

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年4月17日 (17.04.2008)

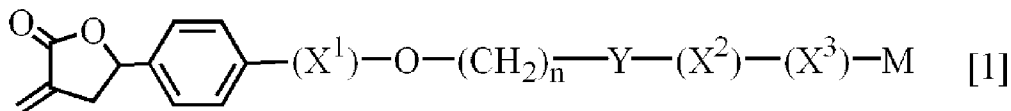
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/044536 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07D 307/58 (2006.01) C08F 220/30 (2006.01)  
C07C 255/54 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01)  
C08F 24/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069250
- (22) 国際出願日: 2007年10月2日 (02.10.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-273609 2006年10月5日 (05.10.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 櫻葉汀 ダニエルアントニオ (SAHADE, Daniel Antonio) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル 2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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: BIFUNCTIONAL POLYMERIZABLE COMPOUND, POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, AND ORIENTED FILM

(54) 発明の名称: 二官能性重合性化合物、重合性液晶組成物および配向フィルム



(57) Abstract: Disclosed is a bifunctional polymerizable compound represented by the formula [1]. Also disclosed is a polymerizable liquid crystal composition comprising at least one bifunctional polymerizable compound represented by the formula [1] and a polymerizable liquid crystal compound. The bifunctional polymerizable compound has a high polymerizability. When added to a polymerizable liquid crystal compound to prepare a polymerizable liquid crystal composition, the bifunctional polymerizable compound enables to remarkably improve the thermal stability of a polymer produced from the composition. The polymerizable liquid crystal composition containing the bifunctional polymerizable compound has a low crystallization temperature and shows a stable liquid-crystallinity under ordinary environment. [1] wherein X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> and X<sup>3</sup> independently represent a single bond or a benzene ring; Y represents -O- or a single bond; M represents a lactone ring or an acrylate group; and n represents an integer of 4 to 10.

(57) 要約: 下記式 [1] で表される二官能性重合性化合物、およびこの化合物の少なくとも1つと、重合性液晶化合物とを含む重合性液晶組成物。これにより、それ自体高い重合性を有し、重合性液晶化合物に添加して重合性液晶組成物とした場合に、この組成物から得られる重合体の熱安定性を著しく向上させ得る二官能性重合性化合物、およびこの二官能性重合性化合物を含んで構成される、結晶化温度が低く、通常的环境下で安定な液晶性を示す重合性液晶組成物を提供することができる。(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、単結合またはベンゼン環であり、Yは、-O-または単結合であり、Mは、ラクトン環またはアクリレート基であり、nは4～10の整数を表す。)

WO 2008/044536 A1

## 明 細 書

二官能性重合性化合物、重合性液晶組成物および配向フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、二官能性重合性化合物、重合性組成物用添加剤、重合性組成物および重合性液晶組成物並びにこの組成物から得られる重合体および配向フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 液晶表示装置の表示品位の向上や軽量化等の要求から、偏光板や位相差板等の光学補償フィルムとして、内部の分子配向構造が制御された高分子フィルムの要求が高まっている。この要求に応えるべく、重合性液晶化合物が有する光学異方性を利用したフィルムの開発がなされている。

ここで用いられる重合性液晶化合物は、一般に、重合性基と液晶構造部位(スペーサ部とメソゲン部とを有する構造部位)とを有する液晶化合物であり、この重合性基としてアクリル基が広く用いられている。

[0003] このような重合性液晶化合物は、液晶状態で紫外線等の放射線を照射して重合する方法で重合体(フィルム)とされる。

例えば、アクリル基を有する特定の重合性液晶性化合物を支持体間に担持し、この化合物を液晶状態に保持しつつ放射線を照射して重合体を得る方法(特許文献1参照)や、アクリル基を有する2種類の重合性液晶化合物の混合物、またはこの混合物にカイラル液晶を混合した組成物に光重合開始剤を添加し、紫外線を照射して重合体を得る方法が知られている(特許文献2参照)。

[0004] 上記各方法により得られる重合体(フィルム)は、偏光板や位相差板用等として、モニタやテレビ等の表示装置に搭載される。

近年、偏光板や位相差板などの外付け部材の内蔵化を意味するIn-cell化技術が、次世代LCD製造プロセス簡素化のための重要な要素技術として注目されている。

このIn-cell化技術に用いられる配向フィルムは、外付け配向フィルムに比べ、高

温ベークなどのプロセスに対して、光学異方性および透明性などが変化しない高い熱安定性を示すことが必要であるが、現状この要求を満たす優れた材料は知られていない。

[0005] 特許文献1:特開昭62-70407号公報

特許文献2:特開平9-208957号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、それ自体高い重合性を有し、重合性液晶化合物に添加して重合性液晶組成物とした場合に、この組成物から得られる重合体の熱安定性を著しく向上させ得る新規な二官能性重合性化合物を提供することを第1の目的とする。

また、この二官能性重合性化合物および重合性液晶化合物を含んで構成される、結晶化温度が低く、通常的环境下で安定な液晶性を示す重合性液晶組成物を提供することを第2の目的とする。

さらに、この重合性液晶組成物から得られる重合物およびフィルムを提供することを第3の目的とする。

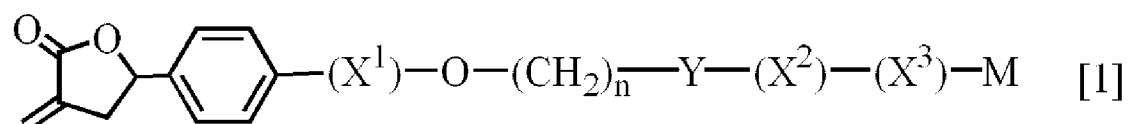
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン部位と、ラクトン部位またはアクリレート部位とを有する所定の二官能性重合性化合物が、それ自体重合性に優れるとともに、重合性液晶化合物との相溶性に優れ、かつ、重合性液晶化合物に添加した場合に安定な液晶性組成物が得られること、並びにその液晶性組成物から得られる重合物およびフィルムが、光学異方性および透明性において優れた耐熱性を有することを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、

1. 下記式[1]で表されることを特徴とする二官能性重合性化合物、

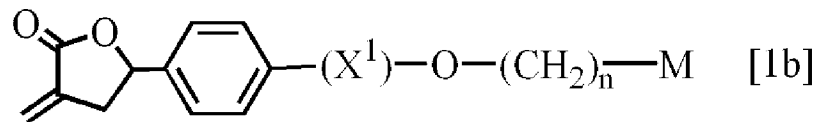
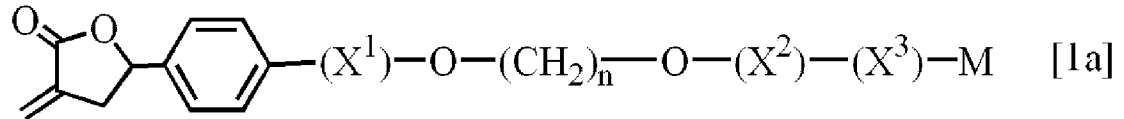
[化1]



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ は、それぞれ独立に、単結合またはベンゼン環であり、 $Y$ は、 $-O-$ または単結合であり、 $M$ は、ラクトン環またはアクリレート基であり、 $n$ は4~10の整数を表す。)

2. 下記式[1a]または式[1b]で表される1の二官能性重合性化合物、

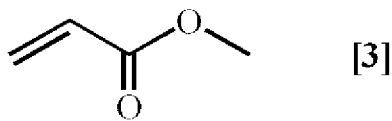
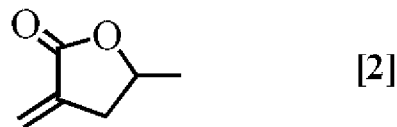
[化2]



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $M$ および $n$ は前記と同じ。)

3. 前記 $M$ が、下記式[2]または[3]で表される有機基である1または2の二官能性重合性化合物、

[化3]



4. 1~3のいずれかの二官能性重合性化合物からなる重合性組成物用添加剤、

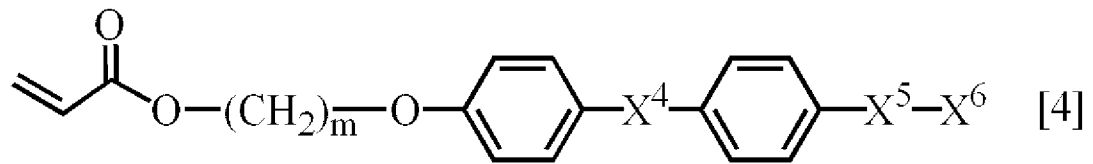
5. 1~3のいずれかの二官能性重合性化合物を含有する重合性組成物、

6. 1の二官能性重合性化合物と、重合性液晶化合物とを含有する重合性液晶組成物、

7. 前記重合性液晶化合物が、1個もしくは2個のアクリレート基、または1個のラクトン環を分子内に有する液晶化合物である6の重合性液晶組成物、

8. 前記重合性液晶化合物が、式[4]で表される液晶化合物である6または7の重合性液晶組成物、

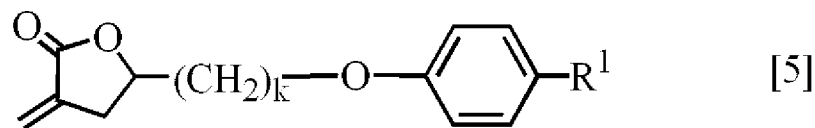
[化4]



(式中、 $\text{X}^4$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{HC}=\text{N}-$ 、または $-\text{C}=\text{C}-$ であり、 $\text{X}^5$ は、単結合またはベンゼン環であり、 $\text{X}^6$ は、水素原子、シアノ基、メキシ基またはフッ素原子であり、 $m$ は2~10の整数を表す。)

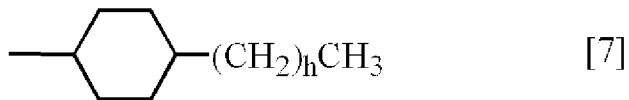
9. 前記重合性液晶化合物が、式[5]で表される液晶化合物である6または7の重合性液晶組成物、

[化5]



(式中、 $\text{R}^1$ は、式[6]または[7]で表される有機基であり、 $k$ は、2~9の整数を表す。)

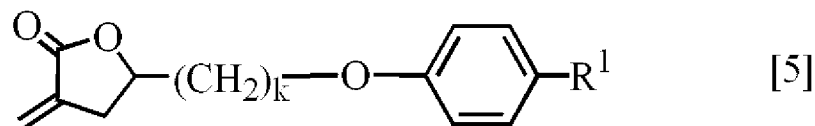
[化6]



(式中、 $h$ は、4~8の整数を表す。)

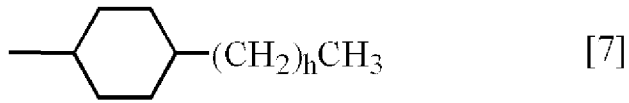
10. さらに、下記式[5]で表される液晶化合物を含む8の重合性液晶組成物、

[化7]



(式中、 $\text{R}^1$ は、式[6]または[7]で表される有機基であり、 $k$ は、2~9の整数を表す。)

[化8]



(式中、hは4～8の整数を表す。)

11. 6～10のいずれかの重合性液晶組成物から得られる重合体、
12. 6～10のいずれかの重合性液晶組成物から得られる配向フィルム、
13. 11の重合体または12の配向フィルムを備える光学部材を提供する。

### 発明の効果

[0009] 本発明の二官能性重合性化合物は、重合性液晶化合物との相溶性に優れ、かつ、これを含む重合性液晶組成物が安定した光学異方性を示す。また、この重合性液晶組成物を用いると、加熱後の透明性及び異方性が安定で、かつ、耐熱性に非常に優れた重合体を得られる。この重合体は、偏光板や位相差板等の光学異方性フィルムとして有用である。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例6のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性(A)、180°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(B)および200°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(C)を示す図である。

[図2]実施例7のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性(A)、180°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(B)および200°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(C)を示す図である。

[図3]比較例1のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性(A)および180°C/1時間ベーク後の比較例1フィルムのリタレーション値入射角依存性熱安定性(B)を示す図である。

[図4]比較例2のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性(A)

A)、180°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(B)および200°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(C)を示す図である。

[図5]比較例3のフィルムにおける、未ベーク状態のリタレーション値入射角依存性(A)、180°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(B)および200°C/1時間ベーク後のリタレーション値入射角依存性熱安定性(C)を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] この明細書における用語の使い方は次のとおりである。

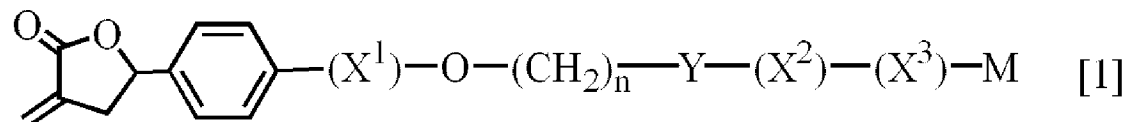
「重合性液晶化合物」は、分子中にアクリル基や $\alpha$ -メチレンラクトン環等の重合可能部位と液晶構造部位とを有し、かつ、液晶相を呈する化合物を意味する。この「液晶構造」とは、一般に液晶分子を表す場合に用いられる、スペーサ部とメソゲン部とを有する構造を意味する。「重合性液晶組成物」は、重合性液晶化合物と二官能性重合性化合物とを含む混合物で、かつ、液晶相を呈する特性を有する組成物を意味する。「液晶性」は、液晶相を呈することを意味する。

[0012] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

#### [二官能性重合性化合物]

本発明に係る二官能性重合性化合物は、下記式[1]で表される。この化合物は、液晶化合物におけるスペーサ部およびメソゲン部に相当する構造を有しているが、それ自体液晶性を示さない非液晶性化合物である。

#### [化9]



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ は、それぞれ独立に、単結合またはベンゼン環であり、Yは、 $-O-$ または単結合であり、Mは、ラクトン環またはアクリレート基であり、nは4~10の整数を表す。)

[0013] 式[1]中、 $-(CH_2)_n-$ で表されるメチレン基の繰り返し部位は、所謂スペーサ部と

呼ばれる部位であり、その繰り返し数 $n$ は4~10の整数、好ましくは4~6の整数である。なお、「単結合」とは、その両端の原子同士が直接結合していることを意味する。

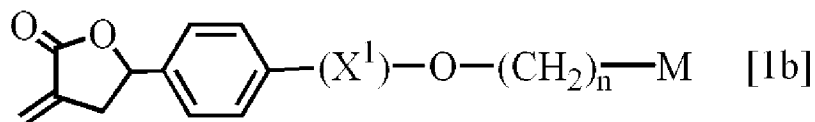
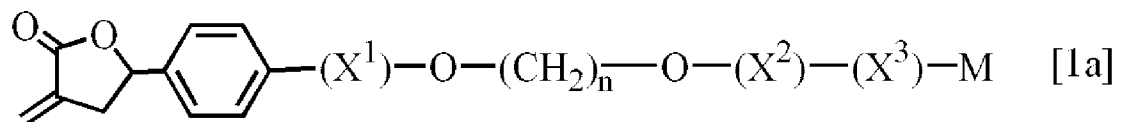
Mのラクトン環は任意であるが、重合性基を有する $\alpha$ -アルキリデン- $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましく、立体障害による影響が少なく、高い重合性を有することから、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン環が最適である。

このように、本発明の二官能性重合性化合物は $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン環を少なくとも1つ有しているが、この $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン構造は、これを用いて得られる重合体に高いTgや耐熱性を付与するために極めて有効な部分構造である。

このような特性を有する重合体を与える本発明の二官能性重合性化合物は、各種重合性化合物を含んで構成される重合性組成物用の添加剤として好適に用いることができ、この組成物を重合して得られた重合物は良好な耐熱性を有するものとなる。

特に、本発明では、下記式[1a]および[1b]で表される二官能性重合性化合物が好適である。

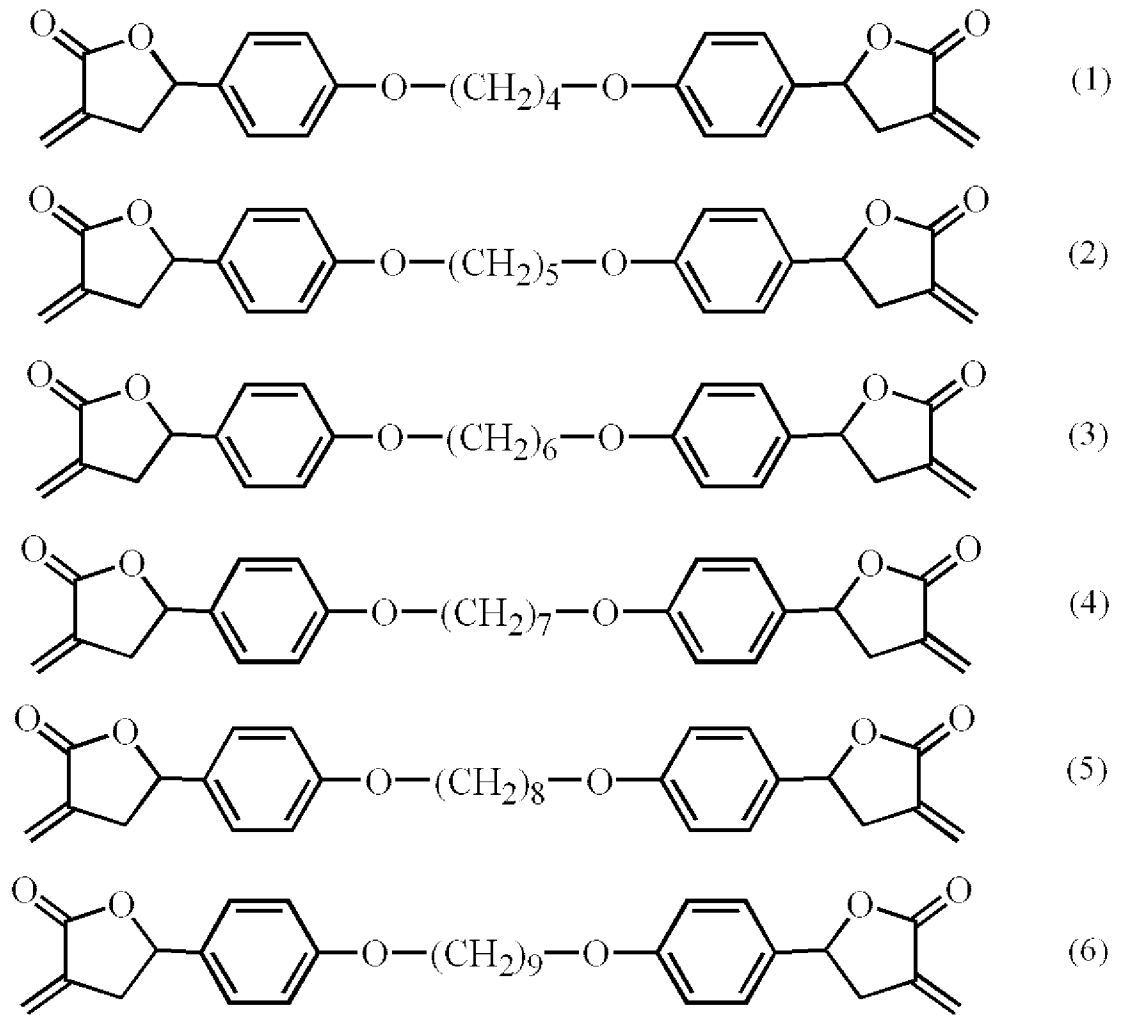
[0014] [化10]



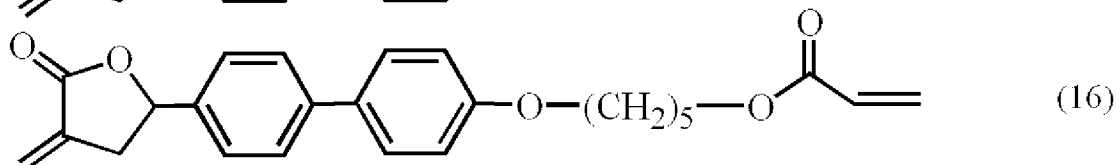
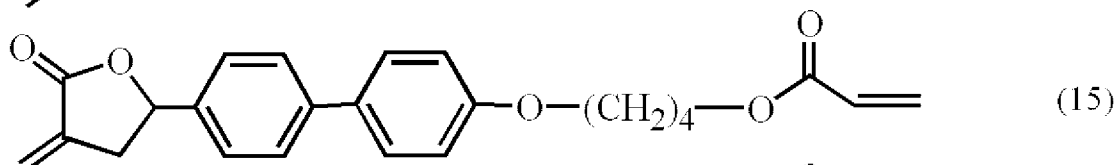
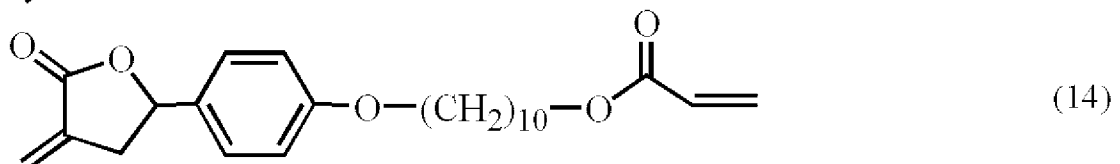
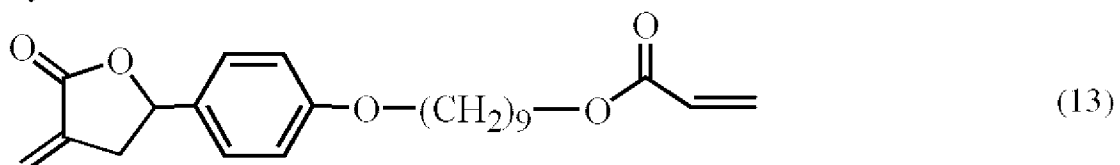
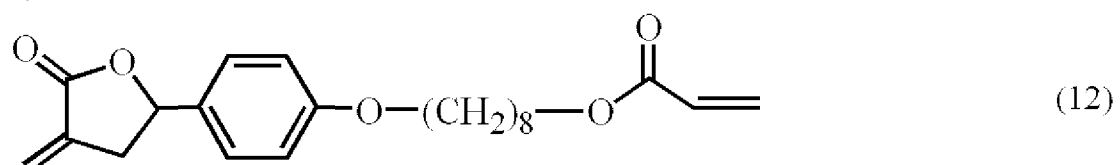
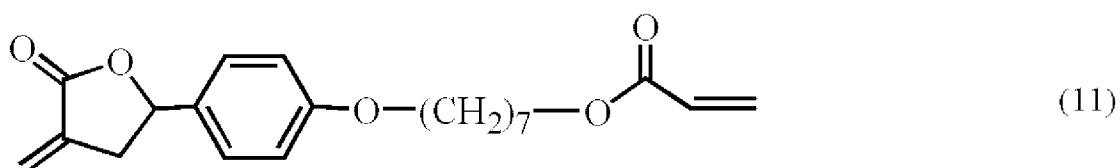
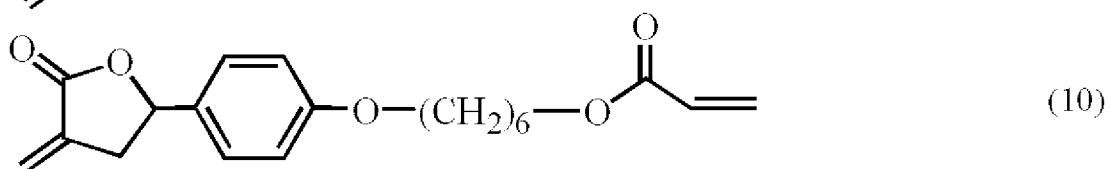
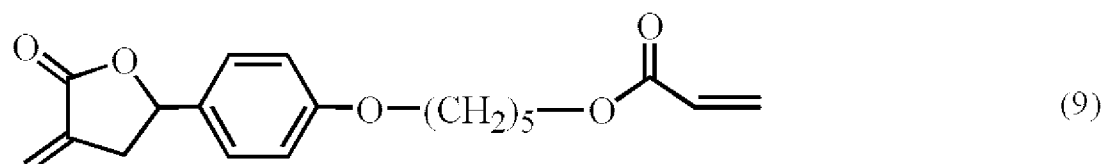
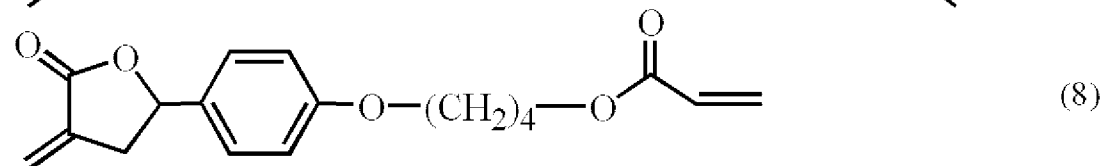
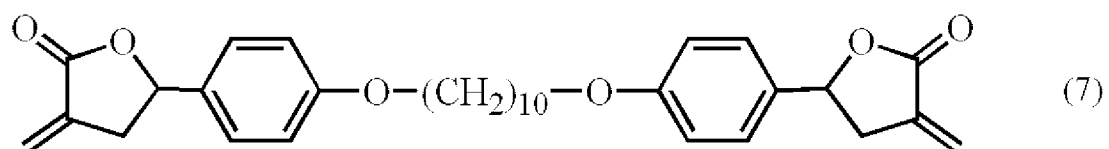
(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、Mおよび $n$ は上記と同じ。)

[0015] 本発明の二官能性重合性化合物の具体例としては、下記(1)~(35)の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

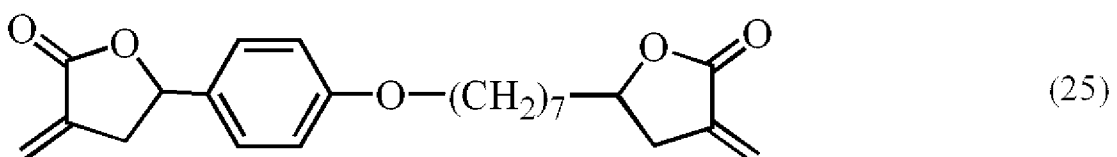
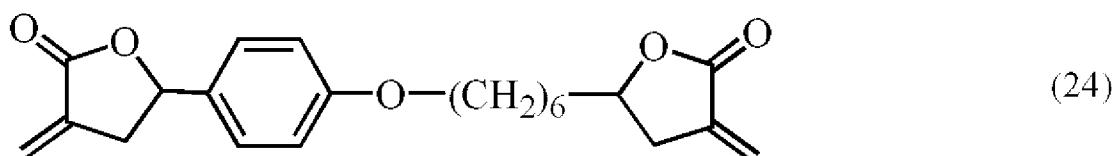
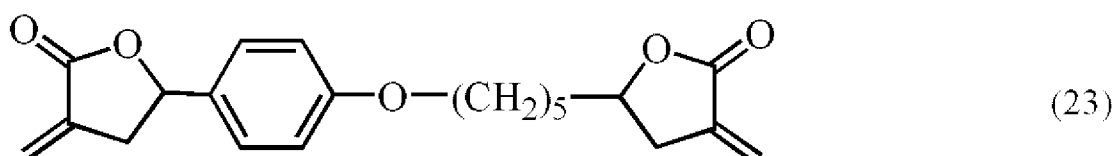
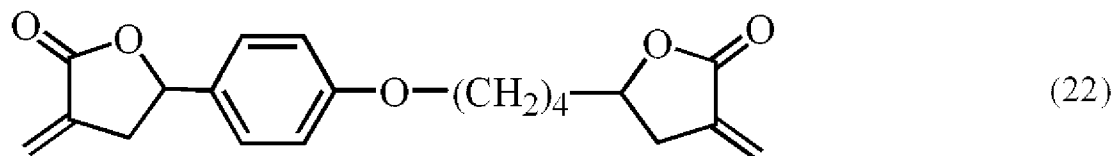
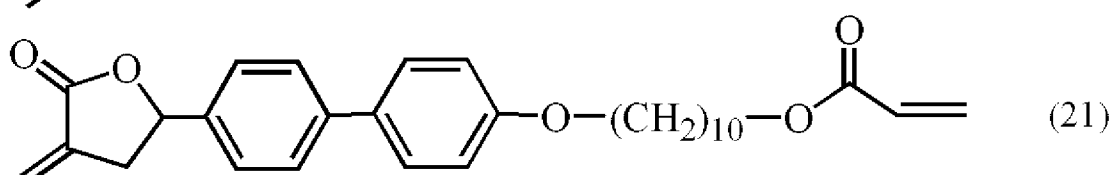
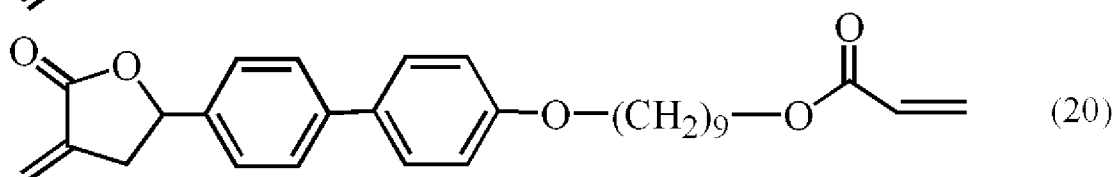
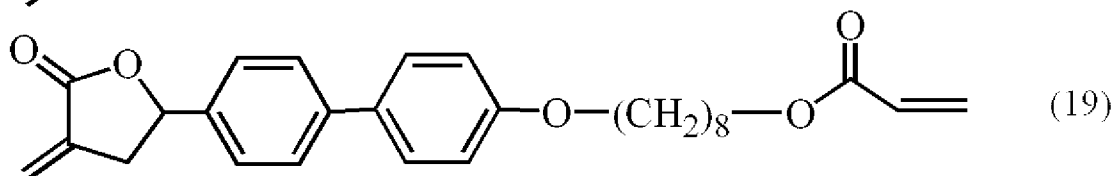
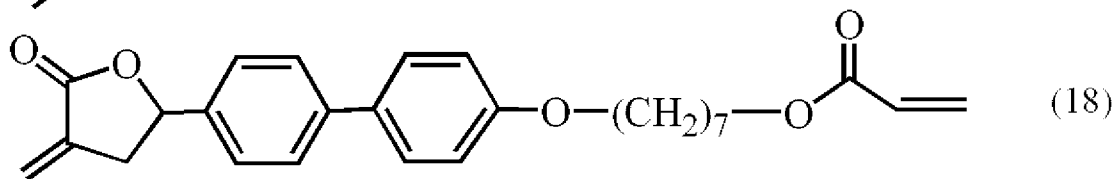
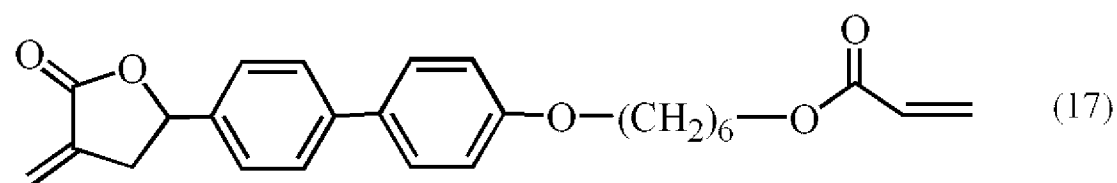
[0016] [化11]



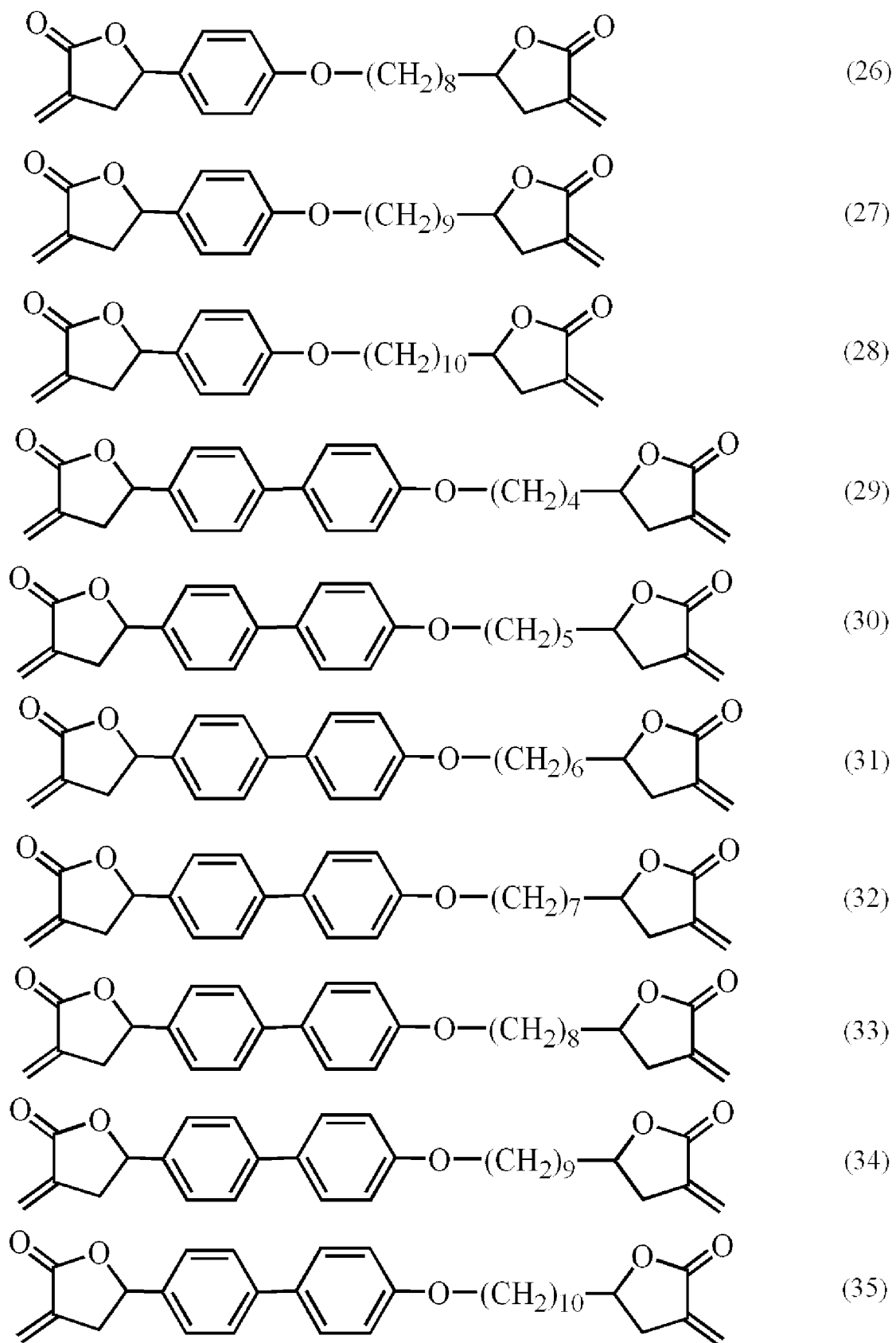
[0017] [化12]



[0018] [化13]



[0019] [化14]



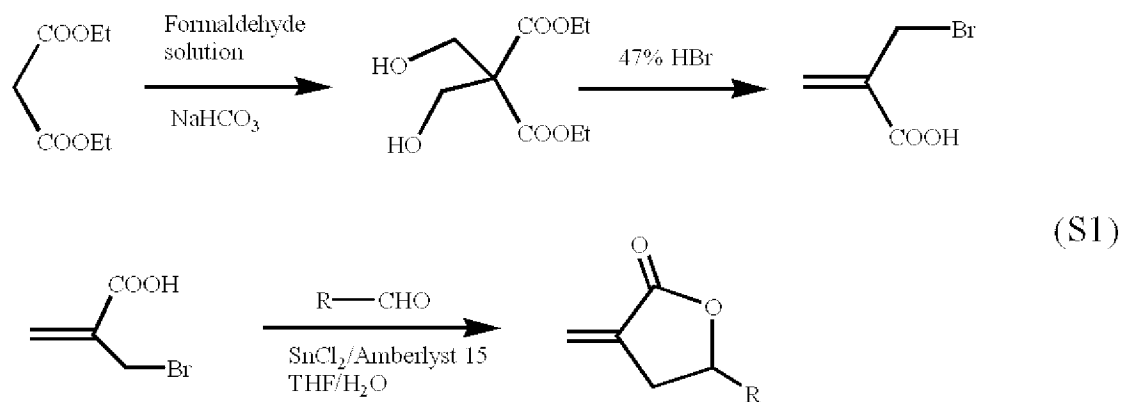
[0020] [二官能性重合性化合物の合成]

本発明の二官能性重合性化合物は、有機合成化学における手法を組み合わせることによって合成することができ、その合成法は特に限定されない。

例えば、 $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン構造は、以下の合成スキーム(S1)で表される、タラガ等(P.Talaga, M.Schaeffer, C.Benezra and J.L.Stampf, Synthesis, 530(1990))の提案する手法を用いて合成することができる。その手法とは、 $\text{SnCl}_2$ を用いて2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)と、アルデヒドまたはケトンとを反応させる方法である。

なお、2-(ブロモメチル)アクリル酸(2-(bromomethyl)propenoic acid)は、ラマラーン等(K.Ramarajan et al)が提案する方法で得ることができる。(K.Ramarajan, K.Kamalingam, D.J.O'Donnell and K.D.Berlin, Organic Syntheses, vol.61, 56-59(1983))

[0021] [化15]

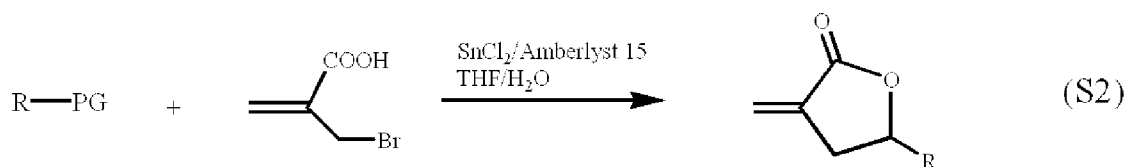


(式中、Rは一価の有機基を表し、Amberlyst 15は、ローム エンド ハース社の登録商標である。)

[0022] また、この反応では、アルデヒドまたはケトンの代わりに対応するアセタールまたはケタールを用いても $\alpha$ -メチレン- $\gamma$ -ブチロラクトン構造を得ることができる(合成スキーム(S2)参照)。

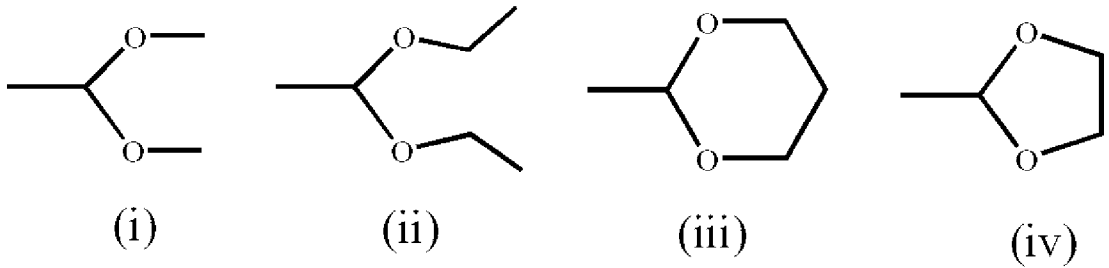
アセタールまたはケタールとしては、ジメチルアセタール基、ジエチルアセタール基、1,3-ジオキサン基、1,3-ジオキサラン基等が挙げられる。

[0023] [化16]



(式中、PGは、下記式(i)～(iv)を表す。)

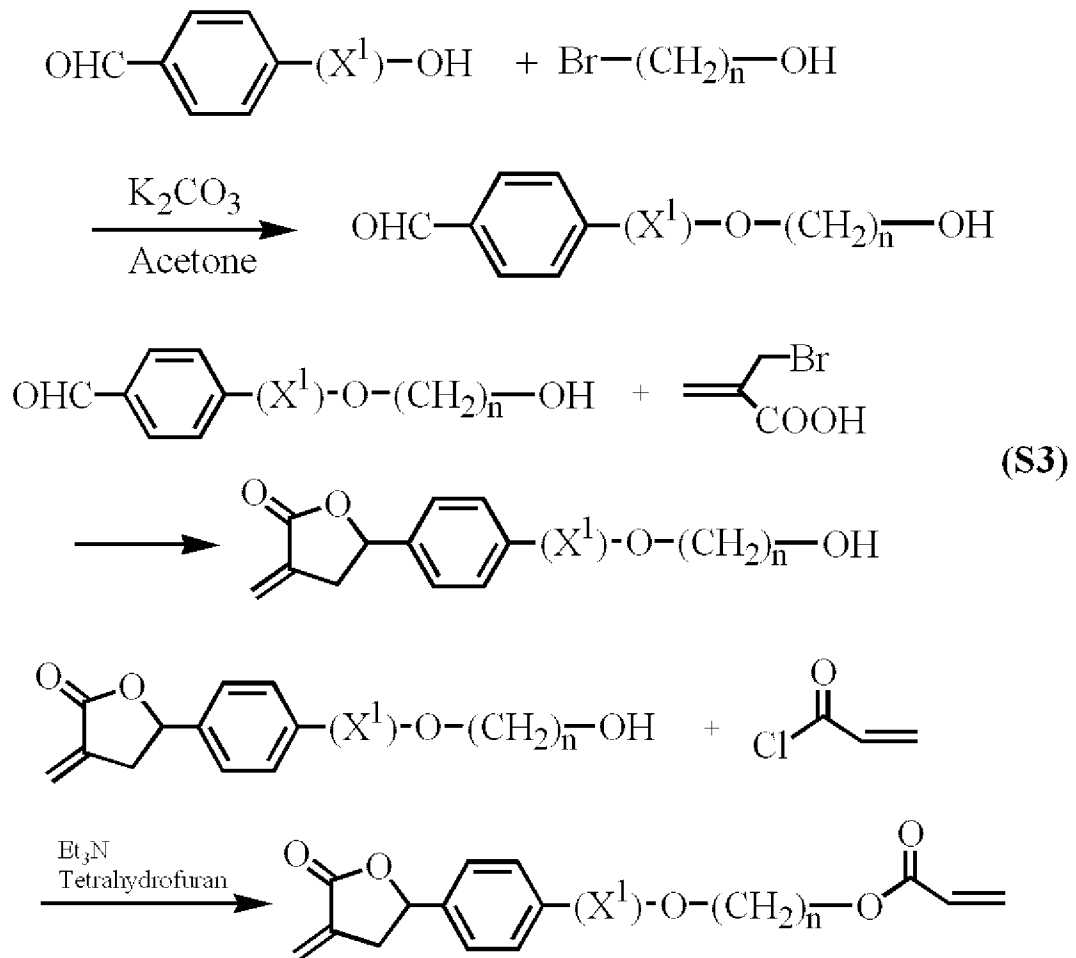
[0024] [化17]



[0025] 以下のスキーム(S3)～(S4)に、上記式[1b]で示される重合性化合物の合成法を示す。

下記のスキーム(S3)は、式[1b]において、 $X^1$ が単結合またはフェニル、 $n$ が4～10、 $M$ がアクリレートの場合である。

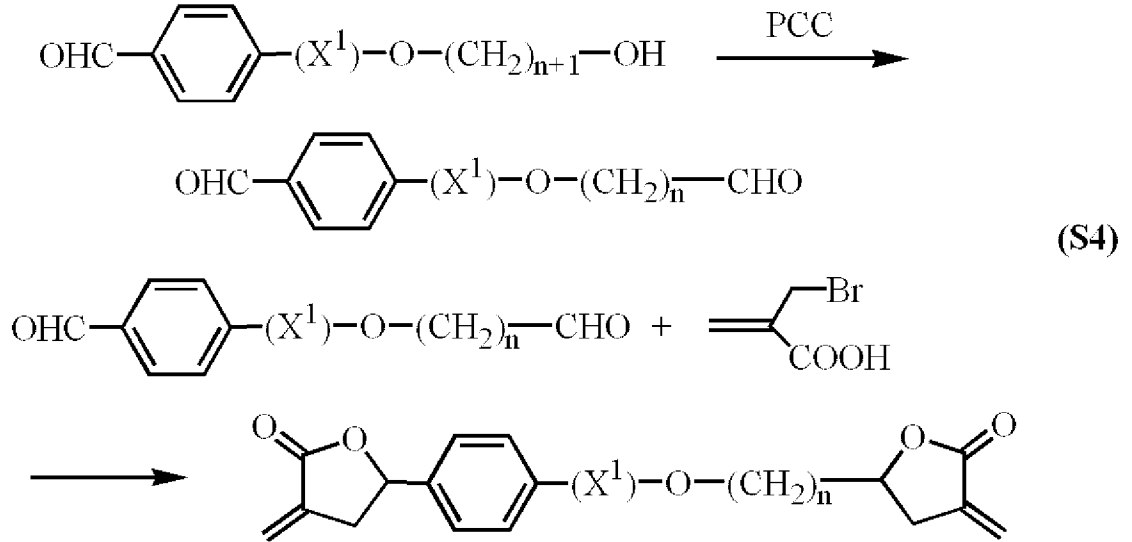
[0026] [化18]



[0027] 下記のスキーム(S4)は、式[1b]において、 $X^1$ が単結合またはフェニル、 $n$ が4～10

0、Mがγ-ブチロラク톤の場合である。

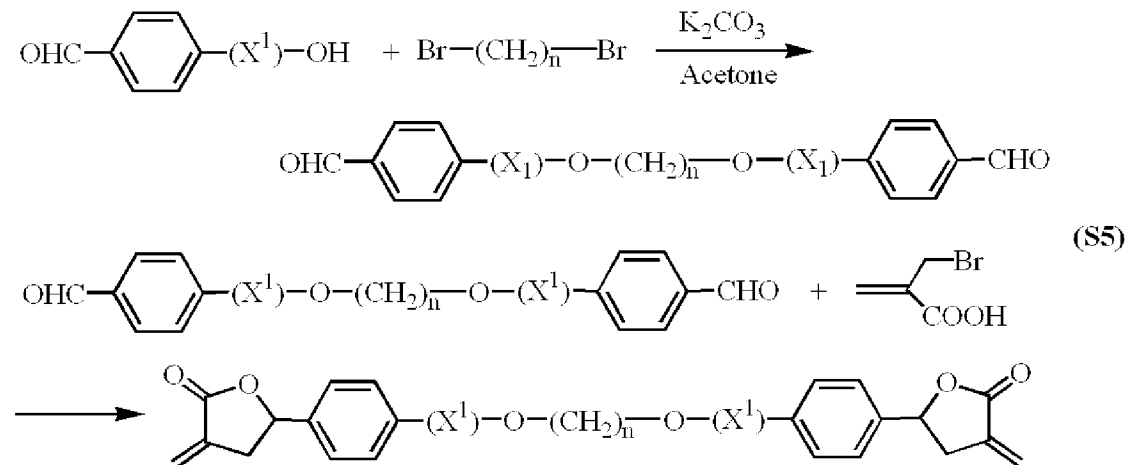
[0028] [化19]



[0029] 以下のスキーム(S5)～(S6)に、上記式[1a]で示される重合性化合物の合成法を示す。

下記のスキーム(S5)は、式[1a]において、 $X^1$ 、 $X^2$ が単結合またはフェニル、 $X^3$ がフェニル、 $n$ が4～10、Mがγ-ブチロラク톤の場合である。

[0030] [化20]



[0031] 下記のスキーム(S6)は、式[1a]において、 $X^1$ 、 $X^2$ が単結合またはフェニル、 $X^3$ がフェニル、 $n$ が4～10、Mがアクリレートの場合である。

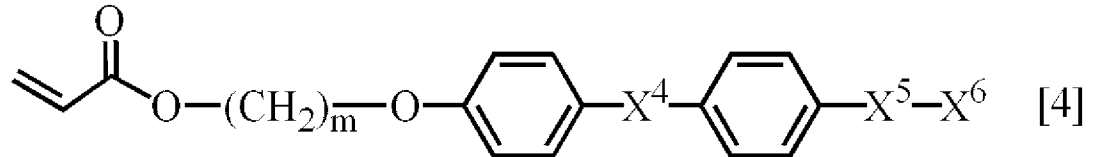
[0032] [化21]



晶化合物は、室温でエナンチオトロピックな(安定な)液晶相を呈することが好ましい。

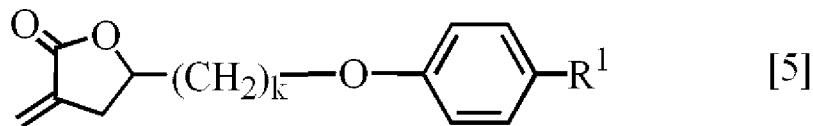
これらを考慮すると、特に重合性液晶化合物として、下記式[4]で表される重合性液晶化合物、下記式[5]で表される重合性液晶化合物、およびこれらの混合物を用いることが好ましい。

[0034] [化22]



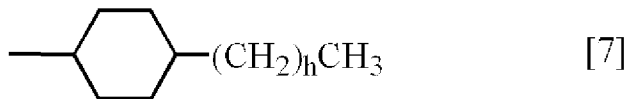
(式中、 $X^4$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{HC}=\text{N}-$ 、または $-\text{C}=\text{C}-$ であり、 $X^5$ は、単結合またはベンゼン環であり、 $X^6$ は、水素原子、シアノ基、メキシ基またはフッ素原子であり、 $m$ は2~10の整数を表す。)

[0035] [化23]



(式中、 $R^1$ は、式[6]または[7]で表される有機基であり、 $k$ は、2~9の整数を表す。)

[0036] [化24]



(式中、 $h$ は、4~8の整数を表す。)

[0037] 式[4]、[5]中、 $-(\text{CH}_2)_m-$ および $-(\text{CH}_2)_k-$ で表されるメチレン基の繰り返し部位もスペーサ部位であり、その繰り返し数 $m$ は2~10の整数、好ましくは4~6の整数であり、 $k$ は2~9の整数、好ましくは4~6の整数である。

式[4]中、 $X^4$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{HC}=\text{N}-$ 、または $-\text{C}=\text{C}-$ であり、好ましくは、単結合、 $-\text{COO}-$ である。

$X^6$ は、水素原子、シアノ基、メキシ基またはフッ素原子であり、好ましくは、水素原

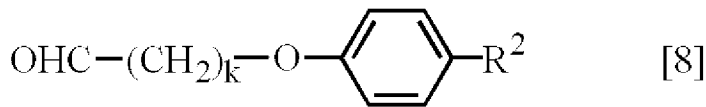
子、シアノ基である。

式[7]中、hは、4～8の整数であり、好ましくは、6～8の整数である。

[0038] 上記式[4]で表されるアクリル基を有する特定の重合性液晶性化合物は、例えば、特開昭62-70407号公報に記載される方法を用いて得ることができる。

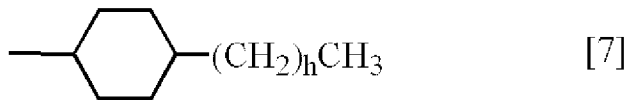
[0039] また、上記式[5]で表される重合性液晶化合物は、上述した合成スキーム(S1)中のアルデヒド(R-CHO)として、下記式[8]で表されるアルデヒドを用いて得ることができる。

[0040] [化25]



(式中、kは上記と同じ。R<sup>2</sup>は、下記式[6]または式[7]で表される基である。)

[0041] [化26]

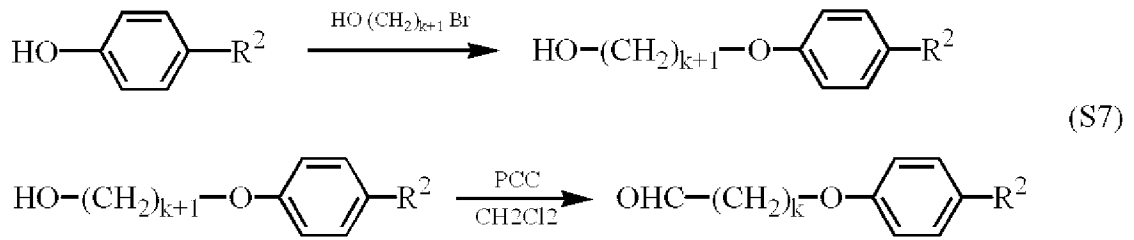


(式中、hは、4～8の整数を表す。)

[0042] また、式[8]で表される化合物は、一級アルコール化合物の酸化により得ることができる。この一級アルコール化合物は、ブロモアルコールとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。用いるブロモアルコールとフェノール化合物は、市販品なので入手が容易である。これらの反応の詳細は、以下の合成スキーム(S7)で示される。

なお、k=3および4の場合には、ブロモアルコール化合物の分子内環化反応を防ぎ、収率を向上させるため、予めテトラヒドロピラニルエーテルなどでヒドロキシル基の保護を行うことが好ましい。

[0043] [化27]



(式中、kおよびR<sup>2</sup>は上記と同じ。PCCはピリジニウムクロクロマートを示す。)

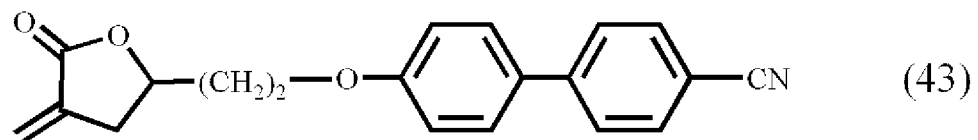
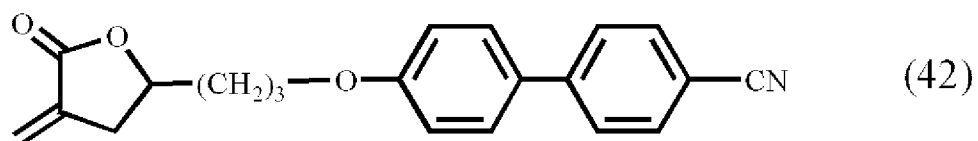
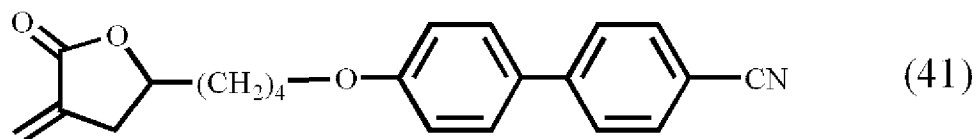
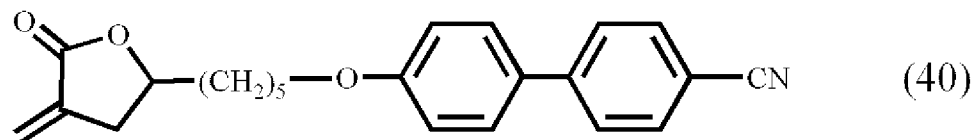
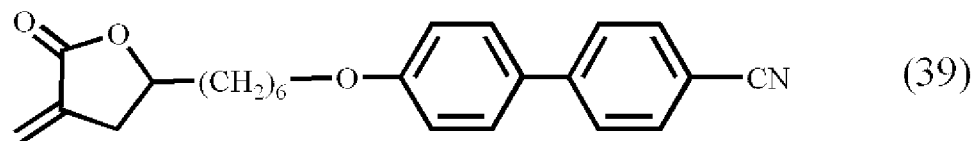
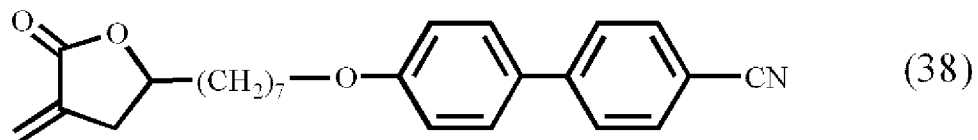
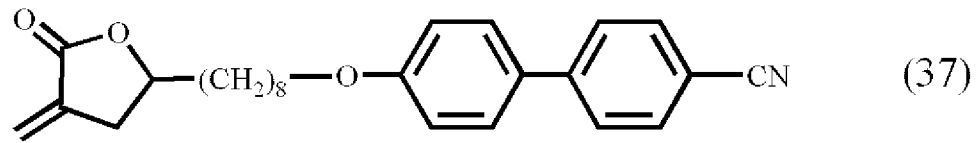
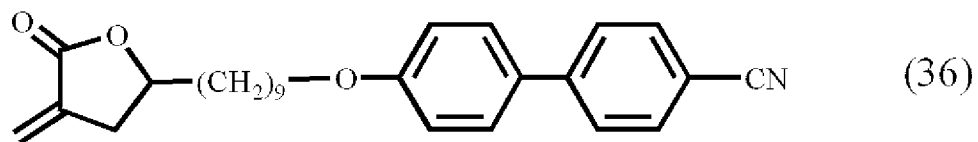
[0044] 上記式[1]で表される二官能性重合性化合物と、上記式[4]および式[5]で表される重合性液晶化合物との混合割合は任意であるが、重合性液晶化合物の(合計)100質量部に対して、式[1]で表される二官能性重合性化合物の添加量は2~15質量部が好ましく、5~10質量部がより好ましい。

なお、本発明の重合性液晶組成物において、式[1]で表される二官能性重合性化合物、式[4]および[5]で表される重合性液晶化合物は、それぞれ2種以上を用いてもよい。

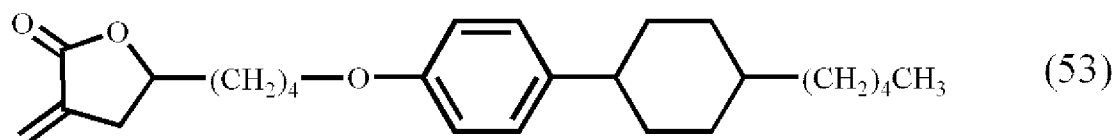
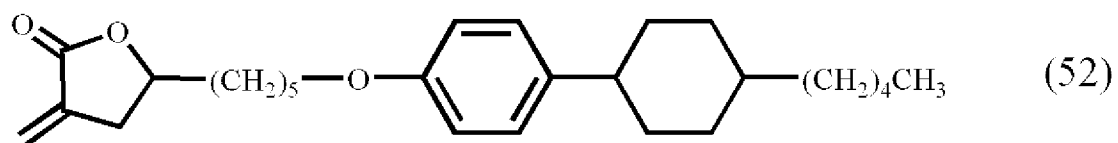
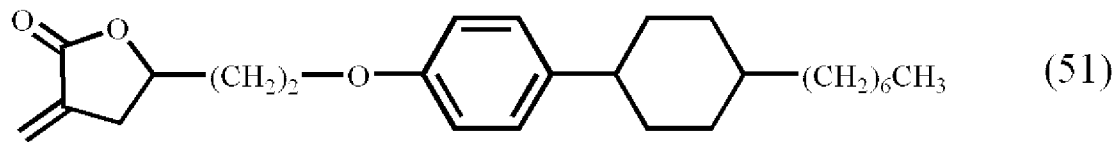
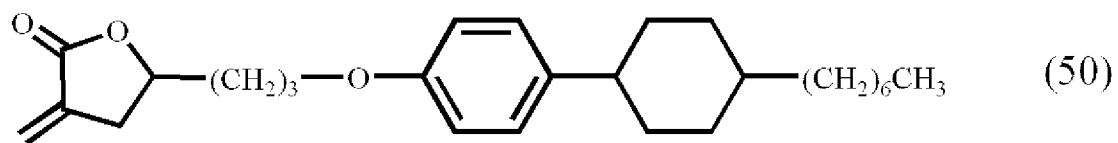
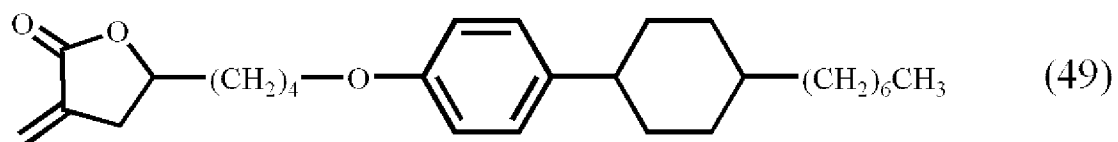
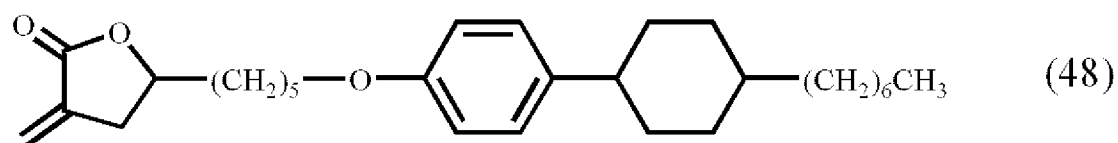
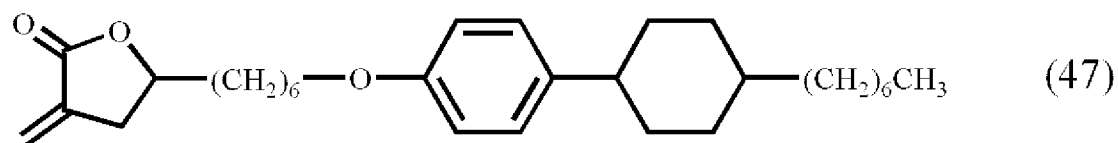
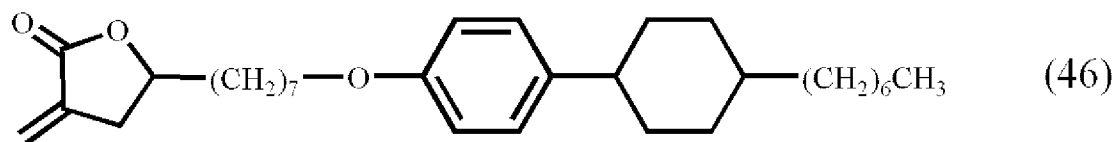
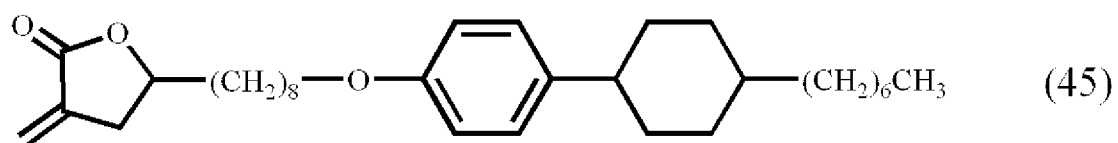
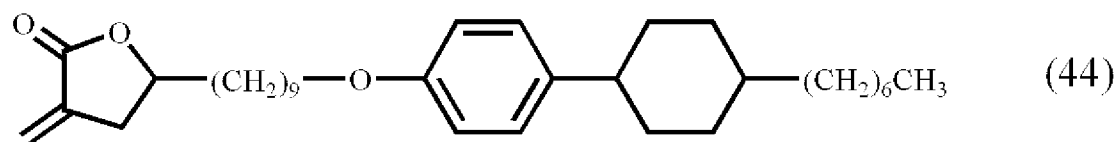
以上のような、式[4]および/または式[5]で表される重合性液晶化合物と、上記式[1]で表される二官能性重合性化合物とを含む重合性液晶組成物は、スメクチック相やネマチック相といった液晶相を示すことが多く、この特性は、偏光板や位相差板といった光学異方性を利用する用途分野において有用である。

[0045] 上記式[4]および[5]で示される重合性液晶化合物の具体例としては、下記(36)~(61)の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

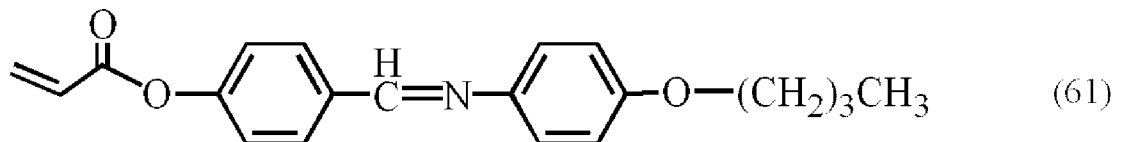
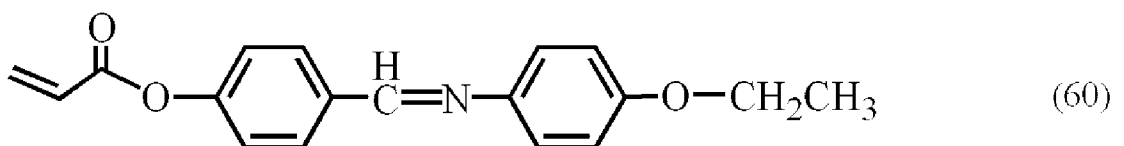
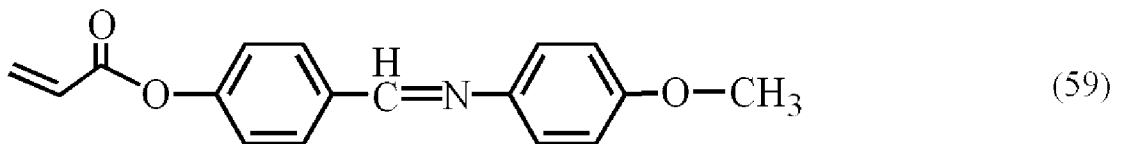
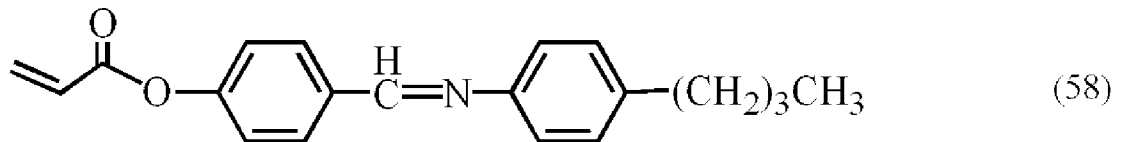
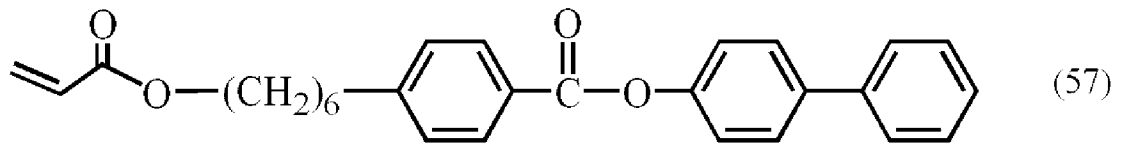
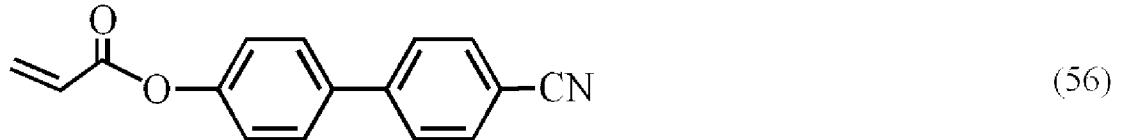
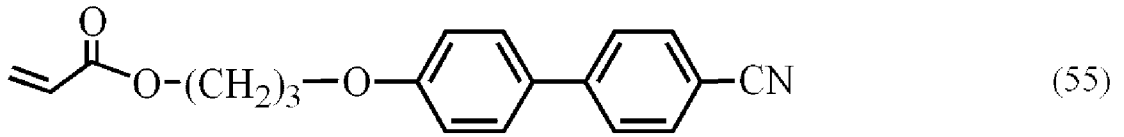
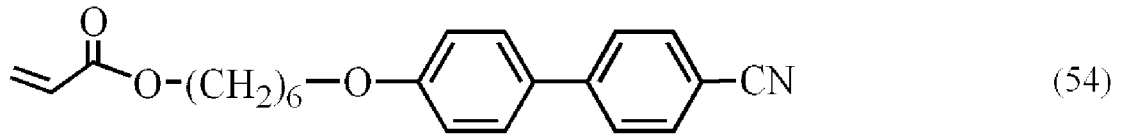
[0046] [化28]



[0047] [化29]



[0048] [化30]



[0049] 本発明の重合性液晶組成物には、その重合反応性を向上させる目的として、光重合開始剤、熱重合開始剤や光増感剤を添加することもできる。

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンジルジメチルケタール等のベンジルケタール類等が挙げられる。このような光重合開始剤は複数種を組み合わせることもでき、その添加量は、式[1]で表される二官能性重合性化合物と重合性液晶化合物との合計100質量部に対して

5質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5~2.0質量部である。

[0050] 熱重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。熱重合開始剤は複数種を組み合わせることもでき、その添加量は、式[1]で表される二官能性重合性化合物と重合性液晶化合物との合計100質量部に対して5質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5~2.0質量部である。

光増感剤としては、例えば、アントラセン等のアントラセン系光増感剤が挙げられる。光増感剤は複数種を組み合わせることもでき、その添加量は、式[1]で表される二官能性重合性化合物と重合性液晶化合物との合計100質量部に対して5質量部以下が好ましい。

なお、上記重合開始剤は、熱重合開始剤および光増感剤のうち少なくとも1種と組み合わせることもできる。

[0051] 本発明の重合性液晶組成物には、その保存安定性を向上させる目的で、安定剤を添加してもよい。

安定剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどのヒドロキノンモノアルキルエーテル類、4-*t*-ブチルカテコール等が挙げられる。安定剤は複数種を組み合わせることもでき、その添加量は、式[1]で表される二官能性重合性化合物と重合性液晶化合物との合計100質量部に対して0.1質量部以下が好ましい。

[0052] また、本発明の重合性液晶組成物には、基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を添加してもよい。

密着促進剤としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類；トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、

γ-(N-ペリジニル)プロピルトリメトキシシラン等のシラン類;ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物;1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素化合物、チオ尿素化合物等が挙げられる。

密着促進剤は複数種を組み合わせることもでき、その添加量は、式[1]で表される二官能性重合性化合物と重合性液晶化合物との合計100質量部に対して1質量部以下が好ましい。

[0053] さらに、本発明の重合性液晶組成物には、粘度調整等を目的として有機溶媒を添加することもできる。この場合、有機溶媒を含有した状態では液晶性を呈しなくても構わない。

有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類;3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシエステル類;エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールジアルキルエーテル類;ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のジグリコールジアルキルエーテル類;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテル類;ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のジグリコールモノアルキルエーテル類;プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等

のグリコールモノアルキルエーテルエステル類;シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタンン等のケトン類などが挙げられる。

これらの有機溶媒は、単独で用いることも2種類以上を組み合わせることもできる。これらの中でも地球環境や、作業環境への安全性などの観点からプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノンが望ましい。

[0054] また、本発明の重合性液晶組成物には、基板との親和性を向上させる目的で、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられ、特に限定されないが、基板との親和性改善効果の高いフッ素系界面活性剤が好ましい。

フッ素系界面活性剤の具体例としては(以下、商品名)、エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、メガファックF171、F173、R-30(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、界面活性剤は、複数種を組み合わせることもできる。

[0055] 本発明の重合性液晶組成物の調製方法は特に限定されず、重合性液晶組成物を構成する各成分を一度に混合してもよいし、順次混合してもよい。順次混合する際における各成分の添加順序は任意である。

なお、1つの成分に複数種の化合物を使用する場合は、予めそれらを混合した混合物と、その他の成分とを混合してもよく、それぞれ別個にその他の成分と混合してもよい。

本発明の重合性液晶組成物は、光学異方体を製造する際に、液晶状態で光重合において意図しない熱重合の誘起を避け、分子の均一な配向状態の固定を容易にするために、室温においてエナンチオトロピックな液晶相を示すことが好ましい。また、重合性液晶組成物が有機溶媒を含有する場合は、溶媒を除去した際に室温において、エナンチオトロピックな液晶相を示すことが好ましい。

[0056] [重合体およびフィルム]

以上説明した本発明の重合性液晶組成物に対し、光照射や加熱処理することで重合体が得られる。

また、2枚の基板間に重合性液晶組成物を挟持した状態で、または、基板に重合性液晶組成物をスピコートやキャスト法などにより塗布した状態で、光照射処理することで、フィルムが得られる。

この際、基板には、ガラス、石英、プラスチックシート、カラーフィルタ、トリアセチルセルロース(TAC)等のプラスチックフィルム等を用いることができる。なお、2枚の基板のうち、一方の基板として、ITO等の機能性薄膜が形成されたガラス、プラスチックシート、プラスチックフィルム、およびステンレススチールや、クロムまたはアルミ等の金属をめっきまたは蒸着したベルトやドラムを使用することも可能である。

[0057] 使用する基板には、得られるフィルムの配向性を向上させる目的で、配向処理を施すことが好ましい。配向処理の方法としては、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリビニルシナメート等を含む配向材を塗布し、ラビングまたは偏光紫外線を照射して配向処理する方法、二酸化ケイ素の斜法蒸着膜を形成する方法、ラングミュア膜を形成する方法などの公知の方法から適宜選択して用いることができる。

[0058] 2枚の基板間に重合性液晶組成物を挟持する方法では、スペーサ等によって2枚の基板間に空隙を形成したセルを作成し、毛細管現象を利用する方法や、セルの空隙を減圧する等の方法で重合性液晶組成物をセルに注入した後、光を照射してこれを重合する。

また、より簡便な方法としては、スペーサ等を設けた基板上に、重合性液晶組成物を載せ、もう一方の基板をその上から重ねてセルを作成し、光を照射してこれを重合する方法もある。

その際、重合性液晶組成物は、流動化させたものを用いてもよいし、基板に載せてから加熱等により流動化させてもよいが、もう一方の基板を重ね合わせる前に、重合性液晶組成物を流動化させておく必要がある。

[0059] 重合性液晶組成物を塗布する方法では、重合性液晶組成物を塗布する工程と、光や熱によって重合させる工程の途中に、必要に応じてホットプレート等で加熱する工程を加えてもよい。この工程は、特に、有機溶媒を含む重合性液晶組成物を用

いる場合に、当該組成物から有機溶媒を除去する手段として有効である。

上記のいずれの方法においても、重合性液晶組成物が液晶相を呈する状態で重合することで、配向した光学異方性を有するフィルムを得ることができる。

[0060] 隣り合うドメイン毎に異なる配向を有するマルチドメイン状態の重合体を得るためには、重合の工程でマルチドメイン化する方法や、基板の配向処理をマルチドメイン化する方法が用いられる。

重合工程でマルチドメイン化する方法は、液晶状態の重合性液晶組成物に、マスクを介して紫外線を露光して重合したドメインを形成し、残りのドメインは、等方性液体状態で重合する方法等が挙げられる。

また、基板の配向処理をマルチドメイン化する方法は、基板に形成した配向材にマスクを介してラビングする方法や、マスクを介して紫外線を照射する方法等が挙げられる。

これらの方法により、ラビングされたドメインおよび紫外線を照射したドメインが配向処理された部分で、その他が未処理部分であるマルチドメイン化された基板が得られる。このマルチドメイン化された基板上に形成された重合性液晶組成物は、配向材層の影響を受けてマルチドメイン化する。

なお、上記配向処理方法の他に、電場、磁場を利用する方法を用いてもよい。

[0061] 本発明の重合性液晶組成物を用いることで、光学異方性を有するフィルムが得られ、このフィルムは偏光板や位相差板等に好適に用いることができる。しかも、このフィルムは、高温での透明性が良好なため、車載用表示装置等の高温環境下で使用される電子機器に好適に利用できる。

## 実施例

[0062] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例における各物性の測定法および測定条件は、以下のとおりである。

### [1]NMR

化合物を重水素化クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )または重水素化ジメチルスルホキシド( $\text{DMSO-d}_6$ )に溶解し、核磁気共鳴装置(ジオール社製)を用いて300MHzの $^1\text{H}$ -

NMRを測定した。

[2]ヘイズ値

東京電色社製Spectral Haze Meter (TC-1800H)を用いてフィルムのヘイズ値を測定した。

[3]フィルムのリタレーション値

リタレーション測定装置 (RETS-100、大塚電子(株)製)を用いて波長590nmのリタレーション値を測定した。

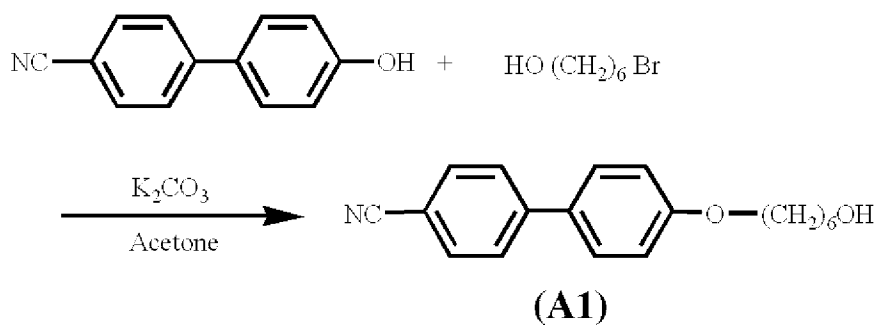
[0063] [合成例1]重合性液晶化合物(E3)の合成

冷却管付き100mlナスフラスコに、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェノール5.0g(25.6mmol)、6-ブロモ-1-ヘキサノール4.6g(25.6mmol)、炭酸カリウム7.0g(50mmol)、およびアセトン50mlを加えて混合物とし、64°Cで24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。その後、この固体と水70mlを混合し、ジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

分液した有機層は、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色固体を得た。この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体6.9gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、下記の合成スキームに示される中間体化合物(A1)であることが確認された(収率91%)。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  : 1.26(m, 6H), 1.69(m, 2H), 3.37(t, 2H), 4.03(t, 2H), 7.06(d, 2H), 7.69(d, 2H), 7.85(m, 4H).

[0064] [化31]

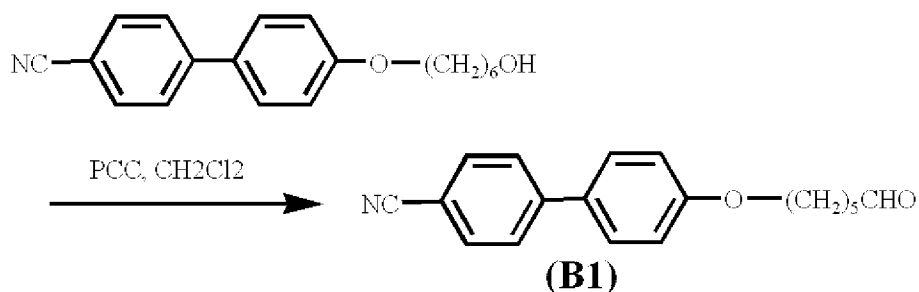


[0065] 次に、冷却管付き200ml三口フラスコにピリジニウムクロクロマート(以下、PCCと称す。)2.2g(10.0mmol)および $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 30.0mlを加えて攪拌混合した状態で、上記で得られた中間体化合物(A1)2.95g(10.0mmol)を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (50.0ml)に溶解した溶液を滴下し、40°Cで0.5時間さらに攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル90mlを加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去し、濃緑色の湿潤な固体を得た。

この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で精製した。ここで得られた溶液の溶媒を留去し、無色固体2.8gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色固体が、下記の合成スキームに示される中間体化合物(B1)であることが確認された(収率93%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$ : 1.84(m, 6H), 2.50(m, 2H), 4.02(m, 2H), 6.99(d, 2H), 7.53(d, 2H), 7.91(m, 4H), 9.80(s, 1H).

[0066] [化32]



[0067] 最後に、冷却管付き50mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(B1)3.0g(10.0mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸1.65g(10.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ローム エンド ハース社 商品名)1.6g、THF16.0ml、塩化スズ(I

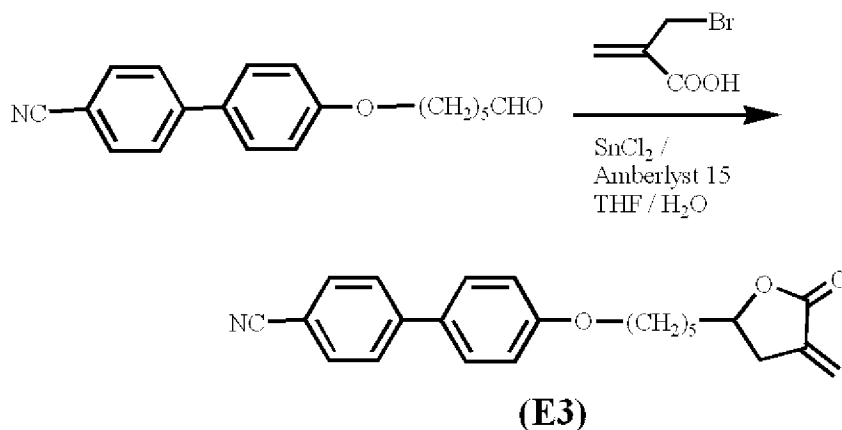
I) 1.9g (10.0mmol)、および純水4.0mlを加えて混合物とし、70°Cで7時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水30mlと混合し、そこにジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、黄色固体を得た。この固体を酢酸エチル2mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液の溶媒を留去し、白色固体1.5gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色固体が目的の重合性液晶化合物(E3)であることが確認された(収率41%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$ : 1.57(m, 6H), 1.85(m, 2H), 2.60(m, 1H), 3.05(m, 1H), 4.01(t, 2H), 4.54(m, 1H), 5.63(m, 1H), 6.23(m, 1H), 7.00(d, 2H), 7.52(d, 2H), 7.68(m, 4H).

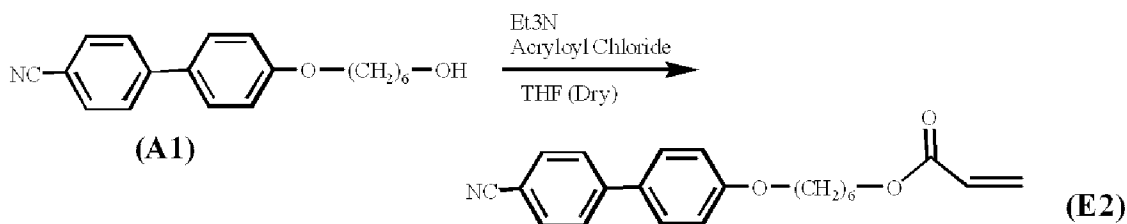
また、この重合性液晶化合物(E3)の液晶性を観察した結果、84°Cで等方性液体状態となり、降温時に61°Cで液晶相(ネマチック相)へ相転移した。

[0068] [化33]



[0069] [合成例2]重合性液晶化合物(E2)の合成

[化34]



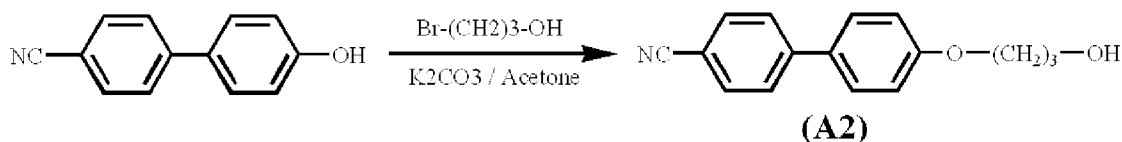
[0070] 合成例1と同様にして得られた中間体化合物(A1)3.0gを、トリエチルアミン1.5m

1と少量のBHTと共にTHF10mlに溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下、THF10mlに溶解した0.9mlの塩化アクリロイルを15分間かけて滴下した。滴下後、反応溶液を30分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けて析出したTEA塩酸塩を濾過した。得られた濾液からTHFを約3/4留去して塩化メチレン50mlを添加し、その有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、0.5N-HCl 50ml、飽和食塩水50mlにて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して生成物を得た。メタノールによる再結晶後、化合物(E2)1.7gを得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$ : 1.50(m, 4H), 1.73(m, 2H), 1.85(m, 2H), 4.05(t, 2H), 4.20(t, 2H), 5.82(d, 1H), 6.15(m, 1H), 6.41(d, 1H), 6.99(d, 2H), 7.55(d, 2H), 7.66(m, 4H).

[0071] [合成例3]重合性液晶化合物(E1)の合成

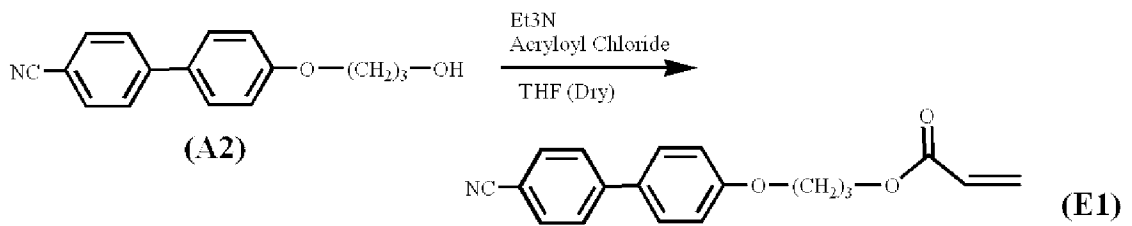
[化35]



[0072] 冷却管付き500mlナスフラスコに、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェノール9.8g(50.0mmol)、3-ブロモ-1-プロパノール7.0g(50.0mmol)、炭酸カリウム13.8g(100mmol)、およびアセトン150mlを加えて混合物とし、64°Cで48時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。その後、この固体と水140mlを混合し、ジエチルエーテル100mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。分液した有機層は、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色固体を得た。この固体をヘキサン/酢酸エチル=2/1の混合溶媒を用い、再結晶により精製し、白色固体8.7gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が中間体化合物(A2)であることが確認された(収率70%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$ : 2.09 (m, 2H), 3.90 (t, 2H), 4.20 (t, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.66 (m, 4H).

[0073] [化36]



[0074] 上記で得られた中間体化合物(A2) 12. 0gをトリエチルアミン7. 7mlと少量のBH Tと共にTHF40mlに溶解させて室温にて攪拌し、水浴による冷却下、THF40mlに溶解した4. 6mlの塩化アクリロイルを15分間かけて滴下した。滴下後、30分間攪拌し、水浴を除去して室温に戻しながら終夜攪拌を続けて析出したTEA塩酸塩を濾過した。得られた濾液からTHFを約3/4留去して塩化メチレン50mlを添加し、その有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、0. 5N-HCl 50ml、飽和食塩水50 mlにて順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して生成物を得た。エタノールによる再結晶後、化合物(E1)6. 0gを得た。

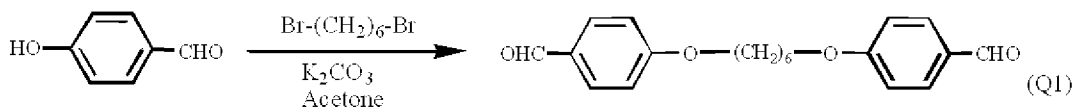
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  : 2.20(m, 2H), 4.10(t, 2H), 4.40(t, 2H), 5.81(d, 1H), 6.15(m, 1H), 6.41(d, 1H), 6.99(d, 2H), 7.55(d, 2H), 7.66(m, 4H).

[0075] [1]二官能性重合性化合物

[実施例1]化合物(Z1)の合成

(1)化合物(Q1)の合成

[化37]



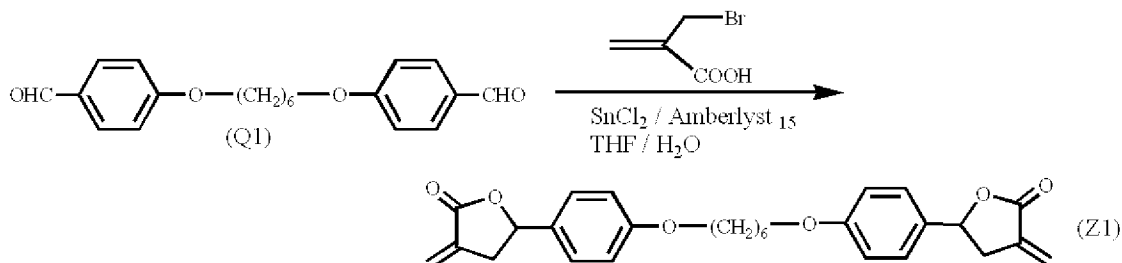
[0076] 冷却管付き500mlナスフラスコに、4-ヒドロキシベンズアルデヒド12. 2g(100mmol)、1, 6-ジブロモヘキサン12. 2g(50mmol)、炭酸カリウム16. 0g(116mmol)、およびアセトン150mlを加えて混合物とし、64°Cで48時間攪拌しながら反応させた。

反応溶液を濾過した後、減圧下で溶媒を留去し、淡い褐色の湿潤な固体15. 4gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(Q1)であることが確認された(収率94%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  : 1.49 (m, 4H), 1.77 (m, 4H), 4.12 (t, 4H), 7.10 (d, 2H), 7.86 (d, 2H), 9.87 (s, 2H).

[0077] (2)化合物(Z1)の合成

[化38]



[0078] 冷却管付き100mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q1)3.3g(10.0mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸3.3g(20.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ローム エンド ハース社 商品名)3.0g、テトラヒドロフラン(以下、THFという)32.0ml、塩化スズ(II)3.8g(20.0mmol)、および純水8.0mlを加えて混合物とし、70°Cで24時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水60mlと混合し、そこにジエチルエーテル70mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、淡い褐色の固体を得た。

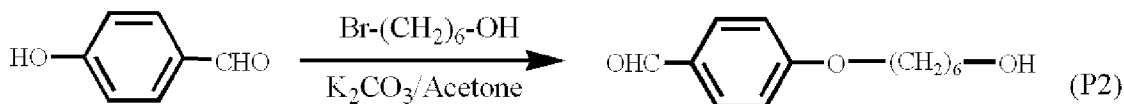
この固体を酢酸エチル10mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製し、白色固体2.6gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色固体が目的の重合性液晶化合物(Z1)であることが確認された(収率55%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$   $\delta$  : 1.54 (m, 4H), 1.80 (m, 4H), 2.94 (m, 2H), 3.35 (m, 2H), 3.97 (t, 4H), 5.47 (m, 2H), 5.68 (m, 2H), 6.30 (m, 2H), 6.88 (d, 4H), 7.26 (d, 4H).

[0079] [実施例2]化合物(Z2)の合成

(1)化合物(P2)の合成

[化39]



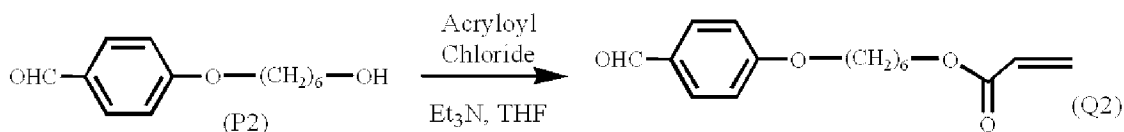
[0080] 冷却管付き100mlナスフラスコに、4-ヒドロキシベンズアルデヒド6.1g(50mmol)、6-ブロモ-1-ヘキサノール9.1g(50mmol)、炭酸カリウム13.8g(100mmol)、およびアセトン100mlを加えて混合物とし、64°Cで24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。その後、この固体と水70mlとを混合し、ジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

分液した有機層を、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色固体を得た。この固体を酢酸エチル5mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体7.4gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(P2)であることが確認された(収率67%)。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.55 (m, 4H), 1.62 (m, 2H), 1.84 (m, 2H), 3.67 (t, 2H), 4.05 (t, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 9.88 (s, 1H).

[0081] (2)化合物(Q2)の合成

[化40]



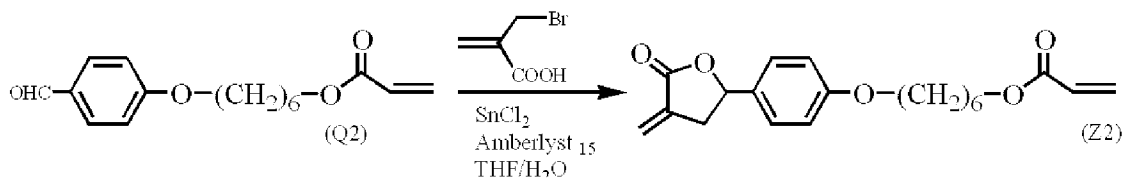
[0082] 50ml三口フラスコに、上記で得られた化合物(P2)2.2g、トリエチルアミン1.7ml、ブチルヒドロキシトルエン(以下、BHTという)0.2mg、およびTHF10mlを混合して溶解した。この溶液に、攪拌下でアクリル酸クロリド(acryloyl chloride)1.0mlをTHF10mlに溶解した溶液を15分間かけて滴下した。その際、三口フラスコを水浴(水温20°C)で冷却した。滴下した後、そのままの状態30分間攪拌した後、フラスコを水浴から出して、窒素置換し、さらに室温で3時間攪拌して反応させた。この反応液を濾過し、濾液を3/4の容量まで減圧濃縮してから塩化メチレン100mlを加えた。この溶液を、飽和炭酸ナトリウム溶液100ml、0.5Nの塩酸100ml、飽和食塩水100mlの順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、黄色固体を得た。

この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体2.0gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(Q2)であることが確認された(収率72%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.48 (m, 4H), 1.75 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 4.05 (t, 2H), 4.18 (t, 2H), 5.81 (d, 1H), 6.14 (m, 1H), 6.37 (d, 1H), 6.99 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 9.88 (s, 1H).

[0083] (3)化合物(Z2)の合成

[化41]



[0084] 冷却管付き50mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q2)2.0g(7mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸1.2g(7.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ローム エンド ハース社 商品名)1.2g、THF8.0ml、塩化スズ(II)1.4g(7mmol)、および純水2.0mlを加えて混合物とし、70°Cで24時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水60mlと混合し、そこにジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、淡い褐色の固体を得た。

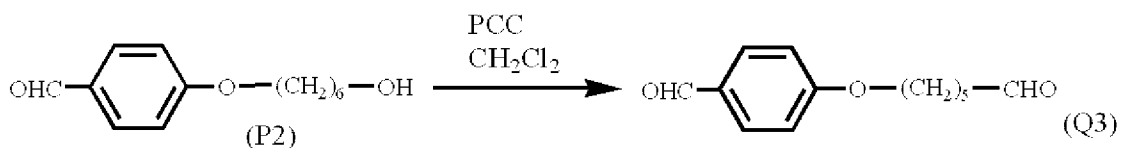
この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体1.0gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色固体が、目的の重合性液晶化合物(Z2)であることが確認された(収率40%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.48 (m, 4H), 1.75 (m, 4H), 2.94 (m, 1H), 3.39 (m, 1H), 3.95 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 5.45 (t, 1H), 5.68 (m, 1H), 5.83 (m, 1H), 6.13 (m, 1H), 6.30 (m, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.88 (d, 2H), 7.26 (m, 2H).

[0085] [実施例3]化合物(Z3)の合成

(1)化合物(Q3)の合成

[化42]

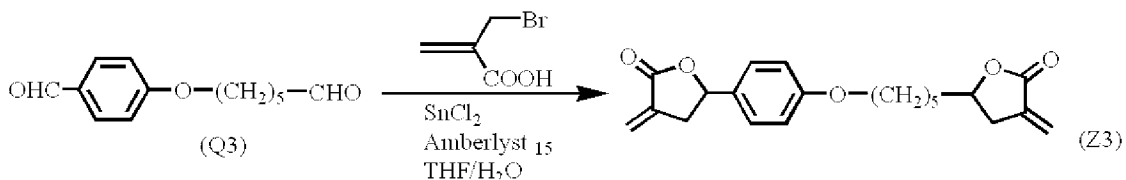


[0086] 冷却管付き100ml三口フラスコにPCC2.2g(10.0mmol)、および $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 25mlを加えて攪拌混合した状態で、上記で得られた中間体化合物(P2)2.2g(10.0mmol)を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (25ml)に溶解した溶液を滴下し、40℃で0.5時間さらに攪拌した。その後、フラスコの壁に付着したオイル状物を除いた溶液に、ジエチルエーテル90mlを加えて減圧濾過した後、減圧下で溶媒を留去して、濃緑色の湿潤な固体を得た。この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)で精製した。ここで得られた溶液の溶媒を留去して、無色固体1.2gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この無色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(Q3)であることが確認された(収率54%)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.55 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.50 (t, 2H), 4.07 (t, 2H), 6.99 (m, 2H), 7.82 (m, 2H), 9.80 (s, 1H), 9.88 (s, 1H).

[0087] (2)化合物(Z3)の合成

[化43]



[0088] 冷却管付き50mlナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q3)1.1g(5mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸1.7g(10.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ローム エンド ハース社 商品名)1.6g、THF16ml、塩化スズ(II)1.9g(10mmol)、および純水4mlを加えて混合物とし、70℃で6時間攪拌して反応させた。反応終了

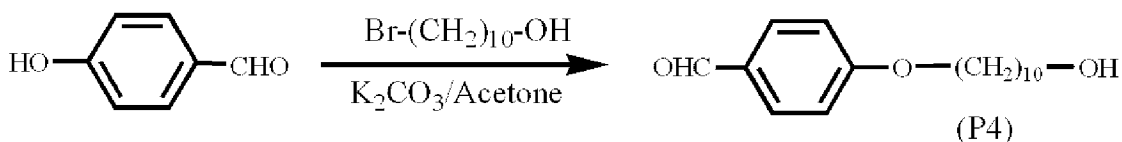
後、反応液を減圧濾過して純水40mlと混合し、そこにジエチルエーテル70mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去して淡い褐色の固体を得た。この固体を酢酸エチル10mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体0.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色固体が、目的の重合性液晶化合物(Z3)であることが確認された(収率14%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.51 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 2.60 (m, 1H), 2.94 (m, 1H), 3.05 (m, 1H), 3.34 (m, 1H), 3.96 (t, 2H), 4.55 (m, 1H), 5.44 (m, 1H), 5.62 (m, 1H), 5.69 (m, 1H), 6.24 (m, 1H), 6.30 (m, 1H), 6.89 (d, 2H), 7.24 (m, 2H).

[0089] [実施例4]化合物(Z4)の合成

(1)化合物(P4)の合成

[化44]



[0090] 冷却管付き100mlナスフラスコに、4-ヒドロキシベンズアルデヒド4.6g(38mmol)、10-ブロモ-1-デカノール9.0g(38mmol)、炭酸カリウム10.5g(76mmol)、およびアセトン100mlを加えて混合物とし、64°Cで24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。

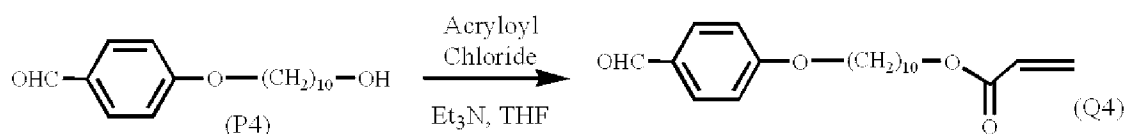
この固体を酢酸エチル6mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体9.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(P4)であることが確認された(収率88%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.40 (m, 12H), 1.58 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 3.67 (t, 2H), 4.05

(t, 2H), 4.20 (t, 2H), 7.00 (d, 2H), 7.84 (d, 2H), 9.88 (s, 1H).

[0091] (2)化合物(Q4)の合成

[化45]



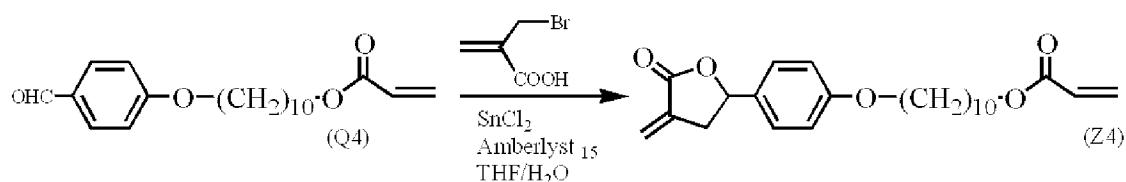
[0092] 200ml三口フラスコに、上記で得られた化合物(P4)9.3g、トリエチルアミン5.8ml、BHT0.2mg、およびTHF50mlを混合して溶解した。この溶液を攪拌下、アクリル酸クロリド(acryloyl chloride)3.5mlをTHF30mlに溶解した溶液を15分間かけて滴下した。その際、三口フラスコを水浴(水温20°C)して冷却した。滴下後、そのままの状態30分間攪拌した後、フラスコを水浴から出して、窒素置換し、さらに室温で6時間攪拌して反応させた。この反応液を濾過し、濾液を3/4の容量まで減圧濃縮してから塩化メチレン100mlを加えた。この溶液を、飽和炭酸ナトリウム溶液100ml、0.5Nの塩酸100ml、飽和食塩水100mlの順で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して黄色固体を得た。

この固体を酢酸エチル6mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、黄色固体7.5gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この黄色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(Q4)であることが確認された(収率68%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.40 (m, 12H), 1.71 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 4.05 (t, 2H), 4.18 (t, 2H), 5.80 (d, 1H), 6.14 (m, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.99 (m, 2H), 7.84 (m, 2H), 9.88 (s, 1H).

[0093] (3)化合物(Z4)の合成

[化46]



[0094] 最後に、冷却管付き50mlのナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q4) 3.3g(10.0mmol)、2-(ブロモメチル)アクリル酸1.65g(10.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ローム エンド ハース社 商品名)1.5g、THF15.0ml、塩化スズ(II)1.9g(10.0mmol)、および純水3.0mlを加えて混合物とし、70°Cで24時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水100mlと混合し、そこにジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、淡い褐色の固体を得た。

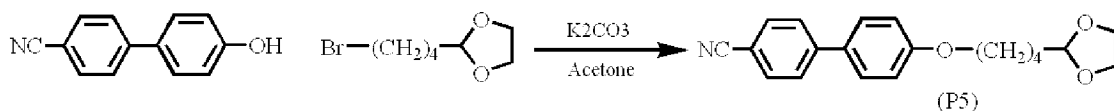
この固体を酢酸エチル3mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体1.4gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色固体が、上記の合成スキームに示される目的の重合性液晶化合物(Z4)であることが確認された(収率35%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.30 (m, 12H), 1.65 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.94 (m, 1H), 3.39 (m, 1H), 3.95 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 5.45 (t, 1H), 5.68 (m, 1H), 5.83 (m, 1H), 6.11 (m, 1H), 6.30 (m, 1H), 6.40 (d, 1H), 6.88 (d, 2H), 7.26 (m, 2H).

[0095] [実施例5]化合物(Z5)の合成

(1)化合物(P5)の合成

[化47]



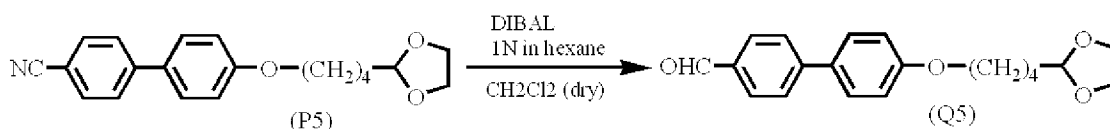
[0096] 冷却管付き100mlナスフラスコに、4-シアノー-4'-ヒドロキシビフェノール4.7g(24mmol)、2-(4-ブロモブチル)-1,3-ジオキソラン5.0g(24mmol)、炭酸カリウム6.6g(48mmol)、およびアセトン100mlを加えて混合物とし、64°Cで24時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、黄色の湿潤固体を得た。この固体を酢酸エチル6mlに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(カラム:シリカゲル60, 0.063-0.200mm, メルク社製、溶出液:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)により精製した。ここで得られた溶液から溶媒を留去し、白色固体7.5gを得

た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この白色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(P5)であることが確認された(収率97%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.63 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.99 (m, 4H), 4.91 (t, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 7.68 (m, 4H).

[0097] (2) 化合物(Q5)の合成

[化48]



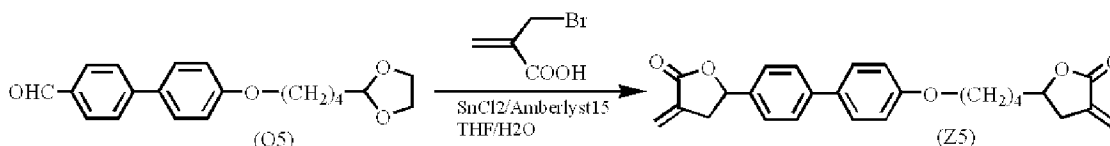
[0098] 冷却管付き50ml三口フラスコに、窒素雰囲気下で上記で得られた中間体化合物(P5) 1.5g (4.6mmol)、およびジクロロメタン10mlを混合して溶解した。この溶液を攪拌下、DIBAL (1N、ヘキサン溶液) 7.0mlを室温で15分間かけて滴下した。滴下した後、室温で6時間攪拌して反応させた。その後、反応のクエンチのため、メタノール(4.0ml)、メタノール/水(1/1、6.0ml)、および塩酸10%水溶液(20ml)を攪拌しながら徐々に滴下した。その後、ジエチルエーテル50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。

分液した有機層は、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去し、黄色固体1.3gを得た。この固体をNMRで測定した結果を以下に示す。この結果から、この黄色固体が、上記の合成スキームに示される中間体化合物(Q5)であることが確認された(収率87%)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.60 (m, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 3.85 (t, 2H), 4.05 (m, 4H), 4.90 (t, 1H), 7.00 (d, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.95 (d, 2H), 10.05 (s, 1H).

[0099] (3) 化合物(Z5)の合成

[化49]



[0100] 最後に、冷却管付き30mlのナスフラスコに、上記で得られた中間体化合物(Q5) 0.7g(2.0mmol)、2-(プロモメチル)アクリル酸0.7g(4.0mmol)、Amberlyst(登録商標)15(ローム エンド ハース社 商品名)0.5g、THF5.0ml、塩化スズ(II) 0.8g(4.0mmol)、および純水1.0mlを加えて混合物とし、70°Cで6時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応液を減圧濾過して純水60mlと混合し、そこにジクロロメタン50mlを加えて抽出した。抽出は3回行った。抽出後の有機層に、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、減圧濾過した後の溶液から溶媒を留去し、淡い褐色の固体を得た。

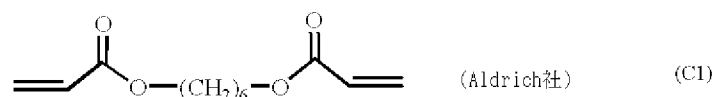
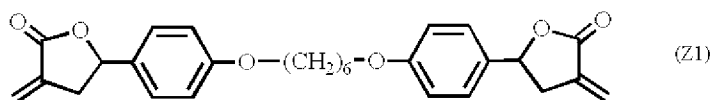
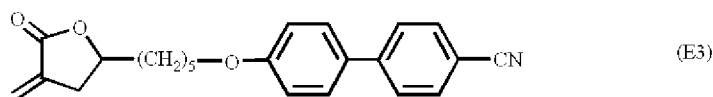
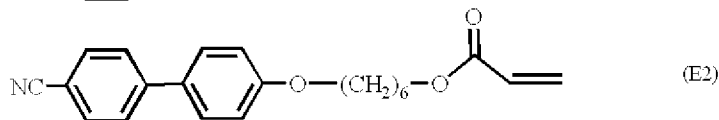
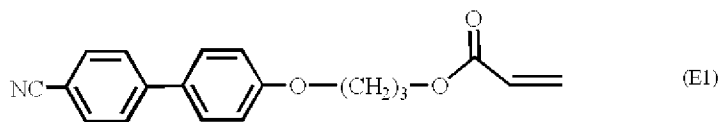
この固体を、ヘキサン/酢酸エチル=2/1から再結晶し、白色固体0.4gを得た。この固体をNMRで測定した結果、この白色固体が、上記の合成スキームに示される目的の重合性液晶化合物(Z5)であることが確認された(収率45%)。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ : 1.5 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 2.59 (m, 1H), 2.90 (m, 1H), 3.05 (m, 1H), 3.45 (m, 1H), 4.01 (t, 2H), 4.49 (m, 1H), 5.70 (m, 1H), 5.75 (m, 1H), 5.83 (m, 1H), 6.05 (m, 1H), 6.15 (m, 1H), 7.01 (d, 2H), 7.40 (m, 2H) , 7.55 (m, 2H), 7.70 (m, 2H).

[0101] [2]重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

なお、以下の実施例および比較例で使用した化合物は下記のとおりである。

[化50]



## [0102] [実施例6]重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)80mg、重合性液晶化合物(E2)20mg、実施例1で得られた二官能性重合性化合物(Z1)3.0mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.0mg、および界面活性剤であるFC4430(住友スリーエム(株)製)0.5mgをシクロヘキサノン0.4gに溶解し、重合性液晶組成物を調製した。

この重合性液晶組成物を、液晶配向膜付基板の液晶配向膜面にスピコート(1000rpm、20秒間)により塗布し、温度80°Cのホットプレート上で60秒間プリバークした後、室温まで放冷した。このとき、基板上の重合性組成物は液晶状態であった。ここで用いた液晶配向膜付基板は、ITO付ガラス基板のITO面に、液晶配向剤(日産化学工業(株)製SE-1410)をスピコートにより塗布し、温度230°Cで焼成して厚さ100nmの薄膜を形成した後、ラビング処理を施したものである。

[0103] 次に、液晶配向膜付基板に形成された塗膜を、窒素雰囲気中で、高圧水銀ランプを用いて4000mJ/cm<sup>2</sup>の強さの光を照射して重合性液晶組成物を重合した。得られたフィルムは、膜厚が0.8μmであり、それを偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムが、基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は139nmであり、ヘイズ値は0.2であった。

このフィルムを温度180°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は126nmであり、ヘイズ値は0.3であった。また、温度200°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は116nm、ヘイズ値は0.1であった。

## [0104] [実施例7]重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)50mg、重合性液晶化合物(E3)50mg、実施例1で得られた二官能性重合性化合物(Z1)4.0mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.0mg、および界面活性剤であるFC4430(住友スリーエム(株)製)0.5mgをシクロヘキサノン0.4gに溶解し、重合性液晶組成物を調製した。

この重合性液晶組成物を用い、実施例6と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が0.8μmであり、それを偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムが、基

板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は129nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを温度180°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は122nmであり、ヘイズ値は0.1であった。また、温度200°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は112nm、ヘイズ値は0.1であった。

[0105] [比較例1] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)80mg、重合性液晶化合物(E2)20mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.0mg、および界面活性剤であるFC4430(住友スリーエム(株)製)0.5mgをシクロヘキサノン0.4gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例6と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が0.8 $\mu$ mであり、それを偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムが、基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は127nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを温度180°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は42nmであり、ヘイズ値は14.9であった。

[0106] [比較例2] 重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)80mg、重合性液晶化合物(E2)20mg、液晶性を示さない重合性化合物(C1)3.0mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.0mg、および界面活性剤であるFC4430(住友スリーエム(株)製)0.5mgをシクロヘキサノン0.4gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例6と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が0.8 $\mu$ mであり、それを偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムが、基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は132nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを温度180°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は81nmであり、ヘイズ値は0.1であった。また、温度200°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は81nm、ヘイズ値は0.1であった。

[0107] [比較例3]重合性液晶組成物およびその重合物(フィルム)

重合性液晶化合物(E1)50mg、重合性液晶化合物(E3)50mg、液晶性を示さない重合性化合物(C1)4.0mg、光重合開始剤であるチバガイギー社製イルガキュア369(商品名)1.0mg、および界面活性剤であるFC4430(住友スリーエム(株)製)0.5mgをシクロヘキサノン0.4gに溶解し、重合性液晶組成物を得た。

この重合性液晶組成物を用い、実施例6と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムは、膜厚が0.8 $\mu$ mであり、それを偏光顕微鏡で観察したところ、フィルムが、基板面に水平配向していることを確認した。そして、そのリタレーション値は137nmであり、ヘイズ値は0.1であった。

このフィルムを温度180°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は109nmであり、ヘイズ値は0.1であった。また、温度200°Cのホットプレート上で1時間加熱したところ、リタレーション値は90nm、ヘイズ値は0.1であった。

[0108] 上記実施例6, 7および比較例1~3のまとめを表1に示す。

[0109] [表1]

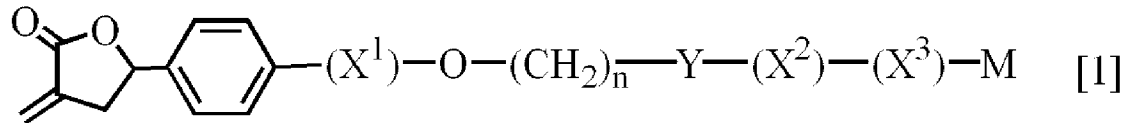
	リタレーション値(ヘイズ値)		
	ベークなし	180°C/1h	200°C/1h
実施例6	139 (0.2) 100%	126 (0.3) 91%	116 (0.1) 83%
実施例7	129 (0.1) 100%	122 (0.1) 95%	112 (0.1) 87%
比較例1	127 (0.1) 100%	42 (14.9) 33%	-
比較例2	132 (0.1) 100%	81 (0.1) 61%	81 (0.1) 61%
比較例3	137 (0.1) 100%	109 (0.1) 80%	90 (0.1) 66%

[0110] 表1に示されるように、本発明の二官能性重合性化合物である化合物(Z1)を含む重合性液晶組成物から得られたフィルムは、180°C/1hおよび200°C/1hベーク処理後も配向状態がほぼ保たれており、また透明性も安定していることがわかる。

## 請求の範囲

[1] 下記式[1]で表されることを特徴とする二官能性重合性化合物。

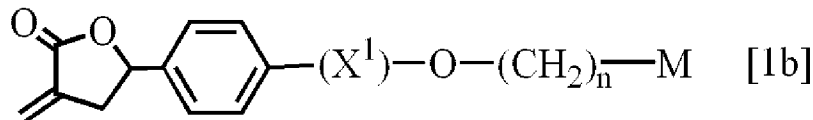
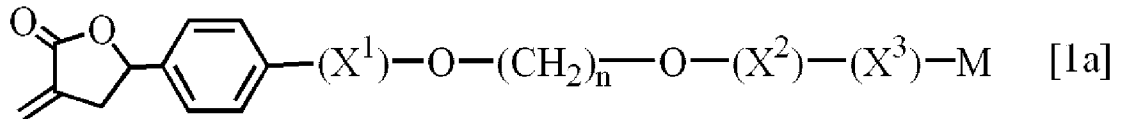
[化1]



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ は、それぞれ独立に、単結合またはベンゼン環であり、Yは、 $-O-$ または単結合であり、Mは、ラクトン環またはアクリレート基であり、nは4~10の整数を表す。)

[2] 下記式[1a]または式[1b]で表される請求項1記載の二官能性重合性化合物。

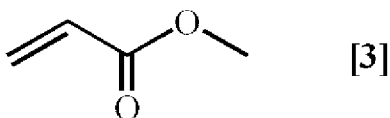
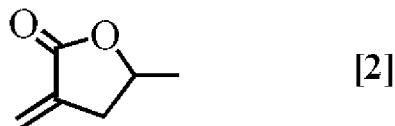
[化2]



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、Mおよびnは前記と同じ。)

[3] 前記Mが、下記式[2]または[3]で表される有機基である請求項1または2記載の二官能性重合性化合物。

[化3]



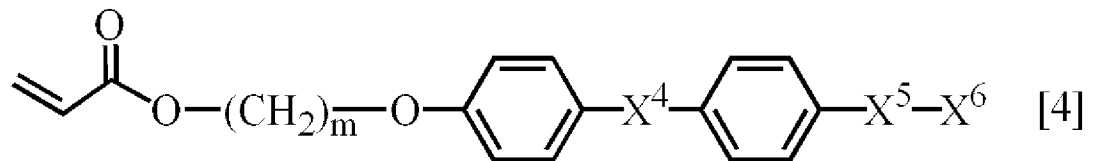
[4] 請求項1~3のいずれか1項記載の二官能性重合性化合物からなる重合性組成物用添加剤。

[5] 請求項1~3のいずれか1項記載の二官能性重合性化合物を含有する重合性組成

物。

- [6] 請求項1記載の二官能性重合性化合物と、重合性液晶化合物とを含有する重合性液晶組成物。
- [7] 前記重合性液晶化合物が、1個もしくは2個のアクリレート基、または1個のラクトン環を分子内に有する液晶化合物である請求項6記載の重合性液晶組成物。
- [8] 前記重合性液晶化合物が、式[4]で表される液晶化合物である請求項6または7記載の重合性液晶組成物。

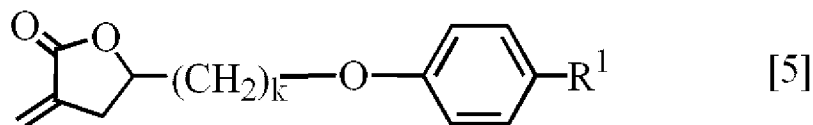
[化4]



(式中、 $X^4$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{HC}=\text{N}-$ 、または $-\text{C}=\text{C}-$ であり、 $X^5$ は、単結合またはベンゼン環であり、 $X^6$ は、水素原子、シアノ基、メキシ基またはフッ素原子であり、 $m$ は2~10の整数を表す。)

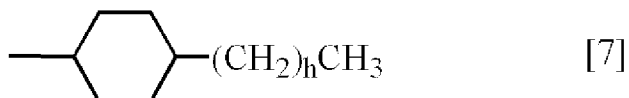
- [9] 前記重合性液晶化合物が、式[5]で表される液晶化合物である請求項6または7記載の重合性液晶組成物。

[化5]



(式中、 $R^1$ は、式[6]または[7]で表される有機基であり、 $k$ は、2~9の整数を表す。)

[化6]

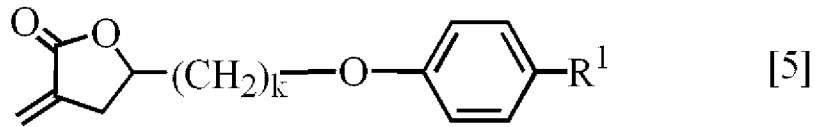


(式中、 $h$ は、4~8の整数を表す。)

- [10] さらに、下記式[5]で表される液晶化合物を含む請求項8記載の重合性液晶組成

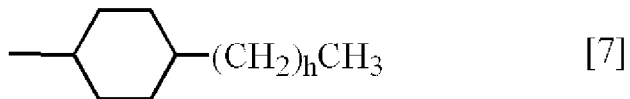
物。

[化7]



(式中、 $\text{R}^1$ は、式[6]または[7]で表される有機基であり、 $k$ は、2~9の整数を表す。)

[化8]



(式中、 $h$ は4~8の整数を表す。)

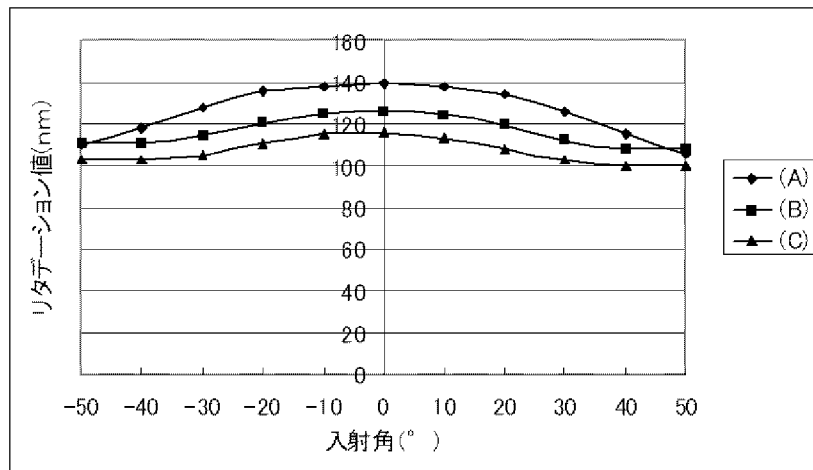
[11] 請求項6~10のいずれか1項記載の重合性液晶組成物から得られる重合体。

[12] 請求項6~10のいずれか1項記載の重合性液晶組成物から得られる配向フィルム

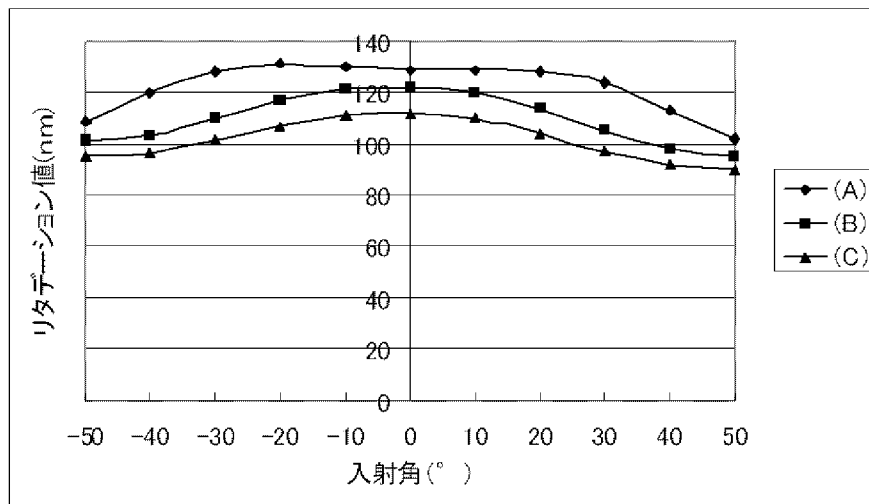
。

[13] 請求項11記載の重合体または請求項12記載の配向フィルムを備える光学部材。

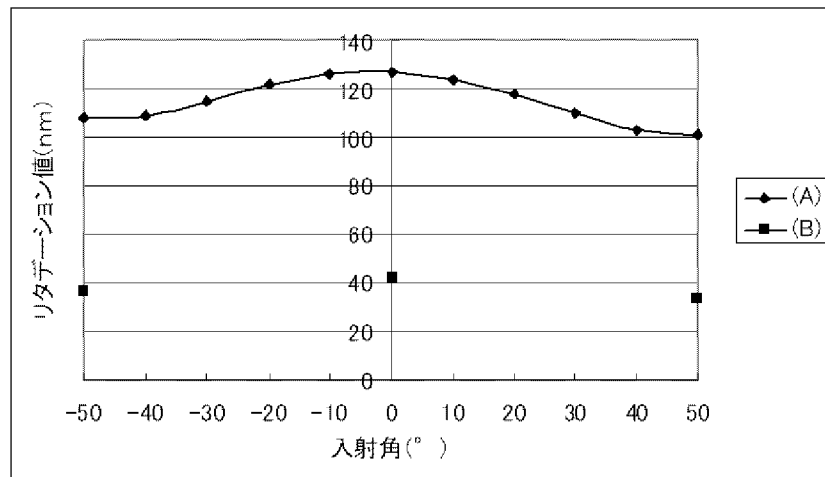
[図1]



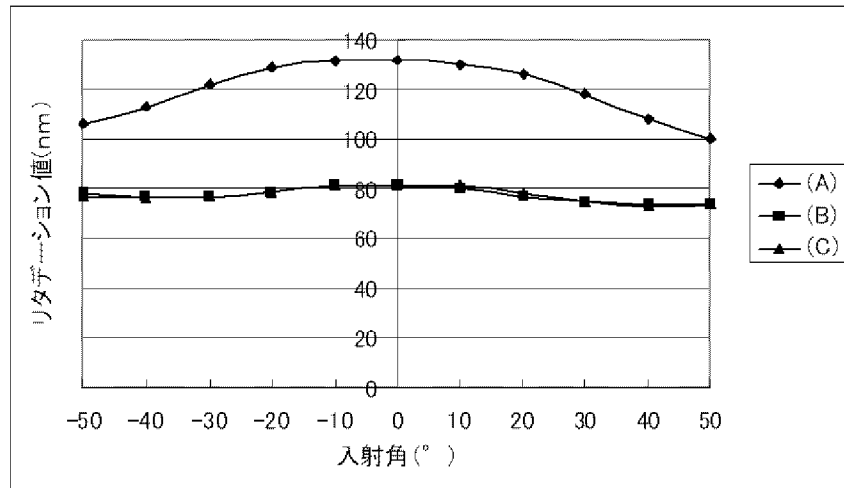
[図2]



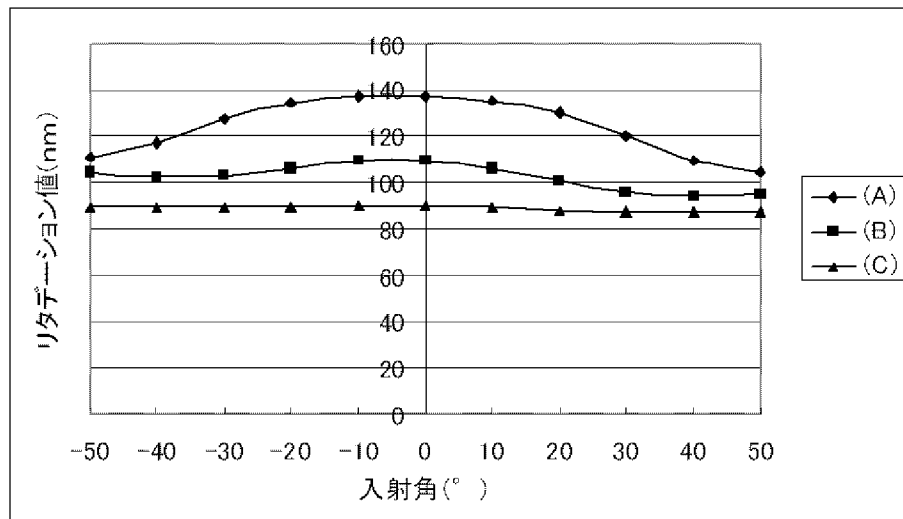
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/069250

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07D307/58(2006.01) i, C07C255/54(2006.01) i, C08F24/00(2006.01) i,  
C08F220/30(2006.01) i, C09K19/38(2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D307/58, C07C255/54, C08F24/00, C08F220/30, C09K19/38

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
A	JP 2004-262884 A (NITTO DENKO CORP.), 24 September, 2004 (24.09.04), Full text; particularly, Claims (Family: none)	1-13
A	JP 09-208957 A (TEIJIN LTD.), 12 August, 1997 (12.08.97), Full text (Family: none)	1-13
A	JP 2005-330462 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.), 02 December, 2005 (02.12.05), Full text (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2007 (05.12.07)

Date of mailing of the international search report  
18 December, 2007 (18.12.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/069250

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2006/115112 A1 (NISSAN CHEM IND LTD, JP), 02 November, 2006 (02.11.06), Full text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D307/58(2006.01)i, C07C255/54(2006.01)i, C08F24/00(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C09K19/38(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. C07D307/58, C07C255/54, C08F24/00, C08F220/30, C09K19/38		
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-262884 A (NITTO DENKO CORP) 2004. 09. 24, 全文 特に 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-13
A	JP 09-208957 A (TEIJIN LTD) 1997. 08. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-330462 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 2005. 12. 02, 全文(ファミリーなし)	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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 05. 12. 2007	国際調査報告の発送日 18. 12. 2007	
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) 渕野 留香 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P   9048

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 請求の範囲の番号
PA	WO 2006/115112 A1 (NISSAN CHEM IND LTD, JP) 2006. 11. 02, 全文(ファミリーなし)	1 - 13