

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年9月7日 (07.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/099669 A1

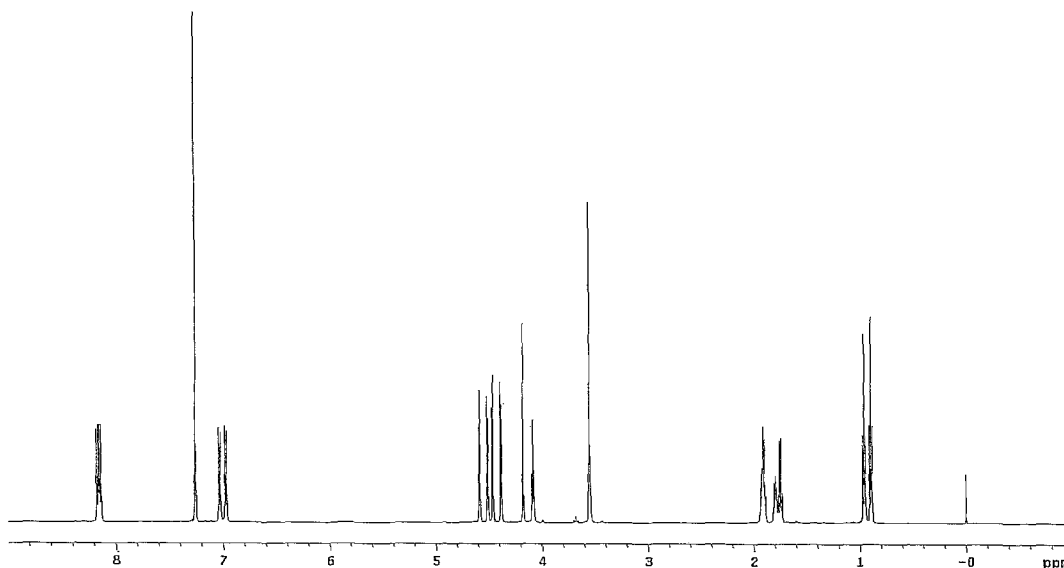
- (51) 国際特許分類:  
C07D 305/06 (2006.01) C08F 20/30 (2006.01)  
G02B 1/04 (2006.01) C08G 65/18 (2006.01)  
G02F 1/13363 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320994
- (22) 国際出願日: 2006年10月17日 (17.10.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-053652 2006年2月28日 (28.02.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP];  
〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 關隆史 (SEKI,

- Takashi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 片岡健 (KATAOKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 真崎仁詩 (MAZAKI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 相園啓文 (AIZONO, Hirofumi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 森田順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目5番8号 渡瀬ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,

[ 続葉有 ]

(54) Title: DIOXETANE COMPOUND, CATIONICALLY POLYMERIZABLE COMPOSITION, OPTICAL FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY UNIT

(54) 発明の名称: ジオキセタン化合物、カチオン重合性組成物および光学フィルム並びに液晶表示装置



(57) Abstract: Novel dioxetane compounds having a cationically polymerizable oxetane group that excel in compatibility with liquid crystal compounds and non-liquid-crystal compounds. A composition containing any of the dioxetane compounds and a cationically polymerizable compound is subjected to liquid crystal alignment and subsequent polymerization so as to fix the liquid crystal alignment, thereby providing an optical film excelling in liquid crystal alignment retaining capability and mechanical strength and providing a liquid crystal display unit fitted with the optical film.

(57) 要約: 液晶性化合物および非液晶性化合物との相溶性に優れるカチオン重合性のオキセタン基を有する新規なジオキセタン化合物を提供すると共に、該ジオキセタン化合物とカチオン重合性化合物との組成物を液晶配向させた後、重合を行わしめて液晶配向を固定化することにより、液晶配向保持能、機械的強度に優れる光学フィルムおよびそれを配置した液晶表示装置を提供する。

WO 2007/099669 A1



PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

ジオキセタン化合物、カチオン重合性組成物および光学フィルム並びに  
液晶表示装置

## [技術分野]

本発明は、新規なジオキセタン化合物、該ジオキセタン化合物を含有するカチオン重合性組成物、該重合性組成物から得られる光学フィルム並びに該光学フィルムを配置した液晶表示装置に関する。

## [背景技術]

液晶化合物を光学材料に適用するための研究開発が活発に行われており、すでに実用化されているものも数多くある。液晶化合物を光学材料に適用する場合は、その配向構造を固定化し、実使用条件下で保持させることが必須となる。液晶の配向構造を保持させる方法としては、重合性の液晶化合物を用いる方法、高分子液晶化合物を用いる方法、架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物を用いる方法、架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物と重合性の液晶化合物とを用いる方法などが提案されている。

架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物を用いる方法としては、2個以上のベンゼン環もしくは類似の環からなるメソゲン部と炭化水素鎖からなるスペーサー部と両末端もしくは片末端に(メタ)アクリレート基などのラジカル重合性の反応性基を有する重合性液晶化合物が挙げられている(特許文献1)。この方法では、これらの重合性液晶化合物を加熱融解もしくは溶液として塗布後、必要により乾燥して、配向基板上に液晶層を形成せしめ、加熱などの手段を用いて液晶を配向させた状態で、光照射による重合を行い、その液晶配向を固定化している。しかしながら、この方法は、空気中の酸素による重合阻害作用を抑制しなければならず、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うなどの煩雑な操作やそれに伴う装置の改良などが必要となる。また、(メタ)アクリレート基は光や熱により重合しやすいため、合成時に細心の注意が必要となる。

また、(メタ)アクリレート基に変えてカチオン重合性基を用いた液晶性化合物

も知られているが、いずれもメソゲン基から見て左右対称の構造であり液晶性を有することを特徴とする（特許文献2および3）。

高分子液晶化合物を用いる方法としては、配向保持能に優れた液晶性ポリエステルが提案されている（特許文献4）。しかしながら、モバイル機器の普及に伴い、これらの液晶性ポリエステルからなる光学フィルムに対して、より厳しい使用環境での配向保持能、より優れた機械的強度が求められている。

重合性の反応基を有する高分子液晶化合物を用いる方法としては、高分子主鎖に重合性反応基を導入する方法、側鎖に重合性反応基を有するモノマー単位を導入する方法が提案されているが、これらいずれの方法においても液晶性を低下させるため、機械的強度を十分に高めることができるまでに多量の重合性反応基の導入には限度があり、他の手法が求められている（特許文献5）。

架橋しうる反応基を有する高分子液晶化合物と重合性の液晶化合物を混合する方法としては、オキセタン基を有する側鎖型高分子液晶化合物と液晶性ジオキセタン化合物からなる組成物が提案されている（特許文献6）。この組成物では、液晶性ジオキセタン化合物量を多くすることで機械的強度を高めることができるが、液晶相を維持した状態で迅速に重合を行わせるためには光および/または熱によりカチオンを発生できる化合物を添加する必要がある。しかしながら、該液晶性ジオキセタン化合物は、液晶性の化合物との相溶性は高いものの、前記のカチオンを発生できる化合物のような非液晶性の化合物を加えると相分離が起きやすいなど、非液晶性化合物との相溶性が充分とはいえない。

特許文献1：特開平11-080081号公報

特許文献2：米国特許第5773178号明細書

特許文献3：特表2004-510785号公報

特許文献4：特開平11-158258号公報

特許文献5：特開平9-3454号公報

特許文献6：特開2004-315736号公報

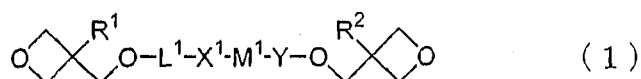
#### [発明の開示]

本発明は、前記の諸課題、すなわち不活性ガス雰囲気下や空気との接触を防止する等の煩雑な工程を必要とせず、かつ、(メタ)アクリレート基やエポキシ基の

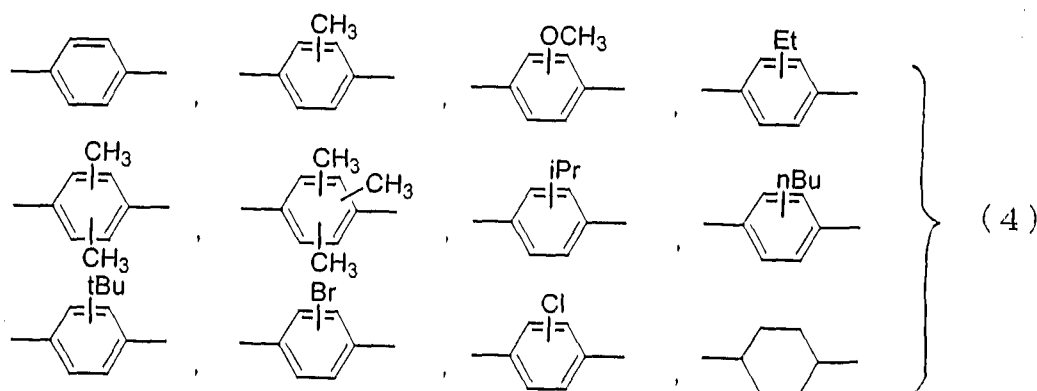
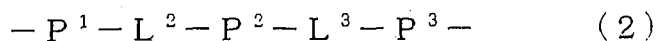
ように合成が困難な官能基を含まず、得られた化合物が、液晶性の有無を問わず他の化合物との相溶性に優れた化合物を提供し、併せて該化合物を含むカチオン重合性組成物や光学フィルム等を提供することを目的とする。

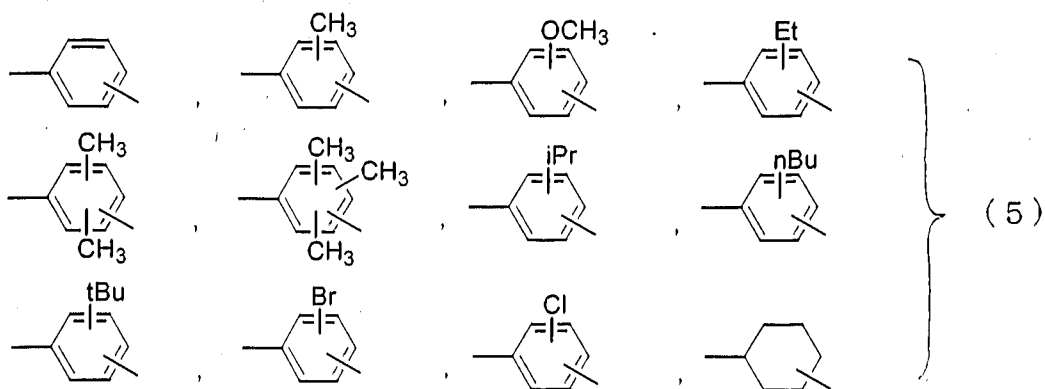
本発明者らは、合成が容易で種々の化合物との相溶性に優れたカチオン重合性化合物について検討した結果、重合性基としてカチオン重合性のオキセタン基を有するジオキセタン化合物を見だし、該化合物とカチオン重合性の化合物との組成物が相分離を起こすことなく均一に液晶配向した後に、容易に重合を行わしめて配向を固定化してフィルム化することができ、液晶配向固定化後の配向保持能、機械的強度に優れた新たな光学フィルムを開発したものである。

すなわち、本発明の第1は、下記一般式(1)で表されるジオキセタン化合物、に関する。



(式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素、メチル基またはエチル基を表し、L<sup>1</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは1~12の整数)を表し、X<sup>1</sup>は、単結合、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表し、Yは、単結合または-CO-を表し、M<sup>1</sup>は、式(2)または式(3)で表されるいずれかであり、式(2)および式(3)中のP<sup>1</sup>およびP<sup>3</sup>は、それぞれ個別に、式(4)から選ばれる基を表し、P<sup>2</sup>は式(5)から選ばれる基を表し、L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>は、それぞれ個別に、単結合、-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表す。)





に関する。

本発明の第2は、前記一般式(1)において、 $L^1$ が、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、または $-(CH_2)_6-$ であり、 $Y$ が単結合であることを特徴とする本発明の第1に記載のジオキセタン化合物、に関する。

本発明の第3は、前記一般式(1)で表されるジオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物(一般式(1)で表される化合物を除く。)とからなるカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第4は、前記一般式(1)で表されるジオキセタン化合物を少なくとも5質量%以上含有することを特徴とする本発明の第3に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第5は、カチオン重合性基を有する化合物が液晶性を示す化合物であることを特徴とする本発明の第3に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第6は、液晶性を示す化合物が、オリゴマーまたは高分子化合物であることを特徴とする本発明の第5に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第7は、光カチオン発生剤および/または熱カチオン発生剤を含有することを特徴とする本発明の第3に記載のカチオン重合性組成物、に関する。

本発明の第8は、本発明の第3～7のいずれかに記載のカチオン重合性組成物を重合して得られる光学フィルム、に関する。

本発明の第9は、本発明の第8に記載の光学フィルムを配置した液晶表示装置、に関する。

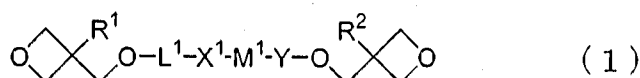
[発明の効果]

本発明のジオキセタン化合物は新規な化合物であり、該化合物とカチオン重合性の化合物との組成物は相分離を起こすこと無く均一に液晶配向し、容易に重合を行わしめて配向を固定化してフィルム化することができ、液晶配向固定化後の配向保持能、機械的強度に優れる光学フィルムが得られる。

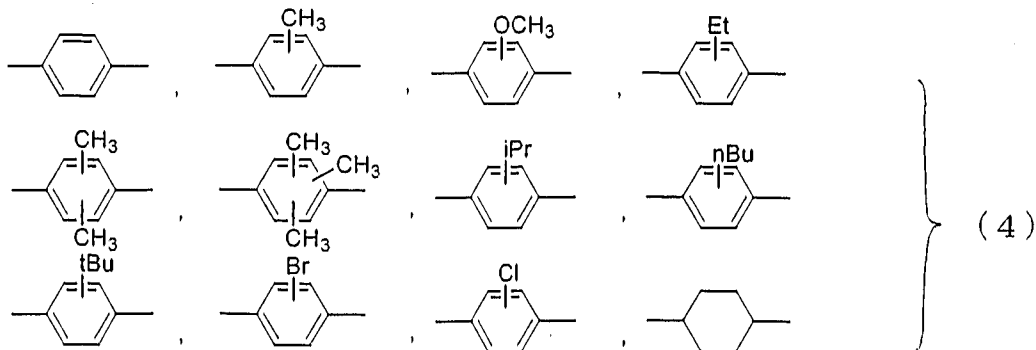
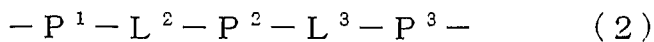
[発明を実施するための最良の形態]

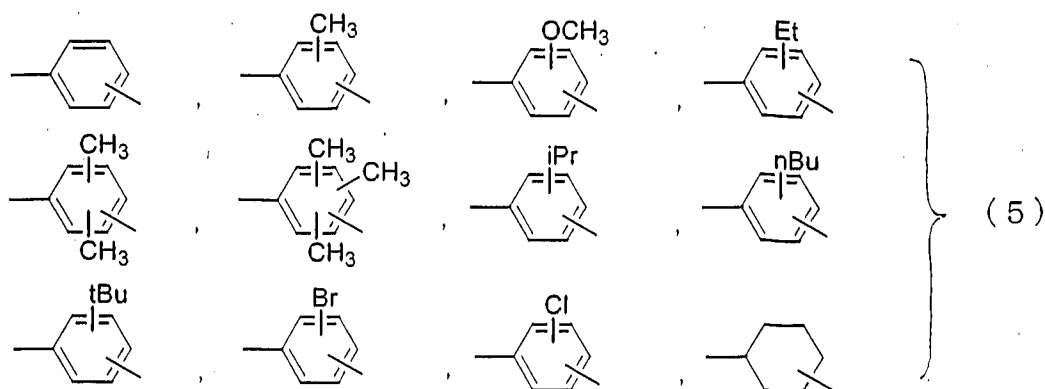
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のジオキセタン化合物は、一般式(1)で表される化合物であり、M<sup>1</sup>基から見て左右のオキセタン基を結合している連結基が異なる(非対称)ことに大きな特徴を有する。かかる構造と為すことにより、一般式(1)で表される化合物はメソゲン基M<sup>1</sup>を有するにも係わらず液晶性を示さない。

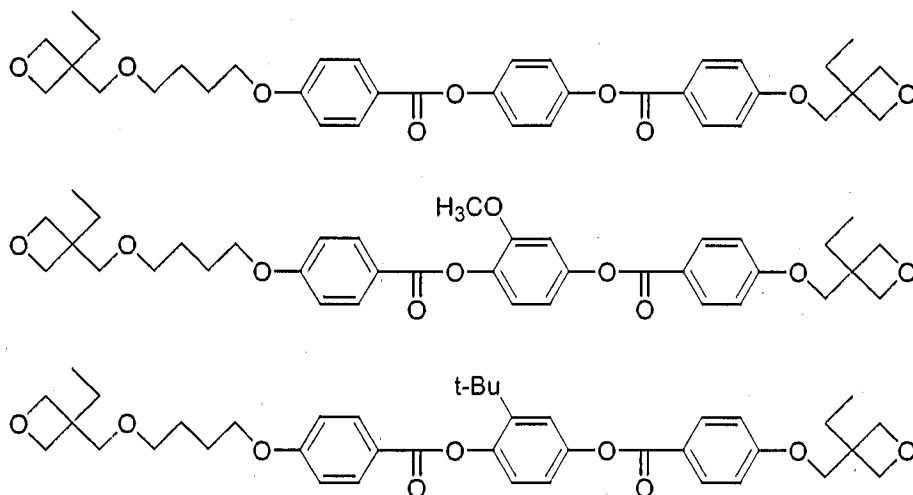


(式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素、メチル基またはエチル基を表し、L<sup>1</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは1~12の整数)を表し、X<sup>1</sup>は、単結合、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表し、Yは、単結合または-CO-を表し、M<sup>1</sup>は、式(2)または式(3)で表されるいずれかであり、式(2)および式(3)中のP<sup>1</sup>およびP<sup>3</sup>は、それぞれ個別に、式(4)から選ばれる基を表し、P<sup>2</sup>は式(5)から選ばれる基を表し、L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>は、それぞれ個別に、単結合、-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表す。)





一般式 (1) で表される化合物は、 $L^1$ 、 $X^1$ 、 $Y$ および $M^1$ の組み合わせから多くの化合物が例示されるが、好ましくは、 $L^1$ が $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、または $-(CH_2)_6-$ であり、 $Y$ が単結合である化合物であり、具体的には下記の化合物が挙げられる。



一般式 (1) で表される本発明のジオキセタン化合物は、有機化学における通常の合成方法に従って合成することができ、合成方法は特に限定されるものではない。

合成にあたっては、オキセタン基がカチオン重合性を有するため、強い酸性条件下では、重合や開環などの副反応を起こすことを考慮して、反応条件を選ぶ必要がある。なお、オキセタン基は類似のカチオン重合性官能基であるオキシラン基などと比べて、副反応を起こす可能性が低い。さらに、類似したアルコール、フェノール、カルボン酸などの各種化合物をつぎつぎに反応させることもあり、適宜保護基の活用を考慮してもよい。合成された粗オキセタン誘導体は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの方法で精製してもよい。特に結晶性がある程度



高いものについては、再結晶は有効な手段であり、常温で再結晶が不可能な化合物についても、 $-20^{\circ}\text{C}$ などの低温に冷却することで再結晶が可能になることもある。

より具体的な合成方法としては、例えば、ヒドロキシ安息香酸を出発化合物として、例えばウィリアムソンのエーテル合成法等によりオキセタン基を結合させ、次いで得られた化合物と本発明に適したジオールとを、酸クロリド法やカルボジイミドによる縮合法等を用いて結合させる方法や、逆に予めヒドロキシ安息香酸の水酸基を適当な保護基で保護し、本発明に適したジオールと縮合後、保護基を脱離させ、適当なオキセタン化合物、例えばハロアルキルオキセタン等と水酸基とを反応させる方法などが挙げられる。

オキセタン化合物と水酸基との反応は、用いられる化合物の形態や反応性により適した反応条件を選定すればよいが、通常、反応温度は $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$ が選ばれ、反応時間は10分~48時間、好ましくは30分~24時間である。これらの範囲外では反応が十分に進行しなかったり、副反応が生じたりして好ましくない。また、両者の混合割合は、水酸基1当量につき、オキセタン化合物0.8~1.2当量が好ましい。

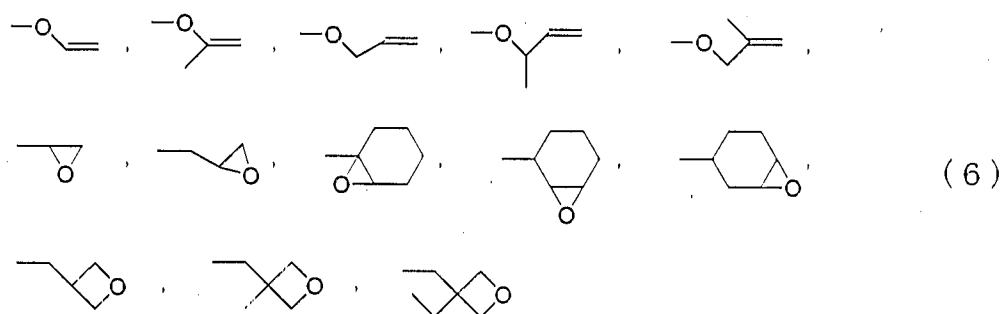
反応は、無溶媒でも可能であるが、通常は適当な溶媒下で行われる。使用される溶媒は目的とする反応を妨害しなければ特に制限はなく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、安息香酸エチル等のエステル類やこれらの混合物が挙げられる。

本発明はまた、前記のジオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物（本発明のジオキセタン化合物を除く）とからなるカチオン重合性組成物に関する。

本発明のカチオン重合性組成物は、本発明のジオキセタン化合物と、該ジオキセタン化合物を除く他のカチオン重合性基を有する化合物とからなり、好ましくは本発明のジオキセタン化合物を少なくとも5質量%~60質量%、より好ましくは10質量%~50質量%を含むカチオン重合性組成物である。ジオキセタン

化合物の含有量が5質量%未満では組成物中に占める重合性基の濃度が低くなり重合後の機械的強度等が必ずしも十分でない、また60質量%を超えると組成物の相分離が起こりやすいなどして好ましくない。

本発明のジオキセタン化合物に配合されるカチオン重合性基を有する化合物としては、下記式(6)で表されるようなカチオン重合性基を有する化合物(ただし、本発明のジオキセタン化合物を除く。)で、本発明のジオキセタン化合物と混和しうるものであれば特に制限はなく、各種の低分子化合物、フィルム形成能を有する各種の高分子化合物、液晶性を示す各種の低分子液晶性化合物や高分子液晶性化合物などが挙げられる。さらに本発明の目的を損なわない範囲内でカチオン重合性基を持たない化合物や各種の染料、顔料や添加剤を配合することもできる。これらの中でも液晶性を示す化合物が好ましく、組成物全体として液晶性を示すことが後述の光学フィルムの製造には特に好ましい。



カチオン重合性基を有する液晶性を示す化合物は種々あるが、液晶性を示すオリゴマーや高分子液晶性化合物が好ましく、高分子液晶性化合物としては主鎖型、側鎖型いずれも使用することができる。主鎖型高分子液晶性化合物としてポリエステル、ポリエステルアミド、ポリカーボネート等が挙げられ、側鎖型高分子液晶性化合物としてポリアクリレート、ポリシロキサン、ポリマロネート等が挙げられる。

主鎖型液晶性ポリエステルの合成方法としては、通常のパリエステルを合成する際に用いられる方法を採用することができ、特に限定されるものではない。例えば、カルボン酸単位を酸クロリドやスルホン酸無水物などに活性化し、それを塩基の存在下でフェノール単位と反応させる方法(酸クロリド法)や、カルボン酸単位とフェノール単位をDCC(ジシクロヘキシルカルボジイミド)などの縮合剤を用いて直接縮合させる方法、フェノール単位をアセチル化して、これとカルボン

酸単位とを熔融条件下で脱酢酸重合する方法などを用いることが出来る。ただし、熔融条件下での脱酢酸重合を用いる場合には、カチオン重合性基を有するモノマー単位が反応条件下で重合や分解反応を起こすおそれがあるため、反応条件を厳密に制御する必要がある場合が多く、場合によっては適当な保護基を用いたり、あるいは一度別な官能基を有する化合物を反応させておいてから、後でカチオン重合性基を導入するなどの方法を探ることが望ましい場合もある。また、重合反応により得られた粗主鎖型液晶性ポリエステルを、再結晶、再沈などの方法により精製してもよい。

側鎖型高分子液晶性化合物も種々の方法で合成することができ、例えばポリ(メタ)アクリレートの場合は、片末端にカチオン重合性基を有する液晶性を示す(メタ)アクリル化合物を用いてラジカル重合またはアニオン重合により(メタ)アクリル基のみを重合して、カチオン重合性基を持つ側鎖型高分子液晶性化合物を得ることができる。

ラジカル重合の例としては、(メタ)アクリル化合物をジメチルホルムアミド(DMF)などの溶媒に溶かし、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)や過酸化ベンゾイル(BPO)などを開始剤として、60~110℃で数時間反応させる方法が挙げられる。また、液晶相を安定に出現させるために、臭化銅(I)/2, 2'-ビピリジル系や2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシ・フリーラジカル(TEMPO)系などを開始剤としたリビングラジカル重合を行い、分子量分布を制御する方法も有効である。これらのラジカル重合は厳密に脱酸素条件で行う必要がある。

アニオン重合の例としては、(メタ)アクリル化合物をテトラヒドロフラン(THF)などの溶媒に溶かし、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、グリニャール試薬などの強塩基を開始剤として、反応させる方法が挙げられる。また、開始剤や反応温度を最適化することでリビングアニオン重合とし、分子量分布を制御することもできる。これらのアニオン重合は、厳密に脱水かつ脱酸素条件で行う必要がある。

また、必要により他の共重合可能な化合物を共重合することもできる。共重合する化合物は特に限定されるものではないが、好ましくは合成される高分子化合物が液晶性を示すような化合物を用いて液晶性を高めるためにメソゲン基を有す

る（メタ）アクリル化合物が好ましい。

なお、カチオン重合性基を有する（メタ）アクリル化合物の合成法も特に制限されるものではなく、通常の有機化学合成法で用いられる方法を適用することによって合成することができる。

例えば、ウィリアムソンのエーテル合成法や、縮合剤を用いたエステル合成法などの手段でカチオン重合性基を持つ部位と（メタ）アクリル基を持つ部位とを結合することで、カチオン重合性基と（メタ）アクリル基という全く異なる反応性を有する2つの官能基を持つカチオン重合性基を有する（メタ）アクリル化合物を容易に合成することができる。

本発明のカチオン重合性組成物はカチオン重合性基を有する化合物からなるため、その重合（硬化）にはカチオン発生剤の添加が好ましい。

カチオン発生剤には、適当な光によりカチオンを発生しうる光カチオン発生剤および熱によりカチオンを発生しうる熱カチオン発生剤（以下、両者を合わせてカチオン発生剤ということがある。）があり、本発明のカチオン重合性組成物においては、それぞれを個別に用いてもよく、両者を併用してもよい。また必要によっては各種の増感剤を併用してもよい。

より詳細に説明すれば、本発明で言う光カチオン発生剤とは、適当な波長の光を照射することによりカチオンを発生する化合物を意味し、有機スルフォニウム塩系、ヨードニウム塩系、フォスフォニウム塩系などを例示することが出来る。これら化合物の対イオンとしては、アンチモネート、フォスフェート、ボレートなどが好ましく用いられる。具体的な化合物としては、 $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{Ar}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$ 、 $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ （ここで、Arはフェニル基または置換フェニル基を示す。）などが挙げられる。また、スルホン酸エステル類、トリアジン類、ジアゾメタン類、 $\beta$ -ケトスルホン、イミノスルホナート、ベンゾインスルホナートなども用いることができる。

また、本発明で言う熱カチオン発生剤とは、適当な温度に加熱されることによりカチオンを発生する化合物であり、例えば、ベンジルスルホニウム塩類、ベンジルアンモニウム塩類、ベンジルピリジニウム塩類、ベンジルホスホニウム塩類、ヒドラジニウム塩類、カルボン酸エステル類、スルホン酸エステル類、アミンイミド類、五塩化アンチモン-塩化アセチル錯体、ジアリールヨードニウム塩-ジ

ベンジルオキシ銅、ハロゲン化ホウ素-三級アミン付加物などを挙げるができる。

また、ルイス酸などのカチオンを発生する化合物を予め添加したカチオン重合性組成物を調製し、塗布・乾燥等の処理後、カチオンを発生させて重合させることができる。カチオン重合性組成物が液晶性を示す場合は、液晶配向形成後、あるいは液晶配向形成と同時にカチオン重合性基を重合させる方法を探ることも出来るが、液晶配向工程と重合工程を分離できた方が、十分な液晶配向と重合度とを両立できることが多く、実際には熱あるいは光などにより顕在化するカチオン発生剤を用いることがより好ましい。

熱カチオン発生剤を用いる場合には、熱カチオン発生剤の活性化温度（通常用いられる指標としては、50%解離温度）よりも低い温度で前記重合性液晶性組成物の配向のため熱処理を行い、ついで本工程において活性化温度以上に加熱することにより、用いた熱カチオン発生剤を解離させ、発生したカチオンによりカチオン重合性基を反応させることが出来る。この方法のメリットとしては、熱処理設備のみにより液晶配向と重合反応を行うことが出来る点が挙げられる。しかしながら、反面、熱（温度の違い）のみにより配向と重合の工程を分離しているため、配向時に若干重合反応が進行してしまう、あるいは重合工程においても十分反応が進行しない場合があるなどのデメリットも挙げられる。

光カチオン発生剤を用いた場合、液晶配向のための熱処理を暗条件（光カチオン発生剤が解離しない程度の光遮断条件）で行えば、カチオン重合性組成物は配向段階で重合や分解をすることなく、十分な流動性をもって配向することが出来る。この後、適当な波長光を発する光源からの光を照射することによりカチオンを発生させ、カチオン重合性組成物を重合（硬化）させればよい。

これらのカチオン発生剤のカチオン重合性組成物中への添加量は、用いるカチオン重合性組成物を構成する化合物、各種添加剤や、オキセタン基当量などにより異なるため一概には言えないが、カチオン重合性組成物に対する質量比にして通常100ppm~30%、好ましくは1000ppm~25%、より好ましくは0.2%~20%、最も好ましくは0.5%~15%の範囲である。100ppmよりも少ない場合には、発生するカチオンの量が十分でなく重合が進行しないおそれがあり、また30%よりも多い場合には、カチオン発生剤の解離後の残

存物等が多く残りやすく着色する、耐光性を悪化させる等のおそれがあるため、どちらの場合も好ましくない。

前記のカチオン発生剤の中では、光でカチオンを発生しうる光カチオン発生剤は、前記のカチオン重合性組成物が液晶性を有する場合などは液晶相を発現する任意の温度でカチオンを発生させて重合（硬化）を行うことができるため、特に好ましい。

このように、本発明のカチオン重合性組成物をフィルム状にして重合（硬化）することにより、光学フィルムを製造することができる。

次に、本発明のカチオン重合性組成物を用いた光学フィルムの製造方法について詳細に説明する。光学フィルムの製造方法としてはこれらに限定されるものではないが、下記方法に示される各工程を踏むことが望ましい。

本発明のカチオン重合性組成物から製造される光学フィルムは、基板上に形成されたままの形態（基板／（配向膜）／光学フィルム）、基板とは異なる透明基板フィルム等に光学フィルムを転写した形態（透明基板フィルム／光学フィルム）、または光学フィルムに自己支持性がある場合には光学フィルム単層形態（フィルム）のいずれの形態であってもよい。

本発明に用いることのできる基板としては、カチオン重合性組成物が液晶性を示す場合のことも考慮して、液晶の配向基板となりうるものが好ましく、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シクロオレフィンポリマー等のフィルムおよびこれらフィルムの一軸延伸フィルム等が例示できる。これらフィルムは製造方法によっては改めて配向能を発現させるための処理を行わなくとも本発明のカチオン重合性組成物に対して十分な能力を示すものもあるが、能力が不十分等の場合には、必要によりこれらのフィルムを適度な加熱下に延伸する、フィルム面をレーヨン布等で一方向に擦るいわゆるラビング処理を行う、フィルム上にポリイミド、ポリビニルアルコール、シランカップリング剤等の公知の配向剤からなる配向膜を設けてラビング処理を行う、酸化珪素等の斜方蒸着処理、あるいはこれらを適宜組み合わせるな

どして配向能を発現させたフィルムを用いても良い。また表面に規則的な微細溝を設けたアルミニウム、鉄、銅などの金属板や各種ガラス板等も基板として使用することができる。

基板として光学的に等方でない、あるいは得られる光学フィルムが最終的に目的とする使用波長領域において不透明な基板を使用した場合は、配向基板上で形成された形態から光学的に等方なフィルムや最終的に使用される波長領域において透明な基板上に転写した形態も使用し得る。該転写方法としては、例えば特開平4-57017号公報や特開平5-333313号公報に記載されているように光学フィルム層を粘・接着剤を介して、当初の基板とは異なる他の透明な基板を積層した後に、必要により粘・接着剤に硬化処理を施し、該積層体から当初の基板を剥離することで光学フィルムのみを転写する方法等を挙げることができる。

前記透明な基板としては、例えばフジタック（富士写真フィルム（株）製品）、コニカタック（コニカ（株）製品）などのトリアセチルセルロースフィルム、TPXフィルム（三井化学（株）製品）、アトンフィルム（JSR（株）製品）、ゼオネックスフィルム（日本ゼオン（株）製品）、アクリプレンフィルム（三菱レーヨン（株）製品）等が挙げられ、また必要によっては透明な基板として偏光板やポリカーボネート、シクロオレフィンポリマー、ポリエステル等を延伸して得られる位相差フィルムを使用することもできる。さらに、石英板やガラス板を使用することもある。なお、前記偏光板は保護層の有無を問わず使用することができる。

転写に使用される粘・接着剤は光学グレードのものであれば特に制限はなく、例えば、アクリル系、エポキシ樹脂系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、ゴム系、ウレタン系およびこれらの混合物系や、熱硬化型および/または光硬化型、電子線硬化型等の各種反応性のものを挙げることができる。

前記反応性のものの反応（硬化）条件は、粘・接着剤を構成する成分、粘度や反応温度等の条件により変化するため、それぞれに適した条件を選択して行えばよい。例えば、光硬化型の場合は後述する光カチオン発生剤の場合と同様な光源を使用し、同様な照射量でよく、電子線硬化型の場合の加速電圧は、通常10kV~200kV、好ましくは25kV~100kVである。

光学フィルムは、カチオン重合性組成物を熔融状態で配向基板上に塗布する方

法や、カチオン重合性組成物の溶液を基板上に塗布する方法等により製造することができる。配向基板上に塗布された塗膜は、乾燥、必要に応じて熱処理および／または延伸等の操作後、光照射および／または加熱処理（重合）を経て、光学フィルムとなる。

カチオン重合性組成物の溶液の調製に用いる溶媒に関しては、本発明のカチオン重合性組成物を構成する各成分等を溶解でき、適当な条件で留去できる溶媒であれば特に制限は無く、一般的にアセトン、メチルエチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ブトキシエチルアルコール、ヘキシルオキシエチルアルコール、メトキシ-2-プロパノールなどのエーテルアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸メトキシプロピル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトンなどのエステル類、フェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、クロロホルム、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などやこれらの混合系が好ましく用いられる。また、基板上に均一な塗膜を形成するために、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤等を溶液に添加しても良い。さらに、本発明の目的を逸脱しない範囲内で、着色を目的として染料や顔料等を添加することもできる。

塗布方法については、塗膜の均一性が確保される方法であれば、特に限定されることはなく公知の方法を採用することができる。例えば、ロールコート法、ダイコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スピコート法などを挙げることができる。塗布の後に、ヒーターや温風吹きつけなどの方法による溶媒除去（乾燥）工程を入れても良い。

塗布膜厚は、用いるカチオン重合性組成物の物性（屈折率異方性、組成等）や得られる光学フィルムの用途等により調整されるため一概には決められないが、乾燥後の膜厚で0.1~20 μm、好ましくは0.3~10 μmである。カチオン重合性組成物が屈折率異方性を有する場合は、リターデーション値（屈折率異方性値×膜厚）が20~1000 nm、好ましくは50~800 nmとなるようにする。この範囲外では、目的とする効果の発現が困難だったりして好ましくない。



塗膜に光照射および／または加熱処理して重合（硬化）を行う前に、必要なら熱処理などを行っても良い。この熱処理は、カチオン重合性組成物が液晶性を示す場合に好ましく組み込まれ、使用したカチオン重合性組成物の液晶相発現温度範囲に加熱することにより、該組成物が本来有する自己配向能により液晶を配向させる。熱処理の条件としては、用いるカチオン重合性組成物の液晶相挙動温度（転移温度）により最適条件や限界値が異なるため一概には言えないが、通常10～250℃、好ましくは20～200℃の範囲である。あまり低温では、液晶の配向が十分に進行しないおそれがあり、また高温では、オキセタン基を含むカチオン重合性基や基板に悪影響を与えるおそれがある。また、熱処理時間については、通常3秒～30分、好ましくは10秒～10分の範囲である。3秒よりも短い熱処理時間では、液晶の配向が十分に完成しないおそれがあり、また30分を超える熱処理時間では、生産性が極端に悪くなるため、どちらの場合も好ましくない。該カチオン重合性組成物の熱処理などにより液晶の配向が完成したのち、そのままの状態では基板上の組成物を重合反応により硬化させる。本発明における重合・硬化工程とは、塗布した膜を重合・硬化反応により液晶配向状態を固定化し、より強固な膜に変成することを目的としている。

光カチオン発生剤を用いた場合、カチオンを発生させるために、適当な波長光を発生する光源からの光を照射する。光照射の方法としては、用いる光カチオン発生剤の種類や量により照射波長、照射強度、照射時間等の最適値が異なるが、光カチオン発生剤の吸収波長領域付近にスペクトルを有するようなメタルハライドランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、アークランプ、レーザー、シンクロトロン放射光源などの光源からの光を照射し、光カチオン発生剤を解裂させる。単位面積（1平方センチメートル）当たりの照射量としては、積算照射量として通常1～2000mJ、好ましくは10～1000mJの範囲である。ただし、光カチオン発生剤の吸収領域と光源のスペクトルが著しく異なる場合や、あるいはカチオン重合性組成物自身に光源波長の吸収能がある場合などにはこの限りではない。これらの場合には、適当な光増感剤や、あるいは吸収波長の異なる2種以上の光カチオン発生剤を混合して用いるなどの方法を採用することも出来る。

以上のような工程により製造した光学フィルムは、十分強固な膜になっている。具体的には、硬化反応により3次元的に結合され、硬化前に比べて耐熱性が向上

するのみでなく、耐スクラッチ性、耐摩耗性、耐クラック性などの機械的強度に関しても大幅に向上する。本発明は、熱的・機械的強度の向上という目的と同時に、カチオン重合性組成物が液晶性を有する場合は液晶配向という厳密な配向制御が達成できる方法を提供する意味で工業的な意義が大きい。

なお、本発明のカチオン重合性組成物が液晶性を有する場合は、必要に応じて配合する化合物を適宜選定することにより、その配向構造を制御することができ、ネマチック配向、ねじれネマチック配向、コレステリック配向、ネマチックハイブリッド配向等を固定化した光学フィルムを製造することが可能であり、その配向構造によって種々の用途がある。

これらの光学フィルムのなかで、例えば、ネマチック配向、ねじれネマチック配向を固定化したフィルムは、STN型、TN型、OCB型、HAN型等の透過型または反射型液晶表示装置の補償板として使用できる。コレステリック配向を固定化したフィルムは、輝度向上用の偏光反射フィルム、反射型のカラーフィルター、選択反射能に基因する視角による反射光の色変化を生かしたセキュリティ素子や各種の装飾フィルムなどに利用できる。またネマチックハイブリッド配向を固定化したフィルムは、正面から見たときのリターデーションを利用したり、またリターデーション値の向き（フィルムの傾き）による非対称性を生かしてTN型液晶表示装置の視野角改善フィルムなどに利用できる。また、1/4波長板機能を有する光学フィルムは、偏光板と組み合わせ、反射型の液晶表示装置やEL表示装置の反射防止フィルター等として用いることができる。

#### [実施例]

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例で用いた各分析方法は以下の通りである。

##### (1) $^1\text{H}$ -NMRおよび $^{13}\text{C}$ -NMRの測定

化合物を重水素化クロロホルムまたは重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、VARIAN社製INOVA 400で測定した。

##### (2) 液晶相挙動の観察

液晶相挙動はメトラー社製ホットステージFP82HT上で、試料を加熱しつつ、オリンパス光学（株）製BH2偏光顕微鏡で観察した。

相転移温度は、Perkin-Elmer社製示差走査熱量計DSC7により測定した。

なお、DSC測定条件（窒素気流下）は次の通りである。

ステップ1：25℃から150℃まで5℃/minで昇温する。

ステップ2：150℃から25℃まで5℃/minで降温する。

ステップ3：25℃から200℃まで5℃/minで昇温する。

ステップ2および3で現れるピークを相転移温度とした。DSCチャートの縦軸は相変化に伴う熱量変化を示し、上に凸のピークは吸熱を表す。また、相挙動の記載において、Cは結晶相を、Chはコレステリック相を、Nmはネマチック相を、Isoは等方性液体相を表す。また、相挙動の説明において、例えばC-Isoという表記はCとIso間の相変化を表す。

### (3) 光学フィルムのパラメータ測定

ネマチック配向のリターデーション値 ( $\Delta n d$ ) 測定は、王子計測機器(株)製のKOBRA-20ADHを用いた。測定波長は特記以外は550nmを使用した。

ネマチックハイブリッド配向の平均チルト角は、王子計測機器(株)製のKOBRA-20ADHを用いて測定した-50°から50°までの10°刻みの $\Delta n d$ を用い、線形でチルト角が変化すると仮定したシミュレーションで求めた。

ねじれネマチック構造のねじれ角及び $\Delta n d$ は、シンテック(株)製のOptiproを用いて測定した。

### (4) 膜厚の測定

SLOAN製SURFACE TEXTURE ANALYSIS SYSTEM

Dektak 3030STを用いた。また、干渉波測定(日本分光(株)製紫外・可視・近赤外分光光度計V-570)と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。

### (5) GPCの測定

化合物をテトラヒドロフランに溶解し、東ソー社製8020GPCシステムで、TSK-GEL SuperH1000、SuperH2000、SuperH3000、SuperH4000を直列につなぎ、溶出液としてテトラヒドロフ

ランを用いて測定した。分子量の較正にはポリスチレンスタンダードを用いた。

(6) IRの測定

Mattson社製Genesis IIのFT-IRを用いた。

(7) 透過スペクトルの測定

透過スペクトルは、日本分光(株)製 紫外・可視・近赤外分光光度計V-570を用いた。

参考例および実施例に記載された各スキーム中の略号を記す。

DCC : 1, 3-ジシクロヘキシルカルボジイミド

DMAP : 4-ジメチルアミノピリジン

DCM : ジクロロメタン

PPTS : ピリジニウム-p-トルエンスルホネート

THF : テトラヒドロフラン

DMF : ジメチルホルムアミド

BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

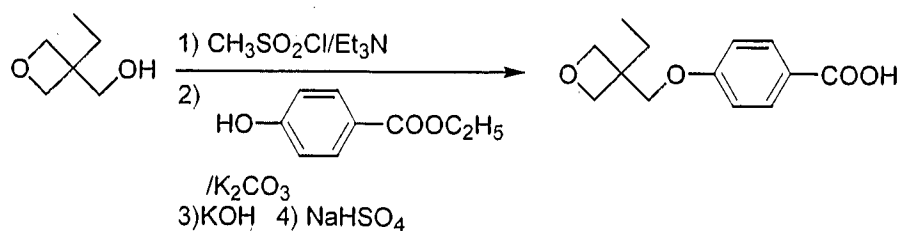
TEA : トリエチルアミン

iPr : イソプロピル

<参考例1 (オキセタニル基を持つ中間体化合物1の合成)>

下記スキーム1に従い、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(東亜合成(株)製、商品名OXT-101)を原料として、オキセタニル基を持つ中間体化合物1を合成した。

[スキーム1]

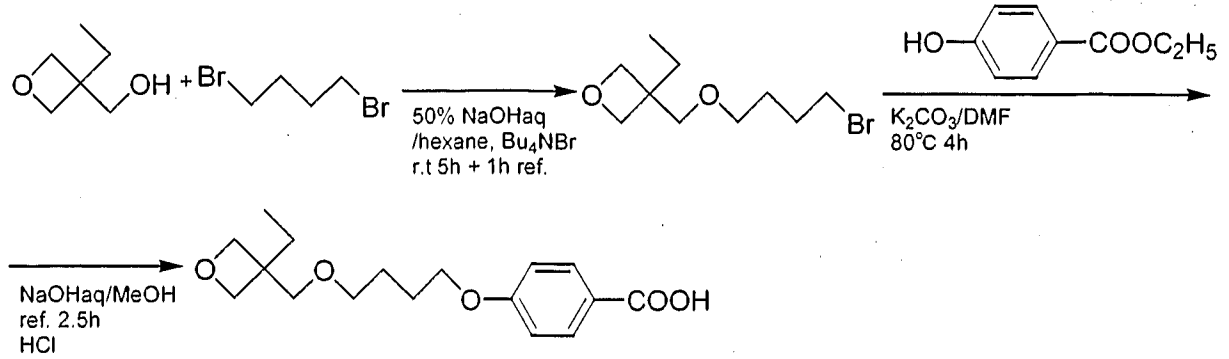


オキセタニル基を持つ中間体化合物1

<参考例 2 (オキセタニル基を持つ中間体化合物 2 の合成) >

スキーム 2 に従い、オキセタニル基を持つ中間体化合物 2 を合成した。

[スキーム 2]

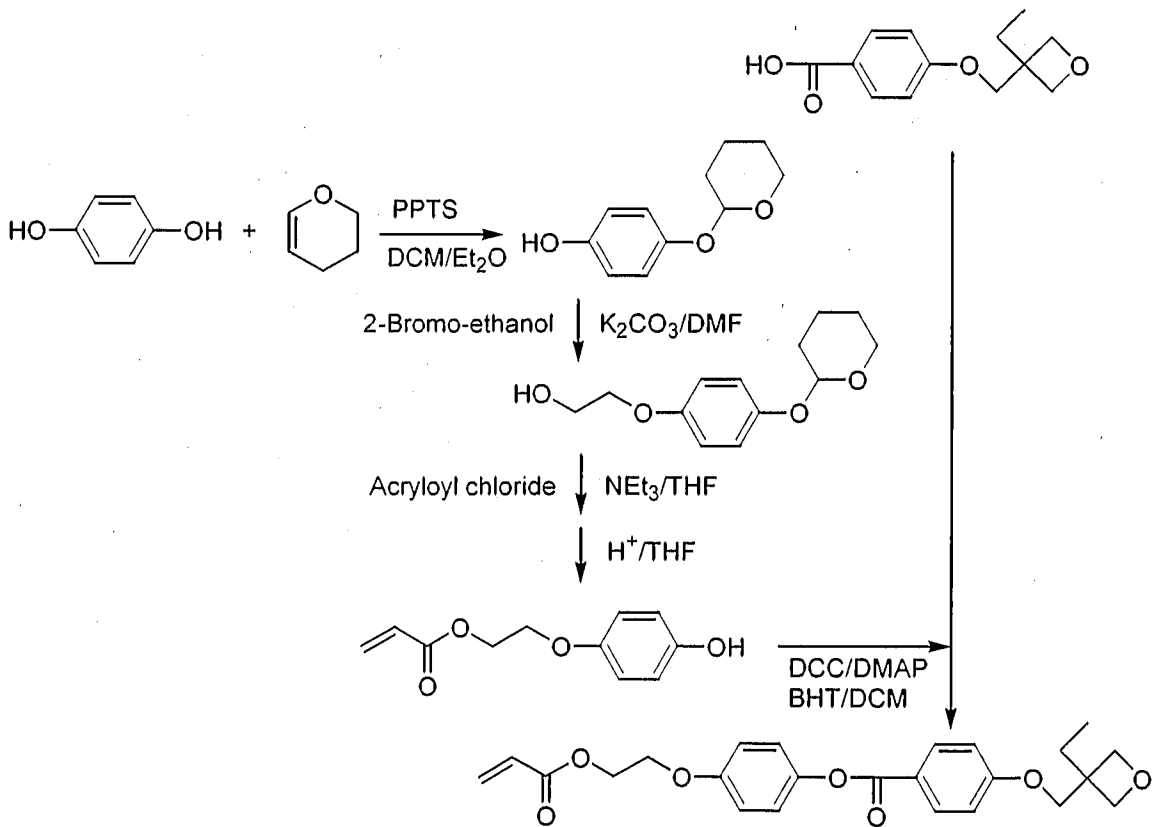


オキセタニル基を持つ中間体化合物 2

<参考例 3 (アクリル化合物 3 の合成) >

下記スキーム 3 に従い、アクリル化合物 3 を合成した。

[スキーム 3]

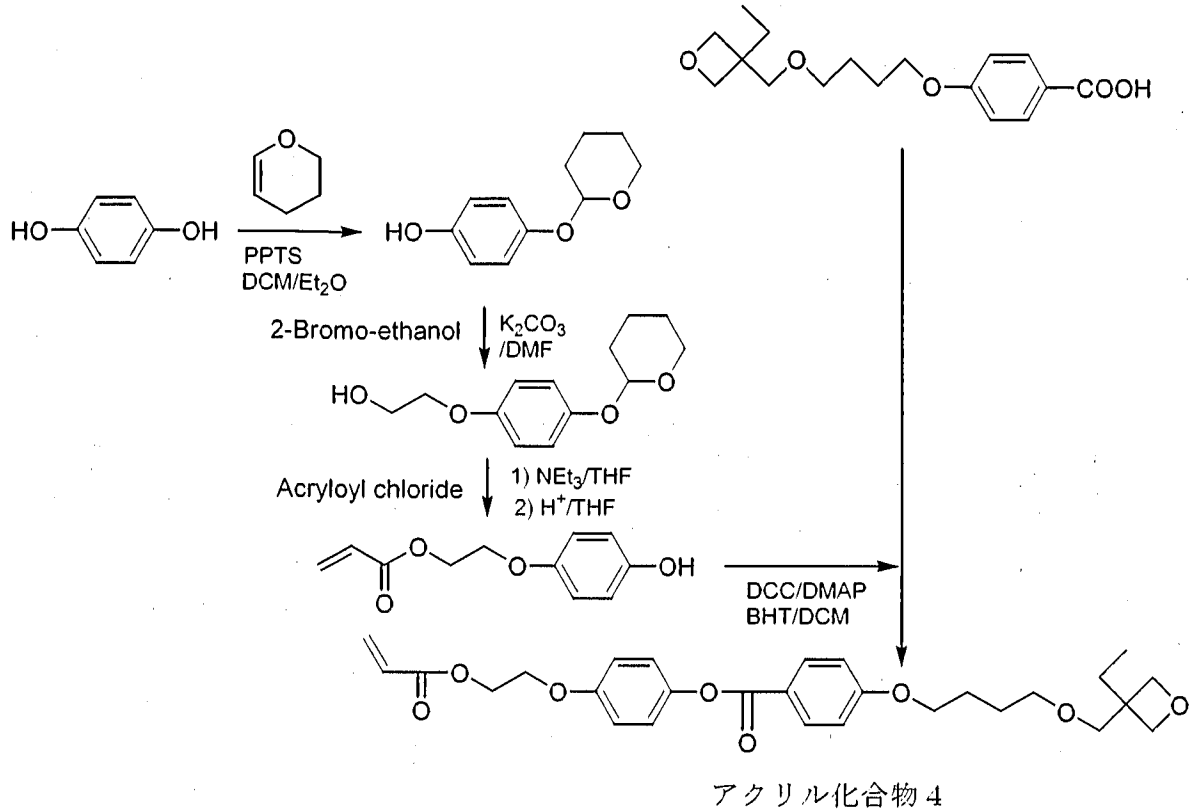


アクリル化合物 3

<参考例 4 (アクリル化合物 4 の合成)>

スキーム 4 に従い、アクリル化合物 4 を合成した。

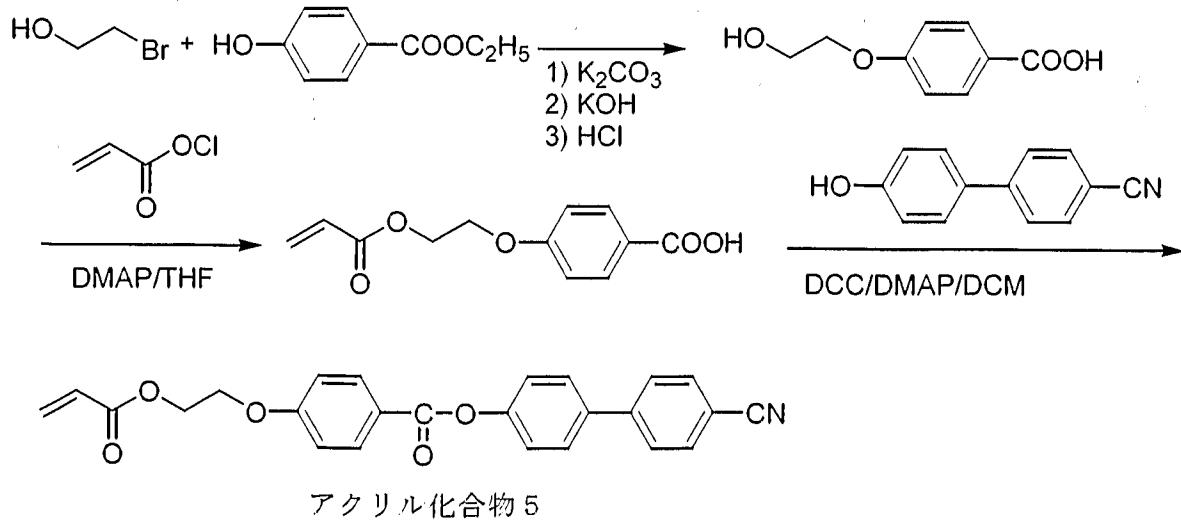
[スキーム 4]



<参考例 5 (アクリル化合物 5 の合成)>

スキーム 5 に従い、アクリル化合物 5 を合成した。

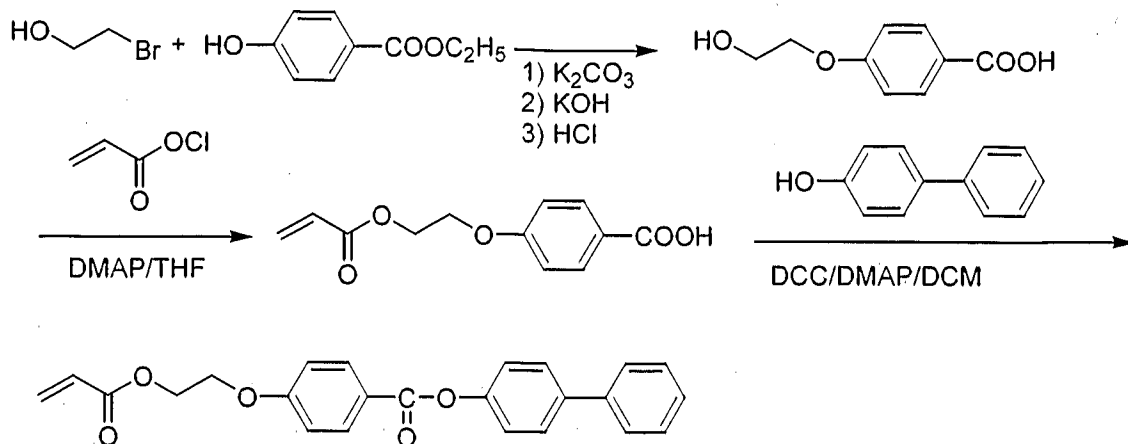
[スキーム 5]



## &lt;参考例 6 (アクリル化合物 6 の合成) &gt;

スキーム 6 に従い、アクリル化合物 6 を合成した。

## [スキーム 6]

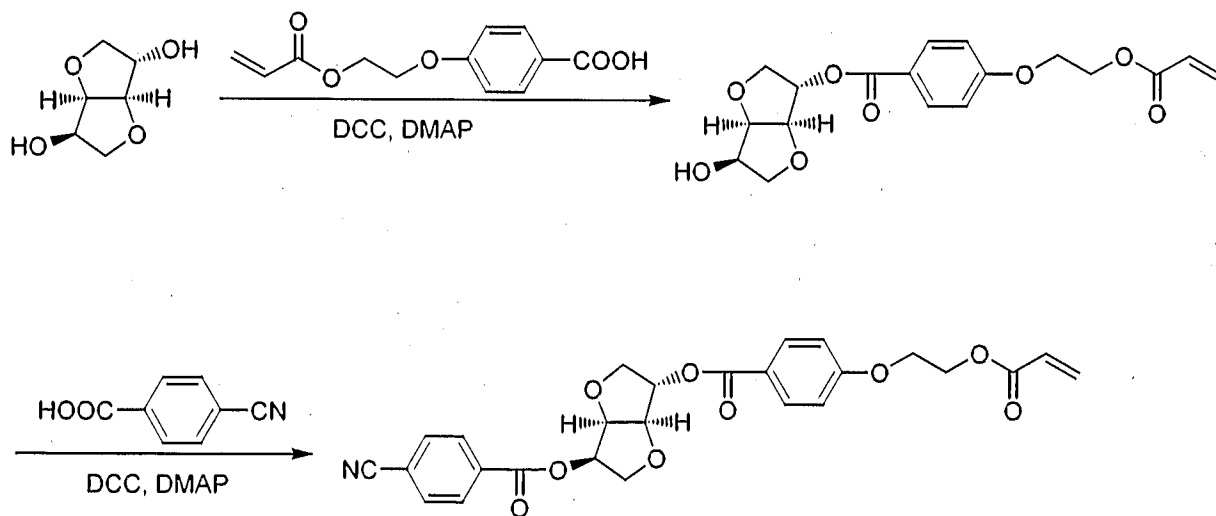


アクリル化合物 6

## &lt;参考例 7 (キラル源を有するアクリル化合物 7 の合成) &gt;

スキーム 7 に従い、キラル源を有するアクリル化合物 7 を合成した。

## [スキーム 7]



キラル源を有するアクリル化合物 7

## &lt;参考例 8 (側鎖型液晶性ポリアクリレート 8 の合成) &gt;

アクリル化合物 3 の 2 部 (モル比) とアクリル化合物 5 の 8 部 (モル比) とから、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMF を溶媒として、窒

素下、90℃、6時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、側鎖型液晶性ポリアクリレート8を合成した。

GPCにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート8の重量平均分子量は、9,100であった。

DSC測定より、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は82℃であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、T<sub>g</sub>以上の温度でネマチック液晶相を発現し、Nm-Iso転移温度は248℃であった。

<参考例9(側鎖型液晶性ポリアクリレート9の合成)>

アクリル化合物4の2部(モル比)とアクリル化合物5の6部(モル比)とアクリル化合物6の2部(モル比)とから、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMFを溶媒として、窒素下、90℃、6時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、側鎖型液晶性ポリアクリレート9を合成した。

GPCにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート9の重量平均分子量は、9,700であった。

DSC測定より、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は78℃であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、T<sub>g</sub>以上の温度でネマチック液晶相を発現し、Nm-Iso転移温度は229℃であった。

<参考例10(側鎖型液晶性ポリアクリレート10の合成)>

アクリル化合物3の2部(モル比)とアクリル化合物5の7.3部(モル比)とキラル源を有するアクリル化合物7の0.7部(モル比)とから、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤、DMFを溶媒として、窒素下、90℃、6時間、ラジカル重合を行い、メタノールに再沈して精製することで、オキセタン基を持つ側鎖型液晶性ポリアクリレート10を合成した。

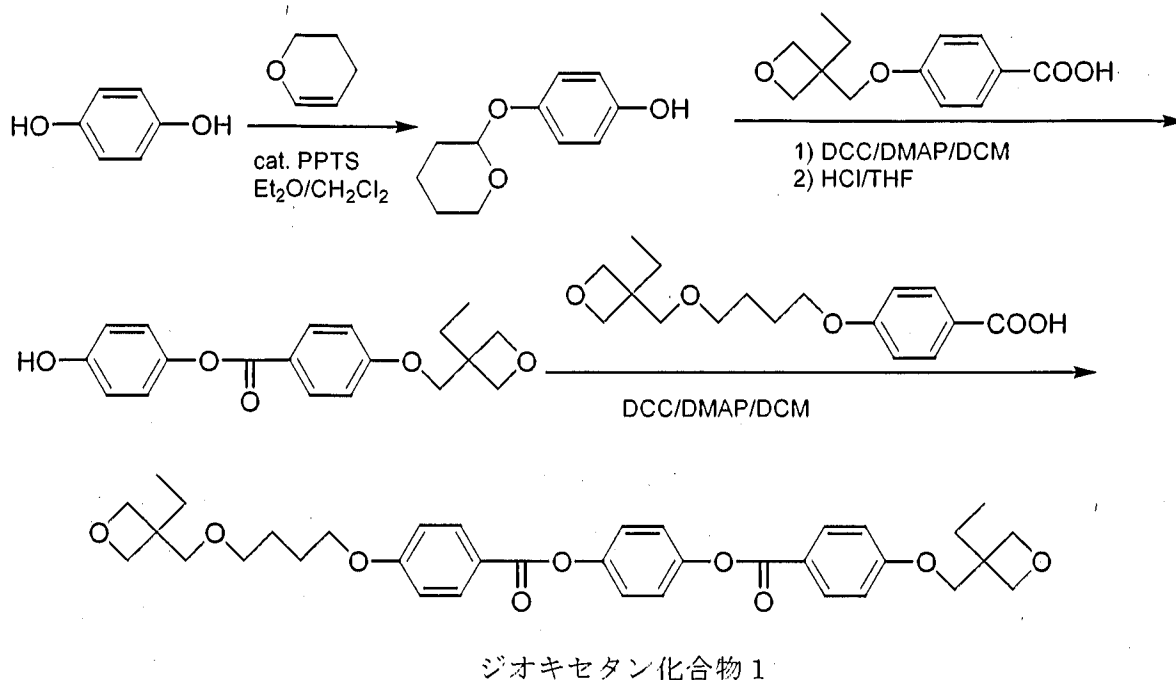
GPCにより測定した側鎖型液晶性ポリアクリレート10の重量平均分子量は、8,900であった。

DSC測定より、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)は85℃であった。ホットステージ上での偏光顕微鏡観察より、T<sub>g</sub>以上の温度でコレステリック液晶相を発現し、Ch-Iso転移温度は218℃であった。



<実施例 1 (ジオキセタン化合物 1 の合成) >

[スキーム 8]



上記スキーム 8 に従い、ヒドロキノン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、オキセタニル基を持つ中間体化合物 1、およびオキセタニル基を持つ中間体化合物 2 を原料として、ジオキセタン化合物 1 を合成した。得られた化合物はヘキサン/酢酸エチル溶媒による再結晶で精製した。再結晶品は室温で白色の固体であった。

ジオキセタン化合物 1 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 1 に、また DSC 測定結果を図 2 に示す。

DSC 結果および偏光顕微鏡による観察から、ジオキセタン化合物 1 は、C-Iso の相挙動を示し、液晶性は示さないことが分かった。

(1) <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; TMS) におけるジオキセタン化合物 1 のピーク位置

δ 0.9(t, 3H), 1.0(t, 3H), 1.7(dd, 2H), 1.8(m, 2H), 1.9(m, 4H), 3.6(t, 4H), 4.1(t, 2H), 4.2(s, 2H), 4.4(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.6(d, 2H), 7.0(dd, 4H), 7.3(s, 2H), 8.2(dd, 4H).

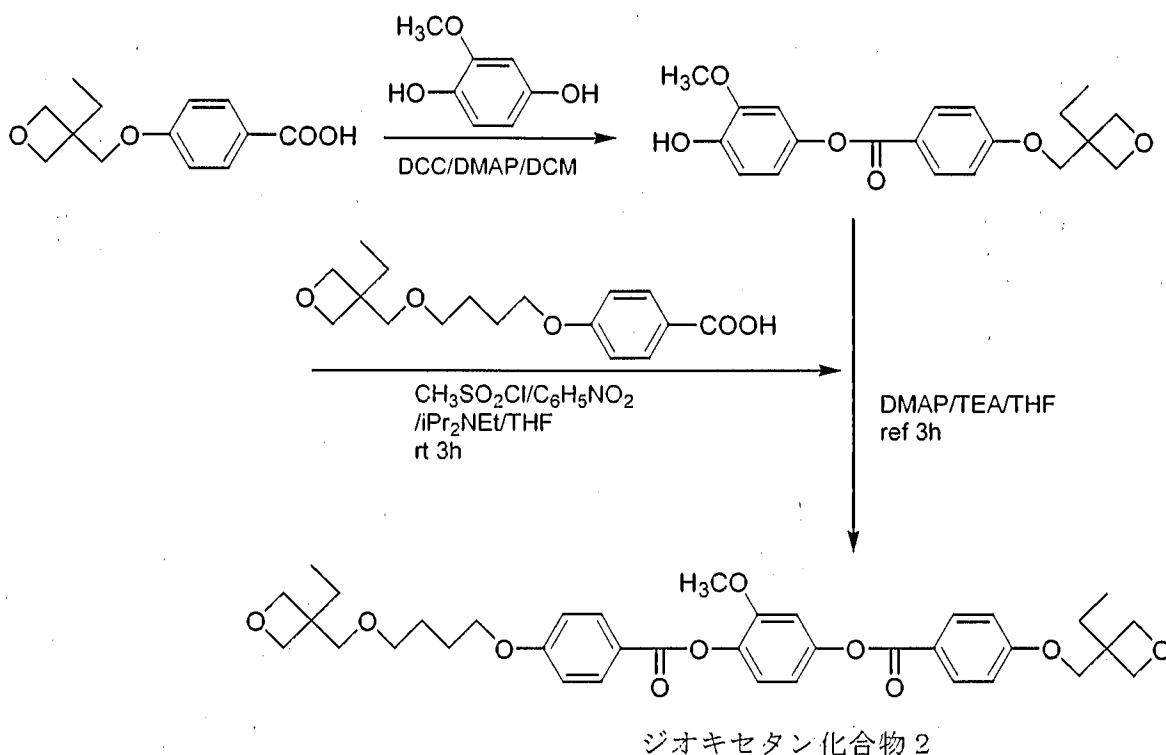
(2) <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; TMS) におけるジオキセタン化合物 1 のピ

ーク位置

δ 8.46, 26.30, 26.39, 26.89, 27.02, 43.37, 43.63, 68.24, 70.69, 71.26, 73.72, 78.20, 78.73, 114.52, 114.60, 121.68, 121.22, 122.84, 122.88, 132.52, 132.57, 148.57, 148.65, 163.56, 163.69, 164.92, 165.00.

<実施例 2 (ジオキセタン化合物 2 の合成) >

[スキーム 9]



上記スキーム 9 に従い、ジオキセタン化合物 2 を合成した。得られた化合物はヘキサン/酢酸エチル溶媒にてシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。得られた精製品は室温で白色の固体であった。

得られたジオキセタン化合物 2 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 3 に、また DSC 測定結果を図 4 に示す。

DSC のステップ 2 およびステップ 3 で、吸発熱ピークは観測されなかった。また、ホットステージ上での偏光顕微鏡観察において、昇温時に C-Iso の相挙動のみが観測された。これらのことから、ジオキセタン化合物 2 は液晶相を有さないことが分かった。

(1)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; TMS) におけるジオキセタン化合物 2 のピーク位置

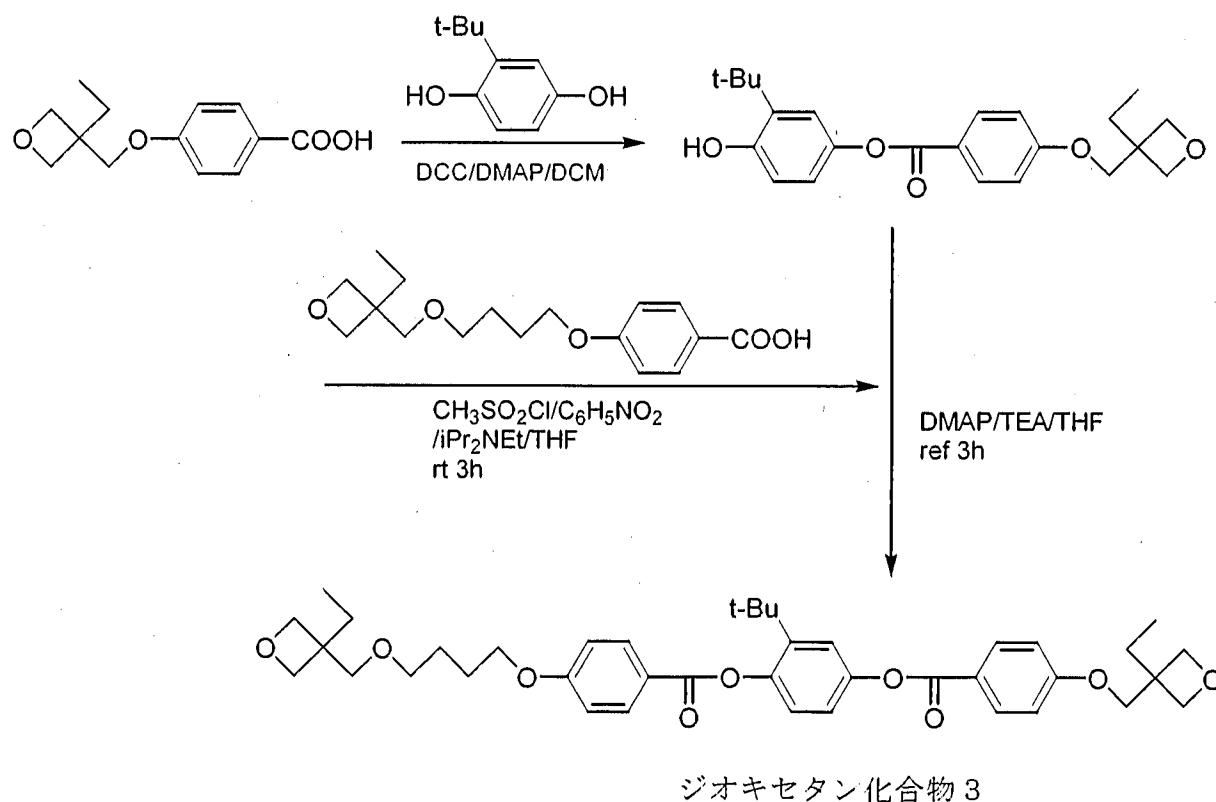
$\delta$  0.9(t, 3H), 1.0(t, 3H), 1.8(m, 4H), 1.9(m, 4H), 3.6(m, 4H), 3.8(s, 3H), 4.1(m, 2H), 4.2(s, 2H), 4.4(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.6(d, 2H), 6.9(m, 1H), 6.9(d, 1H), 7.0(d, 2H), 7.1(d, 2H), 7.2(s, 1H), 8.2(m, 4H).

(2)  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; TMS) におけるジオキセタン化合物 2 のピーク位置

$\delta$  8.26, 26.10, 26.20, 26.69, 26.81, 43.19, 43.44, 56.12, 68.00, 70.50, 71.06, 73.54, 78.03, 78.56, 106.84, 113.55, 114.24, 114.39, 121.45, 122.05, 123.21, 132.37, 132.45, 137.66, 149.28, 151.96, 163.36, 164.44, 164.71.

<実施例 3 (ジオキセタン化合物 3 の合成)>

[スキーム 10]



上記スキーム 10 に従い、ジオキセタン化合物 3 を合成した。得られた化合物はヘキサン/酢酸エチル溶媒にてシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。

得られたジオキセタン化合物 3 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 5 に、また D S C 測定結果を図 6 に示す。

D S C のステップ 2 およびステップ 3 で、発熱ピークが観測されなかった。また、ホットステージ上での偏光顕微鏡観察において、昇温時に C - I s o の相挙動のみが観測された。これらのことから、ジオキセタン化合物 3 は液晶相を有さないことがわかった。

(1) <sup>1</sup>H-NMR (C D C 1<sub>3</sub>; TMS) におけるジオキセタン化合物 3 のピーク位置

δ 0.9(t, 3H), 1.0(t, 3H), 1.4(s, 9H), 1.8 (m, 4H), 1.9(m, 4H), 3.6(s, 4H), 4.1(m, 2H), 4.2(s, 2H), 4.4(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.5(d, 2H), 4.6(d, 2H), 7.0(dd, 4H), 7.1((m, 2H), 7.2(dd, 1H), 8.2(d, 4H);

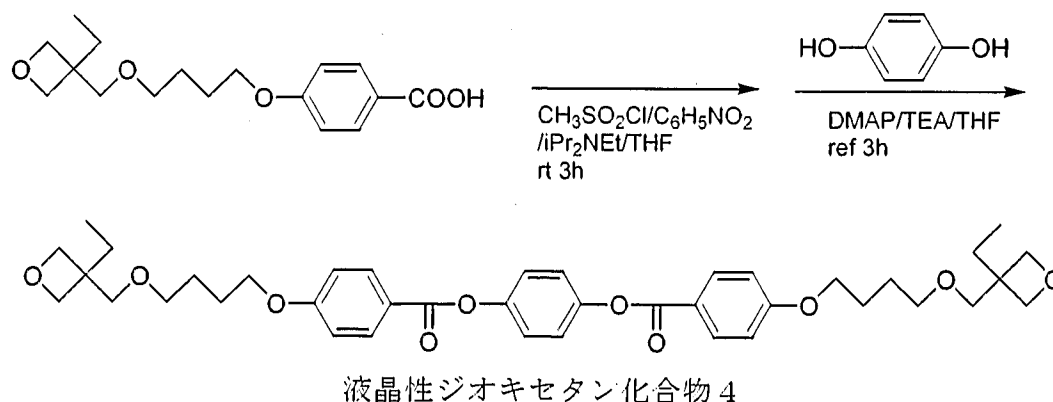
(2) <sup>13</sup>C-NMR (C D C 1<sub>3</sub>; TMS) におけるジオキセタン化合物 3 のピーク位置

δ 8.25, 26.09, 26.20, 26.70, 26.81, 30.12, 34.72, 43.18, 43.43, 68.04, 70.48, 71.04, 73.53, 78.04, 78.55, 114.35, 114.44, 120.01, 120.56, 121.81, 122.22, 125.06, 132.35, 132.39, 142.89, 146.84, 148.14, 163.29, 163.50, 164.88, 165.06.

#### <比較例 1 (液晶性ジオキセタン化合物 4 の合成)>

スキーム 1 1 に従い、液晶性ジオキセタン化合物 4 を合成した。

[スキーム 1 1]



得られたジオキセタン化合物 4 の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 7 に、また D S

C測定結果を図8に示す。

DSCのステップ3で、72℃でC-Nmの吸熱ピーク、95℃でNm-Isoの吸熱ピークが観測された。また、ホットステージ上での偏光顕微鏡観察において、DSCの各ピークとほぼ同温度付近で、C-Nmの、Nm-Isoの相挙動変化が観測されたことから、ジオキセタン化合物4は液晶相を有することが分かった。

<実施例4（側鎖型液晶性ポリアクリレート8を用いた光学フィルムの作成）>

参考例8で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート8の0.8gと、実施例1で得たジオキセタン化合物1の0.2gを、9mlのシクロヘキサノンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート50%プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）0.30gを加えた後、孔径0.45μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み100μmのポリイミドフィルム「カプトン」（デュポン社製）上にスピンコート法を用いて塗布し、塗布後60℃のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリイミドフィルム上のカチオン重合性組成物層を145℃に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線光を照射した後、冷却して硬化したカチオン重合性組成物層を得た。

基板として用いたポリイミドフィルムは褐色であり光学用フィルムとして好ましくないため、得られた硬化したカチオン重合性組成物層を紫外線硬化型接着剤UV-3400（東亜合成（株）製）を介して、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムに転写して位相差を有する光学フィルムを得た。すなわち、ポリイミドフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上に、UV-3400を5μm厚となるように塗布し、TACフィルムでラミネートして、TACフィルム側から400mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリイミドフィルムを剥離した。

得られた光学フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどが無いモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときのΔndは102nmであった。また、ラビング軸に沿って鉛直

から  $40^\circ$  傾いた場所から見たときの  $\Delta n d$  は  $142 \text{ nm}$ 、その反対の  $-40^\circ$  傾いた場所から見たときの  $\Delta n d$  は  $46 \text{ nm}$  と非対称であり、どの角度でも  $\Delta n d$  が  $0 \text{ nm}$  になる点が存在しなかったことから、このフィルムはネマチックハイブリッド配向構造をとっているとわかる。得られた液晶フィルムの液晶性組成物層の厚さは  $0.85 \mu\text{m}$  であった。

さらにこの光学フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、DSC を用いてガラス転移点 ( $T_g$ ) を測定したところ、 $T_g$  は観測されなかった。また、光学フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、IR を測定したところ  $980 \text{ cm}^{-1}$  付近に見られる未反応のオキセタン基由来のピークは検出されなかった。

このフィルムを  $2 \text{ mm}$  厚のソーダガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上にポリイミドフィルムのラビング方向と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板 (住友化学社製 SQW-862) を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、ムラのない均一なフィルムであった。このサンプルを  $110^\circ\text{C}$  の恒温槽中で  $100$  時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、特に変化はなく、液晶配向の乱れは観測されなかった。

またフィルムのカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度は  $4 \text{ H}$  程度となり、十分に強固な膜が得られた。このように、側鎖型液晶性ポリアクリレート 8 を用いることで、良好な液晶配向性を維持し、液晶配向固定化後の熱安定性と強度に優れた光学フィルムが作成できることがわかった。

#### <比較例 2>

参考例 8 で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート 8 の  $0.8 \text{ g}$  と、比較例 1 で得た液晶性ジオキセタン化合物 4 の  $0.2 \text{ g}$  を、 $9 \text{ ml}$  のシクロヘキサノンに溶かし、暗所でトリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート  $50\%$  プロピレンカーボネート溶液 (アルドリッチ社製、試薬)  $0.30 \text{ g}$  を加えた後、孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み  $100 \mu\text{m}$  のポリイミドフィルム「カプトン」(デュポン社製) 上にスピンコート法を用いて塗布し、

塗布後 60℃のホットプレート上で乾燥させた。得られたポリイミドフィルム上のカチオン重合性組成物層を 145℃に加熱しながら、空気雰囲気下、高圧水銀ランプにより積算照射量 300 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線光を照射した後、冷却して硬化したカチオン重合性組成物層を得た。

基板として用いたポリイミドフィルムは褐色であり光学用フィルムとして好ましくないため、得られたフィルムを紫外線硬化型接着剤 UV-3400（東亜合成(株)製）を介して、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムに転写して位相差フィルムを得た。すなわち、ポリイミドフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上に、UV-3400を 5 μm厚となるように塗布し、TACフィルムでラミネートして、TACフィルム側から 400 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線光を照射して接着剤を硬化させた後、ポリイミドフィルムを剥離した。

得られた位相差フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、相分離が起きたと推測される海島模様が観測された。

#### <比較例 3>

比較例 2 の組成では、相分離が発生したようなので、トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート 50%プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）の添加量を 0, 0.5 g とした以外は比較例 2 と同様に行い、位相差フィルムを得た。

なお、比較例 2 の組成において、トリアリルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート 50%プロピレンカーボネート溶液（アルドリッチ社製、試薬）を添加しない場合は、高圧水銀ランプ光を照射しても硬化しないが、相分離と見られる海島模様は現れない。

得られた位相差フィルムを偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがないモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときの  $\Delta n d$  は 85 nmであった。

さらに位相差フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、DSCを用いてガラス転移点（T<sub>g</sub>）を測定したところ、T<sub>g</sub>は観測されなかった。しかしながら、位相差フィルムのカチオン重合性組成物部分のみを掻き取り、IRを測定したところ 980 cm<sup>-1</sup>付近に見られる未反応のオキセタン基由来のピークが検出され、未反応基が存在することがわかった。

このフィルムを2 mm厚のソーダガラスにノンキャリア粘着剤を介して貼り付け、その上にポリイミドフィルムのラビング方向と偏光板の吸収軸を一致させて、偏光板（住友化学社製SQW-862）を貼り付けた。このサンプルをバックライト上、偏光板を介して観察したところ、ムラのない均一なフィルムであった。このサンプルを110℃の恒温槽中で100時間経過させたのち、取り出して、同様の観察を行ったところ、一部液晶配向の乱れが観測された。

またフィルムのカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度は2H程度であった。  
<実施例5（側鎖型液晶性ポリアクリレート9を用いた光学フィルム1の作成）>

参考例9で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート9を5.00gおよびジオキセタン化合物2を1.00gとり、15.00gのシクロヘキサノンに溶解させた。この溶液に、ダウケミカル製UVI-6992（50%プロピレンカーボネート溶液）0.12gを添加し、孔径0.45 $\mu$ mのポリテトラフロロエチレン製フィルターにより不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み50 $\mu$ mのポリエチレンナフタレートフィルム「テオネックスQ-51」（帝人（株）製）上にスピコート法を用いて塗布し、塗布後約60℃の温風を緩やかに吹き付けることにより溶剤を除去し、ついでオーブン中で150℃で3分加熱することにより、まず均一な液晶配向を形成させた（フィルム1a）。フィルム1a表面の鉛筆硬度は6B以下と弱いものであった。

硬化したカチオン重合性組成物層を得るため、フィルム1aに高圧水銀ランプにより積算照射量450mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線光を照射し、硬化したカチオン重合性組成物層を得た（フィルム1b）。なお基板として用いたポリエチレンナフタレートフィルムが複屈折を有し好ましくないため、フィルム1bを紫外線硬化型接着剤「UV-3400」（東亜合成（株）製）を介してTACフィルム上に転写し光学フィルム1を得た。転写は、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上にUV-3400を5 $\mu$ m厚となるように塗布しTACフィルムでラミネートし、TACフィルム側から400mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射して接着剤を硬化した後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

光学フィルム1を偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどがな



いモノドメインの均一なネマチックハイブリッド液晶配向が観察され、正面から見たときの $\Delta n d$ は120nmであり、平均チルト角は28度、カチオン重合性組成物層の厚さは0.83 $\mu\text{m}$ であった。

さらには光学フィルム1のカチオン重合性組成物層部分のみを掻き取り、DSCによりガラス転移点( $T_g$ )を測定したところ、 $T_g$ は測定されなかった。光学フィルム1のカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度を測定したところ2H程度であり、強固な膜が得られていた。

<実施例6(側鎖型液晶性ポリアクリレート10を用いた光学フィルム2の作成)>

参考例10で合成した側鎖型液晶性ポリアクリレート10を0.8gおよびジオキセタン化合物2を0.2gとり、10gのシクロヘキサノンに溶解させた。この溶液に、ダウケミカル製UVI-6992(50%プロピレンカーボネート溶液)0.1gを添加し、孔径0.45 $\mu\text{m}$ のポリテトラフロロエチレン製フィルターにより不溶分を濾過してカチオン重合性組成物の溶液を調製した。

この溶液を、表面をレーヨン布によりラビング処理した厚み50 $\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレートフィルム「テオネックスQ-51」(帝人(株)製)上にスピコート法を用いて塗布し、塗布後約60 $^{\circ}\text{C}$ の温風を緩やかに吹き付けることにより溶剤を除去し、ついでオープン中で150 $^{\circ}\text{C}$ で3分加熱することにより、まず均一な液晶配向を形成させた。

硬化したカチオン重合性組成物層を得るため、フィルムに高圧水銀ランプにより積算照射量300 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線光を照射し、硬化したカチオン重合性組成物層を得た。なお基板として用いたポリエチレンナフタレートフィルムが複屈折を有し好ましくないため、紫外線硬化型接着剤「UV-3400」(東亜合成(株)製)を介してTACフィルム上に転写し光学フィルム2を得た。転写は、ポリエチレンナフタレートフィルム上の硬化したカチオン重合性組成物層の上にUV-3400を5 $\mu\text{m}$ 厚となるように塗布しTACフィルムでラミネートし、TACフィルム側から500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外光を照射して接着剤を硬化した後、ポリエチレンナフタレートフィルムを剥離した。

光学フィルム2を偏光顕微鏡下で観察すると、ディスクリネーションなどが無いモノドメインのコレスティック液晶配向が観察された。また、このフィルムは正面から見るとコレスティック特有の選択反射光を有しており、分光器により透

過スペクトルを評価したところ、700nm近辺に選択反射に由来する透過光の低下領域が見られた。さらには光学フィルム2のカチオン重合性組成物層部分のみを掻き取り、DSCによりTgを測定したところ、Tgは測定されなかった。光学フィルム2のカチオン重合性組成物層表面の鉛筆硬度を測定したところ2H程度であり、強固な膜が得られていた。

#### <実施例7>

図9に示した半透過反射型液晶表示装置を作成した。各層の軸配置を図10に示す。図9において、第2の基板8にA1等の反射率の高い材料で形成された反射電極6とITO等の透過率の高い材料で形成された透過電極7とが設けられ、第1の基板3に対向電極4が設けられ、反射電極6及び透過電極7と対向電極4との間に正の誘電率異方性を示す液晶材料からなる液晶層5が挟持されている。第1の基板3の対向電極4が形成された側の反対面に、一軸延伸したポリカーボネートフィルム製の高分子延伸フィルム13 ( $\Delta n d$ : 略268nm) 及び14 ( $\Delta n d$ : 略98nm) からなる第1の光学異方素子2及び偏光板1が設けられており、第2の基板8の反射電極6及び透過電極7が形成された面の反対側に、実施例5で得た液晶フィルム1および一軸延伸したポリカーボネートフィルム製の高分子延伸フィルム16 ( $\Delta n d$ : 略272nm) からなる第2の光学異方素子9及び偏光板10が設けられている。偏光板10の背面側にはバックライト11が設けられている。

使用した液晶セル12は、液晶材料としてZLI-1695 (Merck社製) を用い、液晶層厚は反射電極領域6 (反射表示部) で2.4 $\mu\text{m}$ 、透過電極領域7 (透過表示部) で4.8 $\mu\text{m}$ とした。液晶層の基板両界面のプレチルト角は2度であり、液晶セルの $\Delta n d$ は、反射表示部で略150nm、透過表示部で略300nmであった。

液晶セル12の観察者側 (図の上側) の偏光板1および観察者側と反対側の偏光板10は、ともに住友化学 (株) 製SQW-862 (厚み約180 $\mu\text{m}$ ) を配置した。

偏光板1及び10の吸収軸、高分子延伸フィルム13, 14及び16の遅相軸、液晶セル12の両界面のプレチルト方向、液晶フィルム1のチルト方向は図10に記載した条件で配置した。

光学フィルム1の代わりにポリカーボネート15 ( $\Delta n d$ : 略137nm) を用いた場合と比較すると、ハイブリッドネマチック構造を持つ光学フィルム1を用いることにより、約20°視野角特性が広がっていることが確認された。

[産業上の利用可能性]

本発明の新規なジオキセタン化合物を重合することにより、液晶配向保持能、機械的強度に優れる光学フィルムが提供される。

[図面の簡単な説明]

図1は、実施例1で得られたジオキセタン化合物1の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

図2は、実施例1で得られたジオキセタン化合物1のDSCチャートを示す。図中の数字(2, 3)はステップ数を示す。

図3は、実施例2で得られたジオキセタン化合物2の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。図中の×印は溶媒のピークである。

図4は、実施例2で得られたジオキセタン化合物2のDSCチャートを示す。図中の数字(2, 3)はステップ数を示す。

図5は、実施例3で得られたジオキセタン化合物3の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。図中の×印は溶媒のピークである。

図6は、実施例3で得られたジオキセタン化合物3のDSCチャートを示す。図中の数字(2, 3)はステップ数を示す。

図7は、比較例1で得られた液晶性ジオキセタン化合物4の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。

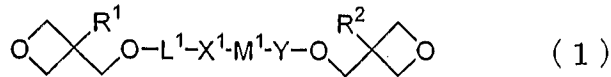
図8は、比較例1で得られた液晶性ジオキセタン化合物4のDSCチャートを示す。図中の数字(2, 3)はステップを示す。

図9は、実施例7の層構成の概略を示す図である。

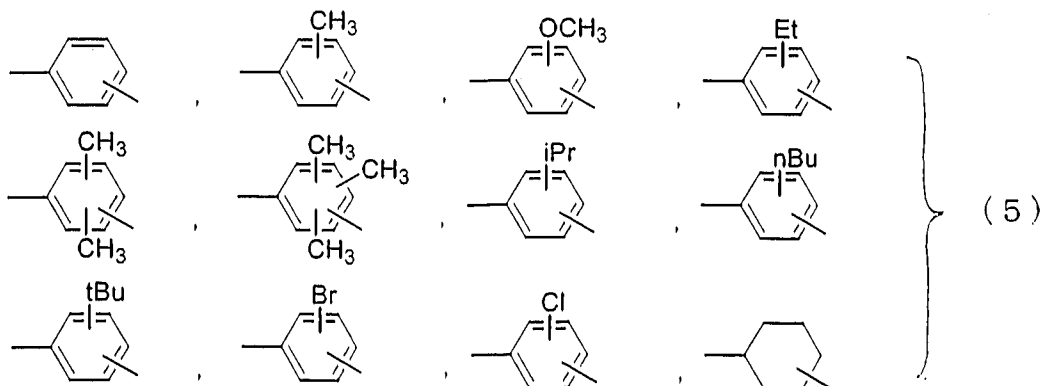
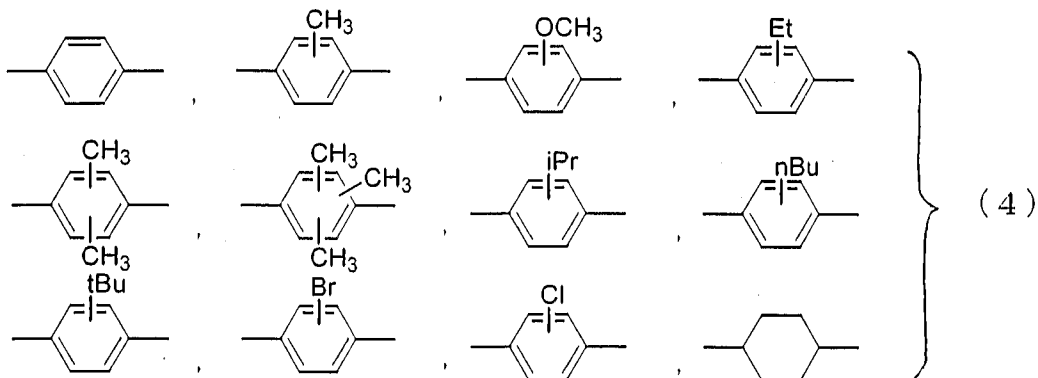
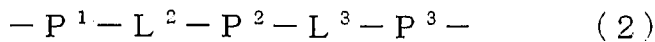
図10は、実施例7の各層の軸配置を示す。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表されるジオキセタン化合物。

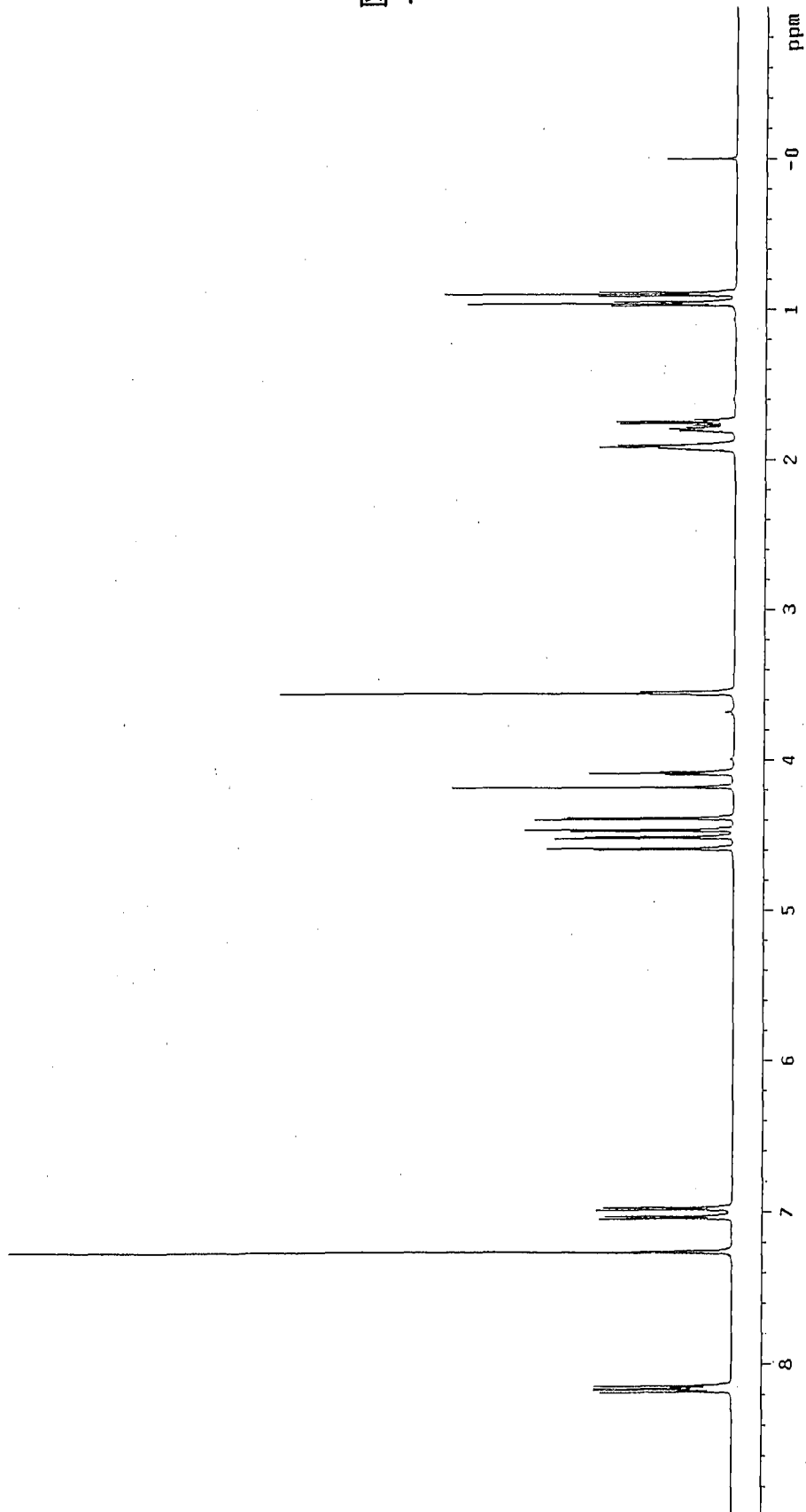


(式(1)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素、メチル基またはエチル基を表し、L<sup>1</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは1~12の整数)を表し、X<sup>1</sup>は、単結合、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表し、Yは、単結合または-CO-を表し、M<sup>1</sup>は、式(2)または式(3)で表されるいずれかであり、式(2)および式(3)中のP<sup>1</sup>およびP<sup>3</sup>は、それぞれ個別に、式(4)から選ばれる基を表し、P<sup>2</sup>は式(5)から選ばれる基を表し、L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>は、それぞれ個別に、単結合、-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-O-CO-、または-CO-O-を表す。)



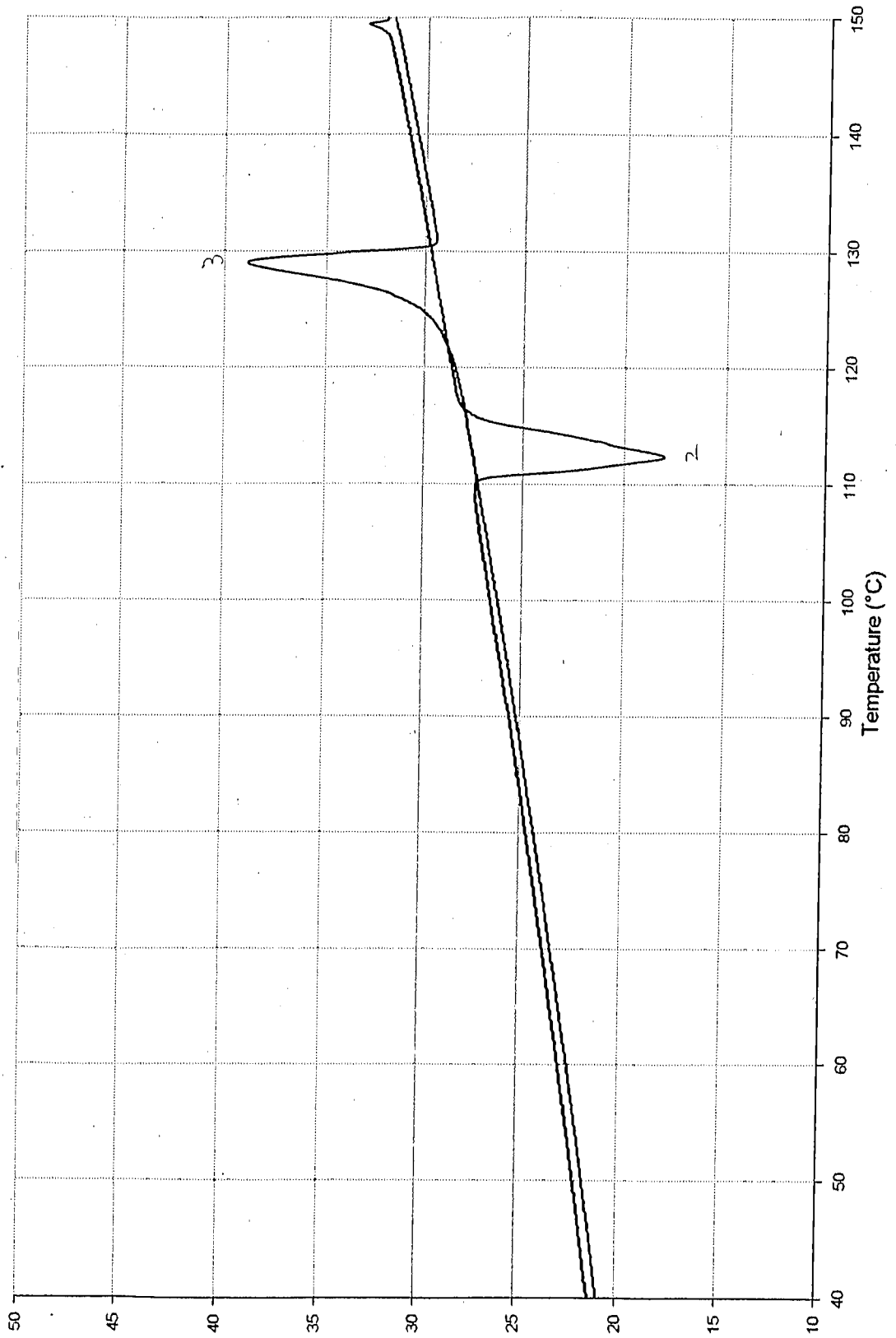
2. 一般式(1)において、 $L^1$ が、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、または $-(CH_2)_6-$ であり、Yが単結合であることを特徴とする請求項1記載のジオキセタン化合物。
3. 一般式(1)で表されるジオキセタン化合物とカチオン重合性基を有する化合物(一般式(1)で表される化合物を除く。)とからなるカチオン重合性組成物。
4. 一般式(1)で表されるジオキセタン化合物を少なくとも5質量%以上含有することを特徴とする請求項3記載のカチオン重合性組成物。
5. カチオン重合性基を有する化合物が液晶性を示す化合物であることを特徴とする請求項3記載のカチオン重合性組成物。
6. 液晶性を示す化合物が、オリゴマーまたは高分子化合物であることを特徴とする請求項5記載のカチオン重合性組成物。
7. 光カチオン発生剤および/または熱カチオン発生剤を含有することを特徴とする請求項3記載のカチオン重合性組成物。
8. 請求項3~7のいずれかに記載のカチオン重合性組成物を重合して得られる光学フィルム。
9. 請求項8に記載の光学フィルムを配置した液晶表示装置。

☒ 1

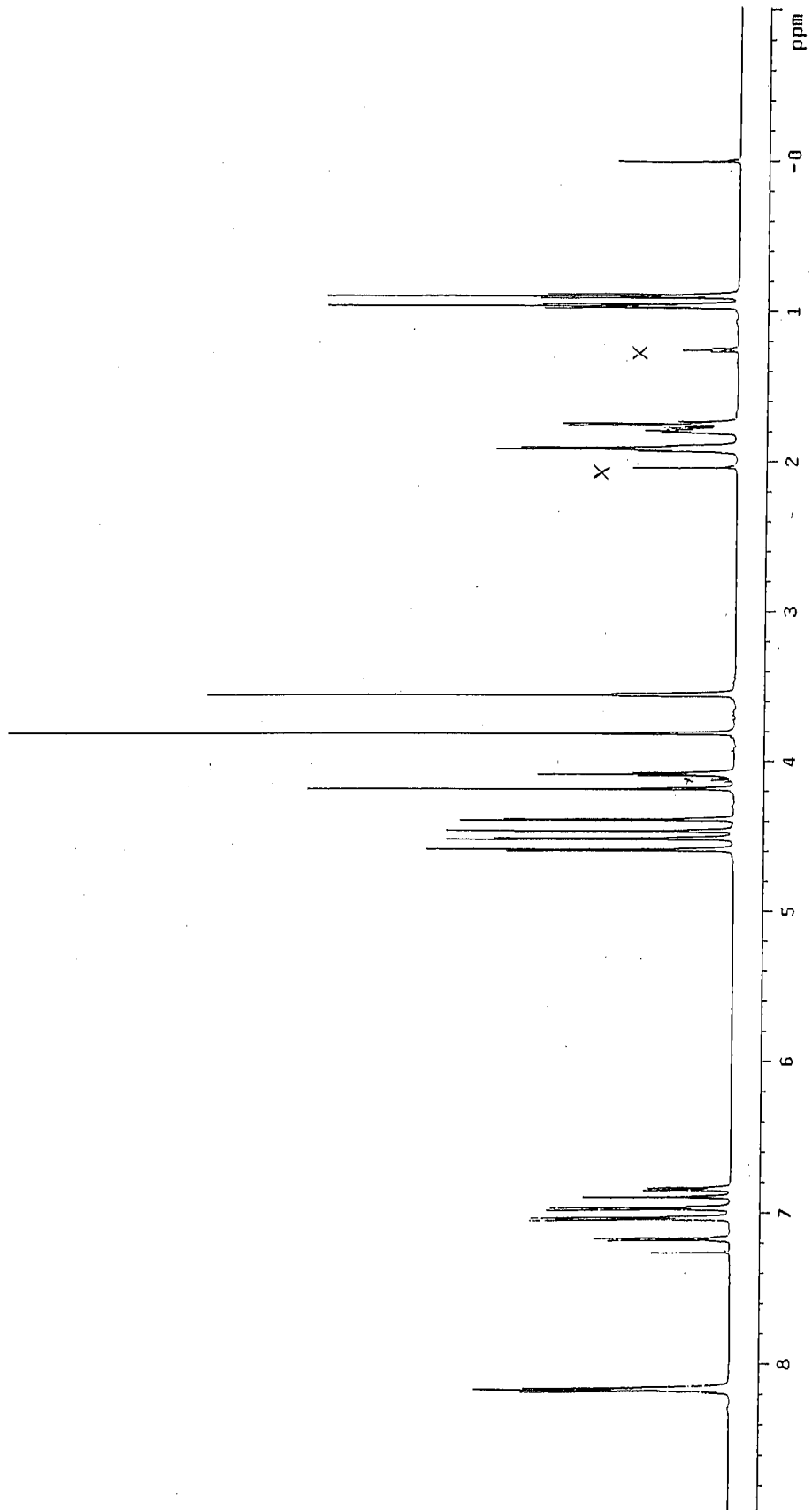


2

Perkin-Elmer Thermal Analysis

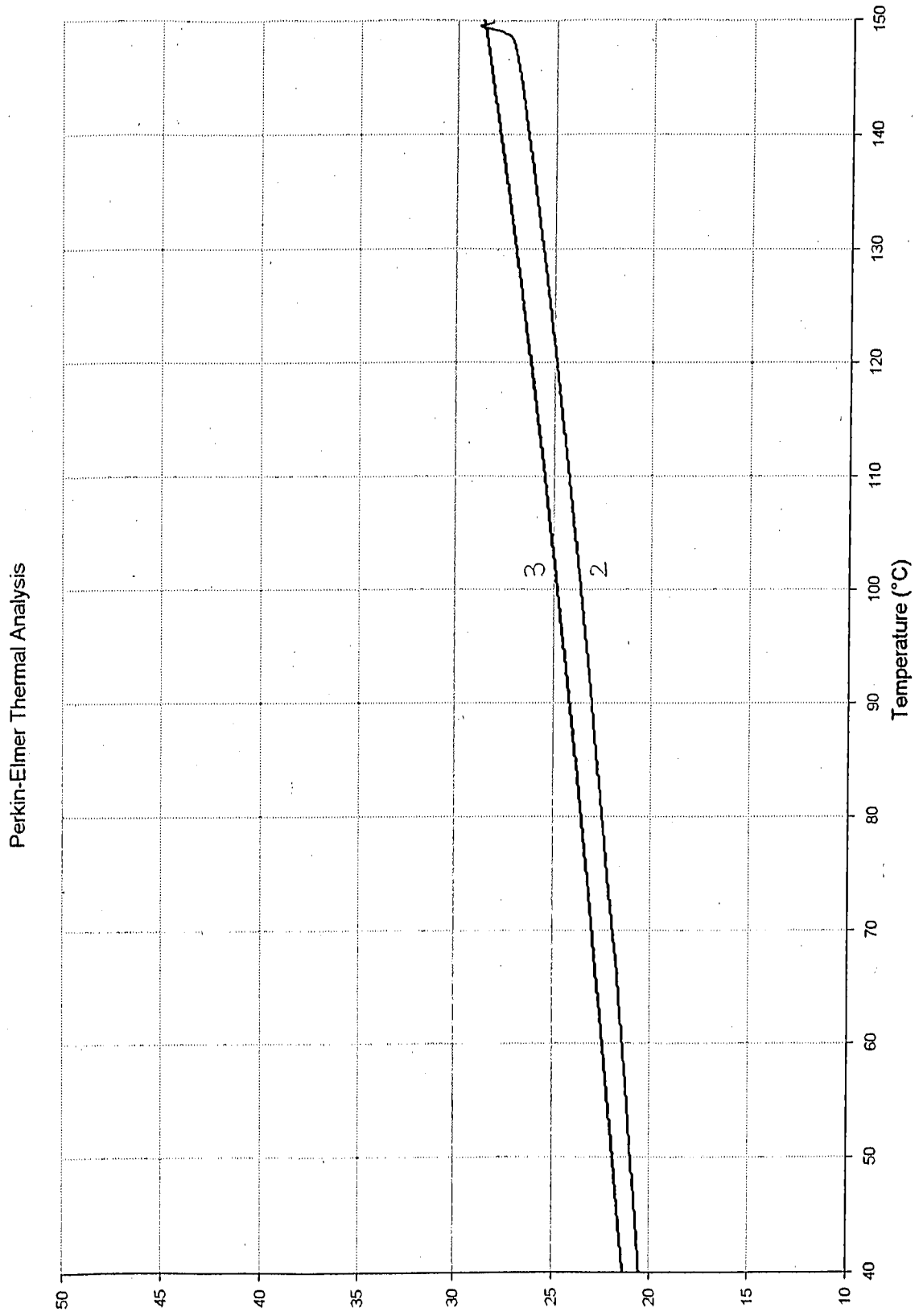


3

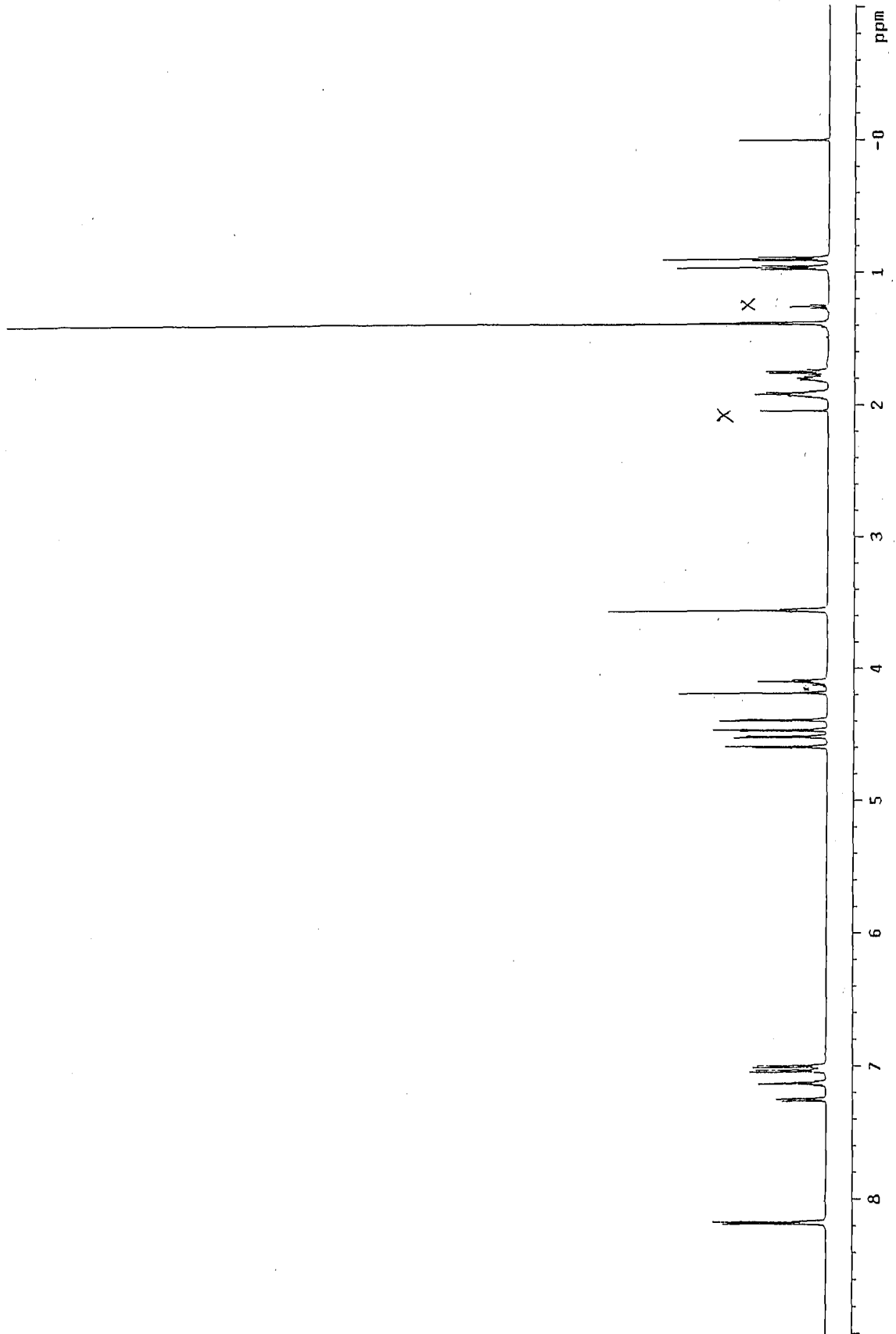




☒ 4

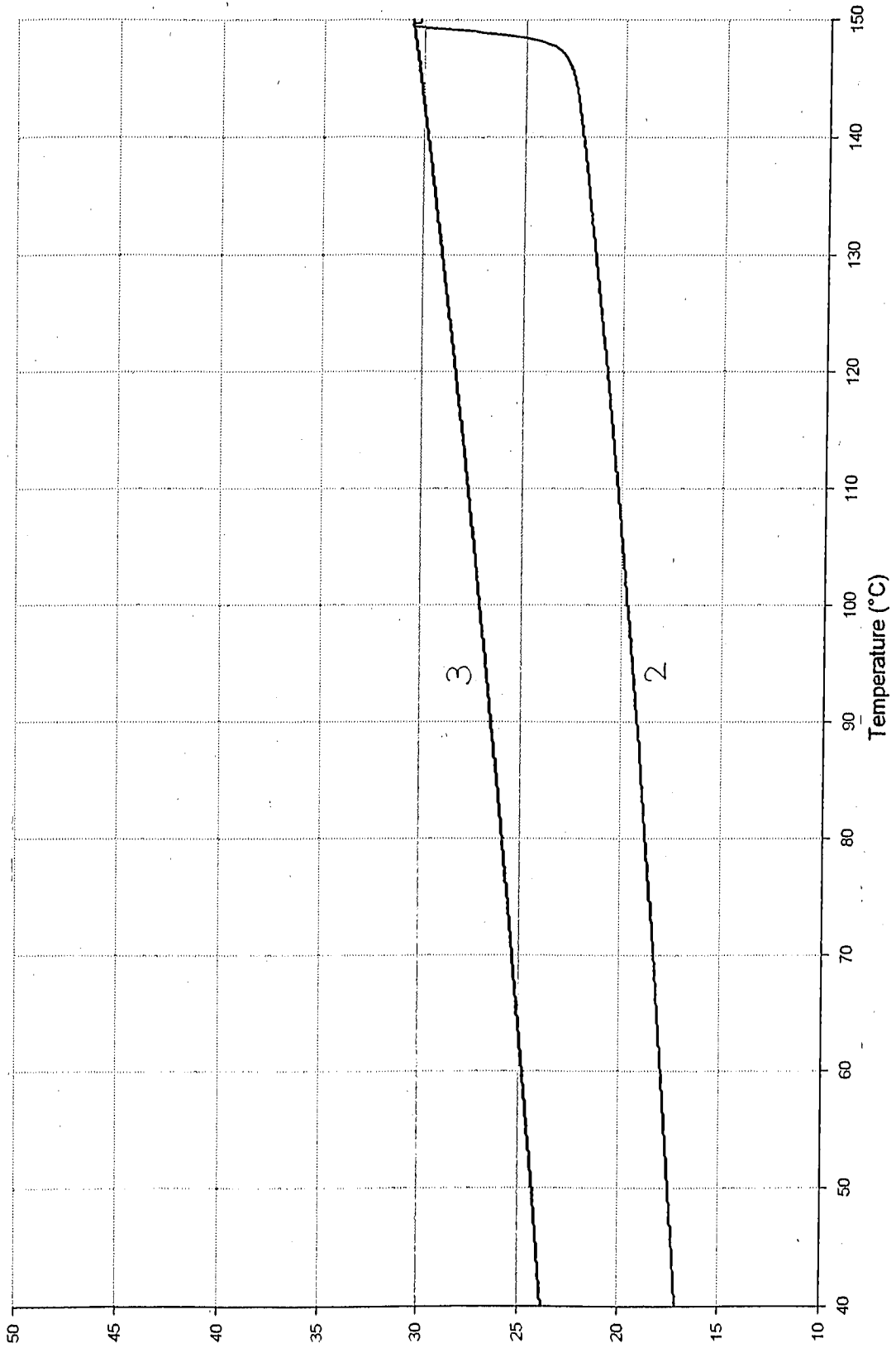


☒ 5

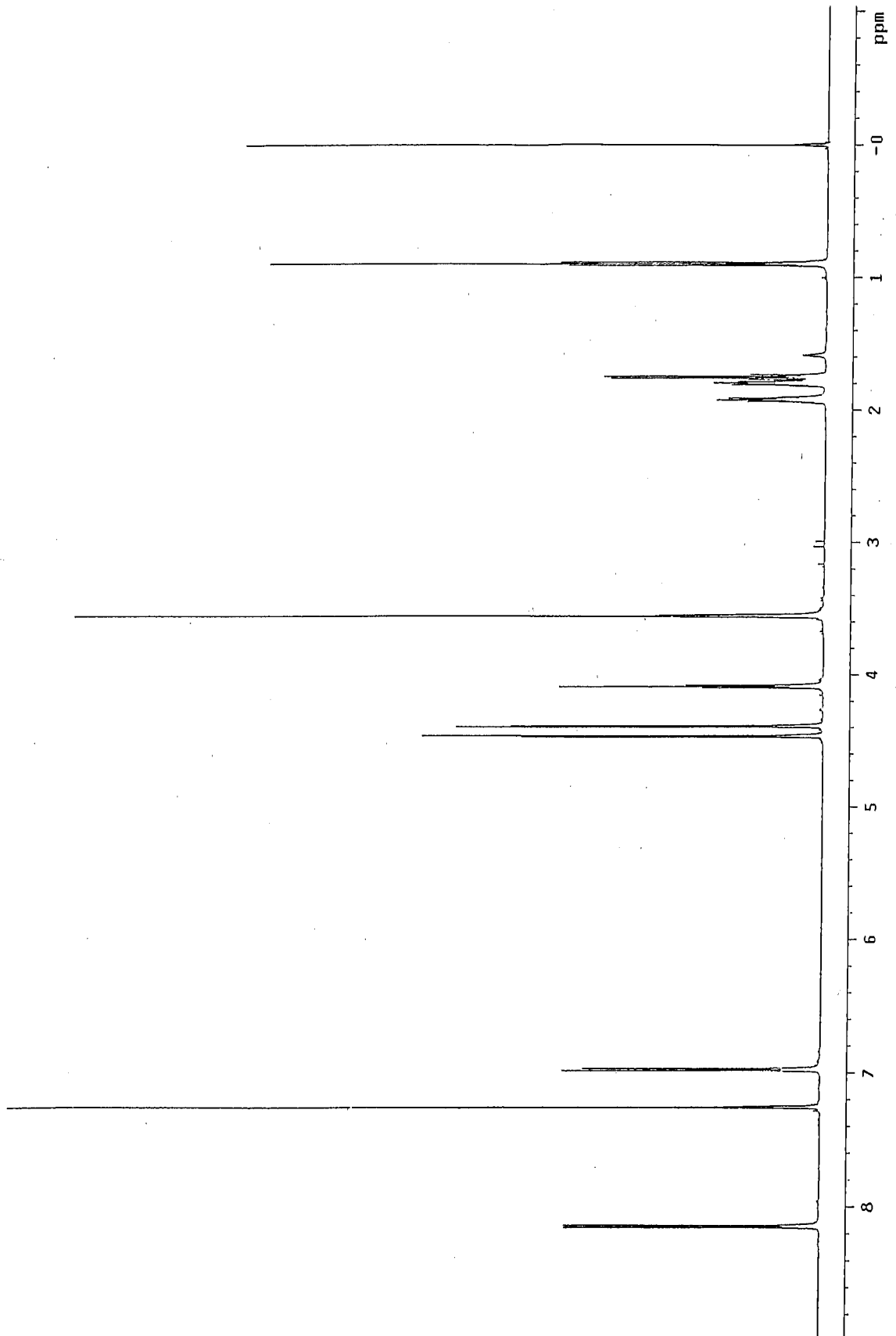


6

Perkin-Elmer Thermal Analysis



☒ 7



8

Perkin-Elmer Thermal Analysis

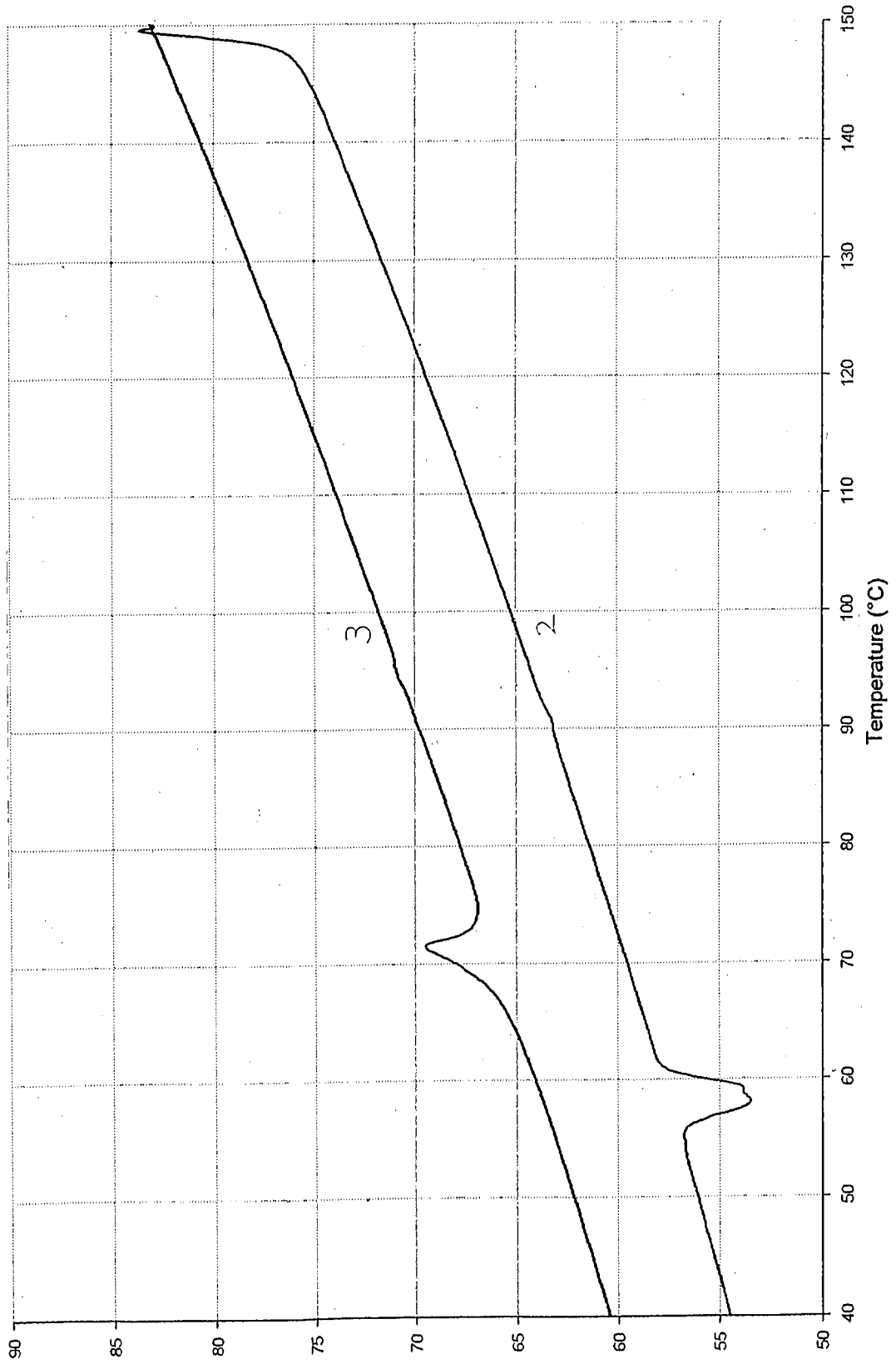


図 9

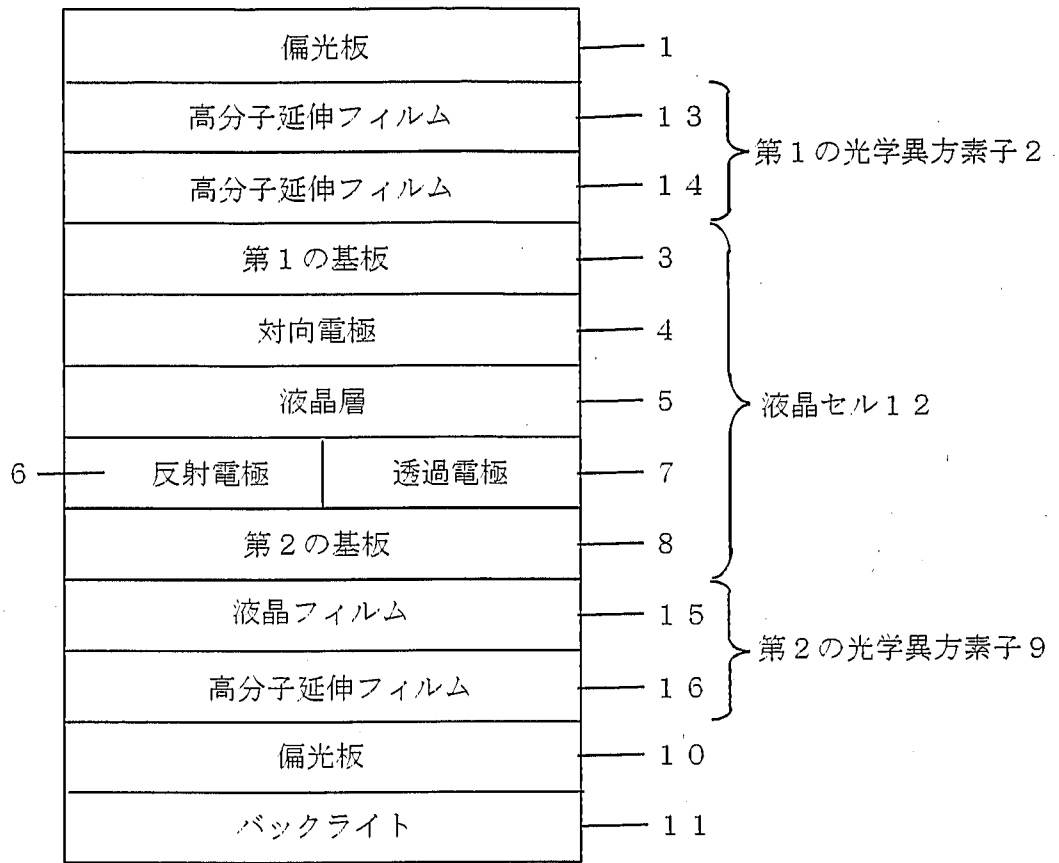
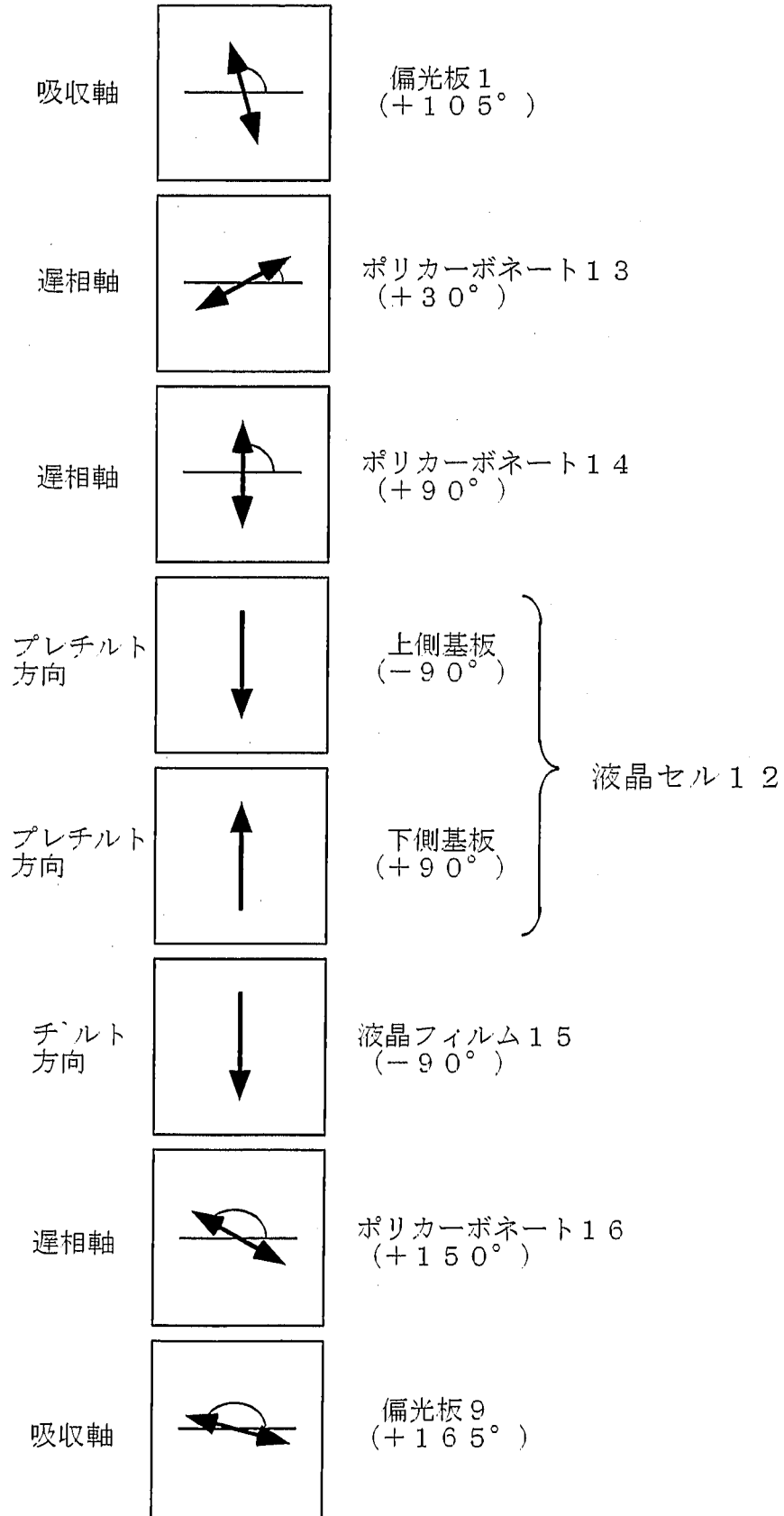


図 10



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/320994

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07D305/06(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i,  
C08F20/30(2006.01)n, C08G65/18(2006.01)n

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)

C07D305/06, G02B1/04, G02F1/13363, C08F20/30, C08G65/18

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
A	JP 2004-315736 A (NIPPON OIL CO., LTD.), 11 November, 2004 (11.11.04), & EP 1469058 A1 & US 2004/209006 A1 & EP 1469058 B1	1-9
A	JP 2004-123597 A (NIPPON OIL CO., LTD.), 22 April, 2004 (22.04.04), & EP 1405850 A1 & JP 2004-123882 A & US 2005/101752 A1	1-9
A	JP 03-239788 A (NIPPON OIL KABUSHIKI KAISHA), 25 October, 1991 (25.10.91), (Family: none)	1-9

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  
05 December, 2006 (05.12.06)

Date of mailing of the international search report  
19 December, 2006 (19.12.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D305/06(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02F1/13363(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)n, C08G65/18(2006.01)n

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 (IPC))  
 Int.Cl. C07D305/06, G02B1/04, G02F1/13363, C08F20/30, C08G65/18

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-315736 A (NIPPON OIL CO LTD) 2004. 11. 11, & EP 1469058 A1 & US 2004/209006 A1 & EP 1469058 B1	1-9
A	JP 2004-123597 A (NIPPON OIL CO LTD) 2004. 04. 22, & EP 1405850 A1 & JP 2004-123882 A & US 2005/101752 A1	1-9
A	JP 03-239788 A (NIPPON OIL KK) 1991. 10. 25, (ファミリーなし)	1-9

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05. 12. 2006	国際調査報告の発送日 19. 12. 2006
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 長部 喜幸 電話番号 03-3581-1101 内線 3452	4C	3437
---	--	----	------