

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5269279号
(P5269279)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 211/46 (2006. 01)

C O 7 D 211/46 C S P

C O 7 D 239/28 (2006. 01)

C O 7 D 239/28

C O 9 K 19/34 (2006. 01)

C O 9 K 19/34

C O 9 K 19/54 (2006. 01)

C O 9 K 19/54

C

G O 2 F 1/13 (2006. 01)

C O 9 K 19/54

Z

請求項の数 11 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-524018 (P2002-524018)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月25日 (2001. 8. 25)
 (65) 公表番号 特表2004-507607 (P2004-507607A)
 (43) 公表日 平成16年3月11日 (2004. 3. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/009832
 (87) 国際公開番号 W02002/018515
 (87) 国際公開日 平成14年3月7日 (2002. 3. 7)
 審査請求日 平成20年8月22日 (2008. 8. 22)
 (31) 優先権主張番号 00118736.8
 (32) 優先日 平成12年8月30日 (2000. 8. 30)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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 ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschräe
 nkter 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. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany

(74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

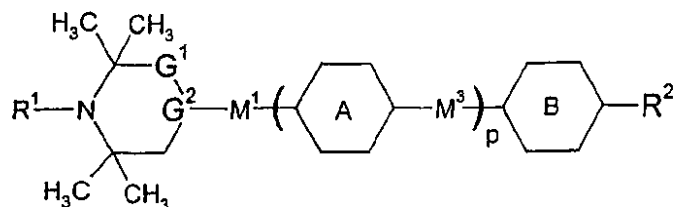
(54) 【発明の名称】 液晶混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I I)

【化 1 7】



(II)

式中、

R¹ は、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであり、

R² は、H、1 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または、2 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルケニル基であり、ここで、いずれの場合においても、1 つの -CH₂- 基は、-O- により置換されていることができ、また、1 つもしくは 2 つ以上の H を F により置換することも可能であり、

M¹ は、-OC(=O)- または単結合であり、M³ は、単結合であり、

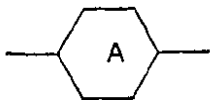
$\text{--G}^1\text{--G}^2\text{--}$ は、 $\text{--CH}_2\text{--CH--}$ または --CH=C-- であり、
 p は、0 または 1 であり、

【化 18】



は、随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 4 - フェニレン、シクロヘキシレン - 1, 4 - ジイル、随意に環あたり 1 つもしくは 2 つの F により置換されている ピフェニル - 4, 4' - ジイル、フェニル部分が随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 1' - シクロヘキシルフェニル - 4, 4' - ジイル、またはフェニル部分が随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 1' - フェニルシクロヘキシル - 4, 4' - ジイル、または 1, 1' - ビシクロヘキシル - 4, 4' - ジイル であり、

【化 19】



は、随意に 1 つまたは 2 つの F により置換されている 1, 4 - フェニレン、またはシクロヘキシレン - 1, 4 - ジイルであり、

ただし、

a) R^2 が H である場合、 p が 1 であり、

b) p が 0 である場合には、 R^2 は、1 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または、2 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニル基であり、

【化 20】



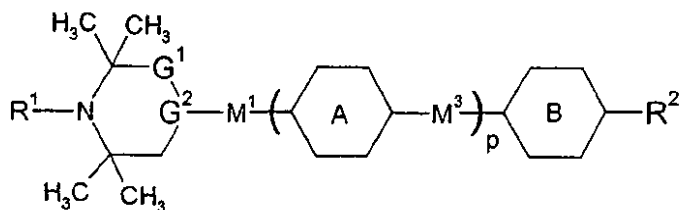
は、シクロヘキシレン - 1, 4 - ジイルであり、

c) $\text{--G}^1\text{--G}^2\text{--}$ が --CH=C-- である場合、 M^1 が単結合である、
 で表される化合物。

【請求項 2】

式 (III)

【化 21】



(III)

式中、

R^1 は、H もしくは 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであり、

R^2 は、H、1 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または、2 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニル基であり、ここで、いずれの場合においても、1 つの $\text{--CH}_2\text{--}$ 基は、 --O-- により置換されていることができ、また、

1つもしくは2つ以上のHをFにより置換することも可能であり、
 M^1 は、 $-OC(=O)-$ または単結合であり、
 M^3 は、単結合であり、
 $-G^1-G^2-$ は、 $-CH_2-CH-$ または $-CH=C-$ であり、
 p は、0または1であり、

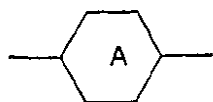
【化22】



10

は、随意に、Nに対してオルトにおいてFにより置換されているピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,4-フェニレン、またはシクロヘキシレン-1,4-ジイル、随意に環あたり1つもしくは2つのFにより置換されているビフェニル-4,4'-ジイル、フェニル部分が随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,1'-シクロヘキシルフェニル-4,4'-ジイル、またはフェニル部分が随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,1'-フェニルシクロヘキシル-4,4'-ジイル、または1,1'-ビスシクロヘキシル-4,4'-ジイルであり、

【化23】



20

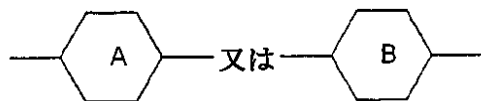
は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,4-フェニレン、シクロヘキシレン-1,4-ジイル、随意に環あたり1つもしくは2つのFにより置換されているビフェニル-4,4'-ジイル、フェニル部分が随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,1'-シクロヘキシルフェニル-4,4'-ジイル、またはフェニル部分が随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,1'-フェニルシクロヘキシル-4,4'-ジイル、または1,1'-ビスシクロヘキシル-4,4'-ジイル、随意に、Nに対してオルトにおいてFにより置換されているピリミジン-2,5-ジイルもしくはピリジン-2,5-ジイルであり、

30

ただし、

a)

【化24】



の1つまたは1つのみが、随意に、Nに対してオルトにおいてFにより置換されているピリミジン-2,5-ジイルまたはピリジン-2,5-ジイルであり、

40

b) $-G^1-G^2-$ が $-CH=C-$ である場合、 M^1 が単結合である、
 で表される化合物。

【請求項3】

$-G^1-G^2-$ が、 $-CH_2-CH-$ である、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

$-G^1-G^2-$ が、 $-CH=C-$ である、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項5】

請求項1に記載の式(II)で表される化合物を含む、液晶混合物。

【請求項6】

50

請求項 2 に記載の式 (I I I) で表される化合物を含む、液晶混合物。

【請求項 7】

混合物が、0.01 ~ 10 重量%の1種または数種の酸化防止剤を含む、請求項 5 または 6 に記載の液晶混合物。

【請求項 8】

液晶がネマティックである、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の液晶混合物。

【請求項 9】

請求項 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の液晶混合物を含む、液晶ディスプレイ装置。

【請求項 10】

ディスプレイが、ネマティックディスプレイである、請求項 9 に記載の液晶ディスプレイ装置。

10

【請求項 11】

ディスプレイが、ECBモード、IPSモードまたはVAモードで駆動される、請求項 9 または 10 に記載の液晶ディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、新規な液晶混合物に関する。さらに特に、本発明は、熱および光に対して化学的に極めて安定であり、従って特にアクティブマトリックスパネルに適する、キラルスメクティックまたは強誘電液晶混合物に関する。本発明の他の観点は、ディスプレイ、特にアクティブマトリックスディスプレイにおけるこの液晶混合物の使用である。本発明の尚他の観点は、このような混合物を含むアクティブマトリックスディスプレイである。

20

【0002】

ClarkおよびLagerwallが、表面安定化強誘電液晶 (SSFLC) を1980年に見出したため [N. A. ClarkおよびS. T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett., 36, 899 (1980)]、これらの液晶は、来るべき世代においてディスプレイ材料として注意を引きつけ、多くの研究が、これについて実施された。

FLCディスプレイの2つの主要な利点がある：「画素速度」は、ネマティックよりも容易に100倍またはさらには1000倍迅速であり、および、第2に、双安定性のために、このようなディスプレイの解像度は、材料によって限定されない。

【0003】

30

しかし、パッシブマトリックスFLCディスプレイは、あるトレードオフ関係により限定される：走査線の数が増えるに従って、フレームアドレッシング時間が大きくなり、従ってディスプレイの速度は、常にこの解像度と競合する。

パッシブマトリックスFLCディスプレイのトレードオフに関して、数人の著者は、アクティブマトリックスをFLCと組み合わせることを提案した。第1の方法は、本棚類似のFLCの電荷制御双安定性を用いて、MOS-FET技術で、Hartmann (IEEE Trans. Electron. Devices 1989 36(9), 第1部, pp. 1895-9)により80年代になされた。しかし、大きいPs値により、a-Si TFT駆動を有する一層高い解像度が妨げられた。

【0004】

Takato et al. (6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, 1997, 7月20 ~ 24日、Brest, France; M. Takato et al. 1998, SID Digest, 1171-1174)は、多結晶性シリコン-TFTを有するアクティブマトリックスで駆動された、極めて高いPsを有する材料を用いたキラルスメクティックに基づくAMディスプレイを例証した。Nito et al. (Nito et al., 1993, Journal of the SID, 1/2, 163-169)は、はるかに低いPsを有する単安定AM-FLCを提案したが、他の改善を有しない高コントラストディスプレイに適しない、筋状のFLC組織の欠点を有していた。Furie et al. (Furie, H. et al., 1998, IDW '98, 209-212)は、中程度のPs値を有する物質とのFELIX (登録商標) 混合物を有する、ポリマーにより安定化されたSSFLCDを提案した。

40

【0005】

50

高い P_s 値は、各々の画素において長いチャージアップ(charge-up)時間を必要とし、従って、高い解像度、即ち多数の走査線と不適合性である。これが、Takatoh et al.が、標準的であり、費用効率的な無定形シリコン TFT と比較して高い電流密度を可能にする、特別の多結晶性シリコンアクティブマトリックスを用いた理由である。

【 0 0 0 6 】

Asao et al.は、単安定 FLC モードを提示した(Y. Asao et al., ILCC 2000, Sendai, and Jpn. J. Appl. Phys. 38, L534-L536, 1999、ここで、「半 V 型 FLC」モードと呼ばれる; また T. Nonaka et al., Liquid Crystals 26(11), 1599-1602, 1999、ここで、「CDR」モードと呼ばれる)。このようなディスプレイは、これらの一層小さい P_s 値により、グレースケール問題および、アクティブマトリックスパネルにおける大きすぎる P_s 値により生じた解像度限定に対する解決方法を提供する。

10

【 0 0 0 7 】

TFT-LCD (例えば単安定 FLC) の適用における残りの問題は、画素容積中に存在し、短すぎる時間内に画素をディスチャージする(dis-charge)傾向がある、種々の電荷担体の活性により生じた、限定された「保持比」である。特に、極めて薄いセルギャップを有する迅速切り換えディスプレイについて、減極場を構成するイオン性電荷の問題により、顕著な限定に至る (Sasaki, Japan Display 1986, 62; Nakazono, Int. Dev. Res. Cent. Techn. Rep. IDRC 1997, 65; Naemura, SID Dig. Techn. Pap. 1989, 242; Fukuoka, AM LCD 1994, 216; Takatori, AM-LCD 97 DIGEST 1997, 53; Takatoh, Polym. Adv. Technol. 11, 413 (2000)と比較)。

20

【 0 0 0 8 】

従って、極めて低いイオン含量を維持すること、並びに、熱および光に対する化学的安定性を達成することは、重要な因子であり、これらの両方は、追加のイオン形成を生じ得る。この要求は、実際に、ヘテロ原子、例えば N、S、さらに O を含むすべての物質の、アクティブマトリックス (即ち TFT または MIM) 用途のための液晶混合物における排除に至る {例えば、Petrov et al., Liq. Cryst. 19(6), 729 (1995) [CAN 124:101494]; Petrov, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1995), 2408 [CAN 123:241500]; Dabrowski, Biul. Wojsk. Akad. Techn. 48(4), 5 (1999) [CAN 131:163227]; Kirsch, Angew. Chem., Int. Ed. 39(23), 4216 (2000)およびこれらの文献中に引用されている参考文献と比較}。現在まで、このことは、ネマティックについて好首尾になされ得る (例えば DE-A 1 962 9812、第 12 ~ 16 頁と比較) 一方、このようなヘテロ原子を有しないスメクティック (S_c) 物質はほとんどない (Demus et al., Flüssige Kristalle in Tabellen, 第 1 巻および第 2 巻と比較)。従って、迅速切り換えスメクティックを TFT 用途に用いることは、妨げられない場合に強度に限定され、潜在的に有用なネマティックの範囲は、強度に減少する。

30

【 0 0 0 9 】

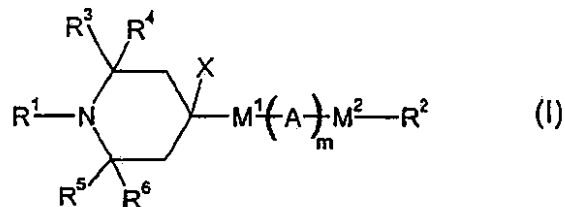
従って、本発明の目的は、ヘテロ原子を含むこととは無関係に、極めて高い比抵抗または保持比を有する液晶混合物、特にキラルスメクティック、特に、とりわけ熱または光により誘発された化学的ストレスに耐え、同時に低イオン含量混合物の性能を維持することに関して、アクティブマトリックスパネルに適する、強誘電または反強誘電液晶混合物を提供することにあった。

40

【 0 0 1 0 】

本発明は、式 (I)

【化 2 5】



式中、

R^1 は、H あるいは、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基あるいは 2 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルケニル基であり、ここで、いずれの場合においても、1 つの $-CH_2-$ 基が、シクロヘキシレン - 1, 4 - ジイルにより置換されていることができ、あるいは、1 つまたは 2 つの $-CH_2-$ 基が、N に隣接していない場合には $-O-$ によりまたは、 $-C(=O)-$ もしくは $-Si(CH_3)_2-$ により置換されていることができ、アルキルまたはアルケニル基の 1 つまたは 2 つ以上の H が、随意に、F または CH_3 により置換されており、

【0011】

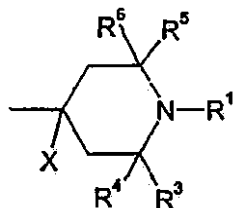
R^2 は、

a) H または F、

b) いずれの場合においても、1 つもしくは 2 つの $-CH_2-$ 基が、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ により置換されていることができ、またアルキルもしくはアルケニル基の 1 つもしくは 2 つ以上の H を、F もしくは CH_3 により置換することが可能である、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または 2 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルケニル基、

c) 基

【化 2 6】



式中、(I) におけるそれぞれの意味から独立して、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、互いに独立して、1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基を示す、

を意味し、

【0012】

M^1 、 M^2 は、互いに独立して、単結合、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OCH_2-$ または $-NH-$ を意味し、

【0013】

A は、

a) 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルカン - , - ジイル基または 2 ~ 20 個の C 原子を有するアルケン - , - ジイル基であり、 $M^1 / ^2$ に隣接していない場合には、1 つもしくは 2 つの隣接していない $-CH_2-$ 基を、 $-O-$ により置換することができ、

b) 基 $-C(=Y)-$ であり、ここで、Y が、 $CH-Z$ であり、Z が、随意に 1 ~ 3 個のハロゲン原子、1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ基により置換されているフェニレン - 1, 4 - ジイルであり、ただし、 M^1 および M^2 が、それぞれ $-C(=O)O-$ および $-OC(=O)-$ であり；

c) 基 $-CHY$ であり、ここで、Y が、 CH_2-Z であり、Z が、随意に 1 ~ 3 個のハロ

10

20

30

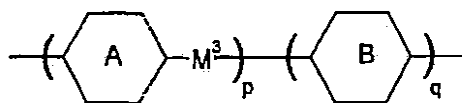
40

50

ゲン原子、1～4個のC原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ基により置換されているフェニレン-1,4-ジイルであり、ただし、 M^1 および M^2 が、それぞれ $-C(=O)O-$ および $-OC(=O)-$ であり、

d) 基

【化27】



10

であり、ここで、

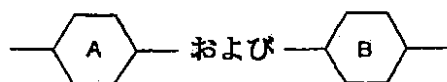
p 、 q が、0、1または2であり、 $p+q$ の合計が、1であり；

【0014】

M^3 が、単結合、 $-OC(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CC-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、

基

【化28】



20

が、互いに独立して、随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されていることができるフェニレン-1,4-ジイル、または、随意に1つのCN、 CH_3 もしくはFにより置換されていることができるシクロヘキサン-1,4-ジイル、または、随意に1つのFにより置換されているピリジン-2,5-ジイル、随意に1つのFにより置換されていることができるピリジン-2,5-ジイル、または、随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されていることができるナフタレン-2,6-ジイル、または1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル（芳香環は、随意に、1つ、2つまたは3つのFにより置換されている）、またはデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル、またはインダン-2,5(6)-ジイル、またはフルオレン-2,7-ジイル、またはフェナントレン-2,7-ジイル、または9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル、または(1,3,4)チアジアゾール-2,5-ジイル、または(1,3)チアゾール-2,5-ジイル、または(1,3)チアゾール-2,4-ジイル、またはチオフェン-2,4-ジイル、またはチオフェン-2,5-ジイル、または(1,3)ジオキサン-2,5-ジイル、またはピペリジン-1,4-ジイル、またはピペラジン-1,4-ジイルであり、

【0015】

Xは、H、OH、1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルまたはアルキルオキシ基であり、ここで、1つまたは2つの $-CH_2-$ 基が、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ により置換されていることができ、また1つまたは2つ以上のHを、Fまたは CH_3 により置換することが可能であり、

m は、0または1であり、

Xおよび $M^1-(A)_m-M^2-R^2$ は、一緒に、

a) 随意に1～15個のC原子を有するアルキルにより置換されている、4～16員の環、

b) 随意に、1～15個のC原子を有するアルキルにより置換されている、互いに独立して4～16員環の直接結合した、もしくはスピロ結合した環のいずれかの2つの組み合わせを、3つの変数のいずれかにおいて構成することができ、環は、互いに独立して、炭素環または、B、N、OもしくはSヘテロ原子を含む炭素環である、

で表される1種または数種の化合物を含む、液晶混合物、特にキラルスメクティック混合

30

40

50

物、特に強誘電または反強誘電液晶混合物、最も特に単安定強誘電液晶混合物を提供する。

【 0 0 1 6 】

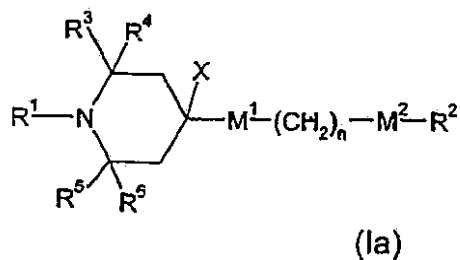
好ましくは、混合物は、0.01重量%～10重量%の1種または数種の式(I)で表される化合物を含む。

特に好ましい混合物は、0.1重量%～5重量%の1種または数種の式(I)で表される化合物を含む。

【 0 0 1 7 】

好ましくは、混合物は、以下の式

【 化 2 9 】



式中、

Xは、Hであり、

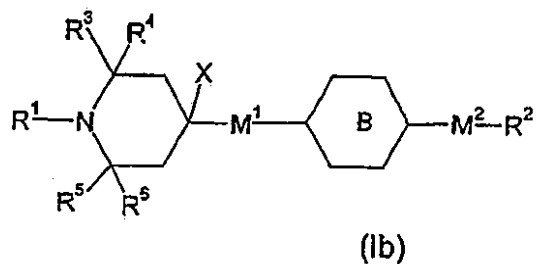
R¹は、Hまたは1～4個のC原子を有するアルキルであり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶は、CH₃である、

および/または

【 0 0 1 8 】

【 化 3 0 】



式中、

Xは、Hであり、

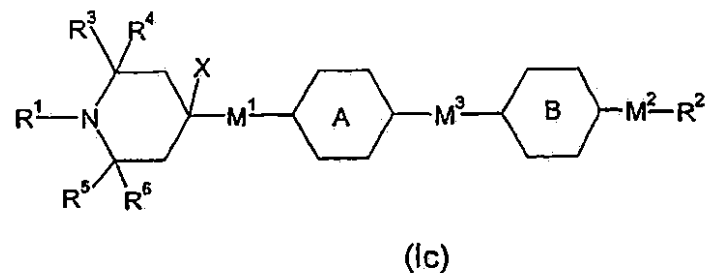
R¹は、Hまたは1～4個のC原子を有するアルキルであり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶は、CH₃である、

および/または

【 0 0 1 9 】

【 化 3 1 】



式中、

Xは、Hであり、

10

20

30

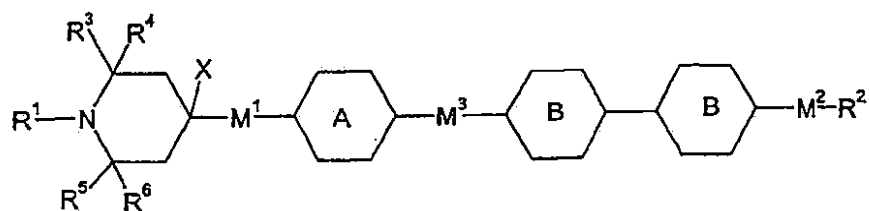
40

50

R^1 は、H または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルであり、
 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 である、
 および / または

【 0 0 2 0 】

【 化 3 2 】



(Id)

10

式中、

X は、H であり、

R^1 は、H または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルであり、

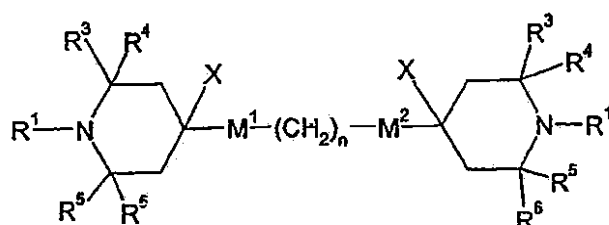
R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 である、

で表される 1 種または数種の化合物を含む。

【 0 0 2 1 】

特に好ましいのは、以下のもの

【 化 3 3 】



(Ia1)

30

式中、

X は、H であり、

R^1 は、H または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルであり、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 であり、

M^1 は、 $-OC(=O)-$ であり、

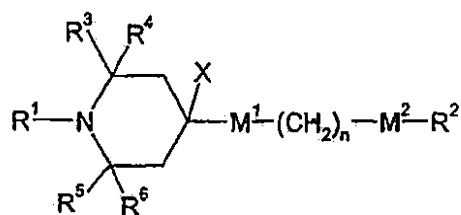
M^2 は、 $-C(=O)O-$ であり、

n は、4 ~ 12 である、

および / または

【 0 0 2 2 】

【 化 3 4 】



(Ia2)

40

式中、

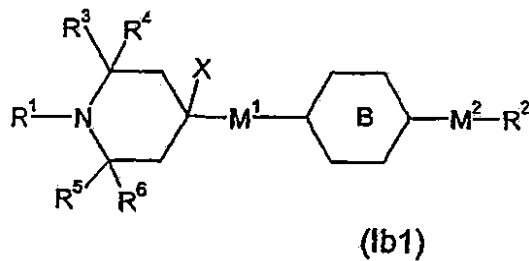
X は、H であり、

50

R^1 は、H または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルであり、
 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 であり、
 R^2 は、H であり、
 M^1 は、 $-OC(=O)-$ であり、
 M^2 は、単結合であり、
 n は、8 ~ 20 である、
 および / または

【0023】

【化35】



10

式中、

X は、H であり、

R^1 は、H または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルであり、

20

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 であり、

R^2 は、H または、1 ~ 16 個の C 原子を有するアルキルもしくはアルキルオキシ基であり、ここで、1 つもしくは 2 つの $-CH_2-$ 基は、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ により置換されていることができ、1 つもしくは 2 つ以上の H を F もしくは CH_3 により置換することも可能であり、

M^1 は、 $-OC(=O)-$ であり、

M^2 は、単結合であり、

【化36】



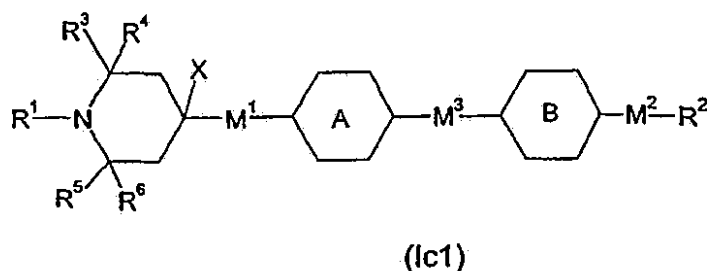
30

は、随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されているフェニレン - 1, 4 - ジイル、またはシクロヘキシレン - 1, 4 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイルである、

および / または

【0024】

【化37】



40

式中、

X は、H であり、

R^1 は、H または 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキルであり、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 であり、

50

R^2 は、Hまたは、1～16個のC原子を有するアルキルもしくはアルキルオキシ基であり、ここで、1つもしくは2つの $-CH_2-$ 基は、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ により置換されていることができ、1つもしくは2つ以上のHをFもしくは CH_3 により置換することも可能であり、

M^1 は、 $-OC(=O)-$ であり、

M^2 は、単結合であり、

M^3 は、単結合、 $-OC(=O)-$ 、 $-OCH_2-$ であり、

【0025】

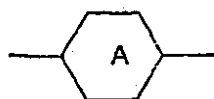
【化38】



10

は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイル、またはシクロヘキシレン-1,4-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、またはピリジン-2,5-ジイルであり、

【化39】



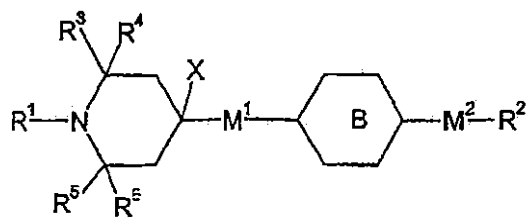
20

は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイル、またはシクロヘキシレン-1,4-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル、あるいはピリジン-2,5-ジイルである、

および/または

【0026】

【化40】



(lb2)

30

式中、

X は、Hであり、

R^1 は、Hまたは1～4個のC原子を有するアルキルであり、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 であり、

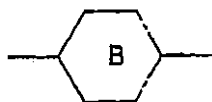
R^2 は、Hまたは、1～16個のC原子を有するアルキルもしくはアルキルオキシ基であり、ここで、1つもしくは2つの $-CH_2-$ 基は、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ により置換されていることができ、1つもしくは2つ以上のHをFもしくは CH_3 により置換することも可能であり、

40

M^1 は、単結合であり、

M^2 は、単結合であり、

【化41】



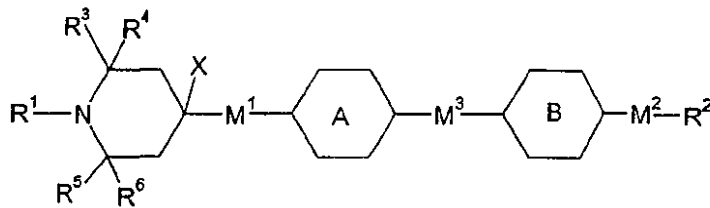
50

は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイルまたはシクロヘキシレン-1,4-ジイルである、

および/または

【0027】

【化42】



(Ic2)

10

式中、

Xは、Hであり、

R¹は、Hまたは1~4個のC原子を有するアルキルであり、

R³、R⁴、R⁵、R⁶は、CH₃であり、

R²は、Hまたは、1~16個のC原子を有するアルキルもしくはアルキルオキシ基であり、ここで、1つもしくは2つの-CH₂-基は、-O-、-OC(=O)-、-Si(CH₃)₂-により置換されていることができ、1つもしくは2つ以上のHをFもしくはCH₃により置換することも可能であり、

20

M¹は、単結合であり、

M²は、単結合であり、

M³は、単結合であり、

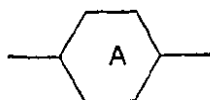
【化43】



30

は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイルまたはシクロヘキシレン-1,4-ジイル、

【化44】



は、随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されることが出来るフェニレン-1,4-ジイル、または、随意に1つのCN、CH₃もしくはFにより置換されることが出来るシクロヘキサン-1,4-ジイル、または、随意に1つのFにより置換されているピリミジン-2,5-ジイル、随意に1つのFにより置換されることが出来るピリジン-2,5-ジイル、または、随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されることが出来るナフタレン-2,6-ジイル、または1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル(芳香環は、随意に、1つ、2つまたは3つのFにより置換されている)、またはデカヒドロナフタレン-2,6-ジイル、またはインダン-2,5(6)-ジイル、またはフルオレン-2,7-ジイル、またはフェナントレン-2,7-ジイル、または9,10-ジヒドロフェナントレン-2,7-ジイル、または(1,3,4)チアジアゾール-2,5-ジイル、または(1,3)チアゾール-2,5-ジイル、または(1,3)チアゾール-2,4-ジイル、またはチオフェン-2,4-ジイル、またはチオフェン-2,5-ジイル、または(1,3)ジオキサン-2,5-ジイル、または

40

50

ピペリジン - 1 , 4 - ジイル、またはピペラジン - 1 , 4 - ジイルである、
を含む混合物である。

【 0 0 2 8 】

式 (I) で表される数種の化合物は、市場で入手できる。それぞれ式 (I) および (I I) で表される市場で入手できない化合物またはそれぞれ式 (I) 、 (I I) 、 (I I I) および (I V) で表される新たな化合物の合成を、関連する文献、例えばDagonneau et al., Synthesis 1984, pp. 895-916 [CAN 103:37294]; Rozantsev et al., ACS Symp. Ser. (1985), 280 (Polym. Stab. Degrad.), pp 11-35 [CAN 103:142668]と同様にして実施する。

【 0 0 2 9 】

特に、市場で入手できる 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - オンおよび 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンは、式 (I) 、 (I I) 、 (I I I) および (I V) で表される新たな化合物のための前駆体として作用することができる。

【 0 0 3 0 】

例えば、 M^1 および M^2 が単結合であり、 R^2 が 1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキル基である (I a) を、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリドンをハロゲン化アルキルマグネシウムと反応させて、4 - アルキル - 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジンとし (Skowronski et al., Pol. J. Chem. 54, 195, 1980と同様にして)、3 , 4 - デヒドロ - 4 - アルキル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン [式 (I V) に対応する] に脱水し、連続的に水素化する (例えばDE-A 2258086と同様にして) ことにより、得ることができる。あるいはまた、ウィティッヒ (Wittig) 試薬を、第 1 の段階に適用することができる (例えばCollum et al., J. Am. Chem. Soc. 113, 9575 (1991)と同様にして)。

【 0 0 3 1 】

例えば、 M^1 が - O C (= O) - である (I a) を、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンに、適切なカルボン酸誘導体 $X - C (= O) (C H _ 2) - M^2 - R^2$ (X : C l , B r または O H) でのエステル化 (US-A-4 038 280、例 1 4 と同様にして) を施すことにより、得ることができる。

【 0 0 3 2 】

例えば、 M^1 が - O C (= O) - であり、 M^2 が - C (= O) O - である (I a 1) を、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンに、適切なカルボン酸誘導体 $X - C (= O) (C H _ 2) C (= O) X$ (X : C l , B r または O H) でのエステル化 (US-A-4 038 280、例 1 4 と同様にして) を施すことにより、得ることができる。

【 0 0 3 3 】

例えば、 M^1 が単結合であり、 M^2 が - O C H _ 2 - であり、 R^2 が 1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキル基であり、

【 化 4 5 】

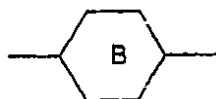


がフェニレン - 1 , 4 - ジイルである (I b) を、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - オンおよびフェノールを反応させて (SU 631 516 ; CA 90:54839と同様にして)、3 , 4 - デヒドロ - 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジンを得、これを水素化して 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジンとする (DE-A-2 258 086と同様にして) ことにより、得ることができる。この物質を、(US-A-4 038 280、例 2 5 と同様にして) (I b) の前述の例に、適切なハロゲン化アルキル $X - R^2$ (X : ハライド、トシレート、メシレート ; R^2 は H または F ではない) と反応させることにより、移行させることができる。

【 0 0 3 4 】

例えば、 M^1 が単結合であり、 M^2 が $-OC(=O)-$ であり、 R^2 が 1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキル基であり、

【化 46】



がフェニレン - 1, 4 - ジイルである (I b) を、前述の 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジンから、適切なカルボン酸誘導体 $X-C(=O)-R^2$ ($X: Cl, Br, OH$; R^2 は H または F ではない) でのエステル化により得ることができる (例えば US-A-4 038 280、例 14 と同様にして)。

10

【0035】

例えば、 M^1 が単結合であり、 M^2 が $-OC(=O)-$ または $-OCH_2-$ であり、 R^2 が 1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキル基であり、

【化 47】



がシクロヘキシル - 1, 4 - ジイルである (I b) を、前述の 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジンから、4 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジンへの水素化 (DE-A-2 415 818 と同様にして) およびそれぞれ適切なハロゲン化アルキル $X-R^2$ ($X: \text{ハライド、トシレート、メシレート}$; R^2 は H または F ではない) での連続的なエーテル化または適切なカルボン酸誘導体 $X-C(=O)-R^2$ ($X: Cl, Br, OH$; R^2 は H または F ではない) でのエステル化 (例えば US-A-4 038 280、例 14 および 25 と同様にして) により得ることができる。

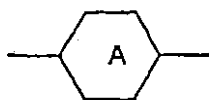
20

【0036】

例えば、 M^1 が単結合であり、 M^3 が $-OC(=O)-$ であり、 R^2 が H、F または 1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキル基であり、

【化 48】

30



がフェニレン - 1, 4 - ジイルまたはシクロヘキシル - 1, 4 - ジイルであり、および

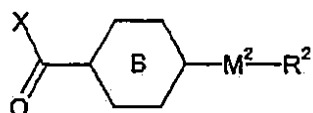
【化 49】



40

が随意に 1 つ、2 つもしくは 3 つの F により置換されているフェニレン - 1, 4 - ジイル、または、随意に 1 つの CN 、 CH_3 もしくは F により置換されているシクロヘキシル - 1, 4 - ジイル、またはピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、随意に 1 つ、2 つもしくは 3 つの F により置換されているナフタレン - 2, 6 - ジイル、チオフェン - 2, 4 - ジイル、チオフェン - 2, 5 - ジイルである (I c) を、それぞれ前述の 4 - (4 - ヒドロキシ - フェニル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジンおよび 4 - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジンに、部分

【化50】



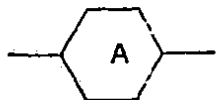
(X: F、Cl、BrもしくはOH)でのエステル化を施す(例えばUS-A-4 038 280、例14と同様に)することにより、得ることができる。

【0037】

例えば、 M^1 が単結合であり、 M^3 が $-OCH_2-$ であり、

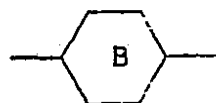
10

【化51】



がフェニレン-1,4-ジイルまたはシクロヘキシル-1,4-ジイルであり、および

【化52】

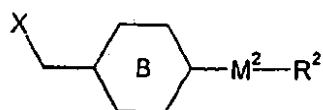


20

が随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイル、または、随意に1つのCN、 CH_3 もしくはFにより置換されているシクロヘキシル-1,4-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されているナフタレン-2,6-ジイル、またはチオフェン-2,4-ジイル、チオフェン-2,5-ジイルである(Ic)を、それぞれ前述の4-(4-ヒドロキシフェニル)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンおよび4-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンに、部分

【化53】

30



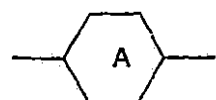
(X: Cl、Br、トシレート、メシレート)でのエーテル化を施す(US-A-4 038 280、例25と同様に)することにより、得ることができる。

【0038】

例えば、 M^1 が単結合であり、 M^3 が単結合であり、 R^2 がH、Fまたは1~20個のC原子を有するアルキル基であり、

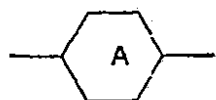
【化54】

40



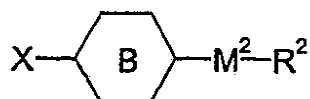
がフェニレン-1,4-ジイルまたはシクロヘキシル-1,4-ジイルであり、および

【化55】



50

が随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイル、または、随意に1つのCN、CH₃もしくはFにより置換されているシクロヘキシル-1,4-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、随意に1つ、2つもしくは3つのFにより置換されているナフタレン-2,6-ジイル、チオフェン-2,4-ジイル、チオフェン-2,5-ジイルである(Ic)を、適切な誘導体(例えばトリフレート)への転換の後に、それぞれ前述の4-(4-ヒドロキシフェニル)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンおよび4-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンに、部分【化56】



(X: ClMg-, BrMg-, IMg-, Li-, ClZn-, (HO)₂B-)でのアリール-(シクロヘキシル)-アリールカップリング反応{Poetsch, Kontakte (Darmstadt), 1988 (2), p. 15}を施すことにより、得ることができる。

【0039】

例えば、(Id)を、(Ic)と同様にして得ることができ、すべての変数は、前に示した通りである。

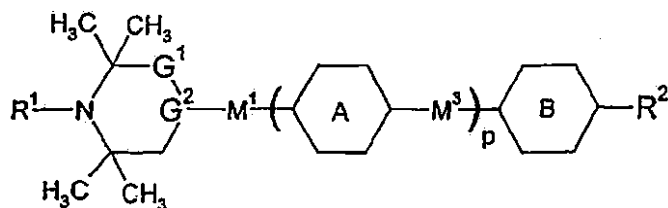
【0040】

本発明の他の目的は、式(II)で表される化合物および、少なくとも1種の式(I)または(II)で表される化合物を含むネマティック液晶混合物を提供することにある。好ましくは、混合物は、式(I)および/または(II)で表される1種または数種の化合物を0.05~5%含む。

【0041】

特に好ましいのは、0.05~5%の1種または数種の式(II)

【化57】



(II)

式中、

R¹は、Hまたは1~12個のC原子を有するアルキルであり、

R²は、H、1~16個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基あるいは、2~16個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルケニル基であり、ここで、いずれの場合においても、1つの-CH₂-基は、-O-により置換されていることができ、また、1つまたは2つ以上のHをFにより置換することも可能であり、

M¹は、-OC(=O)-または単結合であり、

M³は、単結合であり、

G¹-G²は、-CH₂-CH-または-CH=C-であり、

pは、0または1であり、

【0042】

10

20

30

40

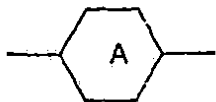
【化 5 8】



は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイル、シクロヘキシレン-1,4-ジイル、随意に環あたり1つもしくは2つのFにより置換されているビフェニル-4,4'-ジイル、フェニル部分が随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,1'-シクロヘキシルフェニル-4,4'-ジイル、またはフェニル部分が随意に1つもしくは2つのFにより置換されている1,1'-フェニルシクロヘキシル-4,4'-ジイル、または1,1'-ビスシクロヘキシル-4,4'-ジイルであり、

【0043】

【化 5 9】



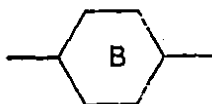
は、随意に1つもしくは2つのFにより置換されているフェニレン-1,4-ジイル、またはシクロヘキシレン-1,4-ジイルであり、

ただし、

a) R^2 は、 p が1である場合においてのみHであり、

b) p がCである場合には、 R^2 は、1~16個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または、2~16個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニル基であり、

【化 6 0】



は、シクロヘキシレン-1,4-1ジイルであり、

c) $-G^1-G^2-$ は、 M^1 が単結合である場合においてのみ $-CH=C-$ であることができる、

で表される化合物を含む混合物である。

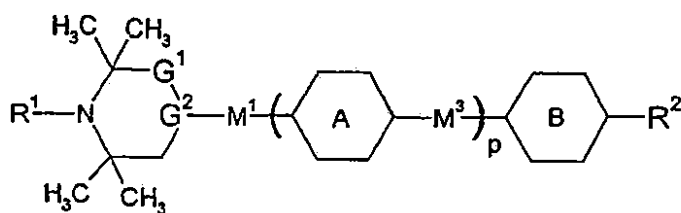
【0044】

本発明の他の目的は、式(III)で表される化合物および、式(III)で表される少なくとも1種の化合物を含むキラルスメクティック液晶混合物を提供することにある。

【0045】

好ましくは、この混合物は、1種または数種の式(III)

【化 6 1】



(III)

式中、

10

20

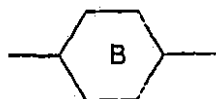
30

40

50

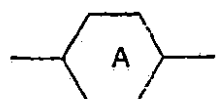
R^1 は、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであり、
 R^2 は、H、1 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル基または、2 ~ 16 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニル基であり、ここで、いずれの場合においても、1 つの $-CH_2-$ 基は、 $-O-$ により置換されていることができ、また、1 つもしくは 2 つ以上の H を F により置換することも可能であり、
 M^1 は、 $-OC(=O)-$ または単結合であり、
 M^3 は、単結合であり、
 $G^1 - G^2$ は、 $-CH_2-CH-$ または $-CH=C-$ であり、
 p は、0 または 1 であり、
 【0046】
 【化62】

10



は、随意に、N に対してオルトにおいて F により置換されているピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイル、随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されているフェニレン - 1, 4 - ジイル、またはシクロヘキシレン - 1, 4 - ジイル、随意に環あたり 1 つもしくは 2 つの F により置換されているビフェニル - 4, 4' - ジイル、フェニル部分が随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 1' - シクロヘキシルフェニル - 4, 4' - ジイル、またはフェニル部分が随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 1' - フェニルシクロヘキシル - 4, 4' - ジイル、または 1, 1' - ビシクロヘキシル - 4, 4' - ジイルであり、
 【0047】
 【化63】

20



は、随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されているフェニレン - 1, 4 - ジイル、シクロヘキシレン - 1, 4 - ジイル、随意に環あたり 1 つもしくは 2 つの F により置換されているビフェニル - 4, 4' - ジイル、フェニル部分が随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 1' - シクロヘキシルフェニル - 4, 4' - ジイル、またはフェニル部分が随意に 1 つもしくは 2 つの F により置換されている 1, 1' - フェニルシクロヘキシル - 4, 4' - ジイル、または 1, 1' - ビシクロヘキシル - 4, 4' - ジイル、随意に、N に対してオルトにおいて F により置換されているピリミジン - 2, 5 - ジイルもしくはピリジン - 2, 5 - ジイルであり、
 【0048】

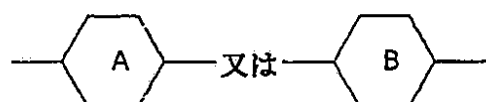
30

ただし、

a)

【化64】

40



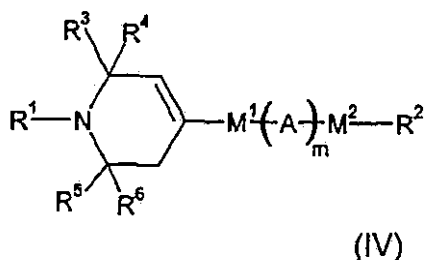
の 1 つまたは 1 つのみが、随意に、N に対してオルトにおいて F により置換されているピリミジン - 2, 5 - ジイルまたはピリジン - 2, 5 - ジイルであり、
 b) $-G^1 - G^2-$ は、 M^1 が単結合である場合においてのみ $-CH=C-$ であることができる、
 で表される化合物を 0.05 ~ 5% 含む。

50

【 0 0 4 9 】

本発明の尚他の目的は、少なくとも１種の式（Ⅳ）

【化 6 5 】



10

式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 A 、 M^2 および m は、式（Ⅰ）における通りの意味を有し、および M^1 は、単結合である、

で表される化合物を含む液晶混合物を提供することにある。

【 0 0 5 0 】

本発明の他の目的は、液晶ディスプレイ装置、特に前述の混合物を用いてアクティブマトリックスパネルにおいて駆動される液晶ディスプレイ装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、キラルスメクティック液晶ディスプレイ装置、特に前述の混合物を用いてアクティブマトリックスパネルにおいて駆動されるキラルスメクティック液晶ディスプレイ装置を提供することにある。

20

【 0 0 5 1 】

本発明の他の目的は、強誘電液晶ディスプレイ装置、特に前述の混合物を用いてアクティブマトリックスパネルにおいて駆動される強誘電液晶ディスプレイ装置を提供することにある。好ましくは、このディスプレイは、単安定強誘電ディスプレイ、例えば半 V 型、CDR または短ピッチ FLC ディスプレイである。

本発明の他の目的は、反強誘電液晶ディスプレイ装置、特に前述の混合物を用いてアクティブマトリックスパネルにおいて駆動される反強誘電液晶ディスプレイ装置を提供することにある。好ましくは、このディスプレイは、単安定反強誘電ディスプレイ、例えばいわゆる「V 型」モードである。

【 0 0 5 2 】

30

本発明の他の目的は、ネマティック液晶ディスプレイ装置、特に前述の混合物を用いてアクティブマトリックスパネルにおいて駆動されるネマティック液晶ディスプレイ装置を提供することにある。

本発明の尚他の目的は、特に液晶がキラルスメクティック、特に単安定キラルスメクティックモードである場合に、前述の混合物を液晶ディスプレイ、特にアクティブマトリックスパネルにおいて駆動される液晶ディスプレイにおいて用いることにある。

【 0 0 5 3 】

本発明の液晶混合物は、それ自体一般的な方法において製造される。原則として、成分は、有利には高温において互いに溶解される。

本発明の液晶混合物は、一般的には、少なくとも２種、好ましくは少なくとも５種、特に少なくとも８種の化合物を含む。

40

式（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）または（Ⅳ）で表される化合物に加えて、本発明の混合物の構成成分であることができる、LC 化合物について、例えば DE-A-1 985 7352 または DE-A-1 962 9812（第 12 ～ 16 頁）を参照する。

【 0 0 5 4 】

本発明の混合物の随意の追加の構成成分は、光安定性を増大させる物質（例えば「ベンゾフェノン」または「ベンゾトリアゾール」タイプの UV 安定剤）である。好ましくは、この混合物は、0.01 重量％～10 重量％の１種または数種の UV 安定剤を含むことができる；特に好ましいのは、0.1 重量％～5 重量％の１種または数種の UV 安定剤を含む混合物である。

50

【 0 0 5 5 】

本発明の混合物の随意の追加の構成成分は、酸化的劣化に対する安定性を増大させる物質（例えば「立体障害のあるフェノール」タイプの酸化防止剤）である。好ましくは、この混合物は、0.01重量%～10重量%の1種または数種の酸化防止剤を含むことができる；特に好ましい混合物は、0.1重量%～5重量%の1種または数種の酸化防止剤を含む。随意に、本発明の混合物は、UV安定剤と酸化防止剤との組み合わせを含むことができる。

【 0 0 5 6 】

本発明の混合物を、電気光学的または完全に光学的な素子、例えばディスプレイ素子、切り換え素子、光変調器、シャッター、画像加工および/または信号加工のための、または一般的に非線形光学の領域における素子において用いることができる。

10

【 0 0 5 7 】

本発明のキラルスメクティック液晶混合物は、電気光学的切り換えおよびディスプレイ装置（ディスプレイ）において用いるのに特に適する。これらのディスプレイは、通常、液晶層が、通常は、LC層から開始するこの連続において、少なくとも1つの配列層、電極および限定シート（例えばガラス製の）である層により、両側において包囲されるように構成されている。さらに、これらは、スペーサー、接着フレーム、偏光板および、カラーディスプレイ用に薄いカラーフィルター層を含むか、または連続的なバックライト手法において駆動される。他の可能な部品は、反射防止、パッシブ化、補償およびバリア層並びに、アクティブマトリックスディスプレイ用に、電気的非線型素子、例えば薄膜トランジスタ（TFT）および金属-絶縁体-金属（MIM）素子である。液晶ディスプレイの構造は、すでに、関連する専攻論文に詳細に記載されている（例えば、T. Tsukuda, "TFT/LCD Liquid crystal displays addressed by thin film transistors", Japanese Technology Reviews, 1996 Gordon and Breach, ISBN 2-919875-01-91参照）。

20

【 0 0 5 8 】

本発明は、さらに、一对の基板の間に本発明の前述の液晶混合物を含み、各々が電極およびこの上に形成した配列層を含む、キラルスメクティック液晶（FLC）ディスプレイ装置を提供する。

好ましい態様において、FLCディスプレイは、アクティブマトリックスパネルを有する単安定モードにおいて駆動される。

30

【 0 0 5 9 】

本発明は、さらに、一对の基板の間に本発明の前述の液晶混合物を含み、各々が電極およびこの上に形成した配列層を含む、ネマティック液晶ディスプレイ装置を提供する。好ましい態様において、このディスプレイは、ECBモード(EP-A 0474062)、IPSモード(Kiefer et al., Japan Display '92, S.547)またはVAモード(Ohmura et al., SID 97 Digest, S. 845)において駆動される。

いくつかの文献を、本出願中で、例えば従来技術、本発明において用いられる化合物の合成または本発明の混合物の適用を討議するために引用する。これらの文献のすべてを、参照により本出願中に組み込む。

【 0 0 6 0 】

40

例

セル製作

LQT120（日立化成）の溶液を、ITOを有するガラス基板上に、2500rpmにおけるスピコートにより塗布した。基板を、200℃で1時間加熱して、フィルムを形成した。塗布されたフィルムをナイロン布で一方向にラビングした後に、基板を、基板の間に挿入された2.0μmの厚さを有するスペーサーと共にセルに組み立てて、ラビング方向が互いに逆平行であるようにした。液晶混合物の特性を、液晶混合物をセル中に等方性相において充填し、次第にネマティック、（液晶混合物が1つを有する場合には、スメクティックA相）およびスメクティックC相まで冷却し、次に、25℃でセルに変動する印加電圧（0～10V）で方形波パルス（60Hz）を印加することにより、測定した

50

。比抵抗およびイオン誘発自発分極を、MT R - 1 装置 (Toyo Technica) により測定した。

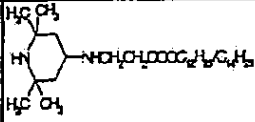
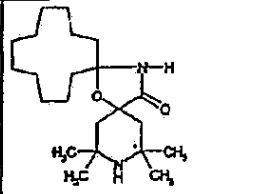
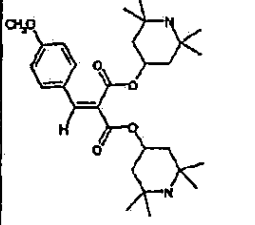
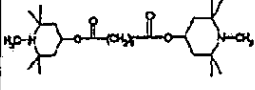
【0061】

表1は、少量のいくつかのタイプの (I) を、それぞれ S_c 混合物 A および B に加えることにより、このようにして得られた結果をまとめる。それぞれの参照例 r A / r B { (I) を含まない } との比較により明らかなように、本発明の混合物は、驚異的なことに、一層高い比抵抗および減少したイオン含量を示す。従って、本発明の混合物は、アクティブマトリックス装置において用途を見出すことができる。

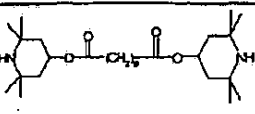
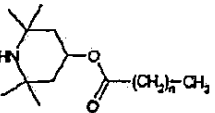
【0062】

【表1】

表1

例			混合物 A			混合物 B		
			重量 %	比抵抗 [TΩcm]	イオン 含量 [nC/cm ²]	重量 %	比抵抗 [TΩcm]	イオン 含量 [nC/cm ²]
rA/ rB	なし (I)	商品名	0	8,5	0,44	0	7,1	2,3
1A 1B		サンドゥボア (Sandvor) 3052Liq.	0,1	>10	<0,1	0,1	7,22	0,24
2A 2B		ホスタビン (Hostavin) N20 (サンドゥボア 3051 PDR)	0,1	>10	<0,1	0,1	>10	0,25
3A 3B		VP サンドゥボア PR-31	0,1	>10	<0,1	0,1	3	0,24
4A 4B		チヌビン (TINUVIN) 765	1,0	>10	<0,1	1,0	8,4	0,15

【表 2】

例			混合物 A			混合物 B		
5A		チヌビン0770	1,0	>10	<0,1	1,0	8,2	0,18
5B								
6A	n = 13 ~ 16	リコピン (LICOVIN) 845	0,1	>10	<0,1	0,1	8,0	<0,1
6B								

10

【 0 0 6 3 】

例 7

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - (4 - オクチルオキシ) ベンゾエートが、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジンを 4 - オクチルオキシベンゾイルクロリドで、US-A-4 038 280と同様にしてエステル化することにより得られた；融点 7 9 ~ 8 1 。

【 0 0 6 4 】

例 8

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - (4' - オクチルビフェニル - 4 - イル) カルボキシレートが、例 7 と同様にして、4' - オクチル - ビフェニル - 4 - イルカルボン酸クロリドから得られた；融点 1 0 4 ~ 1 0 6 。

【 0 0 6 5 】

例 9

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) カルボキシレートが、例 7 と同様にして、トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) カルボン酸クロリドから得られた；粘性液体、そのまま結晶化した (融点 4 4 ~ 4 8) 。

【 0 0 6 6 】

例 1 0

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - [4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル)] ベンゾエートが、例 7 と同様にして、4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) ベンゾイルクロリドから得られた。

【 0 0 6 7 】

例 1 1

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - [4 - (5 - ヘキシル - ピリミジン - 2 - イル)] ベンゾエートが、例 7 と同様にして、4 - (5 - ヘキシル - ピリミジン - 2 - イル) ベンゾイルクロリドから得られた。

【 0 0 6 8 】

例 1 2

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - [4' - (4 - デシルオキシ) ベンゾイルオキシ - ビフェニル - 4 - イル] カルボキシレートが、例 7 と同様にして、[4' - (4 - デシルオキシ) ベンゾイルオキシビフェニル - 4 - イル] カルボン酸クロリドから得られた。

【 0 0 6 9 】

例 1 3

2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - (4 - ヘキシル) ベンゾエートが、RO 92779 B1 (CAN 109:171562)と同様にして、4 - ヘキシル安息香酸メチル、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンおよびナトリウムメタノレート(metha

50

nolate)のキシレン溶液を10時間加熱して還流させることにより、得られた。シリカ処理および再結晶により、融点61～62の純粋な物質が得られた。

【0070】

例14

2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - (4' - ヘプチルビフェニル - 4 - イル)カルボキシレートが、例13と同様にして、4' - ヘプチルビフェニル - 4 - カルボン酸メチルを4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンと反応させることにより得られた；融点106～107。

【0071】

例15

1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - [トランス - 4 - (4 - プロピルシクロヘキシル)フェニル]ピペリジンが、Skowronski et al., Pol. J. Chem. 54, 195, (1980)と同様にして、テトラヒドロフラン中で1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - ピペリジン - 4 - オンを、4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル)プロモベンゼンから製造したグリニヤール試薬と反応させ、粗製の反応生成物に共沸脱水を施して3, 4 - デヒドロ - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - [トランス - 4 - (4 - プロピルシクロヘキシル)フェニル]ピペリジンとし、周囲温度および大気圧においてPd/Cにより触媒して、テトラヒドロフラン中で水素化し、続いてシリカ処理することにより、粘性液体として得られた。¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃ / DMSO / TMS) = 7.18 (m, 4H)、2.65 - 2.49 (m, 2H)、2.24 (s, 3H)、1.95 - 1.80 (m, 6H)、1.55 - 1.15 (m, 9H)、1.12 - 0.96 (m, 14H)、0.91 (t, 3H)。

【0072】

表2は、少量のいくつかのタイプの(I)を、以下のS_C混合物：

M1 { 5 - アルキル - 2 - (4 - アルキルオキシフェニル)ピリミジンに基づくアキラルなブロック混合物 }

M2 (フェニルピリミジンの誘導体に基づくキラルな混合物)

M3b (フェニルピリミジン、フッ素化ビフェニルおよびターフェニル並びに硫黄複素環のエステルおよびエーテル誘導体に基づくアキラルな多成分混合物)

M3 (M3bと同様であるが、キラルなドーパントを加えた)

の1種に加えることにより得られた結果(例1～6の装置および手順で達成された)をまとめる。

【0073】

10

20

30

【表 3】

表 2

例	条件	混合物	イオン含量 [nc/cm ²]				
			貯蔵 0 時間	貯蔵 100 時間	貯蔵 200 時間	貯蔵 300 時間	貯蔵 500 時間
参照	20 V, 5 Hz	M1	< 0.01	0.3	0.35	0.48	0.25
16	20 V, 5 Hz	M1 + 5% 例 13	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
参照	20 V, 5 Hz	M3b	0.21	4.69	4.36	4.37	4.32
17	20 V, 5 Hz	M3b + 0.1% 例 13	0.17	0.3	0.48	0.47	0.54
18	20 V, 5 Hz	M3b + 0.2% 例 13	0.08	0.23	0.23	0.25	0.27
19	20 V, 5 Hz	M3b + 0.4% 例 13	0.16	0.23	0.2	0.22	0.25
参照	5V, 0.1Hz	M4	0	2.56	7.57	3.48	6.33
20	5V, 0.1Hz	M4 + 0.4% 例 13	< 0.01	< 0.01	0.12	0.22	0.17
参照	5V, 0.1Hz	M2	0.2	8.18	10.93	9.49	6.43
21	5V, 0.1Hz	M2 + 0.4% 例 13	< 0.01	< 0.01	0.08	0.48	0.73
22	5V, 0.1Hz	M2 + 0.2% 例 14	< 0.01	1.76	2.37	2.08	1.87
23	5V, 0.1Hz	M2 + 0.4% 例 14	< 0.01	1.14	1.57	1.41	データ なし
24	5V, 0.1Hz	M4 + 0.2% 例 14	< 0.01	1.91	2.71	2.79	2.94
25	5V, 0.1Hz	M4 + 0.4% 例 14	< 0.01	2.02	2.80	3.09	2.91

【 0 0 7 4 】

それぞれの参照例 { (I) を含まない } と比較することにより明らかなように、本発明の混合物は、驚異的なことに、長い期間にわたり顕著に低いイオン含量 [n C / c m ²] を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/13 5 0 0

- (72)発明者 李 継
静岡県掛川市中宿 9 1 エステート I I 2 0 2
- (72)発明者 野中 敏章
静岡県掛川市久保 1 - 1 8 - 1 0
- (72)発明者 小川 彩子
静岡県掛川市下俣南 1 - 6 - 1 9 - 1 0 1
- (72)発明者 デュバル, ハンス - ロルフ
ドイツ連邦共和国 6 5 3 4 3 エルトヴィル、アム ランゲンシュトゥック 1 3
- (72)発明者 ホルヌク, バルバラ
ドイツ連邦共和国 6 3 5 9 4 ハッセルローズ、シュールシュトラッセ 2 1 アー
- (72)発明者 シュミット, ウォルフガング
ドイツ連邦共和国 6 3 3 0 3 ドライアイヒ、スタッフォードシュトラッセ 5 アー
- (72)発明者 ヴィンゲン, ライナー
ドイツ連邦共和国 6 5 7 9 5 ハッテルスハイム、ランゲンハイナー ヴェーク 1 1

審査官 小川 由美

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 0 0 3 4 7 0 (J P , A)
特開昭 4 8 - 0 6 5 1 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 6 8 7 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 5 6 2 6 7 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 1 7 9 6 5 (W O , A 1)
特開平 0 9 - 2 9 1 2 8 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 1 7 3 2 4 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 6 7 5 8 7 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 2 3 1 6 9 (J P , A)
Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya , 1 9 7 5 年 , 6 , 1353-1359
Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences , 2 0 0 0 年 7 月 , 55(7) , 267-575
Anticancer Research , 1 9 9 8 年 , 18(1A) , 369-377
Acta Crystallographica SectionC: Crystal Structure Communications , 1 9 9 5 年 , C51(1) , 121-123
The Journal of Biological Chemistry , 1 9 8 2 年 , 257(10) , 5372-5379

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)