

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02004/085359

発行日 平成18年6月29日(2006.6.29)

(43) 国際公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 43/215 (2006.01)	C O 7 C 43/215 C S P	4 H 0 0 6
C07C 41/30 (2006.01)	C O 7 C 41/30	4 H 0 2 7
C09K 19/16 (2006.01)	C O 9 K 19/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

出願番号 特願2005-504040 (P2005-504040)	(71) 出願人 000230593 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2004/003857	
(22) 国際出願日 平成16年3月22日(2004.3.22)	
(31) 優先権主張番号 特願2003-79740 (P2003-79740)	(71) 出願人 596068006 原本 雄一郎 山梨県甲府市飯田4丁目3の5
(32) 優先日 平成15年3月24日(2003.3.24)	(72) 発明者 原本 雄一郎 山梨県甲府市飯田4丁目3の5
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB64 AC25 4H027 BA03 BA13 CE01 CE02 CE05

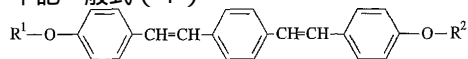
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体、その製造方法及び液晶性材料

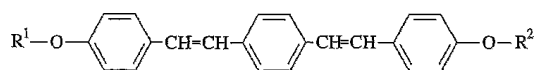
(57) 【要約】

液晶状態の分子配向を利用した電荷輸送方法において、光励起しなくても優れた電荷輸送性が期待できる新規な長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体、その製造方法、該化合物を含有する液晶性材料を提供する。

即ち、下記一般式(1)



(1)



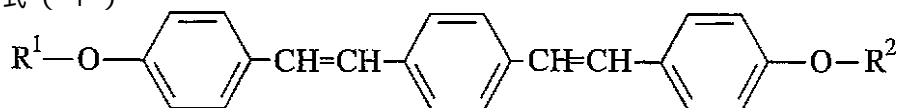
(1)

で表わされることを特徴とする長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)



(1)

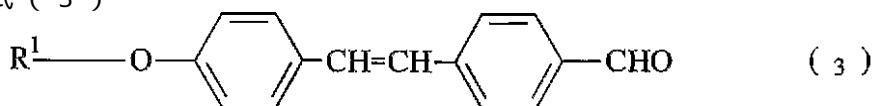
{ 式中、 R^1 又は R^2 は直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルコキシ基、又は下記一般式 (2)



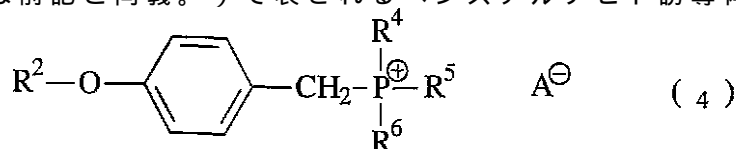
(式中、 R^3 はメチル基、水素原子、B はアルキレン基、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ を示す。) で表される不飽和結合を有する基を示す。但し、 R^1 と R^2 は同一の基となることはない。} で表されることを特徴とする長い直線の共役系構造部分を持つベンゼン誘導体。

【請求項 2】

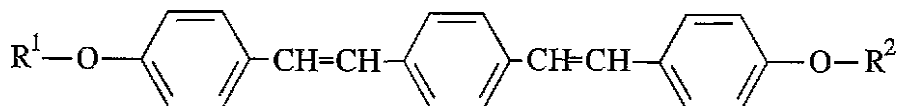
下記一般式 (3)



(式中、 R^1 は前記と同義。) で表されるベンズアルデヒド誘導体と、下記一般式 (4)



(式中、 R^2 は前記と同義。 R^4 、 R^5 、 R^6 は 1 価の有機基、A はハロゲン原子を示す。) で表されるホスホニウム塩を塩基の存在下に反応させることを特徴とする下記一般式 (1)



(1)

(式中、 R^1 と R^2 は前記と同義。但し、 R^1 と R^2 は同一の基となることはない。) で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の製造方法。

【請求項 3】

前記一般式 (1) で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体又はそれから誘導される化合物を含むことを特徴とする液晶性材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、光センサ、有機エレクトロルミネッセンス素子 (EL 素子)、光導電体、空間変調素子、薄膜トランジスタ、電子写真感光体の電荷輸送物質、ホトリソグラフィ、太陽電池、非線形光学材料、有機半導体コンデンサー、その他のセンサー等の電荷輸送材料として有用な新規な長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体、その製造方法及び液晶性材料に関するものである。

【背景技術】

10

20

30

40

50

近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔輸送材料や電荷輸送材料として、有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子の研究が活発に行われている。

このような、電荷輸送材料としては、従来より、アントラセン誘導体、アントラキノリン誘導体、イミダゾール誘導体、スチリル誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルアミン化合物、ポリ-N-ビニルカルバゾールやオキサジアゾール等の化合物が知られている。

液晶化合物は、表示材料として種々の機器で応用され、例えば、時計、電卓、テレビ、パソコン、携帯電話等で利用されている。液晶物質には、相転移を与える手段に基づいて、サーモトロピック液晶（温度転移型液晶）とリオトロピック液晶（濃度転移型液晶）に分類される。これらの液晶は分子配列的に見ると、スメクチック液晶、ネマチック液晶およびコレスチック液晶の三種類に分類される。液晶は異方性液体と別称されるように、光学的1軸性結晶と同様な光学的異方性を示す。オルソスコープ観測は通常の直交ニコル間の観察であり、液晶の種類や液晶相の転移温度の決定に有用で、この観測により各液晶は特徴的な複屈折性光学模様により更にスメクチック液晶は、A、B、C、D、E、F、Gに分類される。

半那らは、液晶相がスメクチック相を有する液晶性化合物が電荷輸送能を有し、これらを用いた電荷輸送材料を提案している。例えば、スメクチック液晶性を有し、且つ標準参照電極（SCE）に対し還元電位が $-0.3 \sim -0.6$ （V vs. SCE）に範囲にある液晶性電荷輸送材料（特開平09-316442号公報）、自己配向性を有するスメクチック相を示す液晶性化合物に、増感作用を有するフラーレンC70を所定量配合した液晶性電荷輸送材料（特開平11-162648号公報）、スメクチック相を示す液晶性化合物を有機高分子マトリックス中に含有させた液晶性電荷輸送材料分散型高分子膜（特開平11-172118号公報）、スメクチック液晶性化合物を含む混合物を含有させた液晶性電荷輸送材料（特開平11-199871号公報）、スメクチック液晶性を有し、且つ電子移動度または正孔移動度速度が $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{s}$ 以上である液晶性電荷輸送材料（特開平10-312711号公報）、1分子中に分子間或いは分子内で新たな結合を形成し得る官能基と正孔及び/又は電子電荷輸送性を有す官能基を有するスメクチック液晶性化合物を含む液晶性電荷輸送材料（特開平11-209761号公報）等を提案している。

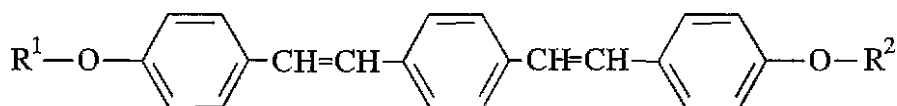
上記で提案されたスメクチック液晶性化合物は、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トロポロン環等の6電子系芳香環、ナフタレン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環等の10電子系芳香族、又はフェナントリン環、アントラセン等の14電子系芳香環を有するスメクチック液晶性化合物を用い、スメクチックA相の液晶状態で、電荷の輸送を行うものである。しかしながら、上記した電荷輸送方法は光励起を必要としており、その導電率も光励起なしでは $10^{-13} \text{ s} / \text{cm}$ で、光励起しても $10^{-11} \text{ s} / \text{cm}$ という絶縁体の領域の値であった。

【発明の開示】

本発明者らは、先に液晶相としてスメクチックB相を有する液晶性化合物にスメクチックB相の液晶状態又はスメクチックB相の相転移で生じる固体状態で電圧を印加する電荷輸送方法（特開2001-351786号公報）を提案した。

本発明は、この様な従来技術に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、液晶状態の分子配向を利用した電荷輸送方法において、光励起しなくても優れた電荷輸送性が期待できる新規な長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体、その製造方法及び該化合物を含有する液晶性材料を提供することを目的とするものである。

即ち、本発明が提供しようとする第1の発明は、下記一般式（1）



(1)

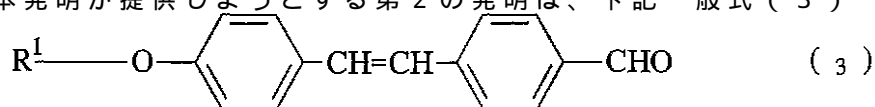
{ 式中、 R^1 又は R^2 は直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルコキシ基、又は下記一般式 (2)



10

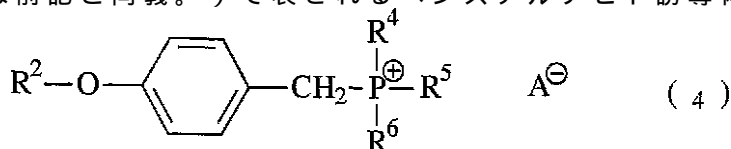
(式中、 R^3 はメチル基、水素原子、B はアルキレン基、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ を示す。) で表される不飽和結合を有する基を示す。但し、 R^1 と R^2 は同一の基となることはない。} で表されることを特徴とする長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体である。

また、本発明が提供しようとする第2の発明は、下記一般式 (3)

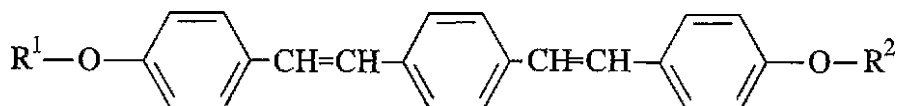


(式中、 R^1 は前記と同義。) で表されるベンズアルデヒド誘導体と、下記一般式 (4)

20



(式中、 R^2 は前記と同義。 R^4 、 R^5 、 R^6 は1価の有機基、A はハロゲン原子を示す。) で表されるホスホニウム塩を塩基の存在下に反応させることを特徴とする下記一般式 (1)



(1)

30

(式中、 R^1 と R^2 は前記と同義。但し、 R^1 と R^2 は同一の基となることはない。) で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の製造方法である。

また、本発明が提供しようとする第3の発明は、前記一般式 (1) で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体又はそれから誘導される化合物を含むことを特徴とする液晶性材料である。

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

40

本発明が提供する新規な化合物は、前記一般式 (1) で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体である。

前記一般式 (1) で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の式中の R^1 及び R^2 は直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルコキシ基又は前記一般式 (2) で表される不飽和結合を有する基を示す。但し、 R^1 と R^2 は同一の基となることはない。

前記アルキル基としては炭素数 1 ~ 18 であり、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられ、この中、炭素数 6 ~ 18 のアルキル基が特に好ましい。また、前記アルキル基が一般式 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2-$ (式中、 n は 0 ~ 7、 m は 0 ~ 7) で表される分岐状のアルキル基であると各種溶媒への溶

50

解性を向上させることができる。

また、前記アルコキシ基は一般式； $C_n H_{2n+1} O$ で表され、この中、式中の n が1～18、特に6～18が好ましい。

また、前記一般式(2)で表される不飽和結合を有する基の式中の R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 B はアルキレン基、 $-CO-O-(CH_2)_n-$ 、 $-C_6H_4-CH_2-$ 、 $-CO-$ を示す。前記アルキレン基は直鎖状又は分岐状のいずれであってもよく、具体的には炭素数1～18のものが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、エチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクタデシレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基等のアルキレン基が挙げられる。また、 $-CO-O-(CH_2)_n-$ の n は1～18のものが特に好ましい。

10

また、本発明に係る長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体は、前記一般式(1)の式中の R^1 が前記一般式(2)で表される不飽和結合を有する基で、 R^2 がアルキル基であることが高分子化可能で且つ高分子化を行っても液晶状態において効果的に該化合物の分子配向を利用した電荷輸送材料として用いることができることから特に好ましい。

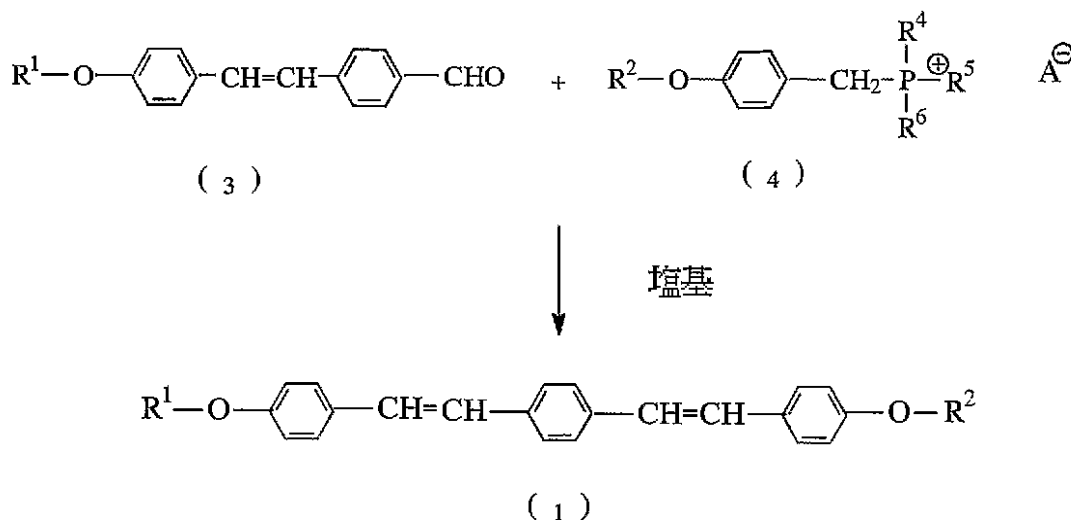
本発明において、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体は、新規化合物であり、該化合物は立体配座としてシス体又はトランス体或いはシス体とトランス体の混合物であってもよい。

次に、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の製造方法について説明する。

20

本発明の前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の製造方法は、下記反応式(1)

反応式(1)



30

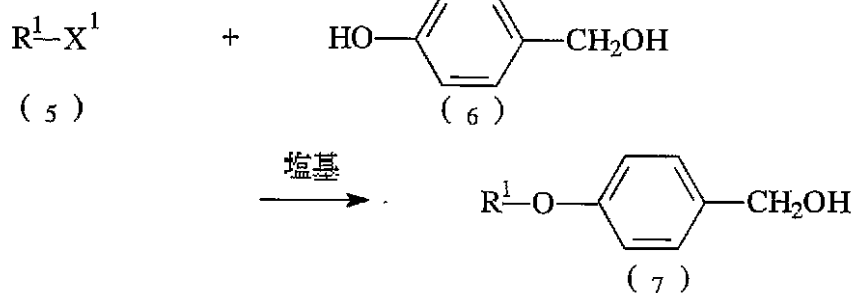
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び A は前記と同義。)で示される反応により目的とする前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を得るものである。

40

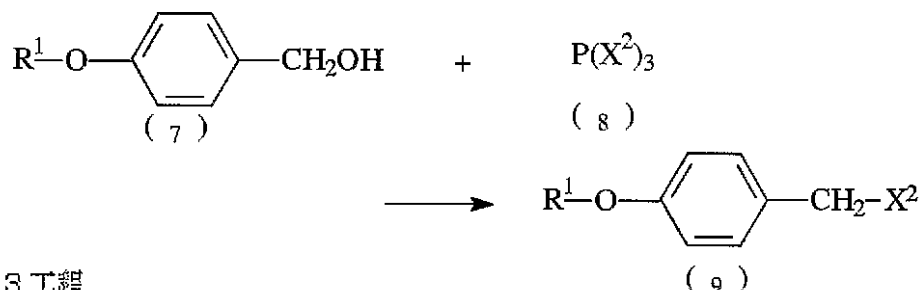
本発明の製造方法で用いる第1の原料の一般式(3)で表されるベンズアルデヒド誘導体は、例えば、下記反応スキーム(2)

反応スキーム (2)

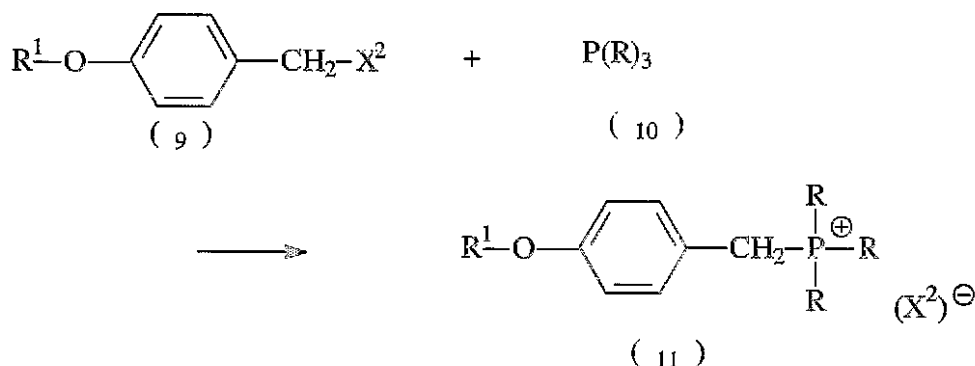
A-1工程



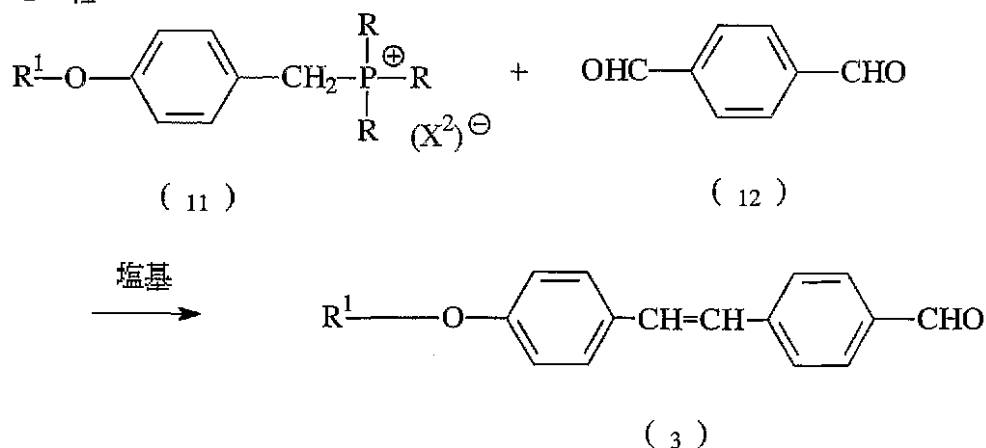
A-2工程



A-3工程



A-4工程



(式中、 R^1 は前記と同義。R は 1 価の有機基、 X^1 及び X^2 はハロゲン原子を示す。) に従って、(A-1) ~ (A-4) 工程を実施することにより製造することができる。

前記 A-1 工程は、ハロゲン化物 (化合物 (5)) とヒドロキシベンジルアルコール (化合物 (6)) を塩基の存在下に溶媒中で反応を行うことにより前記一般式 (7) で表される化合物を得るものである。

前記ハロゲン化物 (化合物 (5)) の式中の R^1 は、第 1 の原料の前記一般式 (3) で表されるベンズアルデヒド誘導体及び前記一般式 (1) で表される長い直線的共役系構造

10

20

30

40

50

部分を持つベンゼン誘導体の式中の R^1 に相当する基であり、また、式中の X^1 は臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子を示す。

この A - 1 工程での反応はヒドロキシベンジルアルコール（化合物（6））に対して、ハロゲン化物（化合物（5））1 ~ 3 倍モル、好ましくは 1 ~ 1.5 倍モル、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド等の塩基 1 ~ 3 倍モル、好ましくは 1 ~ 1.5 倍モルの配合割合で、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で 0 ~ 100、好ましくは 60 ~ 80 で 1 ~ 20 時間、好ましくは 5 ~ 10 時間反応を行う。

次に、A - 2 工程で、前記 A - 1 工程で得られた化合物（化合物（7））とハロゲン化リン（化合物（8））を溶媒中で反応を行うことにより前記一般式（9）で表される化合物を得る。

10

前記ハロゲン化リン（化合物（8））の式中の X^2 は、臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子を示す。

この A - 2 工程での反応は、A - 1 工程で得られた化合物（化合物（7））に対してハロゲン化リン（化合物（8））1 ~ 3 倍モル、好ましくは 1 ~ 1.5 倍モルの配合割合で、エチルエーテル等の溶媒中で - 30 ~ 60、好ましくは 0 ~ 30 で 1 ~ 10 時間、好ましくは 1 ~ 5 時間反応を行う。

次に、A - 3 工程で、前記 A - 2 工程で得られた化合物（化合物（9））とホスフィン化合物（化合物（10））を溶媒中で反応を行うことにより前記一般式（11）で表される化合物を得る。

20

前記ホスフィン化合物（化合物（10））の式中の R は 1 価の有機基を示し、この R の種類としては、一般式（9）で表される化合物をホスホニウム塩化できるものであれば特に制限されるものではなく、具体的な化合物としては例えばトリフェニルホスフィンやトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン等のトリアルキルホスフィンを用いることができる。

この A - 3 工程での反応は、A - 2 工程で得られた化合物（化合物（9））に対してホスフィン化合物（化合物（10））1 ~ 3 倍モル、好ましくは 1 ~ 1.5 倍モルの配合割合で、塩化メチレン、クロロホルム、あるいはジクロロエタン等の溶媒中で 20 ~ 100、好ましくは 50 ~ 70 で 1 ~ 10 時間、好ましくは 3 ~ 5 時間反応を行う。

次いで、A - 4 工程で前記 A - 3 工程で得られた化合物（11）とテレフタルアルデヒド（化合物（12））を塩基の存在下に反応させることにより第 1 の反応原料の前記一般式（3）で表されるベンズアルデヒド誘導体を得る。

30

この A - 4 工程での反応は、A - 3 工程で得られた化合物（化合物（11））に対してテレフタルアルデヒド（化合物（12））を 1 ~ 3 倍モル、好ましくは 1 ~ 1.5 倍モル、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド等の塩基 1 ~ 5 倍モル、好ましくは 1 ~ 3 倍モルの原料配合割合で、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で - 30 ~ 30、好ましくは - 5 ~ 15 で 3 ~ 15 時間、好ましくは 5 ~ 10 時間反応を行う。

なお、本発明の製造方法において、所望により前記 A - 4 工程後、得られるベンズアルデヒド誘導体（化合物（3））を更に、ヨウ素の存在下に溶媒中で加熱処理することができる。

40

この加熱処理により得られるベンズアルデヒド誘導体（化合物（3））は選択的に高純度のトランス体となり、前記反応式（1）に基づく反応を引続き実施してもその立体配座を維持したまま反応を行うことができるので目的とするベンゼン誘導体のトランス体を選択的に高収率で得ることができる。

この場合、ヨウ素の添加量はベンズアルデヒド誘導体（化合物（3））に対して 0.001 ~ 0.1 倍モル、好ましくは 0.005 ~ 0.01 倍モルであり、加熱処理温度は、100 ~ 180、好ましくは 130 ~ 150 である。また、用いることができる溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、m - ジクロロベンゼン、p - ジクロロベンゼン等

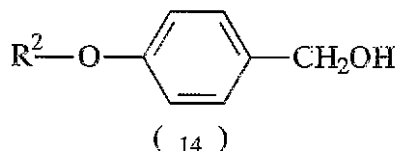
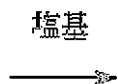
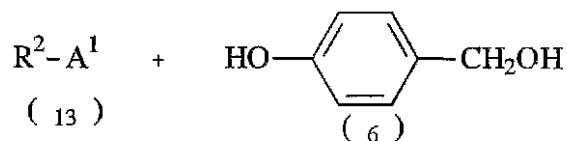
50

が挙げられ、これらの溶媒は1種又は2種以上で用いることができる。

もう一方の反応原料の前記一般式(4)で表されるホスホニウム塩は、例えば、下記反応スキーム(3)

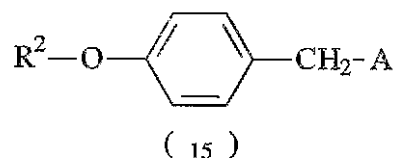
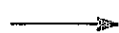
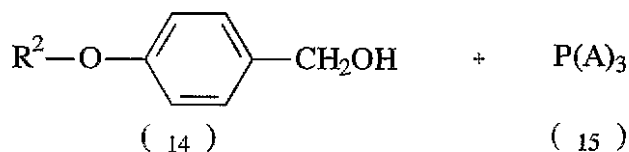
反応スキーム(3)

B-1工程



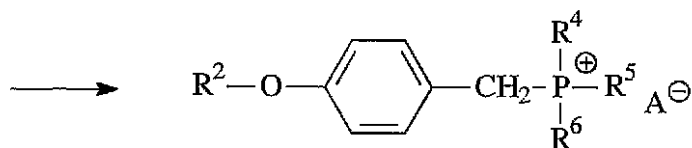
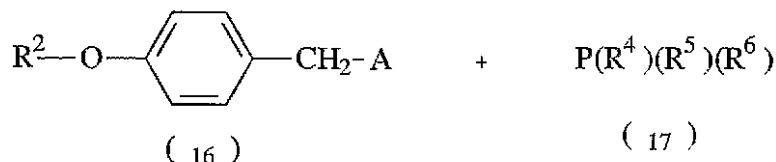
10

B-2工程



20

B-3工程



30

(式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及びAは前記と同義。 A^1 はハロゲン原子を示す。)に従って(B-1)~(B-3)工程を実施することにより製造することができる。

前記B-1工程は、ハロゲン化物(化合物(13))とヒドロキシベンジルアルコール(化合物(6))を塩基の存在下に溶媒中で反応を行うことにより前記一般式(14)で表される化合物を得るものである。

40

前記ハロゲン化物(化合物(13))の式中の R^2 は、第2の反応原料の前記一般式(4)で表されるホスホニウム塩及び前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の式中の R^2 に相当する基であり、また、式中の A^1 は臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子を示す。

このB-1工程での反応は、ヒドロキシベンジルアルコール(化合物(6))に対してハロゲン化物(化合物(13))1~3倍モル、好ましくは1~1.5倍モル、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド等の塩基1~3倍モル、好ましくは1~1.5倍モルの配合割合で、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で20~100、好ましくは60~80で1~15時間、好ましくは5

50

～ 10 時間反応を行う。

次に、B - 2 工程で、前記 B - 1 工程で得られた化合物（化合物（14））とハロゲン化リン（化合物（15））を溶媒中で反応を行うことにより前記一般式（16）で表される化合物を得る。

前記ハロゲン化リン（化合物（15））の式中の A は、第 2 の反応原料の前記一般式（4）で表されるホスホニウム塩の式中の A に相当し、臭素、塩素、ヨウ素等のハロゲン原子を示す。

この B - 2 工程での反応は、B - 1 工程で得られた化合物（化合物（14））に対してハロゲン化リン（化合物（15））1～3 倍モル、好ましくは 1～1.5 倍モルの配合割合で、例えば塩化メチレン、クロロホルム、あるいはジクロロエタン等の溶媒中で -20～100、好ましくは 0～50 で 5～20 時間、好ましくは 5～10 時間反応を行う。

10

次に、B - 3 工程で、前記 B - 2 工程で得られた化合物（化合物（16））とホスフィン化合物（化合物（17））を溶媒中で反応を行うことにより第 2 の反応原料の前記一般式（4）で表されるホスホニウム塩を得る。

前記ホスフィン化合物（化合物（17））の式中の R⁴、R⁵ 及び R⁶ は 1 価の有機基を示し、この R⁴、R⁵ 及び R⁶ の種類としては、一般式（16）で表される化合物をホスホニウム塩化できるものであれば特に制限されるものではなく、具体的な化合物としては例えばトリフェニルホスフィンやトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン等のトリアルキルホスフィンを用いることができる。

20

この B - 3 工程での反応は、B - 2 工程で得られた化合物（化合物（16））に対してホスフィン化合物（化合物（17））1～3 倍モル、好ましくは 1～1.5 倍モルの配合割合で、クロロホルム等の溶媒中で 30～100、好ましくは 60～80 で 1～10 時間、好ましくは 1～5 時間反応を行う。

本発明の前記一般式（1）で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の製造方法は、前記一般式（3）で表されるベンズアルデヒド誘導体と前記一般式（4）で表されるホスホニウム塩とを塩基の存在下に溶媒中で反応させる。

前記一般式（4）で表されるホスホニウム塩の添加量は前記一般式（3）で表されるベンズアルデヒド誘導体に対して 1～3 倍モル、好ましくは 1～1.5 倍モルである。

用いることができる塩基としては、例えば、水素化ナトリウム等の金属水素化物、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水酸化アルカリ、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド等のアルコキシド、ピペリジン、ピリジン、カリウムクレゾラート、アルキルリチウム等が挙げられ、これらは 1 種又は 2 種以上で用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。

30

これらの塩基の添加量は、前記一般式（3）で表されるベンズアルデヒド誘導体に対して 1～4 倍モル、好ましくは 2～3 倍モルである。

反応溶媒としては、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、アセトン、水等の 1 種又は 2 種以上で用いることができる。

40

反応条件としては、反応温度が -20～50、好ましくは -5～25 であり、反応時間が 1～20 時間、好ましくは 5～15 時間で反応を行う。

反応終了後、所望によりろ過、洗浄、再結晶等の精製操作を得て目的とする前記一般式（1）で示される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を得る。

なお、本発明の製造方法において、所望により得られた前記一般式（1）で示される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を、更にヨウ素の存在下に溶媒中で加熱処理することができる。

この加熱処理により前記一般式（1）で示される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体は選択的にトランス体とすることができる。

50

この場合、ヨウ素の添加量は前記一般式(1)で示される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体に対して0.001~0.1倍モル、好ましくは0.005~0.01倍モルであり、加熱処理温度は100~180、好ましくは130~150である。また、用いることができる溶媒として、例えば、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等が挙げられ、これらの溶媒は1種又は2種以上で用いることができる。

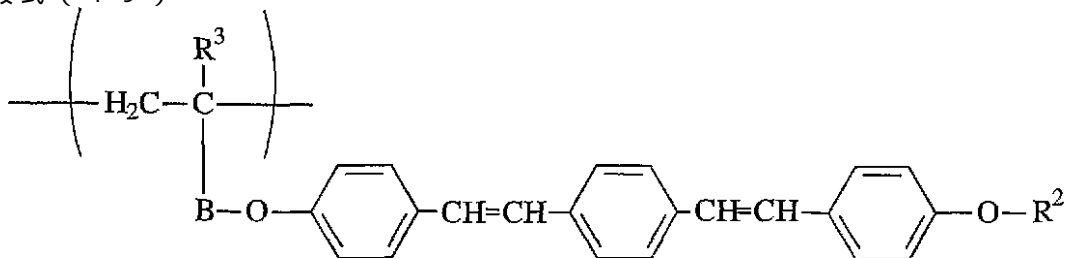
かくして得られる前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体は、新規な液晶性を示す化合物である。

次いで、本発明の液晶性材料について説明する。

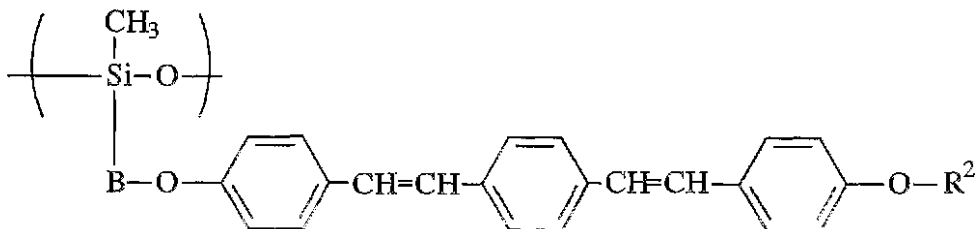
本発明の液晶性材料は、この前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体或いは該長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体から誘導される化合物を含有するものである。

ここで前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体から誘導される化合物とは、該長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の式中の R^1 又は/及び R^2 が前記一般式(2)で表される不飽和結合を有する基である場合に、そのホモ重合体、共重合体、架橋剤により架橋されている高分子量の化合物、或いはヒドロシル基を有する高分子化合物に付加反応させて得られる高分子量の化合物をいう(以下、「重合体」という)。

ここで、重合体の一例を示すと、例えば R^1 が前記一般式(2)で表される不飽和結合を有する基で、 R^2 がアルキル基である場合は、少なくとも下記一般式(18)又は下記一般式(19)



(18)



(19)

(式中、 R^3 及びBは前記と同義。 R^2 はアルキル基を示す。)で表される繰り返し単位を含有する。

重合体は、共重合成分として、アクリル酸、メタクリル酸又はスチレン等から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。共重合体の場合、例えば上記一般式(18)又は上記一般式(19)で表される繰り返し単位は、共重合体中50モル%以上、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。

重合体の分子量は、数平均分子量が1000~数千万の範囲、好ましくは数万~数百万の範囲である。

10

20

30

40

50

重合体は以下の方法で製造することができる。例えば前記一般式(18)のホモ重合体、共重合体、或いは架橋剤により架橋されている高分子量の化合物を製造するには、所望のモノマー又は所望のモノマーと架橋剤とを重合開始剤の存在下に、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、バルク重合法等のラジカル重合法により重合反応を行うことにより製造することができる。

また、ヒドロシリル基を有する高分子化合物に前記一般式(19)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を付加反応させて高分子量の化合物を製造するには、ヒドロシリル基を有する高分子化合物と前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体とを塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィン錯体の錯体、ロジウムとカルボニルの錯体等のロジウム系触媒等の存在下に反応を行うことにより製造することができる。

10

本発明にかかる液晶性材料は、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体、該長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を含む組成物、前記重合体、又は前記重合体を含む組成物からなる液晶相としてスメクチック相の液晶性を示す材料である。

前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を含む組成物は、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を少なくとも30重量%以上、好ましくは50重量%以上、更に好ましくは90重量%以上含有し、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つ液晶性化合物に起因するスメクチック相の液晶状態を示すものである。

20

かかる組成物中の他の成分は、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の相転移温度を調整する成分であり、例えば、他の液晶性化合物、他の長い直線的共役系を有する両端がアルキル基またはアルコキシ基である化合物を1種または2種以上含有させて用いることができ、他の成分の長い直線的共役系を有する両端がアルキル基またはアルコキシ基である化合物は液晶性化合物であってもそうでなくともよい。また、これらの他の成分は1種又は2種以上で用いることができる。

前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体を含む組成物は、以下のように調製することができる。即ち、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体と所望の上記成分を溶媒に溶解した後、溶媒を加熱、減圧等で除去するか、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体と所望の上記成分を混合し、加熱溶解するか、又はスパッタリング、真空蒸着等を行うことにより調製することができる。

30

また、前記重合体を含む組成物は、前記重合体を、少なくとも30重量%以上、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上含有し、前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体の液晶性化合物に起因するスメクチック相の液晶状態を示すものである。

かかる組成物中の他の成分としては、前記重合体の相転移温度を調整する成分であり、例えば、他の液晶性化合物、他の長い直線的共役系を有する両端がアルキル基またはアルコキシ基である化合物を1種または2種以上含有させて用いることができ、他の成分の長い直線的共役系を有する両端がアルキル基またはアルコキシ基である化合物は液晶性化合物であってもそうでなくともよい。また、これらの他の成分は1種又は2種以上で用いることができる。

40

この重合体組成物は、以下のように調製することができる。即ち、前記重合体と所望の上記成分を溶媒に溶解した後、溶媒を加熱、減圧等で除去するか、前記重合体と所望の上記成分を混合し、加熱溶解するか、又はスパッタリング、真空蒸着等を行うことにより調製することができる。

本発明にかかる液晶性材料は、例えば、該液晶性材料を液晶状態で電圧を印加するか、又は該液晶性材料を液晶状態の相転移で生じる固体状態で電圧を印加することにより電荷輸送を行う電荷輸送材料として、例えば、光センサ、有機エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)、光導電体、空間変調素子、薄膜トランジスター、電子写真感光体の電荷輸

50

送物質、ホトリソグラフィ、太陽電池、非線形光学材料、有機半導体コンデンサー、その他のセンサー等に利用することができる。

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

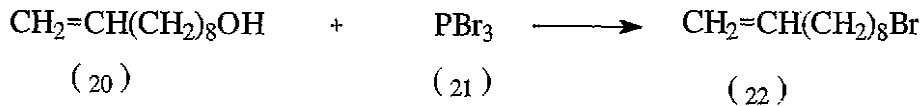
< 合成例 >

1 第1の反応原料のベンズアルデヒド誘導体の調製

合成例 1 - 1 ; 10 - プロモ - 1 - デセンの合成 (化合物 (22))

下記反応式 (4) に従って 10 - プロモ - 1 - デセン (化合物 (22)) を合成した。

反応式 (4)



9 - デセン - 1 オール (化合物 (20)) 24.67 g (0.15 M) をジエチルエーテル 180 ml に溶解し、系内を窒素置換して氷バスで冷却を行った。そして液温 5 以下で三臭化リン (化合物 (21)) 22.56 g (0.075 M) を滴下した。滴下後、15 で 17 h 攪拌して氷バスで冷却し、液温 5 以下でメタノール 95 ml を滴下した。滴下後、炭酸水素ナトリウム水溶液 (1 M) 190 g を液温 5 以下で滴下し、攪拌を止めて分液し、飽和食塩水 105 g で洗浄を行った。次に有機層を濃縮し、得られた濃縮物を蒸留して (85、1.8 mmHg) 目的物である 10 - プロモ - 1 - デセン (化合物 (22)) 18.83 g (収率 57.2%) を得た。

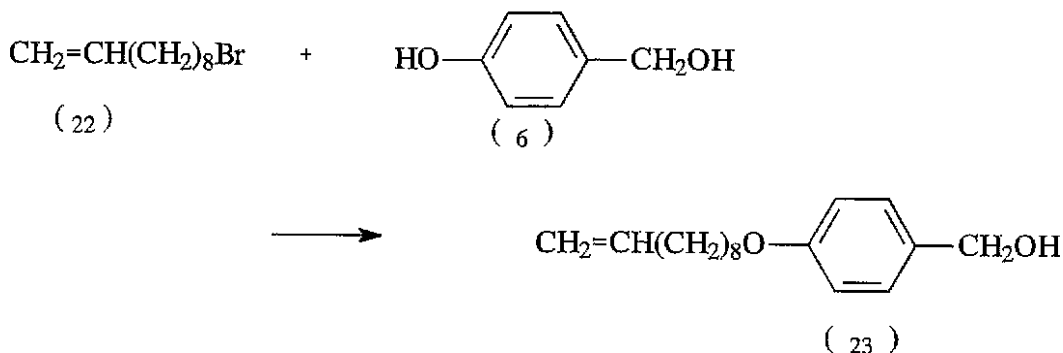
< 同定データ >

・ $^1\text{H-NMR}$ (、 CDCl_3) ; 1.2 ~ 1.5 (m, 10H, $-(\text{CH}_2)_5-$)、1.8 ~ 1.9 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)、2.0 ~ 2.1 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)、3.4 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$)、4.9 ~ 5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=$)、5.7 ~ 5.9 (m, 1H, $=\text{CH}-$)

合成例 1 - 2 ; 9 - デセノキシベンジルアルコール (化合物 (23)) の合成

下記反応式 (5) に従って 9 - デセノキシベンジルアルコール (化合物 (23)) を合成した。

反応式 (5)



4 - ヒドロキシベンジルアルコール (化合物 (6)) 12.80 g (0.10 M) をエタノール 190 ml に溶解し、水酸化ナトリウム 4.0 g (0.10 M) を加えて液温 65 に加熱した。加熱後、合成例 1 - 1 で調製した 10 - プロモ - 1 - デセン (化合物 (22)) 24.14 g (0.11 M) を滴下し、液温 76 で 6 h 熟成を行った。次に塩をデカントして除き、反応液を濃縮した。濃縮後、ジエチルエーテル 350 ml で希釈して純水 100 ml で 2 回水洗を行った。水洗後、有機層を濃縮し得られた粗結晶をヘキサン 25 ml で 2 回再結晶を行い、同じくヘキサンで結晶を洗浄後、乾燥して 9 - デセノキシベンジルアルコール (化合物 (23)) 16.88 g (収率 64.3%) を得た。

< 同定データ >

10

20

30

40

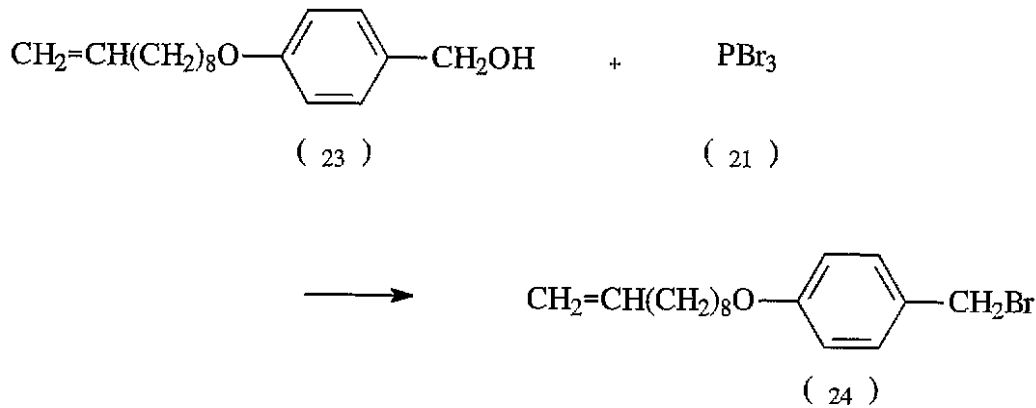
50

・ $^1\text{H-NMR}$ (、 CDCl_3) ; 1.3 ~ 1.6 (m, 10H, - $(\text{CH}_2)_5$ -)、
 1.7 ~ 1.8 (m, 2H, - CH_2 -)、2.0 ~ 2.1 (m, 2H, - CH_2 -)、
 3.9 (t, 2H, - CH_2O -)、4.6 (d, 2H, - CH_2OH)、4.9 ~ 5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=$)、5.7 ~ 5.9 (m, 1H, = CH -)、6.8 ~ 6.9 (m, 2H, - OPh -)、7.2 ~ 7.3 (m, 2H, - PhCH_2 -)
 ・ FAB-MASS (Xe) : 263 (M $^+$)

合成例 1 - 3 ; 9 - デセノキシベンジルブロマイド (化合物 (24)) の合成

下記反応式 (6) に従って 9 - デセノキシベンジルブロマイド (化合物 (24)) を合成した。

反応式 (6)



合成例 1 - 2 で調製した 9 - デセノキシベンジルアルコール (化合物 (23)) 16.05 g (0.061 M) をジエチルエーテル 85 ml に溶解し、液温 0 に冷却した。冷却後、三臭化リン (化合物 (21)) 6.76 g (0.022 M) を 5 以下で滴下し、5 で 2 h そして 15 で 1.5 h 熟成させた。熟成後、液温が 5 になるように冷却し、メタノール 38 ml を 5 以下で滴下した。滴下後、炭酸水素ナトリウム水溶液 (1 M) 73.4 g を 10 以下で滴下し、分液した。分液後、純水 32 ml で洗浄して有機層を濃縮し、9 - デセノキシベンジルブロマイド (化合物 (24)) 18.19 g (収率 91.6%) を得た。

< 同定データ >

・ $^1\text{H-NMR}$ (、 CDCl_3) ; 1.3 ~ 1.5 (m, 10H, - $(\text{CH}_2)_5$ -)、
 1.7 ~ 1.8 (m, 2H, - CH_2 -)、2.0 ~ 2.1 (m, 2H, - CH_2 -)、
 3.9 (t, 2H, - CH_2O -)、4.5 (s, 2H, - CH_2Br)、4.9 ~ 5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=$)、5.7 ~ 5.9 (m, 1H, = CH -)、6.8 ~ 6.9 (m, 2H, - OPh -)、7.2 ~ 7.3 (m, 2H, - PhCH_2 -) ・ FAB-MASS (Xe) : 325 (M $^+$)

合成例 1 - 4 ; 9 - デセノキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド (化合物 (26)) の合成

下記反応式 (7) に従って 9 - デセノキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド (化合物 (26)) を合成した。

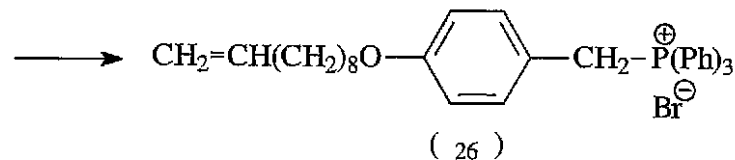
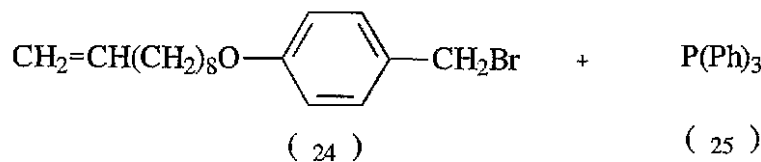
10

20

30

40

反応式 (7)



10

合成例 1 - 3 で調製した 9 - デセノキシベンジルブロマイド (化合物 (24)) 17 . 23 g (0 . 053 M)、トリフェニルホスフィン (化合物 (25)) 13 . 92 g (0 . 053 M)、クロロホルム 53 ml を仕込み、液温 60 に加熱して 1 . 5 h 熟成を行った。熟成後、反応液を濃縮し粗結晶を得た。これをジエチルエーテルで洗浄し、ろ過して乾燥後、9 - デセノキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド (化合物 (26)) 29 . 19 g (収率 93 . 7%) を得た。

< 同定データ >

20

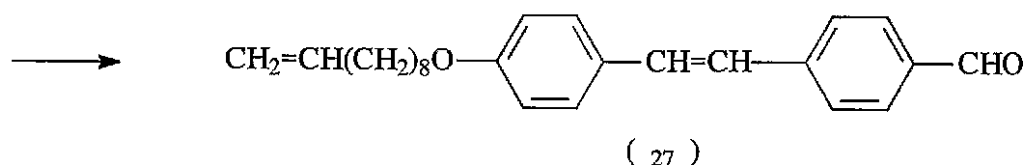
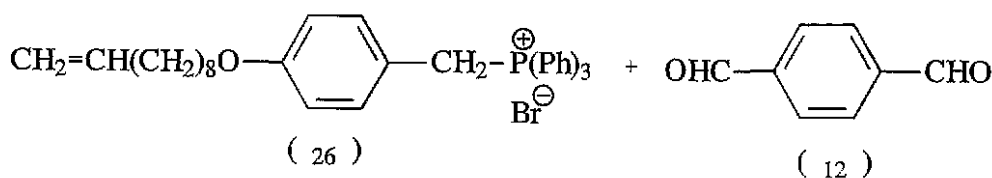
- ・ $^1\text{H-NMR}$ (、 CDCl_3) ; 1 . 3 ~ 1 . 5 (m, 10 H, $-(\text{CH}_2)_5-$)、1 . 7 ~ 1 . 8 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$)、2 . 0 ~ 2 . 1 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$)、3 . 8 (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$)、4 . 9 ~ 5 . 0 (m, 2 H, $\text{CH}_2=$)、5 . 2 (d, 2 H, $-\text{CH}_2\text{P}-$)、5 . 7 ~ 5 . 9 (m, 1 H, $=\text{CH}-$)、5 . 2 (d, 2 H, $-\text{CH}_2\text{P}-$)、6 . 6 (d, 2 H, $-\text{OPh}-$)、7 . 0 (dd, 2 H, $-\text{PhCH}_2-$)、7 . 6 ~ 7 . 8 (m, 15 H, $(\text{Ph})_3$)
- ・ $^{31}\text{P-NMR}$ (、 CDCl_3) : 28 . 0 ppm
- ・ FAB-MASS (Xe) : 507 (M-Br)

合成例 1 - 5 ; 9 - デセノキシスチルベンアルデヒド (化合物 (27)) の合成

下記反応式 (8) に従って 9 - デセノキシスチルベンアルデヒド (化合物 (27)) を合成した。

30

反応式 (8)



40

合成例 1 - 4 で調製した 9 - デセノキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド (化合物 (26)) 23 . 07 g (0 . 039 M)、テレフタルアルデヒド (化合物 (12)) 5 . 91 g をエタノール 315 ml で溶解し、液温 -2 に冷却した。ナトリウムエトキシドのエタノール溶液 (21 wt%, aldrich) 25 . 64 g を 0 以下で滴下した。液温 0 以下で 1 . 5 h 熟成を行い、液温 10 ~ 15 で 2 h 熟成を行った。熟成後、純水 39 g を滴下し、析出している結晶をろ過し、60%エタノール水溶液 50 ml、エタノール 30 ml で結晶を洗浄した。洗浄後、乾燥を行い 9 - デセノキシスチル

50

ベンアルデヒド（化合物（27））7.12g、収率50.0%を得た。

< 同定データ >

・ $^1\text{H-NMR}$ (、 CDCl_3) ; 1.3 ~ 1.5 (m, 10H, $-(\text{CH}_2)_5-$)、
 1.7 ~ 1.8 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)、2.0 ~ 2.1 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$)、
 3.9 ~ 4.0 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$)、4.9 ~ 5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=$)、
 5.7 ~ 5.9 (m, 1H, $=\text{CH}-$)、6.5 ~ 7.9 (m, 10H, Ph, $-\text{CH}=\text{CH}-$)

・ FAB-MASS (Xe) : 363 (MH+)

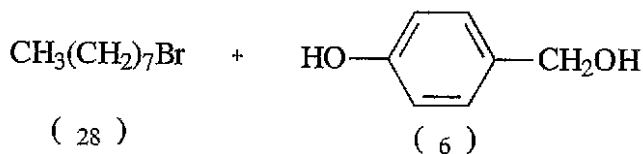
2 第2の反応原料のホスホニウム塩の調製

合成例2-1；オクタノキシベンジルアルコール（化合物（29））の合成

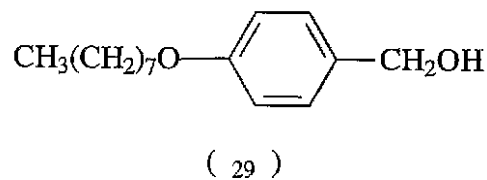
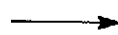
10

下記反応式（9）に従ってオクタノキシベンジルアルコール（化合物（29））を合成した。

反応式（9）



NaOH



20

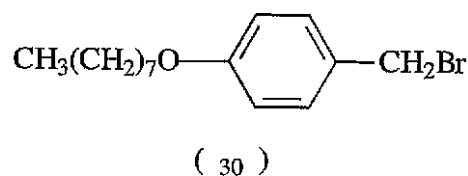
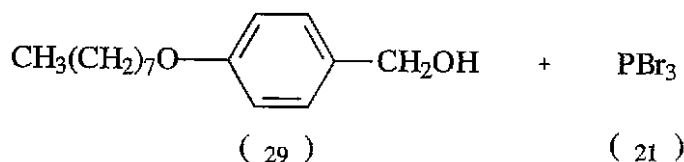
4-ヒドロキシベンジルアルコール（化合物（6））12.80g（0.10M）をエタノール190mlに溶解し、水酸化ナトリウム4.0g（0.10M）を加えて液温65に加熱した。加熱後、調製した1-ブロモオクタン（化合物（28））21.24g（0.11M）を滴下し、液温76で6h熟成を行った。次に塩をデカントして除き、反応液を濃縮した。濃縮後、ジエチルエーテル350mlで希釈して純水100mlで2回水洗を行った。水洗後、有機層を濃縮し得られた粗結晶をヘキサンで再結晶を行い、同じくヘキサンで結晶を洗浄後、乾燥してオクタノキシベンジルアルコール（化合物（29））15.88g（収率67.2%）を得た。

30

合成例2-2；オクタノキシベンジルプロマイド（化合物（30））の合成

下記反応式（10）に従ってオクタノキシベンジルプロマイド（化合物（30））を合成した。

反応式（10）



40

合成例2-1で調製したオクタノキシベンジルアルコール（化合物（29））14.41g（0.061M）をジエチルエーテル85mlに溶解し、液温0に冷却した。冷却後、三臭化リン（化合物（21））6.76g（0.022M）を5以下で滴下し、5

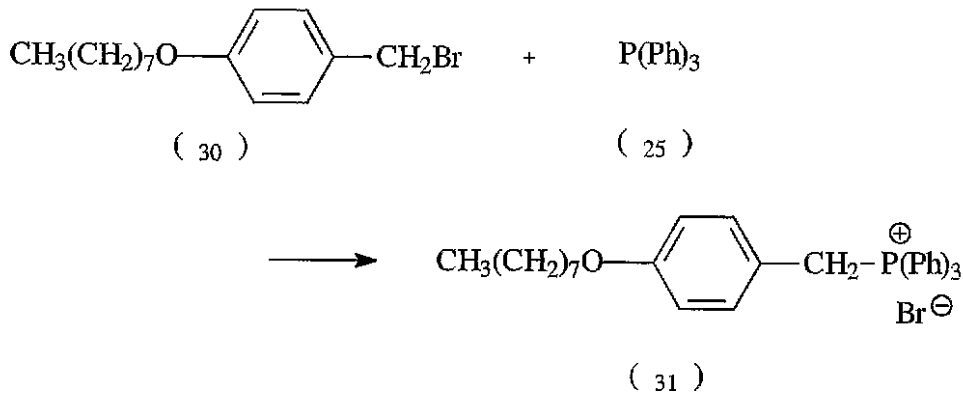
50

で2 hそして15 で1.5 h熟成させた。熟成後、液温が5 になるように冷却し、メタノール38 mlを5 以下で滴下した。滴下後、炭酸水素ナトリウム水溶液(1 M)73.4 gを10 以下で滴下し、分液した。分液後、純水32 mlで洗浄して有機層を濃縮し、オクタノキシベンジルプロマイド(化合物(30))16.15 g(収率93.5%)を得た。

合成例2-3; オクタノキシベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド(化合物(31))の合成

下記反応式(11)に従ってオクタノキシベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド(化合物(31))を合成した。

反応式(11)

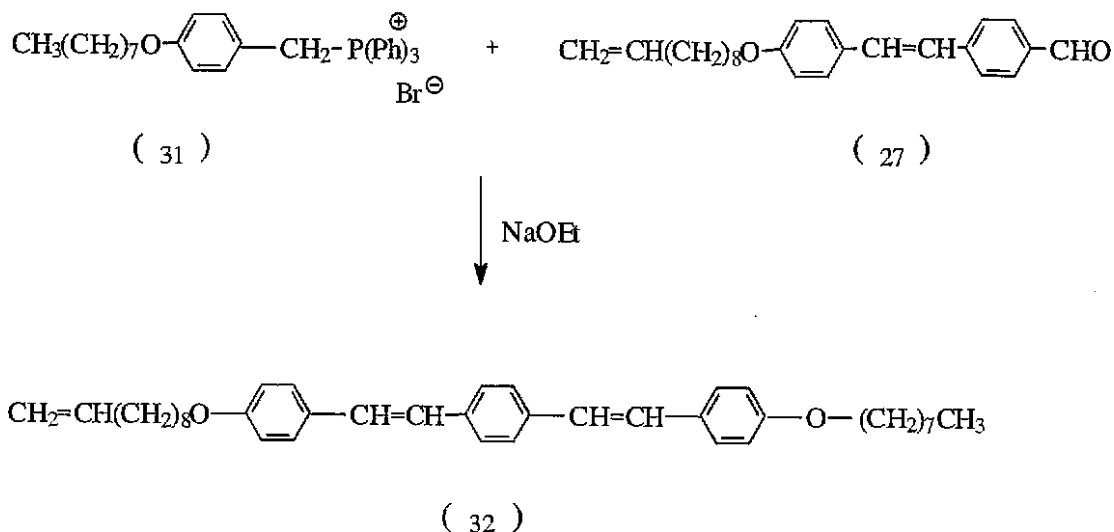


合成例2-2で調製したオクタノキシベンジルプロマイド(化合物(30))15.01 g(0.053 M)、トリフェニルホスフィン(化合物(25))13.92 g(0.053 M)、クロロホルム53 mlを仕込み、液温60 に加熱して1.5 h熟成を行った。熟成後、反応液を濃縮し粗結晶を得た。これをジエチルエーテルで洗浄し、ろ過して乾燥後、オクタノキシベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド(化合物(31))29.45 g(収率94.9%)を得た。

【実施例1】

下記反応式(12)に従ってベンゼン誘導体(化合物(32))を合成した。

反応式(12)



合成例2-3で調製したオクタノキシベンジルトリフェニルホスホニウムプロマイド(化合物(31))2.57 g(0.0044 M)、合成例1-5で調製した9-デセノキシスチルベンアルデヒド(化合物(27))1.59 g(0.0044 M)をメタノール20 mlで溶解し、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液(21 wt%, aldric

10

20

30

40

50

理論値 C ; 85.08%、H ; 9.52%、N ; 0%

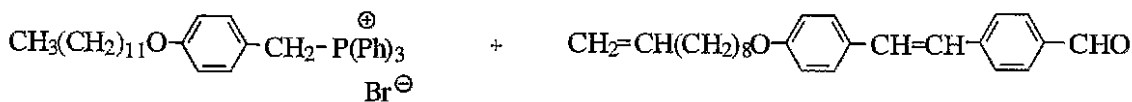
実側値 C ; 85.11%、H ; 9.44%、N ; 0%

【実施例3】

合成例2-1の1-ブromoオクタンを1-ブromoウンデカンに代えて合成例2-1~2-3を実施し、ホスホニウム塩を得た。

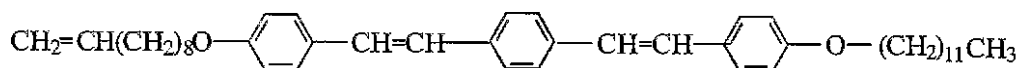
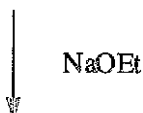
次いで、下記反応式(14)

反応式(14)



(35)

(27)



(36)

に従って得られたホスホニウム塩(化合物(35))と合成例1-5で調製した9-デセノキシスチルベンアルデヒド(化合物(27))とを実施例1と同様に反応を行ってベンゼン誘導体(化合物(36))を得た。

< 同定データ >

・ $^1\text{H-NMR}$ (、 CDCl_3) ; 0.9 (m, 3H, - CH_3)、1.3~2.1 (m, 30H, -(CH_2)₇-、-(CH_2)₈-)、4.0 (m, 4H, - CH_2O -)、4.9~5.0 (m, 2H, $\text{CH}_2=$)、5.8~5.9 (m, 1H, = CH -)、6.5~7.5 (m, 16H, Ph)

・ IR (KBr, cm^{-1}) ; 3080~3020 (芳香族 C-H 伸縮振動)、2921~2850 (脂肪族 C-H 伸縮振動)、1604 (C=C 伸縮振動)、1254 (C-O-C 逆対称伸縮振動)、1024 (C-O-C 対称伸縮振動)、837~827 (芳香族 C-H 面内変角振動)

・ CHN 元素分析

理論値 C ; 85.11%、H ; 9.74%、N ; 0%

実側値 C ; 85.00%、H ; 9.80%、N ; 0%

更に、実施例1~3で得られたベンゼン誘導体をX線回折分析、偏光顕微鏡による液晶相の texture の観察を行った結果、下記表1に示す相転移が明らかになった。

10

20

30

【表 1】

	相転移		
実施例 1	Cyst $\xrightarrow{95^{\circ}\text{C}}$ SmG $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	SmG $\xrightarrow{188^{\circ}\text{C}}$ SmB $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	SmB $\xrightarrow{253^{\circ}\text{C}}$ Iso $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$
実施例 2	Cyst $\xrightarrow{105^{\circ}\text{C}}$ SmG $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	SmG $\xrightarrow{185^{\circ}\text{C}}$ SmB $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	SmB $\xrightarrow{240^{\circ}\text{C}}$ Iso $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$
実施例 3	Cyst $\xrightarrow{104^{\circ}\text{C}}$ SmG $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	SmG $\xrightarrow{176^{\circ}\text{C}}$ SmB $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$	SmB $\xrightarrow{241^{\circ}\text{C}}$ Iso $\xleftarrow{\hspace{1cm}}$

注) Cyst ; 結晶、SmG ; スメクチック G 相、SmB ; スメクチック B 相、Iso ; 等方性液体

【産業上の利用可能性】

上記したとおり、本発明の前記一般式(1)で表される長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体は新規な化合物であり、該長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体は、液晶相としてスメクチック相を有する化合物であり、該長い直線的共役系構造部分を持つベンゼン誘導体又は該誘導体から誘導される化合物を含有する液晶性材料は、例えば、該液晶性材料を液晶状態で電圧を印加するか、又は該液晶性材料を液晶状態の相転移で生じる固体状態で電圧を印加することにより電荷輸送を行う電荷輸送材料として、例えば、光センサ、有機エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)、光導電体、空間変調素子、薄膜トランジスター、電子写真感光体の電荷輸送物質、ホトリソグラフィ、太陽電池、非線形光学材料、有機半導体コンデンサー、その他のセンサー等に利用できることが期待できる。

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C43/215, 41/30, H05B33/14//C09K19/16		
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) Int.Cl ⁷ C07C43/215, 41/30, H05B33/14, C09K19/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NDAYIKENGURUKIYE, Henri et al., Alkoxyated p-phenylenevinylene oligomers: synthesis and spectroscopic and electrochemical properties, Tetrahedron, 1997, Vol.53, No.40, pages 13811 to 13828	1-3
P,A	JP 2004-6271 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), (Family: none)	1-3
A	WATAKABE, Atsushi et al., Molecular design and monolayer stability of oligo(phenylenevinylene) derivatives, Colloids and Surfaces, A: Physico chemical and Engineering Aspects, 1994, Vol.87, No.2, pages 101 to 116	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 18 June, 2004 (18.06.04)	Date of mailing of the international search report 06 July, 2004 (06.07.04)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1222863 A (CIBA Ltd.), 17 February, 1971 (17.02.71), & US 3991049 A & DE 1793793 A1	1-3

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2004/003857	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. ⁷		C07C43/215, 41/30, H05B33/14 // C09K19/16	
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. ⁷		C07C43/215, 41/30, H05B33/14, C09K19/16	
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			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	NDAYIKENGURUKIYE, Henri et al., Alkoxyated p-phenylenevinylene oligomers: synthesis and spectroscopic and electrochemical properties, Tetrahedron, 1997, Vol. 53 No. 40, p.13811-13828	1-3	
PA	JP 2004-6271 A (日本化学工業株式会社) 2004.01.08 (ファミリーなし)	1-3	
<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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 18.06.2004		国際調査報告の発送日 06.7.2004	
国際調査機関の名称及びびあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 本堂裕司	4H 9049
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/003857

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WATAKABE, Atsushi et al., Molecular design and monolayer stability of oligo(phenylenevinylene) derivatives, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1994, Vol. 87 No. 2, p. 101-116	1-3
A	GB 1222863 A(CIBA Limited) 1971.02.17 & US 3991049 A & DE 1793793 A1	1-3

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。