

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-242572

(P2013-242572A)

(43) 公開日 平成25年12月5日 (2013.12.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/137 (2006.01)	G02F 1/137 520	2H290
C09K 19/38 (2006.01)	C09K 19/38	4H027
C09K 19/54 (2006.01)	C09K 19/54 Z	4J011
C08F 20/10 (2006.01)	C08F 20/10	4J100
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 B	
審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 116 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-125585 (P2013-125585)
 (22) 出願日 平成25年6月14日 (2013.6.14)
 (62) 分割の表示 特願2007-265841 (P2007-265841)
 の分割
 原出願日 平成19年10月11日 (2007.10.11)
 (31) 優先権主張番号 102006048274.3
 (32) 優先日 平成18年10月12日 (2006.10.12)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 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 Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter 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. 25
 0, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博

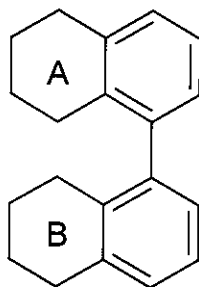
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ディスプレイ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 P S A (高分子支持配向; Polymer Sustained Alignment) 型液晶ディスプレイで使用するための新規な液晶媒体および新規な重合性化合物を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種類は式 I のビアリアル構造単位を有する重合性化合物を含む液晶媒体を使用する。



I

(式中、AおよびBは、それぞれ互いに独立に、芳香族または完全または部分的に飽和された環を表し、それぞれの環において、O原子および／またはS原子が互いに直接結合しないようにして、1つ以上のCH基がNで置き換えられていてもよく、および／または1つ以上のCH₂基がO原子および／またはS原子で置き換えられていてもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方の基体が光に対して透明で、少なくとも一方の基体が電極層を有する 2 つの基体と、

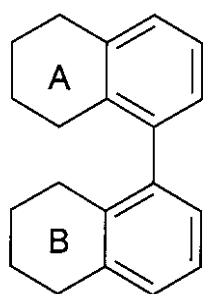
該基体の間に配置され 1 種類以上の重合された化合物を含む低分子量 LC 媒体の層（ただし、該重合された化合物は、該 LC セルの該基体間で該 LC 媒体中において電圧印加状態で 1 種類以上の重合性化合物を重合して得られる）と、を含む LC セルを備え；

該重合性化合物の少なくとも 1 種類は式 I のビアリール構造単位を有し、

該構造単位は、少なくとも一箇所で 1 つ以上の重合性基に、直接または有機基もしくは

スペーサー基を介して結合されていることを特徴とする PSA（高分子支持配向；Polymer Sustained Alignment）型液晶（LC）ディスプレイ。

【化 1】



I

（式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、芳香族または完全または部分的に飽和された環を表し、

ただし加えて、それぞれの環において、1 つ以上の CH 基が N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の CH₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、および

それぞれの環は 1 置換または多置換されていてもよい。）

【請求項 2】

前記重合性化合物は、スペーサー基を介して一箇所以上で 1 つ以上の重合性基に結合されている前記式 I の構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 記載の LC ディスプレイ。

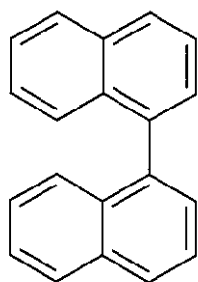
【請求項 3】

前記重合性化合物は、一箇所、二箇所または二箇所より多い箇所で重合性基に直接結合されている前記式 I の構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の LC ディスプレイ。

【請求項 4】

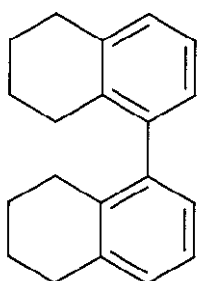
前記式 I の構造単位は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

【化 2】



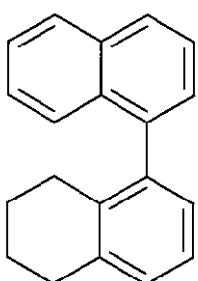
Ia

10



Ib

20



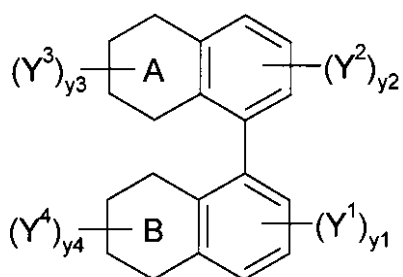
Ic

30

【請求項 5】

前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

【化 3】



II

40

(式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、縮合ベンゼン、シクロヘキサンまたはシクロヘキセンを表し、

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ互いに独立に、H、ハロゲン、 SF_5 、 NO_2 、炭素基または炭化水素基を表し、ただし加えて、基 $Y^1 \sim Y^4$ の 1 つ以上は、隣接する基 $Y^1 \sim Y^4$ および／またはビアリール骨格と共に、脂肪族または芳香族で単環または多環で縮合していてもよい環系を形成でき、そして、基 $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも 1 つは重合性基 P を含んでおり、

50

y 1 および y 2 は、1、2 または 3 を表し、および

y 3 および y 4 は、1、2、3 または 4 を表し、

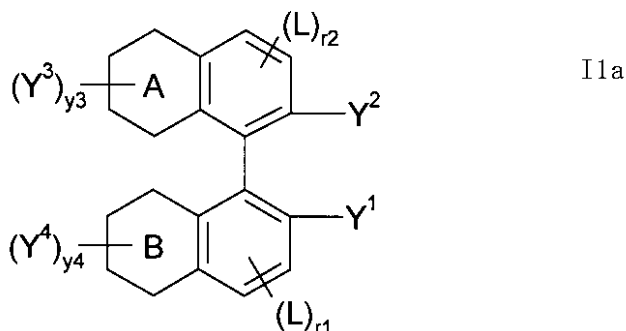
ただし加えて、式 I 1 中のそれぞれの環において、1 つ以上の C H 基は N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の C H₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよい。）

【請求項 6】

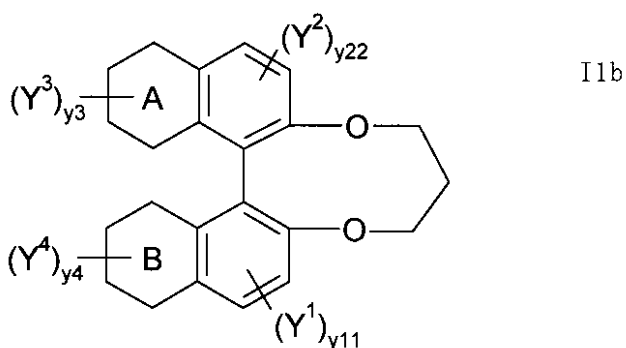
前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の L C ディスプレイ。

【化 4】

10



20



30

(式中、

A、B、Y¹ ～ Y⁴、y 3 および y 4 は、請求項 5 で示される意味を有し、

r 1 および r 2 は、それぞれ互いに独立に、0、1 または 2 を表し、

y 1 1 および y 2 2 は、それぞれ互いに独立に、0 または 1 を表し、

L は、F、C l、B r、I、-C N、-N O₂、-N C O、-N C S、-O C N、-S C N、-C (=O) N (R^x)₂、-C (=O) Y¹、-C (=O) R^x、-N (R^x)₂、置換されていてもよいシリル基、炭素数 4 ～ 40 のアリール基、または、直鎖状または分岐状で炭素数 1 ～ 25 のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシを表し、ただし、1 つ以上の水素原子が F または C l で置き換えられていてもよく、

40

R^x は、H、ハロゲン、炭素数 1 ～ 25 の直鎖状、分岐状または環状アルキル鎖を表し、ただし加えて、1 つ以上の隣接していない炭素原子は -O-、-S-、-C O-、-C O-O-、-O-C O- または -O-C O-O- で置き換えられていてもよく、およびただし、1 つ以上の水素原子はフッ素、または置換されていてもよい炭素数 5 ～ 40 のアリール、アリールオキシ、ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基で置換されていてもよく、および

Y¹ は、ハロゲンを表す。）

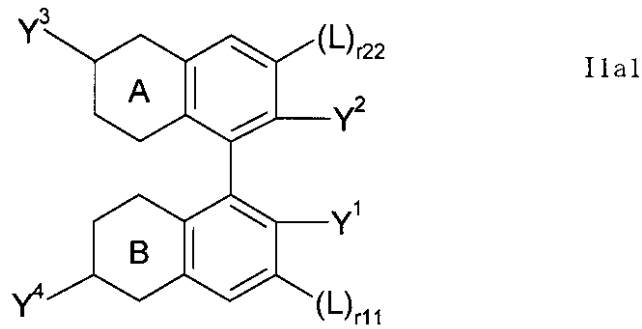
【請求項 7】

前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれ

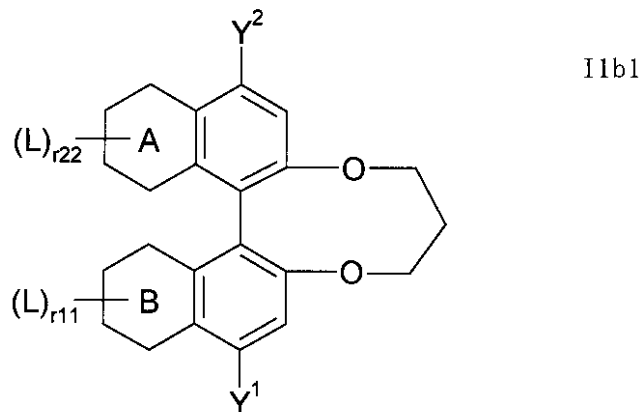
50

かに記載の LC ディスプレイ。

【化 5】



10



20

(式中、

$Y^1 \sim Y^4$ 、 L 、 A および B は、請求項5および6で示される意味を有し、および
 r_{11} および r_{22} は、0または1を表す。)

【請求項8】

前記式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b および I 1 b 1 の 1 つ以上の基 $Y^1 \sim Y^4$ は、
 $W - (Z^1 - A^1)_{m1} - Sp - P$ を表し、ただし、 30

W は、 O 、 S 、 CH_2 または単結合を表し、

Sp は、スペーサー基または単結合を表し、

p は、重合性基を表し、

A^1 は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、炭素数 4 ～ 20 で置換されてい
 てもよいアリール、ヘテロアリールまたは完全または部分的に飽和されたシクロアルキル
 を表し、ただし加えて、1 つ以上の CH 基は N で置き換えられていてもよく、および／ま
 たは 1 つ以上の CH_2 基は、 O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないよう
 にして、 O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、

Z^1 は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、
 $COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、
 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2C$
 H_2- 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、
 $CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 CR^0
 R^0 または単結合を表し、 40

R^0 および R^0 は、それぞれ互いに独立に、 H または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表
 し、

m_1 は、0、1、2、3 または 4 を表す

ことを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

【請求項 9】

50

前記式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b および I 1 b 1 の 1 つ以上の基 $Y^1 \sim 4$ は、 $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-R^y$ を表し、ただし、

W 、 Z^1 、 A^1 および $m1$ は請求項 8 で示される意味を有し、

R^y は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、H、請求項 6 で定義される L、直鎖状または分岐状で炭素数 1～25 のアルキルを表し、置換されていないか、または F、Cl、Br、I、CN または P-Sp で単置換または多置換されており、およびただし、1 つ以上の隣接していない CH_2 基は、O 原子および/または S 原子が互いに直接結合しないようにして、それぞれ互いに独立に、 $-C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-O-CO-O-$ で置換されていてもよく、ただし、 R^x は請求項 6 で示される意味を有しており、および

10

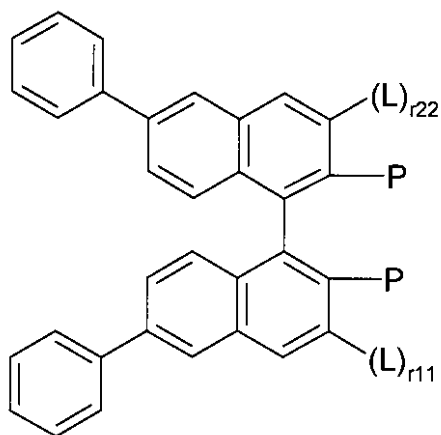
全ての基 $Y^1 \sim 4$ が $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-R^y$ を表す場合、1 つ以上の基 R^y は少なくとも 1 つの基 P-Sp を有する

ことを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

【請求項 10】

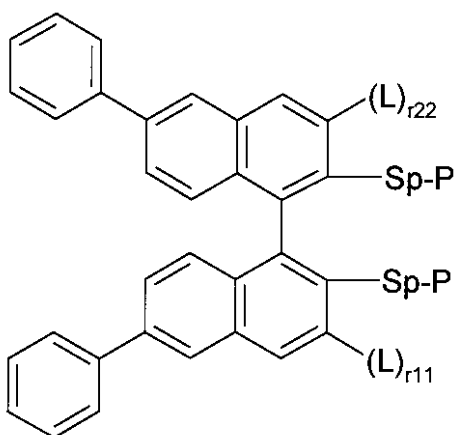
前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

【化 6. 1】



IIa1a

20

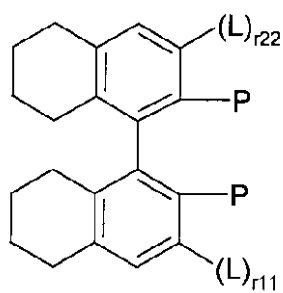


IIa1b

30

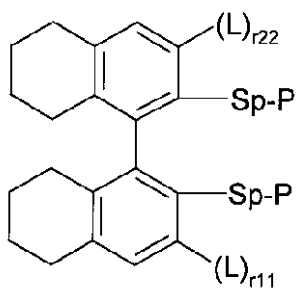
40

【化 6 . 2】



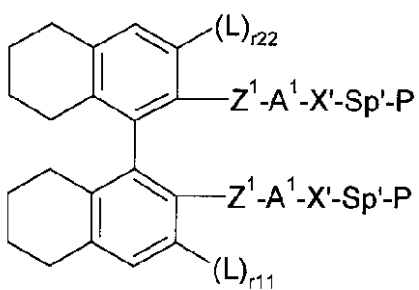
I1a1c

10



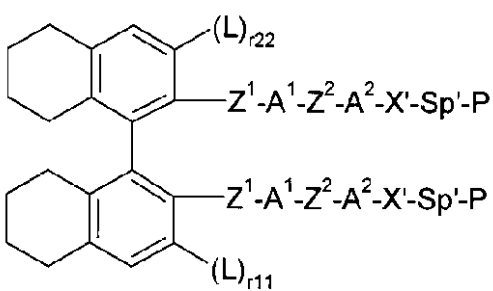
I1a1d

20



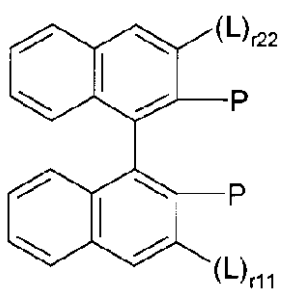
I1a1e

30



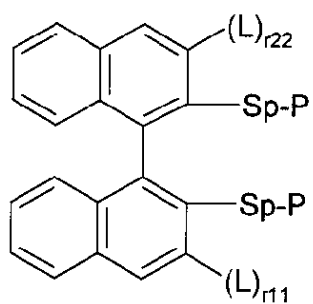
I1a1f

40



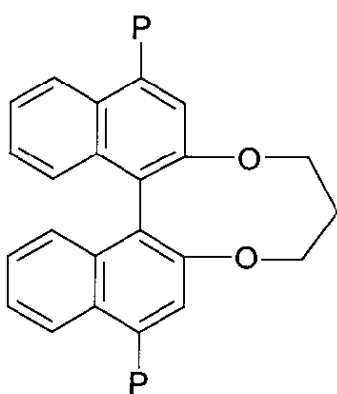
I1a1g

【化 6 . 3】



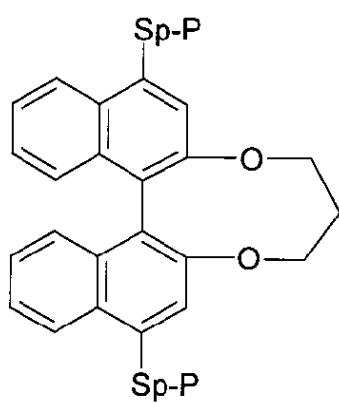
I1a1h

10



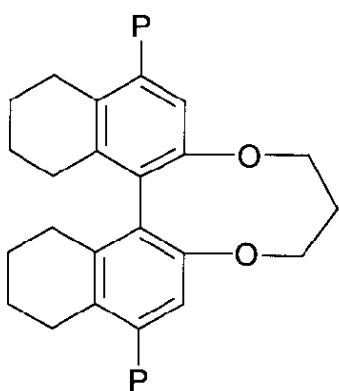
I1b1a

20



I1b1b

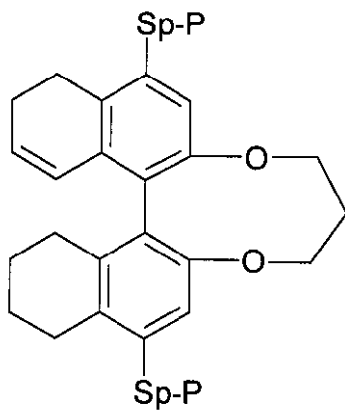
30



I1b1c

40

【化 6 . 4】



I1b1d

10

(式中、

Y^3 、 Y^4 、 P 、 Sp 、 Z^1 、 A^1 、 L 、 $r11$ および $r22$ は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、請求項7および8で示される意味を有し、 Z^2 および A^2 は、それぞれ Z^1 および A^1 で示される意味の1つを有し、

Sp' は、炭素数1~20のアルキレンを表し、ただしF、Cl、Br、IまたはCNで1置換または多置換されていてもよく、加えて式中で、O原子および／またはS原子が互いに直接結合しないようにして、1つ以上の隣接していない CH_2 基が、それぞれ互いに独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-NR^0-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、

20

X' は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^2=CY^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合を表し、

30

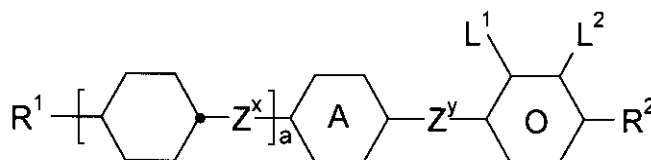
R^0 および R^{00} は、それぞれ互いに独立に、Hまたは炭素数1~12のアルキルを表し、および

Y^2 および Y^3 は、それぞれ互いに独立に、H、F、ClまたはCNを表す。)

【請求項11】

前記LC媒体は、式IIの1種類以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載のLCディスプレイ。

【化 7】



II

40

(式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、炭素数1~12のアルキル基を表し、ただし加えて、1つまたは2つの隣接していない CH_2 基が、O原子が互いに直接結合しないようにして、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ または $-COO-$ により置き換えられていてもよく、

Z^x および Z^y は、それぞれ互いに独立に、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C$

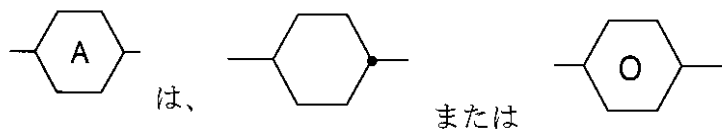
50

${}_{2}\text{F}_4-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$ または単結合を表し、

L^1 および L^2 は、それぞれ互いに独立に、 F 、 Cl 、 OCF_3 、 CF_3 、 CH_3 、 CHF_2 または CHF_2 を表し、

a は、0 または 1 を表し、および

【化 8】



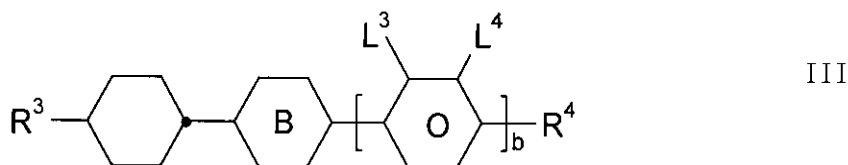
10

を表す。))

【請求項 1 2】

前記 LC 媒体は、式 III の 1 種類以上の化合物を付加的に含むことを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

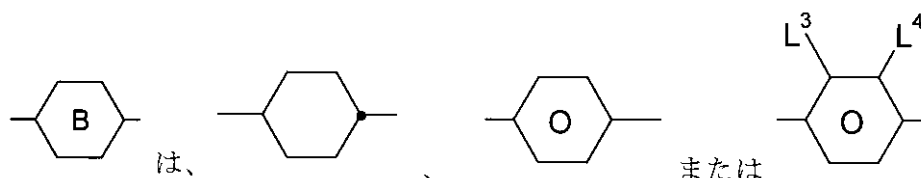
【化 9】



20

(式中、それぞれの基は、以下の意味を有する：

【化 1 0】



30

を表し、

b は、0 または 1 を表し、

L^3 および L^4 は、それぞれ互いに独立に、 H 、 F または Cl を表し、

R^3 は、炭素数 2 ～ 9 のアルケニル基を表し、

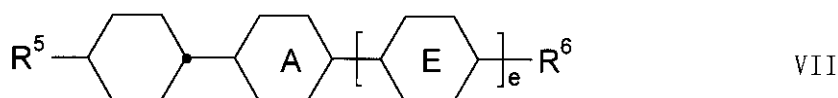
R^4 は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、ただし加えて、1 つまたは 2 つの隣接していない CH_2 基が、 O 原子が互いに直接結合しないようにして、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{COO}-$ により置き換えられていてもよく、またはもし b が 0 で環 B がシクロヘキシレンを表す場合、 R^4 は R^3 も表す。)

【請求項 1 3】

前記 LC 媒体は、式 VII の 1 種類以上の化合物を付加的に含むことを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の LC ディスプレイ。

40

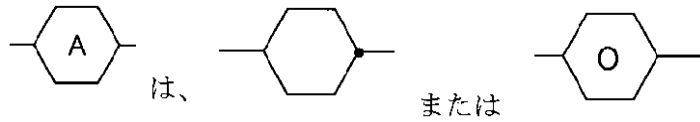
【化 1 1】



(式中、

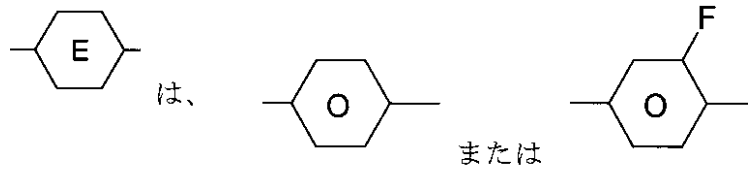
R^5 および R^6 は、互いに独立に、式 I の R^1 で示される意味の 1 つを有し、

【化 1 2】



を表し、

【化 1 3】



10

を表し、および

e は、0 または 1 を表す。）

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 3 のいずれかで定義される LC 媒体。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれかで定義される重合性化合物。

20

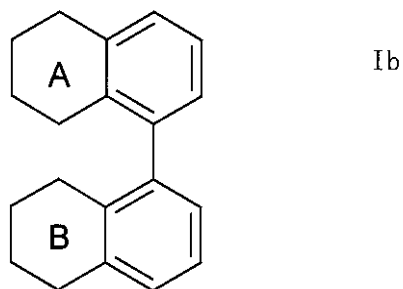
【請求項 1 6】

式 I b のビアリール構造単位を有し、

該構造単位は、少なくとも一箇所で 1 つ以上の重合性基に直接または有機基もしくはスパーサー基を介して結合されていること

を特徴とする請求項 1 5 記載の重合性化合物。

【化 1 4】



Ib

30

（式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、芳香族または完全または部分的に飽和された環を表し、

ただし加えて、それぞれの環において、1 つ以上の C H 基は N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の C H₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、および

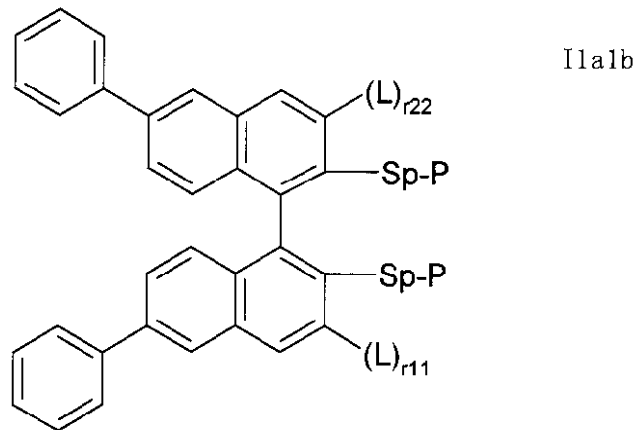
40

それぞれの環が 1 置換または多置換されていてもよい。）

【請求項 1 7】

式 I 1 a 1 b から選ばれることを特徴とする請求項 1 5 記載の重合性化合物。

【化 1 5】



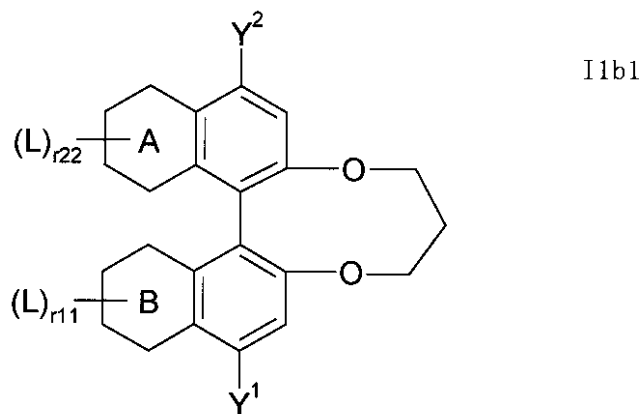
10

(式中、P、Sp、L、r11およびr22は、請求項10で示される意味を有する。)

【請求項18】

式I1b1から選ばれることを特徴とする請求項15記載の重合性化合物。

【化 1 6】



20

30

(式中、A、B、L、r11およびr22は請求項10で示される意味を有し、およびY¹およびY²は重合性基を含むかまたは意味する。)

【請求項19】

PSA-VAまたはPSA-OCBディスプレイであることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のLCディスプレイ。

【請求項20】

1種類以上の低分子量液晶化合物を、請求項15～18のいずれかに記載の重合性化合物の1種類以上、および任意成分として更なる液晶化合物および／または添加剤と混合することを特徴とする請求項14記載のLC媒体の調製方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明はPSA（高分子支持配向；Polymer Sustained Alignment）型液晶（LC）ディスプレイに関し、およびPSAディスプレイで使用するための新規な液晶媒体および新規な重合性化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在使用されている液晶ディスプレイ（LCディスプレイ）は、ほとんどの場合、TN（捩れネマチック）型のものである。しかしながら、これらのディスプレイは、コントラストの視野角依存性が強いという不具合を有する。また、より広い視野角を有するいわゆ

50

るVA（垂直配向；vertical alignment）ディスプレイが知られている。VAディスプレイのLCセルは2つの透明電極の間にLC媒体層を備えており、普通、LC媒体は負の値の誘電（DC）異方性を有する。スイッチが切れている状態で、LC層の分子は電極表面に垂直（ホメオトロピック）に配向しているか、傾いたホメオトロピック配向をとっている。電極に電圧を印加すると、電極表面に対して平行となるようLC分子は再配向される。さらに、OCB（光学的補償屈曲；optically compensated bend）ディスプレイが知られているが、このディスプレイは複屈折効果に基づいており、「屈曲（bend）」と呼ばれる配向で普通、正（DC）の異方性を有するLC層を備えている。電圧を印加すると、電極表面に対して垂直となるようLC分子は再配向される。加えて、暗い状態における屈曲セルの光に対する好ましくない透明性を防ぐために、OCBディスプレイは、通常、1枚以上の複屈折性光学位相差フィルムを備えている。TNディスプレイと比べ、OCBディスプレイは、より広い視野角とより短い応答時間を有する。

10

【0003】

より最近の型のVAディスプレイにおいては、LC分子の不均一な配向は、LCセル内の比較的小さい複数のドメインに限られている。これらのドメインの間にはディスクリネーションが存在しており、チルトドメインとしても知られている。従来のVAディスプレイと比べ、チルトドメインを有するVAディスプレイは、コントラストおよびグレースケールのより大きな視野角非依存性を有する。さらに、スイッチが入っている状態での分子の均一な配向のために、例えばラビングのような電極表面の追加の処理が必要ないため、この型のディスプレイはより単純に製造できる。代わりに、チルトまたはプレチルト角の優先的な方向は、電極を特別に設計することで制御される。いわゆるMVA（マルチドメイン垂直配向；multidomain vertical alignment）ディスプレイでは、局所的なプレチルトを生じる突起を有する電極により、優先方向の制御を達成する。結果として、電圧を印加すると、セル内の異なる特定のドメインで異なる方向の電極表面に平行に、LC分子が配向される。よって、「制御された」スイッチングが達成され、干渉ディスクリネーションラインの生成が防がれる。この配向はディスプレイの視野角を改良するが、しかしながら、光に対する透明性が低下する結果となる。MVAの更なる開発では、一方のみの電極側上で突起を使用し、反対の電極にスリットを設けることで、光に対する透明性を改良している。電圧を印加すると、スリットが設けられた電極は不均一な電場をLCセル内に生成し、このことは、制御されたスイッチングが依然達成されていることを意味する。光に対する透明性を更に改良するために、スリットと突起との間の分離を増加させることもできるが、この場合、応答時間が長くなる結果となる。いわゆるPVA（パターン化されたVA；patterned VA）では、両方の電極が反対側のスリットによって形成され点において突起は完全に不要となり、結果として、コントラストが増加し光に対する透明性が改良されるが、技術的に困難であり、ディスプレイが機械的影響（タッピングなど）に対してより敏感となる。しかしながら、例えばモニターおよび特にTVスクリーンのような多くの用途分野においては、応答時間を短くし、ディスプレイのコントラストおよび輝度（透過性）を改良することが望まれている。

20

30

【0004】

更に開発されたのが、いわゆるPSA（高分子支持配向；polymer sustained alignment）ディスプレイである。これらのディスプレイでは、少量（例えば0.3質量%、典型的には1質量%未満）の重合性化合物がLC媒体に添加され、LCセルに導入後、電極間に電圧を印加した状態で、通常UV光重合により、その場で重合し架橋される。「反応性メソゲン類」（RM）としても知られている重合性メソゲン性または液晶化合物類をLC混合物に添加することが、特に適していることが証明されている。2つの用途、即ちいわゆるPSA-VAディスプレイおよびPSA-OCBディスプレイについて述べるができる。試験用セル中で示されるように、PSA法によってセル中にプレチルトが生じる。よって、PSA-OCBディスプレイの場合、屈曲構造を安定化することができ、オフセット電圧を不要とできるか、減少させることができる。P

40

50

SA-V Aディスプレイの場合、このようにして生じるプレチルトは応答時間に対して正の効果をもつ。PSA-V Aディスプレイでは、標準的なMVAまたはPVAピクセルおよび電極レイアウトを使用できる。しかしながら加えて、例えば、突起のない片側のみ構造化された電極によって動作可能であり、製造が著しく簡略化され、結果として同時に非常に優れたコントラストと、同時に光に対する非常に優れた透明性が得られる。

【0005】

重合性化合物またはRMを含むLC混合物を備えるPSA-V Aディスプレイは、例えば、JP 10-036847 A (特許文献1)、EP 1 170 626 A2 (特許文献2)、EP 1 378 557 A1 (特許文献3)、EP 1 498 468 A1 (特許文献4)、US 2004/0191428 A1 (特許文献5)、US 2006/0066793 A1 (特許文献6) およびUS 2006/0103804 A1 (特許文献7) に記載されている。重合されたRMまたは高分子を含むLC混合物を備えるPSA-OCBディスプレイは、例えば、T.-J.-Chenら、Jpn. J. Appl. Phys. 第45巻、2006年、第2702~2704頁 (非特許文献1) およびS. H. KimおよびL.-C.-Chien、Jpn. J. Appl. Phys. 第43巻、2004年、第7643~7647頁 (非特許文献2) に記載されている。

10

【0006】

しかしながら、先行技術から公知のLC混合物およびRMでは、PSAディスプレイの使用に際し幾つかの欠点があることが見出された。よって、全ての溶解性の単量体またはRMがPSAディスプレイに適しているわけではなく、プレチルト測定を伴うPSA実験を直接ただ行うよりも、より適切な選択の基準を見出すことは困難と思われる。光開始剤を添加しないUV光による重合が望ましい場合 (特定の用途には利点のこともある)、選択の幅は更に狭くなる。

20

【0007】

よって、上記の不具合を有していないか、有していても低減されているPSAディスプレイ、特にVAおよびOCB型、およびそのようなディスプレイで使用されるLC媒体および重合性化合物に対する要望が依然強い。特に、高い比抵抗と同時に、広い作動温度領域、短応答時間 (低温においても)、低閾電圧を有し、多数のグレースェード、高いコントラストおよび広い視野角を容易にし、UVに曝露された場合でも高い値の電圧保持率 (HR) を有するPSAディスプレイまたは材料に対する強い要望がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】JP 10-036847 A

【特許文献2】EP 1 170 626 A2

【特許文献3】EP 1 378 557 A1

【特許文献4】EP 1 498 468 A1

【特許文献5】US 2004/0191428 A1

【特許文献6】US 2006/0066793 A1

【特許文献7】US 2006/0103804 A1

40

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】T.-J.-Chenら、Jpn. J. Appl. Phys. 第45巻、2006年、第2702~2704頁

【非特許文献2】S. H. KimおよびL.-C.-Chien、Jpn. J. Appl. Phys. 第43巻、2004年、第7643~7647頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

50

本発明は、上で示される不具合を有していないか低減されており、プレチルト角を設定でき、好ましくは、同時に非常に高い比抵抗値、低い閾電圧および短い応答時間を有する P S A ディスプレイを提供する目的に基づいている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

驚くべきことに、請求項 1 の式 I のビアリアル構造単位を有する重合された化合物を含む本発明の P S A ディスプレイを使用することにより、この目的が達成されることが見出された。このことは、V A チルト測定用セル中においてプレチルトを測定することにより、L C 媒体との組み合わせにより示された。特に、光開始剤を添加することなく、プレチルトが達成された。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

よって、本発明は、少なくとも一方の基体が光に対して透明で、少なくとも一方の基体が電極層を有する 2 つの基体と、

該基体の間に配置され 1 種類以上の重合された化合物を含む低分子量 L C 媒体の層（ただし、該重合された化合物は、該 L C セルの該基体間で該 L C 媒体中において電圧印加状態で 1 種類以上の重合性化合物を重合して得られる）と、

を含む L C セルを備え；

該重合性化合物の少なくとも 1 種類は式 I のビアリアル構造単位を有し、

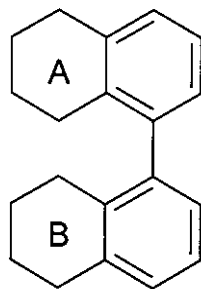
該構造単位は、少なくとも一箇所で 1 つ以上の重合性基に、直接または有機基もしくはスペーサー基を介して結合されている

20

ことを特徴とする P S A（高分子支持配向；P o l y m e r S u s t a i n e d A l i g n m e n t）型液晶（L C）ディスプレイに関する。

【0013】

【化 1】



I

30

式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、芳香族または完全または部分的に飽和された環を表し、

ただし加えて、それぞれの環において、1 つ以上の C H 基が N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の C H₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、および

40

それぞれの環は 1 置換または多置換されていてもよい。

【0014】

さらに、本発明は、式 I のビアリアル構造単位を有する 1 種類以上の重合性化合物を含む新規な L C 媒体に関する。

【0015】

さらに、本発明は、式 I のビアリアル構造単位を有する新規な重合性化合物に関する。

【0016】

上および下で示されるビアリアル構造単位およびこの構造単位を有する重合性および重合された化合物はキラルであり、光学的に活性な様式すなわち純粋なエナンチオマーとし

50

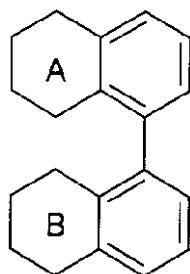
てか、2種類のエナンチオマーの所望の混合物としてか、そのラセミ体として使用できる。ラセミ体の使用が好ましい。例えば極めてより直接的に合成でき材料費が低いなど、ラセミ体の使用には、純粋なエナンチオマーを使用する以上の幾つかの利点がある。

【0017】

上および下で示される式およびサブ式において、式 I のビアリアル骨格は、

【0018】

【化2】



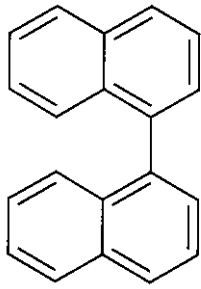
I

10

好ましくは、以下の式より選択される。

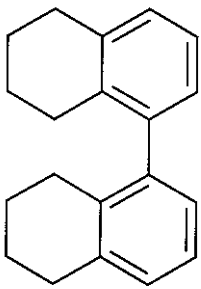
【0019】

【化 3 . 1】



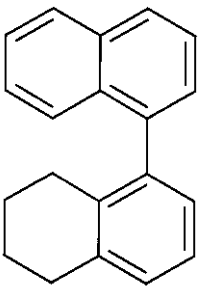
Ia

10



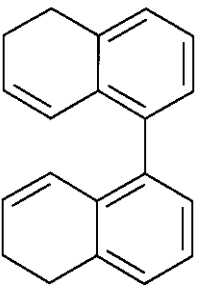
Ib

20



Ic

30

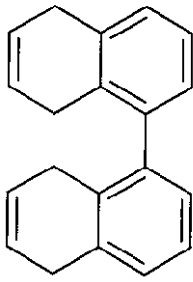


Id

40

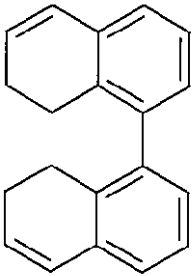
【 0 0 2 0】

【化 3. 2】



Ie

10



If

式 I a および I b の骨格が、特に好ましい。

20

【0021】

スペーサー基を介して一箇所以上で1つ以上の重合性基に結合されており、好ましくは式 I の構造単位に直接結合されている重合性基を1つ含んでいるか含んでいない式 I の構造単位を含む重合性化合物が、特に好ましい。

【0022】

さらに、一箇所のみで重合性基に直接結合されている式 I の構造単位を含む重合性化合物が好ましい。

【0023】

さらに、二箇所以上で重合性基に直接結合されている式 I の構造単位を含む重合性化合物が好ましい。

30

【0024】

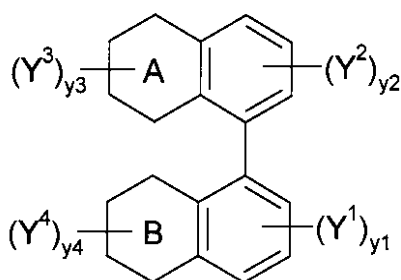
さらに、二箇所より多い箇所以上で重合性基に直接結合されている式 I の構造単位を含む重合性化合物が好ましい。

【0025】

本発明の好ましい態様において、重合性化合物は以下の式より選択される。

【0026】

【化 4】



I1

40

式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、縮合ベンゼン、シクロヘキサンまたはシクロヘキセンを表し、

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ互いに独立に、H、ハロゲン、 SF_5 、 NO_2 、炭素基または炭

50

化水素基を表し、ただし加えて、基 $Y^1 \sim 4$ の 1 つ以上は、隣接する基 $Y^1 \sim 4$ および／またはビアリール骨格と共に、脂肪族または芳香族で単環または多環で縮合していてもよい環系を形成でき、そして、基 $Y^1 \sim 4$ の少なくとも 1 つは重合性基 P を含んでいるか表しており、

y 1 および y 2 は、1、2 または 3 を表し、および

y 3 および y 4 は、1、2、3 または 4 を表し、

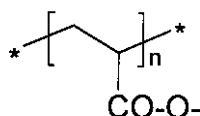
ここで、式 I 1 中のそれぞれの環において、1 つ以上の C H 基は N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の C H₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよい。

【0027】

本発明の好ましい重合されたビアリール化合物は、重合性ビアリール化合物のために上および下で示された式に従い、例えば式 I 1 およびそのサブ式において、重合性基 P が、重合反応から形成される高分子主鎖への対応する結合で置き換えられたものに一致する。よって例えば、式 C H₂ = C H - C O O - (アクリレート) の基 P は、対応する重合された化合物の中で、以下の構造によって置き換えられる。

【0028】

【化 5】



ただし、n は単量体単位の個数（重合度）を表す。簡単のため、下では重合性化合物の式のみを示す。毎回明らかに述べなくとも、本発明の重合されたビアリール化合物は、これらの式でカバーされている。

【0029】

上および下で示される式において、以下の意味を適用する。

【0030】

用語「スペーサー」または「スペーサー基」は、下で「S p」とも示され、当業者には公知であり文献に記載されている。例えば、Pure Appl. Chem. 73 (5)、888 (2001) および C. Tschierske、G. Pelzl、S. Diele、Angew. Chem. 2004、116、6340～6368 を参照。他に明記しないかぎり、上および下において、用語「スペーサー」または「スペーサー基」は屈曲性の有機基を表し、重合性メソゲン化合物（「RM」）中でメソゲン基と重合性基とをつないでいる。

【0031】

用語「メソゲン基」は、液晶（LC）相の挙動を誘発することのできる基を意味する。メソゲン基を有する化合物は、それ自身では必ずしも LC 相を示す必要はない。他の化合物と混合することによってのみ、またはメソゲン化合物またはその混合物を重合した際に LC 相挙動を示すことも可能である。簡単のため、以降では、用語「液晶」をメソゲン性および LC 材料の両者で使用する。定義の概説については、Pure Appl. Chem. 73 (5)、888 (2001) および C. Tschierske、G. Pelzl、S. Diele、Angew. Chem. 2004、116、6340～6368 を参照。

【0032】

用語「有機基」は、炭素基または炭化水素基を表す。

【0033】

用語「炭素基」は、少なくとも 1 つの炭素原子を有し、その他の種類の原子を更には含まないか（例えば、-C≡C- のように）、任意に例えば N、O、S、P、Si、Se、As、Te または Ge のような更なる 1 種類以上の原子を含んでもよい（例えば、カ

10

20

30

40

50

ルボニル基など) 1 価または多価の有機基を表す。用語「炭化水素基」は、1 つ以上の水素原子を付加的に含み、任意に例えば N、O、S、P、Si、Se、As、Te または Ge のような 1 つ以上ヘテロ原子を含んでもよい炭素基を表す。

【0034】

「ハロゲン」は、F、Cl、Br または I を表す。

【0035】

炭素基または炭化水素基は、飽和の基でも不飽和の基でもよい。不飽和の基は、例えば、アリール、アルケニルまたはアルキニル基である。炭素数が 3 より多い炭素基または炭化水素基は直鎖状、分岐状および／または環状でよく、スピロ結合または縮合環を有していてもよい。

10

【0036】

用語「アルキル」、「アリール」、「ヘテロアリール」などは多価の基も含み、例えば、アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレンなどである。

【0037】

用語「アリール」は、芳香族炭素基またはそれらより誘導される基を表す。用語「ヘテロアリール」は、1 つ以上のヘテロ原子を含む上の定義による「アリール」を表す。

【0038】

好ましい炭素基および炭化水素基は、置換されていてもよい炭素数 1～40、好ましくは 1～25、特に好ましくは 1～18 のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシおよびアルコキシカルボニルオキシ；置換されていてもよい炭素数 6～40、好ましくは 6～25 のアリールおよびアリールオキシ；または置換されていてもよい炭素数 6～40、好ましくは 6～25 のアルキルアリール、アリールアルキル、アルキルアリールオキシ、アリールアルキルオキシ、アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールカルボニルオキシおよびアリールオキシカルボニルオキシである。

20

【0039】

さらに好ましい炭素基および炭化水素基は、C₁～C₄₀ アルキル、C₂～C₄₀ アルケニル、C₂～C₄₀ アルキニル、C₃～C₄₀ アリル、C₄～C₄₀ アルキルジエニル、C₄～C₄₀ ポリエニル、C₆～C₄₀ アリール、C₆～C₄₀ アルキルアリール、C₆～C₄₀ アリールアルキル、C₆～C₄₀ アルキルアリールオキシ、C₆～C₄₀ アリールアルキルオキシ、C₆～C₄₀ ヘテロアリール、C₄～C₄₀ シクロアルキル、C₄～C₄₀ シクロアルケニルなどである。特に好ましくは、C₁～C₂₂ アルキル、C₂～C₂₂ アルケニル、C₂～C₂₂ アルキニル、C₃～C₂₂ アリル、C₄～C₂₂ アルキルジエニル、C₆～C₁₂ アリール、C₆～C₂₀ アリールアルキルおよび C₆～C₂₀ ヘテロアリールである。

30

【0040】

さらに好ましい炭素基および炭化水素基は、炭素数 1～40、好ましくは炭素数 1～25 の直鎖状、分岐状または環状アルキル基であり、無置換であるか F、Cl、Br、I または CN で 1 置換または多置換されており、ただし、隣接していない 1 以上の CH₂ 基が、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないように、それぞれ互いに独立に、
 $-C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ で置き換えられていてもよい。

40

【0041】

R^x は、H、ハロゲン、炭素数 1～25 の直鎖状、分岐状または環状アルキル鎖であり、ただし加えて、隣接していない 1 つ以上の炭素原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ によって置き換えられていてもよく、ただし、1 つ以上の水素原子はフッ素、または、置換されていてもよい炭素数 5～40 のアリール、アリールオキシ、ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基により置き換えられていてもよい。

【0042】

50

好ましいアルキル基は、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、2-メチルブチル、*n*-ペンチル、*s*-ペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-ヘプチル、シクロヘプチル、*n*-オクチル、シクロオクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、ドデカニル、トリフルオロメチル、ペルフルオロ-*n*-ブチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロオクチル、ペルフルオロヘキシルなどである。

【0043】

好ましいアルケニル基は、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニルなどである。

10

【0044】

好ましいアルキニル基は、例えば、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、オクチニルなどである。

【0045】

好ましいアルコキシ基は、例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、2-メチルブトキシ、*n*-ペントキシ、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、*n*-ノニルオキシ、*n*-デシルオキシ、*n*-ウンデシルオキシ、*n*-ドデシルオキシなどである。

20

【0046】

好ましいアミノ基は、例えば、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノなどである。

【0047】

アリール基は単環または多環でよく、すなわち1つの環（例えば、フェニル）を有することもあるれば、2つ以上の環を有することもあり、縮合されているもの（例えば、ナフチル）または共有結合によって連結されているもの（例えば、ビフェニル）の場合もあるれば、縮合されているものおよび共有結合によって連結されているものの組み合わせを含む場合もある。全共役系のアリール基が好ましい。

【0048】

好ましいアリール基は、例えば、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、[1, 1': 3', 1'']-ターフェニル-2'-イル、ナフチル、アントラセン、ビナフチル、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、インデン、インデノフルオレン、スピロビフルオレンなどである。

30

【0049】

好ましいヘテロアリール基は、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレノフェン、オキサゾール、イソキサゾール、1, 2-チアゾール、1, 3-チアゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 2, 4-オキサジアゾール、1, 2, 5-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、1, 2, 4-チアジアゾール、1, 2, 5-チアジアゾール、1, 3, 4-チアジアゾールのような5員環；ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4, 5-テトラジン、1, 2, 3, 4-テトラジン、1, 2, 3, 5-テトラジンのような6員環；またはインドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、ベンゾキサゾール、ナフトキサゾール、アントロキサゾール、フェナントロキサゾール、イソキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、プテリ

40

50

ジン、ベンゾー5, 6-キノリン、ベンゾー6, 7-キノリン、ベンゾー7, 8-キノリン、ベンゾイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリジン、フェナントロリン、チエノ[2, 3b]チオフエン、チエノ[3, 2b]チオフエン、ジチエノチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ベンゾチアジアゾチオフエンのような縮合基；またはこれらの基の組み合わせである。また、ヘテロアリール基は、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、フッ素、フルオロアルキルまたは更にアリールまたはヘテロアリール基で置換されてもよい。

【0050】

10

アリール、ヘテロアリール、炭素および炭化水素基は1つ以上の置換基を有していてもよく、好ましくは、シリル、スルホ、スルホニル、ホルミル、アミン、イミン、ニトリル、メルカプト、ニトロ、ハロゲン、 $C_1 \sim 12$ アルキル、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $C_1 \sim 12$ アルコキシ、水酸基またはこれらの基の組み合わせからなる群より選ばれる。

【0051】

好ましい置換基は、例えば、アルキルまたはアルコキシのような溶解促進基、フッ素、ニトロまたはニトリルのような電子吸引基、高分子のガラス転移温度(T_g)を上昇させる基、特に例えば α -ブチルまたは置換されていてもよいアリール基のような嵩高い基である。

【0052】

20

好ましい置換基は以下で「L」とも表し、例えば、F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)N(R^x)_2$ 、 $-C(=O)Y^1$ 、 $-C(=O)R^x$ 、 $-N(R^x)_2$ であり(式中、 R^x は上で示される意味を有し、 Y^1 はハロゲン)、置換されていてもよいシリル、炭素数4~40、好ましくは6~20のアリール、および炭素数1~25の直鎖状または分岐状のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシであり、ただし、1つ以上の水素原子はFまたはClで置換されていてもよい。

【0053】

特に好ましい置換基Lは、例えば、F、Cl、CN、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 、 OC_2H_5 、 OC_2H_5 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、 OC_2F_5 、さらにはフェニルである。

30

【0054】

重合性基Pは、例えば、フリーラジカルまたはイオン性鎖重合、重付加または重縮合のような重合反応に適するか、または、例えば、高分子主鎖上への付加または縮合といった高分子類似反応に適する基である。特に好ましくは鎖重合のための基で、特に、 $C-C$ 二重結合または $C-C$ 三重結合を含むものであり、および、例えばオキセタンまたはエポキシド基のような開環重合に適する基である。

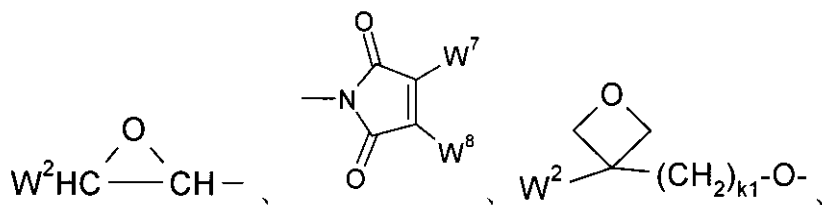
【0055】

好ましい基Pは、 $CH_2=CW^1-COO-$ 、 $CH_2=CW^1-CO-$ 、

40

【0056】

【化6】



$CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$ 、 $CH_3-CH=CH-O-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-$

50

OCO-、 $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-O-$ 、 $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$ 、 $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$ 、 $HO-CW^2W^3-$ 、 $HS-CW^2W^3-$ 、 HW^2N- 、 $HO-CW^2W^3-NH-$ 、 $CH_2=CW^1-CO-NH-$ 、 $CH_2=CH-(COO)_{k_1}-Ph e-(O)_{k_2}-$ 、 $CH_2=CH-(CO)_{k_1}-Ph e-(O)_{k_2}-$ 、 $Ph e-CH=CH-$ 、 $HOOC-$ 、 $OCN-$ および $W^4W^5W^6Si-$ であり、式中、 W^1 はH、F、Cl、CN、 CF_3 、フェニルまたは炭素数1～5のアルキルを表し、特にH、Clまたは CH_3 であり、 W^2 および W^3 は、それぞれ互いに独立に、Hまたは炭素数1～5のアルキルを表し、特にH、メチル、エチルまたはn-プロピルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、それぞれ互いに独立に、Cl、炭素数1～5のオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルを表し、 W^7 および W^8 は、それぞれ互いに独立に、H、Clまたは炭素数1～5のアルキルを表し、Ph eは、上で定義される1つ以上の基Lで置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、 k_1 および k_2 は、それぞれ互いに独立に、0または1を表す。

10

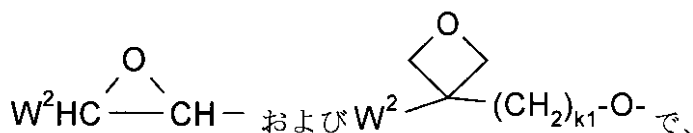
【0057】

特に好ましい基Pは、 $CH_2=CH-COO-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-COO-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CH-O-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-O-$ 、

【0058】

【化7】

20



特には、ビニル、アクリレート、メタクリレート、オキセタンおよびエポキシドである。

【0059】

好ましいスペーサー基Spは式 $Sp'-X'$ から選択され、基「P-Sp」は式「P-Sp'-X'-」に従う。

【0060】

ただし、

30

Sp'は、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキレンを表しており、F、Cl、Br、IまたはCNで1置換または多置換されていてもよく、および式中で加えて、O原子および/またはS原子が互いに直接結合しないようにして、1つ以上の隣接していない CH_2 基が、それぞれ互いに独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-NR^0-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、

X'は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^2=CY^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合を表し、

40

R^0 および R^0R^0 は、それぞれ互いに独立に、Hまたは炭素数1～12のアルキルを表し、および

Y^2 および Y^3 は、それぞれ互いに独立に、H、F、ClまたはCNを表す。

【0061】

X'は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ または単結合である。

50

【0062】

典型的なスペーサー基 $S_{p'}$ は、例えば、 $-(CH_2)_{p_1}-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_{q_1}-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ または $-(SiR^0R^{00}-O)_{p_1}-$ であり、式中、 p_1 は 1～12 の整数で、 q_1 は 1～3 の整数で、および R^0 および R^{00} は上に示される意味を有する。

【0063】

特に好ましい基 $-X'-S_{p'}-$ は、 $-(CH_2)_p-$ 、 $-O-(CH_2)_{p_1}-$ 、 $-OCO-(CH_2)_{p_1}-$ 、 $-OCOO-(CH_2)_{p_1}-$ である。

【0064】

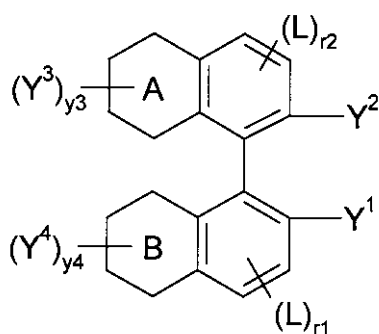
特に好ましい基 $S_{p'}$ は、例えば、それぞれの場合で直鎖状で、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレンチオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロベニレンおよびブテニレンである。

【0065】

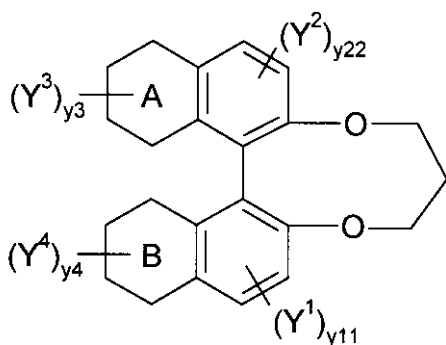
以下の式の重合性化合物が好ましい。

【0066】

【化8】



I1a



I1b

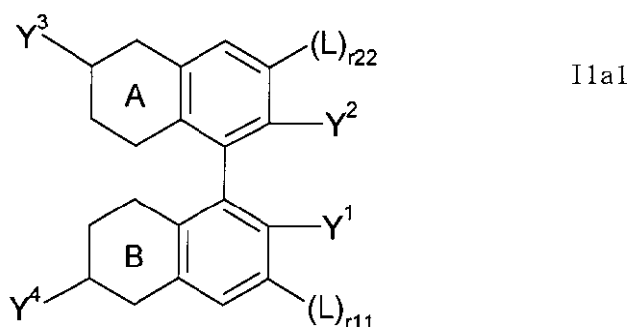
式中、 L 、 A 、 B 、 $Y^1 \sim Y^4$ 、 y_3 および y_4 は上で示される意味を有し、 y_{11} および y_{22} は、それぞれ互いに独立に、0 または 1 を表し、 r_1 および r_2 は、それぞれ互いに独立に、0、1 または 2 を表し、および、 Y^1 および Y^2 は好ましくは重合性基を含むか表す。

【0067】

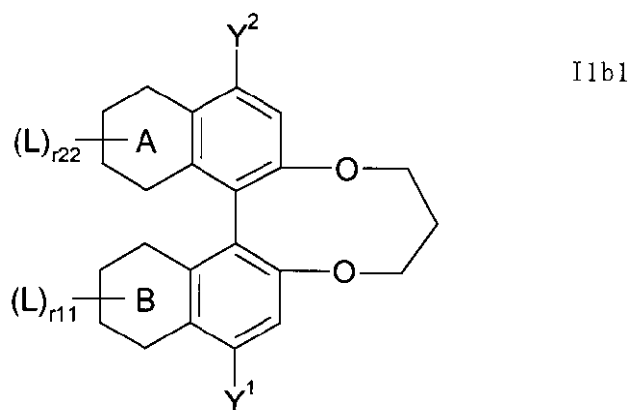
特に好ましい式 I1a および I1b の化合物は、以下のサブ式のものである。

【0068】

【化 9】



10



20

式中、 Y^1 、 Y^2 、 L 、 A および B は上で示される意味を有し、および r_{11} および r_{22} は、それぞれ互いに独立に、0または1を表す。

【0069】

特に好ましくは、1つ以上の基 $Y^1 \sim Y^4$ が $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-Sp-P$ を表す式I1、I1a、I1a1、I1b、I1b1およびそれらのサブ式の化合物である。

【0070】

30

式中、

W は、 O 、 S 、 CH_2 または単結合を表し、

Sp は、スペーサー基または単結合を表し、

P は、重合性基を表し、

A^1 は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、炭素数4～20で置換されていてもよいアリール、ヘテロアリールまたは完全または部分的に飽和されたシクロアルキルを表し、ここで、1つ以上の CH 基は N で置き換えられていてもよく、および／または1つ以上の CH_2 基は、 O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、 O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、

Z^1 は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 CR^0 、 R^0R^0 または単結合を表し、

40

R^0 および R^0R^0 は、それぞれ互いに独立に、 H または炭素数1～4のアルキル基を表し、

m_1 は、0、1、2、3または4を表す。

【0071】

更に好ましくは、1つ以上の基 $Y^1 \sim Y^4$ が $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-R^y$ を表す式I

50

1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 bおよびI 1 b 1およびそれらのサブ式の化合物である。

【0072】

ここでW、Z¹、A¹およびm₁は上で示される意味を有し、および

R^yは、それぞれ出現するたびに同一または異なって、H、上で定義されるL、直鎖状または分岐状で炭素数1～25のアルキルを表し、そしてそれは置換されていないか、またはF、Cl、Br、I、CNまたはP-Sp-で1置換または多置換されており、また、1つ以上の隣接していないCH₂基は、O原子および／またはS原子が互いに直接結合しないようにして、それぞれ互いに独立に、-C(R^x)=C(R^x)-、-C≡C-、-N(R^x)-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-または-O-CO-O-で置換されていてもよく、ただし、R^xは上で示される意味を有しており、お

10

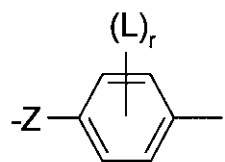
よび
全ての基Y¹～⁴が-W-(Z¹-A¹)_{m₁}-R^yを表す場合、1つ以上の基R^yは少なくとも1つの基P-Sp-を有する。

【0073】

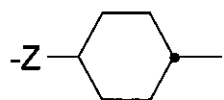
基-(Z¹-A¹)_{m₁}-は、好ましくは、以下の式より選択される。

【0074】

【化 1 0 . 1】

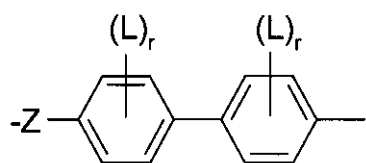


Ia

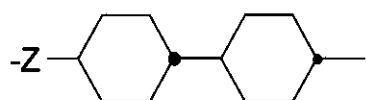


Ib

10

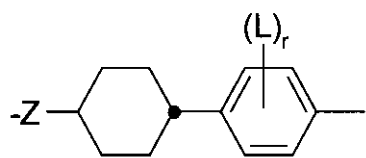


Id

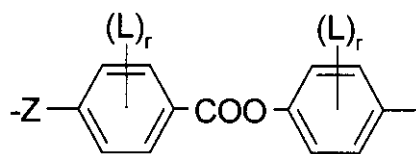


Ie

20

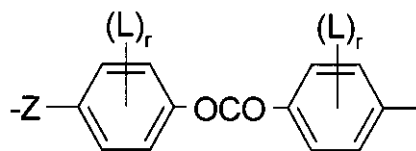


If



Ig

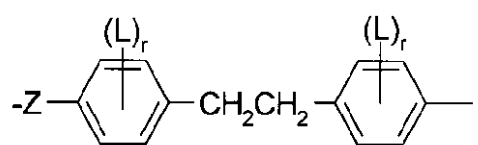
30



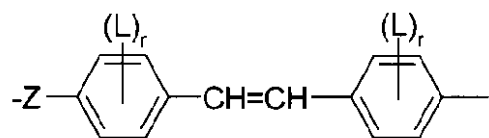
Ih

【 0 0 7 5】

【化 1 0 . 2】

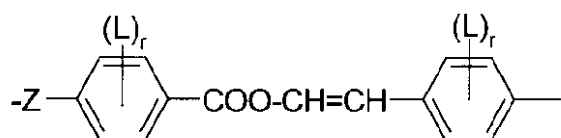


li

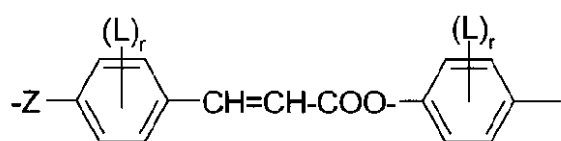


lk

10

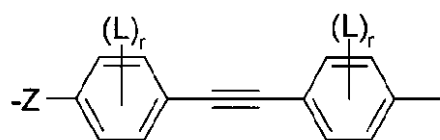


lm

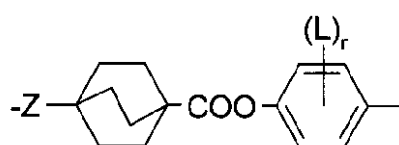


ln

20

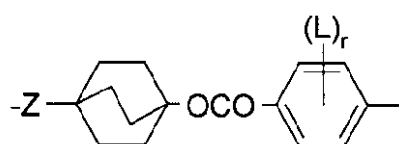


lo

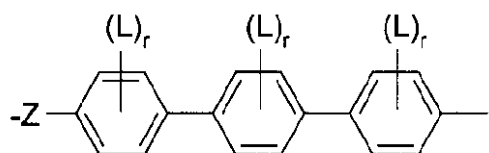


lp

30

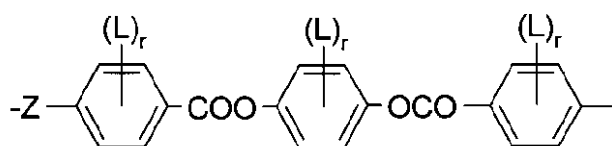


lq



lr

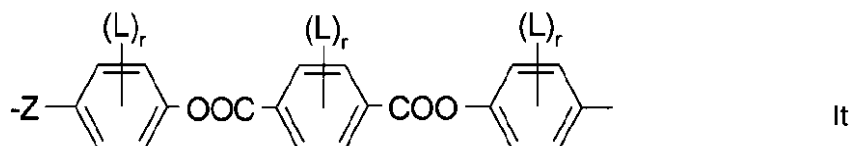
40



ls

【 0 0 7 6】

【化 10. 3】

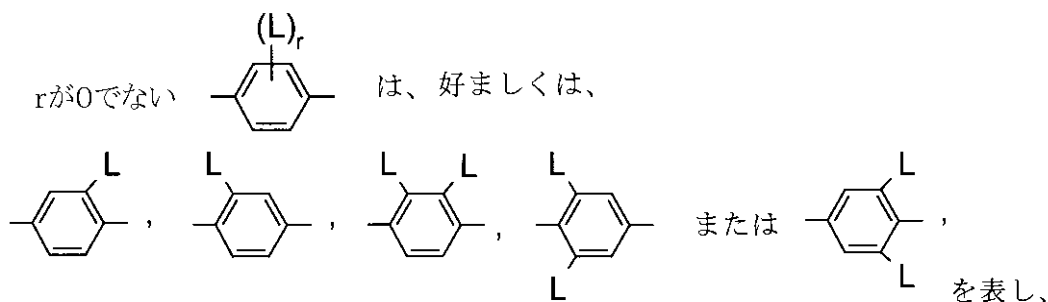


式中、ZはZ¹で示される意味の1つを有し、Lは上で示される意味を有し、rは0、1、2、3または4、好ましくは0、1または2を表す。特に好ましくは、ZはOCO、OCH₂、OCF₂、CH₂CH₂、CH=CH、C≡Cまたは単結合を表し、Lは好ましくはFである。

10

【0077】

【化 11】



20

式中、Lは、出現するたびに同一か異なって、上で示される意味の1つを有する。

【0078】

更に、式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b、I 1 b 1 およびそれらのサブ式の化合物であって、以下を満たすものが好ましい。

【0079】

−Y¹ および Y² が、それぞれ互いに独立に、−W−(Z¹−A¹)_{m1}−Sp−P または −W−(Z¹−A¹)_{m1}−R^y で示された意味の1つを有する。

【0080】

30

−Y¹ および Y² が、同一の基である。

【0081】

−Y¹ および Y² が、P−Sp−を表す。

【0082】

−Y¹ および Y² が、P−を表す。

【0083】

−Y¹ および／または Y² が、m1が0より大きい−W−(Z¹−A¹)_{m1}−Sp−Pを表す。

【0084】

−Y¹ および／または Y² が、m1が0より大きい−W−(Z¹−A¹)_{m1}−R^yを表す。

40

【0085】

−Y¹ および／または Y² が、R^yを表す。

【0086】

−Y³ および／または Y⁴ が、Hを表す。

【0087】

−Y³ および Y⁴ が、それぞれ互いに独立に、−W−(Z¹−A¹)_{m1}−Sp−P または −W−(Z¹−A¹)_{m1}−R^y で示された意味の1つを有する。

【0088】

−Y³ および Y⁴ が、同一の基である。

50

【0089】

—Y³ および Y⁴ が、P—S p—を表す。

【0090】

—Y³ および Y⁴ が、P—を表す。

【0091】

—Y³ および／または Y⁴ が、m₁ が 0 より大きい—W—(Z¹—A¹)_{m₁}—S p—Pを表す。

【0092】

—Y³ および／または Y⁴ が、m₁ が 0 より大きい—W—(Z¹—A¹)_{m₁}—R^yを表す。

10

【0093】

—Y³ および／または Y⁴ が、R^yを表す。

【0094】

—基 Y¹～⁴ の 1 つ以上が—W—(Z¹—A¹)_{m₁}—R^yで示される意味の 1 つを有し、ただし 1 つ以上の基 R^y は P—S p—で 2 置換または多置換されている。

【0095】

—Y¹ および Y² が P を表し、好ましくはアクリレートまたはメタクリレートであり、および Y³ および Y⁴ が H またはアリール（任意に L で 1 置換または多置換されていてもよい）を表し、好ましくは H または無置換のフェニルである。

20

【0096】

—y₃ および y₄ が、それぞれ 1 である。

【0097】

—m₁ が、0 である。

【0098】

—m₁ が、1 または 2 である。

【0099】

—W が、単結合を表す。

【0100】

—S p が、単結合を表す。

【0101】

—S p が、—O—(CH₂)_{p₁}—、—OCO—(CH₂)_{p₁}—または—OCOO—(CH₂)_{p₁}—を表し、および p₁ は 2～12 の整数、好ましくは 3 または 6 を表す。

30

【0102】

—P が、アクリレートまたはメタクリレートを表す。

【0103】

—L が、F を表す。

【0104】

—A および B が、ベンゼン環を表す。

【0105】

—A および B が、シクロヘキサン環を表す。

40

【0106】

—y₁₁ および y₂₂ が、1 を表す。

【0107】

—r₁ および r₂ が、0 を表す。

【0108】

—r₁₁ および r₂₂ が、0 を表す。

【0109】

—r₁₁ および r₂₂ が 1 を表し、および L が上で示される意味の 1 つを有し、特に好ましくはメチルまたはフェニルを表す。

【0110】

50

本発明の好ましい態様では、式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b、I 1 b 1 およびそれらのサブ式において、1つ以上の基 $Y^1 \sim 4$ 、好ましくは基 Y^1 および Y^2 は、隣接する基 $Y^1 \sim 4$ またはビアリール骨格と共に、任意に縮合されていてもよい脂肪族または芳香族の単環または多環の環系を形成している。そのような化合物は、例えば、EP 1 2 4 9 4 8 3 A 1、WO 0 2 / 0 3 4 7 3 9 A 1、WO 0 2 / 0 0 6 1 9 5 A 1 および WO 0 2 / 0 9 4 8 0 5 A 1 に記載されている。

【0111】

しかしながら、1つ以上の基 $Y^1 \sim 4$ 、好ましくは少なくとも基 Y^1 および Y^2 、特に好ましくは基 $Y^1 \sim 4$ の全てが末端基を現す、即ち、互いにまたはビアリール骨格と環系を形成していない式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b、I 1 b 1 およびそれらのサブ式の化合物が特に好ましい。

10

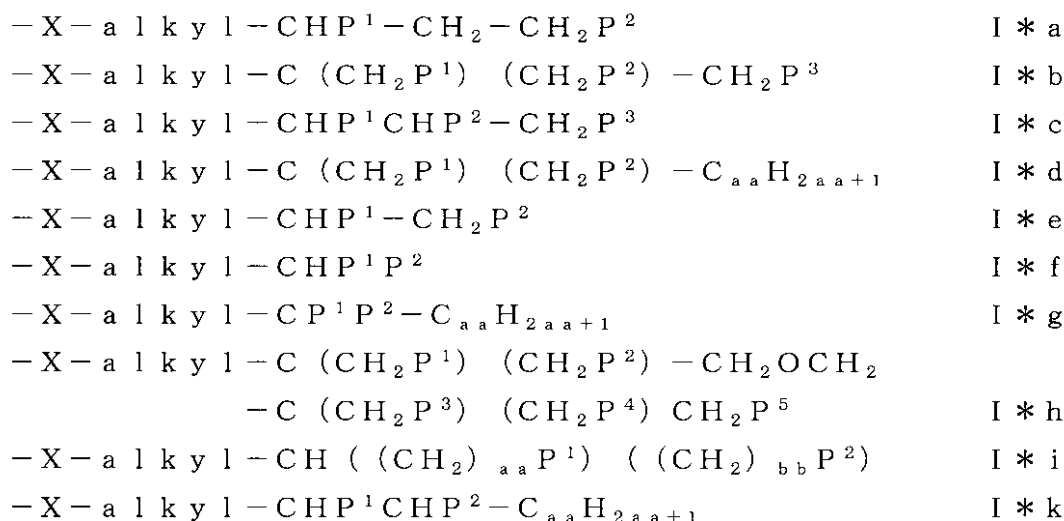
【0112】

本発明の好ましい更なる態様においては、式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b、I 1 b 1 およびそれらのサブ式の化合物は、2つ以上の重合性基 P を有する分岐状の基 R（多官能性重合性基）を1つ以上含む。この型の適当な基およびそれらを含むビナフチル化合物は、例えば、US 7, 060, 200 B 1 または US 2 006 / 0 1 7 2 0 9 0 A 1 に記載されている。以下の式より選ばれる多官能性重合性基 R が、特に好ましい。

【0113】

【化12】

20



30

式中、

a l k y l は、単結合または炭素数 1 ~ 12 の直鎖状または分岐状アルキレンを表し、無置換であるか、F、Cl または CN で 1 置換または多置換されており、式中、O 原子および / または S 原子が互いに直接結合しないように、1つ以上の隣接していない CH_2 基が、それぞれ互いに独立に、 $-C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ で置き換えられていてもよく、ただし、 R^x は上で示される意味を有し、好ましくは上で定義される R^0 を表し、

40

a a および b b は、それぞれ互いに独立に、0、1、2、3、4、5 または 6 を表し、

X は、X' で示される意味を有し、および

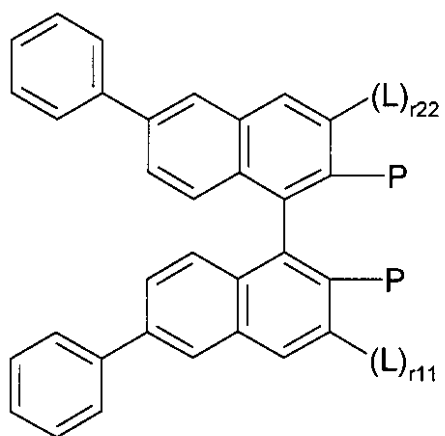
$P^1 \sim 5$ は、それぞれ互いに独立に、P で上に示される意味の 1 つを有する。

【0114】

特に好ましい式 I 1 a 1 の化合物は、以下のサブ式のものである。

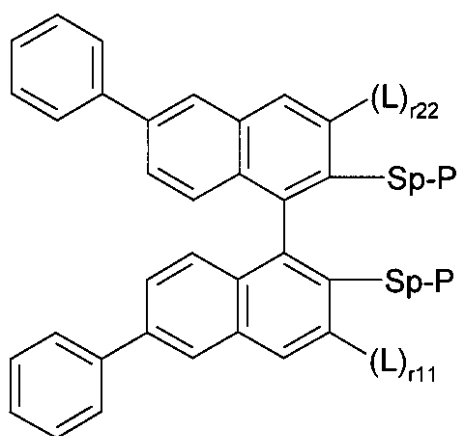
【0115】

【化 1 3 . 1】



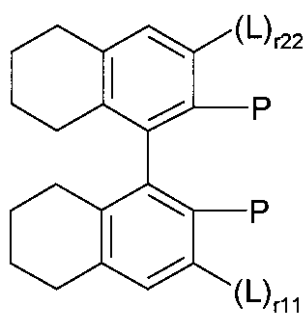
I1a1a

10



I1a1b

20

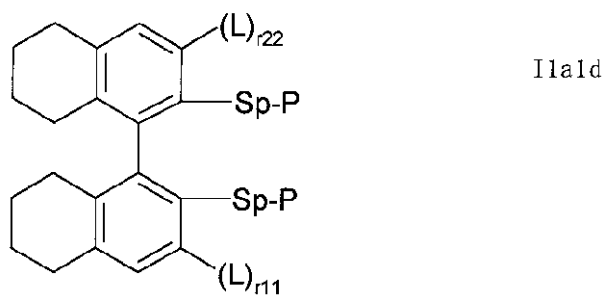


I1a1c

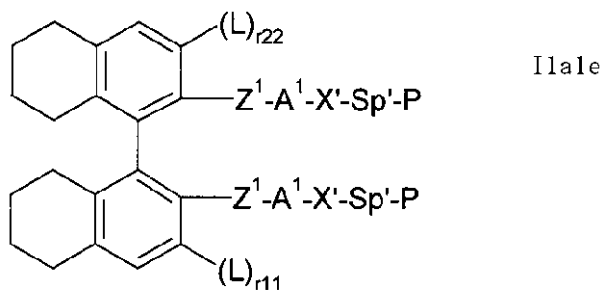
30

【 0 1 1 6】

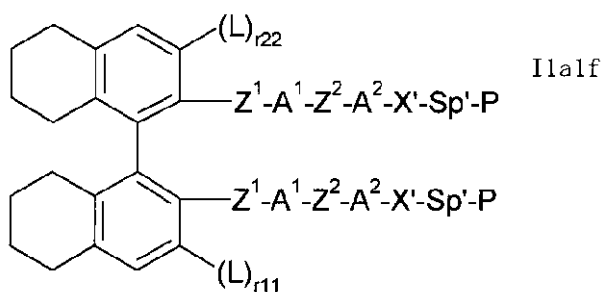
【化 1 3 . 2】



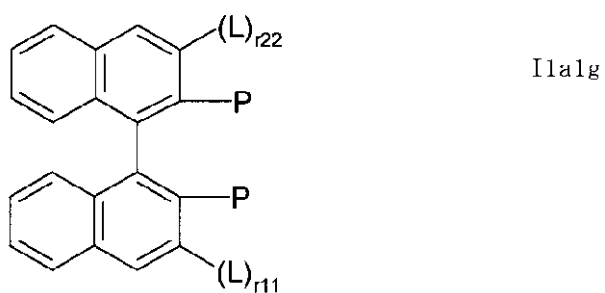
10



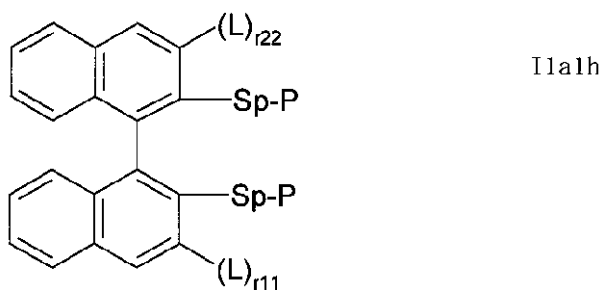
20



30



40



式中、 Y^3 、 Y^4 、 X' 、 Sp' 、 P 、 Z^1 、 A^1 、 L 、 r_{11} および r_{22} は、出現するたびに同一か異なって、上で示される意味を有し、および Z^2 および A^2 は、それぞ

50

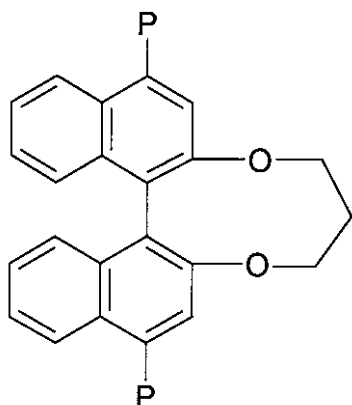
れ、 Z^1 および A^1 で示される意味の 1 つを有する。基 $-Z^1-A^1-$ および $-Z^1-A^1-Z^2-A^2-$ は、好ましくは、式 I a ~ I q から選ばれる。

【0117】

特に好ましい式 I 1 b 1 の化合物は、以下のサブ式のものである。

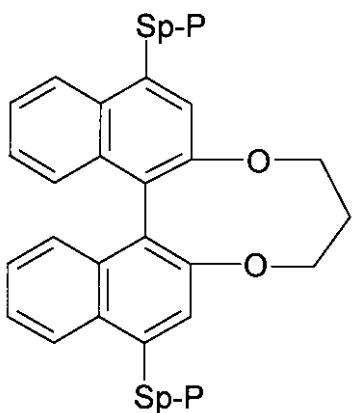
【0118】

【化 1 4 . 1】



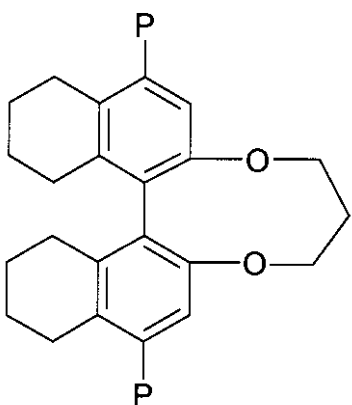
I1b1a

10



I1b1b

20



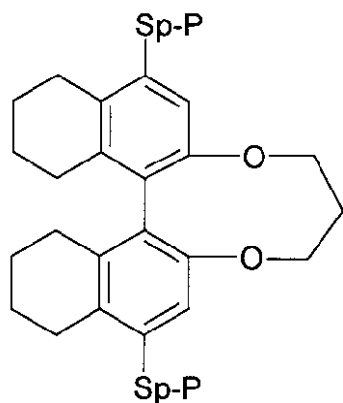
I1b1c

30

40

【0119】

【化 1 4 . 2】



I1b1d

10

式中、S p および P は、出現するたびに同一か異なって、上で示される意味を有する。

【0 1 2 0】

式 I 1 a 1 e および I 1 a 1 f の化合物の好ましい例を以下の表に示す（r 1 1 および r 2 2 は 0）。

【0 1 2 1】

【表 1. 1】

<式 I 1 a 1 e>

番号	Z ¹	A ¹	X ¹	Sp ¹	P
1			O	-C ₃ H ₆ -	
2			O	-C ₃ H ₆ -	
3			O	-C ₃ H ₆ -	
4			O	-C ₃ H ₆ -	
5			O	-C ₃ H ₆ -	
6			O	-C ₃ H ₆ -	
7			O	-C ₃ H ₆ -	
8			O	-C ₃ H ₆ -	

10

20

30

【0 1 2 2】

【表 1. 2】

9			O	-C ₃ H ₆ -	
10			O	-C ₃ H ₆ -	
11			O	-C ₃ H ₆ -	
12			O	-C ₃ H ₆ -	
13			O	-C ₃ H ₆ -	
14			O	-C ₃ H ₆ -	
15			O	-C ₃ H ₆ -	
16			O	-C ₃ H ₆ -	
17			O	-C ₃ H ₆ -	
18			O	-C ₃ H ₆ -	
19			O	-C ₃ H ₆ -	
20			O	-C ₃ H ₆ -	
21			O	-C ₃ H ₆ -	

10

20

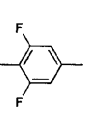
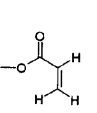
30

40

【表 1. 3】

22			O	-C ₃ H ₆ -	
23			O	-C ₃ H ₆ -	
24			O	-C ₃ H ₆ -	
25			O	-C ₆ H ₁₂ -	
26			O	-C ₆ H ₁₂ -	
27			O	-C ₆ H ₁₂ -	
28			O	-C ₆ H ₁₂ -	
29			O	-C ₆ H ₁₂ -	
30			O	-C ₆ H ₁₂ -	
31			O	-C ₆ H ₁₂ -	
32			O	-C ₆ H ₁₂ -	
33			O	-C ₆ H ₁₂ -	
34			O	-C ₆ H ₁₂ -	

【表 1. 4】

35			O	-C ₆ H ₁₂ -	
36			O	-C ₆ H ₁₂ -	
37			O	-C ₆ H ₁₂ -	
38			O	-C ₆ H ₁₂ -	
39			O	-C ₆ H ₁₂ -	
40			O	-C ₆ H ₁₂ -	
41			O	-C ₆ H ₁₂ -	
42			O	-C ₆ H ₁₂ -	
43			O	-C ₆ H ₁₂ -	
44			O	-C ₆ H ₁₂ -	
45			O	-C ₆ H ₁₂ -	
46			O	-C ₆ H ₁₂ -	
47			O	-C ₆ H ₁₂ -	

10

20

30

40

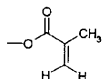
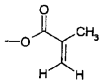
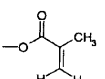
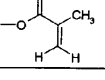
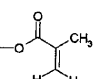
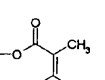
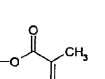
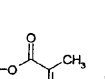
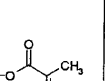
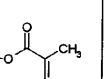
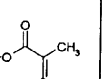
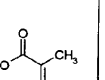
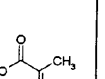
【表 1. 5】

48			O	-C ₆ H ₁₂ -	
49			O	-C ₃ H ₆ -	
50			O	-C ₃ H ₆ -	
51			O	-C ₃ H ₆ -	
52			O	-C ₃ H ₆ -	
53			O	-C ₃ H ₆ -	
54			O	-C ₃ H ₆ -	
55			O	-C ₃ H ₆ -	
56			O	-C ₃ H ₆ -	
57			O	-C ₃ H ₆ -	
58			O	-C ₃ H ₆ -	
59			O	-C ₃ H ₆ -	
60			O	-C ₃ H ₆ -	
61			O	-C ₃ H ₆ -	

【表 1. 6】

62			O	-C ₃ H ₆ -	
63			O	-C ₃ H ₆ -	
64			O	-C ₃ H ₆ -	
65			O	-C ₃ H ₆ -	
66			O	-C ₃ H ₆ -	
67			O	-C ₃ H ₆ -	
68			O	-C ₃ H ₆ -	
69			O	-C ₃ H ₆ -	
70			O	-C ₃ H ₆ -	
71			O	-C ₃ H ₆ -	
72			O	-C ₃ H ₆ -	
73			O	-C ₆ H ₁₂ -	
74			O	-C ₆ H ₁₂ -	

【表 1. 7】

75			O	-C ₆ H ₁₂ -	
76			O	-C ₆ H ₁₂ -	
77			O	-C ₆ H ₁₂ -	
78			O	-C ₆ H ₁₂ -	
79			O	-C ₆ H ₁₂ -	
80			O	-C ₆ H ₁₂ -	
81			O	-C ₆ H ₁₂ -	
82			O	-C ₆ H ₁₂ -	
83			O	-C ₆ H ₁₂ -	
84			O	-C ₆ H ₁₂ -	
85			O	-C ₆ H ₁₂ -	
86			O	-C ₆ H ₁₂ -	
87			O	-C ₆ H ₁₂ -	

【表 1. 8】

88			O	-C ₆ H ₁₂ -	
89			O	-C ₆ H ₁₂ -	
90			O	-C ₆ H ₁₂ -	
91			O	-C ₆ H ₁₂ -	
92			O	-C ₆ H ₁₂ -	
93			O	-C ₆ H ₁₂ -	
94			O	-C ₆ H ₁₂ -	
95			O	-C ₆ H ₁₂ -	
96			O	-C ₆ H ₁₂ -	

10

20

30

【 0 1 2 9 】

【表 2. 1】

<式 I 1 a 1 f>

番号	Z ¹	A ¹	Z ²	A ²	X'	Sp'	P
97			-		O	-C ₃ H ₆ -	
98			-		O	-C ₃ H ₆ -	
99			-		O	-C ₃ H ₆ -	

【0 1 3 0】

【表 2. 2】

100			-		O	-C ₃ H ₆ -	
101			-		O	-C ₃ H ₆ -	
102			-		O	-C ₃ H ₆ -	
103			-		O	-C ₃ H ₆ -	
104			-		O	-C ₃ H ₆ -	
105			-		O	-C ₃ H ₆ -	
106			-		O	-C ₃ H ₆ -	
107			-		O	-C ₃ H ₆ -	
108			-		O	-C ₃ H ₆ -	
109			-		O	-C ₃ H ₆ -	
110			-		O	-C ₃ H ₆ -	
111			-		O	-C ₃ H ₆ -	
112			-		O	-C ₃ H ₆ -	

10

20

30

40

【表 2. 3】

113			-		O	-C ₃ H ₆ -	
114			-		O	-C ₃ H ₆ -	
115			-		O	-C ₃ H ₆ -	
116			-		O	-C ₃ H ₆ -	
117			-		O	-C ₃ H ₆ -	
118			-		O	-C ₃ H ₆ -	
119			-		O	-C ₃ H ₆ -	
120			-		O	-C ₃ H ₆ -	
121			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
122			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
123			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
124			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
125			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	

10

20

30

40

【表 2. 4】

126			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
127			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
128			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
129			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
130			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
131			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
132			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
133			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
134			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
135			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
136			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
137			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
138			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	

【表 2. 5】

139			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
140			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
141			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
142			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
143			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
144			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
145			-		O	-C ₃ H ₆ -	
146			-		O	-C ₃ H ₆ -	
147			-		O	-C ₃ H ₆ -	
148			-		O	-C ₃ H ₆ -	
149			-		O	-C ₃ H ₆ -	
150			-		O	-C ₃ H ₆ -	
151			-		O	-C ₃ H ₆ -	

10

20

30

40

【表 2. 6】

152			-		O	-C ₃ H ₆ -	
153			-		O	-C ₃ H ₆ -	
154			-		O	-C ₃ H ₆ -	
155			-		O	-C ₃ H ₆ -	
156			-		O	-C ₃ H ₆ -	
157			-		O	-C ₃ H ₆ -	
158			-		O	-C ₃ H ₆ -	
159			-		O	-C ₃ H ₆ -	
160			-		O	-C ₃ H ₆ -	
161			-		O	-C ₃ H ₆ -	
162			-		O	-C ₃ H ₆ -	
163			-		O	-C ₃ H ₆ -	
164			-		O	-C ₃ H ₆ -	

【表 2. 7】

165			-		O	-C ₃ H ₆ -	
166			-		O	-C ₃ H ₆ -	
167			-		O	-C ₃ H ₆ -	
168			-		O	-C ₃ H ₆ -	
169			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
170			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
171			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
172			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
173			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
174			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
175			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
176			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
177			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	

10

20

30

40

【表 2. 8】

178			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
179			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
180			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
181			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
182			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
183			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
184			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
185			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
186			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
187			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
188			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
189			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
190			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	

10

20

30

40

【表 2. 9】

191			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	
192			-		O	-C ₆ H ₁₂ -	

10

重合性化合物は、当業者に公知で、例えば、Houben-Weyl編、Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]、Thieme-Verlag社、Stuttgart市のような有機化学の標準的な書物に記載されている方法に類似して調製される。重合性ビナフチル化合物およびその合成は、例えば、DE 43 42 280 A1、DE 195 20 704 A1、GB 2 328 436 A、GB 2 398 569 A、GB 2 298 202 A、EP 0 964 035 A1、EP 1 249 483 A1、WO 02/034739 A1、WO 02/006195 A1、WO 02/094805 A1、US 2005/179005 A1、JP 2001-066431 A、JP 2005-170934 AまたはP 2005-171235 Aに記載されている。

20

【0138】

重合性化合物は、電圧を印加した状態でLCディスプレイの基体間のLC媒体中において、その場での重合により重合または架橋（化合物が2つ以上の重合性基を含む場合）される。適しており好ましい重合方法は、例えば、熱または光重合で、好ましくは光重合であり、特にUV光重合である。必要であれば、ここに1種類以上の開始剤を加えることもできる。重合の適当な条件および開始剤の適当な型および量は当業者に公知であり、文献に記載されている。フリーラジカル重合に適するものは、例えば、商業的に入手可能な光重合開始剤Irgacure 651（登録商標）、Irgacure 184（登録商標）またはDarocure 1173（登録商標）（Ciba社）である。開始剤は、混合物全体に対する比率として、好ましくは0.001～5質量%、特に好ましくは0.005～1質量%で使用される。しかしながら、開始剤を添加することなく、重合を行うこともできる。

30

【0139】

本発明のビナール化合物は開始剤のない重合に特に適しており、例えば材料費が低廉であり、特に、残留する可能性ある量の開始剤によるLC媒体の汚染、または製品の劣化を低減できるといった特筆すべき利点に関連している。

【0140】

また、例えば保存または輸送中におけるRMの好ましくない自発的な重合を避けるために、LC媒体は1種類以上の安定剤を含むこともできる。安定剤の適当な型および量は当業者に公知であり、文献に記載されている。特に適当なのは、例えば、Irganox（登録商標）シリーズ（Ciba社）の商業的に入手可能なものである。安定剤を使用するのであれば、重合性化合物の総量に対する安定剤の割合は、好ましくは10～5000 ppm、非常に好ましくは50～500 ppmである。

40

【0141】

本発明のLC媒体は、好ましくは5%未満、特に好ましくは1%未満、非常に特に好ましくは0.5%未満の重合性化合物、特に上で述べられる式のビナール化合物を含む。

【0142】

本発明の重合性化合物を、それぞれLC媒体に加えることができるが、本発明の重合性

50

ビアリール化合物の２種類以上を含む混合物、または本発明の重合性ビアリール化合物の１種類以上と、追加の重合性化合物（モノマー）の１種類以上とを含む混合物を使用することも可能である。モノマーは、メソゲン性でも非メソゲン性でも構わない。この型の混合物を重合する場合、共重合体が生じる。さらに、本発明は、上および下で述べられる重合性混合物にも関する。

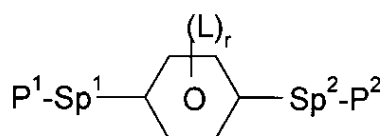
【０１４３】

適当で好ましいメソゲン性のモノマーは、例えば、以下の式から選ばれるものである。

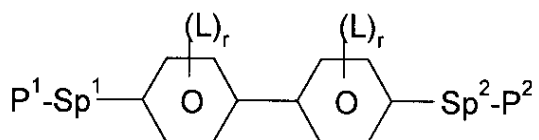
。

【０１４４】

【化 1 5 . 1】

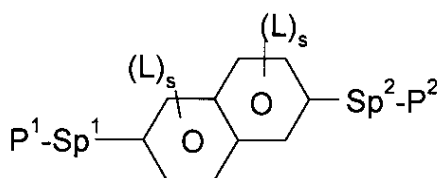


I*1



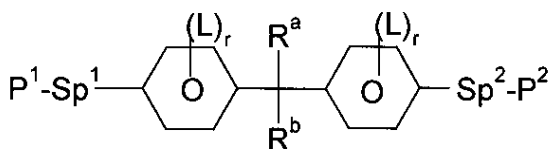
I*2

10

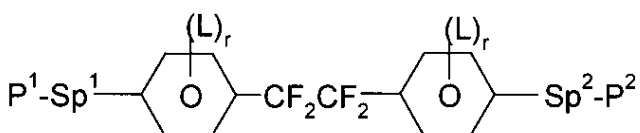


I*3

20

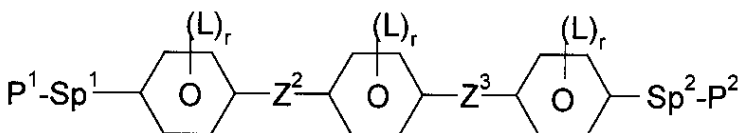


I*4

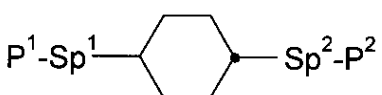


I*5

30

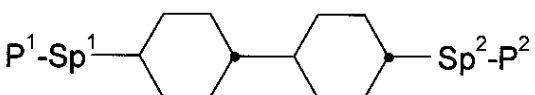


I*6



I*7

40

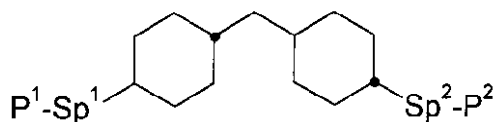


I*8

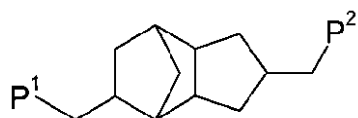
【 0 1 4 5】

50

【化 1 5 . 2】



I*9



I*10

10

式中、 P^1 および P^2 は P で示される意味の 1 つを有し、好ましくはアクリレートまたはメタクリレートを表し、 Sp^1 および Sp^2 は Sp で示される意味の 1 つを有するか単結合を表し、 Z^2 および Z^3 は、それぞれ互いに独立に、 Z^1 で示される意味の 1 つを有し、好ましくは $-COO-$ または $-OCO-$ を表し、 L および r は、出現するたびに同一か異なって、上で示される意味の 1 つを有し、および L は好ましくは F または CH_3 を表し、 s は 0、1、2 または 3 を表し、および R^a および R^b は、それぞれ互いに独立に、 H または CH_3 を表す。

【0146】

上に記載される重合性ビアリアル化合物に加え、本発明の LC ディスプレイで使用される LC 媒体は、1 種類以上、好ましくは 2 種類以上の低分子量（即ち、単量体または非重合性）化合物を含む LC 混合物（「ホスト混合物」）を含む。非重合性化合物は、ビアリアル化合物の重合で使用される条件において、重合反応に対して安定であるか反応しない。特に、従来の VA および OCB ディスプレイでの使用に適する任意の LC 混合物は、ホスト混合物として適している。適当な LC 混合物は当業者に公知であるか文献に記載されており、例えば、EP 1 378 557 A1 の VA ディスプレイ中の混合物および EP 1 306 418 A1 および DE 102 24 046 A1 の OCB ディスプレイ用の混合物である。

20

【0147】

特に好ましい LC 媒体を以下に述べる。

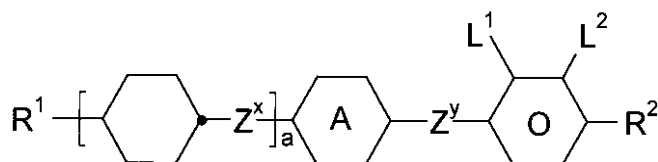
30

【0148】

1) 式 I I の 1 種類以上の化合物を含む LC 媒体。

【0149】

【化 1 6】



II

40

式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、ただし加えて、1 つまたは 2 つの隣接していない CH_2 基が、O 原子が互いに直接結合しないようにして、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ または $-COO-$ により置き換えられていてもよく、

Z^x および Z^y は、それぞれ互いに独立に、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C_2F_4-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CHCH_2O-$ または単結合を表し、好ましくは単結合であり、

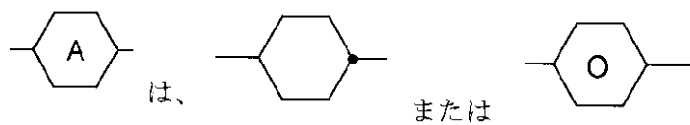
50

L^1 および L^2 は、それぞれ互いに独立に、F、Cl、OCF₃、CF₃、CH₃、CH₂F または CHF₂ を表し、

a は、0 または 1 を表し、および

【0150】

【化17】



を表す。

10

【0151】

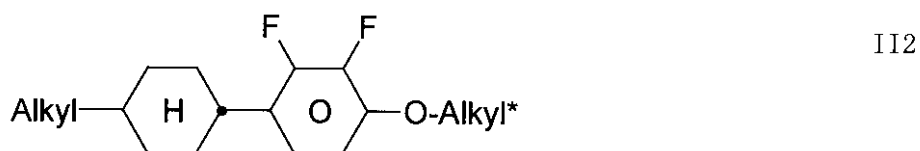
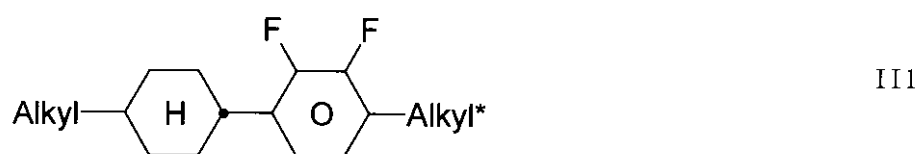
好ましくは、 L^1 および L^2 が F を表すか、 L^1 および L^2 の一方が Cl を表し他方が F を表す。

【0152】

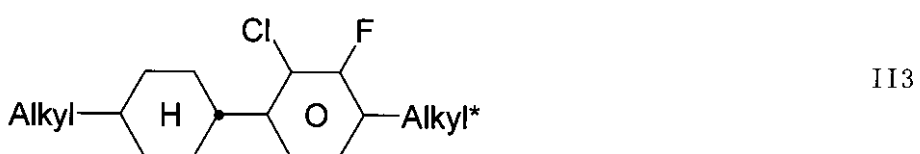
式 I I の化合物は、好ましくは、以下の式より選ばれる。

【0153】

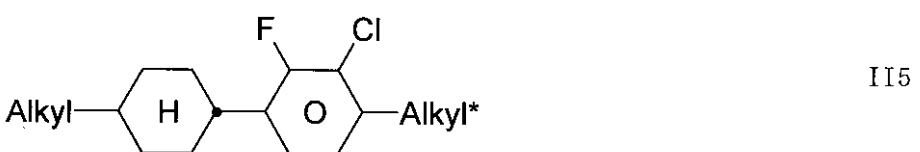
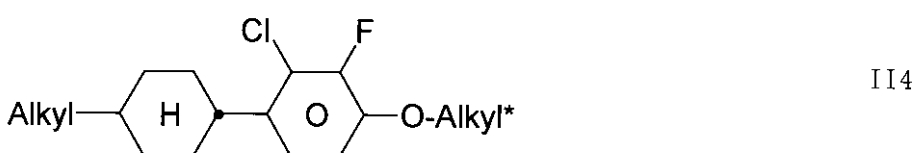
【化 1 8 . 1】



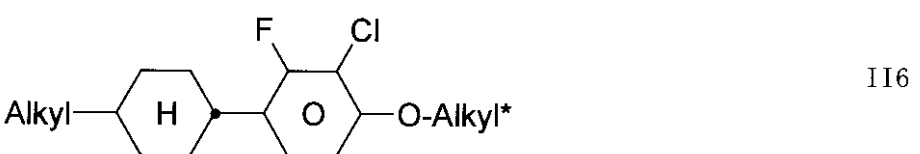
10



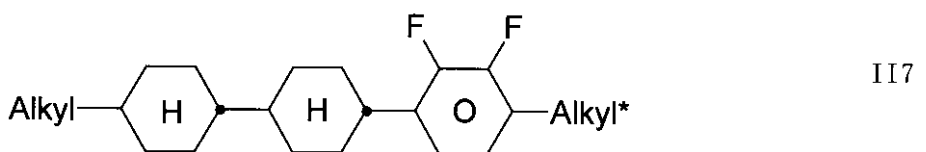
20



30

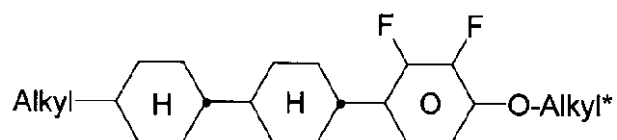


40

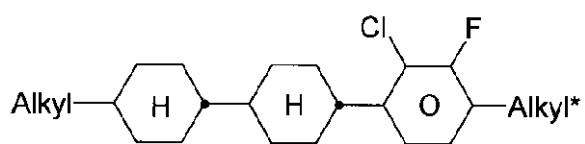


【 0 1 5 4】

【化 1 8 . 2】

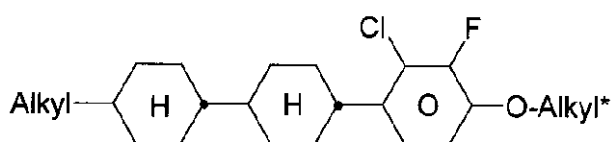


II8

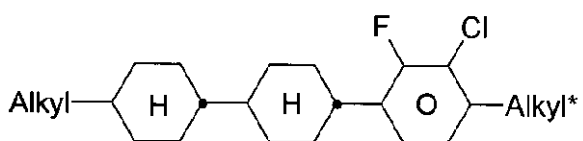


II9

10

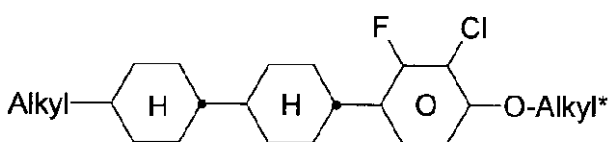


II10



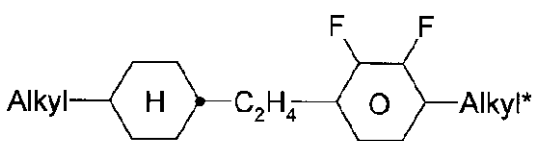
II11

20

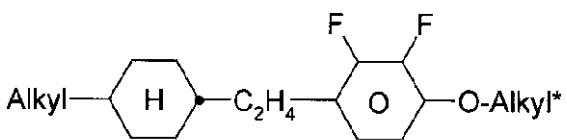


II12

30

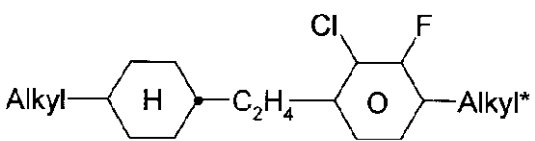


II13



II14

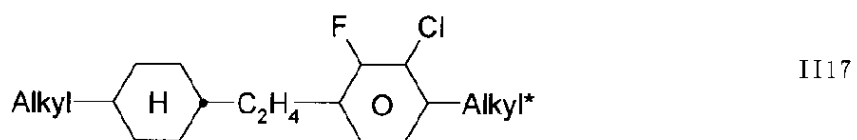
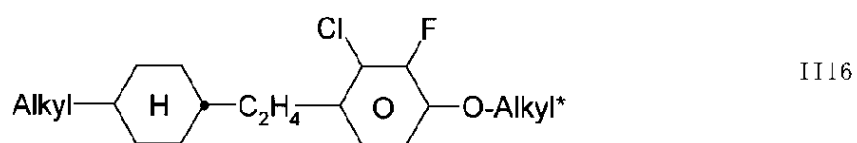
40



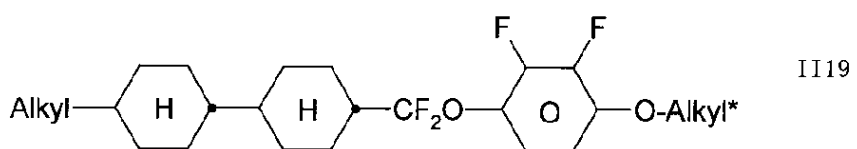
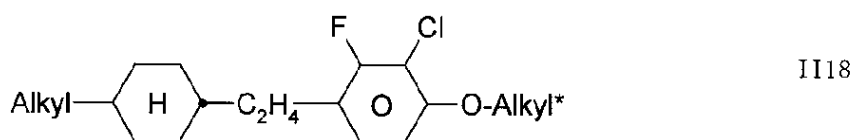
II15

【 0 1 5 5】

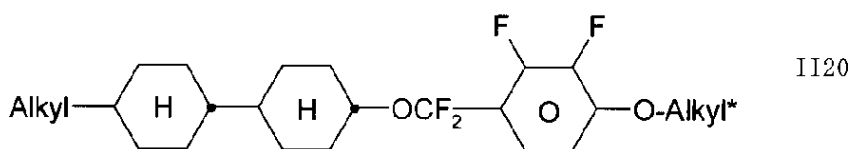
【化 1 8 . 3】



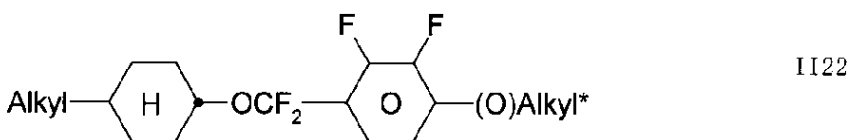
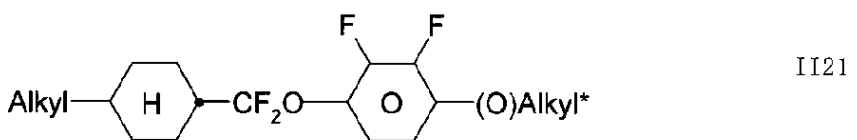
10



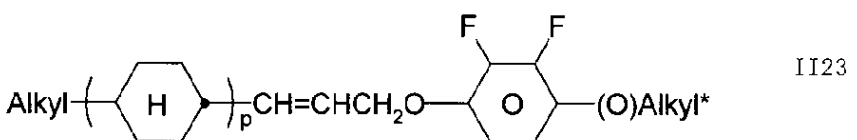
20



30



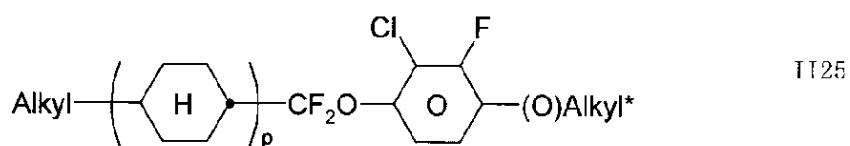
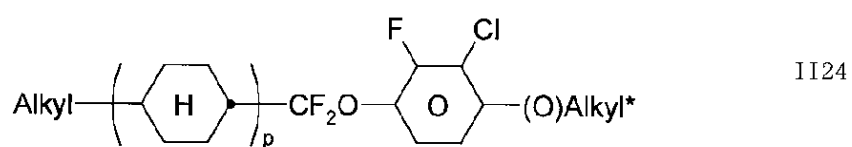
40



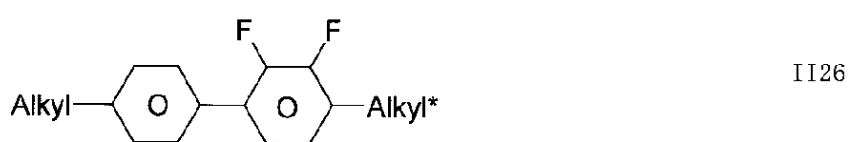
【 0 1 5 6】

50

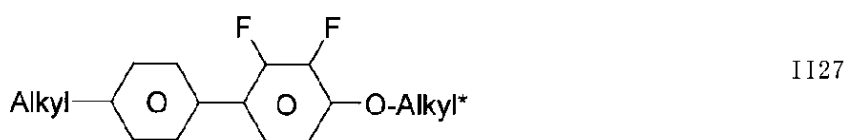
【化 1 8 . 4】



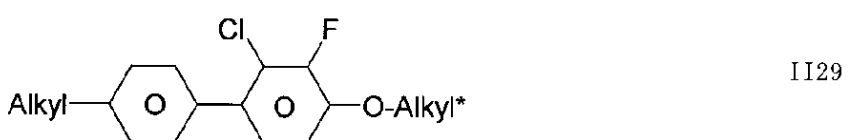
10



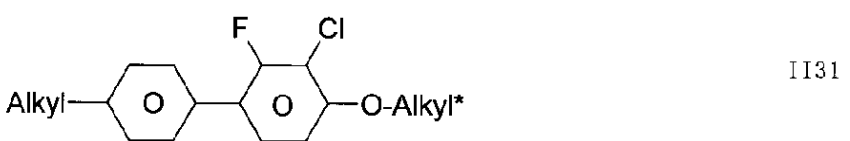
20



30



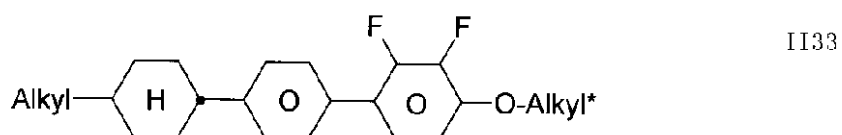
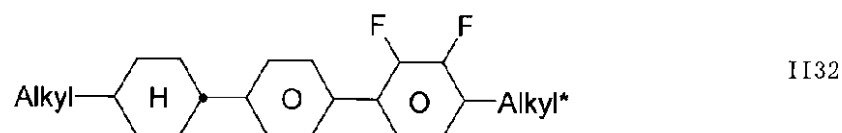
40



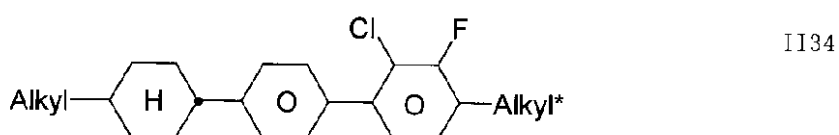
【 0 1 5 7】

50

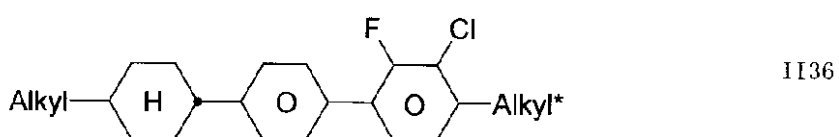
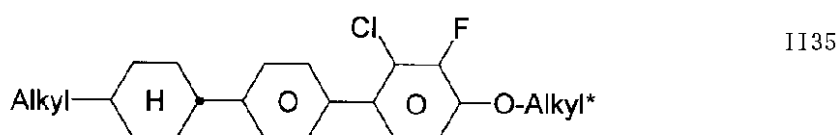
【化 1 8 . 5】



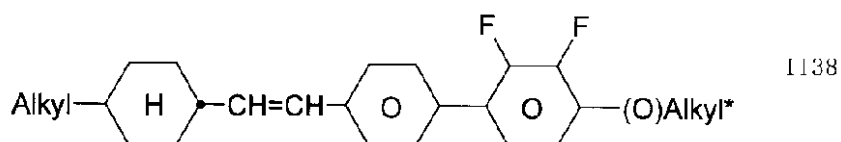
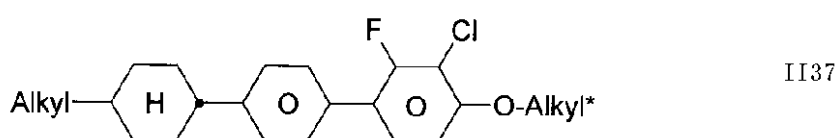
10



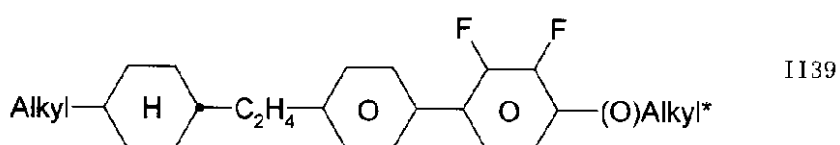
20



30

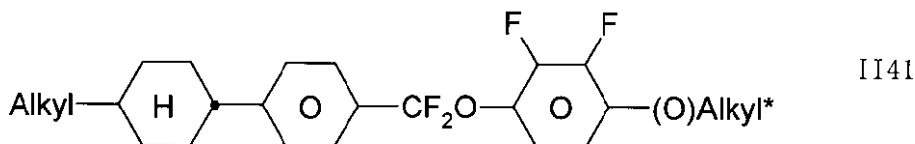
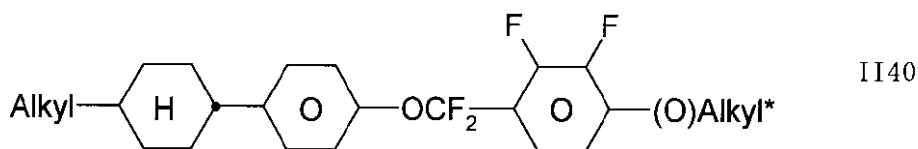


40



【 0 1 5 8】

【化 18. 6】



10

式中、p は 1 または 2 を示し、Alkyl および Alkyl* は、それぞれ互いに独立に、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状アルキルを示し、Alkenyl は炭素数 2 ～ 6 の直鎖状アルケニルを表す。

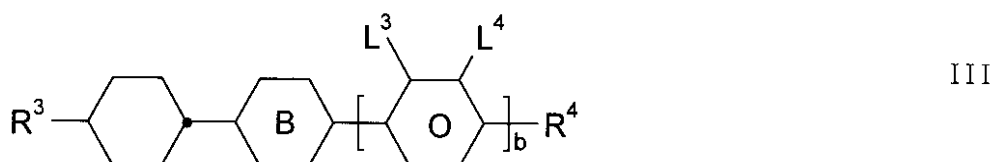
【0159】

2) 1 種類以上の式 III の化合物を付加的に含む媒体。

【0160】

20

【化 19】

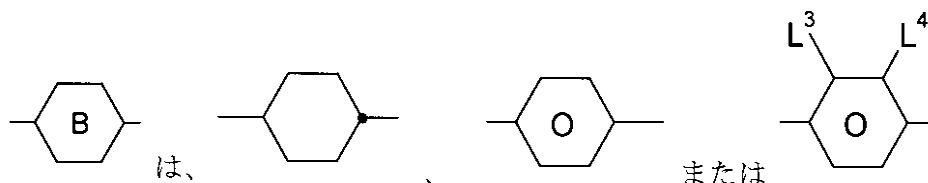


式中、それぞれの基は、以下の意味を有する：

【0161】

【化 20】

30



を表し、

b は、0 または 1 を表し、

L³ および L⁴ は、それぞれ互いに独立に、H、F または Cl を表し、

R³ は、炭素数 2 ～ 9 のアルケニル基を表し、

40

R⁴ は、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を表し、ここで、1 つまたは 2 つの隣接していない CH₂ 基は、O 原子が互いに直接結合しないようにして、-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO- または -COO- により置き換えられていてもよく、またはもし b が 0 で環 B がシクロヘキシレンを表す場合、R⁴ は R³ も表す。

【0162】

R⁴ は、好ましくは、炭素数 1 ～ 8 の直鎖状アルキルまたはアルコキシであり、特に好ましくはメトキシ、エトキシ、n-プロポキシまたは n-ブトキシである。好ましくは、L³ および L⁴ が F を表すか、L³ が Cl を表し L⁴ が F を表す。

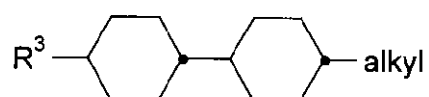
【0163】

式 III の化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

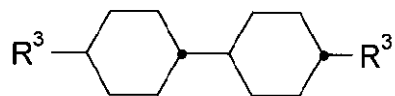
50

【 0 1 6 4 】

【 化 2 1 】

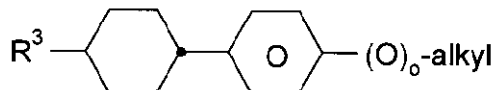


IIIa

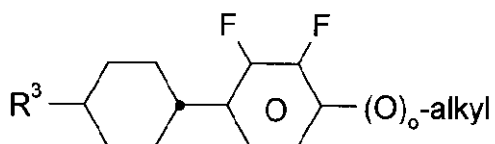


IIIb

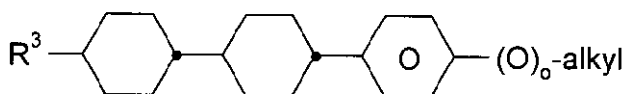
10



IIIc

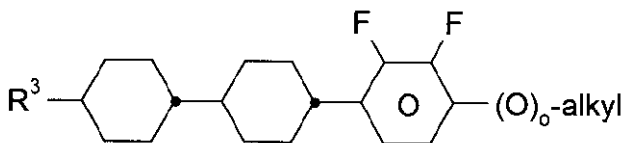


IIId

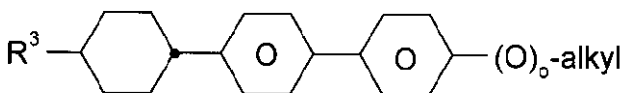


IIIe

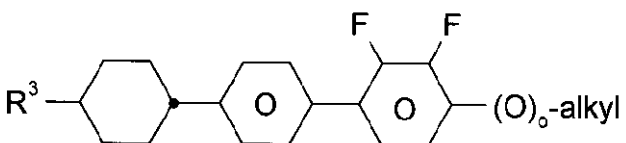
20



IIIf

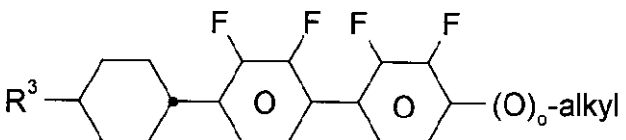


IIIg



IIIh

30



IIIi

式中、R³は、出現するたびに同一か異なって、上で示される意味を有し、oは0または1で、alkylはC₁～6-アルキルを表し、好ましくは直鎖である。式IIIa、IIIb、IIIdおよびIIIfの化合物が特に好ましい。

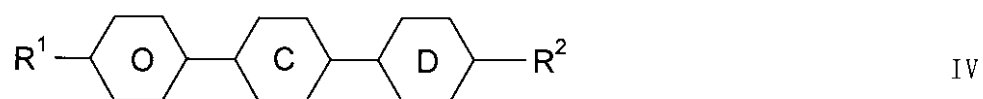
40

【 0 1 6 5 】

3) 1種類以上の式IVの化合物を付加的に含む媒体。

【 0 1 6 6 】

【化 2 2】

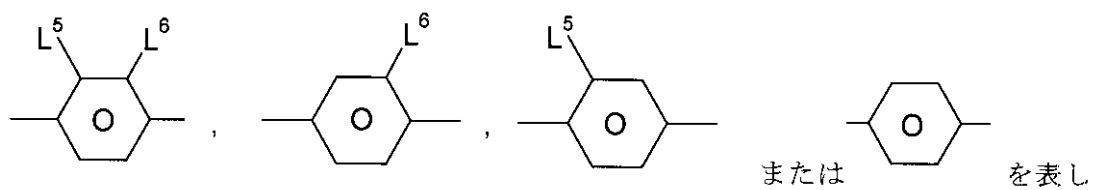
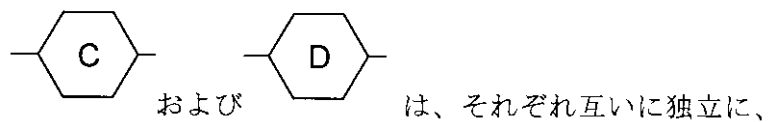


式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、式 I I で示される意味の 1 つを有し、および

【0 1 6 7】

10

【化 2 3】



20

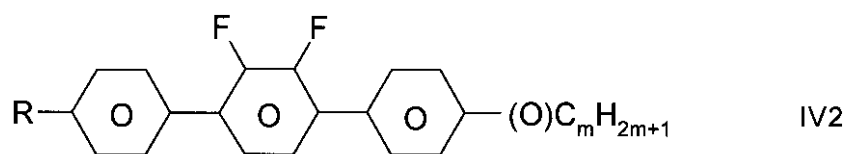
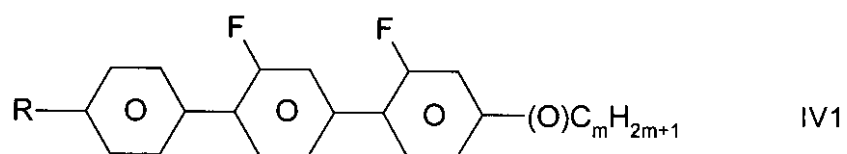
式中、 L^5 は F または Cl を示し、好ましくは F であり、 L^6 は F、Cl、 OCF_3 、 CF_3 、 CH_3 、 CH_2F または CHF_2 であり、好ましくは F である。

【0 1 6 8】

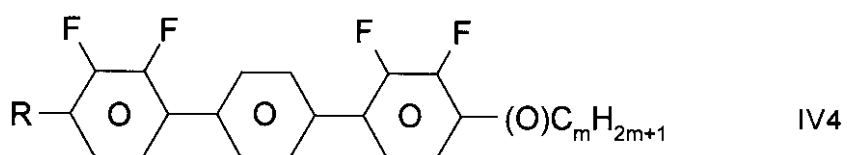
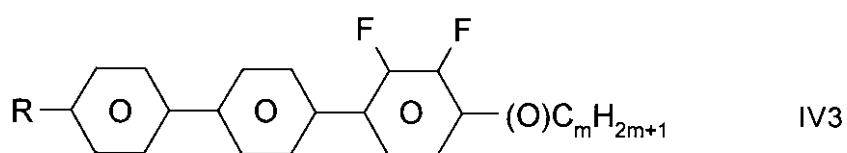
式 I V の化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

【0 1 6 9】

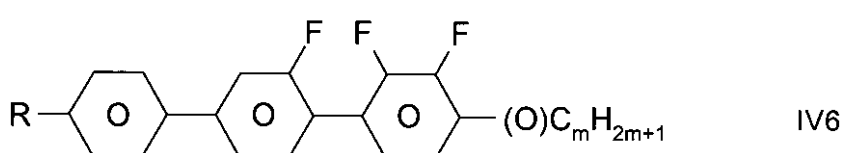
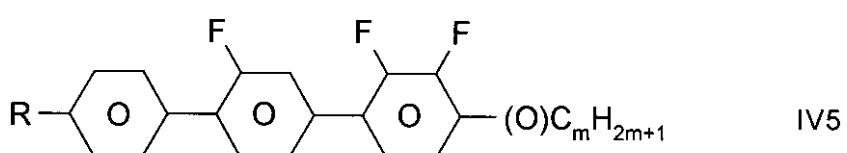
【化 2 4 . 1】



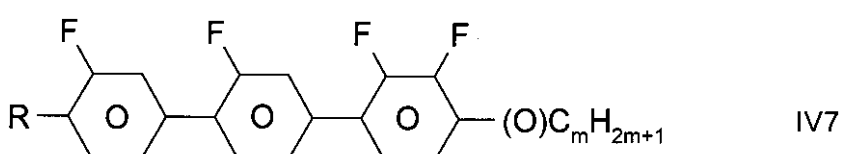
10



20

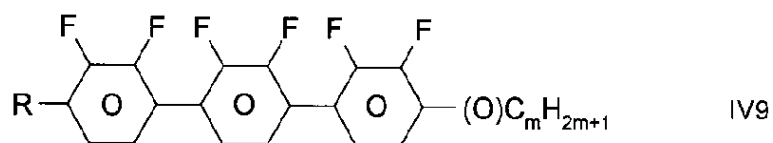
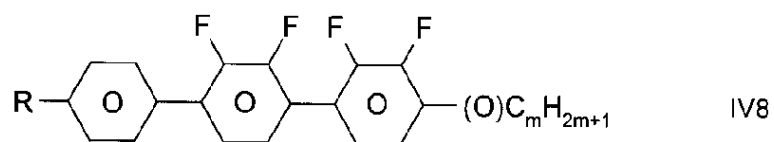


30

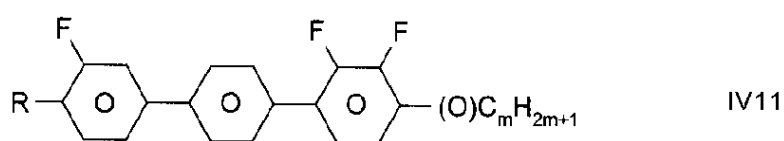
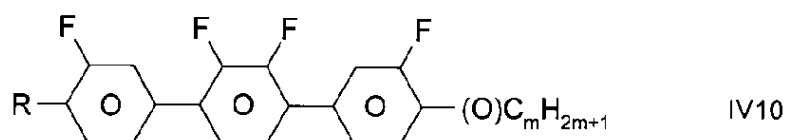


【 0 1 7 0】

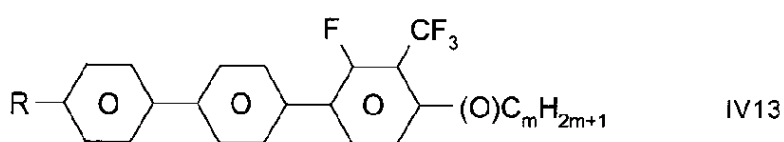
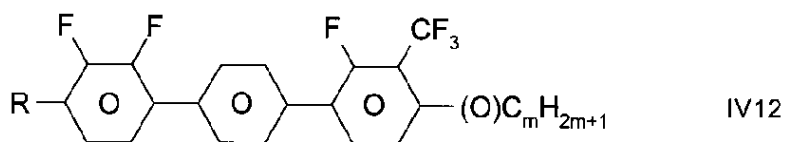
【化 2 4 . 2】



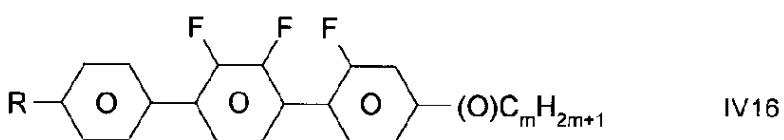
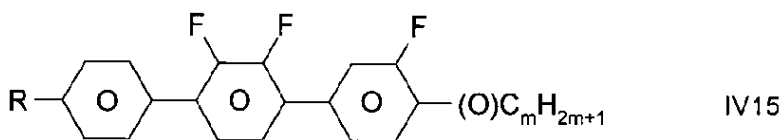
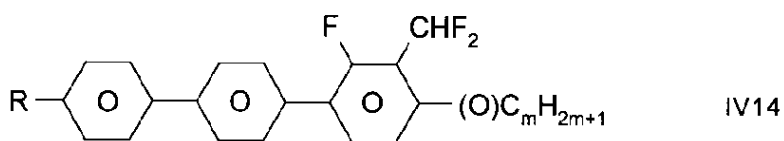
10



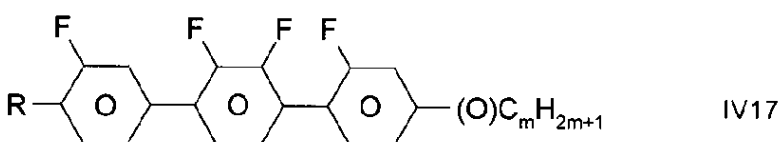
20



30



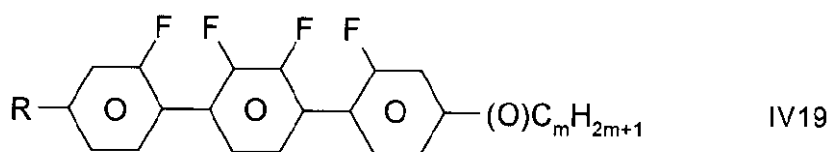
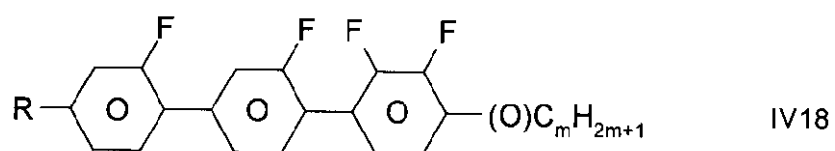
40



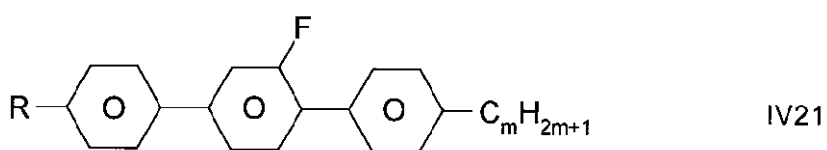
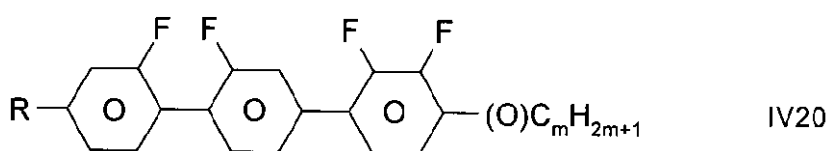
【 0 1 7 1】

50

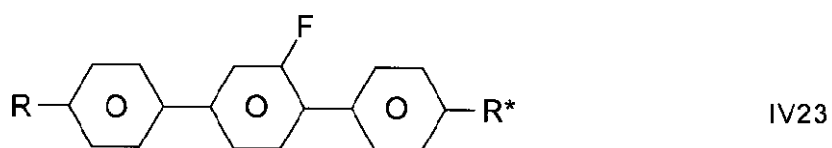
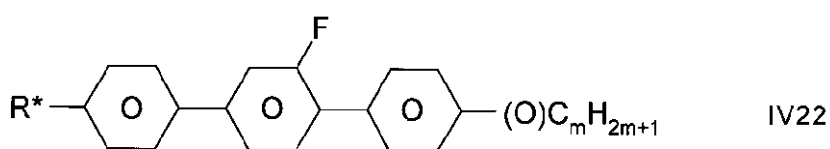
【化 2 4 . 3】



10



20



30

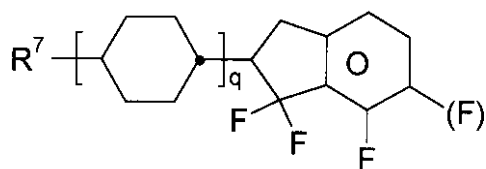
式中、Rは炭素数1～7の直鎖状アルキルまたはアルコキシで、R*は炭素数2～7の直鎖状アルケニルであり、mは1～6の整数を表す。

【0172】

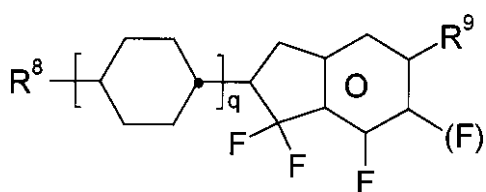
4) 式VaおよびVbより選ばれる1種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

【0173】

【化25】



40



50

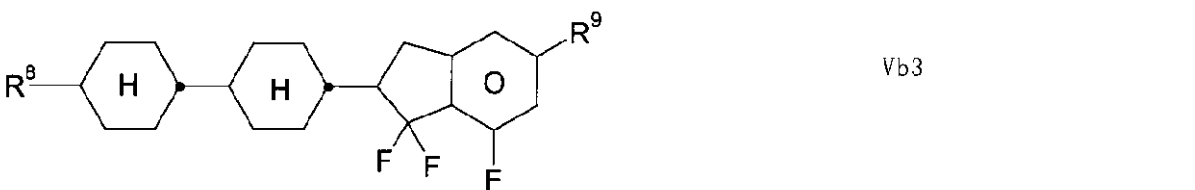
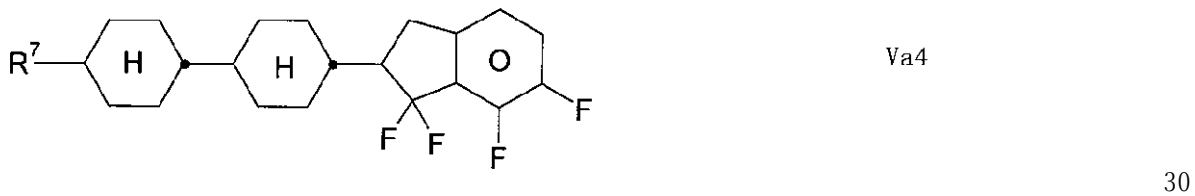
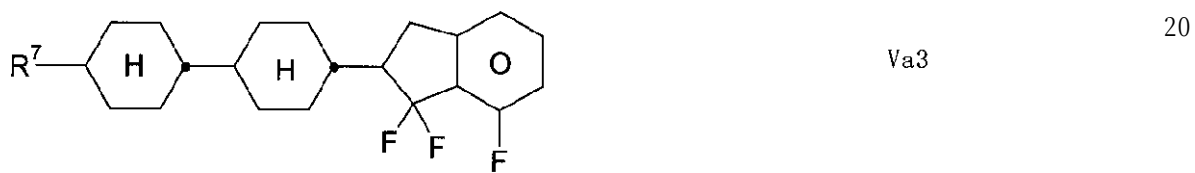
式中、 R^7 および R^8 は、それぞれ互いに独立に、 R^1 で示される意味の 1 つを有し、 R^9 は CH_3 、 C_2H_5 または $n-C_3H_7$ を表し、 q は 1 または 2 を表す。

【0174】

式 Va および Vb の化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

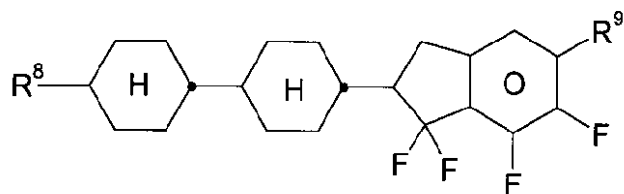
【0175】

【化 26. 1】



【0176】

【化 26. 2】



Vb4

式中、 R^7 および R^8 は、好ましくは直鎖状のアルキルを表し、 R^9 は CH_3 、 C_2H_5 または $n-C_3H_7$ を表す。

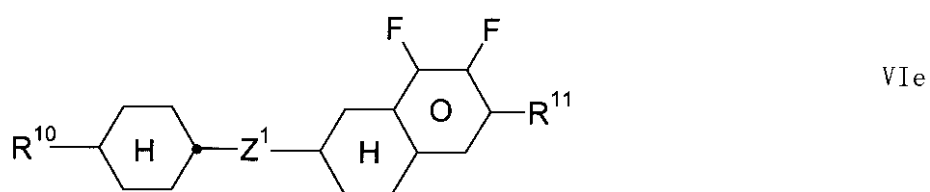
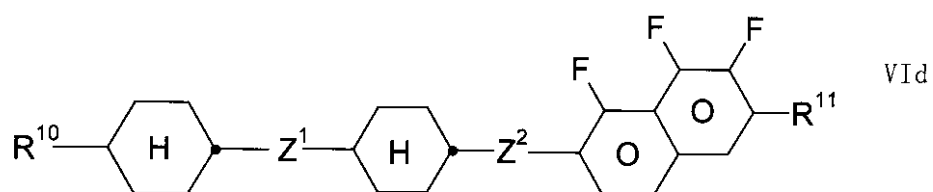
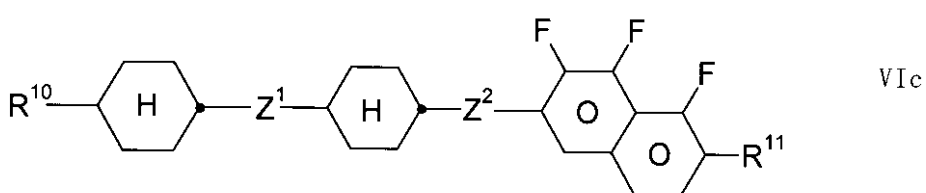
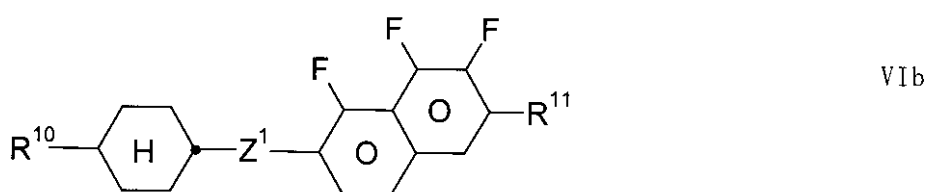
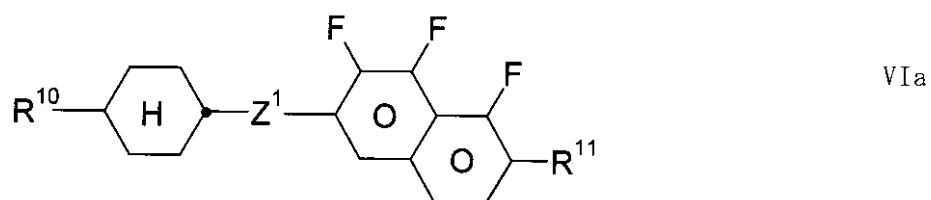
10

【0177】

5) 例えば、以下の式より選択されるようなテトラヒドロナフチルまたはナフチル単位を有する化合物を1種類以上付加的に含む媒体。

【0178】

【化 2 7 . 1】



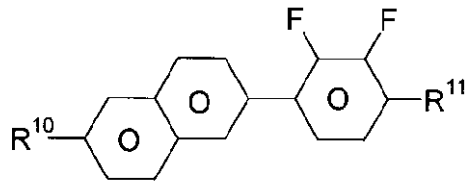
【 0 1 7 9】

10

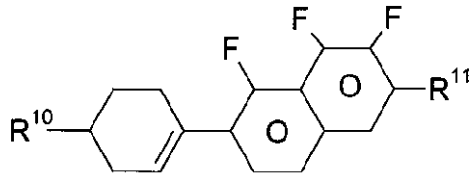
20

30

【化 27. 2】

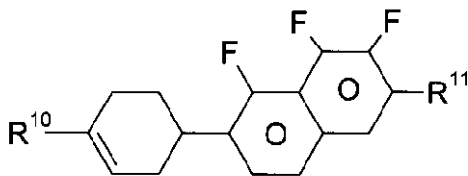


VI f



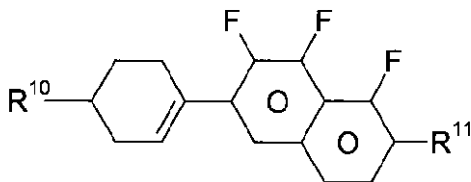
VI g

10

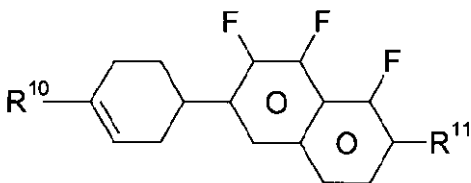


VI h

20



VI i



VI k

30

式中、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ互いに独立に、 R^1 で示される意味の 1 つを有し、好ましくは、直鎖状のアルキル、直鎖状のアルコキシまたは直鎖状のアルケニルを表し、 Z 、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ互いに独立に、 $-C_2H_4-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH=CH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C_2F_4-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CH_2-$ または単結合を表す。

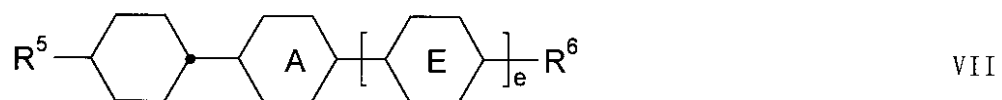
40

【0180】

6) 式 V I I の 1 種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

【0181】

【化 2 8】



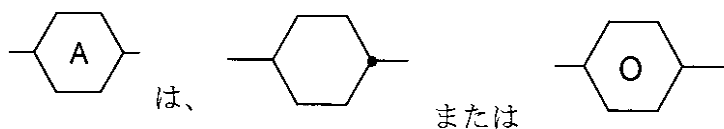
式中、

R⁵ および R⁶ は、互いに独立に、式 I I の R¹ で示される意味の 1 つを有し、

【0 1 8 2】

【化 2 9】

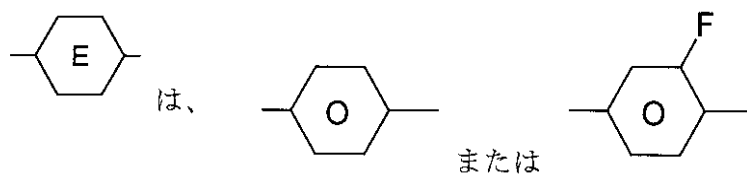
10



を表し、

【0 1 8 3】

【化 3 0】



20

を表し、および

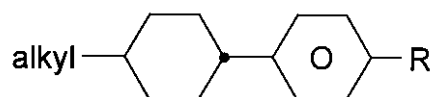
e は、0 または 1 を表す。

【0 1 8 4】

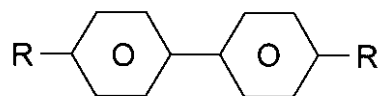
式 V I I の化合物は、好ましくは、以下の式より選ばれる。

【0 1 8 5】

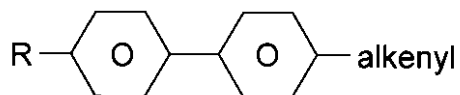
【化 3 1】



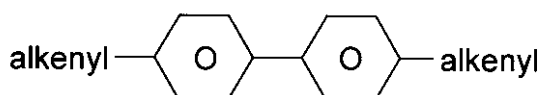
VIIa



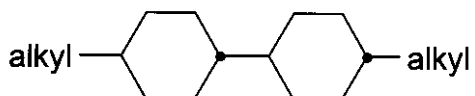
VIIb



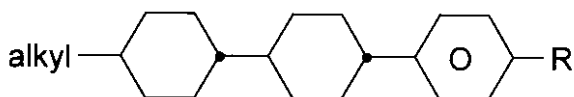
VIIc



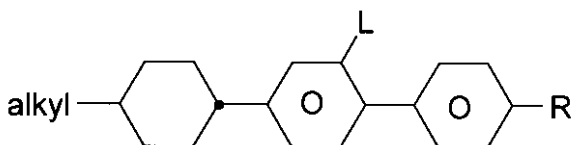
VIId



VIIe



VIIIf



VIIg

式中、alkylは $C_1 \sim 6$ アルキルを表し、Rは $C_1 \sim 6$ アルキルまたはアルコキシを表し、alkenylは $C_2 \sim 7$ アルケニルを表し、LはHまたはFを表す。

【0186】

7) 式VIIa～VIIdより選ばれる1種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

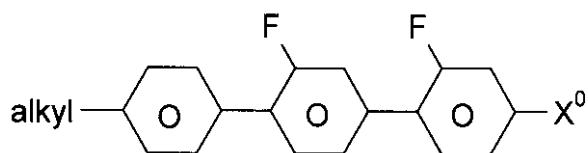
【0187】

10

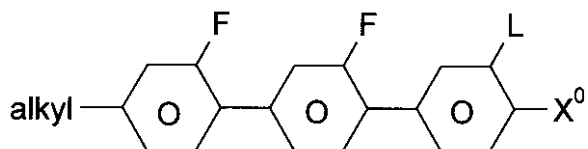
20

30

【化 3 2】

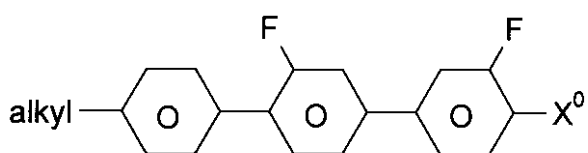


VIIIa



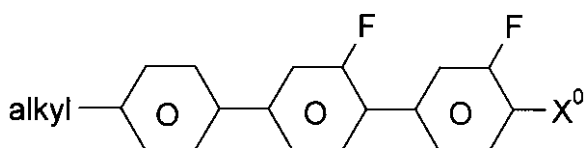
VIIIb

10



VIIIc

20



VIId

式中、alkylはC₁～6アルキルを表し、LはHまたはFを表し、X⁰はFまたはClを表す。X⁰がFを表す式VIIIaの化合物が特に好ましい。

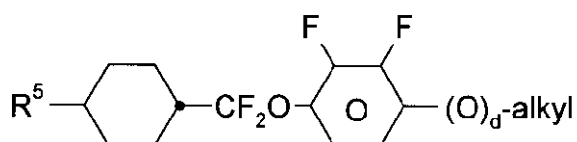
【0188】

8) 以下の式より選ばれる1種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

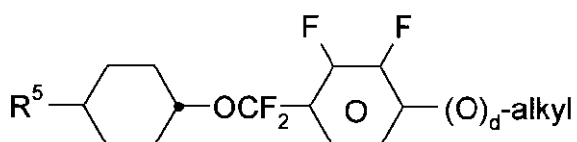
【0189】

30

【化 3 3 . 1】

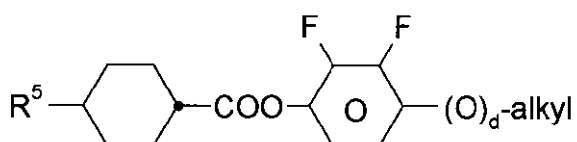


IXa



IXb

40

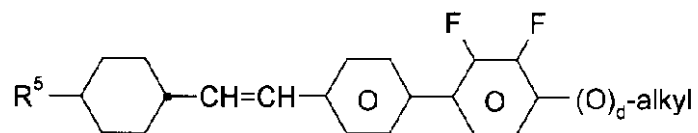


IXc

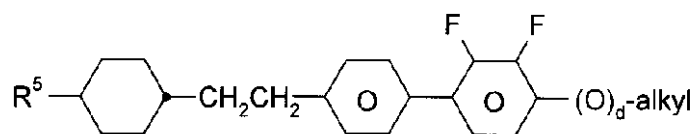
【0190】

50

【化 3 3 . 2】

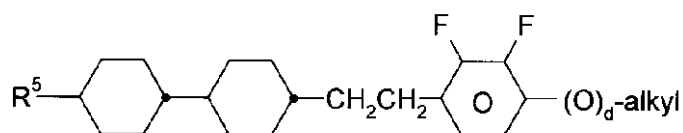


Xa

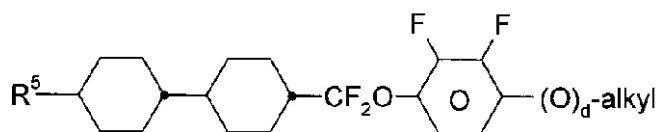


Xb

10

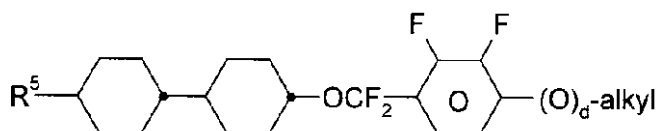


XIa

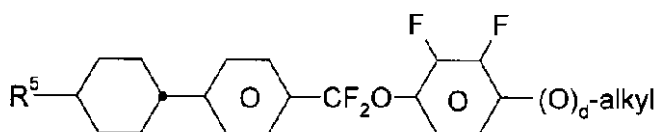


XIb

20

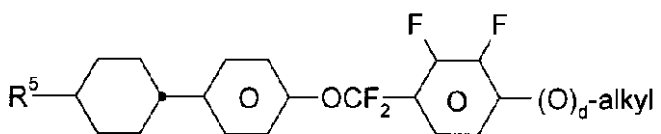


XIc

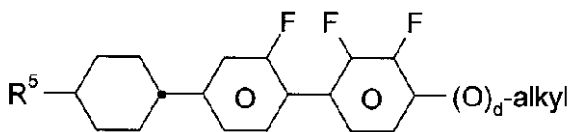


XIIa

30



XIIb

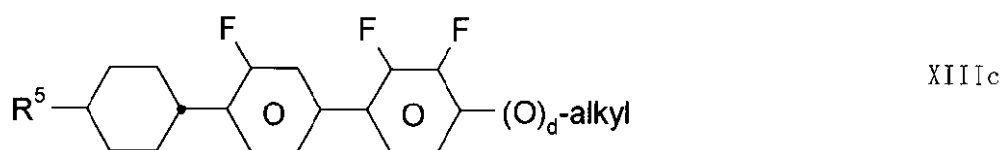
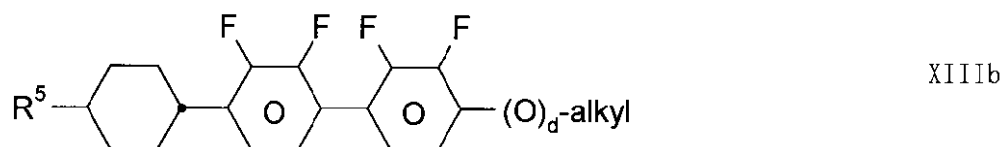


XIIIa

40

【 0 1 9 1】

【化 3 3 . 3】



10

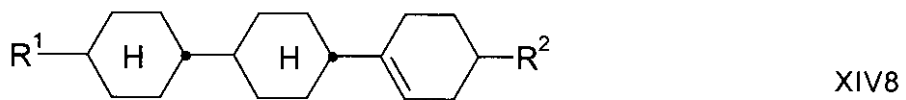
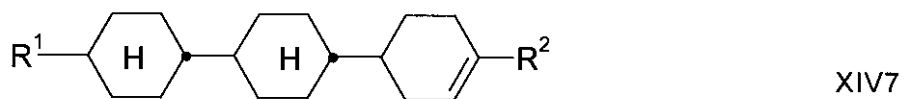
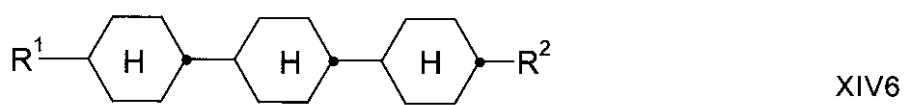
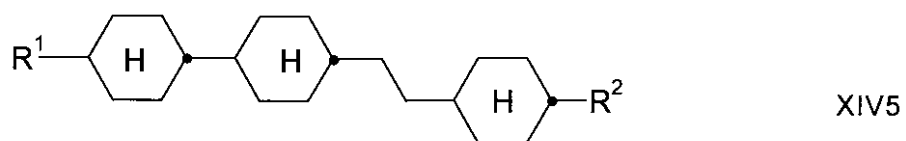
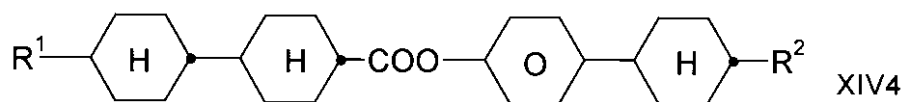
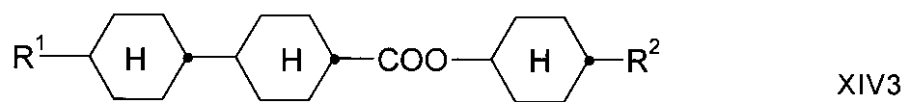
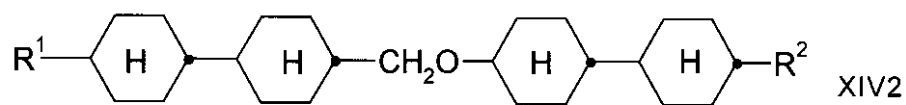
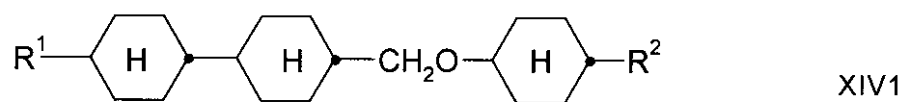
式中、 R^5 および $alkyl$ は上で示される意味を有し、 d は 0 または 1 を示す。これらの化合物中で、 R^5 は、特に好ましくは、 $C_1 \sim 6$ アルキルまたはアルコキシであり、 d は、好ましくは 1 である。式 X b および X I b の化合物が特に好ましい。

【0 1 9 2】

9) 以下の式から選ばれる 1 種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

【0 1 9 3】

【化 3 4 . 1】



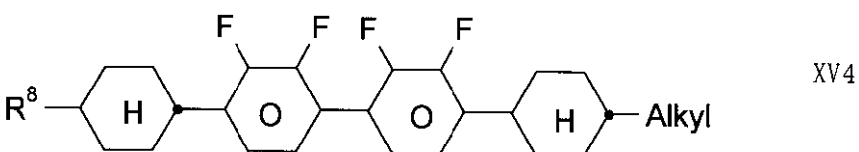
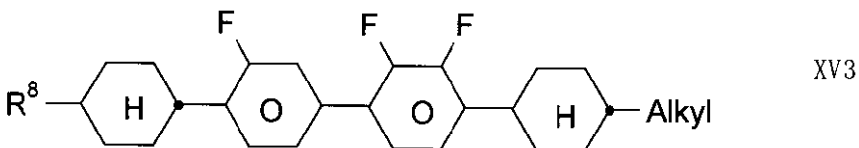
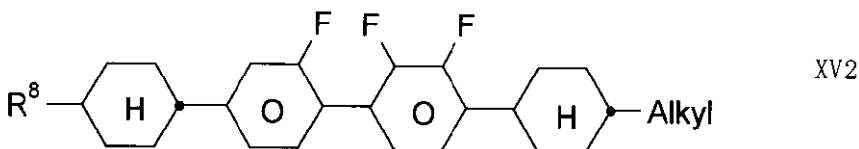
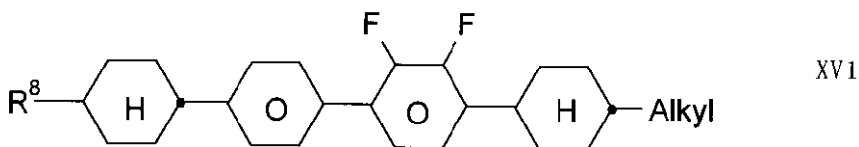
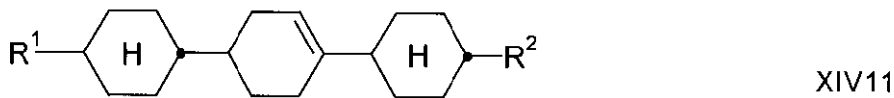
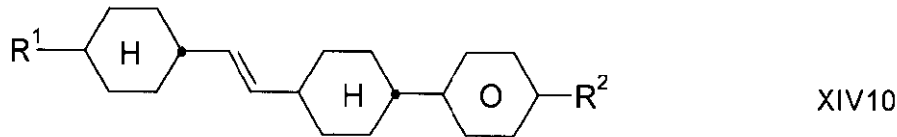
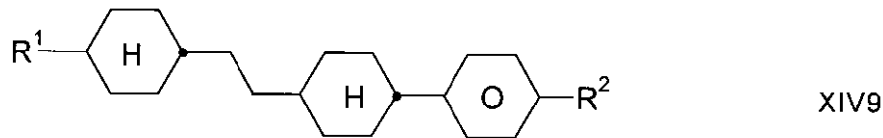
10

20

30

【 0 1 9 4】

【化 3 4 . 2】



式中、 R^5 および R^6 は上で示される意味を有し、好ましくは炭素数 1～8 のアルキルを表し、 R^8 は上で与えられる R^1 の意味の 1 つを有し、Alkyl は炭素数 1～6 の直鎖状アルキルを表す。

【0195】

10) 式 I または I 1 またはそれらのサブ式の重合性化合物およびモノマーに加え、末端ビニルまたはビニルオキシ基 ($-CH=CH_2$ または $-O-CH=CH_2$) を有するアルケニル側鎖を持つ化合物を含まない媒体。

【0196】

11) 1～8 種類、好ましくは 1～5 種類の式 I I 2 および／または I I 2 7 の化合物を含む媒体。混合物全体におけるこれらの化合物の割合は、好ましくは 5～60%、特に好ましくは 10～35% である。これらのそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ 2～20% である。

【0197】

10

20

30

40

50

12) 1～8種類、好ましくは1～5種類の式ⅠⅠ8および／またはⅠⅠ33の化合物を含む媒体。混合物全体におけるこれらの化合物の割合は、好ましくは5～60%、特に好ましくは10～35%である。これらのそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ2～20%である。

【0198】

13) 1～8種類、好ましくは1～5種類の式ⅠⅠⅠの化合物、特に式ⅠⅠⅠa、ⅠⅠⅠb、ⅠⅠⅠd、ⅠⅠⅠeまたはⅠⅠⅠfの化合物を含む媒体。混合物全体における式ⅠⅠⅠの化合物の割合は、好ましくは2～70%、特に好ましくは5～60%である。式ⅠⅠⅠのそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ1～60%である。

【0199】

10

14) 1～10種類、好ましくは1～8種類の式ⅤⅠⅠcの化合物を含む媒体。

【0200】

15) 1～10種類、好ましくは1～8種類の式ⅤⅠⅠの化合物、特に式ⅤⅠⅠaおよび／またはⅤⅠⅠdの化合物を含む媒体。

【0201】

16) 混合物全体における式ⅠⅠ33、ⅠⅤ2およびⅠⅤ3の化合物の割合は、好ましくは5～50%、特に好ましくは10～35%である媒体。式ⅠⅠ33のそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ2～15%である。式ⅠⅤ2のそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ2～10%である。式ⅠⅤ3のそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ2～20%である。

20

【0202】

17) 混合物全体における式ⅤaおよびⅤbの化合物の割合は、好ましくは30%まで、特に好ましくは20%までである媒体。式ⅤaおよびⅤbのそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ2～12%である。

【0203】

18) 混合物全体におけるテトラヒドロナフチルまたはナフチル単位（例えば、式ⅤⅠa～ⅤⅠeの）を有する化合物の割合は、好ましくは30%まで、特に好ましくは20%までである媒体。この型のそれぞれの化合物の含有量は、好ましくは、それぞれ2～20%である。

【0204】

30

19) 混合物全体における式ⅤⅠⅠ～ⅩⅤおよびⅩⅠⅩ～ⅩⅩⅠⅠⅠの化合物の割合は10～70%、好ましくは10～60%である媒体。

【0205】

20) 1～5種類、好ましくは1、2または3種類の重合性化合物を含む媒体。

【0206】

21) 混合物全体における重合性化合物の割合は0.05～5%、好ましくは0.1～1%である媒体。

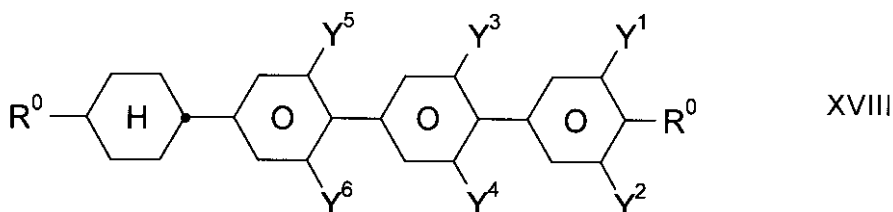
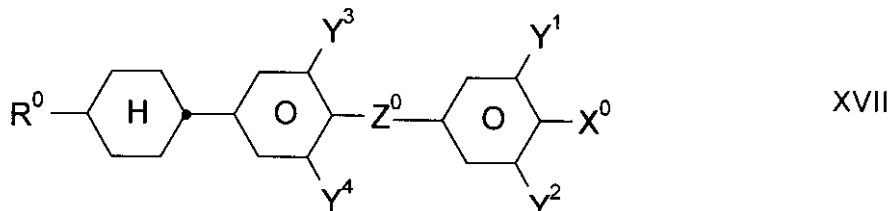
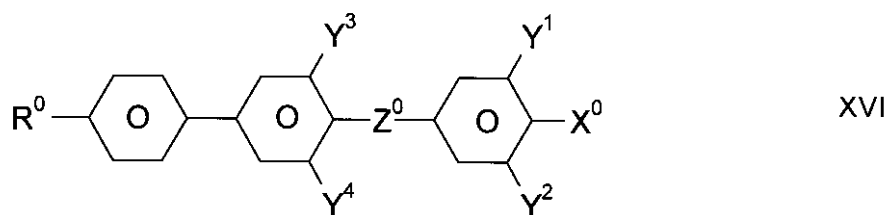
【0207】

22) 以下の式の1種類以上の化合物を付加的に含み、特にOCBディスプレイで使用される媒体。

40

【0208】

【化 3 5】



式中、

R^0 は、出現するたびに同一か異なって、それぞれ炭素数 9 までの n -アルキル、アルコキシ、オキサアルキル、フルオロアルキルまたはアルケニルを表し、

X^0 は、F、Cl または、それぞれの場合でハロゲン化されたそれぞれ炭素数 6 までのアルキル、アルケニル、アルケニルオキシまたはアルコキシを表し、

Z^0 は、 $-CF_2O-$ または単結合を表し、

$Y^1 \sim 6$ は、それぞれ互いに独立に、H または F を表し、

X^0 は、好ましくは、F、Cl、 CF_3 、 CHF_2 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、 $OCFH$ 、 CF_3 、 $OCFHC HF_2$ 、 $OCFHC H_2 F$ 、 $OCF_2 CH_3$ 、 $OCF_2 CHF_2$ 、 $OCF_2 CH_2 F$ 、 $OCF_2 CF_2 CHF_2$ 、 $OCF_2 CF_2 CH_2 F$ 、 $OCFHC F_2 CF_3$ 、 $OCFHC F_2 CHF_2$ 、 $OCF_2 CF_2 CF_3$ 、 $OCF_2 CF_2 CClF_2$ 、 $OC Cl FCF_2 CF_3$ または $CH=CF_2$ 、特に好ましくは F または OCF_3 である。

【0209】

式 XVI の化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

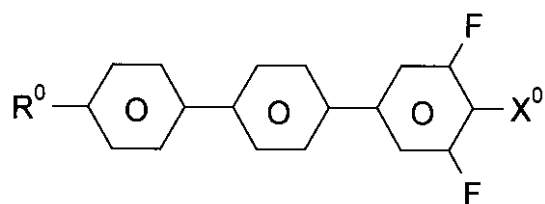
【0210】

10

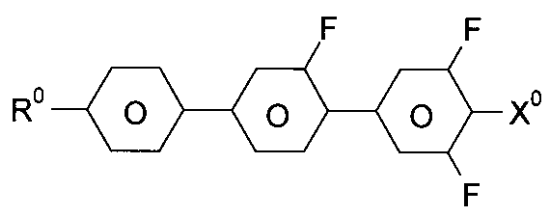
20

30

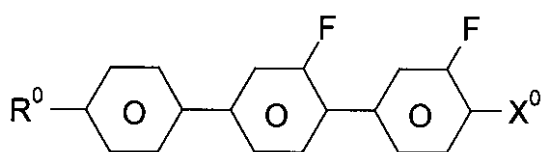
【化 3 6 . 1】



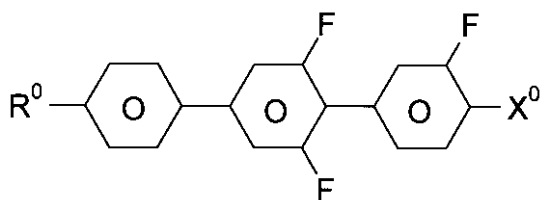
XVIa



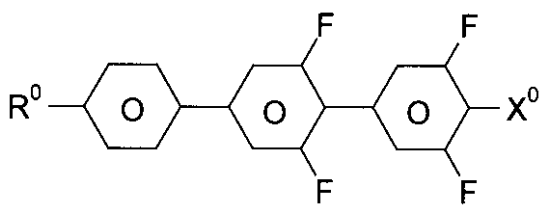
XVIb



XVIc



XVIId



XVIe

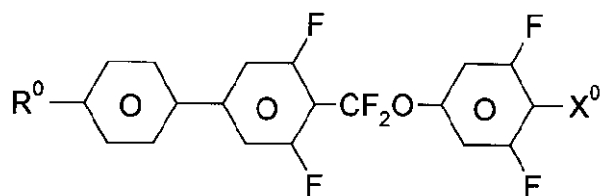
【 0 2 1 1】

10

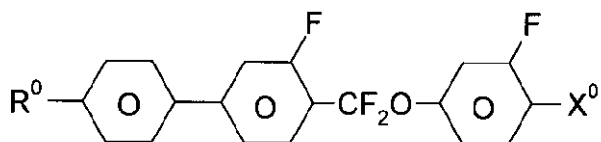
20

30

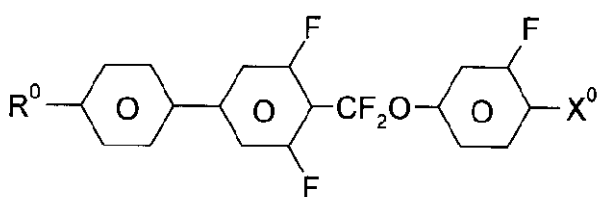
【化 3 6 . 2】



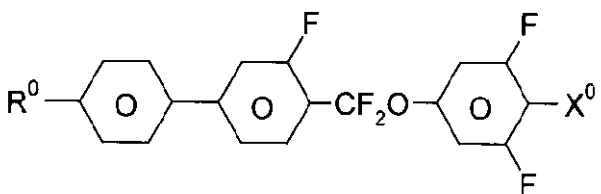
XVI f



XVI g



XVI h



XVI i

10

20

30

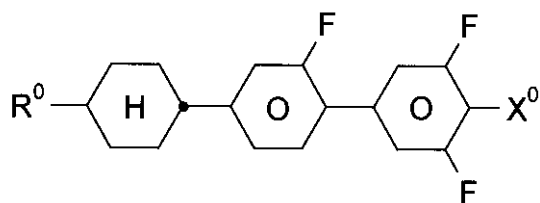
式中、 R^0 および X^0 は上で示される意味を有し、 X^0 は好ましくは F を表す。式 X V I b および X V I f の化合物が特に好ましい。

【0 2 1 2】

式 X V I I の化合物は、好ましくは、以下の式より選ばれる。

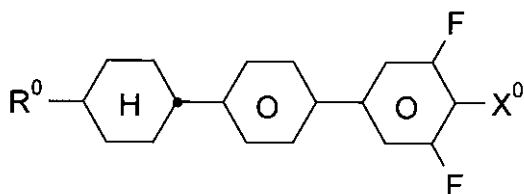
【0 2 1 3】

【化 3 7 . 1】

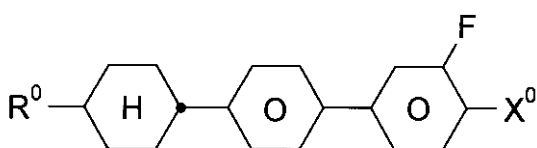


XVIIa

10



XVIIb

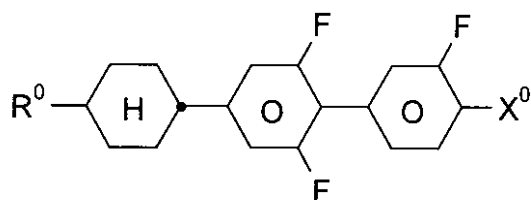


XVIIc

20

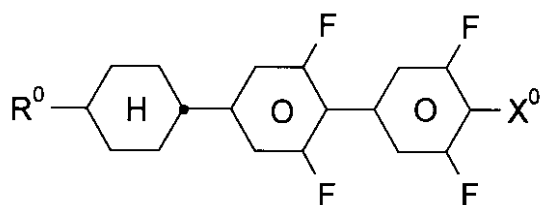
【 0 2 1 4】

【化 3 7 . 2】

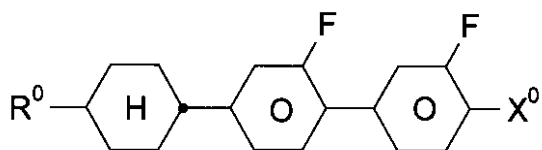


XVIIId

30



XVIIe



XVIIIf

40

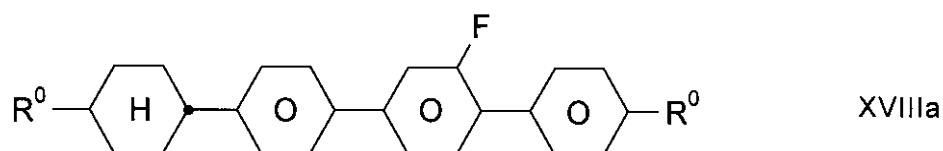
式中、 R^0 および X^0 は上で示される意味を有し、 X^0 は好ましくは F を表す。式 XVIIa、XVIIb および XVIIe の化合物が特に好ましい。

【 0 2 1 5】

式 XVII Ⅰ の化合物は、好ましくは、以下の式より選ばれる。

【 0 2 1 6】

10



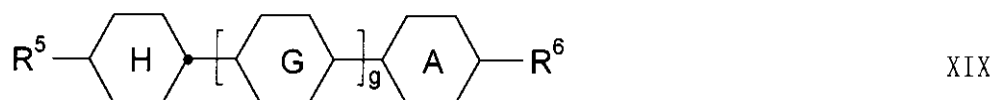
式中、R⁰は、出現するたびに同一または異なって、上で示される意味を有し、好ましくは、炭素数1～6のアルキルを表す。

【 0 2 1 7 】

23) 以下の式の1種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

【 0 2 1 8 】

【化 3 9】

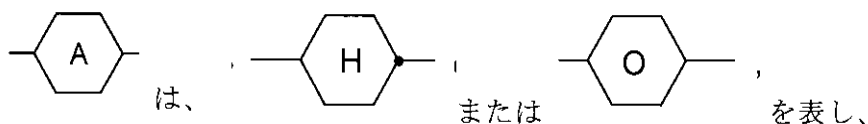


式中、それぞれの基は以下の意味を有する：

R^5 および R^6 は、それぞれ互いに独立に、 R^1 で上で示される意味の 1 つを有し、

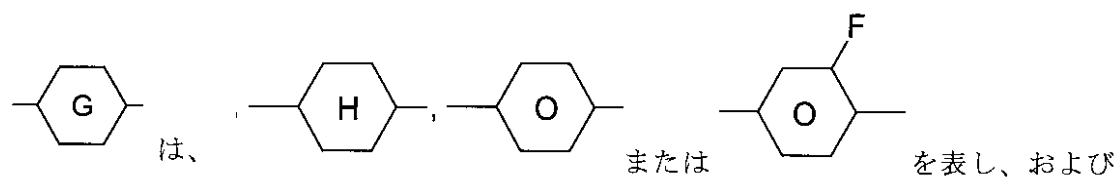
【 0 2 1 9 】

【化 4 0】



【 0 2 2 0 】

【化 4 1】



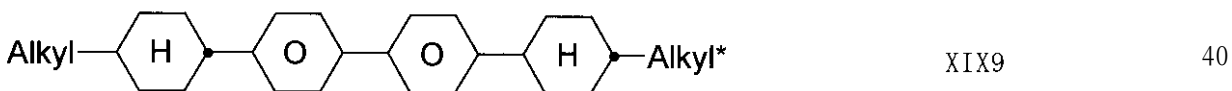
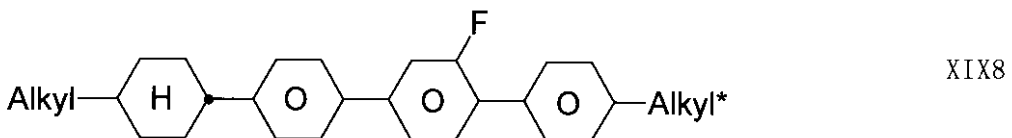
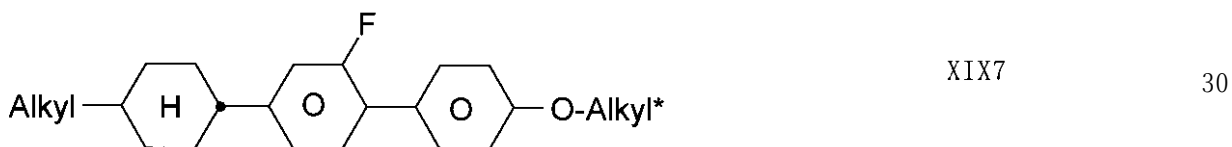
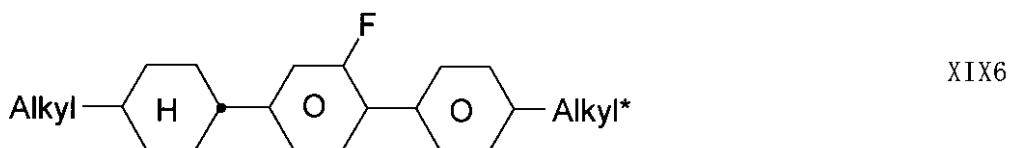
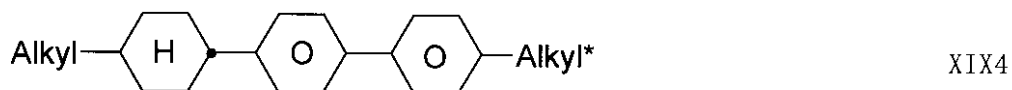
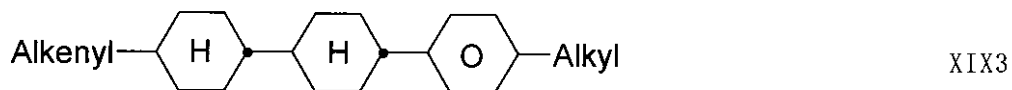
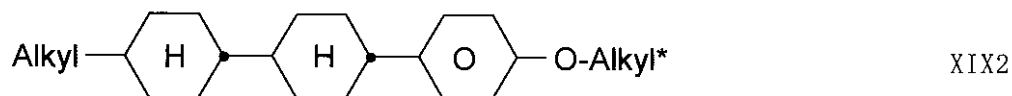
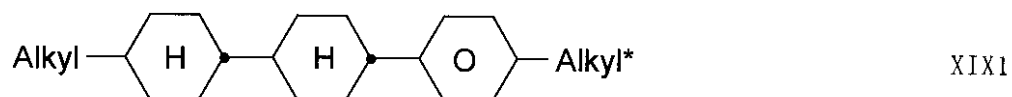
g は、1 または 2 を表す。

【 0 2 2 1 】

式 X I X の化合物は、好ましくは、以下のサブ式より選択される。

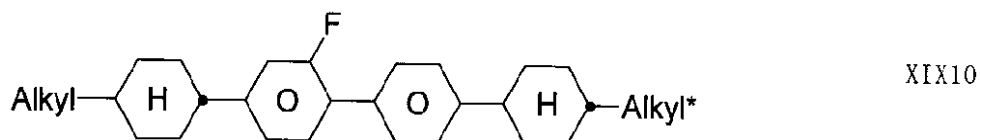
【 0 2 2 2 】

【化 4 2 . 1】



【 0 2 2 3】

【化 4 2 . 2】



式中、AlkylおよびAlkyl*は、それぞれ互いに独立に、炭素数1～6の直鎖 50

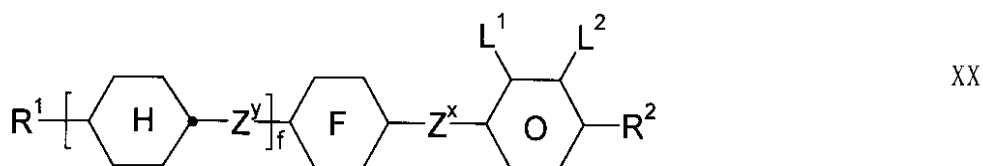
状アルキルを表し、AlkenylおよびAlkenyl*は、それぞれ互いに独立に、炭素数2～6の直鎖状アルケニルを表す。

【0224】

24) 以下の式の1種類以上の化合物を付加的に含む媒体。

【0225】

【化43】



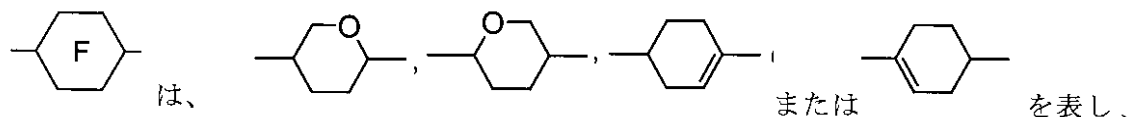
XX

10

式中、それぞれの基は以下の意味を有する：

【0226】

【化44】



20

fは、0または1を表し、

R¹およびR²は、それぞれ互いに独立に、炭素数1～12のアルキルを表し、ただし加えて、O原子が互いに直接結合しないように、1つまたは2つの隣接していないCH₂基は、-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-または-COO-で置き換えられていてもよく、

Z^xおよびZ^yは、それぞれ互いに独立に、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂O-、-OCH₂-、-COO-、-OCO-、-C₂F₄-、-CF=CF-、-CH=CHCH₂O-または単結合を表し、好ましくは、単結合であり、および

L¹およびL²は、それぞれ互いに独立に、F、Cl、OCF₃、CF₃、CH₃、CH₂FまたはCHF₂を表す。

30

【0227】

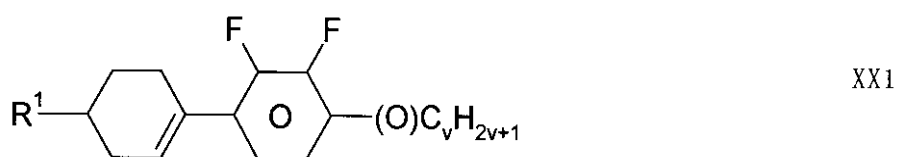
好ましくは、L¹およびL²がFを表すか、L¹およびL²の一方がClを表し他方がFを表す。

【0228】

式XXの化合物は、好ましくは、以下のサブ式より選ばれる。

【0229】

【化45.1】

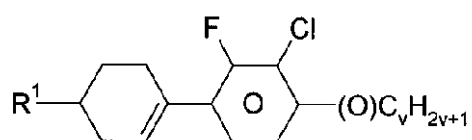


XX1

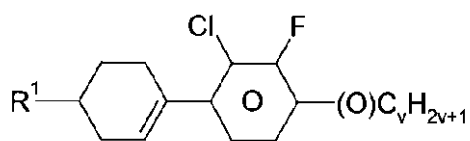
40

【0230】

【化 4 5 . 2】

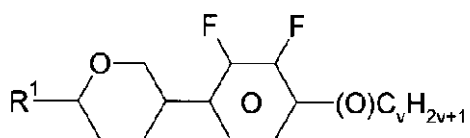


XX2

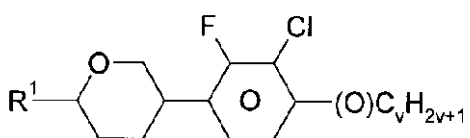


XX3

10

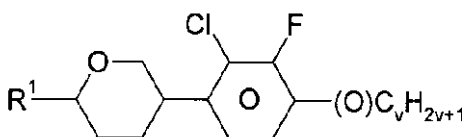


XX4



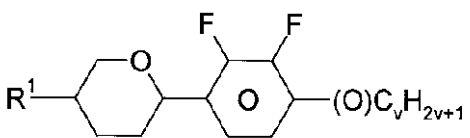
XX5

20

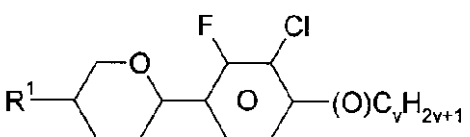


XX6

30

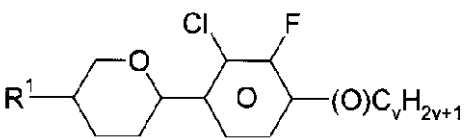


XX7



XX8

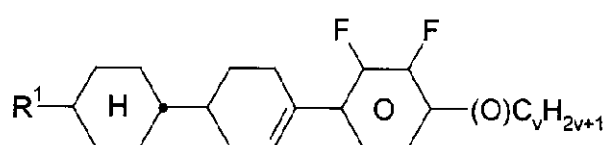
40



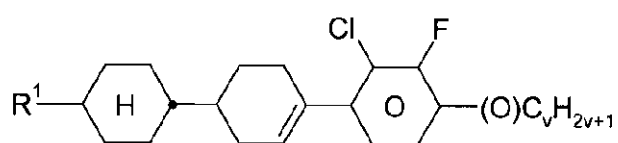
XX9

【 0 2 3 1】

【化 4 5 . 3】

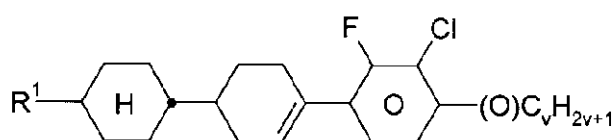


XX10



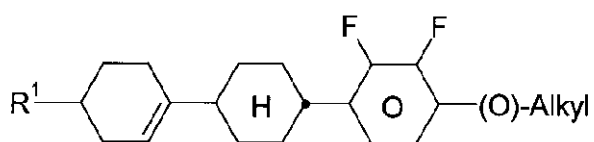
XX11

10

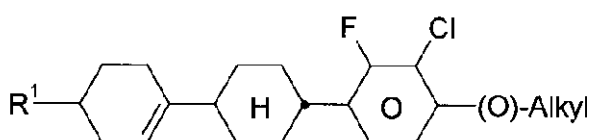


XX12

20

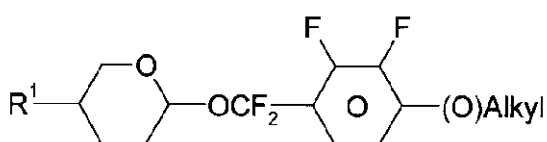


XX13

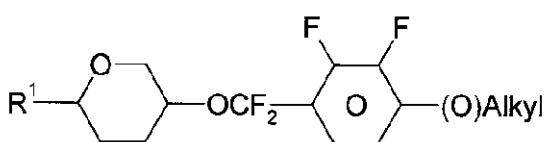


XX14

30

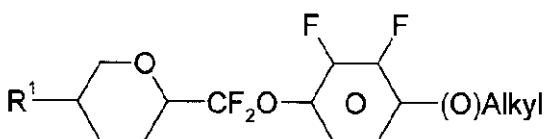


XX15



XX16

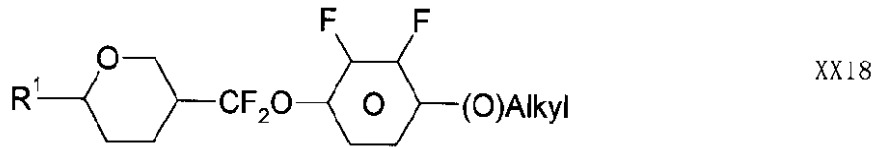
40



XX17

【 0 2 3 2】

【化 4 5 . 4】



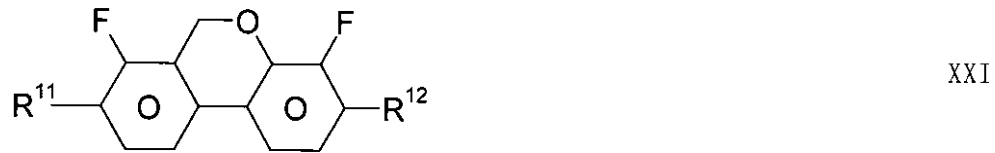
式中、 R^1 は上で示される意味を有し、 v は 1 ～ 6 の整数を表し、 R^1 は好ましくは直鎖状のアルキルまたはアルケニルである。

【 0 2 3 3】

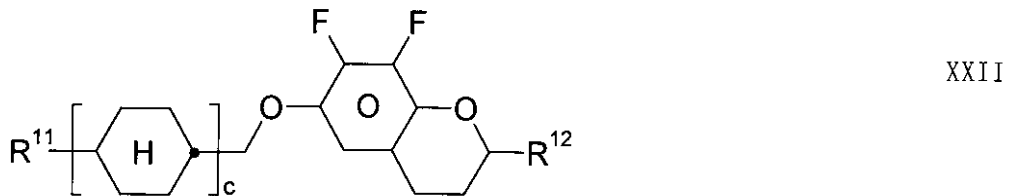
2 5) 以下の式の 1 種類以上のジフルオロジベンゾクロマンおよび／またはクロマン化合物を付加的に含む媒体。 10

【 0 2 3 4】

【化 4 6】



20



式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ互いに独立に R^1 について上で示される意味を有し、 c は 0 または 1 を表し、好ましくは 3 ～ 20 質量%の量、非常に好ましくは 3 ～ 15 質量%の量である。

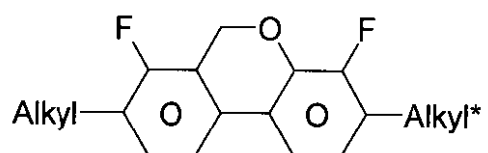
【 0 2 3 5】

30

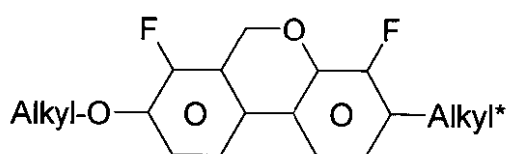
式 XXI および XXII の化合物は、好ましくは、以下のサブ式から選ばれる。

【 0 2 3 6】

【化 4 7 . 1】

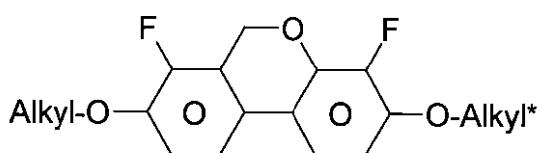


XXI1

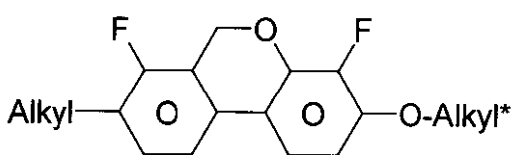


XXI2

10



XXI3

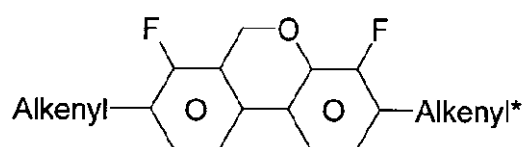


XXI4

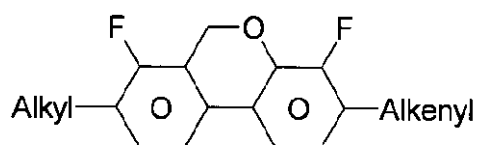
20

【 0 2 3 7】

【化 4 7 . 2】

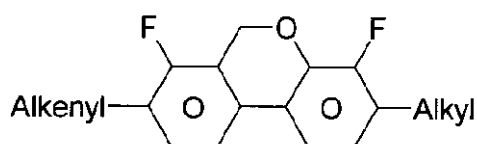


XXI5

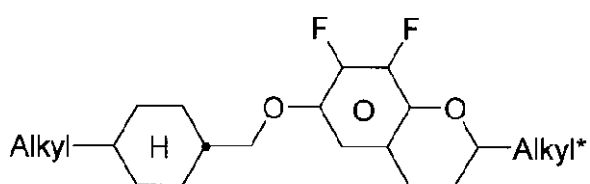


XXI6

10

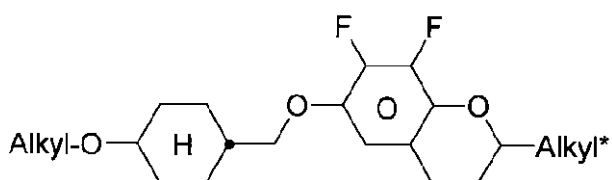


XXI7



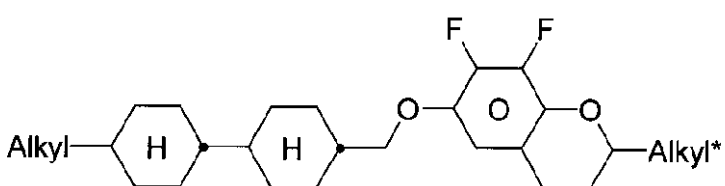
XXII1

20

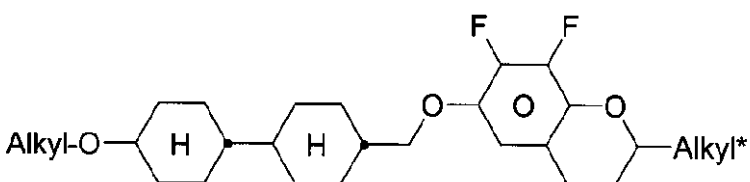


XXII2

30

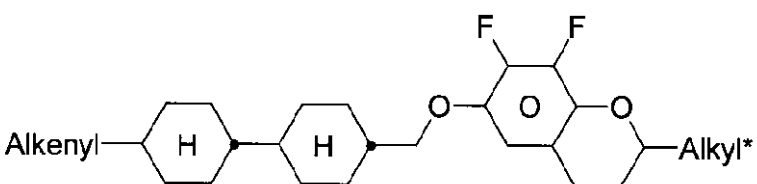


XXII3



XXII4

40



XXII5

式中、AlkylおよびAlkyl*は、それぞれ互いに独立に、炭素数1～6の直鎖状アルキルを表し、AlkenylおよびAlkenyl*は、それぞれ互いに独立に、

50

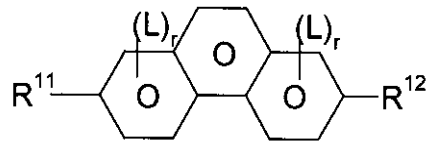
炭素数 2 ～ 6 の直鎖状アルケニルを表す。

【 0 2 3 8 】

26) 以下の式の 1 種類以上のフッ素化されたフェナントレン類またはジベンゾフラン類を付加的に含む媒体。

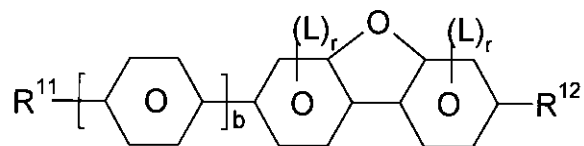
【 0 2 3 9 】

【 化 4 8 】



XXIII

10



XXIV

式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ互いに独立に上で示される意味を有し、 b は 0 または 1 を表し、 L は F を表し、 r は 1、2 または 3 を表す。

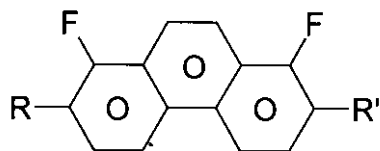
20

【 0 2 4 0 】

式 XXIII および XXIV の化合物は、好ましくは、以下のサブ式から選ばれる。

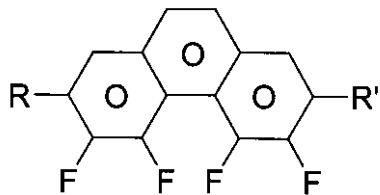
【 0 2 4 1 】

【 化 4 9 】

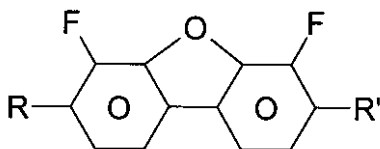


XXIII1

30

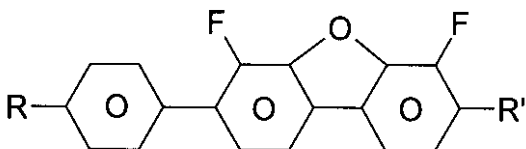


XXIII2



XXIV1

40



XXIV2

式中、 R および R' は、それぞれ互いに独立に、炭素数 1 ～ 7 の直鎖状アルキルまたはアルコキシを表す。

【 0 2 4 2 】

50

式 I I ~ X X I V の化合物を上に記載される重合されたビアリアル化合物と組み合わせることは、本発明の L C 媒体中の高い透明点および高い H R 値を保持しつつ、低い閾電圧、低い回転粘度および非常に良好な低温安定性にとって効果的であり、P S A ディスプレイ中のプレチルト角を設定できる。特に、先行技術からの媒体と比べ、P S A ディスプレイにおいて、L C 媒体は非常に短縮された応答時間、特にグレースェード応答時間を有する。

【0243】

液晶混合物は、少なくとも 80 K、好ましくは少なくとも 100 K のネマチック相範囲、および 20 °C において 250 mPa · s 以下、好ましくは 200 mPa · s 以下の回転粘度を有する。

【0244】

V A 型ディスプレイで使用されるための本発明の L C 媒体は負の誘電異方性 $\Delta \epsilon$ を有し、20 °C および 1 kHz で、好ましくは約 -0.5 ~ -7.5、特に、約 -2.8 ~ -5.5 である。

【0245】

O C B 型ディスプレイで使用されるための本発明の L C 媒体は正の誘電異方性 $\Delta \epsilon$ を有し、20 °C および 1 kHz で、好ましくは約 +7 ~ +17 である。

【0246】

V A 型ディスプレイで使用されるための本発明の L C 媒体の複屈折 Δn は、好ましくは 0.16 より低く、特に好ましくは 0.06 および 0.14 の間であり、特に 0.07 および 0.12 の間である。

【0247】

O C B 型ディスプレイで使用されるための本発明の L C 媒体の複屈折 Δn は、好ましくは 0.14 および 0.22 の間であり、特に 0.16 および 0.22 の間である。

【0248】

また、誘電体は、当業者に公知で文献に記載される添加剤を更に含んでもよい。例えば、0 ~ 15 質量% の多色性色素を加えてもよく、更には、ナノ粒子類、導電性を改良するための導電性塩類、好ましくは、エチルジメチルドデシルアンモニウム 4-ヘキシルオキシベンゾエート、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレートまたはクラウンエーテルの錯塩（例えば、Hall er ら、Mol. Cryst. Liq. Cryst. 第 24 巻、第 249 ~ 258 頁（1973 年）参照）、または誘電異方性、粘度および／またはネマチック相の配向を改変するための物質を加えてもよい。この型の物質は、例えば、D E - A 22 09 127、22 40 864、23 21 632、23 38 281、24 50 088、26 37 430 および 28 53 728 に記載されている。

【0249】

本発明の L C 混合物の式 I I ~ X X I V のそれぞれの化合物は公知であるか、文献に記載されている標準的な方法に拠っているため、関連する分野の当業者により先行技術から容易に誘導される方法によって調製される。式 I I に対応する化合物は、例えば、E P - A - 0 364 538 に記載されている。式 I I I に対応する化合物は、例えば、E P - A - 0 122 389 に記載されている。式 V I I に対応する化合物は、例えば、D E - A - 26 36 684 および D E - A - 33 21 373 に記載されている。

【0250】

本発明で使用する L C 媒体は、それ自身従来の方法、例えば、式 I I ~ X X I V の 1 種類以上の化合物を上で定義される 1 種類以上の重合性化合物と、任意に更なる液晶化合物および／または添加剤と混合して調製される。一般に、より少量で使用する成分の所望量を、主構成成分を構成する成分中で、好ましくは加熱して溶解する。または、成分の溶液を、例えばアセトン、クロロホルムまたはメタノール等の有機溶媒に混合し、完全に混合後、例えば蒸留により溶媒を再び除去することも可能である。本発明は、更に、本発明の L C 媒体を調製するための方法にも関している。

10

20

30

40

50

【0251】

また、本発明のLC媒体は、例えばH、N、O、Cl、Fが対応する同位体に置き換えられた化合物を含むことができることは、当業者には言うまでもない。

【0252】

本発明のLCディスプレイの構成は、最初に引用した先行技術に記載されるようなPSAディスプレイの従来の構造に対応している。突起のない構造が好ましく、特に、加えてカラーフィルター側の電極が構造化されておらず、TF側側の電極のみがスリットを有するものである。PSA-VAディスプレイ用に特に適当で好ましい電極構造は、例えば、US 2006/0066793 A1に記載されている。

【実施例】

10

【0253】

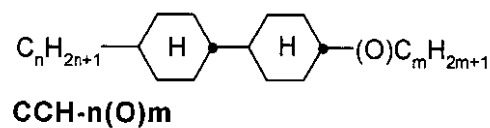
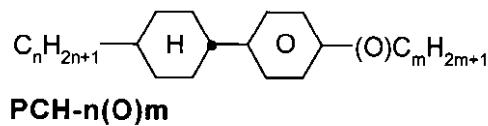
以下の例は、制限することなく、本発明を説明するものである。上および下において、パーセントのデータは質量パーセントであり、他に示さない限り、温度はすべて摂氏で示される。

【0254】

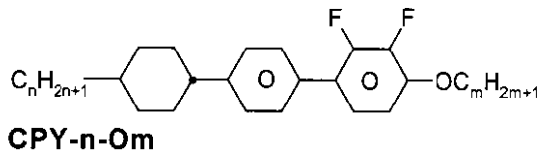
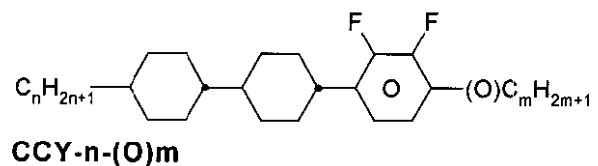
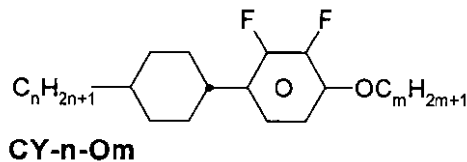
以下の略称および頭字語を使用する。

【0255】

【表3】



20



30

更に、以下の通りである。

T_gは、ガラス転移温度を表す。

Nは、ネマチック相を表す。

Iは、等方相を表す。

cl. p. は、透明点を表わす。

Δnは、20℃および589nmにおける光学異方性（複屈折率）を表わす。

Δεは、20℃および1kHzにおける誘電異方性を表す。

40

ε_{||}は、20℃および1kHzにおけるダイレクターに平行な誘電定数を表す。

K₃/K₁は、弾性定数K₃およびK₁の比を表す。

γ₁は、回転粘度（mPa・s）（他に示さない限り20℃における）を表す。

V₀は、容量閾電圧（V）を表す。

τは、ミリ秒での応答時間を表す。

【0256】

他に明らかに述べない限り、本願における全ての濃度は質量%で与えられ、他に明らかに述べない限り、対応する混合物または混合物成分についてである。

【0257】

他に明らかに述べない限り、本願における全ての温度の値、例えば、融点T（C、N）

50

、スメクチック（S）からネマチック（N）相への転移温度 T （S，N）、および透明点 T （N，I）などは、摂氏（ $^{\circ}\text{C}$ ）で与えられる。

【0258】

全ての物理的特性は、「メルク液晶、液晶の物理的特性」1997年11月、ドイツ国メルク社にしたがって決定され、 20°C で有効で、特に別に述べない限り、 Δn は589nmで決定され、 $\Delta \epsilon$ は1kHzで決定される。

【0259】

容量閾電圧を測定するために使用されるディスプレイは、 $4\mu\text{m}$ 間隔の2枚の平らで平行な外部板、外部板の内側のトップ層上にラビングされたポリイミドの配向層を備えた電極層を有しており、液晶分子のホメオトロピックエッジ配向が生じている。

10

【0260】

重合性化合物は、ディスプレイ中で、同時に電圧（通常、 $10\text{V} \sim 30\text{V}$ の交流）を印加しながら、例えば $28\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で所定の時間、UVを照射し、重合される。

【0261】

チルト角は、回転結晶実験法（Autronic-Melchers TBA-105）で決定される。ここでは、小さい値（即ち、 90° 角から大きくずれている）が大きなチルトに対応する。

【0262】

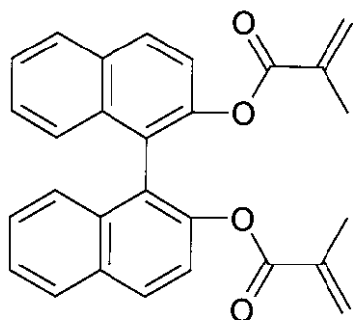
<例1>

2'-(2-メチルアクリロイルオキシ) [1, 1'] ビナフタリニル-2-イル-2-メチルアクリレート（化合物1）

20

【0263】

【化50】



30

(1)

化合物は、ラセミ体として、S. ZhengおよびD. Y. Sogah、Polymer Preprints 2001、42(1)、452～453に記載されており、(+)-R-1, 1'-ビ-2-ナフトールより光学活性な形式に類似して得られる。

【0264】

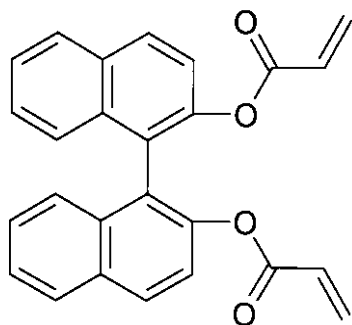
相挙動： T_g 12°C I

40

化合物(15)を類似して調製する。

【0265】

【化 5 1】



(15)

相挙動：T_g 16 C 128 I

【0266】

<例2>

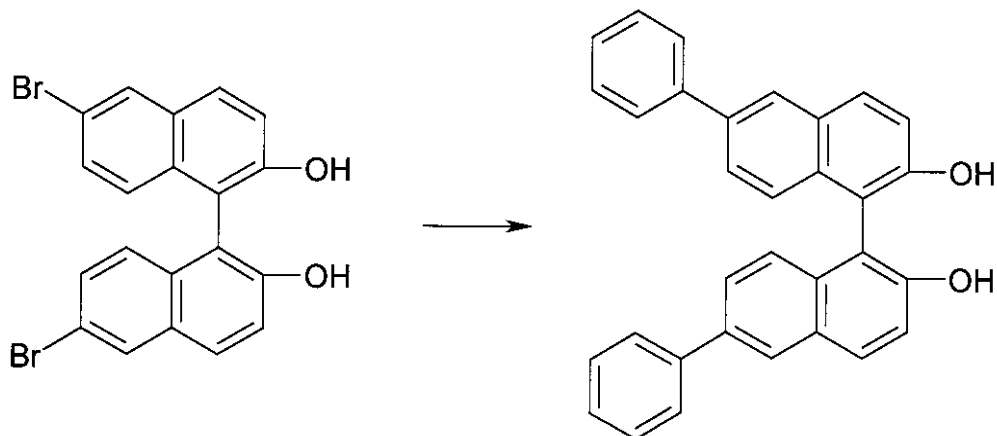
2'-（2-メチルアクリロイルオキシ）-6, 6'-ジフェニル[1, 1']ビナフタリニル-2-イル（±）-2-メチルアクリレート（化合物2）を以下の通り調製する。

【0267】

<工程1>（±）-6, 6'-ジフェニル[1, 1']ビナフタリニル-2, 2'-ジオール

【0268】

【化 5 2】



30

最初に、12.0 g (25.7 mmol) の（±）-6, 6'-ジブロモ[1, 1']ビナフタリニル-2, 2'-ジオール、11.5 g (41 mmol) のメタほう酸ナトリウム八水和物および800 mgの塩化ビストリフェニルホスフィンパラジウム（II）を100 mlの水および20 mlのTHFに導入し、0.13 ml (1 mmol) のヒドラジン水和物を添加し、7.0 g (57 mmol) のフェニルボロン酸の80 ml THF溶液を滴下により加える。引き続き反応物を還流下で一晩加熱し、水に加え、MTBエーテルで3回抽出する。合わせた有機相を水により洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を真空下で取り除き、残渣をトルエン／酢酸エチル（19：1）によりシリカゲルを通して濾過し、蒸発乾燥し、生成物をトルエン／シクロヘキサン（1：1）およびイソプロパノールからそれぞれ再結晶して、無色の結晶として（±）-6, 6'-ジフェニル[1, 1']ビナフタリニル-2, 2'-ジオールを得る。

【0269】

MS (EI) : m/e (%) = 438 [M⁺] (100)。

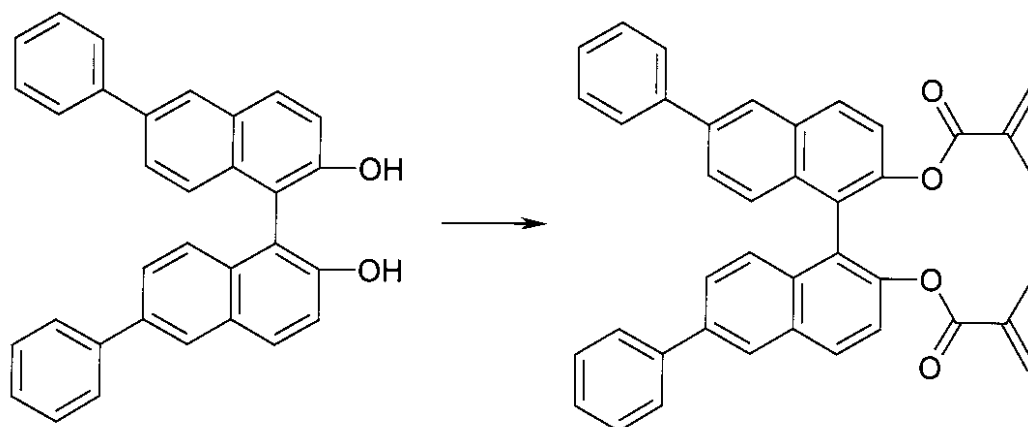
【0270】

50

<工程 2> 2'-（2-メチルアクリロイルオキシ）-6,6'-ジフェニル〔1,1'〕ビナフタリニル-2-イル（±）-2-メチルアクリレート

【0271】

【化53】



(2)

10

6.6 g (14.5 mmol) の (±)-6,6'-ジフェニル〔1,1'〕ビナフタリニル-2,2'-ジオールおよび 11 ml (80 mmol) のトリエチルアミンを 350 ml のジクロロメタンに溶解し、3.7 ml (37.8 mmol) の塩化メタクリロイルを氷冷しながら添加する。反応物を室温で一晩攪拌し、蒸発乾燥し、トルエン／酢酸エチル（19：1）によりシリカゲル上で残渣のクロマトグラフィーを行う。粗生成物をジエチルエーテルから再結晶し、融点 180℃（ラセミ体）の無色の結晶を得る。

20

【0272】

純粋で光学活性なエナンチオマー（2）を、商業的に入手可能な（R）または（S）-6,6'-ジブromo〔1,1'〕ビナフタリニル-2,2'-ジオール（CAS 番号：65283-60-5 または 80655-81-8）より、上に記載の合成に類似して得ることができる。

【0273】

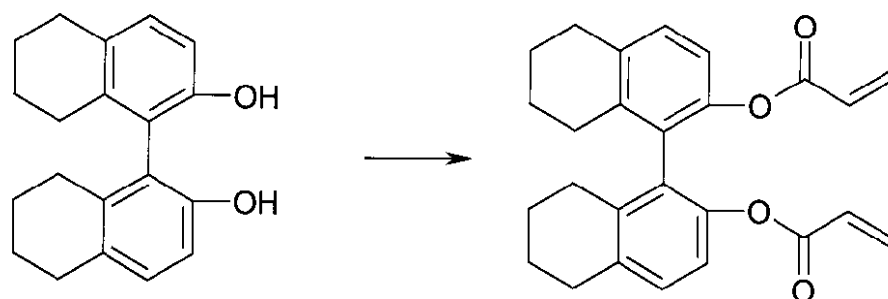
30

<例 3>

化合物（3）を以下のように調製する。

【0274】

【化54】



(3)

40

D. J. Cramら、J. Org. Chem. 1981、46、393～406の方法により入手可能な5,6,7,8,5',6',7',8'-オクタヒドロ〔1,1'〕ビナフタレニル-2,2'-ジオールから出発し、〔1,1'〕ビナフタレニル-2,2'-ジオールを触媒的に水素化し、例1および2と類似して塩化アクリロイルと反応させることにより、2'-アクリロイルオキシ-5,6,7,8,5',6',7',8'-

50

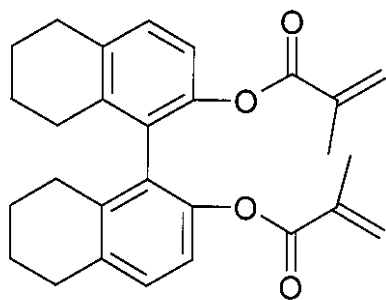
オクタヒドロ [1, 1'] ビナフタレニル-2-イルアクリレートを無色の固体として得る。

【0275】

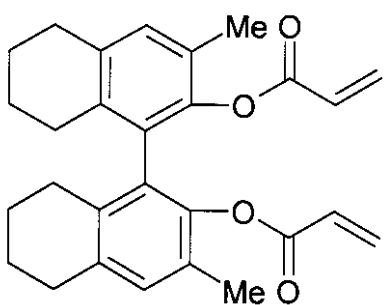
以下の化合物 (Me はメチル、Ph はフェニル) を類似して調製する。

【0276】

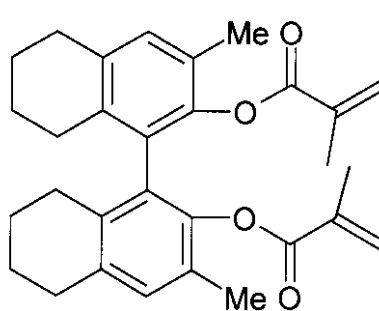
【化55.1】



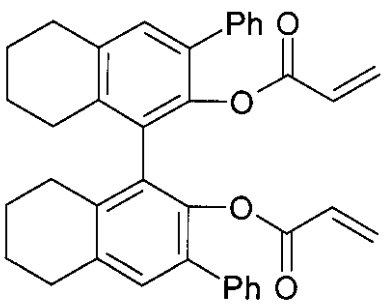
(4)



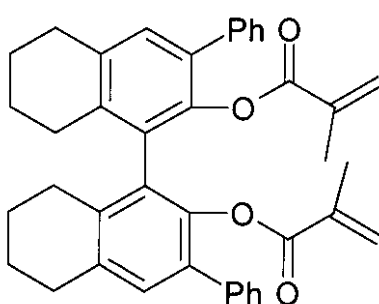
(5)



(6)



(7)



(8)

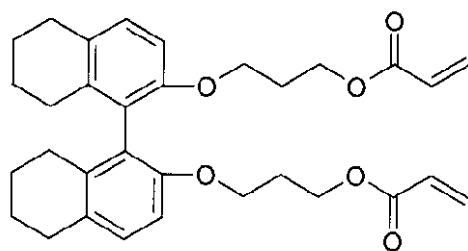
【0277】

10

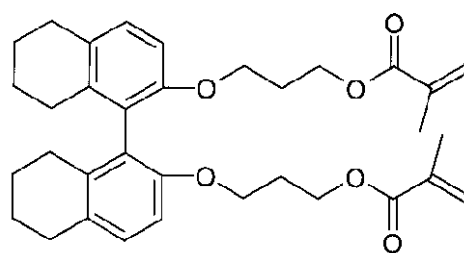
20

30

【化 5 5 . 2】

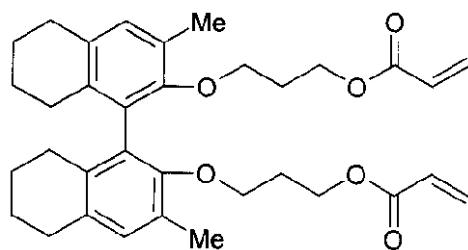


(9)

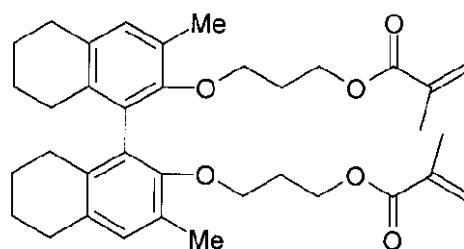


(10)

10

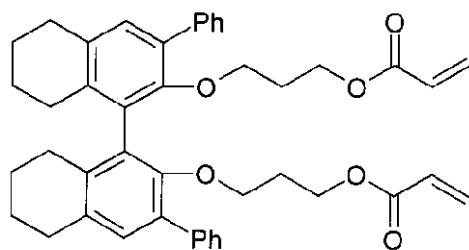


(11)

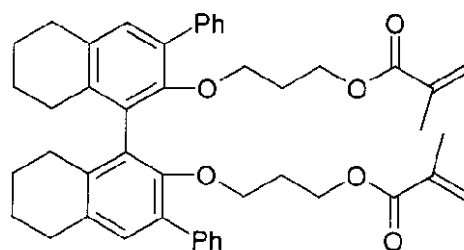


(12)

20



(13)



(14)

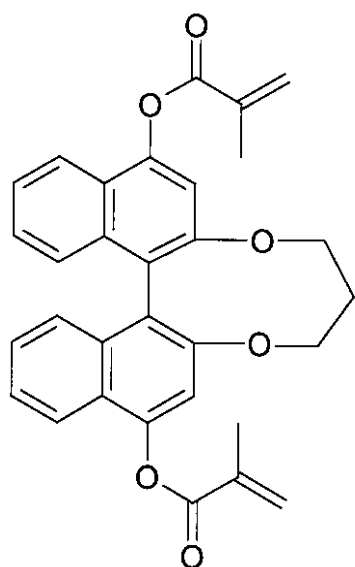
30

< 例 4 >

化合物 (1 6)

【 0 2 7 8 】

【化 5 6】



10

20

出発物質である 4, 4'-ジブromo [1, 1'] ビナフタリニル-2, 2'-ジオールを、M. S. Newman、V. Sankaran、D. R. Olson、J. Am. Chem. Soc. 1976、98、3237~3241の方法で調製する 4-ブromo-2-ナフトールから、M. Noji、M. Nakajima、K. Koga、Tetrahedron Lett. 1994、35、7983~7984の方法により調製する。エナンチオマーは、HPLC（カラム：Chiralpak AD-H 20 μ m、溶離液：エタノール）により分離する。

【0279】

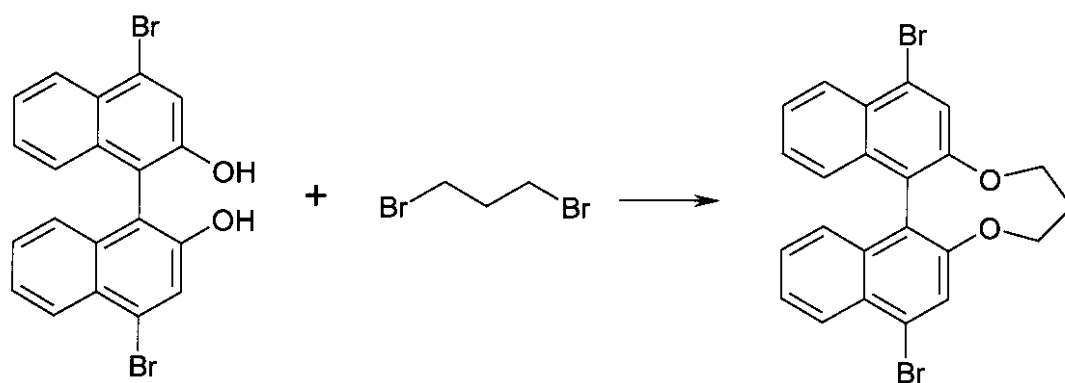
<工程 1>

30

9, 17-ジブromo-13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト [2, 1, 10, 13-fgh] [1, 5] ジオキソニン

【0280】

【化 5 7】



40

最初に、5.66 g (12.7 mmol) の 4, 4'-ジブromo [1, 1'] ビナフタリニル-2, 2'-ジオールおよび 9.5 g (29.2 mmol) の炭酸セシウムを 75 ml の DMF に導入し、1.4 ml (13.4 mmol) の 1, 3-ジブromoプロパンを 80 $^{\circ}$ C で加える。反応物を一晩攪拌し、水に加え、トルエンで抽出する。合わせた有機相

50

を蒸発乾燥し、残渣をトルエンによりシリカゲルを通して濾過し、9, 17-ジブromo-13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト[2, 1, 10, 13-fgh][1, 5]ジオキソニンを無色の結晶として得る。

【0281】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.99$ (m_c , 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.35 (m_c , 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 7.26 (m_c , 4H, Ar-H), 7.48 (ddd, $J = 1.4\text{ Hz}$, $J = 6.64\text{ Hz}$, $J = 8.56\text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.78 (s, 2H, Ar-H), 8.27 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H, Ar-H)。

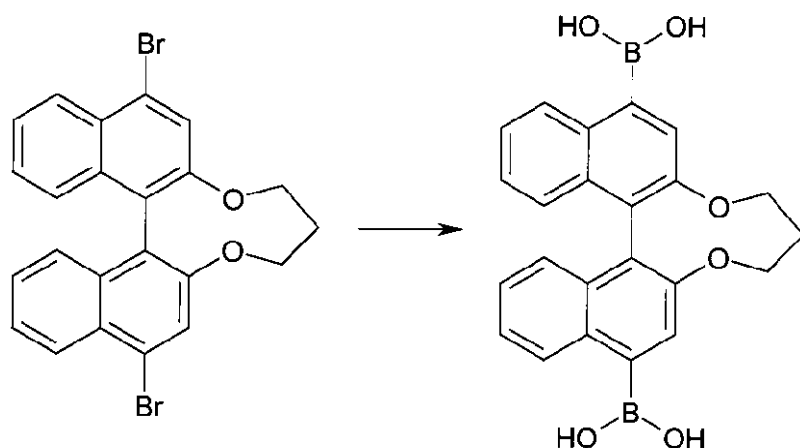
【0282】

<工程2>

13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト[2, 1, 10, 13-fgh][1, 5]ジオキソニン-9, 17-ジイル-9, 17-ジボロン酸

【0283】

【化58】



4.00 g (8.26 mmol) の9, 17-ジブromo-13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト[2, 1, 10, 13-fgh][1, 5]ジオキソニンを100 ml のジオキサンに溶解し、5.0 g (50.9 mmol) の酢酸カリウム、6.5 g (25.1 mmol) のビス(ピナコラト)ジボロンおよび400 mg (0.545 mmol) の塩化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)を添加し、混合物を還流下で4時間加熱する。続いて反応物を水に加え、MTBエーテルで抽出し、硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を真空下で除去し、残渣をヘプタン/酢酸エチル(2:1)でシリカゲルを通して濾過し、蒸発乾燥し、200 ml のアセトン中に回収し、9 g (45 mmol) の過ヨウ素酸ナトリウムおよび3.2 g (45 mmol) の酢酸アンモニウムを加え、混合物を室温で一晩攪拌し、変換(TLCで確認)が完了するまで45℃で攪拌する。続いて、溶媒を真空下で除去し、残渣に水を加え、混合物をMTBエーテルに抽出する。合わせた有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥する。溶媒を除去すると、13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト[2, 1, 10, 13-fgh][1, 5]ジオキソニン-9, 17-ジイル-9, 17-ジボロン酸が得られ、精製することなく次の工程で使用する。

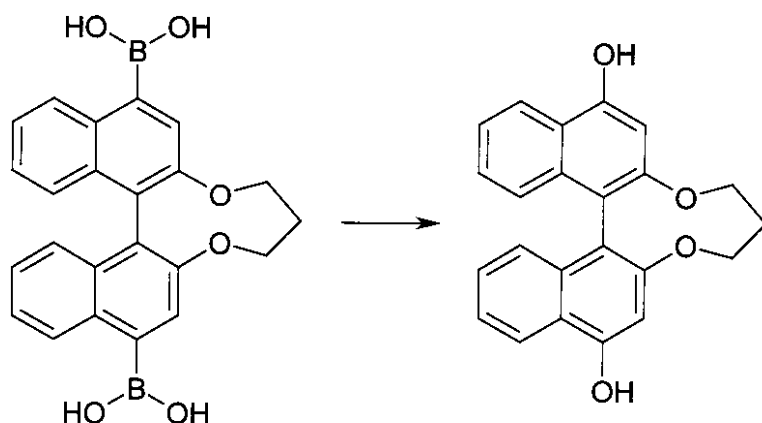
【0284】

<工程3>

9, 17-ジヒドロキシ-13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト[2, 1, 10, 13-fgh][1, 5]ジオキソニン

【0285】

【化 5 9】



10

最初、2.6 g (6.4 mmol) の 13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト [2, 1, 10, 13-fgh] [1, 5] ジオキソニン-9, 17-ジイル-9, 17-ジボロン酸を 50 ml の THF に導入し、2 ml の水および 2.2 ml の氷酢酸を加え、3.5 ml (36 mmol) の 35% 過酸化水素を引き続き氷冷しながら徐々に加える。反応物を室温で 3 時間攪拌し、水で希釈し、MTB エーテルで抽出する。合わせた有機相を硫酸アンモニウム鉄 (II) 溶液および水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、蒸発乾燥する。シリカゲル上でヘプタン/MTB エーテル (1:4) により粗生成物のクロマトグラフィーを行うことにより、9, 17-ジヒドロキシ-13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト [2, 1, 10, 13-fgh] [1, 5] ジオキソニンを無色の固体として得る。

20

【0286】

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.95$ (m_c , 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.31 (m_c , 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 5.40 (s, 2H, OH), 6.84 (s, 2H, Ar-H), 7.26 (m_c , 4H, Ar-H), 7.36 (ddd, $J = 4.0$ Hz, $J = 4.0$ Hz, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H)。

30

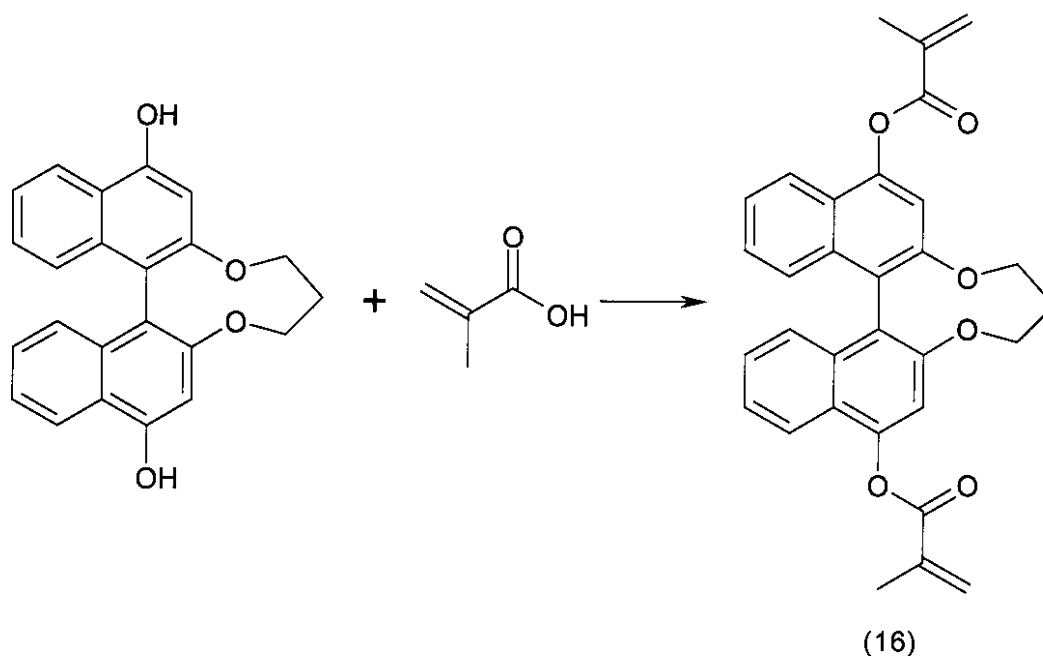
【0287】

<工程 4>

13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト [2, 1, 10, 13-fgh] [1, 5] ジオキソニン-9, 17-ジイル-ジメタクリレート

【0288】

【化 60】



10

20

30

1. 20 g (3.35 mmol) の 9, 17-ジヒドロキシ-13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト [2, 1, 10, 13-fgh] [1, 5] ジオキソニン を 30 ml のトルエンに溶解し、20 ml のトルエン中のジシクロヘキシルカルボジイミドおよび 150 mg の N, N-ジメチルアミノピリジン を添加する。引き続き 0.85 ml (10 mmol) のアクリル酸を加え、反応物を一晩攪拌する。0.5 g のシュウ酸二水和物を添加後、混合物を更に 2 時間攪拌し、沈殿される固体を濾別し、濾液を蒸発乾燥し、ヘプタン/酢酸エチル (6 : 1) によりシリカゲル上で残渣のクロマトグラフィーを行い、粗生成物をエーテル/酢酸エチルより再結晶して、13, 14-ジヒドロ-12H-ナフト [2, 1, 10, 13-fgh] [1, 5] ジオキソニン-9, 17-ジイル-ジメタクリレート を無色の固体として得る。

【0289】

相挙動：T_g 157 C 240 I。

【0290】

比旋光度 (c = 0.5、CH₂Cl₂) : [α]_D²⁰ = -210.5。

【0291】

<混合物例 A>

ネマチック LC ホスト混合物 N1 を、以下の通り構成する。

【0292】

【表 4】

CCH-501	9.00%	Cl.p.	+ 70.0
CCH-35	14.00%	Δn	0.0825
PCH-53	8.00%	$\Delta \varepsilon$	- 3.5
CY-3-O4	14.00%	$\varepsilon_{ }$	3.5
CY-5-O4	13.00%	K_3/K_1	1.00
CCY-3-O2	8.00%	γ_1	141
CCY-5-O2	8.00%	V_0	2.06
CCY-2-1	9.00%		
CCY-3-1	9.00%		
CPY-2-O2	8.00%		

10

例 1～4 の重合性単量体化合物の 0.3 % を LC 混合物 N 1 に添加し、得られる混合物を V A e / o 試験セル (90° でラビング済み、V A -ポリイミド配向層、層厚 d は約 4 μm) に導入する。10 V (交流) の電圧を印加しながら、それぞれのセルに 20 分間、28 mW / cm^2 の強度にて UV を照射し、単量体化合物を重合する。2 回目の一連の実験では、0.006 % の光開始剤 I r g a c u r e 651 を LC / 単量体混合物に追加的に加え、曝露時間を 2 分に短縮する。UV 照射の前後で、チルト角を回転結晶実験法 (A u t r o n i c - M e l c h e r s T B A - 105) で決定する。結果を、表 1 に示す。

20

【0293】

【表 5】

表 1

単量体	開始剤	UV 前のチルト角	UV 後のチルト角
R-(1)	なし	89.9°	87.6°
R-(1)	あり	89.9°	88.6°
rac-(1)	なし	89.9°	87.8°
rac-(1)	あり	89.9°	89.4°
R [*] -(2)	なし	89.8°	89.0°
R [*] -(2)	あり	89.7°	89.5°
rac-(2)	なし	89.8°	86.9°
rac-(2)	あり	89.6°	89.7°
rac-(15)	なし	89.8°	87.8°
rac-(15)	あり	89.7°	87.4°
R [*] -(16)	なし	89.7°	87.1°
R [*] -(16)	あり	89.8°	87.4°

30

40

50

表 1 より分かる通り、本発明の単量体により、特に光開始剤を使用することなく、重合後のチルトの著しい上昇（即ち、チルト角の減少）を実現できる。

【手続補正書】

【提出日】平成25年7月10日(2013.7.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

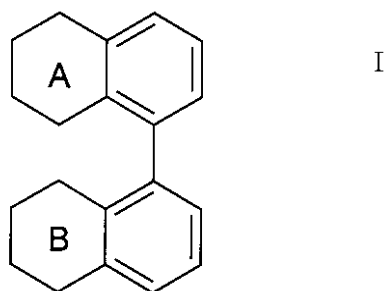
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種類以上の重合性化合物を含む液晶（LC：Liquid-Crystal）媒体であって、

該重合性化合物の少なくとも 1 種類はラセミ体であり、該ラセミ体は式 I のビアリール構造単位を有し、該構造単位は少なくとも一箇所で 1 つ以上の重合性基に直接または有機基もしくはスペーサー基を介して結合されていることを特徴とする LC 媒体。

【化 1】



（式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、芳香族または完全または部分的に飽和された環を表し、

ただし加えて、それぞれの環において、1 つ以上の CH 基が N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の CH₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、および

それぞれの環は 1 置換または多置換されていてもよい。）

【請求項 2】

前記重合性化合物は、スペーサー基を介して一箇所以上で 1 つ以上の重合性基に結合されている前記式 I の構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 記載の LC 媒体。

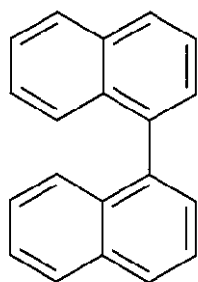
【請求項 3】

前記重合性化合物は、一箇所、二箇所または二箇所より多い箇所で重合性基に直接結合されている前記式 I の構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の LC 媒体。

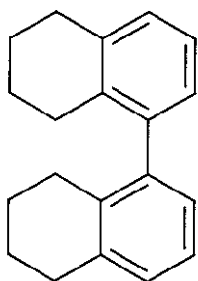
【請求項 4】

前記式 I の構造単位は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の媒体。

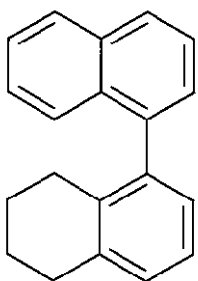
【化 2】



Ia



Ib

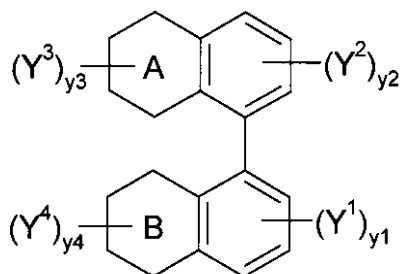


Ic

【請求項 5】

前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の LC 媒体。

【化 3】



II

(式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、縮合ベンゼン、シクロヘキサンまたはシクロヘキセンを表し、

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ互いに独立に、H、ハロゲン、 SF_5 、 NO_2 、炭素基または炭化水素基を表し、ただし加えて、基 $Y^1 \sim Y^4$ の 1 つ以上は、隣接する基 $Y^1 \sim Y^4$ および／またはビアリール骨格と共に、脂肪族または芳香族で単環または多環で縮合していてもよい環系を形成でき、そして、基 $Y^1 \sim Y^4$ の少なくとも 1 つは重合性基 P を含んでおり、

y 1 および y 2 は、1、2 または 3 を表し、および

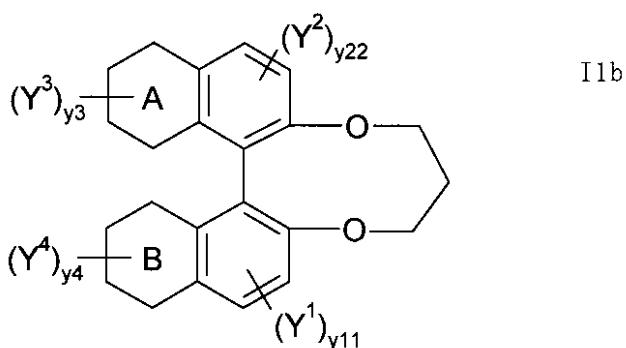
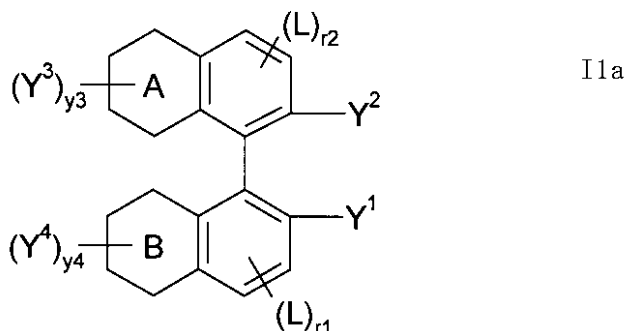
y 3 および y 4 は、1、2、3 または 4 を表し、

ただし加えて、式 I 1 中のそれぞれの環において、1 つ以上の C H 基は N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の C H₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよい。）

【請求項 6】

前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の L C 媒体。

【化 4】



(式中、

A、B、Y¹ ～ Y⁴、y 3 および y 4 は、請求項 5 で示される意味を有し、

r 1 および r 2 は、それぞれ互いに独立に、0、1 または 2 を表し、

y 1 1 および y 2 2 は、それぞれ互いに独立に、0 または 1 を表し、

L は、F、C l、B r、I、-C N、-N O₂、-N C O、-N C S、-O C N、-S C N、-C (=O) N (R^x)₂、-C (=O) Y¹、-C (=O) R^x、-N (R^x)₂、置換されていてもよいシリル基、炭素数 4 ～ 4 0 のアリール基、または、直鎖状または分岐状で炭素数 1 ～ 2 5 のアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシまたはアルコキシカルボニルオキシを表し、ただし、1 つ以上の水素原子が F または C l で置き換えられていてもよく、

R^x は、H、ハロゲン、炭素数 1 ～ 2 5 の直鎖状、分岐状または環状アルキル鎖を表し、ただし加えて、1 つ以上の隣接していない炭素原子は-O-、-S-、-C O-、-C O-O-、-O-C O-または-O-C O-O-で置き換えられていてもよく、およびただし、1 つ以上の水素原子はフッ素、または置換されていてもよい炭素数 5 ～ 4 0 のアリール、アリールオキシ、ヘテロアリールまたはヘテロアリールオキシ基で置換されていてもよく、および

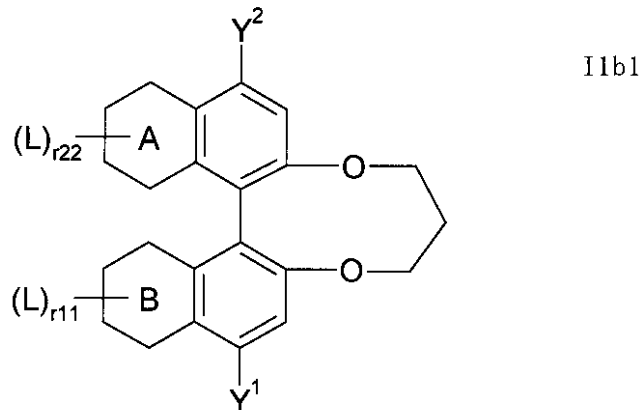
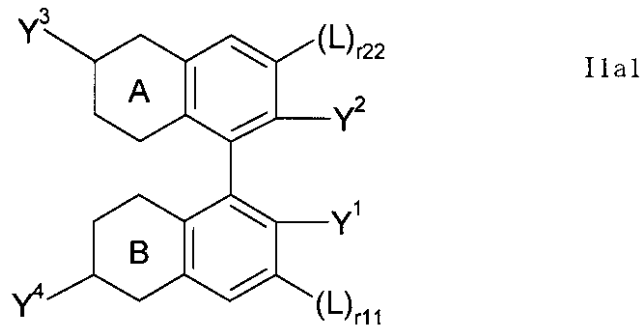
Y¹ は、ハロゲンを表す。）

【請求項 7】

前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれ

かに記載の LC 媒体。

【化 5】



(式中、

$Y^1 \sim Y^4$ 、 L 、 A および B は、請求項 5 および 6 で示される意味を有し、および r_{11} および r_{22} は、0 または 1 を表す。)

【請求項 8】

前記式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b および I 1 b 1 の 1 つ以上の基 $Y^1 \sim Y^4$ は、 $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-Sp-P$ を表し、ただし、

W は、 O 、 S 、 CH_2 または単結合を表し、

Sp は、スペーサー基または単結合を表し、

p は、重合性基を表し、

A^1 は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、炭素数 4～20 で置換されていてもよいアリール、ヘテロアリールまたは完全または部分的に飽和されたシクロアルキルを表し、ただし加えて、1 つ以上の CH 基は N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の CH_2 基は、 O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、 O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、

Z^1 は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 CR^0 または単結合を表し、

R^0 および R^{00} は、それぞれ互いに独立に、 H または炭素数 1～4 のアルキル基を表し、

m_1 は、0、1、2、3 または 4 を表す

ことを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の LC 媒体。

【請求項 9】

前記式 I 1、I 1 a、I 1 a 1、I 1 b および I 1 b 1 の 1 つ以上の基 $Y^1 \sim 4$ は、 $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-R^y$ を表し、ただし、

W、 Z^1 、 A^1 および $m1$ は請求項 8 で示される意味を有し、

R^y は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、H、請求項 6 で定義される L、直鎖状または分岐状で炭素数 1～25 のアルキルを表し、置換されていないか、または F、Cl、Br、I、CN または P-Sp- で単置換または多置換されており、およびただし、1 つ以上の隣接していない CH_2 基は、O 原子および/または S 原子が互いに直接結合しないようにして、それぞれ互いに独立に、 $-C(R^x)=C(R^x)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^x)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-O-CO-O-$ で置換されていてもよく、ただし、 R^x は請求項 6 で示される意味を有しており、および

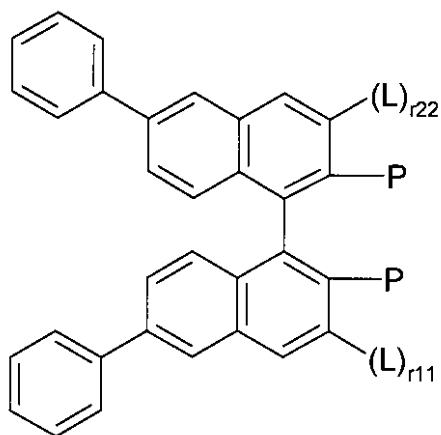
全ての基 $Y^1 \sim 4$ が $-W-(Z^1-A^1)_{m1}-R^y$ を表す場合、1 つ以上の基 R^y は少なくとも 1 つの基 P-Sp- を有する

ことを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載の LC 媒体。

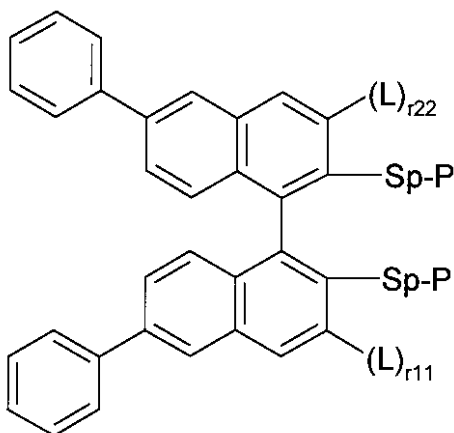
【請求項 10】

前記重合性化合物は、以下の式より選択されることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の LC 媒体。

【化 6. 1】

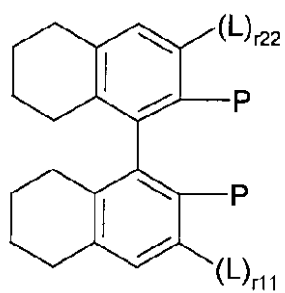


IIa1a

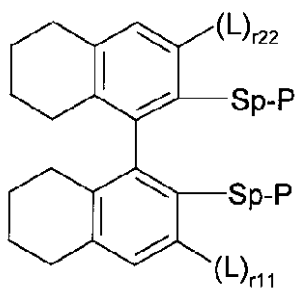


IIa1b

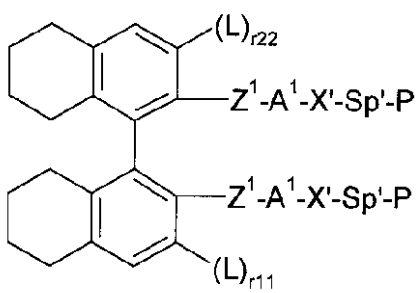
【化 6 . 2】



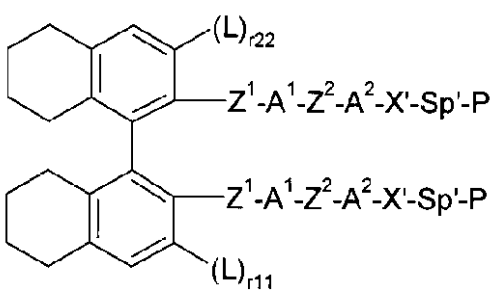
I1a1c



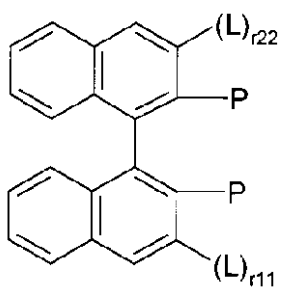
I1a1d



I1a1e

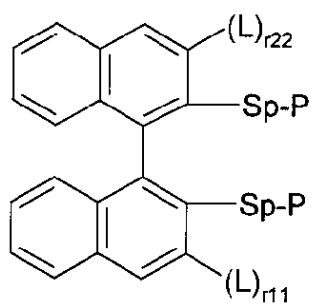


I1a1f

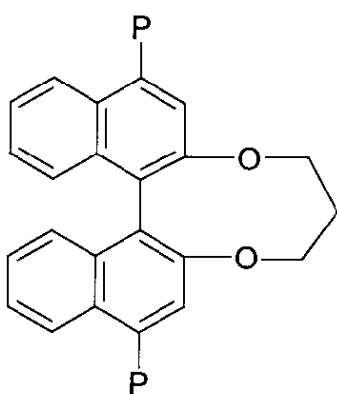


I1a1g

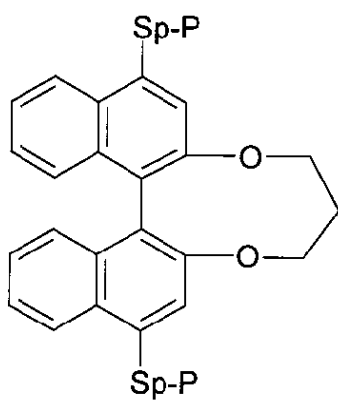
【化 6 . 3】



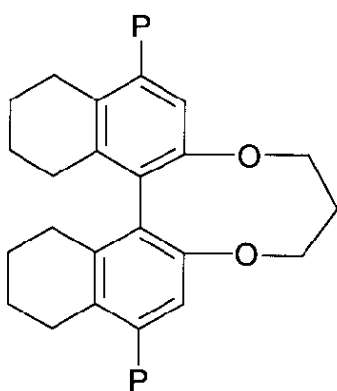
I1a1h



I1b1a

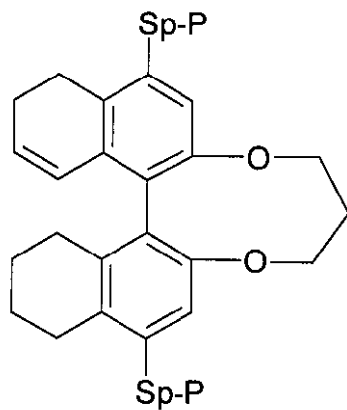


I1b1b



I1b1c

【化 6 . 4】



I1b1d

(式中、

Y^3 、 Y^4 、 P 、 Sp 、 Z^1 、 A^1 、 L 、 $r11$ および $r22$ は、それぞれ出現するたびに同一または異なって、請求項7および8で示される意味を有し、 Z^2 および A^2 は、それぞれ Z^1 および A^1 で示される意味の1つを有し、

Sp' は、炭素数1～20のアルキレンを表し、ただしF、Cl、Br、IまたはCNで1置換または多置換されていてもよく、加えて式中で、O原子および／またはS原子が互いに直接結合しないようにして、1つ以上の隣接していない CH_2 基が、それぞれ互いに独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-NR^0-CO-O-$ 、 $-O-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ で置き換えられていてもよく、

X' は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-NR^0-CO-NR^0-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^2=CY^3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合を表し、

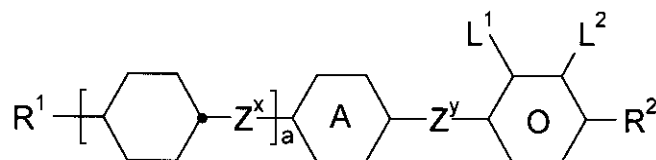
R^0 および R^{00} は、それぞれ互いに独立に、Hまたは炭素数1～12のアルキルを表し、および

Y^2 および Y^3 は、それぞれ互いに独立に、H、F、ClまたはCNを表す。)

【請求項11】

前記LC媒体は、式IIの1種類以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のLC媒体。

【化 7】



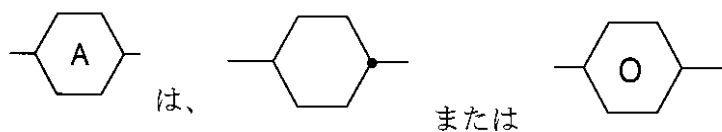
II

(式中、

R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、炭素数1～12のアルキル基を表し、ただし加えて、1つまたは2つの隣接していない CH_2 基が、O原子が互いに直接結合しないようにして、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ または $-COO-$ により置き換えられていてもよく、

Z^x および Z^y は、それぞれ互いに独立に、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C$

F_4 —、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$ または単結合を表し、
 L^1 および L^2 は、それぞれ互いに独立に、 F 、 Cl 、 OCF_3 、 CF_3 、 CH_3 、 CHF_2 または CHF_2 を表し、
 a は、0 または 1 を表し、および
 【化 8】

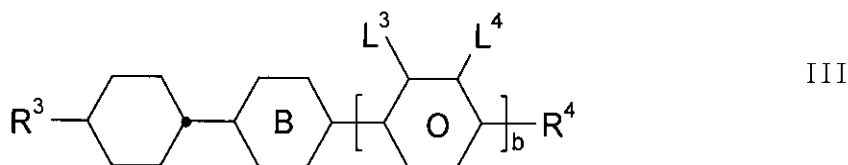


を表す。))

【請求項 1 2】

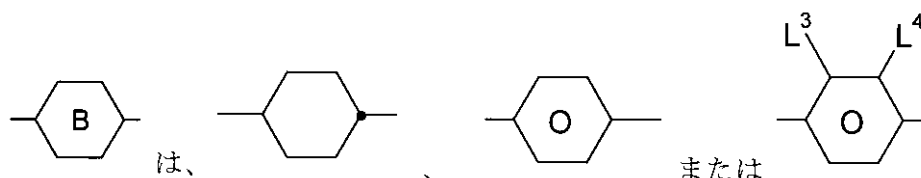
前記 LC 媒体は、式 I I I の 1 種類以上の化合物を付加的に含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の LC 媒体。

【化 9】



(式中、それぞれの基は、以下の意味を有する：

【化 1 0】



を表し、

b は、0 または 1 を表し、

L^3 および L^4 は、それぞれ互いに独立に、 H 、 F または Cl を表し、

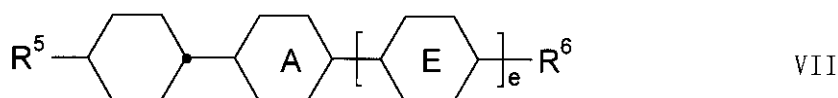
R^3 は、炭素数 2 ~ 9 のアルケニル基を表し、

R^4 は、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基を表し、ただし加えて、1 つまたは 2 つの隣接していない CH_2 基が、 O 原子が互いに直接結合しないようにして、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{COO}-$ により置き換えられていてもよく、またはもし b が 0 で環 B がシクロヘキシレンを表す場合、 R^4 は R^3 も表す。)

【請求項 1 3】

前記 LC 媒体は、式 V I I の 1 種類以上の化合物を付加的に含むことを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の LC 媒体。

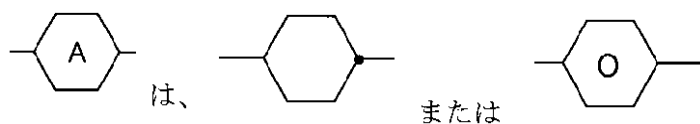
【化 1 1】



(式中、

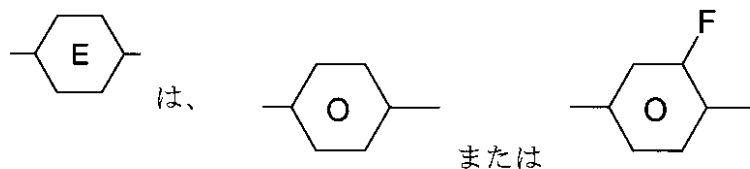
R^5 および R^6 は、互いに独立に、式 I I の R^1 で示される意味の 1 つを有し、

【化 1 2】



を表し、

【化 1 3】



を表し、および

e は、0 または 1 を表す。）

【請求項 1 4】

前記重合性化合物は重合されていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の LC 媒体。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれかで定義される重合性化合物。

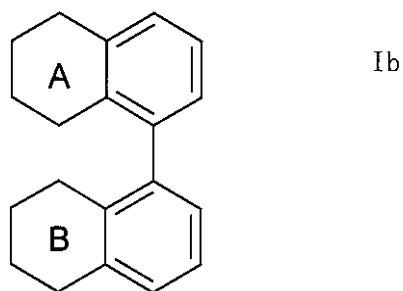
【請求項 1 6】

式 I b のビアリール構造単位を有し、

該構造単位は、少なくとも一箇所で 1 つ以上の重合性基に直接または有機基もしくはスペーサー基を介して結合されていること

を特徴とする請求項 1 5 記載の重合性化合物。

【化 1 4】



(式中、

A および B は、それぞれ互いに独立に、芳香族または完全または部分的に飽和された環を表し、

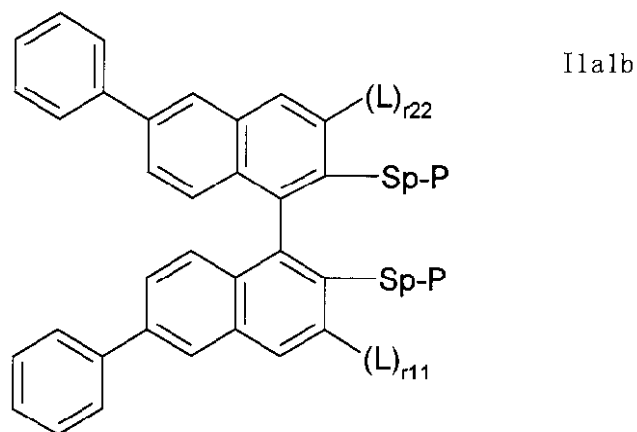
ただし加えて、それぞれの環において、1 つ以上の C H 基は N で置き換えられていてもよく、および／または 1 つ以上の C H₂ 基は、O 原子および／または S 原子が互いに直接結合しないようにして、O 原子および／または S 原子で置き換えられていてもよく、および

それぞれの環が 1 置換または多置換されていてもよい。)

【請求項 1 7】

式 I 1 a 1 b から選ばれることを特徴とする請求項 1 5 記載の重合性化合物。

【化 1 5】

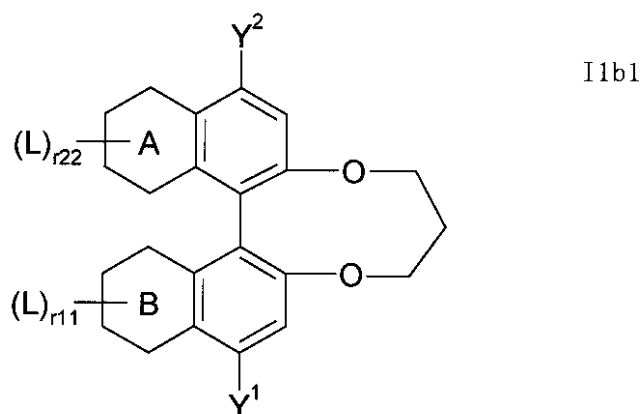


(式中、P、Sp、L、r 1 1 および r 2 2 は、請求項 1 0 で示される意味を有する。)

【請求項 1 8】

式 I 1 b 1 から選ばれることを特徴とする請求項 1 5 記載の重合性化合物。

【化 1 6】



(式中、A、B、L、r 1 1 および r 2 2 は請求項 1 0 で示される意味を有し、および Y¹ および Y² は重合性基を含むかまたは意味する。)

【請求項 1 9】

1 種類以上の低分子量液晶化合物を、請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載の重合性化合物の 1 種類以上、および任意成分として更なる液晶化合物および／または添加剤と混合することを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに 記載の LC 媒体の調製方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100129610

弁理士 小野 暁子

(72)発明者 ゲオルク ベルナッツ

ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 9 ダルムシュタット パルクシュトラッセ 7 5

(72)発明者 アンドレアス タウゲルベック

ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 5 ダルムシュタット ヤーンシュトラッセ 1 0 6

Fターム(参考) 2H290 AA35 AA53 BD04 BF54 DA01 DA03

4H027 BD12

4J011 AC04 PA26 PA30 PB40 PC02 PC08

4J100 AL66P BA02P BC43P BC48P BC49P BC58P CA01 CA04 DA25 DA66

JA39

【要約の続き】

【選択図】 なし