

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年6月22日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064853 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 19/42 (2006.01) C09K 19/30 (2006.01)
C09K 19/12 (2006.01) G02F 1/13 (2006.01)
C09K 19/18 (2006.01) G02F 1/139 (2006.01)

さいたま市北区本郷町 7 5 3 - 3 0 5 Saitama (JP).
根岸 真 (NEGISHI, Makoto) [JP/JP]; 〒3300071 埼玉県さいたま市浦和区上木崎 3 - 1 - 3 1 - 2 0 1
Saitama (JP). 岩窪 昌幸 (IWAKUBO, Masayuki) [JP/JP];
〒3620806 埼玉県北足立郡伊奈町小室 9 6 5 1 - 4 -
1 0 1 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/022972

(22) 国際出願日:

2005年12月14日 (14.12.2005)

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2004-362719
2004年12月15日 (15.12.2004) JP
特願 2004-362720
2004年12月15日 (15.12.2004) JP
特願 2005-019600 2005年1月27日 (27.01.2005) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日
本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区
坂下 3 丁目 3 番 5 8 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 正太郎
(KAWAKAMI, Shotaro) [JP/JP]; 〒3600202 埼玉県熊谷
市妻沼東 3 - 1 3 1 - 4 Saitama (JP). 松本 隆 (MAT-
SUMOTO, Takashi) [JP/JP]; 〒3620805 埼玉県北足立
郡伊奈町栄 1 - 2 8 - 1 - 1 0 1 Saitama (JP). 楠本
哲生 (KUSUMOTO, Tetsuo) [JP/JP]; 〒3620014 埼玉県
上尾市本町 3 - 1 1 - 2 - A - 2 0 2 Saitama (JP). 齊藤
佳孝 (SAITO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒3390008 埼
玉県岩槻市表慈恩寺 1 3 2 2 - 2 Saitama (JP). 長島
豊 (NAGASHIMA, Yutaka) [JP/JP]; 〒3310802 埼玉県

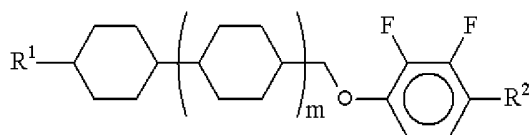
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEMATIC LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示素子



(I)

(57) Abstract: A liquid crystal composition
that is negative in dielectric constant
anisotropy, being large in the absolute value
thereof and has a low viscosity; and a liquid
crystal display of VA mode, etc. utilizing
the same. There is provided a liquid crystal
composition comprising a compound of the

general formula (I) and an alkenyl compound of the general formula (II). This combination of liquid crystal compounds produces a liquid crystal composition that while substantially maintaining physical properties such as refractive index anisotropy, is low in viscosity and is negative in dielectric constant anisotropy. The use of this composition produces a liquid crystal display that is capable of maintaining a high voltage retentivity up to high-temperature region and excels in reliability. This display is highly practicable as a liquid crystal display of VA mode, ECB mode, IPS mode, etc. and is especially effective in the realization of high-speed response without the need of cell gap narrowing.

/ 続葉有 /

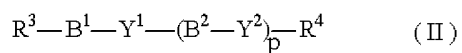
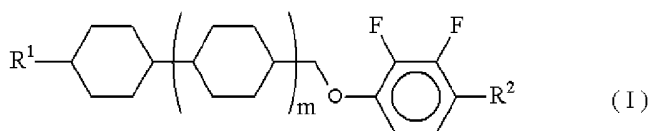
WO 2006/064853 A1



(57) 要約:

誘電率異方性が負であり、その絶対値が大きく、粘度の低い液晶組成物を提供し、さらにそれを用いたVA型等の液晶表示素子を提供する。

一般式(I)で表される化合物を含有し、一般式(II)で表されるアルケニル化合物を含有する液晶組成物。

【化1】

本発明の液晶化合物の組み合わせによって、屈折率異方性等の物性値をほぼ維持したまま、粘度の低い誘電率異方性が負の液晶組成物が得られた。この組成物を用いることにより、高温域まで高い電圧保持率を維持できる信頼性に優れた液晶表示素子が提供され、このディスプレイはVA方式やECB方式、IPS方式等の液晶ディスプレイとして非常に実用的であり、特にセルギャップを薄くすることなく高速応答化に有効である。

明 細 書

ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は電気光学的液晶表示材料として有用な誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ が負のネマチック液晶組成物、及びこれを用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子は、時計、電卓をはじめとして、家庭用各種電気機器、測定機器、自動車用パネル、ワープロ、電子手帳、プリンター、コンピューター、テレビ等に用いられるようになっている。液晶表示方式としては、その代表的なものにTN(捩れネマチック)型、STN(超捩れネマチック)型、DS(動的光散乱)型、GH(ゲスト・ホスト)型、IPS(インプレーンスイッチング)型、OCB(光学補償複屈折)型、ECB(電圧制御複屈折)型、VA(垂直配向)型、CSH(カラースーパーホメオトロピック)型、あるいはFLC(強誘電性液晶)等を挙げることができる。また駆動方式としても従来のスタティック駆動からマルチプレックス駆動が一般的になり、単純マトリックス方式、最近ではTFT(薄膜トランジスタ)やTFD(薄膜ダイオード)等により駆動されるアクティブマトリックス(AM)方式が主流となっている。

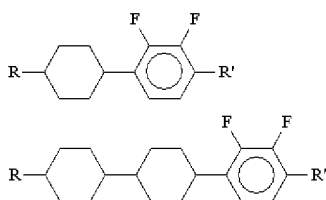
[0003] これらの表示方式において、IPS型、ECB型、VA型、あるいはCSH型等は現在汎用のTN型やSTN型と異なり、誘電率異方性($\Delta \epsilon$)が負の液晶材料を用いるという特徴を有する。これらの中で特にAM駆動によるVA型表示は、高速で広視野角の要求される表示素子、例えばテレビ等への応用において、現在最も期待されているものである。

[0004] VA型等の表示方式に用いられる液晶材料には、低電圧駆動、高速応答、広い動作温度範囲が要求される。すなわち、誘電率異方性が負で絶対値が大きく、低粘度であり、高いネマチック相－等方性液体相転移温度(T_{ni})が要求されている。また、屈折率異方性(Δn)とセルギャップ(d)との積である $\Delta n \times d$ の設定から、液晶材料の屈折率異方性をセルギャップに合わせて適当な範囲に調節する必要がある。又、高速応答を実現するために表示素子のセルギャップを小さくすることも行われるが、前

述のような制約から狭セルギャップ化には限界があった。セルギャップを変えることなく応答速度を向上させるためには粘性の低い液晶組成物を用いることが有効である。液晶表示素子をテレビ等へ応用する場合においては高速応答性が重視されるため、特に粘性の低い液晶組成物の開発が求められていた。

[0005] 誘電率異方性が負の液晶材料として、以下のような2,3-ジフルオロフェニレン骨格を有する液晶化合物(特許文献1及び2参照参照)が開示されている。

[0006] [化1]



[0007] (式中、R及びR'は炭素数1から10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。)

更に、これらの特許文献には、本願発明を構成する液晶化合物の基本骨格である1-ヒドロキシ-2,3-ジフルオロ-4-置換ベンゼン骨格を有する化合物を含むものである。しかし、当該引用文献に記載される化合物は広範であり、側鎖にアルケニル基を有する化合物に関する具体的な開示は無く、記載された化合物を用いた誘電率異方性が負の液晶組成物は、液晶テレビ等の高速応答が要求される液晶組成物においては十分に低い粘性を実現するに至っていない。

[0008] 一方、本願発明を構成する液晶化合物の基本骨格である1-ヒドロキシ-2,3-ジフルオロ-4-置換ベンゼン骨格を有する化合物を用いた液晶組成物の開示もあるが(特許文献3、特許文献4及び特許文献5参照)、側鎖にアルケニル基を有する化合物を用いた液晶組成物の具体的な記載は無く、当該化合物と他にどのような化合物を用いることで液晶組成物の粘性を低減できるかについての具体的な開示は無い。

[0009] 又、2,3-ジフルオロヒドロキノン骨格を有する液晶化合物についても既に開示されており(特許文献6及び7参照)、当該化合物を用いた液晶組成物の開示もある。しかし、当該化合物はヒドロキノン骨格を有することから、電圧保持率の点でアクティブマトリックス用には使用できないものと見られており(非特許文献1参照)当該化合物を用いて低粘性のVA用液晶組成物の開発は遅れていた。

[0010] 従って、誘電率異方性が負の液晶組成物で粘度の低い液晶組成物の開発が望ま

れていた。

特許文献1:特開昭60-199840号

特許文献2:特開平2-4725号

特許文献3:特開平8-104869号

特許文献4:特開2000-96055号

特許文献5:欧州特許出願公開第0474062号明細書(14頁)

特許文献6:特表平2-503568号

特許文献7:独国特許出願公開第3906058号

非特許文献1:沼田 宏, 月刊ディスプレイ, Vol. 4, No. 3 pp. 1-7, (1998)
(5頁表4)

発明の開示

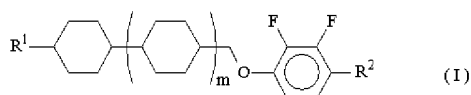
発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明が解決しようとする課題は、絶対値の大きな負の誘電率異方性を持ち、屈折率異方性を低減させるか又は上昇させることなく粘度の低い液晶組成物を提供し、さらにそれを用いたVA型等の液晶表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、
第一成分として、一般式(I)

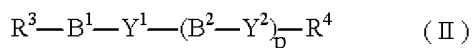
- [0013] [化2]



- [0014] (式中、R¹は炭素数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよく、R²は炭素数1から10のアルキル基、又は炭素数1から10のアルコキシル基を表し、mは0、1又は2を表す。)

で表される化合物を1種又は2種以上含有しその含有率が10から80質量%であり、
第二成分として、一般式(II)

[0015] [化3]



[0016] (式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的に炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数1から10のアルコキシル基又は炭素数3から10のアルケニルオキシ基を表し、

B^1 及び B^2 はそれぞれ独立的に

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個の CH_2 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されてもよい)

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基は窒素原子に置換されてもよい)

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はCN又はハロゲンで置換されていてもよく、

Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立的に

$-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-OCH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)O-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 又は単結合を表し、

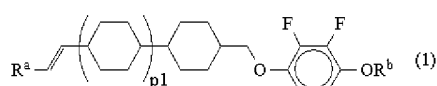
Y^2 及び B^2 が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なってもよく、

p は0、1又は2を表す。)

で表される化合物を1種又は2種以上含有しその含有率が20から70質量%であり、誘電率異方性が負のネマチック液晶組成物及び当該液晶組成物を用いた液晶表示素子を提供する。

さらに、一般式(I)で表される化合物のうち好ましい一般式(1)

[0017] [化4]



[0018] (式中、 R^a は水素原子または炭素原子数1～3の直鎖状アルキル基を表し、 R^b は炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基を表し、 $p1$ は0、1または2を表す。)で表されるジフルオロベンゼン誘導体を提供する。

発明の効果

[0019] 本発明の液晶化合物の組み合わせによって、屈折率異方性をほぼ維持したまま、粘度の低い誘電率異方性が負の液晶組成物が得られた。この組成物を用いることにより、高温域まで高い電圧保持率を維持できる信頼性に優れた液晶表示素子が提供され、このディスプレイはVA方式やECB方式、IPS方式等の液晶ディスプレイとして非常に実用的であり、特にセルギャップを薄くすることなく高速応答化に有効である。

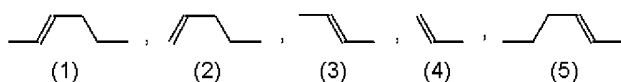
発明を実施するための最良の形態

[0020] 本願発明における液晶組成物において、第一成分として一般式(I)で表される化合物を1種又は2種以上を含有するが、1種から20種が好ましく、1種から15種がより好ましく、1種から10種がさらに好ましく、1種から8種が特に好ましい。

[0021] 一般式(I)で表される化合物は、絶対値の大きな負の誘電率異方性を有するが、含有量が多いと粘度を上昇させる傾向がある、又はスメクチックーネマチック相転移温度を上昇させてしまうことがあるため、低い粘度を重視する場合、あるいは低いスメクチックーネマチック相転移温度を重視する場合はこれらの含有率が少ないことが好ましく、絶対値の大きな負の誘電率異方性を重視する場合はこれらの含有率が多いことが好ましい。

[0022] 一般式(I)において、 R^1 は炭素数2から10のアルケニル基、又は炭素数1から5のアルコキシル基によって置換された炭素数2から7のアルケニル基を表すことが好ましく、炭素数2から7のアルケニル基を表すことがより好ましく、具体的には以下の(1)から(5)の構造が特に好ましい。

[0023] [化5]

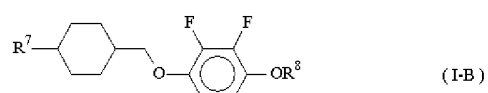
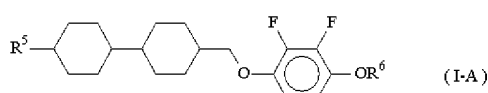


[0024] (構造式は右端で環に連結しているものとする。)

R^2 は炭素数1から7のアルキル基、炭素数1から7のアルコキシル基を表すことが好ましい。

[0025] さらに詳述すると、一般式(I)は、具体的な構造として以下の一般式(I-A)及び一般式(I-B)で表される化合物が好ましい。

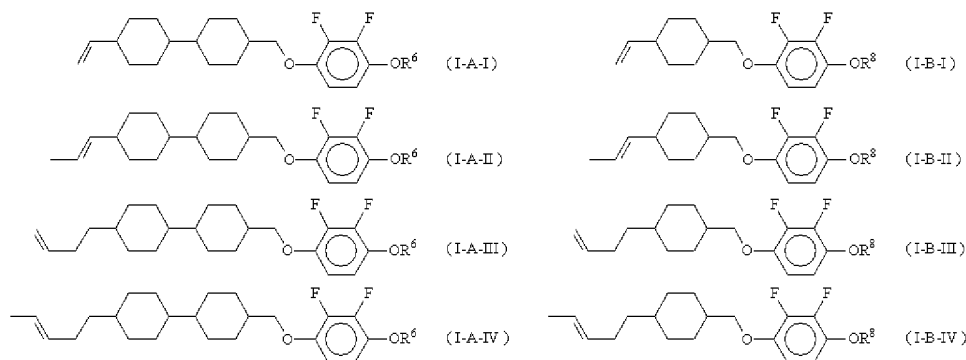
[0026] [化6]



[0027] (式中、 R^5 及び R^7 はそれぞれ独立して一般式(I)における R^1 と同じ意味を表し、 R^6 及び R^8 はそれぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表す。)

一般式(I-A)及び(I-B)は、具体的な構造として、以下の一般式(I-A-I)から(I-A-IV)及び一般式(I-B-I)から(I-B-IV)からなる群で表される化合物がより好ましい。

[0028] [化7]



[0029] (式中、 R^6 及び R^8 はそれぞれ独立して炭素数1から7のアルキル基を表す。)

第二成分として、一般式(II)で表される化合物を1種又は2種以上を含有するが、1種から12種が好ましく、1種から8種がより好ましく、1種から6種がさらに好ましい。

[0030] 一般式(II)で表される化合物は、誘電率異方性の絶対値を大きくする効果はほとんどないものの粘度を低くする効果があり、低い粘度を重視する場合はこれらの含有率が多いことが好ましく、誘電率異方性の絶対値を大きくすることを重視する場合はこれらの含有率が少ないことが好ましい。

[0031] 一般式(II)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的に、炭素数1から10のアルキル基

、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数1から10のアルコキシル基又は炭素数3から10のアルケニルオキシ基を表すが、 R^3 は炭素数1から10のアルキル基又は炭素数2から10のアルケニル基を表し、 R^4 は炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から10のアルコキシル基又は炭素数2から10のアルケニル基を表すことがより好ましく、 R^3 は炭素数1から5のアルキル基又は炭素数2から5のアルケニル基を表し、 R^4 は炭素数1から5のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシル基又は炭素数2から5のアルケニル基を表すことがさらに好ましく、 R^3 又は R^4 の少なくとも一方がアルケニル基を表すことがより好ましい。

[0032] R^3 として具体的には、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)又は $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられ、
 R^4 として具体的には、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)又は $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

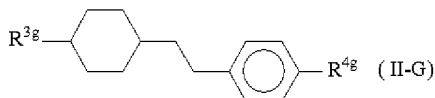
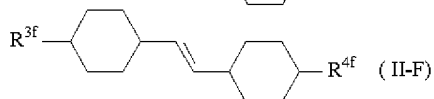
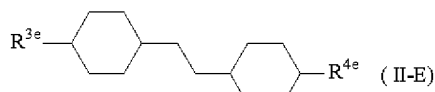
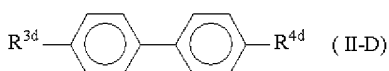
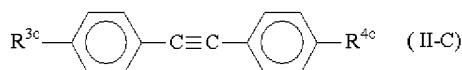
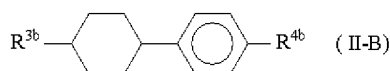
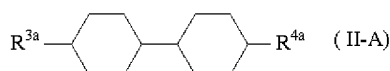
[0033] B^1 及び B^2 はそれぞれ独立的に、トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個の CH_2 基が酸素原子に置換されているものを含む)、1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基は窒素原子に置換されているものを含む)、1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基又は1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基もしくはこれらの水素原子がフッ素原子で置換された置換基を表すことが好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、フッ素置換された1,4-フェニレン基又は1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基を表すことがより好ましく、トランス-1,4-シクロヘキシレン基又は1,4-フェニレン基を表すことが特に好ましい。

[0034] Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立的に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ (E体)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}$

$\text{H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-(\text{E体})$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、
 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、
 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 又は単結合を表すことが好ましいが、
 CH_2CH_2- 、 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{E体})$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-(\text{E体})$ 、
 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 又は単結合がより好ましく、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{E体})$ 又は単結合がさらに好ましい。

[0035] さらに詳述すると、一般式(II)は、具体的な構造として以下の一般式(II-A)から一般式(II-G)からなる群で表される化合物が好ましい。

[0036] [化8]



[0037] (式中、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{3c} 、 R^{3d} 、 R^{3e} 、 R^{3f} 、 R^{3g} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{4d} 、 R^{4e} 、 R^{4f} 、及び R^{4g} はそれぞれ独立して一般式(II)における R^3 及び R^4 と同じ意味を表す。)

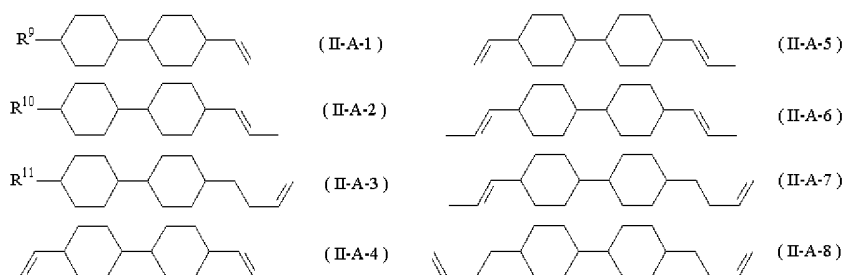
R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{3c} 、 R^{3d} 、 R^{3e} 、 R^{3f} 及び R^{3g} は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、
 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、
 を表し、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{4d} 、 R^{4e} 、 R^{4f} 、及び R^{4g} は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、
 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、 $-(\text{CH}_2)_2$

$\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (E体)、を表すことが好ましい。

[0038] 又、一般式(II)において R^3 又は R^4 の少なくとも一方がアルケニル基を表す化合物としては以下の(II-A-1)から(II-A-8)、(II-B-1)から(II-B-7)、(II-C-1)から(II-C-6)、及び(II-D-1)から(II-D-5)に示す化合物群が好ましい。

[0039] 一般式(II-A-1)から一般式(II-A-8)

[0040] [化9]



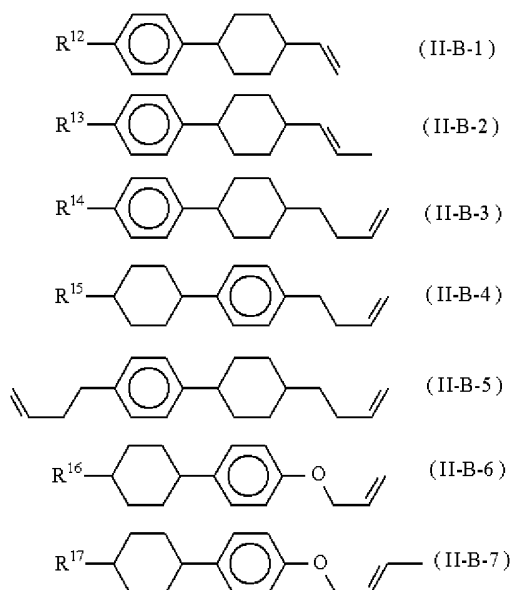
[0041] (式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)

R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 又は $-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ を表すことが好ましく、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ を表すことがより好ましい。

[0042] 一般式(II-A-1)から一般式(II-A-8)で表される化合物中、一般式(II-A-1)、一般式(II-A-2)又は一般式(II-A-3)で表される化合物が特に好ましい。

[0043] 一般式(II-B-1)から一般式(II-B-7)

[0044] [化10]

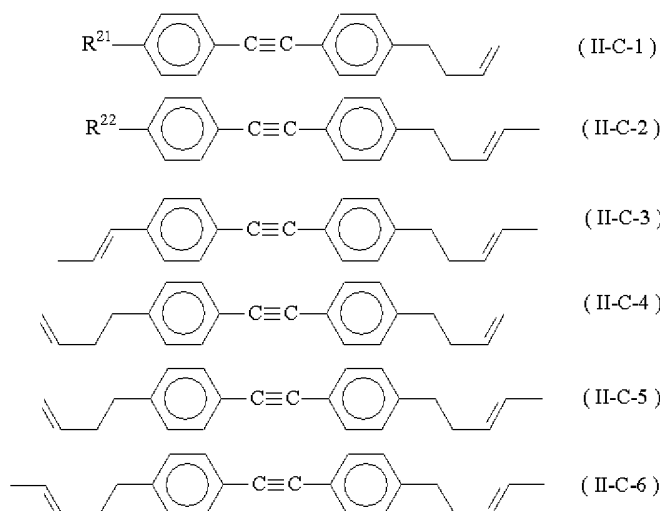


[0045] (式中、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、及びR¹⁷は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)

R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、及びR¹⁷は、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₄CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-(CH₂)₆CH₃、-(CH₂)₇CH₃、-OCH₃、-OCH₂CH₃、-O(CH₂)₂CH₃、-O(CH₂)₃CH₃、-O(CH₂)₄CH₃、-O(CH₂)₅CH₃、-O(CH₂)₆CH₃、-O(CH₂)₇CH₃又は-O(CH₂)₈CH₃を表すことが好ましく、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₄CH₃を表すことがより好ましい。

[0046] 一般式(II-C-1)から一般式(II-C-6)

[0047] [化11]



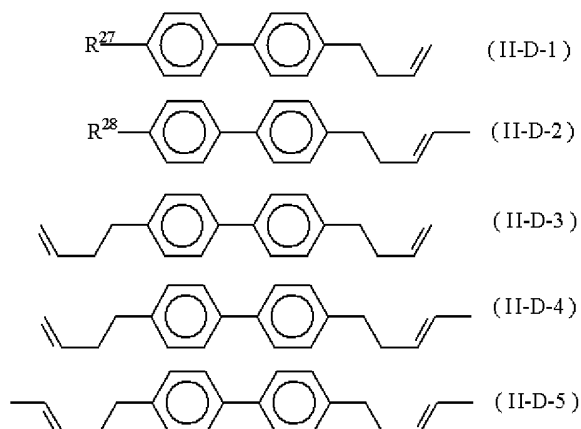
[0048] (式中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)

R^{21} 及び R^{22} は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ または $-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ を表すことが好ましく、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ を表すことがより好ましい。

[0049] 一般式(II-C-1)から一般式(II-C-6)で表される化合物中、一般式(II-C-1)、一般式(II-C-2)又は一般式(II-C-4)で表される化合物が特に好ましい。

[0050] 一般式(II-D-1)から一般式(II-D-5)

[0051] [化12]



[0052] (式中、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)

R^{27} 及び R^{28} は、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_4CH_3$ 、 $-(CH_2)_5CH_3$ 、 $-(CH_2)_6CH_3$ 、 $-(CH_2)_7CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-O(CH_2)_2CH_3$ 、 $-O(CH_2)_3CH_3$ 、 $-O(CH_2)_4CH_3$ 、 $-O(CH_2)_5CH_3$ 、 $-O(CH_2)_6CH_3$ または $-O(CH_2)_7CH_3$ を表すことが好ましく、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_4CH_3$ を表すことがより好ましい。

[0053] 本発明のネマチック液晶組成物は、一般式(I-A) 及び一般式(I-B) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-A)、一般式(I-B)、一般式(II-C) 又は一般式(II-F) で表される化合物を含有することが好ましく、一般式(I-A) 及び一般式(I-B) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-A) 又は一般式(II-F) で表される化合物を含有することが好ましい。また、一般式(I-A) 及び一般式(I-B) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-A-1)、一般式(II-A-2) 又は一般式(II-A-3) で表される化合物を含有することも好ましい。また、一般式(I-A) 及び一般式(I-B) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-C-1)、一般式(II-C-2) 又は一般式(II-C-4) で表される化合物を含有することも好ましい。本発明のネマチック液晶組成物は、一般式(I-A) 及び一般式(I-B) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を10から80質量%含有し、かつ、一般式(II-A-1) から一般式(II-A-8) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-B-1) から一般式(II-B-7) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-C-1) から一般式(II-C-6) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-D-1) から一般式(II-D-5) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を20から70質量%含有することが好ましい。

[0054] 一般式(I-A-I) から一般式(I-A-IV) 及び一般式(I-B-I) から一般式(I-B-IV) からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を10から80質量%含有し、かつ、

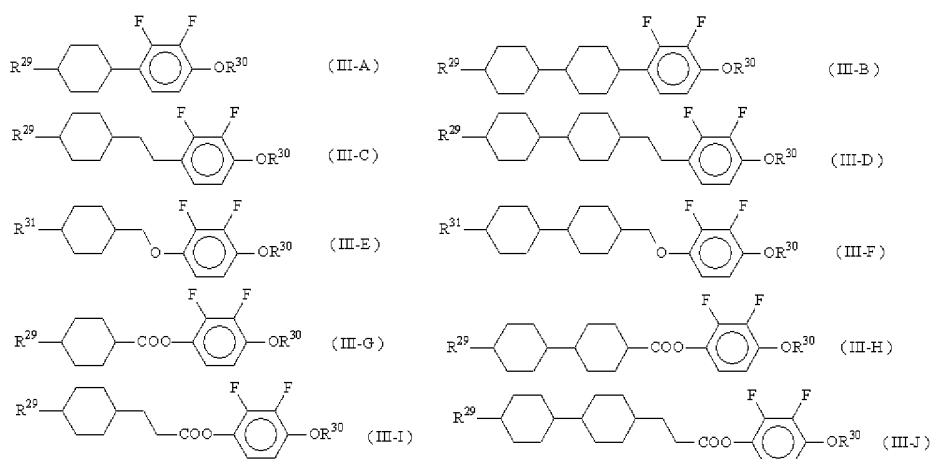
一般式(II-A-1)から一般式(II-A-8)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-B-1)から一般式(II-B-7)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-C-1)から一般式(II-C-6)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-D-1)から一般式(II-D-5)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を20から70質量%含有することがより好ましい。

[0055] 一般式(I-A-I)から一般式(I-A-IV)及び一般式(I-B-I)から一般式(I-B-IV)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を20から70質量%含有することがより好ましく、30から60質量%含有することがさらに好ましい。

[0056] 一般式(II-A-1)から一般式(II-A-8)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-B-1)から一般式(II-B-7)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-C-1)から一般式(II-C-6)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物、又は／及び、一般式(II-D-1)から一般式(II-D-5)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を30から60質量%含有することがより好ましく、40から50質量%含有することがさらに好ましい。

[0057] 追加の成分として、以下の一般式(III-A)から一般式(III-J)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有することも好ましい。

[0058] [化13]



[0059] (式中、 R^{29} 及び R^{30} はそれぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基又は炭素数2か

ら10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよく、R³¹は炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)

式中、R²⁹は-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₄CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-(CH₂)₆CH₃、-(CH₂)₇CH₃、-CH=CH₂、-CH=CHCH₃(E体)、-(CH₂)₂CH=CH₂、-(CH₂)₂CH=CHCH₃(E体)、-(CH₂)₄CH=CH₂、-(CH₂)₄CH=CHCH₃(E体)又は-(CH₂)₆CH=CH₂を表すことが好ましく、

R³⁰は-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂CH₃、-(CH₂)₃CH₃、-(CH₂)₄CH₃、-(CH₂)₅CH₃、-(CH₂)₆CH₃、-(CH₂)₇CH₃、-(CH₂)₂CH=CH₂、-(CH₂)₂CH=CHCH₃(E体)、-(CH₂)₄CH=CH₂、-(CH₂)₄CH=CHCH₃(E体)又は-(CH₂)₆CH=CH₂を表すことが好ましい。

[0060] 一般式(III-A)から一般式(III-J)で表される化合物中、一般式(III-E)又は一般式(III-F)で表される化合物がより好ましい。

[0061] 本発明の液晶組成物において、ネマチック相-等方性液体相転移温度(T_{ni})は70℃以上であることが好ましく、75℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることがさらに好ましい。25℃における誘電率異方性(Δε)が-2以下であることが好ましく、-2.5以下であることがより好ましく、-3.0以下であることがさらに好ましい。25℃における屈折率異方性(Δn)は、薄いセルギャップに対応する場合は0.10以上であることがより好ましく、0.12以上であることがさらに好ましい。厚いセルギャップに対応する場合は0.095以下であることがより好ましく、0.085以下であることがさらに好ましい。粘度は30mPa・s以下であることが好ましく、25mPa・s以下であることがより好ましく、20mPa・s以下であることがさらに好ましい。

以上より、25℃における誘電率異方性Δεが-2.0から-8.0の範囲であり、25℃における屈折率異方性Δnが0.06から0.16の範囲であり、20℃における粘度が10から30mPa・sの範囲であり、ネマチック相-等方性液体相転移温度T_{ni}が70℃から130℃の範囲である液晶組成物が好ましい。

[0062] 上記ネマチック液晶組成物は、液晶表示素子に有用であり、特にアクティブマトリクス駆動用液晶表示素子に有用であり、VAモード、IPSモード又はECBモード用液晶表示素子に用いることができる。

[0063] 本発明のネマチック液晶組成物は、上記の化合物以外に、通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有してもよい。

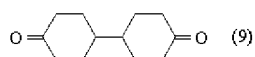
[0064]

本願発明を構成する、一般式(1)で表される化合物について製造例を以下に挙げる。

[0065] (製法1)

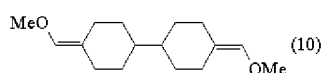
式(9)

[0066] [化14]



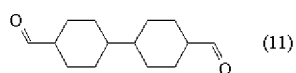
[0067] で表されるジケトン化合物に対し、メキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドより調製されるイリドを反応させて式(10)

[0068] [化15]



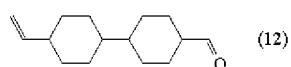
[0069] で表される化合物を得る。得られた式(10)の化合物を酸触媒加水分解し、さらに塩基性条件下でシーストランス異性化することにより式(11)

[0070] [化16]



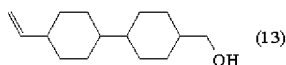
[0071] で表される化合物を得る。得られた式(11)の化合物に対し、メチルトリフェニルホスホニウムブロミドより調製されるイリドを反応させて式(12)

[0072] [化17]



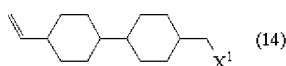
[0073] で表される化合物を得る。得られた式(12)の化合物を水素化ほう素ナトリウム等の還元剤を用いて還元して式(13)

[0074] [化18]



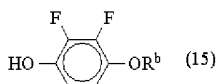
[0075] で表される化合物を得る。得られた式(13)の化合物を一般式(14)

[0076] [化19]



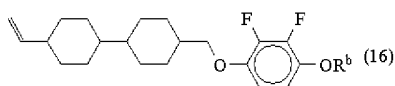
[0077] (式中、X¹は塩素、臭素、よう素、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、メタンスルホニル基またはトリフルオロメタンスルホニル基を表す。)で表される化合物へ変換し、一般式(15)

[0078] [化20]



[0079] (式中、R^bは一般式(1)と同じ意味を表す。)で表されるフェノール化合物から調製されるフェノラートと反応させることにより一般式(16)

[0080] [化21]

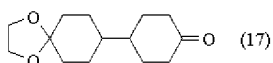


[0081] (R^bは一般式(1)と同じ意味を表す。)で表される化合物を得ることができる。

[0082] (製法2)

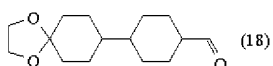
式(17)

[0083] [化22]



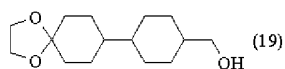
[0084] で表される化合物に対し、式(9)から式(11)への変換と同様の反応を行うことにより式(18)

[0085] [化23]



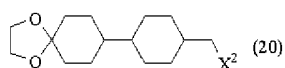
[0086] で表される化合物を得る。得られた式(18)の化合物を水素化ほう素ナトリウム等の還元剤を用いて還元して式(19)

[0087] [化24]



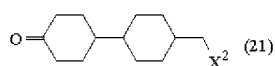
[0088] で表される化合物を得る。得られた式(19)で表される化合物を一般式(20)

[0089] [化25]



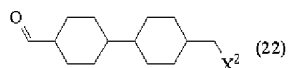
[0090] (式中、 X^2 は一般式(14)における X^1 と同じ意味を表す。)で表される化合物へと変換し、酸性条件下で脱保護することにより一般式(21)

[0091] [化26]



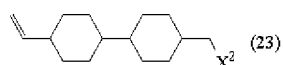
[0092] (式中、 X^2 は一般式(14)における X^1 と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。得られた一般式(21)で表される化合物に対し、式(9)から式(11)への変換と同様の反応を行うことにより式(22)

[0093] [化27]



[0094] (式中、 X^2 は一般式(14)における X^1 と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。得られた一般式(22)で表される化合物を水素化ほう素ナトリウム等の還元剤を用いて還元して一般式(23)

[0095] [化28]

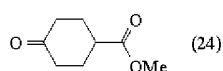


[0096] (式中、 X^2 は一般式(14)における X^1 と同じ意味を表す。)で表される化合物を得る。得られた一般式(23)で表される化合物を一般式(15)で表されるフェノール化合物から調製されるフェノラートと反応させることにより一般式(16)で表される化合物を得ることができる。

[0097] (製法3)

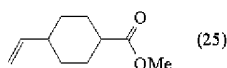
式(24)

[0098] [化29]



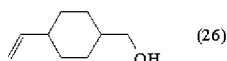
[0099] で表される化合物に対し、式(9)から式(12)への変換と同様の反応を行うことにより式(25)

[0100] [化30]



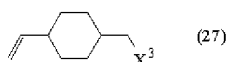
[0101] で表される化合物を得る。得られた式(25)で表される化合物を水素化リチウムアルミニウム、水素化ビス(2-メキシエトキシ)アルミニウムナトリウム等の還元剤により還元して式(26)

[0102] [化31]



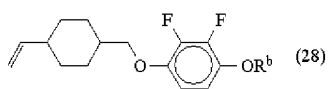
[0103] で表される化合物を得る。得られた式(26)で表される化合物を一般式(27)

[0104] [化32]



[0105] (式中、 X^3 は一般式(14)における X^1 と同じ意味を表す。)で表される化合物へと変換し、
一般式(15)で表されるフェノール化合物から調製されるフェノラートと反応させることにより一般式(28)

[0106] [化33]



[0107] (式中、 R^b は一般式(1)と同じ意味を表す。)で表される化合物を得ることができる。

[0108]

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。化合物の構造は、核磁気共鳴スペクトル(NMR)、質量スペクトル(MS)等により確認した。また、以下の実施例および比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

[0109] 実施例中、測定した特性は以下の通りである。

[0110] T_{ni} :ネマチック相—等方性液体相転移温度(°C)

Δn :25°Cにおける複屈折率

$\Delta \epsilon$:25°Cにおける誘電率異方性

η :粘度(mPa・s) (20°C)

化合物記載に下記の略号を使用する。

[0111] THF :テトラヒドロフラン

DMF :N, N-ジメチルホルムアミド

Me :メチル基

Et :エチル基

Bu :ブチル基

Pen :ペンチル基

Pr :プロピル基

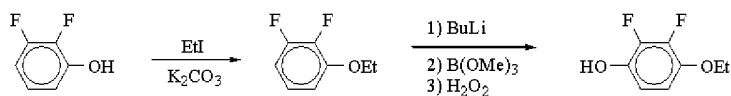
Ph :フェニル基

Ms :メタンスルホニル基

(実施例1) 1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン (Ia)の合成

(1-1) 2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの合成

[0112] [化34]



[0113] (1-1-1) 2,3-ジフルオロエトキシベンゼンの合成

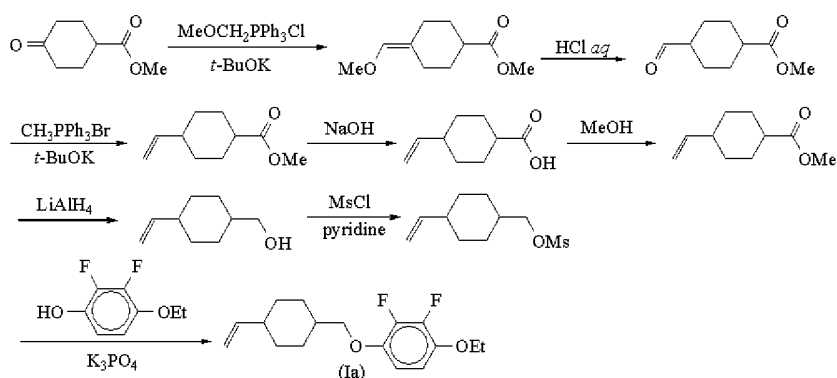
2,3-ジフルオロフェノールの130.1gとヨウ化エチルの234.0gをアセトン650mLに溶解し、無水炭酸カリウム207.3gを加え2時間還流した後、室温まで冷却した。濾過し、濾液を濃縮した後、残渣にヘキサン600mLを加え、有機層を水、飽和食塩水の順に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、190gの反応混合物を得た。減圧蒸留により、油状物として2,3-ジフルオロエトキシベンゼンの134.1gを得た。沸点95~96°C/57hPa。

(1-1-2) 2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの合成

2,3-ジフルオロエトキシベンゼンの122.2gをTHF1200mLに溶解し、ブチルリチウム(2.59Mヘキサン溶液)の313.2mLを $-60\sim-56^{\circ}\text{C}$ で60分かけて滴下した。更に $-56\sim-60^{\circ}\text{C}$ で2時間攪拌の後、ほう酸トリメチルの88.3gをTHF160mLに溶解し、 -50°C で45分かけて滴下した。更に -60°C で1時間攪拌の後、 -5°C まで昇温し酢酸120mLを加えた。15%過酸化水素水240mLを、水浴上で系内が 30°C 以下を保つように25分かけて滴下した。更に室温で2時間攪拌の後、有機層と水層を分離し、水層を酢酸エチルで抽出した。有機層を併せ、水、飽和亜硫酸水素ナトリウム水溶液、水、飽和重曹水、水、飽和食塩水の順に洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、220gの反応混合物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒)およびヘキサン-酢酸エチル混合溶媒から再結晶させ、2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの116.0gを得た。

(1-2) 1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン (1a)の合成

[0114] [化35]



[0115] (1-2-1) 4-メトキシメチリデンシクロヘキサンカルボン酸メチルの合成

メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリドの263.4gをテトラヒドロフラン(THF)750 mLに分散し、ここへカリウム-*t*-ブトキシドの86.2gを $-9\sim-4^{\circ}\text{C}$ で5分掛けて加えた。更に $-4\sim-11^{\circ}\text{C}$ で30分攪拌後、4-オキソシクロヘキサンカルボン酸メチルの100.0gをTHF300mLに溶解し、 $-10\sim-4^{\circ}\text{C}$ で80分かけて滴下した。更に $0\sim4^{\circ}\text{C}$ で60分攪拌した後、塩化アンモニウム7.0gと水20mLを加えた。反応混合物の溶媒を減圧下に留去した後、ヘキサン600mLを加え室温下に30分攪拌した。析出物を濾別後、析出物を再度ヘキサン600mLで懸濁洗浄し、ヘキサン濾液を併せて、メタノール-水(1:1)の混合液

、水、飽和食塩水の順に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下に留去し、油状物として4-メトキシメチリデンシクロヘキサンカルボン酸メチルの103gを得た。

(1-2-2) 4-ホルミルシクロヘキサンカルボン酸メチルの合成

4-メトキシメチリデンシクロヘキサンカルボン酸メチルの103gをTHF350mLに溶解させ、ここへ10%塩酸の100mLを11~13℃で10分かけて滴下した。更に室温で3時間攪拌した後、ヘキサン80mLを加えた。水層を酢酸エチルで抽出後、有機層を併せ、水、飽和食塩水の順に洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、油状物として4-ホルミルシクロヘキサンカルボン酸メチルの92.4gを得た。なお、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、得られたこのものはシス体・トランス体の64:36の混合物であった。

(1-2-3) 4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸メチルの合成

メチルトリフェニルホスホニウムブロミドの297.4gをTHF900mLに分散し、ここへカリウム-t-ブトキシドの95.6gを-8℃で3分掛けて加えた。更に30分攪拌後、4-ホルミルシクロヘキサンカルボン酸メチルの全量をTHF270mLに溶解し、-6~4℃で50分かけて滴下した。更に0~4℃で30分攪拌した後、水15mLを加えた。反応混合物の溶媒を減圧下に留去した後、ヘキサン500mLを加え室温下に30分攪拌した。析出物を濾別後、析出物を再度ヘキサン500mLで懸濁洗浄し、ヘキサン濾液を併せて、メタノール-水(1:1)の混合液、水、飽和食塩水の順に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を減圧下に留去し、81.2gの油状物を得た。減圧蒸留により4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸メチルの57.3gを得た。沸点122~127℃/48hPa。なお、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、得られたこのものはシス体・トランス体の26:74の混合物であった。

(1-2-4) トランス-4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸の合成

4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸メチルの55.3gをメタノール60mLに溶解し、15℃に冷却した後、ここへ20%水酸化ナトリウム水溶液の100gを加えた。更に室温で2時間攪拌の後、濃塩酸を加えて系を酸性にした。ヘキサンで抽出した後、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、52.4gの反応混合物を

得た。ヘキサンから再結晶させ、トランス-4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸の23.0gを得た。

(1-2-5) トランス-4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸メチルの合成

トランス-4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸の全量をメタノール120mLに溶解し、トリメチルシリルクロリド0.1gを加え6時間還流した後、室温まで冷却し減圧下に濃縮した。ヘキサン150mLを加え、メタノール層を分離した後、メタノール層をヘキサンで抽出し、有機層を併せ、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、油状物質としてトランス-4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸メチルの29.5gを得た。

(1-2-6) (トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メタノールの合成

リチウムアルミニウムヒドリド5.7gをTHF50mLに分散し、ここへトランス-4-ビニルシクロヘキサンカルボン酸メチルの全量をTHF75mLに溶解し、15~16°Cで40分かけて滴下した。更に10~20°Cで30分攪拌した後、水をゆっくりと加えた。10%塩酸を約70mL加え、ヘキサンで洗い流しながらスラッジ状の不溶物をデカンタにより取り除いた後、得られた有機層を10%塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水の順に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メタノールの26gを得た。

(1-2-7) メタンスルホン酸(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メチルの合成

(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メタノールの全量をジクロロメタン100mLに溶解し、ピリジンの23.6gと4-ジメチルアミノピリジン0.9gを加えた。ここへ、メタンスルホンクロリドの18.8gをジクロロメタン36mLに溶解し、14~20°Cで25分かけて滴下した。更に室温で7時間攪拌した後、一晚静置した。水40mLを加え、有機層を分離した後、有機層を10%塩酸、水、飽和重曹水、飽和塩化アンモニウム水溶液の順に洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、32.7gの固形物を得た。ヘキサンから再結晶させ、メタンスルホン酸(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メチルの30.8gを得た。

(1-2-8) 1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン (Ia)の合成

メタンスルホン酸(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メチルの16.1gと、2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの14.2gをDMF 100mLに溶解し、りん酸カリウムの42.4gを加

え、70℃で8時間攪拌した。室温まで冷却し、水300mLとトルエン150mLを加えた後、有機層と水層を分離した。水層をトルエンで抽出し、有機層を併せ、10%塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水、飽和塩化アンモニウム水溶液の順に洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し、30.8gの反応混合物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)、減圧蒸留(沸点142～144℃/40Pa)、次いでエタノールから再結晶させ、1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン(Ia)の15.2gを得た。

融点 35.3℃

MS m/z : 296 (M^+), 146 (100)

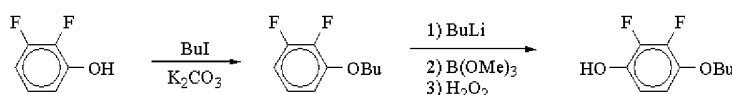
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ : 1.00 – 1.25 (m, 4 H), 1.30 – 1.45 (m, 3 H), 1.70 – 2.00 (m, 6 H), 3.77 (d, $J = 6.0$ Hz, 2 H), 4.04 (q, $J = 7.2$ Hz, 2 H), 4.88 – 5.02 (m, 2 H), 5.78 (ddd, $J = 17.2$ Hz, $J = 10.0$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 1 H), 6.57 – 6.64 (m, 2 H)

(実施例2) 1-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン(IIa)の合成

(2-1) 2,3-ジフルオロ-4-ブトキシフェノールの合成

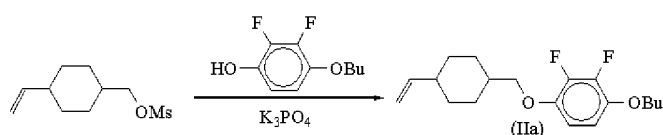
[0116] [化36]



[0117] ヨウ化エチルに替えてヨウ化ブチルを用いる以外は実施例1記載の2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの合成と同様な方法で2,3-ジフルオロ-4-ブトキシフェノールを合成した。

(2-2) 1-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン(IIa)の合成

[0118] [化37]



[0119] 1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン(I

a)の合成において、2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの代わりに2,3-ジフルオロ-4-ブトキシフェノールを用い、同様の反応を行うことで無色油状物質として1-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン(IIa)を得た。

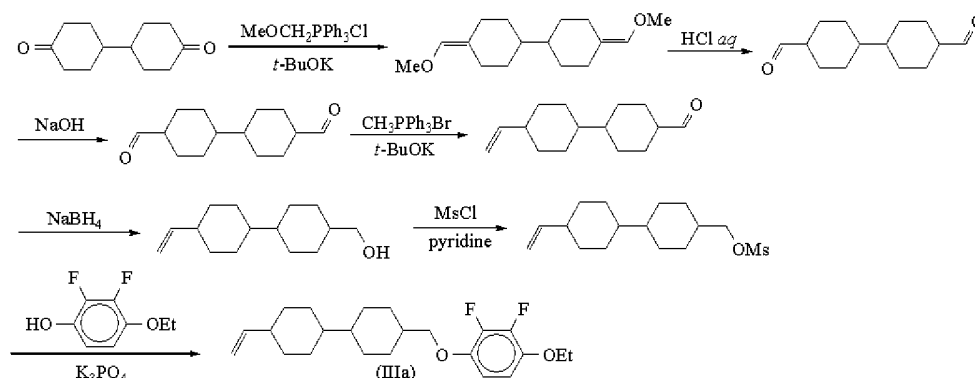
MS m/z : 324 (M^+), 146 (100)

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

δ : 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H), 1.00 – 1.25 (m, 4 H), 1.40 – 1.55 (m, 2 H), 1.70 – 2.00 (m, 8 H), 3.78 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 3.98 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 4.88 – 5.02 (m, 2 H), 5.79 (ddd, $J = 17.6$ Hz, $J = 10.4$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 1 H), 6.55 – 6.65 (m, 2 H)

(実施例3) 4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-1-(トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシル)メトキシベンゼン(IIIa)の合成

[0120] [化38]



[0121] (3-1) 4,4'-ビスメトキシメチリデンビスシクロヘキシルの合成

メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロリド882.3 gをTHF 2600 mLに分散し、 -10°C に冷却した。内温を保ちながらカリウム-*t*-ブトキシド313.2 gを加えた。内温を保ちながら1時間攪拌した後、ビスシクロヘキシル-4,4'-ジオン200.0 gのTHF (800 mL)溶液を滴下して加えた。内温を保ちながら1時間攪拌した後、水を加えて反応を停止させた。溶媒を減圧留去した後、ヘキサンを加え激しく攪拌し、濾過した(2回)。濾液を合わせ、50%メタノール水溶液、飽和食塩水の順で洗條し、無水の硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、白色の固体231.8 gを得た。

(3-2) トランス,トランス-ビスシクロヘキシル-4,4'-ジカルバルデヒドの合成

(3-1)で得られた固体231.8 gのTHF (930 mL)溶液に10%塩酸700 mLを加え、1時間加熱還流した。反応液を放冷した後、有機層を分離し、水層からトルエンで抽出し

た(4回)。合わせた有機層を飽和食塩水で洗條した後、無水の硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、赤茶色の液体204.5gを得た。これをメタノール800 mLに溶解し、 -10°C で激しく攪拌している中に、内温を保ったまま10%水酸化ナトリウム水溶液80 mLを滴下して加えた。内温を保ったまま2時間攪拌した。水を加え、析出した固体を吸引ろ過により濾取した。得られた固体を水、メタノールの順に洗條、乾燥し、白色の固体189.4 gを得た。

(3-3) 4'-ビニルビシクロヘキシル-4-カルバルデヒドの合成

メチルトリフェニルホスホニウムブロミド192.5 gをTHF 580 mLに分散し、 -10°C で激しく攪拌している中に、内温を保ちながらカリウム-*t*-ブトキシド66.6 gを加えた。内温を保ちながら1時間攪拌した後、(3-2)で得られた固体120.0 gのTHF (1800 mL)溶液へ内温 $5 - 10^{\circ}\text{C}$ で滴下して加えた。内温を保ったまま1時間攪拌した後、水を加えて反応を停止させた。反応溶液を5%塩化アンモニウム水溶液で洗條した。有機層の溶媒を留去し、ヘキサンおよびトルエンを加え、50%メタノール水で洗條した。無水の硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、ほぼ無色の固体60.1 gを得た。

(3-4) トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメタノールの合成

水素化ホウ素ナトリウム1.65 gのエタノール(120 mL)溶液を -10°C で攪拌している中に、内温を保ちながら(3-3)で得られたほぼ無色の固体60.1 gのTHF(180 mL)溶液を滴下して加えた。室温まで昇温した後2時間攪拌し、水、酢酸エチル、塩化アンモニウム水溶液を加え、反応を停止させた。反応液に飽和食塩水を加え、有機層を分離し、水層から酢酸エチルで抽出した(2回)。合わせた有機層を飽和食塩水で洗條し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーにより精製して白色の固体としてトランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメタノール15.4 gを得た。

(3-5) メタンスルホン酸 トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメチルの合成

トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメタノール15.1 g、ピリジン8.2 mLおよび4-ジメチルアミノピリジン0.41 gをジクロロメタン50 mLに溶解した。

氷冷下、メタンスルホニルクロリド6.3 mLのジクロロメタン(6 mL)溶液を30分かけて滴下し、室温まで昇温後6時間攪拌し、終夜放置した。反応溶液を10%塩酸にあげて有機層を分取し、水層をジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせて飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/トルエン)および再結晶(ヘキサン/トルエン)3回で精製し、無色結晶としてメタンスルホン酸トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメチル9.8 gを得た。

(3-6) 4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-1-(トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシル)メトキシベンゼン(IIIa)の合成

メタンスルホン酸トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメチル9.8 gおよび2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノール5.96 gをDMF 90 mLに溶解した。そこへリン酸三カリウム10.4 gを加え、90 - 100℃で3時間攪拌した。反応混合物を水にあげ、トルエンで抽出し、水、10%塩酸、水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/トルエン)、再結晶(メタノール/アセトン)、カラムクロマトグラフィー(アルミナ及びシリカゲル/ヘキサン)、イオン交換水洗浄、シリカ処理、再結晶(メタノール/アセトン)の順で精製し、無色結晶として4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-1-(トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシル)メトキシベンゼン(IIIa)8.5 gを得た。

相転移温度 C 61 N 141 I

(固体-ネマチック相転移温度 61℃

ネマチック-等方性液体相転移温度 141℃)

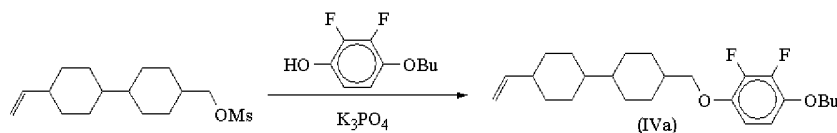
MS m/z : 378 (M^+), 174 (100)

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

δ : 0.95 - 1.15 (m, 10 H), 1.41 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H), 1.65 - 2.00 (m, 10 H), 3.76 (d, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 4.05 (q, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 4.80 - 5.00 (m, 2 H), 5.77 (ddd, $J = 17.3$ Hz, $J = 10.2$ Hz, $J = 6.3$ Hz, 1 H), 6.60 (d, $J = 4.9$ Hz, 2 H)

(実施例4) 4-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-1-(トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシル)メトキシベンゼン(IVa)の合成

[0122] [化39]



[0123] 4-エトキシ-2,3-ジフルオロ-1-(トランス-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)シクロヘキシルメトキシ)ベンゼン (IIIa) の合成において、2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェノールの代わりに2,3-ジフルオロ-4-ブトキシフェノールを用い、同様の反応を行うことで1-ブトキシ-2,3-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)メトキシベンゼン(I la)(IVa)を得た。

相転移温度 C 65.4 N 129.9 I

(固体－ネマチック相転移温度 65.4℃

ネマチック－等方性液体相転移温度 129.9℃)

MS m/z : 406 (M^+), 146 (100)

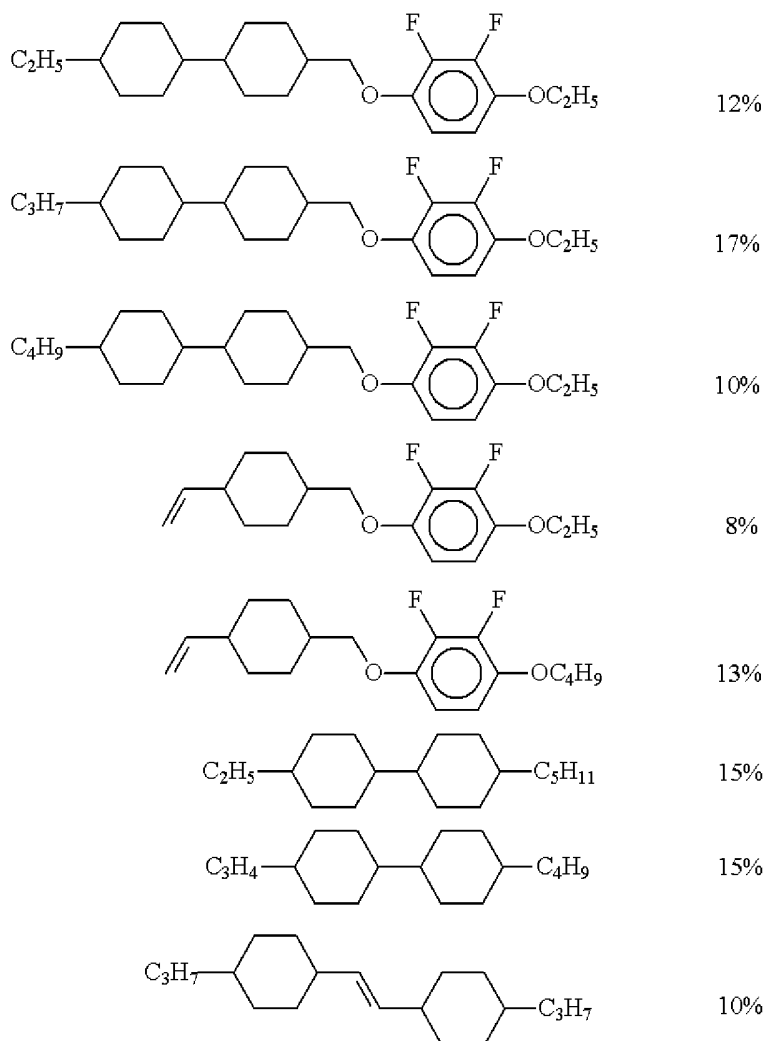
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ : 0.90 – 1.15 (m, 10 H), 0.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 3 H), 1.40 – 1.55 (m, 2 H), 1.65 – 2.00 (m, 12 H), 3.76 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 3.98 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H), 4.80 – 5.00 (m, 2 H), 5.77 (ddd, $J = 17.6$ Hz, $J = 10.0$ Hz, $J = 6.4$ Hz, 1 H), 6.26 – 6.66 (m, 2 H)

(実施例5)

実施例5として、実施例1及び2で製造した化合物を用いて以下の構造で表される液晶組成物 (No. 1) を調整しその物性値を測定した。

[0124] [化40]

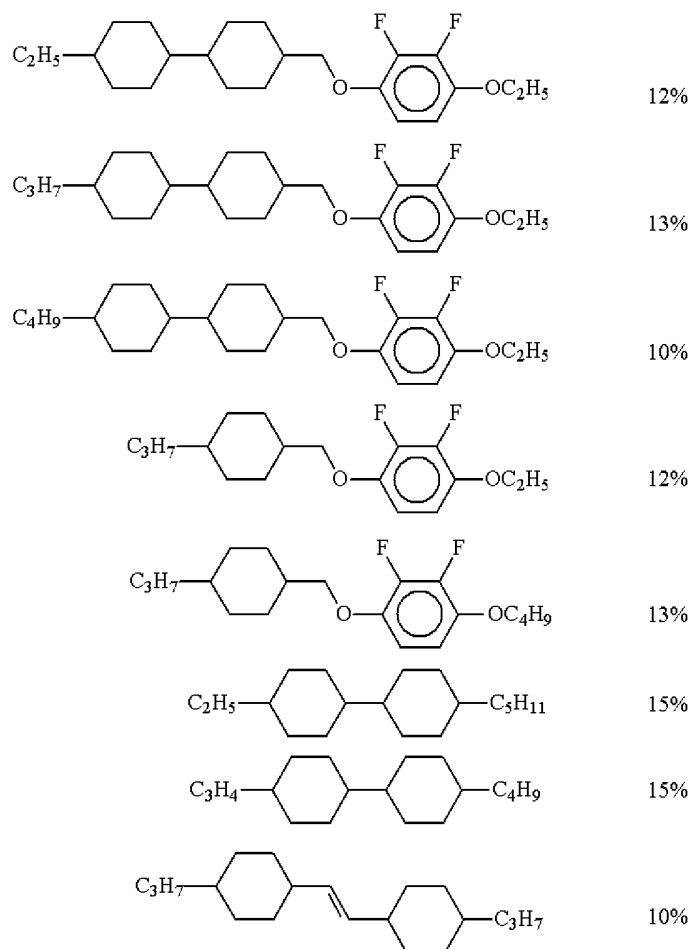


[0125] 実施例5は、一般式(II)において側鎖としてアルキル基を有する化合物のみを用いていることに特徴を有し、その特性は、 T_{ni} :79.8°C、 Δn :0.073、 $\Delta \epsilon$:-4.7、 η :20.3 mPa・sであった。

(比較例1)

比較例1として、実施例1に類似した組成を有し一般式(I)で表される化合物を含まない以下の構造で表される液晶組成物(R-1)を調整しその物性値を測定した。

[0126] [化41]



[0127] R-1の特性は、T_{ni}:80.0°C、Δn:0.073、Δε:-4.8、η:23.0 mPa・sであった。

[0128] これらの特性を表1にまとめる。

[0129] [表1]

表 1. 実施例5及び比較例1

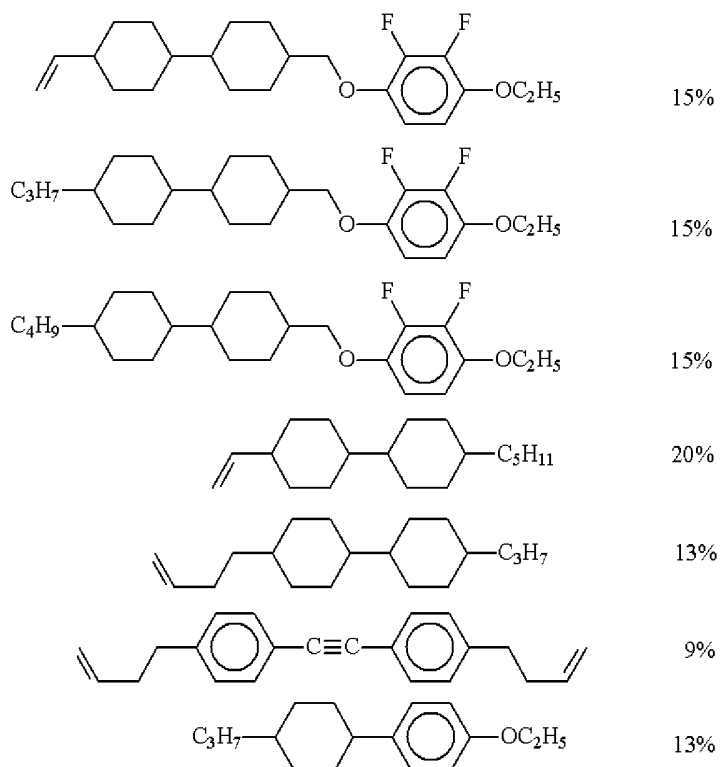
	No.1	R-1
(I) (%)	21	-
(II) (%)	40	40
(III) (%)	39	60
T_{ni} (°C)	79.8	80.0
Δn	0.073	0.073
$\Delta \varepsilon$	-4.7	-4.8
η (mPa·s)	20.3	23.0

[0130] 表1より、R-1はNo. 1とほぼ同等の T_{ni} 、 Δn 及び誘電率異方性を有するが、粘性がかなり高いことが分かる。

[0131] 表中で(III)は一般式(III-A)から(III-J)で表される化合物を示す。以下の表でも同じ。
(実施例6)

以下の構造で表される液晶組成物(No. 2)を調整しその物性値を測定した。

[0132] [化42]

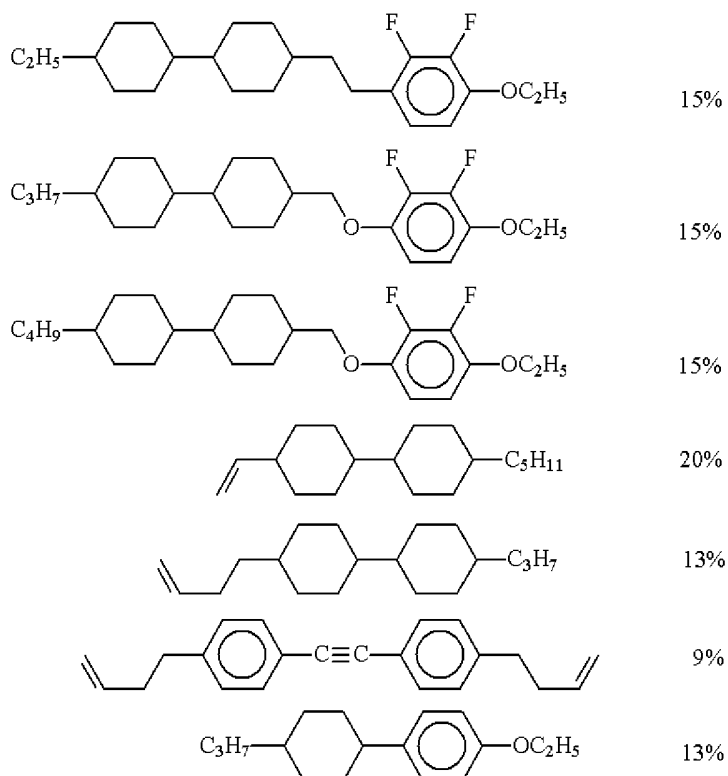


[0133] No. 2は実施例5記載のNo. 1より、 Δn がやや大きい液晶組成物であり、その特性は、 T_{ni} :90.8°C、 Δn :0.096、 $\Delta \epsilon$:-3.0、 η :17.0mPa・sであった。

(比較例2)

比較例2として一般式(II)で表される化合物に関しては同様な組成を有するが、一般式(I)で表される化合物を含まない以下の構造で表される液晶組成物(R-2)を調整しその物性値を測定した。

[0134] [化43]



[0135] R-2の特性は、 T_{ni} :91.2℃、 Δn :0.095、 $\Delta \epsilon$:-2.6、 η :18.0mPa・sであった。

[0136] これらの特性を表2にまとめる。

[0137] [表2]

表2. 実施例6及び比較例2

	No.2	R-2
(I) (%)	15	—
(II) (%)	55	55
(III) (%)	30	45
T_{ni} (℃)	90.8	91.2
Δn	0.096	0.095
$\Delta \epsilon$	-3.0	-2.6
η (mPa・s)	17.0	18.0

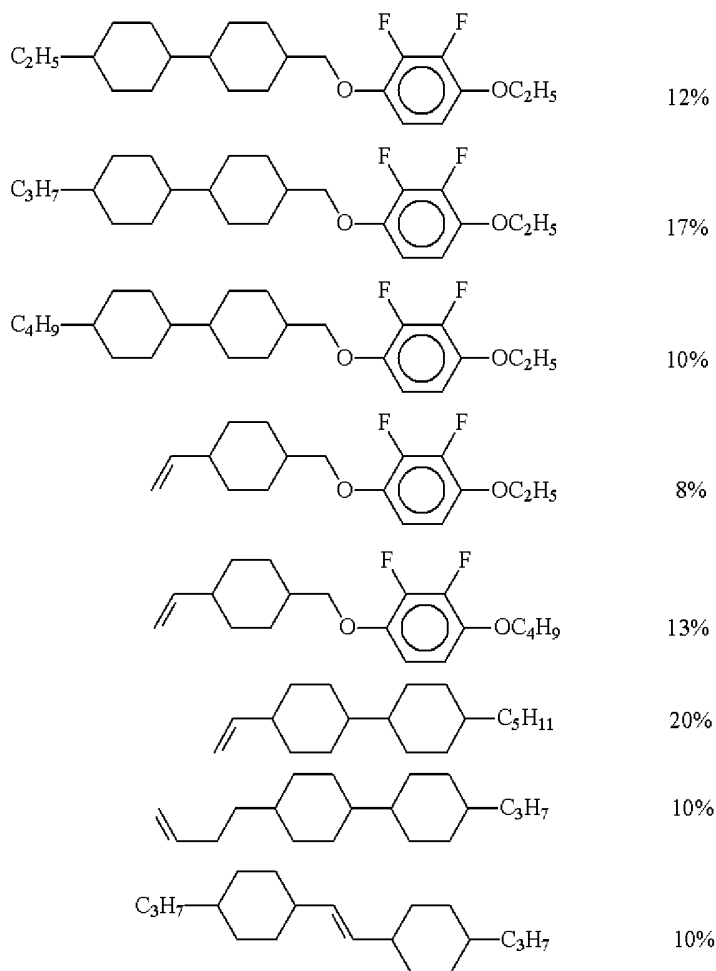
[0138] 表2より、No. 2は、R-2と同等の T_{ni} と Δn を有するが、R-2よりも絶対値が大きな

負の $\Delta \varepsilon$ を有し、低い粘度を有する優れた液晶組成物であることがわかる。

(実施例7及び8)

以下の構造で表される液晶組成物 (No. 3) を調整しその物性値を測定した。

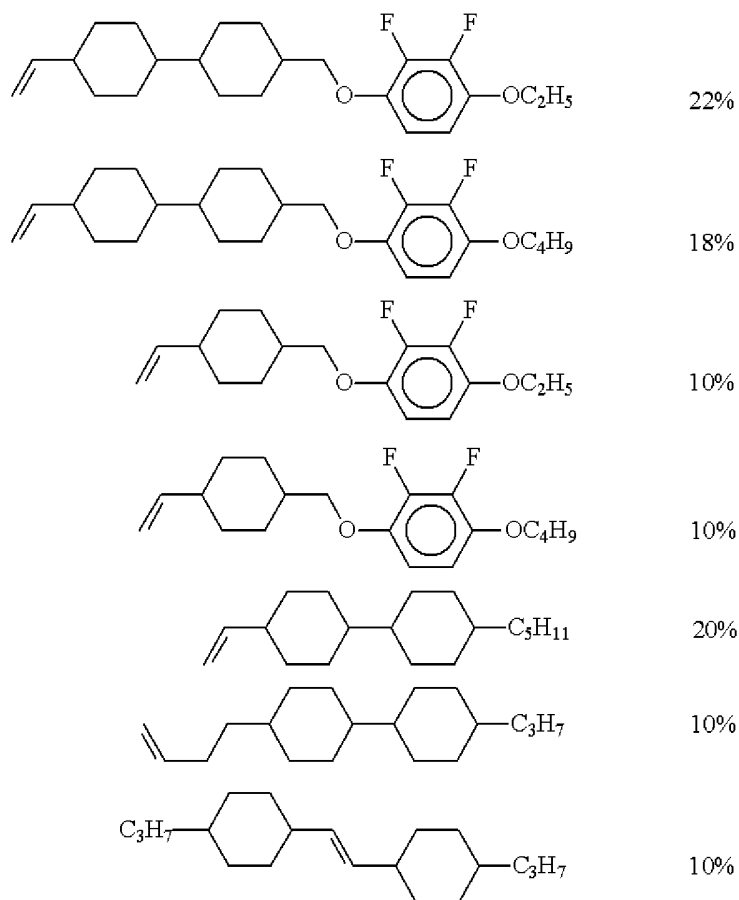
[0139] [化44]



[0140] No. 3の特性は、 T_{ni} :78.9°C、 Δn :0.074、 $\Delta \varepsilon$:-4.7、 η :18.5mPa・sであった。

以下の構造で表される液晶組成物 (No. 4) を調整しその物性値を測定した。

[0141] [化45]

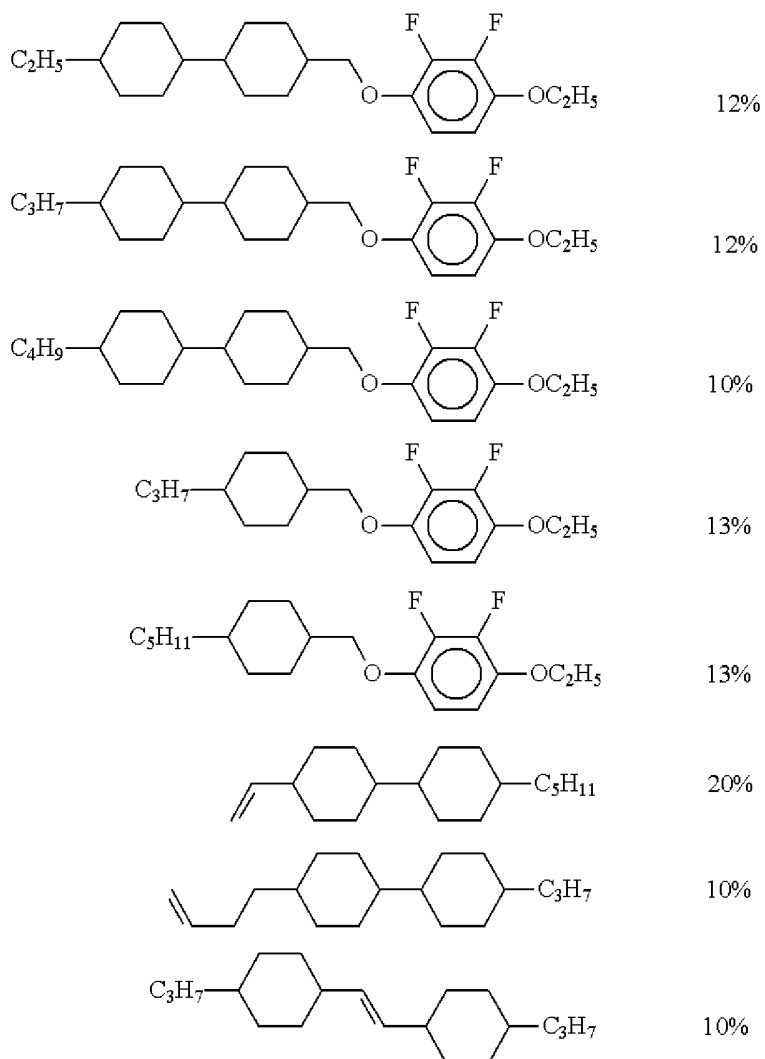


[0142] No. 4の特性は、 T_{ni} :76.4°C、 Δn :0.076、 $\Delta \epsilon$:-4.6、 η :17.6mPa・sであった。

[0143] No. 3及びNo. 4は一般式(II)で表される化合物においてアルケニル系の側鎖を有する化合物を用いており特に高い $\Delta \epsilon$ の絶対値及び低い粘性を両立している。
(比較例3、4、5及び6)

比較例3として一般式(I)で表される化合物を含まない以下の構造で表される液晶組成物(R-3)を調整しその物性値を測定した。

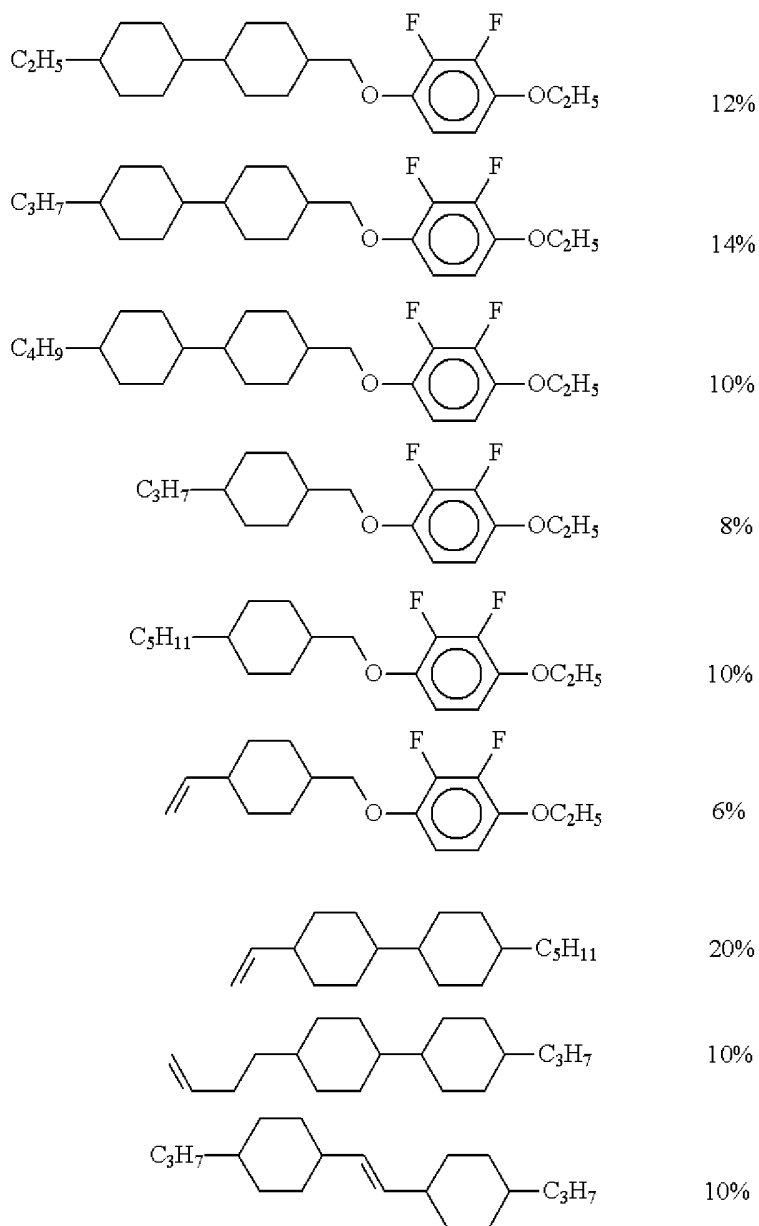
[0144] [化46]



[0145] R-3の特性は、Tni:76.3 °C、 Δn :0.074、 $\Delta \epsilon$:-4.8、 η :20.0 mPa・sであった。

[0146] 比較例4として一般式(I)で表される化合物の含有量が少ない以下の構造で表される液晶組成物(R-4)を調整しその物性値を測定した。

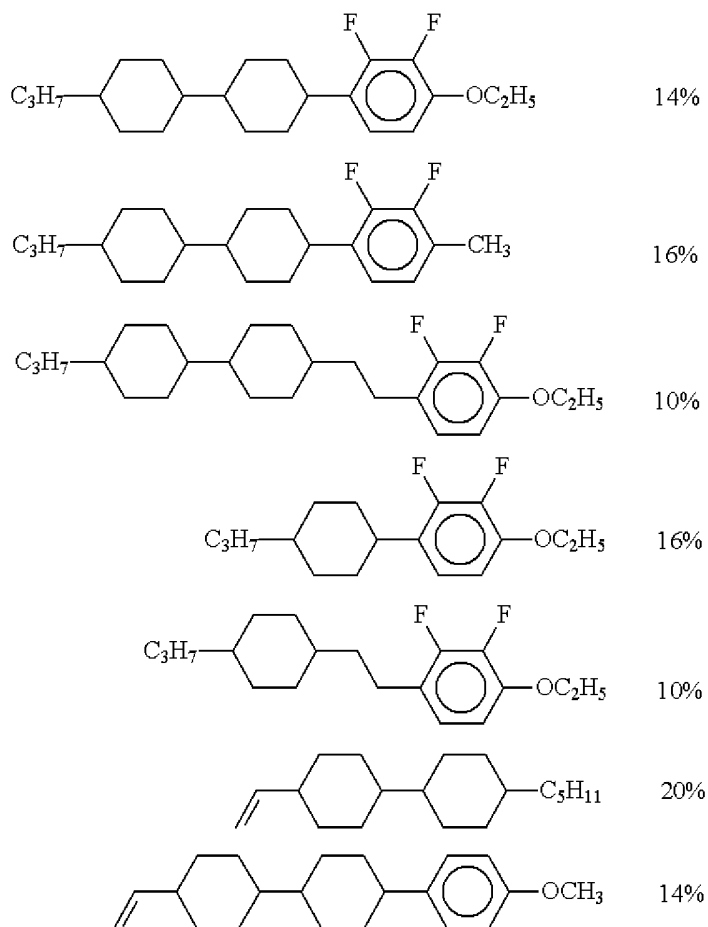
[0147] [化47]



[0148] R-4の特性は、Tni:76.5°C、 Δn :0.074、 $\Delta \epsilon$:-4.8、 η :20.2 mPa・sであった。

[0149] 比較例5として一般式(I)で表される化合物含有しない以下の構造で表される液晶組成物(R-5)を調整しその物性値を測定した。

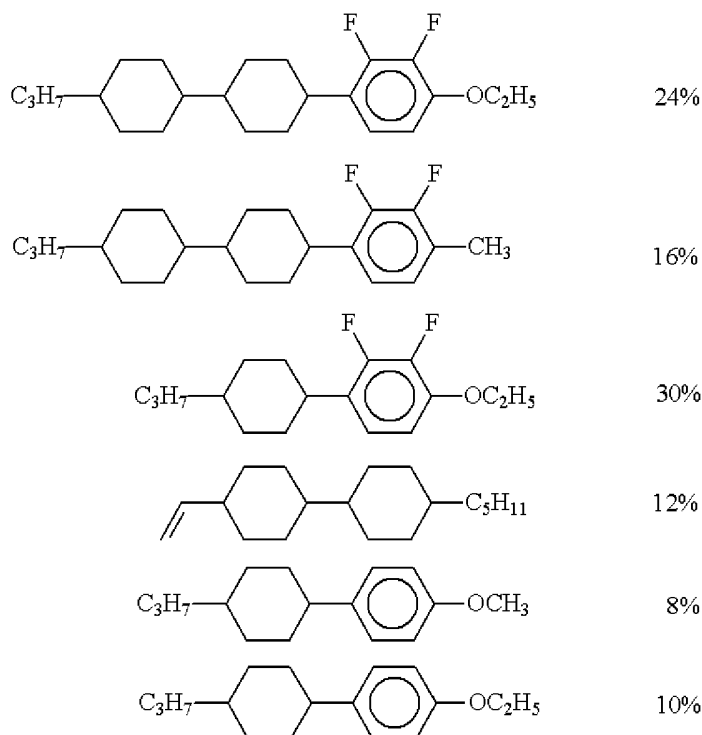
[0150] [化48]



[0151] R-4の特性は、Tni:82.0 °C、 Δn :0.082、 $\Delta \epsilon$:-2.5、 η :22.3 mPa・sであった。

[0152] 比較例6として一般式(I)で表される化合物含有しない以下の構造で表される液晶組成物(R-6)を調整しその物性値を測定した。

[0153] [化49]



[0154] R-6の特性は、 T_{ni} :49.5 °C、 Δn :0.076、 $\Delta \epsilon$:-3.0、 η :23.1 mPa・sであった。

[0155] これらの特性を表3にまとめる。

[0156] [表3]

表3．実施例7、8及び比較例3、4、5、6

	No.3	No.4	R-3	R-4	R-5	R-6
(I) (%)	21	60	-	6	-	-
(II) (%)	40	40	40	40	34	30
(III) (%)	39	-	60	54	66	70
T_{ni} (°C)	78.9	76.4	76.3	76.5	82.0	49.5
Δn	0.074	0.076	0.074	0.074	0.082	0.076
$\Delta \epsilon$	-4.7	-4.6	-4.8	-4.8	-2.5	-3.0
η (mPa・s)	18.5	17.6	20.0	20.2	22.3	23.1

[0157] 表3より、No. 3及びR-3を比較すると、R-3は粘性が高く、 T_{ni} もやや低いことが分かる。R-3はNo. 3において一般式(I)のアルケニル側鎖をアルキル側鎖に置換した化合物を用いていることに特徴を有する。R-4は、R-3におけるアルキル側鎖を有する化合物を、アルケニル側鎖を有する一般式(I)に一部置換した組成を有する。ただしその置換量は6%と少なく本願発明の範囲外となるものである。R-4は全

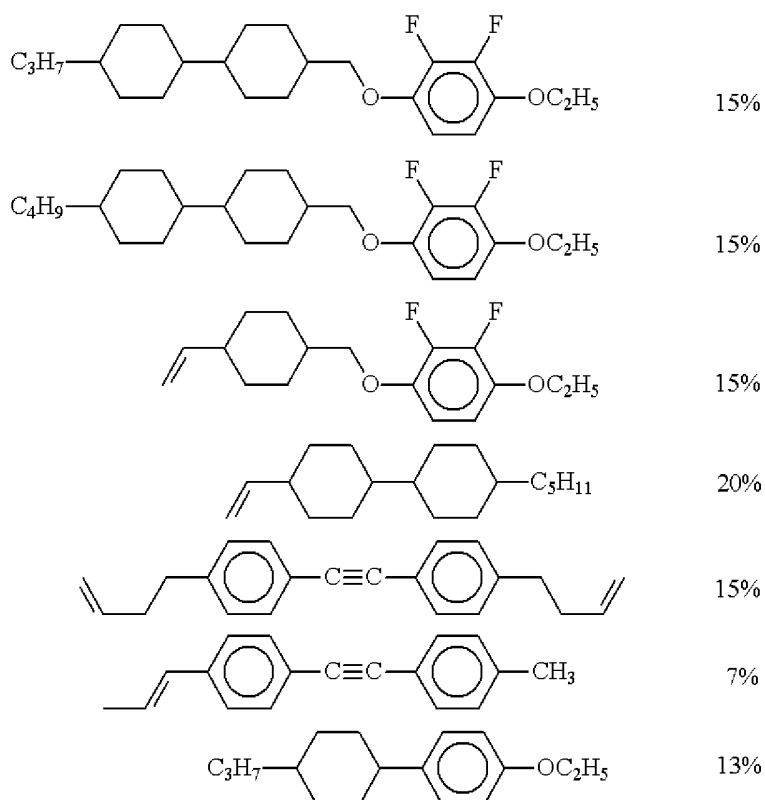
体的にR-3と同等の特性であり、No. 3と比較した場合には、粘性が高く、Tniもやや低い。

[0158] 一方、R-5は現在液晶表示素子に多用されている、連結基を持たない負の $\Delta \epsilon$ を有する化合物を中心に構成された液晶組成物である。R-5は $\Delta \epsilon$ の絶対値が小さく粘性も高い。R-6は連結基を持たない負の $\Delta \epsilon$ を有する化合物とアルキル基を有する一般式(II)を中心に構成された液晶組成物であるが、R-5の欠点に加えTniも大幅に低下している。

(実施例9)

以下の構造で表される液晶組成物(No. 5)を調整しその物性値を測定した。

[0159] [化50]

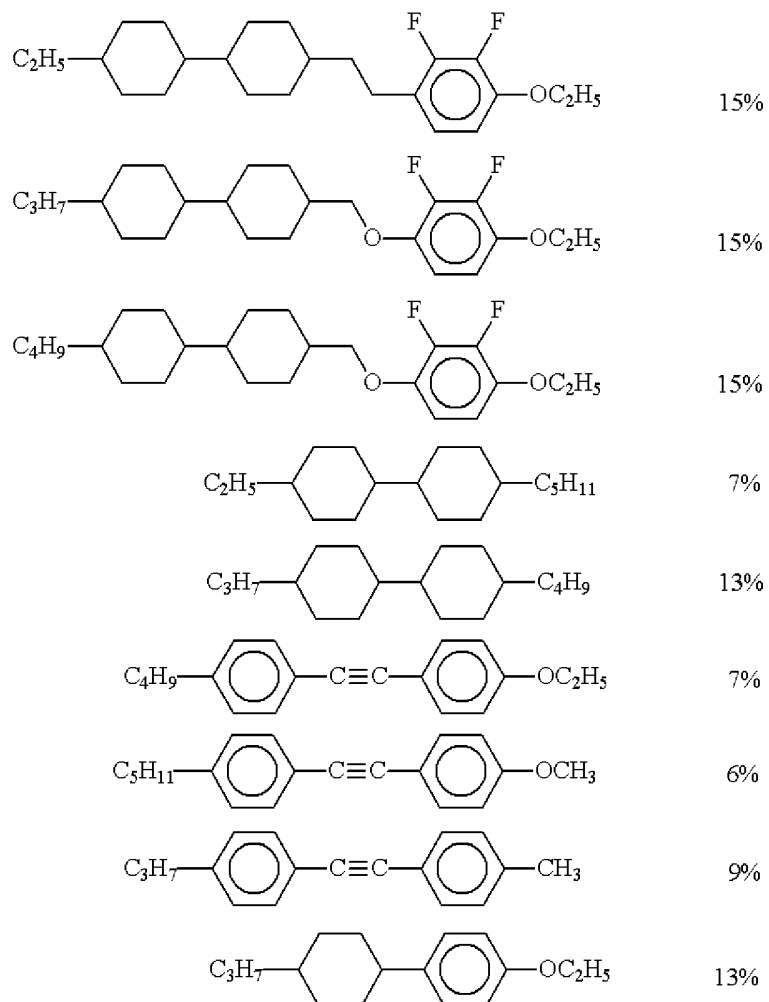


[0160] No.5は大きい Δn を有する液晶組成物であり、その特性は、Tni:91.2°C、 Δn :0.122、 $\Delta \epsilon$:-3.0、 η :19.0mPa・sであった。

(比較例7)

比較例7として一般式(I)を含まない以下の構造で表される液晶組成物を調整しその物性値を測定した。

[0161] [化51]



[0162] R-7の特性は、Tni:91.2℃、Δn:0.123、Δε:-2.6、η:23.6mPa・sであった。

[0163] これらの特性を表4にまとめる。

[0164] [表4]

表 4. 実施例9及び比較例7

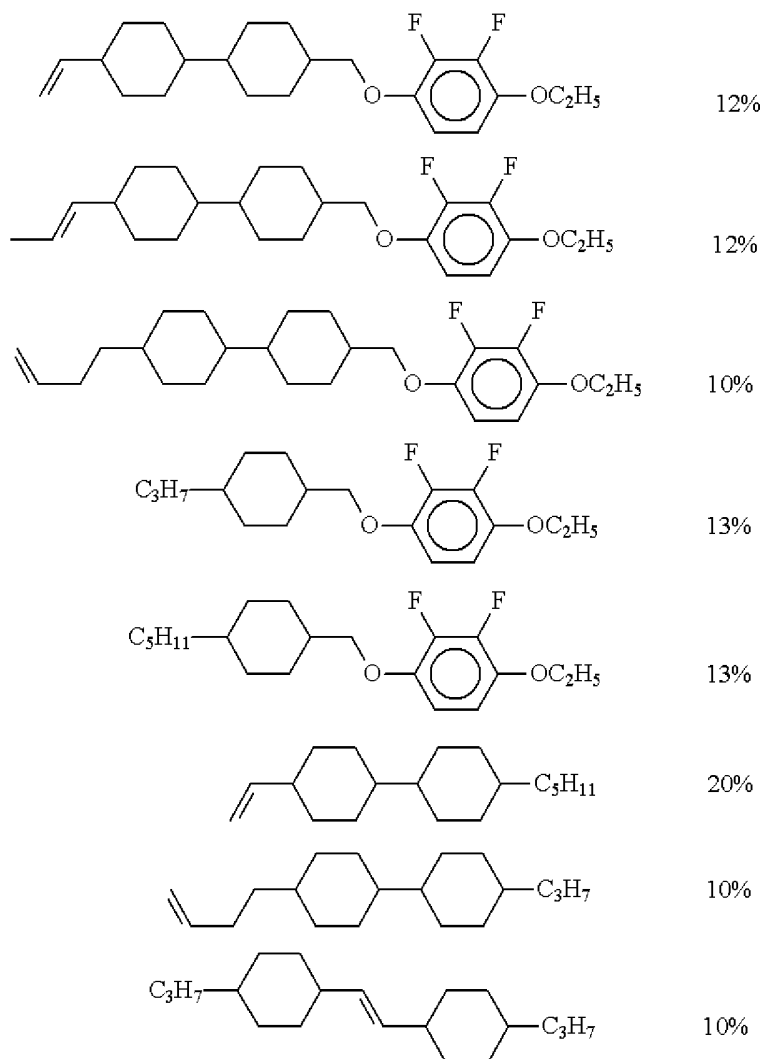
	No.5	R-7
(I) (%)	15	-
(II) (%)	55	55
(III) (%)	30	45
T_{ni} (°C)	91.2	91.2
Δn	0.122	0.123
$\Delta \varepsilon$	-3.0	-2.6
η (mPa·s)	19.0	23.6

[0165] 表4より、これらの液晶組成物は大きい Δn 及び比較的高い T_{ni} を有することに特徴を示すものであり、No. 5とR-7は同等の T_{ni} 及び Δn を有している。しかし、R-7においては T_{ni} 及び Δn を同等にした結果、 $\Delta \varepsilon$ の絶対値が低下し粘度も大幅に上昇している。

(実施例10、11及び12)

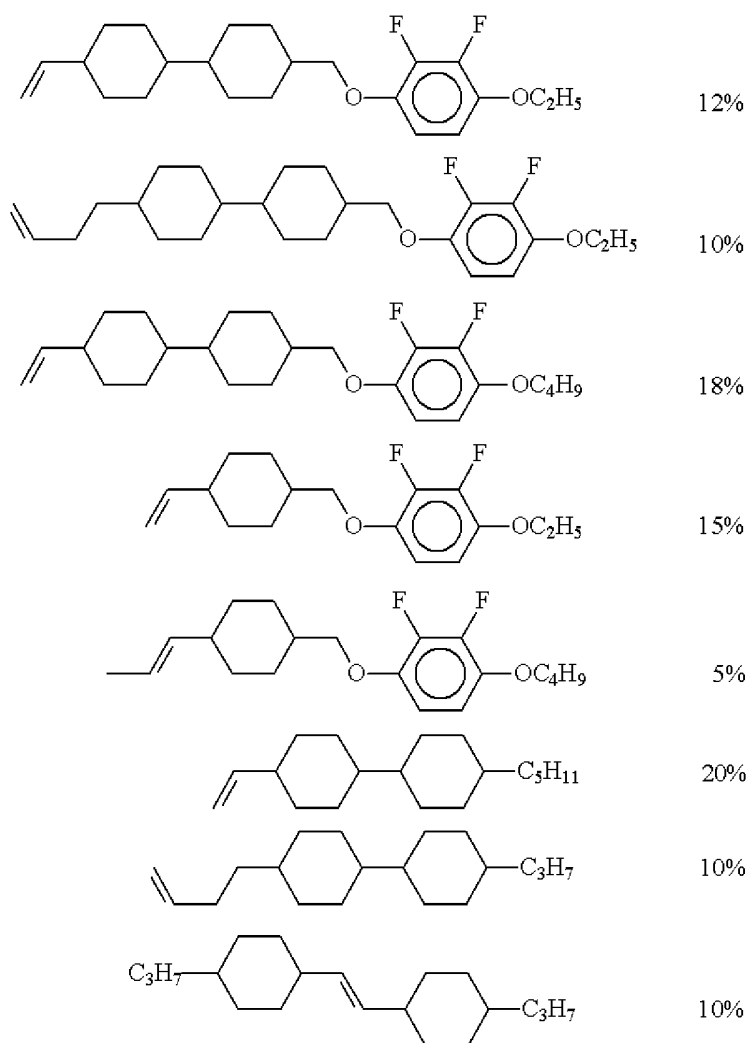
以下の構造で表される液晶組成物(No. 6)、液晶組成物(No. 7)及び液晶組成物(No. 8)を調整しその物性値を測定した。

[0166] [化52]



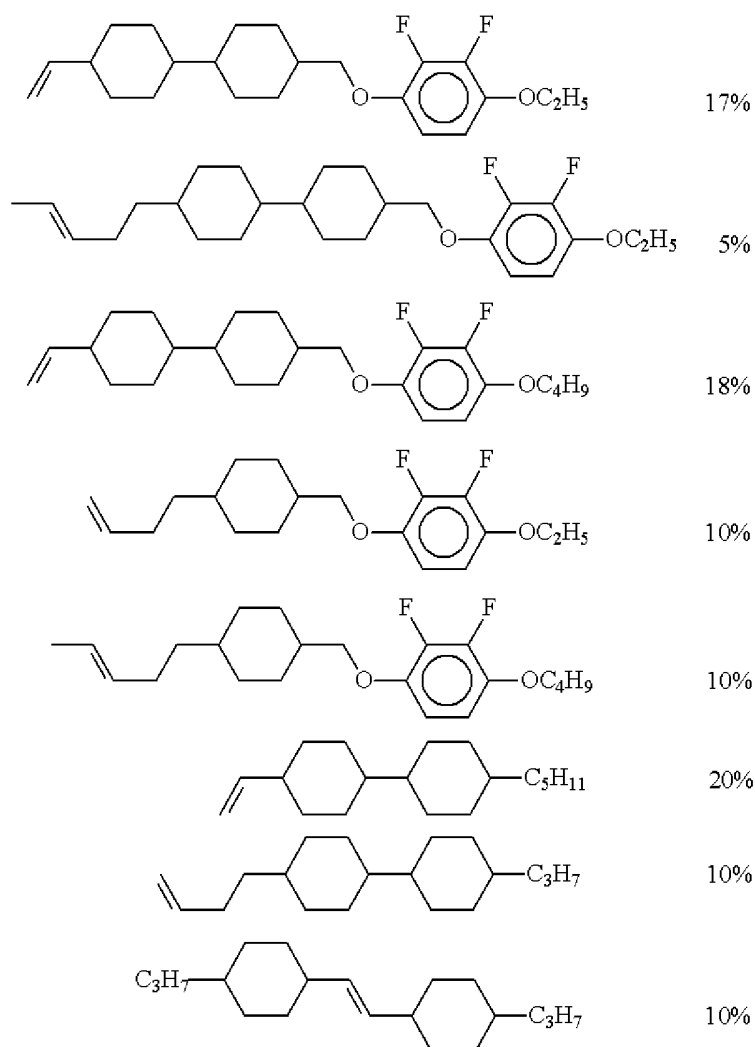
[0167] No. 6の特性は、 T_{ni} :77.7 °C、 Δn :0.075、 $\Delta \epsilon$:-4.6、 η :18.8 mPa・sであった。

[0168] [化53]



[0169] No. 7の特性は、Tni:80.9 °C、 Δn :0.077、 $\Delta \epsilon$:-4.5、 η :18.6 mPa・sであった。

[0170] [化54]



[0171] No. 8の特性は、 T_{ni} :84.2 °C、 Δn :0.079、 $\Delta \epsilon$:-4.4、 η :19.3 mPa・sであった。

[0172] これらの特性を表5にまとめる。

[0173] [表5]

表5. 実施例10、11及び12

	No.6	No.7	No.8
(I) (%)	34	60	60
(II) (%)	40	40	40
(III) (%)	26	—	—
T_{ni} (°C)	77.7	80.9	84.2
Δn	0.075	0.077	0.079
$\Delta \varepsilon$	-4.6	-4.5	-4.4
η (mPa·s)	18.8	18.6	19.3

[0174] これらの液晶組成物は、アルケニル側鎖を有する化合物を中心に構成されており、大きい $\Delta \varepsilon$ と低い粘性を両立していることが分かる。

[0175] これらの液晶組成物を用いて、優れた表示品位を有するVA方式液晶表示装置を作製することができた。

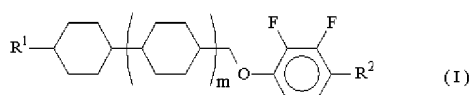
産業上の利用可能性

[0176] 本発明の液晶組成物は、VA方式やECB方式、IPS方式等の液晶ディスプレイの構成部材として非常に実用的である。

請求の範囲

[1] 第一成分として、一般式(I)

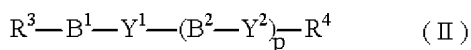
[化1]



(式中、 R^1 は炭素数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよく、 R^2 は炭素数1から10のアルキル基、又は炭素数1から10のアルコキシル基を表し、 m は0、1又は2を表す。)

で表される化合物を1種又は2種以上含有しその含有率が10から80質量%であり、第二成分として、一般式(II)

[化2]



(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立的に炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基、炭素数1から10のアルコキシル基又は炭素数3から10のアルケニルオキシ基を表す

B^1 及び B^2 はそれぞれ独立的に

(a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基(この基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個の CH_2 基は酸素原子又は硫黄原子に置換されてもよい)

(b) 1,4-フェニレン基(この基中に存在する1個又は2個以上のCH基は窒素原子に置換されてもよい)

(c) 1,4-シクロヘキセニレン基、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン基、ピペリジン-1,4-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基及び1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基

からなる群より選ばれる基を表し、上記の基(a)、基(b)又は基(c)はCN又はハロゲンで置換されていてもよく、

Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立的に

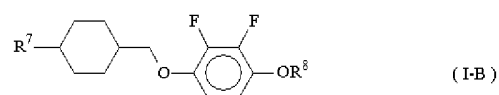
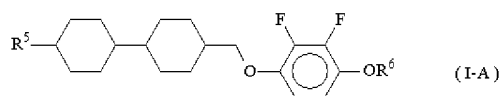
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{SCO}-$
 -又は単結合を表し、

Y^2 及び B^2 が複数存在する場合は、それらは同一でもよく異なってもよく、
 p は0、1又は2を表す。)

で表される化合物を1種又は2種以上含有しその含有率が20から70質量%であり、
 誘電率異方性が負のネマチック液晶組成物。

- [2] 一般式(II)において、 R^3 又は R^4 の少なくともどちらか一方が炭素数2から10のアルケニル基を表す請求項1記載のネマチック液晶組成物。
- [3] 一般式(I-A)及び一般式(I-B)

[化3]

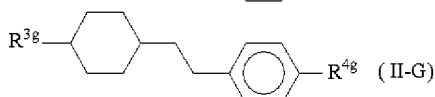
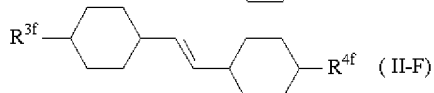
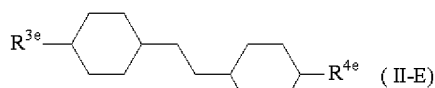
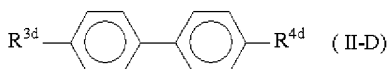
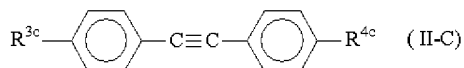
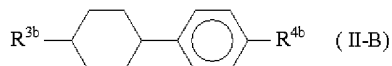
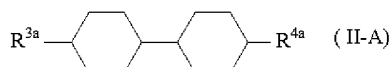


(式中、 R^5 及び R^7 は、それぞれ独立して一般式(I)における R^1 と同じ意味を表し、 R^6 及び R^8 は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基を表す。)

で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する、請求項1
 又は2記載のネマチック液晶組成物。

- [4] 一般式(II-A)から一般式(II-G)

[化4]

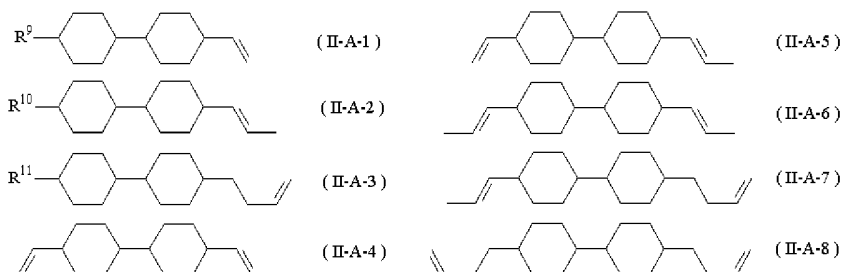


(式中、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{3c} 、 R^{3d} 、 R^{3e} 、 R^{3f} 、 R^{3g} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{4d} 、 R^{4e} 、 R^{4f} 、及び R^{4g} はそれぞれ独立して一般式(II)における R^3 及び R^4 と同じ意味を表す。)で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する請求項1記載のネマチック液晶組成物。

- [5] 一般式(I-A)及び一般式(I-B)からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-A)、一般式(II-B)、一般式(II-C)又は一般式(II-F)で表される化合物を含有する、請求項4記載のネマチック液晶組成物。

- [6] 一般式(II-A-1)から一般式(II-A-8)

[化5]

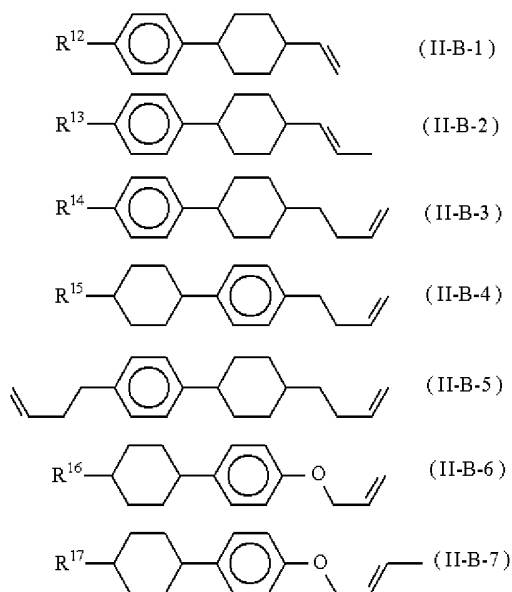


(式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子

はF又はClに置換されてもよい。)で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する請求項2記載のネマチック液晶組成物。

[7] 一般式(II-B-1)から一般式(II-B-7)

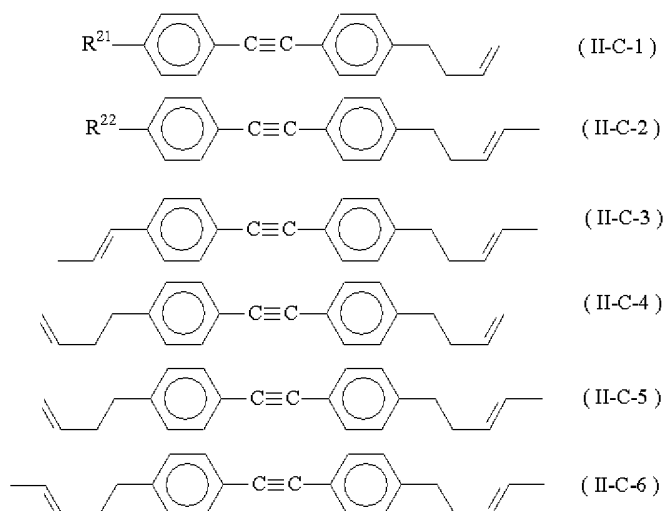
[化6]



(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する請求項2記載のネマチック液晶組成物。

[8] 一般式(II-C-1)から一般式(II-C-6)

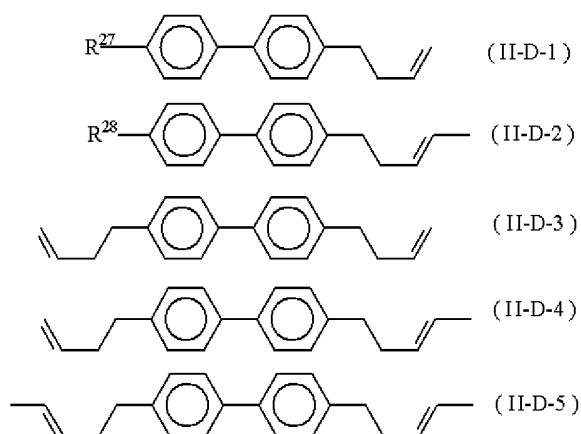
[化7]



(式中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。) で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する請求項2記載のネマチック液晶組成物。

[9] 一般式(II-D-1)から一般式(II-D-5)

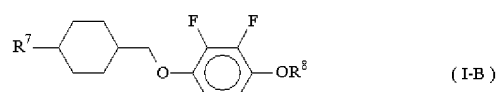
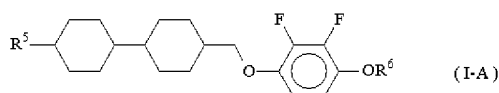
[化8]



(式中、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個のCH₂基又は隣接していない2個以上のCH₂基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。) で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する請求項2記載のネマチック液晶組成物。

[10] 一般式(I-A)及び一般式(I-B)

[化9]

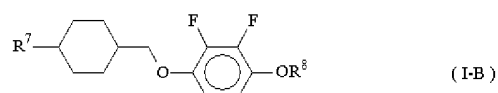
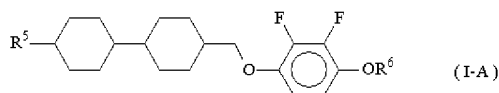


(式中、 R^5 及び R^7 は、それぞれ独立して一般式(I)における R^1 と同じ意味を表し、 R^6 及び R^8 は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基を表す。)

で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-A-1)、一般式(II-A-2)又は一般式(II-A-3)で表される化合物を含有する請求項6記載のネマチック液晶組成物。

[11] 一般式(I-A)及び一般式(I-B)

[化10]

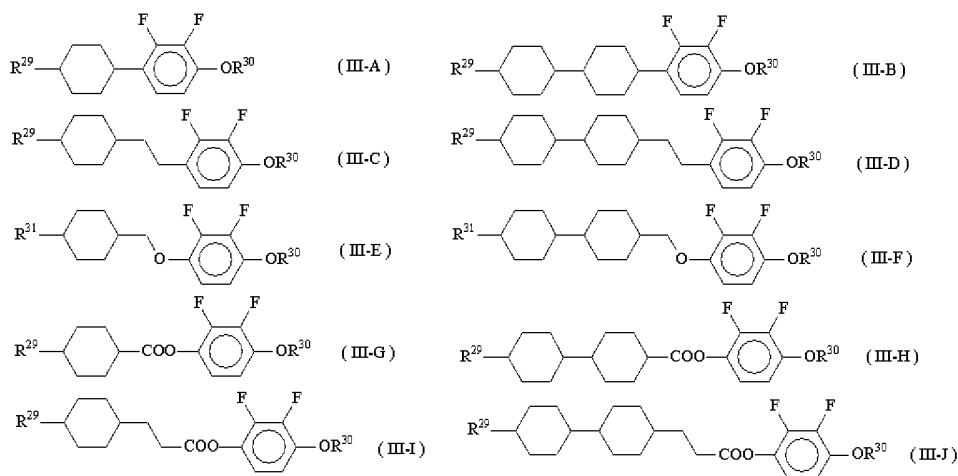


(式中、 R^5 及び R^7 は、それぞれ独立して一般式(I)における R^1 と同じ意味を表し、 R^6 及び R^8 は、それぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基、炭素数2から10のアルケニル基を表す。)

で表される化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有し、かつ、一般式(II-C-1)、一般式(II-C-2)又は一般式(II-C-4)で表される化合物を含有する請求項8記載のネマチック液晶組成物。

[12] 一般式(III-A)から一般式(III-J)

[化11]



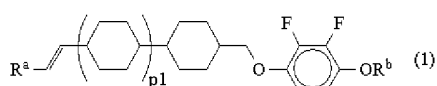
(式中、 R^{29} 及び R^{30} はそれぞれ独立して炭素数1から10のアルキル基又は炭素数2から10のアルケニル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよく、 R^{31} は炭素数1から10のアルキル基を表し、これらの基中に存在する1個の CH_2 基又は隣接していない2個以上の CH_2 基はO及び/又はSに置換されてもよく、またこれらの基中に存在する1個又は2個以上の水素原子はF又はClに置換されてもよい。)

からなる化合物群から選ばれる1種又は2種以上の化合物をさらに含有する、請求項1、2、4、10又は11記載のネマチック液晶組成物。

- [13] 25℃における誘電率異方性 $\Delta \epsilon$ が-2.0から-8.0の範囲であり、25℃における屈折率異方性 Δn が0.06から0.16の範囲であり、20℃における粘度が10から30mPa・sの範囲であり、ネマチック相－等方性液体相転移温度 T_{ni} が70℃から130℃の範囲である、請求項1記載のネマチック液晶組成物。

- [14] 一般式(1)

[化12]



(式中、 R^a は水素原子または炭素原子数1～3の直鎖状アルキル基を表し、 R^b は炭素原子数1～7の直鎖状アルキル基を表し、 $p1$ は0、1または2を表す。) で表されるジフルオロベンゼン誘導体。

- [15] 一般式(1)において、 R^a が水素原子を表す請求項14記載の化合物。
- [16] 請求項1記載のネマチック液晶組成物を用いた液晶表示素子。
- [17] 請求項1記載のネマチック液晶組成物を用いた、アクティブマトリックス駆動用液晶表示素子。
- [18] 請求項1記載のネマチック液晶組成物を用いた、VAモード、IPSモード又はECBモード用液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K19/42 (2006.01), **C09K19/12** (2006.01), **C09K19/18** (2006.01), **C09K19/30** (2006.01), **G02F1/13** (2006.01), **G02F1/139** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K19/00-19/60, G02F1/13, G02F1/139

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-503443 A (MERCK PATENT GMBH), 18 October, 1990 (18.10.90), Claims 1 to 9; page 2, lower right column, line 3 to page 3, upper right column, line 4; page 8, lower left column, line 9 to page 9, lower right column, line 4; page 11, upper right column, line 2 to lower right column & WO 89/8689 A1 & EP 357727 A1 & US 5236620 A	1-18
Y	EP 474062 A2 (MERCK PATENT GMBH), 11 March, 1992 (11.03.92), Claims 1 to 10; page 3, lines 32 to 34; page 15, line 17 to page 17, line 15 & US 5384065 A	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2006 (06.03.06)

Date of mailing of the international search report
14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-39906 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 February, 2001 (13.02.01), Par. No. [0009] (Family: none)	1-18
Y	JP 11-241068 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claim 1; Par. No. [0017] (Family: none)	1-18
Y	JP 11-106357 A (Chisso Corp.), 20 April, 1999 (20.04.99), Par. Nos. [0003] to [0014] (Family: none)	1-18
Y	JP 10-120600 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0007] to [0010] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C09K19/42(2006.01), C09K19/12(2006.01), C09K19/18(2006.01), C09K19/30(2006.01), G02F1/13(2006.01), G02F1/139(2006.01)			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. C09K19/00-19/60, G02F1/13, G02F1/139			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA, REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2-503443 A (MERCK PATENT GMBH) 1990.10.18, 請求の範囲 1～9、第 2 頁右下欄第 3 行～第 3 頁右上欄第 4 行、第 8 頁左下欄第 9 行～第 9 頁右下欄第 4 行、第 11 頁右上欄第 2 行～右下欄 & WO 89/8689 A1 & EP 357727 A1 & US 5236620 A	1-18	
Y	EP 474062 A2 (MERCK PATENT GMBH) 1992.03.11, 請求項 1～10、第 3 頁第 32 行～第 34 行、第 15 頁第 17 行～第 17 頁第 15 行 & US 5384065 A	1-18	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 06.03.2006		国際調査報告の発送日 14.03.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政克	4 V 3344
		電話番号 03-3581-1101 内線	3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-39906 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.02.13, 【0009】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 11-241068 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999.09.07, 請求項1、【0017】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 11-106357 A (チッソ株式会社) 1999.04.20, 【0003】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1-18
Y	JP 10-120600 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998.05.12, 請求項1～3、【0007】 - 【0010】 (ファミリーなし)	1-18