

(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
2019年1月24日(24.01.2019)



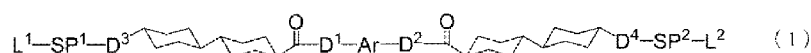
(10) 国際公開番号

WO 2019/017444 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 339/06 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01)
C07D 417/04 (2006.01) C09K 19/42 (2006.01)
C08F 20/38 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027157
- (22) 国際出願日: 2018年7月19日(19.07.2018)
- (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 2017-140047 2017年7月19日(19.07.2017) JP
特願 2018-023937 2018年2月14日(14.02.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 島村 賢 (SHIMAMURA Satoshi); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 林大介 (HAYASHI Daisuke); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 高橋 慶太 (TAKAHASHI Keita); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND, POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, OPTICALLY ANISOTROPIC MEMBRANE, OPTICAL FILM, POLARIZING PLATE, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 重合性液晶化合物、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a polymerizable liquid crystal compound which is used in formation of an optically anisotropic membrane having excellent reverse wavelength dispersibility and excellent moist heat durability; a polymerizable liquid crystal composition; an optically anisotropic membrane; an optical film; a polarizing plate; and an image display device. The polymerizable liquid crystal compound according to the present invention is represented by formula (1), wherein a group represented by Ar in formula (1) has a ClogP value of not less than 4.3 but less than 7.0.

(57) 要約: 本発明は、逆波長分散性および湿熱耐久性に優れた光学異方性膜の形成に用いられる重合性液晶化合物、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置を提供することを課題とする。本発明の重合性液晶化合物は、下記式(1)で表される重合性液晶化合物であり、下記式(1)中のArで表される基のClogP値が4.3以上7.0未満である、重合性液晶化合物である。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

重合性液晶化合物、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、重合性液晶化合物、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 逆波長分散性を示す重合性化合物は、広い波長範囲での正確な光線波長の変換が可能になること、および、高い屈折率を有するために位相差フィルムを薄膜化できること、などの特徴を有しているため、盛んに研究されている。

また、逆波長分散性を示す重合性化合物としては、一般にT型の分子設計指針が取られており、分子長軸の波長を短波長化し、分子中央に位置する短軸の波長を長波長化することが要求されている。

そのため、分子中央に位置する短軸の骨格（以下、「逆波長分散発現部」ともいう。）と、分子長軸との連結には、吸収波長のないシクロアルキレン骨格を利用することが知られている（例えば、特許文献1～4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2008-273925号公報
特許文献2：特開2010-031223号公報
特許文献3：国際公開第2014/010325号
特許文献4：特開2016-081035号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、特許文献 1～4 について検討したところ、重合性化合物の種類、重合開始剤の種類、および、硬化温度などの重合条件によっては、形成される光学異方性膜が逆波長分散性に劣る場合があり、また、形成される光学異方性膜が高温高湿下に晒された場合において複屈折率が変化してしまう問題、すなわち、湿熱耐久性に劣る場合があることを明らかとした。

[0005] そこで、本発明は、逆波長分散性および湿熱耐久性に優れた光学異方性膜の形成に用いられる重合性液晶化合物、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、逆波長分散発現部を構成する芳香環が所定の Cl o g P 値を満たし、かつ、逆波長分散発現部を中心とした分子の長軸方向に所定の骨格を持たせることにより、形成される光学異方性膜の逆波長分散性および湿熱耐久性がいずれも向上することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0007] [1] 後述する式 (1) で表される重合性液晶化合物であり、後述する式 (1) 中の A r で表される基の Cl o g P 値が 4.3 以上 7.0 未満である、重合性液晶化合物。

[2] 後述する式 (1) 中の A r が、後述する式 ($\text{A r}-2$) で表される基からなる芳香環であり、後述する式 ($\text{A r}-2$) 中の Z^1 が、炭素数 3～20 の 1 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^6$ 、 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ 、または、 $-\text{SR}^9$ を表す、[1] に記載の重合性液晶化合物。

[3] 後述する式 (1) 中の A r が、後述する式 ($\text{A r}-1$)、式 ($\text{A r}-4$) および式 ($\text{A r}-5$) で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環であり、後述する式 ($\text{A r}-1$)、式 ($\text{A r}-4$) および式 ($\text{A r}-5$) 中の Z^1 および Z^2 が、いずれも水素原子を表す、[1] に記載の

重合性液晶化合物。

[4] 後述する式(1)中の D^1 および D^2 が $-O-$ を表し、かつ、 D^3 および D^4 が $-O-CO-$ を表す、[1]～[3]のいずれかに記載の重合性液晶化合物。

[0008] [5] [1]～[4]のいずれかに記載の重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物。

[6] 更に、重合性液晶化合物とは異なる、重合性基を1個以上有する重合性化合物を含有する、[5]に記載の重合性液晶組成物。

[0009] [7] [5]または[6]に記載の重合性液晶組成物を重合して得られる光学異方性膜。

[8] [7]に記載の光学異方性膜を有する光学フィルム。

[9] [8]に記載の光学フィルムと、偏光子とを有する、偏光板。

[10] [8]に記載の光学フィルム、または、[9]に記載の偏光板を有する、画像表示装置。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、逆波長分散性および湿熱耐久性に優れた光学異方性膜の形成に用いられる重合性液晶化合物、重合性液晶組成物、光学異方性膜、光学フィルム、偏光板および画像表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図1Aは、本発明の光学フィルムの一例を示す模式的な断面図である。

[図1B]図1Bは、本発明の光学フィルムの一例を示す模式的な断面図である。

[図1C]図1Cは、本発明の光学フィルムの一例を示す模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいて

なされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

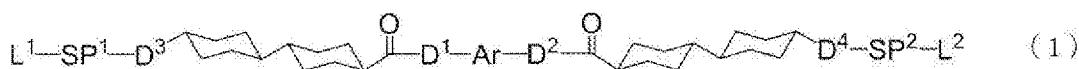
なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、表記される二価の基（例えば、 $-O-CO-$ ）の結合方向は特に制限されず、例えば、後述する式（１）中の D^3 が $-O-CO-$ である場合、 SP^1 側に結合している位置を＊１、シクロヘキサン環側に結合している位置を＊２とすると、 D^3 は、＊１ $-O-CO-$ ＊２であってもよく、＊１ $-CO-O-$ ＊２であってもよい。

[0013] [重合性液晶化合物]

本発明の重合性液晶化合物は、下記式（１）で表される化合物である。

[化1]



また、本発明の重合性液晶化合物は、上記式（１）中の Ar で表される基の $ClogP$ 値が４．３以上７．０未満である。

ここで、 $ClogP$ 値とは、１－オクタノールと水への分配係数 P の常用対数 $logP$ を計算によって求めた値である。 $ClogP$ 値の計算に用いる方法やソフトウェアについては公知の物を用いることができるが、特に断らない限り、本発明ではCambridge soft社のChemBioDraw Ultra 13.0に組み込まれた $ClogP$ プログラムを用いることとする。なお、本発明においては、 $ClogP$ 値は、小数点以下２桁を切り捨てた値を採用し、例えば、「４．２９」は、４．３以上７．０未満の範囲に含まれず、「６．９８」は、４．３以上７．０未満の範囲に含まれる。

[0014] 本発明においては、上述した通り、上記式（１）中の Ar で表される基（芳香環）の $ClogP$ 値が４．３以上７．０未満となり、かつ、 Ar を中心とした分子の長軸方向にシクロヘキサン環同士が単結合で連結した骨格を持たせることにより、形成される光学異方性膜の逆波長分散性および湿熱耐久

性が良好となる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

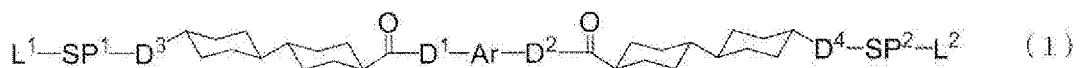
すなわち、上記式（１）で表される化合物が、分子長軸方向にシクロヘキサン環同士が単結合で連結した構造を有し、かつ、分子長軸方向にベンゼン環を有していないことにより、より短波長化を図ることができ、その結果、形成される光学異方性膜の逆波長分散性が向上したと考えられる。

また、上記式（１）で表される化合物が、逆波長分散発現部を構成する芳香環の ClogP 値が 4.3 以上 7.0 未満であることにより、逆波長分散発現部の疎水性が向上し、湿熱耐久性が良好になったと考えられる。

以下、本発明の重合性液晶化合物について、上記式（１）の構成を詳細に説明する。

[0015] 本発明の重合性液晶化合物は、上述した通り、下記式（１）で表される重合性液晶化合物である。

[化2]



[0016] 上記式（１）中、 D^1 および D^2 は、それぞれ独立に、 ---O--- 、 ---S--- 、または、 $\text{---NR}^1\text{---}$ を表し、 D^3 および D^4 は、それぞれ独立に、単結合、 ---O---CO--- 、 ---C(=S)O--- 、 $\text{---CR}^1\text{R}^2\text{---}$ 、 $\text{---CR}^1\text{R}^2\text{---CR}^3\text{R}^4\text{---}$ 、 $\text{---O---CR}^1\text{R}^2\text{---}$ 、 $\text{---CR}^1\text{R}^2\text{---O---CR}^3\text{R}^4\text{---}$ 、 $\text{---CO---O---CR}^1\text{R}^2\text{---}$ 、 $\text{---O---CO---CR}^1\text{R}^2\text{---}$ 、 $\text{---CR}^1\text{R}^2\text{---O---CO---CR}^3\text{R}^4\text{---}$ 、 $\text{---CR}^1\text{R}^2\text{---CO---O---CR}^3\text{R}^4\text{---}$ 、 $\text{---NR}^1\text{---CR}^2\text{R}^3\text{---}$ 、または、 $\text{---CO---NR}^1\text{---}$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。

また、上記式（１）中、 SP^1 および SP^2 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1～12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数 1～12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $\text{---CH}_2\text{---}$ の 1 個以上が ---O--- 、 ---S--- 、 ---NH--- 、 ---N(Q)--- 、もしくは、 ---CO--- に置換

された2価の連結基を表し、Qは、置換基を表す。

また、上記式(1)中、 L^1 および L^2 は、それぞれ独立に1価の有機基を表し、 L^1 および L^2 の少なくとも一方は重合性基を表す。ただし、 A_r が、後述する式(A_r-3)で表される芳香環である場合は、 L^1 および L^2 ならびに後述する式(A_r-3)中の L^3 および L^4 の少なくとも1つが重合性基を表す。

また、上記式(1)中、 A_r は、後述する式(A_r-1)～(A_r-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環を表す。

[0017] 上記式(1)中、 SP^1 および SP^2 が示す炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、ヘプチレン基等が好適に挙げられる。

[0018] また、上記式(1)中、 L^1 および L^2 が示す1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などを挙げることができる。アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であってもよいが、直鎖状が好ましい。アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10が更に好ましい。また、アリール基は、単環であっても多環であってもよいが単環が好ましい。アリール基の炭素数は、6～25が好ましく、6～10がより好ましい。また、ヘテロアリール基は、単環であっても多環であってもよい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロアリール基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が好ましい。ヘテロアリール基の炭素数は6～18が好ましく、6～12がより好ましい。また、アルキル基、アリール基およびヘテロアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、後述する式(A_r-1)中の Y^1 が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0019] 一方、上記式(1)中、 L^1 および L^2 の少なくとも一方が示す重合性基は、特に限定されないが、ラジカル重合またはカチオン重合可能な重合性基が

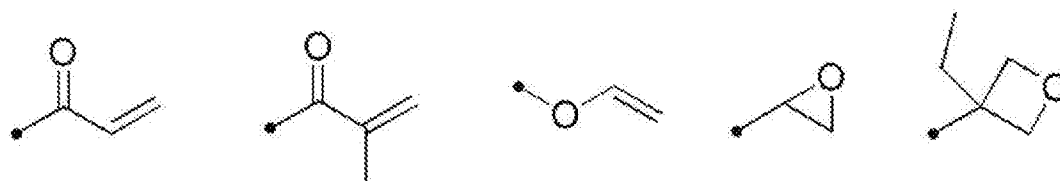
好ましい。

ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとして、アクリロイル基またはメタクリロイル基を挙げることができる。この場合、重合速度はアクリロイル基が一般的に速いことが知られており、生産性向上の観点からアクリロイル基が好ましいが、メタクリロイル基も重合性基として同様に使用することができる。

カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、および、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、または、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、または、ビニルオキシ基が特に好ましい。

特に好ましい重合性基の例としては下記が挙げられる。

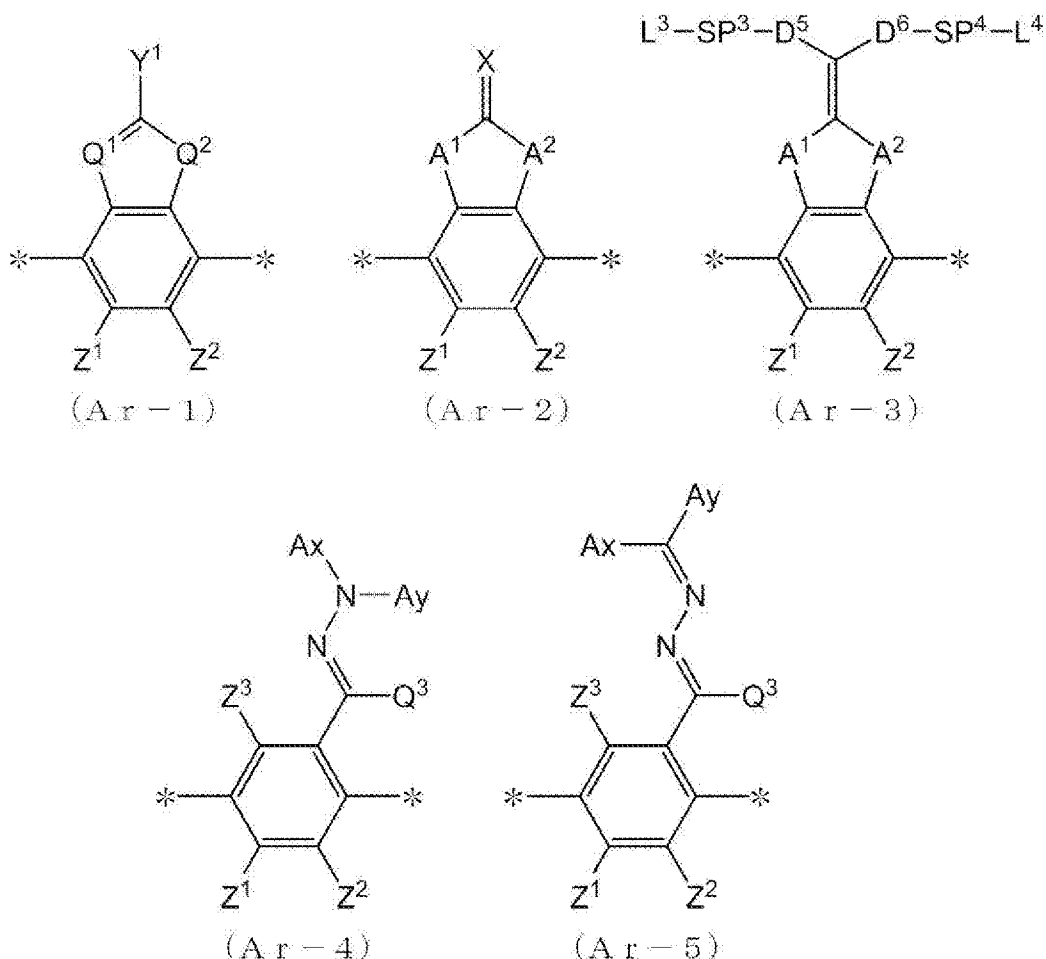
[0020] [化3]



[0021] また、上記式(1)中、Arは、下記式(Ar-1)～(Ar-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環を表す。なお、下記式(Ar-1)～(Ar-5)中、*は、上記式(1)中のD¹またはD²との結合位置を表す。

[0022]

[化4]



[0023] ここで、上記式 (Ar-1) 中、 Q^1 は、NまたはCHを表し、 Q^2 は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、または、 $-N(R^5)-$ を表し、 R^5 は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 Y^1 は、置換基を有してもよい、炭素数6～12の芳香族炭化水素基、または、炭素数3～12の芳香族複素環基を表す。

R^5 が示す炭素数1～6のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、および、 n -ヘキシル基などが挙げられる。

Y^1 が示す炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基が挙げられる。

Y^1 が示す炭素数3～12の芳香族複素環基としては、例えば、チエニル基

、チアゾリル基、フリル基、ピリジル基などのヘテロアリアル基が挙げられる。

また、 Y^1 が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、炭素数1～18の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等）がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基またはエチル基であるのが特に好ましい。

アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～18のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～8のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、メトキシエトキシ基等）がより好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基であることが更に好ましく、メトキシ基またはエトキシ基であるのが特に好ましい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子であるのが好ましい。

[0024] また、上記式(A_r-1)～(A_r-5)中、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^6$ 、 $-NR^7R^8$ 、または、 $-SR^9$ を表し、 $R^6\sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表し、 Z^1 および Z^2 は、互いに結合して芳香環を形成してもよい。

炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～15のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ペンチル基(1, 1-ジメチルプロピル基)、*tert*-ブチル基、1, 1-ジメチル-3, 3-

ージメチルブチル基が更に好ましく、メチル基、エチル基、tert-ブチル基が特に好ましい。

炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の単環式飽和炭化水素基；シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロデセニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロオクタジエニル基、シクロデカジエン等の単環式不飽和炭化水素基；ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビスクロ[2.2.2]オクチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デシル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル基、アダマンチル基等の多環式飽和炭化水素基；等が挙げられる。

炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、具体的には、例えば、フェニル基、2,6-ジエチルフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられ、炭素数6～12のアリール基（特にフェニル基）が好ましい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子であるのが好ましい。

一方、R⁶～R⁸が示す炭素数1～6のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、および、n-ヘキシル基などが挙げられる。

[0025] また、上記式(Ar-2)および(Ar-3)中、A¹およびA²は、それぞれ独立に、-O-、-N(R¹⁰)-、-S-、および、-CO-からなる群から選択される基を表し、R¹⁰は、水素原子または置換基を表す。

R¹⁰が示す置換基としては、上記式(Ar-1)中のY¹が有していてもよ

い置換基と同様のものが挙げられる。

[0026] また、上記式 (A r - 2) 中、X は、水素原子または置換基が結合していてもよい第 14 ~ 16 族の非金属原子を表す。

また、X が示す第 14 ~ 16 族の非金属原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、置換基を有する窒素原子、置換基を有する炭素原子が挙げられ、置換基としては、具体的には、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキル置換アルコキシ基、環状アルキル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、アルキルカルボニル基、スルホ基、水酸基等が挙げられる。

[0027] また、上記式 (A r - 3) 中、D⁵ および D⁶ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。R¹、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

[0028] また、上記式 (A r - 3) 中、S P³ および S P⁴ は、それぞれ独立に、単結合、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の 1 個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された 2 価の連結基を表し、Q は、置換基を表す。置換基としては、上記式 (A r - 1) 中の Y¹ が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0029] また、上記式 (A r - 3) 中、L³ および L⁴ は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表し、L³ および L⁴ ならびに上記式 (1) 中の L¹ および L² の少なくとも 1 つが重合性基を表す。

1 価の有機基としては、上記式 (1) 中の L¹ および L² において説明したものと同様のものが挙げられる。

また、重合性基としては、上記式(1)中の L^1 および L^2 において説明したものと同様のものが挙げられる。

[0030] また、上記式(A_r-4)～(A_r-5)中、 A_x は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも1つの芳香環を有する炭素数2～30の有機基を表す。

また、上記式(A_r-4)～(A_r-5)中、 A_y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、または、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選択される少なくとも1つの芳香環を有する炭素数2～30の有機基を表す。

ここで、 A_x および A_y における芳香環は、置換基を有していてもよく、 A_x と A_y とが結合して環を形成していてもよい。

また、 Q^3 は、水素原子、または、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

A_x および A_y としては、特許文献3(国際公開第2014/010325号)の[0039]～[0095]段落に記載されたものが挙げられる。

また、 Q^3 が示す炭素数1～6のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、および、*n*-ヘキシル基などが挙げられ、置換基としては、上記式(A_r-1)中の Y^1 が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0031] 本発明においては、上記式(1)中の A_r が上記式(A_r-2)で表される基からなる芳香環である場合、形成される光学異方性膜の湿熱耐久性がより良好となる理由から、上記式(A_r-2)中の Z^1 が、炭素数3～20の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 、 $-NR^7R^8$ 、または、 $-SR^9$ を表す化合物であることが好ましい。

[0032] 本発明においては、上記式(1)中の A_r が上記式(A_r-1)、式(A_r-4)および式(A_r-5)で表される基からなる群から選択されるいず

れかの芳香環である場合、液晶性の観点から、上記式 (A_r-1)、式 (A_r-4) および式 (A_r-5) 中の Z¹ および Z² がいずれも水素原子を表す化合物であることが好ましい。

[0033] 本発明においては、上記式 (1) で表される重合性化合物としては、合成が容易となる理由から、上記式 (1) 中の D¹ および D² が -O- を表し、かつ、D³ および D⁴ が -O-CO- を表す化合物であることが好ましい。

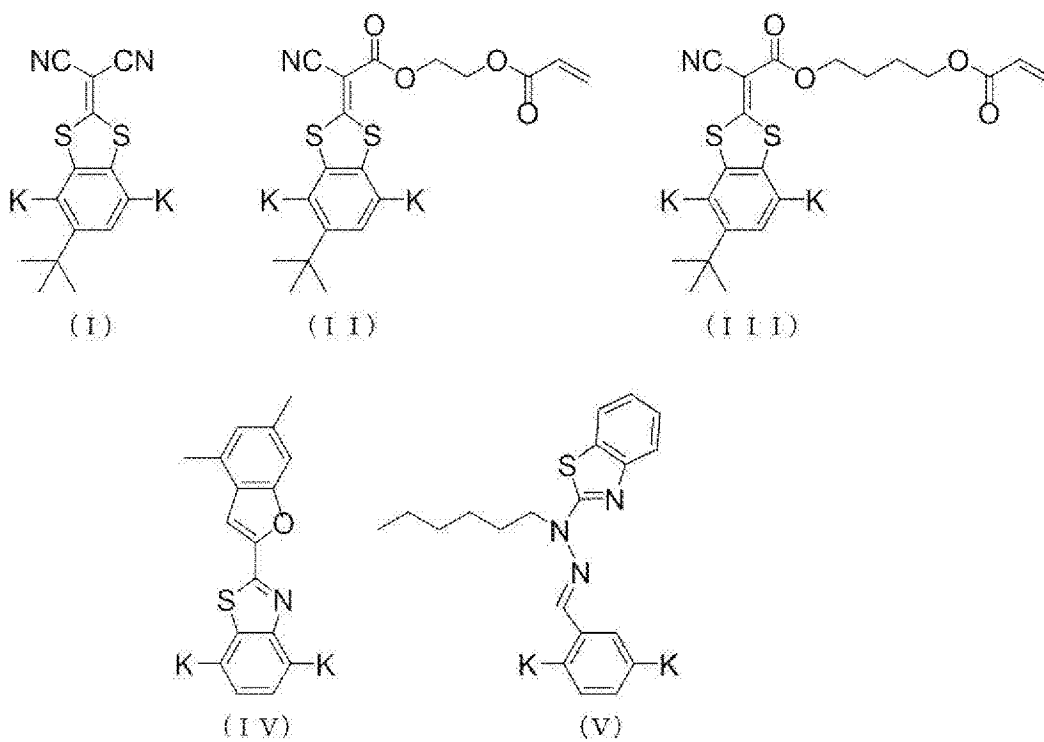
[0034] 本発明においては、上記式 (1) で表される重合性化合物としては、例えば、下記式 (I) ~ (V) で表される化合物が挙げられ、具体的には、下記式 (I) ~ (V) 中の K (側鎖構造) として、下記表 1 および表 2 に示す側鎖構造を有する化合物がそれぞれ挙げられる。

なお、下記表 1 および表 2 中、K の側鎖構造に示される「*」は、芳香環との結合位置を表す。

また、以下の説明においては、下記式 (I) で表され、かつ、下記表 1 中の 1-1 に示す基を有する化合物を「化合物 (1-1-1)」と表記し、他の構造式および基を有する化合物についても同様の方法で表記する。例えば、下記式 (II) で表され、かつ、下記表 2 中の 2-3 に示す基を有する化合物は「化合物 (II-2-3)」と表記できる。

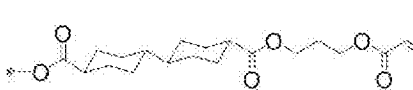
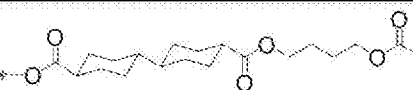
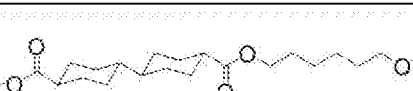
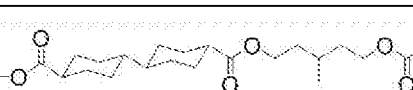
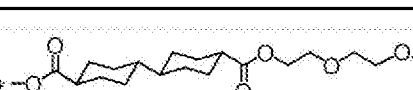
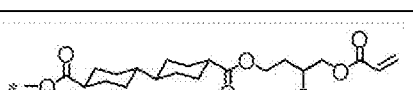
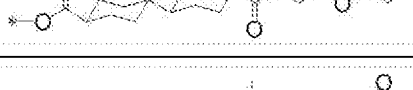
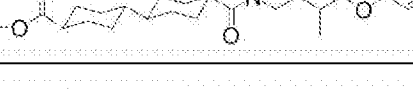
また、下記表 1 中の 1-2 および下記表 2 中の 2-2 で表される側鎖構造において、それぞれアクリロイルオキシ基およびメタクリロイル基に隣接する基は、プロピレン基 (メチル基がエチレン基に置換した基) を表し、メチル基の位置が異なる位置異性体の混合物を表す。

[化5]

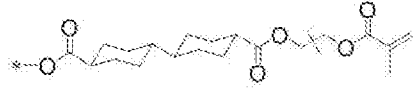
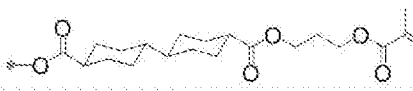
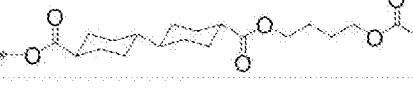
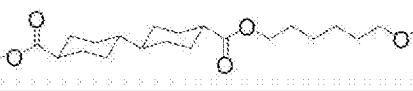
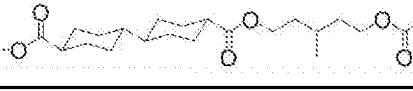
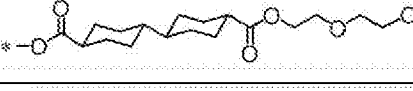
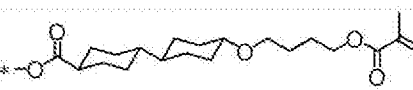
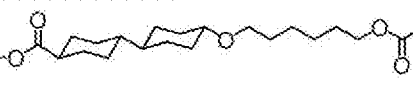


[0035]

[表1]

表1	K(側鎖構造)
1-1	
1-2	
1-3	
1-4	
1-5	
1-6	
1-7	
1-8	
1-9	
1-10	
1-11	
1-12	
1-13	

[表2]

表2	K(側鎖構造)
2-1	
2-2	
2-3	
2-4	
2-5	
2-6	
2-7	
2-8	
2-9	
2-10	
2-11	
2-12	
2-13	

[0037] 本発明においては、形成される光学異方性膜の湿熱耐久性がより良好となる理由から、上記式(1)中のArで表される基のClogP値は、4.4

以上 6. 9 以下であることが好ましい。

[0038] [重合性液晶化合物の合成方法]

本発明の重合性液晶化合物の合成方法は特に限定されないが、例えば、下記式 (2) で表される化合物と下記式 (3) で表される化合物とを反応させ、フェノール化合物を生成する第 1 エステル化工程と、

第 1 エステル化工程で得られたフェノール反応物と、下記式 (4) で表される化合物とを反応させ、本発明の重合性液晶化合物を得る第 2 エステル化工程とを有する方法が挙げられる。

なお、下記式 (3) で表される化合物と下記式 (4) で表される化合物と同じ化合物である場合は、下記式 (2) で表される化合物と下記式 (3) で表される化合物とを反応させることにより、本発明の重合性液晶化合物を合成することができる。

また、下記式 (2) で表される化合物と、下記式 (3) で表される化合物と、下記式 (4) で表される化合物とを混合して反応させることにより、末端の構造が異なる複数の重合性液晶化合物の混合物として得ることができる。

また、下記式 (2) で表される化合物は、2 種以上を併用してもよく、下記式 (2) で表される化合物を 2 種以上併用する場合は、本発明の重合性液晶化合物は、逆波長分散発現部に相当する A r の構造が異なる複数の重合性液晶化合物の混合物として得られる。

[化6]



[0039] ここで、上記式 (2) 中の A r、上記式 (3) 中の L¹、S P¹および D³、ならびに、上記式 (4) 中の L²、S P²および D⁴は、いずれも、上記式 (1) において説明したものと同様である。

なお、上述した合成方法で得られる重合性液晶化合物は、上記式（１）で表される重合性液晶化合物のうち、上記式（１）中の D^1 および D^2 が $-O-$ を表し、かつ、 D^3 および D^4 が $-O-CO-$ を表す化合物である。

[0040] <エステル化反応>

上述した第１エステル化工程および第２エステル化工程、ならびに、上記式（３）で表される化合物と上記式（４）で表される化合物とが同じ化合物である場合における上記式（２）で表される化合物と上記式（３）で表される化合物とを反応工程は、反応条件は特に限定されず、従来公知のエステル化の反応条件を適宜採用することができる。

例えば、反応温度は、 $-10\sim 40^{\circ}\text{C}$ で行われることが好ましく、 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ で行われることがより好ましく、 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ で行われることが更に好ましい。

また、反応時間は、 $10\text{分}\sim 24\text{時間}$ 行われることが好ましく、 $1\text{時間}\sim 10\text{時間}$ 行われることがより好ましく、 $1\text{時間}\sim 8\text{時間}$ 行われることが更に好ましい。

[0041] [重合性液晶組成物]

本発明の重合性液晶組成物は、上述した本発明の重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物であり、本発明の重合性液晶化合物以外に、後述する他の重合性化合物、重合開始剤、および、溶媒などを含有することができる。

[0042] [他の重合性化合物]

本発明の重合性液晶組成物は、上述した本発明の重合性液晶化合物以外に、重合性基を１個以上有する他の重合性化合物を含んでいてもよい。

ここで、他の重合性化合物が有する重合性基は特に限定されず、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等が挙げられる。なかでも、（メタ）アクリロイル基を有しているのが好ましい。

[0043] 他の重合性化合物としては、形成される光学異方性膜の湿熱耐久性がより向上する理由から、重合性基を１個～４個有する他の重合性化合物であるの

が好ましく、重合性基を2個有する他の重合性化合物であるのがより好ましい。

[0044] 他の重合性化合物としては、特開2016-053709号公報の[0073]～[0074]段落に記載された化合物が挙げられる。

また、他の重合性化合物としては、特開2014-077068号公報の[0030]～[0033]段落に記載された式(M1)、(M2)、(M3)で表される化合物が挙げられ、より具体的には、同公報の[0046]～[0055]段落に記載された具体例が挙げられる。

また、他の重合性化合物としては、特開2014-198814号公報に記載の式(1)～(3)の構造のものも好ましく用いることができ、より具体的には、同公報の[0020]～[0035]、[0042]～[0050]、[0056]～[0057]段落に記載された具体例が挙げられる。

また、他の重合性化合物としては、上記式(1)で表される重合性液晶化合物であり、上記式(1)中のArで表される基のClogP値が4.3未満である化合物が挙げられ、上記式(1)で表される重合性液晶化合物であり、形成される光学異方性膜の逆波長分散性がより良好となる理由から、上記式(1)中のArで表される基のClogP値が3.5以下である化合物が好適に挙げられる。

[0045] このような他の重合性化合物を含有する場合の含有量は、上述した本発明の重合性液晶化合物との合計質量に対して、50質量%未満であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、10～30質量%であることが更に好ましい。

[0046] [重合開始剤]

本発明の重合性液晶組成物は、重合開始剤を含有していることが好ましい。

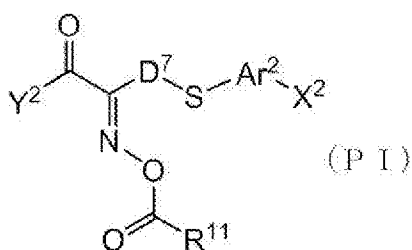
使用する重合開始剤は、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であるのが好ましい。

光重合開始剤としては、例えば、 α -カルボニル化合物(米国特許第23

67661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許第2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許第2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許第3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許第4212970号明細書記載)、アシルフォスフィンオキシド化合物(特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報記載)等が挙げられる。

[0047] 本発明においては、形成される光学異方性膜の湿熱耐久性がより向上する理由から、重合開始剤がオキシム型の重合開始剤であるのが好ましく、具体的には、下記式(P1)で表される重合開始剤であるのがより好ましい。

[化7]



[0048] 上記式(P1)中、 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表す。

また、上記式(P1)中、 Ar^2 は、2価の芳香族基を表し、 D^7 は、炭素数1~12の2価の有機基を表す。

また、上記式(P1)中、 R^{11} は、炭素数1~12のアルキル基を表し、 Y^2 は、1価の有機基を表す。

[0049] 上記式(P1)中、 X^2 が示すハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、なかでも、塩素原子であるのが好ましい。

また、上記式(P1)中、 Ar^2 が示す2価の芳香族基としては、例えば、

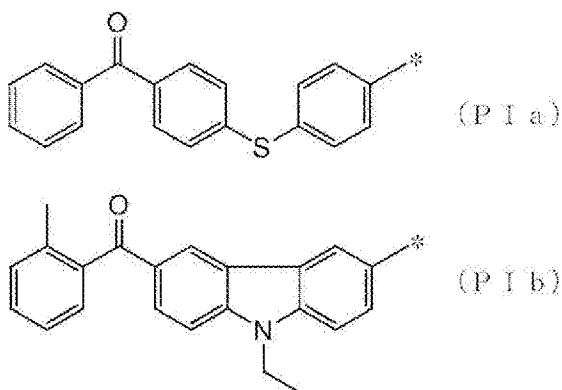
ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスロリン環等の芳香族炭化水素環；フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等の芳香族複素環；を有する2価の基などが挙げられる。

また、上記式（P 1）中、D¹が示す炭素数1～12の2価の有機基としては、例えば、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が挙げられ、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が好適に挙げられる。

また、上記式（P 1）中、R¹¹が示す炭素数1～12のアルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が好適に挙げられる。

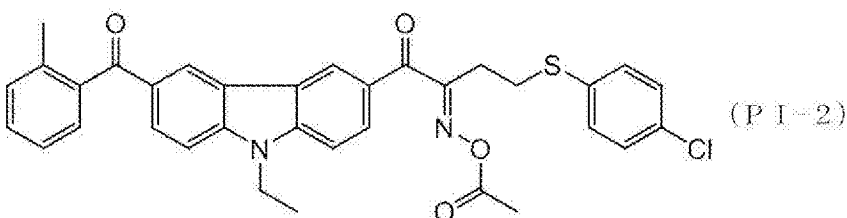
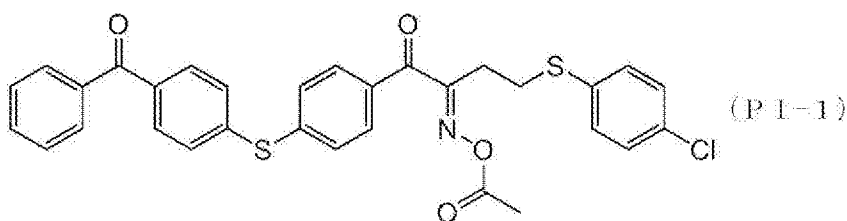
また、上記式（P 1）中、Y²が示す1価の有機基としては、例えば、ベンゾフェノン骨格（（C₆H₅）₂CO）を含む官能基が挙げられる。具体的には、下記式（P 1 a）および下記式（P 1 b）で表される基のように、末端のベンゼン環が無置換または1置換であるベンゾフェノン骨格を含む官能基が好ましい。なお、下記式（P 1 a）および下記式（P 1 b）中、*は結合位置、すなわち、上記式（P 1）におけるカルボニル基の炭素原子との結合位置を表す。

[0050] [化8]



[0051] 上記式（P 1）で表されるオキシム型の重合開始剤としては、例えば、下記式（P 1-1）で表される化合物や、下記式（P 1-2）で表される化合物などが挙げられる。

[化9]



[0052] 本発明においては、上記重合開始剤の含有量は特に限定されないが、重合性液晶組成物の固形分の0.01～20質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。

[0053] [溶媒]

本発明の重合性液晶組成物は、光学異方性膜を形成する作業性等の観点から、溶媒を含有するのが好ましい。

溶媒としては、具体的には、例えば、ケトン類（例えば、アセトン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（例えば、ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（例えば、シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなど）、ハロゲン化炭素類（例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなど）、エステル類（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、水、アルコール類（例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシドなど）、アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0054] 〔レベリング剤〕

本発明の重合性液晶組成物は、光学異方性膜の表面を平滑に保ち、配向制御を容易にする観点から、レベリング剤を含有することが好ましい。

このようなレベリング剤としては、添加量に対するレベリング効果が高い理由から、フッ素系レベリング剤またはケイ素系レベリング剤であることが好ましく、泣き出し（ブルーム、ブリード）を起こしにくい観点から、フッ素系レベリング剤であることがより好ましい。

レベリング剤としては、具体的には、例えば、特開2007-069471号公報の[0079]～[0102]段落に記載に記載された化合物、特開2013-047204号公報に記載された一般式(1)で表される化合物（特に[0020]～[0032]段落に記載された化合物）、特開2012-211306号公報に記載された一般式(1)で表される化合物（特に[0022]～[0029]段落に記載された化合物）、特開2002-129162号公報に記載された一般式(1)で表される液晶配向促進剤（特に[0076]～[0078]および[0082]～[0084]段落に記載された化合物）、特開2005-099248号公報に記載された一般式(1)、(11)および(111)で表される化合物（特に[0092]～[0096]段落に記載された化合物）などが挙げられる。なお、後述する配向制御剤としての機能を兼ね備えてもよい。

[0055] 〔配向制御剤〕

本発明の重合性液晶組成物は、必要に応じて、配向制御剤を含有することができる。

配向制御剤により、ホモジニアス配向の他、ホメオトロピック配向（垂直配向）、傾斜配向、ハイブリッド配向、コレステリック配向等の種々の配向状態を形成することができ、また、特定の配向状態をより均一かつより精密に制御して実現することができる。

[0056] ホモジニアス配向を促進する配向制御剤としては、例えば、低分子の配向制御剤や、高分子の配向制御剤を用いることができる。

低分子の配向制御剤としては、例えば、特開 2002-20363 号公報の [0009] ~ [0083] 段落、特開 2006-106662 号公報の [0111] ~ [0120] 段落、および、特開 2012-211306 公報の [0021] ~ [0029] 段落の記載を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

また、高分子の配向制御剤としては、例えば、特開 2004-19851 号公報の [0021] ~ [0057] 段落、および、特開 2006-106662 号公報の [0121] ~ [0167] 段落を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0057] また、ホメオトロピック配向を形成または促進する配向制御剤としては、例えば、ボロン酸化合物、オニウム塩化合物が挙げられ、具体的には、特開 2008-225281 号公報の [0023] ~ [0032] 段落、特開 2012-208397 号公報の [0052] ~ [0058] 段落、特開 2008-026730 号公報の [0024] ~ [0055] 段落、特開 2016-193869 号公報の [0043] ~ [0055] 段落などに記載された化合物を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0058] 一方、コレステリック配向は、本発明の重合性組成物にキラル剤を加えることにより実現することができ、そのキラル性の向きによりコレステリック配向の旋回方向を制御できる。なお、キラル剤の配向規制力に応じてコレステリック配向のピッチを制御することができる。

[0059] 配向制御剤の含有する場合の含有量は、重合性液晶組成物中の全固形分質量に対して 0.01 ~ 10 質量%であることが好ましく、0.05 ~ 5 質量%であることがより好ましい。含有量がこの範囲であると、望む配向状態を実現しつつ、析出や相分離、配向欠陥等が無く、均一で透明性の高い光学異方性膜を得ることができる。

これらの配向制御剤は、さらに重合性官能基、特に、本発明の重合性液晶組成物を構成する重合性液晶化合物と重合可能な重合性官能基を付与することができる。

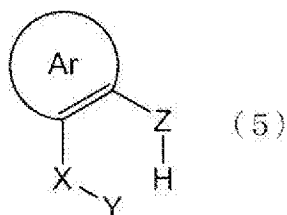
[0060] 〔紫外線吸収剤〕

本発明の重合性液晶組成物は、下記式（５）で表される紫外線吸収剤を含有してもよい。

また、上記式（１）で表される重合性液晶化合物の極大吸収波長Ａと、下記式（５）で表される紫外線吸収剤の極大吸収波長Ｂとが、下記式（６）を満たすことが望ましい。

ここで、本明細書においては、極大吸収波長は、３００～４００ｎｍの波長領域に存在するピークの最も長波長側の吸収波長をいい、吸収スペクトルが双峰性のピークを示す場合には、長波長側の吸収を極大吸収波長とする。

[化10]



$$0 \text{ nm} \leq A - B < 24 \text{ nm} \quad \cdots (6)$$

[0061] 上記式（５）中、Ａｒは、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表す。

ここで、芳香族炭化水素環としては、例えば、フェニル基、２，６－ジエチルフェニル基、ナフチル基などのアリール基が挙げられる。

また、芳香族複素環としては、例えば、チエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピリジル基などのヘテロアリール基が挙げられる。

また、Ａｒが有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

アルキル基としては、例えば、炭素数１～１８の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましく、炭素数１～８のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロヘキシル基等）がより好ましく、炭素数１～４のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基またはエ

チル基であるのが特に好ましい。

アルコキシ基としては、例えば、炭素数 1 ～ 18 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、メトキシエトキシ基等）がより好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基であることが更に好ましく、メトキシ基またはエトキシ基であるのが特に好ましい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子であるのが好ましい。

[0062] また、上記式（5）中、Xは、炭素原子または窒素原子を表し、Yは、酸素原子または窒素原子を表し、Zは、酸素原子または窒素原子を表し、X、YおよびZは、それぞれ置換基を有していてもよく、Xが有する置換基とYが有する置換基とが互いに結合してXおよびYを含む環を形成していてもよい。ただし、XとYとの結合形式は、Yの置換基の有無により、二重結合であっても三重結合であってもよい。

X、YおよびZが有していてもよい置換基としては、Arが有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0063] 上記式（5）で表される紫外線吸収剤としては、例えば、特開2007-72163号公報の[0018]～[0031]段落に記載された化合物が挙げられ、具体的には、同公報の[0055]～[0105]段落に記載された化合物が挙げられる。

その他、上記式（5）で表される紫外線吸収剤としては、例えば、特開2013-82707号公報の[0011]～[0041]段落に記載されたトリアジン系化合物も挙げられる。

また、上記式（5）で表される紫外線吸収剤としては、市販品として、Tinuvin400、Tinuvin405、Tinuvin460、Tinuvin477、Tinuvin479、および、Tinuvin1577（いずれもBASF社製）等を用いることができる。

[0064] 本発明においては、形成される光学異方性膜の耐光性が良好となる理由か

ら、上記式（５）で表される紫外線吸収剤を含有する場合の含有量は、上記式（１）で表される重合性液晶化合物の含有量に対して１～２０質量％であることが好ましい。

耐光性が良好となる理由は明らかでないが、重合性液晶化合物の極大吸収波長Ａと紫外線吸収剤の極大吸収波長Ｂとが、上記式（６）を満たしていると、重合性液晶化合物および紫外線吸収剤の吸収波長が重なる領域が多くなり、重合性液晶化合物から紫外線吸収剤へのエネルギー移動が起こりやすいと推測される。その結果、重合性液晶化合物の分解が抑制されて、光学異方性膜の耐光性が向上すると推測される。

[0065] [光学異方性膜]

本発明の光学異方性膜は、上述した本発明の重合性液晶組成物を重合して得られる光学異方性膜である。

光学異方性膜の形成方法としては、例えば、上述した本発明の重合性液晶組成物を用いて、所望の配向状態とした後に、重合により固定化する方法などが挙げられる。

ここで、重合条件は特に限定されないが、光照射による重合においては、紫外線を用いることが好ましい。照射量は、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{ J}/\text{cm}^2$ であることがより好ましく、 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 3\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが更に好ましく、 $50 \sim 1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることが特に好ましい。また、重合反応を促進するため、加熱条件下で実施してもよい。

なお、本発明においては、光学異方性膜は、後述する本発明の光学フィルムにおける任意の支持体上や、後述する本発明の偏光板における偏光子上に形成することができる。

[0066] 本発明においては、画像表示装置、特に液晶表示装置におけるコントラスト比が向上する理由から、光学異方性膜が、上述した本発明の重合性液晶組成物をスメクチック相に配向した後に重合（配向を固定化）して得られる膜であるのが好ましい。

これは、スメクチック相が、ネマチック相に比べて秩序度が高く、光学異方性層の配向乱れに起因する散乱が抑制されるためと考えられる。なお、光学異方性膜がスメクチック相を呈しているかどうかは、X線回折によって周期構造を持っているかどうかによって判断することができる。例えば、薄膜X線回折装置ATXG（リガク社製）にて回折パターンを解析することで周期構造の有無を確認することができる。

[0067] 本発明の光学異方性膜は、ポジティブAプレートまたはポジティブCプレートであることが好ましく、ポジティブAプレートであることがより好ましい。

[0068] ここで、ポジティブAプレート（正のAプレート）とポジティブCプレート（正のCプレート）は以下のように定義される。

フィルム面内の遅相軸方向（面内での屈折率が最大となる方向）の屈折率を n_x 、面内の遅相軸と面内で直交する方向の屈折率を n_y 、厚み方向の屈折率を n_z としたとき、ポジティブAプレートは式（A1）の関係を満たすものであり、ポジティブCプレートは式（C1）の関係を満たすものである。なお、ポジティブAプレートは R_{th} が正の値を示し、ポジティブCプレートは R_{th} が負の値を示す。

$$\text{式 (A1)} \quad n_x > n_y \div n_z$$

$$\text{式 (C1)} \quad n_z > n_x \div n_y$$

なお、上記「 $\div$ 」とは、両者が完全に同一である場合だけでなく、両者が実質的に同一である場合も包含する。

「実質的に同一」とは、ポジティブAプレートでは、例えば、 $(n_y - n_z) \times d$ （ただし、 d はフィルムの厚みである）が、 $-10 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の場合も「 $n_y \div n_z$ 」に含まれ、 $(n_x - n_z) \times d$ が、 $-10 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは $-5 \sim 5 \text{ nm}$ の場合も「 $n_x \div n_z$ 」に含まれる。また、ポジティブCプレートでは、例えば、 $(n_x - n_y) \times d$ （ただし、 d はフィルムの厚みである）が、 $0 \sim 10 \text{ nm}$ 、好ましくは $0 \sim 5 \text{ nm}$ の場合も「 $n_x \div n_y$ 」に含まれる。

[0069] 本発明の光学異方性膜がポジティブAプレートである場合、 $\lambda/4$ 板として機能する観点から、 $R_e(550)$ が100～180nmであることが好ましく、120～160nmであることがより好ましく、130～150nmであることが更に好ましく、130～140nmであること特に好ましい。

ここで、「 $\lambda/4$ 板」とは、 $\lambda/4$ 機能を有する板であり、具体的には、ある特定の波長の直線偏光を円偏光に（または円偏光を直線偏光に）変換する機能を有する板である。

[0070] [光学フィルム]

本発明の光学フィルムは、本発明の光学異方性膜を有する光学フィルムである。

図1A、図1Bおよび図1C（以下、これらの図面を特に区別を要しない場合は「図1」と略す。）は、それぞれ本発明の光学フィルムの一例を示す模式的な断面図である。

なお、図1は模式図であり、各層の厚みの関係や位置関係などは必ずしも実際のものとは一致せず、図1に示す支持体、配向膜およびハードコート層は、いずれも任意の構成部材である。

図1に示す光学フィルム10は、支持体16と、配向膜14と、光学異方性膜12とをこの順で有する。

また、光学フィルム10は、図1Bに示すように、支持体16の配向膜14が設けられた側とは反対側にハードコート層18を有していてもよく、図1Cに示すように、光学異方性膜12の配向膜14が設けられた側とは反対側にハードコート層18を有していてもよい。

以下、本発明の光学フィルムに用いられる種々の部材について詳細に説明する。

[0071] [光学異方性膜]

本発明の光学フィルムが有する光学異方性膜は、上述した本発明の光学異方性膜である。

本発明の光学フィルムにおいては、上記光学異方性膜の厚みについては特に限定されないが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

[0072] 〔支持体〕

本発明の光学フィルムは、上述したように、光学異方性膜を形成するための基材として支持体を有していてもよい。

このような支持体は、透明であるのが好ましく、具体的には、光透過率が80%以上であるのが好ましい。

[0073] このような支持体としては、例えば、ガラス基板やポリマーフィルムが挙げられ、ポリマーフィルムの材料としては、セルロース系ポリマー；ポリメチルメタクリレート、ラクトン環含有重合体等のアクリル酸エステル重合体を有するアクリル系ポリマー；熱可塑性ノルボルネン系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；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等のポリエステル系ポリマー；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS樹脂）等のスチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン系ポリマー；、塩化ビニル系ポリマー；ナイロン、芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー；イミド系ポリマー；スルホン系ポリマー；ポリエーテルスルホン系ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー；ポリフェニレンスルフィド系ポリマー；塩化ビニリデン系ポリマー；ビニルアルコール系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー；またはこれらのポリマーを混合したポリマーが挙げられる。

また、後述する偏光子がこのような支持体を兼ねる態様であってもよい。

[0074] 本発明においては、上記支持体の厚みについては特に限定されないが、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

[0075] 〔配向膜〕

本発明の光学フィルムは、上述した任意の支持体を有する場合、支持体と

光学異方性膜との間に、配向膜を有しているのが好ましい。なお、上述した支持体が配向膜を兼ねる態様であってもよい。

[0076] 配向膜は、一般的にはポリマーを主成分とする。配向膜用ポリマー材料としては、多数の文献に記載があり、多数の市販品を入手することができる。

本発明において利用されるポリマー材料は、ポリビニルアルコール又はポリイミド、及びその誘導体が好ましい。特に変性又は未変性のポリビニルアルコールが好ましい。

本発明に使用可能な配向膜については、例えば、国際公開第01/88574号の43頁24行～49頁8行に記載された配向膜；特許第3907735号公報の段落[0071]～[0095]に記載の変性ポリビニルアルコール；特開2012-155308号公報に記載された液晶配向剤により形成される液晶配向膜；等が挙げられる。

[0077] 本発明においては、配向膜の形成時に配向膜表面に接触しないことで面状悪化を防ぐことが可能となる理由から、配向膜としては光配向膜を利用することも好ましい。

光配向膜としては特に限定はされないが、国際公開第2005/096041号の段落[0024]～[0043]に記載されたポリアミド化合物やポリイミド化合物などのポリマー材料；特開2012-155308号公報に記載された光配向性基を有する液晶配向剤により形成される液晶配向膜；Rollic Technologies社製の商品名LPP-JP265CPなどを用いることができる。

[0078] また、本発明においては、上記配向膜の厚さは特に限定されないが、支持体に存在しうる表面凹凸を緩和して均一な膜厚の光学異方性膜を形成するという観点から、0.01～10 μ mであることが好ましく、0.01～1 μ mであることがより好ましく、0.01～0.5 μ mであることがさらに好ましい。

[0079] [ハードコート層]

本発明の光学フィルムは、フィルムの物理的強度を付与するために、ハー

ドコート層を有しているのが好ましい。具体的には、支持体の配向膜が設けられた側とは反対側にハードコート層を有していてもよく（図1B参照）、光学異方性膜の配向膜が設けられた側とは反対側にハードコート層を有していてもよい（図1C参照）。

ハードコート層としては特開2009-98658号公報の段落[0190]～[0196]に記載のものを使用することができる。

[0080] 〔他の光学異方性膜〕

本発明の光学フィルムは、本発明の光学異方性膜とは別に、他の光学異方性膜を有していてもよい。

すなわち、本発明の光学フィルムは、本発明の光学異方性膜と他の光学異方性膜との積層構造を有していてもよい。

このような他の光学異方性膜は、上記式（1）で表される重合性液晶化合物を配合せず、上述した他の重合性化合物（特に、液晶化合物）を用いて得られる光学異方性膜であれば特に限定されない。

ここで、一般的に、液晶化合物はその形状から、棒状タイプと円盤状タイプに分類できる。さらにそれぞれ低分子と高分子タイプがある。高分子とは一般に重合度が100以上のものを指す（高分子物理・相転移ダイナミクス，土井 正男 著，2頁，岩波書店，1992）。本発明では、いずれの液晶化合物を用いることもできるが、棒状液晶化合物またはディスコティック液晶化合物（円盤状液晶化合物）を用いるのが好ましい。2種以上の棒状液晶化合物、2種以上の円盤状液晶化合物、または棒状液晶化合物と円盤状液晶化合物との混合物を用いてもよい。上述の液晶化合物の固定化のために、重合性基を有する棒状液晶化合物または円盤状液晶化合物を用いて形成することがより好ましく、液晶化合物が1分子中に重合性基を2以上有することがさらに好ましい。液晶化合物が二種類以上の混合物の場合には、少なくとも1種類の液晶化合物が1分子中に2以上の重合性基を有していることが好ましい。

棒状液晶化合物としては、例えば、特表平11-513019号公報の請

求項1や特開2005-289980号公報の段落[0026]～[0098]に記載のものを好ましく用いることができ、ディスコティック液晶化合物としては、例えば、特開2007-108732号公報の段落[0020]～[0067]や特開2010-244038号公報の段落[0013]～[0108]に記載のものを好ましく用いることができるが、これらに限定されない。

[0081] 〔偏光板〕

本発明の偏光板は、上述した本発明の光学フィルムと、偏光子とを有するものである。

また、本発明の偏光板は、上述した本発明の光学異方性膜が $\lambda/4$ 板（ポジティブAプレート）である場合、円偏光板として用いることができる。

また、本発明の偏光板は、上述した本発明の光学異方性膜が $\lambda/4$ 板（ポジティブAプレート）である場合、 $\lambda/4$ 板の遅相軸と後述する偏光子の吸収軸とのなす角が $30\sim60^\circ$ であることが好ましく、 $40\sim50^\circ$ であることがより好ましく、 $42\sim48^\circ$ であることが更に好ましく、 45° であることが特に好ましい。

ここで、 $\lambda/4$ 板の「遅相軸」は、 $\lambda/4$ 板の面内において屈折率が最大となる方向を意味し、偏光子の「吸収軸」は、吸光度の最も高い方向を意味する。

[0082] 〔偏光子〕

本発明の偏光板が有する偏光子は、光を特定の直線偏光に変換する機能を有する部材であれば特に限定されず、従来公知の吸収型偏光子および反射型偏光子を利用することができる。

吸収型偏光子としては、ヨウ素系偏光子、二色性染料を利用した染料系偏光子、およびポリエーテル系偏光子などが用いられる。ヨウ素系偏光子および染料系偏光子には、塗布型偏光子と延伸型偏光子があり、いずれも適用できるが、ポリビニルアルコールにヨウ素または二色性染料を吸着させ、延伸して作製される偏光子が好ましい。

また、基材上にポリビニルアルコール層を形成した積層フィルムの状態では、延伸および染色を施すことで偏光子を得る方法として、特許第5048120号公報、特許第5143918号公報、特許第4691205号公報、特許第4751481号公報、特許第4751486号公報を挙げることができる。これらの偏光子に関する公知の技術も好ましく利用することができる。

反射型偏光子としては、複屈折の異なる薄膜を積層した偏光子、ワイヤーグリッド型偏光子、選択反射域を有するコレステリック液晶と1/4波長板とを組み合わせた偏光子などが用いられる。

なかでも、密着性がより優れる点で、ポリビニルアルコール系樹脂（ $\text{—CH}_2\text{—CHOH—}$ ）を繰り返し単位として含むポリマー。特に、ポリビニルアルコールおよびエチレンービニルアルコール共重合体からなる群から選択される少なくとも1つ）を含む偏光子であることが好ましい。

[0083] 本発明においては、偏光子の厚みは特に限定されないが、 $3\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ であるのがより好ましく、 $5\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ であるのが更に好ましい。

[0084] [粘着剤層]

本発明の偏光板は、本発明の光学フィルムにおける光学異方性膜と、偏光子との間に、粘着剤層が配置されていてもよい。

光学異方性膜と偏光子との積層のために用いられる粘着剤層としては、例えば、動的粘弾性測定装置で測定した貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' との比（ $\tan \delta = G'' / G'$ ）が $0.001 \sim 1.5$ である物質のことを表し、いわゆる、粘着剤やクリープしやすい物質等が含まれる。本発明に用いることのできる粘着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール系粘着剤が挙げられるが、これに限定されない。

[0085] [画像表示装置]

本発明の画像表示装置は、本発明の光学フィルムまたは本発明の偏光板を有する、画像表示装置である。

本発明の画像表示装置に用いられる表示素子は特に限定されず、例えば、

液晶セル、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「ＥＬ」と略す。）表示パネル、プラズマディスプレイパネル等が挙げられる。

これらのうち、液晶セル、有機ＥＬ表示パネルであるのが好ましく、液晶セルであるのがより好ましい。すなわち、本発明の画像表示装置としては、表示素子として液晶セルを用いた液晶表示装置、表示素子として有機ＥＬ表示パネルを用いた有機ＥＬ表示装置であるのが好ましく、液晶表示装置であるのがより好ましい。

[0086] 〔液晶表示装置〕

本発明の画像表示装置の一例である液晶表示装置は、上述した本発明の偏光板と、液晶セルとを有する液晶表示装置である。

なお、本発明においては、液晶セルの両側に設けられる偏光板のうち、フロント側の偏光板として本発明の偏光板を用いるのが好ましく、フロント側およびリア側の偏光板として本発明の偏光板を用いるのがより好ましい。

以下に、液晶表示装置を構成する液晶セルについて詳述する。

[0087] <液晶セル>

液晶表示装置に利用される液晶セルは、ＶＡ（Ｖｉｒｔｉｃａｌ Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）モード、ＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｅｄ Ｂｅｎｄ）モード、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅ－Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）モード、又はＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

ＴＮモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、更に $60 \sim 120^\circ$ にねじれ配向している。ＴＮモードの液晶セルは、カラーＴＦＴ液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

ＶＡモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。ＶＡモードの液晶セルには、（１）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のＶＡモードの液晶セル（特開平２－１７６６２５号公報記載）に

加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998) 記載)及び(4) SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。また、PVA (Patterned Vertical Alignment) 型、光配向型(Optical Alignment)、及びPSA (Polymer-Sustained Alignment) のいずれであってもよい。これらのモードの詳細については、特開2006-215326号公報、及び特表2008-538819号公報に詳細な記載がある。

IPSモードの液晶セルは、棒状液晶分子が基板に対して実質的に平行に配向しており、基板面に平行な電界が印加することで液晶分子が平面的に応答する。IPSモードは電界無印加状態で黒表示となり、上下一対の偏光板の吸収軸は直交している。光学補償シートを用いて、斜め方向での黒表示時の漏れ光を低減させ、視野角を改良する方法が、特開平10-54982号公報、特開平11-202323号公報、特開平9-292522号公報、特開平11-133408号公報、特開平11-305217号公報、特開平10-307291号公報などに開示されている。

[0088] [有機EL表示装置]

本発明の画像表示装置の一例である有機EL表示装置としては、例えば、視認側から、偏光子と、本発明の光学異方性膜からなる $\lambda/4$ 板(ポジティブAプレート)と、有機EL表示パネルとをこの順で有する態様が好適に挙げられる。

また、有機EL表示パネルは、電極間(陰極および陽極間)に有機発光層(有機エレクトロルミネッセンス層)を挟持してなる有機EL素子を用いて構成された表示パネルである。有機EL表示パネルの構成は特に制限されず

、公知の構成が採用される。

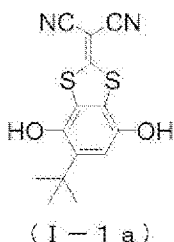
実施例

[0089] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0090] [化合物 (I-1a) の合成]

下記式 (I-1a) で表される化合物 (I-1a) の合成は、特開 2010-254949 号公報の [0161] および [0162] 段落に記載の方法を参考に合成した。

[化11]

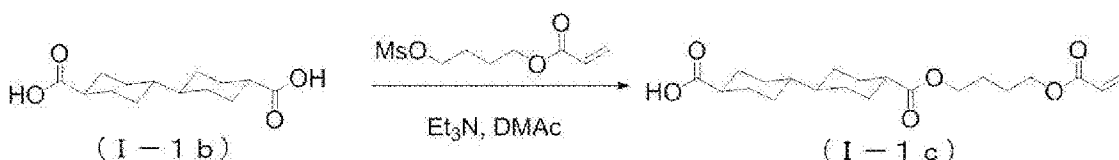


[0091] 具体的には、窒素気流下、86%含率の水酸化カリウム26.1g (400mmol)をイソプロピルアルコール80mlおよび水45mlに溶解した。この溶液に、氷冷攪拌下、内温5℃以下で、マロノニトリル13.21g (200mmol)をイソプロピルアルコール10mlに溶解した溶液を添加した。続いて内温10℃以下で二硫化炭素15.23g (200mmol)を滴下した後、氷冷下で30分間攪拌を行った。この反応液に、酢酸3.43ml (60mmol)を加えて、液のpHを6とした後に、2-tert-ブチルー1,4-ベンゾキノン71.07g (純度88%、380mmol)、酢酸22.9ml (400mmol)およびアセトン290mlの混合溶液を内温を2℃以下に保ちながらゆっくりと滴下した。同温度で30分攪拌した後、25℃に昇温し、水40mlを添加、攪拌したのちに静置し、分離した下層を除去した。内温40-45℃まで昇温したのちに、アセトニトリル130mL／水130mLの混合溶液を滴下し、同温度で30分間攪拌

し、結晶を析出させた。その後さらに水 130 ml を添加した後に、20℃まで冷却し、析出した結晶をろ取し、アセトニトリル 130 ml / 水 130 ml で洗浄した。得られた結晶を 50℃で減圧乾燥することで、淡黄色固体として化合物 (I-1a) を 47.6 g (収率 79%) 得た。

[0092] [化合物 (I-1c) の合成]

[化12]



[0093] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1b) 10.0 g (39.3 mmol)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 50 mL、トリエチルアミン 8.0 ml (78.6 mmol)、および、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 433 mg を室温 (23℃) にて混合した。

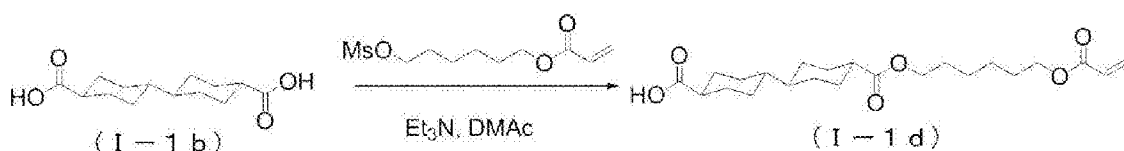
混合物に、4-メチルスルホニルオキシブチルアクリレート 9.61 g (43.2 mmol) を加え、100℃にて5時間撹拌した。室温まで冷却した後、1N塩酸水 30 ml、トルエン 50 ml を加え、40℃にて撹拌後、分液を行った。有機層を、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、1%炭酸水素ナトリウム水溶液、1%炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄したのちに、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) 20 mg を添加してから溶媒を減圧留去した。残渣をエタノール/トルエン/n-ヘキサンで再結晶することで、カルボン酸誘導体 (I-1c) を 4.78 g (12.6 mmol) 得た (収率 32%)。また、分液時の水層をすべて集めて、液が酸性になるまで塩酸を滴下することで、未反応の化合物 (I-1b) を析出させ、ろ取した。この粗体をアセトン 10 mL に添加し、30分撹拌後にろ取することで、化合物 (I-1b) を 1.6 g 回収した (回収率 16%)。

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

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 1.0–1.1 (m, 6 H), 1.3–1.5 (m, 4 H), 1.7–1.8 (m, 8 H), 2.0–2.1 (m, 4 H), 2.2 (tt, 1 H), 2.2 (tt, 1 H), 4.1 (t, 2 H), 4.2 (t, 2 H), 5.8 (dd, 1 H), 6.1 (dd, 1 H), 6.4 (dd, 1 H)

[0094] [化合物 (I-1 d) の合成]

[化13]

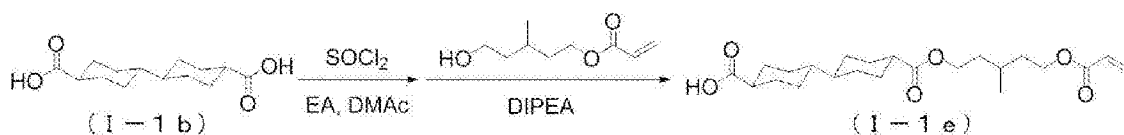


[0095] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1 b) 10.0 g (39.3 mmol)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 50 mL、トリエチルアミン 8.0 mL (78.6 mmol)、および、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 433 mg を室温 (23℃) にて混合した。

混合物に、6-メチルスルホニルオキシヘキシルアクリレート 9.85 g (39.3 mmol) を加え、100℃にて5時間攪拌した。室温まで冷却した後、1 N 塩酸水 30 mL、トルエン 50 mL を加え、40℃にて攪拌後、分液を行った。有機層を、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、1%炭酸水素ナトリウム水溶液、1%炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄したのちに、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO) 20 mg を添加してから溶媒を減圧留去した。得られた化合物 (I-1 d) はこれ以上の精製は行わず、トルエン溶液として次工程に用いた。

[0096] [化合物 (I-1 e) の合成]

[化14]



[0097] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1 b) 10.0 g (39.3 mmol)、酢酸エチル (EA) 100 mL、N, N-ジメチルアセトアミド

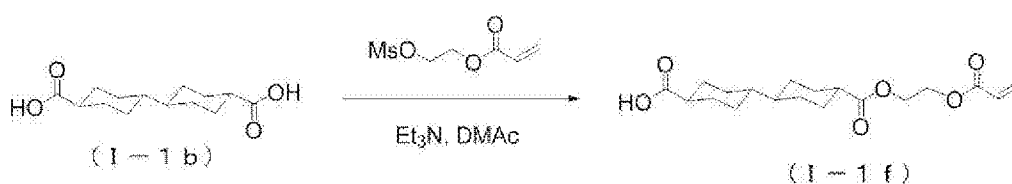
(DMAc) 18.2 mL、および、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 433 mg を室温にて混合し、内温を 5℃まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl_2) 6.24 mL (86.5 mmol) を内温が 10℃以上に上昇しないように滴下した。5℃で 1 時間攪拌した後、5-ヒドロキシ-3-メチルペンチルアクリレート 6.77 g (39.3 mmol) を加えた。N, N-ジイソプロピルエチルアミン (DIEA) 37.7 mL (216 mmol) を滴下した後、室温にて 2 時間攪拌した。攪拌後、1 N 塩酸水 100 mL を加えて反応を停止し、分液を行った。有機層を 10% 食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシド (TEMPO) 20 mg を添加してから溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 (I-1e) 4.02 g (9.83 mmol) を得た (収率 25%)。

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

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm): 0.9 (s, 3H), 1.0–1.1 (m, 6H), 1.3–1.5 (m, 4H), 1.5–1.6 (m, 1H), 1.6–1.8 (m, 8H), 1.9–2.1 (m, 4H), 2.2 (tt, 1H), 2.2 (tt, 1H), 4.0–4.2 (m, 2H), 4.2–4.3 (m, 2H), 5.8 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H)

[0098] [化合物 (I-1f) の合成]

[化15]



[0099] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1b) 10.0 g (39.3 mmol)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 30 mL、トルエン 10 mL、トリエチルアミン 7.96 g (78.6 mmol)、および、2

、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール100mgを室温（23℃）にて混合した。

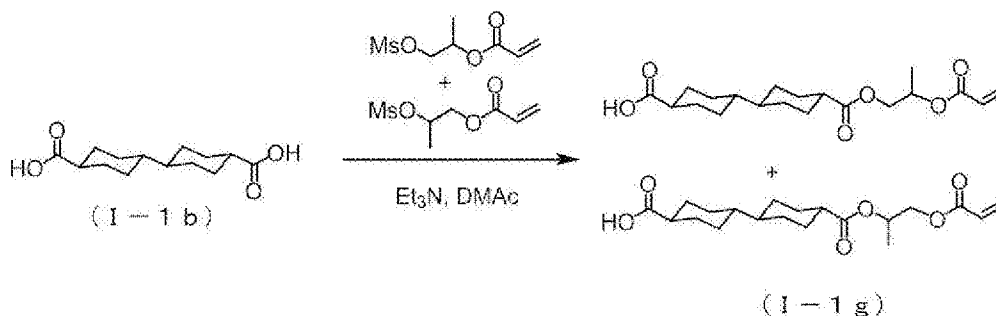
混合物に、2-メチルスルホニルオキシエチルアクリレート8.40g（43.2mmol）を加え、90℃にて5時間攪拌した。室温まで冷却した後、濃塩酸2.60gと水20ml混合溶液を加え、40℃にて攪拌後、分液を行った。

次いで、有機層にトルエン20ml、5%炭酸水素ナトリウム水溶液30mlを加え、40℃にて攪拌後、分液を行った。

次いで、有機層を1%炭酸水素ナトリウム水溶液30mlで2回洗浄した後に、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）20mgを加えてから、溶媒を減圧留去した。その後の精製は行わず、化合物（I-1f）のトルエン溶液を、そのまま次工程に使用した。NMRとHPLC（High Performance Liquid Chromatography）により換算して、本体含率28%、収率は45%だった。

[0100] 〔化合物（I-1g）の合成〕

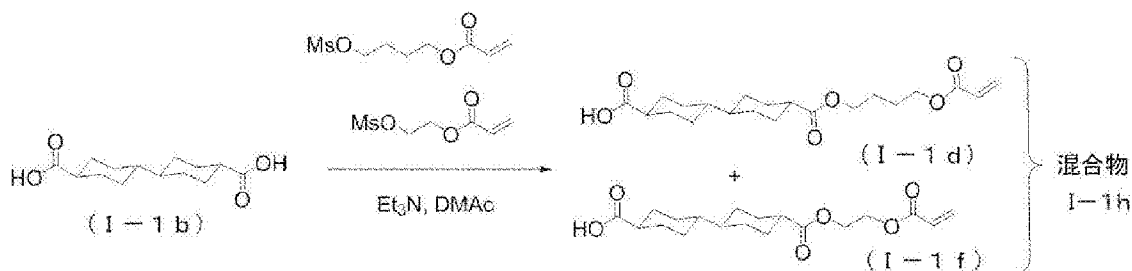
[化16]



[0101] 上記スキームに示すように、2-メチルスルホニルオキシエチルアクリレートに代えて、2-メチルスルホニルオキシプロピルアクリレートと1-メチルスルホニルオキシプロピルアクリレートとの混合物を用いる以外は、化合物（I-1f）と同様にして、化合物（I-1g）を合成した。

[0102] 〔混合物（I-1h）の合成〕

[化17]

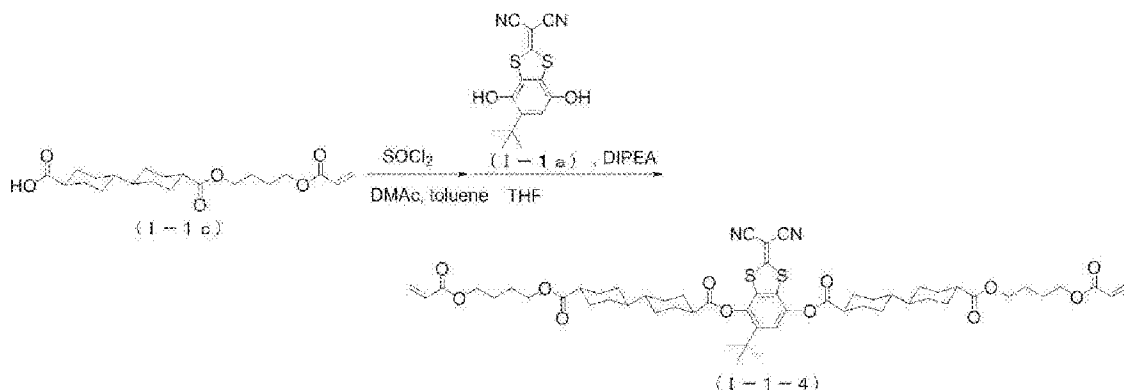


[0103] 上記スキームに示すように、2-メチルスルホニルオキシエチルアクリレートに代えて、4-メチルスルホニルオキシブチルアクリレートと2-メチルスルホニルオキシエチルアクリレートとを混合して用いる以外は、化合物(I-1f)と同様にして、混合物(I-1h)を合成した。2-メチルスルホニルオキシブチルアクリレートと2-メチルスルホニルオキシエチルアクリレートは95:5のモル比率で用いた。

[0104] [実施例1]

[化合物(I-1-4)の合成]

[化18]



[0105] 上記スキームに示すように、化合物(I-1c) 2.53g (6.65 mmol)、トルエン15 mL、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 4.5 mL、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール33 mgを室温にて混合し、内温を5℃まで冷却した。混合物に、塩化チオニル(SOCl₂) 0.58 mL (7.98 mmol)を内温が10℃以上に上昇しないように滴下した。5℃で1時間攪拌した後、化合物(I-1a) 0.92g (3.02 mmol)のテトラヒドロフラン(THF)溶液(5 mL)を加え

た。N, N-ジイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 2.90 mL (16.6 mmol) を滴下した後、室温にて6時間攪拌した。攪拌後、1 N塩酸水 15 mL、酢酸エチル 15 mL を加えて反応を停止し、分液を行った。有機層を 10 % 食塩水で洗浄した後、内温 40 °C でイソプロピルアルコール 25 mL を滴下し、その後、室温まで冷却してから、メタノール 15 mL を滴下し、析出した結晶をろ別した。得られた粗体を酢酸エチル 10 mL に溶解させた後に、内温 40 °C でイソプロピルアルコール 35 mL を滴下し、その後、室温まで冷却してから、メタノール 10 mL を滴下し、析出した結晶をろ別した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 (1-1-4) 2.65 g (2.58 mmol) を得た (収率 85%)。

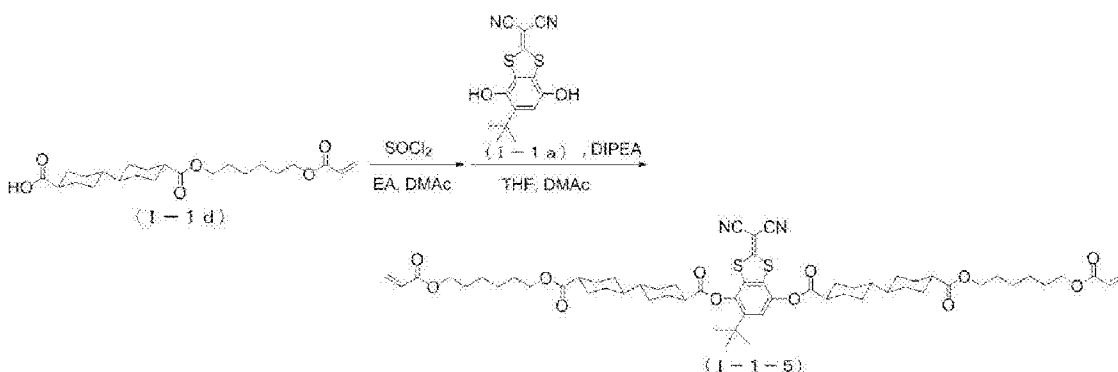
得られた化合物 (1-1-4) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm) : 1.0–1.2 (m, 12 H), 1.3 (s, 9 H), 1.3–1.5 (m, 4 H), 1.5–1.6 (m, 4 H), 1.7–1.8 (m, 8 H), 1.8–2.0 (m, 8 H), 2.0–2.1 (m, 4 H), 2.1–2.3 (m, 6 H), 2.5 (tt, 1 H), 2.6 (tt, 1 H), 4.1 (m, 4 H), 4.2 (m, 4 H), 5.8 (dd, 2 H), 6.1 (dd, 2 H), 6.4 (dd, 2 H), 7.3 (s, 1 H)

[0106] [実施例 2]

[化合物 (1-1-5) の合成]

[化19]



[0107] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1d) のトルエン溶液 5.0 g [化合物 (I-1d) の含率は、NMRとHPLCにより換算して1.03 g (2.53 mmol) であった。]、酢酸エチル (EA) 5.0 mL、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.5 mL、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 13 mg を室温にて混合し、内温を 5℃まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl₂) 0.22 mL (3.04 mmol) を内温が 10℃以上に上昇しないように滴下した。5℃で1時間攪拌した後、化合物 (I-1a) 0.35 g (1.15 mmol) のTHF溶液 (2 mL) を加えた。N, N-ジイソプロピルエチルアミン (DIEA) 1.10 mL (6.32 mmol) を滴下した後、室温にて6時間攪拌した。攪拌後、1 N塩酸水 5 mL、酢酸エチル 5 mL を加えて反応を停止し、分液を行った。有機層を 10%食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 (I-1-5) 1.15 g (1.06 mmol) を得た (収率 92%)。

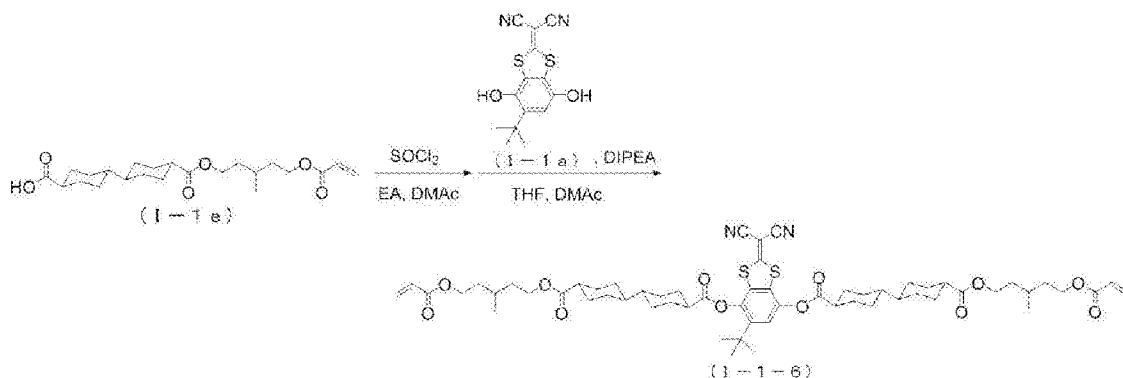
得られた化合物 (I-1-5) の¹H-NMRを以下に示す。

¹H-NMR (溶媒: CDCl₃) δ (ppm) : 1.0-1.2 (m, 12H), 1.3 (s, 9H), 1.3-1.5 (m, 12H), 1.5-1.6 (m, 4H), 1.6-1.7 (m, 8H), 1.8-2.0 (m, 8H), 2.0-2.1 (m, 4H), 2.1-2.3 (m, 6H), 2.5 (tt, 1H), 2.6 (tt, 1H), 4.1 (t, 4H), 4.2 (t, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.3 (s, 1H)

[0108] [実施例3]

[化合物 (I-1-6) の合成]

[化20]



[0109] 上記スキームに示すように、化合物 (1-1-e) 0.87 g (2.17 mmol)、酢酸エチル (EA) 4.5 mL、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.3 mL、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 11 mg を室温にて混合し、内温を 5℃ まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl₂) 0.19 mL (2.60 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した。5℃ で 1 時間攪拌した後、化合物 (1-1-a) 0.30 g (0.70 mmol) の THF 溶液 (1.5 mL) を加えた。N, N-ジイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 0.94 mL (6.32 mmol) を滴下した後、室温にて 6 時間攪拌した。攪拌後、1 N 塩酸水 5 mL、酢酸エチル 5 mL を加えて反応を停止し、分液を行った。有機層を 10% 食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 (1-1-6) 1.15 g (1.06 mmol) を得た (収率 92%)。

得られた化合物 (1-1-6) の ¹H-NMR を以下に示す。

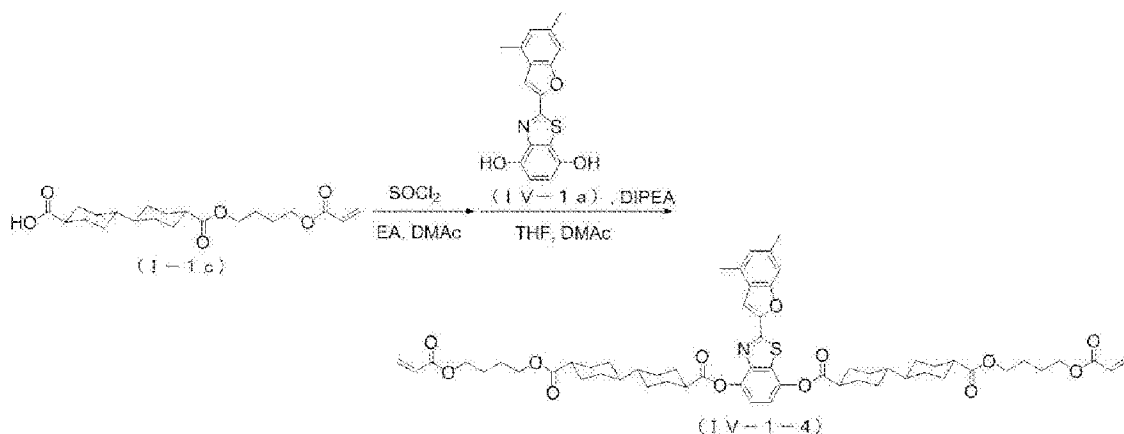
¹H-NMR (溶媒: CDCl₃) δ (ppm) : 1.0 (d, 6H), 1.0-1.2 (m, 12H), 1.3 (s, 9H), 1.3-1.5 (m, 4H), 1.5-1.6 (m, 6H), 1.7-1.8 (m, 8H), 1.8-1.9 (m, 4H), 1.9-2.0 (m, 4H), 2.0-2.1 (m, 4H), 2.2-2.3 (m, 6H), 2.5 (tt, 1H), 2.6 (tt, 1H), 4.1 (m, 4H), 4.2 (m, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.3 (s, 1

H)

[0110] [実施例 4]

[化合物 (I V-1-4) の合成]

[化21]



[0111] 上記スキームに示す化合物 (I V-1 a) は、特開 2011-207765 号公報の [0463] 段落に記載されたスキームに従って合成した。

次いで、上記スキームに示すように、化合物 (I-1 c) 0.99 g (2.60 mmol)、酢酸エチル (EA) 5.0 mL、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.5 mL、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 13 mg を室温にて混合し、内温を 5℃ まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl_2) 0.23 mL (3.12 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した。5℃ で 1 時間攪拌した後、化合物 (I V-1 a) 0.31 g (1.18 mmol) の THF 溶液 (5.0 mL) を加えた。N, N-ジイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 1.13 mL (6.50 mmol) を滴下した後、室温にて 2 時間攪拌した。攪拌後、1 N 塩酸水 15 mL、酢酸エチル 15 mL を加えて反応を停止し、分液を行った。有機層を 10% 食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 (I V-1-4) 0.99 g (0.956 mmol) を得た (収率 81%)。

得られた化合物 (I V-1-4) の $^1\text{H-NMR}$ を以下に示す。

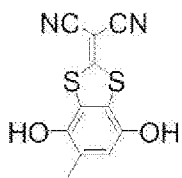
$^1\text{H-NMR}$ (溶媒: CDCl_3) δ (ppm) : 1.0–1.2 (m, 12H), 1.3–1.5 (m, 4H), 1.5–1.6 (m, 4H), 1.7–1.8 (m, 8H), 1.8–2.0 (m, 8H), 2.0–2.1 (m, 4H), 2.1–2.3 (m, 6H), 2.5 (s, 3H), 2.5 (s, 3H), 2.6 (tt, 1H), 2.7 (tt, 1H), 4.1 (m, 4H), 4.2 (m, 4H), 5.8 (m, 2H), 6.1 (m, 2H), 6.4 (m, 2H), 6.9 (brs, 1H), 7.2 (s, 2H), 7.5 (d, 1H)

[0112] [実施例5]

[化合物 (II-1a) の合成]

下記式 (II-1a) で表される化合物 (II-1a) の合成は、特開2016-081035号公報の [0169] 段落 (実施例15) に記載された方法で行った。

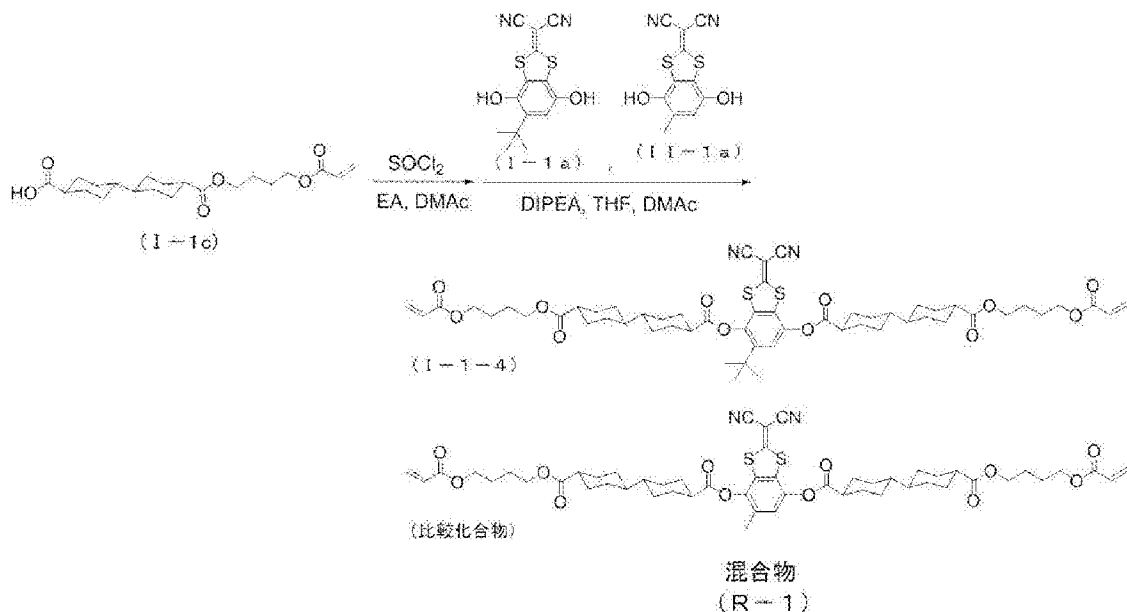
[化22]



(II-1a)

[0113] [混合物 (R-1) の合成]

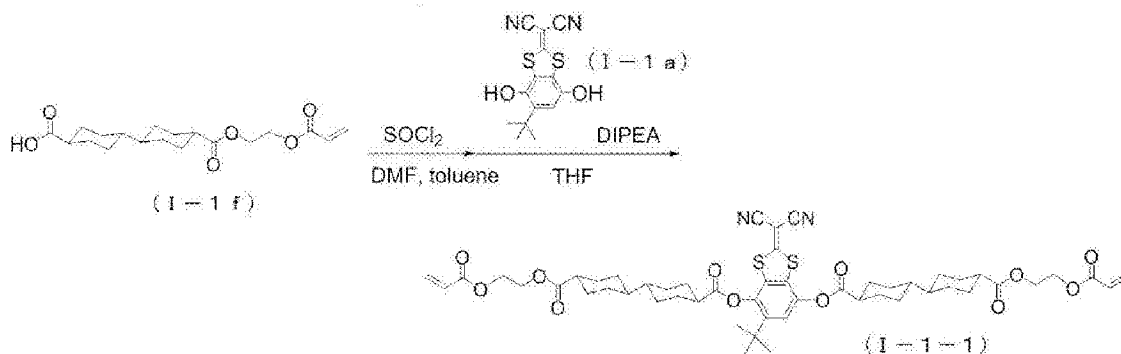
[化23]



- [0114] 上記スキームに示すように、化合物 (1-1c) 1.05 g (2.76 mmol)、酢酸エチル (EA) 6.0 mL、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 1.9 mL、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 14 mg を室温にて混合し、内温を 5℃ まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl₂) 0.24 mL (3.31 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した。5℃ で 1 時間攪拌した後、化合物 (1-1a) 286 mg (0.938 mmol) および化合物 (11-1a) 82.4 mg (0.314 mmol) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 (5.0 mL) を加えた。N, N-ジイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 1.20 mL (6.89 mmol) を滴下した後、室温にて 6 時間攪拌した。攪拌後、1 N 塩酸水 6 mL、酢酸エチル 10 mL を加えて反応を停止し、分液を行った。有機層を 10% 食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた粗体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物 (1-1-4) および比較化合物の混合物 (R-1) 1.16 g を得た。¹H-NMR での分析から、混合物の組成は、化合物 (1-1-4) が 72 質量% であり、比較化合物が 28 質量% であった。

- [0115] [実施例 6]

[化24]



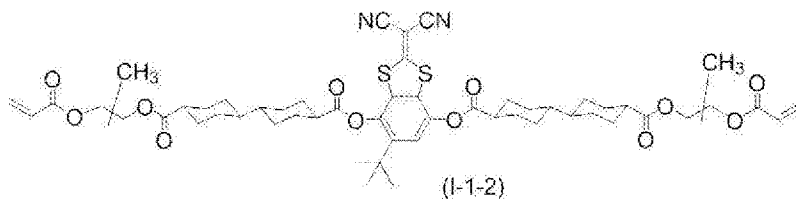
[0116] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1-f) のトルエン溶液 45 g [化合物 (I-1-f) の含率は、NMR と HPLC により換算して 11.90 g (33.9 mmol) であった。]、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 2.82 g、および、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 15 mg を室温にて混合し、内温を 5℃ まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl₂) 4.47 g (37.6 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した。20℃ で 30 分攪拌した後、分離した下層を除去した。ついで、内温を 5℃ まで冷却し、化合物 (I-1-a) 4.69 g (15.4 mmol)、酢酸エチル溶液 (20 mL)、N-エチルピロリドン (6 mL) の混合溶液を加え、さらに、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 5.57 g (43.2 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した後、30℃ にて 2 時間攪拌した。攪拌後、メタノール 15 mL を加えて反応停止したのちに、45℃ に昇温した。その後、水 25 mL を滴下、次いでトリエチルアミン 0.78 g を加えて中和した。水層を分液したのちに、有機層に酢酸エチル 15 mL、メタノール 100 mL を加えてから、5℃ まで冷却して、結晶を析出させ、結晶をろ取した。こうして、上記式 (I-1-1) で表される化合物 12.7 g (13.1 mmol) を得た (収率 85%)。

得られた化合物は ¹H-NMR と MS により同定した。

(I-1-1) MS (m/z) = 973 ([M+H]⁺)

[0117] [実施例 7]

[化25]



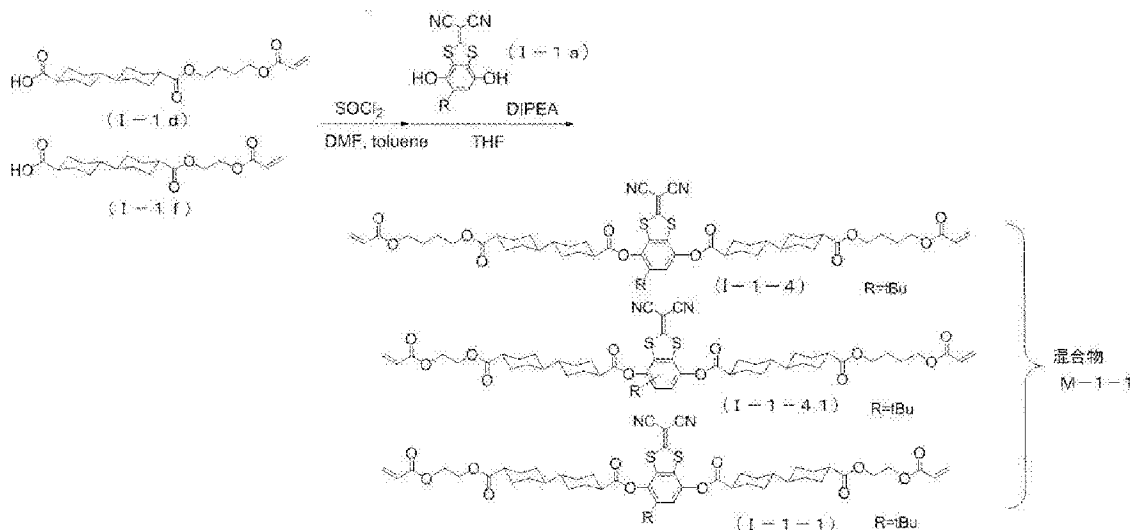
[0118] 化合物 (I-1 f) に代えて、化合物 (I-1 g) を用いる以外は、化合物 (I-1-1) の合成と同様にして、化合物 (I-1-2) を合成した。

得られた化合物は¹H-NMRとMSにより同定した。

(I-1-2) MS (m/z) = 1001 ([M+H]⁺)

[0119] [実施例 8]

[化26]



[0120] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1 d) 6.70 g (17.6 mmol)、化合物 (I-1 f) 1.55 g (4.4 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 2.00 g、トルエン 25 mL、および、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 20 mg を室温にて混合し、内温を 5℃ まで冷却した。混合物に、塩化チオニル (SOCl₂) 2.80 g (23.5 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した。20℃ で 30 分攪拌した後、分離した下層を除去した。内温を 5℃ まで冷却し、化合物 (I-1 a) 3.04 g (10.0 mmol)、酢酸エチル溶液 (20 mL)、N-エチルピロリドン (6 mL) の混合溶液を加えた。N, N

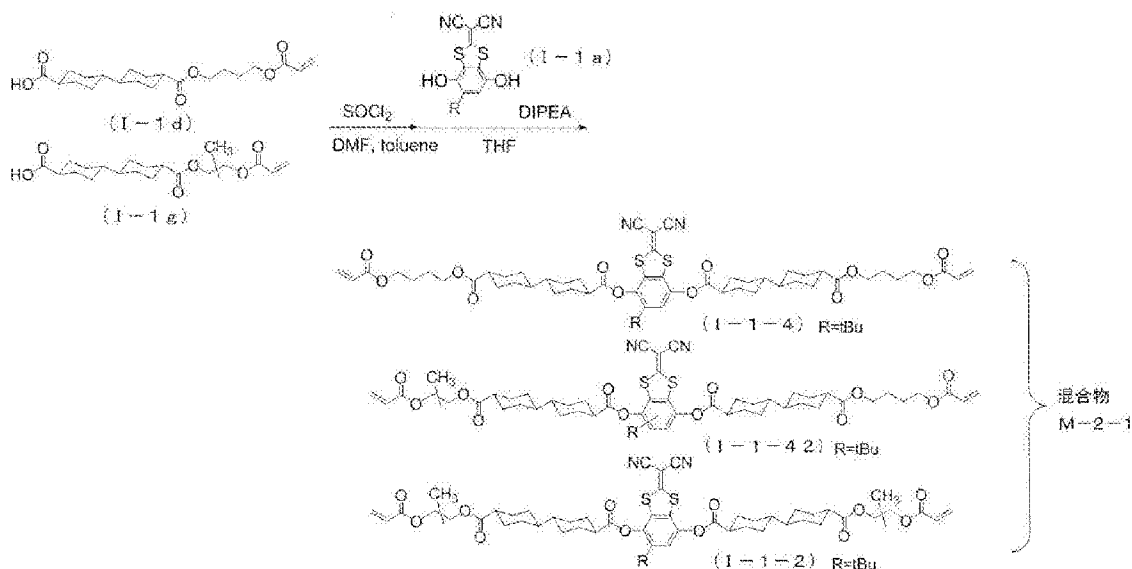
ージイソプロピルエチルアミン (DIPEA) 3.49 g (27.0 mmol) を内温が 10℃ 以上に上昇しないように滴下した後、30℃ にて 2 時間攪拌した。攪拌後、メタノール 10 mL を加えて反応停止したのちに、45℃ に昇温した。その後、水 20 mL を滴下、次いでトリエチルアミン 0.51 g を加えて中和した。水層を分液したのちに、有機層に酢酸エチル 10 mL、メタノール 70 mL を加えてから、5℃ まで冷却して、結晶を析出させ、結晶をろ取した。こうして、上記式 (I-1-4) (I-1-41) (I-1-1) の混合物である (M-1-1) を 8.27 g 得た (収率 85%)。HPLC で測定した結果、(I-1-4) / (I-1-41) / (I-1-1) の比率は 65 / 31 / 4 であった。

[0121] [実施例 9]

化合物 (I-1 d) と化合物 (I-1 f) に代えて、混合物 (I-1 h) を用い、混合物 (M-1-2) を合成した。HPLC で測定した結果、(I-1-4) / (I-1-41) / (I-1-1) の比率は 90 / 10 / 0.1 であった。

[0122] [実施例 10]

[化 27]



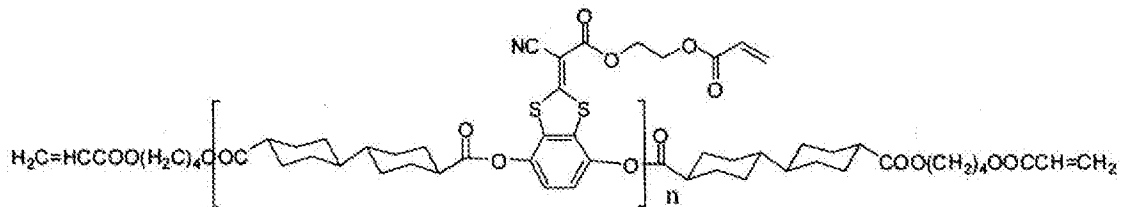
[0123] 上記スキームに示すように、化合物 (I-1 f) に代えて化合物 (I-1 g) を用い、化合物 (I-1 d) と化合物 (I-1 g) との仕込み比を 95 :

5とした以外は、混合物（M-1-1）と同様の方法で、混合物（M-2-1）を合成した。HPLCで測定した結果、（I-1-4）／（I-1-4 2）／（I-1-2）の比率は91／9／0.1であった。

[0124] [比較例1]

特開2010-084032号公報の[0161]～[0163]段落に記載された方法で、下記式中のnが1の化合物Bを合成した。

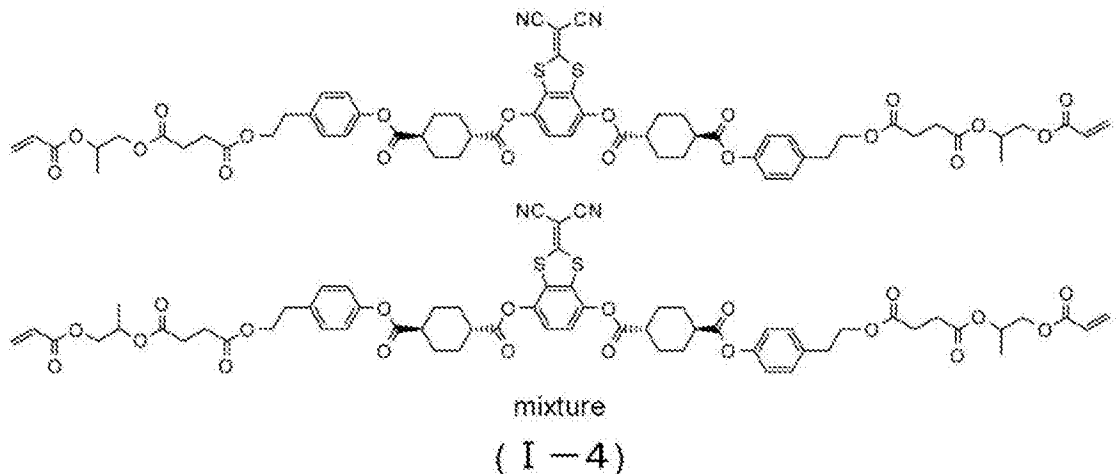
[化28]



[0125] [比較例2]

特開2016-081035号公報の[0122]段落（実施例4）に記載された方法で、下記式（I-4）で表される化合物（I-4）を合成した。

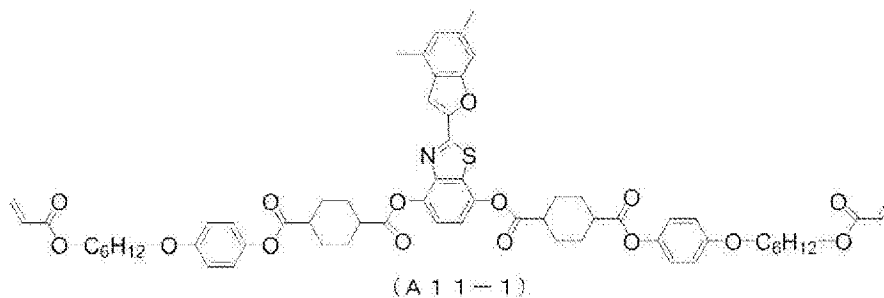
[化29]



[0126] [比較例3]

特開2011-207765号公報の[0252]段落に記載された方法に従い、下記式（A11-1）で表される化合物（A11-1）を合成した。

[化30]



[0127] <C l o g P 値>

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 で合成した重合性液晶化合物について、逆波長分散発現部に相当する A r の C l o g P 値を上述した方法で算出した。結果を下記表 3 に示す。

[0128] <相転移温度>

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 で合成した重合性液晶化合物について、偏光顕微鏡を用いて相転移温度の測定を行った。結果を下記表 3 に示す。

ここで、下記表 3 中、実施例 1 の「C 1 4 3 N 2 0 8 I」は、結晶状態からネマチック相への相転移温度が 1 4 3℃で、ネマチック相から等方性液体への相転移温度が 2 0 8℃であることを示し、比較例 2 の「C 1 0 9 S m 1 3 3 N 1 5 4 I」は、結晶状態からスメクチック相への相転移温度 1 0 9℃で、スメクチック相からネマチック相への相転移温度が 1 3 3℃で、ネマチック相から等方性液体への相転移温度が 1 5 4℃であることを示し、比較例 3 の「C 1 5 3 N > 2 0 0 I」は、結晶状態からネマチック相への相転移温度が 1 4 3℃で、2 0 0℃以上でもネマチック相を示すが、同時に重合が併発してしまい、等方性液体への相転移温度が測定不可能であることを示す。

[0129] [光学フィルムの作製]

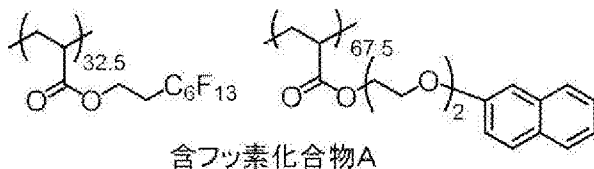
下記の組成を有する重合性組成物（光学異方性膜用塗布液）を調製し、ラビング処理されたポリイミド配向膜（日産化学工業（株）製 S E - 1 5 0）付ガラス基板にスピンコートにより塗布した。塗膜を下記表 3 に示す温度で配向処理し、液晶層を形成した。その後、下記表 3 に記載されている露光

時温度まで冷却して $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線照射による配向固定化を行い、光学異方性膜を形成し、波長分散測定用の光学フィルムを得た。なお、実施例 5 については、重合性液晶化合物として、上述した混合物 (R-1)、すなわち、下記表 3 に記載の化合物 (I-1-4) が 72 質量%であり、比較化合物が 28 質量%である混合物を用いた。

光学異方性層膜塗布液

・重合性液晶化合物（下記表 3 に記載の化合物）	15.00 質量部
・光重合開始剤（イルガキュア 819、BASF 社製）	0.45 質量部
・下記含フッ素化合物 A	0.12 質量部
・クロロホルム	35.00 質量部

[0130] [化31]



[0131] <レターデーション>

作製した光学フィルムについて、Axo Scan (OPMF-1、オプトサイエンス社製) を用いて、波長 450 nm のレターデーション値 ($\text{Re}(450)$) と波長 550 nm のレターデーション値 ($\text{Re}(550)$) を測定し、 $\text{Re}(450) / \text{Re}(550)$ を算出した。結果を下記表 3 に示す。

[0132] <湿熱耐久性>

湿熱耐久性の試験条件は、 85°C 相対湿度 85% の環境下に 500 時間放置する試験を行った。試験後の光学フィルムの $\text{Re}(550)$ を測定し、以下の基準で湿熱耐久性を評価した。結果を下記表 3 に示す。

A: 初期の位相差値に対する試験後の $\text{Re}(550)$ の変化量が初期の値

の10%未満

B：初期の位相差値に対する試験後の R_e （550）の変化量が初期の値の10%以上30%未満

C：初期の位相差値に対する試験後の R_e （550）の変化量が初期の値の30%以上

[0133] <耐光性>

作製した光学フィルムについて、重合性液晶組成物の塗布膜が照射面となるように、ガラス基板をキセノン照射機（スガ試験機株式会社製 SX75）にセットして、#275フィルターを用いて200時間照射する試験を行った。試験後の光学フィルムの R_e （550）を測定し、以下の基準で耐光性を評価した。結果を下記表3に示す。

A：初期の位相差値に対する試験後の R_e （550）の変化量が初期の値の5%未満

B：初期の位相差値に対する試験後の R_e （550）の変化量が初期の値の5%以上15%未満

C：初期の位相差値に対する試験後の R_e （550）の変化量が初期の値の15%以上

[0134]

[表3]

表3	重合性 液晶化合物	Ar ClogP値	相転移温度	配向処理 温度 (°C)	露光時 温度 (°C)	Re (450)	Re (550)	Re(450) / Re(550)	湿熱 耐久性	耐光性
実施例1	化合物(I-1-4)	4.44	C 143 N 208 I	200	135	62	90	0.69	A	A
実施例2	化合物(I-1-5)	4.44	C 120 N 158 I	131	130	56	78	0.72	A	A
実施例3	化合物(I-1-6)	4.44	C 90 N 122 I	104	100	53	73	0.72	A	A
実施例4	化合物(IV-1-4)	5.95	C 155 N 240 I	200	135	47	70	0.67	A	C
実施例5	化合物(I-1-4)	4.44	C 136 N 220 I	200	135	71	108	0.66	A	A
	比較化合物	3.12								
比較例1	化合物B	3.68	C 96 N 192 I	180	140	60	81	0.74	B	B
比較例2	化合物(I-4)	2.62	C 109 Sm 133 N 154 I	140	120	131	160	0.82	C	A
比較例3	化合物(A11-1)	5.95	C 153 N >200 I	180	140	112	138	0.81	A	C

[0135] 表3に示す結果から、重合性液晶化合物の逆波長分散発現部（A_r）のC l o g P値が4.3以上7.0未満の範囲外であると、湿熱耐久性が劣ることが分かった（比較例1および2）。

また、重合性液晶化合物の逆波長分散発現部（A_r）のC l o g P値が4.3以上7.0未満の範囲内であっても、長軸方向にシクロヘキサン環同士が単結合で連結した骨格を有していない場合には、形成される光学異方性膜の逆波長分散性が劣ることが分かった（比較例3）。

これに対し、逆波長分散発現部（A_r）のC l o g P値が4.3以上7.0未満の範囲内であり、かつ、逆波長分散発現部を中心とした分子の長軸方向にシクロヘキサン環同士が単結合で連結した骨格を有する重合性液晶化合物は、形成される光学異方性膜の逆波長分散性および湿熱耐久性が良好となることが分かった（実施例1～5）。

[0136] <光学フィルムの作製>

下記の組成を有する重合性組成物（光学異方性膜用塗布液）を調製し、ラビング処理されたポリイミド配向膜（日産化学工業（株）製SE-150）付ガラス基板にスピコートにより塗布した。実施例1～5と同様にして、配向処理、配向固定化を行い、光学異方性膜を形成し、波長分散測定用の光学フィルムを得た。レターデーションと耐光性野の評価は、実施例1～5と同条件にて実施した。

光学異方性膜用塗布液

・重合性液晶化合物（下記表4に記載の化合物）	15質量部
・光重合開始剤（イルガキュア819、BASF社製）	0.45質量部
・上記含フッ素化合物A	0.12質量部
・シクロペンタノン	35質量部

[0137]

[表4]

表4	重合性 液晶化合物	Ar ClogP値	Re (450)	Re (550)	Re(450) / Re(550)	湿熱 耐久性	耐光性
実施例6	化合物(I-1-1)	4.44	63	92	0.69	A	A
実施例7	化合物(I-1-2)	4.44	59	82	0.72	A	A
実施例8	混合物(M-1-1)	4.44	67	95	0.71	A	A
実施例9	混合物(M-1-2)	4.44	67	93	0.72	A	A
実施例10	混合物(M-2-1)	4.44	65	91	0.71	A	A
実施例11	化合物(I-1-2) 化合物(I-1-4)	4.44	60	84	0.72	A	A

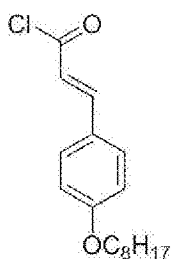
[0138] 上記表4に示す結果から、重合性液晶化合物の逆波長分散発現部(Ar)のClogP値が4.3以上7.0未満の化合物では、形成される光学異方性膜の逆波長分散性、湿熱耐久性および耐光性に優れることが分かる。

[0139] <光配向性基を有する重合体PA-1の合成>

Langmuir, 32(36), 9245-9253, (2016年)に記載された方法に従い、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)(東京化成試薬)と下記桂皮酸クロリド誘導体を用いて、以下に示すモノマーm-1を合成した。

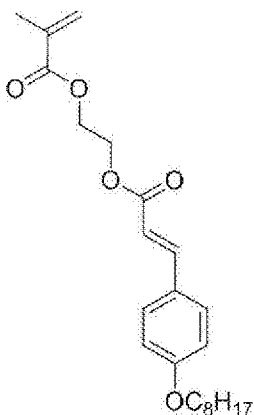
[0140] 桂皮酸クロリド誘導体

[化32]



[0141] モノマーm-1

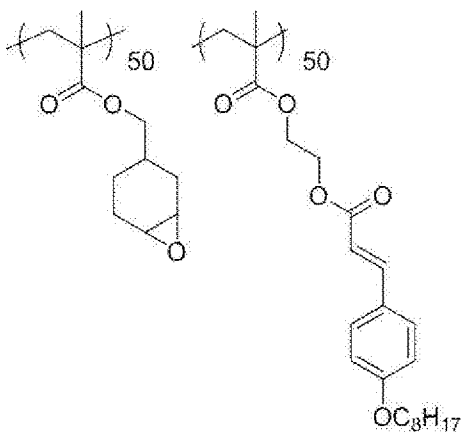
[化33]



[0142] 冷却管、温度計、および攪拌機を備えたフラスコに、溶媒として2-ブタノン5質量部を仕込み、フラスコ内に窒素を5 mL/min流しながら、水浴加熱により還流させた。ここに、モノマーm-1を5質量部、サイクロマーM100（ダイセル社製）5質量部、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を1質量部と、溶媒として2-ブタノン5質量部を混合した溶液を、3時間かけて滴下し、さらに3時間還流状態を維持したまま攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、2-ブタノン30質量部を加えて希釈することで約20質量%の重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を大過剰のメタノール中へ投入して重合体を沈殿させ、回収した沈殿物をろ別し、大量のメタノールで洗浄した後、50℃において12時間送風乾燥することにより、光配向性基を有する重合体PA-1を得た。

[0143] 重合体PA-1

[化34]



[0144] <配向膜 P-3 の作製>

下記の配向膜 P-3 形成用塗布液を # 2. 4 のワイヤーバーで連続的に市販されているトリアセチルセルロースフィルム「Z-TAC」（富士フィルム社製）上に塗布した。塗膜が形成された支持体を 140℃の温風で120秒間乾燥し、続いて偏光紫外線照射（10mJ/cm²、超高圧水銀ランプ使用）することで、配向膜 P-3 を形成した。

 配向膜 P-3 成用塗布液

上記重合体 P A-1	100.00 質量部
イソプロピルアルコール	16.50 質量部
酢酸ブチル	1072.00 質量部
メチルエチルケトン	268.00 質量部

[0145] <ポジティブ A プレート A-1 の形成>

下記の組成物 A-1 を、トリアセチルセルロースフィルムに設けられた配向膜 P-3 上にバーコーターを用いて塗布した。配向膜 P-3 上に形成された塗膜を温風にて 135℃に加熱し、その後、60℃に冷却した後、窒素雰囲気下で高圧水銀灯を用いて波長 365nm にて 100mJ/cm²の紫外線を塗膜に照射し、続いて 120℃に加熱しながら 500mJ/cm²の紫外線を照射することにより、液晶化合物の配向を固定化し、ポジティブ A プレート A-1 を含むフィルム A-1 を作製した。Re (550) は 144nm であった。

[0146] —————

組成物 A-1

・ 上記化合物 (I-1-4)	84.00 質量部
・ 下記重合性液晶化合物 L-3	16.00 質量部

・ 下記重合開始剤 P I - 1	0.50 質量部
・ 下記レベリング剤 T - 1	0.20 質量部
・ クロロホルム	570.00 質量部

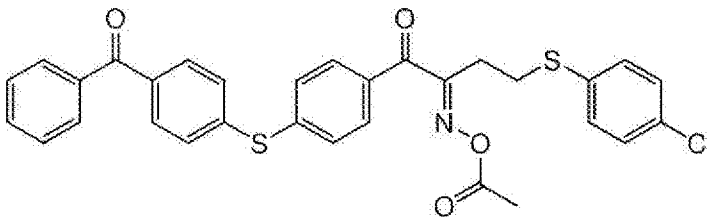
[0147] 重合性液晶化合物 L - 3

[化35]



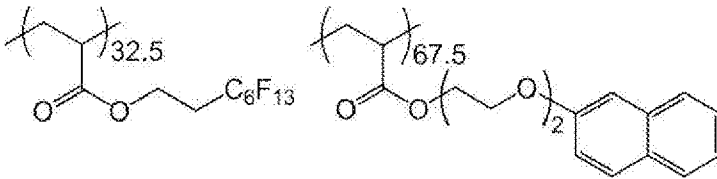
[0148] 重合開始剤 P I - 1

[化36]



[0149] レベリング剤 T - 1

[化37]



[0150] <ポジティブ A プレート A - 2 の形成>

組成物 A - 1 に代えて、下記の組成物 A - 2 を用いた以外はポジティブ A プレート A - 1 と同様にして、ポジティブ A プレート A - 2 を作成した。

組成物 A - 2

・ 上記混合物 (R - 1)	73.00 質量部
・ 上記重合性液晶化合物 L - 3	27.00 質量部
・ 上記重合開始剤 P I - 1	0.50 質量部

・ 上記レベリング剤 T-1	0.20 質量部
・ クロロホルム	570.00 質量部

[0151] <ポジティブ A プレート A-5 の形成>

組成物 A-1 に代えて、下記の組成物 A-5 を用いた以外はポジティブ A プレート A-1 と同様にして、ポジティブ A プレート A-5 を作製した。

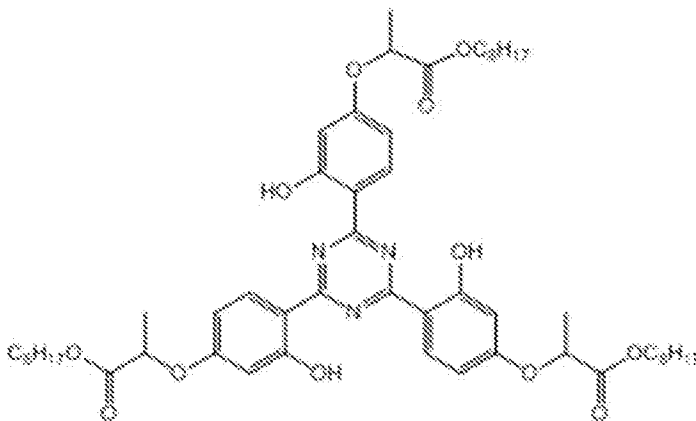
[0152] -----

組成物 A-5

・ 上記化合物 (I-1-4)	80.00 質量部
・ 上記重合性液晶化合物 L-3	20.00 質量部
・ 上記重合開始剤 P I-1	0.50 質量部
・ 上記レベリング剤 T-1	0.20 質量部
・ 下記化合物 UV-1	5.00 質量部
・ クロロホルム	570.00 質量部

[0153] 化合物 UV-1

[化38]



[0154] <ポジティブ C プレート C-1 の形成>

特開 2015-200861 号公報の [0124] 段落に記載のポジティブ C プレートと同様の方法で、形成用仮支持体上にポジティブ C プレート C

－１を有するフィルムＣ－１を作製した。膜厚を調整することにより、 R_{th} （５５０）を－６９ｎｍとした。

[0155] ＜配向膜Ｐ－４の作製＞

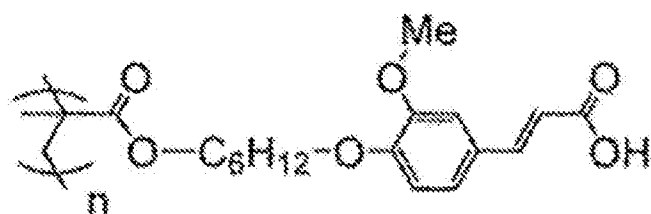
シクロオレフィンポリマーフィルム（ＣＯＰ）（ＺＦ－１４、日本ゼオン株式会社製）を、コロナ処理装置（ＡＧＦ－Ｂ１０、春日電機株式会社製）を用いて出力０．３ｋＷ、処理速度３ｍ／分の条件で１回処理した。コロナ処理を施した表面に、下記組成物をバーコーター塗布し、８０℃で１分間乾燥し、偏光ＵＶ照射装置（ＳＰＯＴ ＣＵＲＥ ＳＰ－７；ウシオ電機株式会社製）を用いて、１００ｍＪ／ｃｍ^２の積算光量で偏光ＵＶ露光を実施した。得られた配向膜の膜厚をレーザー顕微鏡（ＬＥＸＴ、オリンパス株式会社製）で測定したところ、１００ｎｍであった。

配向膜Ｐ－４形成用塗布液

・ 下記重合体ＰＡ－１０	５．０質量部
・ シクロペンタノン	９５．０質量部

[0156] 重合体ＰＡ－１０

[化39]



[0157] ＜ポジティブＡプレートＡ－３の形成＞

トリアセチルセルロースフィルムに設けられた配向膜Ｐ－３に代えて、シクロオレフィンポリマーフィルム上に設けられた配向膜Ｐ－４を用いた以外は、ポジティブＡプレートＡ－１と同様にして、ポジティブＡプレートＡ－３を含むフィルムＡ－３を作製した。 R_{e} （５５０）は１４４ｎｍであった

。

[0158] <偏光板の形成>

支持体であるTD80UL（富士フィルム社製）の表面を、アルカリ鹼化処理した。具体的には、上記支持体を1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に55℃で2分間浸漬し、取り出した支持体を室温の水洗浴槽中で洗浄し、30℃で0.1規定の硫酸を用いて中和した。その後、再度、得られた支持体を室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100℃の温風で乾燥した。

続いて、ヨウ素水溶液中で厚み80μmのロール状ポリビニルアルコールフィルムを連続して5倍に延伸し、延伸後のフィルムを乾燥して、厚み20μmの偏光子を得た。

得られた偏光子と、アルカリ鹼化処理が施された支持体（TD80UL）とを貼りあわせ、続いて他方の面にZ-TAC（富士フィルム製）を貼り合わせて、偏光子の両面がフィルムで挟持された偏光板0を得た。

次に、それぞれ作製したポジティブAプレートA-1～A-3の遅相軸と偏光子の吸収軸の配置とを表5に表わすような関係として、上記偏光板0の偏光子とポジティブAプレートの支持体面とを粘着剤を用いて貼り合わせ、続いてポジティブAプレートの支持体を剥離することで、ポジティブAプレートのみを偏光板上に転写した。続いて、転写されたポジティブAプレートの表面にポジティブCプレートC-1の塗布面を、粘着剤を用いて貼り合わせ、フィルムC-1の形成用仮支持体を剥離することで、ポジティブCプレートC-1のみをポジティブAプレートA上に転写し、偏光板1～6を作製した。

[0159]

[表5]

	ポジティブ Aプレート	Aプレート遅相軸と 偏光子吸収軸配置	ポジティブ Cプレート
偏光板 1	A - 1	45°	C - 1
偏光板 2	A - 2	45°	C - 1
偏光板 3	A - 3	45°	C - 1
偏光板 4	A - 1	直交	C - 1
偏光板 5	A - 2	直交	C - 1
偏光板 6	A - 3	直交	C - 1

[0160] <有機EL表示装置への実装>

有機EL表示パネル搭載のSAMSUNG社製GALAXY S IVを分解し、円偏光板を剥離して、上記で作製した偏光板1～3をそれぞれ有機EL表示パネル上に貼合し、有機EL表示装置を作製した。

(反射率)

作製した有機EL表示装置について、測色計（コニカミノルタ製、CM-2022）を用い、SCE（Specular component excluded）モードで測定し、得られたY値を分解前のパネルを基準として比較したところ、作製した有機EL表示装置は分解前のパネルより同等かより低い値を示し、視覚的にも色味付きが抑えられ優れた黒表示性能を示すものであった。

[0161] <液晶表示装置の作製>

iPad（登録商標、Apple社製）の液晶セルから視認側の偏光板を剥し、IPSモードの液晶セルとして利用した。剥がした偏光板の代わりに、上記で作製した偏光板4～6を液晶セルに貼合し、液晶表示装置を作製した。このとき、液晶セル基板面に対して垂直な方向から観察したとき、偏光板の吸収軸と、液晶セル内の液晶層の光軸とが垂直な方向になるように貼りあわせた。

得られた液晶表示装置は、正面コントラスト比ならびに黒表示時の斜視方向色味に優れたものであった。

[0162] <ポジティブAプレートの耐光性試験>

得られたポジティブAプレートA-1およびA-5を、粘着剤を用いてガ

ラス板に転写し支持体を剥離除去した。得られた積層体を、ポジティブAプレート側を光源側に向けて、キセノン照射機（スガ試験機株式会社製 SX75）にセットして、#275フィルターを用い、光源からサンプルを290 mm離して150 W/m²の条件にて2時間照射した。分光光度計（商品名「UV-3150」、島津製作所製）を用いて照射前後の積層体について、逆波長分散性の液晶化合物に帰属される吸収極大波長の吸光度変化 ΔA_{bs} をそれぞれ測定した。

ポジティブAプレートA-1の ΔA_{bs} を1とすると、ポジティブAプレートA-5の ΔA_{bs} は0.9以下であり、ポジティブAプレートA-5は特に顕著な耐光性を有することが分かった。

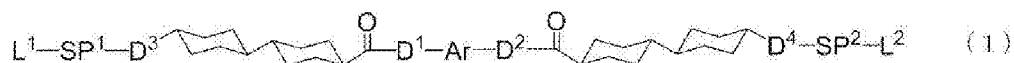
符号の説明

- [0163] 10 光学フィルム
 12 光学異方性膜
 14 配向膜
 16 支持体
 18 ハードコート層

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される重合性液晶化合物であり、

[化1]



前記式（1）中の Ar で表される基の $ClogP$ 値が4.3以上7.0未満である、重合性液晶化合物。

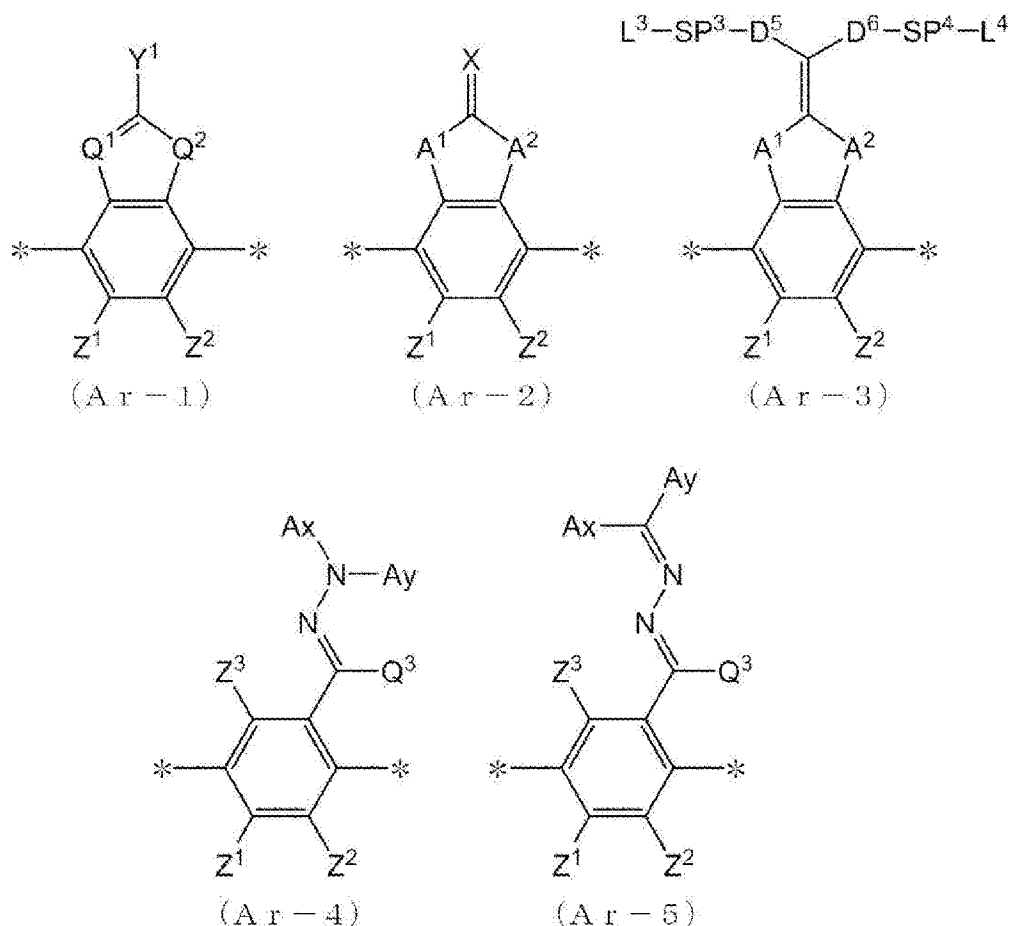
ここで、前記式（1）中、 D^1 および D^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または、 $-NR^1-$ を表し、 D^3 および D^4 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-CO-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数1～4のアルキル基を表す。

SP^1 および SP^2 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の1個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された2価の連結基を表し、 Q は、置換基を表す。

L^1 および L^2 は、それぞれ独立に1価の有機基を表し、 L^1 および L^2 の少なくとも一方は重合性基を表す。ただし、 Ar が、下記式（ $Ar-3$ ）で表される芳香環である場合は、 L^1 および L^2 ならびに下記式（ $Ar-3$ ）中の L^3 および L^4 の少なくとも1つが重合性基を表す。

Ar は、下記式（ $Ar-1$ ）～（ $Ar-5$ ）で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環を表す。

[化2]



ここで、前記式 (Ar-1) ~ (Ar-5) 中、*は、 D^1 または D^2 との結合位置を表す。

また、 Q^1 は、NまたはCHを表す。

また、 Q^2 は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、または、 $-N(R^5)-$ を表し、 R^5 は、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す。

また、 Y^1 は、置換基を有してもよい、炭素数6~12の芳香族炭化水素基、または、炭素数3~12の芳香族複素環基を表す。

また、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $-OR^6$ 、 $-NR^7R^8$ 、または、 $-SR^9$ を表し、 R^6 ~ R^9 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~

6 のアルキル基を表し、 Z^1 および Z^2 は、互いに結合して芳香環を形成してもよい。

また、 A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-N(R^{10})-$ 、 $-S-$ 、および、 $-CO-$ からなる群から選択される基を表し、 R^{10} は、水素原子または置換基を表す。

また、 X は、水素原子または置換基が結合していてもよい第14～16族の非金属原子を表す。

また、 D^5 および D^6 は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CO-O-CR^1R^2-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、または、 $-CO-NR^1-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、または、炭素数1～4のアルキル基を表す。

また、 SP^3 および SP^4 は、それぞれ独立に、単結合、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、または、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を構成する $-CH_2-$ の1個以上が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(Q)-$ 、もしくは、 $-CO-$ に置換された2価の連結基を表し、 Q は、置換基を表す。

また、 L^3 および L^4 は、それぞれ独立に1価の有機基を表し、 L^3 および L^4 ならびに前記式(1)中の L^1 および L^2 の少なくとも1つが重合性基を表す。

また、 A_x は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも1つの芳香環を有する炭素数2～30の有機基を表す。

また、 A_y は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、または、芳香族炭化水素環および芳香族複素環から

なる群から選択される少なくとも1つの芳香環を有する炭素数2～30の有機基を表す。

また、 A_x および A_y における芳香環は、置換基を有していてもよく、 A_x と A_y とが結合して環を形成していてもよい。

また、 Q^3 は、水素原子、または、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基を表す。

[請求項2] 前記式(1)中の A_r が、前記式(A_{r-2})で表される基からなる芳香環であり、

前記式(A_{r-2})中の Z^1 が、炭素数3～20の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 、 $-NR^7R^8$ 、または、 $-SR^9$ を表す、請求項1に記載の重合性液晶化合物。

[請求項3] 前記式(1)中の A_r が、前記式(A_{r-1})、前記式(A_{r-4})および前記式(A_{r-5})で表される基からなる群から選択されるいずれかの芳香環であり、

前記式(A_{r-1})、前記式(A_{r-4})および前記式(A_{r-5})中の Z^1 および Z^2 が、いずれも水素原子を表す、請求項1に記載の重合性液晶化合物。

[請求項4] 前記式(1)中の D^1 および D^2 が $-O-$ を表し、かつ、 D^3 および D^4 が $-O-CO-$ を表す、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の重合性液晶化合物を含有する重合性液晶組成物。

[請求項6] 更に、前記重合性液晶化合物とは異なる、重合性基を1個以上有する重合性化合物を含有する、請求項5に記載の重合性液晶組成物。

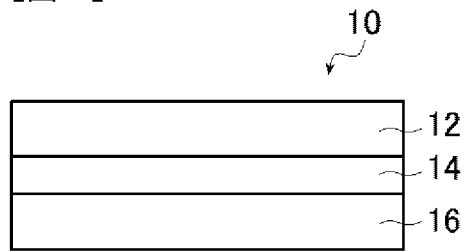
[請求項7] 請求項5または6に記載の重合性液晶組成物を重合して得られる光学異方性膜。

[請求項8] 請求項7に記載の光学異方性膜を有する光学フィルム。

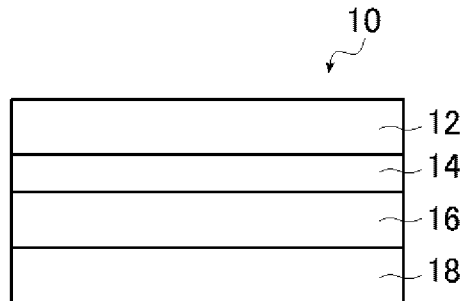
[請求項9] 請求項8に記載の光学フィルムと、偏光子とを有する、偏光板。

[請求項10] 請求項8に記載の光学フィルム、または、請求項9に記載の偏光板
を有する、画像表示装置。

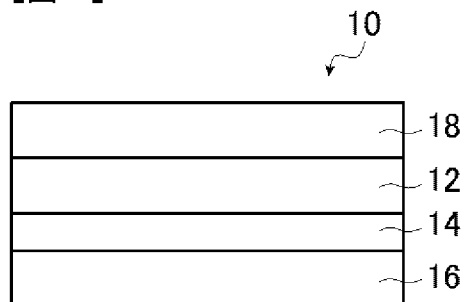
[図1A]



[図1B]



[図1C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027157

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07D339/06 (2006.01)i, C07D417/04 (2006.01)i, C08F20/38 (2006.01)i,
C09K19/38 (2006.01)i, C09K19/42 (2006.01)i, G02B5/30 (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)

Int.Cl. C07D339/06, C07D417/04, C08F20/38, C09K19/38, C09K19/42, G02B5/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-242717 A (FUJIFILM CORP.) 22 October 2009, claims, paragraphs [0070]-[0072] (Family: none)	1, 4-10 7-10 2, 3
X Y A	JP 2009-265317 A (FUJIFILM CORP.) 12 November 2009, claims, paragraphs [0041], [0042], [0046]-[0049], [0063] & US 2009/0268143 A1, paragraph [0084], claims	1, 4-6 7-10 2, 3

☒ 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
26 September 2018 (26.09.2018)

Date of mailing of the international search report
09 October 2018 (09.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027157

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-179563 A (FUJIFILM CORP.) 13 August 2009, claims, paragraphs [0081]-[0084], [0123] & US 2009/0189120 A1, paragraphs [0083], [0134], claims	1, 2, 4-8 7-10 3
X Y A	WO 2017/038267 A1 (DIC CORPORATION) 09 March 2017, claims, paragraphs [0317], [0314] & CN 107924015 A & KR 10-2018-0044340 A	1, 4-8 7-10 2, 3
X Y A	JP 2008-273925 A (FUJIFILM CORP.) 13 November 2008, claims, paragraphs [0068], [0069], [0072]-[0074] & US 2010/0045901 A1, paragraph [0085], claims & WO 2008/072794 A1 & CN 101558054 A	1, 4-10 7-10 2, 3
X Y A	WO 2016/104317 A1 (DIC CORPORATION) 30 June 2016, claims, paragraphs [0002], [0402] & US 2017/0369783 A1, paragraph [0002], p. 126, claims & CN 107108458 A & KR 10-2017-0101194 A	1, 3-8 7-10 2
P, X P, A	JP 2018-25770 A (FUJIFILM CORP.) 15 February 2018, paragraph [0080] (Family: none)	1, 2, 4-10 3
P, A	WO 2017/150613 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 September 2017, entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2017/043438 A1 (FUJIFILM CORP.) 16 March 2017, entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2016/125839 A1 (FUJIFILM CORP.) 11 August 2016, entire text & US 2017/0329063 A1, entire document & CN 107209314 A & KR 10-2017-0102294 A	1-10
E, X	WO 2018/155498 A1 (FUJIFILM CORP.) 30 August 2018, claims, examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D339/06(2006.01)i, C07D417/04(2006.01)i, C08F20/38(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, C09K19/42(2006.01)i, G02B5/30(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. C07D339/06, C07D417/04, C08F20/38, C09K19/38, C09K19/42, G02B5/30

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2009-242717 A (富士フイルム株式会社) 2009.10.22, 特許請求の範囲, 【0070】 - 【0072】 (ファミリーなし)	1, 4-10 7-10 2, 3
X Y A	JP 2009-265317 A (富士フイルム株式会社) 2009.11.12, 特許請求の範囲, 【0041】 【0042】 【0046】 - 【0049】 【0063】 & US 2009/0268143 A1, [0084], claims	1, 4-6 7-10 2, 3

☑ 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

26.09.2018

国際調査報告の発送日

09.10.2018

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)

松澤 優子

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

3036

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
X Y A	JP 2009-179563 A (富士フイルム株式会社) 2009. 08. 13, 特許請求の範囲, 【0081】 - 【0084】 【0123】 & US 2009/0189120 A1, [0083] [0134], claims	1, 2, 4-8 7-10 3
X Y A	WO 2017/038267 A1 (D I C株式会社) 2017. 03. 09, 特許請求の範囲, 【0317】 【0314】 & CN 107924015 A & KR 10-2018-0044340 A	1, 4-8 7-10 2, 3
X Y A	JP 2008-273925 A (富士フイルム株式会社) 2008. 11. 13, 特許請求の範囲, 【0068】 【0069】 【0072】 - 【0074】 & US 2010/0045901 A1, [0085], claims & WO 2008/072794 A1 & CN 101558054 A	1, 4-10 7-10 2, 3
X Y A	WO 2016/104317 A1 (D I C株式会社) 2016. 06. 30, 特許請求の範囲, 【0002】 【0402】 & US 2017/0369783 A1, [0002], p. 126, claims & CN 107108458 A & KR 10-2017-0101194 A	1, 3-8 7-10 2
P, X P, A	JP 2018-25770 A (富士フイルム株式会社) 2018. 02. 15, 【0080】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-10 3
P, A	WO 2017/150613 A1 (富士フイルム株式会社) 2017. 09. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2017/043438 A1 (富士フイルム株式会社) 2017. 03. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2016/125839 A1 (富士フイルム株式会社) 2016. 08. 11, 全文 & US 2017/0329063 A1, entire document & CN 107209314 A & KR 10-2017-0102294 A	1-10
E, X	WO 2018/155498 A1 (富士フイルム株式会社) 2018. 08. 30, 請求の範 囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10