

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5595653号
(P5595653)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014. 8. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 69/54 (2006. 01)

C O 7 C 69/54 C S P B

C O 7 C 69/017 (2006. 01)

C O 7 C 69/017 C

C O 9 K 19/38 (2006. 01)

C O 9 K 19/38

G O 2 F 1/13 (2006. 01)

G O 2 F 1/13 5 0 0

C O 9 K 19/30 (2006. 01)

C O 9 K 19/30

請求項の数 20 (全 96 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-304943 (P2008-304943)
 (22) 出願日 平成20年11月28日 (2008. 11. 28)
 (65) 公開番号 特開2009-132718 (P2009-132718A)
 (43) 公開日 平成21年6月18日 (2009. 6. 18)
 審査請求日 平成23年11月25日 (2011. 11. 25)
 (31) 優先権主張番号 102007057680. 5
 (32) 優先日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent 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

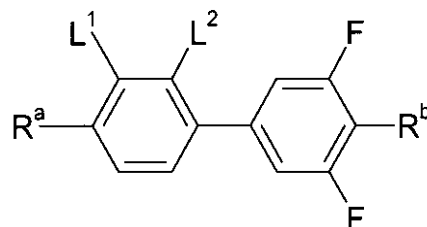
(54) 【発明の名称】 重合性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の化合物。

【化 1】



I

(式中、

R^a および R^b は同一または異なる基 P-Sp-を表し、基 P-Sp-中の基 Sp の一方または両方は単結合を表し、

P は、出現するたびに同一または異なって、ビニルオキシ、アクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、クロロアクリレート、オキセタンおよびエポキシドより選択される重合性基を表し、

Sp は、出現するたびに同一または異なって、スペーサー基または単結合を表し、

ただし、スペーサー基は式 Sp'-X' から選択され、

S p' は、1～20個のC原子を有するアルキレンを表し、該アルキレンは無置換であるか、F、Cl、Br、IまたはCNで一置換または多置換されており、ただし加えて、O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個以上の隣接しないCH₂基は、それぞれ互いに独立に、-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰⁰R⁰⁰⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-NR⁰⁰-CO-O-、-O-CO-NR⁰⁰-、-NR⁰⁰-CO-NR⁰⁰-、-CH=CH-または-C≡C-で置き換えられていてもよく、

X' は、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR⁰⁰-、-NR⁰⁰-CO-、-NR⁰⁰-CO-NR⁰⁰-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR⁰-、-CY²=CY³-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または単結合を表し、

R⁰、R⁰⁰およびR⁰⁰⁰は、それぞれ互いに独立に、Hまたは1～12個のC原子を有する無置換のアルキルを表し、および

Y²およびY³は、それぞれ互いに独立に、H、F、ClまたはCNを表し、

L¹およびL²は、それぞれ互いに独立に、HまたはFを表し、

ただし、基L¹およびL²の一方または両方がFを表す。)

【請求項2】

両方の基S pが単結合を表す請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

PS (polymer-stabilised: 高分子安定化) または PSA (polymer-sustained alignment: 高分子維持配向) 型の液晶ディスプレイ中において使用するための請求項1または2に記載の化合物。

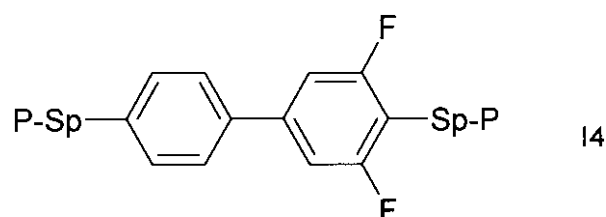
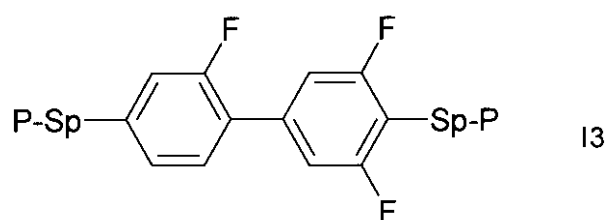
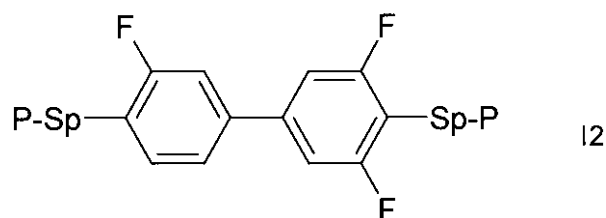
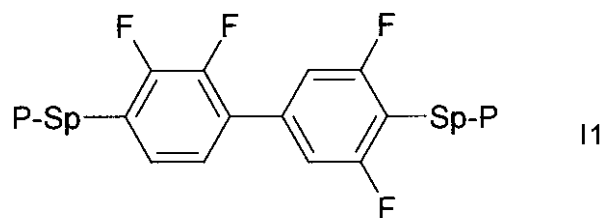
【請求項4】

以下のサブ式より選択される請求項1ないし3のいずれか一項に記載の化合物。

10

20

【化 2】



(式中、PおよびSpは、それぞれ互いに独立に、請求項1で示される意味を有する。)

【請求項5】

両方の基Spが単結合を表す請求項4に記載の化合物。

【請求項6】

PS (polymer-stabilised: 高分子安定化) または PSA (polymer-sustained alignment: 高分子維持配向) 型の液晶ディスプレイ中において使用するための請求項4または5に記載の化合物。

【請求項7】

a) 2, 3-ジフルオロフェノールのOH基を保護基と反応させる工程と、
 b) 前記保護されたフェノール基に対してパラ位において工程a)からの生成物をメタル化し、引続いてボロン酸またはボロン酸エステルと反応する工程と、
 c) 遷移金属触媒の存在下において工程b)からの生成物を4-ハロー-2, 6-ジフルオロフェノールにカップリングし、そして前記保護基を除去して2, 3, 3', 5'-テトラフルオロビフェニル-4, 4'-ジオールを得る工程と
 を含み、
 さらに

g) 前記フェノール性OH基を塩化クロロプロピオニルと反応させ、および引続いて脱

10

20

30

40

50

HClする工程、または

h) 基Pを含む酸、酸誘導体またはハロゲン化合物を使用して、前記フェノール性OH基をエーテル化またはエステル化する工程

を含む請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物を調製する方法。

【請求項8】

d) 4-ハロ-2, 6-ジフルオロフェノールのOH基を保護基と反応させる工程と、

e) 前記保護されたフェノールエーテル基に対してパラ位において工程d)からの生成物を脱ハロゲン化し、引続いてボロン酸またはボロン酸エステルと反応する工程と、

f) 遷移金属触媒の存在下において工程e)からの生成物を4-ハロ-2-フルオロフェノールまたは4-ハロ-3-フルオロフェノールにカップリングし、そして前記保護基を除去して2, 3', 5'-トリフルオロビフェニル-4, 4'-ジオールまたは3, 3', 5'-トリフルオロビフェニル-4, 4'-ジオールをそれぞれ得る工程と

を含み、

さらに

g) 前記フェノール性OH基を塩化クロロプロピオニルと反応させ、および引続いて脱HClする工程、または

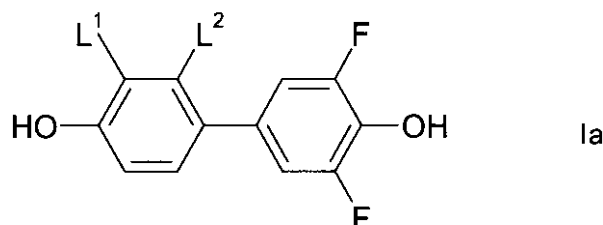
h) 基Pを含む酸、酸誘導体またはハロゲン化合物を使用して、前記フェノール性OH基をエーテル化またはエステル化する工程

を含む請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物を調製する方法。

【請求項9】

式Iaの化合物。

【化3】



(式中、L¹ および L² は、請求項1で示される意味を有する。)

【請求項10】

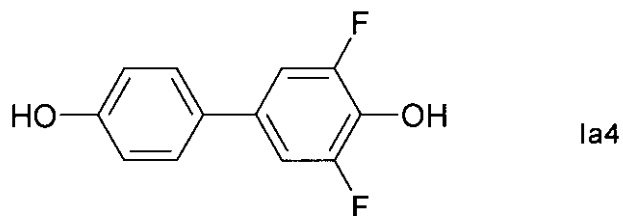
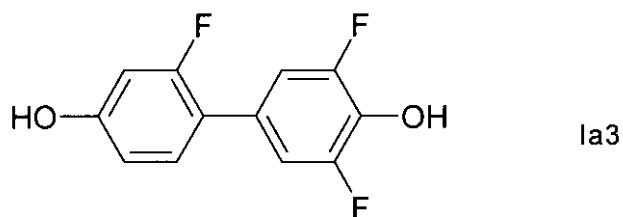
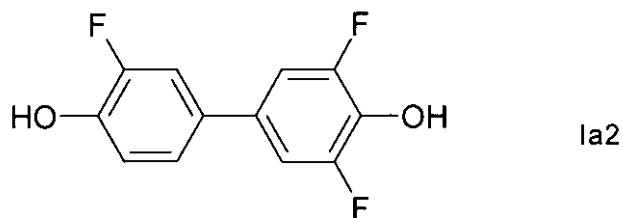
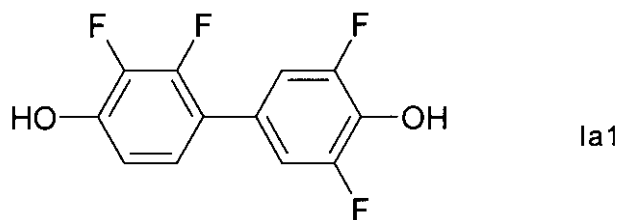
以下のサブ式より選択される請求項9に記載の化合物。

10

20

30

【化 4】



【請求項 1 1】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上の化合物と、メソゲン、液晶および／または重合性でもよい 1 種類以上の追加の化合物とを含む液晶（LC）媒体。

【請求項 1 2】

・請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上の化合物を含む重合性成分（A）、および

・1 種類以上の低分子量化合物を含む液晶成分（B）を含む LC 媒体。

【請求項 1 3】

以下の式より選択される 1 種類以上の化合物を含む請求項 1 1 または 1 2 に記載の LC 媒体。

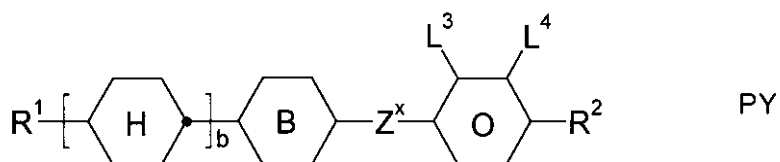
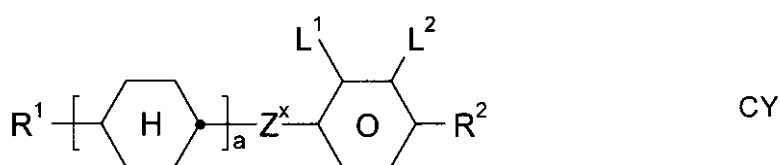
10

20

30

40

【化 5】



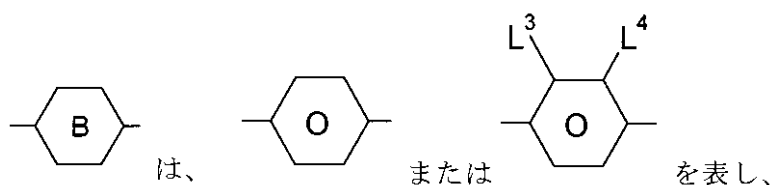
10

(式中、個々の基は、以下の意味を有する：

a は、1 または 2 を表し、

b は、0 または 1 を表し、

【化 6】



20

R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、1 ～ 12 個の C 原子を有する無置換のアルキルを表し、ただし、1 個または 2 個の隣接しない CH_2 基は、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 $-\text{COO}-$ で置き換えられていてもよく、

Z^x は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または単結合、好ましくは単結合を表し、

30

$L^1 \sim L^4$ は、それぞれ互いに独立に、F、Cl、 OCF_3 、 CF_3 、 CH_3 、 CH_2F または CHF_2 を表す。）

【請求項 14】

以下の式の 1 種類以上の化合物を含む請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の LC 媒体。

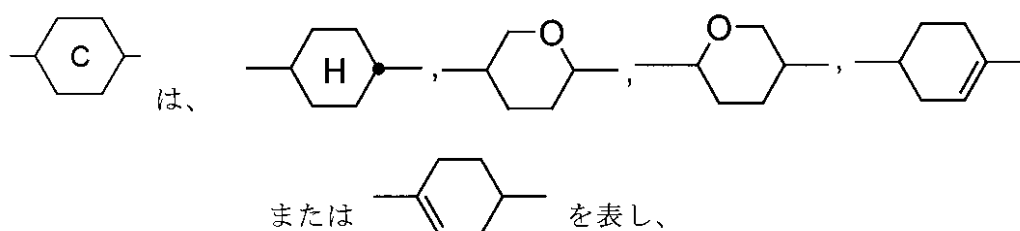
【化 7】



40

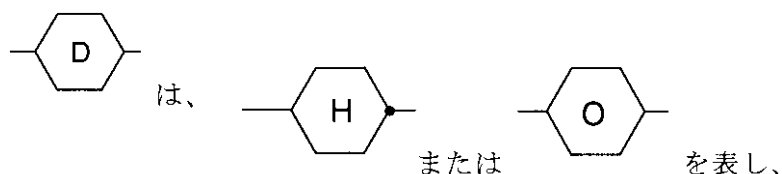
(式中、個々の基は、以下の意味を有する：

【化 8】



【化 9】

10



R^3 および R^4 は、それぞれ互いに独立に、1～12個のC原子を有する無置換のアルキルを表し、ただし加えて、1個または2個の隣接しない CH_2 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 $-COO-$ で置き換えられていてもよく、

20

Z^y は、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C_2F_4-$ 、 $-CF=CF-$ または単結合を表す。)

【請求項 15】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上の化合物または請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載の LC 媒体を重合することで得られる重合体。

【請求項 16】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上の化合物または請求項 11～14 のいずれか 1 項に記載の LC 媒体を含む層を、LC 相で均一に配向された状態において重合することで得られる重合体フィルム。

30

【請求項 17】

電気光学的ディスプレイ、液晶 (liquid-crystal: LC) ディスプレイ、光学フィルム、偏光子、補償器、ビームスプリッター、反射偏光子、配向層、カラーフィルター、ホログラフィック素子、ヒートシール性フィルム、接着フィルム、光学的データ保存媒体、非線形光学、効果顔料、装飾用素子、セキュリティ用素子、セキュリティ用マーク、電氣的半導体、有機電界効果型トランジスタ (organic field-effect transistor: OFET)、集積回路 (integrated circuit: IC)、薄膜トランジスタ (thin-film transistor: TFT)、高周波識別用素子 (radio frequency identification: RFID)、有機発光ダイオード (organic light-emitting diode: OLED)、エレクトロルミネセントディスプレイ、照明用素子、光起電装置、光センサー、光伝導体、電子写真用途、または化粧品剤形または用途における請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の化合物、LC 媒体、重合体および重合体フィルムの使用。

40

【請求項 18】

請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の 1 種類以上の化合物、LC 媒体、重合体または重合体フィルムを含有する LC ディスプレイ。

【請求項 19】

2 枚の基板 (ただし、少なくとも 1 枚の基板は光を透過し、少なくとも 1 枚の基板は電

50

極層を有する)、および

前記基板間に配置され、重合した成分および低分子量成分を含むLC媒体層(ただし、前記重合した成分は、1種類以上の重合性化合物を、前記LCセルの前記基板間で前記LC媒体中、電圧を印加した状態で重合して得られる)

を有するLCセルを含有するPS(polymer-stabilised:高分子安定化)またはPSA(polymer-sustained alignment:高分子維持配向)型のLCディスプレイであって、

請求項1~6のいずれか1項に記載の1種類以上の化合物または請求項11~14のいずれか1項に記載のLC媒体を含むことを特徴とするLCディスプレイ。

【請求項20】

PSA-VA、PSA-OCB、PS-IPS、PS-FFSまたはPS-TNディスプレイである請求項18または19に記載のLCディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の重合性化合物、それを調製するための方法および中間体、および光学的、電気光学的および電子的目的のため、特に液晶(liquid-crystal:LC)媒体およびLCディスプレイ中において、特にPS(polymer-stabilised:高分子安定化)またはPSA(polymer-sustained alignment:高分子維持配向)型のLCディスプレイ中におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

現在使用されている液晶ディスプレイ(liquid-crystal display:LCディスプレイ)は、通常、TN(twisted nematic:捩れネマチック)型のものである。しかしながら、これらは、コントラストの視野角依存性が強い不都合を有する。加えて、より広い視野角を有する所謂VA(vertical alignment:垂直配向)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媒体の層を備えており、通常、LC媒体は負の値の誘電(dielectric: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に配向(ホメオトロピック)しているか、またはチルトホメオトロピック配向を有している。電極に電圧を印加すると、電極表面に平行となるようLC分子の再配向が起きる。更に、複屈折効果に基づくOCB(optically compensated bend:光学補償ベンド)ディスプレイが知られており、所謂「ベンド」した配向のLC層および通常は正の(DC)異方性を有している。電圧を印加すると、電極表面に垂直となるようLC分子の再配向が起きる。加えて、暗状態でベンドセルが光に対して透明となる好ましくない状態を防ぐために、通常、OCBディスプレイは1枚以上の複屈折光学的位相差フィルムを含有する。OCBディスプレイは、TNディスプレイと比較して、より広い視野角およびより短い応答時間を有する。2枚の基板間にLC層を含有するIPS(in the plane switching:面内スイッチング)ディスプレイも知られており、一方の基板のみが通常、楕円構造の電極層を有する。電圧を印加すると、それによってLC層に平行な有意な成分を有する電場が生成される。これにより、層面内でLC分子の再配向が起こる。更に、所謂FFS(fringe field switching:フリンジ場スイッチング)ディスプレイが提案されており(とりわけ、S. H. Jungら、Jpn. J. Appl. Phys.、43巻、3号、2004年、1028頁を参照;非特許文献1)、同様に同一の基板上に2つの電極を備えているが、IPSディスプレイとは対照的に2つの電極の一方のみが構造化された(楕円)電極の形状であり、他方の電極は構造化されていない。それによって強力な所謂「フリンジ場」、即ち、電極端の近傍における強力な電場およびセル全体に亘って強力な垂直成分および強力な水平成分の両者を有する電場が生成される。IPSディスプレイおよびFFSデ

10

20

30

40

50

ィスプレイの両者とも、コントラストの視野角依存性が低い。

【0003】

最近の型のVAディスプレイにおいて、LC分子の均一な配向は、LCセル中の複数の比較的小さな領域に限定されている。チルト領域としても知られるこれらの領域間には、ディスクリネーションが存在する場合がある。従来のVAディスプレイと比較して、チルト領域を有するVAディスプレイは、コントラストおよびグレースェイド（中間調）の視野角依存性がより小さい。加えて、スイッチが入っている状態での分子の均一配向のための電極表面の追加処理、例えばラビングなどが、もはや必要ないため、この型のディスプレイの製造は、より簡便である。その代わり、チルトまたはプレチルト角の優先的方向は、電極を特別に設計することで制御される。所謂MVA（multi domain vertical alignment：多領域垂直配向）ディスプレイでは、通常、これは突起を有する電極によって達成され、局所的なプレチルトが生じる。結果として、電圧を印加すると、LC分子は電極表面に平行に、セルで異なって定義される領域中で異なる方向に配向する。それによって「制御された」スイッチングが達成され、干渉回位線の形成が妨げられる。この配向によってディスプレイの視野角が改良されるが、光に対する透明性が低下する結果となる。MVAの更なる開発のために片方の電極側のみの突起が利用され、一方で反対側の電極はスリットを有しており、光に対する透明性が改良されている。電圧を印加するとスリットが施された電極はLCセル内に不均一な電場を生じ、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隔を大きくすることができるが、これにより応答時間が長くなる結果となる。所謂PVA（patterned VA：パターン化VA）においては、突起は完全に不要なものとなり、両電極は対向するスリットにより構造化されており、コントラストの増加および光に対する透明性が改良される結果となるが、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スクリーンなどの多くの用途においては、ディスプレイの応答時間を短縮し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。

【0004】

更に開発されたのが、所謂PS（polymer-stabilised：高分子安定化）ディスプレイであり、「PSA」（polymer-sustained alignment：高分子維持配向）との用語でも知られている。これらにおいては、少量（例えば、0.3質量%、典型的には1%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て、通常UV光重合により、その場で重合または架橋する。「反応性メソゲン」（RM：reactive mesogen）としても知られる重合性メソゲンまたは液晶化合物をLC混合物に添加することが、特に適切であることが証明されている。

【0005】

当面のところ、PS（A）の原理は、種々の古典的なLCディスプレイ中で使用されている。よって、例えば、PSA-VA、PSA-OCB、PS-IPSおよびPS-TNディスプレイが知られている。試験用セルで示される通り、PSA法ではセル中におけるプレチルトに帰結する。従って、PSA-OCBディスプレイの場合、ベンド構造を安定化することが可能であり、オフセット電圧が不必要となるか低減できる。PSA-VAディスプレイの場合、このプレチルトは応答時間に対して正の効果を有する。PSA-VAディスプレイに対しては、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。加えて、しかしながら、電極の一方側のみを構造化して突起を設けないことが例えば可能であり、製造が著しく簡略化され、同時に結果としてコントラストが非常に良好となり、同時に光に対する透明性が非常に良好となる。

【0006】

PSA-VAディスプレイは、例えば、特開平10-036847号公報（特許文献1）、欧州出願公開第1170626号公報（特許文献2）、欧州出願公開第1378557号公報（特許文献3）、欧州出願公開第1498468号公報（特許文献4）、米国出

10

20

30

40

50

願公開第2004/0191428号公報(特許文献5)、米国出願公開第2006/0066793号公報(特許文献6)および米国出願公開第2006/0103804号公報(特許文献7)に記載されている。PSA-OCBディスプレイは、例えば、T.-J.-Chenら、Jpn. J. Appl. Phys. 45巻、2006年、2702~2704頁(非特許文献2)およびS. H. Kim、L.-C.-Chien、Jpn. J. Appl. Phys. 43巻、2004年、7643~7647頁(非特許文献3)に記載されている。PS-IPSディスプレイは、例えば、米国特許第6,177,972号(特許文献8)およびAppl. Phys. Lett. 1999年、75巻(21号)、3264頁(非特許文献4)に記載されている。PS-TNディスプレイは、例えば、Optics Express 2004年、12巻(7号)、1221頁(非特許文献5)に記載されている。

10

【0007】

特にモニター用および特にはTV用途では、LCディスプレイの応答時間、ただしコントラストおよび輝度(よって透過性も)も最適化することが、依然望まれている。ここで、PSA法は、重要な利点を与えるように思われる。特にPSA-VAの場合、他のパラメータに著しい悪影響を及ぼすことなく、試験用セル中で測定できるプレチルトと関連して応答時間の短縮を達成できる。

【0008】

しかしながら、先行技術より公知のLC混合物およびRMは、PS(A)ディスプレイ中で使用する際、依然として幾つかの不都合を有することが見出されている。よって、これまでの全ての望ましい可溶性RMがPS(A)ディスプレイ中での使用に適しているわけではなく、プレチルトを測定する直接PSA実験よりも適切な選択要件を見出すことは、しばしば困難である。光開始剤を添加しないでUV光による重合が望ましい場合(ある用途には好都合な場合がある)、選択肢は更に狭くなる。加えて、LC混合物(以下では「LCホスト混合物」とも称する)+重合性成分の選択された「材料系」は可能な限り低い回転粘度および可能な限り良好な電気特性を有していなければならない。ここでは、所謂「電圧保持率」(HRまたはVHR)が強調されなければならない。PSA-VAに関しては、(UV)光照射が製造において不可欠な工程であるが、当然、製造済みのディスプレイに「標準的に」搭載する際にも照射されるため、(UV)光照射後の高いHRが特に中心的に重要である。しかしながら、これまでの全てのLC混合物+重合性成分の組み合わせがPS(A)ディスプレイに適切というわけではないとの問題が生じる。なぜならば、例えば全くチルトが生じなかったり、不十分なチルトが生じたり、または、例えばTF-Tディスプレイの用途にはHRが不十分であったりするためである。

20

30

【0009】

よって、上記の不都合を有していないか僅かな程度にのみ有しており改良された特性を有する、特にVAおよびOCB型のPS(A)ディスプレイ、およびそのようなディスプレイ中で使用するためのLC媒体および重合性成分に対する多大な要求が依然としてある。特に、高い比抵抗と同時に、広い作動温度範囲で低温においてすら短い応答時間、および多数のグレースェイドを促進する低い閾電圧、高いコントラストおよび広い視野角を有し、UV曝露後に高い値の「電圧保持率」(HR)を有するPS(A)ディスプレイおよび材料に対する多大な要求がある。

40

【特許文献1】特開平10-036847号公報

【特許文献2】欧州出願公開第1170626号公報

【特許文献3】欧州出願公開第1378557号公報

【特許文献4】欧州出願公開第1498468号公報

【特許文献5】米国出願公開第2004/0191428号公報

【特許文献6】米国出願公開第2006/0066793号公報

【特許文献7】米国出願公開第2006/0103804号公報

【特許文献8】米国特許第6,177,972号

【非特許文献1】S. H. Jungら、Jpn. J. Appl. Phys.、43巻、3

50

号、2004年、1028頁

【非特許文献2】T. -J- Chenら、Jpn. J. Appl. Phys. 45巻、2006年、2702～2704頁

【非特許文献3】S. H. Kim、L. -C- Chien、Jpn. J. Appl. Phys. 43巻、2004年、7643～7647頁

【非特許文献4】Appl. Phys. Lett. 1999年、75巻(21号)、3264頁

【非特許文献5】Optics Express 2004年、12巻(7号)、1221頁

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上に示された不都合を有していないか低減された程度にのみ有しており、プレチルト角を確立でき、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PS(A)ディスプレイ中での使用に適切な新規の材料、特に重合性化合物および重合性化合物を含むLC媒体を提供することを目的とする。

【0011】

本発明の更なる目的は、特に光学的、電気光学および電子的、装飾および化粧品用途のための新規な重合性メソゲン化合物(反応性メソゲン、「RM」)、および、その調製のための適切な方法および中間体を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

この目的は、本出願に記載される通りの材料および方法により本発明に従って達成された。特に、驚くべきことに、本発明による重合性化合物によって、PS(A)ディスプレイ中で使用する際に所望のチルト角を確立できることが見出された。このことは、プレチルトの測定により、LC媒体と組み合わせることで示された。特に、光開始剤を加えることなくプレチルトを達成することが可能であった。

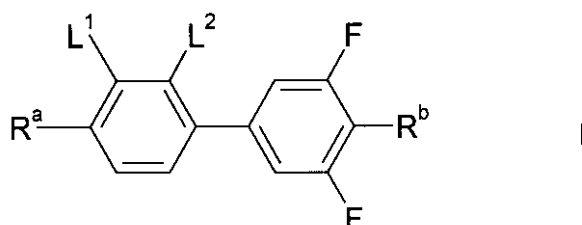
【0013】

本発明は式Iの化合物に関する。

【0014】

30

【化1】



40

式中、個々の基は以下の意味を有する：

R^aおよびR^bは、P-Sp-, H、F、Cl、Br、I、-CN、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、SF₅または直鎖状または分岐状で1～25個のC原子を有するアルキルを表し、前記アルキル中、1個以上の隣接しないCH₂基は、それぞれ互いに独立に、O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、-C(R⁰⁰)=C(R⁰⁰⁰)-、-C≡C-、-N(R⁰⁰)-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-で置き換えられていてもよく、および前記アルキル中、加えて、1個以上のH原子は、F、Cl、Br、I、CNまたはP-Sp-で置き換えられていてもよく、ただし、基R^aおよびR^bの少なくとも1つは基P-Sp-を表すか含んでおり、

50

Pは、出現するたびに同一または異なって、重合性基を表し、
 S^pは、出現するたびに同一または異なって、スペーサー基または単結合を表し、
 R^{0 0}およびR^{0 0 0}は、それぞれ互いに独立に、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルを表し、
 L¹およびL²は、それぞれ互いに独立に、HまたはFを表す。

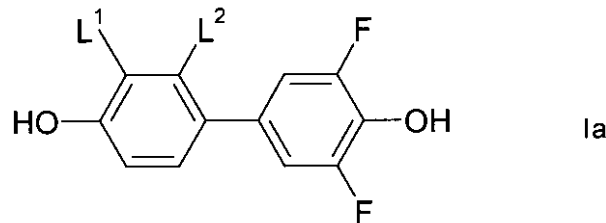
【0015】

本発明は、更に、式Iの化合物を調製するための新規な方法、およびそこにおいて得られるまたは使用される中間体、特に式Iaの化合物に関する。

【0016】

【化2】

10



式中、L¹およびL²は、式Iで示される意味を有する。

20

【0017】

本発明は、更に、式Iの1種類以上の重合性化合物と、メソゲン、液晶および／または重合性でもよい1種類以上の追加の化合物とを含む液晶(LC)媒体に関する。

【0018】

本発明は、更に、
 ・式Iの1種類以上の重合性化合物を含む重合性成分(A)、および
 ・上および下に記載されるような1種類以上、好ましくは2種類以上の低分子量(即ち、単量体または重合されていない)化合物を含み、以下「LCホスト混合物」とも呼ばれる液晶成分(B)
 を含むLC媒体に関する。

30

【0019】

本発明は、更に、式Iの1種類以上の化合物または本発明によるLC媒体を重合することによって得られる重合体に関する。

【0020】

本発明は、更に、式Iの1種類以上の化合物または本発明によるLC媒体を含む層を、LC相、特にネマチックまたはコレステリック相で均一に配向された状態において重合することによって得られる重合体フィルムに関する。

【0021】

本発明は、更に、電気光学的ディスプレイ、LCディスプレイ、光学フィルム、偏光子、補償器、ビームスプリッター、反射偏光子、配向層、カラーフィルター、ホログラフィック素子、ヒートシール性フィルム、接着フィルム、光学的データ保存媒体、非線形光学、効果顔料、装飾用素子、セキュリティ用素子、セキュリティ用マーク、電氣的半導体、有機電界効果型トランジスタ(organic field-effect transistor: OFET)、集積回路(integrated circuit: IC)、薄膜トランジスタ(thin-film transistor: TFT)、高周波識別用素子(radio frequency identification: RFID)、有機発光ダイオード(organic light-emitting diode: OLED)、エレクトロルミネセントディスプレイ、照明用素子、光起電装置、光センサー、光伝導体、電子写真用途、または化粧品剤形または用途における、式Iの化合物、本発明によるLC媒体、重合体および重合体フィルムの使用に関する。

40

50

【0022】

本発明は、更に、P SおよびP S Aディスプレイにおける、式 I の化合物、本発明によるL C媒体および重合体の使用に関する。本発明は、更に、式 I の1種類以上の化合物または本発明によるL C媒体を含有するL Cディスプレイに関し、特にP SまたはP S Aディスプレイ、特に好ましくはP S A-V A、P S A-O C B、P S-I P S、P S-F F SまたはP S-T Nディスプレイである。

【0023】

本発明は、更に、2枚の基板（ただし、少なくとも1枚の前記基板は光を透過し、少なくとも1枚の前記基板は電極層を有する）、および前記基板間に配置され、重合した成分および低分子量成分を含むL C媒体層（ただし、前記重合した成分は、1種類以上の重合性化合物を、前記L Cセルの前記基板間で前記L C媒体中、電圧を印加した状態で重合して得られる）を有するL Cセルを含有するP SまたはP S Aディスプレイであって、式 I の1種類以上の化合物または本発明によるL C媒体を含むことを特徴とするP SまたはP S Aディスプレイに関する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

式 I の特に好ましい化合物は、

- ・ R^a および R^b が、同一または異なって、基 $P-Sp-$ を表すもの、
- ・ R^a および R^b が、同一または異なって、基 $P-Sp-$ を表し、ここで一方または両方の基 Sp が単結合を表すもの、
- ・ 基 R^a および R^b の一方が $P-Sp-$ 基を表すかまたは含み、他方が非重合性基を表し、好ましくは直鎖状または分岐状で1～25個のC原子を有するアルキルより選択されるもの（ただし、1個以上の隣接しない CH_2 基は、それぞれ互いに独立に、O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、 $-C(R^{00})=C(R^{000})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^{00})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ で置き換えられていてもよく、および、加えて、1個以上のH原子は、F、Cl、Br、IまたはCNで置き換えられていてもよい）、
- ・ R^a が $P-Sp-$ を表すもの、
- ・ R^b が $P-Sp-$ を表すもの、
- ・ Sp が単結合を表すもの

20

30

である。

【0025】

式 I および I a の特に好ましい化合物は、基 L^1 および L^2 の少なくとも一方がFを表すものであり、特に、

- ・ 基 L^1 および L^2 の一方がFを表し、他方がHを表すもの、
- ・ L^1 がFを表し、かつ L^2 がHを表すもの、
- ・ L^1 がHを表し、かつ L^2 がFを表すもの、
- ・ L^1 および L^2 がFを表すもの

である。

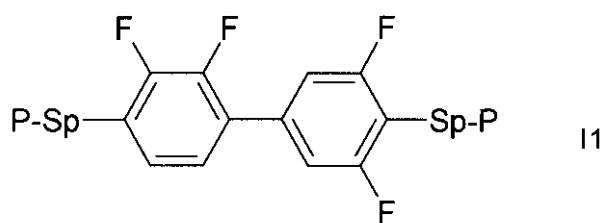
【0026】

式 I の特に好ましい化合物は、以下のサブ式より選択される。

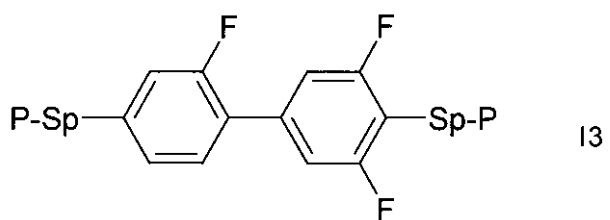
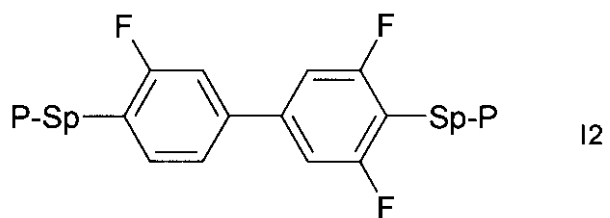
40

【0027】

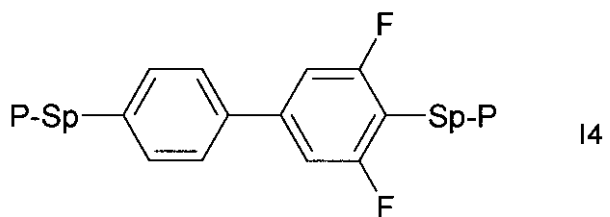
【化 3】



10



20



30

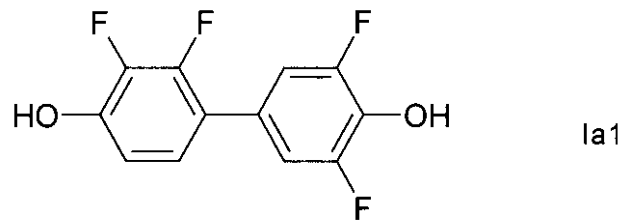
式中、PおよびSpは、それぞれ互いに独立に、上および下で示される意味の1つを有する。

【0028】

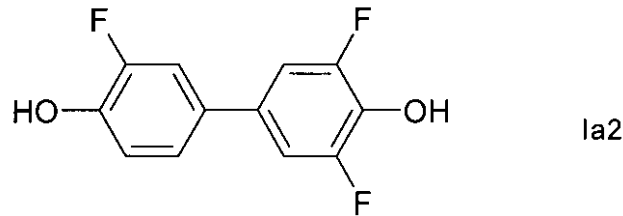
式Iaの特に好ましい化合物は、以下のサブ式より選択される。

【0029】

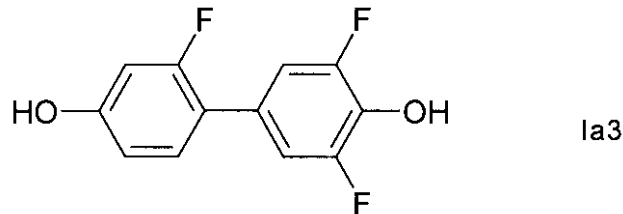
【化 4】



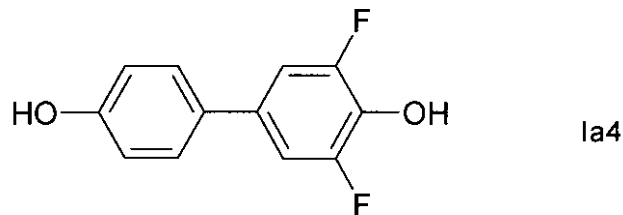
10



20



30



以下の意味を上および下で適用する。

【0030】

他に示されない限り、用語「PSA」はPSディスプレイおよびPSAディスプレイを表すために使用される。

【0031】

用語「メソゲン基」は当業者には既知であり文献に記載されており、引力および斥力的相互作用の異方性により、低分子量または重合物質中で液晶（LC）相の発生に本質的に寄与する基を表す。メソゲン基を含む化合物（メソゲン化合物）は、それ自身では必ずしもLC相を有する必要はない。他の化合物と混合後および／または重合後のみに、メソゲン化合物がLC相挙動を示すことも可能である。典型的なメソゲン基は、例えば、剛直な棒状または円盤状の形状の単位である。メソゲンまたはLC化合物に関して使用される用語および定義の概説が、Pure Appl. Chem. 73巻（5号）、888頁（2001年）およびC. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. 2004年、116巻、6340～6368頁に与えられている。

40

【0032】

用語「スペーサー基」は、上および下で「Sp」とも称され、当業者には既知であり文献に記載されており、例えば、Pure Appl. Chem. 73巻（5号）、888

50

頁(2001年)およびC. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. 2004年、116巻、6340～6368頁を参照。他に示されない限り、用語「スペーサー基」または「スペーサー」は、上および下において柔軟性の有機基を表し、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互いに連結している。

【0033】

好ましい基 R^a および R^b は、1～20個、好ましくは1～12個のC原子を有する置換されていてもよいアルキル、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である。

10

【0034】

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。

【0035】

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。

20

【0036】

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。

【0037】

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。

30

【0038】

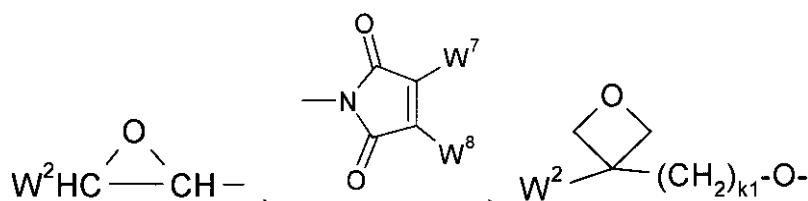
重合性基Pは、例えば、フリーラジカルまたはイオン性連鎖重合、重付加または重縮合などの重合反応に適するか、または、例えば、高分子主鎖上への付加または縮合といった高分子類似反応に適する基である。特に好ましくは、連鎖重合のための基、特にC=C二重結合またはC≡C三重結合を含む基、および例えばオキセタンまたはエポキシド基などの開環重合に適する基である。

【0039】

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

【0040】

【化5】



40

$CH_2=CW^2-(O)_{k3}-$ 、 $CH_3-CH=CH-O-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-O-CO-$ 、 $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-O-CO-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-O-$ 、 $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$ 、 $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$ 、 $HO-C$

50

W^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1～5個のC原子を有するアルキルを表し、特にH、F、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1～5個のC原子を有するアルキルを表し、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、1～5個のC原子を有する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1～5個のC原子を有するアルキルを表し、 $Ph e$ 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 、 k_2 および k_3 は、それぞれ互いに独立に、0または1を表し、 k_3 は好ましくは1を表す。

10

【0041】

特に好ましい基Pは、 $CH_2=CW^1-COO-$ 、特に $CH_2=CH-COO-$ 、 $CH_2=C(CH_3)-COO-$ および $CH_2=CF-COO-$ 、更には $CH_2=CH-O-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$ 、 $(CH_2=CH)_2CH-O-$ 、

【0042】

【化6】



20

である。

【0043】

非常に特に好ましい基Pは、ビニルオキシ、アクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、クロロアクリレート、オキセタンおよびエポキシドである。

【0044】

好ましいスペーサー基 S_p は式 $S_p'-X'$ から選択され、基 $P-S_p-$ は式 $P-S_p'-X'-$ に対応する。

30

【0045】

ただし、

S_p' は、1～20個、好ましくは1～12個のC原子を有するアルキレンを表し、F、Cl、Br、IまたはCNで一置換または多置換されていてもよく、ただし加えて、O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個以上の隣接しない CH_2 基は、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、

40

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^0R^0 は、それぞれ互いに独立に、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルを表し、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。

【0046】

50

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。

【0047】

典型的なスペーサー基 S_{p1}' は、例えば、 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_{q1}-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ または $-(SiR^{00}R^{000}-O)_{p1}-$ であり、式中、 $p1$ は1～12の整数、 $q1$ は1～3の整数、および R^{00} および R^{000} は上で述べた意味を有する。

【0048】

10

特に好ましい基 $-X'-S_{p1}'-$ は、 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-O-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-OCO-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-OCOO-(CH_2)_{p1}-$ である。

【0049】

特に好ましい基 S_{p1}' は、例えば、それぞれの場合で直鎖状のエチレン、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、プロペニレンおよびブテニレンである。

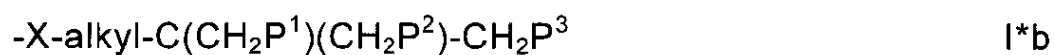
【0050】

本発明の更に好ましい実施形態において、式 I 中の R^a および/または R^b は2個以上の重合性基を含む基（多官能重合性基）を表す。この型の適切な基、およびそれらを含む重合性化合物およびそれらの調製は、例えば、米国特許第7,060,200号または米国特許出願公開2006/172090号公報に記載されている。以下の式より選択される多官能重合性基が特に好ましい。

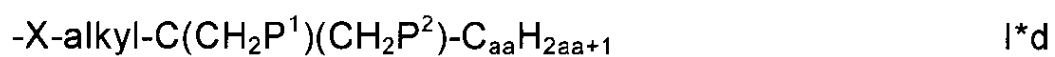
20

【0051】

【化 7】



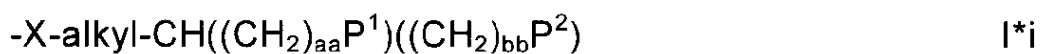
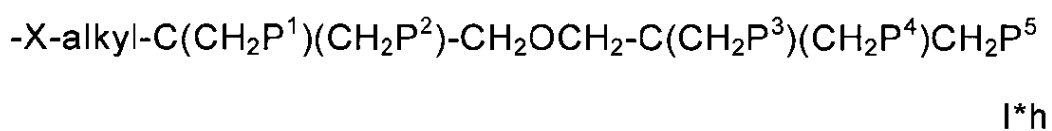
10



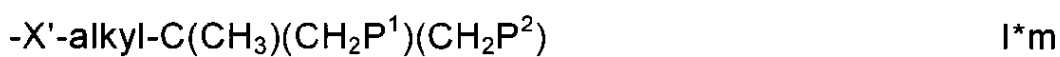
20



30



40



式中、

50

alkyl は、単結合または直鎖状または分岐状で 1～12 個の C 原子を有するアルキレンを表し、ただし、O 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 個以上の隣接しない CH₂ 基は、それぞれ互いに独立に、 $-C(R^{00})=C(R^{000})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^{00})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ で置き換えられていてもよく、ただし加えて、1 個以上の H 原子は F、Cl または CN で置き換えられていてもよく、ただし R⁰⁰ および R⁰⁰⁰ は上で示される意味を有し、

aa および bb 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' で示される意味の 1 つを有し、

P¹～⁵ は、それぞれ互いに独立に、P で示される意味の 1 つを有する。

10

【0052】

式 I および Ia の化合物は、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 市などの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できる。P がアクリレート基またはアクリレート誘導体（例えば、メタクリレートなど）を表す式 I の重合性化合物の合成は、米国特許第 5,723,066 号に記載される方法に類似して行うことができる。好ましい方法は、例で与えられる。例えば、式 I の化合物の合成は、例えば 2,3,3',5'-テトラフルオロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルなどの式 Ia のジオール類を、例えば塩化（メタ）アクリロイルまたは（メタ）アクリル酸などの酸類、酸誘導体類、基 P を含むハロゲン化合物類を使用し、例えば DCC（ジシクロヘキシルカルボジイミド）などの脱水剤存在下で、エステル化またはエーテル化することで行える。

20

【0053】

式 Ia1 の化合物の調製のために特に好ましい方法はスキーム 1 中の例の方法で示されており、以下の工程を含む。

【0054】

a) 2,3-ジフルオロフェノール (1) の OH 基を保護基、例えばトリアルキルシリルエーテルと反応させる工程、

b) 前記保護されたフェノール基に対してパラ位において工程 a) からの生成物 (2) をメタル化し、および引続いてボロン酸またはボロン酸エステルと反応する工程、

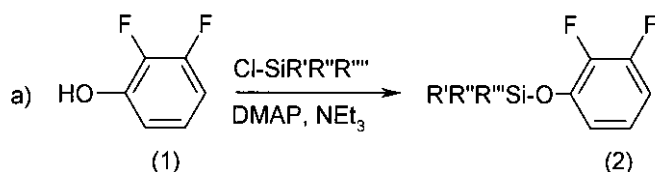
30

c) 遷移金属触媒の存在下において工程 b) からの生成物 (3) を 4-ハロ-2,6-ジフルオロフェノール (4) にカップリングし、および前記保護基を除去して 2,3,3',5'-テトラフルオロビフェニル-4,4'-ジオール (5) を得る工程。

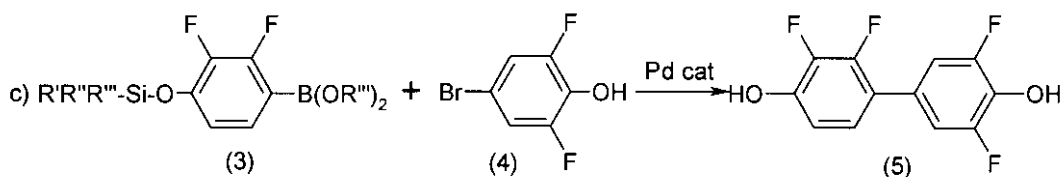
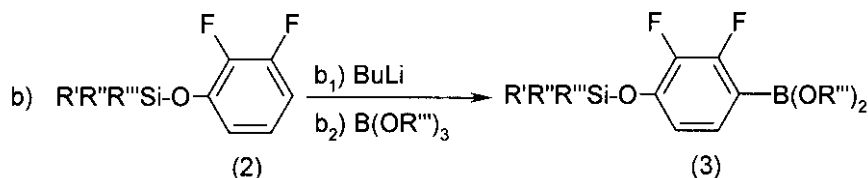
【0055】

【化 8】

スキーム 1



10



20

これらの式中、R'およびR''はアルキルで、例えばメチルであり；R'''はアルキルで、例えばn-ブチルであり；R''''はHまたはアルキルであり；また2個の基OR'''はホウ素原子と共に環式基を形成してもよく；DMAPはジメチルアミノピリジンであり；NEt₃はトリエチルアミンであり；BuLiはn-ブチルリチウムであり；Pd catはPd (I I) 触媒で、例えば塩化ビス（トリフェニルホスフィノ）パラジウム（I I）である。

30

【0056】

工程a)のフェノール基の保護は、例えば、トリアルキルクロロシランを使用するエーテル化で行える。工程b)において、ボロン酸または開鎖または環式ボロン酸エステルを使用できる。工程(c)中のハロゲン化物(4)は、例えば、4-ブromo-2,6-ジフルオロフェノールであるが、臭化物の代わりにヨウ化物または同等の反応性を有する他の適切な脱離基（例えば、トリフェート）を使用することも可能である。工程c)で使用される遷移金属触媒は、好ましくは、酸化状態が0、I IまたはI Vであるパラジウム錯体である。この反応は、好ましくは、可溶性触媒により均一相で行われる。好ましい錯体は、例えば、塩化ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（I I）である。

【0057】

40

上および下で記載される方法とは異なる方法として、反応物(3)および(4)（ボロン酸誘導体およびハロゲン化物）の反応性基は交換されてもよく、または工程a)中の化合物(1)の代わりに2,6-ジフルオロフェノールが使用され、工程c)中の化合物(4)の代わりに4-ブromo（またはイオド）-2,3-ジフルオロフェノールが使用される。

【0058】

式I a 2およびI a 3の化合物の調製のために特に好ましい方法はスキーム2中の例の方法で示されており、以下の工程を含む。

【0059】

d) 4-ハロ-2,6-ジフルオロフェノール(6)のOH基を保護基、例えばハロゲ

50

ン化ベンジルと反応させる工程、

e) 前記保護されたフェノールエーテル基に対してパラ位において工程 d) からの生成物 (7) を脱ハロゲン化し、および引続いてボロン酸またはボロン酸エステルと反応する工程、

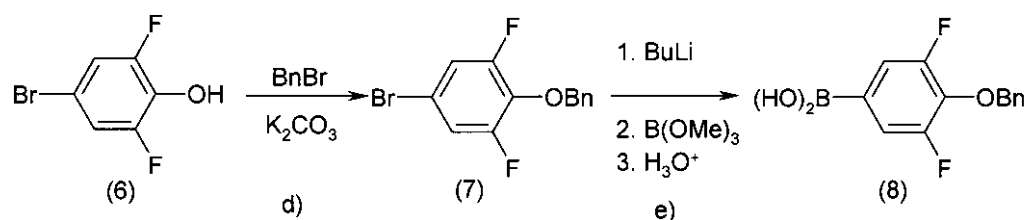
f) 遷移金属触媒の存在下において工程 e) からの生成物 (8) を 4-ハロー-2-フルオロフェノール (9) または 4-ハロー-3-フルオロフェノール (10) にカップリングし、および前記保護基を除去して 2, 3', 5'-トリフルオロビフェニル-4, 4'-ジオール (11) または 3, 3', 5'-トリフルオロビフェニル-4, 4'-ジオール (12) をそれぞれ得る工程。

【0060】

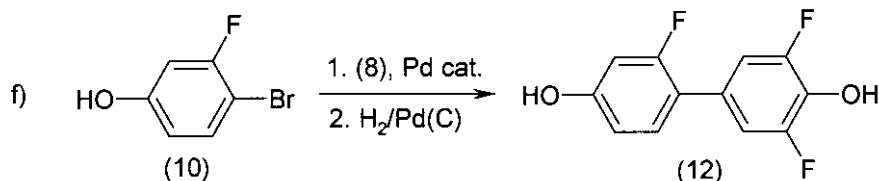
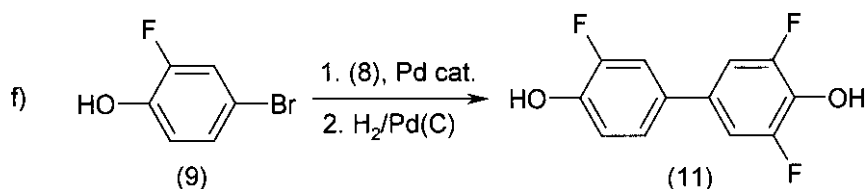
【化9】

10

スキーム 2



20



30

これらの式中、Bnはベンジルであり；BuLiはn-ブチルリチウムであり；Pd catはPd (II) 触媒で、例えば塩化ビス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム (II) である。

【0061】

工程 e) において、ボロン酸または開鎖または環式ボロン酸エステルを使用できる。工程 (f) 中のハロゲン化物 (9) および (10) は、例えば、4-ブロモ-2-または-3-フルオロフェノールであるが、臭化物の代わりにヨウ化物または同等の反応性を有する他の適切な脱離基 (例えば、トリフェート) を使用することも可能である。工程 f) で使用される遷移金属触媒は、好ましくは、酸化状態が 0、II または IV であるパラジウム錯体である。この反応は、好ましくは、可溶性触媒により均一相で行われる。好ましい錯体は、例えば、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) である。

40

【0062】

上および下で記載される方法とは異なる方法として、反応物 (8) および (9) または (8) および (10) (ボロン酸誘導体およびハロゲン化物) の反応性基は交換されていてもよく、または工程 d) 中の化合物 (6) の代わりに 4-ブロモ (またはイオド)-2 (または-3)-フルオロフェノールが使用され、工程 f) 中の化合物 (9) または (1

50

0) の代わりに 4-ブロモ (またはイオド) -2, 6-ジフルオロフェノールが使用される。

【0063】

式 Ia の化合物から式 I の化合物の調製は、好ましくは、下の工程 g) または h) の一方を含むスキーム 3 中の例の方法で示される方法により行える。

【0064】

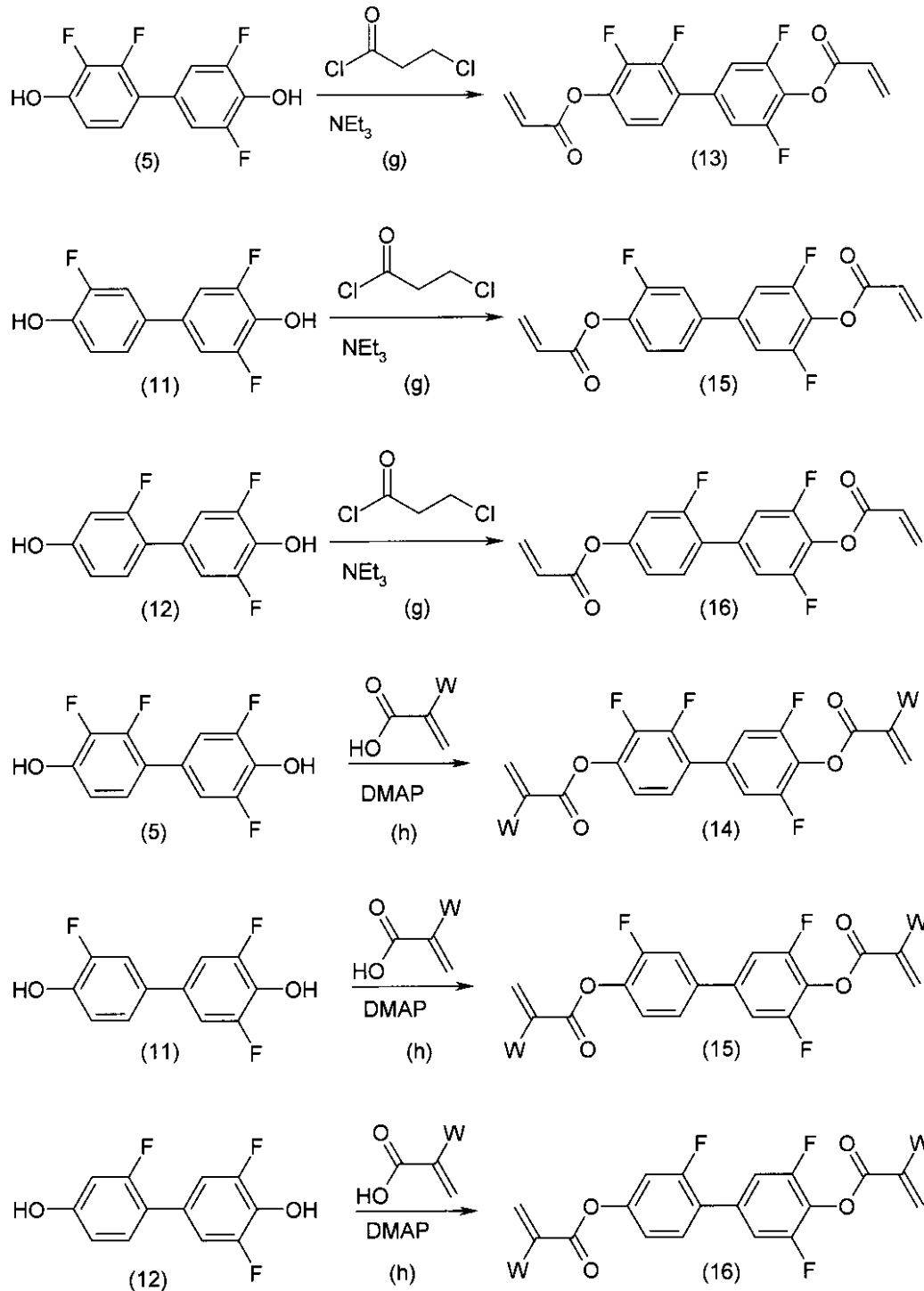
g) 前記フェノール性 OH 基を塩化クロロプロピオニルと反応させ、引続いて脱 HCl する工程、または

h) 基 P を含む酸、酸誘導体またはハロゲン化合物を使用して、前記フェノール性 OH 基をエーテル化またはエステル化する工程。

【0065】

【化 10】

スキーム 3



これらの式中、WはH、CH₃、FまたはClである。

【0066】

工程 h) に適切な基 P を含む酸、酸誘導体またはハロゲン化合物は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フルオロアクリル酸またはクロロアクリル酸、または対応する酸誘導体、例えば酸塩化物である。

【0067】

PS (A) ディスプレイを製造するために、重合性化合物を、電圧を印加した状態で L

10

20

30

40

50

Cディスプレイの基板間の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個以上の重合性基を含む場合）する。適切で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。また、必要に応じて、ここに1種類以上の開始剤を加えることもできる。重合の適切な条件および開始剤の適切な型および量は当業者に既知であり、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）またはDarocure 1173（登録商標）（Ciba社）である。開始剤を使用する場合、その比率は、好ましくは0.001～5質量%、特に好ましくは0.001～1質量%である。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。更なる好ましい実施形態において、LC媒体は重合開始剤を含まない。

10

【0068】

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防止するために、重合性成分（A）またはLC媒体は1種類以上の安定剤を含むこともできる。安定剤の適切な型および量は当業者に既知であり、文献に記載されている。特に適切なのは、例えば、Irganox（登録商標）シリーズ（Ciba社）の商業的に入手可能な安定剤である。安定剤を使用する場合、RMまたは重合性成分（A）の総量に基づく安定剤の割合は、好ましくは10～5000ppm、特に好ましくは50～500ppmである。

【0069】

本発明による重合性化合物は開始剤のない重合にも適しており、例えば材料費がより低く、開始剤の残存し得る量およびそれによる製品の劣化によるLC媒体の不純物が特に少ないなどの特筆すべき利点を伴う。

20

【0070】

PSAディスプレイ中で使用されるための本発明によるLC媒体は、好ましくは5質量%未満、特に好ましくは1質量%未満、非常に特に好ましくは0.5質量%未満の重合性化合物、特に上で述べた式の重合性化合物を含む。

【0071】

1種類、2種類または3種類の式Iの重合性化合物を含むLC媒体が特に好ましい。

【0072】

更に、重合性成分（A）が、専ら式Iの重合性化合物よりなるLC媒体が好ましい。

【0073】

更に、成分（B）がネマチック液晶相を有するLC化合物またはLC混合物であるLC媒体が好ましい。

30

【0074】

更に、式Iのアキラルな重合性化合物が好ましく、またアキラルな化合物を含む、好ましくは専らアキラルな化合物よりなるLC媒体が好ましい。

【0075】

更に、重合性成分または成分（A）が、1個の重合性基（一反応性）を含む1種類以上の重合性化合物と、2個以上、好ましくは2個の重合性基（二反応性または多反応性）を含む1種類以上の重合性化合物とを含むLC媒体が好ましい。

【0076】

更に、重合性成分または成分（A）が、2個の重合性基（二反応性）を含む重合性化合物より専らなるPS（A）ディスプレイおよびLC媒体が好ましい。

40

【0077】

式Iの重合性化合物を個々に重合できるが、2種類以上の式Iの化合物を含む混合物、または1種類以上の式Iの化合物と、1種類以上の更なる重合性化合物（モノマー）とを含む混合物を重合することも可能で、モノマーは、好ましくは、メソゲン性または液晶性である。この型の混合物を重合すると、共重合体得られる。更に、本発明は、上および下で述べられる重合性混合物に関する。重合性化合物およびモノマーはメソゲン性または非メソゲン性であるが、好ましくは、メソゲン性または液晶性である。

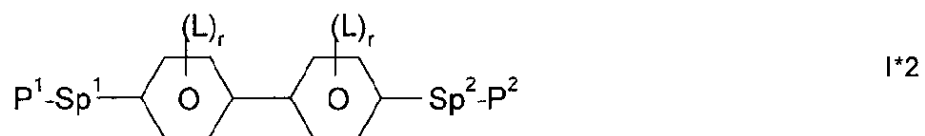
【0078】

50

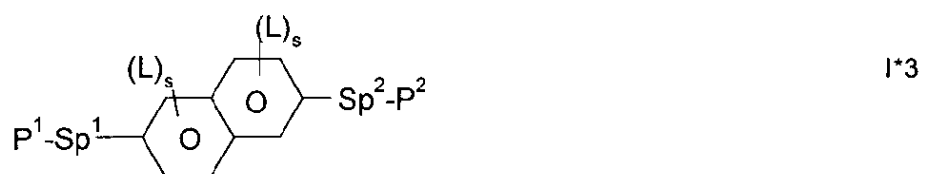
特に P S (A) ディスプレイ中での使用に適切で好ましいメソゲン性モノマーは、例えば、以下の式より選択される。

【0079】

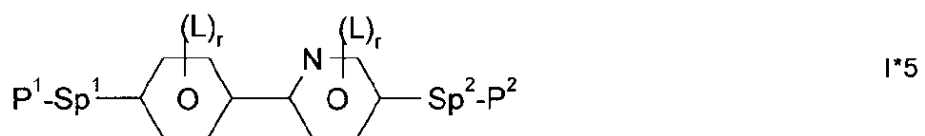
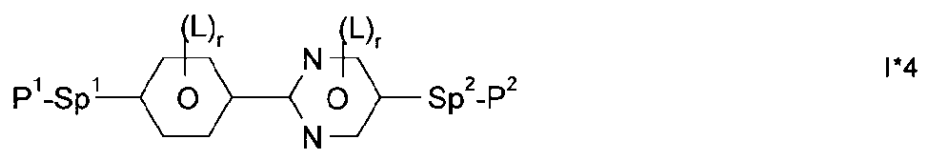
【化 1 1】



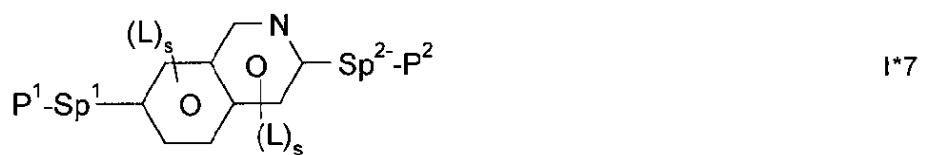
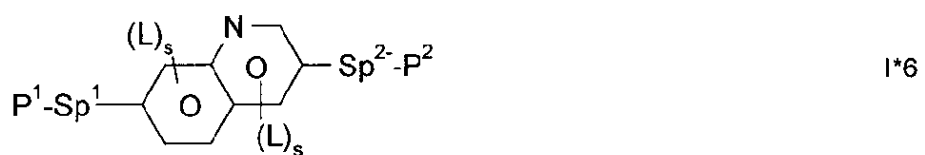
10



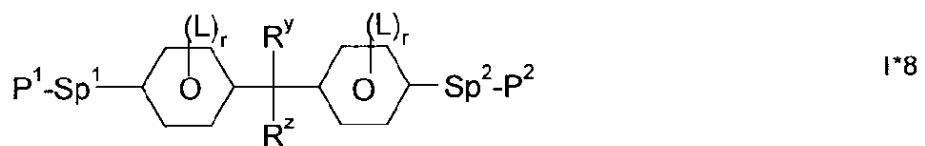
20



30



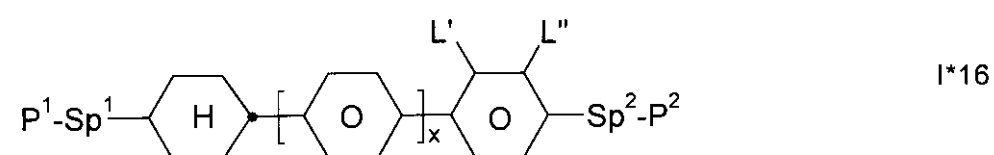
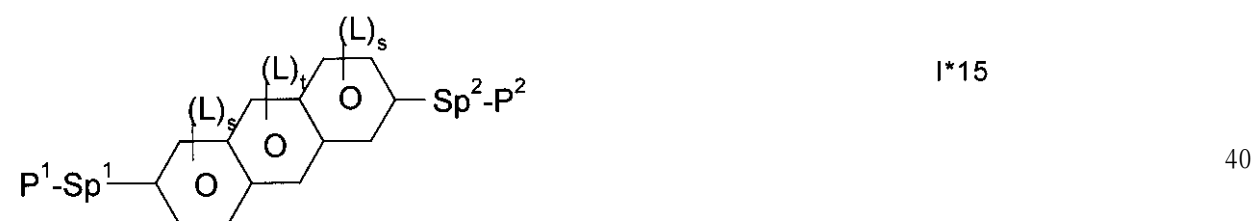
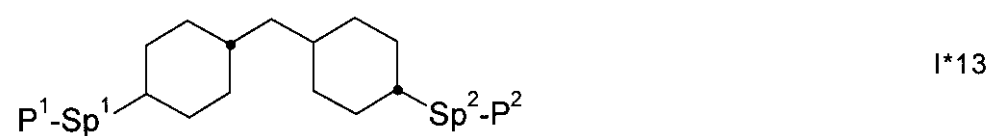
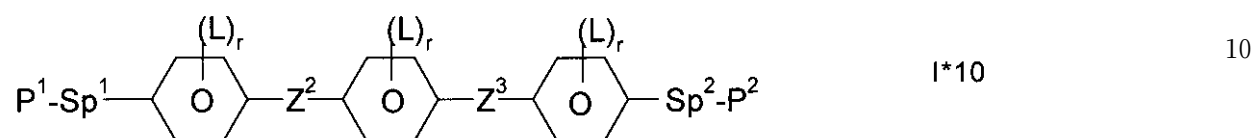
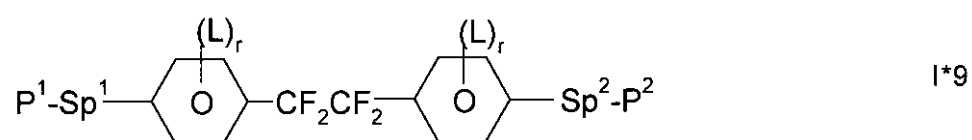
40



【 0 0 8 0 】

50

【化 1 2】



式中、

50

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、または単結合を表し、

Z^2 および Z^3 は、それぞれ互いに独立に、 $-COO-$ または $-OCO-$ を表し、

L は、 $P-Sp-$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)N(R^x)_2$ 、 $-C(=O)Y^1$ 、 $-C(=O)R^x$ 、 $-N(R^x)_2$ 、置換されていてもよいシリル、置換されていてもよい 6～20 個の C 原子を有するアリール、または直鎖状または分岐状で 1～25 個の C 原子を有するアルキル、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 個以上の H 原子は、 F 、 Cl または $P-Sp-$ で置き換えられていてもよく、

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

r は、0、1、2、3 または 4 を表し、

s は、0、1、2 または 3 を表し、

t は、0、1 または 2 を表し、

x は、0 または 1 を表し、および

R^y および R^z は、それぞれ互いに独立に、 H または CH_3 を表す。

【0081】

更なる使用は 1 種類以上の式 I の化合物または本発明による重合性 LC 媒体を重合することで得られうる重合体に関し、特に LC 相中で均一に配向された状態において 1 種類以上の式 I の化合物または本発明による LC 媒体を含む層を重合することで得られうる重合体フィルムまたは箔に関する。

【0082】

この使用のためにも、式 I の化合物を個々に重合できるが、2 種類以上の式 I の化合物を含む混合物中、または 1 種類以上の式 I の化合物および 1 種類以上の更なるモノマー、好ましくはメソゲン性または液晶性モノマー (RM) を重合することも可能である。式 I の化合物および／またはモノマーおよび RM は一反応性、二反応性または多反応性でよい。

【0083】

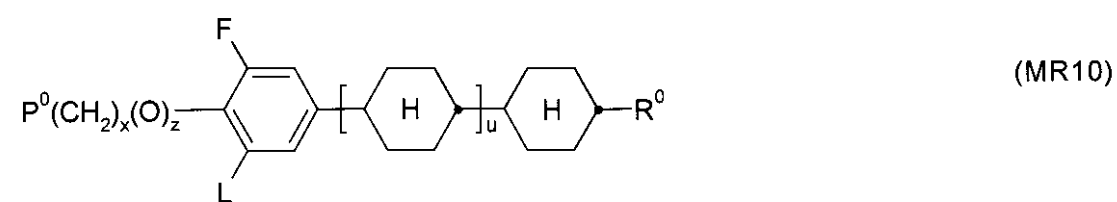
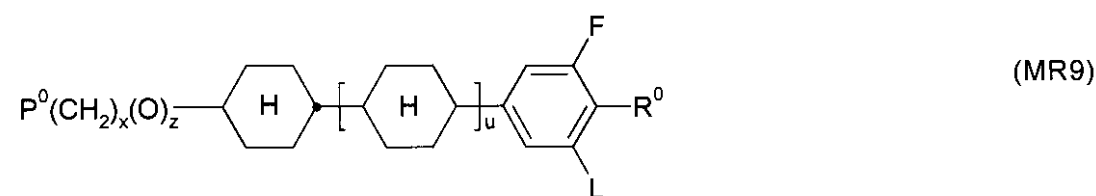
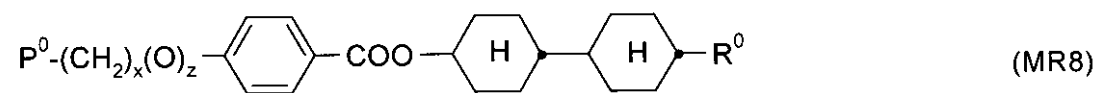
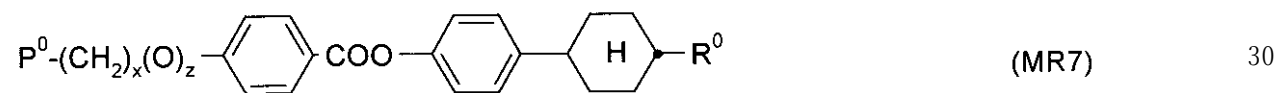
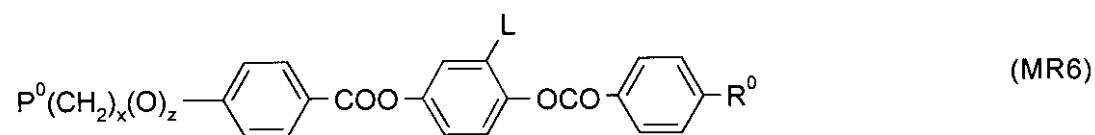
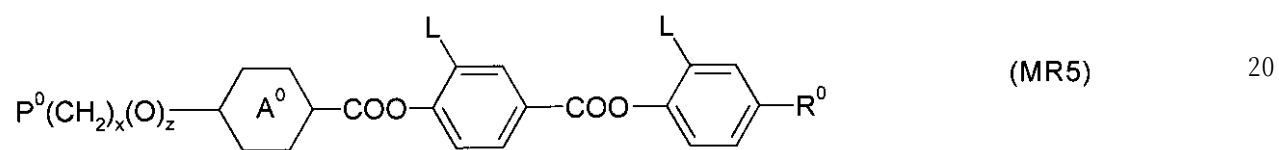
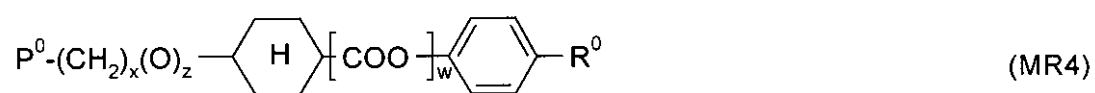
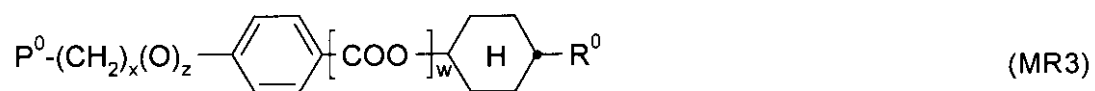
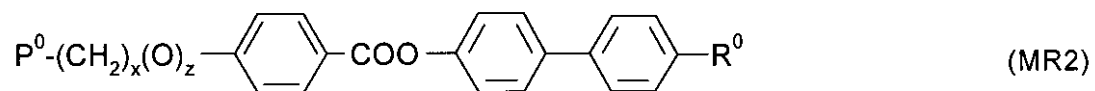
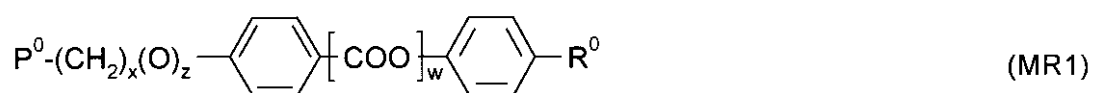
重合体および重合体フィルムは、偏光子、補償器、ビームスプリッターまたは反射偏光子などの光学フィルムとして、更に、配向層、カラーフィルター、ホログラフィック素子またはヒートシール性フィルムとして、角度に依存して選択的に反射する効果顔料を調製するため、装飾用素子のため、または偽造防止書類、識別用カードまたはセキュリティーのためのセキュリティー用素子またはセキュリティー用マーク中においての使用に特に適切である。

【0084】

モノマーとして適切な RM は、それ自身は当業者に公知で、例えば、Houben-Weyl 編、Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]、Thieme-Verlag 社、Stuttgart 市などの有機化学の標準的な書物に記載されている方法により調製できる。適切な RM の典型的な例は、国際公開公報第 93/22397 号、欧州特許第 0261712 号、独国特許第 19504224 号、国際公開公報第 95/22586 号、国際公開公報第 97/00600 号、米国特許第 5,518,652 号、米国特許第 5,750,051 号、米国特許第 5,770,107 号および米国特許第 6,514,578 号に記載されている。特に適切で好ましい一反応性 (MR)、二反応性 (DR) およびキラル (CR) RM を、以下のリストに示す。

【0085】

【化 1 3】



【 0 0 8 6】

10

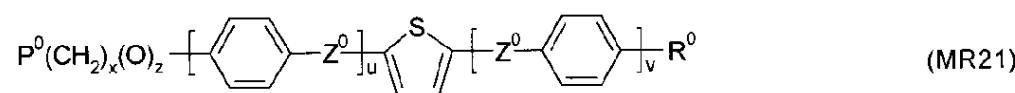
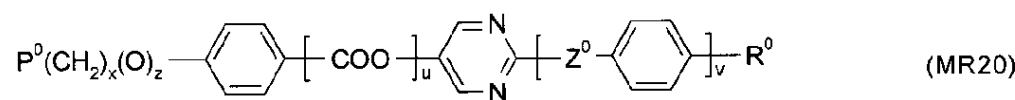
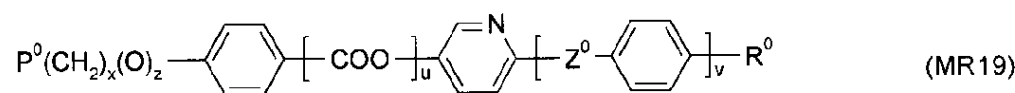
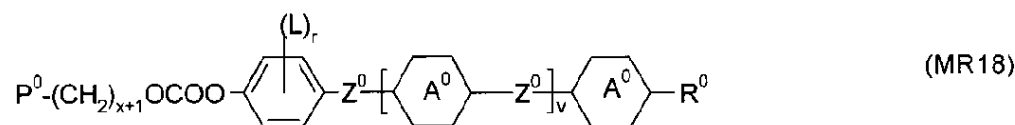
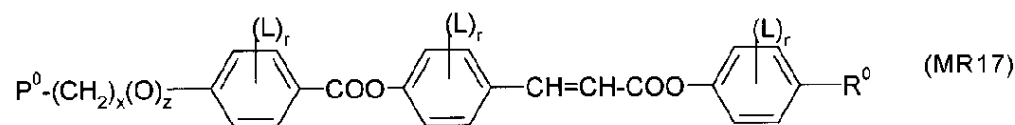
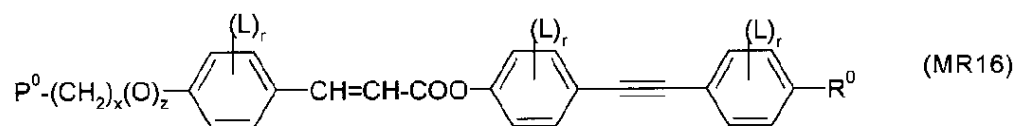
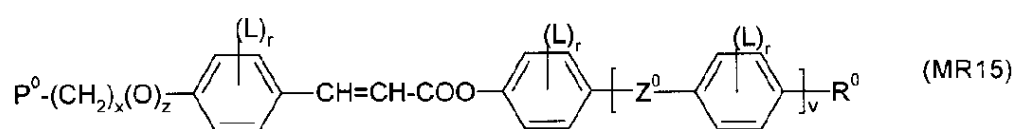
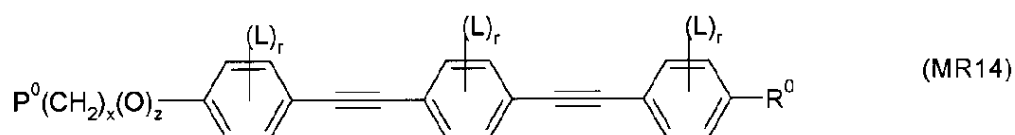
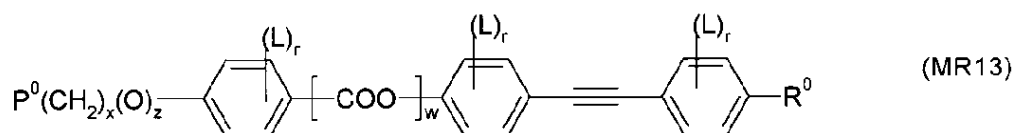
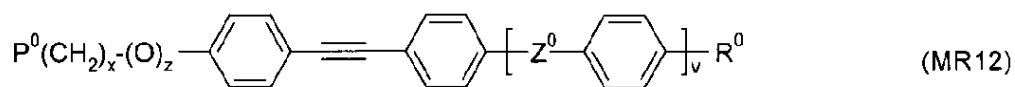
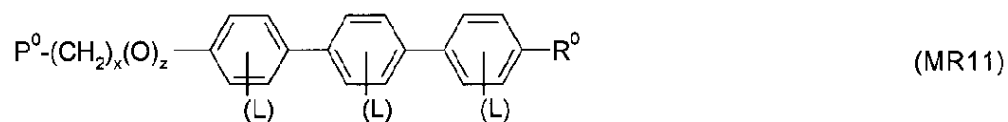
20

30

40

50

【化 1 4】



【 0 0 8 7 】

10

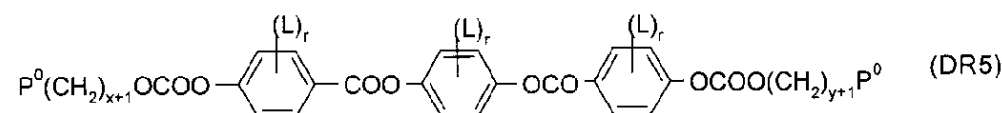
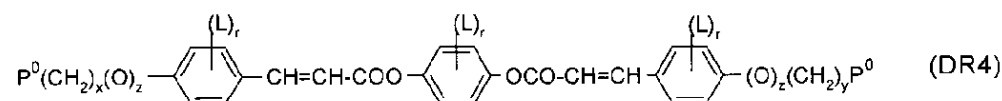
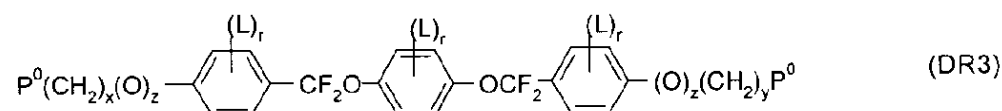
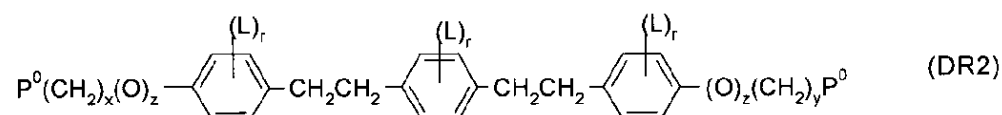
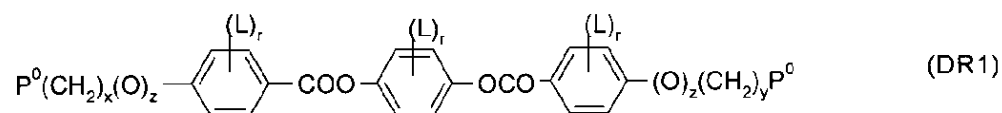
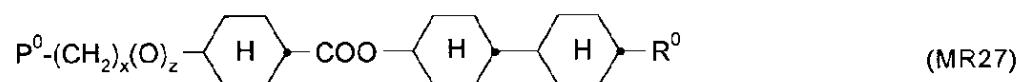
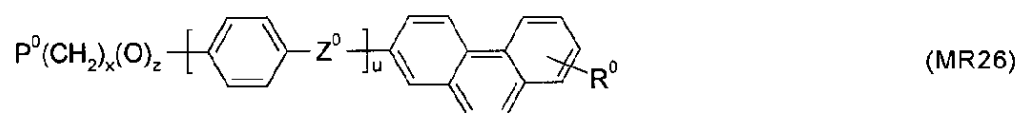
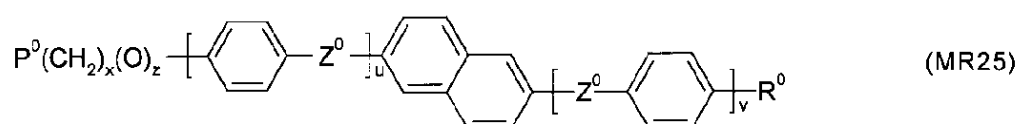
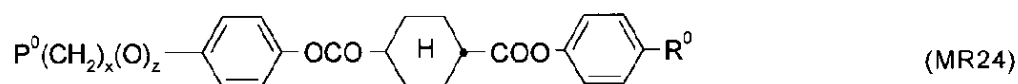
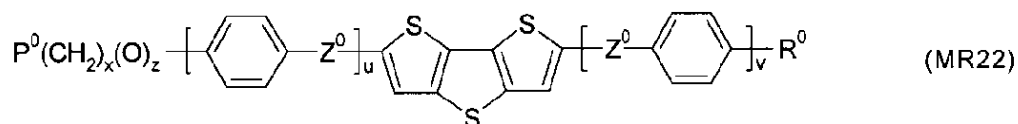
20

30

40

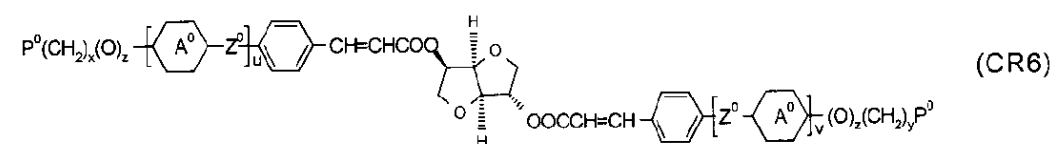
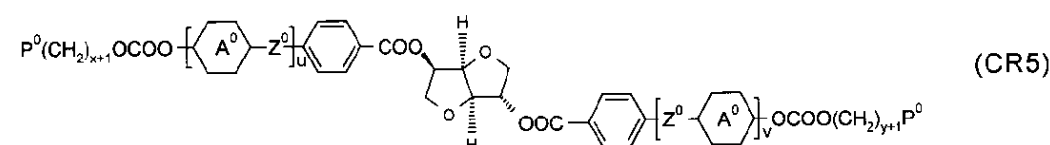
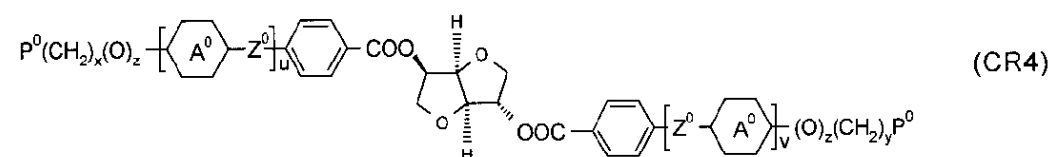
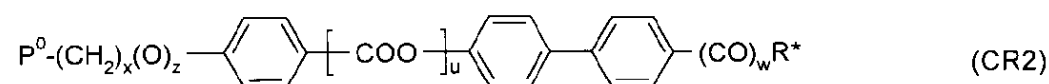
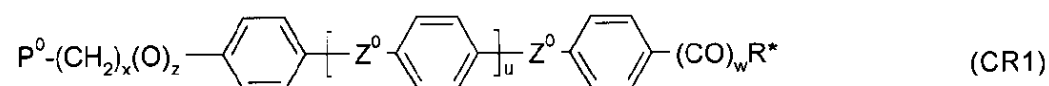
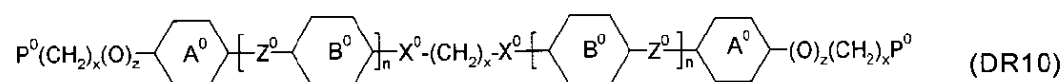
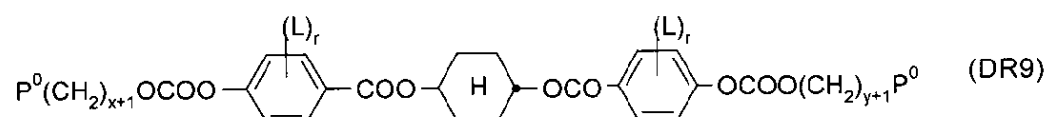
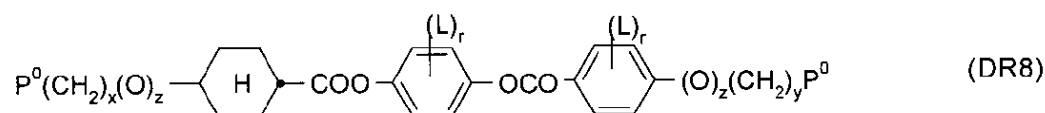
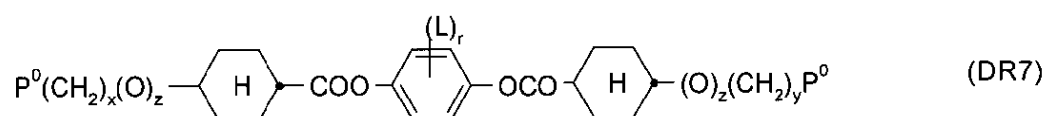
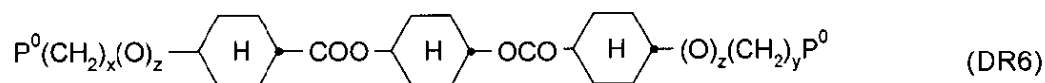
50

【化 1 5】



【 0 0 8 8 】

【化 1 6】



【 0 0 8 9 】

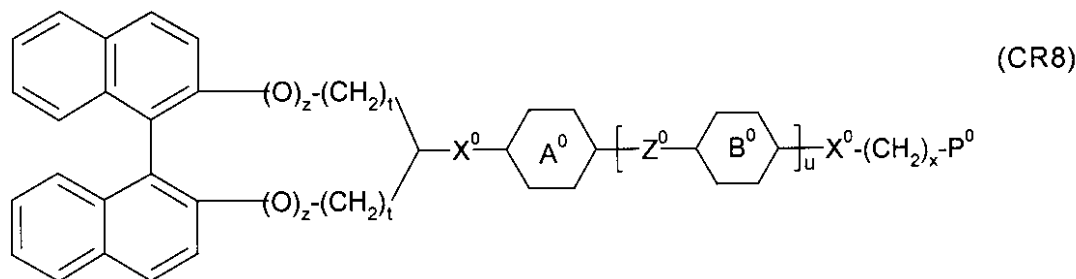
10

20

30

40

50

$$\text{P}^0(\text{CH}_2)_x(\text{O})_z\left[\text{A}^0\text{-Z}^0\right]_u\text{-C(=O)-O-CH(Ph)-CH(Ph)-O-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-}\left[\text{Z}^0\text{-A}^0\right]_v(\text{O})_z(\text{CH}_2)_y\text{P}^0 \quad (\text{CR7})$$


【 0 0 9 0 】

A⁰ および B⁰ は、1 個、2 個、3 個または 4 個の基 L で置換されていてもよい 1, 4-フェニレン、またはトランス-1, 4-シクロヘキシレンを表し、

Z^0 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合を表し、

R⁰ は、1 個以上、好ましくは 1 ～ 15 個の C 原子を有し、モノフッ素化またはポリフッ素化されていてもよいアルキル、アルコキシ、チオアルキル、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すか、または、Y⁰ または P⁰ - (CH₂)_y - (O)_z - を表し、

Y^0 は、F、Cl、CN、 NO_2 、 OCH_3 、OCN、SCN、NCO、NCS、 SF_5 、1～4個のC原子を有し、フッ素化されていてもよい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、または、1～4個のC原子を有し、モノ、オリゴまたはポリフッ素化されたアルキルまたはアルコキシを表し、

R^{01}, R^{02} は、 H 、 R^0 または Y^0 を表し、

R*は、例えば、2-メチルブチル、2-メチルオクチル、2-メチルブトキシまたは2-メチルオクチルオキシなどの、4個以上、好ましくは4~12個のC原子を有するキラルなアルキルまたはアルコキシを表し、

Chは、例えば、メンチルまたはシトロネリルなどの、コレステリル、エストラジオールおよびテルペノイド基から選択されるキラルな基を表し、

Lは、H、F、Cl、CN、または、1～4個のC原子を有し、フッ素化または塩素化されていてもよいアルキル、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、

r は、 0 、 1 、 2 、 3 または 4 を表し、

t は、0、1、2 または 3 を表し、

u および v は、 0 、 1 または 2 を表し、

w は、0 または 1 を表し、

x および y は、 0 または $1 \sim 12$ の整数を表し、

zは0または1を表し、ただし、隣接する基においてxまたはyが0の場合、zは0であり、

および、式中、ベンゼンおよびナフチル環は、加えて1個以上の同一または異なる基Lで置換されていてもよい。

【0091】

また、本発明による重合性混合物は1種類以上のキラル化合物またはキラルドーパントも含むことができ、例えば、コレステリック相などのキラルな液晶相を有してもよい。キラル化合物は、重合性および／またはメソゲン性または液晶性であってよい。適切なキラルRMは、例えば、式CR1～CR8で上に示されるものである。適切なキラルドーパントは、例えば、ノナン酸コレステリル(CN)、CB15、R/S-811、R/S-1011、R/S-2011、R/S-3011またはR/S-4011(メルク社、Darmstadt市)の商業的に入手可能な化合物より選択される。特に適切なドーパントは高いねじれ力を有するもので、例えば、キラルな糖誘導体、特にイソソルビトール、イソマンニトールまたはイソイジトール、特に好ましくはイソソルビトール誘導体などのジアンヒドロヘキシトール類の誘導体であり、例えば、国際公開第98/00428号公報に開示されている通りである。さらに好ましいものは、例えば英国特許第2,328,207号に記載されているヒドロベンゾイン誘導体、例えば国際公開第02/94805号公報に記載されているキラルなビナフチル類、例えば国際公開第02/34739号公報に記載されているキラルなビナフトール類、例えば国際公開第02/06265号公報に記載されているキラルなTADDOL類、および例えば国際公開第02/06196号公報または国際公開第02/06195号公報に記載されている、フッ素化結合基および末端または中央のキラル基を有するキラル化合物である。

【0092】

液晶重合体、重合体フィルムまたはコーティングの調製に適切な方法および酸類は当業者に既知で文献に記載されており、例えば、D. J. Broer、G. Challa、G. N. Mol、Macromol. Chem、1991年、192巻、59頁である。本発明による重合体は、好ましくは、薄膜の形体に調製される。このためには、例えば既知のコーティングまたは印刷法により重合性液晶材料を、補助としての基体に最初に塗布し、次いで必要に応じて重合体フィルムを後ほど取り外すこともできる。次いで、LC相中、例えばネマチック、スメクチックまたはコレステリック相中の均一な分子配向を材料中に導入し、適切な温度において重合または架橋により、その場で固定する。

【0093】

適切な基体は、例えば、プラスチック、紙、板、革、セルロース、織物、ガラス、セラミックまたは金属性のフィルムまたは箔である。適切なプラスチックは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステル類、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリカーボネート(PC)、ジまたはトリアセチルセルロース(DAC、TAC)、特にPET、TAC、LCディスプレイ中で使用されるポリイミド類またはポリアミド類である。また、重合性材料を第2の基体により覆うこともできる。

【0094】

適切なコーティング法は、例えば、ロール、スプレイ、ナイフコーティング、スピンコーティングまたは浸漬であり、適切な印刷法は、例えば、フレキソグラフィック印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、レタープレス印刷またはインクジェット印刷である。

【0095】

また、重合性材料を有機溶媒中の溶液または懸濁液として塗布することもでき、例えば加熱および／または減圧または真空とすることで引続いて溶媒を除去できる。適切な溶媒は、例えば、トルエン、キシレン、MEK、アセトン、シクロヘキサノン、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、PGMEA(プロピルグリコールモノメチルエーテルアセテート)、またはそれらの混合物である。

【0096】

液晶分子の均一配向は、例えばポリイミド層または光配向および架橋されたLC分子の層などの配向層を、被覆されるべき基板表面に塗布することで例えば達成できる。配向層を塗布するために適切な材料および方法は文献、例えば、米国特許第5,602,661号、米国特許第5,389,698号または米国特許第6,717,644号に記載されている。追加または代わりとして、被覆されるべき基板表面または配向層を、重合性材料を塗布する前に好ましい方向にラビングできる。また、2枚の基板間の重合性材料を穏やかに剪断することでも均一な配向には十分な場合が多い。均一な配向を誘発または改良する更なる方法は重合性材料の状態を調節するか、または電場または磁場を重合性材料に印加することである。更に好ましい実施形態において、重合性混合物は1種類以上の添加剤、例えば、基板上の液晶分子の均一配向を誘発または改良する表面活性物質を含む。適切な物質は当業者に既知で文献に記載されており、例えば、J. Cognard、Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78巻、追補1、1～77頁(1981年)またはT. UchidaおよびH. Seki、「Liquid Crystals—Applications and Uses 3巻」B. Bahadur、World Scientific Publishing、Singapore 1992年、1～63頁である。特に好ましくは非イオン性化合物で、例えば、商業的に入手できるFluorad FC-171(登録商標)(3M社)、Zonyl FSN(登録商標)(DuPont社)などの非イオン性フッ化炭化水素類、または英国特許出願公開第2383040号公報または欧州特許出願公開第1256617号公報に記載されるような化合物である。

【0097】

重合性材料の重合または架橋は、塗布および配向および場合によりLC相中の状態を調整後、例えば、熱重合または例えば、UV光、IR光または可視光、X線、ガンマ線、またはイオンまたは電子などの高エネルギー粒子などの化学線照射処理により、好ましくは、その場で行われる。使用される照射線源は、例えば、単一のUVランプまたは連続するUVランプでよい。他の可能な照射線源は、例えば、UVレーザー、IRレーザーまたは可視波長領域のレーザーなどのレーザーである。

【0098】

重合は、好ましくは、化学線照射を吸収する開始剤の存在下で行う。UV光重合の場合、例えば、UV照射で分解し重合反応を開始させるフリーラジカルまたはイオンを生成する光開始剤を用いる。UV光開始剤が特に好ましい。この型の光開始剤は当業者に既知であり、例えば、Irgacure(登録商標)907、Irgacure(登録商標)651、Irgacure(登録商標)184、Irgacure(登録商標)369、Darocure(登録商標)1173またはDarocure(登録商標)4205(Ciba社製)またはUVI6974(Union Carbide社製)など、商業的に入手できる。本発明による重合体を調製するためには、熱的または光化学的に誘発されるフリーラジカル重合が特に好ましい。重合性材料は、好ましくは、1種類以上の開始剤を含む。重合性材料は、好ましくは、0.01～10質量%、特に好ましくは、0.05～5質量%の開始剤を含む。

【0099】

更に好ましい実施形態において、望ましくない自発的な重合を防ぐために重合性材料は1種類以上の安定剤、例えば、商業的に入手可能なIrganox(登録商標)シリーズ(Ciba Geigy社、バーゼル市、スイス国)からなどを含む。

【0100】

更に好ましい実施形態において、重合性材料は1種類以上の連鎖移動剤、例えば、ドデカンチオールまたはトリメチルプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)などのチオール化合物、特に、液晶性チオール化合物を含む。特に好ましくは、例えば、国際公開第96/12209号公報、国際公開第96/25470号公報または米国特許第6,420,001号で開示されているようなメソゲン性または液晶性チオール化合物である。この型の試薬を加えることで、例えば、重合体の遊離鎖長または2つの架橋点間の鎖長を減少できる。

【0101】

更に好ましい実施形態において、重合性材料は1種類以上の一反応性、二反応性または多反応性の重合性非メソゲン性化合物（例えば、好ましくは1～20個のC原子を有するアルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレート類またはアルキルジ（メタ）アクリレート類など）を含む。適切な多反応性化合物の典型的な例は、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートである。重合性材料は、この型の非メソゲン性重合性化合物を、好ましくは1～50質量%、特に好ましくは2～20質量%含む。

【0102】

更に好ましい実施形態において、重合性材料は、例えば、国際公開96/02597号公報に記載されるような1種類以上の重合体のまたは重合性のバインダーまたは分散助剤を含む。

10

【0103】

更に好ましい実施形態において、重合性材料は、触媒、増感剤、安定剤、連鎖移動剤、阻害剤、モノマー、界面活性化合物、可塑剤、湿潤剤、分散助剤、流動制御剤、流動化剤、低粘度化剤、疎水化剤、接着剤、消泡剤、曝気または脱気剤、希釈剤、反応性希釈剤、染料、着色剤、顔料およびナノ粒子から成る群より選択される1種類以上の成分または助剤を含む。

【0104】

本発明による重合体フィルムおよび箔は、好ましくは0.3～10ミクロン、特に好ましくは0.5～5ミクロンの厚みを有する。配向層として使用するには、0.05～1ミクロン、特に0.1～0.5ミクロンの厚みを有するフィルムが好ましい。

20

【0105】

上記の重合性化合物に加え、本発明によるLCディスプレイ中で使用されるLC媒体はLC混合物（「ホスト混合物」）を含み、これは1種類以上、好ましくは2種類以上の低分子量（即ち、単量体または重合されていない）化合物を含む。後者は、重合性化合物の重合のために使用される条件下において重合反応に対して安定または未反応性である。特に適切なホスト混合物は、従来のVAまたはOCBディスプレイ中での使用に適切な任意のLC混合物である。適切なLC混合物は当業者に既知で文献に記載されており、例えば、欧州特許出願公開第1378557号公報中のVAディスプレイ中の混合物、および欧州特許出願公開第1306418号公報および独国特許出願公開第10224046号公報中のOCBディスプレイのための混合物である。

30

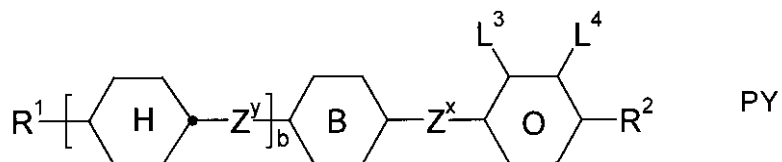
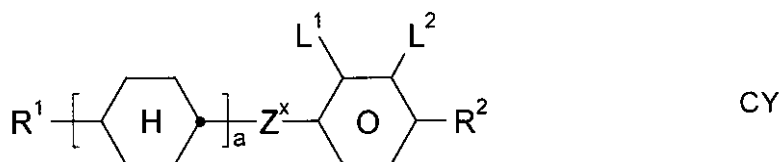
特に好ましいホスト混合物およびLC媒体を以下に述べる。

【0106】

a) 以下の式より選択される1種類以上の化合物を含むLC媒体。

【0107】

【化 1 8】



10

式中、個々の基は、以下の意味を有する：

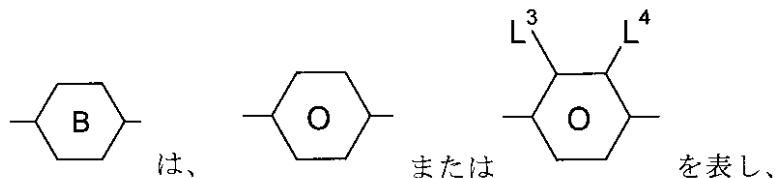
a は、1 または 2 を表し、

b は、0 または 1 を表し、

【0 1 0 8】

【化 1 9】

20



R¹ および R² は、それぞれ互いに独立に、1～12 個の C 原子を有するアルキルを表し、ただし、O 原子が互いに直接結合しないようにして、1 個または 2 個の隣接しない C H₂ 基は—O—、—CH=CH—、—CO—、—OCO—または—COO—で置き換えられていてもよく、好ましくは、1～6 個の C 原子を有するアルキルまたはアルコキシであり、

30

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、

L¹～L⁴ は、それぞれ互いに独立に、F、Cl、OCF₃、CF₃、CH₃、CH₂F または CHF₂ を表す。

【0 1 0 9】

40

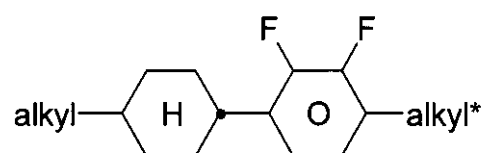
好ましくは、両方の基 L¹ および L² が F を表すか、または一方の基 L¹ および L² が F を表し他方が Cl を表すか、または両方の基 L³ および L⁴ が F を表すか、または L³ および L⁴ の一方が F を表し他方が Cl を表す。

【0 1 1 0】

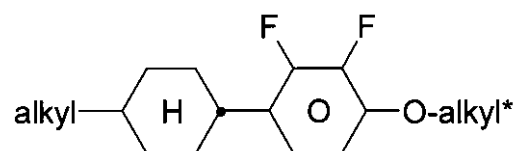
式 CY の化合物は、好ましくは以下のサブ式より選択される。

【0 1 1 1】

【化 2 0】

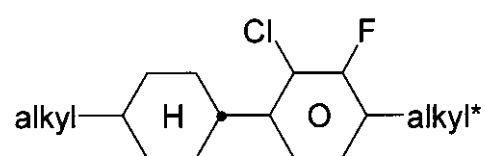


CY1



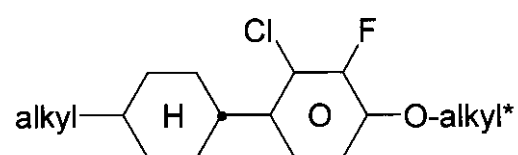
CY2

10

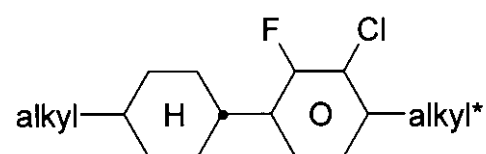


CY3

20

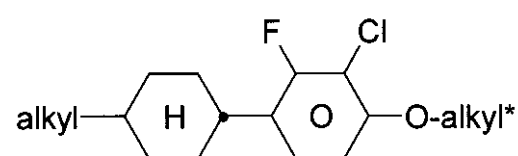


CY4



CY5

30

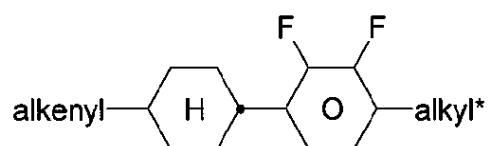


CY6

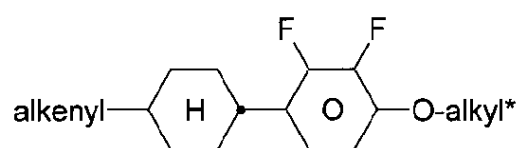
40

【 0 1 1 2】

【化 2 1】

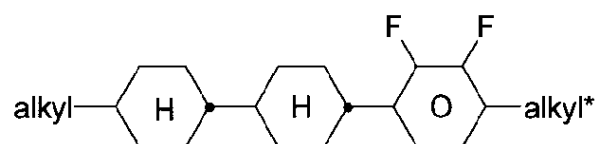


CY7

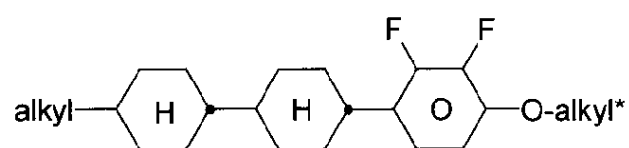


CY8

10

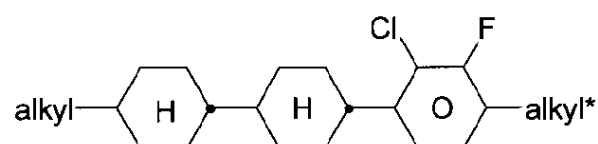


CY9



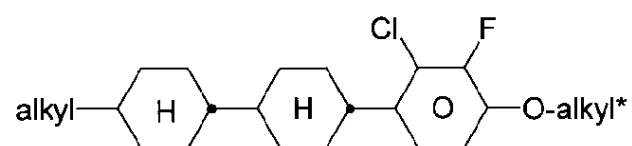
CY10

20

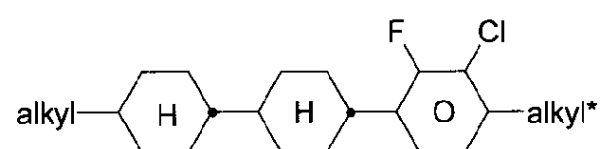


CY11

30

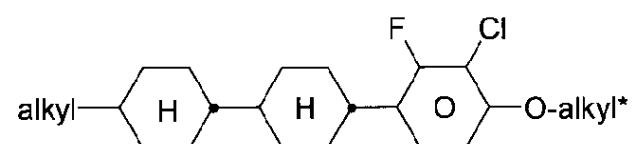


CY12



CY13

40

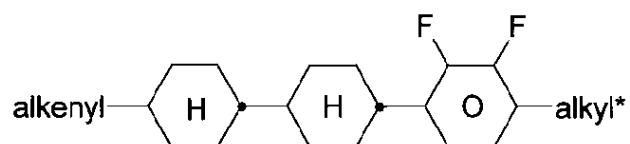


CY14

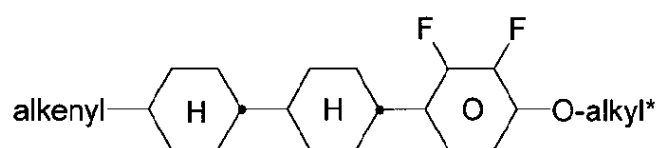
【 0 1 1 3 】

50

【化 2 2】

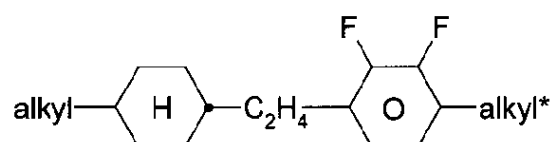


CY15

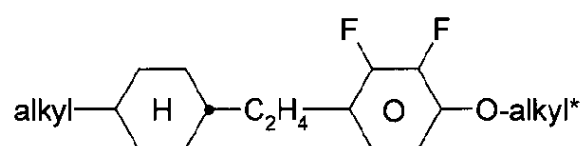


CY16

10

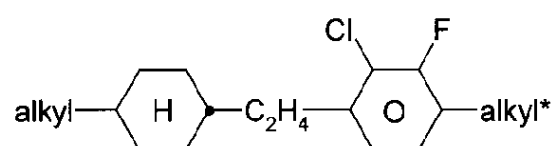


CY17



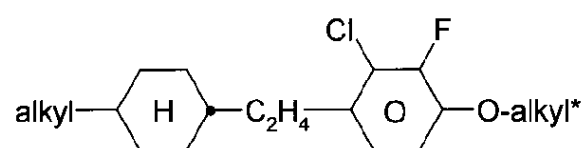
CY18

20

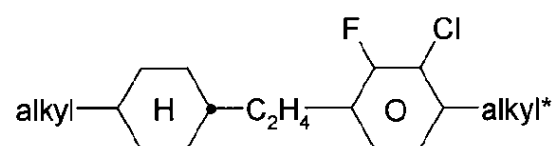


CY19

30

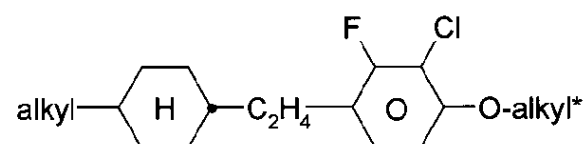


CY20



CY21

40

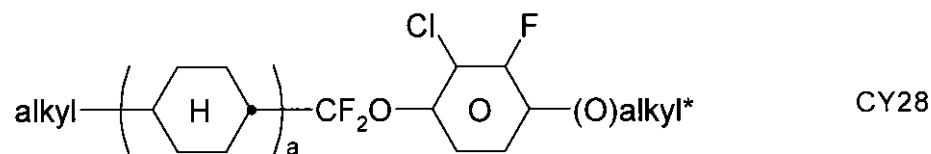
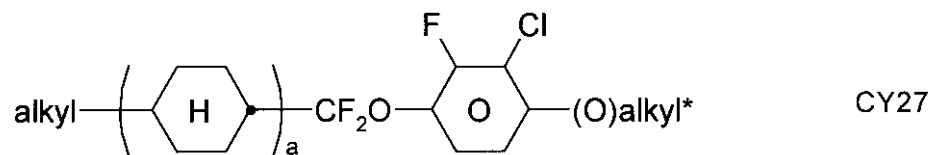
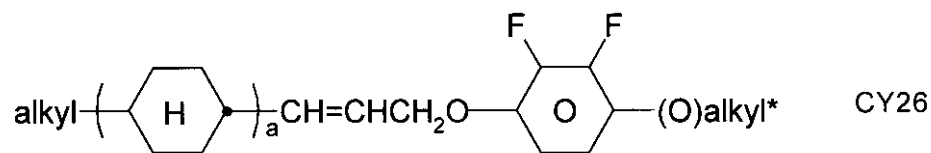
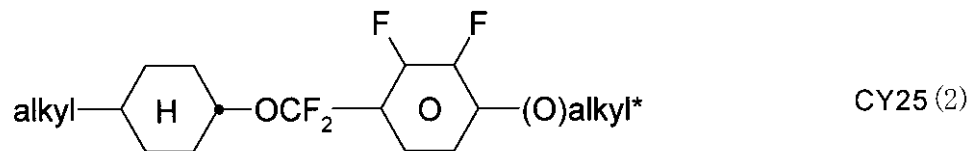
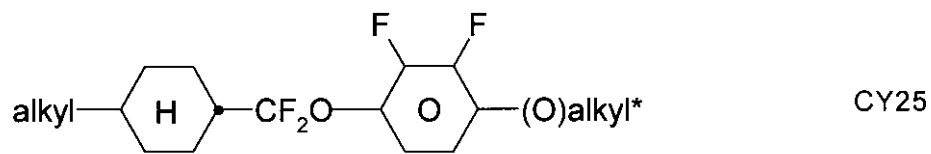
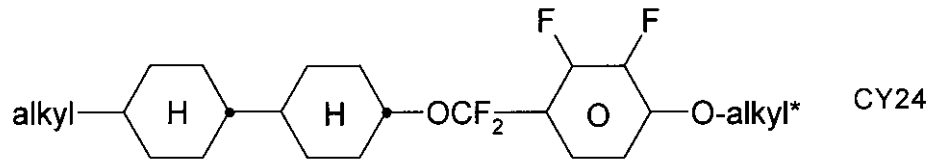
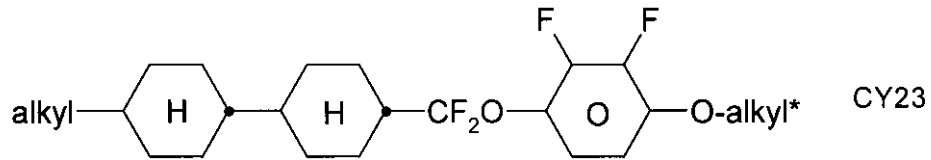


CY22

【 0 1 1 4】

50

【化 2 3】



式中、

a は、1 または 2 を表し、

alkyl および alkyl* は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 1 ～ 6 個の C 原子を有するアルキル基を表し、および

alkenyl は、直鎖状で 2 ～ 6 個の C 原子を有するアルケニル基を表す。alkenyl

10

20

30

40

50

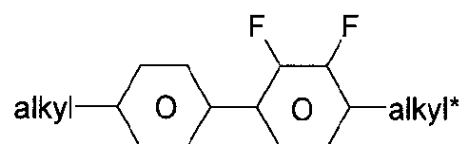
n y l は、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ または $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ を表す。

【0115】

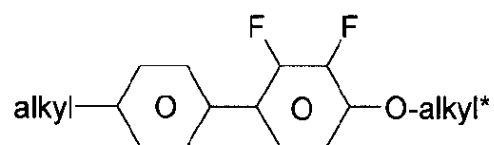
式 P Y の化合物は、好ましくは以下のサブ式より選択される。

【0116】

【化 2 4】

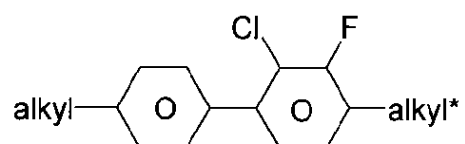


PY1



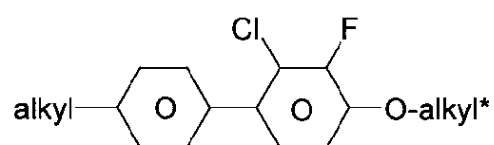
PY2

10

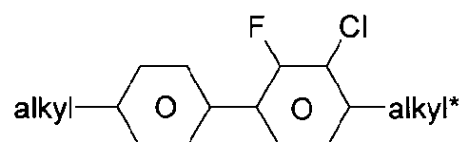


PY3

20

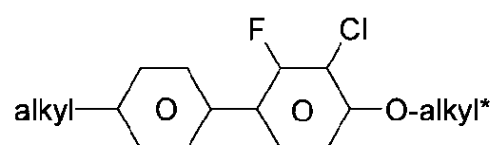


PY4

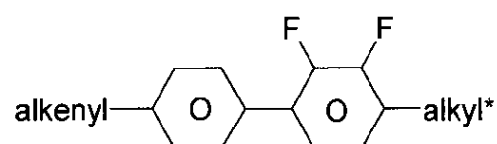


PY5

30

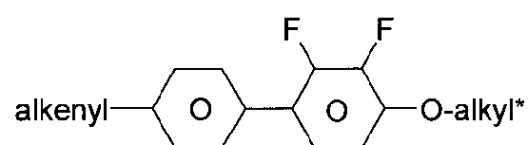


PY6



PY7

40

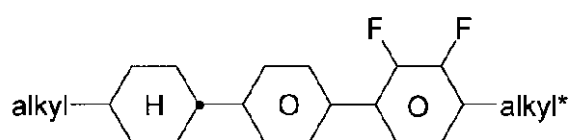


PY8

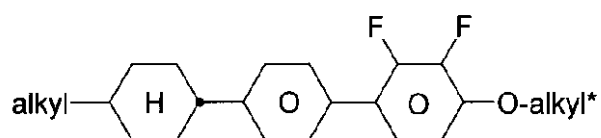
【 0 1 1 7 】

50

【化 2 5】

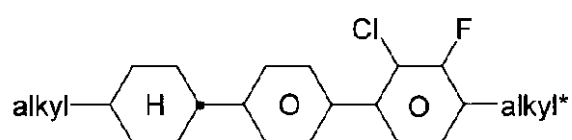


PY9



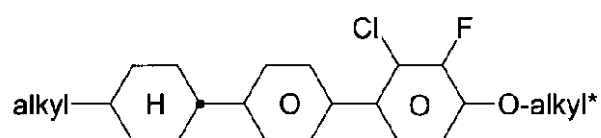
PY10

10

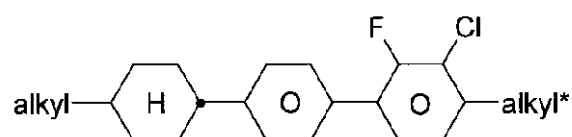


PY11

20

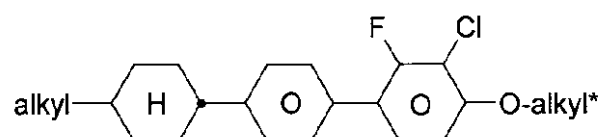


PY12

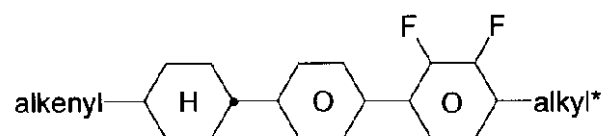


PY13

30

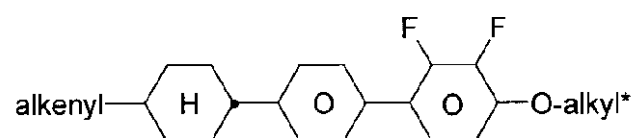


PY14



PY15

40

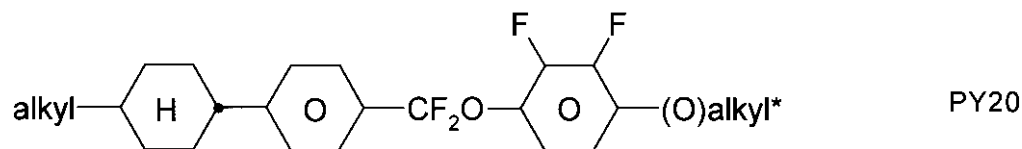
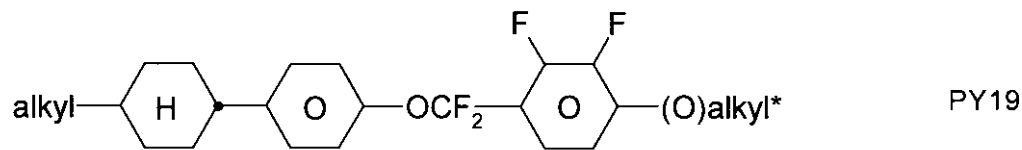
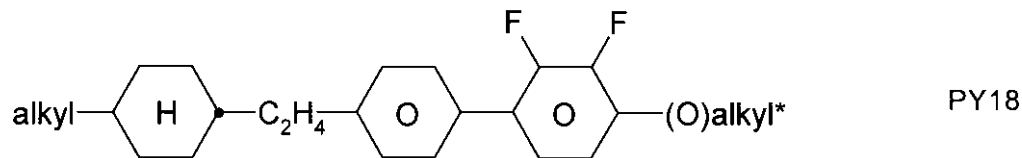
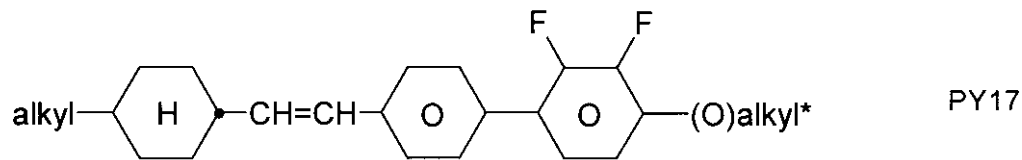


PY16

【 0 1 1 8 】

50

【化 2 6】



式中、

alkyl および alkyl* は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 1～6 個の C 原子を有するアルキル基を表し、および

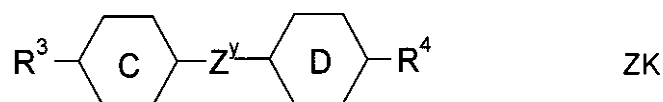
alkenyl は、直鎖状で 2～6 個の C 原子を有するアルケニル基を表す。alkenyl は、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ または $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ を表す。

【0119】

b) 以下の式の 1 種類以上の化合物を更に含む LC 媒体。

【0120】

【化 2 7】



式中、個々の基は、以下の意味を有する：

【0121】

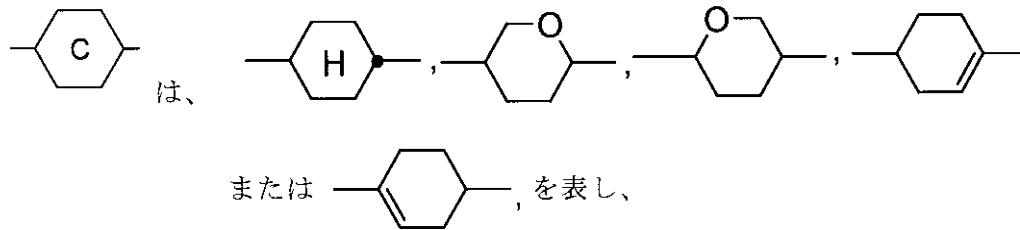
10

20

30

40

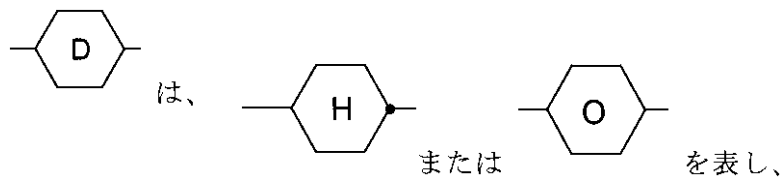
【化 2 8】



10

【0 1 2 2】

【化 2 9】



R^3 および R^4 は、それぞれ互いに独立に、1～12個のC原子を有するアルキルで、
 ただし、O原子が互いに直接結合しないようにして、1個または2個の隣接しない CH_2
 基は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ または $-COO-$ で置き換えられて
 いてもよく、

20

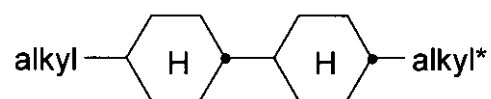
Z^y は、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C_2F_4-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH=CHCH_2O-$ または単結合を表し、好ましくは単結合である。

【0 1 2 3】

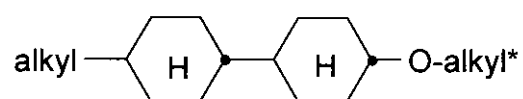
式ZKの化合物は、好ましくは以下のサブ式より選択される。

【0 1 2 4】

【化 3 0】

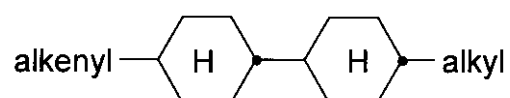


ZK1

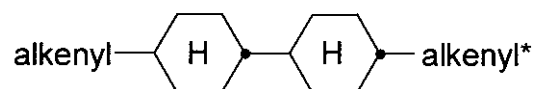


ZK2

10

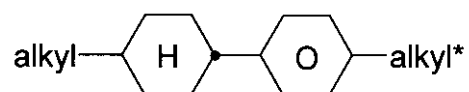


ZK3

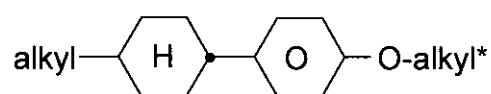


ZK4

20



ZK5

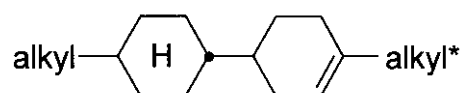


ZK6

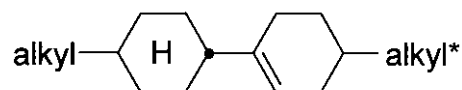
30

【 0 1 2 5】

【化 3 1】

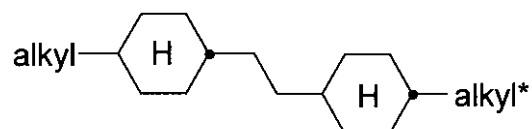


ZK7

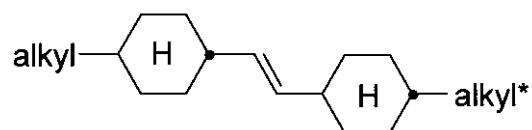


ZK8

10



ZK9



ZK10

20

式中、

alkyl および alkyl* は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 1～6 個の C 原子を有するアルキル基を表し、および

alkenyl は、直鎖状で 2～6 個の C 原子を有するアルケニル基を表す。alkenyl は、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ または $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ を表す。

30

【0 1 2 6】

c) 以下の式の 1 種類以上の化合物を更に含む LC 媒体。

【0 1 2 7】

【化 3 2】



DK

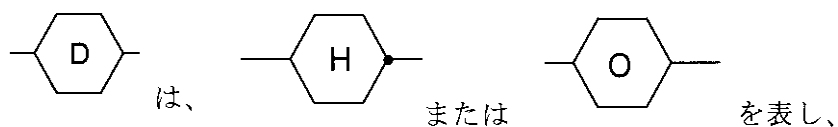
式中、個々の基は、出現するたびに同一または異なって、以下の意味を有する：

40

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

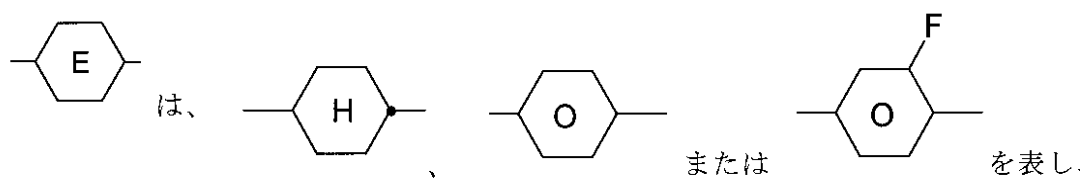
【0 1 2 8】

【化 3 3】



【0 1 2 9】

【化 3 4】



および

10

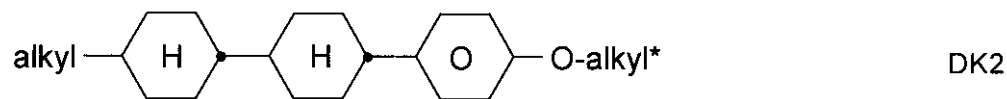
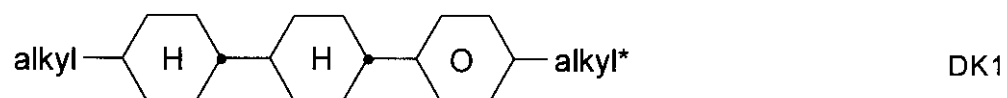
e は、0 または 1 を表す。

【0 1 3 0】

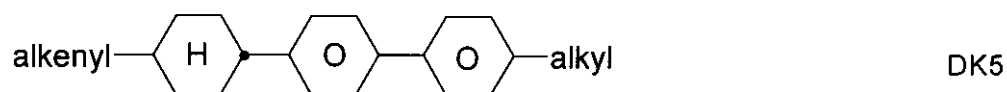
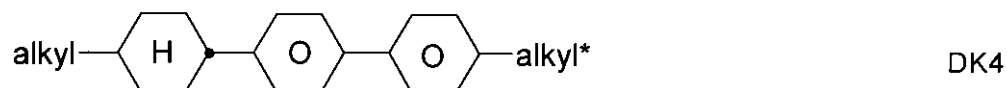
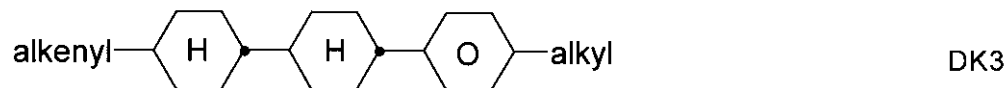
式 D K の化合物は、好ましくは以下のサブ式より選択される。

【0 1 3 1】

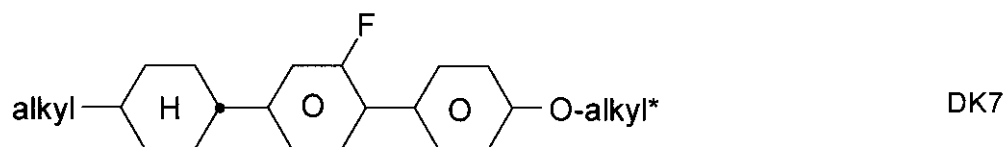
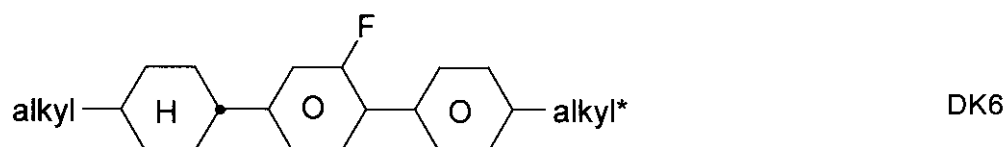
【化 3 5】



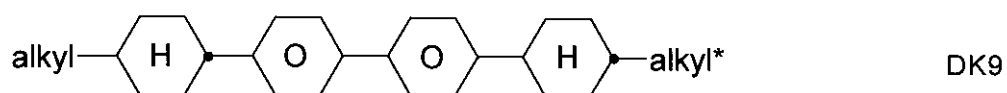
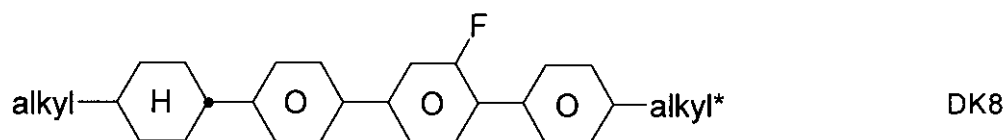
10



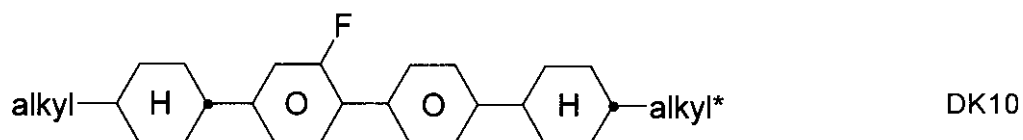
20



30



40



式中、

a l k y l および a l k y l * は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 1 ～ 6 個の C 原子

50

を有するアルキル基を表し、および

alkenylおよびalkenyl*は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で2～6個のC原子を有するアルケニル基を表す。alkenylおよびalkenyl*は、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ または $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ を表す。

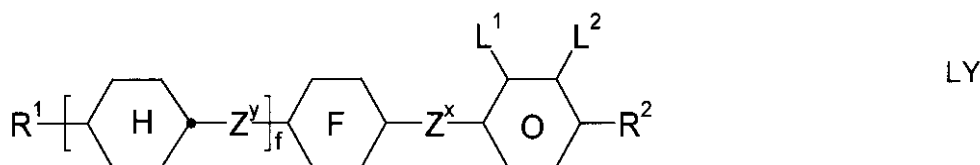
【0132】

d) 以下の式の1種類以上の化合物を更に含むLC媒体。

【0133】

【化36】

10

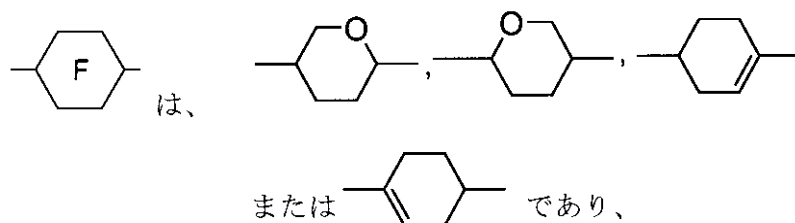


式中、個々の基は以下の意味を有する：

【0134】

【化37】

20



fは、0または1を表し、

30

R^1 および R^2 は、それぞれ互いに独立に、1～12個のC原子を有するアルキルを表し、ただし、O原子が互いに直接結合しないようにして、1個または2個の隣接しない CH_2 基は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{COO}-$ 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、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$ または単結合を表し、好ましくは単結合であり、

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 、 CH_2F または CHF_2 を表す。

40

【0135】

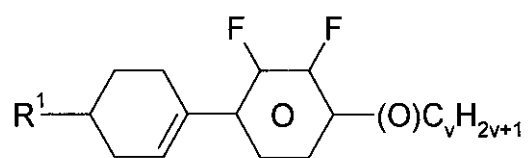
好ましくは、両方の基 L^1 および L^2 がFを表し、または L^1 および L^2 の一方の基がFを表し他方がClを表す。

【0136】

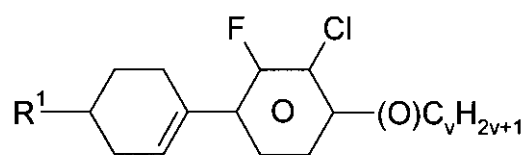
式LYの化合物は、好ましくは以下のサブ式より選択される。

【0137】

【化 3 8】

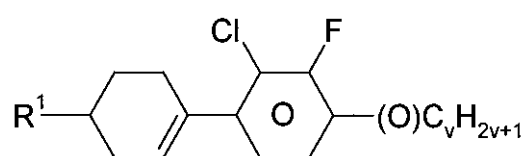


LY1



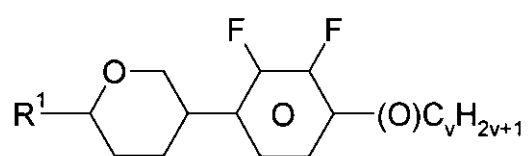
LY2

10

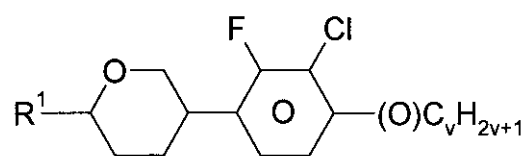


LY3

20

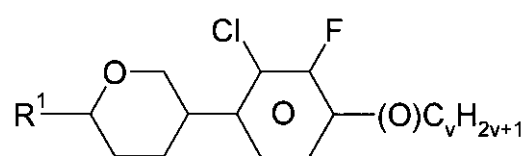


LY4



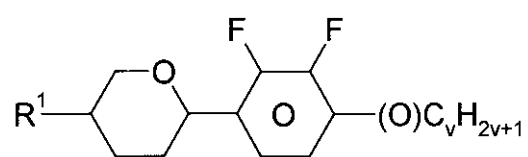
LY5

30



LY6

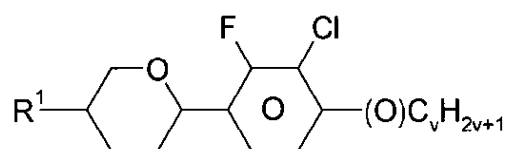
40



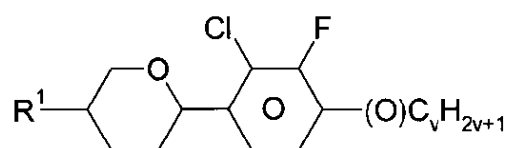
LY7

【 0 1 3 8】

【化 3 9】

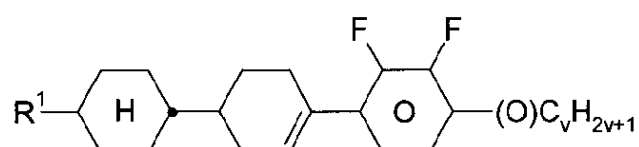


LY8



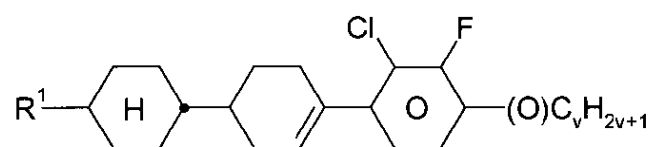
LY9

10

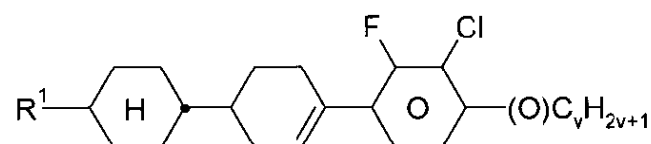


LY10

20

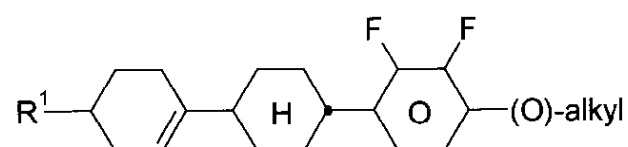


LY11

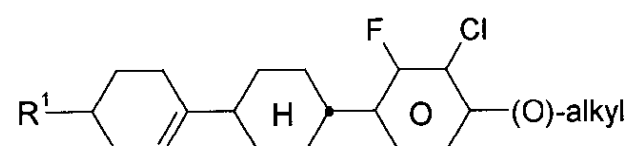


LY12

30

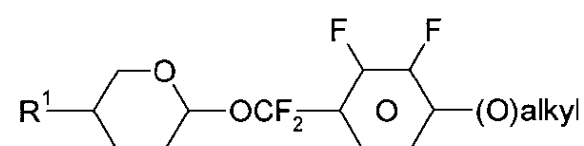


LY13



LY14

40

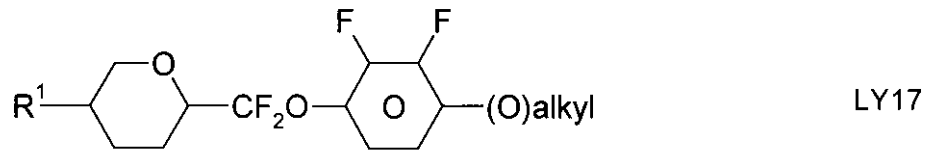
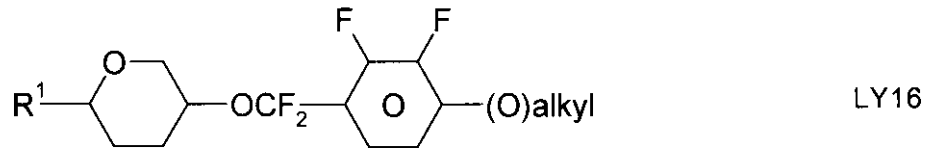


LY15

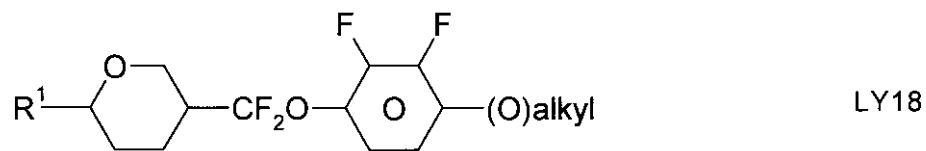
【 0 1 3 9】

50

【化 4 0】



10



式中、

20

R^1 は、上で示される意味を有し、および
 v は、1～6の整数を表す。

【0 1 4 0】

R^1 は好ましくは直鎖状のアルキルまたはアルケニルを表し、特に、 CH_3 、 C_2H_5 、 $n-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $n-C_5H_{11}$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_3-CH=CH-$ 、 $CH_3-CH_2-CH=CH-$ 、 $CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-$ または $CH_3-CH=CH-(CH_2)_2-$ である。

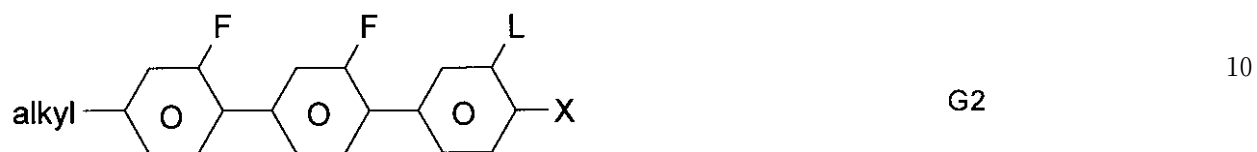
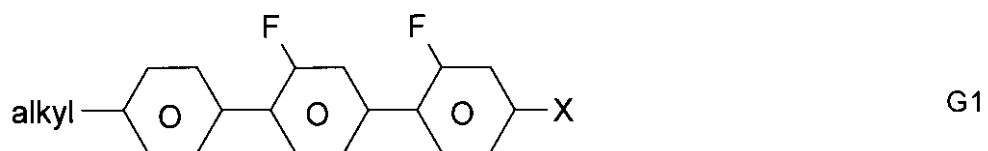
【0 1 4 1】

e) 以下の式より選択される1種類以上の化合物を更に含むLC媒体。

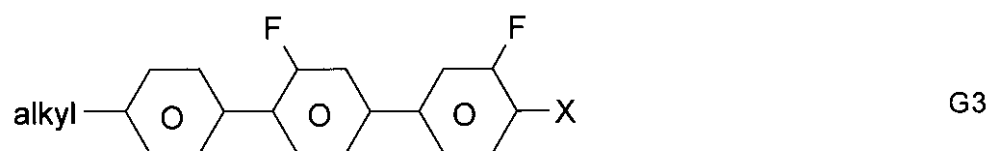
30

【0 1 4 2】

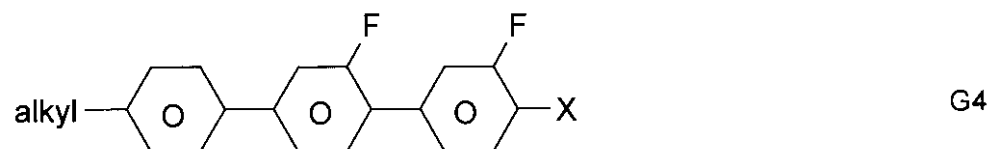
【化 4 1】



10



20



式中、a l k y l は $C_1 \sim 6$ アルキルを表し、L は H または F を表し、X は、F、Cl、 OCF_3 、 $OCHF_2$ または $OCH=CF_2$ を表す。X が F を表す式 G1 の化合物が特に好ましい。

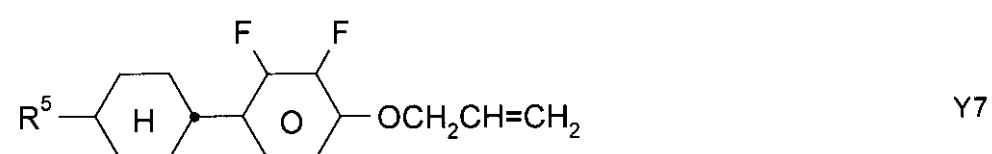
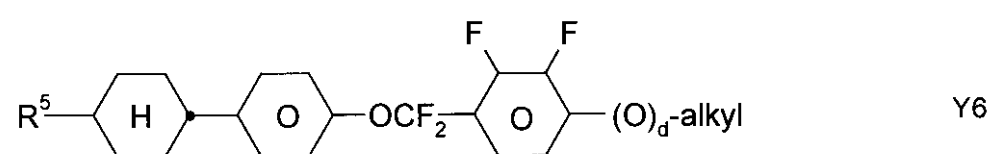
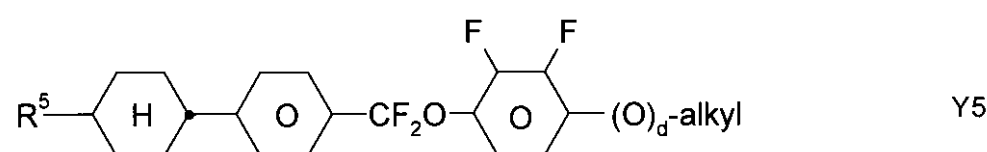
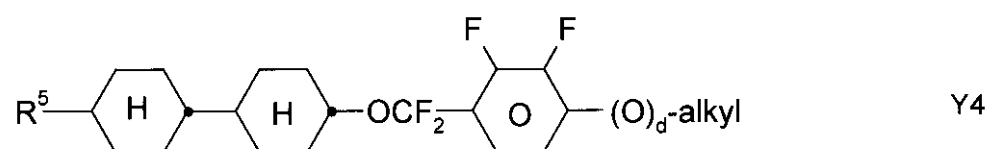
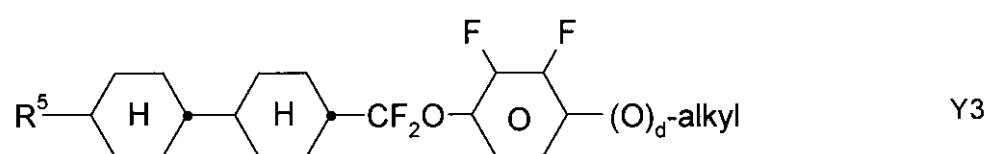
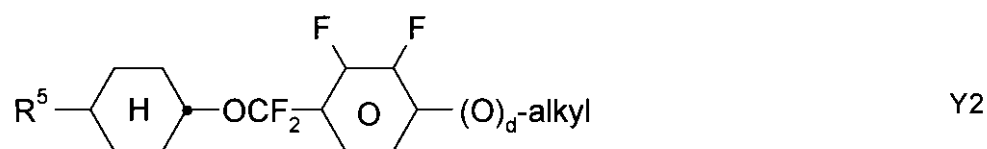
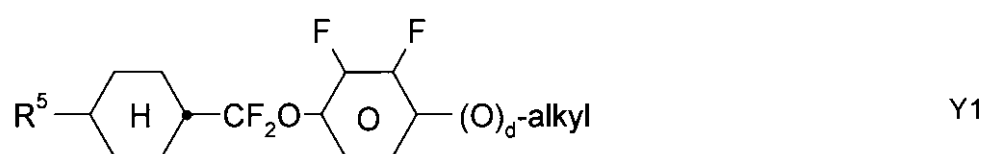
【0143】

30

f) 以下の式より選ばれる 1 種類以上の化合物を更に含む LC 媒体。

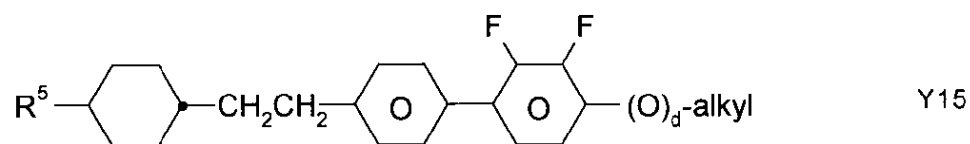
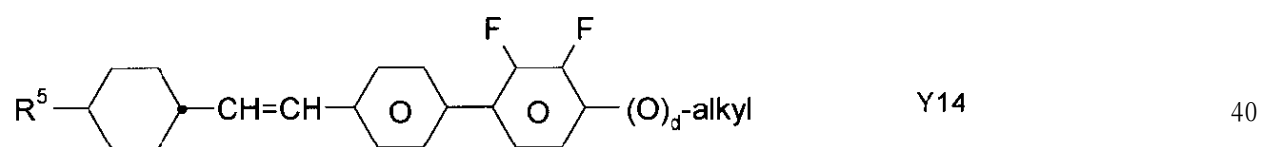
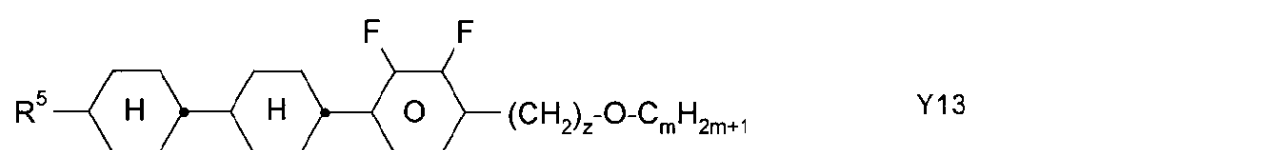
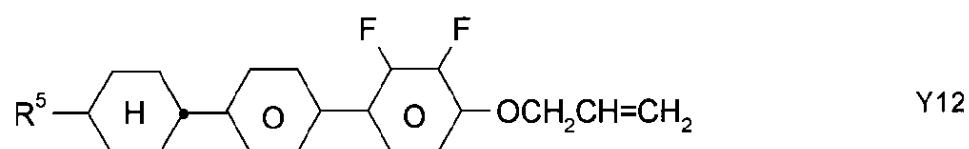
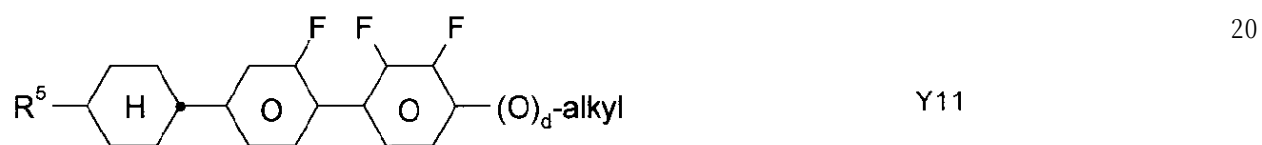
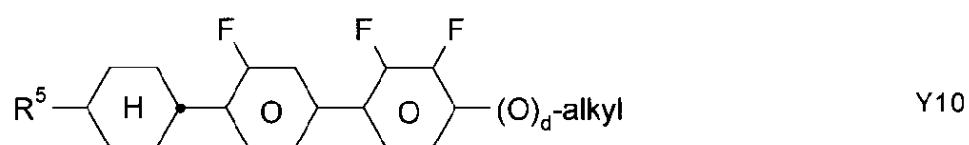
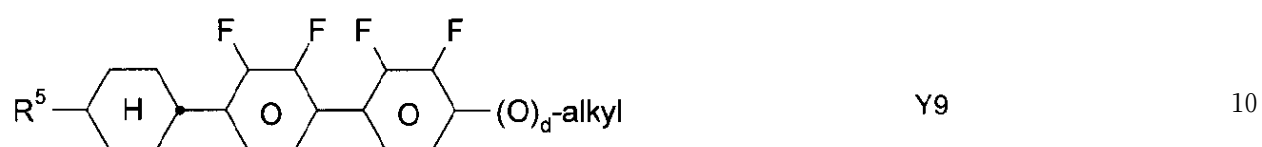
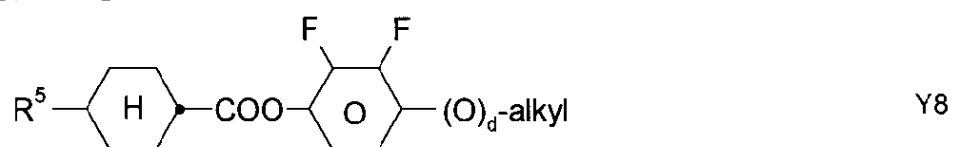
【0144】

【化 4 2】



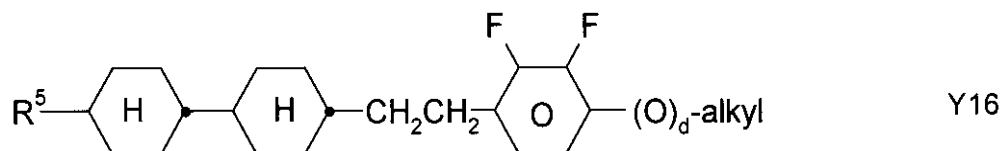
【 0 1 4 5】

【化 4 3】



【 0 1 4 6 】

【化 4 4】



式中、 R^5 は上に R^1 で示される意味の 1 つを有し、

$alkyl$ は $C_1 \sim 6$ アルキルを表し、

d は 0 または 1 を表し、

z および m は、それぞれ互いに独立に 1 ～ 6 の整数を表す。

10

【0147】

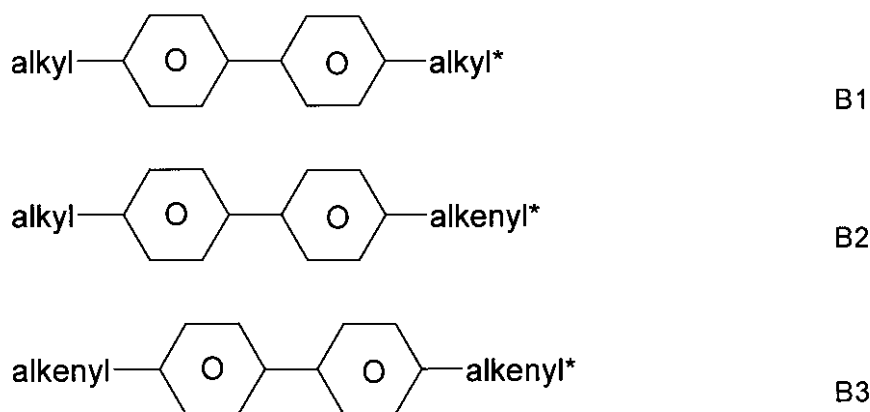
これらの化合物中で、 R^5 は特に好ましくは $C_1 \sim 6$ アルキルまたはアルコキシまたは $C_2 \sim 6$ アルケニルであり、 d は好ましくは 1 である。本発明による LC 媒体は、好ましくは、上で述べた 1 種類以上の化合物を 5 質量%以上の量で含む。

【0148】

g) 1 種類以上の以下の式のビフェニル化合物を更に含む LC 媒体。

【0149】

【化 4 5】



20

式中、

$alkyl$ および $alkyl^*$ は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 1 ～ 6 個の C 原子を有するアルキル基を表し、および

$alkenyl$ および $alkenyl^*$ は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 2 ～ 6 個の C 原子を有するアルケニル基を表す。 $alkenyl$ および $alkenyl^*$ は、好ましくは、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_3-CH=CH-$ 、 $CH_3-CH_2-CH=CH-$ 、 $CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-$ 、 $CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-$ または $CH_3-CH=CH-(CH_2)_2-$ を表す。

40

【0150】

LC 混合物中における式 B1 ～ B3 のビフェニル類の割合は、好ましくは少なくとも 3 質量%、特に 5 質量%以上である。

【0151】

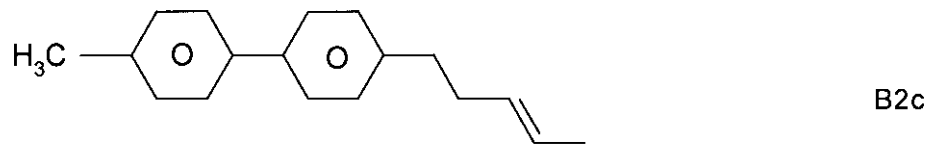
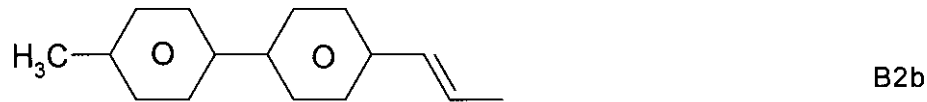
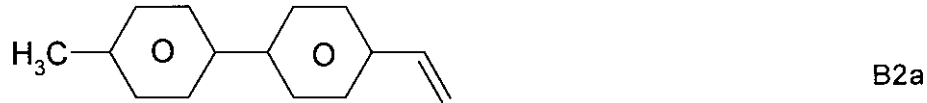
式 B2 の化合物が、特に好ましい。

【0152】

式 B1 ～ B3 の化合物は、好ましくは、以下のサブ式より選択される。

【0153】

【化 4 6】



10

20

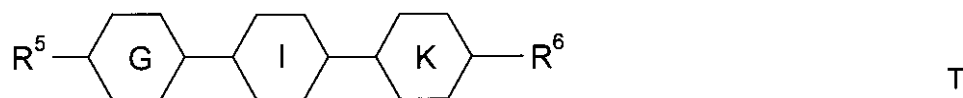
式中、a l k y l * は 1 ～ 6 個の C 原子を有するアルキル基を表す。本発明による媒体は、特に好ましくは、式 B 1 a および／または B 2 c の 1 種類以上の化合物を含む。

【0154】

h) 1 種類以上の以下の式のターフェニル化合物を更に含む LC 媒体。

【0155】

【化 4 7】



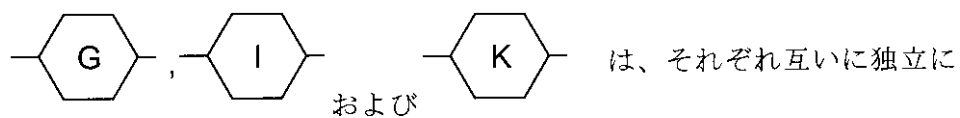
30

式中、

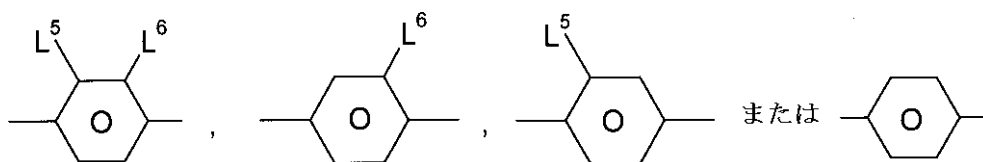
R⁵ および R⁶ は、それぞれ互いに独立に、上で R¹ に示される意味の 1 つを有し、および

【0156】

【化 4 8】



40



を表し、

50

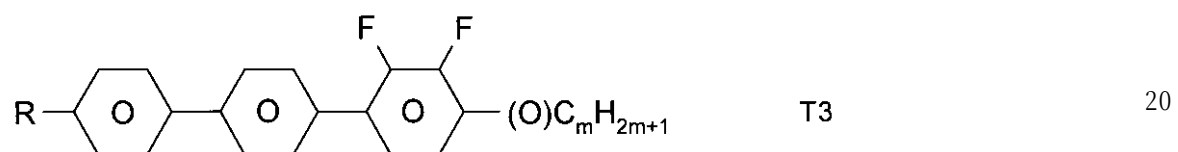
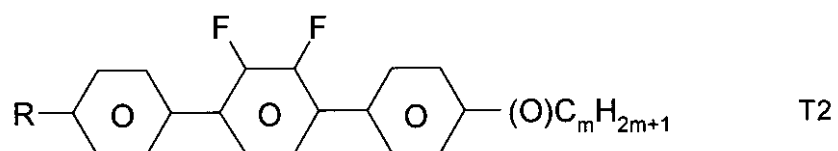
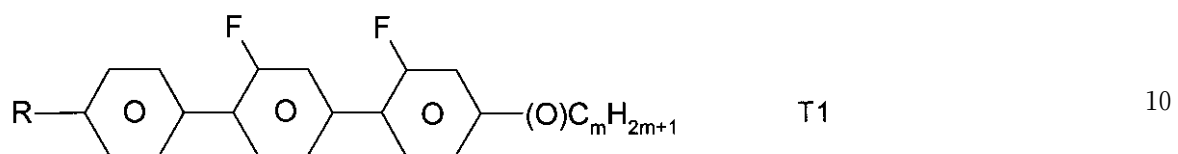
式中、 L^5 はFまたはCl、好ましくはFを表し、 L^6 はF、Cl、 OCF_3 、 CF_3 、 CH_3 、 CH_2F または CHF_2 、好ましくはFを表す。

【0157】

式Tの化合物は、好ましくは以下のサブ式より選択される。

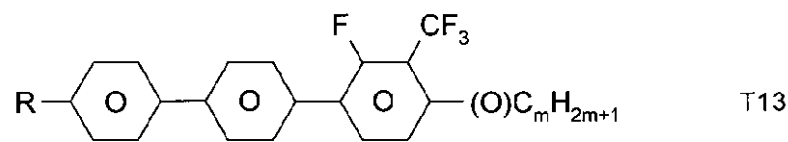
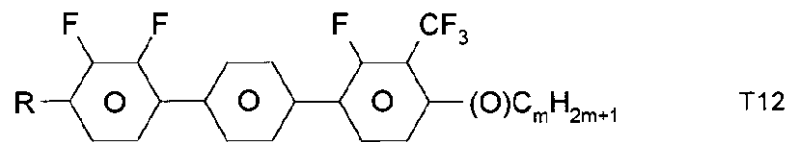
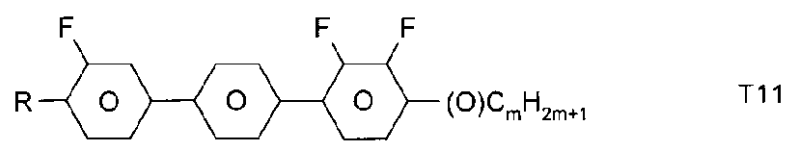
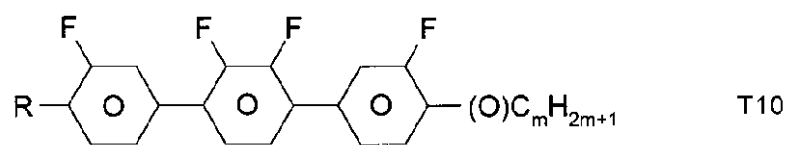
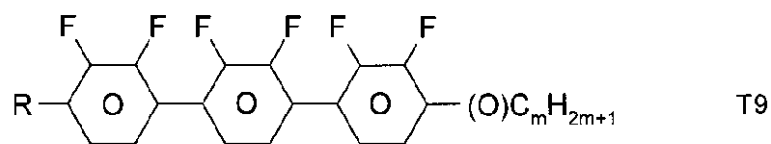
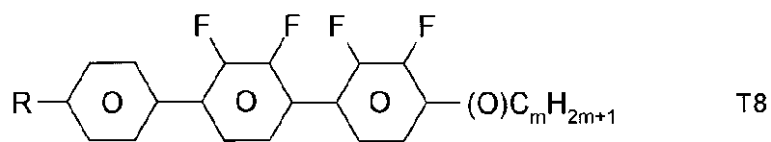
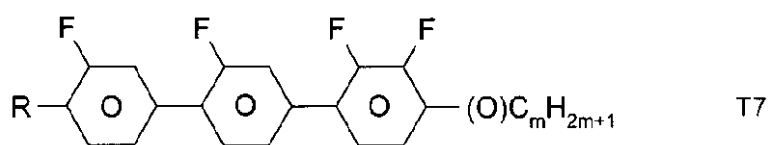
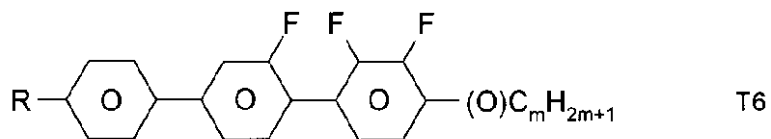
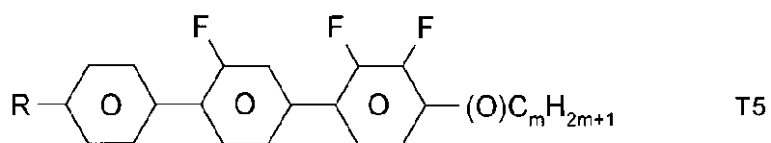
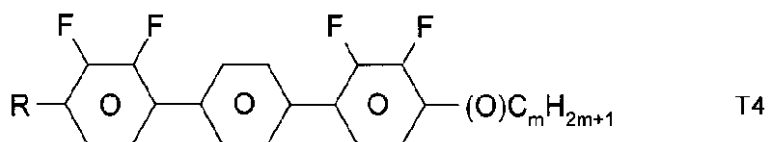
【0158】

【化49】



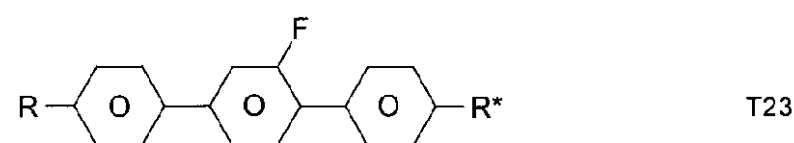
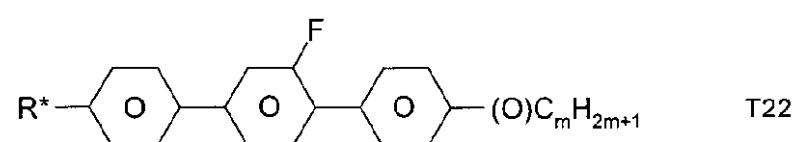
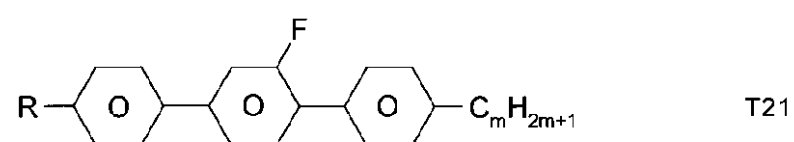
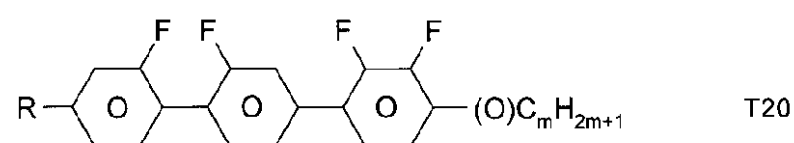
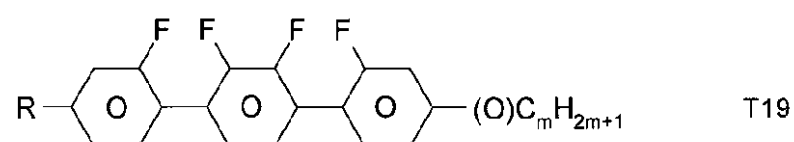
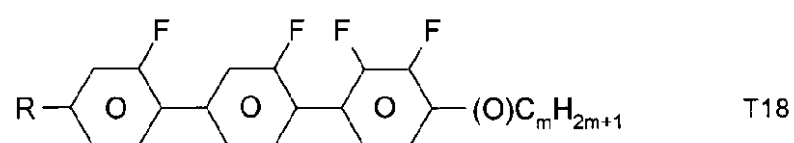
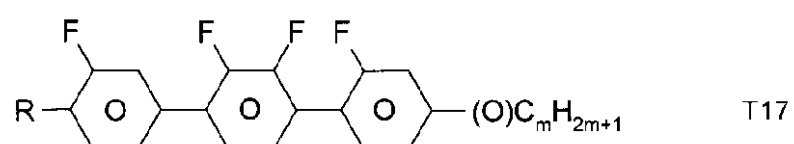
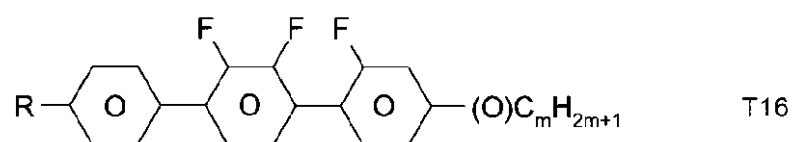
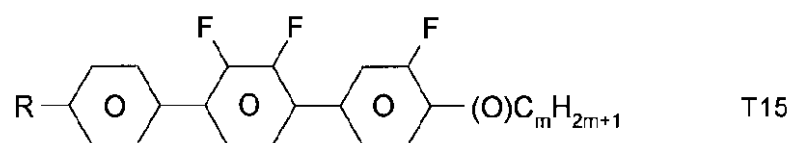
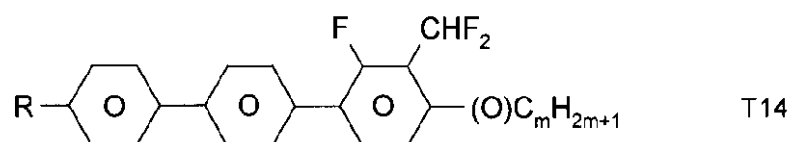
【0159】

【化 50】



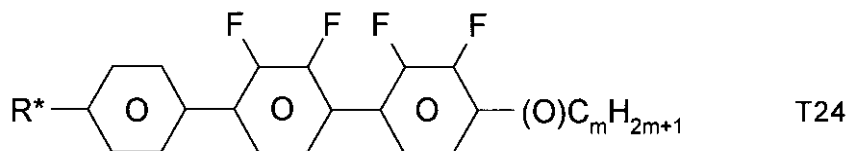
【0160】

【化 5 1】



【0 1 6 1】

【化 5 2】



式中、Rは直鎖状で1～7個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基を表し、
 R*は直鎖状で2～7個のC原子を有するアルケニル基を表し、および
 mは1～6の整数を表す。R*は、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 10
 CH_2- 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ または $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ を表す。

【0162】

Rは、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシまたはペントキシを表す。

【0163】

本発明によるLC媒体は、好ましくは式Tおよびその好ましいサブ式のターフェニル類を、2～30質量%、特に5～20質量%の量で含む。

【0164】

20

式T1、T2、T3およびT21の化合物が特に好ましい。これらの化合物において、Rは好ましくはアルキルを表し、更にアルコキシであり、それぞれ1～5個のC原子を有する。

【0165】

混合物の Δn の値を0.1以上とする場合、本発明による混合物中で好ましくはターフェニル類を使用する。好ましい混合物は2～20質量%の1種類以上の式Tのターフェニル化合物類を含み、好ましくはT1～T22の化合物群より選択される。

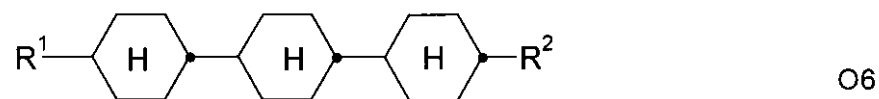
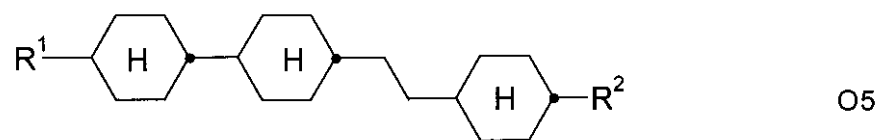
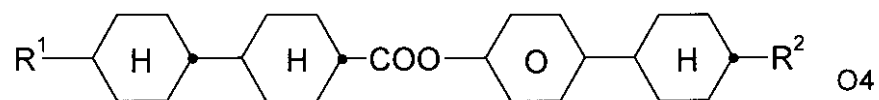
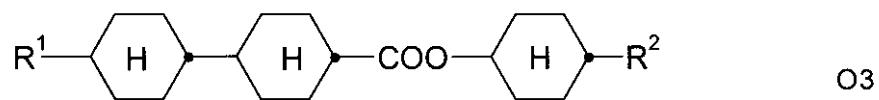
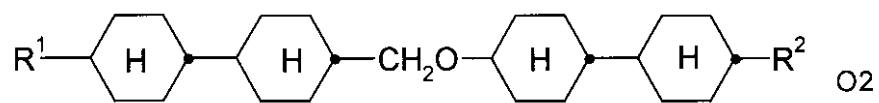
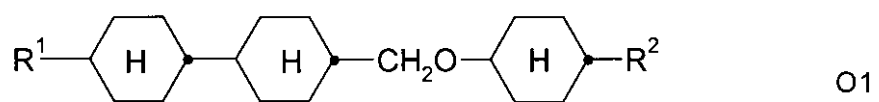
【0166】

i) 以下の式の1種類以上の化合物を更に含むLC媒体。

【0167】

30

【化 5 3】



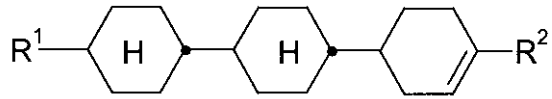
【0 1 6 8】

10

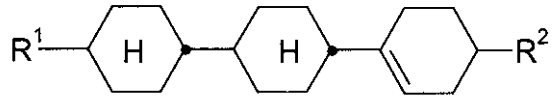
20

30

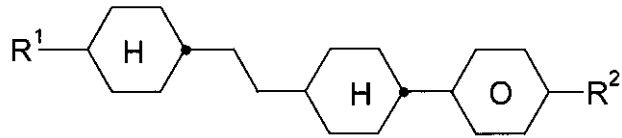
【化 5 4】



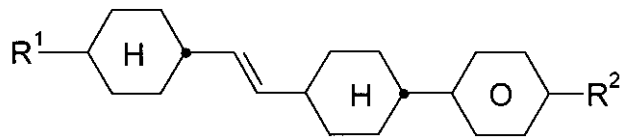
O7



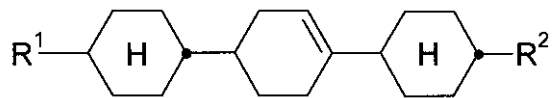
O8



O9



O10



O11

式中、 R^1 および R^2 は上で示される意味を有し、好ましくは、それぞれ互いに独立に、直鎖状のアルキルまたはアルケニルを表す。

【0169】

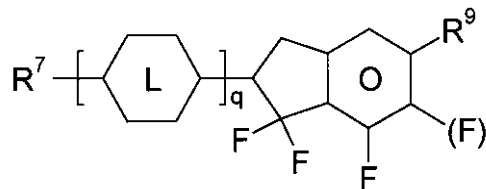
好ましい媒体は、式 O1、O3 および O4 より選択される 1 種類以上の化合物を含む。

【0170】

k) 以下の式の 1 種類以上の化合物を更に含む LC 媒体。

【0171】

【化 5 5】



FI

式中、

【0172】

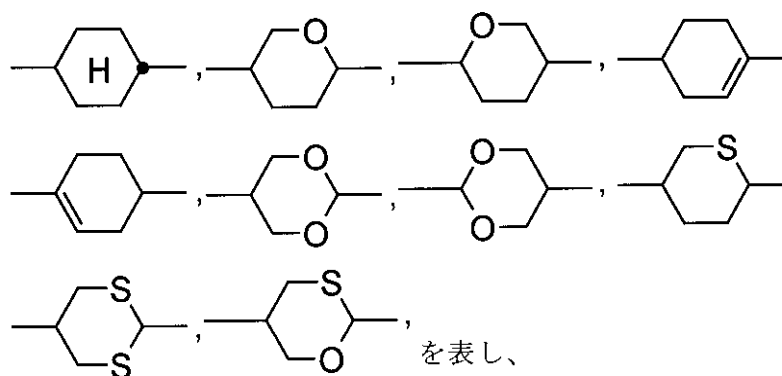
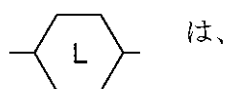
10

20

30

40

【化 5 6】



10

R^9 は H、 CH_3 、 C_2H_5 または $n-C_3H_7$ を表し、および

q は 1、2 または 3 を表し、および

R^7 は R^1 に示される意味の 1 つを有する。

20

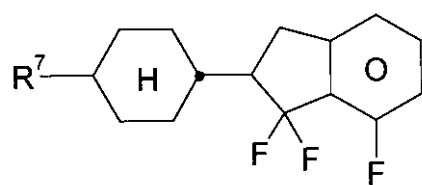
この式の化合物は、好ましくは 3 質量%を超える量、特に 5 質量%以上、非常に特に好ましくは 5～30 質量%で含まれる。

【0173】

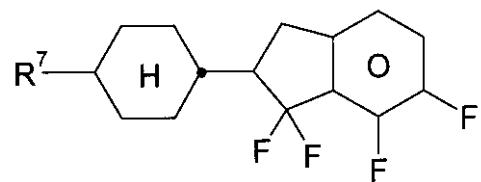
式 F I の特に好ましい化合物は、以下のサブ式より選択される。

【0174】

【化 5 7】

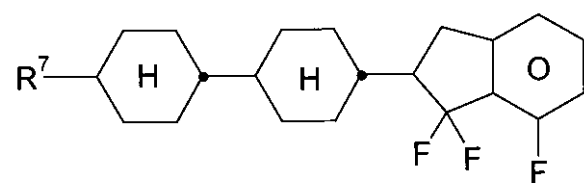


FI1



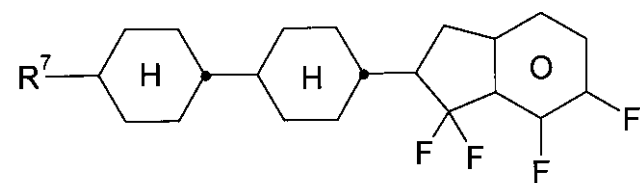
FI2

10

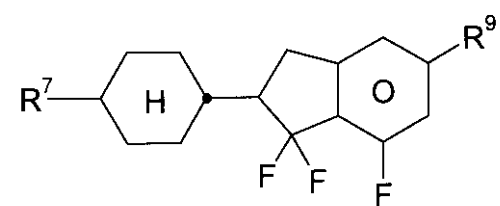


FI3

20

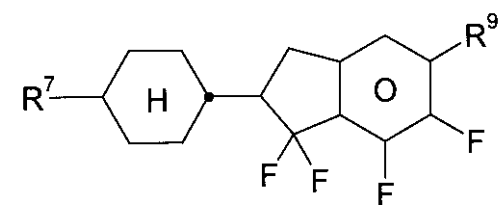


FI4



FI5

30

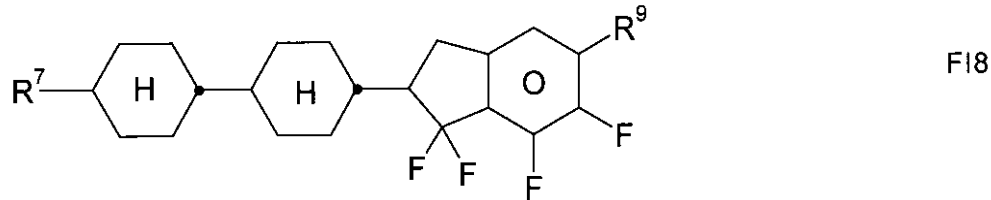
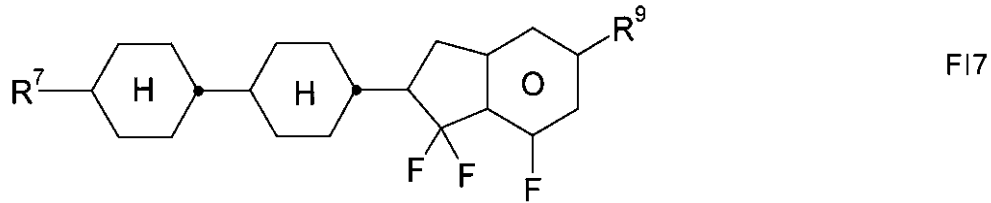


FI6

40

【 0 1 7 5】

【化 5 8】



10

式中、
 R^7 は好ましくは直鎖状のアルキル基を表し、および
 R^9 は CH_3 、 C_2H_5 または $n-C_3H_7$ を表す。式 FI 1、FI 2 および FI 3 の化合物が特に好ましい。

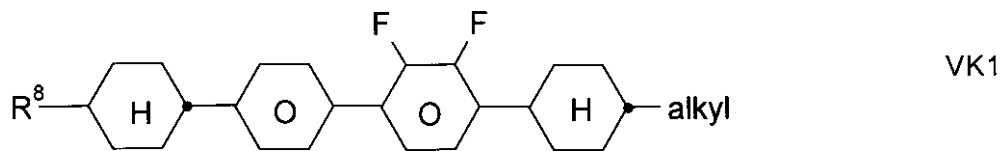
【0176】

20

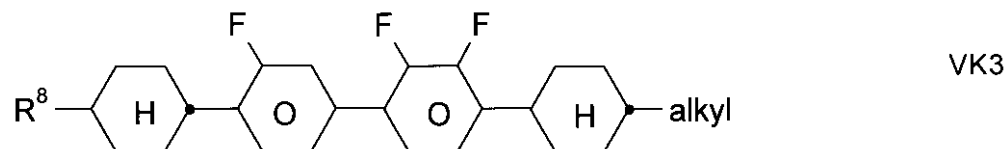
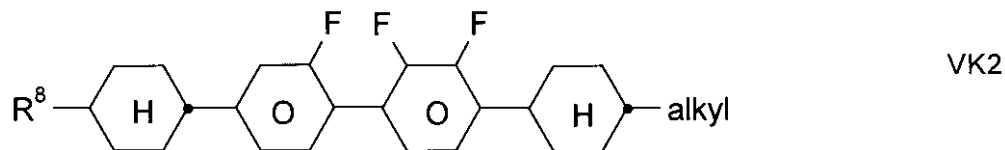
m) 以下の式の 1 種類以上の化合物を更に含む LC 媒体。

【0177】

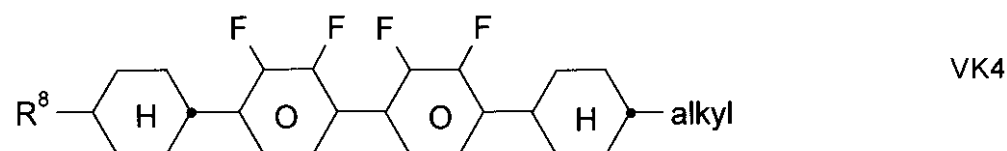
【化 5 9】



30



40



式中、 R^8 は R^1 で示される意味を有し、alkyl は直鎖状で 1 ～ 6 個の C 原子を有するアルキル基を表す。

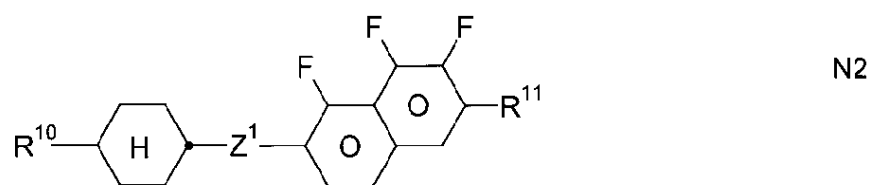
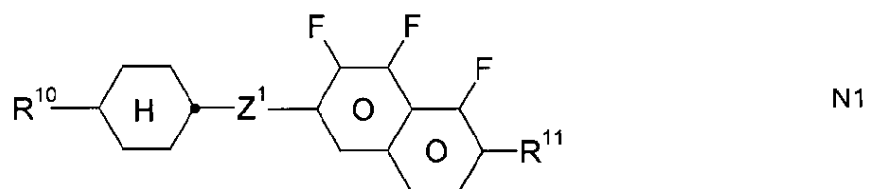
50

【0178】

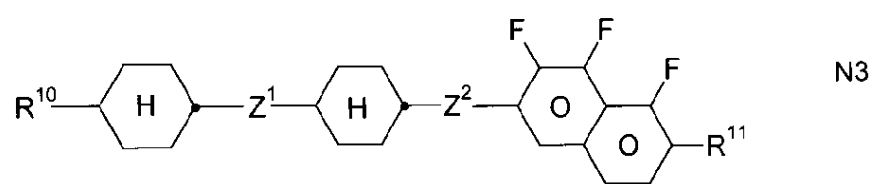
n) 例えば以下の式より選択される化合物などのテトラヒドロナフチルまたはナフチル単位を含む1種類以上化合物を更に含むLC媒体。

【0179】

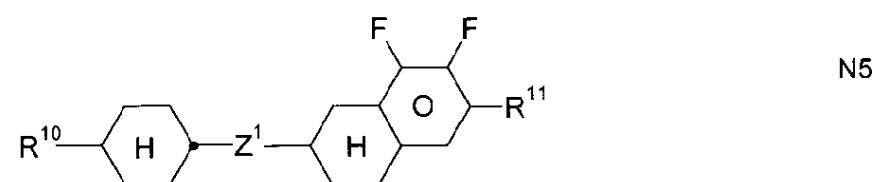
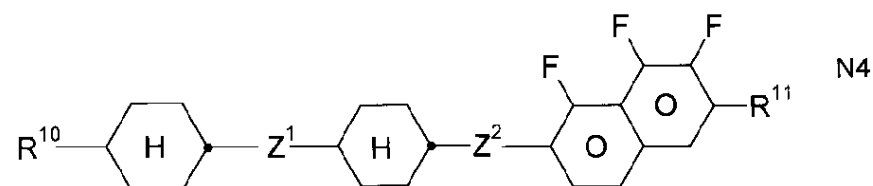
【化 6 0】



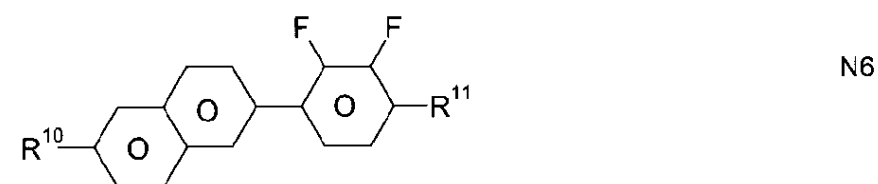
10



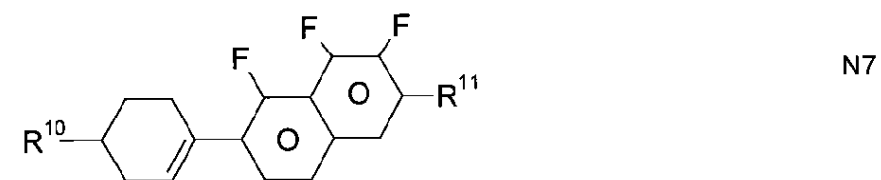
20



30



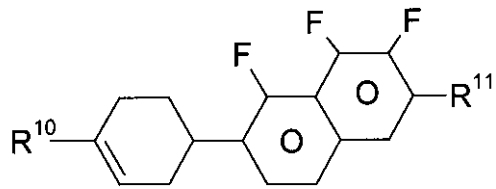
40



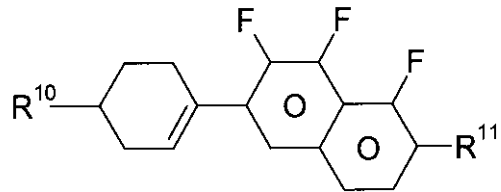
【 0 1 8 0】

50

【化 6 1】

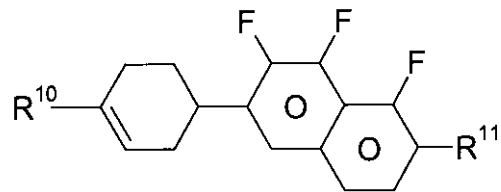


N8



N9

10



N10

20

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、および

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。

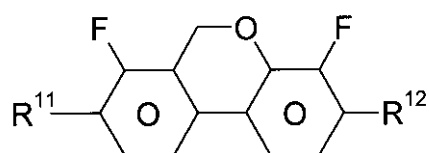
30

【0181】

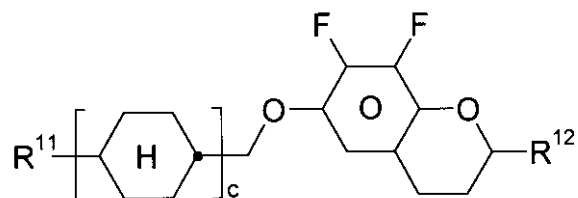
o) 以下の式の 1 種類以上のジフルオロジベンゾクロマン類および／またはクロマン類を更に含む LC 媒体。

【0182】

【化 6 2】



BC



CR

10

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、および
 c は 0 または 1 を表す。これらの化合物は、好ましくは 3 ～ 20 質量%の量、特に 3
 ～ 15 質量%の量で含まれる。

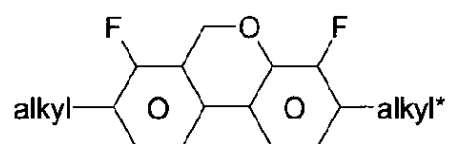
20

【0183】

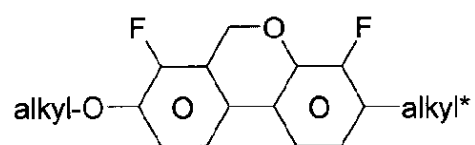
式 BC および CR の特に好ましい化合物は、以下のサブ式より選択される。

【0184】

【化 6 3】

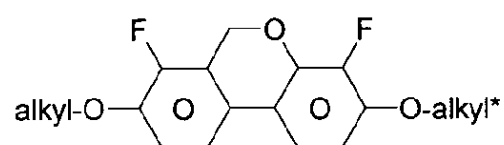


BC1

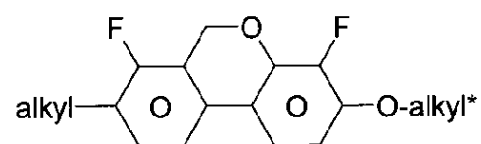


BC2

10

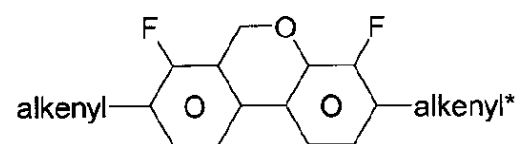


BC3

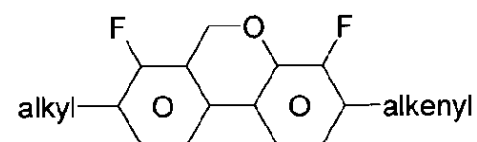


BC4

20

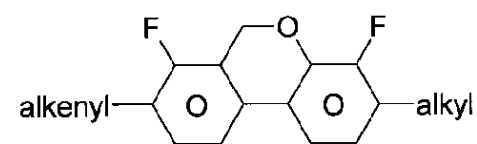


BC5

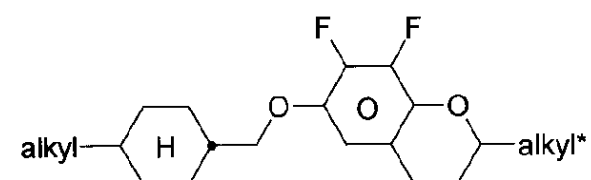


BC6

30

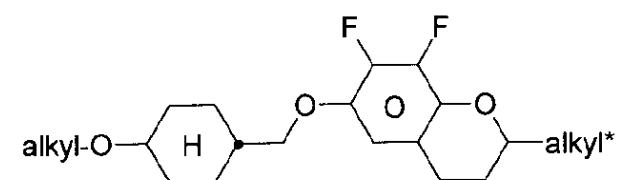


BC7



CR1

40

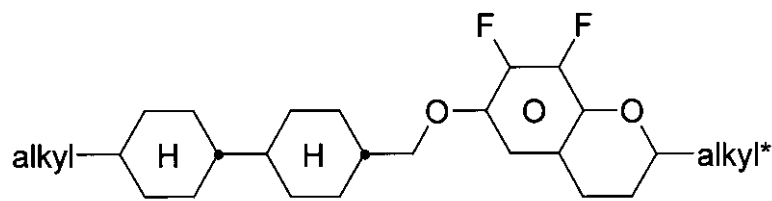


CR2

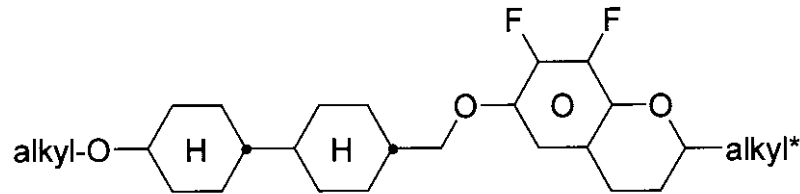
【 0 1 8 5】

50

【化 6 4】

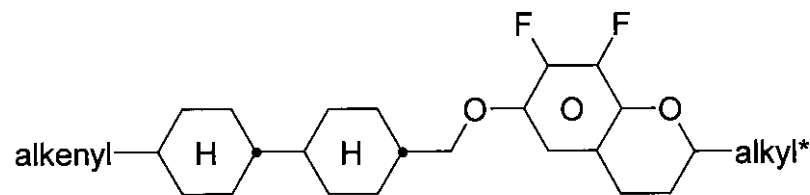


CR3



CR4

10



CR5

20

式中、

alkyl および alkyl* は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 1～6 個の C 原子を有するアルキル基を表し、

alkenyl および alkenyl* は、それぞれ互いに独立に、直鎖状で 2～6 個の C 原子を有するアルケニル基を表す。alkenyl および alkenyl* は、好ましくは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-$ または $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ を表す。

30

【0186】

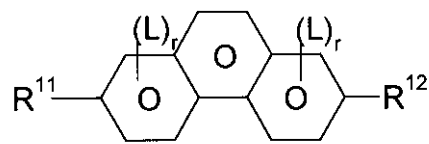
1 種類、2 種類または 3 種類の式 BC2 の化合物を含む混合物が、非常に特に好ましい。

【0187】

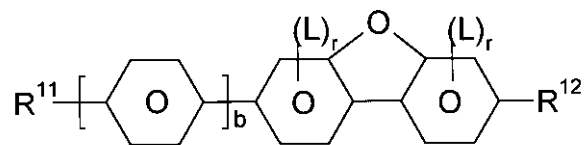
p) 1 種類以上の以下の式のフッ素化されたフェナントレン類またはジベンゾフラン類を更に含む LC 媒体。

【0188】

【化 6 5】



PH



BF

10

式中、

R¹¹ および R¹² 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、および

r は 1、2 または 3 を表す。

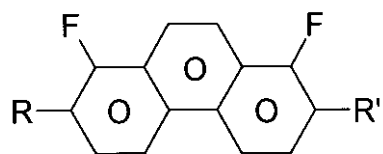
【0189】

20

式 PH および BF の特に好ましい化合物は、以下のサブ式より選択される。

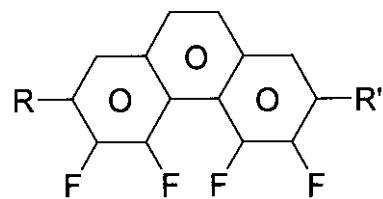
【0190】

【化 6 6】

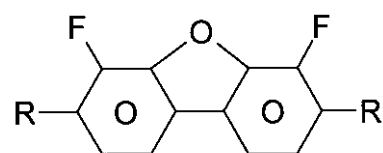


PH1

30

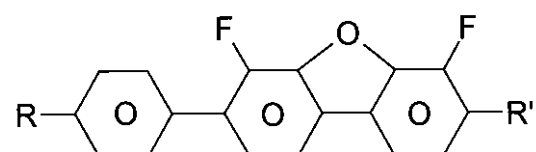


PH2



BF1

40



BF2

式中、R および R' は、それぞれ互いに独立に直鎖状で 1 ～ 7 個の C 原子を有するアルキルまたはアルコキシ基を表す。

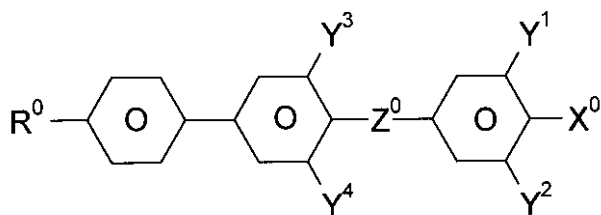
【0191】

50

q) 好ましくはP S A－O C Bディスプレイ中での使用のための、1種類以上の以下の式の化合物を含むL C媒体。

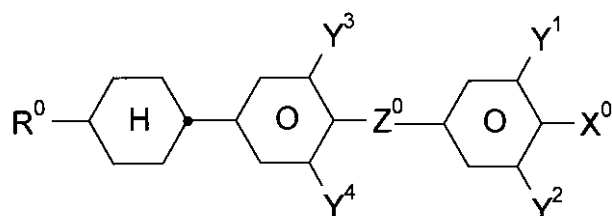
【0192】

【化67】

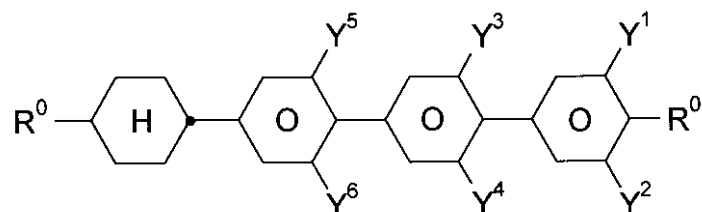


AA

10



BB



CC

20

式中、

R^0 は、出現するたびに同一か異なって、それぞれ9個までのC原子を有する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6個までのC原子を有するアルキル、アルケニル、アルケニルオキシまたはアルコキシを表し、

30

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 、 $OCHF_2$ 、 $OCFHCF_3$ 、 $OCFHCHF_2$ 、 $OCFHCH_2F$ 、 OCF_2CH_3 、 OCF_2CHF_2 、 OCF_2CH_2F 、 $OCF_2CF_2CHF_2$ 、 $OCF_2CF_2CH_2F$ 、 $OCFHC F_2CF_3$ 、 $OCFHC F_2CHF_2$ 、 $OCF_2CF_2CF_3$ 、 $OCF_2CF_2CClF_2$ 、 $OC Cl FCF_2CF_3$ または $CH=CF_2$ 、特に好ましくはFまたは OCF_3 である。

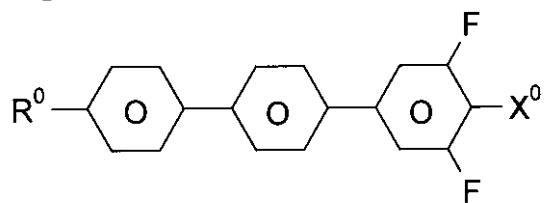
【0193】

式AAの化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

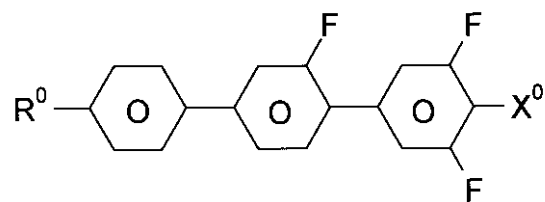
40

【0194】

【化 6 8】

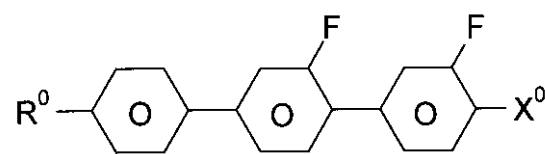


AA1



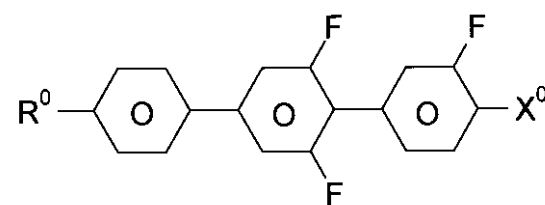
AA2

10

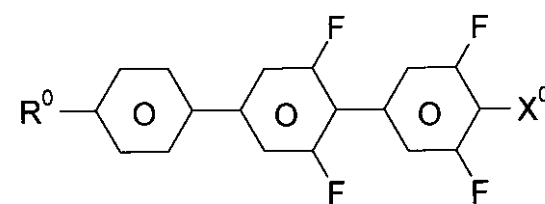


AA3

20



AA4

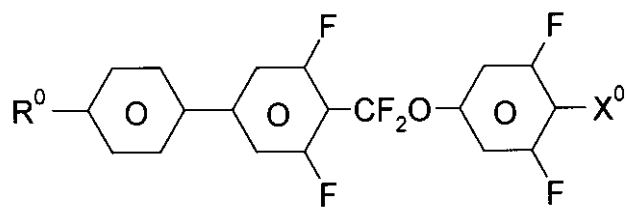


AA5

30

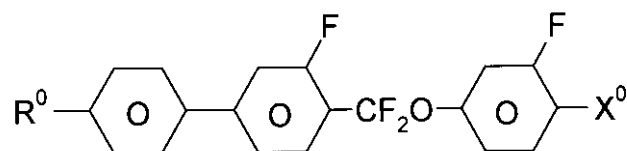
【 0 1 9 5】

【化 6 9】

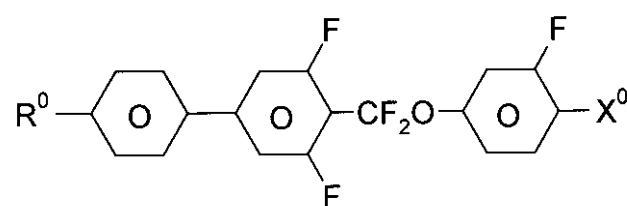


AA6

10

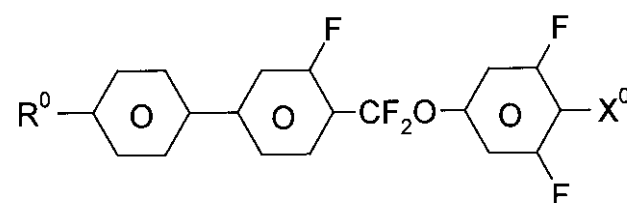


AA7



AA8

20



AA9

30

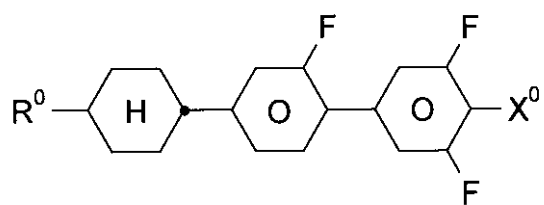
式中、 R^0 および X^0 は上で示される意味を有し、 X^0 は好ましくは F を表す。式 AA 2 および AA 6 の化合物が特に好ましい。

【0196】

式 BB の化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

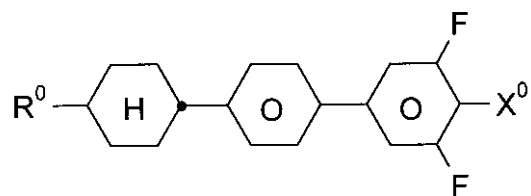
【0197】

【化 7 0】



BB1

10

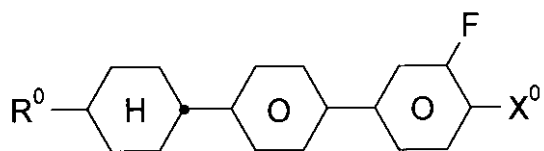


BB2

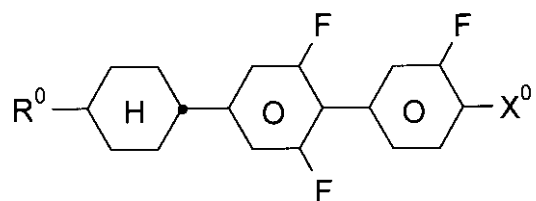
【 0 1 9 8】

【化 7 1】

20

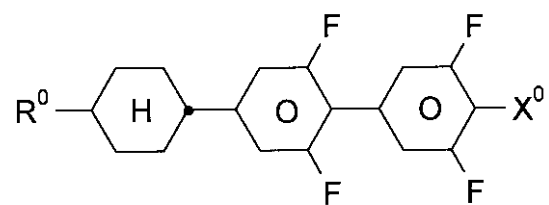


BB3



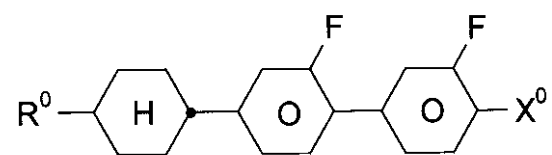
BB4

30



BB5

40



BB6

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 B B

50

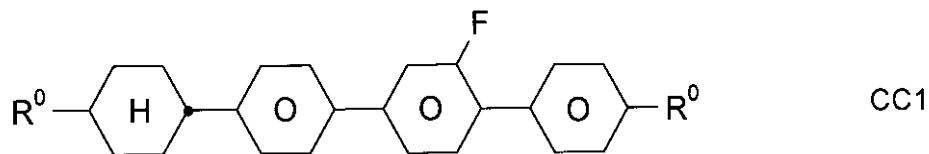
1、B B 2 および B B 5 の化合物が特に好ましい。

【0199】

式 C C の化合物は、好ましくは、以下の式より選択される。

【0200】

【化72】



10

式中、 R^0 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、1～6個のC原子を有するアルキルを表す。

【0201】

r) 式 I またはそのサブ式の重合性化合物およびモノマーは別として、末端ビニルオキシ基 ($-O-CH=CH_2$) を有する化合物を含まない LC 媒体。

【0202】

s) 1～5種類、好ましくは、1種類、2種類または3種類の重合性化合物を含む LC 媒体。

20

【0203】

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

【0204】

u) 1～8種類、好ましくは1～5種類のCY1、CY2、PY1および／またはPY2の化合物を含むLC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。これらの個々の化合物の含有量は、好ましくは、それぞれの場合で2～20%である。

【0205】

v) 1～8種類、好ましくは1～5種類の式CY9、CY10、PY9および／またはPY10の化合物を含むLC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。これらの個々の化合物の含有量は、好ましくは、それぞれの場合で2～20%である。

30

【0206】

w) 1～10種類、好ましくは1～8種類の式ZKの化合物、特に式ZK1、ZK2および／またはZK6の化合物を含むLC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3～25%、特に好ましくは5～45%である。これらの個々の化合物の含有量は、好ましくは、それぞれの場合で2～20%である。

【0207】

x) 混合物全体における式CY、PYおよびZKの化合物の割合は70%を超え、好ましくは80%を超えるLC媒体。

40

【0208】

y) 1種類以上の、好ましくは低分子量および／または非重合性の、特には下の表Bより選択されるキラドーパント類を、そこで示される濃度範囲で更に含むLC媒体。

【0209】

上で示された好ましい実施形態a)～y)の化合物を上記の重合された化合物と組み合わせることは、本発明によるLC媒体の低い閾電圧、低い回転粘度および非常に良好な低温安定性と同時に常に高い透明点および高いHR値にとって効果的であり、PSAディスプレイ中でプレチルト角を確立できる。特に、先行技術からの媒体と比べ、PSAディスプレイにおいて、LC媒体は非常に短縮された応答時間、特にまたグレースェード応答時

50

間において示す。

【0210】

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

【0211】

VA型ディスプレイ中で使用されるための本発明によるLC媒体は負の誘電異方性 $\Delta\epsilon$ を有し、20℃および1kHzで、好ましくは約-0.5~-7.5、特に、約-2.5~-5.5である。

【0212】

OCB型ディスプレイ中で使用されるための本発明によるLC媒体は正の誘電異方性 $\Delta\epsilon$ を有し、20℃および1kHzで、好ましくは約+7~+17である。

【0213】

VA型ディスプレイ中で使用されるための本発明によるLC媒体の複屈折 Δn は、好ましくは0.16未満であり、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。

【0214】

OCB型ディスプレイ中で使用されるための本発明によるLC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。

【0215】

また、誘電体は、当業者に既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-ヘキソキシベンゾエート、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. 24巻、249~258頁（1973年）参照）を導電性改良のために添加してもよく、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に、物質を加えることができる。この型の物質は、例えば、独国特許出願公開第2209127、2240864、2321632、2338281、2450088、2637430および2853728号公報に記載されている。

【0216】

本発明によるLC混合物の好ましい実施形態a)~y)の個々の化合物は既知であるか、文献に記載されている標準的な方法に拠っているため、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CYに対応する化合物は、例えば、欧州特許出願公開第0364538号公報に記載されている。式ZKに対応する化合物は、例えば、独国特許出願公開第2636684号公報および独国特許出願公開第3321373号公報に記載されている。

【0217】

本発明によって使用できるLC媒体は、それ自身は従来通りである方法で調製される。例えば、1種類以上の上で述べた化合物を、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／または添加剤と共に混合する。一般に、より少量で使用される成分の所望量を、主要成分を構成する成分に、有利には加温して、溶解する。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といった有機溶媒に混合し、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、本発明によるLC媒体を調製するための方法にも関する。

【0218】

また、言うまでもなく、本発明による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も含むことができる。

【0219】

本発明によるLCディスプレイの構成は、冒頭で引用した先行技術に記載されるようなPSAディスプレイの通常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、TFT側の電極のみがスリットを有するものが好ましい。PSA-VAディスプレイ用に特に適切で好ましい電極構造は、例えば、米国特許出願公開第2006/0066793号公報に記載されている。

【0220】

以下の例は、本発明を限定することなく説明する。しかしながら、それらは、当業者に対して、好ましく使用される化合物、それらのそれぞれの濃度およびそれらの互いの組み合わせに関する好ましい混合物の考え方を示す。加えて、例は、いかなる特性および特性の組み合わせが達成可能であるかを説明する。

10

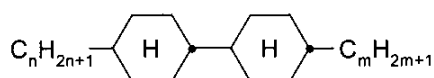
【0221】

以下の略称を使用する（ n 、 m および z は、それぞれの場合で互いに独立に、1、2、3、4、5または6である）。

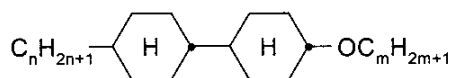
【0222】

【表1】

<表A>

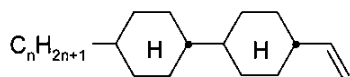


CCH-nm

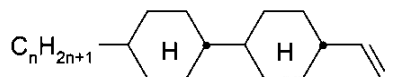


CCH-nOm

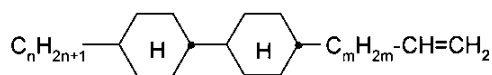
20



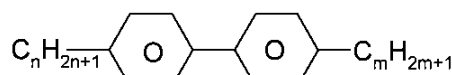
CC-n-V



CC-n-V1

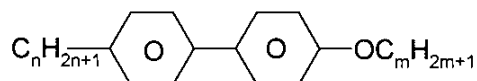


CC-n-mV

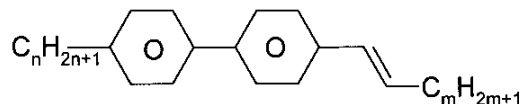


PP-n-m

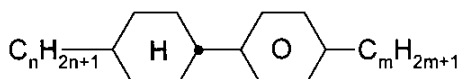
30



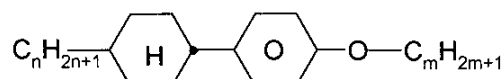
PP-n-Om



PP-n-Vm

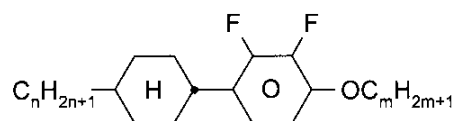


PCH-nm

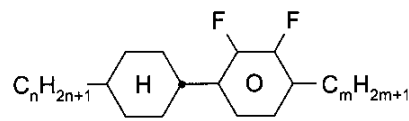


PCH-nOm

40



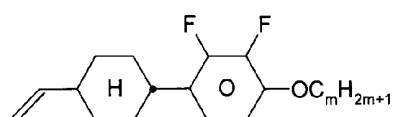
CY-n-Om



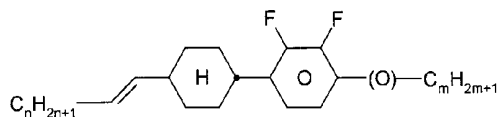
CY-n-m

【0223】

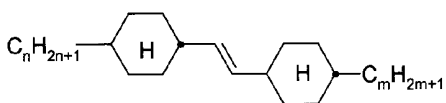
【表 2】



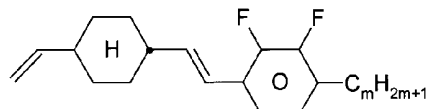
CY-V-Om



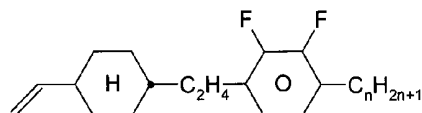
CY-nV-(O)m



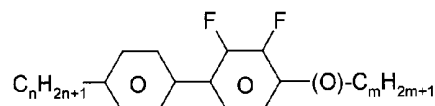
CVC-n-m



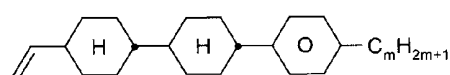
CVY-V-m



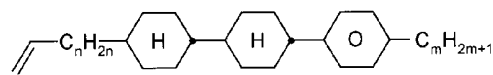
CEY-V-m



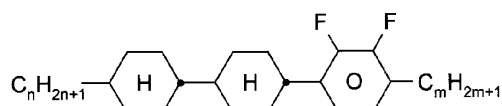
PY-n-(O)m



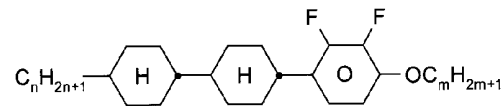
CCP-V-m



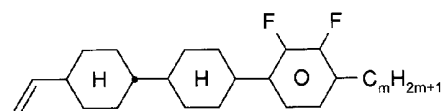
CCP-Vn-m



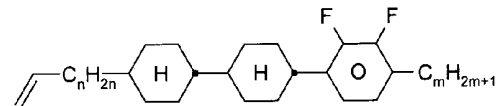
CCY-n-m



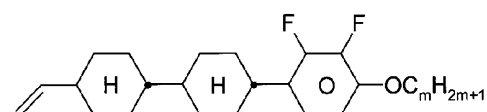
CCY-n-Om



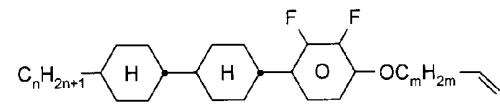
CCY-V-m



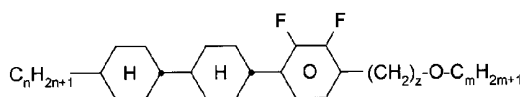
CCY-Vn-m



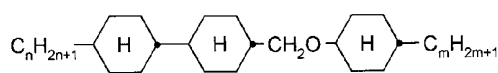
CCY-V-Om



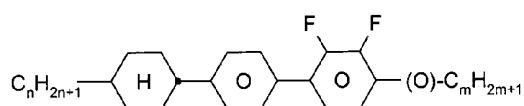
CCY-n-OmV



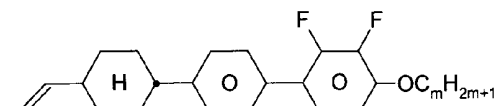
CCY-n-zOm



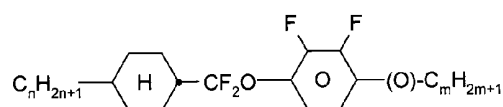
CCOC-n-m



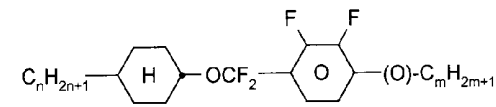
CPY-n-(O)m



CPY-V-Om

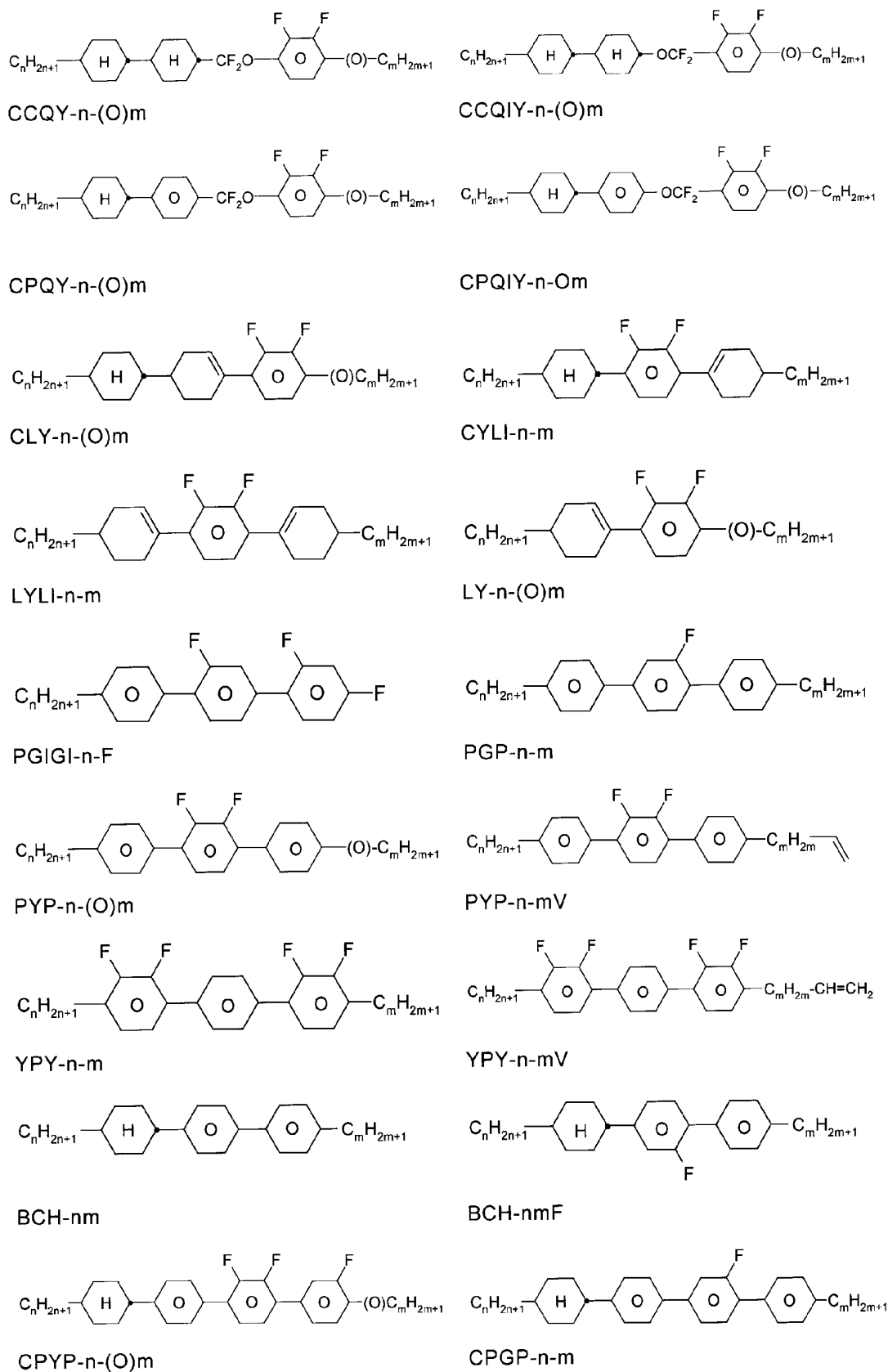


CQY-n-(O)m



CQIY-n-(O)m

【表 3】



【表 4】

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CPYC-n-m	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CYYC-n-m	10
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CCYY-n-m	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CPYG-n-(O)m	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CBC-nm	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CBC-nmF	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CNap-n-Om	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CCNap-n-Om	20
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CENap-n-Om	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CTNap-n-Om	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CETNap-n-Om	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ CK-n-F	30
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}(\text{O})$ DFDBC-n(O)-(O)m	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ C-DFDBF-n-(O)m	
		40

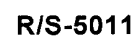
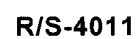
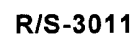
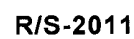
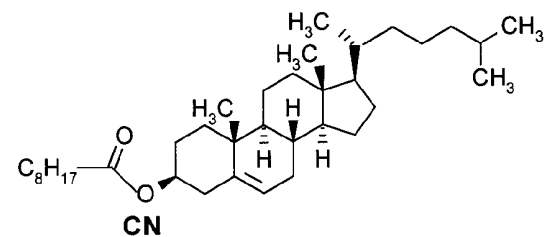
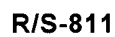
本発明の好ましい実施形態において、本発明による LC 媒体は表 A からなる化合物群より選択される 1 種類以上の化合物を含む。

【0226】

表 B に、本発明による LC 媒体に添加できる使用可能なドーパントを示す。

【0227】

＜表B＞



LC媒体は、好ましくは0～10質量%、特に0.01～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%のドーパントを含む。LC媒体は、好ましくは、表Bからなる化合物群より選択される1種類以上のドーパントを含む。

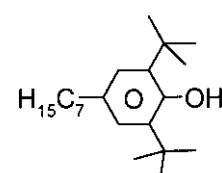
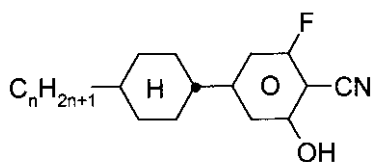
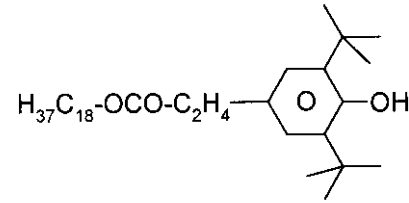
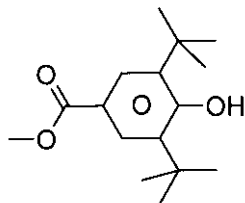
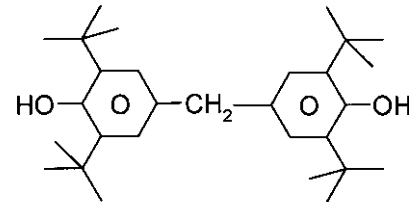
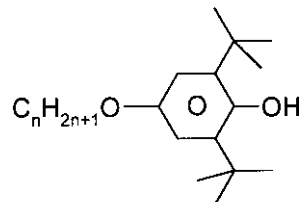
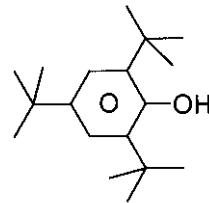
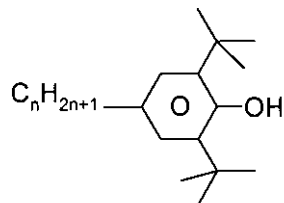
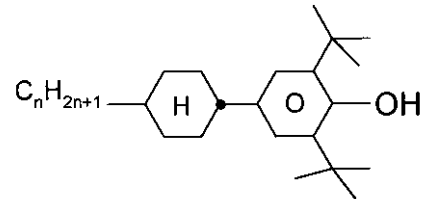
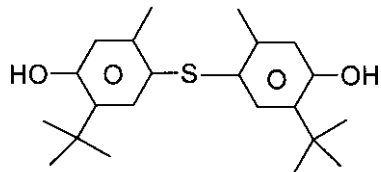
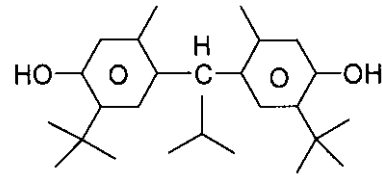
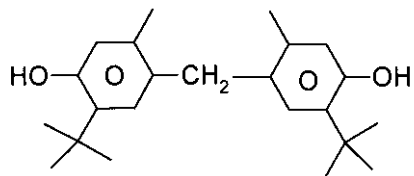
【0229】

表Cに、本発明によるLC媒体に添加できる使用可能な安定剤を示す（nは、ここで、1～12の整数を表す）。

【0230】

【表6】

<表C>



10

20

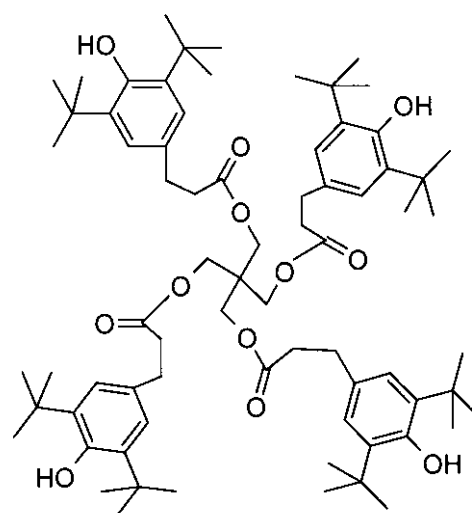
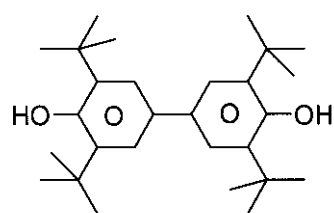
30

40

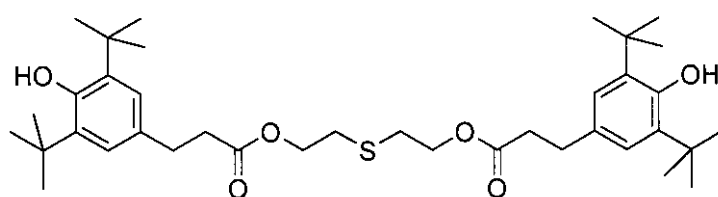
50

【0231】

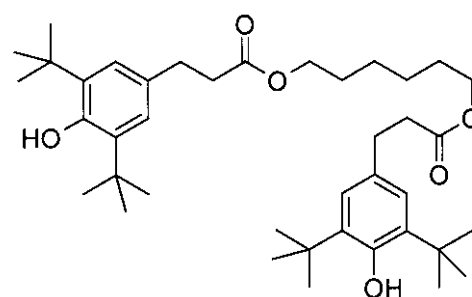
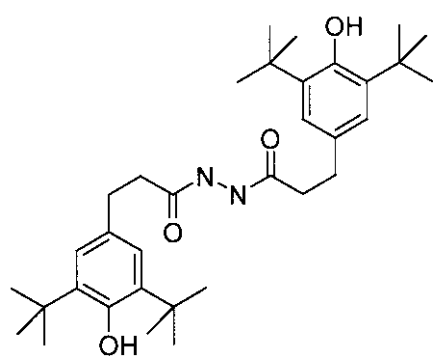
【表7】



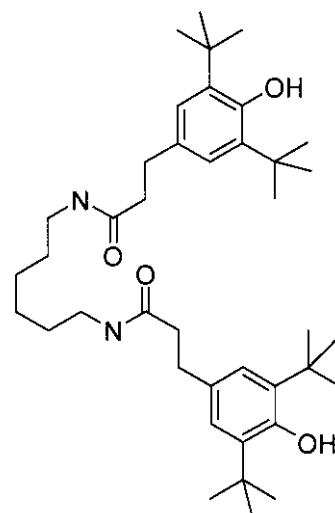
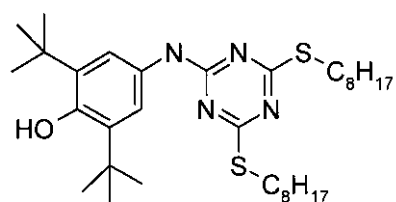
10



20



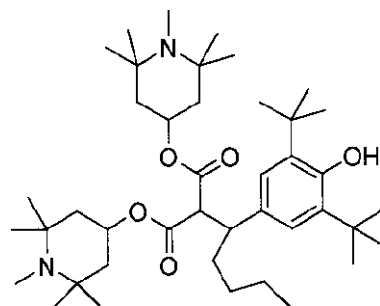
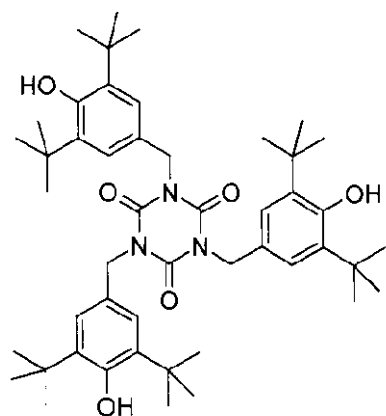
30



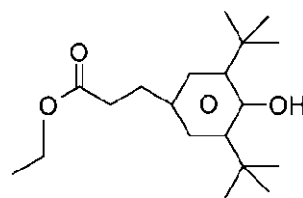
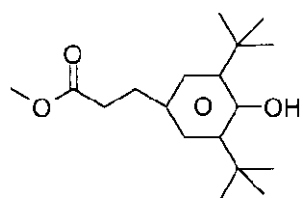
40

【0232】

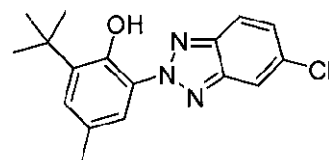
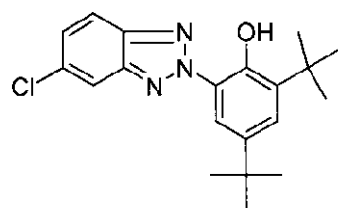
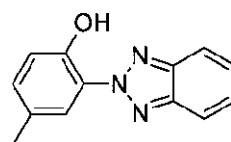
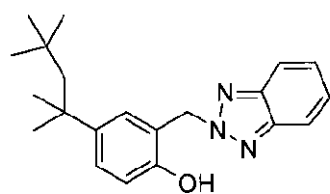
【表 8】



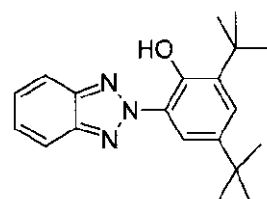
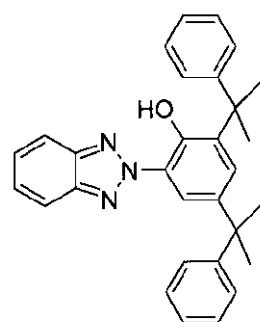
10



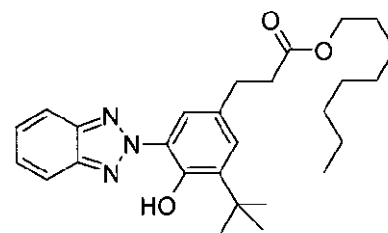
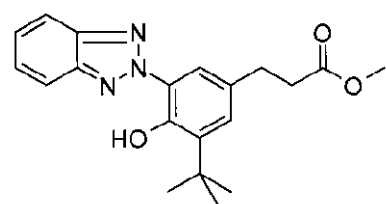
20



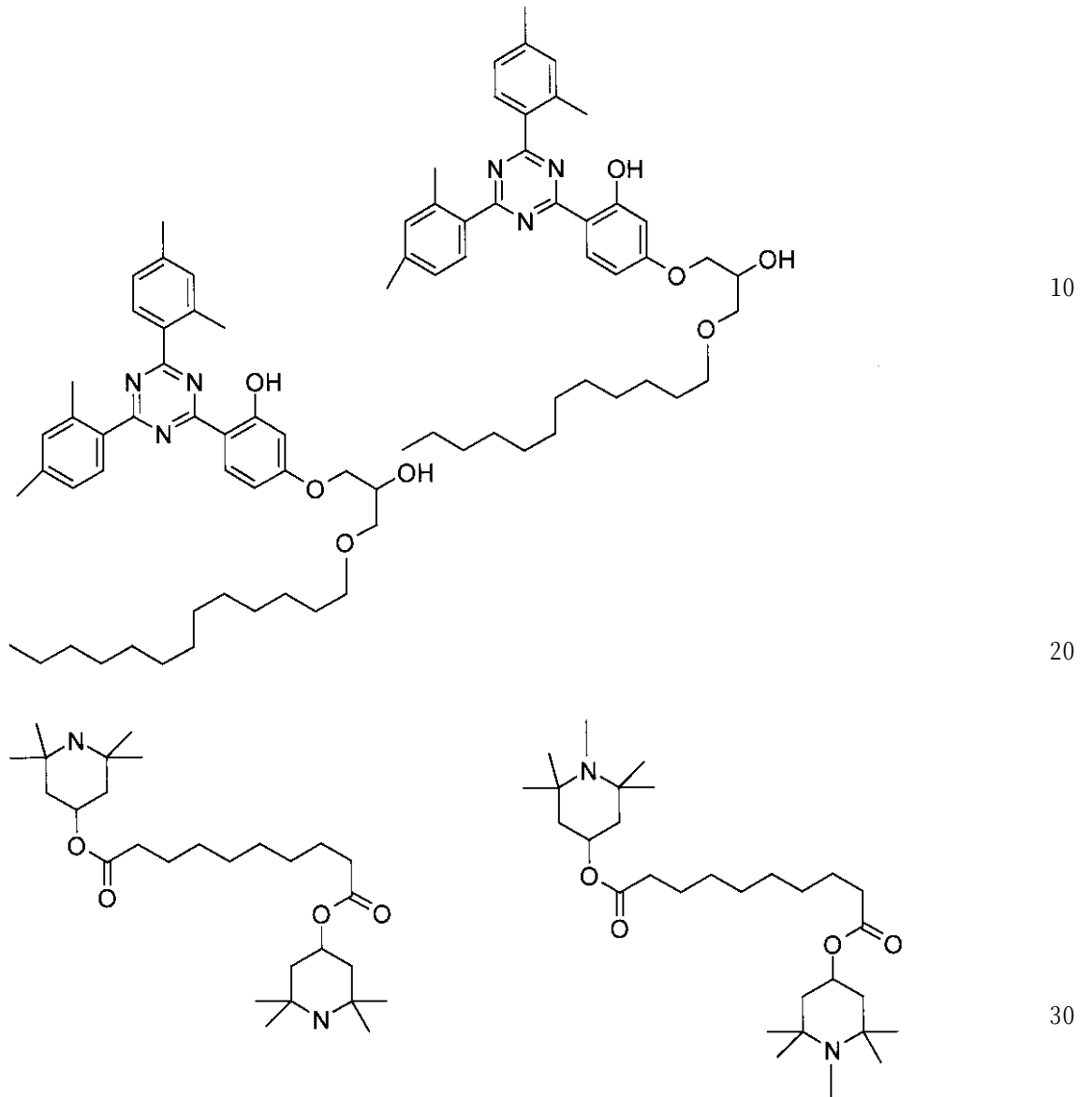
30



40



【表 9】



LC媒体は、好ましくは0～10質量%、特に0.01～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%の安定剤を含む。LC媒体は、好ましくは、表Cからなる化合物群より選択される1種類以上の安定剤を含む。

【0234】

加えて、以下の略称および記号も使用する：

V_0 は20℃における容量閾電圧 (V) であり、

n_e は20℃および589nmにおける異常光屈折率であり、

n_o は20℃および589nmにおける常光屈折率であり、

Δn は20℃および589nmにおける光学異方性であり、

$\epsilon_{\perp}$ は20℃および1kHzにおけるダイレクターに垂直な誘電率であり、

$\epsilon_{\parallel}$ は20℃および1kHzにおけるダイレクターに平行な誘電率であり、

$\Delta \epsilon$ は20℃および1kHzにおける誘電異方性であり、

$c l. p.$ 、 $T(N, I)$ は透明点 (℃) であり、

γ_1 は20℃における回転粘度 (mPa·s) であり、

K_1 は20℃における「スプレイ (splay)」変形に対する弾性定数 (pN) であり、

K_2 は20℃における「ツイスト (twist)」変形に対する弾性定数 (pN) で

40

30

50

あり、

K_3 は 20°C における「ベンド (bend)」変形に対する弾性定数 (pN) であり、

、

LTS は試験用セル中で決定される低温安定性 (相) であり、

HR_{20} は 20°C における電圧保持率 (%) であり、および

HR_{100} は 100°C における電圧保持率 (%) である。

【0235】

他に明記されない限り本出願中の全ての濃度は質量%で示されており、溶媒を含まない対応する混合物全体に関する。

【0236】

10

他に明記されない限り、例えば、融点 $T(C, N)$ 、スメクチック (S) からネマチック (N) 相への転移 $T(S, N)$ および透明点 $T(N, I)$ などの本出願中で示される全ての温度の値は摂氏度 ($^\circ\text{C}$) で示される。 $M.p.$ は融点を表し、 $cl.p.$ は透明点である。更に、C は結晶状態、N はネマチック相、S はスメクチック相、I は等方相である。これらの記号の間のデータは、転移温度を表す。

【0237】

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従って決定されるか決定され、それぞれの場合で他に明らかに示さない限り温度は 20°C が適用され、 Δn は 589nm で決定され、 $\Delta \varepsilon$ は 1kHz で決定される。

【0238】

20

本発明において、用語「閾電圧」は、他に明らかに示されない限り、フレデリックス閾値としても知られる容量閾値 (V_0) に関する。例において、一般的に通常であるが、10% 相対コントラストに対する光学的閾値 (V_{10}) も示される場合がある。

【0239】

容量閾電圧の測定用に使用されるディスプレイは $4\mu\text{m}$ の間隔で離れている2枚の平坦で平行な外板と、その外板の内側の最表面上のラビングされたポリイミド配向層を有する電極層とを有しており、配向層は液晶分子のホメオトロピックエッジ配向に効果を有する。

【0240】

重合性化合物は、所定の時間のUV照射により、同時に電圧をディスプレイに印加 (通常、 $10\text{V} \sim 30\text{V}$ の交流、 1kHz) した状態にてディスプレイ中で重合される。例において他に示されない限り、 $28\text{mW}/\text{cm}^2$ の水銀蒸気ランプを使用し、 365nm 帯域通過フィルターが装着された標準的なUVメーター (Ushio UNIメーター) を使用して強度を測定する。

30

【0241】

チルト角は、回転結晶実験 (Autronic-Melchers TBA-105) によって決定される。ここで、小さい値 (即ち、角度 90° から大きく外れている) が大きなチルトに対応する。

【0242】

HR値は次の通り測定する： 0.3% の重合性単量体化合物をLCホスト混合物に添加し、生じる混合物をTN-VHR試験用セル (90° でラビング済み、TNポリイミド配向層、層厚 d は約 $4\mu\text{m}$) に導入する。2時間のUV曝露 (日照試験) の前後において、 100°C で5分後に、 1V 、 60Hz 、 $64\mu\text{s}$ パルスにてHR値を決定する (測定装置：Autronic-Melchers VHRM-105)。

40

【実施例】

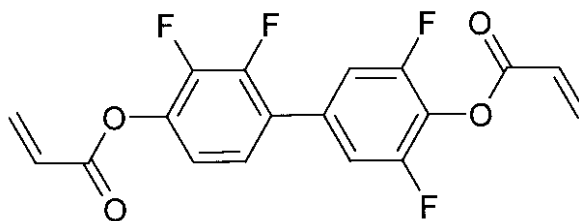
【0243】

<例1>

スキーム1および3に従い、化合物 (A) を調製する。

【0244】

【化 7 3】



(A)

C 163 I

10

<工程 a)>

最初に 7.6 g の 2, 3-ジフルオロフェノール (1) を 400 ml のジクロロメタン中に室温 (RT) において攪拌しながら窒素雰囲気下で導入し、99 ml のトリエチルアミンおよび 3.5 g の 4-ジメチルアミノピリジンを加え、ドライアイス／アルコール浴を用いて反応混合物を -15°C まで冷却する。この温度で 100 ml のジクロロメタン中の 100 g のジメチル-tert-ブチルクロシランの溶液を、温度が 0°C を超えて上昇しない速度で滴下により加える (懸濁液が生じる)。引続いて冷浴を取除き、攪拌を一晩続ける。沈殿する塩化アンモニウムを吸引濾過で取除き、500 ml の水を反応混合物に加え、分液漏斗に移して震盪し、水相を取除き、混合物をメチルtert-ブチル (MTB) エーテルで 2 回抽出する。有機相を合わせて水で 2 回および塩化ナトリウム溶液で 1 回洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、濾過およびエバポレートして、147.1 g の黄色液体 (2) を得る。

20

【0245】

<工程 b)>

最初に 142.5 g の tert-ブチル- (2, 3-ジフルオロフェノキシ) ジメチルシラン (2) を 4 リッターの 4 つ口容器中の 800 ml の THF 中に導入し、 -70°C まで窒素下で冷却する。次いで 320.8 ml のヘキサン中 1.6 M の BuLi を -70°C で滴下により加え、攪拌を 45 分間続け、最後に 57 ml のホウ酸トリメチルを -70°C で滴下により加え、その間に白色の沈殿が析出する。滴下による添加を完了し、攪拌を -70°C で更に 30 分続け、次いで反応物を放置して室温まで冷却し、その間、白色の沈殿は約 10°C で完全に溶解し、実質的に無色透明な溶液が形成される。120 ml の脱イオン水を使用して混合物を加水分解し、240 ml の準濃塩酸を使用して pH を 6 に調整する。有機相を分離し水で震盪して洗浄し、ロータリーエバポレーター中で乾燥および蒸発させる。得られる茶色の塊にヘキサン (塊に対して約 1 : 2 の量) を加え、 0°C で攪拌して抽出し、減圧濾過および乾燥して、60.3 g のベージュ色の粉体 (3) を得る。

30

【0246】

<工程 c)>

20.2 g の 2, 3-ジフルオロ-4-tert-ブチルジメチルシロキシフェニルボロン酸 (3)、21.2 g の 4-ブロモ-2, 6-ジフルオロフェノール (4)、21.5 ml のメタホウ酸ナトリウム八水和物、2.2 g の塩化ビス (トリフェニルホスフィノ) パラジウム (II)、0.13 g の水酸化ヒドラジニウムおよび 200 ml の THF を室温で混合し、還流するまで加熱し、還流下で一晩攪拌する。脱イオン水を反応混合物に引続き加え、放置して室温まで冷却する。MTB エーテルを加え、水相を MTB エーテルで抽出し、有機相を合わせて Na_2SO_4 上で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。茶色の塊をヘプタン／酢酸エチル 1 : 1 でフリットを通して濾過し、対応する画分をロータリーエバポレーター中で蒸発させ、27.1 g の白色結晶 (5) を得る。

40

50

【0247】

<工程g>

最初に13.5gの2,3,3',5'-テトラフルオロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(5)および8.75mlのクロプロピオニルクロリドを70mlのジクロロメタン中に導入し、30mlのトリエチルアミンを20℃(氷冷)で滴下により加え、室温において攪拌を一晩続ける。反応混合物を300mlの水に投入し、塩酸を使用して反応混合物のpHを2に調整し、次いで相を分離する。引き続き、混合物をCH₂Cl₂で2回抽出し、有機相を水で2回抽出し、Na₂SO₄上で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。n-ヘプタン：酢酸エチル3：1でクロマトグラフィーを行い、酢酸エチルより再結晶して、2.1gの白色結晶を得る。

10

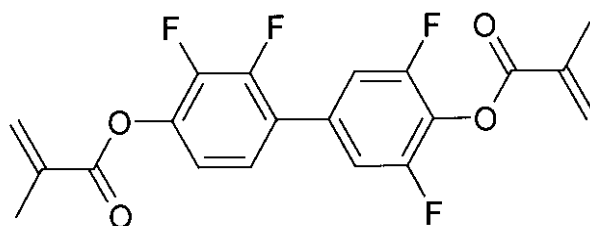
【0248】

<例2>

例1の工程a)～c)に従って得られるジオール(5)より、スキーム3に従い化合物(B)を調製する。

【0249】

【化74】



20

(B)

C 102 I

<工程h>

最初に13.5gの2,3,3',5'-テトラフルオロ-4',4'-ジヒドロキシビフェニル(5)、9.1mlのメタクリル酸および0.42gのジメチルアミノピリジンを350mlのトルエンに導入する。100mlのTHF中23.1gのDCC溶液を最高10℃で滴下により加え、混合物を一晩攪拌する。翌日、0.65gのシュウ酸二水和物を加え、攪拌を室温で1時間続ける。混合物を吸引濾過し、トルエンで洗浄し、ロータリーエバポレーター中で蒸発させる。得られる淡黄色の結晶を、n-ヘプタン：酢酸エチル2：1でシリカゲルカラムに通す。次いで、得られる白色結晶を200mlの熱ヘプタンより250mlのザイツフィルターおよびセライトを通し、室温で再結晶し、吸引濾過し、真空乾燥室中で乾燥させる。メタノールからの再結晶を繰返し、6.4gの白色結晶を得る。

30

【0250】

<例3：混合物例>

ネマチックLCホスト混合物N1を以下の通り調合する。

【0251】

40

【表 10】

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%	$\varepsilon_{\parallel}$	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 2 からの重合性単量体化合物 B を 0.3% にて LC 混合物 N1 に加え、得られる混合物を VA-e/o 試験用セル (90° でラビング、VA-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、28 mW/cm² の強度を有する UV 光をセルに 20 分照射し、単量体化合物を重合させる。

20

【0252】

第 2 の実験では、0.006% の光開始剤 Irgacure 651 を更に LC/単量体混合物に加え、曝露時間を 2 分に短縮する。UV 照射の前後において、回転結晶実験 (Autronic-Melchers TBA-105) によってチルト角を決定する。結果を表 1 に示す。

【0253】

【表 11】

<表 1>

30

単量体	開始剤	UV 前のチルト	UV 後のチルト
(B)	使用せず	89.9°	86.9°
(B)	使用	89.9°	86.0°

表 1 より証明される通り、本発明による化合物 B で重合した後において、顕著な大きいチルト (即ち、小さいチルト角) を達成できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 9 K 19/12 (2006.01) C 0 9 K 19/12
 C 0 9 K 19/14 (2006.01) C 0 9 K 19/14
 C 0 9 K 19/16 (2006.01) C 0 9 K 19/16
 C 0 9 K 19/20 (2006.01) C 0 9 K 19/20
 C 0 9 K 19/34 (2006.01) C 0 9 K 19/34

(74)代理人 100129610

弁理士 小野 暁子

(72)発明者 マチアス ブレマー

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 5 ダルムシュタット シェップ アレー 5 1

(72)発明者 アヒム ゲッツ

ドイツ連邦共和国 6 4 6 6 5 アルスバッハーヘーンライン カルローミーレンドルフ シュト
 ラーセ 1 4

(72)発明者 ステファン デロー

ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 7 グリースハイム ヴィリーーブランドーアレー 5 7

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特表平06-500343 (JP, A)
 独国特許出願公開第04434976 (DE, A1)
 特開2007-308483 (JP, A)
 特開2007-126449 (JP, A)
 独国特許出願公開第19748109 (DE, A1)
 特開平06-040988 (JP, A)
 特開2001-254080 (JP, A)
 特開平10-114693 (JP, A)
 特開2005-290074 (JP, A)
 国際公開第2008/090780 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 6 9 / 0 1 7

C 0 7 C 6 9 / 5 4

C 0 9 K 1 9 / 1 2

C A p l u s (STN)

R E G I S T R Y (STN)