

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7003349号

(P7003349)

(45)発行日 令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K	19/54	(2006.01)	C 0 9 K	19/54	Z
C 0 9 K	19/38	(2006.01)	C 0 9 K	19/38	
C 0 7 C	69/54	(2006.01)	C 0 7 C	69/54	Z
C 0 9 K	19/30	(2006.01)	C 0 9 K	19/30	
C 0 9 K	19/12	(2006.01)	C 0 9 K	19/12	

請求項の数 25 外国語出願 (全201頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2015-46649(P2015-46649)  
 (22)出願日 平成27年3月10日(2015.3.10)  
 (65)公開番号 特開2015-168826(P2015-168826  
 A)  
 (43)公開日 平成27年9月28日(2015.9.28)  
 審査請求日 平成30年3月12日(2018.3.12)  
 (31)優先権主張番号 14000831.9  
 (32)優先日 平成26年3月10日(2014.3.10)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁(EP)  
 (31)優先権主張番号 14003943.9  
 (32)優先日 平成26年11月24日(2014.11.24)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁(EP)  
 前置審査

(73)特許権者 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット  
 ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesell  
 schaft mit beschræ  
 nkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダ  
 ルムシュタット フランクフルター シュ  
 トラーセ 2 5 0  
 Frankfurter Str. 2 5  
 0 , D - 6 4 2 9 3 Darmstad  
 t , Federal Republic  
 of Germany  
 (74)代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司

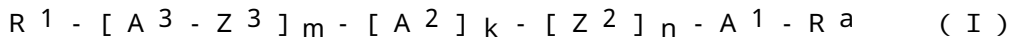
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホメオトロピック配向を有する液晶媒体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

低分子量、非重合性液晶構成成分と、式Iで表される1種または2種以上の化合物を、すべての固体または液晶構成成分を含み、溶媒を含まない、全体としての10重量%未満の濃度において含む重合性の、または重合した構成成分とを含むLC媒体であって、重合した構成成分が重合性構成成分



式中、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して、1,4-フェニレン、ナフタレン-1,4-ジイルまたはナフタレン-2,6-ジイル、ここでさらに、これらの基における1つまたは2つ以上のCH基はNによって置き換えられていてもよい、シクロヘキサン-1,4-ジイル、ここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基はOおよび/またはSによって置き換えられていてもよい、3,3'-ビスクロブチリデン、1,4-シクロヘキセニレン、ビスクロ[1.1.1]ペンタン-1,3-ジイル、ビスクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイル、スピロ[3.3]ヘプタン-2,6-ジイル、ピペリジン-1,4-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、インダン-2,5-ジイルまたはオクタヒドロ-4,7-メタノインダン-2,5-ジイル、パーヒドロシクロペンタ[a]フェナントレン-3,17-ジイルを示し、

ここですべてのこれらの基が非置換であるかまたは基Lもしくは-Sp-Pによって単置

換もしくは多置換されていてもよい、

Lは、それぞれの場合において互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、3～20個のC原子を有する任意に置換されたシリル、任意に置換されたアリールもしくはシクロアルキル、または1～25個のC原子を有し、ここでさらに1個もしくは2個以上のH原子がFもしくはClによって置き換えられていてもよい直鎖状もしくは分枝状アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、

Pは、重合性基を示し、

S<sub>p</sub>は、スパーサー基または単結合を示し、

10

Z<sup>2</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>)<sub>n1</sub>-、-CH(-S<sub>p</sub>-P)-、-CH<sub>2</sub>CH(-S<sub>p</sub>-P)-、-CH(-S<sub>p</sub>-P)CH(-S<sub>p</sub>-P)-を示し、

Z<sup>3</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して、単結合、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>)<sub>n1</sub>-、-CH(-S<sub>p</sub>-P)-、-CH<sub>2</sub>CH(-S<sub>p</sub>-P)-、-CH(-S<sub>p</sub>-P)CH(-S<sub>p</sub>-P)-を示し、

20

n<sub>1</sub>は、1、2、3または4を示し、

nは、0または1を示し、

mは、0、1、2、3、4、5または6を示し、

kは、0または1を示し、

ここでmおよびkの少なくとも1つは、1以上であり、

R<sup>0</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して、1～12個のC原子を有するアルキルを示し、

30

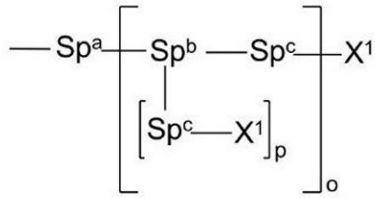
R<sup>00</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルを示し、

R<sup>1</sup>は、ハロゲン、1～25個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-によって、Oおよび/またはS原子が直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに1個または2個以上のH原子は、FまたはClによって置き換えられていてもよく、あるいは基-S<sub>p</sub>-Pを示し、

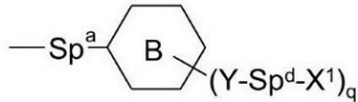
R<sup>a</sup>は、式

40

## 【化 1】



または



で表されるアンカー基を示し、 $p$ は、1または2を示し、

$q$ は、2または3を示し、

$B$ は、ベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、ジオキサンまたはテトラヒドロピランから選択された環系を示し、

$Y$ は、互いに独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ または単結合を示し、

$o$ は、0または1を示し、

$X^1$ は、互いに独立して、 $\text{H}$ 、アルキル、フルオロアルキル、 $\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{11}$ 、 $\text{NR}^{11}_2$ 、 $\text{OR}^{11}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ を示し、ここで少なくとも1つの基 $X^1$ は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{11}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ および $-\text{CHO}$ から選択されたラジカルを示し、

$R^{11}$ は、1～12個のC原子を有するアルキルを示し、

$\text{Sp}^a$ 、 $\text{Sp}^c$ 、 $\text{Sp}^d$ は、それぞれ、互いに独立してスペーサー基または単結合を示し、

$\text{Sp}^b$ は、3価または4価の基を示し、

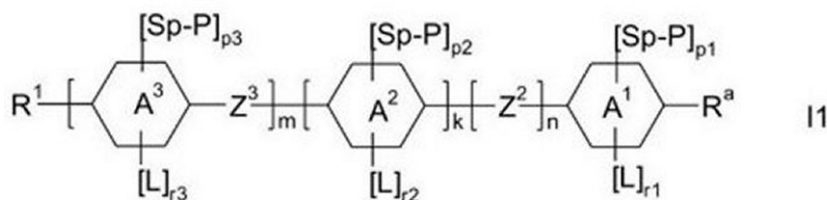
ここで式Iで表される化合物は、基 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ 内において、少なくとも1つの重合性基 $P$ を、存在するものとして含有し、ただし $R^1$ が $-\text{Sp}-P$ を示す場合、式Iで表される化合物は、かかる少なくとも1つの重合性基 $P$ を、 $R^1$ における $-\text{Sp}-P$ の $P$ に加えて、基 $A^1$ 、 $A^2$ および $A^3$ 内において含有する、

の重合によって得られる、基板がホメオトロピック配向のための配向層がないLCディスプレイ用の、前記LC媒体。

## 【請求項 2】

式Iで表される化合物が式I 1

## 【化 2】



式中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ は、それぞれ、互いに独立して、1,4-フェニレン、ここでさらに、これらの基における1つまたは2つ以上のCH基はNによって置き換えられていてもよい、シクロヘキサン-1,4-ジイル、ここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基はOおよび/またはSによって置き換えられていてもよい、1,4-シクロヘキセニレン、ピペリジン-1,4-ジイル、を示し、

ここですべてのこれらの基が非置換であるかまたは基Lもしくは $-\text{Sp}-P$ によって単置

10

20

30

40

50

換もしくは多置換されていてもよい、

$R^1$ 、 $R^a$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 、 $Sp$ 、 $P$ 、 $k$ 、 $m$ および $n$ は、独立して請求項1において定義した通りであり、ならびに

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ は、独立して0、1、2または3を示し、ならびに

$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ は、独立して0、1、2または3を示し、

ここで式I1で表される化合物は、存在するものとして、少なくとも1つの重合性基Pを基A1、A2、A3、 $Z^2$ および $Z^3$ 内に含有し、ただし $R^1$ が $-Sp-P$ を示す場合、式Iで表される化合物は、かかる少なくとも1つの重合性基Pを、 $R^1$ における $-Sp-P$ のPに加えて、基A1、A2およびA3内において含有する、  
で表される化合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載の媒体。

10

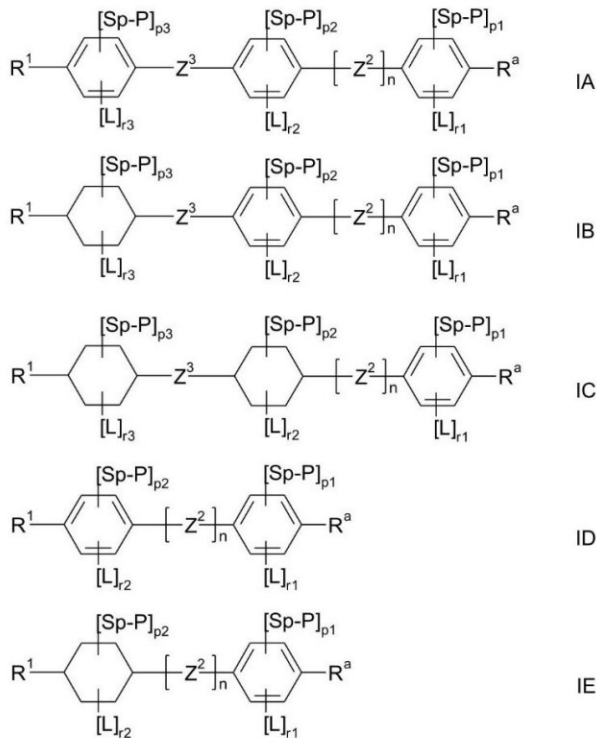
【請求項3】

式Iで表される化合物が、合計で少なくとも1つの重合性基 $-Sp-P$ を基A1、A2およびA3上に、存在するものとして含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のLC媒体。

【請求項4】

式Iで表される1種または2種以上の化合物が、式IA、IB、IC、IDまたはIE：

【化3】



20

30

式中、 $R^1$ 、 $R^a$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 、 $Sp$ 、 $P$ および $n$ は、独立して請求項1において定義した通りであり、ならびに

40

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ は、独立して0、1、2または3を示し、ならびに

$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ は、独立して0、1、2または3を示し、

ここで式IA、IB、IC、IDまたはIEで表される化合物のそれぞれは、少なくとも1つの重合性基Pを含む、

で表される化合物から選択されることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のLC媒体。

【請求項5】

式Iで表される1種または2種以上の化合物に加えて、重合性の、または重合した構成成分が1種または2種以上のさらなる重合性の、または重合した化合物を含み、ここで重合した構成成分が重合性構成成分の重合によって得られることを特徴とする、請求項1～4

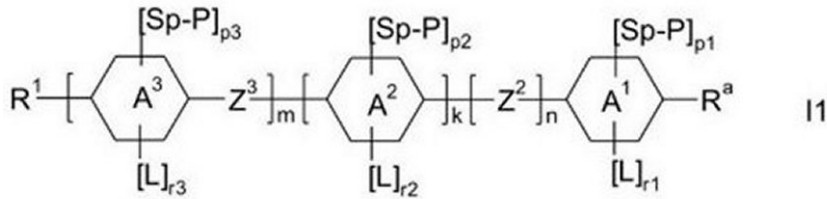
50

のいずれか一項に記載の LC 媒体。

【請求項 6】

式 I で表される化合物が式 I 1

【化 4】



10

式中、R1、Ra、A1、A2、A3、Z2、Z3、L、Sp、P、k、m、およびnは、独立して請求項2において定義した通りであり、ならびに

p1、p2、p3は、独立して0、1、2または3を示し、

r1、r2、r3は、独立して0、1、2または3を示し、ここで、 $r1 + r2 + r3 > 0$ であり、および

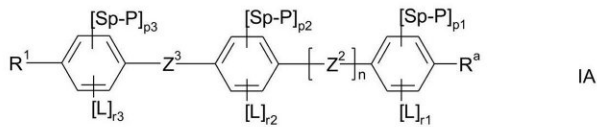
LはHを示さない、

で表される1種または2種以上の化合物を包含することを特徴とする、請求項2に記載の LC 媒体。

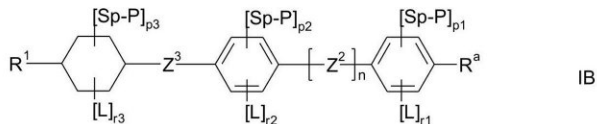
【請求項 7】

式 I で表される化合物が式 IA、IB、IC、ID、またはIE

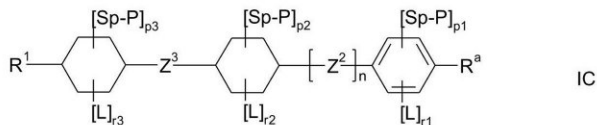
【化 5】



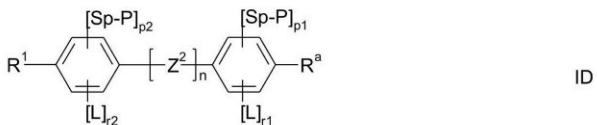
IA



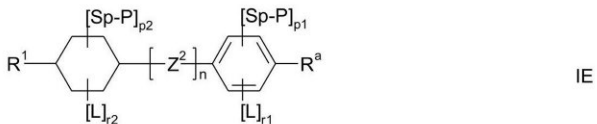
IB



IC



ID



IE

式中、

R1、Ra、Z2、Z3、L、Sp、P、およびnは、独立して請求項1において定義した通りであり、

p1、p2、p3は、独立して0、1、2または3を示し、

r1、r2、r3は、独立して0、1、2または3を示し、ここで式IA、IB、およびICにおいて $r1 + r2 + r3 > 0$ であり、式ID、およびIEにおいて $r1 + r2 > 0$ であり、

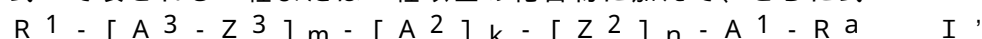
式IA～IEにおいてLはHを示さない、

50

で表される 1 種または 2 種以上の化合物を包含することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の LC 媒体。

【請求項 8】

式 I で表される 1 種または 2 種以上の化合物に加えて、さらに式 I '



式中、m、k、n および基 R<sup>a</sup> は、請求項 1 に記載の式 I について定義した通りであり、ならびに

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> は、それぞれ、互いに独立して、芳香族、複素芳香族、脂環式または複素環式基を示し、それはまた縮合される環を含有してもよく、それはまた基 L によって単置換または多置換されていてもよく、

Z<sup>2</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>)<sub>n1</sub>-を示し、

Z<sup>3</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、単結合、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>)<sub>n1</sub>-を示し、

n<sub>1</sub> は、1、2、3 または 4 を示し、

L は、それぞれの場合において互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、3 ~ 20 個の C 原子を有する任意に置換されたシリル、任意に置換されたアリールもしくはシクロアルキル、または 1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、ここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、F または Cl によって置き換えられていてもよく、

R<sup>0</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示し、

R<sup>00</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示し、

ならびに

R<sup>1</sup> は、H、ハロゲン、1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここでさらに 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH<sub>2</sub> 基は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O- によって、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、F または Cl によって置き換えられていてもよい、

で表される 1 種または 2 種以上の非重合性化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の LC 媒体。

【請求項 9】

以下の式：

10

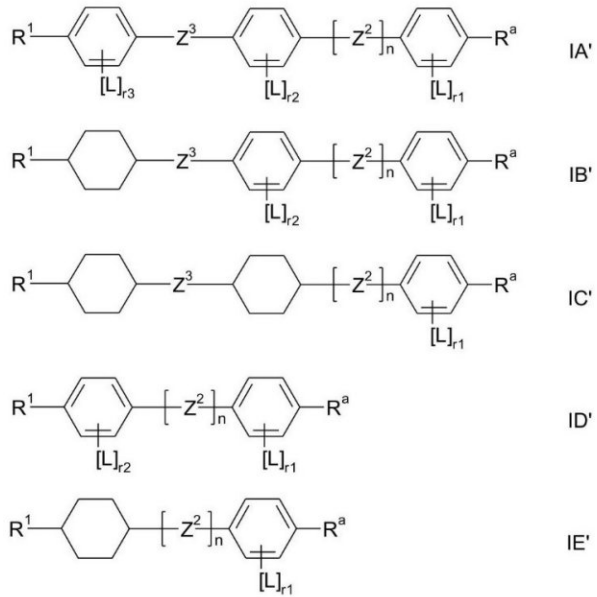
20

30

40

50

## 【化 6】



10

式中、 $R^1$ 、 $R^a$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ および $n$ は、独立して請求項 8 において定義した通りであり、ならびに

20

$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ は、独立して 0、1、2、3 または 4 を示す、から選択された 1 種または 2 種以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の LC 媒体。

## 【請求項 10】

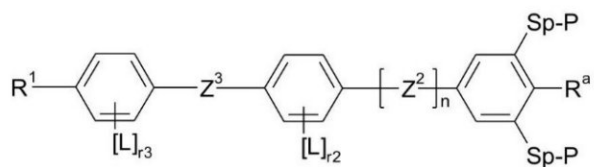
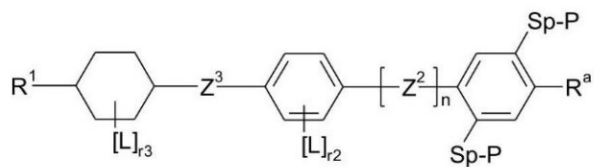
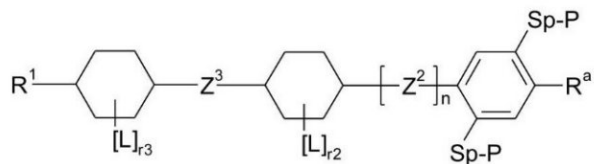
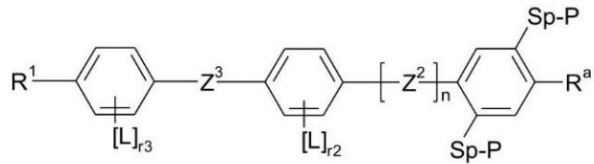
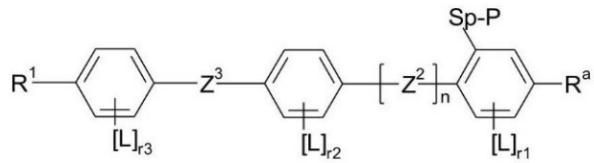
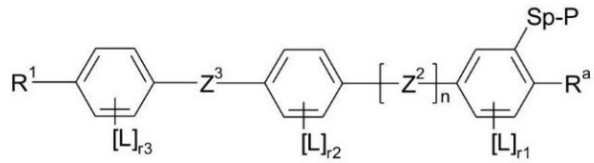
式 I で表される化合物が以下の式：

30

40

50

## 【化 7】



10

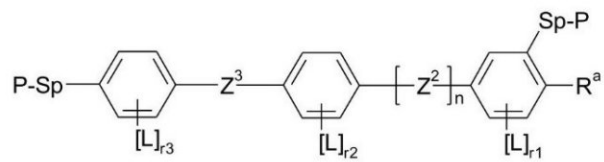
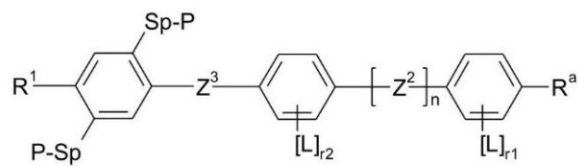
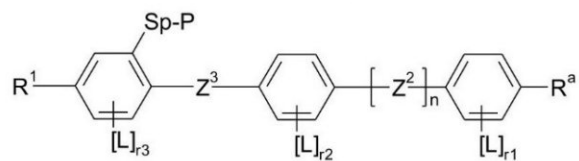
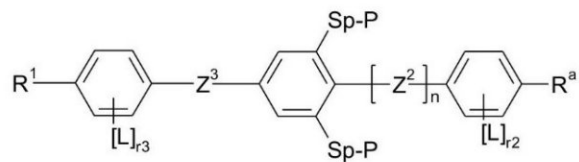
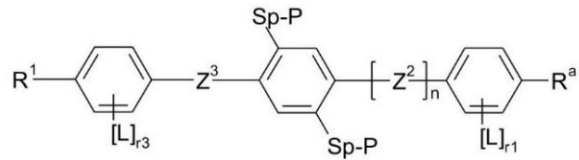
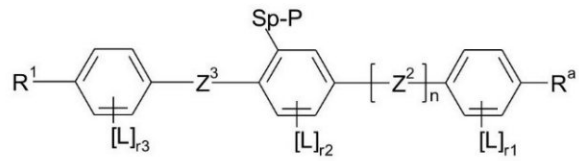
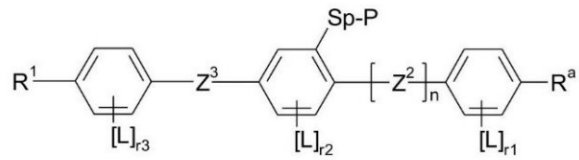
20

30

40

50

## 【化 8】



10

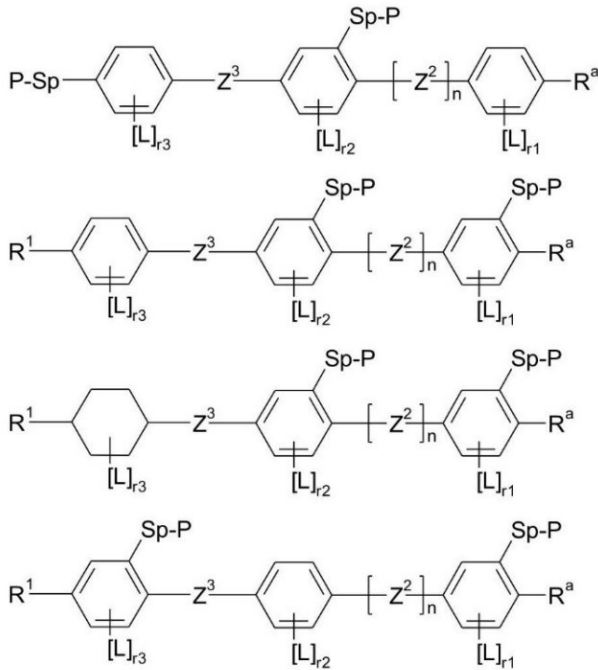
20

30

40

50

## 【化 9】



10

20

式中、L、Sp、P、RaおよびZ<sup>2</sup>は、独立して請求項1において定義した通りであり、ならびに

Z<sup>3</sup>は、単結合または -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- を示し、

nは、0または1を示し、

p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>、p<sub>3</sub>は、独立して0、1、2または3を示し、

r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>、r<sub>3</sub>は、独立して0、1、2または3を示し、ならびに

R<sup>1</sup>は、H、ハロゲン、1~25個のC原子を有し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基が -O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O- によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに、1個または2個以上のH原子がFまたはClによって置き換えられていてもよい、直鎖状、分枝状または環状アルキルを示す、から選択された1種または2種以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項1~9のいずれか一項に記載のLC媒体。

30

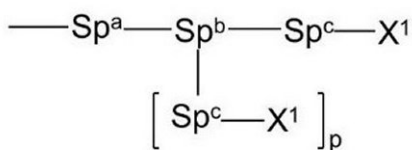
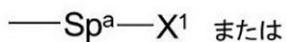
## 【請求項11】

式I中の基Raが1つ、2つまたは3つのOH基を含むことを特徴とする、請求項1~10のいずれか一項に記載のLC媒体。

## 【請求項12】

基Raが

## 【化10】



40

式中、Sp<sup>a</sup>、Sp<sup>b</sup>、Sp<sup>c</sup>、pおよびX<sup>1</sup>は、請求項1におけるような意味を有する、から選択された基を示すことを特徴とする、請求項1~11のいずれか一項に記載のLC

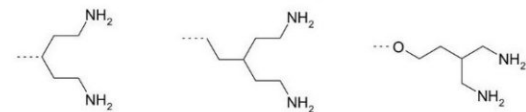
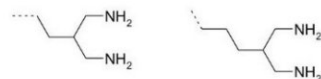
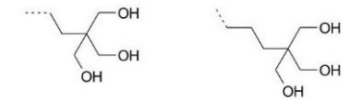
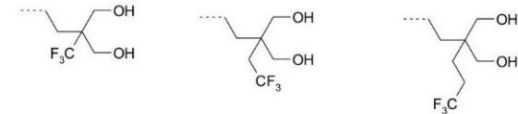
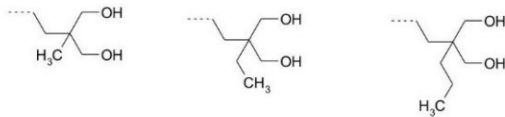
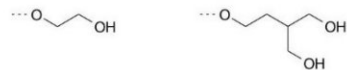
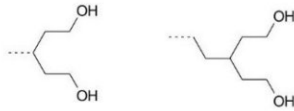
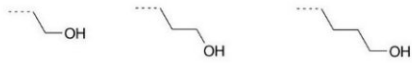
50

媒体。

【請求項 1 3】

基 R a が部分式

【化 1 1】



10

20

30

から選択された基を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の L C 媒体。

【請求項 1 4】

式 I で表される化合物について、

n = 0 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の L C 媒体。

【請求項 1 5】

式 I で表される化合物について、基 P がビニルオキシ、アクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、クロロアクリレート、オキセタンおよびエポキシドから選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の L C 媒体。

【請求項 1 6】

式 M で表される 1 種または 2 種以上の重合性化合物または式 M で表される化合物を含む ( コ ) ポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の L C 媒体：



式中、個々のラジカルは以下の意味を有する：

P 1、P 2 は、それぞれ独立して重合性基を示し、

S p 1、S p 2 は、それぞれ独立してスペーサー基、または単結合を示し、

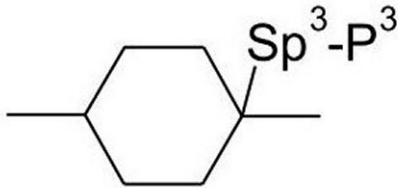
40

50

A 1、A 2は、それぞれ、互いに独立して以下の群から選択されたラジカルを示し：

a) トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキセニレンおよび4, 4'-ビシクロヘキシレンからなる群、ここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-および/または-S-によって置き換えられていてもよく、かつここでさらに、1個または2個以上のH原子は、基Lによって置き換えられていてもよい、あるいは

【化12】



10

から選択され、

b) 1, 4-フェニレンおよび1, 3-フェニレンからなる群、ここでさらに、1つまたは2つのCH基は、Nによって置き換えられていてもよく、およびここでさらに、1個または2個以上のH原子は、基Lまたは-Sp<sup>3</sup>-Pによって置き換えられていてもよい、

c) テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、テトラヒドロフラン-2, 5-ジイル、シクロブタン-1, 3-ジイル、ピペリジン-1, 4-ジイル、チオフェン-2, 5-ジイルおよびセレノフェン-2, 5-ジイルからなる群、そのそれぞれはまた、基Lによって単置換または多置換されていてもよい、

20

d) 5~20個の環状C原子を有し、その1個または2個以上がさらにヘテロ原子によって置き換えられていてもよい、飽和の、部分的に不飽和の、または完全に不飽和の、および任意に置換された多環式ラジカルからなる群、

P<sup>3</sup>は、重合性基を示し、

Sp<sup>3</sup>は、スペーサー基を示し、

nは、0、1、2または3を示し、

Z<sup>1</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して-CO-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、式中nは2、3または4である、-O-、-CO-、-C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-または単結合を示し、

30

Lは、それぞれの出現において同一であるか、または異なって、F、Cl、CN、SCN、SF<sub>5</sub>または直鎖状もしくは分枝状の、それぞれの場合において任意にフッ素化された、1~12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、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、

R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup>は、それぞれ、互いに独立して、H、Fまたは1~12個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに、1個または2個以上のH原子は、Fによって置き換えられていてもよく、ならびに

R<sup>c</sup>およびR<sup>d</sup>は、それぞれ、互いに独立して、Hまたは1~6個のC原子を有するアルキルを示し、

40

ここで基P<sup>1</sup>-Sp<sup>1</sup>-、-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>および-Sp<sup>3</sup>-P<sup>3</sup>の1つまたは2つ以上は、ラジカルR<sup>aa</sup>を示してもよく、ただし存在する基P<sup>1</sup>-Sp<sup>1</sup>-、-Sp<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>および-Sp<sup>3</sup>-P<sup>3</sup>の少なくとも1つはR<sup>aa</sup>を示さず、

R<sup>aa</sup>は、H、F、Cl、CNまたは1~25個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、それぞれ、互いに独立して、C(R<sup>0</sup>)=C(R<sup>00</sup>)-、-C-C-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに1個または2個以上のH原子は、F、Cl、またはCNによって置き換えられていてもよく、ここ

50

で基 - OH、- NH<sub>2</sub>、- SH、- NHR<sup>11</sup>、- C(O)OH および - CHO は、式 M で表される化合物中に存在しない、ここで R<sup>11</sup> は、1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示す。

【請求項 17】

重合性の、または重合した構成成分が、0.01 ~ 5 重量%の請求項 16 に記載の式 M  
 $P^1 - Sp^1 - A^2 - (Z^1 - A^1)_n - Sp^2 - P^2$  M

式中、個々のラジカルは以下の意味を有する：

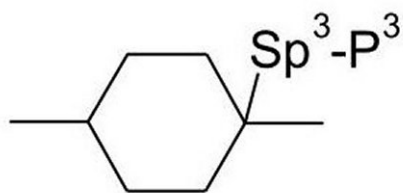
P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup> は、それぞれ独立して重合性基を示し、

Sp<sup>1</sup>、Sp<sup>2</sup> は、それぞれ独立してスペーサー基、または単結合を示し、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> は、それぞれ、互いに独立して以下の群から選択されたラジカルを示し：

a) トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレンおよび 4, 4' - ビシクロヘキシレンからなる群、ここでさらに、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH<sub>2</sub> 基は、- O - および / または - S - によって置き換えられていてもよく、かつここでさらに、1 個または 2 個以上の H 原子は、基 L によって置き換えられていてもよい、あるいは

【化 13】



から選択され、

b) 1, 4 - フェニレンおよび 1, 3 - フェニレンからなる群、ここでさらに、1 つまたは 2 つの CH 基は、N によって置き換えられていてもよく、およびここでさらに、1 個または 2 個以上の H 原子は、基 L または - Sp<sup>3</sup> - P によって置き換えられていてもよい、

c) テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル、テトラヒドロフラン - 2, 5 - ジイル、シクロブタン - 1, 3 - ジイル、ピペリジン - 1, 4 - ジイル、チオフェン - 2, 5 - ジイルおよびセレノフェン - 2, 5 - ジイルからなる群、そのそれぞれはまた、基 L によって単置換または多置換されていてもよい、

d) 5 ~ 20 個の環状 C 原子を有し、その 1 個または 2 個以上がさらにヘテロ原子によって置き換えられていてもよい、飽和の、部分的に不飽和の、または完全に不飽和の、および任意に置換された多環式ラジカルからなる群、

P<sup>3</sup> は、重合性基を示し、

Sp<sup>3</sup> は、スペーサー基を示し、

n は、0、1、2 または 3 を示し、

Z<sup>1</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して - CO - O -、- O - CO -、- CH<sub>2</sub> O -、- OCH<sub>2</sub> -、- CF<sub>2</sub> O -、- OCF<sub>2</sub> - または - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -、式中 n は 2、3 または 4 である、- O -、- CO -、- C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>) -、- CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> -、- C F<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> - または単結合を示し、

L は、それぞれの出現において同一であるか、または異なって、F、Cl、CN、SCN、SF<sub>5</sub> または直鎖状もしくは分枝状の、それぞれの場合において任意にフッ素化された、1 ~ 12 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、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、

R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup> は、それぞれ、互いに独立して、H、F または 1 ~ 12 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに、1 個または 2 個以上の H 原子は、F によって置き換えられていてもよく、

R<sup>c</sup> および R<sup>d</sup> は、それぞれ、互いに独立して、H または 1 ~ 6 個の C 原子を有するアルキルを示し、

10

20

30

40

50

ここで基  $P^1 - Sp^1 -$ 、 $-Sp^2 - P^2$  および  $-Sp^3 - P^3$  の1つまたは2つ以上は、ラジカル  $R^a$  を示してもよく、ただし存在する基  $P^1 - Sp^1 -$ 、 $-Sp^2 - P^2$  および  $-Sp^3 - P^3$  の少なくとも1つは  $R^a$  を示さず、

$R^a$  は、H、F、Cl、CN または1~25個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していない  $CH_2$  基は、それぞれ、互いに独立して、 $C(R^0) = C(R^0O) -$ 、 $-C - C -$ 、 $-O -$ 、 $-S -$ 、 $-CO -$ 、 $-CO - O -$ 、 $-O - CO -$ 、 $-O - CO - O -$  によって、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに1個または2個以上のH原子は、F、Cl、またはCNによって置き換えられていてもよく、ここで基  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR^{11}$ 、 $-C(O)OH$  および  $-CHO$  は、式Mで表される化合物中に存在しない、ここで  $R^{11}$  は、1~12個のC原子を有するアルキルを示し、

で表される1種もしくは2種以上の化合物、および / または0.01~10重量%の式I'  $R^1 - [A^3 - Z^3]_m - [A^2]_k - [Z^2]_n - A^1 - R^a - I'$  式中、m、k、n および基  $R^a$  は、請求項1に記載の式Iについて定義した通りであり、ならびに

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  は、それぞれ、互いに独立して、芳香族、複素芳香族、脂環式または複素環式基を示し、それはまた縮合される環を含有してもよく、それはまた基Lによって単置換または多置換されていてもよく、

$Z^2$  は、それぞれの場合において互いに独立して、 $-O -$ 、 $-S -$ 、 $-CO -$ 、 $-CO - O -$ 、 $-OCO -$ 、 $-O - CO - O -$ 、 $-OCH_2 -$ 、 $-CH_2O -$ 、 $-SCH_2 -$ 、 $-CH_2S -$ 、 $-CF_2O -$ 、 $-OCF_2 -$ 、 $-CF_2S -$ 、 $-SCF_2 -$ 、 $-(CH_2)_{n1} -$ 、 $-CF_2CH_2 -$ 、 $-CH_2CF_2 -$ 、 $-(CF_2)_{n1} -$ 、 $-CH=CH -$ 、 $-CF=CF -$ 、 $-C - C -$ 、 $-CH=CH - COO -$ 、 $-OCO - CH=CH -$ 、 $-(CR^0R^0O)_{n1} -$  を示し、

$Z^3$  は、それぞれの場合において互いに独立して、単結合、 $-O -$ 、 $-S -$ 、 $-CO -$ 、 $-CO - O -$ 、 $-OCO -$ 、 $-O - CO - O -$ 、 $-OCH_2 -$ 、 $-CH_2O -$ 、 $-SCH_2 -$ 、 $-CH_2S -$ 、 $-CF_2O -$ 、 $-OCF_2 -$ 、 $-CF_2S -$ 、 $-SCF_2 -$ 、 $-(CH_2)_{n1} -$ 、 $-CF_2CH_2 -$ 、 $-CH_2CF_2 -$ 、 $-(CF_2)_{n1} -$ 、 $-CH=CH -$ 、 $-CF=CF -$ 、 $-C - C -$ 、 $-CH=CH - COO -$ 、 $-OCO - CH=CH -$ 、 $-(CR^0R^0O)_{n1} -$  を示し、

$n_1$  は、1、2、3または4を示し、

L は、それぞれの場合において互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-NCO$ 、 $-NCS$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-C(=O)N(R^0)_2$ 、 $-C(=O)R^0$ 、3~20個のC原子を有する任意に置換されたシリル、任意に置換されたアリーールもしくはシクロアルキル、または1~25個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、ここでさらに1個または2個以上のH原子は、FまたはClによって置き換えられていてもよく、

$R^0$  は、それぞれの場合において互いに独立して、1~12個のC原子を有するアルキルを示し、

$R^{00}$  は、それぞれの場合において互いに独立して、Hまたは1~12個のC原子を有するアルキルを示し、

ならびに

$R^1$  は、互いに独立して、H、ハロゲン、1~25個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していない  $CH_2$  基は、 $-O -$ 、 $-S -$ 、 $-CO -$ 、 $-CO - O -$ 、 $-O - CO -$ 、 $-O - CO - O -$  によって、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに1個または2個以上のH原子は、FまたはClによって置き換えられていてもよい、

10

20

30

40

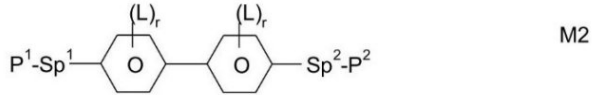
50

で表される 1 種もしくは 2 種以上の非重合性化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の LC 媒体。

【請求項 18】

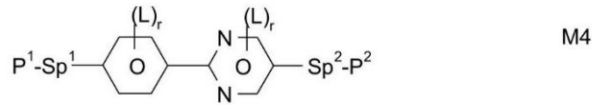
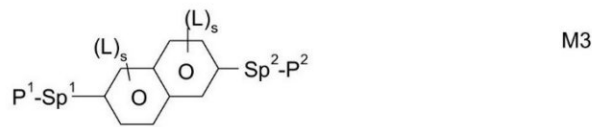
重合性の、または重合した構成成分が以下の式：

【化 14】

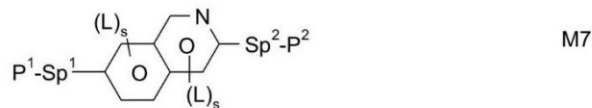
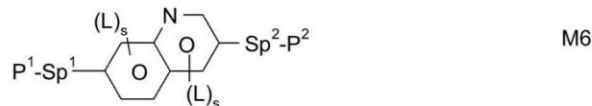
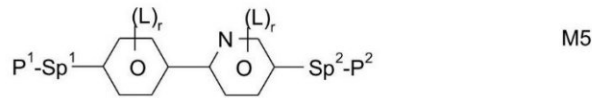


10

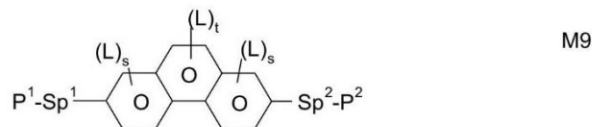
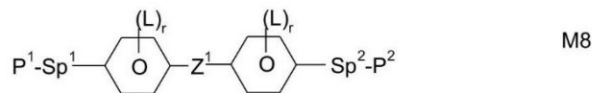
【化 15】



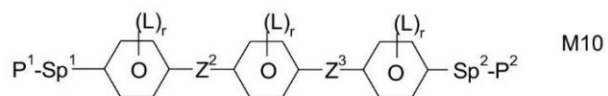
20



30

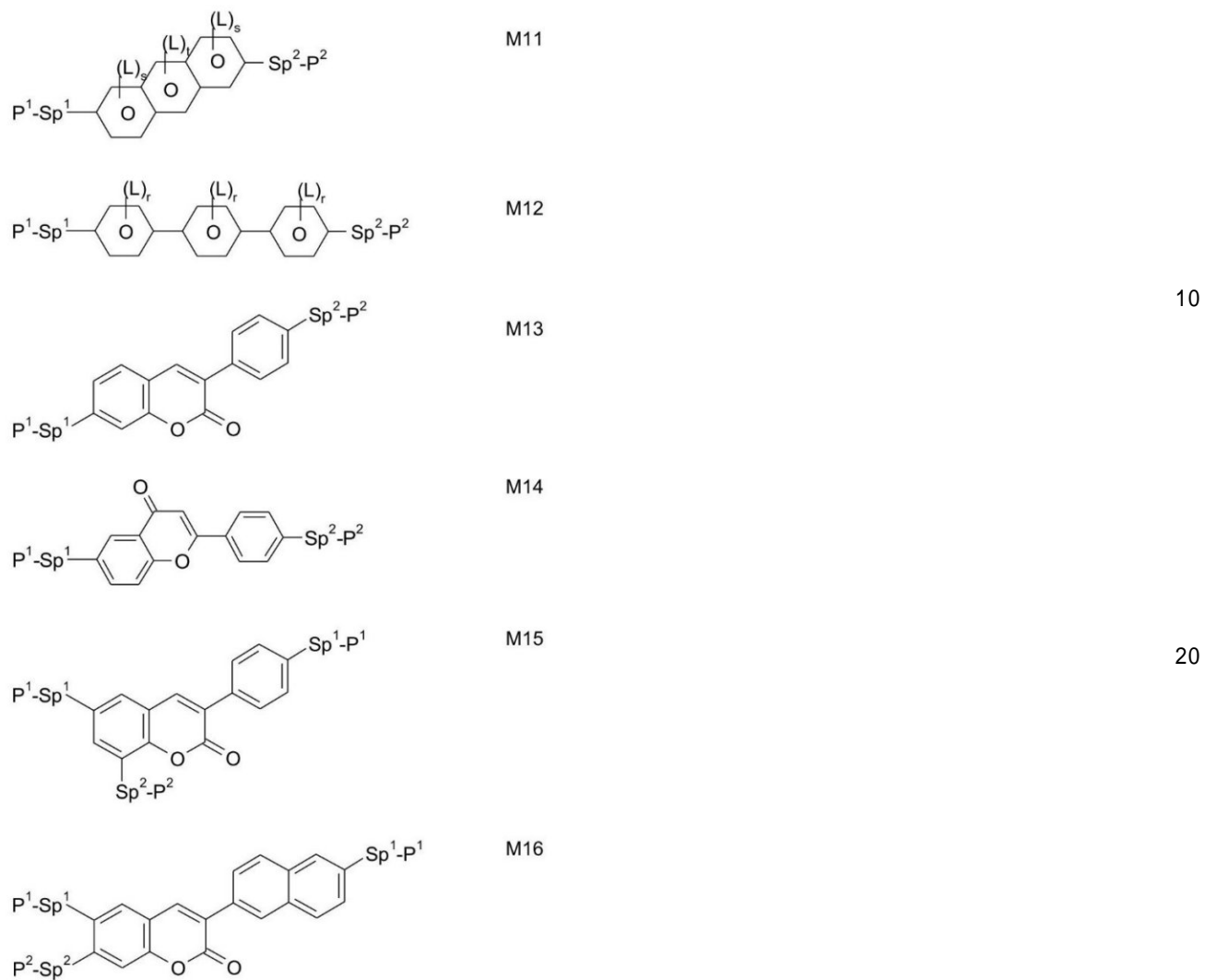


40



50

## 【化 1 6】

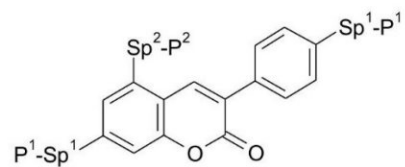


30

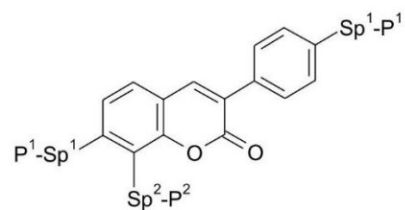
40

50

## 【化 1 7】

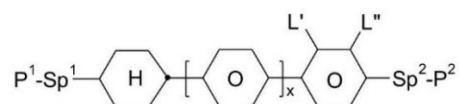


M17

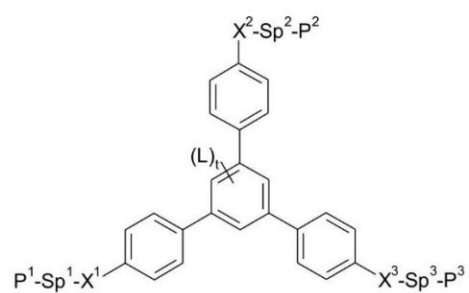


M18

10

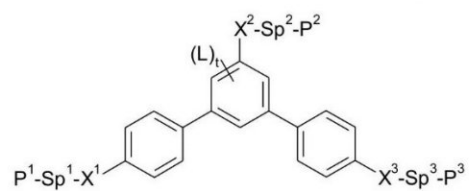


M19



M20

20



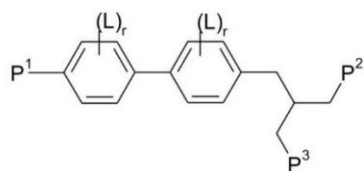
M21

30

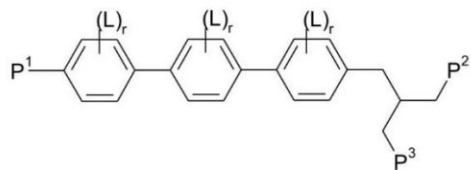
40

50

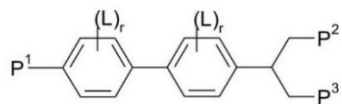
## 【化 1 8】



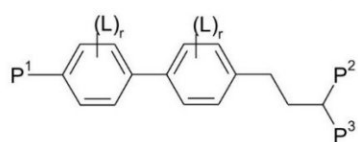
M22



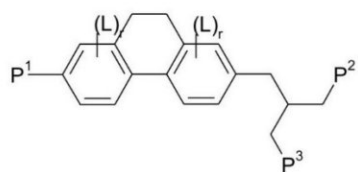
M23



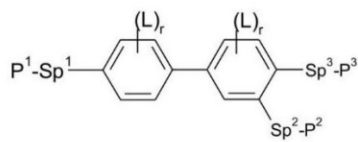
M24



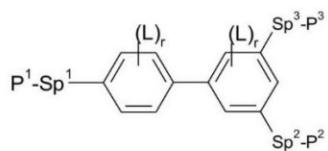
M25



M26



M27



M28

10

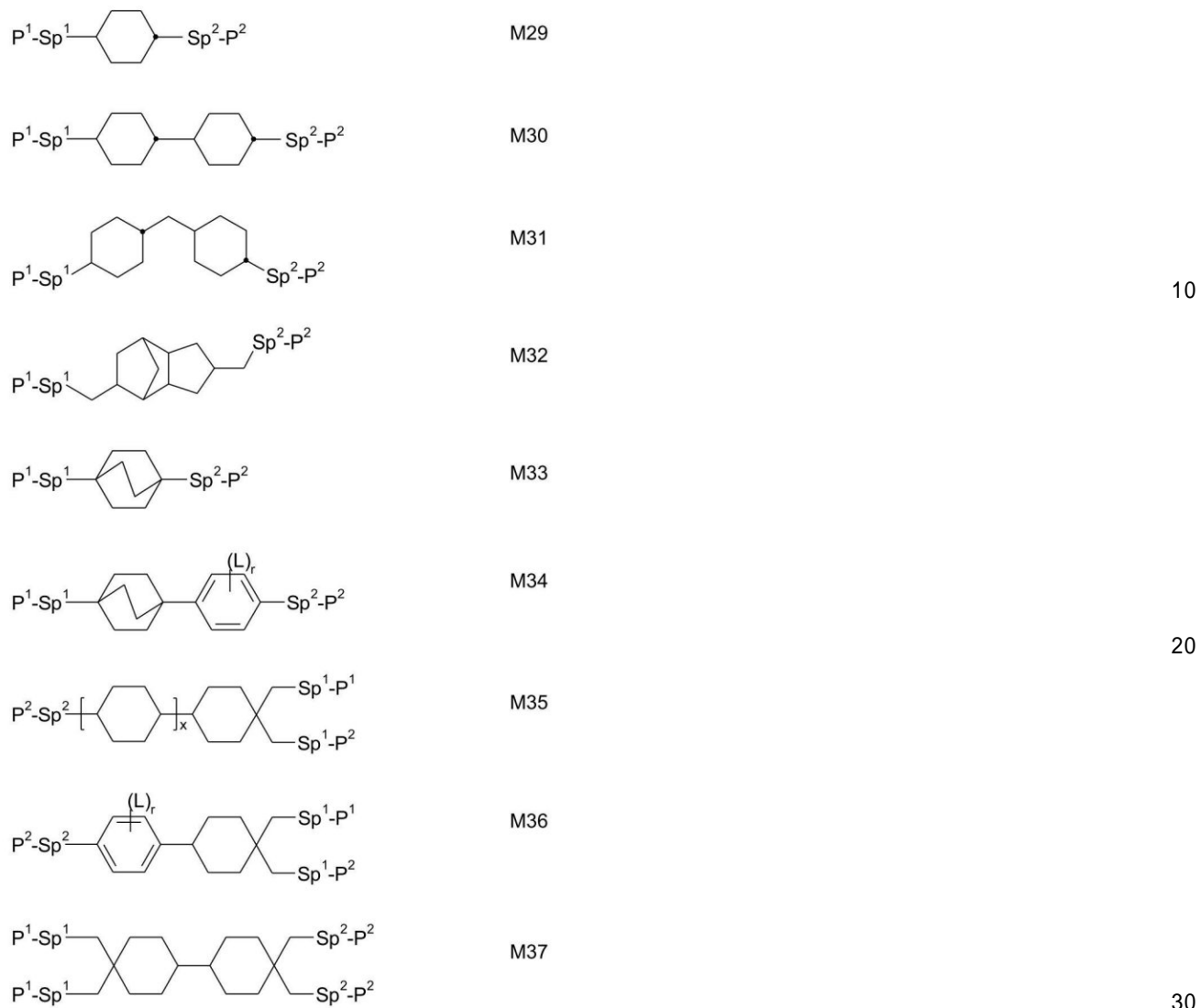
20

30

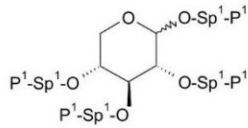
40

50

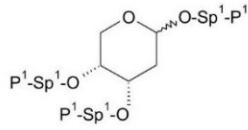
## 【化 1 9】



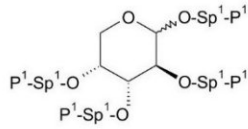
## 【化 2 0】



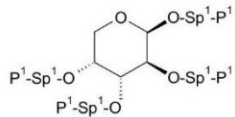
M38



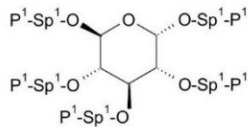
M39



M40



M41



M42

式中、個々のラジカルは以下の意味を有する：

P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>およびP<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して、重合性基を示し、  
 Sp<sup>1</sup>、Sp<sup>2</sup>およびSp<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して、単結合またはスパーサー基、  
 ここでさらに、ラジカルP<sup>1</sup>-Sp<sup>1</sup>-、P<sup>2</sup>-Sp<sup>2</sup>-およびP<sup>3</sup>-Sp<sup>3</sup>-の1つ  
 または2つ以上は、ラジカルR<sup>a</sup>を示してもよく、ただし存在するラジカルP<sup>1</sup>-Sp<sup>1</sup>-、  
 P<sup>2</sup>-Sp<sup>2</sup>-およびP<sup>3</sup>-Sp<sup>3</sup>-の少なくとも一方は、R<sup>a</sup>を示さず、  
 R<sup>a</sup>は、H、F、Cl、CNまたは1~25個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状  
 アルキルを示し、ここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、それ  
 ぞれ、互いに独立して、C(R<sup>0</sup>)=C(R<sup>00</sup>)-、-C-C-、-N(R<sup>0</sup>)-、-  
 O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-によって、O  
 および/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、および  
 ここでさらに、1個または2個以上のH原子は、F、Cl、またはCNによって置き換え  
 られていてもよく、ここで-OH、-NH<sub>2</sub>、-SH、-NHR<sup>11</sup>、-C(O)OHお  
 よび-CHOは、式Mで表される化合物中に存在せず、  
 R<sup>11</sup>は、1~12個のC原子を有するアルキルを示し、  
 R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup>は、それぞれ、互いに独立して、およびそれぞれの出現において同一である  
 かまたは異なってHまたは1~12個のC原子を有するアルキルを示し、  
 R<sup>y</sup>およびR<sup>z</sup>は、それぞれ、互いに独立してH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>を示し、  
 X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して-CO-O-、O-CO-または単  
 結合を示し、  
 Z<sup>1</sup>は、-O-、-CO-、-C(R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>)-または-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-を示し、  
 Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して-CO-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>O-  
 -、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-を示し、式中n  
 は2、3または4であり、  
 Lは、それぞれの出現において同一であるか、または異なって、F、Cl、CN、SCN  
 、SF<sub>5</sub>または1~12個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状の、任意に一フッ素化  
 もしくは多フッ素化されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、アルキルカル  
 ボニル、アルコシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコシカルボ

10

20

30

40

50

ニルオキシを示し、

L' および L'' は、それぞれ、互いに独立して H、F または Cl を示し、

r は、0、1、2、3 または 4 を示し、

s は、0、1、2 または 3 を示し、

t は、0、1 または 2 を示し、ならびに

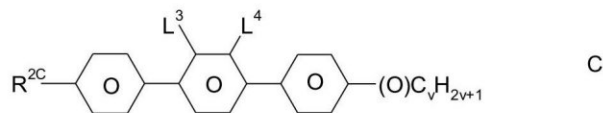
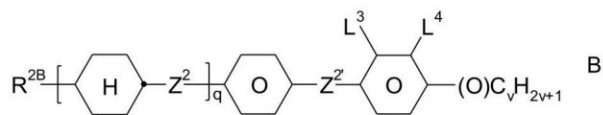
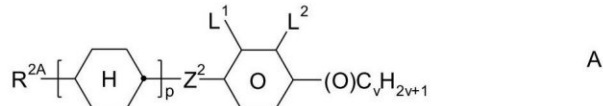
x は、0 または 1 を示す、

で表される化合物から選択された 1 種または 2 種以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の LC 媒体。

【請求項 19】

式 A、B および C

【化 21】

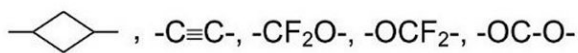


式中、

R<sup>2A</sup>、R<sup>2B</sup> および R<sup>2C</sup> は、それぞれ、互いに独立して H、15 個までの C 原子を有し、非置換であるか、CN もしくは CF<sub>3</sub> によって単置換されているか、またはハロゲンによって少なくとも単置換されているアルキルラジカルを示し、ここでさらに、これらのラジカル中の 1 つまたは 2 つ以上の CH<sub>2</sub> 基は、

【化 22】

-O-, -S-,



または -O-CO-

によって、O 原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、

L<sup>1</sup> ~ L<sup>4</sup> は、それぞれ、互いに独立して F、Cl、CF<sub>3</sub> または CHF<sub>2</sub> を示し、

Z<sup>2</sup> および Z<sup>2</sup> は、それぞれ、互いに独立して単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-COO-、-OCO-、-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-、-CF=CF-、-CH=CHCH<sub>2</sub>O- を示し、

p は、1 または 2 を示し、

q は、0 または 1 を示し、ならびに

v は、1 ~ 6 を示す、

で表される化合物の群から選択された 1 種または 2 種以上の化合物をさらに含む、請求項 1 に記載の LC 媒体。

【請求項 20】

2 つの基板および少なくとも 2 つの電極を有し、少なくとも 1 つの基板が光に対して透明であり、少なくとも 1 つの基板が 1 つまたは 2 つの電極を有し、かつ基板間に位置する請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の LC 媒体の層を有する LC セルを含む LC ディスプレイ。

10

20

30

40

50

## 【請求項 2 1】

基板がホメオトロピック配向のための配向層がないことを特徴とする、請求項 2 0 に記載の LC ディスプレイ。

## 【請求項 2 2】

負の誘電異方性を有する LC 媒体および相対する基板上に配置された電極を含む VA ディスプレイであることを特徴とする、請求項 2 0 または 2 1 に記載の LC ディスプレイ。

## 【請求項 2 3】

正の誘電異方性を有する LC 媒体および少なくとも 1 つの基板上に配置されたインターデジタル電極を含む VA - IPS ディスプレイであることを特徴とする、請求項 2 0 または 2 1 に記載の LC ディスプレイ。

10

## 【請求項 2 4】

請求項 1 に記載の LC 媒体の調製方法であって、式 I で表される 1 種または 2 種以上の化合物を、すべての固体または液晶構成成分を含み、溶媒を含まない、全体としての 1 0 重量%未満の濃度において、低分子量液晶構成成分と混合し、1 種または 2 種以上の重合性化合物および / または任意の所望の添加剤を任意に加えることを特徴とする、前記方法。

## 【請求項 2 5】

2 つの基板および少なくとも 2 つの電極を有する LC セルを含み、ここで少なくとも 1 つの基板が光に対して透明であり、少なくとも 1 つの基板が 1 つまたは 2 つの電極を有する LC ディスプレイの製造方法であって、以下のプロセスステップ：

- セルを請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の LC 媒体で満たし、ここで LC 媒体の基板表面に関してのホメオトロピック配向が確立されること、および
  - 重合性構成成分（単数または複数）を、任意に電圧のセルへの印加と共に、または電場の作用の下で、1 または 2 以上のプロセスステップにおいて重合させること
- を含む、前記方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、負または正の誘電異方性を有し、低分子量構成成分および重合性構成成分を含む液晶媒体（LC 媒体）に関する。重合性構成成分は、液晶ディスプレイ（LC ディスプレイ）の表面またはセル壁での LC 媒体のホメオトロピック（垂直）整列を達成する自己配向重合性メソゲン（重合性自己配向添加剤）を含む。それゆえ本発明はまた、配向層なしで液晶媒体（LC 媒体）のホメオトロピック配向を有する、LC ディスプレイを包含する。本発明は、特定の位置の官能基を有する重合性自己配向添加剤に関する新規構造を開示する。

30

## 【背景技術】

## 【0 0 0 2】

電氣的に制御された複屈折、ECB 効果またはまた DAP（配向相の変形（deformation of aligned phase））効果の原理は、1 9 7 1 年に初めて記載された（M.F. Schieckel and K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912（非特許文献 1））。これに、J.F. Kahn（Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193（非特許文献 2））ならびに G. Labrunie および J. Robert（J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869（非特許文献 3））による研究論文が続いた。

40

## 【0 0 0 3】

J. Robert and F. Clerc（SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30（非特許文献 4））、J. Duchene（Displays 7 (1986), 3（非特許文献 5））および H. Schadt（SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244（非特許文献 6））による研究論文によって、ECB 効果に基づく高度情報表示素子における使用に好適であるために、液晶相が弾性定数  $K_3 / K_1$  の比率に関する高い値、光学異方性  $n$  に関する高い値および  $-0.5$  の誘電異方性に関する値を有していなければならないことが示された。ECB 効果に基づ

50

く電気光学的表示素子は、ホメオトロピック端部配向（V A 技術 = 垂直配向（vertically aligned））を有する。

【0004】

例えばMVA（マルチドメイン垂直配向（multi-ver-al ver-al al-ign-ment）：例えば（Yoshida, H. et al., paper 3.1: "MVA LCD for Notebook or Mobile PCs ...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book I, pp. 6 to 9（非特許文献7））および（Liu, C.T. et al., paper 15.1: "A 46-inch TFT-LCD HDTV Technology ...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book II, pp. 750 to 753（非特許文献8））、PVA（パターン化垂直配向（patterned ver-al al-ign-ment）、例えば：Kim, Sang Soo, paper 15.4: "Super PVA Sets New State-of-the-Art for LCD-TV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book II, pp. 760 to 763（非特許文献9））、ASV（発展型スーパービュー（ad-vanced super view）：例えば：Shigeta, Mitsuhiro and Fukuoka, Hirofumi, paper 15.2: "Development of High Quality LCDTV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book II, pp. 754 to 757（非特許文献10））モードにおける、いわゆるVAN（垂直配向ネマチック（ver-al al-ign-ment nem-atic））ディスプレイのような、ECB効果を使用するディスプレイは、IPS（面内切替（in-plane swi-tching））ディスプレイ（例えば：Yeo, S.D., paper 15.3: "An LC Display for the TV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book I, pp. 758 & 759（非特許文献11））および長きに知られているTN（ねじれネマチック）ディスプレイに加えて、特にテレビ用途のために現在最も重要である3つのより最近のタイプの液晶ディスプレイの1つとしての地位を確立した。

【0005】

技術は、例えばSouk, Jun, SID Seminar 2004, seminar M-6: "Recent Advances in LCD Technology", Seminar Lecture Notes, M-6/1 to M-6/26（非特許文献12）およびMiller, Ian, SID Seminar 2004, seminar M-7: "LCD-Television", Seminar Lecture Notes, M-7/1 to M-7/32（非特許文献13）において、一般的形態において比較される。近年のECBディスプレイの応答時間は、オーバードライブを伴うアドレッシング方法によって既に著しく改善されているが、例えば：Kim, Hyeon Kyeong et al., paper 9.1: "A 57-in. Wide UXGA TFT-LCD for HDTV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book I, pp. 106 to 109（非特許文献14））、特にグレースェードの切替の際のビデオ適合性(video-compatible)応答時間の達成は、尚満足に解決されていない問題である。

【0006】

異なる優先的方向の2つまたは3つ以上のドメインを有するVAディスプレイの生産には相当の努力が伴う。本発明の目的は、生産プロセスおよびディスプレイデバイス自体を、VA技術の利点、例えば比較的短い応答時間および良好な視野角依存性をあきらめることなく単純化することにある。

【0007】

正の誘電異方性を有するLC媒体を含むVAディスプレイは、S.H. Lee et al. Appl. Phys. Lett. (1997), 71, 2851-2853（非特許文献15）に記載されている。これらのディスプレイは、とりわけ商業的に入手できるIPS（面内切替）ディスプレイにおいて使用されているように（例えばDE 40 00 451（特許文献1）およびEP 0 588 568（特許文献2））に開示されているように）、基板表面上に配置されたインターデジタル(interdigital)電極（形構造を有する面内アドレッシング電極配置）を使用し、液晶媒体のホメオトロピック配列を有し、それは電場の印加の際にプラナー配列に変化する。

【0008】

前述のディスプレイのさらなる開発を、例えばK.S. Hun et al. J. Appl. Phys. (2008), 104, 084515 (DSIPS: 'double-side in-plane switching' for improvements of dr

10

20

30

40

50

iver voltage and transmission) (非特許文献16)、M. Jiao et al. App. Phys. Lett (2008), 92, 111101 (DFFS: 'dual fringe field switching' for improved response times) (非特許文献17) および Y.T. Kim et al. Jap. J. App. Phys. (2009), 48, 110205 (非特許文献18) 中に見出すことができる。

さらに、VA - IPSディスプレイはまた、正のVAおよびHT - VAの名称の下で知られている。

#### 【0009】

すべてのかかるディスプレイ(以下で一般的にVA - IPSディスプレイと称する)において、配向層は、LC媒体のホメオトロピック配向のための両方の基板表面に適用されている; この層の生産は、現在まで相当な努力を伴っている。

#### 【0010】

本発明の目的は、生産プロセス自体を、VA - IPSディスプレイ技術の利点、例えば比較的短い応答時間、良好な視野角依存性および高いコントラストをあきらめことなく単純化することにある。

#### 【0011】

これらの効果の電気光学的ディスプレイ素子における産業的適用は、多様な要件を満たさなければならない、LC相を必要とする。特にここで重要なのは、湿気、空気、基板表面における物質に対する耐化学性、ならびに物理的影響、例えば熱、赤外線、可視線および紫外線ならびに直流および交流電場などである。

#### 【0012】

さらに、産業上利用可能なLC相は、好適な温度範囲における液晶中間相および低い粘度を有することが必要である。

VAおよびVA - IPSディスプレイは、一般的に、極めて高い比抵抗を広汎な作業温度範囲、短い応答時間および低いしきい値電圧と同時に有するこ

とが意図され、その補助によって様々なグレースェードを発生させることができる。

#### 【0013】

慣用のVAおよびVA - IPSディスプレイにおいて、基板表面上のポリイミド層によって、液晶のホメオトロピック配向が確実になる。ディスプレイにおける好適な配向層の生産は、相当な努力を必要とする。さらに、配向層のLC媒体との相互作用によって、ディスプレイの電気抵抗が損なわれ得る。このタイプの可能な相互作用のために、好適な液晶構成成分の数は、相当に低減される。したがって、ポリイミドなしでLC媒体のホメオトロピック配向を達成することが、所望されるであろう。

#### 【0014】

頻繁に使用されるアクティブマトリックスTNディスプレイの欠点は、それらの比較的低いコントラスト、比較的高い視野角依存性およびこれらのディスプレイにおいてグレースェードを作り出す困難さによる。

VAディスプレイは、著しくより良好な視野角依存性を有し、したがって主にテレビおよびモニターに使用される。

#### 【0015】

さらなる開発は、いわゆるPS(ポリマー保持(polymer sustained))またはPSA(ポリマー保持配向(polymer sustained alignment))ディスプレイであり、それに対して用語「ポリマー安定化」をまた、時々使用する。PSAディスプレイは、他のパラメーター、例えば特にコントラストの好ましい視野角依存性に対する著しい悪影響を伴わない応答時間の短縮によって識別される。

#### 【0016】

これらのディスプレイにおいて、少量(例えば0.3重量%、典型的に<1重量%)の1種または2種以上の重合性化合物(単数または複数)を、LC媒体に加え、LCセル中への導入の後に、印加された電圧を伴う、または伴わない電極間でのUV光重合によって、通常、in situで重合させるかまたは架橋させる。反応性メソゲンまたは「RM」としても知られている重合性のメソゲン性または液晶性化合物のLC混合物への添加は、特に好適

10

20

30

40

50

であると明らかになった。P S A 技術は、現在までは負の誘電異方性を有する L C 媒体のために主に使用されている。

【 0 0 1 7 】

他に示さない限り、用語「 P S A 」を、以下で P S ディスプレイおよび P S A ディスプレイを表すものとして使用する。

【 0 0 1 8 】

その一方で、P S A 原理は、種々の古典的な L C ディスプレイにおいて使用されている。したがって、例えば、P S A - V A、P S A - O C B、P S A - I P S、P S A - F F S および P S A - T N ディスプレイが、知られている。重合性化合物（単数または複数）の重合は、好ましくは、P S A - V A および P S A - O C B ディスプレイの場合においては印加された電圧を以って、および P S A - I P S ディスプレイの場合においては印加された電圧を以って、または以ってせずに起こる。試験セルにおいて例証することができるように、P S ( A ) 方法の結果、セルにおける「プレティルト」がもたらされる。

10

【 0 0 1 9 】

P S A - O C B ディスプレイの場合において、例えば、ベント構造を、オフセット電圧が不必要であるかまたはそれを低下させることができるように安定化させることが可能である。P S A - V A ディスプレイの場合において、プレティルトは、応答時間に対して正の効果をもつ。標準的な M V A または P V A 画素および電極レイアウトを、P S A - V A ディスプレイに対して使用することができる。さらに、しかしながら、例えば、1 つのみの構造化した電極側を以って、かつ突起部なしで成し遂げることがまた可能であり、それによって生産が著しく単純化され、同時に極めて良好な光透過と同時に極めて良好なコントラストがもたらされる。

20

【 0 0 2 0 】

P S A - V A ディスプレイは、例えば JP 10-036847 A (特許文献 3)、EP 1 170 626 A2 (特許文献 4)、US 6,861,107 (特許文献 5)、US 7,169,449 (特許文献 6)、US 2004/0191428 A1 (特許文献 7)、US 2006/0066793 A1 (特許文献 8) および US 2006/0103804 A1 (特許文献 9) に記載されている。P S A - O C B ディスプレイは、例えば T.-J. Chen et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2006), 45, 2702-2704 (非特許文献 19) および S. H. Kim, L.-C. Chien, Jpn. J. Appl. Phys. (2004), 43, 7643-7647 (非特許文献 20) に記載されている。P S A - I P S ディスプレイは、例えば US 6,177,972 (特許文献 10) および Appl. Phys. Lett. (1999), 75(21), 3264 (非特許文献 21) に記載されている。P S A - T N ディスプレイは、例えば Optics Express (2004), 12(7), 1221 (非特許文献 22) に記載されている。P S A - V A - I P S ディスプレイは、例えば WO 2010/089092 A1 (特許文献 11) に開示されている。

30

【 0 0 2 1 】

上に記載されている慣用の L C ディスプレイと同様に、P S A ディスプレイを、アクティブマトリックスまたはパッシブマトリックス ( P M ) ディスプレイとして動作させることができる。アクティブマトリックスディスプレイの場合において、個々のピクセルは通常、集積非線形能動素子、例えばトランジスタ (例えば薄膜トランジスタまたは「 T F T 」) によってアドレスされ、一方パッシブマトリックスディスプレイの場合において、個々のピクセルは通常、マルチプレックス法によってアドレスされ、両方の方法は、従来技術から知られている。

40

【 0 0 2 2 】

特にモニターおよびとりわけテレビ用途のために、L C ディスプレイの応答時間、ならびにコントラストおよび輝度 (すなわちまた透過) の最適化が、なお求められている。P S A 法は、ここに重大な利点を提供することができる。特に P S A - V A ディスプレイの場合において、試験セル中で測定することができるプレティルトと相関する応答時間の短縮を、他のパラメーターに対する著しい悪影響なしに達成することができる。

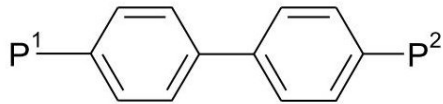
【 0 0 2 3 】

従来技術において、例えば以下の式で表される重合性化合物が、P S A - V A のために使

50

用される：

【化 1】



式中、P は、例えばUS 7,169,449 (特許文献 6) に記載されているように、それぞれ重合性基、通常アクリレートまたはメタクリレート基を示す。

【0024】

ポリイミド層の製造、層の処理および突起またはポリマー層についての改善のための努力は、相対的に大きい。それゆえ、一方で生産費用を低下させ、他方で画質（視野角依存性、コントラスト、応答時間）を最適化するのを助ける単純化させる技術が、所望されるであろう。

10

【0025】

明細書 WO 2012/038026 A1 (特許文献 12) には、2 つまたは 3 つ以上の環を含むメソゲン性基本構造上に配置される水酸基を含む自己配向メソゲン（非重合性、慣用の自己配向添加剤）が記載されている。当該明細書中に開示されている構造は、本発明に従って配置された重合性基を含まない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0026】

【文献】独国特許出願公開第 4 0 0 0 4 5 1 号明細書

欧州特許出願公開第 0 5 8 8 5 6 8 号明細書

特開平 1 0 3 6 8 4 7 号公報

欧州特許出願公開第 1 1 7 0 6 2 6 号明細書

米国特許第 6 8 6 1 1 0 7 号明細書

米国特許第 7 1 6 9 4 4 9 号明細書

米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 9 1 4 2 8 号明細書

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 6 6 7 9 3 号明細書

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 0 3 8 0 4 号明細書

30

米国特許第 6 1 7 7 9 7 2 号明細書

国際公開第 2 0 1 0 / 0 8 9 0 9 2 号

国際公開第 2 0 1 2 / 0 3 8 0 2 6 号

【非特許文献】

【0027】

【文献】M.F. Schieckel and K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912

J.F. Kahn, Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193

G. Labrunie and J. Robert, J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869

40

J. Robert and F. Clerc, SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30

J. Duchene, Displays 7 (1986), 3

H. Schad, SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244

Yoshida, H. et al., paper 3.1: "MVA LCD for Notebook or Mobile PCs ...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book I, pp. 6 to 9

Liu, C.T. et al., paper 15.1: "A 46 inch TFT-LCD HDTV Technology ...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book II, pp. 750 to 753

Kim, Sang Soo, paper 15.4: "Super PVA Sets New State-of-the-Art for LCD-TV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book I

50

I, pp. 760 to 763

Shigeta, Mitsuhiro and Fukuoka, Hirofumi, paper 15.2: "Development of High Quality LCDTV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book II, pp. 754 to 757

Yeo, S.D., paper 15.3: "An LC Display for the TV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book II, pp. 758 & 759  
Souk, Jun, SID Seminar 2004, seminar M 6: "Recent Advances in LCD Technology", Seminar Lecture Notes, M 6/1 to M 6/26

Miller, Ian, SID Seminar 2004, seminar M 7: "LCD-Television", Seminar Lecture Notes, M-7/1 to M-7/32

10

Kim, Hyeon Kyeong et al., paper 9.1: "A 57-in. Wide UXGA TFT-LCD for HDTV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Book I, pp. 106 to 109

S.H. Lee et al. Appl. Phys. Lett. (1997), 71, 2851-2853

K.S. Hun et al. J. Appl. Phys. (2008), 104, 084515 (DSIPS: 'double-side in-plane switching' for improvements of driver voltage and transmission)

M. Jiao et al. App. Phys. Lett (2008), 92, 111101 (DFFS: 'dual fringe field switching' for improved response times)

Y.T. Kim et al. Jap. J. App. Phys. (2009), 48, 110205

T.-J- Chen et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2006), 45, 2702-2704

20

S. H. Kim, L.-C- Chien, Jpn. J. Appl. Phys. (2004), 43, 7643-7647

Appl. Phys. Lett. (1999), 75(21), 3264

Optics Express (2004), 12(7), 1221

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

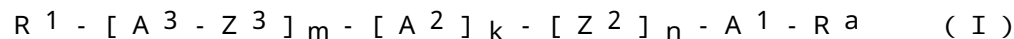
【0028】

しかしながら、ポリイミド層のないVAディスプレイ適用を得るための既存のアプローチは、未だ完全には満足のものではない。

【課題を解決するための手段】

【0029】

本発明は、低分子量、非重合性液晶構成成分と、式Iで表される1種または2種以上の化合物を含む重合性の、または重合した構成成分を含むLC媒体であって、重合した構成成分が重合性構成成分



【0030】

式中、

A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して芳香族、複素芳香族、脂環式または複素環式基を示し、それはまた縮合される環を含有してもよく、それはまた基Lまたは-Sp-Pによって単置換または多置換されていてもよく、

【0031】

Lは、それぞれの場合において互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、3~20個のC原子を有する、任意に置換されたシリル、任意に置換されたアリールもしくはシクロアルキル、または1~25個のC原子を有し、ここでさらに1個もしくは2個以上のH原子がFもしくはClによって置き換えられていてもよい直鎖状もしくは分枝状アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、

Pは、重合性基を示し、

Spは、スペーサー基(スペーサーとも称する)または単結合を示し、

【0032】

30

40

50

Z<sup>2</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-(CH_2)_{n1}-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-(CF_2)_{n1}-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-(CR^0R^0)_{n1}-$ 、 $-CH(-Sp-P)-$ 、 $-CH_2CH(-Sp-P)-$ 、 $-CH(-Sp-P)CH(-Sp-P)-$ を示し、

Z<sup>3</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-(CH_2)_{n1}-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-(CF_2)_{n1}-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-(CR^0R^0)_{n1}-$ 、 $-CH(-Sp-P)-$ 、 $-CH_2CH(-Sp-P)-$ 、 $-CH(-Sp-P)CH(-Sp-P)-$ を示し、

【0033】

n<sub>1</sub> は、1、2、3または4を示し、

n は、0または1を示し、

m は、0、1、2、3、4、5または6、好ましくは0、1、2または3を示し、

k は、0または1を示し、

【0034】

R<sup>0</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、1～12個のC原子を有するアルキルを示し、

R<sup>00</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルを示し、

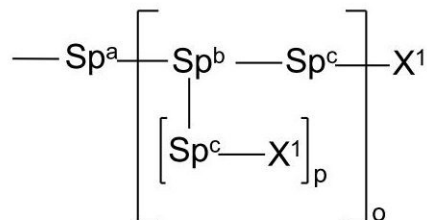
【0035】

R<sup>1</sup> は、互いに独立してH、ハロゲン、1～25個のC原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ によって、Oおよび/またはS原子が直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに1個または2個以上のH原子は、FまたはClによって置き換えられていてもよく、あるいは基 $-Sp-P$ を示し、

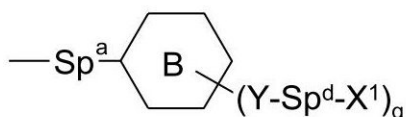
【0036】

R<sup>a</sup> は、式

【化2】



または



で表されるアンカー基を示し、

【0037】

p は、1または2を示し、

10

20

30

40

50

q は、2 または 3 を示し、

B は、置換または非置換の環系または縮合環系、好ましくはベンゼン、ピリジン、シクロヘキサン、ジオキサンまたはテトラヒドロピランから選択された環系を示し、

Y は、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-NR^{11}-$  または単結合を示し、

o は、0 または 1 を示し、

【0038】

$X^{11}$  は、互いに独立して、H、アルキル、フルオロアルキル、OH、 $NHR^{11}$ 、 $NR^{11}2$ 、 $OR^{11}$ 、 $C(O)OH$ 、 $-CHO$  を示し、ここで少なくとも 1 つの基  $X^{11}$  は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $NHR^{11}$ 、 $C(O)OH$  および  $-CHO$  から選択されたラジカルを示し、

$R^{11}$  は、1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示し、

$Sp^a$ 、 $Sp^c$ 、 $Sp^d$  は、それぞれ、互いに独立してスペーサー基または単結合を示し、

$Sp^b$  は、3 価または 4 価の基、好ましくは CH、N または C を示し、

ここで式 I で表される化合物は、基  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$  および  $Z^3$  内において、少なくとも 1 つの重合性基 P を、存在するものとして含有する、

の重合によって得られる、前記 LC 媒体に関する。

【0039】

LC 媒体の重合性の、または重合した構成成分は、任意にさらなる重合性化合物を含む。

好ましくは、PSA の原理に適しているものを活用する。

【0040】

本発明はさらに、2 つの基板および少なくとも 2 つの電極を有する LC セルであって、ここで少なくとも 1 つの基板が光に対して透明であり、少なくとも 1 つの基板が 1 つまたは 2 つの電極を有する前記 LC セル、および該基板間に位置する本発明の LC 媒体の層を含む、LC ディスプレイに関する。LC ディスプレイは、好ましくは PSA タイプのものである。

【0041】

本発明はさらに、2 つまたは 3 つ以上の環を有することを特徴とする、本明細書中に開示した式 I で表される新規な化合物、つまり  $k = 1$  である式 I で表される化合物に関する。

本発明はさらに、式 I で表される化合物の、LC 媒体の境界を定める表面に関するホメオトロピック配向を達成するための LC 媒体のための添加剤としての使用に関する。

【0042】

本発明のさらなる観点は、本発明の LC 媒体の調製方法であって、1 種または 2 種以上の

重合性自己配向添加剤（式 I で表される化合物）を低分子量液晶構成成分と混合すること、および任意に 1 種または 2 種以上の重合性化合物および任意にさらなる非重合性の自己

配向添加剤（例えば式 I' で表される）および / または任意の所望の添加剤を加えることを特徴とする、前記方法である。

【0043】

本発明はさらに、2 つの基板および少なくとも 2 つの電極を有する LC セルを含み、ここで少なくとも 1 つの基板が光に対して透明であり、少なくとも 1 つの基板が 1 つまたは 2 つの電極を有する LC ディスプレイの製造方法であって、以下のプロセスステップ：

- セルを本発明の LC 媒体で満たすこと、ここで LC 媒体の基板表面に対するホメオトロピック（垂直）配向が確立されるようになる、および

- 重合性構成成分（単数または複数）を、1 つまたは 2 つ以上のプロセスステップで、任意に電圧のセルへの印加でまたは電場の作用の下で、重合させること

を含む、前記方法に関する。

【0044】

LC 媒体の添加剤としての、自己配向添加剤の本発明による使用は、特別の LC 媒体に関連付けられるものではない。LC 媒体またはそこに存在する非重合性構成成分は、正または負の誘電異方性を有することができる。LC 媒体は、VA 原理に基づいたほとんどのデ

10

20

30

40

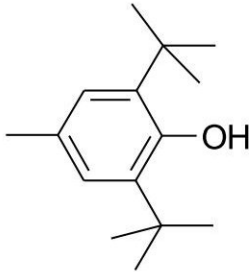
50

ディスプレイがネマチック LC 媒体を含むので、好ましくはネマチックである。

【0045】

重合性自己配向添加剤を、LC 媒体中に添加剤として導入する。それは、基板表面（例えばガラス製の、またはITOもしくはポリイミドで被覆した表面）に関して液晶のホメオトロピック配向を達成する。本発明と関連する調査の観点において、極性アンカー基が基板表面と相互作用すると見られる。これによって、基板表面上の有機化合物を配向させ、液晶のホメオトロピック配向を誘導する。この観点において、アンカー基は、立体的にアクセス可能であるべきであり、つまりオルト位でtert-ブチル基により包囲された、フェノール性（フェニル置換）OH基の場合のように、ではなく、例えば2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、つまり式

【化3】



で表される頭部基を含有する化合物のような場合は、好ましくは、式Iおよび従属式中には含まれない。

【0046】

本発明のLCディスプレイのLCセルは、好ましくは配向層を、特にLC媒体のホメオトロピック配向のためのポリイミド層を有しない。LC媒体の重合した構成成分は、これに関連しては配向層と見なされない。LCセルがそれにもかかわらず配向層または相当する層を有する場合において、この層は、本発明においてホメオトロピック配向の誘因ではない。例えばポリイミド層の、ラビングは、本発明において基板表面に関してLC媒体のホメオトロピック配向を達成するためには必要でない。本発明のLCディスプレイは好ましくは、負の誘電異方性を有するLC媒体および対向する基板上に配置された電極を含む、VAディスプレイである。あるいはまた、それは、正の誘電異方性を有するLC媒体および少なくとも1つの基板上に配置されたインターデジタル電極を含む、VA-IPSディスプレイである。

【0047】

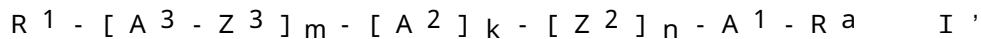
式Iで表される重合性自己配向添加剤を、好ましくは10重量%未満、特に好ましくは5重量%および非常に特に3重量%の濃度において使用する。それを、好ましくは少なくとも0.05重量%、好ましくは少なくとも0.2重量%の濃度において使用する。0.1~2.5重量%の自己配向添加剤の使用の結果、一般に既に、慣用の基板材料で、およびLCディスプレイの製造プロセスの慣用の条件の下で通常のセル厚さ(3~4μm)の場合におけるLC層の完全にホメオトロピックな配向がもたらされる。重合性性質により、重合性物質が重合によって再び結合するので、より高い濃度の自己配向添加剤がまた、LC媒体に長期において影響を及ぼさずに可能である。

【0048】

式Iで表される重合性自己配向添加剤に加えて、本発明のLC媒体はまた、重合性でないかまたは異なる構造を有するさらなる自己配向添加剤を含んでもよい。それゆえ好ましい態様においてLC媒体は、重合性基を有しない1種または2種以上の自己配向添加剤(慣用の自己配向添加剤)を含む。重合性、および慣用の自己配向添加剤の濃度は、合わせて、好ましくは上に示した値、つまり例えば0.1~2.5重量%である。重合性基を有する、および有しない自己配向添加剤の組み合わせで、LC媒体の自己配向がストレスの影響に対してより安定になる(向上した加工可能性)という追加の利点が達成される。

## 【0049】

さらなる、非重合性自己配向添加剤は、式 I' で表される構造を有することができる：



式中、m、k、n および基 R<sup>a</sup> は、上記の式 I' について定義した通りであり、ならびに A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> は、それぞれ、互いに独立して、芳香族、複素芳香族、脂環式または複素環式基を示し、それはまた縮合される環を含有してもよく、それはまた基 L によって単置換または多置換されていてもよく、

## 【0050】

Z<sup>2</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>)<sub>n1</sub>-を示し、

10

Z<sup>3</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、単結合、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>S-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>S-、-SCF<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-C=C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-(CR<sup>0</sup>R<sup>0</sup>)<sub>n1</sub>-を示し、

20

## 【0051】

n<sub>1</sub> は、1、2、3 または 4 を示し、

L は、それぞれの場合において互いに独立して、H、F、Cl、Br、I、-CN、-NO<sub>2</sub>、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)N(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>、-C(=O)R<sup>0</sup>、3 ~ 20 個の C 原子を有する任意に置換されたシリル、任意に置換されたアリールもしくはシクロアルキル、または 1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキル、アルコキシ、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、ここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、F または Cl によって置き換えられていてもよく、

## 【0052】

R<sup>0</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示し、

R<sup>00</sup> は、それぞれの場合において互いに独立して、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルを示し、

ならびに

## 【0053】

R<sup>1</sup> は、互いに独立して、H、ハロゲン、1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状、分枝状または環状アルキルを示し、ここでさらに 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH<sub>2</sub> 基は、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O- によって、O および / または S 原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、F または Cl によって置き換えられていてもよい。

40

## 【0054】

式 I とは対照的に、式 I' は、重合性基 -S<sub>p</sub>-P または P を含有しない。

自己配向添加剤、特に重合性自己配向添加剤の好ましい例示的な構造を、以下に開示する：

## 【0055】

アンカー基 R<sup>a</sup> は、その名が示すとおり、1 つ、2 つまたは 3 つの基 X<sup>1</sup> を含み、それは、表面への結合要素の役割をすることを意図する。スペーサー基は、環を有するメソゲン性基と基 (単数または複数) X<sup>1</sup> との間のフレキシブルな結合を形成することを意図する。それゆえスペーサー基の構造は、非常に可変であり、式 I の最も一般的な場合において

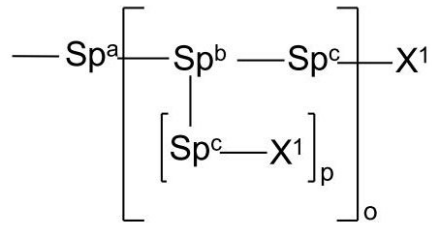
50

断定的に定義されない。当業者は、鎖の多様な可能な変化がここで問題になることを認識するだろう。

【0056】

本明細書中で定義した式

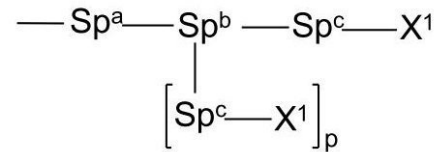
【化4】



10

で表されるアンカー基は、  
好ましくは、以下の式：

【化5】



20

または

- Sp<sup>a</sup> - X<sup>1</sup>

式中、それぞれの場合において独立して、基は、本明細書中で定義した通りである、から選択されたアンカー基、

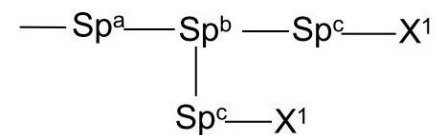
【0057】

特に好ましくは式

- Sp<sup>a</sup> - X<sup>1</sup>

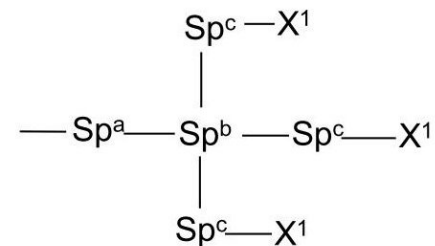
または

【化6】



30

または



40

式中、それぞれの場合において独立して、基は、本明細書中で定義した通りである、で表される基を表す。

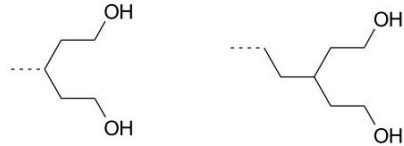
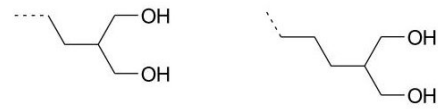
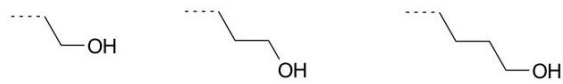
【0058】

式 R<sup>a</sup> で表される特に好ましいアンカー基は、以下の部分式から選択され、ここで基 R<sup>a</sup> は、式 I または I' で表される基 A<sup>1</sup> に、破線の結合を介して結合する：

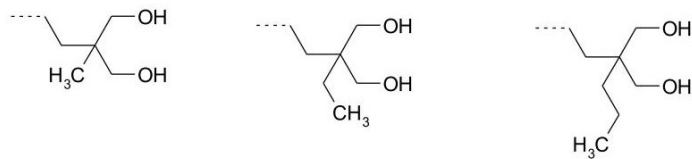
50

【 0 0 5 9 】

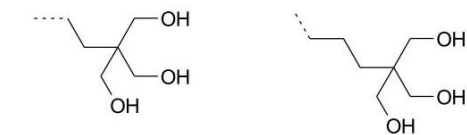
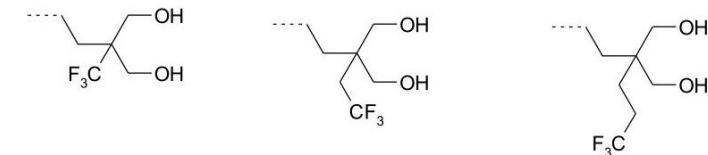
【 化 7 】



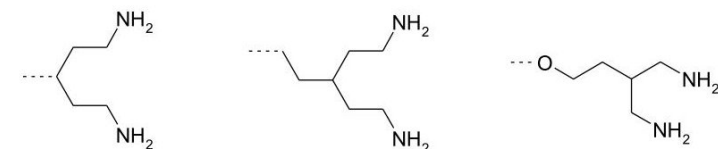
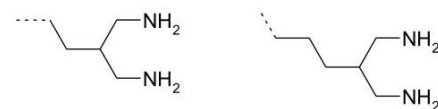
10



20



30



40

【 0 0 6 0 】

上記の式および従属式中のアンカー基 R<sup>a</sup> は、特に好ましくは 1 つ、2 つまたは 3 つの O H 基を含む。

【 0 0 6 1 】

一般に本明細書中で「S p」（または S p a / c / d / 1 / 2）によって示す用語「スペーサー基」または「スペーサー」は、当業者に知られており、例えば、文献、例えば Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001) および C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. (2004), 116, 6340-6368 中に記載されている。本開示において、用語「スペー

50

「サー基」または「スペーサー」は、結合基、例えばアルキレン基を示し、それはメソゲン性基を重合性基に結合させる。メソゲン性基は一般に環を含む一方、スペーサー基は一般に環系を有さず、つまり鎖形態にあり、ここで鎖はまた分枝していてもよい。用語鎖は、例えばアルキレン基に該当する。鎖上の、および鎖中の例えば - O - または - C O O - による置換は、一般に含まれる。官能的用語において、スペーサー（スペーサー基）は、互いに対するある空間的フレキシビリティを促進する結合した官能的構造的部分間の架橋である。

## 【 0 0 6 2 】

基  $S p^b$  は、好ましくは

$C H$ 、 $C (M e)$ 、 $C (C H_2 C H_3)$  または  $N$  から選択された式で表される 3 価の基、  
または 4 価の基  $C$  (4 価の炭素原子)

10

を示す。

基  $S p^a$  は、好ましくは式  $- C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H_2 C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 O C H_2 C H_2 -$ 、 $- O C H_2 C H_2 O C H_2 C H_2 -$  から選択された基を示す。

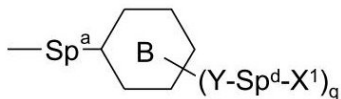
基  $S p^c$  または  $S p^d$  は、好ましくは式  $- C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 C H_2 C H_2 -$ 、 $- C H_2 C H_2 O C H_2 C H_2 -$  から選択された基を示す。

## 【 0 0 6 3 】

20

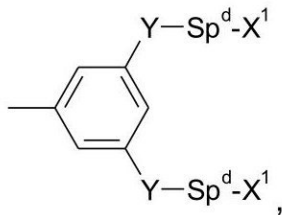
式

## 【 化 8 】

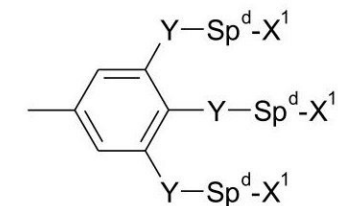
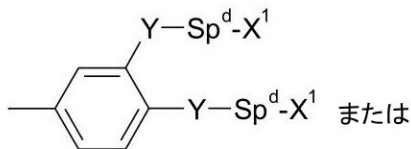


で表される上に定義したアンカー基は、好ましくは

## 【 化 9 】



30



40

式中、 $Y$ 、 $S p^d$  および  $X^1$  は式 I について定義した通りである、  
を意味する。

## 【 0 0 6 4 】

環基  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$  は、それぞれ独立して好ましくは、1,4-フェニレン、ナフタレ

50

ン - 1, 4 - ジイルまたはナフタレン - 2, 6 - ジイル、ここでさらにこれらの基中の 1 つまたは 2 つ以上の C H 基が N によって置き換えられていてもよい、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル、ここでさらに 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない C H<sub>2</sub> 基が O および / または S によって置き換えられていてもよい、3, 3' - ビシクロブチリデン、1, 4 - シクロヘキセニレン、ビシクロ [ 1 . 1 . 1 ] ペンタン - 1, 3 - ジイル、ビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン - 1, 4 - ジイル、スピロ [ 3 . 3 ] ヘプタン - 2, 6 - ジイル、ピペリジン - 1, 4 - 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、インダン - 2, 5 - ジイルまたはオクタヒドロ - 4, 7 - メタノインダン - 2, 5 - ジイル、パーヒドロシクロペンタ [ a ] フェナントレン - 3, 17 - ジイル (特にゴナン - 3, 17 - ジイル) を示し、ここですべてのこれらの基は、非置換であるかまたは基 L もしくは - S p - P によって単置換もしくは多置換されていてもよい。

10

## 【 0 0 6 5 】

好ましくは、基 A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> および A<sup>3</sup> の少なくとも 1 つは、存在する場合には少なくとも 1 つの基 - S p - P によって置換されている。

## 【 0 0 6 6 】

特に好ましくは、基 A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> は、それぞれ独立して以下のものから選択された基を示す。

a) 1, 4 - フェニレンおよび 1, 3 - フェニレンからなる群、ここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、L または - S p - P によって置き換えられていてもよい、

20

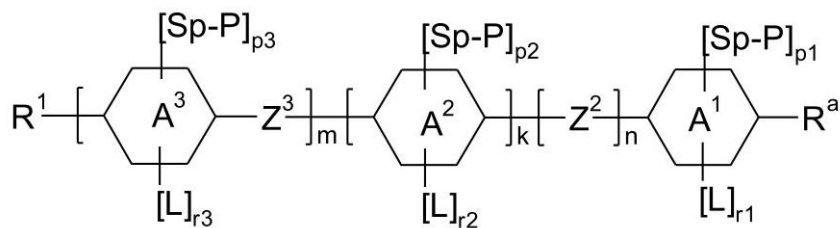
b) トランス - 1, 4 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキセニレンおよび 4, 4' - ビシクロヘキシレンからなる群、ここでさらに 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない C H<sub>2</sub> 基は、- O - および / または - S - によって置き換えられていてもよく、かつここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、F、L、- S p - P によって置き換えられていてもよい。基 A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は、特に好ましくは上記の従属群 a) からの基を示す。A<sup>1</sup> および A<sup>2</sup> は、独立して非常に特に好ましくは 1, 4 - フェニレンまたはシクロヘキサン - 1, 4 - ジイルを示し、それは基 L または - S p - P によって単置換または多置換されていてもよい。

## 【 0 0 6 7 】

式 I で表される化合物は、好ましくは式 I 1、

30

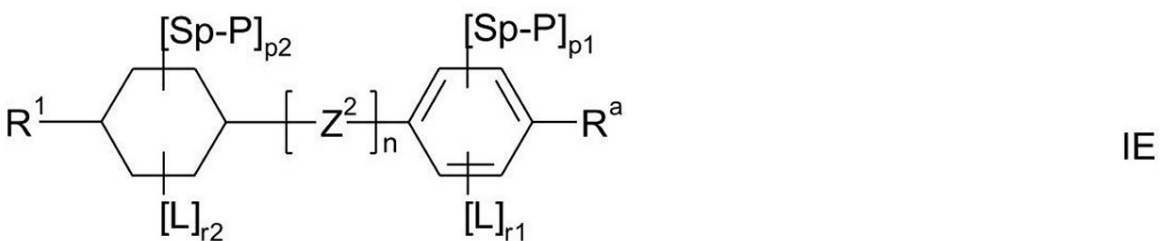
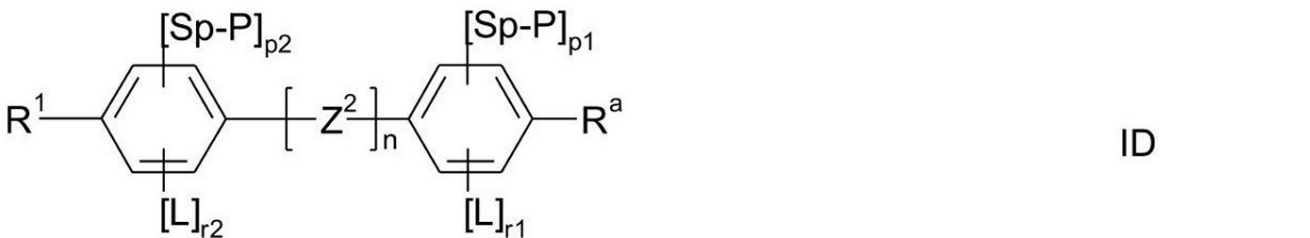
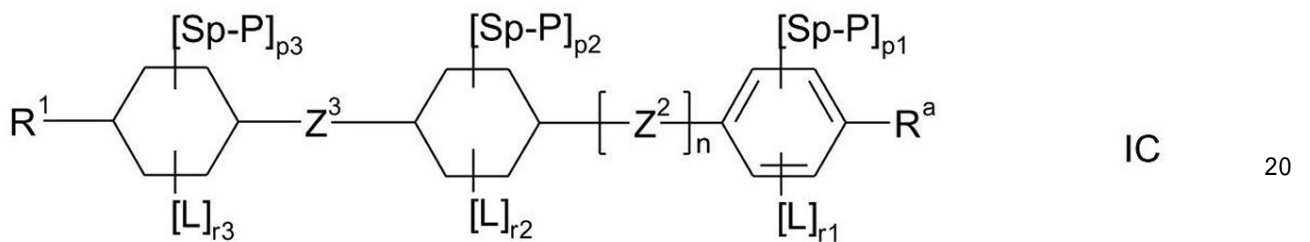
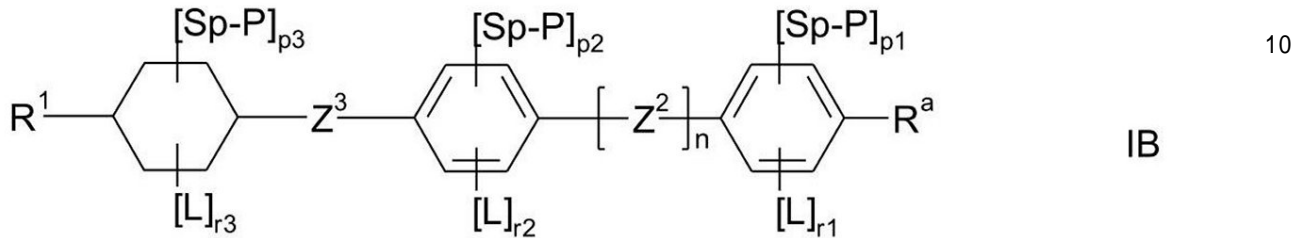
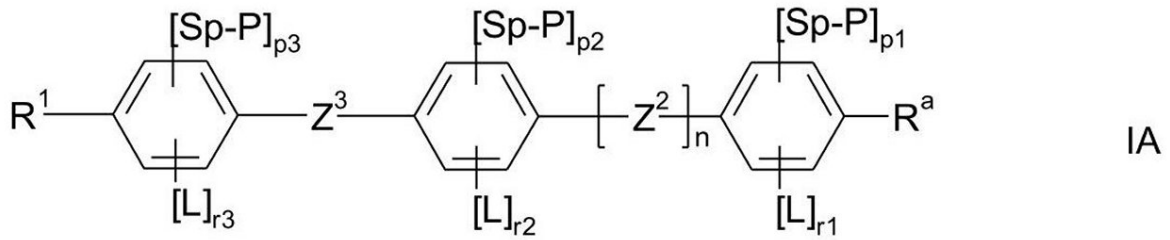
## 【 化 1 0 】



およびより好ましくは式 I A、I B、I C または I D :

40

## 【化 1 1】



で表される 1 種または 2 種以上の化合物を包含し、

## 【0068】

式中、それぞれの場合において独立して、 $R^1$ 、 $R^a$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ 、 $Sp$ 、 $P$ 、 $m$ 、 $k$  および  $n$  は、式 I について定義した通りであり、ならびに

$p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$  は、独立して 0、1、2 または 3 を示し、ならびに

$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  は、独立して 0、1、2 または 3 を示し、

ここで式 I で表される化合物は、存在するものとして、全体的に（つまり合計で）少なくとも 1 つの重合性基  $P$  を基  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $Z^2$  および  $Z^3$  内に含む。

## 【0069】

好ましくは、式 I 1 および IA、IB および IC において  $p_1 + p_2 + p_3 > 0$  であり、  
 相応して式 ID および IE において  $p_1 + p_2 > 0$  であり、つまり少なくとも 1 つの重合

40

50

性基 P が、基 A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> または A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> または I A ~ I E における対応する環内に存在する。さらに、本発明の特別の態様において、式 I 1 および I A、I B および I C において  $r_1 + r_2 + r_3 > 0$  であり、相応して、 $r_1 + r_2 > 0$  であり、L は式 I D および I E について H を示さない、つまり少なくとも 1 つの側方の置換基 L が基 A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> または A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> 内に存在するのが好ましい。あるいはまた、 $p_1 + p_2 + p_3 > 1$  または  $p_1 + p_2 > 1$ 、つまり 2 つまたは 3 つ以上の側方の重合性基が存在するのが好ましい。かかる基 L または 2 つの側方の P 基を含む本発明の化合物は、とりわけ改善された可溶性を有する。

【0070】

本明細書中の式 I および I' において、ならびに好ましい従属式において、インデックス n は、好ましくは、それぞれの場合において独立して 0 を示す。

10

【0071】

式 I で表される好ましい化合物を、以下の式によって再現し、例示する：

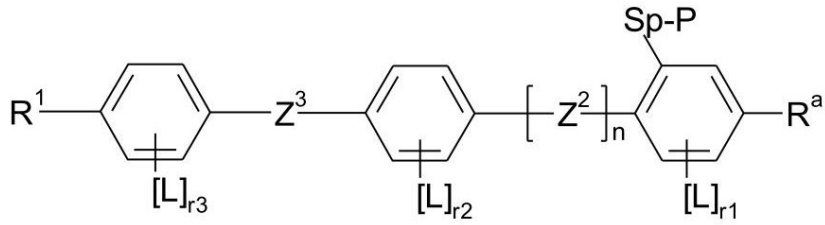
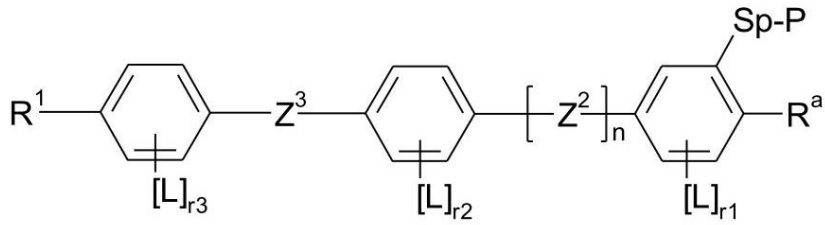
20

30

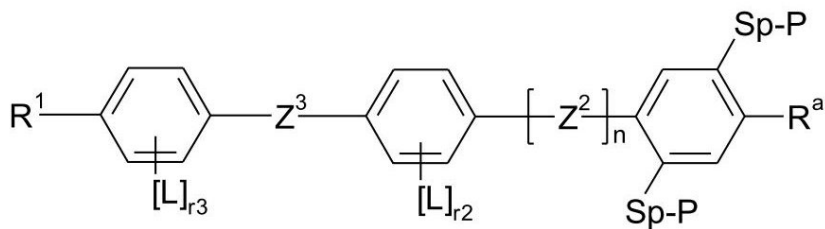
40

50

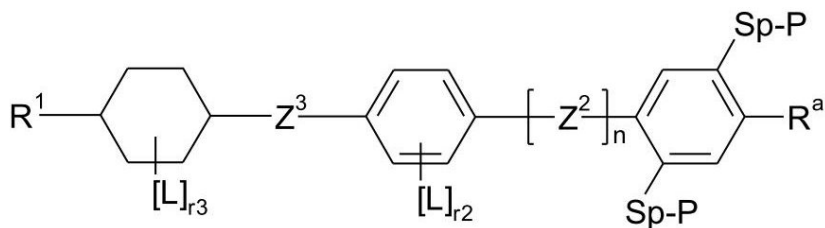
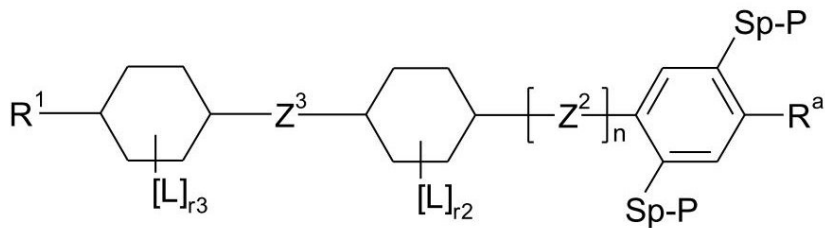
【化 1 2】



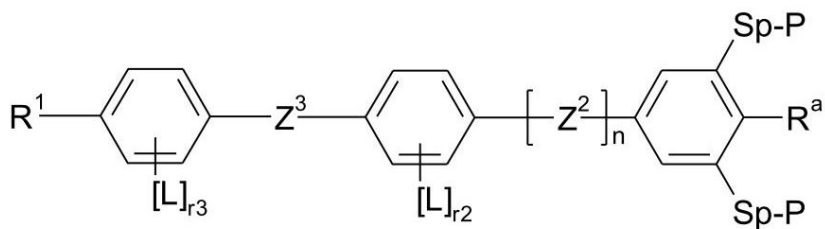
10



20



30

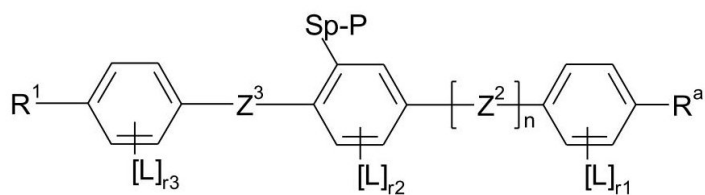
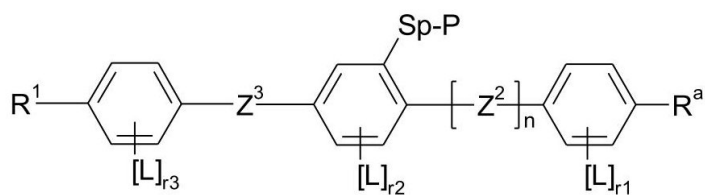


40

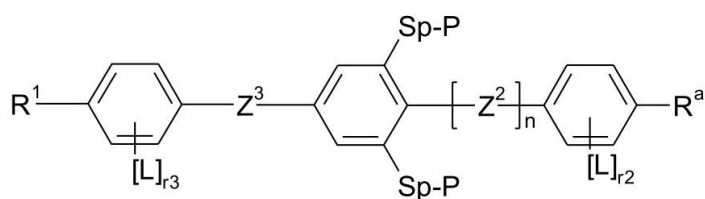
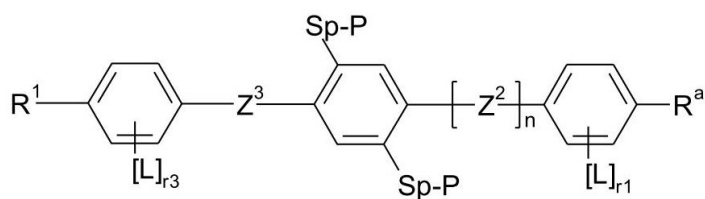
【 0 0 7 2】

50

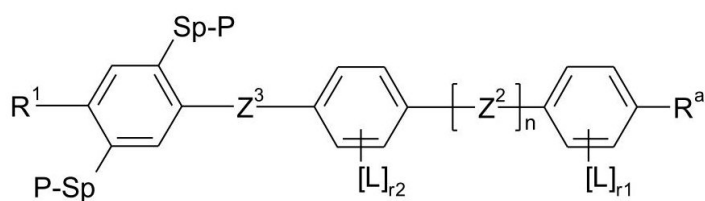
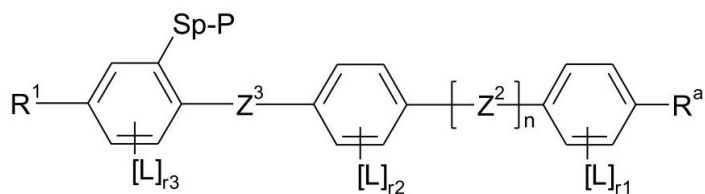
## 【化 1 3】



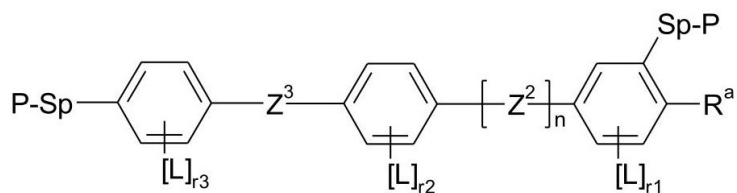
10



20



30

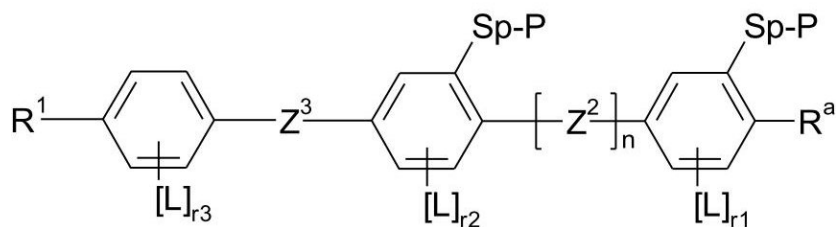
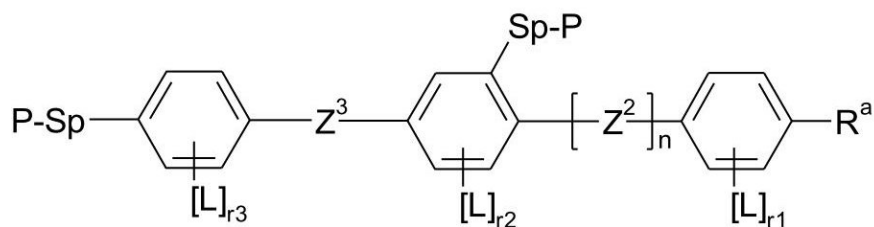


40

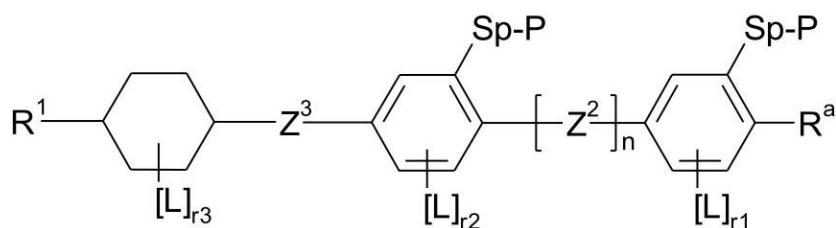
## 【 0 0 7 3】

50

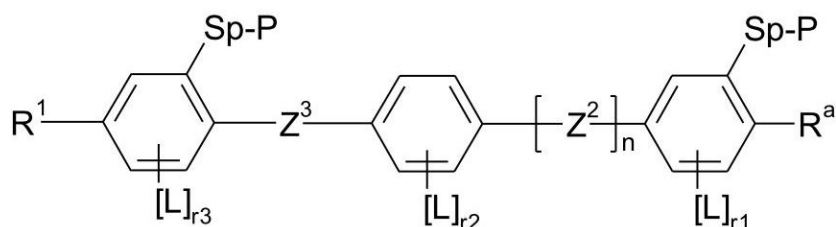
## 【化 1 4】



10



20



## 【 0 0 7 4】

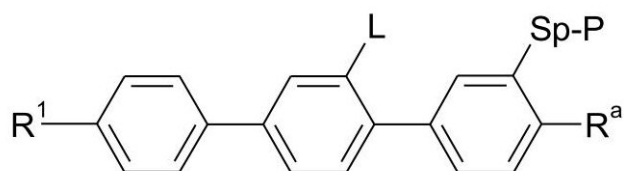
式中、L、Sp、P、nおよびR<sup>a</sup>は独立して式Iについて定義した通りであり、r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>、r<sub>3</sub>は独立して0、1、2または3を示し、Z<sup>2</sup>/Z<sup>3</sup>は独立して上に定義した通りであり、かつここでZ<sup>3</sup>は好ましくは単結合または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-および非常に特に単結合を示す。

30

## 【 0 0 7 5】

式Iで表される非常に特に好ましい化合物は、以下の式によって説明される：

## 【化 1 5】

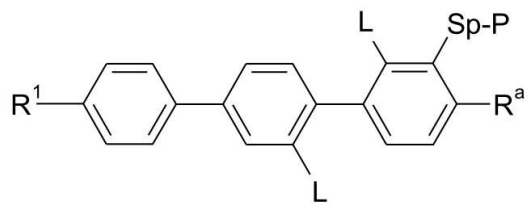
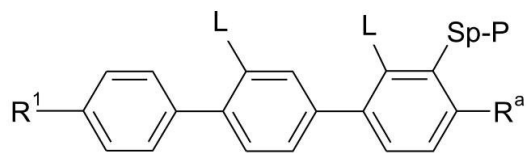


40

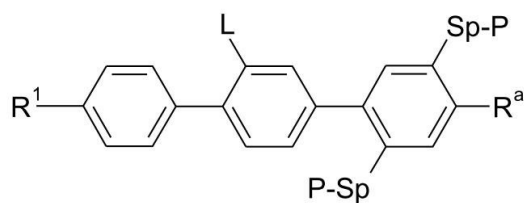
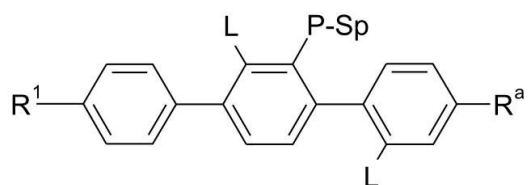
## 【 0 0 7 6】

50

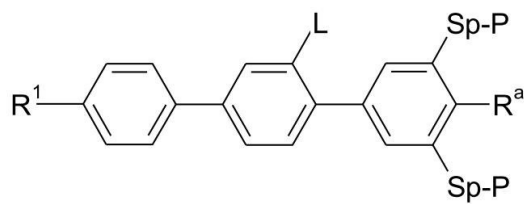
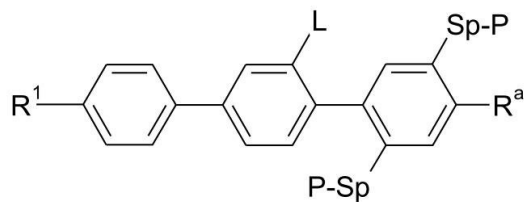
## 【化 1 6】



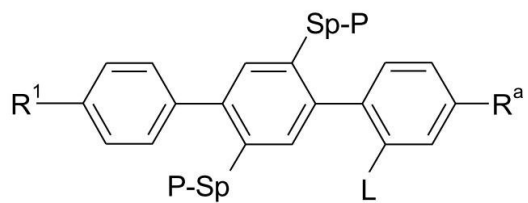
10



20



30

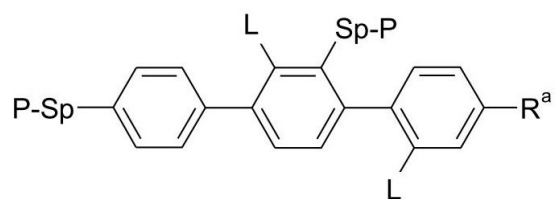
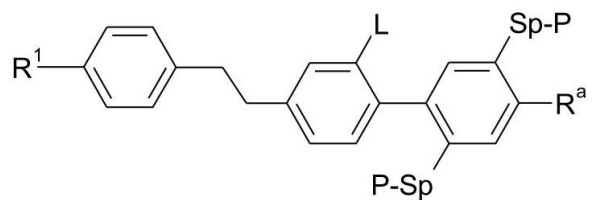


40

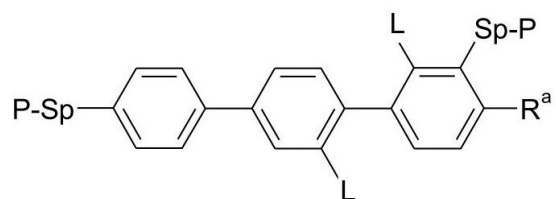
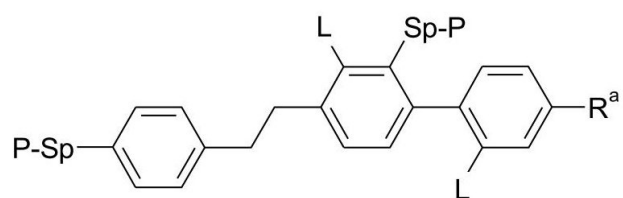
## 【 0 0 7 7】

50

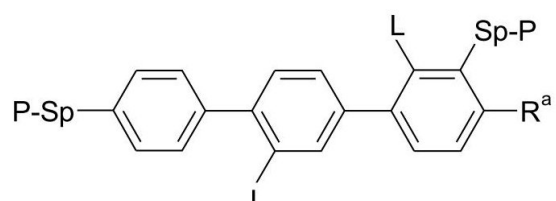
## 【化 1 7】



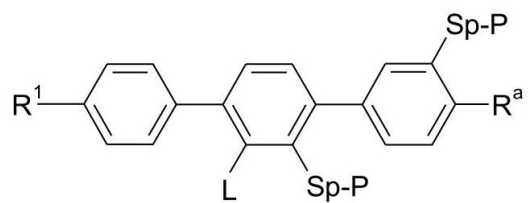
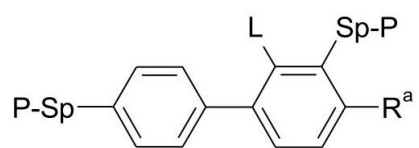
10



20



30

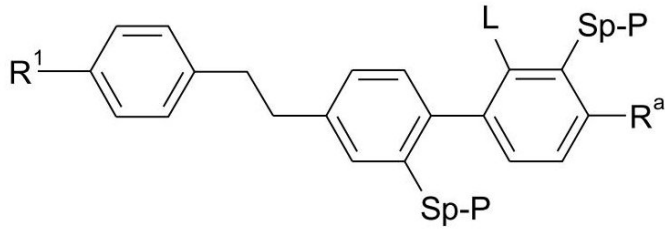
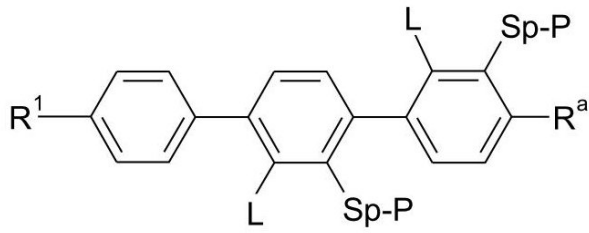


40

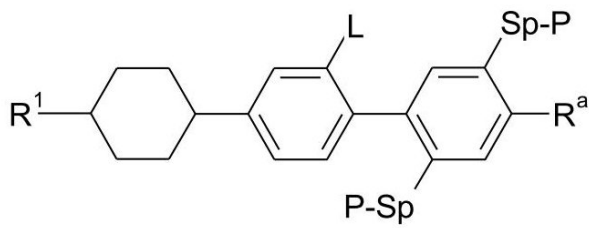
## 【 0 0 7 8】

50

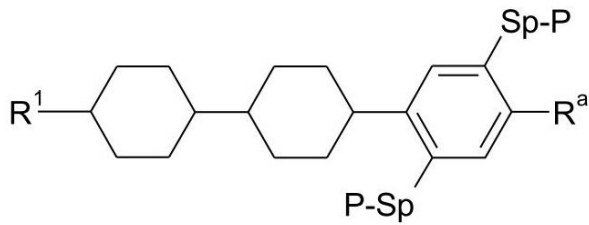
## 【化 1 8】



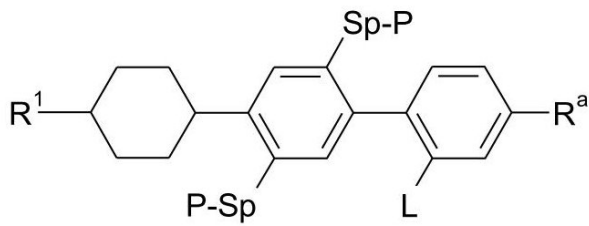
10



20



30



40

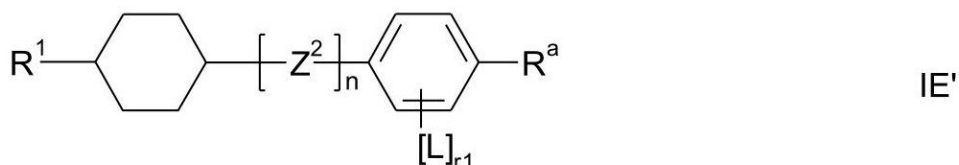
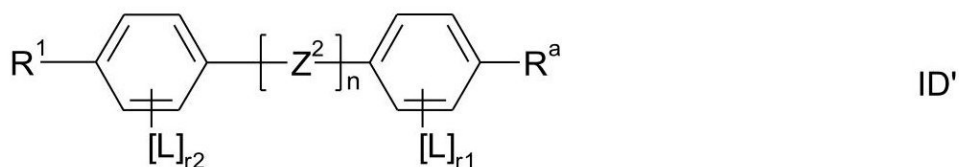
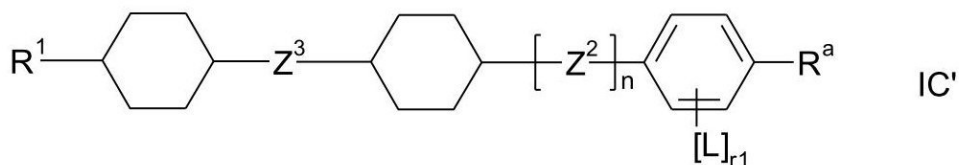
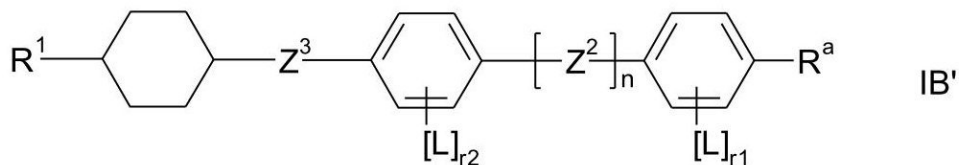
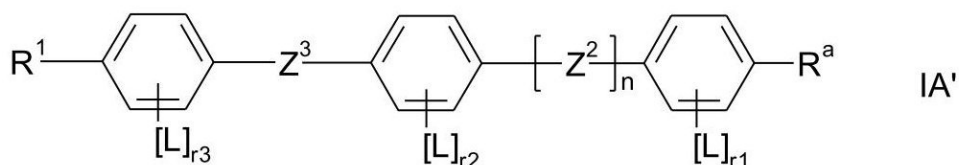
## 【0079】

式中、 $R^1$ 、 $Sp$ 、 $P$ 、 $L$ および $R^a$ は独立して式Iについて定義した通りである。 $L$ は、好ましくはH以外の基である。

## 【0080】

式I'で表される化合物(慣用の自己配向添加剤)は、好ましくは式IA'、IB'、IC'、ID'またはIE'で表される化合物を包含する：

## 【化19】



10

20

## 【0081】

式中、 $R^1$ 、 $R^a$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $L$ および $n$ は独立して上記の式IA~IEについて定義した通りであり、ならびに

30

$r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ は、独立して0、1、2、3または4、好ましくは0、1または2を示す。

## 【0082】

慣用の自己配向添加剤の製造は、例えば明細書WO 2012/038026に開示されている。用語「アリール」は、芳香族炭素基またはそれから誘導される基を示す。用語「ヘテロアリール」は、1個または2個以上のヘテロ原子を含む上に定義した「アリール」を示す。

## 【0083】

アリールおよびヘテロアリール基は、単環式または多環式であってもよく、つまりそれらは1つの環（例えばフェニル基）または2つもしくは3つ以上の縮合環を含んでいてもよい。ここでの環の少なくとも1つは、芳香族立体配置を有する。ヘテロアリール基は、好ましくはO、N、SおよびSeから選択された1個または2個以上のヘテロ原子を含む。

40

## 【0084】

特に好ましいのは、6~25個のC原子を有する単環式、二環式または三環式アリール基および2~25個のC原子を有し、任意に縮合される環を含む単環式、二環式または三環式ヘテロアリール基である。好ましいのはさらには、5、6または7員環アリールおよびヘテロアリール基であり、ここでさらに1つまたは2つ以上のCH基は、N、SまたはO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き換えられていてもよい。

## 【0085】

50

好ましいアリアル基は、例えばフェニル、ナフチル、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレン、インデン、インデノフルオレン、スピロビフルオレンなどである。

【0086】

好ましいヘテロアリアル基は、例えば5員環、例えばピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレノフェン、オキサゾール、イソキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、6員環、例えばピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、または縮合基、例えばインドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、ベンゾキサゾール、ナフトキサゾール、アントロキサゾール、フェナントロキサゾール、イソキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、プテリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、ベンゾイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントリジン、フェナントロリン、チエノ[2,3b]チオフェン、チエノ[3,2b]チオフェン、ジチエノチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチアジアゾチオフェン、クマリンまたはこれらの基の組み合わせである。

【0087】

(非芳香族)脂環式および複素環式基は、飽和環、つまり専ら単結合を含むもの、およびまた部分的に不飽和の環、つまりまた多重結合を含んでもよいものの両方を包含する。複素環式環は、好ましくはSi、O、N、SおよびSeから選択された、1個または2個以上のヘテロ原子を含む。

【0088】

(非芳香族)脂環式および複素環式基は、単環式、つまり1つのみの環を含む(例えばシクロヘキサン)か、または多環式、つまり複数の環を含んでもよい(例えばデカヒドロナフタレンもしくはビスシクロオクタン)。特に好ましいのは、飽和した基である。好ましいのはさらには、3~25個のC原子を有する単環式、二環式または三環式基である。好ましいのはさらには、5、6、7または8員環の炭素環式基であり、ここでさらに1個または2個以上のC原子は、Siによって置き換えられていてもよく、かつ/または1つもしくは2つ以上のCH基は、Nによって置き換えられていてもよく、かつ/または1つもしくは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-および/もしくは-S-によって置き換えられていてもよい。

【0089】

好ましい脂環式および複素環式基は、例えば5員環の基、例えばシクロペンタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフラン、ピロリジン、6員環の基、例えばシクロヘキサン、シクロヘキセン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、1,3-ジオキササン、1,3-ジチアン、ピペリジン、7員環の基、例えばシクロヘプタン、および縮合した基、例えばテトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、インダン、ビスシクロ[1.1.1]ペンタン-1,3-ジイル、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイル、スピロ[3.3]ヘプタン-2,6-ジイル、オクタヒドロ-4,7-メタノインダン-2,5-ジイルである。

【0090】

10

20

30

40

50

本発明と関連して、用語「アルキル」は、1～15個（つまり1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15個）の炭素原子を有する、直鎖状または分枝状の、飽和の、または不飽和の、好ましくは飽和の脂肪族炭化水素ラジカルを示す。

【0091】

用語「環状アルキル基」は、少なくとも1つの炭素環式部分を有するアルキル基、つまり、例えばまたシクロアルキルアルキル、アルキルシクロアルキルおよびアルキルシクロアルキルアルキルを包含する。炭素環式基は、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどを包含する。

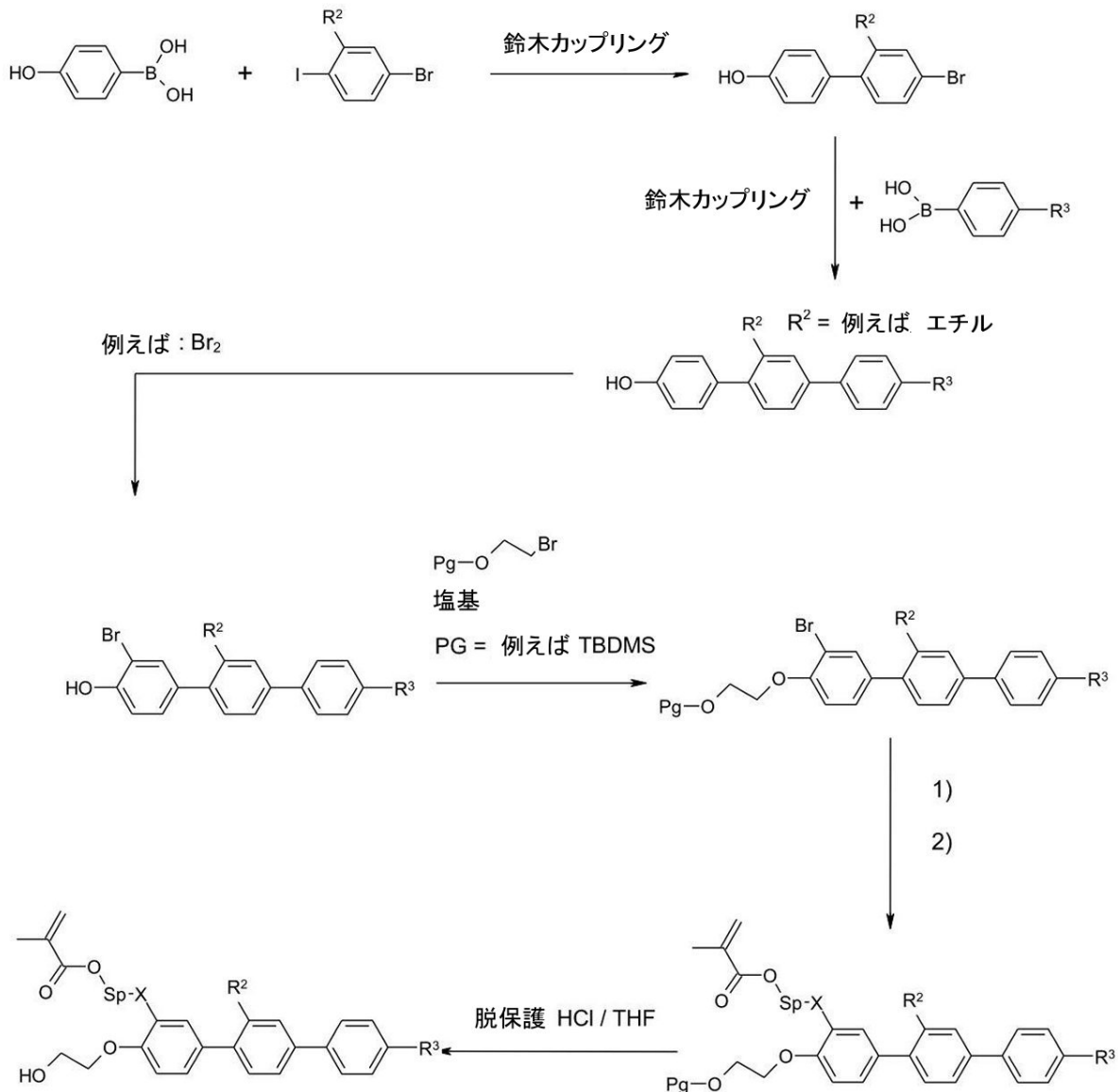
【0092】

本発明と関連する「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくはフッ素または塩素を表す。

【0093】

式Iで表される上記の好ましい化合物を、原則としては以下の例示的な合成経路（スキーム1～4）によって製造することができる：

【化20】



【0094】

スキーム1。一般的な合成スキームI。反応条件：

10

20

30

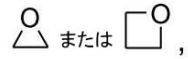
40

50

1) 例えば以下のもの：

-

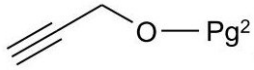
【化 2 1】



での開環のための  $n\text{-BuLi}$  および  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

-

【化 2 2】

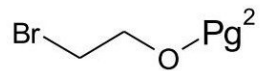


10

との菌頭反応および後続の水素化処理によって、または

- フェノールを得るためのボロン酸酸化、それと共に

【化 2 3】



を使用した後続のエーテル化

による官能化、

20

2) メタクリル酸を使用するエステル化：

定義：  $X = \text{CH}_2$ 、 $O$  または単結合、 $\text{Pg}^2 =$  例えばベンジル、 $\text{Sp} =$  例えば：0 ~ 3 個の C 原子を有するスペーサー。

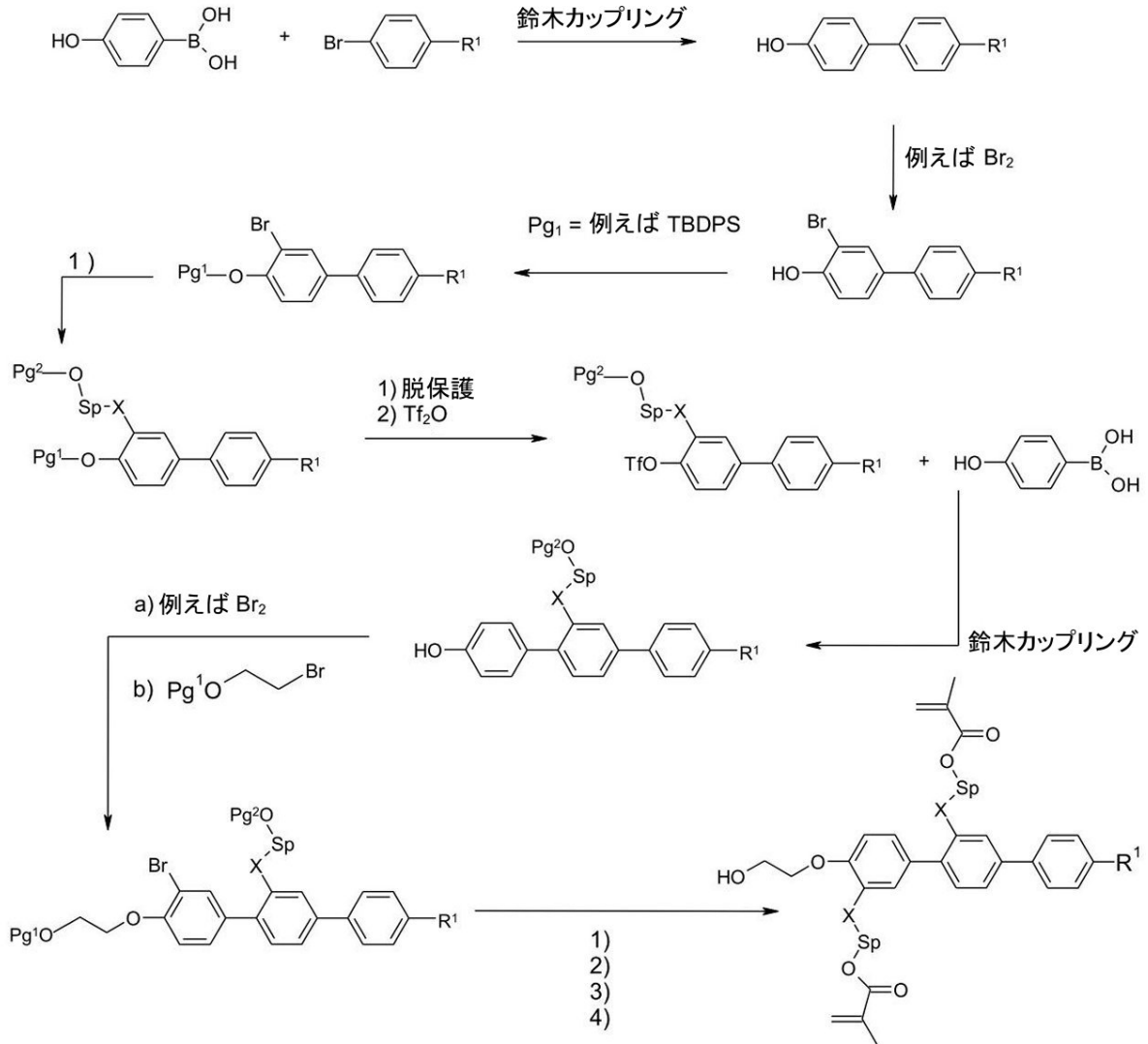
【0095】

30

40

50

## 【化 2 4】



10

20

30

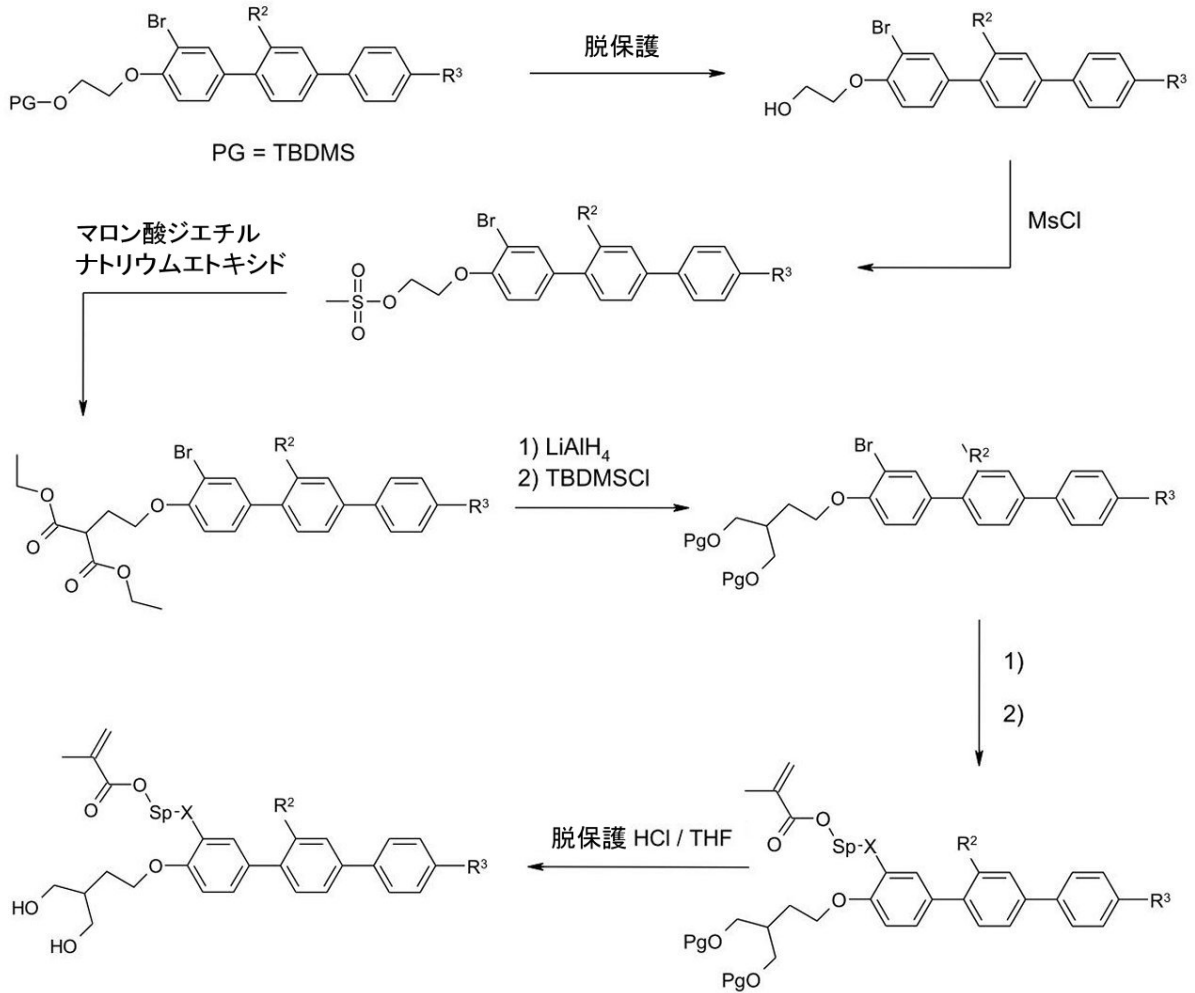
スキーム 2。一般的な合成スキーム II。反応条件：1) スキーム 1 におけるのと同様；  
2)  $\text{OPg}^2$  の脱保護；3) メタクリル酸を使用したエステル化；4)  $\text{OPg}^1$  の脱保護。  
定義： $\text{X} = \text{CH}_2$ 、 $\text{O}$  または単結合、 $\text{Pg}^2 = \text{例えば ベンジル}$ 、 $\text{Sp} = \text{例えば：} 0 \sim 3$   
個の C 原子を有するスペーサー。

## 【 0 0 9 6 】

40

50

## 【化 2 5】



10

20

スキーム 3。一般的合成スキーム I I I。反応条件：1)、2) スキーム 1 におけるのと同様。定義：X = CH<sub>2</sub>、O または単結合、Pg<sup>2</sup> = 例えばベンジル、Sp = 例えば：0 ~ 3 個の C 原子を有するスペーサー。

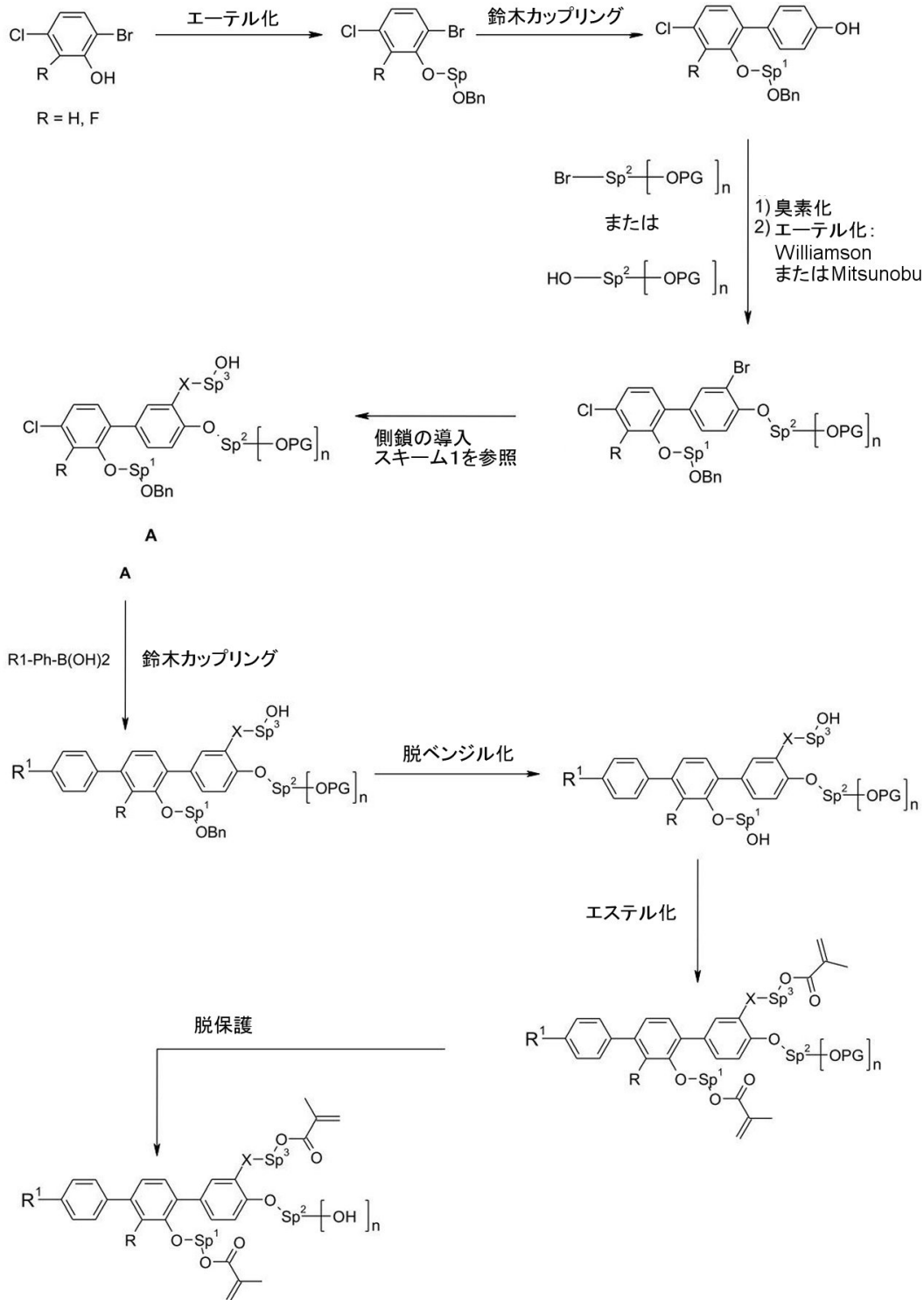
30

【 0 0 9 7 】

40

50

## 【化 2 6】



スキーム 4。一般的な合成スキーム IV :  $X = \text{CH}_2$ 、 $\text{O}$  または単結合、 $\text{Sp}^1$ 、 $2$ 、 $3$  = 例えば  $0 \sim 5$  個の C 原子を有する、スペーサー。  $n$  = 例えば  $1 \sim 3$ 。  $\text{PG}$  :  $\text{OH}$  に対する保護基、例えば  $\text{TBDMS}$ 。

## 【0098】

式 I で表される化合物に加えて、本発明の LC 媒体の重合性構成成分は好ましくはさらに、重合性の、または (部分的に) 重合した化合物を含む。これらは、好ましくはアンカー基を有しない慣用の重合性化合物、好ましくはメソゲン性化合物、特に PSA 手法に適しているものである。この目的のために好ましい重合性化合物は、式 M およびその従属式について以下に示す構造である。それから形成されたポリマーは、LC 媒体の整列を安定化

10

20

30

40

50

し、任意に保護層を形成し、任意にプレティルトを生じることができる。

【0099】

本発明のLC媒体は、したがって、好ましくは $>0 \sim <5$ 重量%、特に好ましくは $0.05 \sim 1$ 重量%および非常に特に好ましくは $0.2 \sim 1$ 重量%のアンカー基 $R^a$ を有しない重合性化合物、特に以下に定義する式Mおよびその条件の下にある好ましい式で表される化合物を含む。

【0100】

重合性構成成分の重合を、一斉に、または異なるの重合条件の下での部分ステップにおいて行う。重合を、好ましくはUV光の作用下で行う。一般に、重合を、重合開始剤およびUV光を用いて開始する。好ましいアクリレートの場合において、事実上完全な重合が、このようにして達成される。重合中に、電圧を、任意にセルの電極に印加することができるか、または別の電場を、さらにLC媒体の整列に影響を及ぼすために印加することができる。

10

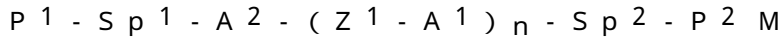
【0101】

特に好ましいのは、式Iで表される化合物に加えて、さらなる重合性の、または(部分的に)重合した化合物(アンカー基を有しない)および重合性でないさらなる自己配向添加剤を含む本発明のLC媒体である。これらのさらなる非重合性自己配向添加剤は、好ましくは上に記載したものである。式I'、IA'、IB'、IC'、ID'、IE'を参照。

【0102】

LC媒体の重合性構成成分の任意に存在するさらなるモノマーは、好ましくは以下の式Mによって記載される：

20



式中、個々のラジカルは以下の意味を有する：

$P^1$ 、 $P^2$ は、それぞれ、互いに独立して重合性基を示し、

$Sp^1$ 、 $Sp^2$ は、それぞれの出現において同一であるかまたは異なって、スパーサー基または単結合を示し、

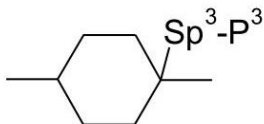
【0103】

$A^1$ 、 $A^2$ は、それぞれ、互いに独立して以下の群から選択されたラジカルを示し：

a) トランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレンおよび4,4'-ビシクロヘキシレン、ここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していない $CH_2$ 基は、-O-および/または-S-によって置き換えられていてもよく、ここでさらに、1個または2個以上のH原子は、基Lによって置き換えられていてもよく、あるいは式

30

【化27】



で表されるラジカルからなる群、

【0104】

40

b) 1,4-フェニレンおよび1,3-フェニレンからなる群、ここでさらに、1つまたは2つの $CH$ 基は、Nによって置き換えられていてもよく、およびここでさらに、1個または2個以上のH原子は、基Lまたは $-Sp^3-P$ によって置き換えられていてもよい、

c) テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソラン-2,5-ジイル、テトラヒドロフラン-2,5-ジイル、シクロブタン-1,3-ジイル、ピペリジン-1,4-ジイル、チオフェン-2,5-ジイルおよびセレノフェン-2,5-ジイルからなる群、そのそれぞれはまた、基Lによって単置換または多置換されていてもよい、

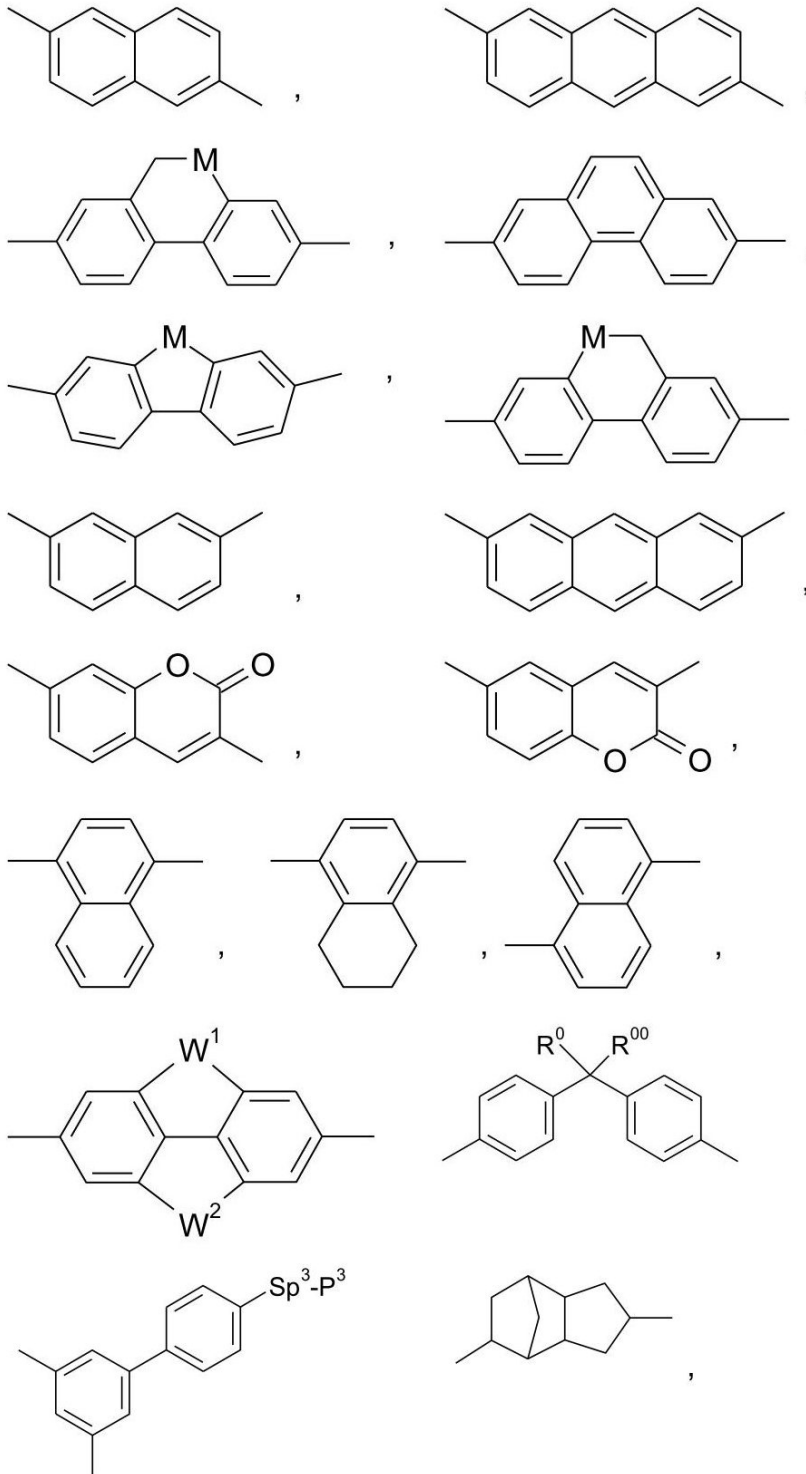
【0105】

d) 5~20個の環状C原子を有し、その1個または2個以上がさらにヘテロ原子によって置き換えられていてもよい、飽和の、部分的に不飽和の、または完全に不飽和の、およ

50

び任意に置換された多環式ラジカルからなる群、好ましくはビスクロ[1.1.1]ペンタン-1,3-ジイル、ビスクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイル、スピロ[3.3]ヘプタン-2,6-ジイル、

【化28】



10

20

30

40

【0106】

ここでさらに、これらのラジカル中の1個もしくは2個以上のH原子は、基Lまたは $-Sp^3-P$ によって置き換えられていてもよく、かつ/または1つもしくは2つ以上の二重結合は、単結合によって置き換えられていてもよく、かつ/または1つもしくは2つ以上のCH基は、Nによって置き換えられていてもよい、

【0107】

50

P<sup>3</sup>は、重合性基を示し、  
 S p<sup>3</sup>は、スペーサー基を示し、  
 nは、0、1、2または3、好ましくは1または2を示し、  
 Z<sup>1</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して -CO-O-、-O-CO-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、式中nは2、3または4である、-O-、-CO-、-C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-または単結合を示し、

## 【0108】

Lは、それぞれの出現において同一であるか、または異なって、F、Cl、CN、SCN、SF<sub>5</sub>または直鎖状もしくは分枝状の、それぞれの場合において任意にフッ素化された、1~12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、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシを示し、  
 R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup>は、それぞれ、互いに独立して、H、Fまたは1~12個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに、1個または2個以上のH原子は、Fによって置き換えられていてもよく、

10

Mは、-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CHY<sup>1</sup>-または-CY<sup>1</sup>Y<sup>2</sup>-を示し、ならびに

## 【0109】

Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ、互いに独立して、R<sup>0</sup>について上に示した意味の1つを有するか、またはClもしくはCN、および好ましくはH、F、Cl、CN、OCF<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>を示し、

20

W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>は、それぞれ、互いに独立して -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-C(R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>)-または-O-を示し、

R<sup>c</sup>およびR<sup>d</sup>は、それぞれ、互いに独立して、Hまたは1~6個のC原子を有するアルキル、好ましくはH、メチルまたはエチルを示す。

## 【0110】

ここで基P<sup>1</sup>-S p<sup>1</sup>-、-S p<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>および-S p<sup>3</sup>-P<sup>3</sup>の1つまたは2つ以上は、ラジカルR<sup>a a</sup>を示してもよく、ただし存在する基P<sup>1</sup>-S p<sup>1</sup>-、-S p<sup>2</sup>-P<sup>2</sup>および-S p<sup>3</sup>-P<sup>3</sup>の少なくとも1つはR<sup>a a</sup>を示さず、

## 【0111】

R<sup>a a</sup>は、H、F、Cl、CNまたは1~25個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、それぞれ、互いに独立して、C(R<sup>0</sup>)=C(R<sup>00</sup>)-、-C-C-、-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、かつここでさらに1個または2個以上のH原子は、F、Cl、CNまたはP<sup>1</sup>-S p<sup>1</sup>-によって置き換えられていてもよく、特に好ましくは、1~12個のC原子を有する直鎖状または分枝状の、任意に一フッ素化または多フッ素化されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシ(ここでアルケニルおよびアルキニルラジカルは少なくとも2個のC原子を含み、分枝状ラジカルは少なくとも3個のC原子を含む)を示し、ここで基-OH、-NH<sub>2</sub>、-SH、-NHR、-C(O)OHおよび-CHOは、R<sup>a a</sup>中に存在しない。

30

40

## 【0112】

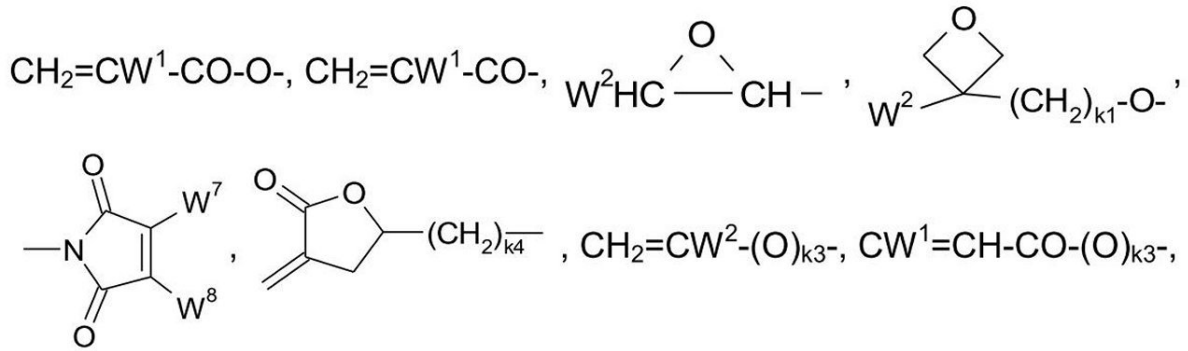
本明細書中の式中の重合性基P、P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>またはP<sup>3</sup>は、重合反応、例えば遊離基またはイオン性連鎖重合、重付加もしくは重縮合、またはポリマー類似反応、例えば主なポリマー鎖上への付加もしくは縮合に適している基である。特に好ましいのは、連鎖重合のための基、特にC=C二重結合または-C-C-三重結合を含むもの、および開環を伴う重合に適している基、例えばオキセタンまたはエポキシド基である。

## 【0113】

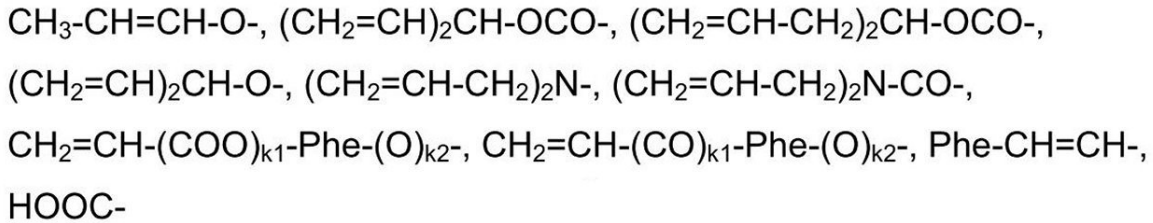
好ましい基P/P<sup>1</sup>/P<sup>2</sup>/P<sup>3</sup>は、

50

【化 2 9】



10

および W<sup>4</sup> W<sup>5</sup> W<sup>6</sup> S i -

からなる群から選択され、

20

【0114】

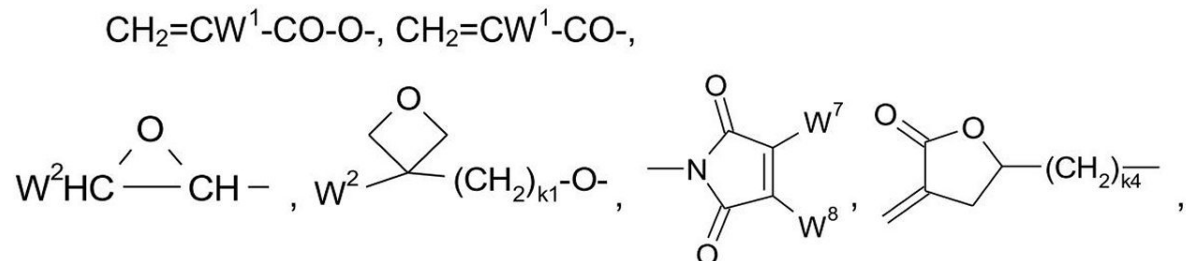
式中、W<sup>1</sup>は、H、F、Cl、CN、CF<sub>3</sub>、フェニルまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、F、ClまたはCH<sub>3</sub>を示し、W<sup>2</sup>およびW<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立してHまたは1~5個のC原子を有するアルキル、特にH、メチル、エチルまたはn-プロピルを示し、W<sup>4</sup>、W<sup>5</sup>およびW<sup>6</sup>は、それぞれ、互いに独立してCl、1~5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルを示し、W<sup>7</sup>およびW<sup>8</sup>は、それぞれ、互いに独立してH、Clまたは1~5個のC原子を有するアルキルを示し、Pheは、1,4-フェニレンを示し、それは、P-Sp-以外である上に定義した1つまたは2つ以上のラジカルLによって任意に置換されており、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>およびk<sub>3</sub>は、それぞれ、互いに独立して0または1を示し、k<sub>3</sub>は、好ましくは1を示し、およびk<sub>4</sub>は、1~10の整数を示す。

30

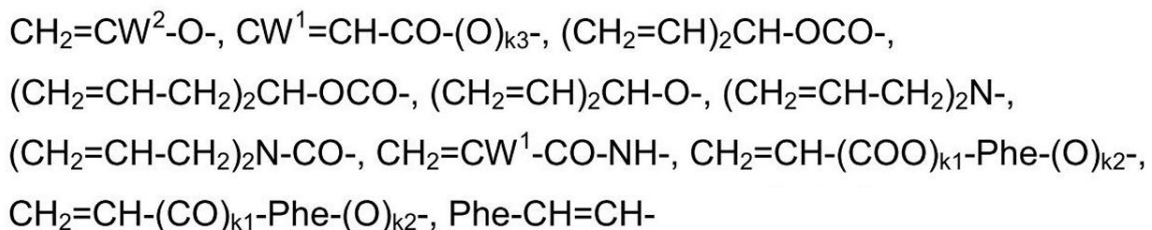
【0115】

特に好ましい基 P / P<sup>1</sup> / P<sup>2</sup> / P<sup>3</sup> は、

【化 3 0】



40

および W<sup>4</sup> W<sup>5</sup> W<sup>6</sup> S i -

50

からなる群から選択され、

【0116】

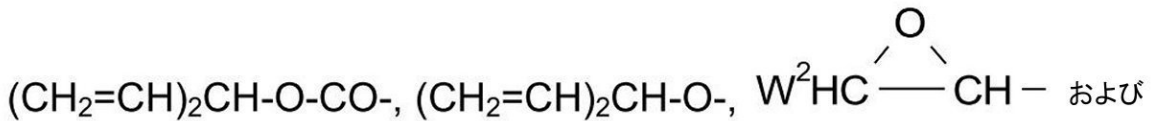
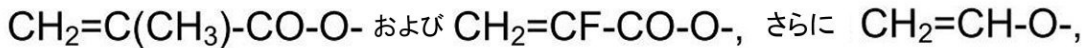
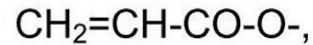
式中、 $W^1$ は、H、F、Cl、CN、 $CF_3$ 、フェニルまたは1～5個のC原子を有するアルキル、特にH、F、Clまたは $CH_3$ を示し、 $W^2$ および $W^3$ は、それぞれ、互いに独立してHまたは1～5個のC原子を有するアルキル、特にH、メチル、エチルまたはn-プロピルを示し、 $W^4$ 、 $W^5$ および $W^6$ は、それぞれ、互いに独立してCl、1～5個のC原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルを示し、 $W^7$ および $W^8$ は、それぞれ、互いに独立してH、Clまたは1～5個のC原子を有するアルキルを示し、Phは、1,4-フェニレンを示し、 $k_1$ 、 $k_2$ および $k_3$ は、それぞれ、互いに独立して0または1を示し、 $k_3$ は、好ましくは1を示し、 $k_4$ は、1～10の整数を示す。

10

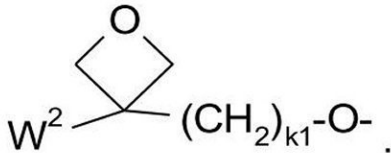
【0117】

極めて特に好ましい基P/P1/P2/P3は、

【化31】



20



からなる群から選択される。

【0118】

それゆえ極めて特に好ましい基P/P1/P2/P3は、アクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、さらにビニルオキシ、クロロアクリレート、オキセタンおよびエポキシド基からなる群から選択され、これらの中で、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。

30

【0119】

好ましいスペーサー基 $S_p$ 、 $S_{p1}$ または $S_{p2}$ は、単結合であるか、または式 $S_{p''}-X''$ から選択され、したがってラジカル $P/2-S_{p1}/2-$ は、式 $P1/2-S_{p''}-X''$ に適合し、ここで

$S_{p''}$ は、1～20個、好ましくは1～12個のC原子を有するアルキレンを示し、それは、任意にF、Cl、Br、IまたはCNによって単置換または多置換されており、およびここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していない $CH_2$ 基は、それぞれ、互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Si(R^0R^0R^0R^0)-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-N(R^0R^0)-CO-O-$ 、 $-O-CO-N(R^0R^0)-$ 、 $-N(R^0R^0)-CO-N(R^0R^0)-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、

40

【0120】

$X''$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-N(R^0R^0)-$ 、 $-N(R^0R^0)-CO-$ 、 $-N(R^0R^0)-CO-N(R^0R^0)-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF$

50

$2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CY^2=CY^3-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH=CH-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH=CH-$ または単結合を示し、

【0121】

$R^0$ は、それぞれの場合において独立して1~12個のC原子を有するアルキルを示し、 $R^0O$ は、それぞれの場合において独立してHまたは1~12個のC原子を有するアルキルを示し、ならびに

$Y^2$ および $Y^3$ は、それぞれ、互いに独立してH、F、ClまたはCNを示す。

【0122】

$X''$ は、好ましくは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ または単結合である。

10

典型的な Spacer 基  $S_{p1}''$  は、例えば単結合、 $-(CH)_{p1}-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_{q1}-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ または $-(SiR^0OR^0O)_{p1}-O-$ であり、ここで  $p1$  は1~12の整数であり、 $q1$  は1~3の整数であり、および  $R^0$  および  $R^0O$  は上に示した意味を有する。

【0123】

特に好ましい基  $-S_{p1}''-X''-$  は、 $-(O)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ であり、式中  $p1$  および  $q1$  は、上に示した意味を有する。

【0124】

特に好ましい基  $S_{p1}''$  は、例えば、それぞれの場合において直鎖状エチレン、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。

20

【0125】

式Mで表される物質は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR^{11}$ 、 $-C(O)OH$ および $-CHO$ ラジカルを含まない。

【0126】

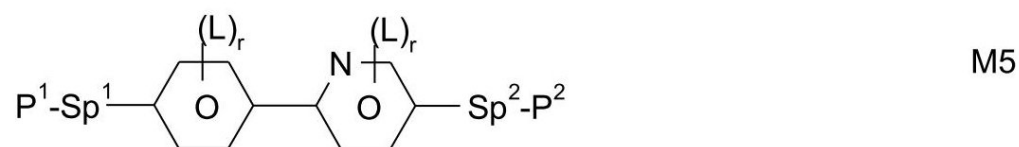
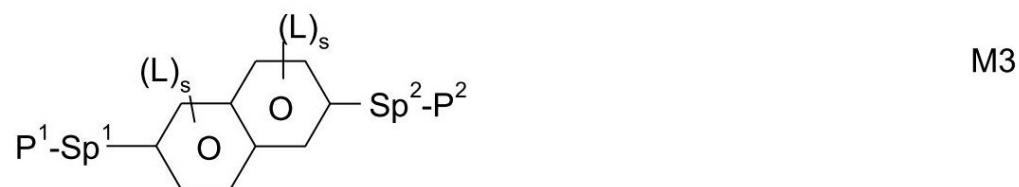
本発明のディスプレイにおいて使用するための好適であり、好ましい(コ)モノマーは、例えば以下の式から選択される：

30

40

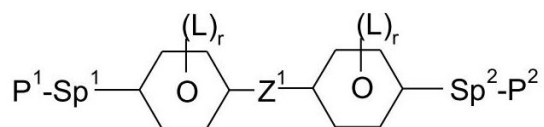
50

【化 3 2】

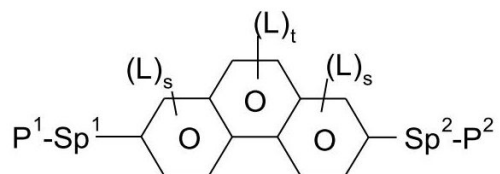


【 0 1 2 7 】

## 【化 3 3】

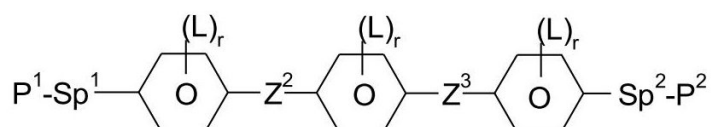


M8

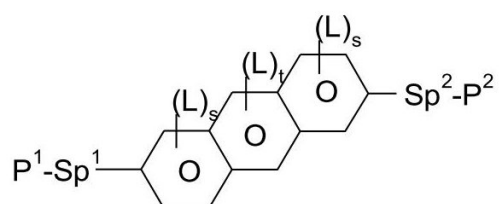


M9

10

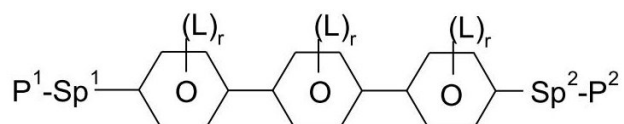


M10

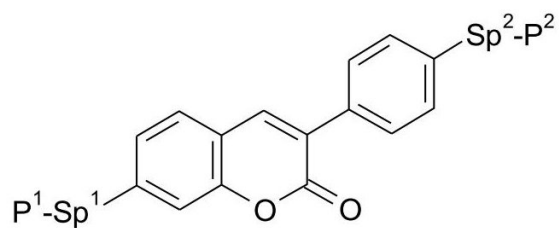


M11

20

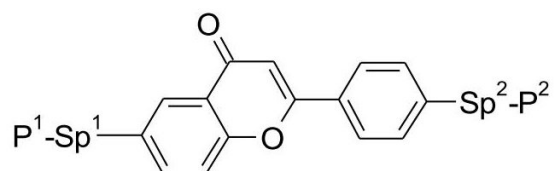


M12



M13

30

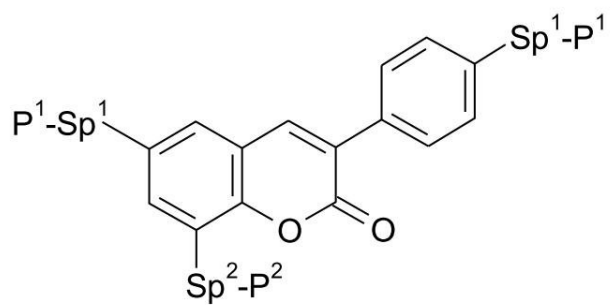


M14

40

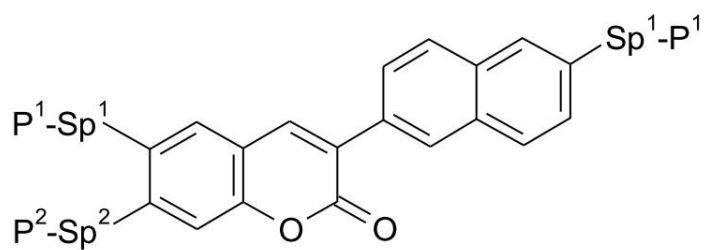
## 【 0 1 2 8】

【化 3 4】

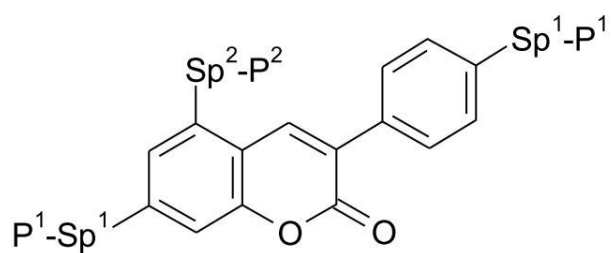


M15

10

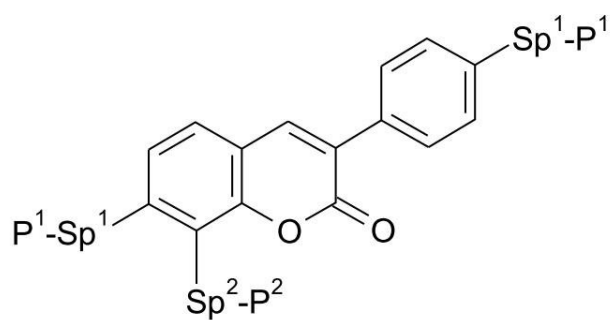


M16



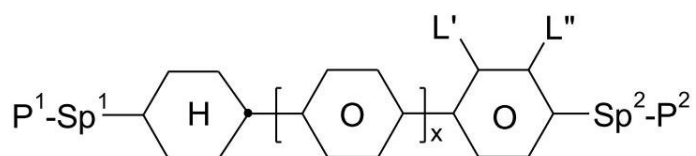
M17

20



M18

30



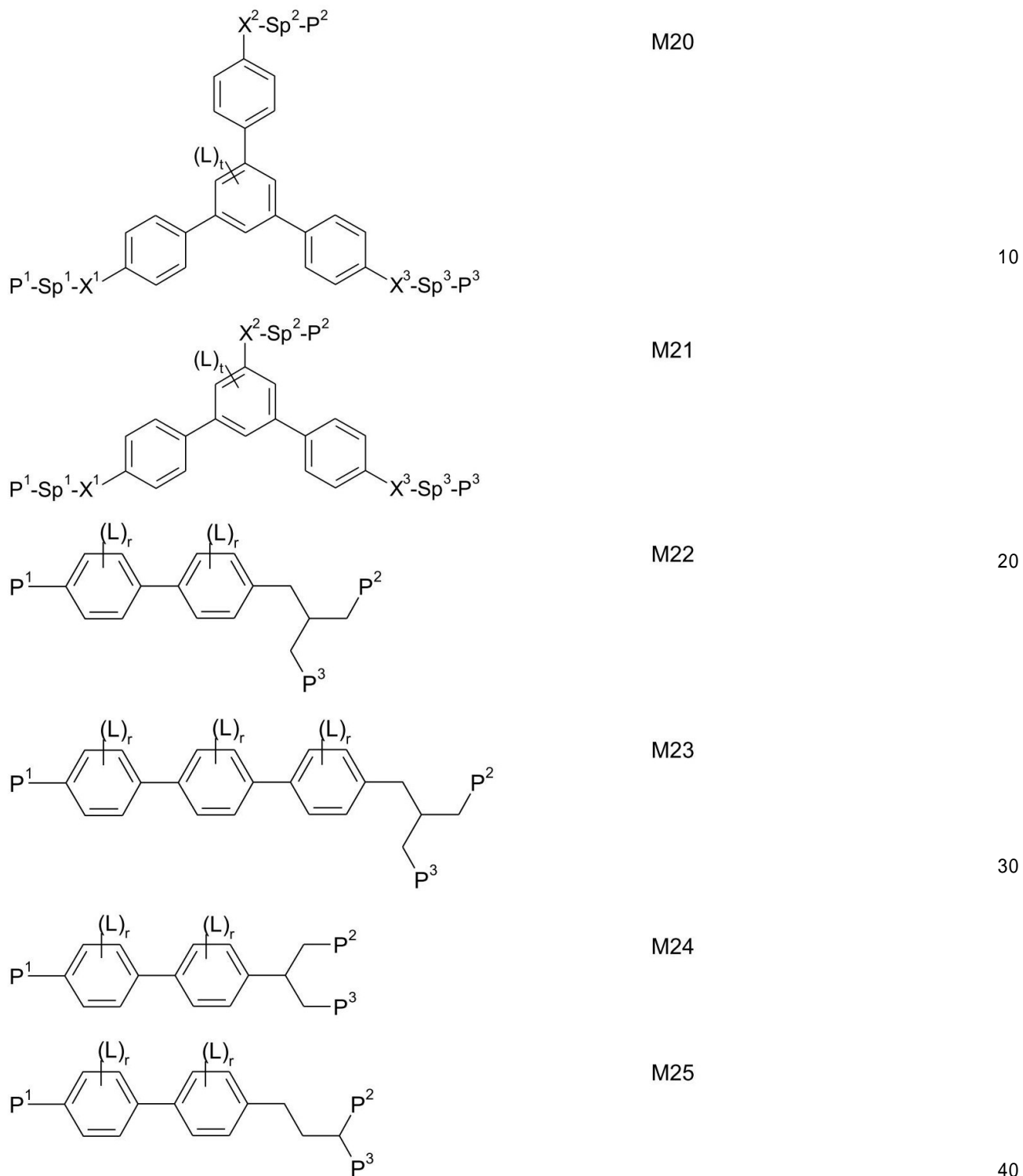
M19

40

【 0 1 2 9】

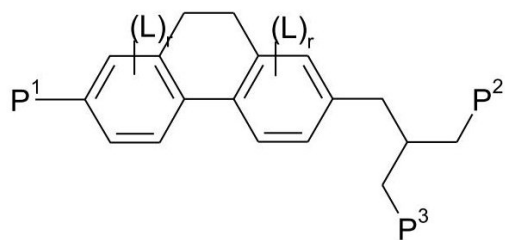
50

【化 3 5】

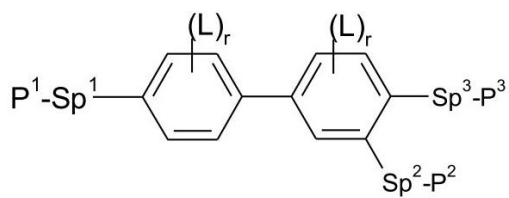


【 0 1 3 0 】

## 【化 3 6】

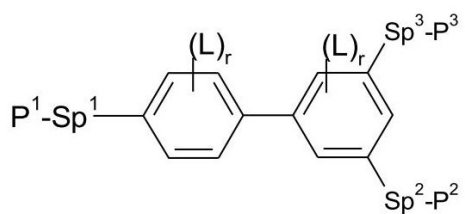


M26



M27

10

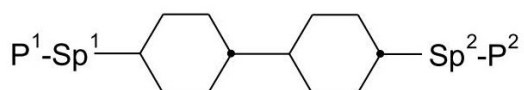


M28

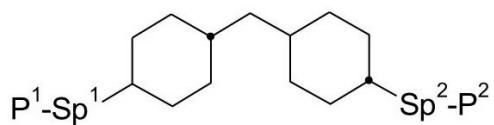
20



M29

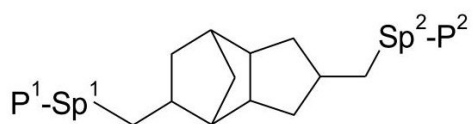


M30



M31

30



M32

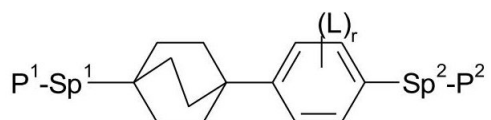


M33

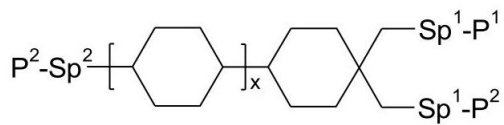
40

## 【 0 1 3 1】

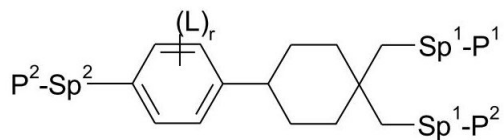
## 【化 3 7】



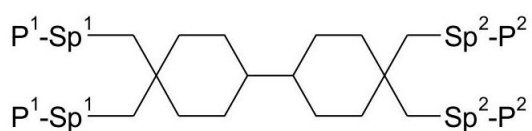
M34



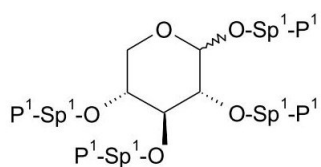
M35



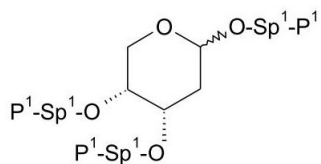
M36



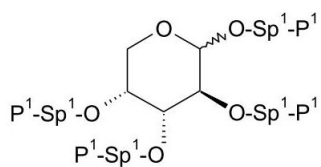
M37



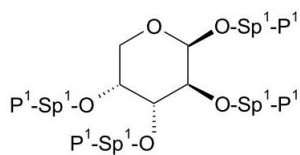
M38



M39



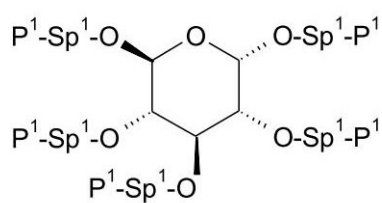
M40



M41

## 【 0 1 3 2】

## 【化 3 8】



M42

10

20

30

40

50

## 【0133】

式中、個々のラジカルは以下の意味を有する：

P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>およびP<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して、好ましくはPについて本明細書中に示した意味の1つを有する重合性基、好ましくはアクリレート、メタクリレート、フルオロアクリレート、オキセタン、ビニルオキシまたはエポキシド基を示し、

## 【0134】

S<sup>p1</sup>、S<sup>p2</sup>およびS<sup>p3</sup>は、それぞれ、互いに独立して、好ましくはMについて本明細書中に示した意味の1つを有する単結合またはスペーサー基、および特に好ましくは - (CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub> - O -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub> - CO - O - または - (CH<sub>2</sub>)<sub>p1</sub> - O - CO - O - を示し、式中、p<sub>1</sub>は1～12の整数であり、およびここで、最後に述べた基における隣接する環への結合は、O原子を介して起こり、

ここでさらに、ラジカルP<sup>1</sup> - S<sup>p1</sup> -、P<sup>2</sup> - S<sup>p2</sup> - およびP<sup>3</sup> - S<sup>p3</sup> - の1つまたは2つ以上は、ラジカルR<sup>a a</sup>を示してもよく、ただし存在するラジカルP<sup>1</sup> - S<sup>p1</sup> -、P<sup>2</sup> - S<sup>p2</sup> - およびP<sup>3</sup> - S<sup>p3</sup> - の少なくとも一方は、R<sup>a a</sup>を示さず、

## 【0135】

R<sup>a a</sup>は、H、F、Cl、CNまたは1～25個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、ここでさらに、1つまたは2つ以上の隣接していないCH<sub>2</sub>基は、それぞれ、互いに独立して、C(R<sup>0</sup>) = C(R<sup>00</sup>) -、 - C - C -、 - O -、 - S -、 - CO -、 - CO - O -、 - O - CO -、 - O - CO - O - によって、Oおよび/またはS原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、およびここでさらに、1個または2個以上のH原子は、F、Cl、CNまたはP<sup>1</sup> - S<sup>p1</sup> -、好ましくは1～12個のC原子を有する直鎖状または分枝状の、任意に一フッ素化または多フッ素化されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニルまたはアルキルカルボニルオキシによって置き換えられていてもよく(ここでアルケニルおよびアルキニルラジカルは、少なくとも2個のC原子を有し、分枝状ラジカルは、少なくとも3個のC原子を有する)、

ここで - OH、- NH<sub>2</sub>、- SH、- NHR、- C(O)OHおよび - CHOは、基R<sup>a a</sup>中に存在せず、

## 【0136】

R<sup>0</sup>、R<sup>00</sup>は、それぞれ、互いに独立して、およびそれぞれの出現において同一であるかまたは異なってHまたは1～12個のC原子を有するアルキルを示し、

R<sup>y</sup>およびR<sup>z</sup>は、それぞれ、互いに独立してH、F、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>を示し、

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して - CO - O -、O - CO - または単結合を示し、

## 【0137】

Z<sup>1</sup>は、- O -、- CO -、- C(R<sup>y</sup>R<sup>z</sup>) - または - CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> - を示し、

Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>は、それぞれ、互いに独立して - CO - O -、- O - CO -、- CH<sub>2</sub>O -、- OCH<sub>2</sub> -、- CF<sub>2</sub>O -、- OCF<sub>2</sub> - または - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - を示し、式中nは2、3または4であり、

## 【0138】

Lは、それぞれの出現において同一であるか、または異なって、F、Cl、CN、SCN、SF<sub>5</sub>または1～12個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状の、任意に一フッ素化もしくは多フッ素化されたアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルオキシもしくはアルコキシカルボニルオキシ、好ましくはFを示し、

## 【0139】

L'およびL''は、それぞれ、互いに独立してH、FまたはClを示し、

rは、0、1、2、3または4を示し、

sは、0、1、2または3を示し、

tは、0、1または2を示し、

10

20

30

40

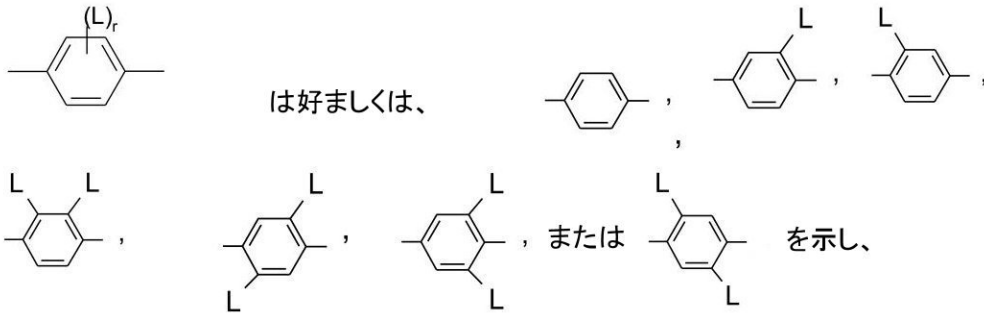
50

x は、0 または 1 を示す。

【0140】

式 M1 ~ M42 で表される化合物において、環基

【化39】



10

【0141】

式中、L は、それぞれの出現において同一であるか、または異なって上記の意味の1つを有し、好ましくは F、Cl、CN、NO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COCH<sub>3</sub>、CO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> または P-Sp-、特に好ましくは F、Cl、CN、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、OCH<sub>3</sub>、CO CH<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub> または P-Sp-、非常に特に好ましくは F、Cl、CH<sub>3</sub>、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub> または OCF<sub>3</sub>、特に F または CH<sub>3</sub> を示す。

20

【0142】

LC 媒体または重合性構成成分は、好ましくは、式 M1 ~ M28 の群から、特に好ましくは式 M2 ~ M15 の群から、極めて特に好ましくは式 M2、M3、M9、M14 および M15 の群から選択された1種または2種以上の化合物を含む。LC 媒体または重合性構成成分は、好ましくは、式 M10 で表され、式中 Z<sub>2</sub> および Z<sub>3</sub> が -(CO)O- または -O(CO)- を示す化合物を含まない。

【0143】

PSA ディスプレイの製造のために、重合性化合物を、LC ディスプレイの基板間の LC 媒体中での in-situ 重合によって、任意に電圧の印加を以って重合させるかまたは架橋させる（重合性化合物が2つまたは3つ以上の重合性基を含む場合）。重合を、ワンステップで行うことができる。また、先ず重合を第1のステップにおいて電圧の印加を以って実行してプレティルト角を生じせしめ、その後第2の重合ステップにおいて、第1のステップにおいて完全に反応していない化合物を、印加した電圧を以ってせずに重合させるかまたは架橋させる（「最終的な硬化」）ことが、可能である。

30

【0144】

好適かつ好ましい重合方法は、例えば熱重合または光重合、好ましくは光重合、特に UV 光重合である。1種または2種以上の開始剤もまた、任意にここで加えることができる。重合のための好適な条件ならびに開始剤の好適なタイプおよび量は、当業者に知られており、文献に記載されている。フリーラジカル重合に好適なのは、例えば商業的に入手できる光開始剤 Irgacure651（登録商標）、Irgacure184（登録商標）、Irgacure907（登録商標）、Irgacure369（登録商標）または Darocure1173（登録商標）（Ciba AG）である。開始剤を使用する場合には、その比率は、好ましくは 0.001 ~ 5 重量%、特に好ましくは 0.001 ~ 1 重量% である。

40

【0145】

重合性構成成分または LC 媒体はまた、1種または2種以上の安定剤を含んで、RM の、例えば貯蔵または輸送中の所望されない自発的な重合を防止してもよい。安定剤の好適なタイプおよび量は、当業者に知られており、文献に記載されている。特に好適なのは、例えば Irganox（登録商標）シリーズ（Ciba AG）からの商業的に入手できる安定剤、例えば I

50

rganox (登録商標) 1076である。安定剤を使用する場合には、R Mまたは重合性構成成分の合計量を基準としたそれらの比率は、好ましくは10~10,000 ppm、特に好ましくは50~500 ppmである。

【0146】

上に記載した自己配向添加剤および上に記載した任意の重合性化合物(M)に加えて、本発明のLCディスプレイにおいて使用するためのLC媒体は、1種または2種以上、好ましくは2種または3種以上の低分子量(すなわちモノマーまたは重合していない)化合物を含むLC混合物(「ホスト混合物」)を含む。後者は、重合性化合物の重合のために使用する条件下での重合反応に対して安定であるかまたは非反応性である。原則として、慣用のVAおよびVA-IPSディスプレイにおける使用に適しているあらゆる誘電的に負または正のLC混合物が、ホスト混合物として好適である。液晶ディスプレイのためのホスト混合物の割合は、一般に95重量%以上、好ましくは97重量%以上である。

10

【0147】

好適なLC混合物は、当業者に知られており、文献に記載されている。負の誘電異方性を有するVAディスプレイのためのLC媒体は、EP 1 378 557 A1に記載されている。LCDおよびとりわけIPSディスプレイに適している、正の誘電異方性を有する好適なLC混合物は、例えば、JP 07-181 439 (A)、EP 0 667 555、EP 0 673 986、DE 1 95 09 410、DE 195 28 106、DE 195 28 107、WO 96/23 851およびWO 96/28 521から知られている。

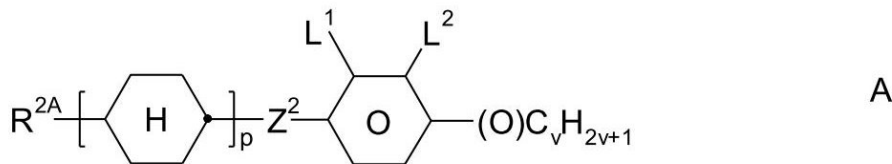
【0148】

本発明の負の誘電異方性を有する液晶媒体の好ましい態様を、以下に示す：

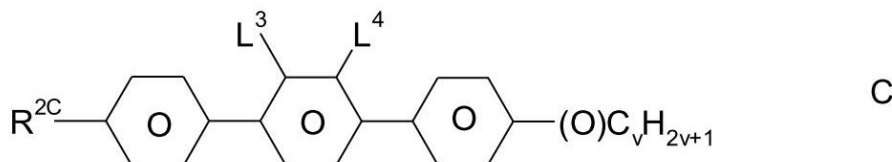
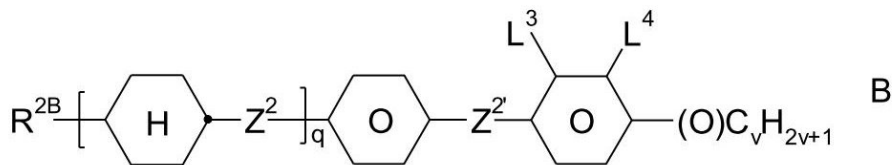
a) 式A、BおよびCで表される化合物の群から選択された1種または2種以上の化合物をさらに含むLC媒体

20

【化40】



30



40

【0149】

式中、

R<sup>2A</sup>、R<sup>2B</sup>およびR<sup>2C</sup>は、それぞれ、互いに独立してH、15個までのC原子を有し、非置換であるか、CNもしくはCF<sub>3</sub>によって単置換されているか、またはハロゲンによって少なくとも単置換されているアルキルラジカルを示し、ここでさらに、これらのラジカル中の1つまたは2つ以上のCH<sub>2</sub>基は、

50

## 【化 4 1】

-O-, -S-,


 , -C≡C-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -OC-O-

または - O - C O -

よって、O原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、

## 【0150】

L<sup>1</sup> ~ 4 は、それぞれ、互いに独立して F、C<sup>1</sup>、CF<sub>3</sub> または CHF<sub>2</sub> を示し、

Z<sup>2</sup> および Z<sup>2</sup> は、それぞれ、互いに独立して単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-COO-、-OCO-、-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-、-CF=CF-、-CH=CHCH<sub>2</sub>O- を示し、

p は、1 または 2、好ましくは 1 を示し、

q は、0 または 1 を示し、ならびに

v は、1 ~ 6 を示す。

## 【0151】

式 A および B で表される化合物において、Z<sup>2</sup> は、同一であるかまたは異なる意味を有することができる。式 B で表される化合物において、Z<sup>2</sup> および Z<sup>2</sup> は、同一であるかまたは異なる意味を有することができる。式 A、B および C で表される化合物において、R<sup>2</sup> A、R<sup>2</sup> B および R<sup>2</sup> C は、それぞれ好ましくは 1 ~ 6 個の C 原子を有するアルキル、特に CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> を示す。

## 【0152】

式 A および B で表される化合物において、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup> および L<sup>4</sup> は、好ましくは L<sup>1</sup> = L<sup>2</sup> = F および L<sup>3</sup> = L<sup>4</sup> = F、さらに L<sup>1</sup> = F および L<sup>2</sup> = C<sup>1</sup>、L<sup>1</sup> = C<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> = F、L<sup>3</sup> = F および L<sup>4</sup> = C<sup>1</sup>、L<sup>3</sup> = C<sup>1</sup> および L<sup>4</sup> = F を示す。式 A および B 中の Z<sup>2</sup> および Z<sup>2</sup> は、好ましくはそれぞれ、互いに独立して単結合、さらに -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- 架橋を示す。

## 【0153】

式 B において Z<sup>2</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- である場合には、Z<sup>2</sup> は、好ましくは単結合であるか、または Z<sup>2</sup> = -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- である場合には、Z<sup>2</sup> は、好ましくは単結合である。式 A および B で表される化合物において、(O)C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub> は、好ましくは OC<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub>、さらに C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub> を示す。式 C で表される化合物において、(O)C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub> は、好ましくは C<sub>v</sub>H<sub>2v+1</sub> を示す。式 C で表される化合物において、L<sup>3</sup> および L<sup>4</sup> は、好ましくはそれぞれ F を示す。

## 【0154】

式 A、B および C で表される好ましい化合物は、例えば以下のものである：

10

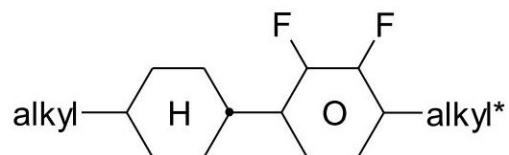
20

30

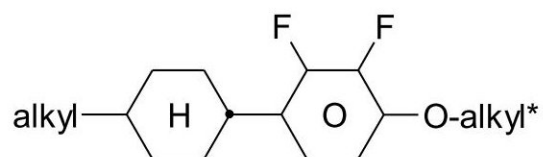
40

50

## 【化 4 2】

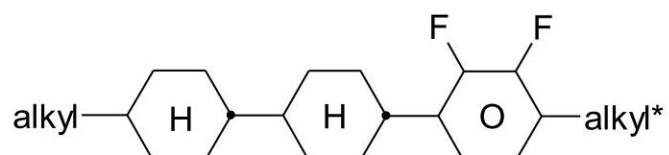


A-1

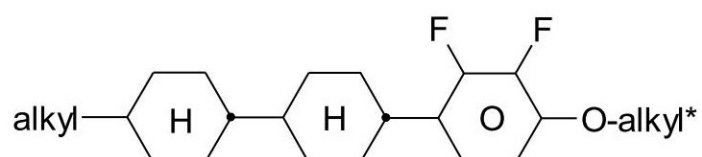


A-2

10

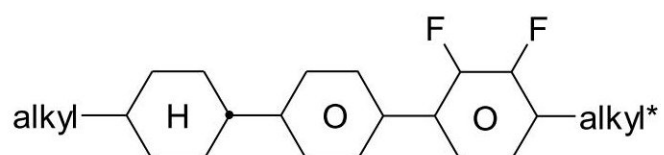


A-7



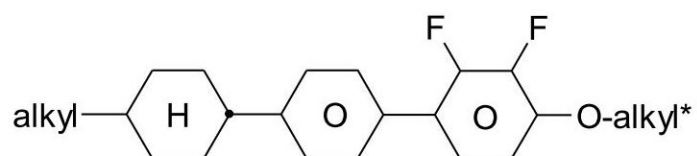
A-8

20



B-1

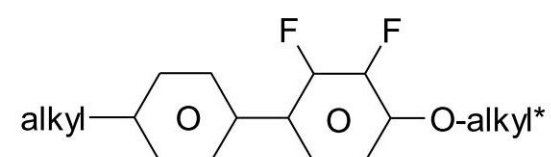
30



B-2

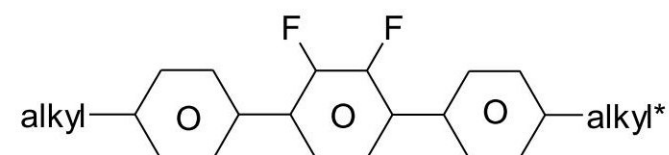
## 【 0 1 5 5 】

## 【化 4 3】



B-11

40



C-1,

50

## 【 0 1 5 6 】

式中、alkylおよびalkyl\*は、それぞれ、互いに独立して1～6個のC原子を有する直鎖状アルキルラジカルを示す。

## 【 0 1 5 7 】

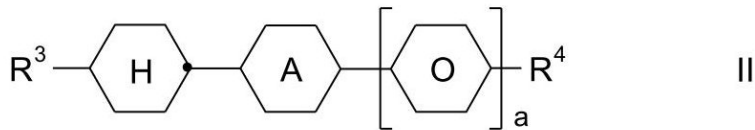
LC媒体は、好ましくは-1.5～-8.0、特に-2.5～-6.0の $\Delta n$ を有する。液晶混合物中における複屈折 $n$ の値は、一般的に0.07～0.16、好ましくは0.08～0.12である。重合前の20℃での回転粘度 $\eta$ は、好ましくは165 mPa·s、特に140 mPa·sである。

## 【 0 1 5 8 】

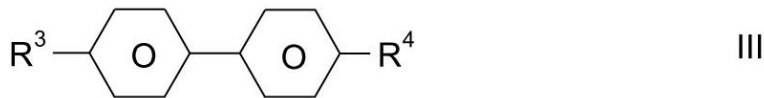
負または正の誘電異方性を有する本発明の液晶媒体の好ましい態様を、以下に示す：  
式IIおよび/またはIIIで表される1種または2種以上の化合物をさらに含むLC媒体：

10

## 【化44】



II



III

20

式中、

環Aは、1,4-フェニレンまたはトランス-1,4-シクロヘキシレンを示し、

aは、0または1であり、

## 【 0 1 5 9 】

R<sup>3</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して、1～9個のC原子を有するアルキルまたは2～9個のC原子を有するアルケニル、好ましくは2～9個のC原子を有するアルケニルを示し、ならびに

R<sup>4</sup>は、それぞれの場合において互いに独立して、1～12個のC原子を有する非置換であるかまたはハロゲン化されたアルキルラジカルを示し、ここでさらに、1つまたは2つの隣接していないCH<sub>2</sub>基は、-O-、-CH=CH-、-CH=CF-、-(CO)-、-O(CO)-または-(CO)O-によって、O原子が互いに直接結合しないように置き換えられていてもよく、および好ましくは1～12個のC原子を有するアルキルまたは2～9個のC原子を有するアルケニルを示す。

30

## 【 0 1 6 0 】

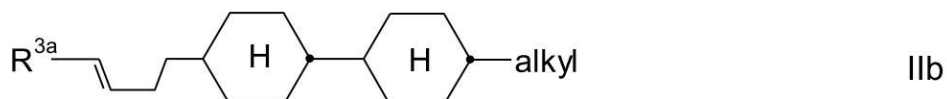
式IIで表される化合物は、好ましくは以下の式からなる群から選択される：

## 【化45】



IIa

40

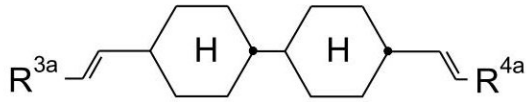


IIb

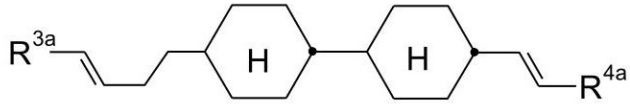
## 【 0 1 6 1 】

50

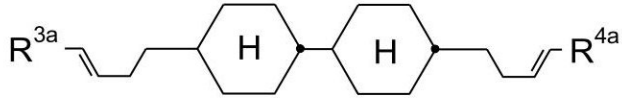
## 【化 4 6】



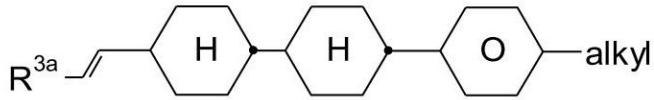
IIc



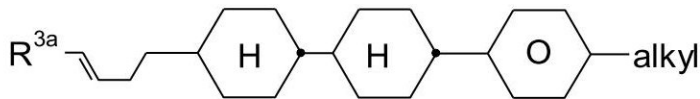
IIId



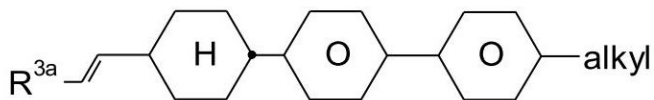
IIe



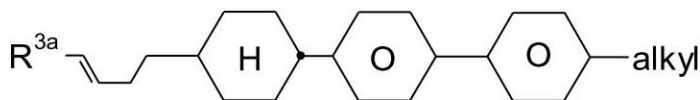
IIIf



IIg



IIh



IIi

## 【0162】

式中、 $R^{3a}$ および $R^{4a}$ は、それぞれ、互いに独立してH、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ または $C_3H_7$ を示し、「alkyl」は、1～8個、好ましくは1、2、3、4または5個のC原子を有する直鎖状アルキル基を示す。特に好ましいのは、式IIaおよびIIfで表される化合物、特に $R^{3a}$ がHまたは $CH_3$ 、好ましくはHを示すもの、および式IIcで表される化合物、特に $R^{3a}$ および $R^{4a}$ がH、 $CH_3$ または $C_2H_5$ を示すものである。

## 【0163】

正の誘電異方性を有する本発明の液晶媒体の好ましい態様を、以下に示す：

LC媒体は好ましくは、式IVおよびVで表される1種または2種以上の化合物を含む：

10

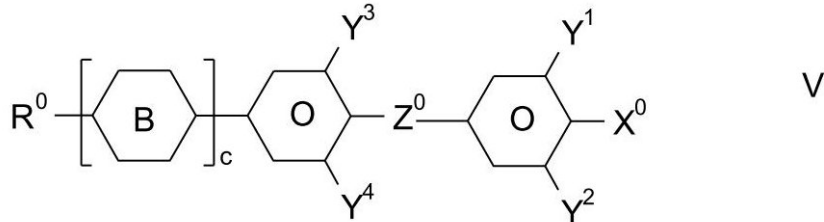
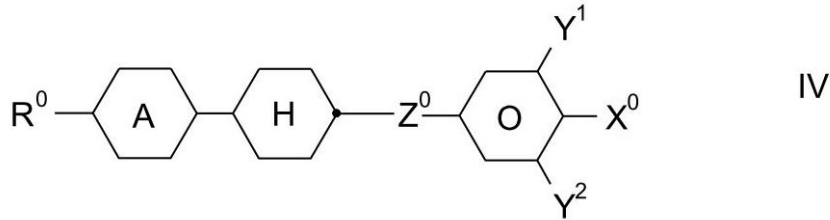
20

30

40

50

## 【化 4 7】



10

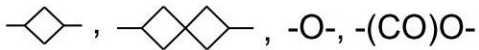
## 【 0 1 6 4】

式中、

$R^0$  は、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキルまたはアルコキシラジカルを示し、ここでさらに、これらのラジカル中の 1 つまたは 2 つ以上の  $CH_2$  基は、任意に、互いに独立して、

20

## 【化 4 8】



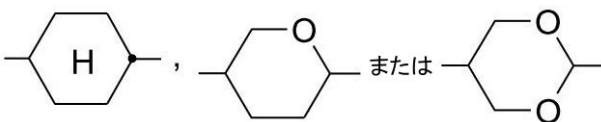
または  $-O(CO)-$  によって、O 原子が互いに直接結合しないように置換されており、かつここでさらに 1 個または 2 個以上の H 原子は、任意にハロゲンによって置き換えられていてもよく、

## 【 0 1 6 5】

環 A は、

30

## 【化 4 9】

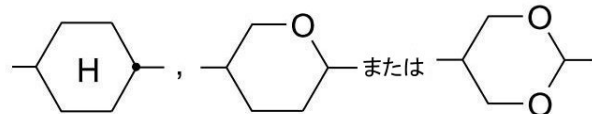


を示し、

環 B は、互いに独立して、1, 4 - フェニレン、これは任意に 1 個または 2 個の F または Cl によって置換されている、

40

## 【化 5 0】



を示し、

## 【 0 1 6 6】

$X^0$  は、F、Cl、CN、 $SF_5$ 、SCN、NCS、それぞれ 6 個までの C 原子を有するハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルケニル基、ハロゲン化アルコキシ基またはハロゲン化アルケニルオキシ基を示し、

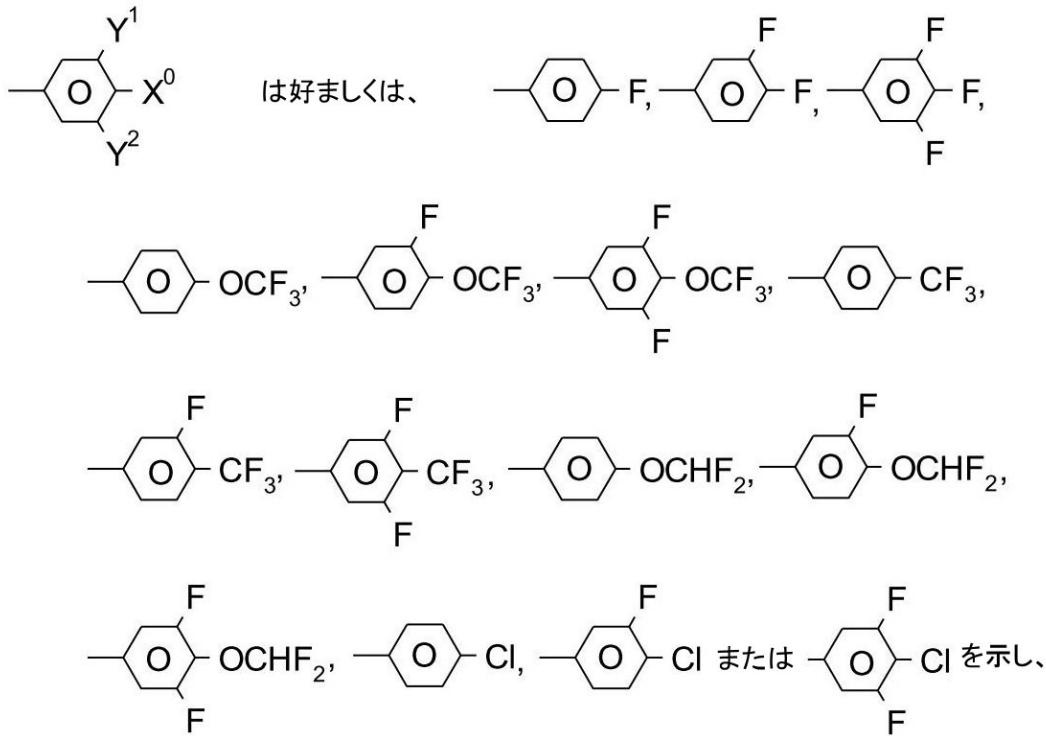
$Y^1 \sim 4$  は、それぞれ、互いに独立して H または F を示し、

50

Z<sup>0</sup> は、 $-CF_2O-$ 、 $-(CO)O-$  または単結合を示し、および  
c は、0、1 または 2、好ましくは 1 または 2 を示し、

【0167】

【化51】



10

20

R<sup>0</sup> は好ましくは、2 ~ 7 個の C 原子を有する直鎖状アルキルまたはアルケニルを示し、  
X<sup>0</sup> は、好ましくは F、OCF<sub>3</sub>、Cl または CF<sub>3</sub>、特に F を示す。

【0168】

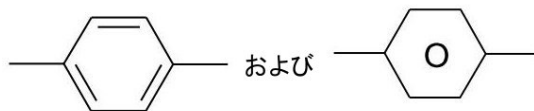
誘電的に負または正の本発明の LC 媒体のネマチック相は、好ましくは 10 以下から 60 以上までの、特に好ましくは 0 以下から 70 以上までの温度範囲内のネマチック相を有する。

30

【0169】

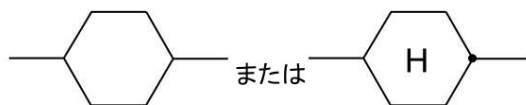
本出願の目的のために、置換ベンゼン環についての 2 つの式

【化52】



は、等価である。1, 4 - 置換シクロヘキサンは、

【化53】



40

によって表され、それは、好ましくは 1, 4 - トランス立体配置にある。

【0170】

本出願において、および以下の例において、液晶化合物の構造を頭字語によって示し、化学式への変換を以下の表 A および B に従って行う。すべてのラジカル C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> および C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> は、それぞれ n 個および m 個の C 原子を有する直鎖状アルキルラジカルである；n、m、z および k は整数であり、好ましくは 1、2、3、4、5、6、7、8

50

、 9、 10、 11 または 12 を示す。表 B 中のコーディングは自明である。表 A 中で、基本構造についての頭字語のみを示す。個々の場合において、基本構造についての頭字語に、ダッシュによって分離して、置換基  $R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $L^{1*}$  および  $L^{2*}$  についてのコードが続く：

【 0 1 7 1 】

【 表 1 - 1 】

$R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $L^{1*}$ 、 $L^{2*}$ 、 $R^{1*}$ $L^{3*}$ についての コード		$R^{2*}$	$L^{1*}$	$L^{2*}$
nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	H	H
nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
n	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	H
nN.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	H
nN.F.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	F
nF	$C_nH_{2n+1}$	F	H	H
nCl	$C_nH_{2n+1}$	Cl	H	H
nOF	$OC_nH_{2n+1}$	F	H	H
nF.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	H
nF.F.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	F
nOCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	H	H
nOCF <sub>3</sub> .F	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	F	H
n-Vm	$C_nH_{2n+1}$	-CH=CH- $C_mH_{2m+1}$	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}$ -CH=CH-	-CH=CH- $C_mH_{2m+1}$	H	H

10

20

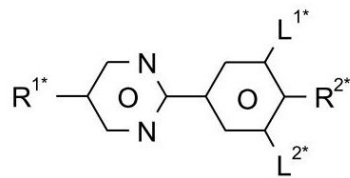
30

【 0 1 7 2 】

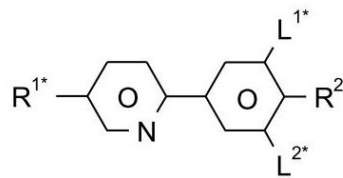
好ましい混合物構成成分は、表 A および B において見出される。

表 A

【 化 5 4 】



PYP



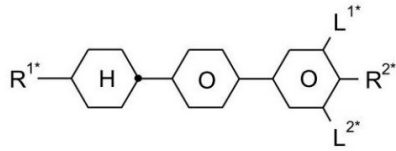
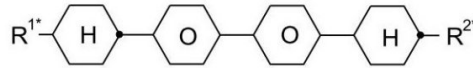
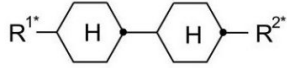
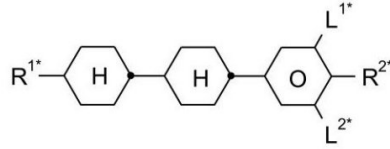
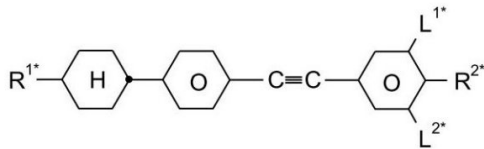
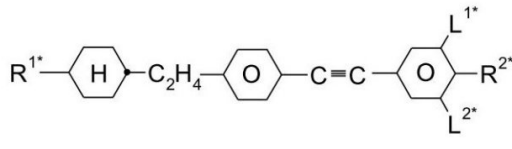
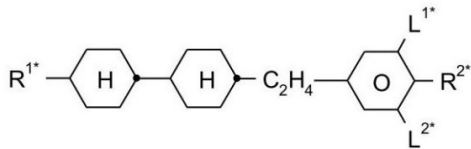
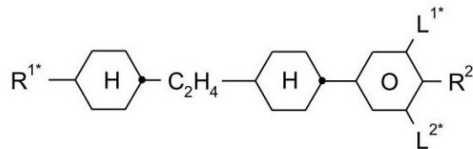
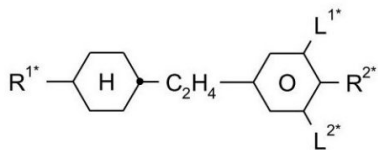
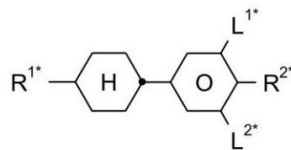
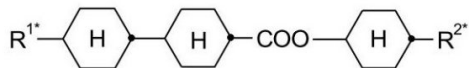
PYRP

40

【 0 1 7 3 】

50

【化 5 5】

**BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP****CEPTP****ECCP****CECP****EPCH****PCH****CH**

【 0 1 7 4】

10

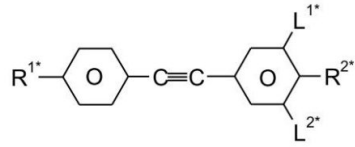
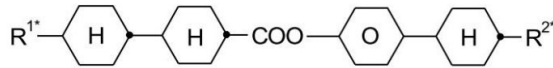
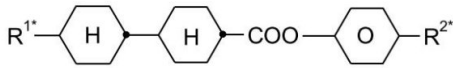
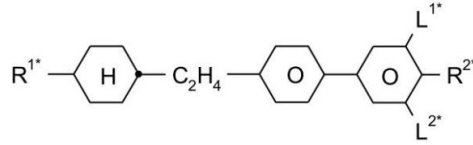
20

30

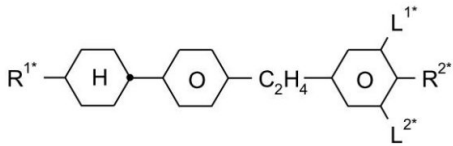
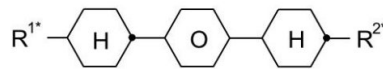
40

50

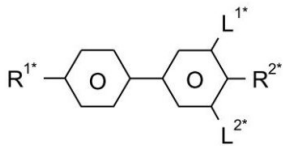
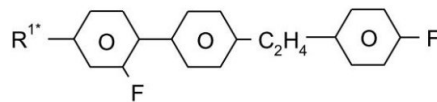
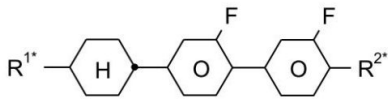
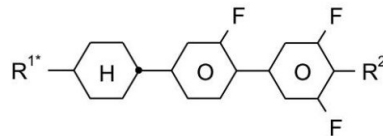
## 【化 5 6】

**PTP****CCPC****CP****BECH**

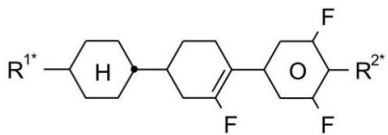
10

**EBCH****CPC**

20

**B****FET-nF****CGG****CGU**

30

**CFU**

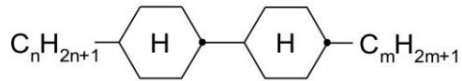
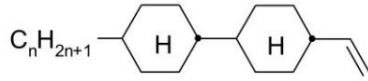
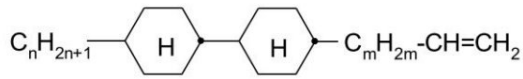
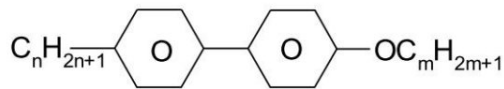
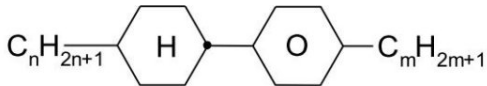
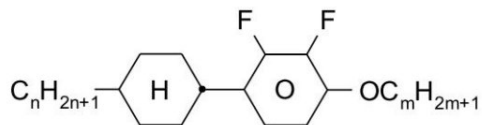
40

## 【 0 1 7 5 】

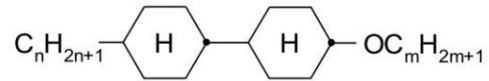
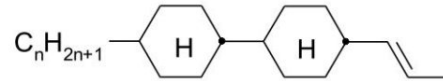
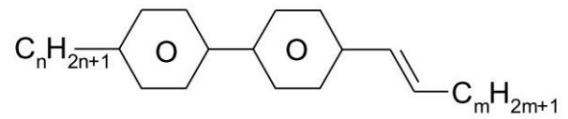
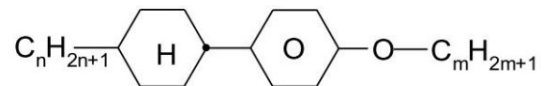
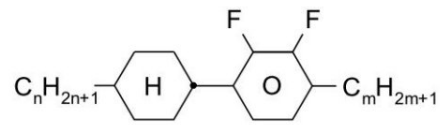
## 表 B

n、m、z は、互いに独立して、好ましくは 1、2、3、4、5 または 6 を示す。

【化 5 7】

**CCH-nm****CC-n-V****CC-n-mV****PP-n-Om****PCH-nm****CY-n-Om**

【 0 1 7 6 】

**CCH-nOm****CC-n-V1****PP-n-m****PP-n-Vm****PCH-nOm****CY-n-m**

10

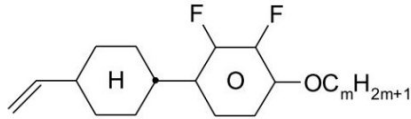
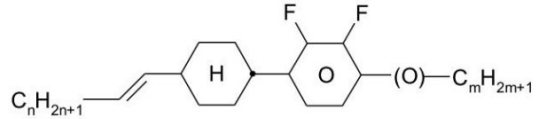
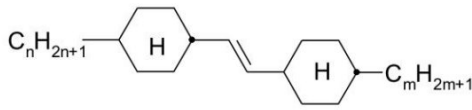
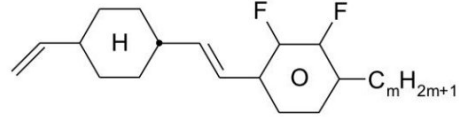
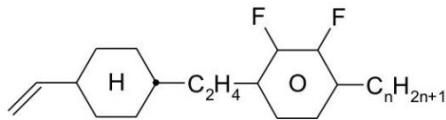
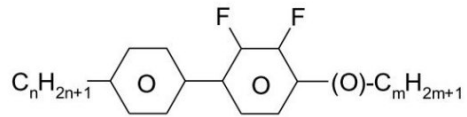
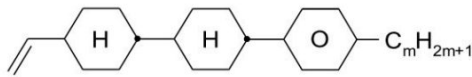
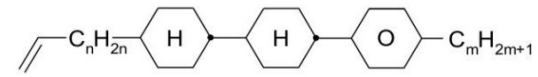
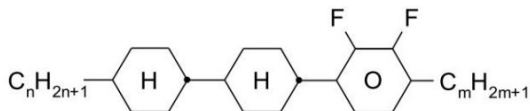
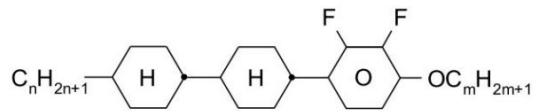
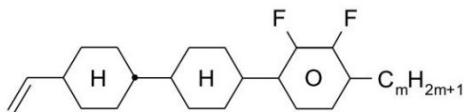
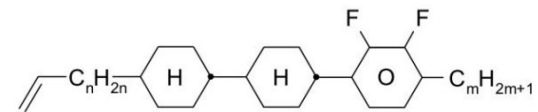
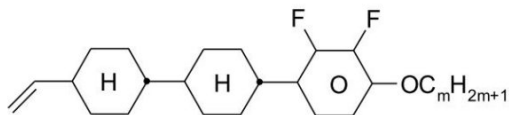
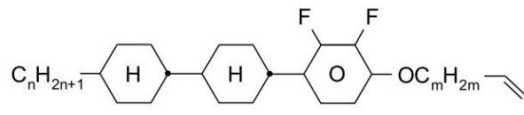
20

30

40

50

【化 5 8】

**CY-V-Om****CY-nV-(O)m****CVC-n-m****CVY-V-m****CEY-V-m****PY-n-(O)m****CCP-V-m****CCP-Vn-m****CCY-n-m****CCY-n-Om****CCY-V-m****CCY-Vn-m****CCY-V-Om****CCY-n-OmV**

【 0 1 7 7】

10

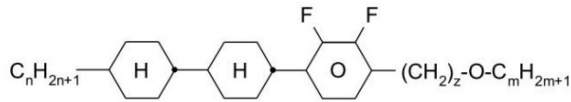
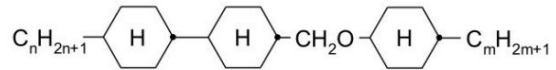
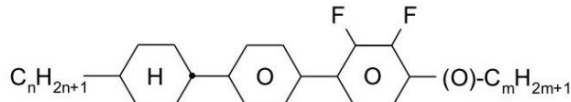
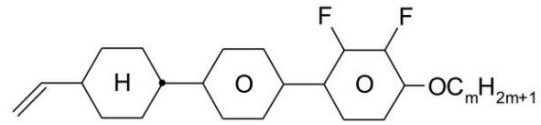
20

30

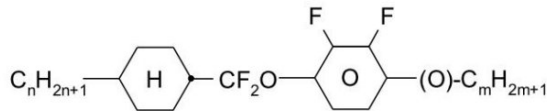
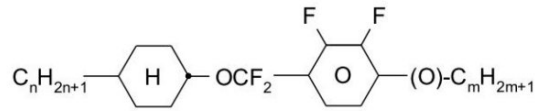
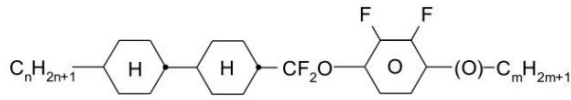
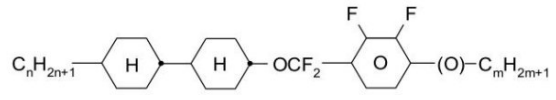
40

50

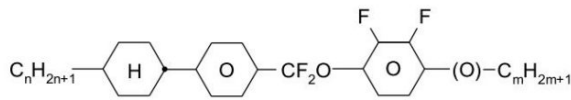
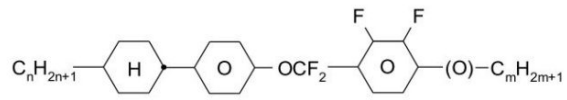
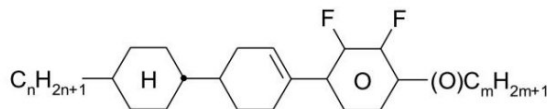
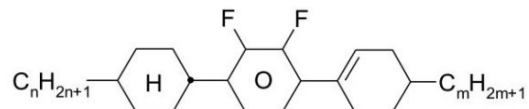
【化 5 9】

**CCY-n-zOm****CCOC-n-m****CPY-n-(O)m****CPY-V-Om**

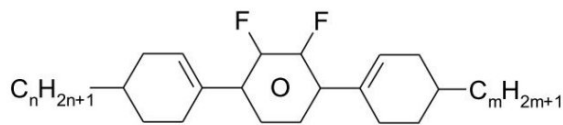
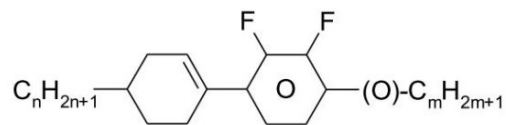
10

**CQY-n-(O)m****CQIY-n-(O)m****CCQY-n-(O)m****CCQIY-n-(O)m**

20

**CPQY-n-(O)m****CPQIY-n-Om****CLY-n-(O)m****CYLI-n-m**

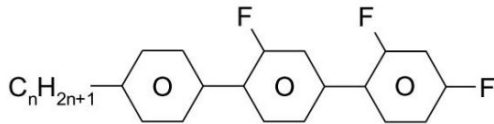
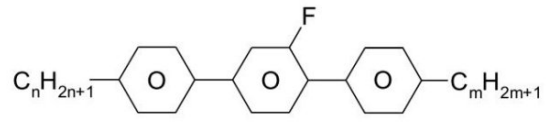
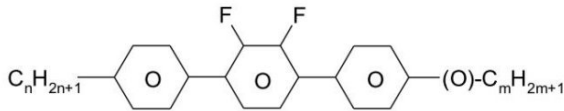
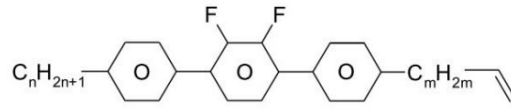
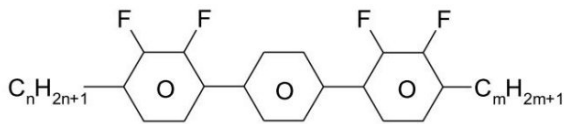
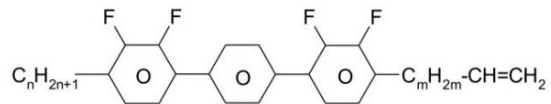
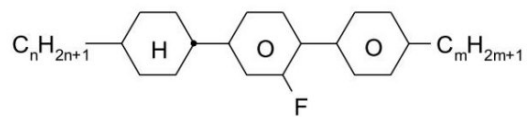
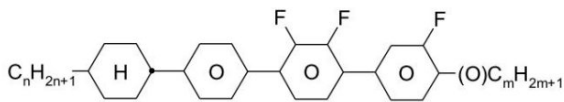
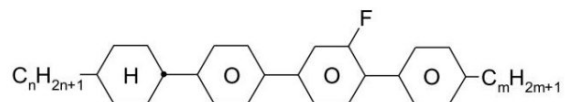
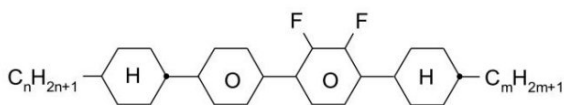
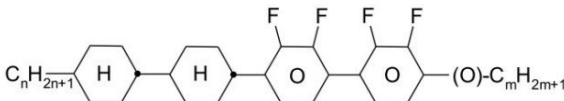
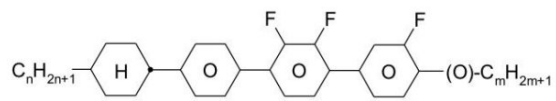
30

**LYLI-n-m****LY-n-(O)m**

40

【 0 1 7 8】

【化 6 0】

**PGIGI-n-F****PGP-n-m****PYP-n(O)m****PYP-n-mV****YPY-n-m****YPY-n-mV****BCH-nm****BCH-nmF****CPYP-n(O)m****CPGP-n-m****CPYC-n-m****CYYC-n-m****CCYY-n-m****CPYG-n(O)m**

【 0 1 7 9】

10

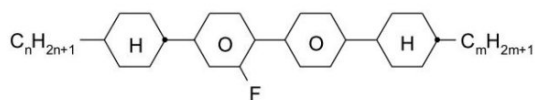
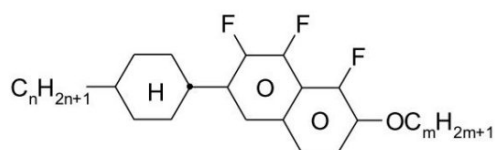
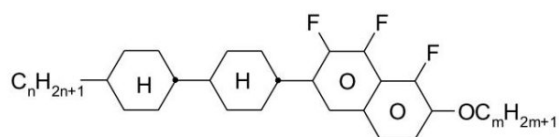
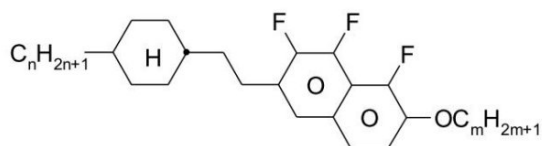
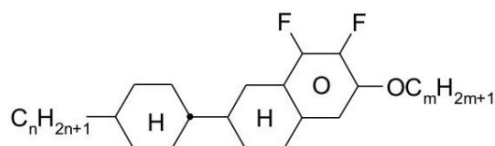
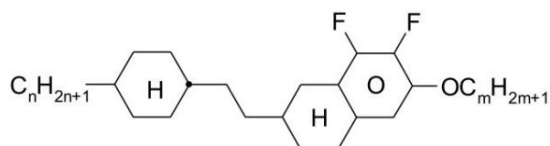
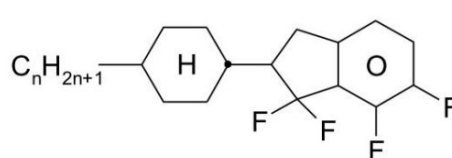
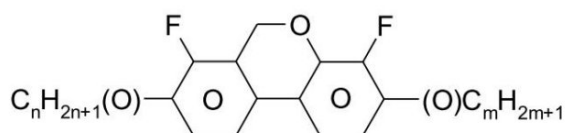
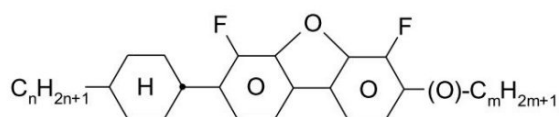
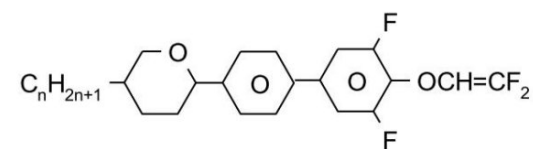
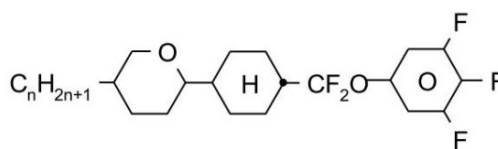
20

30

40

50

## 【化 6 1】

**CBC-nm****CBC-nmF****CNap-n-Om****CCNap-n-Om****CENap-n-Om****CTNap-n-Om****CETNap-n-Om****CK-n-F****DFDBC-n(O)-(O)m****C-DFDBF-n-(O)m****APU-n-OXF****ACQU-n-F**

## 【 0 1 8 0】

10

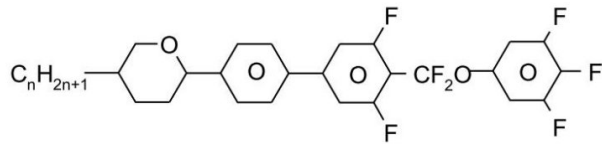
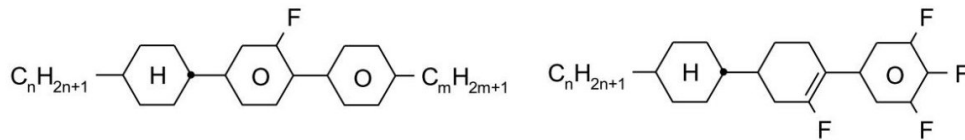
20

30

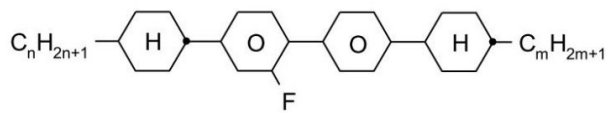
40

50

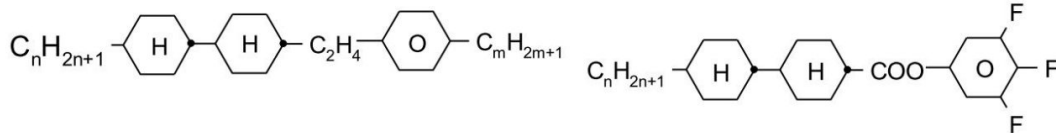
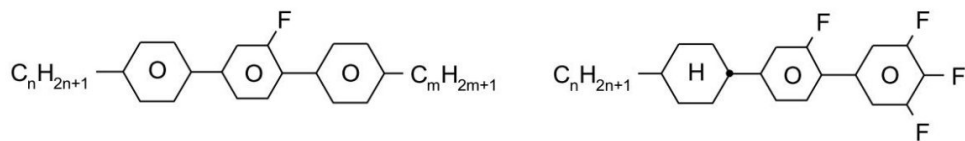
【化 6 2】

**APUQU-n-F****BCH-n.Fm****CFU-n-F**

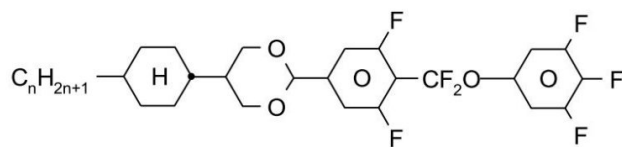
10

**CBC-nmF**

20

**ECCP-nm****CCZU-n-F****PGP-n-m****CGU-n-F**

30

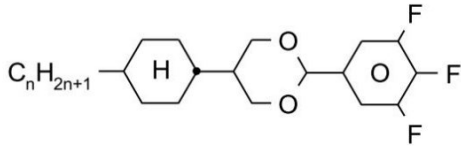
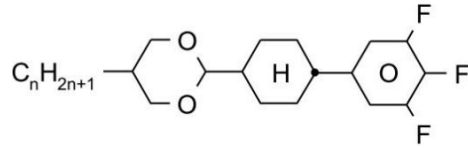
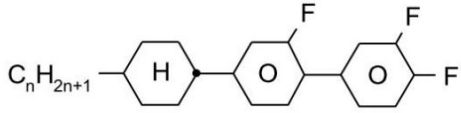
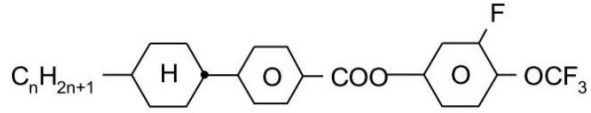
**CDUQU-n-F**

40

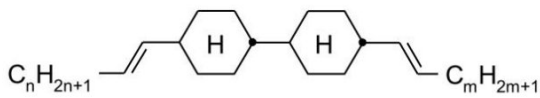
【 0 1 8 1】

50

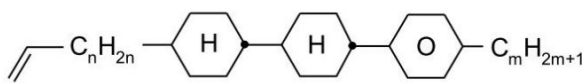
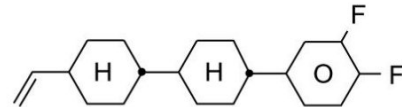
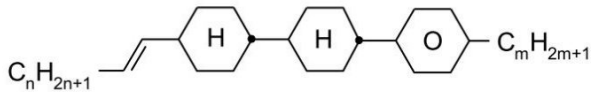
【化 6 3】

**CDU-n-F****DCU-n-F****CGG-n-F****CPZG-n-OT**

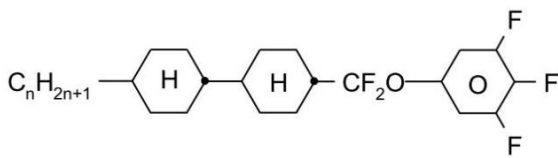
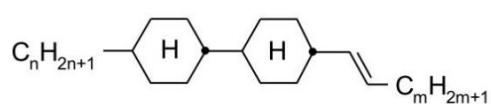
10

**CC-nV-Vm**

20

**CCP-Vn-m****CCG-V-F****CCP-nV-m**

30

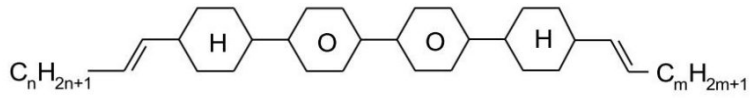
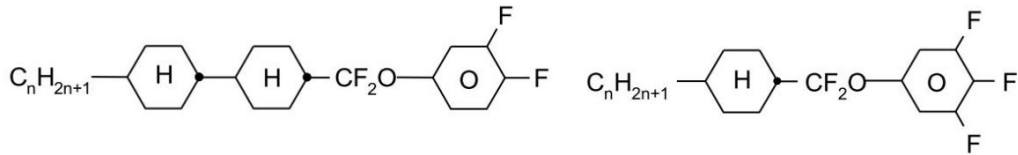
**CCQU-n-F****CC-n-Vm**

40

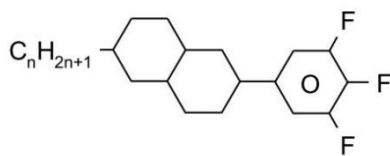
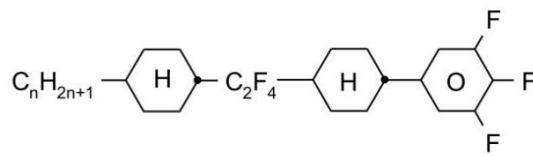
【 0 1 8 2】

50

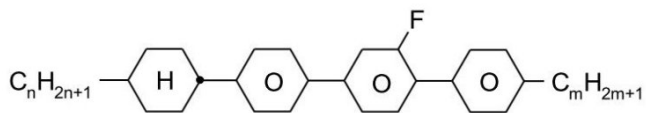
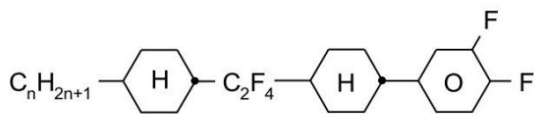
【化 6 4】

**CPPC-nV-Vm****CCQG-n-F****CQU-n-F**

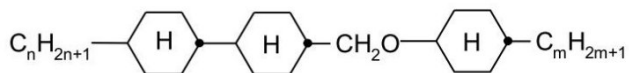
10

**Dec-U-n-F****CWCU-n-F**

20

**CPGP-n-m****CWCG-n-F**

30

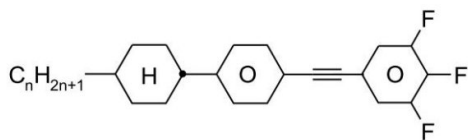
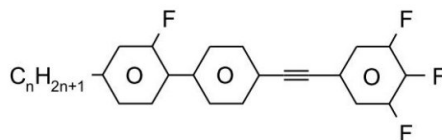
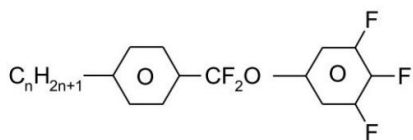
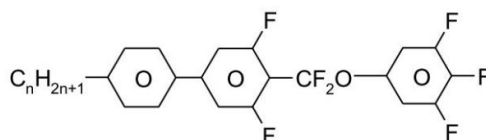
**CCOC-n-m**

40

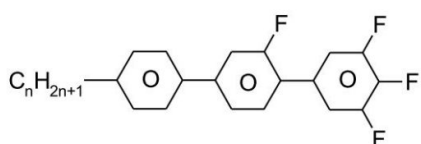
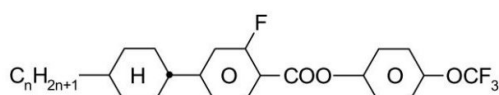
【 0 1 8 3】

50

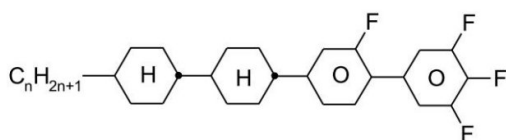
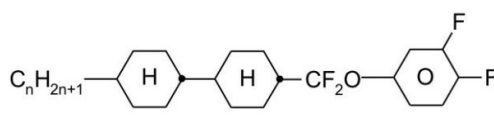
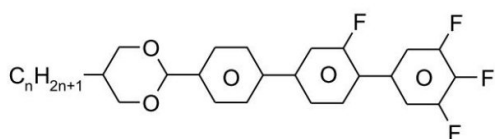
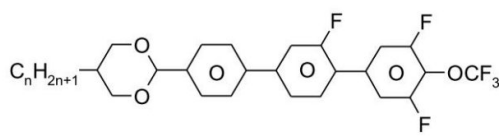
## 【化 6 5】

**CPTU-n-F****GPTU-n-F****PQU-n-F****PUQU-n-F**

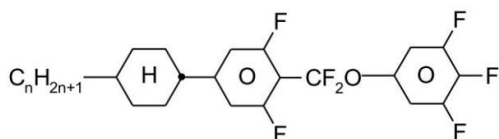
10

**PGU-n-F****CGZP-n-OT**

20

**CCGU-n-F****CCQG-n-F****DPGU-n-F****DPGU-n-OT**

30

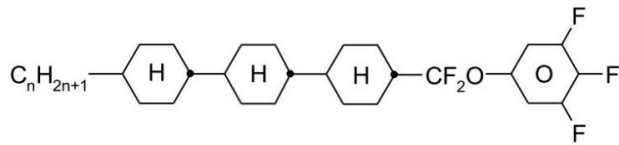
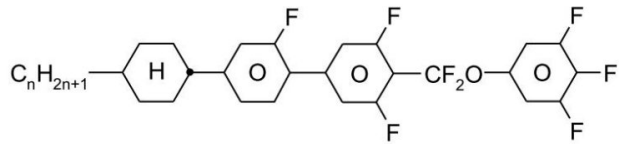
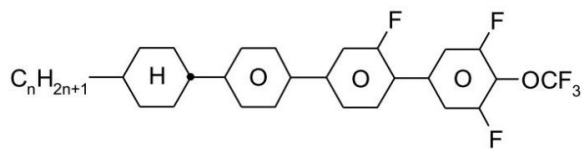
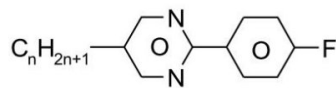
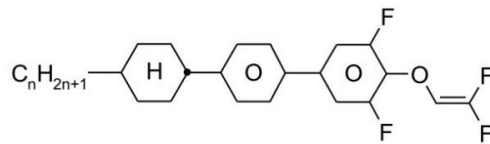
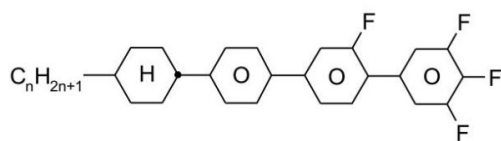
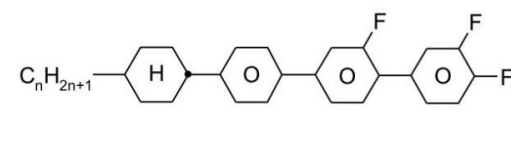
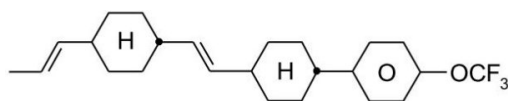
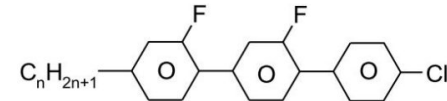
**CUQU-n-F**

40

## 【 0 1 8 4 】

50

【化 6 6】

**CCCQU-n-F****CGUQU-n-F****CPGU-n-OT****PYP-n-F****CPU-n-OXF****CPGU-n-F****CPGG-n-F****CVCP-1V-OT****GGP-n-Cl**

【 0 1 8 5】

10

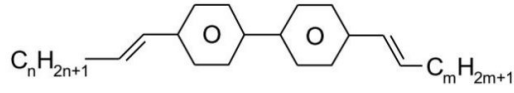
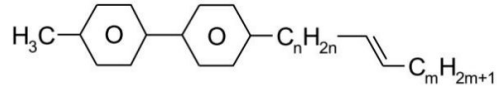
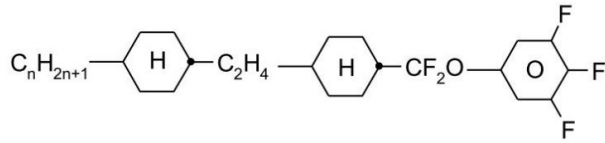
20

30

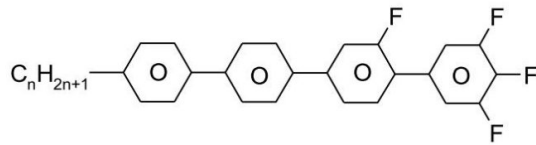
40

50

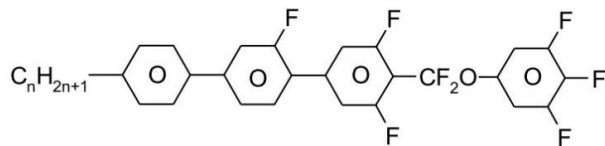
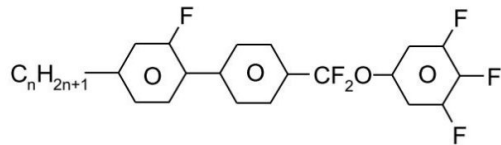
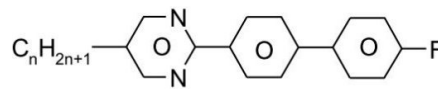
【化 6 7】

**PP-nV-Vm****PP-1-nVm****CWCQU-n-F**

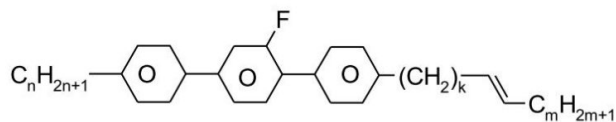
10

**PPGU-n-F**

20

**PGUQU-n-F****GPQU-n-F****MPP-n-F**

30

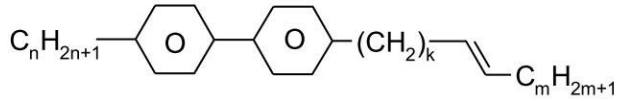
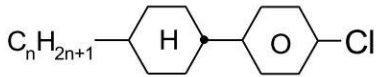
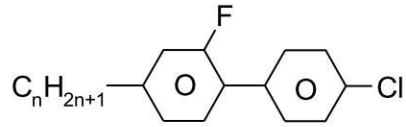
**PGP-n-kVm**

40

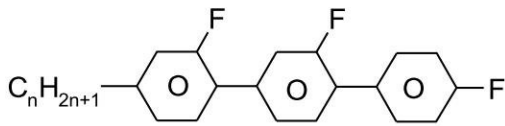
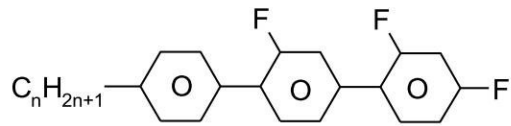
【 0 1 8 6 】

50

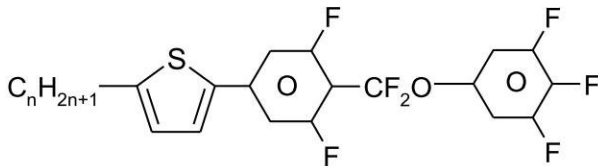
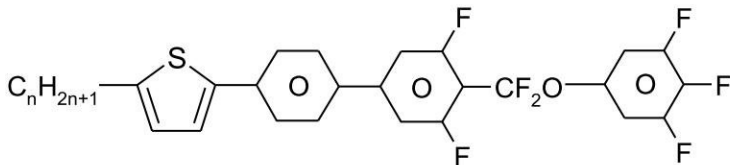
## 【化 6 8】

**PP-n-kVm****PCH-nCl****GP-n-Cl**

10

**GGP-n-F****PGIGI-n-F**

20

**SUQU-n-F****SPUQU-n-F**

30

## 【0187】

本発明の好ましい態様において、本発明の LC 媒体は、表 A および B からの化合物からなる群から選択された 1 種または 2 種以上の化合物を含む。

## 【0188】

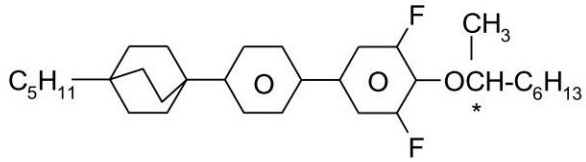
## 表 C

表 C は、本発明の LC 媒体に加えることができる可能なキラルなドーパントを示す。

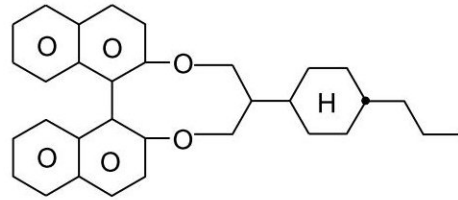
40



## 【化 7 0】

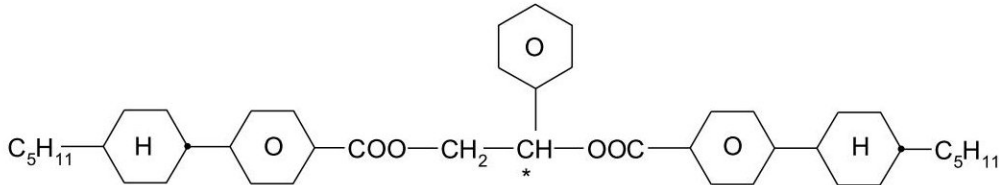


R/S-4011



R/S-5011

10



R/S-1011

## 【 0 1 9 0】

LC 媒体は、任意に 0 ~ 10 重量%、特に 0 . 0 1 ~ 5 重量%、特に好ましくは 0 . 1 ~ 3 重量%の、好ましくは表 C からの化合物からなる群から選択されたドーパントを含む。

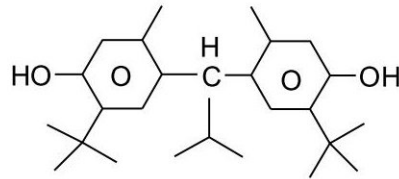
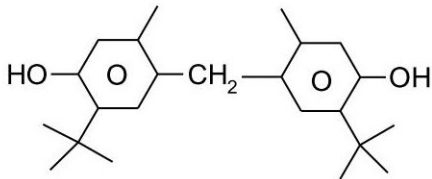
## 【 0 1 9 1】

## 表 D

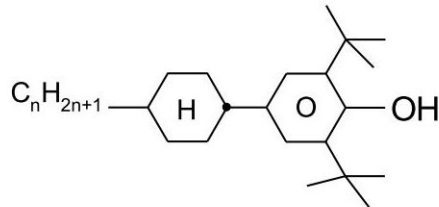
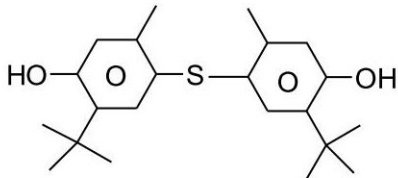
表 D は、本発明の LC 媒体に加えることができる可能な安定剤を示す。

(n はここで、1 ~ 12 の整数、好ましくは 1、2、3、4、5、6、7 または 8 を示す；末端のメチル基は、示さない)。

## 【化 7 1】



30

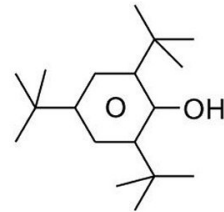
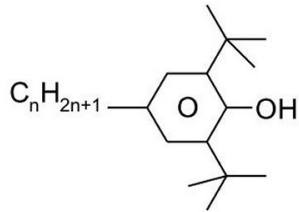
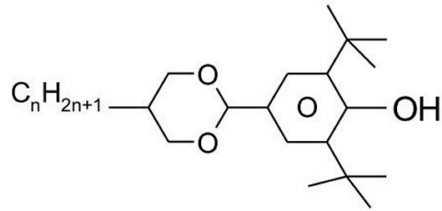
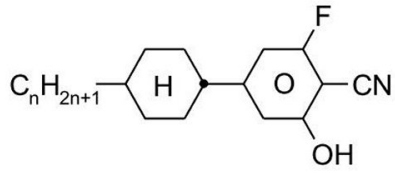


40

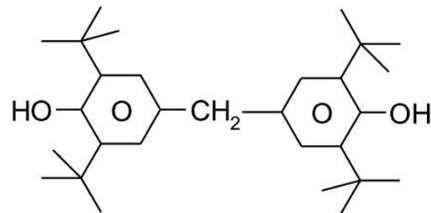
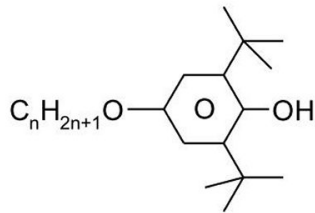
## 【 0 1 9 2】

50

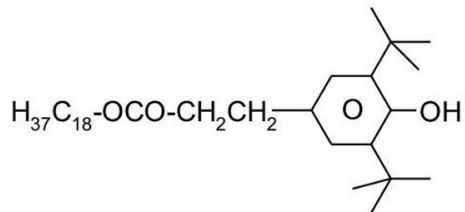
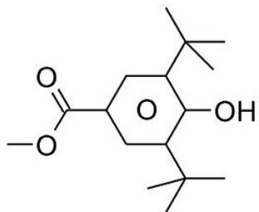
【化 7 2】



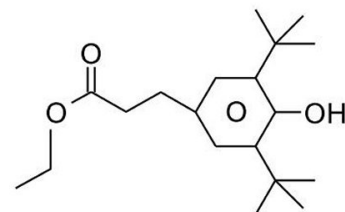
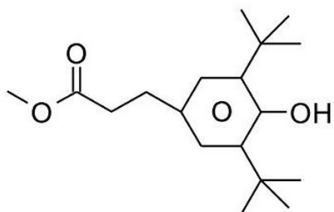
10



20



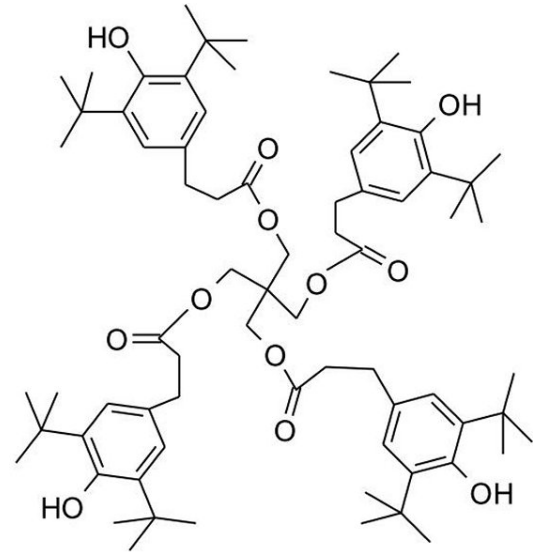
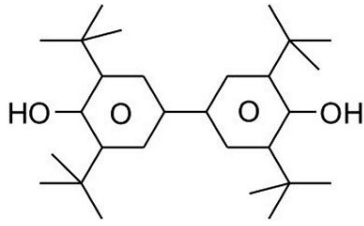
30



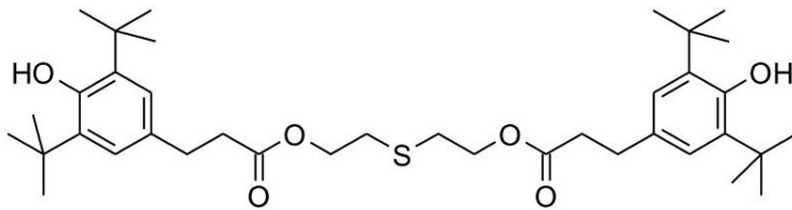
40

【 0 1 9 3】

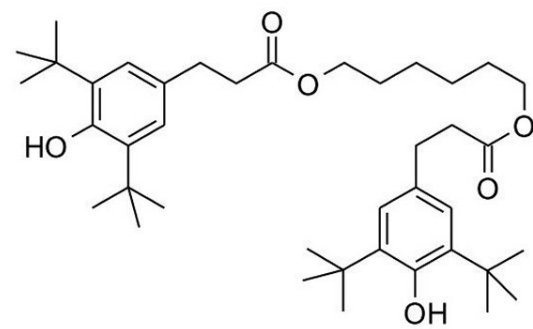
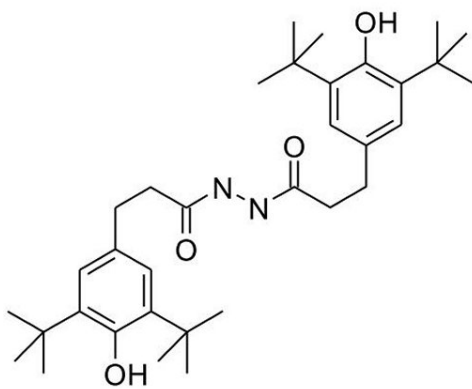
【化 7 3】



10



20



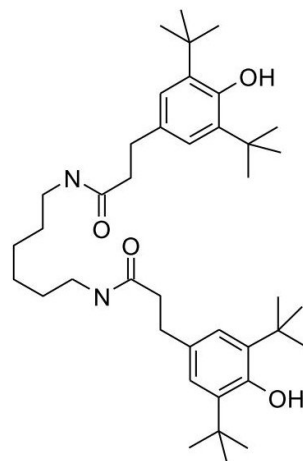
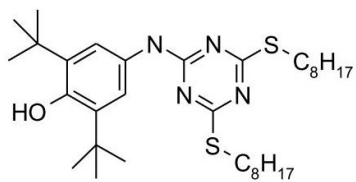
30

【 0 1 9 4】

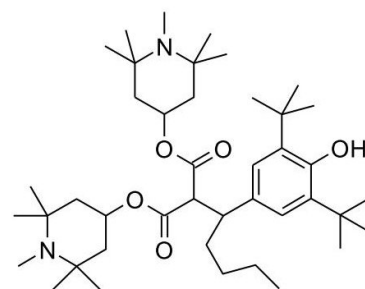
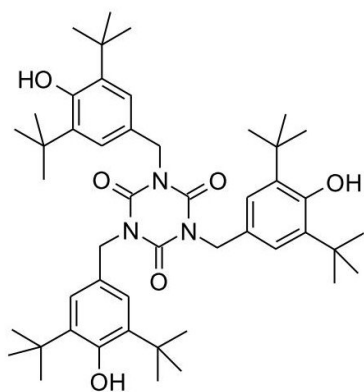
40

50

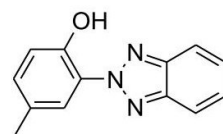
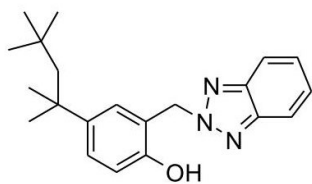
## 【化 7 4】



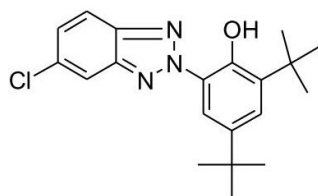
10



20



30

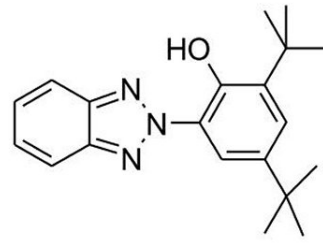
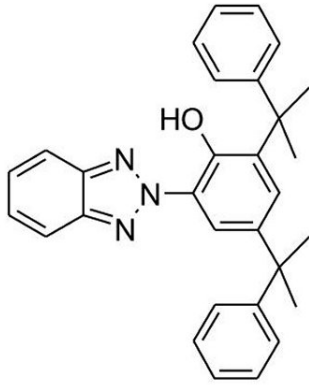


40

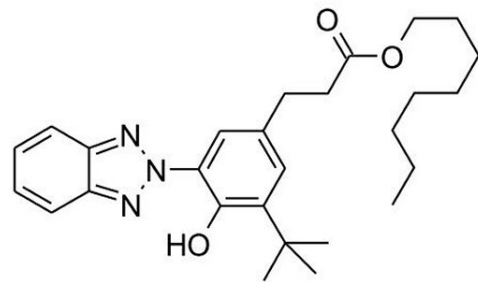
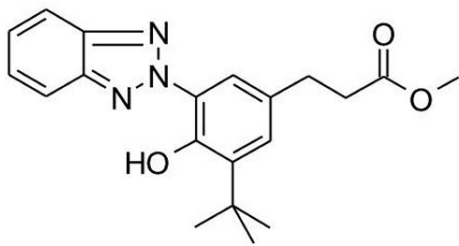
## 【 0 1 9 5】

50

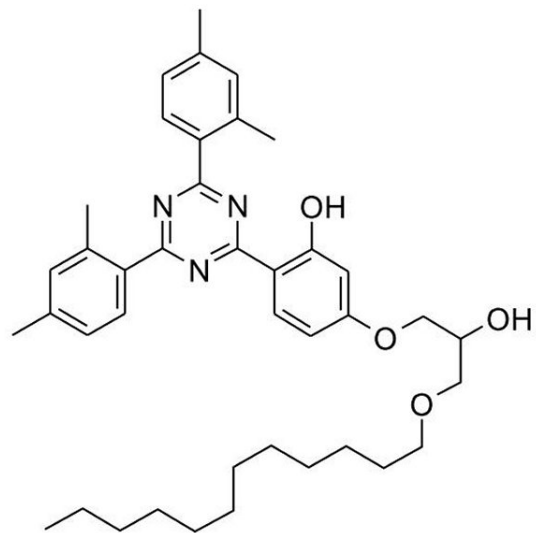
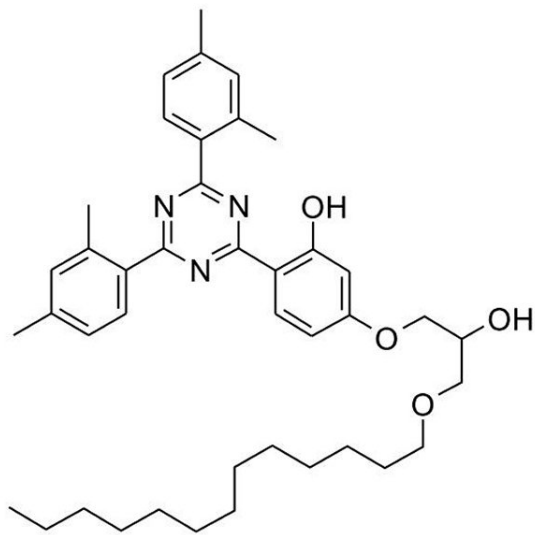
【化 7 5】



10



20



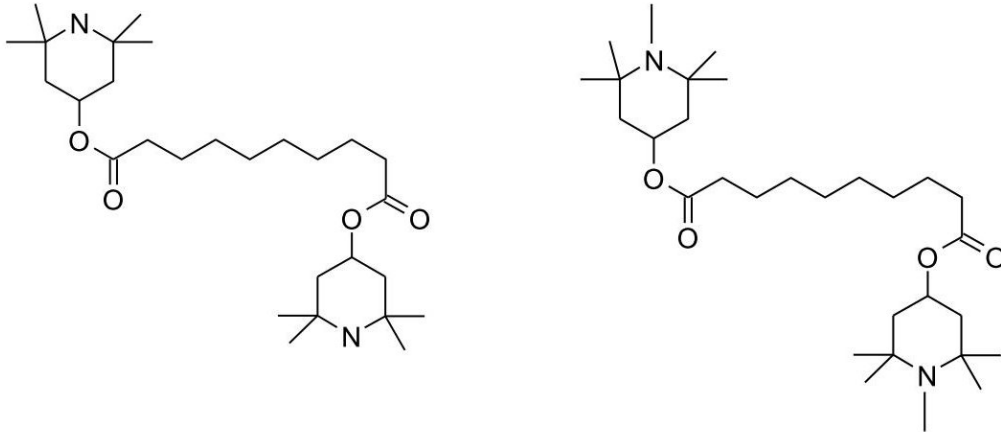
30

40

【 0 1 9 6 】

50

## 【化76】



10

## 【0197】

LC媒体は、好ましくは、0～10重量%、特に1ppm～5重量%、特に好ましくは1ppm～1重量%の安定剤を含む。LC媒体は、好ましくは表Dからの化合物からなる群から選択された1種または2種以上の安定剤を含む。

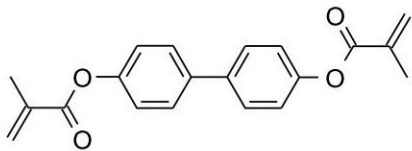
## 【0198】

## 表E

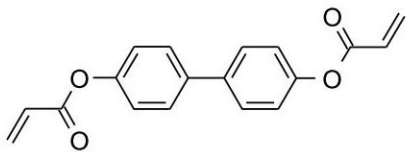
表Eは、本発明のLC媒体において、好ましくは重合性化合物として使用することができる例示的な化合物を示す。

20

## 【化77】

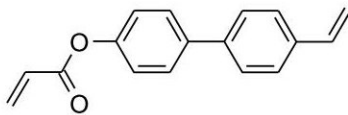


RM-1



RM-2

30



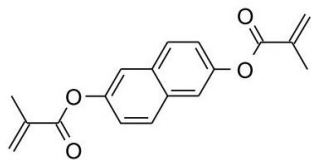
RM-3

## 【0199】

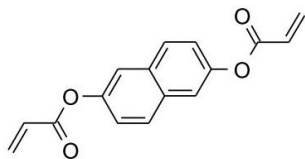
40

50

## 【化 7 8】

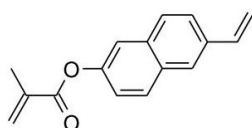


RM-4

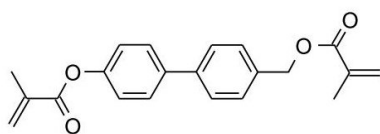


RM-5

10

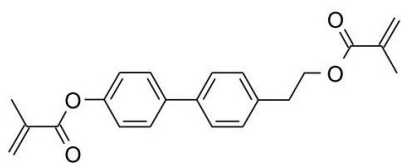


RM-6

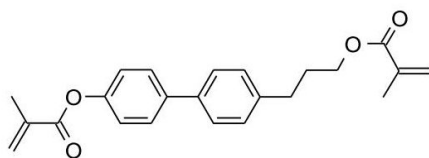


RM-7

20

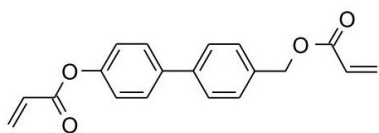


RM-8

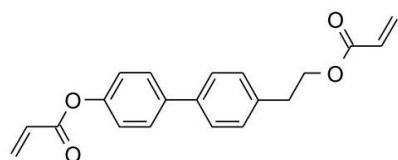


RM-9

30



RM-10

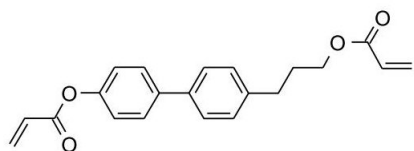


RM-11

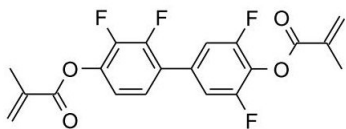
40

## 【 0 2 0 0 】

## 【化 7 9】

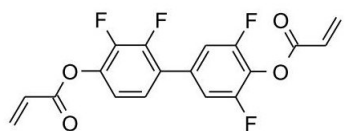


RM-12

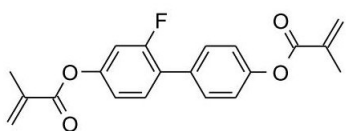


RM-13

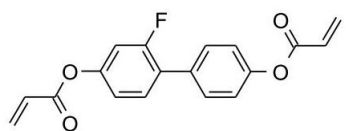
10



RM-14

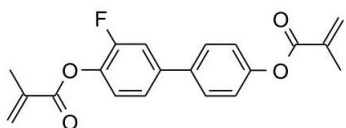


RM-15

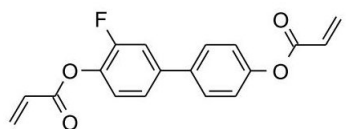


RM-16

20

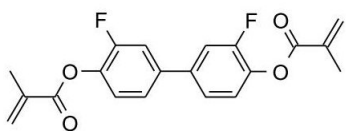


RM-17

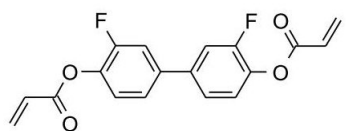


RM-18

30



RM-19

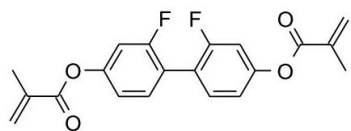


RM-20

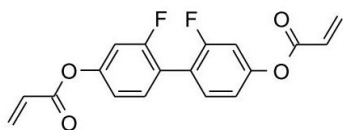
40

## 【 0 2 0 1 】

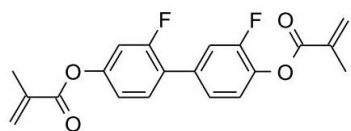
## 【化 8 0】



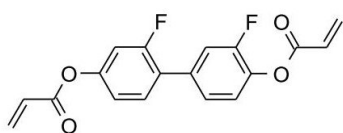
RM-21



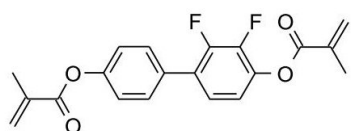
RM-22



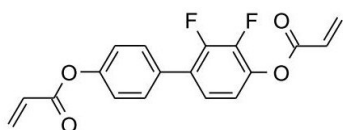
RM-23



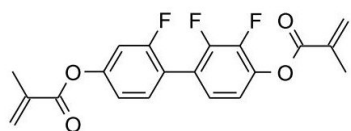
RM-24



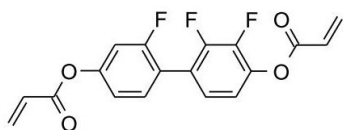
RM-25



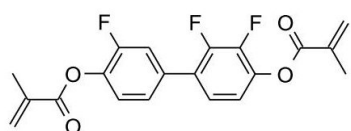
RM-26



RM-27



RM-28



RM-29

## 【 0 2 0 2】

10

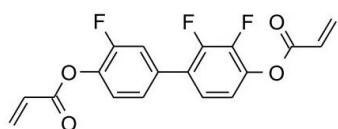
20

30

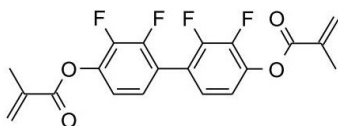
40

50

## 【化 8 1】

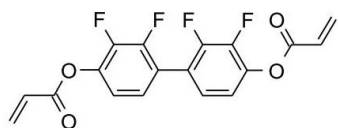


RM-30

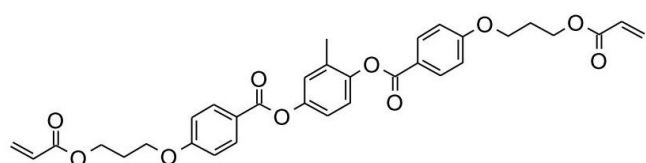


RM-31

10

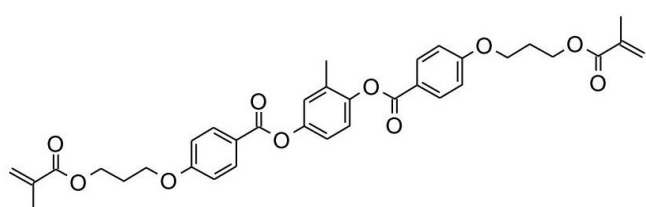


RM-32

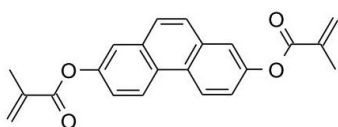


RM-33

20

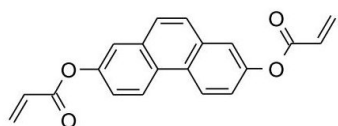


RM-34

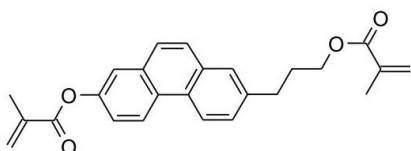


RM-35

30



RM-36



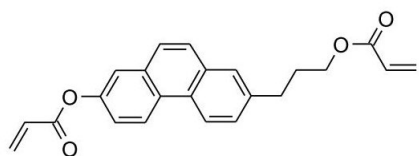
RM-37

40

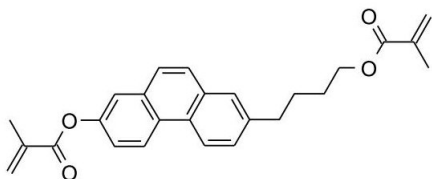
## 【 0 2 0 3】

50

## 【化 8 2】

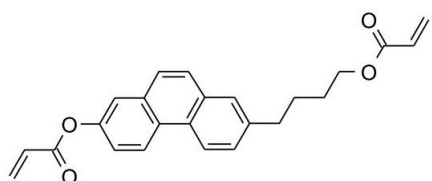


RM-38

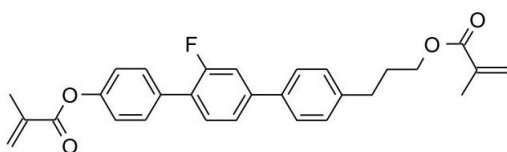


RM-39

10

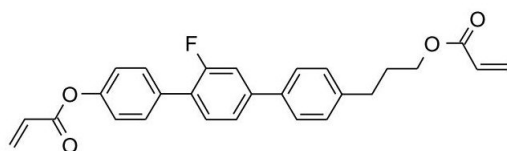


RM-40

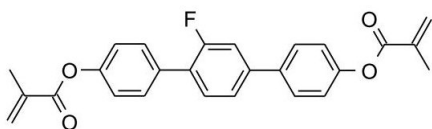


RM-41

20

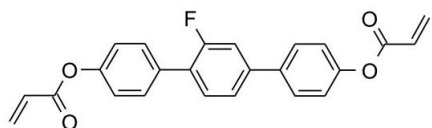


RM-42

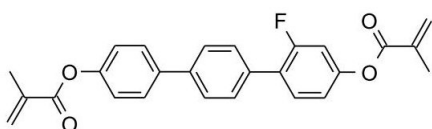


RM-43

30



RM-44

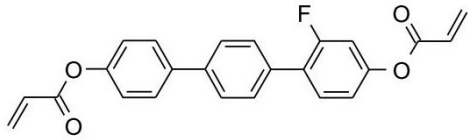


RM-45

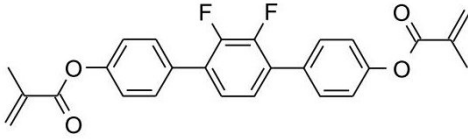
40

## 【 0 2 0 4 】

## 【化 8 3】

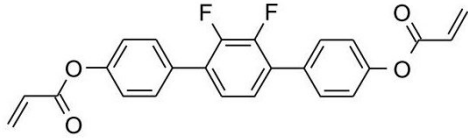


RM-46

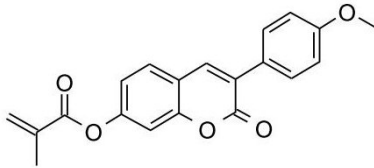


RM-47

10

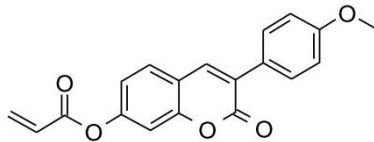


RM-48

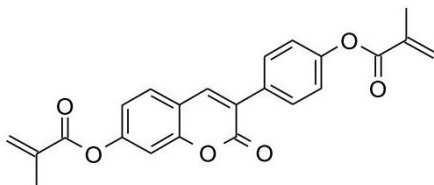


RM-49

20

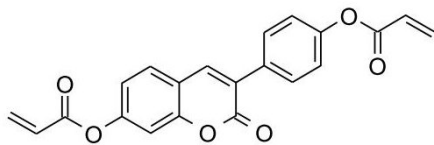


RM-50

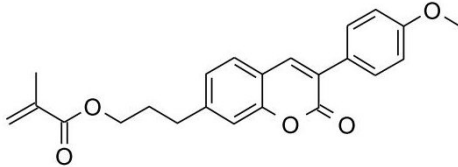


RM-51

30



RM-52

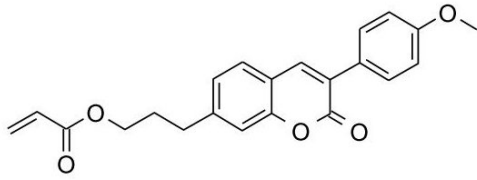


RM-53

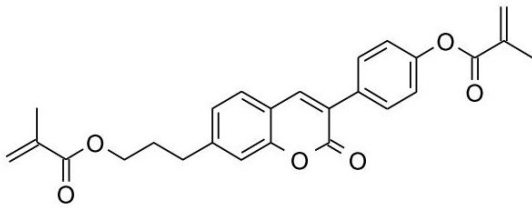
40

## 【 0 2 0 5 】

【化 8 4】

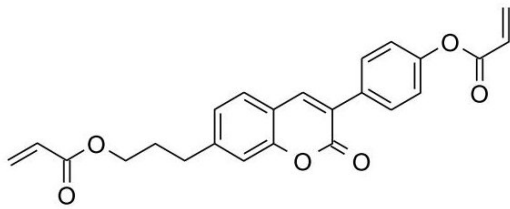


RM-54

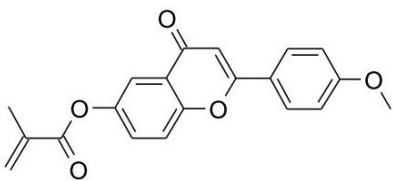


RM-55

10

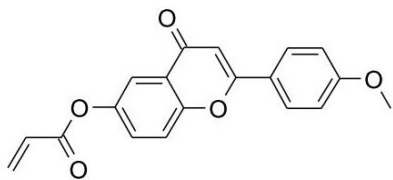


RM-56

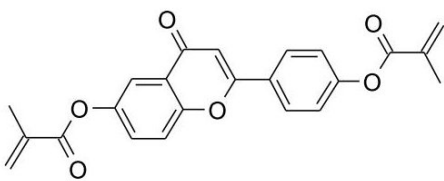


RM-57

20

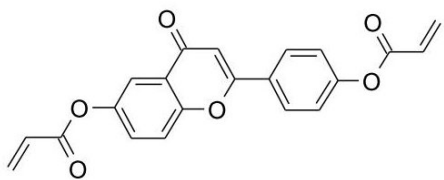


RM-58



RM-59

30

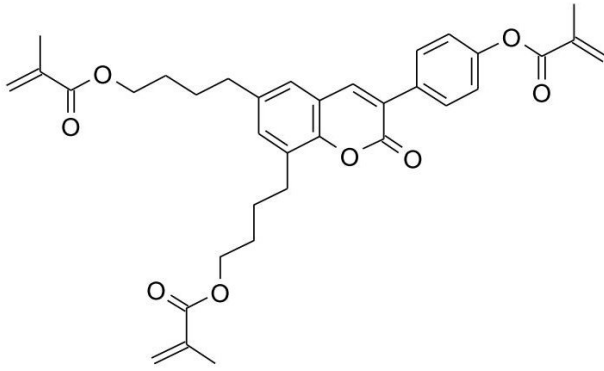


RM-60

40

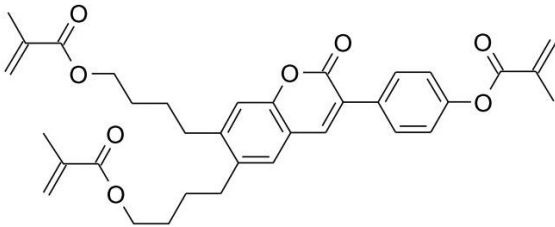
【 0 2 0 6 】

【化 8 5】

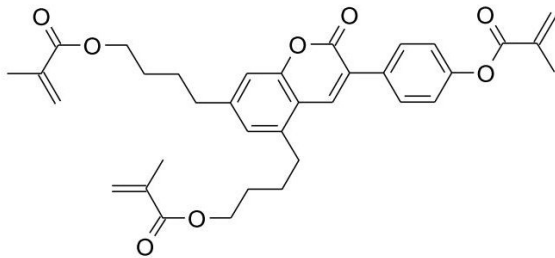


RM-61

10

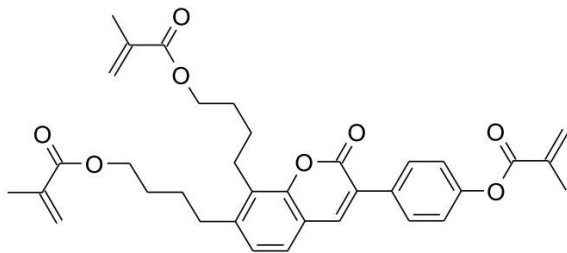


RM-62



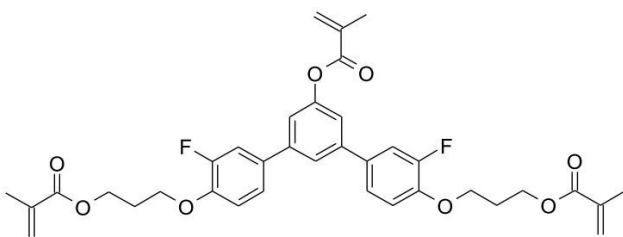
RM-63

20



RM-64

30

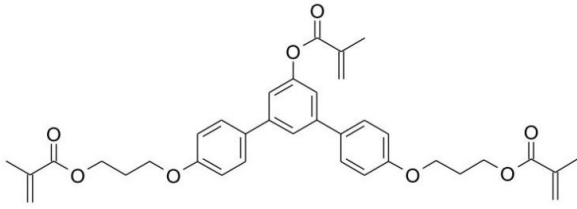


RM-65

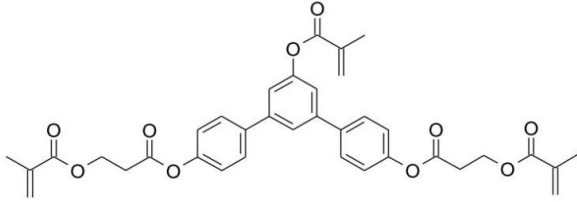
40

【 0 2 0 7 】

## 【化 8 6】

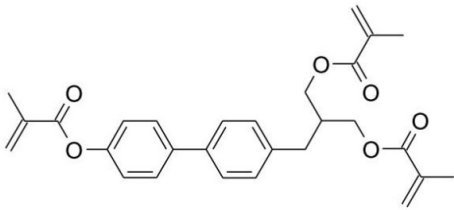


RM-66

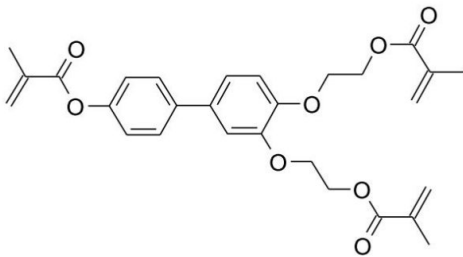


RM-67

10

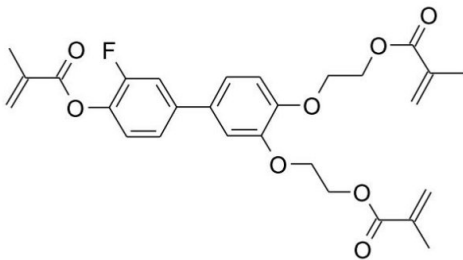


RM-68



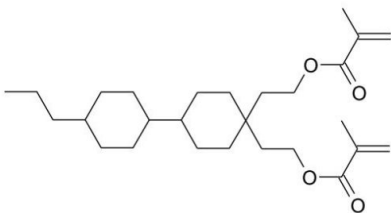
RM-69

20



RM-70

30



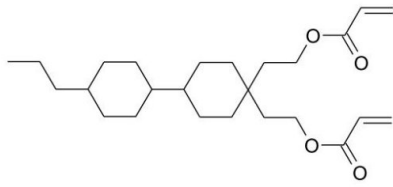
RM-71

40

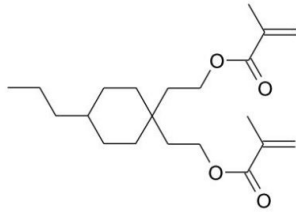
## 【 0 2 0 8】

50

【化 8 7】

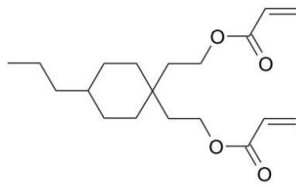


RM-72

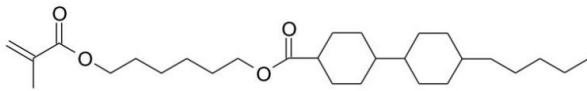


RM-73

10

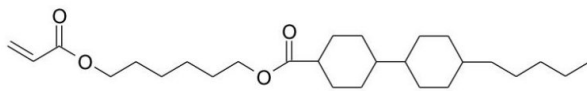


RM-74

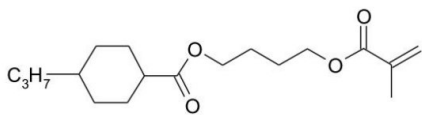


RM-75

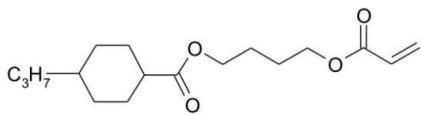
20



RM-76

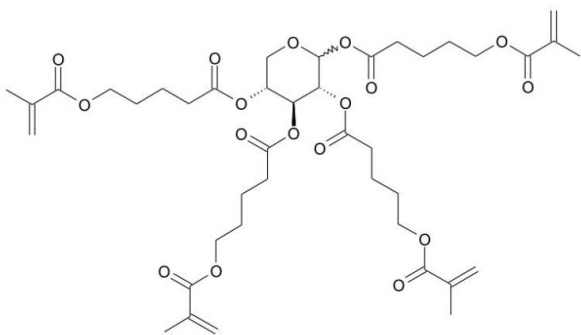


RM-77



RM-78

30

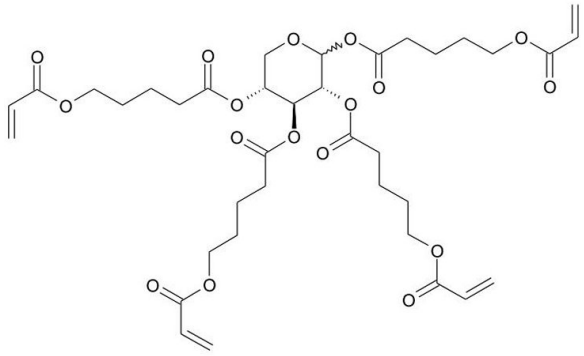


RM-79

40

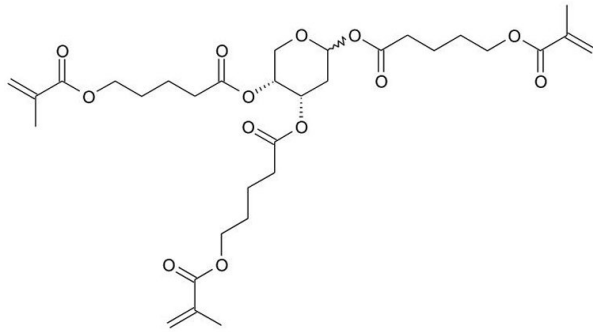
【 0 2 0 9 】

## 【化 8 8】



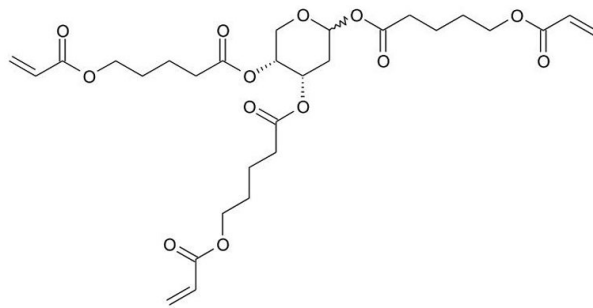
RM-80

10

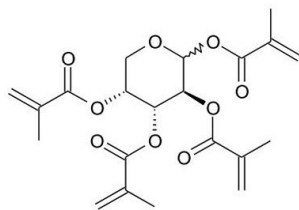


RM-81

20

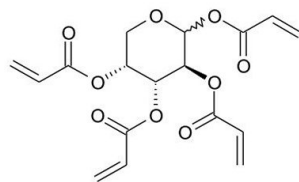


RM-82



RM-83

30



RM-84

40

## 【 0 2 1 0】

本発明の好ましい態様において、メソゲン性媒体は、表 E からの化合物の群から選択された 1 種または 2 種以上の化合物を含む。

## 【 0 2 1 1】

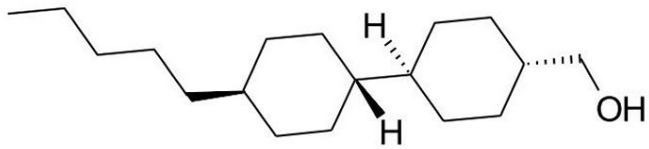
## 表 F

表 F は、本発明の LC 媒体において、好ましくは非重合性自己配向添加剤として使用することができる例示的な化合物を示す。

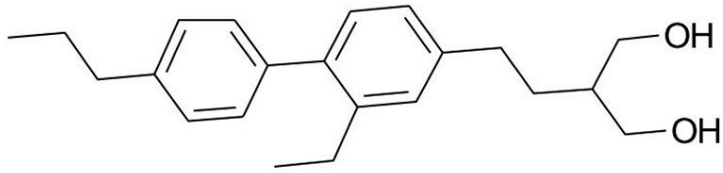
## 【 0 2 1 2】

50

【化 8 9】

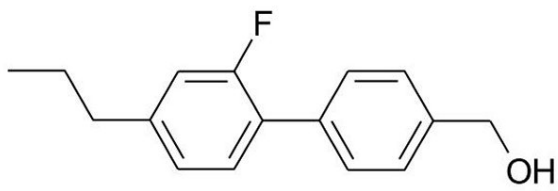


A-1

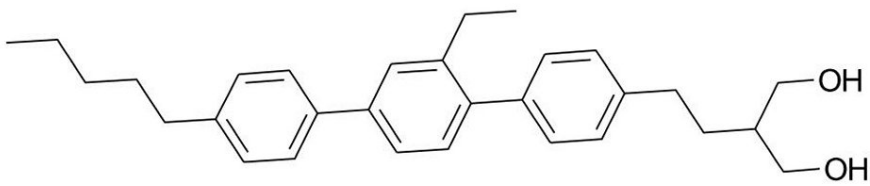


A-2

10

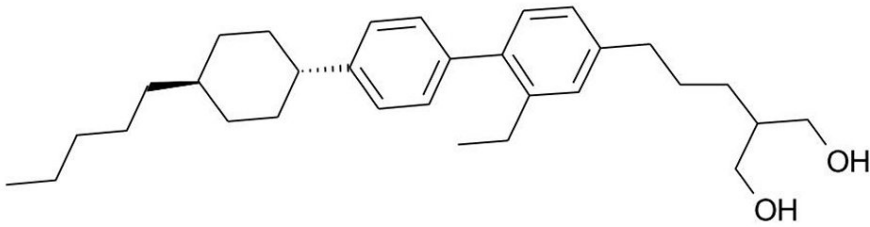


A-3



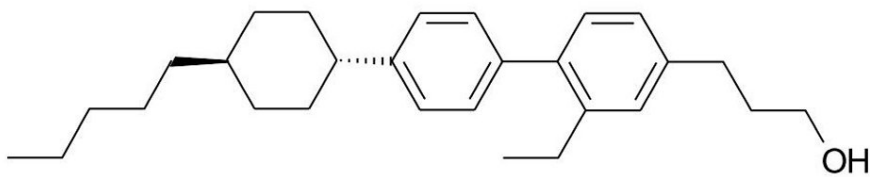
A-4

20



A-5

30



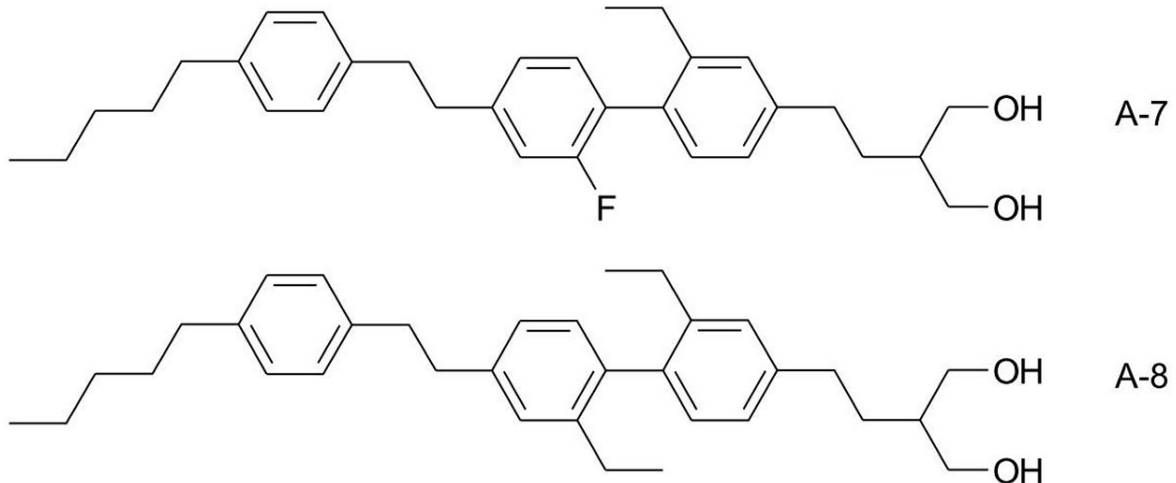
A-6

【 0 2 1 3】

40

50

## 【化 9 0】



10

## 【0 2 1 4】

本出願において、「化合物（単数または複数）」としても記載した用語「化合物」は、他に明確に示さない限り1種の、およびまた複数種の化合物の両方を示す。逆に、用語「化合物」は、一般的にまた、これが定義によって可能であり、他に示していない場合には複数種の化合物を包含する。同一のことが、用語LC媒体（単数）およびLC媒体（複数）に該当する。用語「構成成分」は、それぞれの場合において1種または2種以上の物質、化合物および/または粒子を包含する。

20

## 【0 2 1 5】

さらに、以下の略語および記号を使用する：

$n_e$	2 0	および 5 8 9 nmでの異常光屈折率、	
$n_o$	2 0	および 5 8 9 nmでの常光屈折率、	
$n$	2 0	および 5 8 9 nmでの光学異方性、	
	2 0	および 1 k H zでのダイレクターに垂直な誘電体誘電率、	
	2 0	および 1 k H zでのダイレクターに平行な誘電体誘電率、	30
	2 0	および 1 k H zでの誘電異方性、	
$c l . p . , T ( N , I )$		透明点 [ ]、	
1	2 0	での回転粘度 [ m P a · s ]、	
$K_1$	2 0	での弾性定数、「スプレー」変形 [ p N ]、	
$K_2$	2 0	での弾性定数、「ねじれ」変形 [ p N ]、	
$K_3$	2 0	での弾性定数、「ベント」変形 [ p N ]、	
$V_0$	2 0	での容量性しきい値 (Freedericksしきい値) [ V ]。	

## 【0 2 1 6】

他に明確に注記しない限り、本出願におけるすべての濃度を、重量パーセントで値を付け、すべての固体または液晶構成成分を含み、溶媒を含まない、全体としての対応する混合物に関する。

40

## 【0 2 1 7】

すべての物性を、"Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals"、ステータス1997年11月、Merck KGaA、ドイツ国に従って決定し、および決定してきており、20 の温度に対して適用し、それぞれの場合において他に明確に示されない限り、 $n$ を589 nmで、 を1 k H zで決定する。

## 【0 2 1 8】

重合性化合物を、ディスプレイまたは試験セル中で、所定の強度のUVA光（通常365 nm）での照射によってあらかじめ特定した時間にわたって重合させ、電圧を、任意にディスプレイに同時に印加する（通常10～30 Vの交流、1 k H z）。例において、他に

50

示されない限り、 $100\text{ mW/cm}^2$ の水銀蒸気ランプを使用し、強度を、 $320\text{ nm}$ （任意に $340\text{ nm}$ ）のバンドパスフィルターを取り付けた標準的なUVメーター（Ushio UNIメーター）を使用して測定する。

【0219】

以下の例は、本発明を、いかなる様式においてもそれを限定することを意図せずに説明する。しかしながら、物性によって、いかなる特性を達成することができるか、およびいかなる範囲においてそれらを修正することができるかが、当業者に明らかになる。特に、好ましく達成することができる様々な特性の組み合わせは、このように当業者のために十分に定義される。

本明細書による本発明の態様および変法のさらなる組み合わせはまた、特許請求の範囲から生じる。

10

【0220】

例

使用した化合物は、商業的に入手できない場合には、標準的な実験室手順によって合成する。LC媒体は、Merck KGaA、ドイツ国が起源である。

【0221】

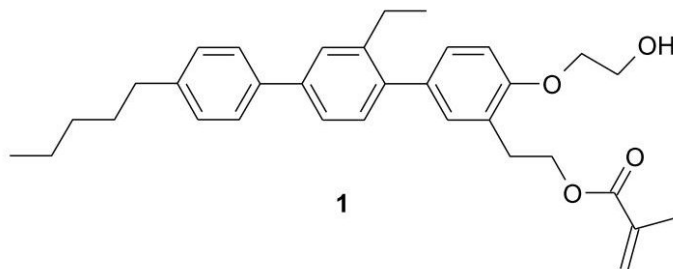
A) 合成例

例1

2-メチルアクリル酸 2-[2'-エチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-4''-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-3-イル]エチルエステル 1の合成

20

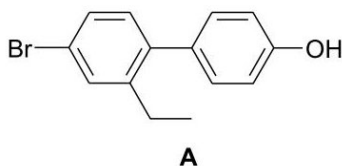
【化91】



1) 4'-ブromo-2'-エチルビフェニル-4-オール Aの合成

30

【化92】



223 mlの水を、110.3 g (1.04 mol)の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ に加え、154 g (0.49 mol)の4-ブromo-2-エチル-1-ヨードベンゼン、75.1 g (0.54 mol)の4-ヒドロキシフェニルボロン酸および850 mlの1,4-ジオキサンを加え、混合物を脱気する。14.5 g (19.8 mmol)のビス(1,1-ジフェニルホスフィノフェロセン)パラジウム(II)クロリドを加え、混合物を80 で18時間攪拌する。反応が完了した際に(ヘプタン/酢酸エチル 1:1での薄層クロマトグラフィーによってチェックして)、反応混合物を室温に冷却し、水およびメチルtert-ブチルエーテルで希釈し、2N HClを使用してpH 1~2に酸性化する。相を分離し、水相をメチルtert-ブチルエーテルで抽出し、合わせた有機相を $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。得られた粗生成物を、ヘプタン/酢酸エチル(8:2)でのシリカゲルによって濾過し、96 gの生成物Aを茶色油として得る。

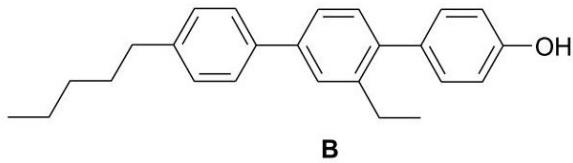
40

【0222】

50

2) 2'-エチル-4''-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-4-オール  
Bの合成

【化93】



102 g (514 mmol) の 4-ペンチルフェニルボロン酸および 135 g (467 mmol) の臭化物 A を、743 ml のトルエン、270 ml のエタノールおよび 350 ml の 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> の混合物に溶解し、脱気する。8.1 g (7.0 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを加え、混合物を 18 時間還流させる。反応が完了した際に、反応混合物を室温に冷却し、水相を分離し、有機相をメチルtert-ブチルエーテル(MTBエーテル)で洗浄し、合わせた有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。粗生成物をジクロロメタンでのシリカゲルによって濾過し、生成物画分をヘプタンから再結晶させ、76.9 g の生成物を無色結晶として得る。

【0223】

【数1】

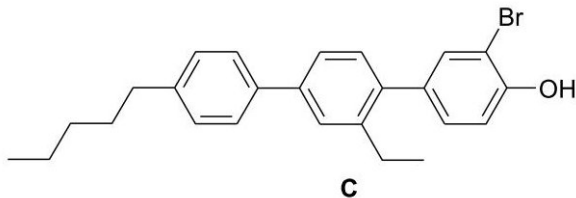
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

δ = 0.89 ppm (t, 6.88 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.08 (t, 7.51 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (q, 7.58 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.62 (q superimposed with t, 4H, benzylic CH<sub>2</sub>), 6.83 (d, 8.5 Hz, 2H, arom. H), 7.13 (d, 8.5 Hz, 2H, arom. H), 7.17 (d, 7.9 Hz, 1H, arom. H), 7.28 (d, 8.2 Hz, 2H, arom. H), 7.46 (dd, 7.93, 1.97 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (d, 1.88 Hz, 1H, arom. H), 7.59 (d, 8.17 Hz, 2H, arom. H), 9.44 (s, 1H, arom. OH).

【0224】

3) 3-ブロモ-2'-エチル-4''-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-4-オール C の合成

【化94】



30.0 g (85.9 mmol) のアルコール B を 1100 ml のジクロロメタンに溶解し、-48 に冷却し、1100 ml のジクロロメタン中の 5.28 ml (103 mmol) の臭素を、この温度で 40 分にわたってゆっくり加える。混合物をこの温度でさらに 1 時間攪拌し、薄層クロマトグラフィー(トルエン)によってチェックする。過剰の臭素を、飽和 NaHSO<sub>3</sub> 溶液を使用して還元し、相を分離する。水相をジクロロメタンで抽出し、合わせた有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥し、真空中で蒸発させる。粗生成物を、トルエンでのシリカゲルによって濾過し、35.3 g の生成物を白色固体として得る。

【0225】

10

20

30

40

50

## 【数 2】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

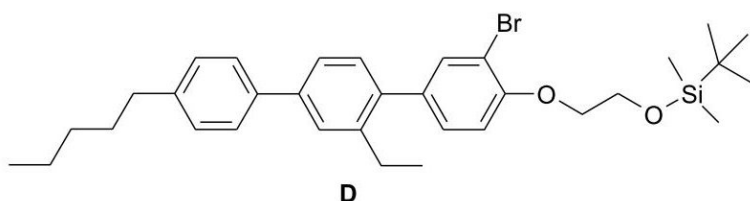
δ = 0.91 ppm (t, 6.99 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (t, 7.53 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65 (m<sub>c</sub>, 4H, benzylic CH<sub>2</sub>), 5.5 (s, 1H, arom. OH), 7.06 (d, 8.3 Hz, 1H, arom. H), 7.20 (dd, 8.28, 2.07 Hz superimposed with d 7.85 Hz, 2H, arom. H), 7.26 (d, 8.1 Hz, 2H, arom. H), 7.43 (dd, 7.87, 1.87 Hz, 2H, arom. H), 7.46 (d, 2.01 Hz, 1H, arom. H), 7.503 (d, 1.71 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (d, 8.1 Hz, 2H, arom. H).

10

## 【0226】

4) [2-(3-ブromo-2'-エチル-4''-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-4-イルオキシ)エトキシ]-tert-ブチルジメチルシラン Dの合成

## 【化95】



20

2.9 g (71.7 mmol) の NaH (パラフィン油に懸濁させた 60% 懸濁液) を、最初に 93 ml のジメチルホルムアミド (DMF) 中に導入し、攪拌しながら 2 に冷却し、アルコール C を DMF に溶解した溶液を、温度が 12 を超過しない速度でゆっくり加える。添加が完了した際に、混合物を放置して室温 (RT) に上昇させ、さらに 2 時間攪拌する (帯黄色溶液)。そして DMF に溶解した 17.2 g (71.7 mmol) の (2-ブromoエトキシ)-tert-ブチルジメチルシランを、ゆっくり加え、混合物を 50 で 18 時間攪拌する。反応溶液を、氷水に注意深く加え、MTB エーテルで抽出する。合わせた有機相を、水で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。得られた粗生成物をトルエンでのシリカゲルによって濾過し、生成物画分を真空中で蒸発させ、27.9 g の所望の生成物を得る。

30

## 【0227】

## 【数 3】

MS (EI): 582.4 [M<sup>+</sup>]<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.78 (s, 12H, Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.01 (t, 7.52 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (m<sub>c</sub>, 4H, benzylic CH<sub>2</sub>), 3.91 (t, 5.24 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.02 (t, 5.24 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 6.84 (d, 8.45 Hz, 1H, arom. H), 7.08 (dd, 8.37, 2.33 Hz superimposed with d 7.66 Hz, 2H, arom. H), 7.12 (d, 8.2 Hz, 2H, arom. H), 7.29 (dd, 7.86, 1.9 Hz, 2H, arom. H) 7.36 (d, 1.79 Hz, 1H, arom. H), 7.41 (d, 8.12 Hz superimposed with d, 2.15 Hz, 3H, arom. H).

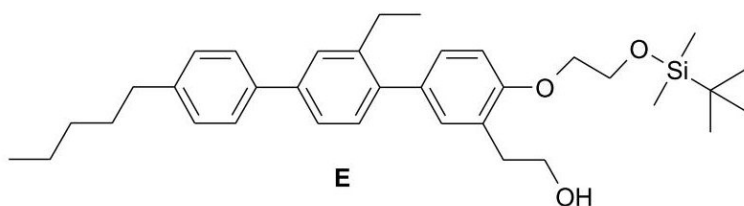
40

50

## 【 0 2 2 8 】

5) 2 - { 4 - [ 2 - ( tert - ブチルジメチルシラニルオキシ ) エトキシ ] - 2 ' - エチル - 4 ' ' - ペンチル - [ 1 , 1 ' ; 4 ' , 1 ' ' ] ターフェニル - 3 - イル } エタノール E の合成

## 【 化 9 6 】



10

8.5 g (14 mmol) の臭化物 D を、41 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、-78 に冷却し、10.6 ml (17 mmol) のブチルリチウム (THF に溶解した 1.6 モル溶液) をゆっくり加える。そして 6.23 ml (16 mmol) のエチレンオキシド (THF 中 2.5 ~ 3.3 モル濃度) を加え、混合物をさらに 30 分間攪拌する。次いで、10 ml の冷却した THF 中の 2.13 ml (17 mmol) の三フッ化ホウ素 / ジエチルエーテル錯体を -78 でゆっくり加え (発熱的)、混合物をこの温度で 2 時間攪拌する。反応溶液を、その後 2 時間にわたって室温 (RT) に放置して加温し、氷水中に注ぐ。混合物を MTB エーテルで抽出し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。得られた粗生成物を、ヘプタン / 酢酸エチル (H / EA) 9 : 1 での、およびその後 H / EA (4 : 1) でのシリカゲルで精製し、生成物画分を真空中で蒸発させ、3.61 g の生成物を油として得る。

20

## 【 0 2 2 9 】

## 【 数 4 】

MS (EI): 546.4 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 12H, Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 (t, 7.53 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (t, 6.25 Hz, 1H, OH), 2.54 (m<sub>c</sub>, 4H, benzylic CH<sub>2</sub>), 2.85 (t, 6.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.76 (q, 6.15 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-OH) 3.88 (t, 5.18 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.99 (t, 5.18 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 6.81 (d, 8.26 Hz, 1H, arom. H), 7.01-7.08 (m 2H, arom. H), 7.10-7.16 (d superimposed with singlet, 3H, arom. H), 7.30 (dd, 7.86, 1.92 Hz, 2H, arom. H), 7.38 (d, 1.8 Hz, 1H, arom. H), 7.42 (d, 8.14, 2H, arom. H).

30

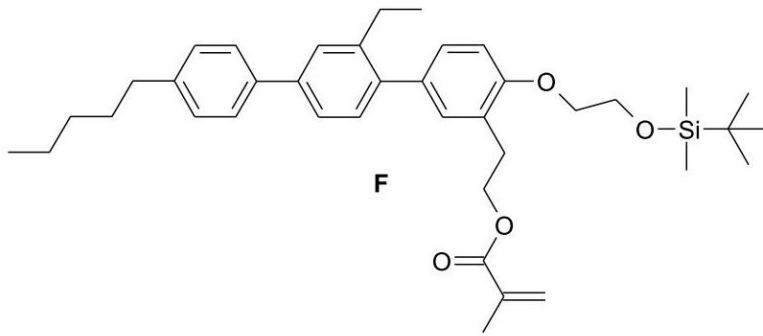
40

## 【 0 2 3 0 】

6) 2 - メチルアクリル酸 2 - { 4 - [ 2 - ( tert - ブチルジメチルシラニルオキシ ) エトキシ ] - 2 ' - エチル - 4 ' ' - ペンチル - [ 1 , 1 ' ; 4 ' , 1 ' ' ] ターフェニル - 3 - イル } エチルエステル F の合成

50

## 【化 9 7】



10

8.50 g (15.5 mmol) のアルコール E、1.84 ml (21.8 mmol) のメタクリル酸および 0.19 g (1.55 mmol) の 4 - (ジメチルアミノ) ピリジンを、100 ml のジクロロメタンに溶解し、5 に冷却する。40 ml のジクロロメタンに溶解した 3.37 g (21.8 mmol) の 4 - N - (3 - ジメチルアミノプロピル) - N' - エチルカルボジイミド塩酸塩を、ゆっくり加え、混合物を室温で 72 時間攪拌する。反応混合物をジクロロメタンで希釈し、シリカゲルによって濾過し、生成物画分を最高 30 で真空中で蒸発させ、7.5 g の生成物を透明な油として得る。

## 【0 2 3 1】

20

## 【数 5】

MS (EI): 614.5 [M<sup>+</sup>]

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

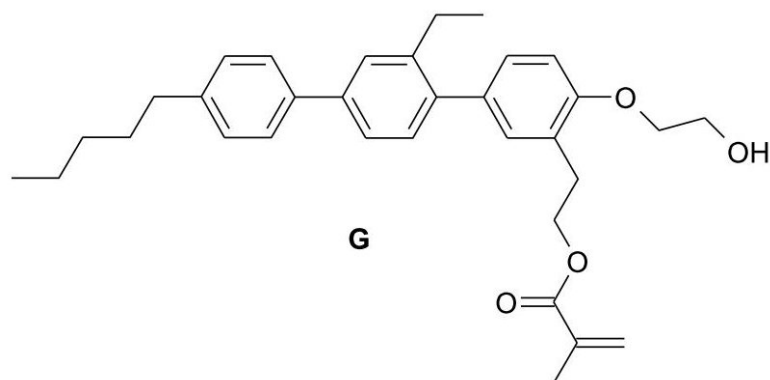
δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 12H, Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.02 (t, 7.49 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (m<sub>c</sub>, 4H, benzylic CH<sub>2</sub>), 2.95 (t, 6.89 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.89 (t, 5.11 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.99 (t, 5.14 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 4.28 (t, 6.94, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 5.39 (s, 1H, olefin. H), 5.95, 30 (s, 1H, olefin. H), 6.8 (d, 8.24 Hz, 1H, arom. H), 7.03-7.06 (m 2H, arom. H), 7.10 (d, 7.86 Hz, 1H, arom. H), 7.14 (d, 8.76 Hz, 2H, arom. H), 7.30 (dd, 7.86, 1.82 Hz, 2H, arom. H), 7.38 (d, 1.63 Hz, 1H, arom. H), 7.43 (d, 8.07, 2H, arom. H).

## 【0 2 3 2】

7) 2 - メチルアクリル酸 2 - [ 2' - エチル - 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) - 4' ' 40 - ペンチル - [ 1 , 1' ; 4' , 1' ' ] ターフェニル - 3 - イル ] エチルエステル G の合成

50

## 【化 9 8】



10

7.60 g (12.2 mmol) の化合物 F を、150 ml の THF に溶解し、2 に冷却する。そして 7.01 ml (14.0 mmol) の HCl (2N) をゆっくり加え、混合物を 2 ~ 4 で 1 時間 攪拌する。反応溶液を、その後 3 時間にわたり RT に放置して加温し、NaHCO<sub>3</sub> 溶液を使用して pH 7 に注意深く調整する。混合物を MTB エーテルで抽出し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥し、真空中で蒸発させる。粗生成物をヘプタン/酢酸エチル (1 : 1) でのシリカゲル上で精製し、生成物画分を合わせ、-20 でアセトニトリル (1 : 4) から 2 回再結晶させる。得られた生成物を、60 で電球チューブ蒸留装置中で乾燥し (アセトニトリルの除去)、3.2 g の生成物を白色固体として得る。

20

## 【0233】

相 : Tg - 16 C 58 I

## 【数 6】

MS (EI) 500.3 [M<sup>+</sup>]<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.91 ppm (t, 6.88 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.14 (t, 7.52 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.65 (m<sub>c</sub>, 4H, benzylic CH<sub>2</sub>), 3.04 (t, 7.74 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3.19 (t, 6.81 Hz, 1H, OH), 4.03 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.15 (t, 4.02 Hz, 2H CH<sub>2</sub>O), 4.42 (t, 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 5.56 (s, 1H, olefin. H), 6.12, (s, 1H, olefin. H), 6.91 (d, 8.32 Hz, 1H, arom. H), 7.30-7.13 (m 5H (superimposed with CHCl<sub>3</sub>), arom. H), 7.42 (dd, 7.87, 1.91 Hz, 1H, arom. H), 7.506 (d, 1.76 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (d, 8.15 Hz, 2H, arom. H).

30

## 【0234】

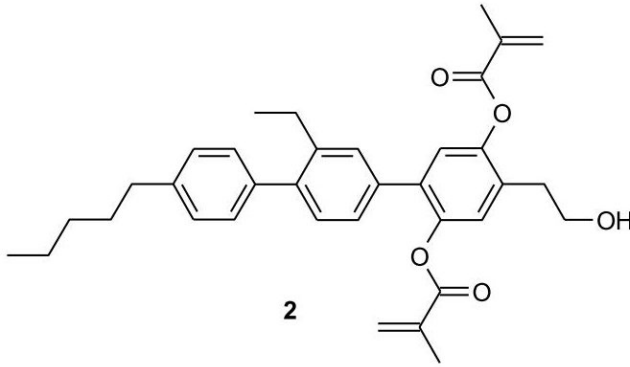
40

例 2

2 - メチルアクリル酸 2' - エチル - 4'' - (2 - ヒドロキシエチル) - 6'' - (2 - メチル - アクリロイルオキシ) - 4 - ペンチル - [1, 1'; 4', 1''] ターフェニル - 3'' - イルエステル 2 の合成

50

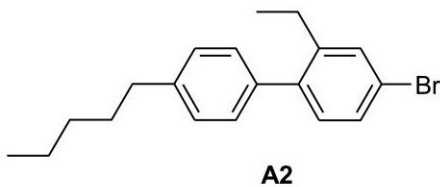
## 【化 9 9】



10

1) 4 - ブロモ - 2 - エチル - 4' - ペンチルビフェニル A 2 の合成

## 【化 1 0 0】



20

45.0 g (234 mmol) の 4 - ペンチルフェニルボロン酸、70.0 g (225 mmol) の 4 - ブロモ - 2 - エチル - 1 - ヨードベンゼンを、300 ml のトルエン、200 ml のエタノールおよび 200 ml の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 (2 モル濃度) の混合物に溶解し、アルゴンで覆う。次いで 8.00 g (6.92 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を加え、反応混合物を 18 時間還流させる。反応が完了した際に、混合物を室温に放冷し、水を加え、相を分離し、有機相を水で洗浄し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。粗生成物(オレンジ色油)を、ヘプタンでのシリカゲルによって濾過し、56.2 g の生成物を無色油として得る。

## 【0 2 3 5】

## 【数 7】

 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  = 0.91 ppm (t, 6.97Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.09 (t, 7.58 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66, ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (q, 7.55Hz, 2H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 2.64 (dd, 7.71Hz, 2H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 7.05 (d, 8.15Hz, 1H, arom. H), 7.16 (d, 8.21 Hz, 2H, arom. H), 7.21 (d, 8.14 Hz, 2H, arom. H), 7.3 (dd, 8.14, 2.12Hz, 1H, arom. H), 7.42 (d, 1H, 2.08Hz, 1H, benz. H), 7.24 (d, 8.2Hz, 2H, arom. H), 7.27 (d, 8.2Hz, 2H, arom. H), 7.35 (dd, 7.87, 1.71Hz, 1H, arom. H), 7.42 (d, 1.53 Hz, 1H, arom. H).

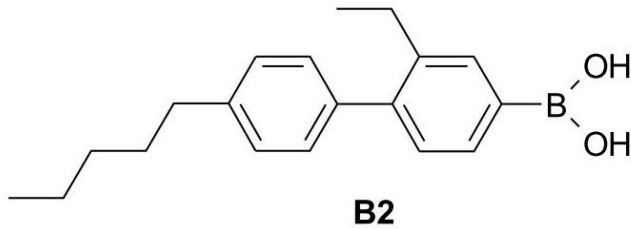
40

## 【0 2 3 6】

2) 2 - エチル - 4' - ペンチルビフェニル - 4 - ボロン酸 B 2 の合成

50

## 【化101】



65.0 g (196 mmol) の臭化物 A2 を、475 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、-78 °C に冷却し、128.8 ml (206 mmol、n-ヘキサン中 1.6 モル濃度) の n-ブチルリチウムを、滴加する。反応混合物を、-78 °C でさらに 60 分間攪拌し、24.5 ml (216 mmol) のホウ酸トリメチルを、この温度で滴加する。混合物をこの温度でさらに 1 時間攪拌し、次に 0 °C に放置してゆっくり融解させ、0 °C で 2 N 塩酸を使用して注意深く酸性にし、短時間攪拌し、相を分離する。水相を MTB エーテルで抽出し、合わせた有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させる。粗生成物を、先ずジクロロメタンによって、次に MTB エーテルでシリカゲルによって濾過し、真空中で蒸発させ、43.7 g の生成物をスメックチック固体として得る。

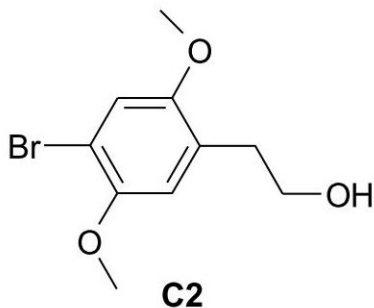
10

## 【0237】

3) 2-(4-ブロモ-2,5-ジメトキシフェニル)エタノール C2 の合成

20

## 【化102】



30

10.0 g (33.8 mmol) の 1,4-ジブロモ-2,5-ジメトキシベンゼンを、300 ml の THF に溶解し、-78 °C に冷却し、23.0 ml (36.8 mmol、n-ヘキサン中 1.6 モル濃度) の n-ブチルリチウムを滴加し、混合物をさらに 5 分間攪拌する。そして 2 °C に冷却した 20 ml の THF 中の 1.70 g (38.6 mmol) のエチレンオキシドを、反応混合物中に流れ込ませる。5.00 ml (39.8 mmol) の三フッ化ホウ素/ジエチルエーテル錯体を、次に -78 °C で注意深く滴加し、攪拌を、この温度でさらに 15 分間継続する。反応を薄層クロマトグラフィーによってチェックした後に、反応を、低温の間に 5.0 ml のイソプロパノールで停止し、0 °C に放置して融解させ、水および MTB エーテルを注意深く加え、攪拌を継続する。相を分離し、水相を MTB エーテルで抽出し、有機相を合わせ、飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で蒸発させる。粗生成物を、ジクロロメタン/MTB エーテル (9:1) でのシリカゲルによって濾過し、5.8 g の生成物をわずかに黄色の油として得る。

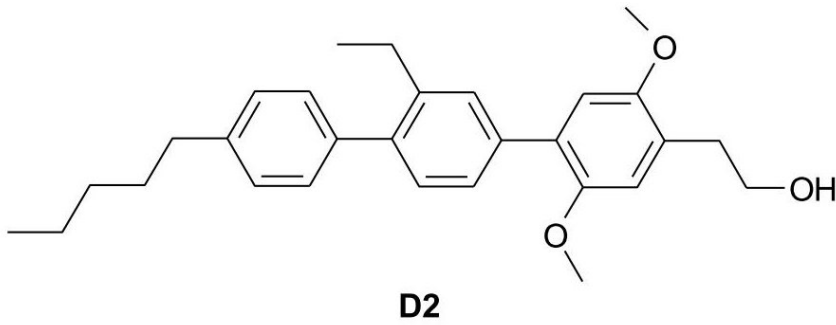
40

## 【0238】

4) 2-(2'-エチル-2'',5''-ジメトキシ-4-ペンチル[1,1';4',1'']ターフェニル-4''')-エタノール D2 の合成

50

## 【化103】



10

23.0 g (トルエン中25重量%、19.4 mmol)のアルコールC2および5.70 g (18.7 mmol、85%)のB2を、200 mlのトルエン、100 mlのエタノールおよび40 ml (1 mol/l、40 mmol)のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合物に溶解し、アルゴン中に通じることにより脱気する。次いで100 mg (0.87 mmol)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を加え、混合物を60分間還流させる。混合物を室温に冷却し、水を加える。相を分離し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。粗生成物を、ジクロロメタンおよびMTBエーテル(95:5)の混合物でのシリカゲルによって濾過し、真空中で蒸発させ、6.0 gの生成物を薄茶色油として得る。

20

## 【0239】

## 【数8】

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

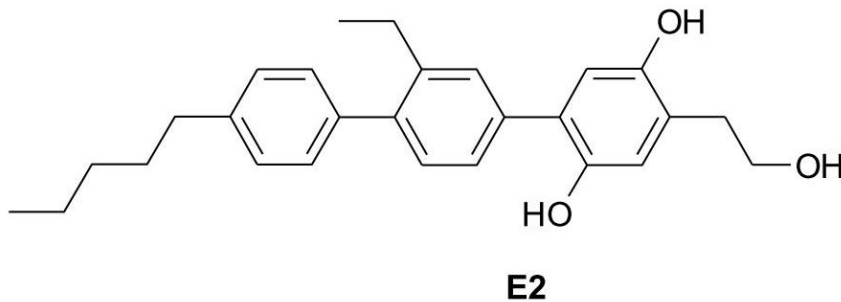
δ = 0.89 ppm (t, 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (t, 7.54 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (quin., 7.51 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.67-2.54 (m, 4H, benz. CH<sub>2</sub>), 2.77 (t, 7.25 Hz, 2H, benz. CH<sub>2</sub>), 3.60 (dt, 7.21, 5.49 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.62 (t, 5.36 Hz, 1H, OH), 6.90 (s, 1H, arom. H), 6.95 (s, 1H, arom. H), 7.15 (d, 7.86 Hz, 1H, arom. H).

30

## 【0240】

5) 2'-エチル-4''-(2-ヒドロキシエチル)-4-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-2'',5''-ジオール E2の合成

## 【化104】



40

4.70 g (10.9 mmol)のアルコールD2を、50 mlのジクロロメタンに溶解し、-28℃に冷却する。2.3 ml (24.2 mmol)の三臭化ホウ素を注意深く加え、混合物を-25℃で3時間攪拌する。反応が完了した際に、反応混合物を攪拌しながら氷水に加え、2 N水酸化ナトリウム溶液を使用して注意深く中和する。相を分離し、水

50

相をジクロロメタンで抽出し、合わせた有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させる。粗生成物（オレンジ色油）を、先ずジクロロメタンおよびMTBエーテル（9：1）で、および次に（3：1）でシリカゲルによって濾過し、生成物画分を真空中で蒸発させる。生成した生成物を、5 でトルエンから再結晶し、1.7 gの生成物を無色結晶として得る。

【0241】

【数9】

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ )

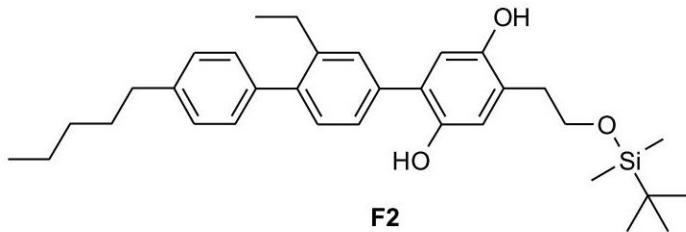
$\delta = 0.89$  ppm (t, 6.83 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.07 (t, 7.55 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.64 (quin., 7.3 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.71-2.55 (m, 6H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (dt, 7.0, 5.01 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.70, (t, 5.07 Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.68 (s, 1H, arom. H), 6.74 (s, 1H, arom. H), 7.15 (d, 7.89 Hz, arom. H), 7.25 (d, 8.26 Hz, 2H, arom. H), 7.28 (d, 8.26 Hz, 2H, arom. H), 7.37 (dd, 7.9, 1.8 Hz, 1H, arom. H), 7.43 (d, 1.60 Hz, 1H, arom. H), 8.67 (s, 2H, arom. OH).

10

20

【0242】

6) 4'' - [2 - (tert - ブチルジメチルシリニルオキシ) エチル] - 2' - エチル - 4 - ペンチル - [1, 1'; 4', 1''] ターフェニル - 2'', 5'' - ジオール F2 の合成  
【化105】



30

1.20 g (2.96 mmol) のアルコール E2 および 0.214 ml (3.23 mmol) のイミダゾールを、9.0 ml の THF に溶解し、2 に冷却し、4 ml の THF に溶解した 490 mg (3.25 mmol) の tert - ブチルクロロジメチルシランを、その後 30 分にわたって滴加し、混合物をこの温度で 60 分間攪拌する。塩化アンモニウム溶液を反応混合物に加え、それを次に MTB エーテルで抽出する。有機相を分離し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させ、オレンジ色油を得、それを、トルエンならびにトルエンおよび酢酸エチル（98：2）でのシリカゲルによって濾過し、1.0 g の生成物を黄色油として得る。

40

【0243】

【数10】

50

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

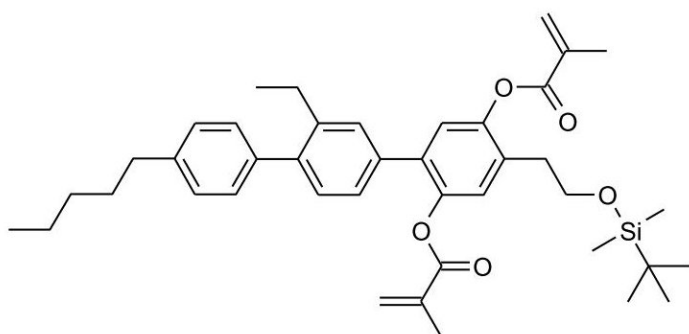
$\delta = 0.00$  ppm (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.82 (s, 12H,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.02 (t, 7.56Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55 (m<sub>c</sub>, 4H, benz. CH), 2.78 (t, 4.98Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 3.85 (t, 5.1Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 4.82 (s, 1H, arom. OH), 6.59 (s, 1H, arom. H), 6.79 (s, 1H, arom. H) 7.13 (2xd(superimposed) 4H, arom. H), 7.18 (d, 7.78Hz, 1H, arom. H), 7.21 (dd, 7.78, 1.7Hz, 1H, arom. H), 7.29, (d, 1.4Hz, 1H, arom. H), 7.82 (s, 1H, arom. OH).

10

【 0 2 4 4 】

7) 2-メチルアクリル酸 4'''-[2-(tert-ブチルジメチルシラニルオキシ)エチル]-2'-エチル-6''-(2-メチルアクリロイルオキシ)-4-ペンチル-[1,1';4',1''']ターフェニル-3''-イルエステル G2の合成

【化106】



20

2.30 g (4.43 mmol) のフェノール F2、1.0 ml (11.8 mmol) のメタクリル酸および 30.0 mg (0.25 mmol) の 4-(ジメチルアミノ)ピリジンを、25 ml のジクロロメタンに溶解し、1 に冷却する。20 ml のジクロロメタンに溶解した 1.80 g (11.6 mmol) の 1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド(EDC)を、次に 1~4 で滴加し、混合物を、その後室温(RT)で 18 時間攪拌する。0.4 ml のメタクリル酸および 0.6 g の EDC を、その後再び RT で加え、混合物を RT でさらに 18 時間攪拌する。反応溶液を、次にジクロロメタンでの 100 ml のシリカゲルフリットによって直接濾過し、真空中で蒸発させ、3.3 g の黄色の粗生成物を部分的に結晶性の固体として得、それを 10 ml のヘプタン/酢酸エチル(EA)(95:5)に溶解し、未溶解の構成要素を濾別する。混合物を、その後ヘプタン/EA(95:5)での 120 g のシリカゲルによって濾過し、2.4 g の生成物を黄色油として得る。

30

【 0 2 4 5 】

40

【数11】

50

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.86 (s, 12H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.06 (t, 7.55Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m<sub>c</sub>, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (m<sub>c</sub>, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.58 (q, 7.52, 2H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 2.63 (t, 7.91, 2H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 2.78 (t, 7.23 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 3.79 (t, 7.26 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OSi}$ ), 5.62 (s, 1H, olefin. H), 5.77 (s, 1H, olefin. H), 6.18 (s, 1H, olefin. H), 6.37 (s, 1H, olefin. H), 7.12 (s, 1H, arom. H), 7.16 (d, 7.86 Hz, 1H, arom. H), 7.18 (s, 1H, arom. H), 7.19, (s, 4H, arom. H), 7.24 (dd, (superimposed with  $\text{CHCl}_3$ , 1H, arom. H), 7.32, (d, 1.39 Hz, 1H, arom. H).

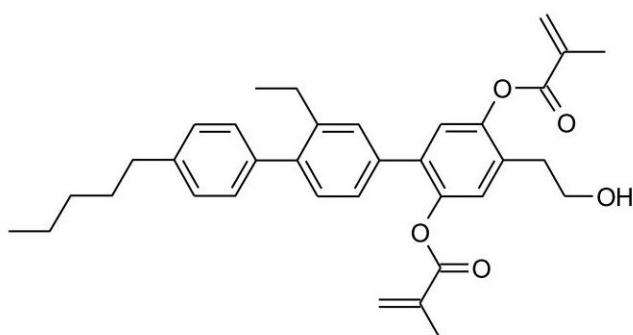
10

【 0 2 4 6 】

2 - メチルアクリル酸 2' - エチル - 4'' - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 6'' - ( 2 - メチル - アクリロイルオキシ ) - 4 - ペンチル - [ 1 , 1' ; 4' , 1'' ] ターフェニル - 3'' - イルエステル 2 の合成

【 化 1 0 7 】

20



30

2 . 2 0 g ( 3 . 3 6 m m o l ) の化合物 G 2 を、 5 0 m l の T H F に溶解し、 2 に冷却する。 2 . 0 0 m l ( 4 . 0 0 m m o l ) の塩酸 ( 2 N ) を、次にゆっくり滴加し、混合物を室温 ( R T ) まで 3 時間攪拌する。そして混合物を炭酸水素ナトリウム溶液を使用して冷却しながら中和し、水および M T B エーテルを加える。相を分離し、次いで水相を M T B エーテルで抽出する。合わせた有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させ、粗生成物を黄色油として得、それを、ジクロロメタン / M T B エーテル ( 9 8 : 2 ) で 2 0 0 g のシリカゲルによって濾過する。得られた生成物 ( 無色油 ) を真空中で蒸発させ、次に溶媒がもはや漏れ出なくなるまで 6 0 および 0 . 0 9 m b a r で乾燥し、生成物 ( 7 0 0 m g ) を無色の粘性樹脂として得る。

【 0 2 4 7 】

40

【 数 1 2 】

50

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.92$  (t, 6.63Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t, 7.54Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.37 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67 ( $m_c$ , 3H,  $\text{CH}_2$ , OH), 1.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.60 (q, 7.53 Hz, 2H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (t, 7.9 Hz, 2H, benz. H), 2.85, (t, 6.4 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.87 (q., 6.24 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.66 (s, 1H, olefin. H), 5.79 (s, 1H, olefin. H), 6.21 (s, 1H, olefin. H), 6.39 (s, 1H, olefin. H), 7.17 (s, 1H, arom. H), 7.19 (d, 7.87 Hz, 1 H, arom. H), 7.21, 7.22 (2 x S (superimposed) 5H, arom. H), 7.26 (dd (superimposed with  $\text{CHCl}_3$ ), 1H, arom. H), 7.33 (d, 1.59 Hz, 1H, arom. H).

10

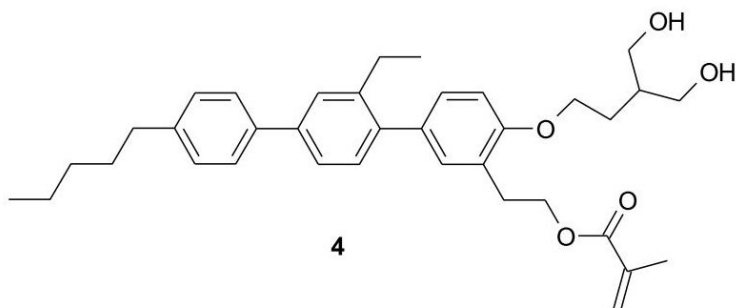
【 0 2 4 8 】

例 3

2 - { 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフエニル ) フェニル ] - 2 - [ 4 - ヒドロキシ - 3 - ( ヒドロキシメチル ) プロキシ ] フェニル } エチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノアート 4 の合成

20

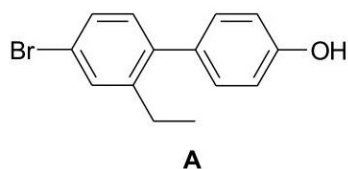
【 化 1 0 8 】



30

1 ) 4' - ブロモ - 2' - エチルビフェニル - 4 - オール A の合成

【 化 1 0 9 】



223 ml の水を、110.3 g (1.04 mol) の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  に加え、154 g (0.49 mol) の 4 - ブロモ - 2 - エチル - 1 - ヨードベンゼン、75.1 g (0.54 mol) の 4 - ヒドロキシフェノールボロン酸および 850 ml の 1, 4 - ジオキサンを加え、混合物を脱気する。14.5 g (19.8 mmol) のビス(1, 1 - ジフェニルホスフィノフェロセン)パラジウム(II)クロリドを加え、混合物を 80 で 18 時間攪拌する。反応が完了した際に(ヘプタン/酢酸エチル 1 : 1 での薄層クロマトグラフィーによってチェックして)、反応混合物を室温に冷却し、水およびメチル tert - プロピルエーテルで希釈し、2 N  $\text{HCl}$  を使用して pH 1 ~ 2 に酸性化する。相を分離し、水相をメチル tert - プロピルエーテルで抽出し、合わせた有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。得られた粗生成物を、ヘプタン/酢酸エチル(8 : 2)でのシリカゲルによって濾過し、96 g の生成物 A を茶色油として得る。

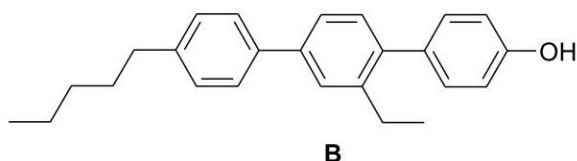
40

50

【 0 2 4 9 】

2) 2'-エチル-4''-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-4-オール  
Bの合成

【化110】



10

102 g (514 mmol) の 4 - ペンチル - 1 - ベンゼンボロン酸および 135 g (467 mmol) の臭化物 A を、743 ml のトルエン、270 ml のエタノールおよび 350 ml の 2 N  $\text{Na}_2\text{CO}_2$  の混合物に溶解し、脱気する。8.1 g (7.0 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを加え、混合物を 18 時間還流させる。反応が完了した際に、反応混合物を室温に冷却し、水相を分離し、有機相をメチル tert - ブチルエーテル (MTBエーテル) で洗浄し、合わせた有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。粗生成物をジクロロメタンでのシリカゲルによって濾過し、生成物画分をヘプタンから再結晶し、76.9 g の生成物を無色結晶として得る。

【 0 2 5 0 】

20

【数13】

 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )

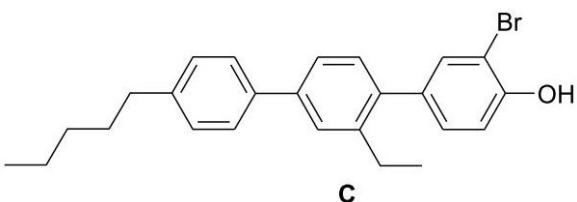
$\delta$  = 0.89 ppm (t, 6.88 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t, 7.51 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (q, 7.58 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62 (q. superimposed with t, 4H, benzylic  $\text{CH}_2$ ), 6.83 (d, 8.5 Hz, 2H, arom. H), 7.13 (d, 8.5 Hz, 2H, arom. H), 7.17 (d, 7.9 Hz, 1H, arom. H), 7.28 (d, 8.2 Hz, 2H, arom. H), 7.46 (dd, 7.93, 1.97 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (d, 1.88 Hz, 1H, arom. H), 7.59 (d, 8.17 Hz, 2H, arom. H), 9.44 (s, 1H, arom. OH).

30

【 0 2 5 1 】

3) 3 - ブロモ - 2' - エチル - 4'' - ペンチル - [ 1 , 1' ; 4' , 1'' ] ターフェニル - 4 - オール C の合成

【化111】



40

30.0 g (85.9 mmol) のアルコール B を、1100 ml のジクロロメタンに溶解し、-48 に冷却し、1100 ml のジクロロメタン中の 5.28 ml (103 mmol) の臭素を、この温度で 40 分にわたってゆっくり加える。混合物をこの温度でさらに 1 時間攪拌し、薄層クロマトグラフィー (トルエン) によってチェックする。過剰の臭素を飽和  $\text{NaHSO}_3$  溶液を使用して還元し、相を分離する。水相をジクロロメタンで抽出し、合わせた有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥し、真空中で蒸発させる。粗生成物をトルエ

50

ンでのシリカゲルによって濾過し、35.3 gの生成物を白色固体として得る。

【0252】

【数14】

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.91$  ppm (t, 6.99 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (t, 7.53 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.66 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.65 ( $m_c$ , 4H, benzylic  $\text{CH}_2$ ), 5.5 (s, 1H, arom. OH), 7.06 (d, 8.3 Hz, 1H, arom. H), 7.20 (dd, 8.28, 2.07 Hz superimposed with d 7.85 Hz, 2H, arom. H), 7.26 (d, 8.1 Hz, 2H, arom. H), 7.43 (dd, 7.87, 1.87 Hz, 2H, arom. H), 7.46 (d, 2.01 Hz, 1H, arom. H), 7.503 (d, 1.71 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (d, 8.1 Hz, 2H, arom. H).

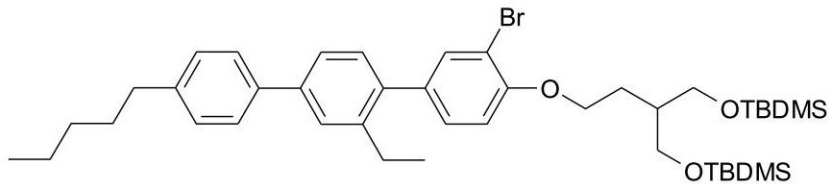
10

【0253】

4) 6-(2-{2-ブromo-4-[2-エチル-4-(4-ペンチルフェニル)フェニル]フェノキシ}エチル)-2,2,3,3,9,9,10,10-オクタメチル-4,8-ジオキサ-3,9-ジシラウンデカン Dの合成

【化112】

20



D

10.0 g (24.0 mmol)の臭化物C、8.64 g (25.0 mmol)の4-[(tert-ブチルジメチルシリル)オキシ]-3-{[(tert-ブチルジメチルシリル)オキシ]メチル}ブタン-1-オール Kおよび7.03 g (26.81 mmol)のトリフェニルホスフィンを、76.5 mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解する。5.46 ml (27.9 mmol)のジイソプロピルアゾジカルボキシレート、次に室温(RT)で反応溶液に滴加する。生成した透明であり、わずかに黄色の反応溶液を、RTで20時間攪拌する。反応混合物を、次に真空中で蒸発させ、ヘプタン/ジクロロメタンでシリカゲルによって濾過し、17.45 gの所望の生成物を得る。

30

【0254】

【数15】

40

50

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.00 ppm (s, 12H Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.854 (m<sub>c</sub>, 21H, 2 X Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), CH<sub>3</sub>), 1.09 (t, 7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (m<sub>c</sub>, 4H), 1.61 (m<sub>c</sub>, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (q, 6.58 Hz, 2H, benz. CH<sub>2</sub>), 1.91 (sept., 5.64 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH<sub>1</sub>(CH<sub>2</sub>OTBDMS)<sub>2</sub>), 2.59 (m<sub>c</sub>, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3.62 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>OTBDMS), 4.12 (t, 6.49 Hz, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (d, 8.43 Hz, 1H, arom. H), 7.15 (dd (superimposed), 7.83, 2.54 Hz, 1H, arom. H), 7.16 (d, 7.83 Hz, 1H, arom. H), 7.21 (d, 7.25 Hz, 2H, arom. H), 7.37 (dd, 7.86, 1.84 Hz, 1H, arom. H), 7.44 (d, 1.68 Hz, 1H, arom. H), 7.47 (d (superimposed), 1.90 Hz, 1H, arom. H), 7.49 (d (superimposed), 8.22 Hz, 2H, arom. H).

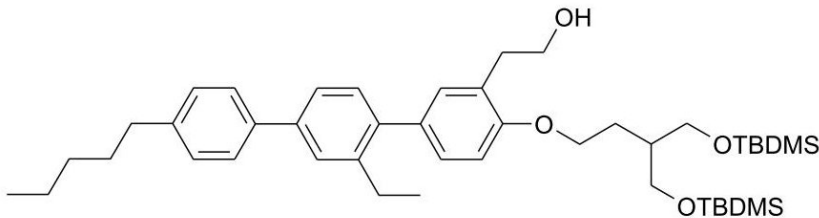
10

【 0 2 5 5 】

5) 2 - ( 2 - { 4 - [ ( t e r t - プチルジメチルシリル ) オキシ ] - 3 - { [ ( t e r t - プチルジメチルシリル ) オキシ ] メチル } プトキシ } - 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] フェニル ) エタノール E の合成

20

【 化 1 1 3 】



E

17.5 g (23.0 mmol) の臭化物 D を、65.0 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、-70 °C に冷却し、17.1 ml (27.0 mmol) のプチルリチウム (ヘキサンに溶解した 1.6 M 溶液) を、この温度で滴加する。次いで、8.70 ml (25.0 mmol) のエチレンオキシドを 10.0 ml の冷却した (-25 °C) THF に溶解した溶液を急速に加える。そして反応混合物を -70 °C で 45 分間攪拌し、3.45 ml (27.0 mmol) の三フッ化ホウ素を THF に溶解した溶液を、-25 °C で注意深く滴加する。反応混合物を、次に -70 °C で 3 時間攪拌し、20 ml の MTB エーテルで希釈し、2 時間にわたって放置して室温とする。それを、次に氷水中に注意深く注ぎ、MTB エーテルで抽出する。合わせた有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させる。得られた粗生成物を、ヘプタン / 酢酸エチル (9 : 1、次に 4 : 1) でのシリカゲルによって濾過し、生成物画分を真空中で蒸発させ、HPLC によって 99.4% の純度を有する生成物 7.5 g を得る。

30

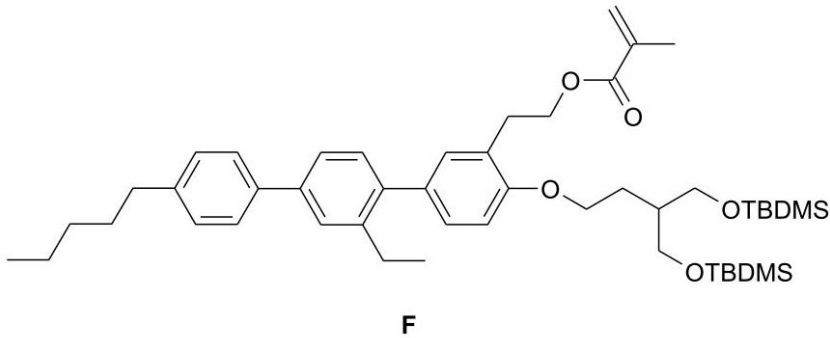
40

【 0 2 5 6 】

6) 2 - ( 2 - { 4 - [ ( t e r t - プチルジメチルシリル ) オキシ ] - 3 - { [ ( t e r t - プチルジメチルシリル ) オキシ ] メチル } プトキシ } - 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] フェニル ) エチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエー ト F の合成

50

## 【化 1 1 4】



10

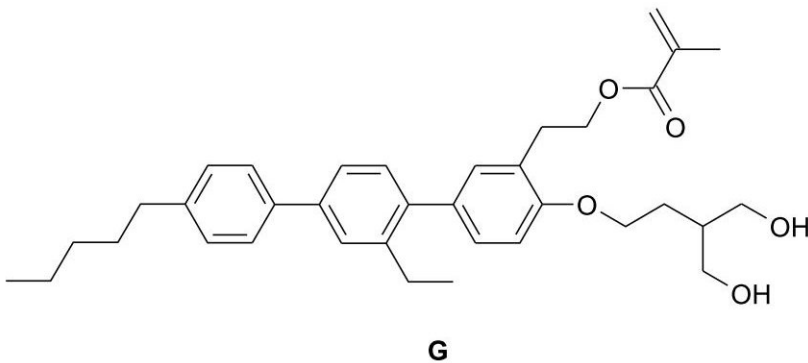
17.2 g (24.0 mmol) のアルコール E、4.50 ml (53.1 mmol) のメタクリル酸 (安定化) および 0.33 g (2.71 mmol) の 4 - (ジメチルアミノ)ピリジンを、150 ml のジクロロメタン (DCM) に室温で溶解し、2 に冷却する。そして 50 ml のジクロロメタンに溶解した溶液としての 9.20 ml (53.3 mmol) の 1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミドを 2 ~ 5 で滴加し、混合物を室温で 20 時間攪拌する。そして反応溶液を DCM でのシリカゲルによって直接濾過し、99.6% の純度を有する 15.5 g の生成物を得る (HPLC)。

## 【0 2 5 7】

7) 2 - { 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] - 2 - [ 4 - ヒドロキシ - 3 - ( ヒドロキシメチル ) ブトキシ ] フェニル } エチル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート G の合成

20

## 【化 1 1 5】



30

15.5 g (19.6 mmol) のエステル F を、225 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、2 に冷却し、23.5 ml (47.0 mmol) の HCl (2 mol/l) を、ゆっくり滴加する。反応混合物を、その後室温でさらに 3 時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム溶液を使用して注意深く中和する。反応生成物を MTB エーテルで抽出し、合わせた有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、30 で真空中で蒸発させる。粗生成物を、ヘプタン / 酢酸エチル (2 : 1、1 : 1 および最後に 1 : 2) でのシリカゲルによって濾過し、生成物画分を 30 で真空中で蒸発させ、10.9 g の無色固体を得、それを、200 ml のペンタンおよび 105 ml の MTB エーテルに還流下で溶解し、その後アセトン / ドライアイスを使用して結晶させる。室温で真空中で乾燥することによって、9.0 g の所望の生成物が、99.8% の純度を有する無色固体として得られる (HPLC)。

40

## 【0 2 5 8】

相挙動

$T_g = -18$  / C (融点) = 72 / I (アイソトロピック)

## 【数 1 6】

50

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.95$  ppm (t, 6.9 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (t, 7.56 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 ( $m_c$ , 4H), 1.70 (quin. 7.33 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (q, 6.35 Hz, 2H, benz.  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 ( $m_c$ , 1H), 2.48 ( $s_{\text{broad}}$ ), 2H, 2 X OH), 2.68 ( $m_c$ , 4H), 3.08 (t, 7.25 Hz, 2H), 3.82 (dd, 10.69, 6.84 Hz 2H  $\text{CH}_2$   $\text{HOCH}_{a2}\text{CH}$ ), 3.93 (dd, 10.77, 3.99 Hz, 2H,  $\text{HOCH}_{b2}\text{CH}$ ), 4.15 (t, 5.95 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.44 (t, 7.26 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.57 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 6.93 (d, 8.27 Hz, 1H, arom. H), 7.19 (d, 2.05 Hz, 1H, arom. H), 7.21 (dd, 8.23, 2.28 Hz, 1H, arom. H), 7.29 (d, 7.98 Hz, 2H, arom. H) 7.45, (dd, 8.07, 2.02 Hz, 1H, arom. H), 7.53 (d, 1.68 Hz, 1H, arom. H), 7.58 (8.09 Hz, 2H, arom. H).

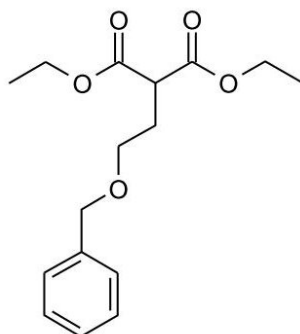
10

【 0 2 5 9 】

8) 1, 3 - ジエチル 2 - [ 2 - ( ベンジルオキシ ) エチル ] プロパンジオエート H の合成

20

【 化 1 1 6 】



30

H

240.0 ml (0.628 mol) のナトリウムメトキシド (エタノールに溶解した 20% 溶液) を、最初に 300 ml のエタノール中に導入し、81 に加熱する。そして 180.0 ml (1.180 mol) のマロン酸ジエチルを 10 分 (min.) にわたって急速に加え、直ちにその後 100.0 g (0.451 mol) の 2 - プロモエトキシメチルベンゼンを、15 分にわたって加える。反応混合物を還流下で 4 時間攪拌し、その後室温 (RT) に冷却し、氷水および MTB エーテルの混合物中に注ぐ。混合物を、25% 塩酸を使用して pH 4 ~ 5 に注意深く調整し、有機相を分離する。

40

【 0 2 6 0 】

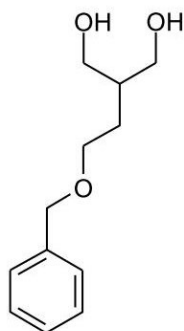
水相を、MTB エーテルで多数回抽出する。合わせた有機相を、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させ、223.6 g のオレンジ色液体を得、それから過剰のマロン酸ジエチルを、100 ~ 150 (最上部温度 70 ~ 77) の浴温度および 5 mbar の真空での蒸留によって分離する。得られた粗生成物 (133.2 g のオレンジ色液体) を、ジクロロメタン / MTB エーテル (8 : 2) でのシリカゲル 2 l によって濾過し、生成物を黄色液体として得る。

【 0 2 6 1 】

9) 2 - [ 2 - ( ベンジルオキシ ) エチル ] プロパン - 1, 3 - ジオール I の合成

50

## 【化 1 1 7】



I

10

170.0 ml (340 mmol) の水素化リチウムアルミニウム溶液 (THF 中 2 モル) を最初に導入し、66.5 g (225.9 mmol) のエステル H を 350.0 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解した溶液を、冷却しながら (50 の最高反応温度まで) 加える。反応混合物を、その後 66 で 5 時間攪拌する。反応混合物を室温 (RT) に冷却し、100 ml の酢酸エチルを注意深く滴加する。20 ml の水および 27.8 ml (377.4 mmol) の炭酸ナトリウム十水和物 (Emprove (登録商標)) を 30 ml の水に溶解した高温溶液を、次に注意深く加え、混合物を 15 分間攪拌する。無色沈殿物を吸引しながら濾別し、大量の THF で洗浄する。濾液を蒸発させ、45.4 g の生成物を無色のわずかに濁った油として得、それを、酢酸エチル (EA) および EA / メタノール (95 : 5 および 9 : 1) での 1.2 リットルのシリカゲルによって濾過する。生成物画分を蒸発させ、23.8 g の生成物を無色油として得る。

20

## 【0 2 6 2】

## 【数 1 7】

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 1.74$  ppm (q, 6.38 Hz, 2H  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_1$ ), 1.91 (sept., 5.17 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_1(\text{CH}_2\text{OTBDMS})_2$ ), 2.46 ( $s_{(\text{broad})}$ , 1H, 2 X OH), 3.61 (t, 5.77 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.72 (dd, 10.9, 5.86 Hz, 2H, 3.76  $\text{CH}_1\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), (dd, 4.71, 10.9 Hz, 2H,  $\text{CH}_1\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), 4.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ -benzyl.), 7.41-7.30 (m, 5H, arom. H).

30

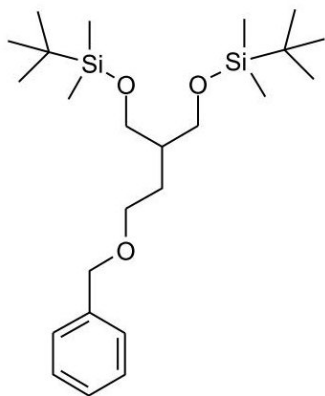
## 【0 2 6 3】

10) 6 - [ 2 - (ベンジルオキシ) エチル ] - 2, 2, 3, 3, 9, 9, 10, 10 - オクタメチル - 4, 8 - ジオキサ - 3, 9 - ジシラウンデカン J の合成

40

50

## 【化 1 1 8】

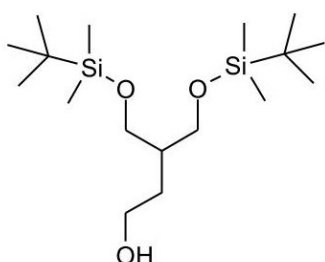
**J**

53.7 g (255.39 mmol) のジオール I および 3.0 g (24.56 mmol) の 4 - (ジメチルアミノ)ピリジンを 600 ml のジクロロメタンに溶解し、5 に冷却する。そして 110.0 ml (0.79 mmol) のトリエチルアミンを加え、次いで 100.0 g (0.66 mol) の tert - ブチルジメチルクロロシランを 400 ml のジクロロメタン (DCM) に溶解した溶液を 2 ~ 7 で滴加し、混合物を室温で 20 時間攪拌する。沈殿したアンモニウム塩を吸引しながら濾別し、DCM で洗浄し、有機相を飽和塩化ナトリウム溶液および水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させ、粗生成物 (130.1 g) をオレンジ色油として得、それをトルエンでのシリカゲル 2 l によって濾過し、生成物画分の蒸発の後に、113.2 g の生成物をわずかに黄色の油として得る。

## 【0 2 6 4】

11) 4 - [(tert - ブチルジメチルシリル) オキシ] - 3 - { [(tert - ブチルジメチルシリル) オキシ] メチル } ブタン - 1 - オールの合成

## 【化 1 1 9】

**K**

60.0 g (110.8 mmol) の J を、600 ml の酢酸エチルに溶解し、30.0 g の Pd / C (塩基性、50% の水) を加え、出発物質を水素雰囲気 (1 bar、50) 下で 24 時間脱ベンジル化する。反応混合物 (50% の生成物) を吸引しながら濾別し、水素雰囲気 (1 bar、50) 下で 15.0 g の Pd / C (塩基性、50% の水) を使用してさらに 40 時間再び脱ベンジル化する。反応混合物を室温で濾過し、蒸発させ、粗生成物 (50.0 g) を無色油として得、それを、ペンタン / MTB エーテル (9 : 1 ~ 7 : 3) でのシリカゲル 1 l によって濾過し、41.6 g の生成物を無色油として得る。

## 【0 2 6 5】

## 【数 1 8】

10

20

30

40

50

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (2, 12H, 2 X  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.83 (s, 18H, 2 X  $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.53 (q, 6.21 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_1$ ), 1.74 (sept. 6.08 Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_1(\text{CH}_2\text{OTBDMS})_2$ ), 3.16 (s<sub>(broad)</sub>, 1H, OH), 3.47 (dd, 10.02, 6.26 Hz, 2H,  $\text{CH}_1\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), 3.57 (dd, 10.02, 5.72, 2H,  $\text{CH}_1\text{CH}_2\text{OTBDMS}$ ), 3.62 (q<sub>(broad)</sub>, 5.37 Hz, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

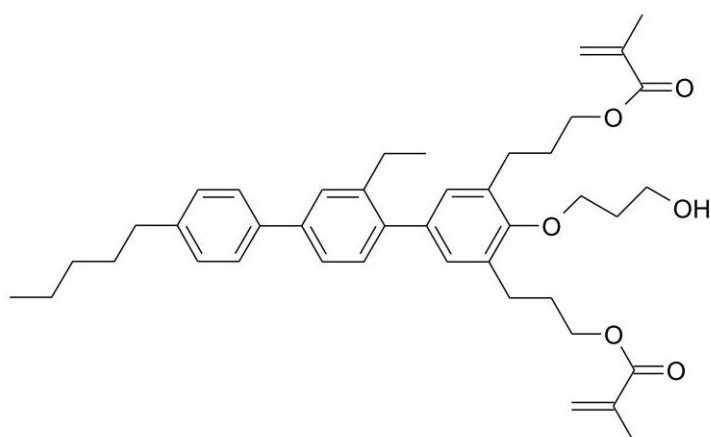
【 0 2 6 6 】

10

例 4

3 - { 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] - 2 - ( 3 - ヒドロキシプロポキシ ) - 3 - { 3 - [ ( 2 - メチルプロパ - 2 - エノイル ) オキシ ] プロピル } フェニル } プロピル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート 1 3 の合成

【 化 1 2 0 】

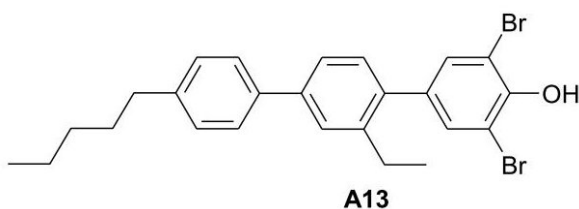


20

1 ) 2 , 6 - ジブロモ - 4 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] フェノール A 1 3 の合成

30

【 化 1 2 1 】



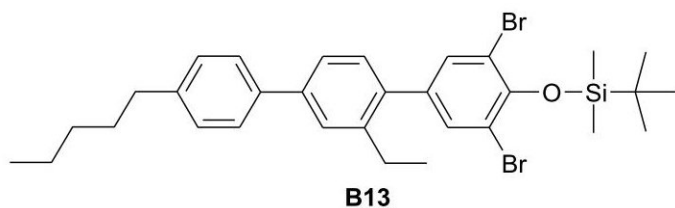
20.6 g (59.80 mmol) の 2'-エチル-4''-ペンチル-[1,1';4',1'']ターフェニル-4-オール B を、最初に 150 ml のジクロロメタン (DCM) 中に導入し、1.50 ml (10.67 mmol) のジイソプロピルアミンを滴加する。反応溶液を、ドライアイス/アセトン浴を使用して -5 に冷却し、次いで 21.6 g (121.4 mmol) の N-ブロモスクシンイミドを 300 ml の DCM に溶解した溶液を滴加する。反応溶液を室温 (RT) で 18 時間攪拌し、2 M HCl を使用して酸性化し、水を加え、相を分離する。水相を DCM で抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。粗生成物を、トルエン/ヘプタン (1:1 + 1% のトリエチルアミン) での 600 g のシリカゲルによって濾過する。生成物画分を合わせ、蒸発後、-30 でヘプタンから再結晶させ、生成物を粘性油として 15.1 g の収量および 99.1% の純度 (ガスクロマトグラフィー) において得る。

40

【 0 2 6 7 】

50

2) tert-ブチル(2,6-ジブromo-4-[2-エチル-4-(4-ペンチルフェニル)フェニル]フェノキシ)ジメチルシラン B13の合成  
【化122】



10.6 g (20.32 mmol)の臭化物A13を、最初に150 mlのジクロロメタン(DCM)中に導入し、2.90 g (42.6 mmol)のイミダゾールを加え、混合物を室温(RT)で30分間攪拌する。4.00 g (26.54 mmol)のtert-ブチルジメチルクロロシランを20 mlのDCMに溶解した溶液を、次に滴加し、混合物をRTでさらに18時間攪拌する。反応混合物を真空中で蒸発させ、酢酸エチル(EA)に溶解し、水を加え、攪拌した後、相を分離する。水相をEAで抽出し、合わせた有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で蒸発させる。得られた粗生成物を、ヘプタンでの400 mlのシリカゲルによって濾過し、生成物画分を合わせ、真空中で蒸発させ、6.6 gの生成物を無色油として得る。

【0268】

【数19】

MS (EI): 616.3 [M<sup>+</sup>]

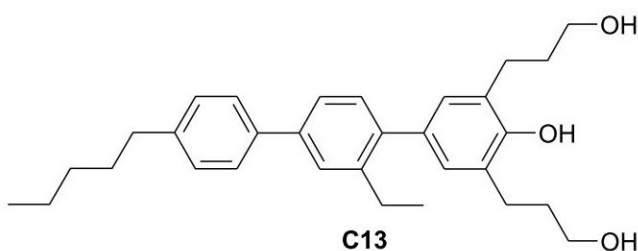
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.38 ppm (s, 6 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.88 (t, 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (s, 9 H, Si(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 1.13 (t, 8.06 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38-1.27 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.63 (quin., 7.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.66 - 2.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.17 (d, 7.15 Hz, 1H, arom. H), 7.23 (d, 7.62 Hz, 2H, arom. H), 7.39 (dd, 7.86, 1.89 Hz, 1H, arom. H), 7.44 (s, 2H, arom. H), 7.462 (d, 1.75 Hz, 1H, arom. H), 7.50 (d, 8.13 Hz, 2H, arom. H).

【0269】

3) 4-[2-エチル-4-(4-ペンチルフェニル)フェニル]-2,6-ビス(3-ヒドロキシプロピル)フェノール C13の合成

【化123】



2.90 g (27.4 mmol)の炭酸ナトリウム、100.0 mg (0.56 mmol)の塩化パラジウム(II)および180.0 mg (0.39 mmol)の2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジイソプロポキシ-1,1'-ビフェニルを、最初に30 mlの水中に導入し、15.6 g (25.9 mmol)の臭化物B13および4.10 g

(28.9 mmol) の 2 - ブトキシ - 1 , 2 - オキサボロランを 135 ml のテトラヒドロフラン (THF) に溶解した溶液を、加える。120  $\mu$ l (0.87 mmol) のトリエチルアミンを加え、混合物を窒素で 20 分 (min.) 間脱気し、その後還流下で 18 時間攪拌する。反応混合物を室温に冷却し、水および MTB エーテルを加える。反応溶液を攪拌した後、相を分離し、水相を MTB エーテルで抽出し、合わせた有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを使用して乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。粗生成物を、トルエン / 酢酸エチル (1 : 1) での 350 ml のシリカゲルによって濾過し、生成物画分を合わせ、真空中で蒸発させる。

【0270】

【数20】

10

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ )

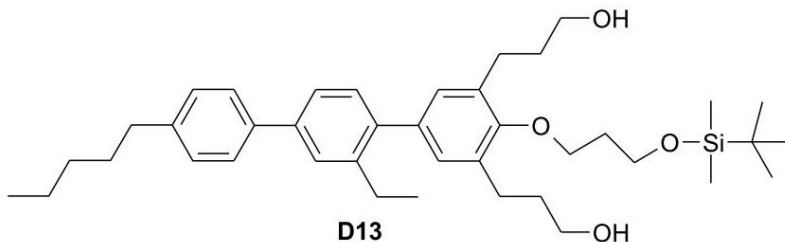
$\delta$  = 0.89 ppm (t, 7.08 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (t, 7.92 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (m<sub>c</sub>, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (quint, 7.29 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (quint, 6.73 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69 – 2.58 (m, 8H, benzyl-CH<sub>2</sub>), 3.45 (q, 6.42 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.52 (t, 5.04 Hz, 2H, OH), 6.89 (s, 2H, arom. H), 7.2 (d, 7.9 Hz, 1H, arom. H), 7.29 (d, 8.98 Hz, 2H, arom. H), 7.46 (dd, 7.92, 1.90 Hz, 1H, arom. H), 7.54 (d, 1.78 Hz, 1H, arom. H), 7.59 (d, 8.12 Hz, 2H, arom. H), 8.25 (s, 1H, arom. OH).

20

【0271】

4) 3 - (2 - {3 - [(tert - ブチルジメチルシリル) オキシ] プロポキシ} - 5 - [2 - エチル - 4 - (4 - ペンチルフェニル) フェニル] - 3 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル) プロパン - 1 - オール D13 の合成

【化124】



30

2.9 g (6.0 mmol) のトリスアルコール C13、2.40 g (9.0 mmol) の (3 - プロモプロポキシ) - (tert - ブチル) ジメチルシランおよび 1.70 g (12.3 mmol) の炭酸カリウムを、20 ml の N, N - ジメチルホルムアミドに加え、混合物を 80 で 6 時間攪拌する。反応混合物を室温に冷却し、水および MTB エーテルを加え、攪拌した後、相を分離する。水相を MTB エーテルで抽出し、合わせた有機相を飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で蒸発させる。得られた粗生成物を、トルエン / 酢酸エチル (4 : 1) での 50 ml のシリカゲルによって濾過し、生成物画分を合わせ、真空中で蒸発させる。

40

【0272】

【数21】

50

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta = 0.00$  ppm (s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), 0.81 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ ), 1.03 (t, 6.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 - 1.19 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 - 1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.67 (quint., 5.5 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (quint., 6.23 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 - 2.50 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.37 (q, 6.41 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.76 (t, 6.2 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 (t, 5.69 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.33 (t, 5.5 Hz, 2H, OH), 6.92 (s, 2H, arom. H), 7.14 (d, 7.89 Hz, 1H, arom. H), 7.21 (d, 8.26 Hz, 2H, arom. H), 7.39 (dd, 7.93, 1.76 Hz, 1H, arom. H), 7.48 (d, 1.64 Hz, 1H, arom. H), 7.52 (d, 8.08 Hz, 2H, arom. H).

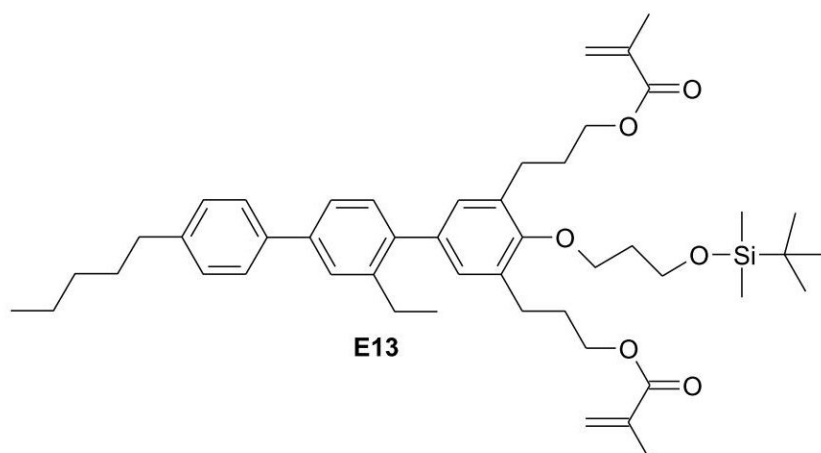
10

【 0 2 7 3 】

5) 3 - ( 2 - { 3 - [ ( tert - ブチルジメチルシリル ) オキシ ] プロポキシ } - 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] - 3 - { 3 - [ ( 2 - メチルプロパ - 2 - エノイル ) オキシ ] プロピル } フェニル ) プロピル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート E 1 3 の合成

【 化 1 2 5 】

20



30

2.5 g (4.0 mmol) のビスアルコール D 1 3、1.40 ml (16.5 mmol) のメタクリル酸 (ヒドロキノンモノメチルエーテルを使用して安定化した) および 55.0 mg (0.45 mmol) の 4 - (ジメチルアミノ)ピリジンを、25 ml のジクロロメタン (DCM) に溶解し、2 に冷却する。次いで 2.48 ml (16.52 mmol) の 1 - (3 - ジメチルアミノプロピル) - 3 - エチルカルボジイミドを 25 ml の DCM に溶解した溶液を 2 ~ 5 で滴加し、混合物をさらに 18 時間攪拌する。反応混合物を、DCM での 100 ml のシリカゲルによって直接濾過し、生成物画分を合わせる。得られた粗生成物を、200 ml のシリカゲルおよび 20 ml の塩基性酸化アルミニウムによって DCM / ヘプタン (4 : 1) で濾過し、生成物画分を真空中で蒸発させる。

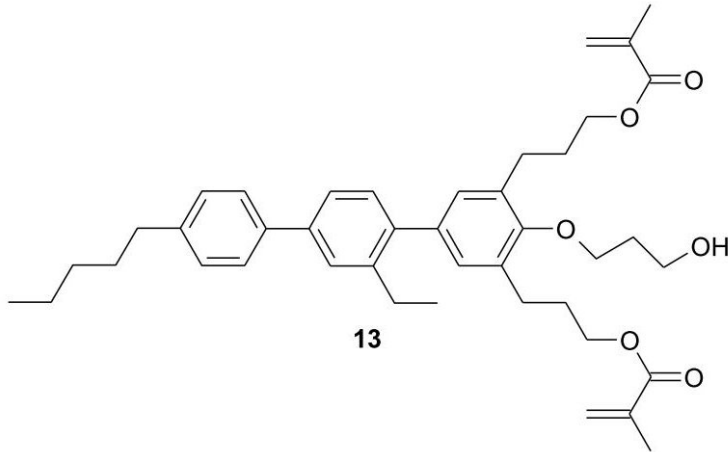
40

【 0 2 7 4 】

6) 3 - { 5 - [ 2 - エチル - 4 - ( 4 - ペンチルフェニル ) フェニル ] - 2 - ( 3 - ヒドロキシプロポキシ ) - 3 - { 3 - [ ( 2 - メチルプロパ - 2 - エノイル ) オキシ ] プロピル } フェニル } プロピル 2 - メチルプロパ - 2 - エノエート 1 3 の合成

50

## 【化 1 2 6】



10

3.1 g (4.0 mmol) のエステル E 13 を、最初に 40 ml のテトラヒドロフラン (THF) 中に導入し、2 に冷却する。そして 2.40 ml (4.80 mmol) の塩酸 (2N) をゆっくり加え、次いで混合物を室温 (RT) で 4 時間攪拌する。反応が完了した際に、反応混合物を、炭酸水素ナトリウムを使用して注意深く中和し、MTB エーテルを加え、混合物を攪拌する。有機相を分離し、水相を MTB エーテルで抽出し、有機相を合わせ、水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、最高 30 で真空中で蒸発させる。得られた粗生成物 (粘性油) を、ヘプタン / 酢酸エチル (2 : 1) での 150 ml のシリカゲルによって濾過し、生成物画分を最高 30 で真空中で蒸発させる。得られた生成物 (高度に粘性の油) を、室温で油ポンプ真空 ( $10^{-2}$  mbar) 中で 72 時間乾燥する。

20

## 【0 2 7 5】

融点：室温で高度に粘性の油。

T<sub>g</sub> (ガラス転移温度) - 39

## 【数 2 2】

MS (EI): 654.5 [M<sup>+</sup>]

30

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ = 0.94 ppm (t, 7.02 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (t, 7.56 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 - 1.36 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (s<sub>(broad)</sub>, 1H, OH), 1.69 (quint., 8.25 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.14-2.04 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.67 (q, 7.49 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.81 (t, 7.72 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t<sub>(broad)</sub>, 5.77 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.03 (t, 5.94 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.26 (t, 6.47 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.58 (t, 1.58 Hz, 1H), 6.13 (s, 1H), 7.06 (s, 2H, arom. H), 7.26 (d, 7.87 Hz, 1H, arom. H), 7.29 (d, 2H, arom. H), 7.46 (dd, 7.87, 1.9 Hz, 1H, arom. H), 7.53 (d, 1.78 Hz, 1H, arom. H), 7.57 (d, 8.12 Hz, 2H, arom. H).

40

## 【0 2 7 6】

例 5 ~ 1 6 5

以下の化合物を、例 1 ~ 3 およびスキーム 1 ~ 3 と同様にして製造する。

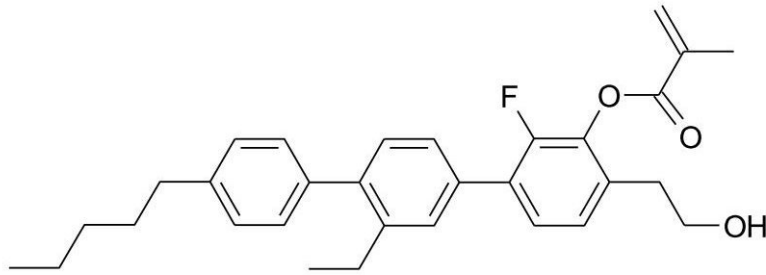
50

【化 1 2 7】

例

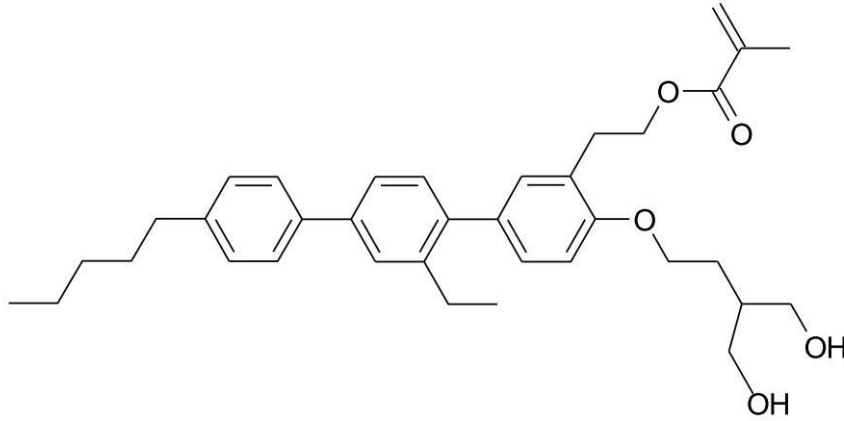
構造

5.



10

6.



20

【 0 2 7 7】

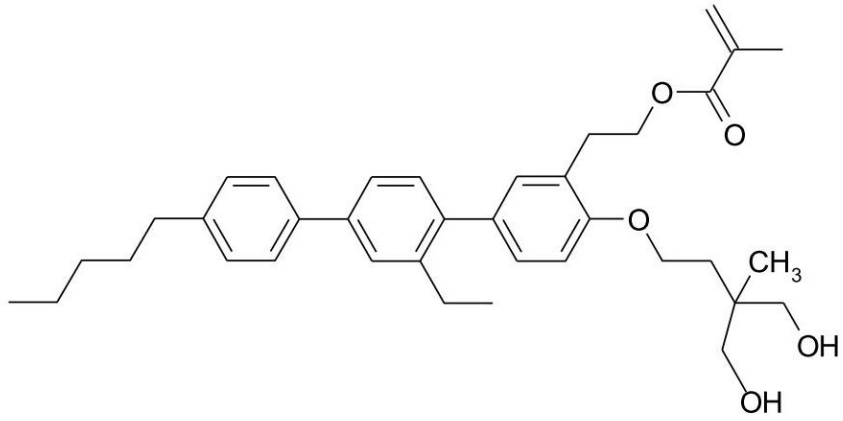
30

40

50

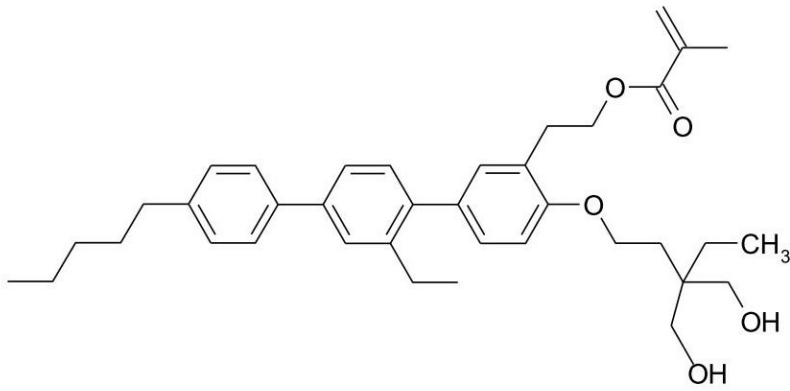
【化 1 2 8】

7.



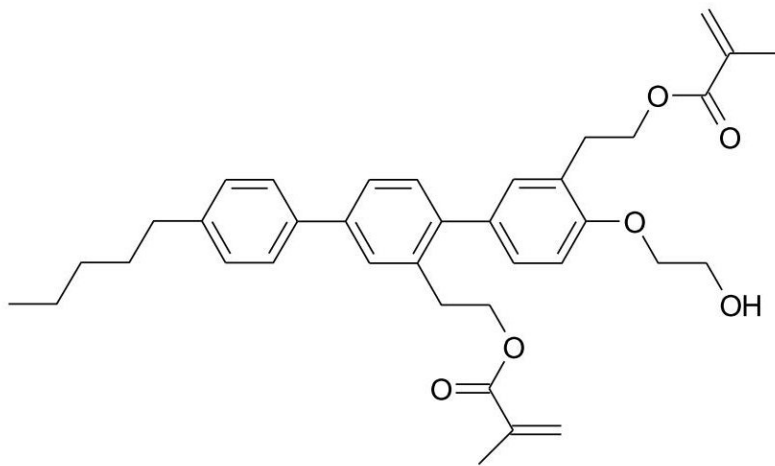
10

8.



20

9.



30

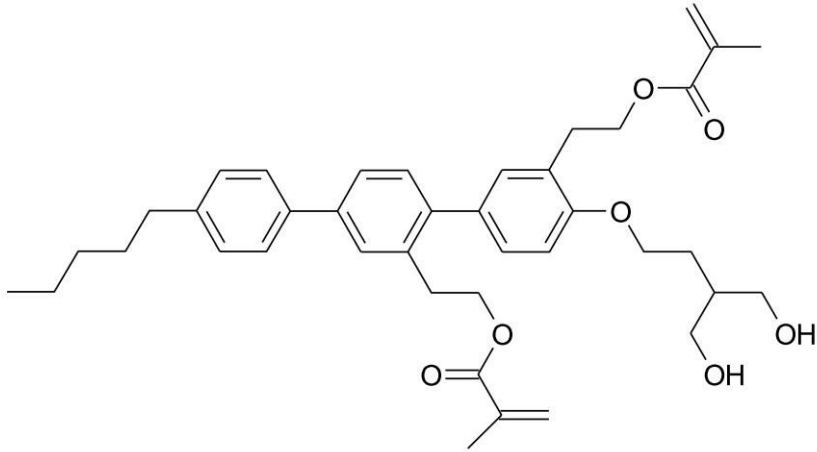
【 0 2 7 8】

40

50

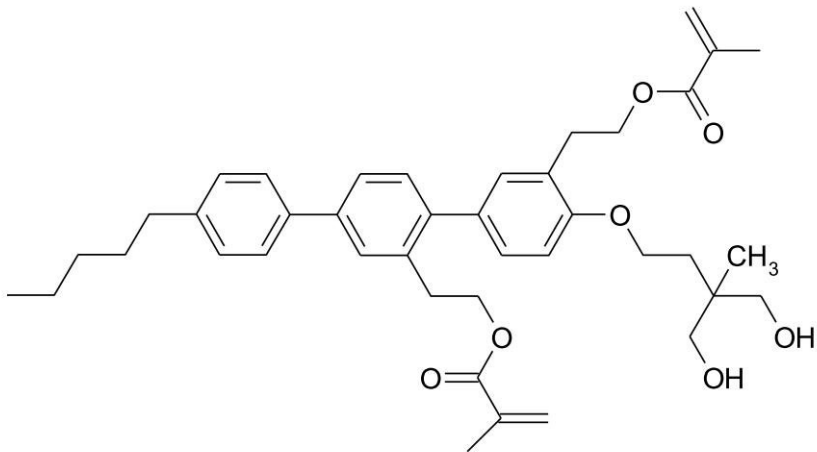
【化 1 2 9】

10.



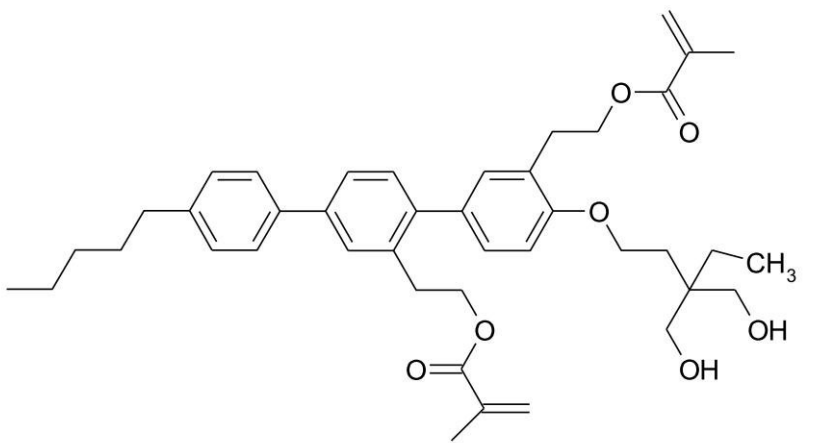
10

11.



20

12.



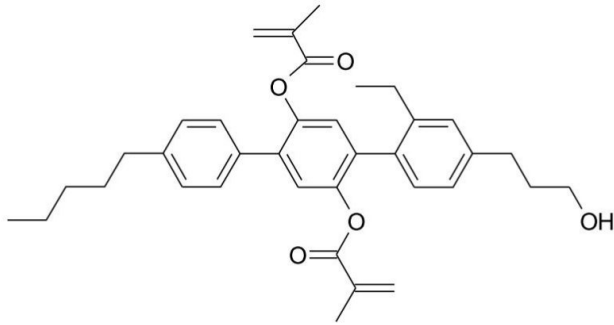
30

【 0 2 7 9】

40

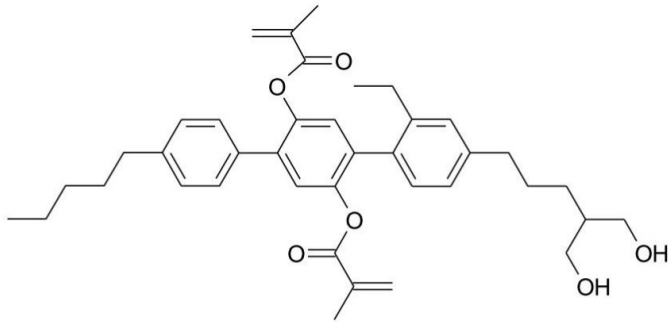
【化 1 3 0】

13.



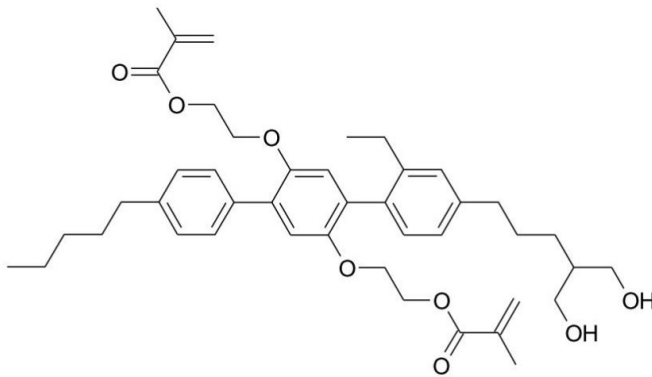
10

14.



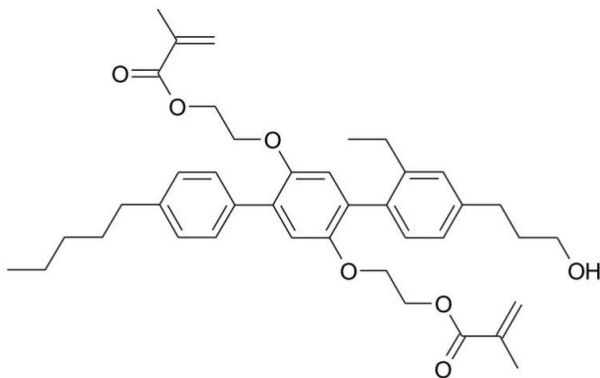
20

15.



30

16.



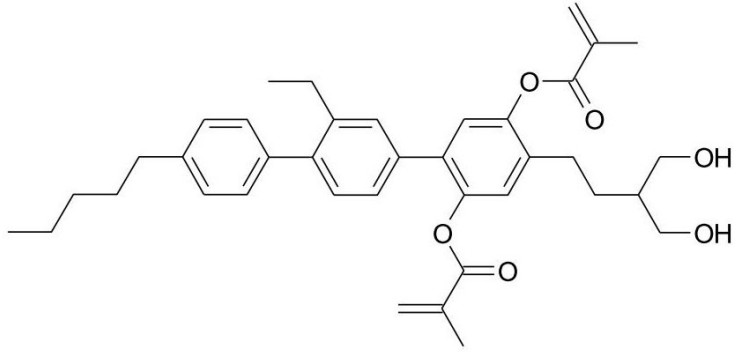
40

【 0 2 8 0】

50

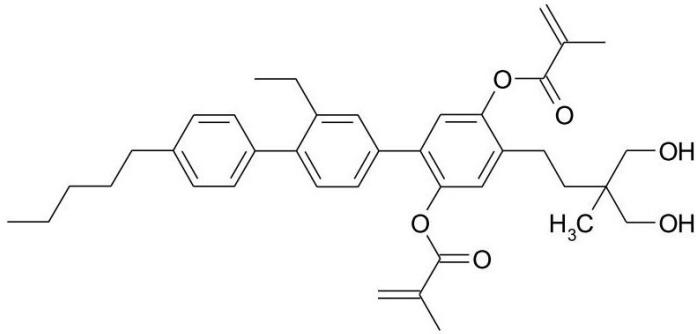
【化 1 3 1】

17.



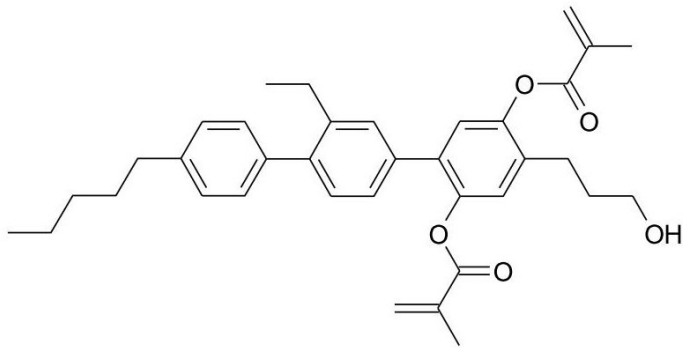
10

18.



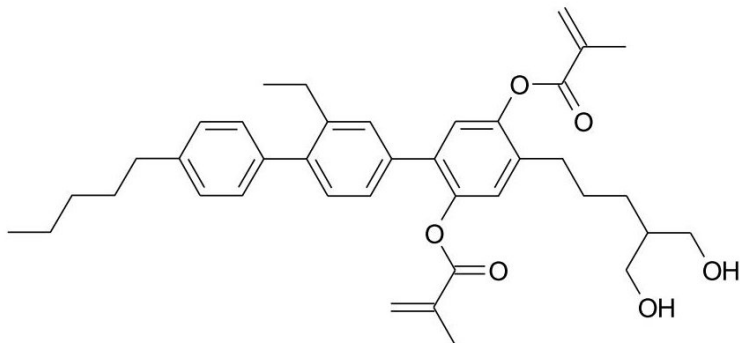
20

19.



30

20.



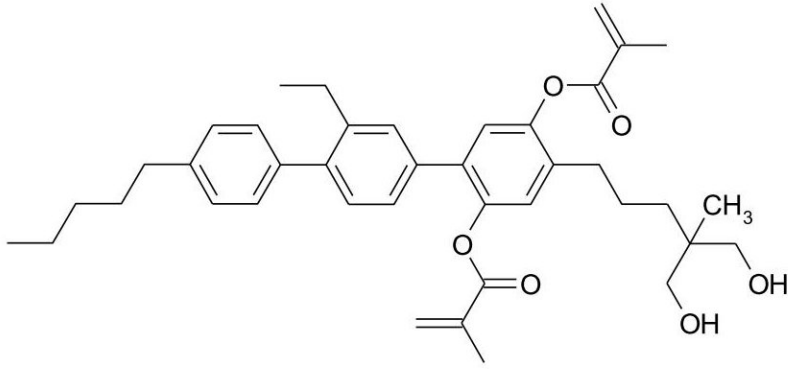
40

【 0 2 8 1】

50

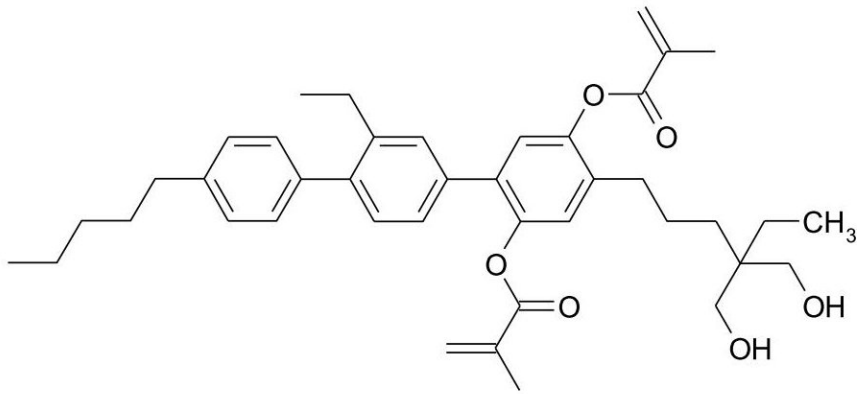
【化 1 3 2】

21.



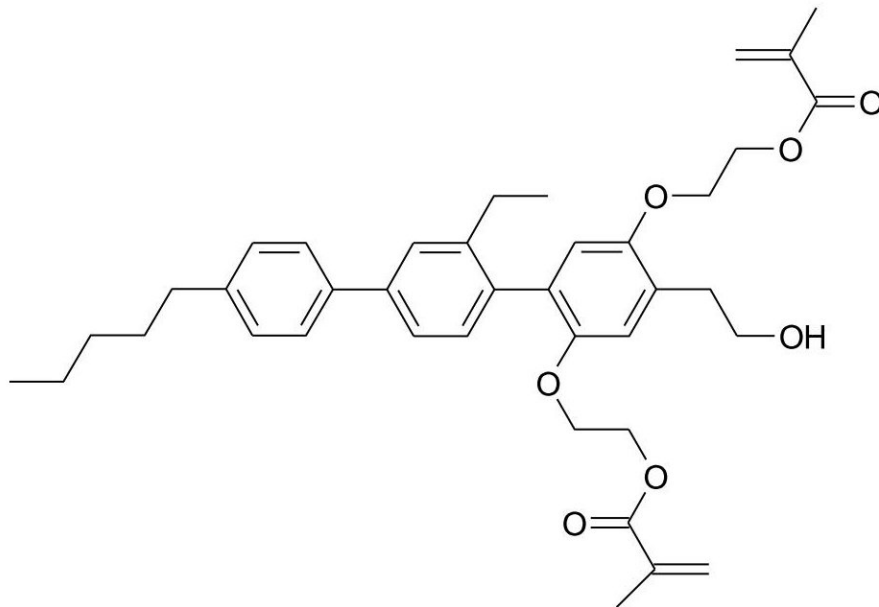
10

22.



20

23.



30

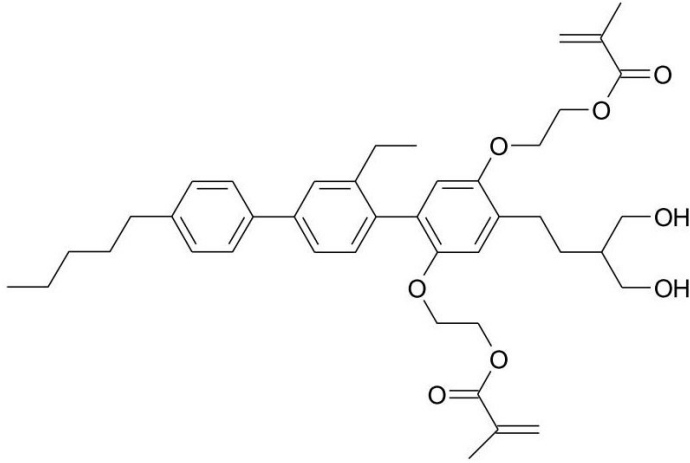
【 0 2 8 2】

40

50

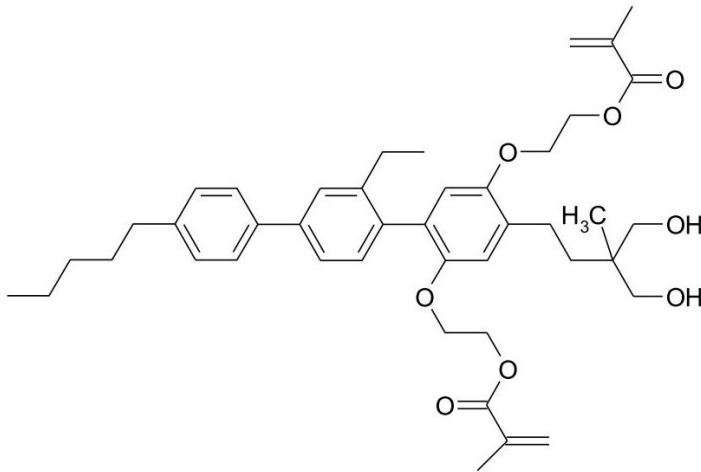
【化 1 3 3】

24.



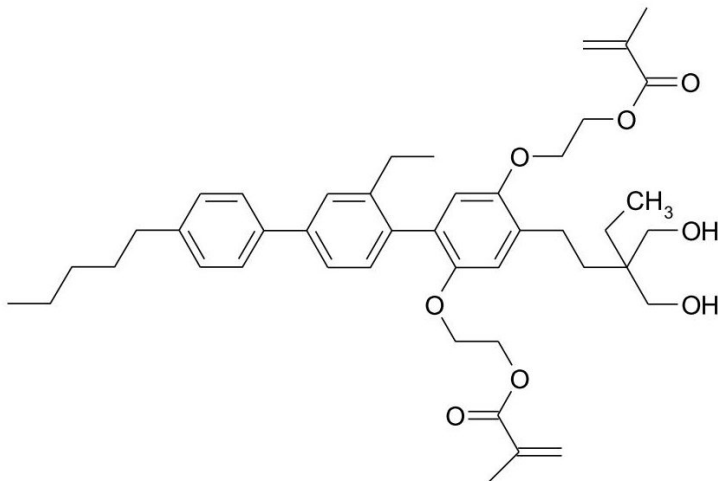
10

25.



20

26.



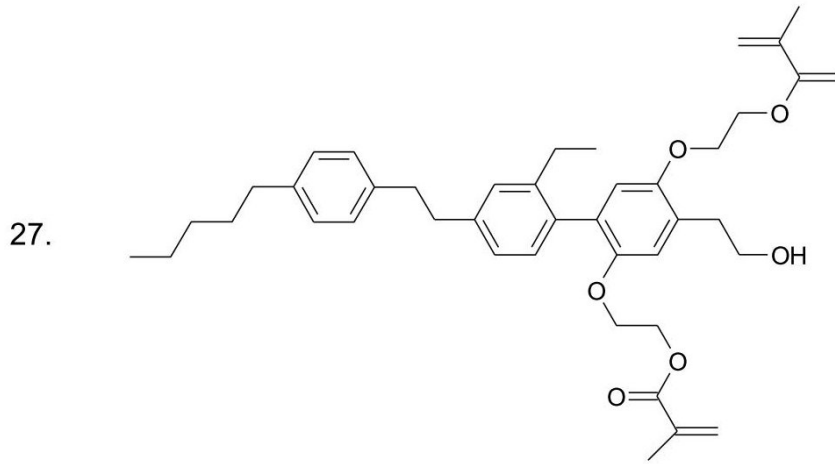
30

40

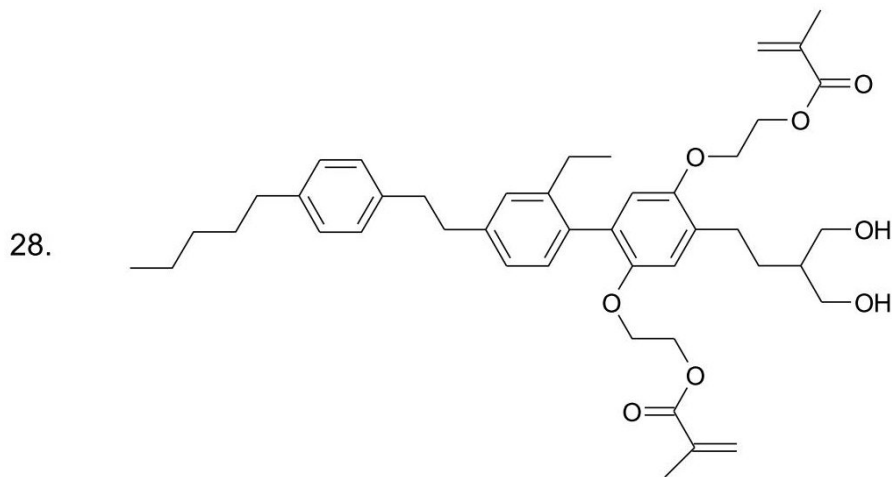
【 0 2 8 3】

50

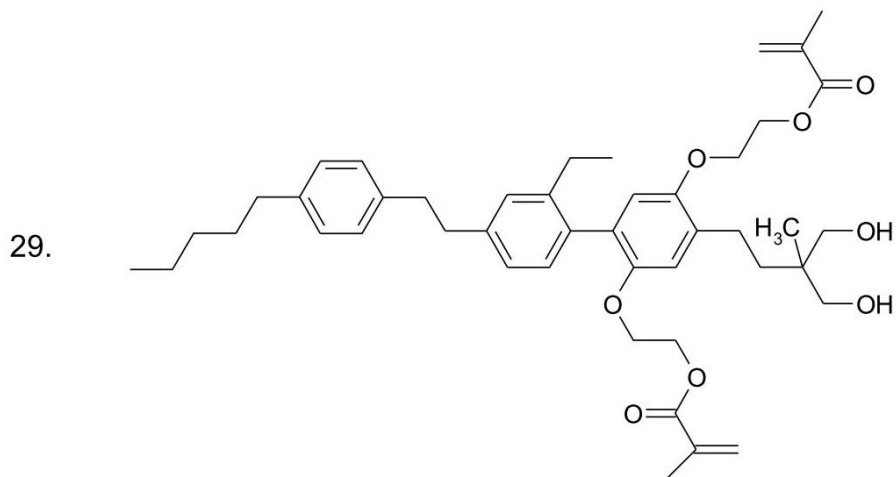
【化 1 3 4】



10



20



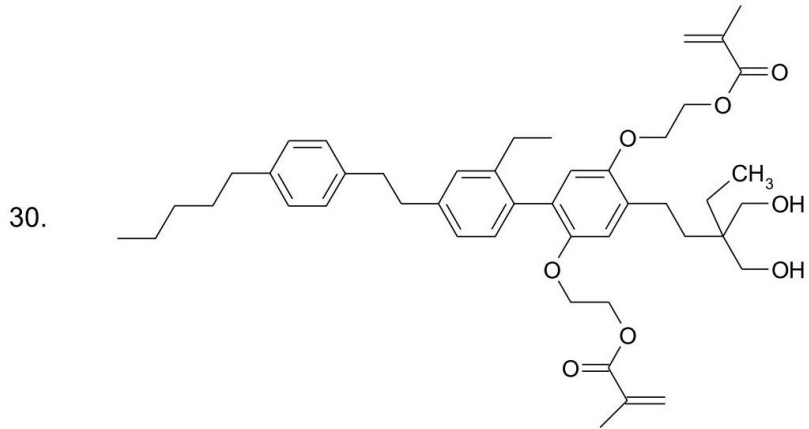
30

40

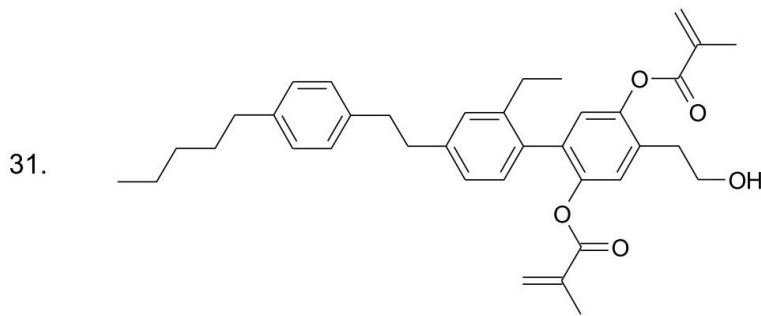
【 0 2 8 4】

50

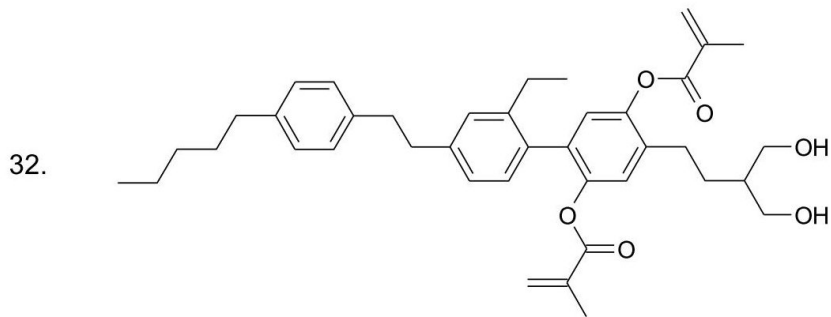
【化 1 3 5】



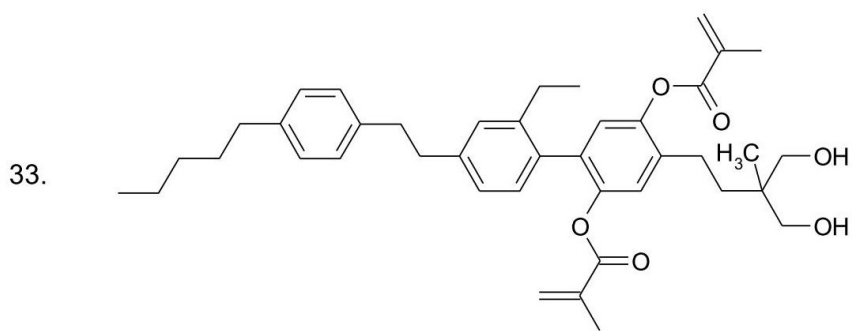
10



20



30

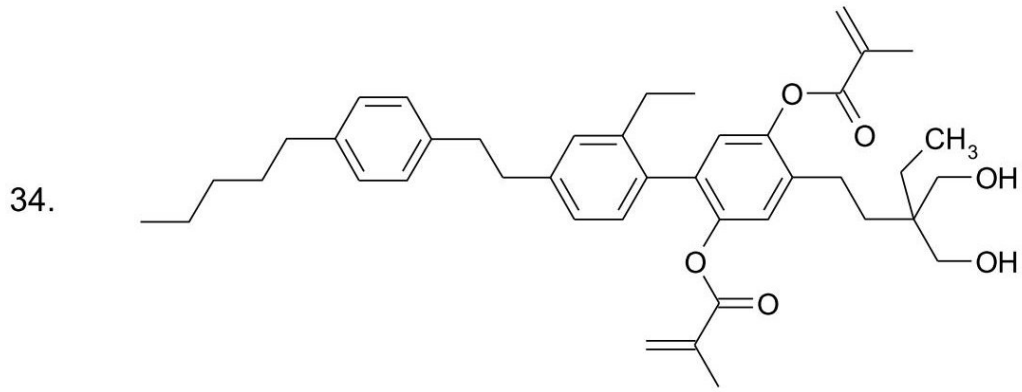


40

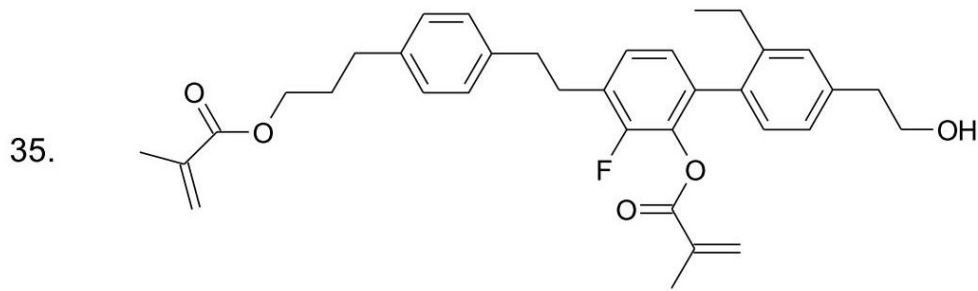
【 0 2 8 5】

50

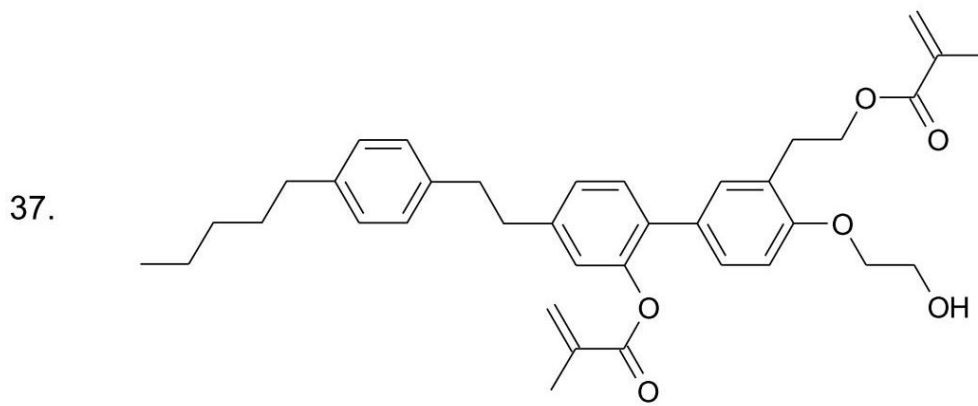
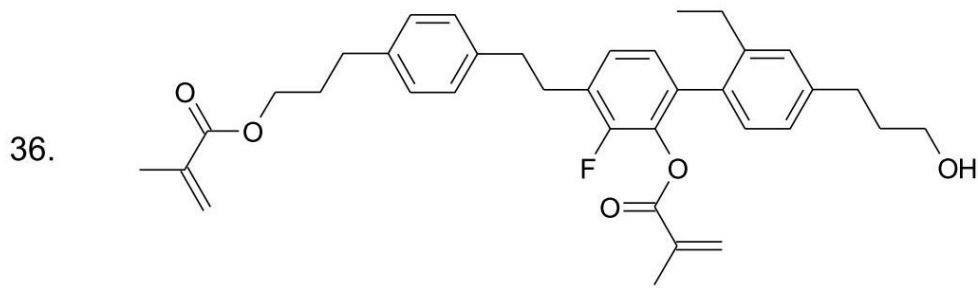
【化 1 3 6】



10



20



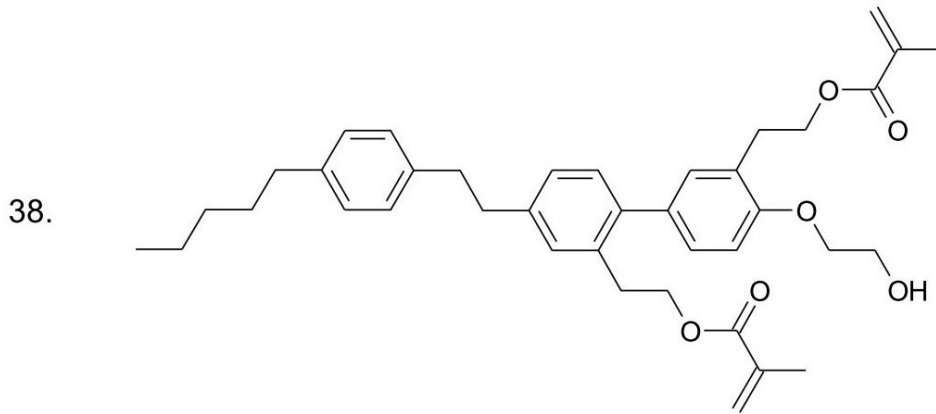
30

40

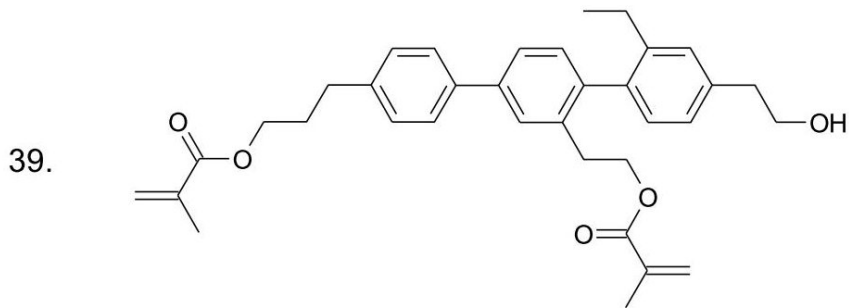
【 0 2 8 6】

50

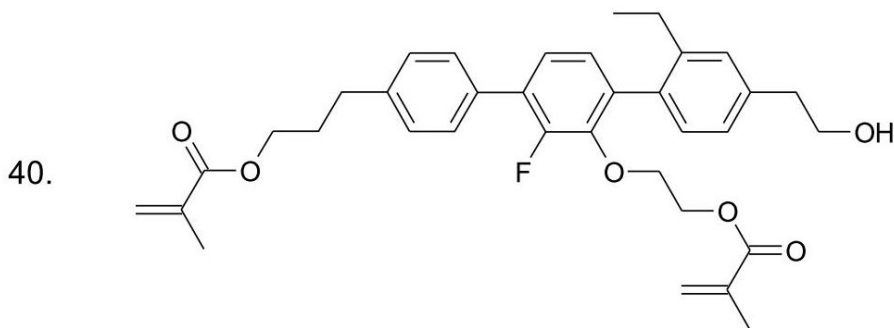
【化 1 3 7】



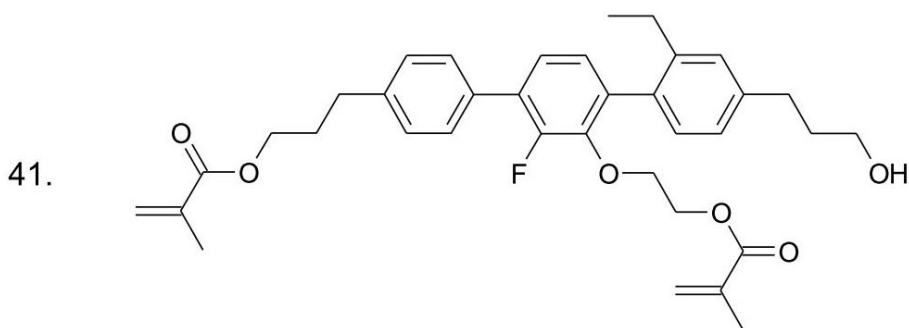
10



20



30

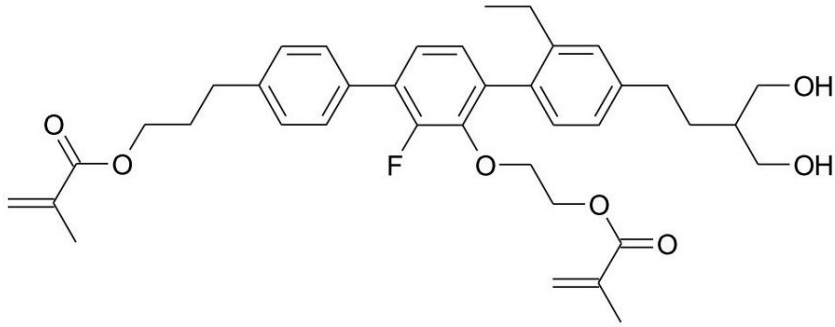


40

【 0 2 8 7】

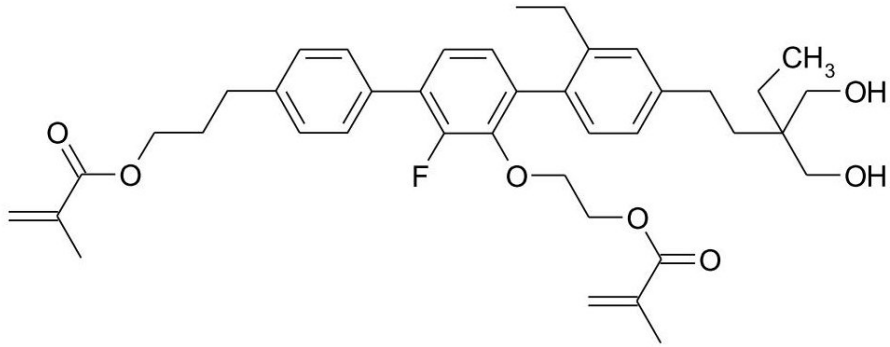
【化 1 3 8】

42.



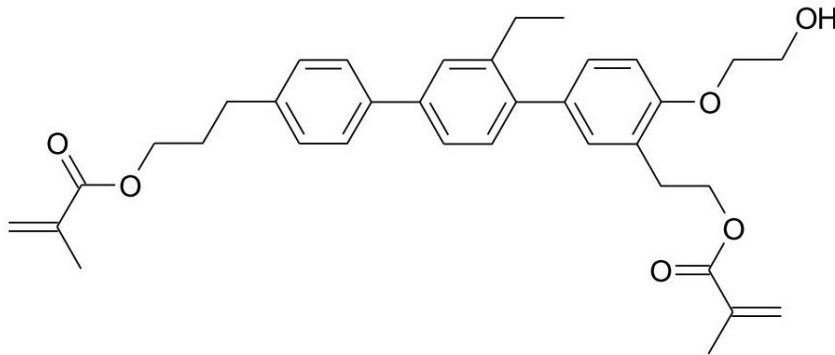
10

43.



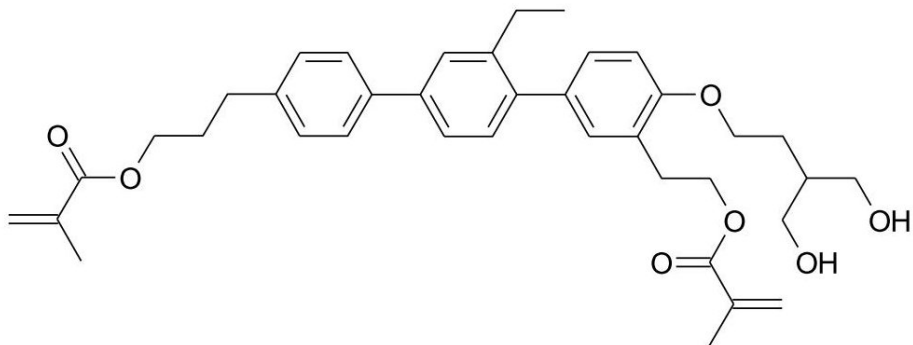
20

44.



30

45.



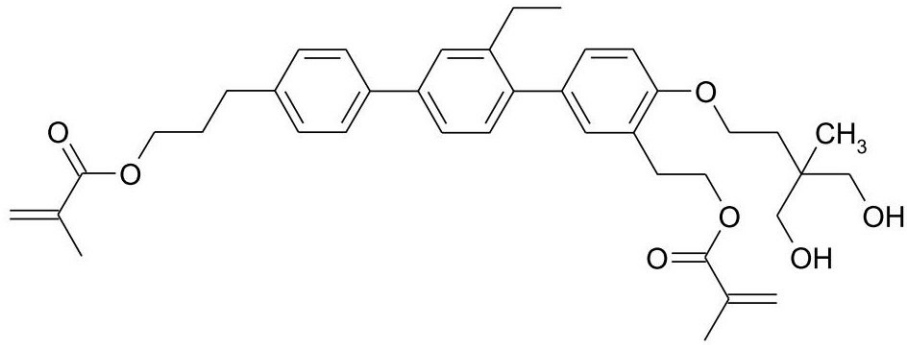
40

【 0 2 8 8】

50

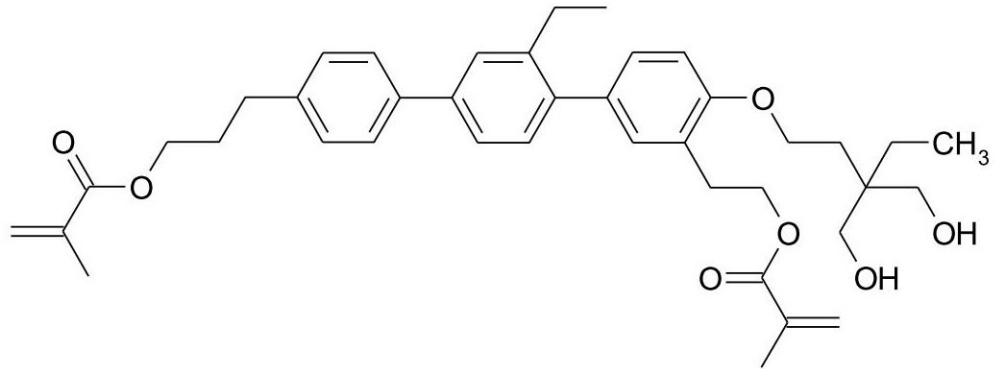
【化 1 3 9】

46.



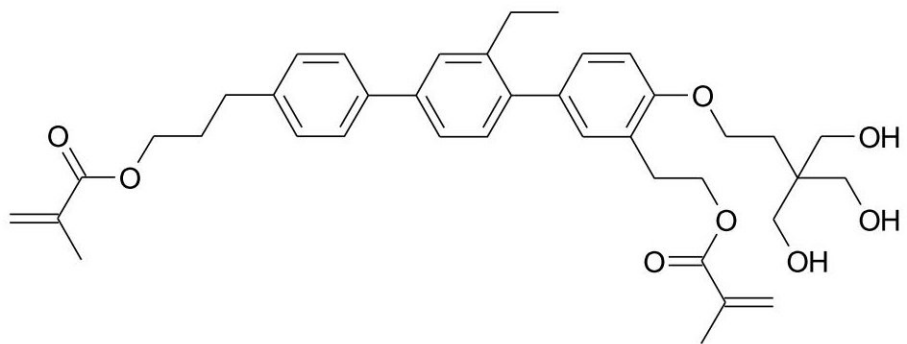
10

47.



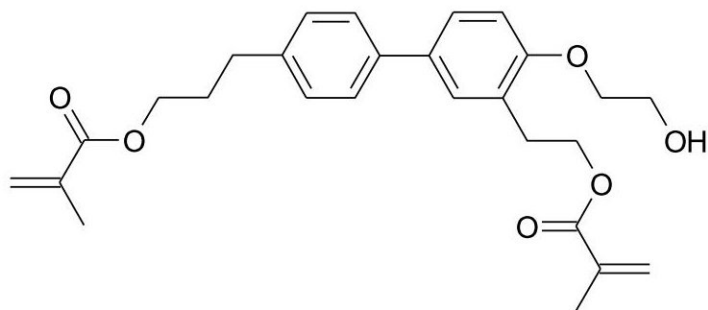
20

48.



30

49.



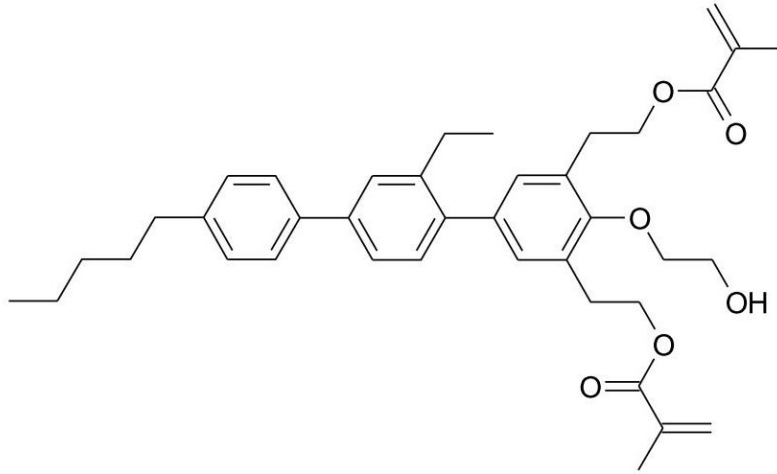
40

【 0 2 8 9】

50

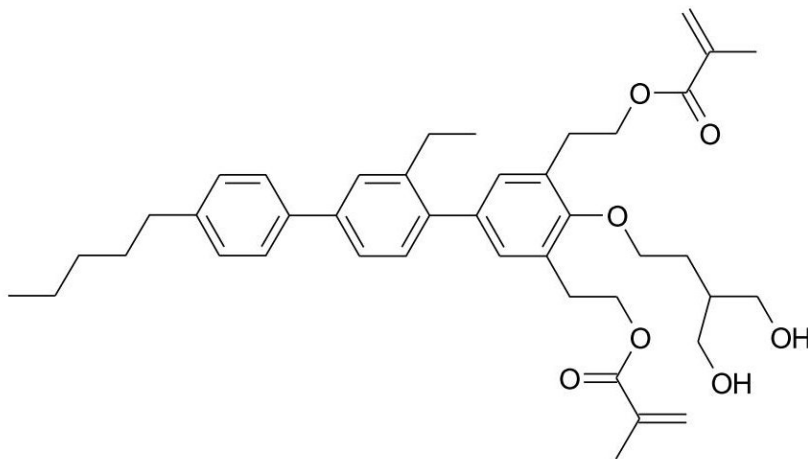
【化 1 4 0】

50.



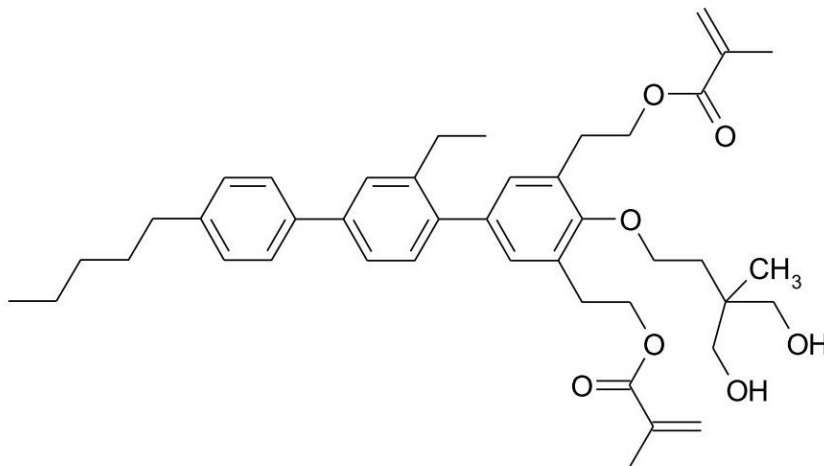
10

51.



20

52.



30

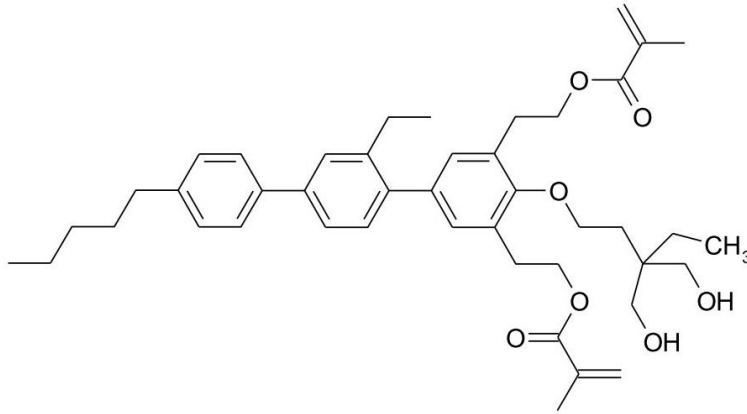
40

【 0 2 9 0】

50

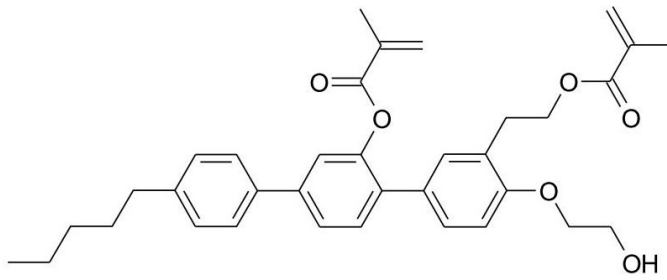
【化 1 4 1】

53.



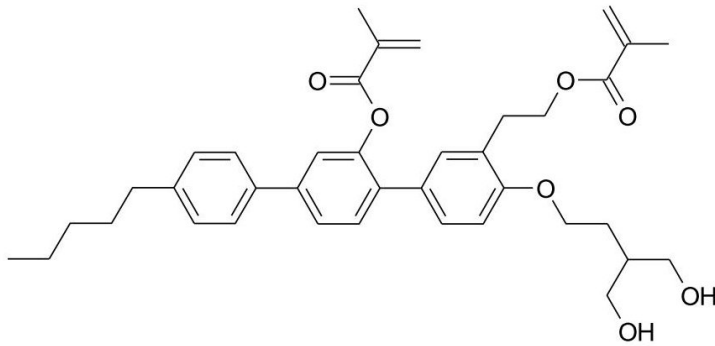
10

54.



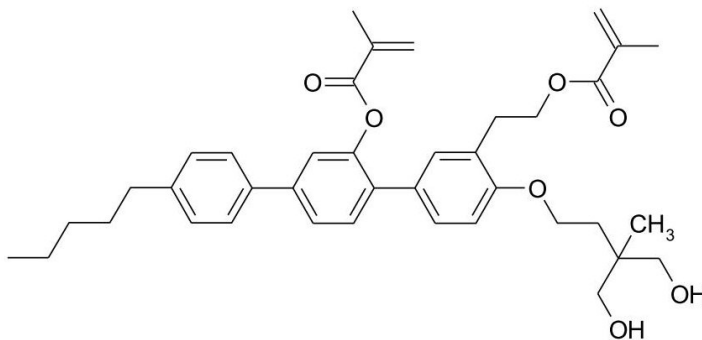
20

55.



30

56.

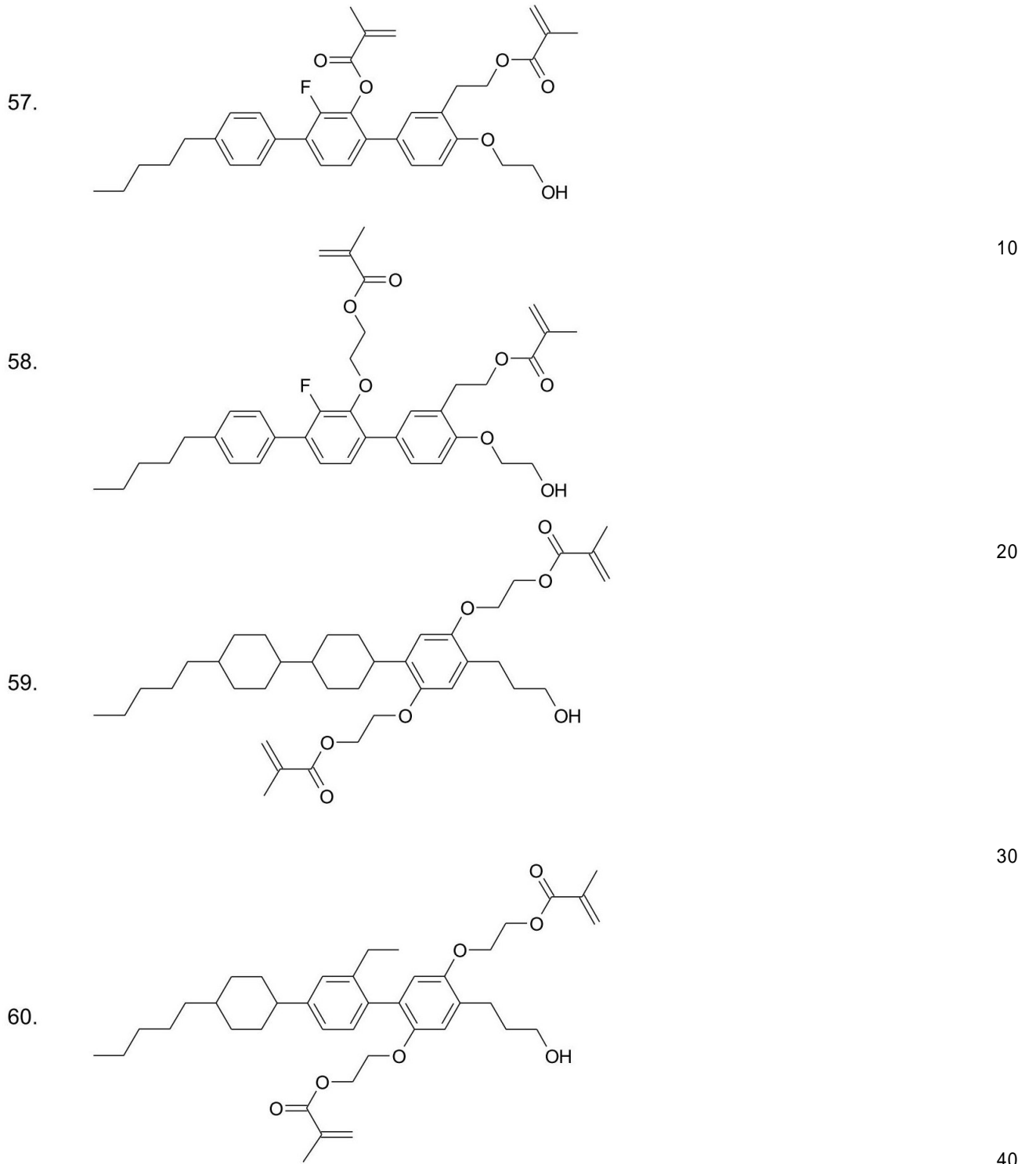


40

【 0 2 9 1】

50

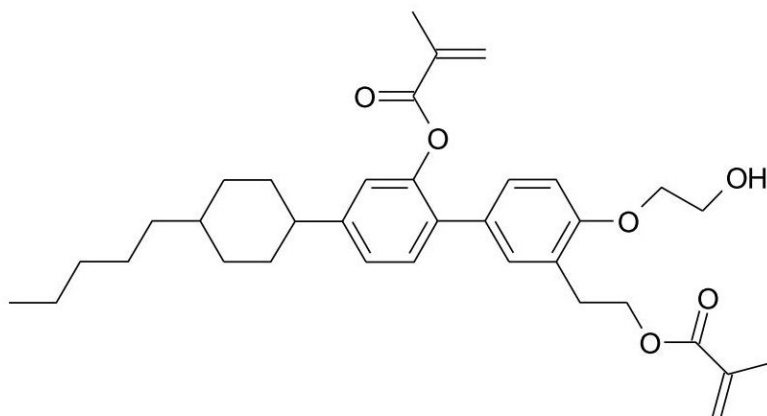
【化 1 4 2】



【 0 2 9 2】

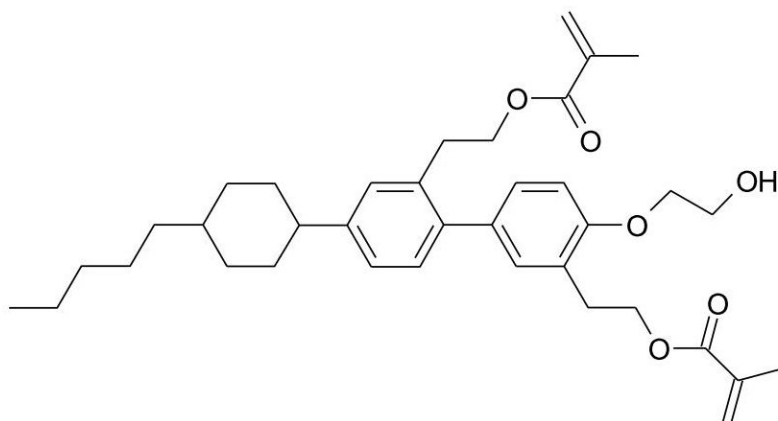
【化 1 4 3】

61.



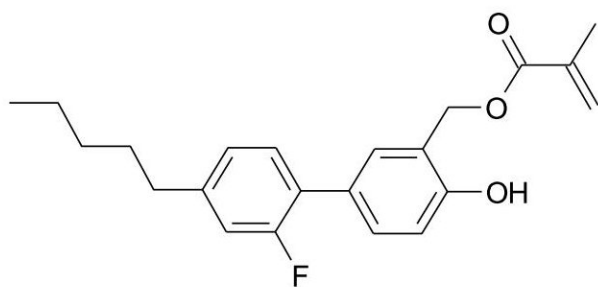
10

62.



20

63.



30

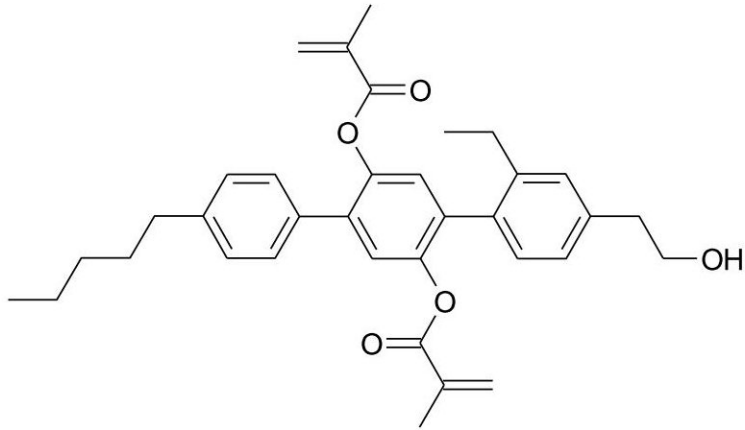
【 0 2 9 3】

40

50

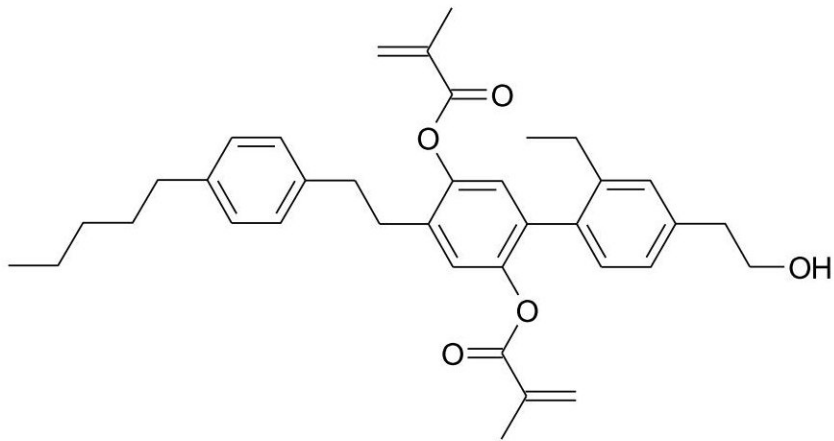
【化 1 4 4】

64.



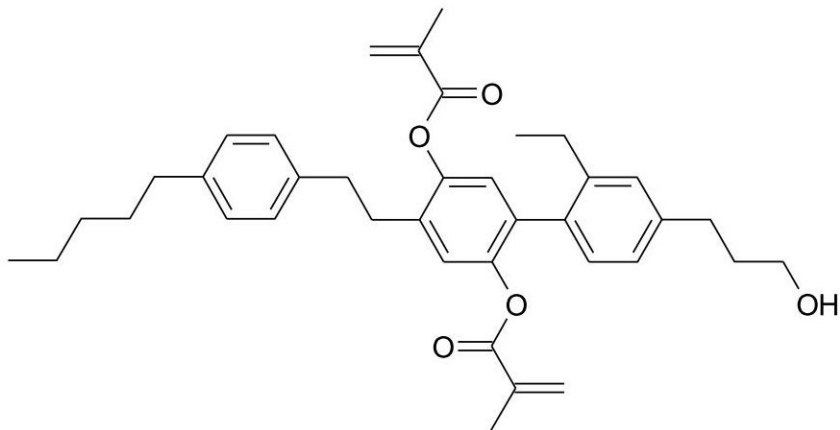
10

65.



20

66.



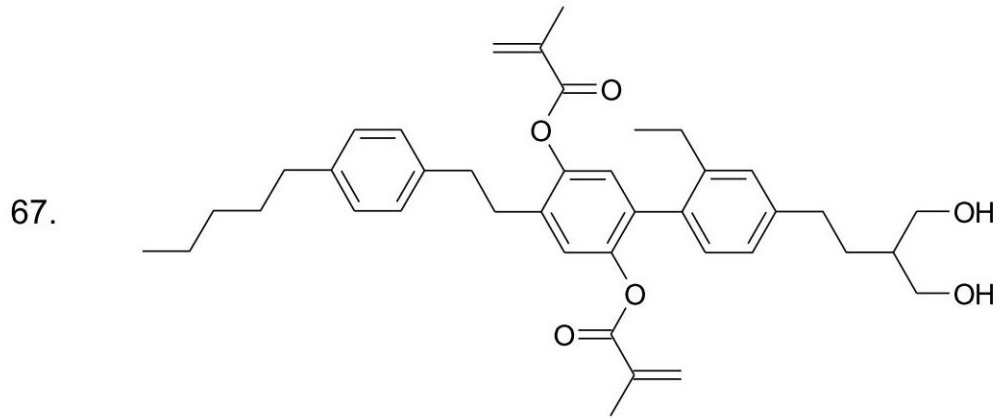
30

【 0 2 9 4】

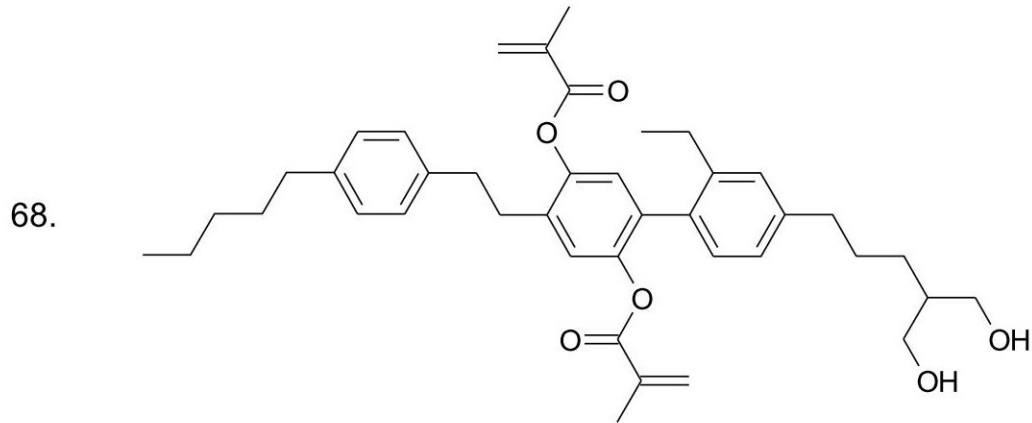
40

50

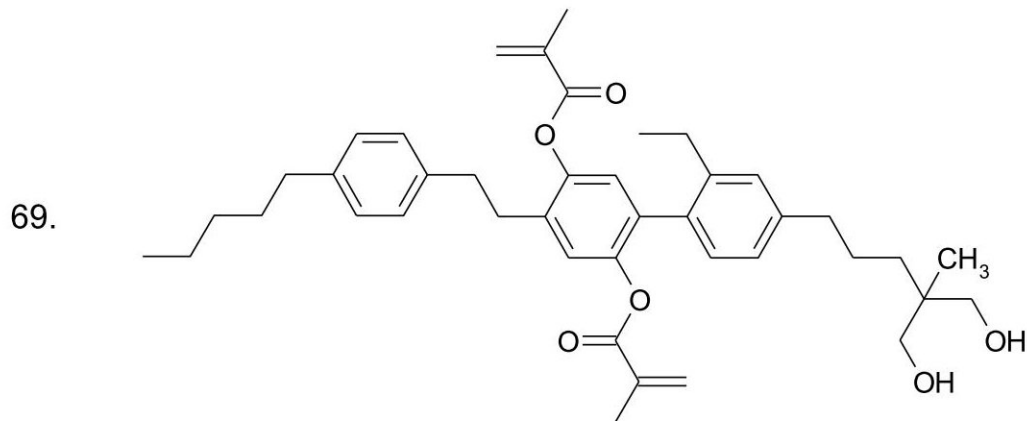
【化 1 4 5】



10



20



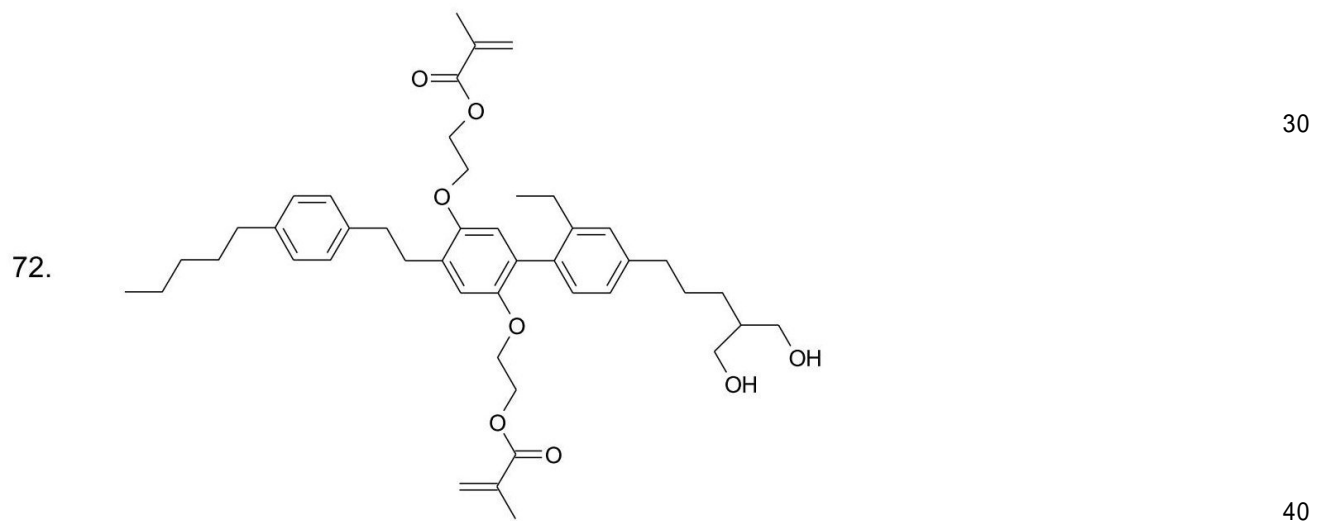
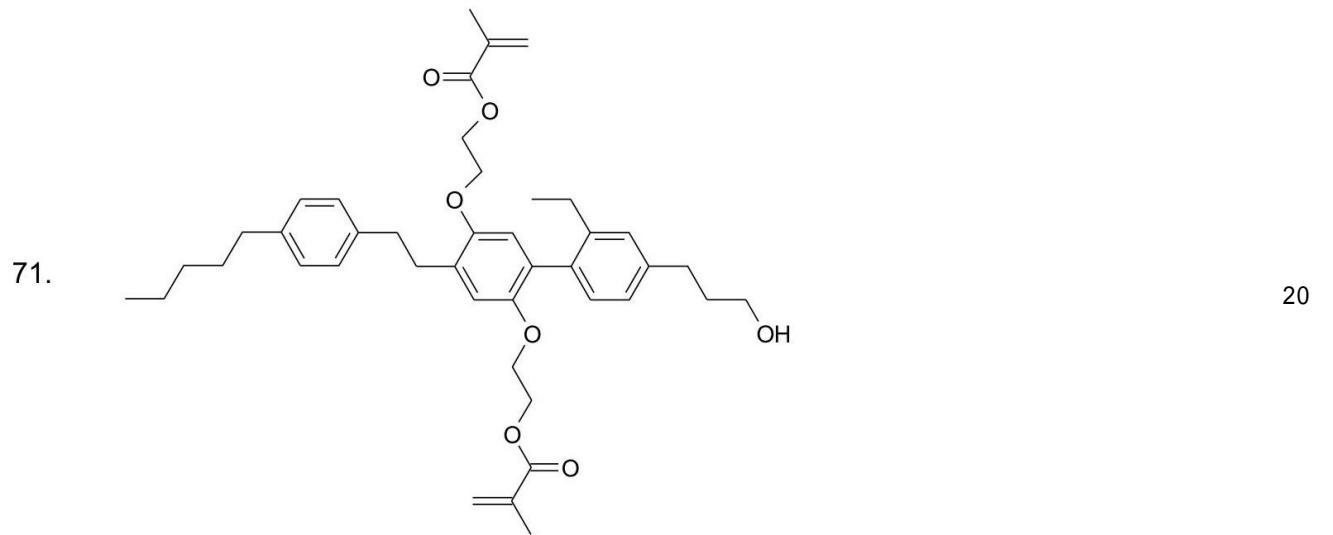
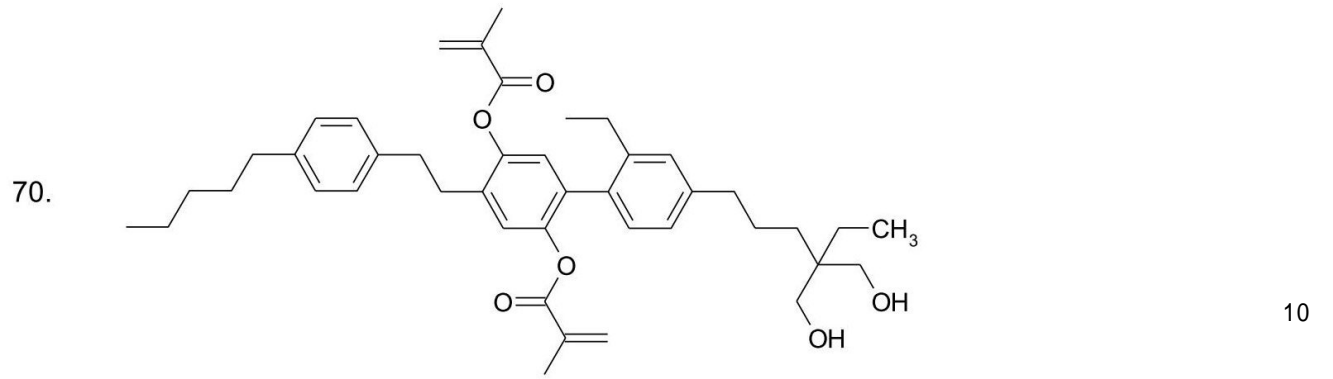
30

【 0 2 9 5】

40

50

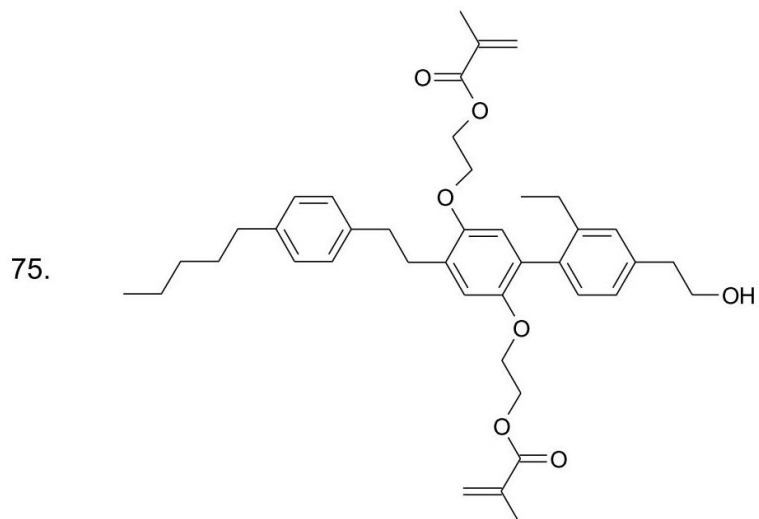
【化 1 4 6】



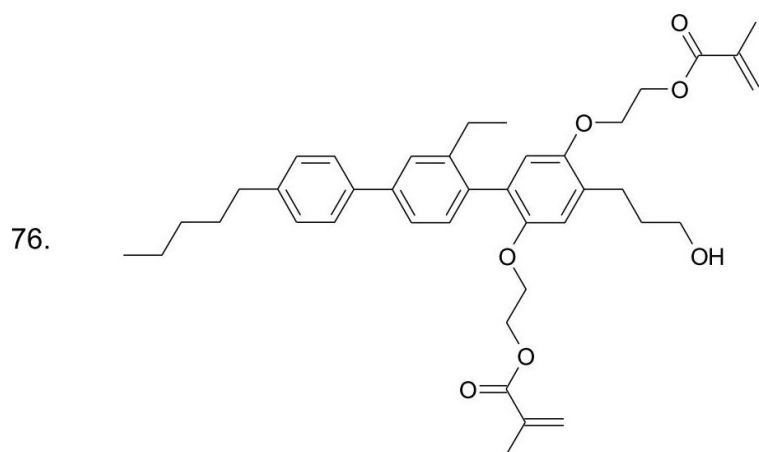
【 0 2 9 6】



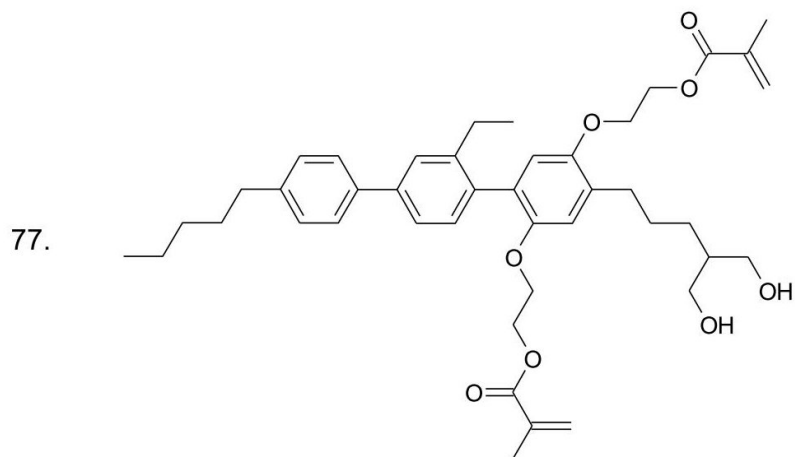
【化 1 4 8】



10



20



30

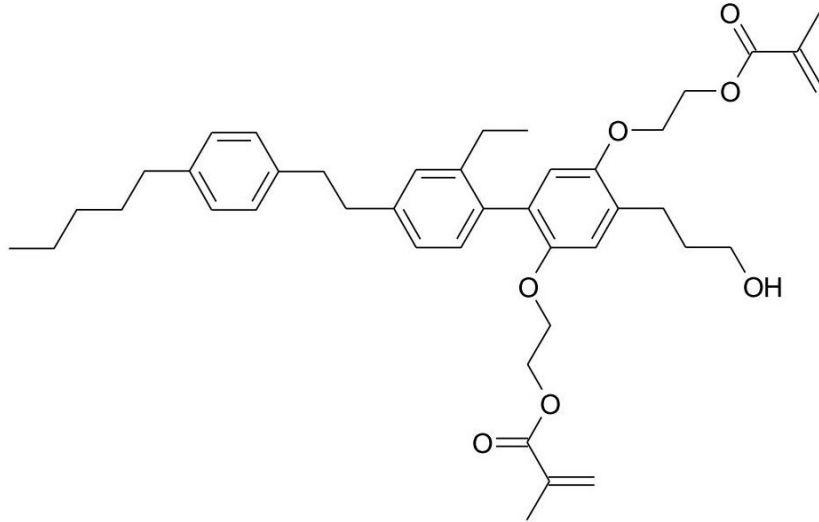
40

【 0 2 9 8】

50

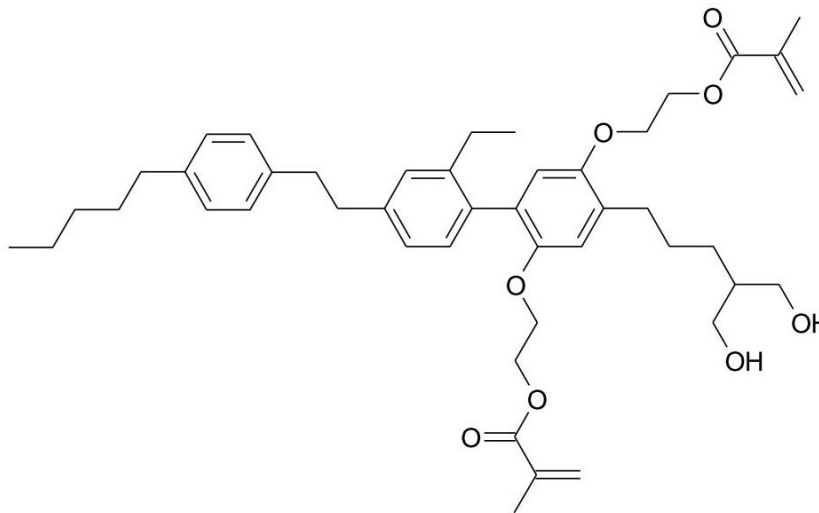
【化 1 4 9】

78.



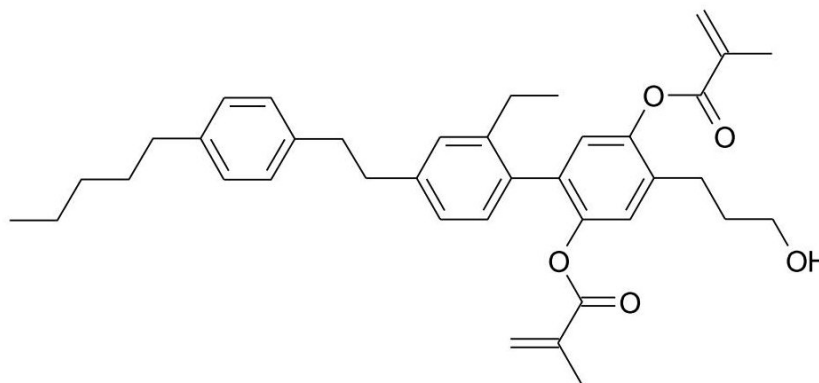
10

79.



20

80.



30

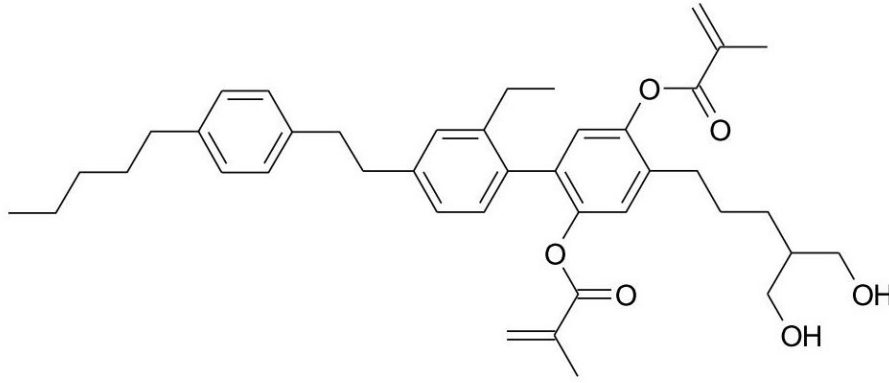
40

【 0 2 9 9】

50

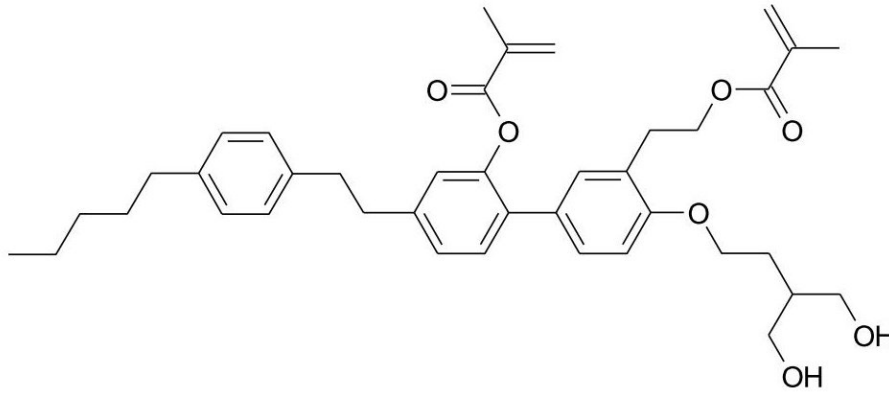
【化 1 5 0】

81.



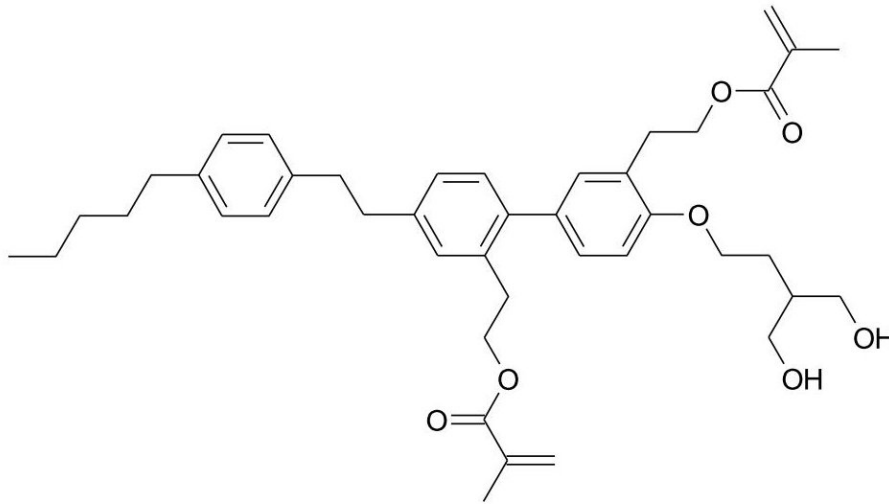
10

82.



20

83.



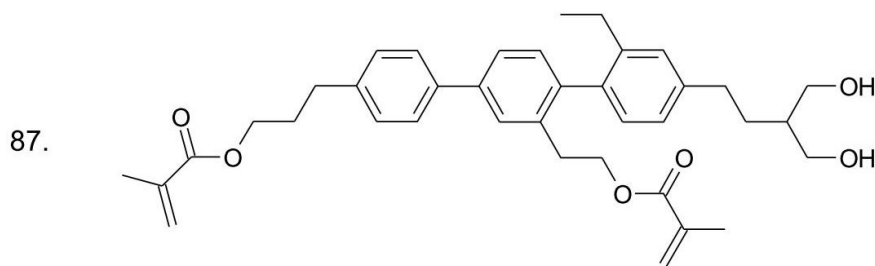
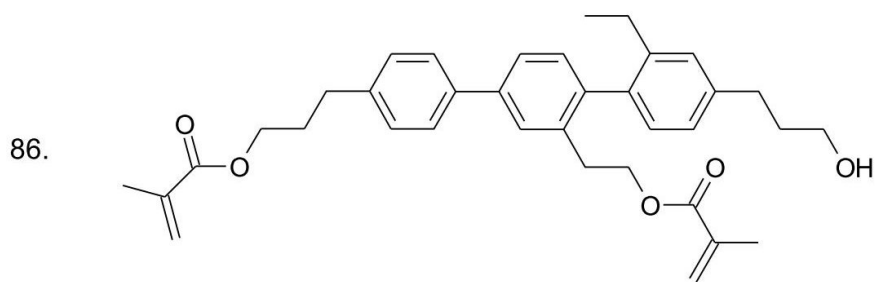
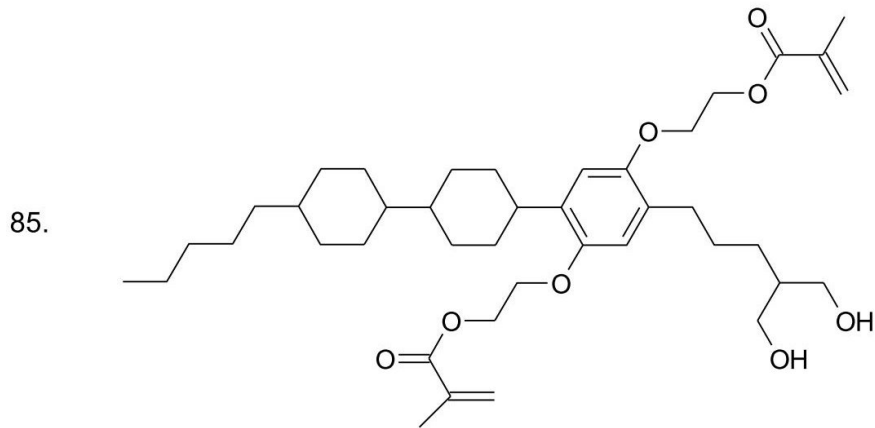
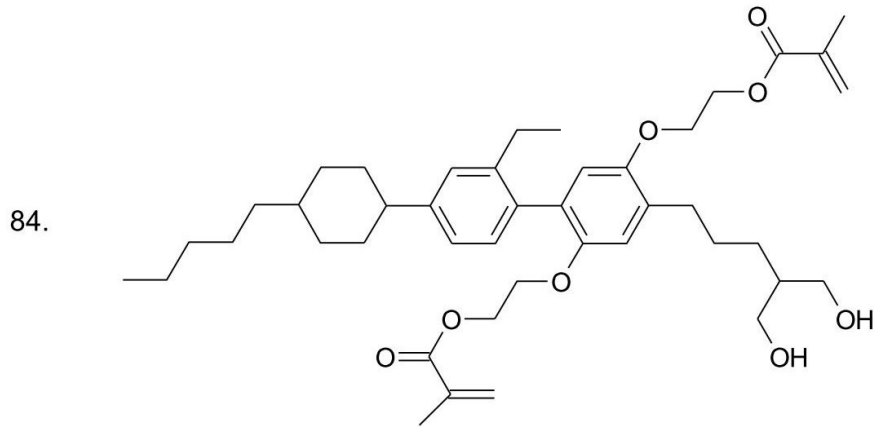
30

【 0 3 0 0】

40

50

【化 1 5 1】



【 0 3 0 1】

10

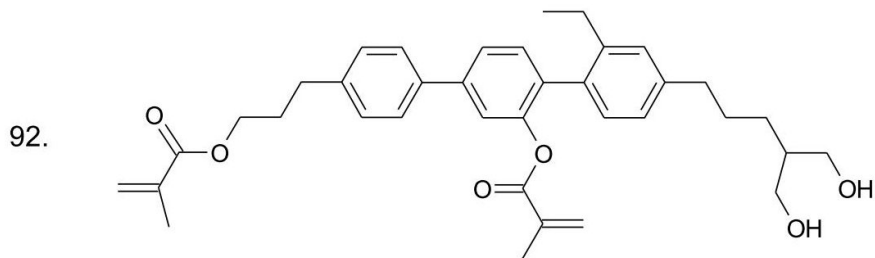
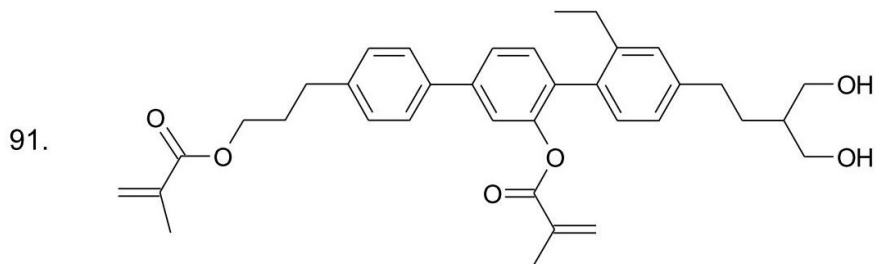
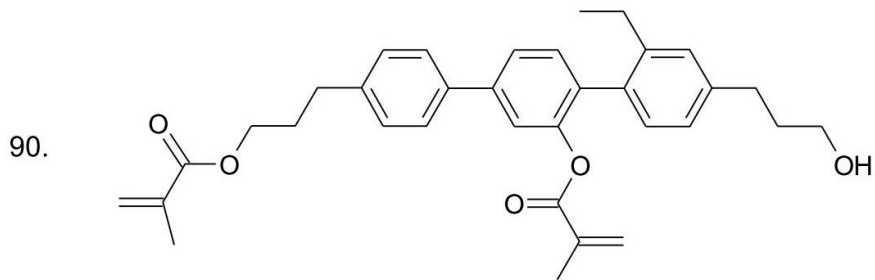
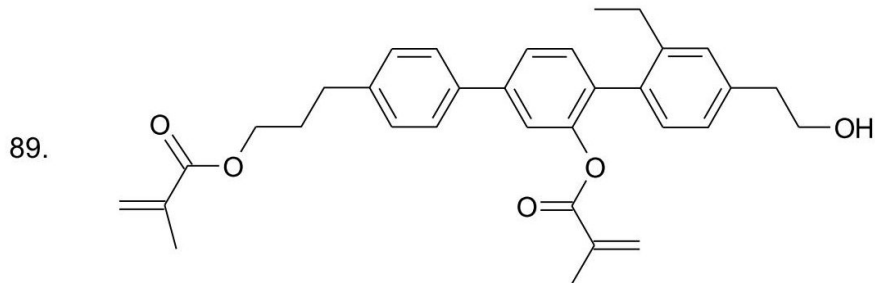
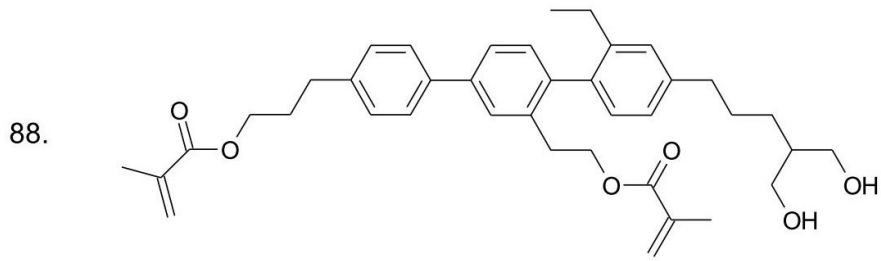
20

30

40

50

【化 1 5 2】



【 0 3 0 2】

10

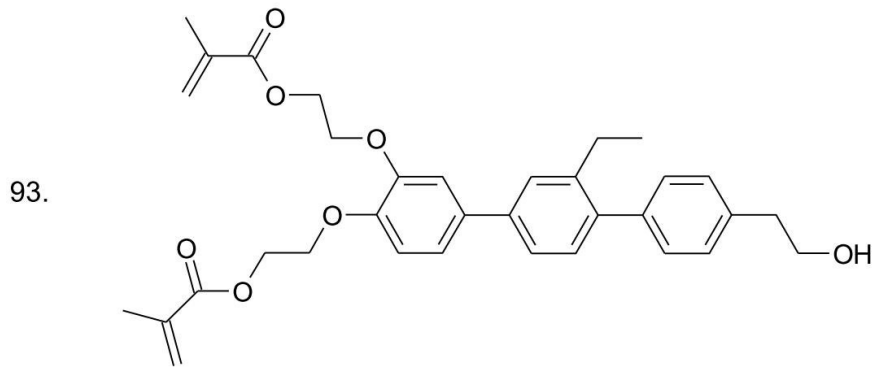
20

30

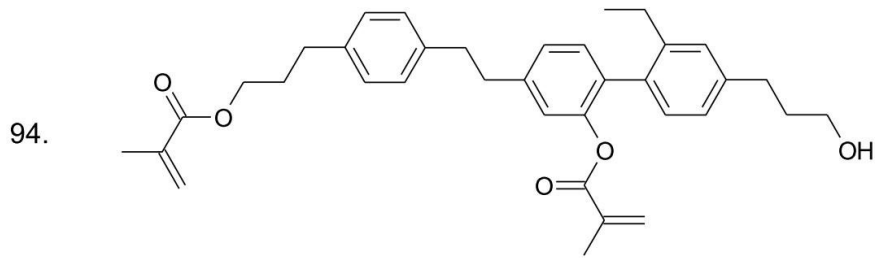
40

50

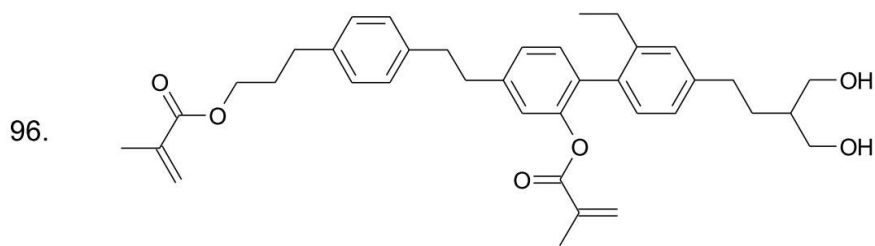
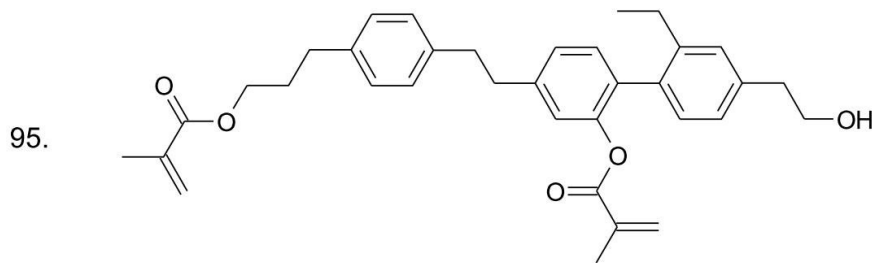
【化 1 5 3】



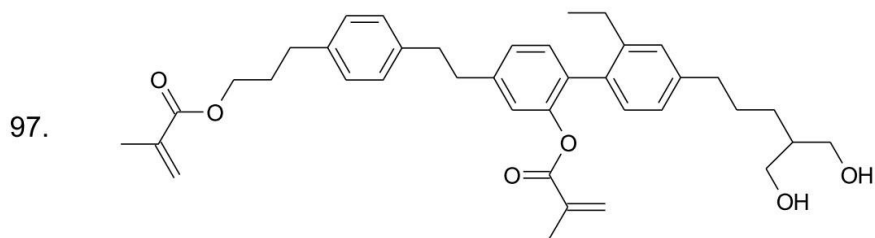
10



20



30



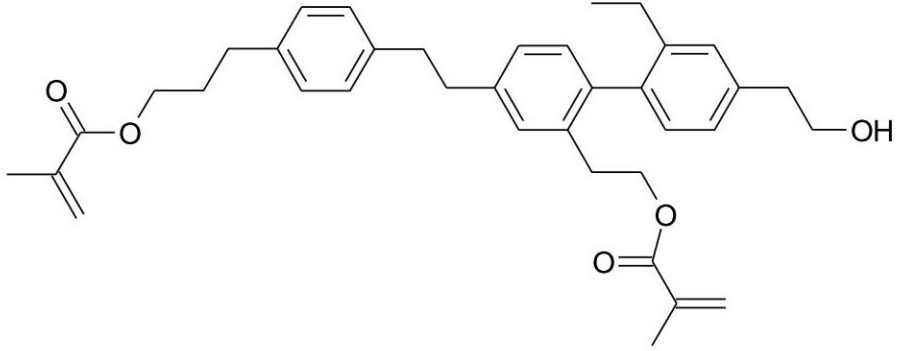
40

【 0 3 0 3】

50

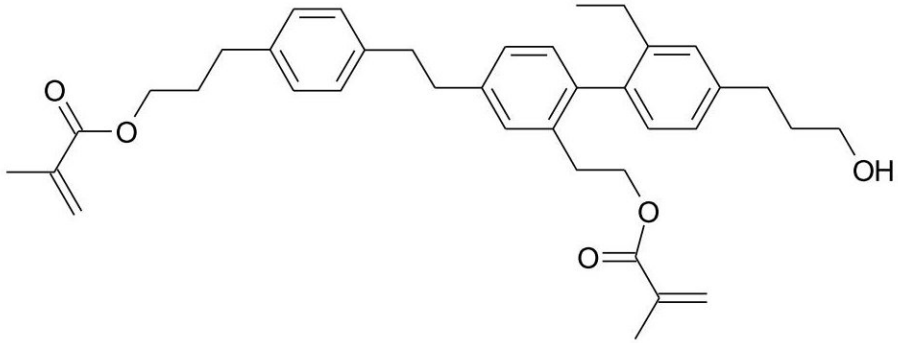
【化 1 5 4】

98.



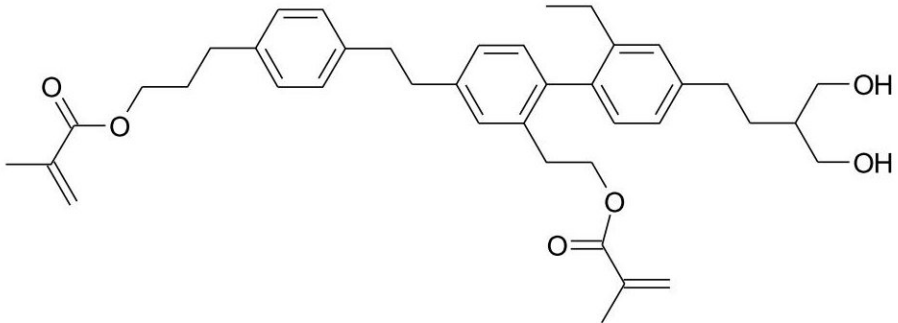
10

99.



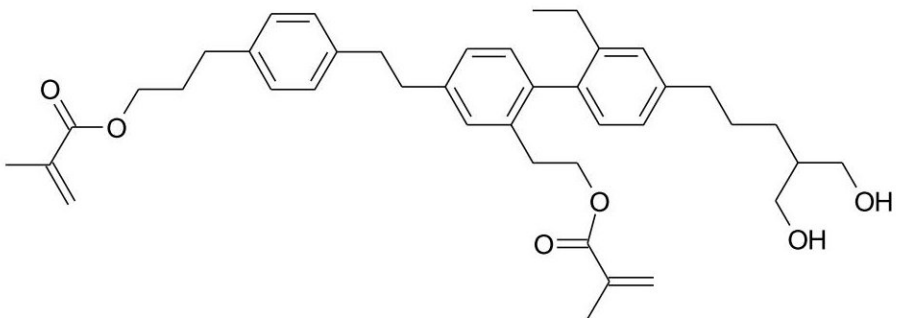
20

100.



30

101.

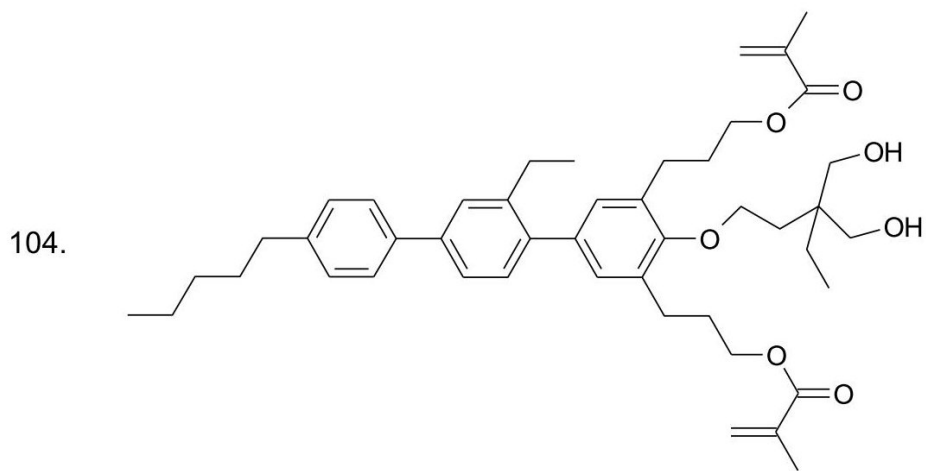
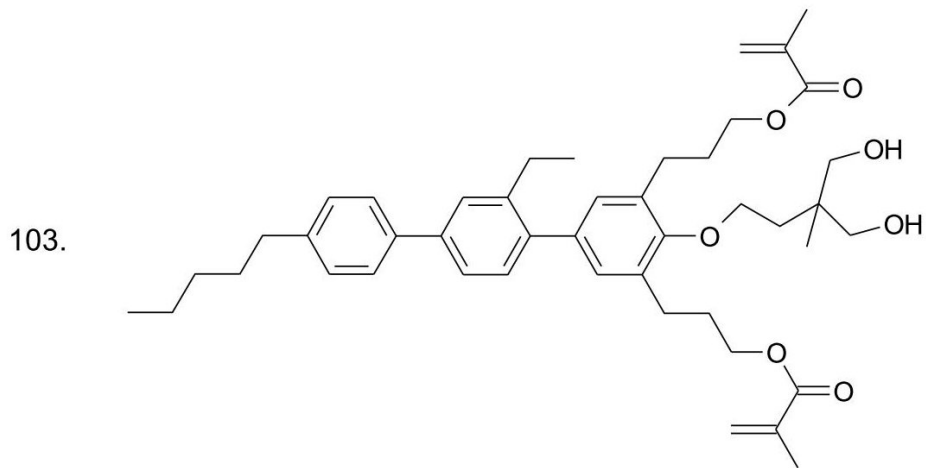
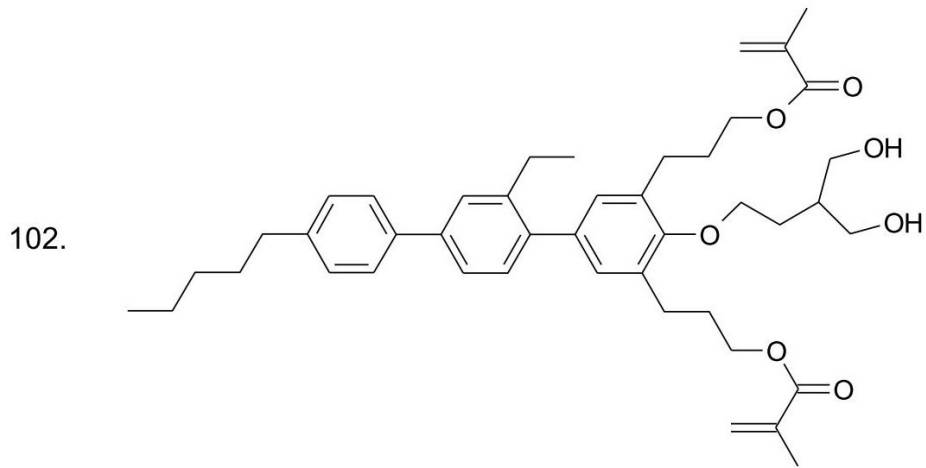


40

【 0 3 0 4】

50

【化 1 5 5】



【 0 3 0 5】

10

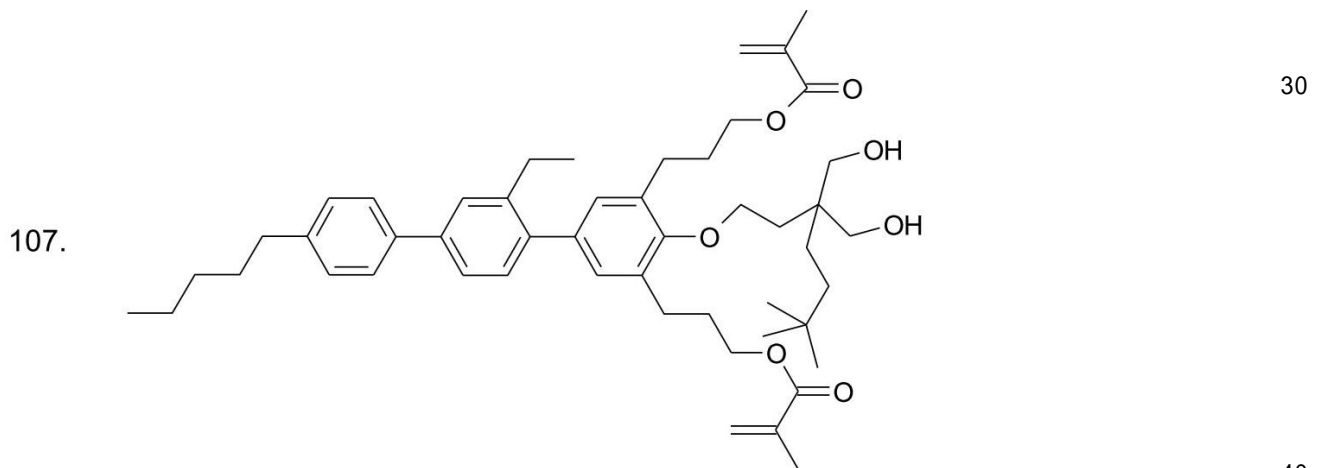
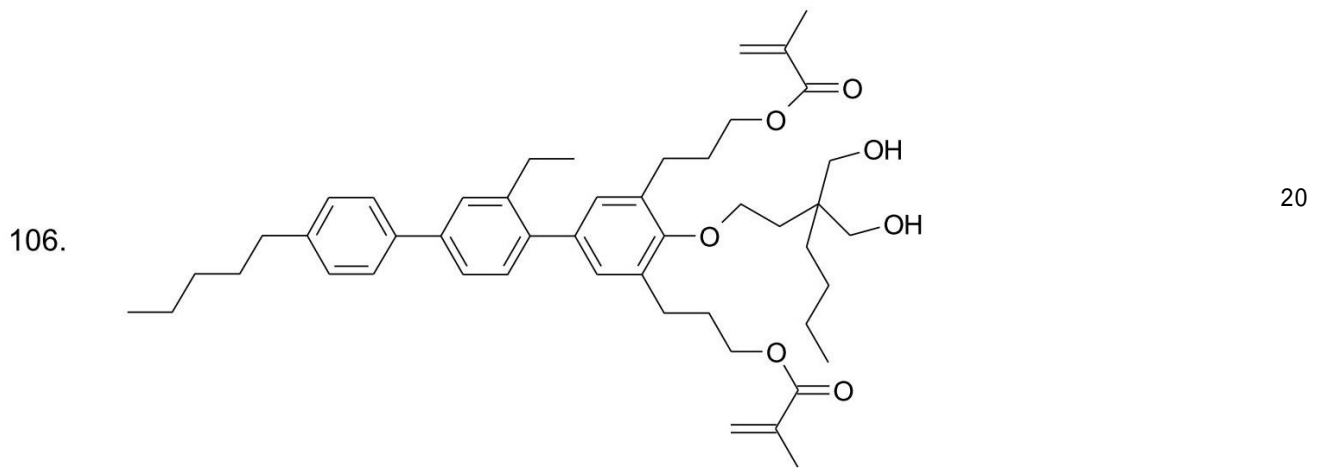
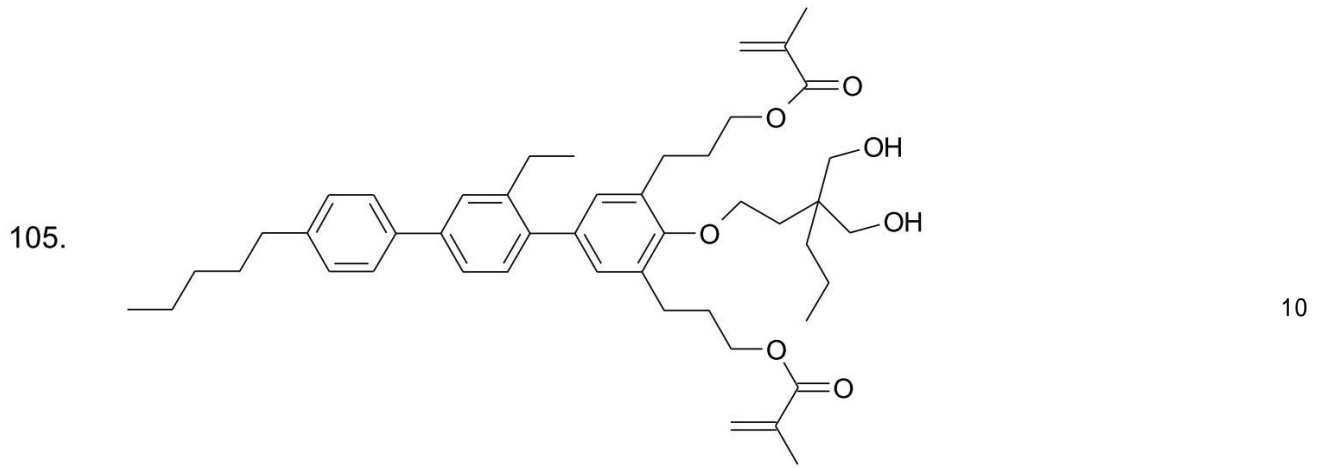
20

30

40

50

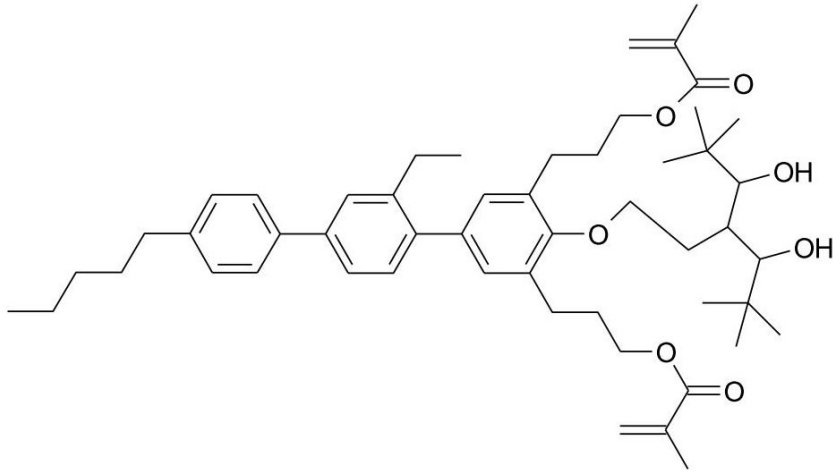
【化 1 5 6】



【 0 3 0 6】

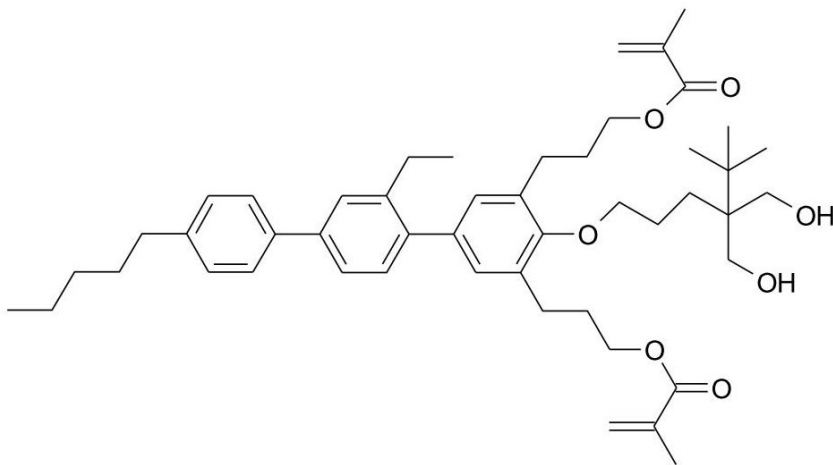
【化 1 5 7】

108.



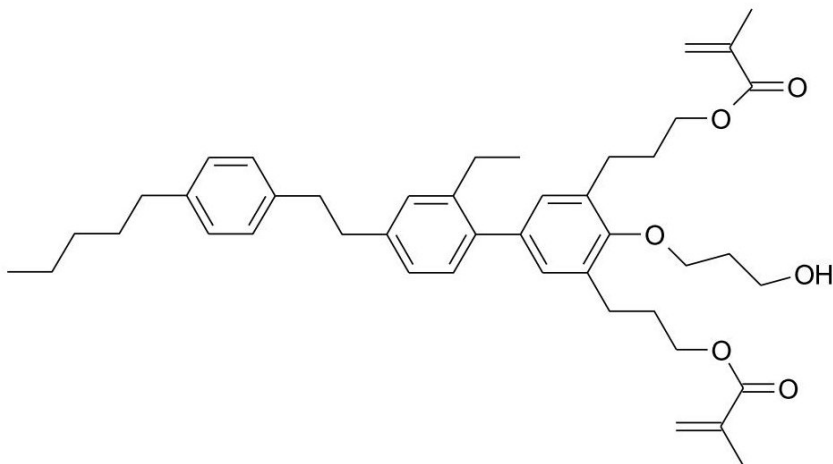
10

109.



20

110.



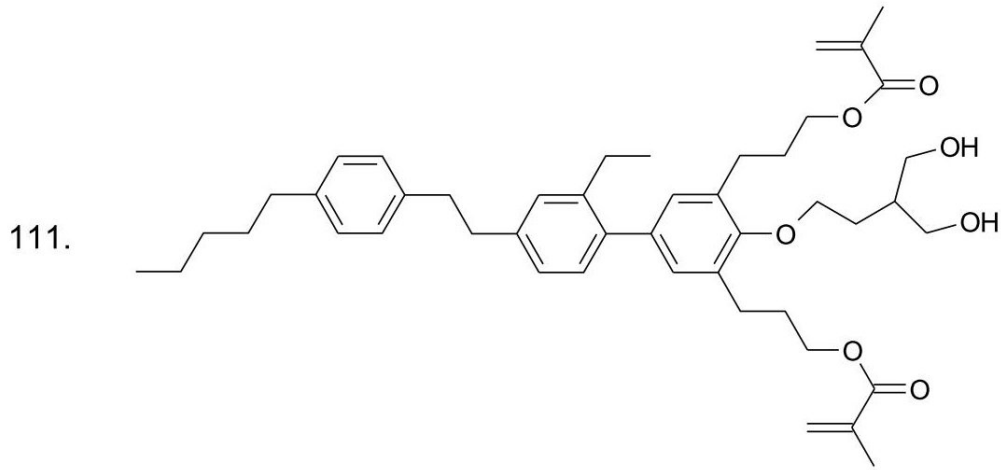
30

40

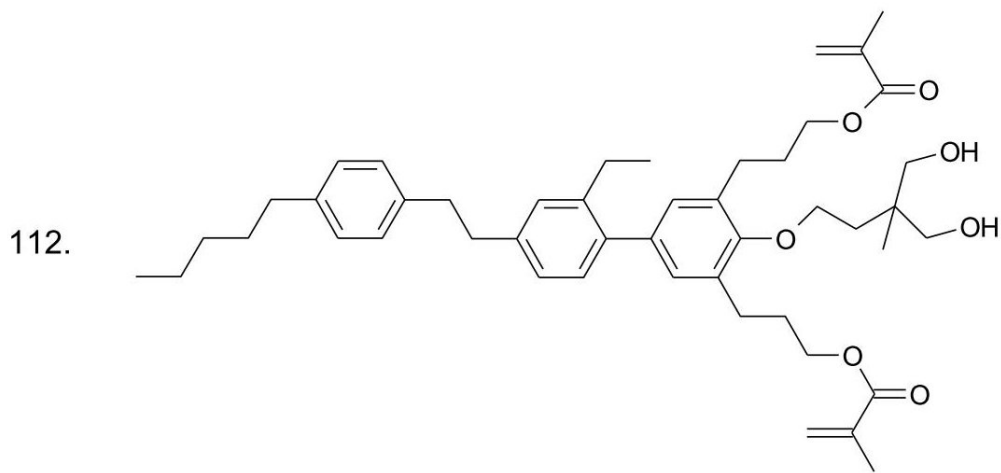
【 0 3 0 7 】

50

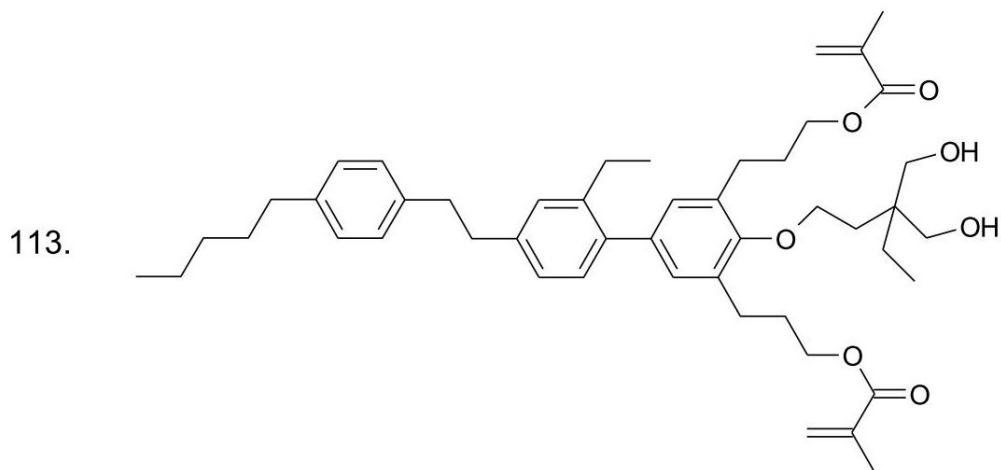
【化 1 5 8】



10



20



30

40

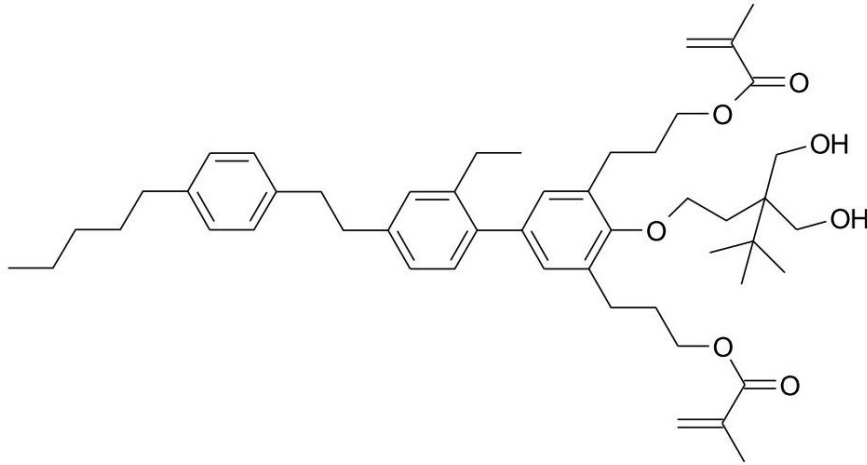
【 0 3 0 8】

50



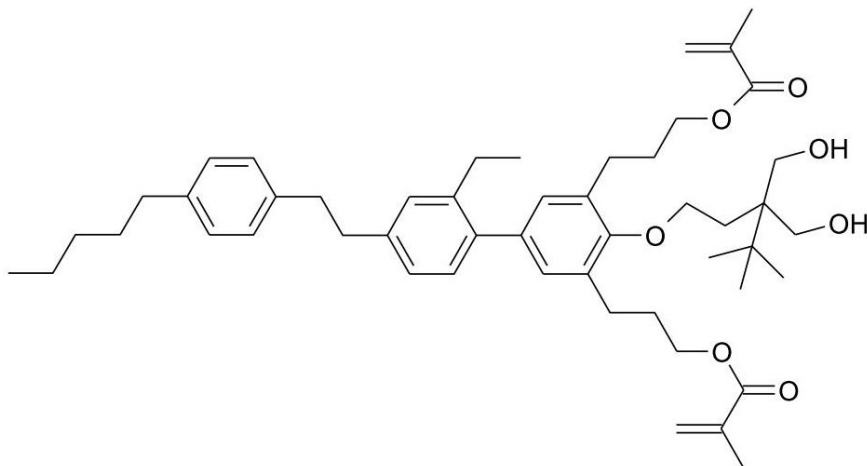
【化 1 6 0】

117.



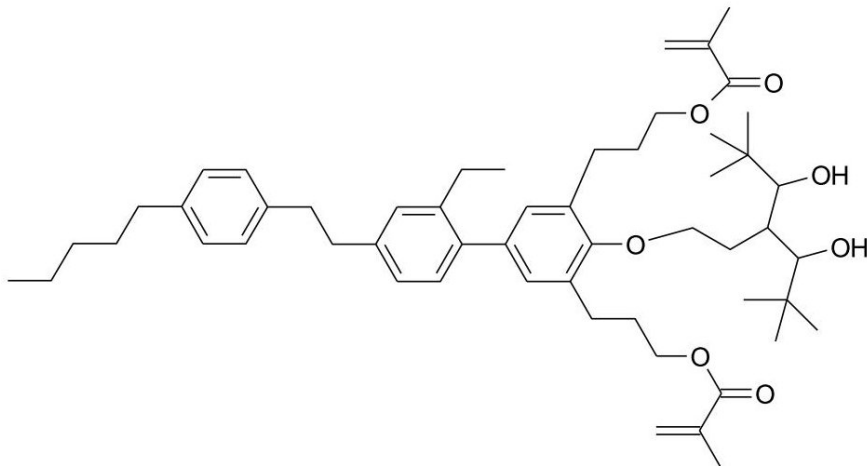
10

118.



20

119.



30

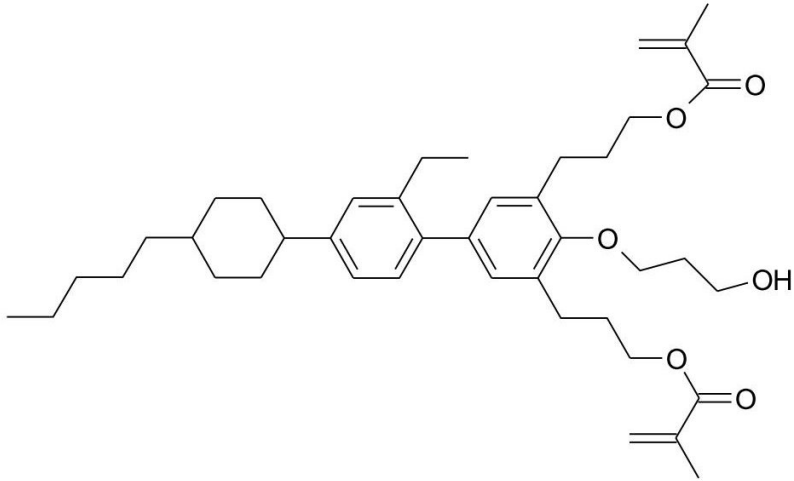
40

【 0 3 1 0】

50

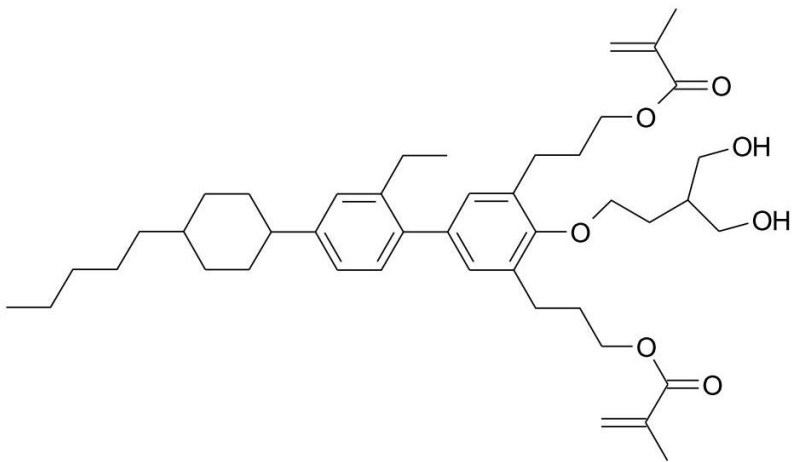
【化 1 6 1】

120.



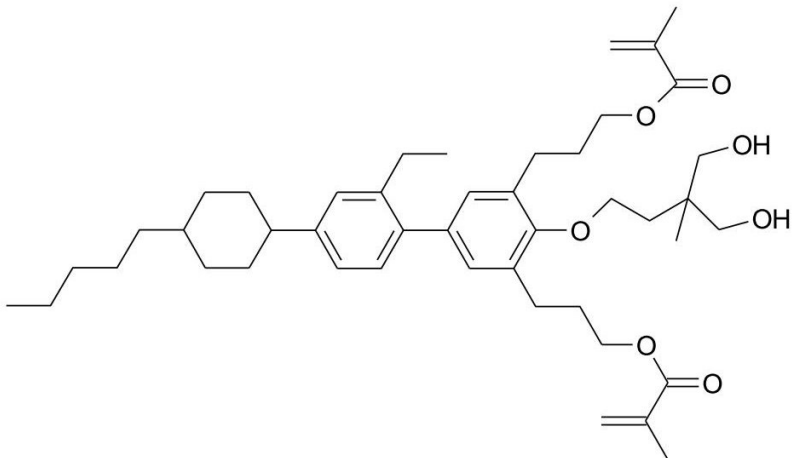
10

121.



20

122.



30

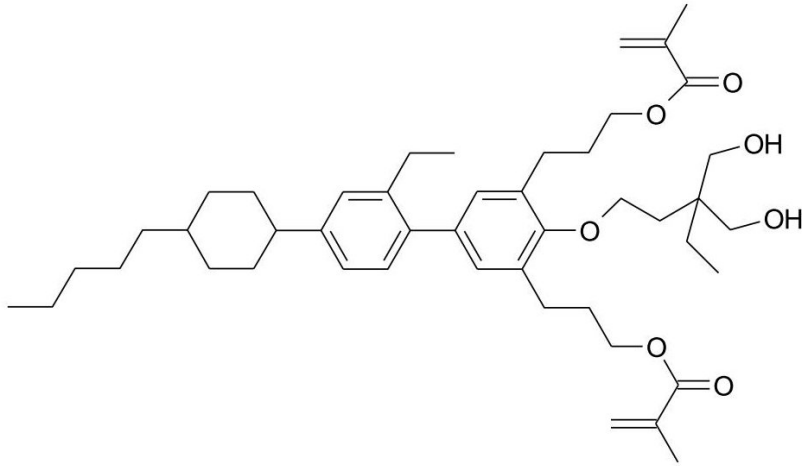
40

【 0 3 1 1】

50

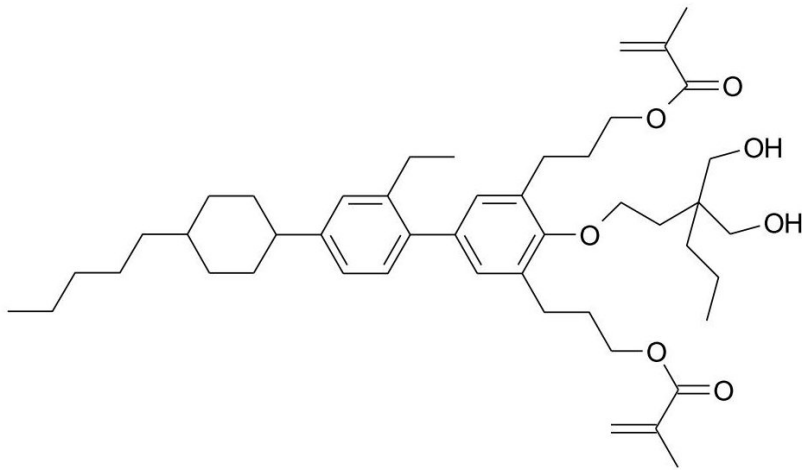
【化 1 6 2】

123.



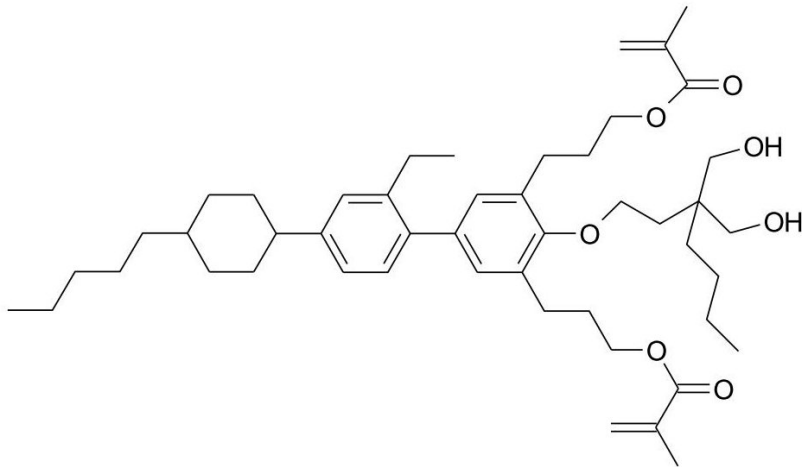
10

124.



20

125.



30

40

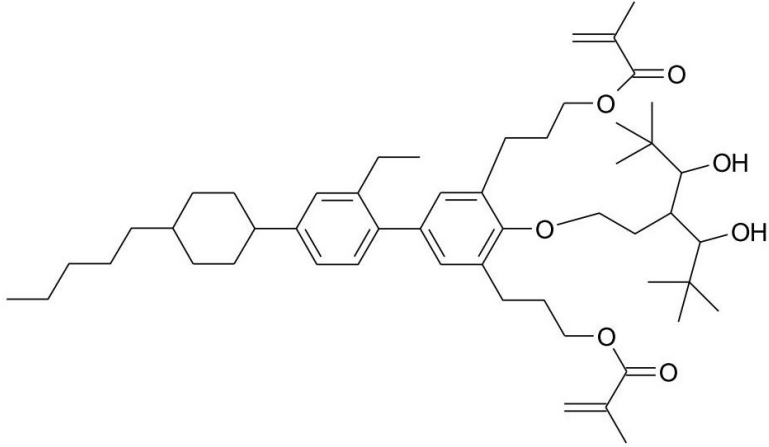
【 0 3 1 2】

50



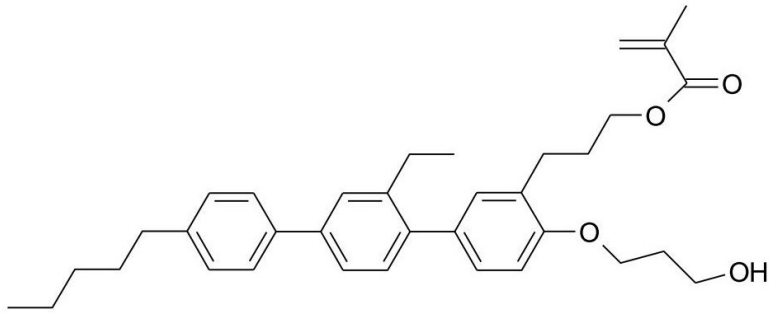
【化 1 6 4】

129.



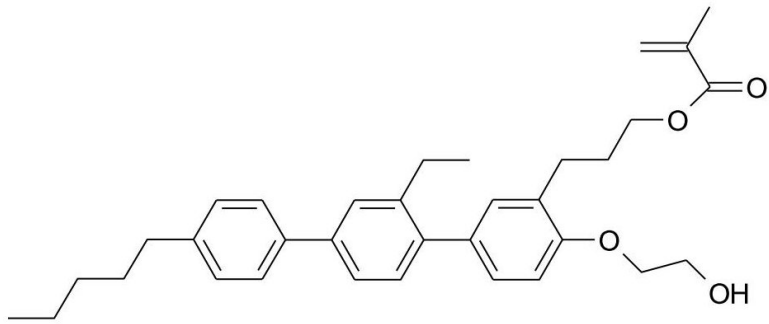
10

130.



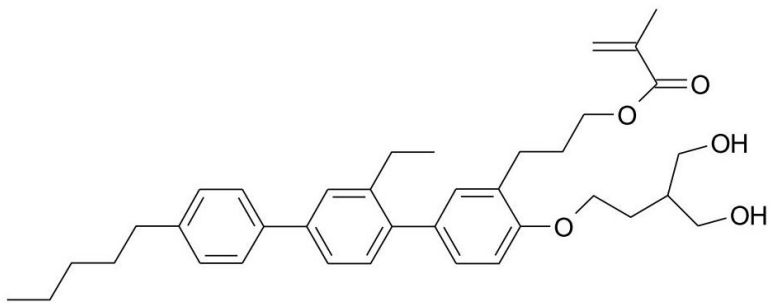
20

131.



30

132.



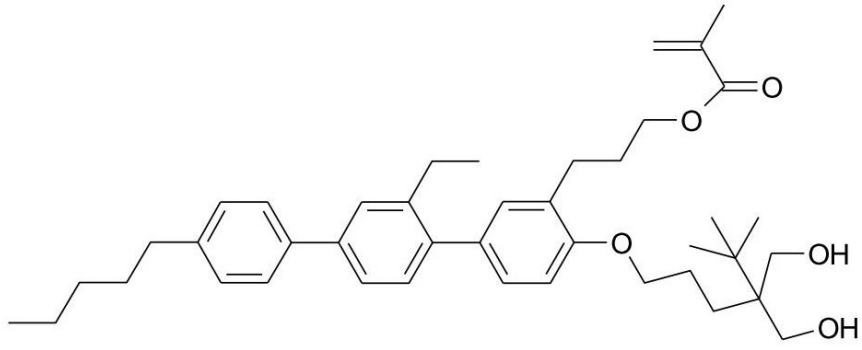
40

【 0 3 1 4】

50

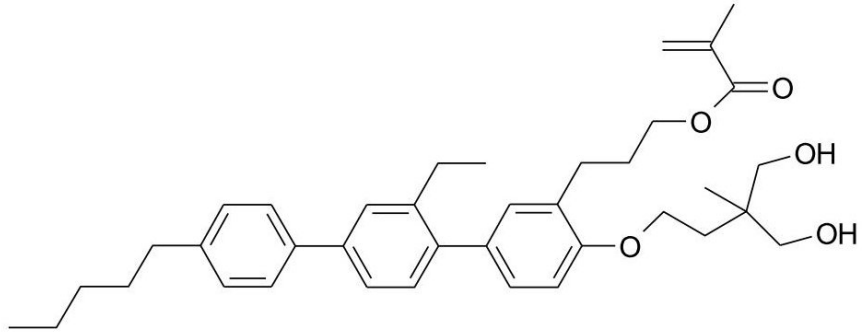
【化 1 6 5】

133.



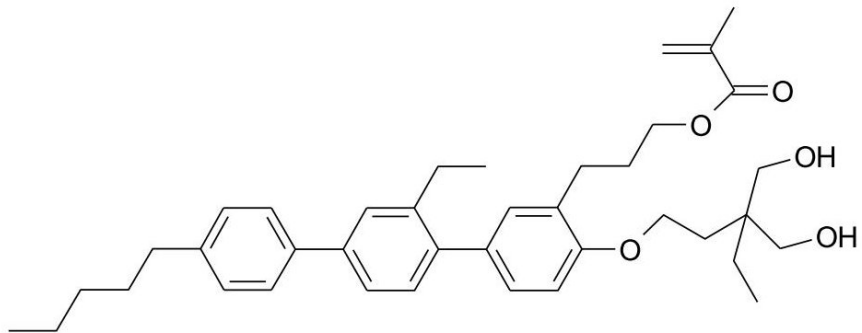
10

134.



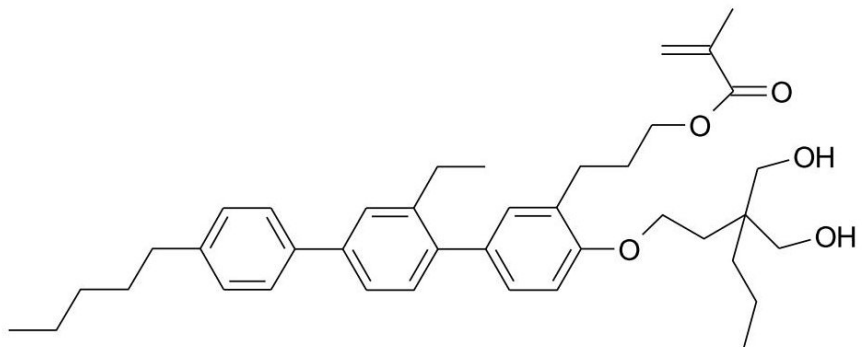
20

135.



30

136.



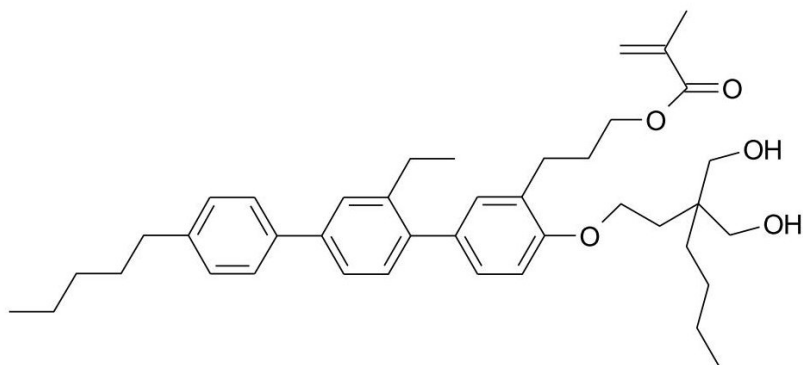
40

【 0 3 1 5】

50

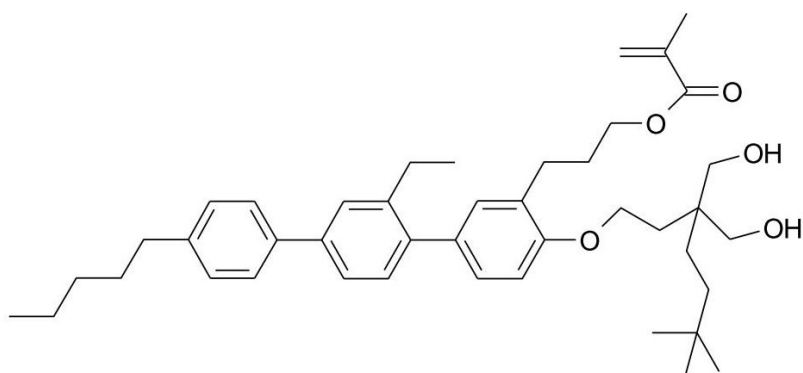
【化 1 6 6】

137.



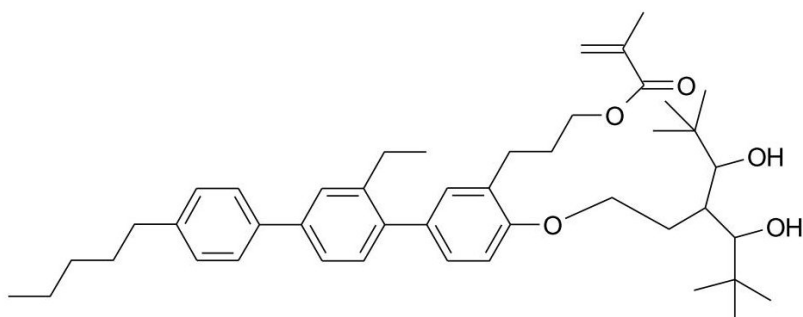
10

138.



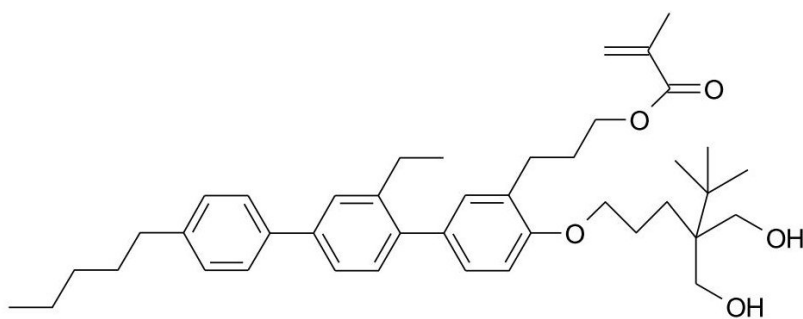
20

139.



30

140.



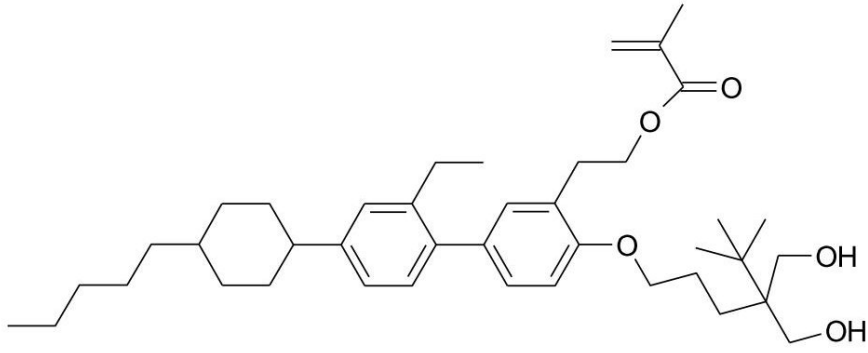
40

【 0 3 1 6 】

50

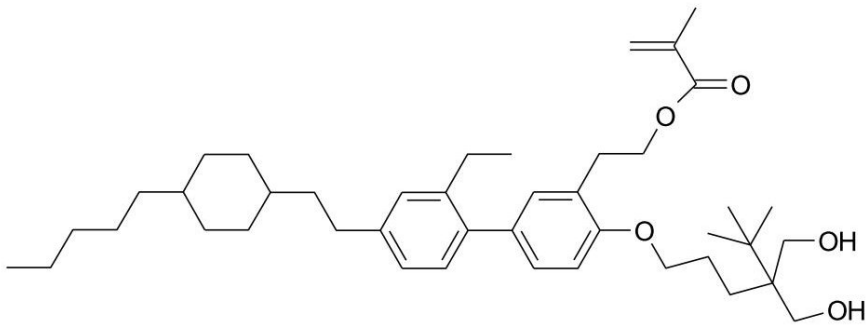
【化 1 6 7】

141.



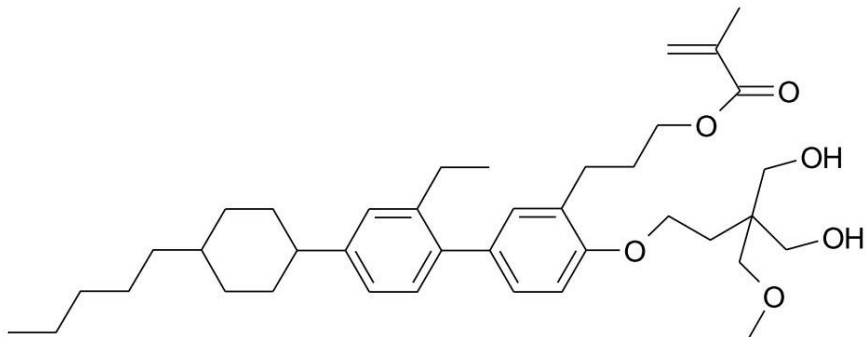
10

142.



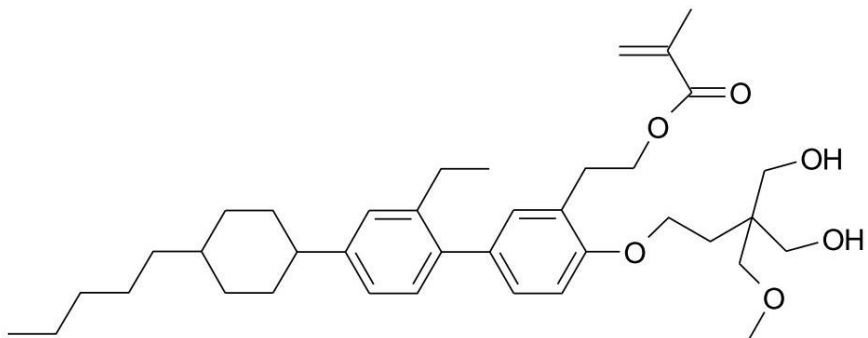
20

143.



30

144.



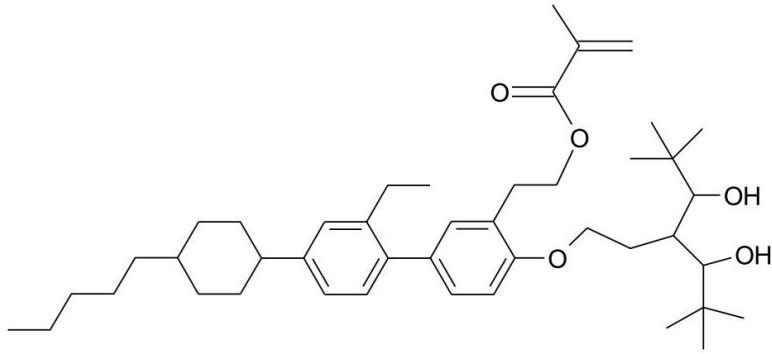
40

【 0 3 1 7】

50

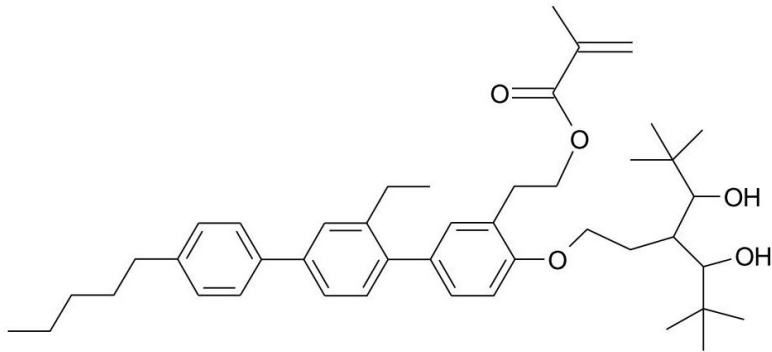
【化 1 6 8】

145.



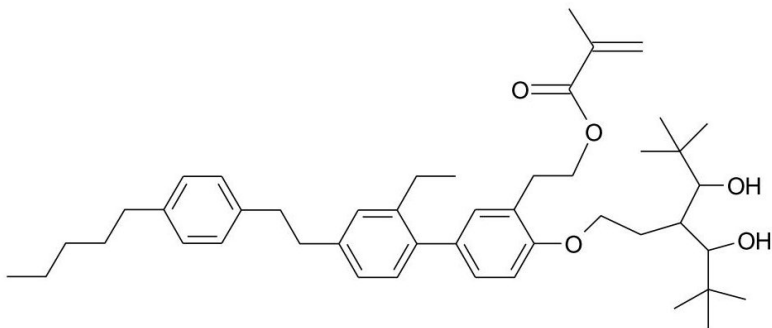
10

146.



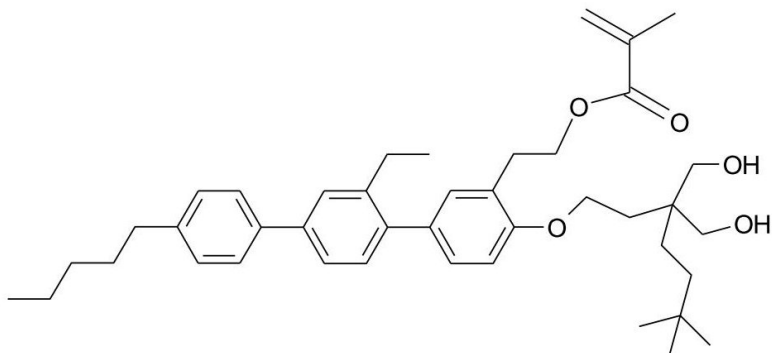
20

147.



30

148.



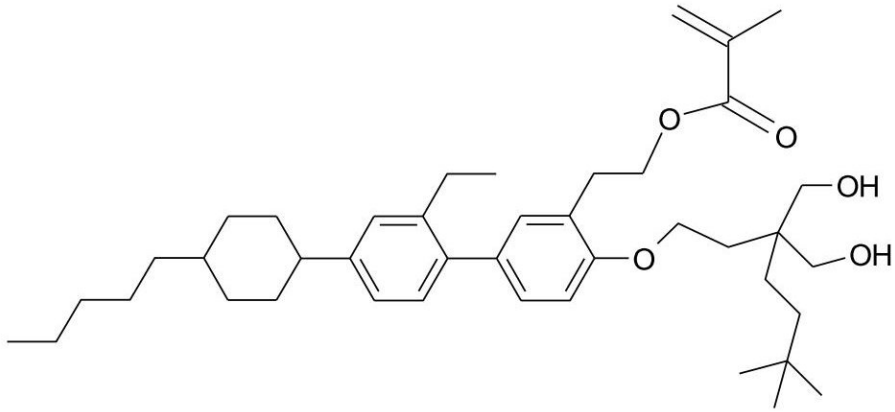
40

【 0 3 1 8】

50

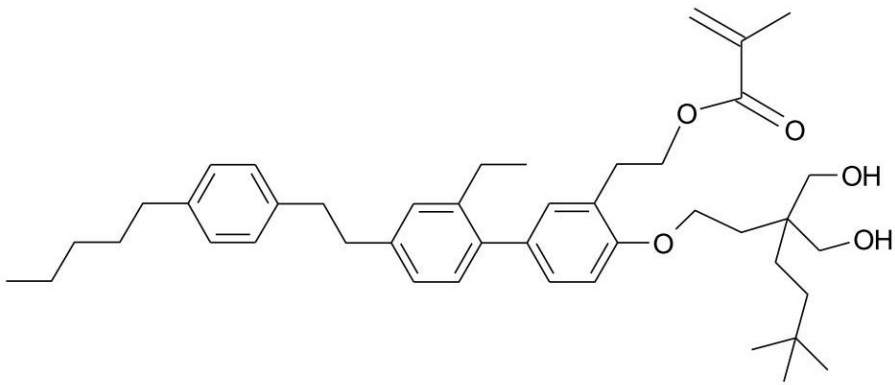
【化 1 6 9】

149.



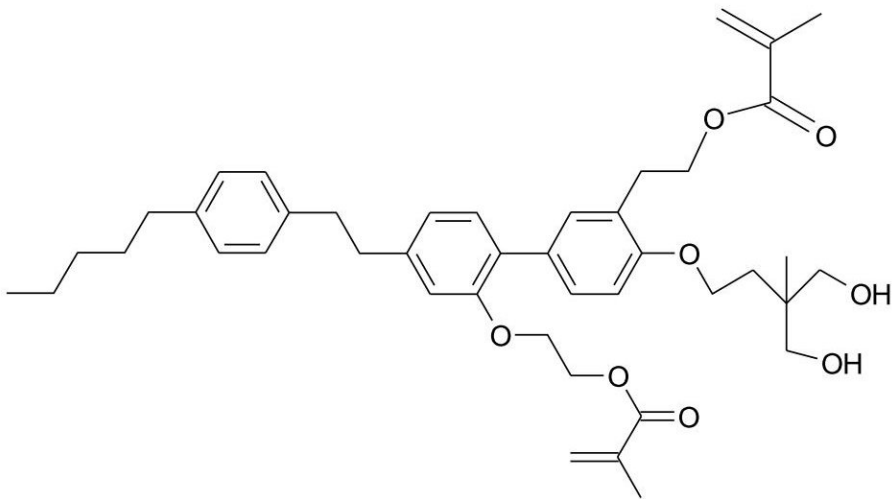
10

150.



20

151.



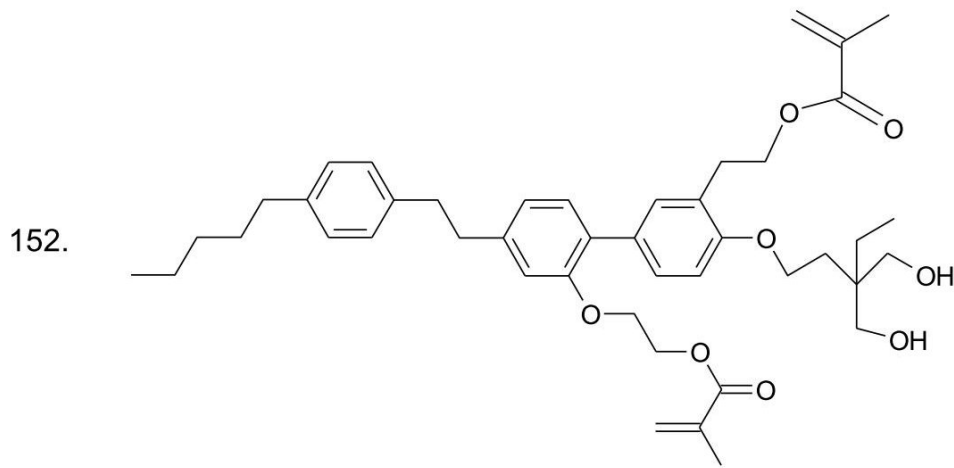
30

【 0 3 1 9】

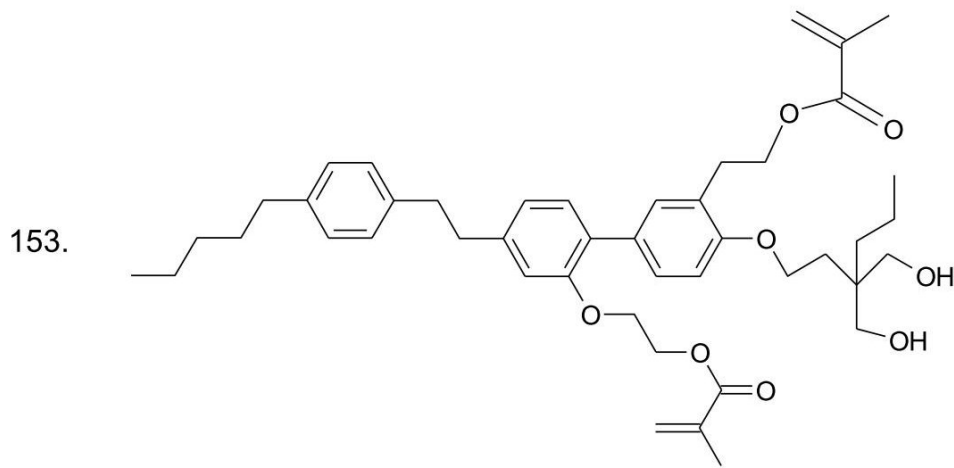
40

50

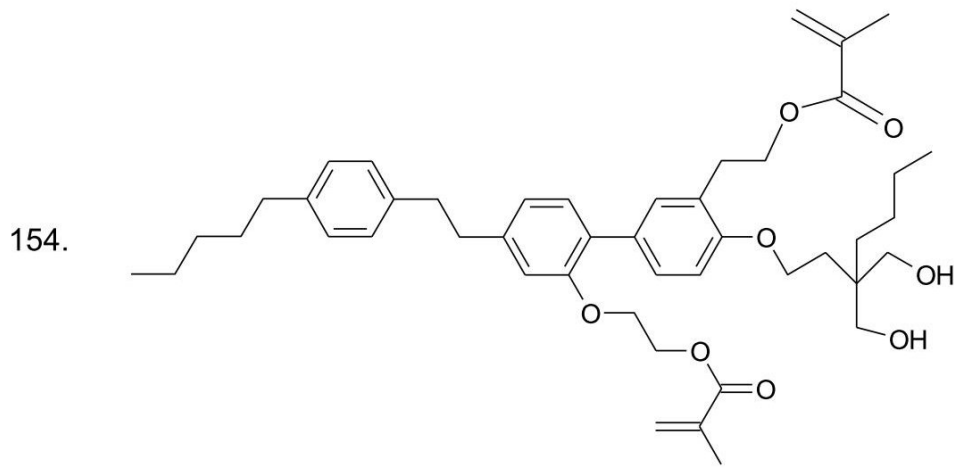
【化 1 7 0】



10



20



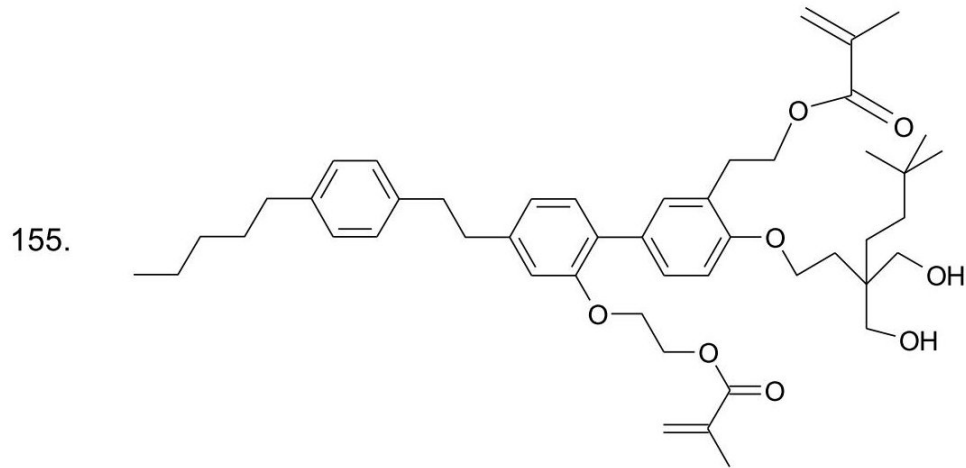
30

40

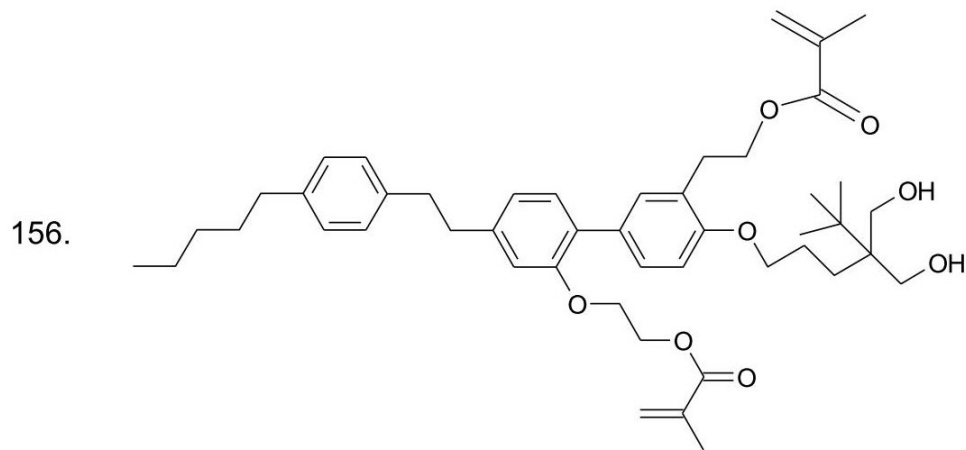
【 0 3 2 0】

50

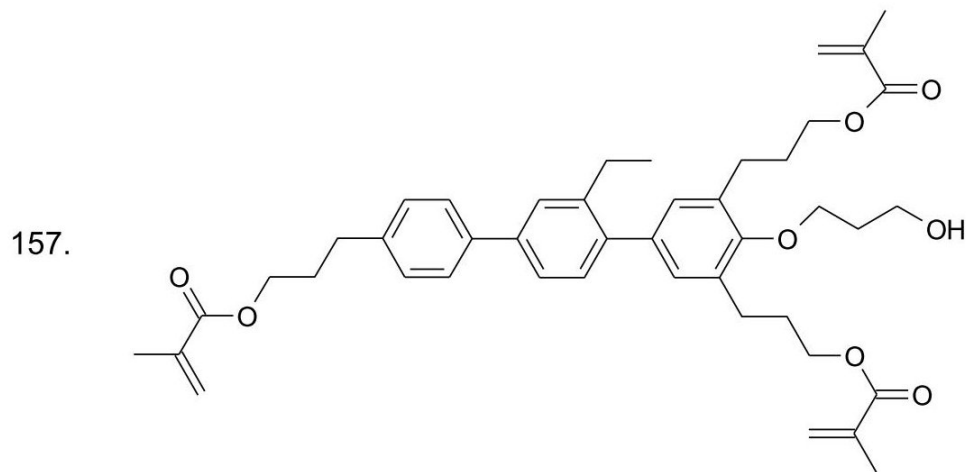
【化 1 7 1】



10



20



30

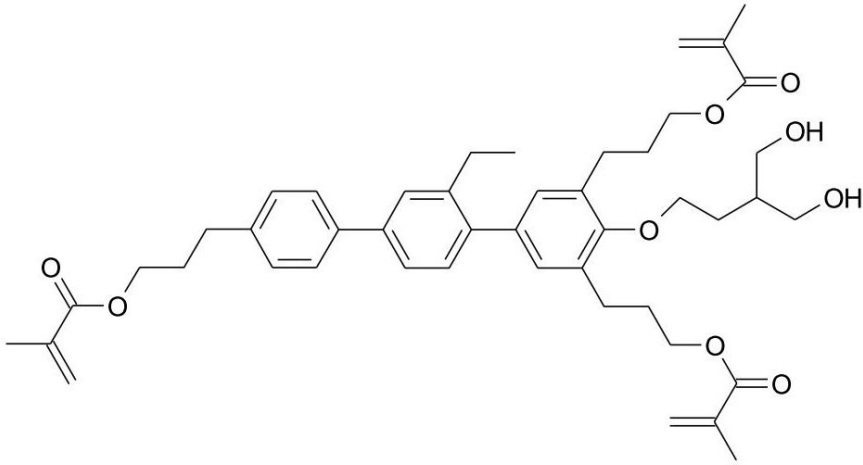
40

【 0 3 2 1】

50

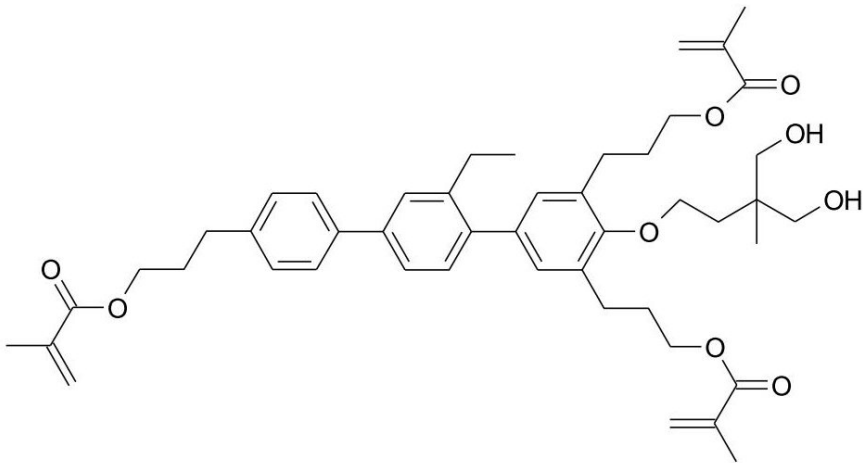
【化 1 7 2】

158.



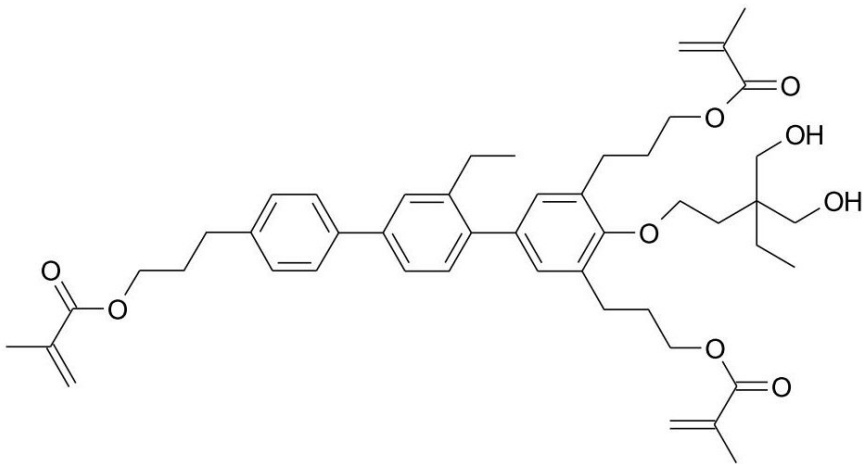
10

159.



20

160.



30

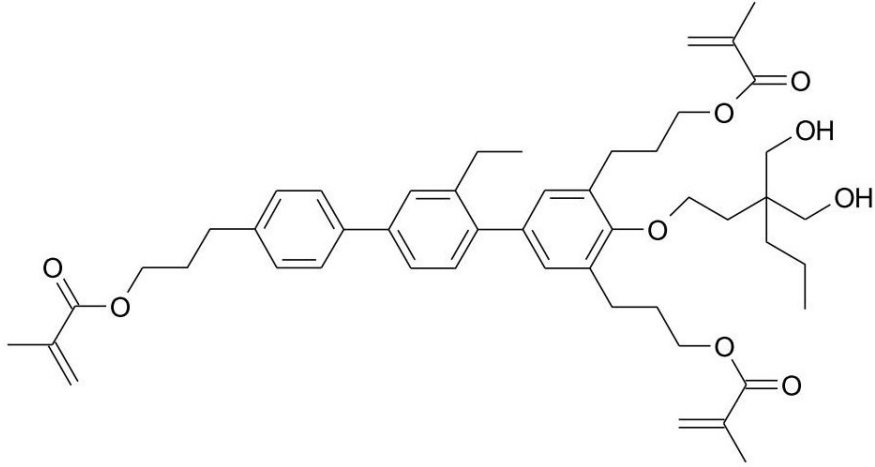
40

【 0 3 2 2】

50

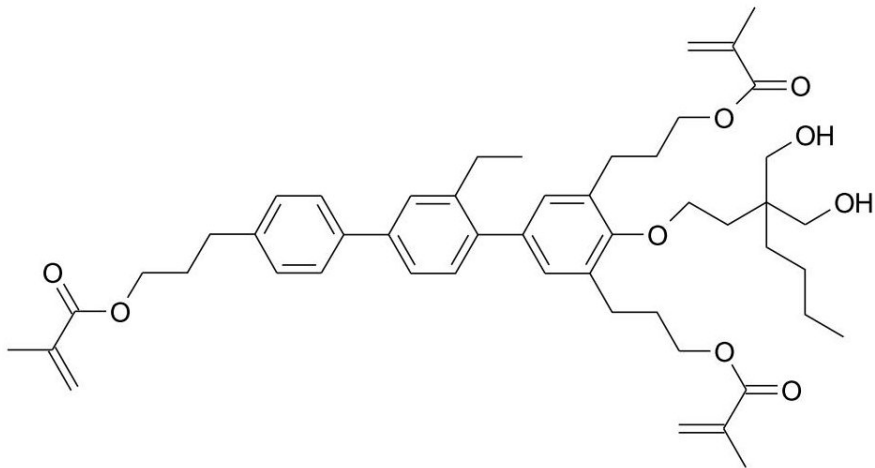
【化 1 7 3】

161.



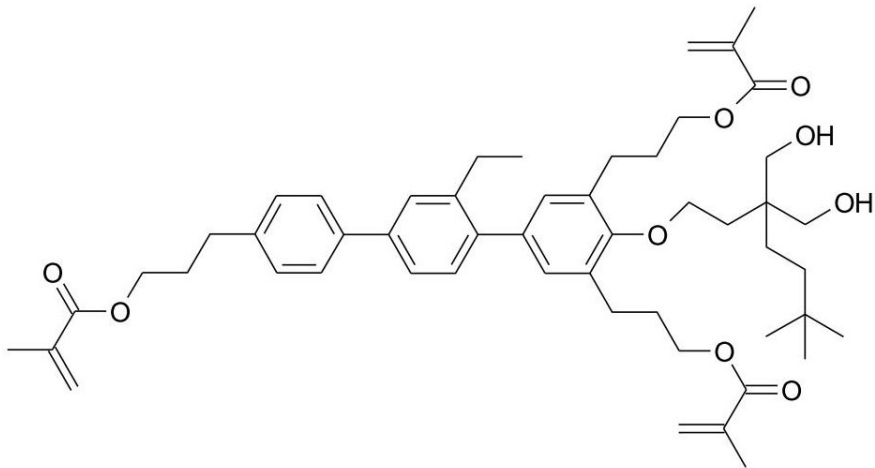
10

162.



20

163.



30

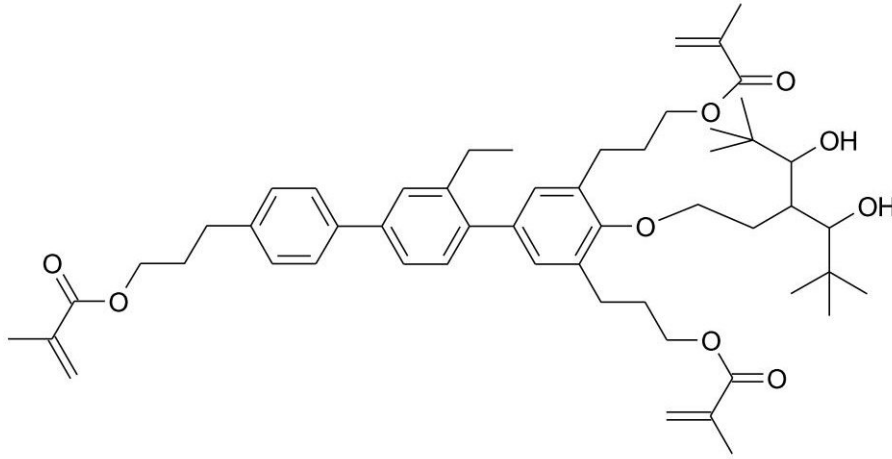
40

【 0 3 2 3】

50

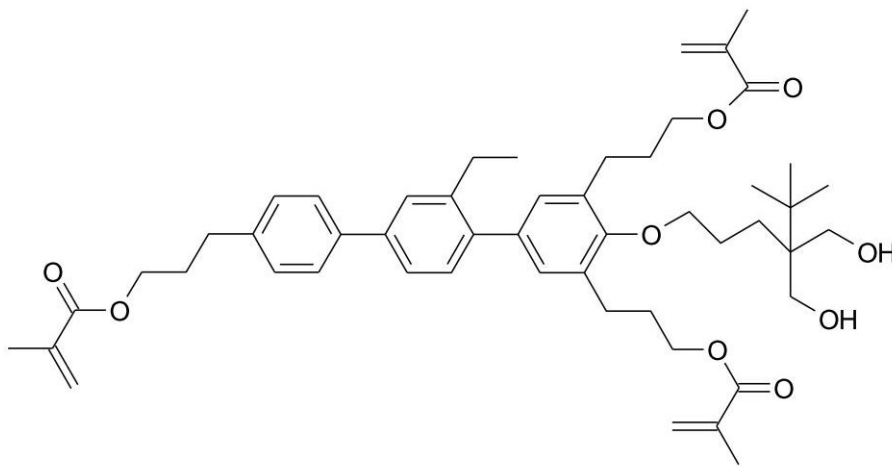
【化 1 7 4】

164.



10

165.



20

【 0 3 2 4】

B) 混合物例

本発明の LC 媒体を、示した重量パーセント比率での低分子量構成成分からなる以下の液晶混合物を使用して調製する。

30

【 0 3 2 5】

40

50

## 【表 1 - 2】

**H1: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O2	15.50%	透明点 [°C]:	75.1	
CCY-3-O3	8.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.098	
CCY-4-O2	10.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0	
CPY-2-O2	5.50%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.4	10
CPY-3-O2	11.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.4	
CCH-34	9.25%	$K_1$ [pN, 20°C]:	13.1	
CCH-23	24.50%	$K_3$ [pN, 20°C]:	13.3	
PYP-2-3	8.75%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	113	
PCH-301	7.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.22	

## 【 0 3 2 6 】

20

## 【表 2】

**H2: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O4	14.00%	透明点 [°C]:	80.0	
CCY-3-O2	9.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.090	
CCY-3-O3	9.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.3	
CPY-2-O2	10.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.4	30
CPY-3-O2	10.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.7	
CCY-3-1	8.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	15.1	
CCH-34	9.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	14.6	
CCH-35	6.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	140	
PCH-53	10.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.23	
CCH-301	6.00%			
CCH-303	9.00%			40

## 【 0 3 2 7 】

50

## 【表 3】

**H3: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-3-V1	9.00%	透明点 [°C]:	74.7
CCH-23	18.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.098
CCH-34	3.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.4
CCH-35	7.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.5
CCP-3-1	5.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.9
CCY-3-O2	11.50%	$K_1$ [pN, 20°C]:	14.9
CPY-2-O2	8.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	15.9
CPY-3-O2	11.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	108
CY-3-O2	15.50%	$V_0$ [20°C, V]:	2.28
PY-3-O2	11.50%		

10

20

## 【 0 3 2 8 】

## 【表 4】

**H4: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-3-V	37.50%	透明点 [°C]:	74.8
CC-3-V1	2.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.099
CCY-4-O2	14.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-2.9
CPY-2-O2	10.50%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.7
CPY-3-O2	9.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.6
CY-3-O2	15.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	12.2
CY-3-O4	4.50%	$K_3$ [pN, 20°C]:	13.4
PYP-2-4	5.50%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	92
PPGU-3-F	1.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.28

30

## 【 0 3 2 9 】

40

50

## 【表 5】

**H5: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CCH-23	20.00%	透明点 [°C]:	74.8	
CCH-301	6.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.105	
CCH-34	6.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.2	
CCP-3-1	3.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C]:	3.5	10
CCY-3-O2	11.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.8	
CPY-2-O2	12.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	12.7	
CPY-3-O2	11.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	13.6	
CY-3-O2	14.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	120	
CY-3-O4	4.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.16	
PCH-301	4.00%			
PYP-2-3	9.00%			20

【 0 3 3 0 】

## 【表 6】

**H6: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-4-V	17.00%	透明点 [°C]:	106.1	
CCP-V-1	15.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.120	
CCPC-33	2.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.6	30
CCY-3-O2	4.00%	$\varepsilon_{  }$ [1 kHz, 20°C]:	3.5	
CCY-3-O3	5.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	7.0	
CCY-4-O2	5.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	16.8	
CLY-3-O2	3.50%	$K_3$ [pN, 20°C]:	17.3	
CLY-3-O3	2.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	207	
CPY-2-O2	8.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.33	40
CPY-3-O2	10.00%			
CY-3-O4	17.00%			
PYP-2-3	11.00%			

【 0 3 3 1 】

## 【表 7】

**H7: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O2	15.00%	透明点 [°C]:	75.5
CCY-4-O2	9.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.108
CCY-5-O2	5.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0
CPY-2-O2	9.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.5
CPY-3-O2	9.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.5
CCH-34	9.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	12.9
CCH-23	22.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	13.0
PYP-2-3	7.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	115
PYP-2-4	7.50%	$V_0$ [20°C, V]:	2.20
PCH-301	7.00%		

10

20

## 【 0 3 3 2 】

## 【表 8】

**H8: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CY-3-O2	15.00%	透明点 [°C]:	74.7
CY-5-O2	6.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.108
CCY-3-O2	11.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0
CPY-2-O2	5.50%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.6
CPY-3-O2	10.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.6
CC-3-V	28.50%	$K_1$ [pN, 20°C]:	12.9
CC-3-V1	10.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	15.7
PYP-2-3	12.50%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	97
PPGU-3-F	0.50%	$V_0$ [20°C, V]:	2.42

30

## 【 0 3 3 3 】

40

50

## 【表 9】

**H9:** ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )

CCH-35	9.50%	透明点 [°C]:	79.1
CCH-501	5.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.091
CCY-2-1	9.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.6
CCY-3-1	10.50%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.5
CCY-3-O2	10.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	7.1
CCY-5-O2	9.50%	$K_1$ [pN, 20°C]:	14.6
CPY-2-O2	12.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	14.5
CY-3-O4	9.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	178
CY-5-O4	11.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.12
PCH-53	13.50%		

10

20

## 【 0 3 3 4 】

## 【表 10】

**H10:** ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )

BCH-32	4.00%	透明点 [°C]:	74.8
CC-3-V1	8.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.106
CCH-23	13.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.5
CCH-34	7.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.6
CCH-35	7.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	7.1
CCY-3-O2	13.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	14.8
CPY-2-O2	7.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	15.8
CPY-3-O2	12.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	115
CY-3-O2	12.00%	$V_0$ [20°C, V]:	2.23
PCH-301	2.00%		
PY-3-O2	15.00%		

30

40

## 【 0 3 3 5 】

50

## 【表 1 1】

**H11:** ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )

CY-3-O4	22.00%	透明点 [°C]:	86.9	
CY-5-O4	12.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.111	
CCY-3-O2	6.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-4.9	
CCY-3-O3	6.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.8	10
CCY-4-O2	6.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	8.7	
CPY-2-O2	10.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	14.9	
CPY-3-O2	10.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	15.9	
PYP-2-3	7.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	222	
CC-3-V1	7.00%	$V_0$ [20°C, V]:	1.91	
CC-5-V	10.00%			
CCPC-33	2.00%			20
CCPC-35	2.00%			

## 【 0 3 3 6 】

## 【表 1 2】

**H12:** ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )

CY-3-O4	12.00%	透明点 [°C]:	86.0	
CY-5-O2	10.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.110	30
CY-5-O4	8.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-5.0	
CCY-3-O2	8.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.8	
CCY-4-O2	7.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	8.8	
CCY-5-O2	6.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	14.7	
CCY-2-1	8.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	16.0	
CCY-3-1	7.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	250	40
CPY-3-O2	9.00%	$V_0$ [20°C, V]:	1.90	
CPY-3-O2	9.00%			
BCH-32	6.00%			
PCH-53	10.00%			

## 【 0 3 3 7 】

## 【表 1 3】

**H13: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-3-V1	10.25%	透明点 [°C]:	74.7	
CCH-23	18.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.103	
CCH-35	6.75%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.1	
CCP-3-1	6.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.4	10
CCY-3-1	2.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.4	
CCY-3-O2	12.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	15.4	
CPY-2-O2	6.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	16.8	
CPY-3-O2	9.75%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	104	
CY-3-O2	11.50%	$V_0$ [20°C, V]:	2.46	
PP-1-2V1	3.75%			
PY-3-O2	13.00%			20

## 【 0 3 3 8】

## 【表 1 4】

**H14: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon < 0$ )**

CC-3-V	27.50%	透明点 [°C]:	74.7	
CC-3-V1	10.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.104	
CCH-35	8.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0	30
CCY-3-O2	9.25%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	3.4	
CLY-3-O2	10.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	6.4	
CPY-3-O2	11.75%	$K_1$ [pN, 20°C]:	15.3	
PY-3-O2	14.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	16.2	
PY-4-O2	9.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	88	
PYP-2-4	0.50%	$V_0$ [20°C, V]:	2.44	40

## 【 0 3 3 9】

## 【表 1 5】

**H15: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

CC-4-V	10.00%	透明点 [°C]:	77.0	
CC-5-V	13.50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.113	
PGU-3-F	6.50%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	19.2	
ACQU-2-F	10.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	23.8	10
ACQU-3-F	12.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	4.6	
PUQU-3-F	11.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	11.5	
CCP-V-1	12.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	11.1	
APUQU-2-F	6.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	122	
APUQU-3-F	7.00%	$V_0$ [20°C, V]:	0.81	
PGUQU-3-F	8.00%			
CPGU-3-OT	4.00%			20

## 【 0 3 4 0 】

## 【表 1 6】

**H16: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

PGU-2-F	3.50%	透明点 [°C]:	77.0	
PGU-3-F	7.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.105	
CC-3-V1	15.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	7.2	30
CC-4-V	18.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	10.3	
CC-5-V	20.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	3.1	
CCP-V-1	6.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	15.3	
APUQU-3-F	15.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	13.5	
PUQU-3-F	5.50%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	63	
PGP-2-4	3.00%	$V_0$ [20°C, V]:	1.53	
BCH-32	7.00%			40

## 【 0 3 4 1 】

## 【表 1 7】

**H17: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

APUQU-2-F	6.00%	透明点 [°C]:	74.0
APUQU-3-F	12.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.120
PUQU-3-F	18.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	17.4
CPGU-3-OT	9.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	22.0
CCGU-3-F	3.00%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	4.5
BCH-3F.F.F	14.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	10.1
CCQU-3-F	10.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	10.8
CC-3-V	25.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	111
PGP-2-2V	3.00%	$V_0$ [20°C, V]:	0.80

10

## 【 0 3 4 2】

## 【表 1 8】

**H18: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\varepsilon > 0$ )**

PUQU-3-F	15.00%	透明点 [°C]:	74.3
APUQU-2-F	5.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.120
APUQU-3-F	12.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	14.9
CCQU-3-F	11.00%	$\varepsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	19.1
CCQU-5-F	1.50%	$\varepsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	4.3
CPGU-3-OT	5.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	11.2
CCP-30CF3	4.50%	$K_3$ [pN, 20°C]:	10.8
CGU-3-F	10.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	98
PGP-2-3	1.50%	$V_0$ [20°C, V]:	0.91
PGP-2-2V	8.00%		
CC-3-V	26.50%		

30

40

## 【 0 3 4 3】

50

## 【表 1 9】

**H19: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\epsilon > 0$ )**

CCQU-3-F	9.00%	透明点 [ $^{\circ}\text{C}$ ]:	94.5	
CCQU-5-F	9.00%	$\Delta n$ [589 nm, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	0.121	
PUQU-3-F	16.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	20.4	
APUQU-2-F	8.00%	$\epsilon_{\parallel}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	24.7	10
APUQU-3-F	9.00%	$\epsilon_{\perp}$ [1 kHz, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	4.3	
PGUQU-3-F	8.00%	$K_1$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	12.1	
CPGU-3-OT	7.00%	$K_3$ [pN, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	13.9	
CC-4-V	18.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, $20^{\circ}\text{C}$ ]:	163	
CC-5-V	5.00%	$V_0$ [ $20^{\circ}\text{C}$ , V]:	0.81	
CCP-V-1	6.00%			
CCPC-33	3.00%			20
PPGU-3-F	2.00%			

## 【 0 3 4 4 】

30

40

50

## 【表 2 0】

**H20: ネマチックホスト混合物 ( $\Delta\epsilon > 0$ )**

CC-3-V	28.50%	透明点 [°C]:	85.6
CCP-V1	3.00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0.121
CCPC-33	2.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	19.5
PGU-2-F	4.00%	$\epsilon_{\parallel}$ [1 kHz, 20°C]:	23.8
CCQU-3-F	8.00%	$\epsilon_{\perp}$ [1 kHz, 20°C]:	4.3
CCQU-5-F	6.00%	$K_1$ [pN, 20°C]:	11.6
CCGU-3-F	3.00%	$K_3$ [pN, 20°C]:	12.7
PUQU-2-F	2.00%	$\gamma_1$ [mPa·s, 20°C]:	126
PUQU-3-F	10.00%	$V_0$ [20°C, V]:	0.81
APUQU-2-F	6.00%		
APUQU-3-F	9.00%		
PGUQU-3-F	5.00%		
PGUQU-4-F	5.00%		
PGUQU-5-F	4.00%		
CPGU-3-OT	4.00%		
PPGU-3-F	0.50%		

## 【 0 3 4 5】

以下の重合性自己配向添加剤を、使用する：

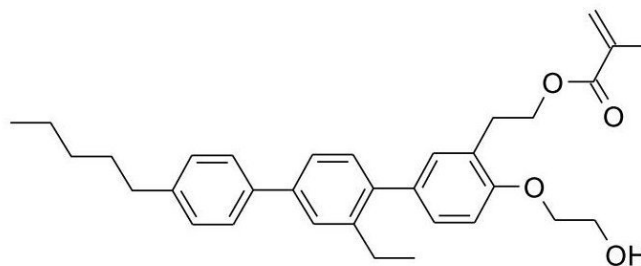
## 【化 1 7 5】

重合性自己配向  
添加剤番号

構造

適切な場合には、相挙動 ( $T_g$ : ガラス転移温度、  
C: 結晶性、I: アイソトロピック相)、転移温度、  
°Cでの

1



## 【 0 3 4 6】

10

20

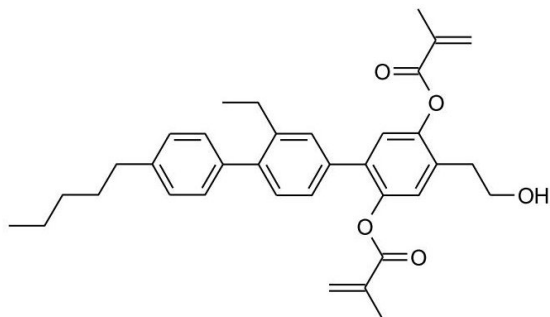
30

40

50

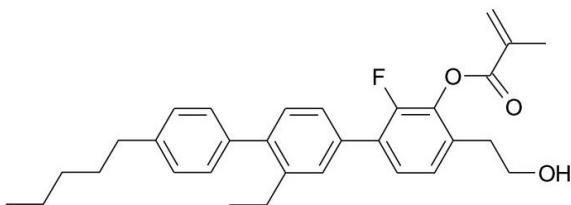
【化 1 7 6】

2

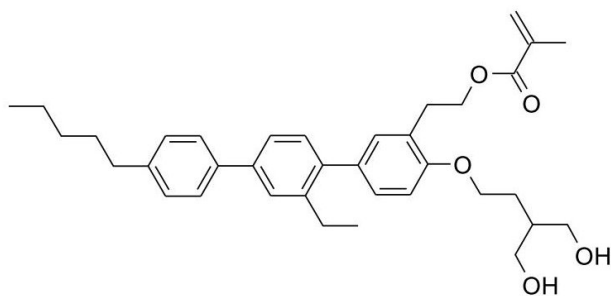


10

3

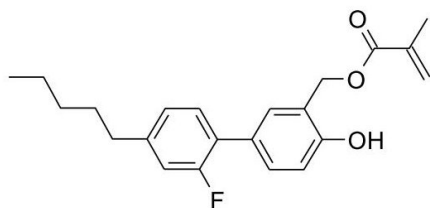
T<sub>g</sub> -7 C 51 I

4



20

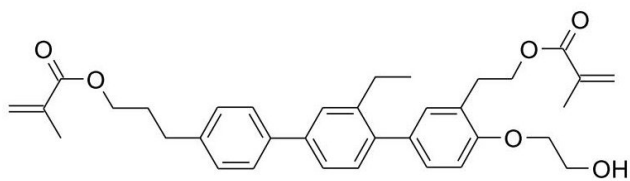
5



30

C 57 I

6

T<sub>g</sub> -16 C 86 I

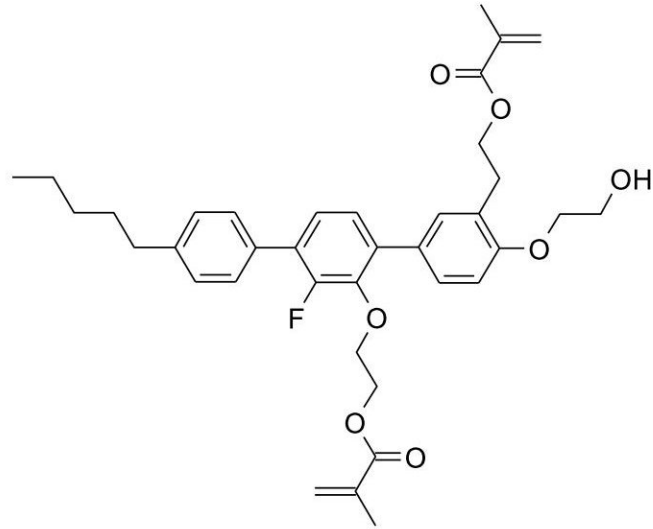
40

【 0 3 4 7】

50

【化 1 7 7】

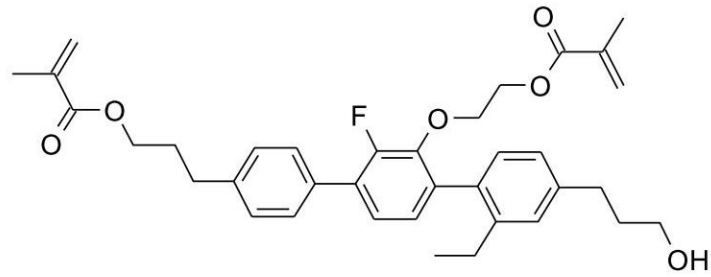
7



10

T<sub>g</sub> -21 I

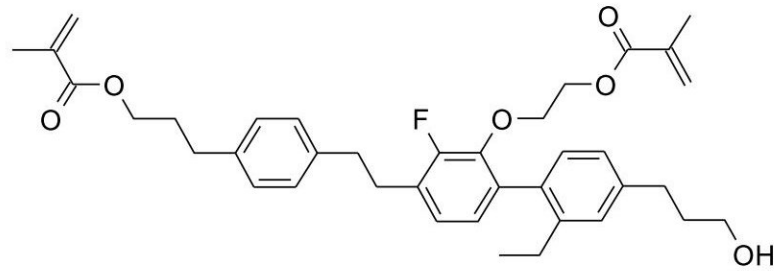
8



20

T<sub>g</sub> -26 I

9



30

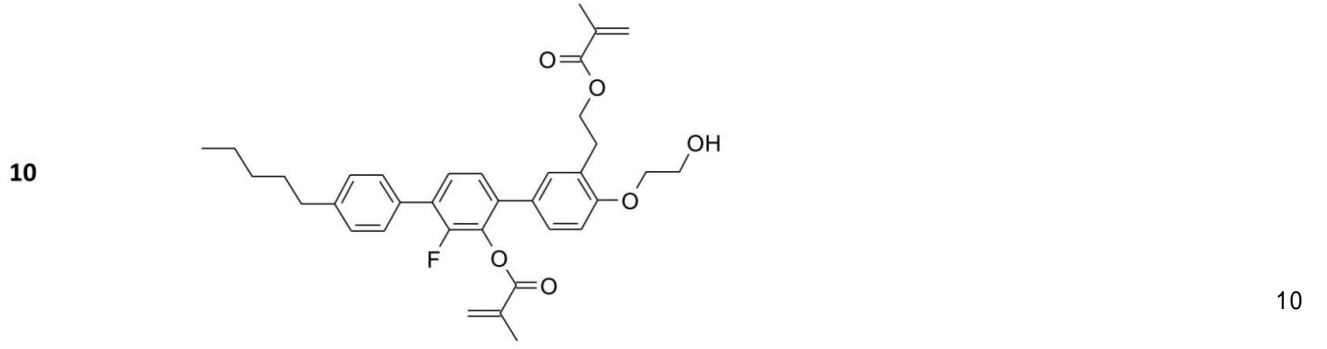
T<sub>g</sub> -36 I

【 0 3 4 8 】

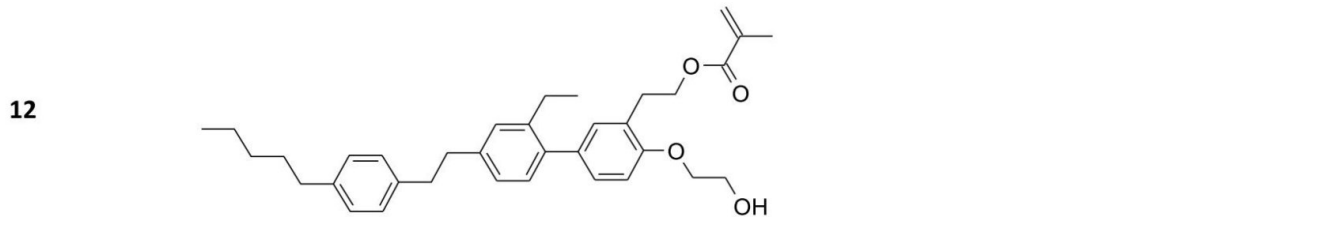
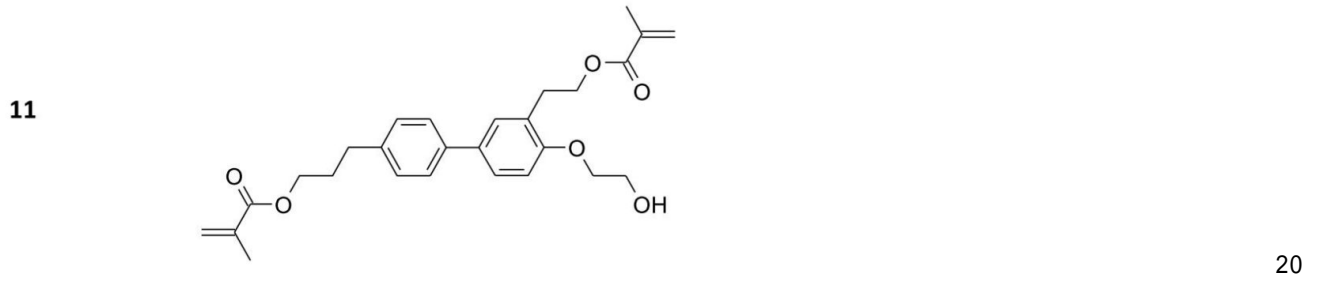
40

50

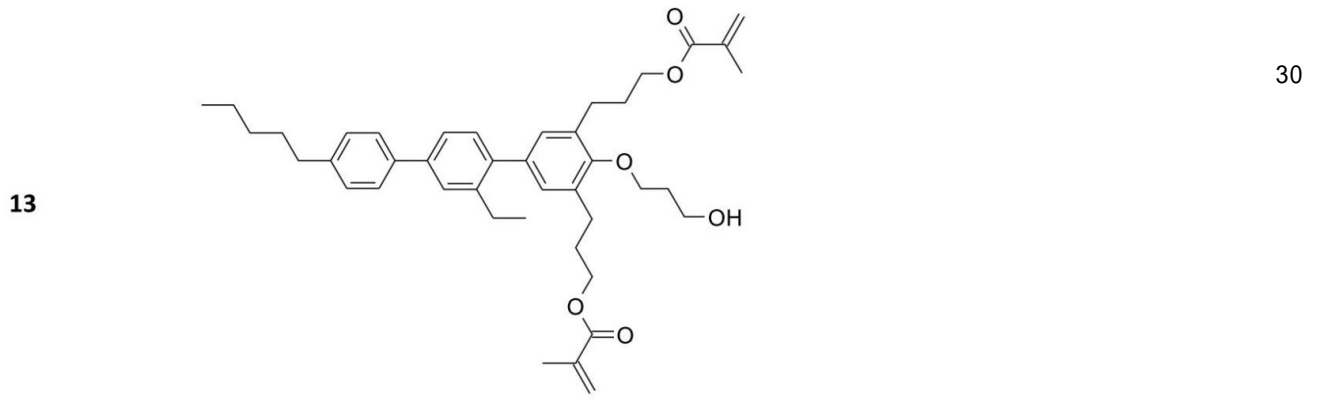
【化 1 7 8】



T<sub>g</sub>-3 I



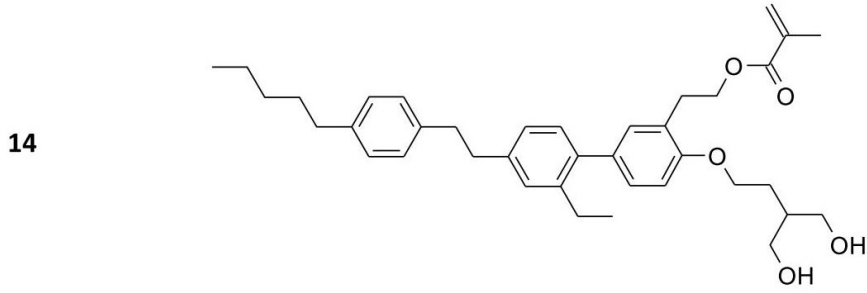
C 40 I



T<sub>g</sub>-38 I

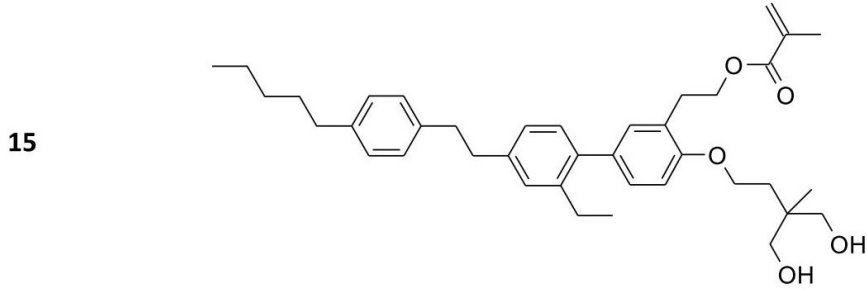
【 0 3 4 9】

【化 1 7 9】



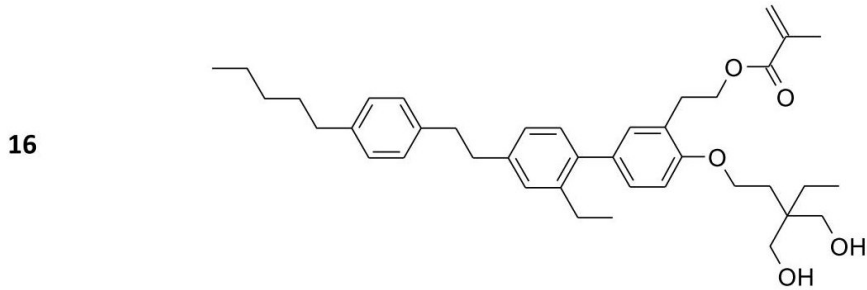
T<sub>g</sub> -26 C 54 I

10



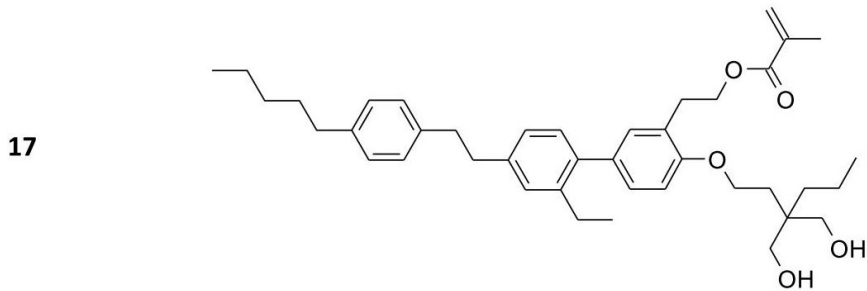
T<sub>g</sub> -24 I

20



T<sub>g</sub> -21 I

30



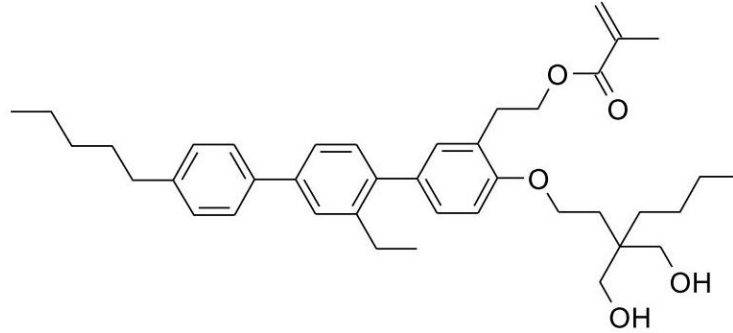
T<sub>g</sub> -20 I

40

【 0 3 5 0】

【化 1 8 0】

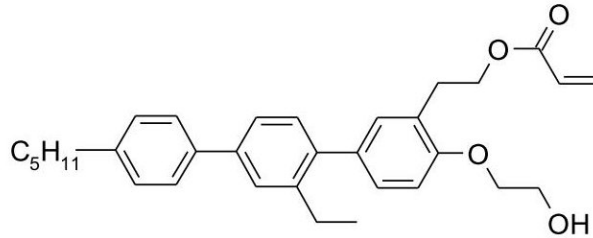
18



10

 $T_g$  -14 I

19

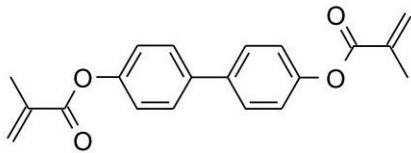


20

【 0 3 5 1】

以下の重合性化合物を、使用する：

【化 1 8 1】



RM-1

30

【 0 3 5 2】

混合物例 1

重合性自己配向添加剤 1 ( 2 . 0 重量% ) を、VA タイプのネマチック LC 媒体 H 1 ( < 0 ) に加え、混合物を均質化する。

【 0 3 5 3】

前配向層なしの試験セルにおける使用：

形成した混合物を、試験セル ( ポリイミド配向層なし、層厚さ  $d = 4 . 0 \mu m$ 、両側にITOコーティング、マルチドメイン切換のための構築されたITO、保護層なし ) 中に導入する。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック ( 垂直 ) 配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成したVAセルは電圧の印加により可逆的に切り換えることができる。

40

【 0 3 5 4】

PM - VA、PVA、MVA および同様の技術のために使用するVA配向層は、重合性自己配向剤 1 などの添加剤の使用により、もはや必要ではない。

【 0 3 5 5】

混合物例 2

重合性自己配向添加剤 1 ( 2 . 0 重量% ) を、VA - IPS タイプのネマチック LC 媒体 H 1 5 ( > 0 ) に加え、混合物を均質化する。

【 0 3 5 6】

前配向層なしの試験セルにおける使用：

50

形成した混合物を、試験セル（ポリイミド配向層なし、層厚さ  $d = 4 \mu\text{m}$ 、ITO インターデジタル電極が一方の基板表面上に配置されている、対向する基板表面上にガラス、保護層なし）中に導入する。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成した VA - IPS セルは電圧の印加により可逆的に切り換えることができる。

【0357】

VA - IPS、HT - VA および同様の技術のために使用する VA 配向層は、重合性自己配向剤 1 などの添加剤の使用により、もはや必要ではない。

【0358】

#### 混合物例 3 ~ 20

重合性自己配向添加剤 2 ~ 19（表 5 による重量%）を、混合物例 1 と同様にしてネマチック LC 媒体 H1（ $< 0$ ）に加え、混合物を均質化する。形成した混合物を、前配向層なしの試験セル中に導入する。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成した VA セルは電圧の印加により可逆的に切り換えることができる。

【0359】

#### 混合物例 21 ~ 33

重合性自己配向添加剤 2 ~ 4、7、10、12 ~ 19（表 5 による重量%）を、混合物例 2 と同様にしてネマチック LC 媒体 H15（ $> 0$ ）に加え、混合物を均質化する。形成した混合物を、前配向層なしの試験セル中に導入する。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成した VA - IPS セルは電圧の印加により可逆的に切り換えることができる。

【0360】

#### 混合物例 34 ~ 98

重合性自己配向添加剤 1、4、13、18 および 19（表 5 による重量%）を、混合物例 1 と同様にしてネマチック LC 媒体 H2 ~ H14（ $< 0$ ）に加え、混合物を均質化する。形成した混合物を、前配向層なしの試験セル中に導入する（混合物例 1 を参照）。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成した VA セルを、電圧の印加によって可逆的に切り換えることができる。

【0361】

#### 混合物例 99 ~ 123

重合性自己配向添加剤 1、4、13、18 および 19（表 5 による重量%）を、混合物例 2 と同様にしてネマチック LC 媒体 H16 ~ H20（ $> 0$ ）に加え、混合物を均質化する。形成した混合物を、前配向層なしの試験セル中に導入する。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成した VA - IPS セルは電圧の印加により可逆的に切り換えることができる。

【0362】

#### 混合物例 1a、3a ~ 5a、8a、11a、13a ~ 19a（混合物例 1、3 ~ 5、8、11、13 ~ 19 の重合）

それぞれの場合において、重合性自己配向添加剤 1、2 ~ 4、7、10、12 ~ 18（表 5 による重量%）を、ネマチック LC 媒体 H1（ $< 0$ ）に加え、混合物を均質化する。

【0363】

前配向層なしの試験セルにおける使用：

形成した混合物を、試験セル（ポリイミド配向層なし、層厚さ  $d = 4.0 \mu\text{m}$ 、両側に ITO コーティング（マルチドメイン切換のための構築された ITO）、保護層なし）中に導入する。LC 媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は透明点までずっと安定であり、形成した VA セルを、電圧の印加によって可逆的に切り換えることができる。

10

20

30

40

50

## 【0364】

光学的しきい値電圧（例えば14 Vpp）より高い電圧を印加している間、VAセルを、340 nmのバンドパスフィルターを以って20 で100 mW/cm<sup>2</sup>の強度を有するUV光で12分間照射する。これによって、重合性化合物の重合が生じる。このようにしてホメオトロピック配向を付加的に安定化し、「プレティルト」を確立し、ポリマー層が形成する（表1）。得られたPSA-VAセルは、電圧印加で透明点まで可逆的に切り換えることができる。応答時間は、重合していないセルと比較して短縮される。しきい値電圧（V<sub>10</sub>）は変化する（表2）。重合性構成成分の化学構造に依存して、VHR（電圧保持比）を、わずかに改善することができる（表3）。

## 【0365】

重合はまた、電圧印加せずに行うことができる。このようにしてホメオトロピック配向を追加的に安定化し、ポリマー層は「プレティルト」を確立せずに形成する。ポリマー層は保護層として作用し、PSA-VAセルの長期間安定性を改善する。

## 【0366】

PSA、PS-VAおよび同様の技術のために使用するVA配向層は、例えば重合性自己配向添加剤1~4などの添加剤の使用により、もはや必要ではない。

## 【0367】

混合物例1b、3b~5b、8b、11b、13b~19b（混合物例1a、3a~5a、8a、11a、13a~19aのポリマー安定化）

重合性化合物（RM-1、0.3重量%）および重合性自己配向添加剤1、2~4、7、10、12~18（表5による重量%）を、ネマチックLC媒体H1（<0）に加え、混合物を均質化する。

## 【0368】

前配向層なしの試験セルにおける使用：

形成した混合物を、試験セル（ポリイミド配向層なし、層厚さd = 4.0 μm、両側にITOコーティング（マルチドメイン切換のための構造化ITO）、保護層なし）中に導入する。LC媒体は、基板表面に関して自発的なホメオトロピック（垂直）配向を有する。この配向は、透明点までずっと安定であり、形成したVAセルを、電圧印加により可逆的に切り換えることができる。

## 【0369】

光学的しきい値電圧（例えば14 Vpp）より高い電圧を印加している間、VAセルを、340 nmのバンドパスフィルターを以って20 で100 mW/cm<sup>2</sup>の強度を有するUV光で12分間照射する。これによって、重合性化合物の重合が生じる。このようにしてホメオトロピック配向を安定化し、「プレティルト」を確立し、ポリマー層が形成する（表1）。得られたPSA-VAセルは、電圧印加で透明点まで可逆的に切り換えることができる。応答時間は、重合していないセルと比較して短縮される。しきい値電圧（V<sub>10</sub>）は変化する（表2）。重合性構成成分の化学構造に依存して、VHR（電圧保持比）を、わずかに改善することができる（表4）。

## 【0370】

重合はまた、電圧印加なしで行うことができる。このようにしてホメオトロピック配向を追加的に安定化し、ポリマー層が「プレティルト」を確立せずに形成する。ポリマー層は保護層として作用し、PSA-VAセルの長期間安定性を改善する。

## 【0371】

PSA、PS-VAおよび同様の技術のために使用するVA配向層は、重合性自己配向添加剤1~4などの添加剤の使用により、もはや必要ではない。

## 【0372】

表1：UV照射後に形成したポリマー層の層厚さdおよび粗さR<sub>a</sub>。重合性自己配向添加剤（PSAA）と組み合わせたホストH1。PSAタイプの試験セル。重合条件：0 Vpp、15分、100 mW/cm<sup>2</sup>、340 nmのバンドパスフィルター、40。AFM測定のためのセル調製：セルを照射後にシクロヘキサンですすぎ、セル基板を互いから分

10

20

30

40

50

離し、測定のために使用する（ParkまたはVeeco、室温）。

【表 2 1 - 1】

混合物例	PSAA	さらなるポリマ ー構成成分	$R_s$ / nm	d / nm
1a	1		1.4	12
3a	2		3.6	20
5a	4		2.2	-
6a	5		2.5	46
1b	1	RM-1	2.2	33
6b	5	RM-1	1.4	52

10

【 0 3 7 3】

表 2 : VA および PSA セルの応答時間およびしきい値電圧  $V_{10}$ 。重合性自己配向添加剤（PSAA）と組み合わせたのホスト H 1。重合条件：UV - 1（340 nm バンドパスフィルター、20、14 Vpp、2分、50 mW / cm<sup>2</sup>）；UV - 2（340 nm バンドパスフィルター、20、0 Vpp、10分、100 mW / cm<sup>2</sup>）。

【表 2 1 - 2】

混合物例	PSAA	さらなる ポリマー 構成成分	UV照射 UV-1+ -2	セルタイ プ	$V_{10}$ / V	応答時間 /ms 0V→5V
1	1		無	VA	2.50	32
3	2		無	VA	2.43	35
4	3		無	VA	2.45	33
5	4		無	VA	2.51	31
7	6		無	VA	2.47	34
8	7		無	VA	2.48	31
10	9		無	VA	2.42	34
13	12		無	VA	2.48	28
14	13		無	VA	2.48	34
15	14		無	VA	2.50	28
17	16		無	VA	2.51	28
19	18		無	VA	2.49	31
1a	1		有	PSA	2.58	23
3a	2		有	PSA	1.57	20
4a	3		有	PSA	2.53	16
5a	4		有	PSA	2.47	27
8a	7		有	PSA	2.53	16
14a	13		有	PSA	2.53	29
1b	1	RM-1	有	PSA	2.64	19
3b	2	RM-1	有	PSA	-	-
4b	3	RM-1	有	PSA	2.60	17
5b	4	RM-1	有	PSA	2.57	29
14b	13	RM-1	有	PSA	2.58	26

20

30

40

50

## 【0374】

表3：加熱（2h、120℃）前後のVHR（電圧保持比、60Hz、100V、5分）  
。重合性自己配向添加剤（PSAA）と組み合わせたのホスト混合物H1。

## 【表21-3】

混合物例	PSAA	UV照射	セルタイプ	VHR /%	
				加熱前	加熱後
H1	-	無		99.0	99.3
1	1	無	VA	98.6	98.6
3	2	無	VA	97.9	96.0
4	3	無	VA	97.4	98.3
5	4	無	VA	96.4	-
8	7	無	VA	96.7	-
13	12	無	VA	96.4	96.9
14	13	無	VA	96.4	92.0
15	14	無	VA	97.2	94.8
17	16	無	VA	97.7	97.8
19	18	無	VA	97.6	97.8

10

20

## 【0375】

表4：UV照射前後のVHR（電圧保持比、6Hz、100V、5分）。重合性自己配向  
添加剤（PSAA）と組み合わせたのホスト混合物H1。重合条件：UV-1（340nm  
バンドパスフィルター、200nm、0Vpp、2分、50mW/cm<sup>2</sup>）；UV-2（3  
40nmバンドパスフィルター、200nm、0Vpp、10分、100mW/cm<sup>2</sup>）。

## 【表21-4】

混合物例	PSAA	さらなる ポリマー 構成成分	UV照射 UV-1+ -2	セルタイ プ	UV前	UV後
H1	-		有		94.1	93.1
H1	-	RM-1	有		93.1	94.7
1a	1		有	PSA	92.5	85.9
3a	2		有	PSA	89.6	92.8
1b	1	RM-1	有	PSA	92.6	89.9
3b	2	RM-1	有	PSA	90.6	97.4
5b	4	RM-1	有	PSA	91.3	93.2

40

## 【0376】

50

【表 2 1 - 5】

表5: 混合物例1~123についての重量%

PSAA	重量%	PSAA	重量%
1	2.0	11	3.0
2	2.0	12	2.0
3	2.0	13	1.5
4	0.3	14	0.3
5	4.0	15	0.3
6	3.0	16	0.3
7	2.5	17	0.5
8	3.0	18	0.5
9	3.0	19	3.0
10	2.5		

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 9 K	19/34	(2006.01)	C 0 9 K	19/34	
C 0 9 K	19/32	(2006.01)	C 0 9 K	19/32	
C 0 9 K	19/20	(2006.01)	C 0 9 K	19/20	
G 0 2 F	1/13	(2006.01)	G 0 2 F	1/13	5 0 0
G 0 2 F	1/1337	(2006.01)	G 0 2 F	1/1337	

(72)発明者 グラツィアーノ・アルケッティ

ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0

(72)発明者 齋藤 いづみ

ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0

(72)発明者 ロッコ・フォルツテ

ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0

(72)発明者 トルシュテン・コデック

ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2 5 0

審査官 井上 明子

## (56)参考文献

特開 2 0 0 2 - 3 5 6 5 1 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 1 6 4 9 2 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 3 2 7 9 2 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 1 8 2 9 4 9 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 7 2 1 0 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 1 / 1 3 9 9 3 6 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 0 / 0 1 9 8 6 1 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 9 6 5 6 ( W O , A 1 )

特表 2 0 0 2 - 5 4 2 2 1 9 ( J P , A )

特開平 0 2 - 1 8 0 9 0 9 ( J P , A )

特開平 1 1 - 1 4 7 8 5 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 1 8 2 4 2 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 4 - 1 9 6 2 6 5 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 5 / 1 1 4 8 6 4 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 4 / 0 9 0 3 6 2 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 4 / 0 9 4 9 5 9 ( W O , A 1 )

特表 2 0 1 7 - 5 2 3 2 8 9 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 4 0 9 3 ( W O , A 1 )

Journal of the American Chemical Society, 2005年, 127(42), 14922-14929

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 9 K 1 9 / 0 0 - 1 9 / 6 0

G 0 2 F 1 / 1 3

G 0 2 F 1 / 1 3 3 7