(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
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004826 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 69/54 (2006.01) *C09K 19/38* (2006.01)
C07C 69/73 (2006.01) *G02F 1/13* (2006.01)
C08F 20/30 (2006.01) *G11B 7/135* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/061490

(22) 国際出願日: 2010 年 7 月 6 日(06.07.2010)

(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 2009-161367 2009 年 7 月 8 日(08.07.2009) JP
特願 2010-146738 2010 年 6 月 28 日(28.06.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 **(Asahi Glass Company, Limited.)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１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): 岡田　悟史 **(OKADA Satoshi)** [JP/JP]; 〒9630215 福島県郡山市待池台１－８　郡山西部第二工業団地　ＡＧＣエレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 長谷川　誠 **(HASEGAWA Makoto)** [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 熊井　裕 **(KUMAI Hiroshi)** [JP/JP]; 〒9630215 福島県郡山市待池台１－８　郡山西部第二工業団地　ＡＧＣエレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 永山裕道 **(NAGAYAMA Hiromichi)** [JP/JP]; 〒9630215 福島県郡山市待池台１－８　郡山西部第二工業団地　ＡＧＣエレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP).

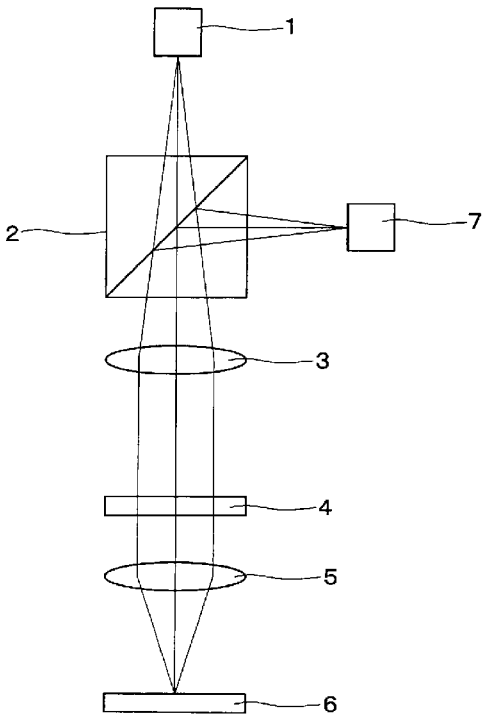
(74) 代理人: 小栗　昌平, 外 **(OGURI Shohei** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) **Title**: DI(METH)ACRYLATE COMPOUND, POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, OPTICALLY ANISOTROPIC MATERIAL, OPTICAL ELEMENT AND OPTICAL INFORMATION RECORDING/REPRODUCING DEVICE

(54) 発明の名称 : ジ（メタ）アクリレート化合物、重合性液晶性組成物、光学異方性材料、光学素子および光情報記録再生装置

[図4]



(57) **Abstract**: Disclosed are an optically anisotropic material having good light resistance and a di(meth)acrylate compound represented by formula (1) and a polymerizable liquid crystal composition that are suitable for producing said optically anisotropic material. Also disclosed are an optical element having good light resistance and an optical information recording/reproducing device using the same. $CH_2=CR^1\text{-}COO\text{-}(K)_m\text{-}E^1\text{-}E^2\text{-}(E^3)_f\text{-}(L)_n\text{-}OCO\text{-}CR^2=CH_2$ (1)

(57) 要約:　本発明は、耐光性が良好な光学異方性材料とその製造に好適な、下記式（１）で表されるジ（メタ）アクリレート化合物および重合性液晶性組成物を提供する。また、耐光性の良好な光学素子と、これを用いた光情報記録再生装置を提供する。
$CH_2=CR^1-COO-(K)_m-E^1-E^2-(E^3)_f-(L)_n-OCO-CR^2=CH_2$　（１）

WO 2011/004826 A1

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ジ（メタ）アクリレート化合物、重合性液晶性組成物、光学異方性材料、光学素子および光情報記録再生装置

技術分野

[0001] 本発明は、ジ（メタ）アクリレート化合物、重合性液晶性組成物、光学異方性材料、光学素子および光情報記録再生装置に関する。

背景技術

[0002] ＣＤ（Ｃｏｍｐａｃｔ　Ｄｉｓｋ）およびＤＶＤ（Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｖｅｒｓａｔｉｌｅ　Ｄｉｓｋ）などの光ディスクの表面には、ピットと呼ばれる凹凸が設けられている。光ヘッド装置は、光ディスクにレーザ光を照射し、その反射光を検出することによって、ピットに記録された情報を読み取ることのできる装置である。

[0003] 例えば、光源から出射された直線偏光は、ビームスプリッタ、コリメータレンズ、位相差板および対物レンズを経由して、光ディスクの情報記録面に到達する。ここで、往路の直線偏光は、ビームスプリッタをそのまま透過した後、位相差板で円偏光に変換される。この円偏光は、光ディスクの情報記録面で反射されて逆回りの円偏光となった後、往路とは逆に対物レンズ、位相差板およびコリメータレンズの順で復路を辿る。そして、復路の位相差板によって、入射前と直交する直線偏光に変換される。これにより、復路の光は、直線偏光の方向が往路の光とは９０度ずれ、ビームスプリッタを通過する際に、進行方向が９０度曲げられて光検出器に到達する仕組みとなっている。

[0004] 光ヘッド装置では、情報の読み出しや書き込みの際に光ディスクに面ぶれなどが発生すると、ビームスポットのフォーカス位置が記録面からずれるので、これを検出し補正してビームスポットを記録面上の凹凸ピットに追従させるサーボ機構が必要になる。こうした機構は、レーザ光源によって照射さ

れたビームスポットの焦点を記録面上に合わせてトラック位置を検出し、目的とするトラックを追従するよう構成される。また、光ヘッド装置では、記録面上でピットに当らずに反射されたレーザ光が、そのまま光源まで戻らないようにする必要もある。

[0005] こうしたことから、光ヘッド装置には、光源からのレーザ光を変調（偏光、回折、位相調整など）させる光学素子が必要となる。例えば、上記の位相差板は、位相差板の光軸と入射光の位相面とのなす角度により、入射光に異なる屈折率を与え、さらに複屈折により生じる２成分の光の位相をずらす効果を有している。位相のずれた２つの光は、位相差板から出射されるときに合成される。位相のずれの大きさは、位相差板の厚みによって決まるので、厚みを調節することにより、位相をπ／２だけずらす１／４波長板、πずらす１／２波長板などが作製される。例えば、１／４波長板を通過した直線偏光は円偏光となるが、１／２波長板を通過した直線偏光は、偏光面が９０度傾いた直線偏光となる。このような性質を利用し、複数の光学素子を組み合わせることで、上記のサーボ機構が構成される。また、記録面上でピットに当らずに反射されたレーザ光が、そのまま光源まで戻らないようにする際にも、上記光学素子が利用されている。

[0006] 上記の光学素子は、液晶材料を用いて作製できる。例えば、重合性官能基を有する液晶分子は、重合性モノマーとしての性質と液晶としての性質とを併せ持つ。したがって、重合性官能基を有する液晶分子を配向させた後に重合を行うと、液晶分子の配向が固定された光学異方性材料が得られる。光学異方性材料は、メソゲン骨格に由来する屈折率異方性などの光学異方性を有するので、この性質を利用して回折素子や位相差板などが作製される。光学異方性材料としては、例えば、特許文献１に、CH_2＝ＣＨ－ＣＯＯ－Ｐｈ－ＯＣＯ－Ｃｙ－Ｚ（Ｚ：アルキル基）で表される化合物を含む液晶性組成物を重合してなる光学異方性材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開２００４－２６３０３７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、上述した光学素子には、一般に次のような特性を有することが好ましい。

１）使用波長や用途に応じて適正なリタデーション値（Ｒｄ値）を持っていること。

２）面内の光学特性（Ｒｄ値、透過率など）が均一であること。

３）使用波長において、散乱や吸収がほとんど無いこと。

４）素子を構成する他の材料と光学特性を合わせやすいこと。

５）使用波長において、屈折率や屈折率異方性の波長分散が小さいこと。

[0009] 特に、１）の適正なＲｄ値を有することは重要である。ここで、Ｒｄ値は、屈折率異方性（Δｎ）と光の伝播方向の厚さ（ｄ）を用いて、Ｒｄ＝Δｎ×ｄの関係によって定まる値である。所望のＲｄ値を得ようとした場合、光学素子を形成する液晶材料のΔｎが小さいと、厚さｄを大きくする必要が生じる。しかし、厚さｄが大きくなると液晶が配向し難くなるため、所望の光学特性を得ることが困難となる。一方、Δｎが大きいと、厚さｄを小さくする必要が生じるが、その場合には精密な厚さ制御が困難となる。したがって、液晶材料では、適正なΔｎ値を有することが非常に重要となる。

[0010] 近年、光学ディスクの大容量化を図るため、情報の書き込みや読み取りに使用するレーザ光を短波長化して、光学ディスク上の凹凸ピットサイズをより小さくすることが進められている。例えば、ＣＤでは波長７８０ｎｍ、ＤＶＤでは波長６５０ｎｍ、ＢＤ（ブルーレイディスク）では波長４０５ｎｍのレーザ光が使用されている。次世代光記録メディアではさらに短波長化されることも考えられ、波長３００～４５０ｎｍのレーザ光（以下、青色レーザ光とも記す。）の使用は、今後益々増加する傾向にある。しかしながら、特許文献１に記載された光学異方性材料では、青色レーザ光に対する耐性が十分でなかった。

[0011] 例えば、青色レーザ光を光源とする光ヘッド装置に、液晶を用いて作製された位相差板を配置すると、時間の経過に伴って収差が発生したり、透過率が低下したり、Ｒｄ値が変動したりすることがある。これは、青色レーザ光に曝露されたことにより、位相差板の構成材料にダメージが発生したためと考えられる。収差が発生すると、光源から出射してコリメータレンズや位相差板を通過した光（光束）が、対物レンズを通過して記録媒体の表面に到達したときに、１点に結像できなくなる。すると、光の利用効率が低下してしまい、情報の読み出しや書き込みの効率が低下する。また、透過率が低下すると、記録媒体の表面や光検出器に到達する光の強度が弱くなり、上記と同様に、情報の読み出しや書き込みの効率が低下する。さらに、Ｒｄ値が変動すると、例えば、波長板においては、所望の楕円率または直線偏光の消光比が維持できなくなる。その結果、光ヘッド装置として機能しなくなるおそれが生じる。

[0012] ところで、通常、光学素子を小型化、高効率化するには、高い屈折率異方性を有する材料が必要とされる。一般に、高い屈折率異方性を有する材料は、高い屈折率を有するが、高屈折率材料は、屈折率の波長分散が大きいため、短波長の光に対する吸収が大きい（すなわち、材料のモル吸光係数が大きい）という傾向を持つ。それ故、従来の高屈折率材料には、青色レーザ光のような短波長の光に対する耐性が低いという問題があった。

[0013] 耐光性の向上を図るには、材料のモル吸光係数を小さくするのがよく、例えば、全脂環構造などの芳香環を含まない構造の化合物とすることが考えられる。しかしながら、全脂環型液晶モノマーは、一般にΔｎが小さく、ポリマーにすることでΔｎがさらに小さくなったり、あるいは、等方性となったりして、所望の液晶性が得られ難くなるという問題があった。

[0014] 例えば、下記の２つの全脂環型液晶モノマーは、光学的異方性（複屈折性）を発現するものの、重合により等方性のポリマーとなる。

$CH_2=CH-COO-Cy-Cy-C_3H_7$

$CH_2=CH-COO-Cy-Cy-C_5H_{11}$

このため、異方性のポリマーとするには、他の化合物との混合が必要になる。しかし、上記モノマーの光学的異方性を示す温度範囲は広くはなく、他の化合物と混合しても所望の液晶性を有する組成物とするのは困難であった。

[0015] 本発明は、上記点に鑑みてなされたものである。すなわち、波長３００ｎｍ～４５０ｎｍのレーザ光を変調する光学素子には、この波長帯の光に曝されても劣化が少なく耐久性に優れ、且つ、液晶性にも優れた光学異方性材料が求められている。こうした光学異方性材料には、それを重合によって製造するための構成原料である重合性液晶性組成物の組成が重要となる。そして、さらにその重合性液晶性組成物を構成する化合物の構造が極めて重要となる。そこで、本発明は、青色レーザ光に対する耐光性が良好であって、重合後に単独でまたは他の化合物とともに所望の重合性液晶性組成物を構成できるジ（メタ）アクリレート化合物と、このジ（メタ）アクリレート化合物を含む重合性液晶性組成物とを提供することを目的とする。

[0016] また、本発明は、青色レーザ光に対する耐光性が良好な光学異方性材料を提供することを目的とする。

[0017] さらに、本発明は、青色レーザ光に対する耐光性の良好な光学素子と、これを用いた光情報記録再生装置とを提供することを目的とする。

[0018] 本発明の他の目的および利点は、以下の記載から明らかとなるであろう。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明の第１の態様は、下記式（１）で表され、

$CH_2=CR^1-COO-(K)_m-E^1-E^2-(E^3)_f-(L)_n-OCO-CR^2=CH_2$ （１）

式中、R^1およびR^2はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、

ｍおよびｎはそれぞれ独立に０または１であり、

Ｋは、$-(CH_2)_pCOO-$、$-(CH_2)_pOCO-$、$-(CH_2)_pO-$または$-(CH_2)_p-$であり（但し、それぞれのｐは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素

原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、

Ｌは、－ＯＣＯ（CH_2）$_q$－、－ＣＯＯ（CH_2）$_q$－、－Ｏ（CH_2）$_q$－または－（CH_2）$_q$－であり（但し、それぞれのｑは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、

E^1およびE^2は、それぞれ独立に、トランス－１，４－シクロヘキシレン基またはトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、且つ、E^1およびE^2のいずれか一方はトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり（但し、E^1およびE^2におけるトランス－１，４－シクロヘキシレン基およびトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子またはメチル基に置換されていてもよい。）、

E^3は、トランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基であり（但し、E^3におけるトランス－１，４－シクロヘキシレン基および１，４－フェニレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子またはメチル基に置換されていてもよい。）、

ｆは０または１である、ジ（メタ）アクリレート化合物に関する。

[0020] 本発明の第１の態様において、式（１）中、E^1がトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、

E^2がトランス－１，４－シクロヘキシレン基であることが好ましい。

[0021] 本発明の第１の態様において、式（１）中、Ｋは、－（CH_2）$_p$ＣＯＯ－または－（CH_2）$_p$－であり（但し、それぞれのｐは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0022] 本発明の第１の態様において、式（１）中、ｆが０であることが好ましい。

[0023] 本発明の第２の態様は、本発明の第１の態様のジ（メタ）アクリレート化合物を含む、重合性液晶性組成物に関する。

[0024] 本発明の第２の態様の重合性液晶組成物は、重合性カイラル材料を含有してなる重合性コレステリック液晶組成物とすることができる。

[0025] 本発明の第３の態様は、本発明の第２の態様の重合性液晶性組成物の重合体からなる、光学異方性材料に関する。

[0026] 本発明の第４の態様は、本発明の第３の態様の光学異方性材料を有する、光学素子に関する。

[0027] 本発明の第５の態様は、光記録媒体に情報を記録する、および／または、光記録媒体に記録された情報を再生する光情報記録再生装置であって、

本発明の第４の態様の光学素子を有する、光情報記録再生装置に関する。

発明の効果

[0028] 本発明の第１の態様によれば、青色レーザ光に対する耐光性が良好であって、重合後に所望の液晶性を発現する重合性液晶性組成物を構成するのに好適で、ひいては、青色レーザ光に対する耐光性が良好な光学異方性材料を得るのに好適なジ（メタ）アクリレート化合物とすることができる。

[0029] 本発明の第２の態様によれば、青色レーザ光に対する耐光性が良好であって、重合後に所望の液晶性が得られ、ひいては、青色レーザ光に対する耐光性が良好な光学異方性材料を得るのに好適な重合性液晶性組成物とすることができる。

[0030] 本発明の第３の態様によれば、青色レーザ光に対する耐光性が良好な光学異方性材料とすることができる。

[0031] 本発明の第４の態様によれば、青色レーザ光に対する耐光性の良好な光学素子とすることができる。

[0032] 本発明の第５の態様によれば、大容量化に適した光情報記録再生装置とすることができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図１化合物（１Ａ－１）の合成方法（１）を示す図である。

[図2]図２は化合物（１Ａ－１）の合成方法（２）を示す図である。

[図3]図３は化合物（１Ａ－２）の合成方法を示す図である。

[図4]図４は本発明の実施形態である光情報記録再生装置の構成図である。

[図5]図５は本発明の化合物（１Ａ－１－３）のＩＲスペクトルを示す図である。

[図6]図６は本発明の化合物（１Ａ－２－３）のＩＲスペクトルを示す図である。

[図7]図７は本発明の化合物（１Ａ－１－４）のＩＲスペクトルを示す図である。

[図8]図８は本発明の硬化膜Ｊ３の右円偏光における透過率スペクトルである。

[図9]図９は本発明の硬化膜Ｋ３の右円偏光における透過率スペクトルである。

[図10]図１０は本発明の硬化膜Ｌ３の右円偏光における透過率スペクトルである。

[図11]図１１は本発明の硬化膜Ｍ３の右円偏光における透過率スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0034] これまでに、全脂環型化合物のトランス－１，４－シクロヘキシレン基をトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基で置換すると液晶性が向上することが知られている。例えば、日本国特開昭５７－１３０９２９号公報、日本国特開２００１－００２６１９号公報、および学術雑誌Ｃｈｉｍｉａ（１９８２年）の第３６巻のｐ．４６０－４６２には、トランス－２，６－ジ置換トランスデカヒドロナフタレン誘導体について開示または報告がなされている。しかしながら、こうした化合物は、いずれも非重合性の液晶性化合物である。

[0035] そこで、本発明者は、鋭意研究した結果、下記式（１）で表される化合物であれば、青色レーザ光に対する耐光性が良好であって、重合後に単独もしくは他の組成化合物とともに所望の液晶性が得られることを見出した。式（１）において、E^1およびE^2は、それぞれ独立に、トランス－１，４－シク

ロヘキシレン基またはトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、且つ、Ｅ[1]およびＥ[2]のいずれか一方はトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基である。

$CH_2=CR^1-COO-(K)_m-E^1-E^2-(E^3)_f-(L)_n-OCO-CR^2=CH_2$ （１）

[0036] 以下、本発明のジ（メタ）アクリレート化合物について説明する。尚、説明の都合上、以下の説明では、Ｒ[1]およびＲ[2]が水素原子であるアクリレート化合物のみならず、Ｒ[1]および／またはＲ[2]がメチル基であるメタクリレート化合物も、アクリレート化合物と総称することとする。また、本明細書においては、式（１）で表される化合物をジアクリレート化合物（１）とも記す。他の化合物についても同様とする。また、本明細書におけるトランス－１，４－シクロヘキシレン基およびトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子が他の基で置換されていない無置換の基であってもよく、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子またはメチル基で置換されていてもよい。さらに、本明細書においては、液晶性と重合性とを併有する化合物を重合性液晶という。また、波長の範囲は、記載されている特定の波長を中心に±２ｎｍの範囲までを含むものする。屈折率異方性はΔｎと略記する。

[0037] 本発明のジアクリレート化合物は、上記の式（１）で表される化合物である。ジアクリレート化合物（１）は、重合性と液晶性とを併有する、もしくは、重合性を有するとともに組成物の成分として組成物の液晶性を損ねることは無い。

[0038] ジアクリレート化合物（１）において、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基であるが、水素原子であることが好ましい。Ｒ[1]およびＲ[2]が水素原子であれば、後述するジアクリレート化合物（１）を含む重合性液晶性組成物を光重合させて光学異方性材料を得る際に、重合を速やかに進行させることができる。また、この光学異方性材料を有する光学素子の特性が、温度などの外部環境の影響を受け難くなって、光学素子の面内におけ

るリタデーションのばらつきが小さくなるという利点もある。

[0039] ジアクリレート化合物（１）において、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０または１である。

[0040] ジアクリレート化合物（１）において、Ｋは、－（ＣＨ$_2$）$_p$ＣＯＯ－、－（ＣＨ$_2$）$_p$ＯＣＯ－、－（ＣＨ$_2$）$_p$Ｏ－または－（ＣＨ$_2$）$_p$－であり（但し、それぞれのｐは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。Ｋは、－（ＣＨ$_2$）$_p$ＣＯＯ－または－（ＣＨ$_2$）$_p$－であることが好ましく、特に－(ＣＨ$_2$)$_p$ＣＯＯ－であることが好ましい。

[0041] ジアクリレート化合物（１）において、Ｌは、－ＯＣＯ（ＣＨ$_2$）$_q$－、－ＣＯＯ（ＣＨ$_2$）$_q$－、－Ｏ（ＣＨ$_2$）$_q$－または－（ＣＨ$_2$）$_q$－であり（但し、それぞれのｑは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。Ｌは、－ＯＣＯ（ＣＨ$_2$）$_q$－または－（ＣＨ$_2$）$_q$－であることが好ましく、特に－ＯＣＯ（ＣＨ$_2$）$_q$－であることが、化合物の液晶性発現に有利であり、好ましい。

[0042] 一般に、重合性液晶を重合させると、重合の前後でΔｎの値が低下する傾向がある。しかしながら、Ｋ、Ｌが、ポリメチレン基を有する基である場合には、重合の前後におけるΔｎ値の低下を抑制することができる。さらに、重合前の液晶性確保という点から、ｐ、ｑはそれぞれ独立に、２～４の整数であることが好ましい。

[0043] ジアクリレート化合物（１）において、Ｅ^1、Ｅ^{2}は、それぞれ独立に、トランス－１，４－シクロヘキシレン基またはトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基である。トランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、トランス－１，４－シクロヘキシレン基に比べて粘度が高いことから、ジアクリレート化合物（１）が有するデカヒドロナフタレン基は１個であることが好ましい。すなわち、Ｅ^{1}およびＥ^{2}の一方がトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、他方がトランス－１，４－シクロヘキシレン基であるこ

とが好ましい。これにより、ジアクリレート化合物（１）を含む重合性液晶性組成物をセルに注入した場合、あるいは、この組成物を基板上に流延した場合、均一な厚みの膜を形成しやすい。

[0044] さらに、上記の場合において、重合後の光学異方性材料の安定性が増すことから、重合後のアクリル主鎖に近い位置にトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基があることが好ましい。例えば、E^1がトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、E^2がトランス－１，４－シクロヘキシレン基である場合の方が、E^1がトランス－１，４－シクロヘキシレン基であり、E^2がトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基である場合に比べて好ましい。

なお、ジアクリレート化合物（１）において、ｆは０であることが好ましい。

[0045] ジアクリレート化合物（１）は、トランス－２，６－デカヒドロナフタレン基を有し、好ましくはさらにトランス－１，４－シクロヘキシレン基を有する。したがって、ジアクリレート化合物（１）は、青色レーザ光の波長域におけるモル吸光係数が小さくなり、青色レーザ光に対する耐光性が高くなる。そのため、ジアクリレート化合物（１）を用いた重合性液晶性組成物から得られる光学異方性材料は、青色レーザ光に対して充分な耐久性を有するものとなる。

前記したように、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基にポリメチレン基を有する構造が結合させることにより、重合の前後でのΔｎの値の低下を抑制できる。

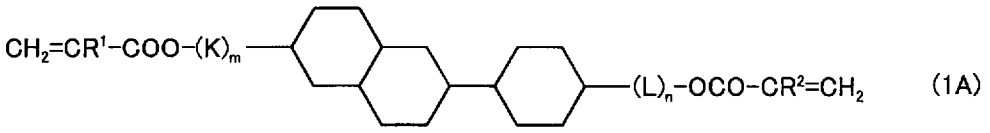
[0046] ところで、ポリメチレン基を有する重合性液晶は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が直接メソゲンに結合した重合性液晶に比べて、重合前のモノマーの液晶性が低減してしまうことが知られている。一般のジアクリレート化合物においてはより顕著であり、脂環型ジアクリレート化合物において液晶性を発現している例はなく、重合性液晶性組成物への脂環型ジアクリレート化合物の高濃度導入の妨げとなっていた。しかし、ジア

クリレート化合物（１）は、液晶性の大きなトランス－２，６－トランスデカヒドロナフタレン基を有するので、ポリメチレン基を有する構造を導入しても重合前のモノマーで液晶性を維持することが可能であり、重合性液晶性組成物への高濃度導入も可能である。

[0047] 以上より、ジアクリレート化合物（１）を使用して得られる光学素子は、光ヘッド装置に利用した場合に良好な光の利用効率を得ることができる。すなわち、ジアクリレート化合物（１）を用いることにより、青色レーザ光に対して充分な耐久性を有し、位相差等の特性にも優れる光学素子が提供される。

[0048] ジアクリレート化合物（１）の具体例としては、下記の化合物（１Ａ）が挙げられる。

[0049] [化1]



(1A)

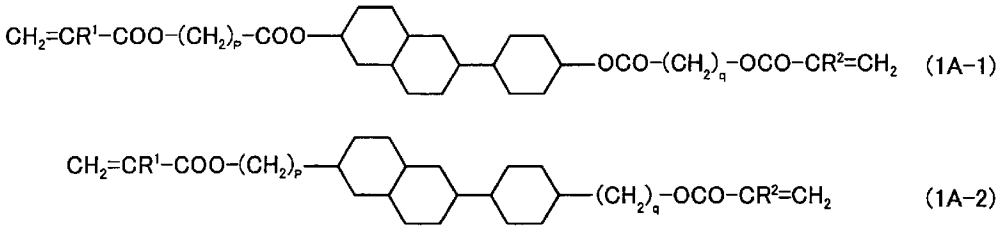
[0050] 化合物（１Ａ）において、R^1およびR^2は水素原子であり、ｍおよびｎはそれぞれ独立に０または１であることが好ましい。Ｋは、－（CH_2）$_p$ＣＯＯ－、－（CH_2）$_p$ＯＣＯ－、－（CH_2）$_p$Ｏ－または－（CH_2）$_p$－であり、Ｌは、－ＯＣＯ（CH_2）$_q$－、－ＣＯＯ（CH_2）$_q$－、－Ｏ（CH_2）$_q$－または－（CH_2）$_q$－であり、液晶性確保の観点からｐ、ｑはそれぞれ独立に２～４の整数が特に好ましい。

[0051] E^1およびE^2におけるトランス－１，４－シクロヘキシレン基およびトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部が、フッ素原子またはメチル基に置換されていてもよい。但し、本発明においては、トランス－１，４－シクロヘキシレン基およびトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子が他の基で置換されていない無置換の基である

ことが好ましい。

[0052] 化合物（１Ａ）としては、以下に示す化合物が好ましく挙げられる。但し、ｐ、ｑはそれぞれ独立に２～４の整数であることが好ましい。トランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、液晶性を発現させる点から、トランス－２，６－トランスデカヒドロナフタレン基とすることが好ましい。

[0053] [化2]



[0054] 本発明のジアクリレート化合物（１）の合成方法について、具体例を挙げて説明する。但し、以下に記載する方法以外の方法によっても合成可能であることは言うまでもない。

[0055] ＜化合物（１Ａ－１）の合成（１）＞

図１に示すように、まず、化合物（１１）をモルホリン、メチルビニルケトンおよび酢酸－酢酸ナトリウム水溶液と順次反応させて、化合物（１２）を得る。次に、イソプロピルアミンを溶媒として、化合物（１２）をエチレンジアミン（ＥＤＡ）存在下でリチウム（Ｌｉ）を用いて還元し、化合物（１３）を得る。次に、アセトン／水を溶媒として、化合物（１３）を触媒量のピリジニウム－パラトルエンスルホン酸（ＰＰＴＳ）と反応させ、化合物（１４）を得る。次に、化合物（１４）を水素化ジイソブチルアルミニウムとＩＰＡ当量より調整したイソプロポキシジイソブチルアルミニウム（ＤＩＢＡＯ－ｉ－Ｐｒ）を用いて還元し、化合物（１５）を得る。化合物（１５）を４－ブロモブチル酸クロリドと反応させることにより、化合物（１６）を得る。次に、ヘキサメチルリン酸トリアミド（ＨＭＰＡ）を溶媒として、化合物（１６）をアクリル酸ナトリウムと反応させる。これにより、化合物（１Ａ－１）でｐ＝３、ｑ＝３の化合物（１Ａ－１－３）が得られる。

[0056] ＜化合物（１Ａ－１）の合成（２）＞

図２に示すように、上記化合物（１３）を水素化リチウムアルミニウム（ＬｉＡｌＨ$_4$）を用いて還元し、化合物（２２）を得る。次に、化合物（２２）を化合物（２３）と反応させることにより、化合物（２４）を得る。次に、アセトン／水を溶媒として、化合物（２４）を触媒量のピリジニウム - パラトルエンスルホン酸（ＰＰＴＳ）と反応させ、化合物（２５）を得る。次に、化合物（２５）を水素化ホウ素ナトリウム（ＮａＢＨ$_4$）を用いて還元し、化合物（２６）を得る。化合物（２６）を化合物（２７）と反応させることにより、化合物（２８）を得る。次に、ヘキサメチルリン酸トリアミド（ＨＭＰＡ）を溶媒として、化合物（２８）をアクリル酸ナトリウムと反応させる。これにより、化合物（１Ａ－１）でｐ≠ｑの化合物（１Ａ－１－ｐ，ｑ）が得られる。

[0057] ＜化合物（１Ａ－２）の合成＞

図３に示すように、（メトキシメチル）トリフェニルホスホニウムクロリドとカリウムーｔｅｒｔーブトキシドを反応させたものと、化合物（１４）を反応させ、化合物（１７）を得、これを酸、塩基で順次処理することで、化合物（１８）を得る。次に、ジエチルホスホノ酢酸エチルと水素化ナトリウムを反応させたものに、化合物（１８）を反応させて、化合物（１９）を得る。次に、化合物（１９）をパラジウム／活性炭素（Ｐｄ／Ｃ）存在下、水素ガスと反応させて、化合物（２０）を得る。次に、化合物（２０）を水素化リチウムアルミニウムを用いて還元し、化合物（２１）を得る。次に、化合物（２１）をアクリル酸クロリドと反応させる。これにより、化合物（１Ａ－２）でｐ＝３、ｑ＝３の化合物（１Ａ－２－３）が得られる。

[0058] 本発明のジアクリレート化合物（１）は、光学異方性材料を得るための重合性液晶性組成物の一成分として使用されることが好ましい。ジアクリレート化合物（１）は、単独で液晶性を示しやすく、若しくは他の成分とともに用いられて得られる組成物の液晶性を損なうことが少ないため、ジアクリレート化合物（１）を１種以上含む重合性液晶性組成物は、広い温度範囲で液

晶性を示して取り扱いが容易となる。この場合、重合性液晶性組成物は、ジアクリレート化合物（１）以外の液晶性化合物を含んでいてもよい。

[0059] 重合性液晶性組成物に含まれるジアクリレート化合物（１）以外の液晶性化合物としては、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましく、アクリロイルオキシ基を有する化合物が特に好ましい。また、この液晶性化合物は、青色レーザ光に対する耐久性を高くする点から、メソゲン構造中に芳香環構造を含まないことが好ましい。但し、これに限られるものではなく、液晶性の拡大、高Δｎおよびリタデーション保持の点を考慮して、芳香環構造を含んでいてもよい。また、同じく青色レーザ光に対する耐久性の観点から、低モル吸光係数、液晶相構造の高密度化などの効果を持つフッ化アルキレン鎖を持つ液晶性化合物も好ましく使用することができる。

[0060] ジアクリレート化合物（１）以外の重合性の液晶性化合物または構造が類似した重合性の非液晶性化合物としては、公知の種々のものが使用できるが、好ましい化合物として、以下に示すような単官能の化合物（２Ａ）や２官能の化合物（２Ｂ）等がある。

[0061] $CH_2=CR^3-COO-R^4-A^1-Y^1-A^2-A^3-A^4-R^5$ （２Ａ）

$CH_2=CR^6-COO-R^7-A^5-Y^2-A^6-Y^3-A^7-Y^4-A^8-R^8-OCO-CR^9=CH_2$ （２Ｂ）

[0062] Ｒ[3]、Ｒ[6]およびＲ[9]は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表す。

Ｒ[4]、Ｒ[7]およびＲ[8]は、それぞれ独立して単結合または炭素数が１～１５のアルキレン基を表し、アルキレン基の場合には、それぞれ独立してアルキレン基の炭素－炭素結合間または環基と結合する末端にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、また、環基と結合する末端にカルボキシル基を有していてもよく、さらにこのアルキレン基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0063] Ｒ[5]は、炭素数が１～１２のアルキル基、炭素数が１～１２のアルコキシ基、炭素数が１～１２のアルキルカルボニルオキシ基またはフッ素原子であり

、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルカルボニルオキシ基の場合には、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0064] Y^1およびY^2は、それぞれ独立して単結合または－ＣＯＯ－を表し、Y^3は、単結合または－CH_2－CH_2－を表し、Y^4は、単結合または－ＯＣＯ－を表す。

[0065] A^1、A^2、A^3、A^4、A^5、A^6、A^7およびA^8は、それぞれ独立して、単結合、トランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基を表す。ただし、A^1、A^2及びA^3のうち１つは、ナフタレン－１，４－ジイル基、ナフタレン－１，５－ジイル基、ナフタレン－２，６－ジイル基またはトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であってもく、A^1、A^2、A^3およびA^4の組み合わせ及びA^5、A^6、A^7およびA^8の組み合わせは、それぞれ独立して単結合は２個以下であり、且つ、少なくとも１つはトランス－１，４－シクロヘキシレン基であり、且つ、１，４－フェニレン基が３個連続していることはなく、トランス－１，４－シクロヘキシレン基、１，４－フェニレン基、ナフタレンージイル基またはトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基の水素原子の一部または全部がフッ素原子もしくはメチル基に置換されていてもよい。

[0066] 重合性液晶性組成物は、非液晶性の重合性化合物や非重合性の液晶性化合物を含むことができる。但し、重合性の液晶性化合物を５０質量%以上含むことが好ましく、８０質量%以上含むことがより好ましい。また、重合性液晶性組成物が、１種以上のジアクリレート化合物（１）と１種以上のジアクリレート化合物（１）以外の重合性液晶性化合物とを含む場合、ジアクリレート化合物（１）とジアクリレート化合物（１）以外の重合性液晶性化合物の合計量に対するジアクリレート化合物（１）の割合は、５モル%～１００モル%とすることが好ましい。中でもその割合は２０モル%以上、特には５０モル%以上とすることが好ましい。

[0067] 非重合性非液晶性化合物としては、例えば、重合開始剤、重合禁止剤、カ

イラル剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤および色素などの添加剤が挙げられる。添加剤の量は、重合性液晶性組成物に対して５質量%以下とすることが好ましく、２質量%以下とすることがより好ましい。その他の非重合性化合物を加える場合には、本発明の効果を損しない範囲内で用いる。具体的には、その他の化合物の量は１０質量%以下が好ましく、５質量%以下がより好ましい。

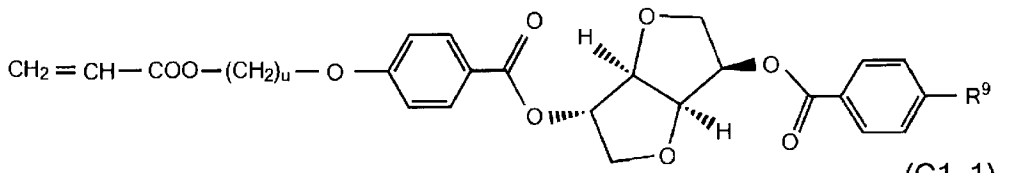
[0068] 非液晶性の重合性化合物としては、カイラル剤（またはカイラルドーパント）が挙げられる。これを重合性液晶性組成物に添加することによって、重合性コレステリック液晶組成物を得ることができる。コレステリック液晶は、ネマチック液晶やスメクチック液晶とは異なる光学的性質を有するため、ネマチック液晶組成物またはスメクチック液晶組成物等の重合性液晶組成物では実現できない光学素子の作成が可能である。

[0069] コレステリック液晶は、多数の層の重なりからなり、その一つの薄い層内において、液晶分子は長軸を層と平行にするとともに方向を揃えて並んでいる。また、分子の方向は、隣接する層ごとに少しずつ異なっており、全体として螺旋構造をなしている。このため、液晶分子は特異な光学的性質を示す。具体的には、液晶分子が螺旋状に捩れた配向を有する結果、螺旋ピッチに対応して左／右円偏光成分のいずれか一方を選択的に反射する。例えば、選択反射を示す方の円偏光を用いてコレステリック液晶の透過率測定を行うと、急峻な波長依存性を有する透過スペクトル、すなわち、選択反射を持つ波長帯域に矩形を有するスペクトルが得られる。この性質は、特定波長の光を反射するミラー、反射型回折格子、反射帯を利用した屈折率異常分散による円偏光回折素子などに適用できる。

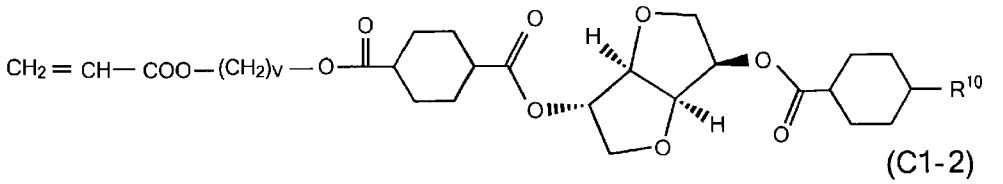
[0070] 重合性カイラルドーパントとしては、特に限定されないが、下記の化合物（Ｃ１－１）～（Ｃ１－４）に示すイソソルビド誘導体またはイソマンニド誘導体からなる重合性カイラルドーパントなどが好ましい。

[0071]

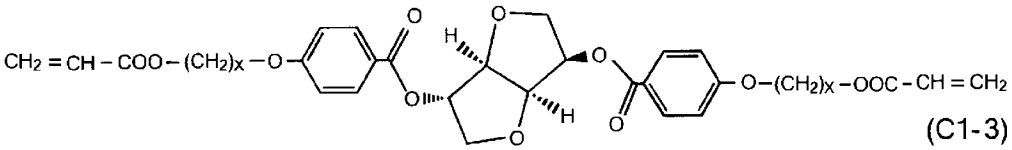
[化3]



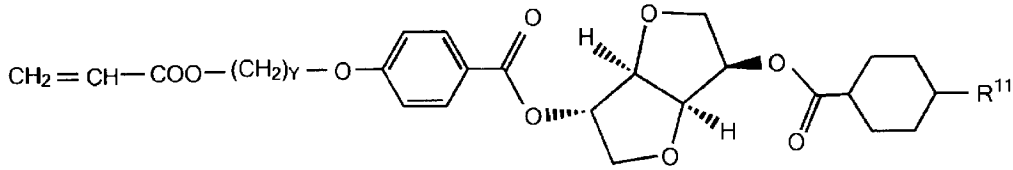
(C1-1)



(C1-2)



(C1-3)



(C1-4)

[0072] 但し、式中の記号は以下の意味を示す。

R^9～R^{11}：それぞれ独立に、炭素数１～８のアルキル基

ｕ、ｖ、ｘ、ｙ：２～８の整数

[0073] 次に、本発明の光学異方性材料について説明する。

本発明の光学異方性材料は、前記の重合性液晶性組成物を、この組成物が液晶相を示す状態で、且つ、液晶が配向した状態で重合することにより得られる重合体からなる。

[0074] 重合性液晶性組成物が液晶相を示す状態に保つためには、雰囲気温度をネマチック相－等方相相転移温度（T_c）（℃）以下にすればよい。但し、T_cに近い温度では重合性液晶性組成物のΔｎが極めて小さくなるので、雰囲気温度の上限は（T_c－１０）（℃）以下とすることが好ましい。

[0075] 重合には、光重合または熱重合などが挙げられるが、液晶性を保持したまま硬化させやすい点から、光重合とすることが好ましい。光重合に用いる光

は、紫外線または可視光線が好ましい。尚、光重合を行う場合は、光重合開始剤を用いることが好ましく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ミヒラーケトン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール類およびチオキサントン類などから適宜選択される光重合開始剤が好ましく用いられる。光重合開始剤は、１種または２種以上を組み合わせて使用できる。光重合開始剤の量は、重合性液晶性組成物の全体量に対して０．０１質量%～５質量%とすることが好ましく、０．０１質量%～２質量%とすることが特に好ましい。

[0076] 光学異方性材料は、上記の重合性液晶性組成物を、表面に配向処理を施した一対の基板間に挟持した状態で重合することにより得られる。以下に、具体例を述べる。

[0077] まず、透明基板を準備する。透明基板としては、例えば、可視光に対する透過率が高い材料からなる基板を用いることができる。具体的には、アルカリガラス、無アルカリガラスおよび石英ガラスなどの無機ガラスの他に、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルアルコール、および、ポリフッ化ビニルなどのフッ素含有ポリマーなどの透明樹脂からなる基板が挙げられる。剛性が高い点で、無機ガラスからなる基板を用いることが好ましい。透明基板の厚みは、特に限定は無いが、通常は０．２ｍｍ～１．５ｍｍとすることができ、好ましくは０．３ｍｍ～１．１ｍｍである。この透明基板には、必要に応じて、アルカリ溶出防止、接着性向上、反射防止またはハードコートなどを目的とした、無機物または有機物などからなる表面処理層が設けられていてもよい。

[0078] 次に、透明基板の表面に配向処理を施す。例えば、透明基板の上に配向膜を形成し、配向膜に対して配向処理を行う。配向膜は、液晶を配向させる機能を有するものであればよく、例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルシンナメートおよびポリスチレンなどの有機材料、または、SiO_2およびAl_2O_3などの無機材料を用いることができる。配向処理は、具体的には、ラビング法などを用いて行うことができる。例えば

、ナイロンやレーヨンなどのラビング布で、配向膜の表面を一方向に擦ることによって、その方向に液晶分子が配向するようにする。また、ラビング法以外にも、SiO_2の斜め蒸着、イオンビーム法または光配向膜などによって、液晶分子の配向を揃えることもできる。

[0079] 次に、配向膜の上に光学異方性材料を形成する。上記の透明基板（以下、第１の基板と称す。）とは別に、表面に配向膜が形成された第２の基板を新たに準備する。この配向膜については、第１の基板と同様にして形成すればよい。次いで、必要に応じて配向膜が形成された側の第２の基板の表面に離型処理を行う。離型剤としては、例えば、フルオロシラン系または含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体などを使用することができる。次に、この第２の基板に第１の基板を重ね合わせて間隔をおいて仮接着するまたは接着する。このとき、第２の基板の離型処理された面と、第１の基板の配向膜が形成された面とが互いに内側を向くようにする。また、外部から重合性液晶性組成物を充填可能な開口部を設けておく。

[0080] 次いで、この開口部を通じて、基板間に重合性液晶性組成物を注入する。注入には、真空注入法を用いてもよいし、大気中で毛細管現象を利用した方法を用いてもよい。重合性液晶性組成物を注入した後は、所定の波長の光を照射して重合性液晶性組成物を重合させる。必要に応じて、光照射の後でさらに加熱処理を行ってもよい。その後、必要に応じて仮接着していた第２の基板を取り除くことによって、第１の基板の上に、配向膜と光学異方性材料とが形成された構造を得ることができる。本実施の形態では、重合性液晶性組成物は、第１の基板の表面と略平行な方向に配向し、光学異方性材料は、この配向が固定された状態で得られる。位相板のようにさらに加工をする必要がない用途では第２の基板を取り除かずにそのまま使用することもできる。

[0081] また、光学異方性材料の形成は、例えば、次のようにして行うこともできる。

[0082] まず、配向膜が形成された第１の基板と、配向膜が形成された上に必要に

応じて離型剤が施された第２の基板とを準備する。次いで、第１の基板に形成された配向膜の上に、光硬化性の重合性液晶性組成物を滴下する。その後、第２の基板を、離型剤の塗布面が重合性液晶性組成物の側になるようにして、第１の基板と重ね合わせる。次いで、所定の波長の光を照射して重合性液晶性組成物を重合させる。その後、必要に応じて第２の基板を除去すると、上記と同様に、第１の基板の上に、配向膜と光学異方性材料とが形成された構造を得ることができる。

[0083] 本発明の光学異方性材料は、光学素子用の材料として用いることができる。上記の説明では、説明を簡単にするため配向膜についてしか触れなかったが、光学特性制御の目的で電極を設けたり、反射型素子として使用する目的で反射膜を設けたりすることにより、光学素子とすることができる。さらに、目的に応じて、基板の表面に、フレネルレンズ構成、回折格子用の格子、色調調整用の着色層または迷光抑制用の低反射層などを設けることが可能である。

[0084] 本発明の光学素子は、２個の光学素子が組み合わされていてもよい。また、光学素子に他の光学素子、例えば、レンズ、波面補正面、位相差板、絞りまたは回折格子等を組み合わせて用いてもよい。光学素子を２個組み合わせる場合には、それぞれ２枚の基板を用いた光学素子を形成してから重ねてもよいし、３枚の基板の中に２層の液晶層を形成するようにしてもよい。

[0085] 本発明の光学異方性材料を用いて、偏光ホログラムなどの回折格子、位相差板および波面補正素子などの光学素子を作製することができる。偏光ホログラムとしては、レーザ光源からの出射光が光ディスクの情報記録面で反射されて発生する信号光を分離し、受光素子へと導光する例が挙げられる。位相差板としては、１／２波長板として使用し、レーザ光源からの出射光の位相差制御を行う例や、１／４波長板として光路中に設置し、レーザ光源の出力を安定化する例などが挙げられる。さらに、本発明の光学異方性材料は、プロジェクタ用の位相差板や偏光子などにも適用可能である。

[0086] 例えば、本発明の光学異方性材料を含む第１の材料からなる第１の部材と

、等方性の屈折率を有する第２の材料からなる第２の部材とが、交互に配置されて格子状を形成している回折格子とすることができる。光学異方性を有する第１の部材と等方性の第２の部材とを交互に配置することにより、これらを透過する光は、入射光の偏光方向により異なる回折を生じ、偏光依存性の回折格子となる。

[0087] 本発明の光学異方性材料を備えた光学素子は、光記録媒体に情報を記録する、および／または、光記録媒体に記録された情報を再生する光情報記録再生装置に用いるのに適している。具体的には、本発明による光学素子は、光情報記録再生装置のレーザ光の光路中に好ましく配置される。特に、ＢＤのような青色レーザ光を用いた光情報記録再生装置用の光ヘッドに好適である。また、これ以外にも、例えば、プロジェクタ用途などにおけるイメージング素子や、波長可変フィルタ用途などにおける通信用デバイスなどでも好ましく用いられる。

[0088] 例えば、上記の回折格子を備えた光情報記録再生装置では、光記録媒体から反射された光は、回折格子によって回折される。尚、この光情報記録再生装置は、回折格子の他に、回折格子に入射する光を発生させる光源、光源から出射された光を光記録媒体に集光する対物レンズ、光記録媒体で反射された光を検出する検出器などを有することができる。

[0089] また、光情報記録再生装置は、本発明の光学異方性材料を用いて作製された位相差板を有することもできる。この場合の位相差板は、光源からの光を透過した後、光ディスクで反射された光の偏光状態を変える役割を果たす。例えば、位相差板を１／４波長板とした場合、光源からの光または光ディスクで反射した光の偏光状態は、この位相差板によって、直線偏光であれば円偏光または楕円偏光に、円偏光であれば直線偏光に偏光面が変えられる。また、１／４波長板に代えて１／２波長板とした場合には、Ｐ偏光であればＳ偏光に、Ｓ偏光であればＰ偏光に、円偏光（右旋）であれば円偏光（左旋）に、円偏光（左旋）であれば円偏光（右旋）に変えられる。

[0090] 図４に、本発明による位相差板が搭載された光情報記録再生装置の一例を

示す。この光情報記録再生装置では、次のようにして、光ディスクに記録された情報が読み出される。

[0091] 光源１から出射された直線偏光は、ビームスプリッタ２、コリメータレンズ３、位相差板４および対物レンズ５を透過した後に、光ディスク６の情報記録面に到達する。この間に、直線偏光は、偏向方向を変えずにビームスプリッタ２を透過した後、１／４波長の位相差を有する位相差板４で円偏光に変換される。その後、光ディスク６の情報記録面で反射されて逆回りの円偏光となり、往路とは逆に、対物レンズ５、位相差板４およびコリメータレンズ３の順で復路を辿ることになる。ここで、復路における位相差板４で、円偏光は、入射前と直交する直線偏光に変換される。これにより、復路の光は、直線偏光の方向が往路の光に対して９０度ずれるので、ビームスプリッタ２を通過する際に進行方向が９０度曲げられて光検出器７に到達する。

[0092] 光源１には、通常の光情報記録再生装置に使用される通常のレーザ光源が使用される。具体的には、半導体レーザが好適であるが、他のレーザであってもよい。位相差板４は、青色レーザ光に対する耐光性が良好であるので、青色レーザ光を光源として使用することにより、光情報記録再生装置の大容量化を図ることができる。

[0093] 尚、図４のビームスプリッタ２に本発明の光学異方性材料を適用してもよい。具体的には、偏光依存性の回折格子として配置する。これにより、往路の偏光方向の光に対しては透過率を高めることができ、それとは直交する偏光方向を有する復路の偏光方向の光に対しては回折効率を高めることができるので、光情報記録再生装置全体の光の利用効率をさらに向上させることができる。

[0094] 以下、本発明の実施例と比較例について述べる。

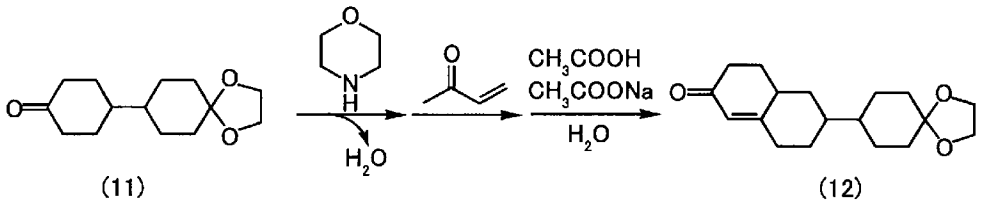
[0095] ＜ジアクリレート化合物の合成＞

実施例１

（工程１－１）

下記の反応式にしたがって、まず、化合物（１２）を合成した。

[0096] [化4]



(11) (12)

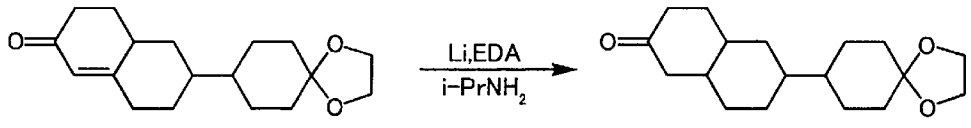
[0097] 還流装置、撹拌機および分水装置を装備した１０００ｍＬのなすフラスコに、化合物（１１）を１２０ｇ（０．５０モル）、トルエンを５００ｍＬおよびモルホリンを６５．８ｍＬ（０．７６モル）加え、撹拌しながら１２５℃で１６時間還流した。反応終了後、室温に戻して、モルホリンとトルエンを減圧除去した。ここに再びトルエン（５００ｍＬ）を加えて氷冷した後、メチルビニルケトンを４４．１ｇ（０．６３モル）滴下した。滴下後、１２５℃で８時間還流してから室温まで放冷した。ここに予め用意しておいた酢酸ナトリウム２０．７ｇ（０．２５モル）と、酢酸４５．４ｇ（０．７６モル）と、水６８．５ｍＬの水溶液を加え、再び１２５℃で１２時間還流して放冷した。反応終了後、有機層を回収してから、水層を酢酸エチルで抽出し、これを回収した有機層に加えた。この有機層を１Ｎ塩酸溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物（１２）を得た。これをヘキサン／酢酸エチル（３：２、容量比）を展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製し、さらに、ヘキサン／ジクロロメタンで再結晶を行うことにより、５３．４ｇの化合物（１２）を得た。収率は３７％であった。

[0098] （工程１－２）

次に、化合物（１２）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１３）を合成した。

[0099]

[化5]



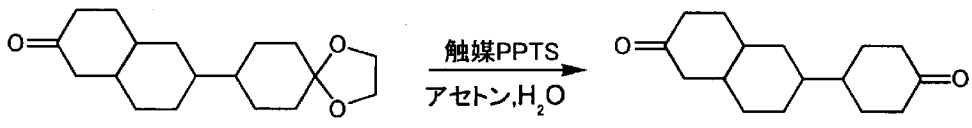
(12) (13)

[0100] ２０００ｍＬのなすフラスコに、化合物（１２）を５３．４ｇ（０．１８モル）加え、窒素雰囲気下にて、脱水イソプロピルアミンを５００ｍＬ、エチレンジアミン（ＥＤＡ）を６０ｍＬ（０．９０モル）を順次加えた。０℃に冷却後、一片０．０７５ｇに切った金属リチウム（Ｌｉ）５．０ｇ（０．７２モル）を５時間かけて投入し、０℃～２０℃で１２時間撹拌した。その後、氷冷下でメタノール、水を順次加えて反応を停止し、イソプロピルアミン、エチレンジアミン、メタノールを減圧除去した。ここに酢酸エチルを加え、工程１－１と同様の後処理を行って、未精製の混合物（１３）を得た。これをヘキサン／酢酸エチル（３：２、容量比）を展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製し、３０．０ｇの化合物（１３）を得た。収率は５６％であった。

[0101] （工程１－３）

次に、化合物（１３）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１４）を合成した。

[0102] [化6]



(13) (14)

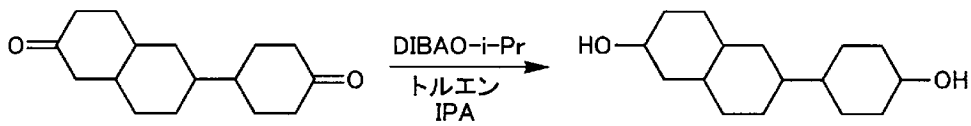
[0103] １０００ｍＬのなすフラスコに、化合物（１３）を３０．０ｇ（１０２．６ミリモル）、アセトンを４００ｍＬ、水を１００ｍＬ、触媒としてピリジ

ニウムーパラトルエンスルホン酸（ＰＰＴＳ）を２．６ｇ（１０．３ミリモル）加えて、６０℃で１４時間攪拌した。その後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し、溶媒を減圧除去した後、酢酸エチルで抽出した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物（１４）を得た。収量は２２．９ｇであった。

[0104] （工程１－４）

次に、化合物（１４）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１５）を合成した。

[0105] [化7]



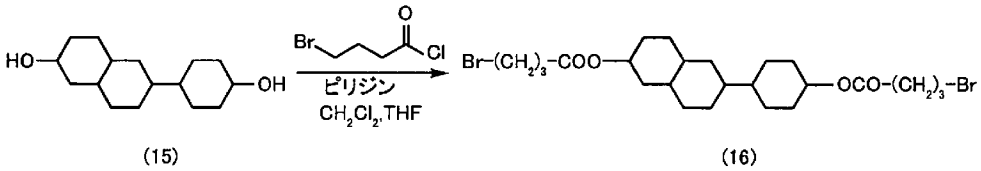
(14) (15)

[0106] ５００ｍＬのなすフラスコに、化合物（１４）を４．６ｇ（１８．５ミリモル）、トルエンを１００ｍＬ、水素化ジイソブチルアルミニウム-トルエン溶液とイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）当モルより調整した０．９３Ｍイソプロポキシジイソブチルアルミニウム（ＤＩＢＡＯ-ｉ-Ｐｒ）を４３．８ｍＬ（４０．７ミリモル）、ＩＰＡを１４．３ｍＬ（１８５ミリモル）加え、２０℃で１２時間攪拌した。その後、１Ｎ塩酸を４０ｍＬ加えて３０分間攪拌し、２Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を６０ｍＬ加えて１時間攪拌した。これを酢酸エチルで抽出、この有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物（１５）を得た。これをジクロロメタン／メタノール（１９：１、容量比）を展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製し、さらに、ジクロロメタン／メタノールで再結晶を行うことにより、２．２ｇの化合物（１５）を得た。収率は４６％であった。

[0107] （工程１－５）

次に、化合物（１５）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１６）を合成した。

[0108] [化8]



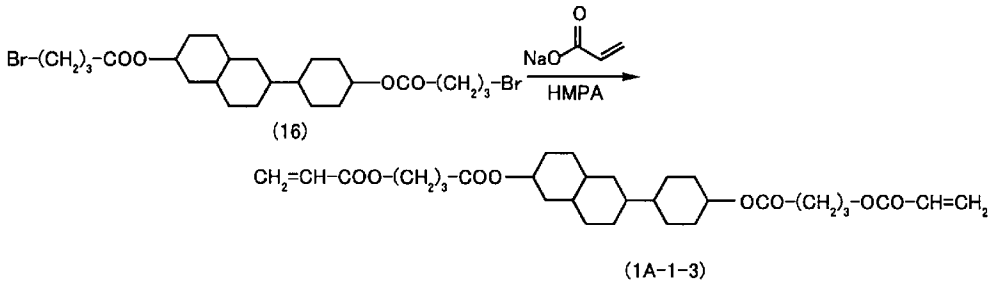
(15) (16)

[0109] ３００ｍＬの４つ口フラスコに、化合物（１５）を２．２ｇ（８．６ミリモル）、ピリジンを１．９ｍＬ（２４．０ミリモル）、ジクロロメタンを６０ｍＬ、ＴＨＦを１０ｍＬ加えた。窒素気流下で、内温が２０℃を超えないように氷冷しながら、４－ブロモブチル酸クロリドを２．５ｍＬ（２１．４ミリモル）滴下した。そのまま氷冷下で１時間撹拌した後、塩化アンモニウム水溶液を滴下して反応を終了させた。有機層を回収し、水層をジクロロメタンで抽出した後、これを回収した有機層に加えた。この有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物（１６）を得た。

[0110] （工程１－６）

次に、化合物（１６）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１Ａ－１－３）を合成した。

[0111] [化9]



(16)

(1A-1-3)

[0112] ３００ｍＬのなすフラスコに、上記の未精製の化合物（１６）、アクリル酸ナトリウムを４．０ｇ（４２．８ミリモル）、ヘキサメチルリン酸トリアミドを５０ｍＬ、ＴＨＦを１０ｍＬ加えた。５０℃で１２時間撹拌した後、

塩化アンモニウム水溶液を滴下して反応を終了させた。有機層を回収し、水層を酢酸エチルで抽出した後、これを回収した有機層に加えた。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧除去することにより、未精製の化合物（１Ａ－１－３）を得た。これをジクロロメタンを展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製し、さらにジクロロメタン／ヘキサンで再結晶を行って、１．２ｇの液晶性のジアクリレート化合物（１Ａ－１－３）を得た。収率は工程（１－５）と工程（１－６）の２ステップで２６％であった。

[0113] ジアクリレート化合物（１Ａ－１－３）のＩＲスペクトルを図５に示す。また、T_mおよびT_cの値と^{1}ＨＮＭＲスペクトルを下記に示す。

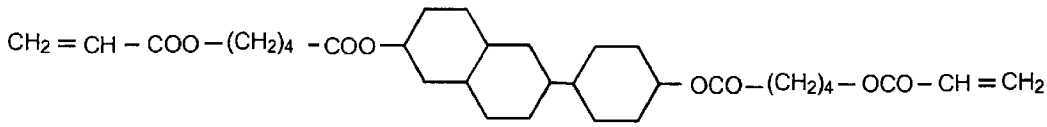
T_m：３０℃、T_c：６５℃ （降温）

^{1}ＨＮＭＲ（４００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_3$、内部標準：ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：０．６０～２．０３（ｍ、２８Ｈ）、２．３８（ｔ、４Ｈ）、４．１９（ｔ、４Ｈ）、４．６４（ｍ、１Ｈ）、４．７２（ｍ、１Ｈ）、５．８３（ｄ、２Ｈ）、６．１１（ｄｄ、２Ｈ）、６．４０（ｄ、２Ｈ）。

[0114] 実施例２

実施例１の工程（１－５）において、４－ブロモブチル酸クロリドを５－ブロモペンチル酸クロリド（または５－ブロモバレリルクロリド）に変更する以外は、実施例１と全く同様の方法を用いて得た生成物に対して、引き続き工程（１－６）を適用することにより下記化合物（１Ａ－１－４）を得た。この２工程の収率は４９％であった。

[0115] [化10]



(1A-1-4)

[0116] ジアクリレート化合物（１Ａ－１－４）のＩＲスペクトルを図７に示す。また、T_mおよびT_cの値と^{1}ＨＮＭＲスペクトルを下記に示す。

T_m：６６．６℃、T_c：８６．２℃ （降温）

^{1}ＨＮＭＲ（４００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_3$、内部標準：ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：０．６６～１．９９（ｍ、３２Ｈ）、２．３０（ｔ、４Ｈ）、４．１６（ｔ、４Ｈ）、４．６４（ｍ、１Ｈ）、４．７２（ｍ、１Ｈ）、５．８１（ｄ、２Ｈ）、６．００（ｄｄ、２Ｈ）、６．４０（ｄ、２Ｈ）。

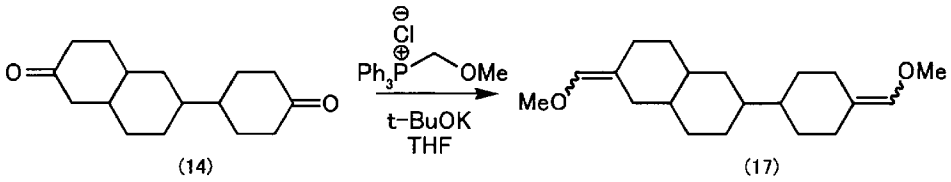
[0117] 実施例３

実施例１で得た化合物（１４）を用い、以下のようにして液晶性のジアクリレート化合物（１Ａ－２－３）を合成した。

[0118] （工程２－１）

まず、化合物（１４）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１７）を合成した。

[0119] [化11]



(14) (17)

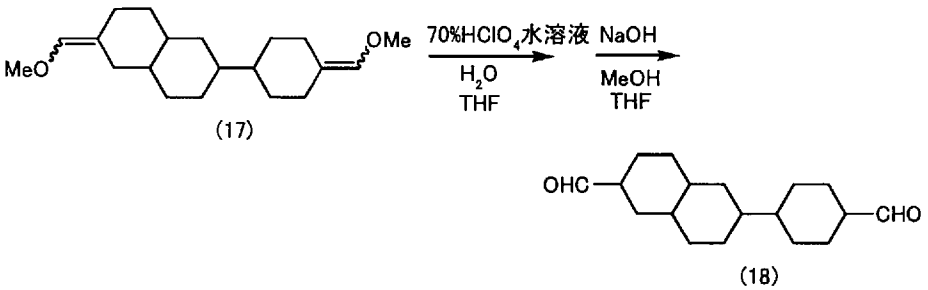
[0120] ５００ｍＬの４つ口フラスコに、（メトキシメチル）トリフェニルホスホニウムクロリドを２７．８ｇ（８１．１ミリモル）、ＴＨＦを１００ｍＬ加え、窒素気流下で氷冷しながら、１００ｍＬのＴＨＦに溶かしたカリウム－ｔｅｒｔ－ブトキシドを１１．８ｇ（１０５．２ミリモル）、６０ｍＬのＴＨＦに溶かした上記で得た化合物（１４）を９．０ｇ（３６．２ミリモル）加えて、２０℃で４時間撹拌した。その後、水を加えて反応を停止し、溶媒を減圧除去した後、ヘキサンで抽出した。この有機層を濾過し、不溶固体を取り除いた後、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物（１４）を得た。これをヘキサン／酢酸エチル（４：１、容量比）を展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製して、８．５ｇの化合物（１７）を得た。収率は７７％であった。

[0121] （工程２－２）

次に、化合物（１７）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１８）

を合成した。

[0122] [化12]



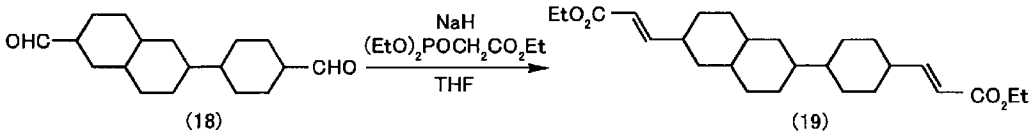
(17) (18)

[0123] ３００ｍＬのなすフラスコに、上記で得た化合物（１７）を８．５ｇ（２７．９ミリモル）、ＴＨＦを５０ｍＬ、水を５０ｍＬ、７０％過塩素酸水を１２．０ｇ（８３．６ミリモル）加え、５０℃で１８時間撹拌した。飽和食塩水を加えた後、酢酸エチルで抽出、この有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物を得た。これを３００ｍＬのなすフラスコに加え、そこにＴＨＦを７０ｍＬ、メタノールを３５ｍＬ、１０％水酸化ナトリウム水溶液を２０ｍＬ加え、０℃で２時間撹拌した。反応終了後、ヘキサンを加えると固体が析出し、これを濾過することで４．３ｇの化合物（１８）を得た。収率は５６％であった。

[0124] （工程２－３）

次に、化合物（１８）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１９）を合成した。

[0125] [化13]



(18) (19)

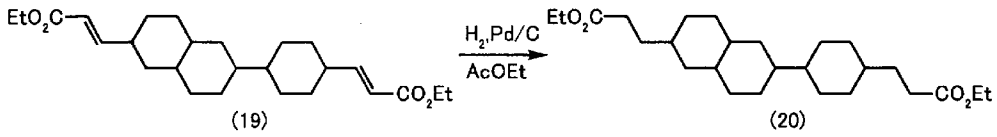
[0126] ５００ｍＬの４つ口フラスコに、水素化ナトリウムを２．０ｇ（４０．８ミリモル）、ＴＨＦを５０ｍＬ加え、窒素気流下で氷冷しながら、ジエチル

ホスホノ酢酸エチルを７．６ｍＬ（３７．７ミリモル）加え、２０℃で１０分間攪拌した。これを再び氷冷し、１００ｍＬのＴＨＦに溶かした化合物（１８）を４．３ｇ（１５．７ミリモル）加えて、２０℃で３時間撹拌した。その後、水を加えて反応を停止し、溶媒を減圧除去した後、１Ｎ塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。この有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧除去して未精製の化合物（１９）を得た。これをヘキサン／酢酸エチル（４：１、容量比）を展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製して、２．９ｇの化合物（１９）を得た。収率は４３％であった。

[0127] （工程２－４）

次に、化合物（１９）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（２０）を合成した。

[0128] [化14]



(19) (20)

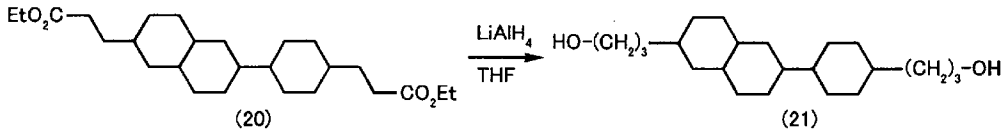
[0129] ３００ｍＬのなすフラスコに、上記で得た化合物（１９）を２．９ｇ（６．８ミリモル）、酢酸エチルを１００ｍＬ、触媒として１０％パラジウム－活性炭素（Ｐｄ／Ｃ）を０．１ｇ加えた。これにゴム風船を使いて水素を導入し、２０℃で１２時間攪拌した。反応終了後、シリカゲルで濾過し、パラジウム触媒を除去した後、濾液を濃縮して化合物（２０）を得た。

[0130] （工程２－５）

次に、化合物（２０）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（２１）を合成した。

[0131]

[化15]

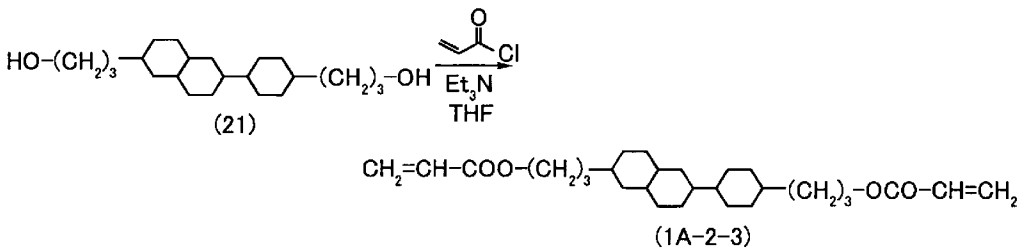


[0132] ３００ｍＬのなすフラスコに、水素化リチウムアルミニウムを０．６ｇ（１６．３ミリモル）、ＴＨＦを５０ｍＬ加え、氷冷しながら、上記で得られた化合物（２０）を２５ｍＬのＴＨＦに溶かして加えた。２０℃で６時間撹拌した後、氷冷しながら酢酸エチルを加えて反応を停止し、撹拌しながら水０．６ｍＬ、１５％水酸化ナトリウム水溶液０．６ｍＬ、水１．８ｍＬを順次加えた。その後、アルミニウムの不溶物を濾過で取り除き、濾液を濃縮して化合物（２１）を得た。

[0133] （工程２－６）

次に、化合物（２１）を用い、下記の反応式にしたがって化合物（１Ａ－２－３）を合成した。

[0134] [化16]



[0135] ３００ｍＬの４つ口フラスコに、上記で得た化合物（２１）、トリエチルアミンを２．７ｍＬ（１９．０ミリモル）、ＴＨＦを７５ｍＬ加えた。窒素気流下で、内温が２０℃を超えないように氷冷しながら、アクリル酸クロリドを１．３ｍＬ（１６．３ミリモル）滴下して３時間撹拌した。反応終了後、ＴＨＦとアクリル酸クロリドを減圧除去し、ジクロロメタン／ヘキサン（４：１、容量比）を展開液としたカラムクロマトグラフィーで精製した後、さらにジクロロメタン／ヘキサンで再結晶を行って、１．４ｇの液晶性のジ

アクリレート化合物（１Ａ－２－３）を得た。収率は工程（２－４）と工程（２－５）と工程（２－６）の３ステップで４８％であった。

[0136] 液晶性のジアクリレート化合物（１Ａ－２－３）のＩＲスペクトルを図６に示す。また、T_mおよびT_cの値と^{1}ＨＮＭＲスペクトルを下記に示す。

T_m：５５℃、T_c：７１℃ （降温）

^{1}ＨＮＭＲ（４００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ$_3$、内部標準：ＴＭＳ）δ（ｐｐｍ）：０．６０～１．７７（ｍ、３４Ｈ）、４．１３（ｔ、４Ｈ）、５．８０（ｄ、２Ｈ）、６．１１（ｄｄ、２Ｈ)、６．３９（ｄ、２Ｈ）。

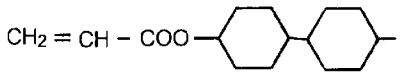
[0137] ＜重合性液晶性組成物の調製＞

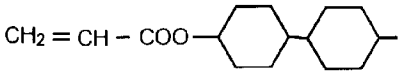
実施例４～１３

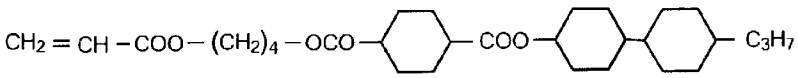
実施例１～３で得られた液晶性のジアクリレート化合物（１Ａ－１－３）、（１Ａ－１－４）および液晶性のジアクリレート化合物（１Ａ－２－３）と、これら以外の液晶性化合物として下記の化合物（３－１ａ）、化合物（３－１ｂ）、化合物（４－１ａ）、化合物（４－１ｂ）、化合物（４－２ｂ）、化合物（４－３ａ）、化合物（４－４ａ）および化合物（４－４ｂ）を用い、表１に示す割合で混合し、実施例４～１３として、本発明にかかる重合性液晶性組成物Ａ～Ｊを得た。尚、表１に記載の数値は、重合性液晶性組成物Ａ～Ｊを構成する各液晶性化合物の割合を示しており、重合性液晶性組成物を構成する各液晶性化合物の割合（モル%）である。また、表１には、重合性液晶性組成物Ａ～ＪのT_mおよびT_cの値も併せて示す。

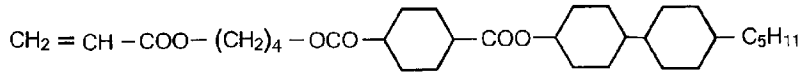
[0138]

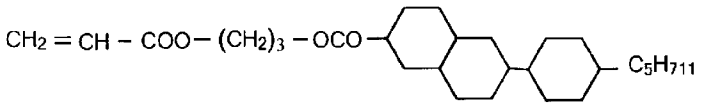
[化17]

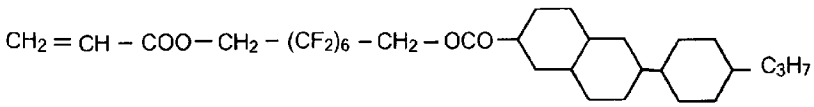

(3-1a)

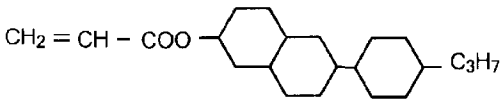

(3-1b)

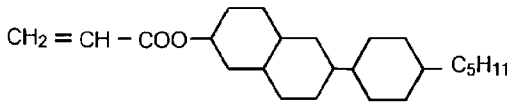

(4-1a)


(4-1b)


(4-2b)


(4-3a)


(4-4a)


(4-4b)

[0139]

[表1]

実施例		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
組成物		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
化合物	(1A-1-3)	30	60	80	-	40	40	40	-	40	30
	(1A-1-4)	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-
	(1A-2-3)	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-
	(3-1a)	-	-	-	-	22.5	-	-	-	-	-
	(3-2b)	-	-	-	-	22.5	-	-	-	-	-
	(4-1a)	-	-	-	-	7.5	-	-	-	7.5	12.5
	(4-1b)	-	-	-	-	7.5	-	-	-	7.5	12.5
	(4-2b)	70	40	20	40	-	-	15	15	-	-
	(4-3a)	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	(4-4a)	-	-	-	-	-	20	22.5	22.5	22.5	22.5
	(4-4b)	-	-	-	-	-	-	22.5	22.5	22.5	22.5
Tm*1		35℃以下	35℃以下	35℃以下	35℃以下	35℃以下	30℃以下	30℃以下	38℃	30℃以下	30℃以下
Tc*1		90℃	79℃	71℃	81℃	85℃	72℃	98℃	106℃	108℃	118℃

＊1　　Tmおよび Tcは降温時の相転移点

[0140] 本発明の実施例である重合性液晶性組成物Ａ～Ｊは、いずれも、取り扱いやすい温度域で広く安定な液晶相を示した。

[0141] ＜光学素子の作製＞

実施例１４～２３

縦５ｃｍ、横５ｃｍ、厚さ０．５ｍｍのガラス基板に、ポリイミド溶液をスピンコータで塗布し乾燥した後、ナイロンクロスで一定方向にラビング処理して支持体を作製した。次いで、配向処理を施した面が向かい合うように、２枚の支持体を、接着剤を用いて貼り合わせてセルを作製した。接着剤には、直径４．５μｍのガラスビーズを添加し、支持体の間隔が５μｍになるように調整した。

[0142] 次に、実施例４～１３で調製した重合性液晶性組成物Ａ～Ｊに、各々の重合性液晶性組成物に対してそれぞれ表２に示す割合で重合開始剤を添加し、重合性液晶性組成物Ａ１～Ｊ１を得た。尚、光重合開始剤としては、いずれもチバスペシャリティーケミカルズ社製の「イルガキュア７５４」（商品名）を用いた。そして、本発明の実施例１４～２３として、本発明にかかる光学素子を作製した。表２には、本発明の実施例１４～２３である光学素子等の作製条件をまとめて示した。

[0143] 表２に示すように、実施例１４～１６、１９、２０では、セル内に重合性液晶性組成物Ａ１～Ｃ１、Ｆ１、Ｇ１をそれぞれ９０℃の温度で注入し、表２に示す各重合温度で３０分間放置するも結晶の析出は見られず、安定な液晶相を保っていた。その後、表２に示す各重合温度条件下で強度５０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を積算光量が９０００ｍＪ／ｃｍ^{2}または強度１３０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を積算光量が２３４００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるよう照射して光重合を行い、実施例１４～１６、１９、２０にそれぞれ対応する光学素子Ａ～Ｃ、Ｆ、Ｇを得た。

[0144] また、重合性液晶性組成物Ｄ１～Ｅ１、Ｈ１～Ｊ１をそれぞれ９０℃の温度で楔セルに注入し、表２に示す各重合温度条件下で、強度５０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を積算光量が９０００ｍＪ／ｃｍ^2、または、強度１３０ｍＷ／ｃｍ

^{2}の紫外線を積算光量が２３４００ｍJ／ｃｍ^{2}となるよう照射して光重合を行い、実施例１７、１８、２１～２３に対応する楔セルＤ、Ｅ、Ｈ～Ｊを得た。

[0145] 光学素子Ａ～Ｃ、Ｆ、Ｇでは、いずれも液晶は基板のラビング方向に水平配向していた。また、光学素子Ａ～Ｃ、Ｆ、Ｇは、いずれも可視域で透明であり、散乱も認められなかった。さらに、波長４０５ｎｍのレーザ光に対するΔｎは、それぞれ０．０４２３、０．０４０９、０．０３６４、０．０４１１、０．０３２７であった。

楔セルＤ、Ｅ、Ｈ～Ｊの波長４０５ｎｍのレーザ光に対するΔｎは、それぞれ０．０３３４、０．０３６４、０．０３２７、０．０３９１、０．０４３０であった。結果を表２に示す。

[0146]

[表2]

実施例	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
組成物	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	H1	I1	J1
光学素子	A	B	C	−	−	F	G	−	−	−
光学素子の作製										
セルギャップ（μm）	5.0	5.0	5.0	−	−	5.0	5.0	−	−	−
光重合開始剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5
注入温度（℃）	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
注入後の様子	安定な液晶相									
重合温度（℃）	45	35	60	50	50	60	35	50	35	35
UV 強度（mW/cm^2）	50	50	50	50	50	130	130	130	130	130
積算光量（mJ/cm^2）	9000	9000	9000	9000	9000	23400	23400	23400	23400	23400
光学素子の評価										
透明性	透明			−	−	透明		−	−	−
液晶の配向	水平配向			−	−	水平配向		−	−	−
Δn（λ＝405nm）	0.0423	0.0409	0.0364	0.0334 *3	0.0364 *3	0.0411	0.0327	0.0327 *3	0.0391 *3	0.0430 *3

＊3　楔セルにて測定

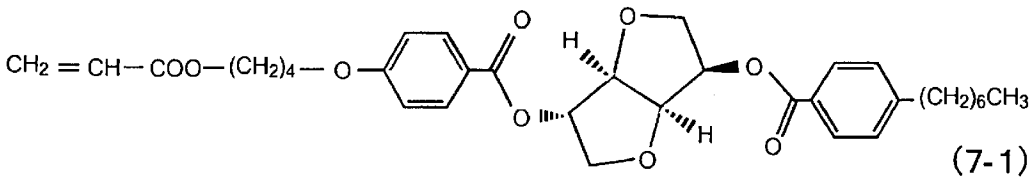
[0147] ＜コレステリック物性＞

実施例２４

［コレステリック液晶組成物の調製および重合］

実施例２０～２３における組成物Ｇ１～Ｊ１に下記に示す重合性カイラルドーパント（７－１）をそれぞれ表３に示す量（質量%）で添加して、コレステリック液晶組成物Ｇ２～Ｊ２を得た。このとき各々の組成がコレステリック相を示す液晶温度幅はそれぞれ、Ｇ２：３７．３℃以上（室温液晶）、Ｈ２：３９．１℃、Ｉ２：４２．０℃以上（室温液晶）、Ｊ２：４７．３℃であり、広い液晶温度幅を持つことが確認できた。

[0148] [化18]



(7-1)

[0149] さらに、コレステリック液晶組成物Ｇ２～Ｊ２を、表３に示す方法で重合した。但し、重合に用いるセルには膜厚１５μｍのものを用いた。これにより、コレステリック液晶組成物の重合体である硬化膜Ｇ３～Ｊ３を得た。

[0150]

[表3]

組成物	G2	H2	I2	J2
光学素子の作製				
セルギャップ（μm）	15μm			
カイラル(7-1)の添加量	9.8 質量%	10.9 質量%	11.3 質量%	13.0 質量%
Tm*1	30℃以下	33℃	30℃以下	30℃以下
Tc*1	69℃	72℃	72℃	76℃
注入温度（℃）	90			
注入後の様子	安定なコレステリック相			
重合温度（℃）	35	55	35	35
UV 強度(mW/cm^2)	130	130	130	130
積算光量（mJ/cm^2）	23400	23400	23400	23400
光学素子の評価				
透明性	透明			
選択反射帯の形状	良好な矩形			

＊1　降温時の相転移点

[0151] 尚、表３において、カイラルドーパント（７－１）の添加量は、硬化膜Ｇ３～Ｊ３の選択反射帯の中心波長が概ね４０５ｎｍになるように予め調整したものである。これは、このような帯域に選択反射帯を調整した膜を用いると、例えば、「波長４０５ｎｍにおける耐光性を有しながら、この波長において左円偏光を透過／右円偏光を反射、波長６６０ｎｍや波長７８５ｎｍでは左右円偏光とも透過する」というような特殊な光学素子を作製できるためである。本実施例においては、これらの硬化膜Ｇ３～Ｊ３は、いずれも右円偏光を反射していた。

[0152] ＜コレステリック液晶組成物の硬化膜の特性＞

図８～図１１は、それぞれ、硬化膜Ｇ３～Ｊ３の一定波長域における光透過率のスペクトルである。但し、各スペクトルのうち、下側に大きく選択反射帯を有するスペクトルが右円偏光によるものである。これらより、選択反射帯が良好に維持された状態でポリマー化されていることが分かる。

[0153] 尚、光透過率のスペクトルの測定は、光源の先に設置した偏光子に、光源

が発する無偏光の光を通して直線偏光を取り出し、この直線偏光を所定の角度でλ／４波長板に入射させて偏光変換（右円偏光化または左円偏光化）し、この偏光を試料に透過させて、得られた透過光を分光計で測定することにより行った。

[0154] ＜光学素子の評価＞

実施例２５

実施例１４～１６、２０で得た、本発明の実施例である光学素子Ａ～Ｃ、Ｇに対して、Ｋｒレーザ（波長４０７ｎｍ、４１３ｎｍのマルチモード）を照射し、青色レーザ光曝露加速試験を行った。照射条件は、温度８０℃、積算曝露エネルギー３０Ｗ・時間／ｍｍ^{2}とした。加速試験前のΔｎに対する試験後のΔｎの低下率はいずれも１％未満であった。また、加速試験後に曝露部位の収差を測定したところ、いずれも当該部位の収差の最大値と最小値の差は１０ｍλ未満であった。尚、λは、測定光の波長４０５ｎｍに相当する。以上の結果から、光学素子Ａ～Ｃ、Ｇは、いずれも青色レーザ光に対する耐久性に優れることを確認した。また、以下で説明する本発明の比較例の場合と比べても、青色レーザ光に対する耐久性は非常に優れることがわかった。

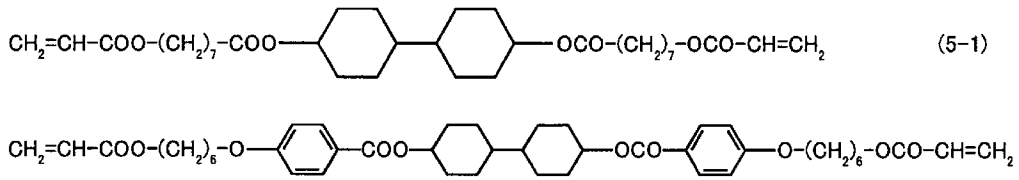
[0155] ＜重合性液晶性組成物の調製＞

比較例１～２

上述の化合物（３－１ａ）、化合物（３－１ｂ）、化合物（４－１ａ）および（４－１ｂ）と、下記の化合物（５－１）および（５－２）を用い、表４に示す割合で混合し、本発明の比較例である重合性液晶性組成物Ｋおよび重合性液晶性組成物Ｌを得た。尚、表４に記載の数値は、重合性液晶性組成物Ｋ、Ｌを構成する各化合物の割合を示しており、重合性液晶性組成物を構成する各化合物の割合（モル％）である。また、表４には、重合性液晶性組成物Ｋ、ＬのＴ$_m$およびＴ$_c$の値も併せて示す。

[0156]

[化19]



(5-1)

(5-2)

[0157] [表4]

比較例	1	2
組成物	K	L
化合物（3-1a）	22.5	22.5
化合物（3-2b）	22.5	22.5
化合物（4-1a）	7.5	7.5
化合物（4-1b）	7.5	7.5
化合物（5-1）	40	-
化合物（5-2）	-	40
Tm*1	80℃*2	95℃
Tc*1	-*2	177℃

＊１　Tmおよび Tcは降温時の相転移点

＊２　重合性液晶性組成物 Kは、液晶性を発現しなかった。

[0158] 重合性液晶性組成物Ｌにおいてはネマチック液晶相を示したが、重合性液晶性組成物Ｋにおいてはネマチック液晶相を示さず、光学素子の作成には至らなかった。

[0159] 比較例３

下記の化合物（６－１ａ）および（６－１ｂ）を１：１（モル比）の割合で混合し、重合性液晶性組成物Ｍを調製した。この重合性液晶性組成物Ｍは、ネマチック液晶相を示した。

CH_2＝CH－COO－Ph－OCO－Cy－C_3H_7　　（６－１ａ）

$CH_2=CH-COO-Ph-OCO-Cy-C_5H_{11}$ （６－１ｂ）

[0160] 比較例４

液晶性化合物（６－１ａ）、（６－１ｂ）、（３－１ａ）および（３－１ｂ）を用い、それぞれを１：１：１：１（モル比）の割合で混合し、重合性液晶性組成物Ｎを調製した。この重合性液晶性組成物Ｎは、ネマチック液晶相を示した。

[0161] 比較例５

上述の化合物（４－１ａ）、化合物（４－１ｂ）、化合物（４－４ａ）、化合物（４－４ｂ）および化合物（５－１）を用い、それぞれを７．５：７．５：２２．５：２２．５：４０（モル比）の割合で混合し、本発明の比較例である重合性液晶性組成物Ｏを得た。この重合性液晶性組成物Ｏはネマチック液晶相を示し、T_m：４０℃、T_c：８３℃（降温時の相転移点）であった。

[0162] ＜光学素子の作製＞

比較例６～８

比較例２～４で調製した重合性液晶性組成物Ｌ～Ｎに重合開始剤を、重合性液晶性組成物Ｌ～Ｎに対して表５に示すように、０．０５～０．２質量%の割合で添加し、重合性液晶性組成物Ｌ１～Ｎ１を得た。尚、光重合開始剤としては、Ｌについては、チバスペシャリティーケミカルズ社製の「イルガキュア７５４」（商品名）を、ＭとＮについてはチバスペシャリティーケミカルズ社製の「イルガキュア９０７」（商品名）をそれぞれ用いた。表５には、本発明の比較例６～８である光学素子等の作製条件をまとめて示した。

[0163] 上述の実施例８と同様の方法で作製したセル内に、上記の重合性液晶性組成物Ｌ１～Ｎ１を表５に示す条件で注入し、各重合温度で３０分間放置し、表５に示す条件の紫外線を照射して光重合を行い、本発明の比較例として、比較例６～８に対応する光学素子Ｌ～Ｎを得た。

光学素子Ｌの作製は注入温度、重合温度が非常に高く取り扱いに困難を極め、さらに一部熱重合を起こす領域が見られた。

[0164] [表5]

比較例	6	7	8
組成物	L1	M1	N1
光学素子	L	M	N
光学素子の作製			
セルギャップ（μm）	2.5	5.0	5.0
光重合開始剤	0.05	0.2	0.2
注入温度（℃）	135	70	70
注入後の様子	一部熱重合	安定な液晶相	安定な液晶相
重合温度（℃）	125	30	30
UV 強度（mW/cm^2）	50	80	80
積算光量（mJ/cm^2）	9000	5300	5300
光学素子の評価			
透明性	一部熱重合	透明	透明
液晶の配向	水平配向	水平配向	水平配向
Δn（λ＝405nm）	0.0799	0.0352	0.0403

[0165] 比較例９

比較例５で調製した重合性液晶性組成物Ｏに重合開始剤を、０．５質量%の割合で添加し、重合性液晶性組成物Ｏ１を得た。尚、光重合開始剤としては、チバスペシャリティーケミカルズ社製の「イルガキュア７５４」（商品名）を用いた。

[0166] ＜コレステリック液晶組成物の調製および重合＞

組成物Ｏ１に対して、実施例２５と同様に選択反射帯の中心波長が４０５ｎｍとなるように、カイラルドーパント（７－１）の添加量を逐次増加させていったところ、λ≒４４０ｎｍ近傍（カイラルドーパント１２．２%）で液晶温度幅が劇的に狭まり、降温状態においてコレステリック相単独の維持が困難となり、等方相とコレステリック相の混在した状態のまま結晶化点（Ｔｍ）へ至る結果となった。これに伴い、硬化物は選択反射帯を消失したため、図８～図１１に示すような波長４０５ｎｍ帯域に選択反射帯を有する硬

化物を得ることができなかった。これは、本発明による化合物（１Ａ－１－３）や（１Ａ－１－４）ではなく、化合物（５－１）を用いたために液晶温度幅が狭まったためである。

[0167] ＜光学素子の評価＞

比較例１０

比較例７および８で得た光学素子ＭおよびＮに対して、Ｋｒレーザ（波長４０７ｎｍ、４１３ｎｍのマルチモード）を照射し、青色レーザ光曝露加速試験を行った。照射条件は、温度８０℃、積算曝露エネルギー１５Ｗ・時間／ｍｍ^{2}とした。光学素子Ｍについては、加速試験後に曝露部位の収差測定を行ったところ、当該部位の収差の最大値と最小値の差は３００ｍλ以上であった。尚、λは測定光の波長４０５ｎｍに相当する。また、光学素子Ｎについては、加速試験後に曝露部位の収差測定を行ったところ、当該部位の収差の最大値と最小値の差は１００ｍλ以上であった。尚、λは測定光の波長４０５ｎｍに相当する。

[0168] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、２００９年７月８日出願の日本国特許出願２００９－１６１３６７、及び２０１０年６月２８日出願の日本国特許出願２０１０－１４６７３８に基づくものであり、それらの内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明に係る化合物を含む重合性液晶性組成物を重合してなる光学異方性材料は、一般的な光学異方性材料に要求される特性を良好に満たすとともに青色レーザ光に対する耐光性にも優れている。したがって、本発明に係るジアクリレート化合物を利用して作製される光学素子は、従来からある光ピックアップ素子、イメージング素子および通信用デバイス等に利用される光学素子のみならず、青色レーザ光を変調する回折素子および位相板等の材料としても有効に用い得る。

符号の説明

[0170] １　光源

２　ビームスプリッタ

３　コリメータレンズ

４　位相差板

５　対物レンズ

６　光ディスク

７　光検出器

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表され、

$CH_2=CR^1-COO-(K)_m-E^1-E^2-(E^3)_f-(L)_n-OCO-CR^2=CH_2$ （１）

式中、R^1およびR^2はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、

mおよびｎはそれぞれ独立に０または１であり、

Ｋは、－（CH_2）$_p$ＣＯＯ－、－（CH_2）$_p$ＯＣＯ－、－（CH_2）$_p$Ｏ－または－（CH_2）$_p$－であり（但し、それぞれのｐは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、

Ｌは、－ＯＣＯ（CH_2）$_q$－、－ＣＯＯ（CH_2）$_q$－、－Ｏ（CH_2）$_q$－または－（CH_2）$_q$－であり（但し、それぞれのｑは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよく、

E^1およびE^2は、それぞれ独立に、トランス－１，４－シクロヘキシレン基またはトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、且つ、E^1およびE^2のいずれか一方はトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり（但し、E^1およびE^2におけるトランス－１，４－シクロヘキシレン基およびトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基は、これらの基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子またはメチル基に置換されていてもよい。）、

E^3は、トランス－１，４－シクロヘキシレン基または１，４－フェニレン基であり（但し、E^3におけるトランス－１，４－シクロヘキシレン基および１，４－フェニレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がフッ素原子またはメチル基に置換さ

れていてもよい。）、

ｆは０または１である、ジ（メタ）アクリレート化合物。

[請求項2] 式（１）において、E^1がトランス－２，６－デカヒドロナフタレン基であり、

E^2がトランス－１，４－シクロヘキシレン基である、請求項１に記載のジ（メタ）アクリレート化合物。

[請求項3] 式（１）において、Ｋは、－（CH_2）$_p$ＣＯＯ－または－（CH_2）$_p$－であり（但し、それぞれのｐは独立に１～８の整数。）、炭素炭素結合間にエーテル結合性の酸素原子を有していてもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい、請求項１または２に記載のジ（メタ）アクリレート化合物。

[請求項4] 式（１）において、ｆが０である、請求項１～３のうちのいずれか１項に記載のジ（メタ）アクリレート化合物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載のジ（メタ）アクリレート化合物を含む、重合性液晶性組成物。

[請求項6] 重合性カイラル材料を含有してなる重合性コレステリック液晶組成物である、請求項５に記載の重合性液晶組成物。

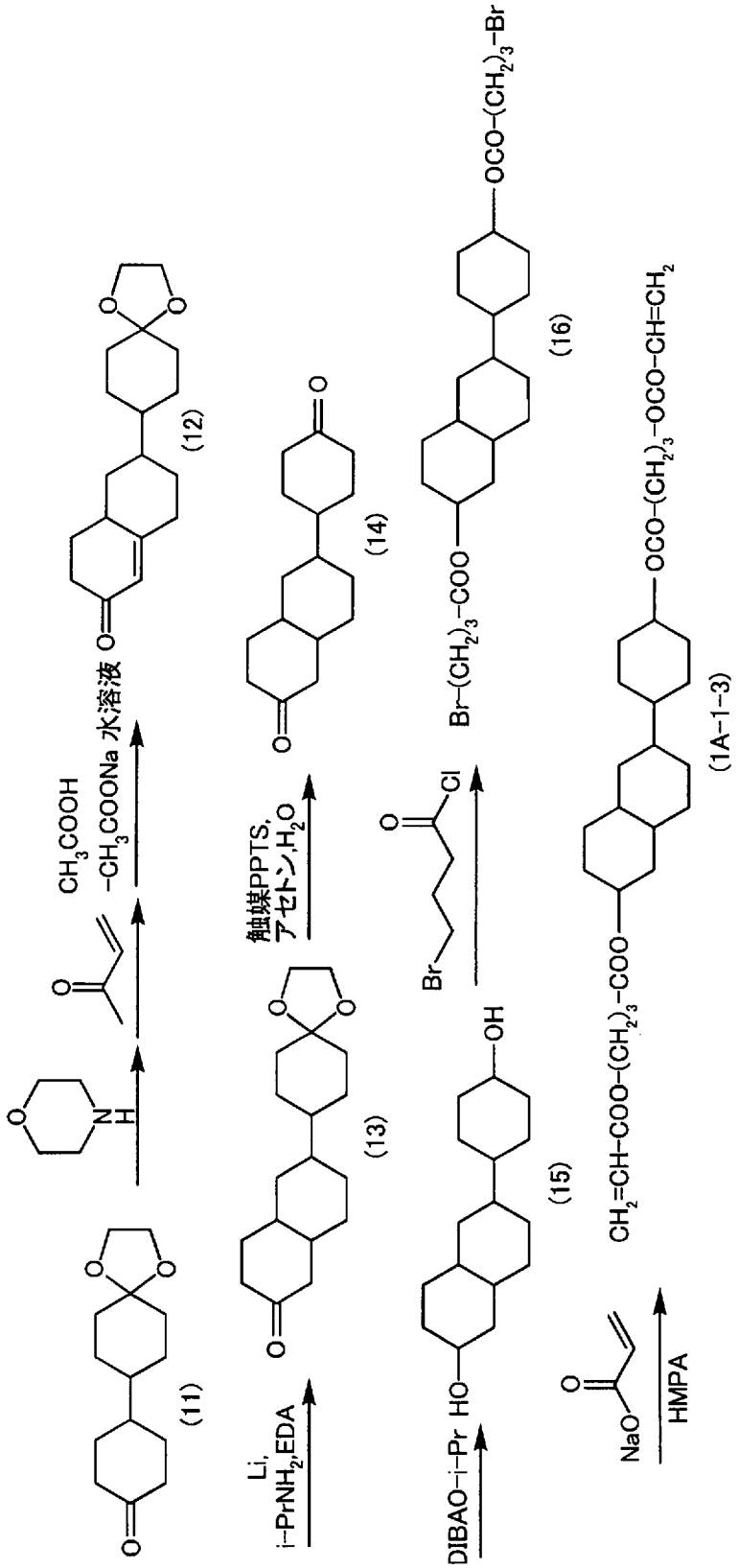
[請求項7] 請求項５または請求項６に記載の重合性液晶性組成物の重合体からなる、光学異方性材料。

[請求項8] 請求項７に記載の光学異方性材料を有する、光学素子。

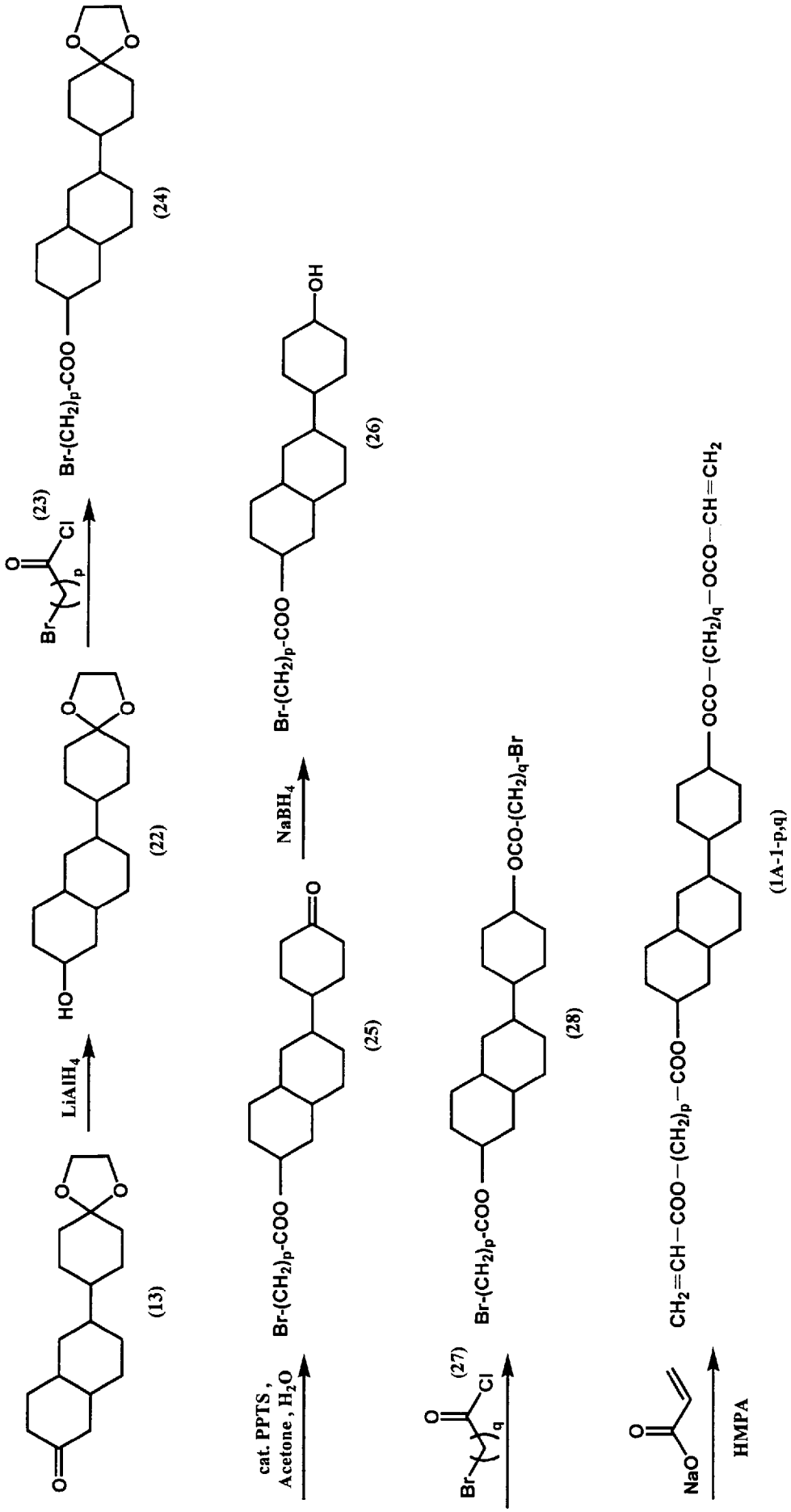
[請求項9] 光記録媒体に情報を記録する、および／または、光記録媒体に記録された情報を再生する光情報記録再生装置であって、

請求項８に記載の光学素子を有する、光情報記録再生装置。

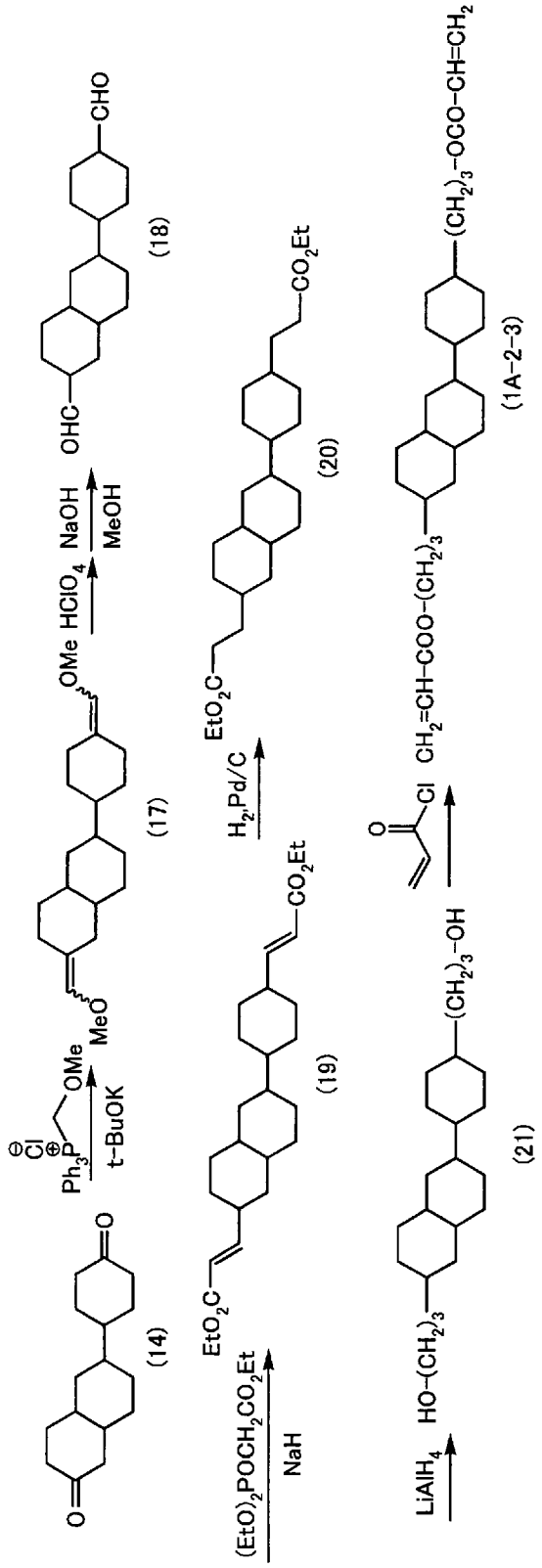
[図1]


CH3COOH
-CH3COONa 水溶液
(12)
触媒PPTS,
アセトン,H2O
(14)
Li,
i-PrNH2,EDA
(13)
Br-(CH2)3-COO
OCO-(CH2)3-Br
(16)
DIBAO-i-Pr
HO
OH
(15)
Br
Cl
NaO
HMPA
CH2=CH-COO-(CH2)3-COO
OCO-(CH2)3-OCO-CH=CH2
(1A-1-3)
(11)

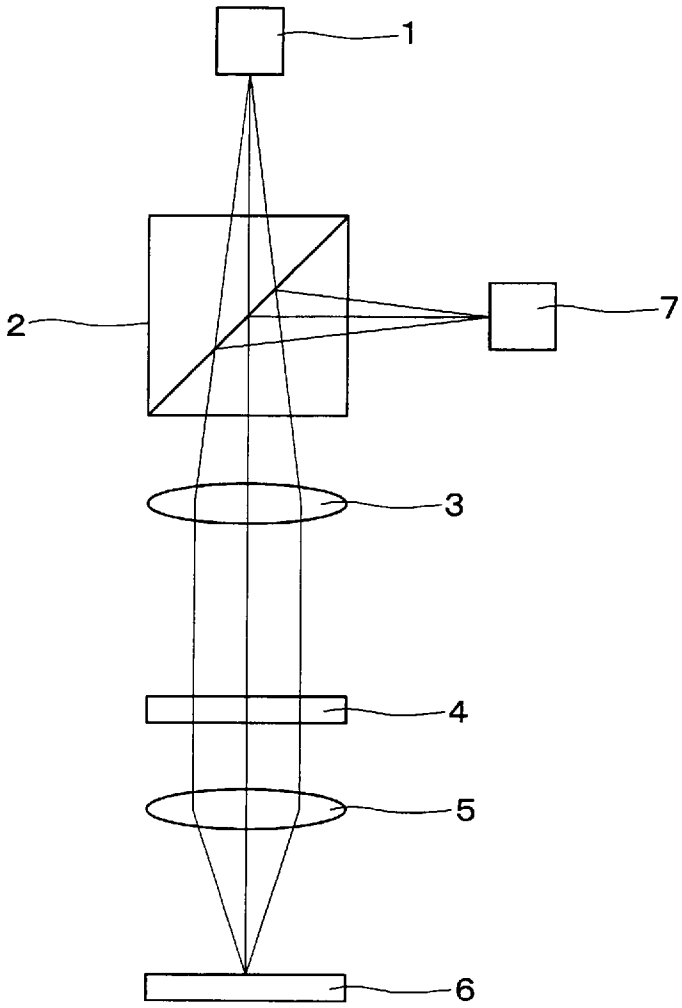
[図2]


(13)
LiAlH4
(22)
HO
(23)
Br
Cl
O
p
Br-(CH2)p-COO
(24)
cat. PPTS, Acetone, H2O
(25)
NaBH4
(26)
OH
(27)
q
OCO-(CH2)q-Br
(28)
NaO
HMPA
CH2=CH-COO-(CH2)p-COO-(CH2)q-OCO-CH=CH2
(1A-1-p,q)

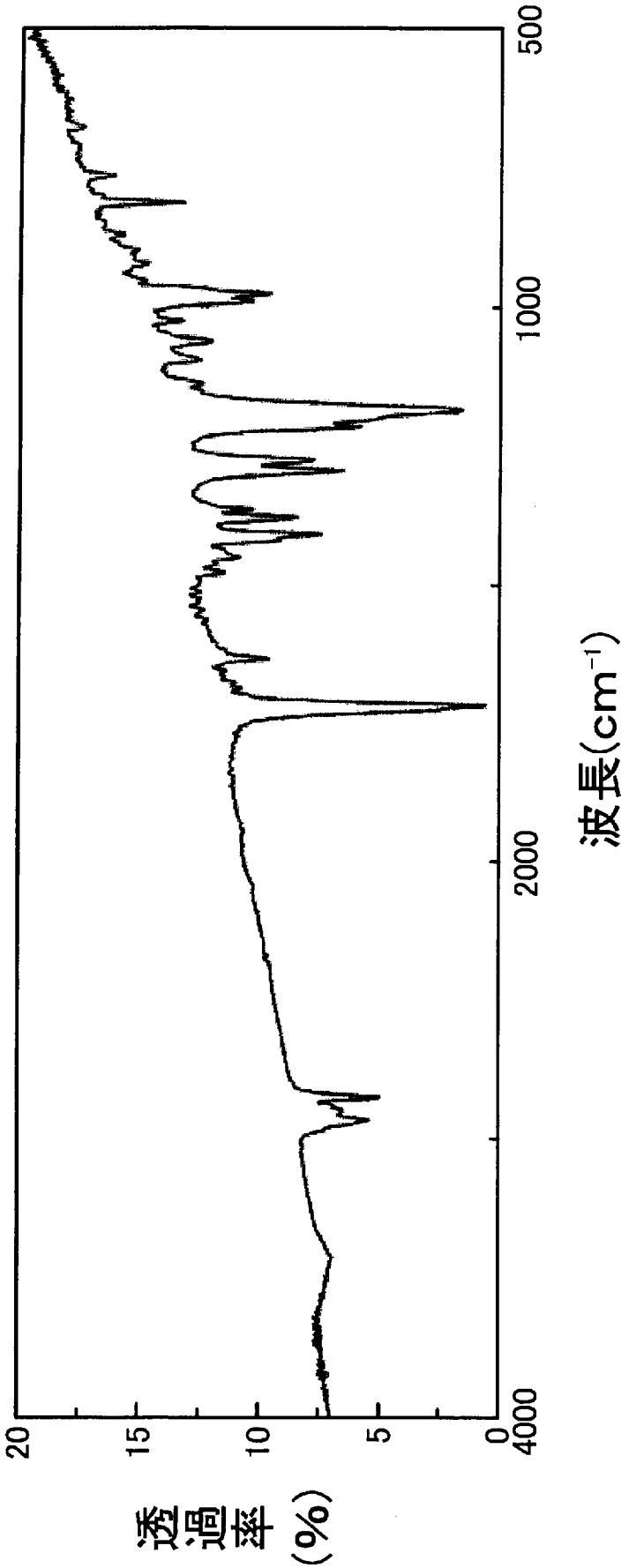
[図3]



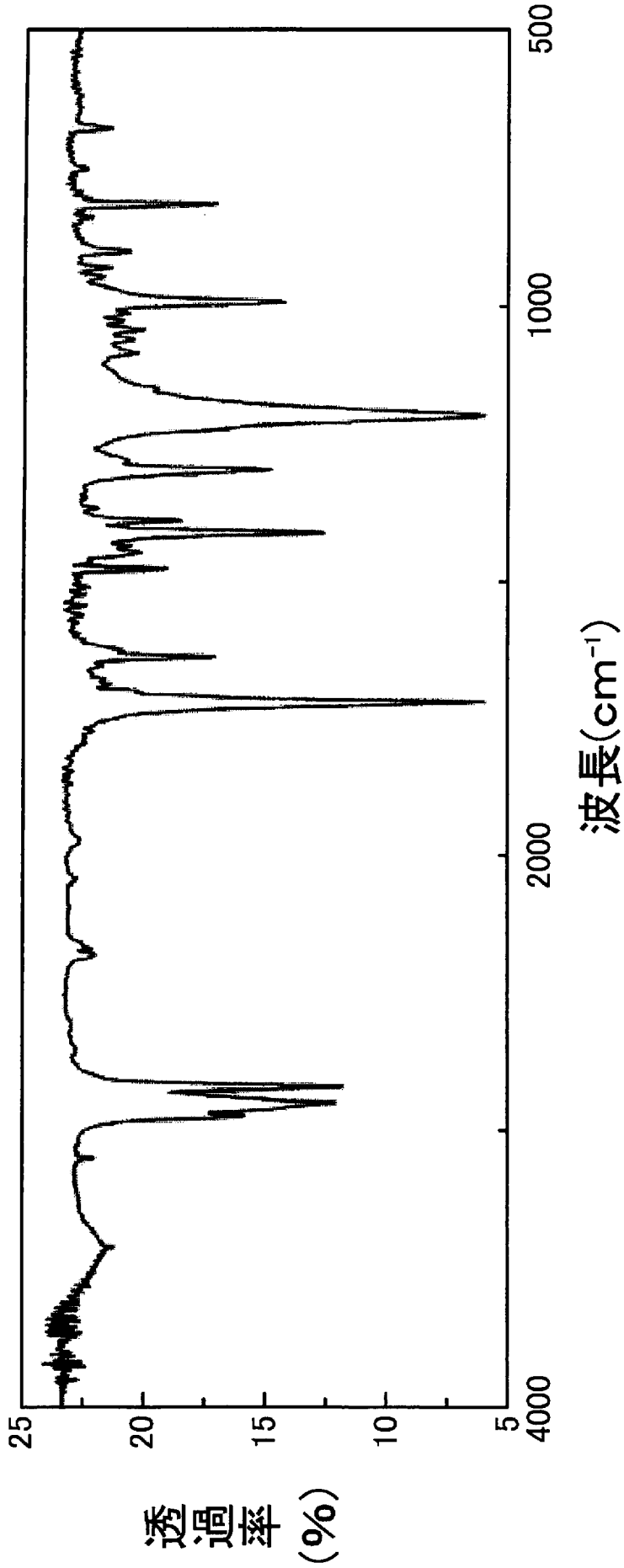
[図4]



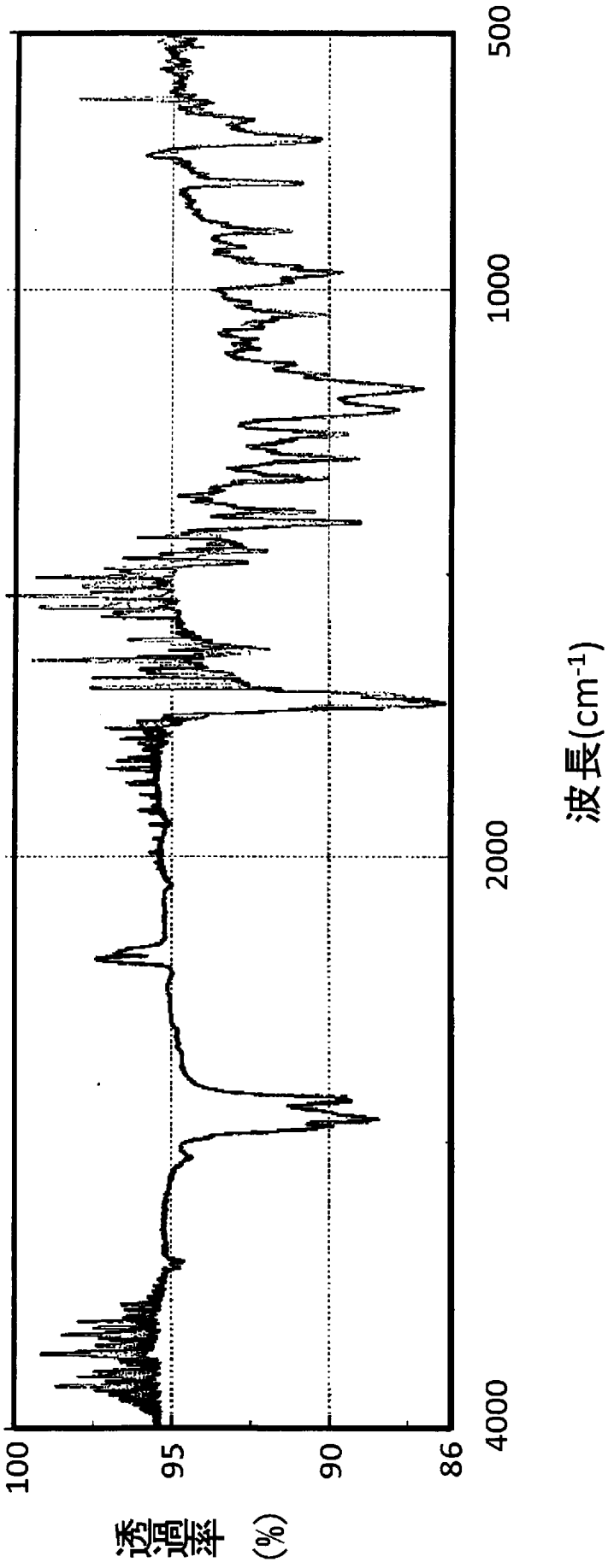
[図5]



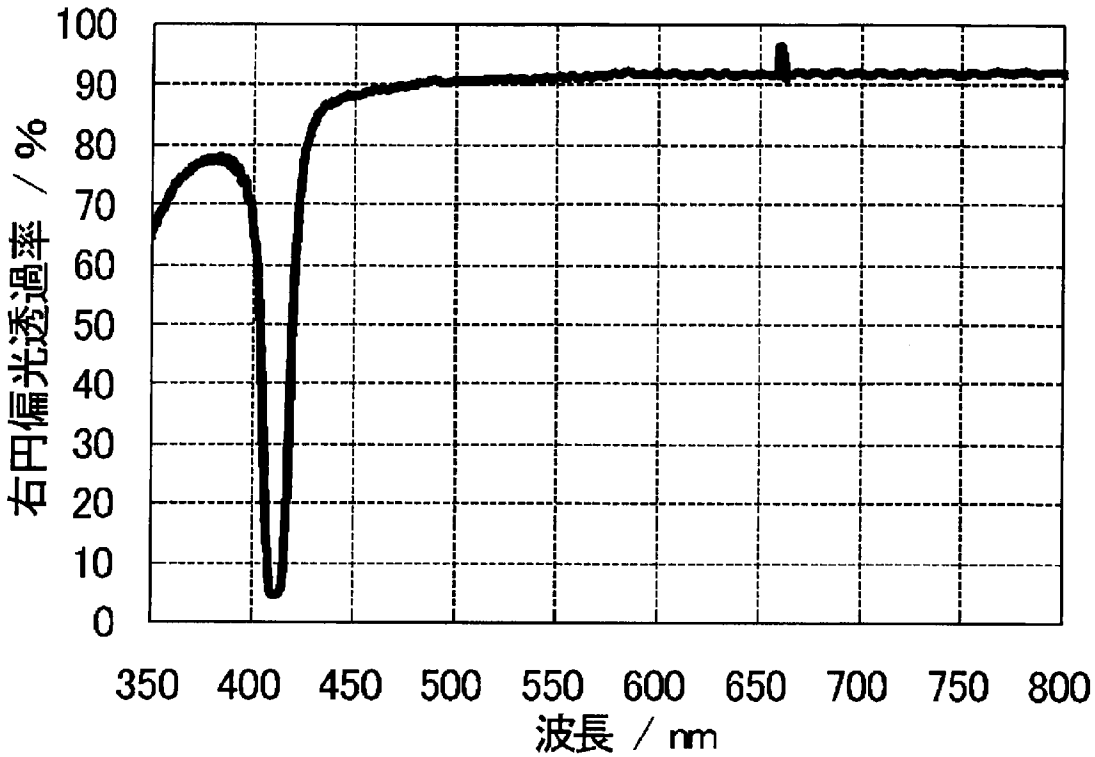
[図6]



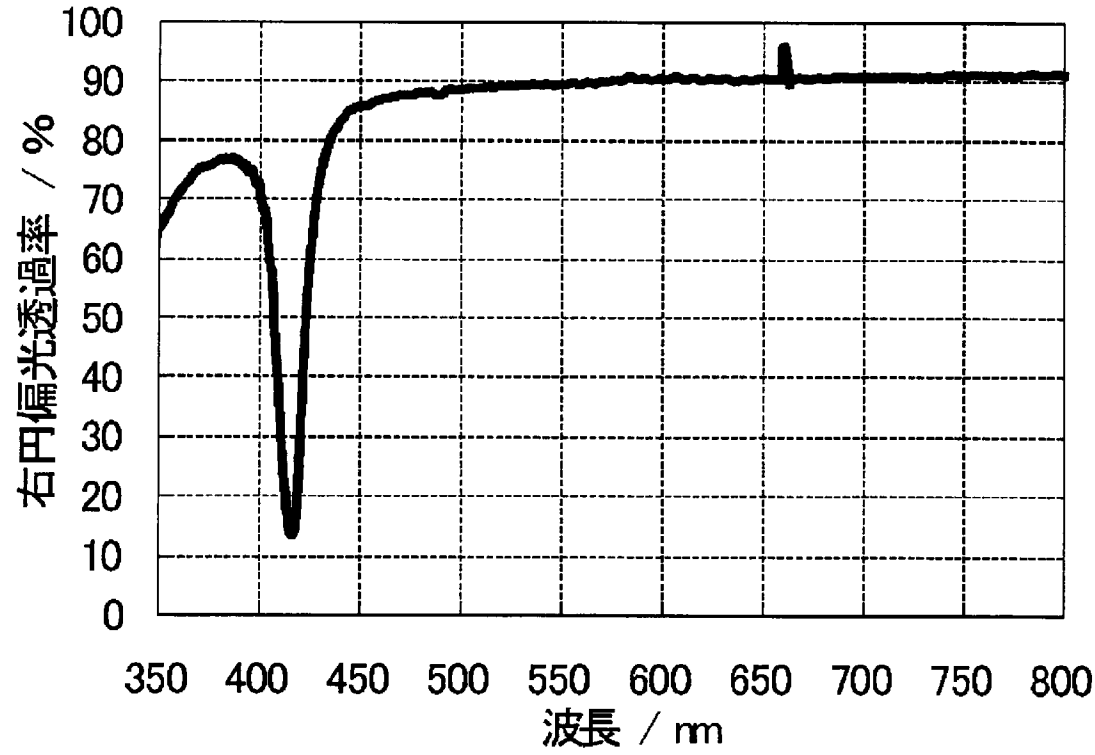
[図7]



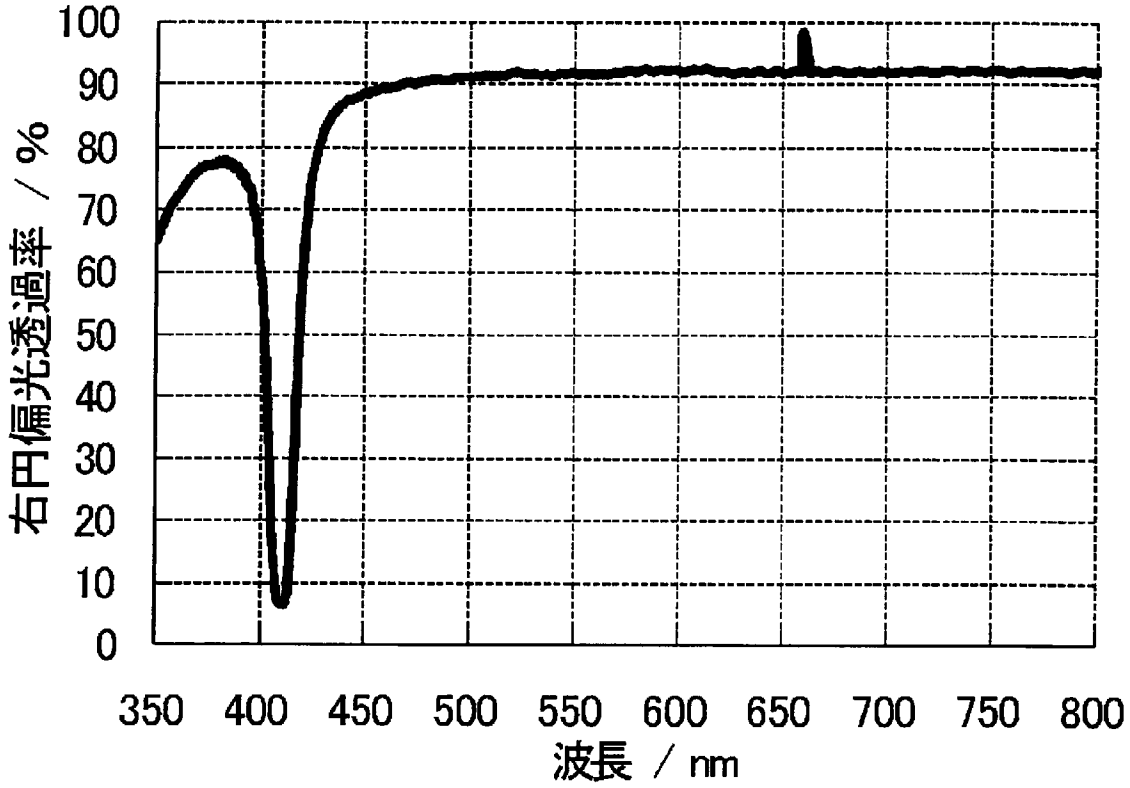
[図8]


右円偏光透過率 / %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
波長 / nm

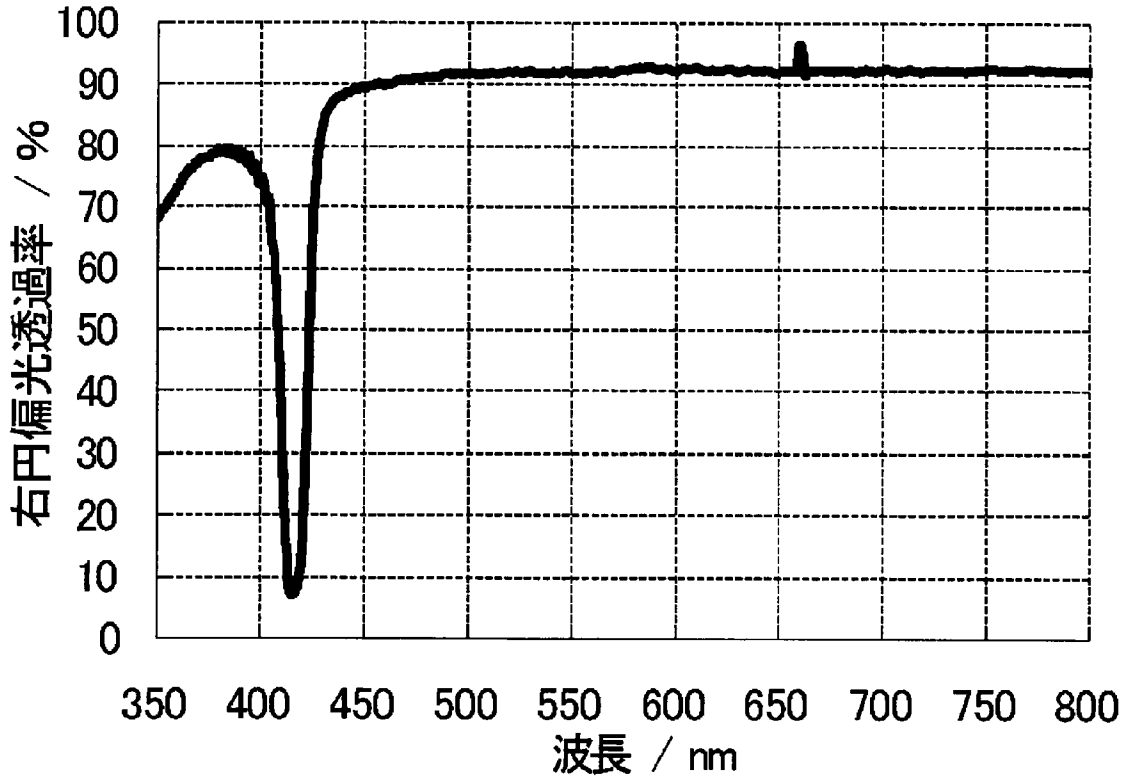
[図9]


右円偏光透過率 / %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
波長 / nm

[図10]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
右円偏光透過率 / %
350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
波長 / nm

[図11]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
右円偏光透過率 / %
350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
波長 / nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/061490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C69/54(2006.01)i, *C07C69/73*(2006.01)i, *C08F20/30*(2006.01)i, *C09K19/38*(2006.01)i, *G02F1/13*(2006.01)i, *G11B7/135*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C69/54, C07C69/73, C08F20/30, C09K19/38, G02F1/13, G11B7/135

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 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), 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	JP 61-218537 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 29 September 1986 (29.09.1986), claims; examples; tables 1, 2 & US 4739112 A & EP 194009 A2	1,2,4
A	JP 2004-263037 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims; paragraph [0027] (Family: none)	3,5-9
A	JP 2002-521354 A (Rolic AG.), 16 July 2002 (16.07.2002), claims & US 6613245 B1 & EP 1100766 A1 & WO 2000/005189 A1	3,5-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 July, 2010 (27.07.10)	10 August, 2010 (10.08.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/061490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-507987 A (Merck Patent GmbH), 08 September 1994 (08.09.1994), claims; examples & US 5723066 A & EP 591508 A1 & WO 1993/022397 A1	3,5-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６１４９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C69/54(2006.01)i, C07C69/73(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i, G11B7/135(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C69/54, C07C69/73, C08F20/30, C09K19/38, G02F1/13, G11B7/135

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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(STN), REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 61-218537 A（ミネソタ　マイニング　アンド　マニユフアクチユアリング　コンパニー）1986.09.29, 特許請求の範囲, 実施例, 第１表, 第２表 & US 4739112 A & EP 194009 A2	1, 2, 4
A	JP 2004-263037 A（旭硝子株式会社）2004.09.24, 特許請求の範囲, 段落【0027】 (ファミリーなし)	3, 5-9

☑　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
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０７．２０１０	国際調査報告の発送日 １０．０８．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｈ　３７７８ 福島　芳隆 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2002-521354 A（ロリク　アーゲー）2002.07.16, 特許請求の範囲 & US 6613245 B1 & EP 1100766 A1 & WO 2000/005189 A1	3, 5-9
A	JP 6-507987 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）1994.09.08, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5723066 A & EP 591508 A1 & WO 1993/022397 A1	3, 5-9