

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年4月26日 (26.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/046294 A1

(51) 国際特許分類: 代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
 C07C 69/54 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01)
 C08F 20/18 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
 C08F 20/30 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
 C09K 19/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320417

(22) 国際出願日: 2006年10月12日 (12.10.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2005-301138
2005年10月17日 (17.10.2005) JP

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: POLYMERIZABLE LIQUID CRYSTAL COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION, OPTICALLY ANISOTROPIC MATERIAL, AND OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 重合性液晶化合物、液晶組成物、光学異方性材料、および光学素子

(57) Abstract: This invention provides a novel liquid crystal compound for preparing, for example, an optical element which can exhibit a proper Rd value according to usable wavelength and applications and has high durability particularly against blue laser beams. The liquid crystal compound is represented by $CH_2=CR^1-COO-(L)_k-E^1-E^2-E^3-E^4-R^2$ wherein R^1 : a hydrogen atom or a methyl group, R^2 : an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms or a fluorine atom, k: 0 or 1, L: $-(CH_2)_pO-$ or $-(CH_2)_q-$, wherein p and q are each independently an integer of 2 to 8, E^1 : a 1,4-phenylene group, and E^2 , E^3 and E^4 : each independently a 1,4-phenylene group or a trans-1,4-cyclohexylene group, and at least one of E^2 and E^3 represents a trans-1,4-cyclohexylene group, provided that, in the 1,4-phenylene group and the trans-1,4-cyclohexylene group in E^1 to E^4 , the hydrogen atom attached to the carbon atom in the group is optionally substituted by a fluorine atom, a chlorine atom, or a methyl group.

(57) 要約: 使用波長、用途に応じて適正なRd値が得られ、特に青色レーザー光に対する耐久性が高い光学素子等を作製するための新規な液晶化合物を提供する。 $CH_2=CR^1-COO-(L)_k-E^1-E^2-E^3-E^4-R^2$ [R^1 : 水素原子又はメチル基、 R^2 : 炭素数1~8のアルキル基又はフッ素原子、k: 0又は1、L: $-(CH_2)_pO-$ または $-(CH_2)_q-$ (但しp及びqはそれぞれ独立に2~8の整数。)、 E^1 : 1,4-フェニレン基、 E^2 、 E^3 、 E^4 : それぞれ独立に1,4-フェニレン基又はトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、かつ E^2 および E^3 の少なくとも一方はトランス-1,4-シクロヘキシレン基である。但し E^1 ~ E^4 における1,4-フェニレン基およびトランス-1,4-シクロヘキシレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子又はメチル基に置換されていてもよい。] で表される液晶化合物である。

WO 2007/046294 A1

明 細 書

重合性液晶化合物、液晶組成物、光学異方性材料、および光学素子
技術分野

[0001] 本発明は、新規な化合物、該化合物を含む液晶組成物、該液晶組成物を重合させてなる光学異方性材料、および光学素子に関する。

背景技術

[0002] 光ディスクに記録された情報を読み出したり、光ディスクに情報を書き込んだりする際には、レーザー光を変調(偏光、回折、位相調整等)させる光学素子が必要である。

たとえば、情報の読み出しの際、レーザー光源から出射された直線偏光は、偏向素子ついで位相板を経由し光ディスクの面に到達する。往きの直線偏光の偏光方向は、該偏向素子によって変わらない方向に揃えられているので、往きの直線偏光は偏向素子を直線透過し、位相板で円偏光に変換される。この円偏光は記録面で反射されて逆回りの円偏光となり、再び位相板により入射前と直交する直線偏光に変換される。この戻り光束は再び偏向素子を通過する際に進行方向が曲げられ、受光素子に到達する。

また、情報の読み出しや書き込みの際には、光ディスクの面ぶれ等が発生すると、ビームスポットのフォーカス位置が記録面からずれるため、これを検出・補正しビームスポットを記録面上の凹凸ピットに追従させるサーボ機構が必要となる。このような光ディスクのサーボ系はレーザー光源から照射したビームスポットの焦点を記録面上にあわせてからトラックの位置を検出し、目的のトラックを追従するように構成されている。また、記録面上でピットに当らずに反射されたレーザー光がそのまま光源まで戻らないようにする必要もある。

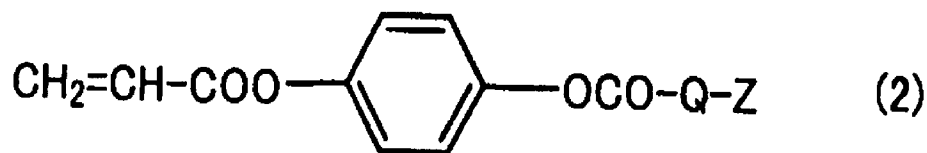
[0003] このため光ヘッド装置においては、レーザー光を変調(偏光、回折、位相調整等)させる光学素子が必要となる。例えば位相板(波長板)は、位相板の光軸と入射光の位相面とのなす角度により、入射光に異なる屈折率を与え、更に複屈折により生じる2成分の光の位相をずらす効果を有している。位相のずれた2つの光は位相板から出

射したときに合成される。この位相のずれは位相板の厚みにより決定される為、厚みを調節することにより、位相を $\pi/2$ だけずらす $1/4$ 波長板、 π ずらす $1/2$ 波長板等を作製することができる。例えば $1/4$ 波長板を通過した直線偏光は円偏光となり、 $1/2$ 波長板を通過した直線偏光はその偏光面が90度傾いた直線偏光となる。これらの性質を利用して、光学素子を組み合わせることによりサーボ機構等に応用されている。このような光学素子は、光ディスクの記録を読み取るために利用される光ピックアップ素子のみならず、プロジェクター用途等におけるイメージング素子、波長可変フィルタ用途等における通信用デバイスにも利用されている。

[0004] また、これらの光学素子は液晶材料からも作製することが可能である。重合性官能基を有する液晶分子は、重合性モノマーとしての性質と液晶としての性質とを併有するため、重合性官能基を有する液晶分子を配向させた後に重合を行うと、液晶分子の配向が固定された光学異方性材料が得られる。光学異方性材料は、メソゲン骨格に由来する屈折率異方性等の光学異方性を有し、該性質を利用して回折素子、位相板等に応用されている。

[0005] このような光学異方性材料としては、たとえば、下式(2)で表される化合物(ただし、式中のQは、1, 4-フェニレン基またはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であり、Zはアルキル基である。)を含む液晶組成物を重合させてなる高分子液晶が報告されている(特許文献1参照。)

[0006] [化1]



[0007] 光学素子には一般的に次のような特性が求められる。

- 1) 使用波長、用途に応じて適正なリタデーション値(Rd値)を持っていること。
- 2) 面内の光学特性(Rd値、透過率など)が均一であること。
- 3) 使用波長において、散乱や吸収がほとんど無いこと。
- 4) 素子を構成する他の材料と光学特性を合わせやすいこと。

5)使用波長において、屈折率や屈折率異方性の波長分散が小さいこと。

[0008] 特に、1)に記載のように適正なRd値を有することは重要である。Rd値は $Rd = \Delta n$ (屈折率異方性の値) $\times d$ (dは光の伝播方向の厚さ)により定まるため、光学素子を形成する材料は適正な Δn 値を有することが特に重要となる。例えば、 Δn が小さい場合には厚さdを大きくする必要があるが生じる。しかし、厚さdを大きくすると液晶の配向が困難となり、所望の光学特性を得ることが難しくなる。また逆に Δn 値が大きい場合には厚さdを小さくする必要があるが生じるが、この場合には厚さを精密に制御することが困難となる。

[0009] さらに、近年、光ディスクの大容量化を図るため、情報の書き込み、読み取りに使用されるレーザー光を短波長化し、光ディスク上の凹凸ピットサイズをより小さくすることが進められている。現在、CDでは波長780nm、DVDでは波長660nmのレーザー光が使用されている。次世代光記録メディアでは、波長300～450nmのレーザー光(以下、青色レーザー光とも記す。)の使用が検討されている。しかし、特開平10-195138号公報に記載された高分子液晶等の、従来から知られた材料には、青色レーザー光に対する耐久性が不十分であるという問題があった。

例えば、液晶等の有機物からなる光学素子(位相板など)を光学系に配置して光ヘッド装置として使用すると、時間の経過に伴って収差が発生することがある。このことは、レーザー光の曝露によって有機物にダメージが発生することによるものと考えられる。収差が発生すると、レーザー光源から出射し、コリメータレンズや光学素子等を通じた光(光束)が、さらに対物レンズを通過して記録媒体表面に到達したときに光束が1点に決像しなくなり、情報の読み出しや書き込みの効率(光の利用効率)が低下するおそれが生ずる。

[0010] また通常、素子を小型化、高効率化するためには高い屈折率異方性を有する材料が必要とされる。一般的に、高い屈折率異方性を有する材料は、高い屈折率を有する傾向がある。また、高屈折率材料は、屈折率の波長分散が大きいという性質を有するために、短波長の光に対する光の吸収が大きくなる(すなわち、材料のモル吸光係数が大きくなる。)という傾向がある。このため、従来から知られた高屈折率材料には、青色レーザー光のような短波長の光を吸収しやすく、耐光性が低いという問題があ

った。

したがって、波長300～450nmのレーザー光を変調する回折素子、位相板等の光学素子が必要となり、該波長帯のレーザー光に曝されても劣化せずに耐久性の優れた光学異方性材料が求められている。

特許文献1:特開平10-195138号公報

発明の開示

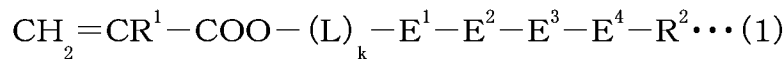
発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、前記の問題点を解決するためになされたものであり、光学異方性材料および光学素子に要求される特性を満たし、かつ使用波長、用途に応じて適正なRd値が得られ、特に青色レーザー光に対する耐久性が高い光学異方性材料および光学素子、及びこれらを作製するための新規な液晶組成物および化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決する為に、本発明者は鋭意検討したところ、本発明に到達したもので、本発明は、下記を要旨とするものである。

[1]下式(1)で表される化合物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R¹:水素原子またはメチル基。

R²:炭素数1～8のアルキル基またはフッ素原子。

k:0または1。

L: $-(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ または $-(\text{CH}_2)_q-$ (ただし、pおよびqはそれぞれ独立に2～8の整数。)

E¹:1,4-フェニレン基。

E²、E³、E⁴:それぞれ独立に1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、かつE²およびE³の少なくとも一方はトランス-1,4-シクロヘキシレン基である。

ただし、E¹～E⁴における1,4-フェニレン基およびトランス-1,4-シクロヘキシレン

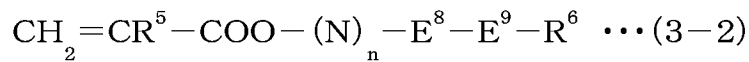
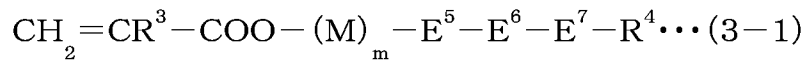
ン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

[0013] [2] 1, 4-フェニレン基を-Ph-で表し、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基を-Cy-で表したときに、 $-E^1-E^2-E^3-E^4-$ が、 $-Ph-Cy-Ph-Ph-$ または $-Ph-Ph-Cy-Cy-$ または $-Ph-Ph-Cy-Ph-$ である上記[1]に記載の化合物。

[3] kが1である上記[1]または[2]に記載の化合物。

[4] 上記[1]、[2]または[3]に記載の化合物を含む重合性液晶を75質量%以上含むことを特徴とする液晶組成物。

[5] 重合性液晶が、上記[1]、[2]または[3]に記載の化合物の1種以上を30~95質量%と、下記式(3-1)および(3-2)から選ばれる1種以上の化合物を5~70質量%と、含む上記[4]記載の液晶組成物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^3 、 R^5 :それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

R^4 、 R^6 :それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基。

m、n:それぞれ独立に、0または1。

M、N:それぞれ独立に、 $-(CH_2)_sO-$ または $-(CH_2)_t-$ (ただし、sおよびtはそれぞれ独立に2~8の整数。)

E^5 、 E^6 、 E^7 、 E^8 、 E^9 :それぞれ独立に1, 4-フェニレン基またはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基。ただし、 E^5 、 E^6 および E^7 の少なくとも1つはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である。

ただし、前記の1, 4-フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

[0014] [6] 上記[4]または[5]に記載の液晶組成物を、液晶相を示す状態で、かつ液晶が配向した状態で重合して得られる重合体からなる光学異方性材料。

[7] 前記光学異方性材料が、波長300~450nmのレーザー光に使用される光学異

方性材料である上記[6]に記載の光学異方性材料。

[8]上記[6]または[7]に記載の光学異方性材料を、1対の支持体間に挟持した構造を有する光学素子。

[9]上記[8]に記載の光学素子を用いてなる回折素子。

[10]上記[8]に記載の光学素子を用いてなる位相板。

発明の効果

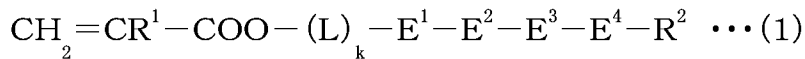
[0015] 本発明によれば、新規な化合物、該化合物を含む液晶組成物、該液晶組成物を重合させてなる光学異方性材料および光学素子が得られる。本発明に係る新規な化合物および液晶組成物を用いれば、使用波長、用途に応じて適正なRd値を得ることができる。本発明に係る光学異方性材料および光学素子は、ピックアップ素子、イメージング素子、通信用デバイス等に有効に利用でき、青色レーザー光に対する耐久性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)とも記す。他の化合物についても同様に記す。本明細書における1,4-フェニレン基およびトランス-1,4-シクロヘキシレン基は、非置換の基であってもよく、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基で置換されていてもよい。これらの環基は1位および4位に結合手を有し、本明細書では、環基の左側を1位とし、環基の右側を4位とする。なお、環基が1,4-シクロヘキシレン基である場合、1位および4位の結合手はトランスの位置にある。また、アルキル基に構造異性の基が存在する場合は、その全ての基を含み、直鎖アルキル基が好ましい。以下において、「Ph」は上記の置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基を表し、「Cy」は上記の置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表す。

[0017] また液晶性と重合性とを併有する化合物を、以下、重合性液晶という。以下における波長の記載は、中心波長 $\pm 2\text{nm}$ の範囲にあることを意味する。また、屈折率異方性を Δn と略記する。

[0018] 本発明の化合物は、下式(1)で表される化合物である。この化合物(1)は、重合性と液晶性とを併有する重合性液晶の一種である。



R¹は水素原子またはメチル基であり、水素原子が好ましい。R¹が水素原子である場合、後述する化合物(1)を含む液晶組成物を光重合させて光学異方性材料および光学素子を得る際に、重合が速やかに進行するので好ましい。また、光重合によって得られる光学異方性材料および光学素子の特性が外部環境(温度等)の影響を受けにくく、リタデーシンの面内分布が小さい利点もある。

[0019] R²は炭素数1~8のアルキル基またはフッ素原子である。このことによって化合物(1)を含む液晶組成物の融点(T_m) (すなわち、結晶相-ネマチック相相転移温度)を低くできる。R²としては、炭素数2~6のアルキル基またはフッ素原子がより好ましい。また、化合物(1)が液晶性を示す温度範囲を広くできることから、R²がアルキル基である場合は、直鎖構造であることが好ましい。

kは0または1であり、本発明においては1であることが好ましい。

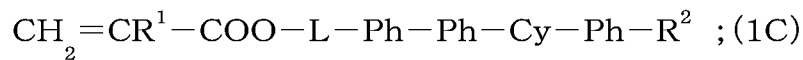
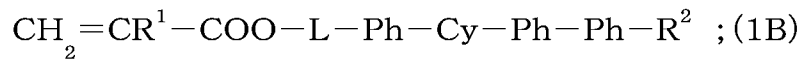
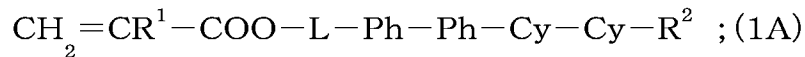
[0020] Lは、 $-(\text{CH}_2)_{2p}\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_{2q}-$ であり、 $-(\text{CH}_2)_{2p}\text{O}-$ であることが好ましい。

[0021] 一般に、重合性液晶を重合させると、重合の前後でΔnの値が低下する傾向があるが、Lが $-(\text{CH}_2)_{2p}\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{2q}-$ 等のポリメチレン基を有する基である場合は、重合の前後におけるΔn値の低下を抑えることができる。

[0022] E¹は1,4-フェニレン基であり、E²、E³及びE⁴は、それぞれ独立に1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基である。化合物(1)が有する環基の数は4個であり、E²、E³の少なくとも一方はCyである。さらに、E²、E³、およびE⁴の少なくとも1つはPhであることが好ましい。また、Phを複数個含む場合は、Δnの値を大きくできるので2つのPhが隣接していることが好ましいが、3つ以上のPhが直結すると青色レーザーに対する耐久性が低下するおそれがある。化合物(1)はE²およびE³の少なくとも一方がCyであることより、3つ以上のPhが連結することはない。

[0023] 「E¹-E²-E³-E⁴」の構造としては、「Ph-Ph-Cy-Ph」、「Ph-Cy-Ph-Ph」、「Ph-Ph-Cy-Cy」、「Ph-Cy-Cy-Ph」、「Ph-Cy-Ph-Cy」、「Ph-Cy-Cy-Cy」がある。これらのうちで化合物(1)のΔnを大きくできる点からは「Ph-Cy-Ph-Ph」、「Ph-Ph-Cy-Cy」および「Ph-Ph-Cy-Ph」が好ましい。このことにより大きなΔnを示す液晶組成物の調製が容易になる。

[0024] 化合物(1)としては、下記化合物(1A)～(1C)が好ましい。

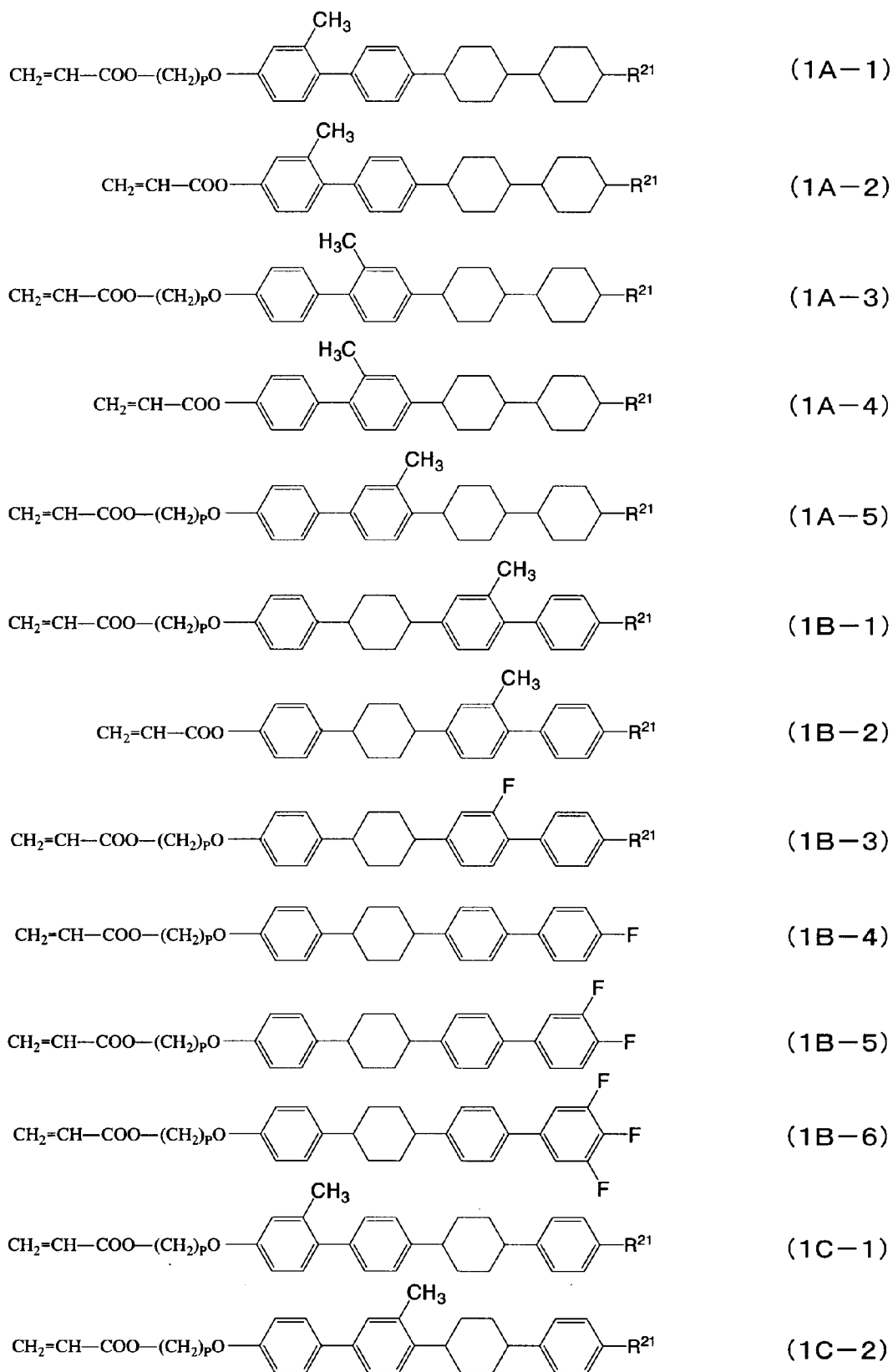


これらのうちR¹が水素原子であり、R²が炭素数2～6の直鎖アルキル基またはフッ素原子である化合物が好ましく、更に-L-が-(CH₂)_pO- (pは4～6の整数が特に好ましい。)である化合物が特に好ましい。

また、E¹～E⁴における1, 4-フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。本発明においては1, 4-フェニレン基は非置換の基、1個のフッ素原子で置換された基、または1個のメチル基で置換された基であることが好ましい。1, 4-フェニレン基がこれらの置換基を有する場合、化合物(1)の融点を低くする効果および粘度を低くする効果がある。なお、置換基の位置は、2位または3位であることが好ましい。また、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基は非置換の基であることが好ましい。

化合物(1)としては、以下に示す化合物が好ましく、化合物(1A-1)、(1A-3)、(1A-5)、(1B-1)、化合物(1B-3)～(1B-5)、(1C-1)、(1C-2)が特に好ましい。ただし、式中のpは前記と同じ意味を示し、4～6の整数が好ましい。R²¹は炭素数1～8のアルキル基を示し、炭素数2～6の直鎖アルキル基が好ましい。

[0025] [化2]



[0026] 本発明の化合物(1)の合成方法について、具体例を挙げて説明する(但し、式中

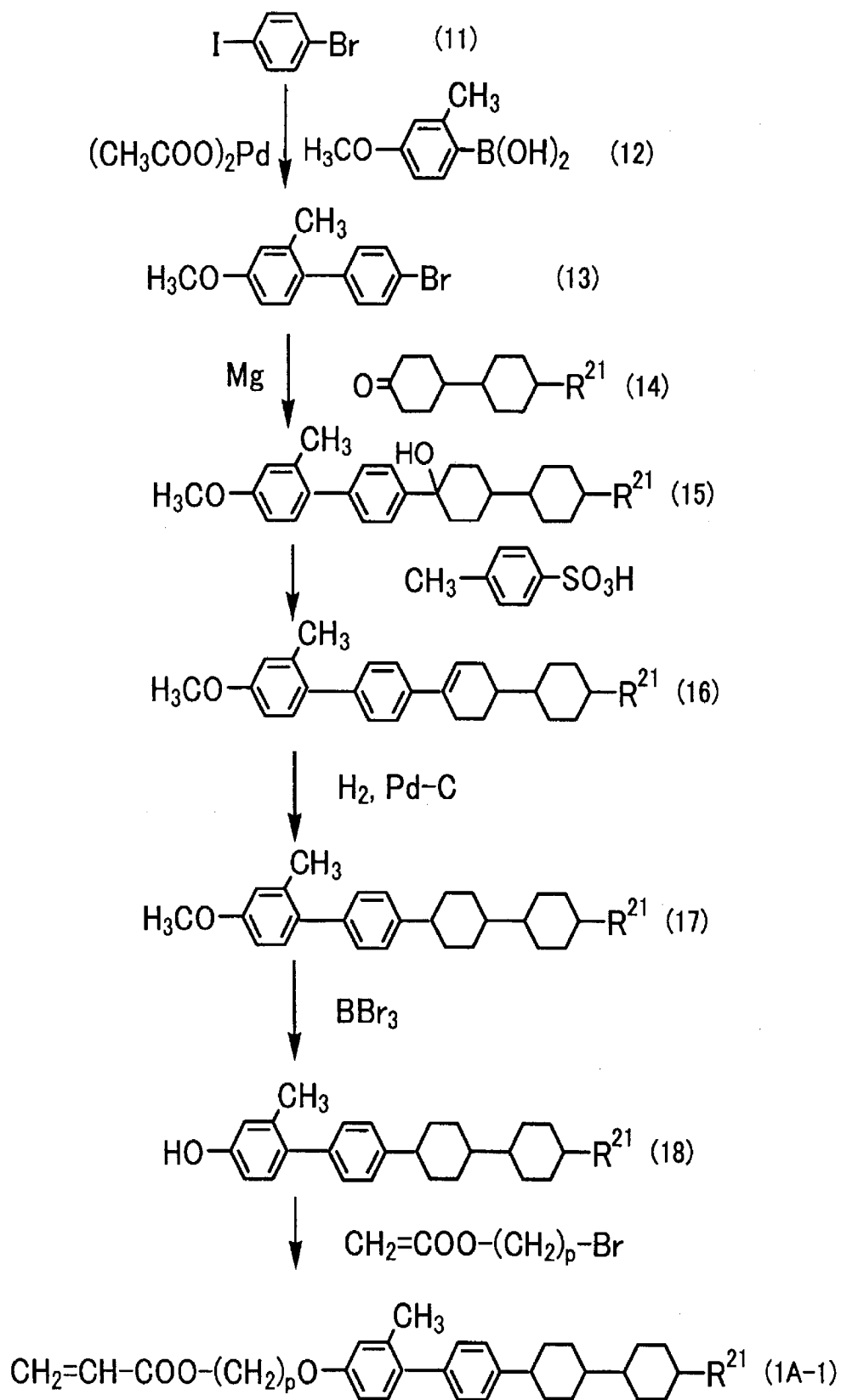
の記号は前記と同じ意味を示す。)

[0027] (合成方法1)

本発明の化合物(1A)において、たとえば前記化合物(1A-1)の合成方法としては、以下に示す方法が挙げられる。

まず、下記化合物(11)と下記化合物(12)を酢酸パラジウムの存在下で反応させて下記化合物(13)を得る。次に該化合物(13)にマグネシウムを反応させてグリニヤール試薬を調製し、これと下記化合物(14)を反応させて下記化合物(15)を得る。次に該化合物(15)とパラトルエンスルホン酸を反応させて下記化合物(16)を得て、該化合物(16)をパラジウム-活性炭素の存在下、水素ガスと反応させて、下記化合物(17)を得る。次に該化合物(17)と三臭化ホウ素を反応させて、下記化合物(18)を得て、該化合物(18)と、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{Br}$ を反応させて、化合物(1A-1)を得る。

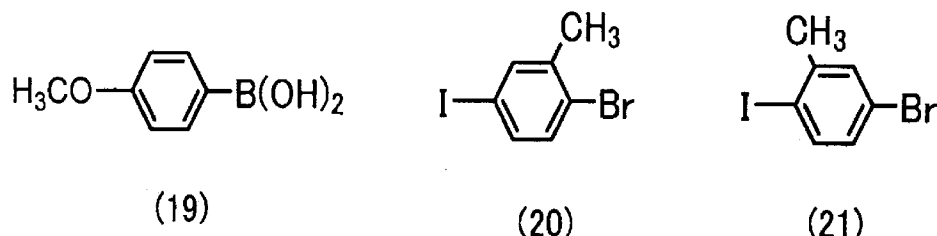
[0028] [化3]



前記化合物(1A-3)は、合成方法1における化合物(11)を下記化合物(21)に換

え、化合物(12)を下記化合物(19)に換えることによって合成できる。化合物(1A-5)は、合成方法1における化合物(11)を下記化合物(20)に換え、化合物(12)を下記化合物(19)に換えることによって合成できる。

[0029] [化4]



[0030] また、式(1)において R^1 がメチル基である場合の化合物も、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{Br}$ を、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{Br}$ に変更することによって同様に合成できる。

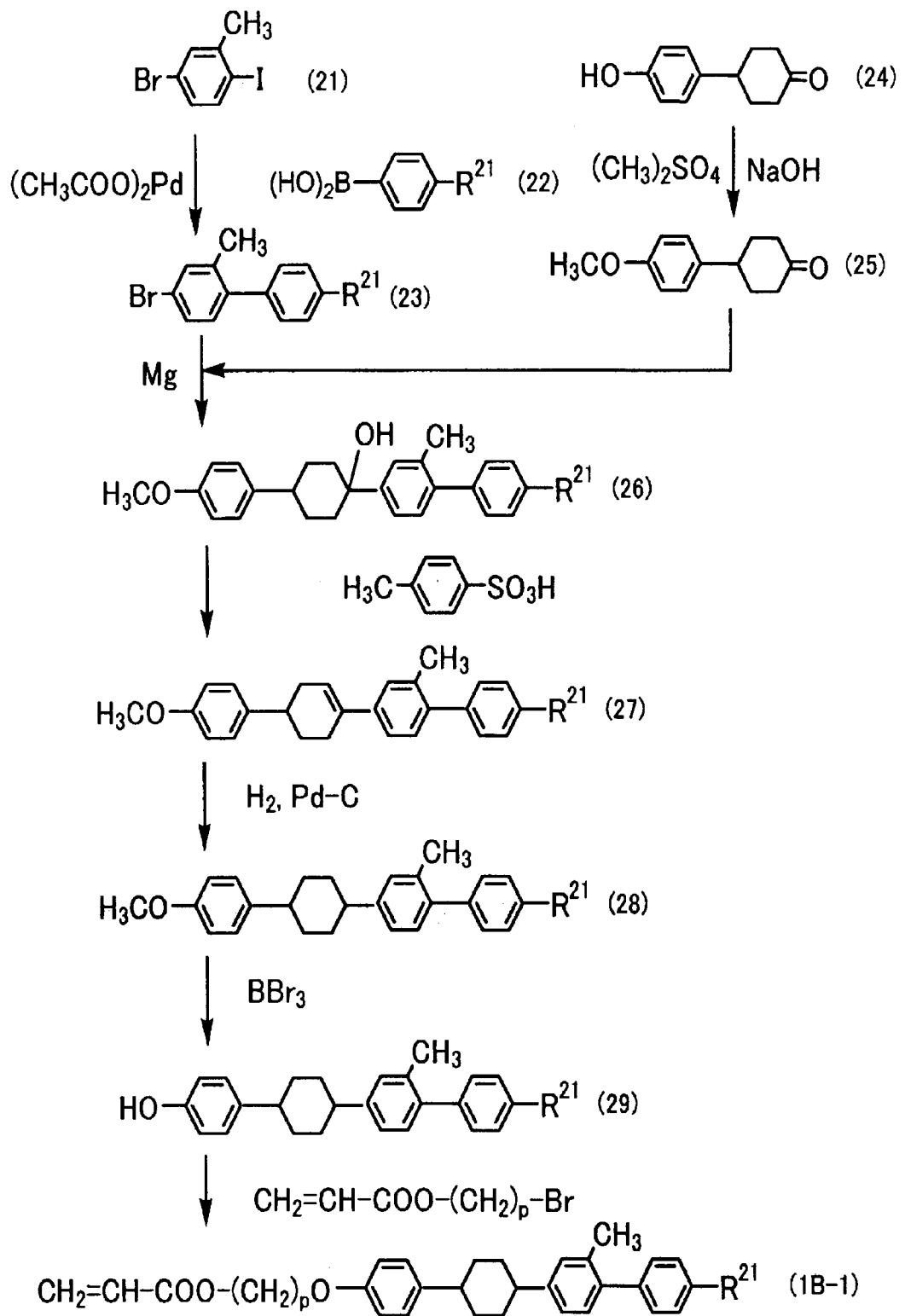
さらに、化合物(1A-2)、化合物(1A-4)等の、 R^1 が水素原子で、 k が0である化合物(すなわち、 L を含まない化合物)は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{Br}$ をアクリル酸クロリドに変更することによって合成できる。

[0031] (合成方法2)

本発明の化合物(1B)において、たとえば前記化合物(1B-1)の合成方法としては、以下に示す方法が挙げられる。

まず下記化合物(21)と下記化合物(22)を酢酸パラジウムの存在下で反応させて下記化合物(23)を得る。一方、下記化合物(24)と硫酸ジメチルを反応させて下記化合物(25)を得る。次に前記化合物(23)にマグネシウムを反応させてグリニヤール試薬を調製し、これと前記化合物(25)を反応させて下記化合物(26)を得る。次に該化合物(26)とパラトルエンスルホン酸を反応させて下記化合物(27)を得て、該化合物(27)をパラジウム-活性炭素の存在下、水素ガスと反応させて、下記化合物(28)を得る。次に該化合物(28)と三臭化ホウ素を反応させて、下記化合物(29)を得て、該化合物(29)と $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{O}-\text{Br}$ を反応させて、化合物(1B-1)を得る。

[0032] [化5]



[0033] また、 R^1 がメチル基である場合の化合物も、 $CH_2=CH-COO-(CH_2)_p-Br$ を $H_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_p-Br$ に変更することによって同様に合成できる。
 さらに、化合物(1B-2)は、 $CH_2=CH-COO-(CH_2)_p-Br$ をアクリル酸クロリド

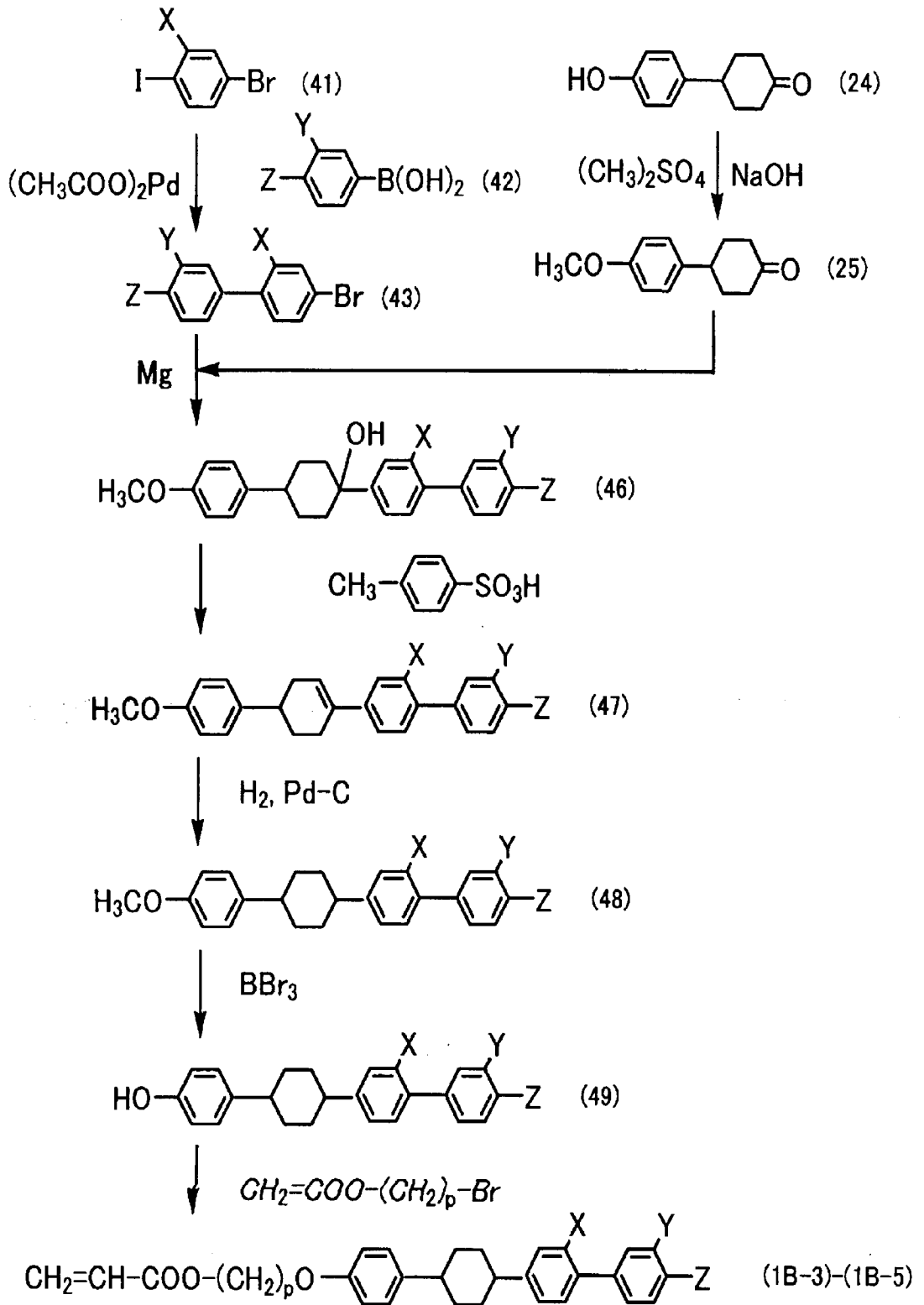
に変更することによって合成できる。

[0034] 化合物(1B)において、1, 4-フェニレン基が少なくとも1個のフッ素原子で置換された化合物[化合物(1B-3)、化合物(1B-4)、化合物(1B-5)等]は、以下に示す方法によって合成できる。

すなわち、下記化合物(41)と下記化合物(42)を酢酸パラジウムの存在下で反応させて下記化合物(43)を得る[ただし、式中のXおよびYはそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子であり、Zは水素原子、炭素数1~8のアルキル基、またはフッ素原子であり、X、Y、Zの少なくとも1つはフッ素原子である。]。この化合物(43)に対し、前記化合物(26)~(29)と同様、化合物(46)~(49)の反応を経て、化合物(1B-3)等の、少なくとも1個のフッ素原子で置換された1, 4-フェニレン基を含む化合物を得る。

また、化合物(1B-6)等を得るためには、下記化合物(42)の置換基Zのオルト位(置換基Yとは逆側のオルト位)に置換基Wを設けたものを用いて同様に反応させればよい。この場合、式中のW、X、Yはそれぞれ独立に水素原子またはフッ素原子であり、Zは水素原子、炭素数1~8のアルキル基、またはフッ素原子であり、W、X、Y、Zの少なくとも1つはフッ素原子である。

[0035] [化6]



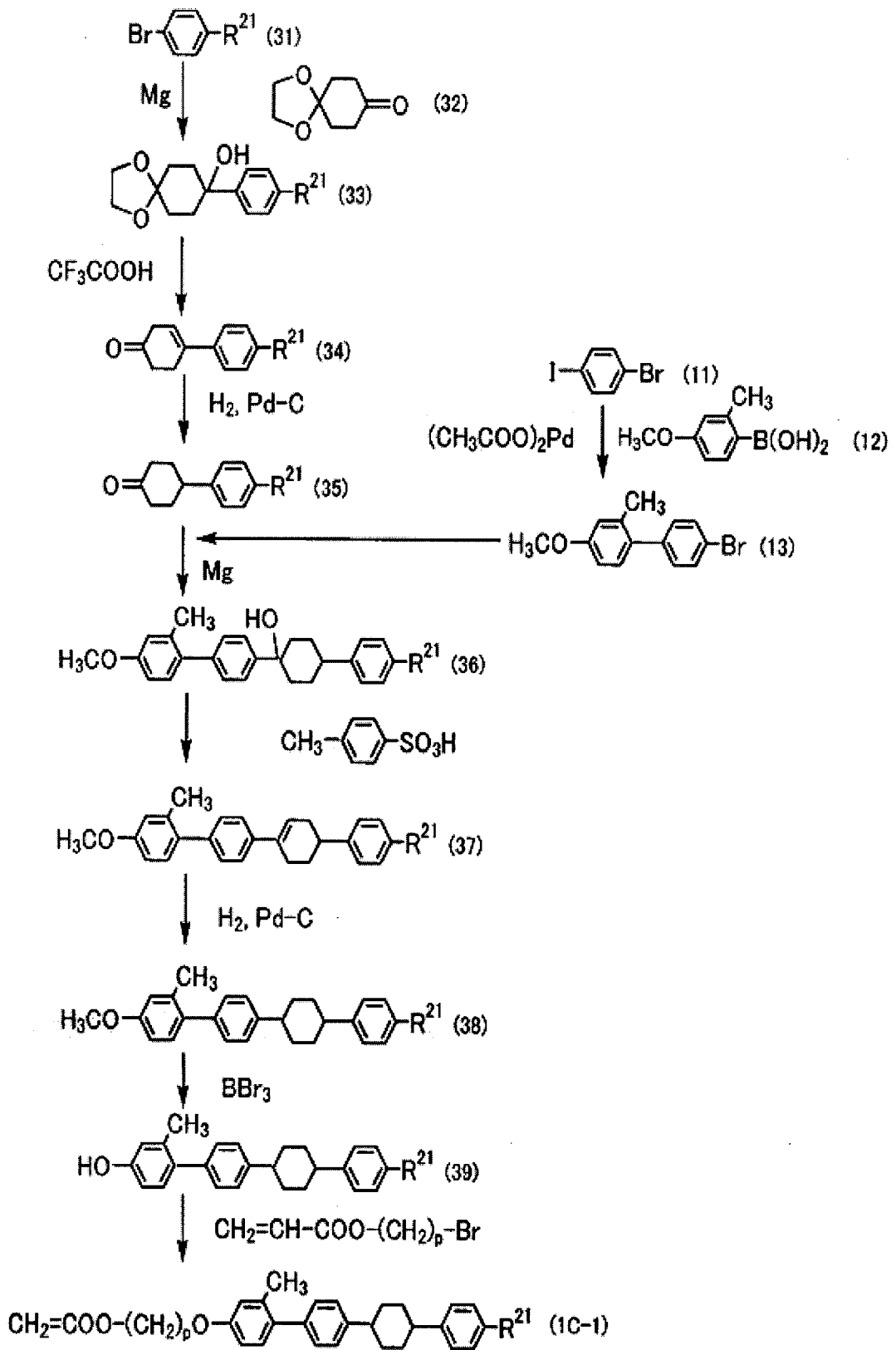
[0036] (合成方法3)

本発明の化合物(1C)において、たとえば前記化合物(1C-1)の合成方法として

は、以下に示す方法が挙げられる。

まず、下記化合物(31)にマグネシウムを反応させてグリニヤール試薬を調製し、これと下記化合物(32)を反応させて下記化合物(33)を得る。次に該化合物(33)とトリフルオロ酢酸を反応させて下記化合物(34)を得て、該化合物(34)をパラジウム-活性炭素の存在下、水素ガスと反応させて、下記化合物(35)を得る。一方、前記と同様に下記化合物(11)と下記化合物(12)を酢酸パラジウムの存在下で反応させて下記化合物(13)を得る。次に該化合物(13)にマグネシウムを反応させてグリニヤール試薬を調製し、これと前記化合物(35)を反応させて下記化合物(36)を得る。次に該化合物(36)とパラートルエンスルホン酸を反応させて下記化合物(37)を得て、該化合物(37)をパラジウム-活性炭素の存在下、水素ガスと反応させて、下記化合物(38)を得る。次に該化合物(38)と三臭化ホウ素を反応させて、下記化合物(39)を得て、該化合物(39)と $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_p-\text{Br}$ を反応させて、化合物(1C-1)を得る。

[0037] [化7]



[0038] 化合物(1C-2)は、合成方法3における化合物(11)を前記化合物(20)に換え、化合物(12)を前記化合物(19)に換えることによって合成できる。

また、 R^1 がメチル基である場合の化合物も、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{Br}$ を $\text{H}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{Br}$ に変更することによって同様に合成できる。

さらに、 R^1 が水素原子で、 k が0である化合物(すなわちLを含まない化合物)は $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{2p}-\text{Br}$ をアクリル酸クロリドに変更することによって合成できる。

[0039] 本発明の化合物(1)は、4個の環基が直接結合した構造を有していることにより、青色レーザー光に対する耐久性が良好である。また、 $-\text{Ph}-\text{CO}-$ 構造を含まないこと、及び波長400nm以下の短波長領域においても光吸収のない環式飽和炭化水素基である $-\text{Cy}-$ を有することにより、青色レーザー光の吸収が小さい。さらに、 $-\text{Ph}-$ を有することにより(特に2個以上のPhを有する場合)には、 Δn を大きくできる。

[0040] また、一般に重合性液晶を重合させると、重合の前後で Δn の値が低下する傾向があるが、アクリロイル基またはメタクリロイル基にポリメチレン基を有する構造が結合している場合、すなわち $-\text{L}-$ 部分が $-(\text{CH}_2)_{2p}-$ 又は $-(\text{CH}_2)_{2q}-$ である場合には Δn 値の低下を抑制できる。よって、化合物(1)を使用して得られる光学素子は、光ヘッド装置に利用した場合に良好な光の利用効率を得ることができる。

また液晶等の有機物からなる光学素子を光学系に配置して光ヘッド装置として使用すると、時間の経過に伴って収差が発生することがある。有機物からなる光学素子を用いる場合は、レーザー光によるダメージを完全になくすことは困難であるが、できる限り抑制できることが好ましい。化合物(1)を利用して作製された光学素子を用いれば、青色レーザー光曝露加速試験の前後における収差の発生を抑制できる。すなわち、レーザー光(特に青色レーザー光)の照射を長期に渡って受けた場合でも収差の発生を抑制できることから、光の利用効率を長期に渡って維持することができる。

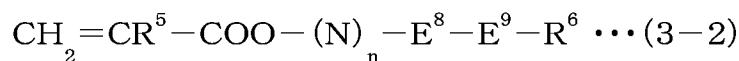
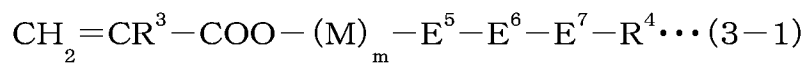
[0041] したがって、化合物(1)を用いることにより、青色レーザー光に対して十分な耐久性を有し、位相差等の特性にも優れる光学異方性材料および光学素子を提供できる。特に k が1である場合は、化合物(1)が本来持つ大きな Δn の値を重合後においても維持できるので、より優れた特性の光学異方性材料および光学素子を提供できる。また、青色レーザー光を照射した場合においても収差の発生が抑制されるので、耐

久性および信頼性の高い光ヘッド装置を提供できる。

[0042] 本発明の化合物(1)は、高分子液晶を得るための液晶組成物の一成分として使用されることが好ましい。この場合、本発明の化合物(1)は、単独で充分広い液晶温度範囲を有し、特に液晶相を示す温度範囲が高温側に広い特徴を有する。高分子液晶を得るための液晶組成物が低温側においても液晶性を示すように、この液晶組成物は化合物(1)から選ばれる2種以上の化合物を含む液晶組成物、または化合物(1)の1種以上と化合物(1)以外の重合性液晶の1種以上とを含む液晶組成物であることが好ましい。このような液晶組成物とすることによって、液晶相を示す温度範囲をより広くできる。また、融点(T_m)降下が生じるため、その取り扱いが容易になる。以下、化合物(1)以外の重合性液晶を化合物(3)という。

[0043] 液晶組成物が、化合物(1)と化合物(3)とを含む場合、化合物(3)としては、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物が好ましく、アクリロイル基を有する化合物が特に好ましい。また、この化合物(3)である重合性液晶としては、青色レーザー光に対する耐久性が高いことが好ましいことより、そのメソゲン構造中に、-Ph-CO-構造を含まないことが好ましい。

[0044] 化合物(3)としては、下式(3-1)で表される化合物[化合物(3-1)]または下式(3-2)で表される化合物[化合物(3-2)]が好ましい。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R³、R⁵:それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

R⁴、R⁶:それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基。

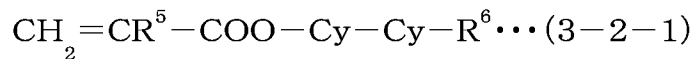
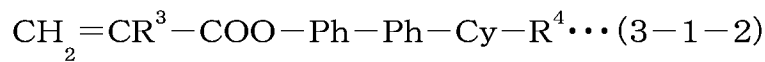
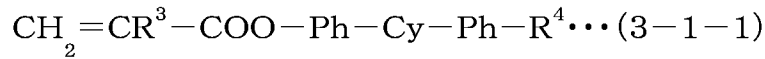
m、n:それぞれ独立に、0または1。

M、N:それぞれ独立に、-(CH₂)_sO-または-(CH₂)_t- (ただし、sおよびtはそれぞれ独立に2~8の整数。)

E⁵、E⁶、E⁷、E⁸、E⁹:それぞれ独立に1, 4-フェニレン基またはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基。ただし、E⁵、E⁶およびE⁷の少なくとも1つはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である。

ただし、前記の1, 4-フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

これら化合物のうち好ましい化合物は下記化合物(3-1-1)、化合物(3-1-2)、化合物(3-2-1)である。特に下記化合物(3-1-1)が好ましい。



[0045] 高分子液晶を製造するための液晶組成物としては、重合性液晶を75質量%以上含む液晶組成物であり、90質量%以上含む液晶組成物が好ましい。この液晶組成物は、非液晶性の重合性化合物や非重合性の液晶化合物を含んでもよい。液晶組成物としては、非液晶性重合性化合物や非重合性液晶化合物を実質的に含まず、重合性液晶を90質量%以上、特に95質量%以上含む液晶組成物が好ましい。本発明において、高分子液晶を製造するための液晶組成物としては、液晶組成物中の全重合性液晶に対して化合物(1)を少なくとも5質量%含む液晶組成物が好ましい。

[0046] 本発明において高分子液晶を製造するために適した液晶組成物は、前記のように化合物(1)の2種以上を含有する液晶組成物、および、化合物(1)の1種以上と化合物(3)の1種以上を含有する液晶組成物である。これらの液晶組成物における化合物(1)と化合物(3)の合計量に対する化合物(1)の割合は、30~100質量%であることが好ましく、50~100質量%であることが特に好ましい。化合物(1)と化合物(3)を含む液晶組成物においては、化合物(1)と化合物(3)の合計量に対する化合物(1)の割合の上限は95質量%であることが好ましい。

[0047] さらに、化合物(3)は化合物(1)に比較して低分子量であることが多く、このため化合物(1)と化合物(3)の合計量に対する化合物(1)のモル比は質量比よりも小さくなることが多い。したがって、モル比で表した場合、化合物(1)と化合物(3)の合計量に対する化合物(1)の割合は20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましい。化合物(1)と化合物(3)を含む液晶組成物においては、化合物(1)と化合物(3)の合計量に対する化合物(1)の割合の上限は90モル%であるこ

とが好ましい。例えば、化合物(3)として前記化合物(3-1-1)を使用した場合、全重合性液晶[化合物(1)と化合物(3-1-1)以外に他の化合物(3)が含まれていてもよい]に対する化合物(1)の割合は20モル%以上であることが好ましく、20~70モル%であることが特に好ましい。

[0048] 本発明の液晶組成物は、重合性液晶以外の成分(以下、他の成分と記す。)を含んでいてもよい。他の成分としては、重合開始剤、重合禁止剤、カイラル剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、二色性色素等が挙げられる。

[0049] 液晶組成物に含まれる重合性液晶の総量(以下、「液晶の総量」と記す。)、および、他の成分の割合は用途によって調整することが好ましい。たとえば、他の成分としてカイラル剤を使用する場合、液晶の総量は、液晶組成物に対して20~95質量%が好ましく、50~95質量%が特に好ましい。カイラル剤の量は、液晶組成物に対して5~80質量%が好ましく、5~50質量%が特に好ましい。

[0050] 他の成分として二色性色素を使用する場合、液晶の総量は、液晶組成物に対して80~99質量%が好ましく、82~97質量%が特に好ましい。二色性色素の量は、液晶組成物に対して1~20質量%が好ましく、3~18質量%が特に好ましい。

[0051] 他の成分として、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等を使用する場合は、これらの成分の量は液晶組成物に対して5質量%以下が好ましく、2質量%以下が特に好ましい。この場合の液晶の総量は、液晶組成物に対して95~100質量%未満が好ましく、98~100質量%未満が特に好ましい。重合開始剤の割合については後述する。

[0052] つぎに、本発明の光学異方性材料について説明する。本発明の光学異方性材料は、前記液晶組成物を、該液晶組成物が液晶相を示す状態でかつ液晶が配向した状態で重合して得られる重合体からなる。

[0053] 液晶組成物が液晶相を示す状態に保つためには、雰囲気温度をネマチック相一等方相相転移温度(T_c)以下にすればよいが、 T_c に近い温度では液晶組成物の Δn がきわめて小さいので、雰囲気温度の上限は($T_c - 10$)以下とすることが好ましい。

[0054] 重合としては、光重合および熱重合等が挙げられ、光重合が好ましい。光重合に用いる光としては、紫外線または可視光線が好ましい。光重合を行う場合は光重合開

始剤を用いることが好ましく、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンジル類、ミヒラーケトン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、およびチオキサントン類等から適宜選択される光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤は1種または2種以上を使用できる。光重合開始剤の量は、液晶組成物の全体量に対して0.1～5質量%が好ましく、0.3～2質量%が特に好ましい。

[0055] つぎに本発明の光学素子について説明する。本発明の光学素子は、配向処理が施された1対の支持体間に前記液晶組成物を挟持し、該液晶組成物が液晶相を示す状態でかつ液晶が配向した状態で重合して得られる重合体を含む。

[0056] 支持体としては、ガラス製または樹脂製の透明基板に配向処理を施した支持体が好ましい。配向処理は、綿、羊毛、ナイロン、ポリエステル等の繊維で透明基板表面を直接ラビングする方法、透明基板表面にポリイミド配向膜を積層した後に該配向膜表面を上記繊維等でラビングする方法、透明基板表面に無機材料を斜方蒸着する方法等によって行うことが好ましい。

[0057] つぎに、配向処理が施された面にガラスビーズなどのスペーサを配置し、複数枚の支持体を所望の間隔に制御して対向させ、支持体間に液晶組成物を挟持した後に重合を行う。重合は、前記光学異方性材料を作製する場合の重合と同様に行うことができる。重合によって得られた重合体は、支持体に挟持したまま用いてもよく、支持体から剥離して用いてもよい。本発明の光学素子はこの重合体を含む素子であり、支持体に挟持されたままの重合体からなることが好ましい。

[0058] 本発明の光学異方性材料および光学素子は、青色レーザー光に対して良好な耐久性を示すので、該レーザー光を透過させて使用する光学異方性材料および光学素子として有用である。特に、該レーザー光の位相状態および/または波面状態を変調する用途に使用される光学異方性材料や該光学異方性材料からなる部材を有する光学素子として有用である。たとえば、偏光ホログラム等の回折素子、位相板等として光ヘッド装置に搭載して使用される。偏光ホログラムとしては、レーザー光源からの出射光が光ディスクの情報記録面によって反射されて発生する信号光を分離し、受光素子へ導光する例が挙げられる。位相板としては、1/2波長板として使用し、レーザー光源からの出射光の位相差制御を行う例、1/4波長板として光路中に設

置し、レーザー光源の出力を安定化する例が挙げられる。他の用途としては、プロジェクター用の位相板、偏光子等が挙げられる。

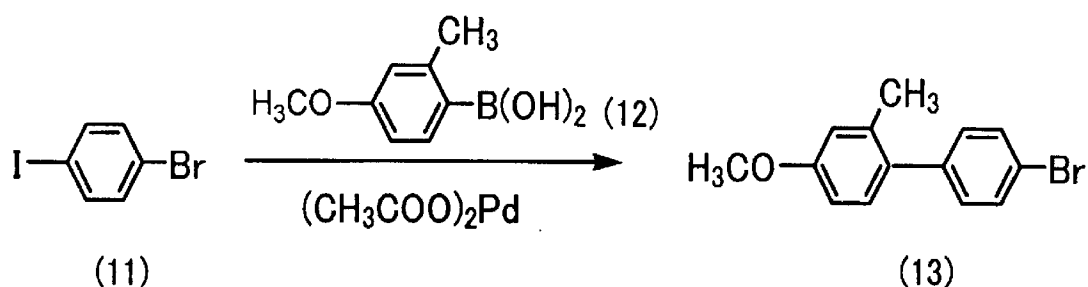
実施例

[0059] 以下、本発明化合物の合成例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明に係る化合物の合成はこれらの例によって限定されない。

[0060] [合成例1]化合物(1A-1a)の合成例:

[例1-1]化合物(13)の合成例

[化8]

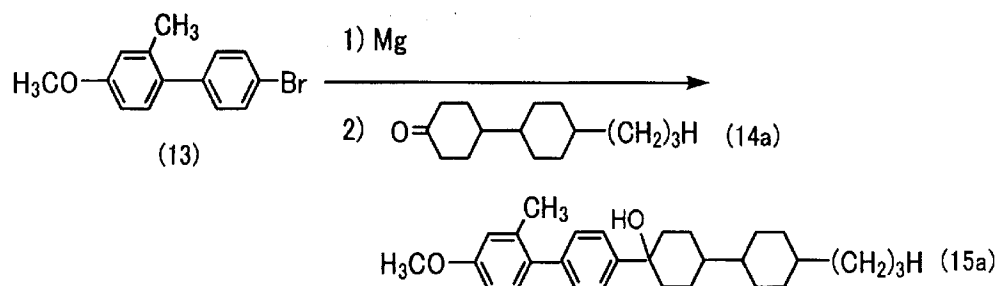


[0061] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した1000mLの4つ口フラスコに化合物(11) (22.34g, 0.079モル)、化合物(12) (14.44g, 0.087モル)、酢酸パラジウム(0.90g, 0.004モル)、トリフェニルホスフィン(2.07g, 0.008モル)を加えた。これに、アセトン(200mL)、2mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液(250mL)を窒素気流下に加え、攪拌しながら65°Cで18時間還流した。反応終了後、水およびジエチルエーテルを加えて分液し、有機層を回収した。回収した有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液(40mL)で洗浄し、つぎに水洗し、再度有機層を回収した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧濾過によって無水硫酸マグネシウムを除去し、濾液を濃縮した。

この濃縮濾液をジクロロメタン/ヘキサン(5:5、容量比)を展開液としたカラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル60N、関東化学社製)により精製を行った後、目的物を含む画分を濃縮することにより粉末結晶を得た。この粉末結晶にジクロロメタンとヘキサンとの混合溶媒(ジクロロメタン/ヘキサンの容量比:70/30)100mLを加えて再結晶を行い、化合物(13)を16.4g得た。収率は75%であった。

[0062] [例1-2]化合物(15a)の合成例

[化9]

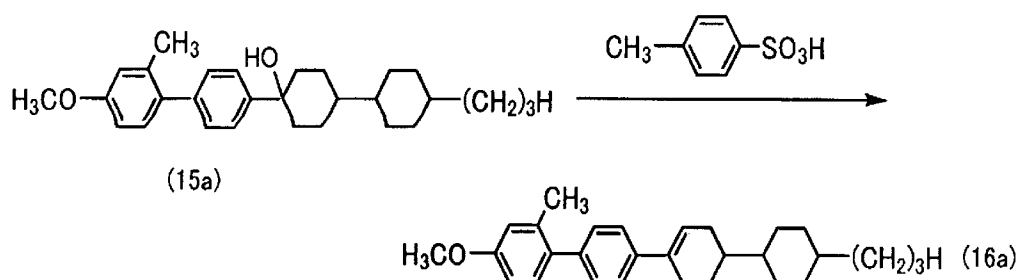


[0063] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに、マグネシウム(1.55g、0.058モル)を加え、例1-1で得た化合物(13)(16.0g、0.057モル)を脱水テトラヒドロフラン(50mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流してグリニヤール試薬を調製した。次に、この4つ口フラスコを0°Cに冷却し、化合物(14a)(12.7g、0.057モル)を脱水テトラヒドロフラン(100mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流した後、1mol/Lの塩化アンモニウム水溶液(100mL)を加えて反応を停止させた。

例1-1と同様の後処理を行って得られた濃縮濾液を酢酸エチル/ヘキサン(7/3、容量比)を展開液としたカラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル60N、関東化学社製)により精製を行い、化合物(15a)を16.8g得た。収率は70%であった。

[0064] [例1-3]化合物(16a)の合成例

[化10]

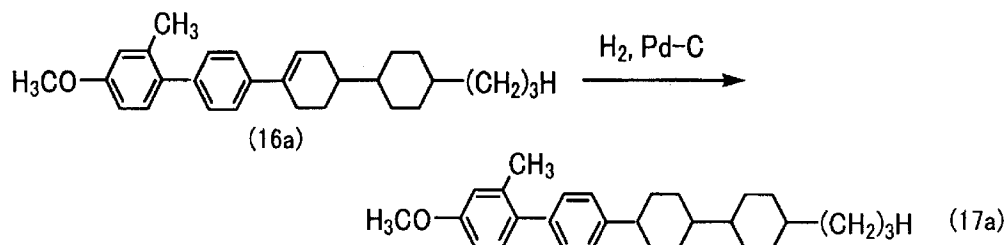


[0065] 還流装置、攪拌機を装備した500mLのナス型フラスコに例1-2で得た化合物(15a)(16.5g、0.039モル)、パラトルエンスルホン酸一水和物(0.32g、0.002モ

ル)、トルエン(200mL)を加え、これに、モレキュラーシーブ4A(20g)の入った等圧滴下漏斗をつけ、110°Cで4時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理を行ない、化合物(16a)を14.9g得た。収率は95%であった。

[0066] [例1-4]化合物(17a)の合成例

[化11]



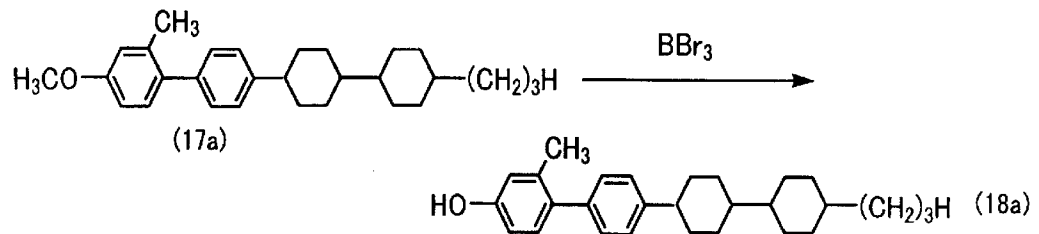
[0067] 5000mLの耐圧反応器に、例1-3で得た化合物(16a)(14.50g、0.036モル)、テトラヒドロフラン(200mL)、10%パラジウム-活性炭素(2.8g)を添加した。0.4MPaの圧力で水素を導入しながら、60°Cで3時間攪拌した。反応終了後、セライト濾過することによって触媒を除去した。濾液を濃縮することによって上記式(17a)で表される化合物のシス-トランス混合物(13.8g、0.034モル)を得た。シス-トランス混合物の収率は95%であった。なお、このシス-トランス混合物は、式(17a)で表される化合物中に含まれる2個のシクロヘキシレン環がトランスの位置で結合した化合物とシスの位置で結合した化合物との混合物である。以下、2個のシクロヘキシレン環がトランスの位置で結合した化合物をトランス体、シスの位置で結合した化合物をシス体、と記載する。

[0068] この異性体混合物にヘキサン(100mL)を加えて再結晶を行い、式(17a)で表される化合物のトランス体(2.19g、0.0054モル)を得た。また、トランス体の結晶を回収する際に得られた濾液を濃縮したものを、500mLのナス型フラスコに移した。ここに、t-ブトキシカリウム(28.0g、0.25モル)、N,N-ジメチルホルムアミド(300mL)を加え、攪拌しながら、100°Cで6時間還流することによって、式(17a)で表される化合物のシス体をトランス体に変換した。反応終了後、水(500mL)を加えて反応を停止し、例1-1と同様の後処理を行った。得られた濃縮濾液にヘキサン(200mL)を加えて再結晶を行い、式(17a)で表される化合物のトランス体(9.32g)を得た。ト

ランス体である化合物(17a)の全収量は11.51g(0.028モル)で、収率は79%であった。

[0069] [例1-5]化合物(18a)の合成例

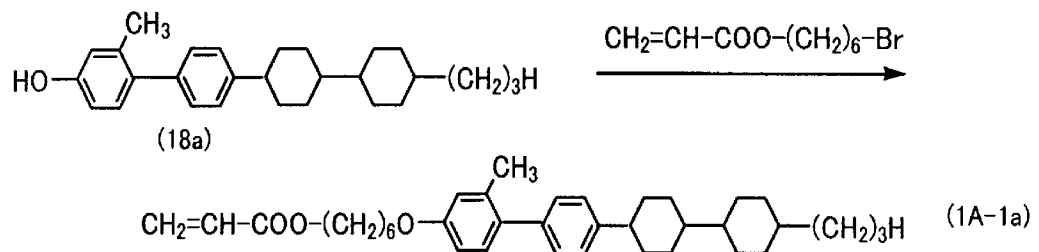
[化12]



[0070] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例1-4で得た化合物(17a)(11.00g、0.027モル)、ジクロロメタン(200mL)を加えた。窒素気流下にて、三臭化ホウ素(33.8g、0.135モル)を30分かけて滴下した。滴下操作は、内温が10°Cを超えないように氷冷しながら行った。室温で3時間攪拌を続けた後、水を加えて反応を停止し、例1-1と同様の後処理を行った。得られた濃縮濾液をジクロロメタンとヘキサンとの混合溶媒((ジクロロメタン/ヘキサンの容量比:70/30)200mLを用いて再結晶を行い、化合物(18a)を10.01g得た。収率は95%であった。

[0071] [例1-6]化合物(1A-1a)の合成例

[化13]



[0072] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例1-5で得た化合物(18a)(9.60g、0.025モル)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{Br}$ (7.60g、0.027モル)、炭酸カリウム(6.09g、0.043モル)、ヨウ化カリウム(0.60g、0.0037モル)、アセトン(500mL)を加え、60°Cで、24時間攪拌、還流した。反応終了後、

例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1A-1a)を9.8g得た。収率は72%であった。

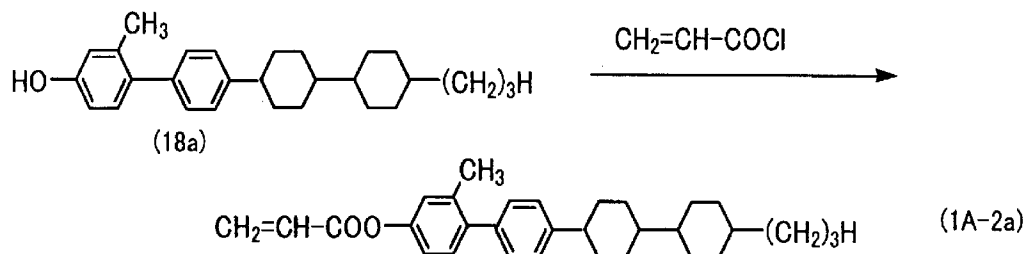
[0073] 化合物(1A-1a)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm):0.98(t, 3H)、1.2~1.9(m, 31H)、2.34(s, 3H)、2.72(m, 1H)、3.94(t, 2H)、4.15(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.64(dd, 2H)、7.1~7.3(dd, 5H)。

化合物(1A-1a)の結晶相からネマチック相への相転移温度は105°Cであった。また、化合物(1A-1a)の80°Cにおける波長589nmのレーザー光に対するΔnは0.1305(外挿値)であった。

[0074] [合成例2]化合物(1A-2a)の合成例:

[化14]



[0075] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例1-5で得た化合物(18a)(9.60g、0.025モル)、トリエチルアミン(3.85g、0.038モル)、脱水テトラヒドロフラン(300mL)を加えた。窒素気流下で、内温が20°Cを超えないように氷冷しながら、アクリル酸クロリド(2.49g、0.028モル)を滴下し、24時間攪拌した。反応終了後、例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1A-2a)を10.6g得た。収率は95%であった。

[0076] 化合物(1A-2a)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm):0.98(t, 3H)、1.25~1.87(m, 23H)、2.35(s, 3H)、2.72(m, 1H)、5.71~6.35(m, 3H)、6.95(dd, 2H)、7.20(dd, 2H)、7.32~7.45(m, 3H)。

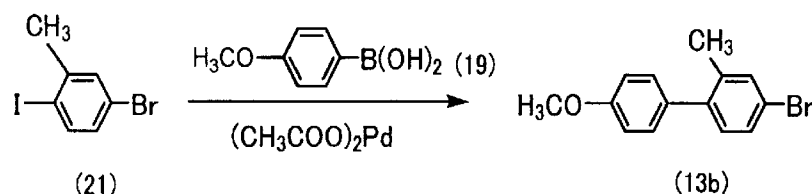
化合物(1A-2a)の結晶相からネマチック相への相転移温度は120°Cであった。また、化合物(1A-2a)の90°Cにおける波長589nmのレーザー光に対するΔnは0

. 1419 (外挿値)であった。

[0077] [合成例3]化合物(1A-3b)の合成例:

[例3-1]化合物(13b)の合成例

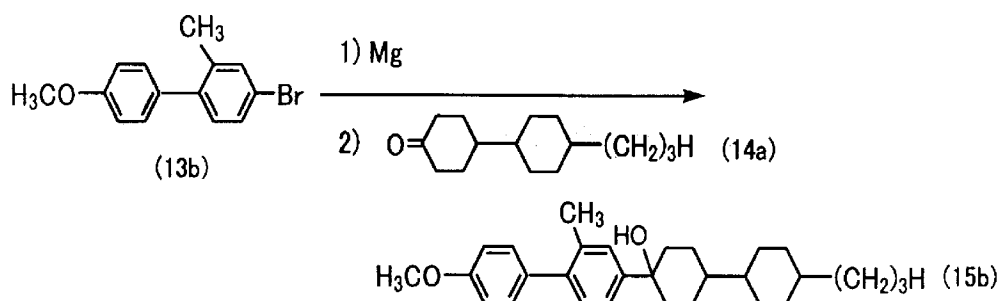
[化15]



[0078] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した1000mLの4つ口フラスコに化合物(21) (16.62g、0.056モル)、化合物(19) (9.37g、0.062モル)、酢酸パラジウム(0.64g、0.003モル)、トリフェニルホスフィン(1.47g、0.006モル)を加えた。これに、窒素気流下でアセトン(200mL)、2mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液(180mL)を加え、65°Cで18時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理およびカラムクロマトグラフィー精製を行い、化合物(13b)を11.3g得た。収率は73%であった。

[0079] [例3-2]化合物(15b)の合成例

[化16]

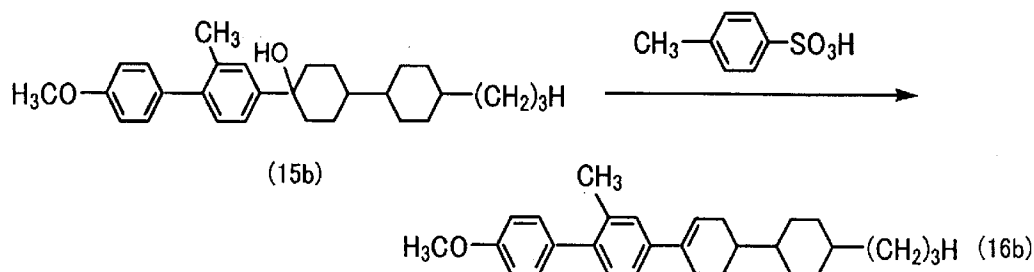


[0080] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに、マグネシウム(1.17g、0.044モル)を加え、例3-1で得た化合物(13b) (11.0g、0.040モル)を脱水テトラヒドロフラン(50mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流してグリニヤール試薬を調製した。次に、この4つ口フラスコを0°Cに冷却し、化合物(14a) (8.91g、0.040モル)を

脱水テトラヒドロフラン(100mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流した。例1-2と同様に、後処理および精製を行い、化合物(15b)を13.3g得た。収率は72%であった。

[0081] [例3-3]化合物(16b)の合成例

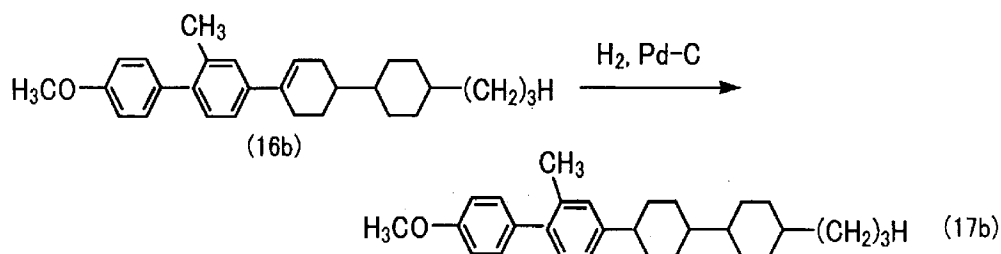
[化17]



[0082] 還流装置、攪拌機を装備した500mLのナス型フラスコに例3-2で得た化合物(15b)(13.0g、0.031モル)、パラトルエンスルホン酸一水和物(0.25g、0.002モル)、トルエン(200mL)を加え、これに、モレキュラーシーブ4A(20g)の入った等圧滴下漏斗をつけ、110°Cで4時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理を行って化合物(16b)を11.9g得た。収率は95%であった。

[0083] [例3-4]化合物(17b)の合成例

[化18]



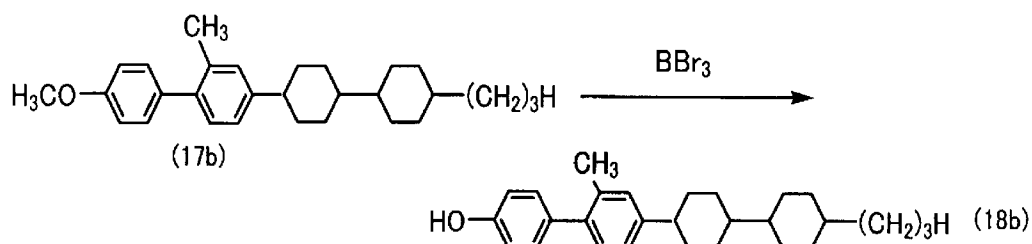
[0084] 5000mLの耐圧反応器に、例3-3で得た化合物(16b)(11.50g、0.029モル)、テトラヒドロフラン(200mL)、10%パラジウム-活性炭素(2.3g)を添加し、例1-4と同様にして式(17b)で表される化合物のシス-トランス混合物(11.3g、0.028モル)を得た。収率は95%であった。

[0085] これにヘキサン(100mL)を加えて再結晶を行い、式(17b)で表される化合物のト

ランス体(1.8g、0.0045モル)を得た。また濾液を濃縮したものを、500mLのナス型フラスコに移し、t-ブトキシカリウム(22.0g、0.22モル)、N,N-ジメチルホルムアミド(300mL)を加え、100°Cで6時間攪拌、還流して式(17b)で表される化合物のシス体をトランス化に変換した。反応終了後、水(500mL)を加えて反応を停止し、例1-1と同様の後処理を行った後、ヘキサン溶媒(200mL)を加えて再結晶を行い、式(17b)で表される化合物のトランス体(7.25g)を得た。トランス体である化合物(17b)の全収量は9.05g(0.022モル)で、収率は77%であった。

[0086] [例3-5]化合物(18b)の合成例

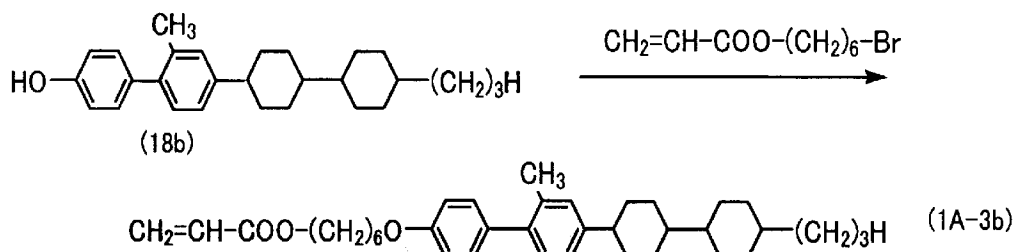
[化19]



[0087] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例3-4で得た化合物(17b)(8.80g、0.022モル)、ジクロロメタン(200mL)を加えた。窒素気流下にて、三臭化ホウ素(27.6g、0.11モル)を30分かけて滴下した。つぎに、例1-5と同様に反応および後処理を行い、化合物(18b)を9.75g得た。収率は92%であった。

[0088] [例3-6]化合物(1A-3b)の合成例

[化20]



[0089] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例3-5で得た

化合物(18b) (9.50g、0.024モル)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{Br}$ (6.11g、0.026モル)、炭酸カリウム(5.97g、0.043モル)、ヨウ化カリウム(0.60g、0.0036モル)、アセトン(500mL)を加え、60°Cで、24時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1A-3b)を(9.15g)を得た。収率は70%であった。

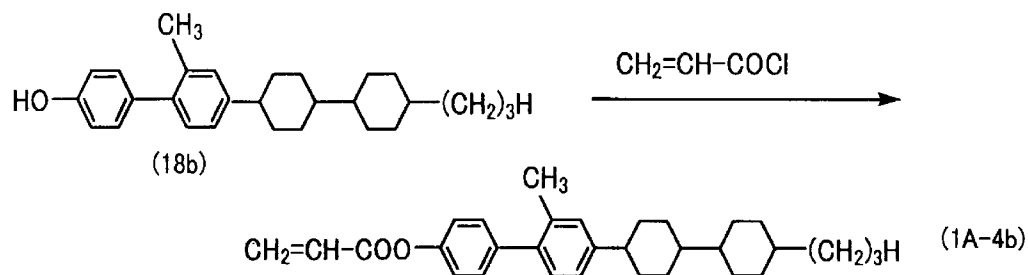
[0090] 化合物(1A-3b)の ^1H NMRスペクトルを以下に示す。

^1H NMR(400MHz、溶媒: CDCl_3 、内部標準:TMS) δ (ppm): 0.98(t, 3H)、1.2~1.9(m, 31H)、2.35(s, 3H)、2.72(m, 1H)、3.94(t, 2H)、4.15(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.83(dd, 2H)、7.00(dd, 2H)、7.2~7.4(dd, 3H)。

化合物(1A-3b)の結晶相からネマチック相への相転移温度は84°Cであった。また、化合物(1A-3b)の60°Cにおける波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.1317(外挿値)であった。

[0091] [合成例4]化合物(1A-4b)の合成例:

[化21]



[0092] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例3-5で得た化合物(18b) (9.50g、0.024モル)、トリエチルアミン(3.64g、0.036モル)、脱水テトラヒドロフラン(300mL)を加えた。窒素気流下で、内温が20°Cを超えないように氷冷しながら、アクリル酸クロリド(2.39g、0.026モル)を滴下し、24時間攪拌した。反応終了後、例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1A-4b)を10.2g得た。収率は96%であった。

[0093] 化合物(1A-4b)の ^1H NMRスペクトルを以下に示す。

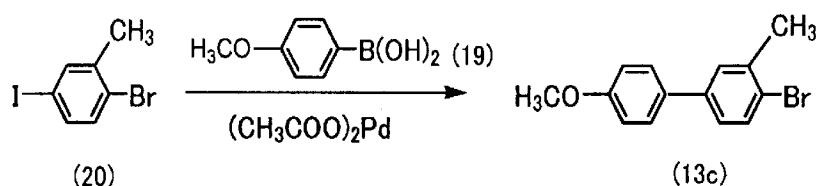
^1H NMR(400MHz、溶媒: CDCl_3 、内部標準:TMS) δ (ppm): 0. 97(t, 3H)、1. 25~1. 87(m, 23H)、2. 35(s, 3H)、2. 72(m, 1H)、5. 71~6. 35(m, 3H)、6. 99(dd, 2H)、7. 15(dd, 2H)、7. 28(d, 1H)、7. 43(d, 2H)。

化合物(1A-4b)の結晶相からネマチック相への相転移温度は 104°C であった。また、化合物(1A-4b)の 80°C における波長589nmのレーザー光に対する Δn は0. 1639(外挿値)であった。

[0094] [合成例5]化合物(1A-5c)の合成例

[例5-1]化合物(13c)の合成

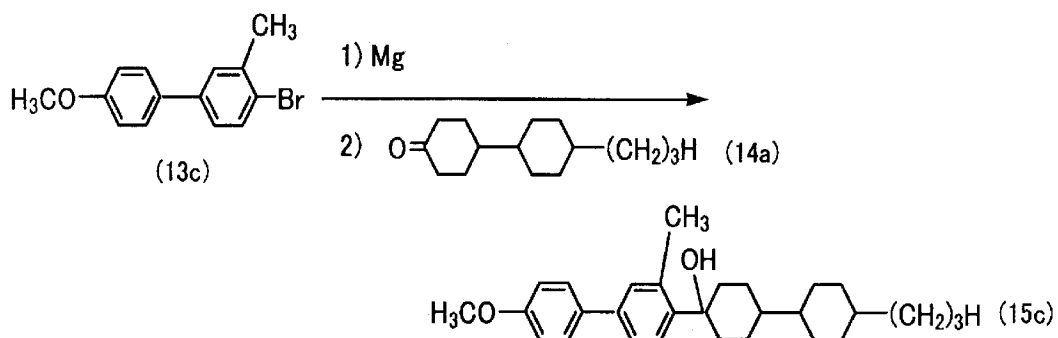
[化22]



[0095] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した1000mLの4つ口フラスコに化合物(20)(14. 85g、0. 050モル)、化合物(19)(8. 41g、0. 055モル)、酢酸パラジウム(0. 57g、0. 003モル)、トリフェニルホスフィン(1. 31g、0. 005モル)を加えた。これに、窒素気流下でアセトン(200mL)、2mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液(160mL)を加え、 65°C で18時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理およびカラムクロマトグラフィー精製を行い、化合物(13c)を9. 7g得た。収率は70%であった。

[0096] [例5-2]化合物(15c)の合成例

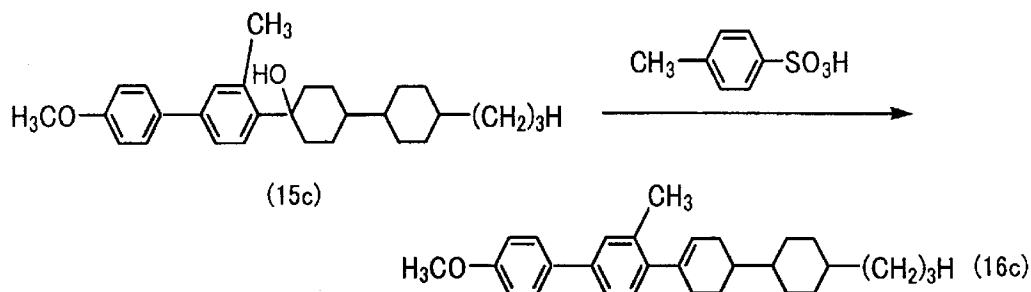
[化23]



[0097] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに、マグネシウム(0.94g、0.039モル)を加え、例5-1で得た化合物(13c)(9.6g、0.035モル)を脱水テトラヒドロフラン(50mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流してグリニヤール試薬を調製した。次に、この4つ口フラスコを0°Cに冷却し、化合物(14a)(8.67g、0.039モル)を脱水テトラヒドロフラン(100mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、例1-2と同様に反応、後処理、および精製を行い、化合物(15c)を11.2g得た。収率は68%であった。

[0098] [例5-3]化合物(16c)の合成例

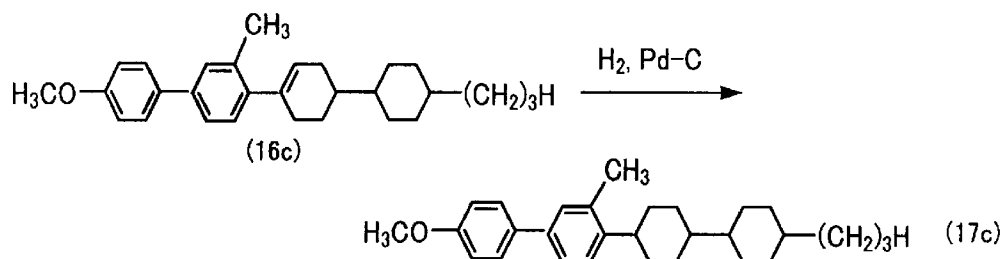
[化24]



[0099] 還流装置、攪拌機を装備した500mLのナス型フラスコに例5-2で得た化合物(15c)(10.8g、0.027モル)、パラトルエンスルホン酸一水和物(0.22g、0.002モル)、トルエン(200mL)を加え、これに、モレキュラーシーブ4A(20g)の入った等圧滴下漏斗をつけ、110°Cで4時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理を行って化合物(16c)を10.4g得た。収率は96%であった。

[0100] [例5-4]化合物(17c)の合成例

[化25]

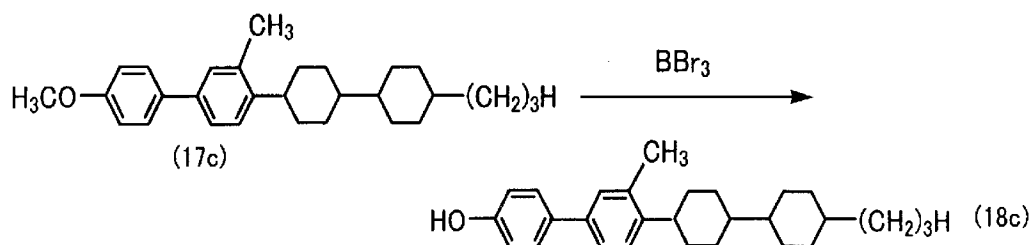


[0101] 5000mLの耐圧反応器に、例5-3で得た化合物(16c) (10.1g、0.025モル)、テトラヒドロフラン(200mL)、10%パラジウム-活性炭素(2.2g)を添加し、例1-4と同様にして式(17c)で表される化合物のシス-トランス混合物(9.51g、0.024モル)を得た。収率は94%であった。

[0102] これにヘキサン(100mL)を加えて再結晶を行い、式(17c)で表される化合物のトランス体(1.5g、0.0038モル)を得た。また濾液を濃縮したものを、500mLのナス型フラスコに移し、t-ブトキシカリウム(22.0g、0.22モル)、N,N-ジメチルホルムアミド(300mL)を加え、100°Cで6時間攪拌、還流して式(17c)で表される化合物のシス体をトランス体に変換した。反応終了後、例1-4と同様に後処理および再結晶を行い、式(17c)で表される化合物のトランス体(6.84g)を得た。トランス体である化合物(17c)の全収量は8.34g(0.021モル)で、収率は84%であった。

[0103] [例5-5]化合物(18c)の合成例

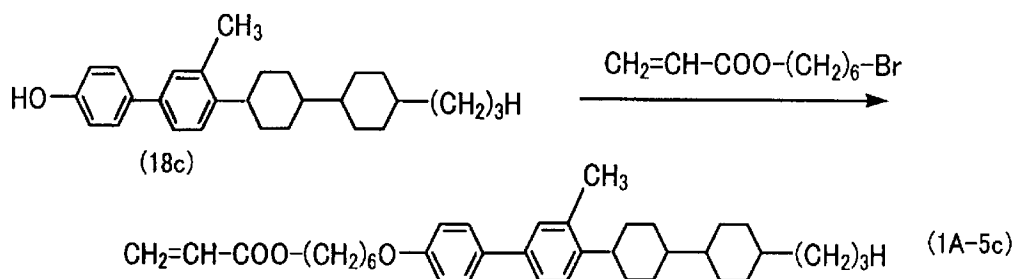
[化26]



[0104] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例3-4で得た化合物(17c) (8.10g、0.020モル)、ジクロロメタン(200mL)を加えた。窒素気流下にて、三臭化ホウ素(25.1g、0.10モル)を30分かけて滴下した。滴下操作は、内温が10°Cを超えないように氷冷しながら行った。例1-5と同様に反応、後処理、および再結晶を行い、化合物(18c)を7.19g得た。収率は92%であった。

[0105] [例5-6]化合物(1A-5c)の合成例

[化27]



[0106] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例5-5で得た化合物(18c) (7.00g、0.020モル)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{Br}$ (4.66g、0.018モル)、炭酸カリウム(3.82g、0.036モル)、ヨウ化カリウム(0.50g、0.003モル)、アセトン(500mL)を加え、60°Cで、24時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1A-5c)を7.95g得た。収率は73%であった。

[0107] 化合物(1A-5c)の ^1H NMRスペクトルを以下に示す。

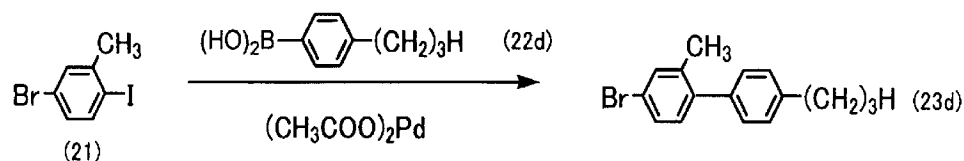
^1H NMR(400MHz、溶媒: CDCl_3 、内部標準:TMS) δ (ppm): 0.98(t, 3H)、1.2~1.9(m, 31H)、2.34(s, 3H)、2.72(m, 1H)、3.94(t, 2H)、4.15(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.83(dd, 2H)、7.1~7.3(dd, 5H)。

化合物(1A-5c)の結晶相からネマチック相への相転移温度は96°Cであった。また、化合物(1A-5c)の60°Cにおける波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.1513(外挿値)であった。

[0108] [合成例6]化合物(1B-1d)の合成例:

[例6-1]化合物(23d)の合成例

[化28]

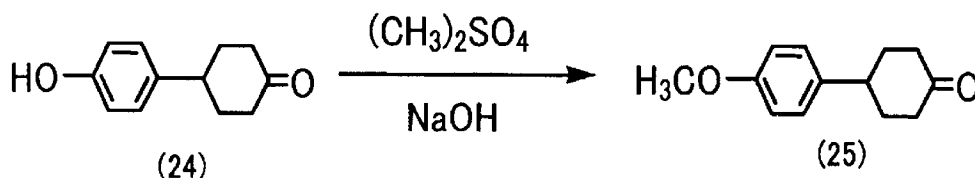


[0109] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した1000mLの4つ口フラスコに化合物(21) (23.57g、0.079モル)、化合物(22d) (14.25g、0.087モル)、酢酸パラジウム(0.90g、0.004モル)、トリフェニルホスフィン(2.07g、0.008モル)を加えた。これ

に、窒素気流下でアセトン(200mL)、2mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液(250mL)を加え、65°Cで18時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理およびカラムクロマトグラフィー精製を行い、化合物(23d)を16.0g得た。収率は70%であった。

[0110] [例6-2]化合物(25)の合成例

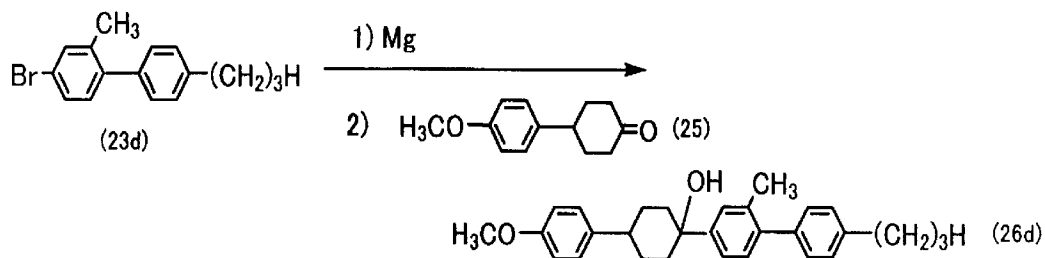
[化29]



[0111] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに化合物(24) (13.00g、0.068モル)を加え、これに2mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液(250mL)を加えた。これに、硫酸ジメチル(34.48g、0.027モル)を、窒素気流下で反応容器の温度が60°Cを超えないように注意しながら1時間を要して滴下を行った。滴下終了後、30分を要して反応容器中の温度を70°Cにまで上げてから、12時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理を行って粉末結晶を得た。この粉末結晶にジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒(200mL)を加えて再結晶を行い、化合物(25)を11.8g得た。収率は85%であった。

[0112] [例6-3]化合物(26d)の合成例

[化30]



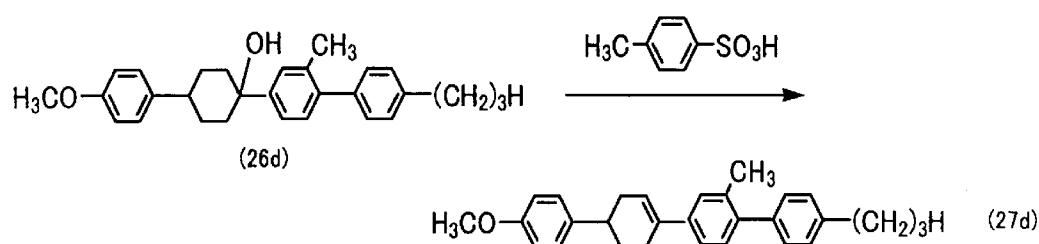
[0113] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに、マグネシウム(1.53g、0.063モル)を加え、例6-1で得た化合物(23d) (16.5g、0.057モル)を脱水テトラヒドロフラン(50mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要し

て滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流してグリニヤール試薬を調製した。次に、この4つ口フラスコを0°Cに冷却し、化合物(25) (11.7g、0.057モル)を脱水テトラヒドロフラン(100mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70°Cで3時間攪拌、還流した後、1mol/Lの塩化アンモニウム水溶液(100mL)を加えて反応を停止させた。

例1-1と同様の後処理を行って得られた濾液を酢酸エチル/ヘキサン(7:3、容量比)を展開液としたカラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル60N、関東化学社製)により精製を行い、化合物(26d)を13.6g得た。収率は60%であった。

[0114] [例6-4]化合物(27d)の合成例

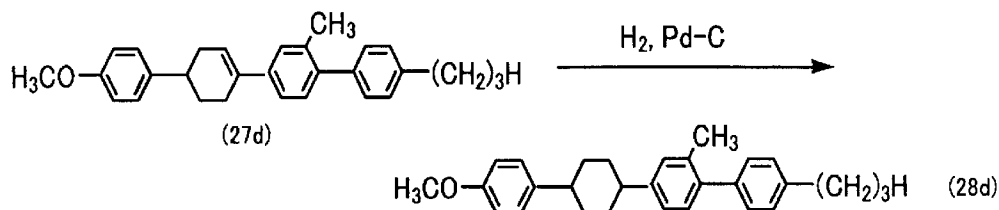
[化31]



[0115] 還流装置、攪拌機を装備した500mLのナス型フラスコに例6-3で得た化合物(26d) (13.6g、0.034モル)、パラトルエンスルホン酸一水和物(0.32g、0.002モル)、トルエン(200mL)を加え、これに、モレキュラーシーブ4A(20g)の入った等圧滴下漏斗をつけ、110°Cで4時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理を行って化合物(27d)を12.8g得た。収率は95%であった。

[0116] [例6-5]化合物(28d)の合成例

[化32]



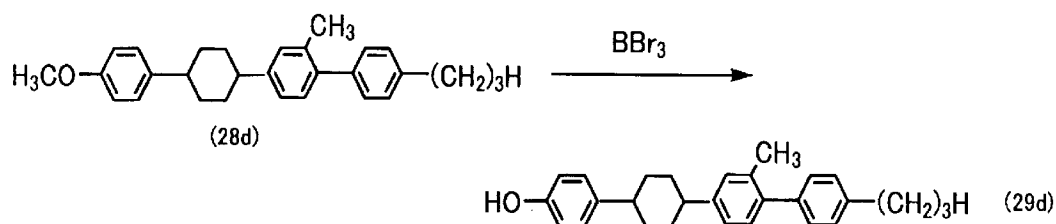
[0117] 5000mLの耐圧反応器に、例6-4で得た化合物(27d) (12.80g、0.032モル)

、テトラヒドロフラン(200mL)、10%パラジウム活性炭素(2.5g)を添加し、例1-4と同様にして式(28d)で表される化合物のシス-トランス混合物(12.1g、0.030モル)を得た。収率は95%であった。

[0118] これにヘキサン(100mL)を加えて再結晶を行い、式(28d)で表される化合物のトランス体(2.00g、0.005モル)を得た。また濾液を濃縮したものを、500mLのナス型フラスコに移し、t-ブトキシカリウム(28.0g、0.25モル)、N,N-ジメチルホルムアミド(300mL)を加え、100°Cで6時間攪拌、還流して式(28d)で表される化合物のシス体をとランス体に変換した。反応終了後、水(500mL)を加えて反応を停止し、例1-1と同様の後処理を行って、粉末結晶を得た。この粉末結晶にヘキサン(100mL)を加えて再結晶を行い、式(28d)で表される化合物のトランス体(1.88g)を得た。トランス体である化合物(28d)の全収量は3.88g(0.0097モル)で、収率は30%であった。

[0119] [例6-6]化合物(29d)の合成例

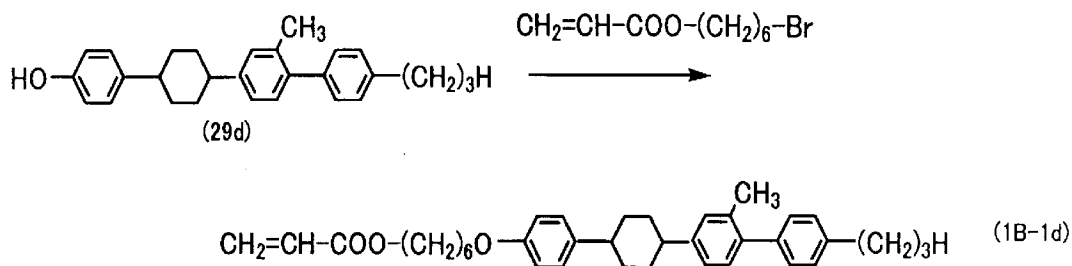
[化33]



[0120] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例6-5で得た化合物(28d)(3.70g、0.0093モル)、ジクロロメタン(200mL)を加えた。窒素気流下にて、三臭化ホウ素(12.74g、0.047モル)を30分かけて滴下した。滴下操作は、内温が10°Cを超えないように氷冷しながら行った。室温で3時間攪拌を続けた後、水を加えて反応の停止を行い、例1-1と同様の後処理を行った後、ジクロロメタンとヘキサンの混合溶媒(ジクロロメタン/ヘキサンの容量比:70/30、)100mLを用いて再結晶を行い、化合物(29d)を3.40g得た。収率は95%であった。

[0121] [例6-7]化合物(1B-1d)の合成例

[化34]



[0122] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例6-6で得た化合物(29d) (3.30g、0.0086モル)、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{Br}$ (2.66g、0.0094モル)、炭酸カリウム(2.13g、0.015モル)、ヨウ化カリウム(0.21g、0.013モル)、アセトン(300mL)を加え、60°Cで、24時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1B-1d)を2.2g得た。収率は48%であった。

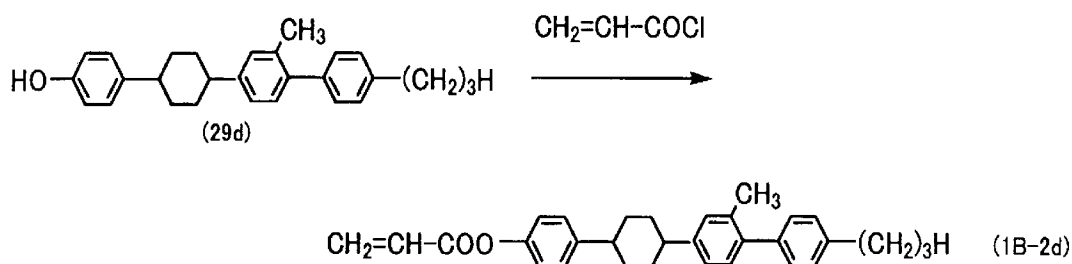
[0123] 化合物(1B-1d)の ^1H NMRスペクトルを以下に示す。

^1H NMR(400MHz、溶媒: CDCl_3 、内部標準:TMS) δ (ppm): 0.98(t, 3H)、1.2~2.04(m, 18H)、2.28(s, 3H)、2.61~2.65(m, 4H)、3.96(t, 3H)、4.19(t, 3H)、5.80~6.38(m, 3H)、6.84~6.86(dd, 2H)、6.99~7.00(m, 4H)、7.18(dd, 2H)、7.28~7.43(m, 3H)。

化合物(1B-1d)の結晶相からネマチック相への相転移温度は100°Cであった。また、化合物(1B-1d)の50°Cにおける波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.1588(外挿値)であった。

[0124] [合成例7]化合物(1B-2d)の合成例:

[化35]



[0125] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに例6-6で得た

化合物(29d) (3.30g, 0.0086モル)、トリエチルアミン(1.38g, 0.013モル)、脱水テトラヒドロフラン(300mL)を加えた。窒素気流下で、内温が20°Cを超えないように氷冷しながら、アクリル酸クロリド(0.86g, 0.0095モル)を滴下し、24時間攪拌した。反応終了後、例1-1と同様に後処理および再結晶を行い、化合物(1B-2d)を3.14g得た。収率は95%であった。

[0126] 化合物(1B-2d)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

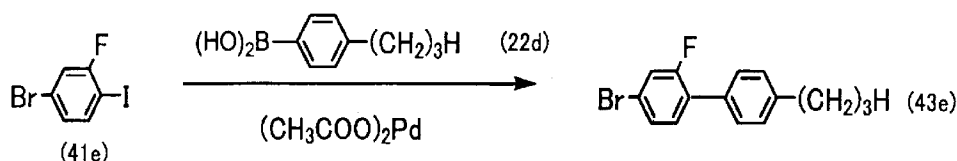
¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm): 0.99(t, 3H)、1.53~2.07(m, 10H)、2.29(s, 3H)、2.65(m, 4H)、5.99~6.62(m, 3H)、7.10~7.23(m, 4H)、7.23~7.46(m, 7H)。

化合物(1B-2d)の結晶相からネマチック相への相転移温度は130°Cであった。また、化合物(1B-2d)の90°Cにおける波長589nmのレーザー光に対するΔnは0.1282(外挿値)であった。

[合成例8]化合物(1B-3e)の合成

[例8-1]化合物(43e)の合成例

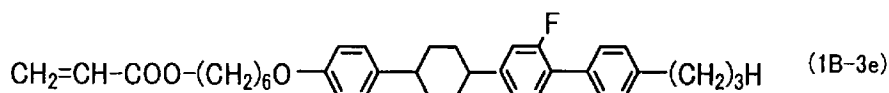
[0127] [化36]



[0128] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した1000mLの4つ口フラスコに化合物(41e) (23.77g, 0.079モル)、化合物(22d) (14.25g, 0.087モル)、酢酸パラジウム(0.90g, 0.004モル)、トリフェニルホスフィン(2.07g, 0.008モル)を加えた。これに、窒素気流下でアセトン(200mL)、2mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液(250mL)を加え、65°Cで18時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様に後処理およびカラムクロマトグラフィー精製を行い、化合物(43e)を15.3g得た。収率は6%であった。

[例8-2]化合物(1B-3e)の合成例

[0129] [化37]



[0130] 例6-3において化合物(23d)の代わりに、化合物(43e) (15.0g、0.051モル)を用い、例6-3~例6-7と同様の工程により、化合物(1B-3e)を6.1g得た。化合物(43e)から化合物(1B-3e)までの収率は22%であった。

化合物(1B-3e)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

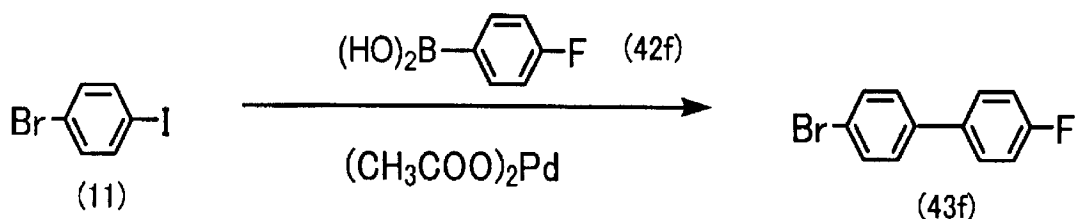
¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm): 0.99(t, 3H)、1.18~2.06(m, 18H)、2.61~2.66(m, 4H)、3.98(t, 2H)、4.16(t, 2H)、5.80~6.38(m, 3H)、6.83~6.86(dd, 2H)、6.97~7.02(m, 4H)、7.21(dd, 2H)、7.28~7.43(m, 3H)。

化合物(1B-3e)の結晶相からネマチック相への相転移温度は58°Cであった。また、化合物(1B-3e)の60°Cにおける波長589nmのレーザー光に対するΔnは0.1176(外挿値)であった。

[合成例9]化合物(1B-4f)の合成例

[例9-1]化合物(43f)の合成例

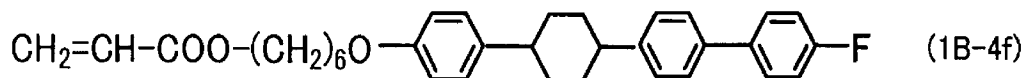
[0131] [化38]



[0132] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した1000mLの4つ口フラスコに化合物(11) (22.34g、0.079モル)、化合物(42f) (12.17g、0.087モル)、酢酸パラジウム(0.90g、0.004モル)、トリフェニルホスフィン(2.07g、0.008モル)を加えた。これに、窒素気流下でアセトン(200mL)、2mol/Lの炭酸水素ナトリウム水溶液(250mL)を加え、65°Cで18時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理およびカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、化合物(43f)を13.7g得た。収率は69%であった。

[例9-2]化合物(1B-4f)の合成例

[0133] [化39]



[0134] 例6-3において化合物(23d)の代わりに、化合物(43f) (12.8g, 0.051モル)を用いて例6-3~例6-7と同様の工程により、上記化合物(1B-4f)を1.5g得た。化合物(43f)から化合物(1B-4f)までの収率は5.7%であった。

化合物(1B-4f)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

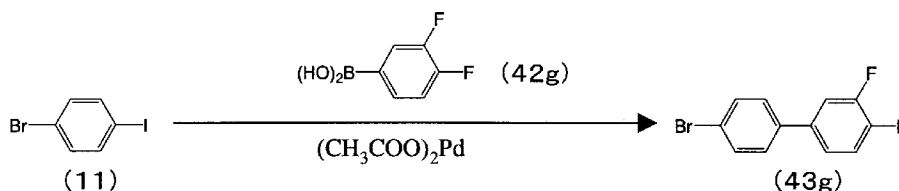
¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm): 1.28(m, 4H)、1.57(m, 2H)、1.71~1.74(m, 10H)、2.72(m, 2H)、3.94(t, 2H)、4.15(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.64(dd, 2H)、7.0~7.2(dd, 6H)、7.4~7.5(dd, 4H)。

化合物(1B-4f)の結晶相からネマチック相への相転移温度は124°Cであった。また、化合物(1B-4f)の65°Cにおける波長589nmのレーザー光に対するΔnは0.1612(外挿値)であった。

[0135] [合成例10]化合物(1B-5g)の合成例

[例10-1]化合物(43g)の合成例

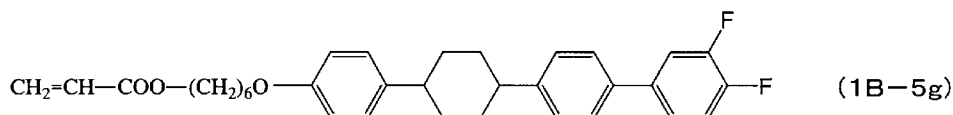
[化40]



[0136] 例9-1において化合物(42f)の代わりに、化合物(42g) (13.78g, 0.087モル)を用いて例9-1と同様の工程により、上記化合物(43g)を14.8g(0.055モル)得た。収率は63%であった。

[0137] [例10-2]化合物(1B-5g)の合成例

[化41]



[0138] 例6-3において化合物(23d)の代わりに、化合物(43g) (13.5g, 0.050モル)を用いて例6-3~例6-7と同様の工程により、上記化合物(1B-5g)を1.2g得た。化合物(43g)から化合物(1B-5g)までの収率は4.5%であった。

化合物(1B-5g)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

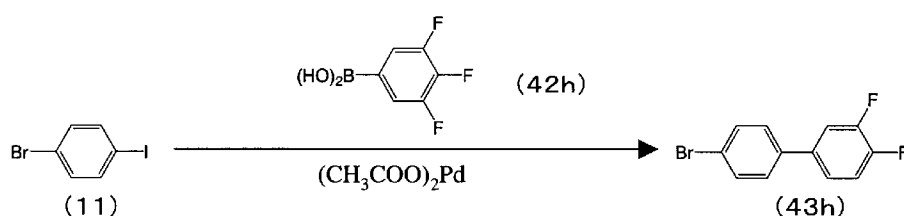
¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm): 1.29(m, 4H)、1.59(m, 2H)、1.69~1.74(m, 10H)、2.73(m, 2H)、3.95(t, 2H)、4.14(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.66(dd, 2H)、7.0~7.1(t, 3H)、7.4~7.5(t, 4H)。

化合物(1B-5g)の結晶相からネマチック相への相転移温度は112°Cであった。また、化合物(1B-5g)の50°Cにおける波長589nmのレーザー光に対するΔnは0.1665(外挿値)であった。

[0139] [合成例11]化合物(1B-6h)の合成例

[例11-1]化合物(43h)の合成例

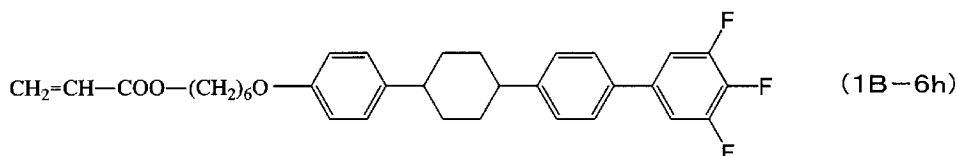
[化42]



[0140] 例9-1において化合物(42f)の代わりに、化合物(42h) (15.30g, 0.087モル)を用いて例9-1と同様の工程により、上記化合物(43h)を14.1g(0.049モル)得た。収率は56%であった。

[0141] [例11-2]化合物(1B-6h)の合成例

[化43]



[0142] 例6-3において化合物(23d)の代わりに、化合物(43h) (12.9g、0.045モル)を用いて例6-3~例6-7と同様の工程により、上記化合物(1B-6h)を0.8g得た。化合物(43h)から化合物(1B-6h)までの収率は3.3%であった。

化合物(1B-6h)の¹HNMRスペクトルを以下に示す。

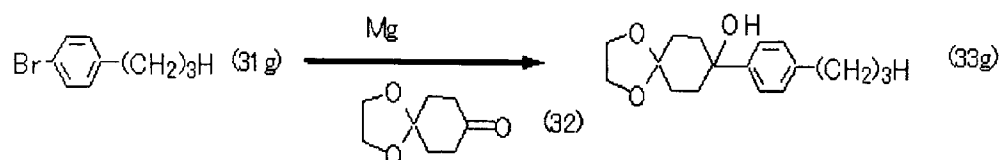
¹HNMR(400MHz、溶媒:CDCl₃、内部標準:TMS) δ (ppm): 1.27(m, 4H)、1.55(m, 2H)、1.70~1.76(m, 10H)、2.7(m, 2H)、3.96(t, 2H)、4.20(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.68(dd, 2H)、6.9~7.2(t, 4H)、7.4~7.5(dd, 2H)。

化合物(1B-6h)の結晶相からネマチック相への相転移温度は98℃であった。また、化合物(1B-6h)の65℃における波長589nmのレーザー光に対するΔnは0.1505(外挿値)であった。

[0143] [合成例12]化合物(1C-1g)の合成例:

[例12-1]化合物(33g)の合成例

[化44]

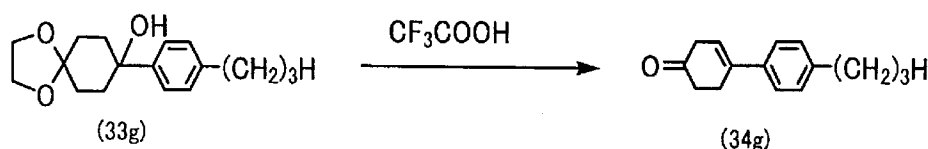


[0144] 滴下装置、還流装置を装備した窒素置換した1Lの4つ口フラスコにマグネシウム(6.45g、0.27モル)を加え、化合物(31g) (16.5g、0.25モル)を脱水テトラヒドロフラン(50mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌、還流してグリニヤール試薬を調製した。次に、この4つ口フラスコを0℃に冷却し、化合物(32) (35.1g、0.23モル)を脱水テトラヒドロフラン(100mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、室温にて2時間攪拌した。反応終了後、1mol/Lの塩化アンモニウム水溶液(

400mL)を加えて反応を停止させた後、例1-1と同様に後処理およびカラムクロマトグラフィー精製を行い、化合物(33g)を42.4g得た。収率は68%であった。

[0145] [例12-2]化合物(34g)の合成例

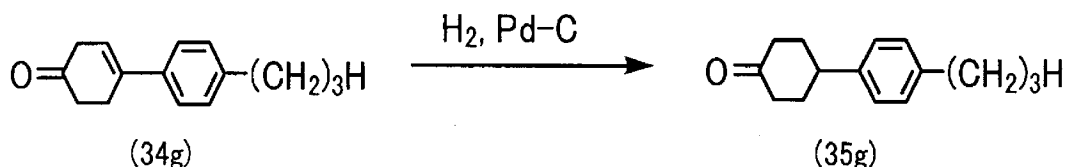
[化45]



[0146] 500mLの4つ口フラスコに例10-1で得た化合物(33g)(40g、0.15モル)、トリフルオロ酢酸(50mL)を加え、室温にて1時間攪拌した。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液中に反応液を注ぎ込んだ。例1-1と同様の後処理を行って得られた濾液を、ヘキサン/酢酸エチル(7/3、容量比)を展開液としたカラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル60N、関東化学社製)により精製し、化合物(34g)を26.3g得た。収率は84%であった。

[0147] [例12-3]化合物(35g)の合成例

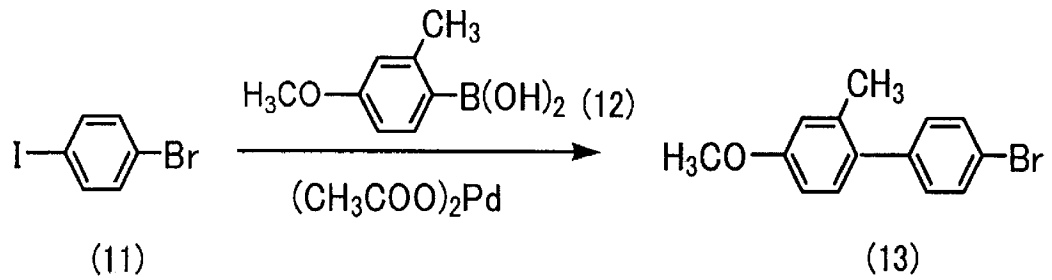
[化46]



[0148] 500mLの耐圧容器に例10-2で得た化合物(34g)(25g、0.12モル)、テトラヒドロフラン(300mL)、10%パラジウム-活性炭素(3.0g)を添加し、例1-4と同様にして反応を行った。ただし、反応時間は8時間とした。反応終了後、反応液をセライト濾過することによって触媒を除去し、ロータリーエバポレーターで濃縮を行った。得られた濾液をヘキサン/酢酸エチル(7/3、容量比)を展開液としたカラムクロマトグラフィー(充填剤:シリカゲル60N、関東化学社製)により精製を行い、化合物(35g)を22.7g得た。収率は90%であった。

[0149] [例12-4]化合物(13)の合成例

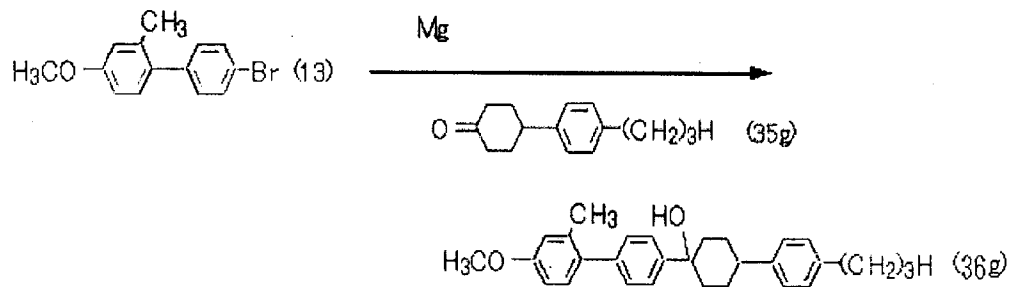
[化47]



[0150] 前記例1-1と同様にして、化合物(11)と化合物(12)から化合物(13)を合成例した。

[0151] [例12-5]化合物(36g)の合成例

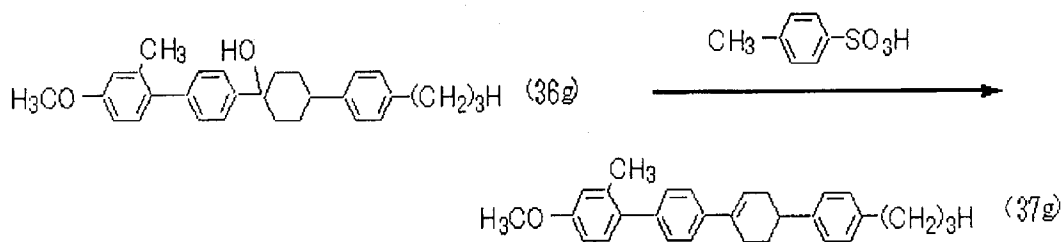
[化48]



[0152] 還流装置、攪拌機、滴下装置を装備した500mLの4つ口フラスコに、マグネシウム(2.6g、0.11モル)を加え、例12-4で得た化合物(13)(26.8g、0.097モル)を脱水テトラヒドロフラン(50mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌、還流してグリニヤール試薬を調製した。次に、この4つ口フラスコを0℃に冷却し、例12-3で得た化合物(35g)(20.9g、0.097モル)を脱水テトラヒドロフラン(100mL)に溶解させたものを、窒素気流下にて30分を要して滴下した。滴下終了後、70℃で3時間攪拌、還流した。つぎに、例1-2と同様にして化合物(36g)を28.0g得た。収率は70%であった。

[0153] [例12-6]化合物(37g)の合成例

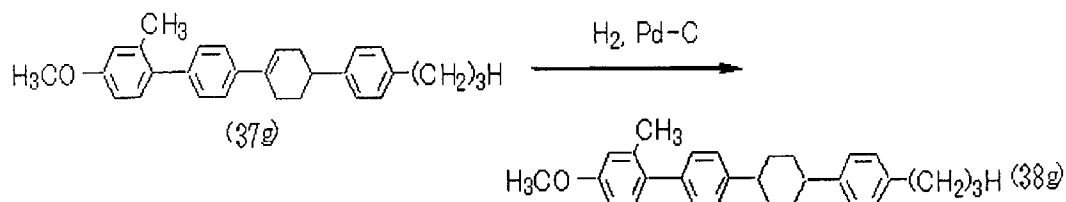
[化49]



[0154] 還流装置、攪拌機を装備した500mLのナス型フラスコに例12-5で得た化合物(36g)(27.8g、0.067モル)、パラトルエンスルホン酸一水和物(0.64g、0.004モル)、トルエン(200mL)を加え、これに、モレキュラーシーブ4A(20g)の入った等圧滴下漏斗をつけ、110°Cで4時間攪拌、還流した。反応終了後、例1-1と同様の後処理を行って化合物(37g)を25.8g得た。収率は97%であった。

[0155] [例12-7]化合物(38g)の合成例

[化50]



[0156] 5000mLの耐圧反応器に、例12-6で得た化合物(37g)(25.5g、0.064モル)、テトラヒドロフラン(200mL)、10%パラジウム-活性炭素(5.1g)を添加し、例1-4と同様して式(38g)で表される化合物のシス-トランス混合物(24.6g、0.062モル)を得た。収率は96%であった。

[0157] これにヘキサン(100mL)を加えて再結晶を行い、式(38g)で表される化合物のトランス体(4.43g、0.011モル)を得た。また濾液を濃縮したものを、500mLのナス型フラスコに移し、t-ブトキシカリウム(56.7g、0.51モル)、N,N-ジメチルホルムアミド(300mL)を加え、100°Cで6時間攪拌、還流して式(38g)で表される化合物のシス体をとランス体に変換した。反応終了後、水(800mL)を加えて反応を停止し、例1-4と同様にして式(38g)で表される化合物のトランス体(15.25g)を得た。トランス体である化合物(38g)の全収量は19.68g(0.045モル)で、収率は77%であった。

^1H NMR(400MHz、溶媒: CDCl_3 、内部標準:TMS) δ (ppm): 0.96(t, 3H)、1.29(m, 4H)、1.6~1.9(m, 14H)、2.35(s, 3H)、2.55(t, 2H)、2.72(m, 2H)、3.94(t, 2H)、4.15(t, 2H)、5.8~6.4(m, 3H)、6.63(dd, 2H)、7.02~7.04(dd, 4H) 7.19(dd, 2H)、7.3~7.4(dd, 3H)。

化合物(1C-1g)の結晶相からネマチック相への相転移温度は 90°C であった。また、化合物(1C-1g)の 80°C における波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.1733(外挿値)であった。

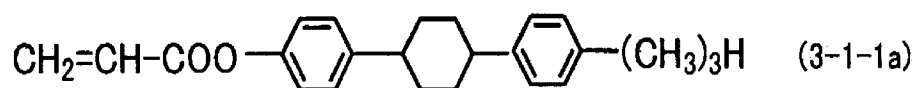
[0163] 以下に上記合成例1~12で合成された化合物(1)を使用した本発明に係る液晶組成物の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。なお、以下の例における光重合開始剤は、チバスペシャリティケミカルズ社製のイルガキュアー907を用いた。

[0164] 実施例1~8

[液晶組成物の調製]

表1に示す割合で重合性液晶を混合し、液晶組成物A~Hを得た。なお、表1に記載した割合は、液晶組成物を構成する全重合性液晶に対する各重合性液晶の割合(モル%)である。また、他の重合性液晶として、下記化合物(3-1-1a)を使用した

[0165] [化53]



[0166] つぎに、液晶組成物A~Hに重合開始剤を添加し(液晶組成物に対して0.5質量%)、液晶組成物A1~H1を得た。

表1には、液晶組成物A~Hの T_m および T_c 、液晶組成物A1~H1の Δn の値も併せて示す。

[0167] [表1-1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	液晶組成物 A	液晶組成物 B	液晶組成物 C	液晶組成物 D
化合物 (1A-1a)	50	—	—	—
化合物 (1A-3b)	—	50	—	—
化合物 (1A-5c)	—	—	50	—
化合物 (1B-1d)	—	—	—	50
化合物 (3-1-1a)	50	50	50	50
T _m	80°C	69°C	71°C	69°C
T _c	125°C以上	125°C以上	125°C以上	125°C以上
	液晶組成物 A 1	液晶組成物 B 1	液晶組成物 C 1	液晶組成物 D 1
Δn@589nm	0.1508 (60°C)	0.1312 (60°C)	0.1430 (60°C)	0.1475 (50°C)

[0168] [表1-2]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
	液晶組成物 E	液晶組成物 F	液晶組成物 G	液晶組成物 H
化合物 (1C-1g)	50	—	—	—
化合物 (1A-1a)	—	70	—	—
化合物 (1A-2a)	—	30	—	—
化合物 (1A-4b)	—	—	50	—
化合物 (1B-1d)	—	—	—	70
化合物 (1B-2d)	—	—	—	30
化合物 (3-1-1a)	50	—	50	—
T _m	75°C	81°C	80°C	72°C
T _c	125°C以上	125°C以上	125°C以上	125°C以上
	液晶組成物 E 1	液晶組成物 F 1	液晶組成物 G 1	液晶組成物 H 1
Δn@589nm	0.1650 (50°C)	0.1356 (90°C)	0.1508 (60°C)	0.1383 (90°C)

[0169] [光学素子の作成および評価]

[実施例9]

(光学素子Aの作製例)

縦5cm、横5cm、厚さ0.5mmのガラス基板にポリイミド溶液をスピンドコートで塗布して乾燥した後、ナイロクロスで一定方向にラビング処理して支持体を作製した。

配向処理を施した面が向かい合うように、2枚の支持体を接着剤を用いて貼り合わせてセルを作製した。接着剤には、直径4μmのガラスビーズを添加し、支持体の間隔が4μmになるように調整した。

つぎに、前記セル内に、実施例1で調製した液晶組成物A1を105°Cで注入した。50°Cにおいて、強度80mW/cm²の紫外線を積算光量が5300mJ/cm²となるよう

照射して光重合を行って光学素子Aを得た。光学素子Aは基板のラビング方向に水平配向していた。光学素子Aは可視域で透明であり、散乱も認められなかった。また、波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.1018であった。

[0170] (光学素子Aの評価)

実施例9として得た光学素子AについてKrレーザー(波長407nm、413nmのマルチモード)を照射し、青色レーザー光曝露加速試験を行った。照射条件は、温度60℃、積算曝露エネルギー15W・hour/mm²とした。加速試験前の Δn に対する試験後の Δn の低下率は1%未満であった。また、加速試験後に曝露部位の収差を測定したところ、当該部位の収差の最大値と最小値の差は10mλ未満であった(λは測定光の波長405nmに相当する)。以上より、光学素子Aは青色レーザー光に対する耐久性に優れることを確認した。

[0171] [実施例10~16]

実施例9と同様にして光学素子B~Hを作製し、同様の手法にて評価した。作製条件、評価条件、評価結果を表2に示す。

[0172] [表2-1]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
	光学素子A	光学素子B	光学素子C	光学素子D
液晶組成物	A1	B1	C1	D1
セルギャップ(μm)	4	4	4	4
光学素子の作製条件				
注入温度(℃)	105	105	105	105
重合温度(℃)	50	60	50	50
UV強度(mW/cm ²)	80	80	80	80
積算光量(mJ/cm ²)	5300	5300	5300	5300
光学素子の評価				
透明性	透明	透明	透明	透明
散乱	ND	ND	ND	ND
液晶の配向	水平配向	水平配向	水平配向	水平配向
$\Delta n@589nm$	0.1018	0.1066	0.1161	0.1349
曝露加速試験条件				
温度(℃)	60	60	60	60
積算曝露エネルギー(mW・h/mm ²)	15	15	15	15
曝露加速試験結果				
Δn 低下率	1%未満	1%未満	1%未満	1%未満
収差(mλ)	10未満	10未満	10未満	10未満

[0173] [表2-2]

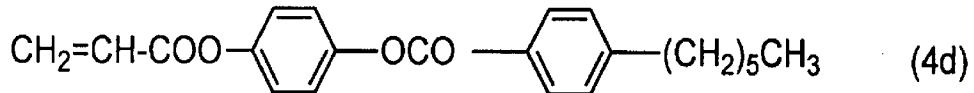
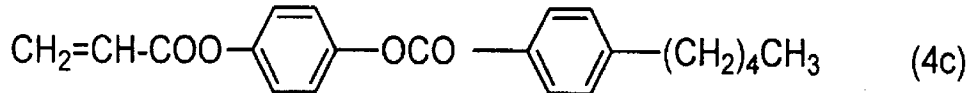
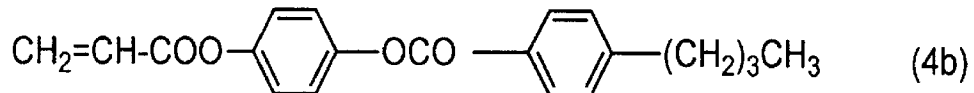
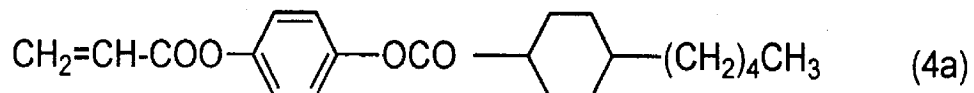
		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
		光学素子E	光学素子F	光学素子G	光学素子H
液晶組成物		E1	F1	G1	H1
セルギャップ (μm)		4	4	4	4
光学素子の作製条件					
	注入温度 ($^{\circ}\text{C}$)	105	105	105	105
	重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	60	100	60	90
	UV強度 (mW/cm^2)	80	80	80	80
	積算光量 (mJ/cm^2)	5300	5300	5300	5300
光学素子の評価					
	透明性	透明	透明	透明	透明
	散乱	ND	ND	ND	ND
	液晶の配向	水平配向	水平配向	水平配向	水平配向
	$\Delta n@589\text{nm}$	0.0964	0.1097	0.0651	0.1383
曝露加速試験条件					
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	60	60	60	60
	積算曝露エネルギー ($\text{mW}\cdot\text{h}/\text{mm}^2$)	15	15	15	15
曝露加速試験結果					
	Δn 低下率	1%未満	1%未満	1%未満	1%未満
	収差 ($\text{m}\lambda$)	10未満	10未満	10未満	10未満

[0174] [比較例1]

(液晶組成物の調製例)

下記化合物(4a)、下記化合物(4b)、下記化合物(4c)、下記化合物(4d)を1:1:1:1(モル比)で混合し、液晶組成物Jを調製した。つぎに、液晶組成物Jに光重合開始剤を液晶組成物Jに対して0.5質量%添加し、液晶組成物J1を得た。

[0175] [化54]



[0176] (光学素子の作製・評価)

液晶組成物A1を上記の工程で得られた液晶組成物J1に変更する以外は、実施例9と同様の方法で光学素子Jを得た。波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.046であった。また、光学素子Jは可視光領域で透明であり、散乱も認められなかった。

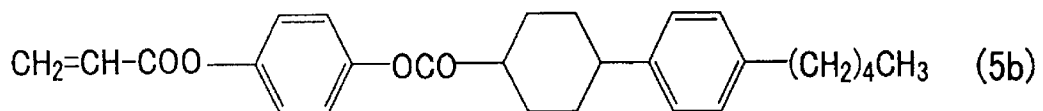
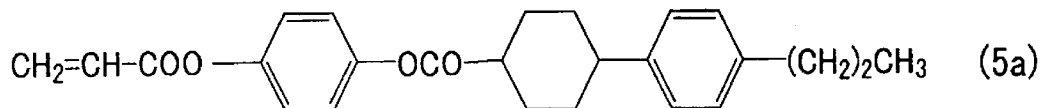
光学素子Jに対して実施例9と同様の方法で青色レーザー光曝露加速試験を行った。加速試験前の Δn に対する試験後の Δn の低下率は30%であった。また、試験後の波長405nmのレーザー光の透過率は、試験前の60%に低下していた。さらに、加速試験後に曝露部位の収差測定を行ったところ、当該部位の収差の最大値と最小値の差は600m λ 以上であった(λ は測定光の波長405nmに相当する)。

[0177] [比較例2]

(液晶組成物の調製例)

下記化合物(5a)、下記化合物(5b)を1:1(モル比)で混合し、液晶組成物Kを調製した。つぎに、液晶組成物Kに光重合開始剤を液晶組成物Kに対して0.5質量%添加し、液晶組成物K1を得た。

[0178] [化55]



[0179] (光学素子の作製・評価)

液晶組成物A1を上記の工程で得られた液晶組成物K1に変更する以外は、実施例9と同様の方法で光学素子Kを得た。波長589nmのレーザー光に対する Δn は0.056であった。また、光学素子Kは可視光領域で透明であり、散乱も認められなかった。

光学素子Kに対して実施例9と同様の方法で青色レーザー光曝露加速試験を行った。加速試験前の Δn に対する試験後の Δn の低下率は1%未満であった。また、加速試験後に曝露部位の収差測定を行ったところ、当該部位の収差の最大値と最小

値の差は $25\text{m}\lambda$ であった(λ は測定光の波長 405nm に相当する)。

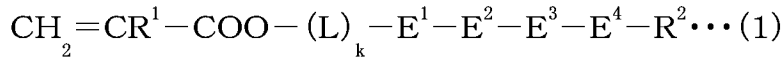
産業上の利用可能性

[0180] 本発明に係る新規化合物及び該新規化合物を含む液晶組成物を重合してなる光学異方性材料は、一般的な光学異方性材料に要求される特性を良好に満たすものであり、更に青色レーザー光に対する耐光性にも優れている。したがって、本発明に係る新規化合物を利用して作製される光学素子は、従来からある光ピックアップ素子、イメージング素子及び通信用デバイス等に利用される光学素子のみならず、青色レーザー光を変調する回折素子及び位相板等の材料としても有効に用いうる。

なお、2005年10月17日に出願された日本特許出願2005-301138号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[1] 下式(1)で表される化合物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R¹:水素原子またはメチル基。

R²:炭素数1～8のアルキル基またはフッ素原子。

k:0または1。

L: $-(\text{CH}_2)_p\text{O}-$ または $-(\text{CH}_2)_q-$ (ただし、pおよびqはそれぞれ独立に2～8の整数。)

E¹:1, 4-フェニレン基。

E², E³, E⁴:それぞれ独立に1, 4-フェニレン基またはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であり、かつE²およびE³の少なくとも一方はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である。

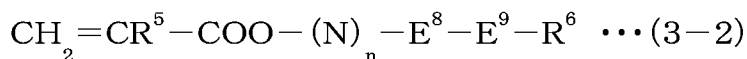
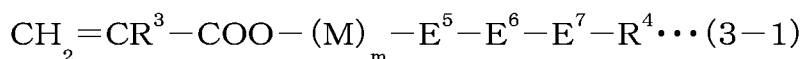
ただし、E¹～E⁴における1, 4-フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

[2] 1, 4-フェニレン基を-Ph-で表し、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基を-Cy-で表したときに、 $-\text{E}^1 - \text{E}^2 - \text{E}^3 - \text{E}^4-$ が、 $-\text{Ph} - \text{Cy} - \text{Ph} - \text{Ph}-$ または $-\text{Ph} - \text{Ph} - \text{Cy} - \text{Cy}-$ または $-\text{Ph} - \text{Ph} - \text{Cy} - \text{Ph}-$ である請求項1に記載の化合物。

[3] kが1である請求項1または2に記載の化合物。

[4] 請求項1、2または3に記載の化合物を含む重合性液晶を75質量%以上含むことを特徴とする液晶組成物。

[5] 重合性液晶が、請求項1、2または3に記載の化合物の1種以上を30～95質量%と、下記式(3-1)および(3-2)の化合物から選ばれる1種以上の化合物を5～70質量%と、含む請求項に4記載の液晶組成物。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^3 、 R^5 :それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

R^4 、 R^6 :それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基。

m 、 n :それぞれ独立に、0または1。

M 、 N :それぞれ独立に、 $-(CH_2)_sO-$ または $-(CH_2)_t-$ (ただし、 s および t はそれぞれ独立に2～8の整数。)

E^5 、 E^6 、 E^7 、 E^8 、 E^9 :それぞれ独立に1, 4-フェニレン基またはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基。ただし、 E^5 、 E^6 および E^7 の少なくとも1つはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である。

ただし、前記の1, 4-フェニレン基およびトランス-1, 4-シクロヘキシレン基は、該基中の炭素原子に結合した水素原子がフッ素原子、塩素原子またはメチル基に置換されていてもよい。

- [6] 請求項4または5に記載の液晶組成物を、液晶相を示す状態で、かつ液晶が配向した状態で重合して得られる重合体からなる光学異方性材料。
- [7] 前記光学異方性材料が、波長300～450nmのレーザー光に使用される光学異方性材料である請求項6に記載の光学異方性材料。
- [8] 請求項6または7に記載の光学異方性材料を、1対の支持体間に挟持した構造を有する光学素子。
- [9] 請求項8に記載の光学素子を用いてなる回折素子。
- [10] 請求項8に記載の光学素子を用いてなる位相板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C69/54(2006.01)i, C08F20/18(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C69/54, C08F20/18, C08F20/30, C09K19/30, C09K19/38, G02B5/30, G02F1/13-1/141

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

CA (STN), REGISTRY (STN), MARPAT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-189715 A (Chisso Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), & US 2005/0012070 A1	1-10
A	JP 2004-231638 A (Chisso Corp.), 19 August, 2004 (19.08.04), & US 2004/0222403 A1	1-10
A	JP 2005-23019 A (Chisso Corp.), 27 January, 2005 (27.01.05), (Family: none)	1-10
P, A	WO 2006/001096 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 January, 2006 (05.01.06), (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search
01 November, 2006 (01.11.06)

Date of mailing of the international search report
14 November, 2006 (14.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C69/54(2006.01)i, C08F20/18(2006.01)i, C08F20/30(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/38(2006.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C69/54, C08F20/18, C08F20/30, C09K19/30, C09K19/38, G02B5/30, G02F1/13-1/141</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年</p>															
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CA (STN), REGISTRY (STN), MARPAT (STN)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-189715 A (チッソ株式会社) 2004.07.08 & US 2005/0012070 A1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-231638 A (チッソ株式会社) 2004.08.19 & US 2004/0222403 A1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-23019 A (チッソ株式会社) 2005.01.27 (ファミリーなし)</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	JP 2004-189715 A (チッソ株式会社) 2004.07.08 & US 2005/0012070 A1	1-10	A	JP 2004-231638 A (チッソ株式会社) 2004.08.19 & US 2004/0222403 A1	1-10	A	JP 2005-23019 A (チッソ株式会社) 2005.01.27 (ファミリーなし)	1-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号													
A	JP 2004-189715 A (チッソ株式会社) 2004.07.08 & US 2005/0012070 A1	1-10													
A	JP 2004-231638 A (チッソ株式会社) 2004.08.19 & US 2004/0222403 A1	1-10													
A	JP 2005-23019 A (チッソ株式会社) 2005.01.27 (ファミリーなし)	1-10													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.11.2006</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.11.2006</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>山本 昌広</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	WO 2006/001096 A1 (旭硝子株式会社) 2006.01.05 (ファミリーなし)	1-10