



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월04일
(11) 등록번호 10-0844112
(24) 등록일자 2008년06월30일

(51) Int. Cl.

C09K 19/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0041501

(22) 출원일자 2003년06월25일

심사청구일자 2007년12월14일

(65) 공개번호 10-2004-0002696

(43) 공개일자 2004년01월07일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00189821 2002년06월28일 일본(JP)

JP-P-2002-00285617 2002년09월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP 05025598 A

JP 07033354 A

JP 09217062 A

전체 청구항 수 : 총 22 항

(73) 특허권자

디아이씨 가부시끼가이샤

일본국 도쿄도 이타바시구 사카시타 3초메 35반 58고

(72) 발명자

나카타히데토시

일본국사이타마켄아게오시하라이치2302-3-205

사사키마코토

일본국사이타마켄사이타마시우라와쿠하리가야2-16-9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

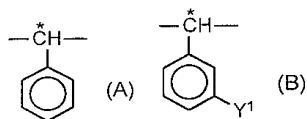
유미특허법인

심사관 : 박길채

(54) 헬리컬 트위스팅 파워의 증대 방법, 광학 활성 화합물, 그를 함유한 액정 조성물 및 액정 표시 소자

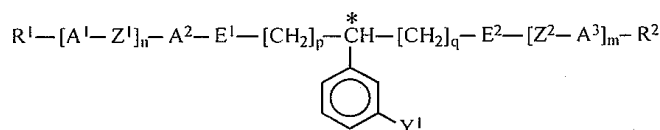
(57) 요약

본 발명은 액정 재료에 사용되는 광학 활성 화합물에서 HTP를 증대하는 방법을 제공한다. 또한, HTP(helical twisting power)값이 큰 광학 활성 화합물을 제공한다. 아울러, 본 발명은 본 발명의 광학 활성 화합물을 첨가한 후의 액정 상한 온도가 높은 액정 조성물, 및 그를 이용한 액정 표시 소자를 제공한다. 본 발명은 비대칭 탄소 원자를 포함하는 하기 식 (A)으로 표시되는 부분 구조를 갖는 화합물에 있어서, 식(A)로 표시되는 부분 구조를 식(B)로 표시되는 부분 구조로 치환함으로써 헬리컬 트위스팅 파워(helical twisting power)를 증대하는 방법을 제공한다:



(상기 식들에서, *은 비대칭 탄소 원자의 위치를 나타내고, 상기 Y¹은 알킬기, 할로젠 등의 치환기를 나타냄).

또한, 본 발명은 식 (I)로 표시되는 화합물을 제공한다:



(72) 발명자

다케우치기요후미

일본국도쿄도이타바시쿠다카시마다이라1-67-12

다카쓰하루요시

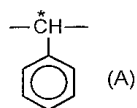
일본국도쿄도히가시야마토시나카하라3-6-27

특허청구의 범위

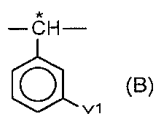
청구항 1

비대칭 탄소 원자를 포함하는 식 (A)로 표시되는 부분 구조를 갖는 화합물에서,

상기 식 (A)로 표시되는 부분 구조를 식 (B)로 표시되는 부분 구조로 치환하는 것에 의한, 하기 계산식으로 표시되는 헬리컬 트위스팅 파워(helical twisting power: HTP(1/μm))의 증대 방법:



(상기 식 (A)에서, *는 비대칭 탄소 원자의 위치를 나타냄),



(상기 식 (B)에서, *는 비대칭 탄소 원자의 위치를 나타내고, 상기 Y¹은 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내지만, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있음),

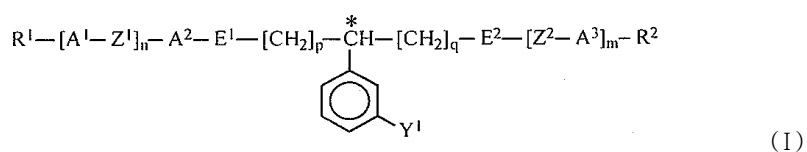
(계산식)

$$\text{HTP} = 1/(\text{P} \times 0.01\text{C})$$

(상기 계산식에서, 상기 C는 광학 활성 화합물의 첨가량(질량%)을 나타내고, 상기 P는 자연 피치(μm)를 나타냄).

청구항 2

하기 식 (I)로 표시되는 광학 활성 화합물:



(상기 식 (I)에서,

*은 비대칭 탄소의 위치를 나타내고;

상기 R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 수소 원자, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는, -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;

상기 A¹, A² 및 A³는 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,4-사이클로헥세닐기, 테트라하이드로피란-2,5-디일기, 1,3-디옥산-2,5-디일기, 테트라하이드로티오피란-2,5-디일기, 1,4-바이사이클로(2,2,2)옥틸렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 피라진-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 인단-2,5-디일기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디

하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 또는 플루오렌-2,7-디일기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 및 플루오렌-2,7-디일기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;

상기 Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CH=N-N=CH-$, $-CF=CF-$, $-CH=CH-$, $-CH_2CH_2CH=CH-$, $-CH=CHCH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 을 나타내고;

상기 Y^1 은 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는, $-CO-$ 로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 $-COO-$ 로 치환되어 있을 수도 있고;

상기 E^1 및 E^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COCH_2-$, $-CH_2CO-$, $-COOCH_2-$, $-OCOCH_2-$, $-CH_2COO-$ 또는 $-CH_2OCO-$ 를 나타내고;

상기 m, n, p 및 q는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고, 상기 n 또는 m이 2인 경우, 복수 존재하는 Z^1 , Z^2 , A^1 및 A^3 는 각각 동일한 기를 의미할 수도 있고, 상이한 기를 의미할 수도 있으며,

단, E^2 및 Z^2 는 각각을 구성하는 산소 원자가 인접하는 조합을 제외함).

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 m 및 q가 0을 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, 상기 R^2 가 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 Y^1 이 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐옥시기, 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고, 상기 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 알케닐옥시기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자 또는 염소 원자를 포함할 수 있는 광학 활성 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 m 및 q가 0을 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, 상기 R^2 가 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 p가 0을 나타내고, 상기 E^1 이 $-CH_2-$, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COCH_2-$ 또는 $-CH_2CO-$ 를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 p가 0을 나타내고, 상기 E¹이 -COO-를 나타내고, 상기 R²가 메틸기를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 A¹ 및 A²가 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고, 상기 E¹이 -CH₂- 또는 -COO-를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 n이 1를 나타내고, 상기 m이 2를 나타내고, 상기 Z¹ 및 Z²가 단일 결합을 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 p가 0을 나타내고, 상기 q가 1을 나타내고, 상기 E¹ 및 E²가 각각 독립적으로 -CH₂-, -COO- 또는 -OCO-를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 A¹, A² 및 A³이 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내는 광학 활성 화합물.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 Y¹이 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 광학 활성 화합물.

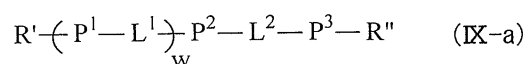
청구항 13

제2항 기재의 광학 활성 화합물을 0.01 질량%~50 질량% 함유하는 네마틱(nematic) 또는 콜레스테릭(cholesteric) 액정 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 조성물이 콜레스테릭 유도체 또는 하기 식 (IX-a)로 표시되는 광학 활성 화합물을 1~5 종류 함유하며, 25℃에서의 자연 피치가 0.1~1000 μm인 네마틱 또는 콜레스테릭 액정 조성물:



(상기 식 (IX-a)에서, 상기 R' 및 R''은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 수소 원자, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것

으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;

상기 P^1 , P^2 및 P^3 은 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,4-사이클로헥세닐기, 테트라하이드로피란-2,5-디일기, 1,3-디옥산-2,5-디일기, 테트라하이드로티오피란-2,5-디일기, 1,4-바이사이클로(2,2,2)옥틸렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 피라진-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 인단-2,5-디일기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 또는 플루오렌-2,7-디일기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 및 플루오렌-2,7-디일기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로 메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;

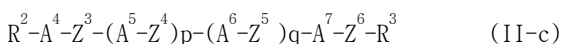
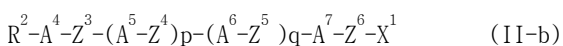
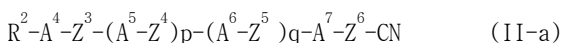
상기 L^1 및 L^2 는 단일 결합, -COO-, -OCO-, -C≡C- 또는 기(group)에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 2~5의 알킬렌기를 나타내고, 상기 알킬렌기는 비치환이거나 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 페닐기를 포함하고 있을 수도 있고;

상기 w 는 0, 1 또는 2이지만, 상기 w 가 2인 경우는 각 P^1 및 각 L^1 은 동일한 기일 수도 있고, 상이한 기일 수도 있으며, 단, 상기 R' , R'' , L^1 및 L^2 중 적어도 하나는 광학 활성기임).

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 조성물이 하기 식 (II-a), 식 (II-b) 및 식 (II-c)로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하는 네마틱 또는 콜레스테릭 액정 조성물:



(상기 식들에서, 상기 R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;

상기 A^4 , A^5 , A^6 및 A^7 은 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,4-사이클로헥세닐기, 테트라하이드로피란-2,5-디일기, 1,3-디옥산-2,5-디일기, 테트라하이드로티오피란-2,5-디일기, 1,4-바이사이클로(2,2,2)옥틸렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 피라진-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 인단-2,5-디일기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기, 플루오렌-2,7-디일기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 및 플루오렌-2,7-디일기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;

상기 Z^3 , Z^4 , Z^5 및 Z^6 은 각각 독립적으로, 단일 결합, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH=N-, -N=CH-, -C≡C-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=N=N=CH-, -CF=CF-, -CH=CH-, -CH₂CH₂CH=CH-, -CH=CHCH₂CH₂- 또는 -CH₂CH=CHCH₂-을 나타내고;

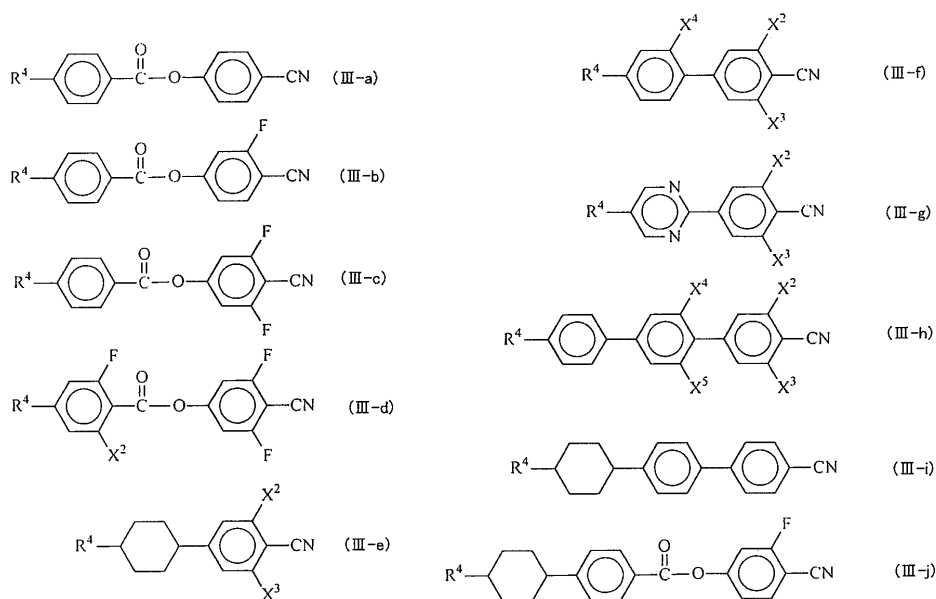
상기 X^1 은 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기, 디플루오로메톡시기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고,

상기 p 및 q는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타냄).

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 조성물이 하기 식(III-a)~(III-j)로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 네마틱 또는 콜레스테릭 액정 조성물:



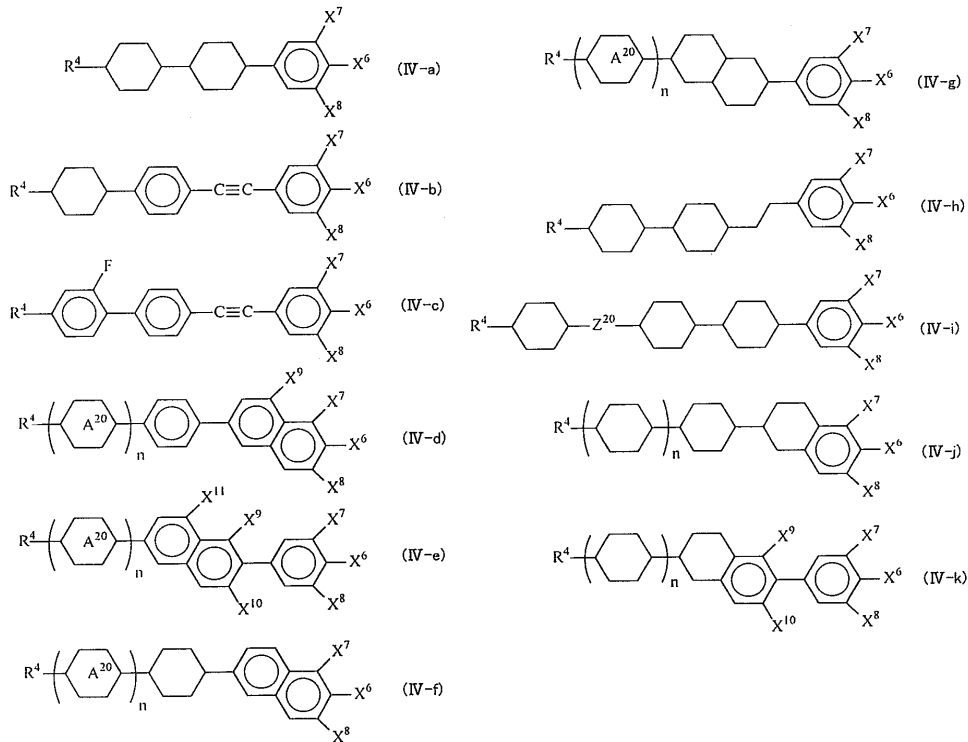
(상기 식들에서, 상기 R^4 는 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 1~10의 알콕시기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고;

상기 X^2 , X^3 , X^4 및 X^5 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 플루오르 원자 또는 염소 원자를 나타냄).

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 조성물이 하기 식(IV-a)~(IV-k)로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 네마틱 또는 콜레스테릭 액정 조성물:



(상기 식들에서, 상기 R^4 는 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 1~10의 알콕실기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고;

상기 A^{20} 은 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고;

상기 Z^{20} 은 단일 결합 또는 $-CH_2-CH_2-$ 을 나타내고,

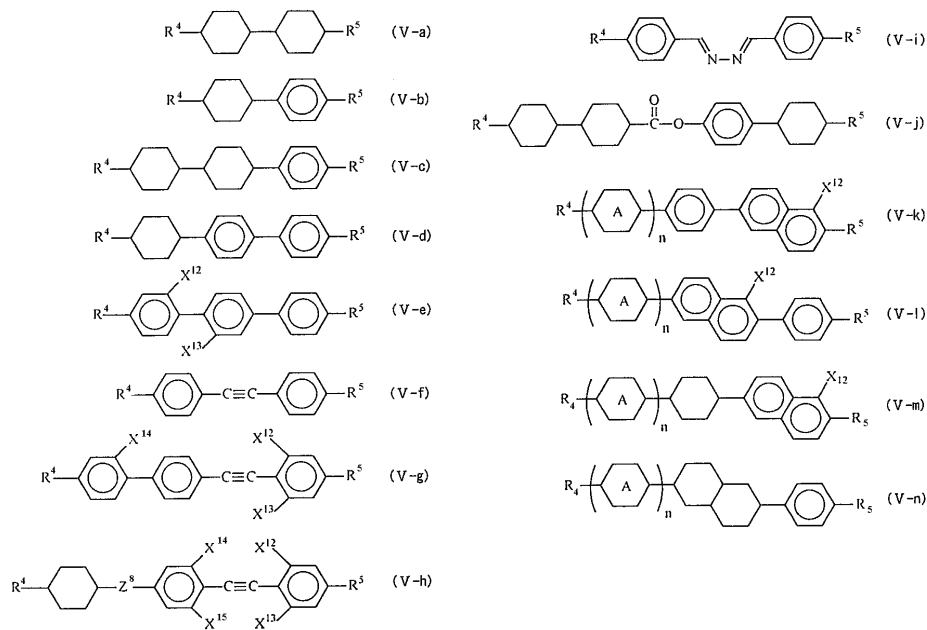
상기 X^6 는 플루오르 원자, 염소 원자, 디플루오로메톡시기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고;

$X^7 \sim X^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 플루오르 원자 또는 염소 원자를 나타냄).

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 조성물이 하기 식 (V-a)~(V-n)으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 함유하는 네마틱 또는 콜레스테릭 액정 조성물:



(상기 식들에서, 상기 R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 1~10의 알콕시기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고;

상기 A²⁰은 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고;

상기 Z⁸은 단일 결합, -CH₂-CH₂- 또는 -COO-을 나타내고,

X¹²~X¹⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자, 플루오르 원자 또는 메틸기를 나타냄).

청구항 19

제13항 기재의 액정 조성물을 이용한 액정 표시 소자.

청구항 20

제16항 또는 제18항 기재의 액정 조성물을 이용한 TN(twisted nematic) 또는 STN(super twisted nematic) 액정 표시 소자.

청구항 21

제17항 또는 제18항 기재의 액정 조성물을 이용한 액티브 구동 액정 표시 소자.

청구항 22

제16항 또는 제18항 기재의 액정 조성물을 이용한 콜레스테릭 액정 표시 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

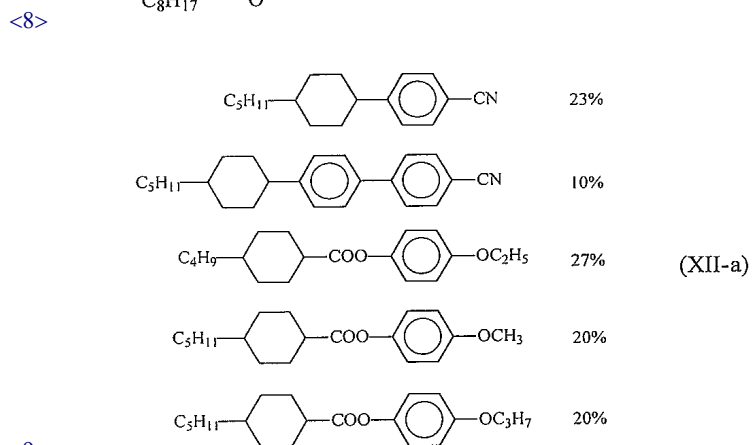
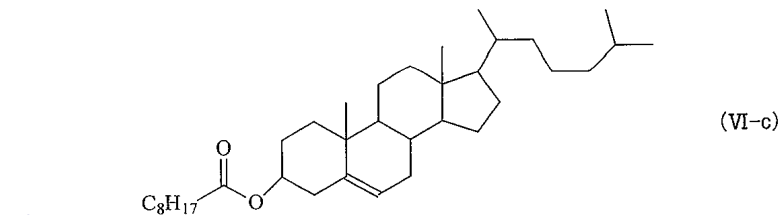
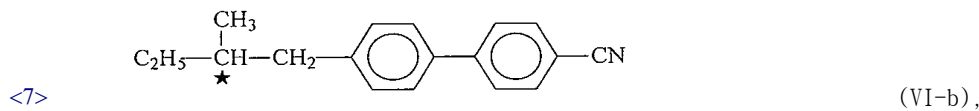
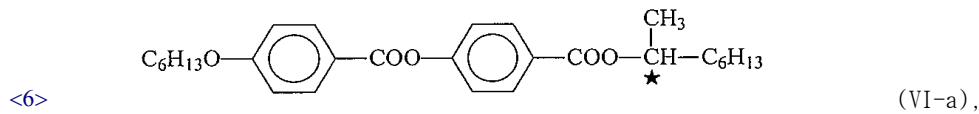
<1> 본 발명은, 액정 표시 소자에 이용되는 광학 활성 화합물에 있어서 그 HTP(helical twisting power)를 증대하는 방법, 광학 활성 화합물, 상기 화합물을 함유하는 액정 조성물 및 이것을 이용한 액정 표시 소자에 관한 것이다.

<2> TN(twisted nematic)형, STN(super twisted nematic)형, 콜레스테릭(cholesteric) 등의 소자(device)에 이용하는 액정 재료에는 비틀림 배향을 변화시키기 위하여, 액정 골격을 갖는 광학 활성 화합물이 첨가되어 있다. 이 광학 활성 화합물의 첨가량(C(질량%))을 증대시키면 자연 피치(P(μm))는 작아지고, 상기 C가 1~수 질량% 정도까지로 낮은 농도인 경우에는, P 및 C의 합이 일정하다는 관계가 잘 성립한다고 알려져 있고, 이것의 역수인 헬리컬 트위스팅 파워(helical twisting power: HTP(1/ μm))가 광학 활성 화합물 고유의 비틀림 배향을 변화시키는 힘의 평가 파라미터로서 사용되고 있는 것으로서, 그 값은 하기의 계산식에 따라 구한다:

<3> (계산식)

<4> $\text{HTP} = 1/(\text{P} \times 0.01\text{C})$.

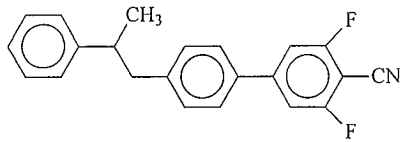
<5> 종래 광학 활성 화합물로는 식(VI-a)로 표시되는 화합물(제품명: S-811), 식 (VI-b)로 표시되는 화합물(제품명: CB-15) 또는 식(VI-c)로 표시되는 화합물(제품명: 콜레스테릴노나네이트CN) 등이 잘 이용될 수 있었지만, 이들 HTP값은 각각 10.5, 8.4, 5.2로 작게 나타났다. (여기서 HTP값은 하기 액정 조성물(XII-a)에 광학 활성 화합물을 1 질량% 첨가하고, 25℃에서 측정하여 얻은 값을 이용하고 있음):



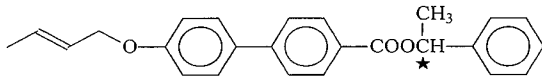
<10> 이처럼 HTP값이 작은 광학 활성 화합물을 사용하면 원하는 자연 피치를 얻기 위해서는 많은 첨가량이 필요하게 되어, 액정 재료 점도의 증대, 액정 온도 범위가 좁아진다는 결점이 있어, 더욱 큰 HTP값을 갖는 광학 활성 화합물을 필요로 한다.

<11> 특히, 콜레스테릭 액정 조성물의 경우에는, 적외~가시광 영역의 선택 반사 파장이 얻어지도록 피치를 0.1~2 μm 정도의 범위로 조절해야 할 필요가 있기 때문에, 광학 활성 화합물의 첨가 농도가 10~20 질량% 이상으로 커지게 된다. 이처럼, 광학 활성 화합물의 첨가 농도가 커지면 액정의 상한 온도 범위가 크게 저하되기 때문에, HTP값이 큰 광학 활성 화합물이 필요한 실정이다.

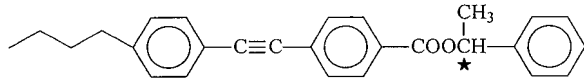
<12> 이들을 해결하는 수단으로서, 식 (VI-d)(大巖, 「2001년 일본 액정학회 토론회 강연 예고집」, 2001년, p.421-422 참조), 식 (VI-e)(특개평7-33354호 공보(제3항) 참조), 식 (VI-f)(특공평5-52298호 공보(제3항) 참조)으로 표시되는 광학 활성 화합물이 기재되어 있다:



<13> (VI-d),



<14> (VI-e),



<15> (VI-f).

<16> 이들 화합물은 비대칭 탄소에 인접하여 페닐기를 갖는 구조를 가지고 있으며, 식 (VI-a), 식 (VI-b) 및 식 (VI-c) 등 종래의 광학 활성 화합물과 비교하여 큰 HTP값을 갖는다. 그러나, 상기 화합물들의 HTP값이 종래에 비해 크다 해도 전술한 문제를 해결하는 데는 불충분하여, 더욱 큰 HTP값을 갖는 화합물 또는 HTP값을 증대하는 방법이 필요한 실정이다.

<17> 아울러, 이들 화합물 말단 페닐기의 파라 위치에 치환기를 갖는 구조와 갖지 않는 구조의 HTP를 비교하였다(小池, 「1999년 일본 액정학회 토론회 강연 예고집」, 1999년, p.220-221 참조). 상기 문헌에 기재된 바에 따르면, 파라 위치에 치환기를 도입하면 HTP값이 작아지는 것으로 나타났으며, HTP값에 있어서는 말단의 페닐기에 치환기를 갖는 구조가 불리하다고 되어 있다.

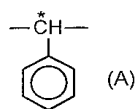
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<18> 본 발명의 과제는 액정 재료에 사용하는 광학 활성 화합물에 있어서 HTP를 증대하는 방법을 제공하고, 더욱 큰 HTP값을 나타내는 광학 활성 화합물을 제공하고, 광학 활성 화합물의 첨가 후 액정 상한 온도가 높은 액정 조성물, 이를 이용한 액정 표시 소자를 제공함에 있다.

<19> 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 광학 활성 화합물의 화학 구조에 착안하여 검토한 결과, 광학 활성 화합물의 특정한 부위에 치환기를 도입함으로써 HTP를 증대시킬 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

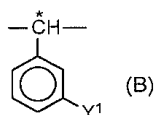
<20> 본 발명은 이하에 기재하는 HTP의 증대 방법을 제공한다.

<21> 즉, 비대칭 탄소 원자를 갖는 식 (A)로 표시되는 부분 구조를 갖는 화합물에 있어서, 하기 식 (A)로 표시되는 부분 구조를 식 (B)로 표시되는 부분 구조로 치환함으로써, 하기 계산식의 헬리컬 트위스팅 파워(HTP(1/μm))를 증대시키는 방법을 제공한다:



<22> (A)

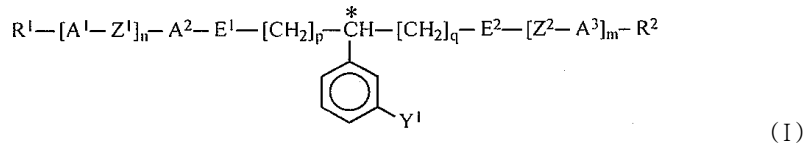
<23> (상기 식 (A)에서, *는 비대칭 탄소 원자의 위치를 나타냄)



<24> (B)

<25> (상기 식 (B)에서, *는 비대칭 탄소 원자의 위치를 나타내고, 상기 Y¹은 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내지만, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환되거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있음),

- <26> (계산식)
- <27> $HTP = 1/(P \times 0.01C)$
- <28> (상기 계산식에서, 상기 C는 광학 활성 화합물의 첨가량(질량%)을 나타내고, 상기 P는 자연 피치(μm)를 나타냄).
- <29> 또한, 본 발명은 이하의 광학 활성 화합물, 상기 화합물을 함유하는 액정 조성물 및 액정 표시 소자를 제공한다.
- <30> 즉, 식 (I)으로 표시되는 광학 활성 화합물 및 상기 화합물을 0.01 질량%~50 질량% 함유하는 액정 조성물, 또한 상기 액정 조성물을 이용한 액정 표시 소자를 제공한다:



- <31>
- <32> (상기 식 (I)에서,
- <33> *은 비대칭 탄소의 위치를 나타내고;
- <34> 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 수소 원자, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는, -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;
- <35> 상기 A^1 , A^2 및 A^3 는 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,4-사이클로헥세닐기, 테트라하이드로피란-2,5-디일기, 1,3-디옥산-2,5-디일기, 테트라하이드로티오피란-2,5-디일기, 1,4-바이사이클로(2,2,2)옥틸렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 피라진-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 인단-2,5-디일기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 또는 플루오렌-2,7-디일기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 및 플루오렌-2,7-디일기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;
- <36> 상기 Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH=N-, -N=CH-, -C≡C-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=N=N=CH-, -CF=CF-, -CH=CH-, -CH₂CH₂CH=CH-, -CH=CHCH₂CH₂- 또는 -CH₂CH=CHCH₂-을 나타내고;
- <37> 상기 Y^1 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는, -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;
- <38> 상기 E^1 및 E^2 는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂-, -OCOCH₂-, -CH₂COO- 또는 -CH₂OCO-를 나타내고;
- <39> 상기 m, n, p 및 q는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타내고, 상기 n 또는 m이 2인 경우, 복수 존재하는 Z^1 ,

Z^2 , A^1 및 A^3 는 각각 동일한 기를 의미할 수도 있고, 상이한 기를 의미할 수도 있으며,

<40> 단, E^2 및 Z^2 는 각각을 구성하는 산소 원자가 인접하는 조합을 제외함).

<41> 본 발명에 의해, 광학 활성 화합물의 부분 구조를 치환함으로써 HTP를 증대시킬 수 있어, HTP값이 큰 광학 활성 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 광학 활성 화합물을 이용함으로써, 액정 상한 온도가 높은 액정 조성물을 얻을 수 있었다. 이들 액정 조성물을 이용한 액정 표시 소자는, TN, STN 또는 액티브 구동 액정 표시 소자, 콜레스테릭 액정 표시 소자를 비롯한 액정 디스플레이로서 대단히 실용적이다.

발명의 구성 및 작용

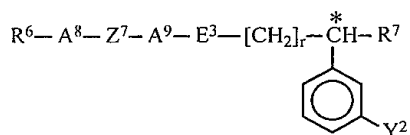
<42> 이하, 본 발명의 일례에 대하여 설명한다.

<43> 본 발명의 HTP 증대 방법에서는, 부분 구조식 (A)를 부분 구조식 (B)로 치환하는 것을 특징으로 한다. 식 (B)에서 상기 Y^1 은, 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기(상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자로 치환되어 있을 수도 있음), 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 시아노기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐옥시기(상기 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자 또는 염소 원자를 포함할 수 있음), 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내는 것이 더욱 바람직하고, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 가장 바람직하다.

<44> 본 발명의 화합물은 비대칭 탄소에 치환된 페닐기의 메타 위치에 치환기를 갖는 것을 특징으로 한다. 식 (I)에서 메타 위치의 치환기인 Y^1 은, 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 2~5의 알케닐기(상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자로 치환되어 있을 수도 있음), 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 시아노기를 나타내는 것이 바람직하고, 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐옥시기(상기 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자 또는 염소 원자를 포함할 수 있음), 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내는 것이 더욱 바람직하고, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 가장 바람직하다.

<45> 식 (I)의 상기 R^1 , R^2 , A^1 , A^2 , A^3 , Z^1 , Z^2 , E^1 , E^2 , n, m, p 및 q는 광학 활성 화합물의 용도에 따라 적절하게 선택하는 것이 바람직하다.

<46> 화합물의 상용성, 저점성, 안정성이 증시되는 경우에는, 하기 식 (VI-g)로 표시되는 화합물이 바람직하다:



<47> (VI-g)

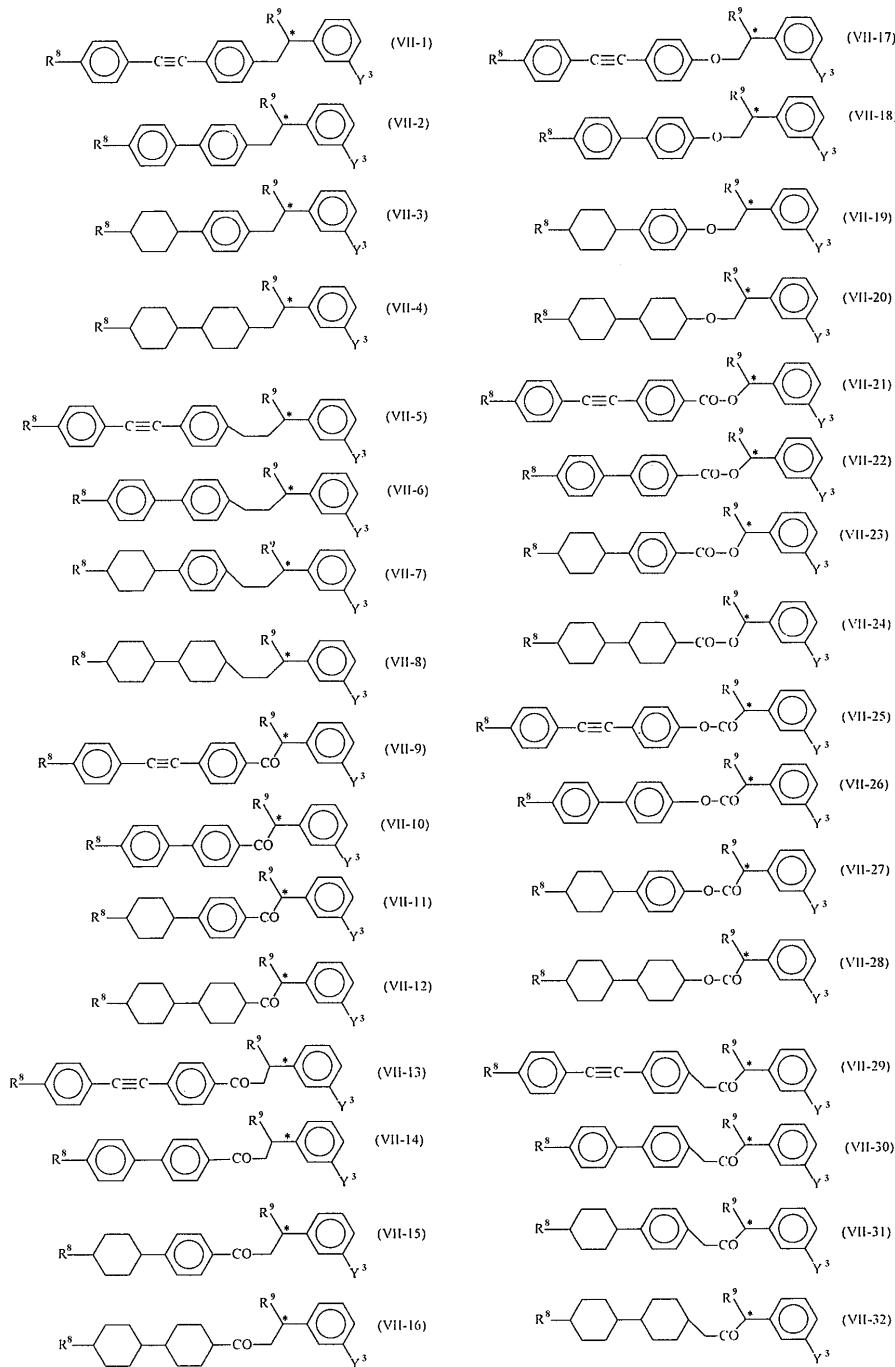
<48> (상기 식 (VI-g)에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 Y^2 는 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐옥시기(상기 알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 알케닐옥시기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자 또는 염소 원자를 포함할 수 있음), 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자를 나타내고, 상기 R^6 는 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는, -CO-으로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-으로 치환되어 있을 수도 있고;

- <49> 상기 R^7 은, 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-으로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-으로 치환되어 있을 수도 있고;
- <50> 상기 A^8 및 A^9 는 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기 또는 2,6-나프틸렌기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기 및 2,6-나프틸렌기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;
- <51> 상기 E^3 는 단일 결합, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂-, -OCOCH₂-, -CH₂COO- 또는 -CH₂OCO-를 나타내고;
- <52> 상기 Z^7 은 단일 결합, -COO-, -OCO-, -C≡C-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH=N-N=CH-, -CF=CF-, -CH=CH-를 나타내고;
- <53> 상기 r은 0, 1 또는 2를 나타냄).
- <54> 식 (VI-g)에서, 상기 Y^2 는 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 바람직하고,
- <55> 상기 R^6 는, 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 2~6의 알케닐기(상기 알킬기 또는 알케닐기 중에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서, 산소 원자로 치환되어 있을 수도 있음)를 나타내는 것이 바람직하고,
- <56> 상기 R^7 은, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 메틸기를 나타내는 것이 더욱 바람직하며,
- <57> 상기 A^8 및 A^9 는, 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내는 것이 바람직하고,
- <58> 상기 E^3 는 -CH₂-, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂- 또는 -OCOCH₂-를 나타내는 것이 바람직하고, -CH₂- 또는 -COO-를 나타내는 것이 더욱 바람직하며,
- <59> 상기 Z^7 은, 단일 결합, -COO- 또는 -OCO-를 나타내는 것이 바람직하고, 단일 결합을 나타내는 것이 더욱 바람직하다.
- <60> 상기 r은 0을 나타내는 것이 바람직하다.
- <61> 또한, 식 (VI-g)에서, 상기 Y^2 가 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R^6 가 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 2~6의 알케닐기를 나타내고, 상기 R^7 이 메틸기를 나타내고, 상기 A^8 및 A^9 가 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고, 상기 E^3 가 -CH₂- 또는 -COO-를 나타내고, 상기 Z^7 이 단일 결합을 나타내며, 상기 r이 0을 나타내는 화합물이 바람직하다.
- <62> 또한, 상용성, 저점성, 안정성에 이외에도 높은 굴절률 이방성이 요구되는 경우에는, 상기 Z^7 이 -C≡C-를 나타내는 것이 바람직하다. 이 경우, 식 (VI-g)에 있어서 상기 Y^2 가 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R^6 가 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 2~6의 알케닐기를 나타내고, 상기 R^7 이 메틸기를 나타내고, 상기 A^8 및 A^9 가 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기 또는

1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고, 상기 E³가 -CH₂- 또는 -COO-를 나타내고, 상기 Z⁷이 -C≡C-를 나타내며, 상기 r이 0을 나타내는 화합물이 바람직하다.

<63>

이러한 화합물로는 구체적으로 하기 식 (VII-1)~(VII-32)로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다:



<64>

<65>

(상기 식에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 Y³는 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 플루오르 원자를 나타내고,

<66>

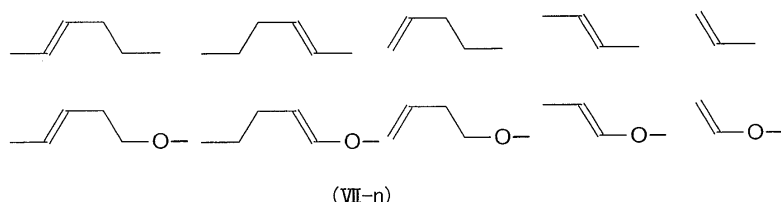
상기 R⁸은 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 탄소수 2~5의 알케닐기, 탄소수 2~5의 알케닐옥시기 또는 하기 식 (VII-m)로 표시되며,

<67> 상기 R⁹는, *는 비대칭 탄소를 나타내고, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타냄:



<69> (상기 식 (VII-m)은 우측 말단이 고리에 연결되어 있는 것으로 함)).

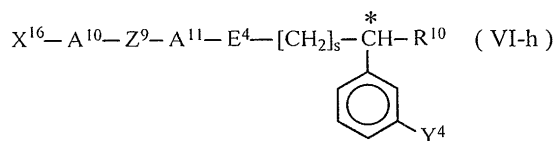
<70> 식 (VII-1)~(VII-32)에서, 상기 R⁸이 알케닐기 또는 알케닐옥시기를 나타내는 경우, 이하의 구조식 군 (VII-n)으로 표시되는 것이 바람직하다:



<72> (상기 구조식들은 우측 말단이 고리에 연결되어 있는 것으로 함).

<73> 또한, 식 (VII-21), 식 (VII-22) 및 식 (VII-23)에서, 상기 R^8 이 메틸기를 나타내는 화합물인 것이 특히 바람직하고, 식 (VII-22)에 있어서 R^8 이 메틸기를 나타내는 화합물인 것이 특히 바람직하다.

<74> $\Delta \varepsilon$ 이 큰 화합물을 필요로 하는 경우에는, 식 (VI-h)로 표시되는 화합물이 바람직하다:



<76> (상기 식 (VI-h)에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 Y^4 는 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐옥시기(상기 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 알케닐옥시기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자 또는 염소 원자를 포함할 수 있음), 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고,

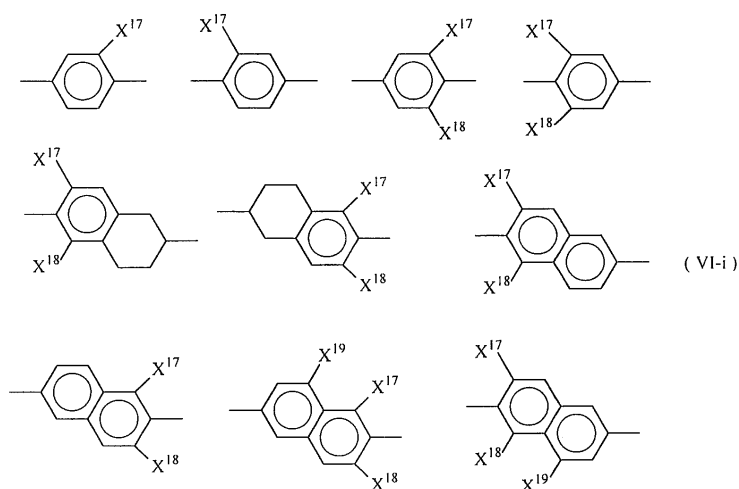
<77> 상기 X^{16} 은 탄소 원자수 1~5의 알킬기, 탄소 원자수 1~5의 알콕시기, 시아노기, 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메톡시기, 디플루오로메톡시기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고,

<78> 상기 R¹⁰은 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고,

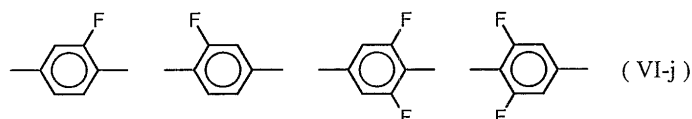
<79> 상기 A¹⁰ 및 A¹¹은 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 테카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기 또는 2,6-나프틸렌기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기 및 2,6-나프틸렌기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고,

<80> 상기 E⁴는 단일 결합, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂-, -OCOCH₂-, -CH₂COO- 또는 -CH₂OCO-를 나타내는 것이 바람직하고,

- <81> 상기 Z^9 는 단일 결합, $-COO-$, $-OCO-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CH=N-N=CH-$, $-CF=CF-$, $-CH=CH-$ 를 나타내고,
- <82> 상기 s는 0, 1 또는 2를 나타냄).
- <83> 유전율 이방성의 절대값이 큰 화합물을 필요로 하며, 아울러 능동 소자를 사용하지 않고 구동하는 표시 소자에 적합한 조성물에 사용하는 경우에는, 식 (VI-h)에서 상기 Y^4 가 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로 메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 바람직하고;
- <84> 상기 R^{10} 이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸기를 나타내며;
- <85> 상기 A^{10} 및 A^{11} 중 적어도 하나는 하기 식 (VI-i)로 표시되는 부분 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 하기 식 (VI-j)로 표시되는 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내며;
- <86> 상기 E^4 가 $-CH_2-$, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COCH_2-$, $-CH_2CO-$, $-COOCH_2-$ 또는 $-OCOCH_2-$ 를 나타내는 것이 바람직하고, $-CH_2-$ 또는 $-COO-$ 를 나타내는 것이 더욱 바람직하며;
- <87> 상기 Z^9 가 단일 결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 를 나타내는 것이 바람직하고;
- <88> 상기 X^{16} 이 시아노기를 나타내는 것이 바람직하며;
- <89> 상기 s가 0을 나타내는 것이 바람직하다:



- <90>
- <91> (상기 식 (VI-i)에서, 상기 $X^{17} \sim X^{19}$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 플루오르 원자 또는 염소 원자를 나타냄),

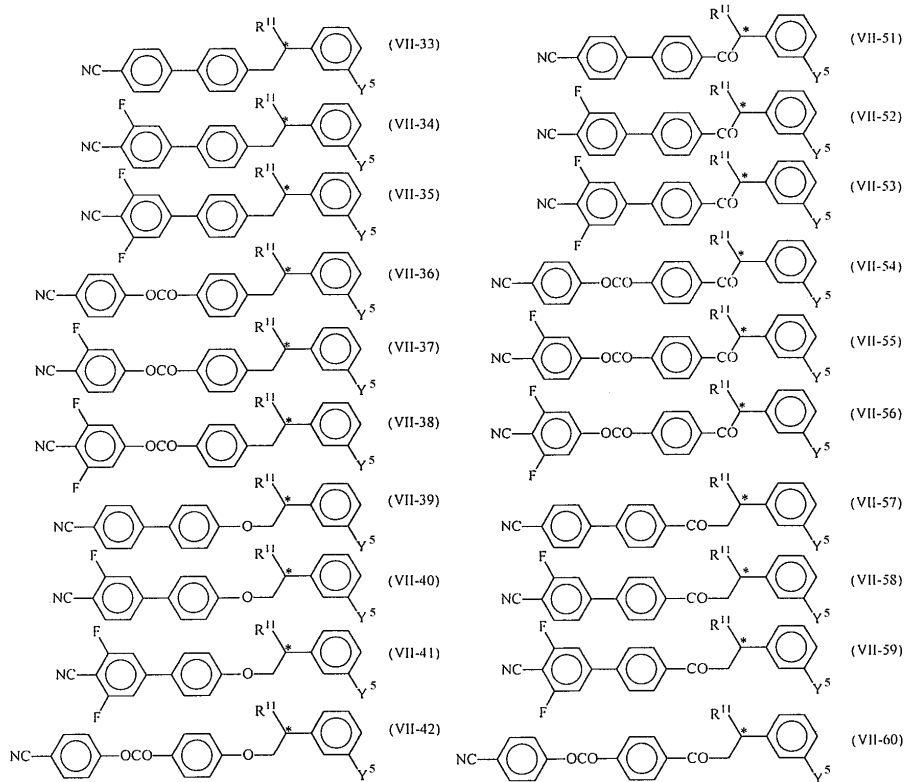


- <92>
- <93> 또한, 상기 Y^4 가 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R^{10} 이 메틸기를 나타내고, 상기 A^{10} 및 A^{11} 중 적어도 하나가 상기 식 (VI-j)의 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내고, 상기 Z^9 가 단일 결합, $-COO-$ 또는 $-OCO-$ 를 나타내고, 상기 E^4 가 $-CH_2-$ 또는 $-COO-$ 를 나타내고, 상기 X^{16} 이 시아노기를 나타내며, 상기 s가 0을 나타내는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.
- <94> 또한, 유전율 이방성의 절대값 및 굴절률 이방성이 큰 화합물을 필요로 하며, 아울러 능동 소자를 사용하지 않

고 구동하는 표시 소자에 적합한 조성물에 사용하는 경우에는, 상기 Y^4 가 플루오르 원자, 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R^{10} 이 메틸기를 나타내고, 상기 A^{10} 및 A^{11} 중 적어도 하나가 상기 식 (VI-j)의 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내고, 상기 Z^9 가 $-C\equiv C-$ 를 나타내고, 상기 E^4 가 $-CH_2-$ 또는 $-COO-$ 를 나타내고, 상기 X^{16} 이 시아노기를 나타내며, 상기 s가 0을 나타내는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

<95>

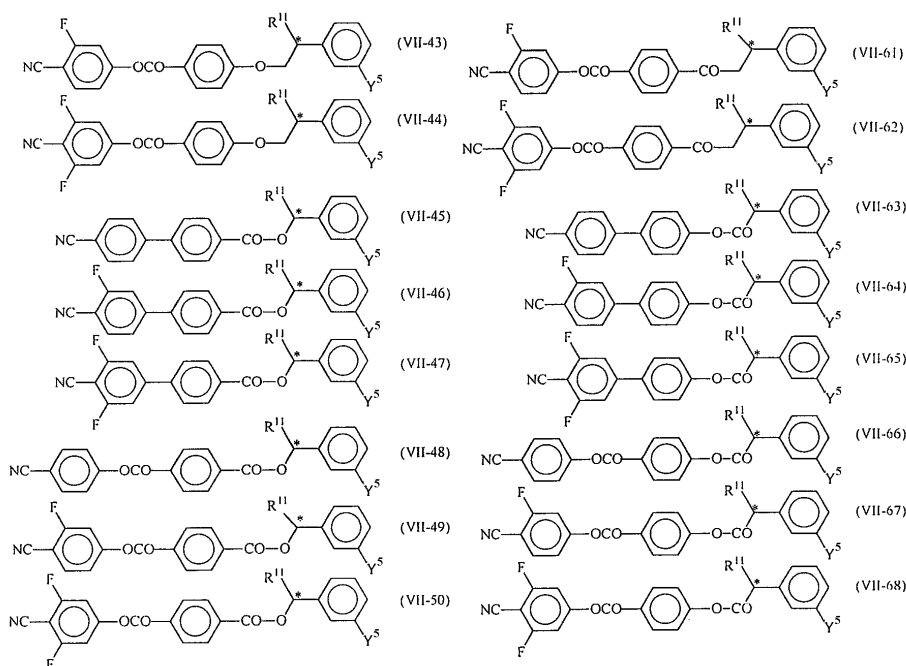
이의 구체적인 화합물로는 하기 식 (VII-33)~(VII-68)로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다:



<96>

<97>

(상기 식들에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 R^{11} 은 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 Y^5 는 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타냄),



<98>

<99>

(상기 식들에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 R¹¹은 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 Y⁵는 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타냄).

<100>

양의 유전율 이방성이고 그 절대값이 큰 화합물을 필요로 하며, 아울러 능동 소자를 이용하여 구동하는 표시 소자에 적합한 조성물에 사용하는 경우에는,

<101>

식 (VI-h)에서, 상기 Y⁴가 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 바람직하고;

<102>

상기 R¹⁰이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내는 것이 바람직하고;

<103>

상기 A¹⁰ 및 A¹¹이 각각 독립적으로, 식 (VI-i)로 표시되는 부분 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 상기 A¹⁰ 및 A¹¹ 중 적어도 하나가 식 (VI-j)로 표시되는 구조식 군에서 선택되고;

<104>

상기 E⁴가 -CH₂-, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂-, -OCOCH₂-, -CH₂COO-를 나타내는 것이 바람직하고;

<105>

상기 Z⁹가 단일 결합을 나타내는 것이 바람직하고;

<106>

상기 X¹⁶이 플루오르 원자, 염소 원자 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 바람직하고,

<107>

상기 s가 0을 나타내는 것이 바람직하다.

<108>

또한, 상기 Y⁴가 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R¹⁰이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 A¹⁰ 및 A¹¹ 중 적어도 하나가 식 (VI-j)의 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내고, 상기 Z⁹가 단일 결합을 나타내고, 상기 E⁴가 -CH₂-, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂- 또는 -OCOCH₂-를 나타내고, 상기 X¹⁶이 플루오르 원자, 염소 원자 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 s가 0을 나타내는 화합물이 바람직하다.

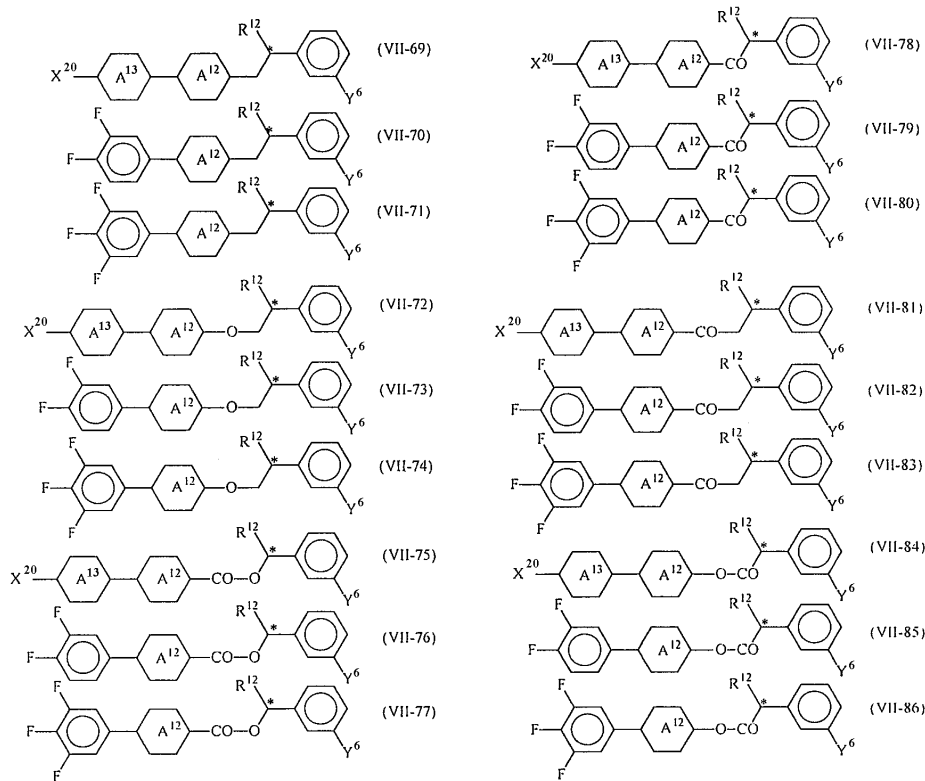
<109>

양의 유전율 이방성이고 그 절대값 및 굴절률 이방성이 큰 화합물을 필요로 하며, 아울러 능동 소자를 이용하여

구동하는 표시 소자에 적합한 조성물에 사용하는 경우에는, 상기 Y^4 가 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R^{10} 이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 A^{10} 및 A^{11} 중 적어도 하나가 식 (VI-j)의 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내고, 상기 Z^9 가 $-C\equiv C-$ 를 나타내고, 상기 E^4 가 $-CH_2-$, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COCH_2-$, $-CH_2CO-$, $-COOCH_2-$ 또는 $-OCOCH_2-$ 를 나타내고, 상기 X^{16} 이 플루오르 원자, 염소 원자 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내며, 상기 s가 0을 나타내는 화합물이 바람직하다.

<110>

이의 구체적인 화합물로는 하기 식 (VII-69)~(VII-86)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다:



<111>

<112>

(상기 식들에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 A^{12} 및 A^{13} 은 각각 독립적으로 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고, 상기 X^{20} 은 플루오르 원자 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R^{12} 은 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 Y^6 은 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타냄).

<113>

한 편, 음의 유전율 이방성이고 그 절대값이 큰 화합물을 필요로 하며, 아울러 능동 소자를 이용하여 구동하는 표시 소자에 적합한 조성물에 사용하는 경우에는,

<114>

상기 식 (VI-h)에서, 상기 Y^4 가 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내는 것이 바람직하고;

<115>

상기 R^{10} 이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내는 것이 바람직하고;

<116>

상기 A^{10} 및 A^{11} 이 각각 독립적으로 하기 식 (VI-k)로 표시되는 부분 구조식의 군에서 선택되는 구조를 나타내는 것이 바람직하고, 상기 A^{10} 및 A^{11} 중 적어도 하나는 식 (VI-1)의 구조식 군에서 선택되는 것이 더욱 바람직하고;

<117>

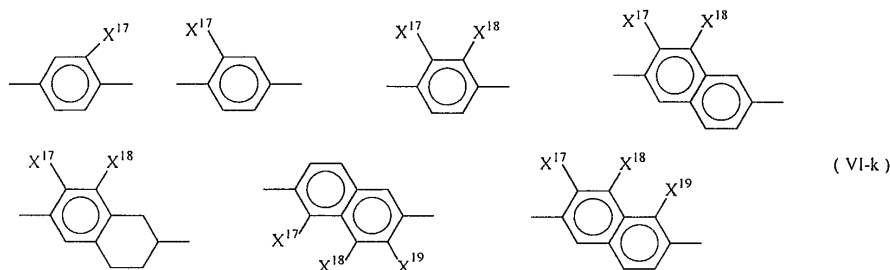
상기 E^4 가 $-CH_2-$, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-COCH_2-$, $-CH_2CO-$, $-COOCH_2-$ 또는

-OCOCH₂-를 나타내는 것이 바람직하고;

<118> Z⁹가 단일 결합을 나타내는 것이 바람직하고;

<119> X¹⁶이 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~5의 알콕시기를 나타내는 것이 바람직하고;

<120> 상기 s가 0을 나타내는 화합물이 바람직하다:



<121>

<122> (상기 식에서, 상기 X¹⁷~X¹⁹는 각각 독립적으로 수소 원자, 플루오르 원자 또는 염소 원자를 나타냄),

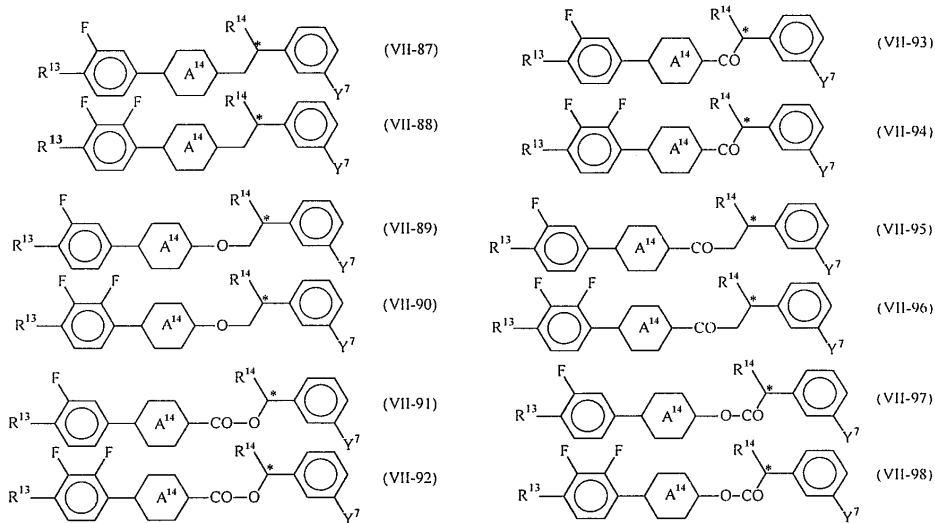


<123>

<124> 또한, 상기 Y⁴가 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R¹⁰이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 A¹⁰ 및 A¹¹ 중 적어도 하나가 식 (VI-1)의 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내고, 상기 E⁴가 -CH₂-, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂- 또는 -OCOCH₂-를 나타내고, 상기 Z⁹가 단일 결합을 나타내고, 상기 X¹⁶이 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~5의 알콕시기를 나타내고, 상기 s가 0을 나타내는 화합물이 바람직하다.

<125> 음의 유전율 이방성이고 그 절대값 및 굴절률 이방성이 큰 화합물을 필요로 하며, 아울러 능동 소자를 이용하여 구동하는 표시 소자에 적합한 조성물에 사용하는 경우에는 상기 Y⁴가 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 R¹⁰이 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 A¹⁰ 및 A¹¹ 중 적어도 하나가 식 (VI-1)의 구조식 군에서 선택되는 구조를 나타내고, E⁴가 -CH₂-, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂- 또는 -OCOCH₂-를 나타내고, 상기 Z⁹가 -C≡C-를 나타내고, 상기 X¹⁶이 탄소 원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~5의 알콕시기를 나타내며, 상기 s가 0을 나타내는 화합물이 바람직하다.

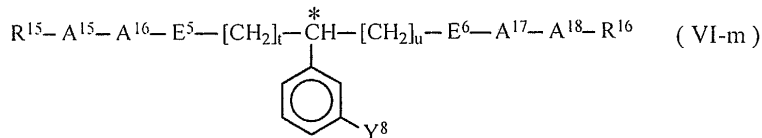
<126> 이의 구체적인 화합물로는 하기 식 (VII-87)~(VII-98)로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다:



<127>

<128> (상기 식들에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 A¹⁴는 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고, 상기 R¹³은 탄소 원자수 1~3의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~3의 알콕시기를 나타내고, 상기 R¹⁴는 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 상기 Y⁷은 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타냄).

<129> HTP값이 특히 큰 화합물을 필요로 하는 경우에는, 식 (VI-m)으로 표시되는 화합물이 바람직하다:



<130>

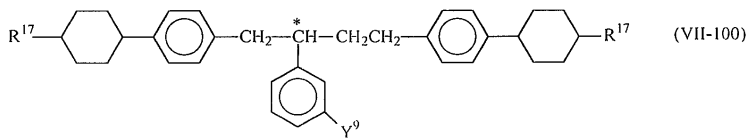
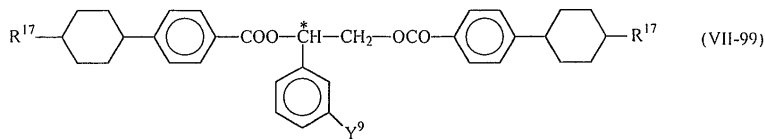
<131> (상기 식에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 R¹⁵ 및 상기 R¹⁶은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~7의 알킬기, 탄소 원자수 1~7의 알콕시기, 탄소 원자수 2~7의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~7의 알케닐옥시기를 나타내고, 상기 Y⁸은 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고, 상기 Y⁸은 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐기, 탄소 원자수 2~3의 알케닐옥시기(상기 알킬기, 알케닐기, 알콕시기 및 알케닐옥시기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자 또는 염소 원자를 포함할 수 있음), 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고;

<132> 상기 A¹⁵, A¹⁶, A¹⁷ 및 A¹⁸은 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기 또는 2,6-나프틸렌기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기 및 2,6-나프틸렌기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;

<133> 상기 E⁵ 및 E⁶는 각각 독립적으로, 단일 결합, -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COCH₂-, -CH₂CO-, -COOCH₂-, -OCOCH₂-, -CH₂COO- 또는 -CH₂OCO-를 나타내고;

<134> 상기 t 및 u는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2를 나타냄).

<135> 상기 식 (VI-m)에서, 상기 R¹⁵ 및 R¹⁶, A¹⁵ 및 A¹⁸, A¹⁶ 및 A¹⁷, E⁵ 및 E⁶이 각각 동등하고 t+u=1인 화합물은 제조가 용이하기 때문에 바람직하고, 이의 구체적인 화합물로는 하기 식 (VII-99) 또는 (VII-100)으로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다:



<136>

<137> (상기 식들에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 R¹⁷은 탄소 원자수 1~7의 알킬기, 탄소 원자수 1~7의 알콕시기, 탄소 원자수 2~7의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~7의 알케닐옥시기를 나타내고, 상기 Y⁹는 메틸기, 메톡시기, 트리플루오로메틸기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타냄).

<138> 일반적으로, 광학 활성 화합물의 HTP값은 온도 의존성이 있기 때문에, S-811, CB-15 및 CN 등 종래의 많은 키랄제는 온도 의존성이 양일 경우, 온도 상승에 따라 HTP값이 작아지는 경향이 있다.

<139> 한편, 트위스트 네마틱형 디바이스(TN 형 디바이스)의 한계치 전압(V_{th})은 하기의 계산식 (1)(F. J. Kahn 및 R. A. Burmeister Jr. 239. Nonemissive Electrooptic Displays)에 따라 구할 수 있다:

<140> 계산식 (1)

$$V_{th} = \sqrt{\frac{\pi \times K}{\Delta \epsilon}}$$

<141>

$$K = K_{11} + \frac{1}{4}(K_{33} - 2K_{22}) + 2K_{22}\left(\frac{L}{P}\right)$$

<142>

<143> (상기 계산식 (1)에서, 상기 K₁₁, K₂₂ 및 K₃₃은 프랑크의 탄성상수를 나타내고, 상기 Δε은 유전율 이방성을 나타내고, 상기 L은 액정층의 두께를 나타내며, 상기 P는 자연 피치를 나타냄).

<144> 또한, STN형 디바이스(super twisted nematic device)의 V_{th}는 계산식 (2)(松本正一, 角田市良 저, 액정의 기초와 응용)로 표시된다:

<145> 계산식 (2)

$$V_{th} = \sqrt{\frac{4\pi(d/p)K_{22} - \{K_{33} - 2(K_{33} - K_{22})\cos^2\theta\}\phi}{\Delta \epsilon}}\theta$$

<146>

<147> (상기 계산식 (2)에서, 상기 K₁₁, K₂₂ 및 K₃₃은 프랑크의 탄성상수를 나타내고, 상기 Δε은 유전율 이방성을 나타내고, 상기 d는 액정층의 두께를 나타내고, 상기 P는 자연 피치를 나타내고, 상기 ϕ는 액정 분자 배열의 비틀림(트위스트)각을 나타내고, 상기 θ는 프리틸트각을 나타냄).

<148> 온도 상승에 따라 탄성상수(K)가 작아지는 경향이 있기 때문에, 상기 식에 의하면 TN형 및 STN형 디바이스의 어느 하나에서 한계치 전압이 저하된다. 온도 상승에 따라 HTP값이 작아지는 상기의 일반적인 광학 활성 화합물을 함유한 액정 조성물에서는 자연 피치 P가 작아지기 때문에, 계산식 (1) 및 계산식 (2)보다 온도 상승에 따른 한계치 전압의 저하가 더욱 커진다는 문제가 있다.

<149> 온도 상승에 따라 HTP값이 커지는 광학 활성 화합물을 함유한 액정 조성물에서는 온도 상승에 따르는 한계치 전압의 저하가 억제된다.

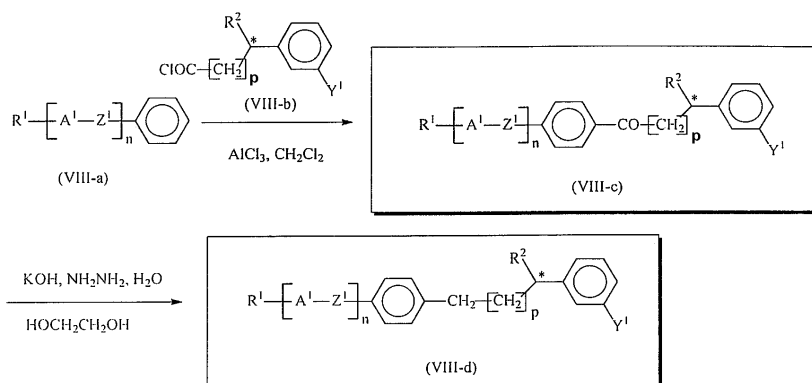
<150> 상기 식 (I)의 화합물에서, 상기 p, q 및 m이 모두 0을 나타내고, 상기 E²가 단일 결합을 나타내고, 상기 R²가 메틸기를 나타내고, 상기 E¹이 -COO-를 나타내는 화합물은, 온도 상승에 따라 HTP값이 커지기 때문에 온도 상승

에 따른 한계치 전압의 상승을 억제하는 효과가 있다. 그 중에서도, Y^1 이 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 시아노기를 나타내는 것이 바람직하고, 상기 R^1 이 시아노기, 플루오르 원자, 염소 원자, 디플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내는 것이 바람직하고; 상기 Y^1 이 탄소 원자수 1~3의 알킬기, 탄소 원자수 1~3의 알콕시기, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 시아노기를 나타내고, 상기 R^1 이 시아노기, 플루오르 원자, 염소 원자, 디플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 플루오르 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자를 나타내고, 상기 A^1 및 A^2 가 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 2-플루오로-1,4-페닐렌기, 3-플루오로-1,4-페닐렌기, 2,6-디플루오로-1,4-페닐렌기 또는 3,5-디플루오로-1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 Z_2 가 단일 결합 또는 $-C\equiv C-$ 을 나타내는 화합물이 더욱 바람직하다.

<151> 이상의 화합물을 예를 들면, 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

<152> (제조 방법 1) 식 (VIII-c) 및 식 (VIII-d)의 제조

<153> 상기 식 (I)에서, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, 상기 E^1 이 CO 또는 CH_2 를 나타내며, 상기 m 및 q가 0를 나타내는 경우:



<154>

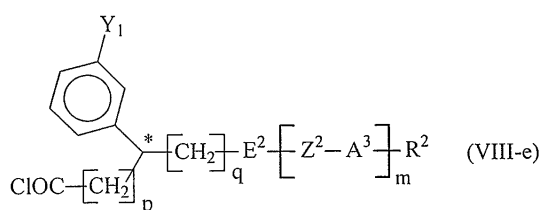
<155> (상기 식에서, *, R^1 , R^2 , Z^1 , Y^1 , A^1 , p 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄).

<156> 식 (VIII-a)로 표시되는 화합물에 식 (VIII-b)로 표시되는 카르복시산 클로라이드 유도체를 반응시킴으로써, 식 (VIII-c)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다. 이렇게 하여 얻은 식 (VIII-c)의 카르보닐기를 환원시켜 식 (VIII-d)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

<157> (제조 방법 2) 식 (VIII-d2)의 제조

<158> 식 (I)에서, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, 상기 E^1 이 CO 또는 CH_2 를 나타내고, 상기 m+q가 1, 2, 3 또는 4를 나타내는 경우.

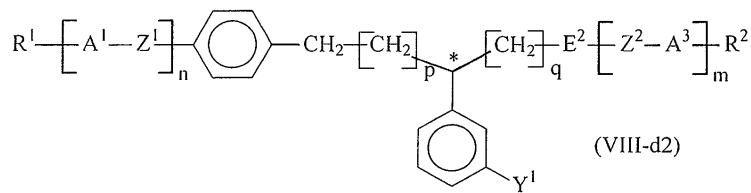
<159> 제조 방법 1에 기재된 반응식에 있어서, 식 (VIII-b) 대신 식 (VIII-e)를 사용하여 식 (VIII-d2)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다:



<160>

<161> (상기 식 (VIII-e)에서, 상기 *, R^2 , E^2 , Z^2 , Y^1 , A^3 , p, q 및 m은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타

냄),

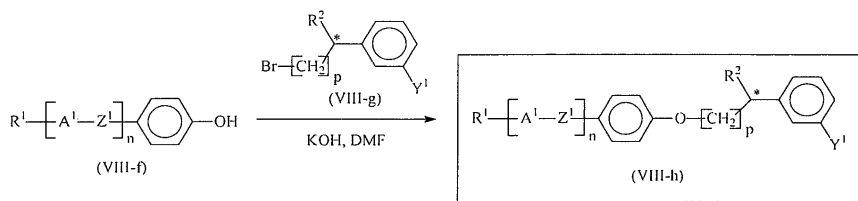


<162>

<163> (식 중에서, 상기 *, R^1 , R^2 , E^2 , Z^1 , Z^2 , Y^1 , A^1 , A^3 , p, q, m 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄).

<164> (제조 방법 3) 식 (VIII-h)의 제조

<165> 식 (I)에 있어서, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, 상기 m 및 q가 0을 나타내고, 상기 E^1 이 산소 원자를 나타내는 경우.



<166>

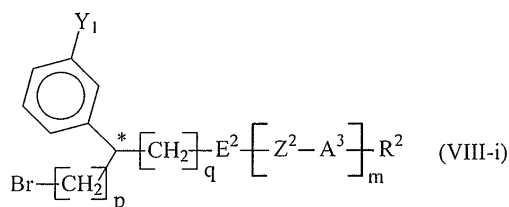
<167> (상기 식에서, 상기 *, 상기 R^1 , R^2 , Z^1 , Y^1 , A^1 , p 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄)

<168> 식 (VIII-f)로 표시되는 페놀 유도체 및 식 (VIII-g)로 표시되는 화합물을 지정된 방법에 따라 에테르화함으로써, 식 (VIII-h)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

<169> (제조 방법 4) 식 (VIII-h2)의 제조

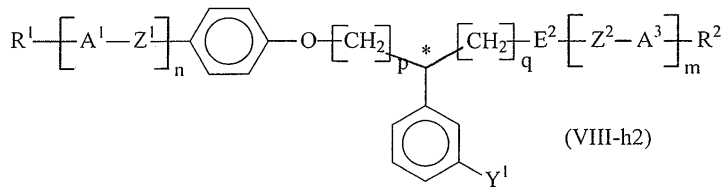
<170> 식 (I)에 있어서, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, m+q가 1, 2, 3 또는 4를 나타내고, 상기 E^1 이 산소 원자를 나타내는 경우.

<171> 제조 방법 3에 기재된 반응식에 있어서, 상기 식 (VIII-g)를 대신하여 하기 식 (VIII-i)를 이용하여, 하기 식 (VIII-h2)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다:



<172>

<173> (상기 식 (VIII-i)에서, 상기 *, R^2 , E^2 , Z^2 , Y^1 , A^3 , p, q 및 m은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄),

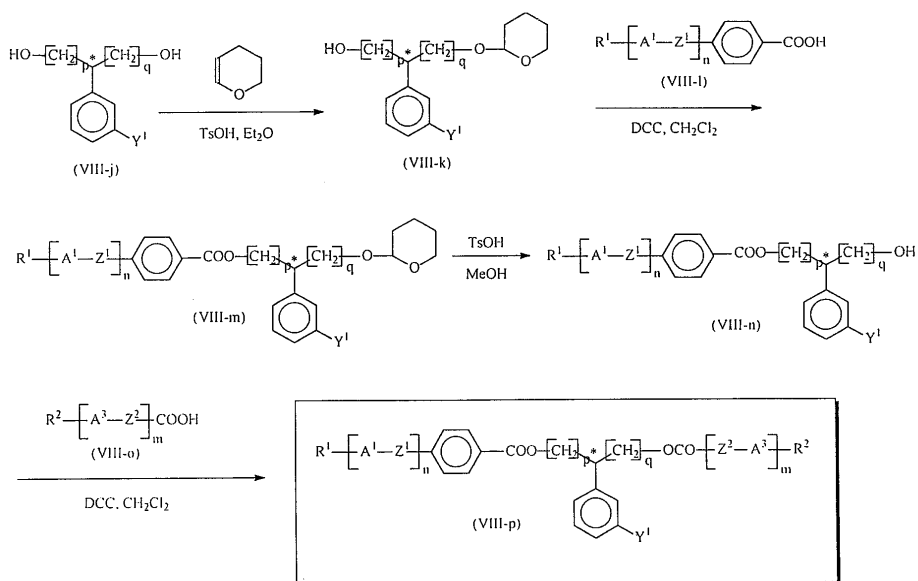


<174>

<175> (상기 식 (VIII-h2)에서, 상기 *, R^1 , R^2 , E^1 , E^2 , Z^1 , Z^2 , Y^1 , A^1 , A^3 , p, q, m 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄).

<176> (제조 방법 5) 식 (VIII-p)의 제조

<177> 식 (I)에서, 상기 E^1 이 $-\text{COO}-$ 를 나타내고, 상기 E^2 가 $-\text{OCO}-$ 를 나타내고, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내는 경우.



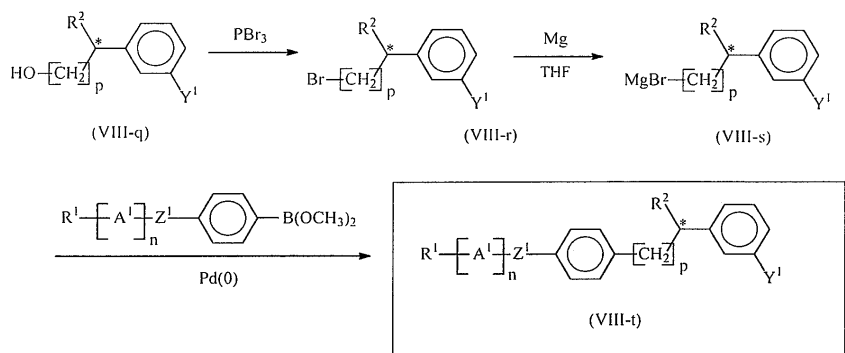
<178>

<179> (상기 식에서, 상기 *, R^1 , R^2 , E^1 , E^2 , Z^1 , Z^2 , Y^1 , A^1 , A^3 , p, q, m 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄).

<180> 상기 식 (VIII-j)로 표시되는 디올 유도체의 한 쪽 수산기를 보호한 후, 식 (VIII-l)로 표시되는 벤조산 유도체를 반응시켜, 식 (VIII-m)으로 표시되는 에스테르 유도체를 제조한다. 상기 식 (VIII-m)의 보호기를 탈보호한 후, 식 (VIII-o)로 표시되는 카르복시산 유도체를 반응시켜, 상기 식 (VIII-p)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

<181> (제조 방법 6) 식 (VIII-t)의 제조

<182> 식 (I)에 있어서, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 m 및 q가 0을 나타내고, 상기 E^1 및 E^2 가 단일 결합을 나타내는 경우.



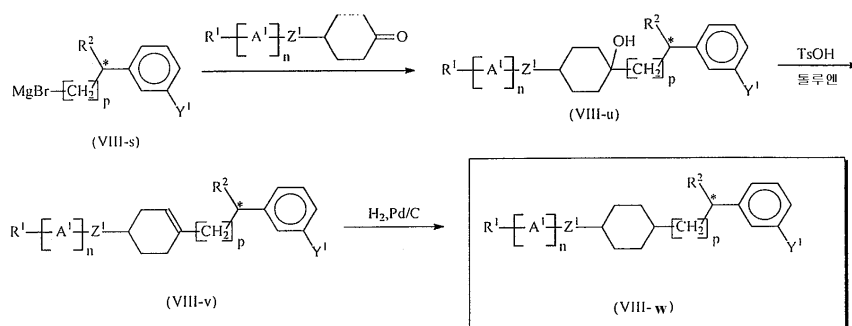
<183>

<184> (상기 식에서, 상기 *, R^1 , R^2 , Z^1 , Z^2 , Y^1 , A^1 , A^3 , p 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄).

<185> 상기 식 (VIII-q)로 표시되는 알콜 유도체의 수산기를 브롬화한 후, 마그네슘을 반응시켜 식 (VIII-s)로 표시되는 그리냐드(Grignard) 시약을 제조한다. 이것에, 팔라듐 등의 전이 금속 촉매 존재 하에서 봉산 유도체를 반응시킴으로써 상기 식 (VIII-t)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

<186> (제조 방법 7) 식 (VIII-w)의 제조

<187> 식 (I)에서, 상기 A^2 가 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고, 상기 m 및 q가 0을 나타내고, 상기 E^1 및 E^2 가 단일 결합을 나타내는 경우.



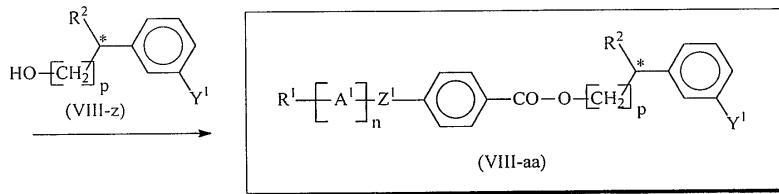
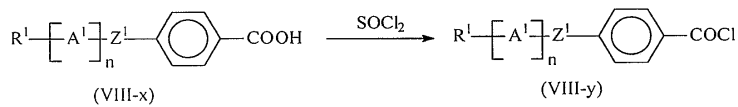
<188>

<189> (상기 식에서, 상기 *, R^1 , R^2 , Z^1 , Y^1 , A^1 , p 및 n은 식 (I)에서의 의미와 동일한 의미를 나타냄).

<190> 제조 방법 6에 따라 제조한 식 (VIII-s)로 표시되는 그리냐드 시약에 사이클로헥사논 유도체를 반응시켜, 식 (VIII-u)로 표시되는 화합물을 제조한다. 수산기를 탈수 반응에 의해 제거하고 식(VIII-v)로 표시되는 사이클로헥센 유도체로 한 후, 금속 촉매 존재 하에서 수소 첨가함으로써 식 (VIII-w)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

<191> (제조 방법 8) 식 (VIII-w)의 제조

<192> 상기 식 (I)에 있어서, 상기 A^2 가 1,4-페닐렌기를 나타내고, 상기 E^2 가 단일 결합을 나타내고, m 및 q가 0을 나타내고, 상기 E^1 이 $-\text{COO}-$ 를 나타내는 경우.



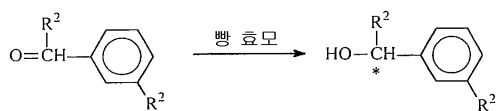
<193>

<194> (상기 식에서, 상기 *, R^1 , R^2 , A^1 , Z^1 , Y^1 , p 및 n은 식 (I)에서와 동일한 의미를 나타냄).

<195> 상기 식 (VIII-x)로 표시되는 화합물에 염화티오닐 등의 할로겐화제를 반응시켜 식 (VIII-y)로 표시되는 산 클로라이드 유도체를 제조한다. 이렇게 하여 얻은 식 (VIII-y)와 식 (VIII-z)로 표시되는 알코올 유도체를 반응시킴으로써, 식 (VIII-aa)로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.

<196> 반응에 이용되는, 식 (VIII-z)로 표시되는 광학 활성의 알코올 유도체는 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

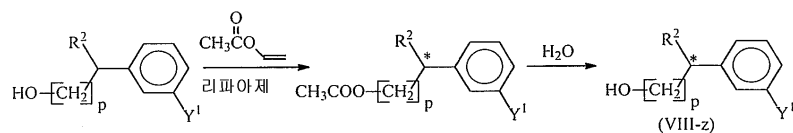
<197> p가 0을 나타내는 경우, 해당 벤조페논 유도체를 뺑 효모 등에 의해 비대칭 환원시킴으로써 광학 활성 알코올 유도체를 얻을 수 있다.



<198>

<199> (상기 식에서, 상기 *, R^2 및 Y^1 은 식 (I)에서와 동일한 의미를 나타냄).

<200> 상기 p가 0 이외인 경우, 라세미체의 알코올 유도체를 제조한 후, 이하에 나타낸 바와 같은 효소 반응에 의해 거울상 이성질체(enantiomer)의 한 쪽을 우선적으로 에스테르화하여, 칼럼 크로마토그래피그래프, 재결정 등에 의해 광학 활성 에스테르를 얻는다. 그 후, 에스테르를 가수 분해하면 하기 식 (VIII-z)로 표시되는 광학 활성의 알코올 유도체를 제조할 수 있다.

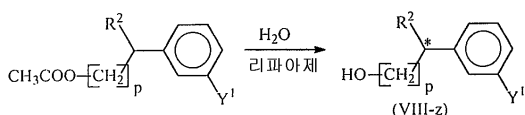


<201>

<202> (상기 식 중에서, 상기 *, p, R^2 및 Y^1 은 식 (I)에서와 동일한 의미를 나타냄).

<203> 상기한 바와 같이 라세미체의 알코올 유도체를 제조한 후, 광학 활성의 카르복산 유도체 등을 이용하여 거울상 이성질체를 부분 입체 이성질체로 변환한 후, 일반적인 분리 방법에 따라 이들을 분리한 후 가수 분해하는 방법을 사용해서도 식 (VIII-z)로 표시되는 광학 활성 알코올 유도체를 제조할 수 있다.

<204> 또한, 해당 라세미체의 에스테르 유도체를 제조하고, 효소 반응에 의해 거울상 이성질체의 한 쪽을 우선적으로 가수 분해하더라도 식 (VIII-z)로 표시되는 광학 활성의 알코올 유도체를 제조할 수 있다.



<205>

<206> (상기 식에서, 상기 *, p, R^2 및 Y^1 은 식 (I)에서와 동일한 의미를 나타냄).

<207> 상기 반응은 특히 p가 0을 나타내는 경우에 유용하다.

<208> 본 발명의 식 (I)로 표시되는 광학 활성 화합물은 상기한 것 이외의 화합물로도, 상기 방법을 조합하여, 상기

방법과 기존 방법을 조합하여 제조할 수 있다.

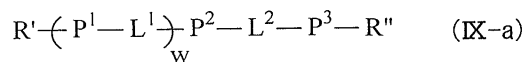
<209> 필요에 따라, 반응 생성물에 대해서 칼럼 크로마토그래피, 증류, 재결정 등의 정제 처리를 실시함으로써 본 발명의 화합물을 정제할 수 있다.

<210> 이어서, 본 발명의 액정 조성물에 대하여 설명한다.

<211> 본 발명의 액정 조성물은 본 발명의 광학 활성 화합물을 하나 이상 함유하는 것을 특징으로 한다. 상기 광학 활성 화합물의 함유량은 0.01 질량%~50 질량%인 것이 바람직하고, 0.1 질량%~30 질량%인 것이 더욱 바람직하지만 자연 피치의 요구치에 따라서 조정한다.

<212> 본 발명에 따른 액정 조성물의 25℃에서의 자연 피치는 0.1~1000 μm인 것이 바람직하지만 그 최적치는 사용 용도에 따라 달리하여, 본 발명의 액정 조성물을 TN형 액정 소자용 액정 조성물로 이용하는 경우에는 그 자연 피치가 20~1000 μm을 나타내는 것이 바람직하고, 30~200 μm을 나타내는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 액정 조성물을 STN형 액정 소자용 액정 조성물로서 이용하는 경우에는 2~50 μm을 나타내는 것이 바람직하고, 4~20 μm을 나타내는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 액정 조성물을 콜레스테릭 액정 조성물로 이용하는 경우는, 0.1~2 μm을 나타내는 것이 바람직하고, 0.15~1 μm이 더욱 바람직하다.

<213> 또한, HTP값의 온도 의존성을 조정하기 위해, 본 발명의 광학 화합물에 추가하여 다른 광학 활성 화합물을 첨가하는 것 또한 유용하며, 상기한 다른 광학 활성 화합물을 1종 내지 5종 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 광학 활성 화합물로는 콜레스테롤 유도체 또는 식 (IX-a)로 표시되는 광학 활성 화합물이 있다:



<214>

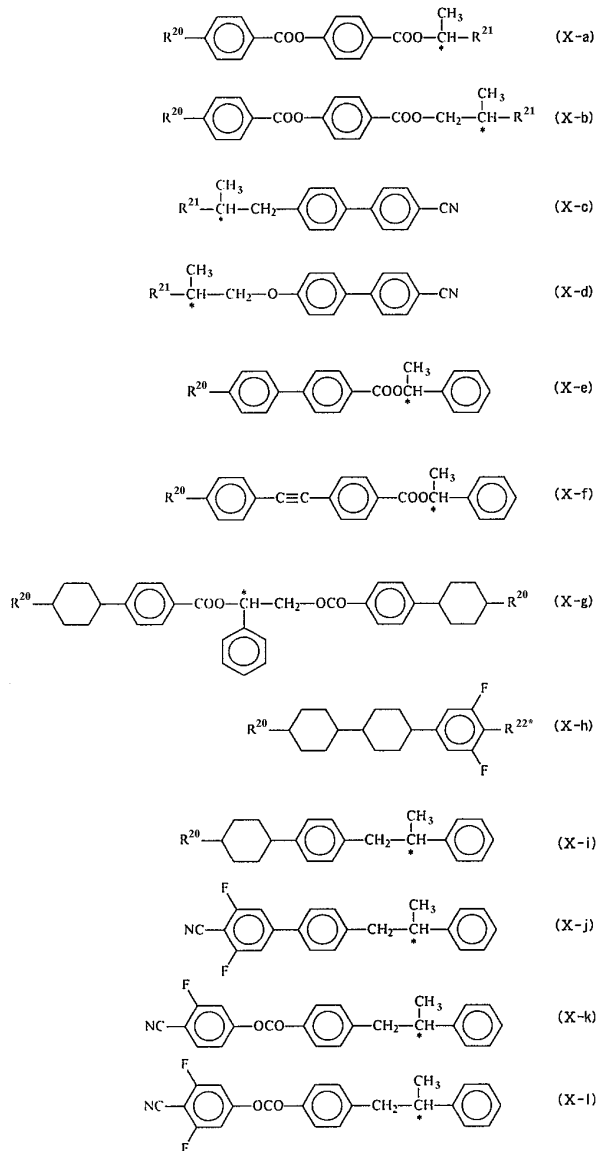
<215> (상기 식 (IX-a)에서, 상기 R' 및 R''은 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기, 수소 원자, 플루오르 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 시아노기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;

<216> 상기 P¹, P² 및 P³은 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,4-사이클로헥세닐기, 테트라하이드로피란-2,5-디일기, 1,3-디옥산-2,5-디일기, 테트라하이드로티오피란-2,5-디일기, 1,4-바이사이클로(2,2,2)옥틸렌기, 데카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 피라진-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 인단-2,5-디일기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 또는 플루오렌-2,7-디일기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 및 플루오렌-2,7-디일기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;

<217> 상기 L¹ 및 L²는 단일 결합, -COO-, -OCO-, -C≡C- 또는 기(group)에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기가 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 2~5의 알킬렌기를 나타내고, 상기 알킬렌기는 비치환이거나 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 페닐기를 포함하고 있을 수도 있고;

<218> 상기 w는 0, 1 또는 2이지만, 상기 w가 2인 경우는 각각의 P¹ 및 L¹은 동일한 기일 수도 있고, 상이한 기일 수도 있으며, 단, 상기 R', R'', L¹ 및 L² 중 적어도 하나는 광학 활성기임).

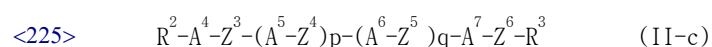
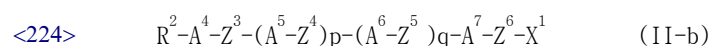
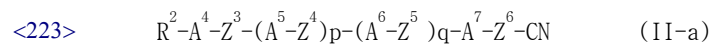
<219> 구체적으로는, 하기 식 (X-a)~(X-l)로 표시되는 광학 활성 화합물과 병용하는 것이 바람직하다:



<220>

<221> (상기 식에서, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타내고, 상기 R^{20} 은 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고, 상기 R^{21} 은 탄소수 1~10의 알킬기를 나타내고, 상기 R^{22*} 는 1개 또는 2개 이상의 비대칭 탄소 원자를 갖는 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기를 나타냄).

<222> 본 발명의 액정 조성물은 식 (II-a), 식 (II-b) 및 식 (II-c)로 표시되는 화합물 군으로부터 선택되는 화합물을 1종 또는 2종 이상 함유하는 것이 바람직하다:



<226> (상기 식들에서, 상기 R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 나타내고, 상기 알킬기 또는 알케닐기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 시아노기, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기를 포함할 수 있고, 상기 알킬기 또는 알케닐기에 존재하는 1개 또는 2개 이상의 메틸렌기는 -CO-로 치환되어 있을 수도 있고, 산소 원자가 서로 직접 결합하지 않은 것

으로서 산소 원자 또는 -COO-로 치환되어 있을 수도 있고;

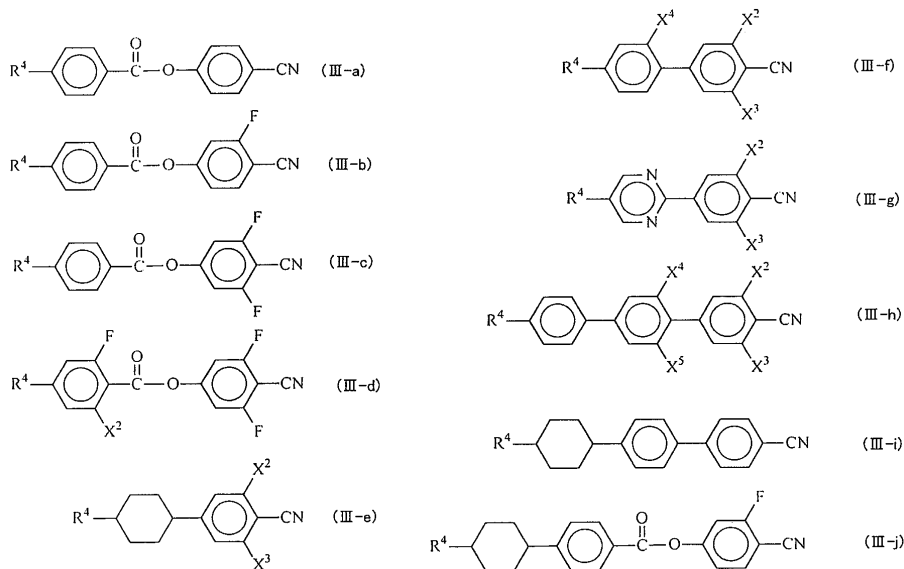
<227> 상기 A^4 , A^5 , A^6 및 A^7 은 각각 독립적으로, 1,4-페닐렌기, 1,4-사이클로헥실렌기, 1,4-사이클로헥세닐기, 테트라하이드로피란-2,5-디일기, 1,3-디옥산-2,5-디일기, 테트라하이드로티오피란-2,5-디일기, 1,4-바이사이클로(2,2,2)옥틸렌기, 테카하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 피리딘-2,5-디일기, 피리미딘-2,5-디일기, 피라진-2,5-디일기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 인단-2,5-디일기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기, 플루오렌-2,7-디일기를 나타내고, 상기 1,4-페닐렌기, 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-2,6-디일기, 2,6-나프틸렌기, 페난트렌-2,7-디일기, 9,10-디하이드로페난트렌-2,7-디일기, 1,2,3,4,4a,9,10a-옥타하이드로페난트렌-2,7-디일기 및 플루오렌-2,7-디일기는 비치환이거나 또는 치환기로서 1개 또는 2개 이상의 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기 또는 메틸기를 포함할 수 있고;

<228> 상기 Z^3 , Z^4 , Z^5 및 Z^6 은 각각 독립적으로, 단일 결합, -CO-, -COO-, -OCO-, -CH=N-, -N=CH-, -C≡C-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=N-N=CH-, -CF=CF-, -CH=CH-, -CH₂CH₂CH=CH-, -CH=CHCH₂CH₂- 또는 -CH₂CH=CHCH₂-을 나타내고;

<229> 상기 X^1 은 플루오르 원자, 염소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로메톡시기, 디플루오로메톡시기 또는 이소티오시아네이트기를 나타내고,

<230> 상기 p 및 q는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타냄).

<231> 본 발명의 액정 조성물을 STN형, TN형 액정 소자용 액정 조성물 또는 콜레스테릭 액정 조성물로서 이용하는 경우, 액정 조성물의 성분으로서는 유전율 이방성을 크게 하기 위해서 식 (II-a)로 표시되는 액정 화합물을 1종류 이상 함유하는 것이 바람직하고, 2종 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 식 (II-a)의 구체적인 예로는 하기 식 (III-a)~(III-j)로 표시되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 식 (III-b), (III-c), (III-d), (III-e) 및 (III-f)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 더욱 바람직하며, 이들 화합물을 2종류 이상 함유하는 것이 특히 바람직하다:

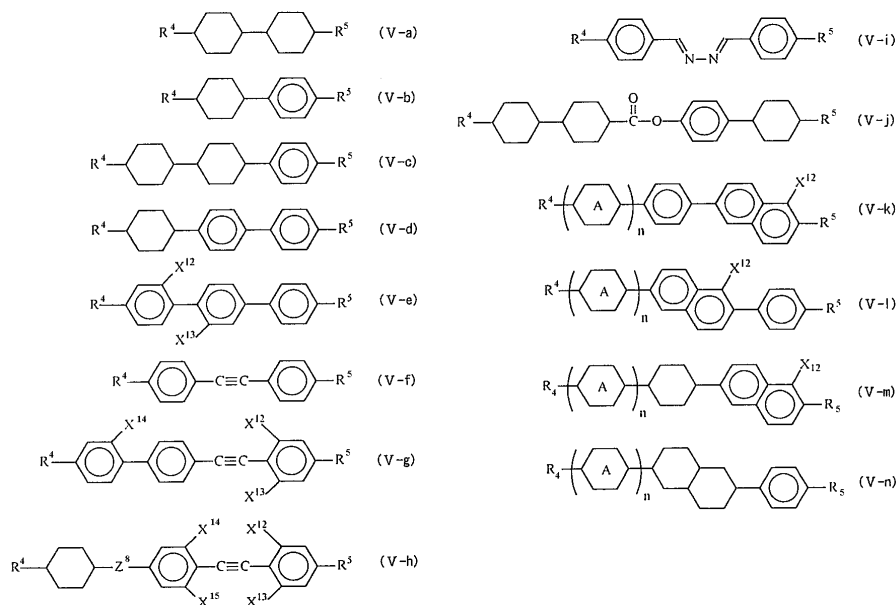


<232>

<233> (상기 식들에서, 상기 R^4 는 탄소 원자수 1~1C의 알킬기, 탄소 원자수 1~10의 알콕시기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고;

<234> 상기 $X^2 \sim X^5$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 플루오르 원자 또는 염소 원자를 나타냄).

<235> 또한, 굴절률 이방성, 점성 등의 물성값을 조정하기 위해서 식 (II-c)로 표시되는 화합물을 함유할 수 있으며, 구체적으로는 하기 식 (V-a)~(V-n)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 것이 바람직하다:



<236>

<237>

(상기 식들에서, 상기 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 1~10의 알콕시기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고;

<238>

상기 A는 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고;

<239>

상기 Z⁸은 단일 결합, -CH₂-CH₂- 또는 -COO-을 나타내고,

<240>

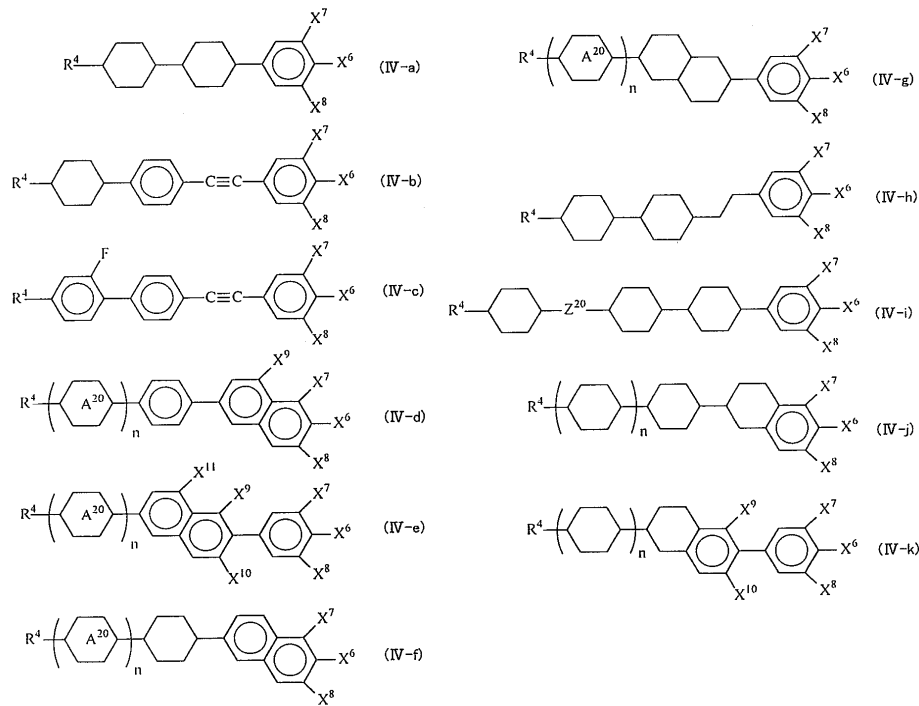
X¹²~X¹⁵는 각각 독립적으로, 수소 원자, 플루오르 원자 또는 메틸기를 나타냄).

<241>

또한, 굴절률 이방성을 크게 하기 위해서는, 식 (V-e), 식 (V-f), 식 (V-g), 식 (V-h), 식 (V-i), (V-k) 및 (V-l)으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 점성을 낮게 하기 위해서는 하기 식 (V-a), 식 (V-b), 식(V-c), 식 (V-d) 및 식 (V-e)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 액정의 온도 범위를 넓게 하기 위해서는 하기 식 (V-j), 식 (V-k), 식 (V-l), 식 (V-m) 및 식 (V-n)으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

<242>

본 발명의 액정 조성물을 액티브 구동형 액정 소자용 액정 조성물로서 이용하는 경우, 액정 조성물의 성분으로는 유전율 이방성을 크게 하기 위해서 하기 식(II-b)로 표시되는 액정 화합물을 1종류 이상 함유하는 것이 바람직하고, 2종 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 식 (II-b)의 구체적인 예로는 식 (IV-a)~(IV-k)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하며, 그 중에서도 식 (IV-a), 식 (IV-f), 식 (IV-g) 및 식 (IV-i)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 이들 중에서 2종 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다:



<243>

<244>

(상기 식들에서, 상기 R⁴는 탄소 원자수 1~10의 알킬기, 탄소 원자수 1~10의 알콕실기, 탄소 원자수 2~10의 알케닐기 또는 탄소 원자수 2~10의 알케닐옥시기를 나타내고;

<245>

상기 A²⁰은 1,4-페닐렌기 또는 1,4-사이클로헥실렌기를 나타내고;

<246>

상기 Z²⁰은 단일 결합 또는 -CH₂-CH₂-을 나타내고,

<247>

상기 X⁶는 플루오르 원자, 염소 원자, 디플루오로메톡시기 또는 트리플루오로메톡시기를 나타내고;

<248>

X⁷~X¹¹은 각각 독립적으로 수소 원자, 플루오르 원자 또는 염소 원자를 나타냄).

<249>

또한, 굴절률 이방성, 점성 등의 물성값을 조정하기 위해서 식 (II-c)으로 표시되는 화합물을 함유할 수 있고, 구체적으로는 식 (V-a)~(V-n)으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유할 수 있다. 굴절률 이방성을 크게 하기 위해서는, 식 (V-e), 식 (V-f), 식 (V-g), 식 (V-h), 식 (V-i), 식 (V-k) 및 식 (V-l)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 또한, 식 (IV-b), 식 (IV-c) 및 식 (IV-e)로부터 선택된 것을 함유하는 것도 바람직하다. 점성을 낮게 하기 위해서는, 식 (V-a), 식 (V-b), 식 (V-c), 식 (V-d) 및 식 (V-e)로부터 선택되는 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 액정의 온도 범위를 넓게 하기 위해서는 식 (V-j), 식 (V-k), 식 (V-l), 식 (V-m) 및 식 (V-n)으로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하고, 식 (IV-d), 식 (IV-e), 식 (IV-f), 식 (IV-g), 식 (IV-h), 식 (IV-i) 및 식 (IV-j)로 표시되는 화합물 군에서 선택되는 화합물을 함유하는 것도 바람직하다.

<250>

이들 본 발명의 액정 조성물은 광학 활성 화합물의 HTP값이 크고, 소량을 첨가하여도 소기의 자연 피치가 얻어지기 때문에 액정 상한 온도가 높다. 또한, 점성을 낮출 수 있기 때문에 응답 속도가 빠르고, 구동 전압을 저감시킨 액정 조성물도 얻을 수 있다. 이어서, 본 발명의 액정 표시 소자에 대하여 설명한다.

<251>

본 발명의 액정 표시 소자는 본 발명의 액정 조성물을 사용하는 것을 특징으로 한다. TN형의 스테틱 구동, TN형·STN형의 단순 매트릭스 구동, 액티브 매트릭스 구동 및 콜레스테릭 액정을 이용하는 상전이형 구동을 적용할 수 있다. 또한, 액정 조성물이 고분자 네트워크 중 또는 고분자 중에 형성된 소자에 이용할 수 있다.

<252>

(실시예)

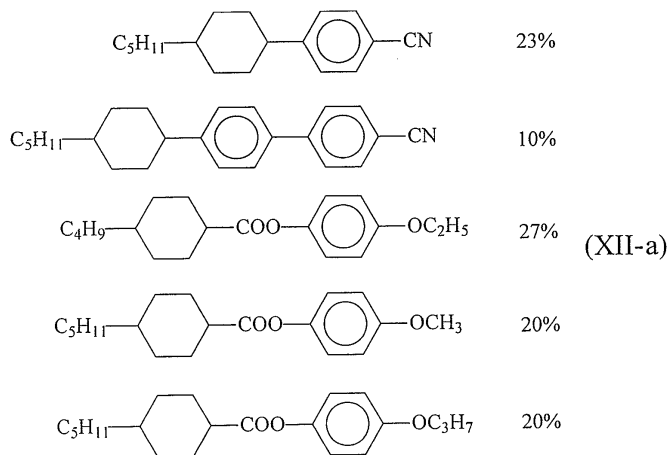
<253>

이하, 실시예를 들어 본 발명을 또한 상술하나, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

<254>

이하 실시예 및 비교예의 조성물에서의 「%」는 『질량%』을 의미하며, *는 비대칭 탄소의 위치를 나타낸다.

- <255> 나선의 키랄성(chirality)은 우측 나선과 동일한 나선 구조를 오른쪽 감기로 하고, 좌측 나선과 동일한 나선 구조를 왼쪽 감기로 한다. 또한, 키랄성은 나선 구조가 알려져 있는 표준 시료와의 접촉법을 이용하여 결정하였다.
- <256> 나선의 자연 피치는 쾨히법(Cano법)에 의해 25℃에서 측정하였다. 자연 피치의 온도 특성을 측정하기 위해서 25℃에 추가적으로, 0℃ 및 50℃에서도 동일하게 측정하고 이하의 식에 따라 산출하여 온도 접촉의 변화량으로 했다.
- <257> $\Delta P / \Delta T = (P_{\max} - P_{\min}) / (T_{p_{\max}} - T_{p_{\min}})$
- <258> $\Delta P / \Delta T$: 자연 피치의 1℃ 당 변화량($\mu\text{m}/^\circ\text{C}$)
- <259> $P_{\max}$: 자연 피치의 최대값(μm)
- <260> $P_{\min}$: 자연 피치의 최소값(μm)
- <261> $T_{p_{\max}}$: 자연 피치가 최대값을 나타내는 온도(℃)
- <262> $T_{p_{\min}}$: 자연 피치가 최소값을 나타내는 온도(℃)
- <263> 헬리컬 트위스팅 파워는 하기 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물에 측정할 광학 활성 화합물을 첨가하여, 일정한 온도로 자연 피치를 측정하여 하기 계산식에 따라 산출했다:



- <264> ,
- <265> (계산식)
- <266> $HTP = 1 / (P \times 0.01C)$
- <267> (단, 상기 식에서 상기 HTP는 헬리컬 트위스팅 파워($1/\mu\text{m}$)), 상기 P는 자연 피치(μm), 상기 C는 광학 활성 화합물의 첨가량(질량%)을 각각 나타냄).
- <268> 한계치 전압(V_{th})은 셀 두께 $d(\mu\text{m})$ 의 STN형 액정 표시 소자(STN-LCD)를 구성했을 때의 25℃에서의 한계치 전압(V)이다. 인가 구동 파형은 100 Hz 직사각형파이다. 상기 셀 두께 $d(\mu\text{m})$ 는 $\Delta n \cdot d = 0.90$ 의 관계식으로부터 결정한다. (상기 V_{th} 는 투과율이 90%인 경우의 구동 전압)이고, 상기 한계치 전압의 온도 당 변화량을 하기와 같이 산출했다:

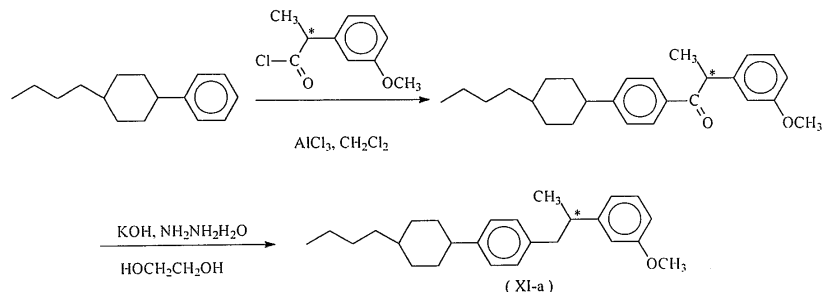
$$\Delta E / \Delta T = \frac{(E_{\max} - E_{\min})}{(TE_{\max} - TE_{\min})} \times 1000$$

- <269>
- <270> $\Delta E / \Delta T$: 1℃ 당 한계치 전압의 변화량($\text{mV}/^\circ\text{C}$)
- <271> $E_{\max}$: 한계치 전압의 최대값(V)
- <272> $E_{\min}$: 한계치 전압의 최소값(V)
- <273> $TE_{\max}$: 한계치 전압이 최대값을 나타내는 온도(℃)

<274> TE_{min}: 한계치 전압이 최소값을 나타내는 온도(℃)

<275> (실시예 1)

<276> 이하의 방법에 따라, 하기 식 (XI-a)로 표시되는 화합물을 얻었다:

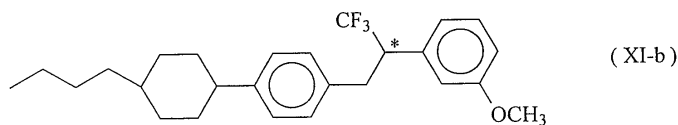


<277>

<278> 염화알루미늄의 염화메틸렌 현탁액에 얼음의 존재 하에서, (R)-2-(3-메톡시페닐)프로피온산 클로라이드의 염화메틸렌 용액을 적하하였다. 동일한 온도로 15분간 교반한 후, 트랜스-4-프로필사이클로헥실벤젠의 염화메틸렌 용액을 적하하였다. 반응 종료 후, 반응계를 얼음물에 첨가한 후, 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 분리하였다. 상기 유기층을 물로 두 번 세정한 후, 포화 식염수로 세정하였다. 수층을 염화메틸렌으로 세정하고 유기층을 합쳐 용매를 농축하고, (R)-1-(4-사이클로헥실페닐)-2-(3-메톡시페닐)-프로판-1-온의 조생성물을 얻었다. 얻어진 조생성물의 에틸렌글리콜 용액에 히드라진-수화물을 첨가하여 부생된 물을 제거하면서 110℃에서 교반하였다. 얼음의 유출이 거의 정지된 뒤, 상기 결과물을 120℃에서 교반하여 과잉의 히드라진을 제거하였다. 반응계의 온도를 낮추고 수산화칼륨을 첨가하여 160℃로 가열했다. 반응 종료 후, 반응계의 온도를 낮추고 물 및 톨루엔을 첨가하여 교반하였다. 유기층을 분리한 후, 수층을 톨루엔으로 세정하고 유기층을 합쳐 물로 3회 세정한 포화 식염수로 세정한 후 농축시켜 식 (XI-a)로 표시되는 화합물의 조생성물을 얻었다. 수득한 조생성물을 칼럼 크로마토그래프로 정제한 후, 에탄올로부터 재결정하여 (S)-1-{2-(3-메톡시페닐)프로필}-4-(트랜스-4-프로필사이클로헥실)벤젠(식 (XI-a)로 표시되는 화합물의 S체)을 얻었다.

<279> (실시예 2)

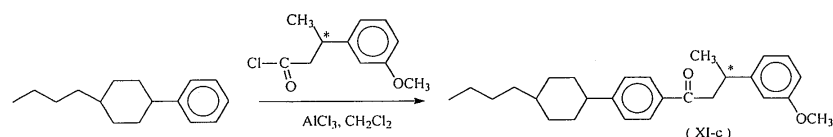
<280> 실시예 1과 동일한 방법으로, 하기 식 (XI-b)의 (S)-1-{3,3,3-트리플루오로-2-(3-메톡시페닐)프로필}-4-(트랜스-4-프로필사이클로헥실)벤젠을 얻었다:



<281>

<282> (실시예 3)

<283> 이하의 방법으로 하기 식 (XI-c)로 표시되는 화합물을 얻었다:



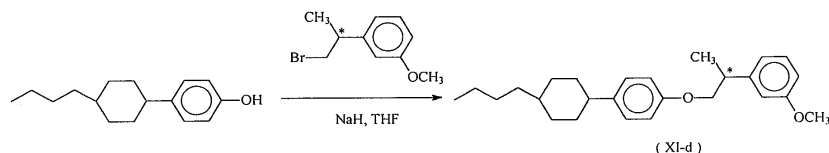
<284>

<285> 염화알루미늄의 염화메틸렌 현탁액에 얼음 존재 하에서, (R)-3-(3-메톡시페닐)부티르산 클로라이드의 염화메틸렌 용액을 적하하였다. 동일한 온도로 15분 교반한 후, 트랜스-4-프로필사이클로헥실벤젠의 염화메틸렌 용액을 적하하였다. 반응 종료 후, 반응계를 얼음물에 첨가한 후, 염화메틸렌을 첨가하여 유기층을 분리했다. 상기 유기층을 물로 두 번 세정한 후, 포화식염수로 세정했다. 수층을 염화메틸렌으로 세정하여 유기층을 합치고, 용매를 농축하여 (R)-1-(4-사이클로헥실페닐)-3-(3-메톡시페닐)-부탄-1-온의 조생성물을 얻었다. 수득한 조생성물을 칼럼 크로마토그래프로 정제한 후, 에탄올로 재결정하여 (R)-1-(4-사이클로헥실페닐)-3-(3-메톡시페닐)-

부탄-1-온(식 (XI-c)로 표시되는 화합물의 R체)을 얻었다.

(실시예 4)

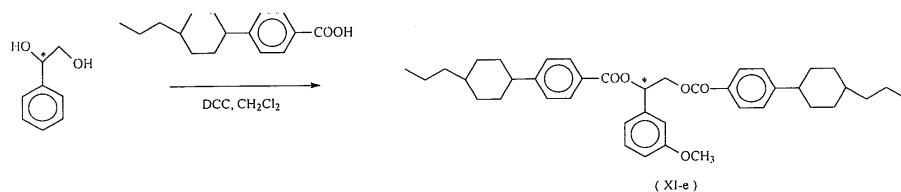
이하의 방법으로 식 (XI-d)로 표시되는 화합물을 얻었다:



수소화나트륨(50% 미네랄 오일 분산)의 테트라하이드로퓨란(THF) 현탁액에 얼음 존재 하에서, 트랜스-4-부틸사이클로헥실페놀의 THF 용액을 적하하였다. 발포가 정지한 후, 동일한 온도에서 (R)-2-(3-메톡시페닐)브로모프로판의 THF 용액을 적하하였다. 실온에서 4시간 교반한 후, 반응계를 물에 첨가하여 톨루엔을 첨가하고 유기층을 분리했다. 수층을 톨루엔으로 세정하여 유기층과 합쳐 농축시킨 후, 식 (XI-d)로 표시되는 화합물의 조생성물을 얻었다. 수득한 조생성물을 칼럼 크로마토그래프로 정제한 후, 에탄올로 재결정하여 (R)-1-(4-(트랜스-4-부틸사이클로헥실)페닐옥시)-2-(3-메톡시페닐)프로판(식 (XI-d)로 표시되는 화합물의 R체)을 얻었다.

(실시예 5)

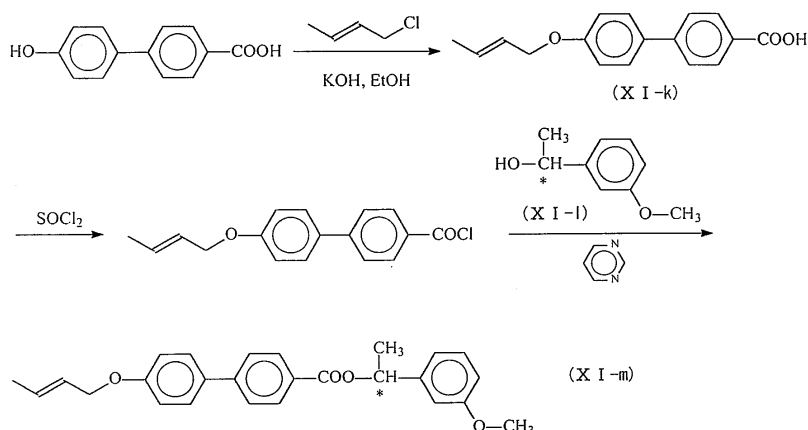
이하의 방법으로 (XI-e)로 표시되는 화합물을 얻었다:



(R)-1-페닐에틸렌글리콜, 4-(트랜스-4-부틸사이클로헥실)벤조산 및 4-디메틸아미노피리딘의 염화메틸렌 용액을 0℃에서 교반하였다. 상기와 동일한 온도에서 상기 용액에 1,3-디사이클로헥실카르보다이미드를 10분간 첨가한 후, 실온까지 온도를 상승시키고, 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 불용성의 디사이클로헥실요소를 여과 분별한 후, 그 여과액을 차례로 10% 회염산, 포화 탄산수소나트륨 수용액, 물, 포화식염수에서 세정하였다. 용매를 농축한 후, 식 (XI-e)로 표시되는 화합물의 조생성물을 얻었다. 수득한 조생성물을 칼럼 크로마토그래프로 정제한 후, 에탄올로 재결정하여 (R)-1-(3-메톡시페닐)숙신산 · 비스{4-(트랜스-4-부틸사이클로헥실)페닐}(식 (XI-e)로 표시되는 화합물의 R체)을 얻었다.

(실시예 6)

이하의 방법으로 식 (XI-m)으로 표시되는 화합물을 얻었다:



<296>

<297>

4'-하이드록시-4-바이페닐카르복시산 8.6 g, 수산화칼륨 5.3 g을 용해한 함수(含水) 에탄올에 첨가하여, 실온에서 30분간 교반한다. 이어서, 가열 환류 하에서 클로틸클로라이드 5.5 g을 적하하고, 2시간 동안 가열 환류시켰다. 반응 후, 에탄올을 감압 제거하고, 그 잔사에 18% HCl 50 ml를 첨가하고, 석출한 결정을 여과 채취하여 수세한 후 감압 건조시켜, 4'-(2-부테닐옥시)-4-바이페닐카르복시산(XI-k) 5.3 g을 얻었다. 계속하여, 과잉의 염화티오닐을 첨가하여, 2시간 동안 가열 환류시켰다. 반응 종료 후, 과잉의 염화티오닐을 감압 제거하고, 수득한 조생성물에 피리미딘 30 ml 및 (R)-1-(3-메톡시페닐)에탄올(XI-l) 2.6 g을 첨가하여, 50℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응 생성물을 산성의 염산 하에서 톨루엔 추출하고, 이어서 수세, 건조하여, 용매를 감압 제거한 후 메탄올로 재결정하여, (R)-4'-(2-부테닐옥시)-4-바이페닐카르복시산 · 1-(3-메톡시페닐)에틸(식 (XI-m)으로 표시되는 화합물의 R체) 5.1 g을 얻었다.

<298>

녹는점 108℃

<299>

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.62 (d, 3H), 1.72 (d, 3H), 3.77 (s, 3H), 5.6-6.1 (m, 3H), 6.7-8.1 (m, 12H)

<300>

IR(KBr) 1720 cm^{-1} (C=O), 1265 cm^{-1} (C-O)

<301>

MS m/z 402 (M⁺)

<302>

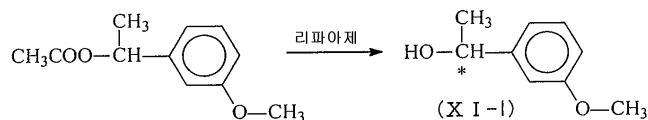
(R)-1-(3-메톡시페닐)에탄올을 대신하여, (S)-1-(3-메톡시페닐)에탄올을 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법을 사용하여, (S)-4'-(2-부테닐옥시)-4-바이페닐카르복시산 · 1-(3-메톡시페닐)에틸(식 (XI-m)으로 표시되는 화합물의 S체)를 얻었다.

<303>

이 반응에 있어서, 식 (XI-l)로 표시되는 광학 활성체는 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

<304>

원료가 되는 라세미체 알코올의 에스테르를 제조하고, 리파아제 등의 효소를 이용하여 거울상 이성질체의 한 쪽을 우선적으로 가수 분해하여, 광학 활성 알콜 유도체를 칼럼 크로마토그래프, 증류 등으로 분리함으로써 식 (XI-l)로 표시되는 화합물을 얻었다:



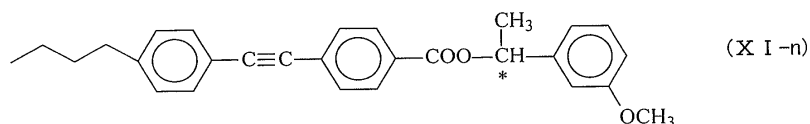
<305>

<306>

(실시예 7)

<307>

4'-(2-부테닐옥시)-4-바이페닐카르복시산(XI-k) 대신, 4-{2-(4-부틸페닐)에틸}벤조산을 이용하는 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 수행하여, (S)-4-{2-(4-부틸페닐)에틸}벤조산 · 1-(3-메톡시페닐)에틸(하기 식 (XI-n)으로 표시되는 화합물의 S체)을 얻었다:



<308>

<309>

녹는점 52℃

<310>

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.80 (t, 3H), 1.23 (m, 4H), 1.52 (m, 2H), 1.58 (d, 3H), 2.52 (t, 2H), 3.72 (s, 3H), 6.01 (q, 1H), 6.7-8.0 (m, 12H)

<311>

IR(KBr) 1710 cm^{-1} (C=O), 1274 cm^{-1} (C-O), 1257 cm^{-1}

<312>

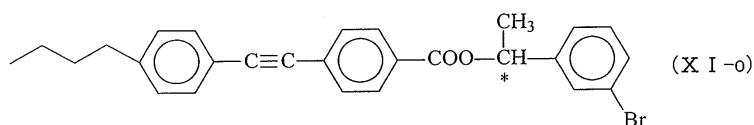
MS m/z 412 (M⁺)

<313>

(실시예 8)

<314>

4'-(2-부틸페닐옥시)-4-바이페닐카르복시산(XI-k) 대신, 4-{2-(4-부틸페닐)에티닐}벤조산을 이용하고, (R)-1-(3-메톡시페닐)에탄올(XI-1) 대신 (S)-1-(3-브로모페닐)에탄올(XI-1)을 이용한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 수행하여, (S)-4-{2-(4-부틸페닐)에티닐}벤조산·1-(3-브로모페닐)에틸(식 (XI-o)로 표시되는 화합물의 S 체)을 얻었다:



<315>

<316>

녹는점 45℃

<317>

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.81 (t, 3H), 1.25 (m, 4H), 1.51 (m, 2H), 1.59 (d, 3H), 2.53 (t, 2H), 5.99 (q, 1H), 7.0-8.0 (m, 12H)

<318>

IR(KBr) 1710 cm^{-1} (C=O), 1274 cm^{-1} (C-O)

<319>

MS m/z 460, 462 (M⁺)

<320>

(실시예 9)

<321>

실시예 1에서 얻은 식 (XI-a)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(A)의 자연 피치를 측정하여, 전술한 계산식으로부터 식 (XI-a)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 21.9였다.

<322>

(실시예 10)

<323>

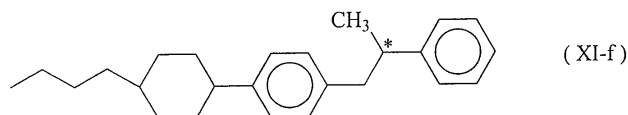
실시예 2에서 얻은 식 (XI-b)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(B)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9에서와 동일하게 식 (XI-b)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 24.1이었다.

<324>

(비교예 1)

<325>

비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 식 (XI-f)로 표시되는 화합물 1% 및 식(XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(C)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-f)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 16.2였다:



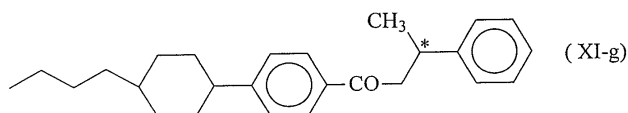
<326>

<327> (실시예 11)

<328> 실시예 3에서 얻은 식 (XI-c)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(D)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-c)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 27.1이었다.

<329> (비교예 2)

<330> 비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 식 (XI-g)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(E)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-g)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 19.8이었다:



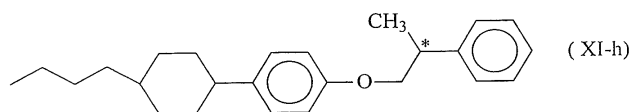
<331>

<332> (실시예 12)

<333> 실시예 4에서 얻은 식 (XI-d)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(F)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-d)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 25.3이었다.

<334> (비교예 3)

<335> 비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 식 (XI-h)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(G)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-h)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 18.5였다:



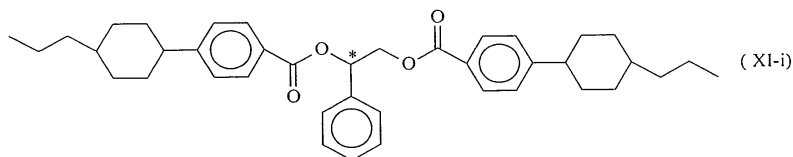
<336>

<337> (실시예 13)

<338> 실시예 5에서 얻은 식 (XI-e)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(H)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-e)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 41.6이었다.

<339> (비교예 4)

<340> 비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 식 (XI-i)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(I)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 하기 식 (XI-i)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 34.7이었다:



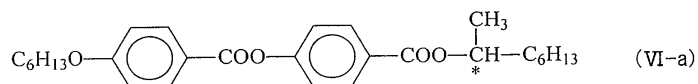
<341>

<342>

(비교예 5)

<343>

액정 조성물에 널리 이용되는 식 (VI-a)로 표시되는 화합물(S체, 제품명 S-811) 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(J)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 하기 식(VI-a)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 0 °C에서 10.6, 25°C에서 10.5, 50°C에서 10.1이었다:



<344>

<345>

또한, 식 (VI-a)로 표시되는 화합물은 좌향의 나선을 유도한다고 알려져 있다.

<346>

(실시예 14)

<347>

실시예 6에서 얻은 식 (XI-m)으로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(K)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 같이 식 (XI-m)으로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 0 °C에서 27.5, 25°C에서 27.6, 50°C에서 28.8이었다.

<348>

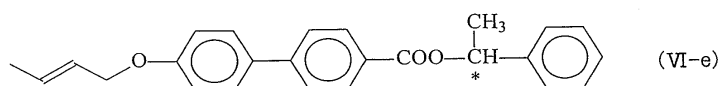
나선의 키랄성을 접촉법으로써 확인한 결과, R체의 식 (XI-m)으로 표시되는 화합물은 오른쪽 감기의 나선을 유도하고, S체의 식 (XI-m)으로 표시되는 화합물은 왼쪽 감기의 나선을 유도한다.

<349>

(비교예 6)

<350>

비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 식 (VI-e)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(M)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 하기 식 (VI-e)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25°C에서 20.4였다:



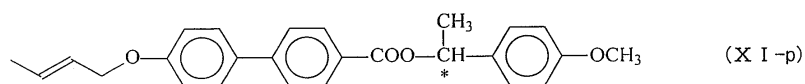
<351>

<352>

(비교예 7)

<353>

비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 파라 위치에 치환기가 존재하는 식 (XI-p)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(N)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 하기 식 (XI-p)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25°C에서 2.7이었다:



<354>

<355>

(실시예 15)

<356>

실시예 7에서 얻은 식 (XI-n)으로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(O)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-n)으로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25°C에서 21.8이었다.

<357> 또한, 식 (XI-n)으로 표시되는 화합물의 S체는 왼쪽 감기의 나선 구조를 유도하였다.

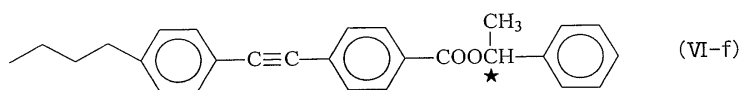
<358> (실시예 16)

<359> 실시예 8에서 얻은 식 (XI-o)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(P)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (XI-o)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 0℃에서 23.9, 25℃에서 24.2, 50℃에서 24.9였다.

<360> 또한, 식 (XI-o)로 표시되는 화합물의 S체는 왼쪽 감기의 나선 구조를 유도하였다.

<361> (비교예 8)

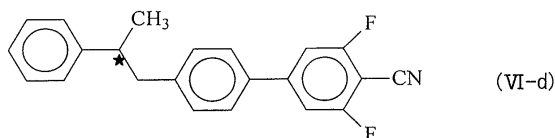
<362> 비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 하기 식 (VI-f)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(Q)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (VI-f)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 25℃에서 17.2였다:



<363>

<364> (비교예 9)

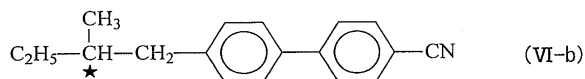
<365> 비대칭 탄소 원자에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재하지 않는 하기 식 (VI-d)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(R)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (VI-d)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 0℃에서 16.1, 25℃에서 16.4, 50℃에서 16.4였다:



<366>

<367> (비교예 10)

<368> 액정 조성물에 널리 이용되는 하기 식 (VI-b)로 표시되는 화합물(제품명 CB-15) 1% 및 식 (XII-a)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(S)의 자연 피치를 측정하여, 실시예 9와 동일하게 식 (VI-b)로 표시되는 화합물의 HTP값을 구한 결과, 0℃에서 8.6, 25℃에서 8.4, 50℃에서 7.8이었다:



<369>

<370> 이상의 실시예 및 비교예의 25℃에서의 HTP값으로부터, HTP 증대의 효과를 통합한 결과를 표 1에 나타낸다.

(표 1) HTP 증대 방법의 효과

	화합물	조성물	HTP (1/μm)	증대율 (%)	비고
실시예 9	XI-a	A	21.9	35	
비교예 1	XI-f	C	16.2		
실시예 11	XI-c	D	27.1	37	
비교예 2	XI-g	E	19.8		
실시예 12	XI-d	F	25.3	37	
비교예 3	XI-h	G	18.5		
실시예 13	XI-e	H	41.6	20	
비교예 4	XI-i	I	34.7		
실시예 14	XI-m	K	27.6	35 (920)	팔호 안은 p 체(XI-p)로부터의 증대율
비교예 6	VI-e	M	20.4		
비교예 7	XI-p	N	2.7		
실시예 15	XI-n	O	21.8	27	Y ¹ =MeO
실시예 16	XI-o	P	24.2	41	Y ¹ =Br
비교예 8	VI-f	Q	17.2		

증대율: $\{(HTP2/HTP1)-1\} \times 100$

HTP1: 본 발명의 방법에 따라 실시하기 전의 HTP

HTP2: 본 발명의 방법에 따라 실시한 후의 HTP

표 1로부터 본 발명의 HTP 증대 방법의 효과가 명확하게 나타난다. 즉, 실시예 9(XI-a)와 비교예 1(XI-f), 실시예 11(XI-c)과 비교예 2(XI-g), 실시예 12(XI-d)와 비교예 3(XI-h), 실시예 13(XI-e)과 비교예 4(XI-i), 실시예 14(XI-m)와 비교예 6(XI-e), 실시예 15(XI-n) 및 실시예 16(XI-o)과 비교예 8(VI-f)에 기재된 화합물은, 실시예에 기재된 화합물이 비대칭 탄소에 인접한 페닐기의 메타 위치에 치환기가 존재한다는 것 이외에는 서로 동일한 골격을 갖고 있다. 그 각각을 비교하면, 본 발명의 방법에 의해 HTP를 20% 내지 41% 증대시킬 수 있음을 알 수 있다.

비교예 7에 기재된 화합물(XI-p)은 파라 위치에 치환기를 갖는 것 이외에는 실시예 14에 기재된 화합물과 동일한 골격을 갖는다. 이 경우, HTP는 대폭 감소하게 되므로 파라 치환 화합물(XI-p)에 비해 메타 치환 화합물(XI-n)의 증대율이 매우 큼을 알 수 있다.

본원 발명에 따른 광학 활성 화합물의 효과를 나타내기 위하여, 범용의 광학 활성 화합물과 25℃에서의 HTP를 비교하여 표 2에 나타낸다.

(표 2) 범용 광학 활성 화합물과의 비교

	광학 활성 화합물	액정 조성물	HTP (1/μm)
실시예 9	XI-a	A	21.9
실시예 10	XI-b	B	24.1
비교예 5	VI-a	J	10.5
비교예 9	VI-d	R	16.4
비교예 10	VI-b	S	8.4

<381> 표 2로부터 분명하게 나타난 바와 같이, 종래 범용하고 있던 광학 활성 화합물의 HTP는 본원 발명의 화합물에 비해 그 효과가 떨어짐을 알 수 있고, 상기한 표 1로부터 메타 치환 화합물의 효과가 명확하게 나타난다.

<382> HTP값의 온도 특성을 표 3에 나타낸다.

<383> (표 3)

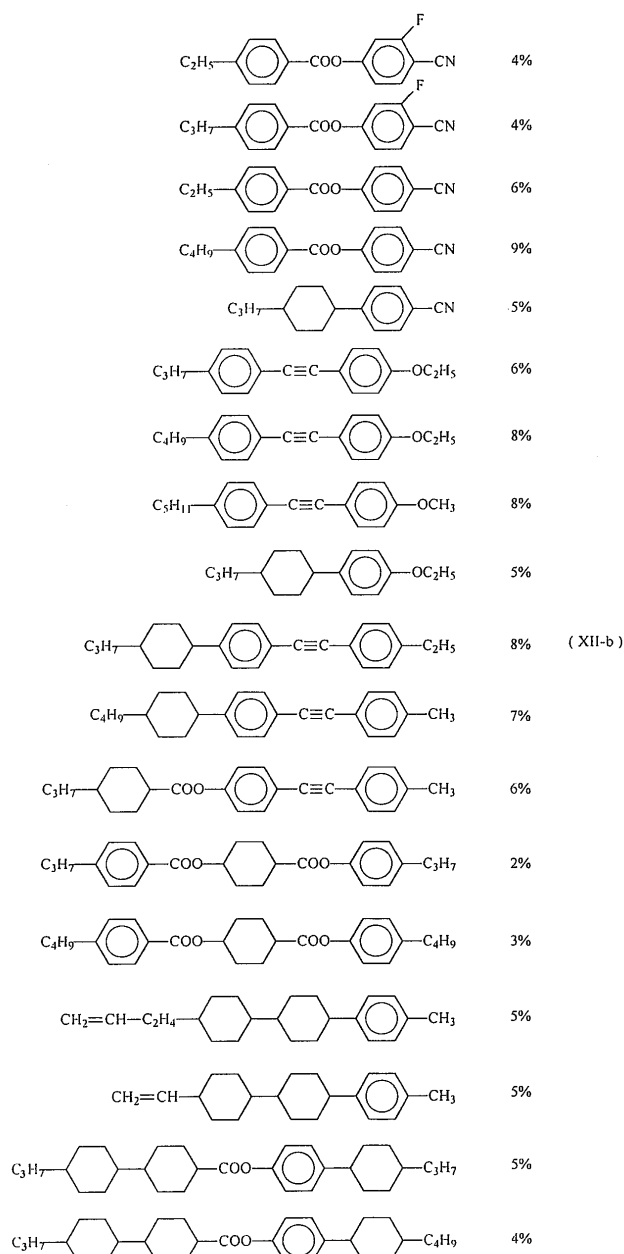
	화합물	조성물	H T P (1 / μ m)		
			0℃	25℃	50℃
비교예 5	VI-a	J	10.6	10.5	10.1
실시예 14	XI-m	K	27.5	27.6	28.8
실시예 16	XI-o	P	23.9	24.2	24.9
비교예 9	VI-d	R	16.1	16.4	16.4
비교예 10	VI-b	S	8.6	8.4	7.8

<384>

<385> 비교예의 화합물에서는 온도가 상승함에 따라 HTP값이 저하되고 있으나, 실시예 14 및 16의 화합물에서는 온도 상승에 따라 HTP값이 커지는 것을 알 수 있다.

<386> (실시예 17)

<387> 식 (XI-a)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(T)의 자연 피치를 측정된 결과, 0℃에서 5.44 μ m, 25℃에서 5.46 μ m, 50℃에서 5.49 μ m이었다. 상기 조성물(T)의 1℃당 자연 피치 변화량은 0.001 μ m/℃였다.



<388>

<389> (비교예 11)

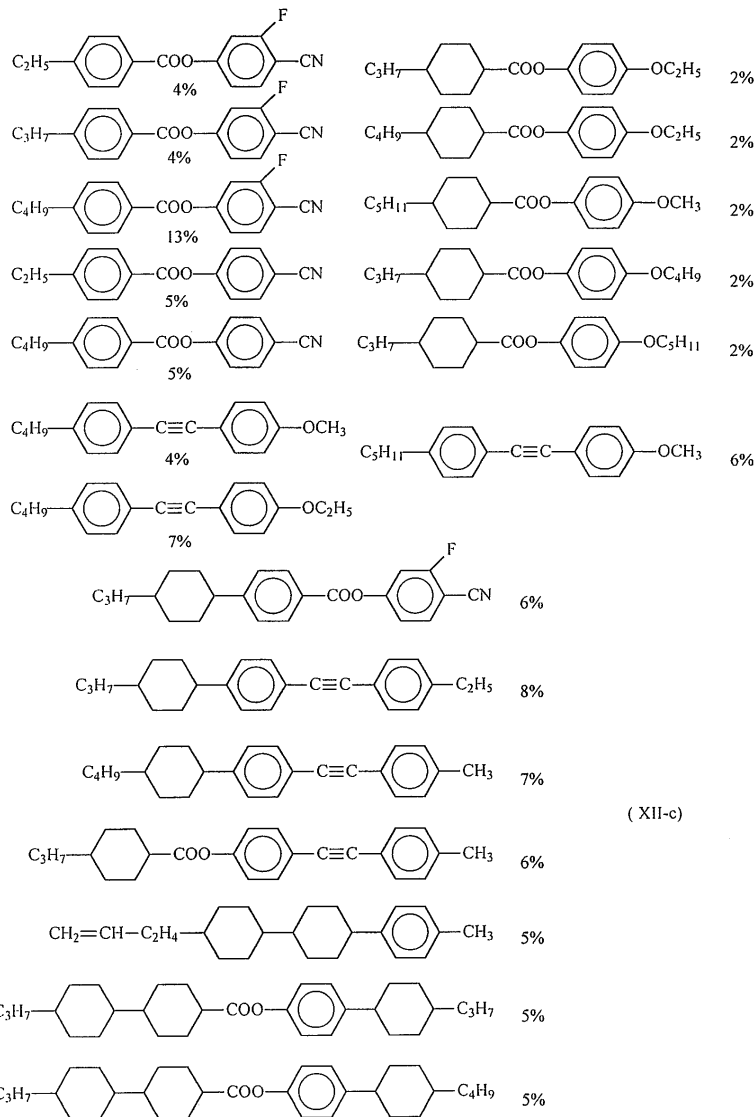
<390> 식 (XI-f)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(U)의 자연 피치를 측정된 결과, 0℃에서 7.32 μm , 25℃에서 7.37 μm , 50℃에서 7.51 μm 이었다. 상기 조성물(U)의 1℃당 자연 피치 변화량은 0.0038 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 이었다.

<391> (실시예 18)

<392> 식 (XI-e)로 표시되는 화합물을 액정 조성물(XII-b)에 1% 첨가하여 얻어진 액정 조성물(V)의 자연 피치를 측정된 결과, 0℃에서 3.16 μm , 25℃에서 2.96 μm , 50℃에서 2.92 μm 이었다. 상기 조성물(V)의 1℃당 자연 피치 변화량은 0.0048 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 였다.

<393> (비교예 12)

- <394> 식 (XI-i)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(W)의 자연 피치를 측정한 결과, 0℃에서 3.81 μm , 25℃에서 3.56 μm , 50℃에서 3.51 μm 였다. 상기 조성물(W)의 1℃당 자연 피치 변화량은 0.006 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 였다.
- <395> (비교예 13)
- <396> 식 (VI-a)로 표시되는 화합물 1% 및 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물 99%로 이루어지는 액정 조성물(X)의 자연 피치를 측정한 결과, 0℃에서 9.66 μm , 25℃에서 9.86 μm , 50℃에서 10.33 μm 였다. 상기 조성물(X)의 1℃당 자연 피치 변화량은 0.013 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 였다.
- <397> 실시예 17과 비교예 11, 실시예 18과 비교예 12를 비교하여, 실시예 17 및 18의 액정 조성물은 자연 피치의 온도 의존성이 작은 것을 알 수 있다.
- <398> (실시예 19)
- <399> 식 (XII-b)으로 표시되는 액정 조성물에, 식 (XI-a)로 표시되는 화합물을 자연 피치가 0.35 μm 가 되도록 첨가하여 콜레스테릭 액정 조성물(Y)을 제조하였다. 이 조성물(Y)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도를 측정한 결과, 83.1℃이었다.
- <400> (비교예 14)
- <401> 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물에 식 (XI-f)로 표시되는 화합물을 자연 피치가 0.35 μm 가 되도록 첨가하여 콜레스테릭 액정 조성물(Z)을 제조하였다. 이 조성물(Z)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도를 측정한 결과, 74.6℃이었다.
- <402> (실시예 20)
- <403> 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물에 식 (XI-e)로 표시되는 화합물을 자연 피치가 0.35 μm 가 되도록 첨가하여 콜레스테릭 액정 조성물(AA)을 제조하였다. 이 조성물(AA)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도를 측정한 결과, 99.8℃이었다.
- <404> (비교예 15)
- <405> 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물에 식(XI-i)로 표시되는 화합물을 자연 피치가 0.35 μm 가 되도록 첨가하여 콜레스테릭 액정 조성물(AB)을 제조하였다. 이 조성물(AB)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도를 측정한 결과, 95.3℃이었다.
- <406> (비교예 16)
- <407> 식 (XII-b)로 표시되는 액정 조성물에, 식 (VI-a)로 표시되는 화합물을 자연 피치가 0.35 μm 가 되도록 첨가하여 콜레스테릭 액정 조성물(AC)을 제조하였다. 이 조성물(AC)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도를 측정한 결과, 63.8℃이었다.
- <408> 실시예 19와 비교예 14, 실시예 20와 비교예 15의 비교에서, 본원 발명의 화합물은 HTP이 크기 때문에 동일한 자연 피치를 얻기 위한 첨가량이 적어도 된다. 따라서, 실시예의 액정 조성물쪽이 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도의 저하를 억제할 수 있고, 그 결과로서 액정 상한 온도가 높은 액정 조성물을 얻을 수 있다.
- <409> (실시예 21)
- <410> 하기 식 (XII-c)로 표시되는 액정 조성물 89.2% 및 식(XI-m)으로 표시되는 키랄 화합물 10.8%로 이루어지며, 자연 피치 0.35 μm 에서 선택 반사 파장이 550 nm인 콜레스테릭 액정 조성물(AD)을 제조하였다:



(XII-c)

<411>

<412>

상기 콜레스테릭 액정 조성물(AD)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도는 95℃였다.

<413>

(비교예 17)

<414>

식 (XII-c)로 표시되는 액정 조성물 83% 및 식 (VI-e)로 표시되는 키랄 화합물 17%로 이루어지며, 자연 피치 0.35 μm 에서 선택 반사 파장이 553 nm인 콜레스테릭 액정 조성물(AE)을 제조하였다. 이 콜레스테릭 액정 조성물(AE)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도는 83.4℃였다.

<415>

(비교예 18)

<416>

식 (XII-c)로 표시되는 액정 조성물 60.5% 및 식 (VI-b)로 표시되는 키랄 화합물 39.5%로 이루어지며, 자연 피치 0.35 μm 에서 선택 반사 파장이 552 nm인 콜레스테릭 액정 조성물(AF)을 제조하였다. 이 콜레스테릭 액정 조성물(AF)의 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도는 61.0℃였다.

<417>

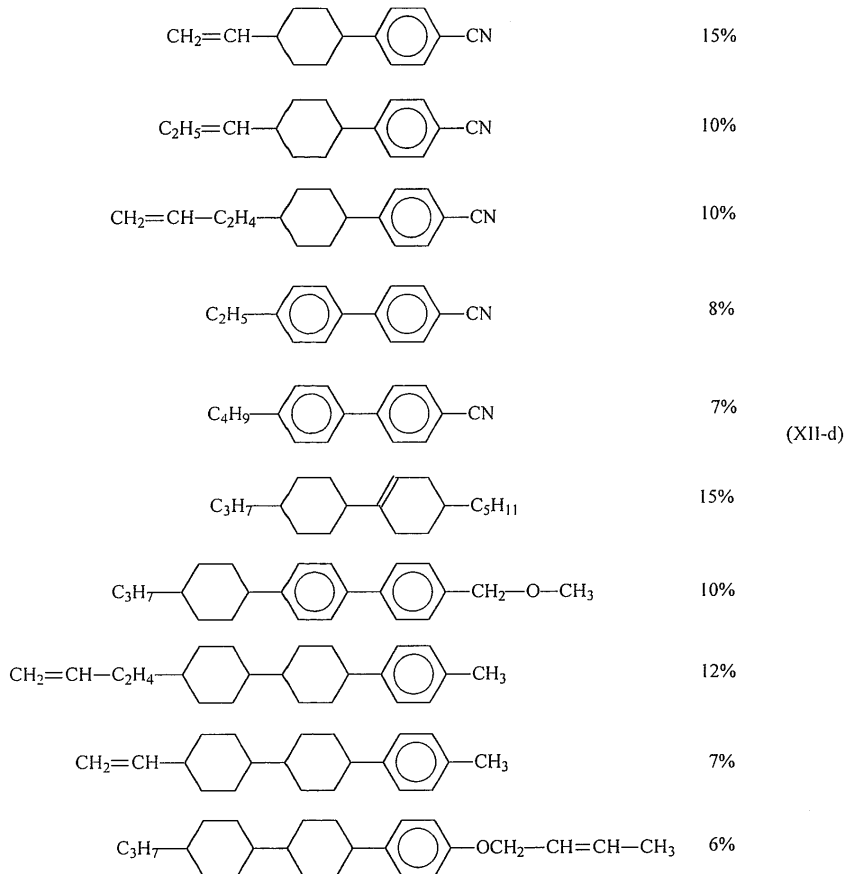
실시에 21와 비교예 17, 비교예 18의 비교에서, 본원 발명에 따른 식 (XI-m)으로 표시되는 키랄 화합물은 HTP가 크므로 동일 피치를 얻기 위한 첨가량이 적어도 되기 때문에, 콜레스테릭-아이소트로픽 전이 온도의 저하를 억제할 수 있고, 그 결과로서 액정 상한 온도가 높은 액정 조성물을 얻을 수 있다.

<418>

또한, 이들 콜레스테릭 액정 조성물을 주입한 콜레스테릭 액정 표시 소자에 있어서도, 실시에 21의 콜레스테릭 액정 조성물을 이용한 표시 소자의 콜레스테릭 온도 범위가 더 넓다.

<419> (실시예 22)

<420> 하기 식 (XII-d)로 표시되는 액정 조성물 99.7% 및 식 (XI-m)으로 표시되는 키랄 화합물 0.3%로 이루어지는 액정 조성물(AG)을 제조하였다:



<421>

<422> 상기 액정 조성물(AG)을 셀 갭 6.7 μm , 트위스트각 270°의 STN 셀에 주입하고, 측정 온도를 바꿔 한계치를 측정한 결과, 0℃에서 2.123 V, 10℃에서 2.086 V, 25℃에서 2.026 V, 40℃에서 1.941 V였다. 이로써 구해진 한계치 전압의 온도 당 변화량은 4.55 mV/℃이다.

<423> (비교예 19)

<424> 식 (XII-d)로 표시되는 액정 조성물 99.3% 및 식 (VI-a)로 표시되는 키랄 화합물 0.7%로 이루어지는 액정 조성물(AH)을 제조하였다. 이 액정 조성물(AH)을 셀 갭 6.7 μm , 트위스트각 270°의 STN 셀에 주입하고 측정 온도를 바꿔 한계치를 측정한 결과, 0℃에서 2.199 V, 10℃에서 2.140 V, 25℃에서 2.057 V, 40℃에서 1.941 V였다. 이로써 구해진 한계치 전압의 온도 당 변화량은 6.45 mV/℃이다.

<425> 실시예 22 및 비교예 19에서 나타난 액정 조성물의 한계치 전압의 온도당 변화량의 비교를 통해, 실시예 6의 액정 조성물 쪽에서 한계치의 온도 의존성이 작아지고 있는 것을 확인할 수 있다.

발명의 효과

<426> 본 발명에 의해, 광학 활성 화합물의 부분 구조를 치환함으로써 HTP를 증대시킬 수 있어, HTP값이 큰 광학 활성 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 광학 활성 화합물을 이용함으로써, 액정 상한 온도가 높은 액정 조성물을 얻을 수 있었다. 이들 액정 조성물을 이용한 액정 표시 소자는, TN, STN 또는 액티브 구동 액정 표시 소자, 콜레스테릭 액정 표시 소자를 비롯한 액정 디스플레이로서 대단히 실용적이다.