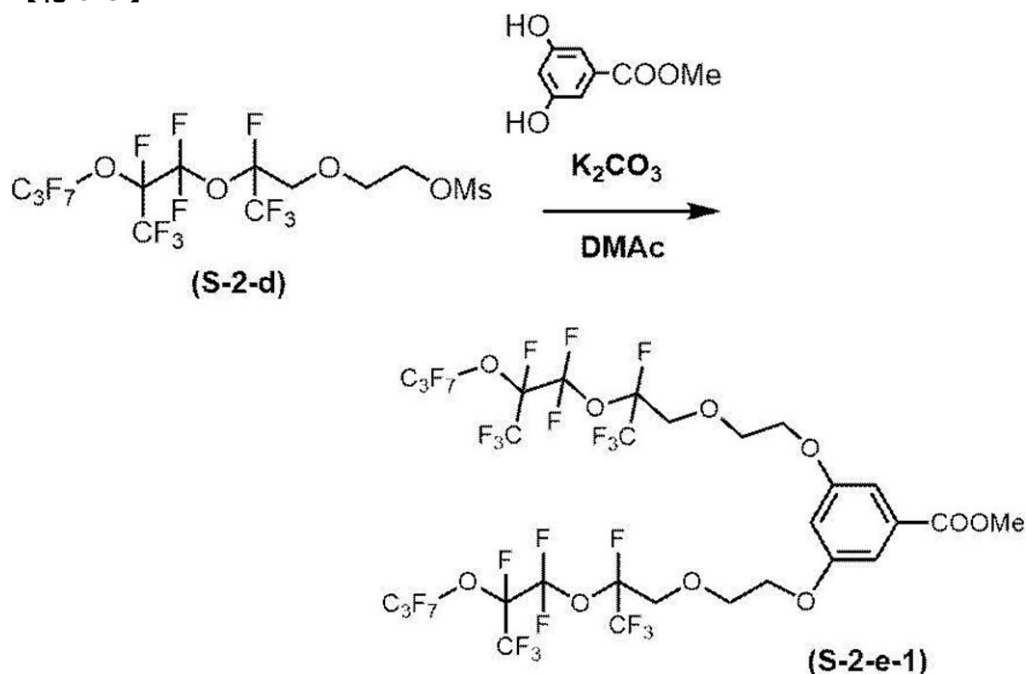
20

【 0 1 5 4】

<化合物 (S-2-e-1) の合成>

化合物 (S-2-e-1) を下記ルートで合成した。

【化 6 8】



30

40

【 0 1 5 5】

窒素気流下、1 L三口フラスコに、3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチル 14.0 g (83 mmol)、ジメチルアセトアミド 324 mL、および、炭酸カリウム 36.8 g (266 mmol) を入れ、内温 90℃に昇温した。そこへ、化合物 (S-2-d) 104 g (172 mmol) を滴下し、2 時間攪拌した。反応液を 25℃に冷却し、酢酸エチル 300 mL、濃塩酸 3 mL、および、水 500 mL を添加して攪拌した。静置後、水層を除去し有機層を 10%食塩水 150 mL で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過により除去し、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。淡

50

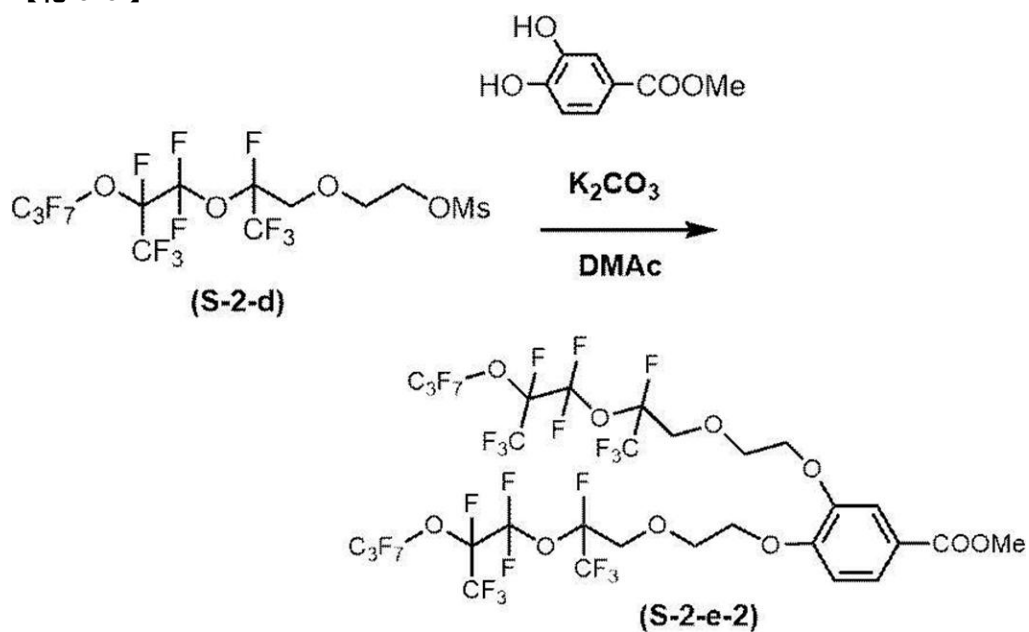
黄色オイル状の化合物 (S-2-e-1) を 96.5 g (収率 98%) 得た。

【0156】

<化合物 (S-2-e-2) の合成>

化合物 (S-2-e-2) を下記ルートで合成した。

【化69】



【0157】

原料の 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルを 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸メチルに変更する以外は、化合物 (S-2-e-1) と同様に合成し、淡黄色オイル状の化合物 (S-2-e-1) を 96.5 g (収率 98%) 得た。

【0158】

<化合物 (S-2-e-3) の合成>

化合物 (S-2-e-3) を下記ルートで合成した。

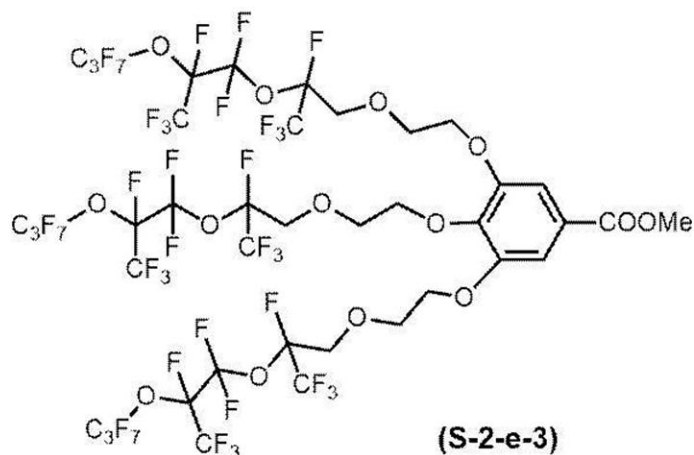
10

20

30

40

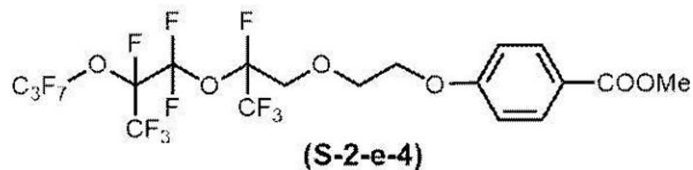
50



原料の 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルを 3, 4, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルに変更し、かつ化合物 (S-2-d) と炭酸カリウムの使用量を 1.5 倍量に変更した以外は、化合物 (S-2-e-1) と同様に合成し、淡黄色オイル状の化合物 (S-2-e-3) を 116 g (収率 90%) 得た。

<化合物 (S-2-e-4) の合成>

化合物 (S-2-e-4) を下記ルートで合成した。



原料の 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルを 4-ジヒドロキシ安息香酸メチルに変更し、かつ化合物 (S-2-d) と炭酸カリウムの使用量を半分に変更した以外は、化合物 (S-2-e-1) と同様に合成し、淡黄色オイル状の化合物 (S-2-e-4) を 50

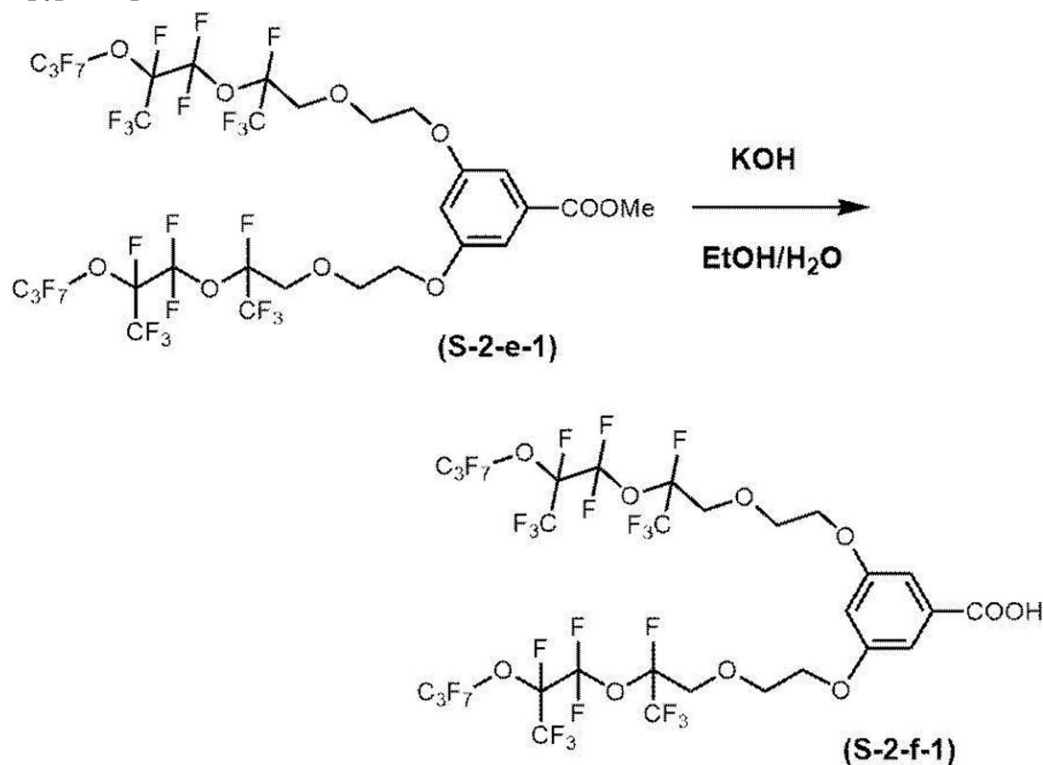
・ 4 g (収率 92%) 得た。

【0162】

<化合物 (S-2-f-1) の合成>

化合物 (S-2-f-1) を下記ルートで合成した。

【化72】



【0163】

1 L三口フラスコに、化合物 (S-2-e-1) 45.0 g (38 mmol)、エタノール 145 mL、水酸化カリウム 5.3 g (95 mmol)、および、水 53 mL を入れ、内温 70℃ で 1 時間攪拌した。反応液を 20℃ まで冷却後、酢酸エチル 240 mL、濃塩酸 7 mL、および、水 241 mL を添加し、攪拌した。静置後、水層を除去して有機層を 10% 食塩水 150 mL で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過により除去し、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。褐色オイル状の化合物 (S-2-f-1) を 41.1 g (収率 97%) 得た。

【0164】

<化合物 (S-2-f-2) の合成>

化合物 (S-2-f-2) を下記ルートで合成した。

10

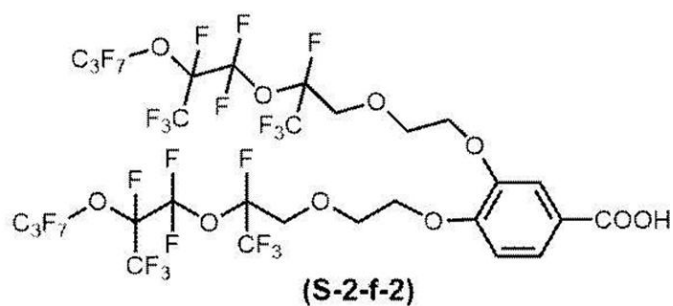
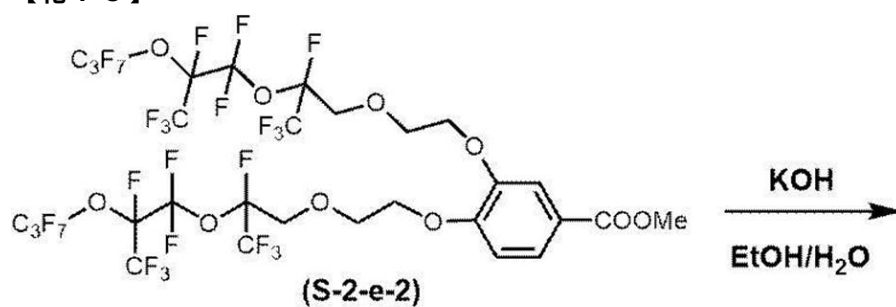
20

30

40

50

【化 7 3】



【0165】

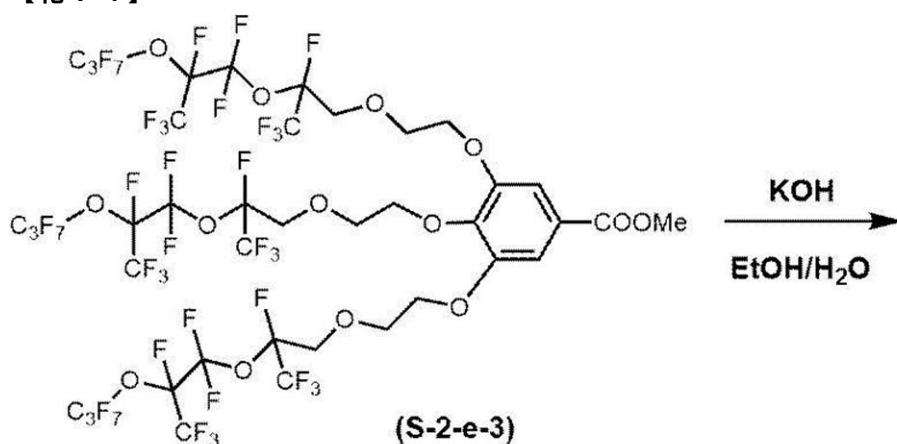
原料の化合物 (S-2-e-1) を化合物 (S-2-e-2) に変更する以外は、化合物 (S-2-f-1) と同様に合成し、褐色オイル状の化合物 (S-2-f-1) を 40.5 g (収率 96%) 得た。

【0166】

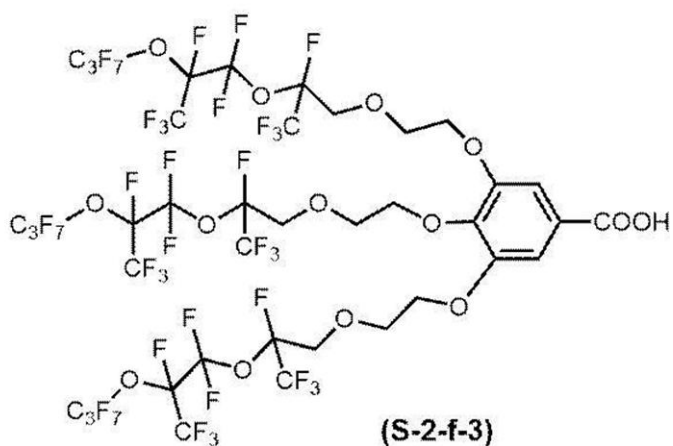
<化合物 (S-2-f-3) の合成>

化合物 (S-2-f-3) を下記ルートで合成した。

【化 7 4】



10



20

【0167】

原料の化合物 (S-2-e-1) を化合物 (S-2-e-3) に変更する以外は、化合物 (S-2-f-1) と同様に合成し、褐色オイル状の化合物 (S-2-f-3) を 113.8 g (収率 85%) 得た。

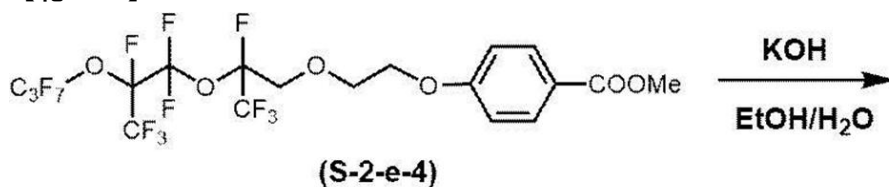
30

【0168】

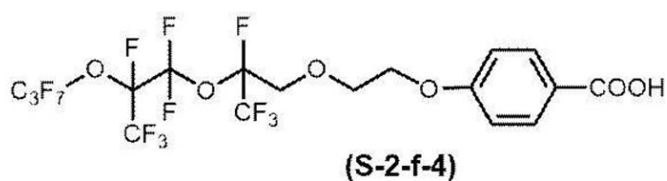
<化合物 (S-2-f-4) の合成>

化合物 (S-2-f-4) を下記ルートで合成した。

【化 7 5】



40



【0169】

原料の化合物 (S-2-e-1) を化合物 (S-2-e-4) に変更する以外は、化合物 (S-2-f-1) と同様に合成し、褐色オイル状の化合物 (S-2-f-4) を 51

50

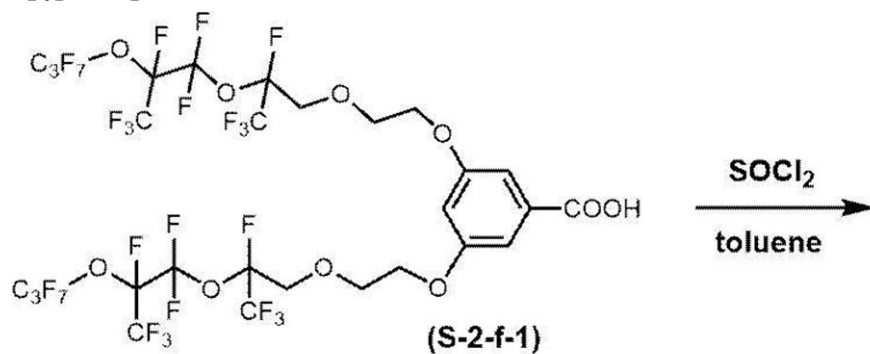
・ 5 g (収率 95%) 得た。

【0170】

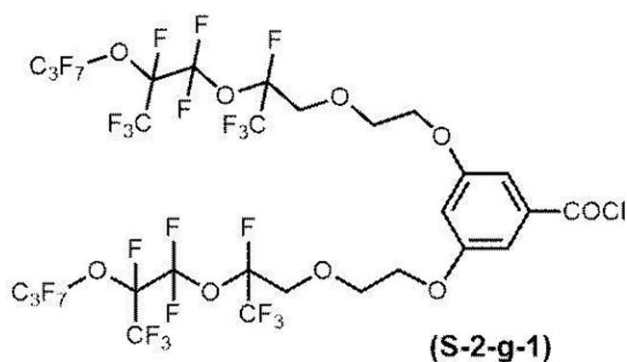
<化合物 (S-2-g-1) の合成>

化合物 (S-2-g-1) を下記ルートで合成した。

【化76】



10



20

【0171】

100 mL三口フラスコに、化合物 (S-2-f-1) 9.5 g (8.1 mmol)、ジメチルホルムアミド 0.13 mL、および、トルエン 23 mLを入れ、内温 70 °C に昇温した。そこへ、塩化チオニル 1.2 mL (18 mmol) を添加し、1 時間攪拌した。トルエンを減圧留去し、定量的に褐色オイル状の化合物 (S-2-g-1) 9.7 g を得た。

30

【0172】

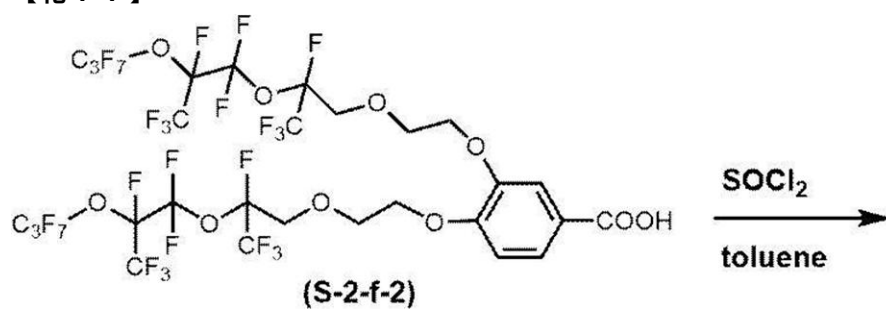
<化合物 (S-2-g-2) の合成>

化合物 (S-2-g-2) を下記ルートで合成した。

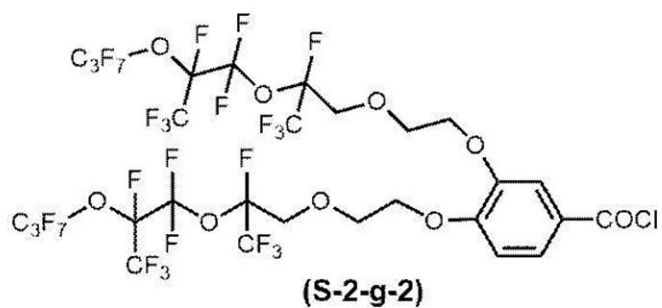
40

50

【化 7 7】



10



【0 1 7 3】

20

原料の化合物 (S-2-f-1) を化合物 (S-2-f-2) に変更する以外は、化合物 (S-2-g-1) と同様に合成し、定量的に褐色オイル状の化合物 (S-2-g-2) 9.8 g を得た。

【0 1 7 4】

<化合物 (S-2-g-3) の合成>

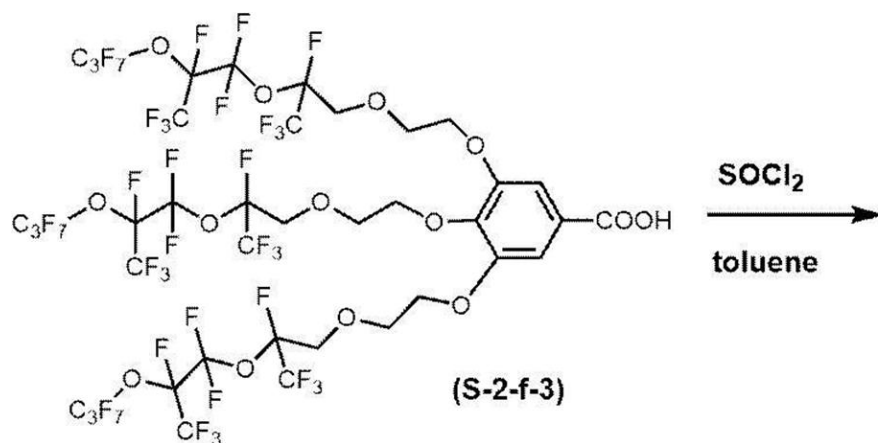
化合物 (S-2-g-3) を下記ルートで合成した。

30

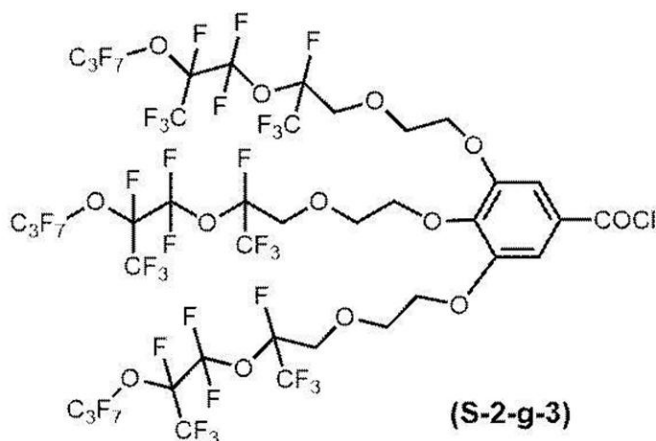
40

50

【化 7 8】



10



20

【 0 1 7 5】

原料の化合物 (S-2-f-1) を化合物 (S-2-f-3) に変更する以外は、化合物 (S-2-g-1) と同様に合成し、定量的に褐色オイル状の化合物 (S-2-g-3) 9.9 g を得た。

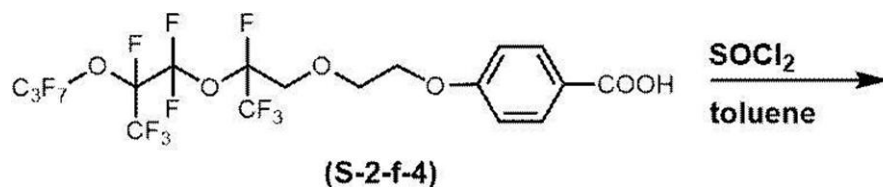
30

【 0 1 7 6】

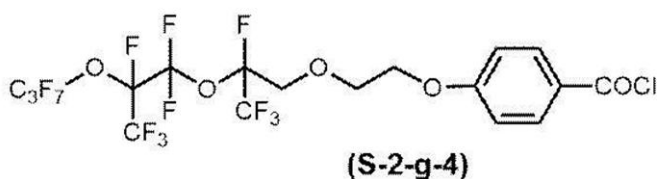
<化合物 (S-2-g-4) の合成>

化合物 (S-2-g-4) を下記ルートで合成した。

【化 7 9】



40



【 0 1 7 7】

原料の化合物 (S-2-f-1) を化合物 (S-2-f-4) に変更する以外は、化合物 (S-2-g-1) と同様に合成し、定量的に褐色オイル状の化合物 (S-2-g-4) 9.6 g を得た。

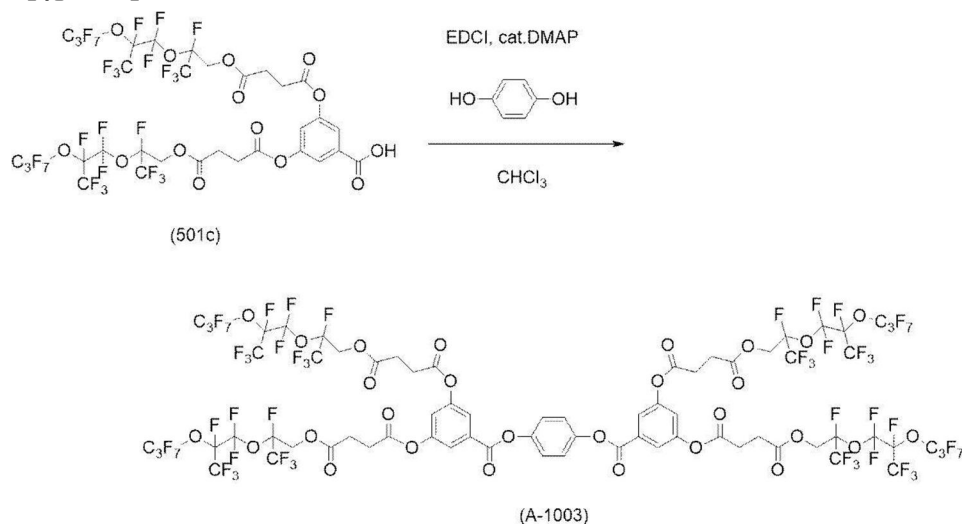
50

【0178】

[化合物(A-1003)の合成]

化合物(A-1003)を下記ルートで合成した。

【化80】



10

【0179】

100mL三口フラスコに、化合物(501c) 3.0g (2.3mmol)、ハイドロキノン117mg (1.0mmol)、N-ジメチルアミノピリジン13mg (0.1mmol)、クロロホルム20mL、および、EDC (1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド) 塩酸塩0.62g (3.3mmol)を入れ、25℃で1時間攪拌した。反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体の化合物(A-1003)を1.41g (収率50%)得た。

20

得られた化合物(A-1003)の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.85 (d, 4H), 7.46 (s, 4H), 7.32 (t, 2H), 5.02-4.88 (m, 8H), 3.06-3.03 (m, 8H), 2.94-2.80 (m, 8H)

【0180】

[化合物(A-1017)の合成]

原料を1, 5-ジヒドロキシナフタレンに変更する以外は化合物(A-1003)と同様に合成し、白色固体の化合物(A-1017)を1.5g (収率52%)得た。

得られた化合物(A-1017)の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.98 (t, 6H), 7.69-7.60 (m, 4H), 7.38 (t, 2H), 5.02-4.88 (m, 8H), 3.08-3.05 (m, 8H), 2.95-2.92 (m, 8H)

【0181】

[化合物(A-1101)の合成]

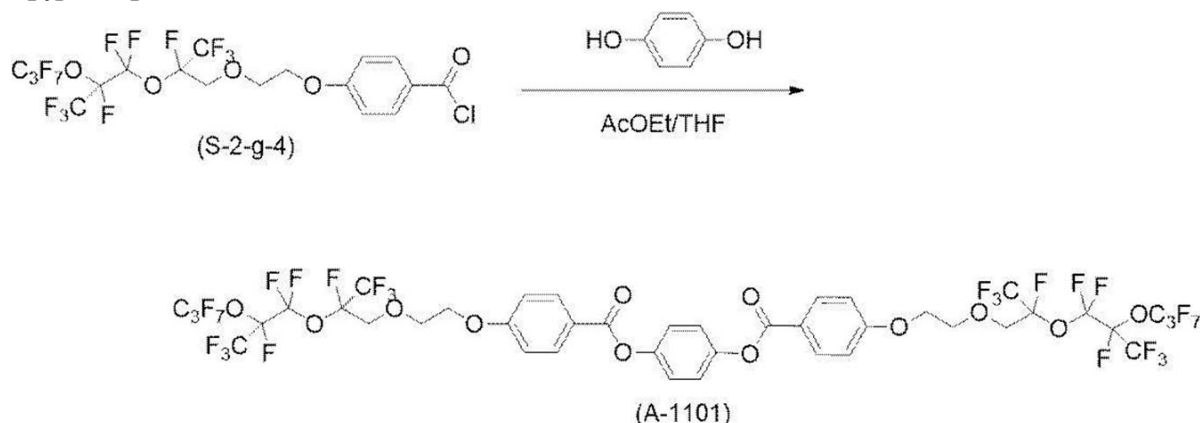
化合物(A-1101)を下記ルートで合成した。

30

40

50

【化 8 1】



10

【0182】

2 L三口フラスコに、化合物（S-2-g-4）152.7 g（0.23 mol）、テトラヒドロフラン466 mL、酢酸エチル467 mL、および、ハイドロキノン11.5 g（0.10 mol）を入れ、内温10℃以下に冷却した。そこへ、トリエチルアミン31.7 g（0.31 mol）を滴下し、滴下終了後に内温を25℃に昇温した。25℃で2時間攪拌し、メタノール30 mLを添加して5分攪拌した。酢酸エチル305 mL、1 M塩酸水200 mLを添加し、攪拌した。静置後、水層を除去して有機層を10%食塩水305 mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過により除去し、有機層をロータリーエバポレーターで濃縮した。褐色オイル状の粗体を176.2 g得た。粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、白色固体の化合物（A-1101）を107.0 g（収率75%）得た。

20

得られた化合物（A-1101）の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR（溶媒：重アセトン）δ（ppm）：8.17-8.14（m, 4H），7.37（s, 4H），7.15（d, 4H），4.45-4.11（m, 8H），4.13-4.11（m, 4H）

【0183】

〔化合物（A-1102）の合成〕

原料の化合物（S-2-g-4）を化合物（S-2-g-2）に変更する以外は、化合物（A-1101）と同様に合成し、無色ワックス状の化合物（A-1102）を164 g（収率65%）得た。

得られた化合物（A-1102）の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR（溶媒：重アセトン）δ（ppm）：7.87（dd, 2H），7.80（d, 2H），7.36（s, 4H），7.21（d, 2H），4.47-4.44（m, 8H），4.40-4.34（m, 8H），4.14-4.09（m, 8H）

【0184】

〔化合物（A-1103）の合成〕

原料の化合物（S-2-g-4）を化合物（S-2-g-1）に変更する以外は、化合物（A-1101）と同様に合成し、無色ワックス状の化合物（A-1103）を162 g（収率64%）得た。

得られた化合物（A-1103）の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR（溶媒：重アセトン）δ（ppm）：7.40（s, 4H），7.37（d, 4H），6.88（s, 2H），4.44-4.10（m, 8H），4.34-4.31（m, 8H），4.11-4.09（m, 8H）

【0185】

〔化合物（A-1104）の合成〕

原料の化合物（S-2-g-4）を化合物（S-2-g-3）に変更する以外は、化合物（A-1101）と同様に合成し、無色オイル状の化合物（A-1104）を160 g

30

40

50

(収率 63%) 得た。

得られた化合物 (A-1104) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

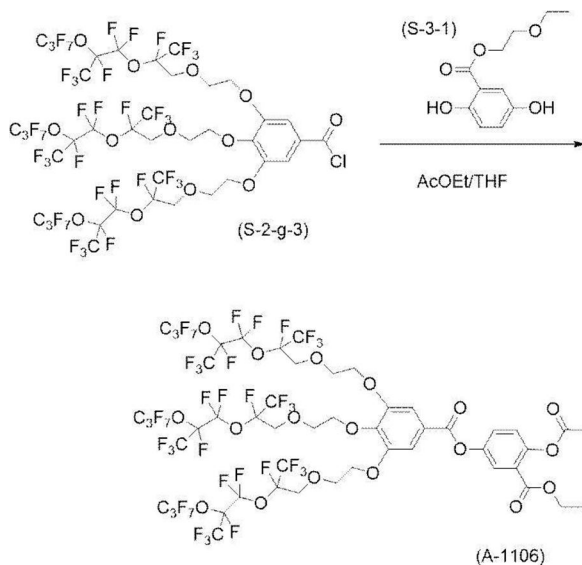
$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.54 (s, 4H), 7.37 (s, 4H), 4.46–4.33 (m, 24H), 4.14–4.12 (m, 8H), 4.03–4.00 (m, 4H)

【0186】

〔化合物 (A-1106) の合成〕

化合物 (A-1106) を下記ルートで合成した。

【化82】



10

20

【0187】

原料のハイドロキノン化合物 (S-3-1) に変更する以外は、化合物 (A-1104) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1106) を 220.4 g (収率 59%) 得た。

得られた化合物 (A-1106) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.93 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.57 (d, 4H), 7.46 (d, 1H), 4.47–4.30 (m, 26H), 4.15–4.13 (m, 8H), 4.03–4.01 (m, 4H), 3.53 (t, 2H), 3.33 (t, 2H), 1.05 (t, 3H)

【0188】

〔化合物 (A-1107) の合成〕

原料のハイドロキノン化合物をテトラフルオロハイドロキノンに変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1107) を 166 g (収率 64%) 得た。

得られた化合物 (A-1107) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.94 (dd, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.28 (d, 2H), 4.48–4.37 (m, 16H), 4.15–4.10 (m, 8H)

【0189】

〔化合物 (A-1108) の合成〕

原料のハイドロキノン化合物を 2,5-ジ tert-ブチルヒドロキノンに変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1108) を 177 g (収率 67%) 得た。

得られた化合物 (A-1108) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.90 (dd, 2H), 7.77 (

30

40

50

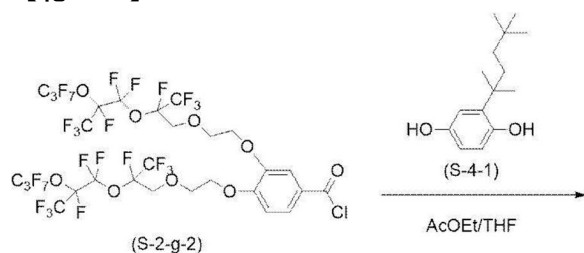
s, 2 H), 7.27 (d, 2 H), 7.20 (s, 2 H), 4.48–4.35 (m, 16 H), 4.14–4.11 (m, 8 H), 1.36 (s, 18 H)

【0190】

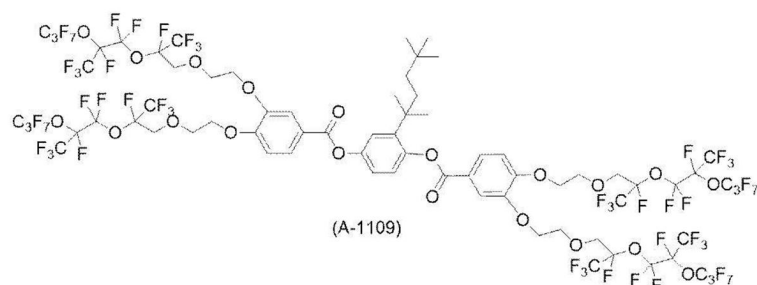
〔化合物 (A-1109) の合成〕

化合物 (A-1109) を下記ルートで合成した。

〔化83〕



10



20

【0191】

原料のハイドロキノン化合物 (S-4-1) に変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1109) を 164 g (収率 62%) 得た。

得られた化合物 (A-1109) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.92–7.85 (m, 2 H), 7.76 (dd, 2 H), 7.37 (s, 1 H), 7.22–7.20 (m, 4 H), 4.48–4.35 (m, 16 H), 4.14–4.10 (m, 8 H), 1.95 (s, 2 H), 1.42 (s, 6 H), 0.82 (s, 9 H)

30

【0192】

〔化合物 (A-1115) の合成〕

原料のハイドロキノン化合物を p-フェニレンジアミンに変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1115) を 171 g (収率 68%) 得た。

得られた化合物 (A-1115) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 9.42 (s, 2 H), 7.79 (s, 4 H), 7.67 (d, 4 H), 7.12 (d, 2 H), 4.47–4.44 (m, 8 H), 4.34–4.31 (m, 8 H), 4.11–4.09 (m, 8 H)

40

【0193】

〔化合物 (A-1117) の合成〕

原料のハイドロキノン化合物を p-フェニレンジアミンに変更する以外は、化合物 (A-1104) と同様に合成し、無色ワックス状の化合物 (A-1117) を 216 g (収率 60%) 得た。

得られた化合物 (A-1117) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 9.47 (s, 2 H), 7.76 (s, 4 H), 7.37 (s, 4 H), 4.46–4.33 (m, 20 H), 4.28–4.26 (m, 4 H), 4.13–4.11 (m, 8 H), 4.01–3.98 (m, 4 H)

【0194】

50

[化合物 (A-1119) の合成]

原料のハイドロキノンを4, 4'-ジヒドロキシビフェニルに変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色ワックス状の化合物 (A-1119) を182 g (収率71%) 得た。

得られた化合物 (A-1119) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.86 (d, 2H), 7.81-7.76 (m, 6H), 7.38 (d, 4H), 7.22 (d, 2H), 4.48-4.35 (m, 16H), 4.14-4.10 (m, 8H)

【0195】

[化合物 (A-1121) の合成]

原料のハイドロキノンを4, 4'-ジヒドロキシビフェニルに変更する以外は、化合物 (A-1104) と同様に合成し、無色ワックス状の化合物 (A-1121) を232 g (収率63%) 得た。

得られた化合物 (A-1121) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.82 (d, 4H), 7.55 (s, 4H), 7.38 (d, 4H), 4.47-4.33 (m, 24H), 4.15-4.13 (m, 8H), 4.03-4.01 (m, 4H)

【0196】

[化合物 (A-1131) の合成]

原料のハイドロキノンを1, 5-ジヒドロキシナフタレンに変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1131) を188 g (収率73%) 得た。

得られた化合物 (A-1131) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 8.01 (d, 2H), 8.00-7.87 (m, 2H), 7.62 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 4.49-4.38 (m, 16H), 4.16-4.11 (m, 8H)

【0197】

[化合物 (A-1132) の合成]

原料のハイドロキノンを1, 5-ジヒドロキシナフタレンに変更する以外は、化合物 (A-1103) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1132) を178 g (収率69%) 得た。

得られた化合物 (A-1132) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.93 (d, 2H), 7.65 (t, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.49 (s, 4H), 6.94 (s, 2H), 4.45-4.35 (m, 16H), 4.13-4.11 (m, 8H)

【0198】

[化合物 (A-1133) の合成]

原料のハイドロキノンを1, 5-ジヒドロキシナフタレンに変更する以外は、化合物 (A-1104) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1133) を235 g (収率64%) 得た。

得られた化合物 (A-1133) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.91 (d, 2H), 7.67 (s, 4H), 7.64 (t, 2H), 7.51 (d, 2H), 4.47-4.37 (m, 24H), 4.16-4.14 (m, 8H), 4.04-4.03 (m, 4H)

【0199】

[化合物 (A-1135) の合成]

原料のハイドロキノンを1, 5-ジアミノナフタレンに変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1135) を154 g (収率60%) 得た。

得られた化合物 (A-1135) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 9.57 (s, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.85–7.79 (m, 6H), 7.55 (t, 2H), 7.18 (d, 2H), 4.48–4.45 (m, 8H), 4.38–4.35 (m, 8H), 4.13–4.10 (m, 8H)

【0200】

〔化合物 (A-1137) の合成〕

原料のハイドロキノン₁を1, 5-ジアミノナフタレンに変更する以外は、化合物 (A-1104) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1137) を227 g (収率60%) 得た。

得られた化合物 (A-1137) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

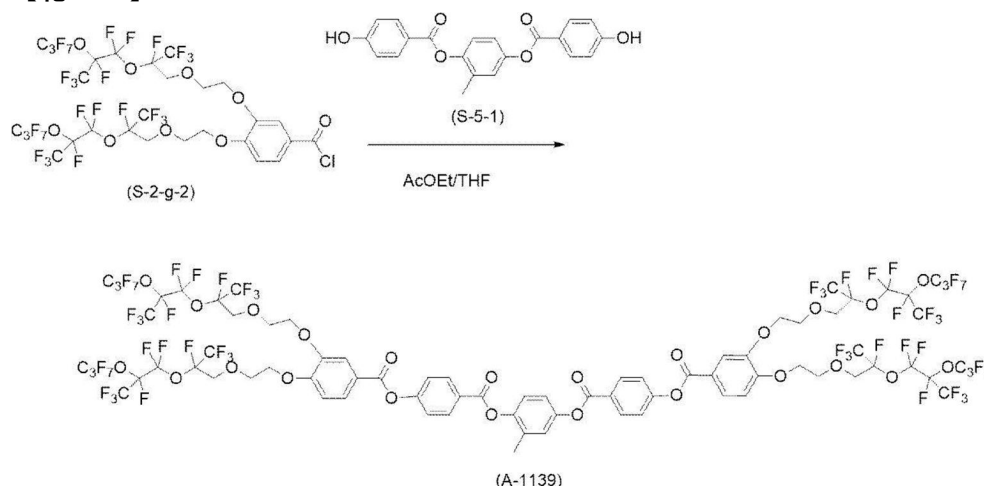
$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 9.64 (s, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.55 (s, 4H), 7.55 (t, 2H), 4.47–4.38 (m, 24H), 4.15–4.14 (m, 8H), 4.03–4.02 (m, 4H)

【0201】

〔化合物 (A-1139) の合成〕

化合物 (A-1139) を下記ルートで合成した。

【化84】



【0202】

原料のハイドロキノン₁を化合物 (S-5-1) に変更する以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1139) を189 g (収率68%) 得た。

得られた化合物 (A-1139) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 8.36–8.31 (m, 4H), 7.89 (d, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.55–7.52 (m, 4H), 7.49–7.22 (m, 5H), 4.48–4.36 (m, 18H), 4.14–4.10 (m, 8H)

【0203】

〔化合物 (A-1142) の合成〕

化合物 (A-1142) を下記ルートで合成した。

10

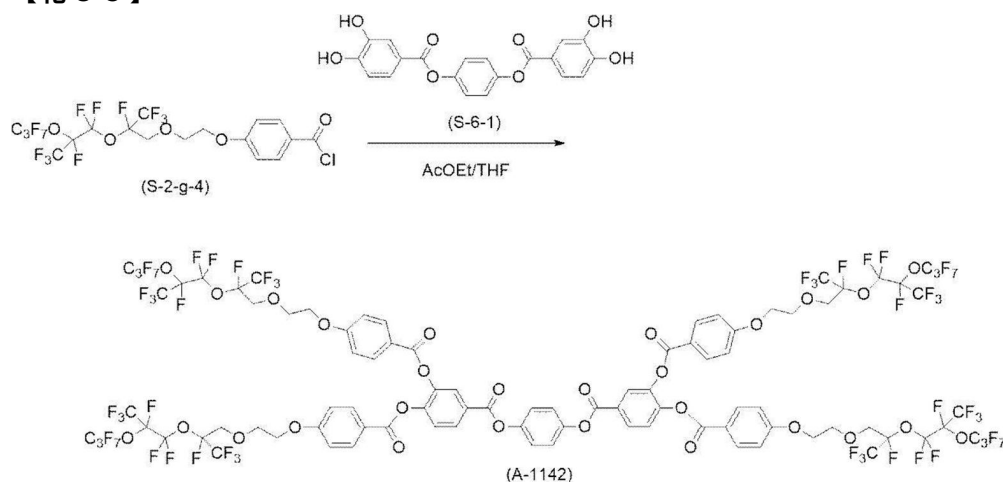
20

30

40

50

【化 8 5】



10

【0204】

原料のハイドロキノン化合物 (S-6-1) に変更し、かつ化合物 (S-2-g-4) およびトリエチルアミンの使用量を 2 倍にする以外は、化合物 (A-1101) と同様に合成し、無色固体の化合物 (A-1142) を 175 g (収率 58%) 得た。

得られた化合物 (A-1142) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 8.28–8.25 (m, 4H), 8.07–8.03 (m, 8H), 7.73 (d, 2H), 7.50 (s, 4H), 7.05 (d, 8H), 4.42 (s, 4H), 4.39 (s, 4H), 4.31 (t, 8H), 4.08 (s, 8H)

20

【0205】

[化合物 (A-1144) の合成]

原料のハイドロキノン化合物をフロログルシノールに変更し、化合物 (S-2-g-2) およびトリエチルアミンの使用量を 1.5 倍にする以外は、化合物 (A-1102) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1144) を 195 g (収率 52%) 得た。

得られた化合物 (A-1144) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.86 (d, 3H), 7.77 (s, 3H), 7.23 (s, 3H), 7.21 (d, 3H), 4.47–4.34 (m, 24H), 4.13–4.09 (m, 12H)

30

【0206】

[化合物 (A-1145) の合成]

原料のハイドロキノン化合物をフロログルシノールに変更し、化合物 (S-2-g-1) およびトリエチルアミンの使用量を 1.5 倍にする以外は、化合物 (A-1103) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1145) を 209 g (収率 56%) 得た。

得られた化合物 (A-1145) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.48 (s, 6H), 7.29 (s, 3H), 6.88 (s, 3H), 4.44 (s, 6H), 4.40 (s, 6H), 4.31 (t, 12H), 4.10 (t, 12H)

40

【0207】

[化合物 (A-1146) の合成]

原料のハイドロキノン化合物をフロログルシノールに変更し、化合物 (S-2-g-3) およびトリエチルアミンの使用量を 1.5 倍にする以外は、化合物 (A-1104) と同様に合成し、無色オイル状の化合物 (A-1146) を 275 g (収率 51%) 得た。

得られた化合物 (A-1146) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: 重アセトン) δ (ppm): 7.55 (s, 6H), 7.23 (s, 3H), 4.48–4.32 (m, 34H), 4.12 (t, 12H), 4.01 (t, 8H)

50

【0208】

【化合物(A-1153)の合成】

原料のハイドロキノンを経、2-ジヒドロキシエタンに変更する以外は、化合物(A-1104)と同様に合成し、無色オイル状の化合物(A-1153)を178g(収率50%)得た。

得られた化合物(A-1153)の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

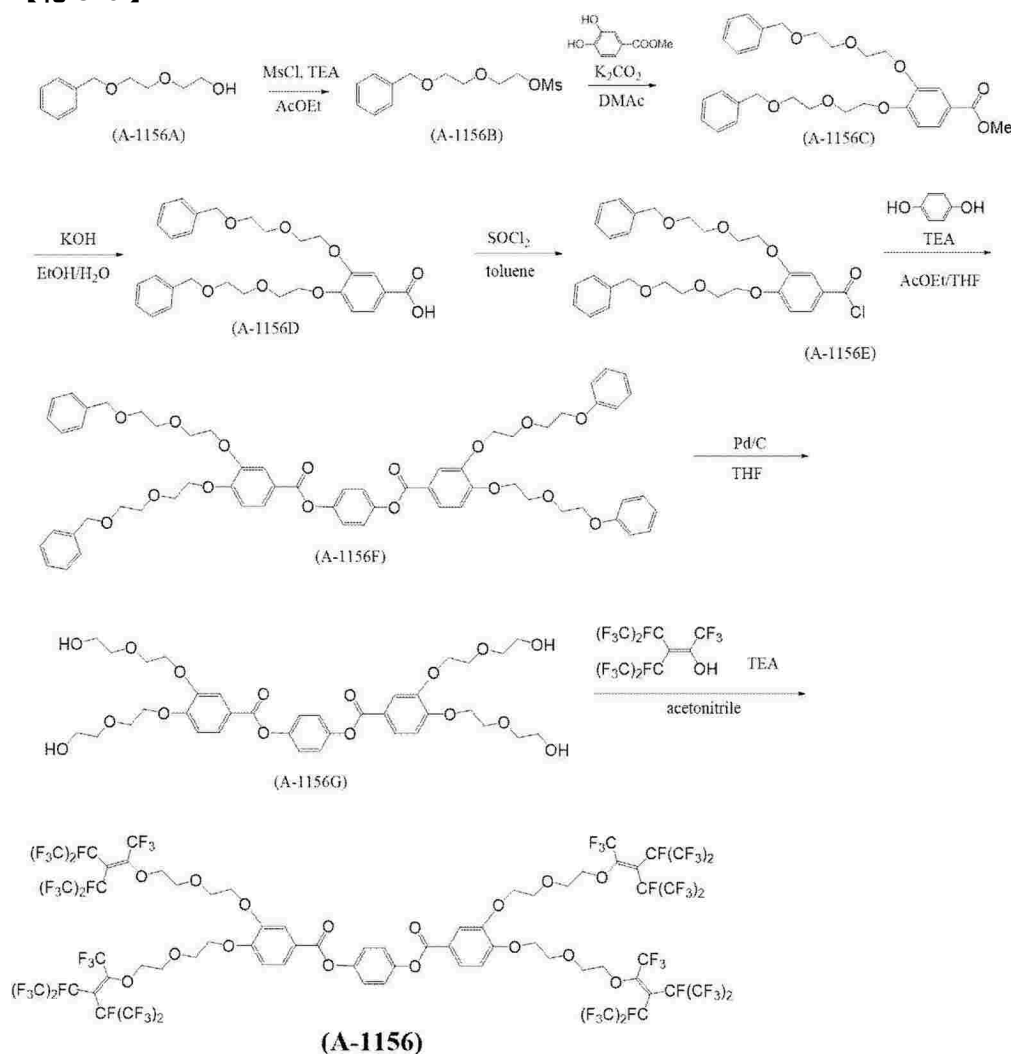
$^1\text{H-NMR}$ (溶媒:重アセトン) δ (ppm): 7.36(s, 4H), 4.66(s, 4H), 4.40(d, 12H), 4.26(t, 12H), 4.09(t, 8H), 3.97(t, 4H)

【0209】

【化合物(A-1156)の合成】

化合物(A-1156)を下記ルートで合成した。

【化86】



【0210】

<化合物(A-1156B)の合成>

200mL三口フラスコに(A-1156A)20.0g(0.1mol)、酢酸エチル24mLを入れ、氷冷で内温10℃に冷却した。そこへ、メタンスルホン酸クロリド14.0g(0.12mol)、次いでトリエチルアミン11.3g(0.11mol)を滴下した。滴下終了後、内温を30℃に昇温し1時間攪拌した。酢酸エチル24mL、水30mLを添加し、5分間攪拌した。水層を除去し、有機層に5%重曹水10mL、10%食塩水24mLを添加して攪拌した。水層を除去し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤を濾過で除去し、ろ液を減圧濃縮した。無色オイル状の化合物(A-11

56B)を25.8g(収率92%)得た。

【0211】

＜化合物(A-1156C)の合成＞

窒素気流下、300mL三口フラスコに3,4-ジヒドロキシ安息香酸メチル3.0g(18mmol)、N-ジメチルアセトアミド74mLを入れた。内温を90℃に昇温し、化合物(A-1156B)10.1g(37mmol)を滴下した。滴下終了後、内温90℃で2時間攪拌し、反応液を室温まで冷却した。そこへ、酢酸エチル98mL、1規定塩酸水49mL、濃塩酸5mLを滴下し、攪拌した。水層を除去し、有機層を10%食塩水49mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を濾過で除去し、ろ液を減圧濃縮した。黄色オイル状の化合物(A-1156C)を8.9g(収率94%)得た。

10

【0212】

＜化合物(A-1156D)の合成＞

300mL三口フラスコに化合物(A-1156C)8.8g(16mmol)、エタノール63mL、水酸化カリウム3.8g(67mmol)、水23mLを入れ、内温70℃で1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル106mL、濃塩酸6.9mL、水106mLを添加して攪拌した。水層を除去し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥して乾燥剤を濾過で除去した後、ろ液を減圧濃縮した。褐色オイル状の化合物(A-1156D)を5.6g(収率65%)得た。

20

【0213】

＜化合物(A-1156F)の合成＞

200mL三口フラスコに化合物(A-1156D)5.3g(10mmol)、N-ジメチルホルムアミド0.16mL、トルエン30mLを入れ、内温75℃に昇温した。そこへ、塩化チオニル1.5mL(21mmol)を滴下し、75℃で1時間攪拌した。トルエンを減圧留去し、定量的に化合物(A-1156E)を得た。そこへ、テトラヒドロフラン52mL、酢酸エチル52mL、ハイドロキノン0.5g(5mmol)を添加し、内温を10℃に降温した。トリエチルアミン1.4g(14mmol)を滴下し、滴下後内温を25℃に昇温した。25℃で1時間攪拌後、水5mLを添加して5分間攪拌した。そこへ、酢酸エチル50mL、1規定塩酸水60mLを添加し、攪拌した。水層を除去し、有機層を10%食塩水50mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を濾過で除去し、ろ液を減圧濃縮した。褐色オイル状の化合物(A-1156F)を3.6g(収率60%)得た。

30

【0214】

＜化合物(A-1156G)の合成＞

100mL三口フラスコに化合物(A-1156F)3.1g(2.8mmol)、テトラヒドロフラン31mL、10%パラジウム炭素0.3g(0.3mmol)を入れ、水素バルーンを装着した。内温30℃で2時間攪拌し、反応液をセライト濾過した。ろ材をテトラヒドロフランで洗浄し、ろ液を減圧濃縮した。褐色オイル状の化合物(A-1156G)を2.1g(収率70%)得た。

【0215】

＜化合物(A-1156)の合成＞

100mL三口フラスコに化合物(A-1156G)1.0g(1.0mmol)、アセトニトリル10mL、トリエチルアミン0.7g(7mmol)、ヘキサフルオロプロペン3.2g(7mmol)を入れ、25℃で3時間攪拌した。そこへ、1規定塩酸水10mL、酢酸エチル30mLを添加し、攪拌した。水層を除去し、有機層を10%食塩水30mLで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤を濾過で除去し、ろ液を減圧濃縮した。粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、無色オイル状の化合物(A-1156)を3.3g(収率70%)得た。

40

得られた化合物(A-1156)の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR(溶媒:重アセトン)δ(ppm):7.86(d,2H),7.74(s

50

, 2 H), 7.36 (s, 4 H), 7.19 (d, 2 H), 4.48-4.45 (m, 2 H), 4.32-4.17 (m, 14 H), 3.99-3.90 (m, 16 H)

【0216】

〔化合物(A-1301)の合成〕

原料のハイドロキノンを4-ヒドロキシビフェニルに変更し、かつ化合物(S-2-g-2)およびトリエチルアミンの使用量を半分にする以外は、化合物(A-1102)と同様に合成し、無色固体の化合物(A-1301)を97g(収率70%)得た。

得られた化合物(A-1301)の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR(溶媒:重アセトン) δ(ppm): 7.70(dd, 1H), 7.75(d, 3H), 7.70(d, 2H), 7.50(t, 2H), 7.40-7.34(m, 3H), 7.20(d, 1H), 4.47-4.32(m, 8H), 4.11(t, 4H)

10

【0217】

〔化合物(A-1302)の合成〕

原料のハイドロキノンを4-ヒドロキシビフェニルに変更し、かつ化合物(S-2-g-1)およびトリエチルアミンの使用量を半分にする以外は化合物(A-1103)と同様に合成し、無色液体の化合物(A-1302)を97g(収率70%)得た。

得られた化合物(A-1302)の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR(溶媒:重アセトン) δ(ppm): 7.77(d, 2H), 7.70(d, 2H), 7.49(t, 2H), 7.41-7.36(m, 5H), 6.88(t, 1H), 4.44(s, 4H), 4.41(s, 4H), 4.32(t, 4H), 4.10(t, 4H)

20

【0218】

〔化合物(A-1303)の合成〕

原料のハイドロキノンを4-ヒドロキシビフェニルに変更し、かつ化合物(S-2-g-3)およびトリエチルアミンの使用量を半分にする以外は、化合物(A-1104)と同様に合成し、無色液体の化合物(A-1303)を94g(収率68%)得た。

得られた化合物(A-1303)の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR(溶媒:重アセトン) δ(ppm): 7.77(d, 2H), 7.71(d, 2H), 7.54(s, 2H), 7.49(t, 2H), 7.41-7.34(m, 3H), 4.46-4.33(m, 12H), 4.13(t, 4H), 4.02(t, 2H)

30

【0219】

〔実施例1~29および比較例1〕

下記表1に記載されるように、本発明の化合物を液晶配向促進剤として用いて、光学異方性フィルムを形成して評価した。

まず、下記組成の塗布液を調製した。なお、液晶配向促進剤の濃度は、棒状液晶化合物の合計100質量部に対して、0.02質量部、0.03質量部、0.10質量部、および、0.20質量部となるように調整し、各塗布液を調製した。

【0220】

(液晶組成物の塗布液)

40

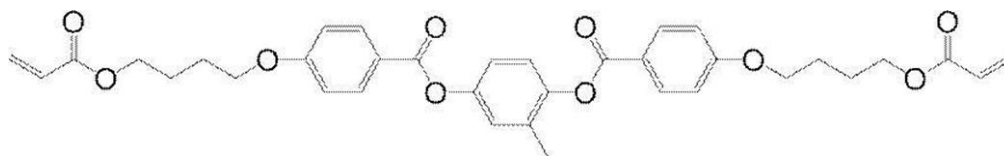
・下記の棒状液晶化合物M1	84質量部
・下記の棒状液晶化合物M2	14質量部
・下記の棒状液晶化合物M3	2質量部
・下記のキラル剤(12)	5.0質量部
・IRGACURE819(BASF社製)	3質量部
・下記表1に記載される液晶配向促進剤	上記の量
・メチルエチルケトン(MEK)	溶質濃度が25質量%となる量

【0221】

50

重合性棒状液晶化合物 M 1

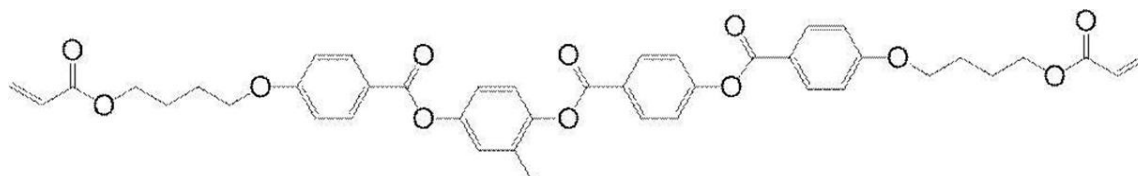
【化 8 7】



【 0 2 2 2】

重合性棒状液晶化合物 M 2

【化 8 8】

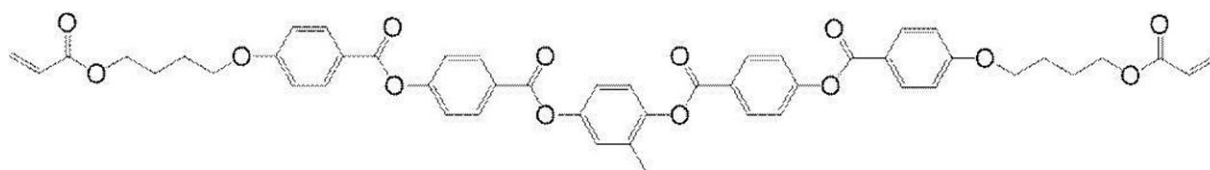


10

【 0 2 2 3】

重合性棒状液晶化合物 M 3

【化 8 9】

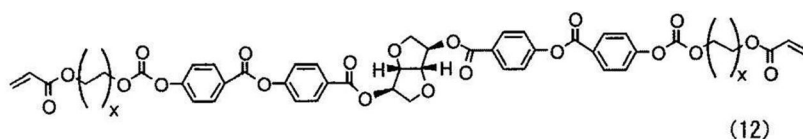


20

【 0 2 2 4】

キラル剤 (1 2)

【化 9 0】



(12)

30

【 0 2 2 5】

調製した塗布液をマイクロピペッターを用いて 50 μ l 量り取り、配向膜付ガラス上 (SE-130) に滴下してスピコートした。

次いで、85 $^{\circ}$ C で 2 分間加熱し、1 分間放冷した後、窒素雰囲気下で紫外線照射 (紫外線強度: 300 mJ / m^2) することで、光学異方性フィルムを形成した。光学異方性フィルムの膜厚は約 4 μ m であった。

また、形成した光学異方性フィルムは、コレステリック由来の緑色の選択反射性を示していた。島津製 UVPC-3000 で反射波長を測定したところ、中心波長 530 nm であった。

40

【 0 2 2 6】

製造した各光学異方性フィルムの配向性を目視及びヘイズで評価した。ヘイズは、日本電飾社製ヘイズメータ NDH2000 を用いて測定した。

また、溶解・配向促進試験を行い、液晶配向促進剤の濃度が 0.02 質量% と、0.03 質量% と、0.10 質量% と、0.20 質量% である光学異方性フィルムのヘイズ値を比較して、以下の基準で溶解・配向促進作用を評価した。結果を下記表 1 に示す。

なお、評価が高いものは、溶解性が良好で配向促進作用も大きいことを示している。評価が低いものは、主として溶解性が低いことを示している。

A : 0.15 未満

50

B : 0.15 以上 0.35 未満

C : 0.35 以上 0.90 未満

D : 0.90 以上

【0227】

【表1】

表1	液晶配向促進剤	溶媒	溶解・配向促進試験				
			濃度 0.02質量%	濃度 0.03質量%	濃度 0.10質量%	濃度 0.20質量%	濃度 0.30質量%
比較例1	化合物(Y)	MEK	C	A	C	D	D
実施例1	A-101	MEK	B	A	A	A	B
実施例2	A-410	MEK	A	A	A	B	C
実施例3	A-501	MEK	A	A	A	B	C
実施例4	A-1102	MEK	A	A	A	A	B
実施例5	A-1119	MEK	A	A	A	A	B
実施例6	A-1139	MEK	A	A	A	A	B
実施例7	A-1132	MEK	A	A	A	A	A
実施例8	A-1145	MEK	A	A	A	A	A
実施例9	A-1109	MEK	A	A	A	A	B
実施例10	A-1104	MEK	B	A	A	A	A
実施例11	A-1156	MEK	B	A	A	A	A
実施例12	A-1135	MEK	B	A	A	A	B
実施例13	A-1103	MEK	A	A	A	B	C
実施例14	A-1142	MEK	B	A	A	A	B
実施例15	A-1146	MEK	A	A	B	C	C
実施例16	A-1153	MEK	B	A	A	B	C
実施例17	A-1101	MEK	B	A	A	A	B
実施例18	A-1106	MEK	B	A	A	A	A
実施例19	A-1107	MEK	A	A	A	B	B
実施例20	A-1108	MEK	B	A	A	A	B
実施例21	A-1003	MEK	A	A	A	A	B
実施例22	A-1017	MEK	A	A	A	A	A
実施例23	A-1115	MEK	A	A	A	A	B
実施例24	A-1117	MEK	A	A	A	B	C
実施例25	A-1121	MEK	A	A	A	B	C
実施例26	A-1131	MEK	A	A	A	A	B
実施例27	A-1133	MEK	A	A	A	B	C
実施例28	A-1137	MEK	A	A	A	B	C
実施例29	A-1144	MEK	A	A	A	B	C

【0228】

上記表1中の液晶配向促進剤の構造を以下に示す。

【0229】

化合物(Y) [特開2002-129162号公報の化合物(30)]

10

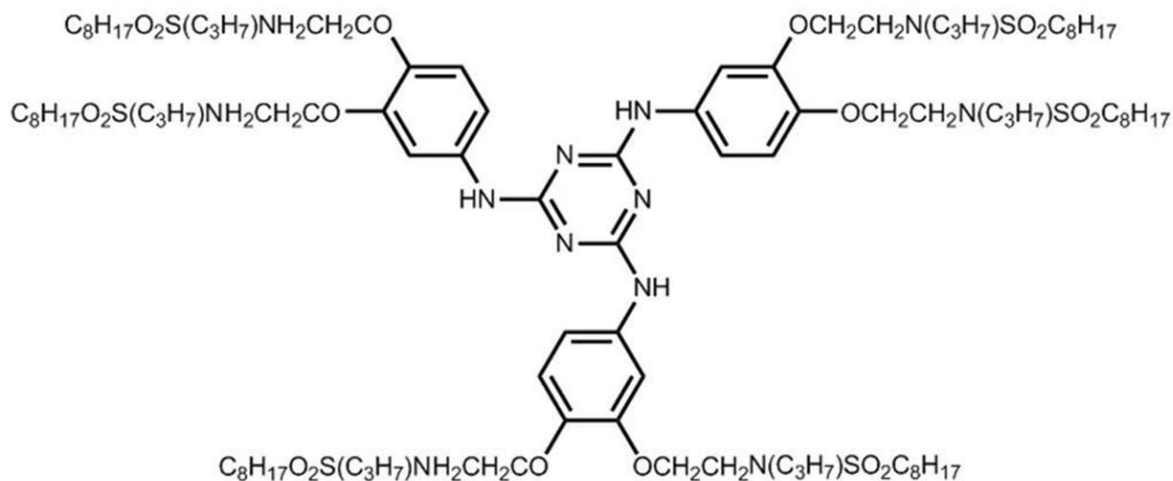
20

30

40

50

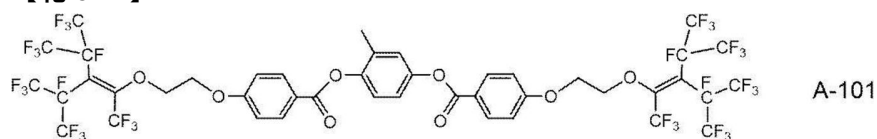
【化 9 1】



10

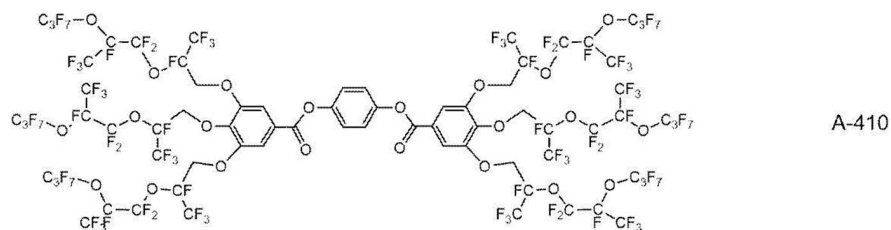
【 0 2 3 0】

【化 9 2】

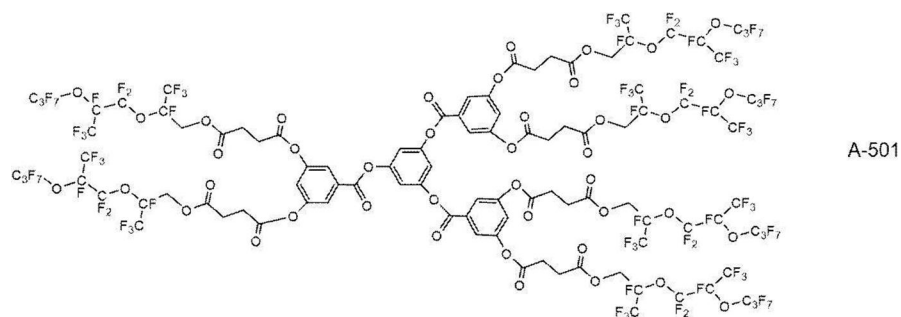


A-101

20

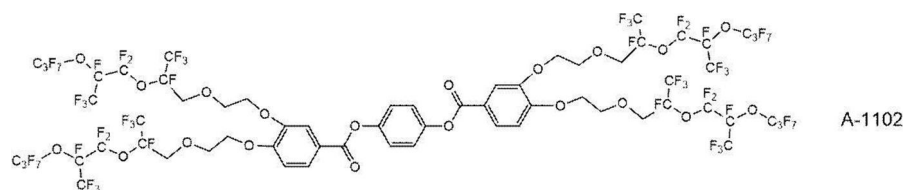


A-410



A-501

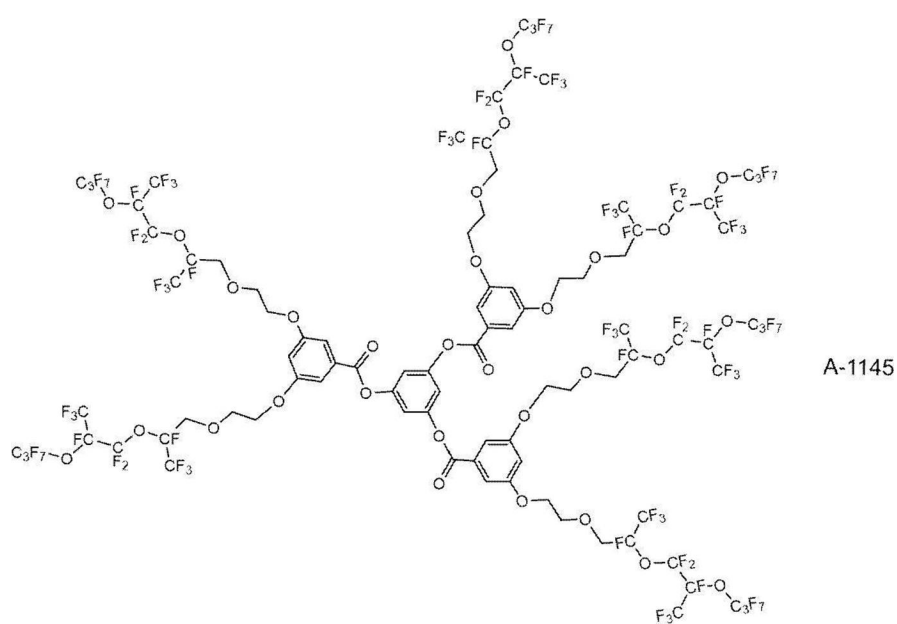
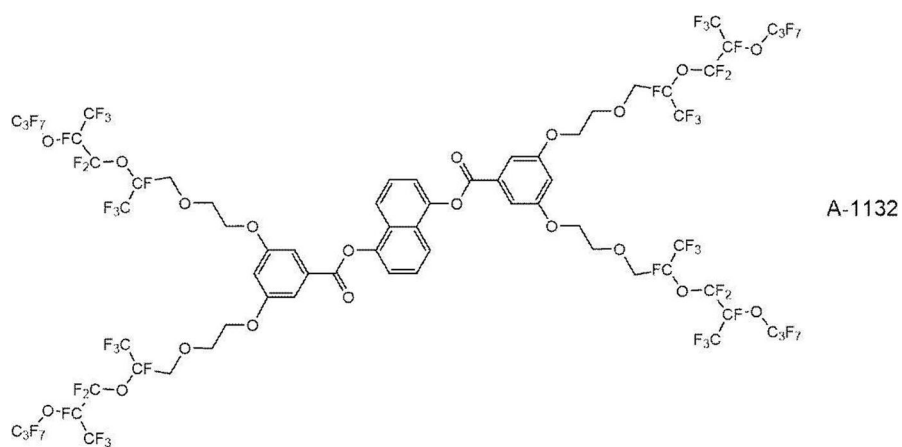
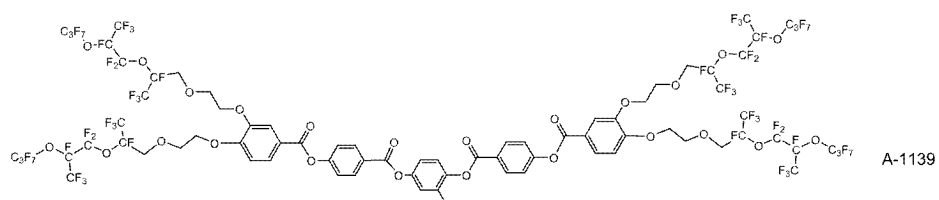
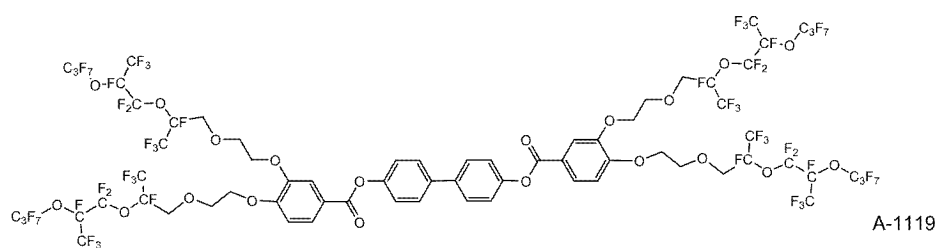
30



A-1102

40

50



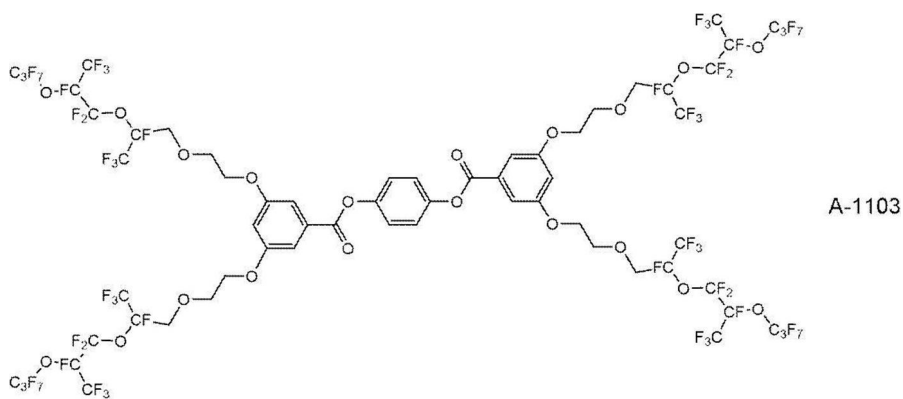
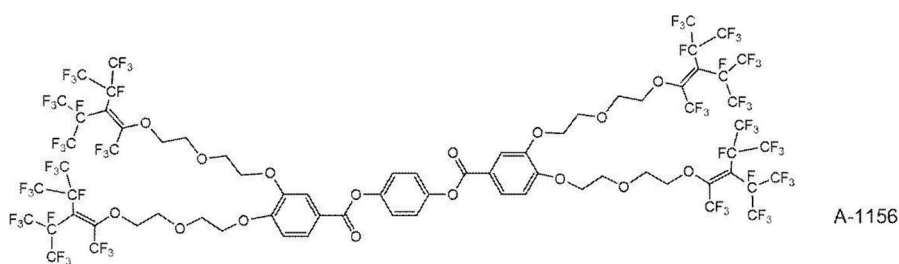
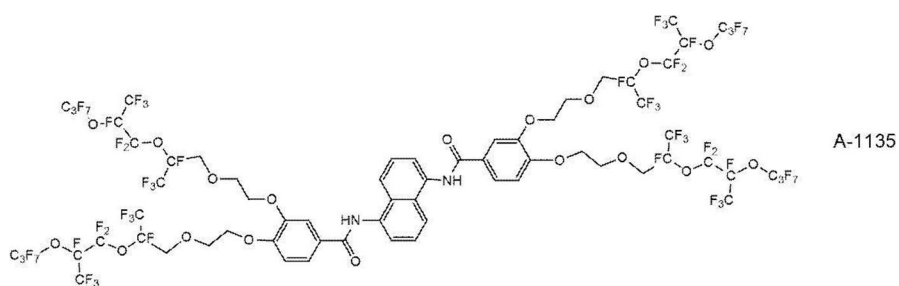
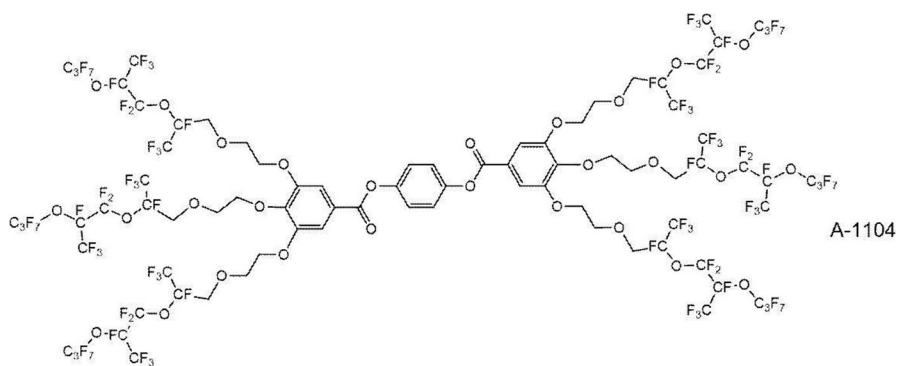
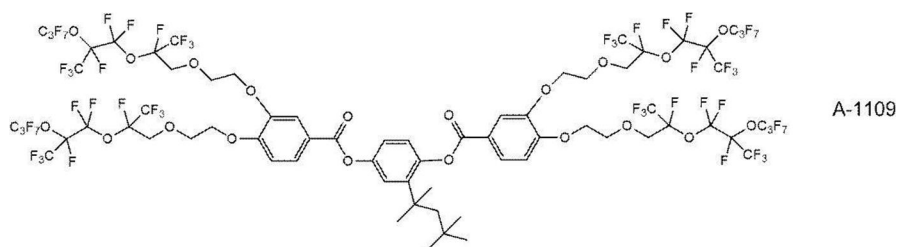
10

20

30

40

50



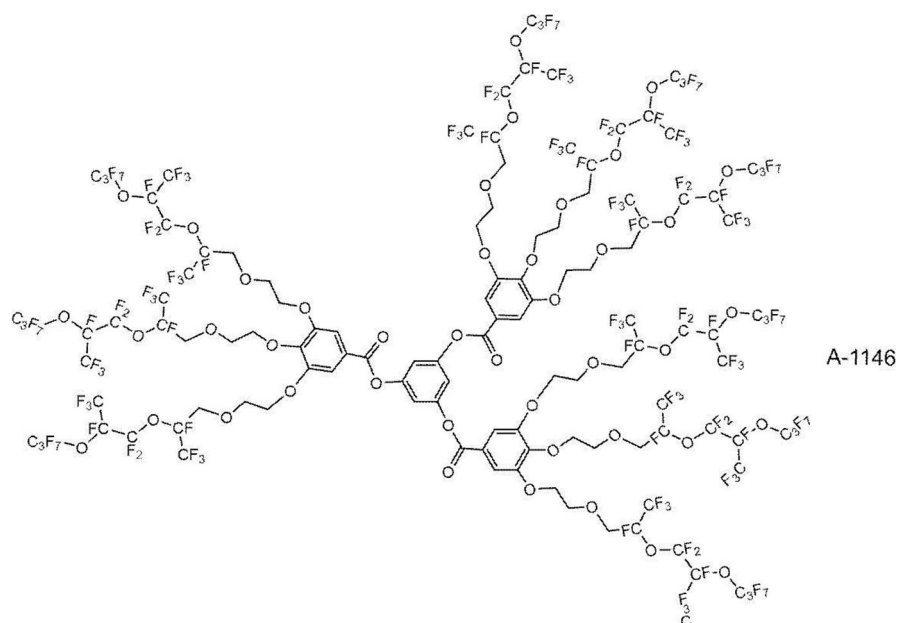
10

20

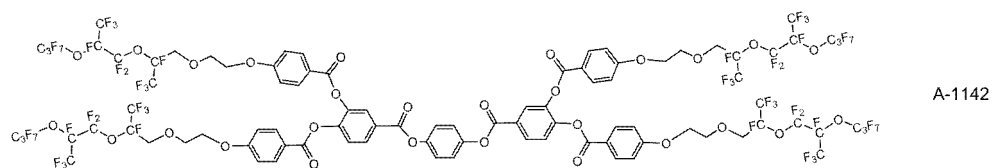
30

40

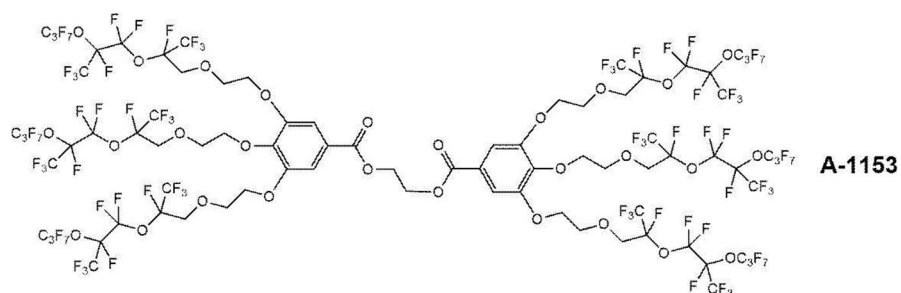
50



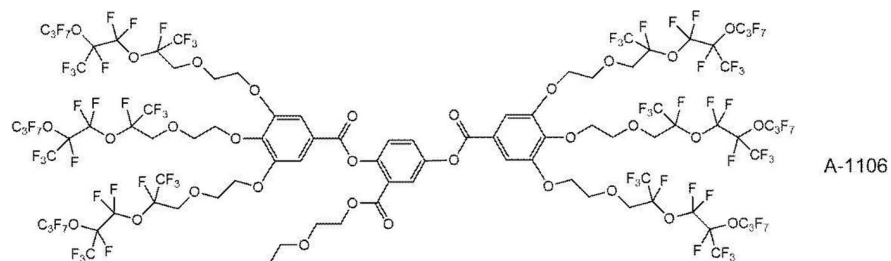
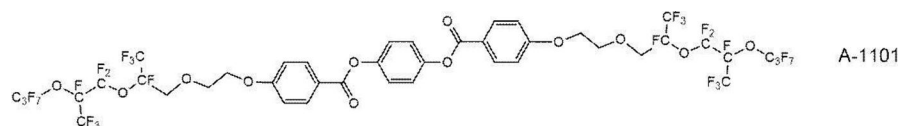
10



20

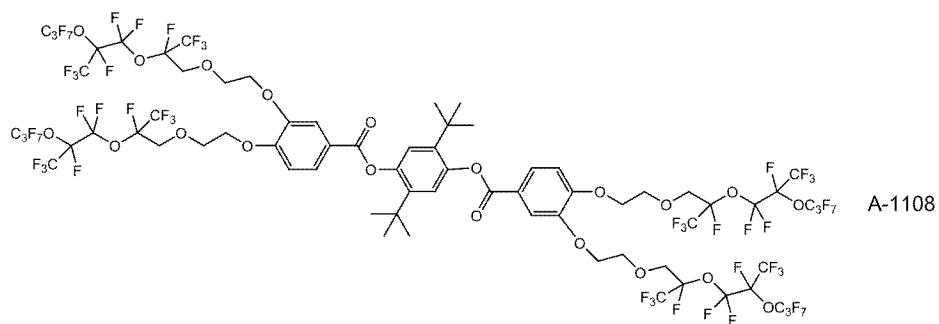
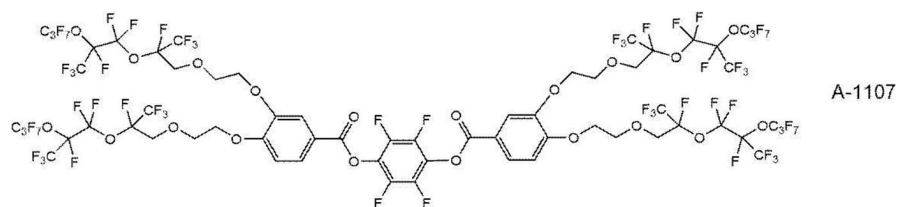


30



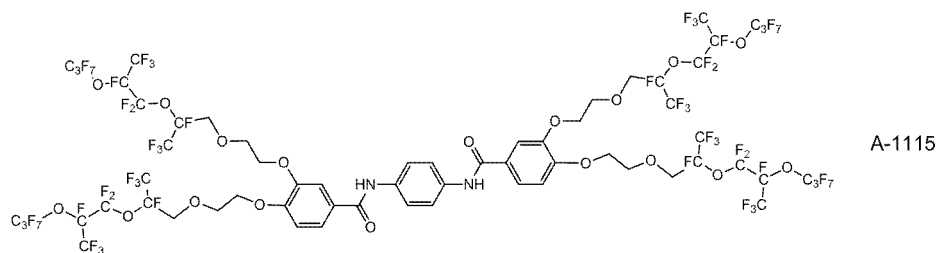
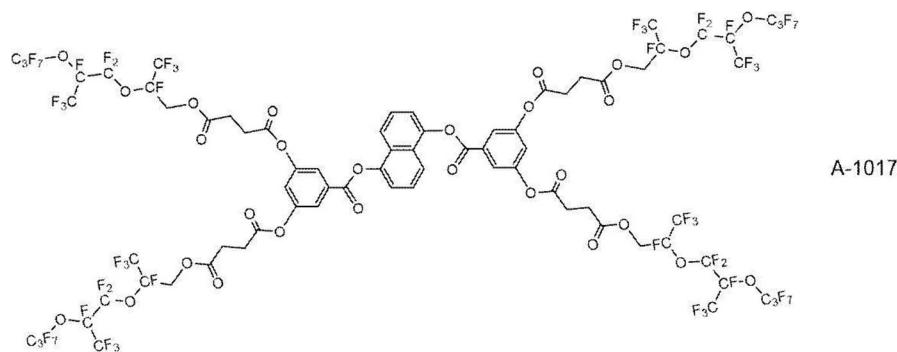
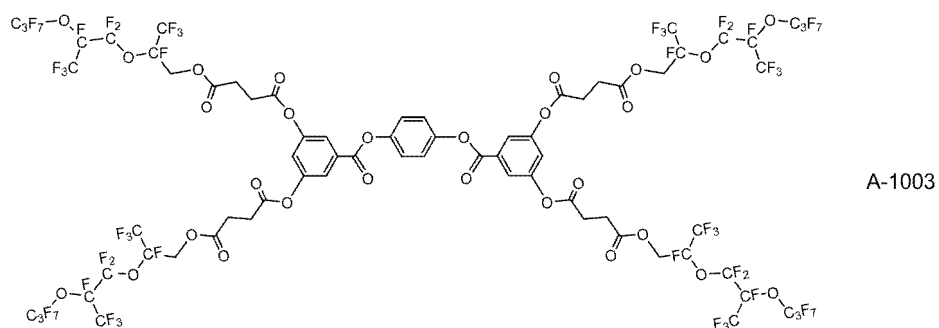
40

50



F

F



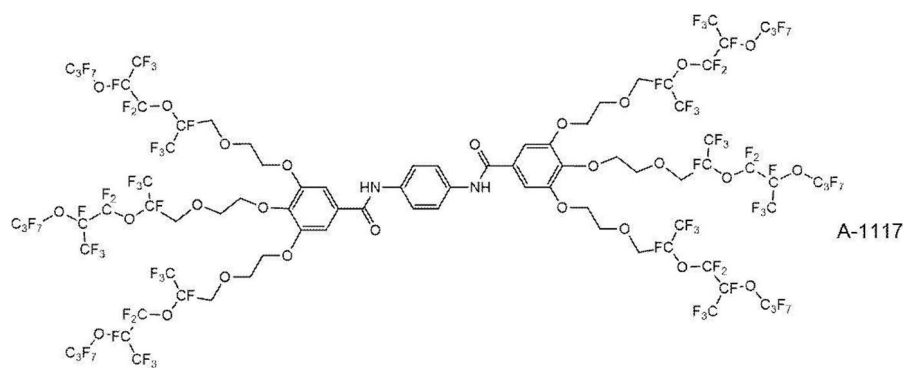
10

20

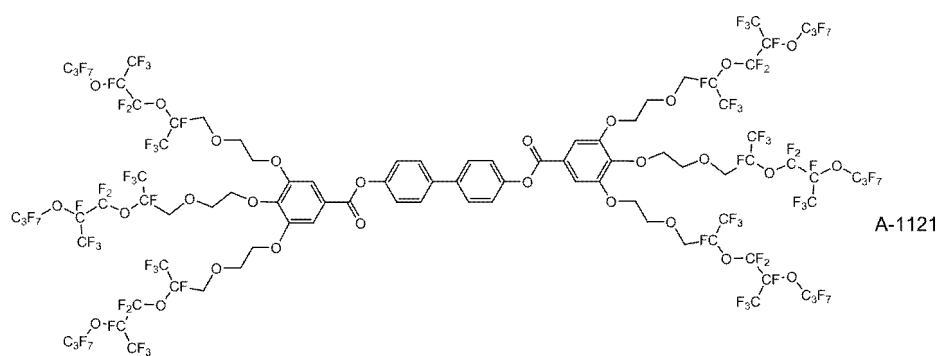
30

40

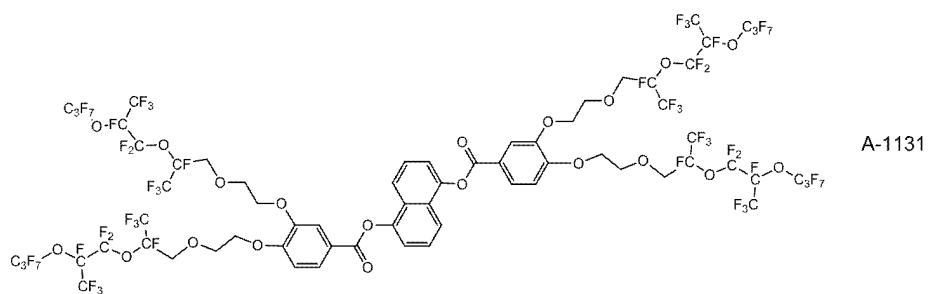
50



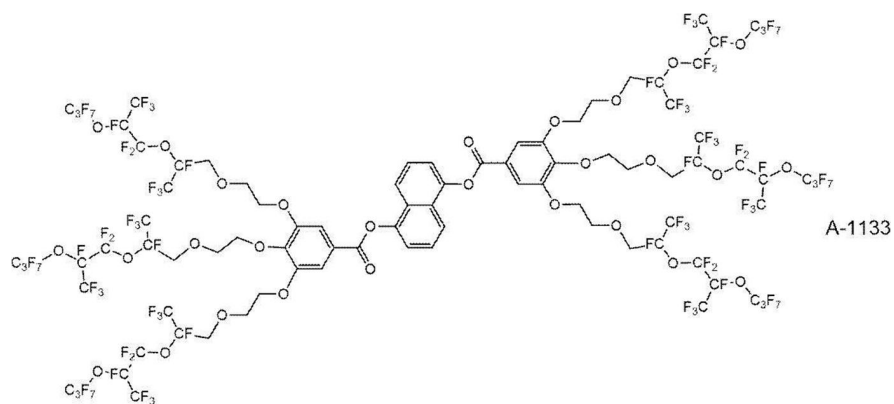
10



20

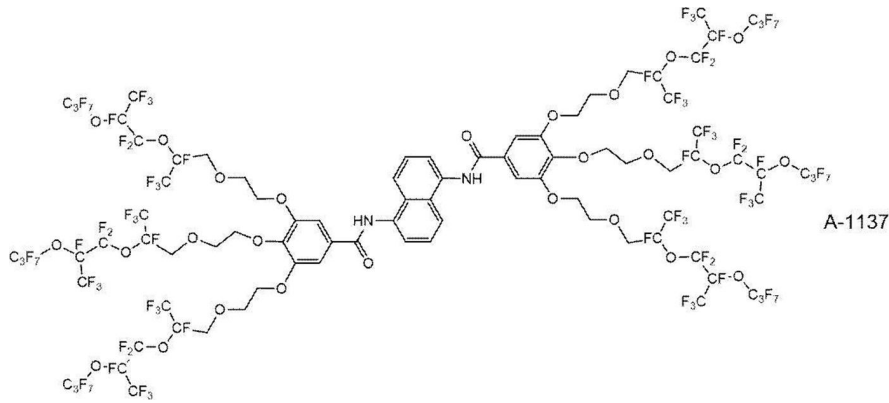


30

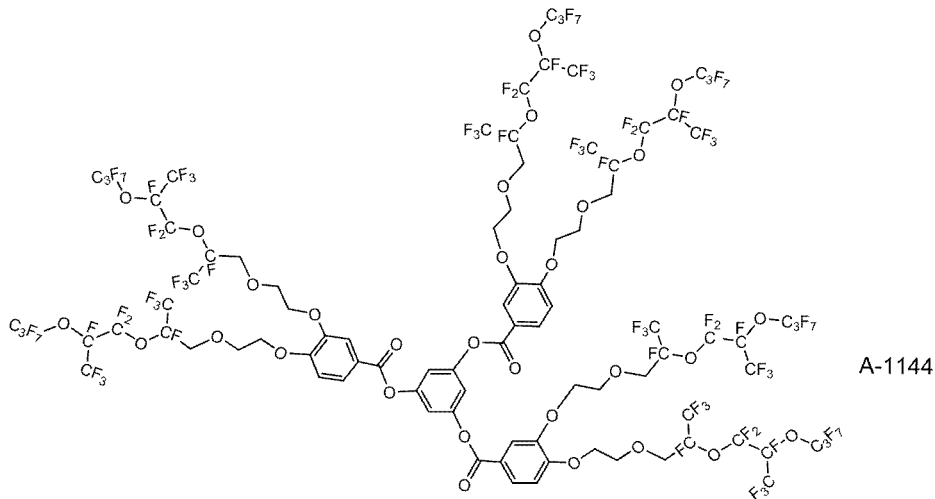


40

50



10



20

【 0 2 3 1 】

上記表 1 に示すように、本発明の化合物は液晶配向作用が大きくて、濃度が高くなっても溶媒に対する溶解性が高いことが確認された。また、本発明の化合物が塗布溶媒の適用範囲が広くて、使用適性が高いことが確認された。

30

【 0 2 3 2 】

[実施例 3 0 ～ 3 2]

下記表 2 に記載されるように、本発明の化合物を液晶配向促進剤として用いて、光学異方性フィルムを形成して評価した。

まず、下記組成の塗布液を調製した。なお、液晶配向促進剤の濃度は、円盤状液晶化合物の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 2 質量部、0 . 0 3 質量部、0 . 1 0 質量部、0 . 2 0 質量部、および、0 . 3 0 質量部となるように調整し、各塗布液を調製した。

【 0 2 3 3 】

(液晶組成物の塗布液)

40

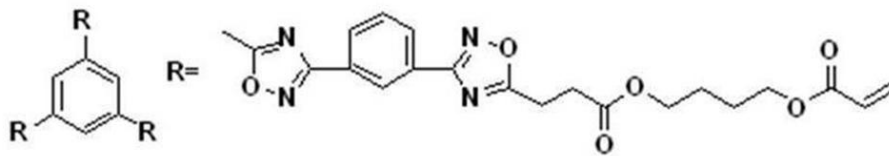
・ 下記の円盤状液晶化合物 M 4	8 0 質量部
・ 下記の円盤状液晶化合物 M 5	2 0 質量部
・ 下記の配向膜界面配向剤 1	0 . 5 5 質量部
・ I R G A C U R E 8 1 9 (B A S F 社製)	3 質量部
・ 下記表 2 に記載される液晶配向促進剤	上記の量
・ メチルエチルケトン (M E K)	溶質濃度が 3 3 質量%となる量

【 0 2 3 4 】

重合性円盤状液晶化合物 M 4

50

【化 9 3】

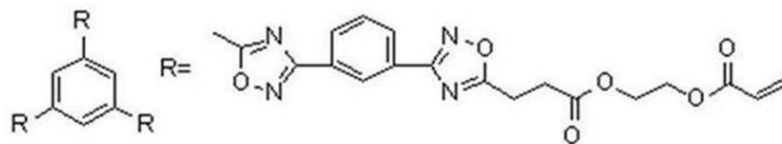


【0 2 3 5】

重合性円盤状液晶化合物 M 5

10

【化 9 4】

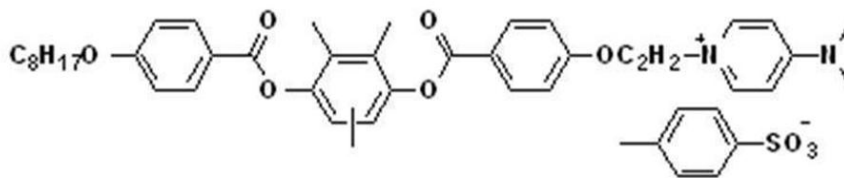


【0 2 3 6】

配向膜界面配向剤 1

【化 9 5】

20



【0 2 3 7】

調製した塗布液を、マイクロピペッターを用いて 50 μ l 量り取り、配向膜付ガラス上（PVA-103）に滴下してスピコートした。110℃で2分間加熱し、1分間放冷したのち、窒素雰囲気下で紫外線照射（紫外線強度：500 mJ / cm²）することで、光学異方性フィルムを形成した。光学異方性フィルムの膜厚は約 1.1 μ m であった。

30

製造した各光学異方性フィルムの配向性を目視及びヘイズで評価した。ヘイズは、日本電飾社製ヘイズメータ NDH2000 を用いて測定した。

また、溶解・配向促進試験を行い、液晶配向促進剤の濃度が 0.10 質量%と、0.20 質量%と、0.30 質量%と、0.50 質量%である光学異方性フィルムのヘイズ値を比較して、以下の基準で溶解・配向促進作用を評価した。結果を下記表 2 に示す。

なお、評価が高いものは、溶解性が良好で配向促進作用も大きいことを示している。評価が低いものは、主として溶解性が低いことを示している。

A：0.15 未満

40

B：0.15 以上 0.35 未満

C：0.35 以上 0.90 未満

D：0.90 以上

【0 2 3 8】

【表 2】

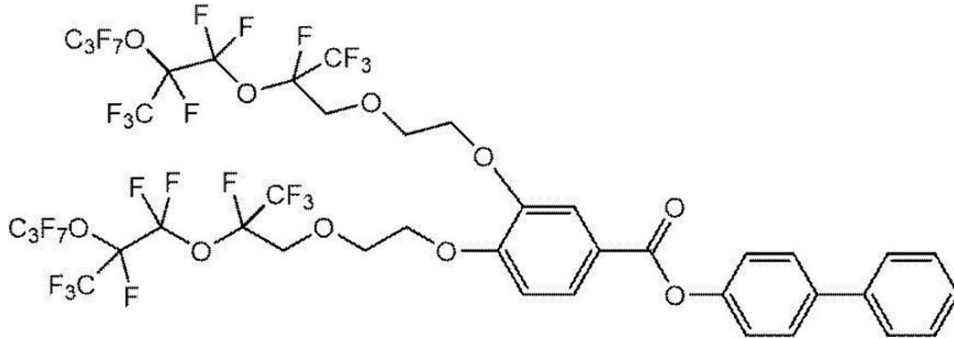
表 2	液晶配向促進剤	溶媒	溶解・配向促進試験			
			濃度 0.10質量%	濃度 0.20質量%	濃度 0.30質量%	濃度 0.50質量%
実施例30	A-1301	MEK	B	A	A	B
実施例31	A-1302	MEK	B	A	A	B
実施例32	A-1303	MEK	A	A	B	B

【0239】

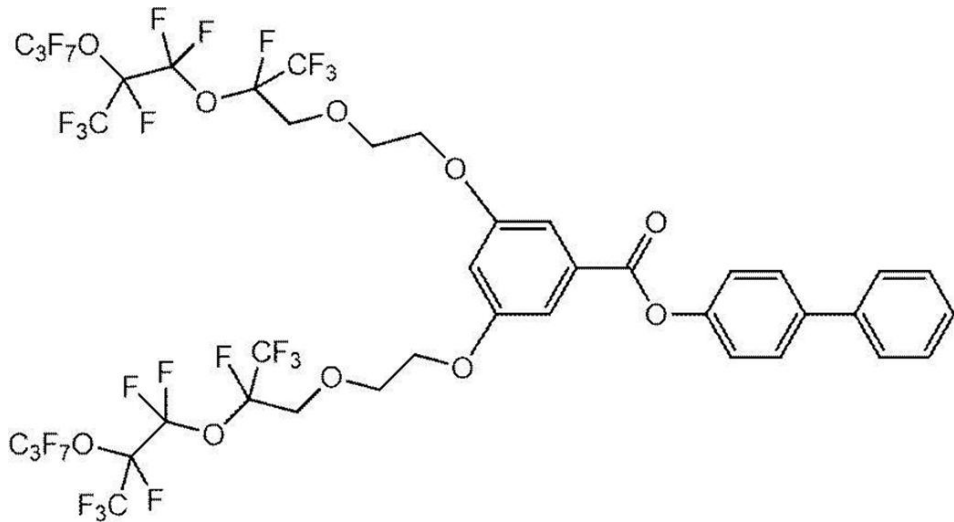
上記表 2 中の液晶配向促進剤の構造を以下に示す。

10

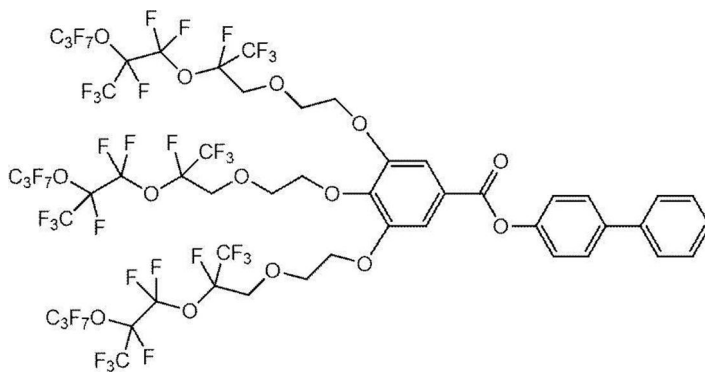
【化 9 6】

**A-1301**

20

**A-1302**

30

**A-1303**

40

【0240】

上記表 2 に示すように、液晶組成物に含まれる重合性液晶化合物として円盤状液晶化合物を用いた場合でも、本発明の化合物は、液晶配向作用が大きくて、濃度が高くなっても

50

溶媒に対する溶解性が高いことが確認された。そのため、本発明の化合物は、塗布溶媒の適用範囲が広くて、使用適性が高いことが確認された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 69/92 (2006.01)

F I

C 0 7 C 69/92

C S P

(56)参考文献

特表 2 0 2 0 - 5 0 0 9 9 2 (J P, A)

国際公開第 2 0 1 9 / 2 3 3 9 7 8 (W O, A 1)

特開平 0 4 - 3 2 5 5 6 6 (J P, A)

特開昭 6 0 - 1 3 9 7 5 1 (J P, A)

特開 2 0 0 6 - 1 1 7 9 2 8 (J P, A)

特開平 0 7 - 1 1 8 5 5 4 (J P, A)

国際公開第 2 0 0 9 / 0 9 6 5 7 1 (W O, A 1)

特開 2 0 1 3 - 2 0 0 4 2 0 (J P, A)

特開 2 0 1 2 - 2 1 1 3 0 6 (J P, A)

特開 2 0 0 2 - 1 2 9 1 6 2 (J P, A)

特開 2 0 1 3 - 0 4 7 2 0 4 (J P, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 0 7 C

C 0 9 K

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)