(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4341995号
(P4341995)

(45)発行日　平成21年10月14日(2009.10.14)　(24)登録日　平成21年7月17日(2009.7.17)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C09K 19/38 | (2006.01) | C09K | 19/38 | |
| C09K 19/42 | (2006.01) | C09K | 19/42 | |
| G02F 1/13 | (2006.01) | G02F | 1/13 | 500 |
| C08F 20/10 | (2006.01) | C08F | 20/10 | |
| C08F 16/16 | (2006.01) | C08F | 16/16 | |

請求項の数 7　(全 39 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-35170
(22)出願日　平成7年2月23日(1995.2.23)
(65)公開番号　特開平7-258638
(43)公開日　平成7年10月9日(1995.10.9)
審査請求日　平成14年2月25日(2002.2.25)
(31)優先権主張番号　94102698/1
(32)優先日　平成6年2月23日(1994.2.23)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

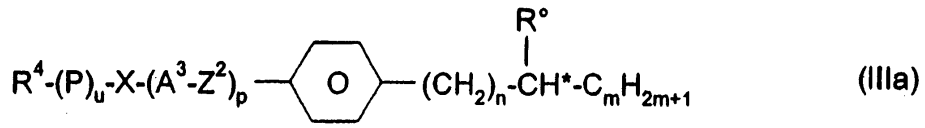
前置審査

(73)特許権者　591032596
メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
Ｍｅｒｃｋ　Ｐａｔｅｎｔ　Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ　ｍｉｔ　ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ　Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ　Ｓｔｒ．　２５０，Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ　Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)復代理人　100148862
弁理士　赤塚　正樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶状物質

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次式ＩＩＩａ：
【化１】

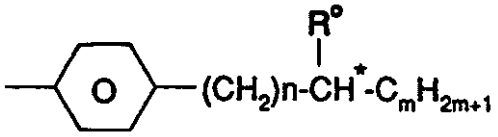


(IIIa)

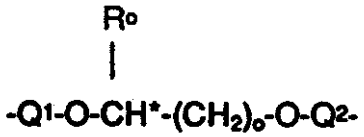
の化合物を少なくとも１つと、
次式ＶＩ：
$R^4-(P)_u-X-MG^1-X-(P)_u-R^4$　　ＶＩ
の化合物を少なくとも１つと
［但し上式において、
$R^4$はアクリレート基、メタアクリレート基、エポキシ基またはビニルエーテル基であり、
Ｐはエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、またはヘキシレンであり、
Ｘは－Ｏ－であり、
$MG^1$は場合によっては橋架け基によって連結された２個以上の環システムを含むメソゲン性基であり、
$A^3$は１，４－フェニレンであり、

$Z^2$は－ＣＯＯ－又は単結合であり、
$R^0$はＣ$H_3$であり、
ｎは１であり、
ｐは１又は２であり、
ｍは２であり、
ｕは１である。］
を含むコレステリックフィルムを生産するための共重合性前駆物質。
【請求項２】
前記式ＩＩＩａの化合物のモル量と、前記式ＶＩの化合物のモル量とは、実質的に等しい請求項１記載の共重合性前駆物質。
【請求項３】
ａ）請求項１または２記載の共重合性前駆物質を、ＵＶ開始剤および場合によって添加物の存在下でモノマーの状態において処方する工程と、
ｂ）この処方された前駆物質をその場でＵＶ重合させる工程と
を含む方法により製造されるコレステリックフイルム。
【請求項４】
請求項１または２記載の共重合性前駆物質を用いて製造される光学的コレステリックフィルム。
【請求項５】
請求項１または２記載の共重合性前駆物質を用いて製造される電気光学的コレステリックフィルム。
【請求項６】
請求項１または２記載の共重合性前駆物質を用いて製造される装飾的使用のための着色フィルム。
【請求項７】
請求項１または２記載の共重合性前駆物質を用いて製造される温度指示計。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、重合したモノトロピック（単変性）又はエナンチオトロピック（互変性）の液晶状物質と低分子量の液晶状物質を含むアニソトロピック（異方性）ゲルの形態での液晶状物質に関する。該重合した物質ａ）は該低分子量液晶状物質ｂ）中において永久配向ネットワークを形成し、この重合物質ａ）はキラル重合可能化合物の（共）重合によって収得可能であることを特徴とする。
【０００２】
さらに本発明は、基板として光透過性の２個の対向するプレートからなり、該プレートには、互いに対向する両面上に光透過性材料の電極が設けられており、配向層及びシーリング材料を担う該電極はプレートの両端の間に設けられており、プレートと例えばリング状の形のシーリング材との間のスペース中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルに関する。
【０００３】
【従来の技術】
ヨーロッパ特許出願ＥＰ４５１９０５には、重合した液晶状物質と低分子量のネマティック液晶状物質からなるアニソトロピックゲル形態の液晶状物質が記載されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、種々の光学的及び電気光学的応用に使用することのできるコレステリックフィルムを生産するのに最適な、新規なキラル反応性液状化合物と組成物を提供することである。
【０００５】

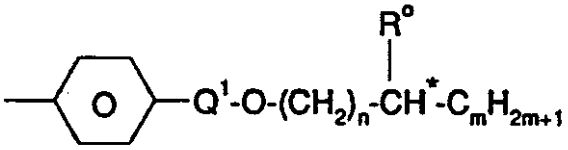
【課題を解決するための手段】
本発明によって得られる液晶状物質中では重合物質ａ）が低分子量液晶状物質ｂ）中において永久配向ネットワークを形成しており、この低分子量液晶状物質はコレステリック相を呈することが特徴である。この物質ｂ）が物質ａ）のネットワークの周囲に連続相を形成することが好ましい。
【０００６】
本発明の好ましい実施態様は以下のとうりである：
（ａ）物質ａ）がキラル（メター）アクリレート，エポキシ化合物，ビニルエーテル化合物及びチオレン化合物から選ばれる液晶状物質。
（ｂ）物質ａ）が以下の式（１）－（４）から選ばれる構成要素を含む重合した液晶状物質である液晶状物質。
【０００７】
【化９】



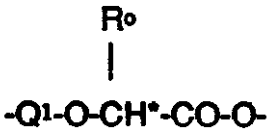
(1)



(2)



(3)



(4)

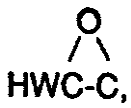
上記式中、
$R^0$ はＣＨ$_3$，Ｃ$_6$Ｈ$_5$，Ｆ，Ｃｌ，ＣＮ又はＣＦ$_3$であり、
$Q^1$ 及び$Q^2$ は各々独立にＣＯ又は単結合であり、
ｎは０，１又は２であり、
ｍは１－１０の間の整数であり、そして
ｏは１，２又は３である。
（ｃ）物質ｂ）が式（Ｉ）の少くとも１つの化合物を含む液晶状物質。
【０００８】
$R^1-(A^1-Z^1)_o-R^2$ （Ｉ）
上式中、
$R^1$ 及び$R^2$ は各々独立に炭素原子数が１６以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル又はアルケニルであって、１又は２個の非隣接ＣＨ$_2$ 基が－Ｏ－，－ＣＯ－Ｏ－，－Ｏ－ＣＯ－又は－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－によって置き換えられていてよく、$R^1$ 及び$R^2$ のうちの１個はＦ，Ｃｌ，ＣＦ$_3$，ＯＣＦ$_3$，ＯＣＦ$_2$ Ｈ又はＣＮであってもよく、$R^1$ は好ましくは炭素原子数１－７を有するアルキル又はアルコキシであり、そして$R^2$ は好ましくはＣＮである。

$A^1$ 及び$A^2$ は各々独立に、場合によってフッ素化された１，４－フエニレンでその中の１又は２ケのＣＨ基がＮによって置き換えられていてもよく、もしくは１，４－シクロヘキシレンでその中の１又は２ケの非隣接の$CH_2$ 基がＯで置き換えられていてもよい。そして好ましくは場合によっては１～２ケのＦ原子によって置換された１，４－フエニレン又は１，４－シクロヘキシレンである。
$Z^1$ 及び$Z^2$ は各々独立に－ＣＯ－Ｏ－，－Ｏ－ＣＯ－，－$OCH_2$ －，－$CH_2$ Ｏ－，－$CH_2$ $CH_2$ －，－Ｃ≡Ｃ－，－Ｃ≡Ｃ－Ｃ≡Ｃ－又は単結合であり、好ましくは－ＣＯ－Ｏ－又は単結合である。
ｏは１，２又は３である。
（ｄ）物質ａ）が下記式Ｉのキラルであって重合可能な化合物から得ることができることを特徴とする前記式（１）－（４）に記載の液晶状物質であり、

$R^4$ －（Ｐ）$_u$ －Ｘ－（$MG^1$）$_q$ －$C^*$ －（$MG^2$）$_t$ －$R^5$　　Ｉ

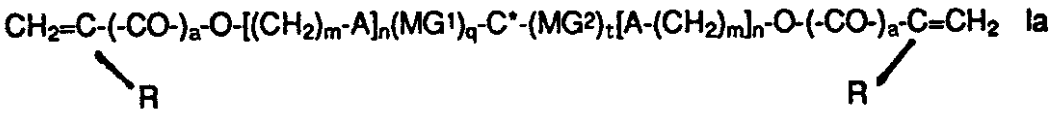
［上式中，
$R^4$ は$CH_2$ ＝ＣＷ－ＣＯＯ－，

【０００９】
【化１０】



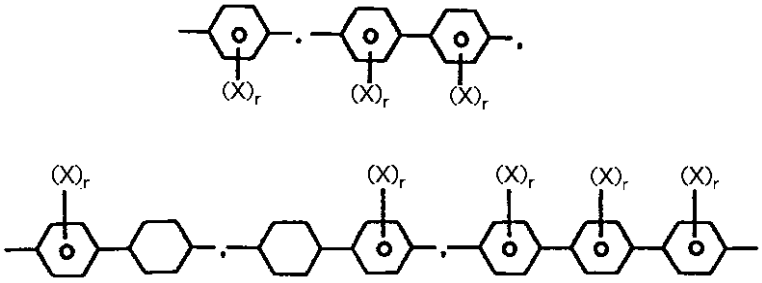
ＨＷＮ－，$CH_2$ ＝ＣＨ－，ＨＷＣ－Ｃ－，$CH_2$ ＝ＣＨ－Ｏ－又はＨＳ－$CH_2$ －（$CH_2$）$_m$ －ＣＯＯ－であって、これらの式中ＷはＨ，Ｃｌ又は炭素原子数１－５のアルキルであり、そしてｍは１－７である。
Ｐは炭素原子数１２以下のアルキレンであり、それは又、１個以上の非隣接$CH_2$ 基が－Ｏ－によって置き換えられることもできる。
Ｘは－Ｏ－，－Ｓ－，－ＣＯＯ－，－ＯＣＯ－又は単結合であり、$R^5$ は未置換、ハロゲンによってモノー又はポリー置換されている炭素原子数１５以下のアルキルラジカルであり、それは又これらのラジカル中の１個以上の$CH_2$ 基がいずれも互いに独立に－Ｏ－，－Ｓ－，－ＣＯ－，－ＯＣＯ－，－ＣＯ－Ｏ－又は－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－によって、各酸素原子が互いに直接に連結しないような状態で置き換えられることもでき、あるいは別に$R^5$ は$R^4$ －（Ｐ）$_u$ －Ｘ－に定義した各意味のうちの１つを有する。
$MG^1$ 及び$MG^2$ は各々独立に芳香族環システム又は場合によっては橋架けとなる基によって連結された２個以上の環システムを含むメソーゲン性基である。$C^*$ は光学的活性基であり、好ましくは前記構成要素（１）－（４）から選ばれる。
ｑ及びｔは各々独立に０又は１であり、そして
ｕは０又は１である。］
好ましくは物質ａ）が下記式Ｉａのビスアクリレート又はビスビニルエーテルから得ることができる液晶状物質。

【００１０】
【化１１】

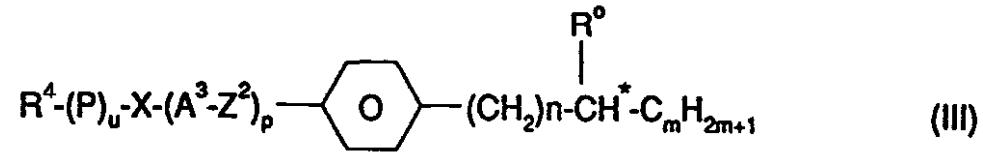


上記式中，
ＲはＨ，$CH_3$ 又はＣｌであり、

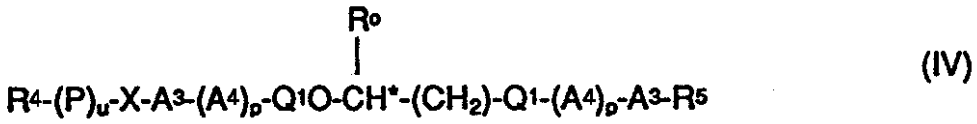
Ａは－Ｏ－，－ＣＯ－Ｏ－，－Ｏ－ＣＯ－又は単結合であり、
Ｃ* は前記構成要素（２）及び（４）から選ばれる光学的活性基であり、ｑ及びｔは前に掲げたの意味を有し、
ａは０又は１であり、
ｓは１－６の間の整数であり、そして
ｎ及びｍは０－２０の間の整数であり、
ＭＧ1 及びＭＧ2 は下記式：
【００１１】
【化１２】



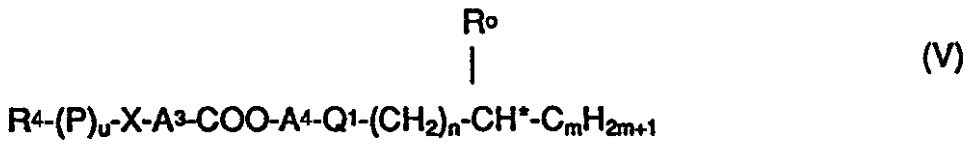
から選ばれるものであり、式中ＸはＣＮ又はＦであり、そしてｒは０，１又は２である。
（ｅ）物質ａ）が下記式III －Ｖから選ばれる少くとも１つのキラル化合物の（共）重合によって得ることができる液晶状物質であり、
【００１２】
【化１３】



(III)



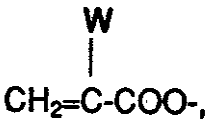
(IV)



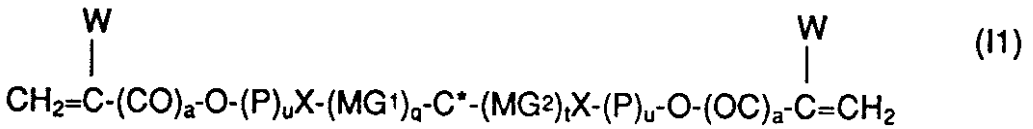
(V)

［上記各式中，
Ｒ0 ，Ｒ4 ，Ｒ5 ，Ｐ，Ｘ，ｏ，Ｑ1 ，Ｑ2 ，ｎ，ｕ及びｍは前掲の意味を有し、
Ｒ3 はＲ1 に対して掲げた意味を有し、
Ａ3 及びＡ4 はＡ1 に対して掲げた意味を有し、
Ｚ2 はＺ1 に対して掲げた意味を有し、そして
ｐは０，１又は２である。］
特に好ましくは、物質ａ）が、Ｒ0 がＣＨ3 又はＣ6 Ｈ5 である少くとも１つのキラルメソーゲン化合物の重合によって得ることができる液晶状物質。
（ｆ）物質ａ）が前記ゲル中において１－５０％重量％の量、特に２－１０％の量で存在する液晶状物質。

【００１３】
本発明はさらに、基板として光透過性の２個の対向するプレートを含み、該プレートには互いに対向する両面上に光透過性材料の電極が設けられ、配向層及びシーリング材料を担う該電極はプレートの両端の間に設けられており、プレートとシーリング材料の間の隙間中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルに関し、その際この液晶状物質は（ａ）～（ｆ）に示したような少くとも２つの異なる液晶状物質で構成される。
【００１４】
本発明の別の観点は、下記式VIの少くとも１つの二官能反応性アキラル化合物、
$R^4-(P)_u-MG^1-X-(P)_u-R^4$ VI
［但し上式中，$R^4$，Ｘ，Ｐ及びｕは前掲の意味を有し、そして$MG^1$はメソーゲン性基である。］
及び式Ｉ、好ましくは式III －Ｖから選ばれる少くとも１つのモノ反応性キラル化合物を含む共重合可能な前駆物質であり、好ましくは、式VIの少くとも１つの二官能反応性アキラル化合物と、$R^4$が次式：
【００１５】
【化１４】



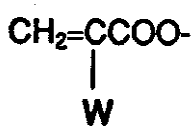
［式中，Ｗは（ｄ）に掲げた意味を有する。］
のアクリレートラジカルである式Ｉの少くとも１つの反応性キラル化合物とからなる物質であり、又は式VIの少くとも１つの化合物及び$R^4$が式$CH_2=CH-O-$のビニルエーテルラジカルである式Ｉの少くとも１つの化合物を含む物質である。
【００１６】
好ましい実施態様は、式Ｉの少くとも１つの反応性キラル化合物が式Ｉの構成要素を表わし、特にｎが１，$R^0$が$CH_3$であり、かつｍが２である共重合可能物質である。
【００１７】
本発明はさらに、式（Ｉ１）：
【００１８】
【化１５】



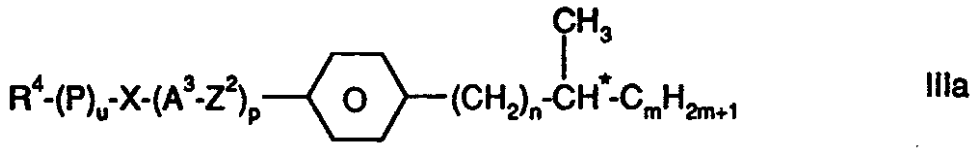
［上式中，Ｗ，Ｐ，Ｘ，$MG^1$，$MG^2$，ａ，ｑ，ｕ及びｔは前掲の意味を有し、$C^*$は光学的活性基であって構成要素（２）及び（４）から選ばれる。］
の二官能反応性キラル化合物に関し、さらに下記式（Ｉ２）：
$CH_2=CH-O-PX-MG^1-C^*-(MG^2)_t-R^5$ （Ｉ２）
［この式中，Ｐ，Ｘ，$MG^1$，$MG^2$，$C^*$及びｔは前掲の意味を有する。］
のキラル重合可能化合物にも関する。
【００１９】
本発明のさらに他の観点は、次のａ），ｂ）からなるステップによって得ることのできるコレステリックフィルムである。
【００２０】
ａ）前記式VIで表わされる少くとも１つの二官能反応性アキラル化合物及び式Ｉ、好まし

くは式III－Ｖから選ばれる少くとも１つのモノ反応性キラル化合物とからなる共重合可能な前駆物質；
式IIIの少くとも１つの二官能反応性アキラル化合物及び$R^4$が前記［化１４］で表わされるアクリレートラジカルである式Ｉの少くとも１つの反応性キラル化合物とからなる共重合可能な物質；
式IIIの少くとも１つの化合物および$R^4$が式$CH_2$＝ＣＨ－Ｏ－のビニルエーテルである式Ｉの少くとも１つの化合物とからなる共重合可能な物質；
または式Ｉ１又はＩ２の二官能反応性キラル化合物を、ＵＶ開始剤及び場合によって添加物の存在下でモノマーの状態において処方し、
ｂ）次いでこの処方された前駆物質をその場でＵＶ重合させる。

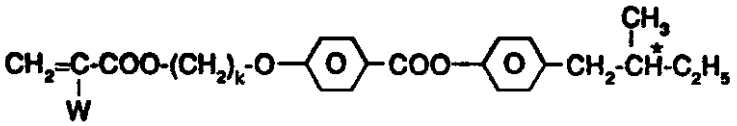
【００２１】
本発明はさらに、下記式Ｉ３の反応性キラル化合物にも関する。
$R^4$ －Ｐ－Ｘ－$MG^1$ －$Q^1$ ＣＨ$^*$ （$CH_3$）$CH_2$ Ｏ$Q^2$ $R^5$　　Ｉ３
上記中，Ｐ，Ｘ，$MG^1$，$Q^1$，$Q^2$ 及び$R^5$ は前掲の意味を有し、$R^4$ は次式
【００２２】
【化１６】



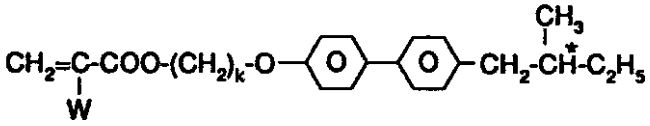

又は$CH_2$ ＝ＣＨ－Ｏであり、好ましくは$Q^1$ 及び$Q^2$ は単結合であり、特に、$R^5$ が炭素原子数１５以下のアルキル又はアルケニルであり、$R^3$ 及びｍが前掲の意味を有するものが好ましい。
【００２３】
さらに、本発明は次式III ａ：
【００２４】
【化１７】



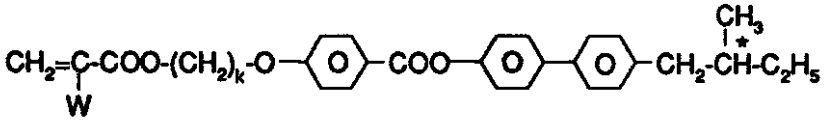

で表わされる反応性キラル化合物に関し上式中，$R^4$，Ｐ，Ｘ，$A^3$，$Z^2$，ｕ及びｎは式IIIに対して掲げた意味を有し、ｐは１又は２であり、そしてｍは２－１０の間の整数であり、特にｍが２であってｎが１であるものが好ましい。
【００２５】
式III ａの好ましい化合物は、以下の式III ａ１ －III ａ２３：
【００２６】
【化１８】



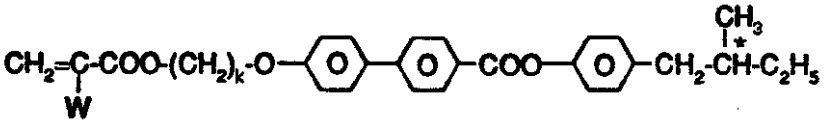
IIIa1



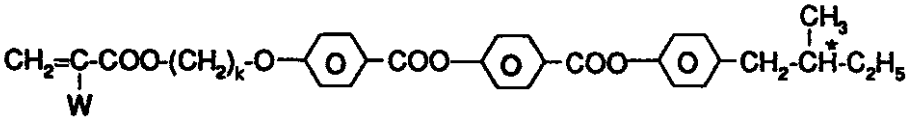
IIIa2



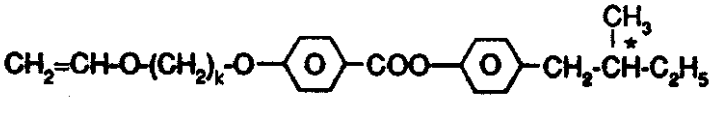
IIIa3



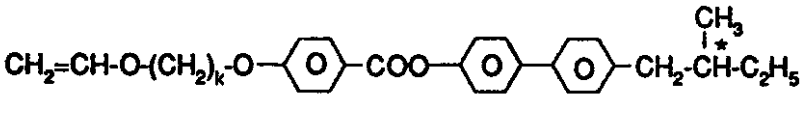
IIIa4



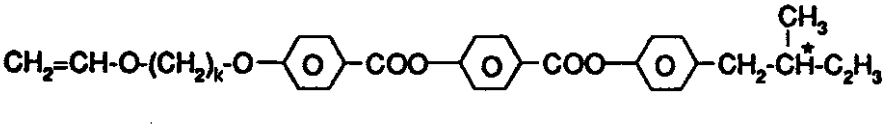
IIIa5



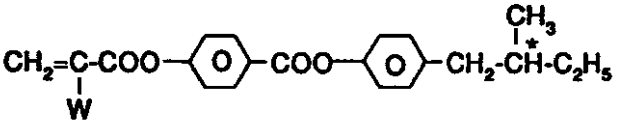
IIIa6



IIIa7

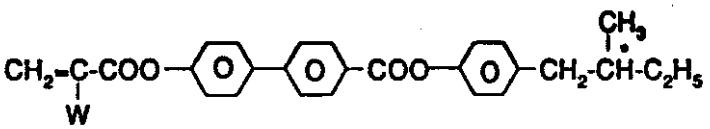


IIIa8

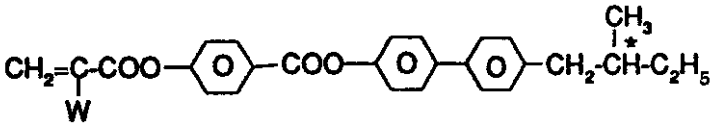


IIIa9

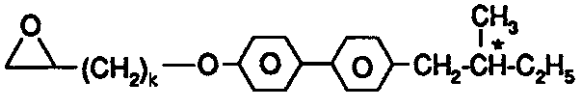
【００２７】
【化１９】



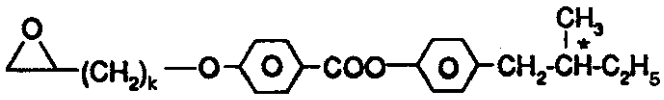
IIIa10



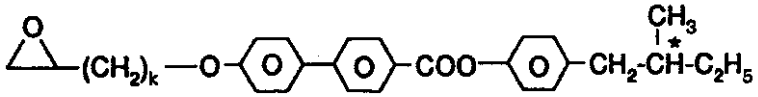
IIIa11



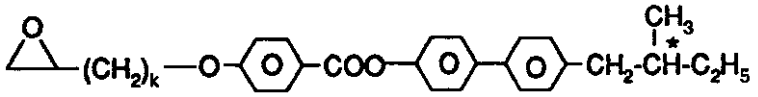
IIIa12



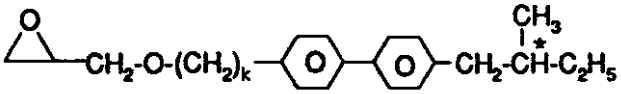
IIIa13



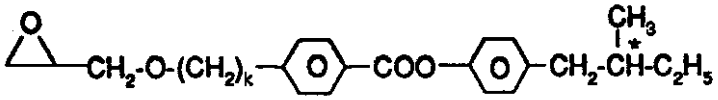
IIIa14



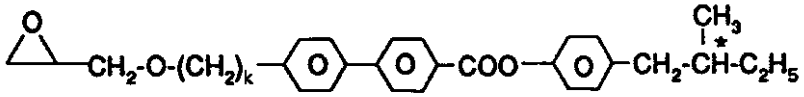
IIIa15



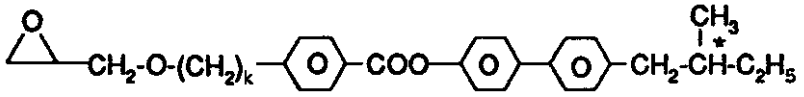
IIIa16



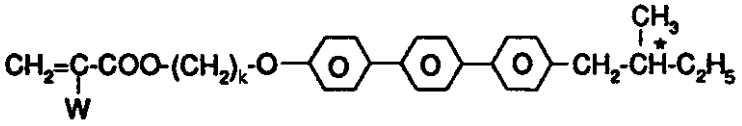
IIIa17



IIIa18



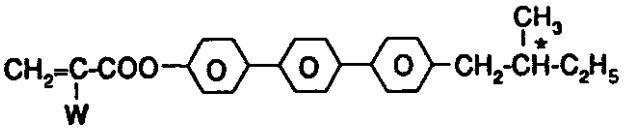
IIIa19



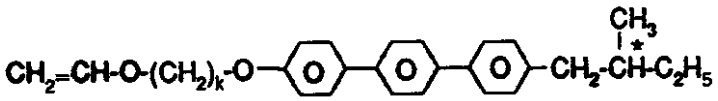
IIIa20

【００２８】

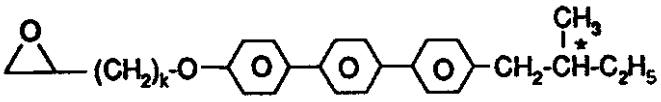
【化２０】



IIIa21



IIIa22



IIIa23

で表わされる各化合物であり、上式中、Ｗは前掲の意味を有し、ｋは２－１０の間の整数であり、そしてフエニレン環は場合によってフッ素により置換される。式（１）ないし（４）から選ばれる構成要素からなる同様な低分子量メソーゲン性化合物は公知であるか、又は公知の方法、例えば、

１）ＧＢ１５５６９９４，ＧＢ１５９２１６１及びＧＢ１６０３０７６

２）ＧＢ１６０３０７６

３）ＥＰ０１６８０４３

４）ＷＯ９４／００５３２

の各方法に類似して製造できる。

【００２９】

式Ｉは、下記式Ｉａ－Ｉｊの２個の環を有するキラル反応性液晶状化合物を包含し、

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｈｅ－$C^*$－$R^5$　Ｉａ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｙｄ－$C^*$－$R^5$　Ｉｂ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｙｒ－$C^*$－$R^5$　Ｉｃ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｈｅ′－$R^5$　Ｉｄ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｙｄ－$R^5$　Ｉｅ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｙｒ－$R^5$　Ｉｆ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ′－Ｚ－Ｐｈｅ′－$C^*$－$R^5$　Ｉｇ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ－Ｚ－Ｐｙｄ－$C^*$－$R^5$　Ｉｈ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ－Ｚ－Ｐｙｄ－$C^*$－$R^5$　Ｉｉ

Ｒ－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ－$C^*$－Ｐｈｅ－$R^5$　Ｉｊ

さらに下記式Ｉｋ－Ｉｙの３個の環を有する化合物を包含する。

【００３０】

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｈｅ″－Ｐｈｅ″－$C^*$－$R^5$　Ｉｋ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｙｄ－Ｐｈｅ″－$C^*$－$R^5$　Ｉｌ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｙｒ－Ｐｈｅ″－$C^*$－$R^5$　Ｉｍ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｈｅ″－Ｐｙｄ－$C^*$－$R^5$　Ｉｎ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｈｅ″－Ｐｙｒ－$C^*$－$R^5$　Ｉｏ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ－$C^*$－Ｐｈｅ″－Ｐｈｅ″－$R^5$　Ｉｐ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｙｄ－Ｐｈｅ″－$R^5$　Ｉｑ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｙｒ－Ｚ－Ｐｈｅ″－$R^5$　Ｉｒ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｈｅ″－Ｐｙｄ－$R^5$　Ｉｓ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｐｈｅ′－$C^*$－Ｐｈｅ′－Ｚ－Ｐｙｒ－$R^5$　Ｉｔ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ′－Ｚ－Ｐｈｅ″－Ｐｈｅ″－$C^*$－$R^5$　Ｉｕ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ′－$C^*$－Ｐｙｒ－Ｐｈｅ″－$R^5$　Ｉｖ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ′－$C^*$－Ｐｙｒ－Ｐｈｅ′－$R^5$　Ｉｗ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ′－$C^*$－Ｐｈｅ″－Ｐｙｄ′－$R^5$　Ｉｘ

$R^4$－Ｐ－Ｘ－Ｎａｐ′－Ｚ－Ｐｈｅ′－Ｐｙｒ－$C^*$－$R^5$　　Ｉｙ

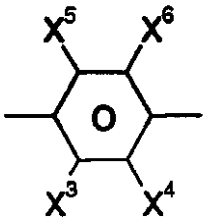
但し、上記式中、$R^4$，$R^5$，Ｐ，Ｘ及び$C^*$は前掲の意味を有し、Ｐｙｄはピリミジン－２，５ジイルを表わし、そしてＰｙｒはピリジン－２，５－ジイルを表わし、Ｚは－ＣＯ－Ｏ－，－Ｏ－ＣＯ－，－$CH_2$Ｏ－，－Ｏ$CH_2$－，$CH_2$$CH_2$－，－Ｃ＝Ｃ－又は単結合を表わす。

【００３１】

式Ｉａ－Ｉｙの化合物において、Ｐｈｅ′は下記式：

【００３２】

【化２１】

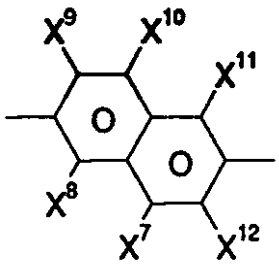


で示される１，４－フエニレン基を表わし、式中、$X^3$－$X^6$は各々独立にＨ，ハロゲン又はメチルを表わす。

式Ｉａ－Ｉｙの化合物において、Ｐｈｅ″は置換されていないか、ＣＮ又はハロゲンによってモノー又はポリー置換された１，４－フエニレン基であり、そして式Ｉｇ－Ｉｊ及びＩｕ－Ｉｙにおいて、Ｎａｐ′は下記式

【００３３】

【化２２】



で示されるナフタリン－２，６－ジイル基であり、このものは置換されていないものか、又は$X^7$－$X^{12}$のうちの４個以下は各々独立にハロゲンであって他のＸはＨを示すものを表わす。

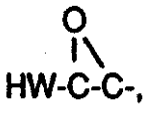
式Ｉａ－Ｉｔの化合物が好ましく、特に好ましいものは式Ｉａ－Ｉｆ，Ｉｋ－Ｉｔの化合物であり、さらに好ましいものは式Ｉａ，Ｉｄ，Ｉｋ，Ｉｐ及びＩｑの化合物である。

【００３４】

式Ｉａ－Ｉｙの化合物において、$R^4$は$CH_2$＝ＣＷ－ＣＯＯ－，$CH_2$＝ＣＨ－Ｏ－，下記式：

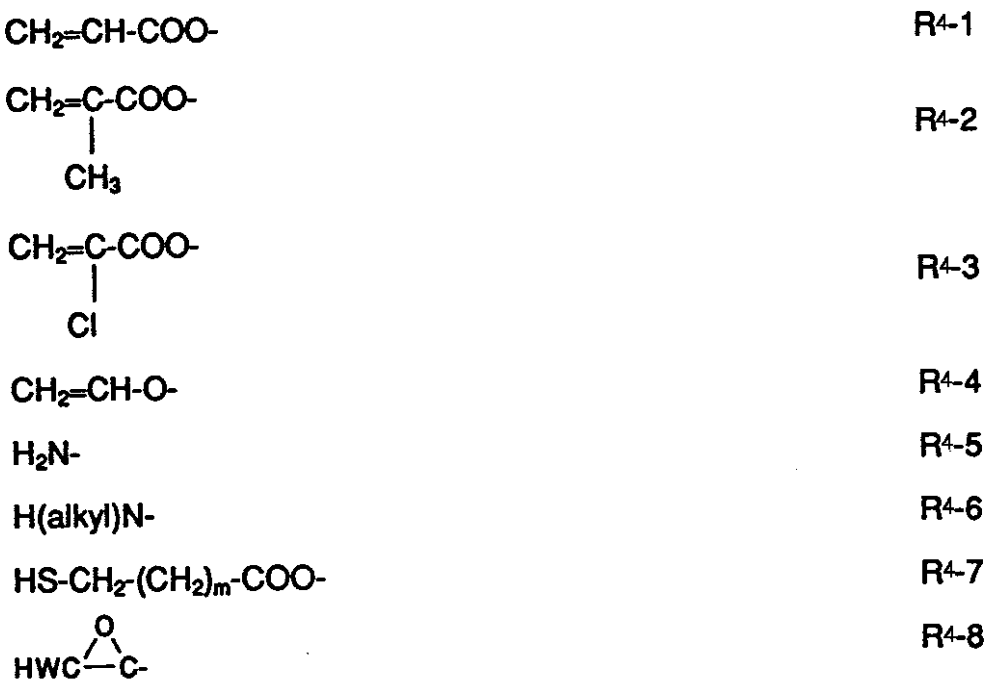
【００３５】

【化２３】



ＨＷＭ－，ＨＳ－$CH_2$－（$CH_2$）$_m$－ＣＯＯ－であり、式中ＷはＨ，Ｃｌ又は炭素原

子数１－５のアルキルであり、ｍは１－７である。
好ましくは、$R^4$ はビニルエーテル基、アクリレート基、アミノ基又はメルカプト基であり、特に好ましい$R^4$ は以下の意味を有するものである。
【００３６】
【化２４】




上記式中、（ａｌｋｙｌ）は$C_1$ －$C_3$ のアルキルを示し、ｍは１－５である。
式Ｉａ－Ｉｙの化合物において、スペーサー型基Ｐは炭素原子数２４以下のアルキレンであり、１個以上の非隣接$CH_2$ 基がＯによって置き換えられることもできる。
【００３７】
Ｐがアルキレンの場合は、Ｐは直鎖状又は分岐鎖状であってよい。特に好ましいＰは、エチレン，プロピレン，ブチレン，１－メチル－プロピレン，２－メチル－プロピレン，ペンチレン，１－メチル－ブチレン，２－メチル－ブチレン，ヘキシレン，２－エチル－ブチレン，１，３－ジメチル－ブチレン，ヘプチレン，１－メチルヘキシレン，２－メチルヘキシレン，３－メチルヘキシレン，４－メチルヘキシレン，５－メチルヘキシレン，６－メチルヘキシレン，オクチレン，３－エチル－ヘキシレン，ノニレン，１－メチル－オクチレン，２－メチルオクチレン，７－メチルオクチレン，デシレン，ウンデシレン，ドデシレン，２－メチルウンデシレン，２，７，５－トリメチル－ノニレン又は３－プロピル－ノニレンである。
【００３８】
Ｐがモノー又はポリオキサアルキレンの場合、Ｐは直鎖状又は分岐鎖状であってよい。特にＰは、１－オキサ－エチレン，１－オキサ－プロピレン，２－オキサプロピレン，１－オキサ－ブチレン，２－オキサブチレン，１，３－ジオキサブチレン，１－オキサ－ペンチレン，２－オキサ－ペンチレン，３－オキサ－ペンチレン，２－オキサ－３－メチル－ブチレン，１－オキサヘキシレン，２－オキサ－ヘキシレン，３－オキサ－ヘキシレン，１，３－ジオキサ－ヘキシレン，１，４－ジオキサ－ヘキシレン，１，５－ジオキサ－ヘキシレン，１－オキサ－ヘプチレン，２－オキサ－ヘプチレン，１，３－ジオキサ－ヘプチレン，１，４－ジオキサ－ヘプチレン，１，５－ジオキサ－ヘプチレン，１，６－ジオキサ－ヘプチレン，１，３，５－トリオキサ－ヘプチレン，１－オキサ－オクチレン，２－オキサ－オクチレン，３－オキサ－オクチレン，４－オキサ－オクチレン，１，３－ジ

オキサ－オクチレン，１，４－ジオキサ－ノニレン，１，４－ジオキサ－デシレン，１，４－ジオキサ－ウンデシレン及び１，３，５－トリオキサ－ドデシレンである。

【００３９】

Ｘは－Ｏ－，－Ｓ－，－ＣＯＯ－，－ＯＣＯ－又は単結合であり、特に－Ｏ－，－ＣＯＯ－，－ＯＣＯ－又は単結合である。Ｘが－Ｏ－，－Ｓ－，又は－ＯＣＯ－である場合、Ｑの隣接$CH_2$－基は－Ｏ－によって置き換えられない。

Ｚは好ましくは－ＣＯＯ－，－ＯＣＯ－，－$CH_2$ $CH_2$－又は単結合であり、特に－ＣＯ－Ｏ－又は単結合である。

【００４０】

$R^5$ は未置換、ハロゲンによってモノー又はポリ置換された炭素原子数１５以下のアルキルラジカルであり得、それは又、これらのラジカル中の１つ以上の$CH_2$ 基が、各々の場合互いに独立に、－Ｏ－，－Ｓ－，－ＣＯ－，－ＯＣＯ－，－ＣＯＯ－又は－Ｏ－ＣＯＯ－によって、置き換えられることもできる。このとき、酸素原子は直接互いに連結しないような状態で置換される。

【００４１】

$R^1$，$R^2$，$R^3$ 及び／又は$R^5$ が各独立にアルキルラジカル又はアルコキシラジカルであるときは、直鎖状又は分岐鎖状であり得る。好ましくは、それは炭素原子数２，３，４，５，６，７又は８を有する直鎖状であり、したがって、エチル，プロピル，ブチル，ペンチル，ヘキシル，ヘプチル，オクチル，エトキシ，プロポキシ，ブトキシ，ペントキシ，ヘキソキシ，ヘプトキシ又はオクトキシ，そしてさらに、メチル，ノニル，デシル，ウンデシル，トリデシル，テトラデシル，ペンタデシル，メトキシ，ノノキシ，デコキシ，ウンデコキシ，ドデコキシ，トリデコキシ又はテトラデコキシが好ましい。

【００４２】

$R^1$，$R^2$，$R^3$ 及び$R^5$ が互いに独立にオキサアルキルであるときは、直鎖状の２－オキサプロピル（＝メトキシメチル），２－オキサブチル（＝エトキシメチル）又は３－オキサブチル（＝２－メトキシエチル），２－，３－又は４－オキサペンチル，２－，３－，４－又は５－オキサヘキシル，２－，３－，４－，５－又は６－オキサヘプチル，２－，３－，４－，５－，６－又は７－オキサオクチル，２－，３－，４－，５－，６－，７－又は８－オキサノニル，２－，３－，４－，５－，６－，７－，８－又は９－オキサデシルが好ましい。

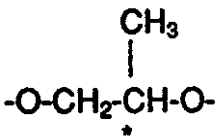
【００４３】

好ましいキラルラジカル－$C^*$ －$R^5$ は、互いに独立に、２－ブチル（＝１－メチルプロピル），２－メチルブチル，２－メチルペンチル，３－メチルペンチル，２－エチルヘキシル，２－プロピルペンチル，２－オクチル，特に、２－メチルブチル，２－メチルブトキシ，２－メチルペントキシ，３－メチルペントキシ，２－エチルヘキソキシ，１－メチルヘキソキシ，２－オクチルオキシ，２－オキサ－３－メチルブチル，３－オキサ－４－メチルペンチル，４－メチルヘキシル，２－ノニル，２－デシル，２－ドデシル，６－メチルオクトキシ，６－メチルオクタニルオキシ，５－メチルヘプチルオキシカルボニル，２－メチルブチリルオキシ，３－メチルバレリルオキシ，４－メチルヘキサノイルオキシ，２－クロロプロピオニルオキシ，２－クロロ－３－メチルブチリルオキシ，２－クロロ－４－メチルバレリルオキシ，２－クロロ－３－メチルバレリルオキシ，２－メチル－３－オキシペンチル，２－メチル－３－オキサヘキシル，１－メトキシプロピル－２－オキシ，１－エトキシプロピル－２－オキシ，１－プロポキシプロピル－２－オキシ，１－ブトキシプロピル－２－オキシ，２－フルオロオクチルオキシ，２－フルオロデシルオキシである。

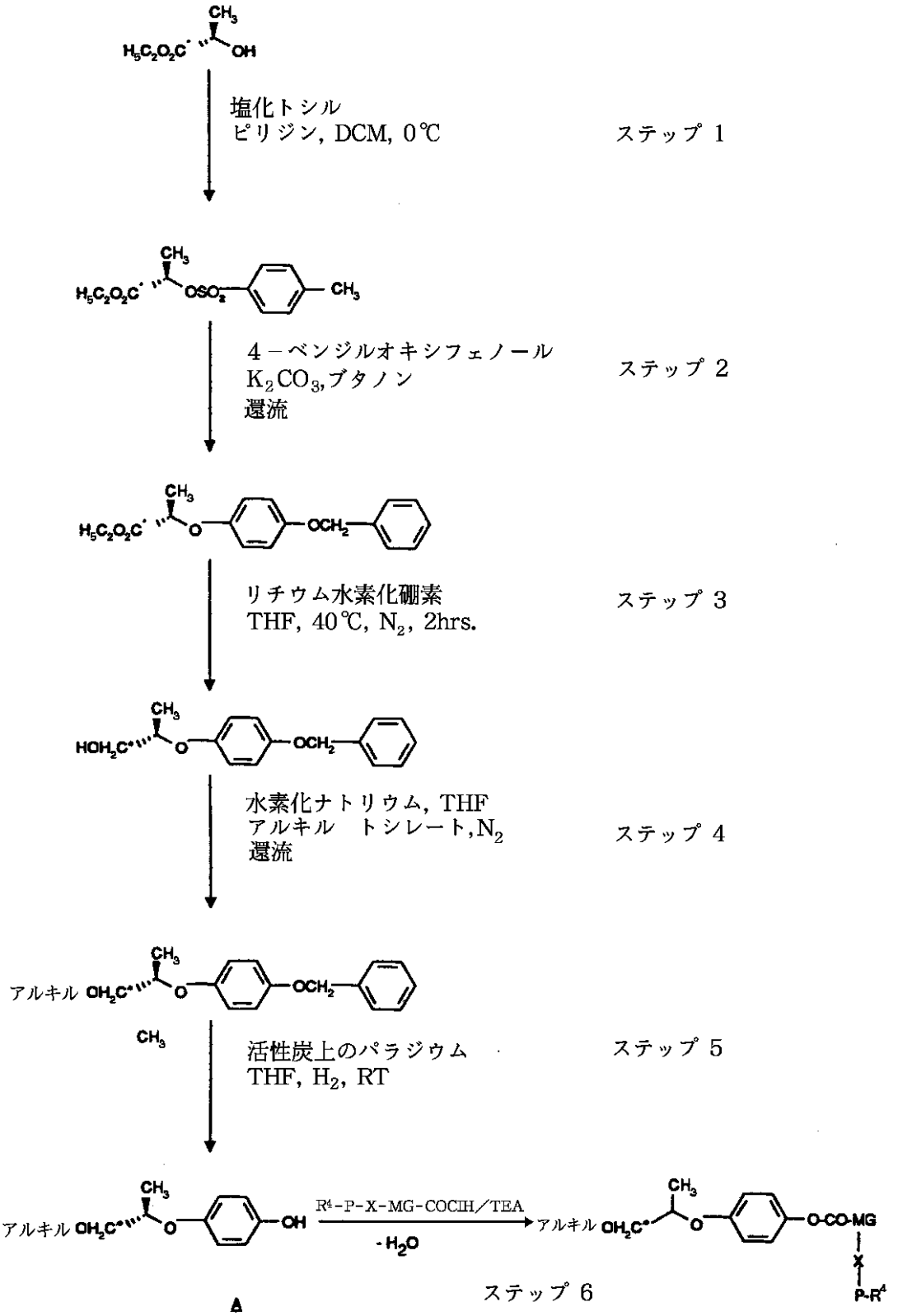
【００４４】

$R^5$ は、前述の$R^4$ －Ｐ－Ｘに対して掲げた意味のうちの１つをもつこともできる。$R^5$ が場合によって置換されたアルキルラジカルであるときは、$R^4$ は好ましくはビニル又はアクリレート基であり、一方、$R^5$ が$R^4$ －Ｐ－Ｘであるときは、$R^4$ に対して前掲したすべての意味を有する$R^4$ が好ましい。

【００４５】
式Ｉの化合物は一部新規であり、一部は例えばＥＰ０３９９２７９又はＵＳＰ５，２５２，２５１から公知である。しかし、これらの特許は強誘電性液晶状ポリマーに関するものであり、重合した物質がネットワークを形成する物質とか二官能反応性キラル化合物について、さらにはキラルビニルエーテル誘導体についての示唆は何ら含まれていないのである。
【００４６】
Ｇ．Ｇａｌｌｉ，ｅｔ　ａｌ．はＭａＫｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．１８７，２８９－２９６（１９８６）に、サーモクロミックな挙動を示さない、３－メチルヘキシル－１，６－ジオールに基くキラルビスアクリレートについて記載している。
【００４７】
Ｃ＊が次式：
【００４８】
【化２５】



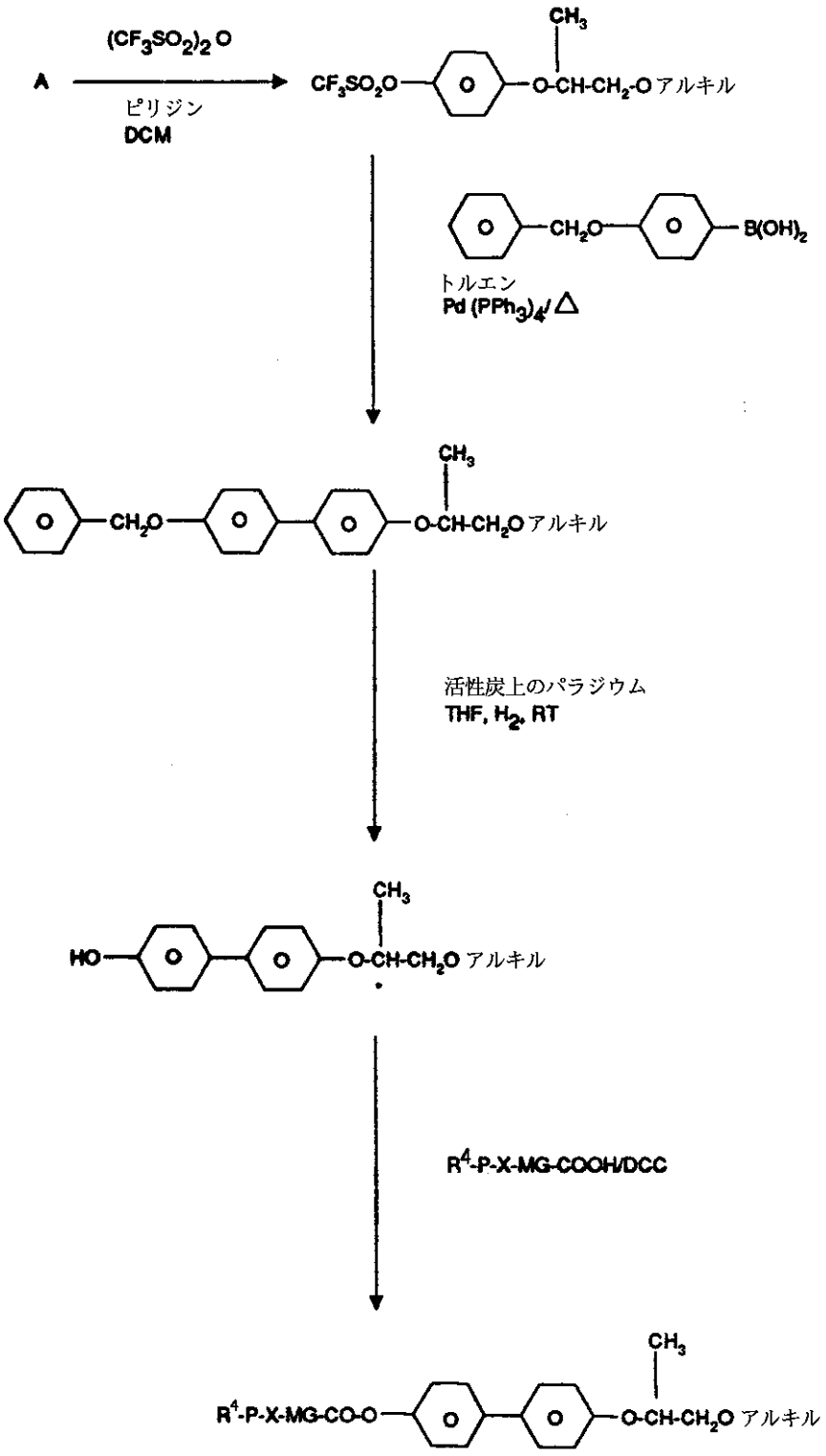
の基である式Ｉの化合物は、次のスキーム１又は２に従ってつくられる：
スキーム１
【００４９】
【化２６】




スキーム２

【００５０】

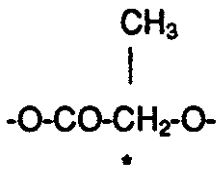
【化２７】




C* が次式：

【００５１】

【化２８】

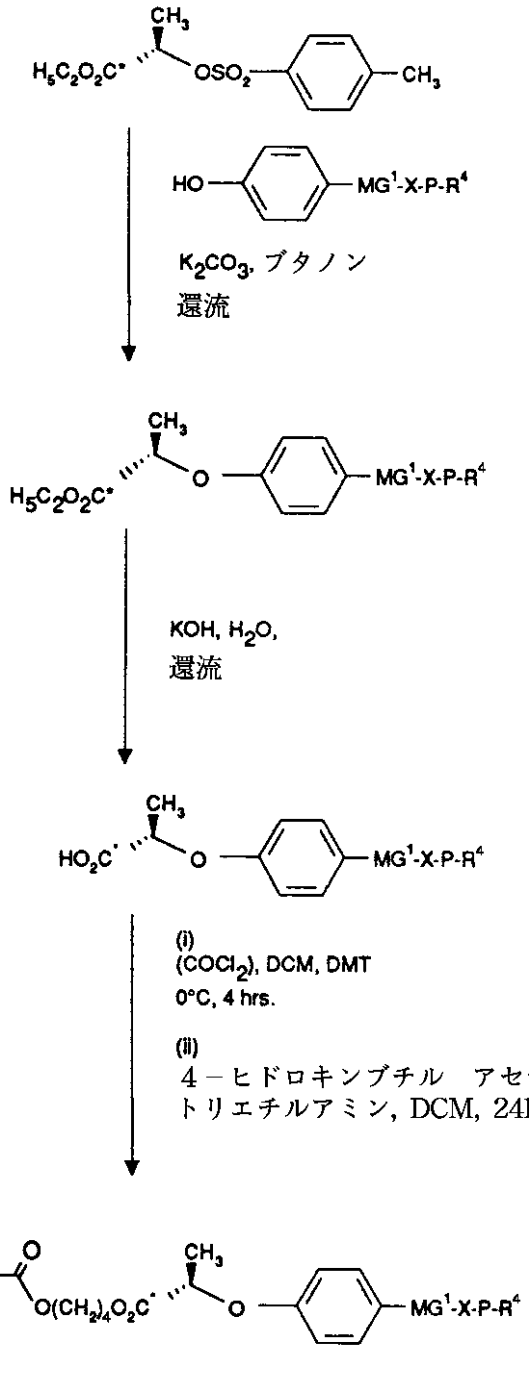


の基である式Ｉの化合物は次のスキーム３及び４に従ってつくられる：

スキーム３

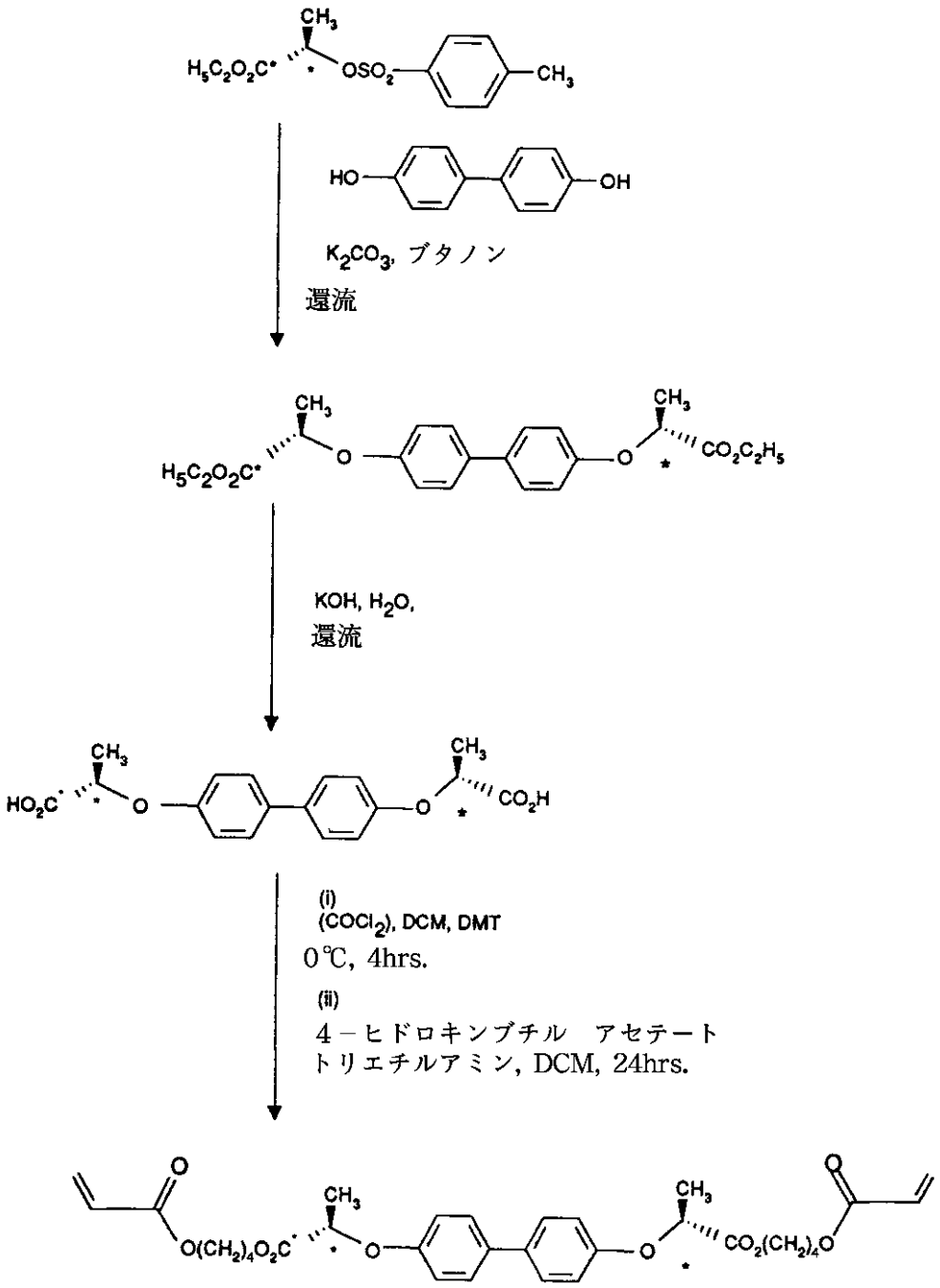
【００５２】

【化２９】



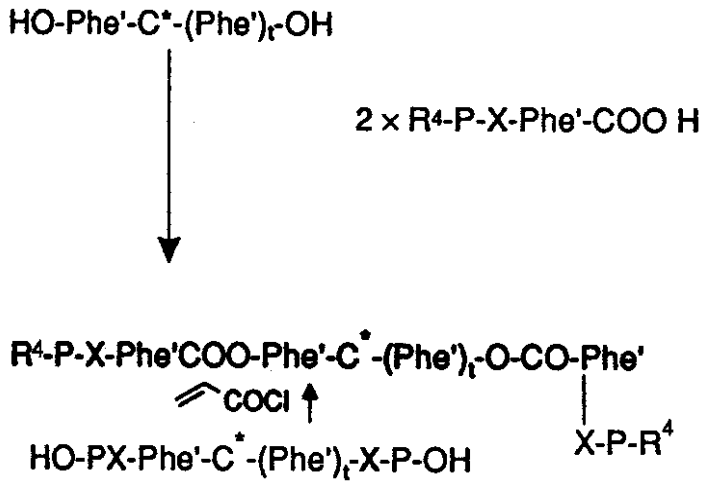

スキーム４

【００５３】
【化３０】




本発明の二官能反応性キラル化合物は、対応するジオールを適当なアクリレート又はビニルエーテルによりエーテル化又はエステル化することによってつくられる：

【００５４】
【化３１】

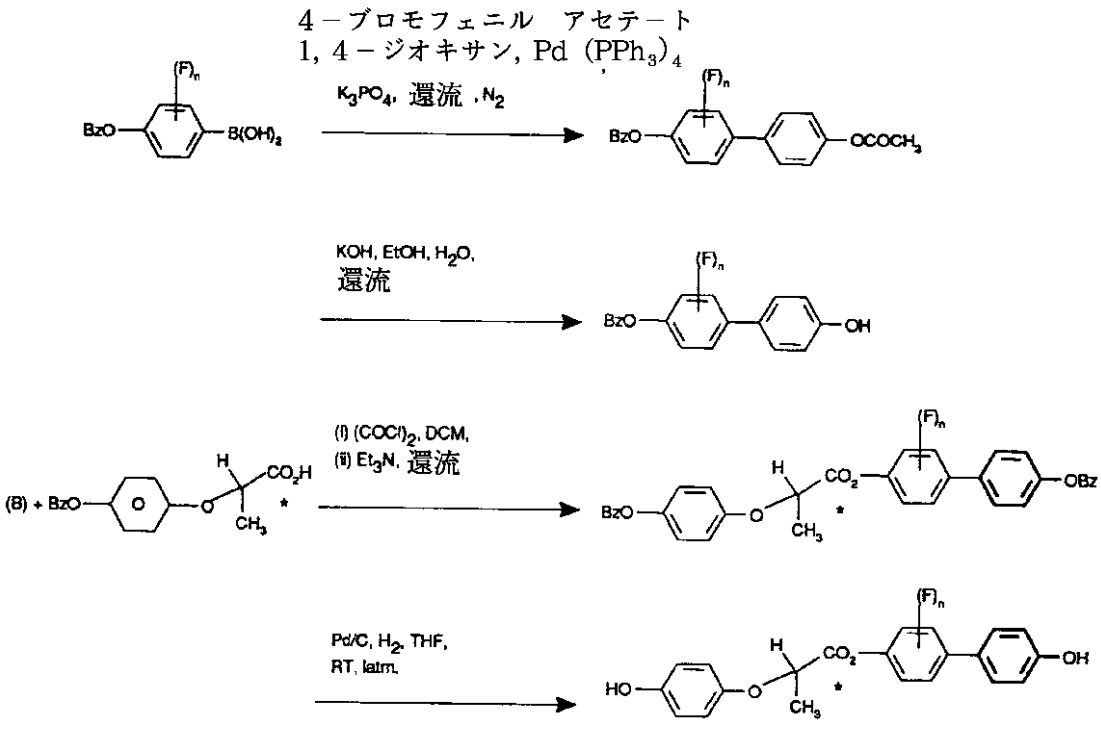



上記対応するジオールは次のスキーム５－８に従ってつくられる：

スキーム５

【００５５】

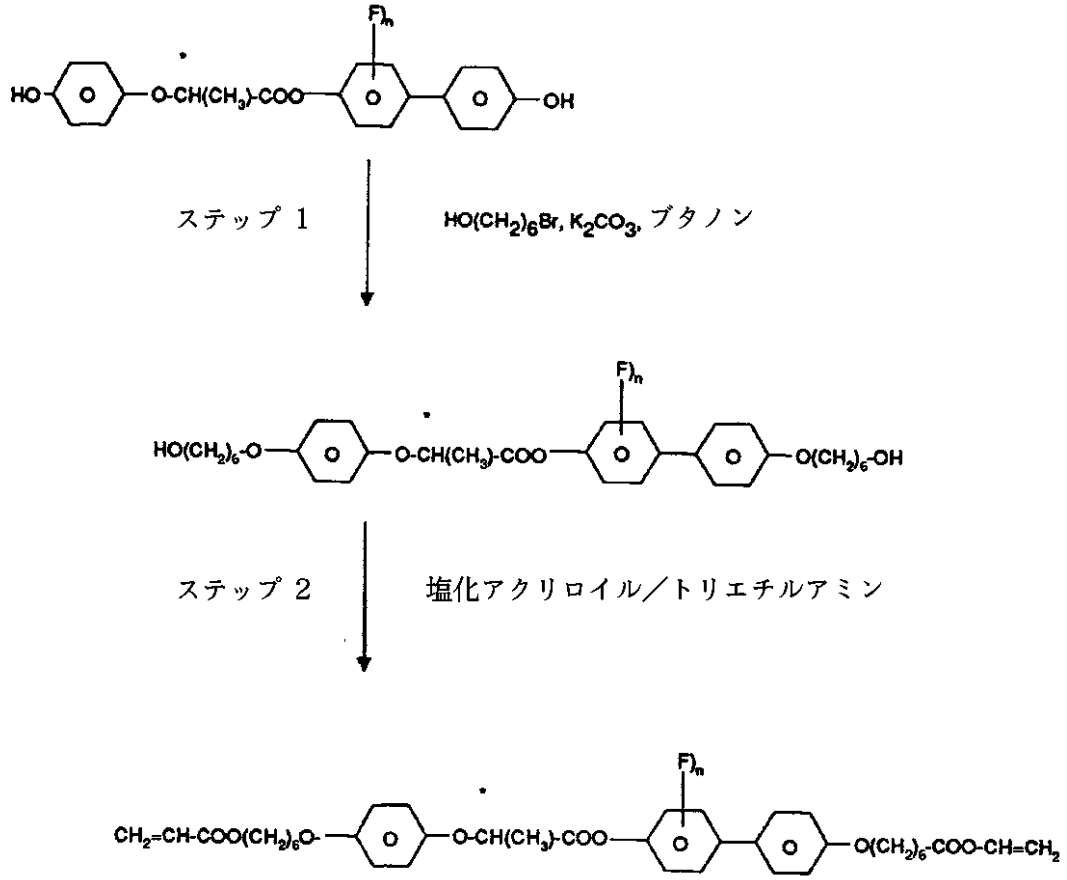
【化３２】




スキーム６

【００５６】

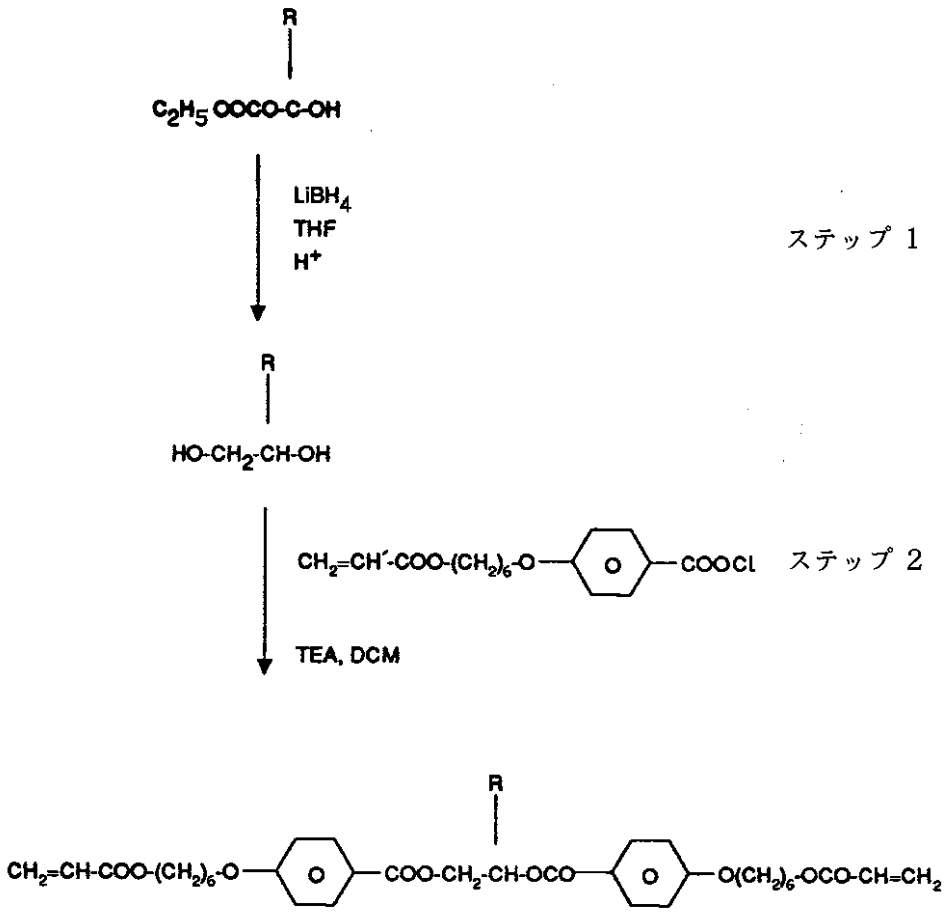
【化３３】




スキーム７

【００５７】

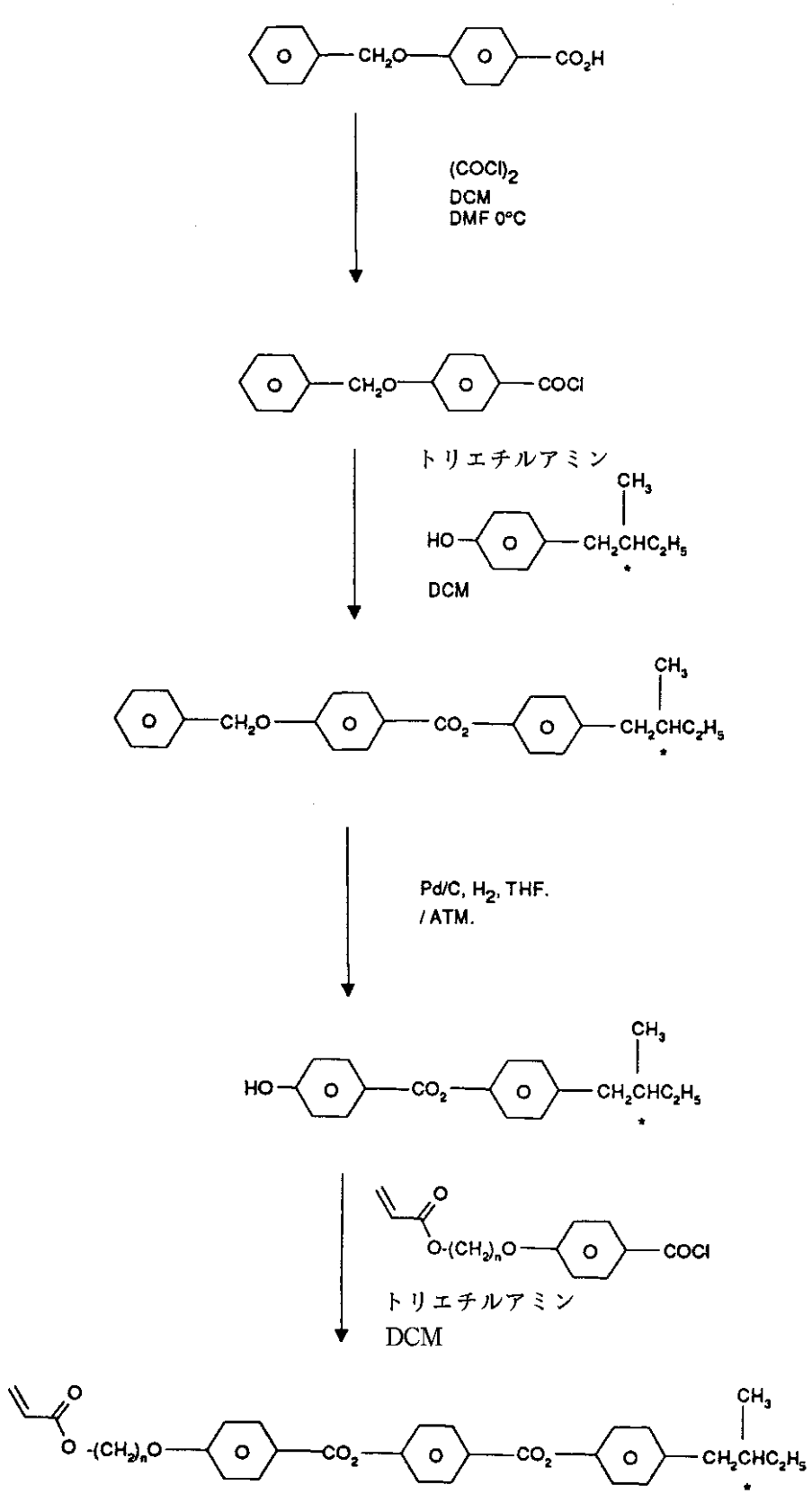
【化３４】




スキーム８

【００５８】

【化３５】

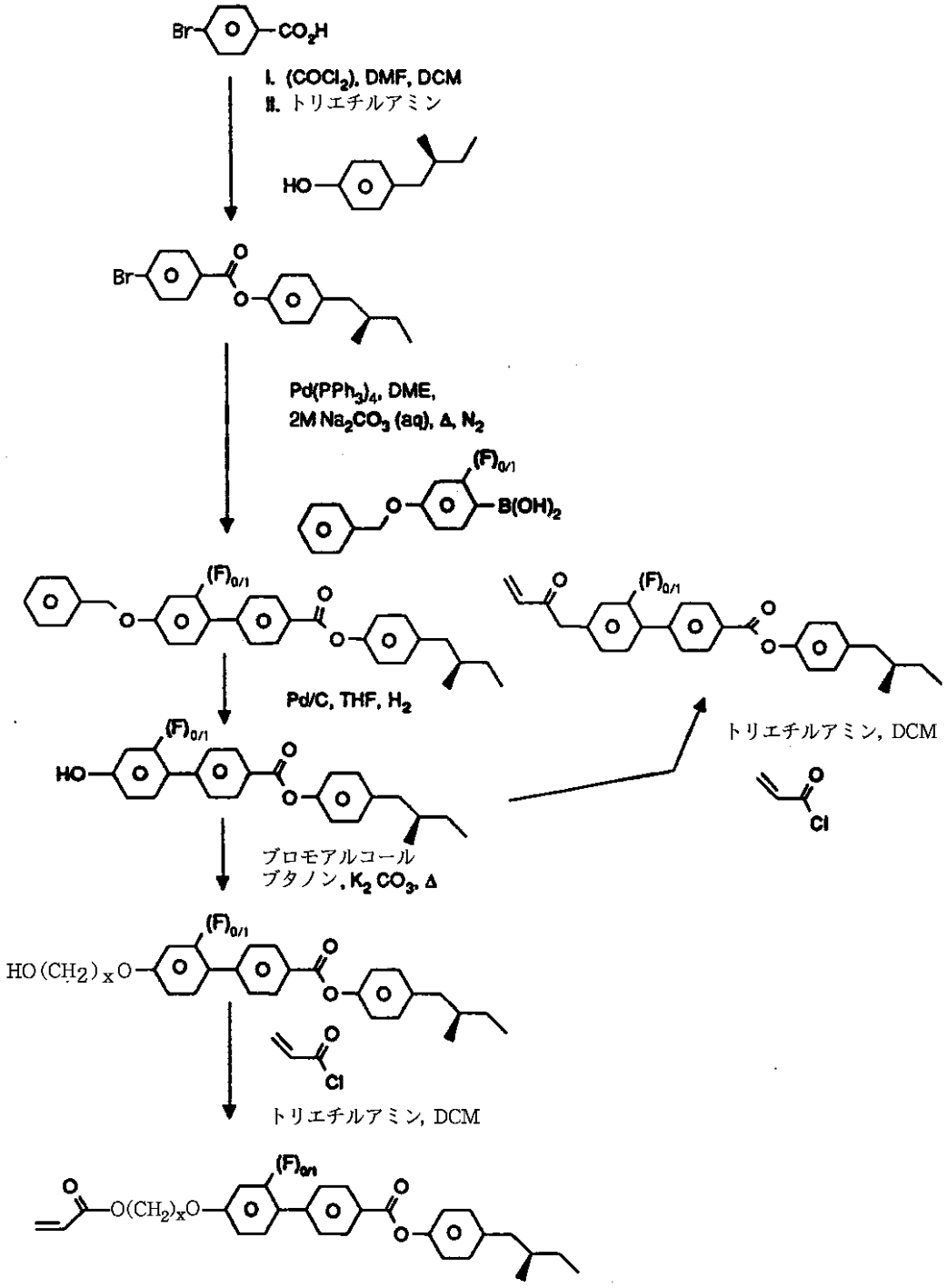



好ましい化合物の製造を次のスキーム９－１３に示す。式中ｘおよびｙはそれぞれ独立に２－１０、好ましくは６である。

スキーム９

【００５９】

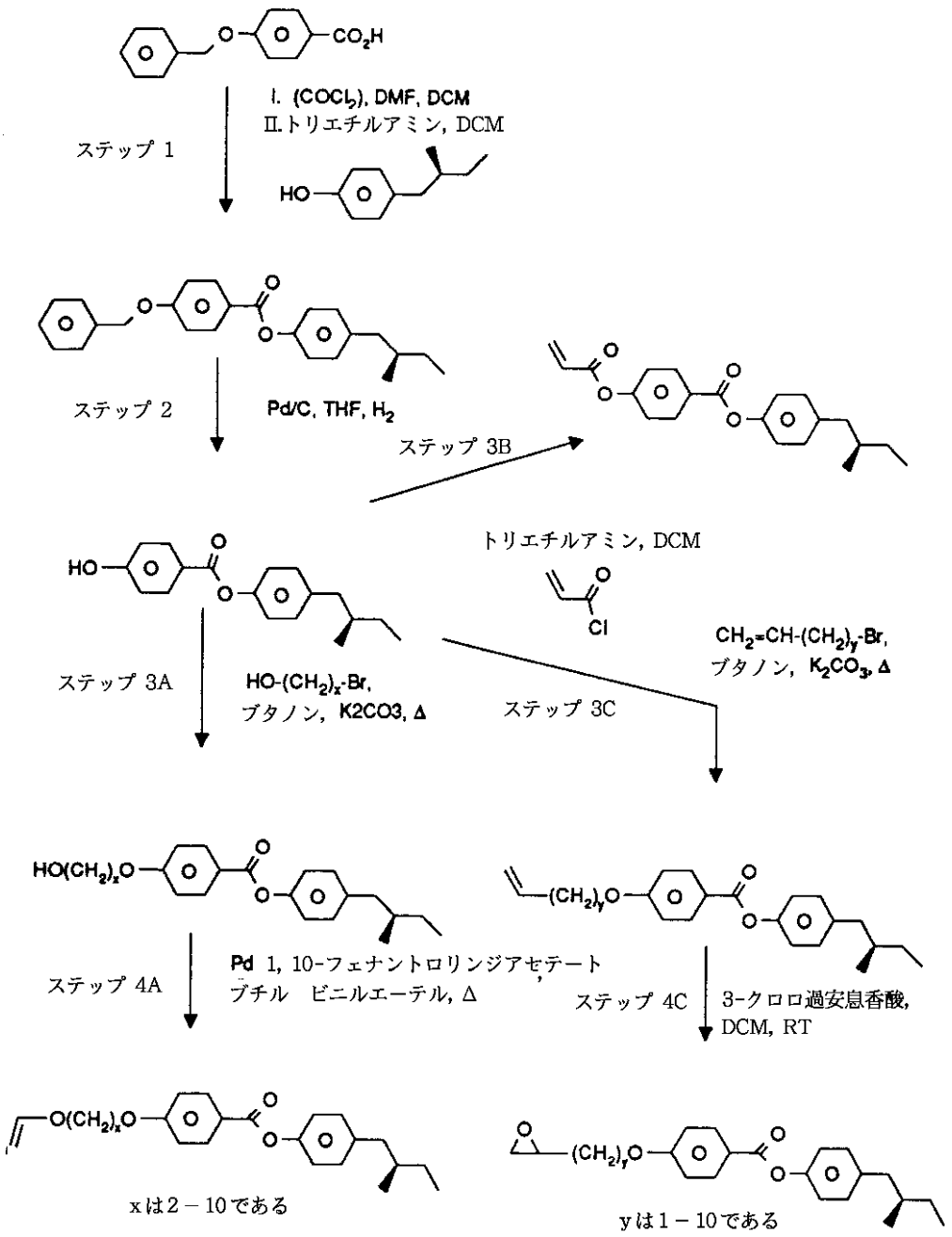
【化３６】




スキーム１０

【００６０】

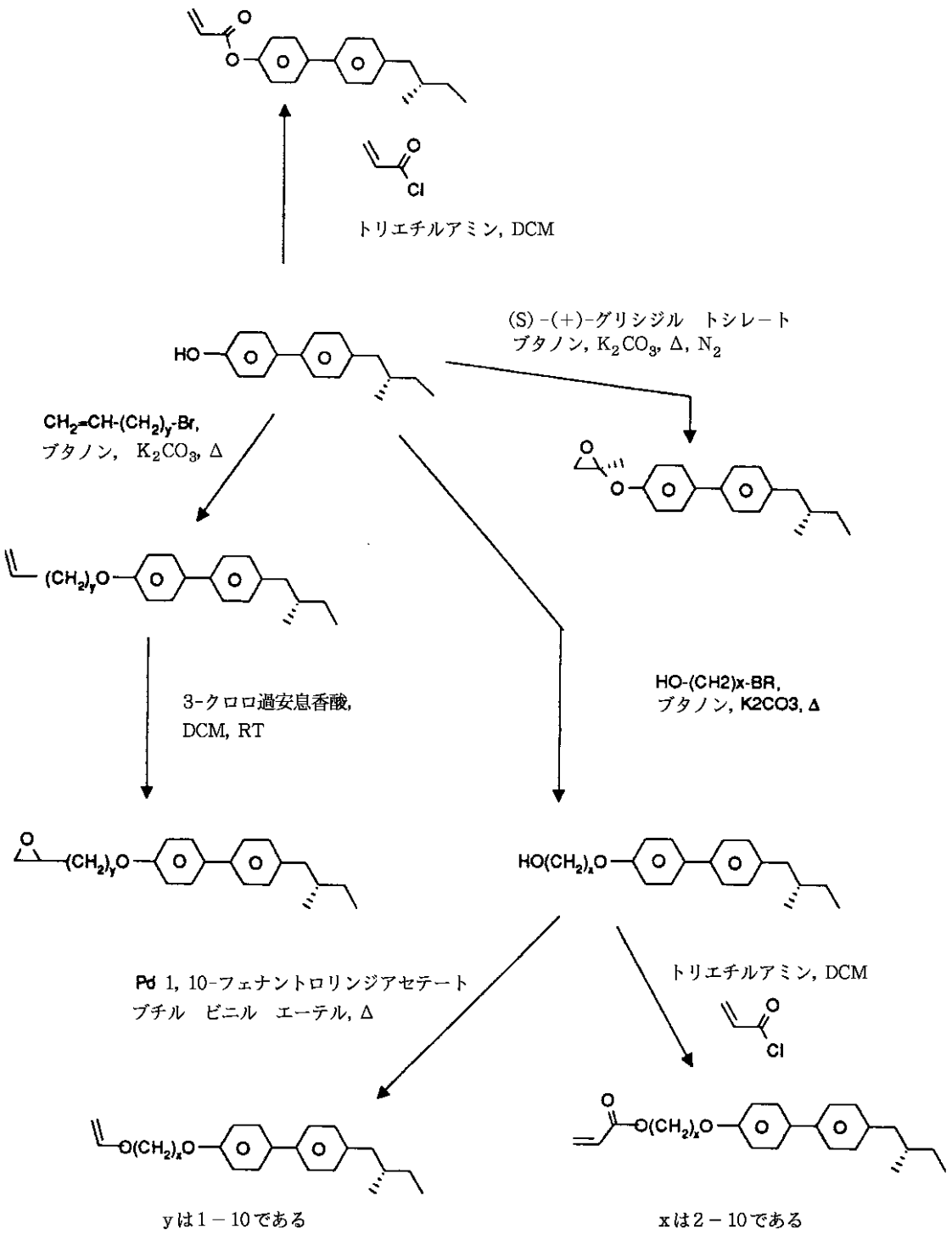
【化３７】




スキーム１１

【００６１】

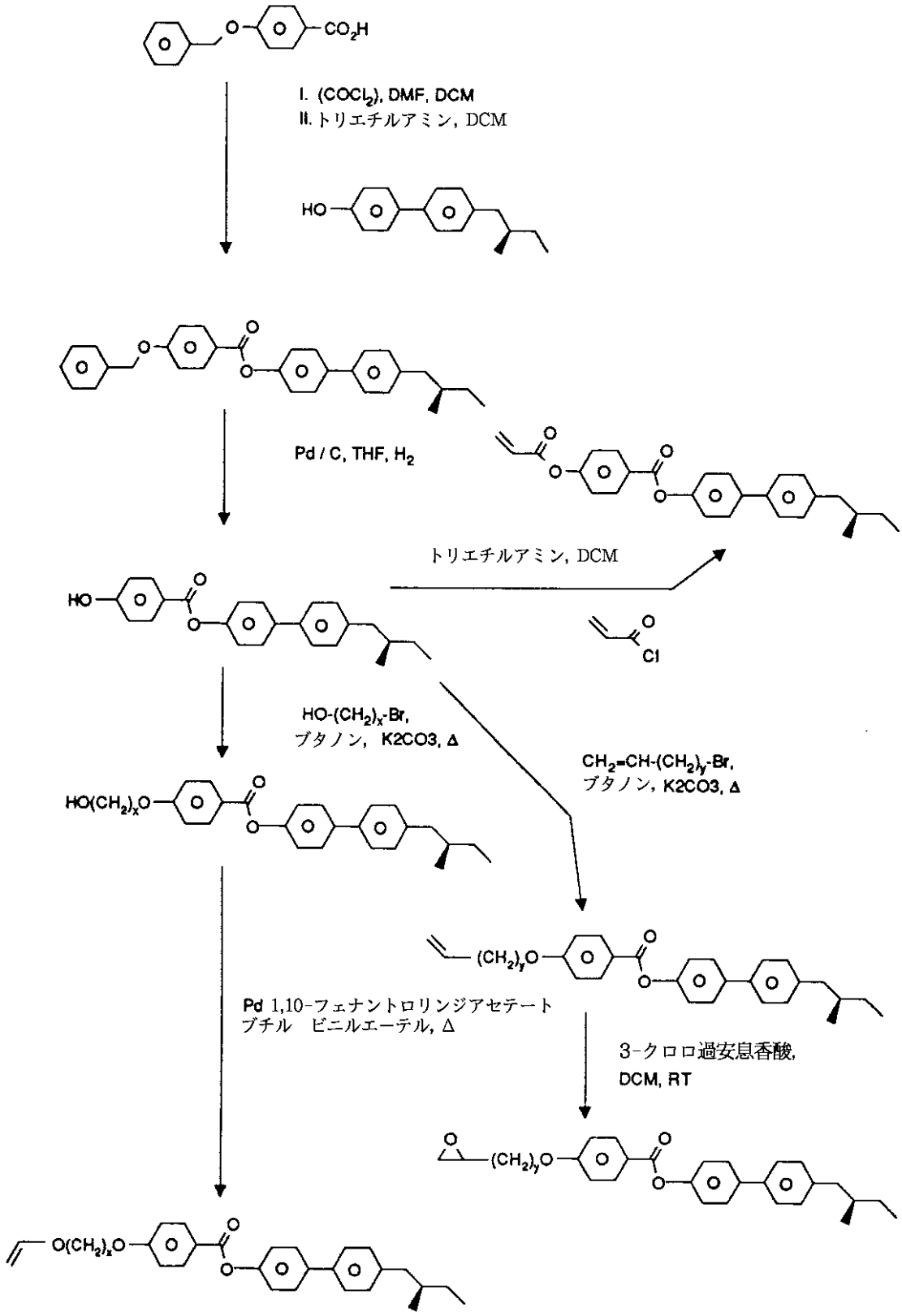
【化３８】




スキーム１２

【００６２】

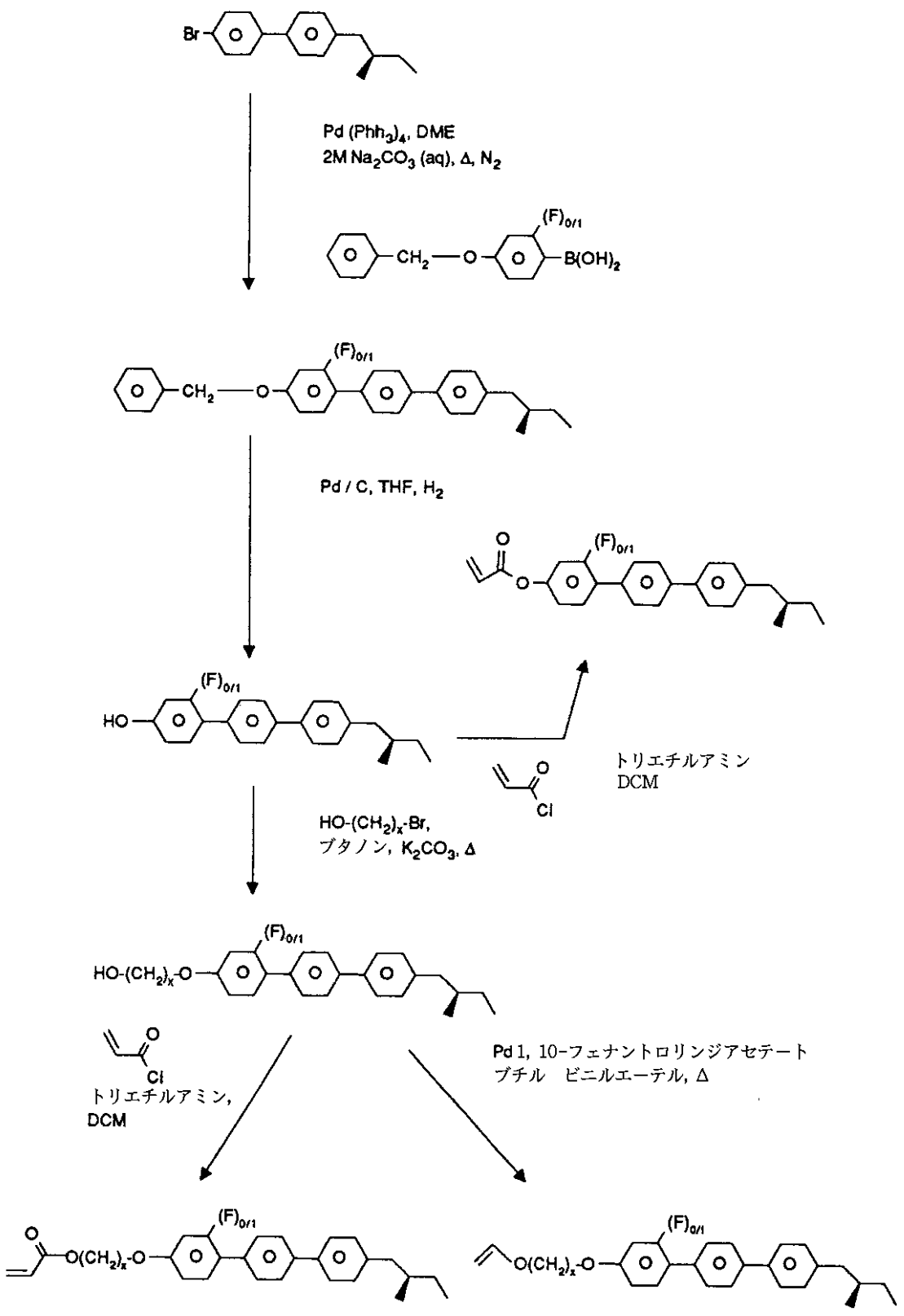
【化３９】




スキーム１３

【００６３】

【化４０】




本発明のディスプレイは、光透過性の２個の対向するプレート、（以後基板と称する）、を備え、そして、対向する両面上に電極をもち、該電極は例えば$In_2O_3$ $SnO_2$からつくられている。この電極上には、例えば、ラビングされたポリイミド又はポリアミドの配向層が設けられており、この手段によって本発明の液晶状物質が両電極間に均一に配向し得る。セルは、このようにして形成され、かつ、すき間を例えばリング形状の部材によって密閉する電極を備えた基板をアレンジし、そしてこの基板とリングの間のスペースを本発明による液晶状物質で満たすことによってつくられる。実際には、上記リングの代り

にエポキシ化合物の接着層を使用することができる。

【００６４】

前記液晶状物質は、各電極層を設けた２個の基板間に毛管現象的に満たすことができ、次いで引続き、例えばＵＶ光による照射によって硬化される。このとき、光開始剤、例えばＩｒｇａｃｕｒｅ（商標）の存在下で行われるのが好ましい。これとは別の、可能ではあるが魅力の少ない技術は、ある基板上にＬＣ物質をコーティングし、続いて硬化させることからなる。このフィルムは剥すことができ、電極層が設けられた２個の基板間に配置される。また、前記ＬＣ物質を表面に使用した基板を電極層とすることもでき、したがって第２の電極層、場合によっては第２の基板、をコーティング後硬化させたフィルム上に設けることによって電気光学的システムを得ることができる。

【００６５】

本発明の電気光学的システムは光反射的又は光透過的に操作可能であり、したがって少くとも１つの電極及び、もし存在するなら、附随する基板は透明である。両システムとも慣習的に偏光子（Ｐｏｌａｒｉｚｅｒ）を含んでおらず、その結果非常に高い光伝達が得られ、したがって、例えばＴＮまたはＳＴＮセルのような従来の液晶システムと比較して、これらシステムの生産に際して顕著な技術簡素化となる。

【００６６】

一般に、正の誘電異方性を有するネマチック液晶が望ましい。その訳は、これらの混合物は、そのような混合物の薄いフィルムをホメオトロピック配向［オン（ｏｎ）状態の場（ｆｉｅｌｄ）］に、したがって澄んだ透明状態に見えるように、電気的に切替えることが必要な装置に使用されるからである。一方、オフ（ｏｆｆ）状態はセル内の配向によって決定され、通常均一（ホモジニアス）であり、これはフォーカルコニック（稍散乱）かグランジャン（着色）のいずれかの状態を与える。電圧の印加とその除去の方法によって、オフ状態の場で、着色したグランジャン状態か又は僅かに散乱するフォーカルコニック状態に切替えることができる。さらに、少量の液晶を加えることによって各々の状態を安定化することができ、一方の状態が着色（グランジャン組織）しているか又は本質的に透明かあるいは僅か光散乱（フォーカルコニック）している双安定装置を得ることができる。黒い背景に対して置かれた時は、着色と黒との間のコントラストがはっきりと見られる。

【００６７】

色は、次式に従ってコレステリックらせん構造のピッチ長さによって変る：

$I_{max} = n_0 P \sin\theta$

式中、$n_0$はＬＣの平均屈折率、Ｐはピッチの長さ、θは視角を表わす。

【００６８】

キラルなドーピング剤をネマチックホストに加えた時得られるピッチ長さは、ＬＣ分子の偏光能に依存する。ＬＣ分子の偏光性が大きければ大きい程得られるピッチ長さは狭く（より高いねじれ力）、したがって非極性ホストを使用することは、所与の色をつくりだすのに必要なキラルドーピング剤の量を著しく変え得る。

このキラル成分の“混合物”（ブレンド）の他の応用は、それらを反応性液晶（例えば式IIIの液晶）と混合し、薄いフィルムにコーティングでき、かつ、着色した薄いポリマーフィルムを得るためにＵＶ光によって重合できるキラル着色反応性ＬＣ混合物をつくることである。

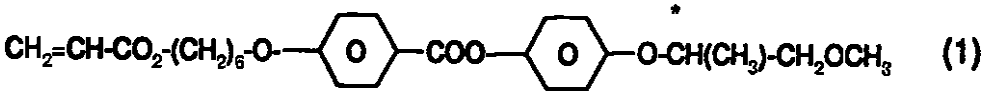
それは、前述のように、非反応性キラルＬＣを２０－３０％含有しており、それ故ポリマー含量は７０－８０％である。

【００６９】

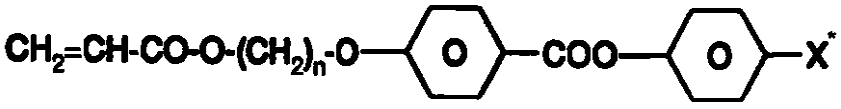
セルの厚さが増加するにつれて立上がり時間（ｒｉｓｅ　ｔｉｍｅ）が増加するが、減衰時間（ｄｅｃａｙ　ｔｉｍｅ）は一定に留まる。この減衰時間はネットワーク分子の量が増加するにつれて急速に減少する。それ故、考慮されるのはセルの厚さではなく、ネットワーク分子間の平均距離である。

このことが、通常のネマチックセルにおける減衰時間（数百ミリセコンド）と比較しての短い減衰時間を説明している。さらに特別に、数ミリセコンドの減衰時間を得ることがで

きる。
【００７０】
前記新規なキラル反応性液晶状化合物及び組成物は、種々の異なる光学的及び電気光学的応用に使用できるコレステリックフィルムをつくるのに非常に適している。
さらに、それらは装飾的使用のための着色フィルムとして有用である。それらのうちのあるものはサーモクロミズム（熱変色性）を示すので、温度指示計として使用でき、特に重合の程度によって可逆又は不可逆温度計として使うことができる。
【００７１】
【実施例】
本発明に従う液晶状物質の製造についての以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。
【００７２】
メソーゲン相を次のように略号をつける：
Ｋ　　結晶状
Ｎ　　ネマチック
Ｓ　　スメチック
ＢＰ　　ブルーフェーズ（青色相）
$N^*$　　キラルネマチック（コレステリック）
ＨＴＰ　　らせんねじり力
【００７３】
［実施例１］
式（１）：
【００７４】
【化４１】

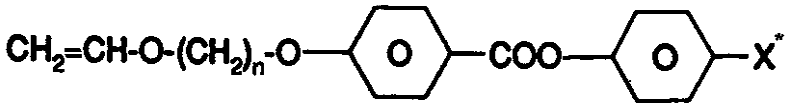


で表わされるキラル反応性液晶状化合物を、スキーム１に示した一連の反応ステップを経由して製造した。
スキーム１のステップ６において、ステップ５で得られた１モルのフエノール及び１．１モルの塩化ベンゾイルを１リットルのジクロルメタン中に溶解させる。１．１モルのトリエチルアミンを加え、この混合物を室温で３時間攪拌する、Ｋ５０．８（$S_A$ －９）１．
類似的に以下の化合物が得られる：
【００７５】
【化４２】



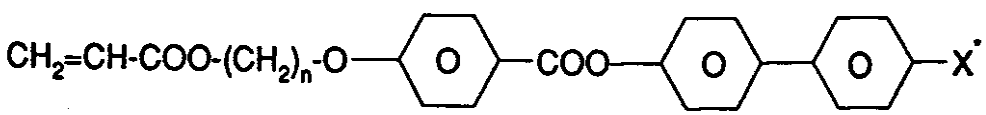
| X* | n | 相転移 [℃] |
|---|---|---|
| $-OC^*H(CH_3)-CH_2-OCH_3$ | 4 | K3 4 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-CH_2-OCH_3$ | 2 | K7 3 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-C_6H_{13}$ | 6 | K5 5 ($S_A$ −4) 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-C_6H_{13}$ | 4 | K3 0 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-C_6H_{13}$ | 2 | K6 5 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 6 | K6 7 ($S_A$ −8) 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 4 | K4 3. 5 1 |
| $-OC^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 2 | K6 4 1 |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 6 | K3 5 ($S_A$ −8) 1 |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 5 | K3 8 ($S_A$ +1. 5) 1 |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 4 | K4 4 1 |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 3 | K4 8 1 |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 2 | K5 1 1 |

【００７６】
【化４３】



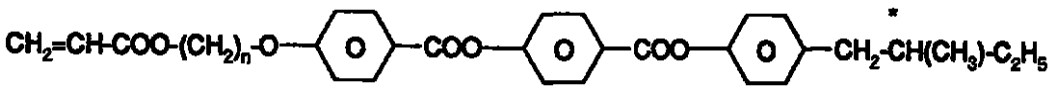

| X* | n | 相転移 [℃] |
|---|---|---|
| $-OC^*H(CH_3)-CH_2-OCH_3$ | 6 | |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 6 | K5 2 ($S_A$ 3 1. 8 N* 3 7, 6) 1 |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 4 | |
| $-CH_2C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 2 | |

【００７７】
【化４４】



| X* | n | 相転移 [℃] |
|---|---|---|
| $-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 6 | K81(S65)N* 131BP131.31 |
| $-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 5 | K74(S59.3)N* 138.8BP139.2 |
| $-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 4 | K89.5(S56.5)N* 135.3BP135.91 |
| $-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 3 | K87(S60)N* 142.8BP143.2 |
| $-CH_2-C^*H(CH_3)-C_2H_5$ | 2 | K86(S55.7)N* 125.2BP125.71 |
| $-OC^*H(CH_3)-CH_2OCH_3$ | 6 | |

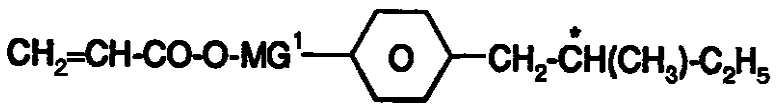
【００７８】
【化４５】



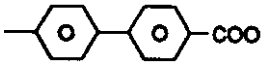
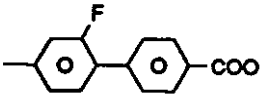
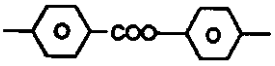

（スキーム８によって製造）

| n | 相転移 [℃] |
|---|---|
| 2 | |
| 4 | |
| 6 | K83SA108.8N* 139.5BP139.81 |

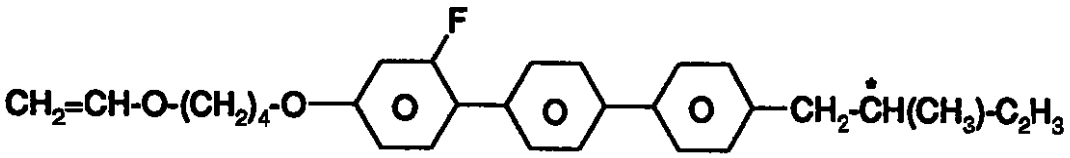
【００７９】
【化４６】



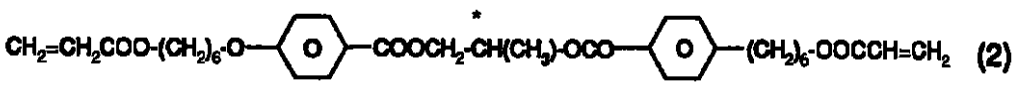

（スキーム９－１２により製造）
【００８０】
【化４７】

| MG1 | 相 転 移 | HTP |
|---|---|---|
|  | K 94 (S 79) $S_A$ 143 N* 154 BP 154.7 I | 4.31 |
|  | K 126 N* 221.9 (BP 220) I | 4.63 |
|  | K 43 (N* 18) I | 6.95 |
|  | K 38 I | 6.80 |
|  | K 109 N* 204 I | 5.19 |

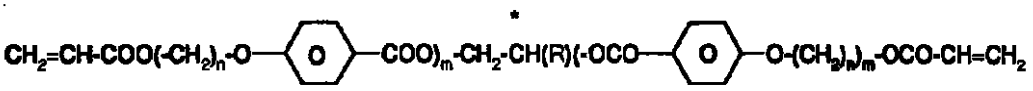
【００８１】
【化４８】



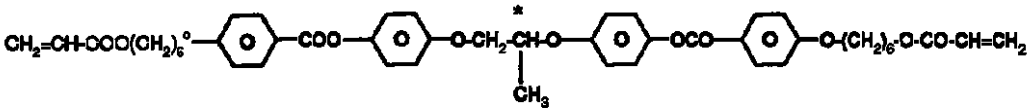
（スキーム１３により製造）
Ｋ６７．４$S_A$ ９２Ｎ* １３５１
【００８２】
［実施例２］
式（２）：
【００８３】
【化４９】



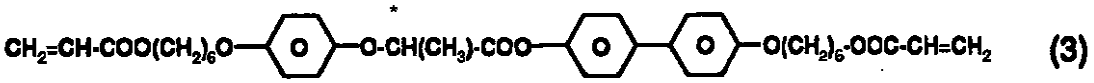
で表わされるキラル反応性液晶状化合物を、スキーム７で示した一連の反応ステップを経由して製造した。このものは次のような相シーケンスＫ３１　１．を示した。
ＤＣＭはジクロロメタンである。
スキーム７のステップ２において、２リットルのジクロロメタン中、１モルの（Ｓ）－（－）－１，２プロパンジオールと２．１モルのアクリロイルオキシヘキシルオキシベンゾイルクロリドを含む溶液に、２．２モルのトリエチルアミンを滴下しながら加えた。これを室温で４時間攪拌した。水性処理とクロマトグラフィにより化合物（２）が得られた。
【００８４】
【化５０】



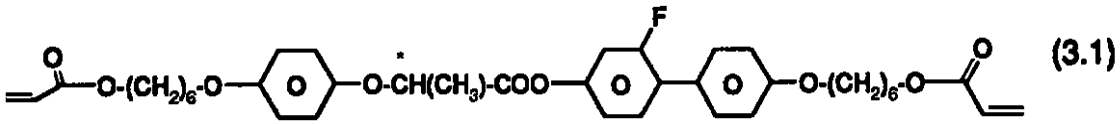
| n | m | R | |
|---|---|---|---|
| 6 | 1 | $C_6H_5$, | K 59.1 I |
| - | 0 | $C_6H_5$ | 液 |



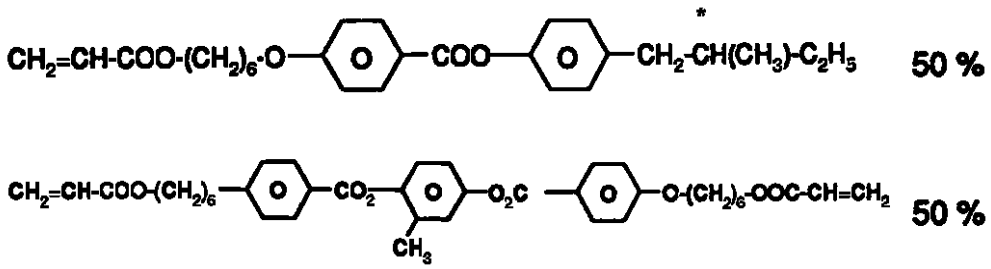
【００８５】
［実施例３］
次式（３）：
【００８６】
【化５１】



で表わされる反応性液晶状化合物（３）をスキーム５及び６に示した一連の反応ステップ経由で製造した。
スキーム６のステップ２において、スキーム６のステップ１で得られたエステルと２リットルのジクロロメタン中の２．１モルのアクリロイルクロリドからなる溶液中に、２．２モルのトリエチルアミンを滴下して加えた。この反応混合物を室温で４時間攪拌した。水性処理とクロマトグラフィにより化合物（３）が得られた。
次式（３．１）：
【００８７】
【化５２】



で表わされる化合物が類似的につくられる。
［実施例４］
次式：
【００８８】
【化５３】




からなる混合物を調整した。
この混合物はＫ４０Ｃｈ５９Ｉを示し、５８０ｎｍの最高反射波長で選択的に反射する。このものに０．４６７重量％の光開始剤（略号ＫＢ１）を添加し、得られた混合物を０．５重量％の１６μｍスペーサーとともにラビングされたＰＶＡの上に直接配向させ、充分な重合を達成するよう光重合させた。これにより５８０ｎｍの選択的最高反射をするキラル重合性ネットワークが得られた。

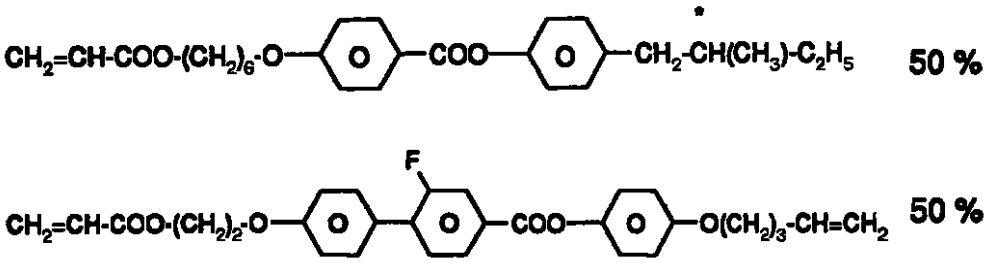
【００８９】

［実施例５］

次式：

【００９０】

【化５４】




からなる混合物を調整した。この混合物はＫ１６Ｃｈ６２Ｉを示し、５８０ｎｍで選択的に反射する。このものを光重合前に、実施例４に示したように配向させた。

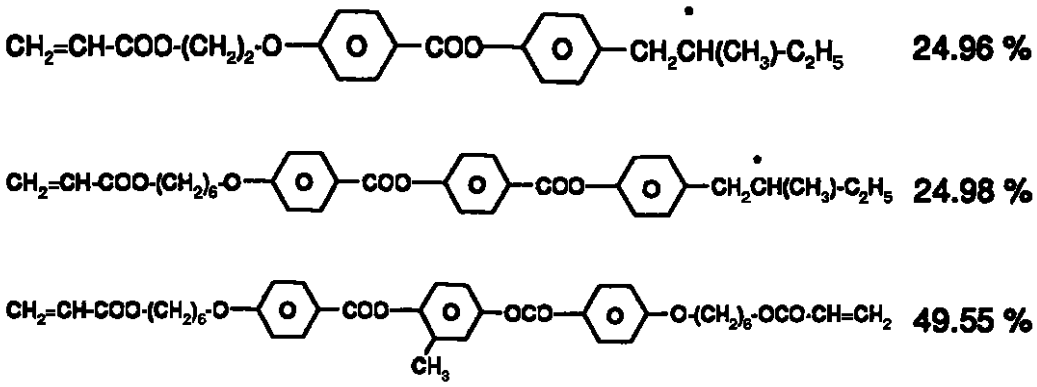
【００９１】

［実施例６］

次式：

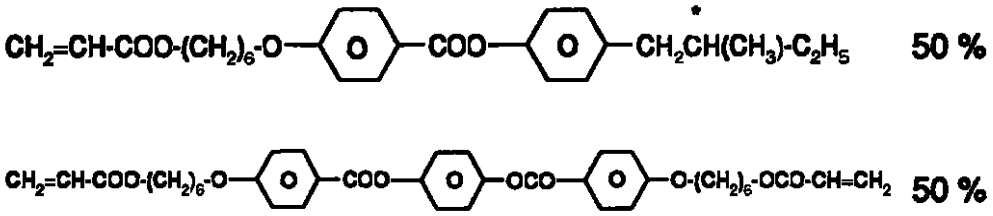
【００９２】

【化５５】

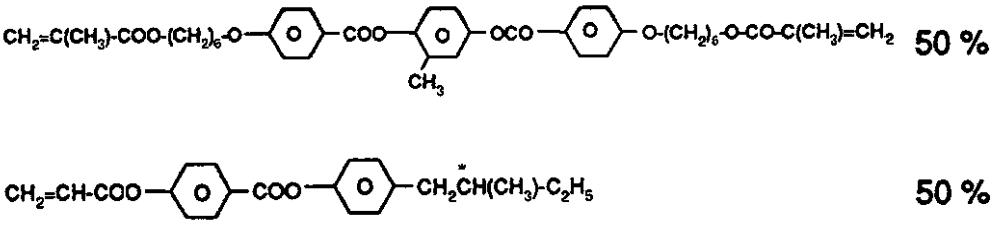



及び光開始剤０．５％からなる混合物を調整した。このものはＫ５２－６８Ｃｈ９０－５Ｉを示し、緑色を呈する。

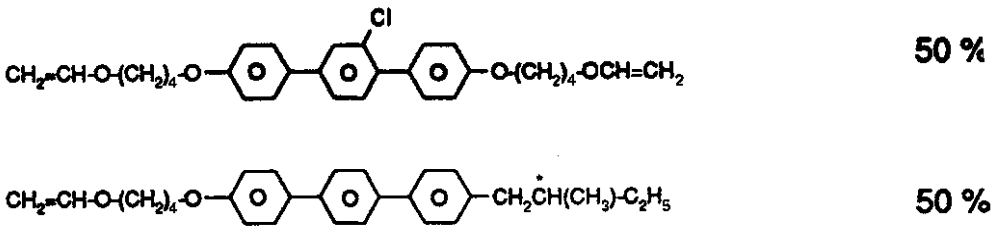
【００９３】
［実施例７］
次式：
【００９４】
【化５６】




からなる混合物を調整した。緑色が現われる。
【００９５】
［実施例８］
次式：
【００９６】
【化５７】

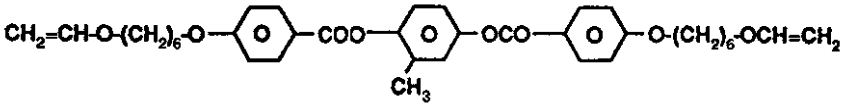


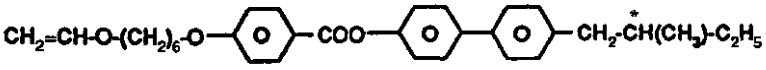

からなる混合物を調整した。
【００９７】
Ｋ４５Ｎ* ６１Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝５３０ｎｍ
室温まで過冷却し、３日間にわたってゆっくりと結晶化させた。
【００９８】
［実施例９］
次式：
【００９９】
【化５８】



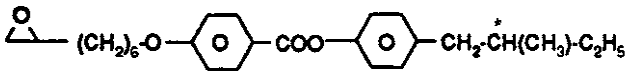

からなる混合物を調整した。
Ｋ３８－６８（Ｎ* ６０）Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝５４０ｎｍ
室温に過冷却し、３日間にわたってゆっくりと結晶化させた。
【０１００】
［実施例１０］
次式：

【０１０１】
【化５９】



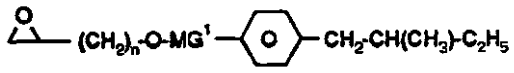



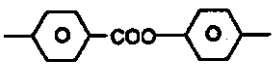

からなる混合物を調整した。
Ｋ４１Ｎ* ８９Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝５８０ｎｍ
０℃に過冷却し、一夜にかけて結晶化させた。
【０１０２】
［実施例１１］
次式（３）：
【０１０３】
【化６０】




(3)

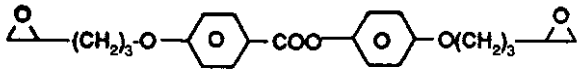
で表わされるキラル反応性液晶状化合物をスキーム１０における一連の反応ステップ経由で製造した。
スキーム１０のステップ４Ｃにおいて、ステップ３Ｃで得られた１モルの４－（２－メチルブチル）フエニル４－オクター７エチルベンゾエートと１．１モルの３－クロロ過安息香酸とを１リットルのジクロロメタン中に溶解し、室温で３時間攪拌した。得られた製品はＫ２９（Ｎ* ２６．３）Ｉを示し、ＨＴＰ＝４．５６であった。
【０１０４】
類似的に以下の化合物：
【０１０５】
【化６１】



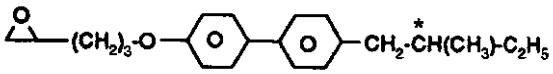

| n | MG¹ | 相転移 (°C) | HTP |
|---|---|---|---|
| 1 |  | K 67 I | 5.73 |
| 3 |  | K 48 I | 6.25 |
| 6 |  | K 74 ($S_1$ 41 $S_2$ 65) N* 157.4 BP 157.7 I | 4.21 |

が得られる。
【０１０６】

［実施例１２］
次式：
【０１０７】
【化６２】

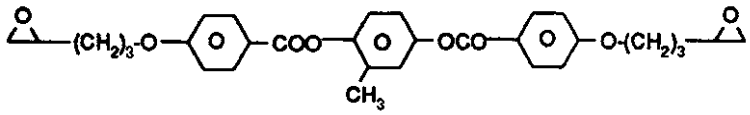



50 %

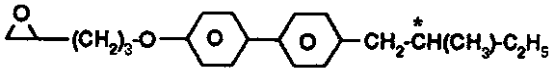



50 %

からなる混合物を調整した。
Ｋ５０－５５（Ｎ* ４４．７）Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝５３０ｎｍ
室温に過冷却し、３日間にわたってゆっくりと結晶化させた。
【０１０８】
［実施例１３］
次式：
【０１０９】
【化６３】

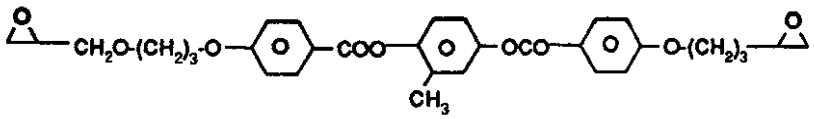



50 %

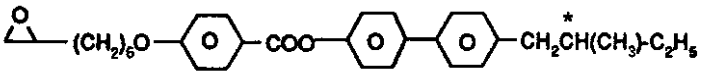



50 %

からなる混合物を調整した。
Ｋ４２－７５Ｎ* ８５－８９Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝５３０－５４０ｎｍ
室温に過冷却し、一夜かけて結晶化させた。
【０１１０】
［実施例１４］
次式：
【０１１１】
【化６４】



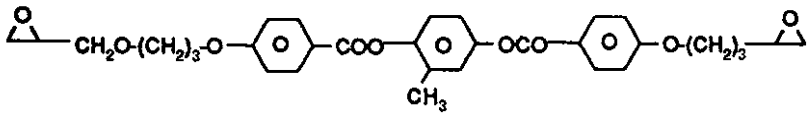

50 %



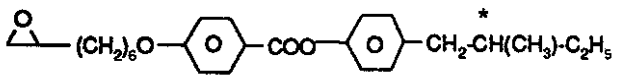

50 %

からなる混合物を調整した。
Ｋ４９Ｎ* １３５．４Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝６２０ｎｍ
室温に過冷却し、一夜にわたって結晶化させた。
［実施例１５］
【０１１２】
次式：
【０１１３】

【化６５】




50 %




50 %

からなる混合物を調整した。

Ｋ２１Ｎ* ５３Ｉ　　$\lambda_{max}$ ＝５１５ｎｍ

室温に過冷却したが結晶化しなかった。

【０１１４】

【発明の効果】

本発明の新規なキラル反応性液晶状化合物及び組成物は、コレステリックフィルムをつくるのに非常に適しており、種々の異なる光学的及び電気光学的応用に使用することができる。

又、前記液晶状化合物及び組成物は装飾的に使用するための着色フィルムとして有用であり、そのうちのあるものはサーモクロミズムを示すので温度指示計として使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
*C08G 65/06 (2006.01)* C08G 65/06

(74)代理人 100123788
弁理士 宮崎 昭夫
(74)代理人 100106138
弁理士 石橋 政幸
(74)代理人 100127454
弁理士 緒方 雅昭
(72)発明者 マーク グールディング
イギリス国 ビーエイチ１４ ８ティーピー ドーセット プール ローワー パークストーン フラット ３ ドゥランド ロード ２０

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平０５－００５９０５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９３／００８４９７（WO，Ａ１）
特開昭６２－２７７４１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２３４４１３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０９９２０４（ＪＰ，Ａ）
Ｐｏｌｙｍｅｒ，１９８５年，Ｖｏｌ．２６，６１５－６２１
Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｐｒｅｐｒｉｎｔｓ，１９８３年，Ｖｏｌ．２４，Ｎｏ．２，２５３－２５４

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09K 19