

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-215550  
(P2019-215550A)

(43) 公開日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H149
CO8F 20/30 (2006.01)	CO8F 20/30	2H291
CO8F 20/36 (2006.01)	CO8F 20/36	4FO71
CO8F 20/38 (2006.01)	CO8F 20/38	4J100
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 106 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-132054 (P2019-132054)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	令和1年7月17日(2019.7.17)	(74) 代理人	100106518 弁理士 松谷 道子
(62) 分割の表示	特願2019-29587 (P2019-29587) の分割	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
原出願日	平成20年12月22日(2008.12.22)	(74) 代理人	100162710 弁理士 梶田 真理奈
(31) 優先権主張番号	特願2007-338620 (P2007-338620)	(72) 発明者	大川 春樹 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
(32) 優先日	平成19年12月28日(2007.12.28)	(72) 発明者	赤坂 哲郎 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9 8号 住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願2008-68996 (P2008-68996)		
(32) 優先日	平成20年3月18日(2008.3.18)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

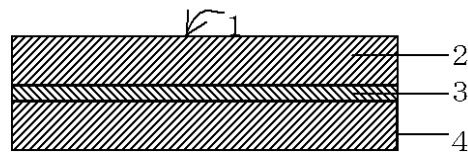
(54) 【発明の名称】 化合物、光学フィルム及び光学フィルムの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを提供する。

【解決手段】 式(1)で表される化合物を重合してなる光学フィルムであって、波長450nmの位相差値 $Re(450)$ および波長550nmの位相差値 $Re(550)$ が、 $Re(450)/Re(550) \geq 1.009$ を満足する、光学フィルム。 $P^1 - F^1 - (B^1 - A^1) - k - E^1 - G^1 - D^1 - Ar - D^2 - G^2 - E^2 - (A^2 - B^2) - F^2 - P^2$  (1) [式(1)中、 $P^1$ 及び $P^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基(ただし、 $P^1$ 及び $P^2$ のうち少なくとも1つは、重合性基を表す)を表す。]

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(1)で表される化合物を重合してなる光学フィルムであって、波長450nmの位相差値 $Re(450)$ および波長550nmの位相差値 $Re(550)$ が、

$$Re(450) / Re(550) = 1.009$$

を満足する、光学フィルム。

$$P^1 - F^1 - (B^1 - A^1) k - E^1 - G^1 - D^1 - Ar - D^2 - G^2 - E^2 - (A^2 - B^2) l - F^2 - P^2 \quad (1)$$

【式(1)中、

Arは、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群からそれぞれ選ばれ、単結合で結合する少なくとも二つの芳香環を有する2価の基を表し、Ar基中の芳香環に含まれる電子の数Nは、12以上である。

D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、\* - O - CO - (\*は、Arに結合する位置を表す)、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、\* - O - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - (\*は、Arに結合する位置を表す)、または、\* - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - (\*は、Arに結合する位置を表す)を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。

G<sup>1</sup>及びG<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1~4のアルキル基に置換されていてもよい。

E<sup>1</sup>およびE<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、- CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> -、- CH<sup>2</sup> - CH<sup>2</sup> -、- O -、\* - CO - O - (\*はG<sup>1</sup>またはG<sup>2</sup>との結合部位を表す)、\* - O - CO - (\*はG<sup>1</sup>またはG<sup>2</sup>との結合部位を表す)、- O - CO - O - 又は単結合を表し、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。

B<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>は、- O - を表す。

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、2価の芳香族炭化水素基を表す。該2価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシ基に置換されていてもよい。

k及びlは、それぞれ独立に、1~3の整数を表す。

F<sup>1</sup>及びF<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキレン基を表す。該アルキレン基に含まれる水素原子は、炭素数1~5のアルキル基に置換されていてもよく、該アルキレン基に含まれるメチレン基は、- O - 又は- CO - に置換されていてもよい。

P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基(ただし、P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>のうち少なくとも1つは、重合性基を表す)を表す。]

## 【請求項 2】

D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>が、それぞれ独立に、\* - O - CO - (\*は、Arとの結合部位を表す)である請求項1に記載の光学フィルム。

## 【請求項 3】

E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>が、それぞれ独立に、\* - CO - O - (\*はG<sup>1</sup>またはG<sup>2</sup>との結合部位を表す)である請求項1または2に記載の光学フィルム。

## 【請求項 4】

P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>が、アクリロイル基またはメタクリロイル基である請求項1~3のいずれかに記載の光学フィルム。

## 【請求項 5】

式(1)で表される化合物がネマチック相を呈する化合物である請求項1~4のいずれかに記載の光学フィルム。

## 【請求項 6】

kおよびlが共に1である請求項1~5のいずれかに記載の光学フィルム。

## 【請求項 7】

Arがベンゾチアゾール環を有する2価の基である請求項1~6のいずれかに記載の光学フィルム。

## 【請求項 8】

10

20

30

40

50

波長 550 nm における位相差値 (Re(550)) が 113 ~ 163 nm の / 4 板用である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項 9】

波長 550 nm における位相差値 (Re(550)) が 250 ~ 300 nm の / 2 板用である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光学フィルム。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の光学フィルム及び偏光フィルムを含む偏光板。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の光学フィルムが、カラーフィルタ基板上に直接塗布された配向性ポリマー上に形成されてなるカラーフィルタ。

10

【請求項 12】

請求項 10 に記載の偏光板を含む液晶パネルを備えるフラットパネル表示装置。

【請求項 13】

請求項 10 に記載の偏光板を含む有機エレクトロルミネッセンスパネルを備える有機 EL 表示装置。

【請求項 14】

請求項 11 に記載のカラーフィルタを含む液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、光学フィルム及び光学フィルムの製造方法に関する。

20

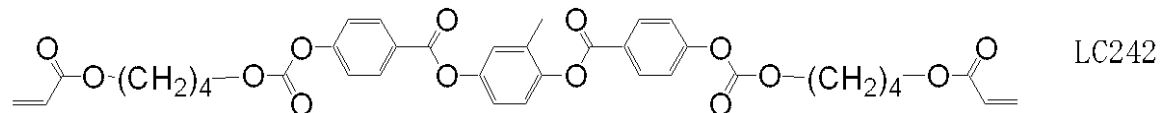
【背景技術】

【0002】

フラットパネル表示装置 (FPD) には、偏光板、位相差板などの光学フィルムを用いた部材が含まれている。光学フィルムには、たとえば、重合性化合物を溶剤に溶かして得られる溶液を、支持基材に塗布後、重合して得られる光学フィルムなどが挙げられる。そして、波長 nm の光が与える光学フィルムの位相差 (Re( )) は、複屈折率 n とフィルムの厚み d との積で決定されることが知られている (Re( ) = n × d)。また波長分散特性は、通常、ある波長における位相差値 Re( ) を 550 nm における位相差値 Re(550) で除した値 (Re( ) / Re(550)) で表され、(Re( ) / Re(550)) が 1 に近い波長域や、[Re(450) / Re(550)] < 1 かつ [Re(650) / Re(550)] > 1 の逆波長分散性を示す波長域では、一様の偏光変換が可能であることが知られている。

30

たとえば、該重合性化合物としては、LC242 (BASF 社製) が市販されている (非特許文献 1)。



【0003】

40

【非特許文献 1】 Cordula Mock-Knoblauch, Olivier S. Enger, Ulrich D. Schalkowsky, "L-7 Novel Polymerisable Liquid Crystalline Acrylates for the Manufacturing of Ultrathin Optical Films", SID Symposium Digest of Technical Papers, 2006年、37巻、p.1673

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

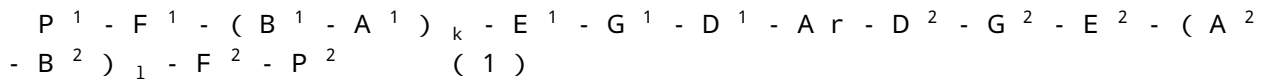
本発明の課題は、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを与える新しい化合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0005】

本発明は、式(1)で表される化合物である。



[式(1)中、Arは芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する2価の基を表し、Ar基中の芳香環に含まれる電子の数Nは、12以上である。

D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、\* - O - CO - (\*は、Arに結合する位置を表す)、- C(=S) - O -、- O - C(=S) -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- O - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - CO -、- O - CO - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - CO - R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - CO - O - CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- NR<sup>1</sup> - CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> -、- CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> - NR<sup>1</sup> -、- CO - NR<sup>1</sup> -、又は- NR<sup>1</sup> - CO -を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。

10

G<sup>1</sup>及びG<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフルオロアルキル基、炭素数1~4アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基に置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、- O -、- S - 又は- NH - に置換されていてもよい。

E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>及びB<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、- CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> -、- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- O - CO - O -、- C(=S) - O -、- O - C(=S) -、- O - C(=S) - O -、- CO - NR<sup>5</sup> -、- NR<sup>5</sup> - CO -、- O - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - O -、- S - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - S - 又は単結合を表す。R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。

20

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基又は2価の芳香族炭化水素基を表す。該2価の脂環式炭化水素基及び2価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基に置換されていてもよい。該炭素数1~4のアルキル基及び該炭素数1~4アルコキシ基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

30

k及びlは、それぞれ独立に、0~3の整数を表す。

F<sup>1</sup>及びF<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1~12のアルキレン基を表す。該アルキレン基に含まれる水素原子は、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアルコキシ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該アルキレン基に含まれるメチレン基は、- O - 又は- CO - に置換されていてもよい。

P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基(ただし、P<sup>1</sup>及びP<sup>2</sup>のうち少なくとも1つは、重合性基を表す)を表す。]

## 【発明の効果】

## 【0006】

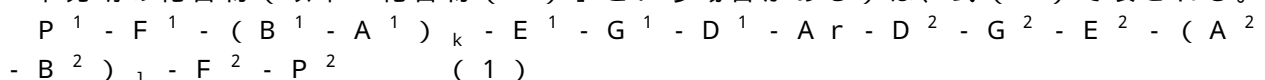
本発明の化合物によれば、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを与えることができる。

40

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0007】

本発明の化合物(以下「化合物(1)」という場合がある)は、式(1)で表される。



[式(1)中、Arは芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する2価の基を表し、Ar基中の芳香環に含まれる電子の数Nは、12以上である。

D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、\* - O - CO - (\*は、Arに結合する位置を表す

50

)、 $-C(=S)-O-$ 、 $-O-C(=S)-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-R^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、 $-CR^2R^3-NR^1-$ 、 $-CO-NR^1-$ 、又は $-NR^1-CO-$ を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

$G^1$ 及び $G^2$ は、それぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のフルオロアルキル基、炭素数1～4アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基に置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NH-$ に置換されていてもよい。

$E^1$ 、 $E^2$ 、 $B^1$ 及び $B^2$ は、それぞれ独立に、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-C(=S)-O-$ 、 $-O-C(=S)-$ 、 $-O-C(=S)-O-$ 、 $-CO-NR^5-$ 、 $-NR^5-CO-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-$ 又は単結合を表す。 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基又は2価の芳香族炭化水素基を表す。該2価の脂環式炭化水素基及び2価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基に置換されていてもよい。該炭素数1～4のアルキル基及び該炭素数1～4アルコキシ基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

$k$ 及び $l$ は、それぞれ独立に、0～3の整数を表す。

$F^1$ 及び $F^2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～12のアルキレン基を表す。該アルキレン基に含まれる水素原子は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該アルキレン基に含まれるメチレン基は、 $-O-$ 又は $-CO-$ に置換されていてもよい。

$P^1$ 及び $P^2$ は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基(ただし、 $P^1$ 及び $P^2$ のうち少なくとも1つは、重合性基を表す)を表す。]

#### 【0008】

化合物(1)は、式(2)及び式(3)で表される要件を充足することが好ましい。

$$(N - 4) / 3 < k + l + 4 \quad (2)$$

$$12 \leq N \leq 22 \quad (3)$$

[式(2)及び式(3)中、 $N$ 、 $k$ 及び $l$ は上記と同じ意味を表す。]

#### 【0009】

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスロリン環等が挙げられ、芳香族複素環としては、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等が挙げられる。なかでも、ベンゼン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

#### 【0010】

$A_r$ は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する2価の基であって、該2価の基中に含まれる芳香環の電子の合計数 $N$ は、12以上であり、好ましくは12以上、22以下であり、より好ましくは、13以上、22以下である。

#### 【0011】

$A_r$ は、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも二つの芳香環を有する2価の基であることが好ましい。

#### 【0012】

式(1)中、 $A_r$ が式( $A_r - 1$ )～式( $A_r - 13$ )で表されるいずれかの2価の基であることが好ましい。

10

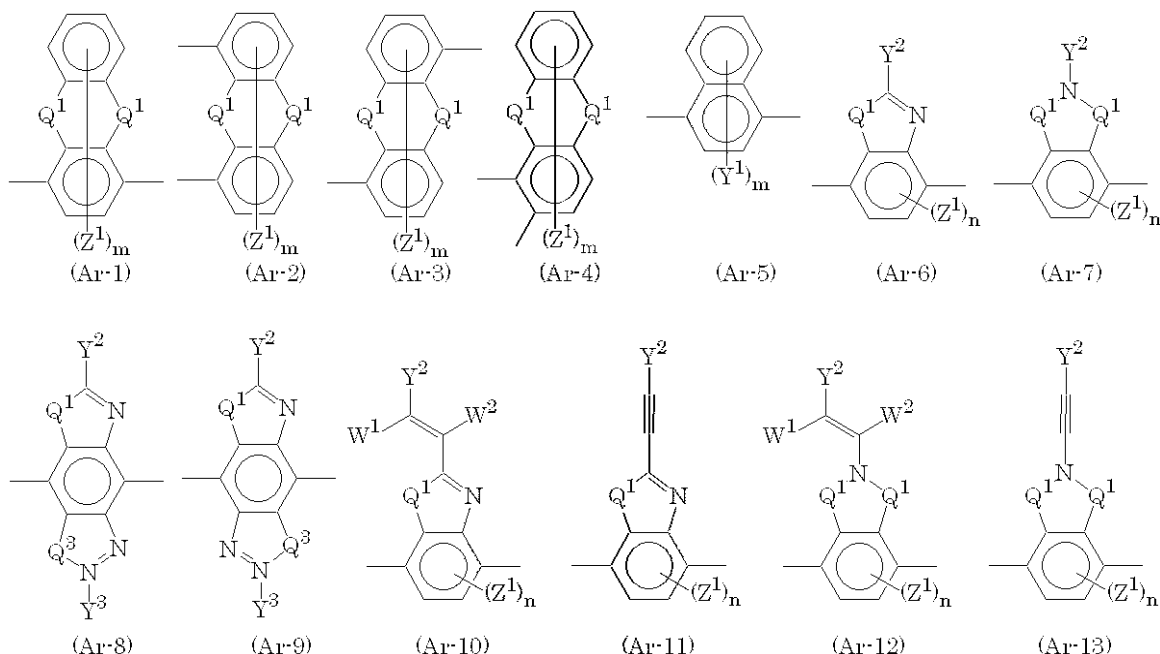
20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】



10

## 【 0 0 1 4 】

[ 式 ( Ar - 1 ) ~ 式 ( Ar - 1 3 ) 中、 $Z^1$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルフィニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 1 2 の N , N - ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルスルファモイル基または炭素数 2 ~ 1 2 の N , N - ジアルキルスルファモイル基を表す。

20

$Q^1$  及び  $Q^3$  は、それぞれ独立に、 $-CR^7R^8-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^7-$ 、 $-CO-$  又は  $-O-$  を表す。

$R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

$Y^1$ 、 $Y^2$  及び  $Y^3$  は、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

30

$W^1$  及び  $W^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、メチル基又はハロゲン原子を表す。

$m$  は、0 ~ 6 の整数を表す。

$n$  は、0 ~ 2 の整数を表す。]

## 【 0 0 1 5 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

炭素数 1 ~ 6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

40

## 【 0 0 1 7 】

炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルフィニル基としては、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、イソブチルスルフィニル基、*sec*-ブチルスルフィニル基、*tert*-ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシル基スルフィニル等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルフィニル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキルスルフィニル基がより好ましく、メチルスルフィニル基が特に好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

50

炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキルスルホニル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキルスルホニル基がより好ましく、メチルスルホニル基が特に好ましい。

【0019】

炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

10

【0020】

炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

【0021】

炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルキルチオ基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 のアルキルチオ基がより好ましく、メチルチオ基が特に好ましい。

20

【0022】

炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルアミノ基としては、N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基、N - プロピルアミノ基、N - イソプロピルアミノ基、N - ブチルアミノ基、N - イソブチルアミノ基、N - *sec*-ブチルアミノ基、N - *tert*-ブチルアミノ基、N - ペンチルアミノ基、N - ヘキシルアミノ基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 の N - アルキルアミノ基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 の N - アルキルアミノ基がより好ましく、N - メチルアミノ基が特に好ましい。

【0023】

炭素数 2 ~ 12 の N, N - ジアルキルアミノ基としては、N, N - ジメチルアミノ基、N - メチル - N - エチルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N, N - ジプロピルアミノ基、N, N - ジイソプロピルアミノ基、N, N - ジブチルアミノ基、N, N - ジイソブチルアミノ基、N, N - ジペンチルアミノ基、N, N - ジヘキシルアミノ基等が挙げられ、炭素数 2 ~ 8 の N, N - ジアルキルアミノ基が好ましく、炭素数 2 ~ 4 の N, N - ジアルキルアミノ基がより好ましく、N, N - ジメチルアミノ基が特に好ましい。

30

【0024】

炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルスルファモイル基としては、N - メチルスルファモイル基、N - エチルスルファモイル基、N - プロピルスルファモイル基、N - イソプロピルスルファモイル基、N - ブチルスルファモイル基、N - イソブチルスルファモイル基、N - *sec*-ブチルスルファモイル基、N - *tert*-ブチルスルファモイル基、N - ペンチルスルファモイル基、N - ヘキシルスルファモイル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 の N - アルキルスルファモイル基が好ましく、炭素数 1 ~ 2 の N - アルキルスルファモイル基がより好ましく、N - メチルスルファモイル基が特に好ましい。

40

【0025】

炭素数 2 ~ 12 の N, N - ジアルキルスルファモイル基としては、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - メチル - N - エチルスルファモイル基、N, N - ジエチルスルファモイル基、N, N - ジプロピルスルファモイル基、N, N - ジイソプロピルスルファモイル基、N, N - ジブチルスルファモイル基、N, N - ジイソブチルスルファモイル基、N, N - ジペンチルスルファモイル基、N, N - ジヘキシルスルファモイル基等が挙げられ

50

、炭素数 2 ~ 8 の N , N - ジアルキルスルファモイル基が好ましく、炭素数 2 ~ 4 の N , N - ジアルキルスルファモイル基がより好ましく、N , N - ジメチルスルファモイル基が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

Z<sup>1</sup> は、ハロゲン原子、メチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、メチルスルホニル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、メチルチオ基、N - メチルアミノ基、N , N - ジメチルアミノ基、N - メチルスルファモイル基または N , N - ジメチルスルファモイル基であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> における炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

Q<sup>1</sup> は、- S -、- C O -、- N H -、- N ( C H<sub>3</sub> ) - であることが好ましく、Q<sup>3</sup> は、- S -、- C O - であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup> および Y<sup>3</sup> における芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピフェニル基等の炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。芳香族複素環基としては、フリル基、ピロリル基、チエニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基等の窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を少なくとも一つ含み、炭素数 4 ~ 20 の芳香族複素環基が挙げられ、フリル基、ピロリル基、チエニル基、ピリジニル基、チアゾリル基が好ましい。

【 0 0 2 9 】

かかる芳香族炭化水素基および芳香族複素環基は、少なくとも一つの置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルフィニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 の N , N - ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルスルファモイル基、炭素数 2 ~ 12 の N , N - ジアルキルスルファモイル基等が挙げられ、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 2 のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 2 のアルキルスルホニル基、炭素数 1 ~ 2 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 2 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 2 の N - アルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 4 の N , N - ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 2 のアルキルスルファモイル基が好ましい。

【 0 0 3 0 】

ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルフィニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 の N , N - ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルスルファモイル基および炭素数 2 ~ 12 の N , N - ジアルキルスルファモイル基としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup> 及び Y<sup>3</sup> が、それぞれ独立に、式 ( Y - 1 ) ~ 式 ( Y - 6 ) で表されるいずれかの基であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

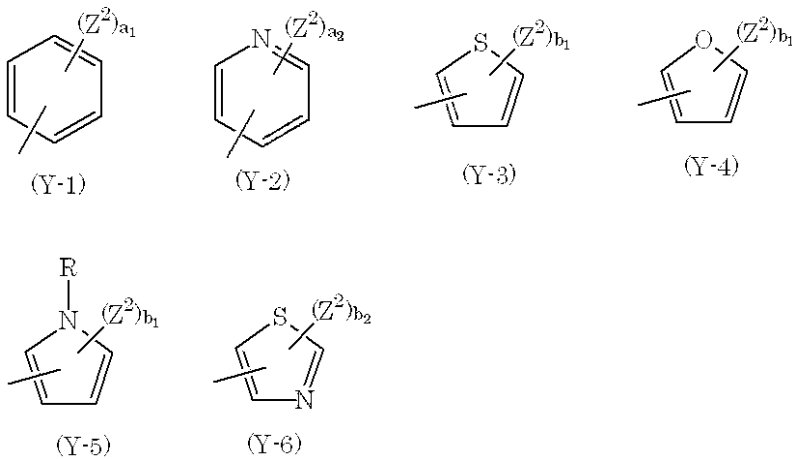
10

20

30

40





10

## 【 0 0 3 3 】

〔式 ( Y - 1 ) ~ 式 ( Y - 6 ) 中、 $Z^2$  は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルフィニル基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 の N, N - ジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 6 の N - アルキルスルファモイル基または炭素数 2 ~ 12 の N, N - ジアルキルスルファモイル基を表す。

$a^1$  は、0 ~ 5 の整数、 $a^2$  は、0 ~ 4 の整数、 $b^1$  は、0 ~ 3 の整数、 $b^2$  は、0 ~ 2 の整数、R は、水素原子又はメチル基を表す。〕

20

## 【 0 0 3 4 】

$Z^2$  としては、ハロゲン原子、メチル基、シアノ基、ニトロ基、スルホン基、カルボキシル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、チオメチル基、N, N - ジメチルアミノ基又は N - メチルアミノ基が好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

さらに  $Y^1$ 、 $Y^2$  及び  $Y^3$  が、それぞれ独立に、式 ( Y - 1 ) 又は式 ( Y - 3 ) で表される基であることが、化合物 ( 1 ) の製造工程やコストの点で特に好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

$W^1$  及び  $W^2$  が、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

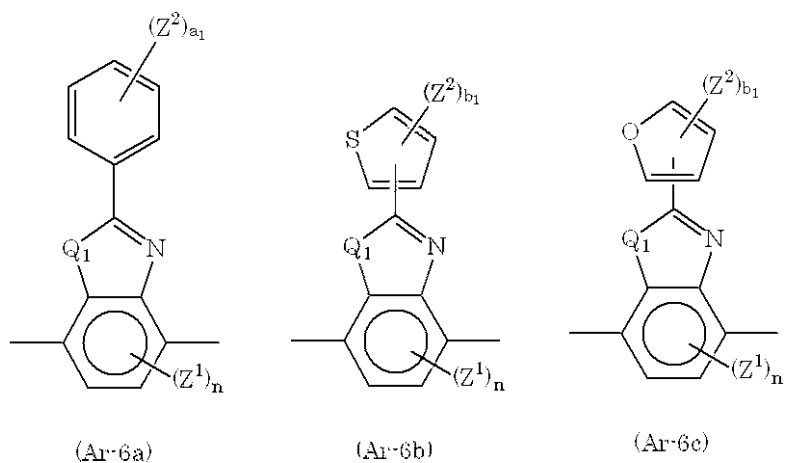
30

m は 0 または 1 であることが好ましい。n は 0 であることが好ましい。

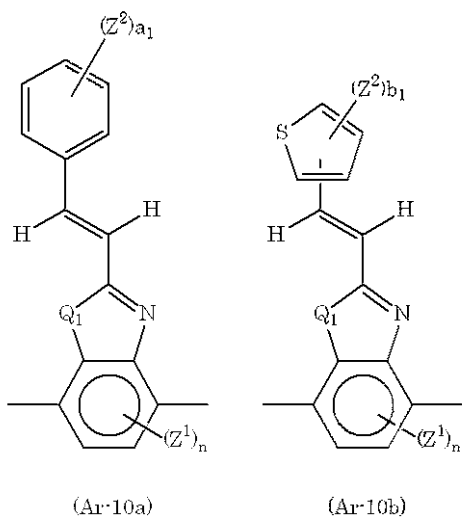
## 【 0 0 3 7 】

式 ( 1 ) 中、Ar が、式 ( Ar - 6 a )、式 ( Ar - 6 b )、式 ( Ar - 6 c )、式 ( Ar - 10 a ) 又は ( Ar - 10 b ) で表される 2 価の基であることがより好ましい。

## 【 0 0 3 8 】



10



20

【 0 0 3 9 】

[ 式 ( Ar - 6 a ) ~ 式 ( Ar - 6 c )、式 ( Ar - 1 0 a ) 及び式 ( Ar - 1 0 b ) 中、 $Z^1$ 、 $n$ 、 $Q^1$ 、 $Z^2$ 、 $a^1$  及び  $b^1$  は、上記と同じ意味を表す。 ]

【 0 0 4 0 】

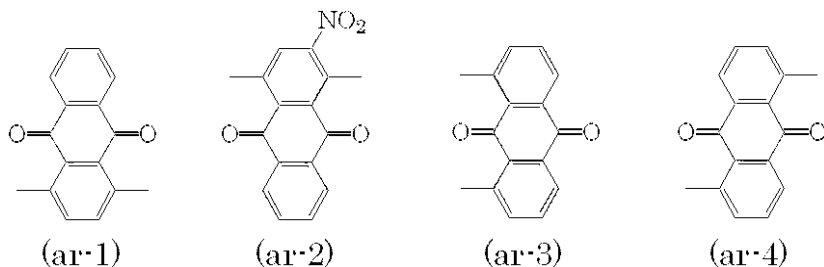
30

Ar の例を式 ( ar - 1 ) ~ 式 ( ar - 1 8 9 ) に示す。

【 0 0 4 1 】

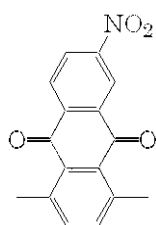
式 ( Ar - 1 ) ~ 式 ( Ar - 4 ) で表される基の具体例として、式 ( ar - 1 ) ~ 式 ( ar - 2 9 ) で表される基が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

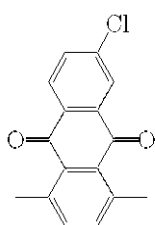


40

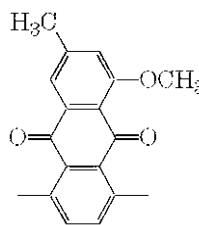
【 0 0 4 3 】



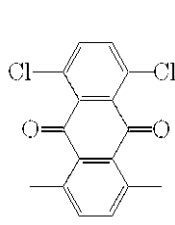
(ar-5)



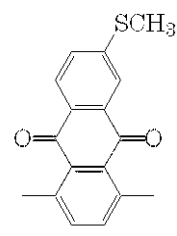
(ar-6)



(ar-7)

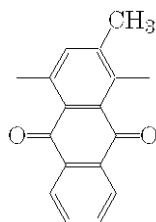


(ar-8)

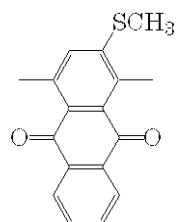


(ar-9)

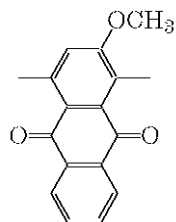
## 【 0 0 4 4 】



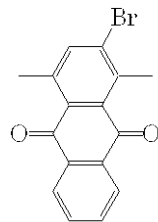
(ar-10)



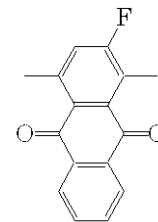
(ar-11)



(ar-12)



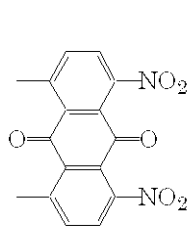
(ar-13)



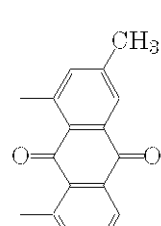
(ar-14)

10

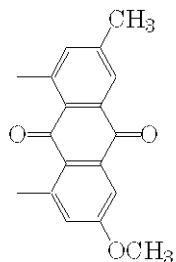
## 【 0 0 4 5 】



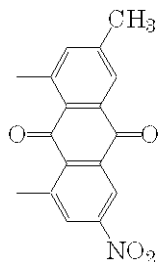
(ar-15)



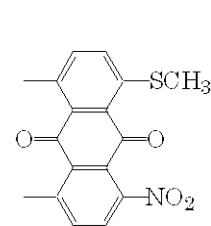
(ar-16)



(ar-17)



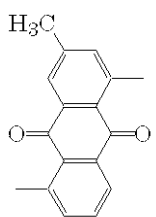
(ar-18)



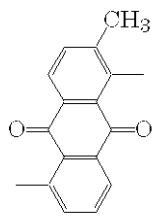
(ar-19)

20

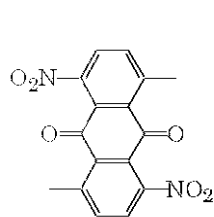
## 【 0 0 4 6 】



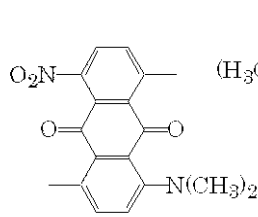
(ar-20)



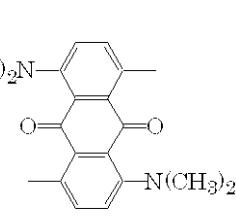
(ar-21)



(ar-22)



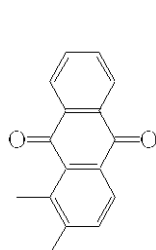
(ar-23)



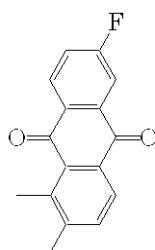
(ar-24)

30

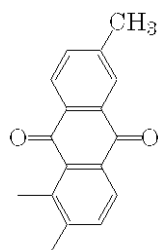
## 【 0 0 4 7 】



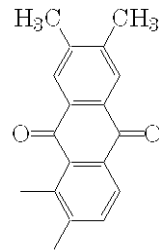
(ar-25)



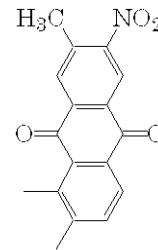
(ar-26)



(ar-27)



(ar-28)



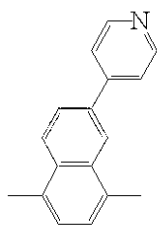
(ar-29)

40

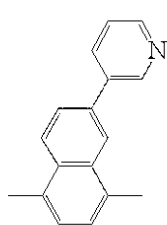
## 【 0 0 4 8 】

式 (Ar-5) で表される基の具体例として、式 (ar-30) ~ 式 (ar-39) で表される基が挙げられる。

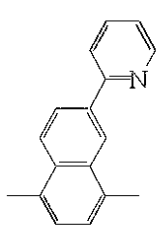
## 【 0 0 4 9 】



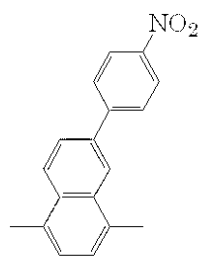
(ar-30)



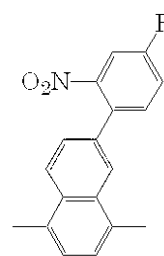
(ar-31)



(ar-32)



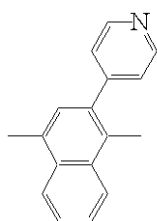
(ar-33)



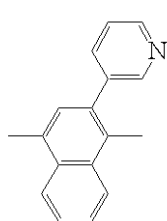
(ar-34)

【 0 0 5 0 】

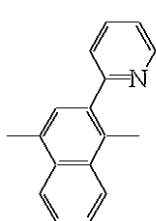
10



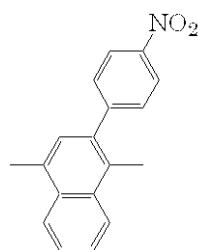
(ar-35)



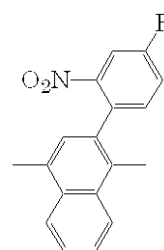
(ar-36)



(ar-37)



(ar-38)



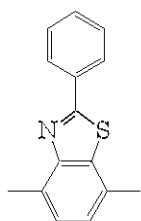
(ar-39)

【 0 0 5 1 】

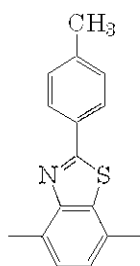
式 (Ar-6) 又は式 (Ar-7) で表される基の具体例として、式 (ar-40) ~ 式 (ar-119) で表される基が挙げられる。

20

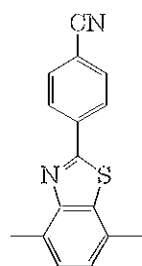
【 0 0 5 2 】



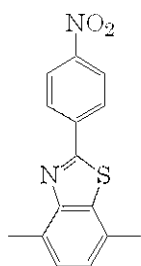
(ar-40)



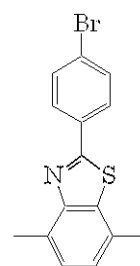
(ar-41)



(ar-42)



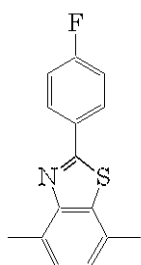
(ar-43)



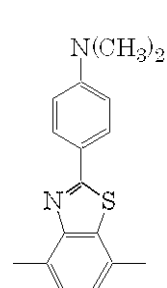
(ar-44)

30

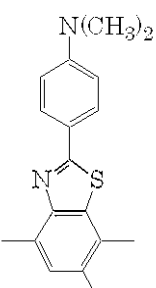
【 0 0 5 3 】



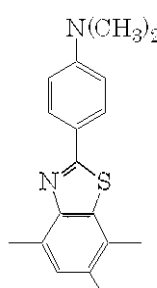
(ar-45)



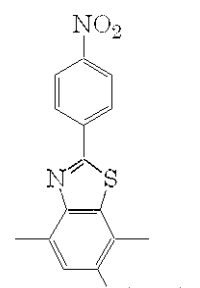
(ar-46)



(ar-47)



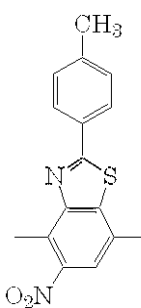
(ar-48)



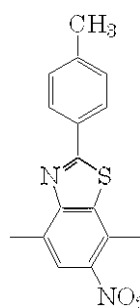
(ar-49)

40

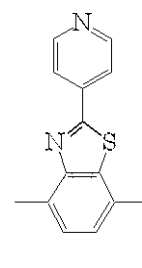
【 0 0 5 4 】



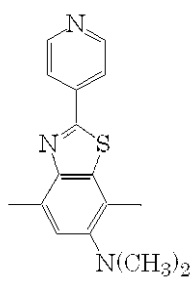
(ar-50)



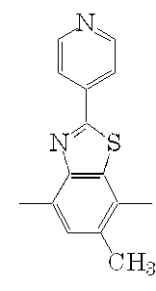
(ar-51)



(ar-52)



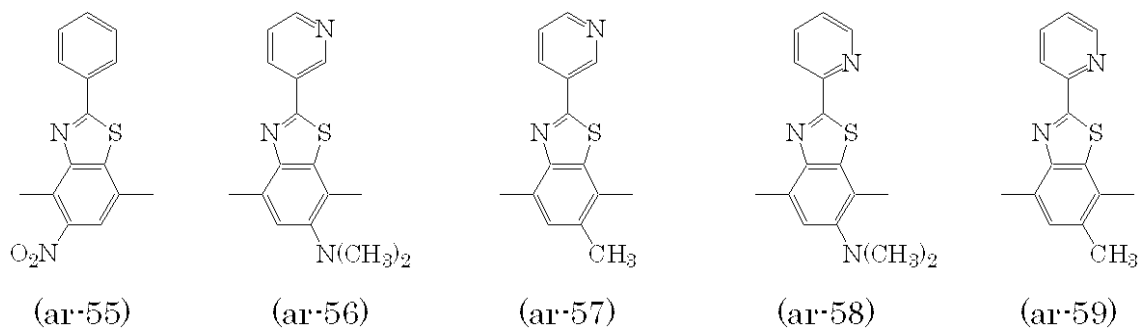
(ar-53)



(ar-54)

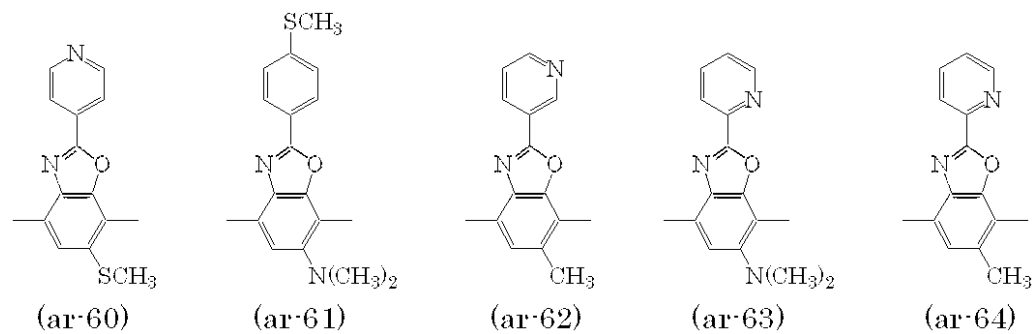
50

## 【 0 0 5 5 】



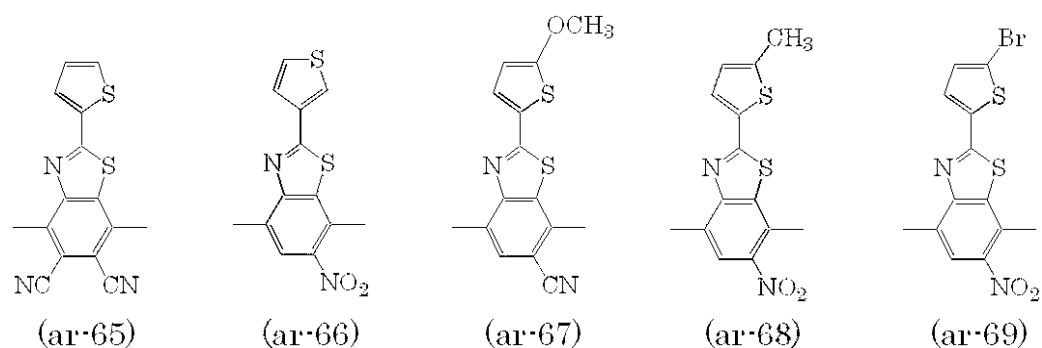
10

## 【 0 0 5 6 】



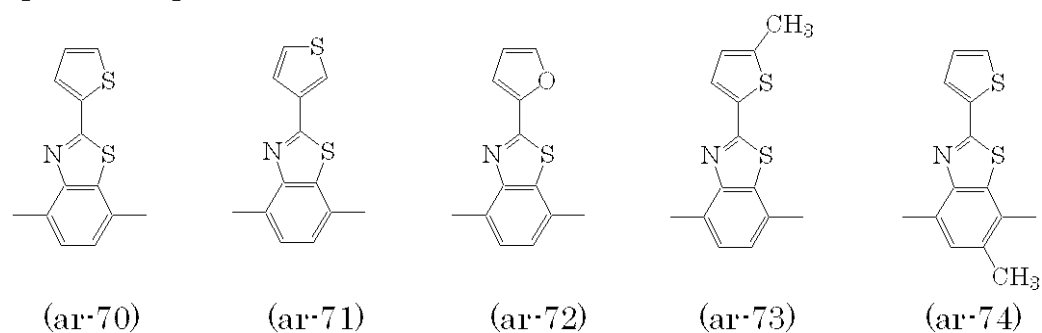
20

## 【 0 0 5 7 】



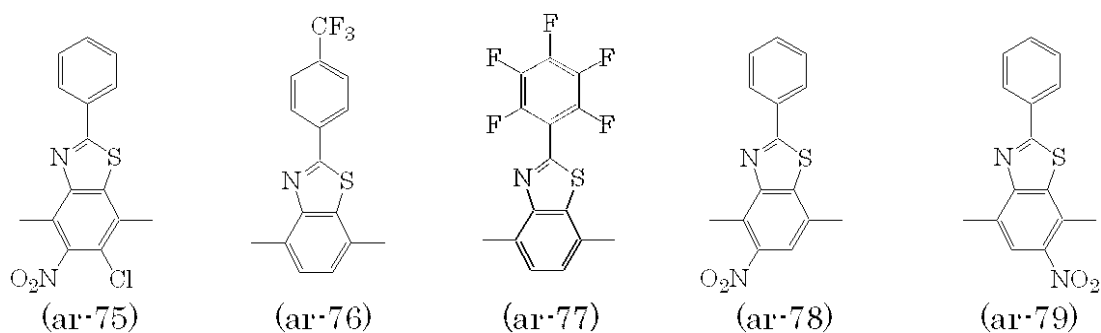
30

## 【 0 0 5 8 】



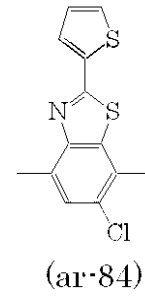
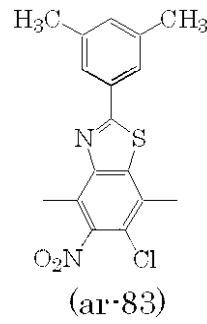
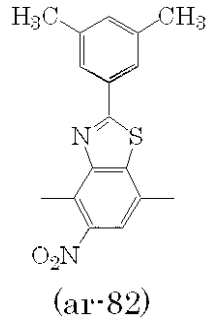
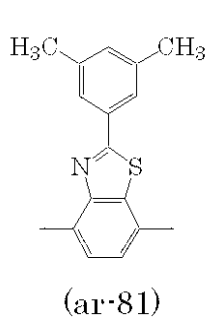
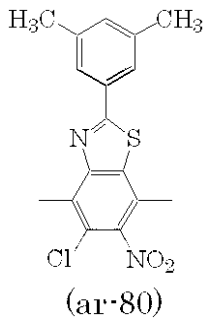
40

## 【 0 0 5 9 】



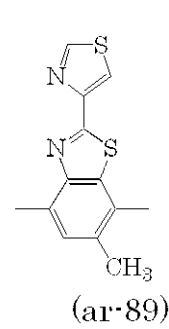
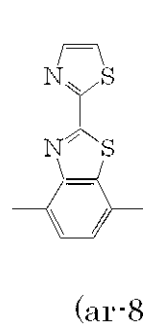
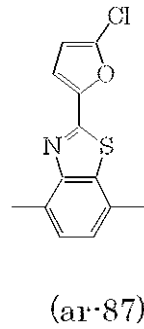
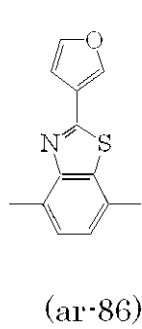
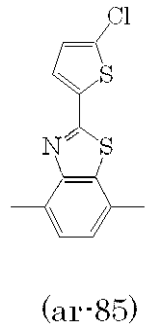
50

## 【 0 0 6 0 】



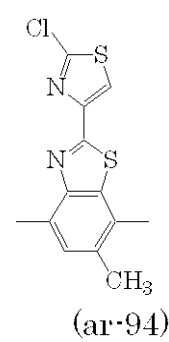
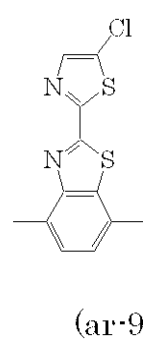
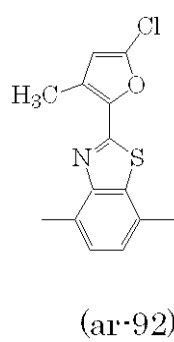
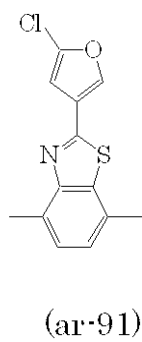
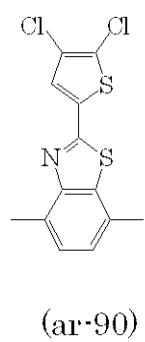
10

## 【 0 0 6 1 】



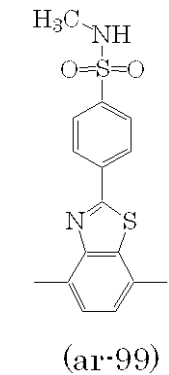
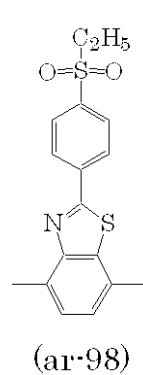
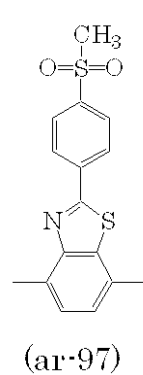
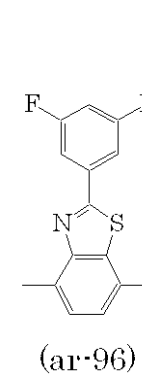
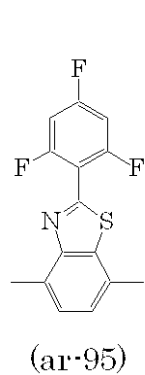
20

## 【 0 0 6 2 】



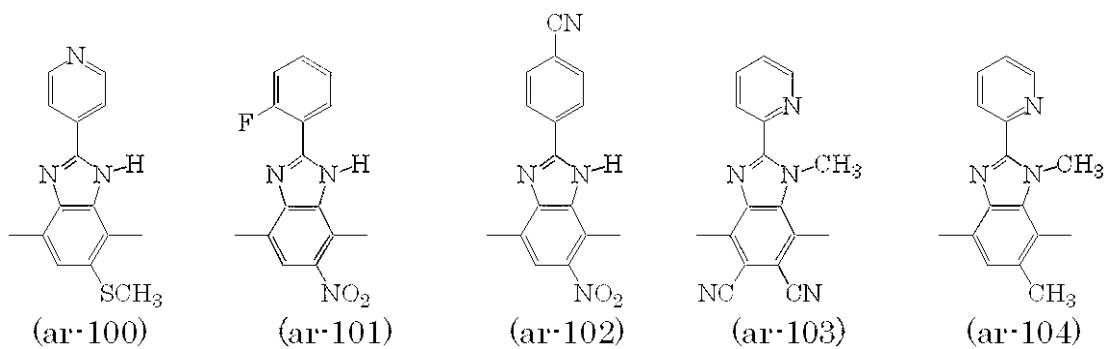
30

## 【 0 0 6 3 】



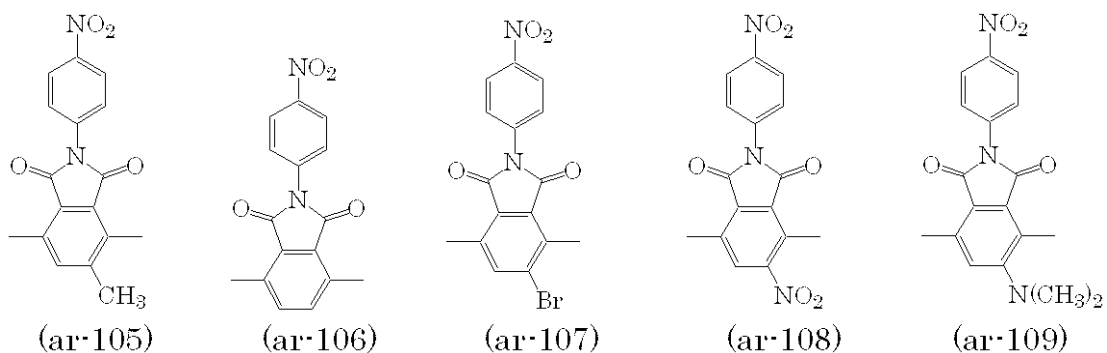
40

## 【 0 0 6 4 】



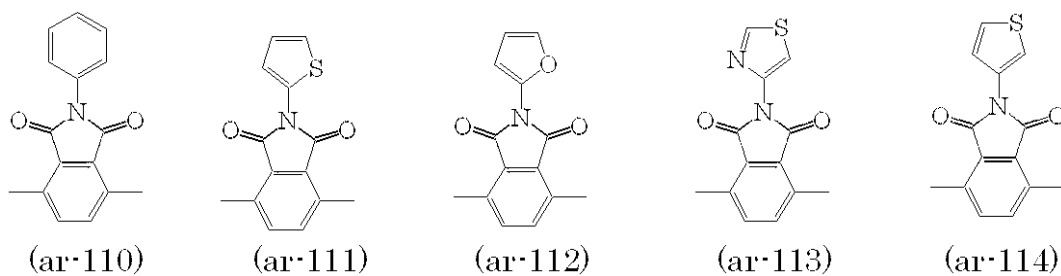
【 0 0 6 5 】

10



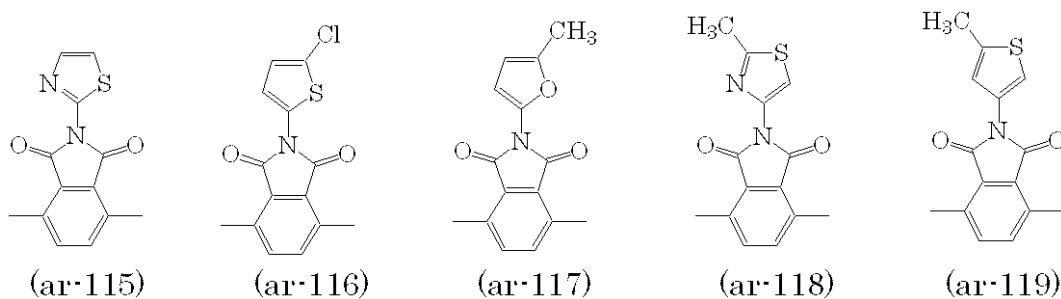
【 0 0 6 6 】

20



【 0 0 6 7 】

30

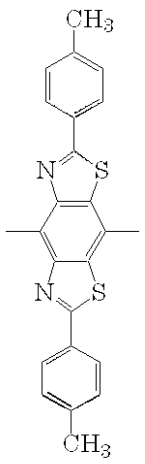


【 0 0 6 8 】

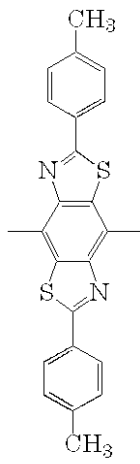
式 (Ar - 8) 又は式 (Ar - 9) で表される基の具体例として、式 (ar - 120) ~ 式 (ar - 129) で表される基が挙げられる。

40

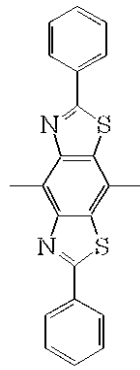
【 0 0 6 9 】



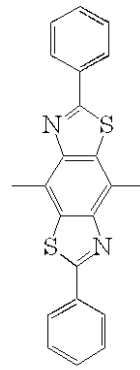
(ar-120)



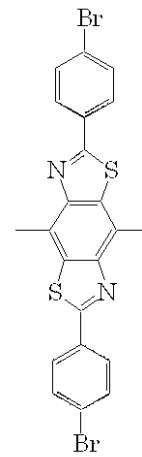
(ar-121)



(ar-122)



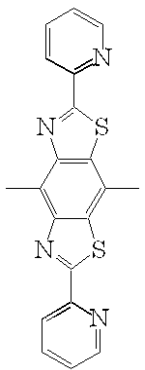
(ar-123)



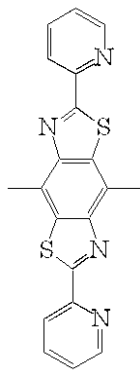
(ar-124)

10

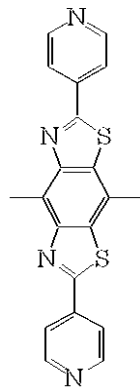
## 【 0 0 7 0 】



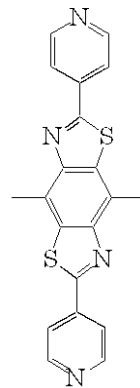
(ar-125)



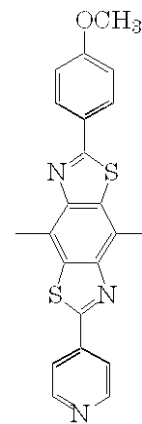
(ar-126)



(ar-127)



(ar-128)



(ar-129)

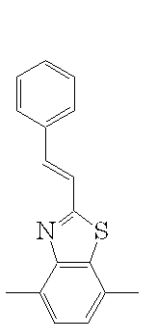
20

## 【 0 0 7 1 】

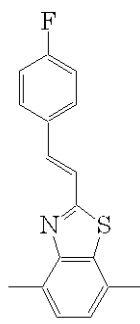
式 (Ar-10) で表される基の具体例として、式 (ar-130) ~ 式 (ar-149) で表される基が挙げられる。

30

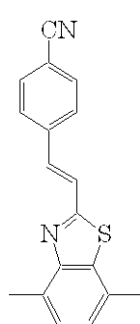
## 【 0 0 7 2 】



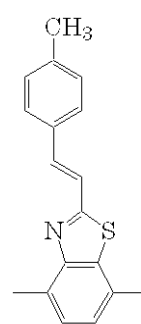
(ar-130)



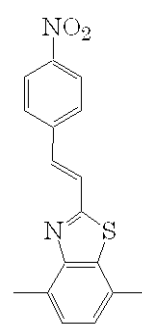
(ar-131)



(ar-132)



(ar-133)

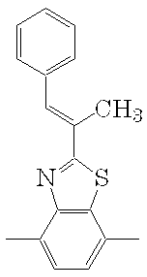


(ar-134)

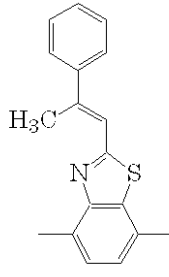
40

## 【 0 0 7 3 】

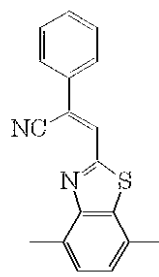




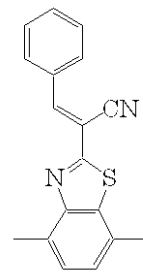
(ar-135)



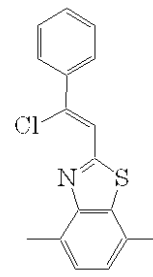
(ar-136)



(ar-137)



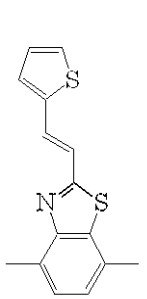
(ar-138)



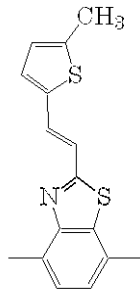
(ar-139)

10

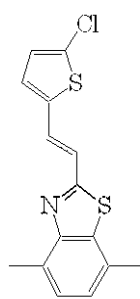
## 【 0 0 7 4 】



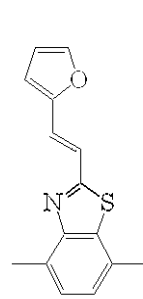
(ar-140)



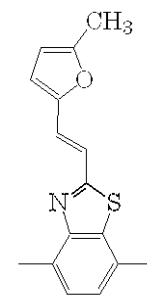
(ar-141)



(ar-142)



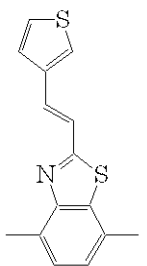
(ar-143)



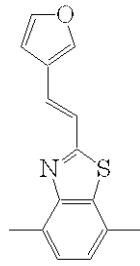
(ar-144)

20

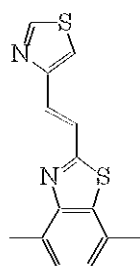
## 【 0 0 7 5 】



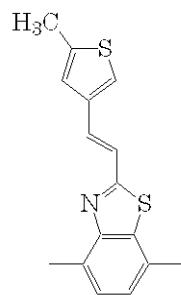
(ar-145)



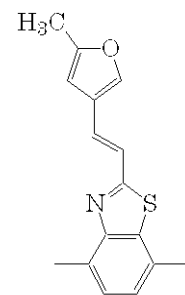
(ar-146)



(ar-147)



(ar-148)



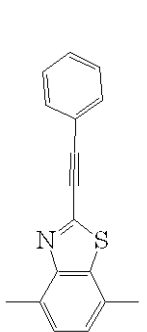
(ar-149)

30

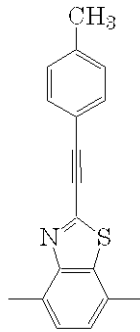
## 【 0 0 7 6 】

式 (Ar-11) で示される基の具体例としては、式 (ar-150) ~ 式 (ar-159) で示される基が挙げられる。

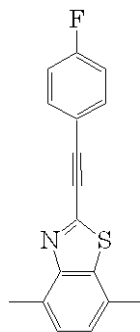
## 【 0 0 7 7 】



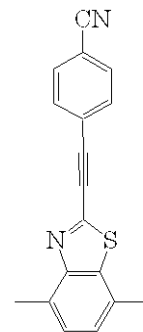
(ar-150)



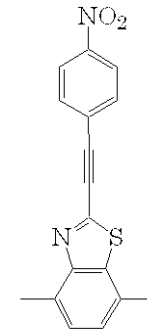
(ar-151)



(ar-152)



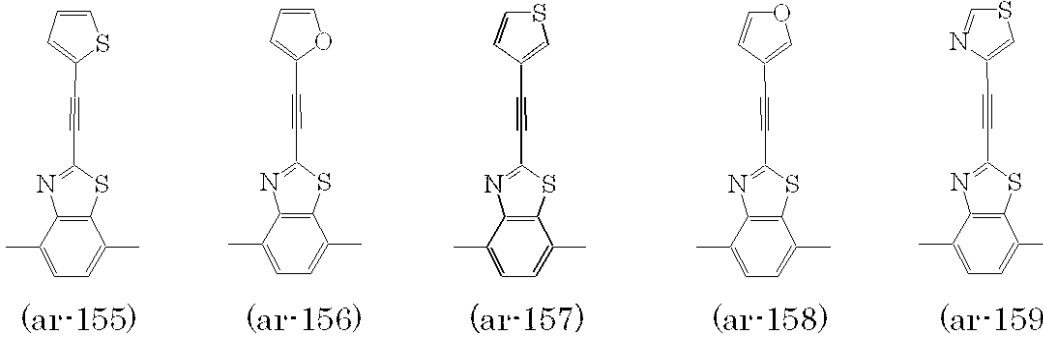
(ar-153)



(ar-154)

40

## 【 0 0 7 8 】

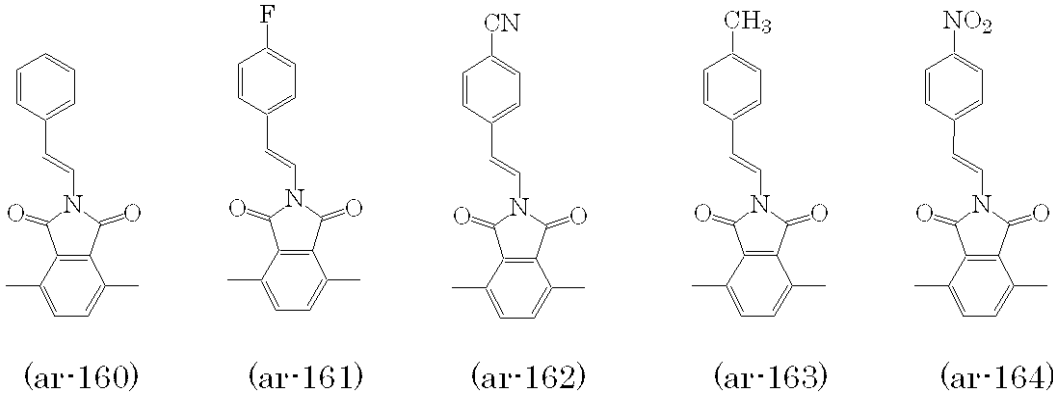


【 0 0 7 9 】

10

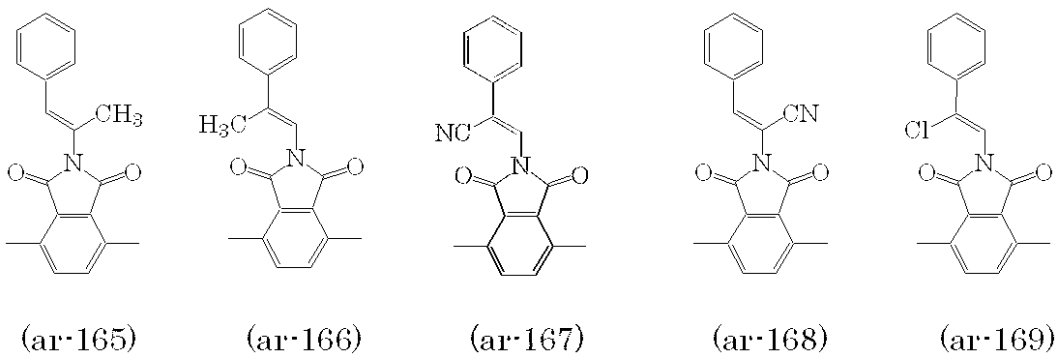
式 (Ar-12) で表される基の具体例として、式 (ar-160) ~ 式 (ar-179) で表される基が挙げられる。

【 0 0 8 0 】



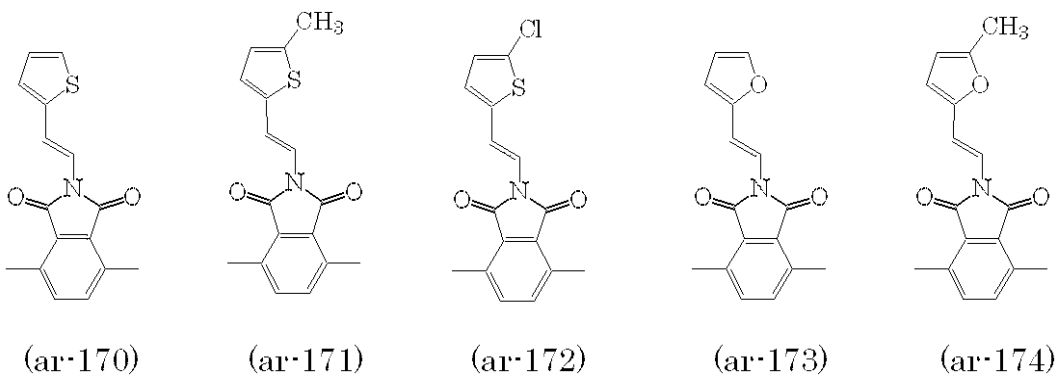
20

【 0 0 8 1 】



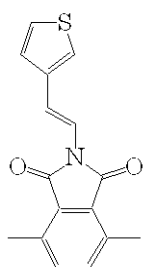
30

【 0 0 8 2 】

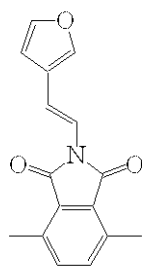


40

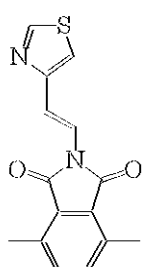
【 0 0 8 3 】



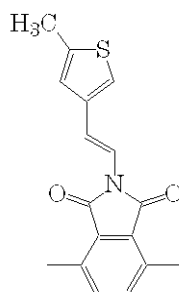
(ar-175)



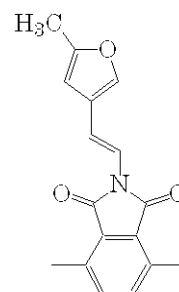
(ar-176)



(ar-177)



(ar-178)



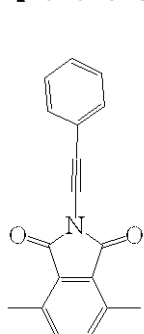
(ar-179)

【0084】

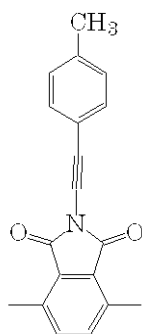
10

式(Ar-13)で示される基の具体例としては、式(ar-180)~式(ar-189)で示される基が挙げられる。

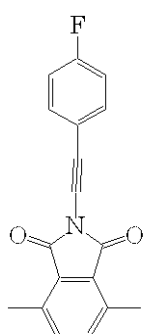
【0085】



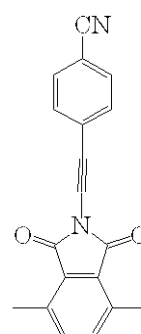
(ar-180)



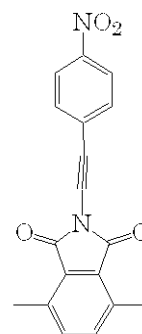
(ar-181)



(ar-182)



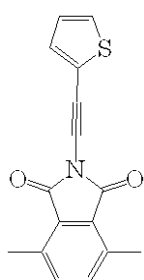
(ar-183)



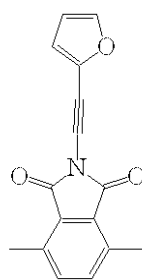
(ar-184)

20

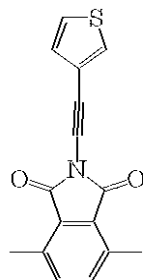
【0086】



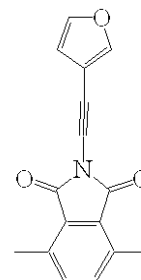
(ar-185)



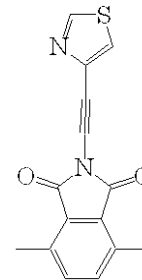
(ar-186)



(ar-187)



(ar-188)



(ar-189)

30

【0087】

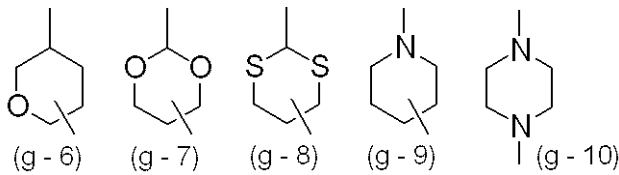
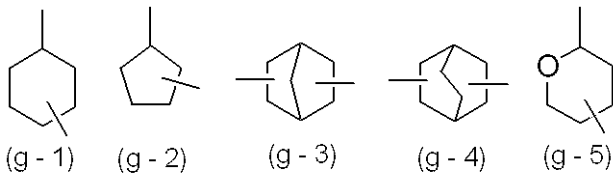
$D^1$  および  $D^2$  が、 $*-O-CO-$ 、 $*-O-C(=S)-$ 、 $*-O-CR^1R^2-$ 、 $*-NR^1-CR^2R^3-$  または  $*-NR^1-CO-$  ( $*$  は Ar との結合部位を表わす。) であることが好ましい。 $D^1$  および  $D^2$  が、 $*-O-CO-$ 、 $*-O-C(=S)-$  または  $*-NR^1-CO-$  ( $*$  は Ar との結合部位を表わす。) であることがより好ましい。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基またはエチル基であることがより好ましい。

40

【0088】

$G^1$  及び  $G^2$  としては、式(g-1)~式(g-10)で示されるヘテロ原子を含んでもよい脂環式炭化水素基が挙げられ、5員環又は6員環の脂環式炭化水素基であることが好ましい。

【0089】



10

## 【0090】

上記式 (g-1) ~ (g-10) で示される基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；トリフルオロメチル基等々の炭素数1~4のフルオロアルキル基；トリフルオロメトキシ基等の炭素数1~4のフルオロアルコキシ基；シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよい。

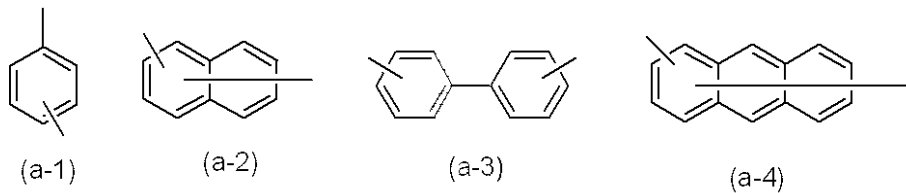
## 【0091】

G<sup>1</sup> 及び G<sup>2</sup> としては、式 (g-1) で表される6員環からなる脂環式炭化水素基であることが好ましく、1,4-シクロヘキシレン基であることがさらに好ましく、trans-1,4-シクロヘキシレン基であることが特に好ましい。

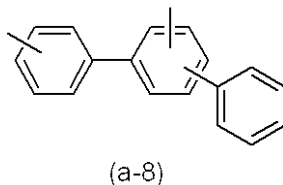
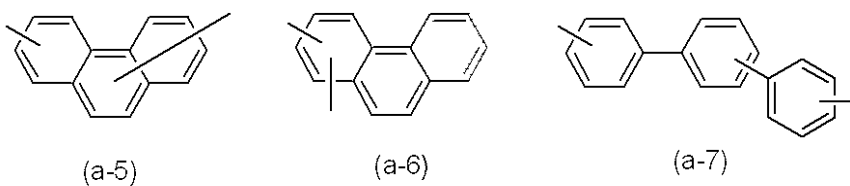
20

## 【0092】

A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> における2価の脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基としては、上記式 (g-1) ~ 式 (g-10) で表される5員環又は6員環などからなる脂環式炭化水素基や、式 (a-1) ~ 式 (a-8) で表される炭素数6~20程度の2価の芳香族炭化水素基が挙げられる。



30



40

## 【0093】

なお、A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> として、前記例示された基の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、i-プロピル基又はt-ブチル基などの炭素数1~4程度のアルキル基；メトキシ基又はエトキシ基などの炭素数1~4程度のアルコキシ基；トリフルオロメチル基；トリフルオロメチルオキシ基；シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子又は臭素原子などのハロゲン原子に置換されていてもよい。

## 【0094】

50

A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> としては、特に、いずれも同種類の基であると、化合物(1)の製造が容易であることから好ましい。また A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> としては、単環の 1, 4 - フェニレン基又は 1, 4 - シクロヘキシレン基であると好ましく、化合物(1)の製造が容易なことから、特に 1, 4 - フェニレン基が好ましい。

【0095】

B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> は、同じ種類の 2 価の基であると、化合物(1)の製造が容易なことから好ましい。さらに化合物(1)の製造がより容易なことから、B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> のうち、A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> のみと結合している B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> が、それぞれ独立に、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CO-O-、-O-CO-、-CO-NH-、-NH-CO-、-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O- 又は単結合であることが好ましく、特に高い液晶性を示すことから、-CO-O- 又は -O-CO- が好ましい。B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> のうち、E<sup>1</sup> 又は E<sup>2</sup> と結合している B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> が、それぞれ独立に、-O-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO- 又は単結合であることがより好ましい。

10

【0096】

k 及び l は、液晶性の観点から、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表すことが好ましく、k 及び l は 0 ~ 2 であることがより好ましい。k 及び l の合計は、5 以下が好ましく、4 以下がより好ましい。

【0097】

P<sup>1</sup> 及び P<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基(ただし、P<sup>1</sup> 及び P<sup>2</sup> のうち少なくとも 1 つは、重合性基を表す)を表す。P<sup>1</sup> 及び P<sup>2</sup> が両方とも重合性基であると、得られる光学フィルムの膜硬度が優れる傾向があることから好ましい。

20

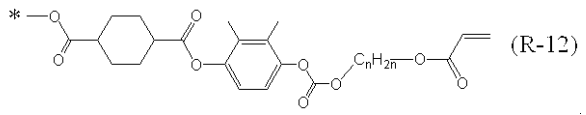
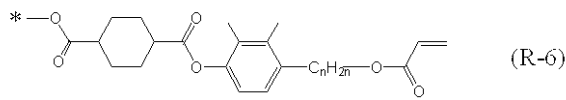
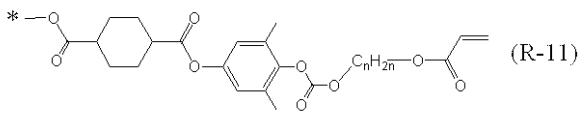
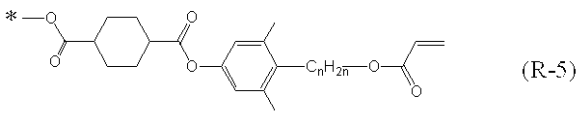
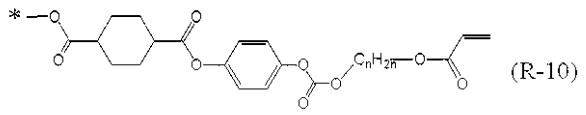
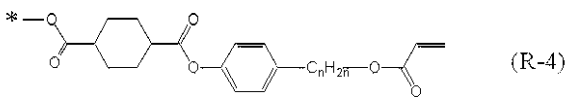
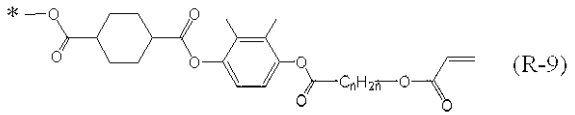
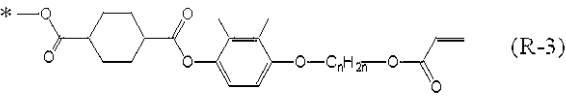
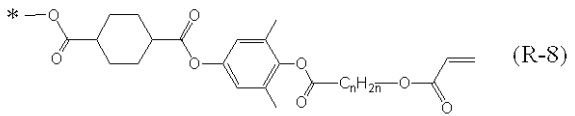
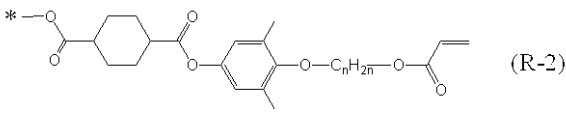
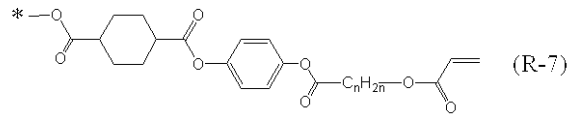
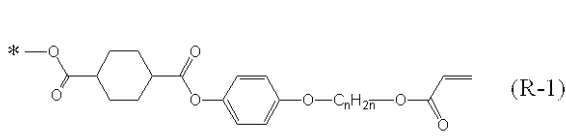
重合性基とは、本発明の化合物(1)を重合させることのできる置換基であり、具体的には、ビニル基、p-スチルベン基、アクリロイル基、メタクロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクロイルオキシ基、カルボキシル基、メチルカルボニル基、水酸基、アミド基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルアミノ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、アルデヒド基、イソシアネート基又はチオイソシアネート基などが例示される。また重合性基には、上記例示の基と E<sup>1</sup> 及び E<sup>2</sup> を結合するために、B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> として示される基が含まれていてもよい。たとえば光重合させるのに適した、ラジカル重合性、カチオン重合性基が好ましく、特に取り扱いが容易な上、製造も容易であることからアクリロイル基又はメタクロイル基が好ましく、アクリロイル基がより好ましい。P<sup>1</sup> 及び P<sup>2</sup> がいずれも重合性基であると、得られる光学フィルムの膜硬度が優れる傾向があることからより好ましい。

30

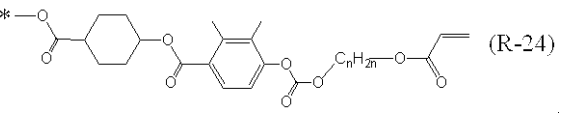
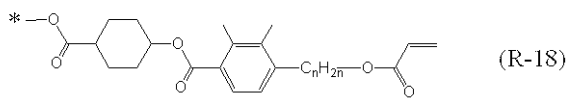
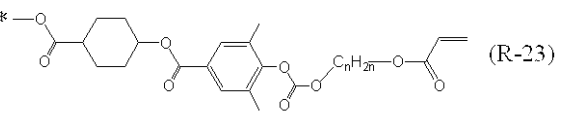
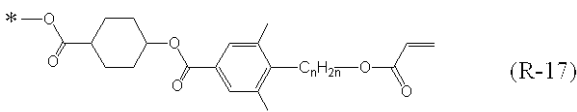
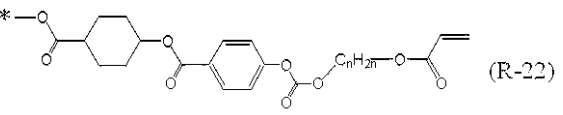
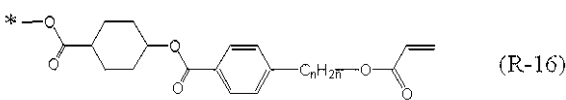
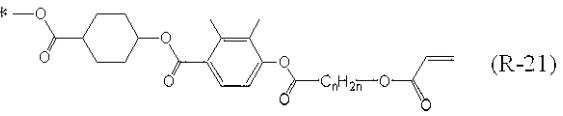
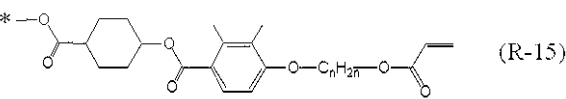
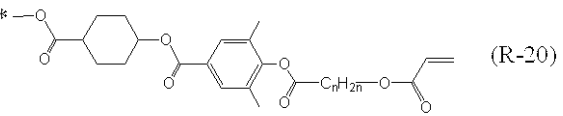
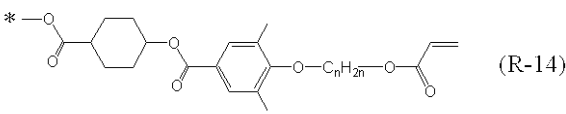
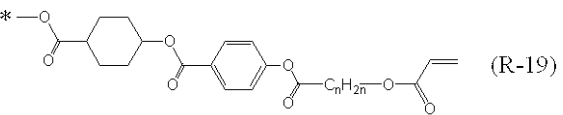
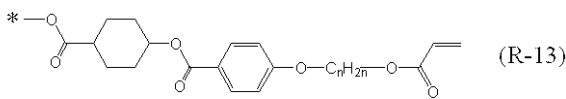
【0098】

-D<sup>1</sup>-G<sup>1</sup>-E<sup>1</sup>-(A<sup>1</sup>-B<sup>1</sup>)<sub>k</sub>-F<sup>1</sup>-P<sup>1</sup>、-D<sup>2</sup>-G<sup>2</sup>-E<sup>2</sup>-(A<sup>2</sup>-B<sup>2</sup>)<sub>l</sub>-F<sup>2</sup>-P<sup>2</sup> の具体的例としては、式(R-1)~式(R-134)で表される基が挙げられる。\*(アスタリスク)は、Ar との結合位置を示す。また式(R-1)~式(R-134)における n は 2 ~ 12 の整数を表す。

【0099】



【 0 1 0 0 】



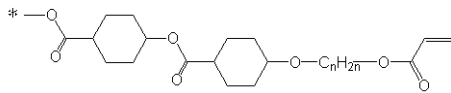
【 0 1 0 1 】

10

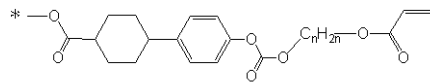
20

30

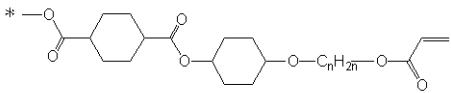
40



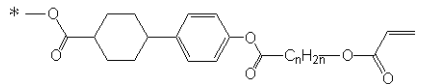
(R-25)



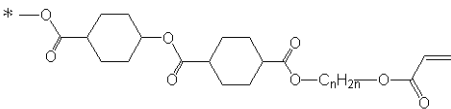
(R-31)



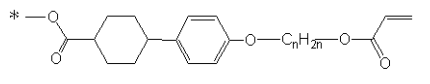
(R-26)



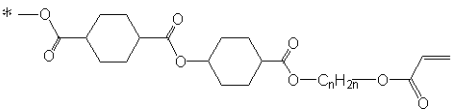
(R-32)



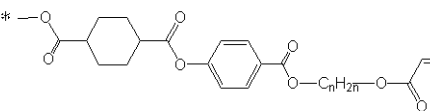
(R-27)



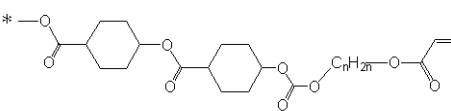
(R-33)



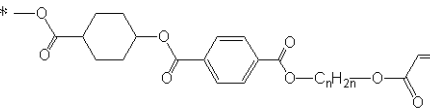
(R-28)



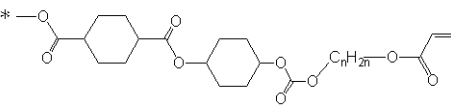
(R-34)



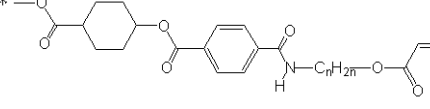
(R-29)



(R-35)



(R-30)

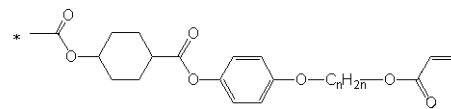


(R-36)

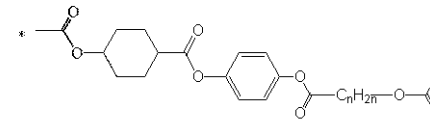
10

20

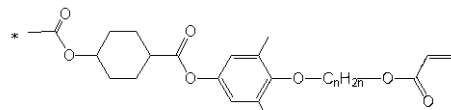
**[ 0 1 0 2 ]**



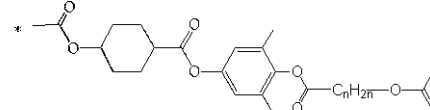
(R-37)



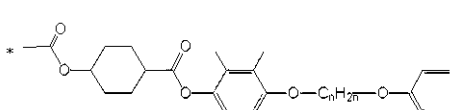
(R-43)



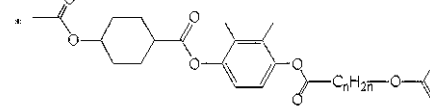
(R-38)



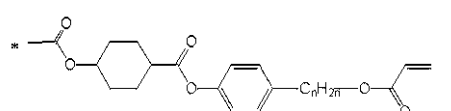
(R-44)



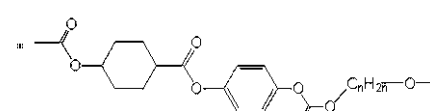
(R-39)



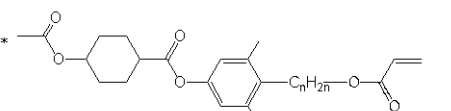
(R-45)



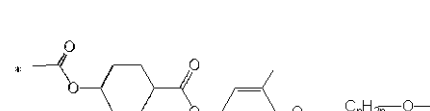
(R-40)



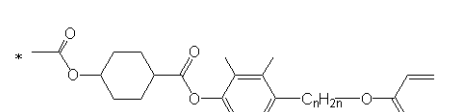
(R-46)



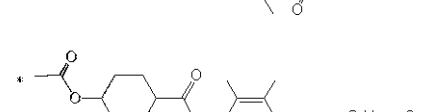
(R-41)



(R-47)



(R-42)

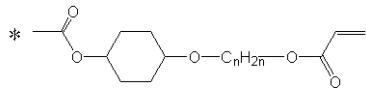


(R-48)

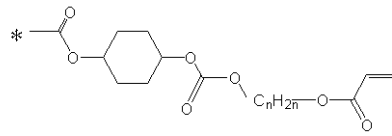
30

40

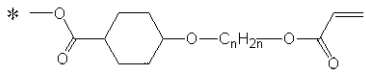
**[ 0 1 0 3 ]**



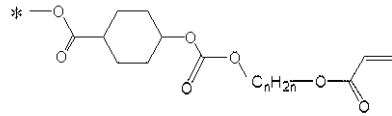
(R-49)



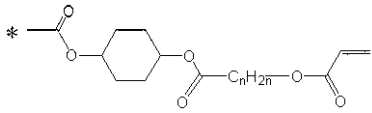
(R-53)



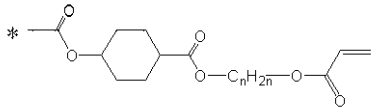
(R-50)



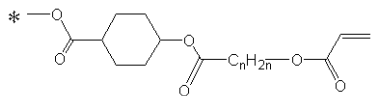
(R-54)



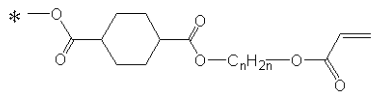
(R-51)



(R-55)



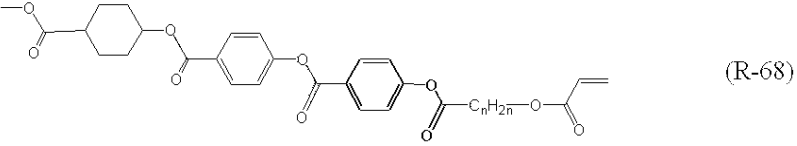
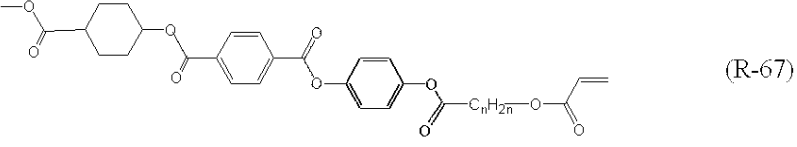
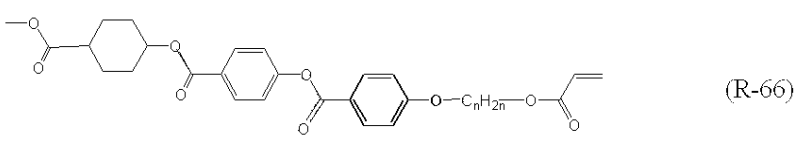
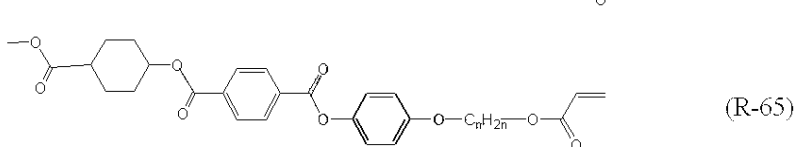
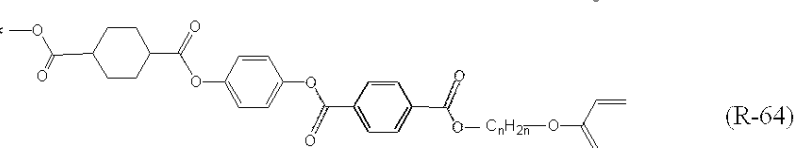
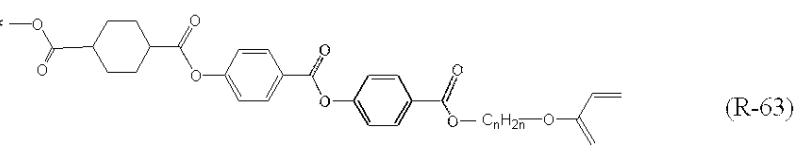
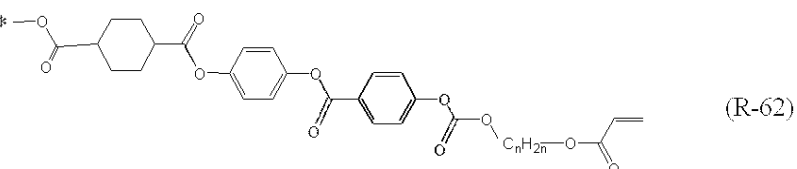
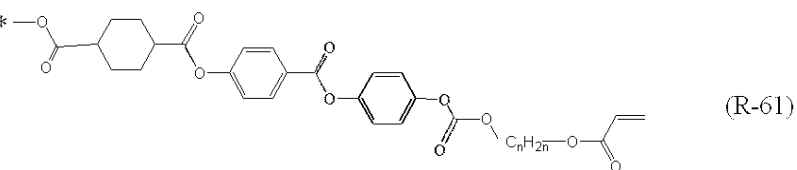
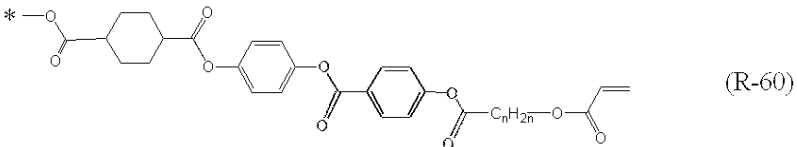
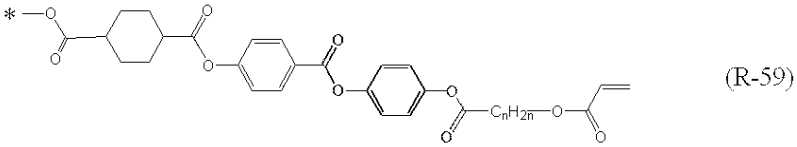
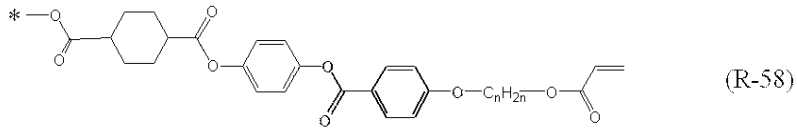
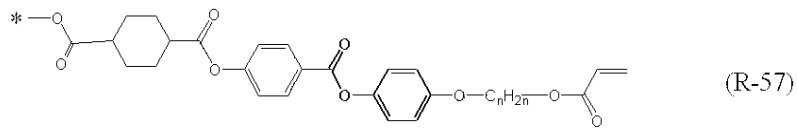
(R-52)



(R-56)

【 0 1 0 4 】





10

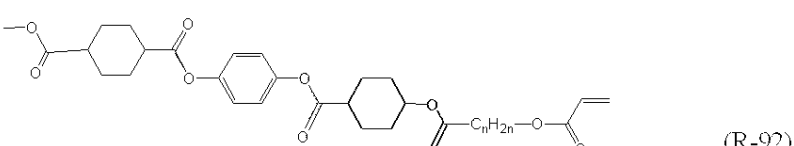
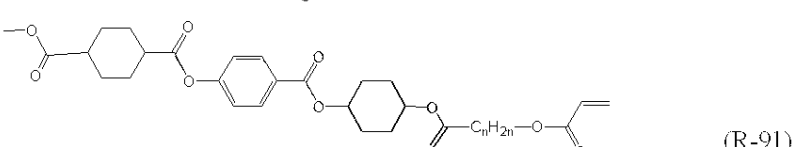
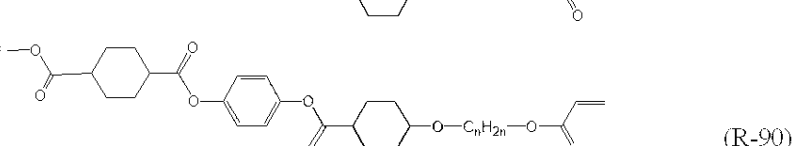
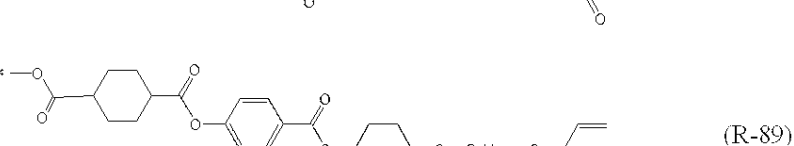
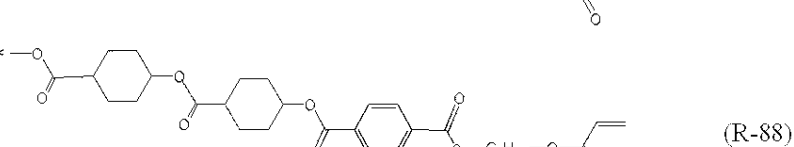
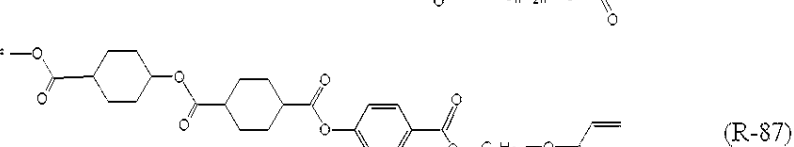
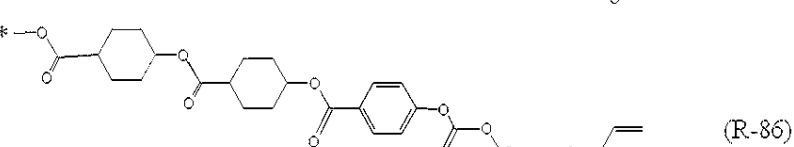
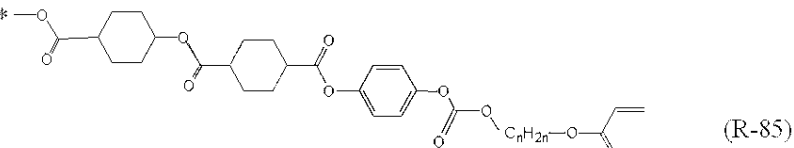
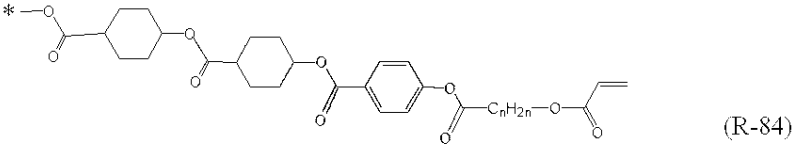
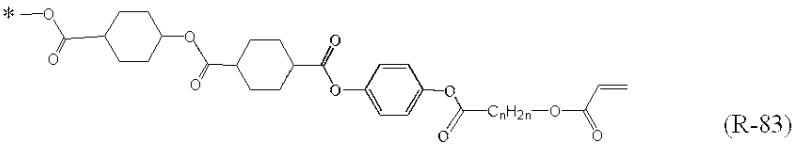
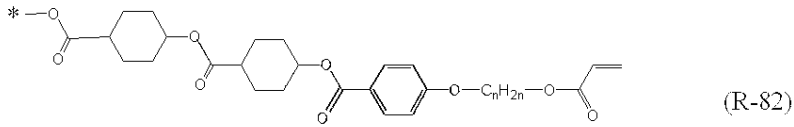
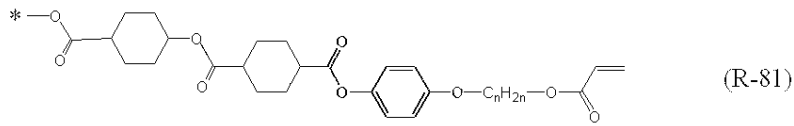
20

30

40

50



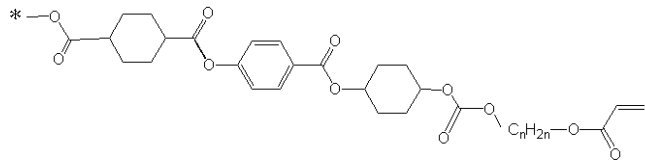


10

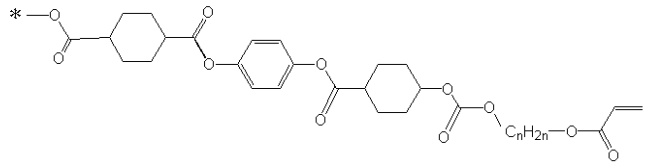
20

30

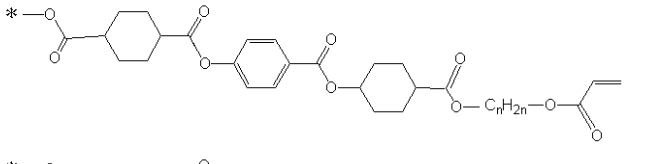
40



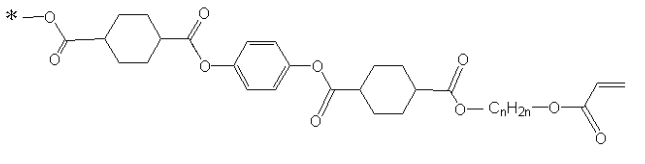
(R-93)



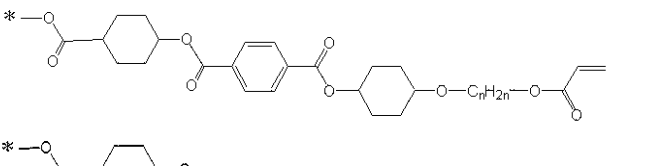
(R-94)



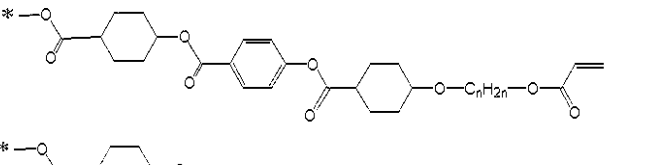
(R-95)



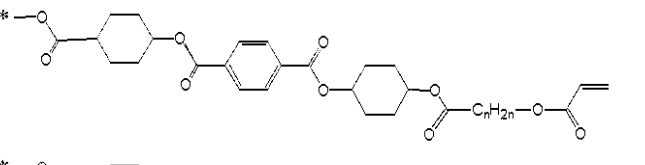
(R-96)



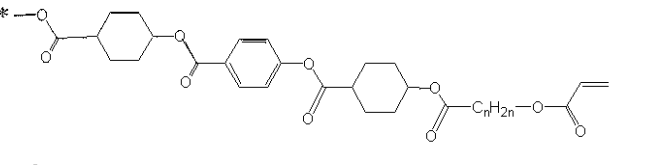
(R-97)



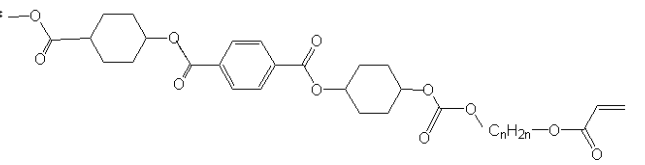
(R-98)



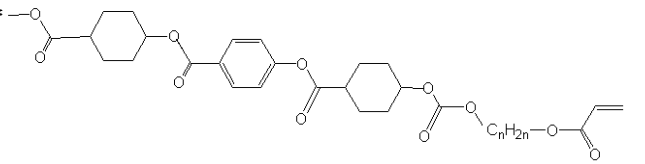
(R-99)



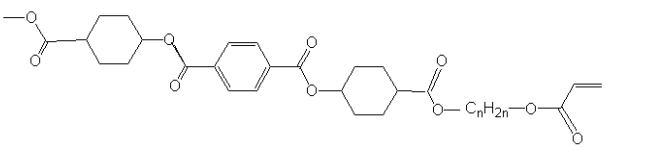
(R-100)



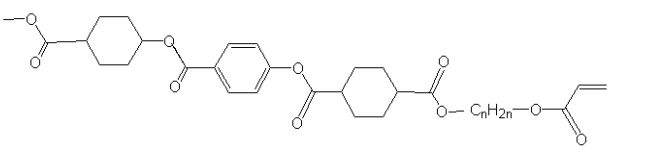
(R-101)



(R-102)



(R-103)



(R-104)

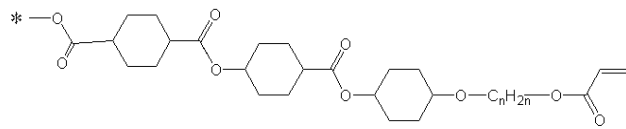
10

20

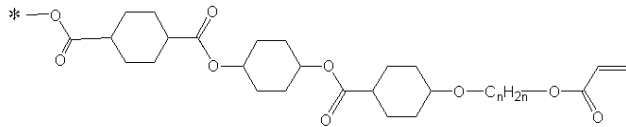
30

40

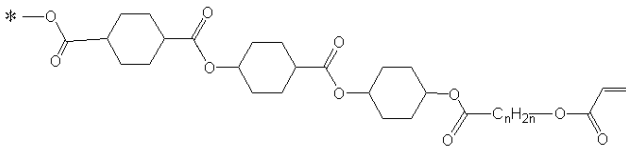
50



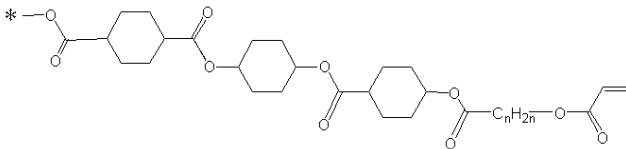
(R-105)



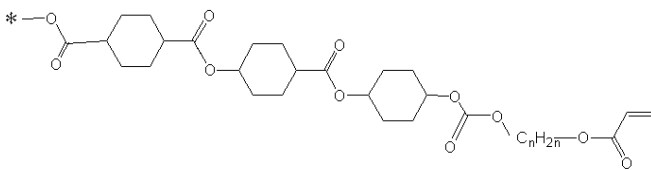
(R-106)



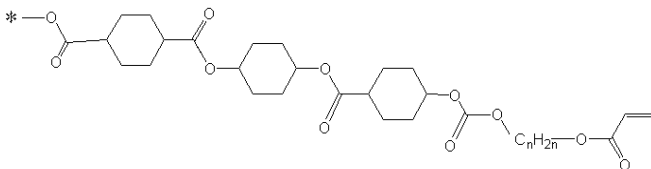
(R-107)



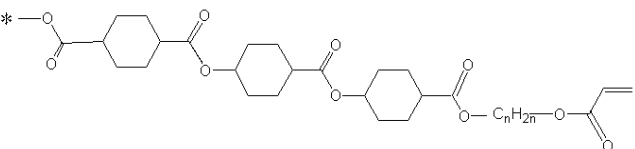
(R-108)



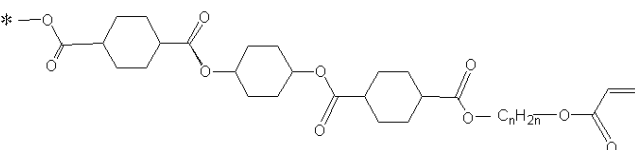
(R-109)



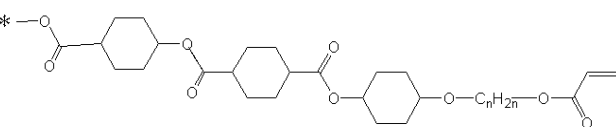
(R-110)



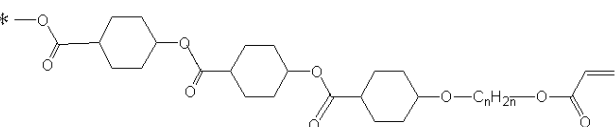
(R-111)



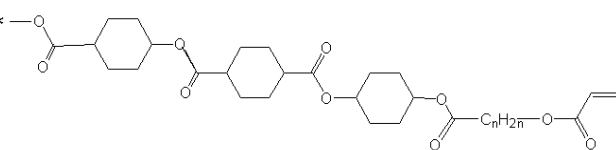
(R-112)



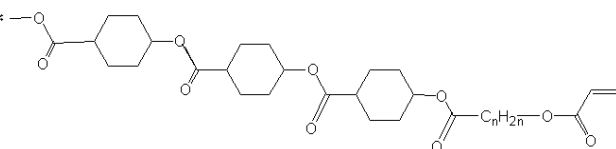
(R-113)



(R-114)



(R-115)



(R-116)

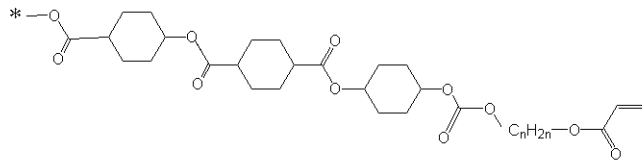
10

20

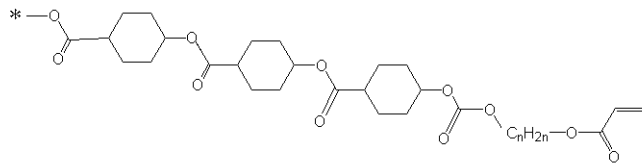
30

40

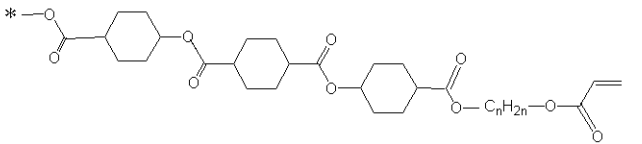
50



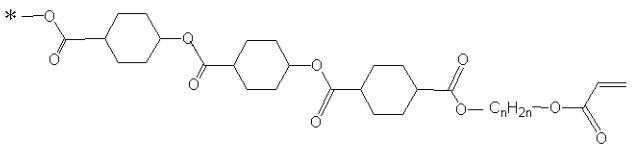
(R-117)



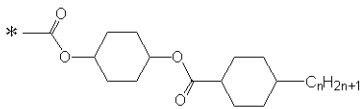
(R-118)



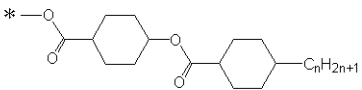
(R-119)



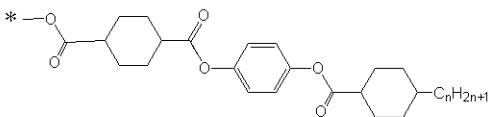
(R-120)



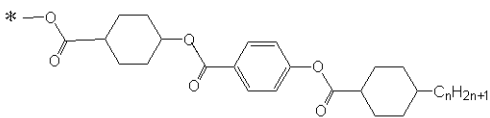
(R-121)



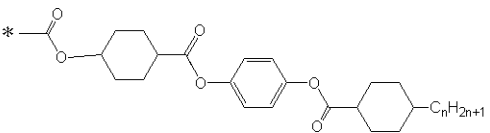
(R-122)



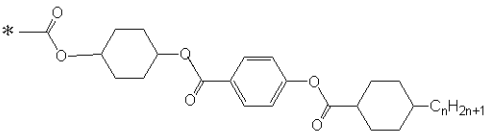
(R-123)



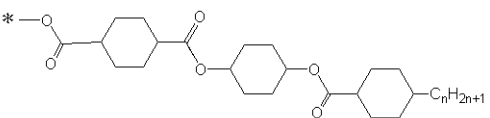
(R-124)



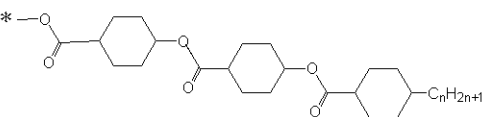
(R-125)



(R-126)



(R-127)



(R-128)

【 0 1 1 0 】

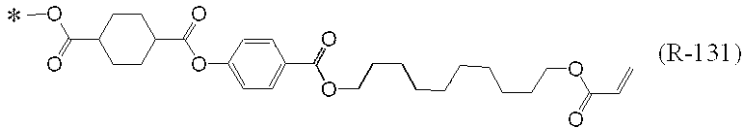
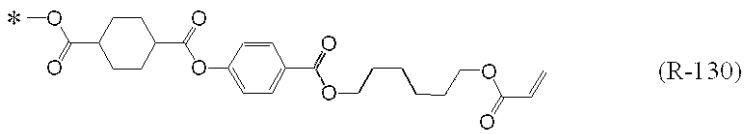
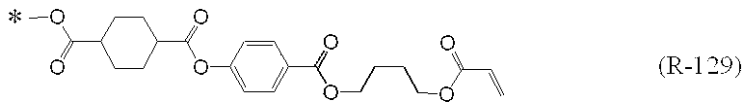
10

20

30

40

50



10

20

## 【 0 1 1 1 】

さらに化合物(1)としては、化合物(i)~化合物(x x x i v)が挙げられる。表中のR<sup>1</sup>は、-D<sup>1</sup>-G<sup>1</sup>-E<sup>1</sup>-(A<sup>1</sup>-B<sup>1</sup>)<sub>k</sub>-F<sup>1</sup>-P<sup>1</sup>を、R<sup>2</sup>は、-D<sup>2</sup>-G<sup>2</sup>-E<sup>2</sup>-(A<sup>2</sup>-B<sup>2</sup>)<sub>1</sub>-F<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>を表す。

## 【 0 1 1 2 】

【表 1】

化合物	A r	R 1	R 2	
(i)	(ar-1)	(R-1)～(R-48)、(R-57)～(R-131)のいずれか	(R-1)～(R-48)、(R-57)～(R-131)のいずれか	10
(ii)	(ar-40)			
(iii)	(ar-41)			
(iv)	(ar-42)			
(v)	(ar-43)			
(vi)	(ar-44)			
(vii)	(ar-47)			
(viii)	(ar-50)			
(ix)	(ar-52)			
(x)	(ar-70)			
(xi)	(ar-71)			
(xii)	(ar-80)			
(xiii)	(ar-82)			
(xiv)	(ar-83)			
(xv)	(ar-84)			
(xvi)	(ar-81)			
(xvii)	(ar-78)/(ar-79)			20
(xviii)	(ar-77)			
(xix)	(ar-72)			
(xx)	(ar-85)			
(xxi)	(ar-89)			
(xxii)	(ar-95)			
(xxiii)	(ar-97)			
(xxiv)	(ar-45)			
(xxv)	(ar-76)			
(xxvi)	(ar-110)	30		
(xxvii)	(ar-115)			
(xxviii)	(ar-4)			
(xxix)	(ar-25)			
(xxx)	(ar-120)/(ar-121)			
(xxxii)	(ar-130)	(R-1)～(R-48)、(R-57)～(R-131)のいずれか	(R-57)～(R-120)、(R-123)～(R-128)のいずれか	40
(xxxiii)	(ar-140)			
(xxxiv)	(ar-150)			
(xxxxi)	(ar-122)/(ar-123)			

## 【 0 1 1 3 】

なお、化合物 ( x x x ) および化合物 ( x x x i ) においては、式 ( 1 - A ) で示される基および式 ( 1 - B ) で示される基のうちのいずれか一方は、( R - 5 7 ) ~ ( R - 1 2 0 ) のいずれかである。

上記表 1 中、化合物 ( x v i i ) は、A r で示される基が式 ( a r - 7 8 ) で示される基である化合物、A r で示される基が式 ( a r - 7 9 ) で示される基である化合物または A r で示される基が式 ( a r - 7 8 ) で示される基である化合物と式 ( a r - 7 9 ) で示される基である化合物との混合物のいずれかであることを意味する。



上記表 2 中、化合物 (xxx) は、Ar で示される基が式 (ar-120) で示される基である化合物、Ar で示される基が式 (ar-121) で示される基である化合物または Ar で示される基が式 (ar-120) で示される基である化合物と式 (ar-121) で示される基である化合物との混合物のいずれかであることを意味し、化合物 (xxxi) は、Ar で示される基が式 (ar-122) で示される基である化合物、Ar で示される基が式 (ar-123) で示される基である化合物または Ar で示される基が式 (ar-122) で示される基である化合物と式 (ar-123) で示される基である化合物との混合物のいずれかであることを意味する。

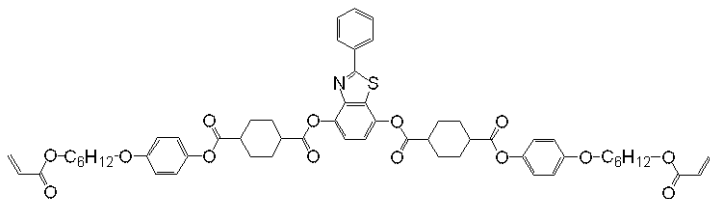
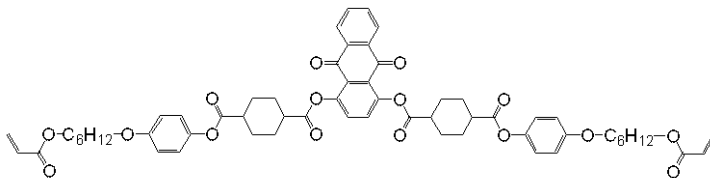
【0114】

さらに表 1 の化合物 (i)、化合物 (ii)、化合物 (iv)、化合物 (v)、化合物 (vi)、化合物 (ix)、化合物 (x)、化合物 (xi)、化合物 (xvi)、化合物 (xviii)、化合物 (xix)、化合物 (xx)、化合物 (xxi)、化合物 (xxiii)、化合物 (xxiv)、化合物 (xxv)、化合物 (xxvi)、化合物 (xxviii)、化合物 (xxviiii)、及び、化合物 (xxix) の代表的な構造式を式 (ii-1)、式 (iv-1)、式 (v-1)、式 (v-2)、式 (v-3)、式 (v-4)、式 (v-5)、式 (vi-1)、式 (ix-1)、式 (x-1)、式 (xi-1)、式 (xvi-1)、式 (xix-1)、式 (xx-1)、式 (xxi-1)、式 (xxiii-1)、式 (xxiv-1)、式 (xxv-1)、式 (xxvi-1)、式 (xxviii-1)、式 (xxviiii-1)、式 (xxix-1)、式 (xxxiv-1) に例示する。本発明の光学フィルムにおいて、異なる複数の種類の化合物 (1) を用いてもよい。

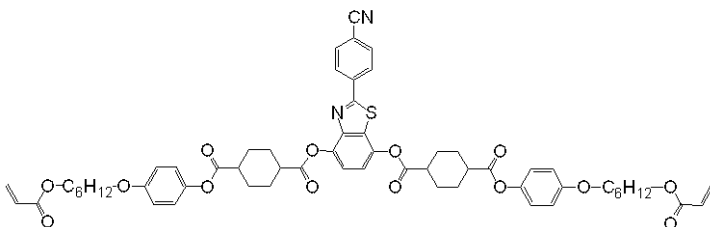
10

20

【0115】

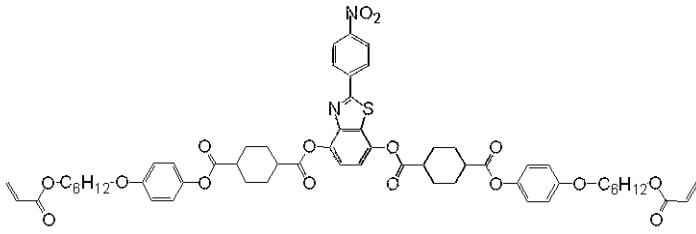


30

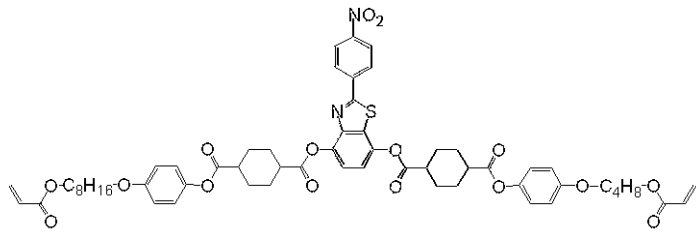


40

【0116】

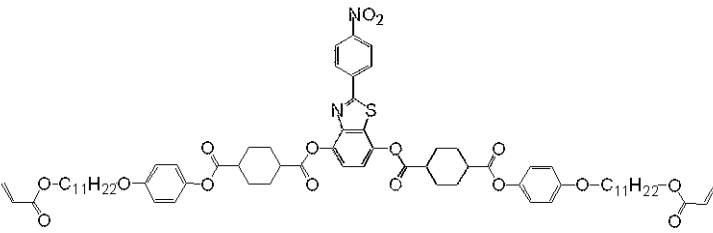


(v-1)



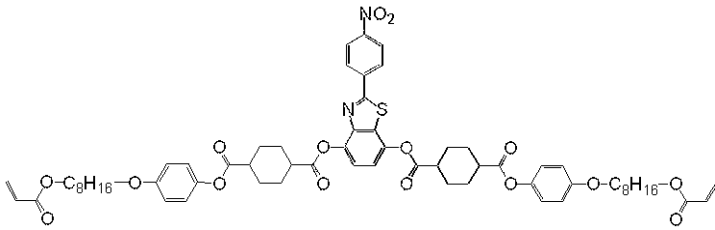
(v-2)

10



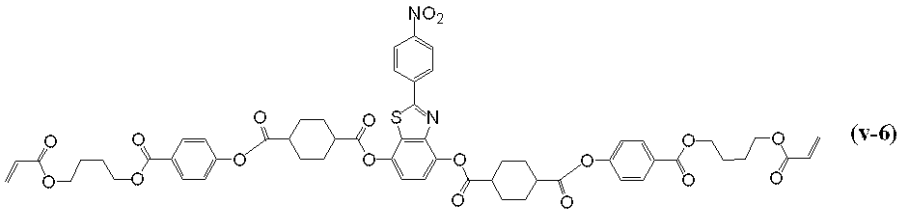
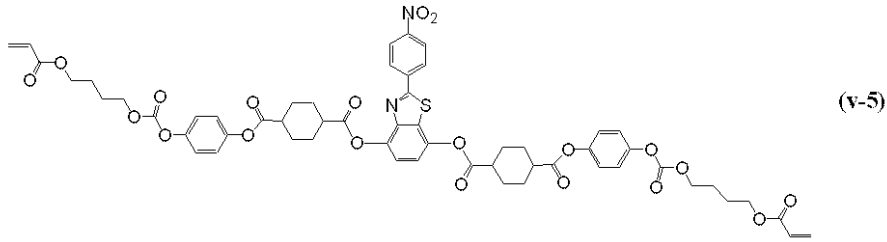
(v-3)

20

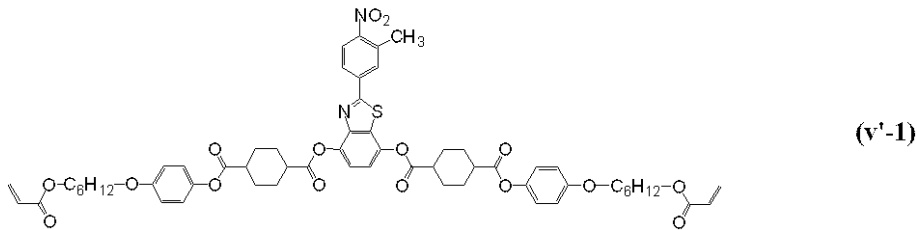


(v-4)

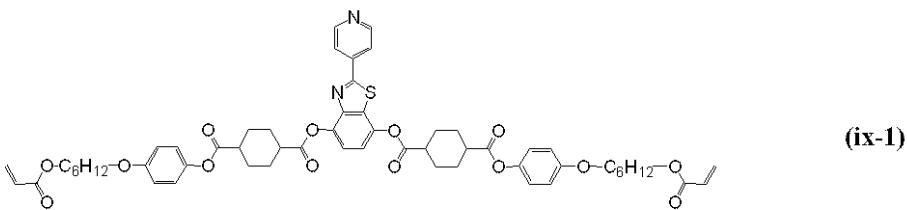
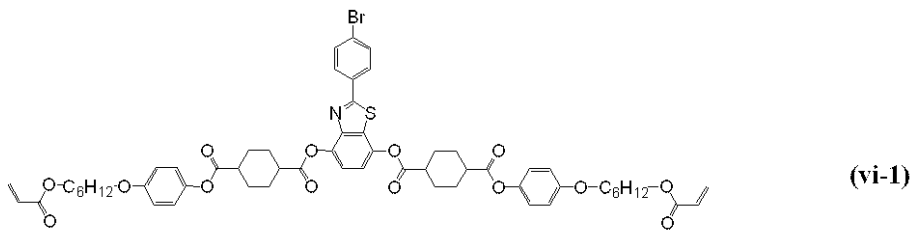
【 0 1 1 7 】



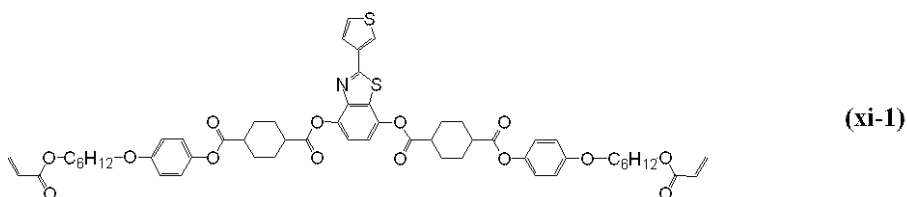
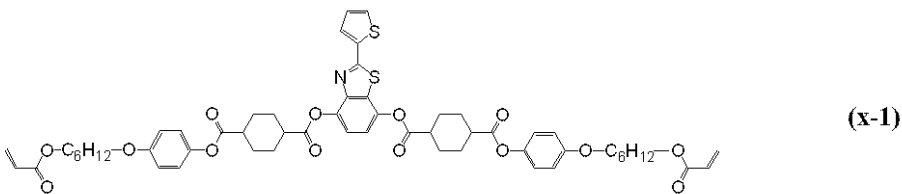
10



20

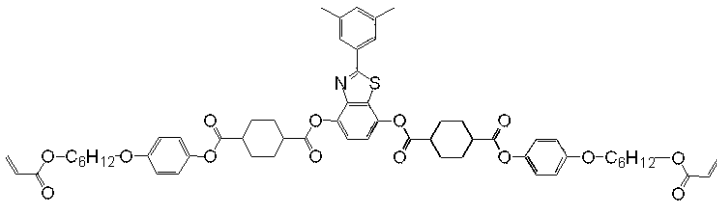


30

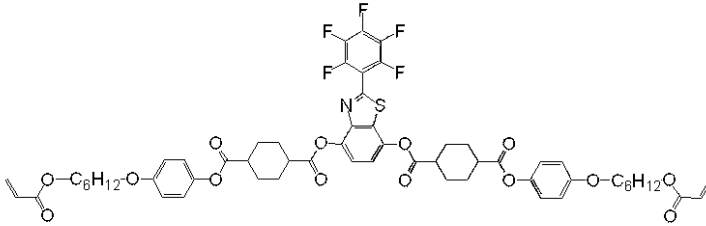


40

【 0 1 1 8 】

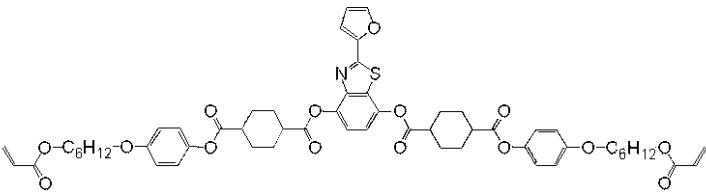


(xvi-1)

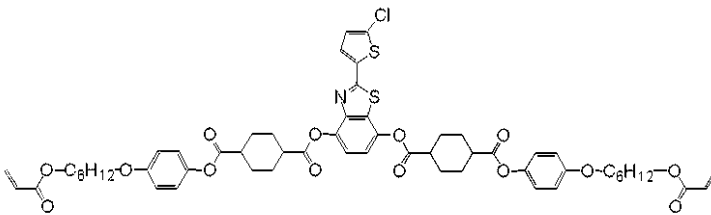


(xviii-1)

10

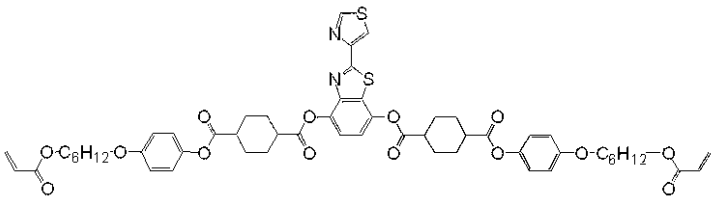


(xix-1)



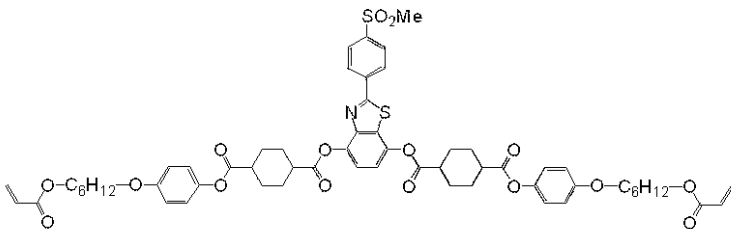
(xx-1)

20

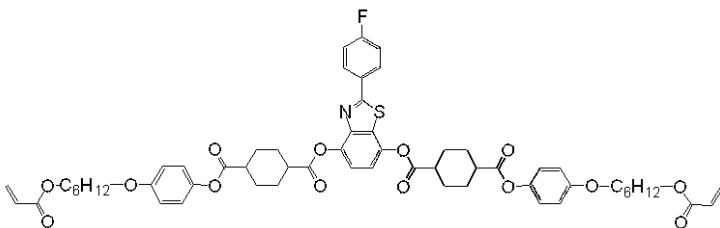


(xxi-1)

30



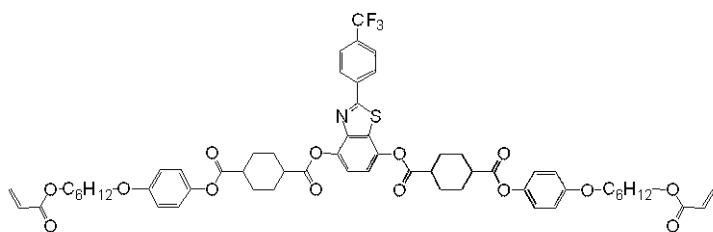
(xxiii-1)



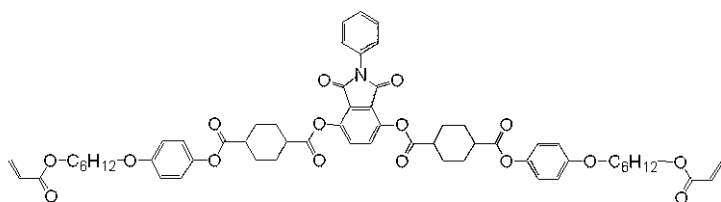
(xxiv-1)

40

【 0 1 1 9 】

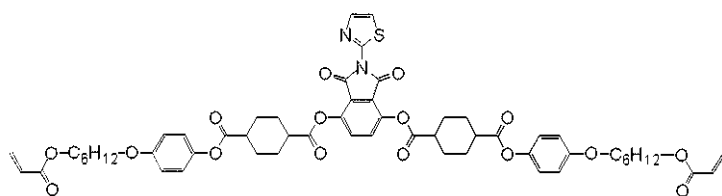


(xxv-1)



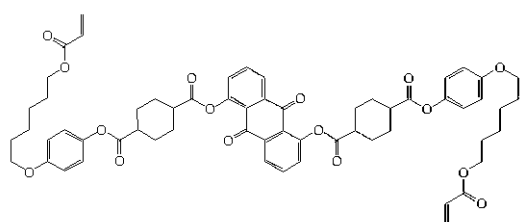
(xxvi-1)

10

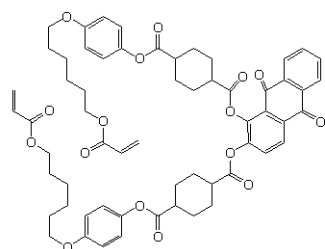


(xxvii-1)

20



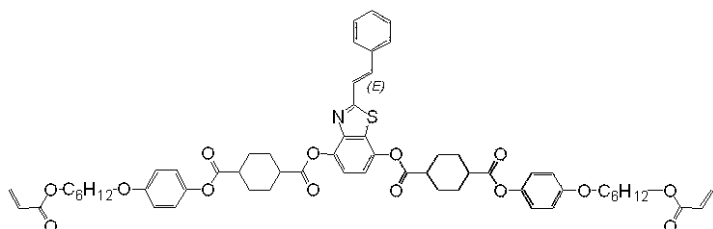
(xxviii-1)



(xxix-1)

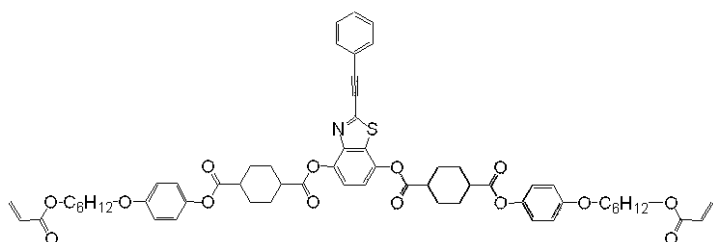
30

【 0 1 2 0 】



(xxxii-1)

40



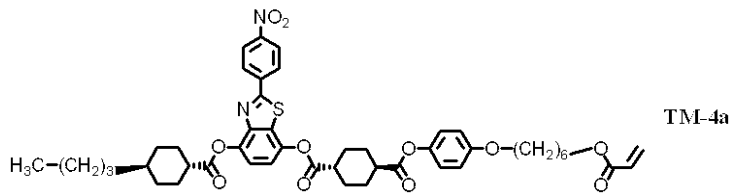
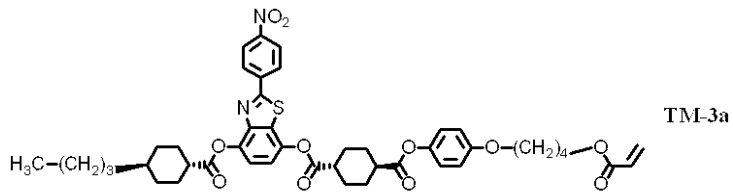
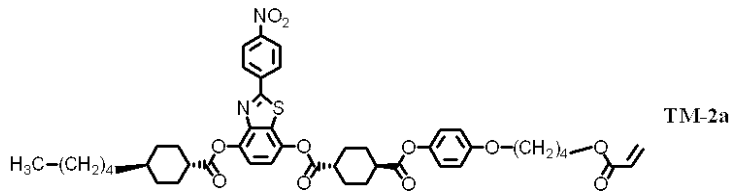
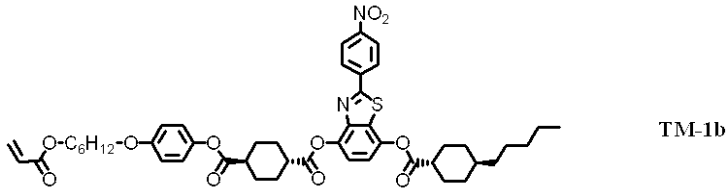
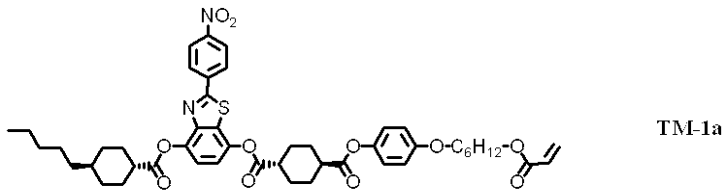
(xxxiv-1)

【 0 1 2 1 】

化合物(1)として、さらに、例えば以下のものが例示される。ただし、式中  $n_1$  及び  $n_2$  は、それぞれ独立に 2 ~ 12 の整数を示す。

50

【 0 1 2 2 】

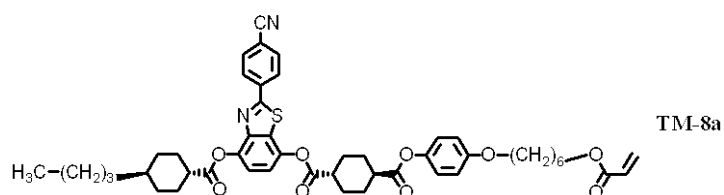
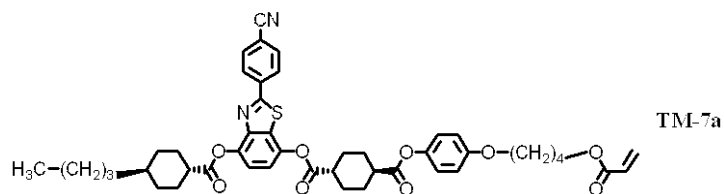
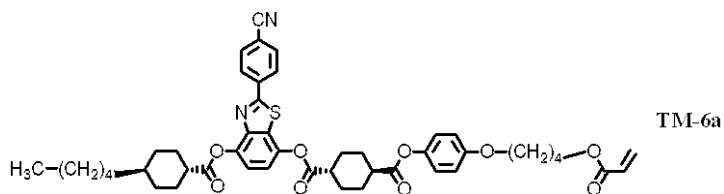
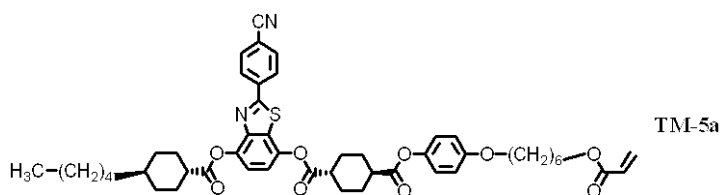


【 0 1 2 3 】

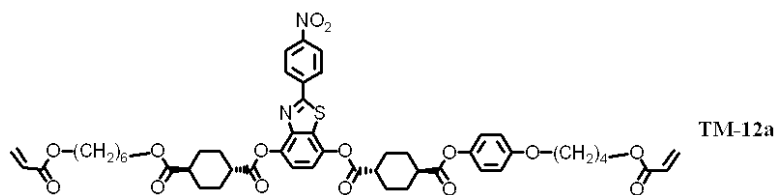
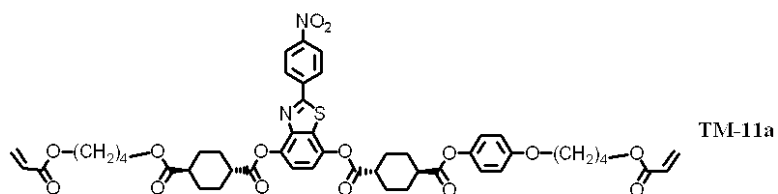
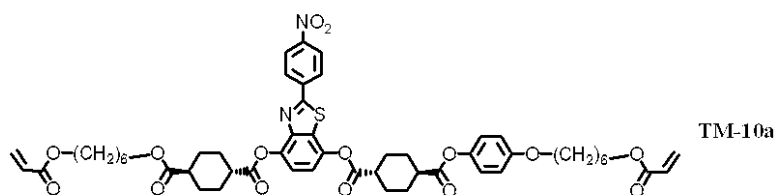
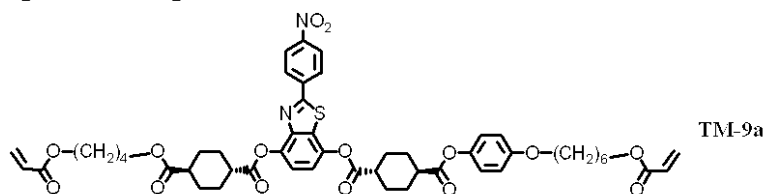
10

20

30



【 0 1 2 4 】



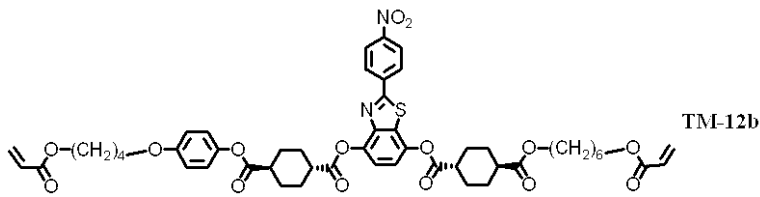
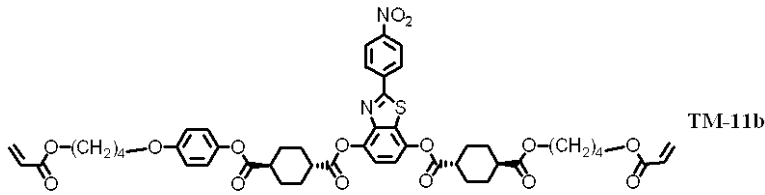
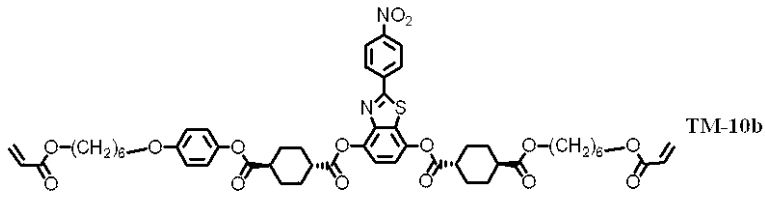
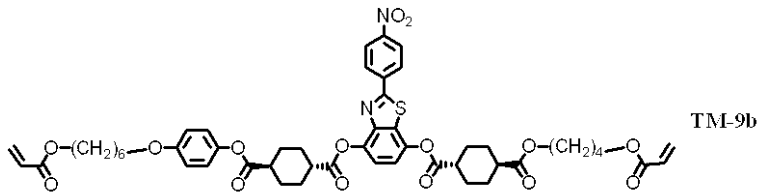
【 0 1 2 5 】

10

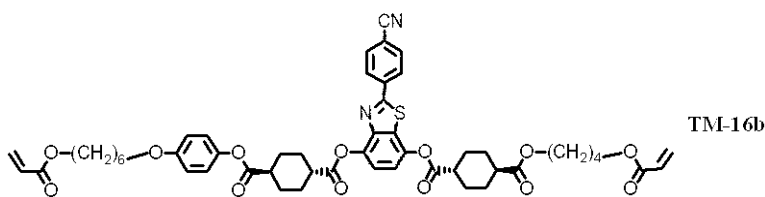
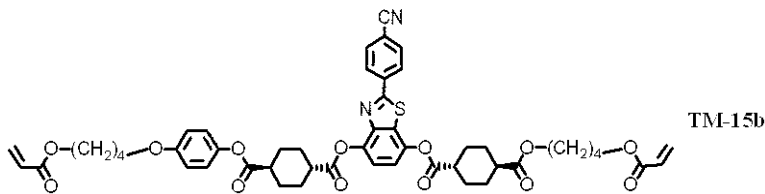
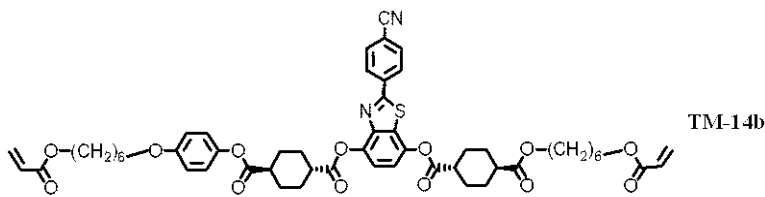
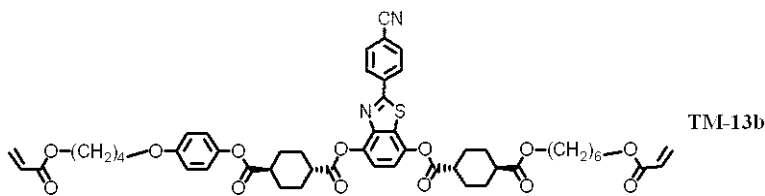
20

30

40



【 0 1 2 6 】



【 0 1 2 7 】

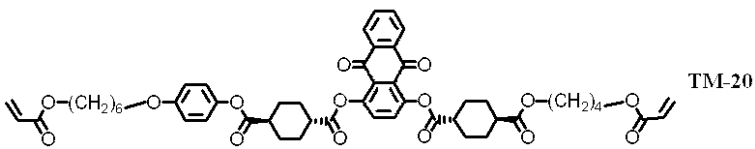
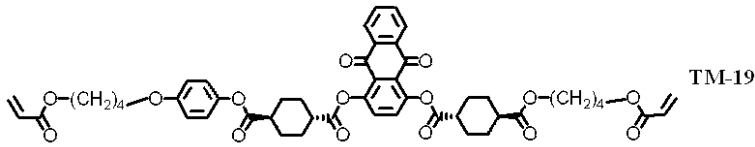
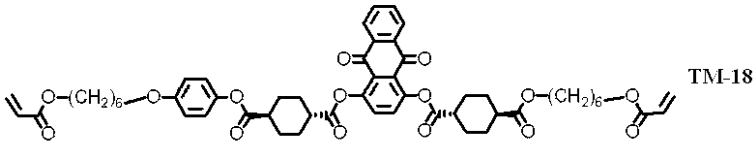
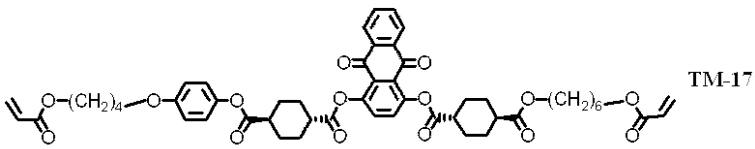
10

20

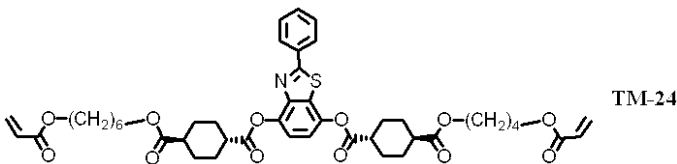
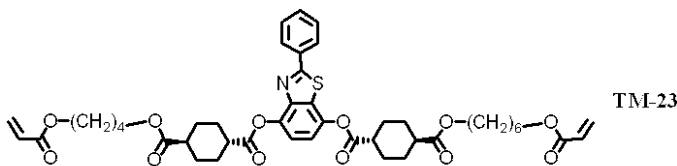
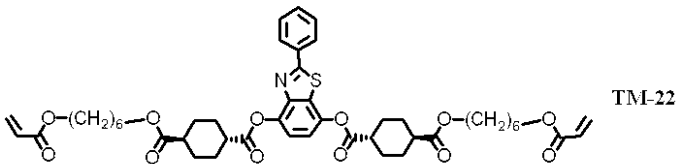
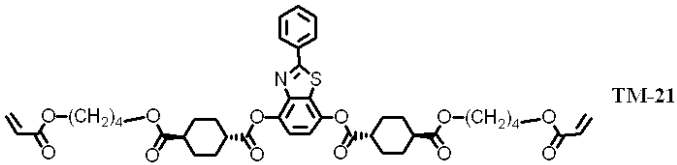
30

40





【 0 1 2 8 】



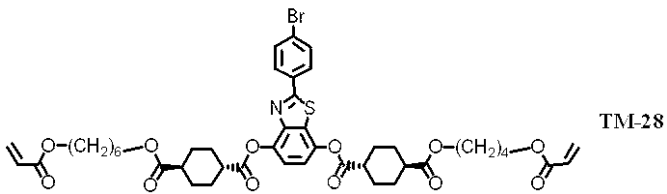
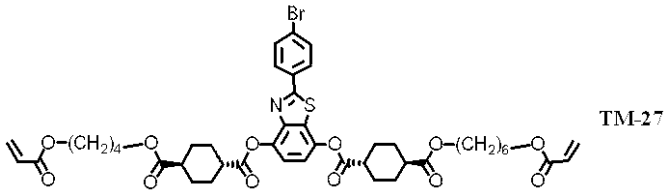
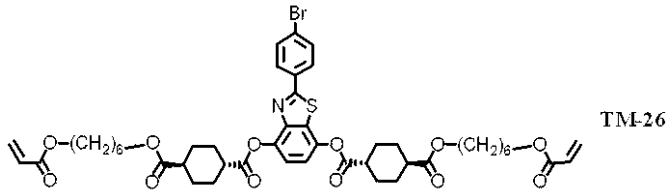
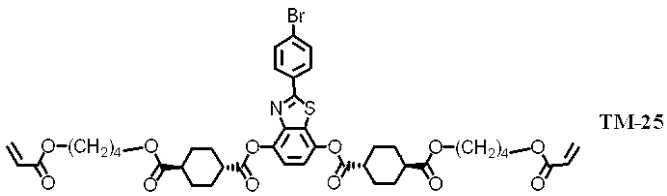
【 0 1 2 9 】

10

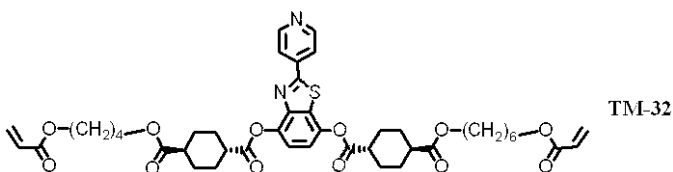
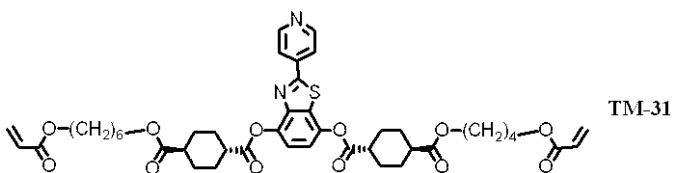
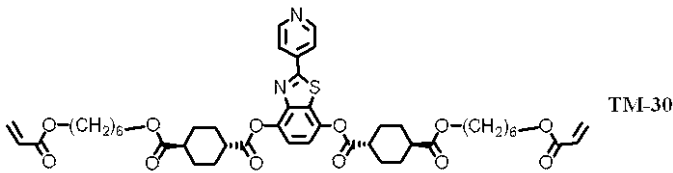
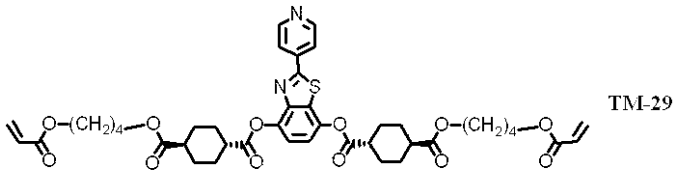
20

30

40



【 0 1 3 0 】



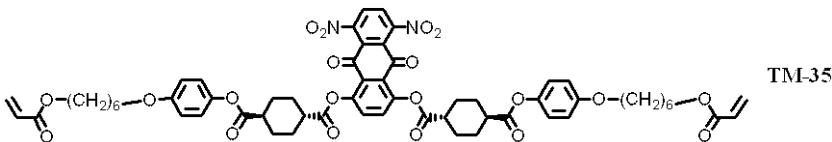
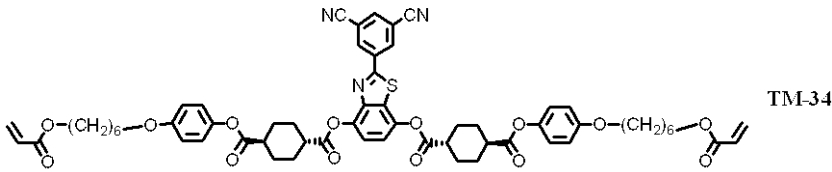
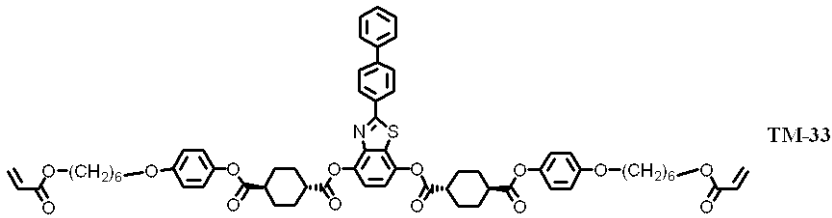
【 0 1 3 1 】

10

20

30

40



10

## 【 0 1 3 2 】

化合物 ( A ) の製造方法について、化合物 ( 1 ) を例にして、以下説明する。

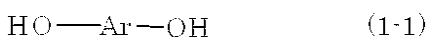
化合物 ( 1 ) は、Methoden der Organischen Chemie、Organic Reactions、Organic Syntheses、Comprehensive Organic Synthesis、新実験化学講座等に記載されている公知の有機合成反応 ( 例えば、縮合反応、エステル化反応、ウィリアムソン反応、ウルマン反応、ウィッティヒ反応、シッフ塩基生成反応、ベンジル化反応、菌頭反応、鈴木 - 宮浦反応、根岸反応、熊田反応、檜山反応、プッフパルト - ハートウィッグ反応、フリーデルクラフト反応、ヘック反応、アルドール反応など ) を、その構造に応じて、適宜組み合わせることにより、製造することができる。

20

## 【 0 1 3 3 】

例えば、D<sup>1</sup> および D<sup>2</sup> が \* - O - C O - である化合物 ( 1 ) の場合には、式 ( 1 - 1 )

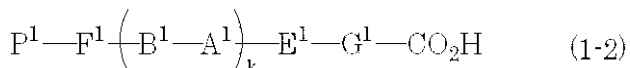
## 【 0 1 3 4 】



( 式中、A r は上記と同一の意味を表わす。 )

で示される化合物と式 ( 1 - 2 )

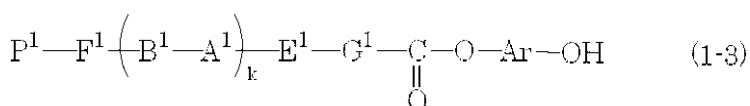
## 【 0 1 3 5 】



( 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、G<sup>1</sup>、E<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>、B<sup>1</sup>、F<sup>1</sup>、P<sup>1</sup> および k は上記と同一の意味を表わす。 )

で示される化合物とを反応させることにより、式 ( 1 - 3 )

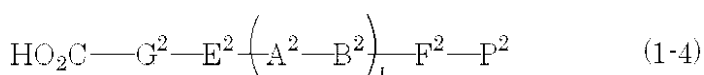
## 【 0 1 3 6 】



( 式中、A r、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、G<sup>1</sup>、E<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>、B<sup>1</sup>、F<sup>1</sup>、P<sup>1</sup> および k は上記と同一の意味を表わす。 )

で示される化合物を得、得られた式 ( 1 - 3 ) で示される化合物と式 ( 1 - 4 )

## 【 0 1 3 7 】



( 式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、G<sup>2</sup>、E<sup>2</sup>、A<sup>2</sup>、B<sup>2</sup>、F<sup>2</sup>、P<sup>2</sup> および l は上記と同一の意味を表わす。 )

40

50

で示される化合物とを反応させることにより製造することができる。

式(1-1)で示される化合物と式(1-2)で示される化合物との反応および式(1-3)で示される化合物と式(1-4)で示される化合物との反応は、エステル剤の存在下を実施することが好ましい。

【0138】

エステル化剤(縮合剤)としては、1-シクロヘキシル-3-(2-モルホリノエチル)カルボジイミド、パラ-トルエンスルホネート、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド 塩酸塩(一部水溶性カルボジイミド:WSCとして市販されている)、ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、ビスイソプロピルカルボジイミド、などのカルボジイミド、2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物、2,2'-カルボニルビス-1H-イミダゾール、1,1'-オキサリルジイミダゾール、ジフェニルホスフォルアジド、1(4-ニトロベンゼンスルフォニル)-1H-1,2,4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、N,N,N',N'-テトラメチル-O-(N-スクシンイミジル)ウロニウムテトラフルオロボレート、N-(1,2,2,2-テトラクロロエトキシカルボニルオキシ)スクシンイミド、N-カルボベンゾキシスクシンイミド、O-(6-クロロベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムテトラフルオロボレート、O-(6-クロロベンゾトリアゾール-1-イル)-N,N,N',N'-テトラメチルウロニウムヘキサフルオロホスフェート、2-プロモ-1-エチルピリジニウムテトラフルオロボレート、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリニウムクロリド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリニウムヘキサフルオロホスフェート、2-クロロ-1-メチルピリジニウムアイオダイド、2-クロロ-1-メチルピリジニウム パラ-トルエンスルホネート、2-フルオロ-1-メチルピリジニウム パラ-トルエンスルホネート、トリクロロ酢酸ペンタクロロフェニルエステル、が挙げられる。反応性、コスト、使用できる溶媒の点から、縮合剤としてはジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド 塩酸塩、ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、ビス(トリメチルシリル)カルボジイミド、ビスイソプロピルカルボジイミド、2,2'-カルボニルビス-1H-イミダゾールがより好ましい。

【0139】

本発明の組成物とは、式(A)で表される基及び重合性基を含む化合物(以下「化合物(A)」という場合がある)と、液晶化合物(ただし、化合物(A)とは異なる)とを含有する組成物である。



[式(A)中、 $Ar^a$ は芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する2価の基を表し、 $Ar^a$ 基中の芳香環に含まれる電子の数 $N_a$ は、12以上である。

$D^a$ 及び $D^b$ は、それぞれ独立に、単結合、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-C(=S)-O-$ 、 $-O-C(=S)-$ 、 $-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-CR^3R^4-$ 、 $-O-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-$ 、 $-CR^1R^2-O-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-$ 、 $-O-CO-CR^1R^2-$ 、 $-CR^1R^2-O-CO-CR^3R^4-$ 、 $-CR^1R^2-CO-O-CR^3R^4-$ 、 $-NR^1-CR^2R^3-$ 、 $-CR^1R^2-NR^3-$ 、 $-CO-NR^1-$ 、又は $-NR^1-CO-$ を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。

$G^a$ 及び $G^b$ は、それぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のフ

ルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基に置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、- O -、- S - 又は - NH - に置換されていてもよい。]

## 【0140】

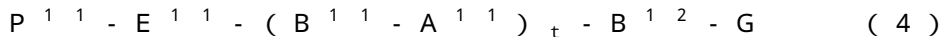
液晶化合物の具体例としては、液晶便覧（液晶便覧編集委員会編、丸善（株）平成 12 年 10 月 30 日発行）の 3 章 分子構造と液晶性の、3.2 ノンキラル棒状液晶分子、3.3 キラル棒状液晶分子に記載された化合物の中で重合性基を有する化合物が挙げられる。

液晶化合物として、異なる複数の化合物を併用してもよい。

## 【0141】

液晶化合物としては、例えば、式（4）で表される化合物（以下「化合物（4）」という場合がある）等が挙げられる。

## 【0142】



[式（4）中、 $A^{11}$  は、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は複素環基を表し、該芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルアミノ基、ニトロ基、ニトリル基又はメルカプト基に置換されていてもよい。

$B^{11}$  及び  $B^{12}$  は、それぞれ独立に、- CR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-、- C=C-、- CH=CH-、- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、- O-、- S-、- C(=O)-、- C(=O)-O-、- O-C(=O)-、- O-C(=O)-O-、- C(=S)-、- C(=S)-O-、- O-C(=S)-、- CH=N-、- N=CH-、- N=N-、- C(=O)-NR<sup>14</sup>-、- NR<sup>14</sup>-C(=O)-、- OCH<sub>2</sub>-、- OCF<sub>2</sub>-、- NR<sup>14</sup>-、- CH<sub>2</sub>OH-、- CF<sub>2</sub>OH-、- CH=CH-C(=O)-O-、- O-C(=O)-CH=CH- 又は単結合を表す。R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、R<sup>14</sup> 及び R<sup>15</sup> が連結して炭素数 4 ~ 7 のアルキレン基を構成してもよい。

$E^{11}$  は、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基を表す。該アルキレン基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又はハロゲン原子に置換されていてもよい。

$P^{11}$  は、重合性基を表す。

G は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 13 のアルキル基、炭素数 1 ~ 13 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 13 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 13 のアルキルアミノ基、ニトリル基、ニトロ基であるか、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基を介して結合する重合性基を表し、該アルキレン基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基又はハロゲン原子に置換されていてもよい。

t は、1 ~ 5 の整数を表す。]

## 【0143】

特に、 $P^{11}$  及び G における重合性基としては、化合物（A）と重合することができる基であればよく、ビニル基、ビニルオキシ基、p-スチルベン基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクロイル基、メタクロイルオキシ基、カルボキシル基、アセチル基、水酸基、カルバモイル基、アミノ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルアミノ基、エポキシ基、オキサニル基、ホルミル基、- N=C=O または - N=C=S 等が挙げられる。なかでも、光重合に適するという点で、ラジカル重合性基またはカチオン重合性基が好ましく、取り扱いが容易で、液晶化合物の製造も容易であるという点で、アクリロイルオキシ基、メタクロイルオキシ基またはビニルオキシ基が好ましい。

## 【0144】

また、 $A^{11}$  の芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基の炭素数は、それぞれ、例えば 3 ~ 18 であり、5 ~ 12 であることが好ましく、5 又は 6 であることが特に好ましい。

10

20

30

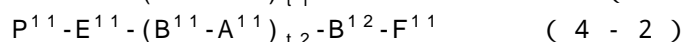
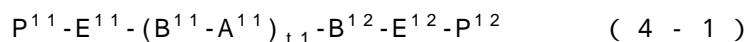
40

50

## 【 0 1 4 5 】

化合物(4)としては、例えば、式(4-1)及び式(4-2)で表される化合物が挙げられる。

## 【 0 1 4 6 】



[式(4-1)及び式(4-2)中、 $P^{11}$ 、 $E^{11}$ 、 $B^{11}$ 、 $A^{11}$ 、 $B^{12}$ は上記と同義である。

$F^{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~13のアルキル基、炭素数1~13のアルコキシ基、炭素数1~13のフルオロアルキル基、炭素数1~13のアルキルアミノ基、ニトリル基、ニトロ基を表す。

$E^{12}$ は、 $E^{11}$ と同義である。

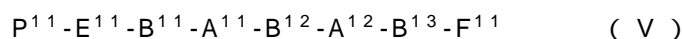
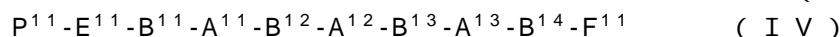
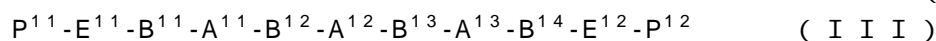
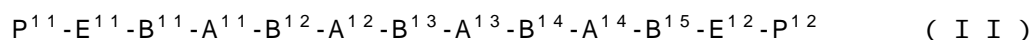
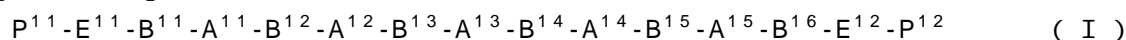
$P^{12}$ は、 $P^{11}$ と同義である。

$t^1$ 及び $t^2$ は $t$ と同義である。]

## 【 0 1 4 7 】

さらに、これら式(4-1)及び(4-2)で表される化合物として、式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)又は式(V)で表される化合物を含む。

## 【 0 1 4 8 】



[式(I)~式(V)中、 $A^{12}$ ~ $A^{15}$ は、 $A^{11}$ と同義であり、 $B^{13}$ ~ $B^{16}$ は、 $B^{11}$ と同義である]。

## 【 0 1 4 9 】

なお、式(4-1)、式(4-2)、式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)及び式(V)で表される化合物においては、 $P^{11}$ と $E^{11}$ との組み合わせを適宜選択することにより、さらに $P^{12}$ と $E^{12}$ との組み合わせを適宜選択することにより、両者がエーテル結合又はエステル結合を介して結合されていることが好ましい。

## 【 0 1 5 0 】

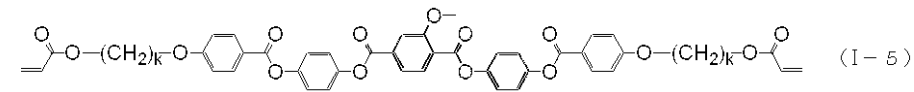
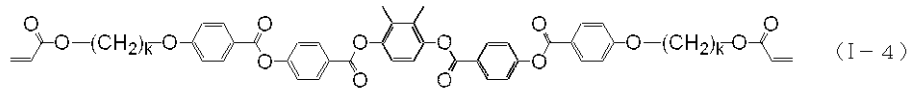
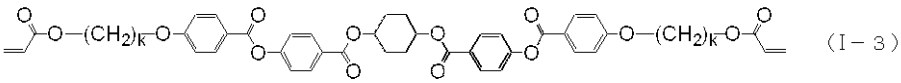
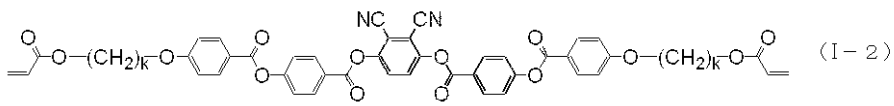
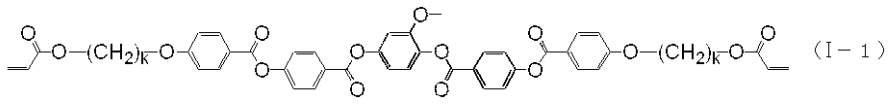
化合物(4)の具体例としては、たとえば以下の式(I-1)~式(I-5)、式(II-1)~式(II-6)、式(III-1)~式(III-19)、式(IV-1)~式(IV-14)、式(V-1)~式(V-5)で表される化合物などが挙げられる。ただし、式中 $k$ は、1~11の整数を表す。これらの液晶化合物であれば、合成が容易であり、市販されているなど、入手が容易であることから好ましい。

## 【 0 1 5 1 】

10

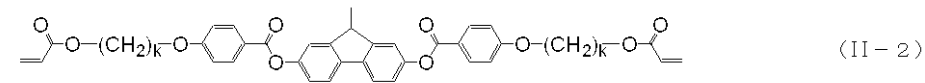
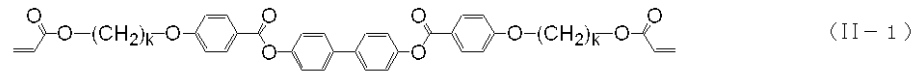
20

30

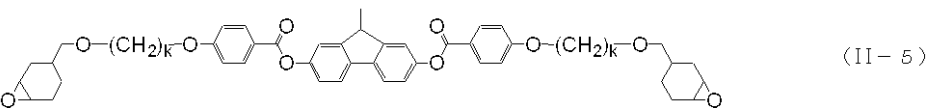
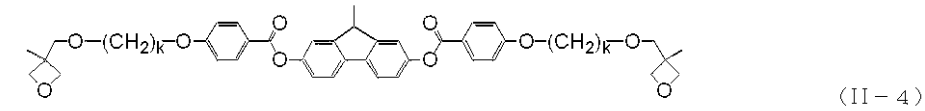
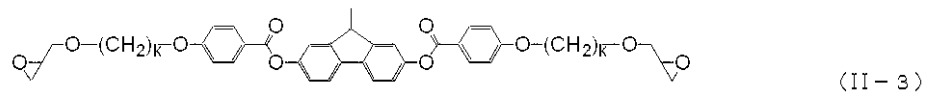


10

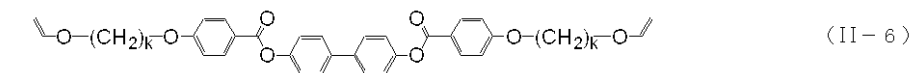
**【 0 1 5 2 】**



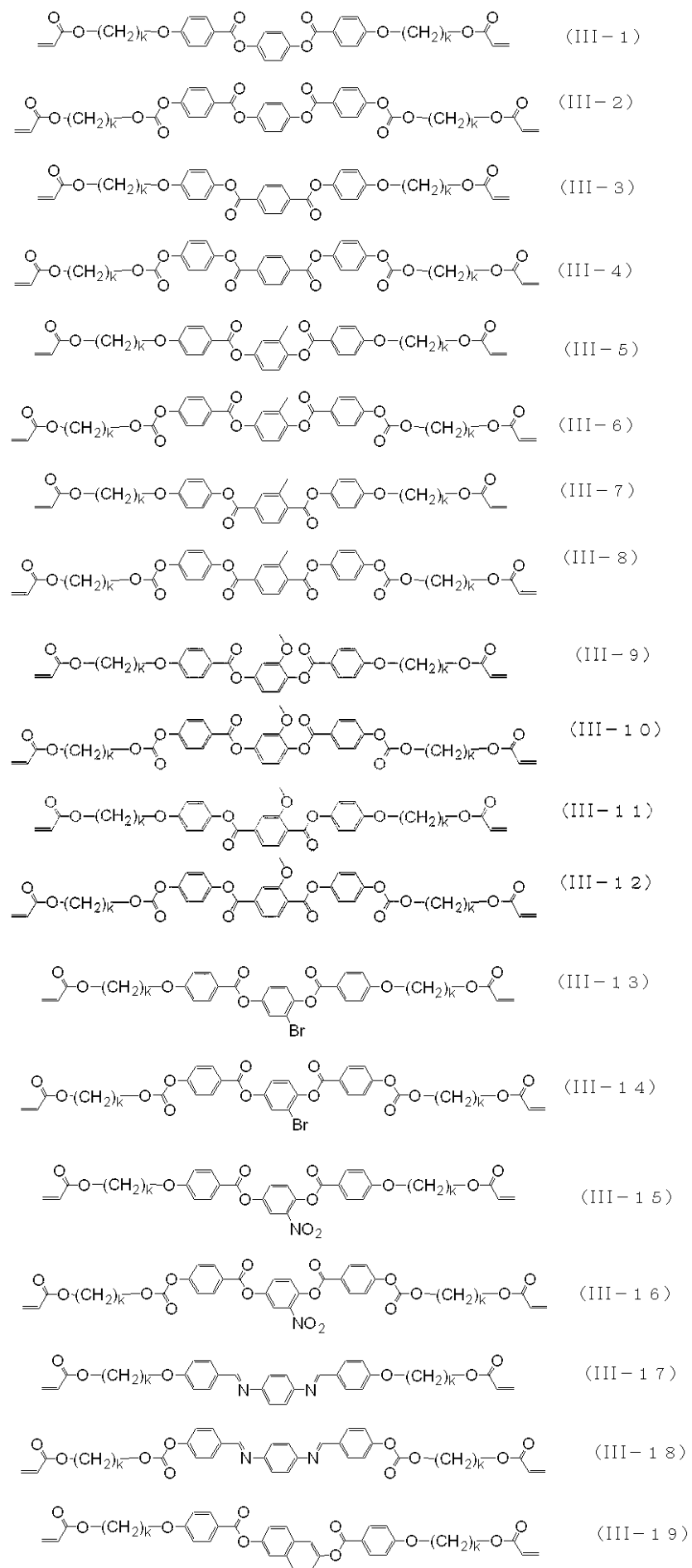
20



30



**【 0 1 5 3 】**



10

20

30

40

50





また液晶化合物の使用量は、たとえば液晶化合物と化合物(A)との合計100重量部に対して、90重量部以下である。

【0157】

本発明の組成物は、さらに重合開始剤を含有する組成物であることが好ましい。重合開始剤は、光重合開始剤であることが好ましい。

【0158】

光重合開始剤としては、たとえばベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ベンジルケタール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、ヨードニウム塩又はスルホニウム塩等が挙げられ、より具体的には、イルガキュア(Irgacure)907、イルガキュア184、イルガキュア651、イルガキュア819、イルガキュア250、イルガキュア369(以上、全てチバ・ジャパン株式会社製)、セイクオールBZ、セイクオールZ、セイクオールBEE(以上、全て精工化学株式会社製)、カヤキュアー(kayacure)BP100(日本化薬株式会社製)、カヤキュアーUVI-6992(ダウ社製)、アデカオプトマーSP-152又はアデカオプトマーSP-170(以上、全て株式会社ADEKA製)などを挙げるができる。

【0159】

また重合開始剤の使用量は、たとえば液晶化合物と化合物(A)との合計100重量部に対して、0.1重量部~30重量部であり、好ましくは、0.5重量部~10重量部である。上記範囲内であれば、液晶化合物の配向性を乱すことなく、化合物(A)を重合させることができる。

【0160】

本発明の光学フィルムとは、光を透過し得るフィルムであって、光学的な機能を有するフィルムをいう。光学的な機能とは、屈折、複屈折などを意味する。光学フィルムの一種である位相差フィルムは、直線偏光を円偏光や楕円偏光に変換したり、逆に円偏光又は楕円偏光を直線偏光に変換したりするために用いられる。

【0161】

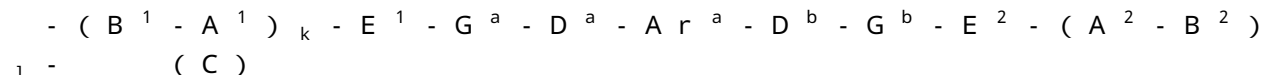
本発明の光学フィルムは、式(A)で表される基及び重合性基を含む化合物を重合してなる。式(A)で表される基が、式(B)で表される基であることが好ましく、式(C)で表される基であることがより好ましく、式(1)で表される基であることが特に好ましい。

【0162】



[式(B)中、 $Ar^a$ 、 $D^a$ 、 $D^b$ 、 $G^a$ および $G^b$ は上記と同じ意味を表し、 $E^1$ および $E^2$ は、それぞれ独立に、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-C(=S)-O-$ 、 $-O-C(=S)-$ 、 $-O-C(=S)-O-$ 、 $-CO-NR^5-$ 、 $-NR^5-CO-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-$ 又は単結合を表す。 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。]

【0163】



[式(C)中、 $Ar^a$ 、 $D^a$ 、 $D^b$ 、 $G^a$ 、 $G^b$ 、 $E^1$ および $E^2$ は上記と同じ意味を表す。

$B^1$ および $B^2$ は、それぞれ独立に、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-C(=S)-O-$ 、 $-O-C(=S)-$ 、 $-O-C(=S)-O-$ 、 $-CO-NR^5-$ 、 $-NR^5-CO-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CH_2-S-$ 又は単結合を表す。 $R^5$ および $R^6$ は上記と同一の意味を表す。

$A^1$ および $A^2$ は、それぞれ独立に、2価の脂環式炭化水素基又は2価の芳香族炭化水素基を表す。該2価の脂環式炭化水素基及び2価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子

10

20

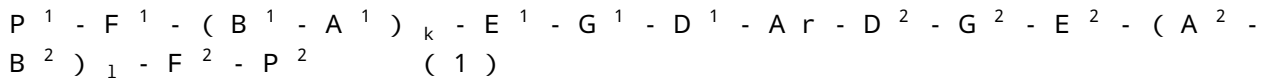
30

40

50

は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基に置換されていてもよい。該炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及び該炭素数 1 ~ 4 アルコキシ基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。k および l は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。]

【0164】



[式(1)中、Ar は芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも一つの芳香環を有する 2 価の基を表し、Ar 基中の芳香環に含まれる電子の数 N は、12 以上である。

D<sup>1</sup> 及び D<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、\* - O - CO - (\* は、Ar に結合する位置を表す)、- C (= S) - O -、- O - C (= S) -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- O - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - CO -、- O - CO - CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - O - CO - R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> - CO - O - CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> -、- NR<sup>1</sup> - CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> -、- CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> - NR<sup>1</sup> -、- CO - NR<sup>1</sup> -、又は - NR<sup>1</sup> - CO - を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

G<sup>1</sup> 及び G<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、2 価の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のフルオロアルキル基、炭素数 1 ~ 4 アルコキシ基、シアノ基またはニトロ基に置換されていてもよく、該脂環式炭化水素基に含まれるメチレン基は、- O -、- S - 又は - NH - に置換されていてもよい。

E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>、B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、- CR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> -、- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -、- O -、- S -、- CO - O -、- O - CO -、- O - CO - O -、- C (= S) - O -、- O - C (= S) -、- O - C (= S) - O -、- CO - NR<sup>5</sup> -、- NR<sup>5</sup> - CO -、- O - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - O -、- S - CH<sub>2</sub> -、- CH<sub>2</sub> - S - 又は単結合を表す。R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、2 価の脂環式炭化水素基又は 2 価の芳香族炭化水素基を表す。該 2 価の脂環式炭化水素基及び 2 価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基に置換されていてもよい。該炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及び該炭素数 1 ~ 4 アルコキシ基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

k 及び l は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。

F<sup>1</sup> 及び F<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基を表す。該アルキレン基に含まれる水素原子は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該アルキレン基に含まれるメチレン基は、- O - 又は - CO - に置換されていてもよい。

P<sup>1</sup> 及び P<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は重合性基(ただし、P<sup>1</sup> 及び P<sup>2</sup> のうち少なくとも 1 つは、重合性基を表す)を表す。]

【0165】

本発明の光学フィルムの波長分散特性は、光学フィルムにおける化合物(A)に由来する構造単位の含有量によって、任意に決定することができる。光学フィルムにおける構造単位の中で化合物(A)に由来する構造単位の含有量を増加させると、よりフラットな波長分散特性、さらには逆波長分散特性を示す。

【0166】

具体的には、液晶化合物と化合物(A)とを含む組成物について、化合物(A)に由来する構造単位の含有量が異なる組成物を 2 ~ 5 種類程度調製し、それぞれの組成物について後述するように、同じ膜厚の光学フィルムを製造して得られる光学フィルムの位相差値を求め、その結果から、化合物(A)に由来する構造単位の含有量と光学フィルムの位相

10

20

30

40

50

差値との相関を求め、得られた相関関係から、上記膜厚における光学フィルムに所望の位相差値を与えるために必要な化合物(A)に由来する構造単位の含有量を決定すればよい。

【0167】

本発明の光学フィルムの製造方法について、以下に説明する。

まず、化合物(A)に、必要に応じて、有機溶剤、ホストとなる上述した液晶化合物、上述した重合開始剤、重合禁止剤、光増感剤又はレベリング剤などの添加剤を加えて、混合溶液を調製する。特に成膜時に成膜が容易となること有機溶剤を含むことが好ましく、得られた光学フィルムを硬化する働きをもつことから重合開始剤を含むことが好ましい。

【0168】

液晶化合物の含有量は、たとえば液晶化合物と化合物(A)との合計100重量部に対して、例えば90重量部以下である。

【0169】

また重合開始剤の使用量は、たとえば液晶化合物と化合物(A)との合計100重量部に対して、0.1重量部～30重量部であり、好ましくは、0.5重量部～10重量部である。上記範囲内であれば、液晶化合物の配向性を乱すことなく、化合物(A)を重合させることができる。

【0170】

〔重合禁止剤〕

本発明の光学フィルムを調製する際に、重合禁止剤を使用してもよい。重合禁止剤としては、たとえばヒドロキノン又はアルキルエーテル等の置換基を有するヒドロキノン類、ブチルカテコール等のアルキルエーテル等の置換基を有するカテコール類、ピロガロール類、2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル等のラジカル補足剤、チオフェノール類、-ナフチルアミン類或いは-ナフトール類等を挙げることができる。

【0171】

重合禁止剤を用いることにより、液晶化合物や化合物(A)の重合を制御することができる。得られる光学フィルムの安定性を向上させることができる。また重合禁止剤の使用量は、たとえば液晶化合物と化合物(A)との合計100重量部に対して、0.1重量部～30重量部であり、好ましくは0.5重量部～10重量部である。上記範囲内であれば、液晶化合物の配向性を乱すことなく、化合物(A)を重合させることができる。

【0172】

〔光増感剤〕

また本発明の光学フィルムを調製する際に、光増感剤を使用してもよい。光増感剤としては、たとえばキサントン又はチオキサントン等のキサントン類、アントラセン又はアルキルエーテルなどの置換基を有するアントラセン類、フェノチアジン或いはルブレンを挙げることができる。

【0173】

光増感剤を用いることにより、液晶化合物や化合物(A)の重合を高感度化することができる。また光増感剤の使用量としては、液晶化合物と化合物(A)との合計100重量部に対して、たとえば0.1重量部～30重量部であり、好ましくは0.5重量部～10重量部である。上記範囲内であれば、液晶化合物の配向性を乱すことなく、化合物(A)を重合させることができる。

【0174】

〔レベリング剤〕

さらに本発明の光学フィルムを調製する際に、レベリング剤を使用してもよい。レベリング剤としては、たとえば放射線硬化塗料用添加剤(ビッケミージャパン製:BYK-352, BYK-353, BYK-361N)、塗料添加剤(東レ・ダウコーニング株式会社製:SH28PA, DC11PA, ST80PA)、塗料添加剤(信越化学工業株式会社製:KP321, KP323, X22-161A, KF6001)又はフッ素系添加

10

20

30

40

50

剤（大日本インキ化学工業株式会社製：F - 445、F - 470、F - 479）などを挙げることができる。

【0175】

レベリング剤を用いることにより、光学フィルムを平滑化することができる。さらに光学フィルムの製造過程で、化合物（A）を含有する混合溶液の流動性を制御したり、液晶化合物や化合物（A）を重合して得られる光学フィルムの架橋密度を調整したりすることができる。またレベリング剤の使用量の具体的な数値は、たとえば液晶化合物と化合物（A）との合計100重量部に対して、0.1重量部～30重量部であり、好ましくは0.5重量部～10重量部である。上記範囲内であれば、液晶化合物の配向性を乱すことなく、化合物（A）を重合させることができる。

10

【0176】

[有機溶剤]

化合物（A）及び液晶化合物などを含有する混合溶液の調製に用いる有機溶剤としては、化合物（A）及び液晶化合物などを溶解し得る有機溶剤であり、重合反応に不活性な溶剤であればよく、具体的には、メタノール、エタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ又はブチルセロソルブなどのアルコール；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、ガンマーブチロラクトン又はプロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン又はメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；ペンタン、ヘキサン又はヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶剤；トルエン、キシレン又はクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素溶剤、アセトニトリル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、乳酸エチル、クロロホルム、フェノールなどが挙げられる。これら有機溶剤は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。特に本発明の組成物は相溶性に優れ、アルコール、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、非塩素系脂肪族炭化水素溶剤及び非塩素系芳香族炭化水素溶剤などにも溶解し得ることから、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素を用いなくとも、溶解して塗工させることができる。

20

【0177】

化合物（A）及び液晶化合物を含有する混合溶液の粘度は、塗布しやすいように、たとえば10 Pa・s以下、好ましくは0.1～7 Pa・s程度に調整されることが好ましい。

30

【0178】

また上記混合溶液における固形分の濃度は、たとえば5～50重量%である。固形分の濃度が5%以上であると、光学フィルムが薄くなりすぎず、液晶パネルの光学補償に必要な複屈折率が与えられる傾向がある。また50%以下であると、混合溶液の粘度が低いことから、光学フィルムの膜厚にムラが生じにくくなる傾向があることから好ましい。

【0179】

続いて支持基材に、混合溶液を塗布し、乾燥、重合させて、支持基材上に目的の光学フィルムを得ることができる。

40

【0180】

[未重合フィルム調製工程]

支持基材の上に、化合物（A）を含有する混合溶液を塗布し、乾燥すると、未重合フィルムが得られる。未重合フィルムがネマチック相などの液晶相を示す場合、得られる光学フィルムは、モノドメイン配向による複屈折性を有する。未重合フィルムは0～120程度、好ましくは、25～80の低温で配向することから、配向膜として上記に例示したような耐熱性に関して必ずしも十分ではない支持基材を用いることができる。また、配向後さらに30～10程度に冷却しても結晶化することがないため、取扱いが容易である。

【0181】

50

なお混合溶液の塗布量や濃度を適宜調整することにより、所望の位相差を与えるように膜厚を調整することができる。化合物(A)の量が一定である混合溶液の場合、得られる光学フィルムの位相差値(リタレーション値、 $Re(\lambda)$ )は、式(7)のように決定されることから、所望の $Re(\lambda)$ を得るためには、膜厚 $d$ を調整すればよい。

【0182】

$$Re(\lambda) = d \times n(\lambda) \quad (7)$$

(式中、 $Re(\lambda)$ は、波長 $\lambda$  nmにおける位相差値を表し、 $d$ は膜厚を表し、 $n(\lambda)$ は波長 $\lambda$  nmにおける複屈折率を表す。)

【0183】

支持基材への塗布方法としては、たとえば押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、CAPコーティング法又はダイコーティング法などが挙げられる。またディップコーター、バーコーター又はスピンコーターなどのコーターを用いて塗布する方法などが挙げられる。

10

【0184】

上記支持基材としては、たとえばガラス、プラスチックシート、プラスチックフィルム又は透光性フィルムを挙げることができる。なお上記透光性フィルムとしては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマーなどのポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメタクリル酸エステルフィルム、ポリアクリル酸エステルフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム又はポリフェニレンオキシドフィルムなどが挙げられる。

20

【0185】

たとえば本発明の光学フィルムの貼合工程、運搬工程、保管工程など、光学フィルムの強度が必要な工程でも、支持基材を用いることにより、破れなどなく容易に取り扱うことができる。

【0186】

また、支持基材上に配向膜を形成して、配向膜上に化合物(A)を含む混合溶液を塗工することが好ましい。配向膜は、化合物(A)などを含有する混合溶液の塗工時に、混合液に溶解しない溶剤耐性を持つこと、溶剤の除去や液晶の配向の加熱処理時に、耐熱性をもつこと、ラビング時に、摩擦などによる剥がれなどが起きないことが好ましく、ポリマー又はポリマーを含有する組成物からなることが好ましい。

30

【0187】

上記ポリマーとしては、たとえば分子内にアミド結合を有するポリアミドやゼラチン類、分子内にイミド結合を有するポリイミド及びその加水分解物であるポリアミック酸、ポリビニルアルコール、アルキル変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリオキサゾール、ポリエチレンジイミン、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はポリアクリル酸エステル類等のポリマーを挙げることができる。これらのポリマーは、単独で用いてもよいし、2種類以上混ぜたり、共重合体したりしてもよい。これらのポリマーは、脱水や脱アミンなどによる重縮合や、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の連鎖重合、配位重合や開環重合等で容易に得ることができる。

40

【0188】

またこれらのポリマーは、溶剤に溶解して、塗布することができる。溶剤は、特に制限はないが、具体的には、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ又はブチルセロソルブなどのアルコール；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、ガンマブチロラクトン又はプロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン又はメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；ペンタン、ヘキサン又はヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶剤；トルエン、キシレン又はクロロベンゼンなどの芳

50

香族炭化水素溶剤、アセトニトリル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、乳酸エチル、クロロホルムなどが挙げられる。これら有機溶剤は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。

【0189】

また配向膜を形成するために、市販の配向膜材料をそのまま使用してもよい。市販の配向膜材料としては、サンエパー（登録商標、日産化学工業株式会社製）又はオプトマー（登録商標、JSR株式会社製）などが挙げられる。

【0190】

このような配向膜を用いれば、延伸による屈折率制御を行う必要がないため、複屈折の面内ばらつきが小さくなる。それゆえ、支持基材上にフラットパネル表示装置（FPD）の大型化にも対応可能な大きな光学フィルムを提供できるという効果を奏する。

10

【0191】

上記支持基材上に配向膜を形成する方法としては、たとえば上記支持基材上に、市販の配向膜材料や配向膜の材料となる化合物を溶液にして塗布し、その後、アニールすることにより、上記支持基材上に配向膜を形成することができる。

【0192】

このようにして得られる配向膜の厚さは、たとえば10nm～10000nmであり、好ましくは10nm～1000nmである。上記範囲とすれば、化合物（A）等を該配向膜上で所望の角度に配向させることができる。

【0193】

またこれら配向膜は、必要に応じてラビングもしくは偏光UV照射を行うことができる。これらにより化合物（A）等を所望の方向に配向させることができる。

20

【0194】

配向膜をラビングする方法としては、たとえばラビング布が巻きつけられ、回転しているラビングロールを、ステージに載せられ、搬送されている配向膜に接触させる方法を用いることができる。

【0195】

上記の通り、未重合フィルム調製工程では、任意の支持基材の上に積層した配向膜上に未重合フィルム（液晶層）を積層する。それゆえ、液晶セルを作製し、該液晶セルに液晶化合物を注入する方法に比べて、生産コストを低減することができる。さらにロールフィルムでのフィルムの生産が可能である。

30

【0196】

溶剤の乾燥は、重合を進行させるとともに行ってもよいが、重合前にほとんどの溶剤を乾燥させることが、成膜性の点から好ましい。

【0197】

溶剤の乾燥方法としては、たとえば自然乾燥、通風乾燥、減圧乾燥などの方法が挙げられる。具体的な加熱温度としては、10～120であることが好ましく、25～80であることがさらに好ましい。また加熱時間としては、10秒間～60分間であることが好ましく、30秒間～30分間であることがより好ましい。加熱温度及び加熱時間が上記範囲内であれば、上記支持基材として、耐熱性が必ずしも十分ではない支持基材を用いることができる。

40

【0198】

[未重合フィルム重合工程]

未重合フィルム重合工程では、上記未重合フィルム調製工程で得られた未重合フィルムを重合し、硬化させる。これにより化合物（A）の配向性が固定化されたフィルム、すなわち重合フィルムとなる。したがってフィルムの平面方向に屈折率変化が小さく、フィルムの法線方向に屈折率変化が大きい重合フィルムを製造することができる。

【0199】

未重合フィルムを重合させる方法は、液晶化合物及び化合物（A）の種類に応じて、決定されるものである。化合物（A）に含まれるP<sup>1</sup>及び/又はP<sup>2</sup>、並びに液晶化合物に

50

含まれる重合性基が光重合性であれば光重合、該重合性基が熱重合性であれば熱重合により、上記未重合フィルムを重合させることができる。本発明では、特に光重合により未重合フィルムを重合させることが好ましい。光重合によれば低温で未重合フィルムを重合させることができるので、支持基材の耐熱性の選択幅が広がる。また工業的にも製造が容易となる。また成膜性の観点からも光重合が好ましい。光重合は、未重合フィルムに可視光、紫外光又はレーザー光を照射することにより行う。取り扱い性の観点から、紫外光が特に好ましい光照射は、化合物(A)が液晶相をとる温度に加温しながら行ってもよい。この際、マスキングなどによって重合フィルムをパターンニングすることもできる。

**【0200】**

本発明の光学フィルムは、配向膜と光学フィルムとの密着性が良好であるから、光学フィルムの製造が容易である。

10

**【0201】**

さらに本発明の光学フィルムは、ポリマーを延伸することによって位相差を与える延伸フィルムと比較して、薄膜である。

**【0202】**

本発明の光学フィルムの製造方法において、上記工程に続いて、支持基材を剥離する工程を含んでいてもよい。このような構成とすることにより、得られる積層体は、配向膜と光学フィルムとからなるフィルムとなる。また上記支持基材を剥離する工程に加えて、配向膜を剥離する工程をさらに含んでいてもよい。このような構成とすることにより、光学フィルムを得ることができる。

20

**【0203】**

かくして得られた光学フィルムは、透明性に優れ、様々なディスプレイ用フィルムとして使用される。形成される層の厚みは、上記のとおり、得られる光学フィルムの位相差値によって、異なるものである。本発明では、上記厚みは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、光弾性を小さくする点で $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

**【0204】**

配向膜を用いて複屈折性を有する場合には、たとえば位相差値としては、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ 程度であり、好ましくは $100 \sim 300 \text{ nm}$ である。

**【0205】**

このような薄膜でより広い波長域において一様の偏光変換が可能なフィルムは、すべての液晶パネルや有機ELなどのFPDにおいて、光学補償フィルムとして用いることができる。

30

**【0206】**

本発明の光学フィルムを広帯域 / 4板又は / 2板として使用するためには、化合物(A)に由来する構造単位の含有量を適宜選択する。 / 4板の場合には、得られる光学フィルムの $R_e(550)$ を $113 \sim 163 \text{ nm}$ 、好ましくは $135 \sim 140 \text{ nm}$ 、特に好ましくは約 $137.5 \text{ nm}$ 程度に膜厚を調整すればよく、 / 2板の場合には、得られる光学フィルムの $R_e(550)$ を $250 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $273 \sim 277 \text{ nm}$ 、特に好ましくは約 $275 \text{ nm}$ 程度となるように、膜厚を調整すればよい。

**【0207】**

本発明の光学フィルムをVA(Vertical Alignment)モード用光学フィルムとして使用するためには、化合物(A)に由来する構造単位の含有量を適宜、選択する。 $R_e(550)$ を好ましくは $40 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $60 \sim 80 \text{ nm}$ 程度となるように膜厚を調整すればよい。

40

**【0208】**

化合物(A)を少量添加するだけで、光学フィルムの波長分散特性を1に近い値へとシフトさせることができ、所望の波長分散特性を簡便な方法で調製することができる。

**【0209】**

本発明の光学フィルムは、アンチリフレクション(AR)フィルムなどの反射防止フィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、楕円偏光フィルム、視野角拡大フィルム又は透過

50



型液晶ディスプレイの視野角補償用光学補償フィルムなどに利用することができる。また本発明の光学フィルムは1枚でも優れた光学特性を示すが、複数枚を積層させてもよい。

【0210】

また他のフィルムと組み合わせてもよい。具体的には偏光フィルムに本発明の光学フィルムを貼合せた楕円偏光板、該楕円偏光板にさらに本発明の光学フィルムを広帯域 / 4板として貼合せた広帯域円偏光板などが挙げられる。

【0211】

本発明の光学フィルムは、配向膜上に塗布、紫外線照射で重合させることによって形成させることができるため、図1に示すように従来よりも簡便にカラーフィルタ上に広帯域の例えば / 4、 / 2の光学フィルムを形成させることができる。

10

【0212】

図1は、本発明に係るカラーフィルタ1を示す概略図である。

カラーフィルタ1は、本発明の光学フィルム2が、配向膜3を介して該カラーフィルタ層4上に形成されてなるカラーフィルタである。

【0213】

上記構成のカラーフィルタ1の製造方法の一例を記載する。まず、カラーフィルタ層4の上に配向性のポリマーを印刷し、ラビング処理を施して、配向膜3を形成する。

次に得られた配向膜3上に所望の波長分散特性をもつように、化合物(A)を含む混合溶液を調製し、所望の位相差値になるよう厚みを調製しながら塗布して、光学フィルム2を形成する。

20

【0214】

一方、上記カラーフィルタ1を用いれば、光学フィルム2の数を減らした薄型の液晶表示装置を製造することが可能となる。その一例として、図2に示した、一对の基板に液晶層が挟持され形成されてなる液晶表示素子において少なくとも一方の基板の液晶層側に形成された、薄型液晶表示装置が挙げられる。

【0215】

図2は、本発明に係る液晶表示装置5を示す概略図である。

図2に示す液晶表示装置5では、偏光板6上に例えばガラス基板などのバックライトと対向する基板7が接着剤を介して固定されており、基板7上に作成されたカラーフィルタ層4'上に配向膜3'を介して光学フィルム2'が形成されている。さらに光学フィルム2'上に対向電極8が形成され、対向電極8上に液晶相9が形成されている。バックライト側は、偏光板10にガラス基板などの基板11が接着剤を介して固定されており、さらに基板11には液晶層をアクティブ駆動させるための薄膜トランジスタ(TFT)及び絶縁層12が形成され、さらにTFT上にAg、Al又はITO(Indium Tin Oxide)による透明電極13及び/又は反射電極13'が形成されている。図2に示す液晶表示装置5の構成は、従来の液晶表示装置と比較して、光学フィルムの枚数を減らすことができ、より薄型の液晶表示装置の製造を可能とする。

30

【0216】

以下にカラーフィルタ1'が一方の基板の液晶層側に形成された液晶表示装置5の製法の一例を記載する。バックライト側の基板にはホウケイ酸ガラス上に、MoやMoW等からなるゲート電極、ゲート絶縁膜、及びアモルファスシリコンを堆積・パターニングそして、アモルファスシリコンをエキシマレーザでアニールすることによって結晶化してなる半導体薄膜を形成、その後、ゲート電極両脇の領域にP、Bなどをドーピングさせ、nチャンネル、pチャンネルのTFTを形成させることができる。さらにSiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜を形成させることにより、バックライト側の基板が得られる。さらにバックライト側基板11上にITOをスパッタさせることによりバックライト側基板上に全透過型表示装置用の透明電極13を積層させることができる。また、同じくITOの代わりにAg、Al等を用いることにより全反射型表示装置用の反射電極13'が得られる。さらに反射電極、透明電極を適宜組み合わせることにより、半透過型の液晶表示装置用のバックライト側の電極も得られる。

40

50

## 【0217】

一方、対向する基板7に、カラーフィルタ層4'を形成させる。R、G、Bのカラーフィルタを併用することにより、フルカラーの液晶表示装置も得られる。次にカラーフィルタ層4'上に配向性ポリマーを塗布し、ラビングすることにより、配向膜3'を形成させる。この配向膜3'上に本発明に係る化合物(A)を含む組成物を塗布して、液晶相をとる温度範囲に加熱しながら、紫外線照射によって重合、光学フィルム2'を形成させる。光学フィルム形成後、ITOをスパッタさせることにより対向電極8を形成させることができる。さらに該対向電極上に配向膜を生成させ、液晶相9を形成させ、最後に上記バックライト側の基板とあわせて組み立てることにより、液晶表示装置5を作成することができる。また、本発明の化合物(A)の $[Re(450)/Re(550)]$ 及び $[Re(650)/Re(550)]$ の値は1に近い或いは1より小さいので、組成を変化させることにより所望の波長分散特性を得ることができ、膜厚から位相差値を制御できることから、光学フィルムの積層も省略することができる。

10

## 【0218】

さらに本発明の光学フィルムは、反射型液晶ディスプレイ及び有機ELディスプレイの位相差板並びに該位相差板や上記光学フィルムを備えるFPDにも利用することができる。上記FPDは、特に限定されるものではなく、たとえば液晶表示装置(LCD)や有機ELを挙げることができる。

## 【0219】

このように本発明に係るフィルムは、広範囲な用途が考えられる。たとえばこのうち本発明に係る光学フィルム及び偏光フィルムを積層してなる偏光板並びに該偏光板を備えるFPDについて、以下説明する

20

本発明に係る偏光板は、偏光機能を有するフィルム、すなわち偏光フィルムの片面もしくは両面に直接、又は接着剤もしくは粘着剤を用いて前記光学フィルムを張り合わせるにより得られるものである。なお以下の図3～図5の説明では、接着剤及び粘着剤を総称して接着剤と呼ぶ場合がある。

## 【0220】

図3(a)～図3(e)は、本発明に係る偏光板1を示す概略図である。

図3(a)に示す偏光板30aは、積層体14と、偏光フィルム15とが直接貼り合わされており、積層体14は、支持基材16、配向膜17及び光学フィルム18からなる。偏光板30aは、支持基材16、配向膜17、光学フィルム18、偏光フィルム15の順に積層されている。

30

## 【0221】

図3(b)に示す偏光板30bは、積層体14と偏光フィルム15とが、接着剤層19を介して貼り合わされている。

## 【0222】

図3(c)に示す偏光板30cは、積層体14と積層体14'とが直接貼り合わされ、さらに積層体14'と偏光フィルム15とが直接貼り合わされている。

## 【0223】

図3(d)に示す偏光板30dは、積層体14と積層体14'とが接着剤層19を介して貼り合わされ、さらに積層体14'上に偏光フィルム15が直接貼り合わされている。

40

## 【0224】

図3(e)に示す偏光板30eは、積層体14と積層体14'とを接着剤層19を介して貼り合わせ、さらに積層体14'と偏光フィルム15とを接着剤層19'を介して貼り合せた構成を示す。

## 【0225】

本発明の偏光板とは、偏光フィルムと本発明の光学フィルムを含む積層体とを張り合わせたものである。積層体14及び積層体14'の代わりに、積層体14から支持基材16及び配向膜17を剥離した、光学フィルム18を用いてもよいし、積層体14から支持基材16を剥離した、配向膜17及び光学フィルム18からなるフィルムを用いてもよい。

50

## 【0226】

本発明の偏光板は、積層体を複数積層してもよく、その複数の積層体は、全て同一であっても、異なってもよい。

## 【0227】

偏光フィルム15は、偏光機能を有するフィルムであればよく、たとえばポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素や二色性色素を吸着させて延伸したフィルム、ポリビニルアルコール系フィルムを延伸してヨウ素や二色性色素を吸着させたフィルムなどが挙げられる。

## 【0228】

接着剤層19及び接着剤層19'に用いられる接着剤は、透明性が高く耐熱性に優れた接着剤であることが好ましい。そのような接着剤としては、たとえばアクリル系、エポキシ系又はウレタン系接着剤などが用いられる。

10

## 【0229】

本発明のフラットパネル表示装置は、本発明の光学フィルムを備えるものであり、たとえば本発明の偏光フィルムと液晶パネルとが貼り合わされた貼合品を備える液晶表示装置や、本発明の偏光フィルムと、発光層とが貼り合わされた有機ELパネルを備える有機EL表示装置を挙げることができる。

## 【0230】

本発明にかかるフラットパネル表示装置の実施形態として、液晶表示装置と、有機EL表示装置とについて、以下詳細に述べる。

20

## 【0231】

〔液晶表示装置〕

図4は、本発明に係る液晶表示装置の液晶パネル20と偏光板30との貼合品21を示す概略図である。

## 【0232】

液晶表示装置としては、たとえば図2に示すような液晶パネル20と偏光板30との貼合品21を備える液晶表示装置などが挙げられる。貼合品21は、本発明の偏光板30と液晶パネル20とが、接着層22を介して貼り合わされてなるものである。図示しない電極を用いて、液晶パネル20に電圧を印加することにより、液晶分子が駆動し、光シャッター効果を奏する。

30

## 【0233】

〔有機EL表示装置〕

図5は、本発明に係る有機EL表示装置の有機ELパネル23を示す概略図である。

## 【0234】

有機EL表示装置としては、図5に示す有機ELパネル23を備える有機EL表示装置などが挙げられる。有機ELパネル23は、本発明の偏光フィルム30と、発光層24とを、接着層25を介して貼り合わせてなるものである。

## 【0235】

上記有機ELパネルにおいて、偏光フィルム30は、広帯域円偏光板として機能する。また上記発光層24は、導電性有機化合物からなる少なくとも1層の層である。

40

## 【実施例】

## 【0236】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。例中の「%」及び「部」は、特記しない限り、重量%及び重量部である。

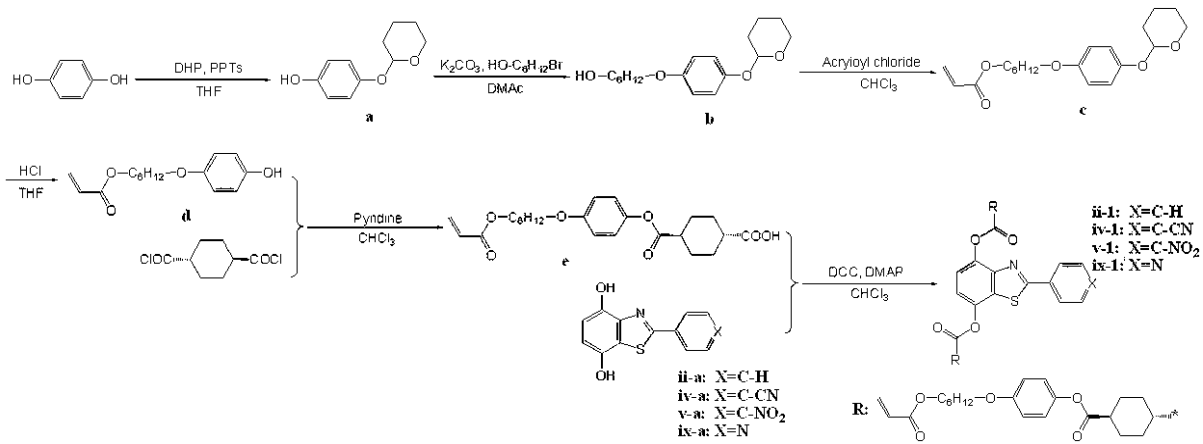
## 【0237】

化合物を以下のスキームで合成した。原料のモノテトラヒドロピラニル保護ヒドロキノン(a)は特許文献(特開2004-262884)に記載されている方法により合成した。

## 【0238】

(第一経路)

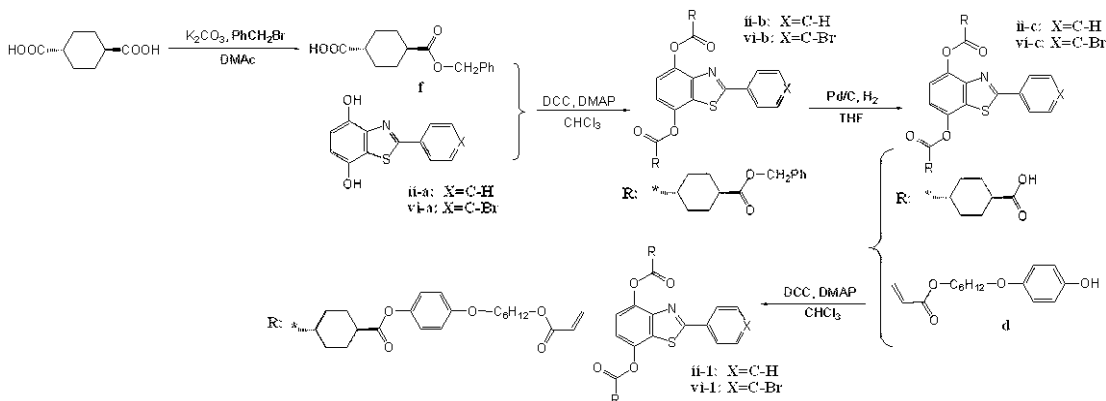
50



10

## 【0239】

(第二経路)



20

## 【0240】

(化合物(b)の合成例)

モノテトラヒドロピラニル保護ヒドロキノン(a) 100.1 g (515 mmol)、炭酸カリウム 97.1 g (703 mmol)、6-プロモヘキサノール 64 g (468 mmol) を取り、ジメチルアセトアミドに溶解・分散させた。窒素雰囲気下、90 で、その後 100 で攪拌した。その後室温まで冷却し、純水、メチルイソブチルケトンを加え、回収した有機層を水酸化ナトリウム水溶液及び純水で洗浄後に脱水し、濾過後に減圧濃縮した。残渣にメタノールを加えて、生成した沈殿を濾過後、真空乾燥させて、化合物(b)を 126 g (428 mmol) 得た。収率は 6-プロモヘキサノール基準で 91% であった。

30

## 【0241】

(化合物(c)の合成例)

化合物(b)を 126 g (428 mmol)、3、5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン(以下BHTという) 1.40 g (6.42 mmol)、N、N-ジメチルアニリン 116.7 g (963 mmol)、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 1.00 g 及びクロロホルムを混合した。窒素雰囲気、氷冷下で得られた混合液に、アキロイルクロリド 58.1 g (642 mmol) を滴下し、さらに純水を加えて攪拌した後、分離した有機層を回収した。有機層を塩酸水、飽和炭酸ナトリウム水溶液及び純水で洗浄した。有機層を乾燥し、濾過後、有機層にBHT 1 g を加えて減圧濃縮して、化合物(c)を得た。

40

## 【0242】

(化合物(d)の合成例)

化合物(c)及びテトラヒドロフラン(以下THFという) 200 ml を混合後、得られた混合液にTHF 200 ml を加えた。さらに塩酸水及び濃塩酸水を加えて、窒素雰囲気、60 の条件下で攪拌した。反応溶液に飽和食塩水 500 ml を加えてさらに攪拌し

50

、分離した有機層を回収した。回収した有機層を脱水し、濾過後減圧濃縮した。さらに有機層にヘキサンを加えて氷冷下で攪拌し、析出した粉末を濾過後真空乾燥して、化合物 (d) を 90 g (339 mmol) 得た。収率は化合物 (c) 基準で 79% であった。

【0243】

(化合物 (e) の合成例 1)

トランスシクロヘキサジカルボン酸 24.68 g (118 mmol) 及びトルエンを混合した、得られた混合液に二塩化オキサリル 74.91 g (590 mmol) 及びジメチルホルムアミド 0.5 mL を加えて、窒素雰囲気下で攪拌した。減圧後にクロロホルムを加えて溶液 1 を得た。

一方、化合物 (d) 12 g (45.4 mmol) をクロロホルムに溶解した。化合物 (d) のクロロホルム溶液及びピリジン 12.6 g (159 mmol) を混合して溶液 2 を得た。氷冷下で、溶液 1 に溶液 2 を滴下した。得られた溶液を窒素雰囲気下で攪拌して濾過後、減圧濃縮した。得られた溶液を水/メタノールの混合溶剤 (体積比で 1/1) に滴下し、生成した沈殿を粉碎後、純水で洗浄して、濾過後真空乾燥した。得られた粉末を再び粉碎後、n-ヘプタンを加え、攪拌し後、さらにトルエンを加えた。不溶成分を濾過により除去して、得られた濾液を減圧濃縮後、n-ヘプタンを加えた。生成した沈殿を真空乾燥することにより、化合物 (e) を 7.8 g 得た。収率は化合物 (d) 基準で 40% であった。

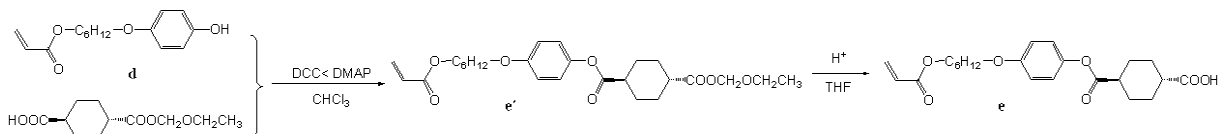
10

【0244】

(化合物 (e) の合成例 2)

化合物 (e) は以下に示す経路でも合成できる。

20



【0245】

化合物 (d) 56.8 g (215 mmol)、ジメチルアミノピリジン 2.65 g (22 mmol)、トランス 1,4-シクロヘキサジカルボン酸モノエトキシメチルエステル 50 g (217 mmol) 及びクロロホルム 300 mL を混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、氷冷して攪拌し、ジシクロヘキシルカルボジイミド 48.79 g (237 mmol) 及びクロロホルム 50 mL からなる溶液を滴下した。滴下終了後、得られた反応溶液を室温にて攪拌し、クロロホルム 200 mL 及びヘプタン 200 mL を加えて沈殿を濾過した。濾液を回収して、2 N-塩酸水溶液で洗浄した。分離した有機層を回収し、不溶成分を濾過により除去後、無水硫酸ナトリウムを加え、濾過後、溶媒を除去して得られた固体を、真空乾燥して、化合物 (e') 100 g を得た。

30

【0246】

化合物 (e') 100 g、純水 3.64 g (202 mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物 3.84 g (20.2 mmol) 及び THF 200 mL を混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、50 に加温し、攪拌した。混合液を室温まで放冷後、THF を減圧除去し、残渣にヘプタン 200 mL を加えた。析出した沈殿を濾取し、純水で洗浄後、真空乾燥した。得られた粉末をクロロホルムに溶解し、シリカゲルを通してから濾過した。濾液を回収しクロロホルム 400 mL に溶解して、得られた溶液を濃縮し、トルエンを加えた。溶液を減圧濃縮したのち、ヘプタンを加えて結晶化させ、得られた粉末を濾取、真空乾燥して、化合物 (e) 64.1 g を得た。収率は化合物 (d) 基準、二工程で 76% であった。

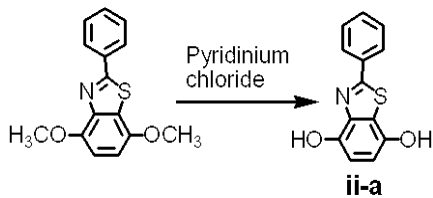
40

【0247】

(化合物 (ii-a) の製造例)

化合物 (ii-a) を以下のスキームで合成した。原料である 4,7-ジメトキシ-2-フェニルベンゾチアゾールは、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 誌、205-210 頁 (2000 年) に記載されている方法により合成した。

50



## 【 0 2 4 8 】

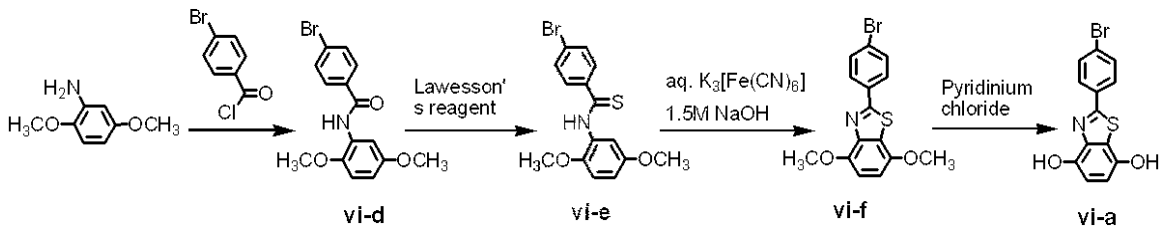
4,7-ジメトキシ-2-フェニルベンゾチアゾール 10.8 g (39.8 mmol) と塩化ピリジニウム 54.0 g (5倍質量) とを混合し、得られた混合液を 220 に昇温して攪拌した。混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を濾別し、水及びヘキサンで洗淨して、4,7-ジヒドロキシ-2-フェニルベンゾチアゾール (化合物 (ii-a)) を主成分とする固体 8.7 g を得た。収率は 4,7-ジメトキシ-2-フェニルベンゾチアゾール基準で 89% であった。

10

## 【 0 2 4 9 】

(化合物 (vi-a) の製造例)

化合物 (vi-a) は以下のスキームで合成した。



20

## 【 0 2 5 0 】

[化合物 (vi-d) の合成例]

2,5-ジメトキシアニリン 69.4 g (453 mmol)、トリエチルアミン 91.7 g (906 mmol) 及び脱水クロロホルム 994.3 g を混合し攪拌し、さらに得られた混合液に 4-ブロモベンゾイルクロリド 99.4 g (453 mmol) を加えた。その後 60 に昇温して攪拌後、室温まで冷却し、混合液を水中に投入した。分離した有機層を水及び塩酸で洗淨した。得られた有機層を、減圧濃縮し、得られた固体をヘキサンで洗淨して、化合物 (vi-d) を主成分とする固体 139.6 g を得た。収率は 2,5-ジメトキシアニリン基準で 102% であった。

30

## 【 0 2 5 1 】

[化合物 (vi-e) の合成例]

化合物 (vi-d) を 90.0 g (268.0 mmol)、2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジホスフェタン-2,4-ジスルフィド (ローソン試薬) 65.0 g (160.0 mmol) 及びトルエン 313.2 g を混合し、得られた混合液を 80 に昇温して攪拌した。冷却後濃縮し、エタノールを加えて、生じた沈殿をエタノールで洗淨して化合物 (vi-e) を主成分とする固体 93.8 g を得た。収率は化合物 (vi-d) 基準で 99.5% であった。

40

## 【 0 2 5 2 】

[化合物 (vi-f) の合成例]

化合物 (vi-e) 93.8 g (266.3 mmol)、水酸化ナトリウム 315 g (7875 mmol) 及び水 5250 g を混合し、得られた混合液を氷冷下で攪拌した。続いてフェリシアン化カリウム 174.3 g (529 mmol) を含む水溶液を、氷冷下で加え、攪拌し、析出した固体を冷水及びヘキサンで洗淨し、化合物 (vi-f) を主成分とする固体 88.2 g を得た。収率は化合物 (vi-e) 基準で 95% であった。

## 【 0 2 5 3 】

[化合物 (vi-a) の合成例]

化合物 (vi-f) を 11.2 g (32.0 mmol) 及び塩化ピリジニウム 56.0 g (5倍質量) を混合し、180 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を

50

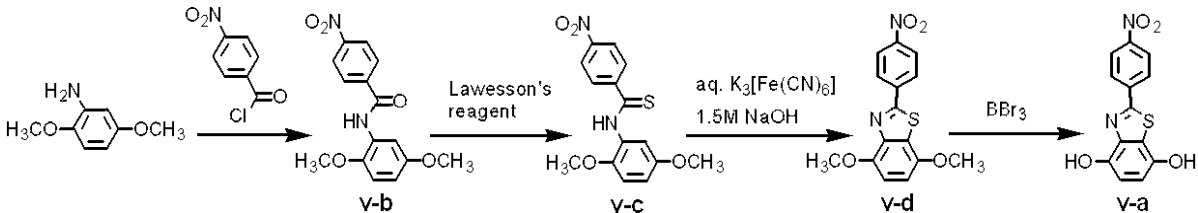
加え、得られた沈殿を水、ヘキサン及びクロロホルムで洗浄して、化合物(v i - a)を主成分とする固体7.7gを得た。収率は化合物(v i - f)基準で74%であった。

## 【0254】

(化合物(v - a)の合成例)

化合物(v i - a)と同様の手法でベンゾチアゾールを合成後、塩化ピリジニウム或いは三臭化ホウ素による脱メチル化反応によって化合物(v - a)を合成した。エタノール洗浄、トルエン洗浄により化合物(v - a)を主成分とする橙色固体を得た。反応スキームを以下に示す。

## 【0255】



10

## 【0256】

(化合物(v - b)の合成例)

化合物(v i - d)の合成例における、原料の4-プロモベンゾイルクロリドを4-ニトロベンゾイルクロリドに変える以外は同様の方法にて化合物(v - b)を主成分とする固体を得た。収率は2,5-ジメトキシアニリン基準で98%であった。

20

## 【0257】

(化合物(v - c)の合成例)

化合物(v i - e)の合成例における、原料の化合物(v i - d)を化合物(v - b)に変える以外は同様の方法にて化合物(v - c)を主成分とする固体を得た。収率は化合物(v - b)基準で89%であった。

## 【0258】

(化合物(v - d)の合成例)

化合物(v i - f)の合成例における、原料の化合物(v i - e)を化合物(v - c)に変える以外は同様の方法にて化合物(v - d)を主成分とする固体を得た。収率は化合物(v - c)基準で52%であった。

30

## 【0259】

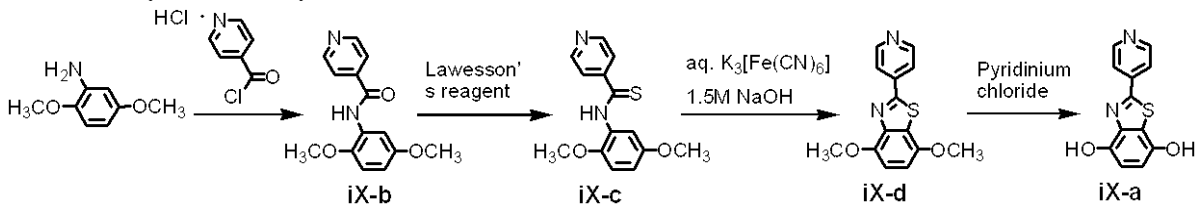
(化合物(v - a)の合成例)

化合物(v - d)を21.0g(66.0mmol)及び脱水トルエン441gを混合し、攪拌した。得られた混合液を氷冷し、三臭化ホウ素100g(398mmol)を加え、70℃まで昇温し、攪拌した。室温まで冷却した後、さらに氷冷し、水を1588g加え、得られた沈殿を濾別し、水及びクロロホルムで洗浄して、化合物(v - a)を主成分とする固体16.5gを得た。収率は化合物(v - d)基準で86%であった。

## 【0260】

(化合物(i x - a)の製造例)

化合物(i x - a)は以下のスキームで合成した。



40

## 【0261】

[化合物(i x - b)の合成例]

2,5-ジメトキシアニリン43.0g(281mmol)、トリエチルアミン59.7g(590mmol)及び脱水クロロホルム499.7gを混合し、攪拌した。得られ

50

た混合液にさらにイソニコチノイルクロリド塩酸塩 50.0 g (281 mmol) を加え、60 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後、水中に投入し、分離した有機層を回収した。残った水層にクロロホルムを加え、洗浄して有機層を回収した。2つの有機層を混合し水で洗浄した。得られた混合有機層を、減圧濃縮し、化合物 (ix - b) を主成分とする固体 71.5 g を得た。収率は 2,5 - ジメトキシアニリン基準で 99% であった。

【0262】

[化合物 (ix - c) の合成例]

化合物 (ix - b) を 70.0 g (272.0 mmol)、2,4 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 1,3 - ジチア - 2,4 - ジホスフェタン - 2,4 - ジスルフィド(ローソン試薬) 65.8 g (162.0 mmol) 及びトルエン 2436 g を混合し、80 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後濃縮し、化合物 (ix - c) を主成分とする固体を得た。化合物 (ix - c) は精製せずに、そのまま全量を次工程へ用いた。

10

【0263】

[化合物 (ix - d) の合成例]

化合物 (ix - c) を主成分とする固体、及び水酸化ナトリウム 333 g (8325 mmol)、水 5550 g を混合し、氷冷下で攪拌した。続いて、得られた混合液にフェリシアン化カリウム 184.3 g (560 mmol) を含む水溶液を、氷冷下で加え攪拌した。析出した固体を濾別した後、冷水とヘキサンで洗浄し、化合物 (ix - d) を主成分とする固体 25.9 g を得た。前工程と合わせた 2 工程分の収率は化合物 (ix - c) 基準で 35% であった。

20

【0264】

[化合物 (ix - a) の合成例]

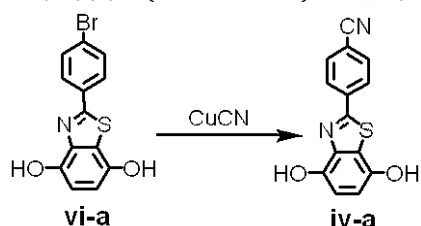
化合物 (ix - d) 5.6 g (21.0 mmol) と塩化ピリジニウム 28.0 g (5 倍質量) とを混合し、180 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を水及びクロロホルムで洗浄して、化合物 (ix - a) を主成分とする固体 3.4 g を得た。収率は化合物 (ix - d) 基準で 68% であった。

【0265】

(化合物 (iv - a) の製造例)

化合物 (iv - a) は以下のスキームで合成した。

30



【0266】

化合物 (vi - a) 10.0 g (31 mmol)、シアン化銅 (I) 5.56 g (62 mmol)、及び N - メチルピロリドン 100 g を混合し、200 に昇温して、窒素雰囲気下で攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を取り出し、水でよく洗浄して、化合物 (iv - a) を主成分とする固体 6.6 g を得た。収率は化合物 (vi - a) 基準で 79% であった。

40

【0267】

<化合物 (ii - 1) の第一経路での合成例>

化合物 (ii - a) 2.55 g (11 mmol)、化合物 (e) 9.67 g (23 mmol)、ジメチルアミノピリジン 0.28 g (2 mmol) 及びクロロホルム 50 mL を混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド 5.31 g (28 mmol) のクロロホルム溶液 40 mL を氷冷下で滴下した。得られた反応溶液を攪拌し、濾過したのち、分離した有機層を回収した。有機層を乾燥後、減圧濃縮した。残渣に酢酸エチルを加えて溶解し、減圧濃縮後、メタノール 200 mL を加えて氷冷下で再沈殿させた。沈

50



殿を濾取し、*n*-ヘプタンで洗浄、濾過後、得られた固体を真空乾燥して化合物 (ii-1) を 6.1 g 得た。収率は化合物 (ii-a) 基準で 56% であった。

【0268】

化合物 (ii-1) の <sup>1</sup>H-NMR (DMSO) : (ppm) 1.44 ~ 1.80 (m、24H)、2.38 ~ 2.83 (m、12H)、3.93 ~ 3.97 (t、4H)、4.11 ~ 4.14 (t、4H)、5.89 ~ 5.94 (dd、2H)、6.10 ~ 6.20 (m、2H)、6.29 ~ 6.36 (m、2H)、6.91 ~ 7.03 (m、8H)、7.36 (s、2H)、7.60 (m、3H)、8.06 (m、2H)

【0269】

得られた化合物 (ii-1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (ii-1) は、昇温時において、96 から 115 までスメクチック相を呈し、115 から 226 までネマチック相を呈し、降温時において、226 から 50 までネマチック相を呈した。

10

【0270】

<化合物 (v-1) の第一経路での合成例>

化合物 (v-a) 2.88 g (10 mmol)、化合物 (e) 8.37 g (20 mmol)、ジメチルアミノピリジン 0.24 g (2 mmol) 及びクロロホルム 75 mL を混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド 4.95 g (24 mmol) のクロロホルム溶液 40 mL を氷冷下で滴下した。得られた反応溶液を攪拌し、濾過したのち、分離した有機層を回収した。有機層を乾燥後、減圧濃縮した。残渣に酢酸エチルを加えて溶解し、減圧濃縮後、メタノール 200 mL を加えて氷冷下で再沈殿させた。沈殿を濾取し、さらにメタノールで洗浄、濾過後、得られた固体を真空乾燥して化合物 (v-1) を 10.3 g 得た。収率は化合物 (v-a) 基準で 94% であった。

20

【0271】

化合物 (v-1) の <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 1.45 ~ 1.86 (m、24H)、2.35 ~ 2.83 (m、12H)、3.93 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.20 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.87 ~ 7.02 (m、8H)、7.27 (d、2H)、8.19 ~ 8.23 (d、2H)、8.34 ~ 8.38 (d、2H)

30

【0272】

得られた化合物 (v-1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (v-1) は、昇温時において、160 から 169 までスメクチック相を呈し、169 から 224 までネマチック相を呈し、降温時において、224 から 154 までネマチック相を呈した。

【0273】

<化合物 (ix-1) の第一経路での合成例>

化合物 (ix-a) 2.24 g (10 mmol)、化合物 (e) 8.37 g (20 mmol)、ジメチルアミノピリジン 0.24 g (2 mmol) 及びクロロホルム 50 mL を混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド 4.95 g (24 mmol) のクロロホルム溶液 30 mL を氷冷下で滴下した。得られた反応溶液を攪拌し、濾過したのち、分離した有機層を回収した。有機層を乾燥後、減圧濃縮した。残渣に酢酸エチルを加えて溶解し、減圧濃縮後、メタノール 200 mL を加えて氷冷下で再沈殿させた。沈殿を濾取し、*n*-ヘプタンで洗浄、濾過後、得られた固体を真空乾燥して化合物 (ix-1) を 4.4 g 得た。収率は化合物 (ix-1) 基準で 43% であった。

40

【0274】

化合物 (ix-1) の <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : (ppm) 1.43 ~ 1.84 (m、24H)、2.29 ~ 2.83 (m、12H)、3.93 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.18 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.86 ~ 7.02 (m、8H)

50

、 7.22 (m、1H)、7.28 (d、2H)、7.78 ~ 7.81 (br、2H)、  
8.14 ~ 8.17 (br、1H)

【0275】

<化合物 (iv-1) の第一経路での合成例>

前記、化合物 (ii-1) の第一経路での合成例、化合物 (ix-1) の第一経路での合成例で示した同様の方法で、化合物 (iv-a) を出発物質として用いれば、化合物 (iv-1) が得られる。

【0276】

化合物 (iv-1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.43 ~ 1.83 (m、24H)、2.29 ~ 2.82 (m、12H)、3.93 ~ 3.97 (t、4H)、  
4.15 ~ 4.18 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.86 ~ 7.02 (m、8H)、  
7.27 (s、2H)、7.78 ~ 7.81 (d、2H)、8.14 ~ 8.17 (d、2H)

10

【0277】

得られた化合物 (iv-1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (iv-1) は、昇温時において、142 から159 までスメクチック相を呈し、159 から190 以上までネマチック相を呈し、降温時において、136 までネマチック相を呈し結晶化した。

20

【0278】

<化合物 (ii-1) の第二経路での合成例>

(化合物 (f) の合成例)

トランスシクロヘキサジカルボン酸 100 g (581 mmol) 及びジメチルアセトアミド 500 mL を混合し、得られた混合液を 60 まで加温し溶解した。得られた混合液に炭酸カリウム 48.2 g (349 mmol) を加えて 80 で攪拌した。さらに臭化ベンジル 94.4 g (552 mmol) を加えて攪拌後、得られた反応溶液を放冷し、氷に注いだ。得られた沈殿を濾取し、水/メタノール混合溶液 (体積比 1/1) で洗浄して真空乾燥した。得られた粉末をトルエンに溶解し、減圧濃縮しながらシリカゲルに吸着させた。シリカゲルをシリカゲルカラムに載せ、クロロホルム/ヘプタン混合溶液 (体積比 1/4) 500 mL で溶出後、クロロホルム/ヘプタン混合溶液 (体積比 1/2) に溶剤  
を置換して化合物 (f) を溶出させた。回収した溶液を真空乾燥することにより、化合物 (f) を 63 g 得た。収率はトランスシクロヘキサジカルボン酸基準で 42% であった。

30

【0279】

(化合物 (ii-b) の合成例)

化合物 (ii-a) 4.87 g (20 mmol)、化合物 (f) 11.54 g (44 mmol) 及びジメチルアミノピリジン 0.54 g (4 mmol) をクロロホルム 50 mL を混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド 10.89 g (53 mmol) のクロロホルム溶液 60 mL を氷冷下で滴下した。得られた反応溶液を攪拌し、濾過したのち、分離した有機層を回収した。有機層を乾燥後、減圧濃縮した。残渣に酢酸エチルを加えて溶解し、減圧濃縮後、メタノールを加えて氷冷下で再沈殿させた。沈殿を濾取し、真空乾燥することにより化合物 (ii-b) を 11.4 g 得た。収率は化合物 (ii-a) 基準で 78% であった。

40

【0280】

(化合物 (ii-c) の合成例)

化合物 (ii-b) 11.4 g (16 mmol)、10%パラジウム-炭素 (55%含水) 1.14 g、酢酸 0.1 mL 及びテトラヒドロフラン 200 mL を混合した。得られた混合液を窒素ガスにて脱酸素後、得られた反応溶液を減圧してから、水素雰囲気下で攪拌した。反応液を濾過した。濾液を回収して減圧濃縮し、残渣に n-ヘプタンを加えて得られた固体を濾取、真空乾燥することにより、化合物 (ii-c) を 4.7 g 得た。収率

50

は化合物 ( i i - b ) 基準で 5 5 % であった。

【 0 2 8 1 】

( 化合物 ( i i - 1 ) の合成例 )

化合物 ( i i - c ) 4 . 4 1 g ( 8 m m o l ) 、化合物 ( d ) 4 . 6 5 g ( 1 8 m m o l ) 、ジメチルアミノピリジン 0 . 2 2 g ( 2 m m o l ) 及びクロロホルム 3 0 m L を混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド 4 . 3 6 g ( 2 1 m m o l ) のクロロホルム溶液 2 0 m L を氷冷下で滴下した。得られた反応溶液を攪拌し、濾過したのち、分離した有機層を回収した。有機層を乾燥後、減圧濃縮した。残渣に酢酸エチルを加えて溶解し、減圧濃縮後、メタノールを加えて氷冷下で再沈殿させた。沈殿を濾取し、真空乾燥することにより化合物 ( i i - 1 ) を 4 . 8 0 g 得た。収率は化合物 ( i i - c ) 基準で 5 8 % であった。

10

【 0 2 8 2 】

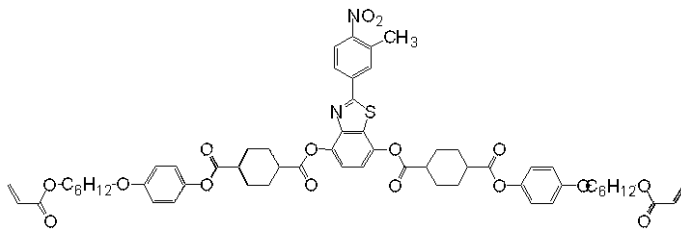
< 化合物 ( v i - 1 ) の第二経路での合成例 >

前記、化合物 ( i i - 1 ) の第二経路での合成例で示した同様の方法で、化合物 ( v i - a ) を出発物質として用いることにより、化合物 ( i v - 1 ) が得られた。

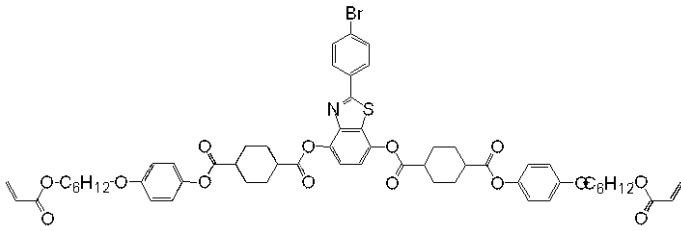
【 0 2 8 3 】

さらに同様に第一経路により以下の化合物が得られた。構造を以下に示す。

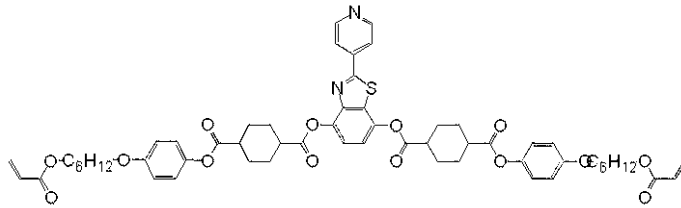
【 0 2 8 4 】



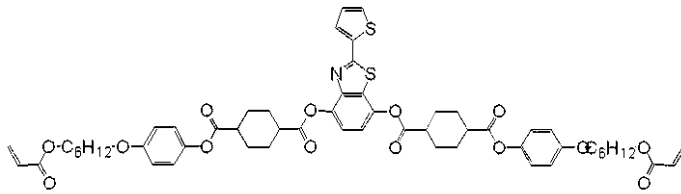
(v'-1)



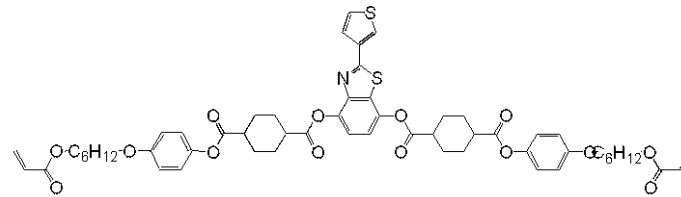
(vi-1)



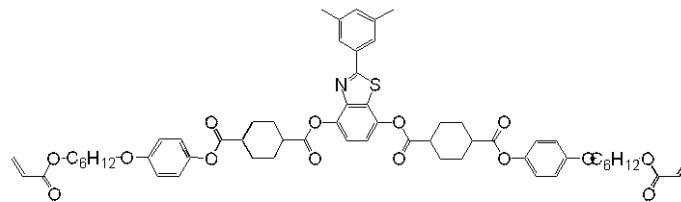
(ix-1)



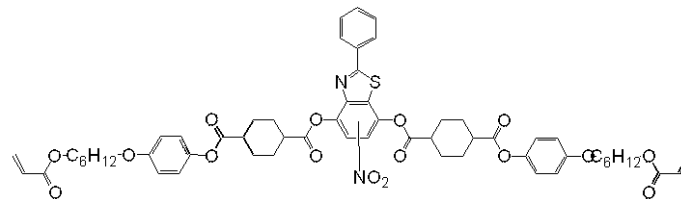
(x-1)



(xi-1)



(xvi-1)



(xvii-1)

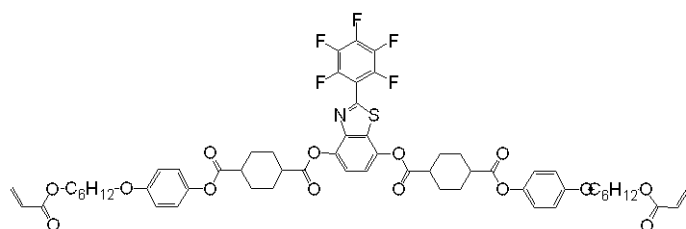
10

20

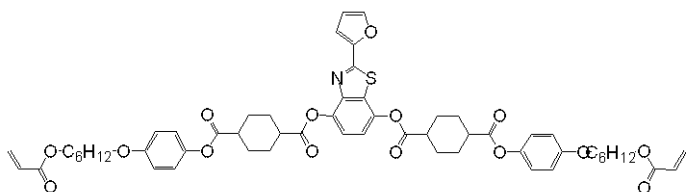
30

40

【 0 2 8 5 】

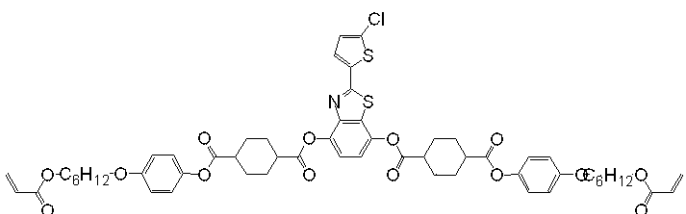


(xviii-1)



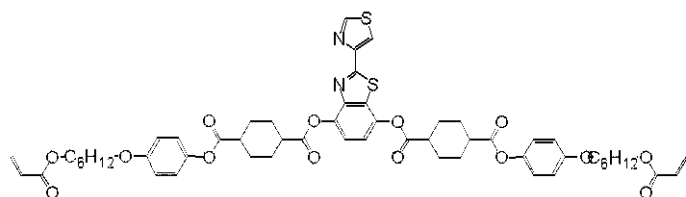
(xix-1)

10

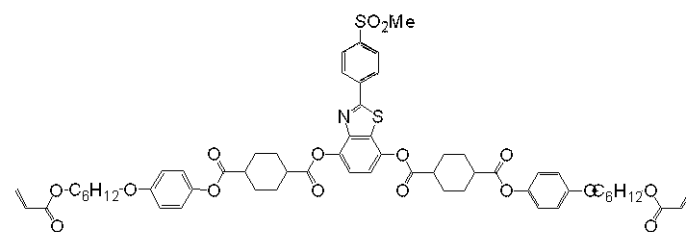


(xx-1)

20

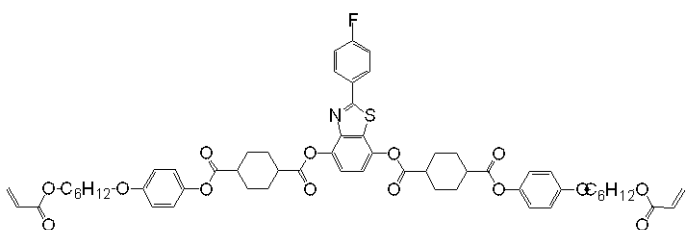


(xxi-1)



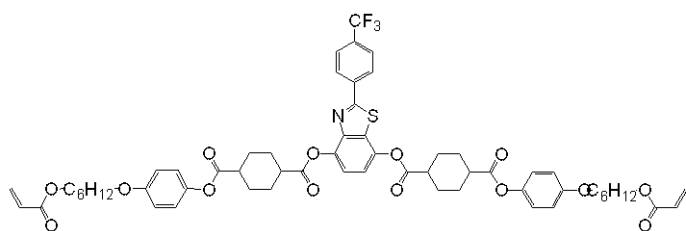
(xxiii-1)

30



(xxiv-1)

40

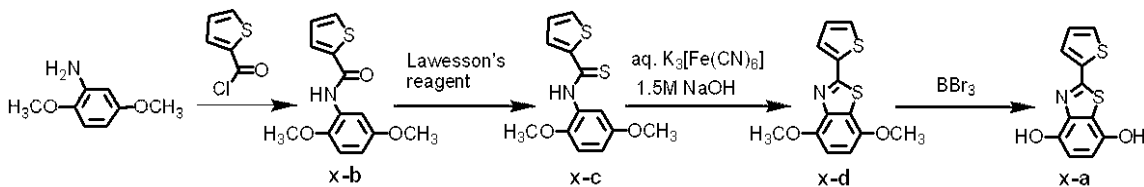


(xxv-1)

【 0 2 8 6 】

(化合物(x-a)の製造例)

化合物(x-a)は以下のスキームで合成した。



## 【0287】

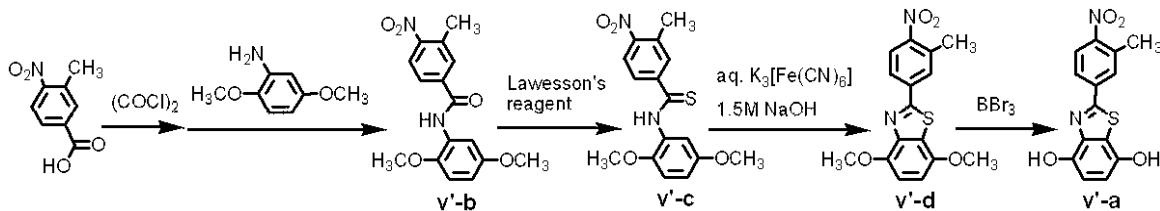
化合物(v-b)の合成例における、原料の4-ニトロベンゾイルクロリドをチオフェンカルボニルクロリドに変える以外は同様の方法にて、化合物(x-b)化合物を得て、化合物(v-c)、(v-d)、(v-a)の合成例とそれぞれ同様の方法にて、化合物(x-c)、(x-d)、(x-a)をそれぞれ得た。

10

## 【0288】

(化合物(v'-a)の製造例)

化合物(v'-a)は以下のスキームで合成した。



## 【0289】

[化合物(v'-b)の合成例]

3-メチル-4-ニトロ安息香酸 170.0 g (940 mmol)、オキサリルクロリド 238.7 g (1880 mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 2.2 g (18.8 mmol)、及び脱水クロロホルム 1703 g を混合した、室温で良く攪拌した。得られた混合液を減圧して、得られた固体に脱水クロロホルム 608 g を加えた。クロロホルム溶液に、2,5-ジメトキシアニリン 120.0 g (783 mmol)、トリエチルアミン 158.5 g (1567 mmol) 及び脱水クロロホルム 840 g の混合溶液を、加えた。その後、室温で攪拌した。反応溶液を 973 g の水中に投入し、分液して有機層を取った。さらに、この有機層を 1 規定塩酸 973 g で洗浄した。得られた有機層を、減圧下、溶媒を留去し、化合物(v'-b)を主成分とする固体 107.8 g を得た。収率は 2,5-ジメトキシアニリン基準で 44% であった。

30

## 【0290】

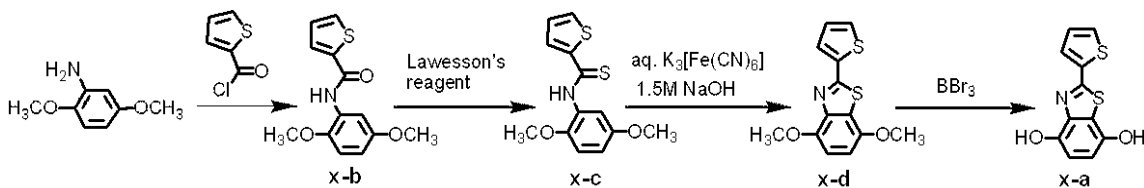
[化合物(v'-a)の合成例]

化合物(v-c)の合成例における、原料の化合物(v-b)を化合物(v'-b)に変える以外は同様の方法にて、化合物(v'-c)を得て、化合物(v-d)、(v-a)の合成例とそれぞれ同様の方法にて、化合物(v'-d)、(v'-a)をそれぞれ得た。

## 【0291】

(化合物(x-a)の製造例)

化合物(x-a)は以下のスキームで合成した。



40

## 【0292】

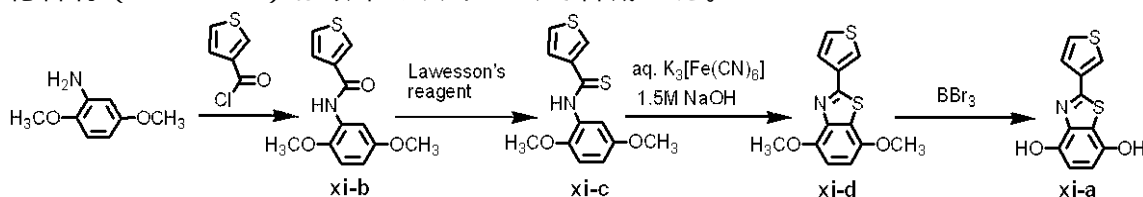
化合物(v-b)の合成例における、原料の4-ニトロベンゾイルクロリドをチオフェンカルボニルクロリドに変える以外は同様の方法にて、化合物(x-b)化合物を得て、化合物(v-c)、(v-d)、(v-a)の合成例とそれぞれ同様の方法にて、化合物(x-c)、(x-d)、(x-a)をそれぞれ得た。

50

## 【0293】

(化合物(xi-a)の製造例)

化合物(xi-a)は以下のスキームで合成した。



## 【0294】

[化合物(xi-b)の合成例]

2,5-ジメトキシアニリン 52.3 g (341 mmol)、トリエチルアミン 69.0 g (682 mmol)、及び脱水クロロホルム 200 g を混合して攪拌し、得られた混合液に3-テノイル酸クロリド 50.0 g (341 mmol) を氷冷下で、滴加した。その後室温に昇温して一時間攪拌後、混合液を水中に投入した。分離した有機層を水及び塩酸で洗浄した。得られた有機層から、減圧下溶剤を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄して、化合物(xi-b)を主成分とする固体 82.1 g を得た。収率は2,5-ジメトキシアニリン基準で91%であった。

## 【0295】

[化合物(xi-c)の合成例]

化合物(xi-b) 81 g (308.0 mmol)、2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジホスフェタン-2,4-ジスルフィド(ローソン試薬) 64.7 g (160.0 mmol)、及びトルエン 500 g を混合し、80 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後濃縮して、ローソン試薬の分解物と化合物(xi-c)を主成分とする赤色粘長液体を得た。

## 【0296】

[化合物(xi-d)の合成例]

前項で得られた化合物(xi-c)を主成分とする混合物、水酸化ナトリウム 73.8 g (1845 mmol)、水 750 g を混合し、氷冷下で攪拌した。続いて、得られた混合液に、フェリシアン化カリウム 257.8 g (783 mmol) を含む水溶液を、氷冷下で加え、攪拌し、析出した固体を冷水及びヘキサンで洗浄し、エタノールを加えて再結晶させることにより化合物(xi-d) 49.1 g を得た。収率は化合物(xi-b)基準で58%であった。

## 【0297】

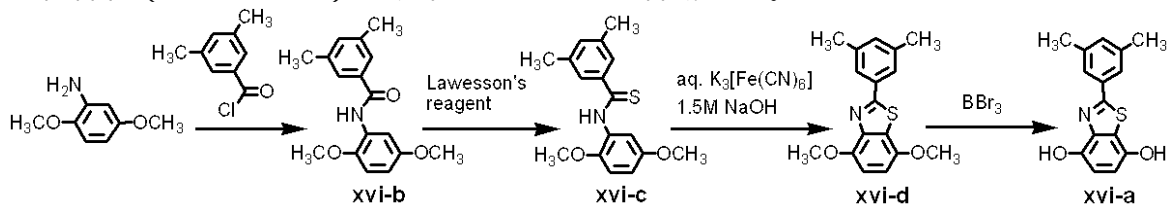
[化合物(xi-a)の合成例]

化合物(xi-f) 40.0 g (144.2 mmol) と塩化ピリジニウム 200.0 g (5倍質量) を混合し、180 に昇温して二時間攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を水及びヘキサンで洗浄して、化合物(xi-a)を主成分とする固体 36.4 g を得た。収率は化合物(xi-d)基準で101%であった。

## 【0298】

(化合物(xvi-a)の製造例)

化合物(xvi-a)は以下のスキームで合成した。



## 【0299】

化合物(v-b)の合成例における、原料の4-ニトロベンゾイルクロリドを3,5-

10

20

30

40

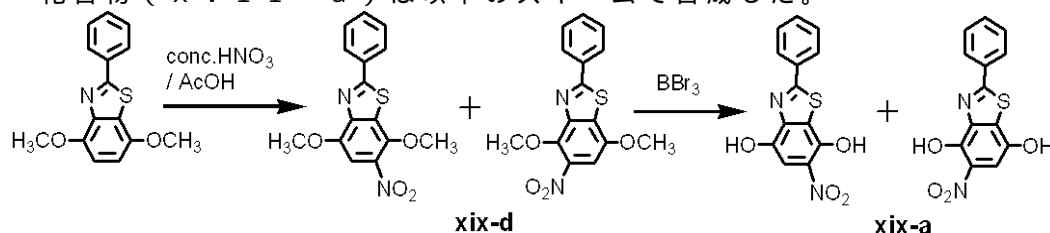
50

ジメチルベンゾイルクロリドに変える以外は同様の方法にて、化合物(xvi-b)化合物を得て、化合物(v-c)、(v-d)、(v-a)の合成例とそれぞれ同様の方法にて、化合物(xvi-c)、(xvi-d)、(xvi-a)をそれぞれ得た。

【0300】

(化合物(xvii-a)の製造例)

化合物(xvii-a)は以下のスキームで合成した。



10

【0301】

[化合物(xvii-d)の合成例]

4,7-ジメトキシ-2-フェニルベンゾチアゾール11.0gと氷酢酸288gを混合し、得られた混合液に、濃硝酸4.0g及び氷酢酸14.4gを混ぜ合わせた溶液を滴下した。得られた混合液を室温で攪拌し、反応溶液を氷水1154g中に投入した。得られた固体を濾別し、化合物(xvii-d)を主成分とする固体11.8gを得た。化合物(xvii-d)は、ニトロ基の置換位置の異なる2つの異性体の混合物であった。収率は4,7-ジメトキシ-2-フェニルベンゾチアゾール基準で92%であった。

20

【0302】

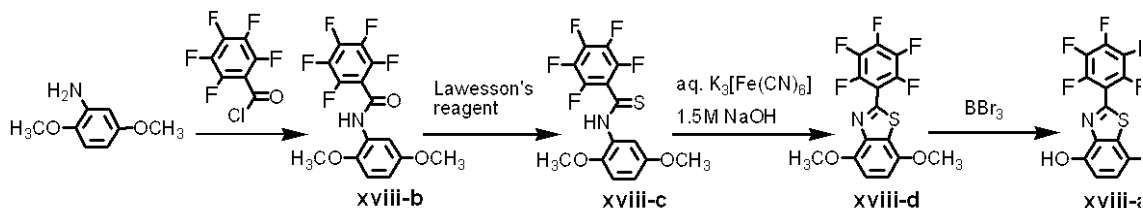
[化合物(xvii-a)の合成例]

化合物(v-a)の合成例における、原料の化合物(v-d)を化合物(xvii-d)に変える以外は同様の方法にて、化合物(xvii-a)を得た。化合物(xvii-a)は、ニトロ基の置換位置の異なる2つの異性体の混合物であった。

【0303】

(化合物(xviii-a)の製造例)

化合物(xviii-a)は以下のスキームで合成した。



30

【0304】

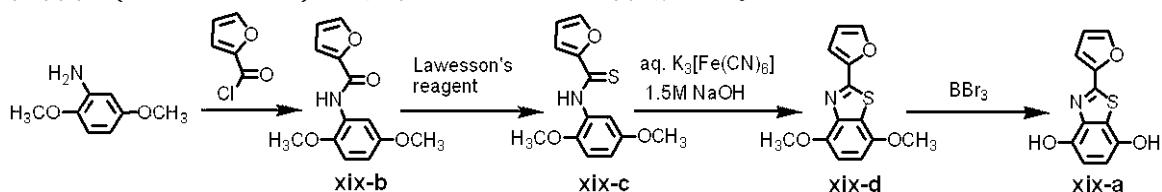
化合物(v-b)の合成例における、原料の4-ニトロベンゾイルクロリドをペンタフルオロベンゾイルクロリドに変える以外は同様の方法にて、化合物(xviii-b)を得て、化合物(v-c)、(v-d)、(v-a)の合成例と同様の方法にて、化合物(xviii-c)、(xviii-d)、(xviii-a)をそれぞれ得た。

40

【0305】

(化合物(xix-a)の製造例)

化合物(xix-a)は以下のスキームで合成した。



【0306】

50



[化合物(xix-b)の合成例]

2,5-ジメトキシアニリン 58.7 g (383 mmol)、トリエチルアミン 77.5 g (766 mmol)、脱水クロロホルム 400 g を混合し攪拌し、得られた混合液に、さらに2-フランカルボン酸クロリド 50.0 g (383 mmol) を氷冷下で、加えた。その後、混合液を室温に昇温して一時間攪拌後、水中に投入した。分離した有機層を水及び塩酸で洗浄した。得られた有機層から、減圧下で溶剤を濃縮し、ヘキサンで結晶化させて、化合物(xix-b) 86.3 g を得た。収率は2,5-ジメトキシアニリン基準で91%であった。

【0307】

[化合物(xix-c)の合成例]

化合物(xix-b) 40 g (162.0 mmol)、2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジホスフェタン-2,4-ジスルフィド(ローソン試薬) 34.0 g (84.0 mmol)、トルエン 120 g を混合し、80 に昇温して8時間攪拌した。得られた混合液を冷却後濃縮して、ローソン試薬の分解物と化合物(xix-c)を主成分とする一部白色結晶含む赤色粘長液体を得た。

【0308】

[化合物(xix-d)の合成例]

前項で得られた化合物(xix-c)を主成分とする混合物、水酸化ナトリウム 38.8 g (971 mmol)、水 700 g を混合し、氷冷下で攪拌した。得られた混合液に、フェリシアン化カリウム 145.3 g (441 mmol) を含む水溶液を、氷冷下で加え、攪拌し、析出した固体を冷水及びヘキサンで洗浄し、メタノールで洗浄、さらにエタノールから再結晶することにより化合物(xix-d) 19.5 g を得た。収率は化合物(xix-b)基準で46%であった。

【0309】

[化合物(xix-a)の合成例]

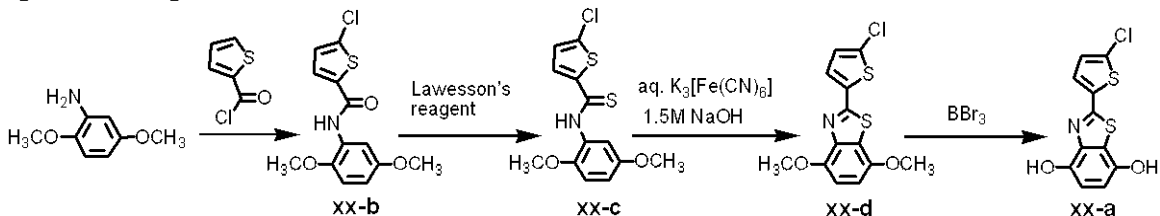
化合物(xix-d) 9.00 g (34.4 mmol) と塩化ピリジニウム 45.0 g (5倍質量) を混合し、180 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を水、ヘキサン、トルエンで洗浄して、化合物(xix-a)を主成分とする固体 7.68 g を得た。収率は化合物(xix-d)基準で96%であった。

【0310】

(化合物(xx-a)の合成例)

化合物(x-a)と同様の手法でベンゾチアゾールを合成後、塩化ピリジニウムによる脱メチル化反応によって化合物(xx-a)を合成した。ヘプタン洗浄、トルエン洗浄により化合物(xx-a)を主成分とする固体を得た。反応スキームを以下に示す。

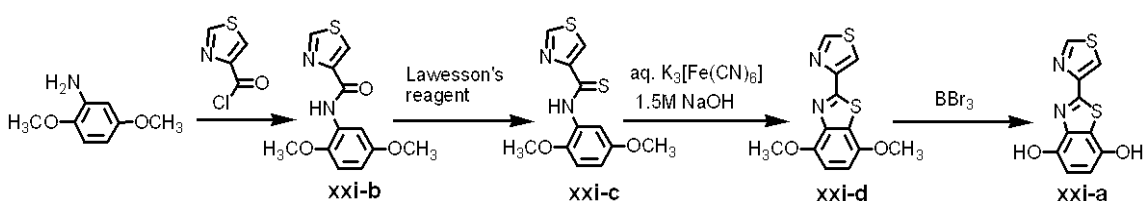
【0311】



【0312】

(化合物(xxi-a)の製造例)

化合物(xxi-a)は以下のスキームで合成した。



10

20

30

40

50

## 【0313】

[化合物(xxi-b)の合成例]

2,5-ジメトキシアニリン59.3g(387mmol)、トリエチルアミン78.4g(774mmol)、脱水クロロホルム500gを混合し攪拌し、得られた混合液に3-チアゾールカルボン酸クロリド57.1g(387mmol)を氷冷下で、滴加した。その後混合液を室温に昇温して攪拌後、水中に投入した。分離した有機層を水及び塩酸で洗浄した。得られた有機層から、減圧下溶剤を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄して、ヘプタン-酢酸エチル3/1(v/v)で結晶化させた。さらにヘプタン-酢酸エチル4/1(v/v)で洗浄することにより化合物(xxi-b)を主成分とする固体77.2gを得た。収率は2,5-ジメトキシアニリン基準で75%であった。

10

## 【0314】

[化合物(xxi-c)の合成例]

化合物(xxi-b)を77g(291.0mmol)、2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジホスフェタン-2,4-ジスルフィド(ローソン試薬)61.3g(151.0mmol)、トルエン500gを混合し、80℃に昇温して攪拌した。冷却後濃縮して、ローソン試薬の分解物と化合物(xxi-c)を主成分とする橙色粘長液体を得た。

## 【0315】

[化合物(xxi-d)の合成例]

前項で得られた化合物(xxi-c)を主成分とする混合物、水酸化ナトリウム70.0g(1748mmol)、水750gを混合し、氷冷下で攪拌した。得られた混合液にフェリシアン化カリウム245.0g(744mmol)を含む水溶液を、氷冷下に加え、攪拌し、析出した固体を冷水及びヘキサンで洗浄し、熱エタノールで洗浄することにより化合物(xxi-d)45.9gを得た。収率は化合物(xxi-b)基準で57%であった。

20

## 【0316】

[化合物(xxi-a)の合成例]

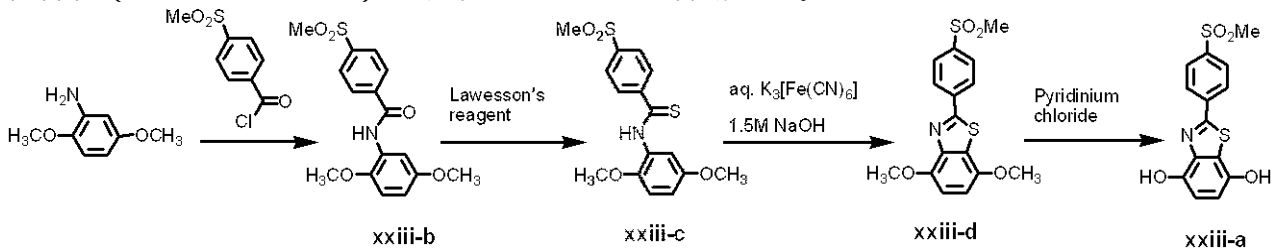
化合物(xxi-d)を45.0g(144.2mmol)と塩化ピリジニウム225.0g(5倍質量)を混合し、180℃に昇温して二時間攪拌した。冷却後、水を加え、得られた沈殿を水、ヘキサン、トルエンで洗浄して、化合物(xxi-a)を主成分とする固体39.9gを得た。収率は化合物(xxi-d)基準で100%であった。

30

## 【0317】

(化合物(xxiii-a)の製造例)

化合物(xxiii-a)は以下のスキームで合成した。



40

## 【0318】

[化合物(xxiii-b)の合成例]

2,5-ジメトキシアニリン38.3g(250mmol)、トリエチルアミン50.5g(500mmol)、脱水クロロホルム200gを混合し攪拌し、さらに4-メチルスルホニル安息香酸クロリド54.6g(250mmol)を氷冷下で、加えた。その後、混合液を室温に昇温して攪拌後、水中に投入した。分離した有機層を水及び塩酸で洗浄した。得られた有機層から、減圧下溶剤を留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄して、ヘプタン-酢酸エチル3/1(v/v)で結晶化させた。さらにヘプタン-酢酸エチル3/1(v/v)で洗浄することにより化合物(xxiii-b)を白色結晶として52.

50

2 g を得た。収率は 2, 5 - ジメトキシアニリン基準で 62 % であった。

【0319】

[化合物 (xxiii - c) の合成例]

化合物 (xxiii - b) を 54.5 g (155.0 mmol)、2, 4 - ビス(4 - メトキシフェニル) - 1, 3 - ジチア - 2, 4 - ジホスフェタン - 2, 4 - ジスルフィド (ローソン試薬) 64.7 g (160.0 mmol)、トルエン 500 g を混合し、80 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後濃縮して、ローソン試薬の分解物と化合物 (xxiii - c) を主成分とする赤色粘長液体を得た。

【0320】

[化合物 (xxiii - d) の合成例]

前項で得られた化合物 (xxiii - c) を主成分とする混合物、水酸化ナトリウム 37.2 g (930 mmol)、水 380 g を混合し、氷冷下で攪拌した。得られた混合液にフェリシアン化カリウム 163.5 g (497 mmol) を含む水溶液を、氷冷下で加え、攪拌し、析出した固体を冷水及びヘキサンで洗浄し、熱エタノールで洗浄、さらにトルエンから再結晶することにより化合物 (xxiii - d) 25.2 g を得た。収率は化合物 (xxiii - b) 基準で 47 % であった。

【0321】

[化合物 (xxiii - a) の合成例]

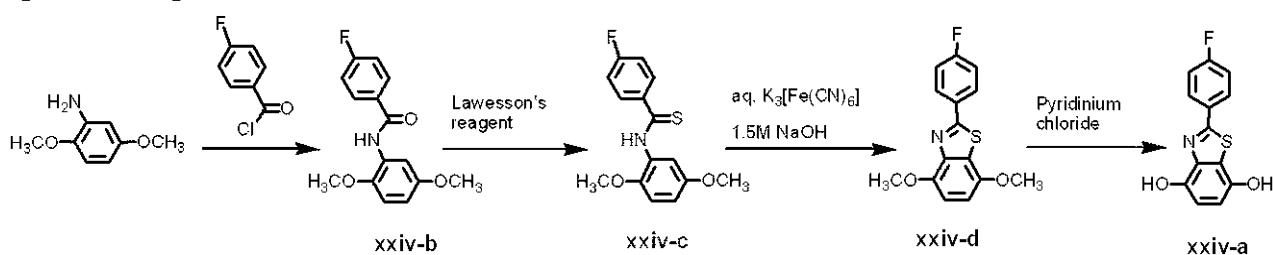
化合物 (xxiii - d) を 10.0 g (28.6 mmol) と塩化ピリジニウム 100.0 g (10 倍質量) を混合し、180 に昇温して二時間攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を水、ヘキサン、トルエンで洗浄して、化合物 (xxiii - a) を主成分とするオフホワイト固体 7.8 g を得た。収率は化合物 (xxiii - d) 基準で 85 % であった。

【0322】

(化合物 (xxiv - a) の合成例)

化合物 (vi - a) の合成例において、原料の 4 - プロモベンゾイルクロリドに変えて、4 - フルオロベンゾイルクロリドを用いた以外は同様の手法で、下記の反応スキームに従い、化合物 (xxiv - a) を合成した。

【0323】

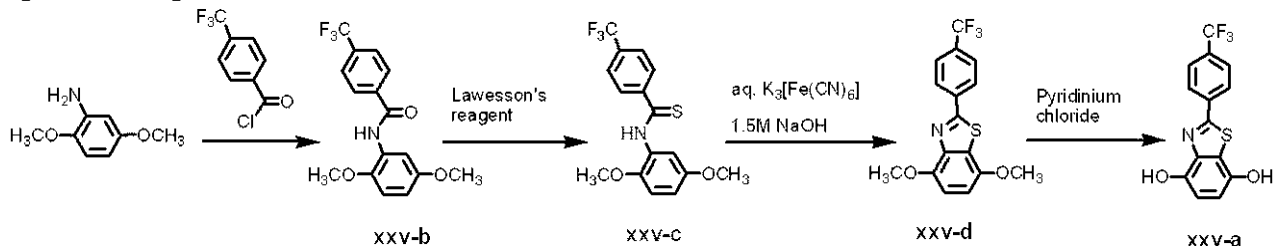


【0324】

(化合物 (xxv - a) の合成例)

化合物 (vi - a) の合成例において、原料の 4 - プロモベンゾイルクロリドに変えて、4 - トリフルオロメチルベンゾイルクロリドを用いた以外は同様の手法で、下記の反応スキームに従い、化合物 (xxv - a) を合成した。

【0325】



【0326】

< 化合物 (v' - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (v' - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (v' - 1) を得た。収率は化合物 (v' - a) 基準で 73% であった。

【0327】

化合物 (v' - 1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.45 ~ 1.90 (m、24H)、2.29 ~ 2.83 (m、15H)、3.92 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.20 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.86 ~ 7.01 (m、8H)、7.23 (m、2H)、7.98 ~ 8.11 (m、3H)

10

【0328】

得られた化合物 (v' - 1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (v' - 1) は、昇温時において、127 から 154 までスメクチック相を呈し、154 から 217 までネマチック相を呈し、降温時において、217 から 113 までネマチック相を呈した。

【0329】

< 化合物 (vi - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (vi - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (vi - 1) を得た。収率は化合物 (vi - a) 基準で 84% であった。

20

【0330】

< 化合物 (x - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (x - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (x - 1) を得た。収率は化合物 (x - a) 基準で 84% であった。

【0331】

化合物 (x - 1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.43 ~ 1.83 (m、24H)、2.29 ~ 2.82 (m、12H)、3.92 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.20 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.86 ~ 7.02 (m、8H)、7.12 (dt、1H)、7.18 (s、2H)、7.51 (dd、1H)、7.63 (dd、1H)

30

【0332】

得られた化合物 (x - 1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (x - 1) は、昇温時において、101 から 106 までスメクチック相を呈し、106 から 180 以上までネマチック相を呈し、降温時において、81 までネマチック相を呈し結晶化した。

【0333】

< 化合物 (xi - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (xi - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (xi - 1) を得た。収率は化合物 (xi - a) 基準で 55% であった。

40

【0334】

化合物 (xi - 1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) (ppm) 1.43 ~ 1.83 (m、24H)、2.29 ~ 2.82 (m、12H)、3.92 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.20 (t、4H)、5.81 ~ 5.85 (dd、2H)、6.08 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.45 (m、2H)、6.86 ~ 7.03 (m、8H)、7.12 (dt、1H)、7.19 (s、2H)、7.44 (dd、1H)、7.62 (dd、1H)、7.98 (dd、1H)

【0335】

50

得られた化合物 (x i - 1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (x i - 1) は、昇温時において、1 1 1 から 1 2 5 までスメクチック相を呈し、1 2 5 から 2 4 2 までネマチック相を呈し、降温時において、2 4 2 から 8 2 までネマチック相を呈した。

【0336】

< 化合物 (x v i - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (x v i - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (x v i - 1) を得た。収率は化合物 (x v i - a) 基準で 78% であった。

【0337】

化合物 (x v i - 1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) 1.45 ~ 1.86 (m、24H)、2.35 ~ 2.83 (m、18H)、3.92 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.19 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.86 ~ 7.01 (m、8H)、7.13 (s、1H)、7.20 (s、2H)、7.66 (s、2H)

10

【0338】

得られた化合物 (x v i - 1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (x v i - 1) は、昇温時において、91 から 100 までスメクチック相を呈し、100 から 210 までネマチック相を呈し、熱重合した。

【0339】

< 化合物 (x v i i - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (x v i i - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (x v i i - 1) を得た。収率は化合物 (x v i i - a) 基準で 53% であった。

20

【0340】

化合物 (x v i i - 1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) 1.45 ~ 1.86 (m、24H)、2.35 ~ 2.83 (m、12H)、3.93 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.20 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.87 ~ 7.00 (m、8H)、7.44 (2s、1H)、7.50 (m、3H)、8.02 ~ 8.06 (m、2H)

30

【0341】

得られた化合物 (x v i i - 1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (x v i i - 1) は、昇温時において、129 から 148 までスメクチック相を呈し、148 から 186 までネマチック相を呈し、降温時において、186 から 105 までネマチック相を呈した。

【0342】

< 化合物 (x v i i i - 1) の第一経路での合成例 >

化合物 (v - 1) の合成例における、原料の化合物 (v - a) を化合物 (x v i i i - a) に変える以外は同様の方法にて、化合物 (x v i i i - 1) を得た。収率は化合物 (x v i i i - a) 基準で 82% であった。

40

【0343】

化合物 (x v i i i - 1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (ppm) 1.45 ~ 1.86 (m、24H)、2.35 ~ 2.87 (m、18H)、3.92 ~ 3.97 (t、4H)、4.15 ~ 4.20 (t、4H)、5.80 ~ 5.84 (dd、2H)、6.07 ~ 6.18 (m、2H)、6.37 ~ 6.44 (m、2H)、6.86 ~ 7.00 (m、8H)、7.32 ~ 7.35 (d、2H)

【0344】

得られた化合物 (x v i i - 1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (x v i i - 1) は、昇温時において、124 から 166 まで

50

スメクチック相を呈し、166 から199 までネマチック相を呈し、降温時において、199 から79 までネマチック相を呈した。

## 【0345】

<化合物(xix-1)の第一経路での合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(v-a)を化合物(xix-a)に変える以外は同様の方法にて、化合物(xix-1)を得た。収率は化合物(xix-a)基準で78%であった。

## 【0346】

化合物(xix-1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.45~1.82 (m、24H)、2.34~2.83 (m、12H)、3.92~3.97 (t、4H)、4.15~4.20 (t、4H)、5.80~5.84 (dd、2H)、6.07~6.18 (m、2H)、6.37~6.44 (m、2H)、6.59 (br、m、1H)、6.86~7.00 (m、8H)、7.20 (2s、3H)、7.59 (s、1H)

10

## 【0347】

得られた化合物(xix-1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(xix-1)は、昇温時において、91 から130 までスメクチック相を呈し、130 から180 以上までネマチック相を呈し、降温時において、62 までネマチック相を呈し結晶化した。

## 【0348】

<化合物(xx-1)の第一経路での合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(v-a)を化合物(xx-a)に変える以外は同様の方法にて、化合物(xx-1)を得た。収率は化合物(xx-a)基準で40%であった。

20

## 【0349】

化合物(xx-1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.45~1.86 (m、24H)、2.35~2.80 (m、12H)、3.92~3.97 (t、4H)、4.15~4.20 (t、4H)、5.80~5.84 (dd、2H)、6.07~6.18 (m、2H)、6.37~6.44 (m、2H)、6.86~7.02 (m、8H)、7.19 (s、2H)、7.40 (d、2H)

30

## 【0350】

得られた化合物(xx-1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(xx-1)は、昇温時において、110 から114 までスメクチック相を呈し、114 から160 以上までネマチック相を呈し、降温時において、69 までネマチック相を呈し結晶化した。

## 【0351】

<化合物(xxi-1)の第一経路での合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(v-a)を化合物(xxi-a)に変える以外は同様の方法にて、化合物(xxi-1)を得た。収率は化合物(xxi-a)基準で71%であった。

40

## 【0352】

化合物(xxi-1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.43~1.86 (m、24H)、2.35~2.84 (m、12H)、3.90~3.97 (t、4H)、4.15~4.19 (t、4H)、5.80~5.84 (dd、2H)、6.07~6.18 (m、2H)、6.37~6.44 (m、2H)、6.86~7.00 (m、8H)、7.22 (s、2H)、8.21 (d、1H)、8.88 (d、1H)

## 【0353】

得られた化合物(xxi-1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(xxi-1)は、昇温時において、162 から246 までネマチック相を呈し、降温時において、246 から120 までネマチック相を呈した。

50

## 【0354】

<化合物(x x i i i - 1)の第一経路での合成例>

化合物(v - 1)の合成例における、原料の化合物(v - a)を化合物(x x i i i - a)に変える以外は同様の方法にて、化合物(x x i i i - 1)を得た。収率は化合物(x x i i i - a)基準で46%であった。

【0355】

化合物(x x i i i - 1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>): (ppm) 1.44~1.86(m、24H)、2.35~2.84(m、12H)、3.11(s、3H)、3.92~3.97(t、4H)、4.15~4.20(t、4H)、5.80~5.84(dd、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.37~6.44(m、2H)、6.86~7.02(m、8H)、7.25(s、2H)、8.08(d、2H)、8.23(d、2H)

10

【0356】

得られた化合物(x x i i i - 1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(x x i i i - 1)は、昇温時において、137 から146までスメクチック相を呈し、146 から170 以上までネマチック相を呈し、降温時において、78 までネマチック相を呈し結晶化した。

【0357】

<化合物(x x i v - 1)の第一経路での合成例>

化合物(v - 1)の合成例における、原料の化合物(v - a)を化合物(x x i v - a)に変える以外は同様の方法にて、化合物(x x i v - 1)を得た。収率は化合物(x x i v - a)基準で54%であった。

20

【0358】

化合物(x x i v - 1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>): (ppm) 1.44~1.90(m、24H)、2.34~2.81(m、12H)、3.92~4.00(t、4H)、4.15~4.20(t、4H)、5.79~5.84(m、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.36~6.44(m、2H)、6.86~7.02(m、8H)、7.14~7.21(m、4H)、8.00~8.07(m、2H)

【0359】

化合物(x x i v - 1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。温度を上げていくと95 付近でネマチック相に変わった。さらに温度を上げていくと212 付近で等方相に変わった。ここから温度を下げていくと、212 付近でネマチック相に変わり、86 付近で結晶に変わった。すなわち、化合物(x x i v - 1)は、昇温時において、95 から212 までネマチック相を呈し、降温時において、212 から86 までネマチック相を呈することが分かった。

30

【0360】

<化合物(x x v - 1)の第一経路での合成例>

<化合物(x x v - 1)の第一経路での合成例>

化合物(v - 1)の合成例における、原料の化合物(v - a)を化合物(x x v - a)に変える以外は同様の方法にて、化合物(x x v - 1)を得た。収率は化合物(x x v - a)基準で77%であった。

40

【0361】

化合物(x x v - 1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>): (ppm) 1.44~1.90(m、24H)、2.35~2.82(m、12H)、3.92~3.98(t、4H)、4.15~4.21(t、4H)、5.79~5.84(m、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.36~6.44(m、2H)、6.86~7.02(m、8H)、7.21~7.29(m、2H)、7.74~7.78(d、2H)、8.13~8.17(d、2H)

【0362】

化合物(x x v - 1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。温度を上げていくと135 付近でネマチック相に変わった。さらに温度を上げていく

50

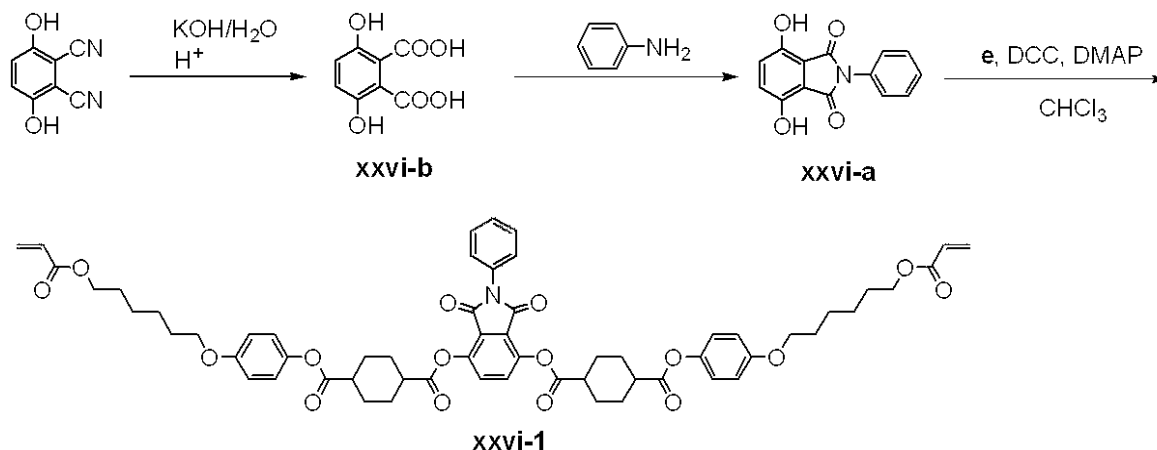
と193 付近で等方相に変わった。ここから温度を下げていくと、193 付近でネマチック相に変わり、114 付近で結晶に変わった。すなわち、化合物(xxiv-1)は、昇温時において、135 から193 までネマチック相を呈し、降温時において、193 から114 までネマチック相を呈することが分かった。

【0363】

さらに同様に第一経路によってベンゾチアゾール以外の重合性液晶も合成可能であった。液晶分子の合成方法を以下に示す。

【0364】

化合物xxvi-1は以下のスキームにしたがって製造した。



【0365】

(化合物(xxvi-b)の合成例)

2,3-ジシアノヒドロキノン10.0g(62mmol)、水酸化カリウム35.0g(624mmol)及び水70.0gを混合し、混合液を攪拌しながら100で加熱した。得られた混合液を室温まで冷却し、硫酸40.0gを加えさらに攪拌した。得られた混合液に酢酸エチルを加えて攪拌し、有機層を取り出した。得られた有機層を減圧濃縮し、溶媒を除去した後、真空乾燥させて、化合物(xxvi-b)を8.5g(42.6mmol)得た。収率は2,3-ジシアノヒドロキノン基準で68%であった。

【0366】

(化合物(xxvi-a)の合成例)

化合物(xxvi-b)2.5g(12.6mmol)、アニリン2.5g(26.5mmol)及びテトラヒドロフラン50.0gを混合し、混合液を攪拌しながら100で加熱した。得られた混合液を室温まで冷却し、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド3.1g(15.1mmol)をテトラヒドロフラン9.4gに溶解させ、室温で滴下した後、攪拌しながら60で加熱した。得られた混合液を濾過後、得られた有機層を減圧濃縮し、溶媒を除去した後、メタノールを加えて攪拌した。生成した沈殿を濾過後、真空乾燥して、化合物(xxvi-a)を0.4g(1.6mmol)得た。収率は化合物(xxvi-b)基準で12%であった。

【0367】

(化合物(xxvi-1)の合成例)

化合物(xxvi-a)0.3g(1.2mmol)、4-ジメチルアミノピリジンを0.03(0.3mmol)、化合物(e)を1.2g(2.8mmol)、クロロホルム24gを混合した。続いて、得られた混合液に、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド0.9g(4.2mmol)をクロロホルム4.7gに溶解させた液を、室温で滴下し、攪拌した。得られた混合液を濾過後、2N塩酸12gを入れて攪拌し、液体を分液し、有機層を取り出した。この有機層の溶媒を留去した後、メタノールを加えて攪拌した。生成した沈殿を濾過後、真空乾燥して、化合物(xxvi-1)が0.7g得られた。収率は、xxvi-a基準で54%であった。

【0368】

10

20

30

40

50

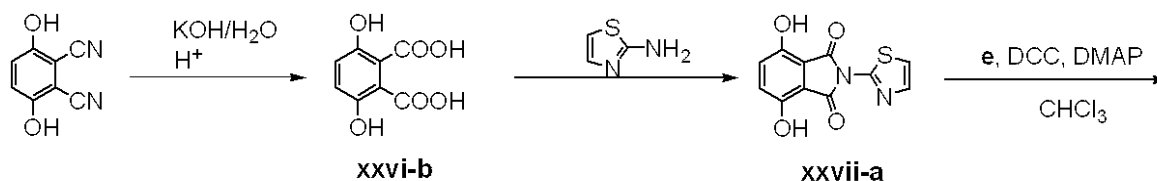


化合物 (xxvi-1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.66 (m、14H)、2.72 (m、4H)、2.57 (m、2H)、3.94 (t、4H)、4.17 (t、4H)、5.80 (d、2H)、6.12 (m、2H)、6.43 (d、2H)、6.91 (m、8H)、7.42 (m、7H)

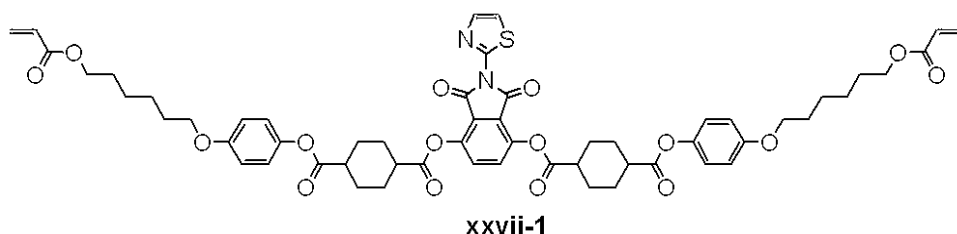
【0369】

化合物 xxvii-1 は以下のスキームにしたがって製造した。

【0370】



10



【0371】

20

(化合物 (xxvii-a) の合成例)

化合物 (xxvi-b) 2.5 g (12.6 mmol)、2-アミノチアゾール 2.7 g (26.5 mmol) 及びテトラヒドロフラン 50.0 g を混合し、得られた混合液を攪拌しながら 100 で加熱した。得られた混合液を室温まで冷却し、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 3.1 g (15.1 mmol) をテトラヒドロフラン 9.4 g に溶解させた液を、室温で滴下した後、攪拌した。得られた混合液を濾過後、得られた有機層を減圧濃縮し、溶媒を除去した後、メタノールを加えて攪拌した。生成した沈殿を濾過後、真空乾燥して、化合物 (xxvii-a) を 0.4 g (1.5 mmol) 得た。収率は化合物 (xxvi-b) 基準で 13% であった。

【0372】

30

(化合物 (xxvii-1) の合成例)

化合物 (xxvii-a) 0.3 g (1.1 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 0.03 (0.3 mmol)、化合物 (e) 1.2 g (2.8 mmol)、及びクロロホルム 23 g を混合した。得られた混合液に、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 0.9 g (4.2 mmol) をクロロホルム 4.6 g に溶解させた液を、室温で滴下し、攪拌した。得られた混合液を濾過後、2N塩酸 12 g を入れて攪拌後、液体を分液し、有機層を取り出した。この有機層の溶媒を留去した後、メタノールを加えて攪拌した。生成した沈殿を濾過後、真空乾燥して、化合物 (xxvii-1) が 0.3 g 得られた。収率は、xxvii-a 基準で 25% であった。

【0373】

40

化合物 (xxvii-1) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.66 (m、14H)、2.72 (m、4H)、2.57 (m、2H)、3.94 (t、4H)、4.17 (t、4H)、5.80 (d、2H)、6.14 (m、2H)、6.43 (d、2H)、6.91 (m、8H)、7.26 (d、1H)、7.49 (s、2H)、7.80 (d、1H)

【0374】

得られた化合物 (xxvii-1) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (xxvii-1) は、昇温時において、143 から 152 までスメクチック相を呈し、152 から 186 までネマチック相を呈し、降温時において、99 までネマチック相を呈し結晶化した。

50

## 【0375】

<化合物(i-1)の第一経路での合成例>

<化合物(x xv - 1)の第一経路での合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(v-a)を化合物1,4-ジヒドロキシアントラキノンに変える以外は同様の方法にて、化合物(i-1)を得た。収率は1,4-ジヒドロキシアントラキノン基準で34%であった。

## 【0376】

化合物(i-1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.43~1.86(m、24H)、2.35~2.84(m、12H)、3.90~3.97(t、4H)、4.15~4.19(t、4H)、5.80~5.84(dd、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.37~6.44(m、2H)、6.86~7.00(m、8H)、7.40~7.48(m、2H)、7.74~7.79(m、2H) 8.17~8.25(m、2H)

10

## 【0377】

得られた化合物(i-1)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(i-1)は、昇温時において、125 から128 までスメクチック相を呈し、128 から200 以上までネマチック相を呈し、降温時において、106 までネマチック相を呈し結晶化した。

## 【0378】

<化合物(x x v i i i - 1)の第一経路での合成例>

化合物(e) 12.5 g (30 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン0.4 (3 mmol)、1,5-ジヒドロキシアントラキノン2.9 g (12 mmol)、及びクロロホルム100 gを混合した。得られた混合液に、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド9.3 g (45 mmol)をクロロホルム25 gに溶解させた液を、室温で滴下し、攪拌した。その後、1N塩酸124 gを入れて攪拌し、濾過して固形物を取り除いて得られた液体を分液し、有機層を取り出した。この有機層の溶媒を留去した後、メタノールを添加し、濾過して、固形物を取り出した。得られた固形物を乾燥すると、化合物(x x v i i i - 1)が10.5 g得られた。収率は、1,5-ジヒドロキシアントラキノン基準で84%であった。

20

## 【0379】

化合物(x x v i i i - 1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>); 1.44~1.89(m、24H)、2.31~2.81(m、12H)、3.92~3.97(m、4H)、4.15~4.21(m、4H)、5.79~5.85(m、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.36~6.44(m、2H)、6.86~7.02(m、8H)、7.36~7.40(m、2H)、7.74~7.81(m、2H) 8.17~8.22(m、2H)

30

## 【0380】

<化合物(x x i x - 1)の第一経路での合成例>

化合物(e) 12.5 g (30 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン0.4 (3 mmol)、1,2-ジヒドロキシアントラキノン2.9 g (12 mmol)、及びクロロホルム100 gを混合した。得られた混合液にN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド9.3 g (45 mmol)をクロロホルム25 gに溶解させた液を、室温で滴下し、攪拌した。その後、1N塩酸124 gを入れて攪拌し、濾過して固形物を取り除いて得られた液体を分液し、有機層を取り出した。この有機層の溶媒を留去した後、メタノールを添し、濾過して、固形物を取り出した。得られた固形物を乾燥すると、化合物(x x i x - 1)が10.3 g得られた。収率は、1,2-ジヒドロキシアントラキノン基準で82%であった。この化合物に熱をかけて、相転移温度を確認したところ、液晶相は観測されず、105 にて溶解した。

40

## 【0381】

化合物(x x i x - 1)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.44~1.8

50

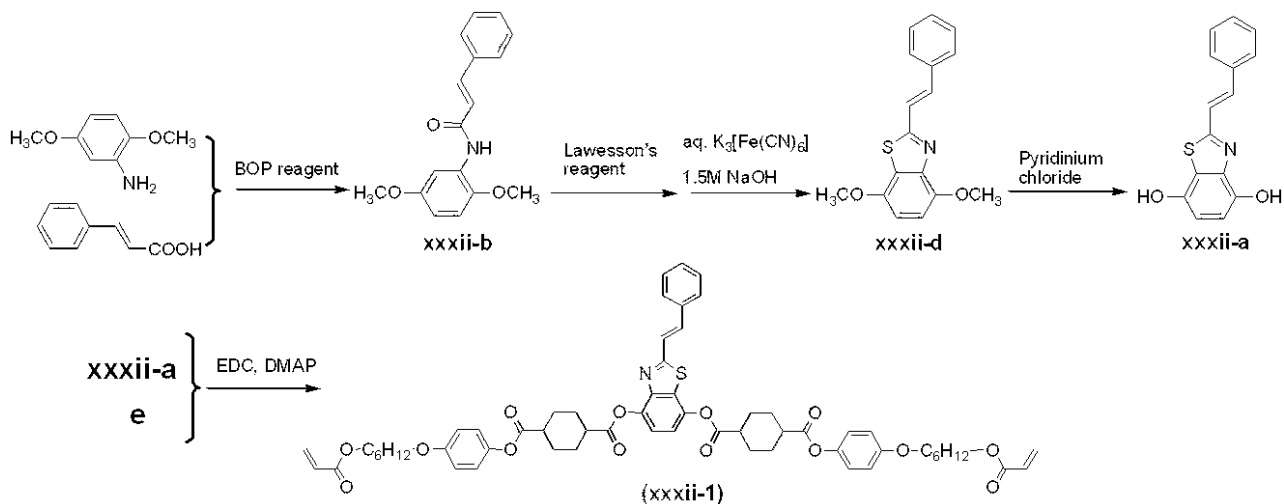
3 (m、2.4 H)、2.29 ~ 2.82 (m、1.2 H)、3.91 ~ 3.97 (m、4 H)、4.14 ~ 4.20 (m、4 H)、5.79 ~ 5.84 (m、2 H)、6.07 ~ 6.18 (m、2 H)、6.36 ~ 6.44 (m、2 H)、6.85 ~ 7.02 (m、8 H)、7.59 ~ 7.64 (d、1 H)、7.75 ~ 7.83 (m、2 H) 8.20 ~ 8.34 (m、3 H)

【0382】

<化合物 (xxxii-1) の第一経路での合成例>

化合物 (xxxii-1) は以下のスキームにしたがって製造した。

【0383】



10

20

【0384】

[化合物 (xxxii-b) の合成例]

トランス-桂皮酸 23 g (155 mmol)、1H-ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスフェート 75.5 g (171 mmol)、トリエチルアミン 15.7 g (155 mmol)、ジメチルアミノピリジン 1.9 g (15.5 mmol)、及び脱水ジメチルアセトアミド 200 g を混合して氷冷下、遮光して攪拌し、得られた混合液に、2,5-ジメトキシアニリン 24.6 g (155 mmol) を加えて 0 で 8 時間、室温で終夜攪拌した。得られた溶液をメチルイソブチルケトンで抽出して、飽和炭酸ナトリウム水溶液と 3 回分液した。有機層を回収し、減圧濃縮後、メタノールで結晶化させた。結晶を濾過により回収し、真空乾燥させた。また、一方でメタノール溶液を室温で終夜静置し再結晶した。結晶を同様に回収し真空乾燥させた。両者を併せて、再度冷メタノールで洗浄、乾燥することにより、化合物 (xxxii-b) を主成分とする淡灰色粉末 38.6 g を得た。収率は 2,5-ジメトキシアニリン基準で 88% であった。

30

【0385】

[化合物 (xxxii-c) の合成例]

化合物 (xxxii-b) を 30 g (106.0 mmol)、2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジホスフェタン-2,4-ジスルフィド(ローソン試薬) 22.27 g (55.0 mmol)、及びトルエン 500 g を混合し、80 に昇温して攪拌した。得られた混合液を冷却後濃縮して、ローソン試薬の分解物と化合物 (xxxii-c) を主成分とする赤色粘性固体を得た。

40

【0386】

[化合物 (xxxii-d) の合成例]

前項で得られた化合物 (xxxii-c) を主成分とする混合物、水酸化ナトリウム 25.4 g (636 mmol)、水 750 g を混合し、氷冷下で攪拌した。続いて、得られた混合液に、フェリシアン化カリウム 95.1 g (289 mmol) を含む水溶液を、氷冷下に加え、攪拌し、析出した固体を冷水及びヘキサンで洗浄し、熱メタノールで懸洗することにより化合物 (xxxii-d) を黄色粉末として 17.7 g を得た。収率は化合

50

物 ( x x x i i - b ) 基準で 5 6 % であった。

【 0 3 8 7 】

[ 化合物 ( x x x i i - a ) の合成例 ]

化合物 ( x x x i i - d ) を 1 0 . 6 g ( 3 5 . 7 m m o l ) と塩化ピリジニウム 1 0 6 . 0 g ( 1 0 倍質量 ) を混合し、 1 8 0 に昇温して二時間攪拌した。得られた混合液を冷却後、水を加え、得られた沈殿を水及びヘキサンで洗浄して、化合物 ( x x x i i - a ) を主成分とする固体 1 0 . 8 g を得た。収率は化合物 ( x x x i i - d ) 基準で 1 1 0 % であった。

【 0 3 8 8 】

( 化合物 ( x x x i i - 1 ) の合成例 )

化合物 ( x x x i i - a ) 0 . 5 4 g ( 2 . 0 1 m m o l ) 、 4 - ジメチルアミノピリジン 0 . 0 2 ( 0 . 2 m m o l ) 、 化合物 ( e ) 1 . 7 6 g ( 4 . 2 1 m m o l ) 、 及びクロロホルム 3 0 g を混合した。得られた混合液に、 1 - エチル - 3 - ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) カルボジイミド塩酸塩 0 . 9 2 g ( 4 . 8 1 m m o l ) を加えて、攪拌した。得られた混合液をセライト濾過後、減圧濃縮した。粗精製物をクロロホルム 1 0 0 % を溶離液としたカラムクロマトグラフィーによって展開後、クロロホルム 9 5 % 、アセトン 5 % 溶離液にて展開した。橙色の吸着バンドを回収後、減圧濃縮し、エタノールで結晶化させた。結晶を濾過により回収後、さらにヘプタンで洗浄し真空乾燥させることにより、化合物 ( x x x i i - 1 ) が白色粉末として 1 . 2 1 g 得られた。収率は、 x x x i i - a 基準で 5 6 % であった。

【 0 3 8 9 】

化合物 ( x x x i i - 1 ) の  $^1\text{H-NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) : ( ppm ) 1 . 4 4 ~ 1 . 8 3 ( m , 2 4 \text{H} ) 、 2 . 3 4 ~ 2 . 8 4 ( m , 1 2 \text{H} ) 、 3 . 9 2 ~ 3 . 9 7 ( t , 4 \text{H} ) 、 4 . 1 5 ~ 4 . 2 0 ( t , 4 \text{H} ) 、 5 . 7 9 ~ 5 . 8 4 ( d d , 2 \text{H} ) 、 6 . 0 7 ~ 6 . 1 8 ( m , 2 \text{H} ) 、 6 . 3 7 ~ 6 . 4 3 ( m , 2 \text{H} ) 、 6 . 8 7 ~ 7 . 0 1 ( m , 8 \text{H} ) 、 7 . 1 9 ( s , 2 \text{H} ) 、 7 . 3 4 ~ 7 . 5 9 ( m , 7 \text{H} )

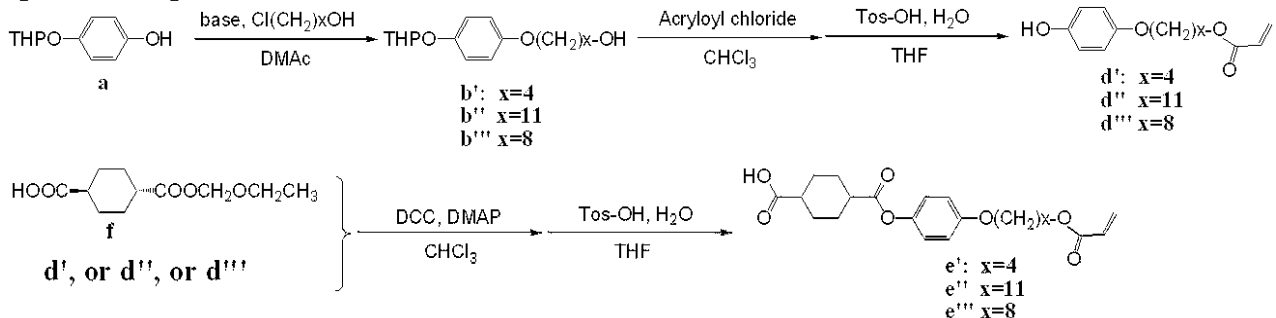
【 0 3 9 0 】

得られた化合物 ( x x x i i - 1 ) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 ( x x x i i - 1 ) は、昇温時において、 1 2 5 から 1 8 0 以上までネマチック相を呈し、降温時において、 5 5 までネマチック相を呈し、結晶化した。

【 0 3 9 1 】

さらに同様に化合物 ( e ) のアルキル鎖長を換えれば第一経路と同様の手法で化合物 ( v - 2 ) 、 ( v - 3 ) 、 ( v - 4 ) が合成できる。以下に夫々の化合物の合成例を示す。

【 0 3 9 2 】



【 0 3 9 3 】

化合物 ( b ' ) 、 はアルキル鎖長のみ異なる化合物 ( b ) と全く同様の手法で合成可能

であった。同様に化合物(d')、は化合物(d)と、化合物(e')は化合物(e)とそれぞれ同様の手法で合成可能であった。

【0394】

(化合物(b'')の合成例)

モノテトラヒドロピラニル保護ヒドロキノン(a)59.5g(307mmol)、水酸化ナトリウム21.7g(543mmol)、11-プロモウンデカノール70g(279mmol)及びジメチルアセトアミド280gを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、90℃で、その後110℃で撹拌した。その後室温まで冷却し、混合液を純水1680gに注ぎ、析出した沈殿を濾過により回収した。次に沈殿を6規定水酸化ナトリウム水溶液400mLで洗浄後、ヘプタンで洗浄し、真空乾燥させて、化合物(b'')を83g得た。収率は11-プロモウンデカノール基準で82%であった。

10

【0395】

(化合物(d'')の合成例)

化合物(b'')を80g(219mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、N,N-ジメチルアニリン61.2g(505mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン1.00g及びクロロホルムを混合した。得られた混合液に、窒素雰囲気、氷冷下でアキロイルクロリド29.8g(329mmol)を滴下し、室温まで戻したのち撹拌した。反応終了を確認後、2規定塩酸水溶液、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、回収した有機層を濃縮して中間体を得た。得られた中間体にメタノール700mLを加え、パラトルエンスルホン酸3.34g(18mmol)、水3gを加えた。溶液を60℃で三時間撹拌した。反応終了を確認後、溶液に純水1400gを加えて結晶化させ、これを回収した。得られた白色粉末を水/メタノール2/1(v/v)で懸洗し、さらにヘプタンで洗浄、真空乾燥して、化合物(d'')を62g得た。収率は化合物(b'')基準で84%であった。

20

【0396】

(化合物(e'')の合成例)

化合物(d'')を40.3g(120mmol)、ジメチルアミノピリジン1.49g(12.2mmol)、トランス1,4-シクロヘキサジカルボンモノエトキシメチルエステル(化合物(f))28g(122mmol)、及びクロロホルム150mLを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、氷冷して撹拌し、ジシクロヘキシルカルボジイミド27.3g(132mmol)の50mLクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、室温にて撹拌した。反応溶液にクロロホルム200mL及びヘプタン200mLを加えて沈殿を濾過した。濾液を回収して、2N-塩酸水溶液で洗浄した。有機層を回収し、不溶成分を濾過後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過後、溶媒を除去して中間体を得た。

30

【0397】

前項で得られた中間体、純水2.34g(130mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物3.95g(20.8mmol)、及びTHF200mLを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、70℃に加温後、3時間撹拌した。室温まで放冷後、沈殿を濾過にて除去し、室温で溶液を減圧濃縮させた。残渣にヘプタン200mLを加えた。析出した沈殿を濾取し、純水で洗浄後、真空乾燥させた。得られた粉末をクロロホルムに再溶解させ、シリカゲルを通して濾過した。濾液を回収し、クロロホルム400mL及びヘプタンを加えて結晶化させた。得られた粉末を濾取、真空乾燥を経て、化合物(e'')44.4gを得た。収率は化合物(d'')基準、二工程で82%であった。

40

【0398】

(化合物(b''')の合成例)

モノテトラヒドロピラニル保護ヒドロキノン(a)88.5g(455mmol)、水酸化ナトリウム35.5g(888mmol)、8-クロロオクタノール75g(455mmol)、及びジメチルアセトアミド300gを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気

50

下、90 で、その後100 で2時間攪拌した。その後室温まで冷却し、混合液を純水600gに注ぎ、析出した沈殿を濾過により回収した。ついで沈殿を6規定水酸化ナトリウム水溶液400mLで洗浄後、ヘプタンで洗浄し、真空乾燥させて、化合物(b''')を132g得た。収率は8-クロロオクタノール基準で90%であった。

【0399】

(化合物(d''')の合成例)

化合物(b''')を100g(310mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、N,N-ジメチルアニリン86.4g(713mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン1.00g、及びクロロホルムを混合した。得られた混合液に、窒素雰囲気、氷冷下でアキロイルクロリド42.11g(465mmol)を滴下し、室温まで戻したのち2時間攪拌した。反応終了を確認後、2規定塩酸水溶液、飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄、回収した有機層を濃縮して中間体を得た。得られた中間体にメタノール300mLを加え、パラトルエンシルホン酸3.34g(18mmol)、水3gを加えた。溶液を60 で三時間攪拌させた。反応終了を確認後、純水1400gを加えて結晶化させ、これを回収した。得られた粉末を水メタノール2/1(v/v)で懸洗し、さらにヘプタンで洗浄、真空乾燥して、化合物(d''')を72g得た。収率は化合物(b''')基準で79%であった。

10

【0400】

(化合物(e''')の合成例)

化合物(d''')を25.1g(86mmol)、ジメチルアミノピリジン1.06g(8.7mmol)、トランス1,4-シクロヘキサジカルボン酸モノエトキシメチルエステル(化合物(f))20g(86.9mmol)、及びクロロホルム70mLを混合した。得られた混合液を、窒素雰囲気下、氷冷して攪拌し、ジシクロヘキシルカルボジイミド19.5g(95mmol)の50mLクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、室温にて攪拌した。反応溶液にクロロホルム200mL及びヘプタン200mLを加えて沈殿を濾過した。濾液を回収して、2N-塩酸水溶液で洗浄した。有機層を回収し、不溶成分を濾過後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過後、溶媒を除去して中間体を得た。

20

【0401】

前項で得られた中間体、純水1.46g(81mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、パラトルエンシルホン酸一水和物2.46g(12.9mmol)、及びTHF200mLを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、70 に加温後、2時間攪拌した。室温まで放冷後、沈殿を濾過にて除去し、室温で減圧濃縮し、残渣に純水800mLを加えた。析出した沈殿を濾取し、純水で洗浄後、真空乾燥した。得られた粉末をエタノール・水2/3(v/v)で洗浄後、さらにヘプタンで洗浄した。得られた粉末を濾取、真空乾燥して、化合物(e''')30.1gを得た。収率は化合物(d''')基準、二工程で84%であった。

30

【0402】

<化合物(v-2)の第一経路での合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(e)を化合物(e')に変える以外は同様の方法にて、化合物(v-2)を得た。収率は化合物(v-a)基準で72%であった。

40

【0403】

化合物(v-2)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.45~1.83(m、16H)、2.35~2.85(m、12H)、3.94~3.97(t、4H)、4.16~4.21(t、4H)、5.81~5.84(dd、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.37~6.44(m、2H)、6.87~7.02(m、8H)、7.27(d、2H)、8.19~8.23(d、2H)、8.34~8.38(d、2H)

【0404】

<化合物(v-3)の第一経路での合成例>

50

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(e)を化合物(e'')に変える以外は同様の方法にて、化合物(v-3)を得た。収率は化合物(v-a)基準で82%であった。

【0405】

化合物(v-3)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.45~1.90(m、44H)、2.34~2.87(m、12H)、3.93~3.97(t、4H)、4.15~4.20(t、4H)、5.81~5.84(dd、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.37~6.44(m、2H)、6.87~7.02(m、8H)、7.27(d、2H)、8.18~8.23(d、2H)、8.33~8.37(d、2H)

10

【0406】

得られた化合物(v-3)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(v-3)は、昇温時において、164 から174 までスメクチック相を呈し、174 から195 までネマチック相を呈し、降温時において、195 から167 までネマチック相を示し、167 から151 までスメクチック相を呈し結晶化した。

【0407】

<化合物(v-4)の第一経路での合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(e)を化合物(e''')に変える以外は同様の方法にて、化合物(v-4)を得た。収率は化合物(v-a)基準で69%であった。

20

【0408】

化合物(v-4)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.45~1.90(m、32H)、2.34~2.87(m、12H)、3.94~3.98(t、4H)、4.15~4.20(t、4H)、5.81~5.84(dd、2H)、6.07~6.18(m、2H)、6.35~6.44(m、2H)、6.88~7.02(m、8H)、7.27(d、2H)、8.19~8.22(d、2H)、8.33~8.37(d、2H)

【0409】

得られた化合物(v-4)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(v-4)は、昇温時において、163 から167 までスメクチック相を呈し、167 から220 までネマチック相を呈し、降温時において、220 から156 までネマチック相を示し、結晶化した。

30

【0410】

さらに化合物(f)を第二経路に適用すれば、さらに多様な連結基をもつ化合物v-1誘導体の合成が可能となる。以下に化合物v-5の合成例を示す。

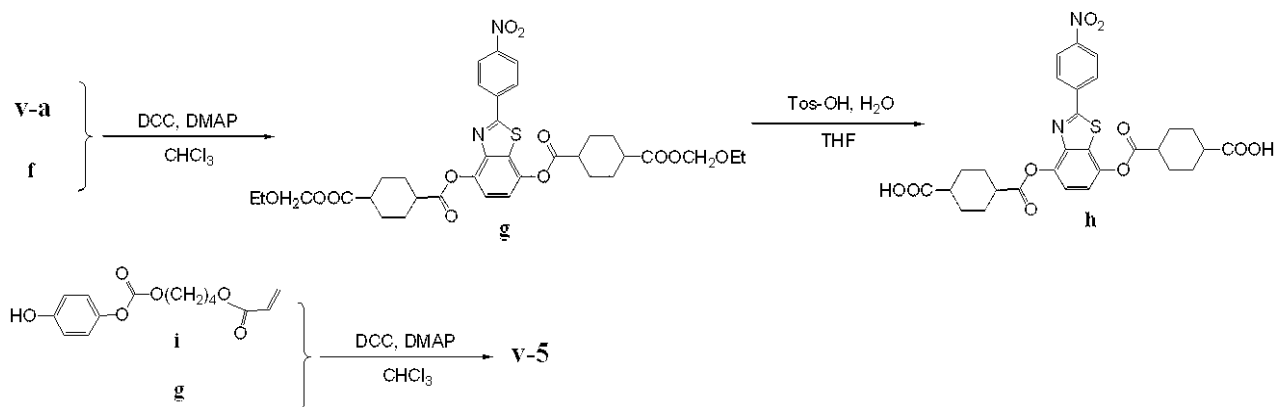
【0411】

<化合物(v-5)の第二経路での合成例>

化合物(v-5)を下記スキームで合成した。

【0412】

40



10

## 【0413】

(化合物(g)の合成例)

化合物(v-a) 12.5 g (43.3 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 1.06 g (8.7 mmol)、化合物(f) 20.0 g (86.7 mmol)、クロロホルム 50 g を混合した。得られた混合液に、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 19.7 g (95.4 mmol) をクロロホルム 30 g に溶解させた液を、室温で滴下し、攪拌した。得られた混合液を濾過後、2 N 塩酸 12 g を入れて攪拌後、液体を分液し、有機層を取り出した。この有機層の溶媒を留去した後、テトラヒドロフランを加えて攪拌した。生成した沈殿を濾過により除去し、減圧濃縮後、ヘプタンにて結晶化させた。これを濾過により回収し、真空乾燥して、化合物(g)が淡黄色粉末で得られた。

20

## 【0414】

(化合物(h)の合成例)

前項で得られた中間体(g)をテトラヒドロフランに溶解させた液、純水 1.18 g (65 mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン 1.40 g (6.42 mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物 1.55 g (8.2 mmol)、及びテトラヒドロフラン 115 mL を混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、70 に加温後、2 時間攪拌した。室温まで放冷後、生成した沈殿を濾過により回収した。得られた粉末をテトラヒドロフランにて懸洗後、さらにヘプタンで洗浄した。得られた粉末を濾取、真空乾燥して、化合物(h) 18 g を得た。収率は化合物(v-a)基準、二工程で 70% であった。

30

## 【0415】

(化合物(i)の合成例)

トリホスゲン 25.36 g (85 mmol) 及びテトラヒドロフラン 125 g を氷冷下で混合した。得られた混合液に、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル 37 g (257 mmol)、N,N'-ジメチルアニリン 28.0 g (231 mmol) を滴下した。反応溶液を室温で 2 時間攪拌して、クロロホルム中間体を得た。中間体溶液に化合物(a) 49.9 g (257 mmol)、ピリジン 49.9 g (282 mmol) を溶解したテトラヒドロフラン 50 mL を滴下した。室温で終夜攪拌し、白色沈殿を濾過により除去後、減圧濃縮した。残渣にエタノール 120 mL を加えた後、パラトルエンスルホン酸一水和物 44 g を加えて溶液の pH を 4 に調節した。室温で 1 時間攪拌し、エタノール溶液を 1000 g の氷に注いだ。上澄みをデカンテーションにより除去し、下層の液体をさらに水-エタノール 1/3 で懸洗し同じくデカンテーションにより上澄みを除去した。さらにヘプタンによる洗浄、デカンテーションを経て、化合物(i)を得た。収量は 50.0 g であり収率はアクリル酸 4-ヒドロキシブチル基準で 70% であった。

40

## 【0416】

&lt;化合物(v-5)の合成例&gt;

化合物(g) 6.1 g (10 mmol)、化合物(i) 6.0 g (21 mmol)、ジメチルアミノピリジン 0.26 g (2.1 mmol) 及びクロロホルム 20 mL を混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド 5.30 g (26 mmol) のク

50



クロロホルム溶液 10 mL を氷冷下で滴下した。反応溶液を攪拌し、ジシクロヘキシルウレアを濾過したのち、二規定塩酸水溶液を加え、分離した有機層を乾燥後、セライト濾過後減圧濃縮した。残渣にメタノールを加えて結晶化させた。得られた沈殿を回収し、クロロホルムに再溶解させた。活性炭を 500 mg 加えて終夜静置後酢酸、セライト濾過し、エタノールに再沈殿させた。沈殿を濾取し、ヘプタンで懸洗、真空乾燥させることにより化合物 (v-5) を 2.8 g 得た。収率は化合物 (g) 基準で 25% であった。

【0417】

化合物 (v-5) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.72 ~ 1.88 (m、16H)、2.35 ~ 2.84 (m、12H)、4.21 ~ 4.25 (t、4H)、4.28 ~ 4.33 (t、4H)、5.82 ~ 5.86 (dd、2H)、6.08 ~ 6.19 (m、2H)、6.39 ~ 6.46 (m、2H)、7.13 ~ 7.24 (m、8H)、7.29 (d、2H)、8.19 ~ 8.22 (d、2H)、8.35 ~ 8.38 (d、2H)

10

【0418】

得られた化合物 (v-5) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (v-5) は、昇温時において、142 から 163 までスメクチック相を呈し、163 から 224 までネマチック相を呈し、降温時において、108 までネマチック相を呈し結晶化した。

【0419】

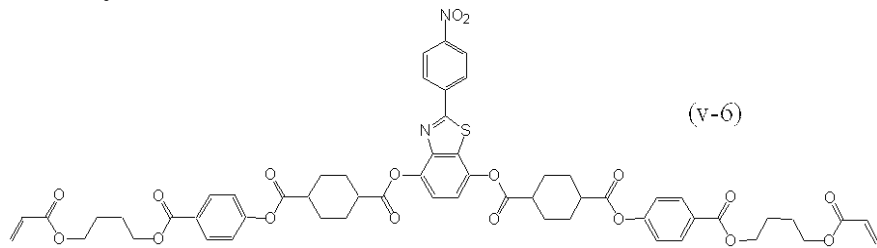
ただし連結基が異なる化合物 v-1 誘導体も第一経路と同様の手法で合成できる。以下に化合物 v-6 の構造と合成例を示す。

20

【0420】

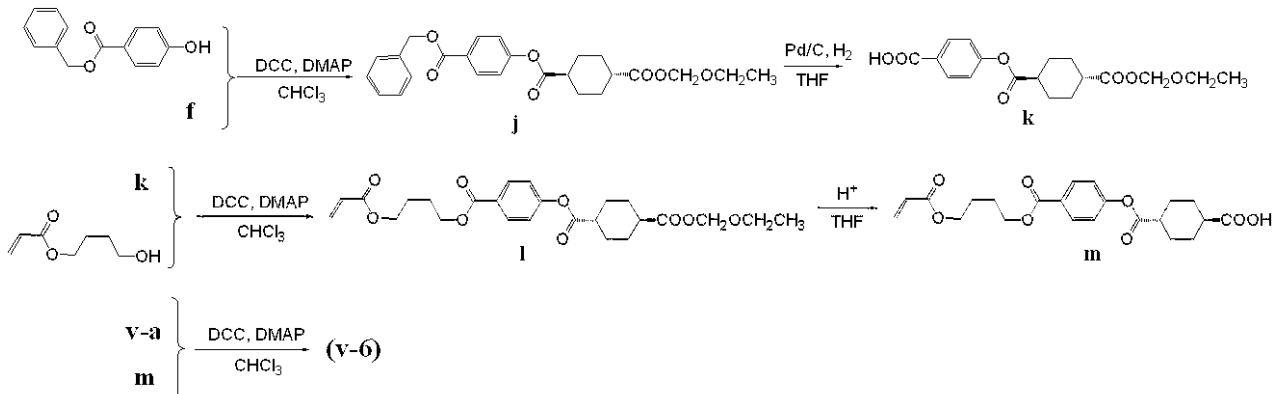
< 化合物 (v-6) の第一経路での合成例 >

化合物 (v-6) を下記スキームで合成した。化合物 (v-6) の構造は以下のとおりである。



30

【0421】



40

【0422】

(化合物 (j) の合成例)

パラヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル 30.73 g (135 mmol)、トランス 1,4-シクロヘキサジカルボン酸モノエトキシメチルエステル (化合物 (f)) 31 g (135 mmol)、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 31.95 g (155 mmol)、N,N-ジメチルアミノピリジン 1.64 g (13.5 mmol)、脱

50

水クロロホルム 200 mL を混合した。得られた混合液を、窒素雰囲気下、室温で攪拌した。反応溶液にヘプタン 100 mL を加え生成した沈殿を濾過し、濾液を回収した。濾液を 1 N - 塩酸水溶液で洗浄した。回収した有機層を乾燥、濾過後、残渣に、メタノール 50 vol % 水溶液を加えて得られた結晶を濾取した。結晶をヘプタン、純水で洗浄後、真空乾燥することにより、化合物 (j) を 58.0 g 得た。収率はパラヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル基準で 98 % であった。

**【0423】**

(化合物 (k) の合成例)

前項で得られた化合物 (j) 50.0 g (114 mmol)、及びテトラヒドロフラン 150 mL を混合した。得られた混合液に酢酸 (触媒量、2 g)、パラジウム炭素 7.5 g を加えて、窒素雰囲気下で攪拌した。反応溶液を減圧してから、水素雰囲気下で攪拌した。水素の消費が止まったら、窒素雰囲気下で、溶液をセライト濾過した。溶剤をエバポレータにて除去後、残渣を 50 vol % メタノール水溶液で洗浄し、真空乾燥して、化合物 (k) を 32.0 g 得た。収率は化合物 (j) 基準で 80 % であった。

10

**【0424】**

(化合物 (l) の合成例)

前項で得られた、化合物 (j) 16 g (46 mmol)、アクリル酸 (4 - ヒドロキシブチル) 6.91 g (48 mmol)、N、N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド 10.88 g (53 mmol)、N、N - ジメチルアミノピリジン 0.56 g (4.6 mmol)、2,6 - ジターシャリーブチル - 4 - メチルフェノール 10 mg、脱水クロロホルム 80 mL を混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、室温で攪拌した。反応溶液にヘプタン 40 mL を加え生成した沈殿を濾過し、濾液を回収した。濾液を 1 N - 塩酸水溶液で洗浄した。回収した有機層を乾燥、濾過後、化合物 (l) を 18.5 g 得た。収率は化合物 (j) 基準で 85 % であった。

20

**【0425】**

< 化合物 (m) の製造例 >

化合物 (l) 18.5 g、純水 0.87 g、パラトルエンスルホン酸一水和物 0.87 g (4.6 mmol)、THF 80 mL を混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、60 に加温後、攪拌した。室温まで放冷後、THF を除去し、残渣にヘプタン 200 mL を加えた。析出した沈殿を濾取し、純水で洗浄後、真空乾燥して、化合物 (m) 7.5 g を得た。収率は化合物 (l) 基準、二工程で 40 % であった。

30

**【0426】**

(化合物 (v - 6) の合成例)

前項で得られた化合物 (m) 4.95 g (11.8 mmol)、化合物 (v - a) 1.70 g (5.9 mmol)、N、N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド 2.95 g (14.2 mmol)、N、N - ジメチルアミノピリジン 0.29 g (2.4 mmol)、脱水クロロホルム 40 mL を混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、室温で攪拌した。反応溶液にヘプタン 20 mL を加え生成した沈殿を濾過し、濾液を回収した。濾液を 1 N - 塩酸水溶液で洗浄した。有機層を乾燥、濾過後、エバポレータにて減圧濃縮し、酢酸エチルを加え、再び減圧濃縮後、氷浴で冷却したメタノール 300 mL を加え再沈殿させた。得られた粉末をヘプタンで洗浄後、真空乾燥することにより、化合物 (v - 6) を 2.9 g 得た。収率は化合物 (m) 基準で 45 % であった。

40

**【0427】**

化合物 (v - 6) の  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : (ppm) 1.75 ~ 1.88 (m、16 H)、2.37 ~ 2.84 (m、12 H)、4.22 ~ 4.27 (t、4 H)、4.31 ~ 4.37 (t、4 H)、5.82 ~ 5.86 (dd、2 H)、6.08 ~ 6.18 (m、2 H)、6.38 ~ 6.45 (m、2 H)、7.17 ~ 7.21 (dd、4 H)、7.29 (d、2 H)、8.07 ~ 8.11 (d、4 H)、8.19 ~ 8.22 (d、2 H)、8.34 ~ 8.38 (d、2 H)

**【0428】**

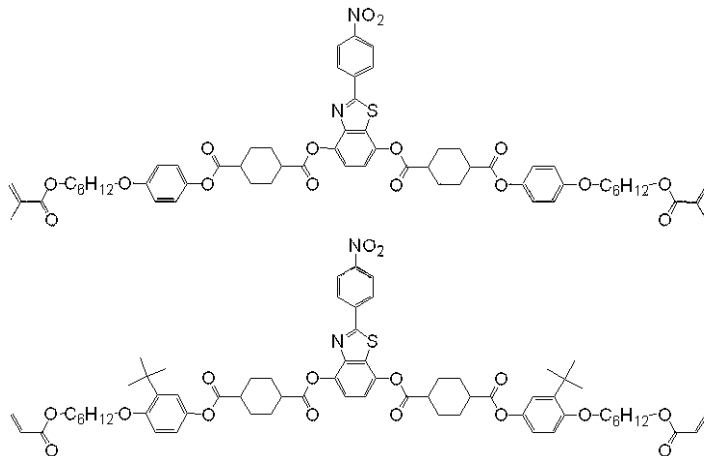
50

得られた化合物 (v-6) の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物 (v-6) は、昇温時において、124 から135 までスメクチック相を呈し、135 から220 までネマチック相を呈し、降温時において、220 から103 までネマチック相を示し、結晶化した。

【0429】

さらに重合性置換基が異なる化合物 (v-1) 誘導体、側方置換基を有する化合物 (v-1) 誘導体も第一経路と同様の手法で合成できる。以下に化合物 (v-7) と化合物 (v-8) の化学構造と合成例を示す。

【0430】



10

(v-7)

(v-8)

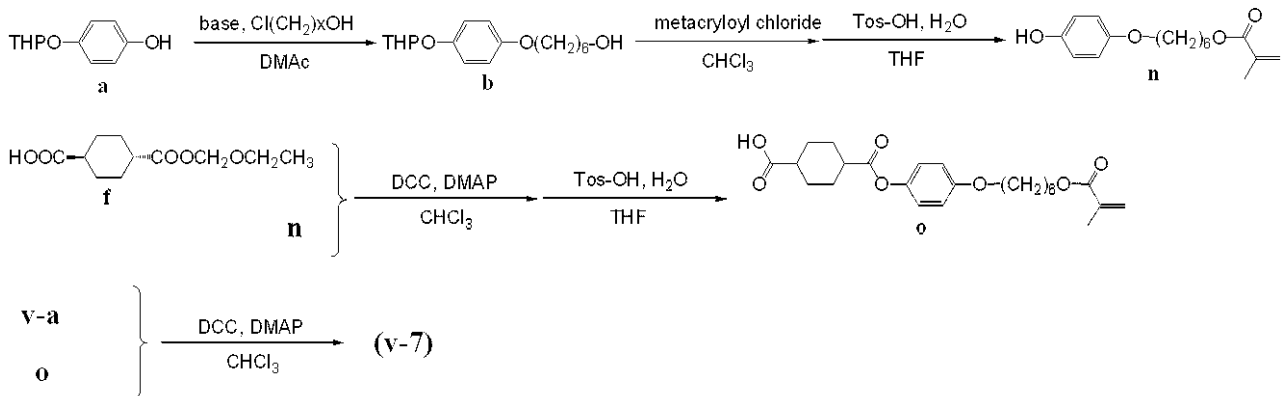
20

【0431】

< 化合物 (v-7) の第一経路での合成例 >

化合物 (v-7) を下記スキームで合成した。

【0432】



30

【0433】

(化合物 (n) の合成例)

化合物 (b) を 30 g (102 mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン 1.40 g (6.42 mmol)、トリエチルアミン 15.5 g (153 mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 1.00 g を取り、テトラヒドロフラン 300 mL に溶解した。窒素雰囲気、氷冷下でメタクイロイルクロリド 16.0 g (153 mmol) を滴下し、室温まで戻したのち 3 時間攪拌した。反応終了を確認後、パラトルエンスルホン酸一水和物を加えて pH を 2 に調整した。反応溶液に純水 1.47 g を加えて室温で三時間攪拌させた。反応終了を確認後、ヘプタン 100 mL を加えて、2 規定塩酸水溶液と分液して有機層を回収した。有機層を減圧濃縮後、氷 1000 g を加えて激しく攪拌し結晶化させ、これを回収した。得られた白色粉末を水/メタノール 2/1 (v/v) で懸洗し、さらにヘプタン、純水で洗浄、真空乾燥して、化合物 (n) を 12.4 g 得た。収率は化合物 (b) 基準で 44% であった。

40

【0434】

50

(化合物(o)の合成例)

化合物(n)を12.0g(43mmol)、ジメチルアミノピリジン0.53g(4.3mmol)、トランス1,4-シクロヘキサジカルボン酸モノエトキシメチルエステル(化合物(f))10.0g(44mmol)を取り、クロロホルム50mLに溶解させた。窒素雰囲気下、氷冷して攪拌し、ジシクロヘキシルカルボジイミド9.8g(48mmol)の20mLクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、室温にて攪拌した。反応溶液にクロロホルム200mLとヘプタン200mLを加えて沈殿を濾過した。濾液を回収して、2N-塩酸水溶液で洗浄した。有機層を回収し、不溶成分を濾過後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過後、溶媒を除去して中間体を得た。

【0435】

前項で得られた中間体、純水0.73g(40mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物1.15g(6.1mmol)を取り、THF100mLに溶解させた。窒素雰囲気下、70℃に加熱後、3時間攪拌した。室温まで放冷後、沈殿を濾過にて除去し、室温で減圧濃縮させた。残渣にヘプタン200mLを加えた。析出した沈殿を濾取し、純水で洗浄後、真空乾燥させた。得られた粉末をクロロホルムに再溶解させ、シリカゲルを通して濾過した。濾液を回収しクロロホルム400mLに溶解させて、ヘプタンを加えて結晶化させた。得られた粉末を濾取、真空乾燥を経て、化合物(o)12.2gを得た。収率は化合物(n)基準、二工程で68%であった。

【0436】

<化合物(v-7)の合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(e)を化合物(n)に変える以外は同様の方法にて、化合物(v-7)を6.7g得た。収率は化合物(v-a)基準で55%であった。

【0437】

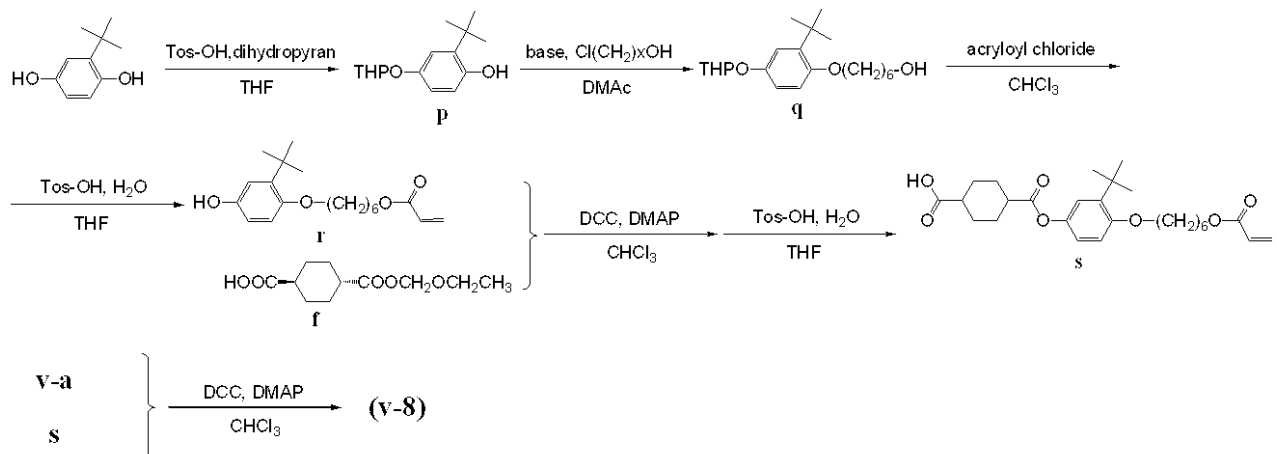
化合物(v-7)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.40~1.85(m、24H)、1.95(d、6H)、2.36~2.85(m、12H)、3.93~3.97(t、4H)、4.14~4.19(t、4H)、5.46~5.55(t、2H)、6.10~6.10(br、t、2H)、6.90~7.00(m、8H)、7.27(d、2H)、8.20~8.23(d、2H)、8.35~8.38(d、2H)

【0438】

<化合物(v-8)の第一経路での合成例>

化合物(v-8)を下記スキームで合成した。

【0439】



【0440】

(化合物(p)の合成例)

2-ターシャリーブチルヒドロキノン(713mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物0.23g(1.2mmol)及びテトラヒドロフラン480mLを混

合し、得られた混合液に、氷冷下、ジヒドロピラン50g(594mmol)を滴下した。室温で攪拌した後、ヘプタン500mLを加えてから飽和水酸化ナトリウムを加えた。分離した水層を廃棄後、有機層を回収し、静置した。析出した結晶を濾取し、純水で懸洗し濾過、真空乾燥して、化合物(p)を薄紫粉末として39g得た。収率はジヒドロピラン基準で26%であった。

**【0441】**

(化合物(q)の合成例)

化合物(p)を39g(156mmol)、水酸化ナトリウム12.2g(304mmol)、6-クロロヘキサノール21.3g(156mmol)、及びジメチルアセトアミド86gを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。その後室温まで冷却し、混合液を純水580gに注いだ。デカンテーションにより上澄み水溶液を除去後、沈んだ油状粗精製物をメチルイソブチルケトンに溶解させ、純水と分液した。有機層を回収し、濃縮後真空乾燥させることにより淡赤色粘長液体として化合物(q)を42g得た。収率は化合物(p)基準で77%であった。

**【0442】**

(化合物(r)の合成例)

化合物(q)を40g(114mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、N,N-ジメチルアニリン31.8g(262mmol)、及びクロロホルムを混合した。得られた混合液に、窒素雰囲気、氷冷下でアキロイルクロリド15.5g(171mmol)を滴下し、室温まで戻したのち3時間攪拌した。反応終了を確認後、パラトルエンスルホン酸一水和物を加えてpHを2に調節した。反応溶液に純水1.64gを加えて室温で一時間攪拌した。反応終了を確認後、ヘプタン100mLを加えて、ジメチルアニリンが完全に除去されるまで2規定塩酸水溶液を加え、分離した有機層を回収した。有機層を活性炭処理してセライト濾過、減圧濃縮後、ヘプタンに注ぎデカンテーションにより上澄みヘプタン層を除去した。沈殿した淡赤色粘長液体を二日間真空乾燥し、化合物(r)を26.0g得た。収率は化合物(q)基準で71%であった。

**【0443】**

(化合物(s)の合成例)

化合物(r)を15.0g(47mmol)、ジメチルアミノピリジン0.58g(4.7mmol)、トランス1,4-シクロヘキサンジカルボン酸モノエトキシメチルエステル(化合物(f))10.9g(47mmol)、及びクロロホルム40mLを混合した。得られた混合液を、窒素雰囲気下、氷冷して攪拌し、ジシクロヘキシルカルボジイミド10.6g(52mmol)の10mLクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、室温にて攪拌した。反応溶液にヘプタン100mLを加えて生成した沈殿を濾過した。濾液を回収して、2N-塩酸水溶液で洗浄した。分離した有機層を回収し、不溶成分を濾過後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、シリカゲル濾過後、溶媒を除去して中間体を得た。

**【0444】**

前項で得られた中間体、純水0.79g(44mmol)、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシトルエン1.40g(6.42mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物1.25g(6.6mmol)、及びTHF150mLを混合した。得られた混合液を、窒素雰囲気下、70℃に加温後、3時間攪拌した。室温まで放冷後、生成した沈殿を濾過にて除去し、室温で減圧濃縮した。残渣に氷300gを加え攪拌し、析出した沈殿を濾取し、ヘプタンで洗浄後回収し、真空乾燥した。得られた粉末をクロロホルムに再溶解させ、シリカゲルを通して濾過した。濾液を回収しクロロホルム400mLに再溶解させて、ヘプタンを加えて結晶化させた。得られた粉末をエタノール・水2/3(v/v)で洗浄後濾取し、真空乾燥を経て、化合物(o)17.9gを得た。収率は化合物(r)基準、二工程で86%であった。

**【0445】**

<化合物(v-7)の合成例>

化合物(v-1)の合成例における、原料の化合物(e)を化合物(s)に変える以外は同様の方法にて、化合物(v-7)を0.7g得た。収率は化合物(v-a)基準で4.5%であった。

【0446】

化合物(v-8)の<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): (ppm) 1.38(s, 18H)、1.47~1.85(m, 24H)、2.36~2.83(m, 12H)、3.95~4.00(t, 4H)、4.16~4.21(t, 4H)、5.80~5.84(dd, 2H)、6.08~6.18(m, 2H)、6.37~6.44(dd, 2H)、6.84~6.91(m, 4H)、6.95(t, 2H)、7.28(d, 2H)、8.20~8.23(d, 2H)、8.35~8.38(d, 2H)

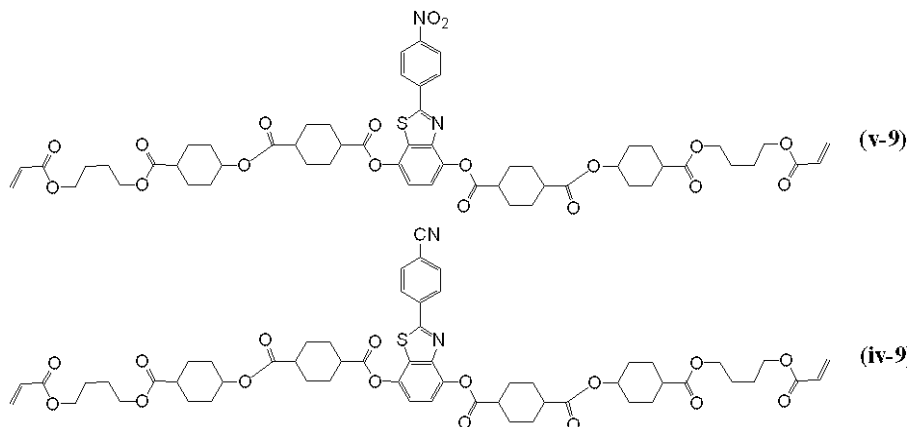
10

【0447】

さらに、ベンゼン環に換えてシクロヘキサンを適用した重合性液晶化合物も下記のスキームで合成できる。

【0448】

<化合物(iv-9)及び化合物(v-9)の第一経路での合成例>  
化合物(iv-9)及び化合物(v-9)は以下の構造である。



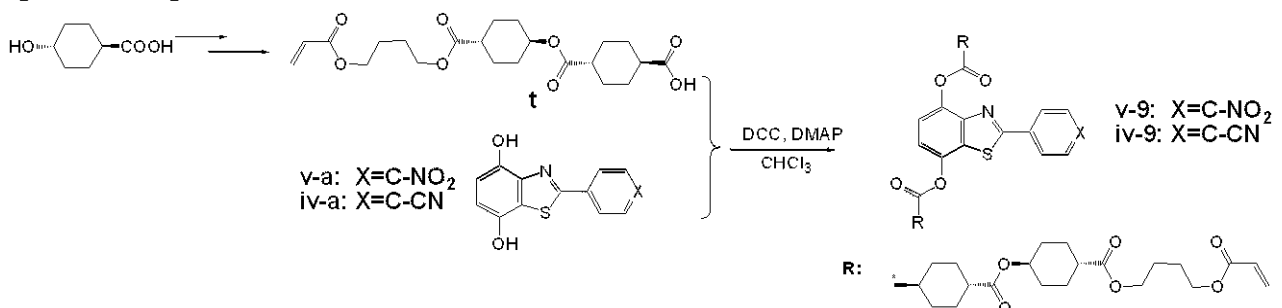
20

【0449】

化合物を下記スキームで合成した。

30

【0450】



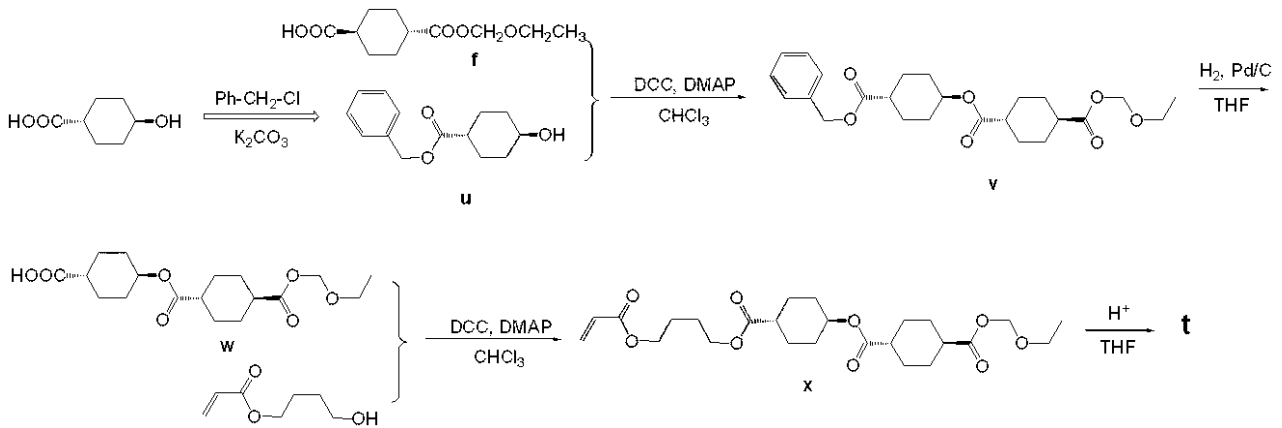
40

【0451】

(化合物(t)の合成例)

化合物(t)はトランス-4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、アクリル酸モノ(4-ヒドロキシブチル:東京化成工業株式会社製)を原料として、DCC縮合反応などにより、化合物(m)と同様の手法で合成した。全収率は45%であった。以下にその反応スキームを示す。

【0452】



10

## 【0453】

&lt;化合物(u)の製造例&gt;

トランス-4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸(125g(867mmol))、炭酸カリウム143.8g(1.04mol)、ベンジルプロミド140.87g(824mmol)及びジメチルアセトアミド700mlを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、80℃まで昇温して、攪拌した。反応溶液を室温まで放冷後、反応溶液を水1000g、メチルイソブチルケトン/ヘプタン(重量比3/2)からなる液500gに注いだ。得られた溶液を攪拌後、分離した有機層を回収し、純水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過後、得られた残渣にヘプタンを加えて濾過、真空乾燥して、化合物(u)150g得た。収率はトランス-4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸基準で75%であった。

20

## 【0454】

&lt;化合物(v)の製造例&gt;

化合物(u)30.5g(130mmol)、ジメチルアミノピリジン1.59g(13mmol)、トランス1,4-シクロヘキサジカルボン酸モノエトキシメチルエステル30g(130mmol)及びクロロホルム200mlを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、氷冷して攪拌し、ジシクロヘキシルカルボジイミド29.57g(143mmol)を滴下した。滴下終了後、攪拌した。得られた反応溶液にクロロホルム200ml及びヘプタン200mlを加えて、生成した沈殿を濾過した。濾液を回収して、純水で3回洗浄した。有機層を回収し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過後、得られた残渣にメタノールを加えて攪拌し、得られた粉末を濾取後、さらにメタノールを加えて攪拌した。得られた粉末を濾取、真空乾燥して、化合物(v)42g得た。収率は化合物(u)基準で90%であった。

30

## 【0455】

&lt;化合物(w)の製造例&gt;

前工程で得られた化合物(v)23gをTHF150mlに溶解した。得られた混合液に窒素雰囲気下で、10%パラジウム-炭素(50%含水)1.2gを加えた。得られた混合液を減圧後、室温、常圧、水素雰囲気下で攪拌した。窒素雰囲気下で濾過した。得られた残渣にトルエンを加え、不溶成分を濾過にて除去後、溶媒を除去した。残渣を水/メタノール1:1(v/v)、次いで水で洗浄した。得られた結晶を濾別、真空乾燥させることにより化合物(w)17.8gを得た。収率は化合物(v)基準で97%であった。

40

## 【0456】

&lt;化合物(x)の製造例&gt;

化合物(w)16g(44.9mmol)、ジメチルアミノピリジン0.55g(13mmol)、4-ヒドロキシブチルアクリレート6.47g(44.9mmol)及びクロロホルム100mlを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、氷冷して攪拌し、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩10.19g(49.4mmol)の50mlクロロホルム溶液を滴下した。滴下終了後、攪拌した。得られた反応溶液にトルエン200mlを加えてから濾液を回収して、減圧濃縮、トルエンを

50

加えた。得られた溶液を1 N - 塩酸水溶液で洗浄した。有機層を回収し、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過後、残渣を真空乾燥して、化合物(x)を18.5 g得た。

【0457】

<化合物(t)の製造例>

化合物(x) 18.5 g、純水0.97 g (53.9 mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物0.85 g (4.5 mmol)及びTHF 100 mLを混合した。得られた混合液を窒素雰囲気下、50 に加温後、攪拌した。室温まで放冷後、THFを除去し、残渣にヘプタン200 mLを加えた。析出した沈殿を濾取し、これを純水で洗浄後、真空乾燥させ、化合物(t) 15.4 gを得た。収率は化合物(x)基準、二工程で81%であった。

10

【0458】

(化合物(v-9)の合成例)

化合物(v-a) 1.44 g (5 mmol)、化合物(k) 4.24 g (10 mmol)、ジメチルアミノピリジン0.12 g (1 mmol)及びクロロホルムを混合した。得られた混合液にジシクロヘキシルカルボジイミド2.48 g (12 mmol)のクロロホルム溶液を氷冷下で滴下した。得られた反応溶液を攪拌し、濾過したのち、分離した有機層を回収した。有機層を乾燥後、減圧濃縮した。残渣に酢酸エチルを加えて、減圧濃縮後、メタノールを加えて再沈殿させた。沈殿を濾取し、さらにエタノールを加えて洗浄、濾過後真空乾燥することにより化合物(v-9)を4.65 g得た。収率は化合物(v-a)基準で85%であった。

20

【0459】

得られた化合物(v-9)の相転移温度を偏光顕微鏡によるテクスチャー観察によって行った。化合物(v-9)は、昇温時において、146 から159 までスメクチック相を呈し融点を示し、降温時において、159 から121 までネマチック相を示し、結晶化した。

【0460】

(化合物(iv-9)の合成例)

化合物(iv-9)は化合物(iv-a)、化合物(t)を原料として化合物(v-9)と同様にして合成した。

30

【0461】

<光学フィルムの製造例>

(実施例1)

ガラス基板にポリビニルアルコール(ポリビニルアルコール1000完全ケン化型、和光純薬工業株式会社製)の2重量%水溶液を塗布したのち、加熱乾燥後、厚さ89 nm膜を得た。続いて、得られた膜の表面にラビング処理を施したのち、ラビング処理を施した面に、表2の組成の塗布液をスピンコート法により塗布した。100 ホットプレート上で1分間乾燥した後、100 で加熱しながら1200 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚1.04 μmの光学フィルムを作製した。

表2中、溶剤以外の表中の重量%は、塗布液を100重量%とした固形分の重量%を意味する。

40

【0462】



【表 2】

	化合物(A)		液晶化合物	光重合開始剤		レベリング剤	溶剤	
	番号	%		A(%)	化合物名		%	溶剤名
実施例1	ii-1	7	7	Irg907	1	0.2	シクロペンタン	69
実施例2	ii-1	20	-	Irg907	1	0.1	シクロペンタン	79
実施例3	v-1	30	-	Irg819	3	1	クロホルム	66
実施例4	v-9	7	23	Irg819	3	1	クロホルム	66
実施例5	iv-1	9	-	Irg819	0.3	0.1	クロホルム	90.6
実施例6	x-1	9	-	Irg819	0.3	0.1	クロホルム	90.6
実施例7	v'-1	9	-	Irg819	0.3	0.1	クロホルム	90.6
実施例8	xvii-1	9	-	Irg819	0.3	0.1	クロホルム	90.6
実施例9	xviii-1	9	-	Irg819	0.3	0.1	クロホルム	90.6
実施例10	v-6	9	-	Irg819	0.3	0.1	クロホルム	90.6
比較例1	-	-	30	Irg819	3	1	クロホルム	66

10

## 【0463】

A : LC242 (BASF社より市販されている液晶化合物)

光重合性開始剤 : イルガキュア907、イルガキュア819 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)

20

レベリング剤 : BYK361N (ビッケミーージャパン製)

## 【0464】

(実施例2)

表2の組成の塗布液(混合溶液)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚1.28 $\mu$ mの光学フィルムを作製した。

## 【0465】

(実施例3)

実施例1に記載したラビング処理を施したポリビニルアルコール基板の上に、表2の組成の塗布液(混合溶液)をスピコート法により塗布した。80 $^{\circ}$ Cホットプレート上で1分間乾燥した後、さらに210 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥させた。得られた未重合フィルムを190 $^{\circ}$ Cまで冷却して、同温度で保温しながら1200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚2.43 $\mu$ mの光学フィルムを作製した。

30

## 【0466】

(実施例4)

表2の組成の塗布液(混合溶液)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、膜厚1.52 $\mu$ mの光学フィルムを作製した。

## 【0467】

(実施例5)

実施例1に記載したラビング処理を施したポリビニルアルコール基板の上に、表2の組成の塗布液(混合溶液)をスピコート法により塗布した。80 $^{\circ}$ Cホットプレート上で1分間乾燥した後、さらに160 $^{\circ}$ Cまで昇温し乾燥させた。得られた未重合フィルムを同温度で保温しながら1200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚2.27 $\mu$ mの光学フィルムを作製した。

40

## 【0468】

(実施例6)

実施例1に記載したラビング処理を施したポリビニルアルコール基板の上に、表2の組成の塗布液(混合溶液)をスピコート法により塗布した。80 $^{\circ}$ Cホットプレート上で1分間乾燥した後、さらに140 $^{\circ}$ Cまで昇温し乾燥させた。得られた未重合フィルムを同温度で保温しながら1200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚1.59 $\mu$ mの光学フィ

50

ルムを作製した。

【0469】

(実施例7)

実施例1に記載したラビング処理を施したポリビニルアルコール基板の上に、表2の組成の塗布液(混合溶液)をスピンコート法により塗布した。80℃ホットプレート上で1分間乾燥した後、さらに150℃まで昇温し乾燥させた。得られた未重合フィルムを同温度で保温しながら1200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚2.11μmの光学フィルムを作製した。

【0470】

(実施例8)

表2の組成の塗布液(混合溶液)を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、膜厚1.56μmの光学フィルムを作製した。

【0471】

(実施例9)

実施例1に記載したラビング処理を施したポリビニルアルコール基板の上に、表2の組成の塗布液(混合溶液)をスピンコート法により塗布した。80℃ホットプレート上で1分間乾燥した後、さらに170℃まで昇温し乾燥させた。得られた未重合フィルムを同温度で保温しながら1200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚1.40μmの光学フィルムを作製した。

【0472】

(実施例10)

表2の組成の塗布液(混合溶液)を用いたこと以外は、実施例6と同様にして、膜厚1.50μmの光学フィルムを作製した。

【0473】

(比較例1)

実施例1に記載したラビング処理を施したポリビニルアルコール基板の上に、表2の組成の塗布液(混合溶液)をスピンコート法により塗布した。80℃ホットプレート上にて1分間乾燥した後、さらに150℃で1分間乾燥させた。得られた未重合フィルムを100℃まで冷却して、同温度で保温しながら1200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、膜厚0.88μmの光学フィルムを作製した。

【0474】

<光学特性の測定>

450nmから700nmの波長範囲において、作製した光学フィルムの位相差値を測定機(KOBRA-WR、王子計測機器社製)を用いて測定し、装置付属プログラムで波長450nmの位相差値Re(450)、波長550nmの位相差値Re(550)、波長650nmの位相差値Re(650)を算出した。結果を表3に示す。

【0475】

10

20

30

【表 3】

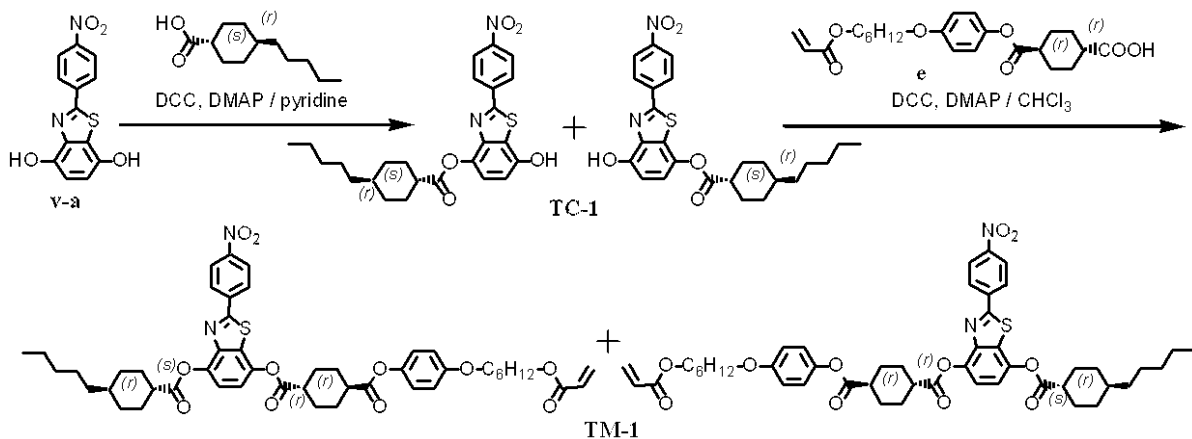
	Re(550) (nm)	Re(450)/Re(550)	Re(650)/Re(550)	膜厚d(μm)	Δn
実施例1	122.8	1.054	0.972	1.040	0.118
実施例2	103.0	1.009	0.992	1.280	0.080
実施例3	124.7	0.848	1.033	2.430	0.056
実施例4	157.8	1.032	0.983	1.521	0.104
実施例5	151.9	0.988	1.031	2.266	0.067
実施例6	138.7	0.975	1.001	1.594	0.087
実施例7	141.3	0.953	1.006	2.109	0.067
実施例8	140.5	1.001	1.000	1.561	0.090
実施例9	124.5	1.013	0.994	1.399	0.089
実施例10	134.6	0.980	0.996	1.496	0.090
比較例1	115.9	1.072	0.972	0.878	0.132

10

## 【0476】

< 化合物 (TM-1) の製造例 >

化合物 (TM-1) の合成ルートと構造は以下のとおりである。



20

30

## 【0477】

(化合物 (TC-1) の合成例)

容器に、化合物 (v-a) 4.9 g (17.0 mmol)、トランス-4-n-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸 1.7 g (8.5 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 0.21 g (1.7 mmol)、及び脱水ピリジン 3.92 g を混合し、続いて N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 46.2 g (224.4 mmol) を脱水ピリジン 98 g に溶解させた溶液を滴下し、得られた混合液を 60 に昇温して攪拌した。析出した固体を濾別した後、溶液を濃縮し、溶液にクロロホルム 196 g を加えた。クロロホルム溶液を 2 規定塩酸 196 g で洗浄し、分離した有機層を取り出した。有機層を減圧下、シリカゲルカラムで精製し、化合物 (TC-1) を主成分とする固体 2.8 g を得た。収率はトランス-4-n-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸基準で 70% であった。

40

## 【0478】

(化合物 (TM-1) の合成例)

容器に、化合物 (TC-1) 2.6 g (5.6 mmol)、化合物 (e) 2.3 g (5.6 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 0.07 g (0.56 mmol)、及びクロロホルム 75 g を混合し、続いて N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 1.4 g (6.7 mmol) をクロロホルム 19 g に溶解させた溶液を滴下し、得られた混合液を室温で攪拌した。析出した固体を濾別した後、溶液にクロロホルムを加えた。クロロホルム溶液を 2 規定塩酸 94 g で洗浄し、分離した有機層を取り出した。有機層に

50



## 【0483】

(比較例2)

表4の塗布液を用い、スピンコート法により塗布し、45℃ホットプレート上で1分間乾燥し、室温で紫外線を照射する以外は、実施例1と同様にして、光学フィルムを作成した。得られた光学フィルムについて、位相差値を測定機(KOBR A - WR、王子計測機器社製)を用いて実施例1と同様に測定した。結果を表5に示す。

## 【0484】

&lt;光学特性の測定&gt;

作成した光学フィルムについて、波長547nmにおける位相差値を測定機(KOBR A - WR、王子計測機器社製)を用いて測定した。また光学フィルムの重合性化合物由来する膜厚をレーザー顕微鏡(LEX T、オリンパス株式会社製)を用いて測定した。波長547nmにおける位相差値と膜厚から  $n$  を算出した。また同様にして波長447nm、及び628nmにおける位相差値を測定し、波長分散特性  $Re(447)/Re(547)$ 、及び  $Re(628)/Re(547)$  を算出した。結果を表5に示す。

## 【0485】

【表5】

	Re(547) (nm)	Re(447)/Re(547)	Re(628)/Re(547)	膜厚d(μm)	Δn
実施例11	118.4	1.007	0.993	1.353	0.088
比較例2	123.3	1.074	0.973	0.842	0.145

## 【0486】

実施例11により得られた光学フィルムは、化合物(TM-1)を含有することにより、比較例2と比べ、 $[Re(447)/Re(547)]$  及び  $[Re(628)/Re(547)]$  の値がより1に近く、波長分散性に優れた性能を有する。

## 【0487】

&lt;光学フィルムの製造例&gt;

(実施例12~28、比較例3)

ガラス基板に、ポリビニルアルコール(ポリビニルアルコール1000完全ケン化型、和光純薬工業株式会社製)の2重量%水溶液を塗布し、乾燥後、厚さ89nmの膜を形成した。続いて、得られた膜の表面にラビング処理を施し、ラビング処理を施した面に、表6の組成の塗布液をスピンコート法により塗布し、乾燥した。その後、紫外線を照射した。これにより、ガラス基板に、光学フィルムを作成することができた。

## 【0488】

表6中、溶剤以外の表中の重量%は、塗布液を100重量%とした重量%を意味する。

## 【0489】

10

20

30

【表 6】

	化合物(A)		LC242	光重合開始剤		レベリング剤	溶剤	
	番号	%		%	化合物名		%	溶剤名
塗布液1	ii-1	15	-	Irg907	0.45	0.05	クロホルム	84.50
塗布液2	v-1	10	-	Irg819	0.30	0.10	クロホルム	89.60
塗布液3	iv-1	10	-	Irg819	0.30	0.10	クロホルム	89.60
塗布液4	x-1	15	-	Irg819	0.45	0.02	シクロペンタン	84.53
塗布液5	v'-1	20	-	Irg819	0.60	0.20	クロホルム	79.20
塗布液6	V-2	5.95	19.05	Irg819	0.75	0.25	シクロペンタン	74.00
塗布液7	xx-1	15	-	Irg819	0.45	0.02	シクロペンタン	84.53
塗布液8	v-3	6.36	3.64	Irg819	0.30	0.01	クロホルム	90.69
塗布液9	TM-1	5.35	4.35	Irg819	0.29	0.01	クロホルム	90.00
塗布液10	xxiv-1	20	-	Irg819	0.60	0.02	シクロペンタン	79.38
塗布液11	xxv-1	20	-	Irg819	0.60	0.02	シクロペンタン	79.38
塗布液12	xxvii-1	15	-	Irg819	0.45	0.05	クロホルム	84.50
塗布液13	xix-1	15	-	Irg819	0.45	0.02	シクロペンタン	84.50
塗布液14	v-5	10	-	Irg819	0.30	0.10	クロホルム	84.50
塗布液15	xi-1	15	-	Irg819	0.45	0.02	シクロペンタン	84.50
塗布液16	xxii-1	15	-	Irg819	0.45	0.02	シクロペンタン	84.50
塗布液17	xxxii-1	15	-	Irg819	0.45	0.02	シクロペンタン	84.50
塗布液18	-	-	30	Irg907	0.90	0.03	シクロペンタン	69.07

10

20

## 【0490】

LC242：BASF社より市販されている液晶化合物

光重合性開始剤：イルガキュア907、イルガキュア819（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）

30

レベリング剤：BYK361N（ビッケミー・ジャパン製）

## 【0491】

&lt;光学特性の測定&gt;

作製した光学フィルムの正面位相差値を測定機（KOBRA-WR、王子計測機器社製）を用いて測定した。尚、基材に使用したガラス基板には、複屈折性が無いため、ガラス基板付きフィルムを測定機で計測することにより、ガラス基板上に作製した光学フィルムの正面位相差値を得ることができる。得られた光学測定正面位相差値は、波長447.3nm、546.9nm、及び627.8nmにおいて、それぞれ測定し、 $[Re(447.3)/Re(546.9)]$ （とする）および $[Re(627.8)/Re(546.9)]$ （とする）を算出した。また、光学フィルムに由来する部分の膜厚（ $\mu\text{m}$ ）をレーザー顕微鏡（LEXT、オリンパス社製）を用いて測定した。結果を表7に示す。 $n$ は、 $Re(546.9)$ の値を膜厚で割って算出した。

40

## 【0492】

【表 7】

	塗布液	Re(546.9)(nm)	$\alpha$	$\beta$	膜厚( $\mu\text{m}$ )	$\Delta n$
実施例12	塗布液1	126.7	1.008	0.994	1.541	0.082
実施例13	塗布液2	124.7	0.848	1.033	2.401	0.056
実施例14	塗布液3	151.9	0.988	1.001	2.249	0.067
実施例15	塗布液4	118.0	0.979	1.003	1.476	0.080
実施例16	塗布液5	141.3	0.953	1.006	2.051	0.067
実施例17	塗布液6	157.8	1.030	0.987	1.521	0.104
実施例18	塗布液7	117.8	0.973	1.004	1.499	0.079
実施例19	塗布液8	152.3	0.966	1.001	2.018	0.075
実施例20	塗布液9	118.4	1.007	0.993	1.353	0.088
実施例21	塗布液10	65.3	1.014	1.002	0.823	0.079
実施例22	塗布液11	53.8	1.013	0.976	0.790	0.069
実施例23	塗布液12	51.3	1.023	0.988	0.708	0.072
実施例24	塗布液13	106.5	0.982	1.003	1.514	0.070
実施例25	塗布液14	117.2	0.934	1.013	1.454	0.081
実施例26	塗布液15	184.3	1.004	0.994	2.207	0.083
実施例27	塗布液16	95.2	0.994	0.999	1.550	0.061
実施例28	塗布液17	104.3	0.936	1.010	1.561	0.067
比較例3	塗布液18	115.9	1.072	0.972	0.878	0.132

10

20

## 【0493】

実施例12～28により得られた光学フィルムは、比較例3と比べ、 $[Re(447.3)/Re(546.9)]$ (表中)の値がより1に近いもしくは1以下であった。また、 $[Re(627.8)/Re(546.9)]$ (表中)の値がより1に近いもしくは1以上であった。つまり、屈折率の波長依存性が小さいもしくはいわゆる逆波長分散性を示すため、液晶パネルに利用すれば、光学補償に優れた特性を有する。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0494】

本発明の化合物によれば、広い波長域において一様の偏光変換が可能な光学フィルムを与えることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0495】

【図1】本発明に係るカラーフィルタ1を示す概略図である。

【図2】本発明に係る液晶表示装置5を示す概略図である。

【図3】本発明に係る偏光板30を示す概略図である。

【図4】本発明に係る液晶表示装置の液晶パネル20と偏光板30との貼合品21を示す概略図である。

40

【図5】本発明に係る有機EL表示装置の有機ELパネル23を示す概略図である。

## 【符号の説明】

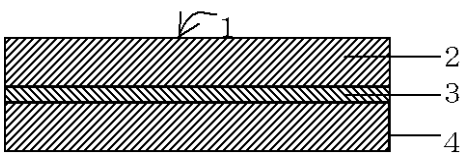
## 【0496】

- 1, 1' カラーフィルタ
- 2, 2' 光学フィルム
- 3, 3' 配向膜
- 4, 4' カラーフィルタ層
- 5 液晶表示装置
- 6, 10 偏光板

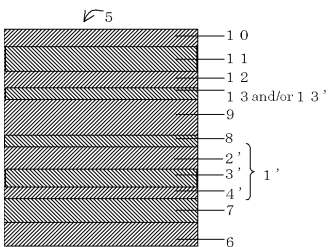
50

- 7, 11 基板
- 8 対向電極
- 9 液晶層
- 12 TFT、絶縁層
- 13 透明電極
- 13' 反射電極
- 30, 30a, 30b, 30c, 30d, 30e 偏光板
- 14, 14' 積層体
- 15 偏光フィルム
- 16, 16' 支持基材
- 17, 17' 配向膜
- 18, 18' 光学フィルム
- 19, 19', 22, 25 接着剤層
- 20 液晶パネル
- 21 貼合品
- 23 有機ELパネル
- 24 発光層

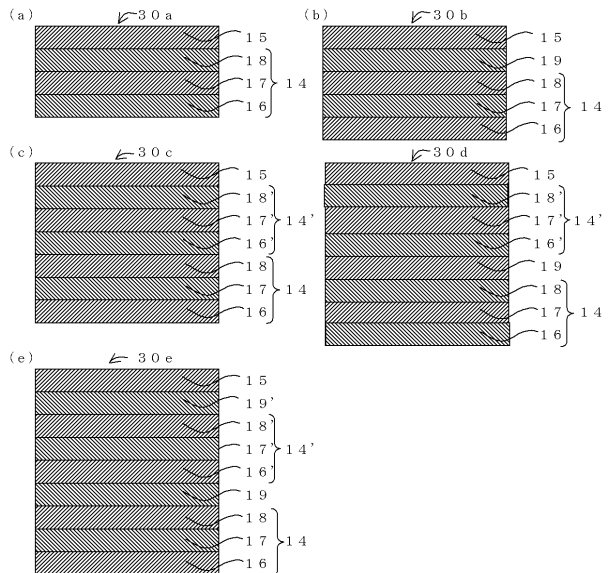
【図1】



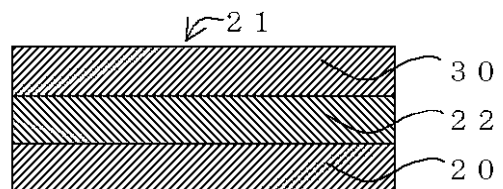
【図2】



【図3】

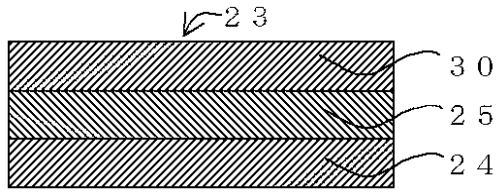


【図4】





【 図 5 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<b>G 0 2 F</b>	<b>1/1335</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 2 F</b>	<b>1/1335</b>	<b>5 1 0</b>
<b>C 0 8 J</b>	<b>5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 J</b>	<b>5/18</b>	<b>C E Y</b>

(31)優先権主張番号 特願2008-173090(P2008-173090)

(32)優先日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

(72)発明者 落合 鋼志郎

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 小林 忠弘

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

(72)発明者 ピアオ ミア プラボー

大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号 住友化学株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA02 AA18 AB02 AB06 BA02 DA04 DA05 DA12 DA18 DA19  
DB04 DB15 EA03 FA03Z FA24Y FA26Y FA52Y FA58Y FD05  
2H291 FA02Y FA22X FA22Z FA30Y FD07 PA42 PA44  
4F071 AA33 AC03A AC07A AE06A AE19A AF35Y AG12 AG15 AG34 AH12  
AH19 BA02 BB12 BC02 BC12  
4J100 AL66P AL66Q BA02P BA11P BA15P BA15Q BA22Q BA41P BB03P BB07P  
BC04P BC43P BC43Q BC48P BC79P BC83P BD11 BD13 CA01 CA04  
DA66 FA03 FA18 JA39