

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2005-501003(P2005-501003A)

【公表日】平成17年1月13日(2005.1.13)

【年通号数】公開・登録公報2005-002

【出願番号】特願2002-591478(P2002-591478)

【国際特許分類第7版】

C 0 7 D 321/00

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/48

A 6 1 K 31/357

A 6 1 P 17/16

C 0 7 D 323/00

C 0 8 F 20/30

C 0 9 K 19/34

C 0 9 K 19/42

C 0 9 K 19/54

G 0 2 B 5/30

// C 0 7 M 7:00

【F I】

C 0 7 D 321/00

A 6 1 K 7/00

D

A 6 1 K 7/48

A 6 1 K 31/357

A 6 1 P 17/16

C 0 7 D 323/00

C 0 8 F 20/30

C 0 9 K 19/34

C 0 9 K 19/42

C 0 9 K 19/54

B

G 0 2 B 5/30

C 0 7 M 7:00

【手続補正書】

【提出日】平成17年4月25日(2005.4.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

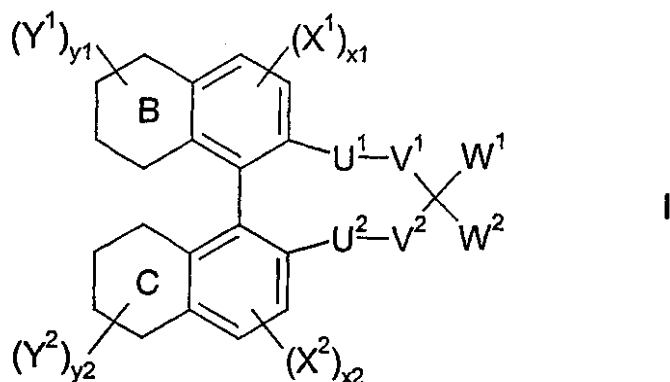
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式I：

## 【化 1】



式中、

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$  および  $Y^2$  は、互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、SCN、 $SF_5$ 、25個までのC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであって、非置換であるか、あるいはF、Cl、Br、IまたはCNにより一置換または多置換されているもよく、また、1つまたは2つ以上の非隣接 $CH_2$ 基が、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ によって、O原子および/またはS原子が互いに直接結合しないように置換されているもよい前記アルキル、重合可能な基、あるいは任意選択でLによるか、または重合可能な基によって一置換、または多置換されている20個までのC原子を有するシクロアルキルもしくはアリールであり、

$R^0$  は、Hまたは、1個から4個のC原子を有するアルキルであり、

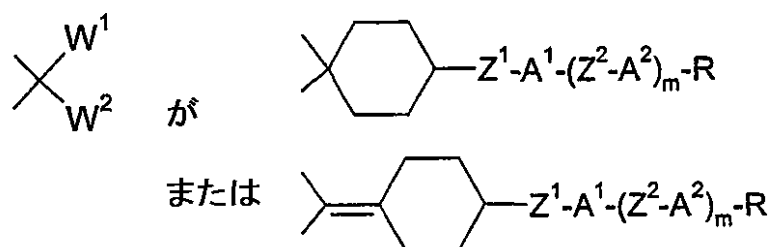
$x^1$  および  $x^2$  は、互いに独立して、0、1または2であり、

$y^1$  および  $y^2$  は、互いに独立して、0、1、2、3または4であり、

BおよびCは、互いに独立して、芳香族または部分飽和もしくは全飽和脂肪族の6員環であり、1つまたは2つ以上のCH基がNで置換され、かつ1つまたは2つ以上の $CH_2$ 基がOおよび/またはSで置換されているもよく、

$W^1$  および  $W^2$  の一方が $-Z^1-A^1-(Z^2-A^2)_m-R$ であり他方が $R^1$ または $A^3$ であるか、あるいは $W^1$  および  $W^2$  の両方が $-Z^1-A^1-(Z^2-A^2)_m-R$ であり、かつ $W^1$  および  $W^2$  が同時にHではなく、または

## 【化 2】

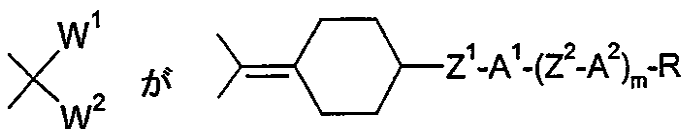


であり、

$U^1$  および  $U^2$  は、互いに独立して、 $CH_2$ 、O、S、COまたはCSであり、

$V^1$  および  $V^2$  は、互いに独立して、 $(CH_2)_n$ であり、4つまでの非隣接 $CH_2$ 基がOおよび/またはSで置換されているもよく、かつ $V^1$  および  $V^2$  の1つ、または

## 【化 3】



の場合には、 $V^1$  および  $V^2$  の一方または両方ともが単結合を意味してもよく、

$n$  は 1 ~ 7 の整数であり、

$Z^1$  および  $Z^2$  は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$  または単結合であり、

$A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  が、互いに独立して、さらに 1 つまたは 2 つ以上の  $CH$  基が  $N$  で置換されていてもよい 1, 4-フェニレン、さらに 1 つまたは 2 つの非隣接  $CH_2$  基が  $O$  および  $N$  または  $S$  で置換されていてもよい 1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキサラン-4, 5-ジイル、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-ピシクロ-(2, 2, 2)-オクチレン、ピペリジン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、デカヒドロナフタレン-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-ジイルであり、これらのすべての基は非置換であるか、または  $L$  によって一置換または多置換されていてもよく、また  $A^1$  は単結合でもよく、

$L$  は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または、1 ~ 7 個の  $C$  原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルまたはアルコキシカルボニル基であって、ここで 1 つまたは 2 つ以上の  $H$  原子が  $F$  または  $Cl$  で置換されていてもよく、

$m$  は、それぞれの場合に独立して、0、1、2 または 3 であり、ならびに

$R$  および  $R^1$  は、互いに独立して、 $H$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $CN$ 、 $SCN$ 、 $OH$ 、 $SF_5$ 、25 個までの  $C$  原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであって、非置換であるか、または  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$  もしくは  $CN$  で一置換または多置換されていてもよく、また、1 つまたは 2 つ以上の非隣接  $CH_2$  基が、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$  または  $-C=C-$  によって、 $O$  原子および  $N$  または  $S$  原子が互いに直接結合しないように置換されていることも可能である、前記アルキル、または重合可能な基である、

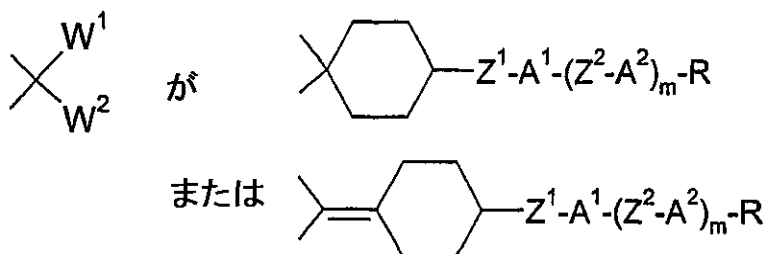
で表される、キラルな化合物。

【請求項 2】

$W^1$  が  $H$  であり、 $W^2$  が  $-Z^1-A^1-(Z^2-A^2)_m-R$  であって  $m$  が 1 または 2 である、請求項 1 に記載のキラルな化合物。

【請求項 3】

【化 4】

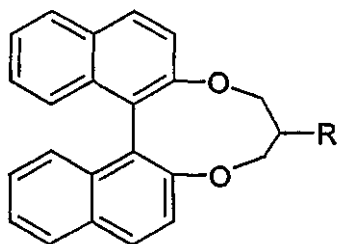


であって、 $m$  が 0 または 1 である、請求項 1 に記載のキラルな化合物。

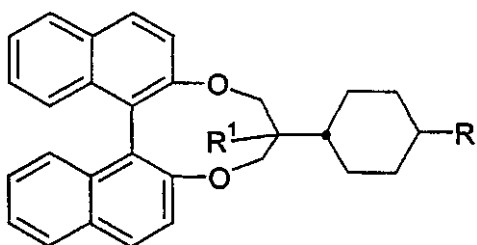
【請求項 4】

以下の式：

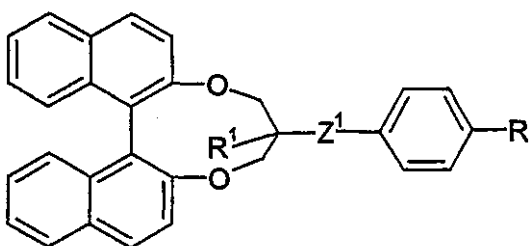
【化 5】



I-1

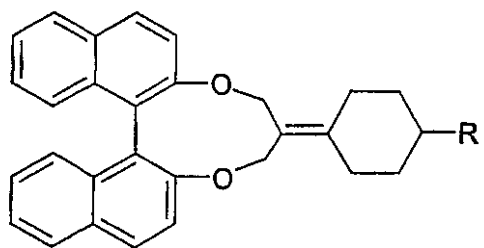


I-2

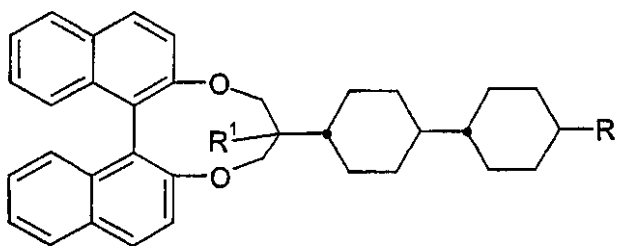


I-3

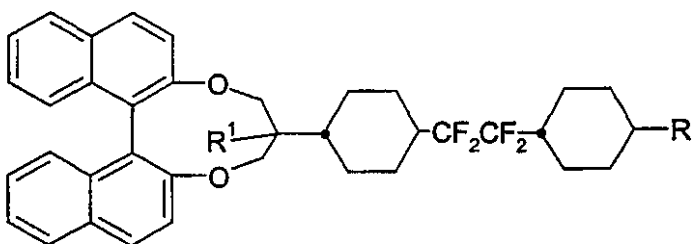
## 【化 6】



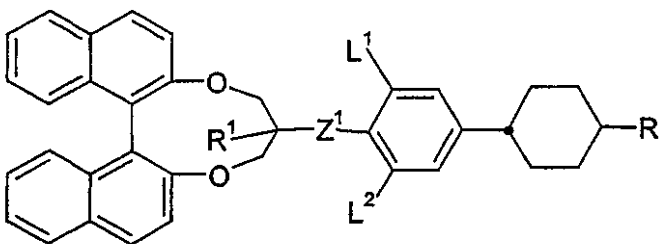
I-4



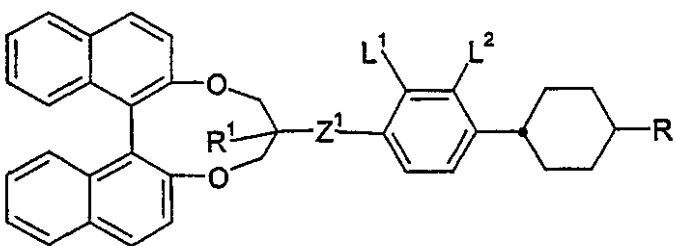
I-5



I-6

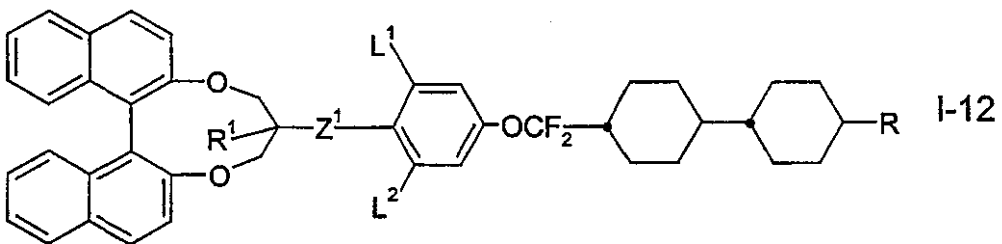
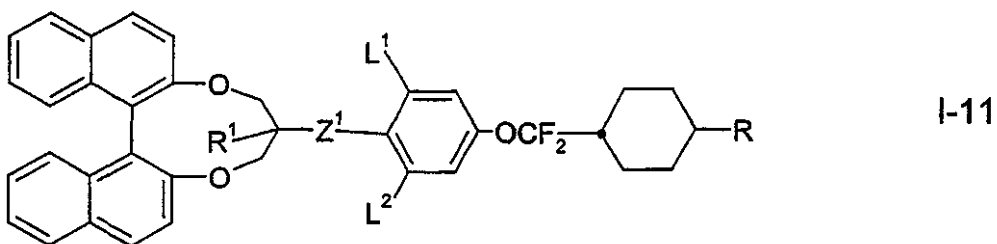
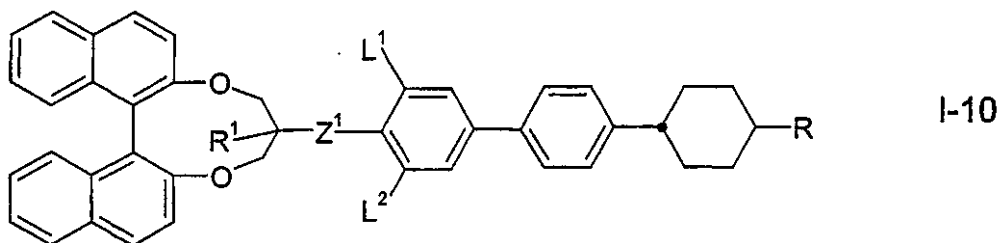
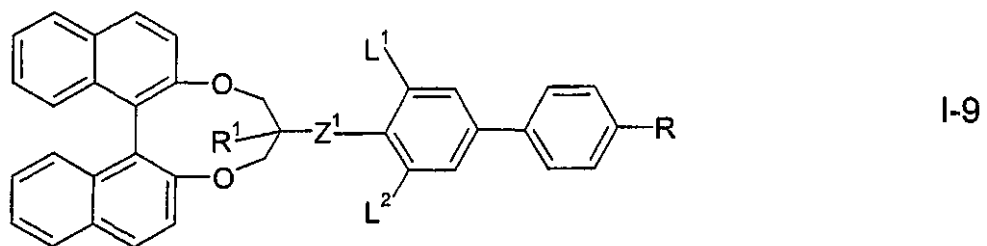


I-7

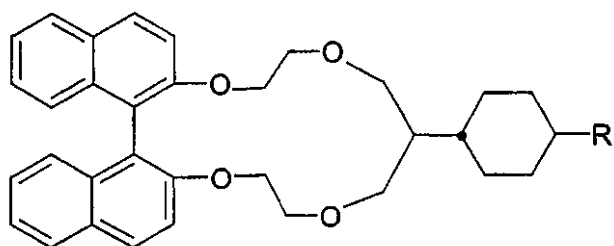


I-8

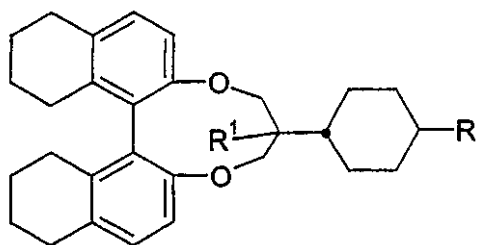
【化 7】



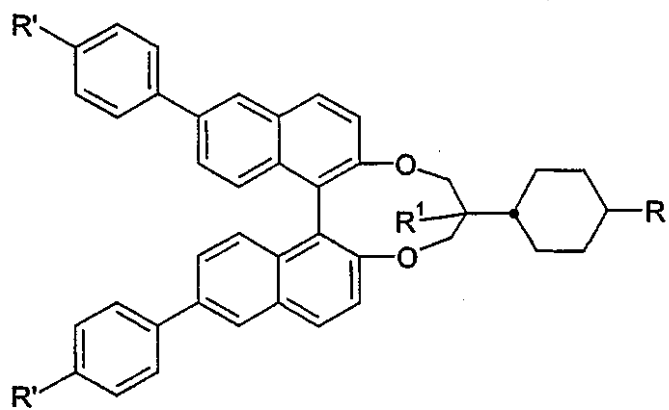
## 【化 8】



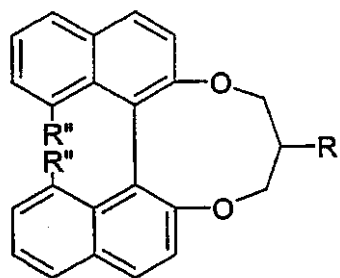
I-14



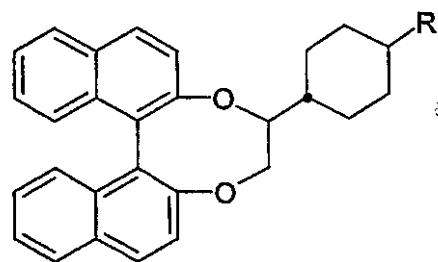
I-15



I-16

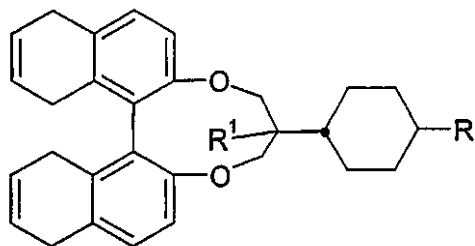


I-17

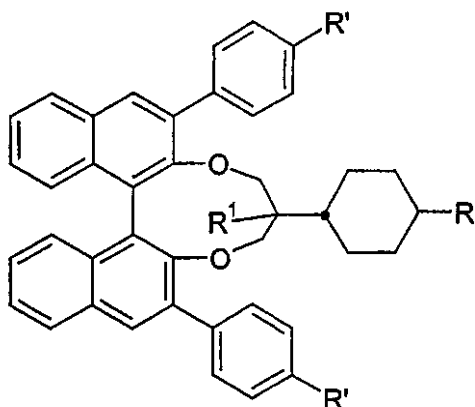


I-18

## 【化 9】



I-19



I-20

式中、

$Z^1$ 、 $R$  および  $R^1$  が、式 I の意味の 1 つを表わし、 $R'$  および  $R''$  が式 I における  $R$  の意味の 1 つを表わし、 $L^1$  および  $L^2$  が、互いに独立に、式 I の  $L$  の意味の 1 つを表わす、

から選択される請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のキラルな化合物。

## 【請求項 5】

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $R$  および  $R^1$  の少なくとも 1 つが、重合可能な基を表わすか、またはそれを含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のキラルな化合物。

## 【請求項 6】

少なくとも 1 種の光異性化可能な基を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のキラルな化合物。

## 【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の、少なくとも 1 種のキラルな化合物を含む、液晶混合物。

## 【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の、式 I の少なくとも 1 種の化合物と、前記式 I の化合物および / または追加の重合可能なメソゲン性化合物であってもよい、少なくとも 1 種の重合可能なメソゲン性化合物とを含む、重合可能な液晶混合物。

## 【請求項 9】

請求項 8 に記載の混合物を重合させることによって得ることのできる、キラルな線形またはクロスリンク型液晶ポリマー。

## 【請求項 10】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のキラルな化合物、請求項 7 もしくは 8 に記載の液晶混合物または請求項 9 に記載のポリマーの、液晶ディスプレイにおける、アクティブおよびパッシブ光学素子における、接着剤、異方性機械的特性を有する合成樹脂における、化粧品もしくは医薬組成物における、装飾およびセキュリティ用途のための、非線形光学、光学的情報記憶における、または、キラルなドーパントとしての使用。

## 【請求項 11】



液晶ディスプレイが、STN、TN、AMD-TN、温度補償、強誘電体、ゲスト-ホスト、相変化および表面安定化もしくはポリマー安定化コレステリック組織(SSCT、PSC T)ディスプレイから選択され、アクティブおよびパッシブ光学素子が、偏光板、補償板、配向膜、カラーフィルターおよびホログラフィー素子から選択され、化粧品もしくは医薬組成物が、UVフィルター、診断または液晶顔料のためのものである、請求項10に記載の使用。

【請求項12】

請求項7または8に記載の液晶混合物を含む、液晶ディスプレイ。

【請求項13】

請求項1～6のいずれかに記載の少なくとも1種のキラルな化合物を含むキラルな成分を含むと共に、1種または2種以上のネマティックまたはネマトゲニック化合物を含有するネマチック成分をさらに含む、コレステリック液晶混合物。

【請求項14】

請求項13に記載の混合物を含む、コレステリックまたはSSCTディスプレイ。

【請求項15】

請求項8に記載の重合可能な混合物から得ることのできる、カラーフィルター、ブロードバンド反射偏光板、パターン化フィルムまたはセキュリティマーク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

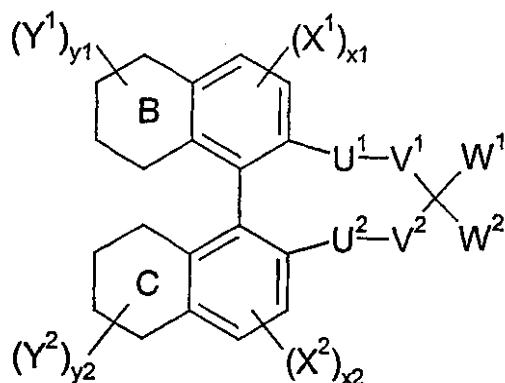
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

したがって、本発明の一目的は式Iのキラルな化合物であって、式Iは：

【化1】



式中、

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y^1$  および  $Y^2$  は、互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、SCN、 $SF_5$ 、25個までのC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであって、非置換であるか、あるいはF、Cl、Br、IまたはCNにより一置換または多置換されていてもよく、また、1つまたは2つ以上の非隣接CH<sub>2</sub>基が、各々の場合において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-NR<sup>0</sup>-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C≡C-によって、O原子および/またはS原子が互いに直接結合しないように置換されていてもよい前記アルキル、重合可能な基、あるいは任意選択でLによるか、または重合可能な基によって一置換、または多置換されている20個までのC原子を有するシクロアルキルもしくはアリールであり、

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

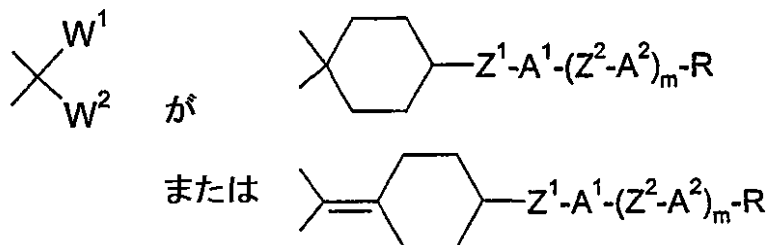
## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0011】

$W^1$  および  $W^2$  の一方が  $-Z^1-A^1-(Z^2-A^2)_m-R$  であり他方が  $R^1$  または  $A^3$  であるか、あるいは  $W^1$  および  $W^2$  の両方が  $-Z^1-A^1-(Z^2-A^2)_m-R$  であり、かつ  $W^1$  および  $W^2$  が同時に H ではないか、または

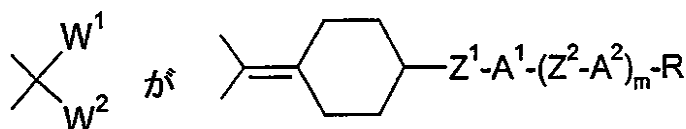
## 【化2】



であり、

$U^1$  および  $U^2$  は、互いに独立して、 $CH_2$ 、O、S、CO または CS であり、  
 $V^1$  および  $V^2$  は、互いに独立して、 $(CH_2)_n$  であり、4 つまでの非隣接  $CH_2$  基が O および / または S で置換されていてもよく、かつ  $V^1$  および  $V^2$  の 1 つ、または

## 【化3】



の場合には、 $V^1$  および  $V^2$  の一方または両方ともが単結合を意味してもよく、  
 $n$  は 1 ~ 7 の整数であり、

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0013

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0013】

$A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  が、互いに独立して、さらに 1 つまたは 2 つ以上の CH 基が N で置換されていてもよい 1, 4 - フェニレン、さらに 1 つまたは 2 つの非隣接  $CH_2$  基が O および / または S で置換されていてもよい 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 3 - ジオキソラン - 4, 5 - ジイル、1, 4 - シクロヘキセニレン、1, 4 - ビシクロ - (2, 2, 2) - オクチレン、ペペリジン - 1, 4 - ジイル、ナフタレン - 2, 6 - ジイル、デカヒドロナフタレン - 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 - ジイルであり、これらのすべての基は非置換であるか、または L によって一置換または多置換されていてもよく、また  $A^1$  は単結合でもよく、

L は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、または、1 ~ 7 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルまたはアルコキシカルボニル基であって、ここで 1 つまたは 2 つ以上の H 原子が F または Cl で置換されていてもよく、

## 【手続補正5】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0014

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0014】

$m$  は、それぞれの場合に独立して、0、1、2 または 3 であり、

R および  $R^1$  は、互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、SCN、OH、 $SF_5$ 、25個までのC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルであって、非置換であるか、またはF、Cl、Br、IもしくはCNで一置換または多置換されていてもよく、また、1つまたは2つ以上の非隣接 $CH_2$ 基が、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ によって、O原子および/またはS原子が互いに直接結合しないように置換されていることも可能である、前記アルキル、または重合可能な基である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

-Rが、1～12個のC原子を有する、直鎖状アルキルであり、ここで1つまたは2つ以上のH原子がFまたはCNで置換されてもよく、また1つまたは2つ以上の非隣接 $CH_2$ 基が、それぞれの場合に互いに独立して、酸素原子が互いに直接結合しない方法で、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SCO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ によって置換されるか、特に好ましくは1～12個のC原子を有する、アルキルまたはアルコキシである。

-Rが $(CH_2)_f-OH$ であり、ここでfはゼロ、または1～12の整数である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

式Iの光異性化可能な化合物の、例えば360nmのUV光による光分解は、光異性化可能な基の二重結合をEからZに異性化する効果があり、これによって分子の形状、したがってねじれ力のような物理的分子特性を完全に変える。

式Iのキラルな化合物は、他のメソゲン性化合物と混合して、キラルな液晶混合物をもたらすことができる。このような液晶混合物、例えばコレステリック混合物を薄い膜として表面に被覆、配向させて、次いで例えば360nmのUV光で光分解処理すれば、光によって異性化可能なドーパントの形状が変わり、これがHTPを低下させると共に、これがピッチ、したがって混合物の反射波長を増大させる全体効果を発揮する。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

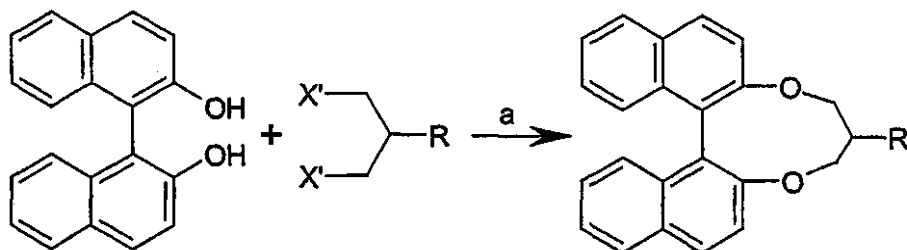
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

スキーム1

## 【化 1 4】



a) DMF、 $K_2CO_3$ 、80

$X' = Br, OTs$

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

式 I のキラルな化合物は、高い HTP 値が特徴である。これによって、わずかな量の式 I のキラルな化合物を使用するだけで、高いらせんねじれ、すなわち低いピッチを有する液晶混合物の製造が可能となる。このことは、大量のキラルなドーパントを液晶混合物に添加すると、その液晶相挙動と誘電異方性、粘度または透明点などの電気光学特性に悪影響を及ぼすことがしばしば観察されるので、相当な利点である。したがって、式 I のキラルな化合物を液晶混合物またはディスプレイ中に使用することによって、従来技術型のドーパントと比較して、その特性はわずかにのみ変更され、例えばディスプレイのより低い閾値電圧およびより速いスイッチング時間が得られる。

式 I のキラルな化合物はさらに、液晶ホスト混合物中への高い可溶性を特徴とする。低温度における望ましくない自然発生的結晶化は低減され、混合物の動作温度範囲を拡張することができる。第 2 のドーパントの使用は、結晶化を回避するために添加されることが多いが、したがってその使用を回避することができる。

本発明の特に好ましい実施態様は、したがって式 I の化合物であるキラルな化合物を 1 種類のみ含む液晶混合物と、そのような混合物を含むディスプレイとに関する。

## 【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

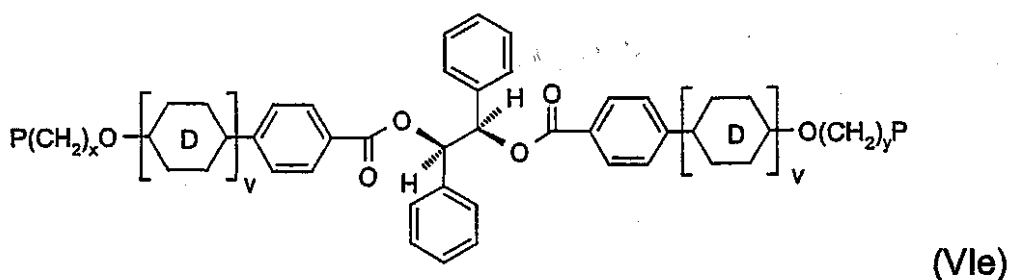
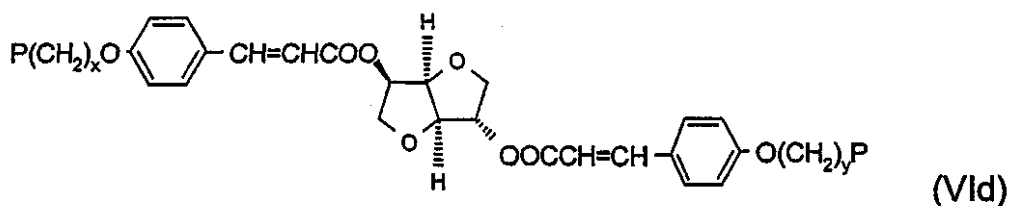
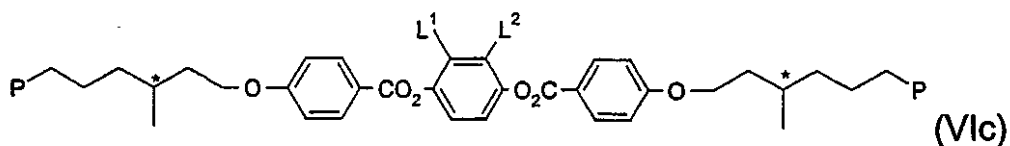
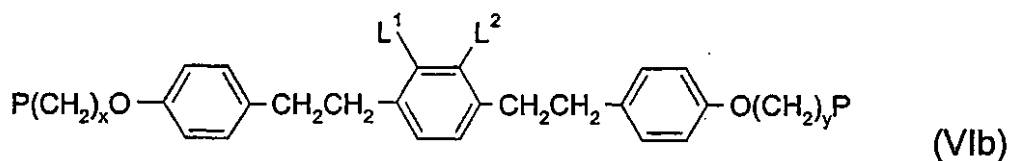
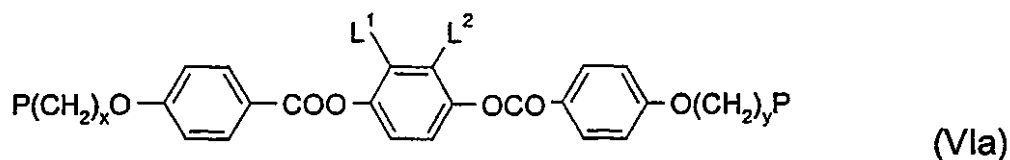
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

有用な二反応性のキラルな、およびアキラルな重合可能なメソゲン性化合物の例を、以下の化合物のリストに示すが、これは、単に例示的と解釈すべきであり、いかなる方法によっても本発明を限定することを意図するものではなく、本発明を説明することを意図するものである。

## 【化 1 6】



式中、P、x、v、D、L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> は、前述の意味の 1 つを有し、y は x と同じであるか、または x とは異なる、1 ~ 12 の整数である。

## 【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

本発明の好ましい一実施態様において、本発明の重合可能な液晶混合物は、例えば組成物の貯蔵中の不所望な自発的重合を防止するために用いられる安定剤を含む。安定剤として、原則的に、この目的で当業者に知られているすべての化合物を用いることができる。これらの化合物は、様々な種類が市販されている。安定剤としての代表的な例は、4-エトキシフェノールまたはブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）である。

また、ポリマーの架橋を増大させるために、2つまたは3つ以上の重合可能な官能基を有する非メソゲン性化合物を20%以下、多官能性の重合可能なメソゲン性化合物の代わりに、またはこれに加えて、重合可能な組成物に加えることも可能である。

## 【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 7

【補正方法】 変更

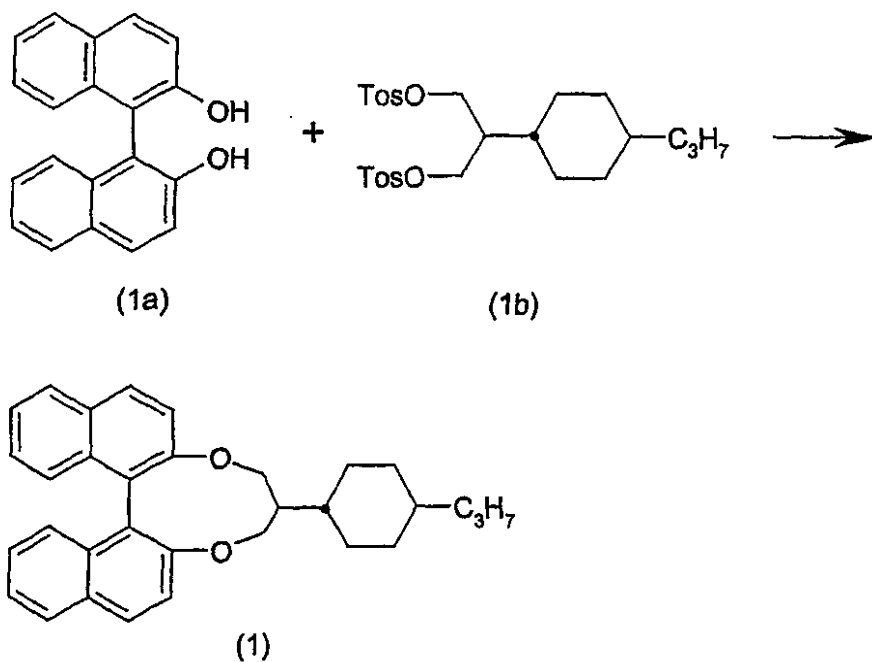
【補正の内容】

【 0 0 9 7 】

## 例 1

化合物 ( 1 ) は、以下の反応スキームによって調製した。

【化 1 9 】



100 ml の DMF 中の、5 g (14.5 mmol) の ( - ) - S - ビナフトール ( 1 a ) と 2.7 g (19.2 mmol) の炭酸カリウムを 80 ℃ まで加熱し、10.66 g (21 mmol) のトシレート ( 1 b ) を液滴で添加した。20 時間攪拌後に、反応混合物を 500 ml の水と 300 ml の MTB - エーテルの上に注いだ。従来式ワークアップの後に、3.8 g (40.8 %) の ( 1 ) が、融点が 158 ℃ で HTP が 104 の無色の結晶として得られた。