

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4923380号  
(P4923380)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>CO8F 20/22</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 20/22	
<b>CO7C 43/192</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 43/192	
<b>CO7C 49/577</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 49/577	
<b>CO7C 69/54</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 69/54	B
<b>CO7C 69/75</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C 69/54	Z

請求項の数 29 (全 72 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-424376 (P2003-424376)  
 (22) 出願日 平成15年12月22日(2003.12.22)  
 (65) 公開番号 特開2005-179557 (P2005-179557A)  
 (43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)  
 審査請求日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(73) 特許権者 311002067  
 JNC株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

(73) 特許権者 596032100  
 JNC石油化学株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

(72) 発明者 加藤 孝  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ  
 石油化学株式会社 五井研究所内

(72) 発明者 伊藤 真依子  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ  
 石油化学株式会社 五井研究所内

審査官 久保田 英樹

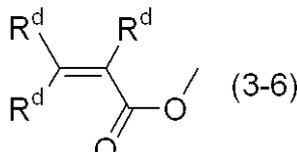
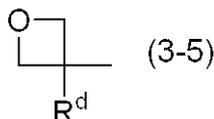
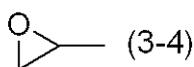
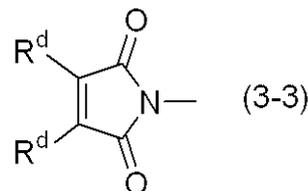
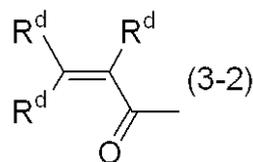
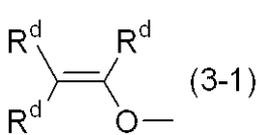
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低屈折率異方性化合物、組成物およびそれらの重合体または重合体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の式(1)または式(2)で表される化合物。



式中、 $R^a$  は基(3-1)、基(3-2)、基(3-3)、基(3-4)、基(3-5)または基(3-6)であり、ここに  $R^d$  は独立に水素、ハロゲンまたは炭素数1~5のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよいが、基(3-6)においては3個の  $R^d$  が同時に水素であることはなく； $R^b$  は水素、ハ

ロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、または炭素数1~20のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または $-C-C-$ で置き換えられてもよく、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； $R^c$ は基(3-1)、基(3-2)、基(3-3)、基(3-4)、基(3-5)、または基(3-6)であり、ここに $R^d$ は独立に水素、ハロゲンまたは炭素数1~5のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；Aは独立に1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、またはピシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイルであり、これらの環において任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1~5のアルキルまたは炭素数1~5のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；Yは炭素数1~20のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよく；Zは独立に単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-O(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-C-C-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH=CH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-C-C-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-CF_2O-$ であり、ここにnは1~20の整数であり；mは1~6の整数である。ただし、mが1または2、 $R^c$ がアクリロイルオキシ、Yに隣接するA-ZにおいてAが1,4-フェニレン、かつ、Zが $-OCO-$ のとき $R^b$ はアルキルではなく、アルコキシでもなく、mが2で $R^c$ がメタクリロイルオキシ、Yが $-C_3H_6-$ 、Yに隣接する2つのA-ZにおいてAが1,4-シクロヘキシレン、Zが単結合、 $R^b$ に隣接するAが1,4-フェニレンのとき $R^b$ はメチルではなく、そしてmが2で $R^c$ が(3-4)、Yが $-C_2H_4-$ 、Yに隣接する2つのA-ZにおいてAが1,4-シクロヘキシレン、Zが単結合、 $R^b$ に隣接するAが1,4-フェニレンで $R^b$ のオルト位の水素がフッ素で置き換えられるとき $R^b$ はフッ素ではない。

## 【請求項2】

$R^b$ が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、または $-N=C=S$ である請求項1に記載の化合物。

## 【請求項3】

$R^b$ が炭素数1~20のアルキルであるか、またはこれらのアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた基であり、かつ、mが3~6の整数である請求項1に記載の化合物。

## 【請求項4】

$R^b$ が炭素数1~20のアルキルであるか、またはこれらのアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた基であり、かつ、 $R^c$ は基(3-1)、基(3-2)、基(3-3)、基(3-4)、基(3-5)、または基(3-6)であり、ここに $R^d$ は独立に水素、ハロゲンまたは炭素数1~5のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよいが、基(3-6)において3個の $R^d$ が同時に水素であることはない、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項5】

$R^b$ が炭素数1~20のアルキルであるか、またはこれらのアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた基であり、かつ、式(2)において、Yに隣接するA-ZのAが独立に1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、またはピシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイルであり、これらの環において任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、任意の $-CH=$ は $-N=$ で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1~5のアルキルまたは炭素数1~5のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよ

10

20

30

40

50

い、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

式 (1) および式 (2) において、 $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり； $R^d$  が独立に水素、ハロゲンまたはメチルであり；A が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、またはピリミジン - 2, 5 - ジイルであり；Y が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり；Z が独立に単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2O-$  であり、 $n$  は 1 ~ 20 の整数であり； $m$  が 1 ~ 4 の整数である請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 7】

式 (1) および式 (2) において、 $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ； $R^d$  が水素、フッ素またはメチルであり；A が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり；Y が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり；Z が独立に単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  であり； $m$  が 1 ~ 4 の整数である請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 8】

式 (1) および式 (2) において、 $R^a$  および  $R^c$  が基 (3 - 4)、基 (3 - 5) または基 (3 - 6) であり； $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり； $R^d$  が独立に水素、ハロゲンまたはメチルであり；A が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、またはピリミジン - 2, 5 - ジイルであり；Y が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり；Z が独立に単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2O-$  であり、 $n$  は 1 ~ 20 の整数であり； $m$  が 1 ~ 4 の整数である請求項 1 に記載の化合物。

30

【請求項 9】

式 (1) および式 (2) において、 $R^a$  および  $R^c$  が基 (3 - 4)、基 (3 - 5) または基 (3 - 6) であり、ここに  $R^d$  が独立に水素、フッ素またはメチルであり； $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり；A が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり；Y が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり；Z が独立に単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-O$

40

50

CO-であり；mが1～4の整数である請求項1に記載の化合物。

【請求項10】

式(2)において、R<sup>b</sup>が、フッ素、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>H、-CFH<sub>2</sub>、-OCF<sub>3</sub>、  
-OCF<sub>2</sub>H、炭素数1～5のアルキル、または炭素数1～5のアルコキシであり；R<sup>c</sup>  
が基(3-6)であり、ここにR<sup>d</sup>が独立に水素、フッ素またはメチルであり；Aが独立  
に1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,3-ジオキサン-2,  
5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフル  
オロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または2,6-  
ジフルオロ-1,4-フェニレンであり；Yが炭素数1～20のアルキレン、-O(CH  
2)<sub>r</sub>-、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>O-であり、rは1～19の整数であり；Zが独立に単結  
合、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、  
-COO-、または-OCO-であり；mが1～4の整数である請求項1に記載の化合物  
。

10

【請求項11】

式(1)および式(2)において、mが1である請求項9または10に記載の化合物。

【請求項12】

式(1)および式(2)において、mが2である請求項9または10に記載の化合物。

【請求項13】

式(1)および式(2)において、mが3である請求項9または10に記載の化合物。

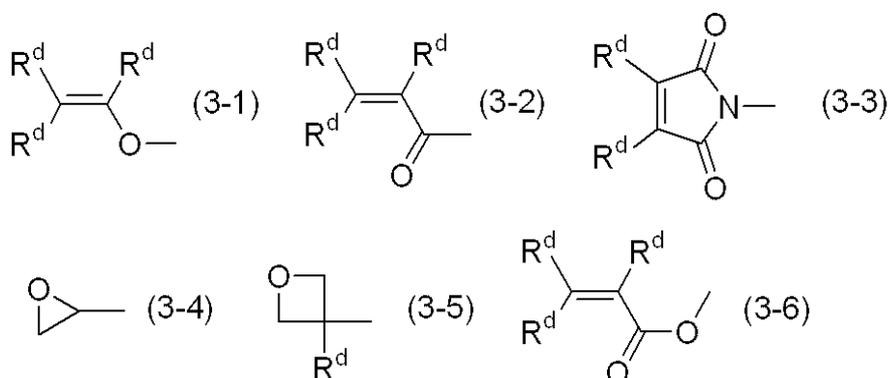
【請求項14】

式(1)または式(2)で表される化合物が、下記の式(I)～(VIII)で表されるいず  
れか1つの化合物である請求項1に記載の化合物。

20



30



40

式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>c</sup>は基(3-1)、基(3-2)、基(3-3)、基(3-4)、基  
(3-5)または基(3-6)であり；R<sup>b</sup>が水素、ハロゲン、-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>H、  
-CFH<sub>2</sub>、-OCF<sub>3</sub>、-OCF<sub>2</sub>H、炭素数1～5のアルキル、または炭素数1～5  
のアルコキシであり；R<sup>d</sup>は水素、ハロゲンまたはメチルであり；Aが1,4-シクロヘ  
キシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-  
フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェ  
ニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,6-ジフルオロ-1,4-フェ  
ニレン、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、または  
ピリミジン-2,5-ジイルであり；Yが炭素数1～20のアルキレン、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-

50

$r$  -、または  $-(CH_2)_r O-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2 O-$  であり、 $n$  は 1 ~ 20 の整数である。

【請求項 15】

式 (I) ~ (VIII) において、 $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2 H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2 H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 3 のアルコキシであり； $R^d$  が水素、フッ素またはメチルであり； $A$  が 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり； $Y$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_r O-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2 O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  である請求項 14 に記載の化合物。

10

【請求項 16】

式 (I) ~ (VIII) において、 $R^a$  および  $R^c$  が基 (3 - 4)、基 (3 - 5) または基 (3 - 6) であり； $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2 H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2 H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり； $R^d$  が水素、ハロゲンまたはメチルであり； $A$  が 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、またはピリミジン - 2, 5 - ジイルであり； $Y$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_r O-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2 O-$  であり、 $n$  は 1 ~ 20 の整数である請求項 14 に記載の化合物。

20

【請求項 17】

式 (I) ~ (VIII) において、 $R^a$  および  $R^c$  が基 (3 - 4)、基 (3 - 5) または基 (3 - 6) であり； $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2 H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2 H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ； $R^d$  が水素、フッ素またはメチルであり； $A$  が 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり； $Y$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_r O-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2 O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  である請求項 14 に記載の化合物。

30

40

【請求項 18】

式 (V) ~ (VIII) において、 $R^c$  が基 (3 - 6) であり； $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2 H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2 H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ； $R^d$  が水素、フッ素またはメチルであり； $A$  が 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり； $Y$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_r O-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2 O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または

50

- OCO - である請求項 14 に記載の化合物。

【請求項 19】

少なくとも 2 つの重合性化合物を含有し、少なくとも 1 つの重合性化合物が請求項 1 に記載の化合物である液晶組成物。

【請求項 20】

少なくとも 2 つの重合性化合物が請求項 1 に記載の化合物である、請求項 19 に記載の液晶組成物。

【請求項 21】

少なくとも 1 つの重合性化合物が請求項 1 に記載の化合物であり、他の少なくとも 1 つの重合性化合物が請求項 1 に記載の化合物とは異なる化合物である、請求項 19 に記載の液晶組成物。

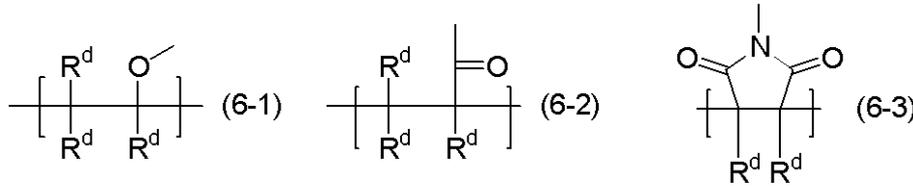
10

【請求項 22】

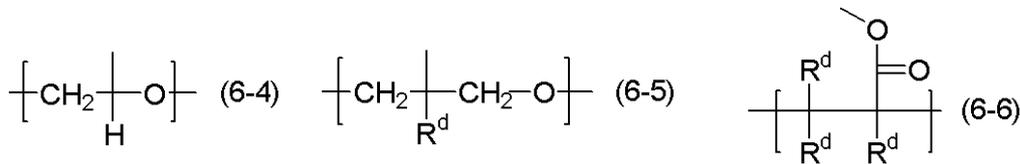
請求項 1 に記載の少なくとも 1 つの重合性化合物と、少なくとも 1 つの液晶性を有する非重合性化合物とを含有する液晶組成物。

【請求項 23】

式 (6-1) ~ (6-6) で示される構成単位の少なくとも 1 種を有する、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の化合物から得られる重合体。



20



【請求項 24】

請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の化合物の 1 つを単独重合させて得られる重合体。

30

【請求項 25】

請求項 19 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物から得られる重合体。

【請求項 26】

請求項 22 に記載の液晶組成物から得られる重合体組成物。

【請求項 27】

請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の重合体または請求項 26 に記載の重合体組成物からなるフィルム。

【請求項 28】

請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の重合体または請求項 26 に記載の重合体組成物からなる光学異方性を有する成形体。

40

【請求項 29】

請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の重合体または請求項 26 に記載の重合体組成物を含有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶性であり、重合性の官能基を有する低屈折率異方性値を有する化合物、この化合物を含有する組成物、それらの重合体または重合体組成物およびこれらの用途に関する。

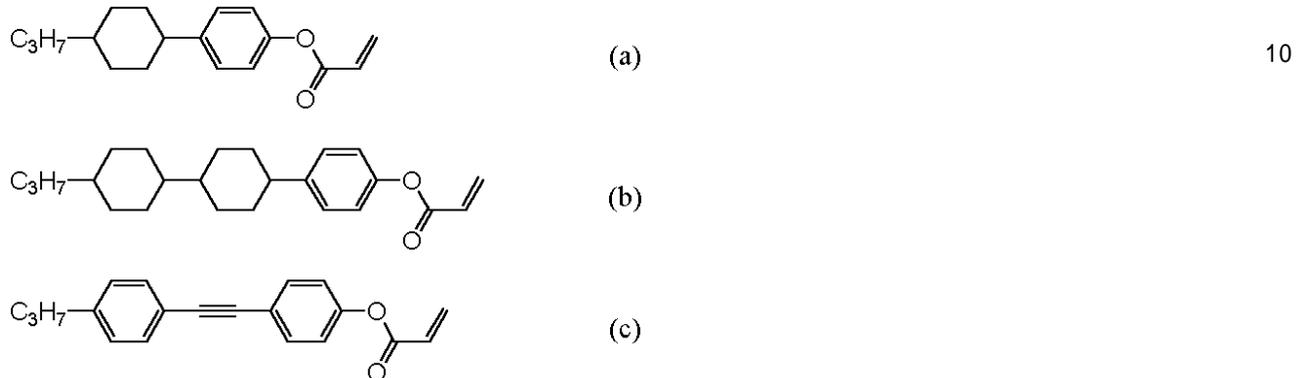
【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

重合性の液晶化合物を配向させた状態で光重合させると、均一な配向状態が固定化されて光学異方性を有する重合体を得られることが、特許文献 1 に開示されている。重合性の液晶性化合物としては、反応性の高さや得られる重合体の透明性などの点から、アクリレート誘導体が一般に用いられている（特許文献 2、および特許文献 3 など）。液晶性アクリレート誘導体の例は、下記の ( a ) ~ ( c ) のような化合物である。

## 【 0 0 0 3 】



## 【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 8 - 3 1 1 1 号公報

20

【特許文献 2】特開平 7 - 1 7 9 1 0 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 3 1 6 0 3 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、公知のアクリレート誘導体は液晶相発現温度が高いために、それらを液晶状態で重合させる際には高温にさせる必要があった。そのため重合操作が煩雑になったり、また光重合において意図せず熱により部分的に重合が起こり、配向が乱れるなどの問題があった。そのためこの化合物から得られる重合体を用いた光学異方性を有する成形体は、配向性、耐熱性や機械的強度において十分な特性を持っていなかった。本発明の課題は、この従来技術の問題点を解決することである。

30

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

本発明者は、前記の課題を解決するべく研究の結果、アクリル基とメソゲンの間に適切な炭化水素鎖を有する、もしくはアクリル基以外の特定の重合性基を有する重合性の液晶性化合物が、適正な液晶相の温度範囲や他の液晶性化合物との好適な相溶性などの優れた性質を有することを見だし、その重合体が耐熱性や機械的強度において優れていることを見いだした。また、本願の化合物は低屈折率異方性値を有するため他の屈折率異方性値の高い化合物と任意に組み合わせることによりリタレーション設定の自由度を広げることができる。更に、本発明の化合物は優れた重合性を示し、短時間の光照射で容易に重合度の高い重合体を与える。短時間での光重合は液晶の配向の固定化に有利である。本発明の化合物は熱重合によっても重合度の高い重合体を与える。また、本発明の重合体は、他の基質、ガラス、およびトリアセチルセルロース等との密着性に優れており、液晶表示素子の光学補償膜を構築する際に有利である。本発明は下記の構成からなる。

40

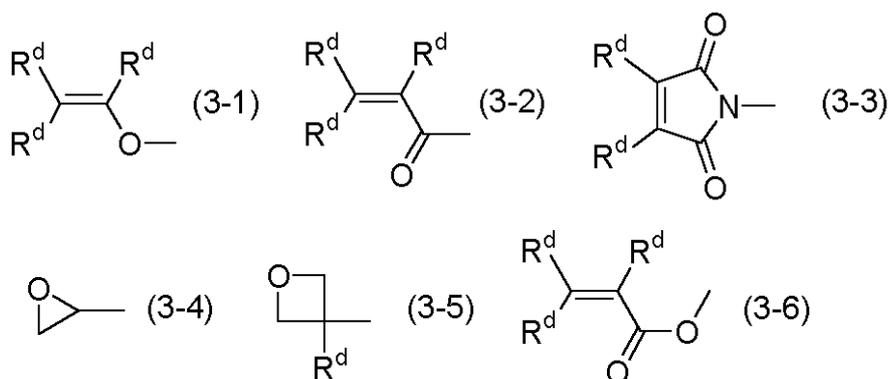
## 【 0 0 0 7 】

[ 1 ] 下記の式 ( 1 ) または式 ( 2 ) で表される化合物。



## 【 0 0 0 8 】

50



10

## 【0009】

式中、 $R^a$  は基 (3-1)、基 (3-2)、基 (3-3)、基 (3-4)、基 (3-5) または基 (3-6) であり、ここに  $R^d$  は独立に水素、ハロゲンまたは炭素数 1~5 のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよいが、基 (3-6) においては 3 個の  $R^d$  が同時に水素であることはなく； $R^b$  は水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、 $-N=C=S$ 、または炭素数 1~20 のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または  $-C-C-$  で置き換えられてもよく、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； $R^c$  は基 (3-1)、基 (3-2)、基 (3-3)、基 (3-4)、基 (3-5)、または基 (3-6) であり、ここに  $R^d$  は独立に水素、ハロゲンまたは炭素数 1~5 のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；A は独立に 1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、またはビスシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイルであり、これらの環において任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  で置き換えられてもよく、任意の  $-CH=$  は  $-N=$  で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数 1~5 のアルキルまたは炭素数 1~5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；Y は炭素数 1~20 のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  で置き換えられてもよく；Z は独立に単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-O(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-C-C-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH=CH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-C-C-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2O-$  であり、ここに n は 1~20 の整数であり；m は 1~6 の整数である。ただし、m が 1 または 2、 $R^c$  がアクリロイルオキシ、Y に隣接する A-Z において A が 1,4-フェニレン、かつ、Z が  $-OCO-$  のとき  $R^b$  はアルキルではなく、アルコキシでもなく、m が 2 で  $R^c$  がメタクリロイルオキシ、Y が  $-C_3H_6-$ 、Y に隣接する 2 つの A-Z において A が 1,4-シクロヘキシレン、Z が単結合、 $R^b$  に隣接する A が 1,4-フェニレンのとき  $R^b$  はメチルではなく、そして m が 2 で  $R^c$  が (3-4)、Y が  $-C_2H_4-$ 、Y に隣接する 2 つの A-Z において A が 1,4-シクロヘキシレン、Z が単結合、 $R^b$  に隣接する A が 1,4-フェニレンで  $R^b$  のオルト位の水素がフッ素で置き換えられるとき  $R^b$  はフッ素ではない。

20

30

40

以上

## 【0010】

[2]  $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、 $-N=C=O$ 、または  $-N=C=S$  である項 1 に記載の化合物。

## 【0011】

[3]  $R^b$  が炭素数 1~20 のアルキルであるか、またはこれらのアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられた基であり、かつ、m が 3~6 の整数である項 1 に

50

記載の化合物。

【 0 0 1 2 】

[ 4 ]  $R^b$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキルであるか、またはこれらのアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられた基であり、かつ、 $R^c$  は基 ( 3 - 1 )、基 ( 3 - 2 )、基 ( 3 - 3 )、基 ( 3 - 4 )、基 ( 3 - 5 )、または基 ( 3 - 6 ) であり、ここに  $R^d$  は独立に水素、ハロゲンまたは炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよいが、基 ( 3 - 6 ) において 3 個の  $R^d$  が同時に水素であることはない、項 1 に記載の化合物。

【 0 0 1 3 】

[ 5 ]  $R^b$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキルであるか、またはこれらのアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$  で置き換えられた基であり、かつ、式 ( 2 ) において、 $Y$  に隣接する  $A-Z$  の  $A$  が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、またはビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン - 1, 4 - ジイルであり、これらの環において任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  で置き換えられてもよく、任意の  $-CH=$  は  $-N=$  で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよい、項 1 に記載の化合物。

10

【 0 0 1 4 】

[ 6 ] 式 ( 1 ) および式 ( 2 ) において、 $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり； $R^d$  が独立に水素、ハロゲンまたはメチルであり； $A$  が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、またはピリミジン - 2, 5 - ジイルであり； $Y$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が独立に単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2O-$  であり、 $n$  は 1 ~ 20 の整数であり； $m$  が 1 ~ 4 の整数である項 1 に記載の化合物。

20

30

【 0 0 1 5 】

[ 7 ] 式 ( 1 ) および式 ( 2 ) において、 $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ； $R^d$  が水素、フッ素またはメチルであり； $A$  が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり； $Y$  が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、 $r$  は 1 ~ 19 の整数であり； $Z$  が独立に単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  であり； $m$  が 1 ~ 4 の整数である項 1 に記載の化合物。

40

【 0 0 1 6 】

[ 8 ] 式 ( 1 ) および式 ( 2 ) において、 $R^a$  および  $R^c$  が基 ( 3 - 4 )、基 ( 3 - 5 ) または基 ( 3 - 6 ) であり； $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり； $R^d$  が独立に水素、ハロゲンまたはメチルであり； $A$  が独立に 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、また

50

はピリミジン - 2, 5 - ジイルであり; Yが炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、r は 1 ~ 19 の整数であり; Zが独立に単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CC-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2O-$  であり、n は 1 ~ 20 の整数であり; m が 1 ~ 4 の整数である項 1 に記載の化合物。

## 【0017】

[9] 式(1)および式(2)において、 $R^a$  および  $R^c$  が基(3-4)、基(3-5)または基(3-6)であり、ここに  $R^d$  が独立に水素、フッ素またはメチルであり;  $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり; A が独立に 1, 4 - シクロヘキサレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり; Yが炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、r は 1 ~ 19 の整数であり; Zが独立に単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  であり; m が 1 ~ 4 の整数である項 1 に記載の化合物。

10

## 【0018】

[10] 式(2)において、 $R^b$  が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、または炭素数 1 ~ 5 のアルコキシであり;  $R^c$  が基(3-6)であり、ここに  $R^d$  が独立に水素、フッ素またはメチルであり; A が独立に 1, 4 - シクロヘキサレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、または 2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンであり; Yが炭素数 1 ~ 20 のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または  $-(CH_2)_rO-$  であり、r は 1 ~ 19 の整数であり; Zが独立に単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または  $-OCO-$  であり; m が 1 ~ 4 の整数である項 1 に記載の化合物。

20

## 【0019】

[11] 式(1)および式(2)において、m が 1 である項 9 または 10 に記載の化合物。

30

## 【0020】

[12] 式(1)および式(2)において、m が 2 である項 9 または 10 に記載の化合物。

## 【0021】

[13] 式(1)および式(2)において、m が 3 である項 9 または 10 に記載の化合物。

## 【0022】

[14] 式(1)または式(2)で表される化合物が、下記の式(I) ~ (VIII)で表されるいずれか 1 つの化合物である項 1 に記載の化合物。

40

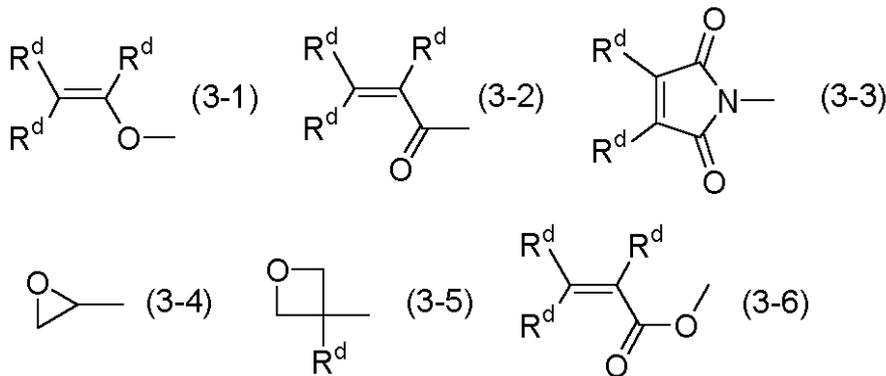
## 【0023】



50



【0024】



10

【0025】

式中、 $R^a$  および  $R^c$  は基 (3-1)、基 (3-2)、基 (3-3)、基 (3-4)、基 (3-5) または基 (3-6) であり； $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、炭素数 1～5 のアルキル、または炭素数 1～5 のアルコキシであり； $R^d$  は水素、ハロゲンまたはメチルであり；A が 1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレン、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；Y が炭素数 1～20 のアルキレン、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_r-$ 、または  $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-$  であり、 $r$  は 1～19 の整数であり；Z が単結合、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、または  $-\text{CF}_2\text{O}-$  であり、 $n$  は 1～20 の整数である。

20

【0026】

[15] 式 (I)～(VIII) において、 $R^b$  が、フッ素、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、炭素数 1～5 のアルキル、または炭素数 1～3 のアルコキシであり； $R^d$  が水素、フッ素またはメチルであり；A が 1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または 2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレンであり；Y が炭素数 1～20 のアルキレン、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_r-$ 、または  $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-$  であり、 $r$  は 1～19 の整数であり；Z が単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、または  $-\text{OCO}-$  である項 14 に記載の化合物。

30

【0027】

[16] 式 (I)～(VIII) において、 $R^a$  および  $R^c$  が基 (3-4)、基 (3-5) または基 (3-6) であり； $R^b$  が水素、ハロゲン、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、炭素数 1～5 のアルキル、または炭素数 1～5 のアルコキシであり； $R^d$  が水素、ハロゲンまたはメチルであり；A が 1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレン、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；Y が炭素数 1～20 のアルキレン、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_r-$ 、または  $-(\text{CH}_2)_r\text{O}-$  であり、 $r$  は 1～19 の整数であり；Z が単結合、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、または  $-\text{CF}_2\text{O}-$  であり、 $n$  は 1～20 の整数である項 14

40

50

に記載の化合物。

【0028】

[17]式(I)~(VIII)において、 $R^a$ および $R^c$ が基(3-4)、基(3-5)または基(3-6)であり； $R^b$ が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数1~5のアルキル、または炭素数1~5のアルコキシ； $R^d$ が水素、フッ素またはメチルであり；Aが1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレンであり；Yが炭素数1~20のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または $-(CH_2)_rO-$ であり、rは1~19の整数であり；Zが単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ である項14に記載の化合物。

10

【0029】

[18]式(V)~(VIII)において、 $R^c$ が基(3-6)であり； $R^b$ が、フッ素、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、炭素数1~5のアルキル、または炭素数1~5のアルコキシ； $R^d$ が水素、フッ素またはメチルであり；Aが1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、または2,6-ジフルオロ-1,4-フェニレンであり；Yが炭素数1~20のアルキレン、 $-O(CH_2)_r-$ 、または $-(CH_2)_rO-$ であり、rは1~19の整数であり；Zが単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ である項14に記載の化合物。

20

【0030】

[19]少なくとも2つの重合性化合物を含有し、少なくとも1つの重合性化合物が項1に記載の化合物である液晶組成物。

【0031】

[20]少なくとも2つの重合性化合物が項1に記載の化合物である、項19に記載の液晶組成物。

30

【0032】

[21]少なくとも1つの重合性化合物が項1に記載の化合物であり、他の少なくとも1つの重合性化合物が項1に記載の化合物とは異なる化合物である、項19に記載の液晶組成物。

【0033】

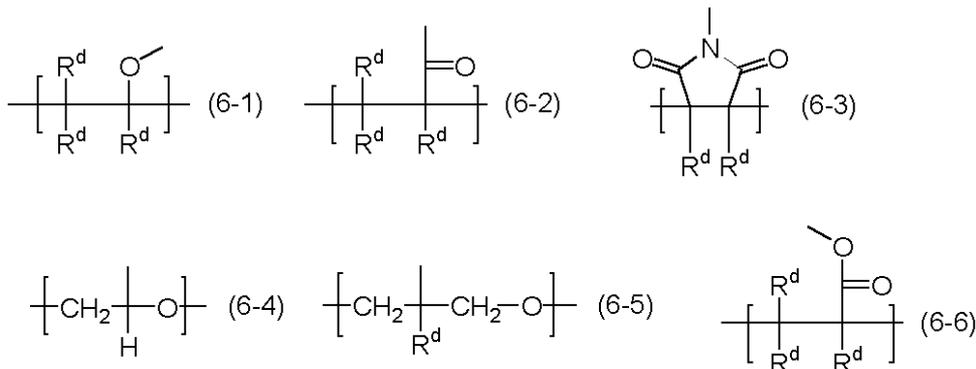
[22]項1に記載の少なくとも1つの重合性化合物と、少なくとも1つの液晶性を有する非重合性化合物とを含有する液晶組成物。

【0034】

[23]式(6-1)~(6-6)で示される構成単位の少なくとも1種を有する、項1~18のいずれか1項に記載の化合物から得られる重合体。

40

【0035】



10

【 0 0 3 6 】

[ 2 4 ] 項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の化合物の 1 つを単独重合させて得られる重合体。

【 0 0 3 7 】

[ 2 5 ] 項 1 9 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物から得られる重合体。

【 0 0 3 8 】

[ 2 6 ] 項 2 2 に記載の液晶組成物から得られる重合体組成物。

【 0 0 3 9 】

[ 2 7 ] 項 2 3 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の重合体または項 2 6 に記載の重合体組成物からなるフィルム。

20

【 0 0 4 0 】

[ 2 8 ] 項 2 3 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の重合体または項 2 6 に記載の重合体組成物からなる光学異方性を有する成形体。

【 0 0 4 1 】

[ 2 9 ] 項 2 3 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載の重合体または項 2 6 に記載の重合体組成物を含有する液晶表示素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 2 】

本発明の化合物は低い屈折率異方性値、適正な液晶相温度範囲を示し、他の化合物との優れた相溶性を有する。この化合物を含有する組成物、およびその重合体は、液晶表示素子の構成要素である位相差板、偏光素子、液晶配向膜、反射防止膜、選択反射膜および視野角補償膜などに利用することができる。また、本発明の化合物は、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、非線型光学材料および情報記憶材料としても利用できる。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 4 3 】

なお、本発明における用語「液晶性」は、単に化合物が液晶相を示すという意味に限定されない。この用語は、それ自体は液晶相を示さないけれども、他の液晶化合物と混合したときに、液晶組成物の成分として使用できるような化合物にも用いられる。「(メタ)アクリロイルオキシ」は、「アクリロイルオキシまたはメタクリロイルオキシ」を意味する。「(メタ)アクリレート」は、「アクリレートまたはメタクリレート」を意味する。「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味する。

40

【 0 0 4 4 】

本発明の特許請求の範囲および発明の詳細な説明において、化学式中の特定の基を示すのに用いる「任意の」は、その基の位置だけでなく、個数についても任意であることを示す。式(1)中の $R^a$ は基(3-1)、基(3-2)、基(3-3)、基(3-4)、基(3-5)または基(3-6)であるがアクリロイルオキシでなく；式(2)中の $R^c$ は基(3-1)、基(3-2)、基(3-3)、基(3-4)、基(3-5)、または基(3-6)であり；式(1)または(2)中の $R^b$ は水素、ハロゲン、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、または炭素

50

数 1 ~ 20 のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、または  $-C-C-$  で置き換えられてもよく、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。好ましい  $R^a$  はビニルケトン、ビニルエーテル、マレイミド、エポキシ、オキセタン、メタクロイルオキシであるが、特に好ましいのはビニルケトン、マレイミド、エポキシ、オキセタンである。好ましい  $R^c$  はビニルケトン、ビニルエーテル、マレイミド、エポキシ、オキセタン、アクリロイルオキシ、メタクロイルオキシであるが、特に好ましいのはビニルケトン、マレイミド、エポキシ、オキセタン、アクリロイルオキシである。好ましい  $R^b$  はハロゲン、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、アルキル、アルコキシであるが、特に好ましいのは  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、メチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシである。

10

## 【0045】

式 (1) または (2) 中の複数の A は独立して 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - フェニレン、テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル、またはピシクロ [2.2.2] オクタン - 1, 4 - ジイルであり、これらの環において任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  で置き換えられてもよく、任意の  $-CH=$  は  $-N=$  で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 5 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく、ハロゲンとしてはフッ素および塩素を挙げることができ、フッ素が好ましい。アルキルとしては、メチル、エチルおよびプロピルが、アルコキシとしてはメトキシ、エトキシプロピルオキシが好ましい。

20

## 【0046】

好ましい A は、1, 4 - シクロヘキシレン、2, 2 - ジフルオロ - 1, 4 - シクロヘキシレン、1 - フルオロ - 1, 4 - シクロヘキシレン、1 - トリフルオロメチル - 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 6 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレン、2 - トリフルオロメチル - 1, 4 - フェニレン、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリダジン - 3, 6 - ジイル、ピリミジン - 2, 5 - ジイルなどである。特に好ましい A は、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、1, 4 - フェニレン、3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンまたは 3, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンである。

30

前述の環の向きは固定されない。例えば、2, 2 - ジフルオロ - 1, 4 - シクロヘキシレンと 3, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - シクロヘキシレンは同一の環であり、両者を併記しない。

## 【0047】

式 (1) または (2) 中の  $R^a$ 、 $R^c$  は、独立して、式 (3 - 1) ~ (3 - 6) で表される重合性基である。これらの式中の  $R^d$  は水素、ハロゲンまたは炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、これらのアルキルにおいて任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。好ましい  $R^d$  は水素であり、より重合性が高い。

40

## 【0048】

式 (1) または (2) 中における Z は、環同士を結合させる結合基である。複数の Z は独立して、単結合、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-O(CH_2)_nO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-C-C-COO-$ 、 $-OCO-C-C-$ 、 $-CH=CH-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C-C-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-C-C-$ 、 $-OCF_2-$ 、または  $-CF_2O-$  であり、n は 1 ~ 20 の整数である。

化合物 (1) または (2) は、Z が単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、または  $-CF=C$

50

F - であるとき広い液晶相温度範囲を示す。特に、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$  であるときに、より広い温度範囲を示す。Zが単結合、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$  であるときに低い複屈折率を示す。Zが $-(CF_2)_2-$ 、 $-OCF_2-$ 、または $-CF_2O-$  であるとき、小さな表面エネルギーと比較的広い液晶相温度範囲を示す。構造を選択することで所望の特性を得ることができる。

【0049】

式(2)におけるYは炭素数1~20のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。特に好ましくは、Yは炭素数1~10のアルキレン、および酸素原子を1または2個含有する炭素数1~10のアルキレンである。アルキレンにおいて好ましい炭素数は2~10、より好ましくは2~8である。11以上では化合物(2)の粘度が高くなり好ましくない。また、鎖が分岐している場合不斉炭素を有することがあるが、光学活性の有無はいずれでも構わない。さらに立体配座は(R)、(S)のいずれでもよく、ラセミ体やメソ体でもよい。

10

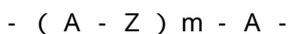
【0050】

式(1)または(2)中のmは1~6の整数であるが、好ましくは1~3である。mが1の場合、室温を中心とした広い液晶相温度範囲を示し、2の場合、より広い液晶相温度範囲と高い透明点を示す。mが3である化合物(1)または(2)は更に高い透明点を示し、液晶相を示さない化合物および透明点の低い化合物と混合することで、適切な透明点を持つ組成物を調製することに役立つ。

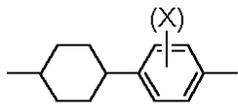
20

【0051】

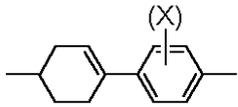
式(1)または(2)の化合物はいずれも好適な特性を示すが、下記の構造に注目するとき、化合物(1)または(2)の好ましい例は、次の(a-1)~(g-12)である。



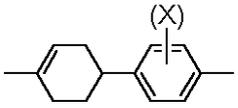
【0052】



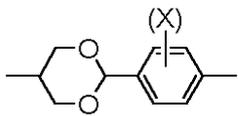
(a-1)



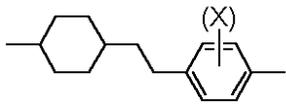
(a-2)



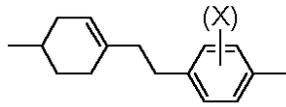
(a-3)



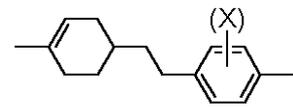
(a-4)



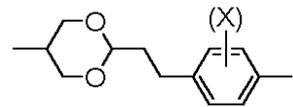
(a-5)



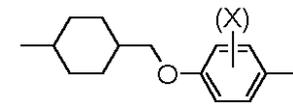
(a-6)



(a-7)



(a-8)



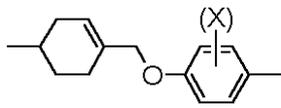
(a-9)

【 0 0 5 3 】

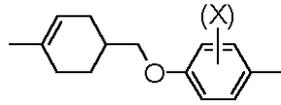
10

20

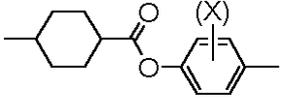
30



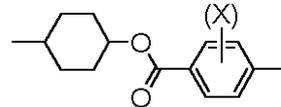
(a-10)



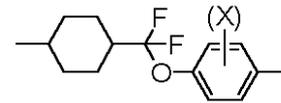
(a-11)



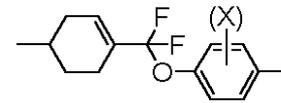
(a-12)



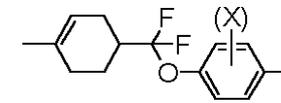
(a-13)



(a-14)



(a-15)

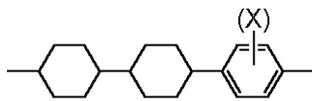


(a-16)

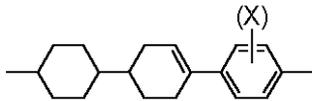
10

20

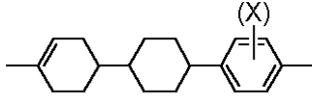
【 0 0 5 4 】



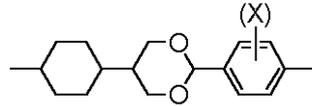
(b-1)



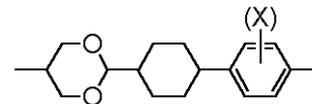
(b-2)



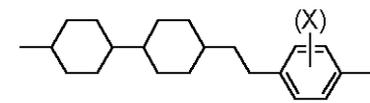
(b-3)



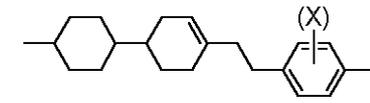
(b-4)



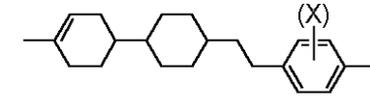
(b-5)



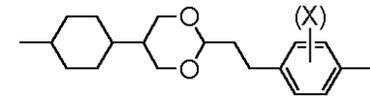
(b-6)



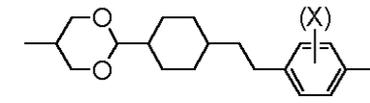
(b-7)



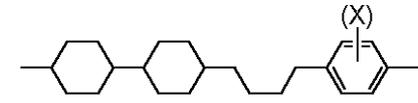
(b-8)



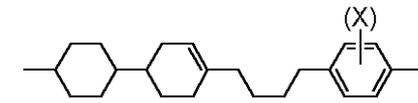
(b-9)



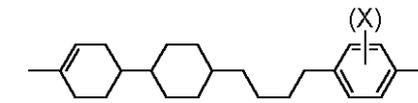
(b-10)



(b-11)



(b-12)



(b-13)

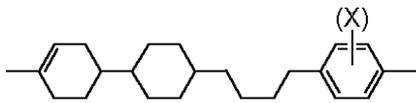
【 0 0 5 5 】

10

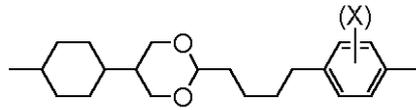
20

30

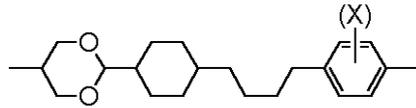
40



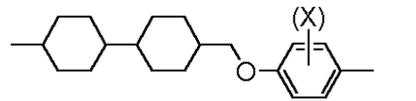
(b-14)



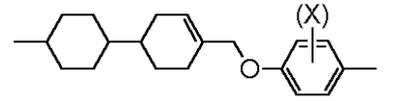
(b-15)



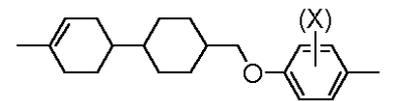
(b-16)



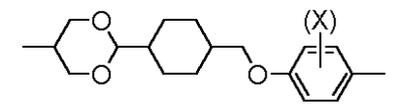
(b-17)



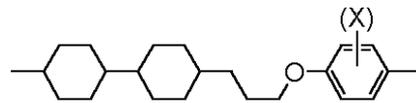
(b-18)



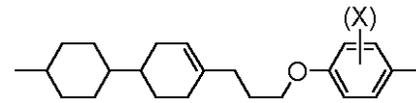
(b-19)



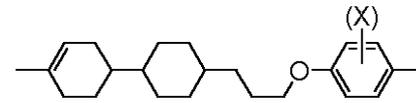
(b-20)



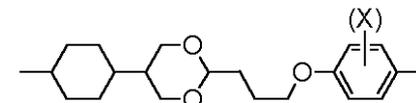
(b-21)



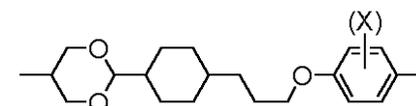
(b-22)



(b-23)



(b-24)



(b-25)

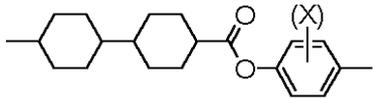
【 0 0 5 6 】

10

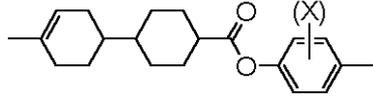
20

30

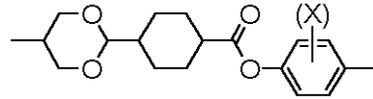
40



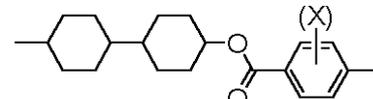
(b-26)



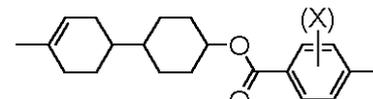
(b-27)



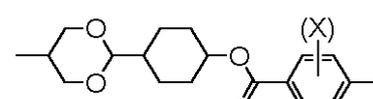
(b-28)



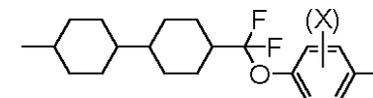
(b-29)



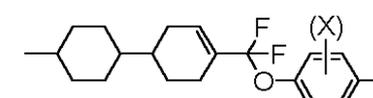
(b-30)



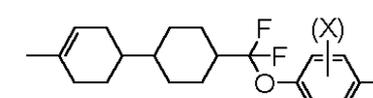
(b-31)



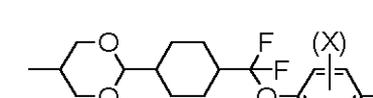
(b-32)



(b-33)



(b-34)



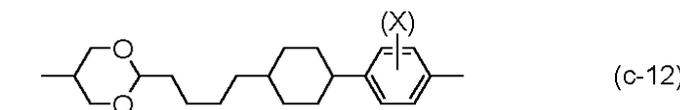
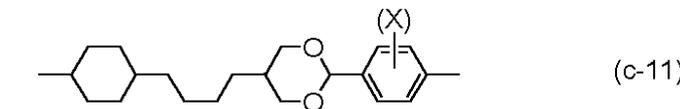
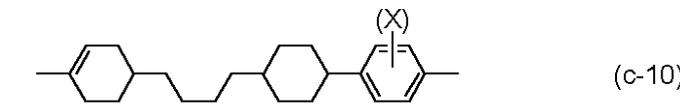
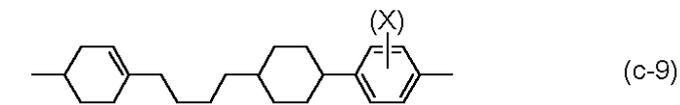
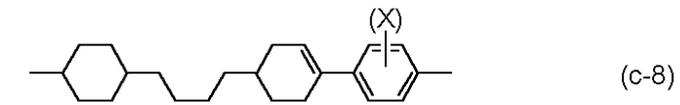
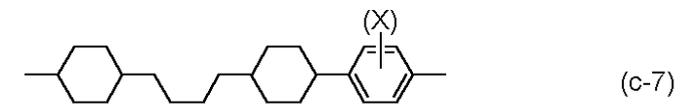
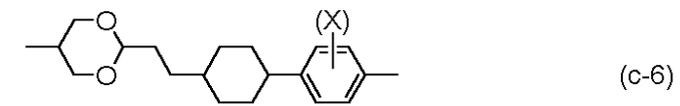
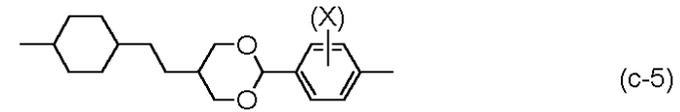
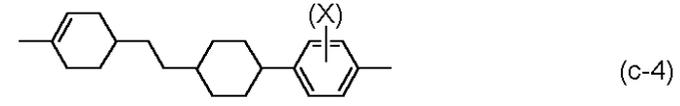
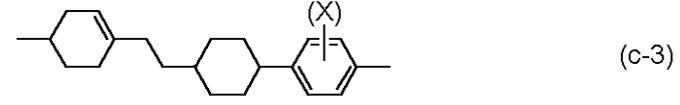
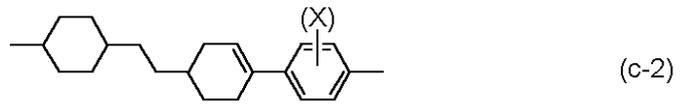
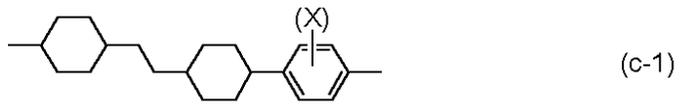
(b-35)

【 0 0 5 7 】

10

20

30



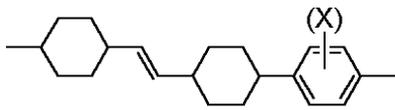
【 0 0 5 8 】

10

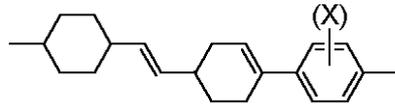
20

30

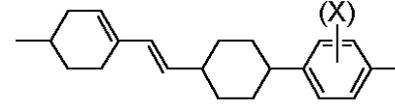
40



(c-13)

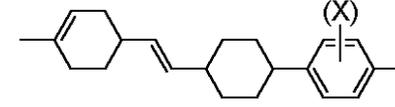


(c-14)

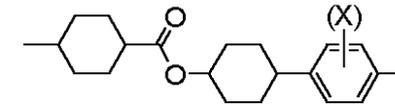


(c-15)

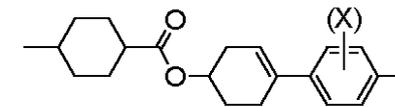
10



(c-16)

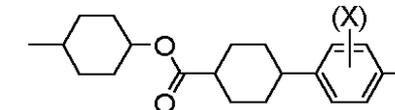


(c-17)

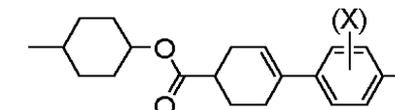


(c-18)

20



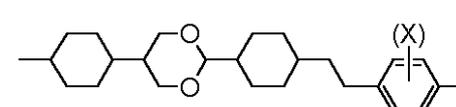
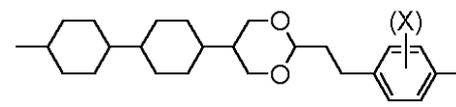
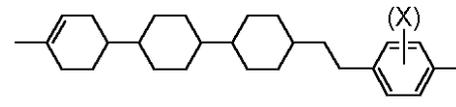
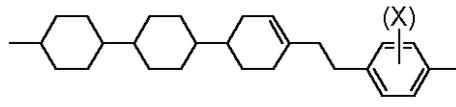
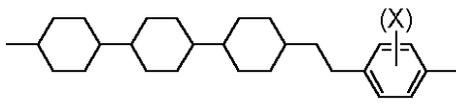
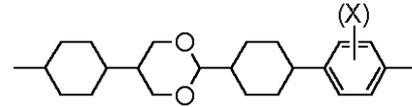
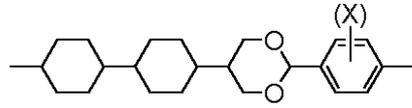
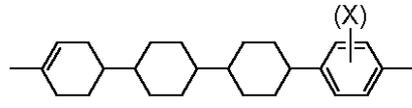
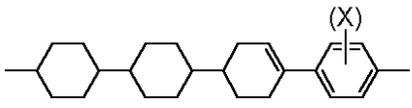
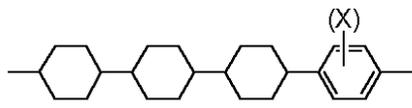
(c-19)



(c-20)

【 0 0 5 9 】

30



(d-1)

(d-2)

(d-3)

(d-4)

(d-5)

(d-6)

(d-7)

(d-8)

(d-9)

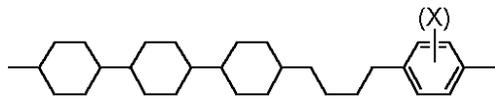
(d-10)

10

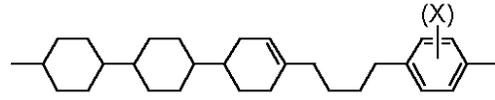
20

30

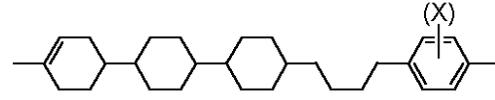
【 0 0 6 0 】



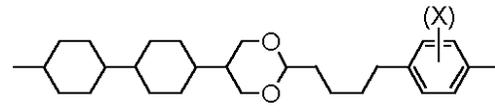
(d-11)



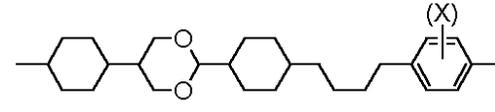
(d-12)



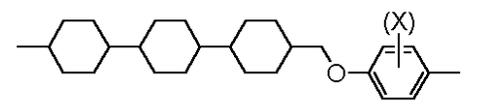
(d-13)



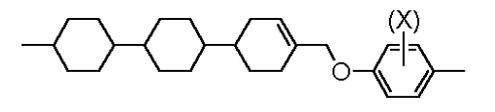
(d-14)



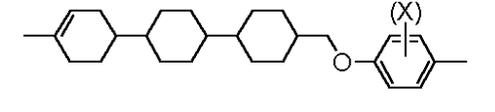
(d-15)



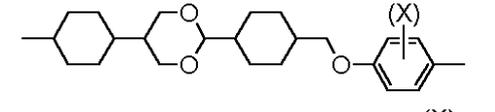
(d-16)



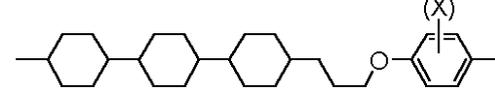
(d-17)



(d-18)



(d-19)



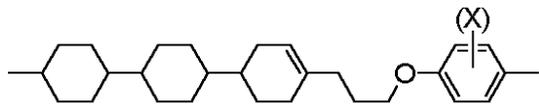
(d-20)

【 0 0 6 1 】

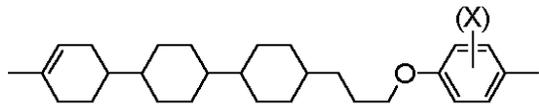
10

20

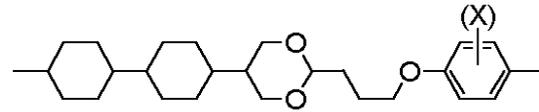
30



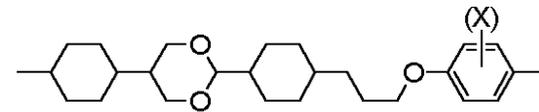
(d-21)



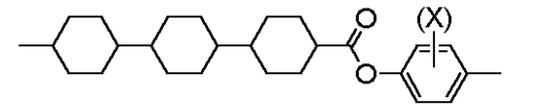
(d-22)



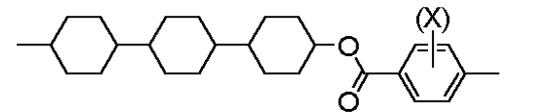
(d-23)



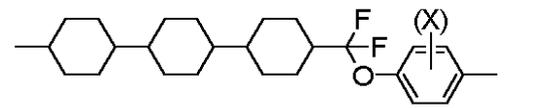
(d-24)



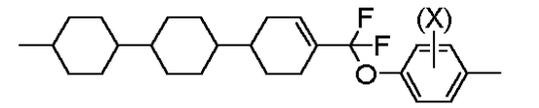
(d-25)



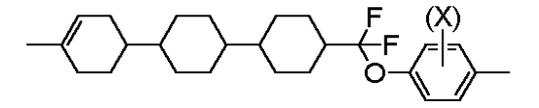
(d-26)



(d-27)



(d-28)



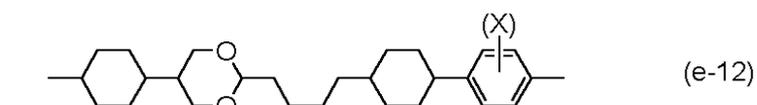
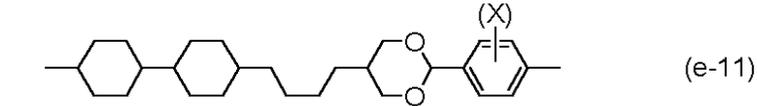
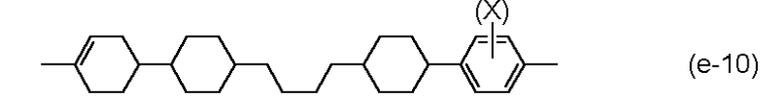
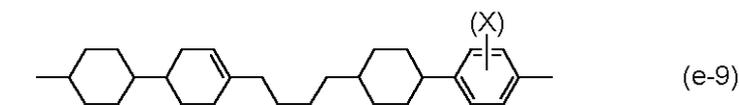
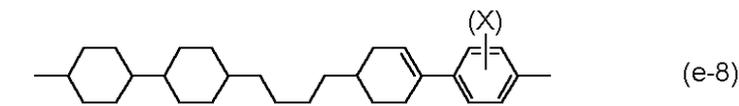
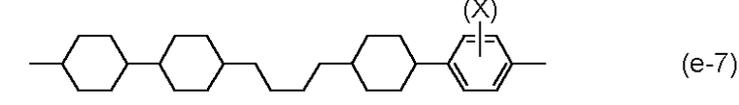
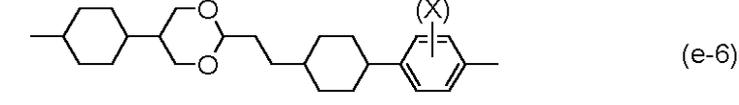
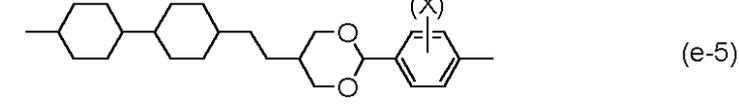
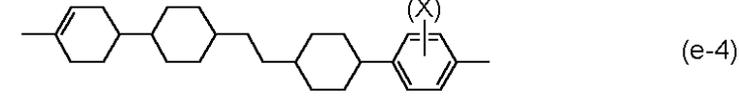
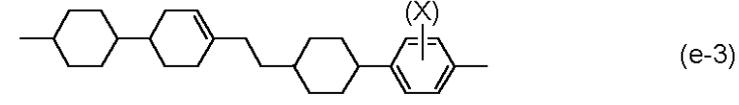
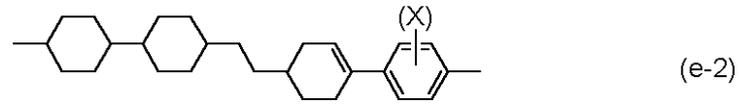
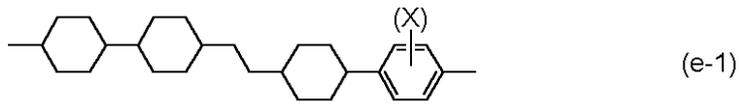
(d-29)

【 0 0 6 2 】

10

20

30



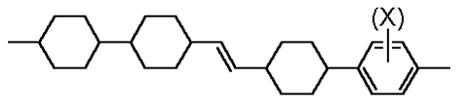
【 0 0 6 3 】

10

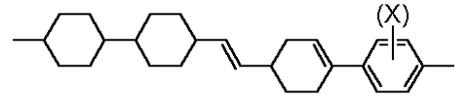
20

30

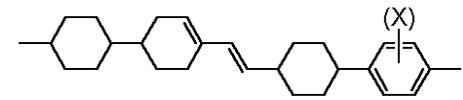
40



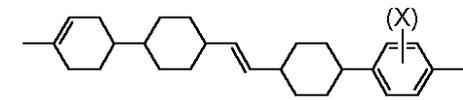
(e-13)



(e-14)

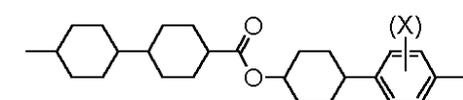


(e-15)

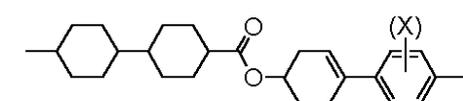


(e-16)

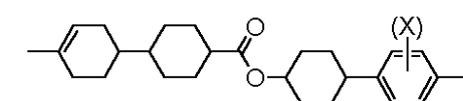
10



(e-17)

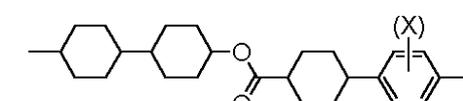


(e-18)

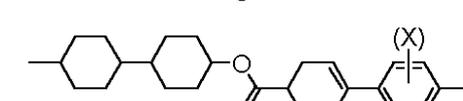


(e-19)

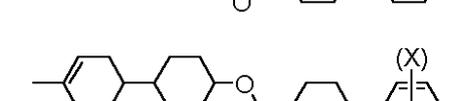
20



(e-20)



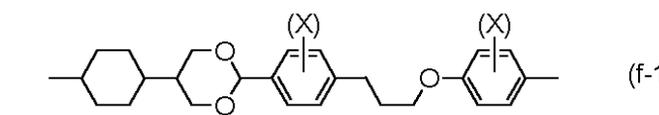
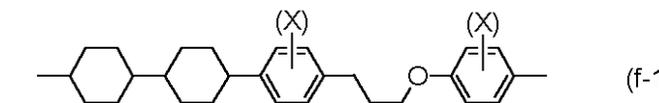
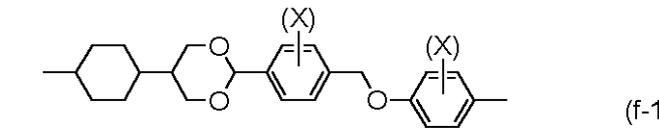
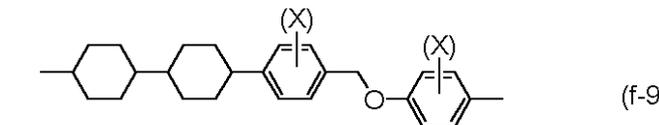
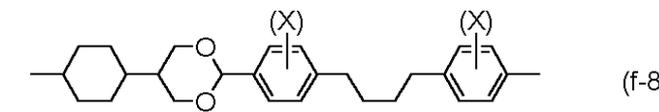
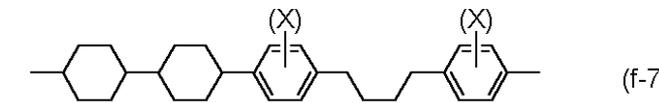
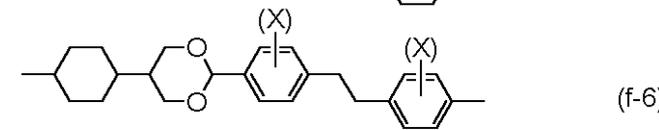
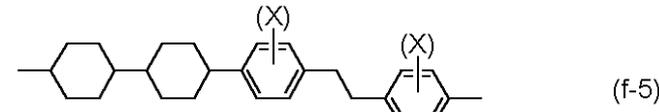
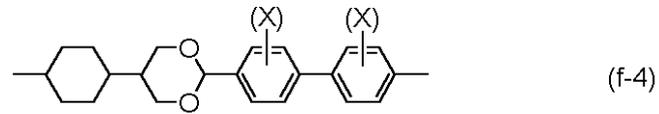
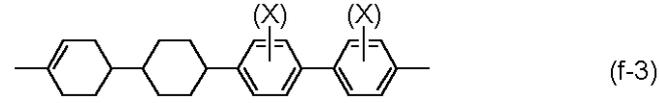
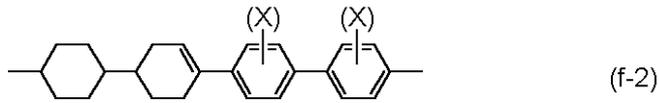
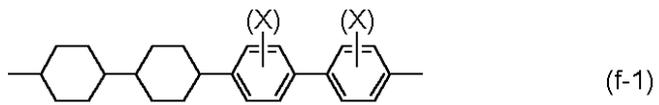
(e-21)



(e-22)

30

【 0 0 6 4 】



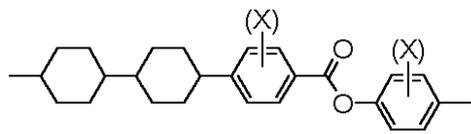
【 0 0 6 5 】

10

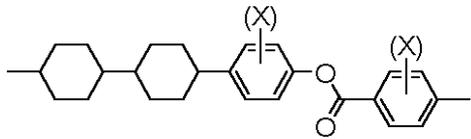
20

30

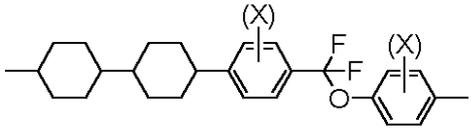
40



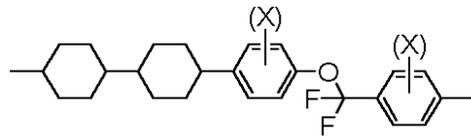
(f-13)



(f-14)

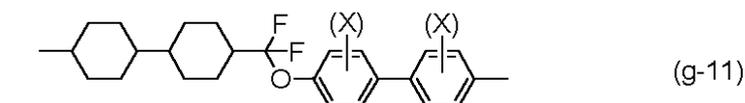
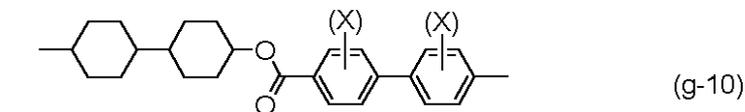
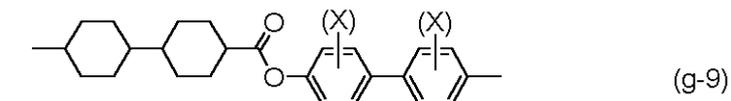
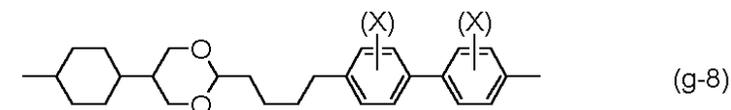
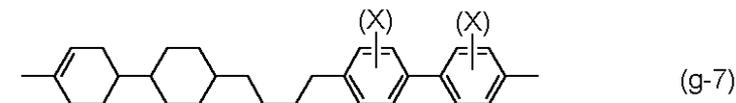
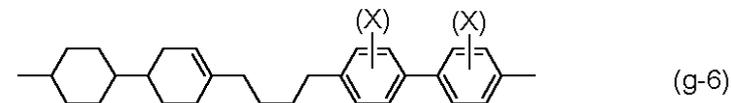
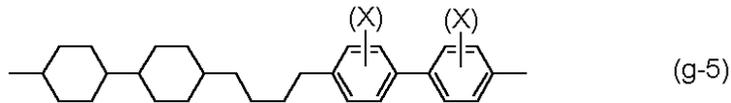
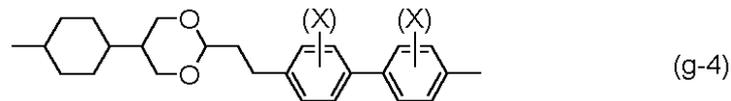
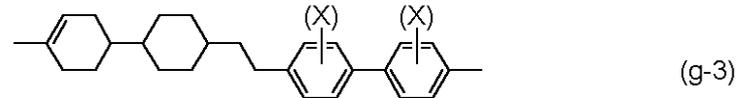
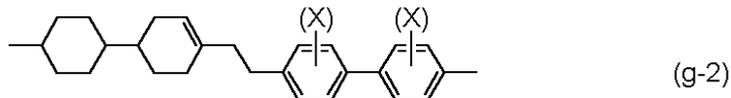
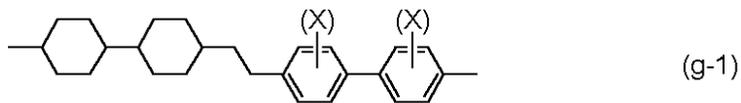


(f-15)



(f-16)

【 0 0 6 6 】



【 0 0 6 7 】

これら式 ( a - 1 ) ~ 式 ( g - 1 2 ) において、式中のベンゼン環上の X はハロゲンを示し、1 個もしくは複数個置換されても良いことを示す。複数個の場合、独立して異なったハロゲンを示しても良い。このハロゲンのうち好ましいものは F および Cl である。

【 0 0 6 8 】

次に、化合物 ( 1 ) および化合物 ( 2 ) の製造方法について説明する。

化合物 ( 1 ) または化合物 ( 2 ) は、フーベン・ヴァイル (Houben Wyle, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・リアクションズ (Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc.)、オーガニック・シンセセーズ (Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス (Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座 (丸善) などに記載された有機化学における合成方法を駆使することにより製造できる。

【 0 0 6 9 】

化合物 ( 1 ) および化合物 ( 2 ) の主骨格 (液晶残基) は次に示す方法で、またはそれ

10

20

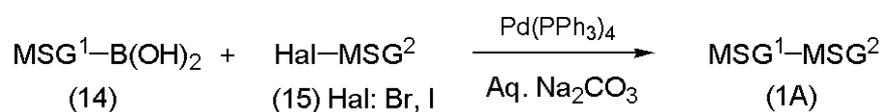
30

40

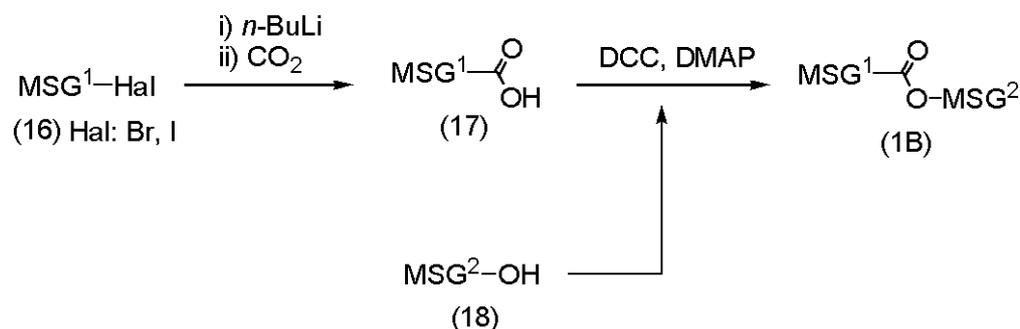
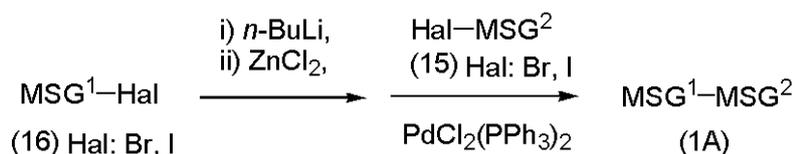
50

らを適切に組み合わせることで合成できる。すなわち、結合基 Z を生成する方法の一例に関して、最初にスキームを示し、次にスキームの製造方法を説明する。このスキームにおいて、MSG<sup>1</sup> または MSG<sup>2</sup> は少なくとも 1 つの環を有する 1 価の有機基である。スキームで用いた複数の MSG<sup>1</sup> (または MSG<sup>2</sup>) は、同一であってもよいし、異なってもよい。化合物 (1A) ~ (1L) は化合物 (1) および化合物 (2) に相当する。

【 0 0 7 0 】

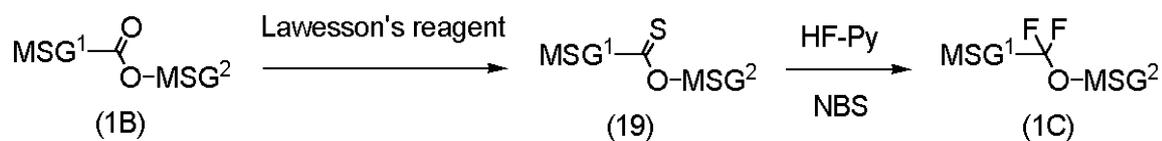


10



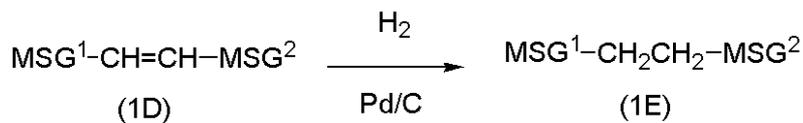
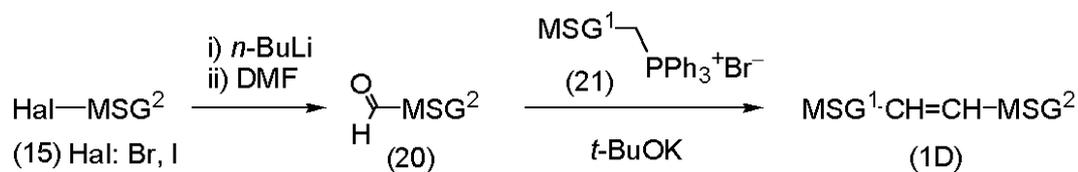
20

【 0 0 7 1 】

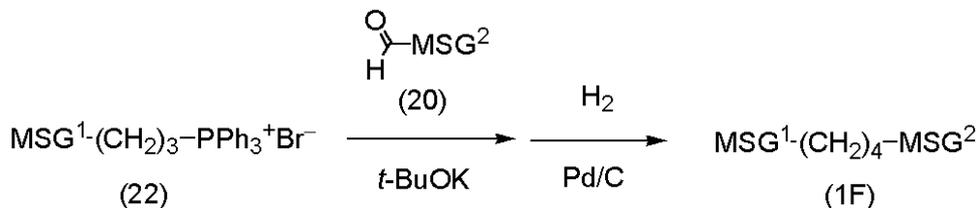


30

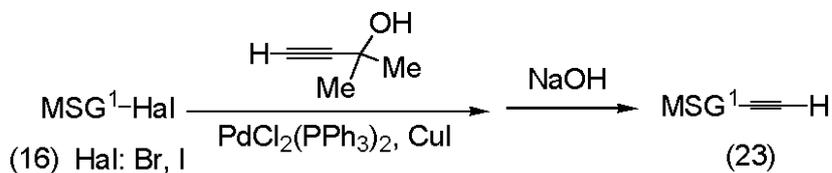
【 0 0 7 2 】



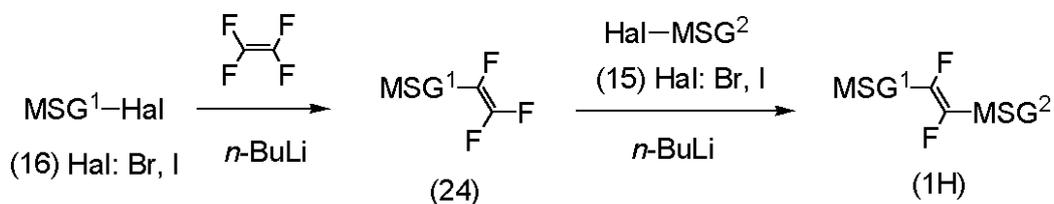
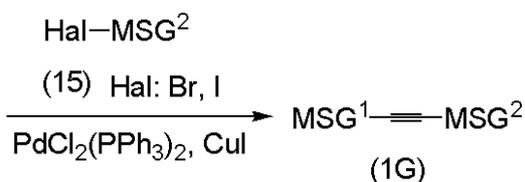
10



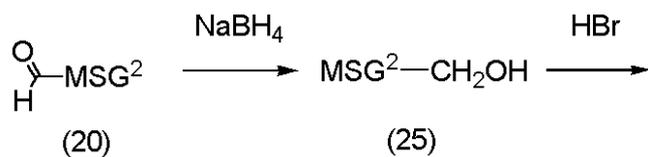
【 0 0 7 3 】



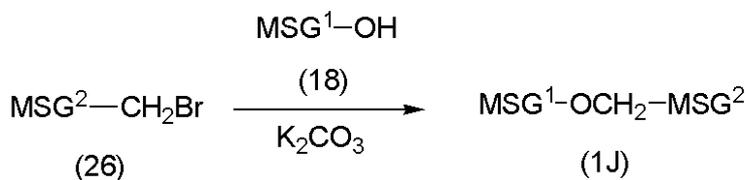
20



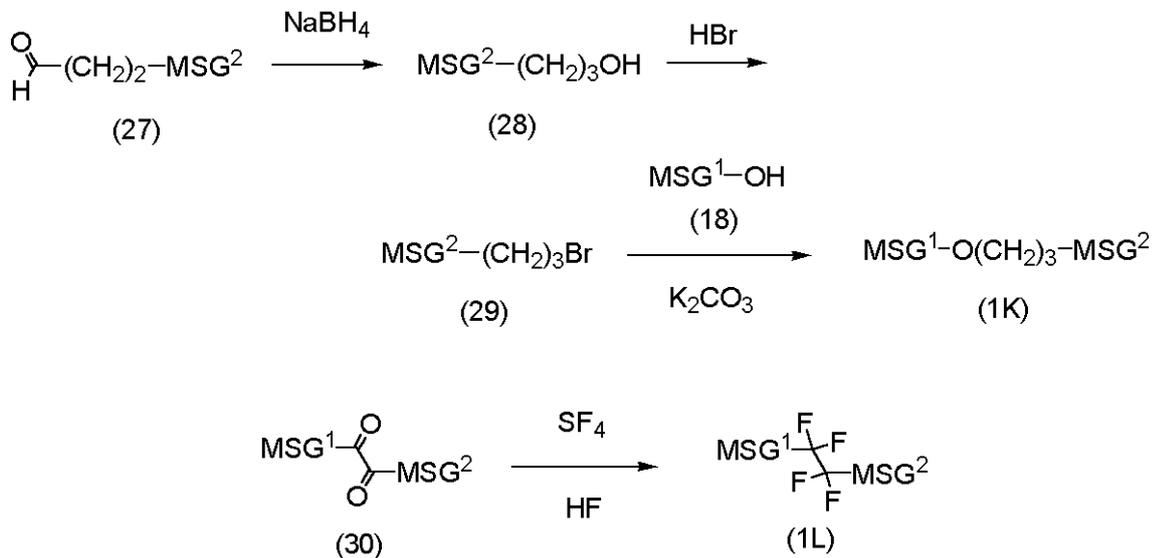
30



40



【 0 0 7 4 】



10

## 【0075】

## (I) 単結合の生成

ホウ酸誘導体(14)と公知の方法で合成されるハライド(15)とを、炭酸塩水溶液とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムのような触媒の存在下で反応させて化合物(1A)を合成する。この化合物(1A)は、公知の方法で合成される化合物(16)にn-ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させ、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムのような触媒の存在下で化合物(15)を反応させることによっても合成される。ホウ酸誘導体(14)は化合物(16)をグリニヤール試薬またはリチウム試薬に誘導し、トリアルキルホウ酸エステルを作用することで製造できる。

20

## 【0076】

## (II) -COO- と -OCO- の生成

化合物(16)にn-ブチルリチウムを、続いて二酸化炭素を反応させてカルボン酸(17)を得る。カルボン酸(17)と、公知の方法で合成されるフェノールもしくはアルコール(18)とをDCC(1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド)とDMAP(4-ジメチルアミノピリジン)の存在下で脱水させて-COO-を有する化合物(1B)を合成する。この方法によって-OCO-を有する化合物も合成できる。

30

## 【0077】

(III) -CF<sub>2</sub>O- と -OCF<sub>2</sub>- の生成

化合物(1B)をローソン試薬のような硫黄化剤で処理して化合物(19)を得る。化合物(19)をフッ化水素ピリジン錯体とNBS(N-ブロモスクシンイミド)でフッ素化し、-CF<sub>2</sub>O-を有する化合物(1C)を合成する(M. Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827を参照)。化合物(1C)は化合物(19)を(ジエチルアミノ)サルファートリフルオリドでフッ素化しても合成される(William H. Bunnelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768を参照)。この方法によって-OCF<sub>2</sub>-を有する化合物も合成できる。

40

## 【0078】

## (IV) -CH=CH- の生成

化合物(15)をn-ブチルリチウムで処理したのち、N,N-ジメチルホルムアミドなどのホルムアミドと反応させてアルデヒド(20)を得る。公知の方法で合成されるホスホニウム塩(21)をカリウムt-ブトキシドのような塩基で処理して発生させたリンイリドを、アルデヒド(20)に反応させて化合物(1D)を合成する。反応条件によってはシス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりシス体をトランス体に異性化する。

## 【0079】

(V) -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- の生成

50

化合物(1D)をパラジウム炭素のような触媒の存在下で水素化することにより、化合物(1E)を合成する。

【0080】

(VI) - (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - の生成

ホスホニウム塩(21)の代わりにホスホニウム塩(22)を用い、項(IV)の方法に従って - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - CH = CH - を有する化合物を得る。これを接触水素化して化合物(1F)を合成する。

【0081】

(VII) - C C - の生成

ジクロロパラジウムとハロゲン化銅との触媒存在下で、化合物(16)に2-メチル-3-ブチン-2-オールを反応させたのち、塩基性条件下で脱保護して化合物(23)を得る。ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウムとハロゲン化銅との触媒存在下、化合物(23)を化合物(15)と反応させて、化合物(1G)を合成する。

【0082】

(VIII) - CF = CF - の生成

化合物(16)をn-ブチルリチウムで処理したあと、テトラフルオロエチレンを反応させて化合物(24)を得る。化合物(24)をn-ブチルリチウムで処理したあと、化合物(15)と反応させて化合物(1H)を合成する。

【0083】

(IX) - CH<sub>2</sub>O - または - OCH<sub>2</sub> - の生成

化合物(20)を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤で還元して化合物(25)を得る。これを臭化水素酸などでハロゲン化して化合物(26)を得る。炭酸カリウムなどの存在下で、化合物(26)を化合物(18)と反応させて化合物(1J)を合成する。

【0084】

(X) - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O - または - O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - の生成

化合物(20)の代わりに化合物(27)を用いて、項(IX)の方法に従って化合物(1K)を合成する。

【0085】

(XI) - (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - の生成

J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 5414. に記載された方法に従い、ジケトン(30)をフッ化水素触媒の存在下、四フッ化硫黄でフッ素化して - (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - を有する化合物(1L)を得る。

以上の製造方法はすべて一般的な方法であり、化合物(1)および化合物(2)はこれらの製造方法によって制限されない。

【0086】

本発明の組成物は、化合物(1)または化合物(2)を少なくとも1つ含有する組成物である。

【0087】

本発明の組成物の第1は、化合物(1)または化合物(2)を1つ含有する組成物である。以下の説明では、これを「組成物A」と表記する。化合物(1)または化合物(2)の1つのみを組成物Aとして取り扱う。

【0088】

本発明の組成物の第2は、化合物(1)または化合物(2)を少なくとも2つ含有する組成物である。以下の説明では、これを「組成物B」と表記する。組成物Bは化合物(1)の少なくとも1つと、化合物(2)の少なくとも1つとを含有してもよい。

【0089】

本発明の組成物の第3は、化合物(1)または化合物(2)の少なくとも1つと、化合物(1)および化合物(2)とは異なる重合性化合物の少なくとも1つとを含有する組成物である。以下の説明では、これを「組成物C」と表記する。化合物(1)および化合物

10

20

30

40

50

(2)とは異なる重合性化合物を、「その他の重合性化合物」と表記する。その他の重合性化合物の例は、特開平8-3111号公報などに記載されている。

【0090】

その他の重合性化合物は重合性があればいずれでもよい。この重合性化合物は、皮膜形成性、機械的強度などを低下させなければ液晶性であっても、液晶性でなくてもよい。好ましい重合性化合物の例は、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、およびビニルエーテル化合物である。

【0091】

また、化合物(1)および化合物(2)は、光学活性化合物でもよい。光学活性化合物である化合物(1)または化合物(2)を添加した組成物は螺旋構造を示すので、これを重合することで螺旋構造を有する位相差板を製造できる。螺旋のピッチが光の波長の1/2程度~同程度であれば、その波長を有する光をブラッグの法則に従い選択的に反射することができる。これは、例えば、円偏光分離機能素子として使用できる。螺旋の向きは光学活性化合物の立体配置に依存する。化合物(1)または化合物(2)の立体配置を適宜選択することで所望の螺旋方向を誘起できる。

【0092】

組成物Cに用いることのできる好ましい非液晶性の重合性化合物は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル、2,2-ジメチルブタン酸ビニル、2,2-ジメチルペンタン酸ビニル、2-メチル-2-ブタン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、2-エチル-2-メチルブタン酸ビニル、N-ビニルアセトアミド、p-t-ブチル安息香酸ビニル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸ビニル、安息香酸ビニル、スチレン、o-、m-またはp-クロロメチルスチレン、-メチルスチレン、エチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、t-アミルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールメチルビニルエーテル、テトラフルオロエチレン、およびヘキサフルオロプロペンである。

【0093】

重合体の被膜形成能をより高めるために、非液晶性の重合性化合物として多官能アクリレートを組成物Cに用いることもできる。好ましい多官能アクリレートは、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールEO付加トリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、トリスアクリロキシエチルフォスフェート、ビスフェノールA EO付加ジアクリレート、ビスフェノールAグリシジルジアクリレート(大阪有機化学株式会社製、商品名:ビスコート700)、およびポリエチレングリコールジアクリレートである。

【0094】

液晶相の温度範囲を制御する目的で、液晶性の重合性化合物を組成物Cに用いてもよい。液晶性を有する好ましい重合性化合物を示す。

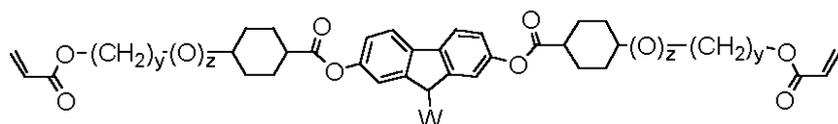
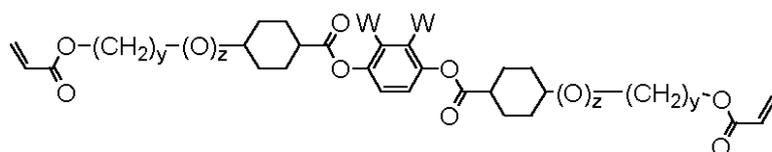
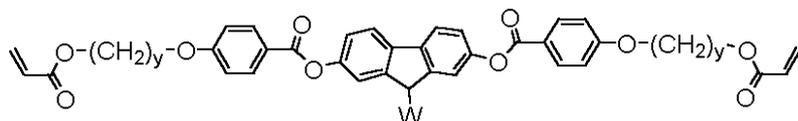
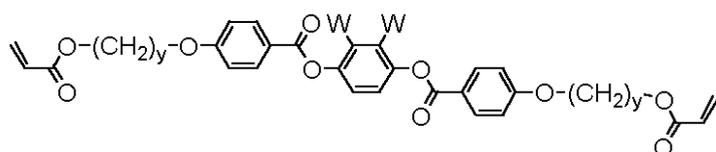
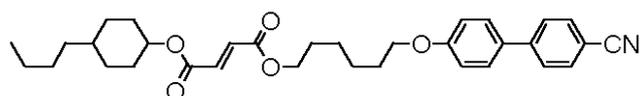
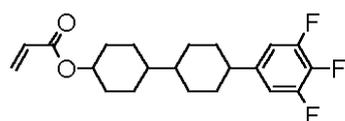
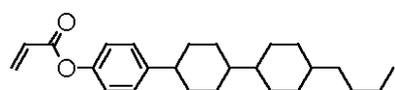
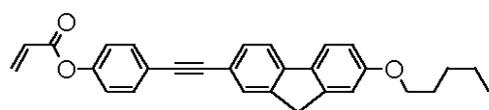
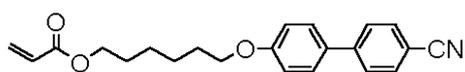
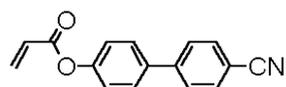
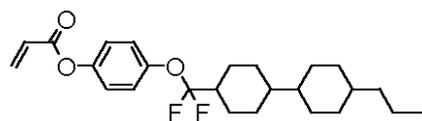
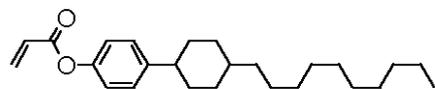
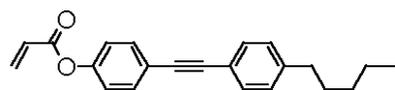
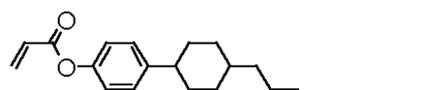
【0095】

10

20

30

40



## 【 0 0 9 6 】

上式において、Wは水素、フッ素、塩素、 $-CH_3$ 、 $-CF_3$ であり、化合物内にWが複数ある場合、同じであっても異なってもよく、yは1~20、zは0または1であ

10

20

30

40

50

る。

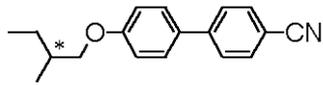
【0097】

本発明の組成物の第4は、化合物(1)または化合物(2)の少なくとも1つと、液晶性を有する非重合性化合物の少なくとも1つとを含有する組成物である。以下の説明では、これを「組成物D」と表記する。液晶性を有する非重合性化合物の例は、富士通九州エンジニアリング社が販売する液晶化合物データベース(商品名:LiqCryst)などに記載されている。

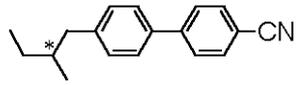
【0098】

液晶性を有する重合性、非重合性化合物として、好適な光学活性化合物の例は、化合物(OP-1)~(OP-21)である。また、ピナフトール系光学活性化合物としてDE 10221751号明細書、EP0217239号明細書、WO02/094805号明細書、Mol. Cryst. Liq. Cryst., 364, 825(2001)記載の化合物も有用である。

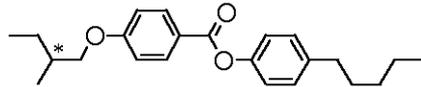
【0099】



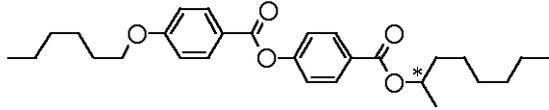
(Op-1)



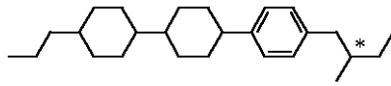
(Op-2)



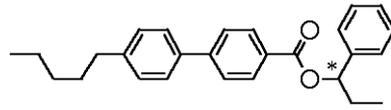
(Op-3)



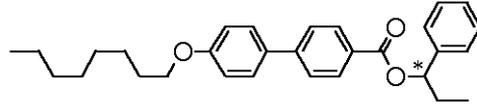
(Op-4)



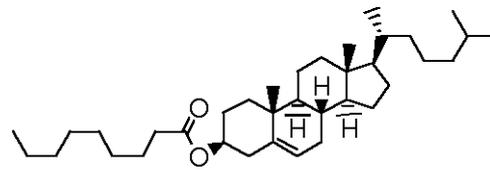
(Op-5)



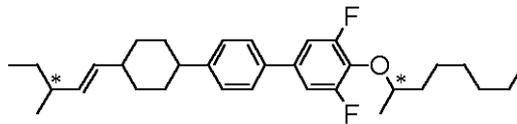
(Op-6)



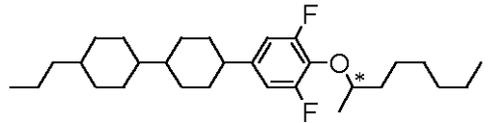
(Op-7)



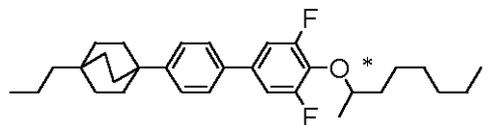
(Op-8)



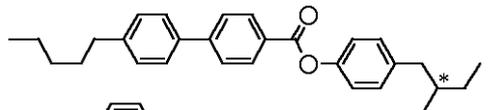
(Op-9)



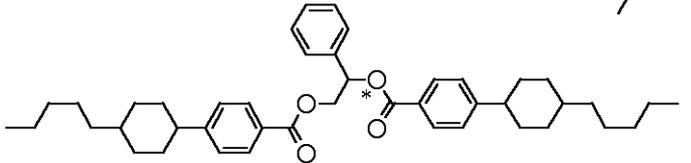
(Op-10)



(Op-11)



(Op-12)



(Op-13)

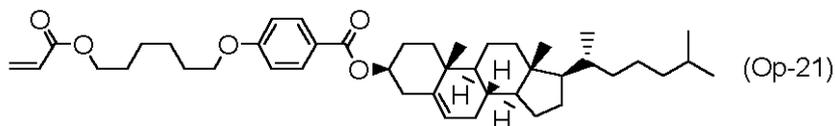
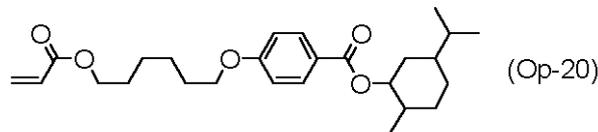
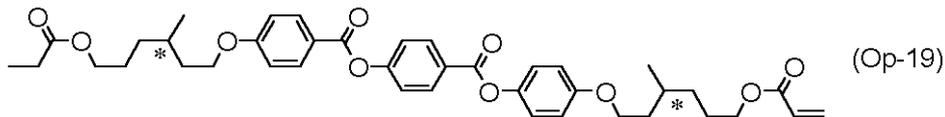
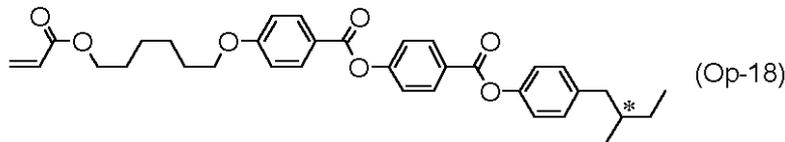
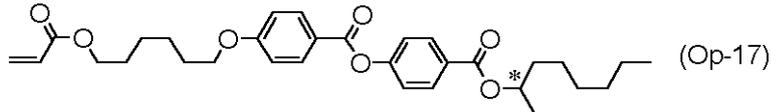
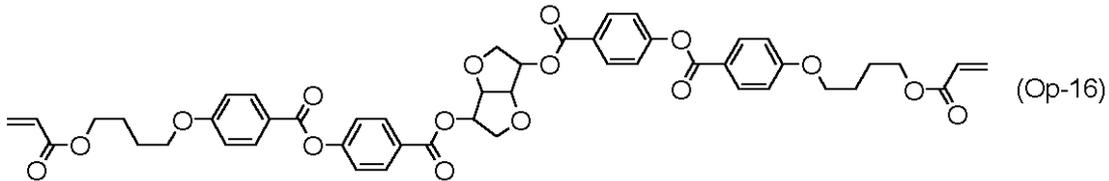
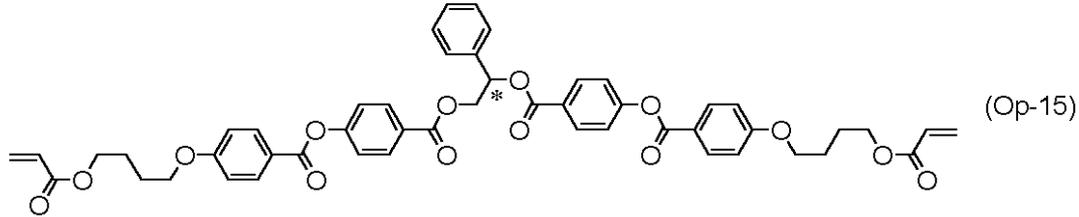
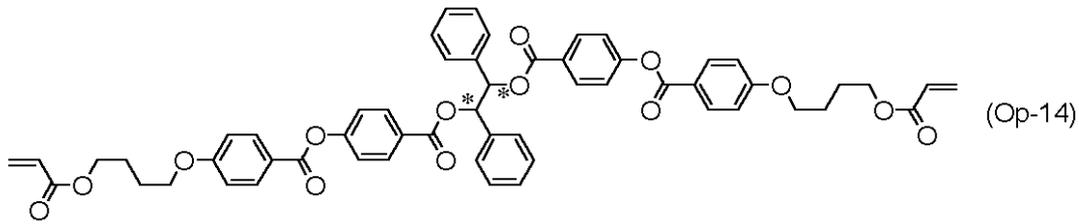
【 0 1 0 0 】

10

20

30

40



## 【 0 1 0 1 】

組成物 A ~ D の各成分の含有量は、組成物がその液晶性を損なわない程度が好ましい。これらの組成物の成分を構成する原子がその同位体を天然存在比より多く含んでいても、同様の特性を有するので好ましい。これらの組成物には、重合反応を行うに際し、必要に応じて溶媒や開始剤、触媒などを加えることができる。組成物は、各成分から公知の方法によって調製される。例えば、成分である化合物を混合し、必要に応じて加熱によって互いに溶解させる。

## 【 0 1 0 2 】

好ましい溶媒の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、テトラヒドロフラン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびこれらの混合溶媒である。

## 【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

光によるラジカル重合の好ましい開始剤は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名:ダロキュアー1173;以下、ダロキュアーは商品名を示す。)、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名:イルガキュアー184;以下、イルガキュアーは商品名を示す。)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(イルガキュアー651)、イルガキュアー500、イルガキュアー2959、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー1300、イルガキュアー819、イルガキュアー1700、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、ダロキュアー4265、イルガキュアー784、p-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(p-ブトキシステリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、および2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチルとの混合物である。

10

## 【0104】

熱によるラジカル重合の好ましい開始剤は、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリルなどである。

20

## 【0105】

カチオン重合は、光照射および加熱によって開始できる。反応時間を短縮するため、および重合度を高めるためにカチオン重合開始剤を添加できる。光カチオンとしては、ブロンステッド酸、ハロゲン化金属化合物、オニウム塩が好適に使用できる。具体的な例は、Ma kromolekulare Chemie, VCH Verlag, Weinheimおよび An Introduction to Polymer Science, VCH Verlag, Weinheim を参照できる。

## 【0106】

アニオン重合法、配位重合法、またはリビング重合法の好ましい触媒は、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li、t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-R<sub>3</sub>Alなどのアルカリ金属アルキル、アルミニウム化合物、遷移金属化合物などである。

30

## 【0107】

次に、重合体について説明する。

化合物(1)および化合物(2)は重合可能な部位(オキシランやオキセタンは不飽和結合を持たないので、単に部位とした)を有する。化合物(1)、化合物(2)およびそれらを含む組成物を重合することで、それぞれ重合体を製造できる。これら重合体は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合、リビング重合などの反応によって得られる。組成物Aから得られる重合体は1つの構成単位からなる。組成物Bまたは組成物Cを重合させると、共重合体を得られる。この共重合体は少なくとも2つの構成単位を有する。共重合体における構成単位の配列は、ランダム、ブロック、交互などのいずれであってもよい。組成物Dを重合させると、重合体を含む重合体組成物が得られる。この重合体は少なくとも1つの構成単位を有する。

40

## 【0108】

基(3-1)を有する化合物(1)および(2)、基(3-4)を有する化合物(1)および(2)、基(3-5)を有する化合物(1)および(2)は、高いカチオン重合性を有する。重合反応を阻害する物質(例えば、酸素)の存在下でも重合できる。基(3-4)および基(3-5)を有する化合物から得られる重合体は、各種の基板材料との密着性に優れる。また、硬化収縮率が小さいので、各種の光学機能薄膜に好適に用いることができる。

## 【0109】

基(3-2)を有する化合物(1)および(2)、基(3-3)を有する化合物(1)

50

および(2)は、高いラジカル重合性を有する。特に、紫外線によるラジカル重合性が高い。これら化合物から得られる重合体は機械的強度が大きく、表面コートに使用した場合、表面硬度が高い。

【0110】

基(3-6)を有する化合物(2)からなる重合体(2)も紫外線によるラジカル重合性が高く、高い透明性を有し、耐熱性が大きく、機械的強度および耐溶剤性に優れる。

【0111】

組成物Bまたは組成物Cを重合させると、共重合体を得られる。組成物Bまたは組成物Cの組成を適宜選択することによって、所望の特性を有する重合体を製造することができる。例えば、基(3-3)を有する化合物(2)と基(3-6)を有する化合物(2)を含有する組成物Bを重合させると、機械的強度、表面硬度、耐熱性、および透明性に優れた重合体を得られる。これは、基(3-3)を有する化合物(2)、基(3-6)を有する化合物(2)をそれぞれ単独重合して得られる各重合体(2)の特性を併せ持つ共重合体を得られることを示す。

10

【0112】

本願の化合物を使用して熱可塑性樹脂を製造できる。熱可塑性樹脂の好ましい重量平均分子量は500~100,000であり、より好ましくは1,000~50,000、さらに好ましくは2,000~10,000である。熱可塑性樹脂を製造する場合、重合度を大きくしない、または重量平均分子量を前述の範囲に調整する必要がある。そのためには単官能性化合物が好ましい。

20

【0113】

本願の化合物を使用して熱硬化性樹脂を製造できる。熱硬化性を有する重合体は、三次元架橋構造を有し、不溶不融となる可能性があり、分子量の測定が不可能となることがある。

【0114】

重合体を製造するには、用途によって重合法を選択することが好ましい。例えば、位相差フィルムや偏光素子などの光学異方性膜を製造するには、液晶状態を保持したまま重合させるので、紫外線、電子線などのエネルギーを照射する方法が好ましい。重合体が液晶性を有する場合には、重合体を薄膜に成形しても同様な用途に活用できる。

【0115】

熱重合法や光重合法によって得られた重合体は、各種の保護膜、液晶配向膜、視野角補償膜などに利用できる。偏光させた紫外線は重合性化合物の分子配向を偏光の方向に応じて重合させるので、ラビングを必要としない配向膜などへの応用も可能である。配向膜はスピコート法、ラングミュアー・ブロージェット法、印刷法などを用いて形成できる。得られる配向膜の膜厚は、液晶の配向制御の点で1~100nmが好ましい。

30

【0116】

化合物(1)および化合物(2)は光による重合性が極めて高く、そのままの状態でも重合により重合体を製造できる。反応時間を短縮するために開始剤を使用してもよい。

【0117】

組成物は熱重合により重合体を製造することができる。熱重合は一般的に0~150の反応温度で、1~100時間で行う。通常、開始剤を含有する組成物を用いる。

40

【0118】

重合反応には溶媒を含有する組成物を用いてもよい。配向膜、反射防止膜、視野角補償膜などを光重合によって製造する場合には、溶媒を含有する組成物を基板上にスピコート法で塗布し、溶媒を除去したのち光を照射して重合させてもよい。

【0119】

本願の重合体は、溶媒に溶解してフィルムなどの各種成形品に成形することができる。好ましい溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドジメチルアセタール、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、ビス(メトキ

50

シエチル)エーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸エチル、PEGMEA、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびヘキサフルオロ-2-プロパノールである。しかし、溶媒はこれらに制限されることはなく、アセトン、ベンゼン、トルエン、ヘプタン、塩化メチレンなど一般的な有機溶媒との混合物であってもよい。

#### 【0120】

光学異方性を有する成形体は、以下の方法によって得られる。得られた重合体を有機溶媒に溶解した溶液を、予め配向処理した透明基板に塗布する。これを重合体のガラス転移点以上の温度に加熱する。次いで放冷することにより、均一に配向した重合体の薄膜を形成させて光学異方性を有する成形体を製造する。透明基板は、ガラス板または高分子フィルムである。高分子フィルムの例は、トリアセチルセルロース、JSR(株)製の「アートン」(商品名)、日本ゼオン(株)製の「ゼオネックス」(商品名)および「ゼオノア」(商品名)、三井化学(株)製の「アペル」(商品名)などである。均一な膜厚を得る好ましい塗布方法は、スピコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコード法、デップコート法、スプレーコート法、メニスカスコート法などである。

10

#### 【0121】

光学異方性を有する成形体の厚さは所望の位相差値により異なる。この位相差値は光学異方性を有する成形体の複屈折率により異なる。好ましい位相差値は $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましい位相差値は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。そして、さらに好ましい位相差値は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。光学異方性を有する成形体のヘーズ値は、 $1.5\%$ 以下であり、より好ましくは $1.0\%$ 以下である。ヘーズ値と相関する透過率は $80\%$ 以上であり、より好ましくは $85\%$ 以上である。可視光領域で透過率がこれらの割合を満たすことが好ましい。ヘーズ値の範囲 $1.5\%$ 以下は、偏光性能に問題を生じさせないために好ましい条件である。透過率の範囲 $80\%$ 以上は、この光学異方性を有する成形体を液晶表示素子に用いるとき、明るさを維持するために好ましい条件である。

20

#### 【0122】

本願の重合体は、光学異方性を有するので、単独で位相差フィルムに使用できる。この重合体を他の位相差フィルムと組み合わせることにより、偏光膜(polarizing film)、円偏光膜(circular polarizing film)、楕円偏光膜(elliptical polarizing film)、反射防止膜(anti-reflection film)、色補償板(color compensator)、視野角補償板(viewing angle compensator)などに利用できる。

30

#### 【0123】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されない。実施例1~2および実施例4~7においては、化合物(1)または化合物(2)を、実施例3に記載した化合物の番号を用いて表記した。化合物の構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外線吸収スペクトル、質量スペクトルなどで確認した。相転移温度の単位は $^{\circ}\text{C}$ であり、Cは結晶を、Nはネマチック相を、Iは等方性液体相を示す。以下に、物性値の測定法を示す。

<重量平均分子量と数平均分子量>

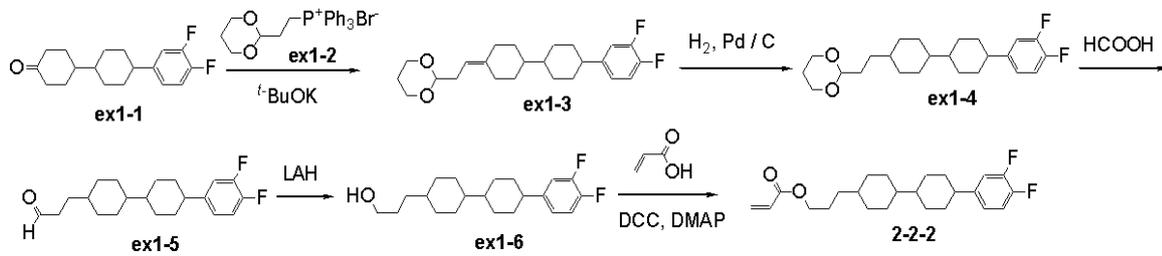
40

島津製作所製の島津LC-9A型ゲル浸透クロマトグラフ、昭和電工製のカラムShodex GF-7MHQ(展開溶剤はDMF)を用いた。以下において容量の単位であるリットルは記号Lと表記する。

#### 【実施例1】

#### 【0124】

<No. 2-2-2の化合物の製造>



## 【 0 1 2 5 】

(第1段)

窒素雰囲気下、化合物 (ex1-2) (360 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) (1.5 L) に加え、-20 に冷却し、t-BuOK (360 mmol) を加え30分間攪拌した。化合物 (ex1-1) (300 mmol) のTHF (1 L) 溶液を同温度で滴下し、3時間攪拌した。水を加え、トルエンで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製し、(ex1-3) (260 mmol) を得た。

10

## 【 0 1 2 6 】

(第2段)

化合物 (ex1-3) (260 mmol) とPd/C (10 g) をエタノール (2 L) に加え、水素雰囲気下、室温で10時間攪拌した。Pd/Cを濾別し、濾液を減圧下で溶剤を留去した。再結晶によって精製し、(ex1-4) (130 mmol) を得た。

20

## 【 0 1 2 7 】

(第3段)

窒素雰囲気下、(ex1-4) (130 mmol) とギ酸 (780 mmol) をトルエン (2 L) に加え、6時間加熱還流した。水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、粗製の(ex1-5)を得た。

## 【 0 1 2 8 】

(第4段)

窒素雰囲気下、氷浴上の水素化リチウムアルミニウム (65 mmol) のTHF (300 mmol) 懸濁溶液に、粗製の化合物 (ex1-5) のTHF (1 L) を滴下した。室温で1時間攪拌し、水および希塩酸を加えトルエンで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製し、(ex1-6) (100 mmol) を得た。

30

## 【 0 1 2 9 】

(第5段)

(ex1-6) (100 mmol)、アクリル酸 (120 mmol) および4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) (30 mmol) をジクロロメタン (1 L) に加え、窒素雰囲気下で攪拌した。そこへ、1,3-ジシクロヘキシルカルボジイミド (120 mmol) のジクロロメタン (500 ml) 溶液を滴下した。滴下後、室温で10時間攪拌した。析出した沈殿物を濾別し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーおよび再結晶で精製し、標題の化合物 (62 mmol) を得た。

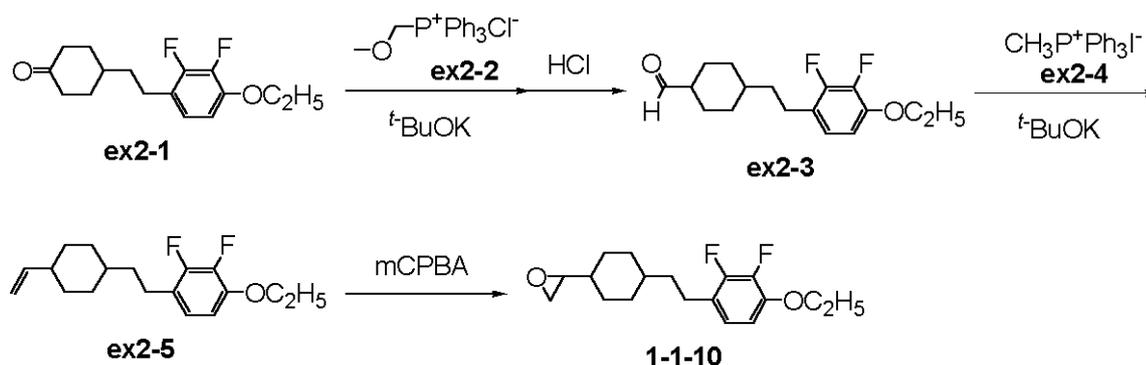
40

C 63.7 N 77.3 I

## 【実施例2】

## 【 0 1 3 0 】

&lt; No. 1-1-10の化合物の製造 &gt;



10

## 【0131】

(第1段)

窒素雰囲気下、化合物(ex2-2)(360mmol)をテトラヒドロフラン(THF)(1.5L)に加え、-20℃に冷却し、t-BuOK(360mmol)を加え30分間攪拌した。化合物(ex2-1)(300mmol)のTHF(1L)溶液を同温度で滴下し、3時間攪拌した。水を加え、トルエンで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製した。精製して得られたエノールエーテル体と希塩酸をアセトン(1.5L)に加え、室温で3時間攪拌した。水を加えトルエンで抽出し、有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣を再結晶し(ex2-3)

20

## 【0132】

(第2段)

窒素雰囲気下、化合物(ex2-4)(140mmol)をテトラヒドロフラン(THF)(1L)に加え、-20℃に冷却し、t-BuOK(140mmol)を加え30分間攪拌した。化合物(ex2-3)(120mmol)のTHF(500ml)溶液を同温度で滴下し、3時間攪拌した。水を加え、トルエンで抽出した。有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製し、(ex2-5)(100mmol)を得た。

## 【0133】

(第3段)

窒素雰囲気下、(ex2-5)(100mmol)とm-クロロ過安息香酸(mCPBA)(300mmol)を塩化メチレン(500ml)に加え、室温で24時間攪拌した。水およびチオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーおよび再結晶によって精製し標題の化合物(52mmol)を得た。

30

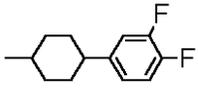
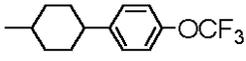
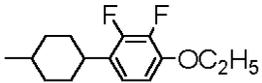
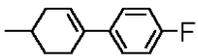
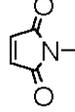
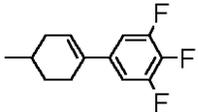
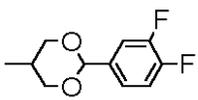
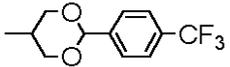
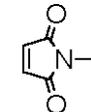
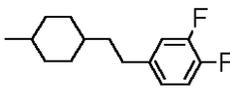
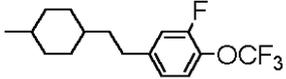
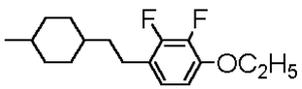
## 【実施例3】

## 【0134】

実施例1~2の方法に準じて、化合物(1-1-1)から(2-7-14)を製造する。これらの化合物を表にまとめた。

40

## 【0135】

$R^a$ —	$\text{-(A-Z)}_m\text{-A-R}^b$	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-}$		<b>1-1-1</b>
		<b>1-1-2</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-1-3</b>
		<b>1-1-4</b>
		<b>1-1-5</b>
$\text{CH}_2=\text{CHO-}$		<b>1-1-6</b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-}$		<b>1-1-7</b>
		<b>1-1-8</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-1-9</b>
		<b>1-1-10</b>

10

20

【 0 1 3 6 】

30

$R^a$	$(A-Z)_m$	A	$R^b$
			<b>1-1-11</b>
$CH_2=CHO-$			<b>1-1-12</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$			<b>1-1-13</b>
			<b>1-1-14</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$			<b>1-1-15</b>
			<b>1-1-16</b>
			<b>1-1-17</b>
$CH_2=CHCO-$			<b>1-1-18</b>

【 0 1 3 7 】

10

20

$R^a$	$\text{-(A-Z)}_m\text{-A-R}^b$	
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-2-1</b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-}$		<b>1-2-2</b>
		<b>1-2-3</b>
$\text{CH}_2=\text{CHO-}$		<b>1-2-4</b>
		<b>1-2-5</b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-}$		<b>1-2-6</b>
$\text{CH}_2=\text{CHO-}$		<b>1-2-7</b>
		<b>1-2-8</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-2-9</b>
		<b>1-2-10</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-2-11</b>
		<b>1-2-12</b>
		<b>1-2-13</b>
$\text{CH}_2=\text{CHO-}$		<b>1-2-14</b>
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-}$		<b>1-2-15</b>

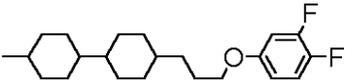
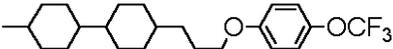
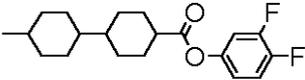
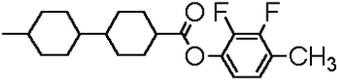
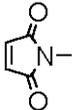
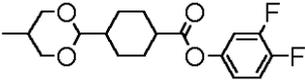
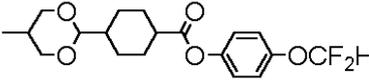
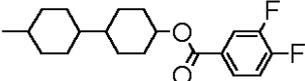
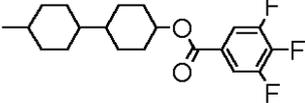
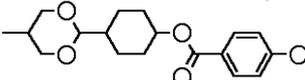
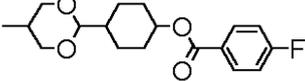
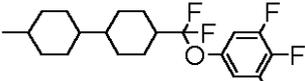
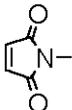
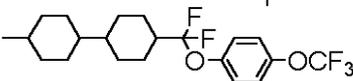
【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

$R^a$ —	$(A-Z)_m$ —A— $R^b$	
$CH_2=C(CH_3)COO-$		<b>1-2-16</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-2-17</b>
$CH_2=CHO-$		<b>1-2-18</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-2-19</b>
		<b>1-2-20</b>
		<b>1-2-21</b>
$CH_2=CHO-$		<b>1-2-22</b>
		<b>1-2-23</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-2-24</b>
		<b>1-2-25</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$		<b>1-2-26</b>
		<b>1-2-27</b>

10

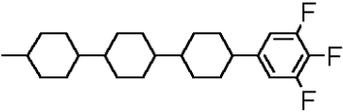
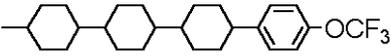
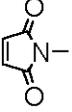
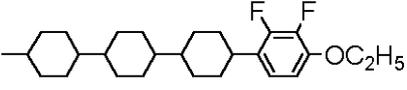
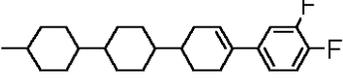
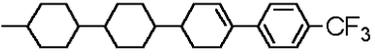
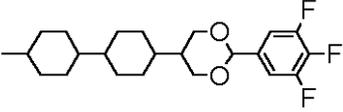
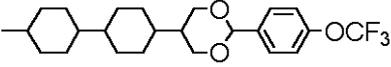
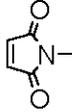
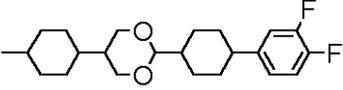
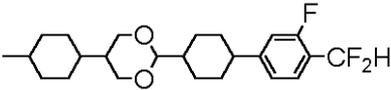
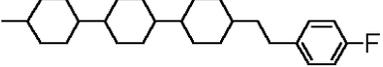
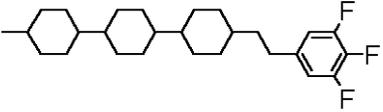
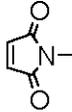
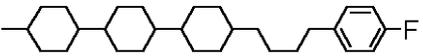
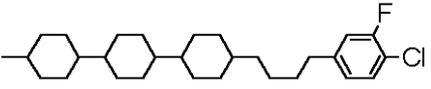
20

30

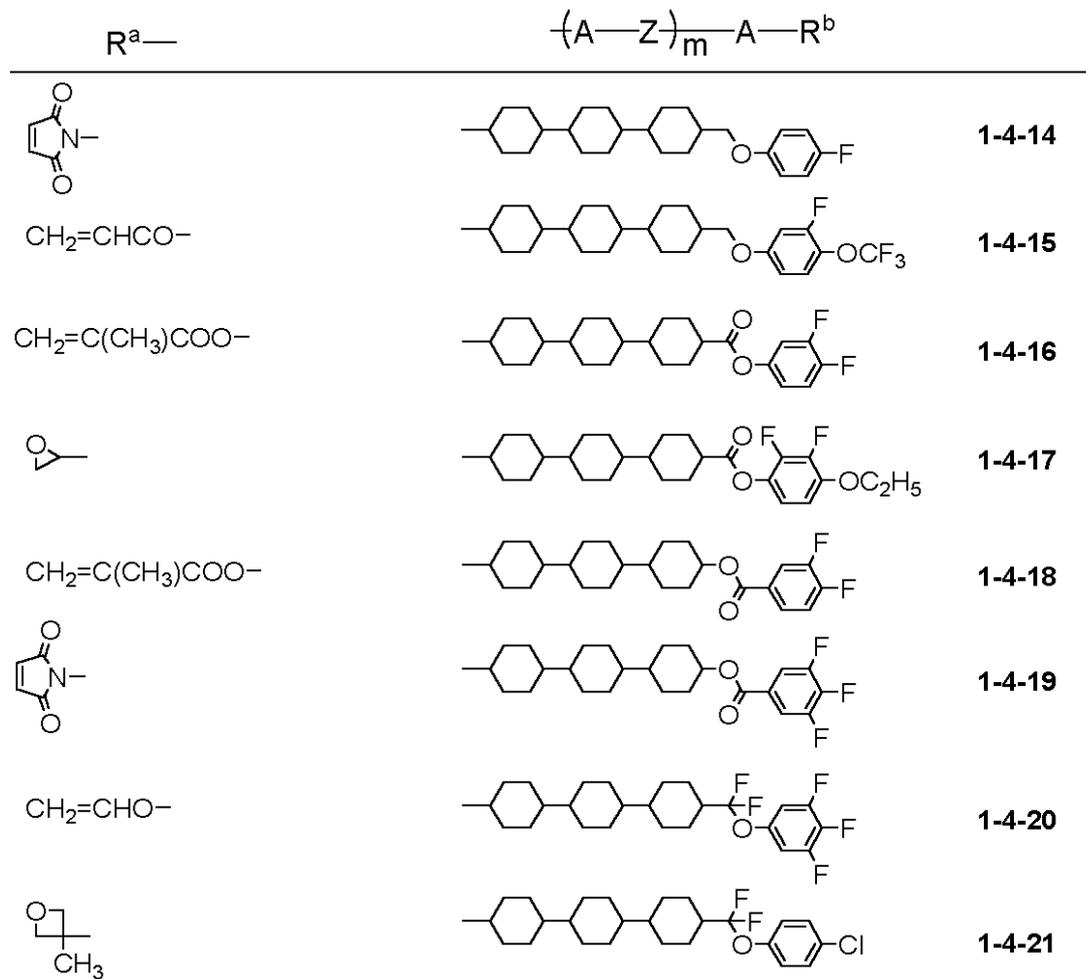
【 0 1 3 9 】

$R^a$ —	$\text{-(A-Z)}_m\text{-A-R}^b$		
		<b>1-3-1</b>	
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-3-2</b>	
$\text{CH}_2=\text{CHO-}$		<b>1-3-3</b>	10
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-3-4</b>	
		<b>1-3-5</b>	
		<b>1-3-6</b>	
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-}$		<b>1-3-7</b>	20
		<b>1-3-8</b>	
$\text{CH}_2=\text{CHCO-}$		<b>1-3-9</b>	
		<b>1-3-10</b>	30

【 0 1 4 0 】

$R^a$ —	$-(A-Z)_m-A-R^b$	
$CH_2=C(CH_3)COO-$		<b>1-4-1</b>
		<b>1-4-2</b>
		<b>1-4-3</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-4-4</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$		<b>1-4-5</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-4-6</b>
$CH_2=CHO-$		<b>1-4-7</b>
		<b>1-4-8</b>
		<b>1-4-9</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-4-10</b>
		<b>1-4-11</b>
		<b>1-4-12</b>
		<b>1-4-13</b>

【 0 1 4 1 】



【 0 1 4 2 】

10

20

$R^a$	$(A-Z)_m-A-R^b$		
		1-5-1	
$CH_2=CHCO-$		1-5-2	
$CH_2=C(CH_3)COO-$		1-5-3	10
		1-5-4	
$CH_2=CHO-$		1-5-5	
$CH_2=CHCO-$		1-5-6	20
$CH_2=C(CH_3)COO-$		1-5-7	
		1-5-8	
$CH_2=CHCO-$		1-5-9	30
		1-5-10	

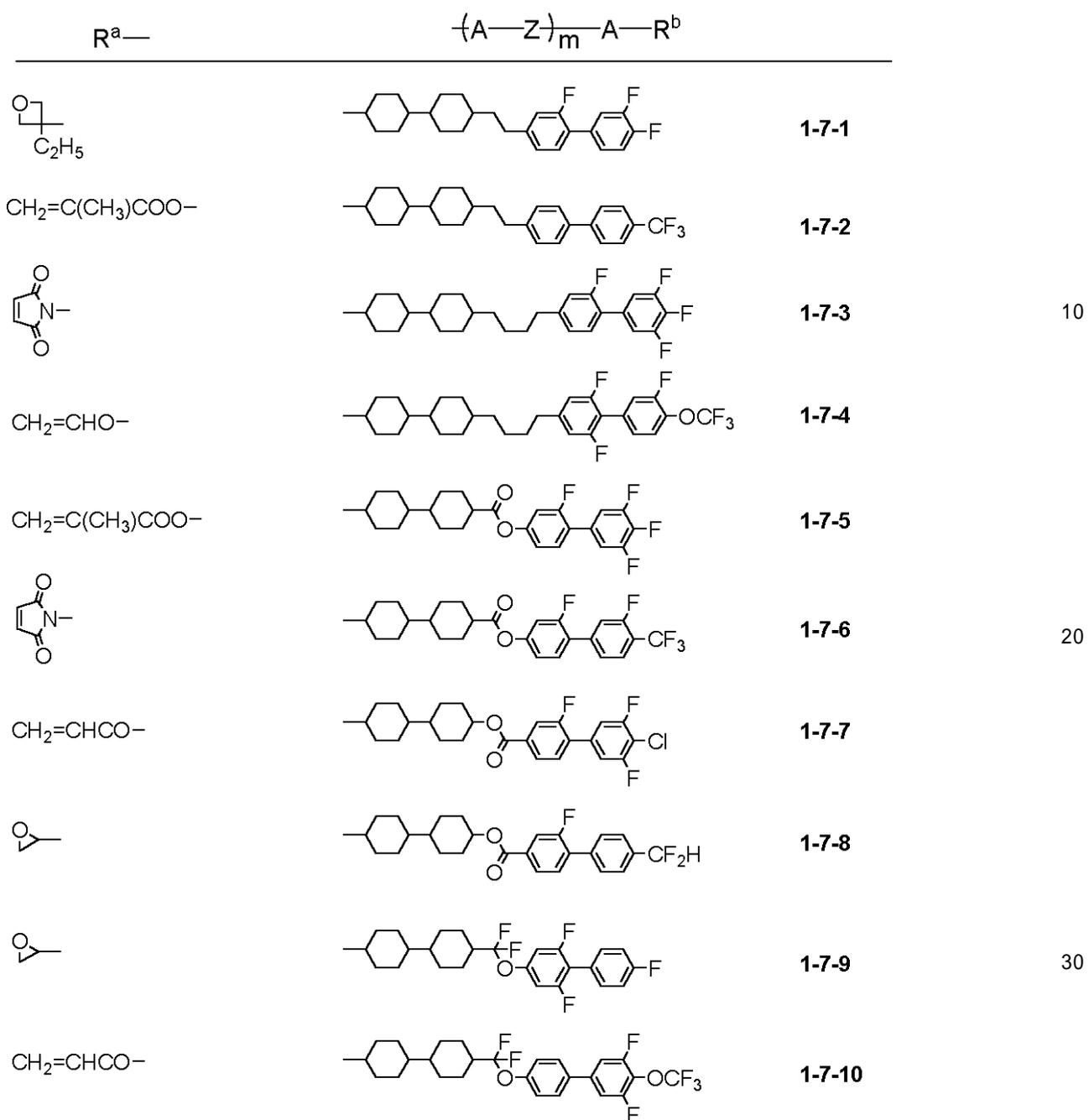
【 0 1 4 3 】

$R^a$ —	$(A-Z)_m$ —A— $R^b$	
$CH_2=CHCO-$		<b>1-6-1</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$		<b>1-6-2</b>
$CH_2=CHO-$		<b>1-6-3</b>
		<b>1-6-4</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$		<b>1-6-5</b>
		<b>1-6-6</b>
		<b>1-6-7</b>
$CH_2=CHCO-$		<b>1-6-8</b>
$CH_2=CHO-$		<b>1-6-9</b>
		<b>1-6-10</b>
		<b>1-6-11</b>

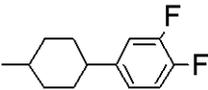
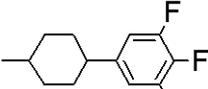
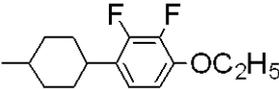
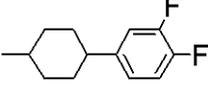
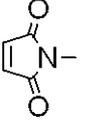
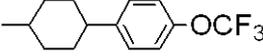
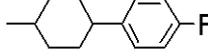
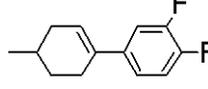
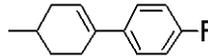
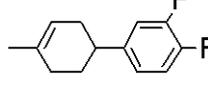
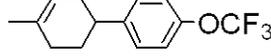
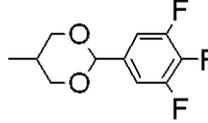
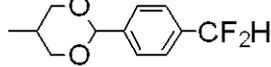
【 0 1 4 4 】

R <sup>a</sup> —	$(A-Z)_m$ —A—R <sup>b</sup>	
CH <sub>2</sub> =CHCO—		<b>1-6-12</b>
		<b>1-6-13</b>
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COO—		<b>1-6-14</b>
CH <sub>2</sub> =CHO—		<b>1-6-15</b>
		<b>1-6-16</b>
		<b>1-6-17</b>
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COO—		<b>1-6-18</b>
		<b>1-6-19</b>
		<b>1-6-20</b>
CH <sub>2</sub> =CHCO—		<b>1-6-21</b>

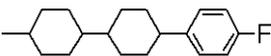
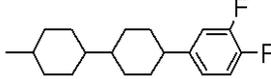
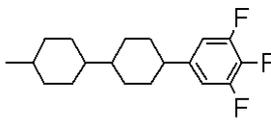
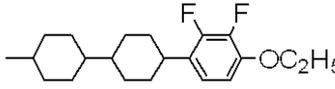
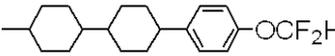
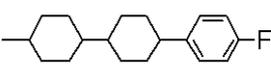
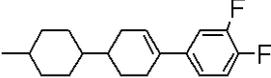
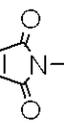
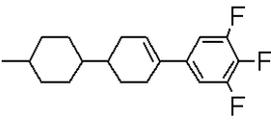
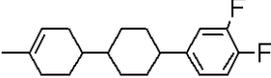
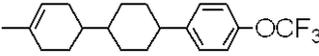
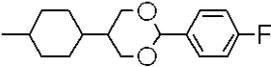
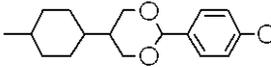
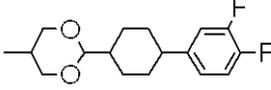
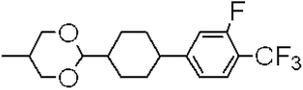
【 0 1 4 5 】



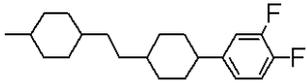
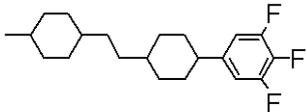
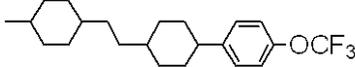
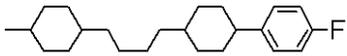
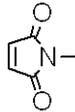
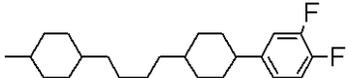
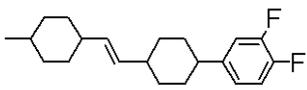
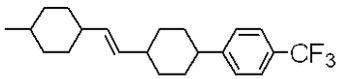
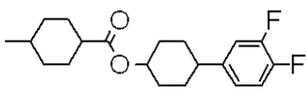
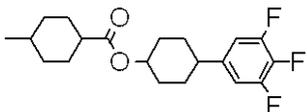
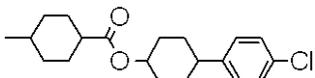
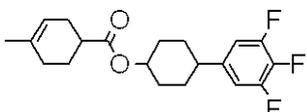
【 0 1 4 6 】

$R^c-$	$-Y-$	$\{(A-Z)\}_m-A-R^b$		
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-1</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-2</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-1-3</b>	10
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-1-4</b>	
	$-(CH_2)_8-$		<b>2-1-5</b>	
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-6</b>	20
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-7</b>	
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-1-8</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-9</b>	30
	$-CH_2O(CH_2)_4-$		<b>2-1-10</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-11</b>	
$CH_2=CHO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-1-12</b>	40

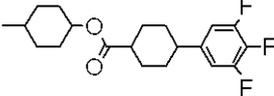
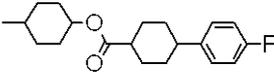
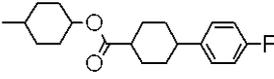
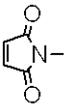
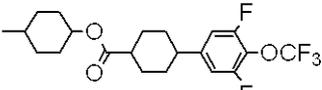
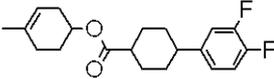
$R^c$ —	—Y—	$\{A-Z\}_m$ —A—R <sup>b</sup>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-13</b>
$CH_2=CHO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-14</b>
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-1-15</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-16</b>
	$-CH_2O(CH_2)_4-$		<b>2-1-17</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-18</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-19</b>
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-20</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-1-21</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-1-22</b>
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-1-23</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-1-24</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_8-$		<b>2-1-25</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-1-26</b>
	$-CH_2O(CH_2)_3-$		<b>2-1-27</b>

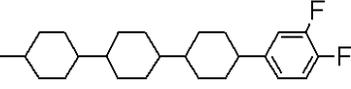
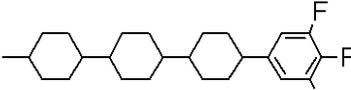
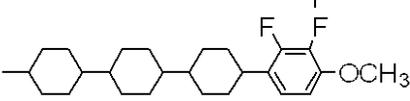
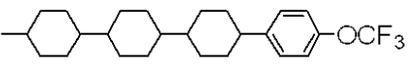
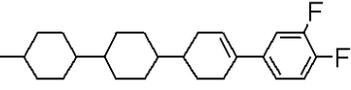
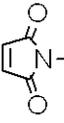
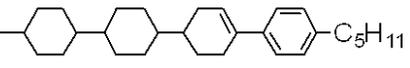
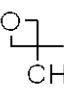
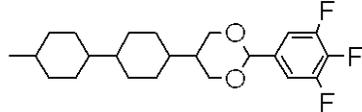
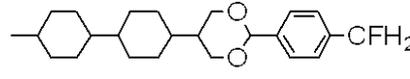
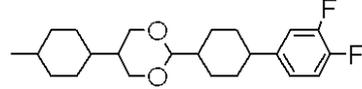
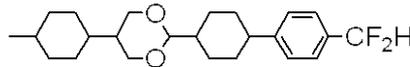
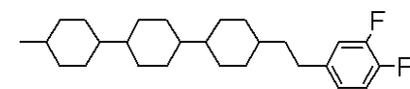
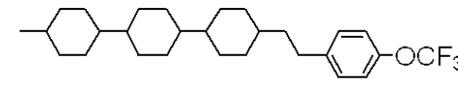
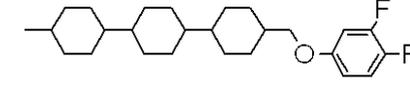
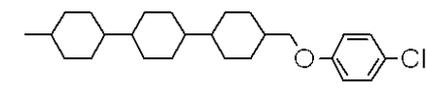
$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$	
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-2-1</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-2-2</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-2-3</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_8-$		<b>2-2-4</b>
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-2-5</b>
	$-(CH_2)_3-$		<b>2-2-6</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-2-7</b>
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-2-8</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-2-9</b>
	$-(CH_2)_3-$		<b>2-2-10</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-2-11</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-2-12</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-2-13</b>
	$-CH_2O(CH_2)_2-$		<b>2-2-14</b>

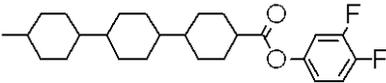
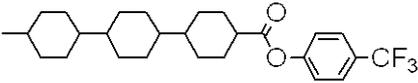
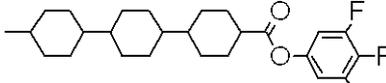
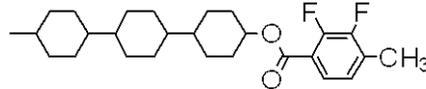
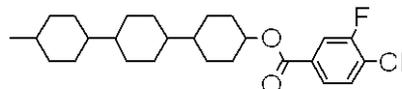
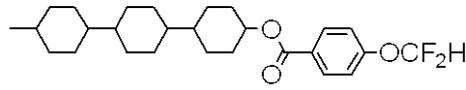
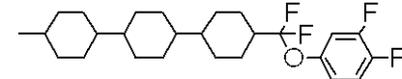
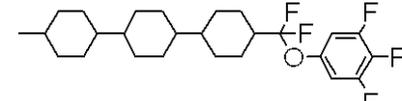
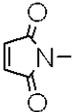
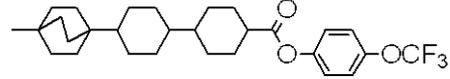
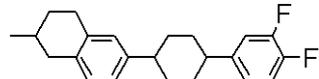
$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m$	$A-R^b$	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$			<b>2-2-15</b>
	$-(CH_2)_6-$			<b>2-2-16</b>
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_2-$			<b>2-2-17</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$			<b>2-2-18</b>
	$-(CH_2)_6-$			<b>2-2-19</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$			<b>2-2-20</b>
	$-CH_2O(CH_2)_4O-$			<b>2-2-21</b>
	$-(CH_2)_8-$			<b>2-2-22</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$			<b>2-2-23</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2O-$			<b>2-2-24</b>
	$-CH_2O(CH_2)_3-$			<b>2-2-25</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$			<b>2-2-26</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$	$-(CH_2)_3-$			<b>2-2-27</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$			<b>2-2-28</b>
	$-(CH_2)_6-$			<b>2-2-29</b>

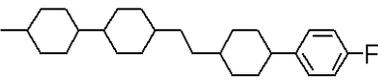
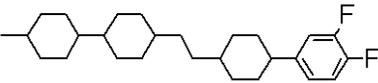
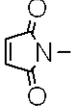
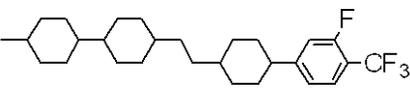
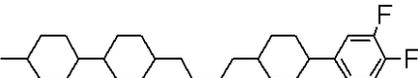
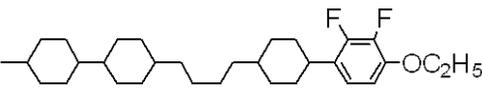
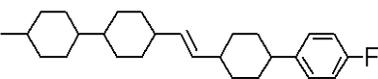
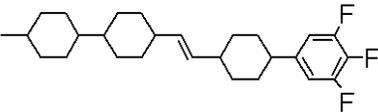
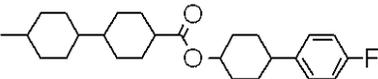
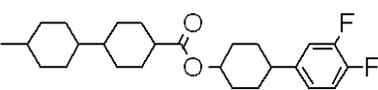
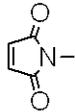
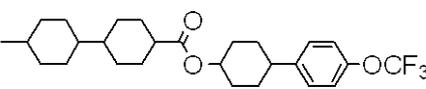
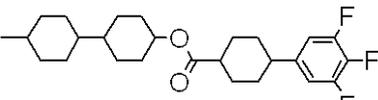
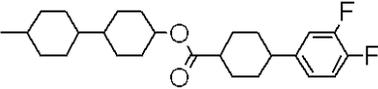
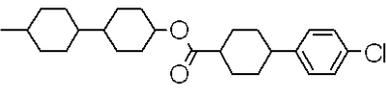
$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-3-1</b>
	$-(CH_2)_8-$		<b>2-3-2</b>
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-3-3</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2O-$		<b>2-3-4</b>
	$-(CH_2)_3-$		<b>2-3-5</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-3-6</b>
	$-CH_2O(CH_2)_4-$		<b>2-3-7</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-3-8</b>
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-3-9</b>
$CH_2=CHO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-3-10</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-3-11</b>

【 0 1 5 1 】

$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-3-12</b>
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-3-13</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-3-14</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-3-15</b>

$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-1</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-4-2</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-4-3</b>
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-4-4</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-4-5</b>
	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-6</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-4-7</b>
$CH_2=CHO-$	$-(CH_2)_7-$		<b>2-4-8</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-4-9</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-4-10</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-11</b>
	$-CH_2O(CH_2)_2-$		<b>2-4-12</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-13</b>
	$-(CH_2)_8-$		<b>2-4-14</b>

$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$		
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-15</b>	
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-4-16</b>	
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-4-17</b>	10
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_5-$		<b>2-4-18</b>	
	$-(CH_2)_2-$		<b>2-4-19</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-20</b>	20
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-4-21</b>	
$CH_2=CHO-$	$-CH_2-$		<b>2-4-22</b>	
	$-(CH_2)_3-$		<b>2-4-23</b>	30
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-4-24</b>	

$R^c-$	$-Y-$	$(A-Z)_m-A-R^b$	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-5-1</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-5-2</b>
	$-(CH_2)_6-$		<b>2-5-3</b>
$CH_2=CHO-$	$-(CH_2)_6O-$		<b>2-5-4</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_7-$		<b>2-5-5</b>
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_5-$		<b>2-5-6</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-5-7</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-5-8</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-5-9</b>
	$-(CH_2)_4-$		<b>2-5-10</b>
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-5-11</b>
$CH_2=C(CH_3)COO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-5-12</b>
	$-CH_2O(CH_2)_4-$		<b>2-5-13</b>

$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$		
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-6-1</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-6-2</b>	
	$-(CH_2)_5-$		<b>2-6-3</b>	10
	$-(CH_2)_3-$		<b>2-6-4</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-6-5</b>	
	$-CH_2O(CH_2)_2-$		<b>2-6-6</b>	
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_6-$		<b>2-6-7</b>	20
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-6-8</b>	
$CH_2=CHO-$	$-CH_2-$		<b>2-6-9</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_2-$		<b>2-6-10</b>	
	$-(CH_2)_6O-$		<b>2-6-11</b>	30
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-6-12</b>	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		<b>2-6-13</b>	
$CH_2=C(CH_3)COO-$	$-(CH_2)_3-$		<b>2-6-14</b>	40

$R^c-$	$-Y-$	$\{A-Z\}_m-A-R^b$	
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_5-$		2-6-15
	$-CH_2O-$		2-6-16
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		2-6-17
	$-(CH_2)_2-$		2-6-18
$CH_2=CHO-$	$-(CH_2)_3-$		2-6-19
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_4-$		2-6-20
	$-(CH_2)_6-$		2-6-21
$CH_2=C(CH_3)COO-$	$-(CH_2)_3-$		2-6-22
$CH_2=CHCO-$	$-(CH_2)_4-$		2-6-23
$CH_2=CHCOO-$	$-(CH_2)_3-$		2-6-24
	$-(CH_2)_6-$		2-6-25
$CH_2=CHCOO-$	$-CH_2-$		2-6-26

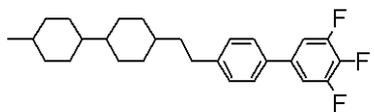
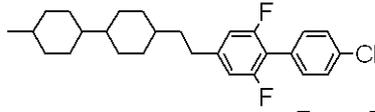
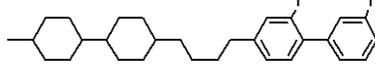
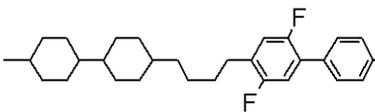
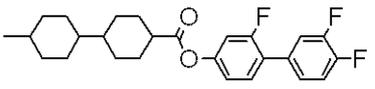
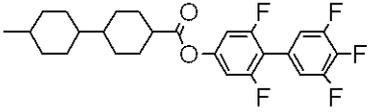
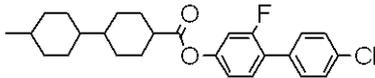
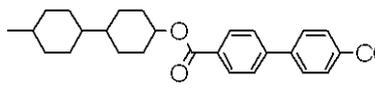
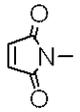
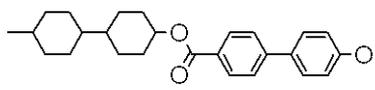
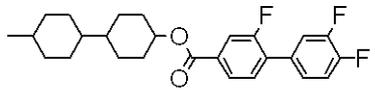
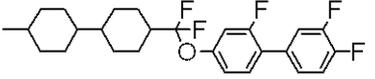
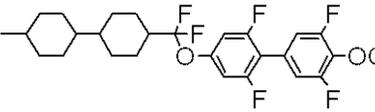
10

20

30

【 0 1 5 7 】

40

$R^c-$	$-Y-$	$-(A-Z)_m-A-R^b$	
	$-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$		<b>2-7-1</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	$-(\text{CH}_2)_4-$		<b>2-7-2</b>
$\text{CH}_2=\text{CHO}-$	$-(\text{CH}_2)_7-$		<b>2-7-3</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	$-(\text{CH}_2)_5-$		<b>2-7-4</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	$-(\text{CH}_2)_4-$		<b>2-7-5</b>
	$-(\text{CH}_2)_2-$		<b>2-7-6</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$	$-(\text{CH}_2)_3-$		<b>2-7-7</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	$-\text{CH}_2-$		<b>2-7-8</b>
	$-(\text{CH}_2)_3-$		<b>2-7-9</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$	$-(\text{CH}_2)_2-$		<b>2-7-10</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$	$-(\text{CH}_2)_3-$		<b>2-7-11</b>
$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$	$-(\text{CH}_2)_2-$		<b>2-7-12</b>

## 【実施例 4】

## 【0158】

実施例 1 で製造した化合物 (2-2-2) 15 重量部、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シアノベンゼン 20 重量部、4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シアノベンゼン 31 重量部、4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)シアノベンゼン 21 重量部、および 4'-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)-4-シアノ-1,1'-ビフェニル 13 重量部からなる組成物の透明点および  $n$  はそれぞれ 75、0.082 であった。

## 【実施例 5】

## 【0159】

10

20

30

40

50

実施例 1 で製造した化合物 ( 2 - 2 - 2 ) 8 0 重量部、4 - ( トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル ) シアノベンゼン 5 重量部、4 - ( トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル ) シアノベンゼン 5 重量部、および 4 ' - ( トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル ) - 4 - シアノ - 1 , 1 ' - ビフェニル 5 重量部からなる組成物に光重合開始剤イルガキュアー 9 0 7 ( 商品名 : チバスペシャリティイー・ケミカルズ製 ) 3 重量部を添加する。この光重合開始剤を含む重合性組成物 ( 1 0 3 重量部 ) をシクロペンタノン 4 1 2 重量部中に溶解し、濃度 2 0 重量 % の溶液を調製した。この溶液を約 1 2  $\mu$  m のウエット膜厚が得られるパーコーターを用いてラビング配向処理を施したポリイミド配向膜付きガラス基板に塗布した。これを 7 0  $^{\circ}$  に加熱したホットプレート上に 1 2 0 秒間置き、溶媒乾燥と液晶配向を行った。さらに、室温にて線源として 2 5 0 W / c m の超高压水銀灯を用いて、放射照度 3 0 m W / c m <sup>2</sup> ( 中心波長 3 6 5 nm ) の強度の光を 2 0 秒間照射して窒素雰囲気中にて重合させた。こうして得られた光学薄膜を偏光顕微鏡にて観察したところ配向欠陥のない均一な液晶配向が得られていることを確認した。ベレックコンペンセーターを用いてレタデーションを求めたところ、6 8 nm の値を得た。さらにこの光学薄膜をクロスニコルの偏光子に、ラビング方向と偏光子の吸収軸のなす角度が 4 5  $^{\circ}$  となるように挟んでバックライト上にて光の透過の様子を観察した。ラビング方向に傾斜しながら光の透過の様子を観察したところ正面を中心に左右で対称の変化であることが確認された。これはこの光学薄膜における液晶骨格の配向ベクトルがガラス基板に対してほぼ平行であることを示唆するものである。

10

20

## 【実施例 6】

## 【0160】

実施例 1 で製造した化合物 ( 2 - 2 - 2 ) ( 1 0 m g )、アゾビスシクロヘキサノールボニトリル ( 0 . 1 m g )、およびベンゼン ( 1 0 0  $\mu$  L ) をガラスのアンブルに入れた。これを - 6 0  $^{\circ}$  に冷却して、真空ポンプで十分脱気した後に封管した。このアンブルを 1 1 0  $^{\circ}$  で 2 4 時間加熱した。得られた反応混合物を、メタノール ( 1 5 m L ) から 3 回再沈殿して重合体 ( 7 . 4 m g ) を得た。GPC で測定した重量平均分子量 (  $M_w$  ) は 3 2 , 0 0 0、であった。多分散度 (  $M_w / M_n$  ) は 2 . 0 5 であった。重合体 ( 1 . 2 0 3 m g ) を純水 ( 1 m L ) に浸し 1 0 日間 5 0  $^{\circ}$  で放置した。重合体を取り出しよく乾燥し重量を測定したところ 1 . 2 0 5 m g であった。本重合体の吸水率が低いことがわかる。

30

## 【実施例 7】

## 【0161】

実施例 4 で製造した重合体 5 重量部を NMP 1 0 0 重量部に溶解した。この溶液を予め十分に洗浄した 2 枚のガラス基板にスピンコーターを用いてそれぞれ塗布した。これらのガラス基板を 2 0 0  $^{\circ}$  で 3 時間加熱し、溶剤を除去することでガラス基板上に重合体の薄膜を作成した。これらのガラス基板上に形成された重合体の薄膜の表面をラビング布を装着したローラーで一方向に擦りラビング処理を施した。この 2 枚のガラス基板を重合体の薄膜が対面する向きで、厚み 1 0  $\mu$  m スペースを挟んでラビング方向が同一になるように貼り合せ、セルを作成した。このセルにメルク社製の液晶組成物 Z L I - 1 1 3 2 ( 商品名 ) を室温で注入した。液晶セル中の液晶組成物は均一なホモジニアス配向を示した。

40

## 【実施例 8】

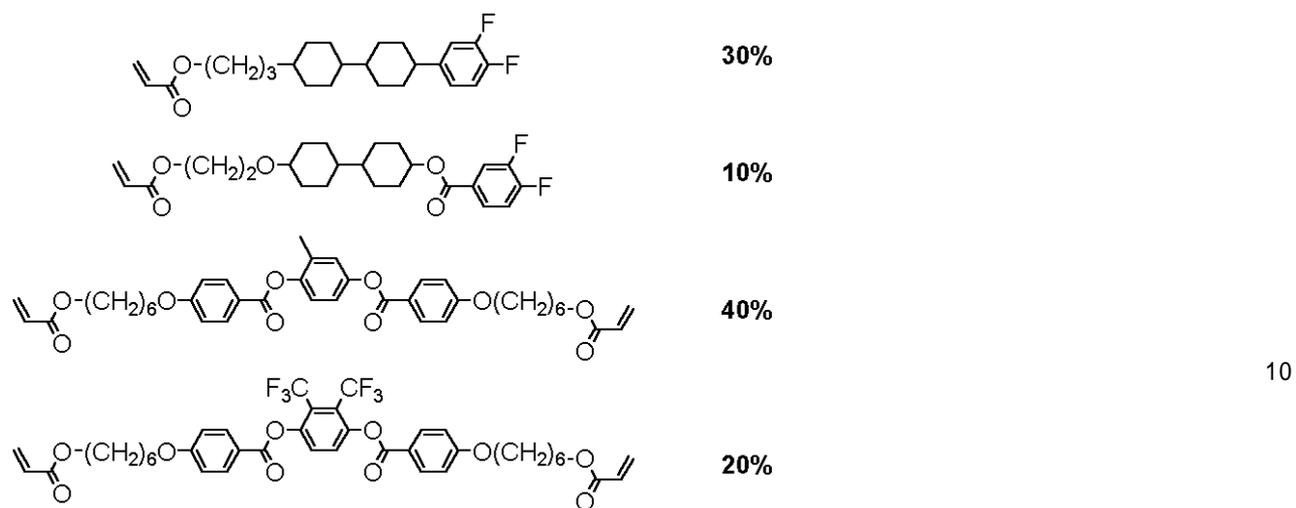
## 【0162】

本発明の式 ( 2 ) の化合物を用いて調製できる組成物の好適例を、組成例 1 ~ 組成例 6 として示す。いずれも UV 光の照射により重合し、光学異方性を有する成形体を与える。下記における ( % ) は重量部をあらわす。

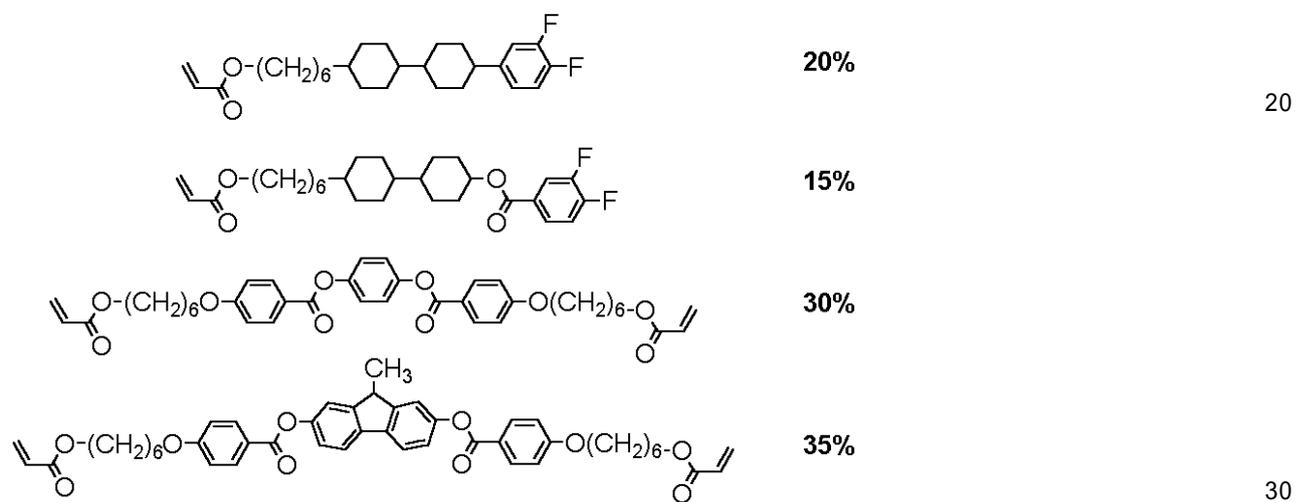
## 【0163】

組成例 1

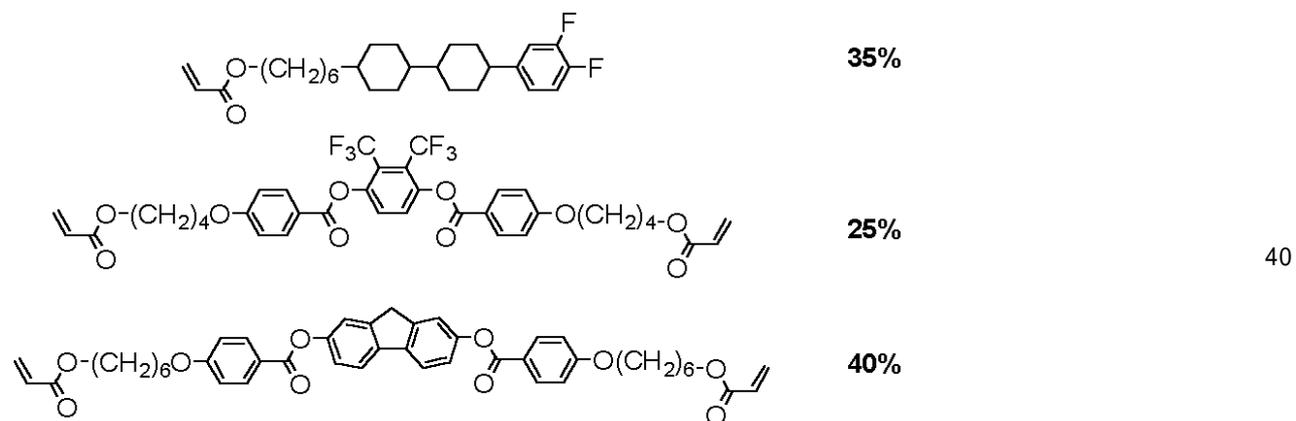
50



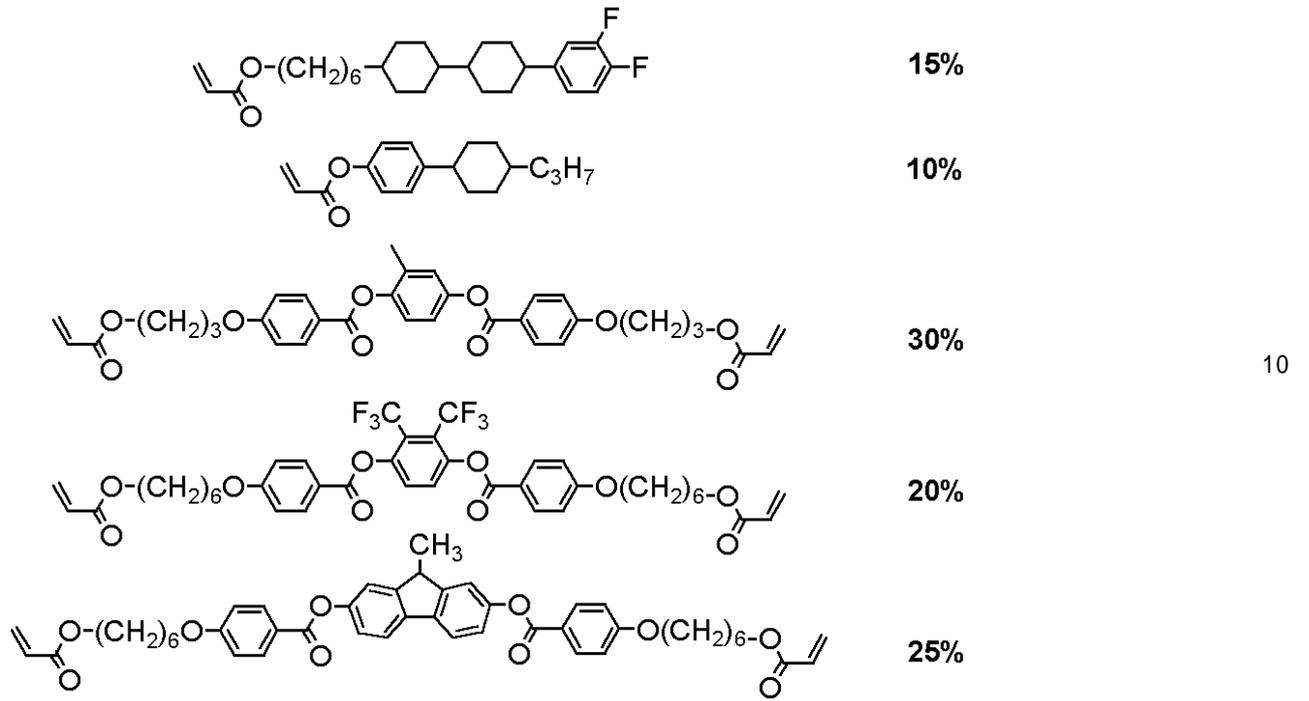
**【 0 1 6 4 】**  
組成例 2



**【 0 1 6 5 】**  
組成例 3



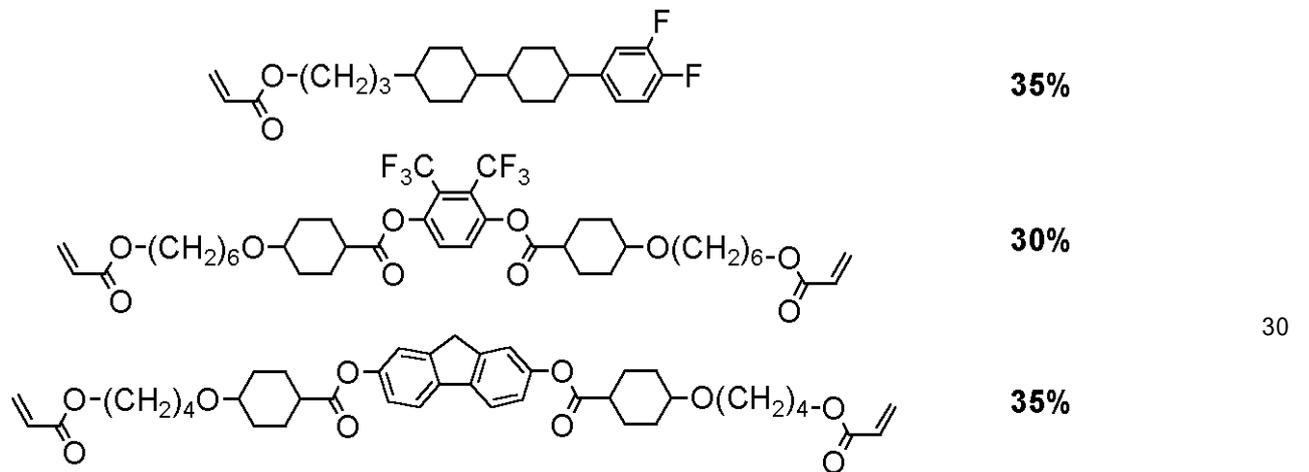
**【 0 1 6 6 】**  
組成例 4



【 0 1 6 7 】

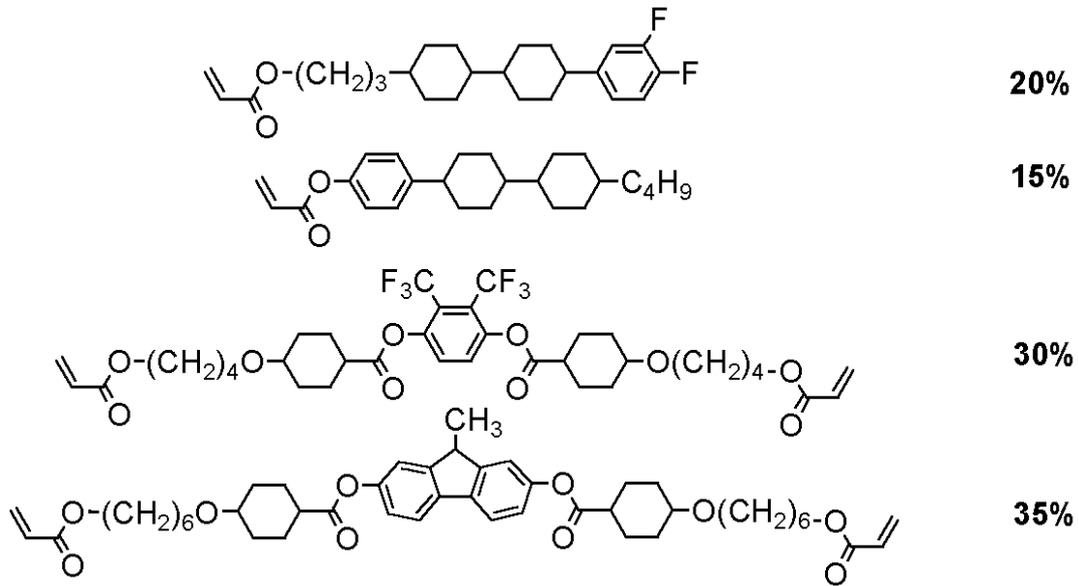
組成例 5

20



【 0 1 6 8 】

組成例 6



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 C 69/78 (2006.01)</i>		C 0 7 C 69/75	A
<i>C 0 7 D 301/14 (2006.01)</i>		C 0 7 C 69/75	D
<i>C 0 7 D 303/22 (2006.01)</i>		C 0 7 C 69/78	
<i>C 0 8 F 20/30 (2006.01)</i>		C 0 7 D 301/14	
<i>C 0 9 K 19/38 (2006.01)</i>		C 0 7 D 303/22	
<i>G 0 2 F 1/13 (2006.01)</i>		C 0 8 F 20/30	
		C 0 9 K 19/38	
		G 0 2 F 1/13	5 0 0

- (56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 4 2 2 3 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 2 3 8 4 9 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 2 3 1 6 6 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 1 8 3 2 2 6 ( J P , A )

## (58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F 1 2 / 0 0 - 3 4 / 0 4  
 C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 6 5 / 4 8  
 C A p l u s ( S T N )  
 R E G I S T R Y ( S T N )