

WO 2013/129121 A1

— 國際調查報告（條約第 21 條(3)）

明 細 書

発明の名称：化合物、液晶組成物、高分子材料およびフィルム 技術分野

[0001] 本発明は、光学異方性フィルム、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液晶組成物、該液晶組成物に用いられる化合物、並びにこれらを利用した高分子材料およびフィルムに関する。

背景技術

[0002] 透明支持体上に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光学異方性膜を形成する際、液晶性分子は、支持体上の配向処理によって配向する。しかし、支持体の配向規制力のみで液晶性分子を支持体から空気界面まで均一に配向（モノドメイン配向）させることは極めて難しい。なぜなら、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。このような膜は視認性向上の観点から好ましくなく、空気界面側での配向乱れを改善する技術が望まれている。

[0003] 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、主に円盤状コアと長鎖フッ化アルキル基を有する化合物を含む液晶組成物を用いることで、液晶膜の空気界面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）。

[0004] 一方、円盤状コアと長鎖フッ化アルキル基を有する化合物を含む液晶組成物によって形成した光学異方性フィルムを支持体として用いて、その上に別の光学異方性フィルムを積層させて光学異方性フィルム積層体を作成する場合、1層目の表面エネルギーが低く、積層時にハジキが発生してしまう問題があった。この問題に対し、特許文献2には、円盤状コアと長鎖フッ化アルキル基を有する化合物中の円盤状コアに酸性基またはその誘導体が置換した化合物を用いることで、塗膜形成時にハジキのない、均一な被膜を形成でき

ることが記載されている。

- [0005] なお、特許文献3には、特許文献2に記載の化合物に類似する構造のイオン性サーモトロピックカラムナー含フッ素液晶化合物が記載されているが、この化合物を用いてフィルム化したときの液晶配向性や積層時のハジキについては検討されていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-129162号公報
特許文献2：特開2004-139015号公報
特許文献3：特開2010-060973号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献1および2に記載される液晶組成物の配向性能は十分なものではなく、得られたフィルムの視認性向上の観点からさらにヘイズを低減することが求められることがわかった。また、積層体を形成するときのハジキの抑制についても不満が残るものであった。

本発明が解決しようとする課題は、液晶配向させてフィルム化したときにヘイズが低く、2層以上のフィルム積層体を形成するときにハジキが抑制できる液晶組成物を提供することである。

また、本発明は上記液晶組成物に用いられる新規な化合物ならびに光学異方性フィルムや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種々の用途に有用な高分子材料およびフィルムを提供することを目的とする。

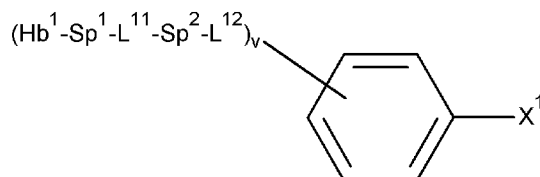
課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するための手段である本発明は以下のとおりである。

[1] 液晶分子と、少なくとも1種類の下記一般式(1)で表される化合物と、少なくとも1種類の下記一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とする液晶組成物。

[化1]

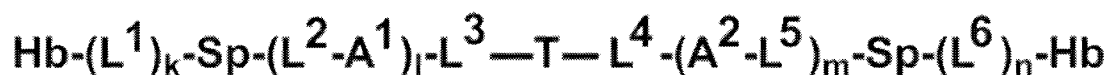
一般式 (1)



[一般式 (1) 中、 L^{11} 、 L^{12} はおのこの独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ (ただし R はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が 1～6 のアルキル基を表す) を表し、 Sp^1 、 Sp^2 はそれぞれ独立して単結合または炭素数 1～10 のアルキレン基 (但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置換されてもよい) を表し、 Hb^1 はそれぞれ独立して炭素数 2～30 のフルオロアルキル基を表し、 X^1 はフェニル基に X^1 が置換した化合物 $\text{Ph}-X^1$ の $\log P$ 値が 2.5 以下となるような置換基を表し、 v は 2 または 3 であり、 v 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。]

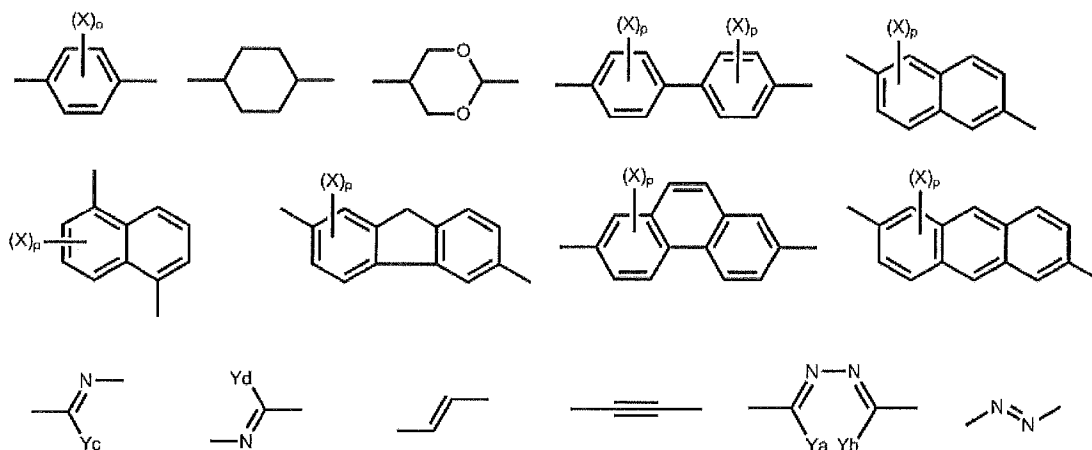
[化2]

一般式 (2)



[一般式 (2) 中、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 はおのこの独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ または $-\text{CONR}-$ (R は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を表す) を表し、また Sp はそれぞれ独立して単結合または炭素数 1～10 のアルキレン基を表し、該アルキレン中の隣接しないメチレン基は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OH}$ で置換されていてもよく、 A^1 、 A^2 はおのこの独立して二価の芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 T は

[化3]



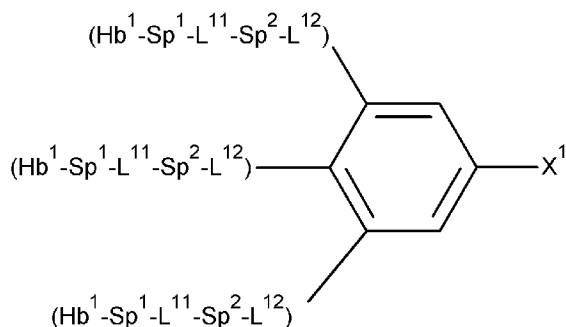
で表される二価の基または芳香族複素環基を表す（Xは炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基または $-\text{COOR}^0$ （ R^0 は水素原子、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基もしくはフッ化アルキル基、または $-\text{Sp}^5-\text{P}$ を表し、 Sp^5 は単結合または炭素数1～10のアルキレン基（但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）を表し、Pは重合性基を表す）を表し、Y_a、Y_b、Y_c、Y_dはおのこの独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す）であり、H_bはそれぞれ独立して炭素数3～30のフッ化アルキル基を表し、k、l、m、n、pはおのこの独立して0以上の整数を表し、oは1～4のいずれかの整数である。k、l、m、n、o、pが2以上であるとき、複数存在する括弧内の構造は互いに同一であっても異なってもよい。]

[2] [1]に記載の液晶組成物は、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、前記重合性液晶分子に対して0.005～0.2質量%であることが好ましい。

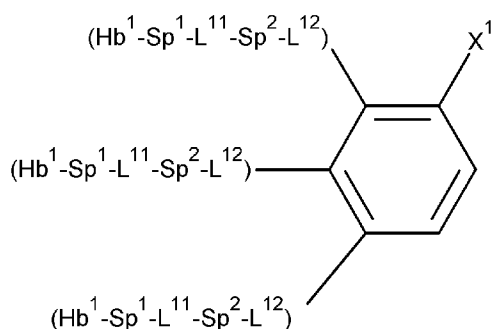
[3] [1]または[2]に記載の液晶組成物は、前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(1')または一般式(1'')で表される化合物であることが好ましい。

[化4]

一般式 (1')



一般式 (1'')

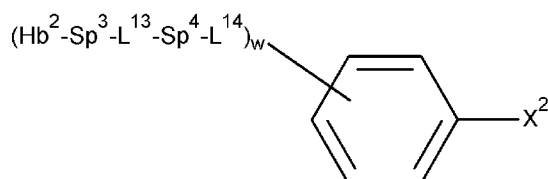


[一般式 (1') および (1'') 中、 L^{11} 、 L^{12} はおのこの独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ (ただし R はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が 1～6 のアルキル基を表す) を表し、 Sp^1 、 Sp^2 はそれぞれ独立して単結合または炭素数 1～10 のアルキレン基 (但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置換されてもよい) を表し、 Hb^1 はそれぞれ独立して炭素数 2～30 のフルオロアルキル基を表し、 X^1 はそれぞれ独立してフェニル基に X^1 が置換した化合物 Ph-X^1 の $\log P$ 値が 2.5 以下となるような置換基を表す。]

[4] [1] または [2] に記載の液晶組成物は、前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることが好ましい。

[化5]

一般式 (3)



(一般式 (3) 中、 L^{13} は $-\text{COO}-$ 、 L^{14} は $-\text{OCO}-$ を表し、 Sp^3 は炭素数 1 から 3 のアルキレン基を表し、 Sp^4 はエチレン基もしくはプロピレン基をあらわし、 Hb^2 は炭素数 2 ～ 30 のパーフルオロアルキル基を表し、 X^2 はフェニル基に X^2 が置換した化合物 Ph-X^2 の $\log P$ 値が 2.5 以下となるような置換基を表し、 w は 2 または 3 であり、 w 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。)

[5] [1] ～ [4] のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記一般式 (1) において、 X^1 がカルボキシル基、カルボキシル基のエステルまたはカルボキシル基のアミドであることが好ましい。

[6] [1] ～ [5] のいずれか一項に記載の液晶組成物は、前記液晶分子が、重合性の棒状液晶分子であることが好ましい。

[7] [1] ～ [6] のいずれか一項に記載の液晶組成物は、少なくとも 1 種のキラル化合物を含有することが好ましい。

[8] [1] ～ [7] のいずれか 1 項に記載の液晶組成物を重合させてなることを特徴とする高分子材料。

[9] [8] に記載の高分子材料の少なくとも 1 種を含有することを特徴とするフィルム。

[10] [1] ～ [7] 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ことを特徴とするフィルム。

[11] [9] または [10] に記載のフィルムは、光学異方性を示すことが好ましい。

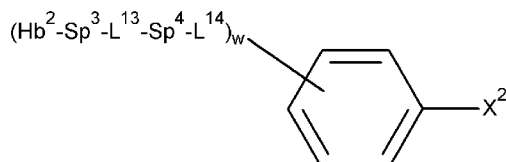
[12] [9] ～ [11] のいずれか 1 項に記載のフィルムは、選択反射特性を示すことが好ましい。

[13] [12]に記載のフィルムは、赤外線波長域に選択反射特性を示すことが好ましい。

[14] 下記一般式(3)で表されることを特徴とする化合物。

[化6]

一般式(3)



(一般式(3)中、L¹³は-COO-、L¹⁴は-O-CO-を表し、Sp³は炭素数1から3のアルキレン基を表し、Sp⁴はエチレン基もしくはプロピレン基をあらわし、Hb²は炭素数2～30のパーフルオロアルキル基を表し、X²はフェニル基にX²が置換した化合物Ph-X²のlog P値が2.5以下となるような置換基を表し、wは2または3であり、w個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。)

[15] 前記一般式(3)において、X²がカルボキシル基、カルボキシル基のエステルまたはカルボキシル基のアミドであることを特徴とする[14]に記載の化合物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、液晶配向させてフィルム化したときにヘイズが低く、2層以上のフィルム積層体を形成するときにハジキが抑制できる液晶組成物を提供することができる。また、本発明によれば本発明の液晶組成物に用いられる新規な化合物ならびに光学異方性フィルムや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種々の用途に有用な高分子材料およびフィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、実施例2のフィルムの透過スペクトルを表す。

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

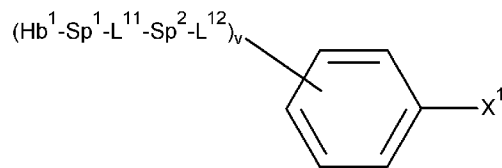
、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] [液晶組成物]

本発明の液晶組成物は、液晶分子と、少なくとも１種類の下記一般式（１）で表される化合物と、少なくとも１種類の下記一般式（２）で表される化合物を含む。

[化7]

一般式（１）



[一般式（１）中、 L^{11} 、 L^{12} はおのこの独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ （ただし R はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が１～６のアルキル基を表す）を表し、 Sp^1 、 Sp^2 はそれぞれ独立して単結合または炭素数１～１０のアルキレン基（但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置換されてもよい）を表し、 Hb^1 はそれぞれ独立して炭素数２～３０のフルオロアルキル基を表し、 X^1 はフェニル基に X^1 が置換した化合物 Ph-X^1 の $\log P$ 値が２．５以下となるような置換基を表し、 v は２または３であり、 v 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。]

[化8]

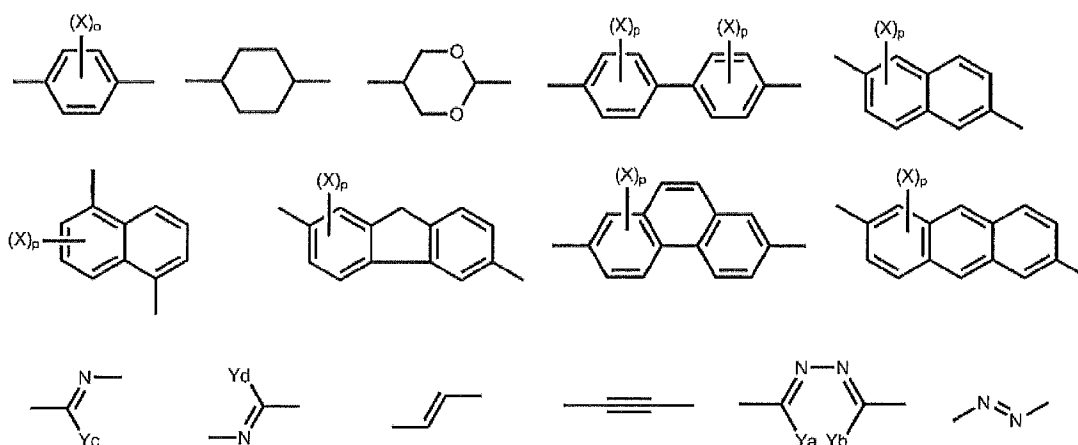
一般式（２）



[一般式（２）中、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 はおのこの独立して単結

合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ または $-CONR-$ （ R は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す）を表し、また S_p はそれぞれ独立して単結合または炭素数1～10のアルキレン基を表し、該アルキレン中の隣接しないメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OH$ で置換されていてもよく、 A^1 、 A^2 はおのこの独立して二価の芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 T は

[化9]



で表される二価の基または芳香族複素環基を表す（ X は炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基または $-COOR^0$ （ R^0 は水素原子、隣接する CH_2 が O または S で置換されていてもよいアルキル基もしくはフッ化アルキル基、または $-S_p^5-P$ を表し、 S_p^5 は単結合または炭素数1～10のアルキレン基（但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）を表し、 P は重合性基を表す）を表し、 Y_a 、 Y_b 、 Y_c 、 Y_d はおのこの独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す）であり、 H_b はそれぞれ独立して炭素数3～30のフッ化アルキル基を表し、 k 、 l 、 m 、 n 、 p はおのこの独立して0以上の整数を表し、 o は1～4のいずれかの整数である。 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p が2以上であるとき、複数存在する括弧内の構造は互いに同一であっても異なってい

てもよい。]

このような構成により、本発明の液晶組成物は、液晶配向させてフィルム化したときにヘイズが低く、2層以上のフィルム積層体を形成するときにハジキが抑制できる。

本明細書中、液晶配向促進剤とは、液晶組成物にその化合物を添加してから配向させて硬化した場合に、液晶組成物にその化合物を添加せずに配向させて硬化させた場合よりも、ヘイズが低減する化合物のことを意味する。液晶配向促進剤は、ヘイズ低下剤、ヘイズ低減剤と呼ばれることもある。後述する一般式(1)または一般式(2)で表される化合物は、液晶配向促進剤として液晶組成物に好ましく添加することができる。

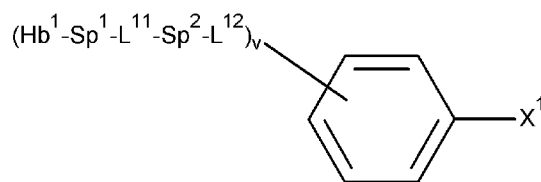
以下、本発明の液晶組成物に用いられる一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物の好ましい構造、その他の好ましい組成物などについて、説明する。

[0013] <一般式(1)で表される化合物>

まず、一般式(1)で表される化合物について説明する。

[化10]

一般式(1)



[0014] 一般式(1)において、L¹¹、L¹²はおのこの独立して単結合、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO-、-NRCO-、-CONR-、-OCH₂-（ただしRはそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が1～6のアルキル基を表す）を表し、より好ましくは-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO-であり、さらに好ましくは-O-、-CO-、-COO-、-OCO-である。一般式(1)における上記のRがとりうるアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。炭素数は1～3であることがより好まし

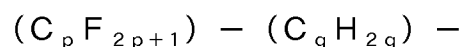
く、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基を例示することができる。

L^{11} および L^{12} のうち、少なくとも一方が単結合ではないことが好ましく、 L^{11} および L^{12} の両方が単結合ではないことが、本発明の液晶組成物を用いて形成されたフィルムの表面エネルギーを低減する観点から好ましい。

[0015] 一般式(1)において、 $S p^1$ 、 $S p^2$ はそれぞれ独立して単結合または炭素数1～10のアルキレン基（但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されてもよい）を表し、より好ましくは単結合または炭素数1～7のアルキレン基であり、さらに好ましくは単結合または炭素数1～4のアルキレン基である。アルキレン基には、分枝があっても無くてもよいが、好ましいのは分枝がない直鎖のアルキレン基である。

$S p^1$ および $S p^2$ のうち、少なくとも一方が単結合ではないことが好ましく、 $S p^1$ および $S p^2$ の両方が単結合ではないことが、本発明の液晶組成物を用いて形成されたフィルムの表面エネルギーを低減する観点から好ましい。

[0016] 一般式(1)において、 $H b^1$ は炭素数2～30のフルオロアルキル基（以下、フッ化アルキル基ともいう）を表し、より好ましくは炭素数2～20のフッ化アルキル基であり、さらに好ましくは3～10のフッ化アルキル基である。ここで、フッ化アルキル基は水素で置換されていても置換されていなくてもよい。フッ化アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状または分枝状であるものが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。フッ化アルキル基としては、末端がパーフルオロアルキル基であるものを好ましく例示することができる。すなわち、以下の一般式で表される基であることが好ましい。



一般式(1)において、 $H b^1$ が表す上式において、 p は1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましい。 q は0～20であることが好ましく、0～10であること

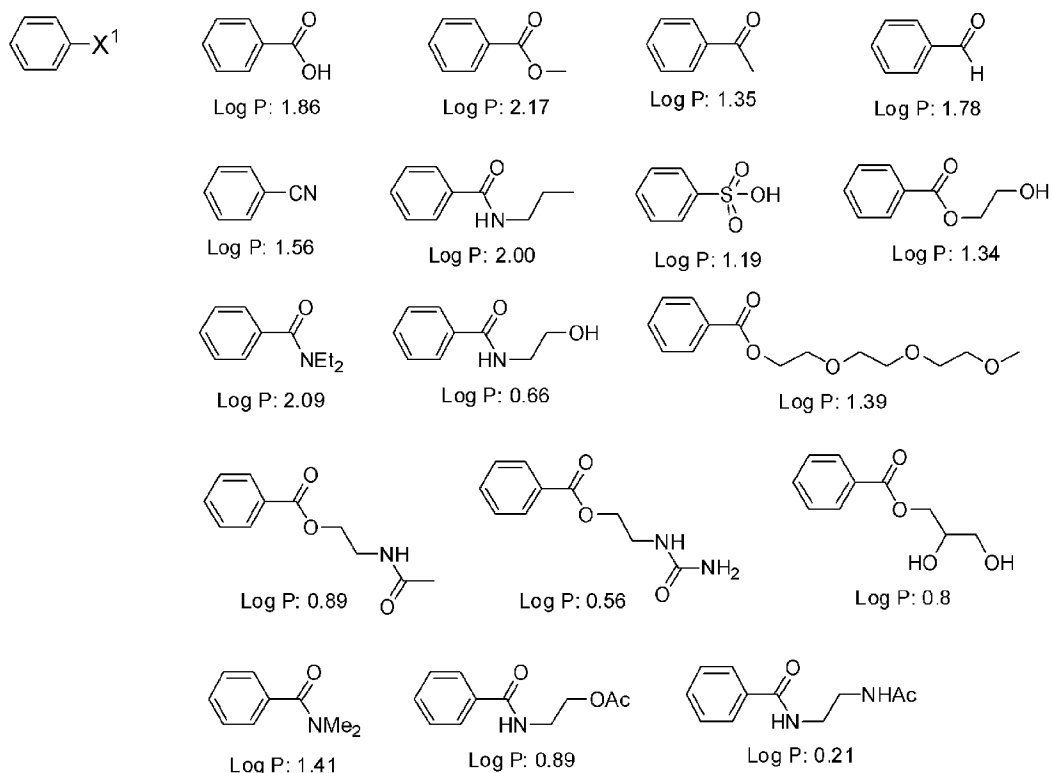
がより好ましく、0～5であることがさらに好ましい。p + qは3～30である。

[0017] 一般式(1)において、 X^1 はフェニル基に X^1 が置換した化合物 $Ph-X^1$ のlog P値が2.5以下となるような置換基を表す。このような X^1 としては特に制限はないが、カルボキシル基およびその誘導体、ケトン構造、アルデヒド構造、シアノ基、スルホニル基などを挙げることができる。

X^1 が置換した化合物 $Ph-X^1$ のlog P値は2.5以下であり、2.2以下であることが好ましく、2.1以下であることがより好ましく、2.0以下であることが特に好ましく、1.9以下であることがより特に好ましい。一方、 X^1 が置換した化合物 $Ph-X^1$ のlog P値の下限値は、0.1以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.5以上であることが特に好ましい。

以下に代表的な X^1 について、 X^1 が置換した化合物 $Ph-X^1$ のlog P値を示す。

[0018] [化11]



[0019] これらの X^1 の中でも、本発明では前記一般式(1)の化合物は、 X^1 がカルボキシル基、カルボキシル基のエステルまたはカルボキシル基のアミドである化合物であることが好ましい。

前記 X^1 がとりうるカルボキシル基のエステルとしては、 $-C(=O)-O-R^{*E}$ で表される構造を挙げることができる。 R^{*E} は隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基であることが好ましく、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基であることが好ましく、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよい炭素数2~15のアルキル基であることがより好ましく、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよい炭素数3~10のアルキル基であることが特に好ましい。 R^{*E} が表す CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基はさらなる置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限はないが、例えばヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基を挙げることができ、ヒドロキシル基およびアミノ基（ここで該アミノ基はさらに置換基を有していてもよく、このときの置換基としてはカルバモイル基、アセチル基を挙げることができ、カルバモイル基が好ましい）が好ましい。 R^{*E} が表す CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基の有するさらなる置換基の個数は0~5個であることが好ましく、0~3個であることがより好ましく、0~2個であることが特に好ましい。

前記 X^1 がとりうるカルボキシル基のアミドとしては、 $-C(=O)-NR^{*A}$ で表される構造を挙げることができる。 R^{*A} は隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基であることが好ましく、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基であることが好ましく、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基であることがより好ましく、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよい炭素数1~3のアルキル基であることが特に好ましい。 R^{*A} が表す CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基はさらなる置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限はないが、例えば

ヒドロキシル基、アセトキシ基、アセトアミド基などを挙げることができ、ヒドロキシル基が好ましい。R^xが表すC H₂がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基の有するさらなる置換基の個数は0～3個であることが好ましく、0～2個であることがより好ましく、0または1個であることが特に好ましい。

[0020] なお、X¹が極性基である場合は前記一般式（1）で表される化合物が任意のアニオンと塩を形成していてもよいが、本発明では前記一般式（1）で表される化合物はX¹が塩を形成しないことが好ましい。

[0021] 一般式（1）において、vは2または3を表す。

一般式（1）において、vは3であることが、表面偏在性が増加する観点から好ましい。

[0022] 一般式（1）において、v個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。例えば、vが2であるとき、分子内に2つ存在するL¹¹は互いに同一であっても異なってもよい。

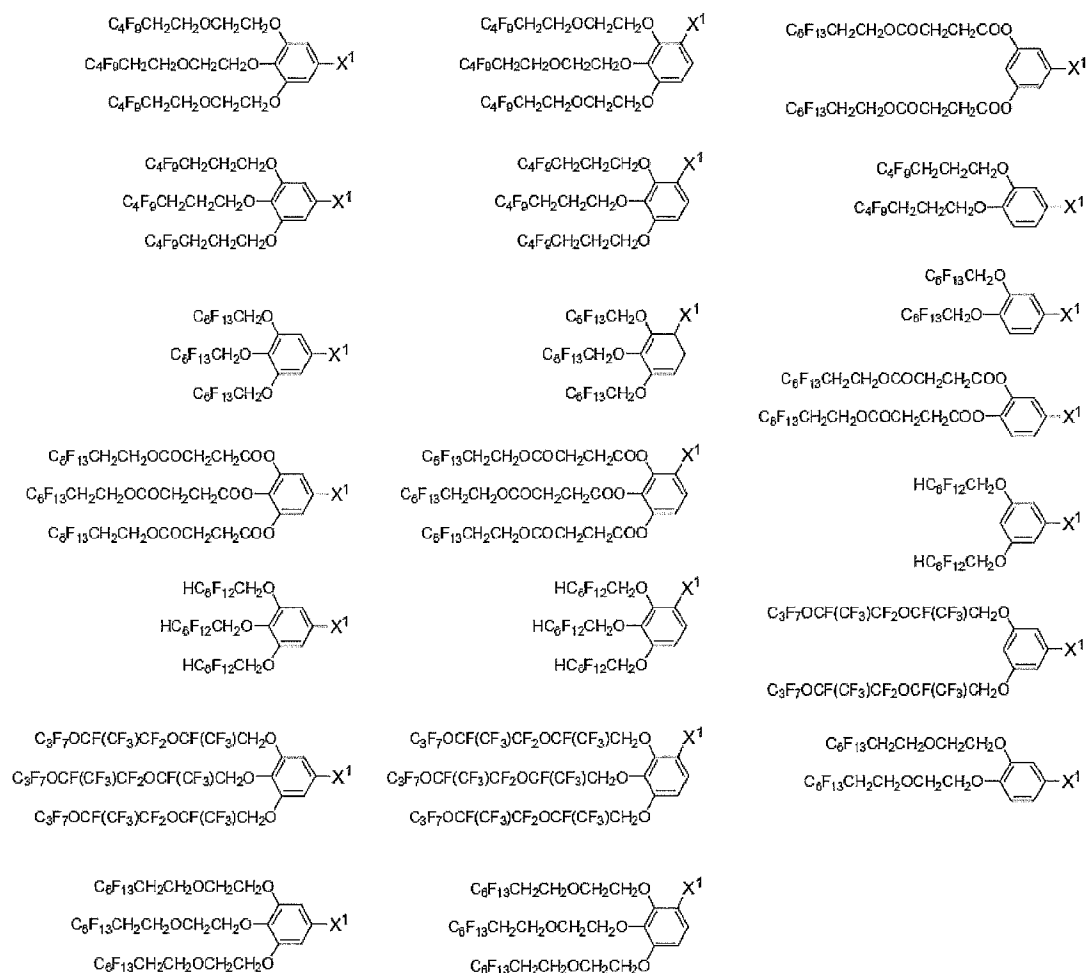
その中でも、一般式（1）で表される化合物は、v個存在する括弧内の構造は互いに同一であることが好ましい。

[0023] 一般式（1）で表される化合物は、分子構造が対称性を有するものであってもよいし、対称性を有しないものであってもよい。なお、ここでいう対称性とは、点対称、線対称、回転対称のいずれかに該当するものを意味し、非対称とは点対称、線対称、回転対称のいずれにも該当しないものを意味する。

[0024] 一般式（1）において、X¹の位置は特に制限はないが、v個存在する括弧内の構造とX¹の位置の組み合わせとしては、以下の構造を挙げることができる。なお、下記構造式中におけるX¹は一般式におけるX¹と同義である。

[0025]

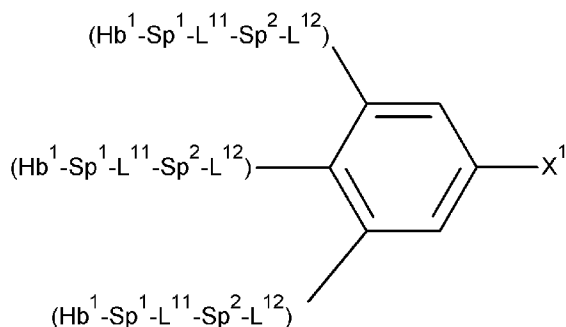
[化12]



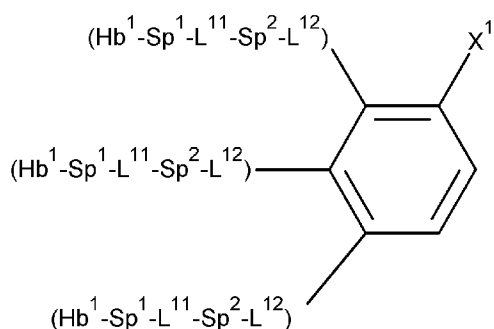
[0026] 一般式(1)において、 v 個存在する括弧内の構造と X^1 の位置の組み合わせの好ましい範囲としては、前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(1')または一般式(1'')で表される化合物である態様が、表面偏在性が増加する観点から好ましい。

[化13]

一般式 (1')



一般式 (1'')



[一般式 (1') および (1'') 中、 L^{11} 、 L^{12} はおのこの独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ (ただし R はそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が 1～6 のアルキル基を表す) を表し、 Sp^1 、 Sp^2 はそれぞれ独立して単結合または炭素数 1～10 のアルキレン基 (但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置換されてもよい) を表し、 Hb^1 はそれぞれ独立して炭素数 2～30 のフルオロアルキル基を表し、 X^1 はそれぞれ独立してフェニル基に X^1 が置換した化合物 Ph-X^1 の $\log P$ 値が 2.5 以下となるような置換基を表す。]

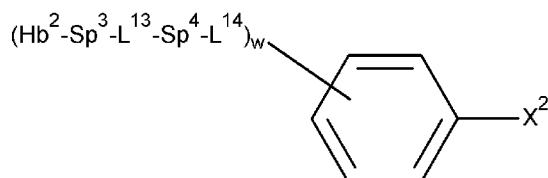
一般式 (1') および (1'') 中における各基の定義は、一般式 (1) における各基の定義と同様である。

[0027] 一方、一般式 (1) で表される化合物の中でも、以下の一般式 (3) で表される化合物は新規化合物であり、本発明の効果の観点からも好ましい。す

なわち、前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（３）で表される化合物であることも好ましい。

[化14]

一般式（３）



（一般式（３）中、 L^{13} は $-COO-$ 、 L^{14} は $-OCO-$ を表し、 Sp^3 は炭素数１から３のアルキレン基を表し、 Sp^4 はエチレン基もしくはプロピレン基をあらわし、 Hb^2 は炭素数２～３０のパーフルオロアルキル基を表し、 X^2 はフェニル基に X^2 が置換した化合物 $Ph-X^2$ の $\log P$ 値が２．５以下となるような置換基を表し、 w は２または３であり、 w 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。）

一般式（３）中における Sp^3 の好ましい範囲はエチレン基もしくはプロピレン基であり、エチレン基であることがより好ましい。

一般式（３）中における Sp^4 の好ましい範囲はエチレン基である。

一般式（３）中における Hb^2 は炭素数２～３０のパーフルオロアルキル基を表し、 Hb^2 の好ましい炭素数の範囲は、前記一般式（１）中における Hb^1 の炭素数の好ましい範囲と同様である。

一般式（３）中における X^2 の好ましい範囲は、前記一般式（１）中における X^1 の好ましい範囲と同様である。

一般式（３）中における w の好ましい範囲は、前記一般式（１）中における v の好ましい範囲と同様である。

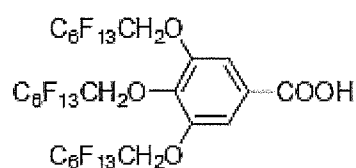
一般式（３）中における w 個存在する括弧内の構造と、 X^2 の位置の組み合わせの好ましい範囲は、前記一般式（１）中における中における v 個存在する括弧内の構造と、 X^1 の位置の組み合わせの好ましい範囲と同様である。

[0028] 以下に、一般式（１）で表される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一般式（１）で表される化合物は、下記の具体例に

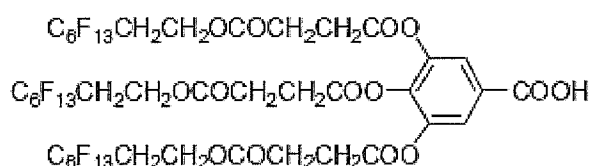
よって限定的に解釈されるべきものではない。

[0029] [化15]

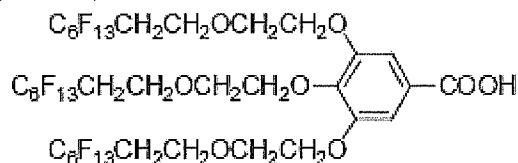
(1-1)



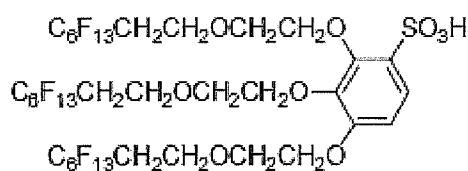
(1-2)



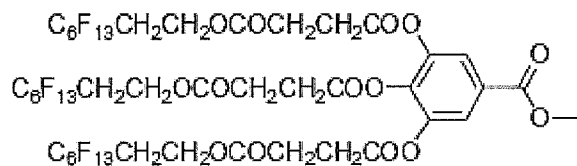
(1-3)



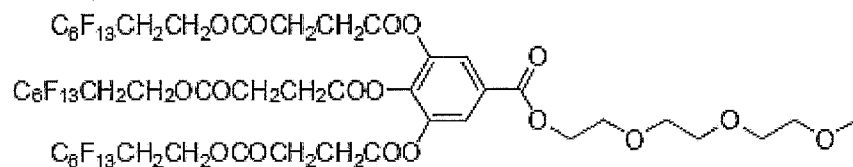
(1-4)



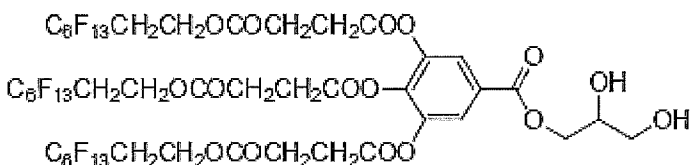
(1-5)



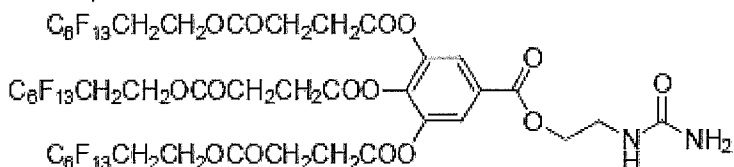
(1-6)



(1-7)



(1-8)



[0030] 一般式(1)で表される化合物は、特開2004-139015号公報や当該公報において引用されている文献に記載される合成法、および本明細書中に後述する実施例に記載の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。

[0031] 本発明の液晶組成物は、一般式(1)で表される化合物を二種類以上使用してもよい。

本発明の液晶組成物は、前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、前記重合性液晶分子に対して0.002~0.3質量%であることが好ましく、0.003~0.2質量%であることがより好ましく、0.005~0.15質量%であることが特に好ましい。

[0032] <一般式(2)で表される化合物>

本発明の液晶組成物は、下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする。下記一般式(2)で表される化合物は二価の基を中心に有し、末端にフッ化アルキル基を有することを特徴とする。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や溶解性が低いといった点があり、用途が制限されていた。下記一般式(2)で表される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。また重合で硬化可能であることから、光学部材等の種々の用途に有用である。

[0033] [化16]

一般式(2)



[0034] 一般式(2)において、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 はおのこの独立して単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ (Rは水素原子または炭素数が1~6のアルキル基)を表し、より好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$

、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ であり、さらに好ましくは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ である。上記のRがとりうるアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。炭素数は1～3であることがより好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基を例示することができる。

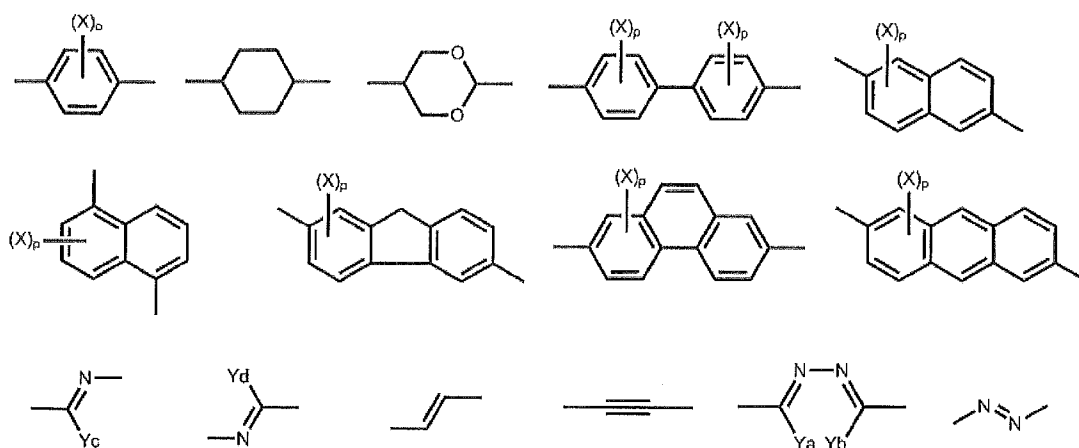
[0035] S_p は単結合または炭素数1～10のアルキレン基を表し、より好ましくは単結合または炭素数1～7のアルキレン基であり、さらに好ましくは単結合または炭素数1～4のアルキレン基であり、該アルキレン中の隣接しないメチレン基は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{NRCO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OH}$ で置換されていてもよい。アルキレン基には、分枝があっても無くてもよいが、好ましいのは分枝がない直鎖のアルキレン基である。

[0036] A^1 、 A^2 は二価の芳香族炭化水素基または二価の複素環基を表し、より好ましくは二価の芳香族炭化水素である。二価の芳香族炭化水素基の炭素数は6～22であることが好ましく、6～14であることがより好ましく、6～10であることがさらに好ましく、フェニレン基であることがさらに好ましい。フェニレン基である場合は、メタ位またはパラ位に結合手を有することが好ましく、パラ位に結合手を有することが特に好ましい。二価の複素環基は、5員、6員または7員の複素環を有することが好ましい。5員環または6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましい。複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。複素環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、

モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ペラジン環およびトリアジン環が含まれる。A¹、A²で表される二価の芳香族炭化水素基または二価の複素環基は置換基を有していてもよい。そのような置換基の例として、炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基またはエステル基を挙げることができる。これらの基の説明と好ましい範囲については、下記のTの対応する記載を参照することができる。A¹、A²で表される二価の芳香族炭化水素基または二価の複素環基に対する置換基としては、例えばメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、臭素原子、塩素原子、シアノ基などを挙げることができる。A¹とA²は同一であることが好ましい。

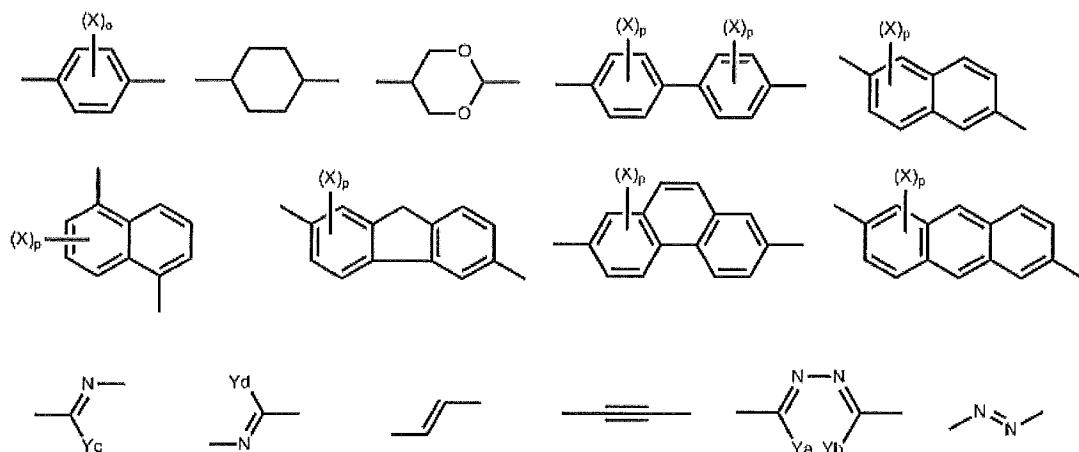
[0037] Tは

[化17]



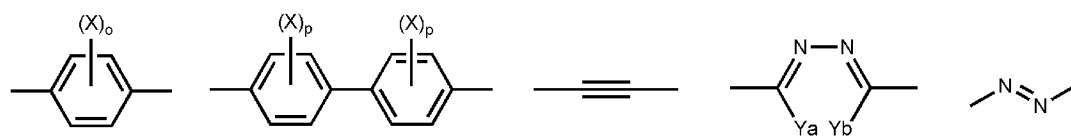
で表される二価の基または二価の芳香族複素環基を表す（Xは炭素数1～8のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基または $-COOR^0$ （ R^0 は水素原子、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されていてもよいアルキル基もしくはフッ化アルキル基、または $-Sp^5-P$ を表し、 Sp^5 は単結合または炭素数1～10のアルキレン基（但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい）を表し、Pは重合性基を表す）を表し、Ya、Yb、Yc、Ydはおのおの独立して水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す）であり、より好ましくは

[化18]



であり、さらに好ましくは

[化19]



である。Xがとりうるアルキル基の炭素数は1～8であり、1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分枝状であることが好ましい。好ましいアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などを例示することができる。

Xがとりうるアルコキシ基のアルキル部分については、Xがとりうるアルキル基の説明と好ましい範囲を参照することができる。

Xがとりうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子が好ましい。

Xがとりうるエステル基としては、 RCOO- で表される基を例示することができる。Rとしては炭素数1～8のアルキル基を挙げることができる。Rがとりうるアルキル基の説明と好ましい範囲については、上記のXがとりうるアルキル基の説明と好ましい範囲を参照することができる。エステルの具体例として、 $\text{CH}_3\text{COO-}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO-}$ を挙げることができる。 -COOR^0 としては、 R^0 が水素原子、隣接する CH_2 がOまたはSで置換されて

いてもよいアルキル基もしくはフッ化アルキル基、または $-S p^5-P$ を表す。

R^0 が隣接する CH_2 が O または S で置換されていてもよいアルキル基もしくはフッ化アルキル基を表す場合、 $-S p^6-(L^7-S p^7)_q-CH_3$ で表される基または $-S p^8-(L^8-S p^9)_r-H b^0$ で表される基であることがより好ましい。

$S p^6$ 、 $S p^7$ 、 $S p^8$ 、 $S p^9$ はそれぞれ独立して単結合または炭素数 $1 \sim 10$ のアルキレン基を表し、好ましくは単結合または炭素数 $1 \sim 7$ のアルキレン基であり、より好ましくは単結合または炭素数 $1 \sim 4$ のアルキレン基である。但し、 $S p^6$ 、 $S p^7$ 、 $S p^8$ 、 $S p^9$ が表すアルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよいが置換されていないことが好ましく、該アルキレン基には分枝があっても無くてもよいが好ましいのは分枝がない直鎖のアルキレン基である。

L^7 、 L^8 はそれぞれ独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$ (L^7 、 L^8 中における R は水素原子または炭素数が $1 \sim 6$ のアルキル基を表す)を表し、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$ は溶解性を減ずる効果があり、膜作成時にヘイズ値が上昇する傾向があることからより好ましくは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ であり、化合物の安定性の観点からさらに好ましくは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ であり、よりさらに好ましくは $-O-$ である。

q は $1 \sim 4$ の整数を表し、 $1 \sim 3$ の整数であることが好ましく、 2 または 3 であることがより好ましく、 3 であることが特に好ましい。 r は $1 \sim 4$ の整数を表し、 $1 \sim 3$ の整数であることが好ましく、 1 または 2 であることがより好ましく、 1 であることが特に好ましい。 q および r が 2 以上の整数である場合、複数の L^7 、 L^8 、 $S p^7$ 、 $S p^9$ はそれぞれ独立であっても異なってもよい。

$H b^0$ は炭素数 $2 \sim 30$ のパーフルオロアルキル基またはフルオロアルキル

基を表し、より好ましくは炭素数 3～20 のパーフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基であり、さらに好ましくは 3～10 のパーフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基である。パーフルオロアルキル基またはフルオロアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状または分枝状であるものが好ましく、直鎖状であることがより好ましい。H b⁰は炭素数 2～30 のパーフルオロアルキル基と炭素数 2～30 のフルオロアルキル基の中では、炭素数 2～30 のパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

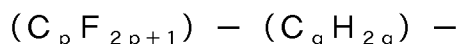
R⁰が-S p⁵-Pを表す場合、S p⁵は単結合または炭素数 1～10 のアルキレン基を表し、好ましくは単結合または炭素数 1～7 のアルキレン基であり、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキレン基である。但し、S p⁵が表すアルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、該アルキレン基には分枝があっても無くてもよいが好ましいのは分枝がない直鎖のアルキレン基である。

前記 P は重合性基を表し、該重合性基としては特に制限はないが、エチレン性不飽和二重結合基であることが好ましく、メタクリロイル基またはアクリロイル基であることがより好ましく、アクリロイル基であることが特に好ましい。

Y a、Y b、Y c、Y d がとりうる炭素数 1～4 のアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基などを例示することができる。二価の芳香族複素環基の説明と好ましい範囲については、下記の A¹と A²の芳香族複素環基に関する説明と記載を参照することができる。

[0038] H b は炭素数 3～30 のフッ化アルキル基を表し、より好ましくは炭素数 3～20 のフッ化アルキル基であり、さらに好ましくは 3～10 のフッ化アルキル基である。ここで、フッ化アルキル基は水素で置換されていても置換されていなくてもよい。フッ化アルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状または分枝状であるものが好ましく、直鎖状で

あることがより好ましい。フッ化アルキル基としては、末端がパーフルオロアルキル基であるものを好ましく例示することができる。すなわち、以下の一般式で表される基であることが好ましい。



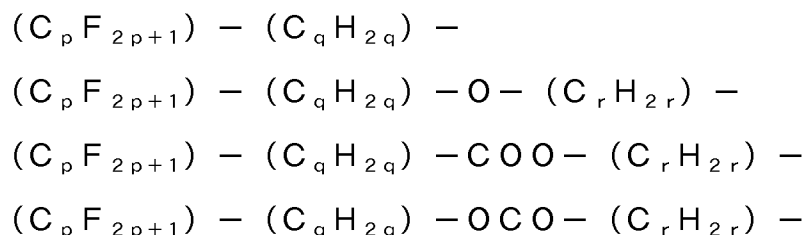
上式において、 p は1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましい。 q は0～20であることが好ましく、0～10であることがより好ましく、0～5であることがさらに好ましい。 $p+q$ は3～30である。

[0039] k, l, m, n, p は0以上の整数を表し、 o は1～4のいずれかの整数である。また、 k, l, m, n, o, p が2以上であるとき、複数存在する括弧内の構造は互いに同一であっても異なってもよい。例えば、 k が2であるとき、分子内に2つ存在する L^1 は互いに同一であっても異なってもよい。一般式(2)の k, l, m, n は0～6のいずれかの整数であることが好ましく、0～4のいずれかの整数であることがより好ましく、0～3のいずれかの整数であることがさらに好ましく、0～2のいずれかの整数であることがさらに好ましい。一般式(2)の k, l, m, n の好ましい組み合わせとして、 $l=m=1$ であり $k=n=0$ である組み合わせと、 $l=m=1$ であり $k=n=1$ である組み合わせを挙げることができ、より好ましい組み合わせとして $l=m=1$ であり $k=n=0$ である組み合わせを挙げることができる。 o は1または2であることが好ましい。 p は1～4のいずれかの整数であることが好ましく、1または2であることがより好ましい。

[0040] 一般式(2)で表される化合物は、分子構造が対称性を有するものであってもよいし、対称性を有しないものであってもよい。なお、ここでいう対称性とは、点対称、線対称、回転対称のいずれかに該当するものを意味し、非対称とは点対称、線対称、回転対称のいずれにも該当しないものを意味する。

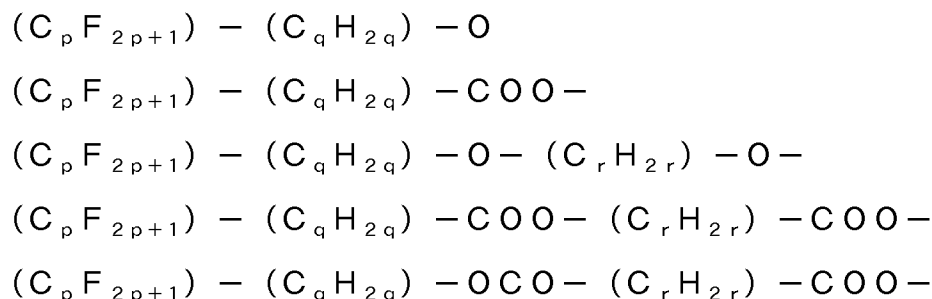
[0041] 一般式(2)で表される化合物は、以上述べたフッ化アルキル基(Hb)、連結基 $(\text{L}^1)_k - \text{Sp} - (\text{L}^2 - \text{A}^1)_l - \text{L}^3$ および $-\text{L}^4 - (\text{A}^2 - \text{L}^5)_m$

—S_p—(L⁶)_n、ならびに排除体積効果を持つ2価の基であるTを組み合わせた化合物である。分子内に2つ存在するフッ化アルキル基(H_b)は互いに同一であることが好ましく、分子内に存在する連結基(L¹)_k—S_p—(L²—A¹)_l—L³および—L⁴—(A²—L⁵)_m—S_p—(L⁶)_nも互いに同一であることが好ましい。末端のH_b—(L¹)_k—S_p—および—S_p—(L⁶)_n—H_bは、以下のいずれかの一般式で表される基であることが好ましい。



上式において、pは1～30であることが好ましく、1～20であることがより好ましく、1～10であることがさらに好ましい。qは0～20であることが好ましく、0～10であることがより好ましく、0～5であることがさらに好ましい。p+qは3～30である。rは1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。

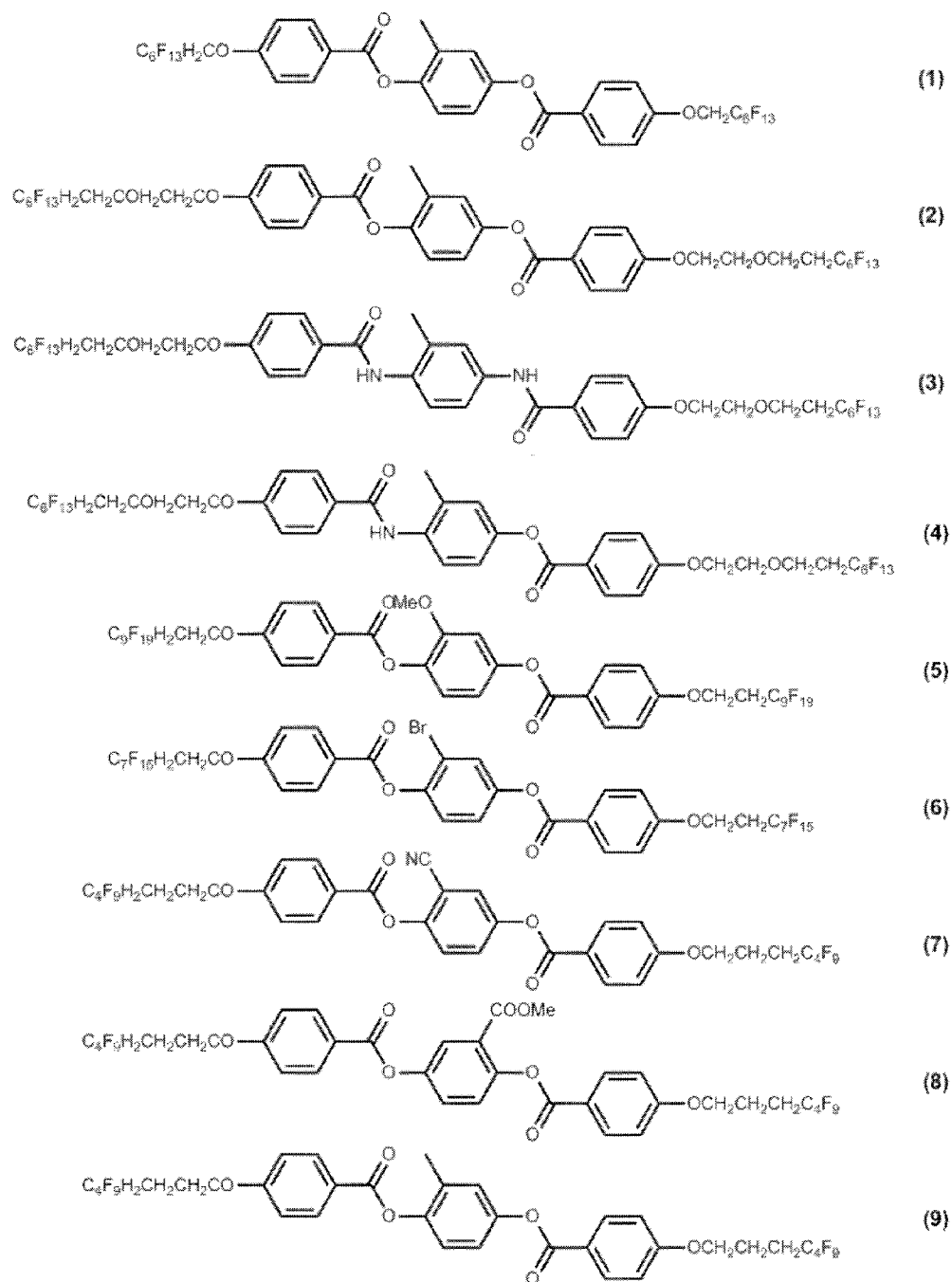
また、一般式(2)のlが1以上であるとき、末端のH_b—(L¹)_k—S_p—L²—および—L⁵—S_p—(L⁶)_n—H_bは、以下のいずれかの一般式で表される基であることが好ましい。



上式におけるp、qおよびrの定義は直上の定義と同じである。

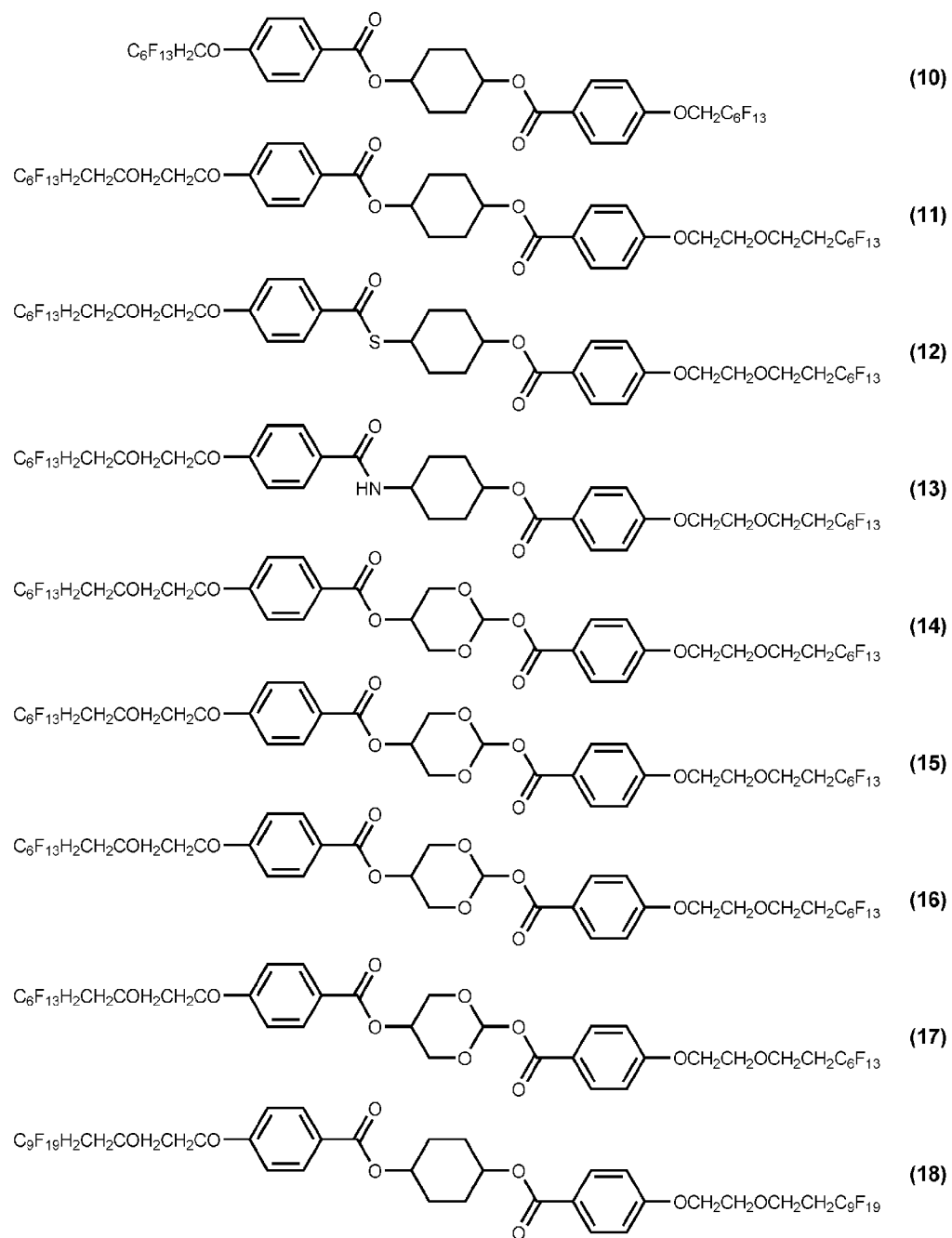
[0042] 以下に、一般式(2)で表される化合物の具体例を示す。ただし、本発明で採用することができる一般式(2)で表される化合物は、下記の具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

[0043] [化20]



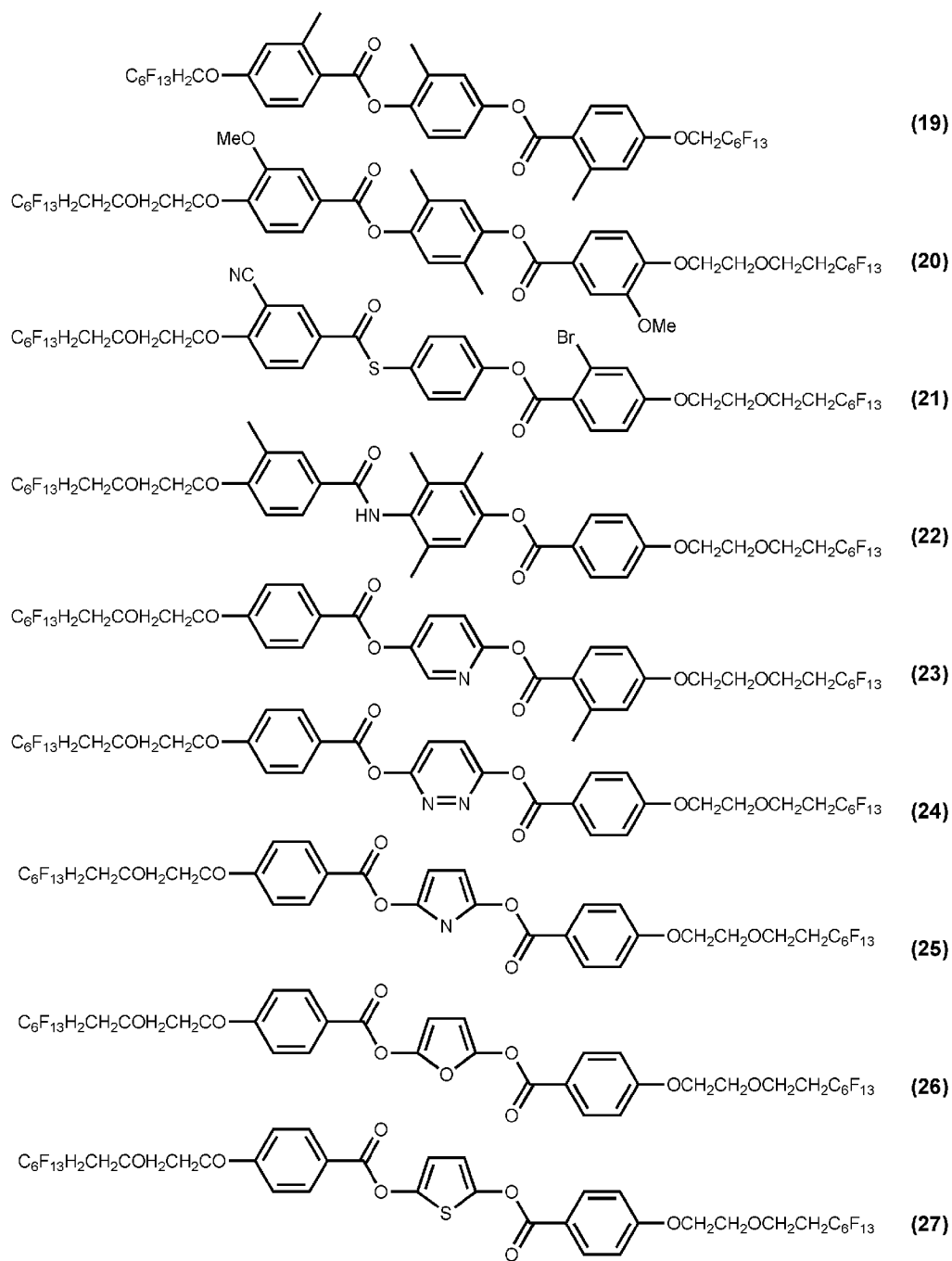
[0044]

[化21]



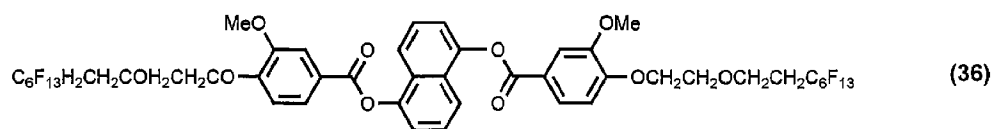
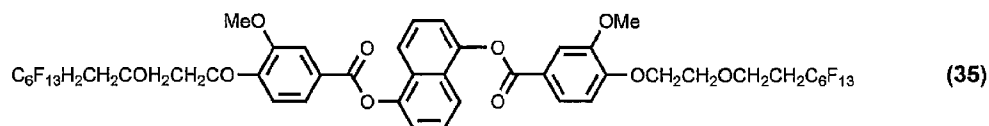
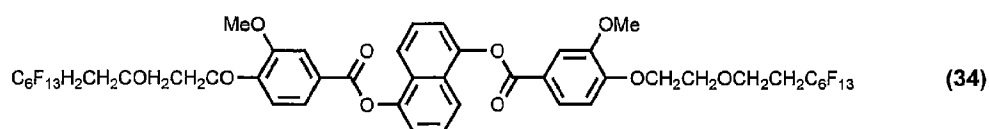
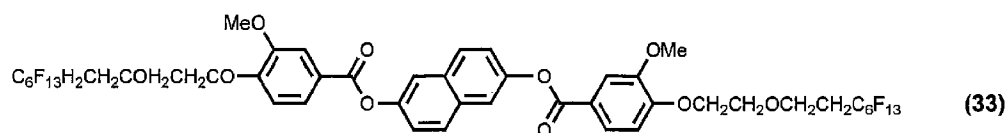
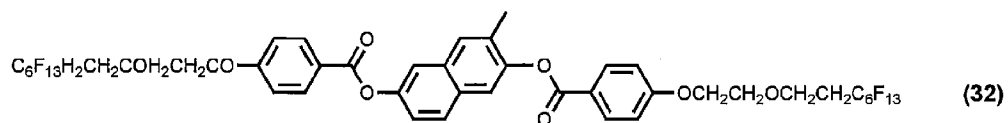
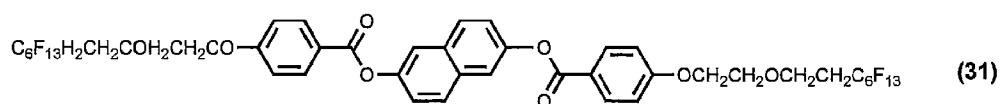
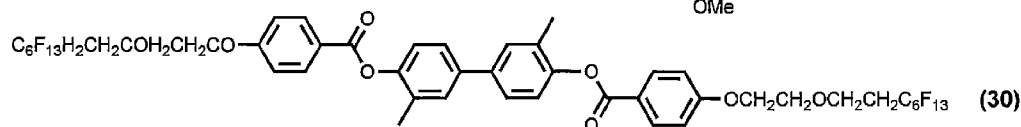
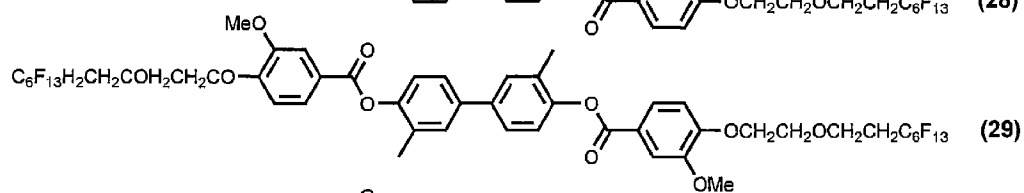
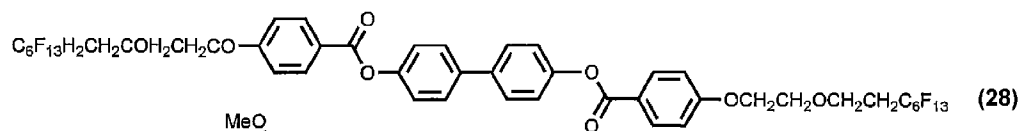
[0045]

[化22]



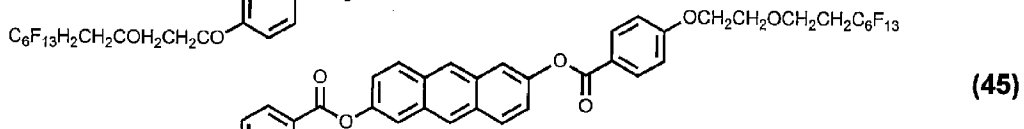
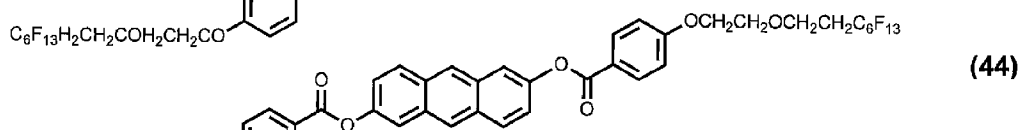
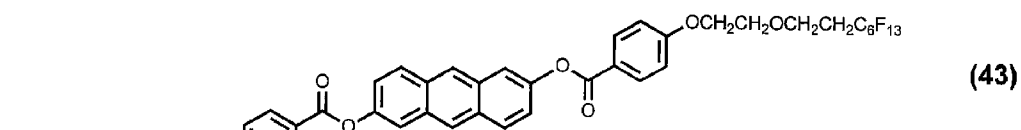
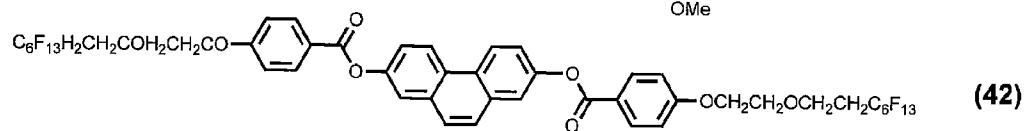
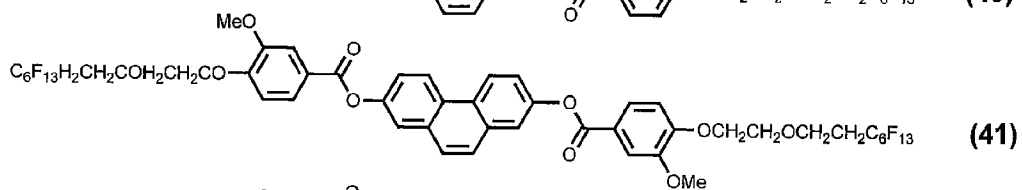
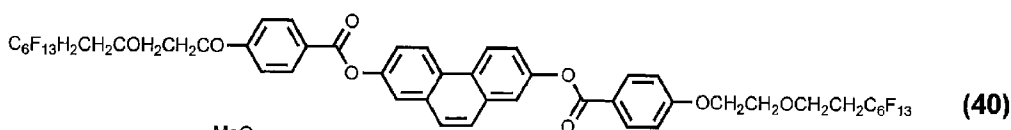
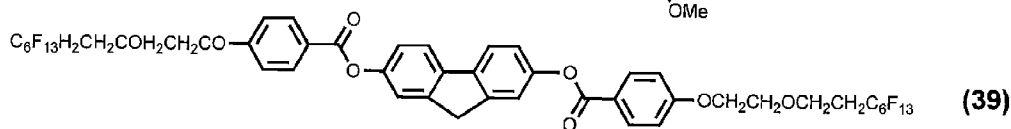
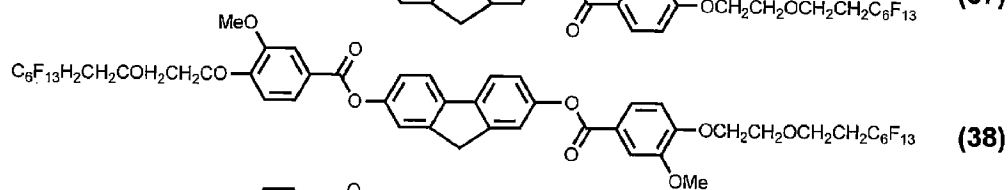
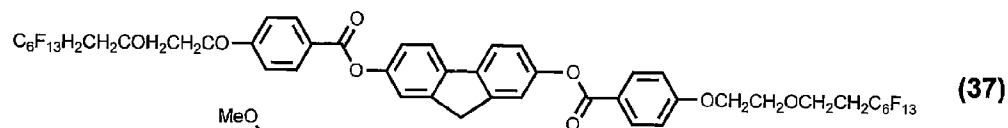
[0046]

[化23]



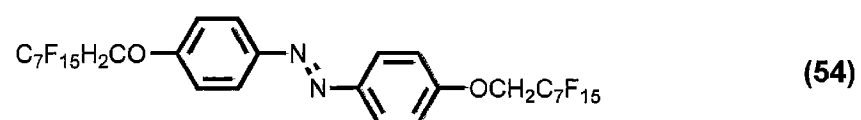
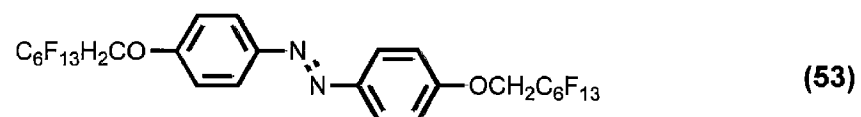
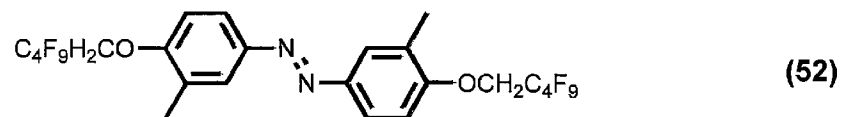
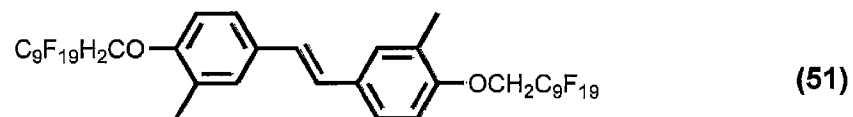
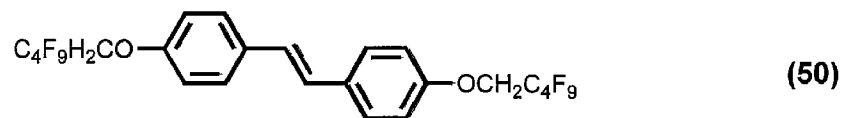
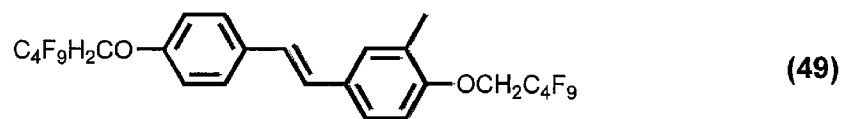
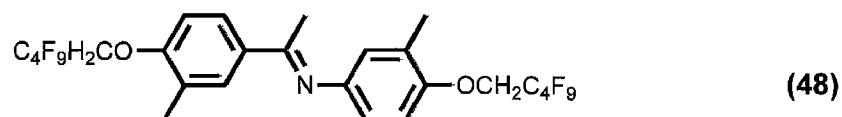
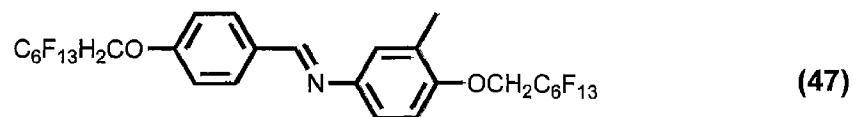
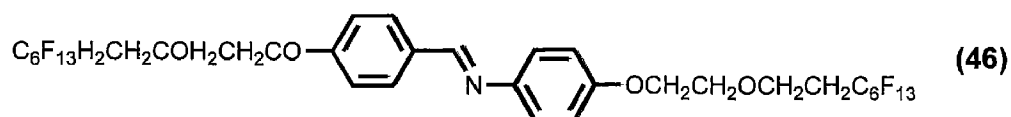
[0047]

[化24]



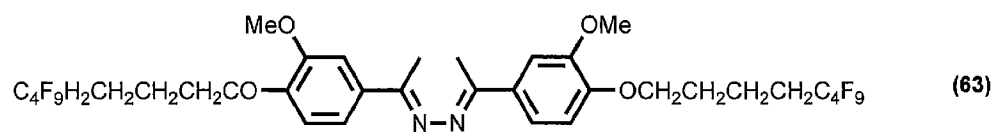
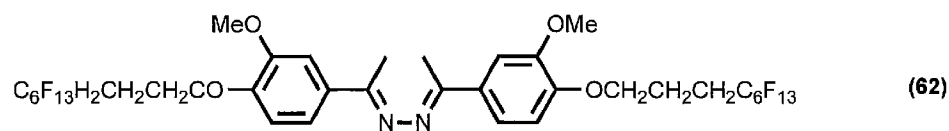
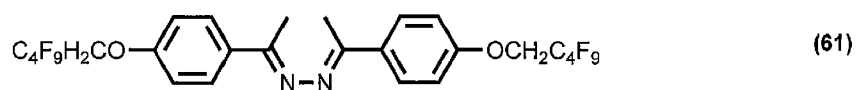
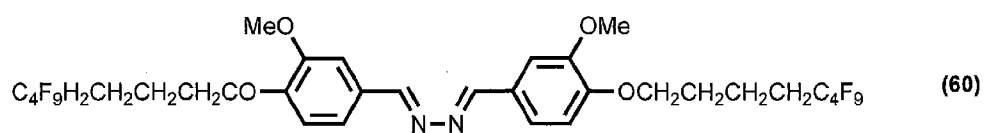
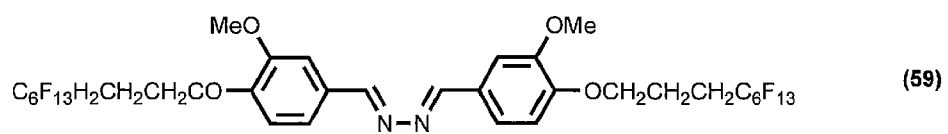
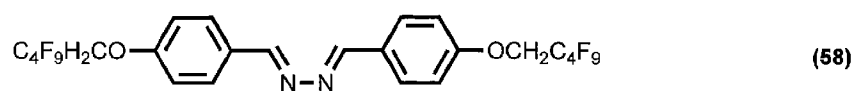
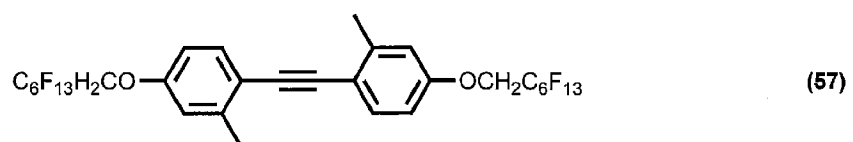
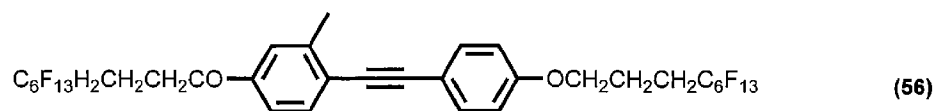
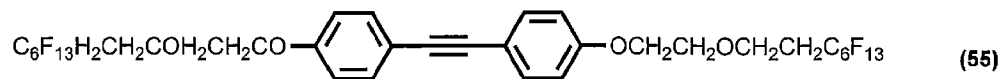
[0048]

[化25]



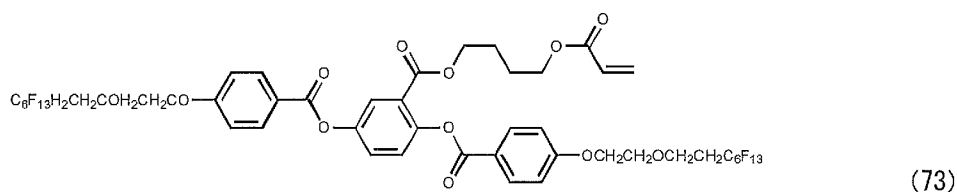
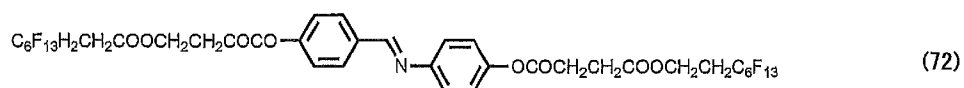
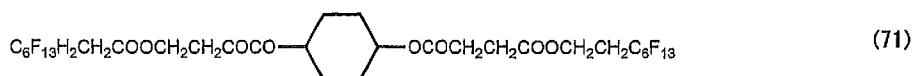
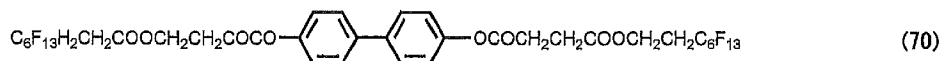
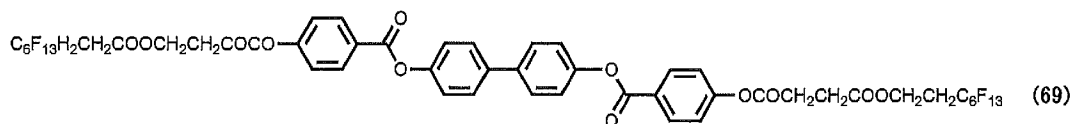
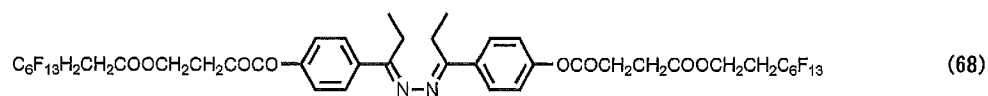
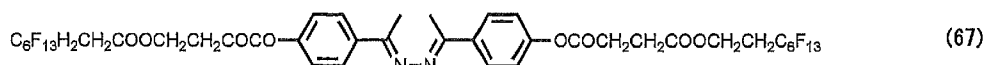
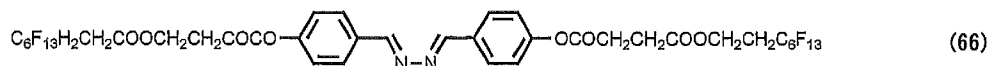
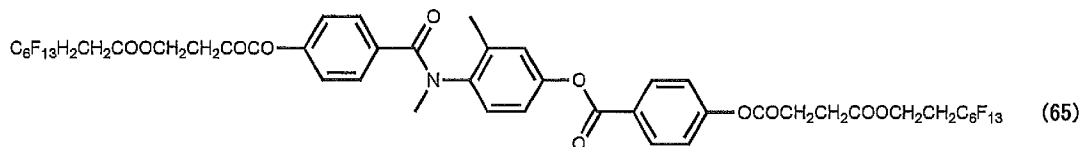
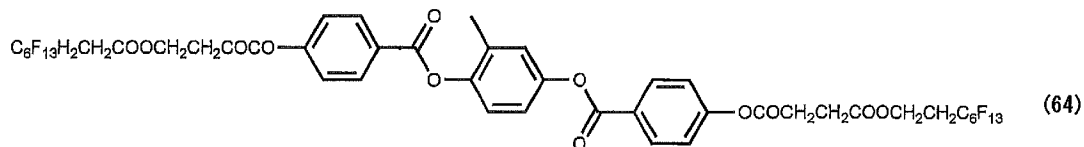
[0049]

[化26]



[0050]

[化27]



[0051] 一般式(2)で表される化合物は、特開2002-129162号公報や特開2002-97170号や当該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。

[0052] また、一般式（２）で表される化合物を二種類以上使用してもよく、一般式（２）で表される化合物とそれ以外の液晶配向促進剤を併用してもよい。一般式（２）で表される化合物は、液晶分子の量の０．０１～２０質量%の量で使用する事が好ましい。使用量は、０．１～５質量%の量であることがより好ましい。

[0053] <液晶分子>

本発明の液晶組成物は、液晶分子を含む。

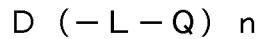
前記液晶分子は重合性基を有する重合性液晶分子であることが好ましい。

本発明の液晶組成物では、１種類以上の重合性液晶分子と１種類以上の非重合性液晶分子を併用してもよい。

[0054] 重合性液晶分子としては、重合性のディスコティック液晶性分子または重合性の棒状液晶性分子を用いることが好ましい。

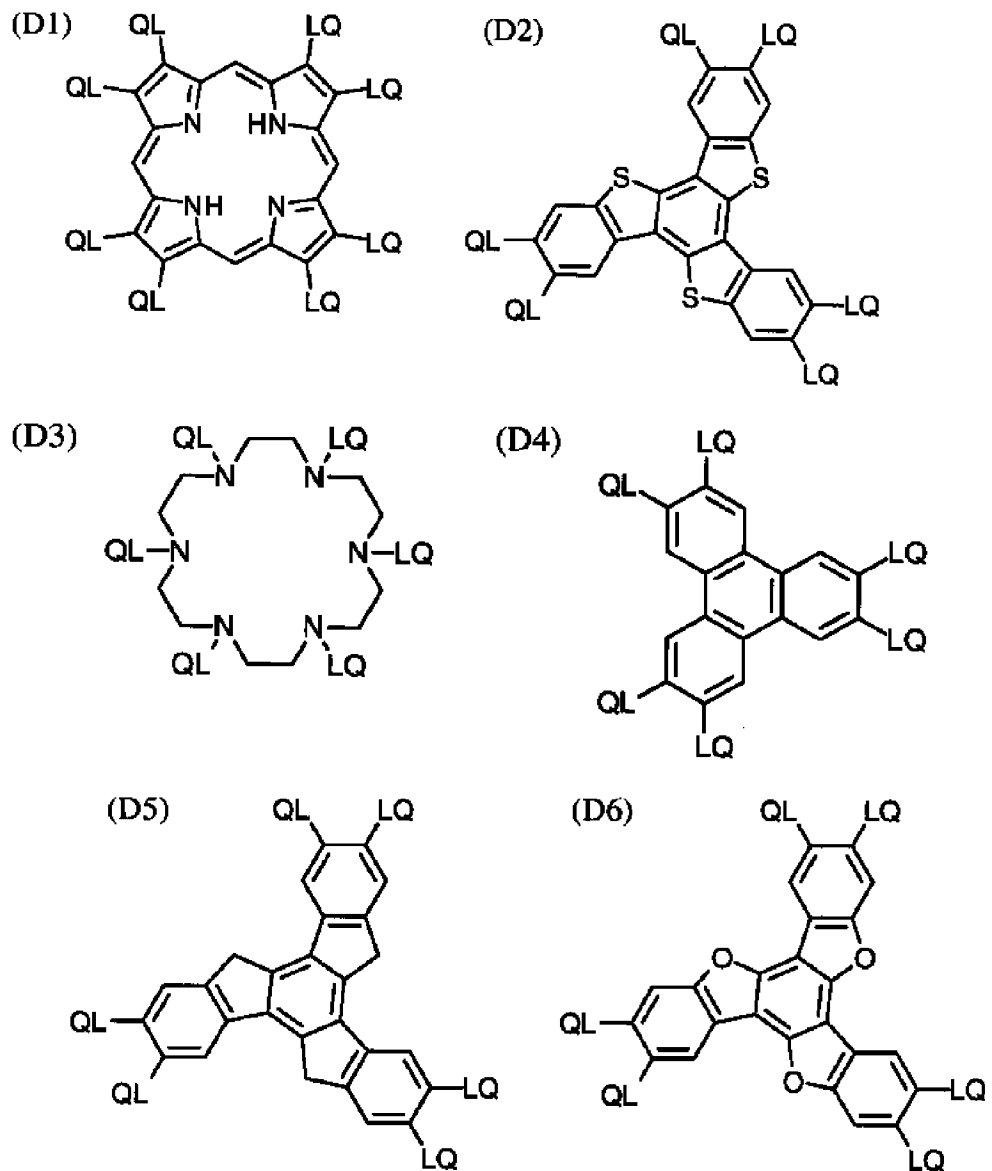
[0055] ディスコティック液晶性分子は、様々な文献（C. Destrade et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節（1994）; B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); j. Zhang et al., j. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)）に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284公報に記載されている。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコ

ティック液晶性分子は、下記式で表わされる化合物であることが好ましい。



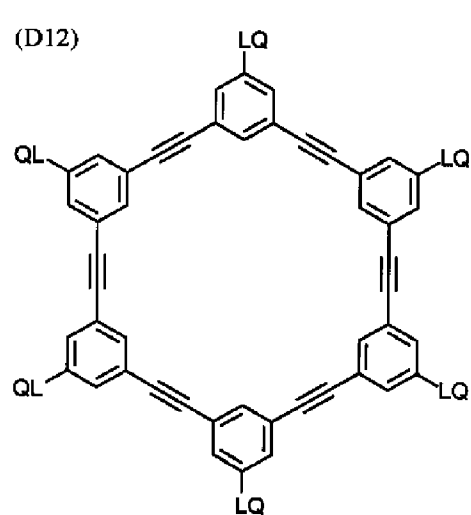
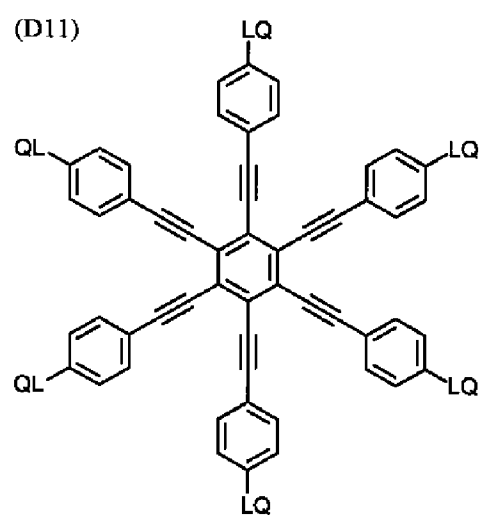
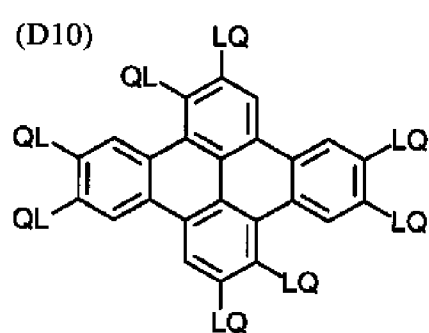
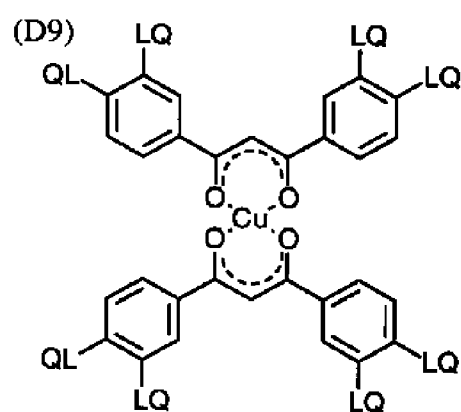
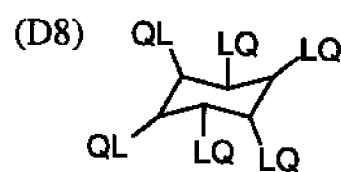
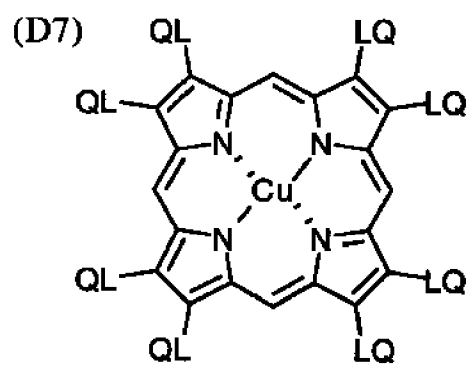
上式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Qは重合性基であり；nは4～12の整数である。上記式の円盤状コア（D）の具体例を以下に示す。以下の各具体例において、LQ（またはQL）は、二価の連結基（L）と重合性基（Q）との組み合わせを意味する。以下の具体例の中では、トリフェニレン（D4）が特に好ましい。

[0056] [化28]



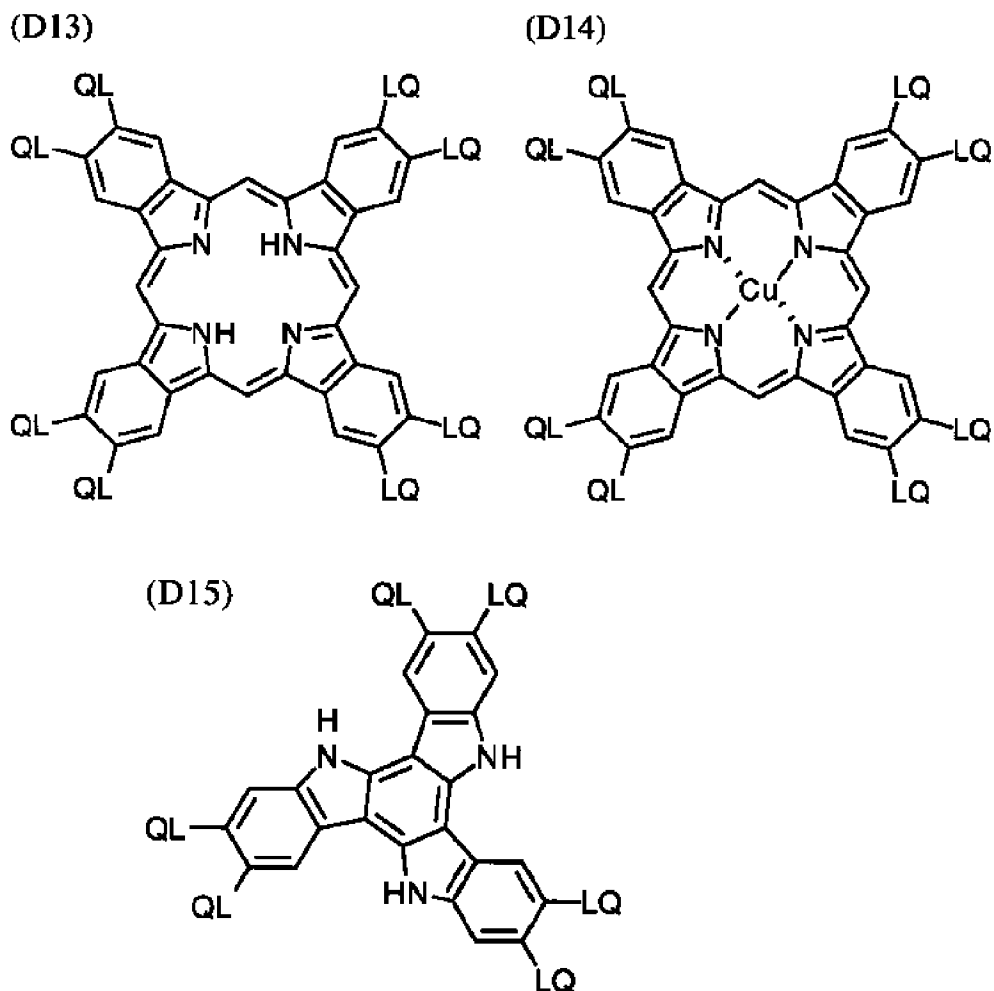
[0057]

[化29]



[0058]

[化30]



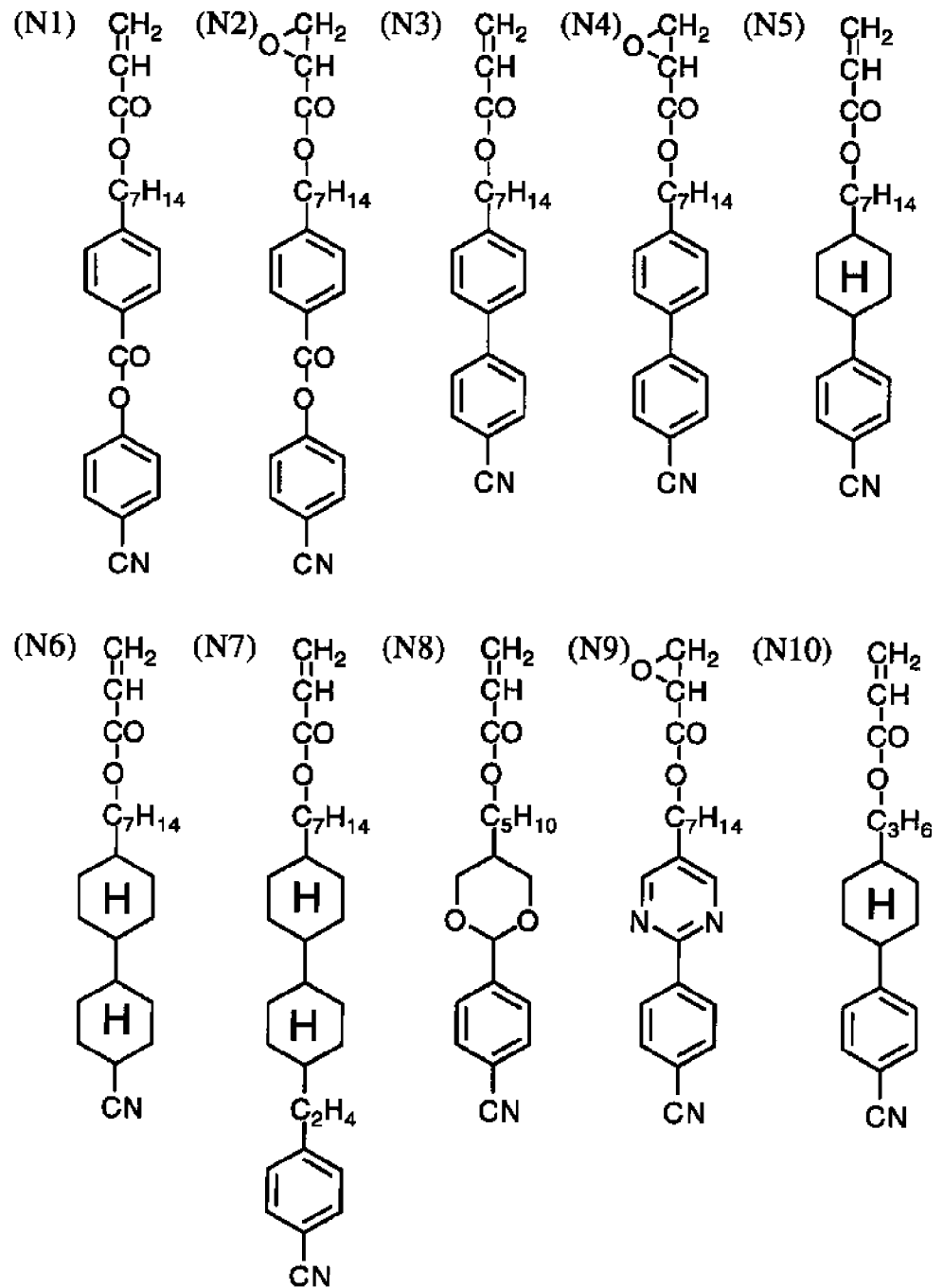
[0059] 連結基Lや重合性基Qの詳細や好ましい範囲については、特開2002-129162号公報の[0161]～[0171]を参照することができる。

[0060] 重合性棒状液晶性分子としては、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。

[0061] 重合性棒状液晶性分子の複屈折率は、0.001～0.7であることが好ましい。重合性基の具体例については、特開2002-129162号公報

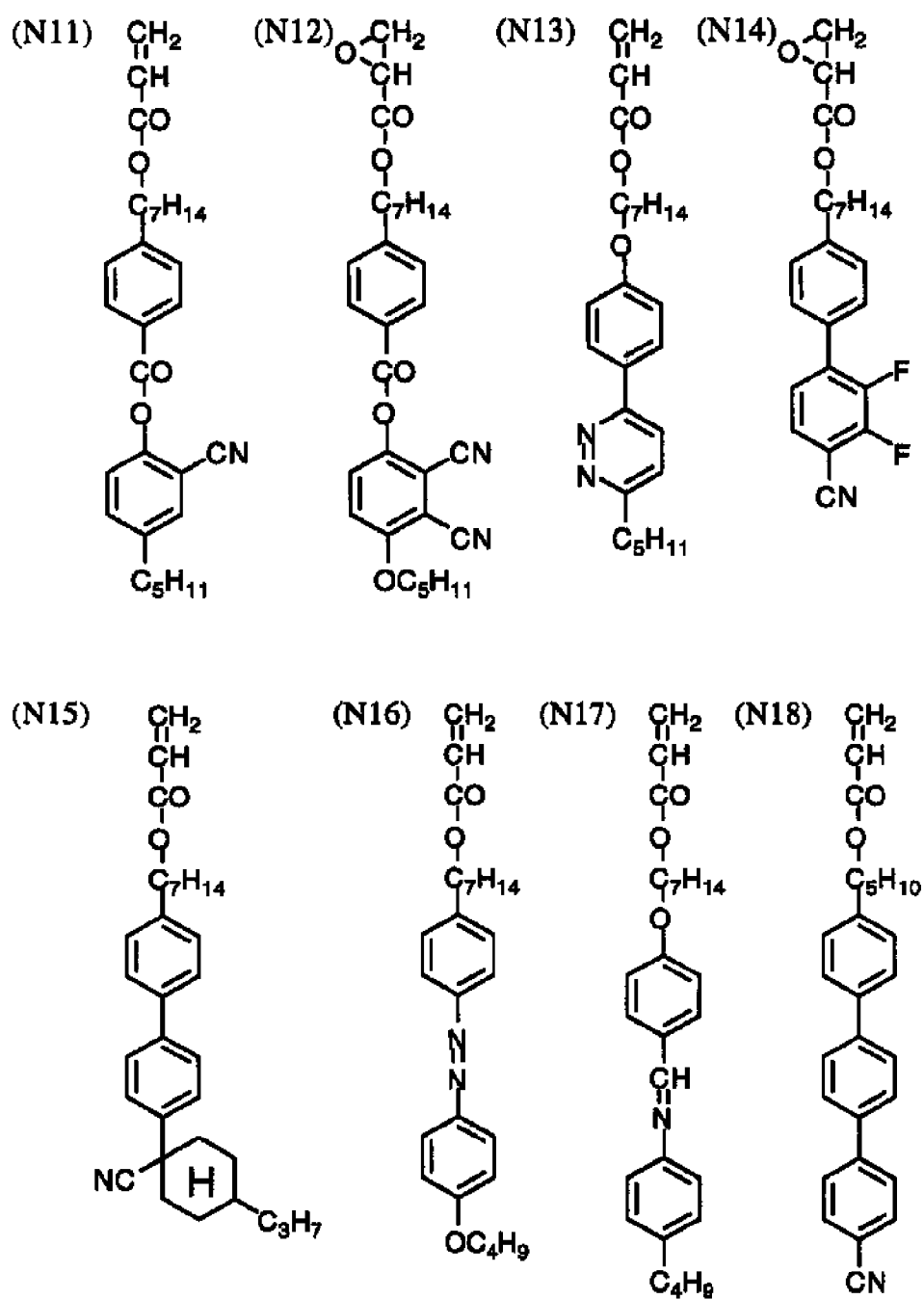
の〔0169〕を参照することができる。棒状液晶性分子は、短軸方向に対してほぼ対称となる分子構造を有することが好ましい。そのためには、棒状分子構造の両端に重合性基を有することが好ましい。以下に、棒状液晶性分子の具体例を示す。

〔0062〕〔化31〕



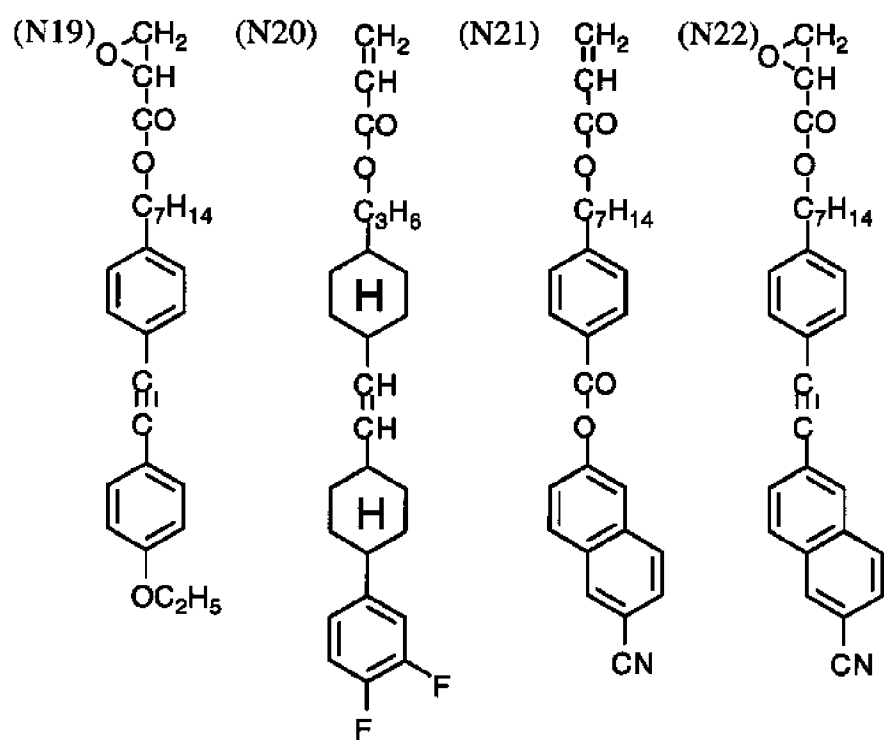
〔0063〕

[化32]



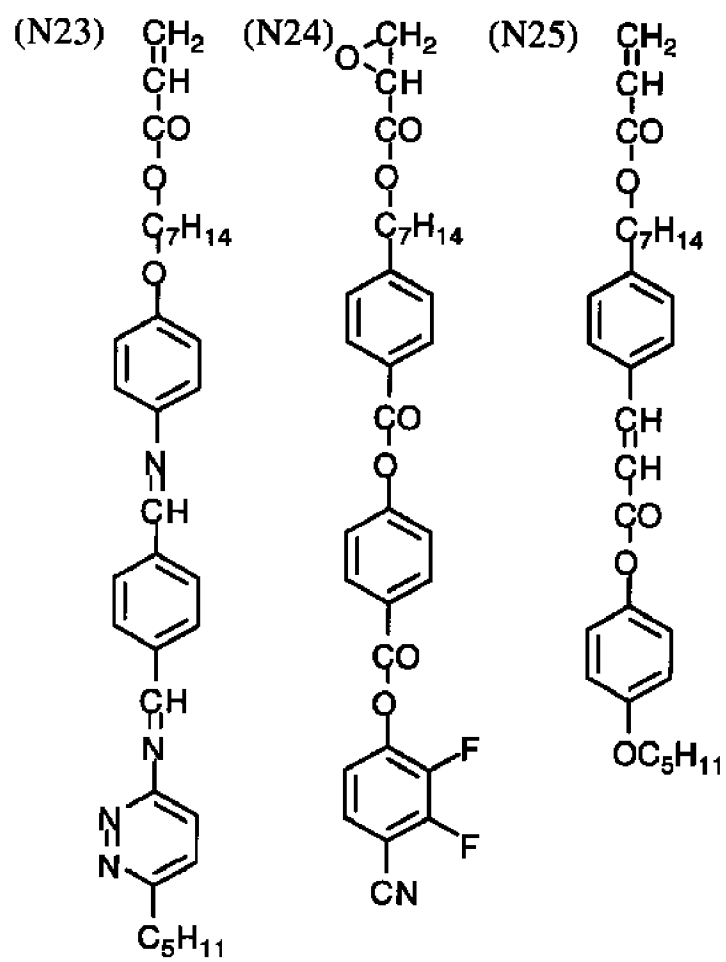
[0064]

[化33]



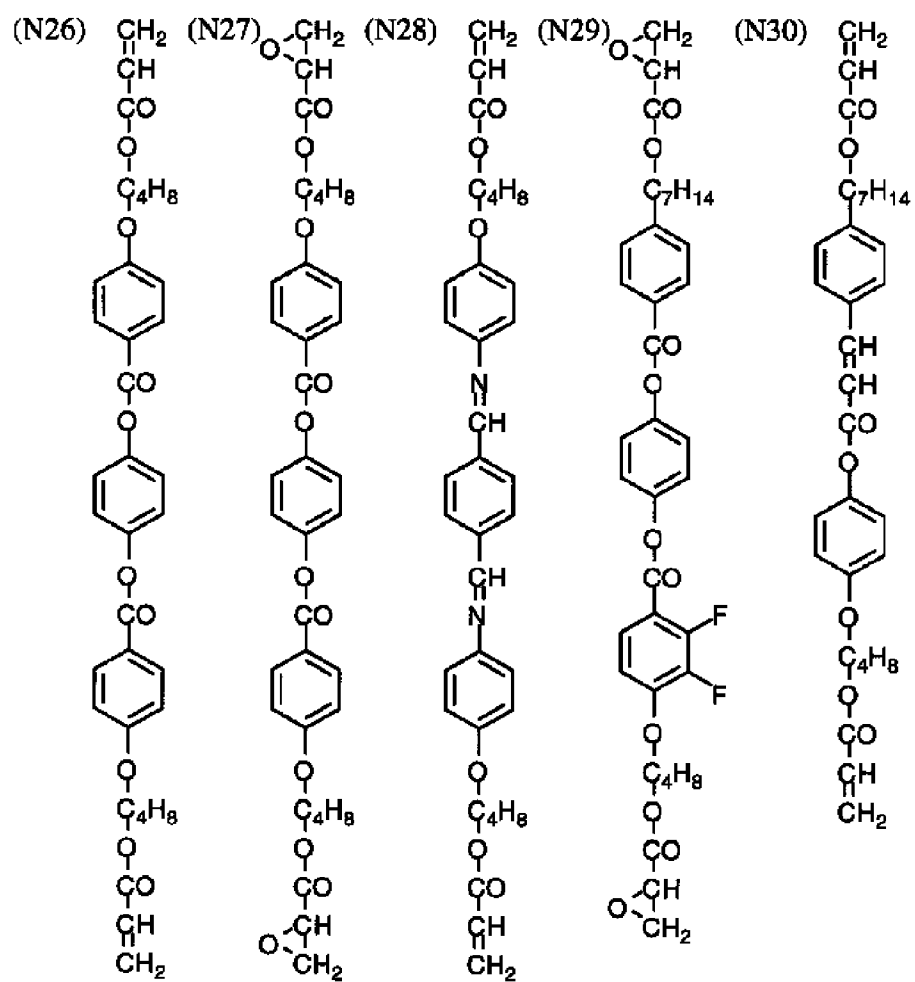
[0065]

[化34]



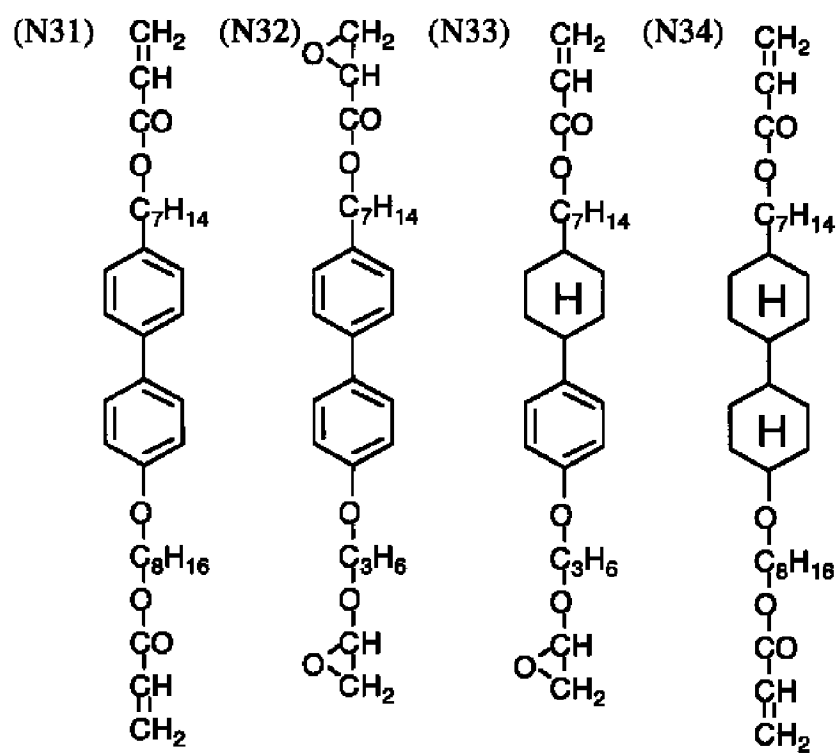
[0066]

[化35]

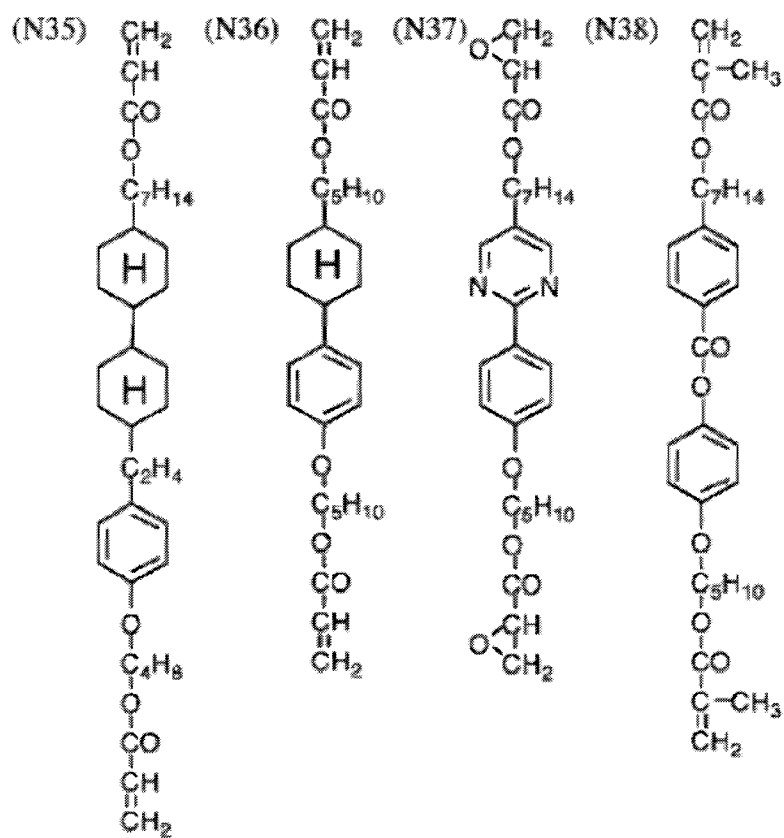


[0067]

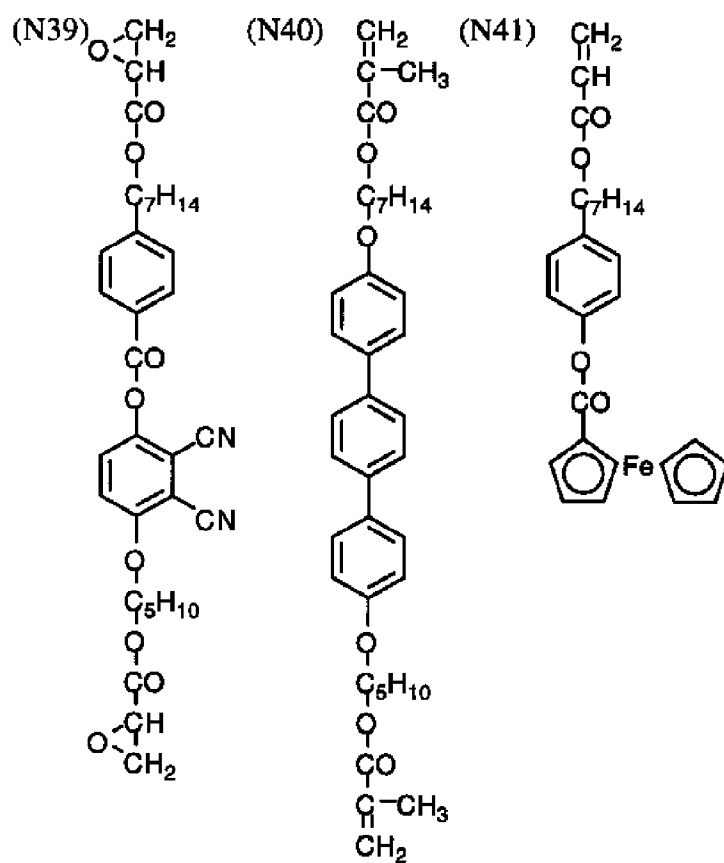
[化36]



[0068] [化37]

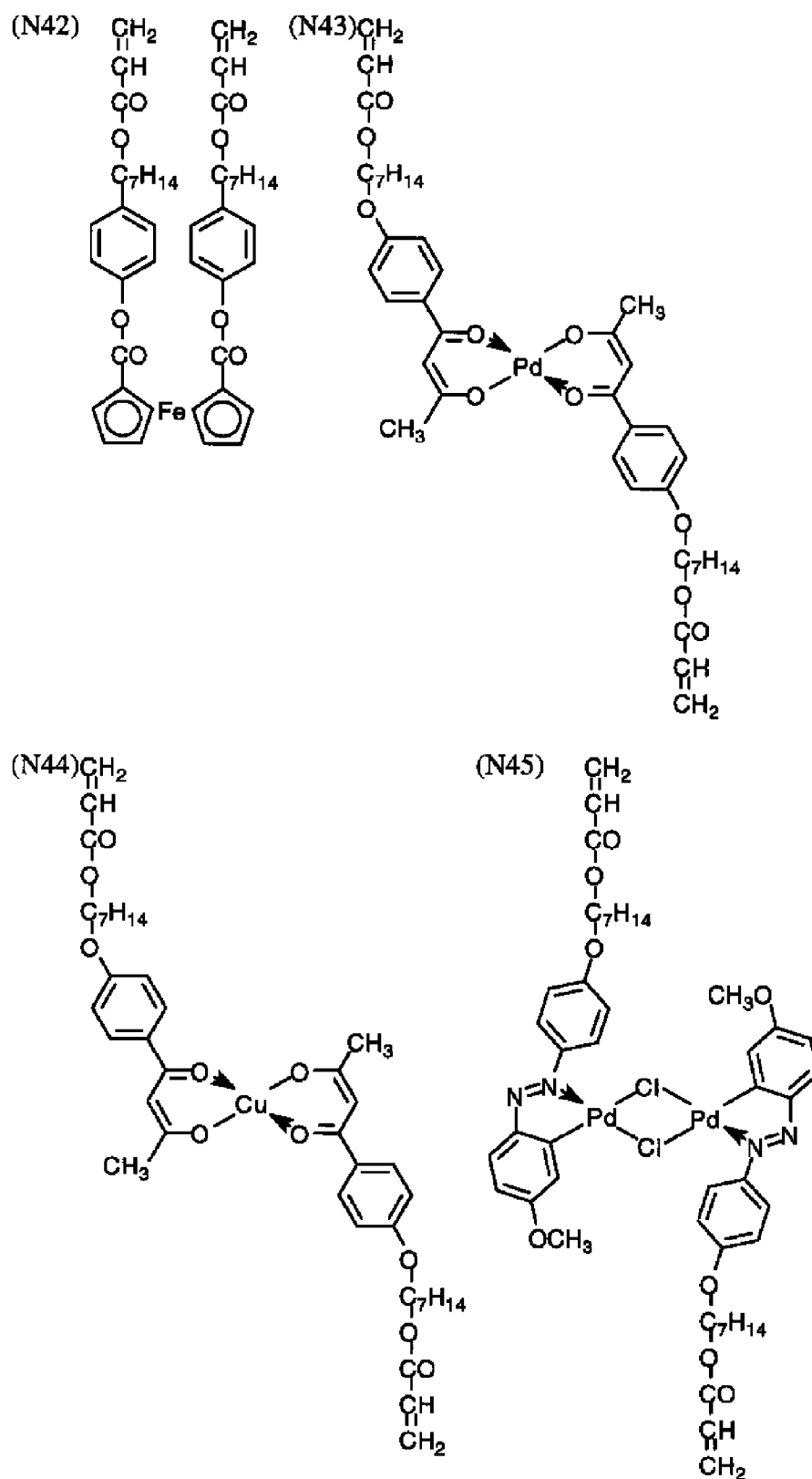


[0069] [化38]



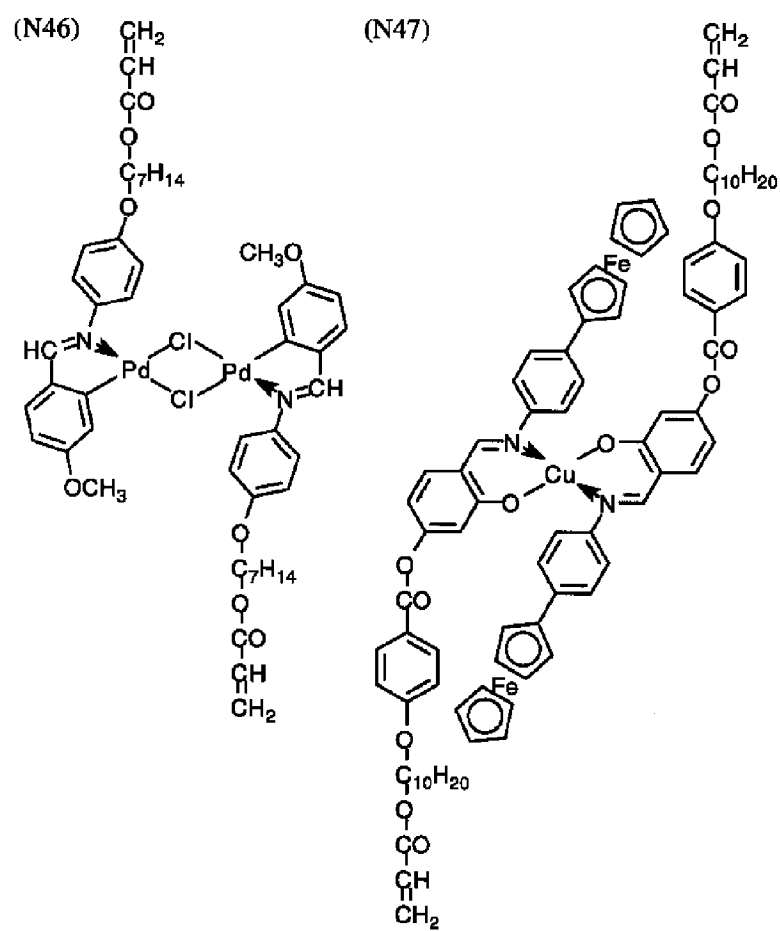
[0070]

[化39]



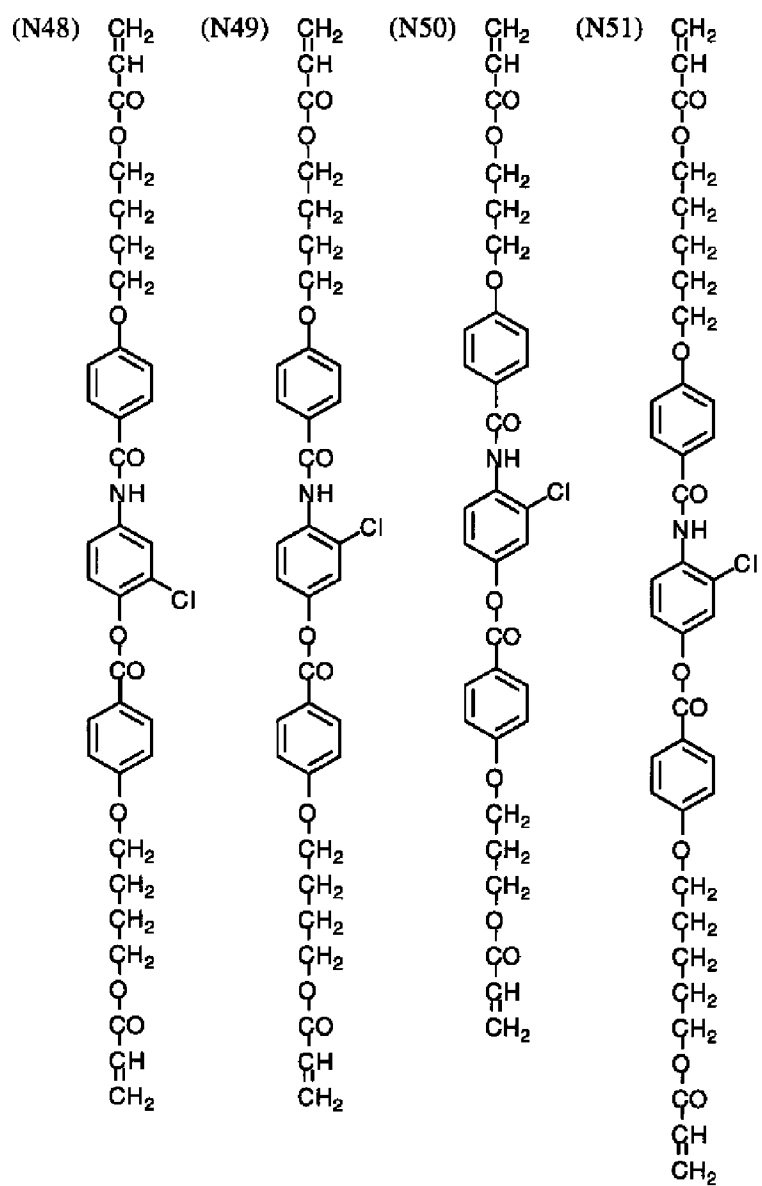
[0071]

[化40]



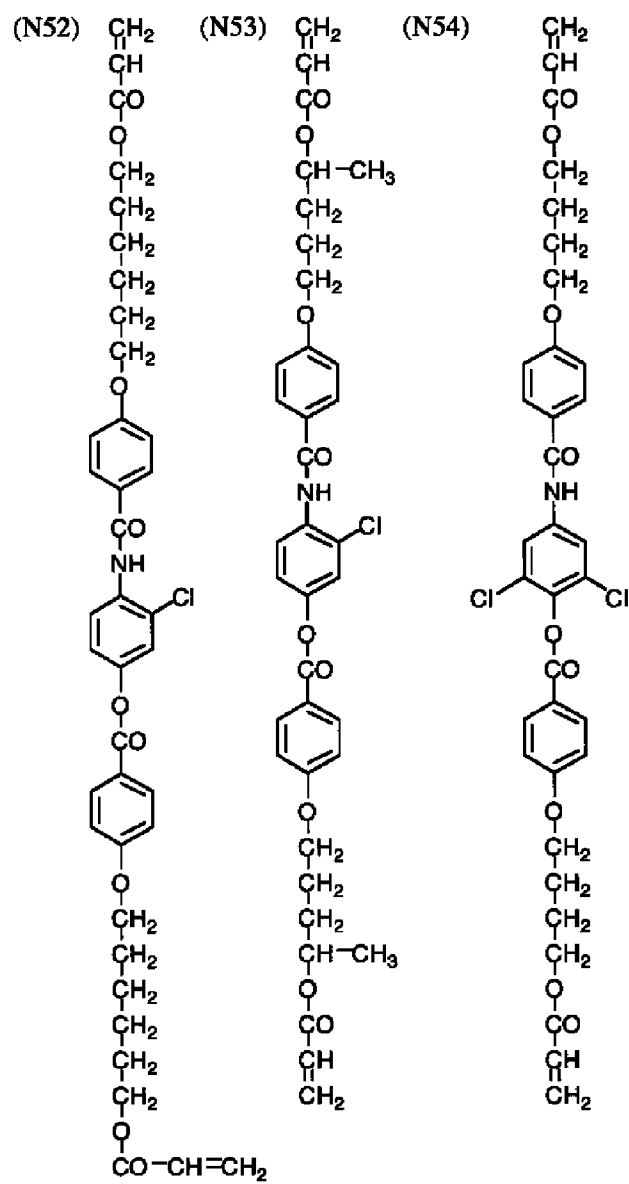
[0072]

[化41]



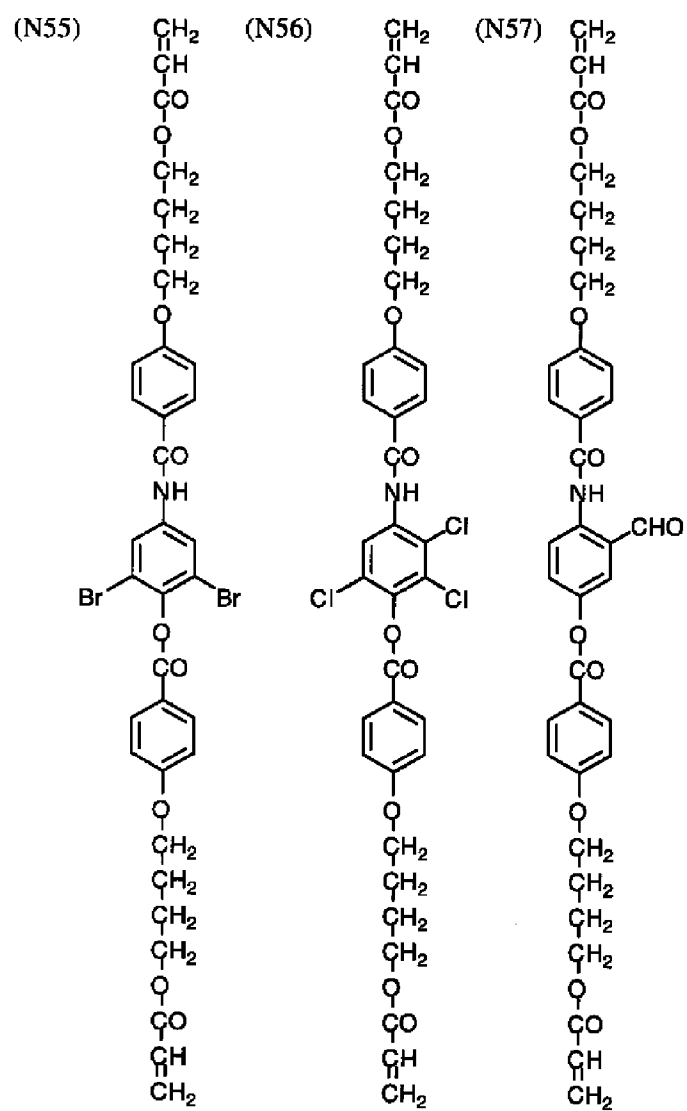
[0073]

[化42]

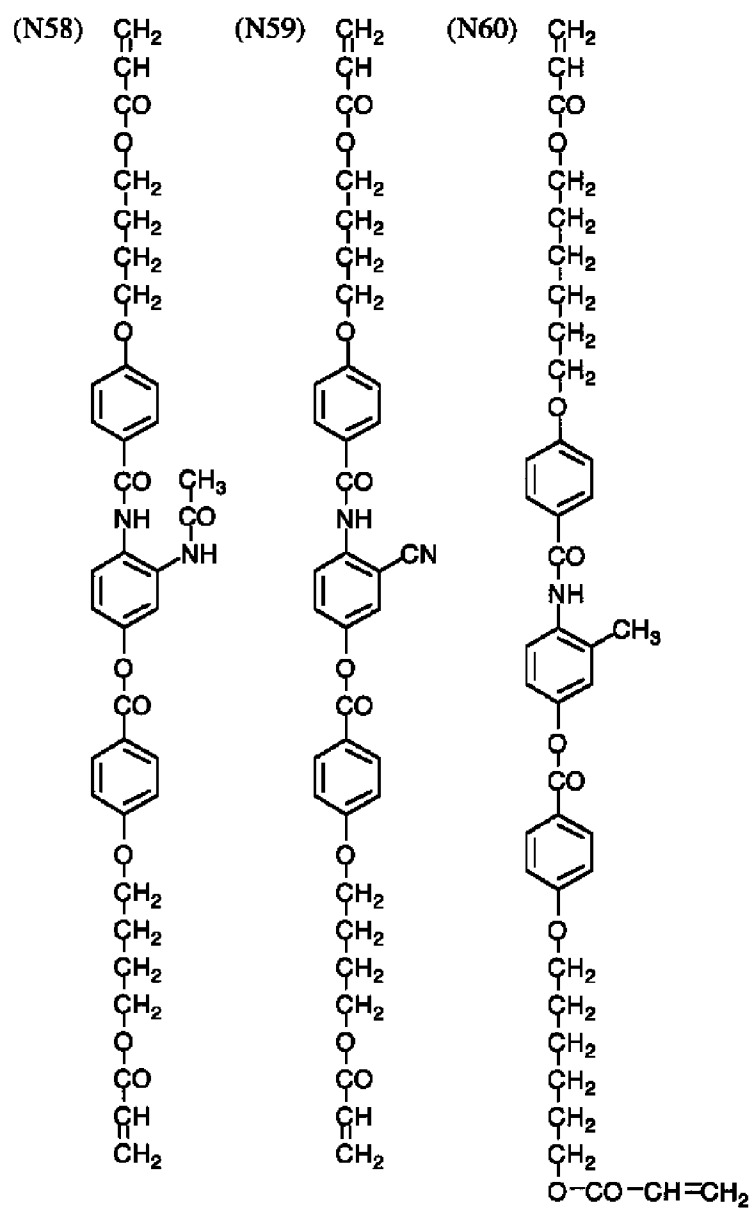


[0074]

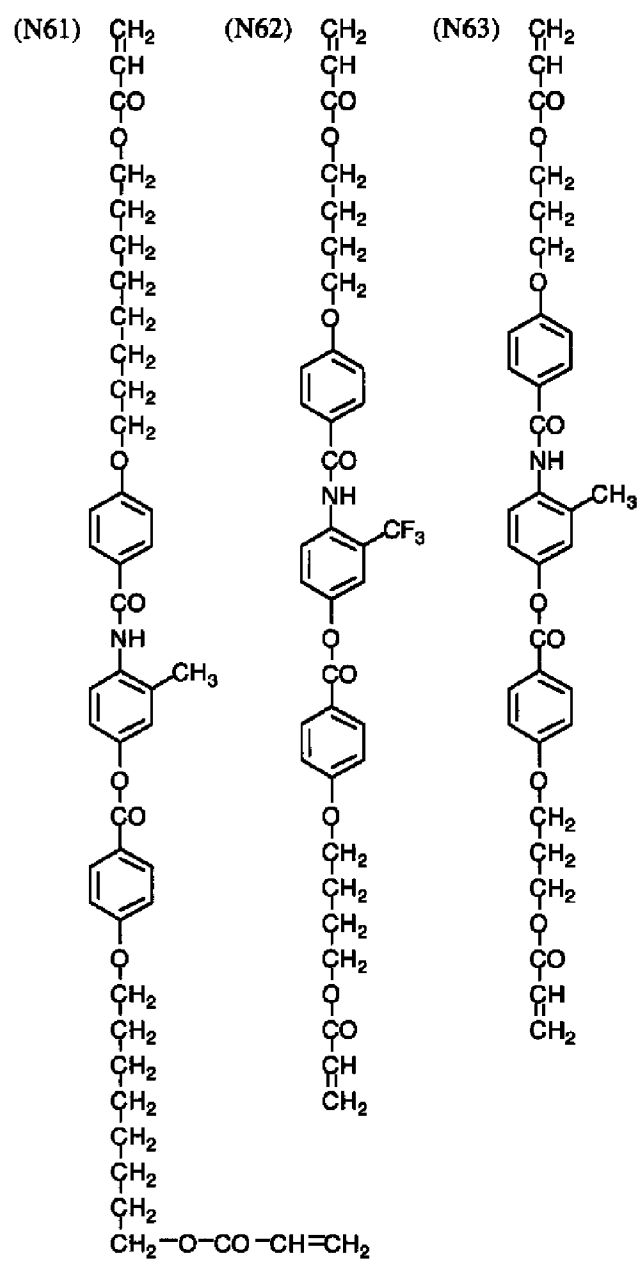
[化43]



[化44]

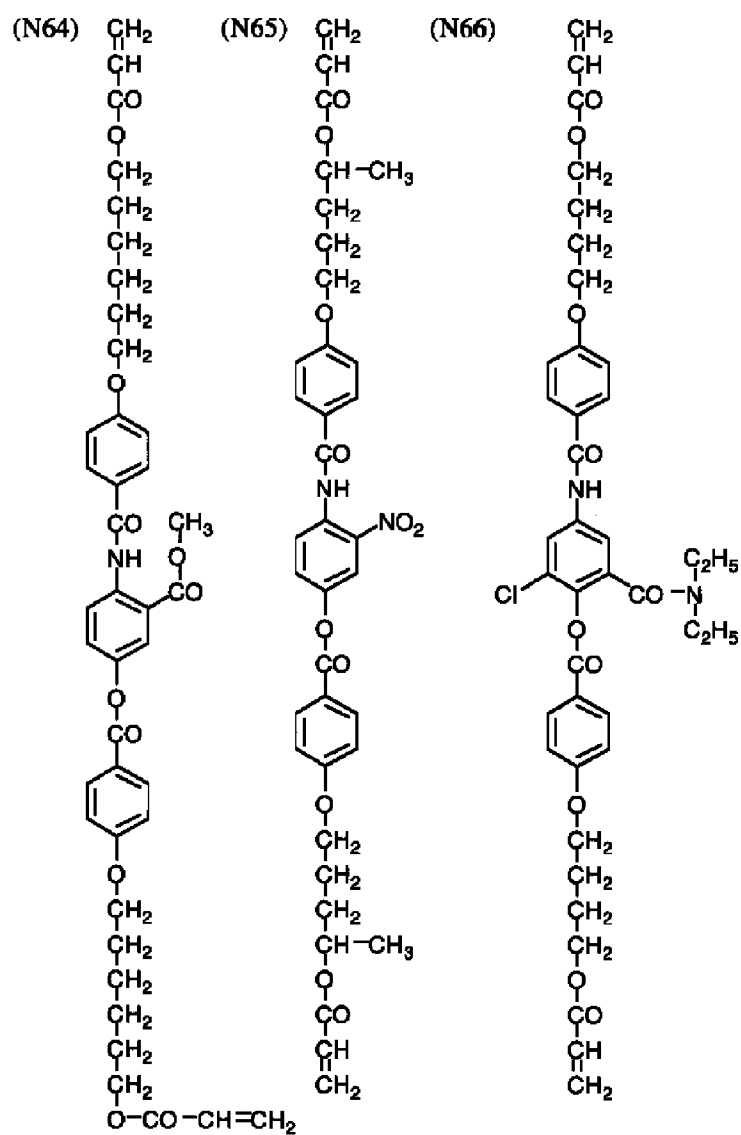


[化45]



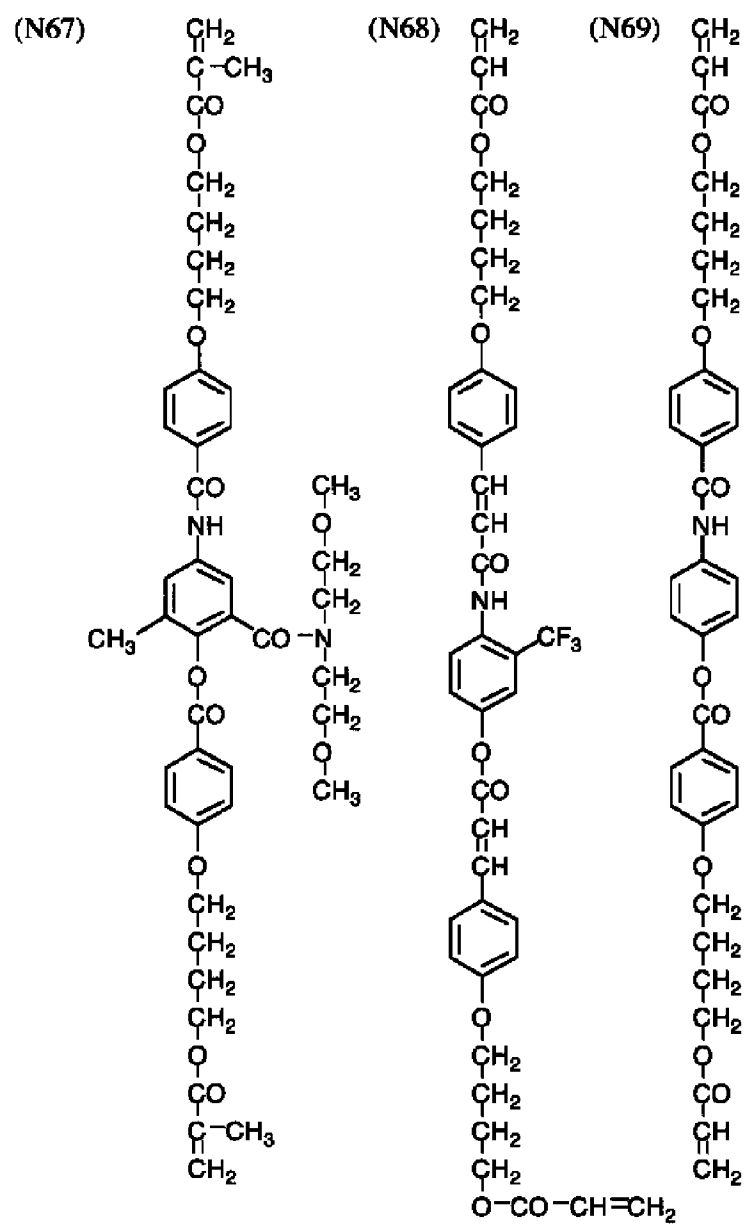
[0077]

[化46]

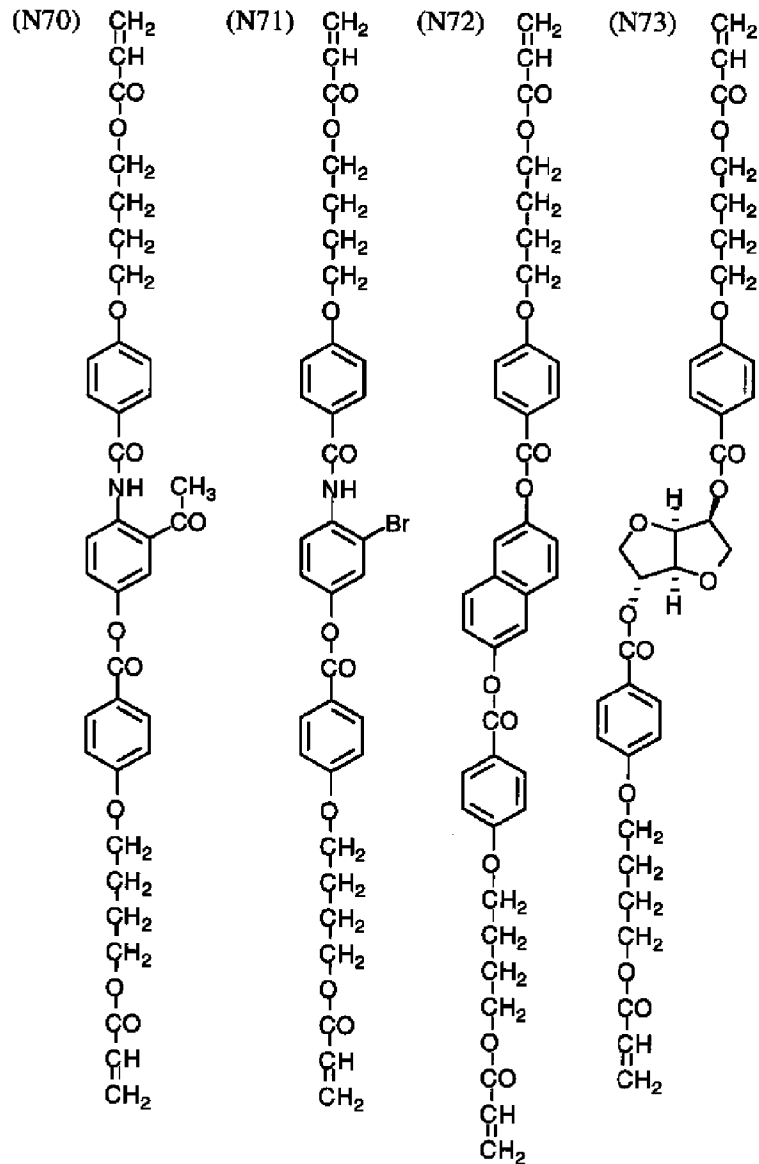


[0078]

[化47]



[化48]



[0080] <他の添加剤>

液晶組成物は、重合性液晶性分子および液晶配向促進剤に加えて、必要に応じて溶媒、不斉炭素原子を含む化合物、あるいは重合性開始剤（後述）や他の添加剤（例えば、セルロースエステル）を含むことができる。

[0081] 光学活性化合物（キラル剤）：

前記液晶組成物は、コレステリック液晶相を示すものであることが好ましく、そのためには、光学活性化合物を含有しているのが好ましい。但し、上記棒状液晶化合物が不正炭素原子を有する分子である場合には、光学活性化

合物を添加しなくても、コレステリック液晶相を安定的に形成可能である場合もある。前記光学活性化合物は、公知の種々のキラル剤（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、日本学術振興会第一42委員会編、1989に記載）から選択することができる。光学活性化合物は、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カイ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。光学活性化合物（キラル剤）は、重合性基を有していてもよい。光学活性化合物が重合性基を有するとともに、併用する棒状液晶化合物も重合性基を有する場合は、重合性光学活性化合物と重合性棒状液晶化合物との重合反応により、棒状液晶化合物から誘導される繰り返し単位と、光学活性化合物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、重合性光学活性化合物が有する重合性基は、重合性棒状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、光学活性化合物の重合性基も、不飽和重合性基、エポキシ基又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、光学活性化合物は、液晶化合物であってもよい。

[0082] 前記液晶組成物中の光学活性化合物は、併用される液晶化合物に対して、1～30モル%であることが好ましい。光学活性化合物の使用量は、より少なくした方が液晶性に影響を及ぼさないことが多いため好まれる。従って、キラル剤として用いられる光学活性化合物は、少量でも所望の螺旋ピッチの捩れ配向を達成可能なように、強い捩り力のある化合物が好ましい。このような、強い捩れ力を示すキラル剤としては、例えば、特開2003-287623公報に記載のキラル剤が挙げられ、本発明に好ましく用いることができる。

[0083] <溶媒>

液晶組成物の溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N－ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2－ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0084] [フィルム]

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フィルムを形成することができる。液晶組成物を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。本発明のフィルムは、光学異方性を示すことが好ましい。

液晶組成物の塗布は、公知の方法（例、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）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。固定化は、液晶性分子に導入した重合性基（Q）の重合反応により実施することが好ましい。

[0085] 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とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 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4 2 1 2 9 7 0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6 3 - 4 0 7 9 9号公報、特公平5 - 2 9 2 3 4号公報、特開平1 0 - 9 5 7 8 8号公報、特開平1 0 - 2 9 9 9 7号公報記載）が含まれる。

[0086] 光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0. 0 1 ~ 2 0 質量%であることが好ましく、0. 5 ~ 5 質量%であることがさらに好ましい。ディスコイック液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 50 \text{ J} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。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。

[0087] 液晶層の厚さは、0. 1 ~ $50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。液晶層中の前記一般式（1）で表される化合物と前記一般式（2）で表される化合物の合計塗布量（液晶配向促進剤の塗布量）は、0. 1 ~ $500 \text{ mg} / \text{m}^2$ であることが好ましく、 $0. 5 \sim 450 \text{ mg} / \text{m}^2$ であることがより好ましく、 $0. 75 \sim 400 \text{ mg} / \text{m}^2$ であることがさらに好ましく、 $1. 0 \sim 350 \text{ mg} / \text{m}^2$ であることが最も好ましい。

[0088] （選択反射特性）

本発明のフィルムは、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層であることも好ましく、その場合は選択反射特性を示すことがより好ましく、赤外線波長領域に選択反射特性を示すことが特に好ましい。コレステリック液晶相を固定してなる光反射層については、特開2 0 1 1 - 1 0 7 1 7 8号公報および特開2 0 1 1 - 0 1 8 0 3 7号公報に記載の方法に詳細が記載されており、本発明でも好ましく用いることができる。

[0089] （積層体）

本発明のフィルムは、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層を複数積層してなる積層体とすることも好ましい。本発明の液晶組成物は積層性も良好であるため、このような積層体を容易に形成すること

ができる。

[0090] <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、あるいはラングミュア・ブロジェット法（LB膜）による有機化合物（例、 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）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、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。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。

[0091] 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。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。

[0092] <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。

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

$$R_{th} = [\{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z] \times d$$

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。

[0093] 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、前記式の屈折率 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、10～1

000 nmであることが好ましく、15～300 nmであることがより好ましく、20～200 nmであることがさらに好ましい。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 透明支持体の厚さは、10～500 μm であることが好ましく、50～200 μm 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、0.1～2 μm であることが好ましく、0.2～1 μm であることがさらに好ましい。

実施例

[0097] 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。

[0098] [実施例 1]

<フィルムの作成と評価>

棒状液晶化合物と、下記表 1 に記載される液晶配向促進剤を含む塗布液を用いて、液晶硬化フィルムを形成して、評価した。以下に詳細を記載する。

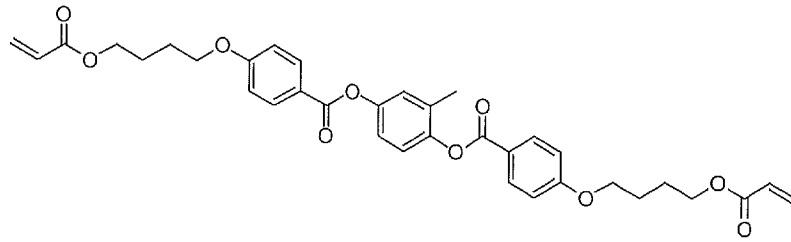
[0099] (フィルム形成用の塗布液の調製)

まず、下記組成のフィルム形成用の塗布液を調製した。

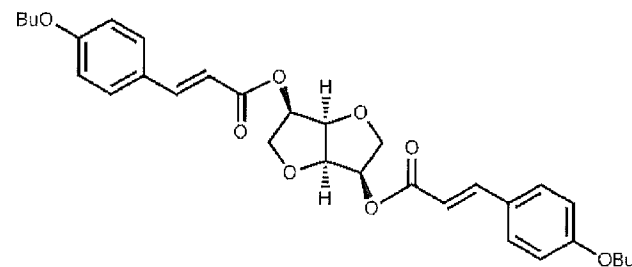
下記の棒状液晶化合物 1	100 質量部
下記のキラル剤 (A)	4 質量部
IRGACURE 819 (チバジャパン社製)	3 質量部
化合物 (1-1)	0.05 質量部
化合物 (2)	0.01 質量部
クロロホルム	溶質濃度が 25 質量%となる量

[化49]

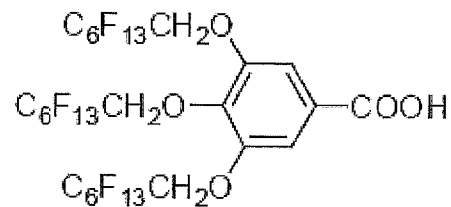
棒状液晶化合物 1



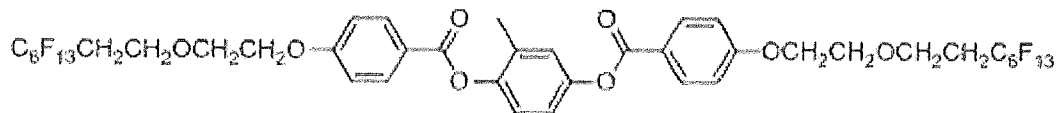
キラル剤 (A)



化合物 (1-1)



化合物 (2)



[0100] [液晶硬化フィルムの作成]

調製したフィルム形成用の塗布液を、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2000 rpm の回転速度でスピコートした。85 $^{\circ}$ Cで2分間加熱し、1分間放冷した。そののち、窒素雰囲気下で紫外線照射 (紫外線強度: 500 mJ / m²) することで、光学異方性の液晶硬化フィルムである実施例1のフィルムを形成した。実施例1のフィルムの膜厚は約4 μ mであった。

なお、代表例として実施例2のフィルムの透過スペクトルを、SHIMADZU社製分光光度計UV-3100PCを用いて測定した。その結果を図1に示した。図1より、実施例2で作成したフィルムは1100 nm付近の近赤外領域に中心波長を有する選択反射膜であり、光学異方性を示すことが

わかった。

[0101] [配向試験]

製造した実施例1の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。

配向試験では、フィルムのヘイズ値により下記の4段階で配向促進作用を評価した。評価が高いものは、配向促進作用が大きいことを示している。

- ◎ 0.25未満
- 0.25以上0.60未満
- △ 0.60以上1.00未満
- × 1.00以上

[0102] [接触角試験]

製造した実施例1のフィルムについて、2 μ Lの水を滴下したときの接触角を、協和界面科学社製接触角計DM700によって測定した。測定した結果を以下の基準にしたがって評価した。

- ◎ 100°未満
- 100°以上、115°未満
- × 115°以上

[0103] [積層性試験]

製造した実施例1のフィルムを基板（1層目）として用いて、基板として用いた実施例のフィルムを作成した際と同じフィルム形成用の塗布液を、1層目と同様の方法で基板（1層目）の上に塗布し、積層塗布を行った。積層品のハジキの有無を目視で確認し、以下の基準にしたがって評価した

- ハジキなし
- × ハジキあり

[0104] [実施例2～10、比較例1および2]

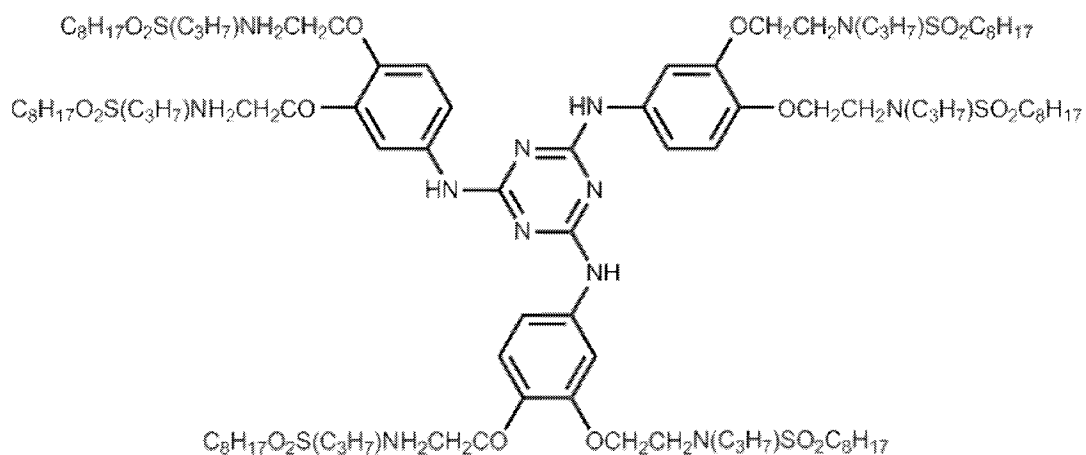
フィルム形成用の塗布液の調製において、液晶配向促進剤として下記表1に記載の化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、各実施例および比較例のフィルムを形成した。得られたフィルムについて、実施例1と同様にし

て、配光試験、接触角試験および積層性試験を行った。得られた結果を下記表 2 に記載した。

なお、各実施例および比較例で用いた化合物の構造を以下に示す。

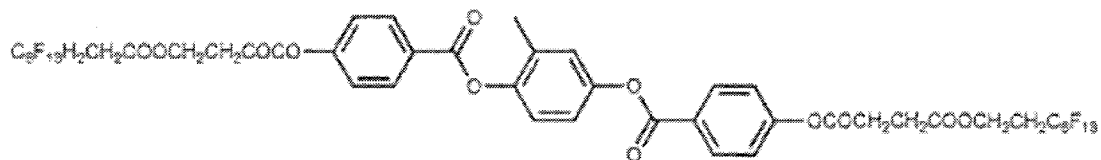
[0105] [化50]

化合物 (A) [特開 2002-129162 号公報の化合物 (30)]



[0106] [化51]

化合物 (64)



[0107]

[表1]

	液晶配向促進剤				評価		
	一般式(1)で表される化合物		一般式(2)で表される化合物		配向試験	接触角試験	積層性試験
	種類	Ph-X ¹ の LogP値	添加量 [質量部 対 液晶分子]	種類	添加量 [質量部 対 液晶分子]		
実施例1	化合物(1-1)	1.86	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例2	化合物(1-2)	1.86	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例3	化合物(1-3)	1.86	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例4	化合物(1-4)	1.19	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例5	化合物(1-5)	2.17	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例6	化合物(1-6)	1.39	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例7	化合物(1-7)	0.80	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例8	化合物(1-8)	0.56	0.05	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例9	化合物(1-2)	1.86	0.02	化合物(2)	0.1	◎	○
実施例10	化合物(1-2)	1.86	0.05	化合物(64)	0.1	◎	○
比較例1	なし [化合物(A) を使用]	-	0.05	化合物(2)	0.1	◎	×
比較例2	化合物(1-2)	1.86	0.02	なし	-	×	◎

[0108] 上記表1に示すように、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物を組み合わせ用いた各実施例のフィルムは、配向試験、接触角試験および積層性試験がいずれも良好であることがわかった。

一方、一般式（１）で表される化合物の代わりに特開２００２－１２９１６２号公報の化合物（３０）を用いて、一般式（２）で表される化合物を組み合わせて用いた比較例１のフィルムは、接触角試験の結果が悪く、積層性試験の結果も悪いことがわかった。また、一般式（１）で表される化合物を単独で液晶配向促進剤として使用し、一般式（２）で表される化合物を用いなかった比較例２のフィルムは、配向試験の結果が悪いことがわかった。

[0109] [実施例１１]

<一般式（１）で表される化合物の合成>

実施例１～１０で使用した一般式（１）で表される化合物の合成方法の一部を説明する。ここでは一般式（１）における $v=3$ （３置換）の安息香酸類の合成例を提示する。

[0110] （合成例１）

化合物（１－１）の合成

（１－１）エステル（１－１ｂ）の合成

塩化メチレン１００ｍｌにアルコール（１－１ａ）（７０．０ｇ，２００ｍｍｏｌ）を加え、そこへトリエチルアミン（２９．２ｍｌ，２１０ｍｍｏｌ）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（３５．３ｍｌ，２１０ｍｍｏｌ）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（１－１ｂ）（８５．０ｇ，収率８８％）を得た。

^1H NMR（３００MHz、 CDCl_3 ） δ ４．８（t，２H）

[0111] （１－２）エステル（１－１ｃ）の合成

エステル（１－１ｂ）（２２．４ｇ，４６．５ｍｍｏｌ）と没食子酸メチルエステル（２．８ｇ，１５ｍｍｏｌ）を炭酸カリウム（６．４ｇ，４６．５ｍｍｏｌ）存在下、DMAc １５ｍｌ中、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（１－１ｃ）（１５．０ｇ， ８

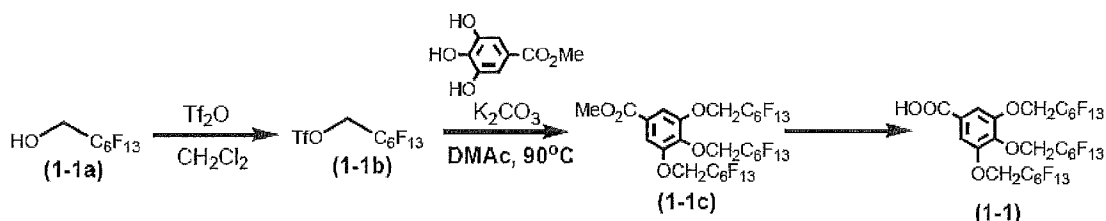
5%)を得た。

^1H NMR (300MHz、 CDCl_3) δ 3.9 (s, 3H), 4.4–4.6 (m, 6H), 7.4 (s, 2H)

[0112] (1-3) カルボン酸 (1-1) の合成

エステル (1-1c) (11.8g, 10mmol) をエタノール 30ml、水 3ml 中に加えた。この溶液に水酸化カリウム (0.84g, 15mmol) を添加し 2 時間加熱還流した。この反応液を塩酸水溶液に滴下し固体を析出させた。吸引ろ過をし、カルボン酸 (1-1) (9.8g, 84%) を得た。

[0113] [化52]



[0114] (合成例 2)

化合物 (1-2) の合成

(2-1) カルボン酸 (1-2a) の合成

2-(パーフルオロヘキシル)エタノール (33.3g, 46mmol) に無水コハク酸 (9.7g, 49mmol) とテトラヒドロフラン 10ml とトリエチルアミン (0.2mL) を加え、攪拌しながら 100°C に昇温して 60 分反応させた。その後、30°C まで冷却し、水 100mL を加え、さらに 15°C まで冷却して析出した結晶をろ過し、カルボン酸 (1-2a) を得た。(39.7g、94%)。

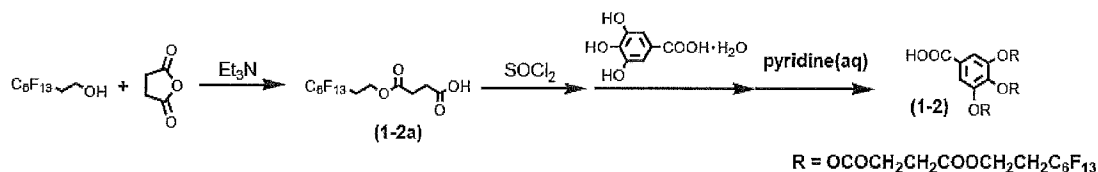
[0115] (2-2) カルボン酸 (1-2) の合成

カルボン酸 (1-2a) (15g, 32mmol) をトルエン中、塩化チオニル (2.6mL, 36mmol) と反応させ、4b の酸クロリドを調整した。次に、没食子酸一水和物 (1.5g, 8mmol) をトルエン (10mL) 中で加熱還流し脱水を行い、室温に冷却後テトラヒドロフラン (12mL) を加え、攪拌しながら 100°C に昇温して 60 分反応させた。その後、30°C まで冷却し、水 100mL を加え、さらに 15°C まで冷却して析出した結晶をろ過し、カルボン酸 (1-2) を得た。(12.5g、84%)。

L)を加えて溶解させ、さらに先ほど調整した4bの酸クロリドを添加した。系を氷冷した後、ピリジン(4 mL)をゆっくりと滴下した後、室温で1時間反応させた。次にピリジン2 mLと水20 mLを加え、50℃で1時間攪拌した後に、酢酸エチルを加え分液し、有機層を食塩水で洗浄した。有機層を濃縮し、酢酸エチル/メタノール(1/20)で再結晶を行い、カルボン酸(1-2)を得た。(9.5 g、84%)

^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3) δ 2.35–2.58 (m, 6H), 2.70–2.80 (m, 6H), 2.90–3.00 (m, 6H), 4.35–4.45 (m, 6H), 7.82 (s, 2H)

[0116] [化53]



[0117] (合成例3)

化合物(1-3)の合成

(3-1) トシル誘導体(1-3b)の合成

アルコール(1-3a)(45.7 mL, 300 mmol)とパラトルエンスルホンクロライド(60.1 g, 315 mmol)を120 mLの塩化メチレン中、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、粗体として黄色液体のトシルエーテル体(1-3b)を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

^1H NMR (300 MHz、 CDCl_3) δ 2.4 (s, 3H), 3.6 (d, 2H), 4.2 (d, 2H), 4.4 (s, 2H), 7.1–7.4 (d×3, s×1, 7H), 7.8 (d, 2H)

[0118] (3-2) フッ化アルキルエーテル(1-3c)の合成

トシル誘導体(1-3b)(16.2 g, 50 mmol)と2-(パーフルオロヘキシル)エタノール(12.1 mL, 55 mmol)をトルエン100 mLに加え、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液105

ml 加えた。70℃に昇温して30分攪拌した後、水酸化カリウム水溶液（3.1g/水20ml）を添加した。その後、80℃に昇温し、5時間反応させた。酢酸エチルを100ml、水を50mlを加えて分液した後濃縮し、粗体としてエーテル（1-3c）を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 2.5 (m, 2H), 3.8 (d, 2H), 4.0 (d, 2H), 4.4 (s, 2H), 7.1–7.4 (m, 5H)

[0119] (3-3) アルコール（1-3d）の合成

エーテル（1-3c）（20.0g, 40mmol）を酢酸エチル40ml中で、パラジウム触媒（1.2g, 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、濃縮し、粗体のアルコール（1-3d）を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 2.4 (m, 2H), 3.6 (d, 2H), 3.7 (d, 2H), 3.8 (d, 2H)

[0120] (3-4) メタンスルホン酸エステル（1-3e）の合成

アルコール（1-3d）（18.0g, 45mmol）を酢酸エチル30ml中に添加し、氷冷した。反応系内の温度を20℃以下に保って、メタンスルホンクロライド（3.8ml, 49.5mmol）を滴下した。室温で3時間反応させ、酢酸エチルと水によって分液し、濃縮し、粗体のメタンスルホン酸エステル（1-3e）を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

[0121] (3-5) 没食子酸エステル（1-3f）の合成

エステル（1-3e）（10.6g, 21.6mmol）と没食子酸メチルエステル（1.28g, 7.0mmol）を炭酸カリウム（3.0g, 21.6mmol）存在下、DMAc40ml中、90℃で反応させた。酢酸

エチル/水系で分液操作後、カラム精製により、オイル状の没食子酸エステル
(1-3f) (8.0 g, 84%) を得た。

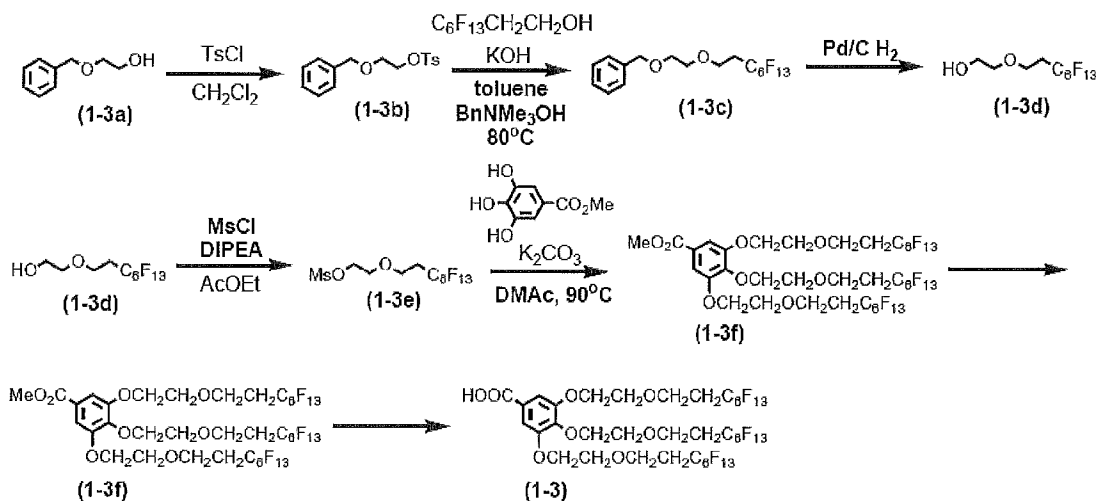
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.3–2.6 (m, 6H),
3.7–4.0 (m, 15H), 4.2 (m, 6H), 7.4 (s,
2H)

[0122] (3-6) カルボン酸 (1-3) の合成

エステル (1-3f) (7.8 g, 5.8 mmol) をエタノール 40 ml、水 4 ml 中に加えた。この溶液に水酸化カリウム (0.48 g, 8.6 mmol) を添加し 2 時間加熱還流した。この反応液を酢酸エチル/水系で分液し、有機層を濃縮固化させ、カルボン酸 (1-3) (5.6 g, 72%) を得た。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.3–2.6 (m, 6H),
3.7–4.0 (m, 12H), 4.2 (m, 6H), 7.4 (s,
2H)

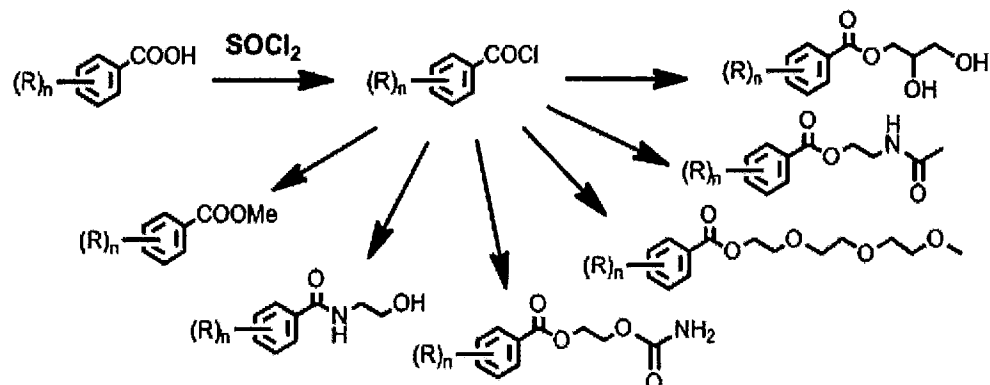
[0123] [化54]



[0124] さらに、上述したカルボン酸誘導体に塩化チオニルを作用させ酸クロリドへ変換することで、一般式 (1) で表される種々の化合物へと誘導することができる。以下に一例を示す。

[0125]

[化55]



[0126] (合成例4)

化合物(1-5)は化合物(1-2)の酸クロリドをメタノールと作用させることで合成できる。

^1H NMR (400MHz、 CDCl_3) δ 2.35–2.58 (m, 6H), 2.75–2.85 (m, 6H), 2.90–3.05 (m, 6H), 3.90 (s, 3H), 4.35–4.45 (m, 6H), 7.8 (s, 2H)

[0127] (合成例5)

化合物(1-6)は化合物(1-2)の酸クロリドをトリエチレングリコールモノメチルエーテルと作用させることで合成できる。

^1H NMR (400MHz、 CDCl_3) δ 2.35–2.58 (m, 6H), 2.70–2.80 (m, 6H), 2.90–3.00 (m, 6H), 3.34 (s, 3H), 3.50–3.58 (m, 2H), 3.60–3.73 (m, 6H), 3.79–3.82 (m, 2H), 4.35–4.50 (m, 8H), 7.83 (s, 2H)

[0128] (合成例6)

化合物(1-7)は化合物(1-2)の酸クロリドをグリセリンと作用させることで合成できる。

^1H NMR (400MHz、 CDCl_3) δ 2.35–2.58 (m, 6H), 2.70–2.80 (m, 6H), 2.90–3.00 (m, 6H)

, 3.62–3.70 (m, 1H), 3.74–3.80 (m, 1H), 4.01–4.10 (m, 1H), 4.32–4.48 (m, 8H), 7.82 (s, 2H)

[0129] (合成例7)

化合物(1-8)は化合物(1-2)の酸クロリドを2-ヒドロキシエチル尿素と作用させることで合成できる。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 2.35–2.58 (m, 6H), 2.70–2.80 (m, 6H), 2.90–3.00 (m, 6H), 3.50–3.58 (m, 2H), 4.35–4.47 (m, 10H), 4.90–4.97 (m, 1H), 7.78 (s, 2H)

[0130] そのほかにも、特開2004-139015号公報の明細書中、[0095]段落以降および[0201]段落以降の記載を参考に一般式(1)で表される種々の化合物を合成できる。

[0131] <一般式(2)で表される化合物の合成>

なお、実施例1～10で使用した化合物(2)および化合物(64)は以下の方法で合成することができる。

[0132] (合成例8)

化合物(2)は下記ルートで合成した。

(2-1) トシル誘導体(2b)の合成

アルコール(2a) (45.7ml, 300mmol)とパラトルエンスルホンクロライド(60.1g, 315mmol)を120mlの塩化メチレン中、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、粗体として黄色液体のトシルエーテル体(2b)を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 2.4(s, 3H), 3.6(d, 2H), 4.2(d, 2H), 4.4(s, 2H), 7.1–7.4(d $\times$ 3, s $\times$ 1, 7H), 7.8(d, 2H)

[0133] (2-2) フッ化アルキルエーテル(2d)の合成

トシル誘導体(2b) (16.2g, 50mmol)とフッ化アルコール

(2c) (12.1 ml, 55 mmol) をトルエン 100 ml に加え、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液 105 ml 加えた。70℃に昇温して30分攪拌した後、水酸化カリウム水溶液 (3.1 g/水 20 ml) を添加した。その後、80℃に昇温し、5時間反応させた。酢酸エチルを100 ml、水を50 mlを加えて分液した後濃縮し、粗体としてエーテル (2d) を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 2.5(m, 2H), 3.8(d, 2H), 4.0(d, 2H), 4.4(s, 2H), 7.1–7.4(m, 5H)

[0134] (2-3) アルコール (2e) の合成

エーテル (2d) (20.0 g, 40 mmol) を酢酸エチル 40 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 1010/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、濃縮し、粗体のアルコール (2e) を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.4(m, 2H), 3.6(d, 2H), 3.7(d, 2H), 3.8(d, 2H)

[0135] (2-4) メタンスルホン酸エステル (2f) の合成

アルコール (2e) (18.0 g, 45 mmol) を酢酸エチル 30 ml 中に添加し、氷冷した。反応系内の温度を20℃以下に保って、メタンスルホンクロライド (3.8 ml, 49.5 mmol) を滴下した。室温で3時間反応させ、酢酸エチルと水によって分液し、濃縮し、粗体のメタンスルホン酸エステル (2f) を得た。このまま精製せずに次工程の原料として使用した。

[0136] (2-5) アルデヒド (2g) の合成

エステル (2f) (18.5 g, 42.8 mmol) とパラヒドロキシベンズアルデヒド (5.22 g, 42.8 mmol) を炭酸カリウム (6.51 g, 47.1 mmol) 存在下、DMAc 40 ml 中、90℃で反応させ

、粗体のアルデヒド（2 g）を得た。カラム精製により、アルデヒド（2 g）を10.5 g得た。

^1H NMR（400 MHz、 CDCl_3 ） δ 2.3-2.5(m, 2H), 3.8(d $\times$ 2, 4H), 4.2(d, 2H), 7.0(d, 2H), 7.8(d, 2H), 9.9(s, 1H)

[0137] （2-6）カルボン酸（2 h）の合成

アルデヒド（2 g）（10.5 g, 20.5 mmol）を特開2002-97170号公報の10頁[0085]～[0087]に記載の方法でカルボン酸（2 h）に誘導した（8.2 g、収率76%）。

^1H NMR（400 MHz、 CDCl_3 ） δ 7.0(t, 2H), 7.8(d, 2H), 8.2(d, 2H)

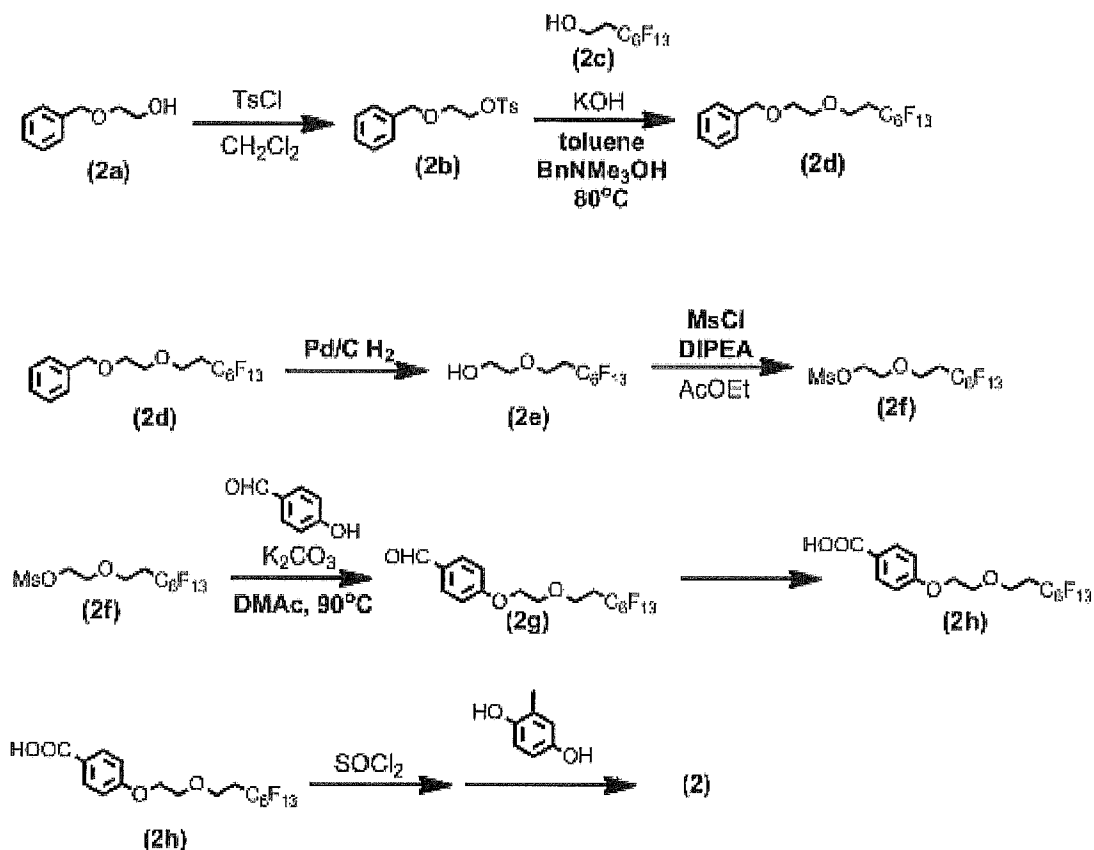
[0138] （2-7）化合物（2）の合成

カルボン酸（2 h）（2.1 g, 4.0 mmol）をトルエン10 mlと触媒量のDMF中で塩化チオニル（0.44 ml, 6.0 mmol）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除去後、THF 5 mlを系中に添加した。そこへ、THF 5 ml及びジイソプロピルエチルアミン0.73 mlに溶かしたメチルヒドロキノン（248 mg, 2.0 mmol）を滴下した。分液操作後、エバポレーターにて濃縮し、メタノールで再結晶して化合物（2）（1.5 g, 60%）を得た。

^1H NMR（400 MHz、 CDCl_3 ） δ 2.3(s, 3H), 2.4-2.5(m, 4H), 3.8(d $\times$ 2.8H), 4.2(d, 4H), 7.0(d $\times$ 2, 4H), 7.0-7.2(s $\times$ 1 d $\times$ 2, 3H), 8.2(d $\times$ 2, 4H)

[0139]

[化56]



[0140] (合成例 9)

化合物 (64) を下記ルートで合成した。

カルボン酸 (3a) までは既知の合成法を用いて下記に示したルートで合成できる。カルボン酸 (3a) (2.34 g, 4.0 mmol) をトルエン 10 ml と触媒量の DMF 中で塩化チオニル (0.44 ml, 6.0 mmol) 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除去後、THF 5 ml を系中に添加した。そこへ、THF 5 ml 及びジイソプロピルエチルアミン 0.77 ml に溶かしたメチルヒドロキノン (124 mg, 2.0 mmol) を滴下した。分液操作後、エバポレーターにて濃縮し、酢酸エチル／メタノールで再結晶して化合物 (64) (0.79 g, 31%) を得た。

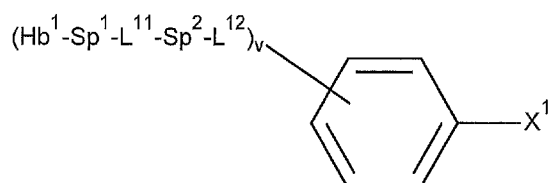
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 2.3(s, 3H), 2.4–2.6(m, 4H), 2.8(t, 4H), 3.0(t, 4H), 4.5(t, 4H), 7.0–7.2(d $\times$ 2/s $\times$ 1, 3H), 7.3(d $\times$ 2, 4H), 8.

請求の範囲

[請求項1] 液晶分子と、少なくとも1種類の下記一般式(1)で表される化合物と、少なくとも1種類の下記一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とする液晶組成物。

[化1]

一般式(1)



[一般式(1)中、 L^{11} 、 L^{12} はおのこの独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCH_2-$ (ただしRはそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が1～6のアルキル基を表す)を表し、 Sp^1 、 Sp^2 はそれぞれ独立して単結合または炭素数1～10のアルキレン基(但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されてもよい)を表し、 Hb^1 はそれぞれ独立して炭素数2～30のフルオロアルキル基を表し、 X^1 はフェニル基に X^1 が置換した化合物 $Ph-X^1$ の $\log P$ 値が2.5以下となるような置換基を表し、 v は2または3であり、 v 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。]

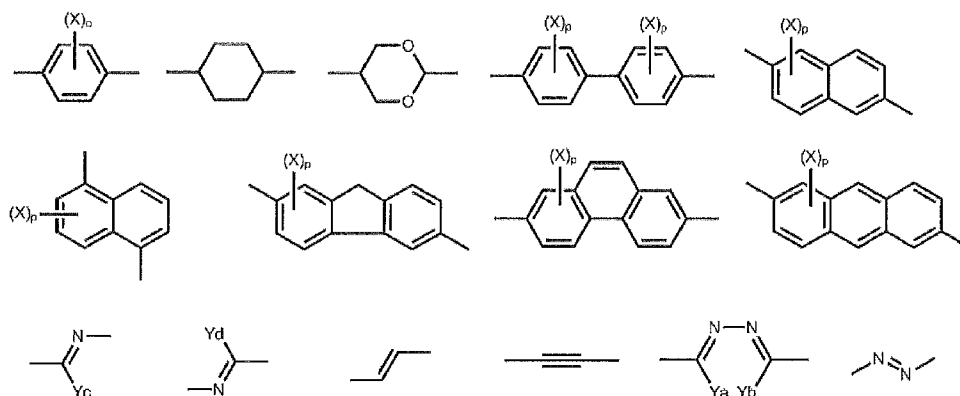
[化2]

一般式(2)



[一般式(2)中、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 はおのこの独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ または $-CONR-$ (Rは水

素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す) を表し、また S^p はそれぞれ独立して単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表し、該アルキレン中の隣接しないメチレン基は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OH$ で置換されていてもよく、 A^1 、 A^2 はおのおの独立して二価の芳香族炭化水素基または複素環基を表し、 T は [化3]



で表される二価の基または芳香族複素環基を表す (X は炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基または $-COR^o$ (R^o は水素原子、隣接する CH_2 が O または S で置換されていてもよいアルキル基もしくはフッ化アルキル基、または $-S^p-P$ を表し、 S^p は単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基 (但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい) を表し、 P は重合性基を表す) を表し、 Y_a 、 Y_b 、 Y_c 、 Y_d はおのおの独立して水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す) であり、 H_b はそれぞれ独立して炭素数 3 ～ 30 のフッ化アルキル基を表し、 k 、 l 、 m 、 n 、 p はおのおの独立して 0 以上の整数を表し、 o は 1 ～ 4 のいずれかの整数である。 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p が 2 以上であるとき、複数存在する括弧内の構造は互いに同一であっても異なってもよい。]

[請求項2]

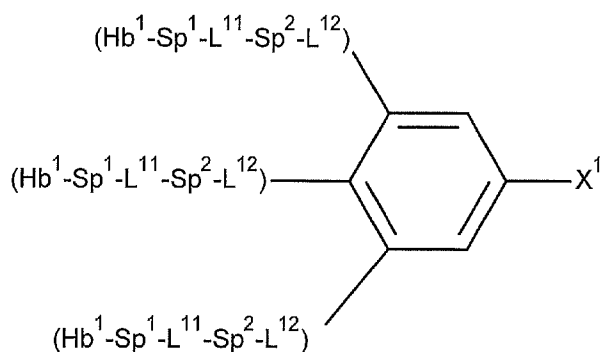
前記一般式 (1) で表される化合物の含有量が、前記重合性液晶分

子に対して0.005～0.2質量%であることを特徴とする請求項1に記載の液晶組成物。

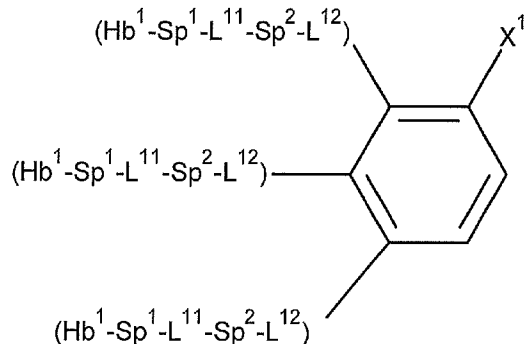
[請求項3] 前記一般式(1)で表される化合物が下記一般式(1')または一般式(1'')で表される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の液晶組成物。

[化4]

一般式(1')



一般式(1'')



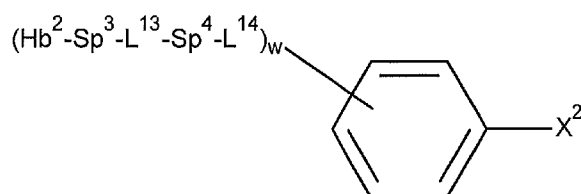
[一般式(1')および(1'')中、 L^{11} 、 L^{12} はおのこの独立して単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-NRCO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OCH_2-$ (ただしRはそれぞれ独立して水素原子または炭素原子数が1～6のアルキル基を表す)を表し、 Sp^1 、 Sp^2 はそれぞれ独立して単結合または炭素数1～10のアルキレン基(但し、該アルキレン基の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、隣り合わない $-CH_2-$ は $-O-$ で置換されてもよい)を表し、 Hb^1 はそれぞれ独立し

て炭素数 2 ～ 30 のフルオロアルキル基を表し、 X^1 はそれぞれ独立してフェニル基に X^1 が置換した化合物 $Ph-X^1$ の $\log P$ 値が 2.5 以下となるような置換基を表す。]

[請求項4] 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶組成物。

[化5]

一般式 (3)



(一般式 (3) 中、 L^{13} は $-COO-$ 、 L^{14} は $-OCO-$ を表し、 Sp^3 は炭素数 1 から 3 のアルキレン基を表し、 Sp^4 はエチレン基もしくはプロピレン基をあらわし、 Hb^2 は炭素数 2 ～ 30 のパーフルオロアルキル基を表し、 X^2 はフェニル基に X^2 が置換した化合物 $Ph-X^2$ の $\log P$ 値が 2.5 以下となるような置換基を表し、 w は 2 または 3 であり、 w 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。)

[請求項5] 前記一般式 (1) において、 X^1 がカルボキシル基、カルボキシル基のエステルまたはカルボキシル基のアミドであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の液晶組成物。

[請求項6] 前記液晶分子が、重合性の棒状液晶分子であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の液晶組成物。

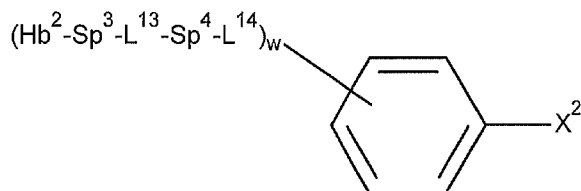
[請求項7] 少なくとも 1 種のキラル化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の液晶組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物を重合させてなることを特徴とする高分子材料。

- [請求項9] 請求項8に記載の高分子材料の少なくとも1種を含有することを特徴とするフィルム。
- [請求項10] 請求項1～7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ことを特徴とするフィルム。
- [請求項11] 光学異方性を示すことを特徴とする請求項9または10に記載のフィルム。
- [請求項12] 選択反射特性を示すことを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項13] 赤外線波長域に選択反射特性を示すことを特徴とする請求項12に記載のフィルム。
- [請求項14] 下記一般式(3)で表されることを特徴とする化合物。

[化6]

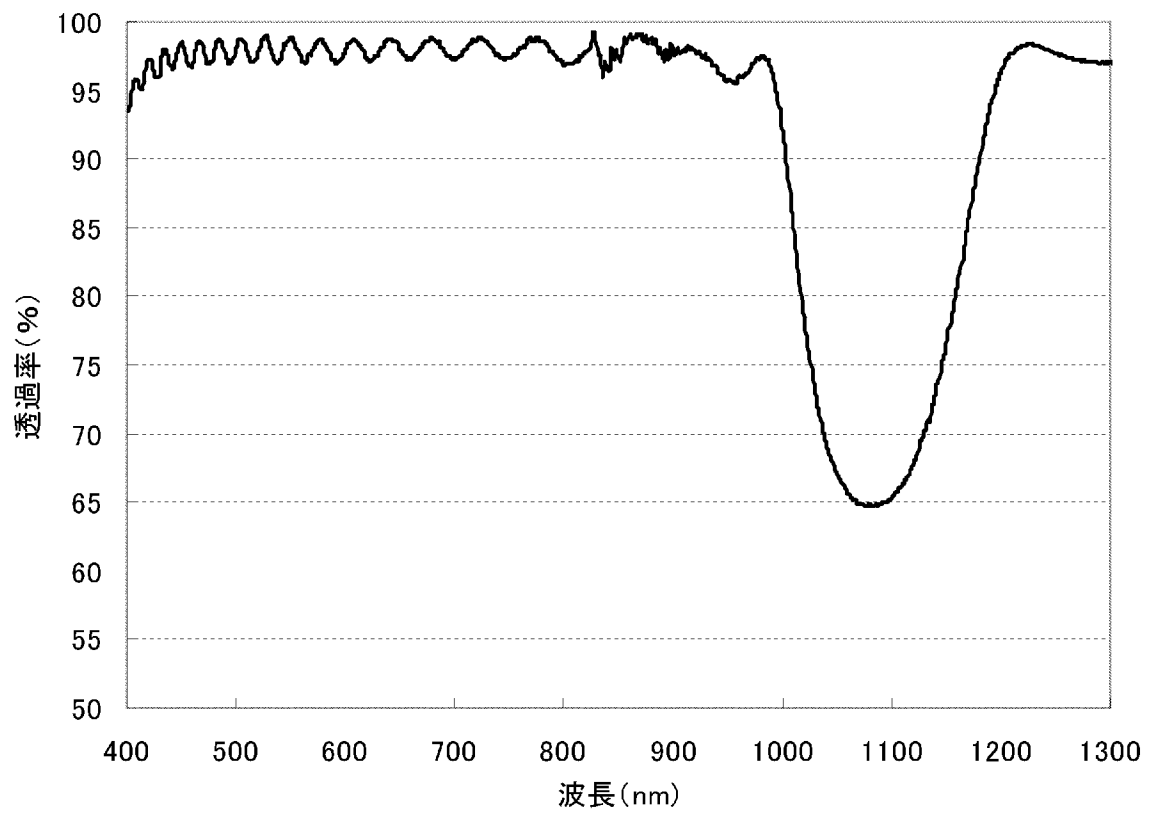
一般式(3)



(一般式(3)中、 L^{13} は $-\text{COO}-$ 、 L^{14} は $-\text{OCO}-$ を表し、 Sp^3 は炭素数1から3のアルキレン基を表し、 Sp^4 はエチレン基もしくはプロピレン基をあらわし、 Hb^2 は炭素数2～30のパーフルオロアルキル基を表し、 X^2 はフェニル基に X^2 が置換した化合物 Ph-X^2 の $\log P$ 値が2.5以下となるような置換基を表し、 w は2または3であり、 w 個存在する括弧内の構造は互いに同じでも異なってもよい。)

- [請求項15] 前記一般式(3)において、 X^2 がカルボキシル基、カルボキシル基のエステルまたはカルボキシル基のアミドであることを特徴とする請求項14に記載の化合物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/56(2006.01)i, C07C65/21(2006.01)i, C07C69/65(2006.01)i, C07C69/86(2006.01)i, C07C275/10(2006.01)i, C07C309/42(2006.01)i, C08K5/107(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K19/56, C07C65/21, C07C69/65, C07C69/86, C07C275/10, C07C309/42, C08K5/107, C08K5/13, C08L33/14, C09K19/38, C09K19/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-539077 A (The Trustees of the University of Pennsylvania), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraphs [0014], [0036], [0064] to [0066]; examples (particularly, example 1) & US 2004/0062927 A1 & WO 2004/027078 A2	14, 15 1-13
Y A	JP 11-050054 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 23 February 1999 (23.02.1999), claims; examples (Family: none)	14, 15 1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2013 (16.04.13)Date of mailing of the international search report
07 May, 2013 (07.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-120629 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 12 May 1998 (12.05.1998), claims; examples (Family: none)	14, 15 1-13
Y A	JP 2003-064030 A (Sony Corp.), 05 March 2003 (05.03.2003), claims; examples (Family: none)	14, 15 1-13
Y A	JP 2003-300938 A (Sony Corp.), 21 October 2003 (21.10.2003), claims; examples & US 2003/0224953 A1	14, 15 1-13
Y A	JP 2000-345164 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims; paragraphs [0084] to [0095]; examples & JP 2000-344734 A & JP 2001-290022 A & US 6338808 B1 & US 6485798 B1	14, 15 1-13
Y A	JP 2009-040889 A (Fujifilm Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims; paragraphs [0014] to [0017] & US 2008/0203357 A1	14, 15 1-13
P, X P, A	WO 2013/015077 A1 (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; paragraph [0083]; examples (Family: none)	14, 15 1-13
P, A	WO 2012/128306 A1 (Fujifilm Corp.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; examples & JP 2012-211306 A	1-15
E, A	JP 2013-064798 A (Fujifilm Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; examples (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053568

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C09K19/54(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K19/56(2006.01)i, C07C65/21(2006.01)i, C07C69/65(2006.01)i, C07C69/86(2006.01)i, C07C275/10(2006.01)i, C07C309/42(2006.01)i, C08K5/107(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/54(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K19/56, C07C65/21, C07C69/65, C07C69/86, C07C275/10, C07C309/42, C08K5/107, C08K5/13, C08L33/14, C09K19/38, C09K19/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2005-539077 A (ザ・トラスティーズ・オブ・ザ・ユニバーシテ ィ・オブ・ペンシルバニア) 2005. 12. 22, 特許請求の範囲、【0014】、【0036】、 【0064】 - 【0066】、実施例 (特に、実施例1) 等 & US 2004/0062927 A1 & WO 2004/027078 A2	14, 15 1-13
Y A	JP 11-050054 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1999. 02. 23, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	14, 15 1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 恵理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 7 6 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 10-120629 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1998. 05. 12, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	14, 15 1-13
Y A	JP 2003-064030 A (ソニー株式会社) 2003. 03. 05, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	14, 15 1-13
Y A	JP 2003-300938 A (ソニー株式会社) 2003. 10. 21, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2003/0224953 A1	14, 15 1-13
Y A	JP 2000-345164 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 12, 特許請求の範囲、【0084】 - 【0095】、実施例等 & JP 2000-344734 A & JP 2001-290022 A & US 6338808 B1 & US 6485798 B1	14, 15 1-13
Y A	JP 2009-040889 A (富士フイルム株式会社) 2009. 02. 26, 特許請求の範囲、【0014】 - 【0017】等 & US 2008/0203357 A1	14, 15 1-13
P, X P, A	WO 2013/015077 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 01. 31, 請求の範囲、[0083]、実施例等 (ファミリーなし)	14, 15 1-13
P, A	WO 2012/128306 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 09. 27, 請求の範囲、実施例等 & JP 2012-211306 A	1-15
E, A	JP 2013-064798 A (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 11, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-15