

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-11987

(P2020-11987A)

(43) 公開日 令和2年1月23日(2020.1.23)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------------|--------------------|-------------|
| C07D 207/448 (2006.01) | C07D 207/448 C S P | 2H290 |
| C07D 207/452 (2006.01) | C07D 207/452 | 4C069 |
| C09K 19/38 (2006.01) | C09K 19/38 | 4H027 |
| C09K 19/54 (2006.01) | C09K 19/54 Z | |
| C09K 19/56 (2006.01) | C09K 19/56 | |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 62 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------------|-------------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2019-176827 (P2019-176827) | (71) 出願人 | 311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 令和1年9月27日(2019.9.27) | | |
| (62) 分割の表示 | 特願2018-518223 (P2018-518223) の分割 | (71) 出願人 | 596032100 JNC石油化学株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 |
| 原出願日 | 平成29年5月8日(2017.5.8) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2016-100573 (P2016-100573) | (72) 発明者 | 矢野 智広 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC 石油化学株式会社 市原研究所内 |
| (32) 優先日 | 平成28年5月19日(2016.5.19) | (72) 発明者 | 近藤 史尚 千葉県市原市五井海岸5番地の1 JNC 石油化学株式会社 市原研究所内 |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | Fターム(参考) | 2H290 AA15 AA33 AA53 AA72 BF54 DA01 DA03 |

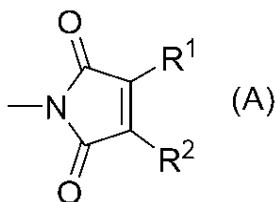
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性化合物および組成物、液晶複合体、光学異方性体、液晶表示素子およびその使用

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、優れた液晶分子を配向させる能力、適切な重合反応性、高い転化率および液晶組成物への高い溶解度を有する重合性化合物を提供することなどである。

【解決手段】少なくとも1つの一価基(A)を有する重合性化合物、それを含む重合性組成物、それから調製した液晶複合体、およびそれを有する液晶表示素子である。



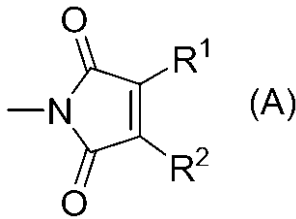
一価基(A)において、R¹およびR²は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=C H-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (A) で表される一価基を少なくとも 1 つ有する重合性化合物。



10

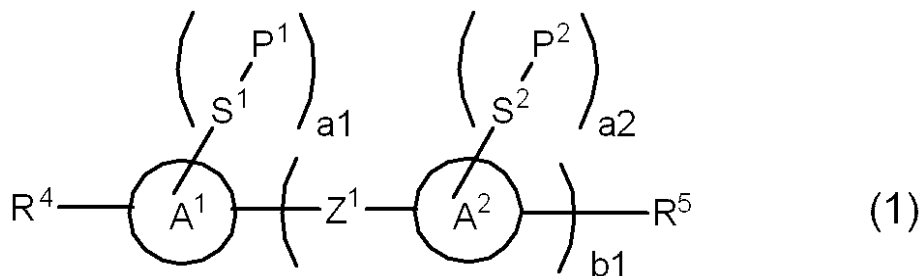
式 (A) において、

R^1 および R^2 は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

【請求項 2】

式 (1) で表わされる請求項 1 に記載の重合性化合物。

20



式 (1) において、

30

P^1 および P^2 は独立して重合性基であり；

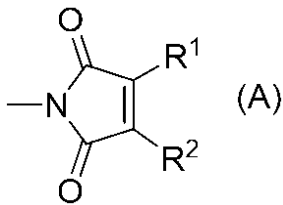
S^1 および S^2 は独立して、単結合または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲンまたは炭素数 1 から 3 のアルキルで置き換えられてもよく；

R^4 および R^5 は独立して、水素、ハロゲン、 $-S^1-P^1$ 、 $-S^2-P^2$ 、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

40

a_1 および a_2 は独立して、0、1、2、3、または 4 であり；

$-S^1-P^1$ および $-S^2-P^2$ を合わせた個数は、1 から 8 であり、そしてすべての $-S^1-P^1$ およびすべての $-S^2-P^2$ のうちの少なくとも 1 つは、式 (A) で表される一価基であり、



式 (A) において、

R¹ および R² は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの - CH₂ - は - O - または - S - で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの - (CH₂)₂ - は - CH = CH - で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

10

式 (1) において、

環 A¹ および環 A² は独立して、炭素数 3 から 18 の脂環式炭化水素、炭素数 6 から 18 の芳香族炭化水素、または炭素数 3 から 18 のヘテロ芳香族炭化水素から誘導された二価基であり、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲン、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 1 から 12 のアルケニル、または炭素数 1 から 12 のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

20

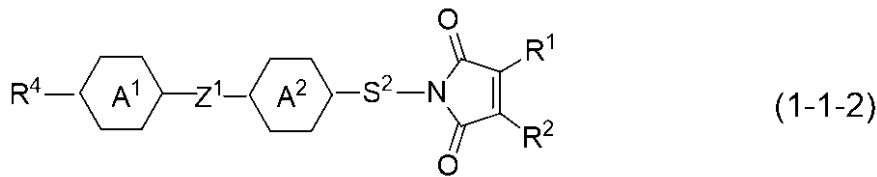
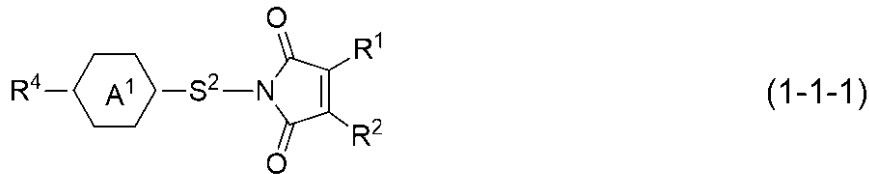
Z¹ は単結合または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも 1 つの - CH₂ - は、- O - 、 - CO - 、 - COO - 、または - OCO - で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの - CH₂ - CH₂ - は、- CH = CH - 、 - C (CH₃) = CH - 、 - CH = C (CH₃) - 、 - C (CH₃) = C (CH₃) - 、または - CH - CH - で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

b₁ は、0、1、2、または 3 である。

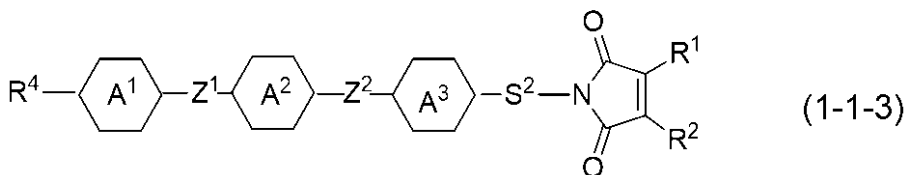
【請求項 3】

式 (1 - 1 - 1) から式 (1 - 1 - 3) のいずれか 1 つで表される、請求項 1 に記載の重合性化合物。

30



10



20

式(1-1-1)から式(1-1-3)において、

R¹およびR²は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

R⁴は、水素、ハロゲン、-S¹-P¹、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく；

30

S¹およびS²は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-、-または-OCO-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-CH₂-CH₂-は、-CH=CH-または-C=C-で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲンまたは炭素数1から3のアルキルで置き換えられてもよく；

P¹は重合性基であり；

環A¹、環A²、および環A³は独立して、炭素数3から18の脂環式炭化水素、炭素数6から18の芳香族炭化水素、または炭素数3から18のヘテロ芳香族炭化水素から誘導された二価基であり、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数1から12のアルケニル、または炭素数1から12のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

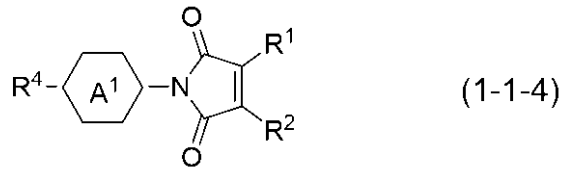
40

Z¹およびZ²は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-、または-OCO-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-CH₂-CH₂-は、-CH=CH-、-C(CH₃)=CH-、-CH=C(CH₃)-、-C(CH₃)=C(CH₃)-、または-CH(CH₃)-CH(CH₃)-で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

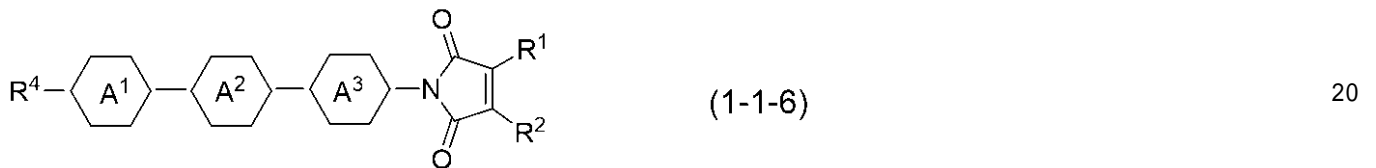
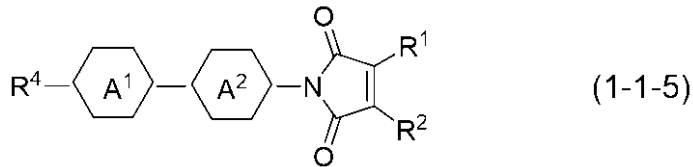
50

【請求項 4】

式(1-1-4)から式(1-1-6)のいずれか1つで表される、請求項1に記載の重合性化合物。



10



20

式(1-1-4)から式(1-1-6)において、

R¹およびR²は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

30

R⁴は、水素、ハロゲン、-S¹-P¹、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

S¹は、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-、または-OCO-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-CH₂-CH₂-は、-CH=CH-または-C=C-で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲンまたは炭素数1から3のアルキルで置き換えられてもよく；

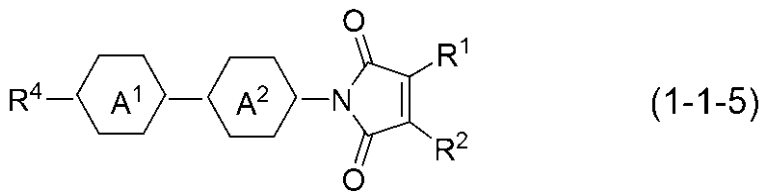
P¹は重合性基であり；

環A¹、環A²、および環A³は独立して、炭素数3から18の脂環式炭化水素、炭素数6から18の芳香族炭化水素、または炭素数3から18のヘテロ芳香族炭化水素から誘導された二価基であり、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数1から12のアルケニル、または炭素数1から12のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

40

【請求項 5】

式(1-1-5)で表される請求項1に記載の重合性化合物。



式(1-1-5)において、

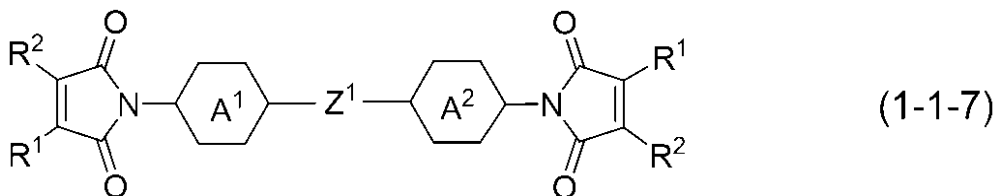
R¹およびR²は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

R⁴は、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

環A¹および環A²は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、または1,4-フェニレンであり、これらの環上の少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられていてもよい。

【請求項6】

式(1-1-7)で表される請求項1に記載の重合性化合物。



式(1-1-7)において、

R¹およびR²は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

環A¹および環A²は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンであり、これらの環上の少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられていてもよく；

Z¹は単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-、または-OCO-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-CH₂-CH₂-は、-CH=CH-、-C(CH₃)=CH-、-CH=C(CH₃)-、-C(CH₃)=C(CH₃)-、または-CH-CH-で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

【請求項7】

請求項1から6のいずれか1項に記載の重合性化合物を少なくとも1つを含有する重合性組成物。

【請求項8】

式(2)から(4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに含有する、請求項7に記載の重合性組成物。

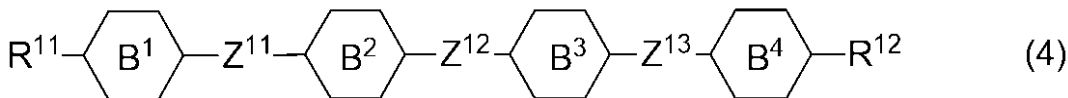
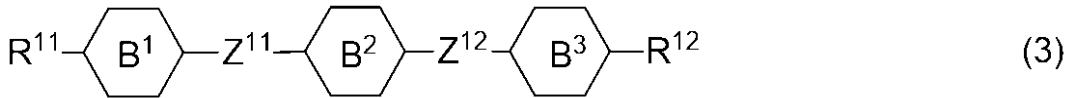
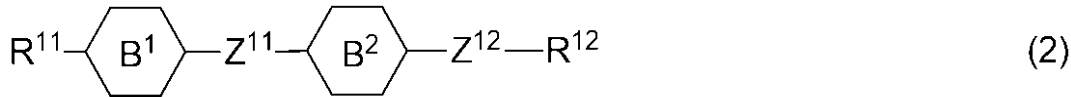
10

20

30

40

50



10

式(2)から(4)において、

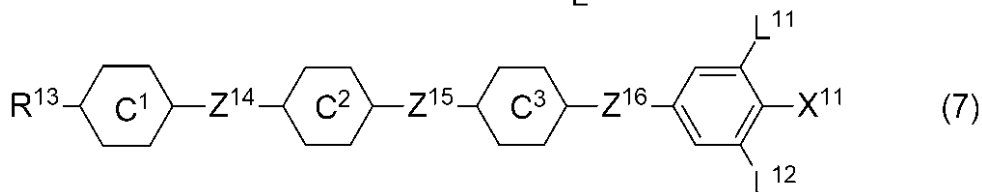
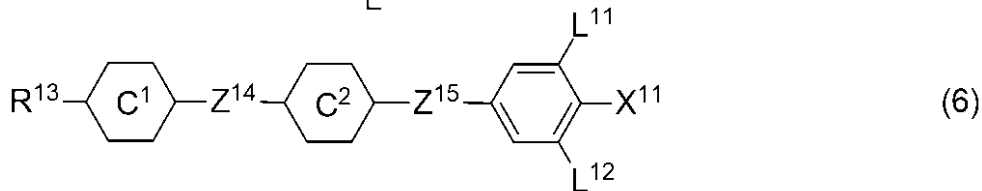
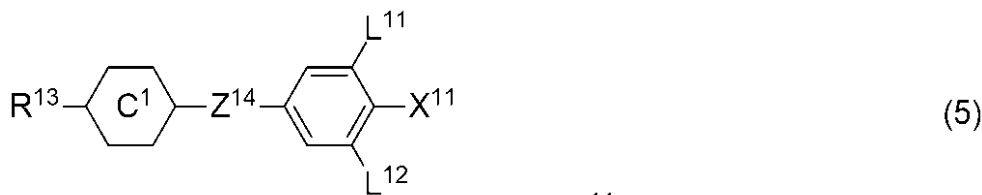
R^{11} および R^{12} は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルまたはアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

環 B^1 、環 B^2 、環 B^3 、および環 B^4 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；

Z^{11} 、 Z^{12} 、および Z^{13} は独立して、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、または $-COO-$ である。

【請求項9】

式(5)から(7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに含有する、請求項7または8に記載の重合性組成物。



30

40

式(5)から(7)において、

R^{13} は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X^{11} は、フッ素、塩素、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CHF_2$ 、または $-OCF_2CHF_2CF_3$ であり；

50

環 C¹、環 C²、および環 C³ は独立して、1,4-シクロヘキシレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；

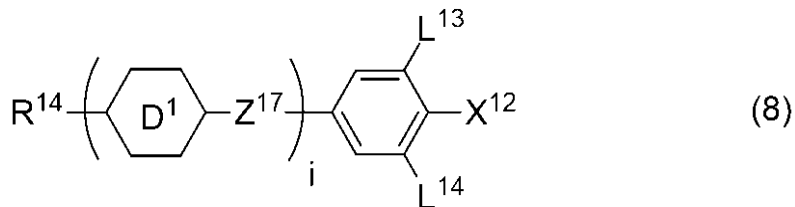
Z¹⁴、Z¹⁵、および Z¹⁶ は独立して、単結合、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C=C-、-COO-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH₂O-、または-(CH₂)₄-であり；

L¹¹ および L¹² は独立して、水素またはフッ素である。

【請求項10】

式(8)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに含有する、請求項7から9のいずれか1項に記載の重合性組成物。

10



式(8)において、

20

R¹⁴ は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X¹² は-C₃Nまたは-C₃C-Nであり；

環 D¹ は、1,4-シクロヘキシレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；

Z¹⁷ は、単結合、-CH₂CH₂-、-C=C-、-COO-、-CF₂O-、-OCF₂-、または-CH₂O-であり；

L¹³ および L¹⁴ は独立して、水素またはフッ素であり；

30

i は、1、2、3、または4である。

【請求項11】

請求項7から10のいずれか1項に記載の重合性組成物の重合によって生成する液晶複合体。

【請求項12】

請求項7から10のいずれか1項に記載の重合性組成物の重合によって生成する光学異方性体。

【請求項13】

請求項7から10のいずれか1項に記載の重合性組成物または請求項11に記載の液晶複合体を含有する液晶表示素子。

40

【請求項14】

請求項1から6のいずれか1項に記載の重合性化合物、請求項7から10のいずれか1項に記載の重合性組成物、および請求項11に記載の液晶複合体の群から選択された少なくとも1つの液晶表示素子における使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性化合物、この重合性化合物と液晶組成物とを含む重合性組成物、この重合性組成物から調製した液晶複合体、および液晶表示素子に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

液晶表示素子は、液晶組成物中の液晶分子が有する光学異方性、誘電率異方性などを利用したものである。液晶分子の動作モードに基づいた分類は、P C (phase change) モード、T N (twisted nematic) モード、S T N (super twisted nematic) モード、B T N (bistable twisted nematic) モード、E C B (electrically controlled birefringence) モード、O C B (optically compensated bend) モード、I P S (in-plane switching) モード、F F S (fringe field switching) モード、V A (vertical alignment) モードなどである。

【 0 0 0 3 】

これらの液晶表示素子において、その初期配向はポリイミド配向膜によって達成される。一方、配向膜を有しない液晶表示素子では、極性化合物および重合体または重合性の極性化合物を含有する液晶組成物が用いられる。まず、少量の極性化合物および少量の重合性化合物または少量の重合性極性化合物を添加した組成物を素子に注入する。ここで、極性化合物の作用によって液晶分子が配向することもある。次に、この組成物に紫外線を照射する。ここで、重合性化合物または重合性極性化合物が重合する。それにより液晶分子が配向しそれが安定化される。または注入後の配向が安定化される。この組成物では、極性化合物および重合体または重合性極性化合物によって液晶分子の配向を制御することが可能になるので、素子の応答時間が短縮され、画像の焼き付きが改善される。さらに、配向膜を有しない素子では、配向膜を形成する工程が不要である。配向膜がないので、配向膜と組成物との相互作用によって、素子の電気抵抗が低下することはない。極性化合物と重合体の組合せによるこのような効果は、T N、E C B、O C B、I P S、V A、F F S、F P A のようなモードを有する素子に期待できる。

【 0 0 0 4 】

液晶組成物に重合体を組み合わせる方法は様々な動作モードの液晶表示素子に適用することができ、P S - T N、P S - I P S、P S - F F S、P S A - V A、P S A - O C B などのモードが知られている。このようなモードの素子で使用される重合性化合物は、優れた液晶分子を配向させる能力、適切な重合反応性、高い転化率及び液晶組成物への高い溶解性等の特性が要求される。これまで様々な重合性化合物が開発されてきたが、上記の特性をさらに向上させた化合物の開発が望まれている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 3 0 7 7 2 0 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 4 - 1 3 1 7 0 4 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 1 3 3 6 1 9 号公報

【 特許文献 4 】 特表 2 0 1 0 - 5 3 7 2 5 6 号公報

【 特許文献 5 】 特開平 1 0 - 1 8 6 3 3 0 号公報

【 特許文献 6 】 欧州特許出願公開 1 8 8 9 8 9 4 号明細書

【 特許文献 7 】 中国特許出願公開第 1 0 1 6 7 1 2 5 2 号明細書

【 特許文献 8 】 国際公開第 2 0 1 3 / 7 7 3 4 3 号

【 特許文献 9 】 国際公開第 2 0 1 4 / 6 9 6 2 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の第一の課題は、優れた液晶分子を配向させる能力、適切な重合反応性、高い転化率および液晶組成物への高い溶解度を有する重合性化合物を提供することである。第二の課題は、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、適切な弾性定数、大きな比抵抗、適切なプレチルトなどの物性の少なくとも1つを充足する液晶複合体を提供することである。この課題は、少なくとも2つの物性に関して適切なバランスを有する液晶複合体を提供することであ

10

20

30

40

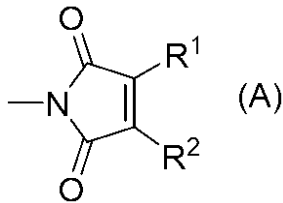
50

る。第三の課題は、素子を使用できる広い温度範囲、短い応答時間、高い電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、および長い寿命を有する液晶表示素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

式(A)で表される一価基を少なくとも1つ有する重合性化合物。



10

式(A)において、 R^1 および R^2 は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

【発明の効果】

20

【0008】

本発明の第一の長所は、優れた液晶分子を配向させる能力、適切な重合反応性、高い転化率および液晶組成物への高い溶解度を有する重合性化合物を提供することである。第二の長所は、液晶複合体が、ネマチック相の高い上限温度、ネマチック相の低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性、大きな誘電率異方性、適切な弾性定数、大きな比抵抗、適切なプレチルトなどの物性の少なくとも1つを充足することである。この長所は、液晶複合体が少なくとも2つの物性に関して適切なバランスを有することである。第三の長所は、液晶表示素子が、素子を使用できる広い温度範囲、短い応答時間、高い電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、および長い寿命を有することである。

【発明を実施するための形態】

30

【0009】

この明細書における用語の使い方は次のとおりである。液晶性化合物は、ネマチック相、スメクチック相などの液晶相を有する非重合性の化合物、および液晶相を有しないが上限温度、下限温度、粘度、誘電率異方性のような液晶組成物の物性を調整する目的で混合される非重合性の化合物の総称である。この化合物は、例えば1,4-シクロヘキシレンや1,4-フェニレンのような六員環を有し、その分子構造は棒状(rod like)である。液晶組成物は、液晶性化合物の混合物である。重合性化合物は、重合体を生成させる目的で組成物に添加する化合物である。重合性組成物は、重合性化合物、液晶組成物、添加物などの混合物である。液晶複合体は、この重合性組成物の重合によって生成する複合体である。液晶表示素子は、液晶表示パネルおよび液晶表示モジュールの総称である。ネマチック相の上限温度は、液晶組成物、重合性組成物、または液晶複合体におけるネマチック相-等方相の相転移温度であり、上限温度と略すことがある。ネマチック相の下限温度は、下限温度と略すことがある。重合反応性は、反応物が重合するときの容易さの度合いを指す。転化率は、反応物に対する、化学反応によって消費された反応物の重量比である。

40

【0010】

液晶組成物は、液晶性化合物を混合することによって調製される。液晶性化合物の割合(含有量)は、この液晶組成物の重量に基づいた重量百分率(重量%)で表される。この組成物に光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、消泡剤、重合性化合物、重合開始剤、重合禁止剤のような添加物が必要に応じて添加される。添加物の割合(添加量)は、液晶性化合物の割合と同様に、液晶組成物の重量に基づいた重量百

50

分率（重量％）で表される。重量百万分率（ppm）が用いられることもある。重合開始剤および重合禁止剤の割合は、例外的に重合性化合物の重量に基づいて表される。

【0011】

式（1）で表わされる化合物を化合物（1）と略すことがある。式（1）で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物を「化合物（1）」と略すことがある。「化合物（1）」は、式（1）で表される1つの化合物、2つの化合物の混合物、または3つ以上の化合物の混合物を意味する。他の式で表される化合物についても同様である。化合物（1）の環 A^1 において、円を横切る線は、 $P^1 - S^1$ 基が六員環、縮合環などの環上の結合位置を任意に選択できることを意味する。このルールは、 $P^2 - S^2$ 基のような記号にも適用される。式（2）から（8）において、六角形で囲まれた B^1 、 C^1 、 D^1 などの記号は、環 B^1 、環 C^1 、環 D^1 などの環に対応する。 R^{11} の記号を式（2）、式（3）などの複数の式に使用する。これらの化合物において、任意の2つの R^{11} が表わす2つの末端基は、同一であってもよいし、または異なってもよい。式（8）において、 i が2のとき、2つの D^1 が1つの式に存在する。この化合物において、2つの D^1 が表わす2つの環は、同一であってもよいし、または異なってもよい。このルールは、 j が2より大きいときの D^1 にも適用される。このルールは、 $P^1 - S^1$ 基のような他の記号にも適用される。

10

【0012】

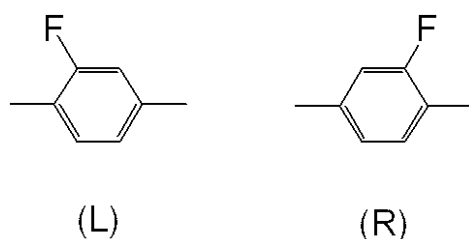
「少なくとも1つの“A”は、“B”で置き換えられてもよい」の表現は、“A”の数が1つのとき、“A”の位置は任意であり、“A”の数が2つ以上のときも、それらの位置は制限なく自由に選択できることを意味する。「少なくとも1つのAが、B、CまたはDで置き換えられてもよい」という表現は、少なくとも1つのAがBで置き換えられた場合、少なくとも1つのAがCで置き換えられた場合、および少なくとも1つのAがDで置き換えられた場合、さらに複数のAがB、C、Dの少なくとも2つで置き換えられた場合を含むことを意味する。例えば、少なくとも1つの $-CH_2-$ （または $-CH_2CH_2-$ ）が $-O-$ （または $-CH=CH-$ ）で置き換えられてもよいアルキルには、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルコシアルキル、アルコシアルケニル、アルケニルオキシアルキルが含まれる。なお、連続する2つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられて、 $-O-O-$ のようになることは好ましくない。アルキルなどにおいて、メチル部分（ $-CH_2-H$ ）の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられて $-O-H$ になることも好ましくない。

20

30

【0013】

2-フルオロ-1,4-フェニレンは、下記の2つの二価基を意味する。化学式において、フッ素は左向き（L）であってもよいし、右向き（R）であってもよい。このルールは、テトラヒドロピラン-2,5-ジイルのような、環から誘導された左右非対称な二価基にも適用される。



40

【0014】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素を意味する。好ましいハロゲンはフッ素または塩素である、さらに好ましいハロゲンはフッ素である。

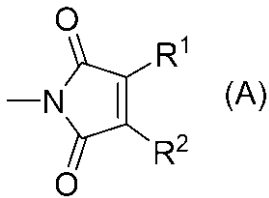
【0015】

本発明は、下記の項に記載された内容を包含する。

【0016】

項1. 式（A）で表される一価基の少なくとも1つを有する重合性化合物。

50

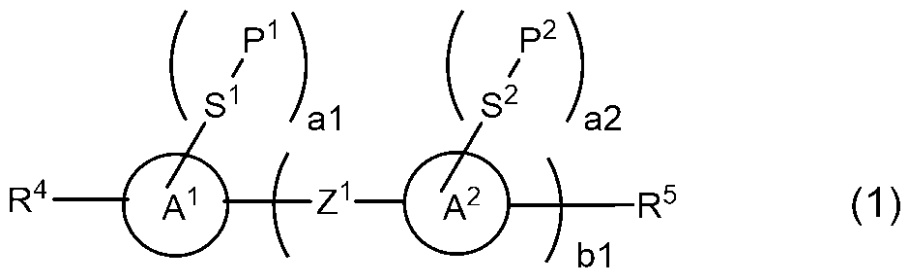


式 (A) において、

R¹ および R² は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- または -S- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -(CH₂)₂- は -CH=CH- で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

【0017】

項 2 . 式 (1) で表わされる項 1 に記載の重合性化合物。



式 (1) において、

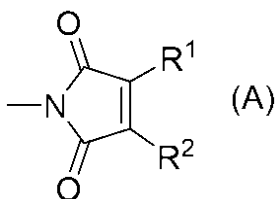
P¹ および P² は独立して重合性基であり；

S¹ および S² は独立して、単結合または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は、-O-、-CO-、-COO- または -OCO- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -CH₂-CH₂- は、-CH=CH- または -C=C- で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲンまたは炭素数 1 から 3 のアルキルで置き換えられてもよく；

R⁴ および R⁵ は独立して、水素、ハロゲン、-S¹-P¹、-S²-P²、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- または -S- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -(CH₂)₂- は -CH=CH- で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

a 1 および a 2 は独立して、0、1、2、3、または 4 であり；

-S¹-P¹ および -S²-P² を合わせた個数は、1 から 8 であり、そしてすべての -S¹-P¹ およびすべての -S²-P² のうち少なくとも 1 つは、式 (A) で表される一価基であり、



式 (A) において、

R¹ および R² は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- または -S- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -(CH₂)₂- は -CH=CH- で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

式 (1) において、

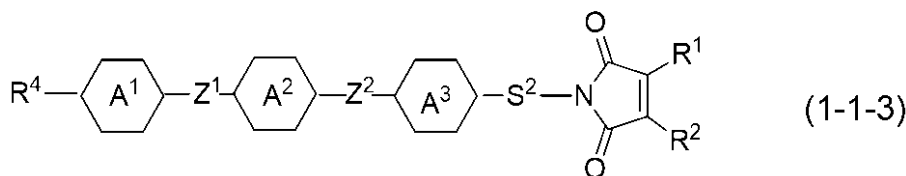
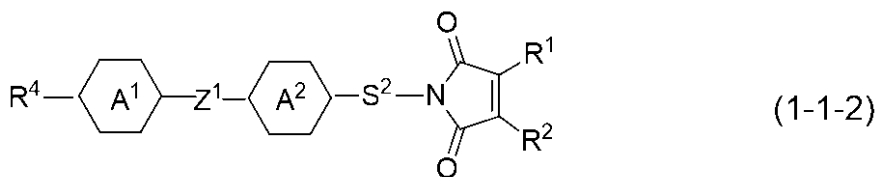
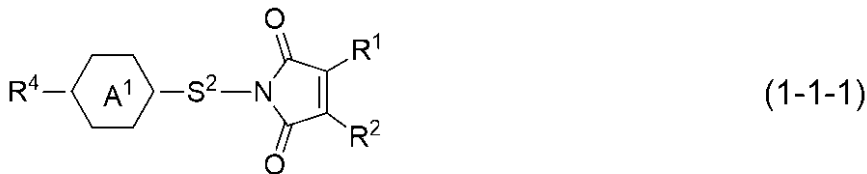
環 A¹ および環 A² は独立して、炭素数 3 から 18 の脂環式炭化水素、炭素数 6 から 18 の芳香族炭化水素、または炭素数 3 から 18 のヘテロ芳香族炭化水素から誘導された二価基であり、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲン、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 1 から 12 のアルケニル、または炭素数 1 から 12 のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

Z¹ は単結合または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は、-O-、-CO-、-COO-、または -OCO- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -CH₂-CH₂- は、-CH=CH-、-C(CH₃)=CH-、-CH=C(CH₃)-、-C(CH₃)=C(CH₃)-、または -CH-CH- で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲンで置き換えられてもよく；

b 1 は、0、1、2、または 3 である。

【0018】

項 3 . 式 (1-1-1) から式 (1-1-3) のいずれか 1 つで表される、項 1 に記載の重合性化合物。



式 (1-1-1) から式 (1-1-3) において、

R¹ および R² は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- または -S- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -(CH₂)₂- は -CH=CH- で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

R⁴ は、水素、ハロゲン、-S¹-P¹、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- または -S- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -(CH₂)₂- は -CH=CH- で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

S¹ および S² は独立して、単結合または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は、-O-、-CO-、-COO-、-または -OCO- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -CH₂-CH₂- は、-CH=CH- または -C=C- で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲンまたは炭素数 1 から 3 のアルキルで置き換えられてもよく；

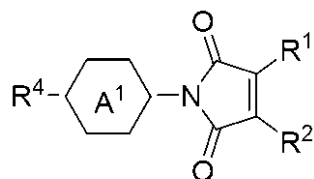
P¹ は重合性基であり；

環 A¹、環 A²、および環 A³ は独立して、炭素数 3 から 18 の脂環式炭化水素、炭素数 6 から 18 の芳香族炭化水素、または炭素数 3 から 18 のヘテロ芳香族炭化水素から誘導された二価基であり、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲン、炭素数 1 から 12 のアルキル、炭素数 1 から 12 のアルコキシ、炭素数 1 から 12 のアルケニル、または炭素数 1 から 12 のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

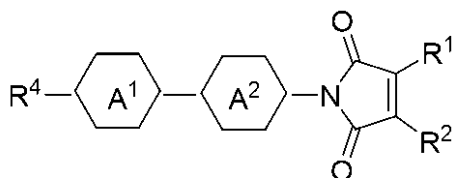
Z¹ および Z² は独立して、単結合または炭素数 1 から 10 のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は、-O-、-CO-、-COO-、または -OCO- で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの -CH₂-CH₂- は、-CH=CH-、-C(CH₃)=CH-、-CH=C(CH₃)-、-C(CH₃)=C(CH₃)-、または -CH=CH- で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも 1 つの水素は、ハロゲンで置き換えられてもよい。

【0019】

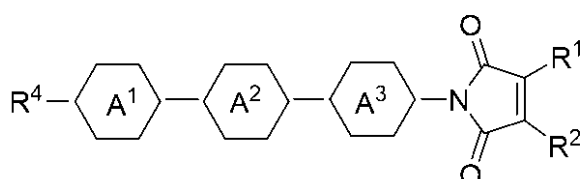
項 4 . 式 (1-1-4) から式 (1-1-6) のいずれか 1 つで表される、項 1 に記載の重合性化合物。



(1-1-4)



(1-1-5)



(1-1-6)

式 (1-1-4) から式 (1-1-6) において、

R¹ および R² は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの -CH₂- は -O- または -S- で置き換

10

20

30

40

50

えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

R^4 は、水素、ハロゲン、 $-S^1-P^1$ 、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

S^1 は、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲンまたは炭素数1から3のアルキルで置き換えられてもよく；

10

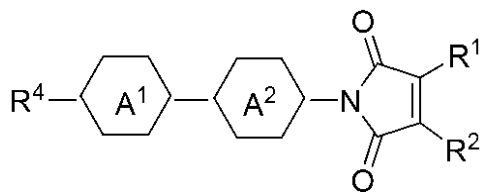
P^1 は重合性基であり；

環 A^1 、環 A^2 および環 A^3 は独立して、炭素数3から18の脂環式炭化水素、炭素数6から18の芳香族炭化水素、または炭素数3から18のヘテロ芳香族炭化水素から誘導された二価基であり、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数1から12のアルケニル、または炭素数1から12のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

20

【0020】

項5．式(1-1-5)で表される項1に記載の重合性化合物。



(1-1-5)

式(1-1-5)において、

30

R^1 および R^2 は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

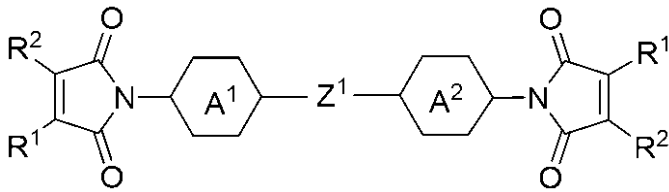
R^4 は、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

環 A^1 および環 A^2 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、1,4-フェニレンであり、これらの環上の少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられていてもよい。

40

【0021】

項6．式(1-1-7)で表される項1に記載の重合性化合物。



(1-1-7)

式(1-1-7)において、

R¹およびR²は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-または-S-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-(CH₂)₂-は-CH=CH-で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよく；

環A¹および環A²は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレンであり、これらの環上の少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられていてもよく；

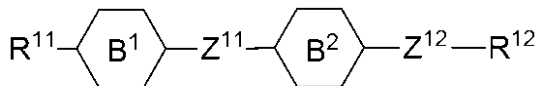
Z¹は単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は、-O-、-CO-、-COO-、または-OCO-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの-CH₂-CH₂-は、-CH=CH-、-C(CH₃)=CH-、-CH=C(CH₃)-、-C(CH₃)=C(CH₃)-、または-CH-CH-で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲンで置き換えられてもよい。

【0022】

項7. 項1から6のいずれか1項に記載の重合性化合物を少なくとも1つを含有する重合性組成物。

【0023】

項8. 式(2)から(4)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに含有する、項7に記載の重合性組成物。

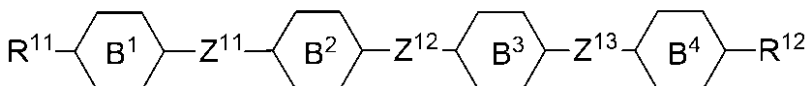


(2)

30



(3)



(4)

40

式(2)から(4)において、

R¹¹およびR¹²は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルまたはアルケニルにおいて、少なくとも1つの-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

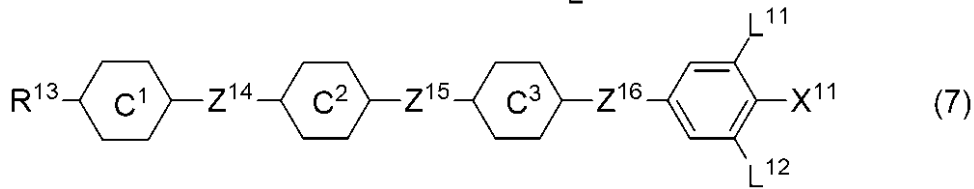
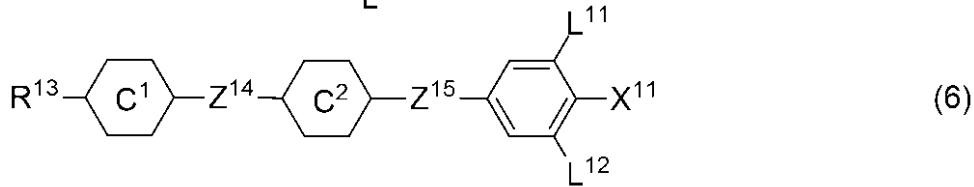
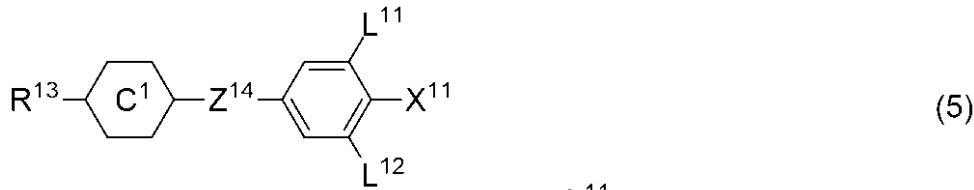
環B¹、環B²、環B³、および環B⁴は独立して、1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、2,5-ジフルオロ-1,4-フェニレン、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；

Z¹¹、Z¹²およびZ¹³は独立して、単結合、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C-C-、または-COO-である。

50

【0024】

項9. 式(5)から(7)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに含有する、項7または8に記載の重合性組成物。



式(5)から(7)において、

R^{13} は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X^{11} は、フッ素、塩素、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、または $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ であり；

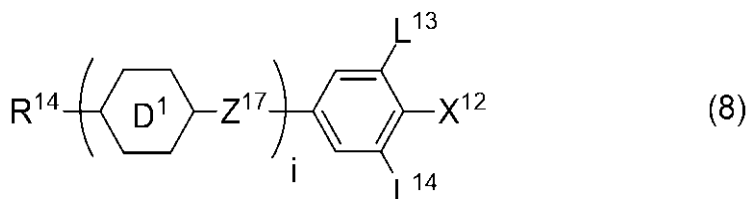
環 C^1 、環 C^2 および環 C^3 は独立して、1,4-シクロヘキシレン、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられてもよい1,4-フェニレン、テトラヒドロピラン-2,5-ジイル、1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、またはピリミジン-2,5-ジイルであり；

Z^{14} 、 Z^{15} および Z^{16} は独立して、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{C})-\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_4-$ であり；

L^{11} および L^{12} は独立して、水素またはフッ素である。

【0025】

項10. 式(8)で表される化合物の群から選択された少なくとも1つの化合物をさらに含有する、項7から9のいずれか1項に記載の重合性組成物。



式(8)において、

R^{14} は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；

X^{12} は $-\text{C}(\text{N})$ または $-\text{C}(\text{C})-\text{C}(\text{N})$ であり；

10

20

30

40

50

環 D¹ は、1, 4 - シクロヘキシレン、少なくとも 1 つの水素がフッ素で置き換えられてもよい 1, 4 - フェニレン、テトラヒドロピラン - 2, 5 - ジイル、1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイル、またはピリミジン - 2, 5 - ジイルであり；

Z^{1 7} は、単結合、-CH₂CH₂-、-C-C-、-COO-、-CF₂O-、-OCF₂-、または -CH₂O- であり；

L^{1 3} および L^{1 4} は独立して、水素またはフッ素であり；

i は、1、2、3、または 4 である。

【0026】

項 11 . 項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物の重合によって生成する液晶複合体。

10

【0027】

項 12 . 項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物の重合によって生成する光学異方性体。

【0028】

項 13 . 項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物または項 11 に記載の液晶複合体を含有する液晶表示素子。

【0029】

項 14 . 項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の重合性化合物、項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物、および項 11 に記載の液晶複合体の群から選択された少なくとも 1 つの液晶表示素子における使用。

20

【0030】

本発明は、次の項も含む。(a) 光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、消泡剤、重合開始剤、重合禁止剤などの添加物の少なくとも 1 つをさらに含有する、上記の重合性組成物。(b) 少なくとも 1 つの重合開始剤をさらに含有する、上記の重合性組成物。(c) 式 (A) で表される一価基を有しない重合性化合物をさらに含有する、上記の重合性組成物、(d) P S A モードを有する液晶表示素子に適した重合性組成物において、化合物 (1) の使用、(e) P S A モードを有する液晶表示素子において、化合物 (1) の使用、(f) P S A モードを有する液晶表示素子において、式 (1)、および式 (1 - 1 - 1) から (1 - 1 - 7) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物の使用、(g) P S A モードを有する液晶表示素子において、上記の化合物の少なくとも 1 つを含有する重合性組成物の使用、(h) P S A モードを有する液晶表示素子において、上記の重合性組成物の重合によって生成する液晶複合体の使用、(i) P S - T N、P S - I P S、P S - F F S、P S A - V A、または P S A - O C B のモードを有する液晶表示素子において、上記の化合物、上記の重合性組成物、または上記の液晶複合体の使用。

30

【0031】

本発明は、次の項も含む。(j) P S A モードを有する液晶表示素子において、式 (1) で表わされる化合物と、式 (2)、(3)、および (4) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物とを含有する組成物の使用。(k) P S A モードを有する液晶表示素子において、式 (1) で表わされる化合物と、式 (5)、(6)、および (7) で表される化合物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物とを含有する組成物の使用。(l) P S A モードを有する液晶表示素子において、式 (1) で表わされる化合物と、式 (8) で表される化合物の群から選択された少なくとも 1 つの化合物とを含有する組成物の使用。

40

【0032】

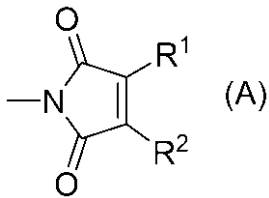
本発明の重合性化合物についてまず説明し、そのあとに、合成法、重合性組成物、液晶複合体、液晶表示素子の順で説明をする。

【0033】

1 . 重合性化合物

本発明の重合性化合物は、少なくとも 1 つの一価基 (A) を有する。

50



式 (A) において、 R^1 および R^2 は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数 1 から 20 のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも 1 つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

10

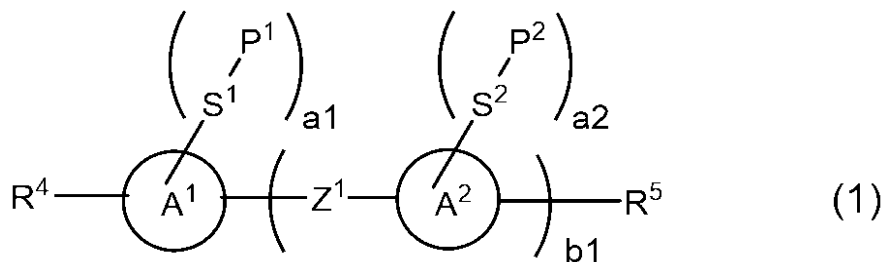
【0034】

第一に、化合物 (1) は、液晶性化合物に類似した棒状の分子構造を有するので、液晶組成物への溶解度は高い。したがって、化合物 (1) は、PSA モードを有する素子に必要な重合性化合物として適している。第二に、化合物 (1) は適切な重合性を有している。したがって、化合物 (1) は安定に保存することが可能である。重合に際しては、光反応の速度を容易に制御することができる。紫外線を適度に照射することによって重合させることが可能である。過度の紫外線を必要としない。

20

【0035】

化合物 (1) において、重合性基 P、連結基 S、環 A、および結合基 Z のそれぞれの好ましい例は、以下のとおりである。この例は、化合物 (1) の下位の化合物にも適用される。化合物 (1) は、これらの基の種類を適切に組み合わせることによって、物性を任意に調整することが可能である。化合物の物性に大きな差異がないので、化合物 (1) は、 2H (重水素)、 ^{13}C などの同位体を天然存在比の量より多く含んでもよい。

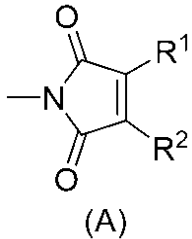
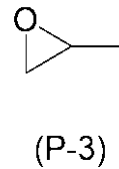
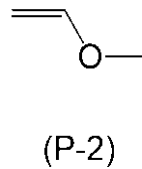
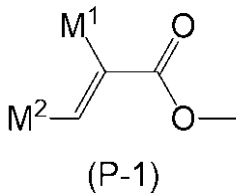


30

【0036】

式 (1) において、 P^1 および P^2 は独立して重合性基である。重合性基の例は、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルオキシ、ビニルカルボニル、オキシラニル、オキセタニル、3,4-エポキシシクロヘキシル、またはマレイミドである。これらの基において、少なくとも 1 つの水素は、フッ素、メチル、またはトリフルオロメチルで置き換えられてもよい。重合性基の好ましい例は、アクリロイルオキシ ($P-1$)、ビニルオキシ ($P-2$)、オキシラニル ($P-3$) またはマレイミド (A) であり、ここで M^1 および M^2 は独立して、水素、フッ素、メチル、またはトリフルオロメチルであり、 R^1 および R^2 は、式 (A) で表される一価基での定義と同一である。

40



10

20

30

40

50

【0037】

式(1)において、 S^1 および S^2 は独立して、単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ または $-C-C-$ で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲンまたは炭素数1から3のアルキルで置き換えられてもよい。

【0038】

S^1 または S^2 の好ましい例は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-O-$ 、 $-O-CH=CH-$ 、 $-C-C-O-$ 、 $-O-C-C-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_3-O-$ 、 $-O-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_4O-$ 、または $-O(CH_2)_4-$ である。さらに好ましい例は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-O-$ 、または $-O-CH=CH-$ である。特に好ましい例は、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-O-$ 、 $-O-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、または $-OCH_2CH_2-$ である。最も好ましい例は、単結合である。 $-CH=CH-$ の二重結合の立体配置はシス型であっても、トランス型であってもよい。トランス型はシス型より好ましい。

【0039】

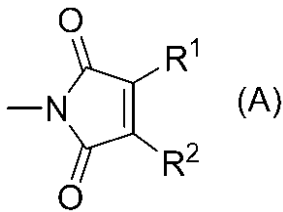
式(1)において、 R^4 および R^5 は独立して、水素、ハロゲン、 $-S^1-P^1$ 、 $-S^2-P^2$ 、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。

【0040】

式(1)において、 a_1 および a_2 は独立して、0、1、2、3、または4である。 $-S^1-P^1$ または $-S^2-P^2$ は、重合に関与する一価基である。 $-S^1-P^1$ および $-S^2-P^2$ を合わせた個数は、1から8である。好ましい例は1から6であり、さらに好ましい例は1から3である。最も好ましい例は1または2である。

【0041】

式(1)において、すべての $-S^1-P^1$ およびすべての $-S^2-P^2$ のうちの少なくとも1つが、式(A)で表される一価基である。



式(A)において、 R^1 および R^2 は独立して、水素、ハロゲン、または炭素数1から20のアルキルであり、このアルキルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ または $-S-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-(CH_2)_2-$ は $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく、これらの基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。好ましい R^1 または R^2 は、メチル、エチル、または水素である。さらに好ましい R^1 または R^2 は水素である。

10

【0042】

式(1)において、環 A^1 および環 A^2 は独立して、炭素数3から18の脂環式炭化水素、炭素数6から18の芳香族炭化水素、または炭素数3から18のヘテロ芳香族炭化水素から、2つの水素を除くことによって誘導された二価基である。これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲン、炭素数1から12のアルキル、炭素数1から12のアルコキシ、炭素数1から12のアルケニル、または炭素数1から12のアルケニルオキシで置き換えられてもよく、これらの一価の炭化水素基において、少なくとも1つの水素はハロゲンで置き換えられてもよい。さらに、環 A^1 はa1個の水素が $-S^1-P^1$ で置き換えられていて、環 A^2 はa2個の水素が $-S^2-P^2$ で置き換えられている。

20

【0043】

脂環式炭化水素の例は、 C_nH_{2n} で表される、シクロプロパン、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどである。他の例は、デカヒドロナフタレンなどである。芳香族炭化水素の例は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン、インダン、インデン、テトラヒドロナフタレンなどである。ヘテロ芳香族炭化水素の例は、ピリジン、ピリミジン、フラン、ピラン、チオフェン、ベンゾフランなどである。これらの炭化水素は、フッ素、塩素、アルキルのような一価基で置換されてもよい。環 A^1 または環 A^2 の好ましい例は、ベンゼン、フルオロベンゼン、ナフタレン、フルオレン、またはフェナントレンである。さらに好ましい例は、ベンゼンまたはナフタレンである。

30

【0044】

式(1)において、 Z^1 は単結合または炭素数1から10のアルキレンであり、このアルキレンにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの $-CH_2-CH_2-$ は、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)=C(CH_3)-$ 、または $-CH-CH-$ で置き換えられてもよく、これらの二価基において、少なくとも1つの水素は、ハロゲンで置き換えられてもよい。

【0045】

Z^1 の好ましい例は、単結合、炭素数1から4のアルキレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=C(CH_3)-$ 、 $-CH=C(CH_3)-COO-$ 、 $-OCO-(CH_3)C=CH-$ 、 $-C(CH_3)=C(CH_3)-COO-$ 、 $-OCO-C(CH_3)=C(CH_3)-$ 、 $-CO-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-CO-$ 、 $-C(CH_3)=C(CH_3)-CH=CH-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-CH=CH-$ 、または $-CH-CH-$ である。さらに好ましい例は、単結合、エチレン、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ 、または $-CH-CH-$ である。最も好ましい例は単結合である

40

50

。

【0046】

式(1)において、 b_1 は、0、1、2、または3である。 b_1 が0のとき、この化合物は環 A^1 で表される環を1つ有する。この場合、好ましい環 A^1 は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ベンゼンのような縮合環から、2つの水素を除くことによって誘導された二価基である。 b_1 が1のとき、この化合物は、環 A^1 と環 A^2 とを有する。この場合、好ましい環 A^1 または環 A^2 は、ベンゼン、フッ素、またはメチルのような置換基で置換されたベンゼンから誘導された二価基である。 b_1 が2のとき、この化合物は、環 A^1 、環 A^2 および環 A^2 の3環を有する。好ましい環 A^1 または環 A^2 は、ベンゼン、フッ素のような置換基で置換されたベンゼンから誘導された二価基である。

10

【0047】

2. 合成法

化合物(1)の合成法を説明する。化合物(1)は、有機合成化学の方法を適切に組み合わせることにより合成できる。出発物質に目的の末端基、環、および結合基を導入する方法は、フーベン-ヴァイル(Houben-Wyle, Methoden der Organische Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart)、オーガニック・シンセシズ(Organic Syntheses, John Wiley & Sons, Inc.)、オーガニック・リアクションズ(Organic Reactions, John Wiley & Sons Inc.)、コンプリヘンシブ・オーガニック・シンセシス(Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press)、新実験化学講座(丸善)などの成書に記載されている。

20

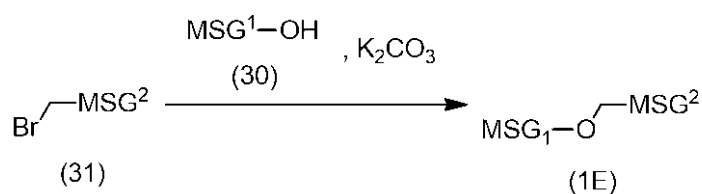
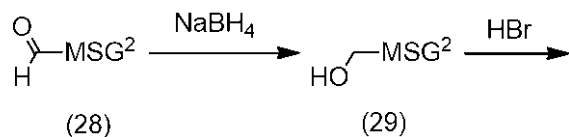
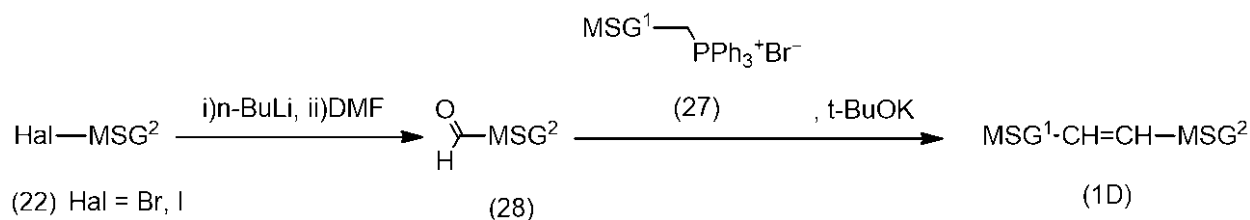
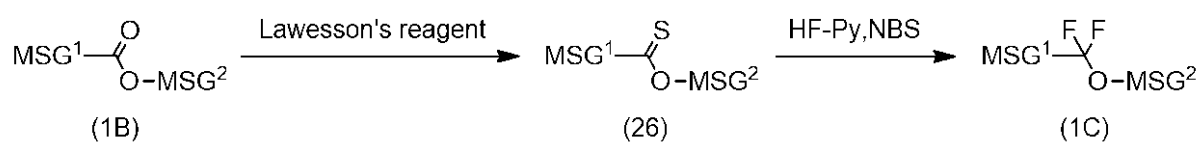
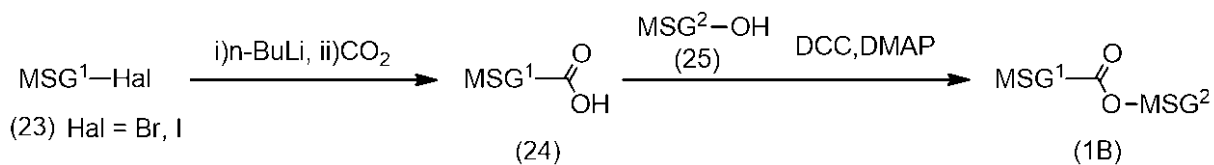
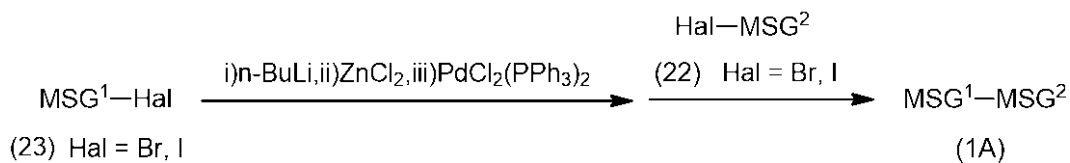
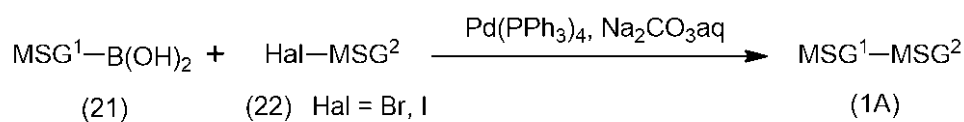
【0048】

2-1. 結合基Zの生成

化合物(1)における結合基Zを生成する方法の例は、下記のスキームのとおりである。このスキームにおいて、MSG¹(またはMSG²)は、少なくとも1つの環を有する一価の有機基である。複数のMSG¹(またはMSG²)が表わす一価の有機基は、同一であってもよいし、または異なってもよい。化合物(1A)から(1I)は、化合物(1)に相当する。エステル生成においては、-COO-を有する化合物の合成法を示した。-OCO-を有する化合物もこの合成法によって合成することが可能である。他の非対称な結合基についても同様である。

【0049】

30

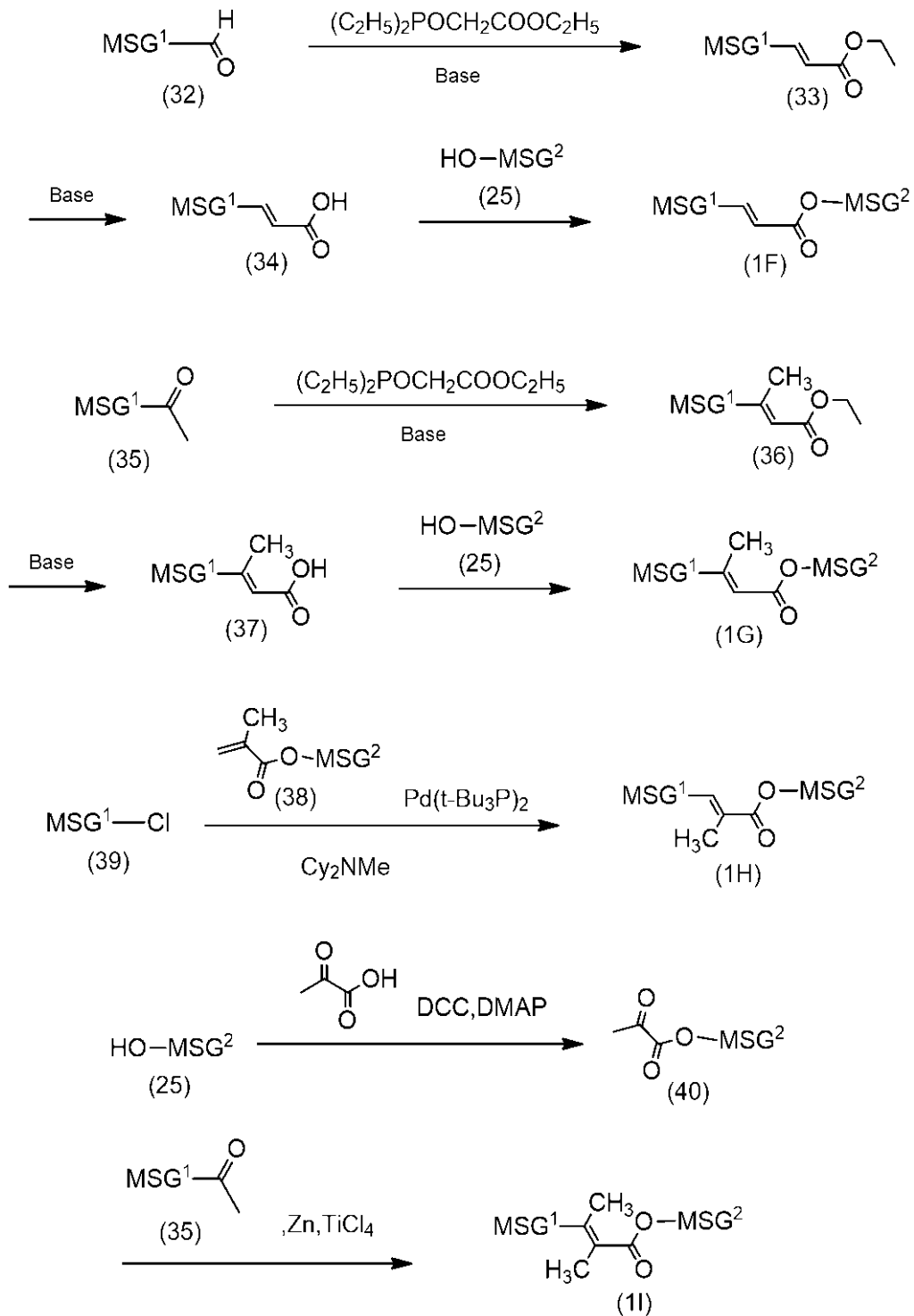


10

20

30

【 0 0 5 0 】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

(1) 単結合の生成

アリールホウ酸 (2 1) と公知の方法で合成される化合物 (2 2) とを、炭酸塩水溶液中、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウムのような触媒の存在下で反応させて化合物 (1 A) を合成する。この化合物 (1 A) は、公知の方法で合成される化合物 (2 3) に n -ブチルリチウムを、次いで塩化亜鉛を反応させ、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムのような触媒の存在下で化合物 (2 2) を反応させることによっても合成される。

【 0 0 5 2 】

(2) $-COO-$ の生成

化合物 (2 3) に n -ブチルリチウムを、続いて二酸化炭素を反応させてカルボン酸 (2 4) を得る。化合物 (2 4) と、公知の方法で合成されるフェノール (2 5) とを DC

C (1 , 3 - ジシクロヘキシルカルボジイミド) と D M A P (N , N - ジメチル - 4 - アミノピリジン) の存在下で脱水縮合させて化合物 (1 B) を合成する。

【 0 0 5 3 】

(3) - C F ₂ O - の生成

化合物 (1 B) をローソン試薬のような硫黄化剤で処理して化合物 (2 6) を得る。化合物 (2 6) をフッ化水素ピリジン錯体と N B S (N - プロモスクシンイミド) でフッ素化し、化合物 (1 C) を合成する。M. Kuroboshi et al., Chem. Lett., 1992, 827.を参照。化合物 (1 C) は化合物 (2 6) を (ジエチルアミノ) サルファートリフルオリド (D A S T) でフッ素化しても合成される。W. H. Bunnelle et al., J. Org. Chem. 1990, 55, 768.を参照。Peer. Kirsch et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 1480.に記載の方法によってこの結合基を生成させることも可能である。

10

【 0 0 5 4 】

(4) - C H = C H - の生成

化合物 (2 2) を n - ブチルリチウムで処理した後、N, N - ジメチルホルムアミド (D M F) などのホルムアミドと反応させてアルデヒド (2 8) を得る。公知の方法で合成されるホスホニウム塩 (2 7) をカリウム t e r t - ブトキシドのような塩基で処理して発生させたリンイリドを、アルデヒド (2 8) に反応させて化合物 (1 D) を合成する。反応条件によってはシス体が生成するので、必要に応じて公知の方法によりシス体をトランス体に異性化する。

20

【 0 0 5 5 】

(5) - C H ₂ O - の生成

化合物 (2 8) を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤で還元して化合物 (2 9) を得る。これを臭化水素酸などでハロゲン化して化合物 (3 1) を得る。炭酸カリウムなどの存在下で、化合物 (3 1) を化合物 (3 0) と反応させて化合物 (1 E) を合成する。

【 0 0 5 6 】

(6) - C H = C H - C O O - の生成

水素化ナトリウムなどの塩基をジエチルホスホノ酢酸エチルに作用させてリンイリドを調製し、このリンイリドをアルデヒド (3 2) と反応させてエステル (3 3) を得る。エステル (3 3) を水酸化ナトリウムなどの塩基の存在下で加水分解してカルボン酸 (3 4) を得る。この化合物と化合物 (2 5) とを脱水縮合させて化合物 (1 F) を合成する。

30

【 0 0 5 7 】

(7) - C (C H ₃) = C H - C O O - の生成

水素化ナトリウムなどの塩基をジエチルホスホノ酢酸エチルに作用させてリンイリドを調製し、このリンイリドをメチルケトン (3 5) と反応させてエステル (3 6) を得る。次にエステル (3 6) を水酸化ナトリウムなどの塩基の存在下で加水分解してカルボン酸 (3 7) を得たのち、化合物 (2 5) との脱水縮合によって化合物 (1 G) を合成する。

【 0 0 5 8 】

(8) - C H = C (C H ₃) - C O O - の生成

公知の方法で合成される化合物 (3 8) と公知の方法で合成される化合物 (3 9) とを N, N - ジシクロヘキシルメチルアミン (C y ₂ N M e) のような塩基、およびビス (トリ - t e r t - ブチルホスフィン) パラジウムのような触媒の存在下で反応させて化合物 (1 H) を合成する。

40

【 0 0 5 9 】

(9) - C (C H ₃) = C (C H ₃) - C O O - の生成

化合物 (2 5) とピルビン酸との脱水縮合によって化合物 (4 0) を得る。亜鉛および四塩化チタンの存在下、化合物 (4 0) を化合物 (3 5) と反応させることにより、化合物 (1 I) を合成する。

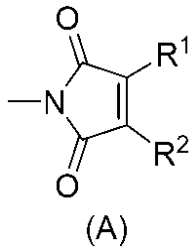
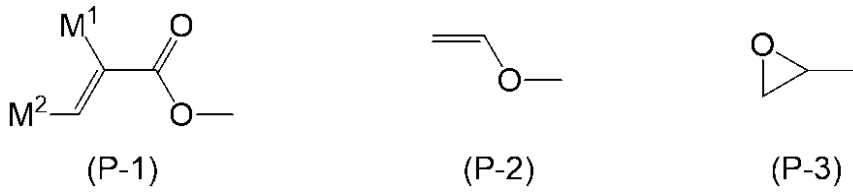
【 0 0 6 0 】

2 - 2 . 連結基 S の生成

P¹ または P² は、重合性基である。重合性基の好ましい例は、アクリロイルオキシ (

50

P - 1)、ビニルオキシ(P - 2)、オキシラニル(P - 3)またはマレイミド(A)である。式(P - 1)において、M¹およびM²は独立して、水素、フッ素、メチル、またはトリフルオロメチルである。



10

この重合性基が連結基Sで環に結合した化合物を合成する方法の例は、下記のとおりである。まず、連結基Sが単結合である例を示す。

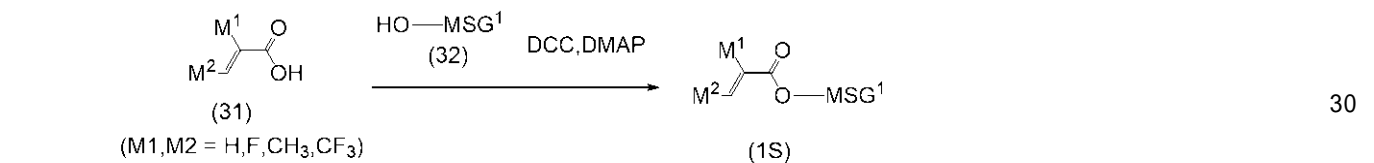
20

【0061】

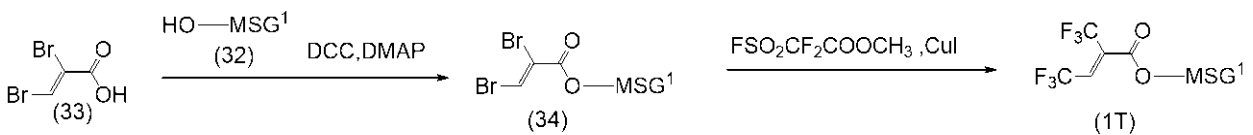
(1) 単結合の生成

単結合を生成する方法は、下記のスキームのとおりである。このスキームにおいて、MSG¹は、少なくとも1つの環を有する一価の有機基である。化合物(1S)から(1Y)は、化合物(1)に相当する。

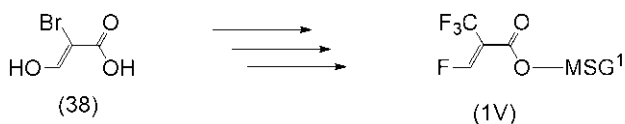
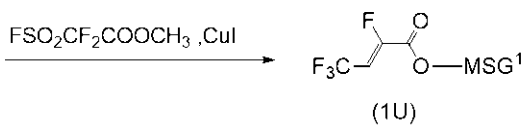
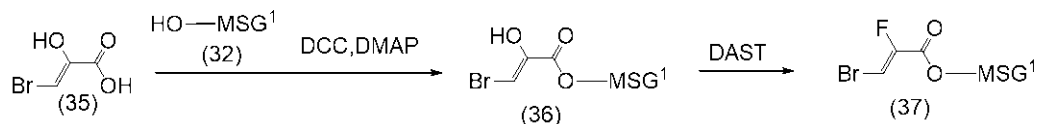
【0062】



30

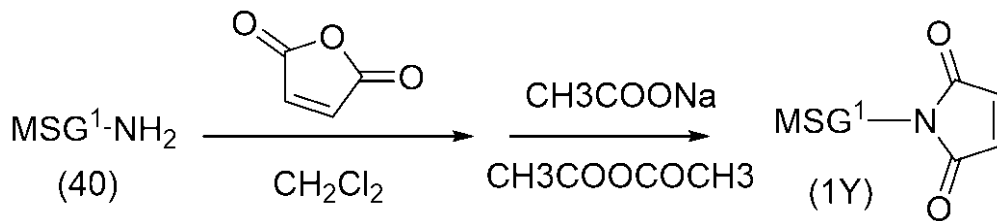
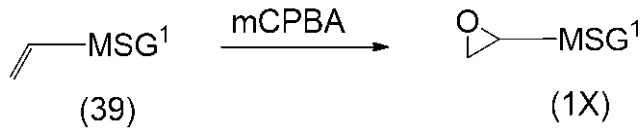
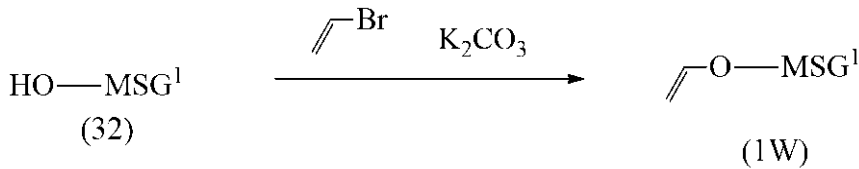


40



【0063】

50



10

【0064】

連結基 S が単結合である化合物の合成法を以上に述べた。その他の連結基を生成する方法は、連結基 Z の合成法を参考に合成できる。

20

【0065】

化合物 (1) は、類似の化合物に比べ、適切な重合反応性、高い転化率および液晶組成物への高い溶解度を有する。化合物 (1) は、これらの少なくとも 2 つの物性に関して、適切なバランスを有する。したがって、化合物 (1) は、PSA モード用の液晶組成物に添加することができる。

【0066】

3. 重合性組成物

重合性組成物は、化合物 (1) の少なくとも 1 つを第一成分として含む。この組成物の成分が第一成分だけでもよい。この組成物は、第二成分、第三成分などの他の成分を含んでもよい。第二成分などの種類は、目的とする重合体の用途に依存する。この重合性組成物は、第二成分として、化合物 (1) とは異なる、その他の重合性化合物をさらに含んでもよい。その他の重合性化合物の好ましい例は、アクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、ビニルオキシ化合物、プロペニルエーテル、エポキシ化合物 (オキシラン、オキセタン)、およびビニルケトンである。さらに好ましい例は、少なくとも 1 つのアクリロイルオキシを有する化合物および少なくとも 1 つのメタクリロイルオキシを有する化合物である。さらに好ましい例には、アクリロイルオキシとメタクリロイルオキシの両方を有する化合物も含まれる。

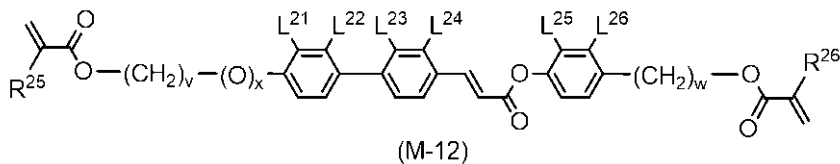
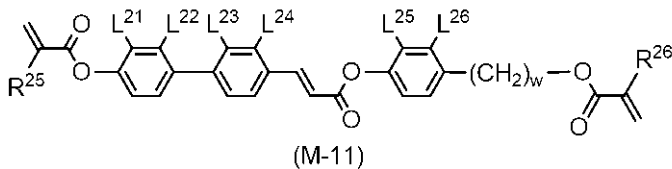
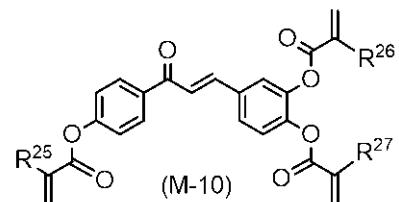
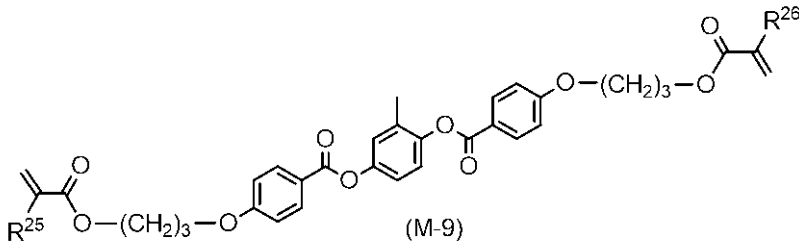
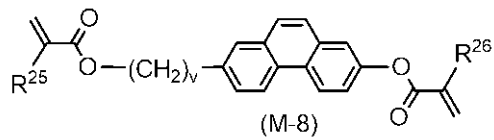
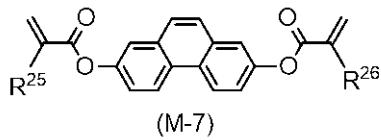
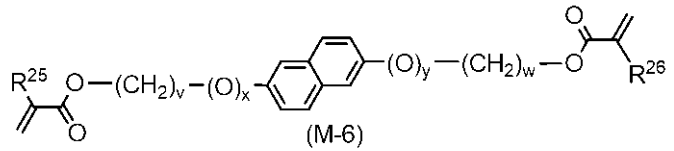
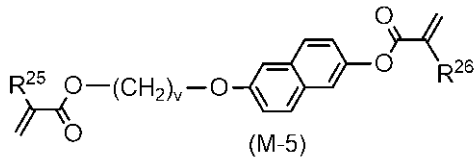
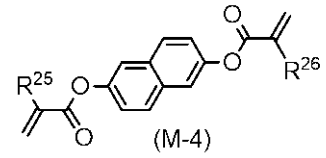
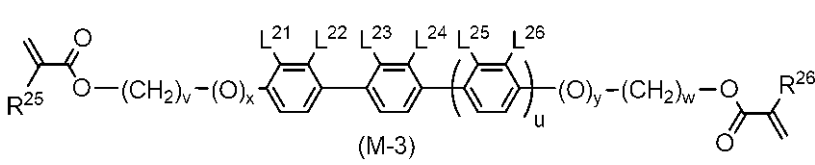
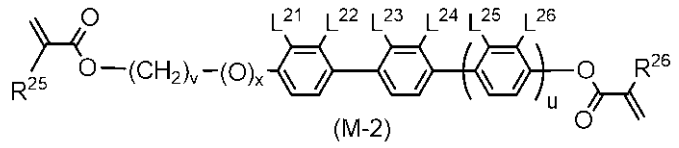
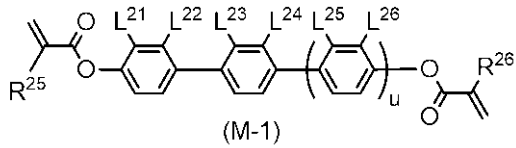
30

【0067】

その他の重合性化合物の追加例は、化合物 (M - 1) から (M - 12) である。化合物 (M - 1) から (M - 12) において、R²⁵、R²⁶ および R²⁷ は独立して、水素またはメチルであり；u、x および y は独立して、0 または 1 であり；v および w は独立して、1 から 10 の整数であり；L²¹、L²²、L²³、L²⁴、L²⁵、および L²⁶ は独立して、水素またはフッ素である。

40

【0068】



10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

重合性組成物の第二成分が液晶相を有する重合性化合物であるとき、液晶分子の配向を制御しながら重合させることによって光学異方体が生成する。この光学異方体は、位相差膜、偏光素子、円偏光素子、楕円偏光素子、反射防止膜、選択反射膜、色補償膜、視野角補償膜などに用いることができる。光学異方体の物性を調整する目的で重合開始剤などの添加物を重合性組成物に添加してもよい。

【 0 0 7 0 】

重合性組成物は、第二成分として液晶組成物を含んでもよい。PS-TN、PS-IPS、PS-FFS、PSA-VA、PSA-OCBなどのモード用の液晶表示素子を目的とする場合、重合性組成物は、化合物(1)を成分Aとして含み、下に示す成分B、CおよびDから選択された化合物をさらに含むことが好ましい。成分Bは、化合物(2)から(4)である。成分Cは化合物(5)から(7)である。成分Dは、化合物(8)である。このような重合性組成物を調製するときには、正または負の誘電率異方性、誘電率異方性の大きさなどを考慮して成分B、CおよびDを選択することが好ましい。成分を適切に選択した重合性組成物は、高い上限温度、低い下限温度、小さな粘度、適切な光学異方性

(すなわち、大きな光学異方性または小さな光学異方性)、正または負に大きな誘電率異方性、および適切な弾性定数(すなわち、大きな弾性定数または小さな弾性定数)を有する。

【0071】

重合性組成物は、液晶組成物に化合物(1)を添加することによって調製される。この組成物には、必要に応じて添加物を添加してよい。このような組成物において、化合物(1)、すなわち成分Aの添加量は、液晶組成物の重量に基づいて0.01重量%~20重量%の範囲である。さらに好ましい添加量は、0.0133重量%~10重量%の範囲である。最も好ましい添加量は、0.05重量%~5重量%の範囲である。化合物(1)とは異なる、その他の重合性化合物の少なくとも1つをさらに添加してもよい。この場合、化合物(1)とその他の重合性化合物の合計の添加量は、上記の範囲内であることが好ましい。その他の重合性化合物を適切に選択することによって、生成する重合体の物性を調整することができる。その他の重合性化合物の例は、先に説明したとおり、アクリレート、メタクリレートなどである。この例には、化合物(M-1)から(M-12)も含まれる。

10

【0072】

成分Bは、2つの末端基がアルキルなどである化合物である。成分Bの好ましい例として、化合物(2-1)から(2-11)、化合物(3-1)から(3-19)、または化合物(4-1)から(4-7)を挙げることができる。成分Bの化合物において、 R^{11} および R^{12} は独立して、炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルまたはアルケニルにおいて、少なくとも1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよい。

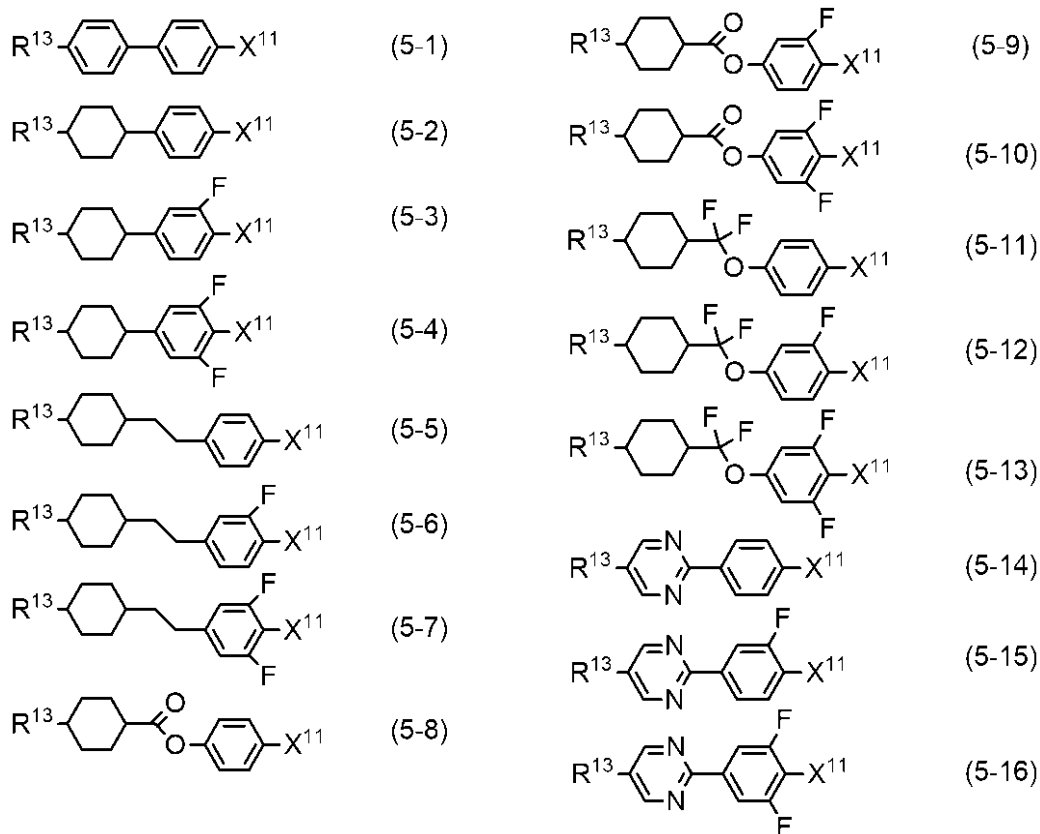
20

【0073】

【 0 0 7 6 】

成分 C は、右末端にハロゲンまたはフッ素含有基を有する化合物である。成分 C の好ましい例として、化合物 (5 - 1) から (5 - 1 6) 、化合物 (6 - 1) から (6 - 1 1 3) 、または化合物 (7 - 1) から (7 - 5 7) を挙げることができる。成分 C の化合物において、 R^{13} は炭素数 1 から 1 0 のアルキルまたは炭素数 2 から 1 0 のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく、少なくとも 1 つの水素はフッ素で置き換えられてもよく； X^{11} は、フッ素、塩素、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CHF_2$ 、または $-OCF_2CHF_2CF_3$ である。

【 0 0 7 7 】

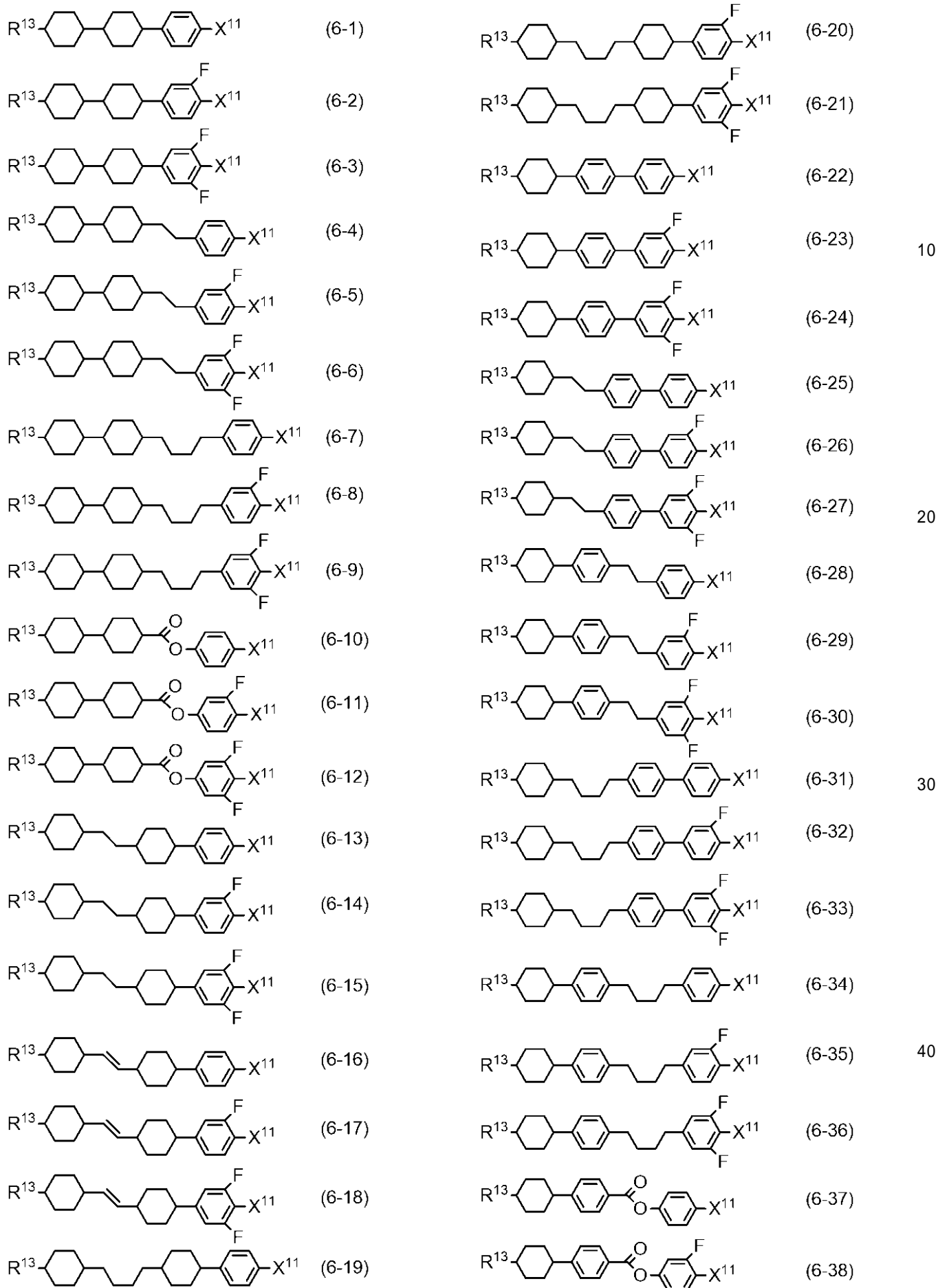


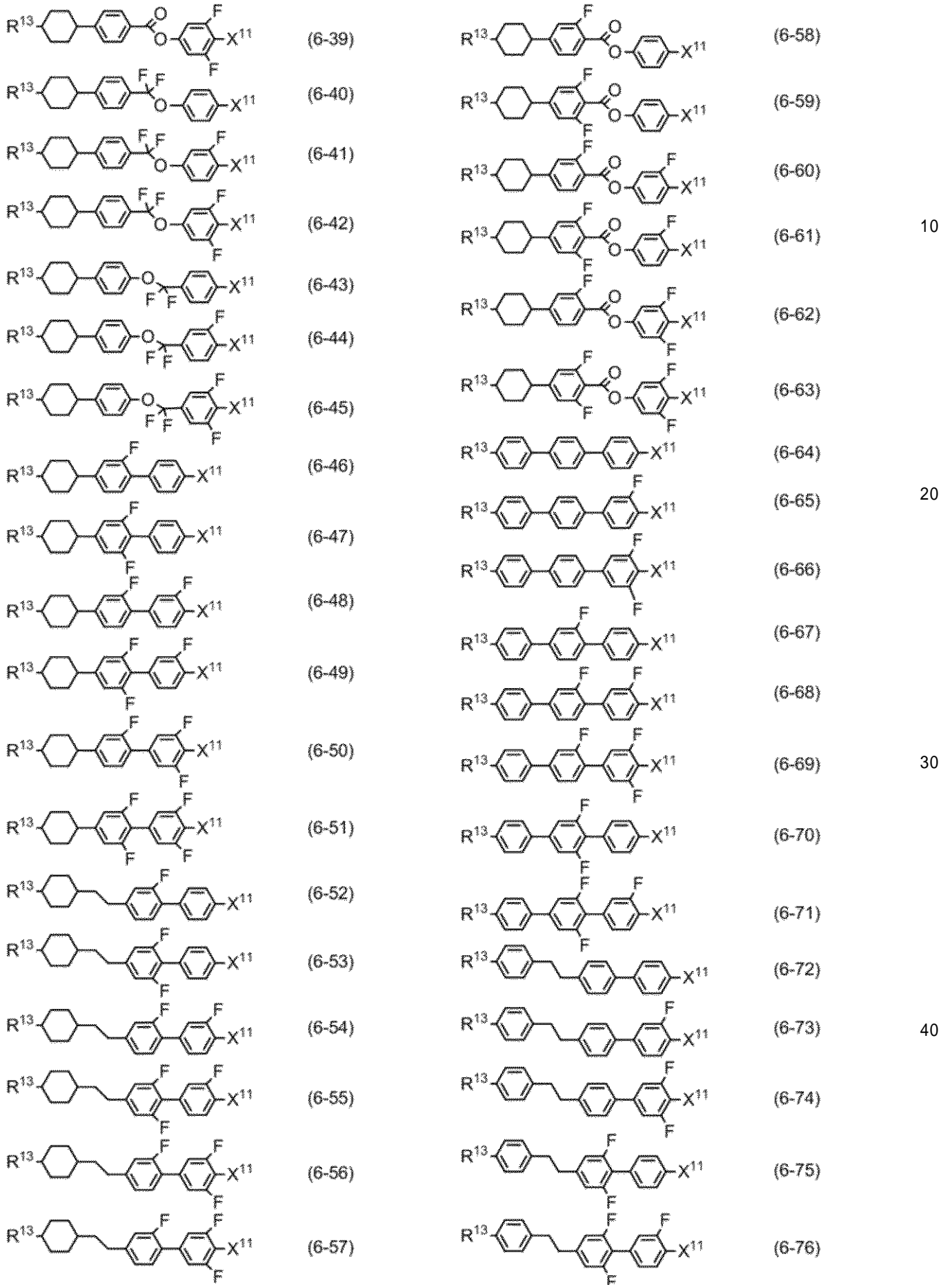
【 0 0 7 8 】

10

20

30





10

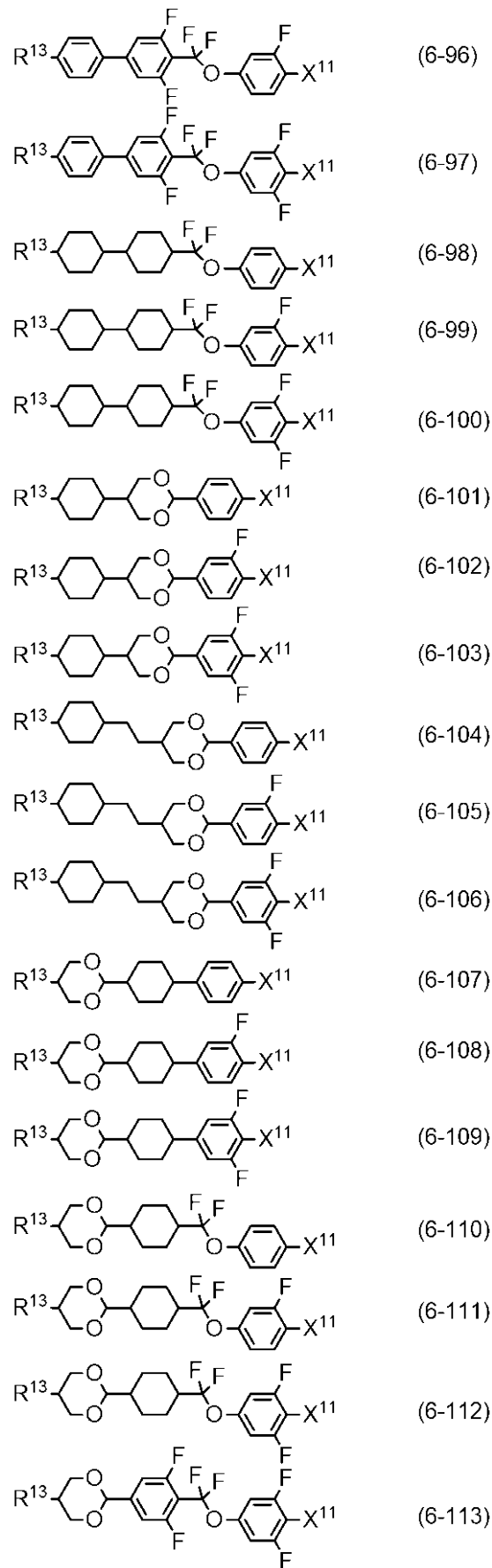
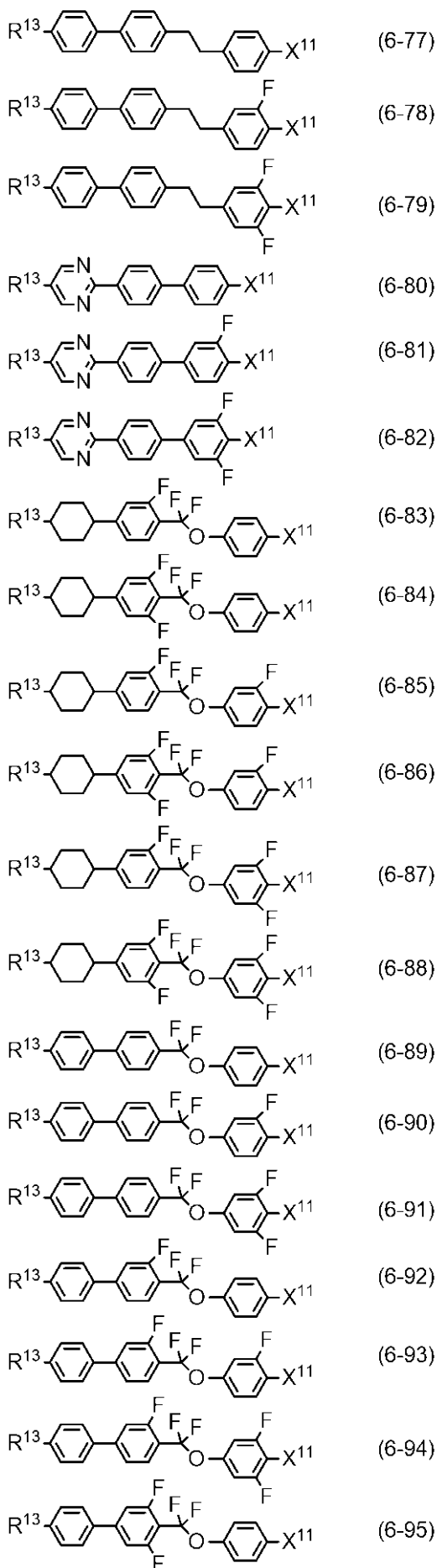
20

30

40

50

【 0 0 8 0 】



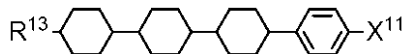
10

20

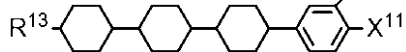
30

40

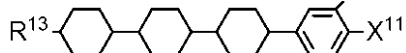
50



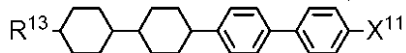
(7-1)



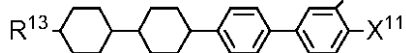
(7-2)



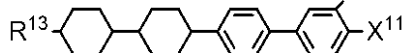
(7-3)



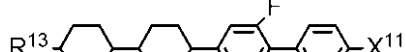
(7-4)



(7-5)



(7-6)



(7-7)



(7-8)



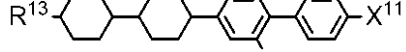
(7-9)



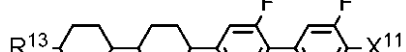
(7-10)



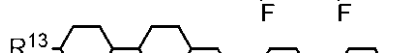
(7-11)



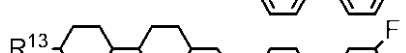
(7-12)



(7-13)



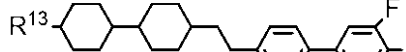
(7-14)



(7-15)



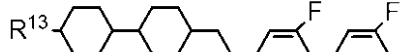
(7-16)



(7-17)



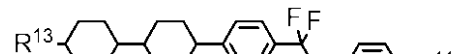
(7-18)



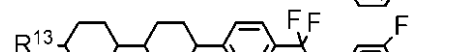
(7-19)



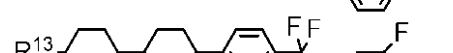
(7-20)



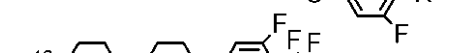
(7-21)



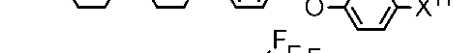
(7-22)



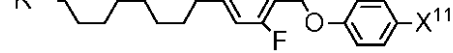
(7-23)



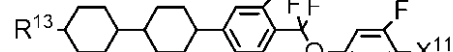
(7-24)



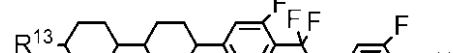
(7-25)



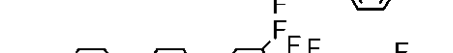
(7-26)



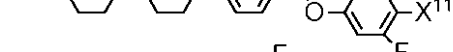
(7-27)



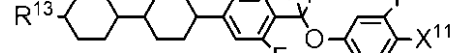
(7-28)



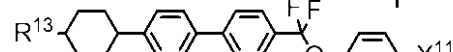
(7-29)



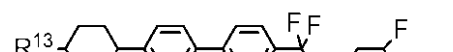
(7-30)



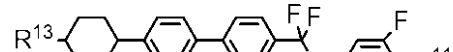
(7-31)



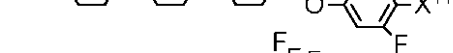
(7-32)



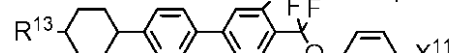
(7-33)



(7-34)



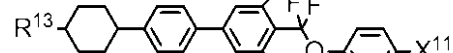
(7-35)



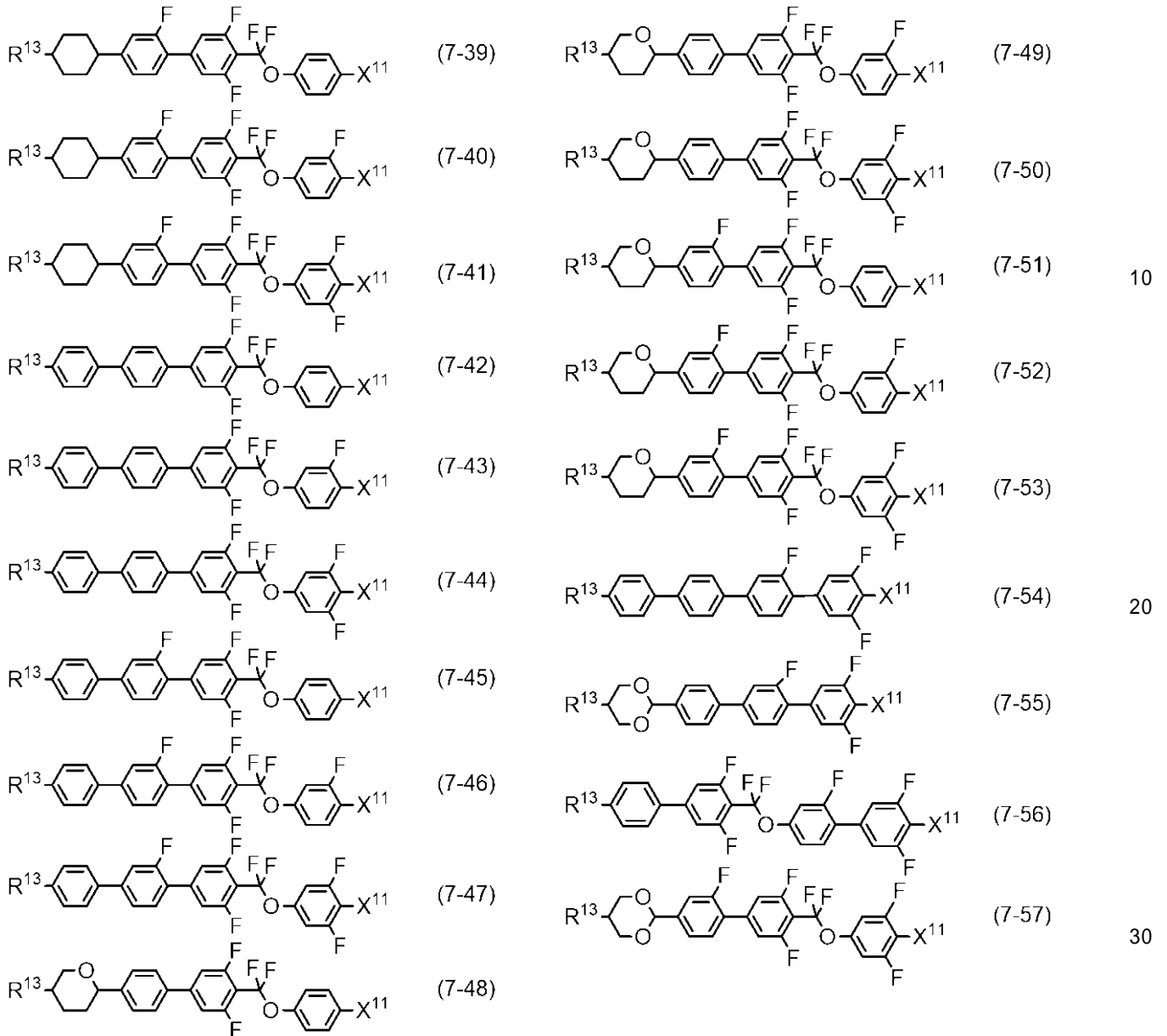
(7-36)



(7-37)



(7-38)



【 0 0 8 3 】

成分Cは、誘電率異方性が正であり、熱、光などに対する安定性が非常に優れているので、PS - IPS、PS - FFS、PSA - OCBなどのモード用の組成物を調製する場合に用いられる。成分Cの含有量は、液晶組成物の重量に基づいて1重量% ~ 99重量%の範囲が適しており、好ましくは10重量% ~ 97重量%の範囲、さらに好ましくは40重量% ~ 95重量%の範囲である。成分Cを誘電率異方性が負である組成物に添加する場合、成分Cの含有量は液晶組成物の重量に基づいて30重量%以下が好ましい。成分Cを

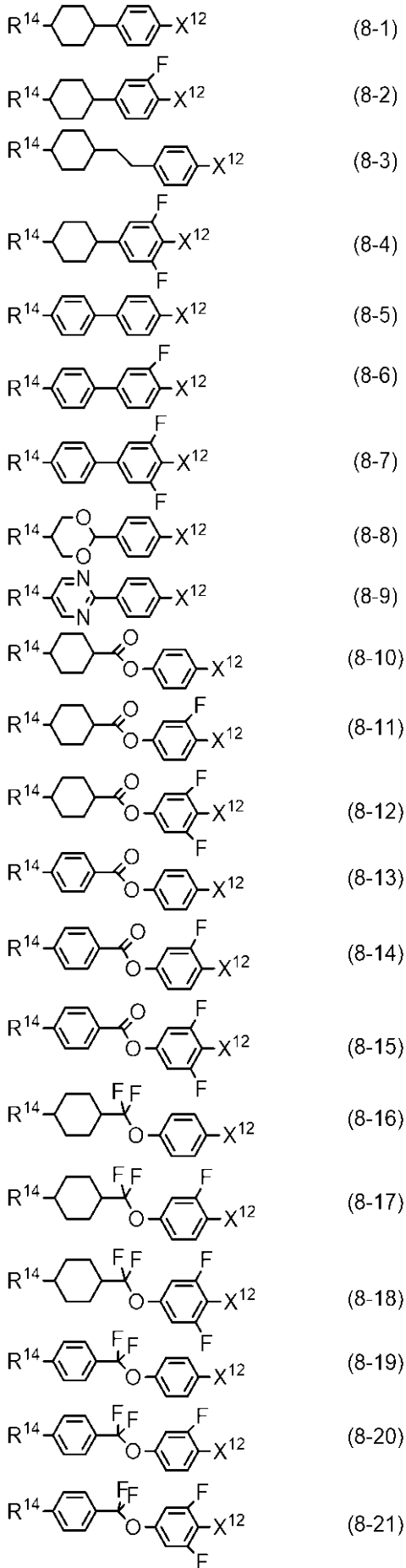
40

【 0 0 8 4 】

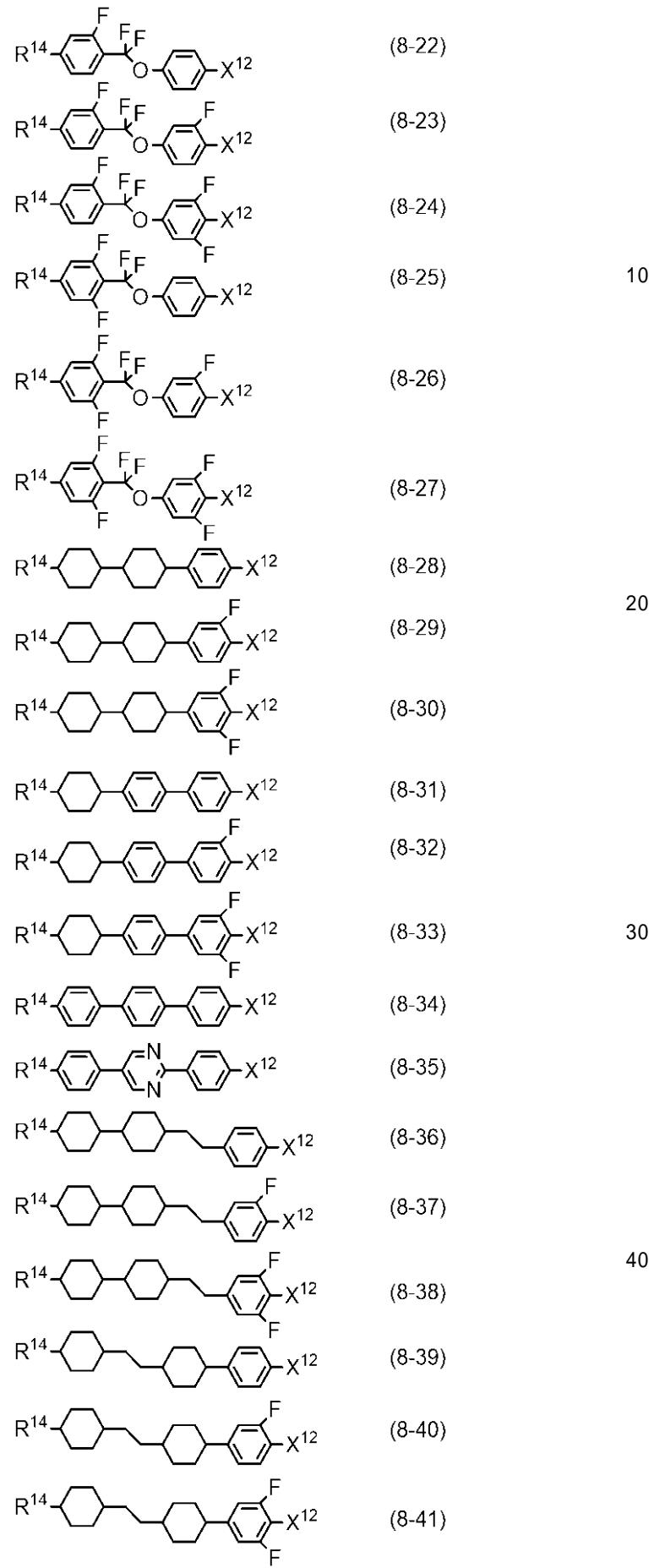
成分Dは、右末端基が - C Nまたは - C C - C Nである化合物(8)である。成分Dの好ましい例として、化合物(8-1)から(8-64)を挙げることができる。成分Dの化合物において、R¹⁻⁴は炭素数1から10のアルキルまたは炭素数2から10のアルケニルであり、このアルキルおよびアルケニルにおいて、少なくとも1つの - CH₂ - は - O - で置き換えられてもよく、少なくとも1つの水素はフッ素で置き換えられてもよく；X¹⁻²は - C Nまたは - C C - C Nである。

【 0 0 8 5 】

50



【 0 0 8 6 】



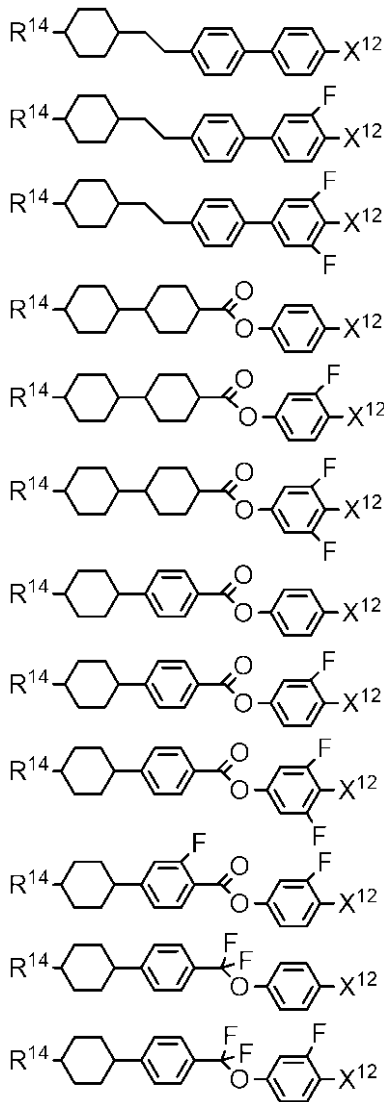
10

20

30

40

50



(8-42)

(8-43)

(8-44)

(8-45)

(8-46)

(8-47)

(8-48)

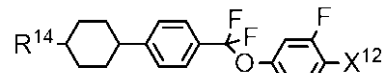
(8-49)

(8-50)

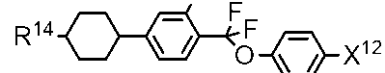
(8-51)

(8-52)

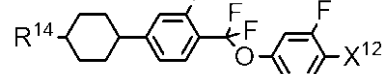
(8-53)



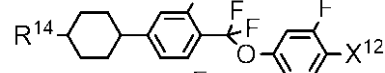
(8-54)



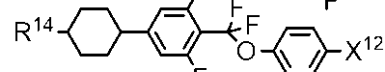
(8-55)



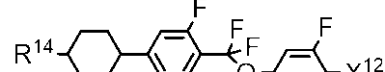
(8-56)



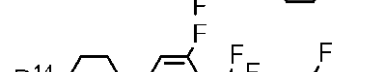
(8-57)



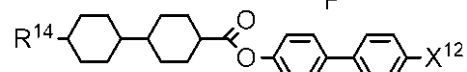
(8-58)



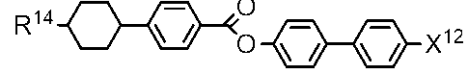
(8-59)



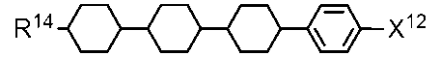
(8-60)



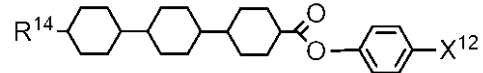
(8-61)



(8-62)



(8-63)



(8-64)

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

成分Dは、誘電率異方性が正であり、その値が大きいので、PS-TNなどのモード用の組成物を調製する場合に主として用いられる。この成分Dを添加することにより、組成物の誘電率異方性を大きくすることができる。成分Dは、液晶相の温度範囲を広げる、粘度を調整する、または光学異方性を調整する、という効果がある。成分Dは、素子の電圧-透過率曲線の調整にも有用である。

【 0 0 8 8 】

PS-TNなどのモード用の組成物を調製する場合には、成分Dの含有量は、液晶組成物の重量に基づいて1重量%~99重量%の範囲が適しており、好ましくは10重量%~97重量%の範囲、さらに好ましくは40重量%~95重量%の範囲である。成分Dを誘電率異方性が負である組成物に添加する場合、成分Dの含有量は液晶組成物の重量に基づいて30重量%以下が好ましい。成分Dを添加することにより、組成物の弾性定数を調整し、素子の電圧-透過率曲線を調整することが可能となる。

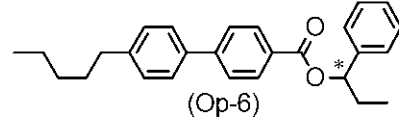
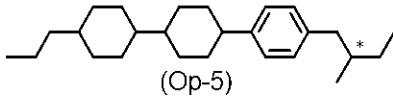
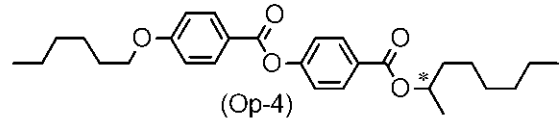
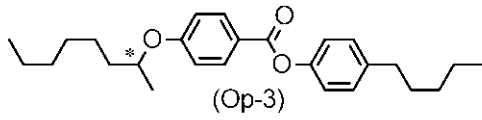
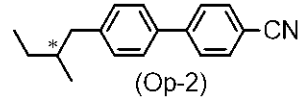
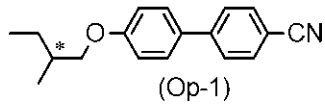
【 0 0 8 9 】

重合性組成物の調製は、必要な成分を室温よりも高い温度で溶解させるなどの方法により行われる。用途に応じて、この組成物に添加物を添加してよい。添加物の例は、光学活性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、消泡剤、重合開始剤、重合禁止剤などである。このような添加物は当業者によく知られており、文献に記載されている。

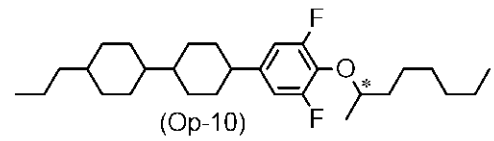
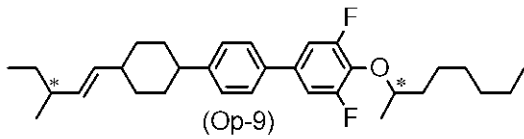
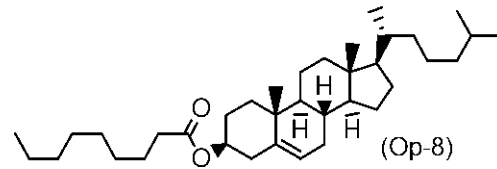
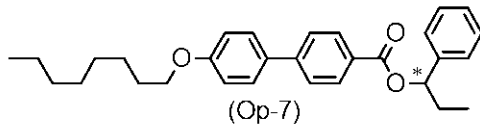
【 0 0 9 0 】

光学活性化合物は、液晶分子にらせん構造を誘起して必要なねじれ角を与えることによって逆ねじれを防ぐ、という効果を有する。光学活性化合物を添加することによって、らせんピッチを調整することができる。らせんピッチの温度依存性を調整する目的で2つ以上の光学活性化合物を添加してもよい。光学活性化合物の好ましい例として、下記の化合物(Op-1)から(Op-18)を挙げることができる。化合物(Op-18)において、環Jは1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、R²⁻⁸は炭素数1から10のアルキルである。

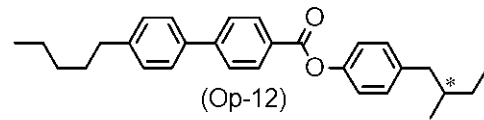
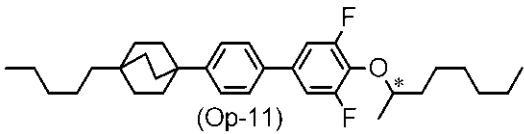
【0091】



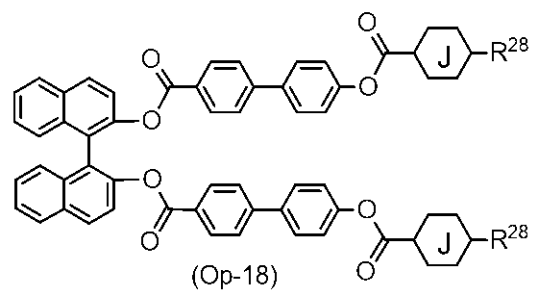
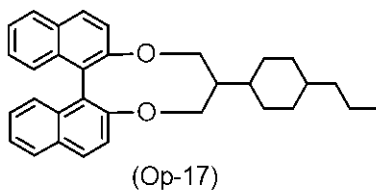
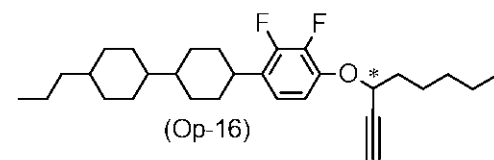
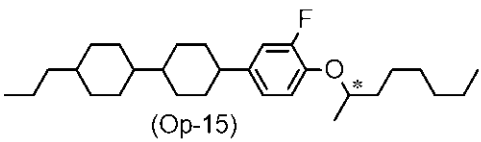
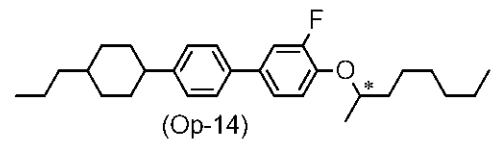
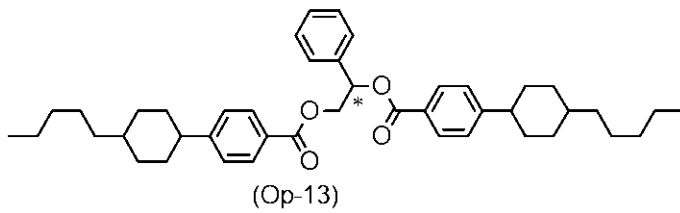
10



20



30



40

【 0 0 9 2 】

酸化防止剤は、大きな電圧保持率を維持するために有効である。酸化防止剤の好ましい例として、下記の化合物 (A O - 1) および (A O - 2) ; I R G A N O X 4 1 5、I

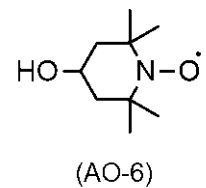
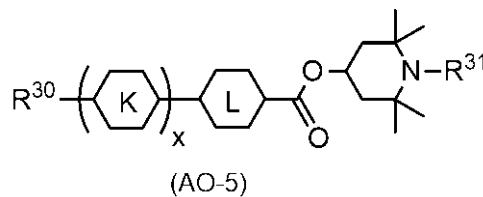
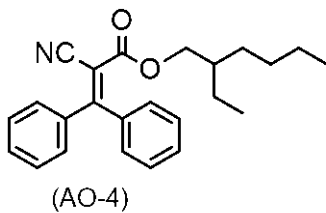
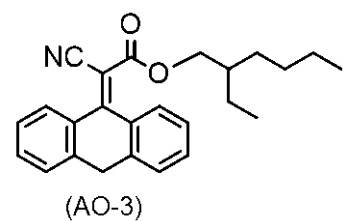
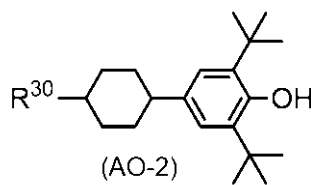
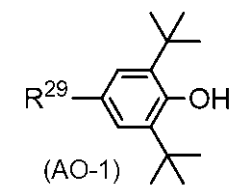
50

IRGANOX 565、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 3114、およびIRGANOX 1098（商品名：BASF社）を挙げることができる。紫外線吸収剤は、上限温度の低下を防ぐために有効である。紫外線吸収剤の好ましい例は、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、トリアゾール誘導体などである。具体例として下記の化合物（AO-3）および（AO-4）；TINUVIN 329、TINUVIN P、TINUVIN 326、TINUVIN 234、TINUVIN 213、TINUVIN 400、TINUVIN 328、およびTINUVIN 99-2（商品名：BASF社）；および1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）を挙げることができる。

【0093】

立体障害のあるアミンのような光安定剤は、大きな電圧保持率を維持するために好ましい。光安定剤の好ましい例として、下記の化合物（AO-5）および（AO-6）；TINUVIN 144、TINUVIN 765、およびTINUVIN 770DF（商品名：BASF社）を挙げることができる。熱安定剤も大きな電圧保持率を維持するために有効であり、好ましい例としてIRGAFOS 168（商品名：BASF社）を挙げることができる。消泡剤は、泡立ちを防ぐために有効である。消泡剤の好ましい例は、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどである。

【0094】



【0095】

化合物（AO-1）において、 R^{29} は炭素数1から20のアルキル、炭素数1から20のアルコキシ、 $-COOR^{32}$ 、または $-CH_2CH_2COOR^{32}$ であり、ここで R^{32} は炭素数1から20のアルキルである。化合物（AO-2）および（AO-5）において、 R^{30} は炭素数1から20のアルキルである。化合物（AO-5）において、 R^{31} は水素、メチルまたは $O\cdot$ （酸素ラジカル）であり、環Kおよび環Lは1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンであり、 x は0、1または2である。

【0096】

4. 液晶複合体

化合物（1）は、適切な重合反応性、高い転化率および液晶組成物への高い溶解度を有する。化合物（1）と液晶組成物とを含む重合性組成物を重合させることによって液晶複合体が生成する。化合物（1）は、重合によって液晶組成物の中に重合体を生成する。この重合体は、液晶分子の初期配向を安定化させる効果がある。また、電場を印加させながら重合を行うと、プレチルトを生じさせることも出来る。重合は、熱、光などによって起こる。好ましい反応は光重合である。電場または磁場を印加した状態で重合させてもよい。

【0097】

化合物（1）の重合反応性および転化率は調整することができる。化合物（1）はラジ

10

20

30

40

50

カル重合に適している。化合物(1)は、重合開始剤を添加することによって、速やかに重合させることができる。反応温度を最適化することによって、残存する化合物(1)の量を減少させることができる。光ラジカル重合開始剤の例は、BASF社のダロキュアシリーズからTPO、1173および4265であり、イルガキュアシリーズから184、369、500、651、784、819、907、1300、1700、1800、1850、および2959である。

【0098】

光ラジカル重合開始剤の追加例は、4-メトキシフェニル-2,4-ビス(トリクロロメチル)トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-5-トリクロロメチル-1,3,4-オキサジアゾール、9-フェニルアクリジン、9,10-ベンズフェナジン、ベンゾフェノン/ミヒラズケトン混合物、ヘキサアリアルピイミダゾール/メルカプトベンズイミダゾール混合物、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4-ジエチルキサントン/p-ジメチルアミノ安息香酸メチル混合物、ベンゾフェノン/メチルトリエタノールアミン混合物である。

10

【0099】

重合性組成物に光ラジカル重合開始剤を添加したあと、紫外線を照射することによって重合を行うことができる。しかし、未反応の重合開始剤または重合開始剤の分解生成物は、素子に画像の焼き付きなどの表示不良を引き起こすかもしれない。これを避けるために重合開始剤を添加しないまま光重合を行ってもよい。照射する光の好ましい波長は150nm~500nmの範囲である。さらに好ましい波長は250nm~450nmの範囲であり、最も好ましい波長は300nm~400nmの範囲である。

20

【0100】

重合性化合物を保管するとき、重合を防止するために重合禁止剤を添加してもよい。重合性化合物は、通常は重合禁止剤を除去しないまま組成物に添加される。重合禁止剤の例は、ヒドロキノン、メチルヒドロキノンのようなヒドロキノン誘導体、4-tert-ブチルカテコール、4-メトキシフェニル、フェノチアジンなどである。

【0101】

5. 液晶表示素子

液晶表示素子における重合体の効果は、次のように解釈される。重合性組成物は、液晶性化合物、重合性化合物などの混合物である。この組成物を液晶セルに注入すると、用いたセルと組成物のそれぞれの特性により、様々の初期配向を示す。この状態で組成物に紫外線を照射して、重合性化合物を重合させる。この時にセルに電場を印加してもよい。この結果、重合性組成物中に重合体のネットワークが生成する。このネットワークの効果によって、液晶分子は紫外線照射前の状態で安定化される。また、初期配向はランダムな配向であるが、紫外線照射によりホモジニアス配向やホメオトロピック配向等の様な秩序的な配向を形成させることも出来る。このように、重合性組成物を紫外線照射によって重合させることにより、様々な配向状態で安定化された液晶表示素子を得ることができる。

30

【0102】

重合性組成物の重合は、表示素子の中で行うのが好ましい。一例は次のとおりである。少なくともどちらか一方に透明電極を備えた二枚のガラス基板を有する表示素子を用意する。化合物(1)、液晶組成物、添加物などを成分とする重合性組成物を調製する。この組成物を表示素子に注入する。この表示素子に紫外線を照射して化合物(1)を重合させる。この重合によって液晶複合体が生成する。この方法によって液晶複合体を有する液晶表示素子を容易に作製することができる。この方法では、配向膜のラビング処理を省略してもよく、また配向膜がなくても良い。

40

【0103】

重合性化合物の添加量が液晶組成物の重量に基づいて0.1重量%から2重量%の範囲であるとき、PSAモードの液晶表示素子が作製される。PSAモードの素子は、AM(

50

active matrix)、PM (passive matrix) のような駆動方式で駆動させることができる。このような素子は、反射型、透過型、半透過型のいずれのタイプにも適用ができる。重合性化合物の添加量を増やすことによって、高分子分散 (polymer dispersed) モードの素子も作製することができる。

【実施例】

【0104】

実施例により本発明をさらに詳しく説明する。本発明はこれらの実施例によっては制限されない。本発明は、実施例1の組成物と実施例2の組成物との混合物を含む。本発明は、実施例の組成物の少なくとも2つを混合した混合物をも含む。合成した化合物は、NMR分析などの方法により同定した。化合物、組成物および素子の物性は、下記に記載した方法により測定した。

10

【0105】

1. 化合物(1)の実施例

NMR分析

測定には、ブルカーバイオスピン社製のDRX-500を用いた。¹H-NMRの測定では、試料をCDCl₃などの重水素化溶媒に溶解させ、測定は、室温で、500MHz、積算回数16回の条件で行った。テトラメチルシランを内部標準として用いた。¹⁹F-NMRの測定では、CFCl₃を内部標準として用い、積算回数24回で行った。核磁気共鳴スペクトルの説明において、sはシングレット、dはダブルット、tはトリプレット、qはカルテット、quinはクインテット、sexはセクステット、mはマルチプレット、brはブロードであることを意味する。

20

【0106】

HPLC分析

測定には、島津製作所製のProminence (LC-20AD; SPD-20A)を用いた。カラムはワイエムシー製のYMC-Pack ODS-A (長さ150mm、内径4.6mm、粒子径5μm)を用いた。溶出液はアセトニトリルと水を適宜混合して用いた。検出器としてはUV検出器、RI検出器、CORONA検出器などを適宜用いた。UV検出器を用いた場合、検出波長は254nmとした。試料はアセトニトリルに溶解して、0.1重量%の溶液となるように調製し、この溶液1μLを試料室に導入した。記録計としては島津製作所製のC-R7Aplusを用いた。

30

【0107】

紫外可視分光分析

測定には、島津製作所製のPharmaSpec UV-1700を用いた。検出波長は190nmから700nmとした。試料はアセトニトリルに溶解して、0.01mmol/Lの溶液となるように調製し、石英セル(光路長1cm)に入れて測定した。

【0108】

測定試料

相構造および転移温度(透明点、融点、重合開始温度など)を測定するときには、化合物そのものを試料として用いた。液晶性化合物の上限温度、粘度、光学異方性、誘電率異方性などの物性を測定するときには、この化合物と母液晶との混合物を試料として用いた。液晶組成物の物性を測定するときには、組成物そのものを試料として用いた。

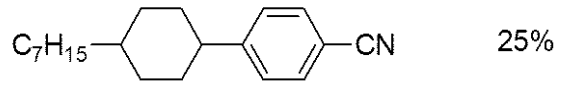
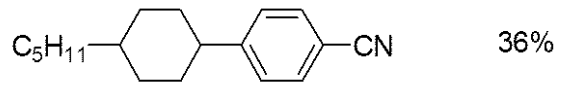
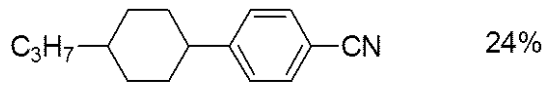
40

【0109】

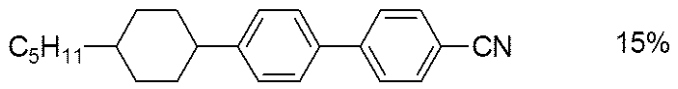
母液晶としては、下記の母液晶(A)または母液晶(B)等を用いた。母液晶(A)および(B)の成分の割合を重量%で示す。

【0110】

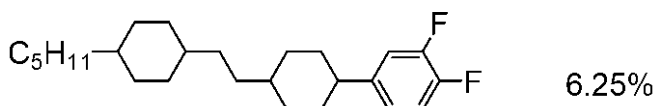
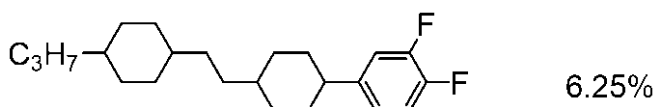
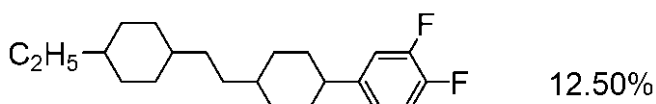
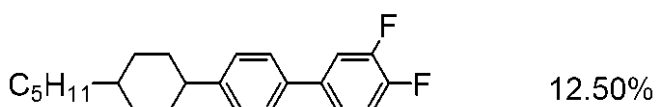
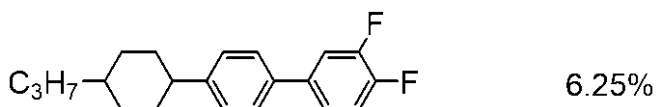
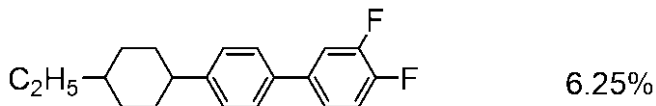
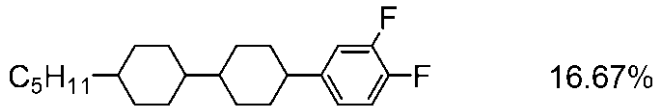
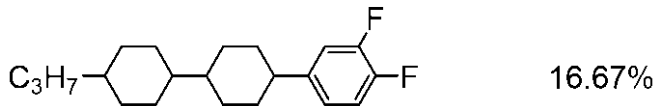
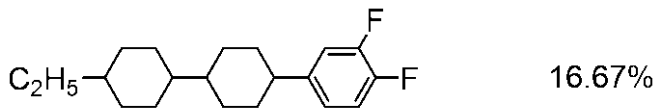
母液晶(A)



10



【 0 1 1 1 】
母液晶 (B)



【 0 1 1 2 】

測定方法

物性の測定は下記の方法で行った。これらの多くは、社団法人電子情報技術産業協会（J E I T A ; Japan Electronics and Information Technology Industries Association）で審議制定される J E I T A 規格（J E I T A ・ E D - 2 5 2 1 B）に記載された方法、またはこれを修飾した方法であった。測定に用いた T N 素子には、薄膜トランジスター（T F T）を取り付けなかった。

【 0 1 1 3 】

（ 1 ）相構造

偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレート（メトラー社 F P - 5 2 型ホットステージ）に試料を置いた。この試料を 3 / 分の速度で加熱しながら相状態とその変化を偏光顕微鏡で観察し、相の種類を特定した。

【 0 1 1 4 】

（ 2 ）転移温度（ ）

10

20

30

40

50

測定にはパーキンエルマー社製の走査熱量計、Diamond DSCシステムまたはエスエスアイ・ナノテクノロジー社製の高感度示差走査熱量計、X-DSC7000を用いた。試料は、3 /分の速度で昇降温した。試料の相変化に伴う吸熱ピークまたは発熱ピークの開始点を外挿により求め、転移温度を決定した。化合物の融点、重合開始温度もこの装置を使って測定した。化合物が固体からスメクチック相、ネマチック相などの液晶相に転移する温度を「液晶相の下限温度」と略すことがある。化合物が液晶相から液体に転移する温度を「透明点」と略すことがある。

【0115】

結晶はCと表した。結晶の種類の違いがつかう場合は、それぞれをC₁、C₂のように表した。スメクチック相はS、ネマチック相はNと表した。スメクチック相の中で、スメクチックA相、スメクチックB相、スメクチックC相、またはスメクチックF相の区別がつかう場合は、それぞれS_A、S_B、S_C、またはS_Fと表した。液体(アイソトロピック)はIと表した。転移温度は、例えば、「C 50.0 N 100.0 I」のように表記した。これは、結晶からネマチック相への転移温度が50.0 であり、ネマチック相から液体への転移温度が100.0 であることを示す。

10

【0116】

(3) ネマチック相の上限温度(T_{NI}またはNI ;)

偏光顕微鏡を備えた融点測定装置のホットプレートに試料を置き、1 /分の速度で加熱した。試料の一部がネマチック相から等方性液体に変化したときの温度を測定した。ネマチック相の上限温度を「上限温度」と略すことがある。試料が液晶性化合物と母液晶との混合物であるときは、T_{NI}の記号で示した。試料が液晶性化合物と成分B、C、Dのような化合物との混合物であるときは、NIの記号で示した。

20

【0117】

(4) ネマチック相の下限温度(T_C ;)

ネマチック相を有する試料を0、-10、-20、-30、および-40のフリーザー中に10日間保管したあと、液晶相を観察した。例えば、試料が-20ではネマチック相のままであり、-30では結晶またはスメクチック相に変化したとき、T_Cを-20と記載した。ネマチック相の下限温度を「下限温度」と略すことがある。

【0118】

(5) 粘度(バルク粘度 ; ; 20 で測定 ; mPa·s)

粘度は、東京計器株式会社製のE型回転粘度計を用いて測定した。

30

【0119】

(6) 光学異方性(屈折率異方性 ; 25 で測定 ; n)

測定は、波長589nmの光を用い、接眼鏡に偏光板を取り付けたアッペ屈折計により行なった。主プリズムの表面を一方向にラビングしたあと、試料を主プリズムに滴下した。屈折率(n)は偏光の方向がラビングの方向と平行であるときに測定した。屈折率(n)は偏光の方向がラビングの方向と垂直であるときに測定した。光学異方性(n)の値は、 $n = n - n$ 、の式から計算した。

【0120】

(7) 比抵抗(; 25 で測定 ; cm)

電極を備えた容器に試料1.0mLを注入した。この容器に直流電圧(10V)を印加し、10秒後の直流電流を測定した。比抵抗は次の式から算出した。(比抵抗) = {(電圧) × (容器の電気容量)} / {(直流電流) × (真空の誘電率)}。

40

【0121】

(8) 電圧保持率(VHR-1 ; 25 で測定 ; %)

測定に用いたTN素子はポリイミド配向膜を有し、そして2枚のガラス基板の間隔(セルギャップ)は5μmであった。この素子は試料を入れたあと紫外線で硬化する接着剤で密閉した。この素子にパルス電圧(5Vで60マイクロ秒)を印加して充電した。減衰する電圧を高速電圧計で16.7ミリ秒のあいだ測定し、単位周期における電圧曲線と横軸との間の面積Aを求めた。面積Bは減衰しなかったときの面積であった。電圧保持率は面

50

積 B に対する面積 A の百分率で表した。

【 0 1 2 2 】

(9) 電圧保持率 (V H R - 2 ; 8 0 で測定 ; %)

2 5 の代わりに 8 0 で測定した以外は、上記の方法で電圧保持率を測定した。結果を V H R - 2 の記号で示した。

【 0 1 2 3 】

(1 0) 粘度 (回転粘度 ; 1 ; 2 5 で測定 ; m P a · s)

測定は M. Imai et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 259, 37 (1995) に記載された方法に従った。ツイスト角が 0 度であり、そして 2 枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $5 \mu\text{m}$ である TN 素子に試料を入れた。この素子に 1.6 V から 1.95 V の範囲で 0.5 V 毎に段階的に印加した。0.2 秒の無印加のあと、ただ 1 つの矩形波 (矩形パルス ; 0.2 秒) と無印加 (2 秒) の条件で印加を繰り返した。この印加によって発生した過渡電流 (transient current) のピーク電流 (peak current) とピーク時間 (peak time) を測定した。これらの測定値と M. Imai らの論文、40 頁の計算式 (8) とから回転粘度の値を得た。この計算に必要な誘電率異方性の値は、この回転粘度を測定した素子を用い、下に記載した方法で求めた。

10

【 0 1 2 4 】

(1 1) 誘電率異方性 (; 2 5 で測定)

2 枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $9 \mu\text{m}$ であり、そしてツイスト角が 80 度である TN 素子に試料を入れた。この素子にサイン波 (10 V、1 kHz) を印加し、2 秒後に液晶分子の長軸方向における誘電率 () を測定した。この素子にサイン波 (0.5 V、1 kHz) を印加し、2 秒後に液晶分子の短軸方向における誘電率 () を測定した。誘電率異方性の値は、 $= \frac{\epsilon_{11} - \epsilon_{33}}{\epsilon_{11} + \epsilon_{33}}$ の式から計算した。

20

【 0 1 2 5 】

(1 2) 弾性定数 (K ; 2 5 で測定 ; p N)

測定には横河・ヒューレットパカード株式会社製の HP 4284 A 型 LCR メータを用いた。2 枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $20 \mu\text{m}$ である水平配向素子に試料を入れた。この素子に 0 ボルトから 20 ボルト電荷を印加し、静電容量および印加電圧を測定した。測定した静電容量 (C) と印加電圧 (V) の値を「液晶デバイスハンドブック」(日刊工業新聞社)、75 頁にある式 (2.98)、式 (2.101) を用いてフィッティングし、式 (2.99) から K_{11} および K_{33} の値を得た。次に 171 頁にある式 (3.18) に、先ほど求めた K_{11} および K_{33} の値を用いて K_{22} を算出した。弾性定数 K は、このようにして求めた K_{11} 、 K_{22} および K_{33} の平均値で表した。

30

【 0 1 2 6 】

(1 3) しきい値電圧 (V t h ; 2 5 で測定 ; V)

測定には大塚電子株式会社製の LCD 5100 型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプであった。2 枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $0.45 / n (\mu\text{m})$ であり、ツイスト角が 80 度である ノーマリーホワイトモード (normally white mode) の TN 素子に試料を入れた。この素子に印加する電圧 (32 Hz、矩形波) は 0 V から 10 V まで 0.02 V ずつ段階的に増加させた。この際に、素子に垂直方向から光を照射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときに透過率 100% であり、この光量が最小であったときに透過率 0% である電圧 - 透過率曲線を作成した。しきい値電圧は透過率が 90% になったときの電圧で表した。

40

【 0 1 2 7 】

(1 4) 応答時間 (; 2 5 で測定 ; m s)

測定には大塚電子株式会社製の LCD 5100 型輝度計を用いた。光源はハロゲンランプであった。ローパス・フィルター (Low-pass filter) は 5 kHz に設定した。2 枚のガラス基板の間隔 (セルギャップ) が $5.0 \mu\text{m}$ であり、ツイスト角が 80 度である ノーマリーホワイトモード (normally white mode) の TN 素子に試料を入れた。この素子に矩形波 (60 Hz、5 V、0.5 秒) を印加した。この際に、素子に垂直方向から光を照

50

射し、素子を透過した光量を測定した。この光量が最大になったときが透過率100%であり、この光量が最小であったときが透過率0%であるとみなした。立ち上がり時間 (r : rise time ; ミリ秒) は、透過率が90%から10%に変化するのに要した時間である。立ち下がり時間 (f : fall time ; ミリ秒) は透過率10%から90%に変化するのに要した時間である。応答時間は、このようにして求めた立ち上がり時間と立ち下がり時間との和で表した。

【0128】

(15) 室温相溶性

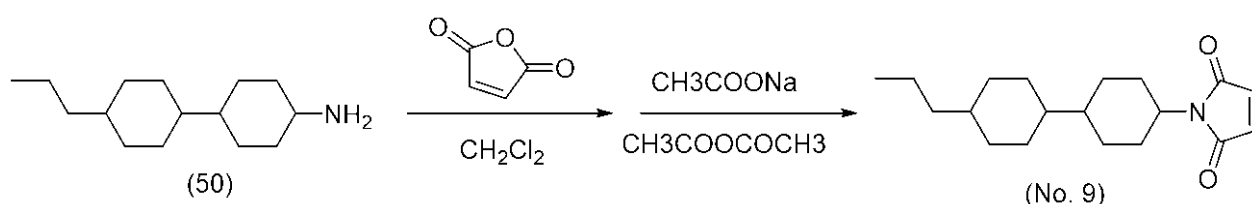
化合物の割合が、20重量%、15重量%、10重量%、5重量%、3重量%、および1重量%となるように母液晶と化合物とを混合した試料を調製し、室温で1日放置したあと、結晶またはスメクチック相が析出しているかどうか観察をした。

10

【0129】

[合成例1]

No. 9の合成



20

【0130】

化合物(50)(6.19g, 27.7mmol)、無水マレイン酸(2.71g, 27.7mmol)、およびジクロロメタン(30ml)を容器にとり、1時間還流した。混合物を濃縮し、そこに無水酢酸(30ml)、酢酸ナトリウム(1.59g, 19.4ml)を添加し、3時間還流した。反応混合物を室温に冷まし水にゆっくり注ぎ入れ、酢酸エチルで抽出した。合わせた有機層を水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(トルエン)で精製し、化合物(No. 9)(4.0g)を得た。

30

【0131】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; ppm): 6.61 (s, 2H)、3.88 (quint, 1H)、2.08 (q, 2H)、1.90-1.60 (m, 8H)、1.39 (sex, 2H)、1.20-0.80 (m, 11H)、0.87 (t, 3H)。

【0132】

化合物(No. 9)の物性は、次のとおりであった。

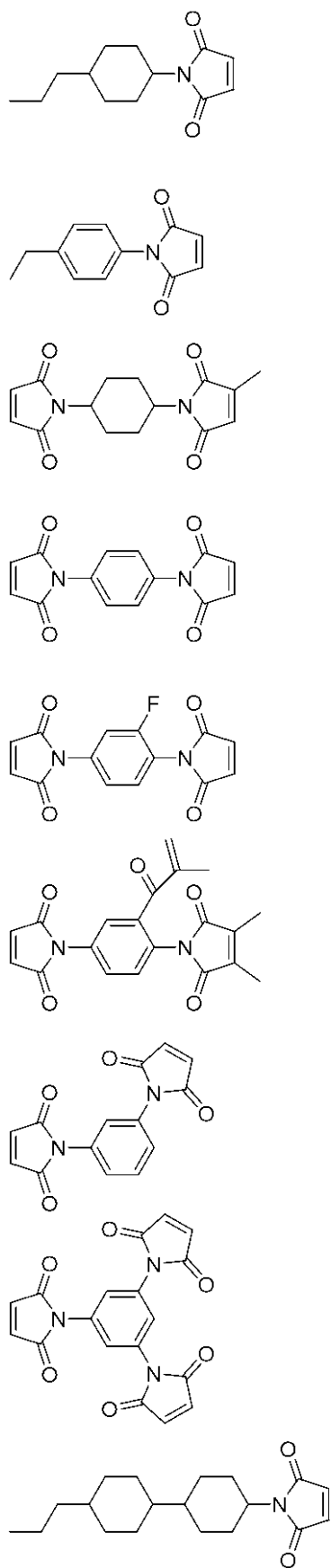
転移温度: C 132.2 C 171 I; $T_{NI} = 91.7$; $n_D^{20} = 1.001$ m Pa · s; $n = 0.104$; $d_4^{20} = 8.57$; 室温相溶性: 3重量%。

【0133】

合成例1に記載された方法と同様の方法により、以下に示す化合物No. 1からNo. 84を合成することができる。

40

【0134】



【 0 1 3 5 】

No.

1

2

3

4

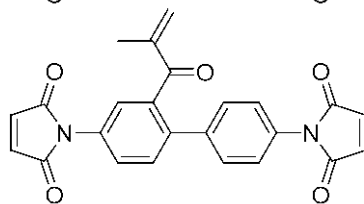
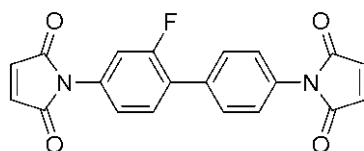
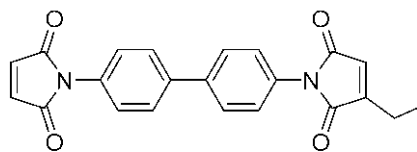
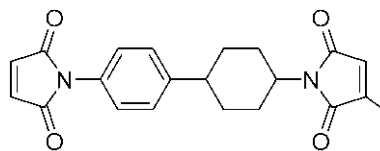
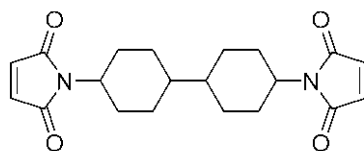
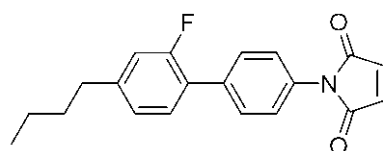
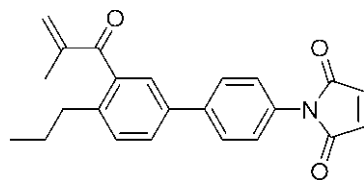
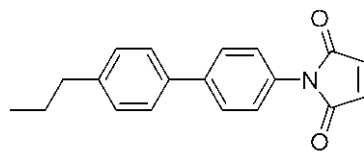
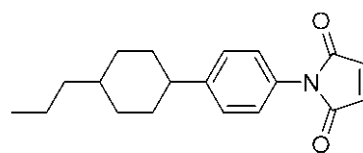
5

6

7

8

9



No.

10

11

12

13

14

15

16

17

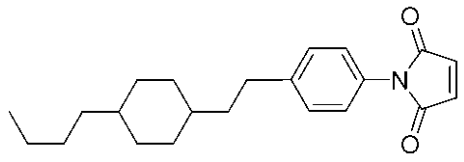
18

10

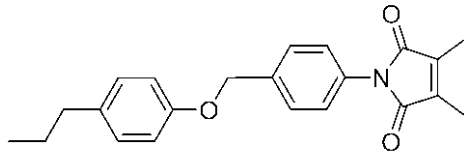
20

30

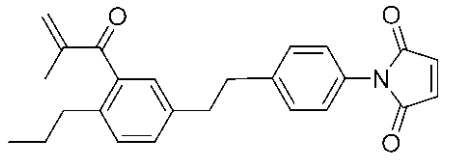
40



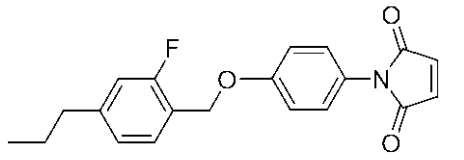
No.
19



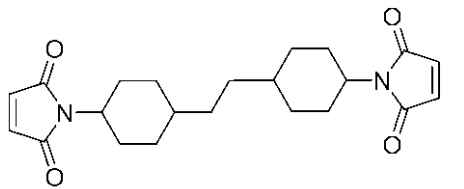
20



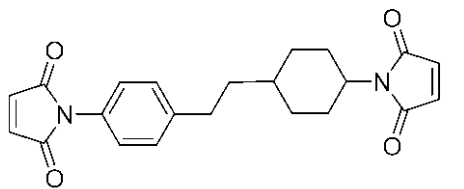
21



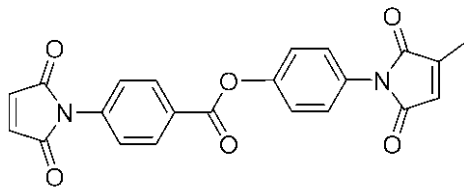
22



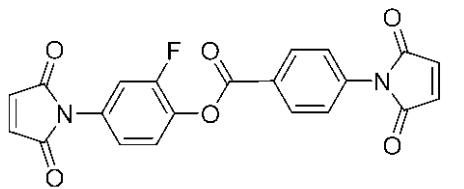
23



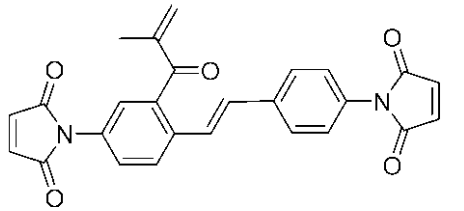
24



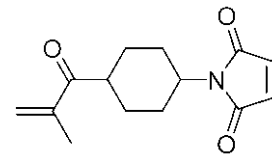
25



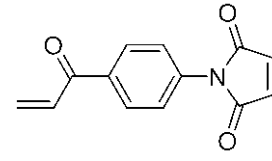
26



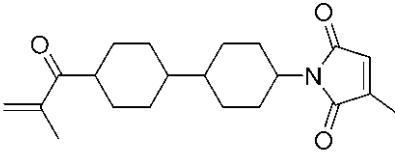
27



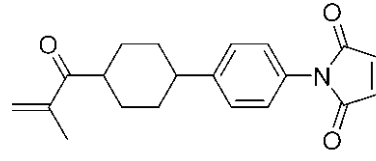
No.
28



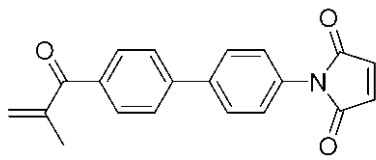
29



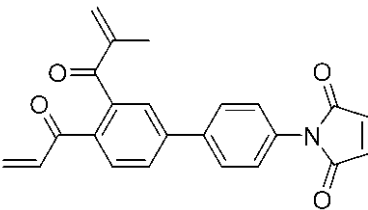
30



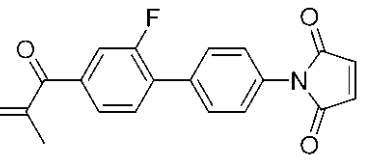
31



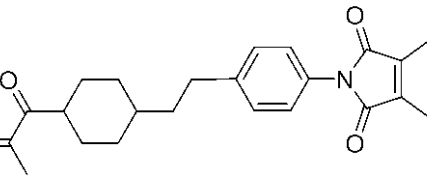
32



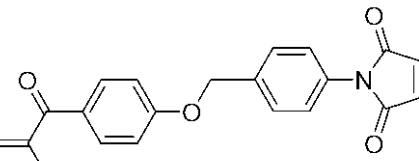
33



34



35



36

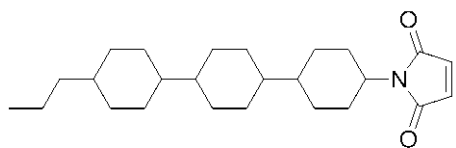
10

20

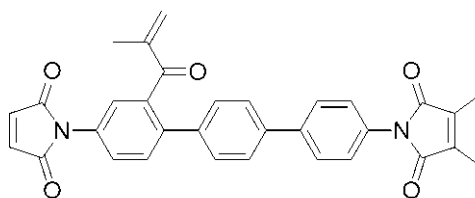
30

40

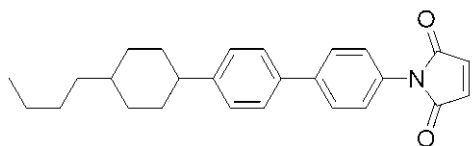
【 0 1 3 6 】



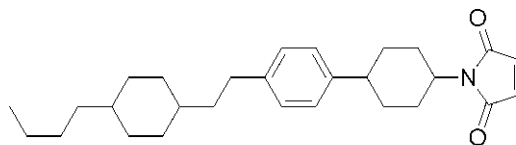
No.
37



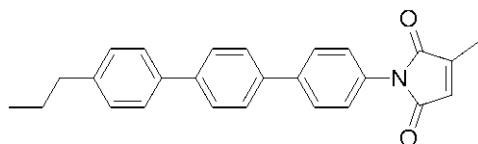
No.
46



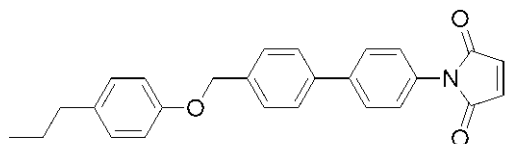
38



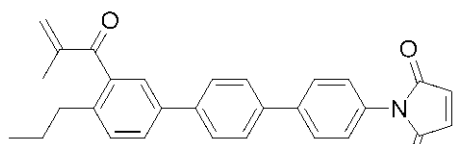
47



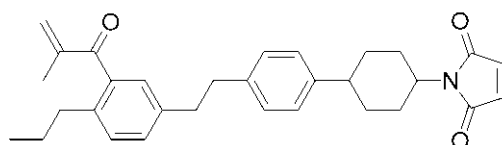
39



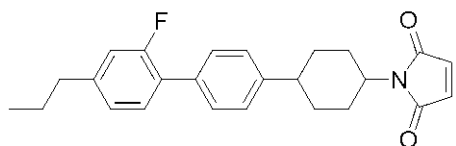
48



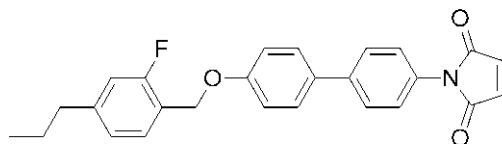
40



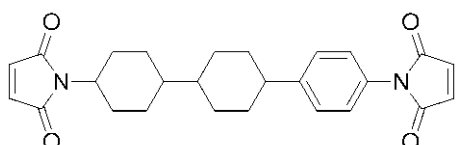
49



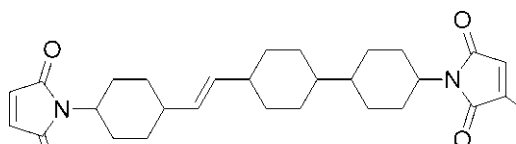
41



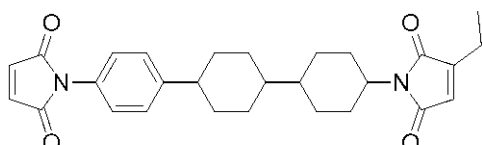
50



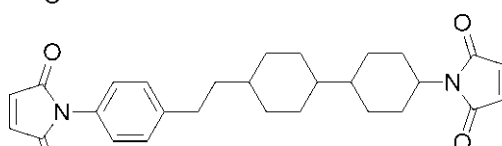
42



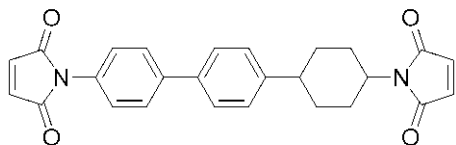
51



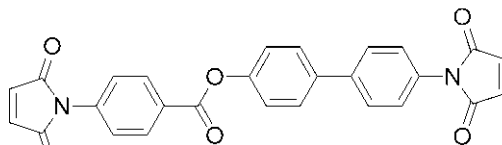
43



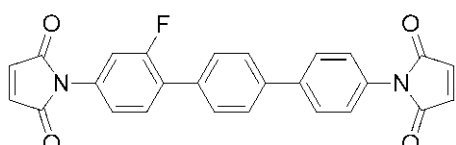
52



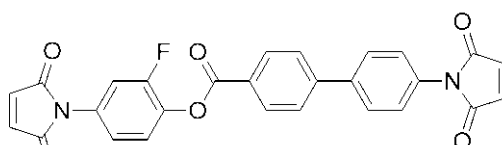
44



53



45



54

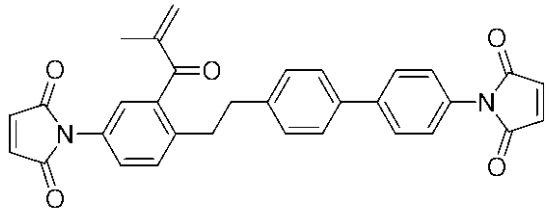
10

20

30

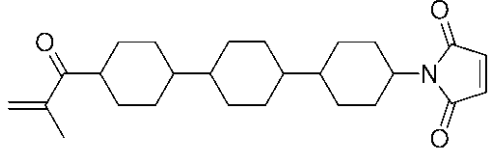
40

【 0 1 3 7 】

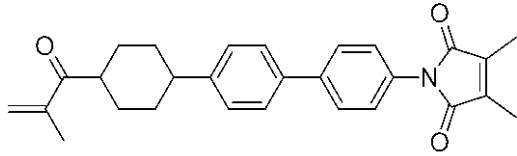


No.

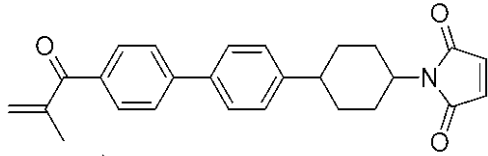
55



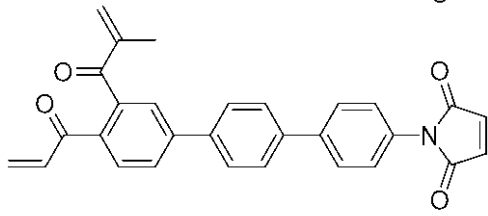
56



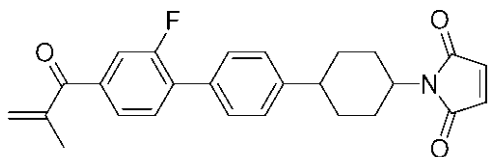
57



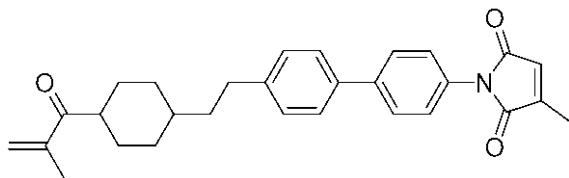
58



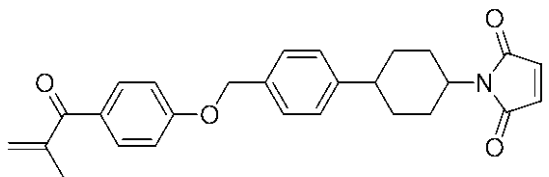
59



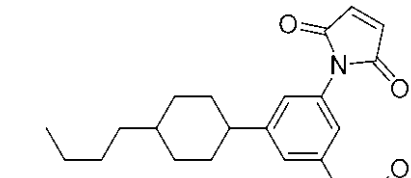
60



61

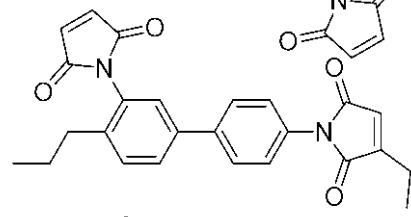


62



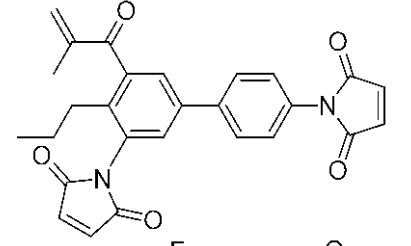
No.

63

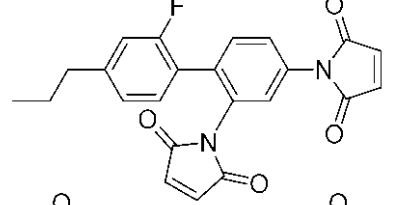


64

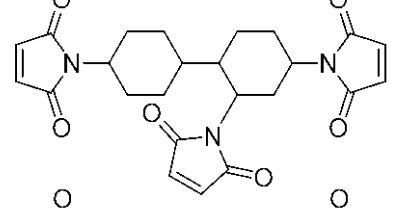
10



65

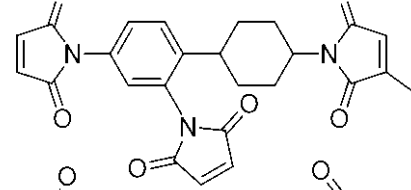


66

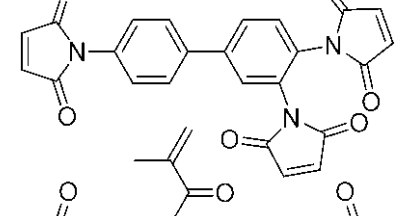


67

20

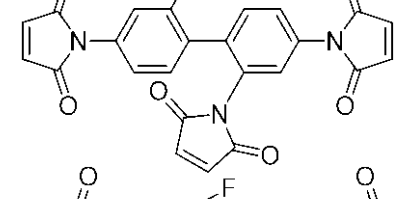


68

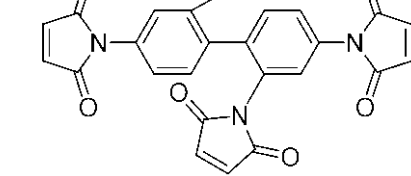


69

30



70

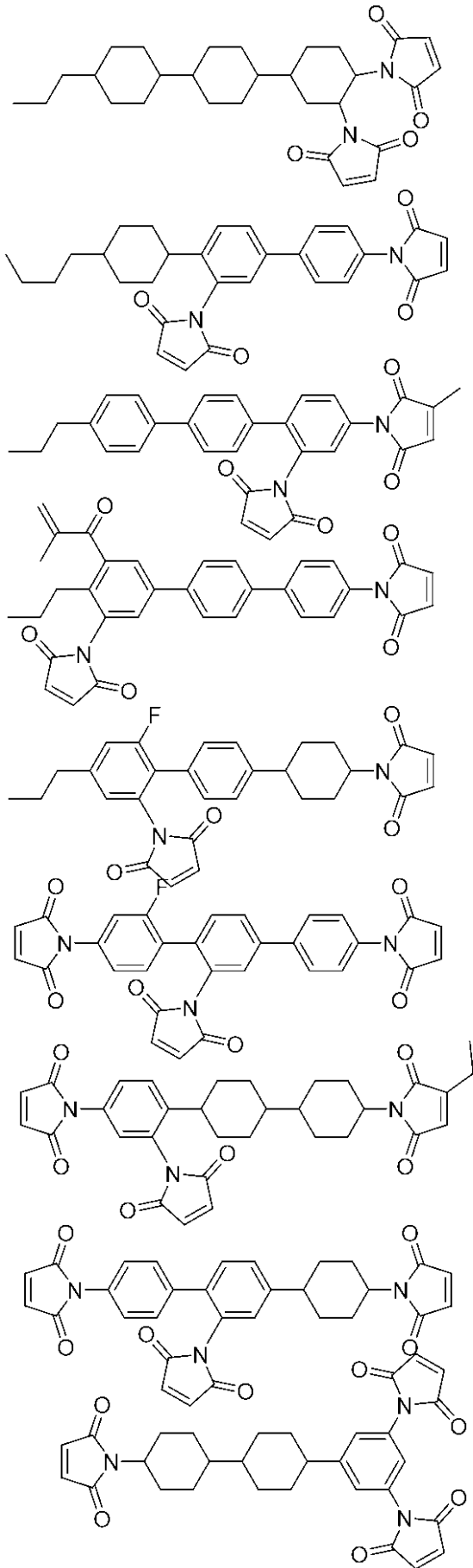


71

40

72

50



No.

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

No.

83

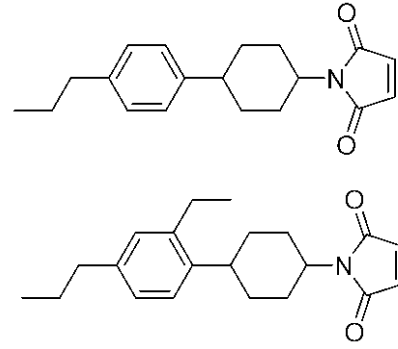
84

10

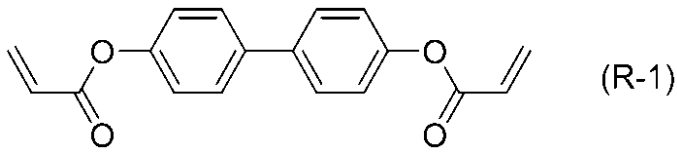
20

30

40



特開 2004 - 131704 号公報（特許文献 2）に開示されている比較化合物（R - 1）について室温相溶性を測定した結果、母液晶（A）に対して、1 重量％で結晶が析出した。本願化合物 No. 9 は 3 重量％で結晶が析出することから、より液晶組成物への高い溶解度を有するといえる。



【0139】

10

2. 重合性組成物の実施例

実施例における化合物は、下記の表 1 の定義に基づいて記号により表した。表 1 において、1, 4 - シクロヘキシレンに関する立体配置はトランスである。実施例において記号の後にあるかっこ内の番号は化合物の番号に対応する。（-）の記号はその他の液晶性化合物を意味する。液晶性化合物の含有量（百分率）は、液晶組成物の重量に基づいた重量百分率（重量％）である。最後に、組成物の物性値をまとめた。物性は、先に記載した方法にしたがって測定し、測定値を（外挿することなく）そのまま記載した。

【0140】

表1 記号を用いた化合物の表記法
R-(A₁)-Z₁-.....-Z_n-(A_n)-R'

| 1) 左末端基 R- | 記号 | 4) 環構造 -A _n - | 記号 |
|--|--------|--------------------------|----------|
| C _n H _{2n-1} - | n- | | H |
| C _n H _{2n-1} O- | nO- | | B |
| C _m H _{2m-1} OC _n H _{2n} - | mOn- | | B(F) |
| CH ₂ =CH- | V- | | B(2F) |
| C _n H _{2n-1} -CH=CH- | nV- | | B(F,F) |
| CH ₂ =CH-C _n H _{2n} - | Vn- | | B(2F,5F) |
| C _m H _{2m-1} -CH=CH-C _n H _{2n} - | mVn- | | B(2F,3F) |
| CF ₂ =CH- | VFF- | | Py |
| CF ₂ =CH-C _n H _{2n} - | VFFn- | | G |
| | | | ch |
| | | | Mi |
| | | | Bm(n) |
| 2) 右末端基 -R' | | | |
| -C _n H _{2n-1} | -n | | |
| -OC _n H _{2n-1} | -On | | |
| -COOCH ₃ | -EMe | | |
| -CH=CH ₂ | -V | | |
| -CH=CH-C _n H _{2n-1} | -Vn | | |
| -C _n H _{2n} -CH=CH ₂ | -nV | | |
| -C _m H _{2m} -CH=CH-C _n H _{2n-1} | -mVn | | |
| -CH=CF ₂ | -VFF | | |
| -F | -F | | |
| -Cl | -CL | | |
| -OCF ₃ | -OCF3 | | |
| -OCF ₂ H | -OCF2H | | |
| -CF ₃ | -CF3 | | |
| -OCH=CH-CF ₃ | -OVCF3 | | |
| -C≡N | -C | | |
| 3) 結合基 -Z _n - | | | |
| -C _n H _{2n} - | n | | |
| -COO- | E | | |
| -CH=CH- | V | | |
| -CH ₂ O- | 1O | | |
| -OCH ₂ - | O1 | | |
| -CF ₂ O- | X | | |
| -C≡C- | T | | |
| 5) 表記例 | | | |
| 例1 3-HH-Mi | | 例2 5-HHBB(F,F)-F | |
| | | | |
| 例3 3-HB-O2 | | 例4 3-HBB(F,F)-F | |
| | | | |

【 0 1 4 1 】

[実施例 1]

10

20

30

40

50

| | | |
|-------------------------|-------------|-------|
| 3 - H B - O 2 | (2 - 5) | 1 0 % |
| 5 - H B - C L | (5 - 2) | 1 3 % |
| 3 - H B B (F , F) - F | (6 - 2 4) | 7 % |
| 3 - P y B (F) - F | (5 - 1 5) | 1 0 % |
| 5 - P y B (F) - F | (5 - 1 5) | 1 0 % |
| 3 - P y B B - F | (6 - 8 0) | 1 1 % |
| 4 - P y B B - F | (6 - 8 0) | 1 0 % |
| 5 - P y B B - F | (6 - 8 0) | 1 0 % |
| 5 - H B B (F) B - 2 | (4 - 5) | 9 % |
| 5 - H B B (F) B - 3 | (4 - 5) | 1 0 % |

10

上記の組成物に 3 - B B - M i (N o . 1 1) を 0 . 1 重量%の割合で添加した。

$N I = 9 8 . 5$; $\eta = 3 9 . 6 \text{ m P a } \cdot \text{ s}$; $n = 0 . 1 9 0$; $\rho = 8 . 1$.

【 0 1 4 2 】

[実施例 2]

| | | |
|-------------------------|-------------|-------|
| 2 - H B - C | (8 - 1) | 5 % |
| 3 - H B - C | (8 - 1) | 1 3 % |
| 3 - H B - O 2 | (2 - 5) | 1 4 % |
| 2 - B T B - 1 | (2 - 1 0) | 3 % |
| 3 - H H B - F | (6 - 1) | 4 % |
| 3 - H H B - 1 | (3 - 1) | 8 % |
| 3 - H H B - O 1 | (3 - 1) | 5 % |
| 3 - H H B - 3 | (3 - 1) | 1 4 % |
| 3 - H H E B - F | (6 - 1 0) | 5 % |
| 5 - H H E B - F | (6 - 1 0) | 3 % |
| 2 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % |
| 3 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % |
| 5 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % |
| 3 - H H B (F , F) - F | (6 - 3) | 5 % |

20

上記の組成物に 3 - B H - M i (N o . 8 1) を 0 . 0 5 重量%の割合で添加した。

$N I = 1 0 0 . 7$; $\eta = 1 7 . 9 \text{ m P a } \cdot \text{ s}$; $n = 0 . 1 0 1$; $\rho = 4 . 8$.

30

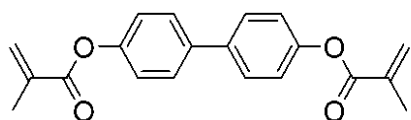
【 0 1 4 3 】

[実施例 3]

| | | |
|-------------------------|-------------|-------|
| 7 - H B (F , F) - F | (5 - 4) | 3 % |
| 3 - H B - O 2 | (2 - 5) | 7 % |
| 2 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 1 0 % |
| 3 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 1 0 % |
| 5 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 9 % |
| 2 - H B B (F) - F | (6 - 2 3) | 9 % |
| 3 - H B B (F) - F | (6 - 2 3) | 1 0 % |
| 5 - H B B (F) - F | (6 - 2 3) | 1 5 % |
| 2 - H B B - F | (6 - 2 2) | 4 % |
| 3 - H B B - F | (6 - 2 2) | 5 % |
| 5 - H B B - F | (6 - 2 2) | 3 % |
| 3 - H B B (F , F) - F | (6 - 2 4) | 5 % |
| 5 - H B B (F , F) - F | (6 - 2 4) | 1 0 % |

40

上記の組成物に 3 - H B - M i (N o . 1 0) を 0 . 1 重量%の割合で添加した。さら
に加えて、下記の化合物 (R M - 1) を 0 . 3 重量%の割合で添加した。



(RM-1)

NI = 85.3 ; $\eta = 24.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $n = 0.116$; $\rho = 5.8$.

【0144】

[実施例 4]

| | | | |
|-------------------------|-------------|------|----|
| 5 - HB - CL | (5 - 2) | 16 % | |
| 3 - HH - 4 | (2 - 1) | 11 % | 10 |
| 3 - HH - 5 | (2 - 1) | 4 % | |
| 3 - HHB - F | (6 - 1) | 3 % | |
| 3 - HHB - CL | (6 - 1) | 3 % | |
| 4 - HHB - CL | (6 - 1) | 4 % | |
| 3 - HHB (F) - F | (6 - 2) | 9 % | |
| 4 - HHB (F) - F | (6 - 2) | 10 % | |
| 5 - HHB (F) - F | (6 - 2) | 9 % | |
| 7 - HHB (F) - F | (6 - 2) | 8 % | |
| 5 - HBB (F) - F | (6 - 2 3) | 4 % | |
| 1 O 1 - HBBH - 5 | (4 - 1) | 3 % | 20 |
| 3 - HBB (F , F) - F | (7 - 6) | 3 % | |
| 4 - HBB (F , F) - F | (7 - 6) | 3 % | |
| 5 - HBB (F , F) - F | (7 - 6) | 3 % | |
| 3 - HH2BB (F , F) - F | (7 - 1 5) | 4 % | |
| 4 - HH2BB (F , F) - F | (7 - 1 5) | 3 % | |

上記の組成物に 3 - HH - Mi (No . 9) を 0 . 0 5 重量 % の割合で添加した。

NI = 116.7 ; $\eta = 20.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $n = 0.093$; $\rho = 4.0$.

【0145】

[実施例 5]

| | | | |
|-------------------------|-------------|------|----|
| 3 - HHB (F , F) - F | (6 - 3) | 9 % | 30 |
| 3 - H2HB (F , F) - F | (6 - 1 5) | 9 % | |
| 4 - H2HB (F , F) - F | (6 - 1 5) | 8 % | |
| 5 - H2HB (F , F) - F | (6 - 1 5) | 7 % | |
| 3 - HBB (F , F) - F | (6 - 2 4) | 21 % | |
| 5 - HBB (F , F) - F | (6 - 2 4) | 18 % | |
| 3 - H2BB (F , F) - F | (6 - 2 7) | 12 % | |
| 5 - HBBB (F , F) - F | (7 - 6) | 3 % | |
| 5 - HHEBB - F | (7 - 1 7) | 2 % | |
| 3 - HH2BB (F , F) - F | (7 - 1 5) | 3 % | |
| 1 O 1 - HBBH - 4 | (4 - 1) | 5 % | 40 |
| 1 O 1 - HBBH - 5 | (4 - 1) | 3 % | |

上記の組成物に 3 - BB - Mi (No . 1 1) を 0 . 3 重量 % の割合で添加した。

NI = 97.2 ; $\eta = 34.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $n = 0.116$; $\rho = 9.1$.

【0146】

[実施例 6]

| | | | |
|----------------|-----------|------|----|
| 5 - HB - F | (5 - 2) | 12 % | |
| 6 - HB - F | (5 - 2) | 9 % | |
| 7 - HB - F | (5 - 2) | 7 % | |
| 2 - HHB - OCF3 | (6 - 1) | 5 % | |
| 3 - HHB - OCF3 | (6 - 1) | 7 % | 50 |

| | | | |
|---------------------------------|-------------|-------|----|
| 4 - H H B - O C F 3 | (6 - 1) | 7 % | |
| 5 - H H B - O C F 3 | (6 - 1) | 5 % | |
| 3 - H H 2 B - O C F 3 | (6 - 4) | 7 % | |
| 5 - H H 2 B - O C F 3 | (6 - 4) | 4 % | |
| 3 - H H B (F , F) - O C F 2 H | (6 - 3) | 4 % | |
| 3 - H H B (F , F) - O C F 3 | (6 - 3) | 5 % | |
| 3 - H H 2 B (F) - F | (6 - 5) | 3 % | |
| 3 - H B B (F) - F | (6 - 2 3) | 1 1 % | |
| 5 - H B B (F) - F | (6 - 2 3) | 8 % | |
| 5 - H B B H - 3 | (4 - 1) | 3 % | 10 |
| 3 - H B (F) B H - 3 | (4 - 2) | 3 % | |

上記の組成物に 3 - H B - M i (N o . 1 0) を 0 . 2 重量%の割合で添加した。

$NI = 85.9$; $\eta = 14.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $n = 0.092$; $d = 4.4$.

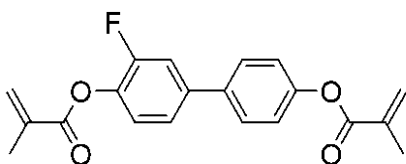
【 0 1 4 7 】

[実施例 7]

| | | | |
|---------------------------|-------------|-------|----|
| 5 - H B - C L | (5 - 2) | 9 % | |
| 3 - H H - 4 | (2 - 1) | 9 % | |
| 3 - H H B - 1 | (3 - 1) | 4 % | |
| 3 - H H B (F , F) - F | (6 - 3) | 8 % | |
| 3 - H B B (F , F) - F | (6 - 2 4) | 1 9 % | 20 |
| 5 - H B B (F , F) - F | (6 - 2 4) | 1 3 % | |
| 3 - H H E B (F , F) - F | (6 - 1 2) | 9 % | |
| 4 - H H E B (F , F) - F | (6 - 1 2) | 5 % | |
| 5 - H H E B (F , F) - F | (6 - 1 2) | 4 % | |
| 2 - H B E B (F , F) - F | (6 - 3 9) | 5 % | |
| 3 - H B E B (F , F) - F | (6 - 3 9) | 4 % | |
| 5 - H B E B (F , F) - F | (6 - 3 9) | 5 % | |
| 3 - H H B B (F , F) - F | (7 - 6) | 6 % | |

上記の組成物に 3 - B m (2) H - M i (N o . 8 2) を 0 . 3 重量%の割合で添加した。さらに加えて、下記の化合物 (R M - 2) を 0 . 3 重量%の割合で添加した。

30



(RM-2)

$NI = 81.5$; $\eta = 23.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; $n = 0.102$; $d = 9.1$.

【 0 1 4 8 】

[実施例 8]

| | | | |
|-----------------|-------------|-------|----|
| 2 - H B - C | (8 - 1) | 5 % | |
| 3 - H B - C | (8 - 1) | 1 5 % | |
| 3 - H B - O 2 | (2 - 5) | 1 2 % | |
| 2 - B T B - 1 | (2 - 1 0) | 3 % | |
| 3 - H H B - F | (6 - 1) | 4 % | |
| 3 - H H B - 1 | (3 - 1) | 4 % | |
| 3 - H H B - O 1 | (3 - 1) | 6 % | |
| 3 - H H B - 3 | (3 - 1) | 1 4 % | |
| 3 - H H E B - F | (6 - 1 0) | 5 % | |
| 5 - H H E B - F | (6 - 1 0) | 5 % | 40 |

50

| | | | |
|-------------------------|-----------|-----|--|
| 2 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % | |
| 3 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % | |
| 5 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % | |
| 3 - H H B (F , F) - F | (6 - 3) | 6 % | |

上記の組成物に M i - H 2 H - M i (N o . 2 3) を 0 . 2 重量%の割合で添加した。

N I = 1 0 2 . 1 ; = 2 0 . 2 m P a · s ; n = 0 . 1 0 2 ; = 5 . 1 .

【 0 1 4 9 】

[実施例 9]

| | | | |
|-------------------------------|-------------|-------|----|
| 3 - H B - C L | (5 - 2) | 6 % | |
| 5 - H B - C L | (5 - 2) | 4 % | 10 |
| 3 - H H B - O C F 3 | (6 - 1) | 5 % | |
| 3 - H 2 H B - O C F 3 | (6 - 1 3) | 5 % | |
| 5 - H 4 H B - O C F 3 | (6 - 1 9) | 1 5 % | |
| V - H H B (F) - F | (6 - 2) | 5 % | |
| 3 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 6 % | |
| 5 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 5 % | |
| 3 - H 4 H B (F , F) - C F 3 | (6 - 2 1) | 9 % | |
| 5 - H 4 H B (F , F) - C F 3 | (6 - 2 1) | 9 % | |
| 5 - H 2 H B (F , F) - F | (6 - 1 5) | 5 % | |
| 5 - H 4 H B (F , F) - F | (6 - 2 1) | 7 % | 20 |
| 2 - H 2 B B (F) - F | (6 - 2 6) | 5 % | |
| 3 - H 2 B B (F) - F | (6 - 2 6) | 9 % | |
| 3 - H B E B (F , F) - F | (6 - 3 9) | 5 % | |

上記の組成物に 3 - B H - M i (N o . 8 1) を 0 . 1 5 重量%の割合で添加した。

N I = 7 0 . 1 ; = 2 5 . 3 m P a · s ; n = 0 . 0 9 7 ; = 8 . 3 .

【 0 1 5 0 】

[実施例 1 0]

| | | | |
|---------------------------|-------------|-------|----|
| 5 - H B - C L | (5 - 2) | 1 6 % | |
| 7 - H B (F , F) - F | (5 - 4) | 4 % | |
| 3 - H H - 4 | (2 - 1) | 1 1 % | 30 |
| 3 - H H - 5 | (2 - 1) | 5 % | |
| 3 - H B - O 2 | (2 - 5) | 1 4 % | |
| 3 - H H B - 1 | (3 - 1) | 7 % | |
| 3 - H H B - O 1 | (3 - 1) | 6 % | |
| 2 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % | |
| 3 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % | |
| 5 - H H B (F) - F | (6 - 2) | 7 % | |
| 3 - H H B (F , F) - F | (6 - 3) | 6 % | |
| 3 - H 2 H B (F , F) - F | (6 - 1 5) | 5 % | |
| 4 - H 2 H B (F , F) - F | (6 - 1 5) | 5 % | 40 |

上記の組成物に 3 - B m (2) H - M i (N o . 8 2) を 0 . 0 5 重量%の割合で添加した。

N I = 7 1 . 0 ; = 1 3 . 7 m P a · s ; n = 0 . 0 7 3 ; = 2 . 8 .

【 0 1 5 1 】

[実施例 1 1]

| | | | |
|-------------------|-------------|-------|----|
| 5 - H B - C L | (5 - 2) | 3 % | |
| 7 - H B (F) - F | (5 - 3) | 7 % | |
| 3 - H H - 4 | (2 - 1) | 9 % | |
| 3 - H H - E M e | (2 - 2) | 2 2 % | |
| 3 - H H E B - F | (6 - 1 0) | 8 % | 50 |

| | | |
|---------------------------|---------------|-------|
| 5 - H H E B - F | (6 - 1 0) | 7 % |
| 3 - H H E B (F , F) - F | (6 - 1 2) | 1 0 % |
| 4 - H H E B (F , F) - F | (6 - 1 2) | 6 % |
| 4 - H G B (F , F) - F | (6 - 1 0 3) | 6 % |
| 5 - H G B (F , F) - F | (6 - 1 0 3) | 6 % |
| 2 - H 2 G B (F , F) - F | (6 - 1 0 6) | 4 % |
| 3 - H 2 G B (F , F) - F | (6 - 1 0 6) | 6 % |
| 5 - G H B (F , F) - F | (6 - 1 0 9) | 6 % |

上記の組成物に M i - H 2 H - M i (N o . 2 3) を 0 . 2 5 重量%の割合で添加した

。

$N I = 7 8 . 7$; $\eta = 1 9 . 9 \text{ m P a } \cdot \text{ s}$; $n = 0 . 0 6 4$; $\theta = 5 . 8$.

【 0 1 5 2 】

[実施例 1 2]

| | | |
|-----------------------------|-------------|-------|
| 1 V 2 - B E B (F , F) - C | (8 - 1 5) | 7 % |
| 3 - H B - C | (8 - 1) | 1 8 % |
| 2 - B T B - 1 | (2 - 1 0) | 1 0 % |
| 5 - H H - V F F | (2 - 1) | 3 0 % |
| 3 - H H B - 1 | (3 - 1) | 5 % |
| V F F - H H B - 1 | (3 - 1) | 6 % |
| V F F 2 - H H B - 1 | (3 - 1) | 1 1 % |
| 3 - H 2 B T B - 2 | (3 - 1 7) | 5 % |
| 3 - H 2 B T B - 3 | (3 - 1 7) | 5 % |
| 3 - H 2 B T B - 4 | (3 - 1 7) | 3 % |

上記の組成物に M i - H 2 H - M i (N o . 2 3) を 0 . 2 5 重量%の割合で添加した

。

$N I = 7 8 . 7$; $\eta = 1 9 . 9 \text{ m P a } \cdot \text{ s}$; $n = 0 . 0 6 4$; $\theta = 5 . 8$.

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 5 3 】

重合性化合物 (1) と液晶組成物とを含有する重合性組成物を重合させることによって、P S A などのモードを有する液晶表示素子を作製することができる。この素子は、素子を使用できる広い温度範囲、短い応答時間、高い電圧保持率、低いしきい値電圧、大きなコントラスト比、および長い寿命を有する。したがって、化合物 (1) は、液晶プロジェクター、液晶テレビなどに用いることができる。化合物 (1) は、光学異方体の原料としても用いることができる。

10

20

30

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) |
|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------------|
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/12</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/12</i> |
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/14</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/14</i> |
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/16</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/16</i> |
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/18</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/18</i> |
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/20</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/20</i> |
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/30</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/30</i> |
| <i>C 0 9 K</i> | <i>19/34</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>C 0 9 K</i> | <i>19/34</i> |
| <i>G 0 2 F</i> | <i>1/1337</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>G 0 2 F</i> | <i>1/1337 5 2 5</i> |

Fターム(参考) 4C069 AD08 AD09 BA01 BA05 BA08 BB05 BB08 BB12 BB16 BB17
BB22 BB38 BB49
4H027 BA01 BD02 BD03 BD05 BD07 BD09 BD12 BE04 BE05 CB01
CC04 CM01 CM04 CN04 CP04 CQ04 CR03 CR04 CR05 CS04
CT01 CT02 CT03 CT04 CT05 CU01 CU03 CU04 CU05 CW01
CW02 DE04 DH04