

(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 4 月 9 日(09.04.2015)



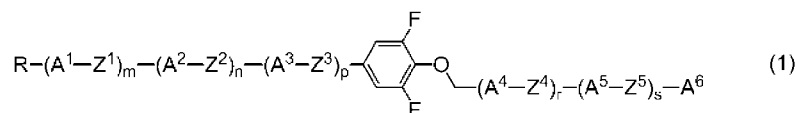
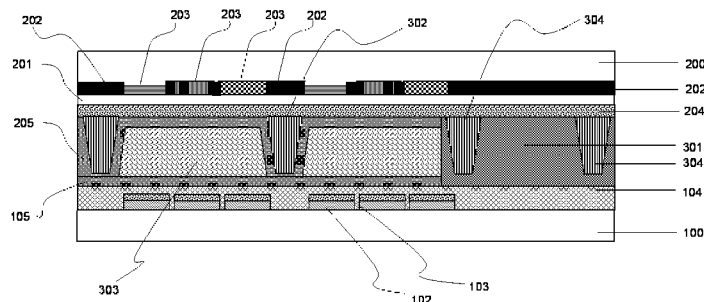
(10) 国際公開番号
WO 2015/049940 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 309/06 (2006.01) C09K 19/32 (2006.01)
C07D 319/06 (2006.01) C09K 19/34 (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072633
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)
- (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 2013-208200 2013 年 10 月 3 日(03.10.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東條 健太(TOJO Kenta); 〒3628577 埼玉
県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D
I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 楠本
哲生(KUSUMOTO Tetsuo); 〒3628577 埼玉県北足
立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D I C 株
式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, 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,
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).

[続葉有]

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE COMPOUND HAVING 2,6-DIFLUOROPHENYL ETHER STRUCTURE AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 2, 6 - ジフルオロフェニルエーテル構造を持つ液晶性化合物及びその液晶組成物



(57) Abstract: The present invention relates to a compound having a 2,6-difluorophenyl ether structure, which is useful as an organic electronic material or a medicinal or agrochemical agent, particularly a material for liquid crystal display elements. The present invention provides: a compound represented by general formula (1); a liquid crystal composition containing the compound; and a liquid crystal display element produced using the liquid crystal composition. When the compound represented by general formula (1) is used as a component of a liquid crystal composition, a liquid crystal composition that has a low viscosity and shows a liquid crystal phase in a broad temperature range can be produced. Therefore, the compound is extremely useful as a component for a liquid crystal composition for a liquid crystal display element for which high-speed response is required.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/049940 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は有機電子材料や医農薬、特に液晶表示素子用材料として有用な 2, 6-ジフルオロフェニルエーテル構造を持つ化合物に関するもので、一般式 (1) で表される化合物を提供し、併せて当該化合物を含有する液晶組成物及び当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。一般式 (1) で表される化合物を液晶組成物の成分として用いる事により、低粘度、広い温度範囲で液晶相を示す液晶組成物を得ることができる。このため、高速応答が求められる液晶表示素子用の液晶組成物の構成成分として非常に有用である。

明 細 書

発明の名称：

2，6－ジフルオロフェニルエーテル構造を持つ液晶性化合物及びその液晶組成物

技術分野

[0001] 本発明は有機電子材料や医薬品、特に液晶表示素子用材料として有用な2，6－ジフルオロフェニルエーテル構造を持つ化合物に関する。

背景技術

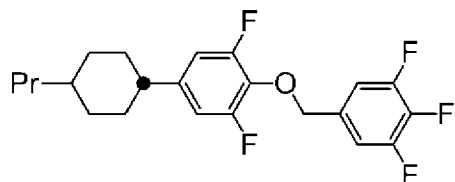
[0002] 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、各種測定機器、自動車用パネル、ワードプロセッサ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ、時計、広告表示板等に用いられている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN（ツイステッド・ネマチック）型、STN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）型、TFT（薄膜トランジスタ）を用いた垂直配向型やIPS（イン・プレーン・スイッチング）型等がある。これらの液晶表示素子に用いられる液晶組成物は水分、空気、熱、光などの外的要因に対して安定であること、また、室温を中心としてできるだけ広い温度範囲で液晶相（ネマチック相、スメクチック相及びブルー相等）を示し、低粘性であり、かつ駆動電圧が低いことが求められる。さらに液晶組成物は個々の表示素子にあわせて誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）及び屈折率異方性（ Δn ）等を最適な値とするために、数種類から数十種類の化合物を選択し、構成されている。

[0003] TN型、STN型又はIPS型等の水平配向型ディスプレイでは $\Delta\epsilon$ が正の液晶組成物が用いられている。また、 $\Delta\epsilon$ が正の液晶組成物を電圧無印加時に垂直に配向させ、横電界を印加する事で表示する駆動方式も報告されており、 $\Delta\epsilon$ が正の液晶組成物の必要性はさらに高まっている。一方、全ての駆動方式において応答速度の改善が求められており、この課題を解決するために現行よりも低粘度な液晶組成物が必要とされている。低粘度な液晶組成物を得るためには、液晶組成物を構成する個々の極性化合物自体の粘度を低

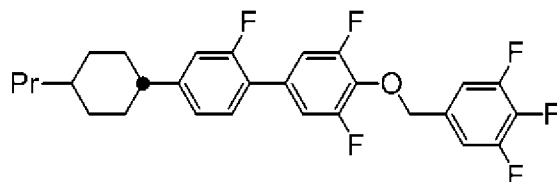
下させることが有効である。加えて、使用される極性化合物の $\Delta\epsilon$ を大きくすることで、極性を持たない低粘度な化合物の添加割合を増加させる事が可能となり、この結果液晶組成物の粘度を低下させる事が出来る。また、液晶組成物を表示素子等として使用する際には、広い温度範囲において安定なネマチック相を示すことが求められる。広い温度範囲にてネマチック相を維持するためには、液晶組成物を構成する個々の成分が他の成分との高い混和性を持つ事が求められる。

[0004] 一般的に、大きな $\Delta\epsilon$ を示す為にはフッ素原子や酸素原子等の極性原子を多く導入する事が有効である事が知られている。しかしながら、上述の極性基導入量を単純に増やした場合、液晶組成物との混和性が低下し、析出等の問題を生じる事が知られている。また、低粘度な化合物を得る為には、1, 4-シクロヘキシレン基や1, 4-フェニレン基などの環構造が連結基を介さずに複数の環構造が直接結合した化合物、いわゆる直環系と呼ばれる化合物である事が好ましいとされている。しかしながら、直環系化合物は総じて結晶性が高く、液晶組成物への混和性に乏しい事が多い。この様な問題点を改善するため、種々の連結基を導入した化合物が検討されている。連結基を導入する事により、液晶組成物への混和性を改善する事ができることが明らかとなっている（特許文献1～8）。更に低い粘度及び液晶組成物への高い混和性を併せ持つ化合物として下記化合物が開示されている（特許文献9）。しかしながら、その $\Delta\epsilon$ は十分に大きい物では無かった。

[0005] [化1]



[0006] [化2]



先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平 10－101599号公報
 特許文献2：特表平 2－501311号公報
 特許文献3：特開平 9－157202号公報
 特許文献4：特表 2005－517079号公報
 特許文献5：特開平 2－233626号公報
 特許文献6：特表平 4－501575号公報
 特許文献7：特表平 6－504032号公報
 特許文献8：WO 98／23564号
 特許文献9：WO 2012／161178号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

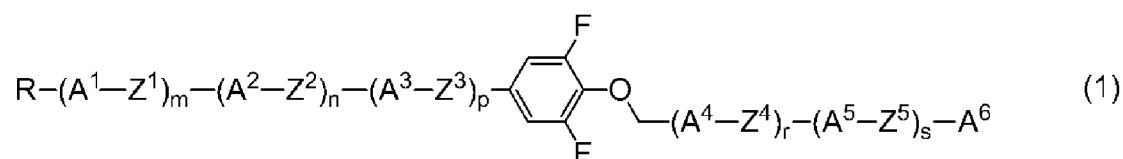
- [0008] 本発明が解決しようとする課題は、大きな $\Delta\epsilon$ 、低い粘度（ η ）及び他の液晶化合物との高い混和性を併せ持つ化合物を提供し、併せて当該化合物を構成部材とする液晶組成物及び液晶表示素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 前記課題を解決するため、本願発明者らは種々の化合物の検討を行った結果、2，6－ジフルオロフェニルエーテル構造及び1，3－ジオキサン環又はピラン環を併せ持つ化合物が効果的に課題を解決できることを見出し本願発明の完成に至った。

- [0010] 本願発明は、一般式（1）

- [0011] [化3]



- [0012] （式中、Rは炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15

のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する 1 個の $-CH_2-$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-CO-$ により置き換えられても良く、

A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は各々独立して

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH_2-$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 又は $-S-$ に置き換えられても良い。)

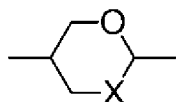
(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する 1 個の $-CH=$ 又は隣接していない 2 個以上の $-CH=$ は $-N=$ に置き換えられても良く、この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

(c) ナフタレン-2, 6-ジエニル基 (この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

からなる群より選ばれる基を表し、

A^1 、 A^2 及び A^3 から選ばれる少なくとも一つの基は

[0013] [化4]

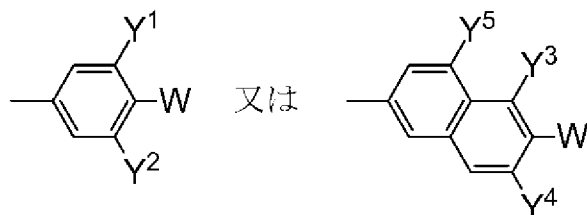


[0014] (式中、X は酸素原子又は $-CH_2-$ を表す。) で表される基であり、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 は各々独立して $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 又は単結合を表し、

A^6 は

[0015] [化5]



[0016] (式中、W はフッ素原子、塩素原子、シアノ基、 $-CF_3$ 、 $-OCH_2F$ 、 $-$

OCHF_2 又は $-\text{OCF}_3$ を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は各々独立してフッ素原子、塩素原子又は水素原子を表す) を表し、

m 、 n 、 p 、 r 及び s は各々独立して 0 又は 1 を表すが、 m 、 n 及び p のうち少なくとも一つは 1 を表し、 $m+n+p+r+s$ は 1、2 又は 3 である。

) で表される化合物を提供し、併せて当該化合物を含有する液晶組成物及び当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

発明の効果

[0017] 本発明により提供される、一般式 (1) で表される新規液晶化合物は工業的にも容易に製造することができ、得られた一般式 (1) で表される化合物は、比較的大きな $\Delta\epsilon$ 低い粘度及び液晶組成物への高い混和性を併せ持つ。

[0018] 従って、一般式 (1) で表される化合物を液晶組成物の成分として用いる事により、低粘度、広い温度範囲で液晶相を示す液晶組成物を得ることができ、このため、高速応答が求められる液晶表示素子用の液晶組成物の構成成分として非常に有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の液晶表示素子の断面図である。100～105を備えた基板を「バックプレーン」、200～205を備えた基板を「フロントプレーン」と称している。

[図2]フォトマスクパターンとしてブラックマトリックス上に形成する柱状スペーサ作成用パターンを使用した露光処理工程の図である。

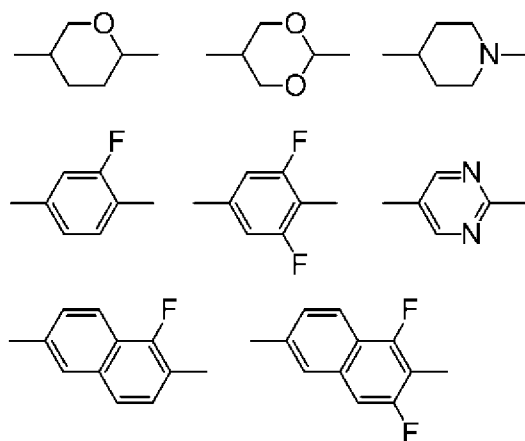
発明を実施するための形態

[0020] 一般式 (1) において、 R は粘度を低下させる為には、炭素原子数 1～8 のアルキル基又は炭素原子数 2～8 のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 2～5 のアルケニル基であることが特に好ましい。また、直鎖状であることが好ましい。

[0021] A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は各々独立して、粘度を低下させるためにはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、無置換のナフタレン-2, 6-ジイル基又は無置換の 1, 4-フェニレン基であることが好ましく、トランス-

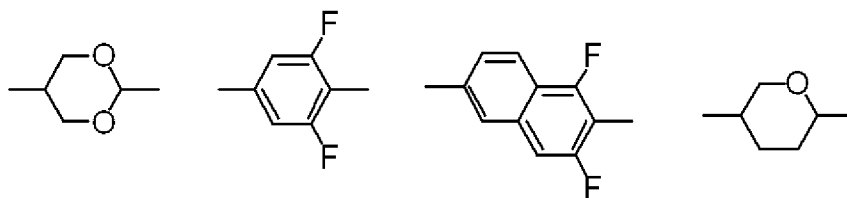
1, 4-シクロヘキシレン基であることが更に好ましく、 $\Delta\epsilon$ を大きくするためには

[0022] [化6]



[0023] が好ましく、

[0024] [化7]



[0025] が更に好ましい。液晶表示素子とした際の長期信頼性を向上させるには窒素原子を含有しないことが好ましい。

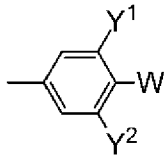
A^1 、 A^2 、 A^3 、のうち少なくとも一つは1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基、又はピラソ-1, 4-ジイル基であることが好ましく、 $\Delta\epsilon$ を大きくするためには少なくとも一つは1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基であることが好ましい。

[0026] Xは $\Delta\epsilon$ を大きくする為には酸素原子である事が好ましく、粘度を低下及び他の液晶成分との混和性を高くする為には $-CH_2-$ である事が好ましい。

[0027] A^6 は粘度を低下させる為には

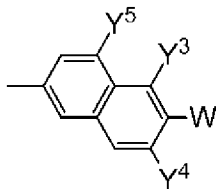
[0028]

[化8]



[0029] である事が好ましく、 $\Delta \epsilon$ を大きくする為には、

[0030] [化9]



[0031] である事が好ましい。

[0032] Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は各々独立して、粘度を低下させる為には水素原子である事が好ましく、 $\Delta \epsilon$ を大きくするためにはフッ素原子である事が好ましく、他の液晶成分との混和性を高くする為には水素原子である事が好ましい。従って、 $Y^3 \sim Y^5$ が各々独立してフッ素原子又は水素原子である場合、粘性及び他の液晶成分との混和性を重視する場合には、 Y^3 がフッ素原子を表し Y^4 及び Y^5 が水素原子である事が好ましく、 $\Delta \epsilon$ を大きくする場合には Y^3 及び Y^4 がフッ素原子を表し Y^5 はフッ素原子又は水素原子を表す事が好ましい。

[0033] Wは、 $\Delta \epsilon$ を大きくするためにはフッ素原子、シアノ基、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ であることが好ましく、粘度を低下させるためにはフッ素原子であることが好ましい。

[0034] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は各々独立して、粘度を低下させるためには $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C \equiv C-$ 又は単結合であることが好ましく、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 又は単結合であることが更に好ましく、単結合である事が特に好ましい。

[0035] m、n、p、r及びsは、 η を重視する場合には $m+n+p+r+s$ が1

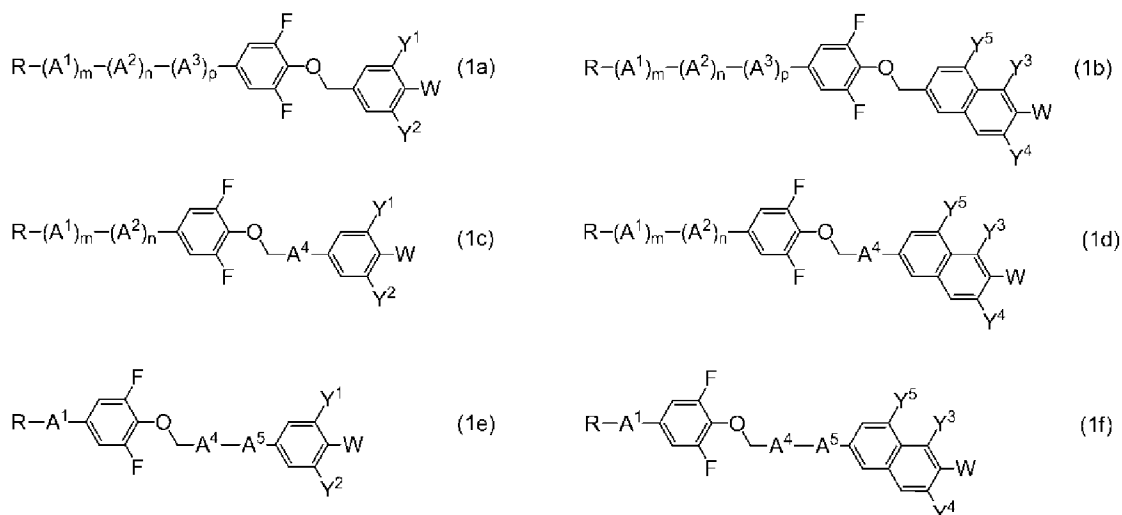
であることが好ましく、中でも r 及び s が 0 である事が更に好ましく、 T_{ni} 及び $\Delta \varepsilon$ を重視する場合には $m + n + p + r + s$ が 2 又は 3 であることが好ましい。液晶組成物との混和性を高くする為には、 $m + n + p + r + s$ が 1 又は 2 であることが好ましい。

[0036] なお、一般式 (1) で表される化合物において、ヘテロ原子同士が直接結合する構造となることはない。

[0037] 好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038] 一般式 (1) の中では以下の一般式 (1a) ~ 一般式 (1f) で表される各化合物が好ましい。

[0039] [化10]

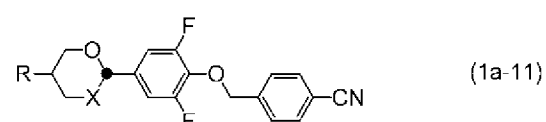
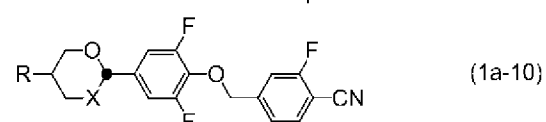
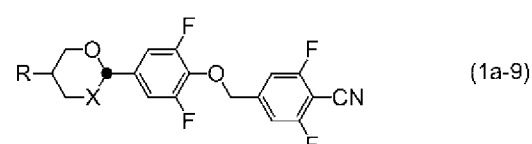
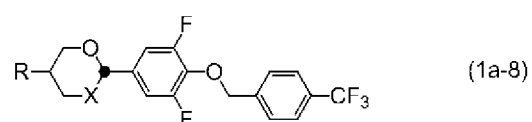
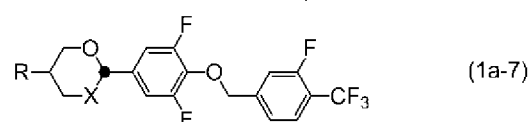
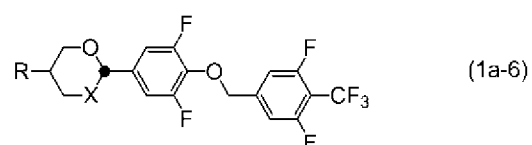
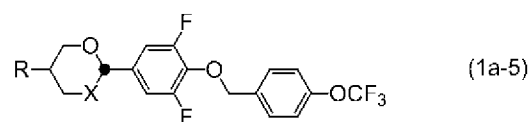
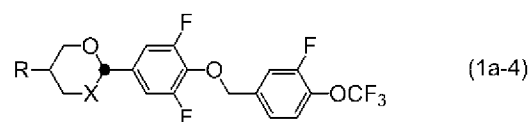
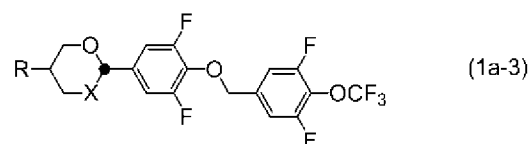
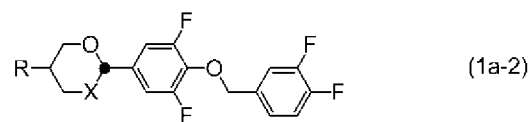
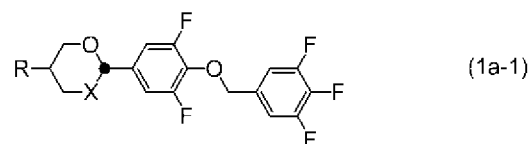


[0040] (式中、 R 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 W 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 m 、 n 及び p は各々独立して前記一般式 (1) における、 R 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 W 、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 、 m 、 n 及び p と同じ意味を表す。)、

一般式 (1a) で表される化合物としては、下記一般式 (1a-1) ~ 一般式 (1a-74) がより好ましい。

[0041]

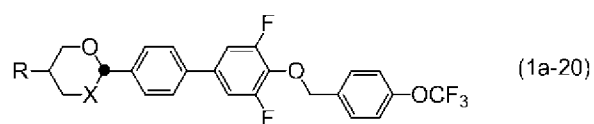
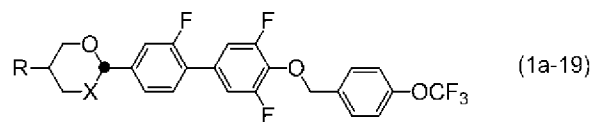
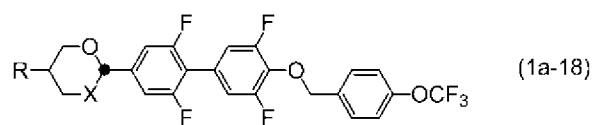
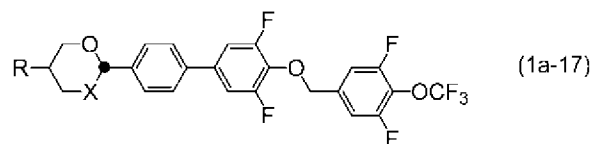
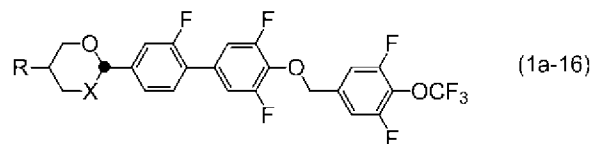
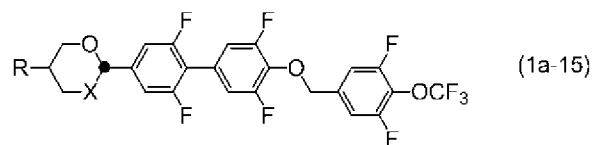
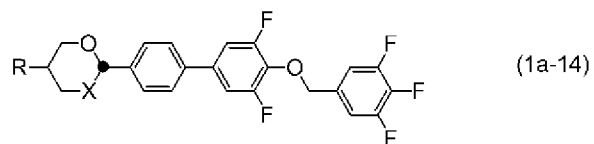
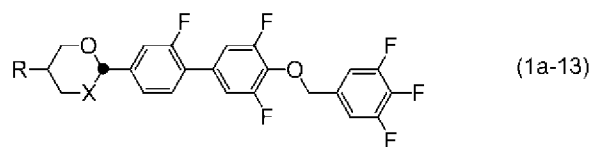
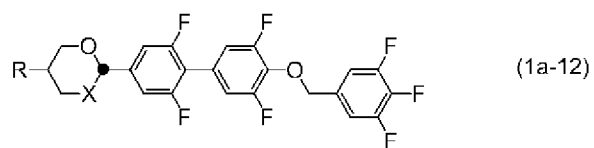
[化11]



[0042] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0043] [化12]

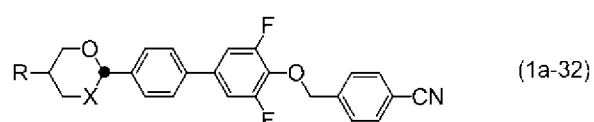
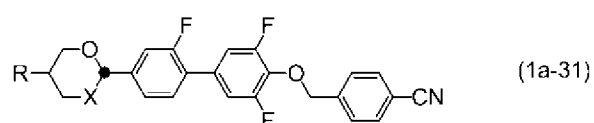
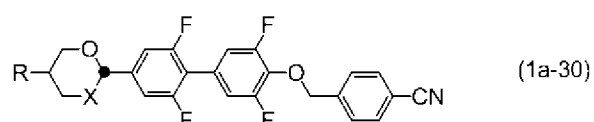
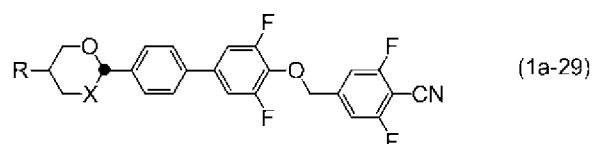
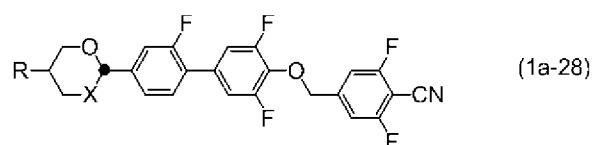
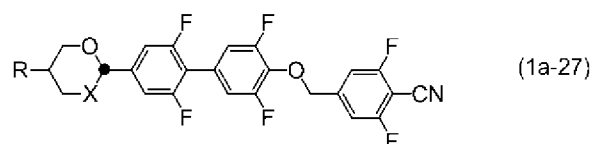
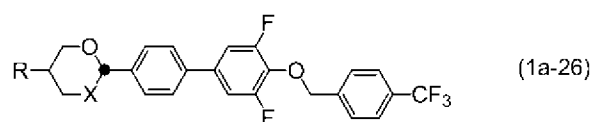
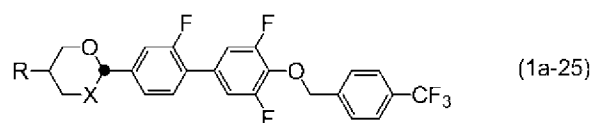
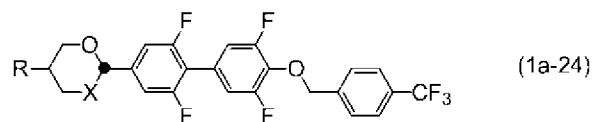
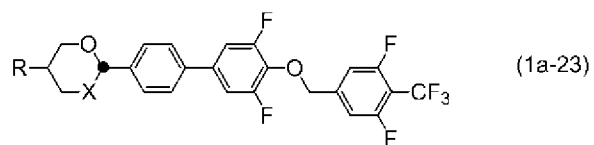
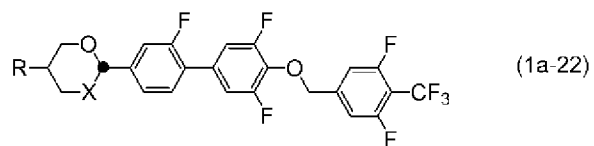
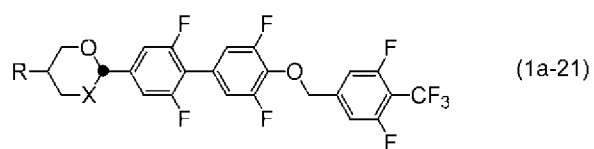


[0044] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0045]

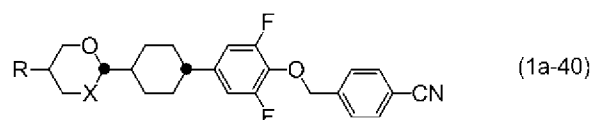
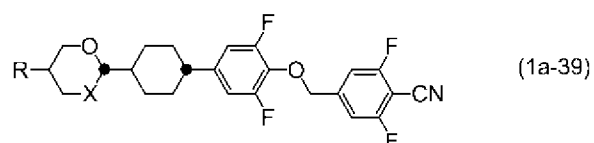
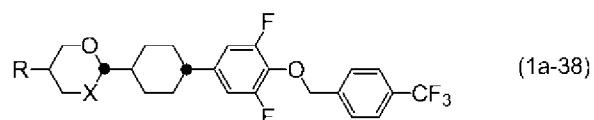
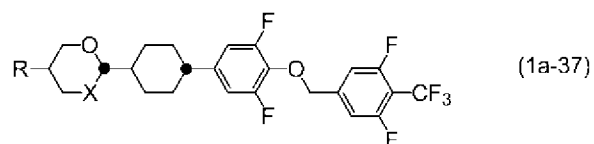
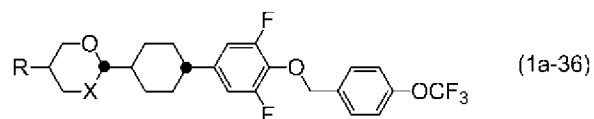
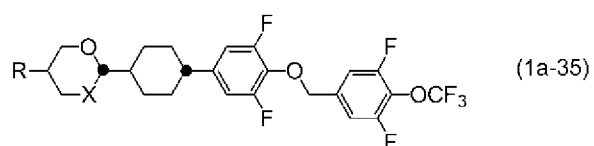
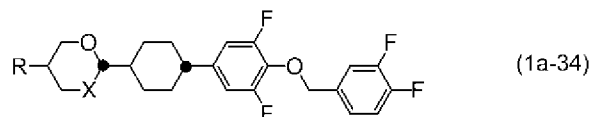
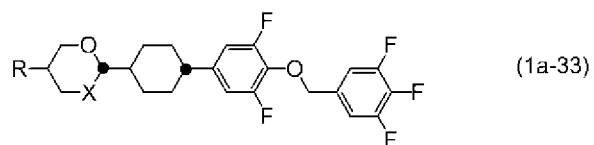
[化13]



[0046] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0047] [化14]

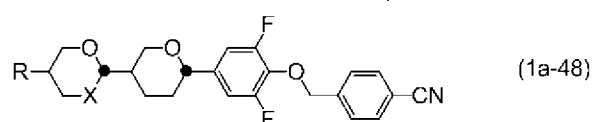
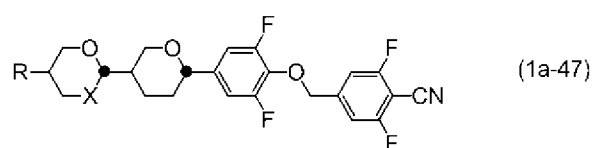
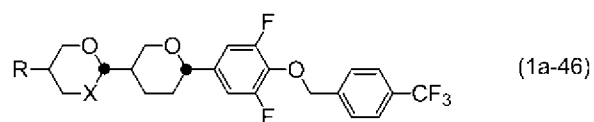
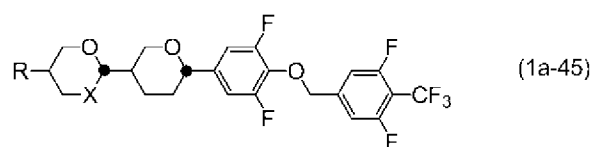
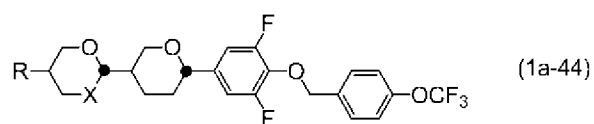
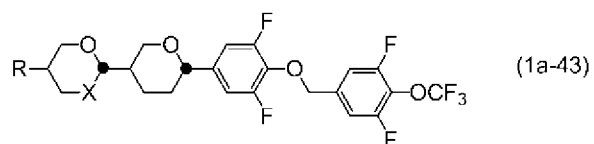
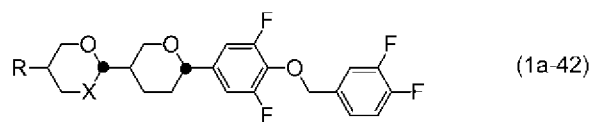
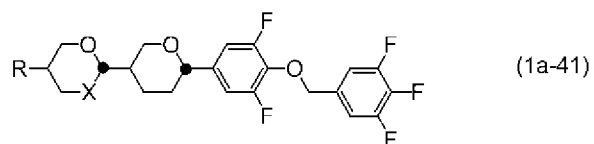


[0048] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0049]

[化15]

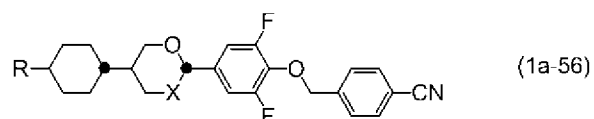
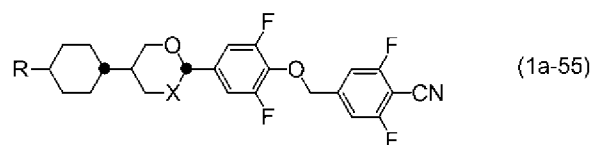
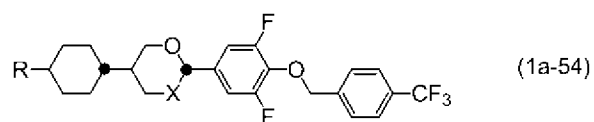
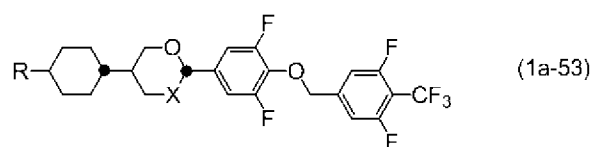
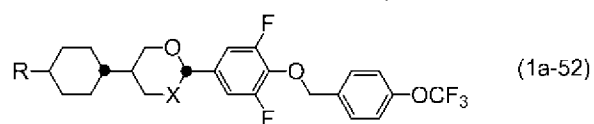
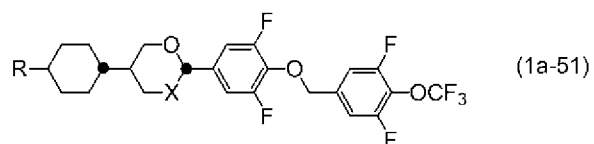
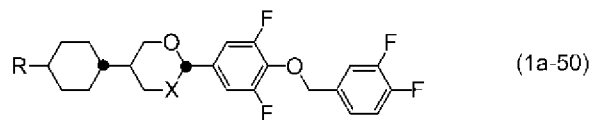
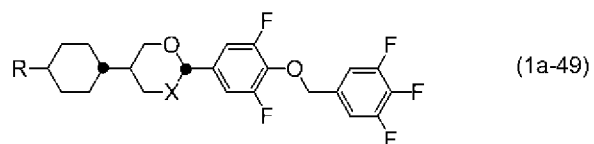


[0050] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0051]

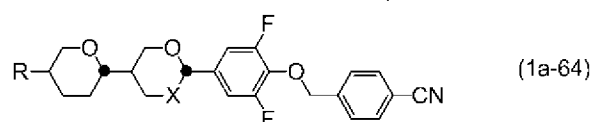
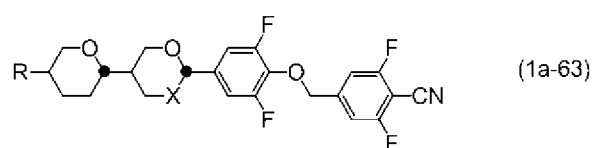
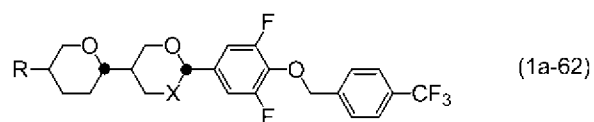
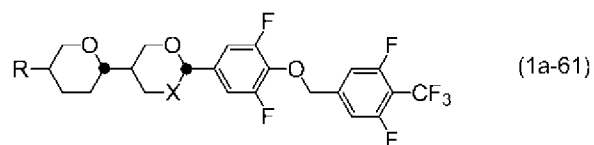
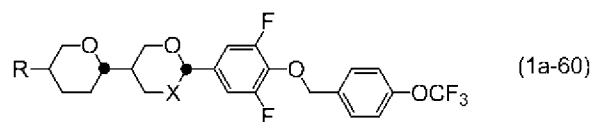
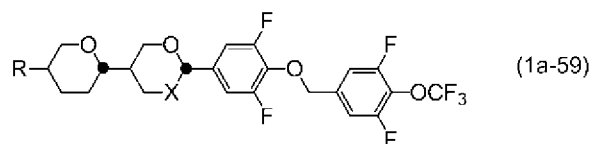
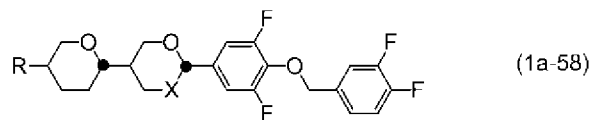
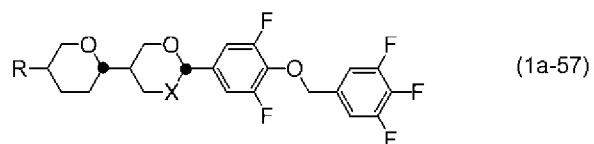
[化16]



[0052] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。
)

[0053]

[化17]

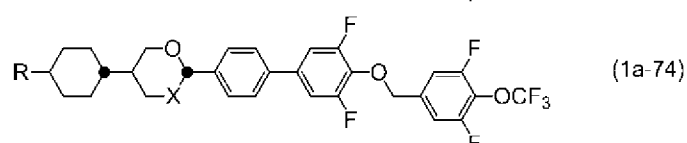
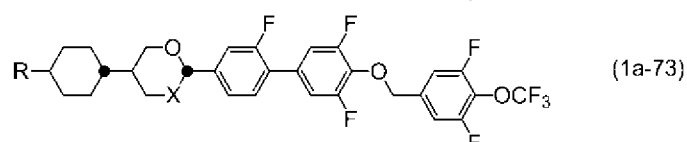
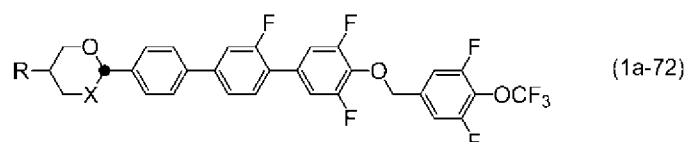
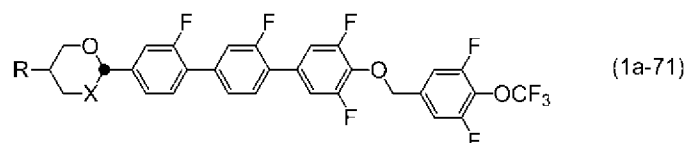
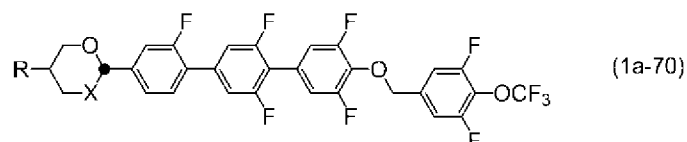
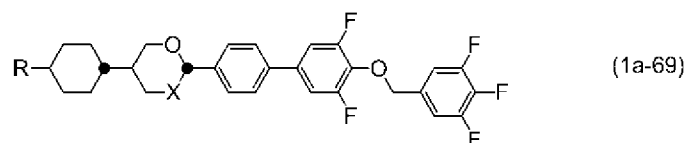
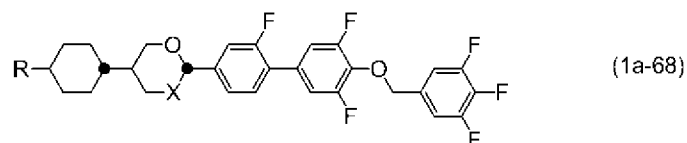
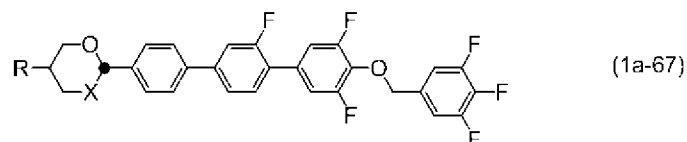
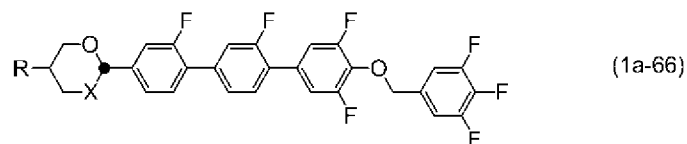
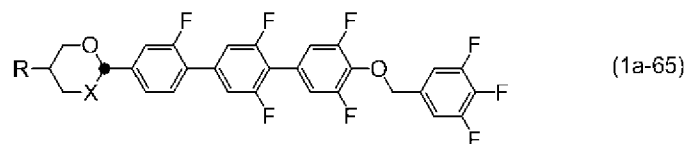


[0054] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0055]

[化18]



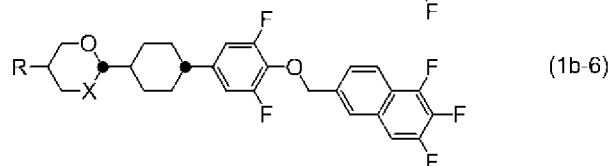
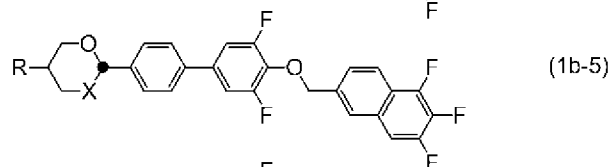
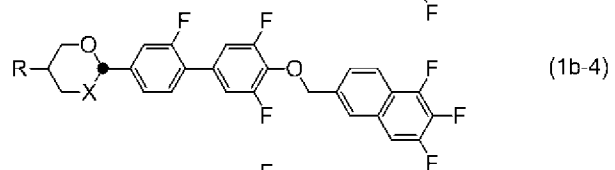
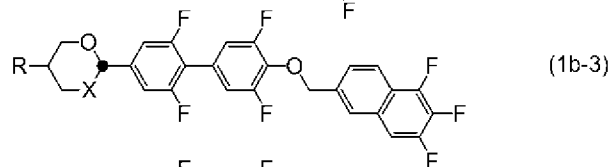
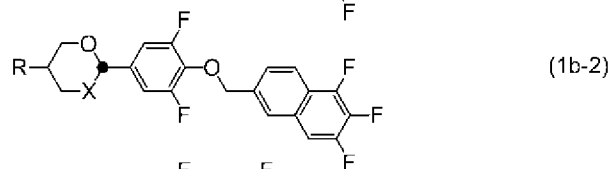
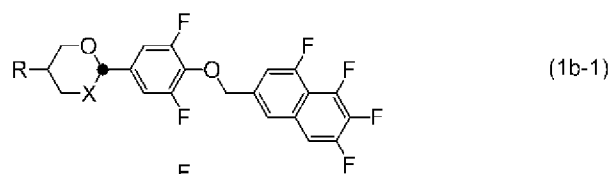
[0056] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

一般式(1b)で表される化合物としては、下記一般式(1b-1)～

般式（１ｂ－６）がより好ましい。

[0057] [化19]

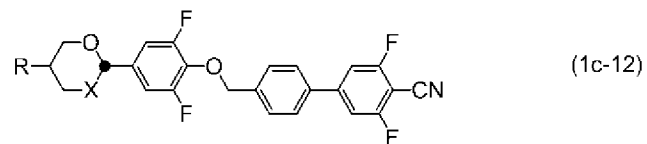
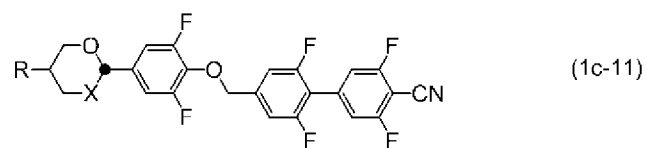
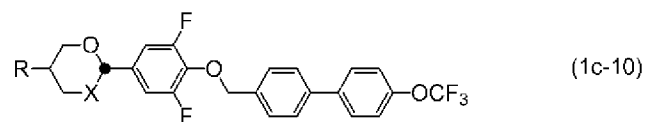
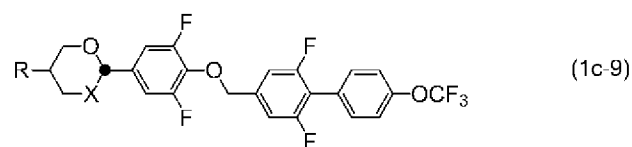
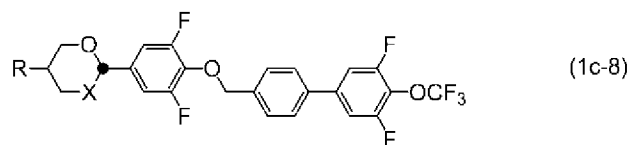
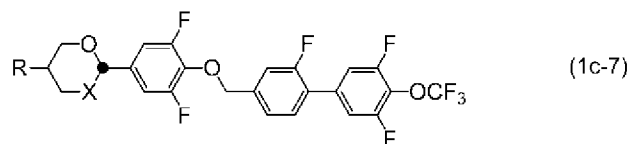
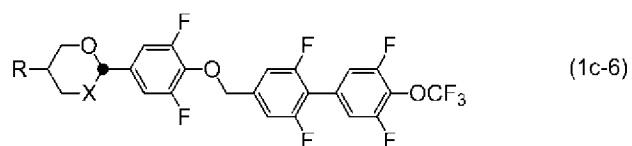
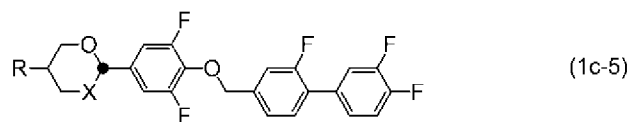
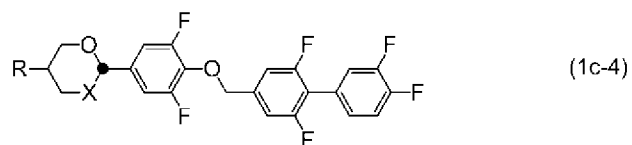
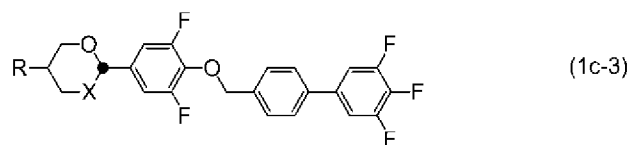
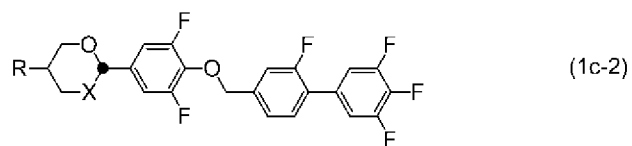
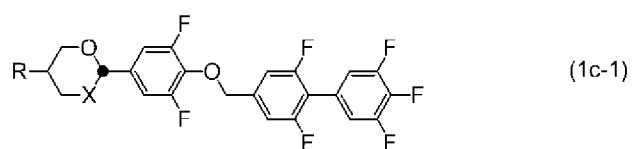


[0058] （式中、R及びXは前記一般式（１）におけるR及びXと同じ意味を表す。
）

一般式（１ｃ）で表される化合物としては、下記一般式（１ｃ－１）～一般式（１ｃ－３６）がより好ましい。

[0059]

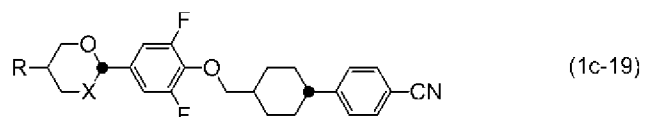
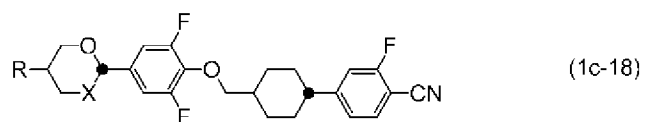
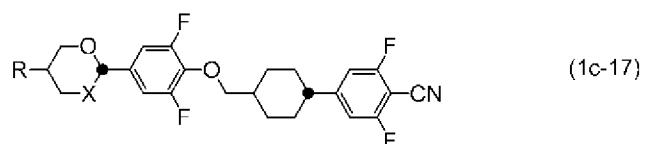
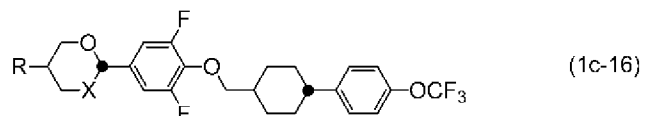
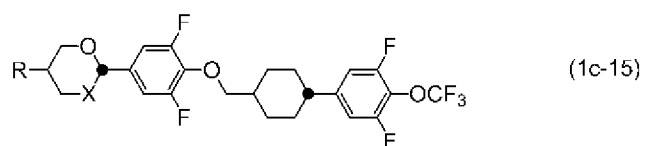
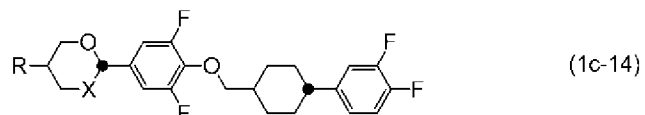
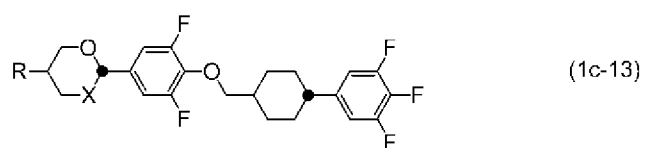
[化20]



[0060] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0061] [化21]

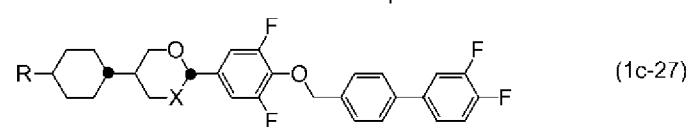
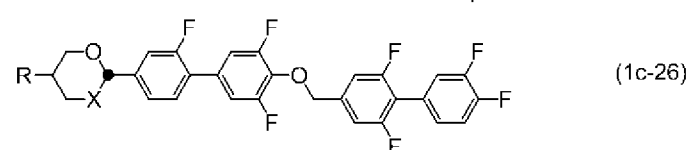
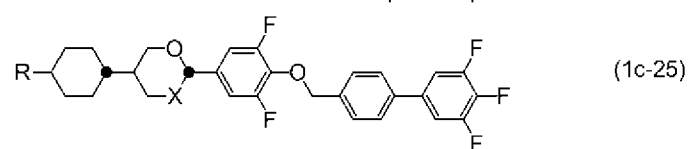
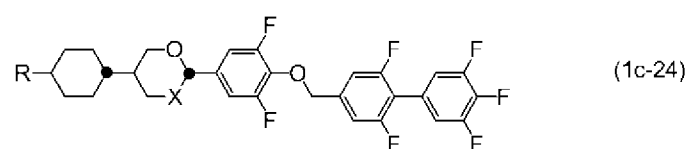
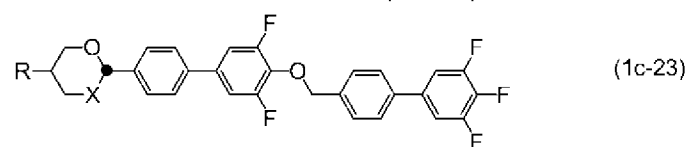
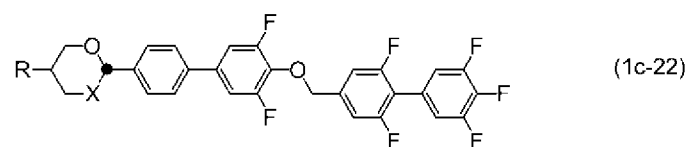
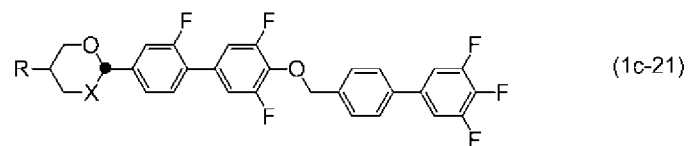
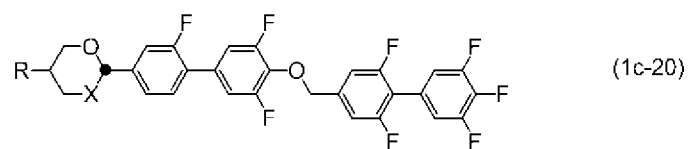


[0062] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0063]

[化22]

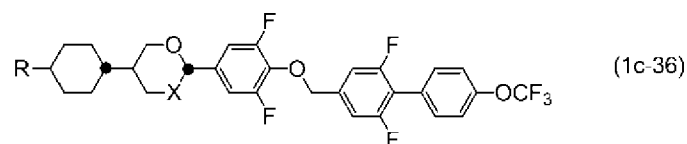
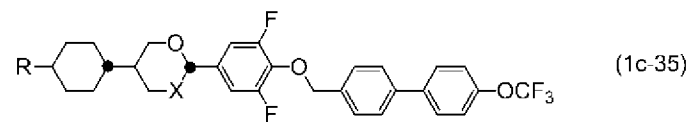
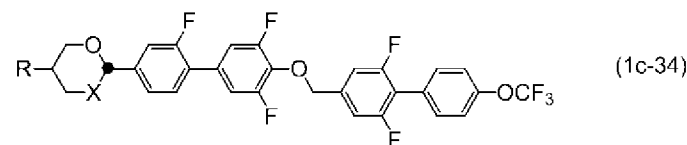
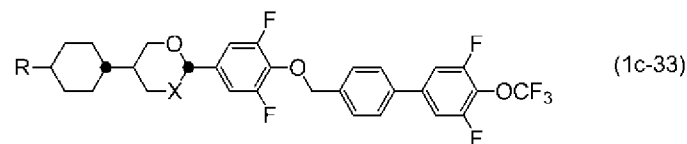
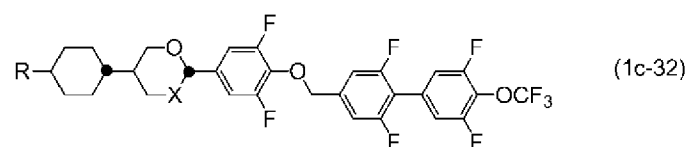
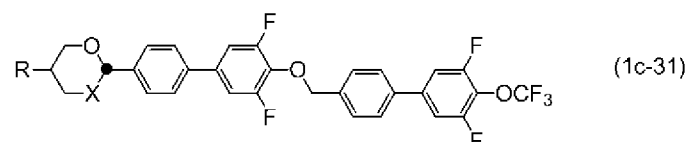
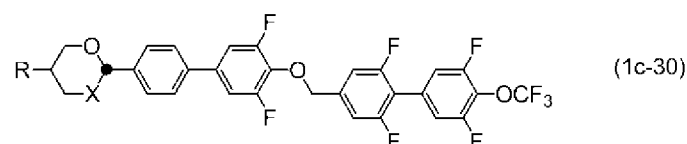
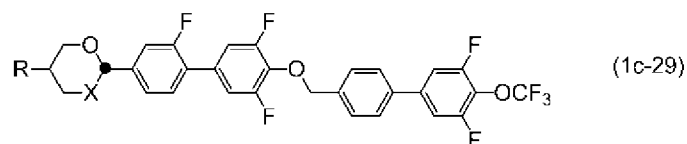
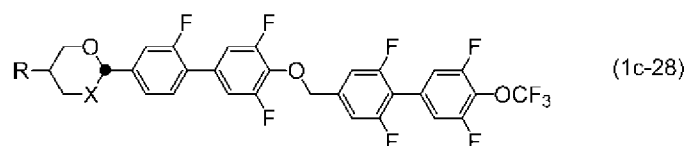


[0064] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0065]

[化23]

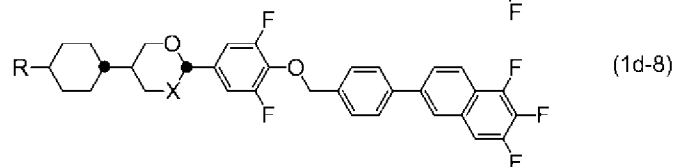
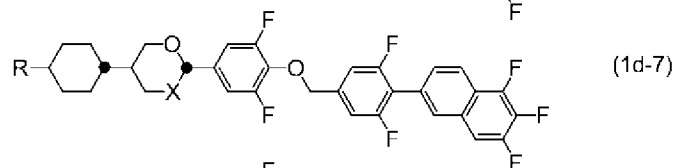
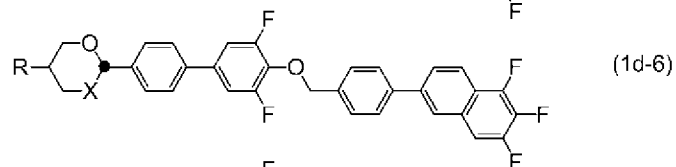
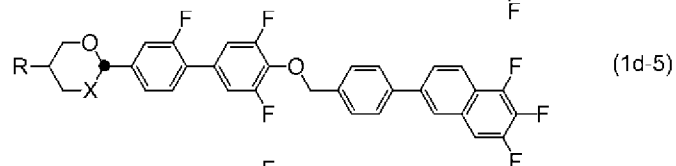
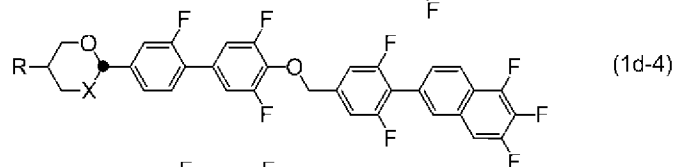
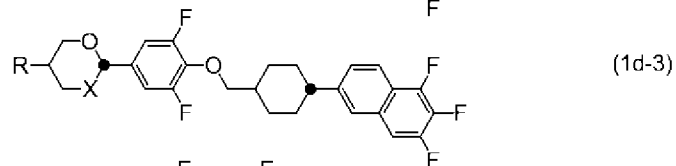
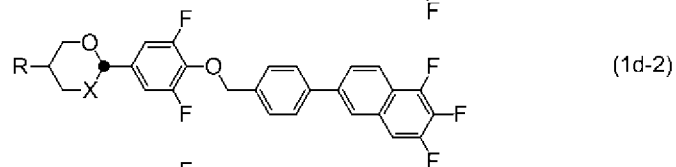
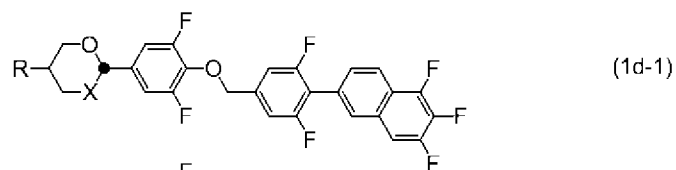


[0066] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。
)

一般式(1d)で表される化合物としては、下記一般式(1d-1)～一般式(1d-8)がより好ましい。

[0067]

[化24]



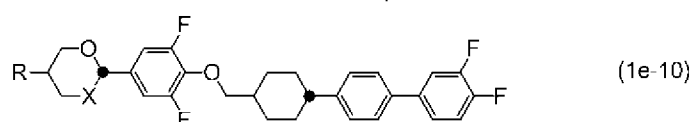
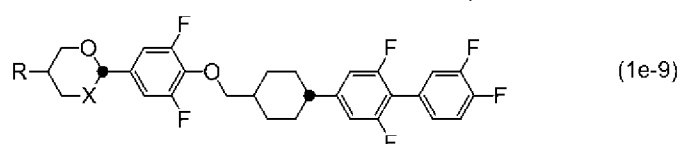
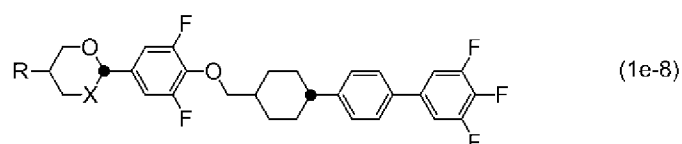
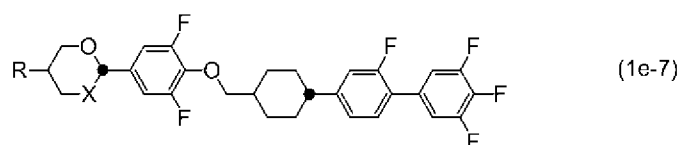
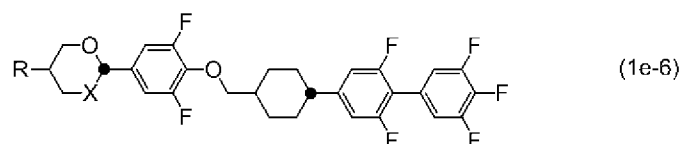
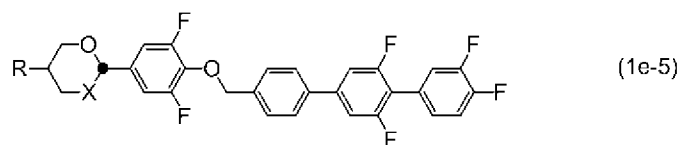
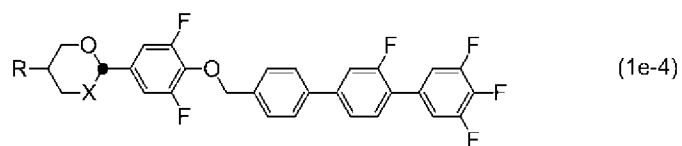
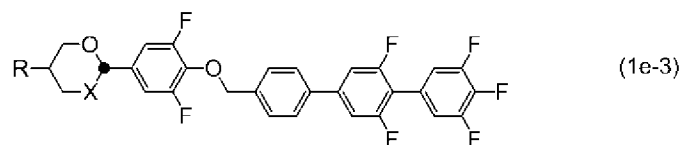
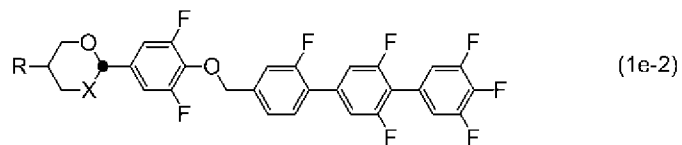
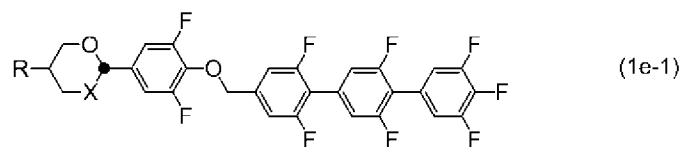
[0068] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

一般式(1e)で表される化合物としては、下記一般式(1e-1)～一般式(1e-20)がより好ましい。

[0069]

[化25]

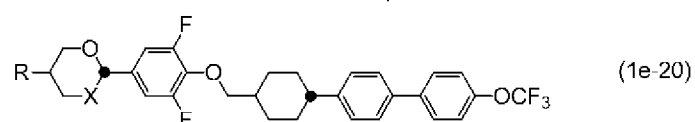
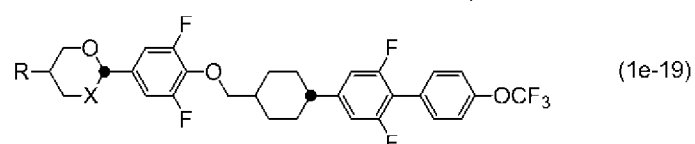
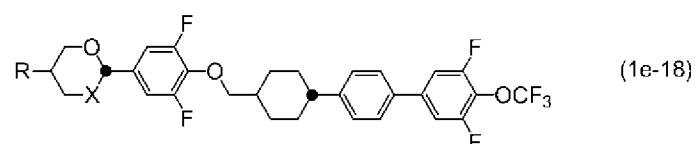
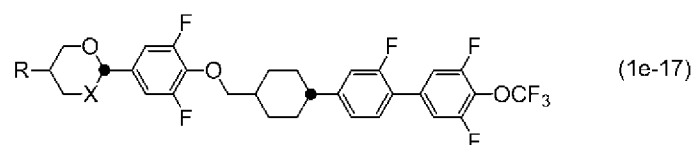
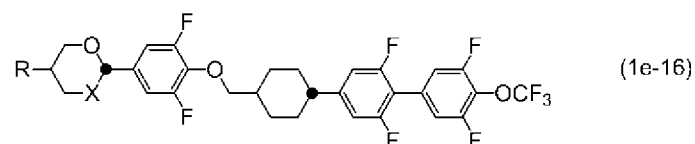
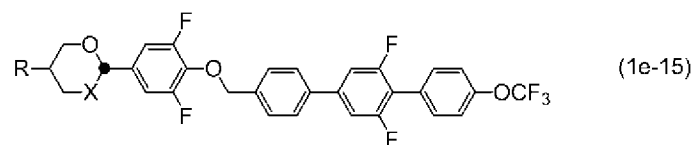
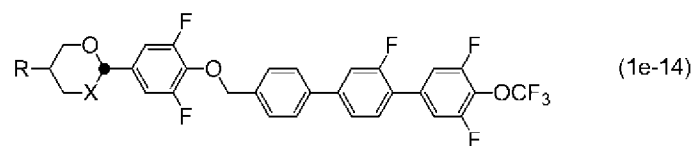
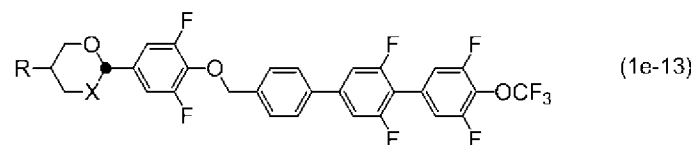
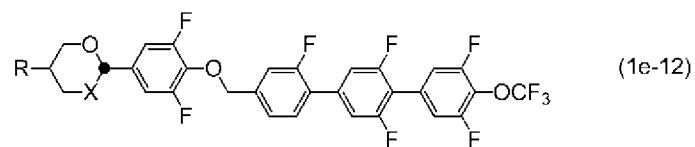
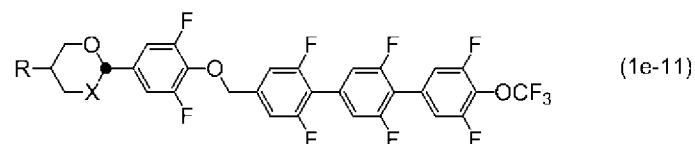


[0070] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

[0071]

[化26]



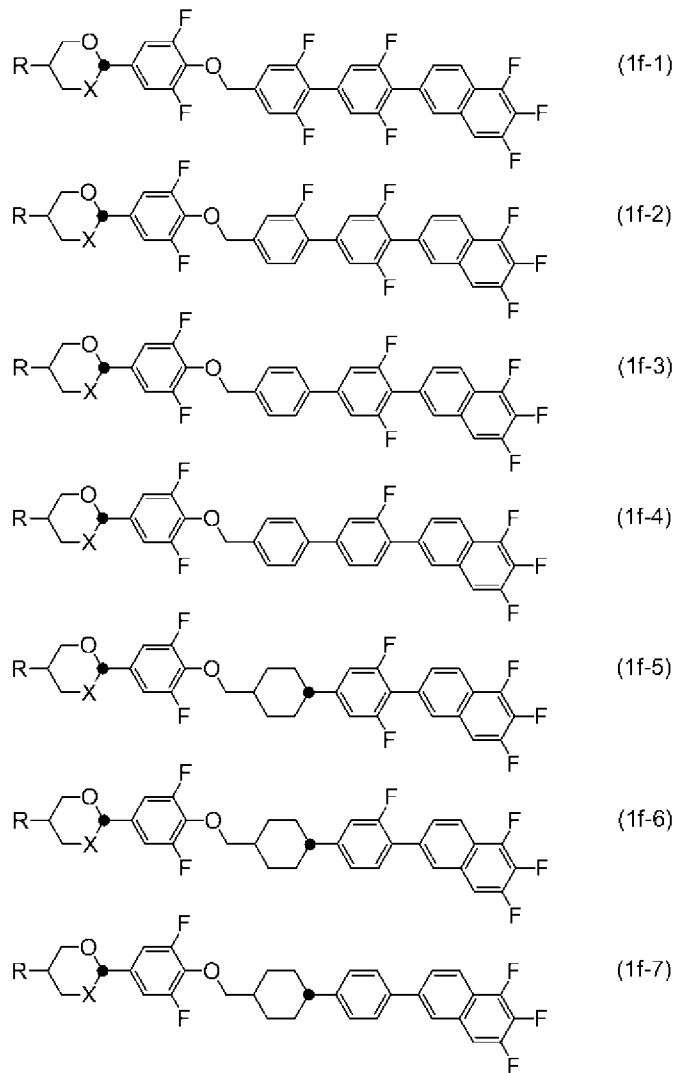
[0072] (式中、R及びXは前記一般式(1)におけるR及びXと同じ意味を表す。

)

一般式(1f)で表される化合物としては、下記一般式(1f-1)～

般式（１f－７）がより好ましい。

[0073] [化27]



[0074] （式中、R及びXは前記一般式（１）におけるR及びXと同じ意味を表す。

）

本発明の液晶組成物において一般式（１）で表される化合物の含有量が少ないとその効果が現れないため、組成物中に下限値として、１質量％（以下組成物中の％は質量％を表す。）以上含有することが好ましく、２％以上含有することが好ましく、５％以上含有することが更に好ましい。又、含有量が多いと析出等の問題を引き起こすため、上限値としては、５０％以下含有することが好ましく、３０％以下含有することがより好ましく、２０％以下含有することが更に好ましく、１０％以下含有することが特に好ましい。一

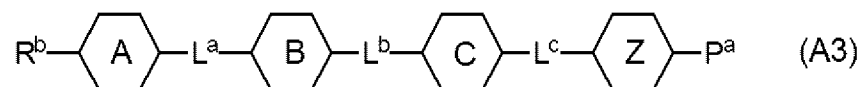
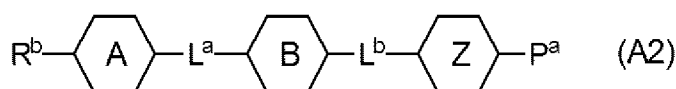
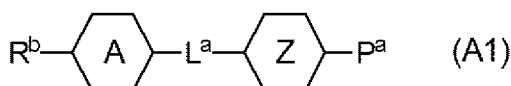
般式（１）で表される化合物は１種のみで使用することもできるが、２種以上の化合物を同時に使用してもよい。

[0075] 液晶組成物の物性値を調整するために一般式（１）で表される化合物以外の化合物を使用してもよく、液晶相を持つ化合物以外にも必要に応じて液晶相を持たない化合物を添加することもできる。

[0076] このように、一般式（１）で表される化合物と混合して使用することのできる化合物の好ましい代表例としては、本発明の提供する組成物においては、その第一成分として一般式（１）で表される化合物を少なくとも１種含有するが、その他の成分として特に以下の第二から第四成分から少なくとも１種含有することが好ましい。

[0077] 即ち、第二成分はいわゆるフッ素系(ハロゲン系)のp型液晶化合物であって、以下の一般式（A１）～（A３）で示される化合物を挙げることができる。

[0078] [化28]



[0079] 上式中、 R^b は炭素原子数１～１２のアルキル基を表し、これらは直鎖状であっても分岐を有していてもよく、３～６員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ により置換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子またはトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数１～７の直鎖状アルキル基、炭素原子数２～７の直鎖状１-アルケニル基、炭素原子数４～７の直鎖状３-アルケニル基、末端が炭素原子数１～３のアルコキシ基により置

換された炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましい。また、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

[0080] 環 A、環 B 及び環 C は各々独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する 1 個の CH_2 基又は隣接していない 2 個以上の CH_2 基は酸素原子で置換されていてもよい。）、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基、1 個以上のフッ素原子により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する 1 個の CH 基又は隣接していない 2 個以上の CH 基は窒素原子で置換されていてもよい。）、ナフタレン-2, 6-ジイル基、テトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、1, 4-シクロヘキセニレン基、1, 3-ジオキサ-トランス-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基またはピリジン-2, 5-ジイル基を表すが、これらの基に含まれる 1 つ又は 2 つ以上の水素原子はそれぞれ、 F 、 Cl 、 CF_3 又は OCF_3 で置換されていてもよい。

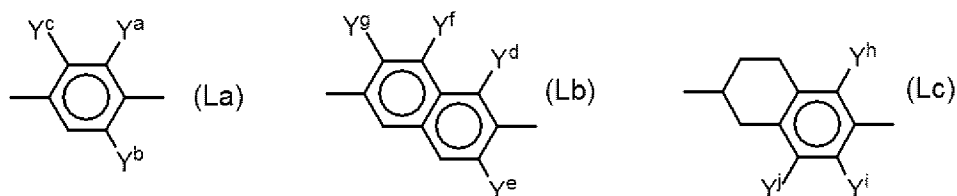
これらの中でも、環 A、環 B 及び環 C は各々独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基又は 1 ～ 2 個のフッ素原子により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基が好ましい。特に環 B がトランス-1, 4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基である場合に、環 A はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、環 C がトランス-1, 4-シクロヘキシレン基またはトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基である場合に環 B 及び環 A はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。また、(A3) において環 A はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。

[0081] L^a 、 L^b 及び L^c は連結基であって、各々独立して単結合、エチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、1, 2-プロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）、1, 4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-$

OCF_2- 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}=\text{NN}=\text{CH}-$ を表すが、単結合、エチレン基、1,4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ が好ましく、単結合又はエチレン基が特に好ましい。また、(A2)においてはその少なくとも1個が、(A3)においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

[0082] 環Zは芳香環であり以下の一般式(La)～(Lc)のいずれかひとつを表す。

[0083] [化29]

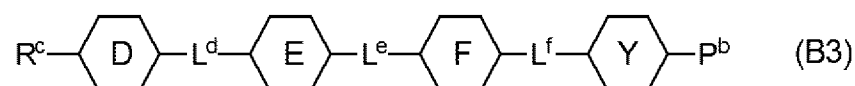
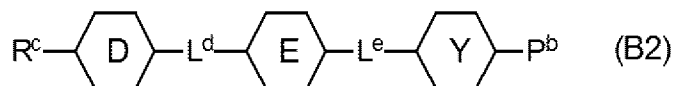
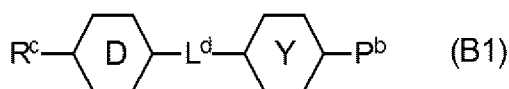


[0084] 式中、 $\text{Y}^a \sim \text{Y}^j$ は各々独立して水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(La)において、 Y^a 及び Y^b の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、(Lb)において、 $\text{Y}^d \sim \text{Y}^f$ の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特に Y^d はフッ素原子であることがさらに好ましく、(Lc)において、 Y^h 及び Y^i の少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特に Y^h はフッ素原子であることがさらに好ましい。

[0085] 末端基 P^a はフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基、2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルコキシ基、2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルキル基、2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルケニル基又は2個以上のフッ素原子により置換された炭素原子数2又は3のアルケニルオキシ基を表すが、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基又はジフルオロメトキシ基が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

[0086] 第三成分はいわゆるシアノ系の p 型液晶化合物であって、以下の一般式 (B1) ~ (B3) で示される化合物を挙げることができる。

[0087] [化30]



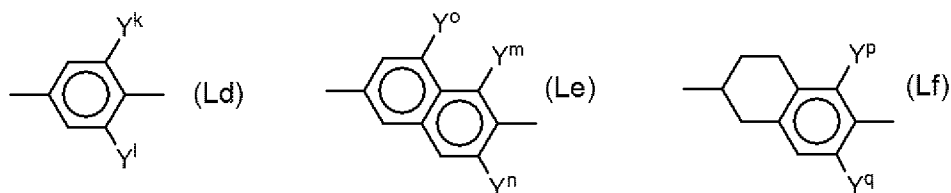
[0088] 上式中、 R^c は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であっても分岐を有していてもよく、3~6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 又は $-C\equiv C-$ により置換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子又はトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2~7の直鎖状1-アルケニル基、炭素原子数4~7の直鎖状3-アルケニル基、末端が炭素原子数1~3のアルコキシ基により置換された炭素原子数1~5のアルキル基が好ましい。又、分岐により不斉炭素が生じる場合には、化合物として光学活性であってもラセミ体であってもよい。

[0089] 環D、環E及び環Fは各々独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基は酸素原子で置換されていてもよい。）、トランスデカヒドロナフタレン-1,4-ジイル基、1,4-フェニレン基（この基中に存在する1個の CH 基又は隣接していない2個以上の CH 基は窒素原子で置換されていてもよい。）、ナフタレン-2,6-ジイル基、テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、1,4-シクロヘキセニレン基、1,3-ジオキサソートランス-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基又はピリ

ジン-2, 5-ジイル基を表すが、これらの基に含まれる1つ又は2つ以上の水素原子はそれぞれ、F、Cl、CF₃又はOCF₃で置換されていてもよい。

- [0090] これらの中でも、環D、環E及び環Fは各々独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基又は1~2個のフッ素原子により置換されていてもよい1, 4-フェニレン基が好ましい。特に環Eがトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又はトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基である場合に、環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、環Fがトランス-1, 4-シクロヘキシレン基又はトランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基である場合に環D及び環Eはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。又、(B3)において環Dはトランス-1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましい。
- [0091] L^d、L^e及びL^fは連結基であって、各々独立して単結合、エチレン基(-CH₂CH₂-)、1, 2-プロピレン基(-CH(CH₃)CH₂-及び)-CH₂CH(CH₃)-)、1, 4-ブチレン基、-COO-、-OCO-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CH-、-CF=CF-、-C≡C-、-OCH₂-、-CH₂O-又は-CH=NN=CH-を表すが、単結合、エチレン基、-COO-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CF=CF-又は-C≡C-が好ましく、単結合、エチレン基又は-COO-が特に好ましい。又、一般式(B2)においては少なくとも1個が、一般式(B3)においては少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。
- [0092] P^bはシアノ基を表す。
- [0093] 環Yは芳香環であり以下の一般式(L^d)~(L^f)のいずれかひとつを表す。
- [0094]

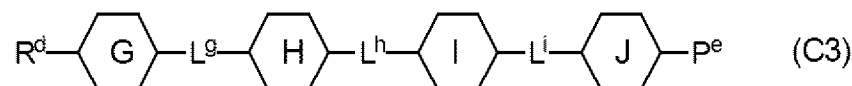
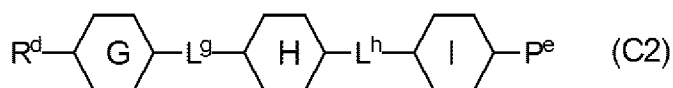
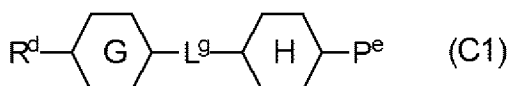
[化31]



[0095] 式中、Y^k～Y^qは各々独立的して水素原子あるいはフッ素原子を表すが、(L d)において、Y^k及びY^lの少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、(L e)において、Y^m～Y^oの少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特にY^mはフッ素原子であることがさらに好ましく、(L f)において、Y^p及びY^qの少なくとも1個はフッ素原子であることが好ましく、特にY^pはフッ素原子であることがさらに好ましい。

[0096] 第四成分は誘電率異方性が0程度である、いわゆる非極性液晶化合物であり、以下の一般式(C 1)～(C 3)で示される化合物を挙げることができる。

[0097] [化32]



[0098] 上式中、R^d及びP^eは各々独立して炭素原子数1～12のアルキル基を表し、これらは直鎖状であっても分岐を有していてもよく、3～6員環の環状構造を有していてもよく、基内に存在する任意の—CH₂—は—O—、—CH=CH—、—CH=CF—、—CF=CH—、—CF=CF—又は—C≡C—により置換されていてもよく、基内に存在する任意の水素原子はフッ素原子又はトリフルオロメトキシ基により置換されていてもよいが、炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基、炭素原子数2～7の直鎖状1-アルケニル基、

炭素原子数 4～7 の直鎖状 3-アルケニル基、炭素原子数 1～3 の直鎖状アルコキシ基又は末端が炭素原子数 1～3 アルコキシ基により置換された炭素原子数 1～5 の直鎖状アルキル基が好ましく、更に少なくとも一方は炭素原子数 1～7 の直鎖状アルキル基、炭素原子数 2～7 の直鎖状 1-アルケニル基又は炭素原子数 4～7 の直鎖状 3-アルケニル基であることが特に好ましい。

[0099] 環 G、環 H、環 I 及び環 J は各々独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン基（この基中に存在する 1 個の CH_2 基又は隣接していない 2 個以上の CH_2 基は酸素原子で置換されていてもよい。）、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基、1～2 個のフッ素原子あるいはメチル基により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基（この基中に存在する 1 個の CH 基又は隣接していない 2 個以上の CH 基は窒素原子で置換されていてもよい。）、1 個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基、1～2 個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、1～2 個のフッ素原子により置換されていてもよい 1, 4-シクロヘキセニレン基、1, 3-ジオキササン-トランス-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基又はピリジン-2, 5-ジイル基を表すが、各化合物において、トランスデカヒドロナフタレン-トランス-2, 6-ジイル基、1 個以上のフッ素原子により置換されていてもよいナフタレン-2, 6-ジイル基、1～2 個のフッ素原子により置換されていてもよいテトラヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、フッ素原子により置換されていてもよい 1, 4-シクロヘキセニレン基、1, 3-ジオキササン-トランス-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基又はピリジン-2, 5-ジイル基は 1 個以内であることが好ましく、他の環はトランス-1, 4-シクロヘキシレン基あるいは 1～2 個のフッ素原子又はメチル基により置換されていてもよい 1, 4-フェニレン基であることが好ましい。環 G、環 H、環 I 及び環 J に存在するフッ素原子数の合計は 2 個以下が好ましく、0 又は 1 個が好ましい。

[0100] L^g 、 L^h 及び L^i は連結基であって、各々独立して単結合、エチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、1, 2-プロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 及び） $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、1, 4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{CH}=\text{NN}=\text{CH}-$ を表すが、単結合、エチレン基、1, 4-ブチレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}=\text{NN}=\text{CH}-$ が好ましく、一般式（C2）においてはその少なくとも1個が、一般式（C3）においてはその少なくとも2個が単結合を表すことが好ましい。

[0101] なお、一般式（C1）～（C3）で示される化合物は一般式（A1）～（A3）で示される化合物及び一般式（B1）～（B3）で示される化合物を除く。

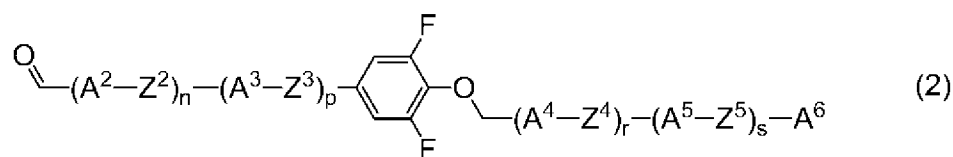
[0102] 一般式（A1）～（A3）で示される化合物、一般式（B1）～（B3）及び一般式（C1）～（C3）で示される化合物で示される化合物において、ヘテロ原子同士が直接結合する構造となることはない。

[0103] 本発明において、一般式（1）で表される化合物は、以下のようにして製造することができる。勿論本発明の趣旨及び適用範囲は、これら製造例により制限されるものではない。

[0104] （製法1）

一般式（2）

[0105] [化33]

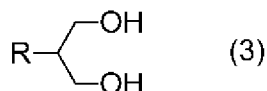


[0106] （式中 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、及び Z^5 は各々独立して一般式（1）における A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、及び Z^5 と同じ意味を表し、 n 、 p 、 r 及び s は各々独立して0又は1を表し、 $n+$

$p + r + s$ は 0、1 又は 2 である。）

で表される化合物を酸触媒存在下、一般式（3）

[0107] [化34]



[0108] （式中、Rは一般式（1）におけるRと同じ意味を表す。）で表される化合物を脱水縮合させる事で、A¹が1，3－ジオキサン－2，5－ジイル基でありZ¹が単結合である一般式（1）で表される化合物を得る事が出来る。

[0109] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒が好ましく、ベンゼン、トルエン又はジクロロメタンが好ましい。これらの溶媒は必要に応じて混合して使用しても良い。

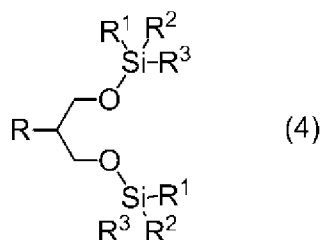
[0110] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、室温から反応溶媒が還流するまでの温度が好ましく、使用している溶媒が水と共沸するものである場合には還流下反応により生成した水をディーンスターク装置等を用いて分離、除去する事が特に好ましい。

[0111] 使用する酸触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、p－トルエンスルホン酸、クロロトリメチルシラン、硫酸等が好ましく、p－トルエンスルホン酸又は硫酸が更に好ましい。

[0112] （製法2）

一般式（2）で表される化合物を酸触媒存在下、一般式（4）

[0113] [化35]



[0114] (式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立に分岐していても良い水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R は一般式(1)における R と同じ意味を表す。)で表される化合物を反応させる事で、 A^1 が1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル基であり Z^1 が単結合である一般式(1)で表される化合物を得る事が出来る。

[0115] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、THF、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましく、ジクロロメタン又はクロロホルムが更に好ましい。これらの溶媒は必要に応じて混合して使用しても良い。

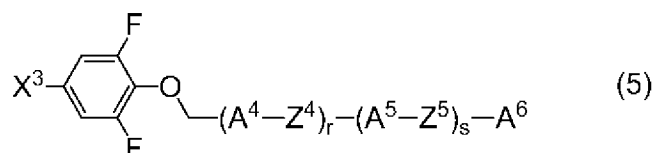
[0116] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 -78°C から室温までが好ましく、 -78°C から -40°C である事が更に好ましい。

[0117] 使用する酸触媒としては、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル又は三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体等が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリルが更に好ましい。

[0118] (製法3)

一般式(5)

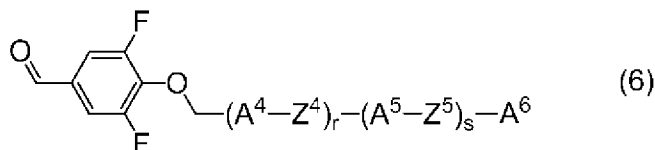
[0119] [化36]



[0120] (式中、 X^3 は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s は各々独立に一般式(1)における A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s と同じ意味を表す。)

で表される化合物を金属マグネシウムと反応させた後、更にDMFと反応させる事により、一般式(6)

[0121] [化37]



[0122] (式中、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s は各々独立に一般式(1) A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s と同じ意味を表す。)

で表される化合物を得る事が出来る。

[0123] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、THF、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましい。

[0124] 反応温度としては、反応を円滑に進行させる温度であればいずれでも構わないが、一般式(5)で表される化合物と金属マグネシウムを反応させる際には 0°C から溶媒が還流するまでの温度が好ましく、 20°C から溶媒が還流するまでの温度が更に好ましい。続いてDMFと反応させる際には、 -20°C から 20°C までが好ましく、 0°C から 10°C までが更に好ましい。

[0125] 以降の工程は製法(1)又は製法(2)に記載の方法により、 A^3 が1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基及び Z^3 が単結合である一般式(1)で表される化合物を得る事が出来る。

[0126] (製法4)

一般式(5)で表される化合物を有機金属試薬と反応させた後、DMFと反応させる事で一般式(6)で表される化合物を得る事が出来る。

[0127] 使用する有機金属試薬としては、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムブロミド等のアルキルグリニャール試薬及びブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等のアルキルリチウム試薬が好ましく、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムブロミド、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムが更に好ましい。また、必要に応じて塩化リチウム等の無機塩

との錯体である事が好ましい。

[0128] 反応温度は、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、有機金属試薬にアルキルグリニャール試薬を用いる場合は、 -20°C から溶媒が還流するまでの温度が好ましく、 0°C から 20°C である事が更に好ましい。使用する有機金属試薬がアルキルリチウム試薬である場合には、 -78°C から 0°C である事が好ましく、 -78°C から -40°C である事が更に好ましい。

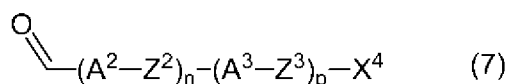
[0129] 使用する溶媒は、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、THF、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒等が好ましく、THFである事が更に好ましい。

[0130] 以降の工程は製法(1)又は製法(2)に記載の方法により、 A^3 が1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイル基及び Z^3 が単結合である一般式(1)で表される化合物を得る事が出来る。

[0131] (製法5)

一般式(7)

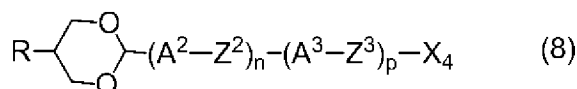
[0132] [化38]



[0133] (式中、 A^2 、 A^3 、 Z^2 、及び Z^3 は各々独立して一般式(1)における A^2 、 A^3 、 Z^2 、及び Z^3 と同じ意味を表し、 X^4 は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、 n 及び p は各々独立して0又は1を表す。)

で表される化合物を酸触媒存在下、一般式(3)で表される化合物を脱水縮合させる事で、一般式(8)

[0134] [化39]



[0135] (式中、 R 、 A^2 、 A^3 、 Z^2 、及び Z^3 は各々独立して一般式(1)にお

ける R、A²、A³、Z²、及び Z³と同じ意味を表し、X⁴は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、n 及び p は各々独立して 0 又は 1 を表す。) で表される化合物を得る事が出来る。

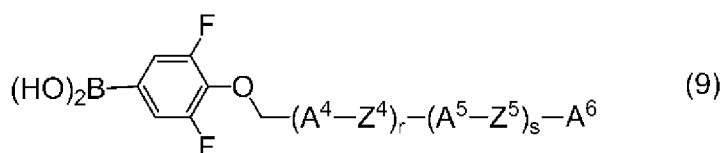
[0136] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒が好ましく、ベンゼン、トルエン又はジクロロメタンが好ましい。これらの溶媒は必要に応じて混合して使用しても良い。

[0137] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、室温から反応溶媒が還流するまでの温度が好ましく、使用している溶媒が水と共沸するものである場合には還流下反応により生成した水をディーンスターク装置等を用いて分離、除去する事が特に好ましい。

[0138] 使用する酸触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、p-トルエンスルホン酸、クロロトリメチルシラン、硫酸等が好ましく、p-トルエンスルホン酸又は硫酸が更に好ましい。

[0139] 続いて、一般式 (5) で表される化合物を有機金属試薬及びホウ酸エステル類と順次反応させた後、加水分解する事で一般式 (9)

[0140] [化40]



[0141] (式中、A⁴、A⁵、A⁶、Z⁴、Z⁵、r 及び s は各々独立に一般式 (1) A⁴、A⁵、A⁶、Z⁴、Z⁵、r 及び s と同じ意味を表す。) で表される化合物を得る事が出来る。

[0142] 使用する有機金属試薬としては、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムブロミド等のアルキルグリニャー

ル試薬及びブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム試薬が好ましく、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムブロミド、ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが更に好ましい。また、必要に応じて塩化リチウム等の無機塩との錯体である事が好ましい。

[0143] 使用するホウ酸エステル類としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリイソプロピル等のホウ酸アルキルエステルが好ましく、有機金属試薬としてアルキルグリニャール試薬を用いる際にはホウ酸トリメチルが更に好ましく、有機金属試薬としてアルキルリチウム試薬を用いる際にはホウ酸トリイソプロピルが更に好ましい。

[0144] 反応温度は、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、有機金属試薬にアルキルグリニャール試薬を用いる場合は、 -20°C から溶媒が還流するまでの温度が好ましく、 0°C から 20°C である事が更に好ましい。使用する有機金属試薬がアルキルリチウム試薬である場合には、 -78°C から 0°C である事が好ましく、 -78°C から -40°C である事が更に好ましい。

[0145] 使用する溶媒は、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、THF、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒等が好ましく、THFである事が更に好ましい。

[0146] 続いて、一般式(8)で表される化合物と一般式(9)で表される化合物を遷移金属触媒存在下反応させる事により、 A^1 が1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル基であり Z^1 が単結合である一般式(1)で表される化合物を得る事ができる。

[0147] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、THF、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、DMF、N

、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒が好ましく、THF、DMF又はトルエンが好ましく、これらの溶媒は必要に応じて単独で用いても混合して用いても良く、更に反応を好適に進行させるために水を加えても良い。

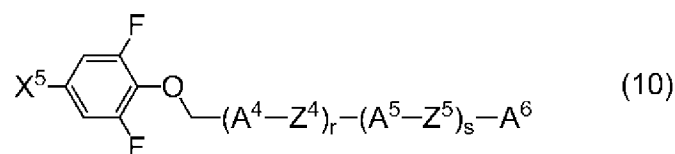
[0148] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、室温から溶媒が還流するまでの温度が好ましく、40℃から溶媒が還流するまでの温度が更に好ましい。

[0149] 使用する遷移金属触媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）、二塩化ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）、二塩化[1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）、二塩化ビス[ジ-tert-ブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン]パラジウム（II）等のパラジウム系遷移金属触媒又はニッケル系遷移金属触媒が好ましく、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）、二塩化ビス[ジ-tert-ブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン]パラジウム（II）又は二塩化[1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）が更に好ましい。また、反応の進行を促進するため、必要に応じてホスフィン系配位子を加えても良い。

[0150] （製法6）

一般式（10）

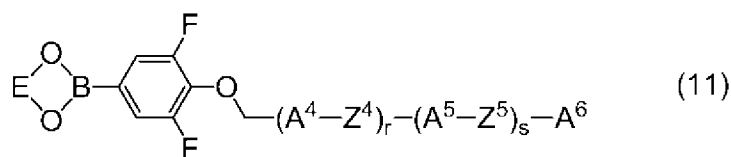
[0151] [化41]



[0152] （式中、X⁵はトリフルオロメタンスルホニルオキシ基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、A⁴、A⁵、A⁶、Z⁴、Z⁵、r及びsは各々独立に一般式（1）におけるA⁴、A⁵、A⁶、Z⁴、Z⁵、r及びsと同じ意味を表す。

）で表される化合物を遷移金属触媒存在下、ジボロン酸環状ジエステル類と反応させる事で、一般式（１１）

[0153] [化42]



[0154] （式中、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s は各々独立に一般式（１）における A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s と同じ意味を表し、 E は基中に存在する一つ以上の水素原子が各々独立してメチル基に置換されていても良い（ CH_2 ） $_t$ —を表し、 t は2、3又は4を表す。）で表される化合物を得る事が出来る。

[0155] 使用するジボロン酸環状ジエステルとしては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ビス（ピナコラート）ジボロンである事が好ましい。

[0156] 使用する遷移金属試薬としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）、二塩化ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）、二塩化〔1，1′—ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕パラジウム（II）、二塩化ビス〔ジ—*tert*—ブチル（4—ジメチルアミノフェニル）ホスフィン〕パラジウム（II）等のパラジウム系遷移金属触媒又はニッケル系遷移金属触媒が好ましく、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、酢酸パラジウム（II）、二塩化ビス〔ジ—*tert*—ブチル（4—ジメチルアミノフェニル）ホスフィン〕パラジウム（II）又は二塩化〔1，1′—ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕パラジウム（II）が更に好ましい。また、反応の進行を促進するため、必要に応じてホスフィン系配位子を加えても良い。

[0157] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、THF、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエー

テル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、DMF、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシドが好ましく、THF、DMF又はトルエン、ジメチルスルホキシドが更に好ましく、これらの溶媒は必要に応じて単独で用いても混合して用いても良い。

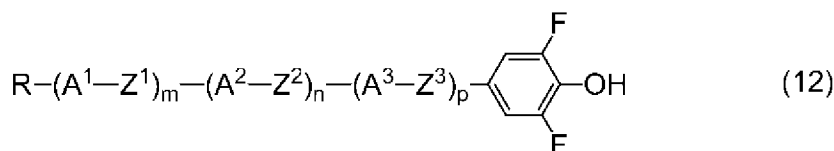
[0158] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、室温から溶媒が還流するまでの温度が好ましい。

[0159] 以降の工程は製法（５）に記載の方法により、 A^1 が1，3-ジオキサノー2，5-ジイル基であり Z^1 が単結合である一般式（１）で表される化合物を得る事ができる。

[0160] （製法７）

一般式（１２）

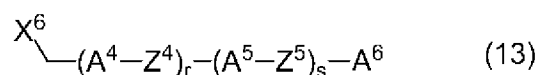
[0161] [化43]



[0162] （式中、 R 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Z^1 、 Z^2 、及び Z^3 は各々独立して一般式（１）における R 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 Z^1 、 Z^2 、及び Z^3 と同じ意味を表し、 m 、 n 及び p は各々独立して0又は1を表すが、 m 、 n 及び p のうち少なくとも一つは1を表す。）

で表される化合物と、一般式（１３）

[0163] [化44]



[0164] （式中、 X^6 はヒドロキシル基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メタンスルホニルオキシ基又はp-トルエンスルホニルオキシ基を表し、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s は各々独立に一般式（１）における A^4 、 A^5 、 A^6 、 Z^4 、 Z^5 、 r 及び s と同じ意味を表す。）で表される化合物を反応させるこ

とで、一般式（１）で表される化合物を得ることができる。

- [0165] X^6 がヒドロキシル基を表す場合には、アゾジカルボン酸ジエチル、アゾジカルボン酸ジイソプロピル等のアゾジカルボン酸エステル類及びトリフェニルホスフィン等のホスフィン類存在下反応を行う。
- [0166] 使用する溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒、ヘキサン、トルエン等の炭化水素系溶媒が好ましく、ＴＨＦが更に好ましい。
- [0167] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、 -30°C から 40°C までが好ましく、 -20°C から 20°C までが更に好ましく、 -20°C から氷冷温度である事が特に好ましい。
- [0168] また、 X^6 が塩素原子、臭素原子、メタンスルホニルオキシ基、*p*-トルエンスルホニルオキシ基を表す場合には、塩基存在下反応を行う。
- [0169] 使用する反応溶媒としては、反応を好適に進行させるものであればいずれでも構わないが、ＴＨＦ、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド等が好ましく、ＴＨＦ又はDMFが更に好ましい。また、これらの溶媒に加えて必要に応じて水を加えて反応を行っても良い。
- [0170] 反応温度としては、反応を好適に進行させる温度であればいずれでも構わないが、室温から溶媒が還流するまでの温度が好ましく、 40°C から溶媒が還流するまでの温度が更に好ましい。
- [0171] 使用する塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩類が好ましく、炭酸カリウム又は炭酸セシウムである事が更に好ましい。
- [0172] 本発明の化合物を含有する液晶組成物を用いた液晶表示素子は高速応答と表示不良の抑制を両立させた有用なものであり、特に、アクティブマトリッ

クス駆動用液晶表示素子に有用であり、VAモード、PSVAモード、PSAモード、IPSモード又はECBモード用液晶表示素子に適用できる。

[0173] 以下、図面を参照しつつ、本発明に係る液晶表示装置の好適な実施の形態について詳細に説明する。

[0174] 図1は、互いに対向する二つの基板と、前記基板間に設けられたシール材と、前記シール材に囲まれた封止領域に封入された液晶とを備えている液晶表示素子を示す断面図である。

[0175] 具体的には、基板a100上に、TFT層102、画素電極103を設け、その上からパッシベーション膜104及び配向膜a105を設けたバックプレーンと、基板b200上に、ブラックマトリックス202、カラーフィルタ203、平坦化膜（オーバーコート層）201、透明電極204を設け、その上から配向膜b205を設け、前記バックプレーンと対向させたフロントプレーンと、前記基板間に設けられたシール材301と、前記シール材に囲まれた封止領域に封入された液晶層303とを備え、前記シール材301が接する基板面には突起304が設けられている液晶表示素子の具体的態様を示している。

[0176] 前記基板a又は前記基板bは、実質的に透明であれば材質に特に限定はなく、ガラス、セラミックス、プラスチック等を使用することができる。プラスチック基板としてはセルロース、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリシクロオレフィン誘導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、さらにガラス繊維－エポキシ樹脂、ガラス繊維－アクリル樹脂などの無機－有機複合材料などを用いることができる。

[0177] なおプラスチック基板を使用する際には、バリア膜を設けることが好まし

い。バリア膜の機能は、プラスチック基板が有する透湿性を低下させ、液晶表示素子の電気特性の信頼性を向上することにある。バリア膜としては、それぞれ、透明性が高く水蒸気透過性が小さいものであれば特に限定されず、一般的には酸化ケイ素などの無機材料を用いて蒸着やスパッタリング、ケミカルベーパーデポジション法（CVD法）によって形成した薄膜を使用する。

[0178] 本発明においては、前記基板 a 又は前記基板 b として同素材を使用しても異素材を使用してもよく特に限定はない。ガラス基板を用いれば耐熱性や寸法安定性の優れた液晶表示素子を作製することができて好ましい。またプラスチック基板であれば、ロールツウロール法による製造方法に適し且つ軽量化あるいはフレキシブル化に適しており好ましい。また、平坦性及び耐熱性付与を目的とするならば、プラスチック基板とガラス基板とを組み合わせると良い結果を得ることができる。

[0179] バックプレーンには、基板 a 100 上に、TFT 層 102 及び画素電極 103 を設けている。これらは通常のアレイ工程にて製造される。この上にパッシベーション膜 104 及び配向膜 a 105 を設けてバックプレーンが得られる。

[0180] パッシベーション膜 104（無機保護膜ともいう）は TFT 層を保護するための膜で、通常は窒化膜（SiNx）、酸化膜（SiOx）等を化学的気相成長（CVD）技術等により形成する。

[0181] また、配向膜 a 105 は、液晶を配向させる機能を有する膜であり、通常ポリイミドのような高分子材料が用いられることが多い。塗布液には、高分子材料と溶剤からなる配向剤溶液が使われる。配向膜はシール材との接着力を阻害する可能性があるため、封止領域内にパターン塗布する。塗布にはフレキソ印刷法のような印刷法、インクジェットのような液滴吐出法が用いられる。塗布された配向剤溶液は仮乾燥により溶剤が蒸発した後、ベーキングにより架橋硬化される。この後、配向機能を出すために、配向処理を行う。

[0182] 配向処理は通常ラビング法にて行われる。前述のように形成された高分子

膜上を、レーヨンのような繊維から成るラビング布を用いて一方向にこすることにより液晶配向能が生じる。

[0183] また、光配向法を用いることもある。光配向法は、光感受性を有する有機材料を含む配向膜上に偏光を照射することにより配向能を発生させる方法であり、ラビング法による基板の傷や埃の発生が生じない。光配向法における有機材料の例としては二色性染料を含有する材料がある。二色性染料としては、光二色性に起因するワイゲルト効果による分子の配向誘起もしくは異性化反応（例：アゾベンゼン基）、二量化反応（例：シンナモイル基）、光架橋反応（例：ベンゾフェノン基）、あるいは光分解反応（例：ポリイミド基）のような、液晶配向能の起源となる光反応を生じる基（以下、光配向性基と略す）を有するものを用いることができる。塗布された配向剤溶液は仮乾燥により溶剤が蒸発した後、任意の偏向を有する光（偏光）を照射することで、任意の方向に配向能を有する配向膜を得ることができる。

[0184] 一方のフロントプレーンは、基板**200**上に、ブラックマトリックス**202**、カラーフィルタ**203**、平坦化膜**201**、透明電極**204**、配向膜**205**を設けている。

[0185] ブラックマトリックス**202**は、例えば、顔料分散法にて作製する。具体的にはバリア膜**201**を設けた基板**200**上に、ブラックマトリックス形成用に黒色の着色剤を均一分散させたカラーレジンを塗布し、着色層を形成する。続いて、着色層をベーキングして硬化する。この上にフォトレジストを塗布し、これをプリベークする。フォトレジストにマスクパターンを通して露光した後に、現像を行って着色層をパターンニングする。この後、フォトレジスト層を剥離し、着色層をベーキングしてブラックマトリックス**202**が完成する。

[0186] あるいは、フォトレジスト型の顔料分散液を使用してもよい。この場合は、フォトレジスト型の顔料分散液を塗布し、プリベークしたのち、マスクパターンを通して露光した後に、現像を行って着色層をパターンニングする。この後、フォトレジスト層を剥離し、着色層をベーキングしてブラックマトリ

ックス 202 が完成する。

[0187] カラーフィルタ 203 は、顔料分散法、電着法、印刷法あるいは染色法等にて作成する。顔料分散法を例にとると、（例えば赤色の）顔料を均一分散させたカラーレジンを基板 b 200 上に塗布し、ベーキング硬化後、該上にフォトレジストを塗布しプリベークする。フォトレジストにマスクパターンを通して露光した後に現像を行い、パターニングする。この後フォトレジスト層を剥離し、再度ベーキングすることで、（赤色の）カラーフィルタ 203 が完成する。作成する色順序に特に限定はない。同様にして、緑カラーフィルタ 203、青カラーフィルタ 203 を形成する。

[0188] 透明電極 204 は、前記カラーフィルタ 203 上に（必要に応じて前記カラーフィルタ 203 上に表面平坦化のためにオーバーコート層（201）を設けてもよい。）設ける。透明電極 204 は透過率が高い方が好ましく、電気抵抗が小さいほうが好ましい。透明電極 204 は ITO などの酸化膜をスパッタリング法などによって形成する。

[0189] また、前記透明電極 204 を保護する目的で、透明電極 204 の上にパッシベーション膜を設ける場合もある。

[0190] 配向膜 b 205 は、前述の配向膜 a 105 と同じものである。

[0191] 以上本発明で使用する前記バックプレーン及び前記フロントプレーンについての具体的態様を述べたが、本願においては該具体的態様に限定されることはなく、所望される液晶表示素子に応じた態様の変更は自由である。

[0192] 前記柱状スペーサーの形状は特に限定されず、その水平断面を円形、四角形などの多角形など様々な形状にすることができるが、工程時のミスアラインマージンを考慮して、水平断面を円形または正多角形にすることが特に好ましい。また該突起形状は、円錐台または角錐台であることが好ましい。

[0193] 前記柱状スペーサーの材質は、シール材もしくはシール材に使用する有機溶剤、あるいは液晶に溶解しない材質であれば特に限定されないが、加工及び軽量化の面から合成樹脂（硬化性樹脂）であることが好ましい。一方、前記突起は、フォトリソグラフィによる方法や液滴吐出法により、第一の基板

上のシール材が接する面に設けることが可能である。このような理由から、フォトリソグラフィによる方法や液滴吐出法に適した、光硬化性樹脂を使用することが好ましい。

[0194] 例として、前面柱状スペーサーをフォトリソグラフィ法によって得る場合について説明する。

[0195] 前記フロントプレーンの透明電極 204 上に、柱状スペーサー形成用の（着色剤を含まない）レジンを塗布する。続いて、このレジンをベーキングして硬化する。この上にフォトレジストを塗布し、これをプリベークする。フォトレジストにマスクパターンを通して露光した後に、現像を行ってレジンをパターンニングする。この後、フォトレジスト層を剥離し、レジンをベーキングして柱状スペーサーが完成する。

[0196] 柱状スペーサーの形成位置はマスクパターンによって所望の位置に決めることができる。従って、液晶表示素子の封止領域内と封止領域外（シール材塗布部分）との両方を同時に作成することができる。また柱状スペーサーは封止領域の品質が低下することがないように、ブラックマトリックスの上に位置するように形成させることが好ましい。このようにフォトリソグラフィ法によって作製された柱状スペーサーのことを、カラムスペーサ又はフォトスペーサと呼ぶことがある。

[0197] 前記スペーサーの材質は、PVA-スチルバゾ感光性樹脂などのネガ型水溶性樹脂や多官能アクリル系モノマー、アクリル酸共重合体、トリアゾール系開始剤などの混合物が使用される。あるいはポリイミド樹脂に着色剤を分散させたカラーレジンをを使う方法もある。本発明においては特に限定はなく、使用する液晶やシール材との相性に従い公知の材質でスペーサーを得ることができる。

[0198] このようにして、フロントプレーン上の封止領域となる面に柱状スペーサーを設けた後、該バックプレーンのシール材が接する面にシール材（図1における301）を塗布する。

[0199] シール材の材質は特に限定はなく、エポキシ系やアクリル系の光硬化性、

熱硬化性、光熱併用硬化性の樹脂に重合開始剤を添加した硬化性樹脂組成物
が使用される。また、透湿性や弾性率、粘度などを制御するために、無機物
や有機物よりなるフィラー類を添加することがある。これらフィラー類の形
状は特に限定されず、球形、繊維状、無定形などがある。さらに、セルギャ
ップを良好に制御するために単分散径を有する球形や繊維状のギャップ材を
混合したり、基板との接着力をより強化するために、基板上突起と絡まりや
すい繊維状物質を混合しても良い。このとき使用する繊維状物質の直径はセ
ルギャップの $1/5 \sim 1/10$ 以下程度が望ましく、繊維状物質の長さはシ
ール塗布幅よりも短いことが望ましい。

[0200] また、繊維状物質の材質は所定の形状が得られるものであれば特に限定さ
れず、セルロース、ポリアミド、ポリエステルなどの合成繊維やガラス、炭
素などの無機材料を適宜選ぶことが可能である。

[0201] シール材を塗布する方法としては、印刷法やディスペンス法があるが、シ
ール材の使用量が少ないディスペンス法が望ましい。シール材の塗布位置は
封止領域に悪影響を及ぼさないように通常ブラックマトリックス上とする。
次工程の液晶滴下領域を形成するため（液晶が漏れないように）、シール材
塗布形状は閉ループ形状とする。

[0202] 前記シール材を塗布したフロントプレーンの閉ループ形状（封止領域）に
液晶を滴下する。通常はディスペンサーを使用する。滴下する液晶量は液晶
セル容積と一致させるため、柱状スペーサーの高さとシール塗布面積とを掛
け合わせた体積と同量を基本とする。しかし、セル貼り合わせ工程における
液晶漏れや表示特性の最適化のために、滴下する液晶量を適宜調整すること
もあれば、液晶滴下位置を分散させることもある。

[0203] 次に、前記シール材を塗布し液晶を滴下したフロントプレーンに、バック
プレーンを貼り合わせる。具体的には、静電チャックのような基板を吸着さ
せる機構を有するステージに前記フロントプレーンと前記バックプレーンと
を吸着させ、フロントプレーンの配向膜 b とバックプレーンの配向膜 a とが
向きあい、シール材ともう一方の基板が接しない位置（距離）に配置する。

この状態で系内を減圧する。減圧終了後、フロントプレーンとバックプレーンとの貼り合せ位置を確認しながら両基板位置を調整する（アライメント操作）。貼り合せ位置の調整が終了したら、フロントプレーン上のシール材とバックプレーンとが接する位置まで基板を接近させる。この状態で系内に不活性ガスを充填させ、徐々に減圧を開放しながら常圧に戻す。このとき、大気圧によりフロントプレーンとバックプレーンが貼り合わされ、柱状スペーサーの高さ位置でセルギャップが形成される。この状態でシール材に紫外線を照射してシール材を硬化することによって液晶セルを形成する。この後、場合によって加熱工程を加え、シール材硬化を促進する。シール材の接着力強化や電気特性信頼性の向上のために、加熱工程を加えることが多い。

実施例

[0204] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0205] なお、相転移温度の測定は温度調節ステージを備えた偏光顕微鏡及び示差走査熱量計（DSC）を併用して行った。

[0206] 以下の実施例及び比較例の組成物における「％」は『質量％』を意味する。

[0207] T_{n-i} はネマチック相－等方相の転移温度を表す。

[0208] 化合物記載に下記の略号を使用する。

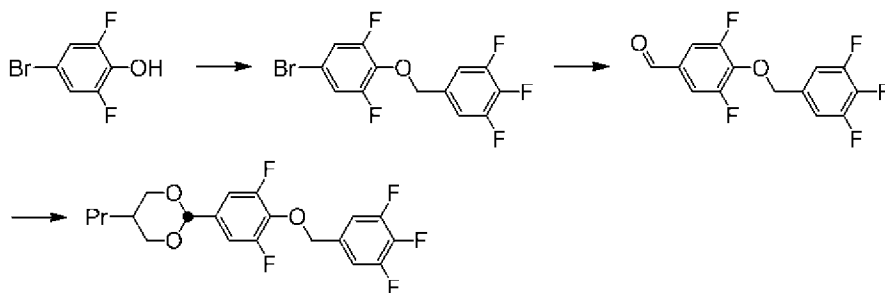
[0209] THF：テトラヒドロフラン

Me：メチル基、Pr：n－プロピル基、Bu：n－ブチル基

（実施例1）trans－2－[4－（3，4，5－トリフルオロベンジルオキシ）－3，5－ジフルオロフェニル]－5－プロピル－1，3－ジオキサン（1a－1）の製造

[0210]

[化45]



[0211] (1-1) 窒素雰囲気下、4-ブロモ-2,6-ジフルオロフェノール (50 g)、3,4,5-トリフルオロベンジルアルコール (38.8 g) 及びトリフェニルホスフィン (69.0 g) を THF (200 mL) に溶解し、氷冷した。冷却下アゾジカルボン酸ジイソプロピル (50.7 g) をゆっくりと滴下し、室温にて1時間攪拌した。水 (5 mL) を加えた後、溶媒を減圧留去し、残渣をヘキサン (400 mL) に懸濁させ不溶物を濾過により除去した。ろ液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、粗製4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロブロモベンゼン (83.4 g) を得た。

(1-2) 窒素雰囲気下、(1-1) にて得られた4-(3,4,5-トリフルオロフェニルメチルオキシ)-3,5-ジフルオロブロモベンゼン (83.4 g) を THF (400 mL) に溶解させ、氷冷した。氷冷下、14%イソプロピルマグネシウムクロリド-塩化リチウム錯体/THF 溶液 (280 mL) をゆっくりと滴下した後、氷冷下さらに1時間攪拌した。続いて氷冷下、DMF (25.9 g) を THF (100 mL) に溶解させた溶液をゆっくりと滴下し、室温にて1時間攪拌した。氷冷下、10%塩酸 (300 mL) をゆっくりと加えた後、室温にて15分攪拌し、分液した。水層にトルエン (300 mL) を加えて抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水 (400 mL) にて2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにメタノールから再結晶する事で4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロベンズアルデヒド (61.1 g) を得た。

(1-3) 窒素雰囲気下、(1-2)にて得られた4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロベンズアルデヒド(61.1g)、2-プロピル-1,3-プロパンジオール(23.8g)、p-トルエンスルホン酸一水和物(1.9g)をトルエン(300mL)に懸濁させ、溶媒還流下ディーンスターク装置を用いて生成した水を除去しながら4時間撹拌した。放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(200mL)を加えて分液し、有機層を飽和食塩水(200mL)にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、さらにメタノール・アセトン混合溶媒から4回再結晶する事で、trans-2-[4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-5-プロピル-1,3-ジオキサン(17.5g)を得た。

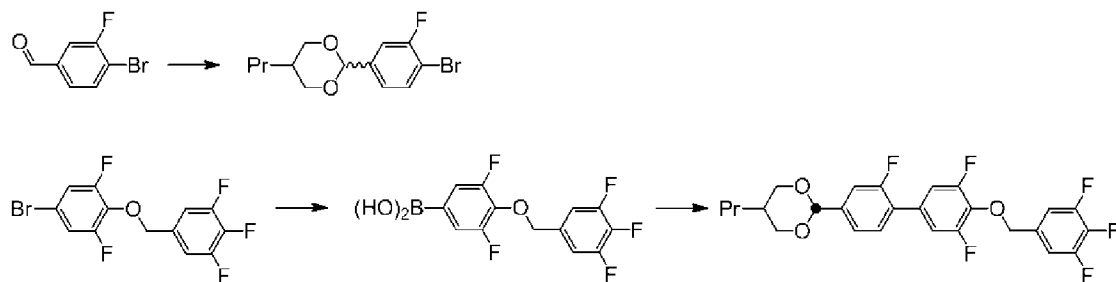
MS m/z : 402 $[M^+]$

相転移温度(°C): Cr 40 Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.16 (2H, t, $J=7.0\text{ Hz}$), 6.70 (2H, d, $J=8.8\text{ Hz}$), 5.35 (1H, s), 5.10 (2H, s), 3.95-3.86 (4H, m), 2.65-2.46 (3H, m), 1.64-1.56 (2H, m), 0.92 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例2) trans-2-[4-(4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル)-3-フルオロフェニル]-5-プロピル-1,3-ジオキサン(1a-12)の製造

[0212] [化46]



[0213] (2-1) 窒素雰囲気下、4-ブロモ-3-フルオロベンズアルデヒド (20.0 g)、2-プロピル-1, 3-プロパンジオール (11.6 g) 及びp-トルエンスルホン酸一水和物 (0.9 g) をトルエン (100 mL) に溶解させ、溶媒還流下ディーンスターク装置を用いて生成した水を除去しながら4時間攪拌した。放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (100 mL) を加えて分液し、有機層を飽和食塩水 (100 mL) にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、粗製2-(4-ブロモ-3-フルオロフェニル)-5-プロピル-1, 3-ジオキサン (31.0 g) を得た。

(2-2) 窒素雰囲気下、金属マグネシウム (3.6 g) をTHF (15 mL) に懸濁させ、(1-1) で得られた4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルメチルオキシ)-3, 5-ジフルオロブロモベンゼン (35.0 g) をTHF (100 mL) に溶解させた溶液を内温が40℃以上とならない速度で加えた。室温にて1時間攪拌した後、氷冷下ホウ酸トリメチル (15.4 g) をTHF (30 mL) に溶解させた溶液をゆっくりと滴下した。室温にて2時間攪拌した後、氷冷下10%塩酸 (50 mL) をゆっくりと加えて分液した。水層にトルエン (100 mL) を加えて抽出し、併せた有機層を飽和食塩水 (150 mL) にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去する事で、粗製4-(3, 4, 5-トリフルオロベンジルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニルホウ酸 (30.2 g) を得た。

(2-3) 窒素雰囲気下、(2-1) で得られた2-(4-ブロモ-3-フルオロフェニル)-5-プロピル-1, 3-ジオキサン (24.0 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (3.7 g)、2 mol %炭酸水素カリウム水溶液 (80 mL) 及びTHF (150 mL) を混合し、60℃に加熱した。加熱下、(2-2) で得られた4-(3, 4, 5-トリフルオロベンジルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニルホウ酸 (30.2 g) をTHF (100 mL) に溶解させた溶液をゆっくりと滴下し

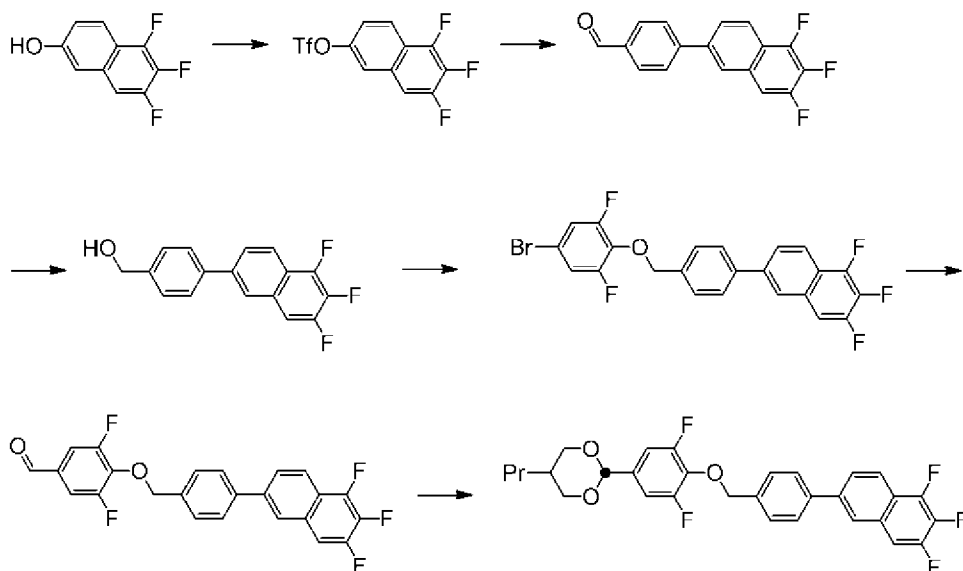
、60℃にて更に8時間攪拌した。放冷後、水（100 mL）を加えて分液し、水層にトルエン（100 mL）を加えて抽出し、併せた有機層を飽和食塩水（200 mL）にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、更にエタノール・アセトン混合溶媒から3回再結晶する事で、*trans*-2-[4-(4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル)-3-フルオロフェニル]-5-プロピル-1,3-ジオキサン（4.8 g）を得た。

MS m/z : 496 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.27 (1H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.15 (2H, t, $J=7.1\text{ Hz}$), 7.06–6.97 (2H, m), 6.70 (2H, d, $J=8.8\text{ Hz}$), 5.35 (1H, s), 5.11 (2H, s), 3.96–3.86 (4H, m), 2.65–2.48 (3H, m), 1.64–1.56 (2H, m), 0.92 (3H, t, $J=7.1\text{ Hz}$)

（実施例3）*trans*-2-[4-(4-(5,6,7-トリフルオロナフタレン-2-イル)ベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-5-プロピル-1,3-ジオキサン（1d-2）の製造

[0214] [化47]



[0215] (3-1) 窒素雰囲気下、5, 6, 7-トリフルオロ-2-ナフトール (50 g, 特開2004-91361号に従って製造) 及びピリジン (24.0 g) をジクロロメタン (250 mL) に溶解させ、氷冷した。氷冷下、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (78.5 g) をジクロロメタン (150 mL) に溶解させた溶液をゆっくりと滴下した。室温にて3時間攪拌した後、氷冷下にて1 mol/L 塩酸 (200 mL) を加え、分液した。有機層を水 (200 mL)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (200 mL)、飽和食塩水 (200 mL) で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。有機溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で、トリフルオロメタンスルホン酸5, 6, 7-トリフルオロ-ナフタレン-2-イル (82.1 g) を得た。

(3-2) 窒素雰囲気下、(3-1) にて得られたトリフルオロメタンスルホン酸5, 6, 7-トリフルオロ-ナフタレン-2-イル (30.0 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (5.6 g)、2 mol% 炭酸水素カリウム水溶液 (120 mL) 及びTHF (150 mL) を混合し、60℃に加熱した。加熱下、4-ホルミルフェニルボロン酸 (20.0 g) をTHF (60 mL) に溶解させた溶液をゆっくりと滴下し、60℃にて更に1時間攪拌した。室温まで放冷した後、水 (120 mL) を加えて分液し、水層にトルエン (150 mL) を加えて抽出し、併せた有機層を飽和食塩水 (300 mL) にて二回洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧留去し、アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エタノールから再結晶する事で、4-(5, 6, 7-トリフルオロ-ナフタレン-2-イル)ベンズアルデヒド (29.8 g) を得た。

(3-3) (3-2) で得られた4-(5, 6, 7-トリフルオロ-ナフタレン-2-イル)ベンズアルデヒド (29.8 g)、水 (30 mL)、エタノール (150 mL) 及びTHF (60 mL) を混合し、氷冷した。冷却下、水素化ホウ素ナトリウム (1.2 g) をゆっくりと加え、室温にて2時間攪拌した。氷冷下、6 mol% 塩酸をゆっくりと加えた後、ジクロロメタン

(300 mL)を加えて分液し、水層にジクロロメタン(150 mL)を加えて抽出し、併せた有機層を水(300 mL)及び飽和食塩水(300 mL)にて洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。有機溶媒を減圧留去した後、ヘキサン・トルエン混合溶媒から再結晶する事で、4-(5, 6, 7-トリフルオロナフタレン-2-イル)ベンジルアルコール(29.6 g)を得た。

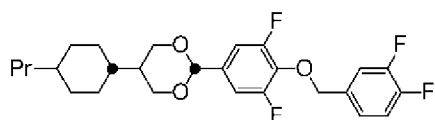
[0216] 以降の工程は、実施例1及び2に記載の方法と同様に行う事で、trans-2-[4-(4-(3, 4, 5-トリフルオロナフタレン-2-イル)ベンジルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニル]-5-プロピル-1, 3-ジオキサン(11.1 g)を得た。

MS m/z : 528 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 8.05 (1H, d, $J=8.7\text{ Hz}$), 7.88 (1H, s), 7.75 (1H, d, $j=8.7\text{ Hz}$), 7.65 (2H, d, $j=8.0\text{ Hz}$), 7.56 (2H, d, $j=8.0\text{ Hz}$), 7.40-7.35 (1H, m), 6.70 (2H, d, $j=8.5\text{ Hz}$), 5.37 (1H, s), 5.17 (2H, s), 3.94-3.86 (4H, m), 2.62-2.48 (3H, m), 1.65-1.55 (2H, m), 0.92 (3H, t, $J=7.4\text{ Hz}$)

(実施例4) trans-5-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-2-[4-(3, 4-ジフルオロベンジルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニル]-1, 3-ジオキサン(1a-49)の製造

[0217] [化48]



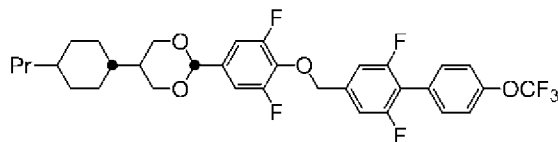
[0218] 実施例1～3に記載の方法と同様にして、trans-5-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-2-[4-(3, 4-ジフルオロベンジルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニル]-1, 3-ジオキサンを得た。

MS m/z : 466 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.31–7.27 (m, 1H), 7.24 (1H, dd, $J_1=2.0\text{ Hz}$, $J_2=9.7\text{ Hz}$), 7.21–7.17 (1H, m), 6.77 (2H, d, $J=9.7\text{ Hz}$), 5.36 (1H, s), 5.10 (2H, s), 4.25–4.21 (2H, m), 3.55–3.49 (2H, m), 2.48–2.42 (1H, m), 2.13–2.11 (1H, m), 1.90–1.84 (4H, m), 1.44–1.17 (7H, m), 1.08–0.97 (2H, m), 0.90 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(実施例5) *trans*-5-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)-2-[4-(4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-3,5-ジフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-1,3-ジオキサン(1c-36)の製造

[0219] [化49]



[0220] 実施例1～3に記載の方法と同様にして、*trans*-5-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)-2-[4-(4-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-3,5-ジフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-1,3-ジオキサンを得た。

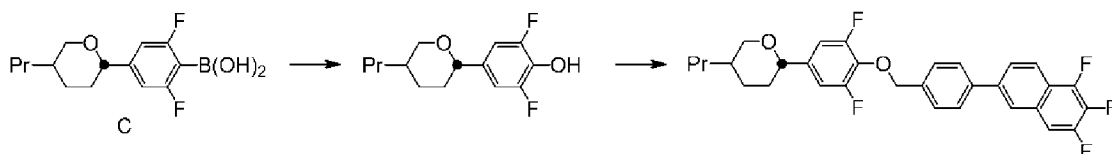
MS m/z : 626 [M^+]

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 7.49 (2H, d, $J=8.6\text{ Hz}$), 7.29 (2H, d, $J=8.0\text{ Hz}$), 6.86 (2H, d, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.71 (2H, d, $J=9.0\text{ Hz}$), 5.36 (1H, s), 5.11 (2H, s), 4.24–4.21 (2H, m), 3.55–3.49 (2H, m), 2.48–2.42 (1H, m), 2.13–2.11 (1H, m), 1.90–1.84 (4H, m), 1.44–1.17 (7H, m), 1.07–0.99 (2H, m), 0.

9.0 (3H, t, J = 7.2 Hz)

(実施例6) *trans*-2-[4-(4-(5,6,7-トリフルオロオロナフタレン-2-イル)ベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-5-プロピルテトラヒドロピラン(1d-2)の製造

[0221] [化50]



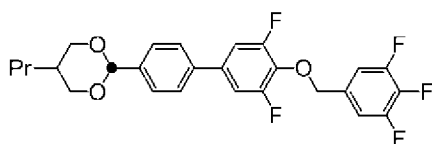
[0222] Cは文献(Eur. J. Org. Chem. 2008, 3479-3487)記載の方法で製造し、以降の工程は実施例1~3に記載の方法と同様にして、*trans*-2-[4-(4-(5,6,7-トリフルオロオロナフタレン-2-イル)ベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-5-プロピルテトラヒドロピランを得た。

MS m/z : 526 $[M^+]$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS内部標準) δ (ppm) = 8.05 (1H, d, J = 8.7 Hz), 7.88 (1H, s), 7.75 (1H, d, J = 8.7 Hz), 7.65 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.56 (2H, d, J = 8.0 Hz), 7.40-7.35 (1H, m), 6.70 (2H, d, J = 8.5 Hz), 5.17 (2H, s), 4.89-4.86 (1H, m), 3.54-3.35 (2H, m), 1.76-1.41 (9H, m), 0.90 (3H, t, J = 7.2 Hz)

(実施例7) *trans*-2-[4-(4-(3,4,5-トリフルオロオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル)フェニル]-5-プロピル-1,3-ジオキサン(1a-14)

[0223] [化51]



[0224] 実施例 1 ～ 3 に記載の方法と同様にして、*trans*-2-[4-(4-(3, 4, 5-トリフルオロベンジルオキシ)-3, 5-ジフルオロフェニル)フェニル]-5-プロピル-1, 3-ジオキサンを製造した。

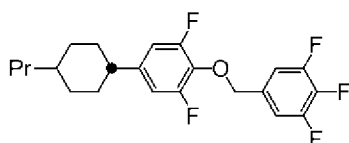
MS m/z : 478 $[M^+]$

相転移温度 (°C): Cr 89 X 110 SmA 125 N 146
Iso

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 、TMS 内部標準) δ (ppm) = 7.56 (2H, d, $J=8.2\text{ Hz}$), 7.50 (2H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.16–7.10 (4H, m), 5.45 (1H, s), 5.10 (2H, s), 4.25 (2H, dd, $J_1=4.5\text{ Hz}$, $J_2=11.7\text{ Hz}$), 3.56 (2H, t, $J=11.2\text{ Hz}$), 2.19–2.13 (1H, m), 1.40–1.32 (2H, m), 1.13–1.07 (2H, m), 0.93 (3H, t, $J=7.2\text{ Hz}$)

(比較例 1) [4-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)-2, 6-ジフルオロフェニルオキシ]-3, 4, 5-トリフルオロフェニルメタンの製造

[0225] [化52]

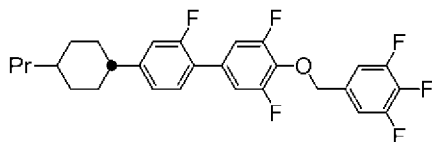


[0226] WO 2012/161178 に記載の方法により [4-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)-2, 6-ジフルオロフェニルオキシ]-3, 4, 5-トリフルオロフェニルメタンを製造した。

[0227] (比較例 2) [4-(4-(*trans*-4-プロピルシクロヘキシル)-2-フルオロフェニル)-2, 6-ジフルオロフェニルオキシ]-3, 4, 5-トリフルオロフェニルメタンの製造

[0228]

[化53]

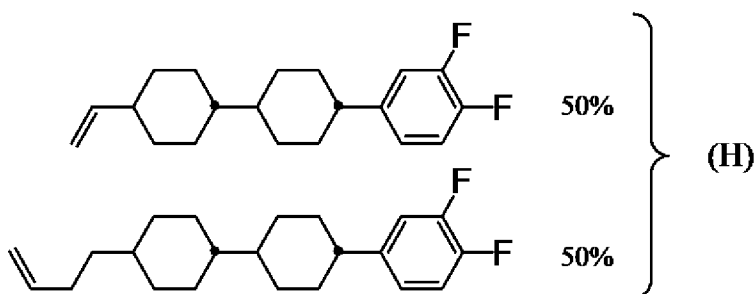


[0229] WO 2012/161178に記載の方法により [4-(4-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-2-フルオロ)-2,6-ジフルオロフェニルオキシ]-3,4,5-トリフルオロフェニルメタンを製造した。

[0230] (実施例8) 液晶組成物の調製-1

以下の組成からなるホスト液晶組成物 (H)

[0231] [化54]



[0232] を調製した。ここで、(H)の物性値は以下の通りである。

[0233] ネマチック相上限温度 (T_{n-i}) : 117.2℃

誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) : 4.38

屈折率異方性 (Δn) : 0.0899

粘度 (η_{20}) : 20.3 mPa·s

この母体液晶 (H) 80%と、実施例1で得られた trans-2-[4-(3,4,5-トリフルオロベンジルオキシ)-3,5-ジフルオロフェニル]-5-プロピル-1,3-ジオキサン 20%からなる液晶組成物 (M-A) を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0234] T_{n-i} : 86.6℃

$\Delta \epsilon$: 8.58

Δn : 0.0881

η_{20} : 22.0 mPa·s

t r a n s - 2 - [4 - (3 , 4 , 5 - トリフルオロベンジルオキシ) - 3 , 5 - ジフルオロフェニル] - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン添加の効果として、正に $\Delta \varepsilon$ を大きくし（外挿 $\Delta \varepsilon = 25.4$ ）、粘度を上昇させにくい（外挿 $\eta_{20} = 28.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）事が分かる。また、調製した液晶組成物（M-A）は、室温にて一ヶ月間以上均一なネマチック液晶状態を維持した。

[0235] （実施例 9）液晶組成物の調製 - 2

母体液晶（H）80%と実施例 2 で得られた t r a n s - 2 - [4 - (4 - (3 , 4 , 5 - トリフルオロベンジルオキシ) - 3 , 5 - ジフルオロフェニル) - 3 - フルオロフェニル] - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 20% からなる液晶組成物（M-B）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0236] $T_{n-i} : 109.4^{\circ}\text{C}$

$\Delta \varepsilon : 9.18$

$\Delta n : 0.1015$

$\eta_{20} : 27.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

t r a n s - 2 - [4 - (4 - (3 , 4 , 5 - トリフルオロベンジルオキシ) - 3 , 5 - ジフルオロフェニル) - 3 - フルオロフェニル] - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン添加の効果として、 $\Delta \varepsilon$ を正に大きくし（外挿 $\Delta \varepsilon = 28.4$ ）、粘度を上昇させにくい（外挿 $\eta_{20} = 53.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）事が分かる。また、調製した液晶組成物（M-B）は、室温にて一ヶ月間以上均一なネマチック液晶状態を維持した。

[0237] （実施例 10）液晶組成物の調製 - 3

母体液晶（H）80%と実施例 3 で得られた t r a n s - 2 - [4 - (4 - (5 , 6 , 7 - トリフルオロナフタレン - 2 - イル) ベンジルオキシ) - 3 , 5 - ジフルオロフェニル] - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン 20% からなる液晶組成物（M-C）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0238] $T_{n-i} : 114.5^{\circ}\text{C}$

$\Delta\varepsilon : 10.73$

$\Delta n : 0.1118$

$\eta_{20} : 29.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$

t r a n s - 2 - [4 - (4 - (5 , 6 , 7 - トリフルオロナフタレン - 2 - イル) ベンジルオキシ) - 3 , 5 - ジフルオロフェニル] - 5 - プロピル - 1 , 3 - ジオキサン添加の効果として、 $\Delta\varepsilon$ を正に大きくし（外挿 $\Delta\varepsilon = 36.1$ ）、粘度を上昇させにくい（外挿 $\eta_{20} = 67.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）事が分かる。また、調製した液晶組成物（M-C）は、室温にて一ヶ月間以上均一なネマチック液晶状態を維持した。

[0239] （比較例3）液晶組成物の調製 - 4

母体液晶（H）80%と比較例1にて得られた[4 - (t r a n s - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2 , 6 - ジフルオロフェニルオキシ] - 3 , 4 , 5 - トリフルオロフェニルメタン20%からなる液晶組成物（M-D）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0240] $T_{n-i} : 89.0^{\circ}\text{C}$

$\Delta\varepsilon : 6.54$

$\Delta n : 0.0856$

$\eta_{20} : 18.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$

[4 - (t r a n s - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2 , 6 - ジフルオロフェニルオキシ] - 3 , 4 , 5 - トリフルオロフェニルメタンを添加した際の外挿 $\Delta\varepsilon$ は15.2、外挿 $\eta_{20} = 11.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0241] （比較例4）液晶組成物の調製 - 5

母体液晶（H）80%と比較例1にて得られた[4 - (4 - (t r a n s - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 2 - フルオロフェニル) - 2 , 6 - ジフルオロフェニルオキシ] - 3 , 4 , 5 - トリフルオロフェニルメタン20%からなる液晶組成物（M-E）を調製した。この組成物の物性値は以下の通りである。

[0242] $T_{n-i} : 115.8^{\circ}\text{C}$

$\Delta\varepsilon : 7.67$

$\Delta n : 0.0996$

$\eta_{20} : 24.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

[4-(4-(trans-4-プロピルシクロヘキシル)-2-フルオロフェニル)-2,6-ジフルオロフェニルオキシ]-3,4,5-トリフルオロフェニルメタンを添加した際の外挿 $\Delta\varepsilon$ は20.8、外挿 η_{20} は42.3 mPa·sであった。

[0243] 実施例8と比較例3をそれぞれ比較すると、比較例3の外挿 $\Delta\varepsilon$ は15.2を示すのに対して、実施例8の外挿 $\Delta\varepsilon$ は25.4という大きな値を示した。また、比較例3の外挿粘度(η_{20})は11.8 mPa·sであるのに対して、実施例8の外挿粘度(η_{20})は28.8 mPa·sであり、比較例3に比べて大きく上昇しなかった。

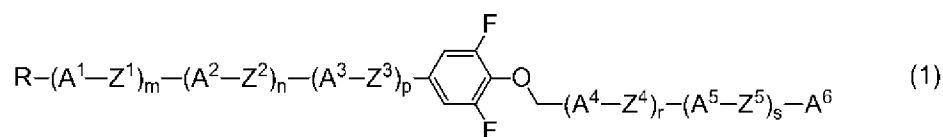
[0244] また、実施例9と比較例4をそれぞれ比較すると、比較例4の外挿 $\Delta\varepsilon$ は20.8を示すのに対して、実施例9の外挿 $\Delta\varepsilon$ は28.4という大きな値を示した。また、比較例4の外挿粘度(η_{20})は42.3 mPa·sであるのに対して、実施例9の外挿粘度(η_{20})は53.8 mPa·sであり、比較例4に比べて大きく上昇しなかった。

[0245] 以上の結果より、本願化合物は大きな $\Delta\varepsilon$ を示しながらも、粘度を悪化させにくく、さらに他の液晶化合物との高い混和性を維持出来る事が判明した。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (1)

[化1]



(式中、Rは炭素原子数1から15のアルキル基又は炭素原子数2から15のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{CO}-$ により置き換えられても良く、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は各々独立して

(a) 1, 4-シクロヘキシレン基 (この基中に存在する1個の $-\text{CH}_2-$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{S}-$ に置き換えられても良い。)

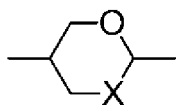
(b) 1, 4-フェニレン基 (この基中に存在する1個の $-\text{CH}=\text{}$ 又は隣接していない2個以上の $-\text{CH}=\text{}$ は $-\text{N}=\text{}$ に置き換えられても良く、この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

(c) ナフタレン-2, 6-ジエニル基 (この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

からなる群より選ばれる基を表すが、

A^1 、 A^2 及び A^3 から選ばれる少なくとも一つの基は

[化2]



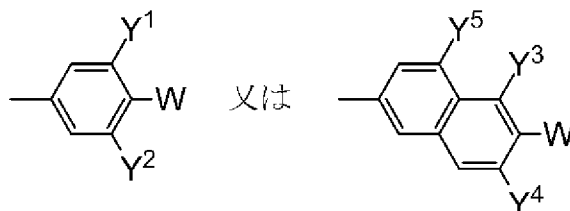
(式中、Xは酸素原子又は $-\text{CH}_2-$ を表す。) で表される基であり、

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 は各々独立して $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$

—、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は単結合を表し、

A^6 は

[化3]



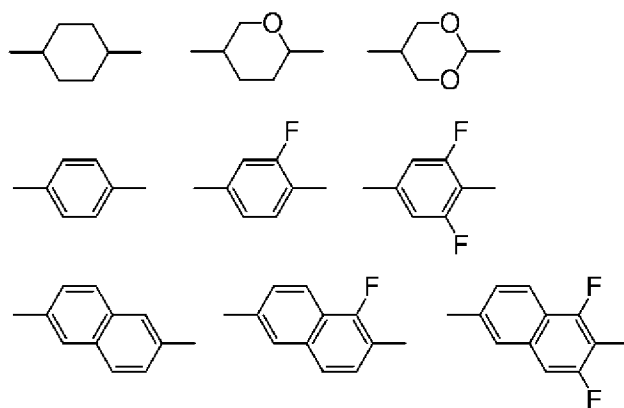
(式中、Wはフッ素原子、塩素原子、シアノ基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 又は $-\text{OCF}_3$ を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 及び Y^5 は各々独立してフッ素原子、塩素原子又は水素原子を表す)を表し、

m、n、p、r及びsは各々独立して0又は1を表すが、m、n及びpのうち少なくとも一つは1を表し、 $m+n+p+r+s$ は1、2又は3である。)で表される化合物。

[請求項2]

一般式(1)において、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 が各々独立に

[化4]



から選ばれる基を表す、請求項1に記載の化合物。

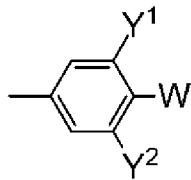
[請求項3]

一般式(1)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 及び Z^5 が各々独立して $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は単結合を表す、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項4] 一般式（１）において、Wがフッ素原子、シアノ基又は $-\text{OCF}_3$ を表す、請求項１から３いずれか一項に記載の化合物。

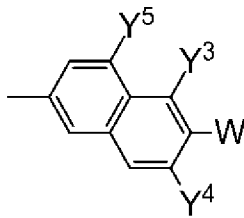
[請求項5] 一般式（１）において、Xが酸素原子を表す、請求項１から４いずれか一項に記載の化合物。

[請求項6] 一般式（１）において、 A^5 が
[化5]



を表す、請求項１から５いずれか一項に記載の化合物。

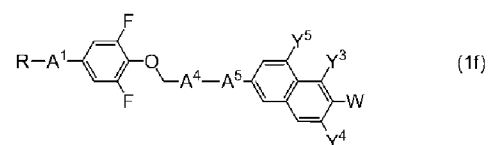
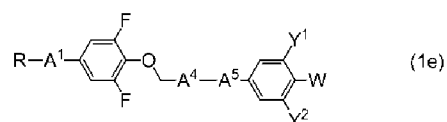
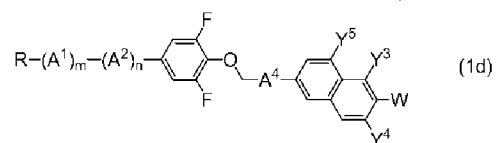
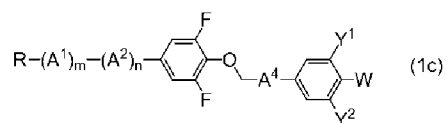
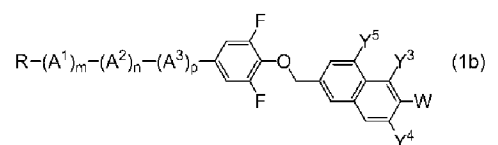
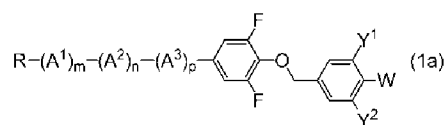
[請求項7] 一般式（１）において、 A^5 が
[化6]



を表す、請求項１から５いずれか一項に記載の化合物。

[請求項8] 一般式（１）で表される化合物の中で、一般式（１a）～一般式（１f）

[化7]



(式中、R、W、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、及びY⁵は各々独立して前記一般式(1)におけるR、W、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、及びY⁵と同じ意味を表し、A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵は各々独立して

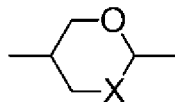
(a) 1, 4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の-C H₂-又は隣接していない2個以上の-C H₂-は-O-又は-S-に置き換えられても良い。)

(b) 1, 4-フェニレン基(この基中に存在する1個の-C H=又は隣接していない2個以上の-C H=は-N=に置き換えられても良く、この基中に存在する水素原子はフッ素原子に置換されても良い。)

からなる群より選ばれる基を表すが、

A¹、A²及びA³から選ばれる少なくとも一つの基は

[化8]



(式中、Xは酸素原子又は-C H₂-を表す。) で表される基を表すであり、

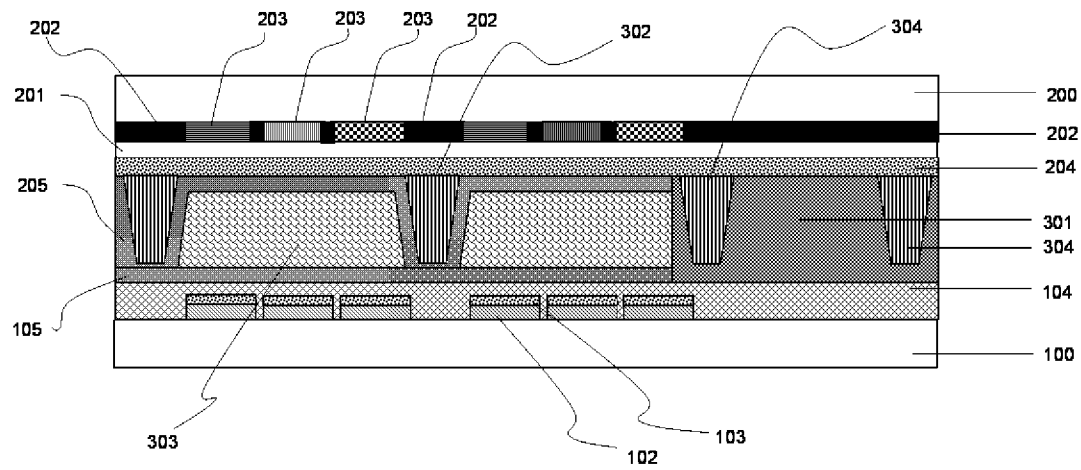
一般式(1 a)及び一般式(1 b)において、m、n、及びpは各々独立して0又は1を表すが、m、n及びpのうち少なくとも一つは1を表し、

一般式(1 c)及び一般式(1 d)において、m、及びnは各々独立して0又は1を表すが、m、及びnのうち少なくとも一つは1を表す。) で表される、請求項1に記載の化合物。

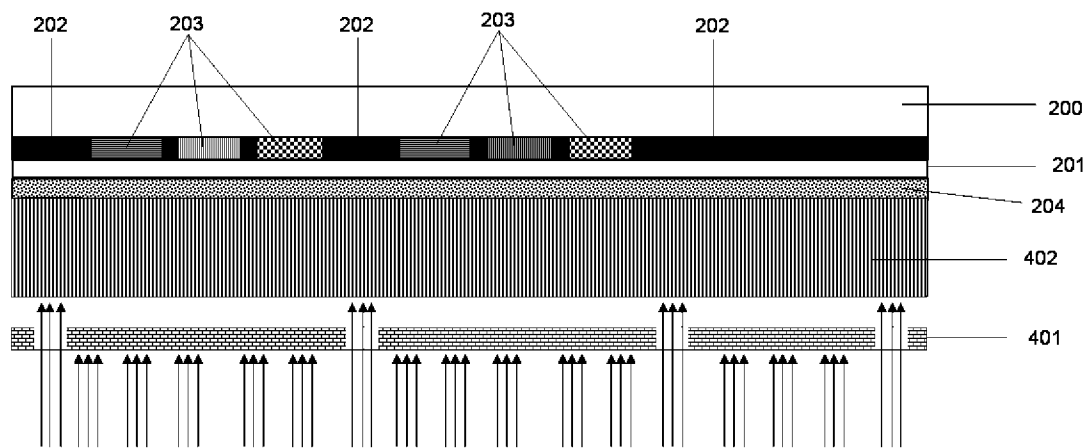
[請求項9] 請求項1から8のいずれか一項に記載の化合物を一種又は二種以上含有する液晶組成物。

[請求項10] 請求項9記載の液晶組成物を使用した液晶表示素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D309/06(2006.01)i, C07D319/06(2006.01)i, C09K19/20(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, G02F1/13(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D309/06, C07D319/06, C09K19/20, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	WO 2012/161178 A1 (DIC Corp.), 29 November 2012 (29.11.2012), claim 1; example 18; pages 11, 23 to 27 & JP 5263461 B & KR 10-2013-0125400 A & CN 103547555 A	1-6, 8-10 7
X A	WO 2013/018796 A1 (DIC Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claim 1; table 69, the 4th to 8th; LC0-7-9, LC0-22-30, LC0-40-41, LC0-51-53, LC0-110-111 & JP 5376269 B & CN 103717708 A	1-6, 8-10 7
P, X	WO 2013/172162 A1 (DIC Corp.), 21 November 2013 (21.11.2013), claim 1; example 6; pages 64 to 75 & JP 5435318 B	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2014 (26.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2014-105178 A (DIC Corp.), 09 June 2014 (09.06.2014), claim 1; general formulae (1-2) to (1-3), (1-8), (1-12) to (1-13), (1-24) to (1-29) (Family: none)	1-5, 7-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D309/06(2006.01)i, C07D319/06(2006.01)i, C09K19/20(2006.01)i, C09K19/30(2006.01)i, C09K19/32(2006.01)i, C09K19/34(2006.01)i, G02F1/13(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（I P C））

Int.Cl. C07D309/06, C07D319/06, C09K19/20, C09K19/30, C09K19/32, C09K19/34, G02F1/13

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X A	WO 2012/161178 A1 (D I C株式会社) 2012. 11. 29, 請求項 1, 実施例 18, 第 11, 23-27 頁 & JP 5263461 B & KR 10-2013-0125400 A & CN 103547555 A	1-6, 8-10 7
X A	WO 2013/018796 A1 (D I C株式会社) 2013. 02. 07, 請求項 1, 表 69 の 4 番目-8 番目, LC0-7-9, LC0-22-30, LC0-40-41, LC0-51-53, LC0-110-111 & JP 5376269 B & CN 103717708 A	1-6, 8-10 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

青鹿 喜芳

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

4 0 4 0

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
P, X	WO 2013/172162 A1 (D I C株式会社) 2013. 11. 21, 請求項 1, 実施例 6, 第 64-75 頁 & JP 5435318 B	1-10
P, X	JP 2014-105178 A (D I C株式会社) 2014. 06. 09, 請求項 1, 一般式(1-2)-(1-3), (1-8), (1-12)-(1-13), (1-24)-(1-29) (ファミリーなし)	1-5, 7-10