

(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 1

C07D 211/46	(2006.01)	C07D 211/46	C S P
C07D 239/28	(2006.01)	C07D 239/28	
C09K 19/34	(2006.01)	C09K 19/34	
C09K 19/54	(2006.01)	C09K 19/54	C
G02F 1/13	(2006.01)	C09K 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) 國際出願番号	PCT/EP2001/009832
(87) 國際公開番号	W02002/018515
(87) 國際公開日	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	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミック
ト ベシュレンクテル ハフツング
Merck Patent Gesell
schaft mit beschrae
nker Haftung
ドイツ連邦共和国 テー-64293 ダ
ルムシュタット フランクフルター シュ
トラーゼ 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

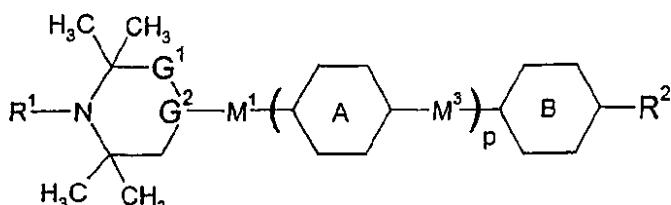
(54) 【発明の名称】 液晶混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I I)

【化 1 7】



10

(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、- O C (= O) - または単結合であり、M³ は、単結合であり、

20

$-G^1-G^2-$ は、 $-CH_2-CH-$ または $-CH=CH-$ であり、
 p は、 0 または 1 であり、

【化 18】



は、隨意に 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、隨意に環あたり 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、フェニル部分が隨意に 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隨意に 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、隨意に 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、

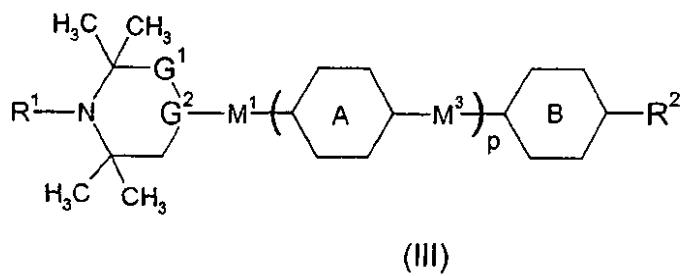
c) $-G^1-G^2-$ が $-CH=CH-$ である場合、 M^1 が単結合である、

で表される化合物。

【請求項 2】

式 (III)

【化 21】



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 $-CH_2-$ 基は、 $-O-$ により置換されていることができ、また、

10

20

30

40

50

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、

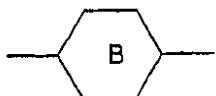
M¹は、-O C (=O)-または単結合であり、

M³は、単結合であり、

-G¹-G²-は、-C H₂-C H-または-C H=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】



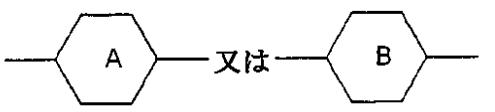
20

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、

ただし、

a)

【化24】



30

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) -G¹-G²-が-C H=C-である場合、M¹が単結合である、
で表される化合物。

【請求項3】

-G¹-G²-が、-C H₂-C H-である、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

-G¹-G²-が、-C H=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(I)で表される化合物を含む、液晶混合物。

【請求項6】

40

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、E C B モード、I P S モードまたはV A 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、キラルスマ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 (S S F L C) 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。

F L C 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】

しかし、パッシブマトリックス F L C 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：走査線の数が多くなるに従って、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 F L C 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 F L C 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 F L C の電荷制御双安定性を用いて、M O S - F E T 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 P s 値により、a - S i T F T 駆動を有する一層高い解像度が妨げられた。

【0004】

Takatoh et al. (6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, 1997, 7月 20 ~ 24 日、Brest, France; M. Takatoh et al. 1998, SID Digest, 1171 -1174) は、多結晶性シリコン - T F T 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 P s を有する材料を用いたキラルスマクティックに基づく A M 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、はあるかに低い P s を有する単安定 A M - F L C 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 F L C 組織の欠点を有していた。Furue et al. (Furue, H. et al., 1998, IDW '98, 209-212) は、中程度の P s 値を有する物質との F E L I X (登録商標) 混合物を有する、ポリマーにより安定化された S S F L C D を提案した。 40

【0005】

50

高いPs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。

【0006】

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Ps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Ps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

【0007】

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

【0008】

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マートエレクトリク(S_c)物質はほとんどない(Demus et al., Fluessige Kristalle in Tabellen, 第1巻および第2巻と比較)。従って、迅速切り換えスマートエレクトリクを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

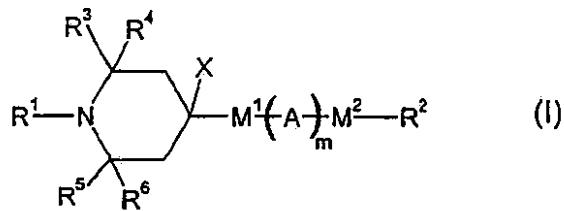
【0009】

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、特にキラルスマートエレクトリク、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

【0010】

本発明は、式(I)

【化25】



式中、

R¹ 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-CH₂-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-CH₂-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(CH₃)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CH₃により置換されており、

【0011】

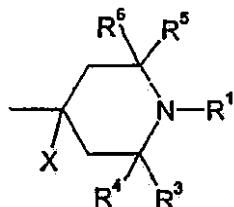
R² は、

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-CH₂-基が、-O-、-C(=O)O-、-Si(CH₃)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CH₃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26】



10

20

30

式中、(I)におけるそれぞれの意味から独立して、

R³、R⁴、R⁵、R⁶ 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】

M¹、M² は、互いに独立して、単結合、-OC(=O)、-C(=O)O-、-OCH₂-または-NH-を意味し、

【0013】

40

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、M¹/M²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-CH₂-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、M¹およびM²が、それぞれ-C(=O)O-および-O-C(=O)-であり；

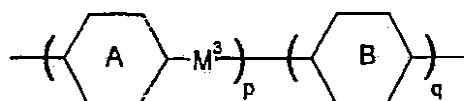
c) 基-CH₂Yであり、ここで、Yが、CH₂-Zであり、Zが、随意に1～3個のハロ

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、M¹およびM²が、それぞれ-C(=O)O-および-O-C(=O)-であり、

d) 基

【化27】



10

であり、ここで、

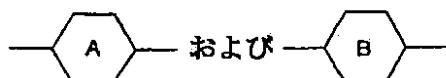
p、qが、0、1または2であり、p+qの合計が、1であり；

【0014】

M³が、単結合、-OC(=O)-、-C(=O)O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-C-C-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-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、CH₃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ミジン-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、またはイソダン-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-CH₂-基が、-O-、-C(=O)O-、-Si(CH₃)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CH₃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M¹-(A)_m-M²-R²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、特にキラルスマクティック混合

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。

【0016】

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。

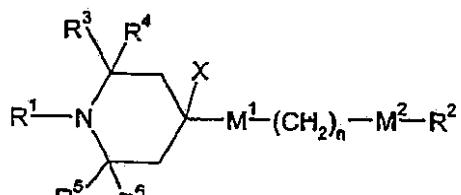
特に好ましい混合物は、0.1重量%～5重量%の1種または数種の式(I)で表される化合物を含む。

【0017】

好ましくは、混合物は、以下の式

【化29】

10



(Ia)

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、

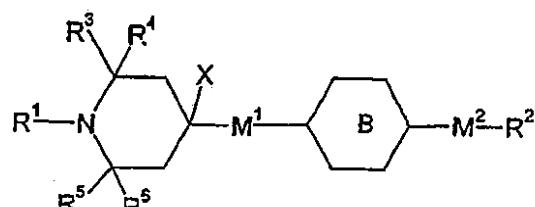
R³、R⁴、R⁵、R⁶は、CH₃である、

および/または

【0018】

【化30】

20



(Ib)

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、

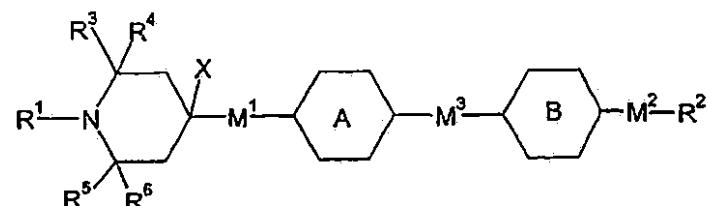
R³、R⁴、R⁵、R⁶は、CH₃である、

および/または

【0019】

【化31】

30



(Ic)

式中、

Xは、Hであり、

40

および/または

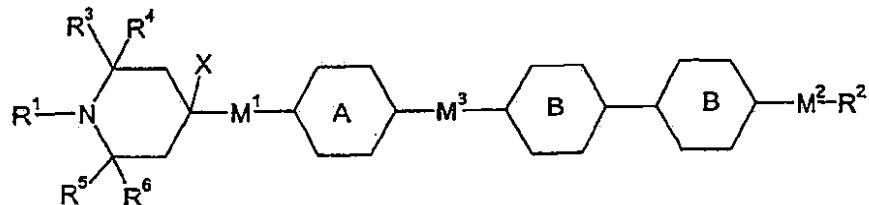
【化32】

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

【0020】

【化32】



10

(Id)

式中、

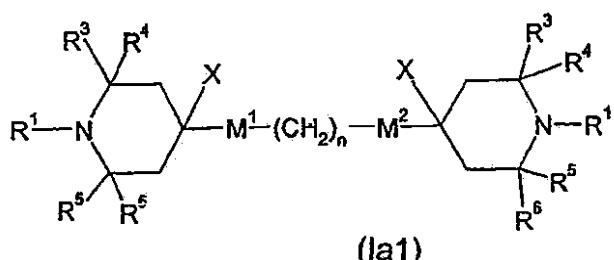
 X は、H であり、

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。

【0021】

特に好ましいのは、以下のもの

【化33】



(la1)

20

式中、

 X は、H であり、

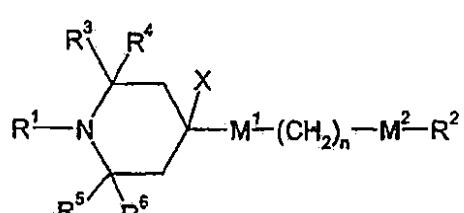
R^1 は、H または 1 ~ 4 個のC 原子を有するアルキルであり、
 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、 CH_3 であり、

 M^1 は、 $-O-C(=O)-$ 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

【0022】

【化34】



(la2)

40

式中、

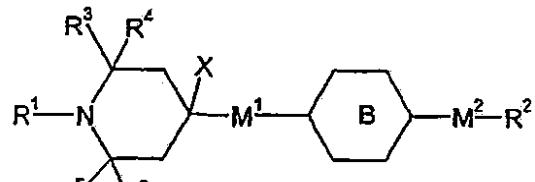
 X は、H であり、

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】



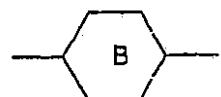
(Ib1)

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】



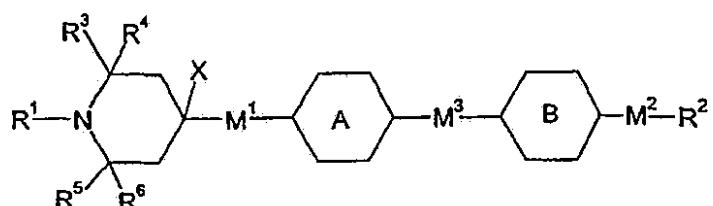
20

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、ピリジン-2,5-ジイルである、

および／または

【0024】

【化37】



(Ic1)

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、

40

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】



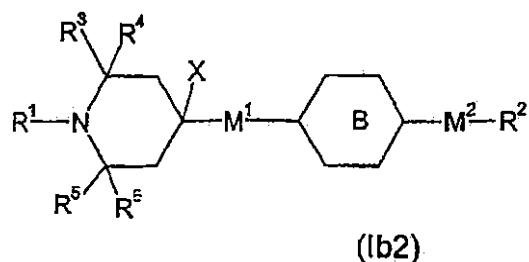
20

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】



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】



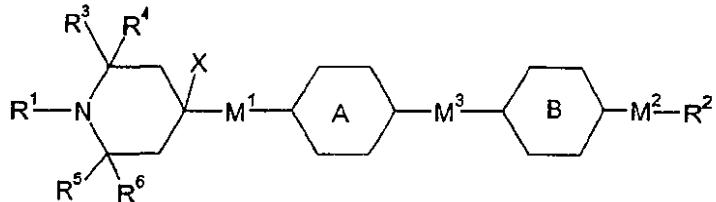
50

は、隨意に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ン-1,4-ジイルである、

および／または

【0027】

【化42】



10

(Ic2)

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、

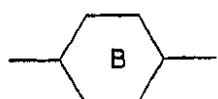
20

M¹は、単結合であり、

M²は、単結合であり、

M³は、単結合であり、

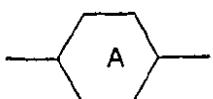
【化43】



30

は、隨意に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ン-1,4-ジイル、

【化44】



は、隨意に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、隨意に1つのCN、CH₃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、隨意に1つのFにより置換されているピリミジン-2,5-ジイル、隨意に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、隨意に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、隨意に、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。

【0028】

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)、(II)、(III)および(IV)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。

【0029】

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)、(II)、(III)および(IV)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。

【0030】

例えば、M¹およびM²が単結合であり、R²が1~20個のC原子を有するアルキル基である(Ia)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(IV)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)。

【0031】

例えば、M¹が-O-C(=O)-である(Ia)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)(CH₂)-M²-R²(X:Cl、BrまたはOH)でのエステル化(US-A-4 038 280、例14と同様にして)を施すことにより、得ることができる。

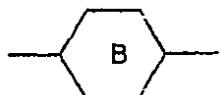
【0032】

例えば、M¹が-O-C(=O)-であり、M²が-C(=O)O-である(Ia)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)(CH₂)C(=O)X(X:Cl、BrまたはOH)でのエステル化(US-A-4 038 280、例14と同様にして)を施すことにより、得ることができる。

【0033】

例えば、M¹が単結合であり、M²が-OCH₂-であり、R²が1~20個のC原子を有するアルキル基であり、

【化45】



がフェニレン-1,4-ジイルである(Ib)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25と同様にして)(Ib)の前述の例に、適切なハロゲン化アルキルX-R²(X:ハライド、トシレート、メシレート; R²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。

【0034】

10

20

30

40

50

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 4 6】

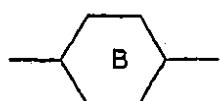


がフェニレン - 1 , 4 - ディルである (I b) を、前述の 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジンから、適切なカルボン酸誘導体 $X-C(=O)-R^2$ ($X : Cl, Br, OH; R^2$ は H または F ではない) でのエステル化により得ることができる (例えばUS-A-4 038 280、例 1 4 と同様にして)。 10

【0 0 3 5】

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 4 7】



がシクロヘキシリ - 1 , 4 - ディルである (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リ) - 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 $X-R^2$ ($X : \text{ハライド、トリレート、メシレート}; R^2 \text{ は H または F ではない}$) 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 $X-C(=O)-R^2$ ($X : Cl, Br, OH; R^2 \text{ は H または F ではない}$) でのエステル化 (例えばUS-A-4 038 280、例 1 4 および 2 5 と同様にして) により得ることができる。 20

【0 0 3 6】

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 4 8】 30



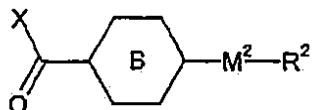
がフェニレン - 1 , 4 - ディルまたはシクロヘキシリ - 1 , 4 - ディルであり、および

【化 4 9】



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 - ディル、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リ - 1 , 4 - ディル、またはピリミジン - 2 , 5 - ディル、ピリジン - 2 , 5 - ディル、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 - ディル、チオフェン - 2 , 4 - ディル、チオフェン - 2 , 5 - ディルである (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リ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジンに、部分 40

【化 5 0】



(X : F、 C l、 B r もしくは O H) でのエステル化を施す (例えは US-A-4 038 280、例 14 と同様にして) ことにより、得ることができる。

【0 0 3 7】

例えは、 M¹ が単結合であり、 M³ が - O C H₂ - であり、

10

【化 5 1】



がフェニレン - 1 , 4 - ディルまたはシクロヘキシリル - 1 , 4 - ディルであり、および

【化 5 2】

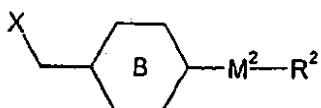


20

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 - ディル、または、随意に 1 つの C N、 C H₃ もしくは F により置換されているシクロヘキシリル - 1 , 4 - ディル、またはピリミジン - 2 , 5 - ディル、ピリジン - 2 , 5 - ディル、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 - ディル、またはチオフェン - 2 , 4 - ディル、チオフェン - 2 , 5 - ディルである (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リル) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - ピペリジンに、部分

【化 5 3】

30



(X : C l、 B r、 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 と同様にして) ことにより、得ることができる。

【0 0 3 8】

例えは、 M¹ が単結合であり、 M³ が単結合であり、 R² が H、 F または 1 ~ 2 0 個の C 原子を有するアルキル基であり、

【化 5 4】

40



がフェニレン - 1 , 4 - ディルまたはシクロヘキシリル - 1 , 4 - ディルであり、および

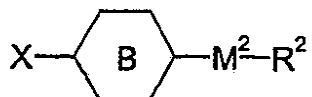
【化 5 5】



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リ-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リ)-2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジンに、部分

【化56】



10

(X: ClMg-、BrMg-、IMg-、Li-、ClZn-、(HO)₂B-)でのアリール-(シクロヘキシリ)-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】

例えは、(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】

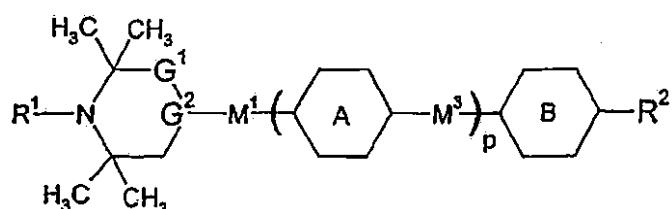
20

本発明の他の目的は、式(I I)で表される化合物および、少なくとも1種の式(I)または(I I)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(I I)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(I I)

【化57】



30

(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-により置換できること、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、

40

M¹は、-OC(=O)-または単結合であり、

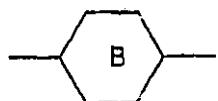
M³は、単結合であり、

G¹-G²は、-CH₂-CH-または-CH=CH-であり、

pは、0または1であり、

【0042】

【化 5 8】



は、隨意に 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 - ディル、シクロヘキシレン - 1 , 4 - ディル、隨意に環あたり 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 ' - ディル、フェニル部分が隨意に 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 ' - ディル、またはフェニル部分が隨意に 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 ' - ディル、または 1 , 1 ' - ビシクロヘキシル - 4 , 4 ' - ディルであり、
10

【0 0 4 3】

【化 5 9】



は、隨意に 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 - ディル、またはシクロヘキシレン - 1 , 4 - ディルであり、
20
ただし、

- a) R² 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、 R² 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】



30

は、シクロヘキシレン - 1 , 4 - 1 ディルであり、
c) - G¹ - G² - は、 M¹ が単結合である場合においてのみ - C H = 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。

【0 0 4 4】

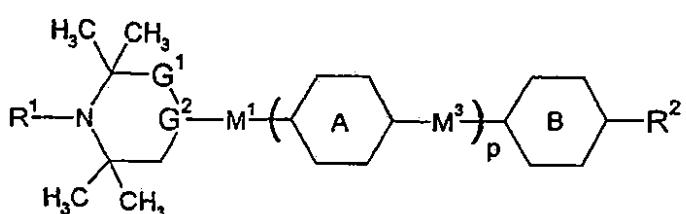
本発明の他の目的は、式 (III) で表される化合物および、式 (III) で表される少なくとも 1 種の化合物を含むキラルスマクティック液晶混合物を提供することにある。

【0 0 4 5】

好ましくは、この混合物は、 1 種または数種の式 (III)

【化 6 1】

40



(III)

式中、

50

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-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、

G¹-G²は、-CH₂-CH-または-CH=CH-であり、

pは、0または1であり、

【0046】

10

【化62】



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、

20

【0047】

【化63】



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、

30

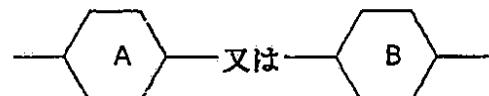
【0048】

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) -G¹-G²-は、M¹が単結合である場合においてのみ-CH=CH-であることができる、

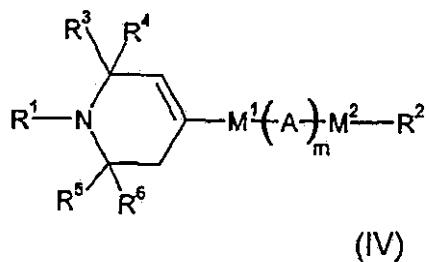
で表される化合物を0.05~5%含む。

50

【0049】

本発明の尚他の目的は、少なくとも1種の式(IV)

【化65】



10

式中、R¹～R⁶、A、M²およびmは、式(I)における通りの意味を有し、およびM¹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。

【0050】

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、キラルスマ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マ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

【0051】

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。

【0052】

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マクティック、特に単安定キラルスマ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。

【0053】

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。

【0054】

50

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。

【0055】

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。

【0056】

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

【0057】

本発明のキラルスマ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、LCD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、電気的非線形素子、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、関連する専攻論文中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

【0058】

本発明は、さらに、一対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、キラルスマクティック液晶（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

【0059】

本発明は、さらに、一対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。

【0060】

例

セル製作

LQ-T120（日立化成）の溶液を、ITOを有するガラス基板上に、2500 rpmにおけるスピンドルコートにより塗布した。基板を、200°C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2.0 μm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、スマクティックA相）およびスマクティックC相まで冷却し、次に、25°C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4050

。比抵抗およびイオン誘発自発分極を、M T 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た。それぞれの参照例rA/rB{(I)を含まない}との比較により明らかのように、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】

10

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	なし()	商品名	0	8,5	0,44	0	7,1	2,3
rB								
1A		サンドウボア (Sandvor) 3052Liq.	0,1	>10	<0,1	0,1	7,22	0,24
1B								
2A		ホスタビン (Hostavin) N20 (サンドウボア 3051 PDR)	0,1	>10	<0,1	0,1	>10	0,25
2B								
3A		VP サンドウボア PR-31	0,1	>10	<0,1	0,1	3	0,24
3B								
4A		チヌビン (TINUVIN) 0765	1,0	>10	<0,1	1,0	8,4	0,15
4B								

20

30

40

【表2】

例			混合物A			混合物B		
5A		チヌビンロ770	1,0	>10	<0,1	1,0	8,2	0,18
5B								
6A	$n = 13 \sim 16$	リコビン (LICOVIN) 845	0,1	>10	<0,1	0,1	8,0	<0,1
6B								

10

【0063】

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79 ~ 81。

【0064】

例8

20

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104 ~ 106。

【0065】

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、そのままで結晶化した（融点44 ~ 48）。

【0066】

30

例10

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。

【0067】

例11

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。

【0068】

40

例12

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。

【0069】

例13

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(300MHz, 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)をまとめた。

【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	20V, 5Hz	M1	<0.01	0.3	0.35	0.48	0.25
16	20V, 5Hz	M1 + 5% 例 13	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
参照	20V, 5Hz	M3b	0.21	4.69	4.36	4.37	4.32
17	20V, 5Hz	M3b + 0.1% 例 13	0.17	0.3	0.48	0.47	0.54
18	20V, 5Hz	M3b + 0.2% 例 13	0.08	0.23	0.23	0.25	0.27
19	20V, 5Hz	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

【0074】

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 [nC / cm²] を示す。

10

20

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 02 F 1/13 500

- (72) 発明者 李 繼
静岡県掛川市中宿91 エステート II 202
- (72) 発明者 野中 敏章
静岡県掛川市久保1-18-10
- (72) 発明者 小川 彩子
静岡県掛川市下俣南1-6-19-101
- (72) 発明者 デュバル, ハンス - ロルフ
ドイツ連邦共和国 65343 エルトヴィル、アム ランゲンシュトゥック 13
- (72) 発明者 ホルンク , バルバラ
ドイツ連邦共和国 63594 ハッセルロース、シュールシュトラーセ 21 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 63303 ドライアイヒ、スタッフオードシュトラーセ 5 アー
- (72) 発明者 ヴィンゲン , ライナー
ドイツ連邦共和国 65795 ハッテルスハイム、ランゲンハイナー ヴェーク 11

審査官 小川 由美

- (56) 参考文献 特開平02-003470 (JP, A)
 特開昭48-065180 (JP, A)
 特開2003-226876 (JP, A)
 特開2002-256267 (JP, A)
 国際公開第01/017965 (WO, A1)
 特開平09-291282 (JP, A)
 特開平05-117324 (JP, A)
 特開昭60-067587 (JP, A)
 特開昭55-023169 (JP, A)
 Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1975年, 6, 1353-1359
 Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences, 2000年 7月, 55(7), 267-575
 Anticancer Research, 1998年, 18(1A), 369-377
 Acta Crystallographica SectionC: Crystal Structure Communications, 1995年, C51(1), 121-123
 The Journal of Biological Chemistry, 1982年, 257(10), 5372-5379

- (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 09 K 19/00 - 19/60
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)