

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/147243 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 20/26 (2006.01) G02B 5/08 (2006.01)  
C08G 59/24 (2006.01) G02B 5/26 (2006.01)  
C08G 65/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059559
- (22) 国際出願日: 2015年3月27日(27.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-069346 2014年3月28日(28.03.2014) JP  
特願 2014-181135 2014年9月5日(05.09.2014) JP  
特願 2015-053774 2015年3月17日(17.03.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中沢 佑起(NAKAZAWA Yuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 加藤 峻也(KATO Shunya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 松山 拓史(MATSUYAMA Hiroshi);

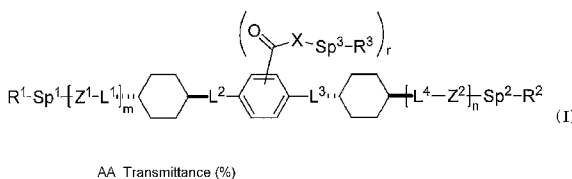
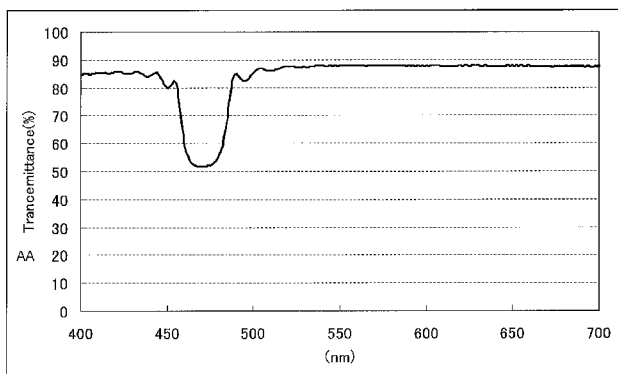
〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 林大介(HAYASHI Daisuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 吉川 将(YOSHIKAWA Masaru); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOUND, POLYMER, POLYMERIZABLE COMPOSITION, FILM, AND HALF MIRROR FOR PROJECTION IMAGE DISPLAY

(54) 発明の名称: 重合性化合物、ポリマー、重合性組成物、フィルム、および投映像表示用ハーフミラー



rは1から4を示し、Sp<sup>1</sup>、Sp<sup>2</sup>、Sp<sup>3</sup>、Sp<sup>4</sup>、Sp<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、単結合または連結基を示し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、重合性基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子もしくは重合性基等を示す; 上記重合性化合物を含む重合性組成物; 上記重合性組成物から形成されるフィルム; ならびに上記フィルムを含む投映像表示用ハーフミラーを提供する。

(57) Abstract: The present invention provides: a polymerizable compound represented by formula (I) (In the formula: Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup> represent arylene groups or the like; m represents an integer of 1 or 2; n represents an integer of 0 or 1; n is 0 when m is 2; L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, and L<sup>4</sup> each independently represent a bonded group such as -C(=O)O- or -OC(=O)-; T<sup>3</sup> represents -Sp<sup>4</sup>-R<sup>4</sup>; X represents -O- or the like; r represents 1 to 4; Sp<sup>1</sup>, Sp<sup>2</sup>, Sp<sup>3</sup>, Sp<sup>4</sup>, and Sp<sup>5</sup> each independently represent a single bond or a bonded group; R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> each independently represent a polymerizable group; and R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, and R<sup>5</sup> each independently represent a hydrogen atom, a polymerizable group, or the like.); a polymerizable composition including the polymerizable compound; a film formed from the polymerizable composition; and a half mirror for projection image display including the film.

(57) 要約: 本発明は、式(I)で表される重合性化合物: 式中、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、アリーレン基等を示し、mは1または2の整数、nは0または1の整数を示し、mが2のときnは0であり、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、-C(=O)O-、-OC(=O)-等の連結基を示し、T<sup>3</sup>は-Sp<sup>4</sup>-R<sup>4</sup>を表し、Xは-O-等を示し、



WO 2015/147243 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー  
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

重合性化合物、ポリマー、重合性組成物、フィルム、および投映像表示用  
ハーフミラー

### 技術分野

[0001] 本発明は、新規な重合性化合物に関する。本発明はまた、新規な重合性化合物を含む重合性組成物および新規な重合性化合物を含む重合性組成物を用いて作製されるフィルム、および上記重合性組成物を用いて作製される投映像表示用ハーフミラーに関する。

### 背景技術

[0002] 液晶性を有する重合性化合物を用いて、位相差膜や反射膜などの様々な光学フィルムの作製が可能である。重合性化合物の複屈折性は得られる光学フィルムの光学的性質に大きく関わる性質の1つである。例えば、高い複屈折性を示す液晶を用いることにより薄い膜厚で所望の位相差を有する位相差膜を得ることができる（特許文献1）。

一方、複屈折性の低い重合性化合物を用いて形成したコレステリック液晶相を固定したフィルムとすることにより、反射波長域の選択性の高い反射膜を得ることができる。特許文献2には、特定の構造の非液晶性（メタ）アクリレート化合物を重合性液晶化合物とともに用いることにより低複屈折性位相差膜、または反射波長域の選択性の高い反射膜が得られたことが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：WO2011/162291

特許文献2：特開2004-262884号公報

特許文献3：WO2014/010325

特許文献4：特開2010-270108号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、低複屈折性液晶として利用可能な新規な重合性化合物を提供することを課題とする。本発明はまた、低複屈折性位相差膜、または反射波長域の選択性の高い反射膜等のフィルムを提供することを課題とする。

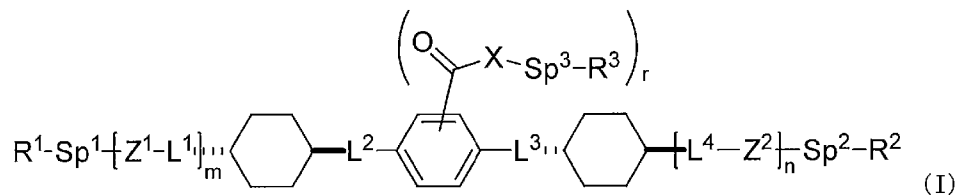
### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題の解決のために様々な構造の化合物を検討していたところ、特許文献3または4により公知の重合性化合物に類似の構造を有する新規な化合物が、低複屈折性を示し、また、フィルムの形成に有利な性質を有することを見出し、この知見に基づきさらに検討を重ね、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の<1>~<22>を提供するものである。

<1>式(1)で表される重合性化合物；

[0006] [化1]



[0007] 式中、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基を示し、

上記置換基はいずれもそれぞれ独立に、-CO-X-Sp<sup>3</sup>-R<sup>3</sup>、アルキル基、およびアルコキシ基からなる群から選択される1から4個の置換基であり、

mは1または2の整数を示し、nは0または1の整数を示し、

mが2を示すときnは0を示し、

mが2を示すとき2つのZ<sup>1</sup>は同一であっても異なってもよく、

L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>O-、-OC

H<sub>2</sub>−、−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(=O)−、−C(=O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−、−NH−、  
 N(CH<sub>3</sub>)−、−S−、−C(=O)O−、−OC(=O)−、−OC(=O)O−、  
 −C(=O)N(T<sup>3</sup>)−、−N(T<sup>3</sup>)C(=O)−、−C(=O)S−、−SC(=O)−、  
 −CH<sub>2</sub>C(=O)O−、−OC(=O)CH<sub>2</sub>−、−CH=CH−C(=O)O−、  
 −OC(=O)−CH=CH−、−CH=N−、−N=CH−、および−N=N−からなる群から選択される連結基を示し、

T<sup>3</sup>は−Sp<sup>4</sup>−R<sup>4</sup>を表し、

Xは−O−、−S−、もしくは−N(Sp<sup>5</sup>−R<sup>5</sup>)−を示すか、または、R<sup>3</sup>およびSp<sup>3</sup>と共に環構造を形成する窒素原子を示し、

rは1から4の整数を示し、

Sp<sup>1</sup>、Sp<sup>2</sup>、Sp<sup>3</sup>、Sp<sup>4</sup>、Sp<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、単結合、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の−CH<sub>2</sub>−が−O−、−S−、−NH−、−N(CH<sub>3</sub>)−、−C(=O)−、−OC(=O)−、または−C(=O)O−で置換された基からなる群から選択される連結基を示し、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、以下の式(Q−1)～式(Q−5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、

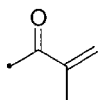
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つまたは2つ以上の−CH<sub>2</sub>−が−O−、−S−、−NH−、−N(CH<sub>3</sub>)−、−C(=O)−、−OC(=O)−、もしくは−C(=O)O−で置換された基、または以下の式(Q−1)～式(Q−5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、R<sup>3</sup>は、XがR<sup>3</sup>およびSp<sup>3</sup>と共に環構造を形成する窒素原子である場合において単結合を示してもよく、Sp<sup>5</sup>が単結合のとき、R<sup>5</sup>は水素原子ではない。

[0008]

[化2]



(Q-1)



(Q-2)



(Q-3)



(Q-4)



(Q-5)

[0009] <2>上記アリーレン基が1,4-フェニレン基である<1>に記載の重合性化合物。

<3> $Z^1$ および $Z^2$ の少なくともいずれか一つは置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基である<1>または<2>に記載の重合性化合物。

<4> $m+n$ が2である<1>~<3>のいずれか一項に記載の重合性化合物。

<5> $m$ が2であり、かつ2つの $Z^1$ が $R^1$ 方向からそれぞれ置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基であるか、または

$m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $Z^1$ が置換基を有していてもよいアリーレン基であり、かつ $Z^2$ が置換基を有していてもよいアリーレン基である<4>に記載の重合性化合物。

<6> $L^2$ が $R^1$ 方向から $-C(=O)O-$ であり、かつ $L^3$ が $R^1$ 方向から $-OC(=O)-$ である<1>~<5>のいずれか一項に記載の重合性化合物。

<7> $R^1$ および $R^2$ がそれぞれ独立に式(Q-1)で表される基または式(Q-2)で表される基である<1>~<6>のいずれか一項に記載の重合性化合物。

<8> $m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $r$ が1であり、 $Sp^3$ が炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基であり、かつ $R^3$ が水素原子である<1>~<3>のいずれか一項に記載の重合性化合物。

<9> $m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $Z^1$ および $Z^2$ が、いずれも置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基である<1>または<2>に記載の重合性化合物。

<10>L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>がいずれも、-C(=O)O-、または-O-C(=O)-である<1>~<9>のいずれか一項に記載の重合性化合物。

<11><1>~<10>のいずれか一項に記載の重合性化合物の重合反応により得られるポリマー。

[0010] <12><1>~<10>のいずれか一項に記載の重合性化合物を含む重合性組成物。

<13>式(1)で表される重合性化合物とともに他の液晶化合物を含む<12>に記載の重合性組成物。

<14>架橋剤を含む<12>または<13>に記載の重合性組成物。

<15>重合開始剤を含有する<12>~<14>のいずれか一項に記載の重合性組成物。

<16>キラル化合物を含有する<12>~<15>のいずれか一項に記載の重合性組成物。

<17><12>~<16>のいずれか1項に記載の重合性組成物の硬化により得られる層を含むフィルム。

<18><12>~<17>のいずれか1項に記載の重合性組成物の硬化により得られる層を2層以上含むフィルム。

<19>選択反射を示し、

上記選択反射の波長域の半値幅 $\Delta\lambda$ と上記選択反射の中心波長 $\lambda$ との比である $\Delta\lambda/\lambda$ が0.09以下である<17>または<18>に記載のフィルム。

<20>可視光を反射する<17>~<19>のいずれか一項に記載のフィルム。

<21><12>~<16>のいずれか一項に記載の重合性組成物から形成される層を少なくとも3層含むフィルムであって、

上記3層が、赤色光波長域に選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶相を固定した層、緑色光波長域に選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶相を固定した層、および青色光波長域に選択反射の中心波長を有す

るコレステリック液晶相を固定した層であるフィルム。

< 2 2 > < 2 1 > に記載のフィルムを含む投映像表示用ハーフミラー。

< 2 3 > 無機ガラスまたはアクリル樹脂である基材を含む < 2 2 > に記載の投映像表示用ハーフミラー。

< 2 4 > 最表面に反射防止層を含む、 < 2 2 > または < 2 3 > に記載の投映像表示用ハーフミラー。

### 発明の効果

[0011] 本発明により、低複屈折性液晶として利用可能な新規な重合性化合物が提供される。本発明はまた、低複屈折性位相差膜、または反射波長域の選択性の高い反射膜等の新規なフィルムを提供する。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例で作製した選択反射フィルム1の透過スペクトルを示す図である

。

[図2]実施例で作製した選択反射フィルム3の透過スペクトルを示す図である

。

[図3]実施例で作製した選択反射フィルム4の透過スペクトルを示す図である

。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値とする。

本明細書において、「(メタ)アクリレート」との記載は、「アクリレートおよびメタクリレートのいずれか一方または双方」の意味を表す。「(メタ)アクリル基」等も同様であり、「(メタ)アクリロイル基」は、「アクリロイル基およびメタクリロイル基のいずれか一方または双方」の意味を表す。

[0014] 本明細書において、位相差というときは、面内のレターデーションを表し、波長についての言及がないときは、波長550nmにおける面内のレター



レーションを表す。

本明細書において、面内のレターレーションはAXOMETRICS社製の偏光位相差解析装置AxoScanを用いて測定したものとする。波長 $\lambda$  nmにおける面内のレターレーションはKOBRA 21ADHまたはWR（王子計測機器（株）製）において波長 $\lambda$  nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定することもできる。

[0015] <式（I）で表される重合性化合物>

以下、式（I）における各基について説明する。

式（I）中のシクロヘキシレン基の立体は相対配置を示すもので、すなわちトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を意味する。

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基を示す。

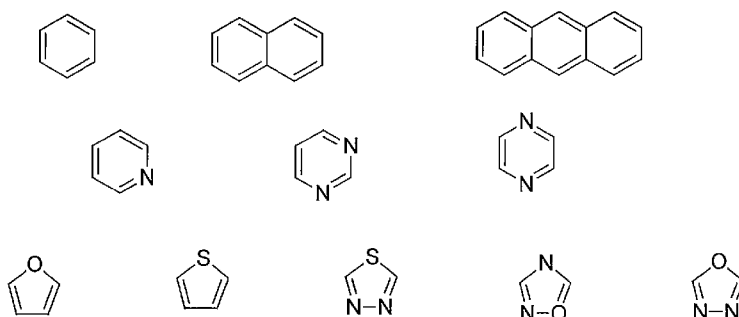
[0016] 式（I）で示される重合性化合物の1つの態様として、2つ存在することもあるZ<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の少なくともいずれか一つは置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基ではないことが好ましい。すなわち、2つ存在することもあるZ<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>の少なくともいずれか一つは置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基であることが好ましい。

mおよびnがそれぞれ1のときZ<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はそれぞれ、置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基であることが好ましく、置換基を有していてもよいアリーレン基であることがより好ましい。mが2のときのZ<sup>1</sup>は、少なくともいずれか一方が置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基であり、置換基を有していてもよいアリーレン基であることが好ましい。特に、L<sup>2</sup>に結合しているシクロヘキシル基により近いZ<sup>1</sup>が置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基であることが好ましい。

アリーレン基は芳香族化合物から水素原子（水素ラジカル）を2つ除いて構成される2価の基である。芳香族化合物は5～18員環であることが好ましい。また、ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環化合物から水素原子（水素ラジカル）を2つ除いて構成される2価の基である。芳香族複素環化合物は5～18員環であることが好ましい。

以下に、芳香族化合物および芳香族複素環化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0017] [化3]



[0018] アリーレン基としては特にフェニレン基が好ましく、特に1,4-フェニレン基が好ましい。

アリーレン基およびヘテロアリーレン基、ならびにトランス-1,4-シクロヘキシレン基について「置換基を有していてもよい」というときの置換基はいずれも $-CO-X-Sp^3-R^3$ 、アルキル基、およびアルコキシ基からなる群から選択される置換基である。また、置換基を1～4個有していてもよい。2個以上の置換基を有するとき、2個以上の置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

[0019] 本明細書において、アルキル基は直鎖状または分枝鎖状のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は1～30が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が特に好ましい。アルキル基の例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシ

ル基、直鎖状または分枝鎖状のヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、またはドデシル基を挙げることができる。アルキル基に関する上記説明はアルキル基を含むアルコキシ基においても同様である。また、本明細書において、アルキレン基というときのアルキレン基の具体例としては、上記のアルキル基の例それぞれにおいて、任意の水素原子を1つ除いて得られる2価の基などが挙げられる。

[0020] 本明細書において、シクロアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、5以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、6以下がさらに好ましい。シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を挙げることができる。

[0021] mは1または2の整数を示し、nは0または1の整数を示す。ただし、mが2を示すとき、nは0を示す。すなわち、式(1)で表される重合性化合物は、4つまたは5つの環状基を有する。mが2を示すとき、2つのZ<sup>1</sup>は同一であっても異なってもよい。式(1)で表される重合性化合物は、1,4-フェニレン基およびトランス-1,4-シクロヘキシレン基が交互に存在する構造であることも好ましく、例えば、mが2であり、nが0であり、かつZ<sup>1</sup>がR<sup>1</sup>側からそれぞれ置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基であるか、またはmが1であり、nが1であり、Z<sup>1</sup>が置換基を有していてもよいアリーレン基であり、かつZ<sup>2</sup>が置換基を有していてもよいアリーレン基である構造が好ましい。

[0022] L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、単結合、-O-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(=O)-、-C(=O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-NH-、N(CH<sub>3</sub>)-、-S-、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-OC(=O)O-、-C(=O)N(T<sup>3</sup>)-、-N(T<sup>3</sup>)C(=O)-、-C(=O)S-、-SC(=O)-、-CH<sub>2</sub>C(=O)O-、-OC(=O)CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-C(=O)O-、-OC(=O)-CH=CH-、-

CH=N-、-N=CH-、および-N=N-からなる群から選択される連結基を示す。なお、本明細書において、上記のように2価の連結基が記載されるとき、左側（「-CH<sub>2</sub>O-」であれば、「C」）の結合が式（1）において、よりR<sup>1</sup>側にあり、右側（「-CH<sub>2</sub>O-」であれば、「O」）の結合が式（1）において、よりR<sup>2</sup>側にある。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、-C(=O)O-または-O C(=O)-であることが好ましく、L<sup>2</sup>が-C(=O)O-であり、かつL<sup>3</sup>が-O C(=O)-であることがより好ましく、L<sup>1</sup>が-O C(=O)-であり、L<sup>2</sup>が-C(=O)O-であり、L<sup>3</sup>が-O C(=O)-であり、およびL<sup>4</sup>が-C(=O)O-であることがより好ましい。

T<sup>3</sup>は-S p<sup>4</sup>-R<sup>4</sup>を表し、水素原子（S p<sup>4</sup>が単結合であり、かつR<sup>4</sup>が水素原子である）であることが好ましい。

[0023] Xは-O-、-S-、または-N(S p<sup>5</sup>-R<sup>5</sup>)-を示し、-O-であることが好ましい。また、Xは、R<sup>3</sup>およびS p<sup>3</sup>と共に環構造を形成する窒素原子を示していてもよい。すなわち、-X-S p<sup>3</sup>-R<sup>3</sup>は隣接するカルボニル基に窒素原子で結合している含窒素環状基であってもよい。含窒素環状基の例としては、1-ピペリジル基、1-ピペラジニル基、および1-ピロリジル基などが挙げられる。

rは1から4の整数を示し、1であることが好ましい。すなわち、式（1）で表される重合性化合物は、両側にL<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>をそれぞれ介してトランス-1,4-シクロヘキシレン基が結合している1,4-フェニレン基に、カルボニル基で結合している置換基を少なくとも1つ有し、この置換基においてカルボニル基は-O-、-S-、または-N(S p<sup>5</sup>-R<sup>5</sup>)-に結合している構造を有することを特徴とする。上記の1,4-フェニレン基に結合する置換基は、-(C=O)-O-のCで結合していることが特に好ましい。

[0024] S p<sup>1</sup>、S p<sup>2</sup>、S p<sup>3</sup>、S p<sup>4</sup>、S p<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、単結合、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の-CH<sub>2</sub>-が-O-、-

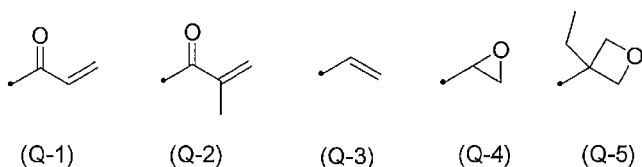
S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-C(=O)-、-OC(=O)-、または-C(=O)O-で置換された基、からなる群から選択される連結基を示す。S p<sup>1</sup>およびS p<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、両末端にそれぞれ-O-が結合した炭素数1から10の直鎖のアルキレン基、-OC(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-C(=O)O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OC(=O)-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C(=O)O-および-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-からなる群から選択される1つ以上の構造単位を含む連結基であることが好ましい。

S p<sup>3</sup>、S p<sup>4</sup>、S p<sup>5</sup>は、それぞれ独立に、単結合、炭素数1から10の直鎖のアルキレン基、または一方の末端に-O-が結合した炭素数1から10の直鎖のアルキレン基が好ましい。

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、以下の式(Q-1)~式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示す。

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において1つまたは2つ以上の-CH<sub>2</sub>-が-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-C(=O)-、-OC(=O)-、もしくは-C(=O)O-で置換された基、または以下の式(Q-1)~式(Q-5)で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示す。

[0025] [化4]



[0026] シクロアルキル基において1つまたは2つ以上の-CH<sub>2</sub>-が-O-、-S-、-NH-、-N(CH<sub>3</sub>)-、-C(=O)-、-OC(=O)-、または-C(=O)O-で置換された基の例として、具体的には、テトラヒドロフラニル基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリジニル基、ペリジニル基、ピペラジニル基、モルホルニル基、などが挙げられる。置換位置は特に限定されない。これらのうち、テトラヒドロフラニル基が好ましく、特に2-テトラヒドロフラニル基が好ましい。

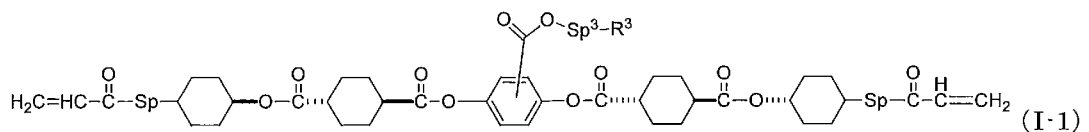
$R^3$ は、 $X$ が $R^3$ および $Sp^3$ と共に環構造を形成する窒素原子である場合において単結合を示してもよい。また、 $Sp^5$ が単結合のとき、 $R^5$ は水素原子ではない。

重合性基としては、アクリロイル基（式（Q-1））またはメタクリロイル基（式（Q-2））が好ましい。

また、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれ水素原子であることが好ましい。

[0027] 式（1）で示される重合性化合物としては、 $m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $Z^1$ および $Z^2$ が、いずれも置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基である重合性化合物も好ましい。このとき、 $r$ が1であることもより好ましい。さらに、式（1）で示される重合性化合物は以下の式（1-1）で表される化合物であることも好ましい。

[0028] [化5]



[0029] 式中、 $Sp^3$ および $R^3$ は式（1）における定義と同義である。

$Sp$ は、それぞれ独立に、単結合、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または $-C(=O)O-$ で置換された基からなる群から選択される連結基を示す。

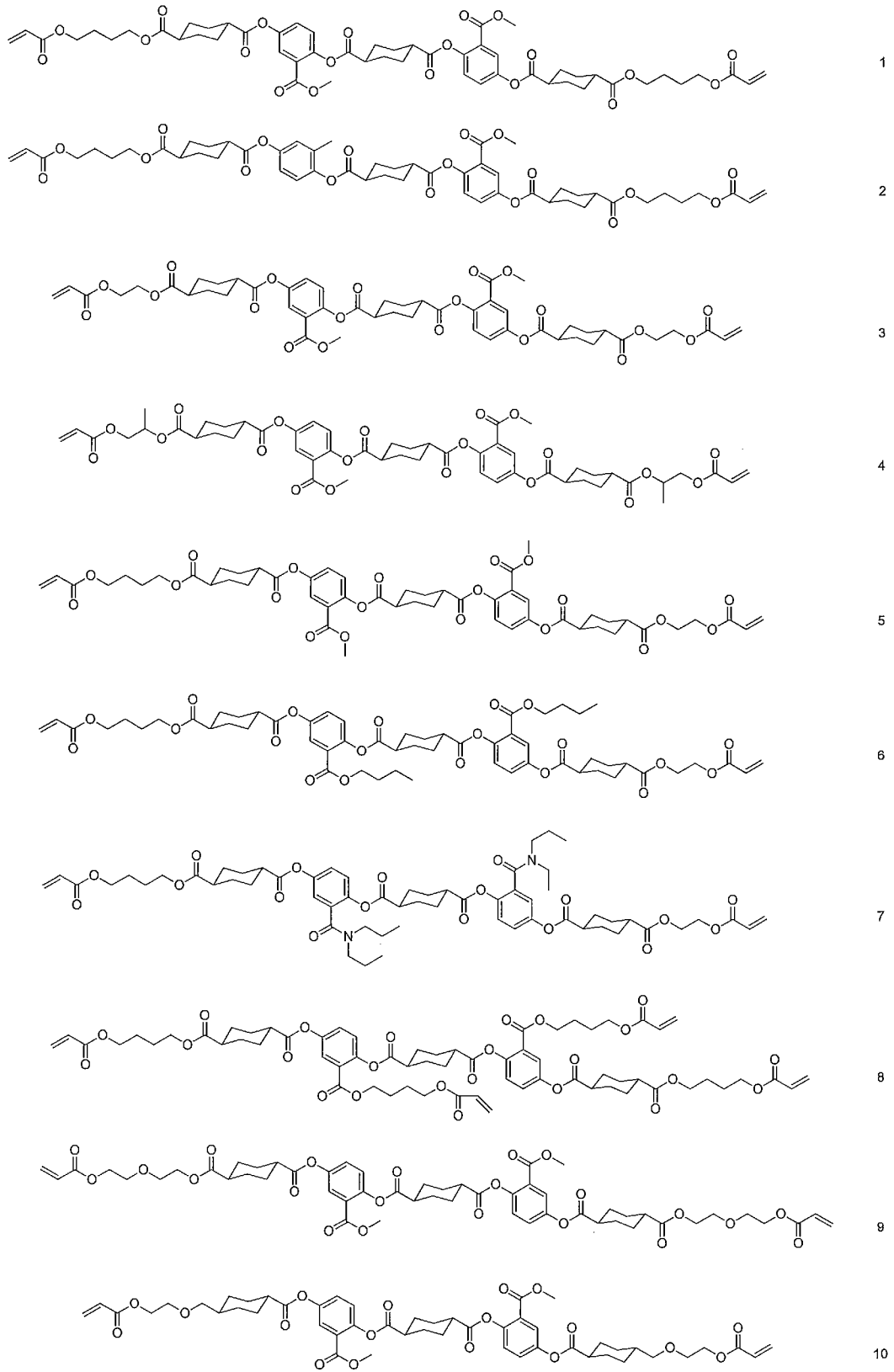
$Sp$ はいずれも炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つまたは2つ以上の $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または $-C(=O)O-$ で置換された基であることが好ましく、炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において1つ末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 、他の1つ末端の $-CH_2-$ が $-C(=O)O-$ で置換された基であって、 $-C(=O)O-$ の酸素原子でシクロヘキシレン基に結合し、かつ $-O-$ で $-C(=O)-$ に結合している基であることがより好ましく、 $-O-C_4H_8-O-C$

(=O) - または  $-C(=O)-O-C_4H_8-O-$  であって  $-C(=O)O-$  の酸素原子でシクロヘキシレン基に結合し、かつ  $-O-$  で  $-C(=O)-$  に結合している基であることがさらに好ましい。

以下に式(1)で示される重合性化合物の例を示すが、これらの例に限定されるものではない。

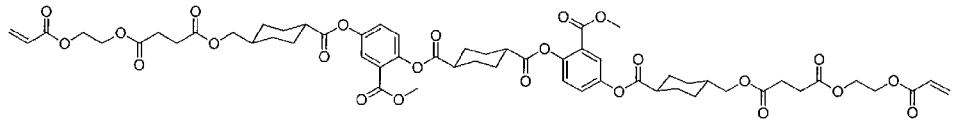
[0030]

[化6]

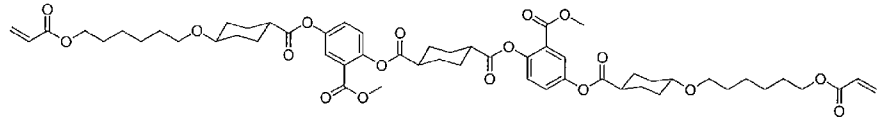




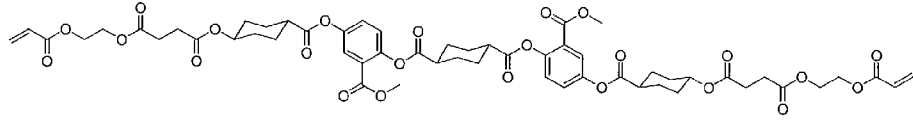
[0031] [化7]



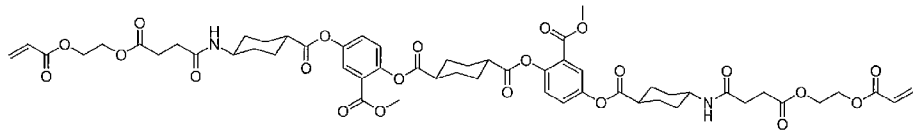
11



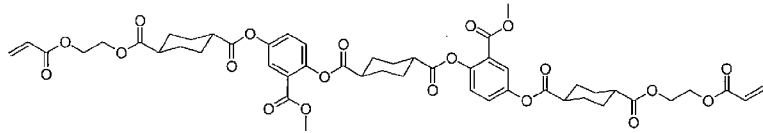
12



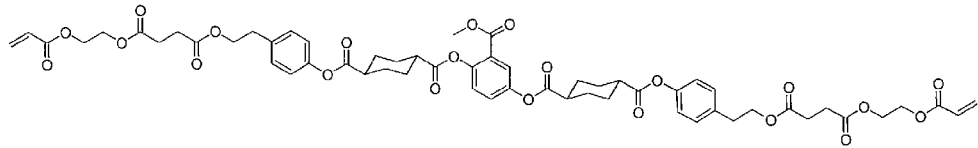
13



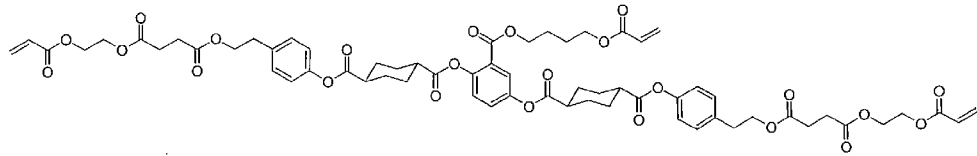
14



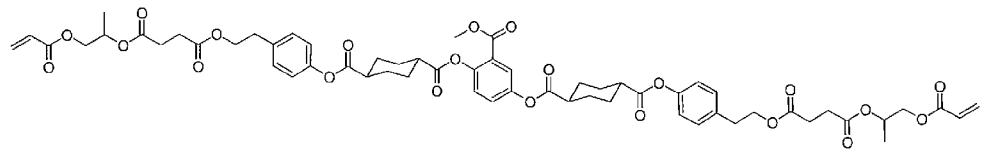
15



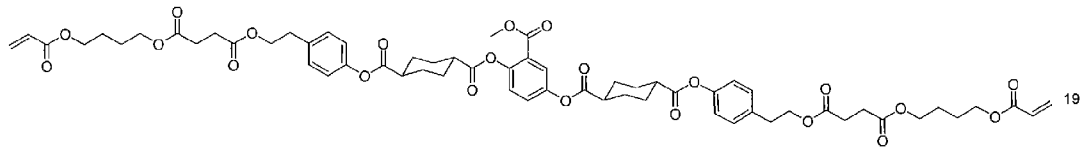
16



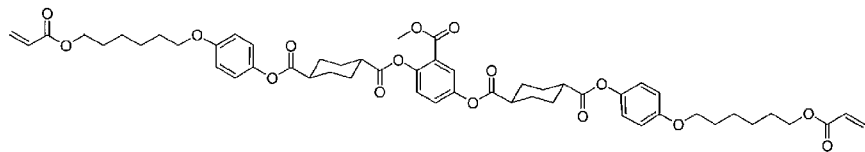
17



18



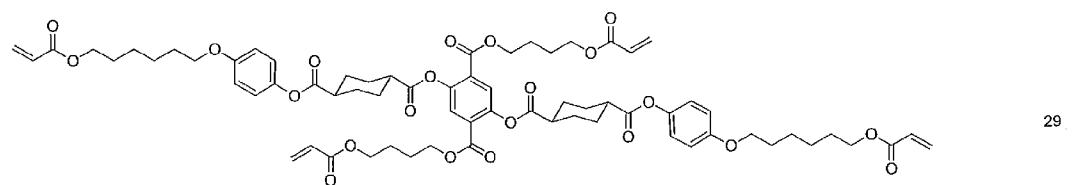
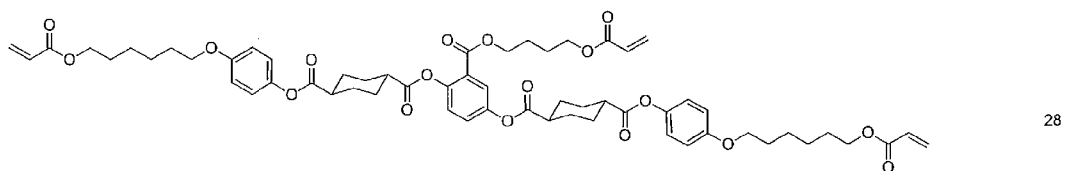
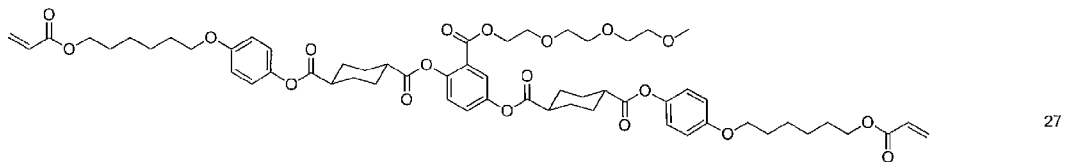
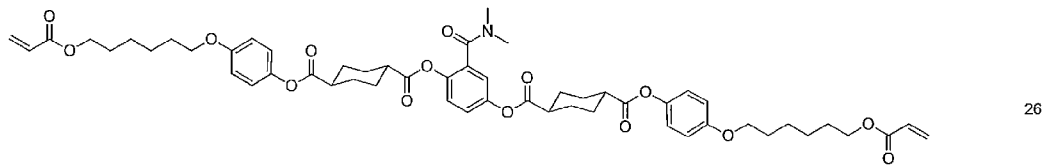
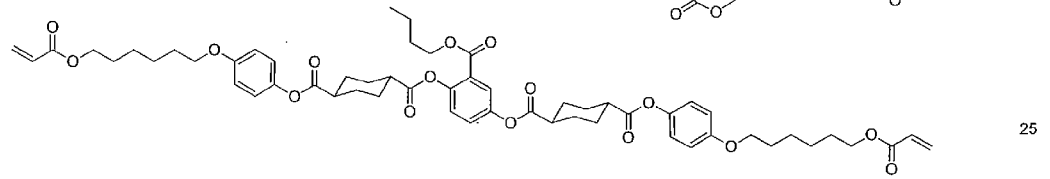
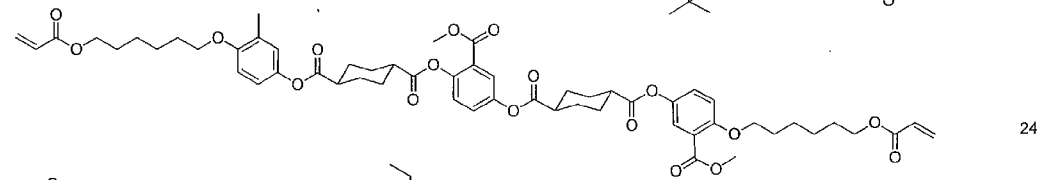
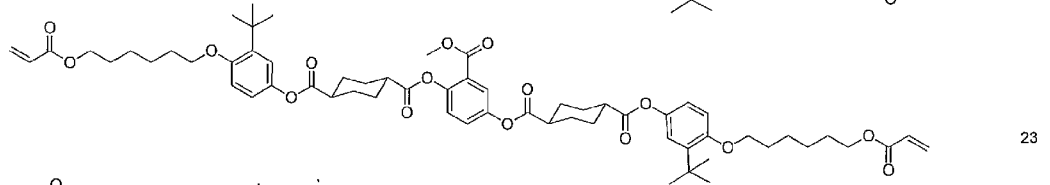
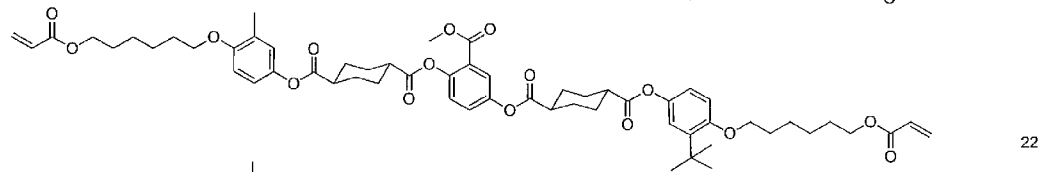
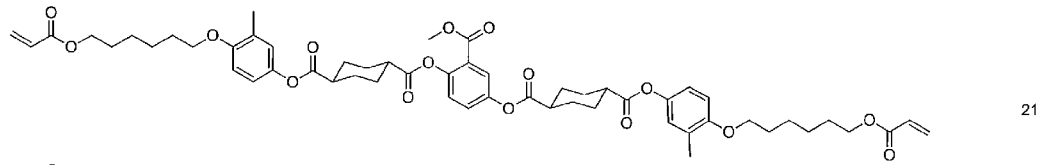
19



20

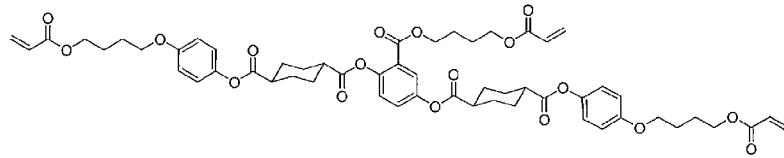
[0032]

[化8]

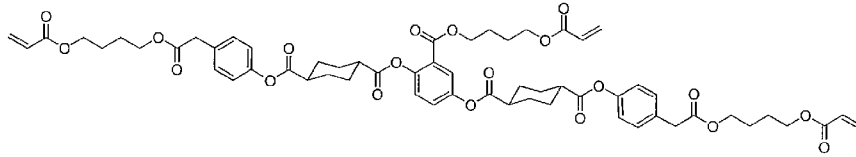


[0033]

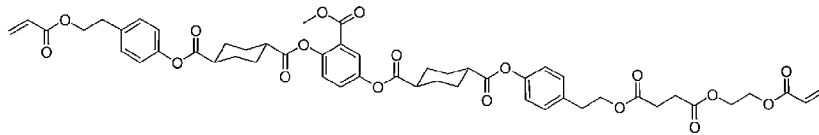
[化9]



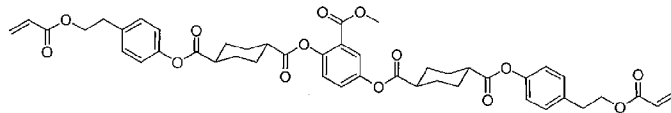
30



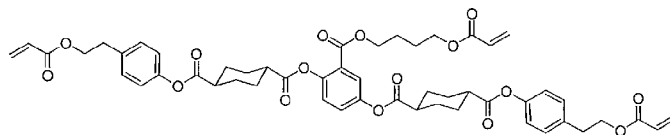
31



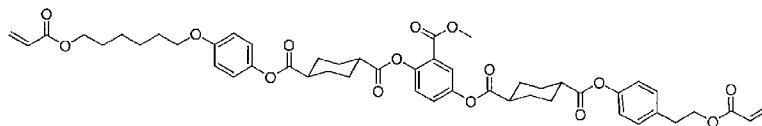
32



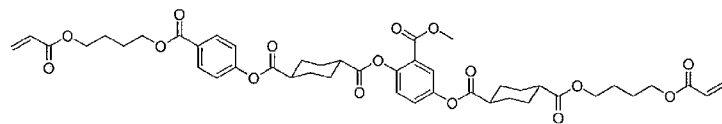
33



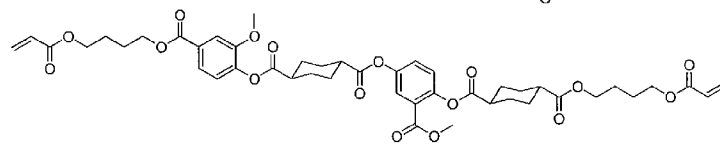
34



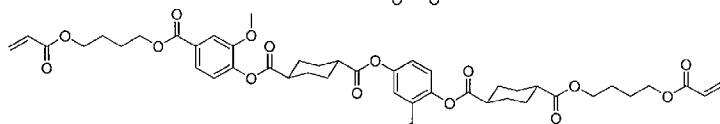
35



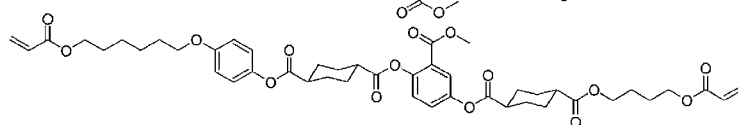
36



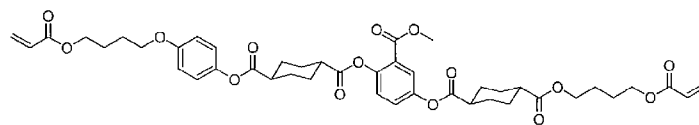
37



38



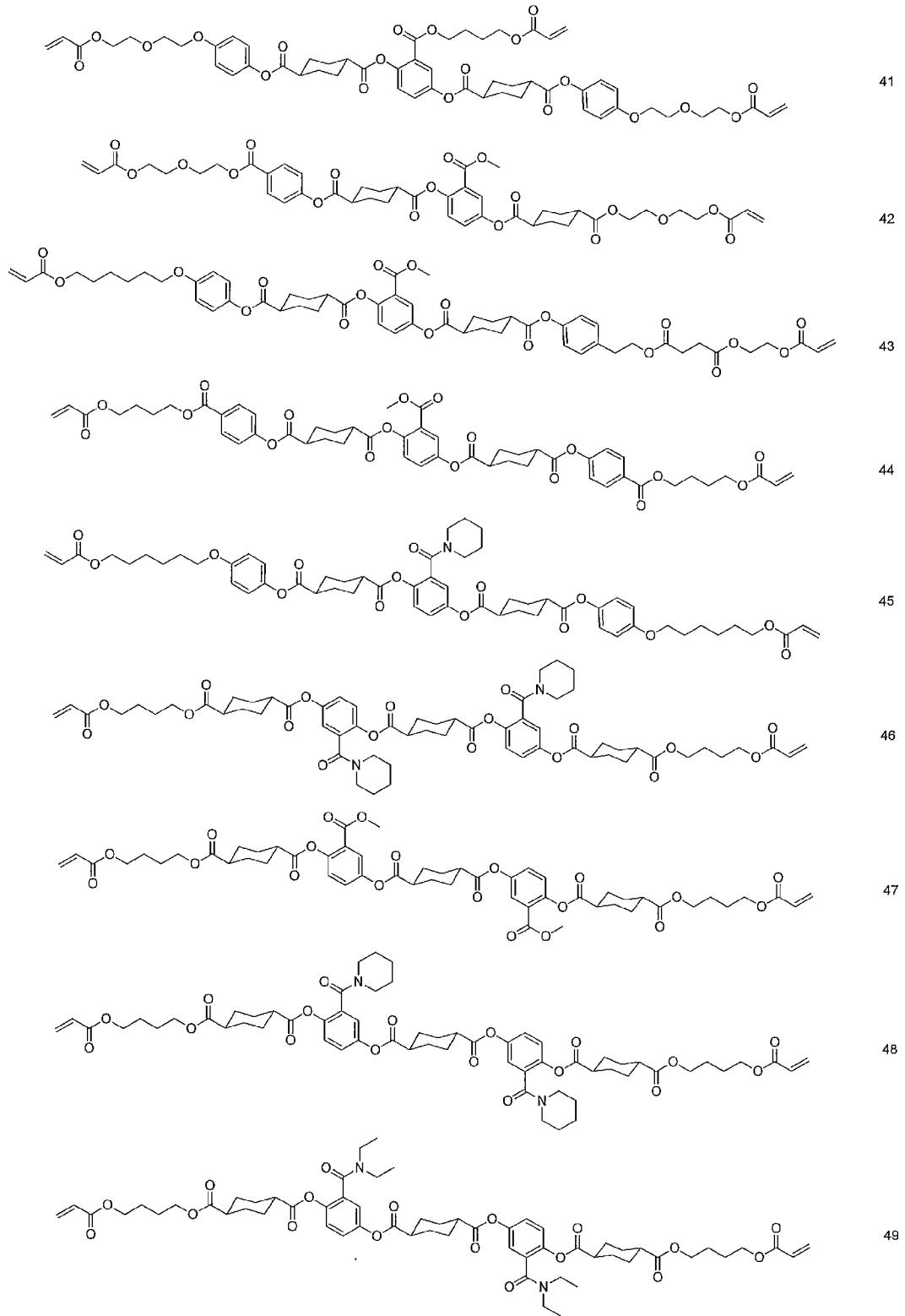
39



40

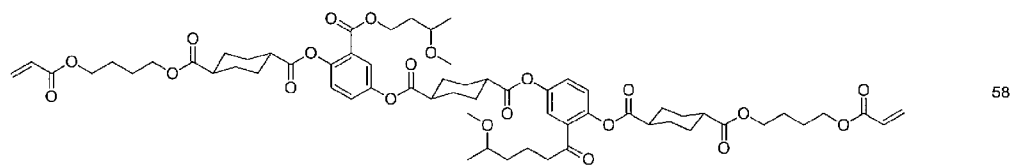
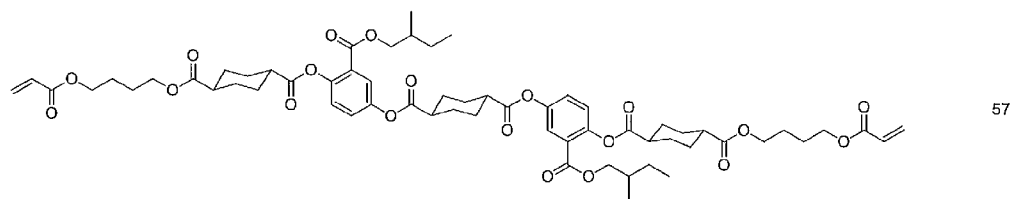
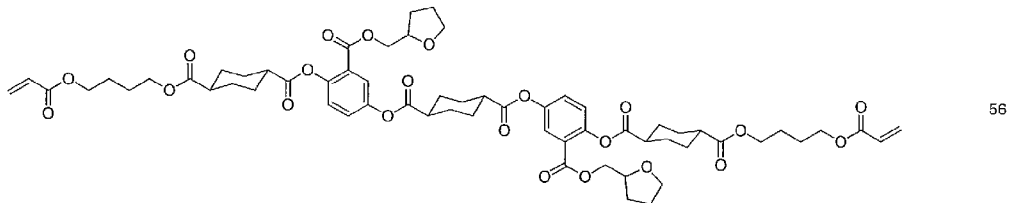
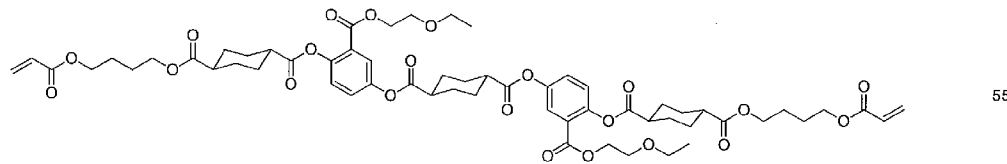
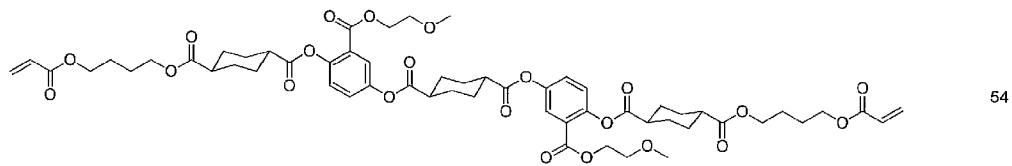
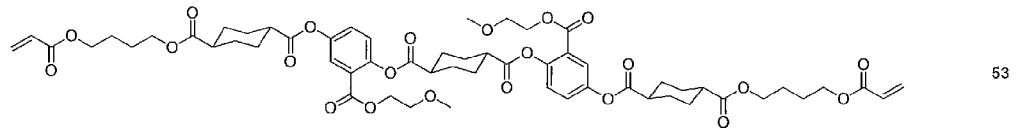
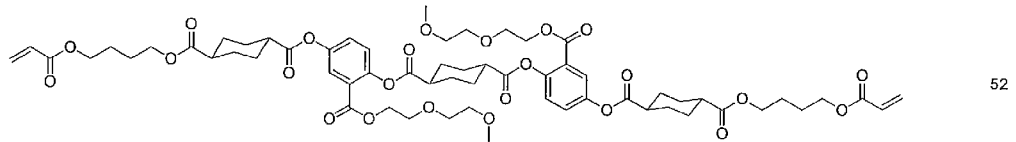
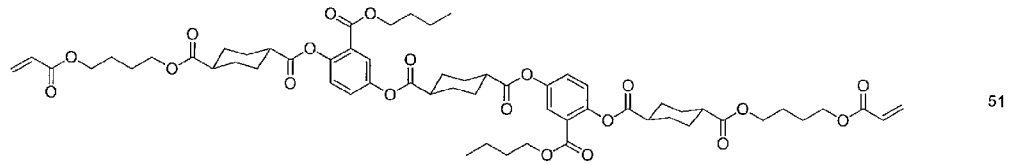
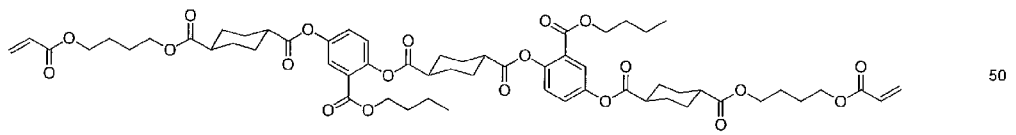
[0034]

[化10]

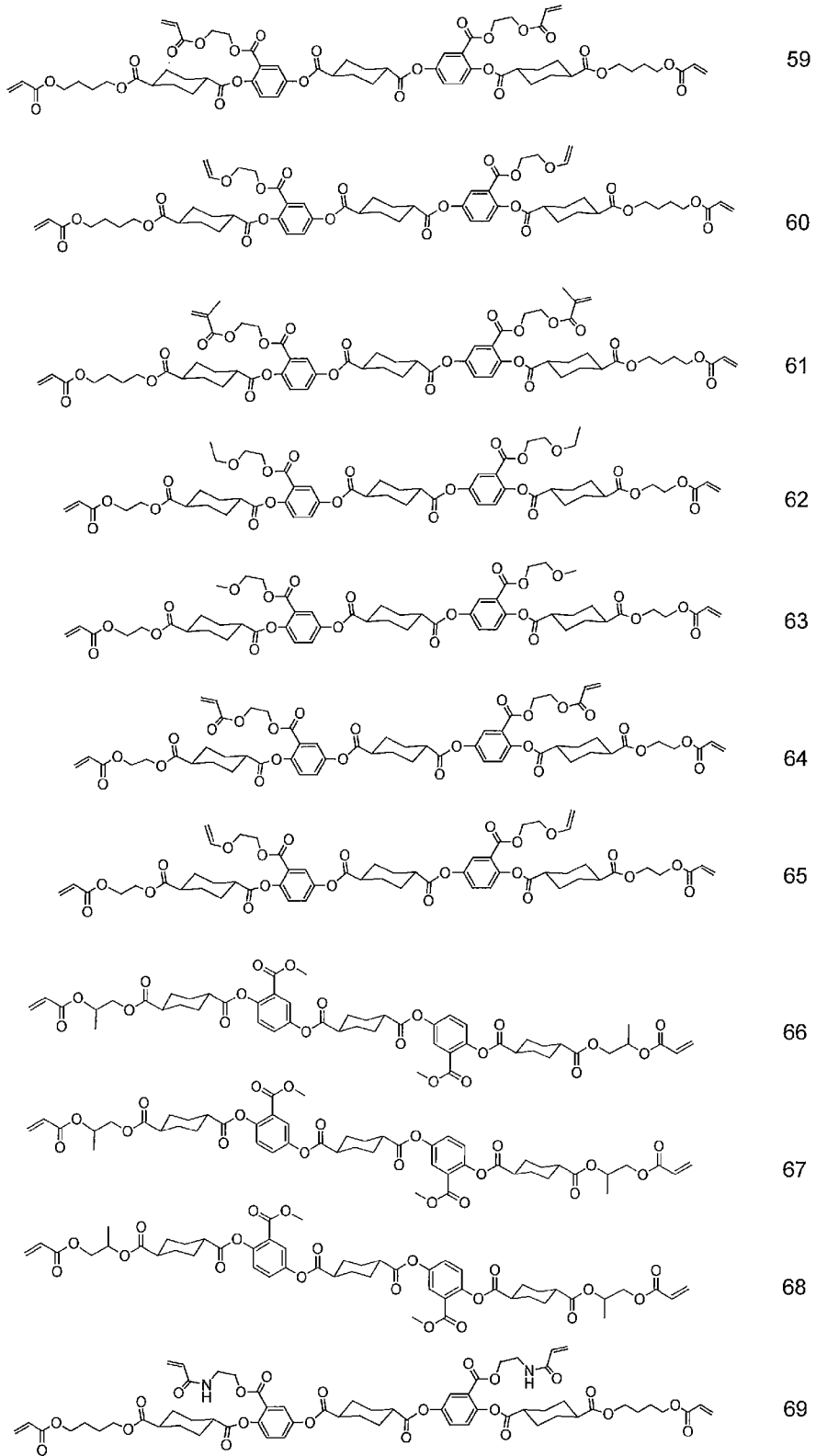


[0035]

[化11]

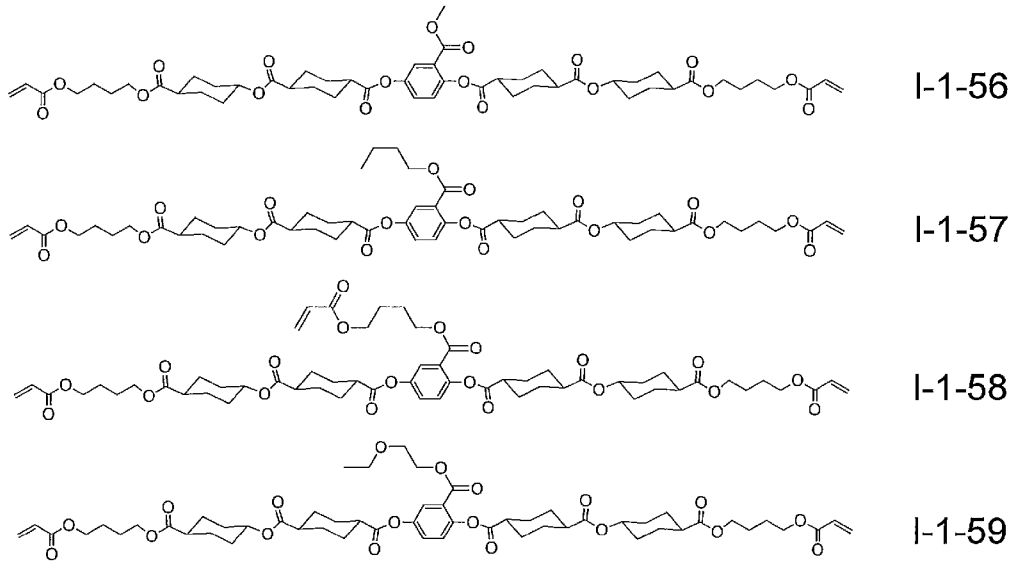


[0036] [化12]



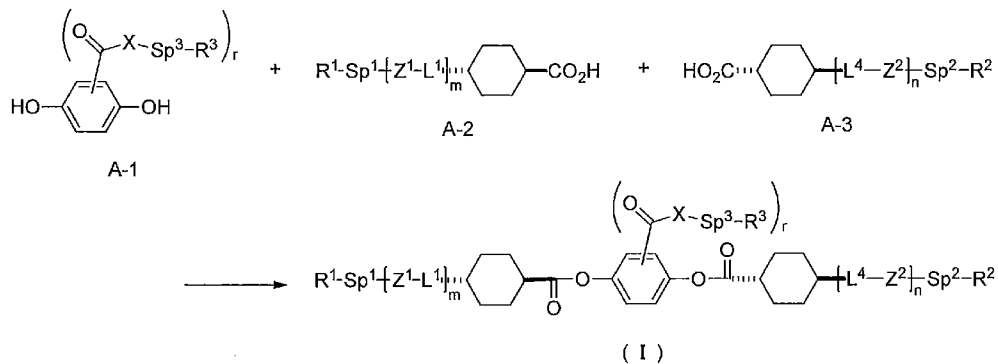
[0037]

[化13]



[0038] 式(1)で示される重合性化合物は、公知の方法により製造することが可能であり、例えば以下の方法で製造することができる。

[0039] [化14]



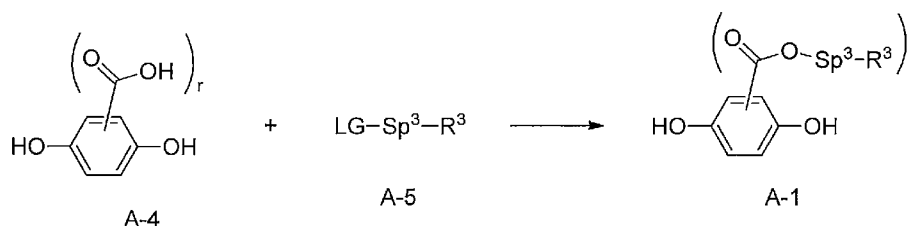
[0040] 例えばL<sub>2</sub>が-C(=O)O-かつL<sub>2</sub>が-O-C(=O)-、の場合には、フェノール（もしくはアルコール）誘導体A-1とカルボン酸誘導体A-2およびA-3を用いてエステル化することで製造できる。

エステル化反応の方法としては、例えば、カルボン酸誘導体A-2、A-3を塩化チオニルやオキザリルクロリドなどによって酸クロリド化する、もしくはメシルクロリドなどと塩基を作用させて混合酸無水物化したのち、フェノール（もしくはアルコール）誘導体A-1を塩基の存在下で作用させる方法が挙げられる。または、A-1とA-2、A-3をカルボジイミドなど

の縮合剤を用いて直接エステル化する方法が挙げられる。

[0041] フェノール（もしくはアルコール）誘導体 A-1 の製造方法としては、例えば X が -O- の場合は、カルボン酸誘導体 A-4 に対し、化合物 A-5 を用いてエステル化することで製造できる。化合物 A-5 の LG はヒドロキシ基もしくは脱離基を表す。LG がヒドロキシ基のときは、カルボジイミドなどの縮合剤、もしくは酸触媒存在下の加熱による脱水縮合によって A-1 を製造することができる。LG が脱離基のときは、A-4 と A-5 を非プロトン性極性溶媒中、塩基存在下で加熱することで、A-1 を製造することができる。脱離基としてはハロゲン、メシル基、トシル基などを用いることができる。

[0042] [化15]



[0043] 式(1)で示される重合性化合物は、液晶性を示すと同時に複屈折性が低いいため、式(1)で示される重合性化合物を利用して位相差フィルムを作製することによって、位相差フィルムの複屈折性を所望の範囲に調整することができる。特に式(1)で示される重合性化合物を用いてコレステリック液晶相を形成し、これを固定したフィルムとすることにより、選択反射の波長帯域の狭い反射膜、すなわち、反射波長域の選択性の高い反射膜を得ることができる。

[0044] また、式(1)で示される重合性化合物は、芳香環の置換基の種類や連結基によらず、可視光領域での吸収が極めて小さいことから無色透明であり、液晶相範囲が広い、溶剤に溶解しやすい、重合しやすいなどといった複数の特性を満足する。これに由来して、式(1)で示される重合性化合物を含む重合性組成物を用いて作製される硬化膜は、十分な硬度を示し、無色透明であり、耐候性・耐熱性が良好である等、複数の特性を満足し得る。従って、



上記重合性組成物を利用して形成された硬化膜は、例えば、光学素子の構成要素である位相差板、偏光素子、選択反射膜、カラーフィルタ、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、配向膜等、種々の用途に利用することができる。

[0045] <重合性組成物>

重合性組成物において、式(1)で示される重合性化合物は1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

式(1)で示される重合性化合物(2種以上含まれている場合は、2種以上の合計量)は、重合性組成物の固形分質量に対して、10質量%以上であればよく、好ましくは30~99.9質量%、より好ましくは50~99.5質量%、さらに好ましくは70~99質量%であればよい。但し、この範囲に限定されるものではない。

重合性組成物は、式(1)で示される重合性化合物のほか、他の液晶化合物、キラル化合物、重合開始剤、配向制御剤などの他の成分を含んでいてもよい。以下各成分について説明する。

[0046] [他の液晶化合物]

重合性組成物は、式(1)で示される重合性化合物とともに、他の1種以上の液晶化合物を含有していてもよい。式(1)で示される重合性化合物は、他の液晶化合物との相溶性が高いので、他の液晶化合物を混合しても、不透明化等が生じず、透明性の高い膜を形成可能である。他の液晶化合物を併用可能であることから、種々の用途に適する種々の組成の組成物を提供できる。併用可能な他の液晶化合物の例には、棒状ネマチック液晶化合物が挙げられる。棒状ネマチック液晶化合物の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が挙げられる。低分子液晶化合物だけではなく、高分子液晶

化合物も用いることができる。

[0047] 他の液晶化合物は、重合性であっても非重合性であってもよい。重合性基を有しない棒状液晶化合物については、様々な文献（例えば、Y. Goto et. al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1995, Vol. 260, pp.23-28）に記載がある。

重合性棒状液晶化合物は、重合性基を棒状液晶化合物に導入することで得られる。重合性基の例には、不飽和重合性基、エポキシ基、およびアジリジニル基が含まれ、不飽和重合性基が好ましく、エチレン性不飽和重合性基が特に好ましい。重合性基は種々の方法で、棒状液晶化合物の分子中に導入できる。重合性棒状液晶化合物が有する重合性基の個数は、好ましくは1～6個、より好ましくは1～3個である。重合性棒状液晶化合物の例は、Makromol. Chem., 190巻、2255頁（1989年）、Advanced Materials 5巻、107頁（1993年）、米国特許第4683327号明細書、同5622648号明細書、同5770107号明細書、国際公開WO95/22586号公報、同95/24455号公報、同97/00600号公報、同98/23580号公報、同98/52905号公報、特開平1-272551号公報、同6-16616号公報、同7-110469号公報、同11-80081号公報、および特開2001-328973号公報などに記載の化合物が含まれる。2種類以上の重合性棒状液晶化合物を併用してもよい。2種類以上の重合性棒状液晶化合物を併用すると、配向温度を低下させることができる。

[0048] 他の液晶化合物の添加量については特に制限はなく、重合性組成物の固形分質量に対して、好ましくは0～70質量%、より好ましくは0～50質量%、さらに好ましくは0～30質量%であればよい。但し、この範囲に限定されるものではない。重合性組成物において、式(1)で示される重合性化合物と他の液晶化合物との質量比(式(1)で示される重合性化合物の質量/他の液晶化合物の質量)は、100/0～30/70であればよく、100/0～50/50であることが好ましく、100/0～70/30であることがより好ましい。この比は用途に応じて好ましい範囲に調整することができ

る。

[0049] [キラル化合物]

重合性組成物はキラル化合物を含んでいてもよい。キラル化合物を利用することにより、コレステリック液晶相を示す組成物として調製することができる。キラル化合物は液晶性であっても、非液晶性であってもよい。キラル化合物は、公知の種々のキラル剤（例えば、液晶デバイスハンドブック、第3章4-3項、TN、STN用カイラル剤、199頁、日本学術振興会第142委員会編、1989に記載）から選択することができる。キラル化合物は、一般に不斉炭素原子を含むが、不斉炭素原子を含まない軸性不斉化合物あるいは面性不斉化合物も用いることができる。軸性不斉化合物または面性不斉化合物の例には、ピナフチル、ヘリセン、パラシクロファンおよびこれらの誘導体が含まれる。キラル化合物（キラル剤）は、重合性基を有していてもよい。キラル化合物が重合性基を有するとともに、併用する棒状液晶化合物も重合性基を有する場合は、重合性キラル化合物と重合性棒状液晶化合物との重合反応により、棒状液晶化合物から誘導される繰返し単位と、キラル化合物から誘導される繰返し単位とを有するポリマーを形成することができる。したがって、重合性キラル化合物が有する重合性基は、重合性棒状液晶化合物、特に式(1)で示される重合性化合物が有する重合性基と、同種の基であることが好ましい。従って、キラル化合物の重合性基も、不飽和重合性基、エポキシ基またはアジリジニル基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが特に好ましい。

[0050] 重合性組成物中、キラル化合物は、式(1)で示される重合性化合物を含む液晶化合物の総モル数に対して、1~30モル%であることが好ましい。キラル化合物の使用量は、より少ないことが液晶性に影響を及ぼさない傾向があるため好まれる。従って、キラル化合物としては、少量でも所望の螺旋ピッチの捩れ配向を達成可能なように、強い捩り力のある化合物が好ましい。この様な、強い捩れ力を示すキラル剤としては、例えば、特開2003-

287623号公報に記載のキラル剤が挙げられる。また、特開2002-302487号公報、特開2002-80478号公報、特開2002-80851号公報、特開2014-034581号公報に記載のキラル剤や、BASF社製のLC-756などが挙げられる。

[0051] キラル化合物を含有する態様の重合性組成物をコレステリック液晶相とした後、それを固定して形成された膜は、その螺旋ピッチに応じて、所定の波長の光に対して、選択反射特性を示し、反射膜（例えば、可視光反射膜や赤外線反射膜）として有用である。低い複屈折性を示す式（1）で示される重合性化合物を利用することにより、より高い複屈折性の液晶化合物を利用した同一の厚みの膜と比較して、反射波長域が狭くなり、選択性が高くなるという利点がある。

[0052] [重合開始剤]

重合性組成物は、重合開始剤を含有していることが好ましい。例えば、紫外線照射により硬化反応を進行させて硬化膜を形成する態様では、使用する重合開始剤は、紫外線照射によって重合反応を開始可能な光重合開始剤であることが好ましい。光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許第2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許第2448828号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許第2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許第3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許第3549367号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭60-105667号公報、米国特許第4239850号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許第4212970号明細書記載）等が挙げられる。

[0053] 光重合開始剤は、重合性組成物に、重合性組成物の固形分質量に対して、0.1~20質量%含まれていることが好ましく、1~8質量%含まれていることがさらに好ましい。

## [0054] [配向制御剤]

重合性組成物中に、安定的または迅速な液晶相（例えば、コレステリック液晶相）の形成に寄与する配向制御剤を添加してもよい。配向制御剤の例には、含フッ素(メタ)アクリレート系ポリマー、WO 2011/162291 に記載の一般式 (X1) ~ (X3) で表される化合物、および特開 2013-47204 の段落 [0020] ~ [0031] に記載の化合物が含まれる。これらから選択される2種以上を含有していてもよい。これらの化合物は、層の空気界面において、液晶化合物の分子のチルト角を低減若しくは実質的に水平配向させることができる。尚、本明細書で「水平配向」とは、液晶分子長軸と膜面が平行であることをいうが、厳密に平行であることを要求するものではなく、本明細書では、水平面とのなす傾斜角が20度未満の配向を意味するものとする。液晶化合物が空気界面付近で水平配向する場合、配向欠陥が生じ難いため、可視光領域での透明性が高くなる。一方、液晶化合物の分子が大きなチルト角で配向すると、例えば、コレステリック液晶相とする場合は、その螺旋軸が膜面法線からずれるため、反射率が低下したり、フィンガープリントパターンが発生し、ヘイズの増大や回折性を示したりするため好ましくない。

配向制御剤として利用可能な含フッ素(メタ)アクリレート系ポリマーの例は、特開 2007-272185 号公報の [0018] ~ [0043] 等に記載がある。

[0055] 配向制御剤としては、一種の化合物を単独で用いてもよいし、二種以上の化合物を併用してもよい。

重合性組成物中における、配向制御剤の含有量は、式 (1) の化合物の質量の 0.01 ~ 10 質量% が好ましく、0.01 ~ 5 質量% がより好ましく、0.02 ~ 1 質量% が特に好ましい。

## [0056] [架橋剤]

重合性組成物は、硬化後の膜強度向上、耐久性向上のため、任意に架橋剤を含有していてもよい。架橋剤としては、紫外線、熱、湿気等で硬化するも

のが好適に使用できる。

架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリレート化合物；グリシジル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；2，2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、4，4-ビス（エチレンイミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン等のアジリジン化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、ビウレット型イソシアネート等のイソシアネート化合物；オキサゾリン基を側鎖に有するポリオキサゾリン化合物；ビニルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物などが挙げられる。また、架橋剤の反応性に応じて公知の触媒を用いることができ、膜強度および耐久性向上に加えて生産性を向上させることができる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

架橋剤の含有量は、重合性組成物の固形分質量に対して、3質量%～20質量%が好ましく、5質量%～15質量%がより好ましい。架橋剤の含有量が、3質量%以上であると、架橋密度向上の効果がより高く、20質量%以下であると、コレステリック液晶層の安定性がより高い。

#### [0057] [その他の添加剤]

重合性組成物は、1種または2種類以上の、酸化防止剤、紫外線吸収剤、増感剤、安定剤、可塑剤、連鎖移動剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、界面活性物質、分散剤、染料、顔料等の色材、等の他の添加剤を含有していてもよい。

#### [0058] <フィルム>

式（1）で示される重合性化合物は、位相差膜、反射フィルム等の種々の光学フィルムの材料として有用であり、式（1）で示される重合性化合物を含む重合性組成物を用いて種々の光学フィルムを形成することができる。

## [フィルムの製造方法]

光学フィルムの製造方法の一例は、

(i) 基板等の表面に、式(1)で示される重合性化合物を含む重合性組成物を塗布して、液晶相(コレステリック液晶相等)の状態にすること、

(ii) 重合性組成物の硬化反応を進行させ、液晶相を固定して硬化膜を形成すること、

を少なくとも含む製造方法である。

(i) および(ii)の工程を、複数回繰り返して、複数の上記硬化膜が積層されたフィルムを作製することもできる。また、複数の硬化膜同士を接着剤により貼合して、複数の硬化膜が積層されたフィルムを作製することもできる。

[0059] (i) 工程では、まず、基板またはその上に形成された配向膜の表面に、重合性組成物を塗布する。重合性組成物は、溶媒に材料を溶解および/または分散した、塗布液として調製されることが好ましい。塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒としては、アミド(例えばN,N-ジメチルホルムアミド);スルホキシド(例えばジメチルスルホキシド);ヘテロ環化合物(例えばピリジン);炭化水素(例えばベンゼン、ヘキサン);アルキルハライド(例えばクロロホルム、ジクロロメタン);エステル(例えば酢酸メチル、酢酸ブチル);ケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトン);エーテル(例えばテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン);1,4-ブタンジオールジアセテートなどが含まれる。これらの中でも、アルキルハライドおよびケトンが特に好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

[0060] 塗布液の塗布は、ワイヤーバーコーティング法、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、ダイコーティング法等の種々の方法によって行うことができる。また、インクジェット装置を用いて、組成物をノズルから吐出して、塗膜を形成することもできる。

[0061] 次に、表面に塗布され、塗膜となった重合性組成物を、コレステリック液晶相等の液晶相の状態にする。重合性組成物が、溶媒を含む塗布液として調製されている態様では、塗膜を乾燥し、溶媒を除去することで、液晶相の状態にすることができる場合がある。また、液晶相への転移温度とするために、所望により、塗膜を加熱してもよい。例えば、一旦等方性相の温度まで加熱し、その後、液晶相転移温度まで冷却する等によって、安定的に液晶相の状態にすることができる。重合性組成物の液晶相転移温度は、製造適性等の面から10～250℃の範囲内であることが好ましく、10～150℃の範囲内であることがより好ましい。10℃未満であると液晶相を呈する温度範囲にまで温度を下げるために冷却工程等が必要となることがある。また200℃を超えると、一旦液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の等方性液体状態にするために高温を要し、熱エネルギーの浪費、基板の変形、変質等からも不利になることがある。

[0062] 次に、(ii)の工程では、液晶相の状態となった塗膜を硬化させる。硬化は、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法等、いずれの重合法に従って進行させてもよい。式(1)で示される重合性化合物に応じて、適する重合法を選択すればよい。この重合により、式(1)で示される重合性化合物から誘導される単位を構成単位中に有する重合体が得られる。

一例では、紫外線を照射して、硬化反応を進行させる。紫外線照射には、紫外線ランプ等の光源が利用される。この工程では、紫外線を照射することによって、組成物の硬化反応が進行し、液晶相(コレステリック液晶相等)が固定されて、硬化膜が形成される。

紫外線の照射エネルギー量については特に制限はないが、一般的には、 $0.1 \text{ J/cm}^2 \sim 0.8 \text{ J/cm}^2$ 程度が好ましい。また、塗膜に紫外線を照射する時間については特に制限はないが、硬化膜の十分な強度および生産性の双方の観点から決定すればよい。

[0063] 硬化反応を促進するため、加熱条件下で紫外線照射を実施してもよい。ま



た、紫外線照射時の温度は、液晶相が乱れないように、液晶相を呈する温度範囲に維持することが好ましい。また、雰囲気中の酸素濃度は重合度に関与するため、空気中で所望の重合度に達せず、膜強度が不十分の場合には、窒素置換等の方法により、雰囲気中の酸素濃度を低下させることが好ましい。

[0064] 上記工程では、液晶相が固定されて、硬化膜が形成される。ここで、液晶相を「固定化した」状態は、液晶相となっている化合物の配向が保持された状態が最も典型的、且つ好ましい態様である。それだけには限定されず、具体的には、通常0℃～50℃、より過酷な条件下では-30℃～70℃の温度範囲において、層に流動性が無く、また外場や外力によって配向形態に変化を生じさせることなく、固定化された配向形態を安定に保ち続けることができる状態を意味するものとする。本発明では、紫外線照射によって進行する硬化反応により、液晶相の配向状態を固定することが好ましい。

なお、フィルムにおいては、液晶相の光学的性質が層中において保持されていれば十分であり、最終的に硬化膜中の組成物がもはや液晶性を示す必要はない。例えば、組成物が、硬化反応により高分子量化して、もはや液晶性を失っていてもよい。

[0065] 上記硬化膜の厚みについては特に制限はない。用途に応じて、または所望とされる光学特性に応じて、好ましい膜厚を決定すればよい。一般的には、厚さは0.05～50μmが好ましく、1～35μmがより好ましい。

[0066] [基板]

フィルムは、基板を有していてもよい。当該基板は自己支持性があり、上記硬化膜を支持するものであれば、材料および光学的特性についてなんら限定はない。ガラス板、石英板、およびポリマーフィルム等から選択することができる。用途によっては、紫外光に対する高い透明性を有するものを用いてもよい。可視光に対する透過性が高いポリマーフィルムとしては、液晶表示装置等の表示装置の部材として用いられる種々の光学フィルム用のポリマーフィルムが挙げられる。基板としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（

PEN)等のポリエステルフィルム；ポリカーボネート(PC)フィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム；ポリイミドフィルム、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム、などが挙げられる。ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

[0067] [配向層]

フィルムは、基板と硬化膜との間に、配向層を有していてもよい。配向層は、液晶化合物の配向方向をより精密に規定する機能を有する。配向層は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成等の手段で設けることができる。さらには、電場の付与、磁場の付与、或いは光照射により配向機能が生じる配向層も知られている。配向層は、ポリマーの膜の表面に、ラビング処理により形成することが好ましい。

[0068] 配向層に用いられる材料としては、有機化合物のポリマーが好ましく、それ自体が架橋可能なポリマーか、或いは架橋剤により架橋されるポリマーがよく用いられる。当然、双方の機能を有するポリマーも用いられる。ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸／メタクリル酸共重合体、スチレン／マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン／ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル／塩化ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリカーボネート等のポリマーおよびシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーが挙げられ、このうち、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコー

ルが好ましく、特にポリビリアルコールおよび変性ポリビリアルコールが好ましい。

#### [0069] [接着層]

複数の硬化膜同士を接着剤により貼合する場合、硬化膜の間には接着層が設けられる。接着層は接着剤から形成されるものであればよい。

接着剤としては硬化方式の観点からホットメルトタイプ、熱硬化タイプ、光硬化タイプ、反応硬化タイプ、硬化の不要な感圧接着タイプがあり、それぞれ素材としてアクリレート系、ウレタン系、ウレタンアクリレート系、エポキシ系、エポキシアクリレート系、ポリオレフィン系、変性オレフィン系、ポリプロピレン系、エチレンビリアルコール系、塩化ビニル系、クロロプレンゴム系、シアノアクリレート系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリスチレン系、ポリビニルブチラール系などの化合物を使用することができる。作業性、生産性の観点から、硬化方式として光硬化タイプが好ましく、光学的な透明性、耐熱性の観点から、素材はアクリレート系、ウレタンアクリレート系、エポキシアクリレート系などを使用することが好ましい。

接着層の膜厚は0.5～10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～5 $\mu\text{m}$ であればよい。投映像表示用ハーフミラーとして用いられる場合、色ムラ等を軽減するため均一な膜厚で設けられることが好ましい。

#### [0070] [フィルムの用途]

フィルムの一態様は、重合性組成物の、液晶相の配向（例えば、水平配向、垂直配向、ハイブリッド配向等）を固定したフィルムであって、光学異方性を示すフィルムである。当該フィルムは、液晶表示装置等の光学補償フィルム等として利用される。

光学フィルムの一態様は、重合性組成物のコレステリック液晶相を固定した層を含むフィルムであって、所定の波長域の光に対して選択反射特性を示すフィルムである。コレステリック液晶相では、液晶分子は螺旋状に配列している。コレステリック液晶相を固定した層（以下「コレステリック液晶層」ということがある。）は選択反射波長域において、右円偏光または左円偏

光のいずれか一方を選択的に反射させ、他方のセンスの円偏光を透過させる円偏光選択反射層として機能する。コレステリック液晶層を1層または2層以上含むフィルムは、様々な用途に用いることができる。コレステリック液晶層を2層以上含むフィルムにおいて、各コレステリック液晶層が反射する円偏光のセンスは用途に応じて同じでも逆であってもよい。また、各コレステリック液晶層の後述の選択反射の中心波長も用途に応じて同じでも異なってもよい。

[0071] なお、本明細書において、円偏光につき「センス」というときは、右円偏光であるか、または左円偏光であるかを意味する。円偏光のセンスは、光が手前に向かって進んでくるように眺めた場合に電場ベクトルの先端が時間の増加に従って時計回りに回る場合が右円偏光であり、反時計回りに回る場合が左円偏光であるとして定義される。本明細書においては、コレステリック液晶の螺旋の捩れ方向について「センス」との用語を用いることもある。コレステリック液晶による選択反射は、コレステリック液晶の螺旋の捩れ方向（センス）が右の場合は右円偏光を反射し、左円偏光を透過し、センスが左の場合は左円偏光を反射し、右円偏光を透過する。

[0072] 例えば可視光波長域（波長400～750nm）に選択反射特性を示すコレステリック液晶層を含むフィルムは、投映像表示用のスクリーンやハーフミラーとして利用することができる。また、反射帯域を制御することで、カラーフィルタやディスプレイの表示光の色純度を向上させるフィルタ（例えば特開2003-294948号公報参照）として利用することができる。

また、光学フィルムは、光学素子の構成要素である、偏光素子、反射膜、反射防止膜、視野角補償膜、ホログラフィー、配向膜等、種々の用途に利用することができる。

以下特に好ましい用途である投映像表示用部材としての用途について説明する。

[0073] [投映像表示用部材]

コレステリック液晶層の上記の機能により、投射光のうち選択反射を示す

波長において、いずれか一方のセンスの円偏光を反射させて、投映像を形成することができる。投映像は投映像表示用部材表面で表示され、そのように視認されるものであってもよく、観察者から見て投映像表示用部材の先に浮かび上がって見える虚像であってもよい。

[0074] 上記選択反射の中心波長 $\lambda$ は、コレステリック相における螺旋構造のピッチ $P$ （＝螺旋の周期）に依存し、コレステリック液晶層の平均屈折率 $n$ と $\lambda = n \times P$ の関係に従う。なお、ここで、コレステリック液晶層が有する選択反射の中心波長 $\lambda$ は、当該コレステリック液晶層の法線方向から測定した円偏光反射スペクトルの反射ピークの重心位置にある波長を意味する。上記式から分かるように、螺旋構造のピッチを調節することによって、選択反射の中心波長を調整できる。すなわち、 $n$ 値と $P$ 値を調節して、例えば、青色光に対して右円偏光または左円偏光のいずれか一方を選択的に反射させるために、中心波長 $\lambda$ を調節し、見かけ上の選択反射の中心波長が450 nm～495 nmの波長域となるようにすることができる。なお、見かけ上の選択反射の中心波長とは実用の際（投映像表示用部材としての使用時）の観察方向から測定したコレステリック液晶層の円偏光反射スペクトルの反射ピークの重心位置にある波長を意味する。コレステリック液晶相のピッチは重合性液晶化合物とともに用いるキラル剤の種類、またはその添加濃度に依存するため、これらを調整することによって所望のピッチを得ることができる。なお、螺旋のセンスやピッチの測定法については「液晶化学実験入門」日本液晶学会編 シグマ出版2007年出版、46頁、および「液晶便覧」液晶便覧編集委員会 丸善 196頁に記載の方法を用いることができる。

[0075] 円偏光選択反射を示す選択反射波長域の半値幅 $\Delta\lambda$ （nm）は、 $\Delta\lambda$ が液晶化合物の複屈折 $\Delta n$ と上記ピッチ $P$ に依存し、 $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ の関係に従う。そのため、選択反射波長域の幅の制御は、 $\Delta n$ を調整して行うことができる。すなわち、低複屈折性の本発明の重合性液晶化合物を含む組成物から形成したコレステリック液晶層においては、選択反射の波長選択性を高くすることができる。

- [0076] 選択反射の波長選択性を示す指標として、例えば、選択反射波長域の半値幅 $\Delta\lambda$ と選択反射の中心波長 $\lambda$ の比である $\Delta\lambda/\lambda$ を用いることができる。本発明のフィルム、特に投映像表示用部材として用いられるフィルムは $\Delta\lambda/\lambda$ が、0.09以下であることが好ましく、0.07以下であることがより好ましい。より具体的にはフィルム中のコレステリック液晶層において、 $\Delta\lambda/\lambda$ が上記を満たすことが好ましく、2層以上のコレステリック液晶層を含むフィルムにおいては2層以上のコレステリック液晶層のそれぞれにおいて $\Delta\lambda/\lambda$ が上記を満たすことが好ましい。なお、各層は、互いに $\Delta\lambda$ および $\lambda$ がそれぞれ同じであっても異なってもよい。
- [0077] 上記重合性組成物を用いて、赤色光波長域、緑色光波長域、および青色光波長域にそれぞれ見かけ上の選択反射の中心波長を有する硬化膜をそれぞれ作製し、それらを積層することによりフルカラーの投映像の表示が可能である投映像表示用部材を作製することができる。具体的には、ハーフミラーが、750-620nm、630-500nm、530-420nmのそれぞれの範囲であって、互いに異なる（例えば50nm以上異なる）選択反射の中心波長をそれぞれ有する硬化膜を積層することが好ましい。
- [0078] 各硬化膜の選択反射の中心波長を、投映に用いられる光源の発光波長域、および投映像表示用部材の使用態様に応じて調整することにより光利用効率良く鮮明な投映像を表示することができる。特に硬化膜の選択反射の中心波長をそれぞれ投映に用いられる光源の発光波長域などに応じてそれぞれ調整することにより、光利用効率良く鮮明なカラー投映像を表示することができる。投映像表示用部材の使用態様としては、特に投映像表示用ハーフミラー表面への投射光の入射角、投映像表示用部材表面の投映像観察方向などが挙げられる。
- [0079] 例えば、上記投映像表示用部材を可視光領域の光に対して透過性を有する構成とすることによりヘッドアップディスプレイのコンバイナとして使用可能なハーフミラーとすることができる。投映像表示用ハーフミラーは、プロジェクター等から投映された画像を視認可能に表示することができることも

に、画像が表示されている同じ面側から投映像表示用ハーフミラーを観察したときに、反対の面側にある情報または風景を同時に観察することができる。

[0080] 投映像表示用ハーフミラーとして用いられる際は、上記のように作製される硬化膜、特に3層以上の硬化膜の積層体を、基材表面に設けることが好ましい。基材は可視光領域で透明で低複屈折性であることが好ましい。例えば、基材の波長550nmにおける位相差は50nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましい。

基材の例としては、無機ガラスや高分子樹脂（アクリル樹脂（ポリメチル（メタ）アクリレートなどのアクリル酸エステル類など）、ポリカーボネート、シクロペンタジエン系ポリオレフィンやノルボルネン系ポリオレフィンなどの環状ポリオレフィン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリスチレンなどの芳香族ビニルポリマー類、ポリアリレート、セルロースアシレート等）が挙げられる。

[0081] 投映像表示用ハーフミラーは反射防止層を含んでいてもよい。反射防止層は、最表面に含まれていることが好ましい。投映像表示用ハーフミラーの使用の際に観察側となる最表面に設けられていてもよく、反対側の最表面に設けられていてもよいが、観察側の最表面に設けられていることが好ましい。基材表面に硬化膜を設ける場合は、基材側表面と観察側となる硬化膜側との双方に反射防止層を設けてもよい。このような構成により、特に基材の複屈折性が高い場合に生じうる二重像が生じにくくなるからである。

[0082] 反射防止層としては、例えば、微細な表面凹凸を形成した膜のほか、高屈折率層と低屈折率層を組み合わせた2層膜の構成、中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層を順次積層した3層膜構成の膜などが挙げられる。

構成例としては、下側から順に、高屈折率層／低屈折率層の2層のものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層（下層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中

でも、耐久性、光学特性、コストや生産性等から、ハードコート層上に、中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層の順に有することが好ましく、例えば、特開平8-122504号公報、特開平8-110401号公報、特開平10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等に記載の構成が挙げられる。また、膜厚変動に対するロバスト性に優れる3層構成の反射防止フィルムは特開2008-262187号公報に記載されている。上記3層構成の反射防止フィルムは、画像表示装置の表面に設置した場合、反射率の平均値を0.5%以下とすることができ、映り込みを著しく低減することができ、立体感に優れる画像を得ることができる。また、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層、帯電防止性のハードコート層、防眩性のハードコート層としたもの（例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報、特開2007-264113号公報等）等が挙げられる。

[0083] 反射防止層を構成する無機材料としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 等が挙げられ、これらを単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。これらの中でも、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ は、低温で真空蒸着が可能であり、プラスチック基板の表面にも膜を形成可能であるので好ましい。

無機材料で形成される多層膜としては、基板側から $\text{ZrO}_2$ 層と $\text{SiO}_2$ 層の合計光学的膜厚が $\lambda/4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 層の光学的膜厚が $\lambda/4$ 、最表層の $\text{SiO}_2$ 層の光学的膜厚が $\lambda/4$ の、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に成膜する積層構造が例示される。ここで、 $\lambda$ は設計波長であり、通常520nmが用いられる。最表層は、屈折率が低く、かつ反射防止層に機械的強度を付与できることから $\text{SiO}_2$ とすることが好ましい。

無機材料で反射防止層を形成する場合、成膜方法は例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、CVD法、飽和溶液中での化学



反応により析出させる方法等を採用することができる。

[0084] 低屈折率層に用いる有機材料としては、例えばFFP（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）等を挙げることができ、また特開2007-298974号公報に記載の含フッ素硬化性樹脂と無機微粒子を含有する組成物や、特開2002-317152号公報、特開2003-202406号公報、および特開2003-292831号公報に記載の中空シリカ微粒子含有低屈折率コーティング組成物を好適に用いることができる。成膜方法は、真空蒸着法その他、スピコート法、ディップコート法、グラビアコート法などの量産性に優れた塗装方法で成膜することができる。

低屈折率層は、屈折率が1.30~1.51であることが好ましい。1.30~1.46であることが好ましく、1.32~1.38が更に好ましい。

[0085] 中屈折率層、高屈折率層に用いる有機材料としては、芳香環を含む電離放射線硬化性化合物、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl等）を含む電離放射線硬化性化合物、S, N, P等の原子を含む電離放射線硬化性化合物などの架橋または重合反応で得られるバインダー、およびそれに添加するTiO<sub>2</sub>を主成分とする無機粒子をあげることができる。具体的には特開2008-262187号公報の段落番号[0074]~[0094]に記載のものが例示できる。

高屈折率層の屈折率は、1.65~2.20であることが好ましく、1.70~1.80であることがより好ましい。中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整される。中屈折率層の屈折率は、1.55~1.65であることが好ましく、1.58~1.63であることが更に好ましい。

反射防止層の膜厚は、特に限定されるものではないが、0.1~10μm、1~5μm、2~4μm程度であればよい。

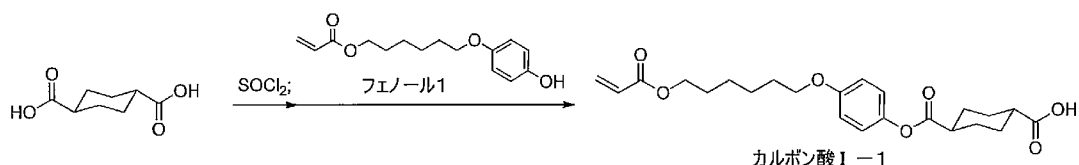
## 実施例

[0086] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0087] <化合物 1-1 の合成>

[化16]



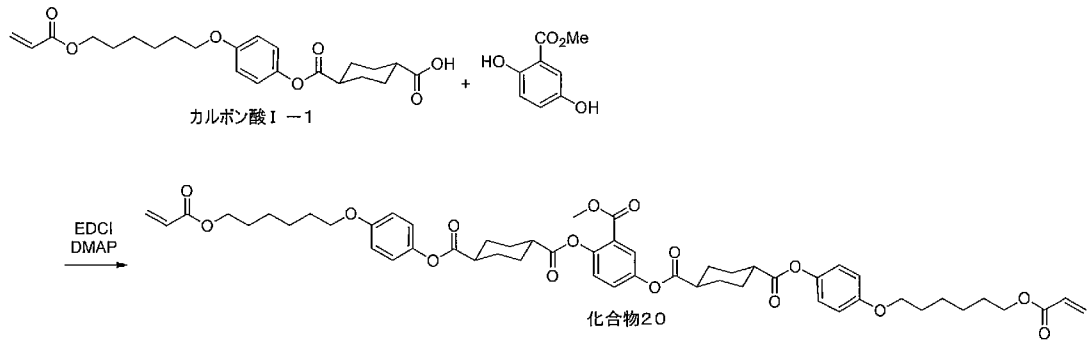
[0088] trans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (21 g) と塩化チオニル (29 g) をトルエン (60 mL) 中、内温 70°C で 2 時間攪拌した。減圧下、溶媒留去した後、THF (テトラヒドロフラン) (50 mL)、フェノール 1 (31.21 g) と BHT (ジブチルヒドロキシルエン) (0.2 g) を添加し、N, N-ジメチルアミノピリジン (0.8 g)、N, N-ジイソプロピルエチルアミン (16.17 g) の THF (15 mL) 溶液を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。メタノール (2 mL) を加えて、室温で 15 分間攪拌した後、水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) で精製することで、カルボン酸 1-1 を得た。

[0089] <sup>1</sup>H-NMR (溶媒 : CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :

1.4-1.7 (m, 7H), 1.7-1.9 (m, 5H), 2.1-2.3 (m, 4H), 2.3-2.4 (m, 1H), 2.5-2.6 (m, 1H), 3.9 (t, 2H), 4.2 (t, 2H), 5.8 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H), 6.9 (d, 2H), 7.0 (d, 2H)

[0090] <化合物 20 の合成>

## [化17]



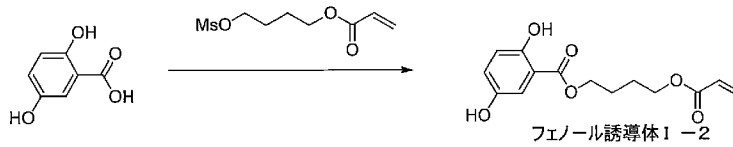
[0091] カルボン酸1-1 (500 mg)、2-(メトキシカルボニル)ヒドロキノン (100 mg)、N,N-ジメチルアミノピリジン (7.3 mg)、およびBHT (6.6 mg)をDMAc (ジメチルアセトアミド) (2 mL)とTHF (1 mL)の混合溶媒中で攪拌し、3-[(エチルカルボニイミドイル)アミノ]-N,N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (252 mg)を加え、3時間攪拌した。水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸で洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g)を加えて溶媒を減圧留去し、メタノール (10 mL)を加えて内温0℃になるまで冷却し、生成した結晶をろ過することで、化合物20 (420 mg)を得た。

[0092]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.4-1.6 (m, 8H), 1.6-1.9 (m, 16H), 2.2-2.4 (m, 8H), 2.5-2.7 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 3.94 (t, 4H), 4.2 (t, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 6.9 (d, 4H), 7.0 (d, 4H), 7.1 (d, 1H), 7.3 (dd, 1H), 7.7 (d, 1H)

[0093] <化合物1-2の合成>

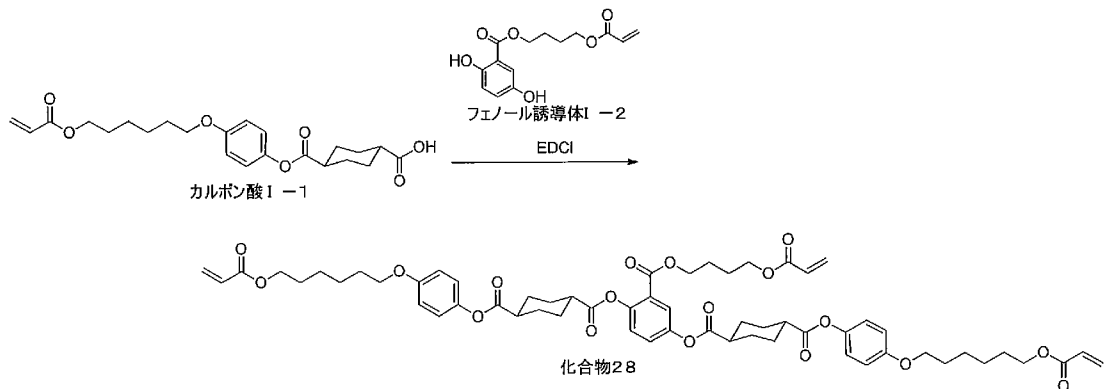
## [化18]



[0094] 2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (10 g) をジメチルアセトアミド (50 mL) 中で攪拌し、トリエチルアミン (9.8 mL) とメタンスルホン酸 4-アクリロイルオキシブチル (11.1 g) と BHT (0.2 g) を加え、内温 70°C で 10 時間攪拌した。30°C まで冷却した後、水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、飽和重曹水と希塩酸、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g) を加えて溶媒を減圧留去し、フェノール誘導体 1-2 を得た。

[0095] <化合物 28 の合成>

## [化19]



[0096] カルボン酸 1-1 (500 mg)、フェノール誘導体 1-2 (167 mg)、N,N-ジメチルアミノピリジン (7.3 mg)、および BHT (6.6 mg) を DMAc (2 mL) と THF (1 mL) の混合溶媒中で攪拌し、3-[(エチルカルボニイミドイル)アミノ]-N,N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (252 mg) を加え、5 時間攪拌した。水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸で洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g) を加えて溶媒を減圧留去し、メタノール (10 mL) を加えて内温 0°C になるまで冷却し、生成した

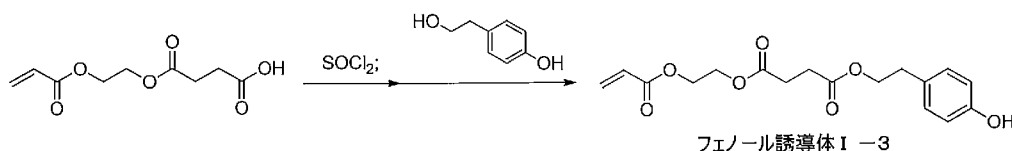
結晶をろ過することで、化合物 28 (603 mg) を得た。

[0097]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.4–1.9 (m, 28H), 2.2–2.4 (m, 8H), 2.5–2.7 (m, 4H), 3.9 (t, 4H), 4.18 (t, 4H), 4.22 (t, 2H), 4.3 (t, 2H), 5.8–5.9 (m, 3H), 6.1–6.2 (m, 3H), 6.4–6.5 (m, 3H), 6.9 (d, 4H), 7.0 (d, 4H), 7.1 (d, 1H), 7.3 (dd, 1H), 7.7 (dd, 1H)

[0098] <化合物 1–3 の合成>

[化20]



[0099] こはく酸モノ (2-アクリロイルオキシエチル) (10 g) を酢酸エチル (32 mL)、ジメチルアセトアミド (8 mL) の混合溶液中で攪拌し、BHT (0.2 g) を加えた。反応液を内温  $0^\circ\text{C}$  になるまで冷却し、塩化チオニル (3.3 mL) の酢酸エチル (10 mL) 溶液を滴下し、 $0^\circ\text{C}$  で 30 分間攪拌した。その後、2-(4-ヒドロキシフェニル) エタノール (5.3 g) およびピリジン (3.7 mL) を内温  $0^\circ\text{C}$  で加え、室温で 2 時間攪拌した。水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸と飽和重曹水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g) を加えて溶媒を減圧留去した。その後、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 6:4) で精製し、フェノール誘導体 1-3 (9.63 g) を得た。

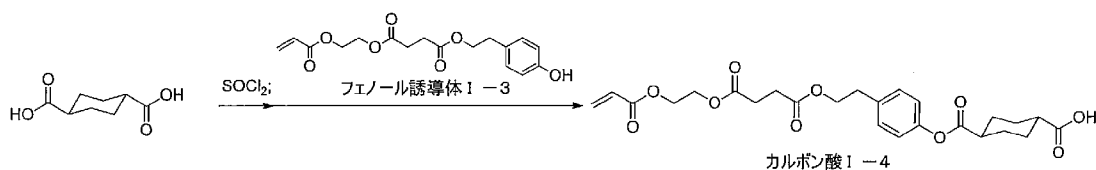
[0100]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

2.6–2.7 (m, 4H), 2.8 (t, 2H), 4.2 (t, 2H), 4.3–4.4 (m, 4H), 5.6 (brs, 1H), 5.9 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H), 5.8 (d, 2H)

, 7.1 (d, 2H)

[0101] <化合物1-4の合成>

[化21]



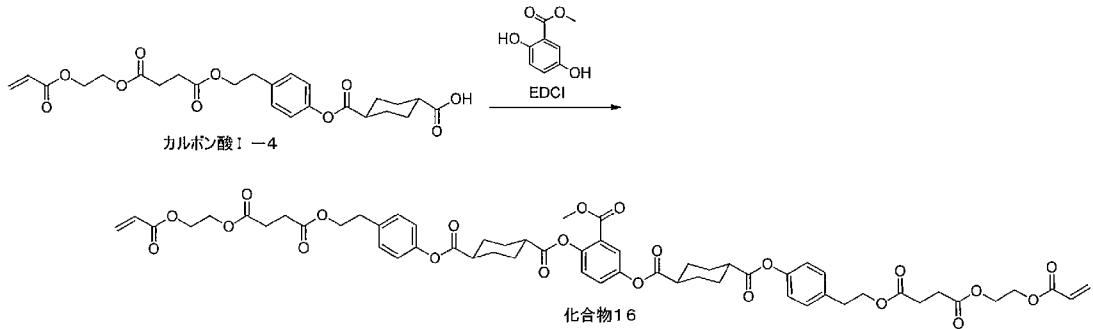
[0102] trans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (4.4 g) および塩化チオニル (6.1 g) をトルエン (15 mL) 中、内温70℃で2時間攪拌した。減圧下、溶媒留去した後、THF (30 mL)、フェノール誘導体1-3 (8.38 g)、およびBHT (0.3 g) を添加し、N,N-ジメチルアミノピリジン (0.3 g)、N,N-ジイソプロピルエチルアミン (4.5 mL) のTHF (10 mL) 溶液を滴下し、室温で3時間攪拌した。メタノール (2 mL) を加えて、室温で15分間攪拌した後、水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=2：1) で精製することで、カルボン酸1-4を得た。

[0103]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒： $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.5-1.7 (m, 4H), 2.1-2.3 (m, 4H), 2.3-2.5 (m, 1H), 2.5-2.7 (m, 5H), 2.9 (t, 2H), 4.2-4.4 (m, 6H), 5.9 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H), 7.0 (d, 2H), 7.2 (d, 2H)

[0104] <化合物16の合成>

## [化22]



[0105] カルボン酸1-4 (700 mg)、2-(メトキシカルボニル)ヒドロキノン (115 mg)、N,N-ジメチルアミノピリジン (8.3 mg)、およびBHT (7.5 mg) をジクロロメタン (3 mL) 中で攪拌し、3-[ (エチルカルボニイミドイル) アミノ ] -N,N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (391 mg) を加え、5時間攪拌した。水を加えて水層を除去し、希塩酸で洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g) を加えて溶媒を減圧留去し、メタノール (10 mL) を加えて内温0°Cになるまで冷却し、生成した結晶をろ過することで、化合物16 (620 mg) を得た。

[0106]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.6-1.8 (m, 8H), 2.2-2.4 (m, 8H), 2.5-2.7 (m, 12H), 2.9 (t, 4H), 3.9 (s, 3H), 4.2-4.4 (m, 12H), 5.9 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H), 7.0 (d, 4H), 7.1 (d, 1H), 7.2-7.3 (m, 5H), 7.7 (d, 1H)

[0107] <化合物1-5の合成>

## [化23]



[0108] 2-(メトキシカルボニル)ヒドロキノン (3.0 g) およびイミダゾール (1.8 g) をジクロロメタン (60 mL) 中で攪拌し、内温2°Cで t e

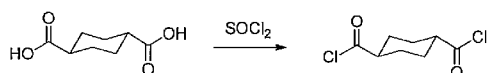
rt-ブチルジメチルクロロシラン (2.8 g) を加え室温で5時間攪拌した。希塩酸を加えて水層を除去し、希塩酸、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去した。その後、シリカゲル (10 g) を加え、酢酸エチル (50 mL) 中で1時間攪拌した。シリカゲルをろ過した後、溶媒を減圧留去することでフェノール 1-5 (4.9 g) を得た。

[0109]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

0.2 (s, 6H), 1.0 (s, 9H), 4.0 (s, 3H), 6.8 (d, 1H), 7.0 (dd, 1H), 7.2 (d, 1H), 10.4 (s, 1H)

[0110] <化合物 1-6 の合成>

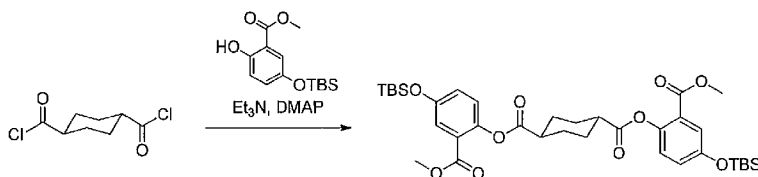
[化24]



[0111] trans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (5.0 g) をトルエン (30 mL) 中で攪拌し、内温 75°C まで昇温し、塩化チオニル (6.3 mL) を滴下し、3時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、ヘキサンで洗浄し、ろ取することで、ジカルボン酸塩化物 1-6 (4.5 g) を得た。

[0112] <化合物 1-7 の合成>

[化25]



[0113] ジカルボン酸塩化物 1-6 (1.7 g) およびフェノール (4.5 g) を THF (10 mL) 中で攪拌した。内温 2°C でトリエチルアミン (2.5 mL) および N,N-ジメチルアミノピリジン (0.2 g) を添加し、室温で3時間攪拌した。水と酢酸エチルとを加えて水層を除去し、水、食塩水の順



に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去することでエステル 1-7 を得た。

[0114] <化合物 1-8 の合成>

[化26]



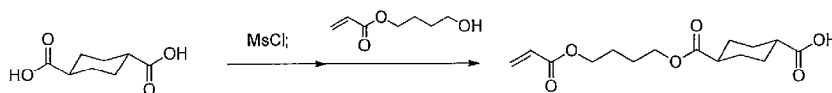
[0115] エステル 1-7 (5.0 g) を THF (16 mL) と酢酸 (4.6 mL) の混合溶液中で攪拌し、内温 2°C で 1.0 mol/L の N, N, N, N-テトラブチルアンモニウムフルオリド/THF 溶液 (23.8 mL) を滴下した。室温で 1 時間攪拌した後、水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去し、アセトニトリルで洗浄し、ろ取することで、フェノール誘導体 1-8 (1.7 g) を得た。

[0116]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) :

1.6-1.7 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 4H), 2.5-2.7 (m, 2H), 3.8 (s, 6H), 6.9-7.0 (m, 4H), 7.3 (d, 2H)

[0117] <化合物 1-9 の合成>

[化27]



[0118] *trans*-1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (10 g)、メシルクロリド (1.9 mL)、および BHT (0.2 g) を THF (72 mL) 中で攪拌し、内温を 25°C 以下に保ってトリエチルアミン (3.7 mL) を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、N,N-ジメチルアミノピリジン (0.3 g) および 4-ヒドロキシブチルアクリレート (3.1 g) を添加し、内温 25°C 以下でトリエチルアミン (3.7 mL) を滴下した。室温で 3 時間攪

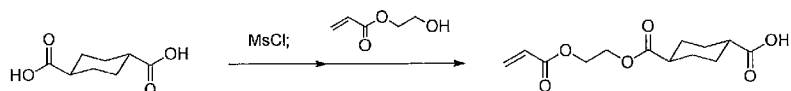
拌した後、希塩酸と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸、飽和重曹水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去することで、カルボン酸 1-9 (7.1 g) を得た。

[0119]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.4-1.6 (m, 4H), 1.6-1.8 (m, 4H), 2.0-2.2 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 2H), 4.1 (t, 2H), 4.2 (t, 2H), 5.8 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H)

[0120] <化合物 1-10 の合成>

[化28]



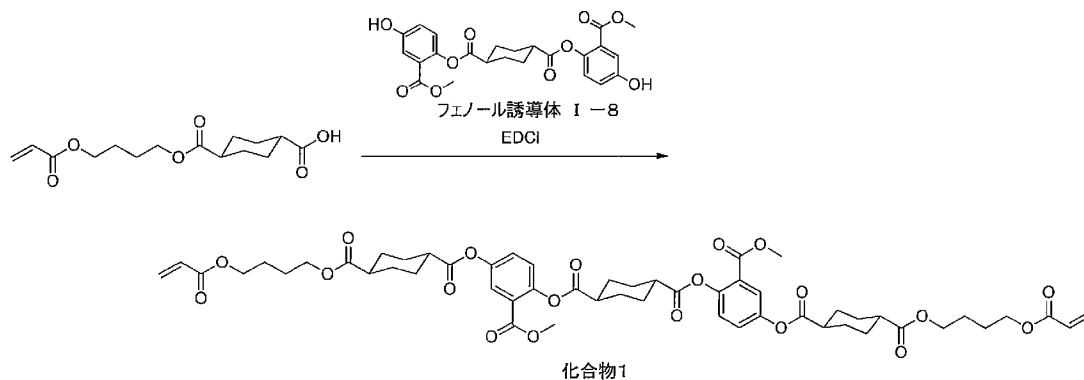
[0121] *trans*-1,4-シクロヘキサジカルボン酸 (10 g)、メシルクロリド (1.9 mL) および BHT (0.2 g) を THF (72 mL) 中で攪拌し、内温を 25°C 以下に保ってトリエチルアミン (3.7 mL) を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、*N,N*-ジメチルアミノピリジン (0.3 g) と 2-ヒドロキシエチルアクリレート (2.3 mL) とを添加し、内温 25°C 以下でトリエチルアミン (3.7 mL) を滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、希塩酸と酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸、飽和重曹水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去することで、カルボン酸 1-9 (3.8 g) を得た。

[0122]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.3-1.6 (m, 4H), 2.0-2.2 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 2H), 4.3-4.4 (m, 4H), 5.9 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.4 (dd, 1H)

[0123] <化合物 1 の合成>

[化29]



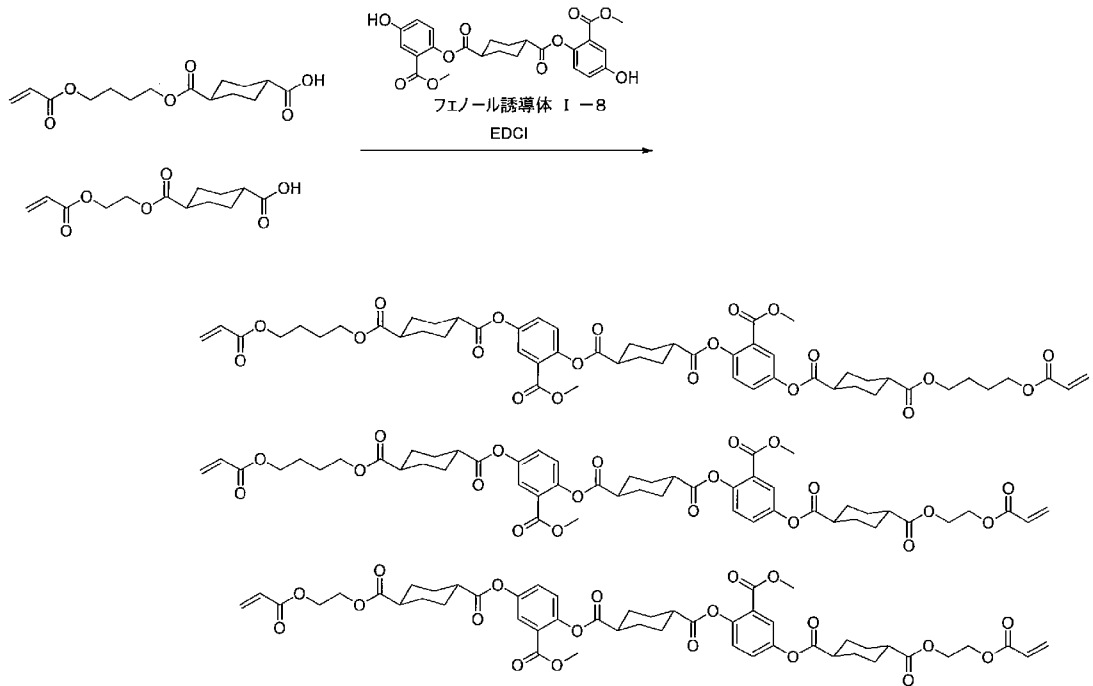
[0124] カルボン酸 I-9 (1.0 g)、フェノール誘導体 I-8 (751 mg)、N, N-ジメチルアミノピリジン (39 mg) および BHT (18 mg) をジクロロメタン (3.3 mL) 中で攪拌し、3-[(エチルカルボニミドイル)アミノ]-N, N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (914 mg) を加え、室温で4時間攪拌した。セライトろ過を行った後、ろ液に水を加えて水層を除去し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。乾燥剤をろ過し、BHT (10 mg) を加えて溶媒を減圧留去した。メタノール (5 mL) を加えて内温0°Cになるまで冷却し、生成した結晶をろ過することで、化合物1を得た。

[0125]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.5-1.6 (m, 8H), 1.6-1.8 (m, 10H), 2.1-2.4 (m, 16H), 2.5-2.7 (m, 4H), 3.9 (s, 6H), 4.1-4.2 (m, 8H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0126] <混合物Aの合成>

## [化30]



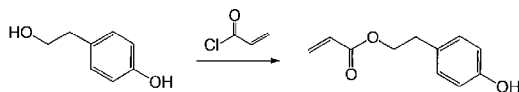
[0127] カルボン酸 1-9 (332 mg)、カルボン酸 1-10 (301 mg)、フェノール誘導体 1-8 (500 mg)、N, N-ジメチルアミノピリジン (26 mg)、および BHT (12 mg) をジクロロメタン (2.1 mL) 中で攪拌し、3-[(エチルカルボンイミドイル)アミノ]-N, N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (920 mg) を加え、4 時間攪拌した。セライトろ過を行った後、ろ液に水を加えて水層を除去し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。乾燥剤をろ過し、BHT (10 mg) を加えて溶媒を減圧留去した。メタノール (5 mL) を加えて内温 0°C になるまで冷却し、生成した結晶をろ過することで、混合物 A (化合物 1、3、5 の混合物) (410 mg) を得た。

## MALDI-MS

$m/z = 999.378 [m + Na]^+$ 、 $1027.412 [m + Na]^+$ 、 $1055.447 [m + Na]^+$

[0128] <化合物 1-11 の合成>

[化31]

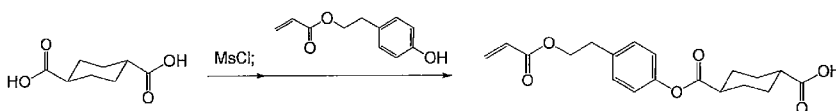


[0129] 2-(4-ヒドロキシフェニル)エタノール(10g)、ピリジン(7.0mL)、およびBHT(0.8g)を酢酸エチル(72mL)中で攪拌した。内温3℃でアクリル酸クロリド(6.9g)を滴下し、内温3~5℃で8時間攪拌した。水と酢酸エチルとを加えて水層を除去し、水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=2:1)で精製することでフェノール誘導体1-11を得た。

[0130] <sup>1</sup>H-NMR(溶媒:CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm):  
2.9(t, 2H), 4.3(t, 2H), 5.0(s, 1H), 5.8(dd, 1H), 6.1(dd, 1H), 6.4(dd, 1H), 6.8(d, 2H), 7.1(d, 2H)

[0131] <化合物1-12の合成>

[化32]



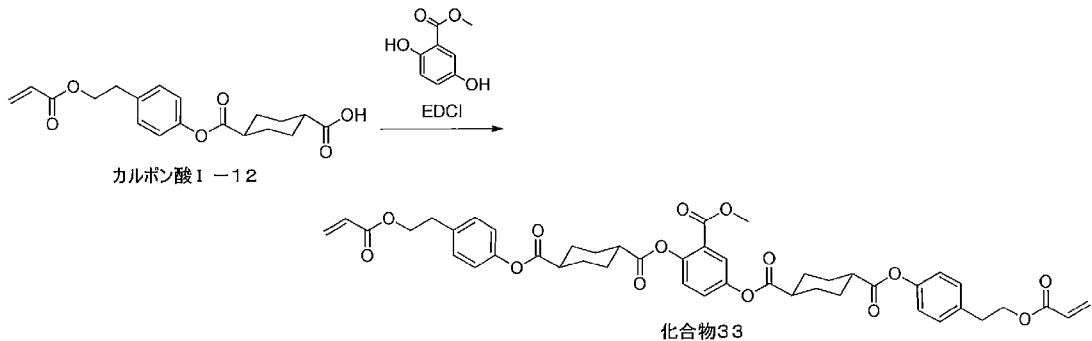
[0132] trans-1,4-シクロヘキサジカルボン酸(3.4g)、メシルクロリド(1.2g)、およびBHT(0.1g)をTHF(30mL)中で攪拌し、内温を25℃以下に保ってトリエチルアミン(1.5mL)を滴下した。室温で2時間攪拌した後、N,N-ジメチルアミノピリジン(0.1g)とフェノール誘導体1-11(1.9g)を添加し、内温25℃以下でトリエチルアミン(1.5mL)を滴下した。室温で3時間攪拌した後、希塩酸と酢酸エチルとを加えて水層を除去し、希塩酸、飽和重曹水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去することで、カルボン酸1-12(1.4g)を得た。

[0133]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  (ppm) :

1.3–1.7 (m, 4H), 1.9–2.4 (m, 5H), 2.5–2.6 (m, 1H), 3.0 (t, 2H), 4.3 (t, 2H), 5.9 (dd, 1H), 6.1 (dd, 1H), 6.3 (dd, 1H), 7.0 (d, 2H), 7.3 (d, 2H)

[0134] <化合物33の合成>

[化33]



[0135] カルボン酸1-12 (600 mg)、2-(メトキシカルボニル)ヒドロキノン (242 mg)、N,N-ジメチルアミノピリジン (11 mg)、およびBHT (9.5 mg) をジクロロメタン (4 mL) とDMAc (2 mL) の混合溶媒中で攪拌し、3-[(エチルカルボニイミドイル)アミノ]-N,N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (498 mg) を加え、室温で6時間攪拌した。シリカゲルろ過を行った後、ろ液に水を加えて水層を除去し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。乾燥剤をろ過し、BHT (10 mg) を加えて溶媒を減圧留去した。メタノール (5 mL) を加えて内温  $0^\circ\text{C}$  になるまで冷却し、生成した結晶をろ過することで、化合物33を得た。

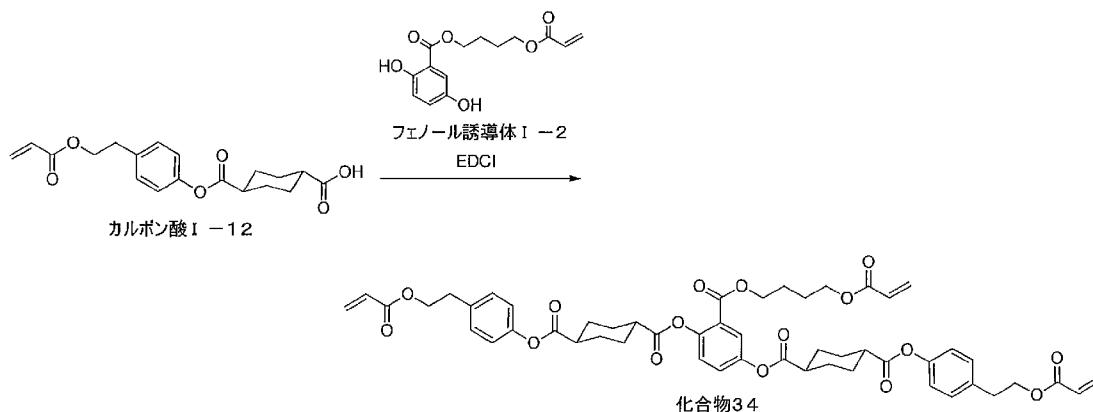
[0136]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.4–1.8 (m, 8H), 2.1–2.4 (m, 8H), 2.5–2.8 (m, 4H), 3.0 (s, 4H), 3.9 (s, 3H), 4.4 (t, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.0–7.1 (m, 4H), 7.2–7.3 (m, 5H), 7.7

− 7. 8 (m, 2 H)

[0137] <化合物 3 4 の合成>

[化34]



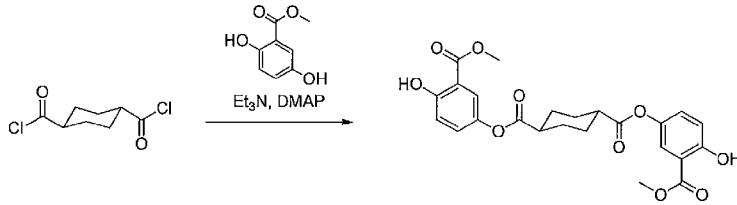
[0138] カルボン酸 I-12 (600 mg)、フェノール誘導体 I-2 (145 mg)、N, N-ジメチルアミノピリジン (11 mg) および BHT (9.5 mg) をジクロロメタン (4 mL) および DMAc (2 mL) の混合溶媒中で攪拌し、3-[(エチルカルボニイミドイル)アミノ]-N, N-ジメチル-1-プロパンアミン塩酸塩 (498 mg) を加え、室温で 6 時間攪拌した。シリカゲルろ過を行った後、ろ液に水を加えて水層を除去し、硫酸マグネシウムで有機層を乾燥した。乾燥剤をろ過し、BHT (10 mg) を加えて溶媒を減圧留去した。メタノール (5 mL) を加えて内温 0℃ になるまで冷却し、生成した結晶をろ過することで、化合物 34 を得た。

[0139]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1. 4–2. 0 (m, 12 H), 2. 1–2. 4 (m, 8 H), 2. 5–2. 7 (m, 4 H), 3. 0 (t, 4 H), 4. 2–4. 4 (m, 8 H), 5. 8–5. 9 (m, 3 H), 6. 0–6. 2 (m, 3 H), 6. 3–6. 5 (m, 3 H), 7. 0–7. 1 (m, 4 H), 7. 2–7. 4 (m, 5 H), 7. 5–7. 7 (m, 2 H)

[0140] <化合物 I-13 の合成>

## [化35]



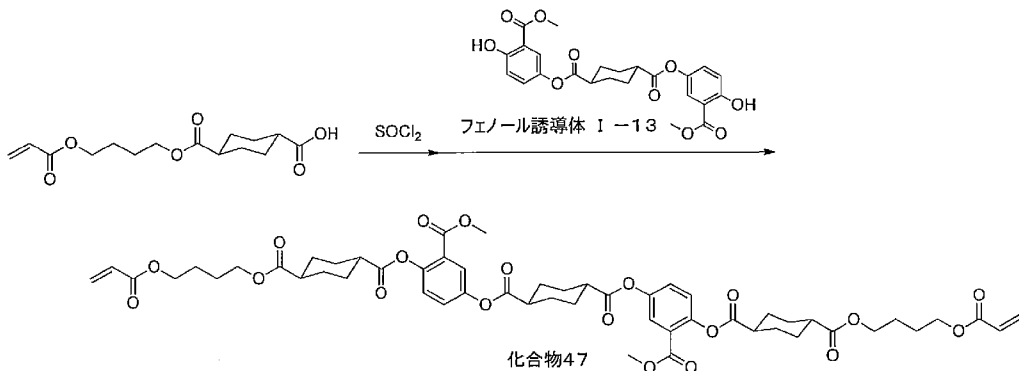
[0141] ジカルボン酸塩化物 1-6 (960 mg) および 2-(メトキシカルボニル)ヒドロキノン (1.5 g) を THF (5.7 mL) 中で攪拌した。内温 2°C でトリエチルアミン (1.5 mL) および N,N-ジメチルアミノピリジン (56 mg) を添加し、室温で 2 時間攪拌した。水と酢酸エチルとを加えて水層を除去し、有機層を、水、食塩水を順に用いて洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去した。メタノール (15 mL) を加えて内温 0°C で 30 分間攪拌し、生成した結晶をろ過することで、化合物 1-13 を 1.85 g 得た。

[0142]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.6-1.7 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 4H), 2.5-2.6 (m, 2H), 3.9 (s, 6H), 7.0 (d, 2H), 7.2 (dd, 2H), 7.6 (d, 2H)

[0143] <化合物 47 の合成>

## [化36]



[0144] カルボン酸 1-9 (1.72 g)、BHT (0.3 g) および塩化チオニル (0.47 mL) をトルエン (2.7 mL) 中、室温で 1 時間攪拌した。



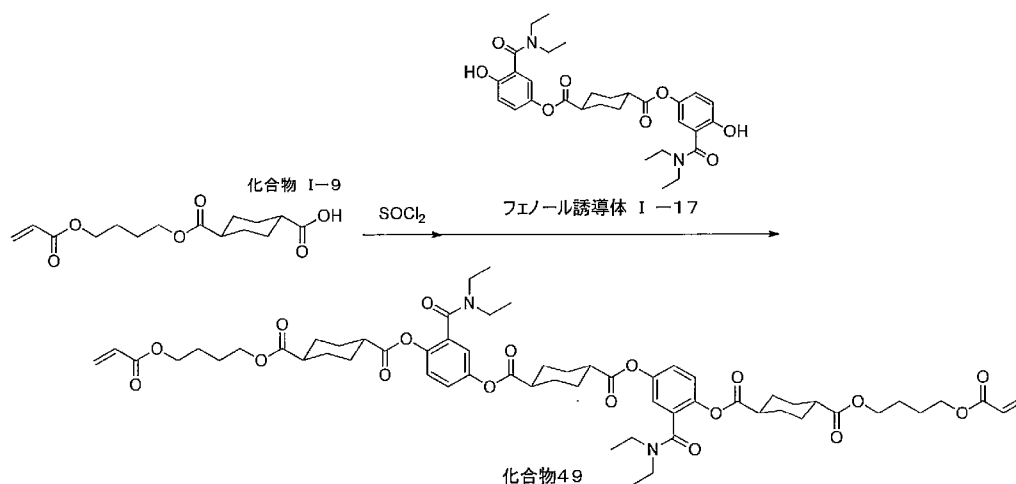
減圧下、溶媒留去した後、酢酸エチル（5 mL）、フェノール誘導体 I-13（0.8 g）を添加し、N,N-ジメチルアミノピリジン（0.1 g）、トリエチルアミン（1.1 mL）を滴下し、室温で3時間攪拌した。メタノール（1 mL）を加えて、室温で15分間攪拌した後、水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、有機層を希塩酸、食塩水を順に用いて洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、溶媒を減圧留去した。メタノール（15 mL）を加えて内温0℃で30分間攪拌し、生成した結晶をろ過することで、化合物47を1.2 g得た。

[0145]  $^1\text{H-NMR}$ （溶媒： $\text{CDCl}_3$ ） $\delta$ （ppm）：

1.5–1.8（m, 20H）, 2.1–2.2（m, 4H）, 2.2–2.4（m, 10H）, 2.5–2.7（m, 4H）, 3.9（s, 6H）, 4.1–4.3（m, 8H）, 5.8（dd, 2H）, 6.1（dd, 2H）, 6.4（dd, 2H）, 7.1（d, 2H）, 7.3（dd, 2H）, 7.7（d, 2H）

[0146] <化合物49の合成>

[化37]



[0147] 化合物 I-13 と同様の方法でフェノール誘導体 I-17 を合成した。さらに、化合物47 と同様の合成法を用い、化合物49 を得た。

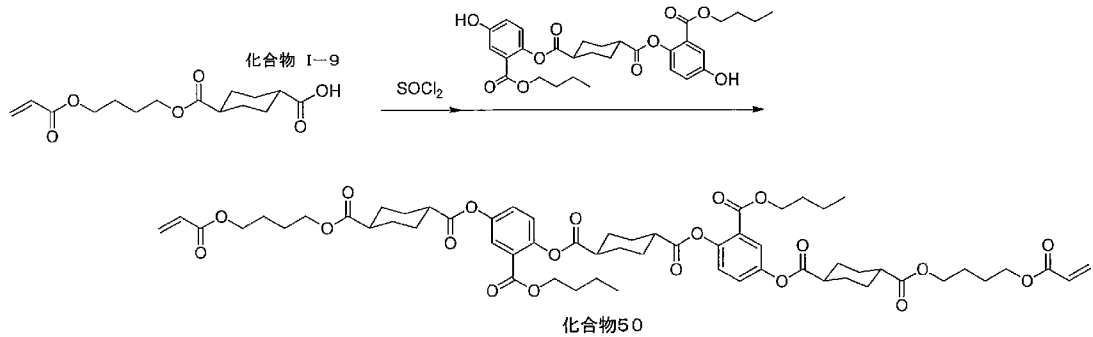
[0148]  $^1\text{H-NMR}$ （溶媒： $\text{CDCl}_3$ ） $\delta$ （ppm）：

1.1（t, 3H）, 1.2（t, 3H）, 1.4–1.8（m, 20H）

, 2.0–2.4 (m, 14H), 2.4–2.6 (m, 4H), 3.1–3.3 (m, 4H), 3.4–3.6 (m, 4H), 4.1–4.3 (m, 8H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.0–7.2 (m, 6H)

[0149] <化合物50の合成>

[化38]



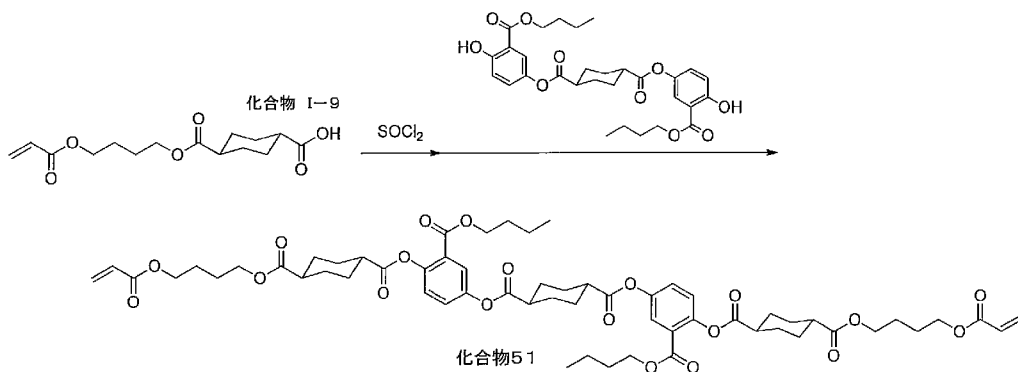
[0150] 化合物1-8と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物1と同様の合成法を用い、化合物50を得た。

[0151]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.0 (t, 6H), 1.4–1.8 (m, 28H), 2.1–2.4 (m, 14H), 2.5–2.7 (m, 4H), 4.1–4.3 (m, 12H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0152] <化合物51の合成>

[化39]



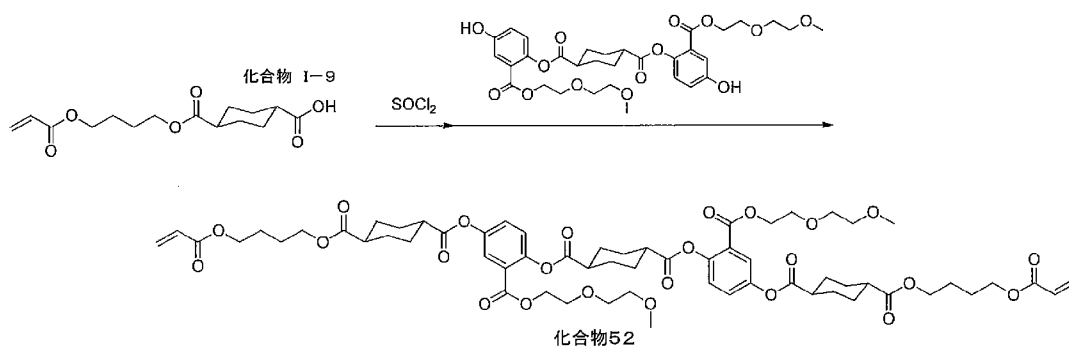
[0153] 化合物 1-13 と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 47 と同様の合成法を用い、化合物 51 を得た。

[0154]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.0 (t, 6H), 1.4-1.8 (m, 28H), 2.1-2.2 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 10H), 2.5-2.7 (m, 4H), 4.1-4.3 (m, 12H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0155] <化合物 52 の合成>

[化40]



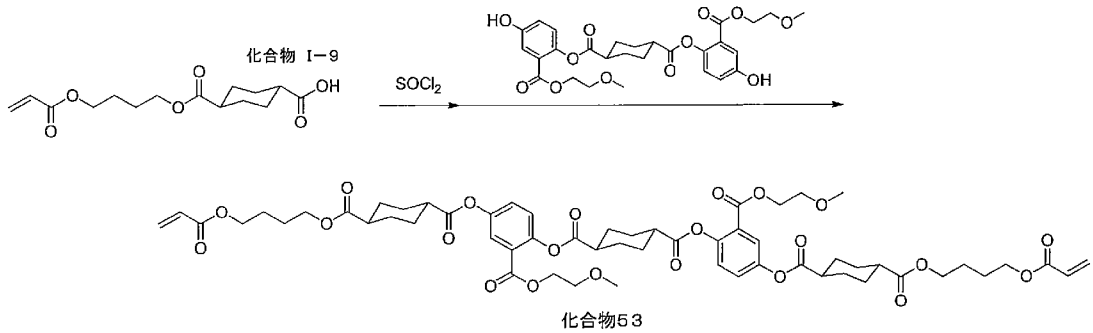
[0156] 化合物 1-8 と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 1 と同様の合成法を用い、化合物 52 を得た。

[0157]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.4-1.8 (m, 20H), 2.0-2.4 (m, 14H), 2.5-2.7 (m, 4H), 3.4 (s, 6H), 3.6 (t, 4H), 3.7 (t, 4H), 3.8 (t, 4H), 4.1-4.2 (m, 8H), 4.4 (t, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0158] <化合物 53 の合成>

## [化41]



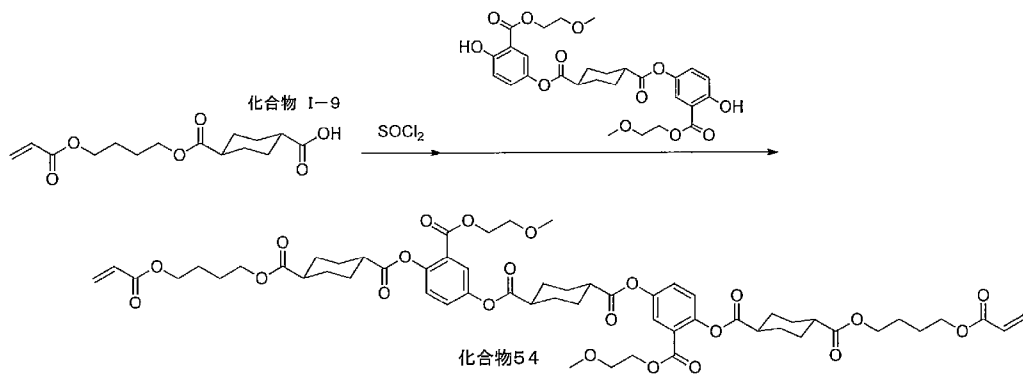
[0159] 化合物 1-8 と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 1 と同様の合成法を用い、化合物 53 を得た。

[0160]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.5-1.8 (m, 20H), 2.1-2.3 (m, 8H), 2.3-2.4 (m, 6H), 2.5-2.6 (m, 2H), 2.6-2.7 (m, 2H), 3.4 (s, 6H), 3.6-3.7 (m, 4H) 4.1-4.2 (m, 8H), 4.4-4.5 (m, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0161] <化合物 54 の合成>

## [化42]



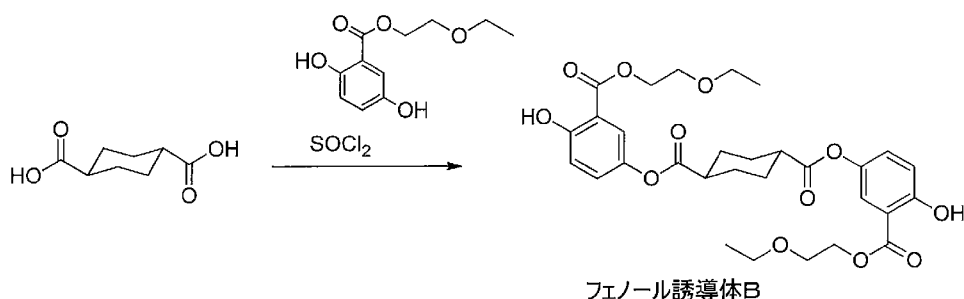
[0162] 化合物 1-13 と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 47 と同様の合成法を用い、化合物 54 を得た。

[0163]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1. 3–2. 0 (m, 20H), 2. 1–2. 2 (m, 4H), 2. 2–2. 4 (m, 10H), 2. 5–2. 7 (m, 4H), 3. 5 (s, 6H), 3. 6–3. 7 (m, 4H), 4. 1–4. 2 (m, 8H), 4. 4–4. 5 (m, 4H), 5. 8 (dd, 2H), 6. 1 (dd, 2H), 6. 4 (dd, 2H), 7. 1 (d, 2H), 7. 3 (dd, 2H), 7. 7 (d, 2H)

[0164] <化合物55の合成>

[0165] [化43]



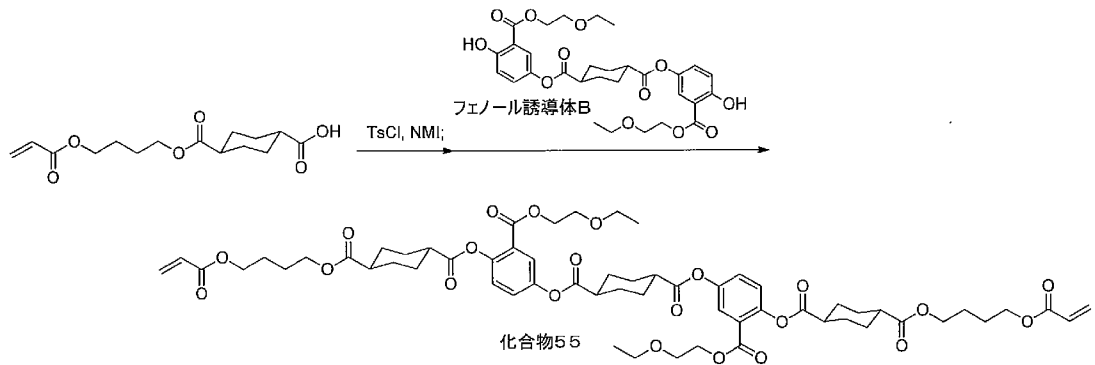
[0166] トランス-1, 4-シクロヘキサジカルボン酸 (5 g)、トルエン (40 mL)、N, N-ジメチルホルムアミド (0.05 mL) の混合物を加熱攪拌し、内温80℃にて塩化チオニル (8.3 g) を滴下したのち内温80℃にて2時間加熱攪拌を行った。内温30℃まで冷却したのちに2-エトキシエチル=2, 5-ジヒドロキシベンゾアート (13.1 g) 加えたのち、内温90℃にて4時間加熱攪拌を行った。内温40℃にてメタノール (60 mL) を加えたのち、さらに内温5℃にて30分攪拌し、生成した結晶をろ過することで、フェノール誘導体Bを11.5 g得た。

$^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1. 25 (t, 6H), 1. 6–1. 7 (m, 4H), 2. 2–2. 4 (m, 4H), 2. 5–2. 6 (m, 2H), 3. 55–3. 65 (m, 4H), 3. 8–3. 85 (m, 4H), 4. 45–4. 5 (m, 4H), 7. 0 (d, 2H), 7. 2 (dd, 2H), 7. 6 (d, 2H)

[0167]

## [化44]



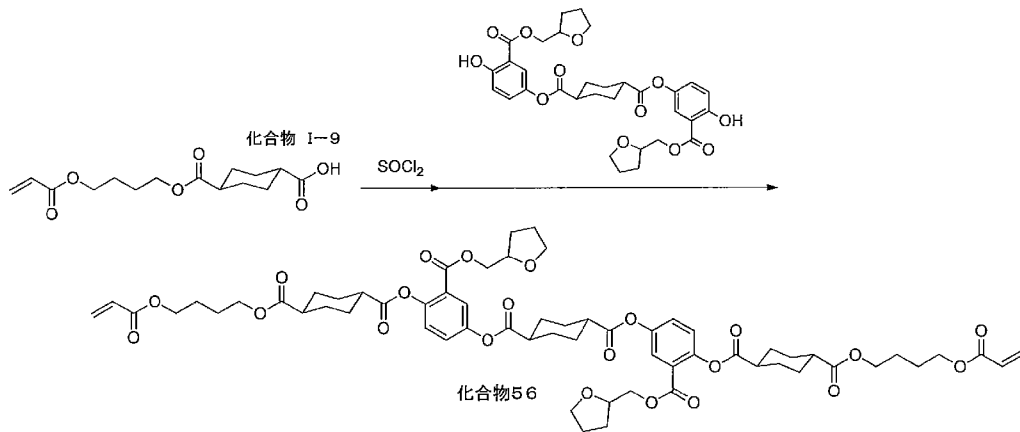
[0168] 化合物1-9 (13.4 g)、TsCl (10.3 g) およびBHT (0.2 g) を、THF (40 mL)、1-エチル2-ピロリドン (25 mL) 中で攪拌し、氷冷下1-メチルイミダゾール (11 mL) を滴下し、室温で1時間攪拌した。フェノール誘導体B (10.6 g) を添加し、室温でさらに2時間攪拌した。水 (10 mL) を加えた後、水層を除去し、水、メタノールを加え、氷冷下1時間攪拌し、生成した結晶をろ過することで、化合物55 (18.3 g) を得た。

[0169]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.2 (t, 6H), 1.4-1.8 (m, 18H), 2.1-2.2 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 12H), 2.5-2.7 (m, 4H), 3.5 (q, 4H), 3.7-3.8 (m, 4H), 4.1-4.3 (m, 8H), 4.4-4.5 (m, 4H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (d, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0170] <化合物56の合成>

[化45]



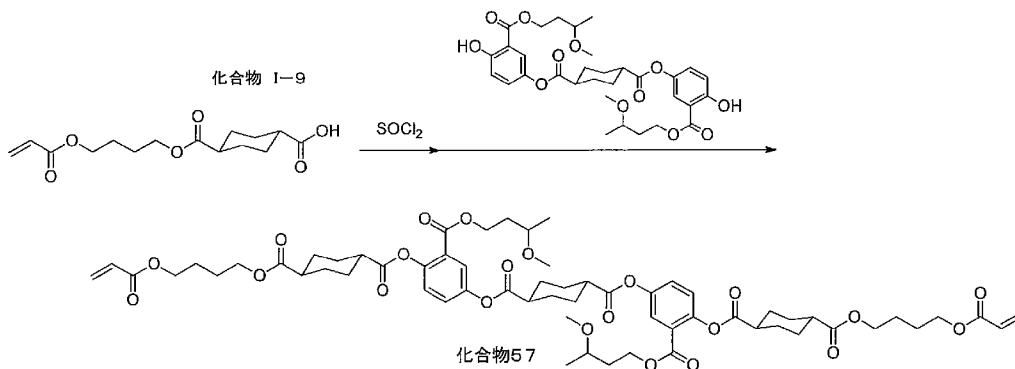
[0171] 化合物 1-13 と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 47 と同様の合成法を用い、化合物 56 を得た。

[0172] <sup>1</sup>H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :

1.4-1.8 (m, 26H), 1.9-2.0 (m, 4H), 2.0-2.2 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 10H), 2.5-2.7 (m, 4H), 3.8-4.0 (m, 4H), 4.1-4.4 (m, 12H), 5.8 (dd, 2H), 6.1 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0173] <化合物 57 の合成>

[化46]



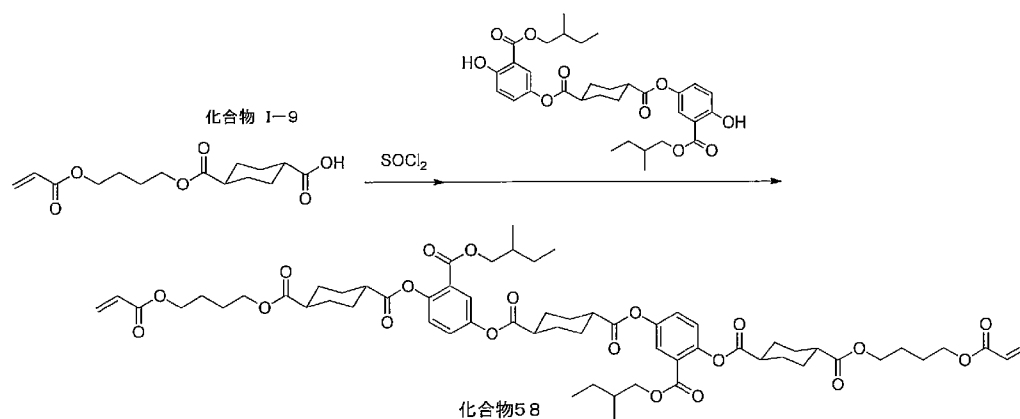
[0174] 化合物 1-13 と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 47 と同様の合成法を用い、化合物 57 を得た。

[0175] <sup>1</sup>H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :

1. 2 (d, 6 H), 1. 5–1. 8 (m, 22 H), 1. 8–2. 0 (m, 4 H), 2. 1–2. 2 (m, 4 H), 2. 2–2. 4 (m, 10 H), 2. 5–2. 7 (m, 4 H), 3. 3 (s, 6 H), 4. 1–4. 3 (m, 8 H), 4. 3–4. 4 (m, 4 H), 5. 8 (dd, 2 H), 6. 1 (dd, 2 H), 6. 4 (dd, 2 H), 7. 1 (d, 2 H), 7. 3 (dd, 2 H), 7. 7 (d, 2 H)

[0176] <化合物58の合成>

[化47]



[0177] 化合物1-13と同様の方法でフェノール誘導体を合成した。さらに、化合物47と同様の合成法を用い、化合物58を得た。

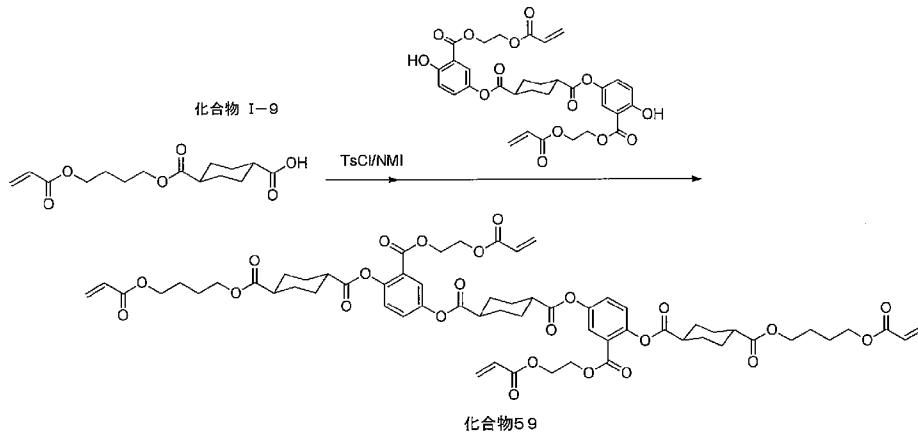
[0178] <sup>1</sup>H-NMR (溶媒: CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) :

0. 9–1. 0 (m, 12 H), 1. 2–1. 3 (m, 2 H), 1. 4–1. 9 (m, 24 H), 2. 1–2. 2 (m, 4 H), 2. 2–2. 4 (m, 10 H), 2. 5–2. 7 (m, 4 H), 4. 0–4. 3 (m, 12 H), 5. 8 (dd, 2 H), 6. 1 (dd, 2 H), 6. 4 (dd, 2 H), 7. 1 (d, 2 H), 7. 3 (dd, 2 H), 7. 7 (d, 2 H)

[0179] <化合物59の合成>



## [化48]



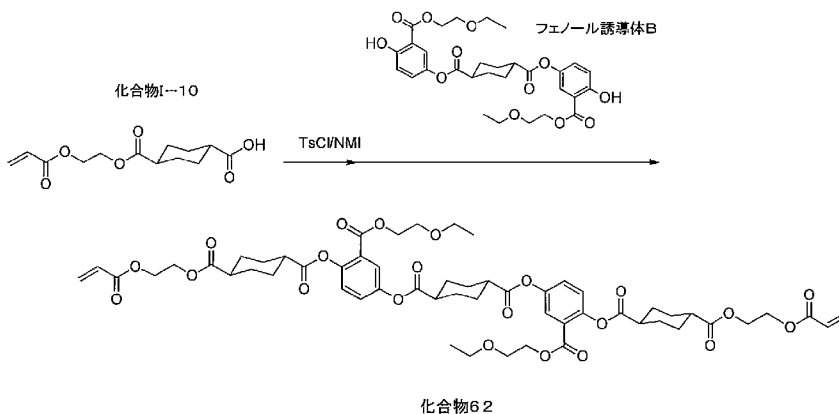
[0180] 化合物 1-13 と同様の方法でフェノール誘導体を合成した。さらに、化合物 55 と同様の合成法を用い、カラムクロマトグラフィーにより精製して化合物 59 を得た。

[0181]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.45-1.8 (m, 18H), 2.1-2.2 (m, 4H), 2.25-2.4 (m, 12H), 2.5-2.7 (m, 4H), 4.1-4.35 (m, 8H), 4.4-4.55 (m, 8H), 5.8 (dd, 4H), 6.1 (dd, 4H), 6.4 (dd, 4H), 7.1 (d, 2H), 7.3 (dd, 2H), 7.7 (d, 2H)

[0182] <化合物 62 の合成>

## [化49]



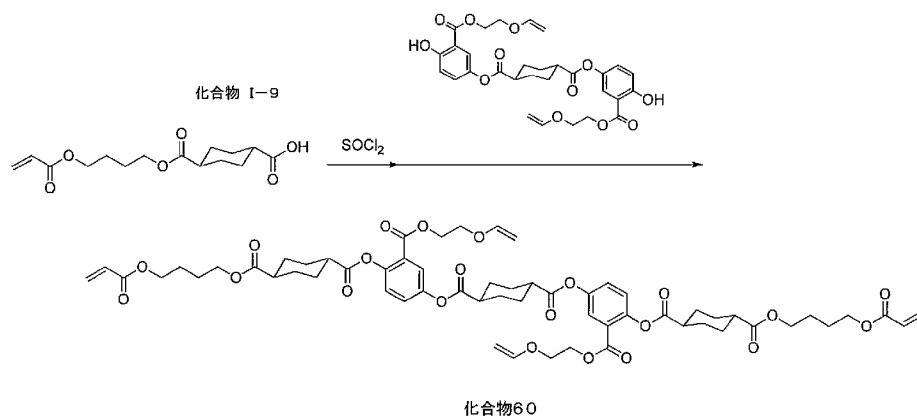
[0183] 化合物 55 と同様の合成法を用い、化合物 62 を得た。

[0184]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1. 2 (t, 6H), 1. 5-1. 7 (m, 12H), 2. 1-2. 2 (m, 4H), 2. 2-2. 5 (m, 10H), 2. 5-2. 7 (m, 4H), 3. 5 (q, 4H), 3. 7-3. 8 (m, 4H), 4. 3-4. 4 (m, 12H), 5. 9 (dd, 2H), 6. 1 (dd, 2H), 6. 4 (dd, 2H), 7. 1 (d, 2H), 7. 3 (dd, 2H), 7. 7 (d, 2H)

[0185] <化合物60の合成>

[化50]



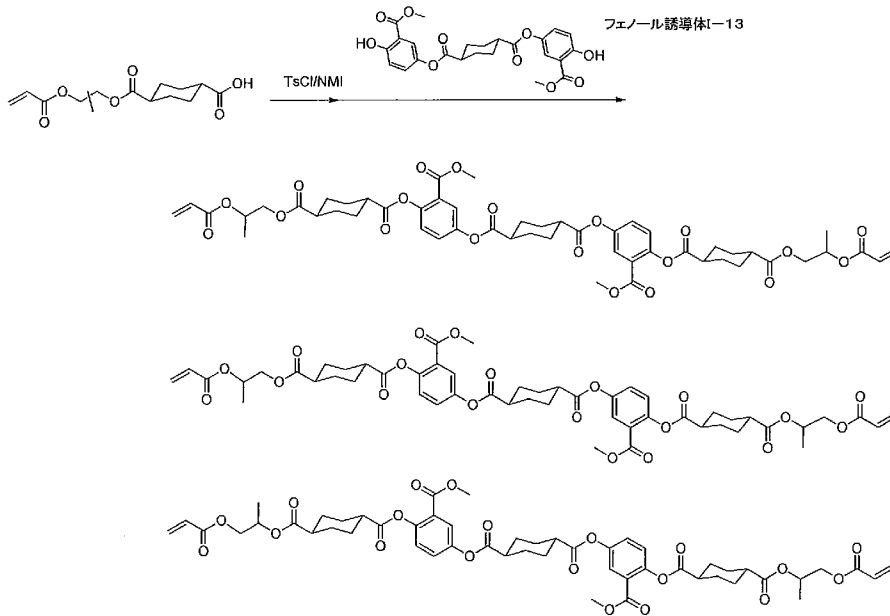
[0186] 化合物1-13と同様の方法で上記フェノール誘導体を合成した。さらに、化合物47と同様の合成法を用い、カラムクロマトグラフィーにより精製して化合物60を得た。

[0187]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1. 5-1. 8 (m, 20H), 2. 1-2. 2 (m, 4H), 2. 2-2. 4 (m, 10H), 2. 5-2. 7 (m, 4H), 3. 9-4. 0 (m, 4H), 4. 1-4. 3 (m, 12H), 4. 45-4. 55 (m, 4H), 5. 8 (dd, 2H), 6. 1 (dd, 2H), 6. 4 (dd, 2H), 6. 55 (dd, 2H), 7. 1 (d, 2H), 7. 3 (dd, 2H), 7. 7 (d, 2H)

[0188] <化合物66~68の混合物の合成>

[化51]



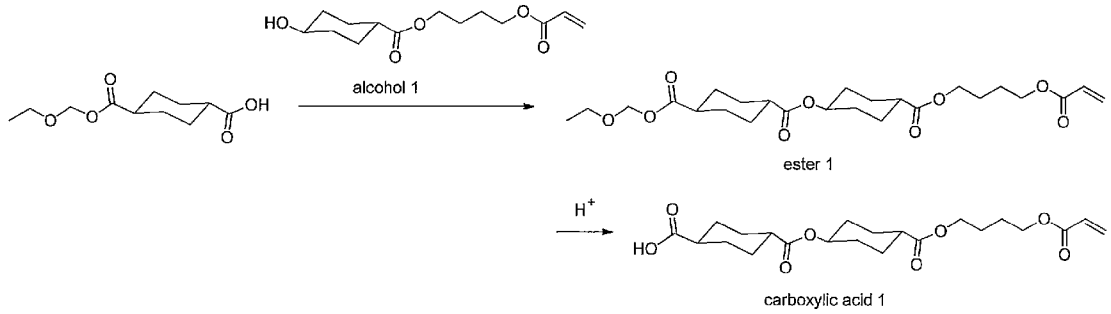
[0189] 化合物I-10と同様の方法でカルボン酸を合成した。さらに、化合物5と同様の合成法を用い、カラムクロマトグラフィーにより精製して化合物66、67、68の混合物を得た。

[0190]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1. 2-1. 3 (m, 6H), 1. 5-1. 7 (m, 12H), 2. 1-2. 2 (m, 4H), 2. 2-2. 4 (m, 10H), 2. 6-2. 7 (m, 4H), 3. 9 (s, 6H), 4. 1-4. 3 (m, 4H), 5. 2-5. 3 (m, 2H), 5. 8-5. 9 (m, 2H), 6. 1-6. 2 (m, 2H), 6. 4-6. 5 (m, 2H), 7. 1 (d, 2H), 7. 3 (dd, 2H), 7. 7 (d, 2H)

[0191] (化合物I-1-56の合成)

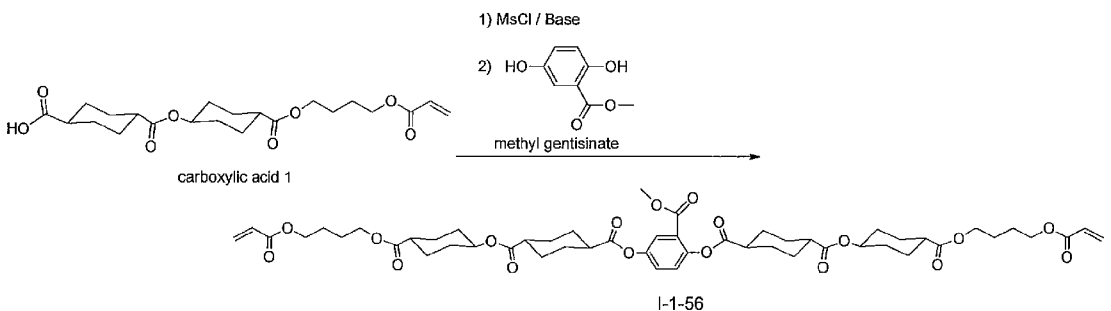
[化52]



[0192] 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 (1.5 g) をジメチルアセトアミド (7 mL) 中で攪拌し、アルコール誘導体 (2.0 g) とBHT (0.1 g)、ジメチルアミノピリジン (0.08 g) を加え、0度に冷却した。1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド 塩酸塩 (WSCD HCl) (1.5 g) を少量ずつ加え、3時間攪拌した。1 Mの希塩酸を加えさらに5分攪拌したのち、酢酸エチルを加えて水層を除去し、希塩酸、飽和重曹水、食塩水の順に洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g) を加えて溶媒を減圧留去した。

次に、反応組成物エステル誘導体1にテトラヒドロフランを7 mL、水0.12 mLとp-トルエンスルホン酸1水和物を0.12 g加え、50℃で2時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、ノルマルヘキサンを加えて生じた結晶をろ別し、酢酸エチルに溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製してカルボン酸誘導体1を得た

[化53]



[0193] カルボン酸誘導体1 (1.0 g) を、酢酸エチル (3 mL)、ジイソプロ

ピルエチルアミン (0.45 mL) と混合した溶液を、メタンスルホニルクロリド (0.2 mL) のテトラヒドロフラン (4 mL) 溶液に氷冷下でゆっくりと滴下した。氷冷下で1時間攪拌した後、混合物にジメチルアミノリジン (0.03 g) とゲンチジン酸メチル (0.16 g) のテトラヒドロフラン (4 mL) 溶液を滴下し、次いでトリエチルアミン (0.35 mL) を氷冷下でゆっくりと滴下した。反応温度を 20°C にて3時間攪拌した後、メタノールを加え、さらに水と酢酸エチルを加えて水層を除去し、有機層を、飽和重曹水、希塩酸、食塩水をこの順で用いて洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥し、乾燥剤をろ過した後、BHT (0.1 g) を加えて溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物 I-1-56 を 0.7 g 得た。

[0194]  $^1\text{H-NMR}$  (溶媒:  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) :

1.35–1.8 (m, 30H), 2.0–2.4 (m, 18H), 2.5–2.7 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 4.1–4.25 (m, 8H), 4.7–4.8 (m, 2H), 5.8 (dd, 2H), 6.15 (dd, 2H), 6.4 (dd, 2H), 7.1 (dd, 1H), 7.3 (dd, 1H), 7.8 (d, 1H)

[0195] <複屈折の測定1>

上記で合成した各化合物、および従来公知の化合物の複屈折 ( $\Delta n$ ) を、液晶便覧 (液晶便覧編集委員会) の p. 202 に記載の方法に従って測定した。具体的には、試料をくさび型セルに注入し、これに波長 550 nm のレーザー光を照射し、透過光の屈折角を測定することにより、60°C における  $\Delta n$  を求めた。試料としては上記で合成した各化合物または従来公知の化合物を以下の表に従って混合した液晶組成物を用いた。実施例 1 から 4、および比較例 1 では、測定中の結晶の析出は見られなかったが、比較例 2 では、測定中に結晶が析出し、 $\Delta n$  を測定することができなかった。

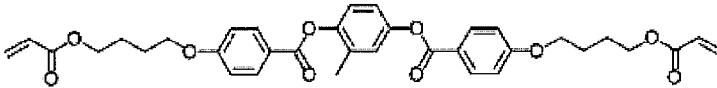
[0196]

[表1]

	化合物	添加量 (質量部)	M-1 (添加剤) (質量部)	$\Delta n$
実施例 1	20	100	0	0.107
実施例 2	28	100	0	0.093
実施例 3	16	100	0	0.080
実施例 4	混合物 A	100	0	0.082
実施例 5	20	33	66	0.148
実施例 6	52	100	0	0.070
実施例 7	54	100	0	0.072
実施例 8	55	100	0	0.058
比較例 1	M-1	100	0	0.175
比較例 2	M-2	33	66	測定不可

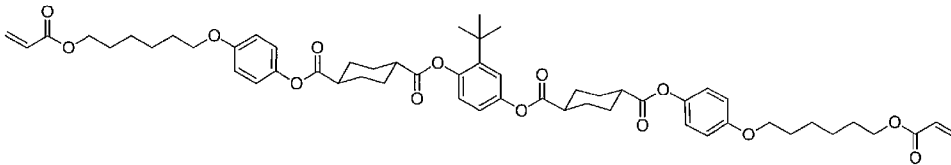
## [0197] [化54]

化合物 (M-1)



化合物 (M-2)

特開 2010-270108 号公報に記載の化合物



## [0198] &lt;複屈折の測定 2&gt;

化合物 I-1-56 と以下化合物 M-3 を混合した液晶組成物の複屈折性 ( $\Delta n$ ) を、液晶便覧 (液晶便覧編集委員会) の p. 202 に記載の方法に従って測定した。具体的には、化合物 I-1-56 (50 質量部) と以下化合物 M-3 (50 質量部) とを混合して得た上記液晶組成物をくさび型セルに注入し、波長 550 nm の光のもと、クロスニコル条件で観察された縞模様の間隔を測定することにより、50℃における  $\Delta n$  を求めた。得られた  $\Delta n$  は 0.066 であった。

## [0199] &lt;位相差膜の作製&gt;

上記で合成した例示化合物を用いて、下記の組成の液晶性組成物塗布液 (1) を調製した。

化合物 20	50 質量部
化合物 (M-1)	50 質量部
空気界面配向剤 (1)	0.15 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (BASF社製)	2 質量部
溶媒 クロロホルム	900 質量部

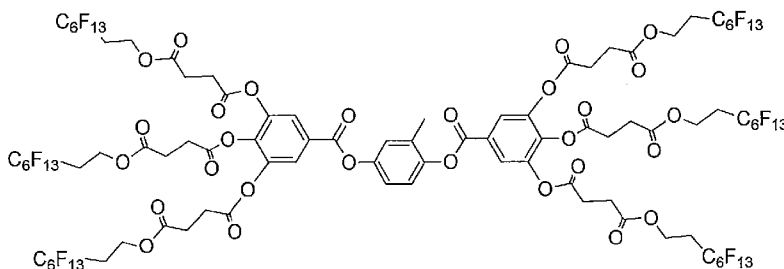
[0200] 次に、洗浄したガラス基板上に日産化学社製ポリイミド配向膜SE-130をスピコート法により塗布し、乾燥後に250℃で1時間焼成した。これをラビング処理して配向膜付き基板を作製した。作製した配向膜付き基板のラビング処理面に液晶性組成物塗布液(1)をスピコート法により室温で塗布し、100℃で1分の配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下50℃で高圧水銀ランプを用いて30秒間光照射して配向を固定し位相差膜1を形成した。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。

作製した位相差膜をAXOMETRIX社製のAxoScanを用いてTip-Tiltモードで測定した結果、この装置が算出した液晶の平均傾斜角度は0.8度であり、A-plate型の位相差膜が形成できていることを確認した。また、この装置を用いて測定した位相差は211nmであった。

また、非接触三次元表面形状計測システム(ニコン社製BW-A501)を用いて測定した膜厚は1.9nmであり、位相差と膜厚の比から算出した波長550nmにおける $\Delta n$ は0.111であった。

[0201] [化55]

空気界面配向剤 (1)



[0202] 重合性組成物塗布液（１）において、化合物２０を、化合物４４、化合物１６、重合性液晶化合物（M-２）、化合物５０、化合物５３、化合物５４、化合物５５、化合物５７、化合物５９、化合物６２、および化合物６０にそれぞれ変更した重合性組成物塗布液を用い、位相差膜１の作製と同様に、位相差膜２～１１を作製し、位相差膜１の測定と同様に、 $\Delta n$ を算出した。結果を表２に示す。

このとき、化合物２０、化合物４４、化合物１６、化合物５０、化合物５３、化合物５４、化合物５５、化合物５７、化合物５９、化合物６２および化合物６０を用いた際には、塗布後に重合するまでの間に結晶の析出は見られなかったが、重合性液晶化合物（M-２）を用いた際には、塗布後に重合するまでの間に塗布面の一部に結晶の析出が見られ、不均一な面状となった。

[0203] [表2]

位相差膜	化合物	添加量 (質量部)	M-1 (質量部)	重合開始 剤 (質量部)	空気界面 配向剤(1) (質量部)	位相差 (nm)	膜厚 ( $\mu m$ )	$\Delta n$
1	20	50	50	2	0.15	211	1.9	0.111
2	44	50	50	2	0.15	207	1.9	0.109
3	16	50	50	2	0.15	185	1.8	0.103
4	M-2	50	50	2	0.15	234	2.0	0.117
5	50	50	50	2	0.15	258	2.3	0.112
6	53	50	50	2	0.15	242	2.2	0.110
7	54	50	50	2	0.15	237	2.2	0.109
8	55	50	50	2	0.15	233	2.3	0.102
9	57	50	50	2	0.15	216	2.2	0.098
10	59	50	50	2	0.15	216	2.0	0.108
11	62	50	50	2	0.15	198	2.0	0.099
12	60	50	50	2	0.15	202	1.9	0.106

[0204] <位相差膜の作製>

上記実施例で合成した例示化合物を用いて、下記の組成の液晶性組成物塗布液（１３）を調製した。

化合物６６～６８の混合物	５０質量部
化合物（M-１）	５０質量部
空気界面配向剤（１）	０．１５質量部



重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (BASF社製)	2 質量部
溶媒 クロロホルム	9 0 0 質量部

[0205] 次に、洗浄したガラス基板上に日産化学社製ポリイミド配向膜 S E - 1 3 0 をスピコート法により塗布し、乾燥後に 2 5 0 ° C で 1 時間焼成した。これをラビング処理して配向膜付き基板を作製した。作製した配向膜付き基板のラビング処理面に液晶性組成物塗布液 ( 1 3 ) をスピコート法により室温で塗布し、1 3 0 ° C で 1 分の配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下 5 0 ° C で高圧水銀ランプを用いて 3 0 秒間光照射して配向を固定し位相差膜 1 2 を形成した。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。

作製した位相差膜を A X O M E T R I X 社製の A x o S c a n を用いて T i p - T i l t モードで測定した結果、この装置が算出した液晶の平均傾斜角度は 1 . 0 度であり、A - p l a t e 型の位相差膜が形成できていることを確認した。また、この装置を用いて測定した位相差は 2 0 0 n m であった。

また、非接触三次元表面形状計測システム (ニコン社製 B W - A 5 0 1 ) を用いて測定した膜厚は 1 . 8 n m であり、位相差と膜厚の比から算出した波長 5 5 0 n m における  $\Delta n$  は 0 . 1 1 2 であった。

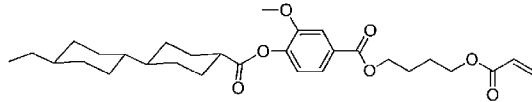
[0206] <選択反射フィルム 1 の形成>

上記で合成した例示化合物を用いて、下記の組成の液晶性組成物塗布液 ( 1 1 1 ) を調製した。

化合物 2 8	8 0 質量部
化合物 ( M - 3 )	2 0 質量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	5 質量部
キラル剤 LC-756 (BASF社製)	6 質量部
空気界面配向剤 ( 1 )	0 . 1 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (BASF社製)	4 質量部
溶媒 クロロホルム	3 0 0 質量部

[0207] [化56]

化合物 (M-3)



[0208] 次に、洗浄したガラス基板上に日産化学社製ポリイミド配向膜SE-130をスピコート法により塗布し、乾燥後に250℃で1時間焼成した。これをラビング処理して配向膜付き基板を作製した。作製した配向膜付き基板のラビング処理面に液晶性組成物塗布液(111)をスピコート法により室温で塗布し、120℃で2分の配向熟成を行った後に、窒素ガス雰囲気下70℃で高圧水銀ランプを用いて照射量が300mJ/cm<sup>2</sup>となるようUV照射して配向を固定し選択反射層(111)を形成し、選択反射フィルム1を得た。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。塗布膜の厚さは5.2μmであった。

この液晶組成物を配向固定して得られた選択反射層(111)を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く均一に配向していることが確認できた。さらに、島津社製の分光光度計UV-3100PCで、選択反射フィルム1の透過スペクトルを測定したところ472nmに中心を持つ選択反射ピークがあり、その半値幅が27nmであった。選択反射波長域の半値幅と選択反射の中心波長の比( $\Delta\lambda/\lambda$ )は0.057であった

得られた透過スペクトルを図1に示す。

[0209] &lt;選択反射フィルム2の形成&gt;

下記の組成の液晶組成物塗布液(112)を調製した。

化合物 (M-1)	100質量部
キラリ剤 LC-756 (BASF社製)	5.4質量部
空気界面配向剤 (1)	0.1質量部
重合開始剤 IRGACURE 819 (BASF社製)	3質量部
溶媒 クロロホルム	300質量部

[0210] 上記の液晶性組成物塗布液(111)の代わりに液晶組成物塗布液(11

2) を用いる以外は、選択反射層 (1 1 1) の作製と同様の手順で選択反射層 (1 1 2) を形成し、選択反射フィルム 2 を得た。このとき、塗布液 (1 1 2) を塗布した後に重合するまでの間に、塗布面の一部に結晶の析出が見られ、不均一な面状となった。

選択反射フィルム 2 の均一な部分の透過スペクトルを測定したところ 5 6 9 nm に中心を持つ選択反射ピークがあり、その半値幅が 7 1 nm であった。選択反射波長域の半値幅と選択反射の中心波長の比 ( $\Delta \lambda / \lambda$ ) は 0. 1 2 5 であった。

[0211] <選択反射フィルム 3 の形成>

上記で合成した例示化合物を用いて、下記の組成の液晶性組成物塗布液 (1 1 3) を調製した。

化合物 5 5	1 0 0 質量部
キラル剤 LC-756 (BASF 社製)	4. 2 質量部
空気界面配向剤 (1)	0. 1 質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9 (BASF 社製)	3 質量部
溶媒 メチルエチルケトン	1 8 0 質量部
シクロヘキサノン	2 0 質量部

[0212] ラビング処理を施した富士フィルム株式会社製 P E T のラビング処理面に、重合性組成物塗布液 (1 1 3) を乾燥後の乾膜の厚みが 3. 3  $\mu$ m になるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。塗布層を室温にて 3 0 秒間乾燥させた後、7 5  $^{\circ}$ C の雰囲気中で 2 分間加熱し、窒素ガス雰囲気下 5 0  $^{\circ}$ C で高圧水銀ランプを用いて照射量が 3 0 0 mJ/cm<sup>2</sup> となるよう U V 照射し選択反射層 (1 1 3) を形成し、選択反射フィルム 3 を得た。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。

選択反射層 (1 1 3) を偏光顕微鏡で観察したところ配向欠陥が無く均一に配向していることが確認できた。さらに、島津社製の分光光度計 U V - 3 1 0 0 P C で選択反射フィルム 3 の透過スペクトルを測定したところ、4 9 8 nm に中心を持つ選択反射ピークがあり、その半値幅が 2 3 nm であった



空気界面配向剤（２）	０．０５質量部
重合開始剤 I R G A C U R E 8 1 9（BASF社製）	３質量部
溶媒 酢酸メチル	２３０質量部

[0217] ラビング処理を施した富士フィルム株式会社製 P E T のラビング処理面に、重合性組成物塗布液（１１４）を乾燥後の乾膜の厚みが 4.5  $\mu\text{m}$  になるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。塗布層を室温にて 30 秒間乾燥させた後、75  $^{\circ}\text{C}$  の雰囲気中で 2 分間加熱し、窒素ガス雰囲気下 55  $^{\circ}\text{C}$  で高圧水銀ランプを用いて照射量が 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  となるよう UV 照射し選択反射層（１１４）を形成した。塗布後に加熱するまでの間に、塗布膜に結晶の析出は見られなかった。

続いて、選択反射層（１１４）の上に重合性組成物塗布液（１１５）を乾燥後の乾膜の厚みが 3.8  $\mu\text{m}$ （下層との合計膜厚が 8.3  $\mu\text{m}$ ）になるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。塗布層を室温にて 30 秒間乾燥させた後、75  $^{\circ}\text{C}$  の雰囲気中で 2 分間加熱し、窒素ガス雰囲気下 55  $^{\circ}\text{C}$  で高圧水銀ランプを用いて照射量が 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  となるよう UV 照射し選択反射層（１１５）を形成した。

さらに、選択反射層（１１５）の上に重合性組成物塗布液（１１６）を乾燥後の乾膜の厚みが 2.8  $\mu\text{m}$ （下層との合計膜厚が 11.1  $\mu\text{m}$ ）になるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。塗布層を室温にて 30 秒間乾燥させた後、70  $^{\circ}\text{C}$  の雰囲気中で 1 分間加熱し、窒素ガス雰囲気下 55  $^{\circ}\text{C}$  で高圧水銀ランプを用いて照射量が 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  となるよう UV 照射し、選択反射層（１１６）を形成し、選択反射フィルム 4 を得た。

島津社製の分光光度計 UV-3100PC にてこの選択反射フィルム 4 の透過スペクトルを測定したところ、449  $\text{nm}$  と 532  $\text{nm}$  と 640  $\text{nm}$  に反射ピークがあり、80% 以上の高い可視光透過率を有することがわかった。得られた透過スペクトルを図 3 に示す。

[0218] <ハーフミラー 1 の作製>

選択反射フィルム 4 の選択反射層（１１６）側に、D I C 株式会社製 UV

硬化型接着剤E x p. U 1 2 0 3 4 - 6 を、乾燥後の乾膜の厚みが5  $\mu$ mになるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。偏光板を直交させてその間に設置した状態で、面内に色ムラが視認できない10 cm角の面内で最大5 nmの位相差の厚さ5 mmのメタアクリル製の透明基材（三菱レイヨン社製「アクリライトL」）表面と、選択反射フィルム4の接着剤塗布面を貼りあわせてUV照射し、選択反射フィルム4のPETフィルムを剥離することで、アクリル基材上に投映像表示用ハーフミラー1を作製した。

[0219] <反射防止層付きハーフミラー2の作製>

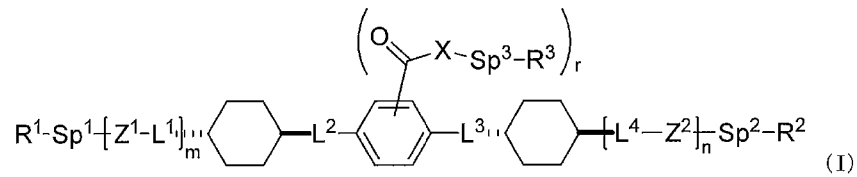
40  $\mu$ m厚みのTACフィルム上に屈折率1.52で厚み3.0  $\mu$ mのハードコート層、その上に屈折率1.594で厚み0.06  $\mu$ mの中間屈折率層、さらにその上に屈折率1.708で厚み0.13  $\mu$ mの高屈折率層、さらにその上に屈折率1.343で厚み0.094  $\mu$ mの低屈折率層が形成された、550 nmにおける表面反射率が0.4%の反射防止層付フィルムを準備した。このTACフィルム側に、DIC株式会社製UV硬化型接着剤E x p. U 1 2 0 3 4 - 6 を、乾燥後の乾膜の厚みが5  $\mu$ mになるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。この塗布面と上記で作製した選択反射フィルム4の選択反射層（116）側とを気泡が入らないように貼りあわせ、その後30°Cでフュージョン製Dバルブ（ランプ90 mW/cm）にて出力60%で6~12秒間UV照射し、その後選択反射フィルム4のPETフィルムを剥離することで、反射防止層付の可視光反射フィルム11を作製した。

[0220] 次に可視光反射フィルム11の選択反射層（114）側の面に対し、DIC株式会社製UV硬化型接着剤E x p. U 1 2 0 3 4 - 6 を、乾燥後の乾膜の厚みが5  $\mu$ mになるように室温にてワイヤーバーを用いて塗布した。偏光板を直交させてその間に設置した状態で、面内に色ムラが視認できない10 cm角の面内で最大5 nmの位相差の厚さ5 mmのメタアクリル製の透明基材（三菱レイヨン社製「アクリライトL」）表面と、可視光反射フィルム11の接着剤塗布面を貼りあわせてUV照射することで、アクリル基材、選択反射層（114）、選択反射層（115）、選択反射層（116）、および

反射防止層をこの順で有する投映像表示用ハーフミラー 2 を作製した。

## 請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表される重合性化合物；  
[化1]



式中、 $Z^1$ および $Z^2$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいトランス-1,4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基を示し、

前記置換基はいずれもそれぞれ独立に、 $-CO-X-Sp^3-R^3$ 、アルキル基、およびアルコキシ基からなる群から選択される1から4個の置換基であり、

$m$ は1または2の整数を示し、 $n$ は0または1の整数を示し、

$m$ が2を示すとき $n$ は0を示し、

$m$ が2を示すとき2つの $Z^1$ は同一であっても異なっていてもよく、

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ はそれぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_2OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O(CH_2)_2-$ 、 $-NH-$ 、 $N(CH_3)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-C(=O)N(T^3)-$ 、 $-N(T^3)C(=O)-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-SC(=O)-$ 、 $-CH_2C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)CH_2-$ 、 $-CH=CH-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、および $-N=N-$ からなる群から選択される連結基を示し、 $T^3$ は $-Sp^4-R^4$ を表し、

$X$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、もしくは $-N(Sp^5-R^5)-$ を示すか、または、 $R^3$ および $Sp^3$ と共に環構造を形成する窒素原子を示し、

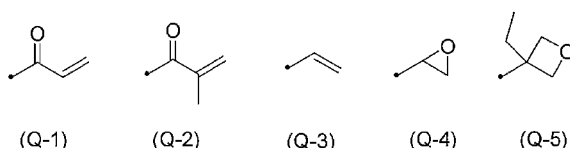


$r$  は 1 から 4 の整数を示し、

$S p^1$ 、 $S p^2$ 、 $S p^3$ 、 $S p^4$ 、 $S p^5$  はそれぞれ独立に、単結合、炭素数 1 から 20 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基、および炭素数 1 から 20 の直鎖もしくは分岐のアルキレン基において 1 つまたは 2 つ以上の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、または  $-C(=O)O-$  で置換された基からなる群から選択される連結基を示し、

$R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立に、以下の式 (Q-1) ~ 式 (Q-5) で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基において 1 つまたは 2 つ以上の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-OC(=O)-$ 、もしくは  $-C(=O)O-$  で置換された基、または以下の式 (Q-1) ~ 式 (Q-5) で表される基からなる群から選択されるいずれかの重合性基を示し、 $R^3$  は、 $X$  が  $R^3$  および  $S p^3$  と共に環構造を形成する窒素原子である場合において単結合を示してもよく、 $S p^5$  が単結合のとき、 $R^5$  は水素原子ではない。

[化2]



[請求項2] 前記アリーレン基が 1, 4-フェニレン基である請求項 1 に記載の重合性化合物。

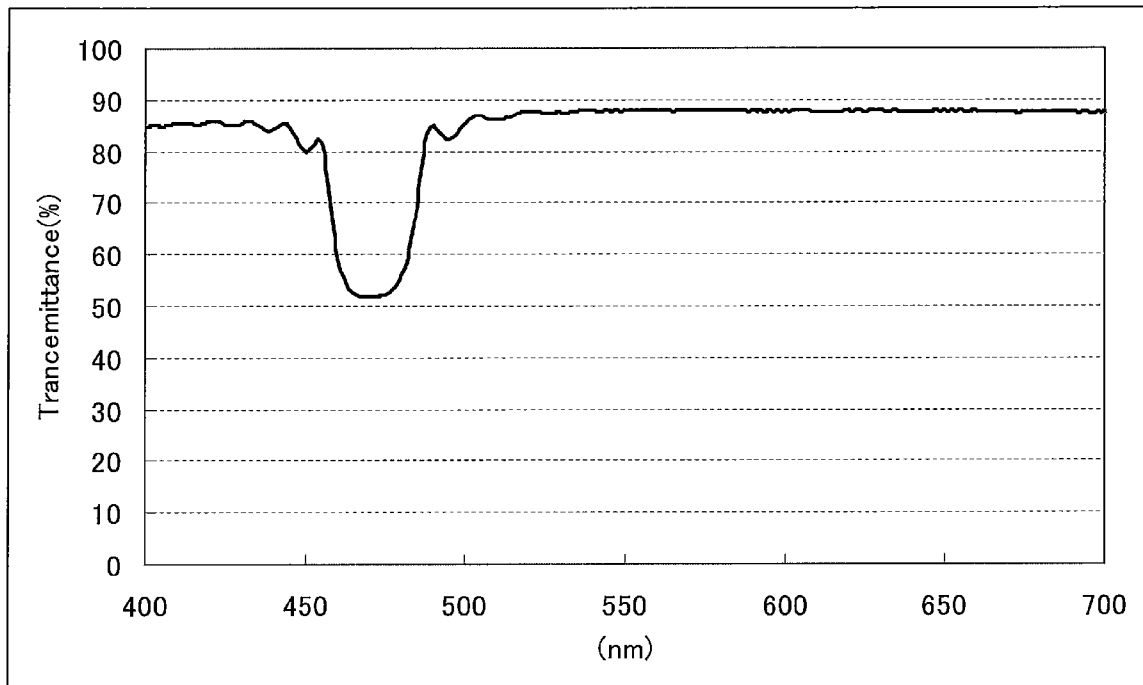
[請求項3]  $Z^1$  および  $Z^2$  の少なくともいずれか一つは置換基を有していてもよいアリーレン基または置換基を有していてもよいヘテロアリーレン基である請求項 1 または 2 に記載の重合性化合物。

[請求項4]  $m+n$  が 2 である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の重合性化合物。

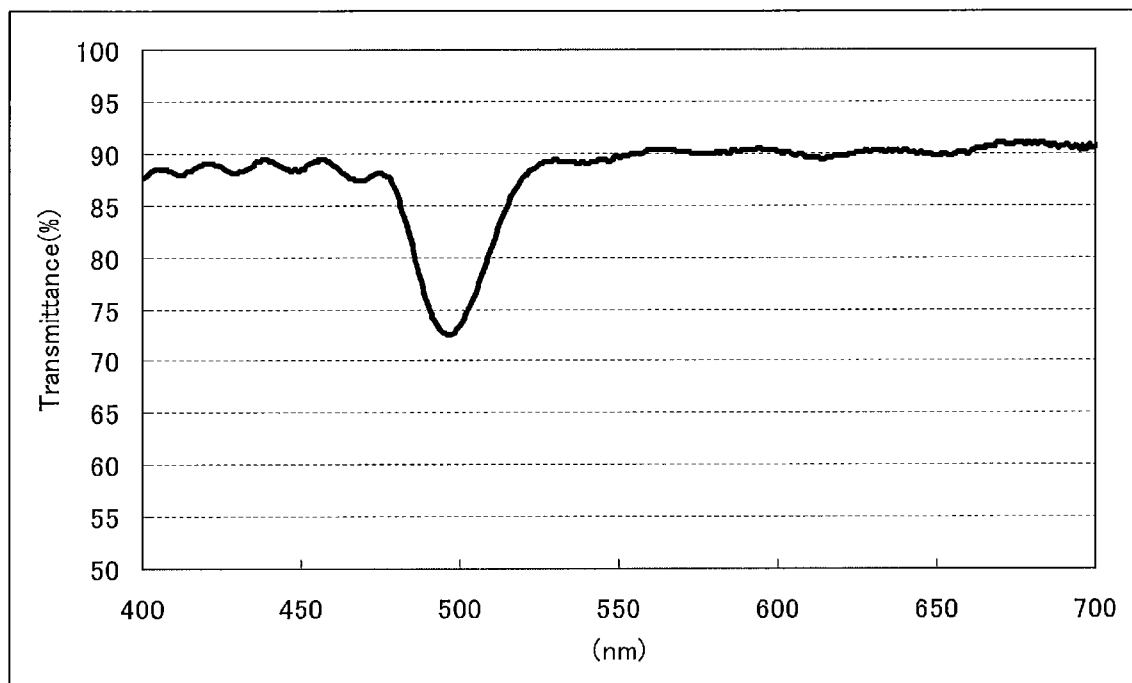
- [請求項5]  $m$ が2であり、かつ2つの $Z^1$ が $R^1$ 方向からそれぞれ置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基であるか、または  
 $m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $Z^1$ が置換基を有していてもよいアリーレン基であり、かつ $Z^2$ が置換基を有していてもよいアリーレン基である請求項4に記載の重合性化合物。
- [請求項6]  $L^2$ が $R^1$ 方向から $-C(=O)O-$ であり、かつ $L^3$ が $R^1$ 方向から $-OC(=O)-$ である請求項1~5のいずれか一項に記載の重合性化合物。
- [請求項7]  $R^1$ および $R^2$ がそれぞれ独立に式(Q-1)で表される基または式(Q-2)で表される基である請求項1~6のいずれか一項に記載の重合性化合物。
- [請求項8]  $m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $r$ が1であり、 $Sp^3$ が炭素数1から20の直鎖もしくは分岐のアルキレン基であり、かつ $R^3$ が水素原子である請求項1~3のいずれか一項に記載の重合性化合物。
- [請求項9]  $m$ が1であり、 $n$ が1であり、 $Z^1$ および $Z^2$ が、いずれも置換基を有していてもよいトランス-1, 4-シクロヘキシレン基である請求項1または2に記載の重合性化合物。
- [請求項10]  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ がいずれも、 $-C(=O)O-$ 、または $-OC(=O)-$ である請求項1~9のいずれか一項に記載の重合性化合物。
- [請求項11] 請求項1~10のいずれか一項に記載の重合性化合物の重合反応により得られるポリマー。
- [請求項12] 請求項1~10のいずれか一項に記載の重合性化合物を含む重合性組成物。
- [請求項13] 式(1)で表される重合性化合物とともに他の液晶化合物を含む請求項12に記載の重合性組成物。
- [請求項14] 架橋剤を含む請求項12または13に記載の重合性組成物。
- [請求項15] 重合開始剤を含有する請求項12~14のいずれか一項に記載の重合

- 性組成物。
- [請求項16] キラル化合物を含有する請求項12～15のいずれか一項に記載の重合性組成物。
- [請求項17] 請求項12～16のいずれか1項に記載の重合性組成物の硬化により得られる層を含むフィルム。
- [請求項18] 請求項12～17のいずれか1項に記載の重合性組成物の硬化により得られる層を2層以上含むフィルム。
- [請求項19] 選択反射を示し、  
前記選択反射の波長域の半値幅 $\Delta\lambda$ と前記選択反射の中心波長 $\lambda$ との比である $\Delta\lambda/\lambda$ が0.09以下である請求項17または18に記載のフィルム。
- [請求項20] 可視光を反射する請求項17～19のいずれか一項に記載のフィルム。
- [請求項21] 請求項12～16のいずれか一項に記載の重合性組成物から形成される層を少なくとも3層含むフィルムであって、  
前記3層が、赤色光波長域に選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶相を固定した層、緑色光波長域に選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶相を固定した層、および青色光波長域に選択反射の中心波長を有するコレステリック液晶相を固定した層であるフィルム。
- [請求項22] 請求項21に記載のフィルムを含む投映像表示用ハーフミラー。
- [請求項23] 無機ガラスまたはアクリル樹脂である基材を含む請求項22に記載の投映像表示用ハーフミラー。
- [請求項24] 最表面に反射防止層を含む、請求項22または23に記載の投映像表示用ハーフミラー。

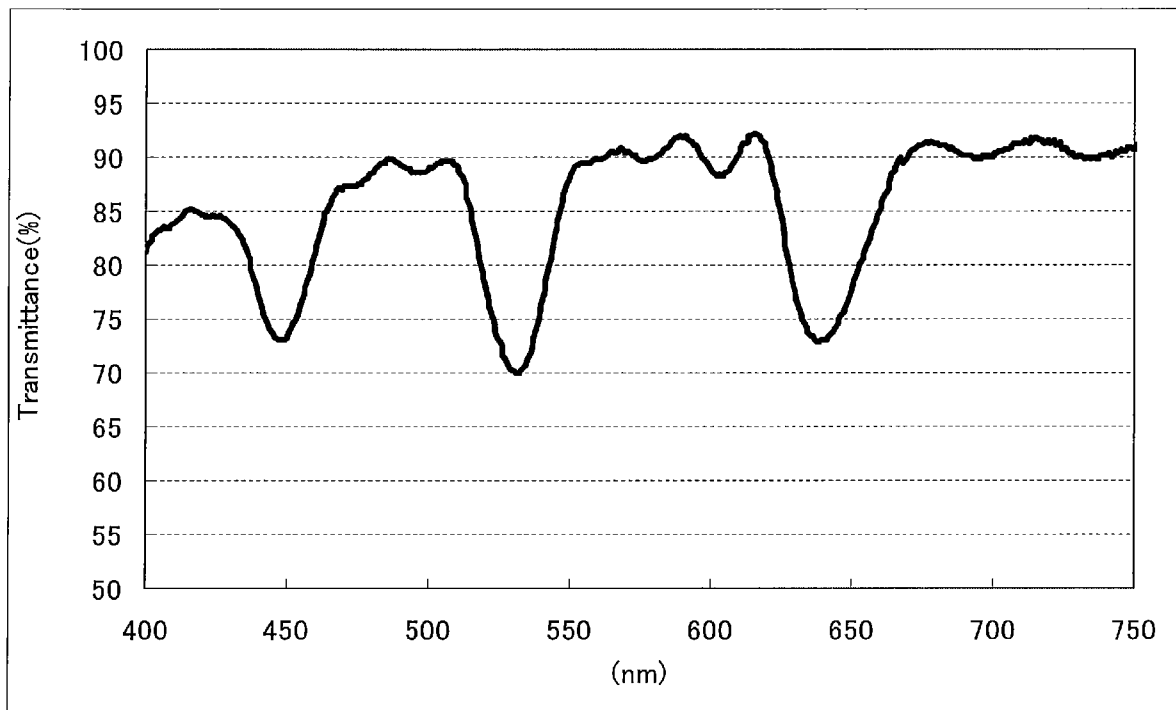
[図1]



[図2]



[圖3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/059559

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08F20/26(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/26, C08G59/24, C08G65/18, G02B5/08, G02B5/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-100982 A (Chisso Corp.), 01 May 2008 (01.05.2008), entire text & US 2008/0081133 A1	1-24
A	JP 2010-270108 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text; all drawings & CN 101870651 A & KR 10-2010-0116122 A & TW 201100377 A	1-24
A	WO 2011/36080 A1 (POLYMAGE), 31 March 2011 (31.03.2011), entire text; all drawings & EP 2480630 A1 & FR 2950356 A1	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 June 2015 (02.06.15)

Date of mailing of the international search report  
30 June 2015 (30.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/059559

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-148762 A (JNC Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text; all drawings & US 2011/0147657 A1	1-24
A	WO 2014/10325 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 January 2014 (16.01.2014), entire text (Family: none)	1-24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059559

Subject to be covered by this search:

The inventions of claims 1 to 24 involve extremely large number of compounds.

However, the matter disclosed within the meaning of PCT Article 5 is merely a slight portion of a claimed compound and therefore is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, this international search has been carried out on only those disclosed and supported by the description, namely on compounds which are obtained by reacting a 1,4-dihydroxyphenylene having a specific substituent with a 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid, and which have a structure from L<sup>1</sup> (on the left) to L<sup>4</sup> (on the right) in formula (I) (wherein L<sup>1</sup>-L<sup>4</sup> are ester bonds), with R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> being (Q-1) or (Q-2).



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F20/26(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08G65/18(2006.01)i, G02B5/08(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F20/26, C08G59/24, C08G65/18, G02B5/08, G02B5/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-100982 A (チッソ株式会社) 2008.05.01, 全文 & US 2008/0081133 A1	1-24
A	JP 2010-270108 A (住友化学株式会社) 2010.12.02, 全文全図 & CN 101870651 A & KR 10-2010-0116122 A & TW 201100377 A	1-24
A	WO 2011/36080 A1 (POLYIMAGE) 2011.03.31, 全文全図 & EP 2480630 A1 & FR 2950356 A1	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.06.2015	国際調査報告の発送日 30.06.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-148762 A (JNC株式会社) 2011.08.04, 全文全図 & US 2011/0147657 A1	1-24
A	WO 2014/10325 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014.01.16, 全文 (ファ ミリーなし)	1-24

<調査の対象について>

請求項1-24に係る発明は、膨大な数の化合物を包含している。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされた化合物のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され裏付けられている部分、すなわち特定の置換基を有する1,4-ジヒドロキシフェニレンに1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を反応させて得られる、式(I)中の(左は)  $L^1$  から始まって(右は)  $L^4$  までの構造( $L^1 \sim L^4$  はエステル結合)を有し、 $R^1$  及び  $R^2$  が (Q-1) 又は (Q-2) である化合物についてのみ行った。