

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年2月4日(04.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/020114 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 49/84 (2006.01) C07D 321/10 (2006.01)
C07C 69/618 (2006.01) C09K 19/54 (2006.01)
C07C 69/734 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C07C 69/773 (2006.01)

フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小玉啓祐 (KODAMA Keisuke); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027402

(22) 国際出願日: 2020年7月14日(14.07.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-138845 2019年7月29日(29.07.2019) JP

(71) 出願人: 富士フィルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).

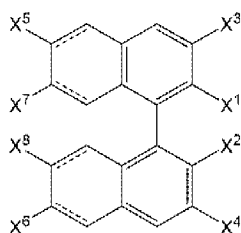
(72) 発明者: 鈴木 優子 (SUZUKI Yuko); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 ザイマックス岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).

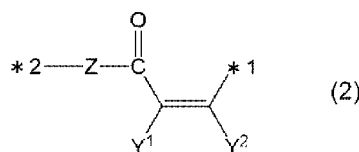
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, CURED PRODUCT, OPTICALLY ANISOTROPIC BODY, AND REFLECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 化合物、液晶組成物、硬化物、光学異方体、反射膜



(1)



(2)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a compound having an excellent change rate of HTP due to exposure. In addition, the present invention addresses another problem of providing a liquid crystal composition, a cured product, an optically anisotropic body, and a reflective film using said compound. A compound according to the present invention is represented by general formula (1). In general formula (1), a portion where a continuous line and a broken line are parallel represents a single bond or a double bond. In general formula (1), X¹-X⁸ each independently represent a hydrogen atom or a monovalent substituent. However, at least one among X¹, X³, X⁵, and X⁷ and at least one among X², X⁴, X⁶, and X⁸ represent a substituent including a group represented by general formula (2). In general formula (2), Z represents a single bond or -O-. Y¹ and Y² each independently represent a hydrogen atom or a hydrocarbon group not including an aryl group. *1 and *2 represent bonding positions.



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明の課題は、露光によるHTPの変化率に優れる化合物を提供することである。また、本発明の他の課題は、上記化合物を用いた液晶組成物、硬化物、光学異方体、及び反射膜を提供することである。本発明の化合物は、下記一般式(1)で表される。一般式(1)中、実線と破線が平行している部分は、一重結合、又は二重結合を表す。一般式(1)において、 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 、及び X^7 のうちの少なくとも1つと、 X^2 、 X^4 、 X^6 、及び X^8 のうちの少なくとも1つは、下記一般式(2)で表される基を含む置換基を表す。一般式(2)中、Zは、単結合、又は-O-を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又はアリール基を含まない炭化水素基を表す。 $*1$ 及び $*2$ は、結合位置を表す。

明 細 書

発明の名称：化合物、液晶組成物、硬化物、光学異方体、反射膜
技術分野

[0001] 本発明は、化合物、液晶組成物、硬化物、光学異方体、及び反射膜に関する。

背景技術

[0002] 液晶性を示す化合物（以後、「液晶性化合物」ともいう。）は、種々の用途に適用できる。例えば、液晶性化合物は、位相差膜に代表される光学異方体の製造、又はコレステリック液晶相を固定してなる反射膜の製造に適用される。

一般的に、コレステリック液晶相は、ネマチック液晶にキラル化合物を添加することにより形成される。特許文献1には、液晶性化合物に対する螺旋捻じり力（HTP：Helical twisting power）を有するキラル化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許公開2014/0264168号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、一定の処理をすることで任意にHTPを変化させられるキラル化合物が求められている。例えば、紫外線等の光照射による露光によってHTPの強度を大きく変化させるキラル化合物が望まれている。

[0005] 本発明者らは、特許文献1に記載されたキラル化合物について検討したところ、特許文献1に記載されたキラル化合物は、紫外線等の光照射による露光によって生じるHTPの強度変化の程度（以下、「HTPの変化率」ともいう）が現在望まれるレベルに達していないことを知見した。

[0006] そこで、本発明は、露光によるHTPの変化率に優れる化合物を提供する

ことを課題とする。

また、本発明は、上記化合物を用いた液晶組成物、硬化物、光学異方体、及び反射膜を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、後述する一般式（１）で表される化合物によれば上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を解決することができることを見出した。

[0008] 〔１〕 後述する一般式（１）で表される化合物。

〔２〕 上記一般式（１）中、上記一般式（２）で表される基を含む置換基の少なくとも１つが、上記＊１で表される結合位置で一般式（１）中に明示されたビナフチル骨格部位に連結している、〔１〕に記載の化合物。

〔３〕 上記一般式（１）中、 X^1 と X^2 とが互いに連結して環を形成している、〔１〕又は〔２〕に記載の化合物。

〔４〕 一般式（１）中、 X^1 及び X^2 がいずれも、上記一般式（２）で表される基を含む置換基を表し、且つ、上記一般式（２）で表される基を含む置換基の少なくとも１つが、上記＊１で表される結合位置で一般式（１）中に明示されたビナフチル骨格部位に連結している、〔１〕又は〔２〕に記載の化合物。

〔５〕 上記一般式（２）中、 Z が、単結合であり、かつ上記一般式（２）中に明示されるカルボニル炭素が $-O-$ と結合していない、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の化合物。

〔６〕 上記一般式（２）で表される基を含む置換基が、後述する一般式（３）で表される基を含む置換基である、〔５〕に記載の化合物。

〔７〕 〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の化合物と液晶性化合物を含む、液晶組成物。

〔８〕 上記液晶性化合物が２つの重合性基を含む、〔７〕に記載の液晶組成物。

〔9〕 〔7〕又は〔8〕に記載の液晶組成物を硬化してなる、硬化物。

〔10〕 〔7〕又は〔8〕に記載の液晶組成物を硬化してなる、光学異方体。

〔11〕 〔7〕又は〔8〕に記載の液晶組成物を硬化してなる、反射膜。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、露光によるHTPの変化率に優れる化合物を提供できる。

また、本発明によれば、上記化合物を用いた液晶組成物、硬化物、光学異方体、及び反射膜を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 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に制限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。

また、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの両方を表す表記である。

[0011] 本明細書における基(原子団)の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含する。

本明細書において、単に置換基という場合、置換基としては、例えば、下記置換基Tが挙げられる。

[0012] (置換基T)

置換基Tとしては、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及

びヨウ素原子等)、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基及びアニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、及び重合性基を含む基(例えば、好適な具体例として、以下の一般式(T)で表される基等)等が挙げられる。

[0013] 一般式(T) : $*-L_T-P_T$

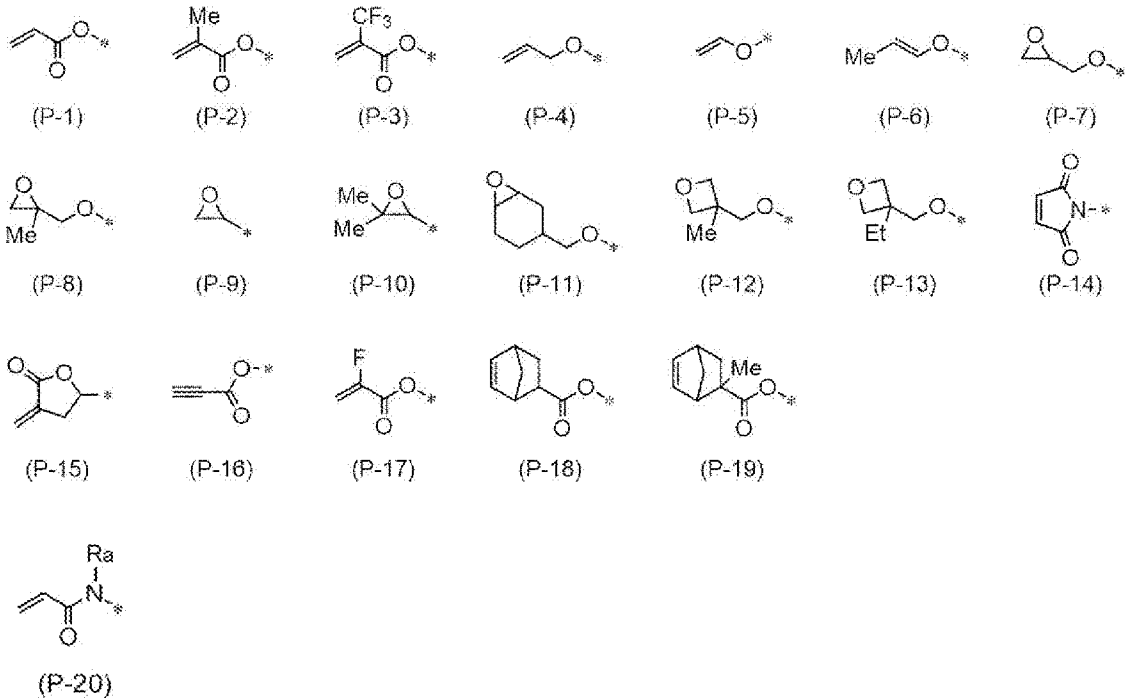
一般式(T)中、 L_T は、単結合又は2価の連結基を表す。 P_T は、後述する一般式(P-1)~(P-20)で表される重合性基を表す。

L_T で表される2価の連結基としては、特に制限されないが、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキレン基が好ましく、酸素原子を含んでいてもよい炭素数1~10のアルキレン基がより好ましく、酸素原子を含んでいてもよい炭素数1~6のアルキレン基が更に好ましい。

[0014] なお、以下に示す一般式(P-1)~(P-20)において、*は、結合位置を表す。また、 R_a は、水素原子又はメチル基を表す。また、 Me はメチル基、 Et はエチル基を表す。

[0015]

[化1]



[0016] 上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、置換基中の水素原子の部分が、更に、上記いずれかの置換基で置換されていてもよい。

[0017] 本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「L-M-N」なる一般式で表される化合物中の、Mが $-OCO-C(CN)=CH-$ である場合、L側に結合している位置を*1、N側に結合している位置を*2とすると、Mは、*1-OCO-C(CN)=CH-*2であってもよく、*1-CH=C(CN)-COO-*2であってもよい。また、例えば、Mが $-COO-$ である場合、L側に結合している位置を*1、N側に結合している位置を*2とすると、Mは、*1-COO-*2であってもよく、*1-OCO-*2であってもよい。

[0018] [一般式(1)で表される化合物]

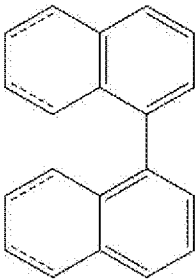
一般式(1)で表される化合物(以下、「特定化合物」ともいう。)の特徴点として、 X^1 、 X^3 、 X^5 、及び X^7 のうちの少なくとも1つと、 X^2 、 X^4 、 X^6 、及び X^8 のうちの少なくとも1つが、後述する一般式(2)で表される基を含む置換基である点が挙げられる。

後述する一般式(2)で表される基を含む置換基は、一般式(2)中に明

示される二重結合部位が、紫外線等のエネルギー照射を受けると光異性化して構造変化を生じ得る。すなわち、一般式（２）で表される基は、一般式（２）中に明示される二重結合を軸として同じ側に Y^1 及び Y^2 を有するが、紫外線等のエネルギー照射を受けると、 Y^1 及び Y^2 が上記二重結合の軸に対して互いに異なる側となるように光異性化して構造変化を生じ得る。特定化合物は、光異性化による構造変化が大きく、さらにこの光異性化によってピナフチル骨格部位の二面角を変化させ易く、この結果として、優れたHTPの変化率が達成されていると推測される。

なお、本明細書中、「ピナフチル骨格部位」とは、後述する一般式（１）中の X^1 ～ X^8 以外の構造部位（以下に示す構造部位）を意図する。つまり、後述する一般式（１－１）及び一般式（１－２）中の X^1 ～ X^8 以外の構造部位を総称したものに該当する。

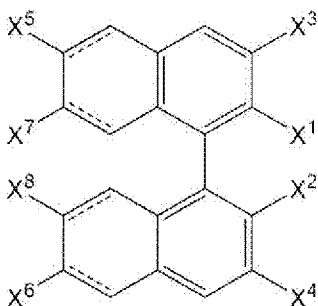
[0019] [化2]



[0020] 以下、特定化合物について詳述する。

[0021] 特定化合物は、一般式（１）で表される化合物である。

[0022] [化3]



(1)

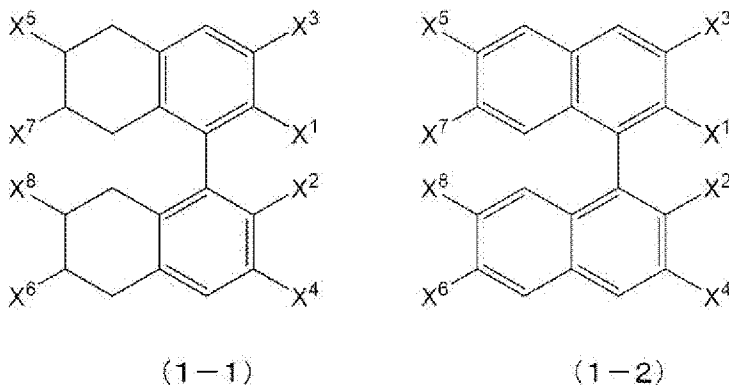
[0023] 一般式（１）中、実線と破線が平行している部分は、一重結合又は二重結

合を表す。例えば、一般式（１）で表される化合物は、実線と破線とが平行している部分が一重結合の場合には、下記一般式（１－１）で表される化合物に該当し、実線と破線とが平行している部分が二重結合の場合には、下記一般式（１－２）で表される化合物に該当する。

なかでも、特定化合物としては、一般式（１－２）で表される化合物が好ましい。

なお、一般式（１－１）及び一般式（１－２）中の $X^1 \sim X^8$ は、一般式（１）中の $X^1 \sim X^8$ と、それぞれ同義である。

[0024] [化4]



[0025] 一般式（１）中、 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の置換基を表す。

$X^1 \sim X^8$ で表される置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基Tとして例示された基が挙げられる。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 、及び X^7 のうちの少なくとも１つと、 X^2 、 X^4 、 X^6 、及び X^8 のうちの少なくとも１つは、後述する一般式（２）で表される基を含む置換基を表す。HTPの変化率がより優れる点で、 X^1 及び X^2 、 X^3 及び X^4 、 X^5 及び X^6 、及び X^7 及び X^8 から選ばれるいずれかの組み合わせが、後述する一般式（２）で表される基を含む置換基を表すことが好ましい。

[0026] なかでも、HTPの変化率がより優れる点で、一般式（１）中、 X^1 と X^2 とが互いに連結して環を形成していることが好ましい。つまり、一般式（１）中、 X^1 と X^2 とが互いに連結して環を形成し、且つ、 X^3 、 X^5 、及び X^7 のうちの少なくとも１つと、 X^4 、 X^6 、及び X^8 のうちの少なくとも１つが、後述する

一般式(2)で表される基を含む置換基を表すことが好ましい。

[0027] X^1 及び X^2 が互いに連結して結合する環としては特に制限されず、芳香環及び非芳香環のいずれでもよいが、非芳香環であることが好ましい。

X^1 及び X^2 が互いに連結して環を形成する場合、 X^1 及び X^2 が互いに連結して形成する基としては、例えば、 $*-L^{S1}-2$ 価の芳香族炭化水素環基 $-L^{S2}-*$ 、又は $*-L^{S3}-2$ 価の脂肪族炭化水素基 $-L^{S4}-*$ が好ましい。なお、 $*$ は、一般式(1)中のピナフチル骨格との結合位置を表す。

[0028] 上記2価の芳香族炭化水素環基を構成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環及びナフタレン環等が挙げられる。

上記2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。炭素数としては、1~12が好ましく、1~10がより好ましく、1~6が更に好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキレン基が好ましい。なお、脂肪族炭化水素基中の水素原子は、ハロゲン原子等の他の置換基で置換されていてもよい。

[0029] $L^{S1} \sim L^{S4}$ は、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

L^{S1} 及び L^{S2} で表される2価の連結基としては特に制限されないが、例えば、2価の脂肪族炭化水素基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数1~20が好ましく、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基が挙げられる。)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^D-$ 、 $-CO-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、及びこれらを2種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、 R^D は、水素原子又はアルキル基(好ましくは炭素数1~10)を表す。

なお、上記2価の連結基中の水素原子は、ハロゲン原子等の他の置換基で置換されていてもよい。

[0030] L^{S1} 及び L^{S2} としては、単結合、2価の脂肪族炭化水素基(直鎖状、分岐鎖状又は環状であってもよく、炭素数1~20が好ましく、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基が挙げられる。)、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CH_2O-$ 、又は $-COO-$ が好ましい。

された基が挙げられる。なお、上記脂肪族炭化水素基は、置換基としてアール基を有する場合はない。

[0037] 脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

また、脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基及び不飽和脂肪族炭化水素基のいずれであってもよい。なお、上記脂肪族炭化水素基が不飽和脂肪族炭化水素基を表す場合、二重結合及び三重結合の両方を有していてもよい。

上記脂肪族炭化水素基がアルケニル基を表す場合、上記アルケニル基中の二重結合の数は1つであっても、2つ以上であってもよい。

上記脂肪族炭化水素基がアルキニル基を表す場合、上記アルキニル基中の三重結合の数は1つであっても、2つ以上であってもよい。

上記脂肪族炭化水素基がアルキル基である場合、アルキル基の炭素数としては、HTPの変化率がより優れる点で、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

上記脂肪族炭化水素基がアルケニル基である場合、アルケニル基の炭素数としては、HTPの変化率がより優れる点で、2～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい。

上記脂肪族炭化水素基がアルキニル基である場合、アルキニル基の炭素数としては、HTPの変化率がより優れる点で、2～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～3が更に好ましい。

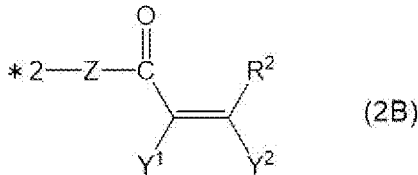
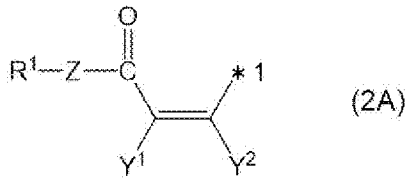
[0038] Y¹及びY²としては、HTPの変化率がより優れる点で、いずれも水素原子であるのが好ましい。

[0039] 一般式(2)中、*1及び*2は、結合位置を表す。

一般式(2)で表される基としては、*1が結合位置を表す場合、下記一般式(2A)で表される基を表すことが好ましく、*2が結合位置を表す場合、下記一般式(2B)で表される基を表すことが好ましい。一般式(2)で表される基としては、なかでも、一般式(2A)で表される基を表すこと

がより好ましい。

[0040] [化6]



[0041] 一般式 (2A) 中、Z、Y¹、Y²、及び*1は、一般式 (2) 中のZ、Y¹、Y²、及び*1と同義であり、好適態様も同じである。

R¹は、水素原子又は置換基を表す。R¹で表される置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基Tとして例示された基が挙げられる。

R¹で表される置換基としては、なかでも、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素環基が好ましい。

上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。炭素数としては、1~12が好ましく、1~10がより好ましく、1~6が更に好ましい。脂肪族炭化水素基としては、アルキル基が好ましい。なお、脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては例えば、上述した置換基Tとして例示された基が挙げられる。

上記芳香族炭化水素環基としては、炭素数1~10の芳香族炭化水素環基が好ましく、フェニル基がより好ましい。なお、芳香族炭化水素環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては例えば、上述した置換基Tとして例示された基が挙げられ、アルコキシ基等が好ましい。

[0042] 一般式 (2B) 中、Z、Y¹、Y²、及び*2は、一般式 (2) 中のZ、Y¹、Y²、及び*2と同義であり、好適態様も同じである。

R²は、置換基を表す。R²で表される置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基Tとして例示された基が挙げられる。R²で表される好ま

脂肪族炭化水素環基を構成する脂肪族炭化水素環としては、単環構造及び多環構造のいずれであってもよい。なお、脂肪族炭化水素環が多環構造の場合、多環構造に含まれる環の少なくとも1つが5員環以上であることが好ましい。

上記脂肪族炭化水素環の炭素数は特に制限されないが、5～10が好ましく、5又は6がより好ましい。脂肪族炭化水素環の具体例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、ノルボルネン環、及びアダマンタン環が挙げられる。なかでも、シクロペンタン環又はシクロヘキサン環が好ましい。

芳香族炭化水素環基を構成する芳香族炭化水素環としては、単環構造及び多環構造のいずれであってもよい。なお、芳香族炭化水素環が多環構造の場合、多環構造に含まれる環の少なくとも1つが5員環以上であることが好ましい。

上記芳香族炭化水素環の炭素数は特に制限されないが、6～18が好ましく、6～10がより好ましい。芳香族炭化水素環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及びフルオレン環が挙げられる。なかでも、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0047] 上記複素環基としては、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。複素環基を構成する複素環の環員数は特に制限されないが、5～10の場合が多い。

脂肪族複素環基を構成する脂肪族複素環としては、単環構造及び多環構造のいずれであってもよい。なお、脂肪族複素環が多環構造の場合、多環構造に含まれる環の少なくとも1つが5員環以上であることが好ましい。

上記脂肪族複素環が含むヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子が挙げられる。上記脂肪族複素環の環員数は特に制限されないが、5～10が好ましい。上記脂肪族複素環の具体例としては、例えば、オキサラン環、オキサン環、ピペリジン環、及びピペラジン環が挙げられ

る。なお、脂肪族複素環としては、環を構成する $-CH_2-$ が $-CO-$ で置換されたものであってもよく、例えば、フタルイミド環等が挙げられる。

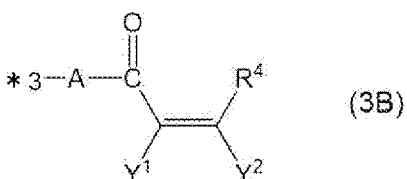
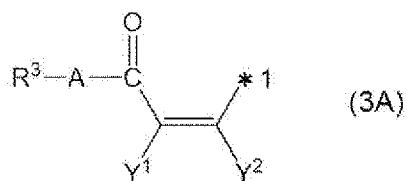
芳香族複素環基を構成する芳香族複素環としては、単環構造及び多環構造のいずれであってもよい。なお、芳香族複素環が多環構造の場合、多環構造に含まれる環の少なくとも1つが5員環以上であることが好ましい。

上記芳香族複素環基が含むヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子が挙げられる。芳香族複素環の環員数は特に制限されないが、5～18が好ましい。上記芳香族複素環の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、チオフェン環、チアゾール環、及びイミダゾール環が挙げられる。

[0048] Aで表される炭化水素環基及び複素環基としては、更に置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、上述した置換基Tとして例示された基が挙げられる。

[0049] 一般式(3)で表される基としては、*1が結合位置を表す場合、下記一般式(3A)で表される基を表すことが好ましく、*3が結合位置を表す場合、下記一般式(3B)で表される基を表すことが好ましい。一般式(3)で表される基としては、なかでも、一般式(3A)で表される基を表すことがより好ましい。

[0050] [化8]



[0051] 一般式(3A)中、A、Y¹、Y²、及び*1は、一般式(3)中のA、Y¹、Y²、及び*1と同義であり、好適態様も同じである。

R^3 は、水素原子又は置換基を表す。 R^3 で表される置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基 T として例示された基が挙げられ、アルコキシ基等が好ましい。

[0052] 一般式(3B)中、 A 、 Y^1 、 Y^2 、及び $*3$ は、一般式(3)中の A 、 Y^1 、 Y^2 、及び $*3$ と同義であり、好適態様も同じである。一般式(3B)中、 R^4 は、一般式(2B)中の R^2 と同義であり、好適態様も同じである。

[0053] なお、 Z が単結合であり、且つ、 Z に隣接する基が、置換基を有していてもよい炭化水素環基又は置換基を有していてもよい複素環基である場合(即ち、特定化合物が一般式(3)で表される基を含む置換基を有する場合)、メソゲン部位の平面性がより高まり、露光後のアスペクト比が大きくなることから、HTPがより大きくなる(すなわち、HTPの変化率が大きい)と推測される。一方、 Z が $-O-$ である場合、 Z が単結合である場合と比べると、露光後の分子構造がねじれていると考えられる。そのため、 Z が $-O-$ である場合には、 Z が単結合である場合と比べると、 Z に隣接する基が、置換基を有していてもよい炭化水素環基又は置換基を有していてもよい複素環基であっても、メソゲン部位の平面性が向上しにくく、HTPの変化率は大きくない。

[0054] HTPの変化率が優れる点で、一般式(1)中、上記一般式(2)で表される基を含む置換基の少なくとも1つが、 $*1$ で表される結合位置で一般式(1)中に明示されたピナフチル骨格部位に連結していることが好ましい。つまり、上記一般式(2)で表される基を含む置換基としては、上記一般式(2A)で表される基を含む置換基、又は上記一般式(3A)で表される基を含む置換基が好ましく、且つ、一般式(2A)及び一般式(3A)中の $*1$ で表される結合位置で一般式(1)中に明示されたピナフチル骨格部位に連結していることが好ましい。

[0055] 一般式(2)で表される基を含む置換基としては、より具体的には、下記一般式(2-1)で表される置換基が好ましく、下記一般式(2-2)で表される置換基が好ましい。

一般式 (2-1) : * - L^A - W^A

一般式 (2-1) 中、L^Aは、単結合又は2価の連結基を表す。W^Aは、上述した一般式一般式 (2A) 又は (2B) で表される基を表す。

L^Aで表される2価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、2価の脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数1~20が好ましく、例えば、アルキレン基が挙げられる。それ以外にも、アルケニレン基又はアルキニレン基であってもよい。）、アリーレン基、-O-、-S-、-SO₂-、-NR¹-、-CO-、-N=N-、-CH=N-、及びこれらを2種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、R¹は、水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数1~10）を表す。なお、上記2価の連結基中の水素原子は、ハロゲン原子等の他の置換基で置換されていてもよい。

[0056] HTPの変化率がより優れる点で、L^Aが2価の連結基を表し、且つ、一般式 (2A) 又は (2B) 中のZが単結合を表すときは、L^A中における一般式 (2A) 又は (2B) 中に明示されるカルボニル炭素との結合原子は、酸素原子（エーテル酸素）ではないことが好ましい。

[0057] 上記L^Aとしては、HTPの変化率がより優れる点で、単結合が好ましい。

[0058] 上記一般式 (2-1) 中、W^Aは、一般式 (2A) で表される基を表すのが好ましい。

[0059] 一般式 (2-2) : * - L^B - W^B

一般式 (2-2) 中、L^Bは、単結合又は2価の連結基を表す。W^Bは、上述した一般式一般式 (3A) 又は (3B) で表される基を表す。

L^Bで表される2価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、2価の脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数1~20が好ましく、例えば、アルキレン基が挙げられる。それ以外にも、アルケニレン基又はアルキニレン基であってもよい。）、アリーレン基、-O-、-S-、-SO₂-、-NR¹-、-CO-、-N=N-、-CH=N-、及びこれらを2種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、R¹

は、水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。なお、上記2個の連結基中の水素原子は、ハロゲン原子等の他の置換基で置換されていてもよい。

[0060] 上記L^Bとしては、HTPの変化率がより優れる点で、単結合が好ましい。

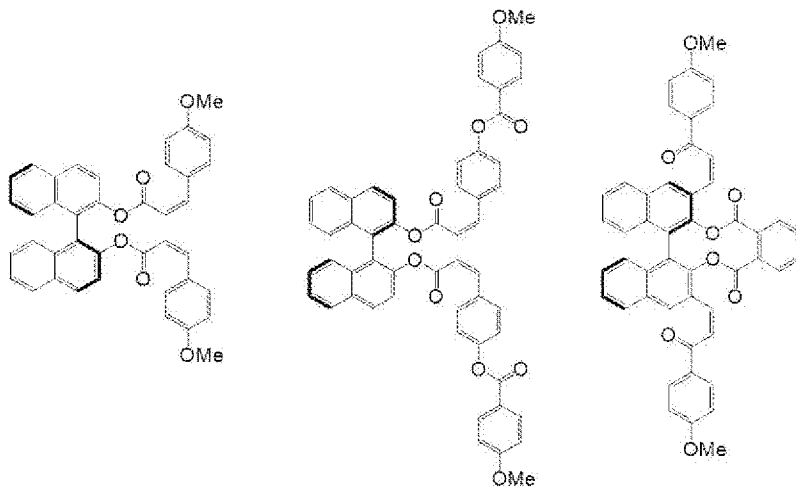
[0061] 上記一般式(2-2)中、W^Bは、一般式(3A)で表される基を表すのが好ましい。

[0062] 特定化合物は、公知の方法で合成できる。

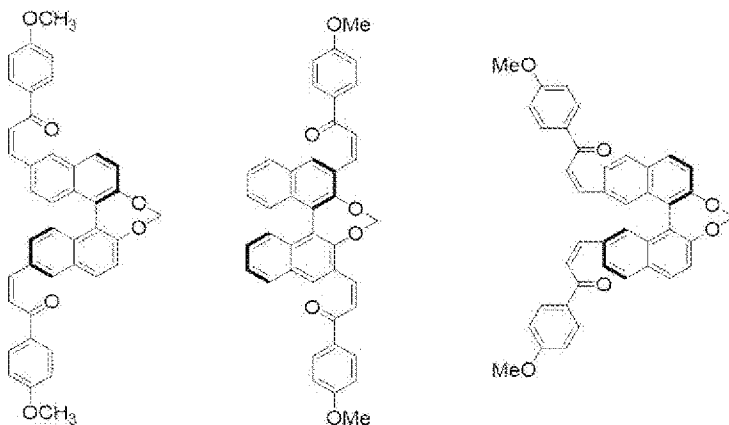
なお、特定化合物は、R体であってもS体であってもよく、R体とS体との混合物であってもよい。

[0063] 以下に、特定化合物の具体例を例示するが、特定化合物はこれに制限されない。なお、下記化合物中、「Me」とはメチル基を表す。

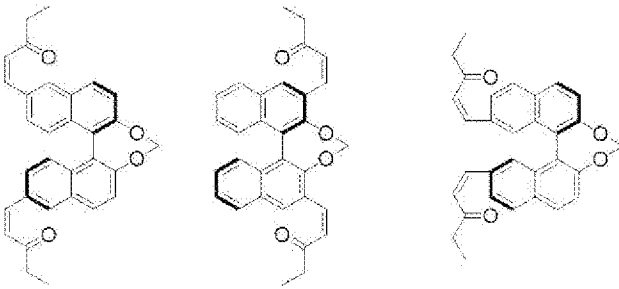
[0064] [化9]



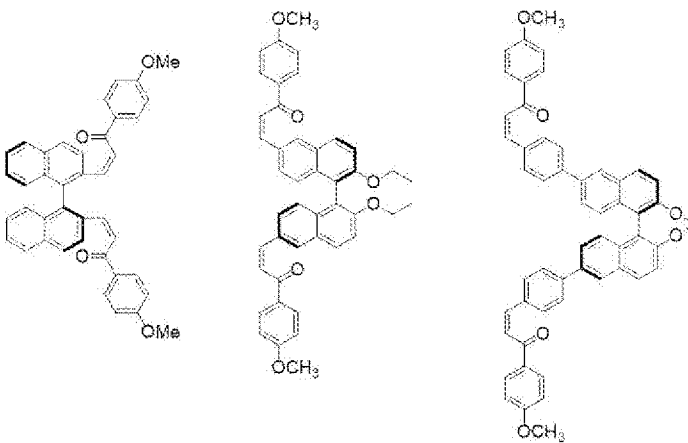
[0065] [化10]



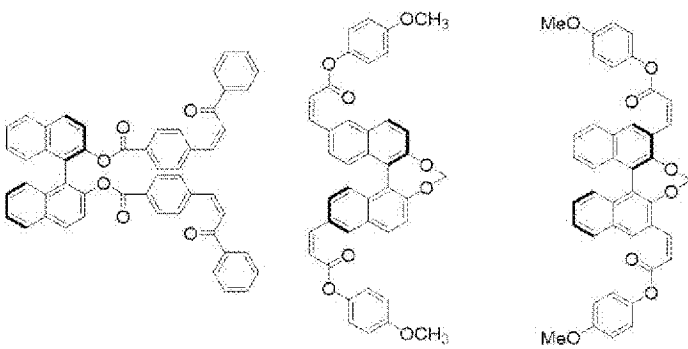
[0066] [化11]



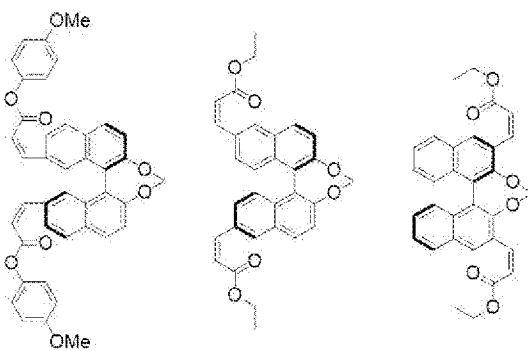
[0067] [化12]



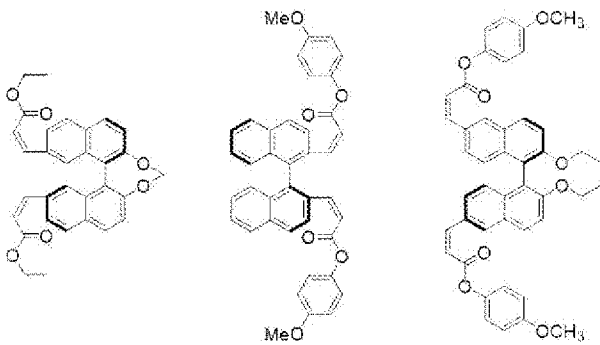
[0068] [化13]



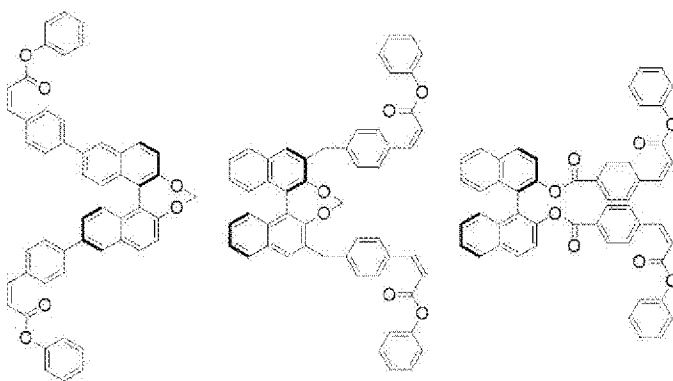
[0069] [化14]



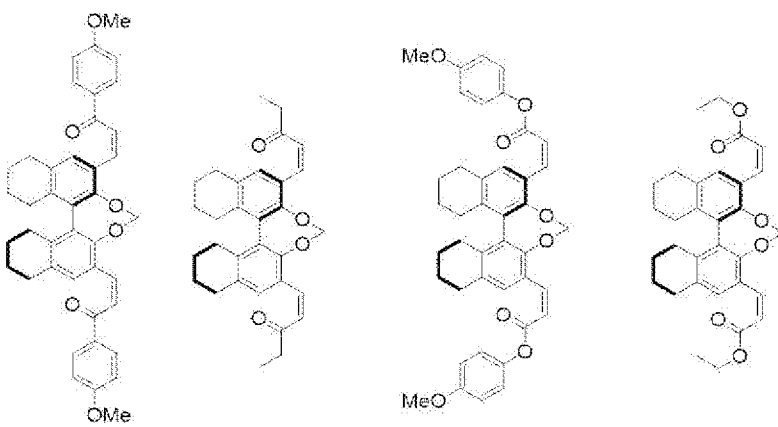
[0070] [化15]



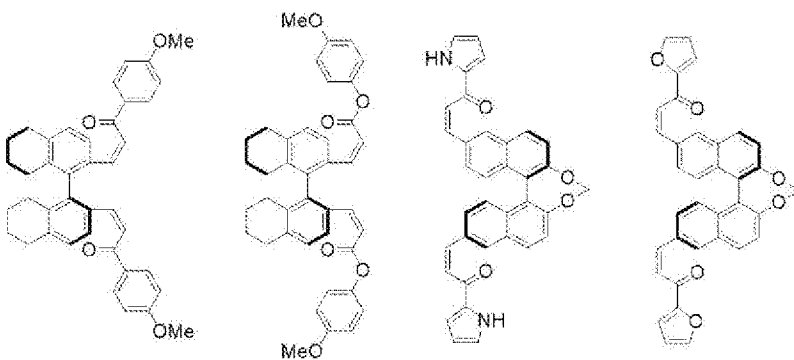
[0071] [化16]



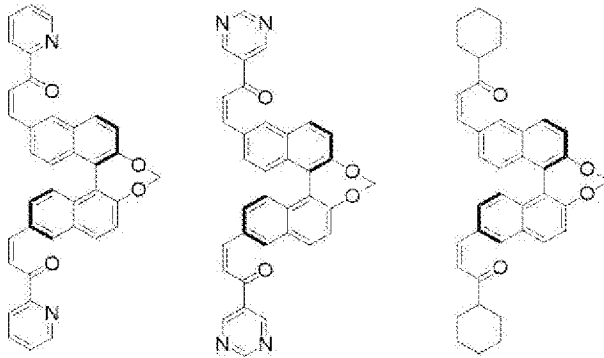
[0072] [化17]



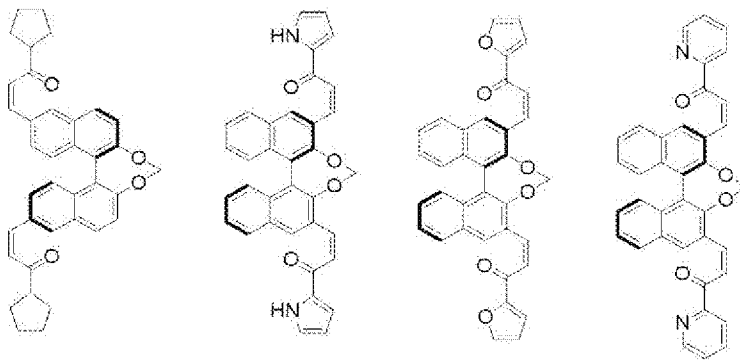
[0073] [化18]



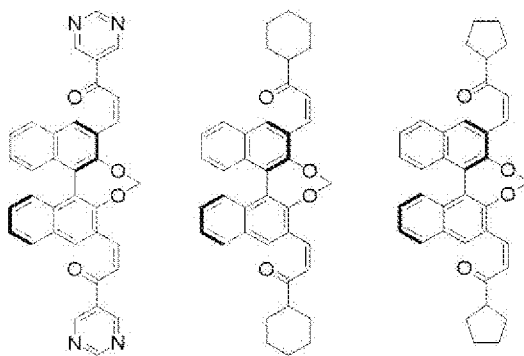
[0074] [化19]



[0075] [化20]

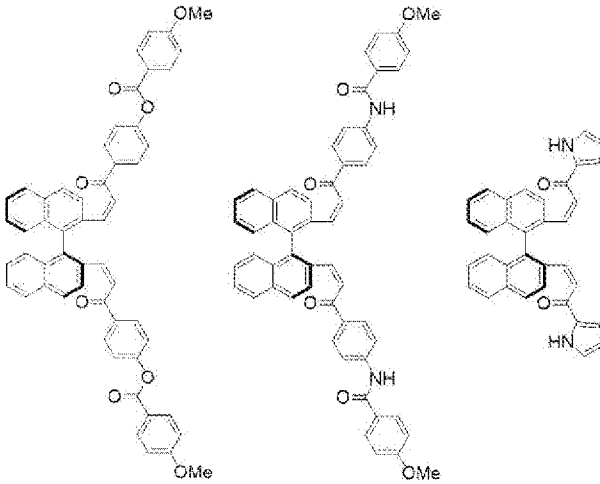


[0076] [化21]



[0077]

[化22]



[0078] 特定化合物は、種々の用途に適用でき、いわゆるキラル化合物として好適に用いられる。例えば、特定化合物と液晶性化合物とを混合して得られる液晶組成物を使用することにより、コレステリック液晶相を形成できる。

以下では、液晶組成物について詳述する。

[0079] [液晶組成物]

次に、本発明の液晶組成物（以下、単に「特定液晶組成物」ともいう。）について説明する。

特定液晶組成物は、特定化合物と、液晶性化合物と、を含む。

以下に、特定液晶組成物に必須又は任意に含まれる各種成分について説明する。

[0080] [特定化合物]

特定液晶組成物は、特定化合物を含む。特定化合物は、上述したとおりである。

特定液晶組成物中での特定化合物の含有量は特に制限されないが、組成物中の液晶性化合物の全質量に対して、1～20質量%が好ましく、2～15質量%がより好ましく、2～10質量%が更に好ましい。

特定液晶組成物は、特定化合物を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0081] [液晶性化合物]

特定液晶組成物は、液晶性化合物を含む。なお、液晶性化合物は、特定化合物以外の化合物であり、且つ、液晶性を示す化合物を意味する。

また、「化合物が液晶性を示す」とは、温度を変化させたときに、結晶相（低温側）と等方相（高温側）の間に中間相を発現する性質を化合物が有することを意図する。具体的な観察方法としては、メトラートレド社製ホットステージシステムFP90等で化合物を加熱又は降温しながら、偏光顕微鏡下で観察することで、液晶相に由来する光学性異方性と流動性を確認できる。

[0082] 液晶性化合物としては、液晶性を有していれば特に制限されず、例えば、棒状ネマチック液晶性化合物等が挙げられる。

棒状ネマチック液晶性化合物としては、例えば、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、及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が挙げられる。なお、低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も使用できる。

[0083] 液晶性化合物は、重合性であっても非重合性であってもよく、重合性であることが好ましい。

液晶性化合物としては、コレステリック液晶相を固定できる点で、1つ以上の重合性基を有する液晶性化合物が好ましく、2つ以上の重合性基を有する液晶性化合物がより好ましく、2つの重合性基を有する液晶性化合物が更に好ましい。

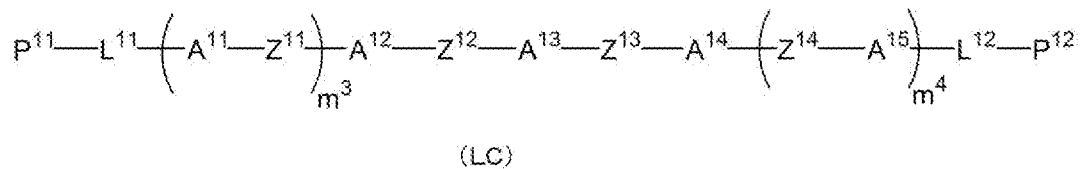
[0084] 重合性基を有しない棒状液晶性化合物については、様々な文献（例えば、Y. Goto et.al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995, Vol. 260, pp.23-28）に記載がある。

一方、重合性棒状液晶性化合物は、重合性基を棒状液晶性化合物に導入す

ること得られる。重合性基としては、不飽和重合性基、エポキシ基、及びアジリジニル基が挙げられ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基がより好ましい。重合性基は種々の方法で、棒状液晶性化合物の分子中に導入できる。重合性棒状液晶性化合物が有する重合性基の個数は、1～6が好ましく、1～3がより好ましく、2が更に好ましい。2種類以上の重合性棒状液晶性化合物を併用してもよい。2種類以上の重合性棒状液晶性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。

[0085] 液晶性化合物としては、下記一般式(LC)で表される化合物が好ましい。

[0086] [化23]



[0087] 一般式(LC)中、 P^{11} 及び P^{12} は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基を表す。ただし、 P^{11} 及び P^{12} の少なくとも一方が重合性基を表す。 L^{11} 及び L^{12} は、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。 $A^{11} \sim A^{15}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。 $Z^{11} \sim Z^{14}$ は、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。 m^3 及び m^4 は、それぞれ独立に、0又は1の整数を表す。

[0088] 一般式(LC)中、 P^{11} 及び P^{12} で表される重合性基としては特に制限されないが、好適な具体例として、上述した一般式(P-1)～(P-20)で表される重合性基が挙げられる。なお、 P^{11} 及び P^{12} で表される重合性基が上述した一般式(P-1)～(P-20)を表す場合、一般式(P-1)～(P-20)中の*は、 L^{11} 又は L^{12} との結合位置を表す。

[0089] P^{11} 及び P^{12} は、少なくともいずれか1つが重合性基を表すことが好ましく、 P^{11} 及び P^{12} がいずれも重合性基を表すことがより好ましい。

[0090] 一般式(LC)中、 L^{11} 及び L^{12} で表される2価の連結基としては特に制限

されないが、例えば、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、及び炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基において 1 つ又は 2 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、又は $-COO-$ で置換された基からなる群から選択される連結基が挙げられる。L¹¹ 及び L¹² で表される 2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基において 1 つ又は 2 つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ で置換された基が好ましい。

[0091] 一般式 (LC) 中、A¹¹ ~ A¹⁵ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基を表す。

[0092] 上記芳香族炭化水素環基の環員数は特に制限されないが、例えば 5 ~ 10 である。

芳香族炭化水素環基を構成する芳香族炭化水素環としては、単環構造及び多環構造のいずれであってもよい。

上記芳香族炭化水素環の炭素数は特に制限されないが、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましい。芳香族炭化水素環の具体例としては、例えば、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及びフルオレン環が挙げられる。なかでも、ベンゼン環が好ましい。なお、上記芳香族炭化水素環は、環上の水素原子が 2 つ除かれることにより、芳香族炭化水素環基を構成する。

[0093] 上記芳香族複素環基の環員数としては、例えば、5 ~ 10 である。

芳香族複素環基を構成する芳香族複素環としては、単環構造及び多環構造のいずれであってもよい。

上記芳香族複素環基が含むヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が挙げられる。芳香族複素環の炭素数は特に制限されないが、5 ~ 18 が好ましい。上記芳香族複素環の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、チオフェン環、チアゾール環、及びイミダゾール環が挙げられる。なお、上記芳香族複素環は、環上の水素原子が 2 つ除かれることにより、芳香族複素環基

を構成する。

芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の種類は特に制限されず、公知の置換基が挙げられる。例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アシル基、アシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、及びアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記各基は、更に置換基で置換されていてもよい。例えば、アルキル基中の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。また、置換基の数は特に制限されず、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基は1つの置換基を有していてもよいし、複数の置換基を有していてもよい。

なかでも、一般式(LC)で表される化合物の溶解性がより向上する点で、置換基が、フッ素原子、塩素原子、フルオロアルキル基、アルコキシ基、又はアルキル基であることが好ましく、フルオロアルキル基、アルコキシ基、又はアルキル基であることがより好ましい。

上記フルオロアルキル基及びアルキル基中の炭素数、並びに、アルコキシ基中のアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が更に好ましく、1が特に好ましい。

なお、フルオロアルキル基とは、アルキル基中の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された基であり、全ての水素原子がフッ素原子で置換されていることが好ましい(いわゆる、ペルフルオロアルキル基が好ましい)。

[0094] A¹¹~A¹⁵は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基が好ましく、1位と4位とで結合するフェニレン基がより好ましい。

[0095] 一般式(LC)中、Z¹¹~Z¹⁴で表される2価の連結基としては特に制限されず、例えば、2価の脂肪族炭化水素基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数1~20であることが好ましく、例えば、アルキレン基が挙げられる。それ以外にも、アルケニレン基、アルキニレン基であってもよい。)、-O-、-S-、-SO₂-、-NR¹-、-CO-、-N

=N-、-CH=N-、及びこれらを2種以上組み合わせた基（2種以上組み合わせた基としては、例えば、-CO-NH-、-CO-S-、及び-COO-等が挙げられる。）が挙げられる。ここで、R¹は、水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。なお、上記2価の連結基中の水素原子は、ハロゲン原子等の他の置換基で置換されていてもよい。

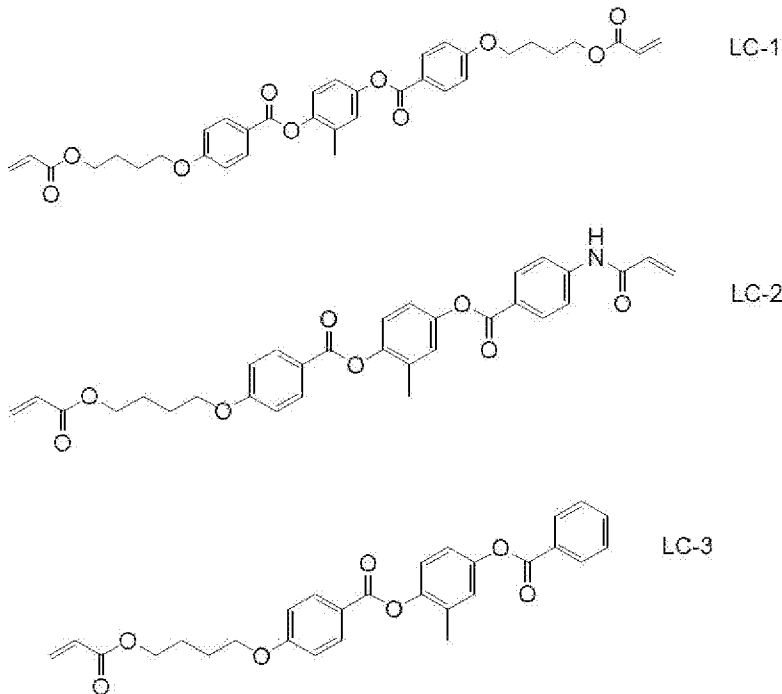
Z¹¹～Z¹⁴としては、なかでも、-COO-、又は-CH=CH-が好ましい。

[0096] 一般式(LC)中、m³及びm⁴は、それぞれ独立に、0又は1の整数を表し、0が好ましい。

[0097] 一般式(LC)で表される化合物は、公知の方法で合成できる。

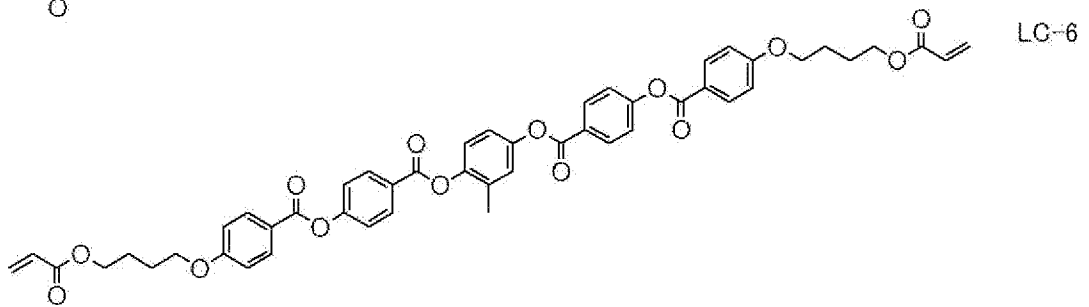
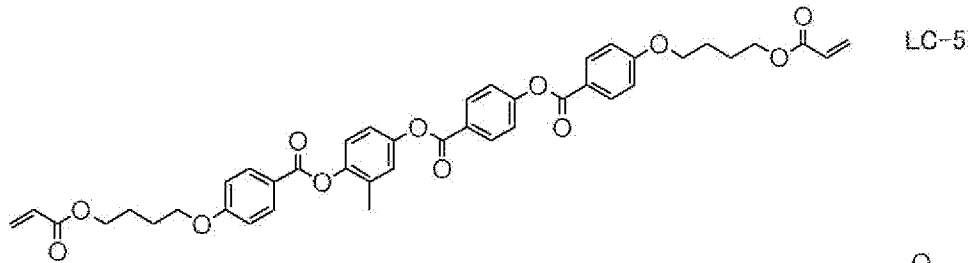
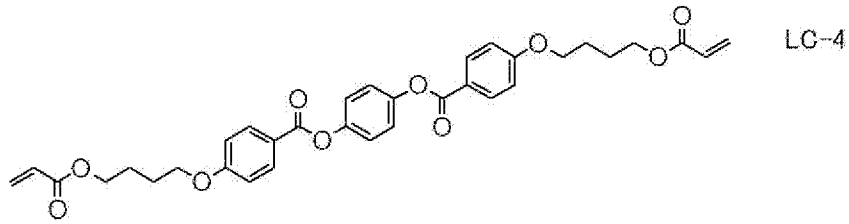
以下に、上記一般式(LC)で表される化合物の具体例を示すが、これに制限されるものではない。

[0098] [化24]

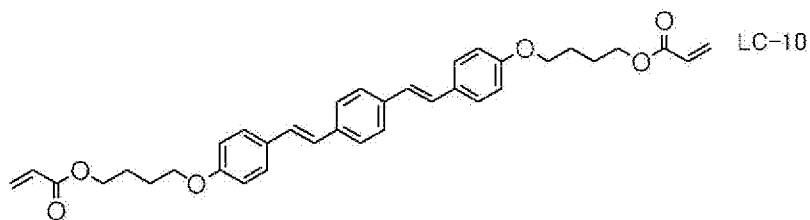
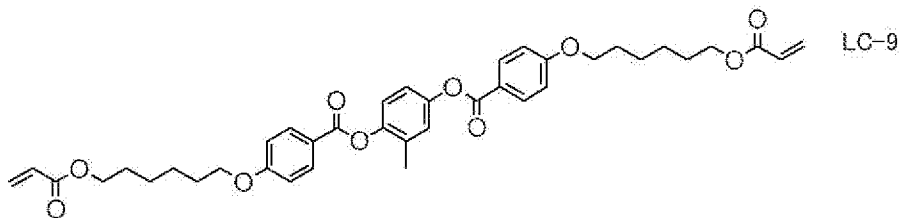
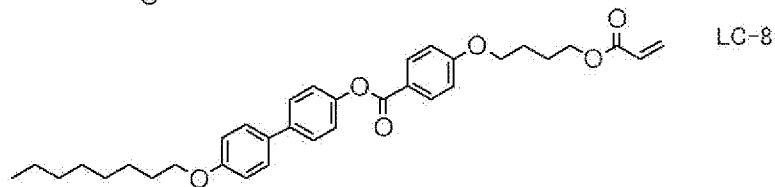
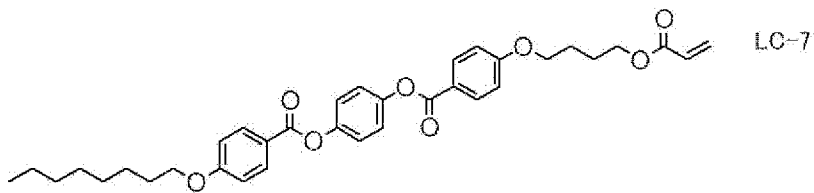


[0099]

[化25]



[0100] [化26]



[0101] 一般式 (LC) で表される化合物は、単独で用いてもよく、複数を組み合わせて用いてもよい。

特定液晶組成物中の液晶性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、5～99質量%が好ましく、25～98質量%がより好ましく、75～98質量%が更に好ましい。

なお、固形分とは、組成物中の溶剤以外の成分を意図する。溶剤以外であれば、その性状が液体状の成分であっても固形分とみなす。

特定液晶組成物は、液晶性化合物を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0102] [重合開始剤]

特定液晶組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。

重合開始剤としては、光重合開始剤及び熱重合開始剤等が挙げられ、なかでも、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン化合物、 α -カルボニル化合物、アシロインエーテル、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物、多核キノン化合物、フェナジン化合物、及びオキサジアゾール化合物が挙げられる。アルキルフェノン化合物として、例えば、IRGACURE 907等が用いられる。

特定液晶組成物が重合開始剤を含む場合、組成物中での重合開始剤の含有量は特に制限されないが、液晶性化合物の全質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

特定液晶組成物は、重合開始剤を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0103] [界面活性剤]

特定液晶組成物は、安定的又は迅速な液晶相（例えば、ネマチック相、コレステリック相）の形成に寄与する界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤としては、例えば、含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマー、WO 2011/162291号に記載の一般式（X1）～（X3）で表される化合物、特開2014-119605号の段落0082～0090に記載の一般式（1）で表される化合物、及び特開2013-47204号（特許第5774518号）の段落0020～0031に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶性化合物の分子のチルト角を低減させる、又は、液晶性化合物を実質的に水平配向させることができる。

なお、本明細書で「水平配向」とは、液晶性化合物の分子軸（液晶性化合物が棒状液晶性化合物である場合、液晶性化合物の長軸に該当。）と組成物の層の表面（膜面）が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、膜面とのなす傾斜角が20度未満の配向を意味するものとする。液晶性化合物が空気界面付近で水平配向する場合、配向欠陥が生じ難いため、可視光領域での透明性が高くなる。一方、液晶性化合物の分子が膜面に対して大きなチルト角で配向すると、例えば、コレステリック相とする場合は、その螺旋軸が膜面法線からずれるため、反射率が低下したり、フィンガープリントパターンが発生し、ヘイズの増大又は回折性を示したりするため好ましくない。

界面活性剤として利用可能な含フッ素（メタ）アクリレート系ポリマーとしては、特開2007-272185号の段落0018～0043に記載されるポリマーも挙げられる。

特定液晶組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は特に制限されないが、液晶性化合物の全質量に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.05～3質量%がより好ましい。

特定液晶組成物は、界面活性剤を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0104] [溶剤]

特定液晶組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤は、組成物の各成分を溶解できることが好ましい。例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、及びこれらの混合溶剤などが挙げられる。

特定液晶組成物が溶剤を含む場合、特定液晶組成物中の溶剤の含有量は、組成物の固形分濃度を5～50質量%とする量が好ましく、10～40質量%とする量がより好ましい。

特定液晶組成物は、溶剤を1種単独で使用してもよく、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0105] 上記以外にも、特定液晶組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、安定剤、可塑剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、分散剤、重合性モノマー、並びに、染料及び顔料等の色材等の他の添加剤を含んでいてもよい。

[0106] [硬化物]

本発明は、特定液晶組成物を硬化してなる硬化物も含む。

[0107] [硬化方法及び硬化物]

特定液晶組成物を硬化（重合硬化）する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、所定の基板と特定液晶組成物とを接触させて、基板上に組成物層を形成する工程Xと、組成物層に露光を行う工程Yと、組成物層に硬化処理を施す工程Zとを有する態様が挙げられる。

本態様によれば、液晶性化合物を配向させた状態で固定化することができ、いわゆる光学異方体、又は、コレステリック液晶相を固定化してなる層を形成できる。

以下、工程X～Zの手順について詳述する。

[0108] 工程Xは、基板と特定液晶組成物とを接触させて、基板上に組成物層を形成する工程である。使用される基板の種類は特に制限されず、公知の基板（例えば、樹脂基板、ガラス基板、セラミック基板、半導体基板、及び金属基板）が挙げられる。

基板と特定液晶組成物とを接触させる方法は特に制限されず、例えば、基板上に特定液晶組成物を塗布する方法、及び特定液晶組成物中に基板を浸漬する方法が挙げられる。

なお、基板と特定液晶組成物とを接触させた後、必要に応じて、基板上の組成物層から溶剤を除去するために、乾燥処理を実施してもよい。また、液晶性化合物の配向を促し液晶相の状態とするために、加熱処理を実施してもよい。

[0109] 工程Yは、組成物層に対して、i線（波長365nm）等を用いた露光処理を行う工程である。

特定化合物は、露光処理によって光異性化を生じ、そのHTPに変化が生じることが好ましい。この露光処理において、露光量及び／又は露光波長等を適宜調整することで、HTPの変化の程度も調整できる。

露光後は、更に、液晶性化合物の配向を促し液晶相の状態とするために、加熱処理を実施してもよい。すなわち、液晶性化合物の配向の調整のため、加熱処理を実施してもよい。

ここで得られる液晶相の螺旋ピッチ（ひいては選択反射波長等）は、上述の露光処理において調整されたHTPが反映される。

[0110] 工程Zは、工程Yを経た組成物層に硬化処理を施す工程である。

硬化処理の方法は特に制限されず、例えば、光硬化処理及び熱硬化処理が挙げられる。なかでも、光硬化処理が好ましい。

硬化処理として光硬化処理を行う場合、特定液晶組成物は、光重合開始剤を含むことが好ましい。光硬化処理における照射される光の波長は、上述の露光処理に用いられた光の波長とは異なることが好ましく、また、光重合開始剤は、露光処理に用いられた光の波長に感応性を示さないことが好ましい。

[0111] 上記硬化処理により、コレステリック液晶相を固定化してなる層が形成される。なお、コレステリック液晶相を固定化してなる層は、もはや液晶性を示す必要はない。より具体的には、例えば、コレステリック液晶相を「固定

化した」状態は、コレステリック液晶相となっている液晶性化合物の配向が保持された状態が最も典型的、且つ好ましい態様である。より具体的には、通常0～50℃、より過酷な条件下では-30～70℃の温度範囲において、層に流動性が無く、また外場又は外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態であることが好ましい。

[0112] [光学異方体、反射膜]

特定液晶組成物は、種々の用途に適用できる。例えば、特定液晶組成物を用いて、光学素子の構成要素である、偏光素子、反射膜（反射層）、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、セキュリティ、センサー、実像投影用ミラー（フロントプロジェクション、リアプロジェクション）、虚像投影用ミラー、加飾シート、遮熱シート、遮光シート、スクリーン、光学異方体、及び配向膜等を形成できる。なお、例えば、液晶性化合物が重合性基を有する場合、硬化処理（光照射処理又は加熱処理等）を特定液晶組成物に施すことにより硬化物が得られ、硬化物は、光学素子の構成要素である、偏光素子、反射膜（反射層）、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、セキュリティ、センサー、実像投影用ミラー（フロントプロジェクション、リアプロジェクション）、虚像投影用ミラー、加飾シート、遮熱シート、遮光シート、スクリーン、光学異方体、及び配向膜等に好適に適用できる。

なお、光学異方体とは、光学異方性を有する物質を意図する。

また、反射膜とは、コレステリック液晶相を固定してなる層に相当し、所定の反射帯域の光を反射できる。

実施例

[0113] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、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実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

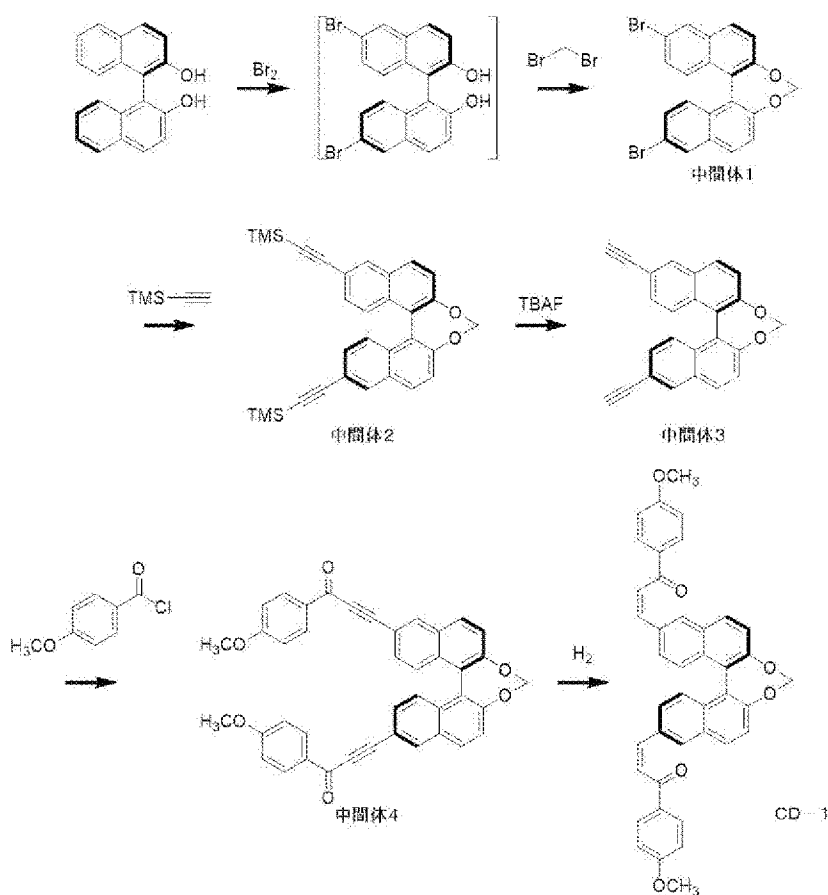
[0114] [化合物の合成]

以下において、特定化合物の合成方法の一例を示す。なお、以下に示す化合物CD-1は、後段の表1に示す化合物(1)に該当する。

[0115] [化合物CD-1の合成]

下記スキームに従って化合物CD-1を合成した。なお、化合物CD-1は、表1に示す化合物(1)に該当する。

[0116] [化27]



[0117] <中間体1の合成>

(R)-ビナフトール(関東化学製)65.0g、酢酸ブチル(富士フィルム和光純薬社製)500mLを2L三口フラスコに入れた後、 0°C にて臭素(富士フィルム和光純薬社製)100gを滴下し5時間攪拌した。続いて亜硫酸水素ナトリウム水(亜硫酸水素ナトリウム(富士フィルム和光純薬社製)21.7g、水290mL)、水325mL、炭酸水素ナトリウム水(炭酸水素ナトリウム(富士フィルム和光純薬社製)13.0g、水300mL)で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥後、溶媒を減圧留去し、三口フラ

スコに移した。

続いて、DMF（N，N-ジメチルホルムアミド、富士フィルム和光純薬社製）80.2g、炭酸カリウム（富士フィルム和光純薬社製）78.0g、酢酸ブチル（富士フィルム和光純薬社製）75.0g、ジブロモメタン（富士フィルム和光純薬社製）43.5gを加え、90℃で4時間攪拌した。室温に冷却後、固体をろ別し、酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製）170mL、メタノール（富士フィルム和光純薬社製）550mLを加えて、生じた固体をろ取り、40℃で12時間送風乾燥し、中間体1を得た（66.0g、75%）。

[0118] <中間体2の合成>

中間体1 60.0g、テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）600mL、TMSアセチレン（トリメチルシリルアセチレン、富士フィルム和光純薬社製）55.8mL、トリエチルアミン（富士フィルム和光純薬社製）184mLを2L三口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、トリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド（富士フィルム和光純薬社製）4.61g、ヨウ化銅（富士フィルム和光純薬社製）2.51gを加え、60℃で2.5時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製）300mLを加えセライトろ過にて不溶物を除去した。1規定塩酸水を1.3L加え有機層を抽出し、得られた有機層を10%重層水900mL、10%食塩水900mLでそれぞれ洗浄した。得られた溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶液から溶媒を減圧留去した。粗生成物に酢酸エチル：ヘキサン=2：1溶液を加え室温で攪拌後、固体をろ別し、40℃送風乾燥機で12時間乾燥し中間体2を得た（59.1g、収率92%）。

[0119] <中間体3の合成>

窒素雰囲気下で、中間体2 34.0g、テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）300mLを1L三口フラスコに加え氷冷した。テトラブチルアンモニウムフルオリド（1Mテトラヒドロフラン溶液）153mLを滴下し、1時間攪拌した。0.1M塩酸水343mL、酢酸エチル343m

Lをそれぞれ添加し、有機層を抽出した。得られた溶液を10%重層水100 mLと水200 mL、10%食塩水343 mLでそれぞれ洗浄した。得られた溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶液から溶媒を減圧留去した。粗生成物をショートカラム（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1）にて精製した後、カラムクロマトグラフィー（クロロホルム：ヘキサン＝4：6）で精製し、中間体3を得た（17.4 g、収率72%）。

[0120] <中間体4の合成>

窒素雰囲気下で、中間体3 2.00 g、ヨウ化銅（富士フィルム和光純薬社製）89.4 mg、トリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド（東京化成製）166 mg、トリエチルアミン（富士フィルム和光純薬社製）1.6 mL、テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）40 mL、4-メトキシベンゾイルクロリド（東京化成製）2.1 mLを200 mL三口フラスコに加え35℃で3.5時間攪拌した。酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製）100 mLと0.1規定塩酸水100 mLを加え有機層を抽出した後、得られた溶液を飽和食塩水50 mLで3回洗浄した。得られた溶液を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶液から溶媒を減圧留去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝3：7）で精製し、中間体4を得た（1.66 g、収率49%）。

[0121] <CD-1の合成>

中間体4 201 mg、リンドラ触媒（富士フィルム和光純薬社製）346 mg、1,4-ジオキサン（富士フィルム和光純薬社製）8.0 mLを50 mLナスフラスコに入れ、水素置換し50℃にて4時間攪拌した。セライトろ過にて固体をろ別し溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン＝1：1）にて精製し、CD-1を得た（110 mg、54%）。

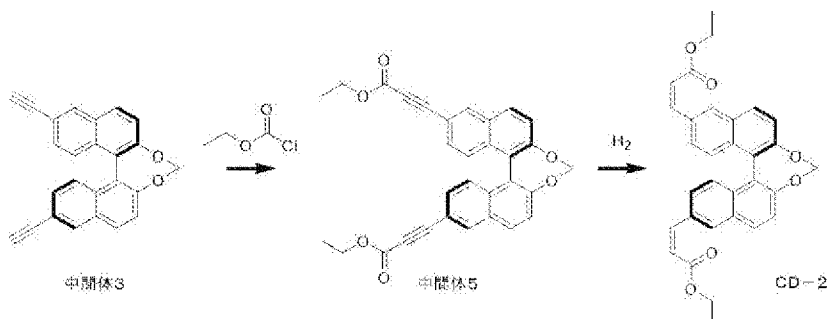
$^1\text{H NMR}$ (d-DMSO) δ 8.10 (2H, d)、8.05 (2H, d)、7.93 (4H, d)、7.52 (2H, d)、7.31 (2H, dd)、7.18 (2H, d)、7.05 (2H, d)、6.99 (4H, d)

、6.89 (2H, d)、5.67 (2H, s)、3.78 (6H, s)。

[0122] [化合物CD-2の合成]

下記スキームに従って化合物CD-2を合成した。

[0123] [化28]



[0124] <中間体5の合成>

中間体3 2.00g、テトラヒドロフラン（富士フィルム和光純薬社製）50mLを300mL三口フラスコに入れ、 -60°C でノルマルブチルリチウム（1.6Mヘキサン溶液、富士フィルム和光純薬社製）9.5mLを加えた。1時間攪拌の後、クロロギ酸エチル（富士フィルム和光純薬社製）1.4mLを加え3時間攪拌した。反応液に酢酸エチル（富士フィルム和光純薬社製）200mLを加え有機層を抽出後、得られた溶液を飽和食塩水100mLで2回洗浄した。得られた溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶液を減圧留去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン=4：6）で精製し、中間体5を得た（1.52g、53%）。

[0125] <CD-2の合成>

中間体5 251mg、リンドラー触媒（富士フィルム和光純薬社製）55mg、キノリン（富士フィルム和光純薬社製）1.8mL、1,4-ジオキサン（富士フィルム和光純薬社製）10mLを50mLナスフラスコに入れ、水素置換し1時間攪拌した。セライトろ過にて固体をろ別し、1規定塩酸水80mLを加え有機層を抽出した。得られた溶液から溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：ヘキサン=1：1）にて精製し、CD-2を得た（150mg、60%）。

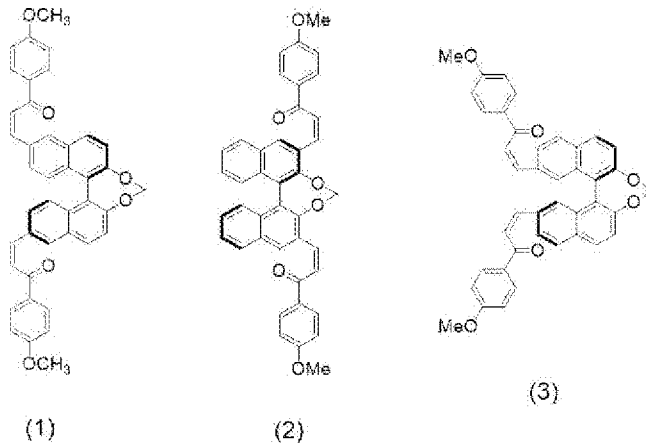
¹H NMR (d-DMSO) δ 8.28 (2H, d)、8.17 (2H, d)

)、7.60 (4H、d)、7.30 (2H、d)、7.19 (2H、d)、
6.10 (2H、d)、5.73 (2H、s)、4.12 (4H、q)、
1.16 (2H、t)、5.67 (2H、s)、3.78 (6H、s)。

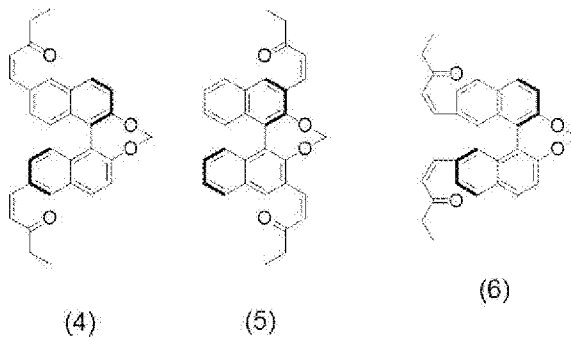
[0126] [化合物(1)～(21)の合成]

上記手法を参照して、化合物(1)～(21)を合成した。以下に、化合物(1)～(21)の構造を示す。

[0127] [化29]

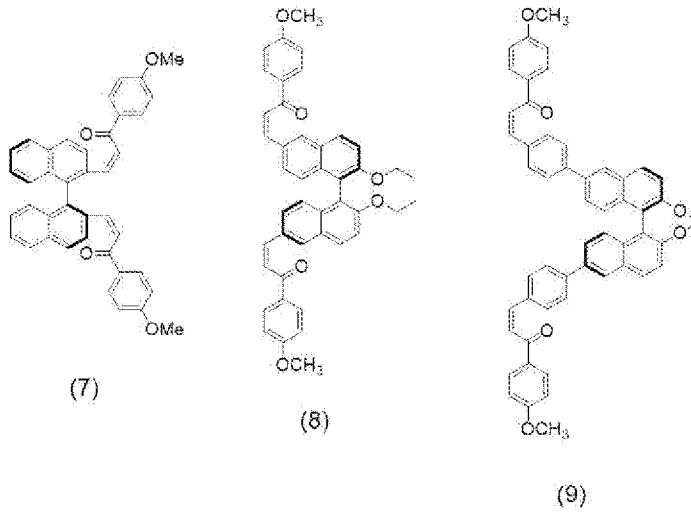


[0128] [化30]

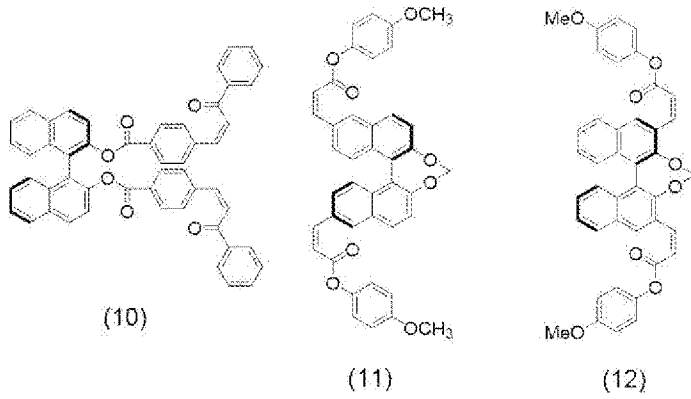


[0129]

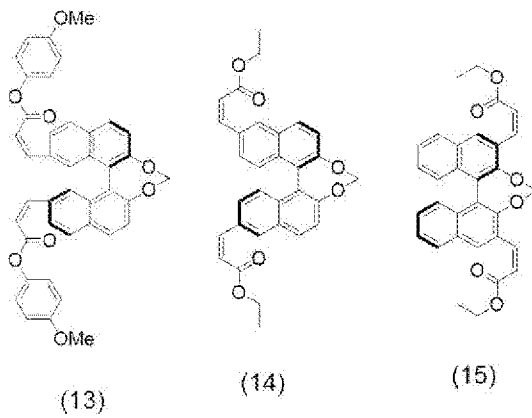
[化31]



[0130] [化32]

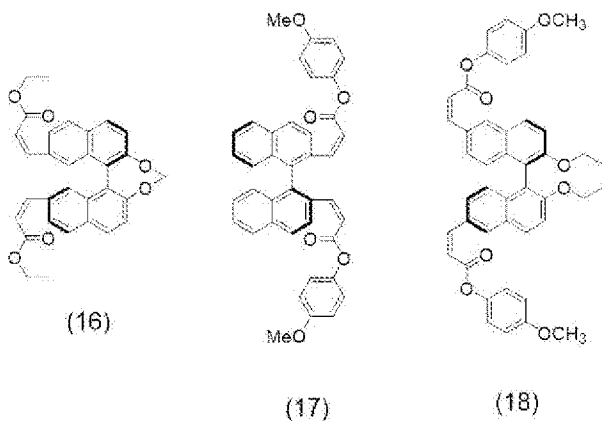


[0131] [化33]

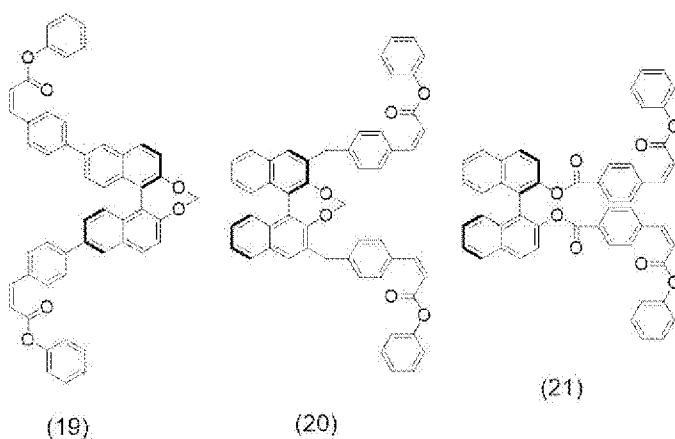


[0132]

[化34]



[0133] [化35]



[0134] [化合物CE-1～CE-3 (比較用化合物) の合成]

また、比較用化合物として、下記比較用化合物CE-1～CE-3を合成した。

化合物CE-1は、米国特許公開2014/0264168号に記載の化合物であり、同文献に記載の方法に従って合成した。

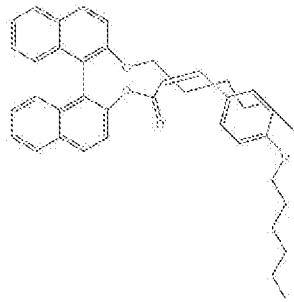
化合物CE-2は、特開2007-176927号公報に記載の化合物であり、同文献に記載の方法に従って合成した。

化合物CE-3は、米国特許公開2014/0160420号に記載の化合物であり、同文献に記載の方法に従って合成した。

以下に、比較用化合物である化合物CE-1～CE-3の構造を示す。

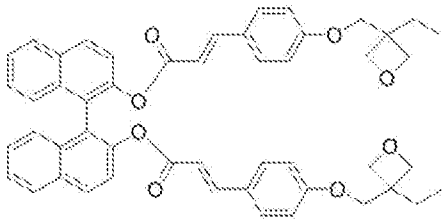
[0135] (比較用化合物CE-1)

[化36]



[0136] (比較用化合物CE-2)

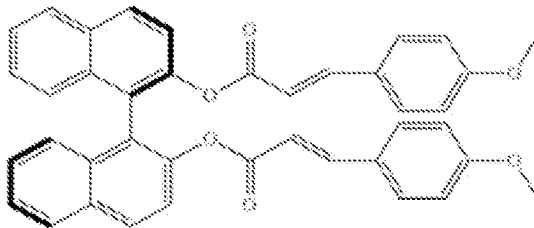
[化37]



[0137] (比較用化合物CE-3)

[化38]

##STR7##



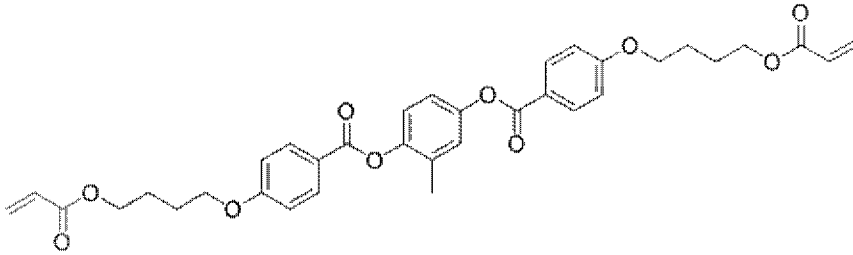
[0138] [評価]

〔螺旋捻じり力 (HTP)、及び露光によるHTPの変化率の評価〕

下記に示す配合で、評価用の組成物を各種調製した。

-
- ・化合物 (1) ~ (21)、CE-1 ~ CE-3 のいずれか : 5 質量部
 - ・下記に示す液晶性化合物 LC-1 : 100 質量部
 - ・溶剤 (MEK (メチルエチルケトン)) : 組成物の固形分濃度が 30 質量 % となる量
-

[0139] [化39]



LC-1

[0140] <液晶層1の作製>

洗浄したガラス基板上にポリイミド配向膜材料SE-130（日産化学社製）を塗布して塗膜を形成した。得られた塗膜を焼成した後、ラビング処理することにより、配向膜付き基板を作製した。

この配向膜のラビング処理面に、上記組成物40 μ Lを、1500rpm、10秒間の条件でスピコートしてから90 $^{\circ}$ Cで1分間加熱乾燥し、組成物層を形成した。

得られた組成物層について、顕微鏡（ニコン社製、ECLIPSE E600-POL）と分光光度計（株式会社島津製作所製、UV-3100（PC））を用いて、室温（23 $^{\circ}$ C）で中心反射波長を測定し、下記式に従ってHTP（初期HTP）を算出した。

$$\text{HTP} = (\text{液晶性化合物の平均屈折率}) / \{ (\text{液晶性化合物に対するキラル化合物の濃度 (質量\%)}) \times (\text{中心反射波長}) \} [\mu\text{m}^{-1}]$$

なお、液晶性化合物の平均屈折率は、1.55であると仮定して計算した。

[0141] 更に、組成物層に、365nmの波長の光を露光（露光量：150mJ/cm²）した後、90 $^{\circ}$ Cで1分間熟成して液晶化合物の配向を調整した。その後、再び中心反射波長を測定し、上記初期HTPを算出するために用いた計算式と同様に計算して、露光後のHTPを算出した。得られた初期HTPと露光後のHTPとから、下記式に従ってHTPの変化率（HTP増加率）を算出した。

$$\text{HTP増加率} = \{ (\text{露光後のHTP}) - (\text{露光前のHTP}) \} / (\text{露光前のHTP}) \times 100 [\%]$$

[0142] H T P の変化率（H T P 増加率）を、それぞれ下記基準に基づいて評価した。A 評価が最も好ましい。結果を表 1 に示す。

[0143]（H T P の変化率（H T P 増加率）の評価基準）

「A」： H T P 増加率が 1 6 0 % 以上

「B」： H T P 増加率が 1 2 0 % 以上 1 6 0 % 未満。

「C」： H T P 増加率が 8 0 % 以上 1 2 0 % 未満。

「D」： H T P 増加率が 5 0 % 以上 8 0 % 未満。

「E」： H T P 増加率が 3 0 % 以上 5 0 % 未満

「F」： H T P 増加率が 3 0 % 未満

「G」： H T P が増加しない。

[0144] 結果を表 1 に示す。

表 1 中、「一般式（2）で表される基を含む置換基の置換位置」は、一般式（2）で表される基を含む置換基の置換位置が $X^1 \sim X^8$ のいずれであるかを示す。なお、表中においては、「X」を省略して示す。すなわち、例えば実施例 1 の「5, 6」とは、一般式（2）で表される基を含む置換基の置換位置が X^5 及び X^6 であることを意図する。

表 1 中、「一般式（2）で表される基を含む置換基が一般式（3）で表される基を含む置換基に該当するか否か」欄において、「A」は、一般式（2）で表される基を含む置換基が一般式（3）で表される基を含む置換基に該当する場合を示し、「B」は一般式（2）で表される基を含む置換基が一般式（3）で表される基を含む置換基に該当しない場合を示す。

表 1 中、「一般式（2）で表される基を含む置換基が*1でN p 環に直結しているか否か」欄において、「A」は、一般式（2）で表される基を含む置換基が*1の位置でN p 環（一般式（1）中のビナフチル骨格部位）に連結していることを示し、「B」は、一般式（2）で表される基を含む置換基が*1の位置でN p 環（一般式（1）中のビナフチル骨格部位）に連結していないことを示す。

表 1 中、「 X^1 と X^2 が連結しているか否か」欄において、「A」は、 X^1 と X

²が連結していることを示し、「B」は、X¹とX²が連結していないことを示す。

[0145] [表1]

表1	化合物番号	化合物の特徴					評価
		Zの種類	一般式(2)で表される基を含む置換基の置換位置	一般式(2)で表される基を含む置換基が一般式(1)で表される基を含む置換基に該当するか否か	一般式(2)で表される基を含む置換基が ⁶ +1でNp環に連結しているか否か	X ¹ とX ² が連結しているか否か	評価
実施例1	化合物(1)	単結合	5, 6	A	A	A	A
実施例2	化合物(2)	単結合	3, 4	A	A	A	A
実施例3	化合物(3)	単結合	7, 8	A	A	A	A
実施例4	化合物(4)	単結合	5, 6	B	A	A	B
実施例5	化合物(5)	単結合	3, 4	B	A	A	B
実施例6	化合物(6)	単結合	7, 8	B	A	A	B
実施例7	化合物(7)	単結合	1, 2	A	A	B	B
実施例8	化合物(8)	単結合	5, 6	A	A	B	C
実施例9	化合物(9)	単結合	5, 6	A	B	A	D
実施例10	化合物(10)	単結合	1, 2	A	B	B	D
実施例11	化合物(11)	-O-	5, 6	B	A	A	D
実施例12	化合物(12)	-O-	3, 4	B	A	A	D
実施例13	化合物(13)	-O-	7, 8	B	A	A	D
実施例14	化合物(14)	-O-	5, 6	B	A	A	C
実施例15	化合物(15)	-O-	3, 4	B	A	A	C
実施例16	化合物(16)	-O-	7, 8	B	A	A	C
実施例17	化合物(17)	-O-	1, 2	B	A	B	C
実施例18	化合物(18)	-O-	5, 6	B	A	B	E
実施例19	化合物(19)	-O-	5, 6	B	B	A	E
実施例20	化合物(20)	-O-	3, 4	B	B	A	E
実施例21	化合物(21)	-O-	1, 2	B	B	B	E
比較例1	比較例化合物CE-1	-	-	-	-	-	F
比較例2	比較例化合物CE-2	-	-	-	-	-	G
比較例3	比較例化合物CE-3	-	-	-	-	-	G

[0146] 表1の結果から、実施例の化合物は露光によるHTPの増加率に優れていることが確認された。

また、実施例1～8と実施例11～18の対比（実施例1と実施例11、実施例2と実施例12、実施例3と実施例13、実施例4と実施例14、実施例5と実施例15、実施例6と実施例16、実施例7と実施例17、及び、実施例8と実施例18の各対比）から、一般式(2)中、Zが単結合である場合、HTPの増加率がより優れていることが確認できる。

[0147] 実施例1～3と実施例4～6の対比（実施例1と実施例4、実施例2と実施例5、実施例3と実施例6の各対比）から、一般式(2)中のZが単結合

であり、且つ、一般式(2)で表される基を含む置換基が一般式(3)で表される基を含む置換基である場合、HTPの増加率がより優れていることが確認できる。

実施例1と実施例8、実施例11と実施例18の対比から、一般式(1)中、 X^1 と X^2 が連結している場合、HTPの増加率がより優れていることが確認できる。

実施例7と実施例8、実施例17と実施例18の対比から、一般式(1)中、 X^1 と X^2 が連結していない場合、 X^1 及び X^2 がいずれも、上記一般式(2)で表される基を含む置換基を表し、且つこの一般式(2)で表される基を含む置換基の少なくとも1つが、上記置換基中の*1で表される結合位置でNp環に直結しているとき、HTPの増加率がより優れていることが確認できる。

実施例1と実施例9、実施例11と実施例19及び実施例20の対比から、一般式(2)で表される基を含む置換基が*1で表される結合位置でNp環に直結しているとき、HTPの増加率がより優れていることが確認できる。

[0148] 比較例1は、比較用化合物CE-1が一般式(2)で表される基を含む置換基を1つしか有さないため、所望の要求を満たさなかった。

比較例2, 3は、比較用化合物CE-2、CE-3中の二重結合上の2つの水素原子が、二重結合の軸に対して互いに異なる側であることから(比較用化合物CE-2、CE-3はトランス構造に該当する。)、所望の要求を満たさなかった。

[0149] [反射膜の作製]

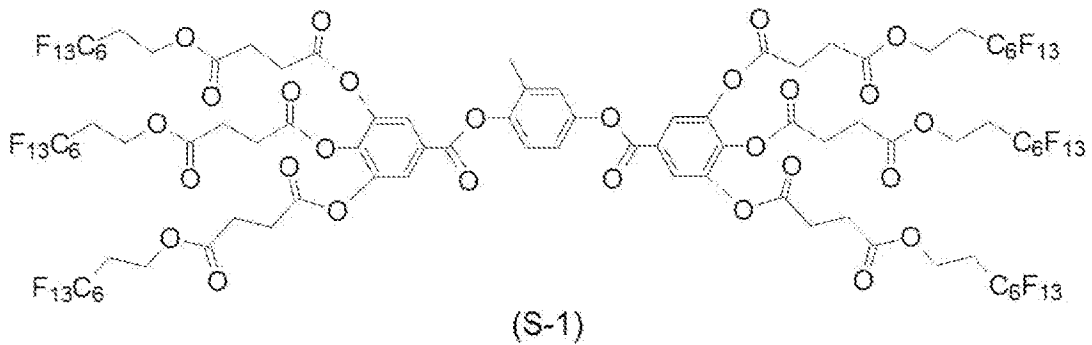
下記に示す配合で、液晶組成物を調製した。

-
- ・化合物(1) : 5質量部
 - ・上記に示した液晶性化合物LC-1 : 100質量部
 - ・下記に示す界面活性剤S-1 : 0.1質量部

- ・ IRGACURE 907 (BASF製) : 3質量部
- ・ 溶剤 (MEK (メチルエチルケトン)) : 組成物の固形分濃度が30質量%となる量

[0150] 界面活性剤S-1は特許第5774518号に記載された化合物であり、下記構造を有する。

[0151] [化40]



[0152] <反射膜の作製>

洗浄したガラス基板にポリイミド配向膜材料SE-130 (日産化学社製)を塗布して塗膜を形成した。得られた塗膜を焼成した後、ラビング処理することにより、配向膜付き基板を作製した。この配向膜のラビング処理面に、上述した液晶組成物40 μ Lを回転数1500rpm、10秒間の条件でスピコートすることにより、組成物層を形成し、90 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥 (熟成)して、組成物層中の液晶性化合物を配向させた (言い換えると、コレステリック液晶相の状態とした)。

次に、液晶性化合物を配向させた組成物層に対して、開口部を有するマスクを介して、光源 (UVP社製、2UV・トランスイルミネーター)より波長365nmの光を3.0mW/cm²の照射強度で30秒間照射した (HTPを変化させる処理に該当)。マスクの開口部と非開口部との差異によって、組成物層は、波長365nmの光を照射された箇所と、照射されていない箇所とが存在する状態である。

続いて、組成物層を90 $^{\circ}$ Cで1分間熟成して液晶化合物の配向を調整した

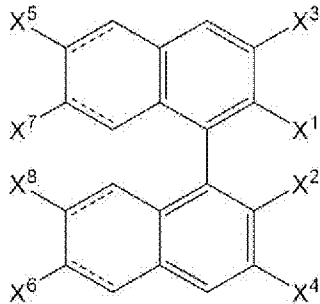
。さらに、組成物層に対して、マスクを外した状態で、25℃、窒素雰囲気下で500 mJ/cm²の照射量で紫外線（HOYA-SCHOTT製、EXECURE 3000-W、315 nm）を照射して硬化処理を実施し、反射膜（コレステリック液晶相を固定化してなる層に該当）とした。

得られた反射膜は、波長365 nmの光を照射された箇所が短波長、照射されていない箇所が長波長反射を示し、選択反射波長が異なること（コレステリック層の螺旋のピッチが異なること）が確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される化合物。

[化1]

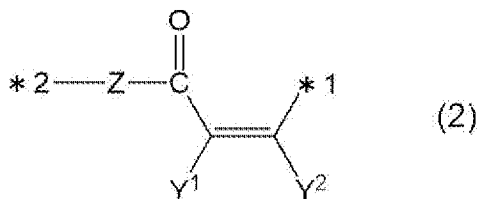


(1)

一般式（1）中、実線と破線が平行している部分は、一重結合、又は二重結合を表す。

一般式（1）において、 $X^1 \sim X^8$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 、及び X^7 のうちの少なくとも1つと、 X^2 、 X^4 、 X^6 、及び X^8 のうちの少なくとも1つは、下記一般式（2）で表される基を含む置換基を表す。

[化2]



(2)

一般式（2）中、Zは、単結合、又は $-O-$ を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又はアリール基を含まない炭化水素基を表す。 $*1$ 及び $*2$ は、結合位置を表す。

[請求項2] 前記一般式（1）中、前記一般式（2）で表される基を含む置換基の少なくとも1つが、前記 $*1$ で表される結合位置で一般式（1）中に明示されたビナフチル骨格部位に連結している、請求項1に記載の化合物。

[請求項3] 前記一般式（1）中、 X^1 と X^2 とが互いに連結して環を形成してい

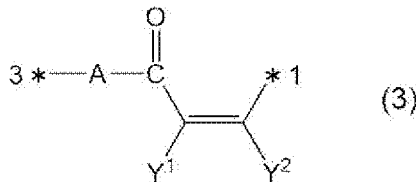
る、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

[請求項4] 一般式 (1) 中、 X^1 及び X^2 がいずれも、前記一般式 (2) で表される基を含む置換基を表し、且つ、前記一般式 (2) で表される基を含む置換基の少なくとも 1 つが、前記 *1 で表される結合位置で一般式 (1) 中に明示されたビナフチル骨格部位に連結している、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

[請求項5] 前記一般式 (2) 中、Z が、単結合であり、かつ前記一般式 (2) 中に明示されるカルボニル炭素が $-O-$ と結合していない、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[請求項6] 前記一般式 (2) で表される基を含む置換基が、下記一般式 (3) で表される基を含む置換基である、請求項 5 に記載の化合物。

[化3]



一般式 (3) 中、A は、置換基を有していてもよい炭化水素環基、又は、置換基を有していてもよい複素環基を表す。Y¹ 及び Y² は、それぞれ独立に、水素原子、又はアリール基を含まない炭化水素基を表す。*1 及び *3 は、結合位置を表す。

[請求項7] 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物と液晶性化合物を含む、液晶組成物。

[請求項8] 前記液晶性化合物が 2 つの重合性基を含む、請求項 7 に記載の液晶組成物。

[請求項9] 請求項 7 又は 8 に記載の液晶組成物を硬化してなる、硬化物。

[請求項10] 請求項 7 又は 8 に記載の液晶組成物を硬化してなる、光学異方体。

[請求項11] 請求項 7 又は 8 に記載の液晶組成物を硬化してなる、反射膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 49/84(2006.01)i; C07C 69/618(2006.01)i; C07C 69/734(2006.01)i; C07C 69/773(2006.01)i; C07D 321/10(2006.01)i; C09K 19/54(2006.01)i; G02B 5/30(2006.01)i

FI: C07C49/84 C CSP; C07C69/618; C07C69/734 Z; C07C69/773; C07D321/10; G02B5/30; C09K19/54 Z

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)

C07C49/84; C07C69/618; C07C69/734; C07C69/773; C07D321/10; C09K19/54; G02B5/30

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	CN 105456040 A (WUXI WANSHIDA DOWN PRODUCTS CO., LTD.) 06.04.2016 (2016-04-06) claims, formula (II), paragraph [0033], example 4	1
X	JP 2018-90560 A (TAOKA CHEMICAL CO., LTD.) 14.06.2018 (2018-06-14) paragraph [0227]	1
X	TANAKA, Fujie et al., "1, 1'-Binaphthalene-2, 2'-diol as a Chiral Auxiliary. Diastereoselective Alkylation of Binaphthyl Esters, Complex-Induced Proximity Effects in Enolate Formation, and One-Step Synthesis of an Optically Active β -Substituted Ketone", Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(49), 12159-71 compound 87 (figure 4)	1

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
--	--

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 September 2020 (10.09.2020)	Date of mailing of the international search report 29 September 2020 (29.09.2020)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	COSTANTINO, Andrea R. et al., "Efficient routes to racemic and enantiomerically pure (S)-BINOL diesters", <i>Synthetic Communications</i> , 2013, 43(23), 3192-3202 compounds IV, V, VI (scheme 1, table 1)	1
X	KICKOVA, Anna et al., "Synthesis and properties of macrocyclic diazene switch with binaphthalene unit attached via acrylamide linkers", <i>Chemical Papers</i> , 2013, 67(1), 101-109 Structure D-I, Structure D-IIa, XII, (R)-X, (R)-XI, (R)-XIII, (R)-IIa, (R, R)-IIB (fig. 1, 2, 4, 5)	1-4
X	BRIZA, Tomas et al., "Chromophoric Binaphthyl Derivatives", <i>Organic Letters</i> , 2005, 7(17), 3661-3664 compounds 5, 6, 5a (scheme 1)	1-2, 5
X	US 2014/0160420 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 12.06.2014 (2014-06-12) claims, table 1, examples 1-3	1, 7-11
X	WO 2019/069911 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 11.04.2019 (2019-04-11) claims, examples, table 1, paragraphs [0186]-[0187]	1, 7-11
X	WO 2018/194157 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 25.10.2018 (2018-10-25) claims, examples, comparative examples	1, 7-11
X	JP 2008-116931 A (MERCK PATENT GMBH) 22.05.2008 (2008-05-22) claims, examples 1-3, paragraphs [0260]-[0291]	1-4, 7-11
P, X	WO 2019/181433 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 26.09.2019 (2019-09-26) claims, examples, etc.	1-11
P, X	WO 2020/049957 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 12.03.2020 (2020-03-12) claims, examples, etc.	1-11
P, X	WO 2019/182052 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 26.09.2019 (2019-09-26) claims, examples, etc.	1, 7-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/027402

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105456040 A	06 Apr. 2016	(Family: none)	
JP 2018-90560 A	14 Jun. 2018	US 2019/0055180 A1 paragraph [0354] WO 2017/135123 A1 TW 201741273 A CN 108602744 A KR 10-2018-0111888 A	
US 2014/0160420 A1	12 Jun. 2014	TW 201423240 A CN 103869520 A	
WO 2019/069911 A1	11 Apr. 2019	(Family: none)	
WO 2018/194157 A1	25 Oct. 2018	US 2020/0071615 A1 claims, examples comparative examples	
JP 2008-116931 A	22 May 2008	JP 2013-242572 A US 2008/0090026 A1 claims, examples 1-3, paragraphs [0251]- [0285] EP 1911828 A1 CN 101162333 A KR 10-2008-0033117 A	
WO 2019/181433 A1	26 Sep. 2019	(Family: none)	
WO 2020/049957 A1	12 Mar. 2020	(Family: none)	
WO 2019/182052 A1	26 Sep. 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 49/84(2006.01)i; C07C 69/618(2006.01)i; C07C 69/734(2006.01)i; C07C 69/773(2006.01)i; C07D 321/10(2006.01)i; C09K 19/54(2006.01)i; G02B 5/30(2006.01)i FI: C07C49/84 C CSP; C07C69/618; C07C69/734 Z; C07C69/773; C07D321/10; G02B5/30; C09K19/54 Z</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C49/84; C07C69/618; C07C69/734; C07C69/773; C07D321/10; C09K19/54; G02B5/30</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 105456040 A (WUXI WANSHIDA DOWN PRODUCTS CO., LTD.) 06.04.2016 (2016 - 04 - 06) 特許請求の範囲、式 (I I)、段落 0 0 3 3、実施例 4</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-90560 A (田岡化学工業株式会社) 14.06.2018 (2018 - 06 - 14) 段落 0 2 2 7</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>TANAKA, Fujie et al., 1,1'-Binaphthalene-2,2'-diol as a Chiral Auxiliary. Diastereoselective Alkylation of Binaphthyl Esters, Complex-Induced Proximity Effects in Enolate Formation, and One-Step Synthesis of an Optically Active β-Substituted Ketone, Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(49), 12159-71 化合物 8 7 (Figure 4)</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>COSTANTINO, Andrea R. et al., Efficient routes to racemic and enantiomerically pure (S)-BINOL diesters, Synthetic Communications, 2013, 43(23), 3192-3202 化合物 I V、V、V I (Scheme 1, Table1)</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	CN 105456040 A (WUXI WANSHIDA DOWN PRODUCTS CO., LTD.) 06.04.2016 (2016 - 04 - 06) 特許請求の範囲、式 (I I)、段落 0 0 3 3、実施例 4	1	X	JP 2018-90560 A (田岡化学工業株式会社) 14.06.2018 (2018 - 06 - 14) 段落 0 2 2 7	1	X	TANAKA, Fujie et al., 1,1'-Binaphthalene-2,2'-diol as a Chiral Auxiliary. Diastereoselective Alkylation of Binaphthyl Esters, Complex-Induced Proximity Effects in Enolate Formation, and One-Step Synthesis of an Optically Active β -Substituted Ketone, Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(49), 12159-71 化合物 8 7 (Figure 4)	1	X	COSTANTINO, Andrea R. et al., Efficient routes to racemic and enantiomerically pure (S)-BINOL diesters, Synthetic Communications, 2013, 43(23), 3192-3202 化合物 I V、V、V I (Scheme 1, Table1)	1
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															
X	CN 105456040 A (WUXI WANSHIDA DOWN PRODUCTS CO., LTD.) 06.04.2016 (2016 - 04 - 06) 特許請求の範囲、式 (I I)、段落 0 0 3 3、実施例 4	1															
X	JP 2018-90560 A (田岡化学工業株式会社) 14.06.2018 (2018 - 06 - 14) 段落 0 2 2 7	1															
X	TANAKA, Fujie et al., 1,1'-Binaphthalene-2,2'-diol as a Chiral Auxiliary. Diastereoselective Alkylation of Binaphthyl Esters, Complex-Induced Proximity Effects in Enolate Formation, and One-Step Synthesis of an Optically Active β -Substituted Ketone, Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(49), 12159-71 化合物 8 7 (Figure 4)	1															
X	COSTANTINO, Andrea R. et al., Efficient routes to racemic and enantiomerically pure (S)-BINOL diesters, Synthetic Communications, 2013, 43(23), 3192-3202 化合物 I V、V、V I (Scheme 1, Table1)	1															
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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				
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
"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	"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																
"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	"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																
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																
"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																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.09.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.09.2020</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 直子 4H 4507</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>																

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
X	KICKOVA, Anna et al., Synthesis and properties of macrocyclic diazene switch with binaphthalene unit attached via acrylamide linkers, Chemical Papers, 2013, 67(1), 101-109 Structure D-I, Structure D-IIa, XII, (R)-X, (R)-XI, (R)-XIII, (R)-IIa, (R,R)-IIb (Fig. 1, Fig. 2, Fig. 4, Fig. 5)	1-4
X	BRIZA, Tomas et al., Chromophoric Binaphthyl Derivatives, Organic Letters, 2005, 7(17), 3661-3664 化合物 5、6、5 a (Scheme 1)	1-2, 5
X	US 2014/0160420 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 12.06.2014 (2014 - 06 - 12) Claims, TABLE 1, EXAMPLE 1-3	1, 7-11
X	WO 2019/069911 A1 (富士フイルム株式会社) 11.04.2019 (2019 - 04 - 11) 請求の範囲、実施例、表 1、段落 0 1 8 6 - 0 1 8 7	1, 7-11
X	WO 2018/194157 A1 (富士フイルム株式会社) 25.10.2018 (2018 - 10 - 25) 請求の範囲、実施例、比較例	1, 7-11
X	JP 2008-116931 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフトング) 22.05.2008 (2008 - 05 - 22) 特許請求の範囲、例 1 ~ 3、段落 0 2 6 0 - 0 2 9 1	1-4, 7-11
P, X	WO 2019/181433 A1 (富士フイルム株式会社) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26) 請求の範囲、実施例等	1-11
P, X	WO 2020/049957 A1 (富士フイルム株式会社) 12.03.2020 (2020 - 03 - 12) 請求の範囲、実施例等	1-11
P, X	WO 2019/182052 A1 (富士フイルム株式会社) 26.09.2019 (2019 - 09 - 26) 請求の範囲、実施例等	1, 7-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/027402

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 105456040 A	06.04.2016	(ファミリーなし)	
JP 2018-90560 A	14.06.2018	US 2019/0055180 A1 [0354] WO 2017/135123 A1 TW 201741273 A CN 108602744 A KR 10-2018-0111888 A	
US 2014/0160420 A1	12.06.2014	TW 201423240 A CN 103869520 A	
WO 2019/069911 A1	11.04.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/194157 A1	25.10.2018	US 2020/0071615 A1 Claims, Examples, Comparative Examples	
JP 2008-116931 A	22.05.2008	JP 2013-242572 A US 2008/0090026 A1 Claims, Example 1-3, [0251] - [0285] EP 1911828 A1 CN 101162333 A KR 10-2008-0033117 A	
WO 2019/181433 A1	26.09.2019	(ファミリーなし)	
WO 2020/049957 A1	12.03.2020	(ファミリーなし)	
WO 2019/182052 A1	26.09.2019	(ファミリーなし)	