

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4205195号  
(P4205195)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl.

F I

**C07F**

7/12

(2006.01)

**C07F**

7/18

(2006.01)

**C09K**

19/56

(2006.01)

**G02F**

1/1337

(2006.01)

C O 7 F

7/12

G

C O 7 F

7/18

K

C O 7 F

7/18

L

C O 9 K

19/56

G O 2 F

1/1337

5 3 0

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平10-23571	(73) 特許権者	597046649
(22) 出願日	平成10年2月4日(1998.2.4)		ロリック・アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平10-324690		スイス国、6301ツーク、インネレ・ギ
(43) 公開日	平成10年12月8日(1998.12.8)		ユテルストラーセ、2
審査請求日	平成17年1月21日(2005.1.21)	(74) 代理人	100069556
(31) 優先権主張番号	97 101 757:9		弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成9年2月5日(1997.2.5)	(74) 代理人	100092244
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(72) 発明者	リッヒアルト・ブッチエッカー
			スイス国、8008 チューリッヒ、フ
			エルゼンストラーセ、12アー
			最終頁に続く

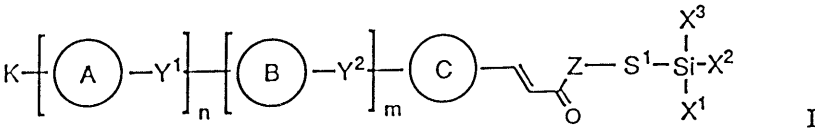
(54) 【発明の名称】 光架橋性シラン誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I

【化 1】



[ 式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> および X<sup>3</sup> はアルキル、アルコキシまたはハロゲン原子を意味するが、これらの残基の少なくとも1つはアルコキシまたはハロゲン原子であり；

S<sup>1</sup> は、場合によっては弗素原子、塩素原子またはシアノ基で単 - または複数置換された直鎖状のまたは枝分かれしたアルキレン基 - (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> - を意味するかまたは式

- (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> - L - (CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> -

( 式中、L は単一結合またはO、COO、OOC、NR<sup>1</sup>、NR<sup>1</sup> - CO -、CO - NR<sup>1</sup> -、NR<sup>1</sup> - COO、OCO - NR<sup>1</sup> -、NR<sup>1</sup> - CO - NR<sup>1</sup>、- CH = CH - または - C C - を意味し、R<sup>1</sup> は水素原子または低級アルキル基を意味しそしてr およびs は r + s ≤ 25 という条件のもとで1 ~ 20の整数であり、

A 環は非置換のまたは弗素 -、塩素 -、シアノ -、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、1、3 - ジ

オキサン - 2、5 - ジイル、シクロヘキサン - 1、4 - ジイル、ピペリジン - 1、4 - ジイルまたはピペラジン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

B 環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、1、4 - または 2、6 - ナフチレン、1、3 - ジオキサン - 2、5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

K は水素原子、弗素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、または場合によっては弗素原子、塩素原子、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよくそして場合によっては一つの  $\text{CH}_2$  基または隣接していない複数の  $\text{CH}_2$  基が  $\text{O}$ 、 $\text{CH}=\text{CH}$  または  $\text{C}-\text{C}$  に交換されていてもよい 1 ~ 20 の炭素原子を持つ直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル - 、アルコキシ - 、アルキル -  $\text{COO}$  - 、アルキル -  $\text{CO}-\text{NR}^2$  - またはアルキル -  $\text{OCO}$  基であり、ただし  $\text{R}^2$  は水素原子または低級アルキル基を意味し、

$\text{Y}^1$  および  $\text{Y}^2$  は互いに無関係に単一共有結合、 $-(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{OC}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{R}^3\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_u-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_u-$ 、 $-(\text{CH}_2)_u-\text{NR}^3-$  または  $-\text{NR}^3-(\text{CH}_2)_u-$  を意味し、

$\text{R}^3$  は水素原子または低級アルキル基を意味し、

$t$  は 1 ~ 4 の整数を意味し、

$u$  は 1 ~ 3 の整数を意味し、

$m$  および  $n$  は互いに無関係に 0 または 1 を意味し、

C 環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリミジン - 2、5 - または - 3、5 - ジイル、ピリジン - 2、5 - または - 2、4 - ジイルまたは - 2、6 - ジイル、2、5 - チオフェニレン、2、5 - フラニレン、1、4 - または 2、6 - ナフチレンを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Z は  $-\text{O}-$  または  $-\text{NR}^4-$  を意味しそして  $\text{R}^4$  は水素原子または低級アルキル基を意味するが、 $m$  及び  $n$  が同時に 0 を意味しそして C 環が非置換のフェニルを意味する場合には K は水素又はハロゲン を意味せず、 $m$  及び  $n$  が同時に 0 を意味しそして C 環が非置換のフラニルを意味する場合には K は水素を意味しない。 ]

で表されるシラン。

#### 【請求項 2】

一般式 I 中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{S}^1$ 、K、 $m$  および  $n$  は請求項 1 に記載の意味を有しそして

A 環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - または / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

B 環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、1、4 - または 2、6 - ナフチレンまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

$\text{Y}^1$  および  $\text{Y}^2$  は互いに無関係に単一共有結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$  または  $-\text{O}-\text{OC}-$  を意味し、C 環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換された 1、3 - または 1、4 - フェニレン、ピリミジン - 2、5 - ジイル、ピリジン - 2、5 - ジイル、2、5 - フラニレンまたは 1、4 - または 2、6 - ナフチレンを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Z は - O - を意味する

請求項 1 に記載のシラン。

【請求項 3】

一般式 I 中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $S^1$ 、K および m は請求項 1 に記載の意味を有しそして n は 0 を意味し、

B 環は非置換の、または弗素 -、塩素 -、シアノ -、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

$Y^2$  は単一共有結合、- C O - O - または - C H<sub>2</sub> - O - を意味し、

C 環は非置換の、または弗素 -、塩素 -、シアノ -、アルキル - またはアルコキシ置換された 1、3 - または 1、4 - フェニレン、または 1、4 - または 2、6 - ナフチレンを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Z は - O - を意味する

請求項 1 または 2 に記載のシラン。

【請求項 4】

(E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、(E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、(E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、(E) - 4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル)アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステルである請求項 3 に記載のシラン。

【請求項 5】

少なくとも 2 種類の成分を含有しており、その少なくとも 1 種類が請求項 1 に規定する式 I の光架橋性シラン誘導体である、架橋性混合物。

【請求項 6】

請求項 1 に規定する式 I の光架橋性シラン誘導体 1 種類以上の他に一般式 II

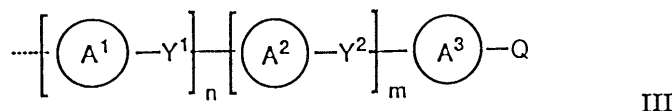
【化 2】



[式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  および  $S^1$  は請求項 1 に規定する意味を有しそして

M は低級アルキル基、弗素原子で単 - または複数置換された低級アルキル基、低級アルコキシ基、弗素原子で単 - または複数置換された低級アルコキシ基、または一般式 III

【化 3】



(式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、m および n は請求項 1 に規定する意味を有しそして

$A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  環は非置換の、または弗素 -、塩素 -、シアノ -、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、2、6 - ナフチレン、1、3 - ジオキサン - 2、5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - または / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよくそしてこれらの環の 1 つ以下はフェニレンまたはシクロヘキシルと相違しており、

Q は 1 つ以上の水素原子が弗素原子に交換されていてもよい低級アルキル - またはアル

10

20

30

40

50

コキシ基であるかまたは弗素原子、塩素原子、シアノ基またはニトロ基を意味する。) で表されるメソ相基である。]

で表される非架橋性シラン誘導体 1 種類以上を含有する請求項 5 に記載の架橋性混合物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の式 IIII において、

n は 0 を意味し、

m は 0 または 1 を意味し、

A<sup>2</sup> および A<sup>3</sup> はフェニレンまたはシクロヘキシレンを意味し、

Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は単一共有結合、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-O-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-CO-O- または -O-OC- を意味し、

Q は場合によっては弗素置換された低級アルキル - またはアルコキシ基、弗素原子、塩素原子またはシアノ基を意味する

請求項 6 に記載の架橋性混合物。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の式 IIII において、

m は 0 を意味し、

A<sup>3</sup> はフェニレンまたはシクロヘキシレンを意味し、

Q は場合によっては弗素置換された低級アルキル - またはアルコキシ基を意味する請求項 7 に記載の架橋性混合物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の光架橋性シラン誘導体を、液晶の配向層の製造におよび光学要素の製造に用いる方法。

【請求項 10】

請求項 5 ~ 8 のいずれか一つに記載の架橋性混合物を、液晶の配向層の製造におよび光学要素の製造に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、3 - アリールアクリル酸エステルおよび 3 - アリールアクリルアミドを有する新規の架橋性光活性シラン誘導体およびそれを液晶の配向層としておよび非構造化 - または構造化光学要素および多層システムの製造のために用いることに関する。

【0002】

【従来技術】

配向層は (電気光学的) 液晶装置において特に重要である。このものは分子の長軸が一樣に、かつ問題なく配向することを保証する目的に使用される。

液晶ディスプレイ (LCDs) 中で液晶分子を配向させるために、一軸方向に摩擦されるポリマー配向層、例えばポリイミドが一般に使用される。この方法での配向方向は摩擦方向で決まる。しかしながらこの摩擦の方向は液晶ディスプレイの光学的品質に多大な影響を及ぼし得るいくつかの重大な欠点を伴う。例えば摩擦によってディスプレイに光学的欠陥を生じさせ得るダストが生じる。同時にポリマー層は静電気帯電し、これが例えば薄膜トランジスタ (TFT) - TN - LCDs の場合に薄膜トランジスタの下側に破損を発生させ得る。こうした理由で、LCD の製造において光学的に満足なディスプレイの生産は従来には最適なものでなかった。

【0003】

摩擦の他の欠点は、配向方向を摩擦の間に局所的に変更させることができないので、構造化配向層を簡単に製造することができないことである。従って摩擦によっては大きな面積にわたり均一に配向する主な層は造ることができる。しかしながら構造化された配向層は多くのディスプレイ工業および集積光学 (integrated optics) の多くの分野で非常に興味をもたれている。これによって、例えばツイステッド・ネマチック (TN) の視角依存性が改善される。

## 【 0 0 0 4 】

偏光に露光することによって配向方向を予め決めることのできる配向層がこの数年の間に知られて来た。これによって摩擦に伴う問題は解決することができる。更に、配向方向を領域毎に別々に予め決めておきそして配向層を構造化することも可能である。

液晶を構造配向する一つの方法は、適する波長の偏光に露光することによって有利な方向に光化学的に誘導するために、ある種の染料分子の異性化性を利用するものである。これは、例えば染料を配向ポリマーと混合し、次いで該染料を偏光に曝すことによって達成される。かゝるゲスト/ホスト系は例えば米国特許第4、974、941号明細書に開示されている。この系の場合には、アゾベンゼン類をポリイミド配向性相に混入し、次いで偏光に曝す。この様にして曝された層の表面と接触する液晶はこの好ましい方向に従って配向される。この配向法は可逆的であり、即ち既に得られた配向方向は、その層を第二の偏光方向を持つ光に更に曝すことによって再旋回させることができる。この再旋回法は任意に繰り返すことができるので、この種の配向層はLCDsで使用するのにあまり適していない。

10

## 【 0 0 0 5 】

液晶層において高度に分画された配向パターンを製造する別の方法は、Jpa . J . Appl . Phys . 第31巻(1992)、第2155頁に開示されている。この方法では、直線状の偏光に曝すことによって誘発されるポリマーに結合した光反応性桂皮酸基の二量体化が液晶の構造配向に利用されている。上記の可逆的配向法と反対に、異方性ポリマー・ネットワークは、Jpa . J . Appl . Phys . 第31巻(1992)、第2155頁に開示されている光構造化可能な配向層の場合に達成される。これらの光配向ポリマー・ネットワークは、構造化 - または非構造化液晶配向層が要求されるいかなる分野でも使用できる。LCDsの場合を別にすれば、かゝる配向層は例えばヨーロッパ特許出願公開(A)第611、981号明細書、同第689、084号明細書および同第689、065号明細書およびスイス特許出願番号2036/95明細書で具体的に実証されている様な、いわゆるハイブリッド層の製造にも使用することができる。光構造化配向ポリマーと架橋性の低分子量液晶とより成るこれらのハイブリッド層にて、光学的要素、例えば非吸収性カラーフィルター、直線状のおよび環状偏光子、光学的抑制層(optical retardation layers)等を製造することができる。

20

## 【 0 0 0 6 】

ヨーロッパ特許出願公開(A)第611、786号明細書には、液晶のために、異方性に架橋した光構造化配向層を製造するのに原則として適している桂皮酸ポリマーが開示されている。これらの架橋性桂皮酸誘導体は原則として桂皮酸(フェニルアクリル酸)のカルボキシル基およびスパーサーを介してポリマー主鎖に結合している。しかしながら従来に使用されて来たこの種類の感光性重合体は沢山の欠点を有している。例えば光化学的な競合反応が配向性にマイナスの影響を及ぼす。更に公知の桂皮酸ポリマーは光化学的な長期間安定性が不十分である。例えば前もって製造された配向層を紫外線に長期間露光すると、始めに存在していた配向が崩壊する。予め決められた記録されたパターンを持つて存在する配向層を再び暴曝して、未露光部分を別の方向に配向させる多重露光は、予め露光された部分がマスクで覆われている場合にだけ実施することができる。さもなければ既に配向した層部分は、光化学的二次反応の結果としてその構造の全てまたはいくらかを失い得る。

30

40

## 【 0 0 0 7 】

従来に使用された桂皮酸ポリマーの別の欠点は、偏光に単に露光することで生じる、これらの物質より成る配向表面の場合に傾斜角がない点である。しかしながら特にLCDsで使用する場合には、傾斜角は配向方向の他に配向層によって付与されなければならない。上記の一軸方向に摩擦されるポリマー配向層の場合には、この傾斜角はポリマー表面に摩擦工程で既に発生する。液晶をかゝる表面に接触させると、液晶分子は該表面に対して平行しておらずに、傾斜しており、それ故にその傾斜角は液晶に伝えられている。傾斜角の大きさは摩擦パラメータ、例えば送り速度および圧力、とポリマーの化学構造との両方

50

によって決まる。液晶ディスプレイを製造するためには、種類に応じて $1^{\circ} \sim 15^{\circ}$ の間の傾斜角が要求される。更に大きな傾斜角も、いわゆる指紋の形成を避けるために、特にスーパーツイステッド・ネマチック (STN) LCDs のために必要とされる。TN および TFT-TN-LCDs の場合には旋回方向および傾斜方向は傾斜角度によって限定される。それによって“逆捩れ”および“逆傾斜”現象が避けられる。スイッチの切れた状態での逆捩れは不適当な旋回方向の領域をもたらし、これがディスプレイに視角的に斑な外観で現れ、逆傾斜は場合によっては非常に厄介であり、なかでもLCDのスイッチを入れた時に液晶が異なる方向に傾斜する場合がそうである。逆捩れは適当な旋回方向のキラルなドーパントを含有する液晶混合物を微量混入することによって回避することができる。しかしながら逆傾斜を抑制するためには、傾斜角を持つ配向層を用いる方法が従来にはなかった。

10

#### 【0008】

最近、上述の如くポリマー骨格に結合していないが、トリアルコキシシランにスペーサーを介して結合する桂皮酸エステルが Liq. Cryst. 20、171 (1996) で報告されている。ここではトリアルコキシシラン基は担体としての基体、例えばガラスに桂皮酸単位を係留するのに役立っている。桂皮酸エステルにトリアルコキシシラン基を結合させるスペーサーは桂皮酸エステルの2-位(オルト位)に常に取り付けられてる。配向層を製造するには、トリアルコキシシランを最初にガラス製担体に溶液状態で適用する。配向は259nmの波長の直線状偏光に露光することによって行う。液晶を配向させるこの様にして製造される層の能力は可逆的Z/E異性化に起因する。一方、桂皮酸分子を330nmに露光した場合には、このものは架橋する。配向性は架橋度に比例して失われる。

20

#### 【0009】

この様に製造された配向層は上述の桂皮酸ポリマーと同じ欠点を有している。このものは、Z/E異性化が可逆的でありそしてそれ故に多重露光の時に再配向を伴う問題が生じるので、光化学的 - および熱的安定性が不十分過ぎる。更にこのものは傾斜角を誘導する能力も欠けている。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

それ故に本発明の課題は、従来に使用された桂皮酸ポリマーおよびシラン類の上述の欠点を有さない、即ち光化学的長期安定性および偏光に露光後の傾斜角が不足しておらずそして高度に分画された安定な配向パターンを造ることを可能とする光反応性シラン類を製造することである。

30

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

驚くべきことに本発明者は、光反応性単位としての3-アリアルアクリル酸誘導体のカルボニル - またはカルボキシル基に対してスペーサーによって結合されているシラン類がこの条件を満足しそして液晶のための配向層として非常に適していることを見出した。直線状偏光にてこれらの化合物を架橋することが、配向層に極めて高い光化学的安定性をもたらす。同時に、例えば非常に良好なコントラストによって特徴付けられる液晶の優れた配向性をもたらす。更に傾斜角が直線状偏光に露光された時に生じる。

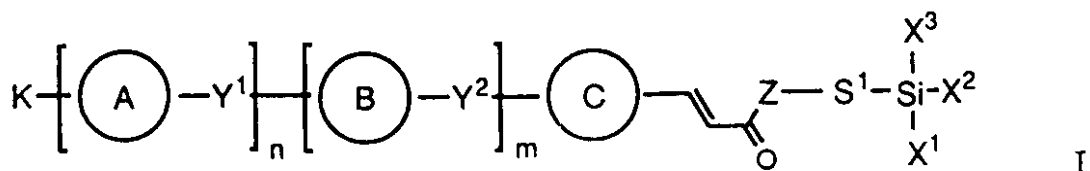
40

#### 【0012】

本発明は、一般式 I

#### 【0013】

#### 【化4】



## 【 0 0 1 4 】

[ 式中、 $X^1$ 、 $X^2$ および $X^3$ はアルキル、アルコキシまたはハロゲン原子を意味するが、これらの残基の少なくとも1つはアルコキシかまたはハロゲン原子であり；

$S^1$ はスペーサー単位、例えば、場合によっては弗素原子、塩素原子またはシアノ基で単 - または複数置換された直鎖状のまたは枝分かれしたアルキレン基 -  $(\text{CH}_2)_r$  - を意味するかまたは式

-  $(\text{CH}_2)_r$  - L -  $(\text{CH}_2)_s$  -

( 式中、Lは単一結合または連結用官能基、例えばO、COO、OOC、 $\text{NR}^1$ 、 $\text{NR}^1$  - CO - 、CO -  $\text{NR}^1$  - 、 $\text{NR}^1$  - COO、OCO -  $\text{NR}^1$  - 、 $\text{NR}^1$  - CO -  $\text{NR}^1$ 、- CH = CH - または - C - C - を意味し、 $R^1$ は水素原子または低級アルキル基を意味しそしてrおよびsは $r + s \geq 2$ という条件のもとで1 ~ 20の整数であり、

A環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、1、3 - ジオキサン - 2、5 - ジイル、シクロヘキサン - 1、4 - ジイル、ピペリジン - 1、4 - ジイルまたはピペラジン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および/またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

B環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、1、4 - または2、6 - ナフチレン、1、3 - ジオキサン - 2、5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および/またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Kは水素原子、弗素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基、または場合によっては弗素原子、塩素原子、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよくそして場合によっては一つの $\text{CH}_2$ 基または隣接していない複数の $\text{CH}_2$ 基がO、CH = CHまたはC - Cに交換されていてもよい1 ~ 20の炭素原子を持つ直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル - 、アルコキシ - 、アルキル - COO - 、アルキル - CO -  $\text{NR}^2$  - またはアルキル - OCO基であり、ただし $R^2$ は水素原子または低級アルキル基を意味し、

$Y^1$ および $Y^2$ は互いに無関係に単一共有結合、-  $(\text{CH}_2)_t$  - 、- O - 、- CO - 、- CO - O - 、- O - OC - 、-  $\text{NR}^3$  - 、- CO -  $\text{NR}^3$  - 、-  $\text{R}^3\text{N}$  - CO - 、-  $(\text{CH}_2)_u$  - O - 、- O -  $(\text{CH}_2)_u$  - 、-  $(\text{CH}_2)_u$  -  $\text{NR}^3$  - または-  $\text{NR}^3$  -  $(\text{CH}_2)_u$  - を意味し、

$R^3$ は水素原子または低級アルキル基を意味し、

tは1 ~ 4の整数を意味し、

uは1 ~ 3の整数を意味し、

mおよびnは互いに無関係に0または1を意味し、

C環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリミジン - 2、5 - または - 3、5 - ジイル、ピリジン - 2、5 - または - 2、4 - ジイルまたは - 2、6 - ジイル、2、5 - チオフェニレン、2、5 - フラニレン、1、4 - または2、6 - ナフチレンを意味し、ただしそのアルキル - および/またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Zは - O - または -  $\text{NR}^4$  - を意味しそして $R^4$ は水素原子または低級アルキル基を意味する。]

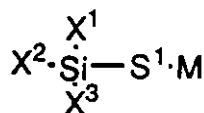
で表されるシランに関する。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の式 I の光架橋性シラン誘導体は、単独でもまたは混合状態でも配向層の形成に使用できる。適する混合物は、場合によっては式 I の 1 種類以上の化合物の他に、他の非架橋性シラン誘導体を酸化物含有無機系表面をシラン化するために通例に使用される如きものを含有していてもよい。かゝる非架橋性シラン誘導体には例えば一般式 II

## 【 0 0 1 6 】

## 【 化 5 】



10

## II

## 【 0 0 1 7 】

[ 式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  および  $S^1$  は式 I のところで基体した意味を有しそして M はメソ相基、低級アルキル基、弗素原子で単 - または複数置換された低級アルキル基、低級アルコキシ基、弗素原子で単 - または複数置換された低級アルコキシ基を意味する。 ]

で表される化合物である。

## 【 0 0 1 8 】

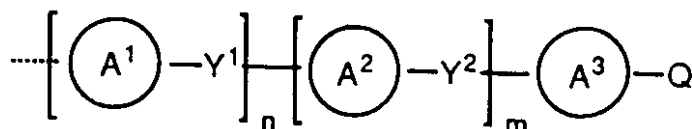
20

一般式 I の光架橋性シラン誘導体の少なくとも 1 種類を含有するかゝる混合物も本発明の対象である。

本発明の範囲において、“メソ相基 (mesogenic radical)” は一般式 III

## 【 0 0 1 9 】

## 【 化 6 】



30

## III

## 【 0 0 2 0 】

( 式中、 $A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  環は非置換の、または弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、5 - ジイル、ピリミジン - 2、5 - ジイル、2、6 - ナフチレン、1、3 - ジオキサソ - 2、5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - または / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよくそしてこれらの環の最高 1 つはフェニレンまたはシクロヘキシレンと相違しており、

40

Q は 1 つ以上の水素原子が弗素原子に交換されていてもよい低級アルキル - またはアルコキシ基であるかまたは弗素原子、塩素原子、シアノ基またはニトロ基を意味し、

$Y^1$ 、 $Y^2$ 、m および n は請求項 1 の式 1 に規定する意味を有しそして

で表されるメソ相基である。 )

で表される基を意味する。

## 【 0 0 2 1 】

式 II の化合物中の M は好ましくは低級アルキル基または低級アルコキシ基または式 III のメソ相基であり、その際式 III 中 n は 0 であり、m は 0 または 1 でありそして  $A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  環はフェニレンまたはシクロヘキシレンを意味し、 $Y^1$  および  $Y^2$  は単一共有結合

50



、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ または $-\text{O}-\text{OC}-$ を意味し、そしてQは場合によっては弗素置換された低級アルキルまたは低級アルコキシ基、弗素原子、塩素原子またはシアノ基である。

#### 【0022】

Mが低級アルキル基、低級アルコキシ基または、mおよびnが0でありそしてQが場合によっては弗素置換された低級アルキルまたは低級アルコキシ基である式IIIの基である式IIの化合物が特に有利である。

式Iの構造に相応しない本発明の混合物中のシラン誘導体の割合は50%より少ないか等しく、好ましくは30%より少ないか等しく、特に好ましくは15%より少ないか等しい。

10

#### 【0023】

本発明は、本発明の式Iのシラン誘導体または式IおよびIIのシラン誘導体の混合物を液晶の配向層の製造におよび光学要素、特にハイブリッド層要素の製造に用いる方法にも関する。

“低級アルキル”とは、“低級アルコキシ”と同様に、炭素原子数1～6、好ましくは1～3の直鎖状のまたは枝分かれした飽和の炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、またはイソプロピル等のそれぞれ単独またはそれらの組み合わせを意味する。

#### 【0024】

“アルキル”とは、“アルコキシ”と同様に、炭素原子数30までの直鎖状のまたは枝分かれした飽和の炭化水素基のそれぞれ単独またはそれらの組み合わせを意味する。

20

本発明の関係において好ましい“スペーサー単位”は、 $-(\text{CH}_2)_r-$ で表される直鎖状のまたは枝分かれしたアルキレン基、ならびに $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r-\text{COO}-(\text{CH}_2)_s-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_s-$ 、 $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$ または $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{COO}-(\text{CH}_2)_s-$ を意味し、ただしrおよびsは $r+s \geq 20$ 、好ましくは $r+s \geq 15$ という条件のもとでそれぞれ1～20、特に2～12の整数でありそして $\text{R}^1$ は水素原子または低級アルキルである。

#### 【0025】

有利な“スペーサー単位”の例には1, 2-エチレン、1, 3-プロピレン、1, 4-ブチレン、1, 5-ペンチレン、1, 6-ヘキシレン、1, 7-ヘプチレン、1, 8-オクチレン、1, 9-ノニレン、1, 10-デシレン、1, 11-ウンデシレン、1, 12-ドデシレン、1, 3-ブチレン、3-メチル-1, 3-ブチレン、3-プロピレンオキシ-6-ヘキシレン、3-プロピレンカルバモイルオキシ-6-ヘキシレン、3-プロピレンカルボニルオキシ-6-ヘキシレン、3-プロピレンオキシカルボニル-6-ヘキシレン、3-プロピレンカルボニルアミノ-6-ヘキシレン、プロピレンカルバモイルヘキシレンおよびこれの類似物がある。

30

#### 【0026】

特に有利な“スペーサー単位”は式 $-(\text{CH}_2)_r-$ で表される直鎖状アルキレン基、ならびに $-(\text{CH}_2)_r-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$ または $-(\text{CH}_2)_r-\text{NH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_s-$ を意味し、ただしrおよびsはそれぞれ2～12でありそして $r+s$ の合計は15である。

40

本発明の関係において“非置換のまたは、場合によっては弗素-、塩素-、シアノ-、アルキル-またはアルコキシ置換されたフェニレン”には、非置換のまたは弗素原子、塩素原子、シアノ基、アルキルまたはアルコキシ基、好ましくは弗素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基またはシアノ基で置換されている1, 3-または1, 4-フェニレンが含まれる。

#### 【0027】

有利なフェニレン基の例には1, 3-および1, 4-フェニレン、4-および5-メチル-1, 3-フェニレン、4-および5-メトキシ-1, 3-フェニレン、4-および5-エチル-1, 3-フェニレン、4-および5-エトキシ-1, 3-フェニレン、2-およ

50

び 3 - メチル - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - エチル - 1 , 5 - フェニレン、 2 - および 3 - プロピル - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - ブチル - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - メトキシ - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - エトキシ - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - プロポキシ - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - ブトキシ - 1 , 4 - フェニレン、 2 , 3 - 、 2 , 6 - および 3 , 5 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレン、 2 , 6 - および 3 , 5 - ジメトキシ - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - フルオロ - 1 , 4 - フェニレン、 2 , 3 - 、 2 , 6 - および 3 , 5 - ジフロロ - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - クロロ - 1 , 4 - フェニレン、 2 , 3 - 、 2 , 6 - および 3 , 5 - ジクロロ - 1 , 4 - フェニレン、 2 - および 3 - シアノ - 1 , 4 - フェニレン等がある。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明の関係において、有利な置換基 K は水素原子、弗素原子、塩素原子、シアノ基、ニトロ基および、アルキル基、アルコキシ基、アルキル - C O O - 、アルキル - C O N R<sup>2</sup> またはアルキル - O C O 基であり、ただしそれらアルキル基は 1 ~ 1 5 の炭素原子を持つ直鎖状のまたは枝分かれしそして場合によっては弗素原子で少なくとも単置換されていてもよくそして R<sup>2</sup> は水素原子または低級アルキル基を意味する。

#### 【 0 0 2 9 】

式 I の有利なシラン誘導体は、 X<sup>1</sup>、 X<sup>2</sup>、 X<sup>3</sup>、 S<sup>1</sup>、 K、 m および n が式 I のところで記載した意味を有しそして

A 環は非置換のまたは弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、 5 - ジイル、ピリミジン - 2、 5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、 4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - または / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

B 環は非置換のまたは弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、 5 - ジイル、ピリミジン - 2、 5 - ジイル、 1、 4 - または 2、 6 - ナフチレンまたはシクロヘキサン - 1、 4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は互いに無関係に単一共有結合、 - C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> - 、 - O - 、 - C H<sub>2</sub> - O - 、 - O - C H<sub>2</sub> - 、 - C O - O - または - O - O C - を意味し、 C 環は非置換のまたは弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換された 1、 3 - または 1、 4 - フェニレン、ピリミジン - 2、 5 - ジイル、ピリジン - 2、 5 - ジイル、 2、 5 - フランニレンまたは 1、 4 - または 2、 6 - ナフチレンを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Z は - O - を意味する

ものである。

#### 【 0 0 3 0 】

特に有利な式 I のシラン誘導体は、 X<sup>1</sup>、 X<sup>2</sup>、 X<sup>3</sup>、 S<sup>1</sup>、 K および m は式 I のところに記載した意味を有しそして

n は 0 を意味し、

B 環は非置換のまたは弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換されたフェニレン、ピリジン - 2、 5 - ジイル、ピリミジン - 2、 5 - ジイルまたはシクロヘキサン - 1、 4 - ジイルを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Y<sup>2</sup> は単一共役結合、 - C O - O - または - C H<sub>2</sub> - O - を意味し、

C 環は非置換のまたは、弗素 - 、塩素 - 、シアノ - 、アルキル - またはアルコキシ置換された 1、 3 - または 1、 4 - フェニレン、または 1、 4 - または 2、 6 - ナフチレンを意味し、ただしそのアルキル - および / またはアルコキシ置換基は弗素原子で単 - または複数置換されていてもよく、

Z は - O - を意味する

で表されるものである。

## 【0031】

式Iのシラン誘導体は容易に製造できる事実の特徴がある。この製造方法は等業者に知られている。例えばスペーサー $S^1$ の末端にシラン基の代わりに末端二重結合を持つ式Iの化合物の前駆体を、式 $X^1X^2X^3SiH$ で表される市販のシランとヒドロシリル化反応させることで式Iの化合物を得ることができる。別の製造方法は、式 $X^1X^2X^3Si-(CH_2)_r-N=C=O$ のシランを、水酸基またはアミノ基がスペーサーの所望の結合点に存在するヒドロキシ-またはアミノ化合物と反応させることを本質としている。これによってスペーサーに $N-CO-O$ または $N-CO-N$ 基を持つ式Iの同様な化合物が生じる。上記のヒドロキシ-またはアミノ化合物と式 $X^1X^2X^3Si-(CH_2)_r-Br$ のシランとを反応させることによって、スペーサーにエーテル基またはアルキルアミノ基を持つ式Iのかゝる化合物を製造することが可能である。式 $X^1X^2X^3Si-(CH_2)_r-NHR^1$ で表されるシランと酸クロライドとの反応によって、スペーサーに $NR^1CO$ 基を持つ式Iのシランを製造することができる。桂皮酸中間体の酸クロライドを式 $X^1X^2X^3Si-(CH_2)_r-NHR^1$ で表されるシランと反応させることによって、相応するアルキレンアミドのヒドロシリル化に加えて、Zが $NR^4$ でありそして $S^1$ が $-(CH_2)_r-$ である式Iのシナミド類を製造することも可能である。かゝる製造方法は、米国特許第4、918、200号明細書および同第4、861、906号明細書に類似の例が掲載されている。

10

## 【0032】

シラン中間体の殆どの部分が市販されているかまたは市販のシラン構成単位から容易に変性できる。いくつかの桂皮酸も同様に市販されており、他のものには文献から知られる方法、市販のアルデヒド類からまたはシアノ化合物から例えばクネーフェナーゲル(Knoevenagel)-またはビッティヒ(Wittig)反応によって、相応するアルデヒドへの従来の還元反応によって得られる。次に桂皮酸エステルまたは-アミドは公知のエステル化法によって桂皮酸から製造できる。

20

## 【0033】

配向層を製造するためには、本発明のシラン誘導体または混合物を最初にキャリアーに適用しなければならない。シラン基を次に結合単位としてキャリアーに結合させそして極めて薄い膜、しばしば単分子膜を形成する。一般に無機系の異なった酸化物のかゝるシラン化は実地において広く使用されており、等業者にとって全く慣用のことである。公知のキャリアー物質の例には酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素(ガラスまたは石英)または混合酸化物、例えばインジウム-錫酸化物(ITO)がある。本発明に従って光学的-または電気光学的装置のために用いる場合には、ガラスまたは場合によっては電極で被覆されたキャリアー(例えばインジウム-錫酸化物(ITO))で被覆されたガラス製シート)はキャリアー物質として特に重要である。シラン誘導体は使用する場合には専ら不活性溶剤に溶解した溶液として使用する。シラン基の反応性次第で多量の種々の溶剤、例えばベンゼン、トルエン、ヘキサン等を使用してもよいしまたは反応性の低いアルコキシシラン類の場合には、アルコール類、例えばメタノール、エタノール等を使用してもよい。続く被覆工程は例えば、浄化したキャリアーを溶液中に浸漬し、スピン・コーティング(Spin coating)または他のコーティング技術によって実施することができる。キャリアー層から溶剤を蒸発させた後に、シラン基は反応性次第で一般に含浸キャリアーを加熱することによってキャリアーに結合される。次いで未結合のシランは溶剤で洗去することができる。

30

40

## 【0034】

式Iのシラン誘導体または式Iのシラン誘導体を含む混合物からこの方法または類似の方法で製造される層を、直線状の偏光で露光することによって二量体化することができる。キャリアーに結合した式Iの分子単位を空間的に選択的に照射することによって、表面の全く特定の領域を配向させることができそして同時に二量体化によって安定化されている。

## 【0035】

例えば、選択された領域に配向層を製造するためには、配向させるべき領域を、偏光子お

50

よび場合によっては構造物を複写するためのマスクを使用して、例えば高圧水銀ランプ、キセノンランプまたはパルス紫外線レーザーに露光させる。露光時間は個々のランプに左右され、数分～数時間で変更することができる。しかしながら二量体化は、架橋反応に適する輻射線だけが通る様なフィルターを用いて均一な層に照射することによって行うこともできる。

#### 【0036】

本発明の式 I の光架橋性シラン誘導体はを以下の実施例 1～5 によって更に詳細に説明する。

光架橋性層の製造は実施例 6 で更に詳細に説明する。

実施例 7 および 8 は液晶のための配向層の製造を具体的に説明している。

10

#### 【0037】

#### 【実施例】

#### 実施例 1：

(E)-3, 4-ジメトキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル

0.45 g の (E)-3, 4-ジメトキシ桂皮酸-6-ヒドロキシヘキシルエステル、20 ml のメチレンクロライド、0.36 ml の 3-トリエトキシシラニルプロピル-イソシアナートおよび 0.009 ml のジブチル錫ジラウレートよりなる混合物を 19 時間還流させる。その後反応溶液を蒸発させ、残留物を 150 g のシリカゲルの上で 3:1 のトルエン/醋酸エチルを用いてクロマトグラフィー精製する。0.470 g の 3, 4-ジメトキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステルが得られる  $1 \text{ max (CH}_2\text{Cl}_2) : 322 \text{ nm (e = 19027)}$ 。

20

#### 【0038】

出発原料として使用した (E)-3, 4-ジメトキシ桂皮酸-6-ヒドロキシヘキシルエステルは次の用に製造した：

(E)-3, 4-ジメトキシ桂皮酸-6-ヒドロキシヘキシルエステル

0.72 ml の 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-ン(1.5-5)および 5 ml のジメチルホルムアミドよりなる溶液を、10 ml のジメチルホルムアミドに 1.0 g の (E)-3, 4-ジメトキシ桂皮酸を溶解した溶液に 10 分にわたって室温で滴加する。次いで反応混合物を 80 に加熱し、0.18 g のテトラブチルアンモニウム沃化物および 0.71 ml の 6-クロロヘキサノールを次いで順次添加し、反応を 19 時間継続する。その後反応混合物を室温に冷却しそしてジエチルエーテルと 1 N の塩酸とに分けそして有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で数回洗浄する。次いで有機相を  $\text{MgSO}_4$  で乾燥し、濾過しそして蒸発処理する。150 g のシリカゲルの上で 3:2 のトルエン/醋酸エチルを用いて残留物のクロマトグラフィー精製して 1.35 g の (E)-3, 4-ジメトキシ桂皮酸-6-ヒドロキシヘキシルエステルが得られる。

30

#### 【0039】

以下のシランも同様な方法で合成した：

(E)-2-メトキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

40

(E)-3-メトキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

(E)-3-オクチルオキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

(E)-4-メトキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

(E)-4-エトキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

(E)-4-プロポキシ桂皮酸-6-(3-トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

50

50

(E) - 3 - エトキシ - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - メトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 3 - メトキシ - 4 - (4 - メトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (3、4 - ジメトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 3 - メトキシ - 4 - (3、4 - ジメトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 3 - エトキシ - 4 - (3、4 - ジメトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - メトキシフェニル)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (3、4 - ジメトキシフェニル)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - エチルフェニル)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - ヘキシルフェニル)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [(トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [(シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル]桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [4 - (シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル)フェニル]桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、

## 実施例 2

(E) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル

0.50 g の 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - ヘキセ - 5 - ニルエステル、1.0 ml のトルエン、2.9 ml のトリエトキシシランおよび、1.0 ml のイソプロパノールに 1.34 mg のヘキサクロロ(IV)白金酸 6 水和物を溶解した溶液 0.02 ml よりなる混合物を、40 で 1 晩中反応させる。次に反応混合物を室温に冷却し、シリカゲル・パッドで濾過しそして濾液を十分に蒸発処理する。残留物をシリカゲルでクロマトグラフィー精製して、3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステルを得る。出

発原料として使用した 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - ヘキセ - 5 - ニルエステルは次の様に製造する：

3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - ヘキセ - 5 - ニルエステル

0.72 ml の 1、8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ - 7 - ン(1.5 - 5)および 5 ml のジメチルホルムアミドよりなる溶液を、1.0 g の 3、4 - ジメトキシ桂皮酸と 1.0 ml のジメチルホルムアミドとの混合物に 10 分にわたって室温で滴加する。この反応混合物を 80 に加熱し、5 ml のジメチルホルムアミドに 0.71 ml の 6 - ブロモヘキセンを溶解した溶液を 50 分にわたって滴加しそして反応を 80 で 1 時間継続する。次いで反応混合物を室温に冷却しそしてジエチルエーテルと 1 N の塩酸とに分けそして有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で数回洗浄する。その後有機相を MgSO<sub>4</sub> で

乾燥し、濾過しそして濾液を蒸発処理する。残留物のシリカゲルによるクロマトグラフィー精製にて3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - ヘキセ - 6 - ニルエステルが得られる。

【0040】

以下のシラン誘導体も同様な方法で合成した：

- (E) - 2 - メトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - メトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 3 - オクチルオキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 4 - メトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 4 - エトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 4 - プロピルオキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 4 - ブチルオキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 4 - ペンチルオキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 4 - ヘキシルオキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 4 - ドデシルオキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - フルオロ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 4 - フルオロ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - クロロ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 4 - クロロ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 4 - トリフルオロメトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオキシルエステル、
- (E) - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオキシルエステル、
- (E) - 4 - ペンタノイルアミノ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 4 - デカノイルアミノ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 5 - トリエトキシシラニルペンチルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 7 - トリエトキシシラニルヘブチルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 9 - トリエトキシシラニルノニルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 10 - トリエトキシシラニルデシルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 11 - トリエトキシシラニルウンデシルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 12 - トリエトキシシラニルドデシルエステル、
- (E) - 3, 5 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 2, 5 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - メトキシ - 4 - オクチルオキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - デシルオキシ - 4 - メトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - フルオロ - 4 - メトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3 - クロロ - 4 - メトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 3 - プロピル - 4 - メトキシ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 3, 4, 5 - トリメトキシ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、
- (E) - 3, 4 - ジフルオロ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 2, 3 - ジフルオロ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル、
- (E) - 3, 4, 5 - トリフルオロ桂皮酸 - 8 - トリエトキシシラニルオクチルエステル

、  
 (E) - 3 - フルオロ - 4 - クロロ桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル  
 、  
 (E) - 3 - エトキシ - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - メトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 3 - メトキシ - 4 - (4 - メトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (3, 4 - ジメトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 3 - メトキシ - 4 - (3, 4 - ジメトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 3 - エトキシ - 4 - (3, 4 - ジメトキシベンゾイルオキシ)桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル。

10

【0041】

実施例 3

(E) - 4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル

この化合物を、(E) - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸を6 - プロモヘキサンでエステル化し、次に得られる(E) - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸ヘキセ - 5 - ニルエステルをトリエトキシシランと反応させることによって実施例 2 と同様に製造する。

20

【0042】

出発原料として使用した(E) - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸は次の方法で製造する：

4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]ベンズアルデヒド

38.5 ml のジイソブチルアルミニウムヒドリド溶液(20%濃度トルエン溶液)を、150 ml のトルエンに10.4 g の4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]ベンゾニトリル Mol. Cryst. Liq. Cryst. 53, 147 (1979) に従って製造 を懸濁させた懸濁物に0 で10分間に滴加する。次に反応混合物をゆっくり室温に加熱し、更に3.5時間反応させる。その後1Nの塩酸をゆっくり滴加し、攪拌を1時間実施しそして次に反応混合物を水とメチレンクロライドに分配する。有機相を次に水で数回洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過しそして蒸発処理する。醋酸エチル/メチレンクロライドで結晶化させて、4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]ベンズアルデヒドを得る。

30

【0043】

4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸メチルエステル

27.6 ml の1.6Nブチルリチウム溶液を、50 ml の乾燥テトラヒドロフランに6.4 ml のホスホノ醋酸トリメチルエステルを溶解した溶液に0 で10分にわたって滴加する。攪拌を0 で1.5時間実施し、10.3 g の粗4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]ベンズアルデヒドを50 ml の乾燥テトラヒドロフランに溶解した溶液を同じ温度で5分間の間に滴加する。次にこの混合物をゆっくり室温に加熱し、15時間反応させる。次いで反応混合物をメチレンクロライドと1Nの塩酸に分配し、有機相を飽和重炭酸ナトリウム溶液および水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥しそして蒸発処理する。

40

【0044】

醋酸エチル/ヘキサン(1:9)を用いてのシリカゲルでのクロマトグラフィー処理および続くヘキサン/醋酸エチルでの繰り返し結晶化によって、4 - [(トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル)メトキシ]桂皮酸メチルエステルが得られる。

50



## 4 - [ (トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ ] 桂皮酸

8 g の 4 - [ (トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ ] 桂皮酸メチルエステルと 50 ml の 10 % 濃度メタノール性水酸化カリウム溶液との混合物を室温で 16 時間放置する。その後、連続的に攪拌しながら、かつ冷却しながら 1 N の水性硫酸を用いて酸性化を行い、メチレンクロライドで抽出を行いそして有機相を水で数回洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させそして蒸発処理する。ヘキサン / 醋酸エチルでの結晶化処理で、4 - [ (トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ ] 桂皮酸が得られる。

## 【 0 0 4 5 】

次のシラン誘導体も同様な方法で製造できる：

(E) - 4 - (4 - メトキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

10

(E) - 4 - (4 - トリフルオロメトキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (4 - デシルオキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - [ 4 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキシルオキシ) フェニル ] 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (3 - メトキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

20

(E) - 4 - (3 - オクチルオキシ - 4 - メトキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (4 - エチルフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (4 - ヘキシルフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - (シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

30

(E) - 4 - [ (トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ ] 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - [ (シス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ ] 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - [ 4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル ] 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - [ 4 - (シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル ] 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - { 4 - [ (トランス - 4 - オクチルシクロヘキシル) メトキシ ] フェニル } 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

40

(E) - 4 - { 4 - [ (シス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ ] フェニル } 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - { トランス - 4 - [ (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル ] メトキシ } 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - { シス - 4 - [ (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル ] メトキシ } 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル、

(E) - 4 - { トランス - 4 - [ (シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル ] メトキシ } 桂皮酸 - 6 - トリエトキシシラニルヘキシルエステル。

## 【 0 0 4 6 】

50

## 実施例 4 :

(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル

この化合物を、(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸を 6 - クロロヘキサノールでエステル化しそして次にそうして得られる (E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - ヒドロキシヘキシルエステルと 3 - トリエトキシシラニルプロピルイソシアネートと反応させることによって実施例 1 と同様に製造する。

## 【0047】

6 - プロモ - 2 - ヘプチルオキシナフタレン

0.5 g の 6 - プロモ - 2 - ナフトール、50 ml のジメチルスルホキシド、3.9 ml の 6 - プロモヘプタン、7.1 g の沃化カリウム、および粉碎されそして高減圧下に活性化された 7.1 g の炭酸カリウムよりなる混合物を 65 に 16 時間加熱する。次いで冷しそして醋酸エチルと水に分配し、有機相を水で数回洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、濾過しそして蒸発処理する。残留物をトルエンを用いてシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、次いでトルエン/ヘキサン (8 : 1) で結晶化処理することにより 6 - プロモ - 2 - ヘプチルオキシナフタレンを得る。

## 【0048】

(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸メチルエステル

5.2 g の 6 - プロモ - 2 - ヘプチルオキシナフタレン、25 ml のトリエチルアミン、4.3 ml の醋酸メチル、0.072 g の醋酸パラジウムおよび 0.392 g のトリ - o - トルイルホスフィンよりなる混合物を 16 時間還流する。次いでこの反応混合物を冷却し、醋酸エチルと水に分配し、有機相を水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過しそして蒸発処理する。残留物をトルエン/醋酸エチル (3 : 1) を用いて 250 g のシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、次いでトルエンで結晶化させる。(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸メチルエステルが得られる。

## 【0049】

(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸

0.8 g の (E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸メチルエステルおよび 10 ml の 10 % 濃度の水酸化カリウムのメタノール溶液とよりなる混合物を室温で 16 時間放置する。その後に、連続的に攪拌しながら、かつ冷却しながら 1 N の水性硫酸を用いて酸性化を行い、メチレンクロライドで抽出を行いそして有機相を水で数回洗浄し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させそして蒸発処理する。ヘキサン/醋酸エチルでの結晶化処理で、(E) - 3 - (6 - ヘプチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸が得られる。

## 【0050】

次のシラン誘導体も同様な方法で製造できる：

(E) - 3 - (6 - エトキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、

(E) - 3 - (6 - プロピルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、

(E) - 3 - (6 - ブチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、

(E) - 3 - (6 - ペンチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、

(E) - 3 - (6 - ヘキシルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、

(E) - 3 - (6 - オクチルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステル、

(E) - 3 - (6 - ドデシルオキシナフタリン - 2 - イル) アクリル酸 - 6 - (3 - トリエ

10

20

30

40

50

エトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E)-3-(6-ヘプチルオキシナフタリン-2-イル)アクリル酸-4-(3-トリ  
 エトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ブチルエステル、  
 (E)-3-(6-ヘプチルオキシナフタリン-2-イル)アクリル酸-5-(3-トリ  
 エトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)ペンチルエステル、  
 (E)-3-(6-ヘプチルオキシナフタリン-2-イル)アクリル酸-8-(3-トリ  
 エトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ)オクチルエステル、  
 (E)-3-(6-ヘプチルオキシナフタリン-2-イル)アクリル酸-6-(2-トリ  
 エトキシシラニルエチルカルバモイルオキシ)ヘキシルエステル、  
 (E)-3-{6-[ (トランス-4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ]ナフタリン  
 -2-イル}アクリル酸-6-(2-トリエトキシシラニルエチルカルバモイルオキシ)  
 ヘキシルエステル、  
 (E)-3-{6-[ (シス-4-プロピルシクロヘキシル)メトキシ]ナフタリン-2  
 -イル}アクリル酸-6-(2-トリエトキシシラニルエチルカルバモイルオキシ)ヘ  
 キシルエステル、  
 (E)-3-{6-[ (トランス-4-デシルシクロヘキシル)メトキシ]ナフタリン-  
 2-イル}アクリル酸-6-(2-トリエトキシシラニルエチルカルバモイルオキシ)ヘ  
 キシルエステル、  
 (E)-3-{6-[ (シス-4-デシルシクロヘキシル)メトキシ]ナフタリン-2-  
 イル}アクリル酸-6-(2-トリエトキシシラニルエチルカルバモイルオキシ)ヘキ  
 シルエステル。

10

20

【0051】

実施例5：

(E)-3,4-ジメトキシ桂皮酸(6-トリクロロシラニルヘキシル)エステル  
 5 ml のトリクロロシランを、20 ml の乾燥テトラヒドロフランに0.1 g の  $H_2PtCl_6$  を溶解した溶液に攪拌下に添加する。20 ml の乾燥テトラヒドロフランに溶解し  
 た14.8 g の(E)-3,4-ジメトキシ桂皮酸ヘキセ-5-ニルエステルを溶解した  
 溶液を注意深くこれに滴加する。その後室温で5時間攪拌を行い、次いで50 で16  
 時間攪拌する。反応混合物を水流ポンプでの減圧下に濃縮し、残留溶液およびトリクロロ  
 シランを減圧下に冷却トラップを備えた油圧ポンプ式減圧機で完全に除く。貯蔵のために  
 乾燥テトラヒドロフランに溶解する粗(E)-3,4-ジメトキシ桂皮酸6-トリクロロ  
 シラニルヘキシルエステルが得られる。

30

【0052】

原料として必要とされる(E)-3,4-ジメトキシ桂皮酸ヘキセ-5-ニルエステルの  
 製法は実施例2に記載されている。

以下のシラン誘導体も同様な方法で製造できる：

(E)-2-メトキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-3-メトキシ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E)-3-ヘキシルオキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-4-メトキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-4-エトキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-4-プロポキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-4-ブトキシ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E)-4-ペンチルオキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-4-ヘキシルオキシ桂皮酸-6-トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E)-4-ドデシルオキシ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E)-3-フルオロ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E)-4-フルオロ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E)-3-クロロ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E)-4-クロロ桂皮酸-8-トリクロロシラニルオクチルエステル、

40

50

- ( E ) - 4 - トリフルオロメトキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 ( E ) - 4 - ペンタノイルアミノ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 4 - デカノイルアミノ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 5 - トリクロロシラニルペンチルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 7 - トリクロロシラニルヘプチルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 9 - トリクロロシラニルノニルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 10 - トリクロロシラニルデシルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 11 - トリクロロシラニルウンデシルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 12 - トリクロロシラニルドデシルエステル、  
 ( E ) - 3、5 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 2、5 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 3 - メトキシ - 4 - プロポキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエ  
 ステル、  
 ( E ) - 3 - メトキシ - 4 - オクチルオキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエ  
 ステル、  
 ( E ) - 3 - デシルオキシ - 4 - メトキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエ  
 ステル、  
 ( E ) - 3 - フルオロ - 4 - メトキシ桂皮酸 - 7 - トリクロロシラニルヘプチルエステル  
 、  
 ( E ) - 3 - クロロ - 4 - メトキシ桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 ( E ) - 3 - プロピル - 4 - メトキシ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル  
 、  
 ( E ) - 3、4、5 - トリメトキシ桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 ( E ) - 3、4 - ジフルオロ桂皮酸 - 9 - トリクロロシラニルノニルエステル、  
 ( E ) - 2、3 - ジフルオロ桂皮酸 - 10 - トリクロロシラニルデシルエステル、  
 ( E ) - 3、4、5 - トリフルオロ桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 3 - フルオロ - 4 - クロロ桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 ( E ) - 3 - エトキシ - 4 - アセトアミド桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエ  
 ステル、  
 ( E ) - 4 - ( 4 - メトキシ ベンゾイル オキシ ) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシル  
 エステル、  
 ( E ) - 3 - メトキシ - 4 - ( 4 - メトキシ ベンゾイル オキシ ) 桂皮酸 - 6 - トリクロロ  
 シラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 4 - ( 3、4 - ジメトキシベンジルオキシ ) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘ  
 キシルエステル、  
 ( E ) - 3 - メトキシ - 4 - ( 3、4 - ジメトキシベンジルオキシ ) 桂皮酸 - 6 - トリク  
 ロロシラニルヘキシルエステル、  
 ( E ) - 3 - エトキシ - 4 - ( 3、4 - ジメトキシベンジルオキシ ) 桂皮酸 - 8 - トリク  
 ロロシラニルオクチルエステル、  
 ( E ) - 4 - ( 4 - メトキシフェニル ) 桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエス  
 テル、  
 ( E ) - 4 - ( 4 - トリフルオロメトキシフェニル ) 桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオ  
 クチルエステル、  
 ( E ) - 4 - ( 4 - デシルオキシフェニル ) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシエ  
 ステル、  
 ( E ) - 4 - [ 4 - ( 6、6、6 - トリフルオロヘキシルオキシ ) フェニル ] 桂皮酸 - 6  
 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、

10

20

30

40

50

(E) - 4 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) 桂皮酸 - 8 - トリクロロシラニルオクチルエステル、  
 (E) - 4 - (3 - メトキシ - 4 - ヘキシルオキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (3 - ヘキシルオキシ - 4 - メトキシフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - プロピルフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (4 - デシルフェニル) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (トランス - 4 - ヘキシルシクロヘキシル) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - (シス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [(トランス - 4 - ヘキシルシクロヘキシル) メトキシ] 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [(シス - 4 - ヘキシルシクロヘキシル) メトキシ] 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - [4 - (シス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) フェニル] 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - {4 - [(トランス - 4 - ヘキシルシクロヘキシル) メトキシ] フェニル} 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - {4 - [(シス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) メトキシ] フェニル} 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - {トランス - 4 - [(トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] メトキシ} 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、(E) - 4 - {シス - 4 - [(トランス - 4 - ヘキシルシクロヘキシル) シクロヘキシル] メトキシ} 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル、  
 (E) - 4 - {トランス - 4 - [(シス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) シクロヘキシル] メトキシ} 桂皮酸 - 6 - トリクロロシラニルヘキシルエステル。

【0053】

実施例 6：

光架橋性層の製造

0.02 g の (E) - 3, 4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - (3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ) ヘキシルエステルを 2 ml のプロパノールに溶解する。この溶液を、浄化したガラス板 (19 × 26 mm) に回転塗布 (スピンコーティング法) によって 1000 回転 / 分で塗布し、次いで 130 の温度に 30 分加熱する。

【0054】

この様に処理したガラス板を次いで超音波浴中で 15 分間、メタノールで浄化する。

実施例 7：

液晶のための配向層の製造

実施例 6 に記載した被覆されたガラス板を、高圧水銀ランプの直線状偏光紫外線光に 1 分間露光する。次いで液晶層を、被覆されたガラス板に回転塗布法で塗布する。配向した液晶分子の一軸の複屈折層が偏光顕微鏡下に観察できる。傾斜補償板によって、配向方向がシラン層を露光する際に調製される紫外線の偏光方向に一致していることが判った。

【0055】

実施例 8：

限定された傾斜角を持つ配向層の製造

実施例 6 に従って ( E ) - 3、4 - ジメトキシ桂皮酸 - 6 - ( 3 - トリエトキシシラニルプロピルカルバモイルオキシ ) ヘキシルエステルを塗布した二枚のガラス板を、直線状の偏光紫外線に 3 分露光する。その際に光の入射方向は板の垂直線 ( n o r m a l ) に対して 70° 傾斜している。光の偏光方向は光の入射方向およびガラス板の垂直線によって限定される面にある。次に二枚のガラス板を、塗布された側が内側に向かい合う様に組み合わせて、20 mm の板状の空間を持つ液晶用セルを得る。その結果偏光およびこの板状物の露光中の入射光によって規定される方向は互いに平行している。次いでこのセルに R O L I C A G の液晶混合物 3010 を 100 で充填する。その際に液晶混合物は充填工程の間に等方性相状態にある。次いでセルを 1 / 分の速度で徐々に室温に冷却する。均一に配向した液晶層が交差偏光子の間で判った。結晶回転法によって測定されるこの平行セルの傾斜角は 0 . 2 ° であった。

---

フロントページの続き

(72)発明者   グイ・マルク

フランス国、6 8 4 4 0   シユリールバツハ、リュ・ドユ・カイギー、1 6 アー

(72)発明者   フーベルト・ザイベルレ

ドイツ連邦共和国、7 9 5 7 6   ウアイル・アム・ライン、ボーデンゼーストラッセ、1

審査官   藤森   知郎

(56)参考文献   特公昭5 3 - 0 3 6 5 1 5 ( J P , B 1 )

特公昭5 0 - 0 3 1 0 4 1 ( J P , B 1 )

米国特許第0 3 2 4 9 4 6 4 ( U S , A )

千葉大学工学部研究報告, 日本, 1 9 8 7 年, Vol.38, No.2, p.33-p.39

Journal of Organometallic Chemistry, 1 9 8 3 年, Vol.244, No.1, p.5-p.16

Chemical Abstracts, 1 9 6 5 年, Vol.63, No.10, 要約番号63:13308f-g

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)