(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3790556号
(P3790556)
(45)発行日　平成18年6月28日(2006.6.28)　(24)登録日　平成18年4月7日(2006.4.7)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 20/26	(2006.01)	C08F	20/26	
C09K 19/38	(2006.01)	C09K	19/38	
G02F 1/13	(2006.01)	G02F	1/13	500

請求項の数 26　(全 33 頁)

(21)出願番号　特願平6-152449
(22)出願日　平成6年7月4日(1994.7.4)
(65)公開番号　特開平7-53961
(43)公開日　平成7年2月28日(1995.2.28)
審査請求日　平成13年7月2日(2001.7.2)
(31)優先権主張番号　93110680/1
(32)優先日　平成5年7月5日(1993.7.5)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

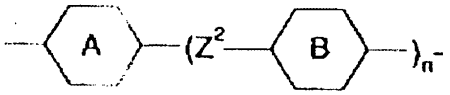
(73)特許権者　591032596
メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフトング
Ｍｅｒｃｋ　Ｐａｔｅｎｔ　Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ　ｍｉｔ　ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ　Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ　Ｓｔｒ．　２５０，Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ　Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100123788
弁理士　宮崎　昭夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液晶性のコポリマー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）
$R^1-P-X-A^1-Z^1-A^2-R^2$　（Ｉ）
の少なくとも１種の重合可能な反応性のある成分Ａと
［式中、
R^1は$CH_2=CW-COO-$または$CH_2=CH-$であり、
ここでＷは水素、塩素あるいは１－５個の炭素原子を有するアルキルであり、
Ｐは１２個迄の炭素原子を有するアルキレンであり、１個以上の非隣接のCH_2基が－Ｏ－で置換されていてもよく、
Ｘは－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－あるいは単結合であり、
R^2は置換されてないかあるいはハロゲンで一置換あるいは多置換されている１５個までの炭素原子を有する直鎖アルキル、枝別れしたアルキルあるいはキラルアルキル基であって、これらの基のなかにある１個以上のCH_2基がそれぞれの場合独立して、酸素原子が互いに直接結合せずに－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－あるいは－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－で置換されていることも可能であって、あるいはR^2がR^1－Ｐ－Ｘに与えた意味の一を有し、
A^1は１，４－シクロヘキシレン又は１，４－フェニレンであり、
A^2は

【化２】



であって、
ただし
【化３】



および
【化４】



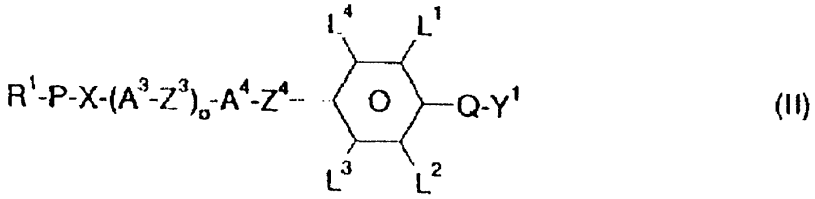
は
【化５】



または
【化６】



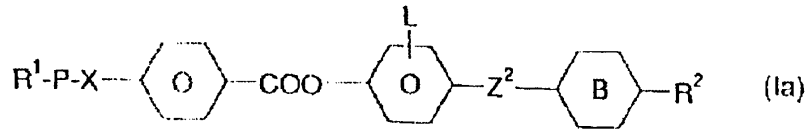
であり、これらの環はＣＮあるいはハロゲンで置換されていることも可能であり、かつ
Z^1およびZ^2はそれぞれ独立に－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、－CH_2CH_2－、－Ｃ≡Ｃ－あるいは単結合であり、
ｎは０あるいは１である］
式（ＩＩ）
【化７】



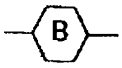
(II)

の少なくとも１種の重合可能な成分Ｂ
［この式中R^1、ＰおよびＸは式（Ｉ）に示した意味を有し、
Y^1は－Ｈ、－Ｆあるいは－Ｃｌであり、
Ｑは－CF_2－、－OCF_2－、－C_2F_4－あるいは－OC_2F_4－であるか、
あるいはY^1がＦあるいはＣｌならば、単結合であり、
A^3およびA^4は互いに独立であり、
（ａ）１，４－フェンニレン基、あるいは
（ｂ）１，４－シクロヘキシレン基であり、
基（ａ）および（ｂ）はＣＮあるいはハロゲンで置換可能であり、
Z^3は互いに独立であって、－CH_2CH_2－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｃ≡Ｃ－あるいは単結合であり、
Z^4は－CH_2CH_2－、－Ｃ≡Ｃ－あるいは単結合であり、
L^1からL^4までは互いに独立であって、水素、ハロゲン、－CH_3、－CF_3あるいはＣＮ

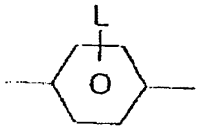
であり、
ｏは０、１または２であり、かつ
A^3基はｏが２である場合には同一あるいは異なっている］
との共重合によって得られる液晶性のコポリマー。
【請求項２】
前記L^1からL^4までは互いに独立であって、水素あるいは弗素である請求項１記載の液晶性のコポリマー。
【請求項３】
式（Ｉａ）
【化８】



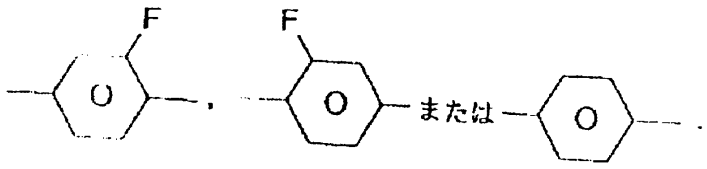
［式中、
R^1、R^2、Ｐ、
【化９】



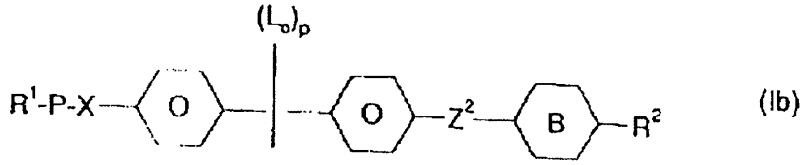
およびＸは上述の意味を有し、
Z^2は－CH_2CH_2－あるいは単結合であり、
【化１０】



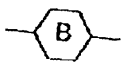
は
【化１１】



である］
の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項４】
式（Ｉｂ）
【化１２】



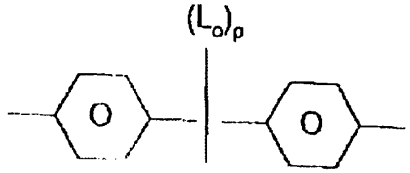
［式中
R^1、R^2、Ｐ、
【化１３】



およびＸは上述の意味を有し、

Z^2は－CH_2CH_2－あるいは単結合であり、L_0が塩素である場合には、Z^2は－Ｏ－ＣＯ－をも示し、

【化１４】



は場合によってはｐ個の弗素あるいは塩素で置換されている４，４’－ビフェニルジイル基を示し、

ｐは０あるいは１から４までの整数である］

の重合可能な反応性液晶化合物。

【請求項５】

R^2がアキラルである請求項３又は４記載の重合可能な反応性液晶化合物。

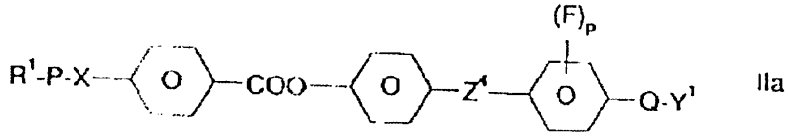
【請求項６】

請求項１記載の式（ＩＩ）であって、Ｑ－Y^1がＦ、Ｃｌ、－OCF_3、－OCF_2H、－CF_3又はOC_2F_5である重合可能な反応性液晶化合物。

【請求項７】

式ＩＩａ

【化１５】



IIa

［式中、

R^1、R^2、Ｐ、Ｘ、Ｑ、Y^1およびｐは上述の意味を有し、

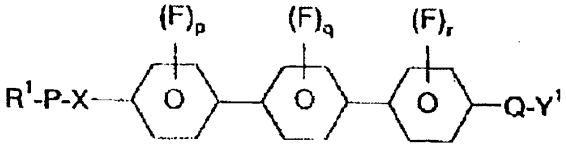
Z^4は－CH_2CH_2－あるいは単結合である］

の重合可能な反応性液晶化合物。

【請求項８】

式ＩＩｂ

【化１６】



IIb

［式中

R^1、Ｐ、Ｘ，Ｑ，Y^1およびｐは上述の意味を有し、ｑおよびｒはそれぞれ独立して０あるいは１ないし４までの整数である］

の重合可能な反応性のある液晶化合物。

【請求項９】

Z^2が単結合である請求項３記載の重合可能な反応性液晶化合物。

【請求項１０】

ＬがＨでＢがシクロヘキシレンである請求項３あるいは９記載の重合可能な反応性液晶化合物。

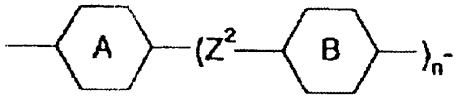
【請求項１１】

請求項１に規定した式Ｉの重合可能な反応性液晶化合物。

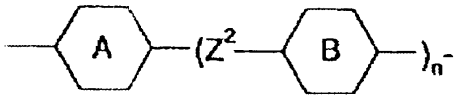
【請求項１２】

Ｐが炭素数１２までのアルキレンであり、Ｘが－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－または単結合である請求項１１記載の重合可能な反応性液晶化合物。

【請求項１３】
Z^1が－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－または単結合である請求項１１あるいは１２記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項１４】
R^2が１ないし１５個の炭素原子を有する直鎖アルキル、枝別れしたアルキルあるいはキラルアルキル基あるいはアルコキシであるか、あるいはR^1－Ｐ－Ｘに与えられた意味の一をもつ請求項１１ないし１３のいずれか１項記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項１５】
A^1が１，４－シクロヘキシレンまたは１，４－フェニレンで、A^2が
【化６９】



で、ｎが１で、かつＢがシクロヘキシレンである請求項１１ないし１４のいずれか１項記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項１６】
A^1が１，４－シクロヘキシレンまたは１，４－フェニレンで、A^2が
【化７０】



で、ｎが１で、かつＢがフェニレンである請求項１１ないし１４のいずれか１項記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項１７】
前記A^1は１，４－シクロヘキシレンである請求項１５又は１６記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項１８】
A^1が１，４－フェニレンである請求項１５あるいは１６記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項１９】
Z^1が－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、Z^2が単結合である請求項１５ないし１８のいずれか１項記載の重合可能な反応性液晶化合物。
【請求項２０】
請求項3ないし１９項のいずれか１項記載の重合可能な反応性液晶化合物の少なくとも１種を含有する反応性液晶混合物。
【請求項２１】
R^1がCH_2＝ＣＷ－ＣＯＯ－であって、Ｗが Ｈ、ＣｌあるいはCH_3である請求項３ないし２０のいずれか１項記載の重合可能な反応性液晶化合物または反応性液晶混合物。
【請求項２２】
請求項３ないし２１のいずれか１項記載の少なくとも１種の重合可能な反応性液晶化合物または反応性液晶混合物の重合によって得られる液晶性の（コ）ポリマー。
【請求項２３】
式（Ｉ）または（ＩＩ）の、あるいは請求項３ないし２１のいずれか１項に記載の少なくとも１種の重合可能な反応性液晶化合物を光開始剤の存在下に光重合させて得られ、少なくとも１種の該反応性液晶化合物がその液晶相中で配向している液晶性の（コ）ポリマー。
【請求項２４】
反応性液晶化合物がネマチック相またはスメチック相中で配向している請求項２２または２３記載の液晶性の（コ）ポリマー。
【請求項２５】

可塑剤、ジアルキルフタレートおよび／またはキーラルドーピング剤、キーラルシアノビフェニル、フェニルベンゾエート、メントールあるいは乳酸誘導体の存在下に重合させて得られる請求項２２ないし２４のいずれか１項記載の液晶性の（コ）コポリマー。

【請求項２６】

一体型光学機器、オプトーエレクトロニックおよび／または情報保存の分野での請求項１、２または請求項２２ないし２５のいずれか１項記載の液晶性のコポリマーの使用方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は光重合をしてコポリマーを製造することができるモノ反応性のある液晶および／またはジ反応性のある液晶から製造されるコポリマーに関し、かつネマチック相を有する新規な反応性のある液晶化合物に関する。好ましくはその反応性のある液晶は重合し、一方液晶層中では配向した複屈折のあるポリマーフィルムを作っているのである。このことを実行するために、その反応性のある液晶はそのネマチックあるいはスメクチック相中で配向し（摩擦したポリイミド等のような公知の技術によって）、少量の光開始剤を含有している薄いフィルムは紫外線を受け、その結果薄い配向したポリマーフィルムに重合するのである。

【０００２】

または反応性のある液晶の混合物はＡＩＢＮを開始剤として使用して、かつ３０－６０℃で２４時間加熱して例えばジクロロメタンまたはトルエンまたはテトラヒドロフランの溶液中で重合することも可能である。この方法はポリマーフィルムよりも操作しにくい非配向ポリマーを生じるが、しかし他に利用方法があるであろう。

【０００３】

【従来の技術】

現在公知の大抵の反応性のある液晶は高い融点を示し、かつ極めて狭い温度範囲相を有し、その多くはスメクチック相のみを有している。このことがこれらの素材の利用を大幅に減殺している。本件の発明者たちは比較的低い融点および広い液晶相範囲、特にネマチック範囲を示す新規な素材を発見した。有利なことにはこれらの素材を混合して、低い融点の、広い範囲のネマチック性の反応性のある液晶混合物を製造することができるのである。核になるグループのタイプを変更することによって、フィルムの光学的な特性を変更することは可能であり、例えば高複屈折の核になるグループは高複屈折を有するフィルムに誘導する。モノ対ジの反応性のあるグループの比を変更することによって、そのシステムのＴｇを変えることも出来る。

【０００４】

反応性のある液晶の中にキーラルグループを導入することはコレステリック相を生ずることになる。典型的には、このことはキーラルアルキル鎖の導入によって行なわれるが、しかし環システム間のキーラルグループも使用可能である。キーラル反応性のある液晶の量を変更することによって、コレステリック相のピッチ長さを変更することも可能である。一般的には、重合すれば、ピッチ長さの変化は極めて小さい。コレステリック相を誘導するために、キーラルグループを含有している反応性のない素材を添加することも可能である。

【０００５】

【発明が解決しようとしている課題】

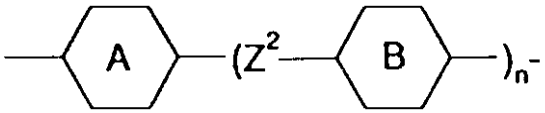
従って以上に概観した要求条件を満足させるために、さらに慣用の液晶ポリマーの場合よりも大きく満足させるために、完全に新しい素材の概念を展開する必要があった。本発明のその他の目的は本発明の以下の詳細な記載から当業者には明白である。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

これらの目的が本発明によるコポリマーで達成することができることが見出されたのであ

る。
【０００７】
従って本発明は式
$R^1-P-X-A^1-Z^1-A^2-R^2$　　（Ｉ）
の少なくとも１種の重合可能な反応性のある成分Ａ
［式中
R^1　はＣＨ$_2$＝ＣＷ－ＣＯＯ－、
【０００８】
またはＣＨ$_2$＝ＣＨ－であり、
ここでＷは水素、塩素あるいは１－５個の炭素原子を有するアルキルであり、
Ｐは１２個迄の炭素原子を有するアルキレンであり、１個以上の非隣接のＣＨ$_2$基が－Ｏ－で置換されていてもよく、
Ｘは－Ｏ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－あるいは単結合であり、
R^2は置換されてないかあるいはハロゲンで一置換あるいは多置換されている１５個までの炭素原子を有する直鎖アルキル、枝別れしたアルキルあるいはキラルアルキル基であって、これらの基のなかにある１個以上のＣＨ$_2$基がそれぞれの場合独立して、酸素原子が互いに直接結合せずに－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－あるいは－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－で置換されていることも可能であって、あるいはR^2がR^1－Ｐ－Ｘに与えた意味の一を有し、
A^1は１，４－シクロヘキシレン又は１，４－フェニレンであり、
A^2は
【０００９】
【化１８】



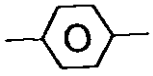
であって、ただし
【００１０】
【化１９】



および
【００１１】
【化２０】



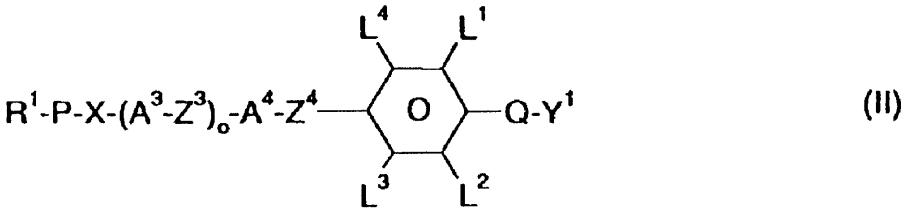
は
【００１２】
【化２１】



または
【００１３】
【化２２】

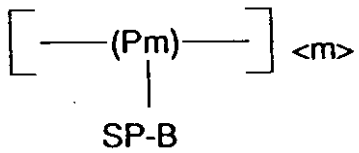


であり、これらの環はＣＮあるいはハロゲンで置換されていることも可能であり、かつ
Z^1およびZ^2はそれぞれ独立に－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－、－CH_2CH_2－、－Ｃ≡Ｃ－あるいは単結合であり、
ｎは０あるいは１である］
式（ＩＩ）
【００１４】
【化２３】



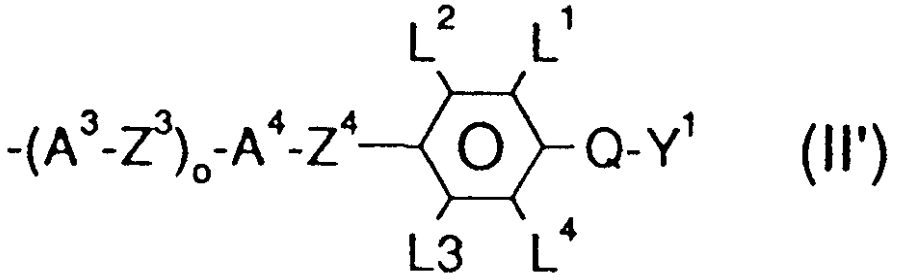
(II)

の少なくとも１種の重合可能な成分Ｂ
［この式中R^1、ＰおよびＸは式（Ｉ）に示した意味を有し、
Y^1は－Ｈ、－Ｆあるいは－Ｃｌであり、
Ｑは－CF_2－、－OCF_2－、－C_2F_4－あるいは－OC_2F_4－であるか、
あるいはY^1がＦあるいはＣｌならば、単結合であり、
A^3およびA^4は互いに独立であり、
（ａ）１，４－フェンニレン基、あるいは
（ｂ）１，４－シクロヘキシレン基であり、
基（ａ）および（ｂ）はＣＮあるいはハロゲンで置換可能であり、
Z^3は互いに独立であって、－CH_2CH_2－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｃ≡Ｃ－あるいは単結合であり、
Z^4は－CH_2CH_2－、－Ｃ≡Ｃ－あるいは単結合であり、
L^1からL^4までは互いに独立であって、水素、ハロゲン、－CH_3、－CF_3あるいはＣＮであり、
ｏは０、１または２であり、かつ
A^3基はｏが２である場合には同一あるいは異なっている］
との共重合によって得られる液晶性のコポリマーに関する。
【００１５】
本発明によるポリマー性の複合材は液晶コポリマーを基礎としている。その液晶コポリマーは１種の液晶コポリマーあるいはオリゴマーあるいは２種以上の液晶コポリマーおよび／または異なった化学組成のオリゴマーの混合物から成り立っている。混合は異なった液晶コポリマーおよび／またはオリゴマーを例えばジクロロメタン（ＤＣＭ）のような適当な溶媒に溶解し、その後に溶媒を蒸発させることによって行なうあるいはその他の方法で行なうことができる。
【００１６】
使用する液晶コポリマーは側鎖コポリマーでありおよび／または式Ａ
【００１７】
【化２４】



A

のオリゴマーであり、
式中
Ｐｍはポリマーの主鎖基であり、
ＳＰは２価の挿入基であり、
Ｂは少なくとも２個の６員環基を含有する有機の棒状基であり、式Ｉ’－A^1－Z^1－A^2－R^2（Ｉ’）の基および式ＩＩ’
【００１８】
【化２５】



の基を包含し、
＜ｍ＞は平均重合度を示す。
【００１９】
式Ａは比較的模式的な方法で側鎖コポリマーを象徴的に示すことを意図しているにすぎない。従って、例えば、各主鎖単位がメソーゲン性の単位を持っている必要はなく、例えば、Ｐｍが種々の主鎖単位を示すようなコポリマーを使用することも可能である。さらに、Ｐｍあるいはコポリマーの場合にはＰｍの１以上の基がメソーゲン性であってもよく、その結果式（Ｉ）も合体させた主鎖／側鎖オリゴマーおよびポリマーをカバーしている。
【００２０】
側鎖ポリマーおよびその製造のための良好な概説をＨ．フィンケルマン（Ｆｉｎｋｅｌｍａｎｎ）氏が「熱互変性の液晶」（Ｇ．Ｗ．グレイ（Ｇｒａｙ）編集チチェスター、１９８７年１５９頁以下）のなかで示している。そのなかで溶液重合による側鎖ポリマーの製造を記載している。２種以上の液晶性のオリゴマーおよび／またはポリマーの混合物を使用するならば、＜ｍ＞はポリマー相の種々の成分の平均重合度の算術平均である。
【００２１】
液晶性のコポリマーは液晶性であるか、否か何れでも良い。液晶性の場合には、種々の相を持っていても良く、その相関関係はメソーゲン性の基Ｂを含有する側鎖ポリマーでしばしば観測され、その側鎖ポリマーは対応する低分子量化合物Ｂの相順序と側鎖ポリマーの相順序との間ではそれほど極性があるのではない。（熱互変性液晶、Ｇ．Ｗ．グレイ編、チチェスター１９８７年、１６４頁参照）液晶性のポリマーおよび特にネマチックおよび／またはスメクチック相を有する側鎖ポリマーさらに特にネマチック相を有する側鎖ポリマーが好ましく、その用語「ネマチック」および「スメクチック」は包括的に解釈し、らせん構造を有するコレステリック－ネマチックおよびコレステリック－スメクチック相をもカバーしている。
【００２２】

適当なポリマーの主鎖－（－Ｐｍ－）－はある程度の柔軟性を持っている主要な全てのポリマー中にある。これらの鎖は線形、枝別れ状、環状ポリマーであってもよい。重合度は通常は少なくとも１０であり、特に少なくとも１５であり、しかしながら３ないし１５のモノマー単位を含有するオリゴマーも可能である。

【００２３】

溶液重合によって製造することができるポリマーは原則として１０ないし１００の重合度を示している。この発明の好ましい実施態様であるそのままの状態での光重合によって製造することができるポリマーは原則として１００より大きな、好ましくは４００より大きな、特に５００より大きな重合度を示している。

【００２４】

Ｃ－Ｃ主鎖を含有するポリマー、特にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ－α－ハロ－アクリレート、ポリ－α－シアノ－アクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルあるいはポリメチレンマロネートが好ましい。さらにポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリフォファゼン、ポリウレタン、および特にポリシロキサンが好ましい。

【００２５】

適当な挿入基は１－１２個、特に１－８個の炭素原子を有する特に線状あるいは枝別れしたアルキレン基であり、ただしこのアルキレン基内ではさらに１個以上の非隣接のCH_2基が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｏ－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－、－ＣＨ－、－Ｃ≡Ｃ－で置換されていてもよい。

【００２６】

適当な挿入基の例は以下の基である。エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレノキシエチレン、メチレノキシブチレン、エチレン－チオエチレン、エチレン－Ｎ－メチルイミノエチレンおよび１－メチル－アルキレン。

【００２７】

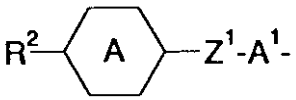
棒状のメソーゲン性の基は一般的には末端にあるいはラテラルに十分に柔軟性のある挿入基を介して主鎖に結合されている低分子量の液晶性の基である。一般的に好ましい末端結合の場合に、これらの基は分子の長軸の周りに回転することが可能であり、従って円柱対称を有している。

【００２８】

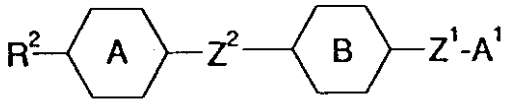
式Ｉ’は従属式Ｉ’１－Ｉ’２の２環式および３環式の基をカバーしている。

【００２９】

【化２６】



I'1

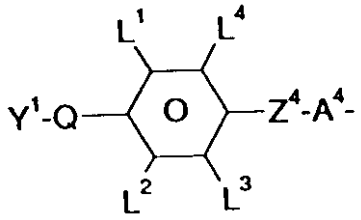


I'2

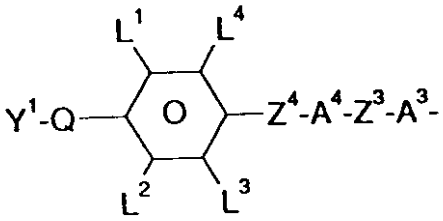
式ＩＩ’は従属式ＩＩ’１－ＩＩ’３の２環式，３環式および４環式の基をカバーしている。

【００３０】

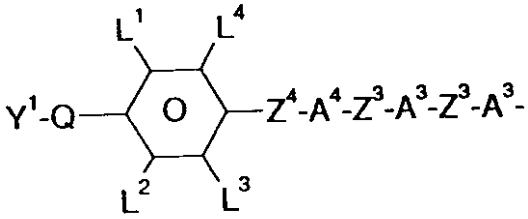
【化２７】



II'1



II'2



II'3

式Ｉ’のメソーゲン性の基では、R^2 は好ましくは置換されてないかあるいは少なくとも１個のハロゲン原子で置換されているアルキルあるいはアルケニル基であり、ただしこれらの基の１個あるいは２個の非隣接のCH_2 基が酸素原子および／または－Ｏ－ＣＯ－、－ＣＯ－Ｏ－および／または－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－で置換されていることも可能である。

【００３１】

Y^1 は好ましくはＦあるいはＣｌである。

さらにＱ－ＹがＦあるいはＣｌである式ＩＩ’のメソーゲン性の基が好ましい。

【００３２】

R^2 がアルキル基あるいはアルコキシ基であるならば、このR^2 は直鎖あるいは枝分かれしている。直鎖が好ましく、２、３、４、５、６、７あるいは８個の炭素原子を有し、従ってエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシあるいはテトラデコキシである。

【００３３】

オクサアルキルは好ましくは直鎖２－オクサプロピル（＝メトキシメチル）、２－（＝エトキシメチル）あるいは３－オクサブチル（＝２－メトキシエチル）、２－、３－あるいは４－オクサペンチル、２－、３－、４－あるいは５－オクサヘキシル、２－、３－、４－、５－あるいは６－オクサヘプチル、２－、３－、４－、５－、６－あるいは７－オクサオクチル、２－、３－、４－、５－、６－、７－あるいは８－オクサノニルあるいは２－、３－、４－、５－、６－、７－、８－あるいは９－オクサデシルである。

【００３４】

R^2 がアルケニル基であるならば、R^2 は直鎖或は枝別れしていてもよい。好ましくは直鎖であり、２ないし２０個の炭素原子を有している。従って、特にビニル、プロプ－１－あるいは－２－エニルであり、ブト－１－、－２－あるいは－３－エニル、ペント－１－、－２－、－３－あるいは－４－エニル、ヘクス－１－、－２－、－３－、－４－あるいは－５－エニル、ヘプト－１－、－２－、－３－、－４－、－５－あるいは－６－エニル、オクト－１－、－２－、－３－、－４－、－５－、－６－あるいは－７－エニル、ノン－１－、－２－、－３－、－４－、－５－、－６－、－７－あるいは－８－エニル、デス

－１－、－２－、－３－、－４－、－５－、－６－、－７－、－８－あるいは－９－エニルである。

【００３５】

枝別れした側基R^1を含有する式Ｉ’のメソーゲン性の基は場合によっては、例えば結晶化傾向の減少故にコモノマーとして重要であることもある。このタイプの枝別れした基は一般的には１より多い側鎖を含有していない。好ましい枝別れした基R^1はイソプロピル、
２－ブチル（＝１－メチルプロピル）、イソブチル（＝メチルプロピル）、２－メチルブチル、イソペンチル（＝３－メチルブチル）、２－メチルペンチル、３－メチルペンチル、２－エチルヘキシル、２－プロピルペンチル、２－オクチル、イソプロポキシ、２－メチルプロポキシ、２－メチルブトキシ、
３－メチルブトキシ、２－メチルペントキシ、３－メチルペントキシ、
２－エチルヘキソキシ、１－メチルヘキソキシ、２－オクチルオキシ、
２－オクサ－３－メチルブチル、３－オクサ－４－メチルペンチル、
４－メチルヘキシル、２－ノニル、２－デシル、２－ドデシル、６－メトキシオクトキシ、６－メチルオクタノイルオキシ、５－メチルヘプチルオキシカルボニル、２－メチルブチリルオキシ、３－メチルバレリルオキシ、４－メチルヘキサノイルオキシ、２－クロロプロピオニルオキシ、２－クロロ－３－メチルバレリルオキシ、２－メチル－３－オクサペンチルおよび２－メチル－オクサヘキシルである。

【００３６】

２環式、３環式および４環式のメソーゲン性の基が好ましい。さらにピペリジン－１，４－ジイル基あるいはナフタレン－２，６－ジイル基を１個より多く含まない基が特に好ましい。

【００３７】

複素環基を含有する式Ｉ’およびＩＩ’のメソーゲン性の基の内で、ピリジン－２，５－ジイル、ピリダジン－２，５－ジイル、ピリミジン－２，５－ジイルあるいはピペリジン－１，４－ジイル基を含有するものが特に好ましい。

【００３８】

式Ｉ’、Ｉ’２、ＩＩ’１およびＩＩ’２の特に好ましいメソーゲン性の基の小さな基を以下に示す。簡単のためにＣｙｃは１，４－シクロヘキシレン、Ｄｉｏはジオキサン－２、５－ジイル基を示し、Ｃｙはさらに１あるいは２個の隣接したCH_2が－Ｏ－で置換されていてもよい１，４－シクロヘキシレン基を示し、Ｐｈｅは１以上のＣＨ基がＮで置換されていてもよい１，４－フェニレン基を示し、ＰｈｅＸはＦ，Ｃｌおよび／またはCH_3で一置換あるいは二置換されている１，４－フェニレン基を示し、Ｐｉｐはピペリジン－１、４－ジイル基を示し、Ｎａｐはナフタレン－２，６－ジイル基を示す。

【００３９】

従属式Ｉ’１の特に好ましいメソーゲン性の基は従属式Ｉ’１－１ないしＩ’１－８の基である。

【００４０】

【化２８】

R2-Cyc-Z1-Cyc-	I' 1-1
R2-Phe-Z1-Phe-	I' 1-2
R2-Phe-Z1-PheX-	I' 1-3
R2-Phe-Z1-Cyc-	I' 1-4
R2-Cyc-Z1-Phe-	I' 1-5
R2-Cyc-Z1-PheX-	I' 1-6
R2-Cyc-Z1-PheX-	I' 1-7
R2-PheX-Z1-Phe-	I' 1-8

従属式Ｉ’１－１ないしＩ’１－８の化合物では、R^2 は特にアルキルまたはアルケニル、さらにアルコキシあるいはアルカノイルオキシが好ましく、それぞれの場合に１３個迄の炭素原子を有してる。さらに、これらの化合物の中でZ^2 は特にエステル基（－ＣＯ－Ｏ－あるいは－Ｏ－ＣＯ－）、－CH_2 CH_2 －あるいは単結合が特に好ましい。

【００４１】

従属式Ｉ’２の特に好ましいメソーゲン性の基は従属式Ｉ’２－１ないしＩ’２－１５の基である。

【００４２】

【化２９】

R2-Phe-Z2-Phe-Z2-Phe-	I' 2-1
R2-PheX-Z2-Phe-Z2-Phe-	I' 2-2
R2-Phe-Z2-Phe-Z2-PheX-	I' 2-3
R2-Cyc-Z2-Cyc-Z2-Cyc-	I' 2-4
R2-Cyc-Z2-Phe-Z2-Phe-	I' 2-5
R2-Cyc-Z2-Cyc-Z2-Phe-	I' 2-6
R2-Cyc-Z2-Cyc-Z2-Dio-	I' 2-7
R2-Cyc-Z2-Phe-Z2-PheX-	I' 2-8
R2-Cyc-Z2-Cyc-Z2-PheX-	I' 2-9
R2-Nap-Z2-Cyc-Z2-Phe-	I' 2-10
R2-Cy-Z2-Phe-Z2-Phe-	I' 2-11
R2-Nap-Z2-Cyc-Z2-Cyc-	I' 2-12
R2-Phe-Z2-Cyc-Z2-Cyc-	I' 2-13
R2-Cyc-Z2-Phe-Z2-Cyc-	I' 2-14
R2-Cyc-Z2-PheX-Z2-Cyc-	I' 2-15

１あるいは２個のCH_2 基がＮで置換されていている１，４－フェニレン基を含有する従属式Ｉ’２－１ないしＩ’２－１６の基の内でピリジン－２，５－ジイルあるいはピリミジン－２，５－ジイル基を含有する化合物が特に好ましい。

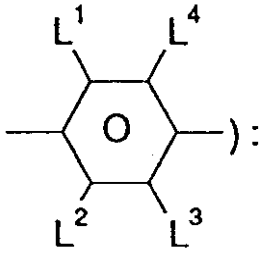
【００４３】

従属式ＩＩ’１の特に好ましいメソーゲン性の基は従属式ＩＩ’１－１ないしＩＩ’１－

６の基（ＰｈｅＬは下記の基を示す）である。

【００４４】

【化３０】



【００４５】

【化３１】

Y¹-Q-PheL-Z⁴-Phe-	II' 1-1
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Cyc-	II' 1-2
Y¹-Q-PheL-Z⁴-PheX-	II' 1-3
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Dio-	II' 1-4
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Pip-	II' 1-5
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Nap-	II' 1-6

従属式ＩＩ’２の特に好ましいメソーゲン性の基は従属式ＩＩ’２－１ないしＩＩ’２－９の基である。

【００４６】

【化３２】

Y¹-Q-PheL-Z⁴-Phe-Z³-Phe-	II' 2-1
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Phe-Z³-Cyc-	II' 2-2
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Cyc-Z³-Cyc-	II' 2-3
Y¹-Q-PheL-Z⁴-PheX-Z³-Phe-	II' 2-4
Y¹-Q-PheL-Z⁴-PheX-Z³-Cyc-	II' 2-5
Y¹-Q-PheL-Z⁴-PheX-Z³-PheX-	II' 2-6
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Phe-Z³-PheX-	II' 2-7
Y¹-Q-PheL-Z⁴-Phe-Z³-Nap-	II' 2-8
Y¹-Q-PheL-Z⁴-PheX-Z³-Nap-	II' 2-9

従属式ＩＩ’２－１ないしＩＩ’２－９の化合物では、２個の基Z^4およびZ^3の内の好くなくとも１個が極めて好ましくは単結合あるいはCH_2 CH_2であり、他は好ましくはここでも単結合あるいは－ＣＯ－Ｏ－あるいは－Ｏ－ＣＯ－である。

【００４７】

液晶性の側鎖ポリマーをそれ自身公知の、かつ文献記載の方法（例えばオーシャン（Ｏｃｉａｎ）著、重合の原理（Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ），マグロウ－ヒル（ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ），ニューヨーク）のような標準的な著作中に）で、より詳細には公知の、かつその反応に妥当な反応条件下で合成することができ

る。それ自身公知である変法を使用することも出来るが、ただしここでは詳細には記載しない。

【００４８】

十分高いガラス転移温度を持っている液晶コポリマーを得ることは当業者にとっては日常的な業務であり、かつ特に液晶コポリマーが式ＩおよびＩＩによる側鎖ポリマーおよび／またはオリゴマーを主成分としている場合には、インベンティブステップを必要としない。

【００４９】

挿入基の長さを例えばC_2－C_6のように、特にC_2－C_4のようにやや短く選択し、および／または例えばポリメタクリレートあるいはポリ－α－ハロアクリレートのような硬いポリマー骨格を使用するならば、液晶性のコポリマーあるいはオリゴマーのガラス転移温度を上昇することができることは当業者間にでは公知である。液晶ポリマー成分のガラス転移温度は高いT_Gを有する液晶ポリマーを主成分とする混合物に添加することによって上昇することも可能である。

【００５０】

コポリマーは好ましくはネマチック、コレステリック、あるいはスメクチック相を示す。加工中の十分な温度範囲を持つためには、その透明点は好ましくはガラス転移温度よりやや高く、とくに５－２５℃高い。この加工の温度範囲外では混合物は液晶性であること、あるいは液晶性ではないこともありうる。

【００５１】

反応性のある液晶性の成分が得られた混合物中に液晶性の相を誘導することをしばしば観測しているので、液晶コポリマー成分の１種が、特に加工温度範囲内で１以上の液晶状態を示すならば、通常は十分である。両方の液晶コポリマー成分が１種以上の液晶性の状態を示す混合物が特に好ましく、他方これらの成分何れもが液晶性でない混合物は余り好ましくない。

【００５２】

コポリマーを溶液中で作製する場合には、適当な溶媒、例えばトルエン中に溶解し、基体にコーティング（ただし配向層なしである）して使用することが可能であった。溶媒の蒸発およびその後のコポリマーの等方性相にまで加熱後に、その後に徐冷を行なって、散乱性の組織を作製する。このことを行なうために、コポリマーは理想的には室温以上にあるべきＴｇより１０℃高い透明点を持っていなければならない。適当な染料をコポリマーフィルム中に混入するならば、フィルムは局所的にレーザービームを使用して等方性液体（書き込み済み）にまで加熱可能である。急冷後に、その書き込み済みの領域は透明のままであり、その透明状態をＴｇにまで冷却することによって凍結可能である。そのような装置は永久保存などを示している。

【００５３】

得られたコポリマーは特に永久データ保存には有用である。口頭情報、記号、図式等は微小に焦点を絞ったレーザービームであるいは他の熱源でガラス転移温度あるいは透明点以上の温度に複合材の希望した場所を加熱することによって、その複合素材を透明にして、書き込むことが可能である。透明状態は複合材を複合材のガラス転移温度以下に急冷することによって維持することが可能であり、かつ情報は透明な文字、記号などの形態で散乱状のバックグラウンド上に描くことが可能である。

【００５４】

加熱は熱エネルギーの消散を避けるために速やかに行なうべきであり、従ってレーザーエネルギーによる加熱が通常は特に好ましい。本発明による複合材は時には厳密な透明点を示さないが、例えば１０－２０℃間の温度範囲内で徐々に透明になり、マキシマム温度は高い透明性及び従って高いコントラストが得られるという方法で調節することが好ましい。

【００５５】

その後にその素材を散乱状態の復帰を回避するためにガラス転移温度以下に高い冷却速度

で冷却する。冷却速度は好ましくは２０Ｋ／分より小さくなく、特に４０Ｋ／分より大きいことが好ましい。これらの値はしかしながらもっぱら例示を目的とし、決して限定的に考えるべきではない。

【００５６】

コポリマーは好ましくは例えばカードインデックス中のマスターフィッシュとして、永久使用のオーバーヘッドプロジェクター用のシート等として使用することが好ましく、従って極めて大きな経済的重要性を持っている。

【００５７】

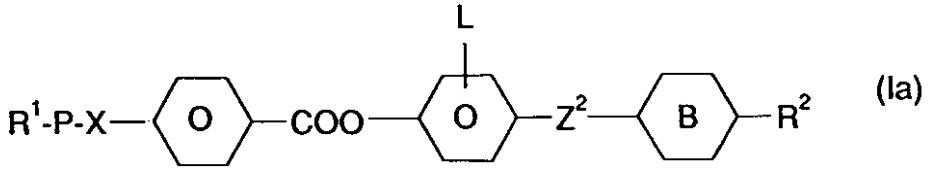
重合可能な反応性のある成分ＡおよびＢの一部は公知であり、一部は新規であり、従って本発明は特に式ＩあるいはＩＩ、しかもそのなかでＸが－Ｃ≡Ｃ－である新規な重合可能な、反応性のある液晶化合物に関する。

【００５８】

さらに本発明は式（Ｉａ）の重合可能な、反応性のある化合物に関する。

【００５９】

【化３３】



［式中

R^1、R^2、Ｐ、

【００６０】

【化３４】

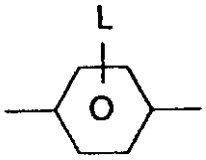


およびＸは上述の意味を有し、

Z^2 は－CH_2 CH_2 －あるいは単結合であり、好ましくは－CH_2 CH_2 －であり、

【００６１】

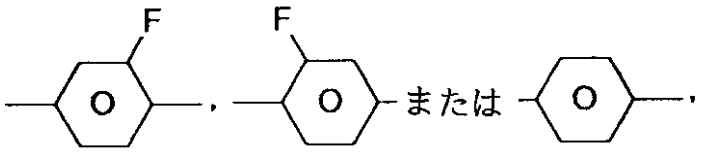
【化３５】



は

【００６２】

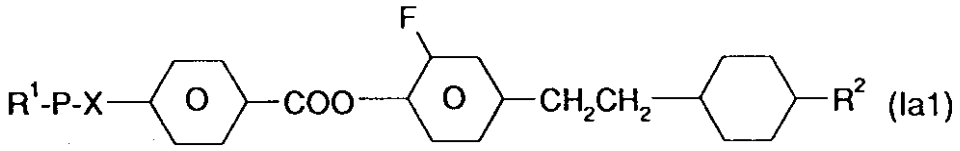
【化３６】



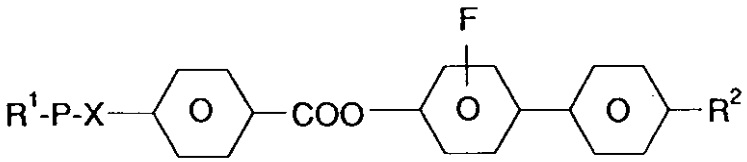
を示し、

特に式（Ｉａ１）および（Ｉａ２）の化合物

【００６３】
【化３７】

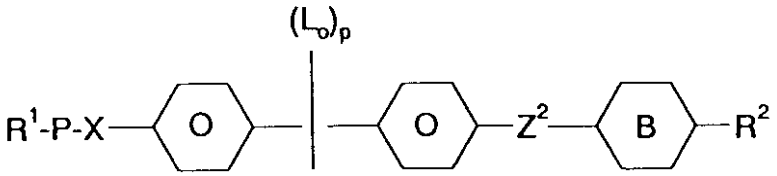


(Ia1)



(Ia2)

および式（Ｉｂ）の化合物
【００６４】
【化３８】

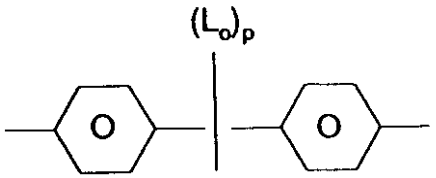


(Ib)

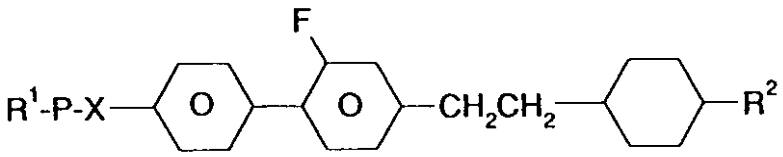
であり、
［式中Ｒ^{1} 、Ｒ^{2} 、Ｐ、
【００６５】
【化３９】



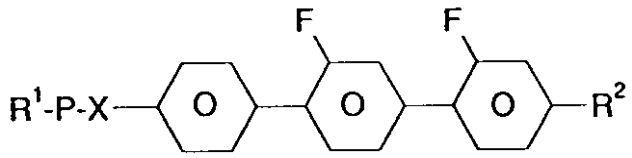
およびＸは上述の意味を有し、
Ｚ^{2} は－ＣＨ$_{2}$ ＣＨ$_{2}$ －あるいは単結合であり、
Ｌ$_{0}$ が塩素である場合には、Ｚ^{2} は－Ｏ－ＣＯ－をも示し、
【００６６】
【化４０】



は場合によっては弗素あるいは塩素で置換されている４，４’－ビフェニルジイル基を示しており、
ｐは０あるいは１から４までの整数であり、
特に式（Ｉｂ１）および（Ｉｂ２）の化合物である。
【００６７】
【化４１】

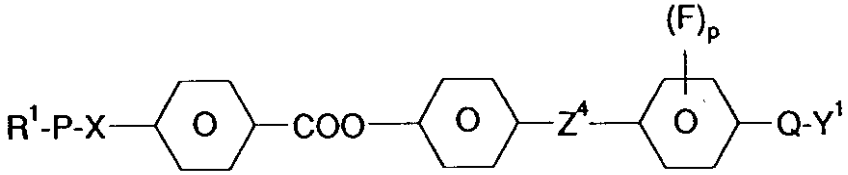


(Ib1)

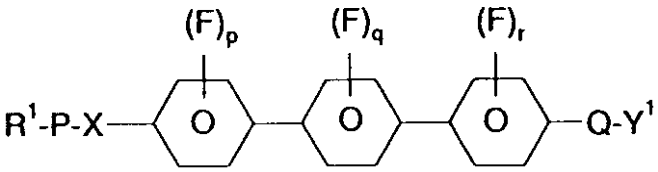


(Ib2)

本発明の好ましい実施態様：
ａ）　R^2 がアキラルである重合可能な反応性のある液晶化合物、
ｂ）　式ＩＩの重合可能な反応性のある液晶化合物、
［式中Ｑ－Y^1 はＦ、Ｃｌ、－ＯＣF_3 、－ＯＣF_2 Ｈ、－ＣF_3 あるいはＯC_2 F_5 であり、特にＦあるいはＣｌであり］、
ｃ）　式ＩＩａあるいはＩＩｂの重合可能な反応性のある液晶化合物、
【００６８】
【化４２】



IIa



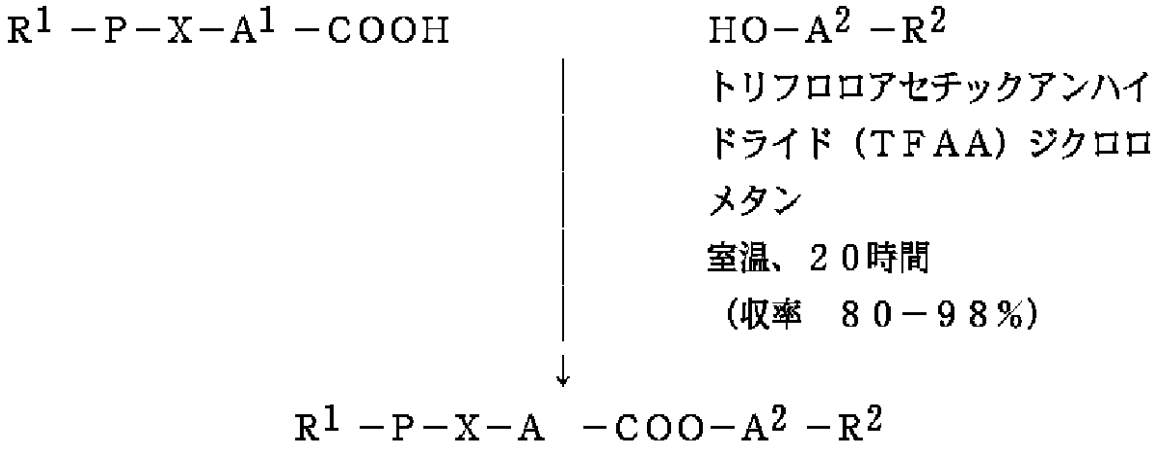
IIb

［式中R^1 、Ｐ、Ｘ，Ｑ，Y^1 およびｐは上述の意味を有し、
Z^4 は－CH_2 CH_2 －あるいは単結合であり、ｑおよびｒはそれぞれ独立であって、０あるいは１ないし４までの整数である］
ｄ）　式Ｉの重合可能な反応性のある液晶化合物、
［式中Ｘは－Ｃ≡Ｃ－であり］、
或は式ＩａおよびＩｂ，式ＩＩの重合可能な反応性のある液晶化合物であり、
［式中Ｑ－Y^1 はＦ、Ｃｌ、－ＯＣF_3 、－ＯＣF_2 Ｈ、－ＣF_3 あるいはＯC_2 F_5 である］、
式ＩＩｂの重合可能な反応性のある液晶化合物であり、
［式中R^1 はCH_2 ＝ＣＷ－ＣＯＯ－であって、Ｗは Ｈ、塩素あるいはCH_3 である］。
【００６９】
本発明のその他の実施態様は本発明の重合可能な反応性のある液晶化合物の少なくとも１種の重合によって得られる液晶性のポリマーである。
【００７０】
本発明のその他の実施態様は少なくとも１種の光開始剤の存在下に式Ｉあるいは式ＩＩの重合可能な反応性のある液晶化合物の光重合によって得られる液晶性のポリマーであって、上記の反応性のある液晶化合物の少なくとも１種は液晶性の相、好ましくはそのネマチック相中に配向している。

【００７１】
可塑材、特にジアルキルフタレートあるいはキーラルドーピング剤、特にキーラルシアノビフェニルあるいはフェニルベンゾエート、メントールあるいは乳酸誘導体の存在下に、重合によって得られる液晶性の（コ）ポリマーが好ましい。
【００７２】
本発明は本発明による液晶性の（コ）ポリマーを一体型光学機械、オプトーエレクトロニックス、および／または情報保存の分野で使用することに関する。
【００７３】
これらの反応性のある液晶（ＲＬＣ）を２種の主な使用目的に使用することができる。
１）溶液中で側鎖液晶性のポリマー（ＳＣＬＣＰ）へ転換すること、
２）液晶性の相内で配向している場合に、その場での状態でＲＬＣの光重合、
ＳＣＬＣＰへの転換
ＲＬＣを適当な溶媒に溶解し、重合を開始する。この重合は反応性のある基の特質によって応じて種々の開始剤によって行なう。
【００７４】
例えば、反応性のある基がアクリレートである場合には、熱的に開始したラジカル重合をポリマーを得るために使用してもよい。
【００７５】
参考文献　Ｃ．Ｂ．マクアードル（ＭｃＡｒｄｌｅ）、側鎖液晶性のポリマー１９８９年　ブラッキーアンドサン（Ｂｌａｃｋｉｅ＆Ｓｏｎ）株式会社、ＩＳＢＮ（国際システマチックブックナンバー）０－２１６－９２５０３－７
その場での光重合
この例では、モノマーをそのＬＣ相にまで加熱し、基体上に配向させ、その後に配向したＬＣ相中に静置して光重合させる。この結果異方性のポリマーフィルムが生ずる。

ＲＭ　　紫外線
＋　　――――→　ポリマーフィルム
光開始剤

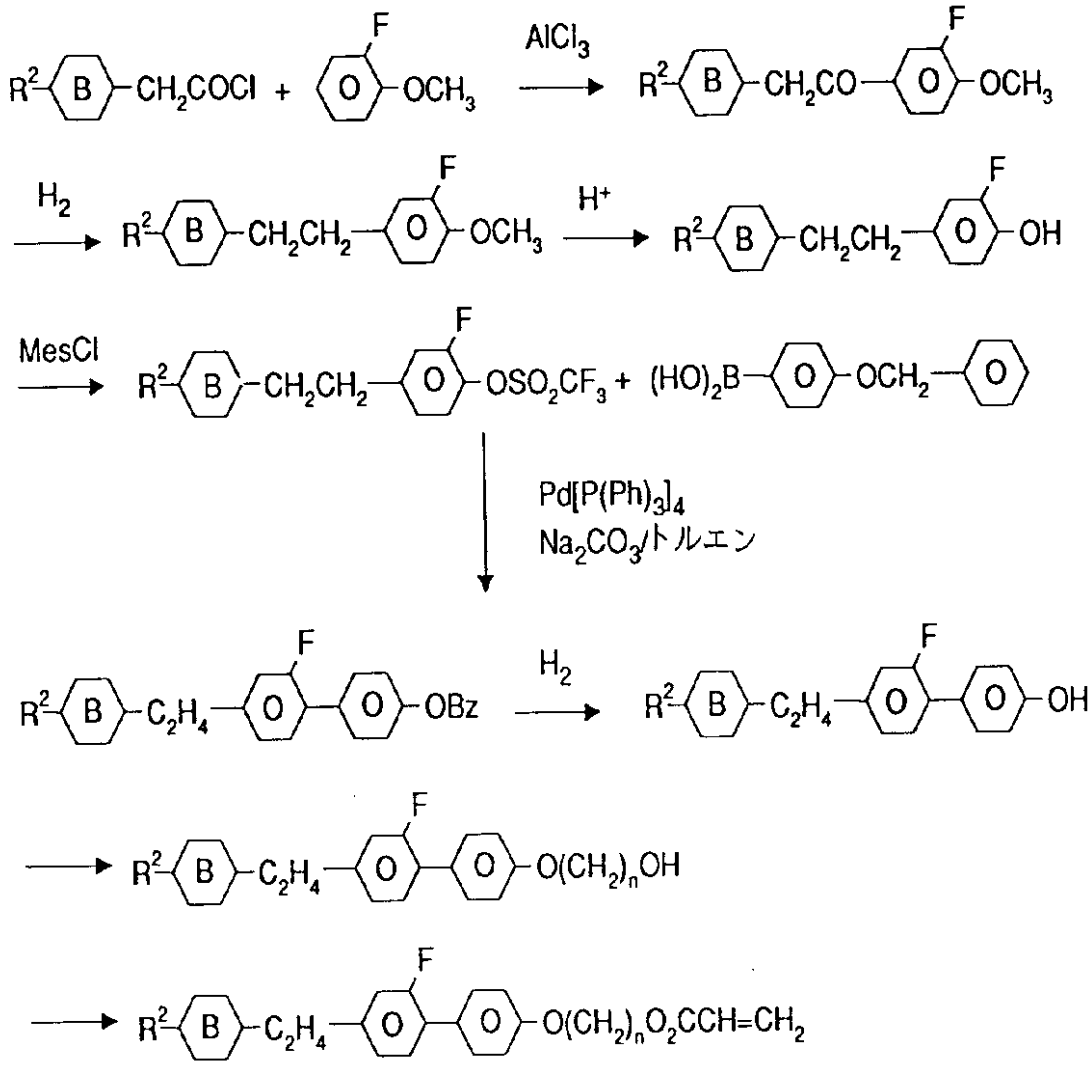
Ｄ．Ｊ．ブリョア（Ｂｒｏｅｒ）、配向した液晶性のアクレートのその場での光重合（１９９０）
Ｄ．Ｊ．ブリョア、応用マクロモレキュラーレ　ヒェミー（Ｄｉｅ　Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ　Ｍａｋｒｏｍｏｌｅｋｕｌａｒｅ　Ｃｈｅｍｉｅ）（１９９０）１８３　４５
これらの配向したポリマーを種々の受動光学成分および能動光学成分に使用してもよい（ＥＰ　０　３９７　２６３）、（ＥＰ　０　４２８　２１３）、（ＥＰ　０　４５１　９０５）。
【００７６】
本発明の反応性のある化合物は次の反応様式によって合成することが可能である。
様式１



様式２

【００７７】

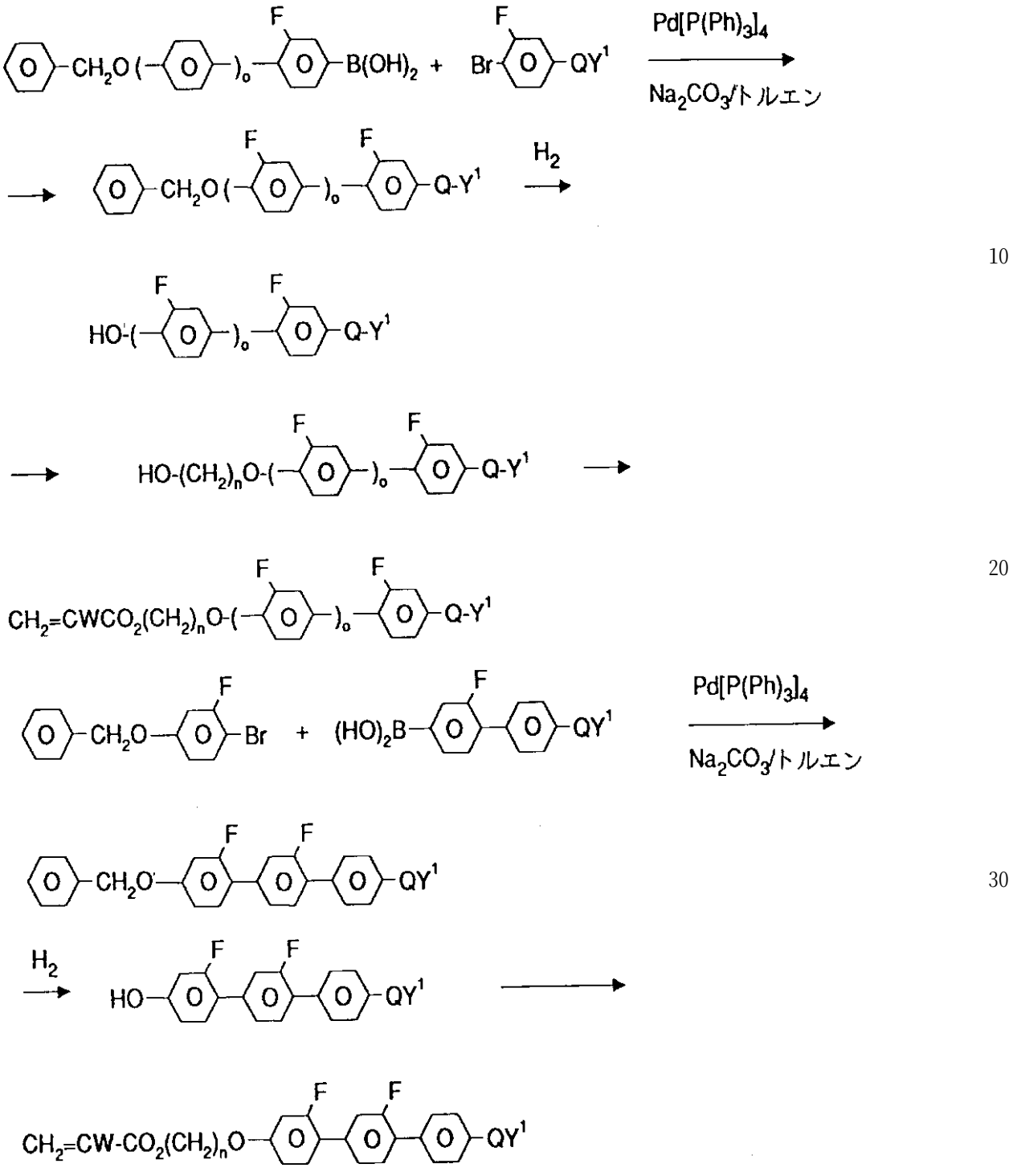
【化４３】



様式３

【００７８】

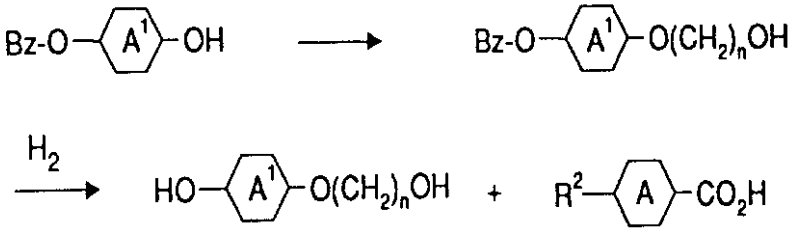
【化４４】

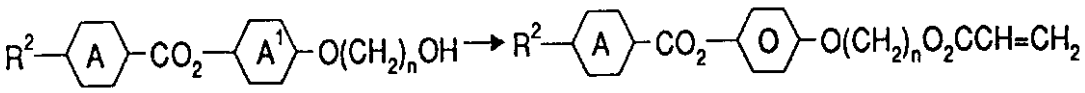


様式４

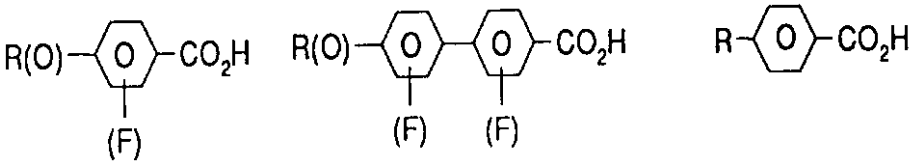
【００７９】

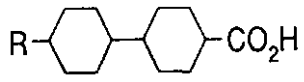
【化４５】

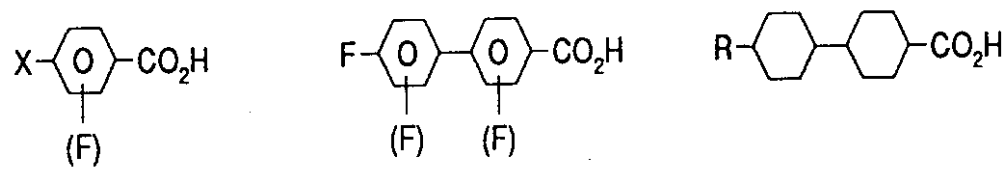




R²-A-CO₂H は 以下の７種の化合物であることもできる。



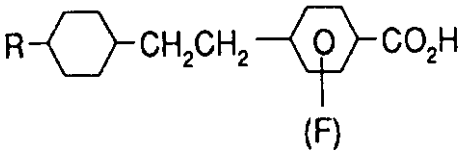
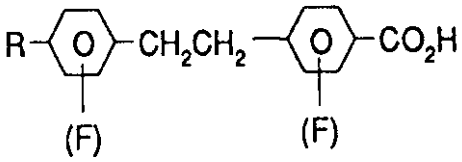
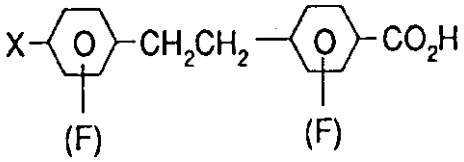
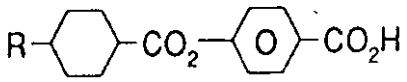
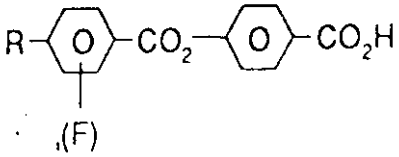
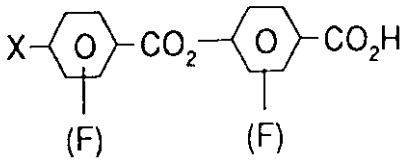
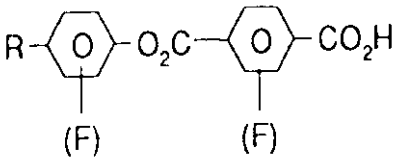
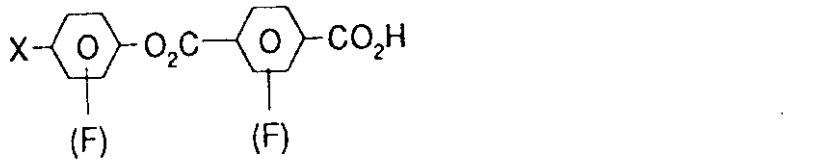


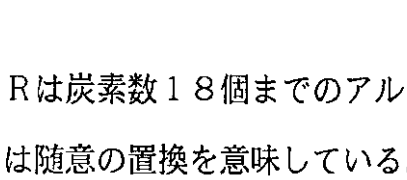


[Ｘ＝ハロゲン、ＣＮなど]

【００８０】

【化４６】

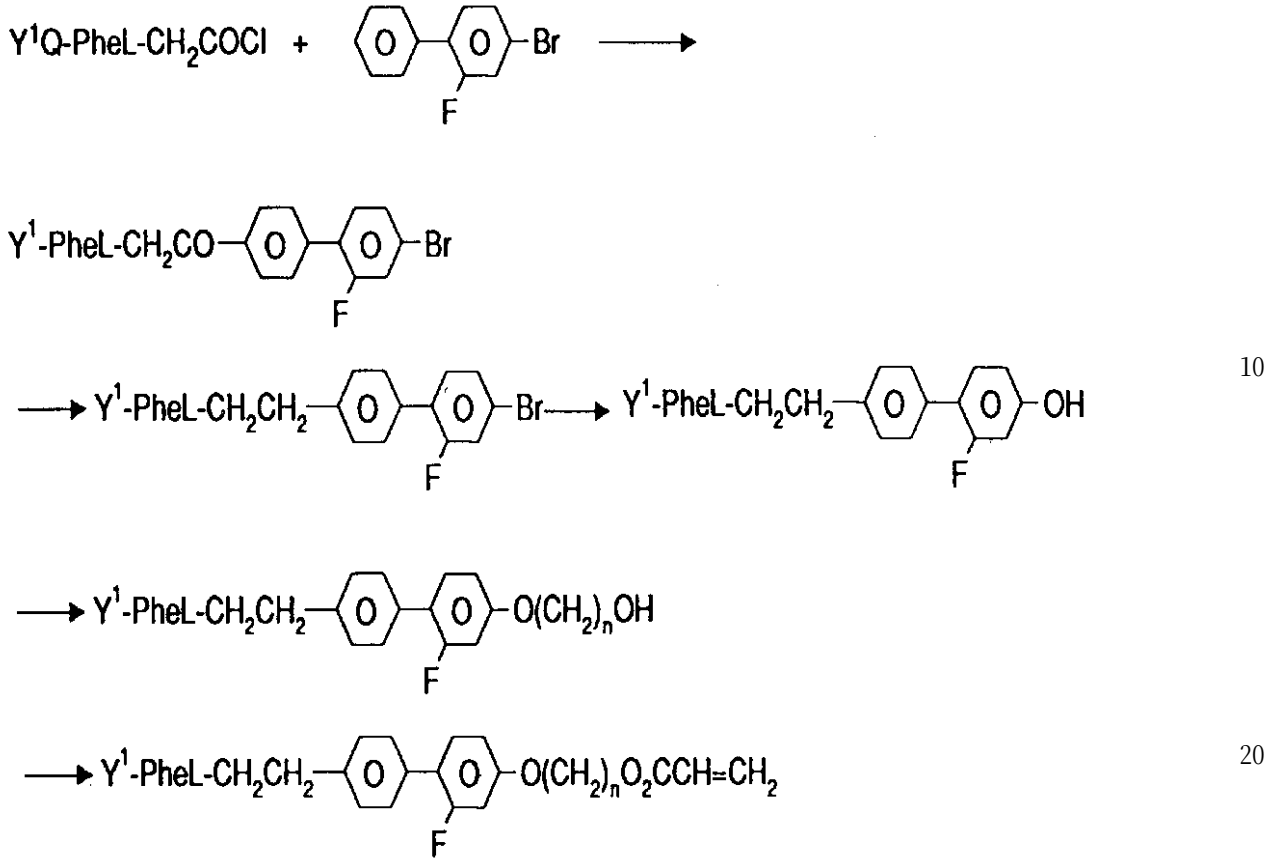


Rは炭素数１８個までのアルキル基であり、Ｂｚはベンジルであり、（Ｆ）は随意の置換を意味している。

様式５

【００８１】

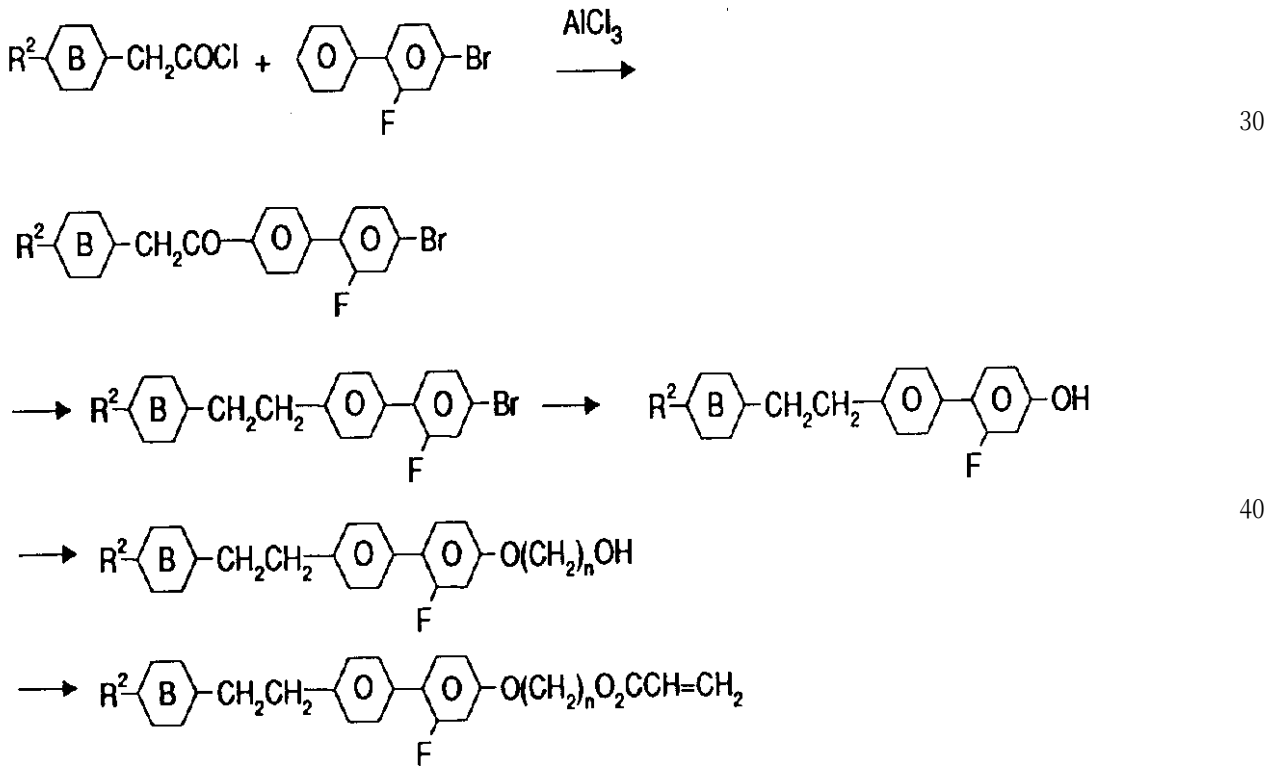
【化４７】



様式６

【００８２】

【化４８】



以下の実施例は例示を意図するものであって、制限をするものではない。

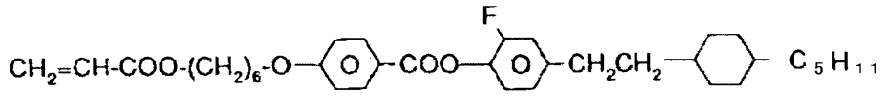
【００８３】

【実施例】

下記の化合物の合成

【００８４】

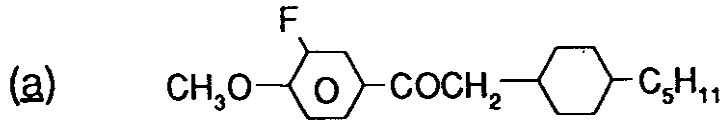
【化４９】



式（ａ）の化合物の合成

【００８５】

【化５０】

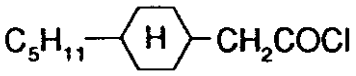


使用量

出発物質（Ａ）（分子量２３０．５）　　７００ｇ＝３．０３６８モル

【００８６】

【化５１】

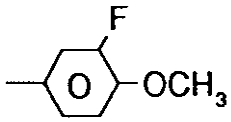


（Ａ）

出発物質（Ｂ）（分子量１２６　）　　３７４ｇ＝２．９６１モル

【００８７】

【化５２】



（Ｂ）

出発物質（Ｃ）　$AlCl_3$（分子量１３３．５）２６ｇ＝３．１８８モル

ＤＣＭ　　３．５ｌ

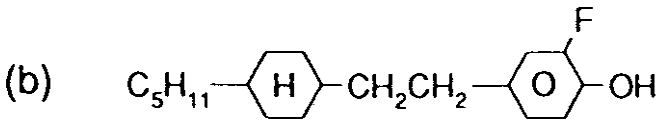
$AlCl_3$、オルトフロロアミドおよびＤＣＭ（２ｌ）を攪拌機、滴下ロート、温度計付きであってスクラバーに排気できる１０ｌフラスコに注いだ。この混合物をその後に１０℃に冷却し、１５℃以下の温度に維持しながらＤＣＭ（１－５ｌ）に溶解している酸塩化物を添加した。添加後に、その混合物を攪拌しながら一夜室温に戻した。ＴＬＣでチェックし、少量のアネソールが残存しているが、特に問題ではなかった。反応混合物を氷１－５ｋｇに注ぎ出し、その氷を融解させた。水分を除去し、ＤＣＭ（５００ｍｌで３回）で抽出した。有機分を合体させ、水で中性になるまで洗浄し、その後に硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、乾燥蒸発させた。その後に未精製の高温の液体をＭＳ（２ｌ）で希釈し、その混合物を加熱し、高温濾過し、結晶化する。収量は６５５ｇである。

【００８８】

式（ｂ）の化合物の合成

【００８９】

【化５３】



式（ａ）の化合物　　６５０ｇ＝２．０３モル
水酸化カリウム　　１６２．５ｇ＝１／４ｗｔｓ
ヒドラジン水化物　　７１５ｍｌｓ＝１．１ｖ
Ｄｉｇｏｌ　　３．７５７１＝５．５ｖ

マントルヒーター上の、空気攪拌とリフラックスコンデンサー付きの２０ｌのフランジトップフラスコに出発物質を注いだ。その後に混合物を～１３８℃に加熱し、２時間リフラックスした。その後に別の冷却器を付けて、混合物を１９０℃に加熱し、蒸留物を集めた。冷却器を再び元に戻し、混合物を攪拌しさらに２０時間リフラックした。試料をそれから取り出し、ＡＣで検査した。反応は完了していた。混合物を氷（２ｋｇ）に注ぎ出し、酸性にし、ＤＣＭ（１ｌで３回）で抽出した。有機物を合体させ、水で中性になるまで洗浄した。乾燥、濾過し、乾燥するまで蒸発させた。

【００９０】

ガスクロマトグラフィーによる分析では、出発物質を還元しただけではなく、完全にメチル化されていた。

【００９１】

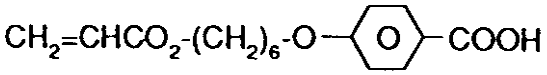
未精製品の収量＝６４０ｇ（ガスクロマトグラフィーによる１４％）
蒸留後の収量　＝３６０ｇ

（ｃ）

下記の化合物（ｃ）

【００９２】

【化５４】



を使用した。

使用量

７１ｇ	（ｃ）	（Ｃ．Ｊ．ブリョア等、マクロモレクラーレ　ヒェミー（１９８９）１９０　２２５５）
０．１ｍｌ	ジメチルフォルマミド（ＤＭＦ）	
４０ｍｌ	ジエチルエーテル	
２．７ｍｌ	$SOCl_2$	
４０ｍｌ	水	
２０ｍｌ	食塩水	
０．０２２モル	フェノール（ｂ）	
４０ｍｌ	ＤＣＭ	
４．６ｍｌ	トリエチルアミン	

ヒドロキシヘキソキシベンゾイックアシッド（メタクリレートエステル）７１ｇ、ジメチルフォルマミド０．１ｍｌおよびジエチルエーテル４０ｍｌの混合物に窒素気流を泡立たせながら、２０分かけて$SOCl_2$ ２７ｍｌを添加した。$SOCl_2$ 添加後にも混合物が透明になるまで１時間攪拌を継続した。その後に混合物を分液ロート中で水４０ｍｌに注ぎ出す。分離後に、エーテル層を食塩水２０ｍｌで抽出し、$MgSO_4$ で乾燥した。エー

テルをその後にロータリーエバポレーターを使用して９０℃で蒸発させた。アシルクロライドの収量は８．１７ｇであった。

【００９３】

８．１７ｇのアシルクロライドに上記フェノール（ｂ）５．８２ｇ、ＤＣＭ４０ｍｌおよびトリエチルアミン４６ｍｌを添加し、当初は低温浴を使用して３日間混合させた。

【００９４】

反応物を水２０ｍｌに塩化水素１ｍｌを溶解した液に注ぎ出した。水性層をＤＣＭで抽出した。その後にそのＤＣＭ層を合体させて水で洗浄し、無水の硫酸ナトリウムで乾燥した。

【００９５】

酸生成品はその後にシリカカラム（６０．７ｇ）のカラムクロマトグラフォーに掛け、ペトロールにエチルアセテート５％を溶解した溶液で溶離した。反応生成物を先ず２倍量のシリカに予備吸収させた。

結果　　収量　＝　１０．６０ｇ（８１．０％）

純度　＝　９５．５８％（ＨＰＬＣによる）

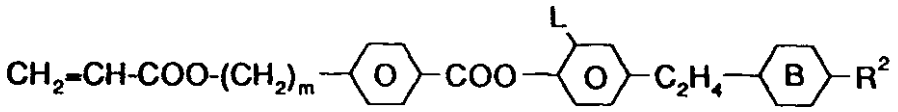
生成品をその後に４倍量のエタノール溶液から再結晶し、収量は９．１９ｇであり、純度は９９．７％（ＨＰＬＣによる）であり、真空炉中で一夜乾燥した。生成品はＫ５１．１Ｎ１２５．８Ｉであった。

【００９６】

同様にして、以下の化合物が得られた。

【００９７】

【化５５】



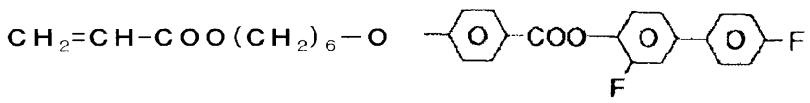
m	L	B	R^2		
4	F	Cy	C_5H_{11}		
6	F	Cy	C_3H_7	K	54.9 N 124.5 I
4	F	Cy	C_3H_7		
6	H	Cy	C_3H_7	K	47.0
4	H	Cy	C_3H_7	K	54.9 N 124.5 I
6	H	Cy	Cl	K	85.8 S_A 104.6 N 119.8
4	H	Cy	Cl		
6	H	Cy	C_3H_7	K	96.3 N 106.5 I
4	H	Cy	C_3H_7		

実施例２

下記の化合物の合成

【００９８】

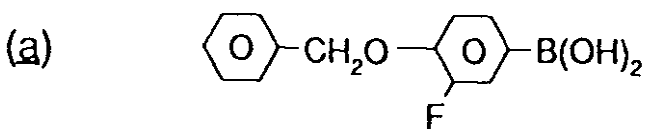
【化５６】



式（ａ）の化合物の合成

【００９９】

【化５７】



ｎ－ブチルリチウムをヘキサン３．３０ｍｌに溶解した溶液を３－フロロ－４－ベンジル－ブロモベンゼン９．０ｇをＴＨＦ７０ｍｌに溶解した溶液に攪拌しながら滴下した。この攪拌中の溶液をこの条件で２．５時間継続し、その後に乾燥ＴＨＦ５０ｍｌにトリイソプロピルボレート１１．２８ｇを溶解した冷却した溶液をこの溶液に添加した。

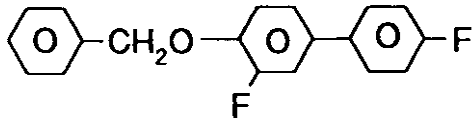
【０１００】

通常の加工処理作業の後に、真空中で溶媒を除去し、生成物２ａが得られた。式（ｂ）の化合物の合成

【０１０１】

【化５８】

(b)



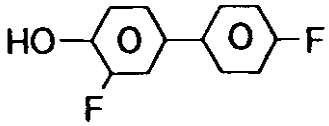
化合物２ａをエタノールに溶解した溶液をパラフロロブロモベンゼンとテトラトロス（ｔｅｔｒａｔｒｏｓ）（トリフェニル（フォスフィン））パラジウム（Ｏ）をベンゼンに加え、さらに炭酸ナトリウムを加えた混合物に攪拌しながら室温で添加した。この攪拌中の混合物をリフラックス（９０－９５℃）しながら加熱した。通常の加工処理作業の後に溶媒を真空中で除去し、残留物をさらに精製することなく次のステップに使用した。

式（ｃ）の化合物の合成

【０１０２】

【化５９】

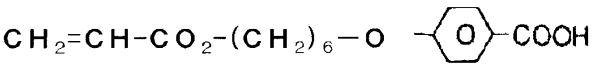
(c)



パラジウム－炭５％触媒４．０ｇをトルエンにベンジルエーテル２ｂを溶解した溶液に添加した。大気圧で４時間かかって攪拌している混合物を水素添加し、混合物を濾過した。通常の加工処理の後に、溶媒を除去し、化合物２ｃを得た。式（ｄ）の化合物の合成

【０１０３】

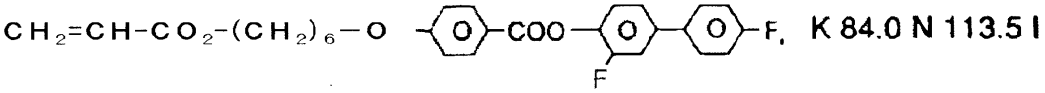
【化６０】



この化合物のエステル化を実施例１ｃと同様に行なって、

【０１０４】

【化６１】



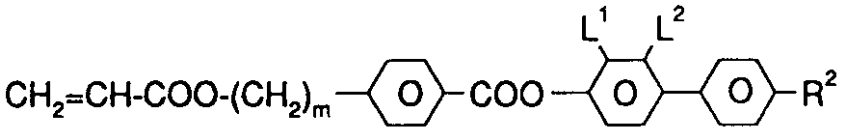
を得た。

【０１０５】

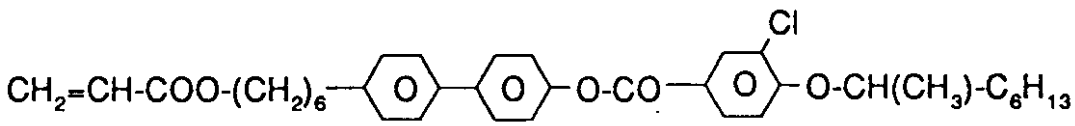
同様に下記の反応性のある化合物が得られた。

【０１０６】

【化６２】



m	L^1	L^2	R^2	
4	F	H	F	
6	H	F	F	K 86.8 N 110.8 I
4	H	F	F	
6	H	F	Cl	K 67.7 SA 90.7 N 131.7 I
4	H	F	Cl	
6	H	F	C_3H_7	K74.2 S_A 82.7 N 128.2 I
4	H	F	C_3H_7	
6	H	F	C_5H_{11}	
4	H	F	C_5H_{11}	



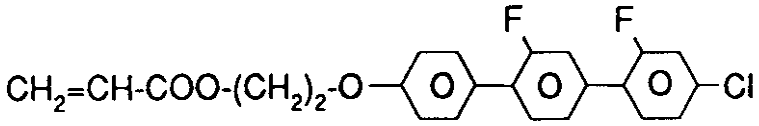
K 41.7 S_c 69.4 S_A 76.7 N 77.2 I

実施例３

下記の式の化合物の合成

【０１０７】

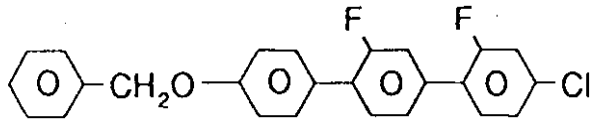
【化６３】



式３ａの化合物の合成

【０１０８】

【化６４】



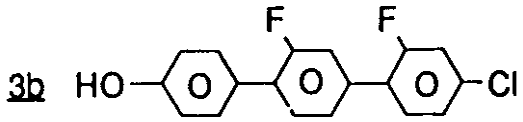
４’－ベンジル－２－フロロビフェニル－４－イルボロニックアシッドを４’－ベンジル－２－フロロ－４－ブロモビフェニルから実施例２ａに類似して得られ、実施例２ｂに記載したように４－クロロ－２－フロロブロモベンゼンと反応させる。

【０１０９】

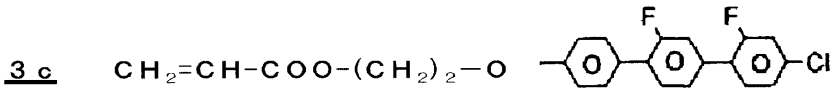
式３ｂの化合物の合成

【０１１０】

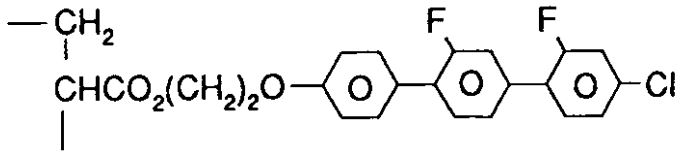
【化６５】



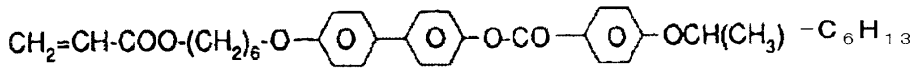
３ａを実施例２ｃに記載した方法に類似して水素添加をおこなった。
式３ｃの化合物の合成
【０１１１】
【化６６】



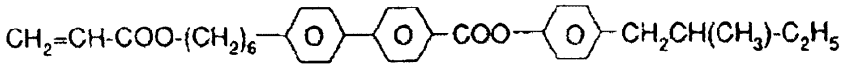
３ｂをピリジンの存在下にオキシレンと反応させ、トリフロロアセチックアンハイドライドおよびジクロロメタンの存在下に２０時間かかって室温でアクリル酸とエステル化させる。
得られた生成物は$K_1$７３$K_2$８３Ｉを示した。
【０１１２】
重合後に、下記の式の側鎖のポリマー
【０１１３】
【化６７】



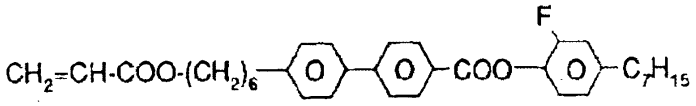
が下記の中間相　Ｔｇ５３．８Ｎ１８１Ｉを示した。
実施例４
下記の化合物が対応するフェノールを対応するベンゾイックアシッドでエステル化することによって実施例２と同様に得られた。
【０１１４】
【化６８】



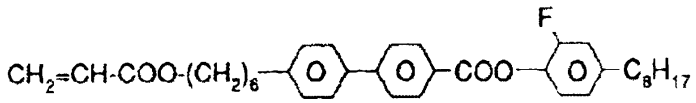
K 74.4 S_c 89.1 N 100.6 I



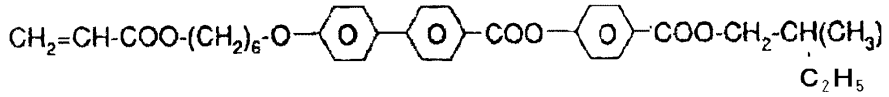
K 38.5 I



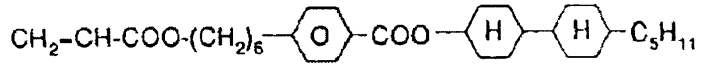
K 75.5 (S 65.4) N 170.2 I



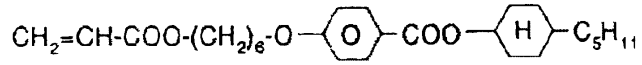
K 83.3 (S_c 84.6) N 158 I



K 53.5 S_c 84.5 S_A 133.4 N 140 I



K 77 S 131 N 162 I



K 62.4 (N 32) I

フロントページの続き

(74)代理人 100088328
弁理士 金田 暢之
(74)代理人 100106297
弁理士 伊藤 克博
(74)代理人 100106138
弁理士 石橋 政幸
(72)発明者 オーウェイン リーア パーリ
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
(72)発明者 イアン ボニー
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
(72)発明者 イアン ビクター イー. ハスル
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
(72)発明者 マーク ジョン ゴールディング
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
(72)発明者 シモン グリーンフィールド
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
(72)発明者 エマ ジェーン ブラウン
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０
(72)発明者 デイビッド コーテス
ドイツ連邦共和国 ６４２９３ ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ ２５０

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 英国特許出願公開第２２８０４４５（ＧＢ，Ａ）
特開平０７－０５３９６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－５０４５９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１１０５１５（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－５０８３１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F,C08G
CA(STN)
REGISTRY(STN)