

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5265838号
(P5265838)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 43/225	(2006.01)	C07C 43/225	C S P C
C09K 19/12	(2006.01)	C09K 19/12	
C09K 19/14	(2006.01)	C09K 19/14	
C09K 19/20	(2006.01)	C09K 19/20	
C09K 19/22	(2006.01)	C09K 19/22	

請求項の数 11 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-512103 (P2002-512103)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月25日 (2001.6.25)
 (65) 公表番号 特表2004-504286 (P2004-504286A)
 (43) 公表日 平成16年2月12日 (2004.2.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/007217
 (87) 國際公開番号 WO2002/006196
 (87) 國際公開日 平成14年1月24日 (2002.1.24)
 審査請求日 平成20年6月24日 (2008.6.24)
 (31) 優先権主張番号 00115250.3
 (32) 優先日 平成12年7月13日 (2000.7.13)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (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 Gesellschaft mit beschraenkter 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 シュトラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic of Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

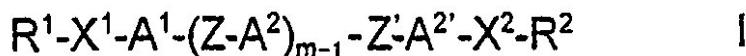
(54) 【発明の名称】キラルな化合物 I

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



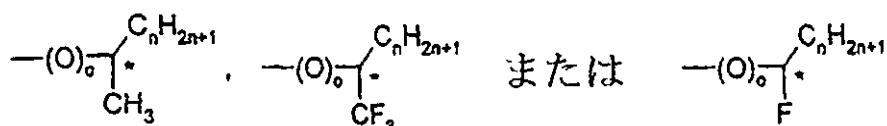
式中、

R^1 は、非置換であるか、F、Cl、Br または CN により一置換または多置換されていることができる、30個までのC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であって、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、各々の場合において互いに独立して、-O-により、酸素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り

10

 R^2 は、下記式

【化 2】



20

式中、 \circ は 0 または 1 であり、 \circ は、キラルな基が CF_2O 基に隣接している場合には 0 であり、および n は、2 ~ 12 であり、
から選択されるキラルな基であり、

X^1 および X^2 は、互いに独立して、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}-$ 、 $-\text{SCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF=CH}-$ 、 $-\text{CH=CF}-$ 、 $-\text{CF=CF}-$ または単結合であり、

Z および Z' は、各々の場合において、互いに独立して、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH=CH}-$ 、 $-\text{CF=CF}-$ 、 $-\text{C=C}-$ または単結合であり、

A^1 、 A^2 および A^2' は、各々の場合において、互いに独立して、1, 4-フェニレン 10 、ここで、さらに、1つまたは2つ以上の CH 基は N によって置換されていることができる、さらに1つまたは2つの隣接していない CH_2 基が O により置換されていることができる 1, 4-シクロヘキシレン、1, 3-ジオキソラン-4, 5-ジイルまたはナフタレン-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、ハロゲン、シアノまたはニトロ基あるいは、1個または2個以上の H 原子が F または C 1 により置換することができる、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カルボニル基で一置換または多置換されていることが可能であり、

m は、1、2、3、4 または 5 であり、

ここで、 X^2 および Z' の少なくとも1つは、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ または $-\text{OCF}_2-$ であり、
およびここで、 Z' が $-\text{CF}_2\text{O}-$ または $-\text{OCF}_2-$ の場合、 X^2 は、単結合でありかつ $\circ = 1$ である、
20

で表される、キラルな化合物の S または R 鏡像体を含む、液晶混合物のためのキラルドーパント。

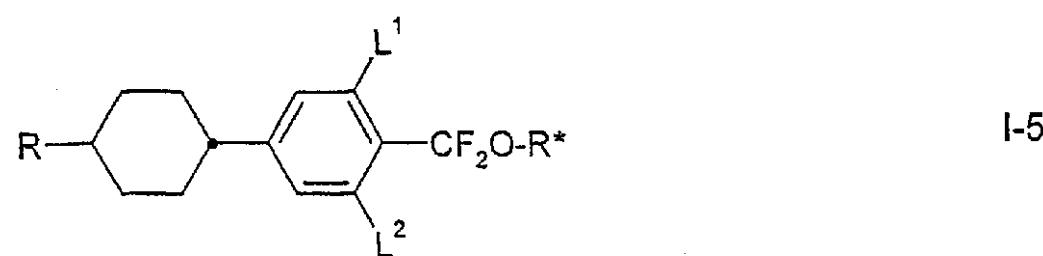
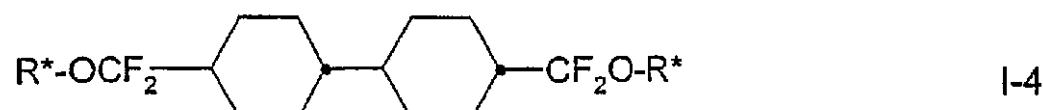
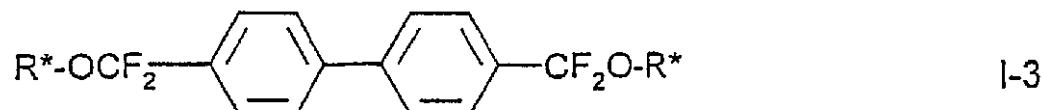
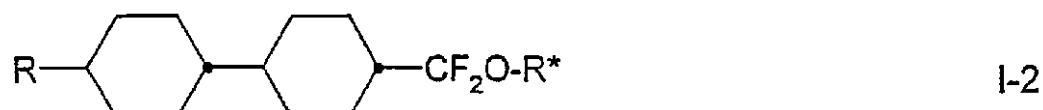
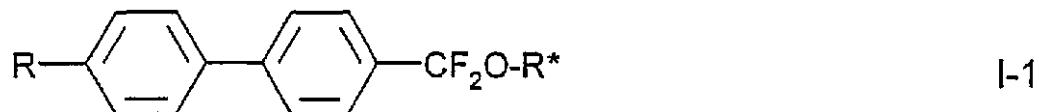
【請求項 2】

Z' が、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ または $-\text{OCF}_2-$ である、請求項 1 に記載のキラルドーパント。

【請求項 3】

以下の式

【化 3】

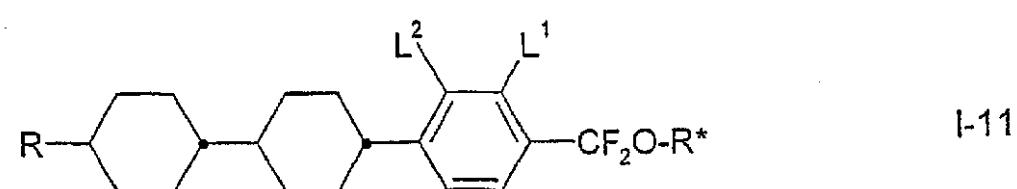
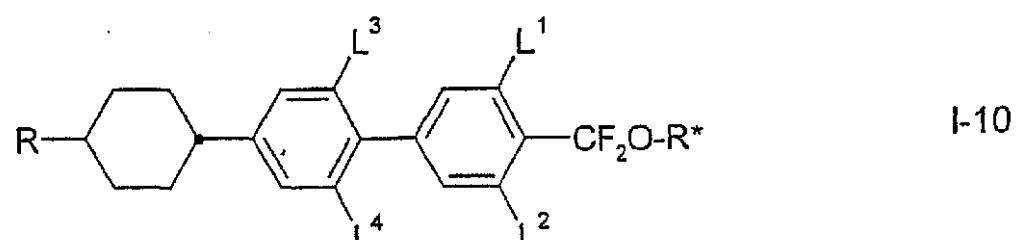
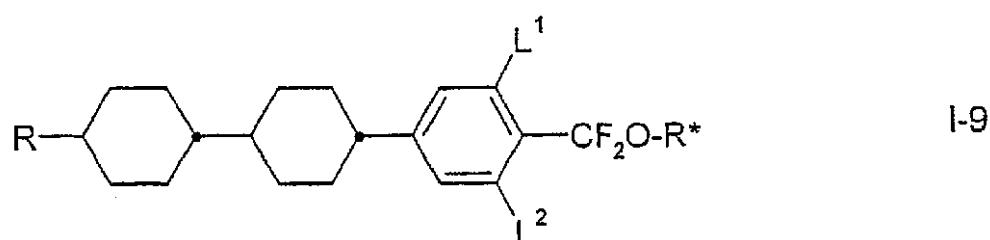
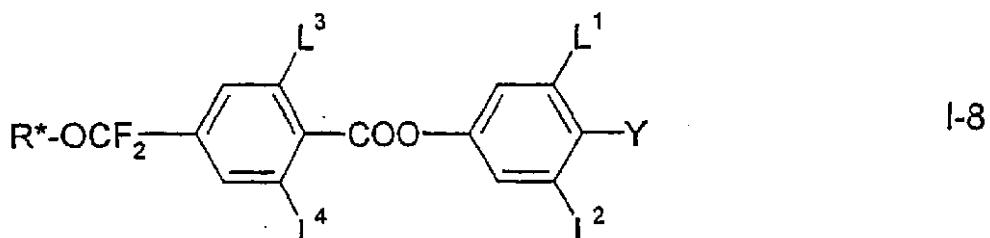
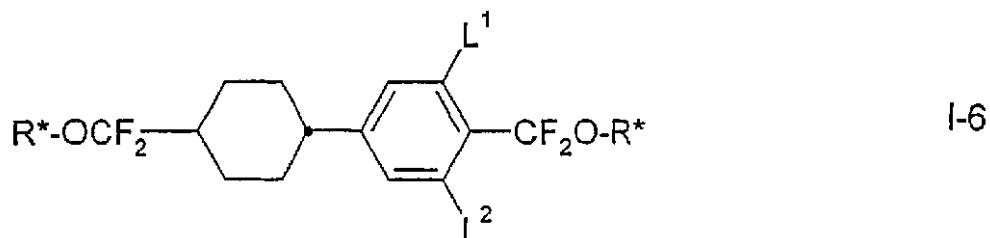


【化 4】

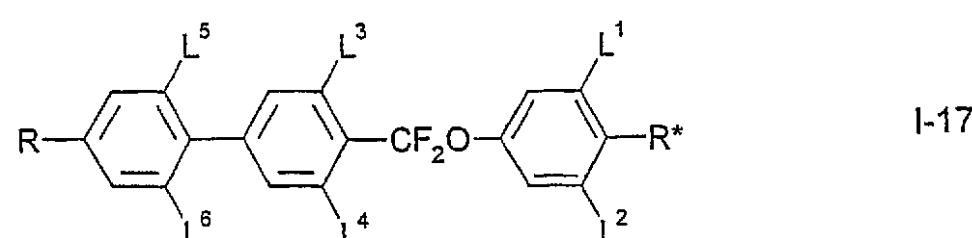
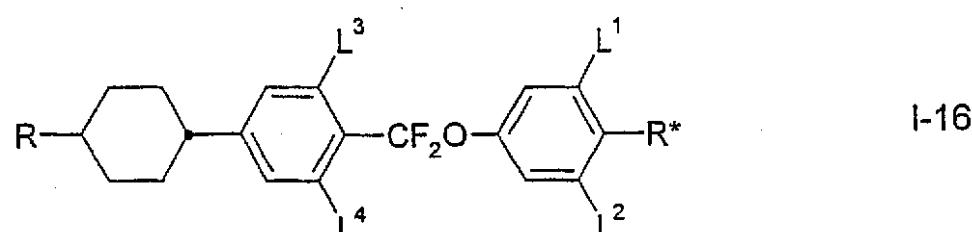
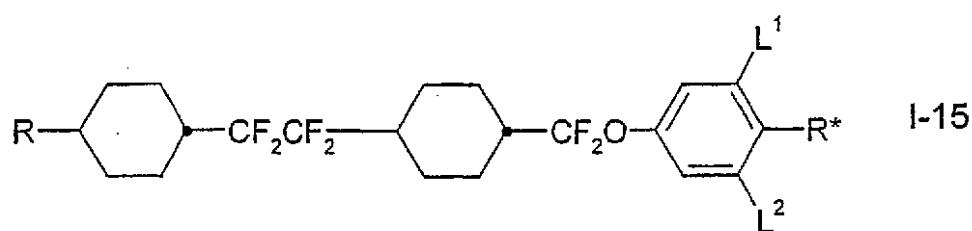
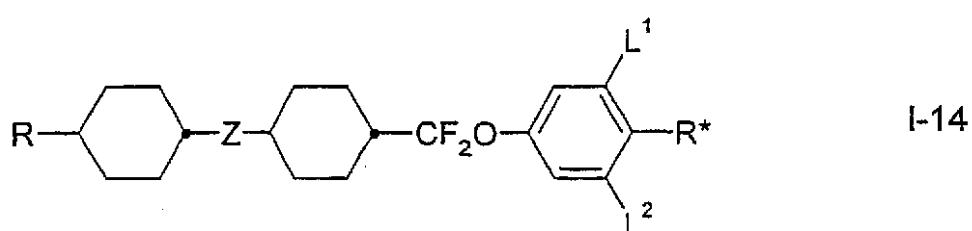
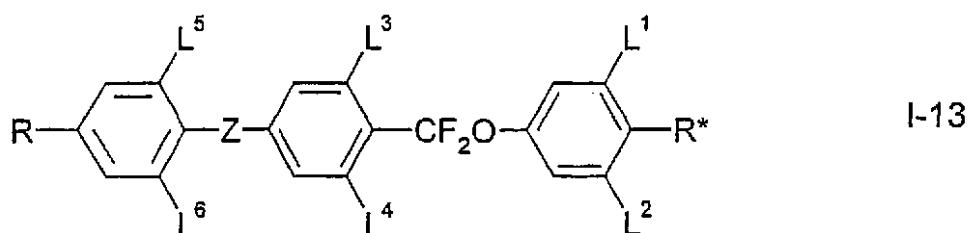
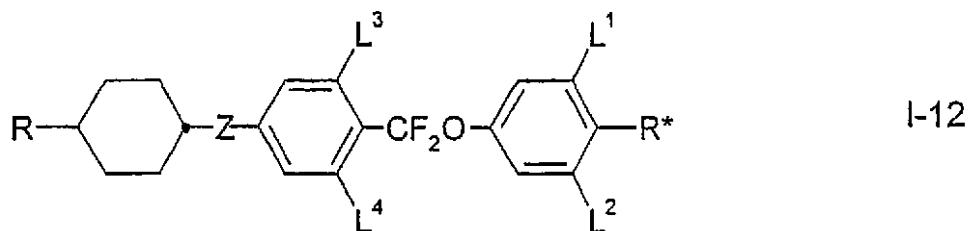
10

20

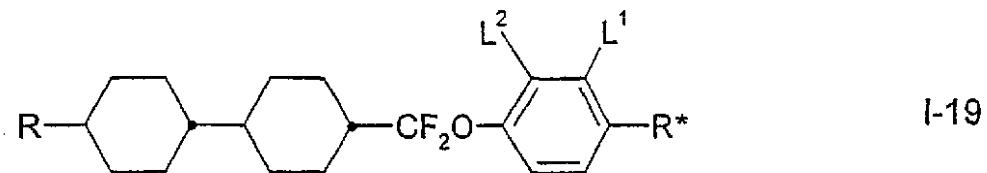
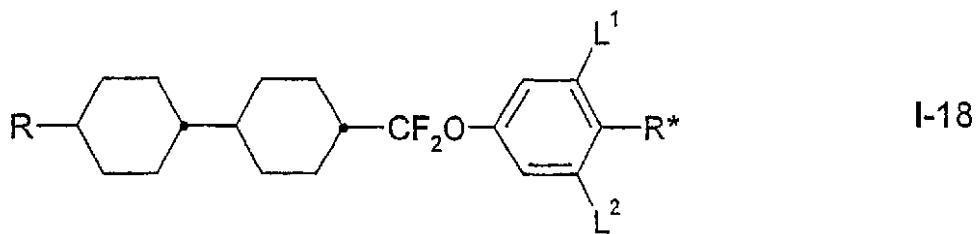
30



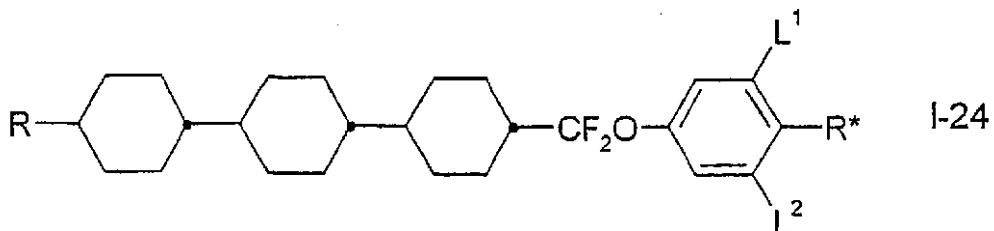
【化 5】



【化 6】



【化7】



10

20

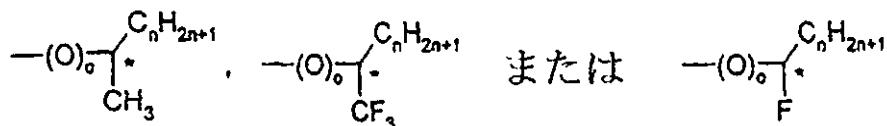
式中、

R は、非置換であるか、F、Cl、Br または CN により一置換または多置換されていることができる、30個までのC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であって、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基が、各々の場合において互いに独立して、-O-により、酸素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り、

R* は、下記式

【化8】

30



式中、o は、キラルな基がCF₂O基に隣接している場合には0であり、さもなければo は1であり、およびn は、2~12である。

から選択されるキラルな基であり、

Y は、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OC HF₂、OC H₂F、C₂F₅ またはOC₂F₅ であり、

Z は、-COO-、-OCH₂-、-CH₂O-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CC- または単結合であり、

および

L¹、L²、L³、L⁴、L⁵ および L⁶ は、互いに独立してHまたはFである、

から選択される、キラルな化合物のSまたはR鏡像体を含む、液晶混合物のためのキラルドーパント。

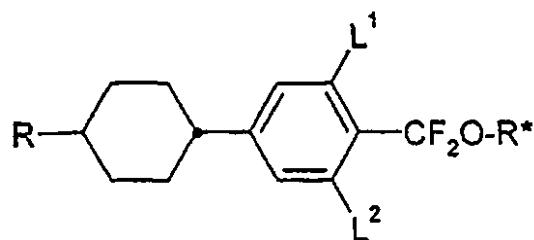
【請求項4】

以下の式

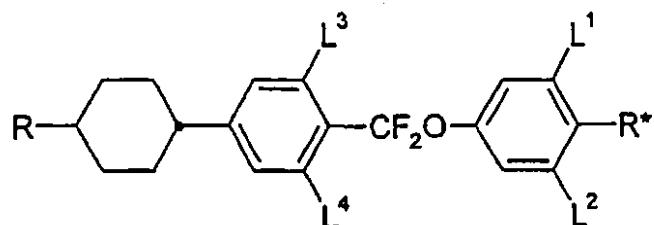
【数2】

40

50



I-5



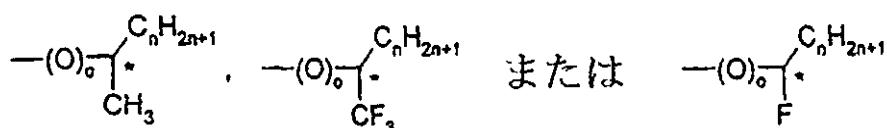
I-16

10

式中、

Rは、非置換であるか、F、Cl、BrまたはCNにより一置換または多置換されていることができる、30個までのC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であって、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基が、各々の場合において互いに独立して、-O-により、酸素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り、R*は、下記式

【数3】



式中、oは、キラルな基がCF₂O基に隣接している場合には0であり、さもなければoは1であり、およびnは、2~12である、

から選択されるキラルな基であり、および

L¹、L²、L³およびL⁴は、互いに独立してHまたはFである、

から選択される、キラルな化合物のSまたはR鏡像体を含む、液晶混合物のためのキラルドーパント。

【請求項5】

請求項1~4のいずれかに記載の少なくとも1種のキラルドーパントを含む、液晶混合物。

【請求項6】

さらに、少なくとも1種の重合可能な官能基を有する、少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物を含む、請求項5に記載の液晶混合物。

【請求項7】

請求項6に記載の混合物を重合させることにより得られる、キラルな直線状または架橋した液晶ポリマー。

【請求項8】

請求項1~7のいずれかに記載のキラルドーパント、混合物またはポリマーの、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、あるいは化粧品もしくは医薬組成物または装飾もしくはセキュリティー用途のための液晶顔料における、使用。

【請求項9】

20

30

40

50

請求項5または6に記載の液晶混合物を含む、液晶ディスプレイ。

【請求項 1 0】

請求項1～4のいずれかに記載の1種または2種以上のキラルドーパントを含むキラルな成分および、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むネマティック成分を含む、コレステリック液晶媒体。

【請求項 1 1】

請求項1 0に記載の媒体を含む、表面安定化コレステリック組織ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

10

本発明は、キラルな化合物、1種または2種以上のこれらのキラルな化合物を含む液晶混合物、これらの液晶混合物から得られたポリマー並びに、これらのキラルな化合物、液晶混合物およびこれから得られたポリマーの、液晶ディスプレイ、アクティブおよびパッシブ光学素子、例えば偏光板、補償板、整列層、カラーフィルターまたはホログラフィー素子における使用、接着剤、異方性機械的特性を有する合成樹脂、化粧品または医薬組成物、診断、装飾およびセキュリティー用途のための液晶顔料における使用、非線形光学、光学的情報蓄積における使用、またはキラルなドーパントとしての使用に関する。

【0 0 0 2】

キラルな化合物は、例えば液晶ディスプレイにおいて用いられる液晶混合物において、らせんねじれを誘発するかまたは増強するためのドーパントとして用いることができる。ほとんどの実際的用途に十分な第1の近似における分子らせんのピッチ p は、等式(1)：

【数1】

$$p = \frac{1}{HTP} \cdot \frac{1}{c} \quad (1)$$

による液晶ホスト混合物におけるキラルなドーパントの濃度 c に反比例する。比例定数は、キラルなドーパントのらせんねじれ力 (HTP) である。

30

【0 0 0 3】

多くの用途について、ねじれ相を有するLC混合物を有するのが望ましい。これらの中には、例えば、例えば単独で、または他のキラルなドーパントと組み合わせて本発明のコレステリック化合物の適切な選択により、温度補償された特性を有するディスプレイを含む、相変化ディスプレイ、ゲスト-ホストディスプレイ、パッシブおよびアクティブマトリックスTNおよびSTNディスプレイ、例えばAMD-TN、強誘電ディスプレイおよびコレステリックディスプレイ、例えばSSCT(表面安定化コレステリック組織)またはPSC(T(ポリマー安定化コレステリック組織)ディスプレイがある。これらの用途のために、高いHTPを有する入手可能なキラルなドーパントを有して、所望のピッチを誘発するのに必要なドーパントの量を減少させるのが有利である。

40

【0 0 0 4】

いくつかの用途について、強力ならせんねじれおよび従って短いピッチ長さを示すLC混合物を有することが望ましい。例えば、選択的に反射性のコレステリックディスプレイ、例えばSSCTまたはPSCにおいて用いられる液晶混合物において、ピッチを、コレステリックらせんにより反射される最大の波長が可視光線の範囲内にあるように選択しなければならない。他の可能な用途は、光学素子、例えばコレステリックプロードバンド偏光板またはキラルな液晶遅延フィルムのためのキラルな液晶相を有するポリマーフィルムである。

【0 0 0 5】

50

式(1)から明らかなように、短いピッチを、多量のドーパントを用いるかまたは高いHTPを有するドーパントを用いることにより、達成することができる。

キラルな化合物は、例えば、WO 95/16007およびWO 98/00428に開示されている。

【0006】

しかし、従来技術のキラルなドーパントは、しばしばHTPの低い値を示し、従って多量のドーパントが必要である。これは、キラルなドーパントを純粋な鏡像体としてのみ用いることができ、従って高価であり、合成するのが困難であるため、欠点である。

さらに、従来技術のキラルなドーパントを多量に用いる際には、これらは、しばしば、液晶ホスト混合物の特性、例えば透明点、誘電異方性、粘度、駆動電圧または切り換え時間に悪影響を与える。

10

【0007】

従来技術のキラルな化合物の他の欠点は、これらが、しばしば、液晶ホスト混合物中で低い可溶性を示し、これにより低温において不所望な結晶化が生じることである。この欠点を克服するために、代表的に、2種または3種以上の異なるキラルなドーパントを、ホスト混合物に加えなければならない。これは、高い費用を導き、また、ねじれのこれらの温度係数を互いに補償するように異なるドーパントを選択しなければならないため、混合物の温度補償のために追加の努力を必要とする。

【0008】

従って、合成するのが容易であり、少量で用いることができ、例えば一定の反射波長を用いるために、コレステリックピッチの改善された温度安定性を示し、液晶ホスト混合物の特性に影響せず、ホスト混合物中で良好な可溶性を示す、高いHTPを有するキラルな化合物に対する顕著な要求がある。

20

【0009】

本発明は、これらの特性を有するが、前に議論した従来技術のキラルなドーパントの欠点を有しない、キラルな化合物を提供することを目的とする。

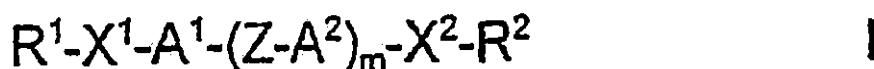
本発明の他の目的は、専門家に有用であるドーパントとして用いることができるキラルな化合物のプールを拡張することにある。

【0010】

これらの目的は、式I

【化9】

30



式中、

R^1 および R^2 は、互いに独立して、F、Cl、Br、CN、SCN、SF₅、非置換であるか、F、Cl、BrまたはCNにより一置換または多置換されていることができる、30個までのC原子を有するキラルまたはアキラルなアルキル基であって、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基が、各々の場合において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C=C-により、酸素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、前記アルキル基縮合またはスピロ環式(spirocyclic)系を含むことができ、また1個または2個以上のヘテロ原子を含むことができる、1つまたは2つ以上の芳香族または脂肪族環を含むキラルな基、あるいは重合可能な基であり、

40

【0011】

X^1 および X^2 は、互いに独立して、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、CF₂CF₂-、-CF=CH-、-CH=CF-、-CF=CF-または単結合であり、

Z は、各々の場合において、独立して、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OC

50

O - 、 - O - COO - 、 - CO - N (R³) - 、 - N (R³) - CO - 、 - OCH₂ - 、 - CH₂O - 、 - SCH₂ - 、 - CH₂S - 、 - CF₂O - 、 - OCF₂ - 、 - CF₂S - 、 - SCF₂ - 、 - CH₂CH₂ - 、 - CF₂CH₂ - 、 - CH₂CF₂ - 、 - CF₂CF₂ - 、 - CH = CH - 、 - CF = CH - 、 - CH = CF - 、 - CF = C - 、 - CH = CH - COO - 、 - OCO - CH = CH - または単結合であり、R³は、Hまたは1~4個のC原子を有するアルキルであり、

【0012】

A¹およびA²は、互いに独立して、1,4-フェニレンであり、ここで、さらに、1つまたは2つ以上のCH基は、Nによって置換されていることができ、さらに1つまたは2つの隣接していないCH₂基が、Oおよび/またはSにより置換されていることができる
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、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、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルまたはインダン-2,5-ジイルであり、これらのすべての基は、非置換であるか、ハロゲン、シアノまたはニトロ基あるいは、1個または2個以上のH原子がFまたはClにより置換されていることができる、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一置換または多置換されていることが可能であり、

【0013】

mは、1、2、3、4または5であり、

ここで、X¹、X²およびZの少なくとも1つは、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CF=CH-または-CF=CFであり、R¹およびR²の少なくとも1つは、キラルな基である、

で表される、キラルな化合物を提供することにより、達成することができるが見出された。

【0014】

本発明のキラルな化合物は、いくつかの利点を有する。

- ・これらは、液晶混合物中で良好な溶解性を示す、
- ・これらは、メソゲン性であるか、またはさらに液晶性である、
- ・キラルな基R¹および/またはR²を変化させることにより、高いねじれ力HTPを有する化合物を得ることができる、
- ・本発明の化合物を、液晶混合物中でキラルなドーパントとして用いる際には、これらの高い可溶性により、一層多量のドーパントを用いて高いねじれ(=低いピッチ)を生じることができる、
- ・多量のドーパントが必要である場合において、本発明のドーパントのメソゲン性または液晶性相挙動により、ホスト混合物の液晶相は、比較的悪影響を受けない、

【0015】

- ・高いHTPを有する本発明の化合物の場合において、高いピッチを達成するために、一層少ない量が必要であり、これにより、混合物の液晶特性が、比較的悪影響を受けない、
- ・鏡像体的に純粋なキラルな化合物は、安価であり、容易に入手できる出発物質から調製するが容易である、
- ・RおよびS鏡像体の両方を調製することができ、これにより、右回りまたは左回りコレステリックらせんのいずれかを有するコレステリック相の形成が可能になる、
- ・両方のらせんの有用性は、独立の円偏光した光を反射するキラルなフィルムまたはコーティングの製造を可能にするため、例えば、セキュリティー用途において用いるために顕著に有利である。

【0016】

本発明の他の目的は、少なくとも1種の式Iで表される化合物を含む液晶混合物である。

本発明の他の目的は、少なくとも1種の式Iで表される化合物および少なくとも1つの

10

20

30

40

50

重合可能な官能基を有する少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物を含む、重合可能な液晶混合物である。

本発明の他の目的は、1種または2種以上の式Iで表される化合物を含む重合可能な液晶混合物を重合させることにより得られる、キラルな直線状または架橋した液晶ポリマーである。

【0017】

本発明の他の目的は、前記したキラルな化合物、混合物またはポリマーの、液晶ディスプレイ、例えばSTN、TN、AMD-TN、温度補償、強誘電体、ゲスト-ホスト、相変化または表面安定化またはポリマー安定化コレステリック組織（SSCT、PSCt）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、例えば偏光板、補償板、整列層、カラーフィルターまたはホログラフィー素子における、接着剤、異方性機械的特性を有する合成樹脂、化粧品または薬学的組成物、診断、装飾およびセキュリティー用途のための液晶顔料における、非線形光学、光学的情報蓄積における、またはキラルなドーパントとしての使用である。

【0018】

本発明の尚他の目的は、液晶混合物または少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物を含む重合可能な液晶混合物を含む、液晶ディスプレイである。

【0019】

本発明のキラルな化合物は、メソゲン性またはさらに液晶性である。即ち、これらは、例えば他の化合物との混合物中で中間相挙動を誘発するかまたは増強し、またはさらにそれら自体1つまたは2つ以上の中間相を示すことができる。また、本発明の化合物が、（共）重合した際に、他の化合物との混合物中でのみ、または重合可能な化合物の場合において中間相挙動を示すことも可能である。メソゲン性の本発明のキラルな化合物が、特に好みしい。

【0020】

極めて好みしいのは、基Zの少なくとも1つが、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂S-、-SCF₂-、-CF₂CH₂-、-CH₂CF₂-、-CF₂CF₂-、-CF=CH-、-CH=CF-または-CF=CF-、特に-CF₂O-、-OCF₂-または-CF₂CF₂-である化合物である。さらに好みしいのは、X¹およびX²の少なくとも1つが、-CF₂O-または-OCF₂-である化合物である。さらに好みしいのは、X¹、X²およびZの少なくとも1つが、-CF₂O-、-OCF₂-、-CF₂CF₂-または-CF=CF-であり、残りの基Zが、-COO-、-OCO-、-CH₂-CH₂-または単結合である化合物である。

【0021】

さらに好みしいのは、メソゲン性基-A¹-(Z-A²)_m-が、2つまたは3つの5員環または6員環を含む、式Iで表される化合物である。

他の好みしい態様は、基Zの少なくとも1つが-C-C-を示す化合物に関する。これらの化合物は、高度に複屈折性の物質が必要である使用に、特に好適である。

【0022】

特に好みしい化合物は、mが1または2であり、A²が、1,4-フェニレンおよびトランス-1,4-シクロヘキシレンから選択されており、これらの環が、非置換であるか、あるいは1~4位において、F、Cl、CNあるいは、1~4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カルボニルで置換されている化合物である。これらの好みしい化合物から、特に好みしいのは、ビフェニルまたはシクロヘキシルフェニル基を含む化合物である。

【0023】

好みしいメソゲン性基-A¹-(Z-A²)_m-の一層小さい群を、以下に列挙する。単純の理由により、これらの基におけるPhenは、また少なくとも1つの基Lにより置換されていることができる1,4-フェニレンであり、Lは、F、Cl、CNまたは、1~4個のC原子を有する、随意にフッ素化されているアルキル、アルコキシ、アルキルカル

10

20

30

40

50

ボニルまたはアルコキシカルボニル基であり、*Cyc* は、1, 4 - シクロヘキシレンである。好ましいメソゲン性基の列挙は、以下の式およびこれらの鏡像を含む。

【化10】

-Phe-Z-Phe-	II-1	
-Phe-Z-Cyc-	II-2	
-Cyc-Z-Cyc-	II-3	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-4	
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-5	10
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	II-6	
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	II-7	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-	II-8	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-9	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-10	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-11	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-Z-Phe-	II-12	
-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-	II-13	20
-Cyc-Z-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-14	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-	II-15	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-16	

【0024】

特に好ましいのは、従属式II-1、II-2、II-3、II-4、II-5、II-8、II-12、II-14およびII-15である。

さらに好ましいのは、2つのシクロヘキシレン環の間のZの一方または両方が-*C*₂
*CF*₂-である、従属式II-3、II-8およびII-9、並びに、2つのフェニレン環の間またはフェニレン環とシクロヘキシレン環との間のZの一方または両方が、-*OC*₂
*F*₂-であり、O原子が、フェニレン環に隣接している、従属式II-1、II-2、II-4、II-5、II-6、II-7およびII-8である。

【0025】

他の基Zは、好ましくは、-*COO*-、-*OCO*-、-*CH*₂*CH*₂-または単結合である。

二環式および三環式メソゲン性基が、好ましい。さらに好ましいのは、メソゲン性基-*A*¹- (Z-*A*²)_m-が、好ましくは3位および/または5位において、1つまたは2つの基Lで置換された、少なくとも1つの基Pheを含み、Lが、F、Cl、CH₃、OCH₃、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂FまたはCNである化合物である。

【0026】

Lは、好ましくは、F、Cl、CN、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COCH₂H₅、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、OC₂F₅、特にF、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、CF₃およびOCF₃、最も好ましくはF、CH₃、CF₃、OCH₃およびOCF₃である。

【0027】

式IにおけるR¹およびR²が、アルキルまたはアルコキシ基である、即ち、末端CH₂基が-O-により置換されている場合には、これは、直鎖状または分枝状であることができる。これは、好ましくは直鎖状であり、2、3、4、5、6、7または8個の炭素原子を有し、従って好ましくは、例えば、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、ヘプトキシまたはオクトキシ、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、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。

【0028】

オキサアルキル、即ちここで、1つのCH₂基が-O-により置換されているものは、好ましくは、例えば、直鎖状2-オキサブロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)または3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニルあるいは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

ハロゲンは、好ましくは、FまたはClである。

【0029】

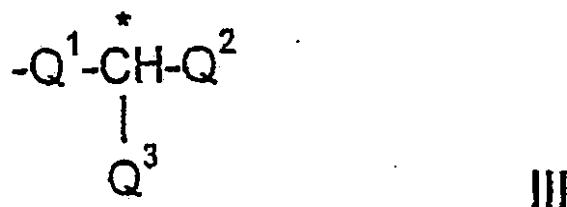
式IにおけるR¹およびR²は、極性または無極性基であることができる。極性基の場合において、これらは、CN、NO₂、ハロゲン、OCH₃、OCN、SCN、COR⁵、COOR⁵あるいは1~4個のC原子を有するモノ、オリゴまたはポリフッ素化されているアルキルまたはアルコキシ基から選択される。R⁵は、1~4個、好ましくは1~3個のC原子を有する、隨意にフッ素化されたアルキルである。特に好ましくは、極性基R¹およびR²は、F、Cl、CN、NO₂、OCH₃、COCH₃、COCl₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OC₂H₂F、C₂F₅およびOC₂F₅、特にF、Cl、CN、CF₃およびOCF₃から選択される。

無極性基の場合において、R¹およびR²は、好ましくは、15個までのC原子を有するアルキルまたは2~15個のC原子を有するアルコキシである。

【0030】

式IにおけるR¹およびR²は、アキラルまたはキラルな基であることができる。キラルな基である場合において、これらは、好ましくは、式IIにより選択される：

【化11】



式中、

Q¹は、1~9個のC原子を有するアルキレンまたはアルキレン-オキシ基あるいは単結合であり、

【0031】

Q²は、非置換であるか、F、Cl、BrまたはCNにより一置換または多置換されていることができる、1~10個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基であり、また、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基が、各々の場合において互いに独立して、-C-C-、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-または-CO-S-により、酸素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り、

Q³は、F、Cl、Br、CNあるいは、Q²について定義された通りであるアルキルまたはアルコキシ基であるが、Q²とは異なる。

【0032】

10

20

30

40

50

式 I I I における Q¹ が、アルキレン - オキシ基である場合において、O 原子は、好ましくは、キラルな C 原子に隣接している。

式 I I I で表される好ましいキラルな基は、2 - アルキル、2 - アルコキシ、2 - メチルアルキル、2 - メチルアルコキシ、2 - フルオロアルキル、2 - フルオロアルニキシ、2 - (2 - エチル) - アルキル、2 - (2 - エチル) - アルコキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - アルキルおよび1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - アルコキシである。

【0033】

特に好ましいキラルな基 R¹ および R² は、例えば、2 - ブチル (= 1 - メチルプロピル)、2 - メチルブチル、2 - メチルベンチル、3 - メチルベンチル、2 - エチルヘキシリ、2 - プロピルベンチル、特に 2 - メチルブチル、2 - 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 - オキサ - 3 - メチルブチル、3 - オキサ - 4 - メチルベンチル、4 - メチルヘキシリ、2 - ヘキシリ、2 - オクチル、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 - メチルバレオイルオキシ、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 - メチルブチリルオキシ、2 - クロロ - 4 - メチルバレリルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルバレリルオキシ、2 - メチル - 3 - オキサベンチル、2 - メチル - 3 - オキサヘキシリ、1 - メトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - エトキシプロピル - 2 - オキシ、1 - プロポキシプロピル - 2 - オキシ、1 - ブトキシプロピル - 2 - オキシ、2 - フルオロオクチルオキシ、2 - フルオロデシルオキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチルオキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチル、2 - フルオロメチルオクチルオキシである。極めて好ましいのは、2 - ヘキシリ、2 - オクチル、2 - オクチルオキシ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ヘキシリ、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチルおよび1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - オクチルオキシである。

【0034】

さらに、アキラルな分枝状基 R¹ または R² を含む式 I で表される化合物は、時々、例えば、結晶化に対する傾向の減少のために、重要であり得る。このタイプの分枝状基は、一般的に、1つより多い鎖分枝を含まない。好ましいアキラルな分枝状基は、イソプロピル、イソブチル (= メチルプロピル)、イソベンチル (= 3 - メチルブチル)、イソプロポキシ、2 - メチルプロポキシおよび3 - メチルブトキシである。

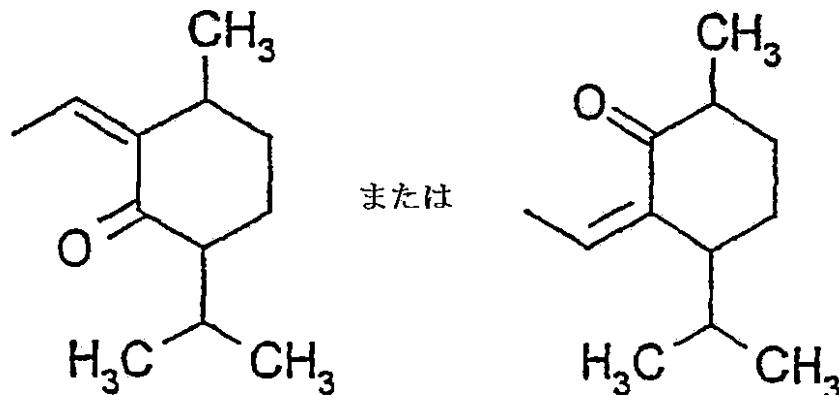
【0035】

他の好ましい態様において、R¹ または R² は、1つまたは2つ以上の芳香族または脂環式 (cycloaliphatic) 基を含むキラルな基を示し、これはまた、縮合環またはスピロ環式基を含むことができ、また1個または2個以上のヘテロ原子、特にNおよび/またはO原子を含むことができる。

【0036】

このタイプの好ましいキラルな基は、例えば、好ましくはメンチル、ネオメンチル、カソフェリル、ピネイル、ターピネイル、イソロンギフォリル、フェンキル、カレイル、ミルテニル、ノビル、ゲラニル、リナロイル、ネリル、シトロネリルおよびジヒドロシトロネリルから選択された、例えば WO 96/17901 に開示されたコレステリル、テルペノイド基、特に好ましくはメンチル、メントン誘導体、例えば

【化12】



10

から選択された基あるいはピラノースまたはフラノース環を有する単環式または二環式基、例えばWO 95/16007に開示されているキラルな糖から誘導された末端基を含む末端キラル糖誘導体である。

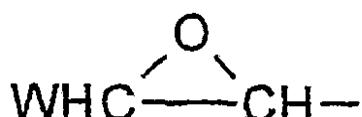
【0037】

他の好ましい態様において、式IにおけるR¹またはR²は、重合可能な基P-Sp-を示し、

Pは、CH₂=CW-COO-、WCH=CH-O-、

20

【化13】



またはCH₂=CH-フェニル-(O)_k-であり、Wは、H、CH₃またはClであり、kは、0または1であり、および

Spは、1~25個のC原子を有するスペーサー基または単結合である。

【0038】

30

Pは、好ましくは、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基、プロペニルエーテル基またはエポキシ基、特に好ましくは、アクリレートまたはメタクリレート基である。

【0039】

スペーサー基Spに関して、当業者にこの目的で知られているすべての基を用いることができる。スペーサー基Spは、好ましくは、1~20個のC原子、特に1~12個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキレン基であり、ここで、さらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基は、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(ハロゲン)-、-CH(CN)-、-CH=CH-または-C-C-により置換されていることができる。

40

【0040】

代表的なスペーサー基は、例えば、-(CH₂)_p-、-(CH₂CH₂O)_r-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-または-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-であり、pは、2~12の整数であり、rは、1~3の整数である。

【0041】

好ましいスペーサー基は、例えば、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、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、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、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロペニレンおよびブテニレンである。

50

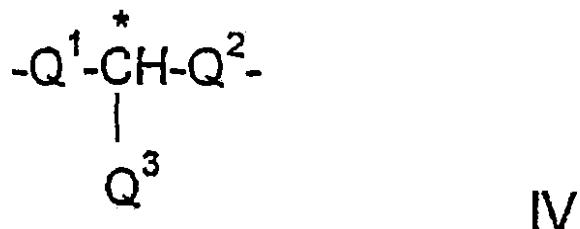
【0042】

特に好ましいのは、式Ⅰで表される本発明のキラルな化合物であり、ここで、S pは、2～6個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基を示す。直鎖状アルキルまたはアルコキシ基が、特に好ましい。

【0043】

本発明の他の好ましい態様において、キラルな化合物は、式ⅠV：

【化14】



10

式中、

Q¹は、1～10個のC原子を有するアルキレンまたはアルキレン-オキシ基あるいは単結合であり、

Q²は、1～10個のC原子を有するアルキレンまたはアルキレン-オキシ基あるいは単結合であり、Q¹とは異なり、および

Q³は、Q²とは異なる、ハロゲン、シアノ基あるいは1～4個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基である、

で表されるキラルな基である、少なくとも1つのスペーサー基S pを含む。

【0044】

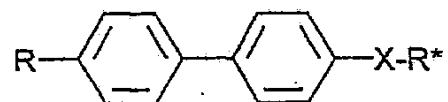
式ⅠVにおけるQ¹が、アルキレン-オキシ基である場合において、O原子は、好ましくは、キラルなC原子に隣接している。

【0045】

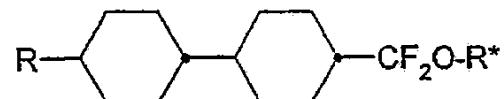
式Ⅰで表される特に好ましい化合物は、以下のものである。

20

【化 1 5 】

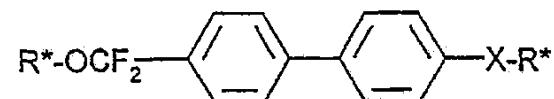


I-1

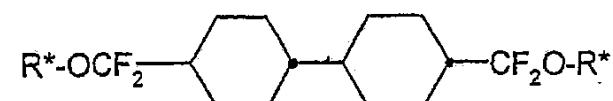


I-2

10

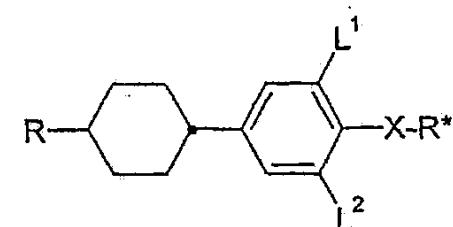


I-3



I-4

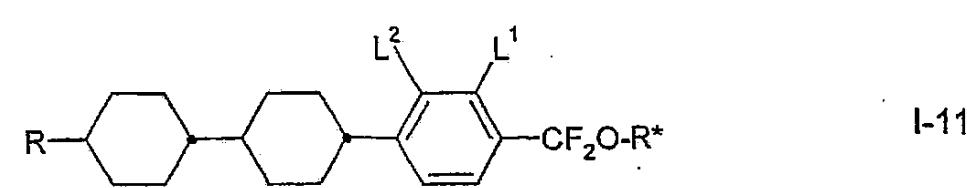
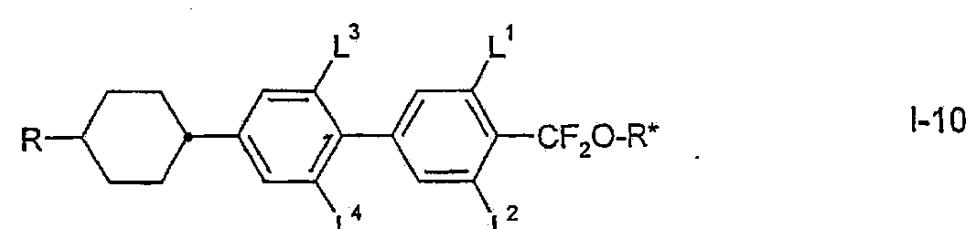
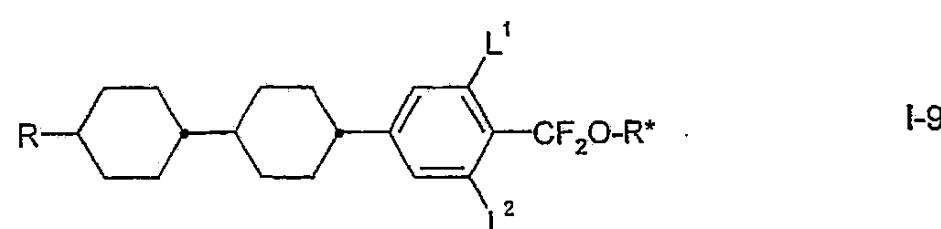
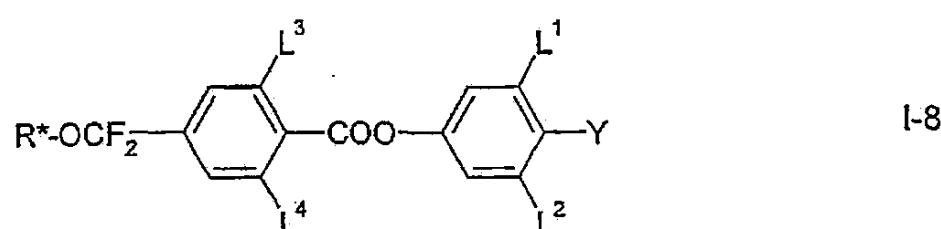
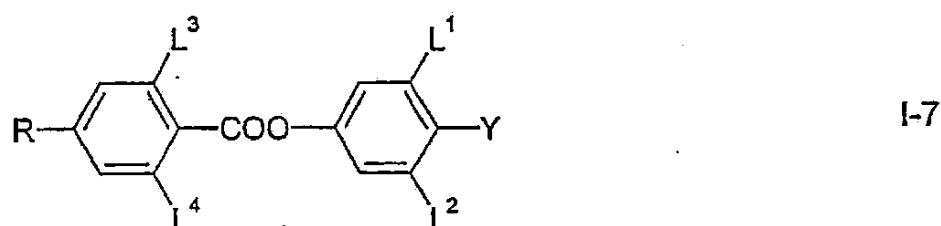
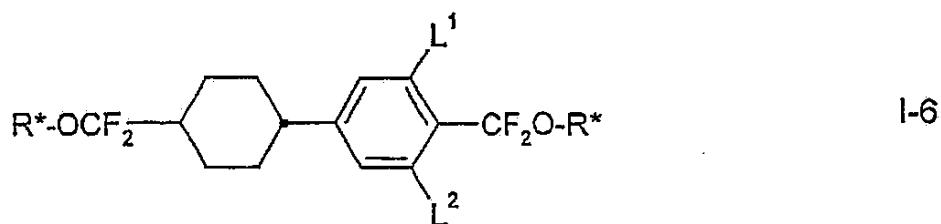
20



I-5

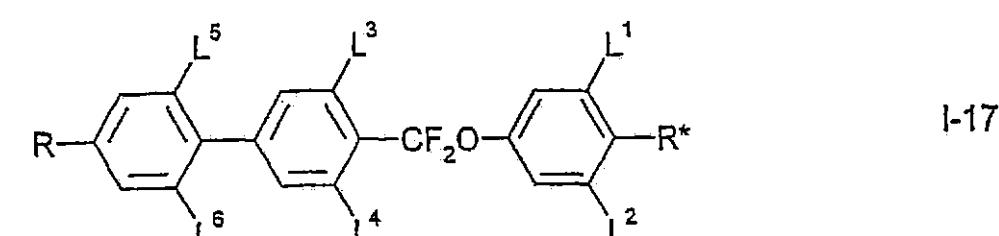
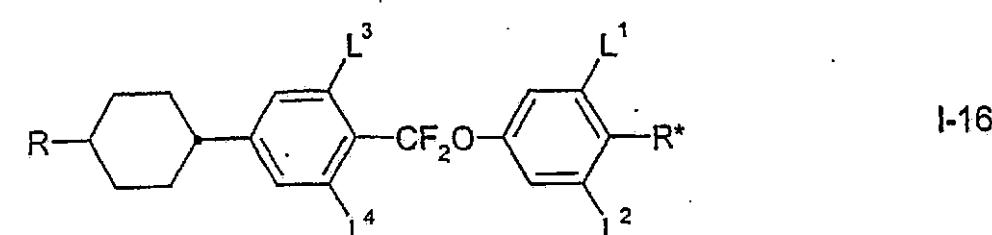
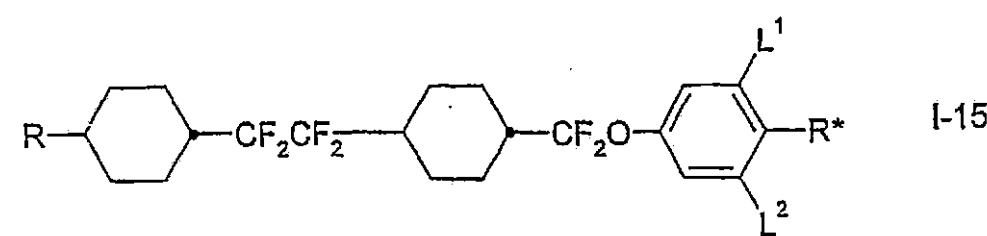
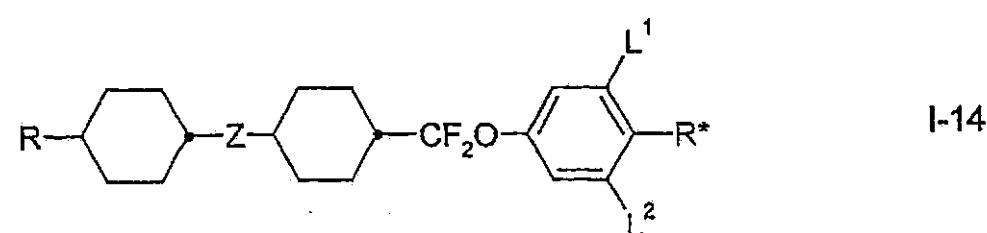
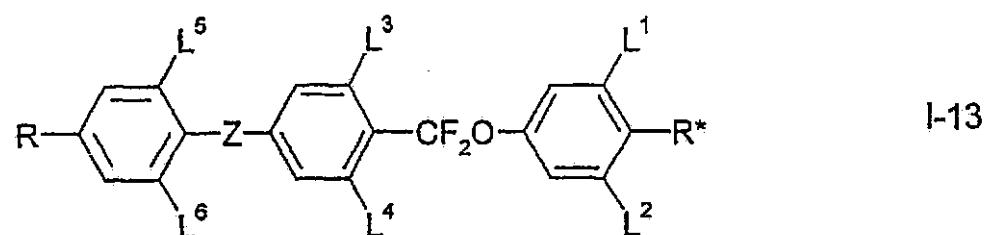
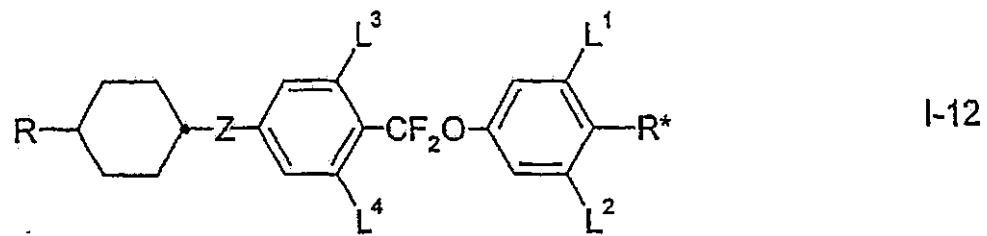
【 0 0 4 6 】

【化16】



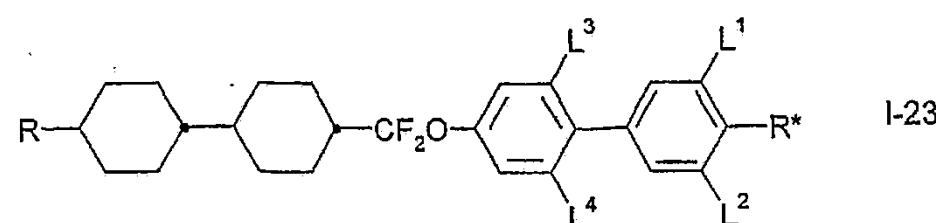
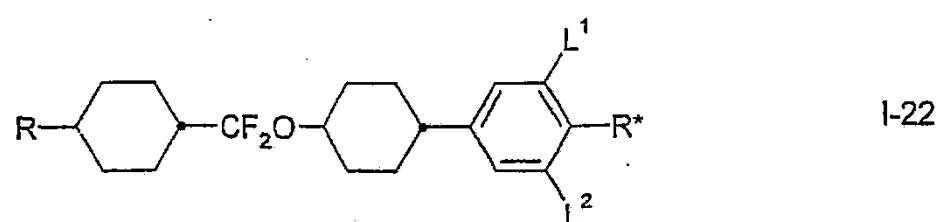
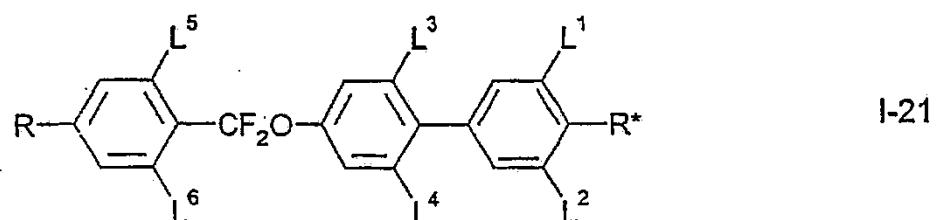
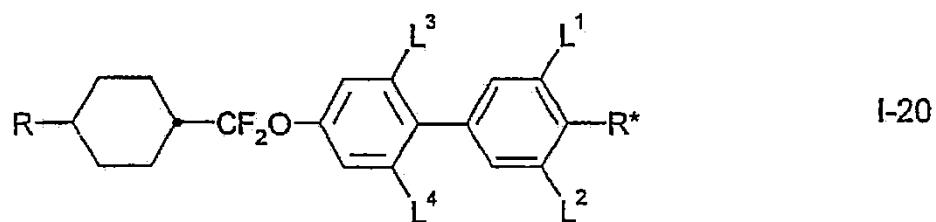
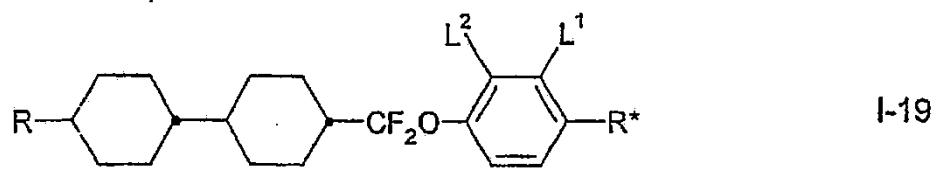
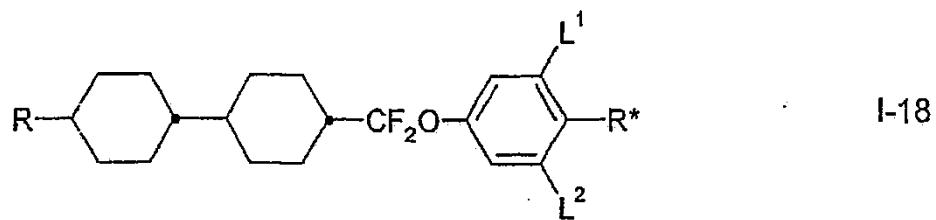
【0047】

【化17】



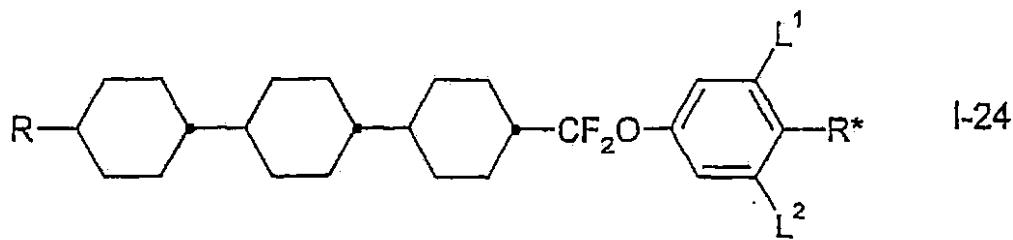
【0048】

【化18】



【0049】

【化19】



式中、

10

R は、式 I における R¹ の意味または前述の R¹ の好ましい意味の 1 つを有し、R* は、式 I における R¹ の意味または前述の R¹ の好ましい意味の 1 つを有するキラルな基であり、

X は、OCF₂ または CF₂O、好ましくは CF₂O であり、

Y は、F、Cl、CN、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、C₂F₅ または OCF₂F₅ であり、

Z は、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂O- または -OCF₂- であり、および

L¹、L²、L³、L⁴、L⁵ および L⁶ は、互いに独立して、H または F である。

【0050】

20

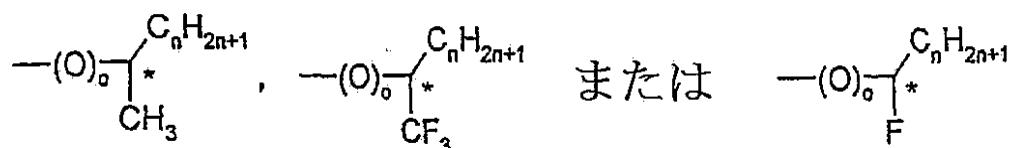
極めて好ましいのは、L¹ および L² の少なくとも一方、好ましくは両方が、F を示す化合物である。

これらの好ましい化合物における R は、好ましくは、アキラルな基である。

【0051】

これらの好ましい化合物における R* は、極めて好ましくは、

【化20】



30

式中、o は 0 または 1 であり、o は、R* が CF₂O 基に隣接している場合には 0 であり、および n は、2 ~ 12、好ましくは 3 ~ 8、極めて好ましくは 4、5 または 6 の整数である、

である。アステリスク * は、キラルな C 原子を示す。

【0052】

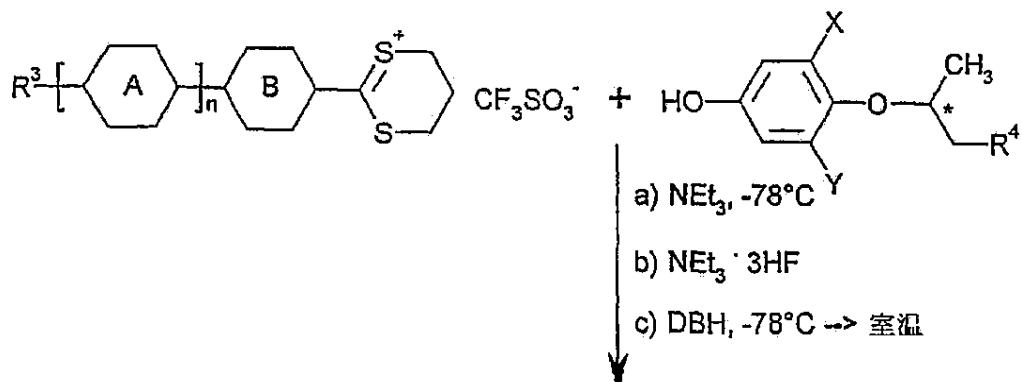
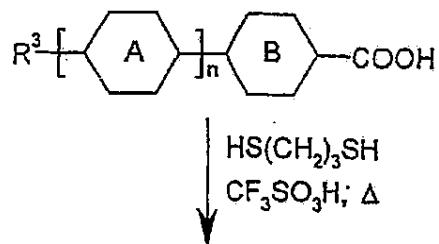
本発明のキラルな化合物は、A. Haas et al., Chem. Ber. 121, 1329-1340 (1988), E. Bartmann, Adv. Mater. 8, 570-573 (1996) および M. Kuroboshi および T. Hiyama, Synlett. 1994, 251-252 中に記載された方法により、またはこの方法と同様にして、合成することができる。さらに、この化合物は、以下の反応スキームにより、またはこれと同様にして製造することができる。

40

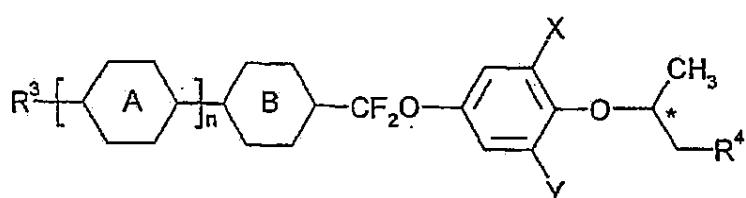
【0053】

スキーム 1

【化21】



20



A、B = シクロヘキシル、フェニル

n = 0、1、2、3

 $R^3, R^4 = C_{1-10}$ アルキル

X, Y = H, F

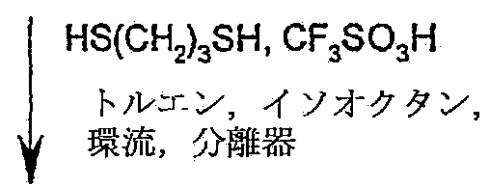
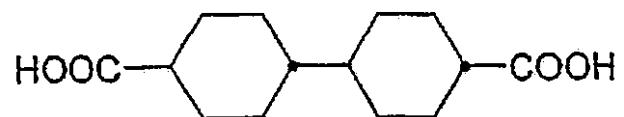
DBH = ジメチルジプロモヒダントイン

【0054】

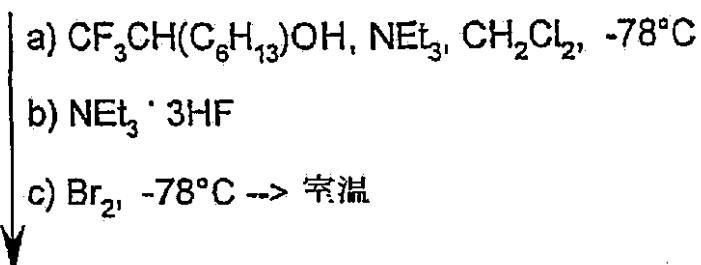
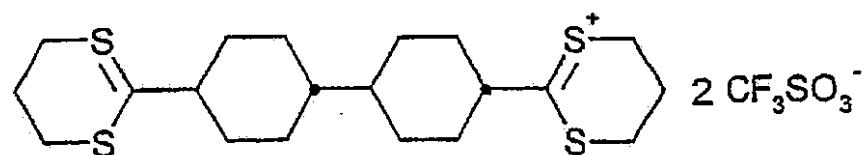
スキーム2

30

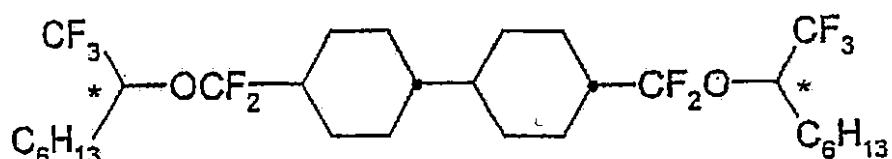
【化22】



10



20

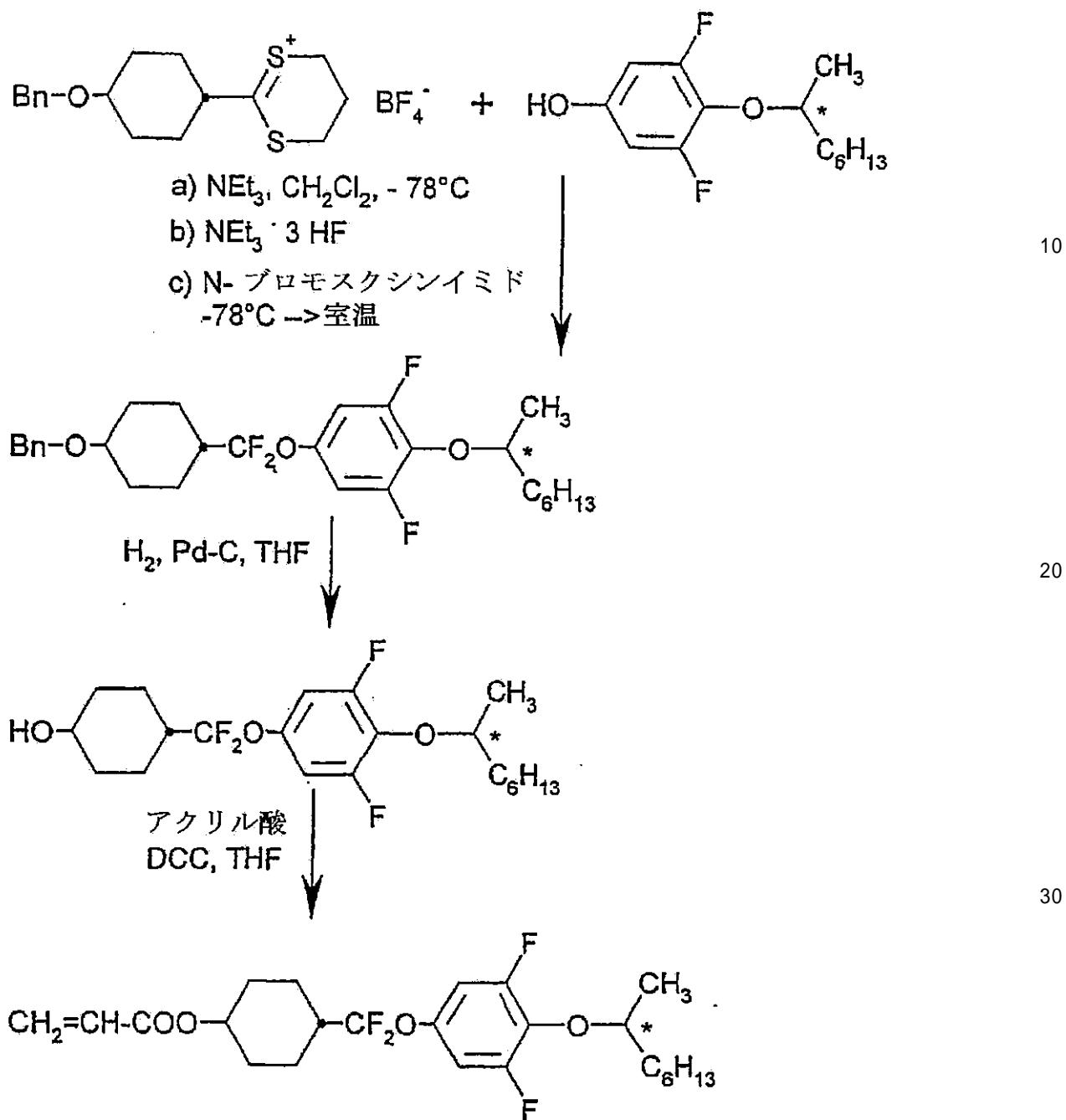


30

【0055】

スキーム3

【化23】



【0056】

本発明のキラルな化合物を、液晶マトリックスのねじれた分子構造を示すディスプレイ、例えはスーパーパーツイストまたはアクティブマトリックス液晶ディスプレイ用の液晶混合物において、あるいはキラルな液晶相を有する液晶混合物、例えは強誘電ディスプレイまたはコレステリックディスプレイ用のキラルスマクティックまたはキラルネマティック(コレステリック)混合物を含むディスプレイにおいて用いることができる。

【0057】

従って、本発明の他の目的は、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物を含む、液晶混合物、特にコレステリック液晶混合物である。

本発明の尚他の目的は、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物を含むコレステリック液晶媒体を含む、コレステリック液晶ディスプレイである。

【0058】

本発明の化合物は、特に、液晶ホスト混合物中での高い可溶性を特徴とする。従って、

40

50

これらを、混合物の相挙動および電気光学的特性に顕著な影響を与えずに、液晶ホストにドーパントとして多量に加えることができる。さらに、低温での不所望な自発的結晶化が低減され、混合物の駆動温度範囲を拡大することができる。

【0059】

また、低い値のHTPを有する本発明のキラルな化合物さえも、高度にねじれた液晶媒体の製造に用いることができる。その理由は、ドーパント濃度を増大させて、混合物特性に影響を与えずに、低いピッチ値（即ち高いねじれ）を得ることができるからである。従って、しばしば結晶化を回避するために加えられる、第2のドーパントの使用を回避することができる。

【0060】

さらに、式Iで表される本発明のキラルな化合物の多くは、高い値のHTPを示す。従って、高いらせんねじれ、即ち低いピッチを有する液晶混合物を、本発明の化合物を用いることにより製造することができるか、または、他の方法で、中程度のらせんねじれを有する液晶混合物を、本発明の化合物を少量でドーパントとして用いる際に、すでに達成することができる。

【0061】

本発明の化合物の高いHTP値により、本発明の化合物が、また、液晶混合物の特性、例えばコレステリックピッチおよびディスプレイの特性、例えばしきい値電圧の温度補償のための他の化合物と組み合わせて用いるのが、好適になる。前述のように、本発明の化合物は、さらに、これらが、液晶混合物の物理的特性に、低い程度に影響するのみであるため、有利である。

【0062】

従って、式Iで表されるキラルな化合物を、例えば、液晶ディスプレイにおいて用いられる正の誘電異方性を有する液晶混合物に混合する際には、は、わずかに減少するのみであり、液晶混合物の粘度は、小さい程度に増大するに過ぎない。これにより、慣用のドーパントを含むディスプレイと比較した際に、低い電圧および改善された切り換え時間が得られる。

【0063】

本発明の液晶混合物は、好ましくは、0.1～30重量%、特に1～25重量%および極めて特に好ましくは2～15重量%の式Iで表されるキラルな化合物を含む。

本発明の液晶混合物は、好ましくは、1～3種の式Iで表されるキラルな化合物を含む。

前述の温度補償用途のために、液晶混合物は、好ましくは、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物を含むキラルな成分および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(nematogenic)化合物を含むネマティック成分を含む。

【0064】

本発明の好ましい態様において、液晶混合物は、2～25種、好ましくは3～15種の化合物からなり、この少なくとも1種は、式Iで表されるキラルな化合物である。ネマティック成分を形成する他の化合物は、好ましくは、ネマティックまたはネマトゲニック物質、例えばアゾキシベンゼン、ベンジリデン-アニリン、ビフェニル、ターフェニル、安息香酸フェニルまたは安息香酸シクロヘキシル、シクロヘキサンカルボン酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシル安息香酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、シクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のフェニルまたはシクロヘキシルエステル、安息香酸、シクロヘキサンカルボン酸およびシクロヘキシルシクロヘキサンカルボン酸のシクロヘキシルフェニルエステル、フェニルシクロヘキサン、シクロヘキシルフェニル、フェニルシクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキセン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン、1,4-ビスシクロヘキシルベンゼン、4,4'-ビス-シクロヘキシルビフェニル、フェニルまたはシクロヘキシルピリミジン、フェニルまたはシクロヘキシルピリジン、フェニルまたはシクロヘキシルピリダジン、フェニルまたはシクロヘキシルジオキサン、フェニルまた

10

20

30

40

50

はシクロヘキシル - 1 , 3 - ジチアン、 1 , 2 - ジフェニル - エタン、 1 , 2 - ジシクロヘキシルエタン、 1 - フェニル - 2 - シクロヘキシルエタン、 1 - シクロヘキシル - 2 - (4 - フェニルシクロヘキシル) エタン、 1 - シクロヘキシル - 2 - ビフェニル - エタン、 1 - フェニル - 2 - シクロヘキシルフェニルエタン、 隨意にハロゲン化されたスチルベン、 ベンジルフェニルエーテル、 トラン、 置換されたケイ皮酸および他の群のネマティックまたはネマトゲニック物質の既知の群から選択された、 低分子量液晶化合物である。 これらの化合物における 1 , 4 - フェニレン基はまた、 側方に一または二フッ素化されていてもよい。

【 0 0 6 5 】

この好ましい態様の液晶混合物は、 このタイプのアキラルな化合物に基づく。

10

【 0 0 6 6 】

これらの液晶混合物の成分として可能である、 最も重要な化合物を、 以下の式

【 化 2 4 】



式中、 同一であるかまたは異なることができる L' および E は、 各々の場合において、 互いに独立して、 - P h e - 、 - C y c - 、 - P h e - P h e - 、 - P h e - C y c - 、 - C y c - C y c - 、 - P y r - 、 - D i o - 、 - B - P h e - および - B - C y c - 並びにこれらの鏡像により形成される群からの 2 倍の基であり、 ここで、 P h e は、 非置換またはフッ素置換 1 , 4 - フェニレンであり、 C y c は、 トランス - 1 , 4 - シクロヘキシレンまたは 1 , 4 - シクロヘキセニレンであり、 P y r は、 ピリミジン - 2 , 5 - ディルまたはピリジン - 2 , 5 - ディルであり、 D i o は、 1 , 3 - ジオキサン - 2 , 5 - ディルであり、 および B は、 2 - (トランス - 1 , 4 - シクロヘキシル) エチル、 ピリミジン - 2 , 5 - ディル、 ピリジン - 2 , 5 - ディルまたは 1 , 3 - ジオキサン - 2 , 5 - ディルである、

により特徴づけすることができる。

【 0 0 6 7 】

これらの化合物における G' は、 以下の 2 倍の基 - C H = C H - 、 - N (O) N - 、 - C H = C Y - 、 - C H = N (O) - 、 - C C - 、 - C H₂ - C H₂ - 、 - C O - O - 、 - C H₂ - O - 、 - C O - S - 、 - C H₂ - S - 、 - C H = N - 、 - C O O - P h e - C O O - または単結合から選択され、 Y は、 ハロゲン、 好ましくは塩素、 または - C N である。

20

【 0 0 6 8 】

R' および R'' は、 各々の場合において、 互いに独立して、 1 ~ 18 個、 好ましくは 3 ~ 12 個の C 原子を有するアルキル、 アルケニル、 アルコキシ、 アルケニルオキシ、 アルカノイルオキシ、 アルコキシカルボニルまたはアルコキシカルボニルオキシであり、 あるいはまた、 R' および R'' の一方は、 F 、 C F₃ 、 O C F₃ 、 C l 、 N C S または C N である。

30

【 0 0 6 9 】

これらの化合物のほとんどにおいて、 R' および R'' は、 各々の場合において、 互いに独立して、 種々の鎖の長さを有するアルキル、 アルケニルまたはアルコキシであり、 ここで、 ネマティック媒体中の C 原子の合計は、 一般的に 2 ~ 9 、 好ましくは 2 ~ 7 である。

【 0 0 7 0 】

これらの化合物またはこの混合物の多くは、 商業的に入手できる。 これらの化合物のすべては、 知られているか、 または、 文献 (例えは標準的な学術書、 例えは Houben-Weyl , M ethoden der Organischen Chemie [有機化学の方法] 、 Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) に記載されているように、 正確には、 知られており、 前述の反応に好適な反応条件下で

40

50

、それ自体知られている方法により調製することができる。また、それ自体知られているが、ここでは述べない変法を、ここで用いることができる。

【0071】

本発明の化合物は、特に、異方性ポリマーゲルおよび低分子質量あるいは、コレステリックディスプレイ、例えば相変化ディスプレイまたは表面安定化またはポリマー安定化コレステリック組織ディスプレイ (SSCT、PSCT) のための、重合可能な、または重合したコレステリック液晶混合物に有用である。

【0072】

本発明の特に好ましい態様は、ネマティック液晶混合物におけるHTPの低温依存性を示すキラルな化合物に関する。これらの化合物は、コレステリック液晶混合物および反射波長 d_{max} / dT (T = 温度、 d_{max} = 最大反射波長) の低い温度依存性を有するディスプレイに有用である。 10

【0073】

特に、式Iで表されるキラルな化合物を、例えばSSCTまたはPSCTディスプレイにおける用途のために、コレステリック液晶媒体において用いる際に、これらは、ネマティックホスト混合物中で良好な溶解性を示し、らせんピッチおよび反射波長の低い温度依存性を有する高いらせんねじれを誘発することが見出された。従って、反射色の高い明るさおよび低い温度依存性を有するコレステリック混合物を、式Iで表される1種のみのキラルなドーパントを、好ましくは少量で用いることによってさえも達成することができる。これは、多量のドーパントが必要である場合および、らせんねじれの反対の温度依存性を有する2種または3種以上のドーパント(例えば、正の温度依存性を有するものおよび負の温度依存性を有するもの)を用いて、反射波長の良好な温度補償を達成しがしばしば必要である場合に、従来技術にまさる顕著な利点である。 20

【0074】

従って、本発明の特に好ましい態様は、1種の式Iで表されるキラルな化合物を、好ましくは15%またはこれ以下、特に10%またはこれ以下、極めて好ましくは5%またはこれ以下の量で含む、特にSSCTおよびPSCTディスプレイにおいて用いるための、コレステリック液晶媒体に関する。

他の好ましい態様は、サーモクロミック媒体に有用である、ネマティック液晶混合物において強い温度依存性を有する、本発明のキラルな化合物に関する。 30

【0075】

コレステリックディスプレイは、例えば、WO 92/19695、WO 93/23496、US 5,453,863またはUS 5,493,430に記載されており、これらの文献の開示内容全体を、本出願中に参照により組み込む。

さらに、これらを含む異方性ポリマーゲルおよびディスプレイは、例えば、DE195 04 224およびGB 2 279 659に開示されている。

【0076】

本発明の化合物を含むSSCTおよびPSCTディスプレイは、慣用のドーパント、例えばMerck KGaA (Darmstadt, Germany)により市場で入手できるR 811またはCB 15を含むディスプレイと比較して、減少された応答時間、低い電圧および改善されたコントラストを有することが見出された。例えば、慣用のドーパントを本発明のキラルな化合物で置き換えたSSCTおよびPSCTディスプレイは、減少された切り換え時間を示すことができる。 40

【0077】

従来技術のドーパントの代わりに、本発明の化合物を用いることにより製造されたコレステリックフィルムは、改善された明るさを示し、着色された平面状組織と、黒色の背面板を用いて黒色にされたほとんど透明な焦点円錐状態との間の一層良好なコントラストをもたらす。

【0078】

本発明のキラルな化合物およびこれらの化合物を含む重合可能な液晶混合物はまた、キ 50

ラルな液晶相を有する異方性ポリマーフィルム、例えばコレステリックまたはキラルスマクティックポリマーフィルム、特に、らせん軸がフィルムの平面に垂直に配向している、均一な平面配向を有するらせん的にねじれた分子構造を示すフィルムを製造するのに、特に有用である。

【0079】

例えば、配向したコレステリックポリマーフィルムを、例えばEP 0 606 940に記載されているように、カラーフィルターとして、セキュリティーマーキングまたは液晶顔料の製造のために、広い波帯反射偏光板として用いることができる。I. HeynderickxおよびD. J. Broerは、Mol. Cryst. Liq. Crust. 203, 113-126(1991)中で、液晶性ジアクリレート製であり、低分子量のキラルなドーパントを含む、架橋したコレステリックポリマーフィルムを記載している。

10

【0080】

本発明のキラルな化合物を用いることにより製造されたコレステリックポリマーフィルムは、前述のように、従来技術のドーパント、例えばR 811またはC B 15を含むフィルムと比較して、明るいことが見出された。

異方性ポリマーゲルまたは配向したポリマーフィルムの製造のために、液晶混合物は、式Iで表されるキラルな化合物に加えて、少なくとも1種の重合可能な化合物、好ましくは重合可能なメソゲン性化合物を含まなければならない。

従って、本発明の他の目的は、式Iで表される少なくとも1種のキラルな化合物および少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物を含む、重合可能な液晶混合物である。

20

【0081】

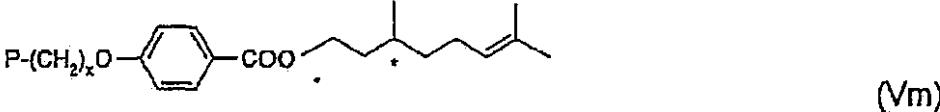
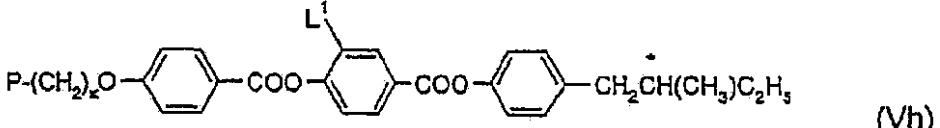
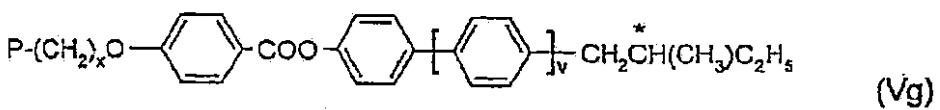
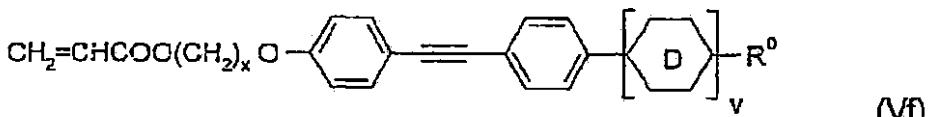
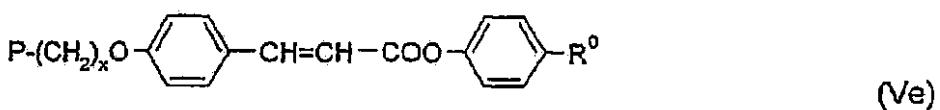
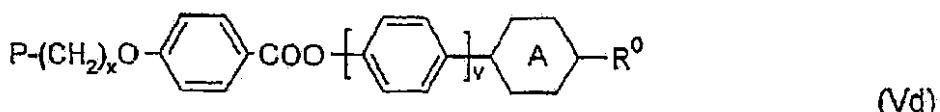
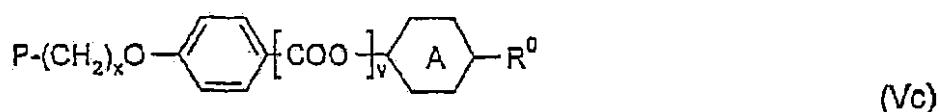
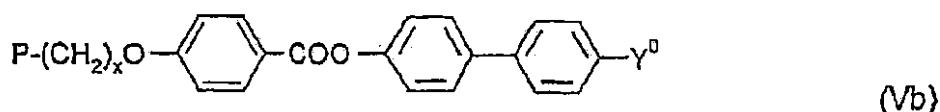
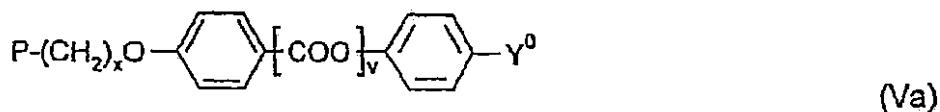
重合可能なCLC材料の成分として用いることができる、好適な重合可能なメソゲン性化合物の例は、例えば、WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586およびWO 97/00600に開示されている。しかし、これらの文献中に開示されている化合物は、単に、本発明の範囲を限定するべきではない例として見なされるべきである。好ましくは、重合可能なCLC混合物は、1つの重合可能な官能基を有する少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物および、2つまたは3つ以上の重合可能な官能基を有する少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物を含む。

【0082】

特に有用な単反応性のキラルな、およびアキラルな重合可能なメソゲン性化合物の例を、以下の化合物の列挙中に示すが、これは、単に例示的と解釈するべきであり、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、対照的に本発明を説明することを意図するものである：

30

【化25】



【0083】

式中、Pは、前に述べた式Iの意味およびこの好ましい意味の1つを有し、xは、1~12の整数であり、AおよびDは、1,4-フェニレンまたは1,4-シクロヘキシレンであり、vは、0または1であり、Y⁰は、極性基であり、R⁰は、無極性アルキルまたはアルコキシ基であり、Terは、テルペノイド基、例えばメンチルであり、Cholは、

コレステリル基であり、および L^1 および L^2 は、各々独立して、H、F、C1、CN、OH、NO₂ あるいは、1～7個のC原子を有する、隨意にハロゲン化されているアルキル、アルコキシまたはカルボニル基である。

【0084】

極性基 Y^0 は、好ましくは、CN、NO₂、ハロゲン、OCH₃、OCN、SCN、COR⁵、COOR⁵ あるいは、1～4個のC原子を有するモノ、オリゴまたはポリフッ素化されているアルキルまたはアルコキシ基である。R⁵ は、1～4個、好ましくは1～3個のC原子を有する、隨意にフッ素化されたアルキルである。特に好ましくは、極性基 Y^0 は、F、C1、CN、NO₂、OCH₃、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、C₂F₅、OCF₃、OCHF₂ およびOC₂F₅、特にF、C1、CN、OCH₃ およびOCF₃ から選択されている。
10

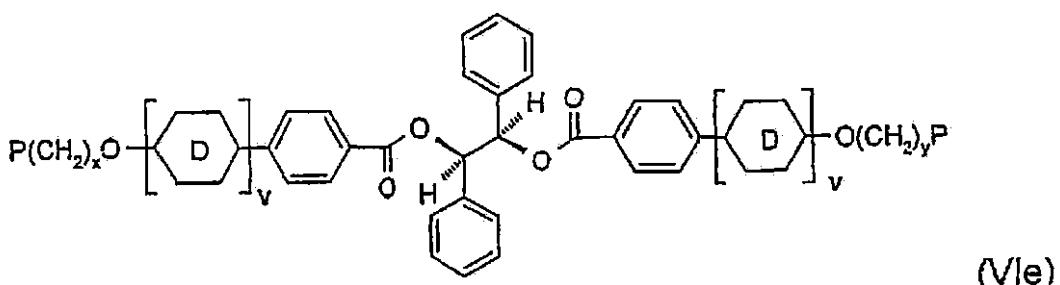
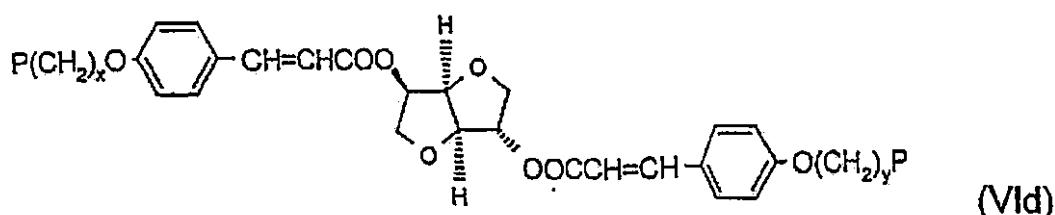
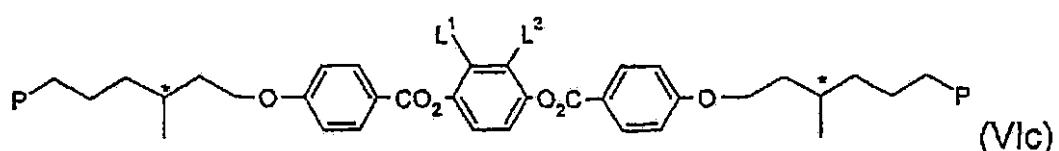
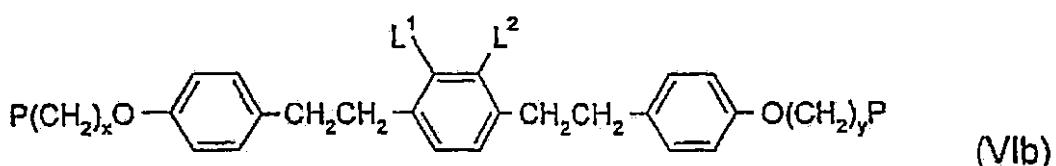
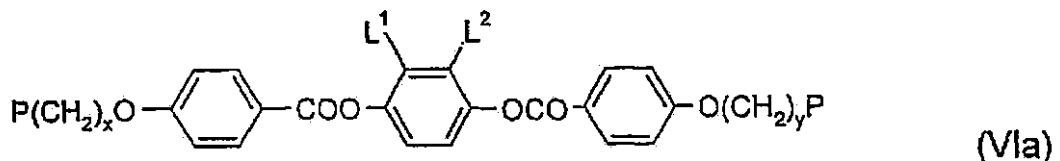
【0085】

無極性基 R⁰ は、好ましくは、1個または2個以上、好ましくは1～15個のC原子を有するアルキル基、あるいは2個または3個以上、好ましくは2～15個のC原子を有するアルコキシ基である。

【0086】

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、以下の化合物の列挙中に示すが、これは、単に例示的と解釈するべきであり、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、対照的に本発明を説明することを意図するものである。
20

【化26】



式中、P、x、D、L¹およびL²は、前に示した意味の1つを有し、およびyは、1～12の整数であり、xと同一であるか、またはxとは異なる。

【0087】

前記した第1の好ましい態様による重合可能なCLC材料は、必ずしも液晶相を示す必要はなく、これら自体良好な平面状整列、特に重合可能でないキラルなドーパントを生じる、1種または2種以上のキラルなドーパントを含む。

【0088】

前記の式VおよびVIで表される一官能性および二官能性の重合可能なメソゲン性化合物を、それ自体知られており、前に引用した文献および、例えば有機化学の標準的な学術書、例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart中に記載されている方法により、製造することができる。

【0089】

本発明の好ましい態様において、重合可能な液晶混合物は、少なくとも1種の本発明のキラルな化合物、式Va～Vmで表される少なくとも1種の一官能性化合物および式VIa～VIeで表される少なくとも1種の二官能性の重合可能な化合物を含む。

他の好ましい態様において、重合可能な液晶混合物は、少なくとも1種の本発明のキラルな化合物および少なくとも2種の式Va～Vmで表される一官能性化合物を含む。

【0090】

本発明の他の目的は、少なくとも1種の式Iで表されるキラルな化合物および、好ましくは式V a ~ V mおよびV I a ~ V I eから選択された少なくとも1種の重合可能なメソゲン性化合物および/または、少なくとも1種の式Iで表される重合可能なキラルな化合物を含む液晶混合物を(共)重合させることにより得られる、配向したキラルな液晶相を有する異方性ポリマーフィルムである。

【0091】

均一な配向を有するキラルな液晶相を有する異方性ポリマーを製造するために、例えば本発明の液晶混合物は、基板上に塗布し、整列させ、これらを熱または化学線に暴露することにより、インサイチュ(*in situ*)で重合させる。整列および硬化は、好ましくは、液晶混合物の液晶相において実施する。

10

【0092】

化学線は、光、例えばUV光、IR光または可視光線での照射、X線またはガンマ線での照射あるいは高エネルギー粒子、例えばイオンまたは電子での照射を意味する。化学線のための源として、例えば単一のUVランプまたはUVランプのセットを用いることができる。化学線のための他の可能な源は、レーザー、例えばUVレーザー、IRレーザーまたは可視レーザーである。

【0093】

例えば、UV光により重合させる際には、UV照射の下で分解されて、重合反応を開始する遊離基またはイオンを生成する光開始剤を、用いることができる。

また、例えばビニルおよびエポキシド反応性基を有する反応性メソゲンを硬化させる際には、遊離基の代わりに陽イオンで光硬化する陽イオン性光開始剤を用いることも、可能である。

20

【0094】

ラジカル重合のための光開始剤として、例えば、商業的に入手できるイルガキュア(Irgacure)651、イルガキュア184、ダロキュア(Darocure)1173またはダロキュア4205(すべてCiba Geigy AGから)を用いることができ、一方陽イオン性光重合の場合には、商業的に入手できるUVI6974(Union Carbide)を用いることができる。

【0095】

好ましくは、式Iで表される重合可能なキラルな化合物および/または式VおよびVIで表される重合可能なメソゲン性化合物を含む、重合可能な液晶混合物は、さらに、0.01~10重量%、特に0.05~8重量%、極めて好ましくは0.1~5重量%の光開始剤、特に好ましくはUV光開始剤を含む。

30

本発明の好ましい態様において、重合可能なメソゲン性物質の重合を、不活性ガスの雰囲気下で、好ましくは窒素雰囲気下で実施する。

【0096】

基板として、例えば、ガラスまたは石英シートおよびプラスチックフィルムまたはシートを用いることができる。また、第2の基板を、被覆した混合物の最上部上に、重合前、重合中および/または重合後に配置することも可能である。基板を、重合後に取り外すかまたは取り外さないことができる。化学線による硬化の場合において、2枚の基板を用いる際には、少なくとも1枚の基板は、重合のために用いられる化学線について、透過性でなければならない。

40

【0097】

等方性または複屈折性基板を、用いることができる。基板を、重合したフィルムから、重合後に取り外さない場合において、好ましくは、等方性基板を用いる。

【0098】

好ましくは、少なくとも1枚の基板は、プラスチック基板、例えばポリエステルのフィルム、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリカーボネート(PC)またはトリアセチルセルロース(TAC)、特に好ましくはPETフィルムまたはTACフィルムである。複屈折性基板として、例えば、一軸方向に伸長したプラスチックフィルムを用いることができる。例えば、PETフィルムは、ICI

50

Corp. から、商品名メリネックス(Melinex)の下で商業的に入手できる。

【 0 0 9 9 】

本発明の好ましい態様において、式 I で表されるキラルな化合物を含む重合可能な液晶混合物の本発明の混合物を、薄層として、基板上または基板の間に塗布し、これは、好ましくは、このキラルな中間相、例えばコレステリックまたはキラルスマクティック相中に整列して、平面状配向、即ち分子らせんの軸が、層を横断して延在するような配向を生じる。

【 0 1 0 0 】

平面状配向を、例えば、混合物を、例えばドクターブレードにより剪断することにより、達成することができる。また、整列層、例えばラビングしたポリイミドまたはスパッタリングした SiO_x の層を、基板の少なくとも 1 枚の最上部上に設けることも可能である。

10

他の好ましい態様において、第 2 の基板を、被覆した材料の最上部上に配置する。この場合において、2 枚の基板を一緒に配置することにより生じる剪断は、良好な整列を生じるのに十分である。

【 0 1 0 1 】

また、電場または磁場を、被覆した混合物に適用することも可能である。

いくつかの場合において、第 2 の基板を設けて、重合可能な混合物の整列を補助するのみならず、重合を阻害し得る酸素を排除することが有利である。あるいはまた、硬化を、不活性ガスの雰囲気下で実施することができる。しかし、空気中での硬化はまた、好適な光開始剤および高いランプ出力を用いて可能である。陽イオン系光開始剤を用いる際には、酸素排除は、最もしばしば必要ではなく、水を排除しなければならない。

20

【 0 1 0 2 】

重合可能なメソゲン性化合物のインサイチュ重合の詳細な記載は、D. J. Broer et al., *Makromolekulare Chemie* 190, 2255 (1989) 中に見出すことができる。

異方性ポリマーフィルムの製造のための重合可能な液晶混合物は、好ましくは、0.1 ~ 3.5 重量%、特に 0.5 ~ 1.5 重量% および極めて特に好ましくは 0.5 ~ 5 重量% の、式 I で表される 1 種または 2 種以上の重合可能なキラルな化合物を含む。

【 0 1 0 3 】

1 ~ 3 種の式 I で表されるキラルな化合物を含む、重合可能な液晶混合物が、好ましい。

30

本発明の重合可能な液晶混合物は、さらに、1 種または 2 種以上の他の好適な成分、例えば触媒、増感剤、安定剤、同時反応モノマーまたは界面活性化合物を含むことができる。

【 0 1 0 4 】

本発明の好ましい態様において、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、この目的のために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、広範囲において市場で入手できる。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。

40

【 0 1 0 5 】

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% まで、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。

二官能性非メソゲン性モノマーについての代表例は、1 ~ 20 個の C 原子を有するアルキル基を有するアルキルジアクリレートまたはアルキルジメタクリレートである。2 つより多い重合可能な基を有する非メソゲン性モノマーについての代表例は、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートである。

【 0 1 0 6 】

1 つのみの重合可能な官能基を有する化合物を含む本発明の組成物の重合により、直線

50

状ポリマーが得られ、一方1つより多い重合可能な官能基を有する化合物の存在下で、架橋したポリマーが得られる。

異方性ポリマーゲルの製造のために、液晶混合物を、前記したようにインサイチュで合成することができるが、この場合において、重合可能な混合物の整列は、必要ではない。

【0107】

式Iで表される本発明のキラルな化合物はまた、サーモクロミック液晶混合物の製造のために用いることができる。このような混合物は、これらが、光の特定の波帯の選択的反射を示すらせん的にねじれた分子構造を有する、キラルな液晶相またはキラルな中間相、例えばキラルスマクティック相またはキラルネマティック(=コレステリック)相を示し、ここで、分子らせんのピッチおよびこれにより反射された波長は、温度に依存することを特徴とする。

【0108】

特に好ましいのは、コレステリック相を示すサーモクロミック挙動を有する本発明の液晶混合物である。これらの好ましい組成物の中で、さらに好ましいのは、コレステリック相およびスマクティック相、最も好ましくはキラルスマクティック相を、コレステリック相の温度範囲よりも低い温度において示す組成物である。サーモクロミック挙動を示す本発明の液晶混合物は、重合可能であるか、または重合可能ではないことができる。

【0109】

式Iのキラルな化合物並びにこれらを含む混合物およびポリマーはまた、液晶顔料の製造に適する。従って、前記したように製造された、配向したコレステリックポリマーフィルムを、小さいフレーク状粒子に粉碎することができ、これは、光の選択的反射を示す顔料として好適である。これらの顔料を、例えば、インク、化粧品用の塗料またはコーティング、薬学的、装飾またはセキュリティー用途に用いることができる。液晶顔料の製造は、例えば、EP 601 483、WO 97/27252またはWO 97/30136に記載されている。式Iで表されるキラルな化合物を含む液晶顔料は、本発明の他の目的である。

【0110】

式Iで表される本発明のキラルな化合物およびこれを含む液晶混合物、液晶ポリマーまたは液晶顔料はまた、化粧品および医薬組成物において用いるのに、例えばEP 815 826に記載されている着色されたメークアップ(make-up)に、あるいは、ヒトの皮膚または頭髪の保護、特にDE 196 29 761またはEP 1 038 941に記載されているUV-AおよびUV-Bに対する保護のためのUVフィルターとして用いるのに好適である。本発明のドーパントは、高いHTPを有し、従って短いピッチを得、UV範囲において反射を示し、UVフィルターとして適する材料を得るために、少量のみが必要である。

【0111】

式Iで表されるキラルな化合物を含み、特に200~400nmの波長のUV光を反射する液晶混合物、液晶ポリマーまたは液晶顔料は、本発明の他の目的である。他の目的は、化粧品組成物、特に、UVフィルターとして、式Iで表されるキラルな化合物を含み、特に200~440nm、とりわけ280~400nm、200~230nm(UV-C)および280~330nm(UV-B)の波長範囲において、UV光を反射する液晶混合物、液晶ポリマーまたは液晶顔料を含む、ヒトの皮膚または頭髪の保護のための化粧品または医薬組成物である。

【0112】

前の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、本発明の精神および範囲から逸脱せずに、本発明の種々の変更および修正を実施して、本発明を、種々の使用および条件に適合させることができる。

更に詳細な説明を加えなくても、当業者は、前の記載を用いて、本発明をこの完全な程度に用いることができると考えられる。従って、以下の例は、単に例示的であり、いかなる方法によっても開示の残りを限定するものではないと解釈するべきである。

【0113】

前記において、および以下の例において、他に示さなければ、すべての温度は、未補正

10

20

30

40

50

の摂氏度で示し、すべての部およびパーセンテージは、重量によるものである。

液晶ホスト中のキラルな化合物のらせんねじれ力 $H T P$ の値は、式 $H T P = (p * c) \cdot 10^3$ により、 μm^{-1} で示され、式中、 p は、分子らせんのピッチであり、 μm で示され、 c は、相対的値で示されるホスト中のキラルな化合物の重量濃度である（従って、例えば、1重量%の濃度は、0.01の c の値に相当する）。

【0114】

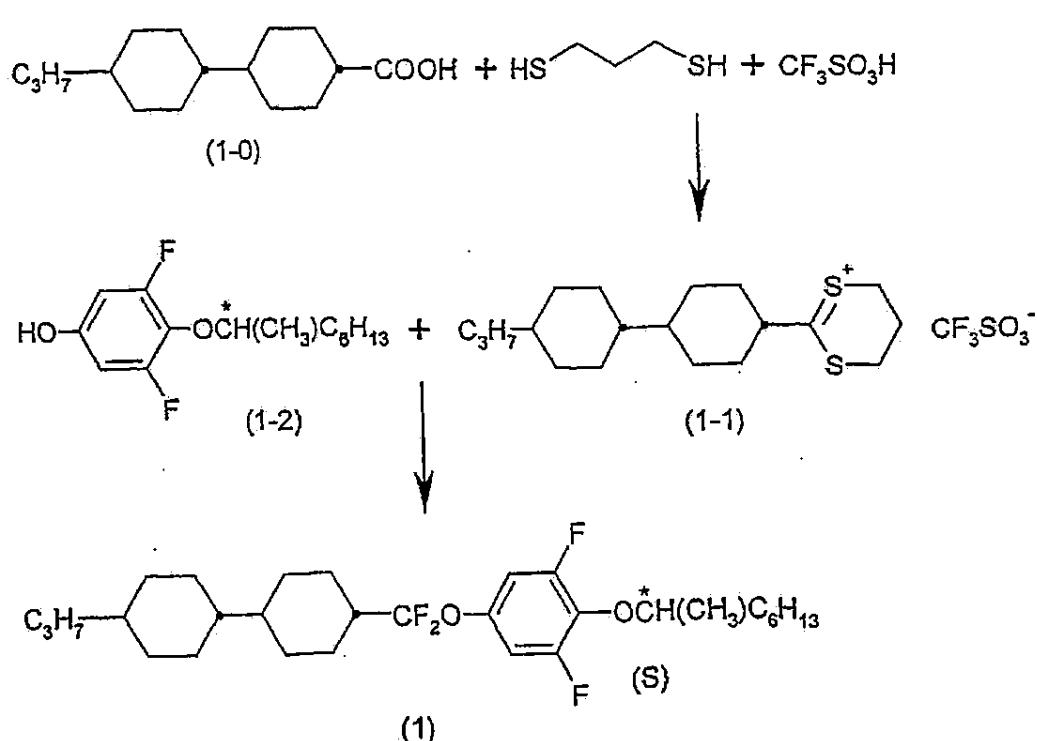
以下の略語を用いて、化合物の液晶相挙動を例示する： K = 結晶性； N = ネマティック； S = スメクティック； N^* 、 C_h = キラルネマティック、コレステリック； I = アイソトロピック。これらの記号の間の数は、摂氏度での相転移温度を示す。さらに、 n は、589 nm および 20 における複屈折であり、 ϵ は、20 における誘電異方性である。化学式中の C^* は、キラルな C 原子を示す。

他に示さない限り、例の $H T P$ 値を、市場で入手できる液晶ホスト混合物 MLC-6260 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) 中で、1%の濃度および 20 の温度において決定した。

【0115】

例 1 化合物 (1) を、以下の反応スキームに従って調製した。

【化 27】



【0116】

トリフレート (1-1) の調製：

27.858 g (0.257 mol) の 1,3-プロパンジチオールを、50 g (0.198 mol) のカルボン酸 (1-0) の、50 ml のそれぞれトルエンおよびイソオクタン中への懸濁液に加え、60 に加熱した。38.631 g (0.257 mol) のトリフルオロスルホン酸を加え、溶液を、水分離器上で、104 に 3 時間にわたり加熱した。85 に冷却し、300 ml のジブチルエーテルを加えることにより、生成物の結晶化がもたらされた。0 に冷却した後、結晶を濾過して除去し、T B M E で 2 回洗浄し、35、100 mbar および窒素下で一晩乾燥した。収量：黄色結晶 85.5 g。

【0117】

(1) の調製：

10

20

30

40

50

- 70 において、7.65 g (16.1 mmol) のトリフレート (1-1) を 100 ml の DCM に溶解した溶液を、40 ml の DCM 中の 5.32 g (20.6 mmol) のフェノール (1-2) に滴下した。混合物を、1 時間かきませ、13.4 ml (80.6 mmol) のトリエチルアミントリスヒドロフルオリド (滴下) および 23.04 g (80.6 mmol) のジメチルジプロモヒダントインの 60 ml の DCM 中への懸濁液を加え、さらに 1 時間かきませ、-30 に加温し、500 ml の 1 M の NaOH 溶液および 40 ml の NaHSO₃ 溶液の混合物上に注入した。分離された水性層を、DCM で抽出した。セライトを、混ぜ合わせた有機相に加え、濾過して除去した。濾液を、水で洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥した。溶媒を蒸発させた後に、残留物を、n-ヘキサン中で、シリカゲルで濾過した。無色の粗製の生成物を、n-ペンタンからの繰り返された再結晶およびエーテル中のシリカゲルでの濾過により精製した。

[0 1 1 8]

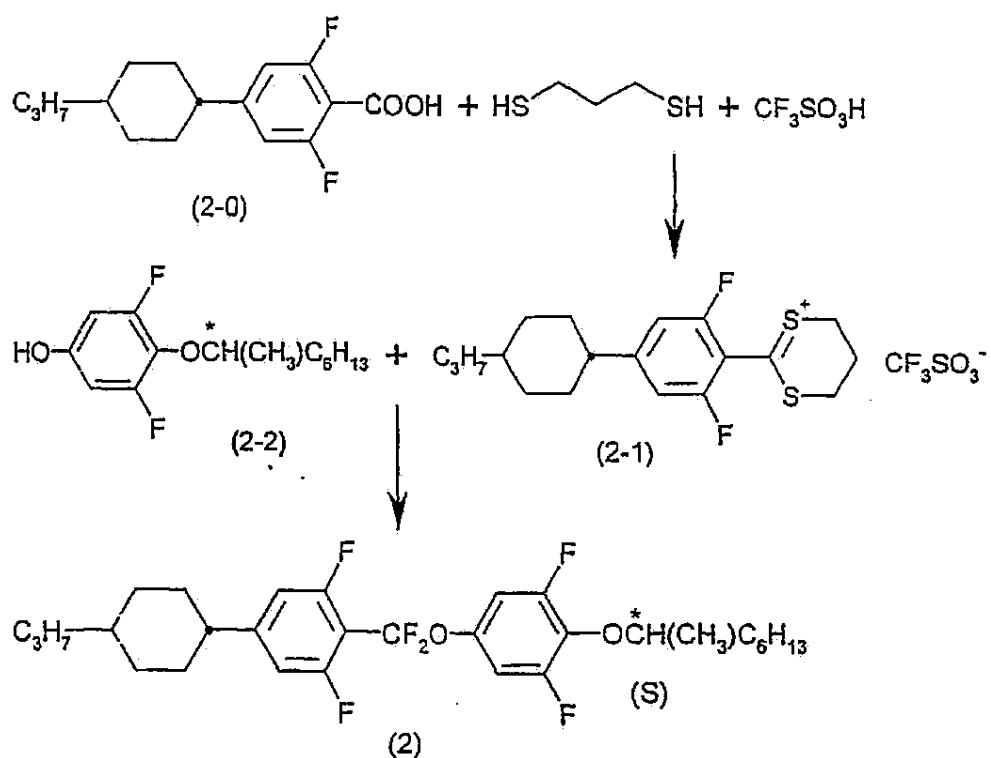
化合物(1)は、液晶相配列K 37 S_A 64 N* 87.7 Iおよび、低い温度依存性(0において7.65および50において7.36)を有する、20において7.53のHTPを有する。

[0 1 1 9]

例 2

化合物(2)を、以下の反応スキームに従って調製した。

【化 2 8】



[0 1 2 0]

トリフレート(2-1)の調製:

60.73 ml (0.69 mol) のトリフルオロスルホン酸を、65.22 g (0.23 mol) の安息香酸 (2-0) および 25.00 g (0.23 mol) のプロパンジチオールに滴下し、混合物を 120° に 45 分間加熱した。冷却後、800 ml のジエチルエーテルを加え、溶液を、0° に 5 時間冷却した。沈殿した生成物を、濾過して除去し、ジエチルエーテルで洗浄し、真空中で乾燥した。

[0 1 2 1]

化合物(2)のトリフレート(2-1)およびフェノール(2-2)からの合成を、例1に記載したように実施した。

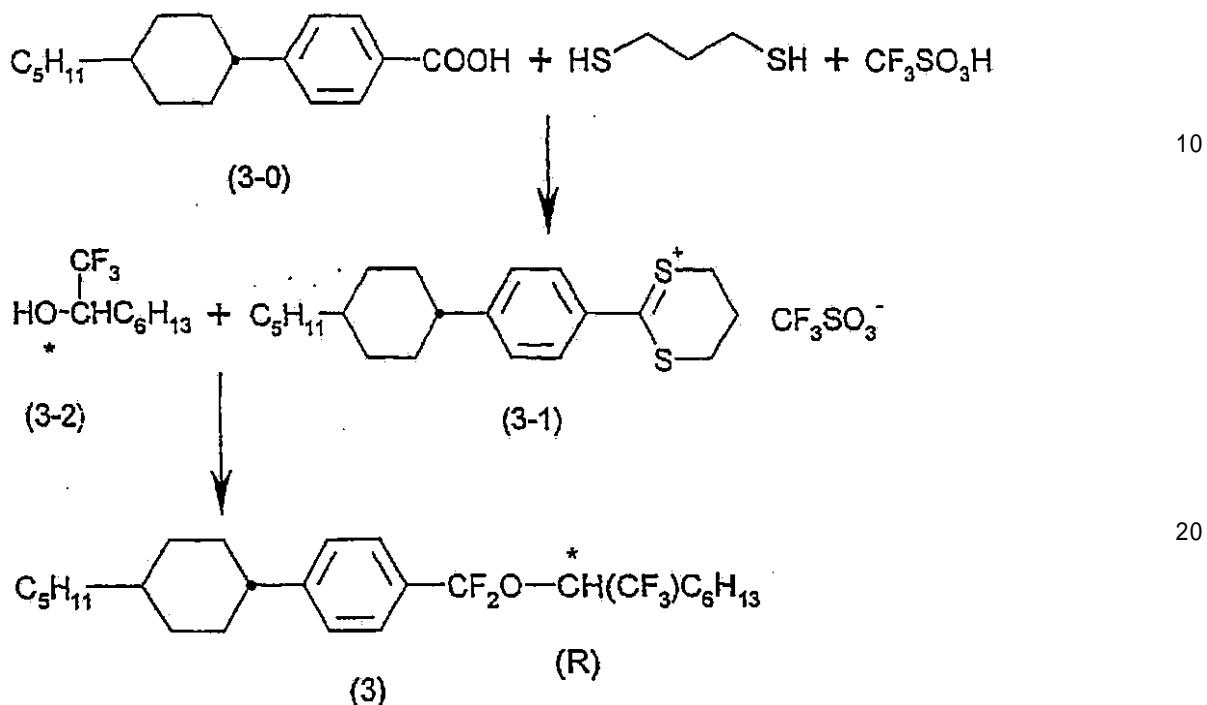
化合物(2)は、28の融点および20において6.22のHTPを有する。

【0122】

例3

化合物(3)を、以下の反応スキームに従って調製した。

【化29】



【0123】

合成を、例2に記載したように実施した。

化合物(3)は、20において-8.3のHTPを有する。

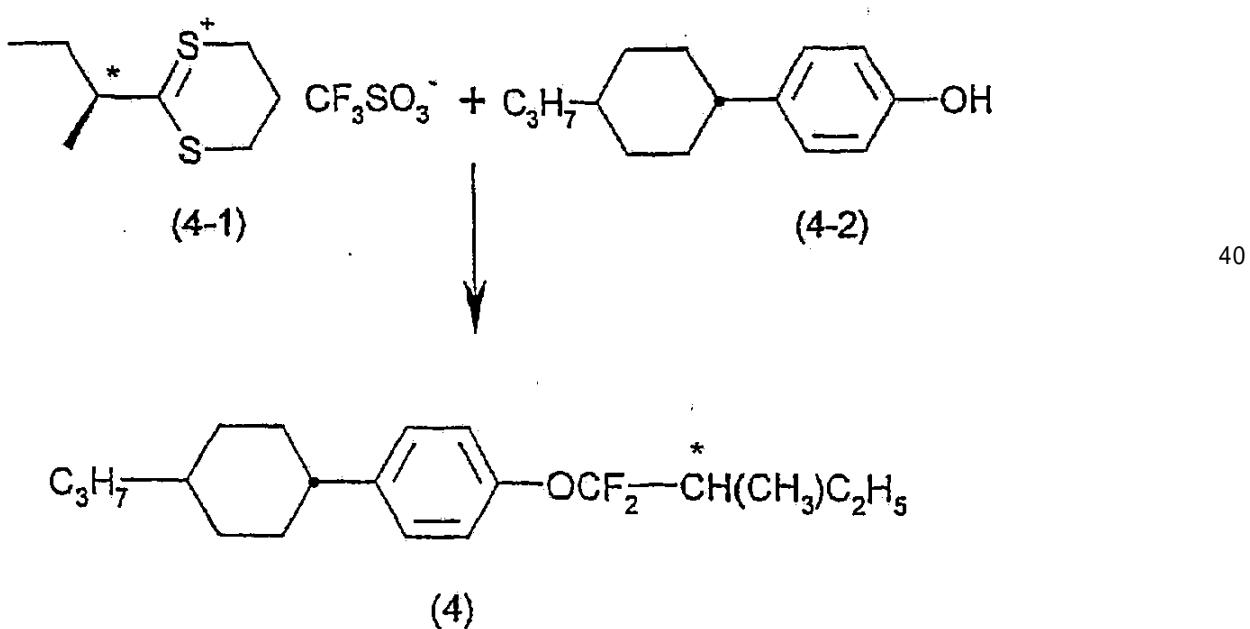
【0124】

例4

30

化合物(4)を、以下の反応スキームに従って調製した。

【化30】



50

【0125】

合成を、例1に記載したように実施した。

前の例を、本発明の一般的または特定的に記載された反応体および／または駆動条件を、前の例において用いられているものの代わりに用いることにより、同様の成功で繰り返すことができる。

【0126】

前の記載から、当業者は、本発明の本質的な特徴を容易に確認することができ、本発明の精神および範囲から逸脱せずに、本発明の種々の変更および修正を実施して、本発明を、種々の条件および使用に適合させることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 9 K	19/28 (2006.01)	C 0 9 K 19/28
C 0 9 K	19/30 (2006.01)	C 0 9 K 19/30
C 0 9 K	19/32 (2006.01)	C 0 9 K 19/32
C 0 9 K	19/34 (2006.01)	C 0 9 K 19/34
C 0 9 K	19/54 (2006.01)	C 0 9 K 19/54 B
G 0 2 F	1/13 (2006.01)	G 0 2 F 1/13 5 0 0

(74) 復代理人 100168572

弁理士 後藤 仁志

(72) 発明者 キルシュ, ピール

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 3 ダルムシュタット、ヴィルヘルム - ロイシュナ - シュトラーセ
1 3

(72) 発明者 タウゲルベック, アンドレアス

ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 5 ダルムシュタット、アムエーレンベルク 1 6 ア-

(72) 発明者 パウルート, デトレフ

ドイツ連邦共和国 6 4 3 7 2 オーベル - ラムシュタット、ケニッヒスベルガー シュトラ-
セ 1 7

(72) 発明者 クラウゼ, ヨアヒム

ドイツ連邦共和国 6 4 8 0 7 ディープルク、ザムエル - モーゼ - シュトラーセ 1 4

(72) 発明者 樽見 和明

ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 2 ゼーハイム、フリードルヴェーク 2 9

(72) 発明者 ヘックマイヤー, ミヒヤエル

ドイツ連邦共和国 6 4 6 2 5 ベンスハイム、バーンホフシュトラーセ 1 4

審査官 水島 英一郎

(56) 参考文献 特開平05-058937 (JP, A)

米国特許第05589102 (US, A)

特開平11-255679 (JP, A)

特開平06-264058 (JP, A)

特開平05-255195 (JP, A)

特開平06-158048 (JP, A)

特開平10-204016 (JP, A)

特開平10-001450 (JP, A)

特開平07-118184 (JP, A)

米国特許第05562858 (US, A)

特表平04-506815 (JP, A)

特開平10-109953 (JP, A)

特開2001-163834 (JP, A)

Ferroelectrics, Vol. 148, No. 1-4, 71-78

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)