

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-281223

(P2005-281223A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 69/75
C07C 69/757
C08F 20/10
C08F 22/40
C08G 65/08

F 1

C07C 69/75
C07C 69/757
C07C 69/75
C07C 69/757
C08F 20/10

テーマコード(参考)

A 2H049
C 2H091
C 4H006
Z 4H027
4J005

審査請求 未請求 請求項の数 32 O L (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-98682 (P2004-98682)

(22) 出願日

平成16年3月30日 (2004.3.30)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(71) 出願人 596032100

チッソ石油化学株式会社
東京都中央区勝どき三丁目13番1号

(72) 発明者 青木 良夫

埼玉県さいたま市桜区下大久保640番地
大久保宿舎302号室

(72) 発明者 加藤 孝

千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ
石油化学株式会社五井研究所内F ターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA42 BC22
2H091 FA02Y FA08X FA11X FA12X FB04
LA30

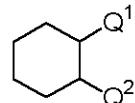
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 2-シクロヘキシレン環を有する光学活性化合物、液晶組成物、液晶表示素子、成形体

(57) 【要約】

【課題】 螺旋ピッチをコントロールすることができ、且つ、螺旋誘起力の大きな光学活性化合物を用いた液晶組成物、それを用いた液晶表示素子、その様な光学活性化合物を含む組成物の重合体、その重合体を用いた偏光板、N型c-プレート等の光学補償板、配向膜、カラーフィルター、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、偽造防止装置等の提供。

【解決手段】 下記の式(1)で表される光学活性化合物。



(1)

10

- Z - (A - Z) r - Y - R^a (T1)- Z - (A - Z) r - R^b (T2)

ここで、Q¹及びQ²は、式(T1)または(T2)で表わされる基であり、Z及びYは連結基であり、Aは環状基であり、R^aは重合性基であり、R^bは1価の基であり、rは1から5の整数である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

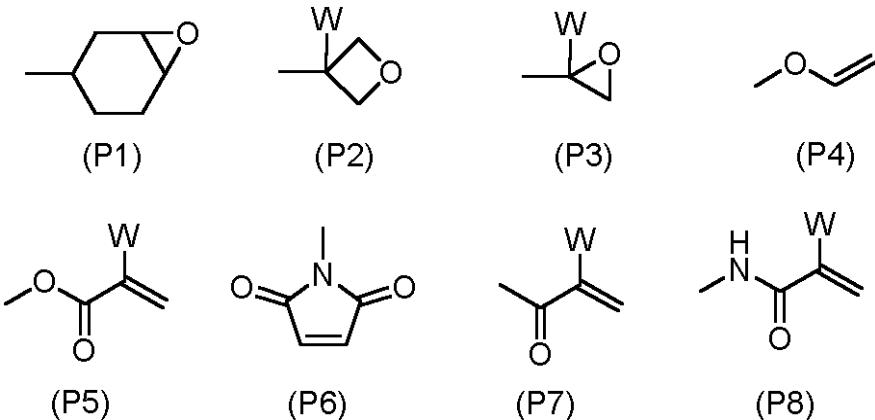
【請求項 1】

下記の式(1)で表される光学活性化合物。



- Z - (A - Z) r - Y - R^a (T 1)
 - Z - (A - Z) r - R^b (T 2)

10



20

30

40

ここで、Q¹及びQ²は独立して、式(T 1)または(T 2)で表される基であり；R^aは式(P 1)～(P 8)で表される何れかの重合性基であり、Wは独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のフルオロアルキルであり；R^bは水素、ハロゲン、- CN、または炭素数1～10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の- CH₂- は- O- 、- S- 、- CO- 、- CH=CH- 、若しくは- C=C- で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲン若しくはCNで置き換えられてもよく；Aは独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイルまたはテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり、これらの環において任意の- CH₂- は- O- で置き換えられてもよく、任意の- CH= は- N= で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1～5のアルキル若しくは炭素数1～5のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；Zは独立して、単結合または炭素数1～20を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の- CH₂- は、- O- 、- CO- 、- COO- 、- OCO- 、- CH=CH- 、- CF=CF- 若しくは- C=C- で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；Yは独立して、単結合または炭素数1～20のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の- CH₂- は- O- 、- S- 、- COO- 、若しくは- OCO- で置き換えられてもよく；rは1～5の整数である。

【請求項 2】

Aは独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、これらの環において任意の- CH₂- は- O- で置き換えられてもよく、任意の- CH= は- N= で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1～5のアルキル若しくは炭素数1～5のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよい請求項1に記載の光学活性化合物。

【請求項 3】

Zは独立して、単結合または炭素数1～20を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の- CH₂- は、- O- 、- CO- 、- COO- 若しくは- OCO- で置き

50

換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい請求項1または2に記載の光学活性化合物。

【請求項4】

Yは独立して、単結合または炭素数1～20のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-COO-、若しくは-OOC-で置き換えられてもよい請求項1～3の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項5】

rが1である請求項1～4の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項6】

rが2である請求項1～4の何れか1項に記載の光学活性化合物。

10

【請求項7】

rが3である請求項1～4の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項8】

Q¹及びQ²が独立して、式(T1)で表される基の何れかである請求項1～7の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項9】

R^aが式(P2)～(P6)で表される基の何れかである請求項1～8の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項10】

Wが水素、フッ素、塩素、メチル、エチルまたはトリフルオロメチルである請求項1～9の何れか1項に記載の光学活性化合物。

20

【請求項11】

Q¹及びQ²が独立して、式(T2)で表される基の何れかである請求項1～7の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項12】

R^bが水素、フッ素、塩素、-CNまたは炭素数1～10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-CO-若しくは-CH=CH-で置き換えられてもよく、そして任意の水素は-F若しくは-CNで置き換えられてもよい請求項1～7および請求項11の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【請求項13】

少なくとも2つの化合物を含有し、少なくとも1つの化合物が請求項1～12の何れか1項に記載の化合物である液晶組成物。

30

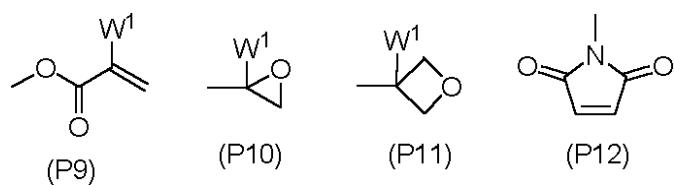
【請求項14】

請求項1～12の何れか1項に記載の化合物から選択された化合物が3～90重量%であり、その他の化合物として、式(M1)及び(M2)で表される化合物から選択された少なくとも1つの化合物を10～97重量%含有する化合物である請求項13に記載の液晶組成物。

R^c-X^a-(A^a-Z^a)_s-A^a-X^a-P¹ (M1)

P¹-X^a-(A^a-Z^a)_s-A^a-X^a-P¹ (M2)

40



ここで、P¹は、式(P9)～(P12)で表される基の何れかであり；W¹は、水素、ハロゲン、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のフルオロアルキルであり；R^cは、水素、フッ素、塩素、-CNまたは炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて、任意の-CH₂-は、-O-、-COO-、若しくは-OOC-で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；A^aは独立して、1,4

50

- シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキセニレン、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、またはフルオレン-2,7-ジイルであるが、任意の水素はハロゲン、炭素数1~3のアルキル、若しくは炭素数1~3のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく； X^a は独立して、単結合、または炭素数1~20のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の-CH₂-は、-O-、-COO-若しくはOCO-で置き換えられてもよく； Z^a は独立して、単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C-C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂COO-、-COOCH₂CH₂-、-CH=CHCOO-、または-OOCCH=CH-であり； s は独立して、1~3の整数である。

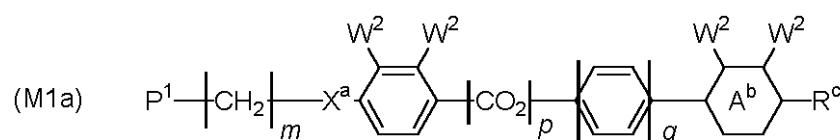
10

【請求項15】

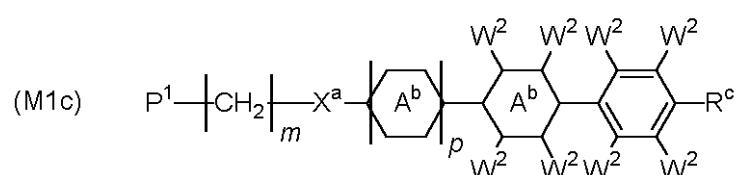
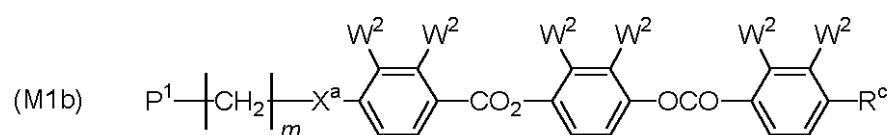
化合物の全てが重合性化合物である請求項13または14に記載の液晶組成物。

【請求項16】

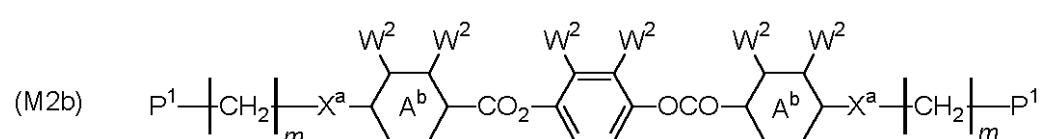
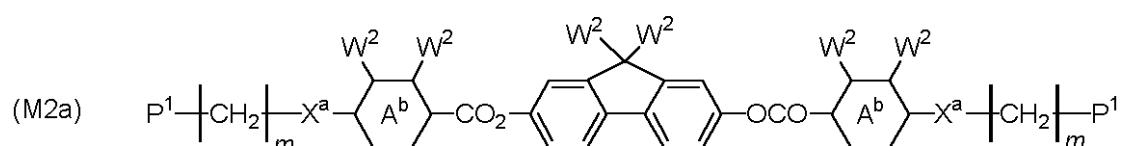
式(M1)または(M2)で表される化合物から選択された少なくとも1つの重合性化合物が、式(M1a)、(M1b)、(M1c)、(M2a)、(M2b)、または(M2c)で表される化合物である請求項14に記載の液晶組成物。



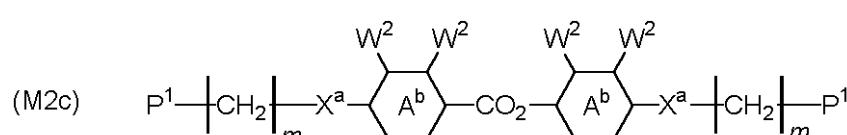
20



30



40



ここで、 P^1 は独立して、式(P9)~(P12)で表される基であり； R^c は独立して、水素、フッ素、塩素、-CNまたは炭素数1~20のアルキルであり、このアルキルにおいて、任意の-CH₂-は、-O-、-COO-、若しくはOCO-で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； A^b は独立して、1,4-シクロヘキシレン、または1,4-フェニレンであり； W^2 は独立してハロゲン、炭素数1~3のアルキル、または炭素数1~3のハロゲン化アルキルであり； X^a は独立して単結合、炭素数1~20のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の-CH₂-は、-O-

50

- - C O O - または - O C O - で置き換えられてもよく； p および q は独立して、 0 または 1 であり、 m は 0 ~ 5 の整数である。

【請求項 17】

請求項 13 ~ 16 の何れか 1 項に記載の組成物を重合することで得られる重合体。

【請求項 18】

重量平均分子量が 500 ~ 1,000,000 である請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 19】

重量平均分子量が 1,000 ~ 500,000 である請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 20】

請求項 13 ~ 16 の何れか 1 項に記載の組成物を配向させた後、 電磁波の照射により液晶 10 の配向を固定化した光学異方性を有する成形体。

【請求項 21】

固定化した液晶の配向がツイスト配向である請求項 20 に記載の成形体。

【請求項 22】

請求項 20 または請求項 21 に記載の成形体からなる光学素子。

【請求項 23】

波長 350 ~ 750 nm のうち、 一部またはすべての領域の光を選択的に反射する可視光域にて円偏光二色性を示す請求項 22 に記載の光学素子。

【請求項 24】

波長 100 ~ 350 nm の紫外光域にて円偏光二色性を示す請求項 22 に記載の光学素子 20 。

【請求項 25】

請求項 17 ~ 19 に記載の重合体、 請求項 20 及び 21 に記載の成形体および請求項 22 ~ 24 に記載の光学素子から選択された少なくとも 1 つを含む液晶表示素子。

【請求項 26】

化合物の全てが非重合性化合物である請求項 13 に記載の液晶組成物。

【請求項 27】

0.1 ~ 20 重量 % の請求項 1 ~ 7 および請求項 11 ~ 12 の何れか 1 項に記載の化合物の少なくとも 1 つと、 80 ~ 99.9 重量 % の式 (M3) で表される化合物から選択される少なくとも 1 つの化合物とを含有する請求項 26 に記載の液晶組成物。

R^d - (A^c - Z^b) n - R^d (M3)

ここで、 R^d は、 水素、 ハロゲン、 - C C - C N 、 - C N または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、 このアルキルにおいて任意の - C H₂ - は、 - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - C H = C H - 、 - C F = C F - 、 - C C - 、 若しくは SiH₂ - で置き換えられてもよく、 そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； A^c は独立して、 1,4-シクロヘキシレン、 1,4-シクロヘキセニレン、 1,4-フェニレン、 デカヒドロナフタレン - 2,6-ジイル、 1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン - 2,6-ジイル、 またはナフタレン - 2,6-ジイルであり、 これらの環において任意の - C H₂ - は、 - O - 、 - S - 、 - C O - 、 若しくは SiH₂ - で置き換えられてもよく、 任意の - C H₂ C H₂ - は - C H = C H - で置き換えられてもよく、 1,4-フェニレンにおいて任意の - C H = は - N = で置き換えられてもよく、 そしてこれらの環において任意の水素はハロゲン、 - C F₃ 、 - C H F₂ 、 - C H₂ F 、 - O C F₃ 、 - O C H F₂ 、 若しくは O C H₂ F で置き換えられてもよく； Z^b は独立して、 単結合または炭素数 1 ~ 4 のアルキレン 40 であり、 このアルキレンにおいて任意の - C H₂ - は - O - 、 - S - 、 - C H = C H - 、 - C F = C F - 、 - C C - 、 - C O - 、 若しくは SiH₂ - で置き換えられてもよく、 そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； そして n は 2, 3 または 4 である。

【請求項 28】

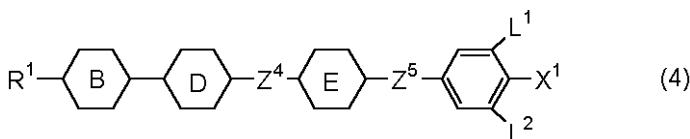
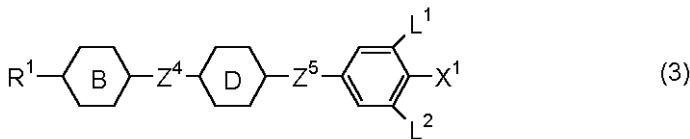
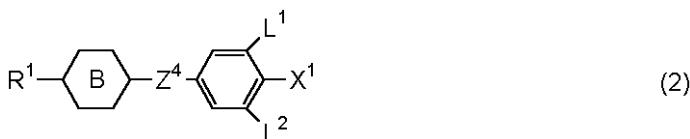
式 (M3) で表される化合物から選択された少なくとも 1 つの化合物が式 (2) 、 (3) または (4) で表される化合物である請求項 27 に記載の液晶組成物。

10

30

40

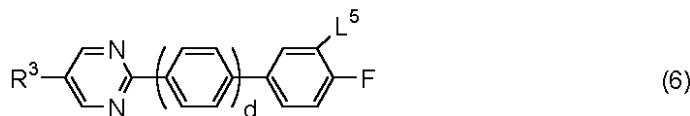
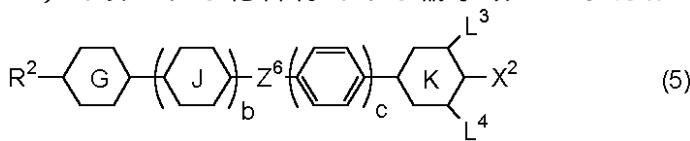
50



ここで、R¹は独立して、炭素数1～10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-C H₂-は-O-または-C H=C H-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；X¹は独立して、フッ素、塩素、-O C F₃、-O C H F₂、-C F₃、-C H F₂、-C H₂ F、-O C F₂ C H F₂、または-O C F₂ C H F C F₃であり；環Bおよび環Dは独立して1,4-シクロヘキシレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイルまたは任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレンであり、環Eは1,4-シクロヘキシレンまたは任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレンであり；Z⁴およびZ⁵は独立して、-(C H₂)₂-、-(C H₂)₄-、-C O O-、-C F₂ O-、-O C F₂-、-C H=C H-、または単結合であり；そしてL¹およびL²は独立して、水素またはフッ素である。

【請求項29】

式(M3)で表される化合物から選択された少なくとも1つの化合物が式(5)または(6)で表される化合物である請求項27または28に記載の液晶組成物。

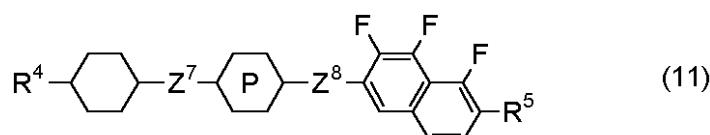
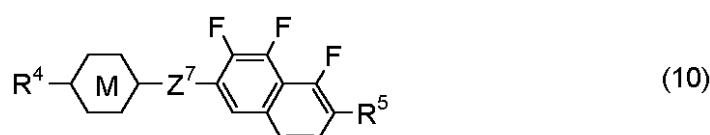
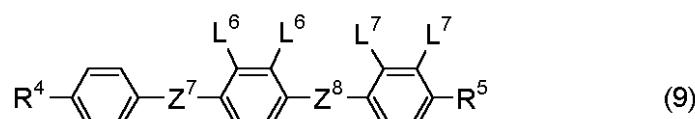
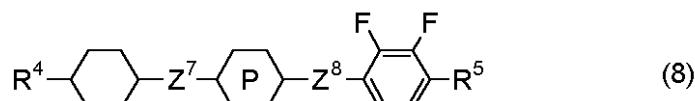
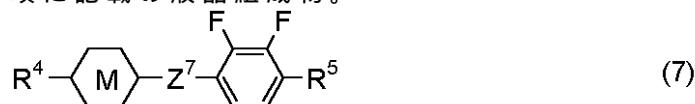


ここで、R²およびR³は独立して炭素数1～10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-C H₂-は-O-または-C H=C H-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；X²は-C Nまたは-C C-C Nであり；環Gは1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；環Jは1,4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2,5-ジイルまたは任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレンであり；環Kは1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり；Z⁶は-(C H₂)₂-、-C O O-、-C F₂ O-、-O C F₂-、または単結合であり；L³、L⁴およびL⁵は独立して、水素またはフッ素であり；そしてb、cおよびdは独立して0または1である。

【請求項30】

式(M3)で表される化合物から選択された少なくとも1つの化合物が式(7)、(8)

、(9)、(10)または(11)で表された化合物である請求項27~29の何れか1項に記載の液晶組成物。



ここで、 R^4 および R^5 は独立して炭素数1~10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして R^5 は独立して、フッ素であってもよく；環 M および環 P は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンまたはデカヒドロ-2,6-ナフチレンであり； Z^7 および Z^8 は独立して、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ または単結合であり；そして L^6 および L^7 は独立して水素またはフッ素であるが、 L^6 と L^7 の少なくとも一つはフッ素である。

10

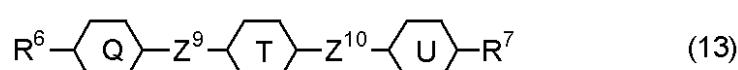
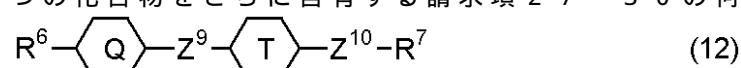
20

30

40

【請求項31】

式(12)、(13)および(14)で表される化合物の群から選択された少なくとも一つの化合物をさらに含有する請求項27~30の何れか1項に記載の液晶組成物。



ここで、 R^6 および R^7 は独立して、炭素数1~10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；環 Q 、環 T および環 U は独立して、1,4-シクロヘキシレン、ピリミジン-2、5-ジイル、または任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレンであり；そして Z^9 および Z^{10} は独立して $-\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または単結合である。

50

【請求項32】

請求項27~31の何れか1項に記載の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1,2-シクロヘキサン環を有する光学活性化合物、それを含む液晶組成物、液晶表示素子、それら液晶組成物を重合することで製造できる光学異方性を有する成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光学異方性を有する成形体は、重合性の液晶性化合物が利用されている（特許文献1～3参照）。これらは液晶状態で光学異方性を有し、重合することで光学異方性が固定化される。成形体に必要な光学的特性は目的により異なるので、目的にあった化合物が必要である。また、化合物を最適化する際、前記の異方性に加えて、重合性、重合体の物理的・化学的な特性も要求を満足する必要がある。この特性は、化合物の重合速度、重合度、重合体の透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水性、ガス透過性、融点、ガラス転移点、透明点、耐熱性、耐薬品性などである。

【0003】

また、非重合性の液晶組成物は液晶表示素子に利用され、組成物は多くの化合物を混合して調製される。したがって、化合物は他の化合物とよく混和する必要がある。また、素子を冰点下の温度で使うこともあるので、低い温度で良好な相溶性を有する化合物が好ましい。高い透明点または液晶相の低い下限温度を有する化合物は、組成物におけるネマチック相の広い温度範囲に寄与する。好ましい組成物は、小さな粘度と素子のモードに適した光学異方性を有する。化合物の大きな誘電率異方性は、組成物の低いしきい値電圧に寄与する。このような組成物によって、使用できる温度範囲が広い、応答時間が短い、コントラスト比が大きい、駆動電圧が小さい、消費電力が小さい、電圧保持率が大きいなどの特性を有する素子を得ることができる。

【0004】

光学活性化合物を液晶組成物に添加することで螺旋構造が誘起される。ピッチ（p）は光学活性化合物の添加量（濃度c）と螺旋誘起力（Helical Twisting Power、HTP）に依存する。 $p = HTP^{-1} \times c^{-1}$ 。螺旋構造を持つ液晶組成物は様々な用途に利用できる。例えば、PC（相転移、Phase Change）表示素子、ゲスト・ホスト表示素子、TN表示素子、STN表示素子、SSCT（Surface Stabilized Cholesteric Texture）表示素子、PST（Polymer Stabilized Cholesteric Texture）表示素子、N型c-プレート（ネガティブc-プレート）である。

【0005】

いずれの用途においても、粘度、相溶性、比抵抗値等、他の諸物性に悪影響が及ばない様に、光学活性化合物の添加量を最小限にすることが適当である。その為に、HTPの大きな光学活性化合物が求められる。また、光学活性化合物は通常液晶組成物に対する溶解度が低く、添加量を大きくする事は困難であり、HTPの大きな光学活性化合物が求められる。

【0006】

偏光板、N型c-プレート等の光学補償板、配向膜、カラーフィルター、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、偽造防止装置へ応用する場合、光学異方性を有する成形体を活用する。重合体の重合度、透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水性、ガス透過性、融点、ガラス転移点、透明点、耐熱性、耐薬品性などに優れた成形体が求められる。また、光学活性化合物を含む液晶組成物は重合速度において優れている必要がある。

【0007】

【特許文献1】特開平7-17910号公報

【特許文献2】特開平8-3111号公報

【特許文献3】特開平9-316032号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の第一の目的は、HTPが大きく、他の液晶化合物との溶解性に優れ、1,2-シクロヘキサン環を有する光学活性化合物、およびこの化合物を含有する液晶組成物および液晶表示素子を提供することである。第二の目的は、透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水性、ガス透過性、融点、ガラス転移点、透明点、耐熱性、耐薬品性などの特性に優れた重合体、およびこの重合体から製造した光学異方性を有する成形体を提供することである。第三の目的は、この重合体を含有する偏光板、光学補償板、配向膜、カラーフィルター、ホログラフ素子、液晶表示素子、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、偽造防止装置、非線形光学素子、光学記憶素子を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の問題を解決すべく検討した結果、本発明の1,2-シクロヘキサン環を有する光学活性化合物が、HTPが大きく、他の化合物との相溶性が優れていることを見出した。また本発明の化合物を含む液晶組成物は、良好な液晶相温度範囲、螺旋状配向性を示し、さらに構成要素として重合性化合物が含まれている場合、重合性、塗布性に優れており、その重合体は反射型偏光板、位相差板やN型c-プレートなどの光学補償薄膜として優れ、非重合性液晶との組成物は広範囲な液晶相温度範囲および適度な螺旋ピッチを有し、液晶表示素子用途に優れていることを見出し本発明を完成した。本発明は下記の[1]～[32]項より構成される。

20

【0010】

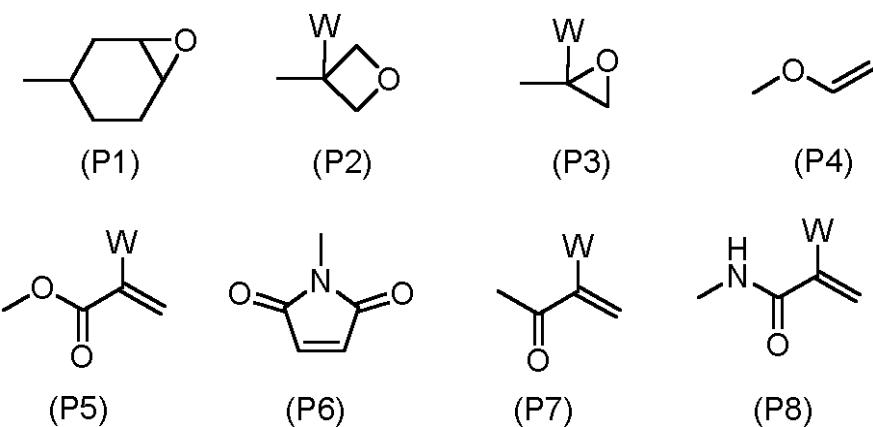
[1] 下記の式(1)で表される光学活性化合物。



30

-Z-(A-Z)r-Y-R^a (T1)

-Z-(A-Z)r-R^b (T2)



40

【0011】

ここで、Q¹及びQ²は独立して、式(T1)または(T2)で表される基であり；R^aは式(P1)～(P8)で表される何れかの重合性基であり、Wは独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のフルオロアルキルであり；R^bは水素、ハロゲン、-CN、または炭素数1～10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-CO-、-CH=CH-、若しくはC-C-で置き

50

換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲン若しくはCNで置き換えられてもよく；Aは独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイルまたはテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり、これらの環において任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、任意の-CH=は-N=で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1~5のアルキル若しくは炭素数1~5のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；Zは独立して、単結合または炭素数1~20を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-若しくは-C=C-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；Yは独立して、単結合または炭素数1~20のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-COO-、若しくは-OCO-で置き換えられてもよく；rは1~5の整数である。

10

【0012】

[2] Aは独立して、1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、これらの環において任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、任意の-CH=は-N=で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1~5のアルキル若しくは炭素数1~5のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよい 項1に記載の光学活性化合物。

20

【0013】

[3] Zは独立して、単結合または炭素数1~20を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-若しくは-OCO-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい 項1または2に記載の光学活性化合物。

20

【0014】

[4] Yは独立して、単結合または炭素数1~20のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-COO-、若しくは-OCO-で置き換えられてもよい 項1~3の何れか1項に記載の光学活性化合物。

30

【0015】

[5] rが1である 項1~4の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【0016】

[6] rが2である 項1~4の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【0017】

[7] rが3である 項1~4の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【0018】

[8] Q¹及びQ²が独立して、式(T1)で表される基の何れかである 項1~7の何れか1項に記載の光学活性化合物。

40

【0019】

[9] R^aが式(P2)~(P6)で表される基の何れかである 項1~8の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【0020】

[10] Wが水素、フッ素、塩素、メチル、エチルまたはトリフルオロメチルである 項1~9の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【0021】

[11] Q¹及びQ²が独立して、式(T2)で表される基の何れかである 項1~7の何れか1項に記載の光学活性化合物。

【0022】

[12] R^bが水素、フッ素、塩素、-CNまたは炭素数1~10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-CO-若しくは-CH=CH-で置き換えられてもよく、そして任意の水素は-F若しくは-CNで置き換えられてもよい 項1~7および 項11の何れか1項に記載の光学活性化合物。

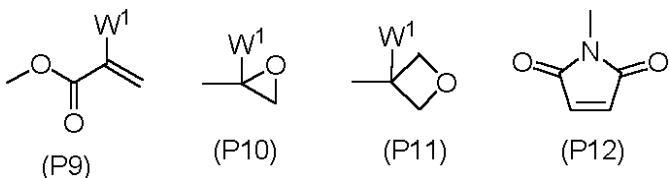
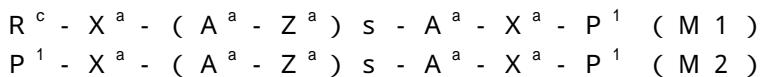
50

【 0 0 2 3 】

[13] 少なくとも 2 つの化合物を含有し、少なくとも 1 つの化合物が 項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の化合物である液晶組成物。

【 0 0 2 4 】

[1 4] 項 1 ~ 1 2 の何れか 1 項に記載の化合物から選択された化合物が 3 ~ 9 0 重量 % であり、その他の化合物として、式 (M 1) 及び (M 2) で表される化合物から選択された少なくとも 1 つの化合物を 1 0 ~ 9 7 重量 % 含有する化合物である 項 1 3 に記載の液晶組成物。



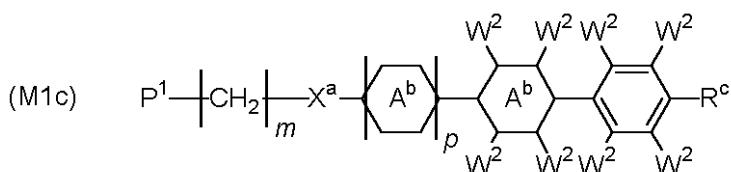
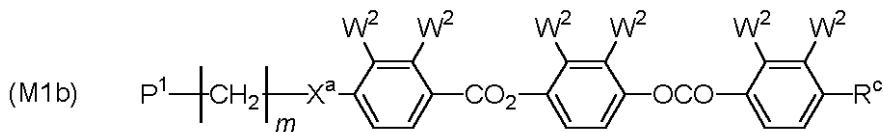
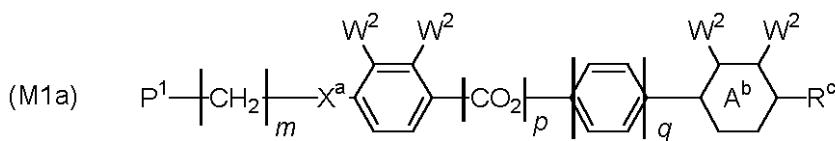
【 0 0 2 5 】

ここで、 P^1 は、式 (P9) ~ (P12) で表される基の何れかであり； W^1 は、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 3 のアルキルまたは炭素数 1 ~ 3 のフルオロアルキルであり； R^c は、水素、フッ素、塩素、-CN または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、任意の $-CH_2-$ は、-O-、-COO-、若しくは $-OCO-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； A^a は独立して、1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、1, 4-シクロヘキセニレン、ピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、またはフルオレン-2, 7-ジイルであるが、任意の水素はハロゲン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、若しくは炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく； X^a は独立して、単結合、または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は、-O-、-COO-、若しくは $OCO-$ で置き換えられてもよく； Z^a は独立して、単結合、-COO-、-OCO-、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、-C-C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-、-CH₂CH₂COO-、-COOCH₂CH₂-、-CH=CHCOO-、または $-OCOCH=CH-$ であり； s は独立して、1 ~ 3 の整数である。

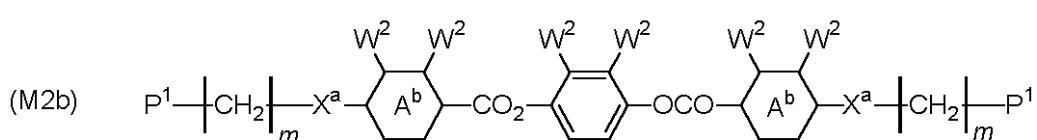
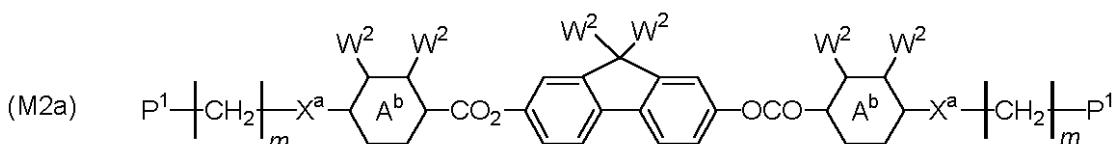
【 0 0 2 6 】

[1 5] 化合物の全てが重合性化合物である 項 1 3 または 1 4 に記載の液晶組成物。式 (M 1) または (M 2) で表される化合物から選択された少なくとも 1 つの重合性化合物が、式 (M 1 a)、(M 1 b)、(M 1 c)、(M 2 a)、(M 2 b)、または (M 2 c) で表される化合物である 項 1 4 に記載の液晶組成物。

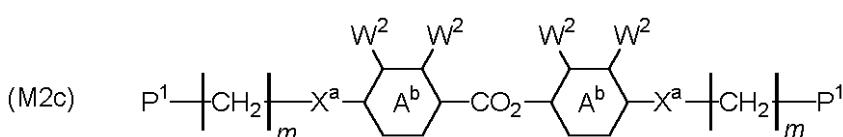
[0 0 2 7]



10



20



30

【0028】

ここで、 P^1 は独立して、式 (P9) ~ (P12) で表される基であり； R^c は独立して、水素、フッ素、塩素、-CN または炭素数 1 ~ 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、若しくは $\text{OCO}-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； A^b は独立して、1,4-シクロヘキシレン、または 1,4-フェニレンであり； W^2 は独立してハロゲン、炭素数 1 ~ 3 のアルキル、または炭素数 1 ~ 3 のハロゲン化アルキルであり； X^a は独立して単結合、炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよく； p および q は独立して、0 または 1 であり、 m は 0 ~ 5 の整数である。

【0029】

[17] 項 13 ~ 16 の何れか 1 項に記載の組成物を重合することで得られる重合体。

【0030】

[18] 重量平均分子量が 500 ~ 1,000,000 である 項 17 に記載の重合体。

【0031】

[19] 重量平均分子量が 1,000 ~ 500,000 である 項 17 に記載の重合体。

【0032】

[20] 項 13 ~ 16 の何れか 1 項に記載の組成物を配向させた後、電磁波の照射により液晶の配向を固定化した光学異方性を有する成形体。

【0033】

[21] 固定化した液晶の配向がツイスト配向である 項 20 に記載の成形体。

【0034】

[22] 項 20 または 項 21 に記載の成形体からなる光学素子。

【0035】

[23] 波長 350 ~ 750 nm のうち、一部またはすべての領域の光を選択的に反射す

40

50

る可視光域にて円偏光二色性を示す 項 2 2 に記載の光学素子。

【 0 0 3 6 】

[2 4] 波長 1 0 0 ~ 3 5 0 n m の紫外光域にて円偏光二色性を示す 項 2 2 に記載の光学素子。

【 0 0 3 7 】

[2 5] 項 1 7 ~ 1 9 に記載の重合体、 項 2 0 及び 2 1 に記載の成形体および 項 2 2 ~ 2 4 に記載の光学素子から選択された少なくとも 1 つを含む液晶表示素子。

【 0 0 3 8 】

[2 6] 化合物の全てが非重合性化合物である 項 1 3 に記載の液晶組成物。

【 0 0 3 9 】

[2 7] 0 . 1 ~ 2 0 重量 % の 項 1 ~ 7 および 項 1 1 ~ 1 2 の何れか 1 項に記載の化合物の少なくとも 1 つと、 8 0 ~ 9 9 . 9 重量 % の式 (M 3) で表される化合物から選択される少なくとも 1 つの化合物とを含有する 項 2 6 に記載の液晶組成物。

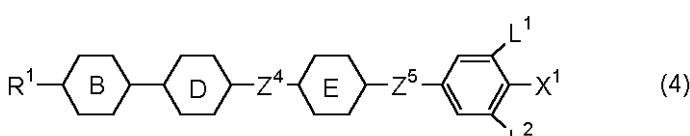
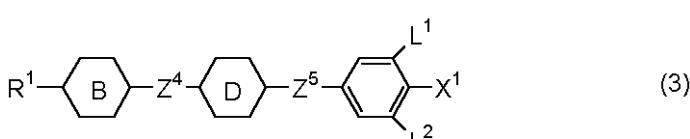
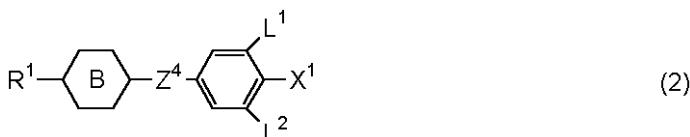
$R^d - (A^c - Z^b)_n - R^d$ (M 3)

【 0 0 4 0 】

ここで、 R^d は、 水素、 ハロゲン、 - C C - C N 、 - C N または炭素数 1 ~ 2 0 のアルキルであり、 このアルキルにおいて任意の - C H ₂ - は、 - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - C H = C H - 、 - C F = C F - 、 - C C - 、 若しくは S i H ₂ - で置き換えられてもよく、 そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； A^c は独立して、 1 , 4 - シクロヘキシレン、 1 , 4 - シクロヘキセニレン、 1 , 4 - フェニレン、 デカヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジイル、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジイル、 またはナフタレン - 2 , 6 - ジイルであり、 これらの環において任意の - C H ₂ - は、 - O - 、 - S - 、 - C O - 、 若しくは S i H ₂ - で置き換えられてもよく、 任意の - C H ₂ C H ₂ - は - C H = C H - で置き換えられてもよく、 1 , 4 - フェニレンにおいて任意の - C H = C H - は - N = で置き換えられてもよく、 そしてこれらの環において任意の水素はハロゲン、 - C F ₃ 、 - C H F ₂ 、 - C H ₂ F 、 - O C F ₃ 、 - O C H F ₂ 、 若しくは O C H ₂ F で置き換えられてもよく； Z^b は独立して、 単結合または炭素数 1 ~ 4 のアルキレンであり、 このアルキレンにおいて任意の - C H ₂ - は - O - 、 - S - 、 - C H = C H - 、 - C F = C F - 、 - C C - 、 - C O - 、 若しくは S i H ₂ - で置き換えられてもよく、 そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； そして n は 2 、 3 または 4 である。

【 0 0 4 1 】

[2 8] 式 (M 3) で表される化合物から選択された少なくとも 1 つの化合物が式 (2) 、 (3) または (4) で表される化合物である 項 2 7 に記載の液晶組成物。



10

20

30

40

50

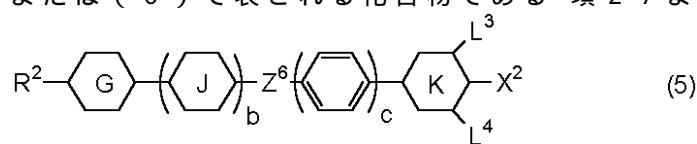
【0042】

ここで、 R^1 は独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の - CH_2 - は - O - または - $CH=CH$ - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^1 は独立して、フッ素、塩素、 - $O CF_3$ 、 - $O CHF_2$ 、 - CF_3 、 - CHF_2 、 - $CH_2 F$ 、 - $O CF_2 CHF_2$ 、または - $O CF_2 CHFCF_3$ であり； 環 B および環 D は独立して 1,4 - シクロヘキシレン、 1,3 - ジオキサン - 2,5 - ジイルまたは任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい 1,4 - フェニレンであり、環 E は 1,4 - シクロヘキシレンまたは任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい 1,4 - フェニレンであり； Z^4 および Z^5 は独立して、 - $(CH_2)_2$ - 、 - $(CH_2)_4$ - 、 - COO - 、 - $CF_2 O$ - 、 - $O CF_2$ - 、 - $CH=CH$ - 、または単結合であり； そして L^1 および L^2 は独立して、水素またはフッ素である。

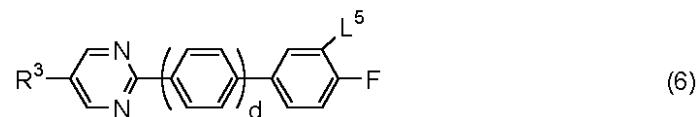
10

【0043】

[29] 式 (M3) で表される化合物から選択された少なくとも 1 つの化合物が式 (5) または (6) で表される化合物である 項 27 または 28 に記載の液晶組成物。



20



【0044】

ここで、 R^2 および R^3 は独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の - CH_2 - は - O - または - $CH=CH$ - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^2 は - CN または - $CC - CN$ であり； 環 G は 1,4 - シクロヘキシレン、 1,4 - フェニレン、 1,3 - ジオキサン - 2,5 - ジイル、またはピリミジン - 2,5 - ジイルであり； 環 J は 1,4 - シクロヘキシレン、ピリミジン - 2,5 - ジイルまたは任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい 1,4 - フェニレンであり； 環 K は 1,4 - シクロヘキシレンまたは 1,4 - フェニレンであり； Z^6 は - $(CH_2)_2$ - 、 - COO - 、 - $CF_2 O$ - 、 - $O CF_2$ - 、または単結合であり； L^3 、 L^4 および L^5 は独立して、水素またはフッ素であり； そして b 、 c および d は独立して 0 または 1 である。

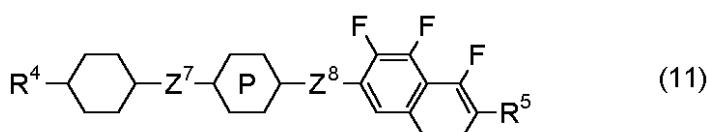
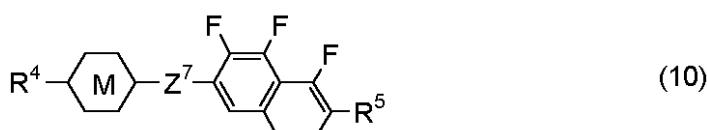
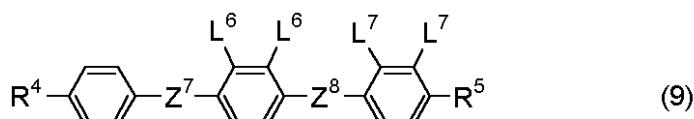
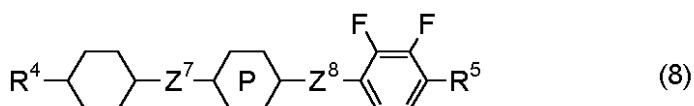
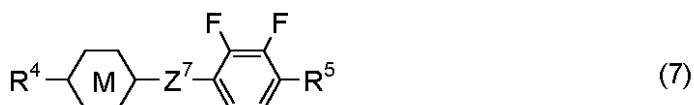
30

【0045】

[30] 式 (M3) で表される化合物から選択された少なくとも 1 つの化合物が式 (7) 、 (8) 、 (9) 、 (10) または (11) で表された化合物である 項 27 ~ 29 の何れか 1 項に記載の液晶組成物。

【0046】

40



10

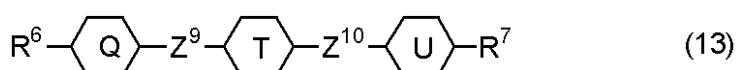
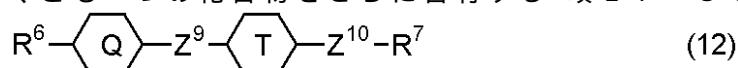
20

【0047】

ここで、 R^4 および R^5 は独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして R^5 は独立して、フッ素であってもよく；環 M および環 P は独立して、1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - フェニレンまたはデカヒドロ - 2, 6 - ナフチレンであり； Z^7 および Z^8 は独立して、 $-\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ または単結合であり；そして L^6 および L^7 は独立して水素またはフッ素であるが、 L^6 と L^7 の少なくとも一つはフッ素である。

【0048】

[31] 式 (12)、(13) および (14) で表される化合物の群から選択された少なくとも一つの化合物をさらに含有する 項 27 ~ 30 の何れか 1 項に記載の液晶組成物。 30



40

【0049】

ここで、 R^6 および R^7 は独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよく、そして任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく；環 Q 、環 T および環 U は独立して、1, 4 - シクロヘキシレン、ピリミジン - 2、5 - ディル、または任意の水素がフッ素で置き換えられてもよい 1, 4 - フェニレンであり；そして Z^9 および Z^{10} は独立して $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{(CH}_2\text{)}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、または単結合である。

【0050】

[32] 項 27 ~ 31 の何れか 1 項に記載の液晶組成物を含有する液晶表示素子。

【発明の効果】

50

【0051】

化合物(1)は他の液晶化合物との溶解性に優れ、良好なHTPを有し、得られた組成物の結晶化温度を下げる。重合性液晶化合物を構成要素として含有する組成物は電磁波の照射で重合でき、重合体を得ることができる。この重合体は、透明性、機械的強度、塗布性、溶解度、結晶化度、収縮性、透水度、吸水性、ガス透過性、融点、ガラス転移点、透明点、耐熱性、耐薬品性などにも優れる。また、この重合体は偏光板、光学補償板、輝度向上フィルム、配向膜、カラーフィルター、ホログラフ素子、液晶表示素子、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、偽造防止装置、非線形光学素子、光学記憶素子等に使用できる。非重合性化合物で構成した組成物は広範囲な液晶相温度範囲および、適度な螺旋ピッチを有し、液晶表示素子に使用できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0052】

液晶性化合物の用語は、液晶相を持つ化合物および液晶相を持たないが液晶組成物の成分として有用な化合物の総称である。液晶性化合物、液晶組成物、液晶表示素子をそれぞれ化合物、組成物、素子と表記することがある。式(1)等で表わされる化合物を、化合物(1)、式(1)の化合物等と表記することがある。アクリレートとメタアクリレートとを(メタ)アクリレートと表記することがある。

【0053】

「任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-などで置き換えられてもよい」の意味を一例で示す。C₄H₉-において任意の-CH₂-を-O-または-CH=CH-で置き換えた基の一部は、C₃H₇O-、CH₃O(CH₂)₂-、CH₃OCH₂O-、H₂C=CH(CH₂)₃-、CH₃CH=CH(CH₂)₂-、およびCH₃CH=CHCH₂O-である。このように語「任意の」は、「区別なく選択された少なくとも1つの」を意味する。化合物の化学的安定性を考慮した場合、酸素と酸素とが隣接したCH₃OOCCH₂-よりも、酸素と酸素とが隣接しないCH₃OCH₂O-の方が好ましい。

20

【0054】

本発明の第一は、式(1)で表される1,2-シクロヘキサン環を有する光学活性化合物である。Q¹、Q²は独立して、式(T1)または(T2)である。

【0055】

式(T1)および(T2)におけるR^aは式(P1)～(P8)で表される重合性基であり、式中のWは独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～3のアルキルまたは炭素数1～3のフルオロアルキルである。好ましいWは、水素、フッ素、塩素、メチル、エチル若しくはトリフロロメチルである。

30

【0056】

重合性基(P1)～(P4)はカチオン重合に、(P5)～(P8)はラジカル重合に適している。重合開始剤を添加する、あるいは反応温度を上げることで、より敏速に重合できる。

【0057】

式(T1)および(T2)中のR^bは水素、ハロゲン、-CN、または炭素数1～10のアルキルであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-CO-、-CH=CH-、若しくは-C-C-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲン若しくは-CNで置き換えられてもよい。好ましいR^bはフッ素、塩素、-CN、炭素数1～5のアルキル、アルコキシ、アルケニル、フルオロアルキル、またはフルオロアルコキシである。

40

【0058】

式(T1)および(T2)中のAは環構造の2価基である。これらは独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイルまたはテトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルであり、これらの環において任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、任意の-CH=は-N=で置き換えられてもよく、これらの環において任意の水素はハロゲン、炭素数1～5のアルキル

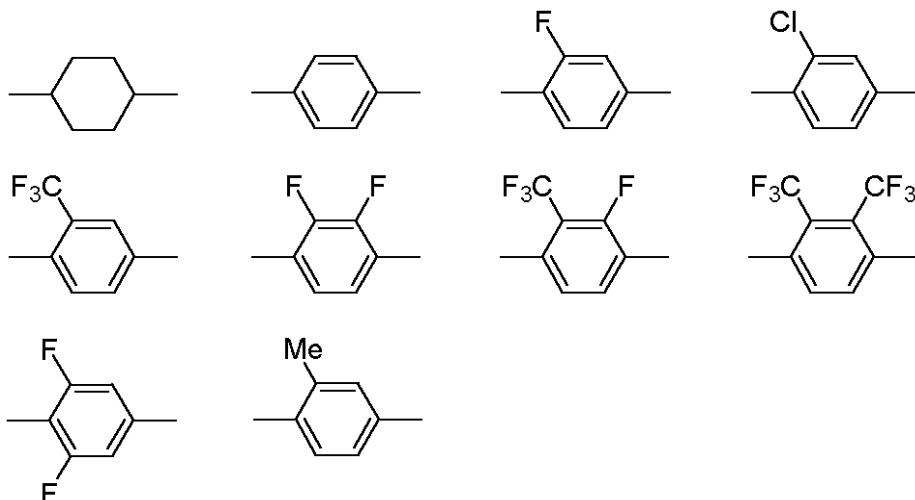
50

または炭素数 1 ~ 5 のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよい。

【 0 0 5 9 】

好ましい A の例は、 1 , 4 - シクロヘキシレン、 1 , 4 - フェニレン、基中の任意の水素がフッ素、塩素、メチルまたはトリフルオロメチルで置き換えられた 1 , 4 - フェニレンである。具体例は下記の通りである。

【 0 0 6 0 】



10

20

【 0 0 6 1 】

シクロヘキシレンのような立体配置の区別を有する場合、シスおよびトランスの混合であっても、それぞれ単独であっても構わない。本発明の化合物の各元素は同位体元素を自然に存在する割合より多く含んでも、物性に大きな差異はない。

【 0 0 6 2 】

式 (T 1) および (T 2) 中の Z は結合基である。 Z は独立して単結合または炭素数 1 ~ 20 を有するアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の - C H ₂ - は、 - O - 、 - C O - 、 - C O O - 、 - O C O - 、 - C H = C H - 、 - C F = C F - 若しくは - C C - で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

30

【 0 0 6 3 】

Z が、単結合、 - C O O - 、 - O C O - 、 - C H ₂ C H ₂ - 、 - (C H ₂) ₄ - 、 - C H ₂ O - 、 - O C H ₂ - 、 - (C H ₂) ₃ O - 、 - O (C H ₂) ₃ - 、 C H = C H - 、 - C H = C H C H ₂ C H ₂ - 、 - C H ₂ C H ₂ C H = C H - 、 - C H = C H C H ₂ O - 、 - O C H ₂ C H = C H - 、 - C H ₂ C H ₂ C O O - 、 - O C O C H ₂ C H ₂ - 、 - C H = C H C O O - または - O C O C H = C H - であるとき、それを有する化合物は液晶性を向上させる傾向があり好ましい。フッ素を含む - C F ₂ C F ₂ - 、 - C F ₂ O - 、 - O C F ₂ - 、 - C H ₂ C H ₂ C F ₂ O - 、 - O C F ₂ C H ₂ C H ₂ - は、光学異方性を小さく、あるいは誘電率異方性を大きくする傾向があり好ましい。三重結合を含む - C C - 、 - C C C O O - 、 - O C O C C - は、大きな光学異方性を誘起する傾向があり。より好ましい Z は、単結合、 - C O O - 、 - O C O - 、 - C H ₂ C H ₂ - 、 - C H ₂ O - 、 - O C H ₂ である。

40

【 0 0 6 4 】

式 (1) の Y は独立に、単結合または炭素数 1 ~ 20 のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいて任意の - C H ₂ - は - O - 、 - S - 、 - C O O - 、若しくは - O C O - で置き換えられてもよい。

【 0 0 6 5 】

好ましい Y は任意の - C H ₂ - において - O - 、 - C O O - または - O C O で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキレンである。また、不斉炭素を含む場合、ラセミ体であっても光学活性体であっても良い。

50

【0066】

R^a 、A、Z、Y、W、rを適切に選択することで、目的の物性を有する化合物(1)を得ることができる。

【0067】

式(T1)、(T2)の液晶性残基はいずれの構造でも好適に使用できるが、好ましくは(1-a)~(1-1)である。下記において、Phは置換されても良い1,4-フェニレン、Chは置換されても良い1,4-シクロヘキシレン、ZおよびYは前記と同一の意味を示し、Reは、Y-R^aまたはR^bを示す。。

【0068】

- Z - Ph - R ^e	(1-a)	10
- Z - Ch - R ^e	(1-b)	
- Z - Ph - Z - Ph - R ^e	(1-c)	
- Z - Ch - Z - Ph - R ^e	(1-d)	
- Z - Ph - Z - Ch - R ^e	(1-e)	
- Z - Ch - Z - Ch - R ^e	(1-f)	
- Z - Ph - Z - Ph - Z - Ph - R ^e	(1-g)	
- Z - Ch - Z - Ph - Z - Ph - R ^e	(1-h)	
- Z - Ph - Z - Ch - Z - Ph - R ^e	(1-i)	
- Z - Ph - Z - Ph - Z - Ch - R ^e	(1-j)	
- Z - Ch - Z - Ch - Z - Ph - R ^e	(1-k)	20
- Z - Ph - Z - Ch - Z - Ch - R ^e	(1-l)	

【0069】

(1-a)~(1-1)の中で特に好ましくは(1-a)、(1-c)、(1-g)である。

【0070】

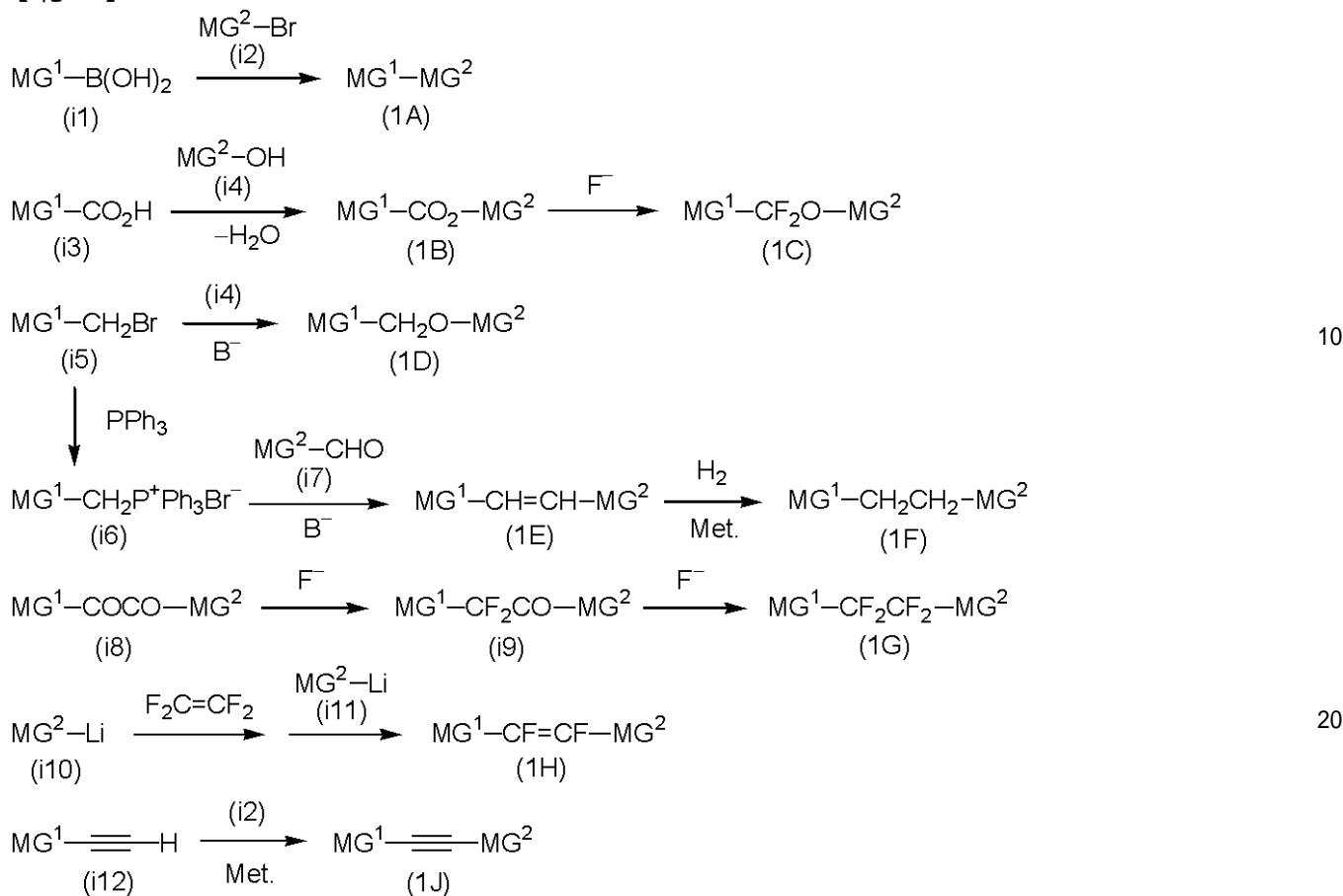
化合物(1)は他の液晶性化合物によく溶解する。化合物(1)は液晶組成物中低温で結晶化しにくいので、使用可能温度範囲(ネマチック)を広げることが可能である。

【0071】

化合物(1)の製法を説明する。化合物(1)はフーベン・バイル(Houben-Wytle, Methoden der Organische Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・シンセセス(John & Wiley & Sons, Inc.)、オーガニック・リアクションズ(John & Wiley & Sons, Inc.)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Pergamon Press)等に記載された有機合成化学的手法を適宜組み合わせることで製造できる。具体的には、6員環構造を含む有機残基を結合することで構築できる。次に結合方法を説明する。以下においてMG¹およびMG²は6員環構造を一つ以上含む有機残基であり、互いに異なっても同一でも良い。(1A)~(1P)は、化合物(1)である。

【0072】

【化1】

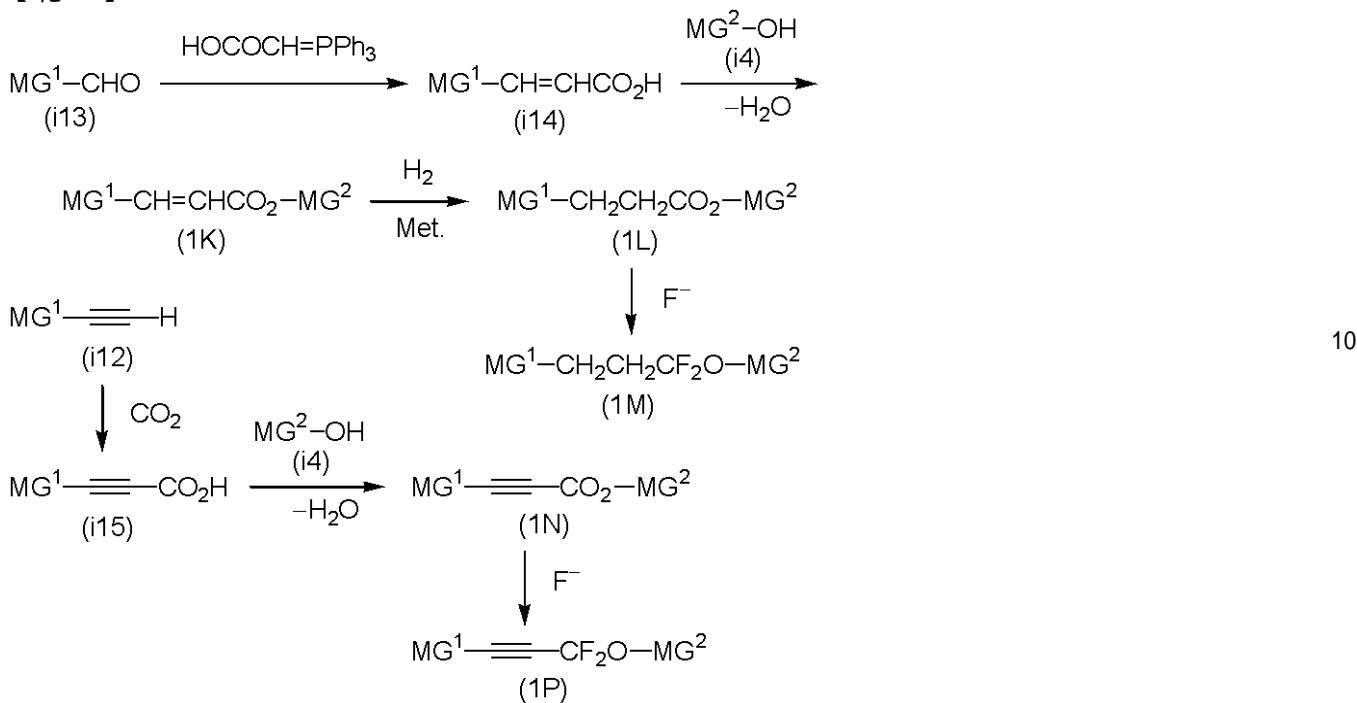


【0073】

化合物(1A)～(1J)は化1に示す経路で合成できる。ボロン酸(i1)と臭化物(i2)の交錯カップリング反応でZが単結合である化合物(1A)を合成できる。カルボン酸(i3)と水酸基を持つ化合物(i4)との脱水縮合反応で、結合基が-COO-である化合物(1B)を合成でき、更にカルボニル基をフッ素アニオンでフッ素化することで、結合基が-CF₂O-である化合物(1C)を合成できる。臭化物(i5)と化合物(i4)および塩基(B⁻)から、結合基に-CH₂O-を持つ化合物(1D)を合成できる。ホスホニウム塩(i6)と塩基から得られるイリドにアルデヒド(i7)を作用しウイティッヒ反応を行うことで結合基が-CH=CH-である化合物(1E)を合成できる。塩(i6)は臭化物(i5)にPPh₃を作用し合成できる。結合基が-CH₂CH₂-である化合物(1F)は化合物(1E)を還元することで合成できる。ジケトン(i8)をフッ素アニオンでフッ素化することで、結合基が-CF₂CF₂-である化合物(1G)を合成できる。反応は2段階で進行するので、フッ素アニオンの力値を調整すれば、結合基が-CF₂CO-である化合物(i9)を取出せる。テトラフルオロエチレンにリチオ化物(i10)と(i11)を順次作用することで、結合基が-CF=CF-である化合物(1H)を合成できる。アルキン(i12)と臭化物(i2)を遷移金属触媒の存在下、交錯カップリング反応することで、結合基が-C≡C-である化合物(1J)を合成できる。

【0074】

【化2】



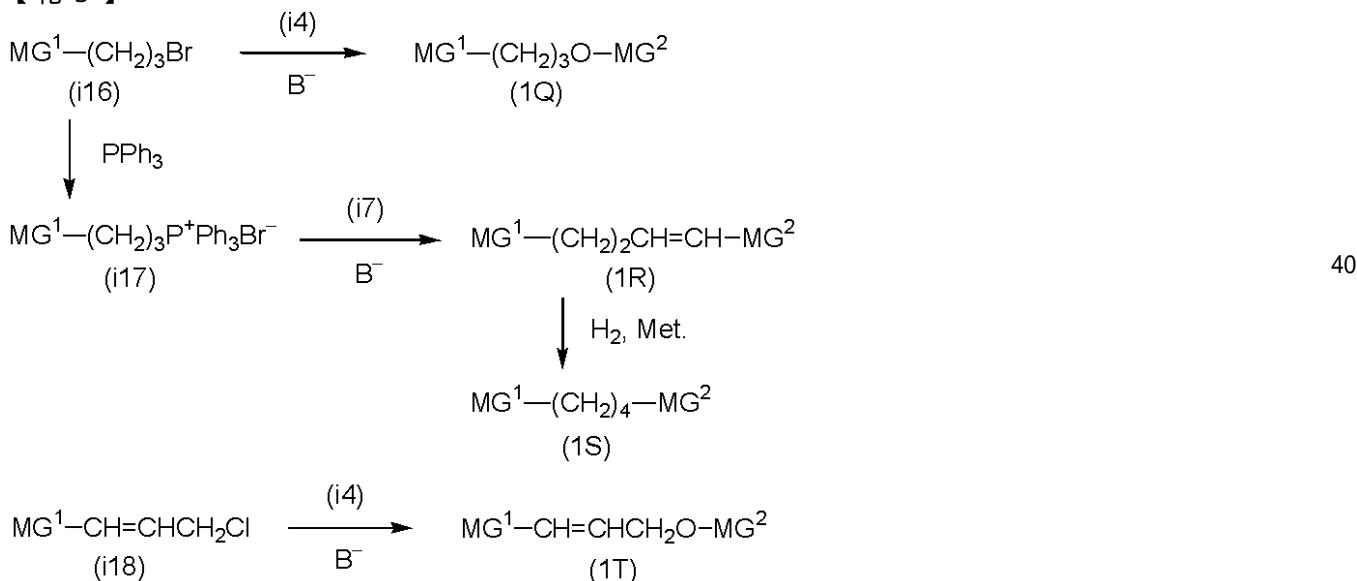
【0075】

化合物(1K)～(1P)は化2の経路で合成できる。カルボン酸(i14)と化合物(i4)との脱水縮合反応で、結合基が-CH=CHCOO-である化合物(1K)を合成できる。カルボン酸(i14)はアルデヒド(i13)のウイティッヒ反応で合成できる。結合基が-CH₂CH₂COO-である化合物(1L)は化合物(1K)の還元で合成でき、更にカルボニル基をフッ素アニオンでフッ素化することで、結合基が-CH₂CF₂O-である化合物(1M)を合成できる。カルボン酸(i15)と化合物(i4)との脱水縮合反応で、結合基が-CCCOO-である化合物(1N)を合成できる。更にカルボニル基をフッ素アニオンでフッ素化することで、結合基が-CCCF₂O-である化合物(1P)を合成できる。カルボン酸(i15)はアルキン(i12)をリチオ化しCO₂を作用することで合成できる。

30

【0076】

【化3】



【0077】

化合物(1Q)～(1S)は化3に示す経路で合成できる。臭化物(i16)と化合物

50

(i 4) と塩基から - (C H₂)₃ O - 基を持つ化合物 (1 Q) を合成できる。ホスホニウム塩 (i 17) と塩基から得られるイリドにアルデヒド (i 7) を作用しウイティッヒ反応を行うことで結合基が - (C H₂)₂ C H = C H - である化合物 (1 R) を合成できる。結合基が - (C H₂)₄ - である化合物 (1 S) は化合物 (1 R) を還元することで合成できる。塩 (i 17) は臭化物 (i 16) に P P h₃ を作用し合成できる。塩化物 (i 18) と化合物 (i 4) と塩基から - C H = C H C H₂ O - 基を持つ化合物 (1 T) を合成できる。

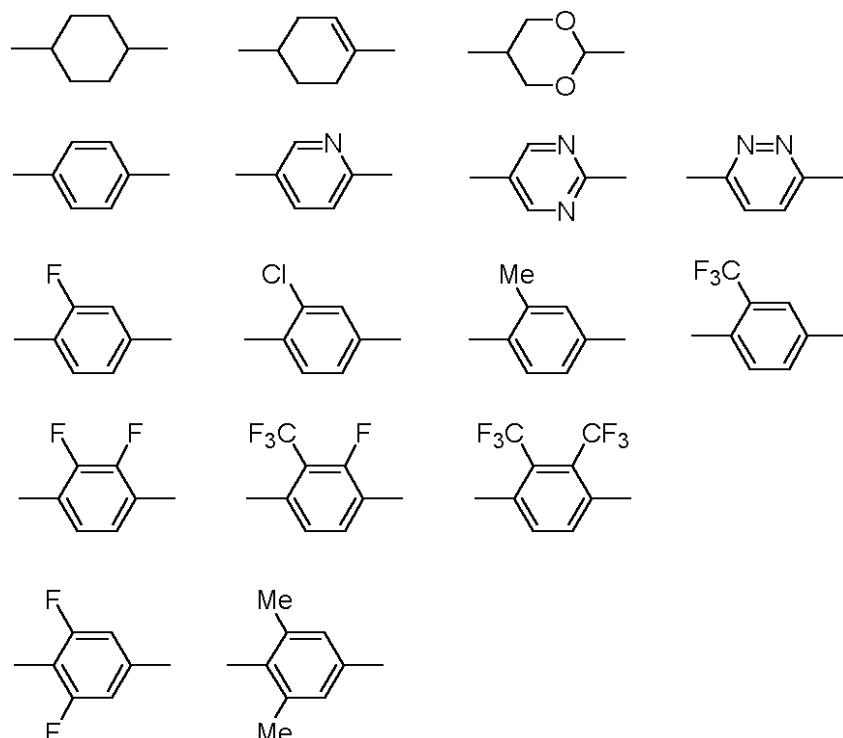
【0078】

化合物 (1) あるいはそれを含む組成物の螺旋の向きはいずれでも良く、それらから製造される円偏光分離素子は螺旋の方向に従って、左円偏光あるいは右円偏光を選択的に反射する。

【0079】

上記の方法で合成できる化合物のうち、好ましい化合物の具体例は化合物 (1-1) ~ (1-6) である。但し、Z^{1 1} および Z^{2 1} は - C O - 、 - C O O - 、 - C H₂ O - を示し、Z^{1 2} 、 Z^{1 3} 、 Z^{2 2} 、 Z^{2 3} は項 1 で示した Z と同一の意味を示し、R^{e1} 、 R^{e2} は、 - Y - R^a 若しくは R^b を示す。六員環 X は下記の環構造を示す。

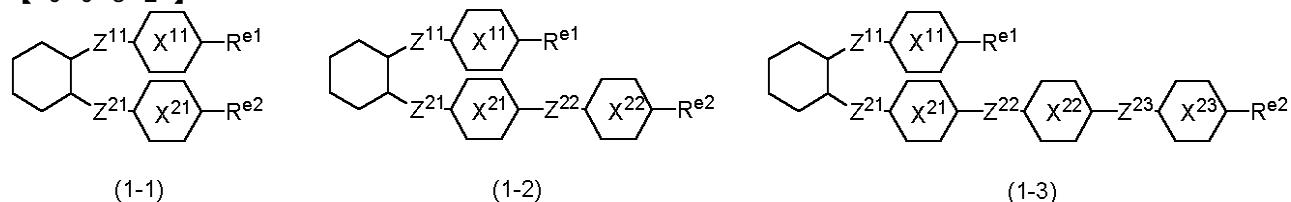
【0080】



【0081】

上記環構造において結合位置の左右の区別はなく、いずれでも構わない。

【0082】



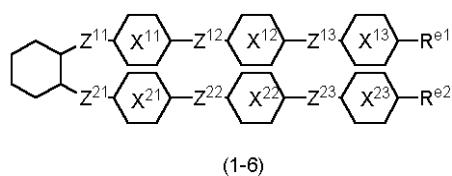
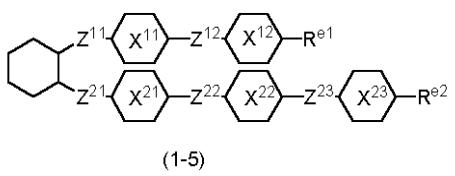
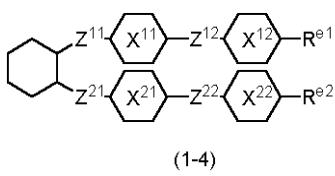
【0083】

10

20

30

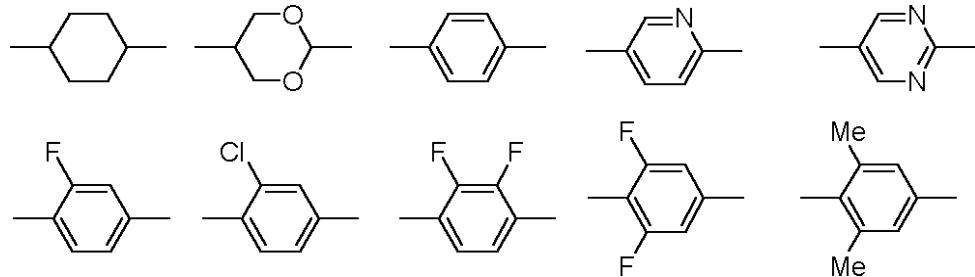
40



【 0 0 8 4 】

環 $X^{1\ 1} \sim X^{2\ 3}$ のうち特に好ましい構造は以下の構造である。下記環構造において結合位置の左右の区別はなく、いずれでも構わない。

【 0 0 8 5 】



10

【 0 0 8 6 】

より好ましい $Z^{1\ 1}$ および $Z^{2\ 1}$ は、-CO-、-COO-である。

【 0 0 8 7 】

好ましい $Z^{1\ 2}$ 、 $Z^{1\ 3}$ 、 $Z^{2\ 2}$ および $Z^{2\ 3}$ は、単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-C=C-である。特に好ましくは単結合、-COO-、-、-CH₂O-である。

20

【 0 0 8 8 】

化合物(1-1)～(1-6)の中で特に好ましくは、化合物(1-1)～(1-2)、(1-4)～(1-6)である。

【 0 0 8 9 】

本発明の第2は、2つ以上の化合物を含有し、少なくとも1つが化合物(1)である液晶組成物である。好ましくは、少なくとも1つの化合物(1)と、重合性液晶あるいは非重合性液晶組成物である。

30

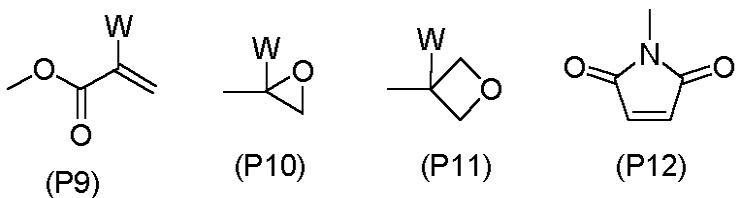
【 0 0 9 0 】

重合性液晶として特に好ましくは、化合物(M1)および(M2)から選択される少なくとも1つの重合性化合物である。

$R^b - X^a - (A^a - Z^a) S - A^a - X^a - P^1$ (M1)

$P^1 - X^a - (A^a - Z^a) S - A^a - X^a - P^1$ (M2)

【 0 0 9 1 】



40

【 0 0 9 2 】

式(M1)と式(M2)において、 P^1 は独立して、式(P9)～(P12)で表される化合物の何れかであり；Wは、水素、ハロゲン、炭素数1～3のアルキルまたはフルオロアルキルであり； R^b は独立して、水素、フッ素、塩素、-CNまたは炭素数1～20のアルキルであり、このアルキルにおいて、任意の-CH₂-は、-O-、-COO-、若しくは-OCO-で置き換えられてもよく、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく； A^a は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、1,4-シク

50

ロヘキセニレン、ピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、またはフルオレン-2,7-ジイルであるが、任意の水素はハロゲン、炭素数1~3のアルキル、若しくは炭素数1~3のハロゲン化アルキルで置き換えられてもよく；X^aは独立して単結合または炭素数1~20のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の-CH₂-は、-O-、-COO-若しくは-OOC-で置き換えられてもよく；Z^aは独立して、単結合、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C-C-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂COO-、-COOCH₂CH₂-、-CH=CHCOO-、または-OOCCH=CH-であり；sは独立して、1~3の整数である。

【0093】

10

化合物(M1)および(M2)の中で好ましい化合物は、式(M1a)~式(M2c)である。化合物(M1a)~式(M2c)の好ましい含有量は10~99重量%であり、より好ましくは50~95重量%である。

【0094】

非重合性液晶として特に好ましくは、化合物(M3)から選択される少なくとも1つの非重合性化合物である。

【0095】

R^c-(A^c-Z^b)_n-R^c (M3)

式(M3)において、R^cは独立して、水素、炭素数1~20のアルキル、ハロゲン、-C-C-CN、または-CNであり、このアルキルにおいて任意の-CH₂-は、-O-、-S-、-CO-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C-C-、若しくは-SiH₂-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；A^cは独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレン、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、またはナフタレン-2,6-ジイルであり、これらの環において任意の-CH₂-は、-O-、-S-、-CO-、若しくは-SiH₂-で置き換えられてもよく、任意の-CH₂CH₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、1,4-フェニレンにおいて任意の-CH=CH-は-N=で置き換えられてもよく、そしてこれらの環において任意の水素はハロゲン、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCF₃、-OCHF₂、若しくは-OCH₂Fで置き換えられてもよく；Z^bは独立して、単結合または炭素数1~4のアルキレンであり、このアルキレンにおいて任意の-CH₂-は-O-、-S-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C-C-、-CO-、若しくは-SiH₂-で置き換えられてもよく、そして任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく；そしてnは2、3または4である。

【0096】

化合物(M3)の中で好ましい化合物は、化合物(2)~(14)である。化合物(2)~(14)の好ましい含有量は0.1~20重量%であり、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0097】

40

物性を改善する目的で、本発明の組成物に、非液晶性の重合性化合物、重合開始剤、溶媒、界面活性剤、酸化防止剤、フィラー、紫外線吸収剤、増感剤などを添加してもよい。添加物の化学構造や組成は限定されない。さらには、重合性液晶化合物および非重合性化合物を混合しても構わない。各成分の含有量は、組成物の液晶性を損なわない程度である。(M3)以外の非重合性の公知の液晶化合物の例としては、データベースLiqCryst(登録商標、LCI Publisher, Hamburg, Germany)およびその掲載文献に記載の化合物が開示されている。

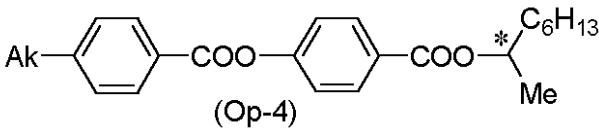
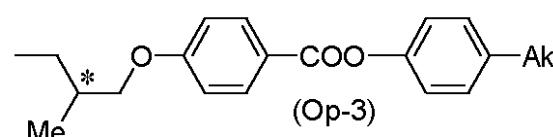
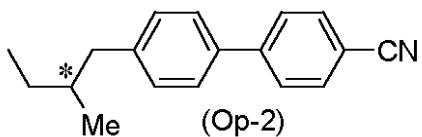
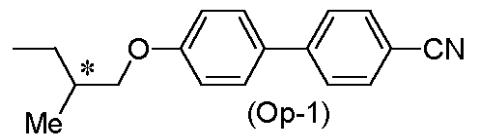
【0098】

50

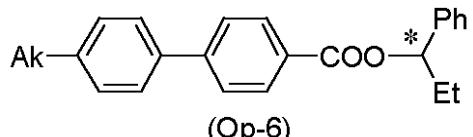
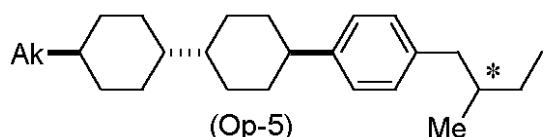
組成物の特性を最適化するために、化合物(1)以外の光学活性化合物を添加しても良い。光学活性化合物の好適例は、式(O P - 1)~(O P - 24)である。ただし、A_kは炭素数1~15のアルキルおよびアルコキシを、Me、EtおよびPhはそれぞれ、メ

チル、エチルおよびフェニルを示す。重合性基 P^2 は下記で示す基である。t は 2 ~ 8 の整数である。

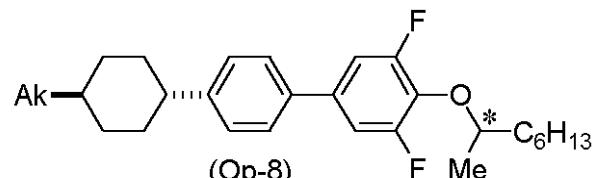
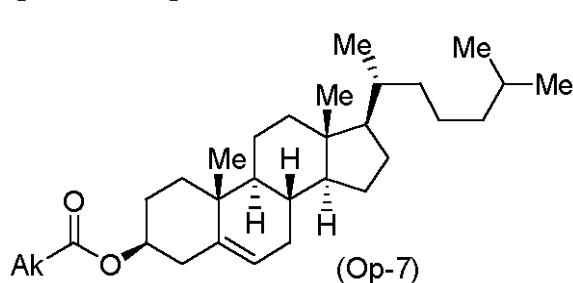
【 0 0 9 9 】



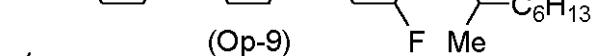
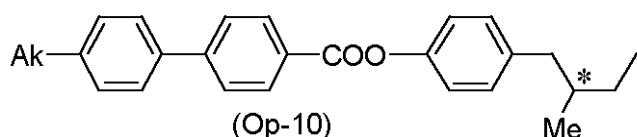
10



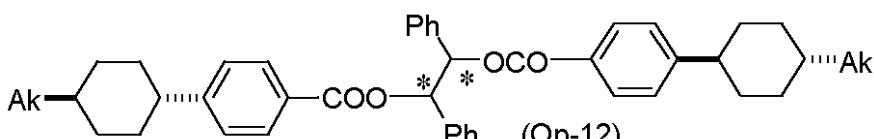
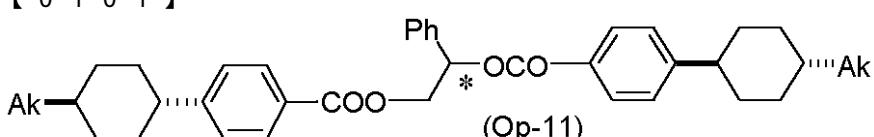
【 0 1 0 0 】



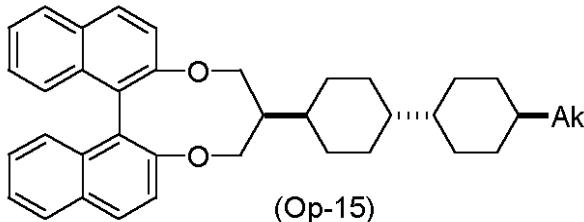
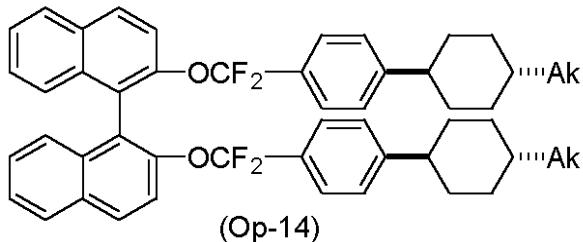
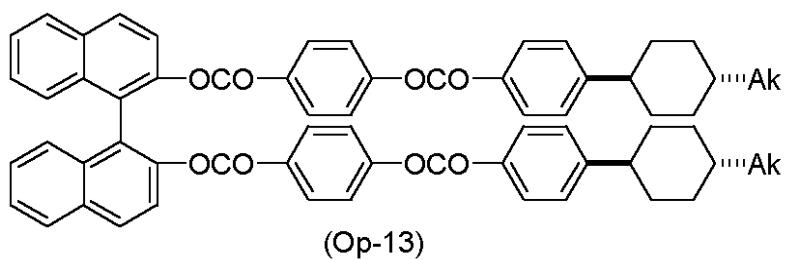
20



30

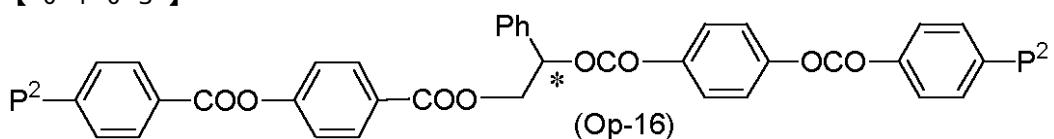


【 0 1 0 2 】

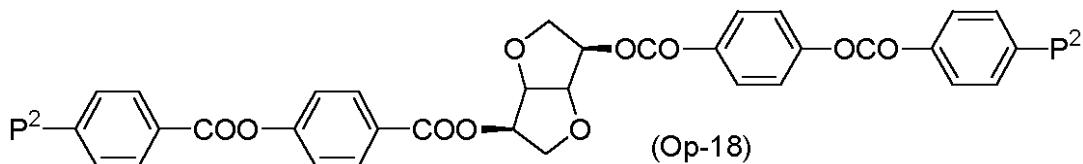
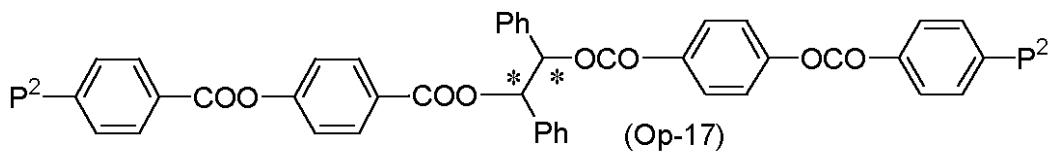


10

【 0 1 0 3 】

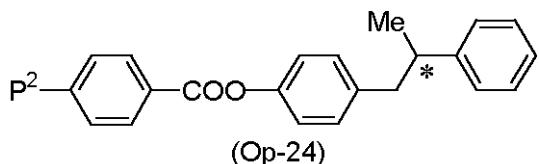
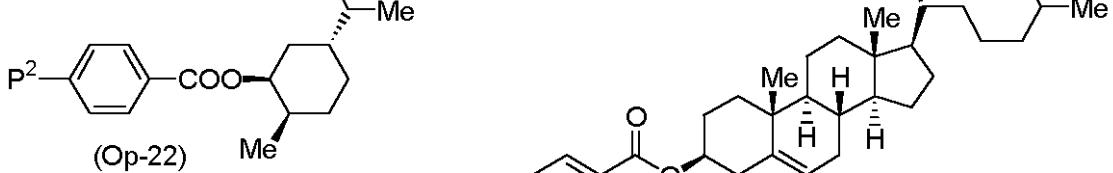
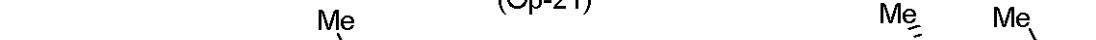
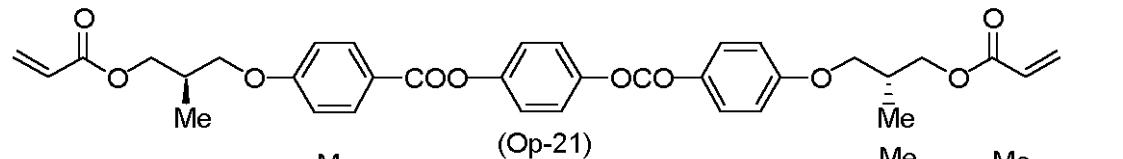
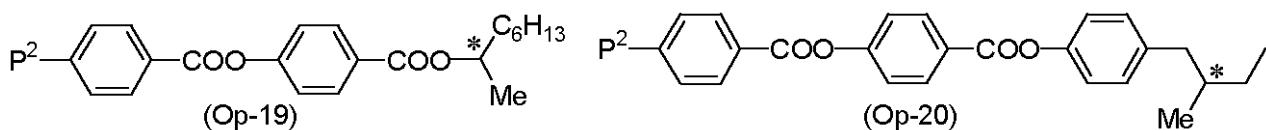


20



30

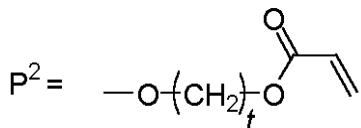
【 0 1 0 4 】



10

20

【 0 1 0 5 】



【 0 1 0 6 】

本発明の第3は、化合物(1)あるいはそれらを含む液晶組成物をラジカル重合あるいはカチオン重合することで製造できる重合体である。重合体は、螺旋構造を持つ直鎖あるいは側鎖型の重合体である。化合物(1)の1つのみを重合させると、単独重合体が得られる。複数の重合性化合物を含む組成物からは共重合体が得られる。

【 0 1 0 7 】

化合物(1)とネマチック液晶組成物の混合物はコレステリック相を示す。基板上に本組成物の薄膜をコーティングにより形成し光を照射し重合することで、固定化されたコレステリック相(ツイスト配向)を得ることができる。これは、反射型偏光板、カラーフィルター、装飾品、IDカード等の偽造防止、非線形光学素子、光記憶装置等に利用できる。また、ピッチを基板と垂直方向に傾斜することで広波長域反射偏光板(Broadband reflective polarizer)を製造できる。ピッチの傾斜化は先行文献の技術を参考にすれば当該業者は製造できる。

【 0 1 0 8 】

重合はエネルギー(電磁波)を照射することで実施できる。かかる電磁波は、紫外線、赤外線、可視光線、X線、 γ 線である。また、イオンやエレクトロンといった高エネルギー粒子を照射しても良い。重合は空气中で行えるが、窒素やアルゴン等の不活性気体中で光を照射することで重合時間を短縮できる。

【 0 1 0 9 】

機械的強度、熱的強度、塗布性、配向性などを調整する目的で液晶性を持たない重合性化合物を添加してもよい。(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、ビニルエーテル化合物、オキシラン化合物、オキセタン化合物が好ましい。重合体の機械的強度および熱的強度をより高めるために、多官能性のアクリレート、ビニルエーテル、オキシラン、およびオキセタンを使用してもよい。

30

40

50

【0110】

塗布を容易にするため、あるいは液晶の配向を制御するために、界面活性剤を加えてよい。界面活性剤の添加量は界面活性剤の種類や目的により異なるが、本発明の液晶組成物に対して、0.01～5重量%、さらに好ましくは0.01～1重量%の範囲である。

【0111】

光ラジカル重合開始剤の例は、チバ・スペシャリティー(株)のダロキュアーシリーズから11173および4265、イルガキュアーシリーズから184、369、500、651、784、819、907、1300、1700、1800、1850、および2959などであるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0112】

光ラジカル重合開始剤のその他の例は、4-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(4-ブトキシスチリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラーズケトン混合物、ヘキサアリールビイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物などであるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0113】

光カチオン重合開始剤の例は、UCC(株)のサイラキュア-UVI-6990および6974、旭電化(株)のアデカオプトマーSP-150、152、170および172、ローディア(株)のPhotoinitiator 2074、チバ・スペシャリティー(株)のイルガキュア-250、みどり化学(株)のDTs-102などであるが、公知のいずれのものも使用できる。

【0114】

本発明の成形体は、本発明の組成物を基板上に塗布して塗膜を形成させ、その組成物が液晶状態で形成するネマチック配向を光の照射により固定化することで製造できる。基板は、例えば、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリエステル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネートなどである。具体的な商品名ではJSR(株)の「アートン」、日本ゼオン(株)の「ゼオネックス」および「ゼオノア」、三井化学(株)の「アペル」などである。基板は一軸延伸フィルムでも、二軸延伸フィルムであってもよい。基板は、事前に鹼化処理、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理をしてよい。

【0115】

本発明の組成物を溶媒に溶かして塗布することもできる。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、-ブチロラクトン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、t-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、ブチルセルソルブなどを単独溶媒あるいは複数の混合溶媒として用いることができる。

【0116】

使用中の取り扱いを容易にするため、あるいは保存中の重合を防止するために、本発明の組成物に安定剤を添加しても良い。公知の安定剤のいずれも使用できるが、例えば、4-エトキシフェノール、ハイドロキノン、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)などである。

10

20

30

40

50

【0117】

本発明の組成物は、スピニコート、ロールコート、カテンコート、フローコート、プリント、マイクログラビアコート、グラビアコート、ワイヤーバーコード、デップコート、スプレーコート、メニスカスコートや流延成膜法などの方法で薄膜展開し、溶媒を除去する方法で塗布できる。

【0118】

塗布前に基板表面を配向処理すれば、本発明の組成物を基板上で配向させることができる。処理方法は、例えば、ポリイミド、ポリアミドやポリビニルアルコールなどからなる薄膜を形成して、それをレーヨン布などでラビング処理したものや、酸化ケイ素を斜方蒸着したもの、延伸フィルム、あるいは光配向膜やイオンビームなどを用いたラビングフリー配向である。あるいは、基板を直接レーヨン布などでラビング処理してもよい。基板表面の処理を行わなくてもよい場合もある。

【0119】

組成物の配向は電磁波の照射で固定できる。電磁波の波長は300nm以上、特に365nm付近が好ましい。照射時の温度は、組成物が液晶状態である温度であるが、熱重合を防ぐために、100以下が好ましい。

【0120】

光学活性化合物を含む本発明の組成物は基板上で螺旋構造を示す。重合すればツイスト配向を有する成形体を製造できる。式「 $=$ 屈折率 \times らせんのピッチ」を満足する波長()を持つ光において円偏光分離機能を持つ。これは輝度向上フィルムとして使用できる。光学活性化合物の種類および添加量を適時選択することで、螺旋方向およびピッチを最適化できる。

【0121】

本発明の成形体の厚さは、要求特性と成形体の光学異方性値により異なる。好ましくは0.05~50μmであり、より好ましくは0.1~20μmであり、更に好ましくは0.5~1μmである。好ましい位相差値は0.05~50μmであり、より好ましくは0.1~20μmであり、更に好ましくは0.5~10μmである。成形体のヘイズ値は、1.5%以下、より好ましくは1.0%以下である。成形体の可視光領域での透過率は80%以上、より好ましくは85%以上である。十分な偏光性能を得るために、1.5%以下のヘイズ値が好ましい。80%以上の透過率は、この成形体を液晶表示素子に用いる際、明るさを維持するために好ましい条件である。

【0122】

熱可塑性を持つ本発明の重合体は、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、偽造防止装置、非線形光学材料、情報記憶材料などに利用できる。これらは分岐構造の少ない線状の高分子であり、単官能性化合物を主体とする組成物から得られる。これらの重量平均分子量は $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であり、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である。

【0123】

液晶表示素子用の偏光板、光学補償板、輝度向上フィルム、ネガティブc-プレートなどには熱硬化性樹脂が利用できる。熱硬化性樹脂は網目構造を持つ高分子であり、複官能性化合物を主体とする組成物を重合することで、重合度の高い重合体として得られる。これらの重合体は溶媒に溶けにくく硬度が高い。これらの重合体の分子量は測定が困難で規定し難いが、無限大に近いことが好ましい。

【0124】

本発明の第4は、化合物(1)あるいはそれらを含む非重合性液晶組成物で調整した組成物を構成要素とした液晶表示素子である。本発明の液晶表示素子に使用される組成物は公知の方法によって調製される。例えば、成分である化合物を混合し、加熱によって互いに溶解させる。組成物に適当な添加物を加えて組成物の物性を調整してもよい。このような添加物は当業者によく知られている。メロシアニン、スチリル、アゾ、アゾメチン、アゾキシ、キノフタロン、アントラキノン、テトラジンなどの化合物である二色性色素を添

10

20

30

40

50

加してG H 素子用の組成物を調製してもよい。化合物(1)は液晶のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を与える目的でキラルドーパントとして添加される。本願以外の化合物を添加してもよく、その好ましい例は上記の光学活性化合物(O p - 1)～(O p - 12)である。

(0 1 2 5)

キラルドーパントを組成物に添加してねじれのピッチを調整する。TN素子およびTNT-TFT素子用の好ましいピッチは40~200μmの範囲である。STN素子用の好ましいピッチは6~20μmの範囲である。BTN素子用の好ましいピッチは1.5~4μmの範囲である。PC素子用の組成物にはキラルドーパントを比較的多量に添加する。ピッチの温度依存性を調整する目的で少なくとも二つのキラルドーパントを添加してもよい

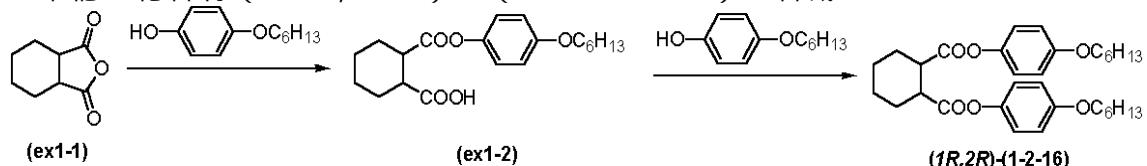
【 0 1 2 6 】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。相転移温度は、偏光顕微鏡を備えた融点測定装置およびDSCで測定した。合成した化合物の化学構造は、¹H-NMRおよび¹³C-NMRで確認した。C、N、Ch、Iは、それぞれ、結晶、ネマチック相、コレステリック相、等方性液体を示す。HTPは、母液晶ZLI-1132に化合物(1)を混合して得たコレステリック液晶組成物の螺旋誘起力を、式 [$p = HTP^{-1} \times c^{-1}$] から算出した。ここで、cは化合物(1)の重量%、pはピッチ(μm)である。

【实施例 1】

〔 0 1 2 7 〕

下記の化合物 (1R, 2R)- (1-2-16) の合成



〔 0 1 2 8 〕

(第 1 段)

窒素雰囲気下、(1R, 2R)- (+)-シクロヘキサンカルボン酸無水物(ex 1-1) 1.0 g (6.5 mmol)、4-ヘキシリオキシフェノール 1.3 g (6.5 mmol) とおよび触媒量のピリジンを混合し、加熱融解させ、1時間攪拌した。放冷後、カラムクロマトグラフィーにより精製し、(1R, 2R)- (-)-シクロヘキサンカルボン酸(4-ヘキシリオキシフェニル)(ex 1-2) 1.5 g (4.3 mmol)を得た。

〔 0 1 2 9 〕

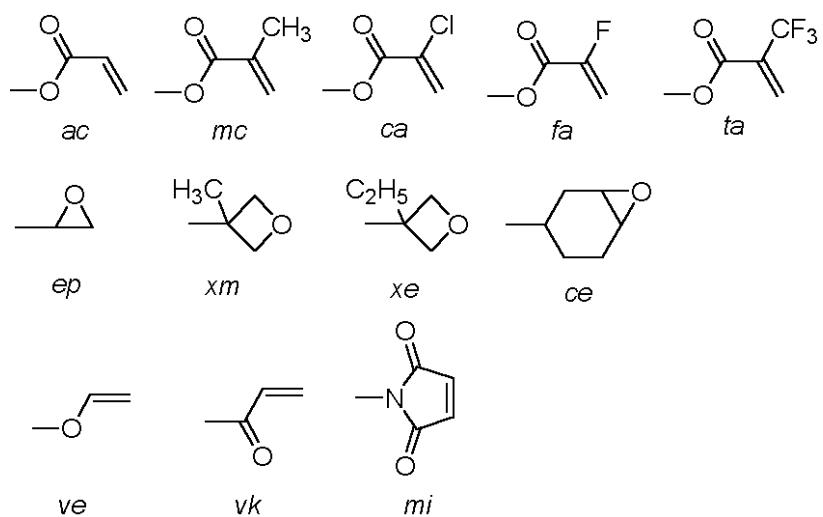
(第 2 段)

窒素雰囲気下、先で得られた(ex 1 - 2) 1. 5 g (4. 3 mmol) および 4 - ヘキシルオキシフェノール 0. 8 g (4. 1 mmol) のジクロロメタン 20 ml 溶液に 4 - N, N - ジメチルアミノピリジン 0. 6 g (4. 9 mmol) のジクロロメタン 5 ml 溶液を加え室温で 1 時間攪拌した。ジシクロヘキシルカルボジイミド 1. 0 g (4. 9 mmol) のジクロロメタン 5 ml 溶液を加え、室温で 10 時間攪拌した。ジエチルエーテルを加え不溶物を濾別し、濾液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下で溶剤を留去し、残査をカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物である(1 R, 2 R) - (-) - シクロヘキサンカルボン酸ビス(4 - ヘキシルオキシフェニル) 1. 5 g (2. 9 mmol) を得た。

【 0 1 3 0 】

実施例 1 の方法に準じて、化合物 (1-1-1) から (1-6-30) を製造する。これらの化合物を表 1~12 にまとめた。R^{e1}、R^{e2} 中の略号と構造の対比を以下に示す。

[0 1 3 1]



10

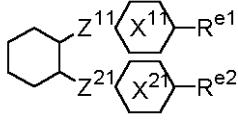
【 0 1 3 2 】

【表1】

	Z^{11}	X^{11}	R^{e1}
	Z^{21}	X^{21}	R^{e2}
1-1-1	CO		C_3H_7
1-1-2	CO		OC_4H_9
1-1-3	CO		$O(CH_2)_6ac$
1-1-4	CO		$O(CH_2)_4ep$
1-1-5	CO		$O(CH_2)_6OCH_2xe$
1-1-6	COO		OC_6H_{13}
1-1-7	COO		OC_5H_{11}
1-1-8	COO		$O(CH_2)_6ac$
1-1-9	COO		$O(CH_2)_3OCH_2ep$
1-1-10	COO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$
1-1-11	CH_2O		C_3H_7
1-1-12	CH_2O		F
1-1-13	CH_2OCO		OC_4H_9
1-1-14	CH_2O		$O(CH_2)_6mc$
1-1-15	CH_2O		$O(CH_2)_4OCH_2xe$

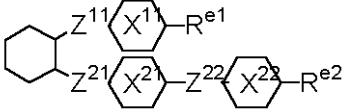
【0 1 3 3】

【表2】

	Z^{11}		R^{e1}				Z^{21}		R^{e2}
1-1-16	CO		H				COO		OC_6H_{13}
1-1-17	CO		OC_4H_9				COO		C_5H_{11}
1-1-18	CO		$O(CH_2)_4ac$				COO		$O(CH_2)_4ac$
1-1-19	CO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$				COO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$
1-1-20	CO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$				COO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$
1-1-21	CO		C_8H_{17}				CH ₂ O		C_8H_{17}
1-1-22	CO		C_5H_{11}				CH ₂ O		C_3H_7
1-1-23	CO		$O(CH_2)_3mi$				CH ₂ O		$O(CH_2)_3mi$
1-1-24	CO		$O(CH_2)_3ep$				CH ₂ O		$O(CH_2)_3ep$
1-1-25	CO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$				CH ₂ O		$O(CH_2)_4OCH_2ep$
1-1-26	COO		C_7H_{15}				CH ₂ O		C_7H_{15}
1-1-27	COO		OCF_3				CH ₂ O		C_2H_5
1-1-28	COO		OC_4H_9				CH ₂ O		C_5H_{11}
1-1-29	COO		$(CH_2)_4ep$				CH ₂ O		$O(CH_2)_6mc$
1-1-30	COO		$O(CH_2)_2Oca$				CH ₂ OCO		$O(CH_2)_2ac$

【0 1 3 4】

【表3】

										
	Z^{11}		R^{e1}		Z^{21}		Z^{22}		R^{e2}	
1-2-1	CO		C_7H_{15}		CO				C_7H_{15}	
1-2-2	CO		C_4H_9		CO				OC_3H_7	10
1-2-3	CO		$O(CH_2)_6ac$		CO				$O(CH_2)_6ac$	
1-2-4	CO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$		CO				$O(CH_2)_4OCH_2ep$	
1-2-5	CO		$O(CH_2)_6OCH_2xe$		CO				OC_5H_{11}	
1-2-6	COO		OC_6H_{13}		COO				OC_6H_{13}	20
1-2-7	COO		OC_5H_{11}		COO		COO		C_8H_{17}	
1-2-8	COO		$O(CH_2)_4ac$		COO		OCO		ac	
1-2-9	COO		$O(CH_2)_4ac$		COO				$O(CH_2)_4ep$	30
1-2-10	COO		$O(CH_2)_6OCH_2xe$		COO		OCO		$O(CH_2)_6OCH_2xe$	
1-2-11	CH_2O		CN		CH_2O				C_2H_5	
1-2-12	CH_2O		OC_2H_5		CH_2OCC				C_3H_7	
1-2-13	CH_2O		OC_5H_{11}		CH_2O		OCO		$O(CH_2)_4ac$	40
1-2-14	CH_2O		$O(CH_2)_6ep$		CH_2O				$O(CH_2)_6ep$	
1-2-15	CH_2O		$O(CH_2)_4OCH_2xe$		CH_2O				$O(CH_2)_4OCH_2xe$	

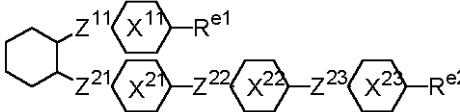
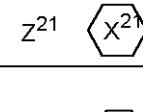
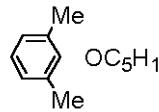
【0 1 3 5】

【表4】

	Z^{11}	X^{11}	R^{e1}
	Z^{21}	X^{21}	Z^{22}
1-2-16	CO		H
1-2-17	CO		$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{ac}$
1-2-18	CO		$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{ep}$
1-2-19	CO		CN
1-2-20	CO		$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{xe}$
1-2-21	COO		C_2H_5
1-2-22	COO		OC_5H_{11}
1-2-23	COO		$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{ep}$
1-2-24	COO		C_4H_9
1-2-25	COO		$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{ac}$
1-2-26	CH_2OCO		OC_2H_5
1-2-27	CH_2O		$\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{ca}$
1-2-28	CH_2O		$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{ep}$
1-2-29	CH_2OCO		$\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{ac}$
1-2-30	CH_2O		C_4H_9

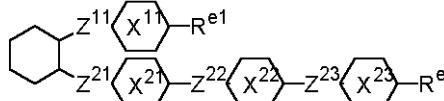
【0 1 3 6】

【表5】

											
	Z^{11}		R^{e1}		Z^{21}		Z^{22}		Z^{23}		R^{e2}
1-3-1	CO		OCH ₃		CO				OCO		OCH ₃
1-3-2	CO		OC ₇ H ₁₅		CO		CH ₂ CH ₂				C ₄ H ₉
1-3-3	CO		O(CH ₂) ₆ ac		CO		COO		COO		O(CH ₂) ₆ ac
1-3-4	CO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe		CO		OCO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-3-5	CO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe		CO		OCO				O(CH ₂) ₄ ep
1-3-6	COO		C ₄ H ₉		COO		COO				OC ₆ H ₁₃
1-3-7	COO		OC ₅ H ₁₁		COO				OCO		C ₈ H ₁₇
1-3-8	COO		O(CH ₂) ₄ fa		COO				COO		O(CH ₂) ₄ fa
1-3-9	COO		ac		COO		OCO		OCO		ac
1-3-10	COO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe		COO		COO		COO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe
1-3-11	CH ₂ O		OC ₉ H ₁₉		CH ₂ O		CH ₂ O				C ₄ H ₉
1-3-12	CH ₂ O		CF ₃		CH ₂ O		OCO		COO		OC ₂ H ₅
1-3-13	CH ₂ O		OC ₅ H ₁₁		CH ₂ OCO				COO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-3-14	CH ₂ O		O(CH ₂) ₆ ac		CH ₂ O				OCO		O(CH ₂) ₆ ac
1-3-15	CH ₂ OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep		CH ₂ OCO				OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep

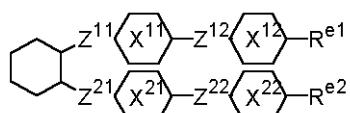
【0 1 3 7】

【表6】

												
		Z^{11}		R^{e1}	Z^{21}		Z^{22}		Z^{23}		R^{e2}	
1-3-16		CO		C_5H_{11}		COO				OCO		OC_6H_{13}
1-3-17		CO		OC_4H_9		COO		COO		COO		C_4H_9
1-3-18		CO		$O(CH_2)_6OCH_2xm$		COO		OCO				$O(CH_2)_6OCH_2xm$
1-3-19		CO		$O(CH_2)_4ta$		CH ₂ O				CH_2O		$O(CH_2)_6ac$
1-3-20		CO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$		CH ₂ O		OCO		OCO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$
1-3-21		COO		C_3H_7		CO				COO		C_5H_{11}
1-3-22		COO		OC_5H_{11}		CO		CH_2O				C_8H_{17}
1-3-23		COO		$O(CH_2)_4ac$		CO		COO				$O(CH_2)_4ac$
1-3-24		COO		$O(CH_2)_6ve$		CH ₂ O				OCO		
1-3-25		COO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$		CH ₂ OCO		OCO				$O(CH_2)_4OCH_2xe$
1-3-26		CH ₂ O		$CH=CH_2$		CO		COO		COO		CH_2OCH_3
1-3-27		CH ₂ O		Cl		CO				OCO		CF_2H
1-3-28		CH ₂ O		OC_5H_{11}		CO		COO				$O(CH_2)_4OCH_2xe$
1-3-29		CH ₂ OCO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$		COO				OCO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$
1-3-30		CH ₂ O		$O(CH_2)_6ac$		COO		OCO		OCO		$O(CH_2)_6ac$

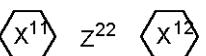
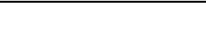
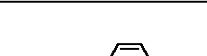
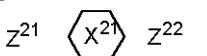
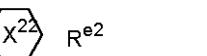
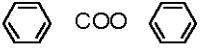
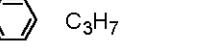
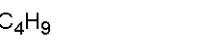
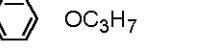
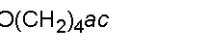
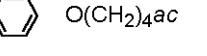
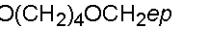
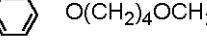
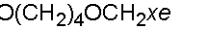
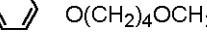
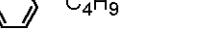
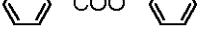
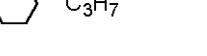
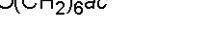
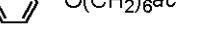
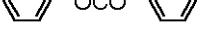
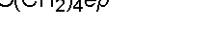
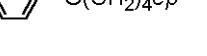
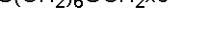
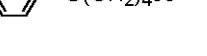
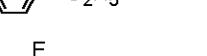
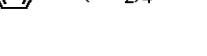
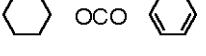
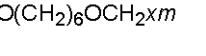
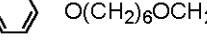
【0 1 3 8】

【表7】

										
	Z^{11}		Z^{22}		R^{e1}	Z^{21}		Z^{22}		R^{e2}
1-4-1	CO				C_3H_7					C_3H_7
1-4-2	CO		COO		C_4H_9			COO		OC_3H_7
1-4-3	CO		OCO		$O(CH_2)_6ac$			OCO		$O(CH_2)_6ac$
1-4-4	CO				$O(CH_2)_4OCH_2ep$					$O(CH_2)_4OCH_2ep$
1-4-5	CO		OCO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$			OCO		$O(CH_2)_4OCH_2xe$
1-4-6	COO				OC_6H_{13}			COO		OC_6H_{13}
1-4-7	COO		COO		OC_5H_{11}			COO		C_8H_{17}
1-4-8	COO		OCO		$O(CH_2)_4ac$			COO		$O(CH_2)_4ac$
1-4-9	COO				$O(CH_2)_4ep$			COO		$O(CH_2)_4ep$
1-4-10	COO		COO		$O(CH_2)_6OCH_2xe$			COO		$O(CH_2)_6OCH_2xe$
1-4-11	CH_2O				OC_3H_7		CH_2O			OC_6H_{13}
1-4-12	CH_2O		COO		F		CH_2O		COO	
1-4-13	CH_2OCO		OCO		$O(CH_2)_6ac$		CH_2OCO		OCO	
1-4-14	CH_2OCO		OCO		$O(CH_2)_4OCH_2ep$		CH_2OCO		OCO	
1-4-15	CH_2O				$O(CH_2)_4OCH_2xe$		CH_2O			$O(CH_2)_4OCH_2xe$

【0 1 3 9】

【表8】

	Z ¹¹		Z ²²		R ^{e1}	 				R ^{e2}	
						Z ²¹		Z ²²			
1-4-16	CO		COO		C ₃ H ₇		COO			C ₃ H ₇	
1-4-17	CO				C ₄ H ₉		COO		COO		OC ₃ H ₇
1-4-18	CO		OCO		O(CH ₂) ₄ ac		COO		OCO		O(CH ₂) ₄ ac
1-4-19	CO				O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep		COO				O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep
1-4-20	CO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe		COO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-4-21	CO		OCO		OC ₈ H ₁₇		CH ₂ O				C ₄ H ₉
1-4-22	CO		COO		OC ₅ H ₁₁		CH ₂ OCO		OCO		C ₃ H ₇
1-4-23	CO				O(CH ₂) ₆ ac		CH ₂ OCO				O(CH ₂) ₆ ac
1-4-24	CO		OCO		O(CH ₂) ₄ ep		CH ₂ OCO		OCO		O(CH ₂) ₄ ep
1-4-25	CO		OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe		CH ₂ O		COO		O(CH ₂) ₄ ce
1-4-26	COO				C ₂ H ₅		CH ₂ OCO				C ₂ H ₅
1-4-27	COO				OC ₅ H ₁₁		CH ₂ O		COO		CN
1-4-28	COO		OCO		O(CH ₂) ₄ ac		CH ₂ OCO		OCO		O(CH ₂) ₄ ac
1-4-29	COO		COO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep		CH ₂ O		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep
1-4-30	COO		OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xm		CH ₂ OCO				O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xm

【0 1 4 0】

【表9】

	Z ¹¹	Z ¹²		R ^{e1}	Z ²¹		Z ²²		Z ²³	Z ²³		R ^{e2}
		X ¹¹	X ¹²		X ²¹	X ²²	X ²³	X ²³		X ²³	X ²³	
1-5-1	CO											C ₆ H ₁₃
1-5-2	CO		COO		CH ₂ OCH ₂ H ₅	CO						OC ₂ H ₅
1-5-3	CO		OCO		O(CH ₂) ₆ ac	CO			OCO			O(CH ₂) ₆ ac
1-5-4	CO				O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe	CO		OCO				O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-5-5	CO		OCO		O(CH ₂) ₄ ep	CO			OCO			O(CH ₂) ₄ ep
1-5-6	COO		OCO		F	COO		COO				C ₅ H ₁₁
1-5-7	COO				OC ₅ H ₁₁	COO			OCO			CH ₃
1-5-8	COO		COO		O(CH ₂) ₄ ac	COO			COO			O(CH ₂) ₄ ac
1-5-9	COO				O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep	COO		OCO				O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep
1-5-10	COO				O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe	COO		OCO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-5-11	CH ₂ O		COO		OC ₇ H ₁₅	CH ₂ O		OCO		OCO		C ₅ H ₁₁
1-5-12	CH ₂ O				C ₃ H ₇	CH ₂ O			COO			C ₃ H ₇
1-5-13	CH ₂ O		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe	CH ₂ O			OCO			O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-5-14	CH ₂ OCO		OCO		O(CH ₂) ₆ ac	CH ₂ OCO		OCO		OCO		O(CH ₂) ₆ ac
1-5-15	CH ₂ OCO		OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep	CH ₂ OCO			OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep

【0 1 4 1】

【表10】

	Z^{11}		Z^{12}		R^{e1}	Z^{21}		Z^{22}		Z^{23}		R^{e2}
1-5-16	CO				OC ₃ H ₇	COO		OCO				C ₃ H ₇
1-5-17	CO		COO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep	COO				OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep
1-5-18	CO		OCO		O(CH ₂) ₆ ac	COO				OCO		O(CH ₂) ₆ ac
1-5-19	CO				O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xm	CH ₂ O				OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xm
1-5-20	CO		OCO		O(CH ₂) ₄ ep	CH ₂ OCO				OCO		O(CH ₂) ₄ ep
1-5-21	COO		OCO		C ₆ H ₁₃	CO		COO				C ₅ H ₁₁
1-5-22	COO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe	CO				OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-5-23	COO				O(CH ₂) ₆ fa	CO		OCO				O(CH ₂) ₆ fa
1-5-24	COO				C ₇ H ₁₅	CH ₂ O		OCO				OC ₇ H ₁₅
1-5-25	COO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe	CH ₂ OCO		OCO		OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-5-26	CH ₂ O		COO		OC ₆ H ₁₃	CO				OCO		OCH ₃
1-5-27	CH ₂ O				O(CH ₂) ₄ ac	CO				COO		O(CH ₂) ₄ ac
1-5-28	CH ₂ O		OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe	CO				OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe
1-5-29	CH ₂ OCO				C ₁₀ H ₂₁	COO		OCO		OCO		C ₁₀ H ₂₁
1-5-30	CH ₂ OCO		OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep	COO				OCO		O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep

【0 1 4 2】

【表11】

	Z ¹¹	X ¹¹	Z ¹²	X ¹²	Z ¹³	X ¹³	R ^{e1}	Z ²¹	X ²¹	Z ²²	X ²²	Z ²³	X ²³	R ^{e2}	
1-6-1	CO		COO					CO		OCO					OC ₅ H ₁₁
1-6-2	CO		OCO					CH ₃		OCO					CH ₃
1-6-3	CO				OCO			CO				OCO			O(CH ₂) ₆ ac
1-6-4	CO		OCO					CO		OCO					O(CH ₂) ₄ ep
1-6-5	CO		OCO		OCO			CO		OCO		OCO			O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-6-6	COO				COO			COO				COO			OC ₃ H ₇
1-6-7	COO				OCO			C ₄ H ₉				OCO			OC ₄ H ₉
1-6-8	COO		OCO					O(CH ₂) ₄ ac		OCO					O(CH ₂) ₄ ac
1-6-9	COO		OCO		OCO			O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep		OCO		OCO			O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep
1-6-10	COO				OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xm				OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xm
1-6-11	CH ₂ O		COO		COO			C ₂ H ₅		COO		COO			C ₃ H ₇
1-6-12	CH ₂ O				COO			OC ₃ H ₇				COO			OC ₆ H ₁₃
1-6-13	CH ₂ O		OCO					O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe		OCO					O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe
1-6-14	CH ₂ OCO		OCO		OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep		OCO		OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ ep
1-6-15	CH ₂ OCO				OCO			O(CH ₂) ₃ ac		CH ₂ OCO					O(CH ₂) ₃ ac

【0 1 4 3】

【表12】

	Z ¹¹	X ¹¹	Z ¹²	X ¹²	Z ¹³	X ¹³	R ^{e1}	Z ²¹	X ²¹	Z ²²	X ²²	Z ²³	X ²³	R ^{e2}		
1-6-16	CO		OCO					COO				COO		OC ₄ H ₉		
1-6-17	CO				COO			OC ₂ H ₅		COO		OCO				
1-6-18	CO		OCO					O(CH ₂) ₂ ac		COO		OCO		O(CH ₂) ₂ ac		
1-6-19	CO		OCO		OCO			O(CH ₂) ₃ ep		COO		OCO		O(CH ₂) ₃ ep		
1-6-20	CO				OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe		COO				O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe		
1-6-21	CO				OCO			OC ₇ H ₁₅		CH ₂ O				OCO		OCH ₃
1-6-22	CO		COO					CH ₂ OOC		COO				C ₄ H ₉		
1-6-23	CO				OCO			O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep		CH ₂ OOC				OCO		O(CH ₂) ₄ OCH ₂ ep
1-6-24	CO		OCO					O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe		CH ₂ O		OCO			O(CH ₂) ₆ OCH ₂ xe	
1-6-25	CO				OCO			ac		CH ₂ OOC				OCO		ac
1-6-26	COO				OCO			OC ₆ H ₁₃		CH ₂ O				OCO		OC ₆ H ₁₃
1-6-27	COO		COO		COO			CH ₃		CH ₂ OOC		OCO		OCO		C ₅ H ₁₁
1-6-28	COO		COO					O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe		CH ₂ O		COO			O(CH ₂) ₄ OCH ₂ xe	
1-6-29	COO				OCO			O(CH ₂) ₆ ac		CH ₂ OOC				OCO		O(CH ₂) ₆ ac
1-6-30	COO		OCO		OCO			OCH ₂ ep		CH ₂ OOC		OCO		OCO		OCH ₂ ep

【実施例2】

【0144】

実施例1で製造した化合物(1-2-16)をZLI-1132に1重量%溶解した組成物を調整し、Canoのくさび法(応用物理、1974, 43, 125)に準じ、25において螺旋ピッチを測定した。得られた値からHTPを算出したところ、16.1 μm^{-1} であった。

【0145】

実施例2の方法に準じて得られたHTPを、融点とともに表13にまとめた。表中の化合物番号は表1~12に記載の化合物番号を示す。Z¹¹およびZ¹²が結合している1,2-シクロヘキシレン上の不斉炭素の立体配置はいずれもR体である。

【0146】

【表13】

化合物番号	HTP (μm ⁻¹)	融点 (°C)
1-1-6	1.65	55.1-56.0
1-1-16	13.3	62.9-63.3
1-2-6	0.68	76.9-77.2
1-2-16	16.1	107.9-108.5

10

【産業上の利用可能性】

【0147】

液晶組成物、液晶表示素子の他に液晶組成物を重合して得られる成形体は、偏光板、光学補償板、輝度向上フィルム、配向膜、カラーフィルター、ホログラフ素子、液晶表示素子、接着剤、機械的異方性を持つ合成高分子、化粧品、装飾品、偽造防止装置、非線形光学素子、光学記憶素子等に適用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 65/18	C 0 8 F 22/40	4 J 1 0 0
C 0 9 K 19/30	C 0 8 G 65/08	
C 0 9 K 19/32	C 0 8 G 65/18	
C 0 9 K 19/34	C 0 9 K 19/30	
C 0 9 K 19/42	C 0 9 K 19/32	
C 0 9 K 19/54	C 0 9 K 19/34	
G 0 2 B 5/30	C 0 9 K 19/42	
G 0 2 F 1/13	C 0 9 K 19/54	B
G 0 2 F 1/13363	G 0 2 B 5/30	
// C 0 7 M 7:00	G 0 2 F 1/13 5 0 0	
	G 0 2 F 1/13363	
	C 0 7 M 7:00	

F ターム(参考) 4H006 AA01 AB64 BJ20 BJ50 BP30 BR60
4H027 BA01 BA02 BD02 BD16 BE05 CC01 CC05 CE01 CE05 CP01
CP05 CT01 CT05 CU01 CU05 DB01 DB05 DC01 DC05 DH01
DH05 DM01 DM05 DN01
4J005 AA04 AA07 BA00
4J100 AL08P AM47P BA15P BB00P BC04P BC43P JA32