

【公報種別】特許公報の訂正
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成18年5月10日(2006.5.10)

【特許番号】特許第3739389号(P3739389)
 【登録日】平成17年11月11日(2005.11.11)
 【特許公報発行日】平成18年1月25日(2006.1.25)
 【年通号数】特許・実用新案公報2006-004
 【出願番号】特願平5-518891

【訂正要旨】優先権主張国の誤載により下記のとおり全文を訂正する。

【国際特許分類】

C 0 9 K 19/54 (2006.01)
C 0 9 K 19/12 (2006.01)
C 0 9 K 19/14 (2006.01)
C 0 9 K 19/20 (2006.01)
C 0 9 K 19/32 (2006.01)
C 0 9 K 19/34 (2006.01)
G 0 2 F 1/13 (2006.01)

【F I】

C 0 9 K 19/54 Z
 C 0 9 K 19/12
 C 0 9 K 19/14
 C 0 9 K 19/20
 C 0 9 K 19/32
 C 0 9 K 19/34
 G 0 2 F 1/13 5 0 0

【記】別紙のとおり

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3739389号
(P3739389)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006.1.25)

(24) 登録日 平成17年11月11日(2005.11.11)

(51) Int. Cl.	F I
C09K 19/54 (2006.01)	C09K 19/54 Z
C09K 19/12 (2006.01)	C09K 19/12
C09K 19/14 (2006.01)	C09K 19/14
C09K 19/20 (2006.01)	C09K 19/20
C09K 19/32 (2006.01)	C09K 19/32

請求項の数 6 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-518891	(73) 特許権者 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフトング ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ ルムシュタット フランクフルター シュ トラーセ 250
(86) (22) 出願日 平成5年4月23日(1993.4.23)	(74) 代理人 弁理士 宮崎 昭夫
(65) 公表番号 特表平6-507987	(74) 代理人 弁理士 金田 暢之
(43) 公表日 平成6年9月8日(1994.9.8)	(74) 代理人 弁理士 伊藤 克博
(86) 国際出願番号 PCT/EP1993/000989	(74) 代理人 弁理士 石橋 政幸
(87) 国際公開番号 W01993/022397	
(87) 国際公開日 平成5年11月11日(1993.11.11)	
審査請求日 平成12年4月20日(2000.4.20)	
(31) 優先権主張番号 92107137.9	
(32) 優先日 平成4年4月27日(1992.4.27)	
(33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気光学液晶システム

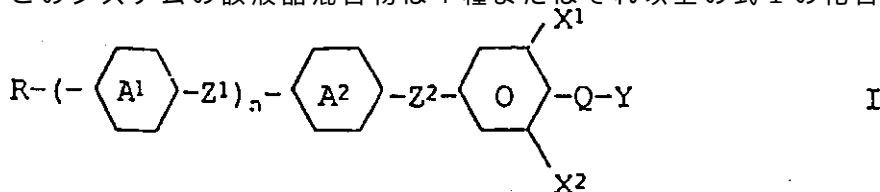
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気光学液晶システムであって、

- ・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でミクル液滴を形成している液晶混合物から成るPDLCフィルムを2層の電極層の間に含有しており、
- ・このシステムでは該液晶混合物の屈折率の γ がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、
- ・このシステムは入射光の偏光とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、
- ・このシステムの該PDLCフィルムの前駆体は1種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成っていて、しかも光ラジカルによって硬化しており、

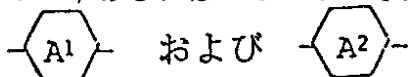
このシステムの該液晶混合物は1種またはそれ以上の式Iの化合物から成っており



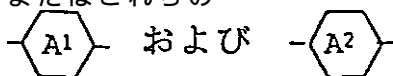
ただしこの式においては

Z¹およびZ²はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OC 20

O - , あるいは - C C - であり、



はたがいに独立であり、トランス - 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、3 - フルオロ - 1 , 4 - フェニレン、2 , 3 - ジフルオロ - 1 , 4 - フェニレンあるいは 3 , 5 - ジフルオロ - 1 , 4 - フェニレンであるか、またはこれらの



のうちいずれかはピリミジン - 2 , 5 - ジイル、ピリジン - 2 , 5 - ジイルあるいはトランス - 1 , 3 - ジオキサン - 2 , 5 - ジイルであり、

X¹ 及び X² はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

Q は C F₂、O C F₂、C₂ F₄、O C₂ F₄ あるいは単結合であり、

Y は水素、弗素、塩素あるいは C N であり、

n は 0、1、あるいは 2 であり、

R は 1 3 個までの炭素原子のアルキル基であり、そのなかでは 1 個または 2 個の隣り合っていない C H₂ グループが - O - および / または - C H = C H - で置換されていることもある

その特徴とするところは該液晶化合物が更に 1 種またはそれ以上の 2 官能性の反応性の液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有しており、かつ、該 P D L C フィルムの前駆体を重合させる際、該 2 官能性の反応性の液晶性の化合物がおたがいに反応し、液晶性のミクロ液滴の中で周りのポリマーマトリックスに結合していても、していなくてもよい内部構造を形成していることである。

【請求項 2】

請求項 2 による少なくとも 1 種の 2 官能性の反応性のある液晶性の化合物を含有している請求項 1 による電気光学システム。

【請求項 3】

2 官能性の反応性のある液晶性の化合物あるいは化合物などの量比が液晶性の混合物の量に対して 0 . 0 1 - 5 重量% になっている請求項 1 あるいは 2 による電気光学システム。

【請求項 4】

液晶混合物が請求項 1 による S F M 化合物 (スーパーフルオロ化素材 ; 式 I による液晶化合物の中で Y が水素、弗素、塩素である化合物) に基づいている請求項 1 - 3 によるアクティブにアドレスされている電気光学システム。

【請求項 5】

液晶混合物が少なくとも 6 種の化合物を含有しておりおよび / または 3 環および 4 環化合物の 2 環化合物に対する比が 0 . 1 8 より少なくないことと云う条件付きで液晶混合物がカーボニトリルに基いている請求項 1 - 3 による電気光学システム。

【請求項 6】

以下の a)、b) および c) から成る P D L C フィルムの前駆体

a) P D L C フィルムの光ラジカル的に硬化可能な前駆体

b) 1 種またはそれ以上の式 I の化合物から成る液晶性の混合物および

c) 1 種またはそれ以上の 2 官能性の反応性のある液晶性の化合物

【発明の詳細な説明】

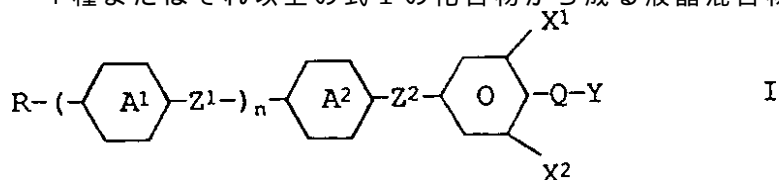
本発明は電気光学液晶システムに関し、

- ・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でミクロ液滴を形成している液晶混合物から成る P D L C フィルムを 2 層の電極層の間に含有しており、

- ・このシステムでは液晶混合物の屈折率の n_1 がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、

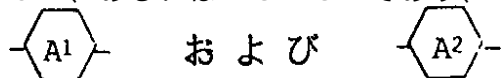
- ・入射光の偏光とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、

- ・ 1種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化しているP D L Cフィルムの前駆体および
- ・ 1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶混合物

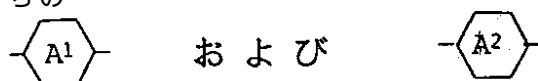


ただしこの式においては

Z¹およびZ²はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OCO-、あるいは-C=C-であり、



はたがいに独立であり、トランス-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、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンあるいは3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンおよびこれらの



のうちのいずれかはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイルあるいはトランス-1,3-ジオキサン-2,5-ジイルであり、

X¹及びX²はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

QはCF₂、OCF₂、C₂F₄、OC₂F₄あるいは単結合であり、

Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

nは0、1、あるいは2であり、

Rは13個までの炭素原子までのアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH₂グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもある。

例えばUS 4,688,900, 分子性結晶液晶非線形光学 (Mol.Cryst.Liq.Cryst.Nonlin.Optic), 157, 1988, 427-441, WO 89/06264 および EP 0,272,585 にP D L C (ポリマー分散液晶) フィルムの製造が記載されている。いわゆるP I P S (重合誘導相分離) 技術では液晶混合物は先ず均一にマトリックス形成素材のモノマーとおよび/またはオリゴマーと混合される。相分離はその後に重合によって誘導される。分類はさらにT I P S (温度誘導相分離) とS I P S (溶媒誘導相分離) 間で行われなければならない (Mol.Cryst.Liq.Cryst.Inc.Nonlin.Opt. 157 (1988) 427)、両者ともP D L Cフィルム製造のための方法である。

その製造方法は良好な電気光学特性を持つシステムを得るために極めて注意深く制御しなければならない。F.G.ヤマギシ (Yamagishi) 等はS P I E 1080巻、液晶化学、物理および応用 (Liquid Crystal Chemistry, Physics and Applications)、1989 24頁で「スイスチーズ」形態および「ポリマーボール」形態の間を区別している。後者では、ポリマーマトリックスは小さなポリマー粒子、あるいはお互いに結合しているあるいは没入している「ボール」から成り立っており、一方スイスチーズシステムでは、ポリマーマトリックスは連続的であり、よく定義された、液晶を含有する多かれ少なかれ球形の欠損を示している。スイスチーズ形態が可逆的な電気光学特性線を示すので、好ましいが、一方ポリマーボールシステムは最初のランと第2のランを比較した場合には、一般的には電気光学特性曲線の急激な破壊に導くような明白なヒステリシスを示す。ヤマギシ等によると (上記引用文中)、スイスチーズ形態は重合反応がステップメカニズムで進行する場合には促進され、WO 89/06264 においては、ステップメカニズムはポリマーマトリックスの前駆体が多官能性のアクリレートおよび多官能性のメルカプタンから成り立っている場合には好ましいことが指摘されている。

P D L Cフィルムでは、液晶混合物の屈折率の一つ、通常常光線屈折率と呼ばれている n_o はこれが多かれ少なかれポリマーマトリックスの屈折率 n_p に一致するような方法で選択されている。電極に全く電圧が印加されていないならば、微小液滴中の液晶分子がゆがんだ配列をとり、さらに入射光がポリマー相と液晶相の間の相境界において散乱される。

電圧を掛けると液晶分子は電場に平行に、透過光の E ベクトルに垂直な方向に配列する。垂直の入射光 (視角 = 0°) は光学等方媒体を観察し、しかも透明に現われる。

偏光子は P D L C システムを操作するために要求されなく、その結果としてこれらのシステムは高い透過を持っている。アクチブマトリックスアドレッシング付きの P D L C システムはこれらの好ましい透過特性に基いて、特に投影用途に提案されているが、さらに加えて高度情報内容を有するディスプレイおよびその他の応用にも提案されている。

10

P D L C システムを製造するために使用している液晶混合物は広範囲の要求に合致しなければならない。液晶混合物の屈折率の n_o がポリマーマトリックスの屈折率にマッチするように液晶混合物の屈折率の n_o が選択されている。ここに使用している用語「屈折率のマッチング」は n_o (液晶混合物の他の屈折率でも同様に) $\sim n_p$ の場合のみならず、 n_o (液晶混合物の他の屈折率でも同様に) $< n_p$ の場合をカバーしており、これは時にはオフ-軸かすみを減少させるように、さらに例えば、E P 0, 409, 442 に記載されているように視角を拡大するように選択されている。

液晶混合物は好ましくは正の誘電異方性を持っているが、誘電的には負の液晶混合物 (例えば、W O 91 / 01511 参照) の使用、あるいは 2 周波数液晶混合物の使用 (例えば、N . A . バーズ (V a z) 等、応用物理学雑誌 (J . A p p l . P h y s .) 65, 1989, 5043) も議論されている。

20

更に、液晶混合物は高い透明点、広範囲のネマチック範囲を持っており、低温までスメクチック相を持ってはならず、高い安定性、特殊な用途に関して最適化する光学異方性 n および流動粘性 および高い電気異方性に優れていなければならない。

一連のマトリックス素材および重合工程が今迄に P D L C システムを製造するために提案されている。P I P S, S I P S および T I P S 技術はもっと詳細に Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics 157, 1988, 427 に記載されている。Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics 157, 1988, 427 に記載されている P D L C システムはエポキシフィルムに基いており、一方 E P 0, 272, 585 ではアクリレートシステムが示されている。W O 89 / 06264 の P D L C システムは多官能性のアクリレートおよび多官能性のチオールに基いており、Y . ヒライ (H i r a i) などは S P I E 1257 巻、液晶ディスプレイおよび応用 (Liquid Crystals Displays and Applications) 1990、その 2 頁には P D L C システムを記載し、しかもその P D L C システムのポリマーマトリックスの前駆体がモノマーおよびオリゴマーに基いている。さらに妥当なマトリックス素材は例えば、U S 3, 935, 337、W O 91 / 13126 およびその他の文献に記載されている。

30

P D L C フィルムを含有している電気光学システムはパッシブにも、アクチブにもアドレスすることが出来る。例えば画像点に組み込まれている T F T トランジスターのような非線形アドレッシング素子を持つアクチブマトリックスを使用したアクチブ駆動方式は特に高度情報内容を有するディスプレイには有用である。

40

P D L C システムがアクチブマトリックスによってアドレスされたときには、更に遙か遠くにまで見通した考え方が現在迄にリストされた要求条件に追加され、この要求条件は硬化ずみのポリマーによって達成されなければならない、液晶混合物はミクロ液滴の中に埋れている。このことは各画像点が特別なアクチブ非線形素子に関しては容量性の負荷を代表しているという事実に関係しており、この特殊なアクチブ非線形素子はアドレッシングサイクルのリズムで充電されている。このサイクルでは、アドレスされた画像点に印加されている電圧は画像点が再び次のアドレッシングサイクルにおいて充電されるまで、少しだけ下降することは極めて重要である。画像点に印加された電圧の降下の定量的な測定はいわゆる保持率 (H R) であり、この保持率はアドレスされていない状態中の画像点を越えた電圧降下と印加された電圧との率として定義されている。H R を求める方法は、例えば B

50

・リーガー (Rieger) 等の液晶のフライブルク (Freiburg) 作業部会 (Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle) の会議報告 (液晶に関するフライブルクシンポジウム) フライブルク、1989年に記載されている。低いあるいは比較的低いHRを有する電気光学システムは不十分なコントラストを示す。

その他の真剣な問題は液晶混合物が往々にしてマトリックスを形成するために使用されたポリマーのモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーとは不十分な混和性を有することであり、特にマイクロ液滴マトリックスシステム内でPIPS技術の使用を限定していることである。

その他の不利な点は特に液晶混合物あるいは液晶混合物の個々の成分が多くの場合に硬化済みのマトリックスを形成するポリマー中に過剰に高いおよび/またはかなりの温度依存性のある溶解度で傑出していることである。例えば、1種あるいは数種の成分の溶解度あるいは溶解度の温度依存性が残余の成分のこれらの特性と全く異なっているならば、混合物の物理特性および特に屈折率 n_e および n_o の物理特性が大幅に影響を受けることが起り、このことが n_o あるいは n_e あるいは液晶混合物の他の屈折率を n_m に対して調整することを攪乱し、その結果システムの光学特性の破壊を引き起こすことになる。EP 0,357,234に記載されている「ブリーディング」は硬化済みポリマー中の液晶混合物の高い溶解度によって歓迎されており、この特許によると液晶微小液滴の少なくとも一部はマトリックスフィルムが機械的なストレスを受けたならば、フィルム表面にあるいはマトリックスの中に液晶の拡散をともなって溶解する傾向を持っていることである。

請求項1の前文による電気光学システムの極めて重要な電気光学パラメーターはスイッチング電圧とスイッチングタイムである。閾電圧 V_{th} は通常は10%の透過を20の温度でおよび視角 $\theta = 0^\circ$ で観測したその電圧 $V_{10,0,20}$ として定義されており、他方飽和電圧はマキシマム透過を20の温度でおよび視角 0° で観測したその最低電圧である。スイッチングオンタイム t_{on} は通常は飽和電圧を印加したときに、マキシマム透過の0%から90%にまで上昇するのに必要とする時間と報告されており、他方 t_{off} は電圧をスイッチオフしたときに100%から10%にまで透過が降下するのに必要とする時間である。

US 4,673,255では一方ではマイクロ液滴の平均サイズと他方ではシステムのスイッチング電圧およびスイッチング時間の間に相関関係が存在することが示されている。一般的には、比較的小さいマイクロ液滴は比較的高いスイッチング電圧、しかし比較的短いスイッチング時間の原因になり、その逆も又真である。

平均の液滴サイズに影響を及ぼす実験的な方法は例えば、US 4,673,255およびJ.L.ウエスト (West) Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157, 1988, 427に記載されている。US 4,673,255では、 $0.1\mu\text{m}$ と $8\mu\text{m}$ の間の平均の液直径が示されており、他方、例えばガラス製の単一体に基づくマトリックスは15オングストロームおよび2,000オングストローム間の直径を有する細孔を持っている。PNシステムのネットワークの網目広さについては、EP 0,313,053では 0.5 および $2\mu\text{m}$ 間の好ましい範囲が示されている。

スイッチング電圧はしかしながら種々の理由 (電力消費、操作の安全性、マイクロエレクトロニックスの通常のコモジュールとの適合性) から余りにも高く選択してはならない。他方、高いスイッチング時間は一般的には容認されなく、このことはディスプレイ利用の場合に明らかになり、しかし多くのその他の利用ではこのことは真実である。低いスイッチングタイムはより低い温度でしばしば要求され、前文によるシステムも屋外の利用用にも議論されているからである。

使用した液晶混合物およびポリマーシステムに関してPDLシステムを最適化するために、今迄に多くの努力が行われたことは真実である。しかしながら、他方では、低いスイッチングタイム、特に低温において特徴を有し、同時にスイッチング電圧の有利な値に特徴を有するPDLフィルムをいかにして実用化するかという問題が尚残った問題である。現在までにスイッチング電圧およびスイッチングタイムを目的とする利用面で多かれ少

10

20

30

40

50

なかれおたがいに独立して調整できる方法は未知である。

さらにアクチブマトリックスアドレッシングを有する P D L C システムの極く僅かの検討が文献中に発見され、以下の 3 点を有する電気光学システムを提供するためのいかなる概念も今迄には提案されていない。

- ・高い H R および H R の低い温度依存性
- ・スイッチング電圧の有利な値および
- ・低いスイッチングタイム、特に低温における低いスイッチングタイム。

当然のこととして、上述の要求条件を大幅に満足させてしかもスイッチング電圧の有利な値および、特に低温において特に低いスイッチングタイムを示す P D L C システムのための高い要求が存在している。さらに、低いスイッチングタイムに加えて高い H R および H R の低い温度依存性を示すアクチブにアドレスされた P D L C システムのための高い要求も存在している。

10

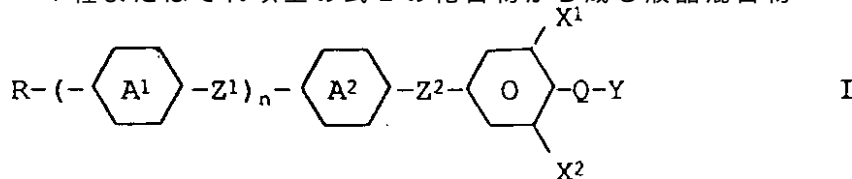
本発明の目的は使用されるポリマーのモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび液晶混合物を含有するこのタイプの P D L C システム及びこれらの P D L C システムの前駆体を提供することにある。本発明の他の目的は以下の詳細な記載から当業者には直ちに明らかである。

低スイッチングタイムを特徴とする P D L C システムは 1 種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物をその液晶混合物に添加するならば得られることが見出された。

本発明は従って電気光学液晶システムに関し、

- ・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成る P D L C フィルムを 2 層の電極層の間に含有しており、
- ・このシステムでは液晶混合物の屈折率の γ がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、
- ・入射光の偏光とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、
- ・1 種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化している P D L C フィルムの前駆体および
- ・1 種またはそれ以上の式 I の化合物から成る液晶混合物

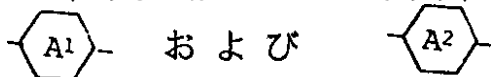
20



30

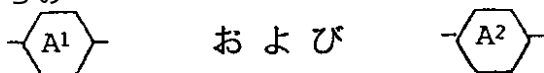
ただしこの式においては

Z^1 および Z^2 はおたがいに独立しており、単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、あるいは $-\text{C}=\text{C}-$ であり、



はたがいに独立であり、トランス - 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、3 - フルオロ - 1, 4 - フェニレン、2, 3 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンあるいは 3, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンおよびこれらの

40



のうちのいずれかはピリミジン - 2, 5 - ジイル、ピリジン - 2, 5 - ジイルあるいはトランス - 1, 3 - ジオキサソ - 2, 5 - ジイルであり、

X^1 及び X^2 はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

Q は CF_2 、 OCF_2 、 C_2F_4 、 OC_2F_4 あるいは単結合であり、

Y は水素、弗素、塩素あるいは CN であり、

n は 0、1、あるいは 2 であり、

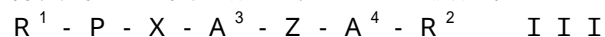
R は 1 3 個までの炭素原子のアルキル基であり、そのなかでは 1 個または 2 個の隣り合っ

50

てないCH₂グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもあり、

その特徴とするところは液晶混合物が更に1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである。本発明による電気光学システムの中で使用することができる反応性のある液晶性の化合物の一部は新規であり、しかもそのような新規な反応性のある化合物も特許請求の範囲で請求されている。

特異的には本発明は式I I Iの反応性のある液晶性の化合物にも関し、



ただしこの式においては

R¹は



O

HW-C-C-、HWN-、HS-CH₂-(CH₂)_m-COO-であって、WはH、塩素、炭素原子1-5個を有するアルキルであり、mは1-7であり、

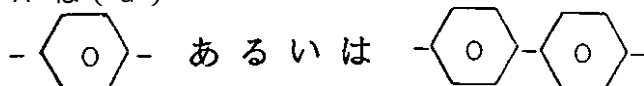
Pは12個迄の炭素を持つアルキレンであり、しかも1個あるいはそれ以上のCH₂基がOで置換されている可能性もあり、

Xは-O-、-S-、-COO-、-OCO-あるいは単結合であり、

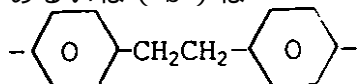
R²は置換してないあるいはハロゲンで一置換しているあるいは多置換している炭素数1-5個迄のアルキル基であり、この基の中の1個またはそれ以上のCH₂グループが-O-、-S-、-CO-、-OCO-、-CO-O-あるいは-O-CO-O-で置換されていることも可能であり、各々の場合おたがいに独立であり、ただし酸素原子がおたがいに直接結合してなく-CN、-F、-Cl、あるいはあるいはR²がR¹-P-Xに示した意味の一つを有する様な方法で置換されていることも可能であり、

A³は置換されていないあるいは1ないし4個のハロゲン原子で置換されている1,4-フェニレンあるいはナフタレン-2,6-ジイル基であり、

A⁴は(a)



あるいは(b)は



であり、(a)および(b)はCNあるいはハロゲンで置換されている可能性もあり、しかも(a)および(b)中の1,4-フェニレングループの一つが1あるいは2個のCHグループがNで置換されているような1,4-フェニレンで置換されていることも可能であって、

Zは-CO-O-、-O-CO-、-CH₂CH₂-あるいは単結合である。

本発明による電気光学システムの構造はこのタイプのシステム用の通常の構造モードに対応している。この用語「通常の構造モード」はこの場合広く解釈され、その中には全ての適正化と変更を含むものとする。

したがって、例えば液晶混合物がマイクロ分散されている、あるいはマイクロカプセル化されているような透明な媒体によって形成されているマトリックスはサンドイッチのように伝導性のある電極間に配置されている。

なかでも電極は、例えばガラス、プラスチックなどの基体シートに付けられている。希望すれば、しかしながら、マトリックスは電極に直接付けることも可能であって、その結果基体の使用が避けうるのである。電極の一はアクティブマトリクスを形成し、他の電極はカウンター電極の役を果している。

10

20

30

40

50

マトリックスの前駆体から成るP D L Cフィルムの前駆体、液晶混合物および1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を電極層付きの2電極間にキャピラリー充填することも可能であり、P D L Cフィルムの前駆体を実質的には例えばUV光の照射で硬化されている。他の技術は基体上のP D L Cフィルムの前駆体のコーティング、その後硬化することから成っている。フィルムははがしても良く電極層付きの2電極間に配置してもよい。P D L Cフィルムの前駆体をそのうえに適用しているその基体が電極層に成ることも可能であって、その結果電気光学システムが第二の電極層に適用することによって得られ、場合によっては、コーティングしたしかも硬化した第二の基体に適用することによっても得られる。

本発明による電気光学システムは少なくとも1電極が、およびもし存在するならば、関連する基体が透明であるように反射的にあるいは透過的に作動することができる。少なくとも1電極が、およびもし存在するならば、関連する基体が透明である。両システムは通常は偏光子を含有せず、その結果極めて高い光透過が起るのである。さらに配向層は必要ではなく、例えばTN、STNセルのような従来の液晶システムに比較して、これらのシステムの生産においては、かなりの技術的な簡略化になっている。

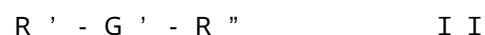
P D L Cフィルムの生産方法は例えば

US 4, 688, 900、SU 4, 673, 255、US 4, 671, 618、WO 85 / 0426、US 4, 435, 047、EP 0, 272, 595、Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427、リキッド クリスタルズ (Liquid Crystals) 3 (1988) 1543、EP 0, 165, 063、EP 0, 345, 029、EP 0, 357, 234、EP 0, 205, 261に記載されている。P D L Cフィルムの形成は一般的には基本的な3方法で達成されている。PIPS技術では(P I P Sとは重合誘導相分離)液晶混合物、場合によってはさらに添加剤をマトリックス素材の前駆体中に溶解し、その後重合を開始する。T I P S (熱的誘導相分離)は液晶混合物をポリマーの溶融体に溶解し、その後冷却し、他方S I P S (溶媒誘導相分離)はポリマーおよび液晶混合物を溶媒中に溶解することによって開始し、その後溶媒を蒸発させることを意味している。しかしながら本発明はこれらの特殊な技術に限定されずに、改良方法あるいは他の方法によって得られた電気光学システムをもカバーしている。P I P S技術の使用が通常は好ましい。

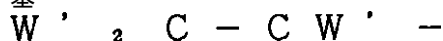
電気光学システムの厚さdは通常は出来るだけ低い閾電圧 V_{th} を達成するために小さく選択する。したがって例えばUS 4, 435, 047では層厚さ0.8mmおよび1.6mmの厚さが報告されており、一方US 4, 688, 900では層厚さの値は10と300 μ mの間の値、EP 0, 313, 053では5と30 μ mの間の値が与えられている。本発明による電気光学システムは例外的な場合には数mmより大きな層厚さdを有しているに過ぎない。200 μ m以下の、特に100 μ m以下の層厚さが好ましい。特に層厚さは2と100 μ mの間、特に3と25 μ m間の値が好ましい。

本発明による電気光学液晶システムと今迄の通常システムとの間の基本的な相違はしかしながら液晶混合物が1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有することから成っていることである。

用語「反応性のある液晶性の化合物」は式I Iの棒状化合物を示し、



ただしこの式においては末端基 R' および R'' の内の少なくとも1個は水酸基 $HO W_2'$ 、 $C-$ 、チオール基 $HS W_2' C-$ 、アミノ基 $HW' N-$ 、カルボキシ基、エポキシド基



O

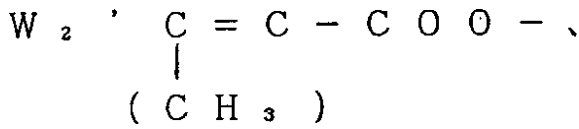
あるいはイソシアネート基 $O = C - N -$ のような1つの反応部位を示す反応性のある基であり、あるいはビニルタイプ基 $W_2' C = C W' -$ 、(メタ)アクリレートタイプ基

10

20

30

40

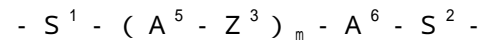


スチレンタイプ基 - O - C W ' = C W ' 2、ここではW ' はおたがいに独立であって、水素あるいは1 - 5個の炭素を有するアルキル基であるような2あるいはそれ以上の反応性のある部位を示す重合可能な反応性のある基であり、

その他の末端基も最初の末端基とは独立であり、その末端基は1あるいはそれ以上の反応性のある部位を有する反応性のある基であり、あるいは15個までの炭素原子を有するアルキル基であり、しかもそのアルキル基は置換してなくあるいはハロゲン原子で一置換あるいは多置換していても良く、これらの基のなかの1あるいはそれ以上のCH₂グループが各々の場合におたがいに独立しており、- O -、- S -、- C O -、- O C O -、- C O - O -、あるいは- O - C O - O - で酸素原子はおたがいに直接結合していない様な方法で置換されていても良い。

10

Gは以下の式の棒状ジイル基であり、



S¹およびS²おたがいには独立であり、0 - 20個の炭素原子を有する直鎖あるいは枝別れたアルキレン基であり、1あるいはそれ以上のCH₂グループが各々の場合におたがいに独立しており、- O -、- S -、- C O -あるいは- N W ' - で置換されていても良く、ただし酸素原子はおたがいに直接結合していないという条件付きであり、

20

A⁵およびA⁶はおたがいに独立であり、

- a) シクロヘキシレングループを示し、ただし1あるいは2個の非隣接のCH₂基が酸素あるいは硫黄で置換されていても良く、
- b) 置換されていないフェニレングループを示し、ただし1ないし3個のCH基が- N - で置換されていてもよくあるいは弗素、塩素および/またはCH₃で一置換あるいは多置換されていても良い1, 4 - フェニレン基を示し、
- c) ビシクロ(2, 2, 2)オクチレン基、ネフタレン - 2, 6 - ジイル基、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基、あるいは1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン基を示し、

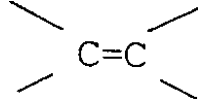
Z³はおたがいに独立であって、- C O - O -、- O - C O -、- C H₂ C H₂ -、- C H₂ O -、- O C H₂ -、- C C -あるいは単結合および

30

mは1, 2, 3あるいは4であることを示す。

今までも今後も、用語「反応性のある液晶性化合物」は例えば式I I Iの分子ような反応性のある棒状の分子あるいはその他の棒状の反応性のある化合物を意味し、これらはエナチオトロピック、モノトロピック、アイソトロピックであっても良く、しかしながら好ましくはエナチオトロピックまたはモノトロピックである。

本発明による電気光学システムの好ましい実施態様では、R ' およびR " の内の少なくとも1個が好ましくはエン - グループ



40

であるかあるいはエン - グループを含有している。

P D L Cフィルムの前駆体を熱エネルギーあるいは照射のショックによって、通常はイオン重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤の存在下に重合させるならば、相分離が始まったときには液晶性の化合物中に含まれている反応性のある液晶性の化合物がお互いに反応し、かくして液晶性のマイクロ液滴の中で内部構造を明らかに形成している。この構造は液晶性のマイクロ液滴をおたがいに接触しているあるいはおたがいに離れていることもあるいくつかのより小さなサブコンパートメントに分割しているネットワークの1種であると考えても良い。用語「ネットワークの1種」を広い意味に理解し、内部構造の広い範囲の幾何学的構造から成っている。周りのポリマーマトリックスおよび内部の構造は結合していても、してなくてもよい。

50

本発明による電気光学システムの他の実施態様ではR'およびR''の内の少なくとも1個が反応性の部位を示す反応性のある基であり、しかも特に水酸基、チオール基、カルボキシル基、アミノ基あるいはイソシアナート基である。このタイプの反応性のある液晶性化合物はカップリング反応中に周囲のポリマー性のマトリックスに接触していることも可能であり、あるいはこれらはおたがいに反応することも可能であり、とくに式I Iの妥当な選択をした相手側の反応化合物の場合には反応することも可能である。カップリング反応は周囲のマトリックスの重合中にあるいはその後により類似反応として起ることもある。1個の反応部位タイプの唯一の反応性のある基を示す式I Iの反応性のある液晶性の化合物の場合には、反応性のある基はポリマー性のマトリックスの内部表面に液晶性のミクロ液滴中にアレンジされている分子の残りの部分とカップリングしており、その結果同種の内部構造を誘発している。

10

2個の反応性のある基R'およびR''を示す式I Iの1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を液晶性の化合物に添加することが一般的に好ましい。式I Iによる少なくとも2種の異なった反応性のある液晶性の化合物を含有するあるいは少なくともこれらのうちの1が2個の反応性のあるR'およびR''を含有する反応性のある液晶性の成分の添加も好ましい。1個の反応性のある基R'を持つ少なくとも1種の液晶性の化合物を含有する反応性のある液晶性の成分(1官能性の反応性のある液晶性の化合物)および2個の反応性のある化合物を持つ少なくとも1種の液晶性の化合物を含有する反応性のある液晶性の成分(2官能性の反応性のある液晶性の化合物)がしばしば特に好まれ、他方1種あるいはそれ以上の1官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分は通常はあまり好ましくない。

20

特に好ましい2官能性の反応性のある液晶性の化合物はジビニル、ジアクリレート、あるいはジメタクリレートのようなジエンタイプの化合物であり、さらにジオール、ジチオールおよびジイソシアナートがあり、しかしながらエンオール、エンチオール、ビニルアクリレートのような異なった反応性のある化合物もある。

反応性のある基R'およびR''間の挿入基として作用する基S¹およびS²およびメソゲン性のコア-(A⁵-Z³)_m-A⁶はおたがいに独立しており、直鎖のあるいは枝別れしている、0-20個の炭素原子を有するアルキレン基である可能性もある。1あるいはそれ以上のC H₂がそれぞれの場合にお互いに独立であり、-O-、-CO-、-S-或は-NW'-置換されていることも可能であり、ただし酸素原子がお互いに直接結合していないという条件付きである。

30

基S¹およびS²の長さとは構造はメソゲン性の基が多かれ少なかれ柔軟性の度合を示しているかによって定まる。妥当な基S¹およびS²の以下のリストは説明のためを目的としており、限定を目的とするものではない。

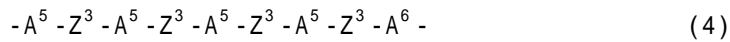
エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレンチオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、(1-オキシ)メチレンオイルオキシ、(2-オキシ)エチレンオイルオキシ、(3-オキシ)プロピレンオイルオキシ、(4-オキシ)ブチレンオイルオキシ、(5-オキシ)ペンチレンオイルオキシ、(6-オキシ)ヘキシレンオイルオキシ、(7-オキシ)ヘプチレンオイルオキシ、(8-オキシ)オクチレンオイルオキシ、(1-オキシ)メチレンオキシカルボニル、(2-オキシ)エチレンオキシカルボニル、(3-オキシ)プロピレンオキシカルボニル、(4-オキシ)ブチレンオキシカルボニル、(5-オキシ)ペンチレンオキシカルボニル、(6-オキシ)ヘキシレンオキシカルボニル、(7-オキシ)ヘプチレンオキシカルボニルおよび(8-オキシ)オクチレンオキシカルボニル。

40

反応性のある液晶性の化合物のメソゲン性のコア-(A⁵-Z³)_m-A⁶は2、3、4あるいは5個の環を含有することも可能である。



50



本発明による電気光学システム中での使用に特に好ましいのは式(1) - (3)による2 - 、3 - あるいは4 - 環のメソゲン性の基を示す反応性のある液晶性の化合物および特に式(1)あるいは(2)による2 - あるいは3 - 環のメソゲン性の基を示す反応性のある液晶性の化合物である。

以下では簡単化のために、Cycは1, 4 - シクロヘキシレン基、Pheは置換されていないかあるいは一弗素置換、二弗素置換あるいは三弗素置換されている1, 4 - フェニレン基、Dioは1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル基、Pydはピリジン - 1, 5 - ジイル基、Pyrはピリミジン - 2, 5 - ジイル基、Pipはピペリジン - 1, 4 - ジイル基、Bioは1, 4 - ビシクロ(2, 2, 2)オクチレン基、Napはナフタレン - 2, 6 - ジイル基およびThnは1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 2, 6 - ジイル基である。略語Dio、Pyd、PyrおよびPiPは全ての可能な位置異性体から成る。

10

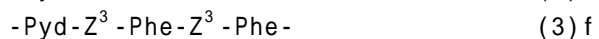
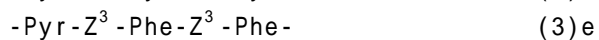
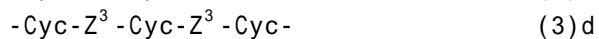
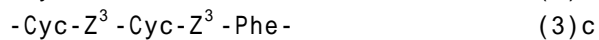
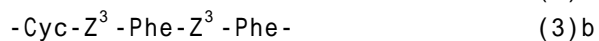
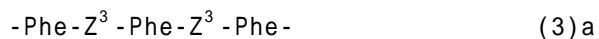
特に好ましいのは式(2)による以下のメソゲン性のコアのより小さな基である。



20

式(2) a - (2) f による構造では、 Z^3 は好ましくは -COO-、-OCO-、-CH₂CH₂- あるいは単結合である。式(2) a - (2) c による2環のメソゲン性の構造を含有する1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有する本発明による電気光学システムは特に有利な特性を示す。

特に好ましいのは式(3) a - (3) f による3環をもつメソゲン性の基を含有する式IIによる反応性のある液晶性の化合物の使用でもある。



30

式(2) a - (2) f によるメソゲン性の基を有する少なくとも1個の2 - 環の反応性のある液晶性の化合物および式(3) a - (3) f によるメソゲン性の基を有する少なくとも1個の3 - 環の反応性のある液晶性の化合物両者を含有する電気光学システムが好ましい。

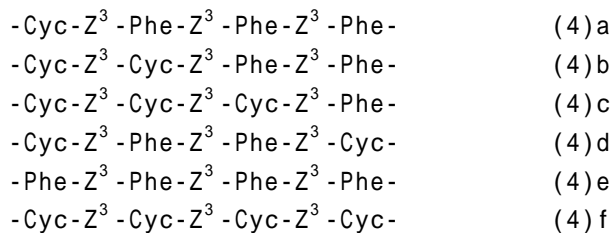
式(3) a - (3) f のメソゲン性の構造では Z^3 は好ましくはおたがいに独立であり、単結合、-COO-、-OCO- あるいは -CH₂CH₂- である。特に好ましいのは単結合を示す - の付いた以下の組み合わせである。

最初の結合基

第二の結合基

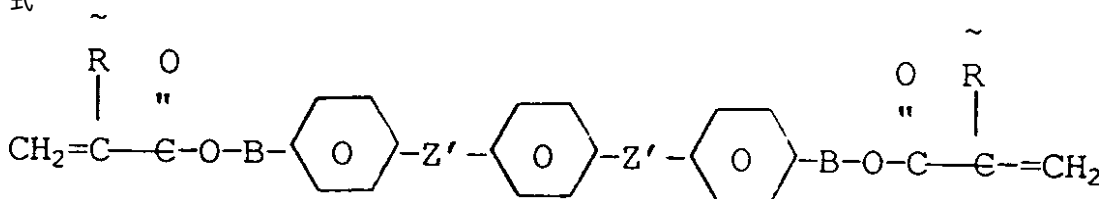


式(4) a - (4) f による4環を持つメソゲン性の構造を含有する式 I I による1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有する電気光学システムは有利な特性を示す。



式(4) a - (4) f による構造では、Z³の少なくとも1種は単結合である。その他の2本の結合基は好ましくはおたがいに独立であり、単結合、-COO-、-OCO-あるいは-CH₂CH₂-である。

反応性のある液晶性の化合物は現在迄に公知である。例えば、EP0, 261, 712は式



の液晶性のジアクリレートを記載しており、ただし

R

は水素原子あるいはメチル基であり、Z'はおたがいに独立であり、-COO-、あるいは-OCO-(-OOC)、Bは柔軟性のある挿入基であり、-(CH₂)_x-、-(CH₂)_x-O-、-(Si(CH₃)₂-O)_x-、ただしxは1-5であり、あるいは-(CH₂-CH₂-O)_y-Oであり、ただしyは1-8であり、LCDの配向層に使用するためである。

ヒクメット(Hikmet)はMol. Cryst. Liq. Cryst. 198, 357-70において低分子量液晶および液晶性のジアクリレートの混合物を硬化することによって得られた異方性のあるゲルを記載している。

反応性のある液晶性の化合物のPDLCシステム中での使用はしかしながら文献には報告されてなく、しかもPDLCシステムの液晶性の混合物が余分に1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有し、そのPDLCシステムが低温においてさえ短いスイッチングタイムを示し、且つ同時に有利なスイッチング電圧の値を示すことは驚異的であった。

10

20

30

40

50

以下の表 1 では本発明によるシステムの電気光学特性を通常の P D L C システム (比較実験 1) の特性と比較し、さらに非液晶性の反応性のあるモノマーを含有する P D L C システムの特性と比較している。NOA 65 (ノーランド プロダクツ (N o r l a n d P r o d u c t s) 社による製品) をマトリックスの前駆体として使用し、E7 は英国メルク (M e r c k 社、G B) は以下の成分からなり、液晶性の混合物として使用した。

4 - ペンチル - 4 ' - シアノビフェニル 51.0%

4 - ヘプチル - 4 ' - シアノビフェニル 25.0%

4 - オクチル - 4 ' - シアノビフェニル 16.0%

4 - ペンチル - 4 ' - シアノターフェニル 8.0%

代表的な実験に使用した添加物および P D L C フィルムの前駆体の量に対するその量を表 1 に示した。システムは各々の場合に透明な溶液を作るために P D L C フィルムの前駆体の成分を混合し、さらに場合によっては加熱して製造し、その後この溶液は電極層付きの 2 枚のガラス製の基体間の挿入基と一緒にキャピラリー充填した。システムをその後前駆体を硬化するために妥当な波長の光で照射した。NOA 65 の組成は M o l e c u l a r C r y s t a l s L i q u i d C r y s t a l s 196 (1991) 89 - 102 に記載されており、NOA は光開始剤としてベンゾフェノン含有している。表 1 に記載している応答時間 スイッチングオンタイムとスイッチングオフタイムの合計であり、これは $1.5 \times V_{sat}$ の駆動電圧で測定し、ここでは V_{sat} は、マキシマム透過が観測される最低電圧である。

表 1 から明らかなのは P D L C フィルムの前駆体に非液晶性の反応性のある化合物を添加すると硬化した P D L C フィルムの電気光学特性に大した影響を与えない (比較実験 2 および 3) ことである。飽和電圧およびスイッチングタイム両者は何等の反応性のある添加剤が無くても通常のシステムで得られた値に比肩できる (比較実験 1) 。最も有りえそうなその理由は非液晶性の反応性のある添加剤がポリマーマトリックスの中に吸収されて、液晶性のマイクロ液滴の内部構造を生じさせなかったからであろう。

これと対照的に、実験 1 - 4 は反応性のある液晶性の化合物を P D L C フィルムの前駆体に添加したときにはスイッチングタイムを劇的に減少させたことを示している。特に 0 の低い温度でのスイッチングタイムの減少が顕著である。比較実験 1 の通常の P D L C システムはスイッチングタイム (0) が 283 ms を示すにもかかわらず、実験 2 - 4 にしたがって作製した本発明によるシステムのスイッチングタイムは 0 で 10 および 47 ms の間の値を示した。

10

20

30

表 1 / 第 1 部

P D L C フィルムの前駆体の組成

実験	N O A の百分率	E 7 の百分率	
比較実験 1	4 0 %	6 0 %	10
比較実験 2	4 0 %	5 8 %	
比較実験 3	4 0 %	5 8 %	20
実験 1	4 0 %	5 8 %	
実験 2	4 0 %	5 8 %	
実験 3	4 0 %	5 9 . 5 %	30
実験 4	4 0 %	5 9 . 9 %	

表 1 / 第 2 部

P D L C フィルムの前駆体の組成

実験 反応性のある添加剤

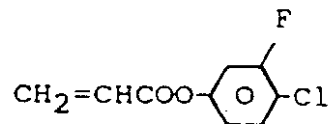
比較実験 1

10

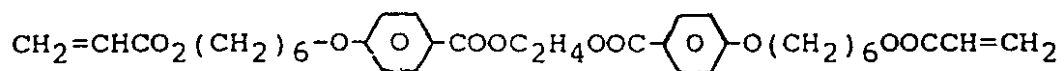
比較実験 2 ビフェノール A ジアクリレート

比較実験 3

20

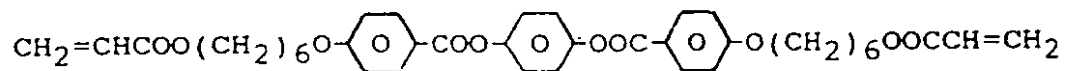


実験 1



30

実験 2



実験 3



40

実験 4

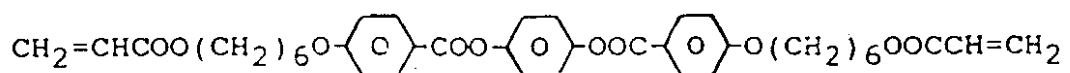


表 1 / 第 3 部

P D L C フ

ィルムの前

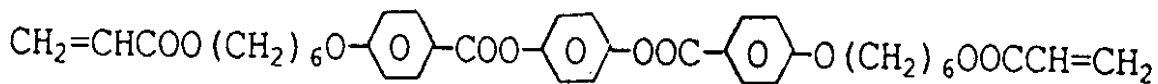
電 気 光 学 特 性

駆体の組成

実験	*	τ (20 °C) ms	τ (0°C) ms	V_{sat} V	
比較実験 1		33	283	19	10
比較実験 2	2 %	48	193	24	20
比較実験 3	2 %	41	326	17	
実験 1	2 %	10	30	70	30
実験 2	2 %	3	10	80	
実験 3	0.5 %	16	28	43	40
実験 4	0.1 %	31	47	28	

* 反応性のある添加剤の百分率

実験 2 - 4 を比較するならば、ジアクリレート成分の添加はスイッチングタイムおよびスイッチング電圧に関しては逆の効果を有していることが結論として導かれる。ジアクリレート化合物



の濃度がPDL Cフィルムの前駆体の量に関して2%であるように選択するならば、20および0 両者におけるスイッチングタイムは極めて低く、他方飽和電圧は比較的が高く、しかも比較実験1による通常のシステムの飽和電圧よりも遙かに高い。

ジアクリレートの濃度を0.1%の程度に低くするならば飽和電圧は28Vになり、比較実験1による通常のシステムの飽和電圧に比肩できる値であるが、しかし特に0 における遙かに小さいスイッチングタイムを示している。表1に示した全ての実験では製造方法は同一であって(PDL Cマトリックスの前駆体混合温度、冷却速度等)、その結果マイクロ液滴直径の分布は多かれ少なかれ同じであると考えられる。

表2はシステムの電気光学特性をまとめたのであり、その各々は1種の1官能性の反応性のある液晶性の化合物を含有しているに過ぎない。表2から指摘できることは1官能性の反応性のある液晶性の化合物の添加のみはしばしば有利ではないことである。実験5および6両者においては、少なくとも0 でのスイッチングタイム比較実験1による通常のPDL Cシステムのスイッチングタイムよりは劣っている。反応性のない末端基がニトリル基であるような1官能性の反応性のある液晶性の化合物の添加は往々にして特に不利である。弗素、塩素、 CF_3 、 OCF_3 、 OCHF_2 、アルキルあるいはアルコキシのような極性の少ないあるいは極性のない反応性のない末端基を有する1官能性の反応性のある液晶性の化合物の使用はしかしながら及び/または少なくとも1種の2官能性のおよび少なくとも1種の1官能性の液晶性の化合物を含有している反応性のある液晶性の成分の使用は往々にして好ましい。

表 2 / 第 1 部

PDL C フィルムの 前 駆 体 の 組 成

実 験	N O A の 百 分 率	E 7 の 百 分 率
実 験 5	4 0 %	5 8 %
実 験 6	4 0 %	5 8 %

10

20

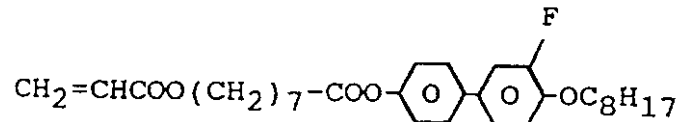
30

表 2 / 第 2 部

P D L C フィルムの前駆体の組成

実験 反応性のある添加剤

実験 5



実験 6

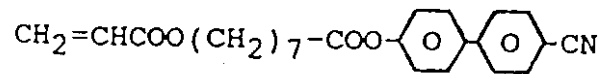


表 2 / 第 3 部

P D L C フ

ィルムの前

電 気 光 学 特 性

駆体の組成

実験	*	τ (20 °C)	τ (0°C)	V_{sat}
		ms	ms	V

実験 5	2 %	3 1	> 5 0 0	5 0
------	-----	-----	---------	-----

実験 6	2 %	5 0 0		1 3
------	-----	-------	--	-----

* 反応性のある添加剤の百分率

表 1 および 2 にまとめた実験並びにさらに拡大実験の結果に基づいて、本発明者たちは反応性のある液晶性の化合物を P D L C フィルムの前駆体に添加したときに観測される効果

10

20

30

40

50

を説明するために、以下の様なアイデアを展開した。

液晶混合物に完全に可溶性の（すなわち液晶混合物および反応性のある添加剤の如何なる濃度比でも溶解可能である）あるいは少なくとも非常に溶け易い反応性のある液晶性の化合物を重合し、微小液滴内にネットワークあるいは他のある種の構造を作製する。スイッチングタイムは下部構造が細かい網目になればなるほど低くなる。反応性のある液晶性の化合物はポリマー性のマトリックスおよび液晶ミクロ液滴の境界面に結合しており、このことは液晶混合物の成分上で増大した定着する力、従って保持する力になって表われている。このことは反応性のある液晶性の化合物の濃度が高くなるほどますます顕著になるスイッチング電圧の増加につながる。反応性のある液晶性の成分の濃度は従ってスイッチング電圧の増加が全く無い、あるいは許される程度の増加と関連してスイッチングタイムの劇的な低下を実現するために妥当なように調整する必要がある。

10

概要を記載した説明は本発明に限ることなく、仮説として考えるべきである。

拡大実験では1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分の濃度は余り高くには選択しては成らず、好ましくはPDLCフィルムの前駆体の量に関して5%より多くなく、特に2.5%より少ないことが見出された。特に、好ましいのは本発明による電気光学システムは1%より多くない量迄の反応性のある液晶性の成分である。

反応性のある液晶性の化合物は式IIを包括する膨大な数の既知のおよび新規な反応性のある液晶性の化合物から選択することができる。反応性のある液晶性の化合物は好ましくは液晶混合物中に高い、あるいは極めて高い溶解度を持っていることである。

20

反応性のある液晶性の成分は好ましくは10より多くない、しかも特に5より多くない反応性のある液晶性の化合物を含有している。二官能性の反応性のある液晶性の化合物が一般的には好ましく、しかもこれらの化合物の場合には反応性のある液晶性の成分は好ましくは1-6、特に1-3、特に2より多くない反応性のある液晶性の化合物を含有している。更に好ましいのは少なくとも1種の二官能性のおよび1種の一官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分である。更に好ましいのは第二の末端基が弗素、塩素、 CF_3 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、あるいはアルキル基あるいはアルコキシ基の様な非極性基を持つ少なくとも1種の一官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分である。

本発明者たちはさらに本発明による電気光学システムが有利な電気光学特性に特徴がありさらに特にこれらが記憶効果を持たないかあるいは極く僅かにのみ持つことを観測した。この記憶効果は液晶混合物が反応性のある液晶性の化合物を含有しない通常の電気光学システムでしばしば観測され、この記憶効果は図1-3に見られ、通常のシステム用の電気工学特性線を示しており、そのシステムの前駆体は下記の組成を持っている。

30

液晶混合物

	B L O 3 6	6 0 %
マトリックスの前駆体	T M P T M P	3 . 9 6 %
	E H A	1 8 . 0 %
	H D D A	4 . 8 %
	E 2 7 0	1 2 . 2 4 %
	D 1 1 7 3	1 . 0 %

40

(光 開 始 剤)

B L O 3 6 は英国、プール (P o o l e) 市の M L 社から入手できる液晶混合物である。

T M P T M P はトリメチロールプロパントリ (3 - メルカプトプロピオネート) である。

50

EHAは2-エチルヘキサノールアクリレートである。HDDAはヘキサンジオールジアクリレートである。E270は市販で入手できるオリゴマーであって、(エベクリル(Ebecryl)270アリファティックウレタンジアクリレート、分子量約1,200)D1173はダロキュアー(Darocur)1173であって、E.メルクダームシュタット(Darmsstadt)から入手できる。

図1は20におけるこのシステムの電気工学特性線(d=20μm)を示している。これは優れた電気工学挙動を示しており、また記憶効果のないことを示している。スイッチオンおよびスイッチオフすると、システムは初期の未スイッチ状態と同じオフ状態の透過(あるいはより良い透明性)になる。

高温になると状態は変化する。このことは図2から明らかである。この図は電気工学曲線および70における同一システムについてオフ状態の透過を示している。スイッチオフにすると、透過は初期の未スイッチ状態と同じように低くには成らない。特に高温で大抵の通常のシステムで観測されるこの効果は記憶効果と呼ばれている。

図3は図2のオフスイッチングした後に記録された70でのこのシステムのための電気光学曲線を示している。再スイッチしたときには、透過は図2の高いレベルで始まり、その後の操作中にはこのレベルで止まっている。

例えば20の低温に下げたときにのみ、システムは完全に回復することが可能になるが、しかし操作の高温に戻ったときには、その効果は再び出現する。

もしも電気光学システムが例えば戸外ディスプレイの場合に、運搬可能なコンピュータのような広範囲の温度に互って操作するようになれば、この効果は特に不利である。

本発明者たちは本発明による電気光学システムが図4から明らかのように劇的に減少した記憶効果に特徴があり、その図4は本発明によるシステムについて電気光学特性線を示し、本発明の前駆体はBL036を59.8%、下記の化合物を0.2%



および図1-3の通常のシステムに使用した同一のマトリックスの前駆体を含有している。d=20μmである。図5は20における本発明によるこのシステムのための電気光学特性線を示しており、極めて優れており、図1のシステムと比較するならば、V_{sat}に関しては僅かの増加を示しているに過ぎない。図1と図5のシステムの特性はT_{on}およびT_{off}、オン状態の透過およびオフ状態の透過に関して以下の表で比較する。

	V _{sat}	V _{on}	V _{off}
図1のシステム	23.6	0.185	0.004
図5のシステム	30.1	0.874	0.005

反応性のある液晶成分の濃度を図6から明らかのように高く選択するならば、記憶効果を完全に抑制することができる。この図はBL036 58%、図4に使用した反応性のある液晶性の化合物 2%および図4のシステムと同一のマトリックスの前駆体を含有している本発明によるシステムについて70における電気光学曲線を示している。

記憶効果は観察されなかったが、しかしすでに記載したように図1のシステムの飽和電圧に比較してその飽和電圧は同時にかなり増加している。本発明による電気光学システムの反応性のある液晶性の成分の量が1%より多くなく、本発明による電気光学システムが全く一般的に一方では極めて低い記憶効果を示し、他方では飽和電圧の小さいしかも如何なる割合でも許容出来る増加を示している。

纏めとして言えることは本発明による電気光学システムは有利な電気光学特性に特徴を有し、しかも特に低いスイッチングタイム、特に低温においてしかもかなり減少した記憶効果に特徴を有している。

本発明による電気光学システムに使用されている液晶性の混合物は少なくとも2種類の反

10

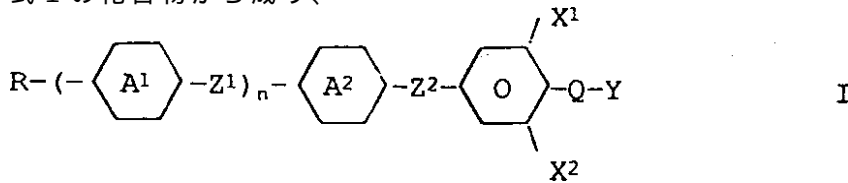
20

30

40

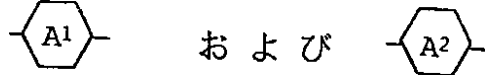
50

応性のない液晶性の化合物を含有しており、簡単のためにこれら反応性のない液晶性の化合物を液晶性の化合物と呼ぶことにする。液晶性の混合物は好ましくは少なくとも1種の式Iの化合物から成り、

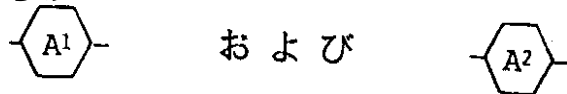


ただしこの式においては

Z¹およびZ²はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂CH₂-、-COO-、-OC 10
O-、あるいは-C=C-であり、



はたがいに独立であり、トランス-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、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンあるいは3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンおよびこれ 20
らの



のうちのいずれかはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイルあるいはトランス-1,3-ジオキサン-2,5-ジイルであり、

X¹及びX²はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

QはCF₂、OCF₂、C₂F₄、OC₂F₄あるいは単結合であり、

Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

nは0、1、あるいは2であり、

Rは13個の炭素原子までのアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っ 30
てないCH₂グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもある。

これ以降では簡単のために、Pheは1,4-フェニレン、Phe.2Fは2-フルオロ 30
-1,4-フェニレン、Phe.3Fは3-フルオロ-1,4-フェニレン、Cycはトランス-1,4-シクロヘキシレン、Pyrはピリミジン-2,5-ジイル、Pydはピリジン-2,5-ジイルであり、2種の略号PyrおよびPydはそれぞれの場合に2種の可能な位置異性体からなる。さらにPhe.(F)は置換していないあるいは2あるいは3位を弗素原子で一置換した1,4-フェニレン基を示すこととする。Phe.2F3FおよびPhe.3F5Fはそれぞれ2と3位および3と5位をジフルオロ化した1,4-フェニレングループを示す。式Iによる液晶化合物の中ではYが水素、弗素、塩素である化合物はこれ以降式IによるSFM化合物(スーパーフルオロ化素材)と記載する。

液晶混合物が1種またはそれ以上の式I2の2環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。 40



式I2の化合物では、Rは好ましくは1-10、特に1-8の炭素原子を有するアルキル あるいはアルコキシであり、しかも直鎖の基が好ましい。さらに、n-アルコキシアルキル化合物、特にn-アルコキシメチルおよびn-アルコキシエチル化合物が好ましい。

Z²は好ましくは-CH₂CH₂-、-COO-あるいは単結合であり、特に単結合か-C 50
H₂CH₂-、さらに特に単結合が好ましい。Yは-F、-Cl、-CN、-OCHF₂、

- OCF₃あるいは - CF₃であり、好ましくは - F、 - Clあるいは - CNである。本発明によるアクチブにアドレスされた P D L C システムの場合には、Y は好ましくは - F、 - Cl あるいは - OCF₃である。

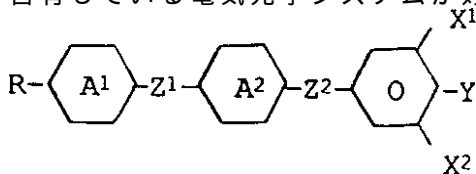
式 I 2 の化合物の中で X¹ および X² の少なくとも一方が水素とは異なっている式 I 2 の化合物が特に好ましい。



は好ましくは Cyc、Phe.(F)、Phe.3F5F、Phe.2F3F、Pyr、Pyd あるいは Dio および、特に Cyc、Phe.(F)、Phe.3F5F、Phe.2F3F、Pyr あるいは Pyd が好ましい。

10

さらに、電気光学システムの液晶混合物が 1 種またはそれ以上の式 I 3 の 3 環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。



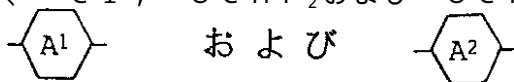
I3

式 I 3 の化合物にあつては、R は 1 - 10 の炭素原子を有する n - アルキルあるいは n - アルコキシ、更に 1 - 8 の炭素原子を有する n - アルコキシメチルあるいは n - アルコキシエチル化合物も、7 個までの炭素原子を有する n - アルケニルも好ましい。

20

式 I 3 の化合物のなかでは R がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチルあるいはプロポキシエチルである式 I 3 の化合物が特に好ましい。式 I 3 の化合物の中の Z¹ および Z² はお互いに独立であつて、好ましくは - CH₂CH₂-、- COO- あるいは単結合であり、特に - CH₂CH₂- あるいは単結合である。Z¹ 及び Z² の少なくとも一が単結合である式 I 3 の化合物が特に好ましい。Y は - F、 - Cl、 - CN、 - OCHF₂、 - OCF₃ あるいは - CF₃ であり、好ましくは - F、 - Cl、 - CN、 - OCHF₂ あるいは OCF₃ である。本発明によるアクチブにアドレスされた P D L C システムの場合には、Y は特に - F、 - Cl、 - OCHF₂ および - OCF₃ である。

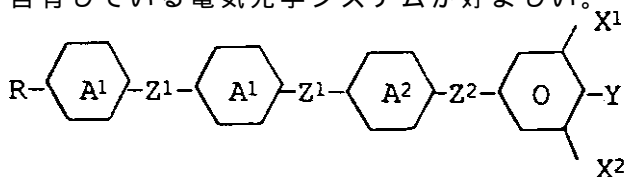
30



および

は互いに独立であつて、Cyc、Phe.(F)、Phe.2F3F、Phe.3F5F、Phe.2F3F5F、Pyr、Pyd および Dio であり、特に Cyc、Phe.(F)、Phe.2F3F、Phe.3F5F、Phe.2F3F5F、Pyr および Pyd である。

さらに、電気光学システムの液晶混合物が 1 種またはそれ以上の式 I 4 の 4 環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。



I4

40

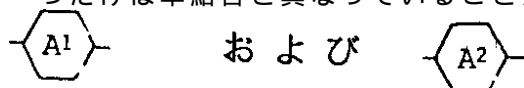
式 I 4 の化合物にあつては、R は 1 - 10 の炭素原子を有する n - アルキルあるいは n - アルコキシ、さらに 1 - 8 の炭素原子を有する n - アルコキシメチルあるいは n - アルコキシエチルも好ましい。

式 I 4 の化合物の中では R がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシである式 I 4 の化合物が特に好ま

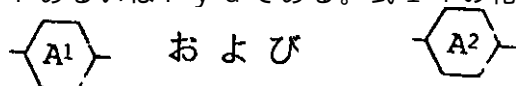
50

しい。

式 I 4 の化合物の中では、ブリッジである Z¹ および Z² のうちで 2 より多くなく、特に唯一つだけは単結合と異なっていることが好ましい。



は互いに独立であって、好ましくは Cyc、Phe . 2 F、Phe . 3 F、Phe、Pyr あるいは Pyd である。式 I 4 の化合物の中で



10

の少なくとも 1 種が Phe . 2 F あるいは Phe . 3 F である化合物が好ましい。本発明による電気光学システムの液晶混合物中の式 I 4 の化合物の重量割合は好ましくは余り高くはなく、しかも特に 20 % より少なく、式 I 4 のラテラルに弗素化した化合物の使用が多くの場合好ましい。

本発明による液晶混合物中で使用されるの式 I の化合物の割合は好ましくは余り小さくはなく、特に 15 % より多く、特に 20 % より多い。式 I の化合物を 40 % より多く、しかも特に 50 % より少なくなく含有している液晶混合物が特に好ましい。

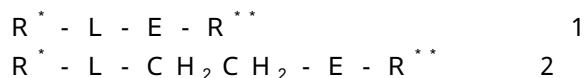
本発明による液晶混合物は好ましくはネマチックあるいはネマチック形成（モノトロピックあるいは等方性）物質から選択されたその他の成分を含有することができ、特にアゾキシベンゼン、ベンジリデンアニリン、ピフェニール、ターフェニール、フェニールあるいはシクロヘキシルベンゾエート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキサンカーボキシレート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキシルベンゾエート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキサンカーボキシレート、シクロヘキシルフェニールベンゾエート、シクロヘキシルフェニールシクロヘキサンカーボキシレートあるいはシクロヘキシルフェニールシクロヘキシルシクロヘキサンカーボキシレート、フェニールシクロヘキサン、シクロヘキシルピフェニール、フェニールシクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキセン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン、1, 4 - ビス（シクロヘキシル）ベンゼン、4, 4' - ビス（シクロヘキシル）ピフェニール、フェニール - あるいはシクロヘキシルピリミジン、フェニール - あるいはシクロヘキシルピリジン、フェニール - あるいはシクロヘキシルジオキサン、フェニール - あるいはシクロヘキシル - 1, 3 - ジチアン、1, 2 - デイフェニルエタン、1, 2 - ジシクロヘキシルエタン、1 - フェニル - 2 - シクロヘキシルエタン、1 - シクロヘキシル - 2 - （4 - フェニルシクロヘキシル）エタン、1 - シクロヘキシル - 2 - ピフェニールエタン、1 - フェニル - 2 - シクロヘキシルフェニールエタン、ハロゲン化したあるいはハロゲン化していないスチルベン、ベンジルフェニールエーテル、トラン、および置換されているケイ皮酸からなるグループからの物質から選択されたその他の成分を含有することができる。これらの化合物中の 1, 4 - フェニレン基は弗素化されていてもよい。

20

30

本発明による電気光学システムの中で使用される液晶混合物は好ましくは式 1 - 5 の誘電的に中性の 1 種またはそれ以上の化合物を含有する。

40



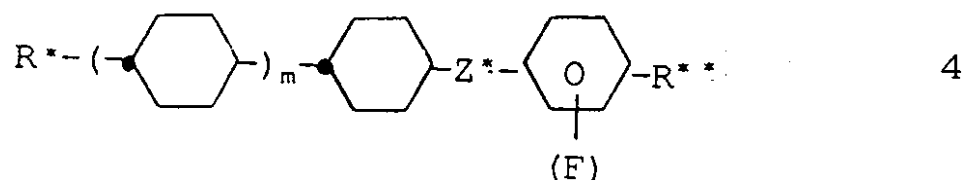
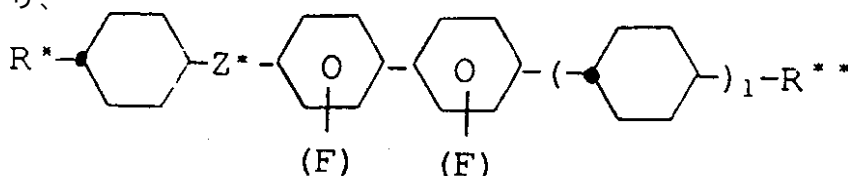
式 1 および 2 において、L および E は同一であるか、あるいは異なっても良く、それぞれ互いに独立であって、- Phe -、- Cyc -、- Phe - Phe -、- Phe - Cyc -、- Cyc - Cyc -、- Pyr -、- Dio -、- G^{*} - Phe - および - G^{*} - Cyc -、さらにこれらの鏡像体から成る基からの 2 価の基であり、Phe は置換されていないあるいは弗素置換されている 1, 4 - フェニレン、Cyc はトランス - 1, 4 - シクロヘキシレンあるいは 1, 4 - ヘキセニレン、Pyr はピリミジン - 2, 5 - ジイルあるいはピリジン - 2, 5 - ジイル、Dio は 1, 3 - ジオキサン - 2, 5 - ジイルおよび G

50

*は2-(トランス-1,4-シクロヘキシル)エチル、ピリミジン-2,5-ジイル、
ピリジン-2,5-ジイルあるいは1,3-ジオキサン-2,5-ジイルである。

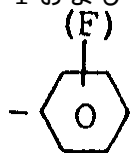
基LおよびEの一は好ましくはCyc、PheあるいはPyrである。Eは好ましくはCyc、PheあるいはPhe-Cycである。本発明による液晶は好ましくは式1および2の化合物から選択された1種またはそれ以上の成分を含有し、そのなかでLおよびEはCyc、PheおよびPyrからなる基から選択され、しかも同時に1種またはそれ以上の成分が式1および2の化合物から選択され、この両式の中で基LおよびEの一はCyc、PheおよびPyrからなる基から選択され、他の基は-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-および-G-Cyc-から成る基から選択され、しかも、もし希望するならば、1種またはそれ以上の成分は式1および2の化合物から選択され、その式のなかで基LおよびEは-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-および-G-Cyc-からなる基から選択される。

式1および2の化合物の中のR*およびR**はそれぞれ、お互いに独立であって、好ましくは炭素原子8個までを有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシあるいはアルカノイルオキシである。これらの大部分の化合物では、R*およびR**はお互いに異なっており、これらの基の一が特にアルキル、アルコキシ、アルケニルである。特に好ましいのが誘電的に中性な式3および4の化合物のより小さな下記のグループであり、



ただしこの式の中で

R*およびR**の意味は式1および2に示した意味と同じであり、
Z*は互いに独立であって、単結合あるいは-CH₂CH₂-であり、
1およびmは互いに独立であって、0あるいは1であり、



は1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレンあるいは3-フルオロ-1,4-フェニレンを示している。

本発明によって使用される液晶の中で式1-4の化合物の重量割合は好ましくは0-50%、特に0-40%である。

本発明による電気光学システムに使用される液晶混合物は好ましくは式Iの化合物を1-98%、特に5-95%含有する。液晶は好ましくは式Iの化合物を1-20%、しかしながら特に1-15%、しかも極めて特別には1-12%化合物を含有する。

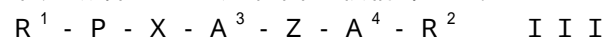
当業者はネマチックあるいはネマチック形成物質の大量のプールから記載された液晶混合物用の添加剤を、複屈折nおよび/または常光線屈折率n_oおよび/または他の屈折率および/または粘性および/または誘電異方性および/または液晶の他のパラメーターが特殊な利用に最適化するという方法で選択することができる。

液晶混合物は例えばキラル化合物のような他の添加剤およびさらに他の通常の添加剤を含有することも出来る。そのような添加剤の濃度は好ましくは7.5%より多くなく、特に5%より少ない。

式 I I は既知の及び新規な反応性のある液晶性の化合物を包括し、しかも本発明も式 I I の新規な反応性のある液晶性の化合物に関する。

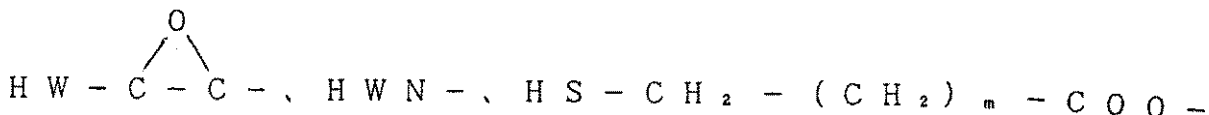
特に、今までの既知の反応性のある液晶性の化合物はしばしば高い、あるいは極めて高い融点におよび多くの利用にはなお十分には高くない複屈折の値に特徴がある。

本発明者たちは広範囲な検討中に式 I I I による化合物



が好ましい特性を有し、しかも特に複屈折および融点の特異な値を持っていることを見出した。

ただしこの式においては



であり、WはH、塩素あるいは1 - 5個の炭素をもつアルキル基であり、mは1 - 7である、

Pは1 2個迄の炭素原子を有するアルキレンであり、

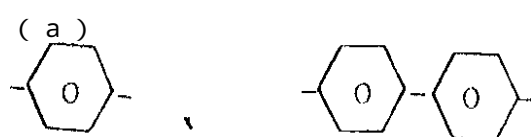
1あるいはそれ以上のC H₂基が酸素で置換されていても良く、

Xは - O - 、 - S - 、 - C O O - 、 - O C O - あるいは単結合であり、

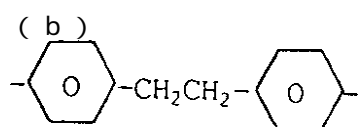
R²は置換していない、あるいはハロゲンで一置換あるいは多置換している1 5個迄の炭素原子を有するアルキルであり、この基のなかの1個あるいはそれ以上のC H₂基が各々の場合におたがいに独立して、 - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - O C O - 、 - C O - O - あるいは - O - C O - O - で、しかも酸素原子がお互いに直接結合しないような方法で、あるいは - C N 、 - F 、 - C l で置換されても良く、あるいはR²がR¹ - Q - Xに示した意味を有しており、

A³は置換していないあるいは1ないし4個のハロゲン原子で置換している可能性のある1 , 4 - フェニレンあるいはナフタレン - 2 , 6 - ジイル基であり、

A⁴は



あるいは



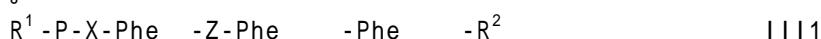
であり、

基 (a) 、 (b) の中の1 , 4フェニレン基がC Nあるいはハロゲンで置換されていることも可能であり、(a) および (b) の中の1 , 4 - フェニレン基の1が1あるいは2個のC H基が窒素で置換しても良いような1 , 4 - フェニレン基で置換している可能性もあり、

Zは - C O - O - 、 - O - C O - 、 - C H₂ C H₂ - あるいは単結合である。

本発明による電気光学システムの反応性のある液晶性の成分が少なくとも1種の式 I I I による化合物を含有しており、その電気光学システムが特別に有利な特性を持っている。

式 I I I は式 I I I 1 - I I I 2 0 の3環を持つ反応性のある液晶性の化合物を包含する。



10

20

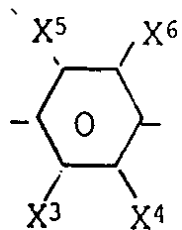
30

40

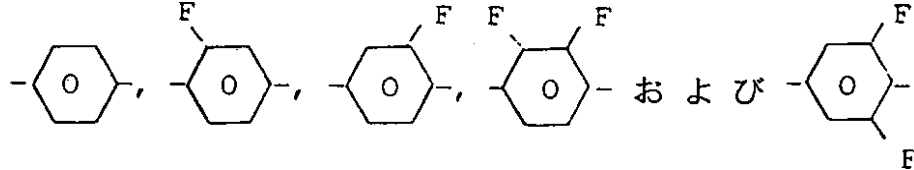
50

R ¹ - P - X - Phe	- Z - Pyr - Phe	- R ²	III3	
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Phe	- PycI - R ²	III4	
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Phe	- Pyr - R ²	III5	
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Phe	- CH ₂ CH ₂ - Phe	- R ²	III6
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Pyd - CH ₂ CH ₂ - Phe	- R ²	III7	
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Pyr - CH ₂ CH ₂ - Phe	- R ²	III8	
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Phe	- CH ₂ CH ₂ - Pyd - R ²	III9	
R ¹ - P - X - Phe	- Z - Phe	- CH ₂ CH ₂ - Pyr - R ²	III10	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Phe	- Phe	- R ²	III11
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Pyd - Phe	- R ²	III12	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Pyr - Phe	- R ²	III13	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Phe	- Pyd - R ²	III14	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Phe	- Pyr - R ²	III15	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Phe	- CH ₂ CH ₂ - Phe	- R ²	III16
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Pyd - CH ₂ CH ₂ - Phe	- R ²	III17	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Pyr - CH ₂ CH ₂ - Phe	- R ²	III18	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Phe	- CH ₂ CH ₂ - Pyd - R ²	III19	
R ¹ - P - X - Nap	- Z - Phe	- CH ₂ CH ₂ - Pyr - R ²	III20	

式 III 1 - III 10 の化合物中では、Phe' は 1, 4 - フェニレングループを示し



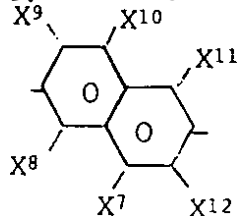
ただしこの式のなかでは X³ - X⁶ はおたがいに独立であり、H あるいはハロゲンを示し、



が好ましい。

式 III 11 - III 22 の中では、Phe'' は 1, 4 - フェニレン基であり、置換されていない、あるいは CN あるいはハロゲンで置換あるいは多置換されており、

式 III 15 - III 20 の中では、Nap' はナフタレン - 2, 6 - ジイル基であり、



置換されていない、あるいは X⁷ - X¹² のうちの 4 個までがお互いに独立してハロゲンであり、その他が水素を示している。

式 III 1 - III 20 の化合物が好ましい。特に好ましいのは式 III 1 - III 3、III 6 - III 10、III 13 - III 15、III 18 - III 20、III 21 および III 22 であり、特に化合物 III 1、III 8、III 15 および III 20 が好ましい。

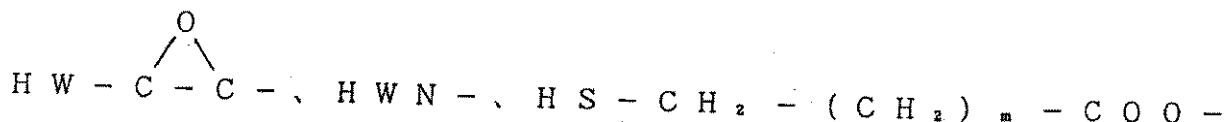
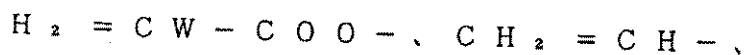
式 III 1 - III 20 の化合物のなかで、R¹ は C

10

20

30

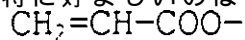
40



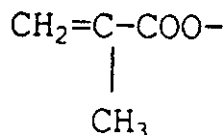
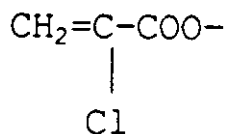
であり、WはH、塩素或は1 - 5個の炭素をもつアルキル基であり、mは1 - 7である。

好ましくはR¹はビニル基、アクリレート基、アミノ基、あるいはメルカプト基であり、

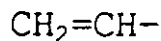
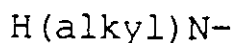
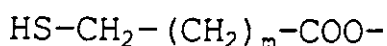
特に好ましいのはR¹の以下の意味である、

R¹-1

10

R¹-2R¹-3

20

R¹-4R¹-5R¹-6R¹-7

30

ここでアルキルとはC₁ - C₃ - アルキルであり、mは1 - 5である。

式 I I I 1 - I I I 2 0 の化合物のなかで、挿入基 - タイプの基 P は 2 4 個までの炭素原子を有するアルキレンであり、1個あるいはそれ以上の非隣接のC H₂基が酸素で置換されていることもありうる。

Pがアルキレンの場合には、Pは直鎖、あるいは枝別れしていてもよい。特に好ましいPはエチレン、プロピレン、ブチレン、1 - メチル - プロピレン、2 - メチルプロピレン、ペンチレン、1 - メチルブチレン、2 - メチル - ブチレン、ヘキシレン、2 - エチル - ブチレン、1, 3 - ジメチル - ブチレン、ヘブチレン、1 - メチルヘキシレン、2 - メチルヘキシレン、3 - メチルヘキシレン、4 - メチルヘキシレン、5 - メチルヘキシレン、6 - メチルヘキシレン、オクチレン、3 - メチル - ヘキシレン、ノニレン、1 - メチルオクチレン、2 - メチルオクチレン、7 - メチルオクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、2 - メチルウンデシレン、2, 7, 5 - トリメチル - ノニレンあるいは3 - プロピル - ノニレンである。

40

Pがモノ - あるいはポリオクサアルキレンである場合には、Pは直鎖、あるいは枝別れしていてもよい。特に、Pは1 - オクサ - エチレン、1 - オクサ - プロピレン、2 - オクサプロピレン、1 - オクサ - ブチレン、2 - オクサブチレン、1, 3 - ジオクサブチレン、1 - オクサ - ペンチレン、2 - オクサ - ペンチレン、3 - オキシ - ペンチレン、2 - オクサ - 3 - メチル - ブチレン、1 - オクサヘキシレン、2 - オクサ - ヘキシレン、3 - オクサ - ヘキシレン、1, 3 - ジオクサ - ヘキシレン、1, 4 - ジオキシ - ヘキシレン、1, 5 - ジオクサ - ヘキシレン、1 - オキシ - ヘブチレン、2 - オクサ - ヘブチレン、1, 3

50

- ジオクサ - ヘプチレン、1, 4 - ジオクサ - ヘプチレン、1, 5 - ジオクサ - ヘプチレン、1, 6 - ジオクサ - ヘプチレン、1, 3, 5 - トリオクサ - ヘプチレン、1 - オクサ - オクチレン、2 - オクサ - オクチレン、3 - オクサ - オクチレン、4 - オクサ - オクチレン、1, 3 - ジオクサ - オクチレン、1, 4 - ジオクサ - ノニレン、1, 4 - ジオクサ - デシレン、1, 4 - ジオクサ - ウンデシレン、1, 3, 5 - トリオクサ - ドデシレンである。

Xは - O - 、 - S - 、 - C O O - 、 - O C O - 、あるいは単結合であり、および特に - O - 、 - C O O - 、 - O C C - あるいは単結合である。Xが - O - 、 - S - - O C O - である場合には、Qの隣接するC H₂基は酸素原子で置換されていない。

Zは - C O O - 、 - O C O - 、 - C H₂ C H₂ - 、あるいは単結合である。式 I I I 1 - I I I 7 および I I I 1 5 - I I I 1 9 の化合物にあっては、Zは好ましくは - C O O - 、 - O C O - 、 - C H₂ C H₂ - ある単結合であり、しかも特に - C O O - 、 - O C O - 、あるいは単結合である。式 I I I 8 - I I I 1 4 および I I I 2 0 - I I I 2 4 の化合物では、Zは好ましくは - C H₂ C H₂ - あるいは単結合である。

R²は置換されていないあるいはハロゲンで一置換あるいは多置換されている15個までの炭素原子を有するアルキル基である可能性があり、これらの基の中の1個あるいはそれ以上のC H₂基がおたがいに独立してそれぞれの場合に - O - 、 - S - 、 - C O - 、 - O C O - 、 - C O O - あるいは - O - C O O - で酸素原子がおたがいに直接結合していないという方法で置換していてもよい。

R²がアルキル基あるいはアルコキシ基であるならば、それは直鎖あるいは枝別れしていてもよい。好ましくは直鎖であり、2、3、4、5、6、7あるいは8個の炭素原子を持ち、従って、好ましくはエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシであり、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシあるいはテトラデコキシである。

R²がオクサアルキルであるならば、好ましくは直鎖状の2 - オクサプロピル (=メトキシメチル)、2 - オクサブチル (=エトキシメチル) あるいは3 - オクサブチル (=2 - メトキシエチル)、2 - 、3 - あるいは4 - オクサペンチル、2 - 、3 - 、4 - あるいは5 - オクサヘキシル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - あるいは6 - オクサヘプチル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - あるいは7 - オクサオクチル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - あるいは8 - オクサノニル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - あるいは9 - オクサデシルである。

好ましい枝別れした基R²はイソプロピル、2 - ブチル (=1 - メチルプロピル)、イソブチル (=2 - メチルプロピル)、2 - メチルブチル、イソペンチル (=3 - メチルブチル)、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、2 - エチルヘキシル、2 - プロピルペンチル、2 - オクチル、イソプロポキシ、2 - メチルプロポキシ、2 - メチルブトキシ、3 - メチルブトキシ、2 - メチルペントキシ、3 - メチルペントキシ、2 - エチルヘキソキシ、1 - メチルヘキソキシ、2 - オクチルオキシ、2 - オクサ - 3 - メチルブチル、3 - オクサ - 4 - メチルペンチル、4 - メチルヘキシル、2 - ノニル、2 - デシル、2 - ドデシル、6 - メチルオクトキシ、6 - メチルオクタノイルオキシ、5 - メチルヘプチルオキシカルボニル、2 - メチルブチリルオキシ、3 - メチルバレリルオキシ、4 - メチルヘキサノイルオキシ、2 - クロロプロピオニルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルブチリルオキシ、2 - クロロ - 4 - メチルバレリルオキシ、2 - クロロ - 3 - メチルバレリルオキシ、2 - メチル - 3 - オキシペンチル、2 - メチル - 3 - オクサヘキシルである。

R²は極性の末端基であることも出来、また特に - C N、 - C l、 - F であることも可能である。R²はまた - (L) - C_dH_eF_{2d+1}であることも出来て、ただしここでLは単結合、- O - あるいは - S - でありdは1あるいは2であり、eは0、1、2、3、4あるいは5である。

R²は上記のR¹ - Q - Xで示した意味の一を有することもある。R²が - 場合によっては

10

20

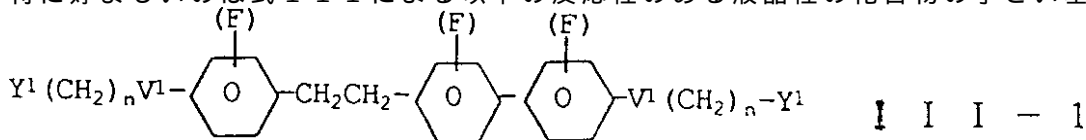
30

40

50

置換されていることもあるが - アルキル基である場合には、R¹は好ましくはビニル基あるいはアクリレート基であり、他方R²がR¹ - Q - Xの場合には、上でR¹に示した全ての意味が好ましい。

特に好ましいのは式 I I I による以下の反応性のある液晶性の化合物の小さい基である。



ただしこの式においては

Y¹は互いに独立であり、CH₂ = CW¹COO -、CH₂ = CH - あるいはHS - CH₂ - (CH₂)_mCOO - であり、

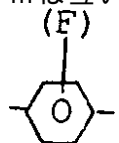
10

V¹は互いに独立であり、- O -、- COO -、- OOC -、- S - あるいは単結合であり、

W¹は互いに独立であり、水素、塩素あるいはCH₃であり、

nは互いに独立であり、2 - 12であり、

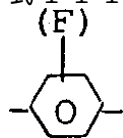
mは互いに独立であり、1 - 7であり、さらに



20

は互いに独立であり、1,4 - フェニレン、2 - フルオロ - 1,4 - フェニレン、3 - フルオロ - 1,4 - フェニレン、2,6 - ジフルオロ - 1,4 - フェニレン、2,3,6 - トリフルオロ - 1,4 - フェニレンである。

式 I I I - 1 による化合物はラテラルには置換されてなくてもよく、(全ての



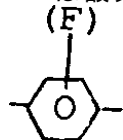
基は1,4 - フェニレンを意味する)あるいは1,2あるいは3個の1,4 - フェニレン基が互いに独立に1,2あるいは3個の弗素原子で置換されていても良い。ラテラルに弗素化した化合物が好ましい。

30

特に好ましいのは式 I I I 1 - 1 による化合物であって、ただしこの式の中では

Y¹はCH₂ = CHCOOであり、

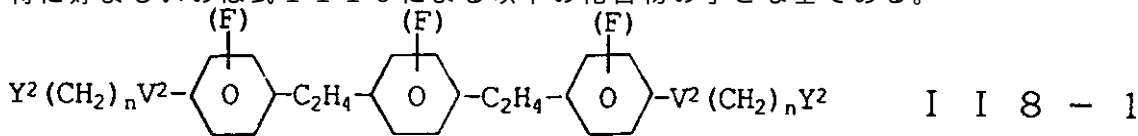
V¹は酸素原子であり、



は互いに独立であり、1,4 - フェニレンあるいは2 - フルオロ - 1,4 - フェニレン、あるいは3 - フルオロ - 1,4 - フェニレンである。式 I I I 1 - 1 によるこの小さな従属クラスの化合物は複屈折の有利な値および低い融点に特徴を有している。

40

特に好ましいのは式 I I I 8 による以下の化合物の小さな基である。



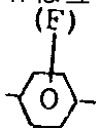
ただしこの式においては

Y²は互いに独立であり、CH₂ = CHCOO -、CH₂ = C(CH₃) - COO - あるいはCH₂ = CH - であり、

V²は互いに独立であり、- O - あるいは単結合であり、

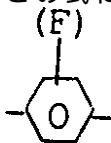
50

n は互いに独立であり、2 - 12 であり、さらに



は I I I 1 - 1 に示した意味を有する。

この式による化合物はラテラルには置換されてなくてもよく、(全ての



10

基は 1,4-フェニレンを意味する)あるいは1,2あるいは3個の1,4-フェニレン基が互いに独立に1,2あるいは3個の弗素原子で置換されていても良い。ラテラルに弗素化した化合物が好ましい。

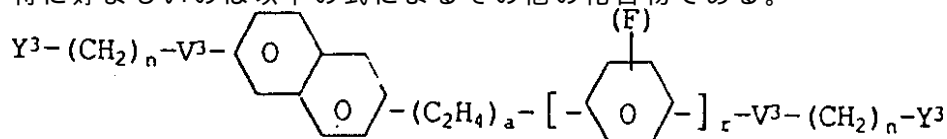
特に好ましいのは式 I I I 8 - 1 による化合物であって、ただし

Y^1 は $CH_2 = CHCOO -$ であり、

V^2 は $-O-$ である。

式 I I I 8 - 1 による化合物は特に有利な融点を示している。

特に好ましいのは以下の式によるその他の化合物である。



20

ただしこの式においては

Y^3 は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^3COO -$ 、 $CH_2 = CH -$ あるいは $HSCH_2(CCH_2)_m - COO -$ であり、

V^3 は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ あるいは単結合であり、

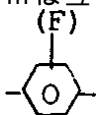
a は 0 あるいは 1 であり、

n は互いに独立であり、2 - 12 であり、さらに

30

r は 1 あるいは 2 であり、

m は互いに独立であり、1 - 7 であり



は I I I 1 - 1 に示した意味を有する。このタイプの化合物を式 I I I 11 ($r = 2$) が部分的にカバーしている。特に好ましいのはこのタイプの化合物であり、

ただしこの式においては

Y^3 は $CH_2 = CW^3COO -$ であり、

n は互いに独立であって、3 - 11 であり、特に 4、5、6、7 あるいは 8 であり、

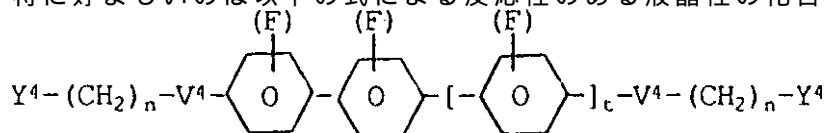
40

V^3 は $-O-$ あるいは単結合であり、

r は 1 である。

この特異的な従属基の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。

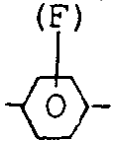


ただしこの式においては

Y^4 は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^4COO -$ 、 $CH_2 = CH -$ あるいは $HSCH_2(C$

50

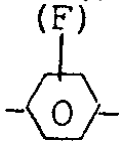
$H_2)_m C O O -$ であり、
 V^4 は互いに独立であり、 $- O -$ 、 $- C O O -$ 、 $- O C O -$ 、 $- S -$ あるいは単結合であり、
 W^4 は互いに独立であり、水素、 $C H_3$ あるいは塩素であり、
 m は互いに独立であり、 $1 - 7$ であり、
 n は互いに独立であり、 $1 - 12$ であり、
 t は 0 、 1 あるいは 2 でありさらに



10

は I I I 1 - 1 に示した意味を有する。このタイプの化合物を式 I I I 1 が部分的にカバーしている。

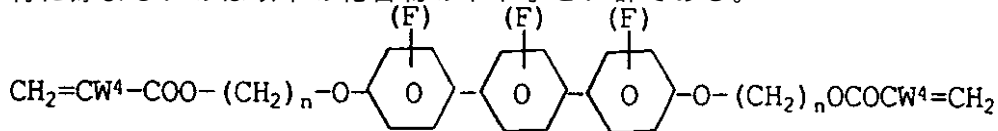
この式による化合物はラテラルには置換されてなくてもよく、(全ての



基は $1, 4$ -フェニレンを意味する) あるいは $1, 2$ あるいは 3 個の $1, 4$ -フェニレン基が互いに独立に $1, 2$ あるいは 3 個の弗素原子で置換されていても良い。ラテラルに弗素化した化合物が好ましい。

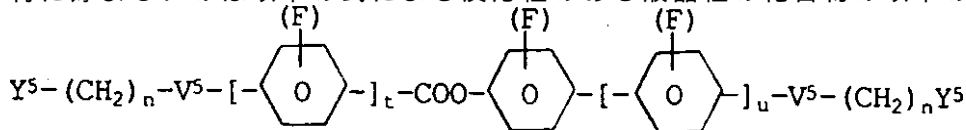
20

特に好ましいのは以下の化合物のやや小さい群である。



この特異的な従属群の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。



30

ただしこの式においては

Y^5 は互いに独立であり、 $CH_2=CW^5COO-$ 、 $CH_2=CH-$ あるいは $H S C H_2 (C H_2)_m C O O$ であり、

V^5 は互いに独立であり、 $- O -$ 、 $- C O O -$ 、 $- O C O -$ 、 $- S -$ あるいは単結合であり、

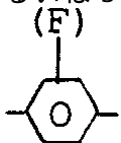
W^5 は互いに独立であり、水素、 $C H_3$ あるいは塩素であり、

n は互いに独立であり、 $2 - 12$ であり、

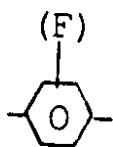
m は $1 - 7$ であり、

40

t および u はおたがいに独立であり、 0 、 1 あるいは 2 であり、ただし $t + u = 1, 2$ あるいは 3 であるという条件付きであり、



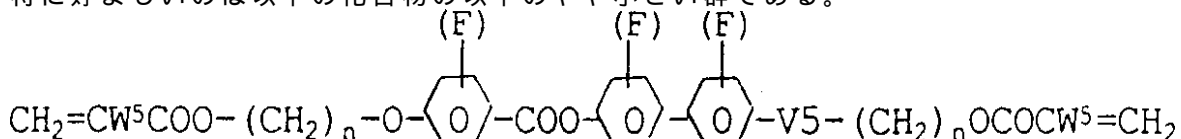
は I I I 1 - 1 に示した意味を有する。式 I I I - 1 による化合物はラテラルには置換されてなくてもよく、(全ての



基は1,4-フェニレンを意味する)あるいは1,2あるいは3個の1,4-フェニレン基が互いに独立に1,2あるいは3個の弗素原子で置換されていても良い。ラテラルに弗素化した化合物が好ましい。

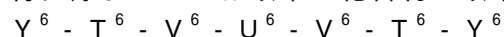
このタイプの化合物を式 I I I 1 が部分的にカバーしている。

特に好ましいのは以下の化合物の以下のやや小さい群である。



10

特に好ましいのは以下の化合物の以下のやや小さい群である。

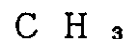


ただしこの式においては

Y^6 は互いに独立であり、 $\text{CH}_2=\text{CW}^6\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ あるいは $\text{HSCCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$ であり、

W^6 は互いに独立であり、水素、 CH_3 あるいは塩素であり、

T^6 は互いに独立であり、直鎖の $(\text{CH}_2)_n$ あるいは



20



であり、

m は互いに独立であり、1 - 7 であり、

n は互いに独立であり、1 - 12 であり、

v は互いに独立であり、1 - 8 であり、

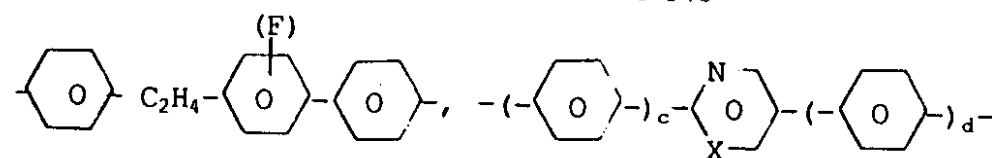
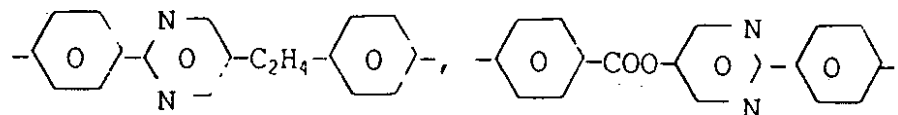
w は互いに独立であり、0 あるいは 1 であり、

z は互いに独立であり、0 - 4 であり、

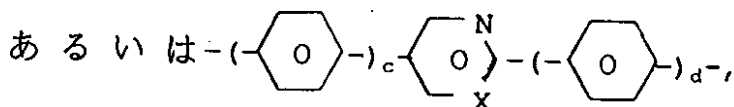
V^6 は互いに独立であり、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-$ あるいは単結合であり、特に $-\text{O}-$ あるいは $-\text{S}-$ であり、

30

U^6 は



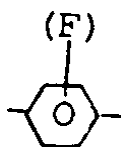
40



c および d は互いに独立であり、0、1 あるいは 2 であり、

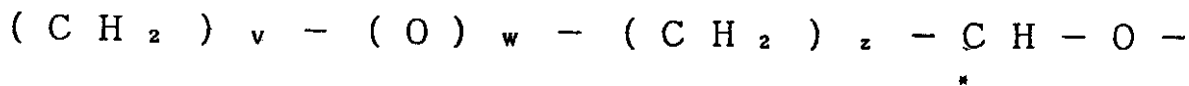
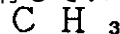
$c + d$ は 0、1 あるいは 2 であり、

X は窒素あるいは CH であり、



は I I I 1 - 1 に示した意味をもっている。

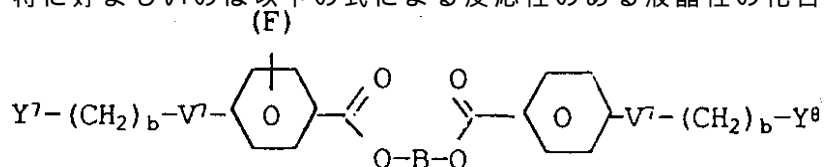
この特異的な従属群の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。T⁶が



10

である化合物は光学活性である。

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。



ただしこの式においては

Y⁷はCH₂=CW⁷COO-、CH₂=CH-あるいはHSC H₂(CH₂)_mCOO-であり、

20

Y⁸はY⁷とは独立であり、Y⁷の意味を有し、1 - 12個の炭素原子をもつアルキルであり、そのアルキル基は場合によっては弗素および/または塩素で一置換あるいは多置換されていることもあり、および/または1あるいは2個の非隣接CH₂基が-CH=CH-

、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-あるいは-S-で置換されていても良く、

V⁷は互いに独立であり、-O-、-COO-、-OCO-、-S-あるいは単結合であり、

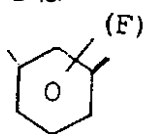
W⁷は互いに独立であり、水素、塩素あるいはCH₃であり、

mは互いに独立であり、1 - 7であり、

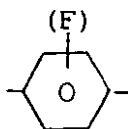
bは互いに独立であり、0 - 11であり、

Bは

30

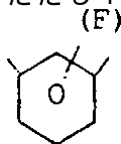


あるいは



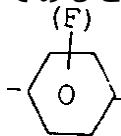
であり

ただしY⁷およびY⁸両者がCH₂=CW⁷COO-であるときには、Bは

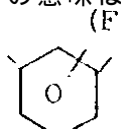


40

であると言う条件付きである。



の意味は既に上げた意味と同一である。



50

はモノ弗化およびジ弗化 1, 3 - フェニレンの全ての異性体から成る。

式 I による反応性のある液晶性の化合物および特に式 I I I による特に好ましい化合物および好ましい従属クラスによる好ましい化合物はそれ自身公知の方法で、しかも例えばハウベン - ヴァイル (Houben - Weyl) 著、有機化学の方法, ティーム (Thieme) - 出版社 シュツットガルト (Stuttgart) の様な標準的な著作に記載されている方法によって合成することができる。一部の特異な方法は実施例から得ることができる。

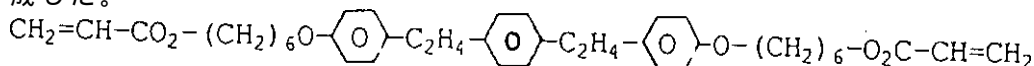
これ以降およびこれ以前では、記載したすべての百分率表示は重量%である。温度はすべてセッシ温度である。

以下の実施例は発明を説明するためであって、これを制限するものではない。

10

実施例 1

ダイアグラム 1 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (1) を合成した。



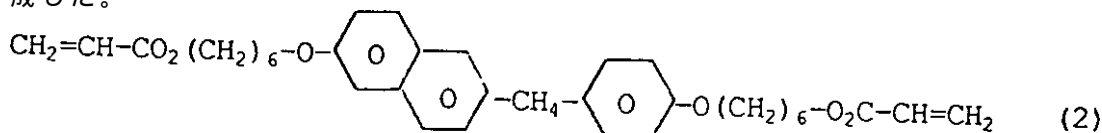
P D (P h)₃ はテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウムを示し、 Δ は加熱を意味する。

ダイアグラム 1 の工程 6 では、工程 5 で得たフェニルエーテル 1 モルおよびアクリロイルクロライド 1 . 1 モルをジクロロメタン 1 l に溶解する。トリエチルアミン 1 . 1 モルを添加し、その混合物を 3 時間室温で攪拌する。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (1) が得られた。

20

実施例 2

ダイアグラム 2 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (2) を合成した。

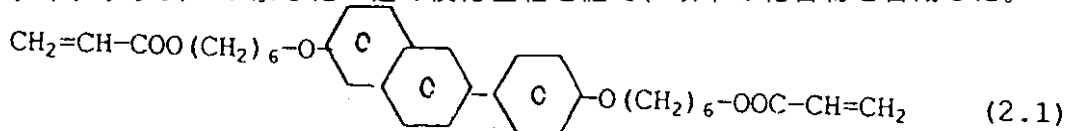


T E A はトリエチルアミン、D C M はジクロロメタン r t は室温を意味する。

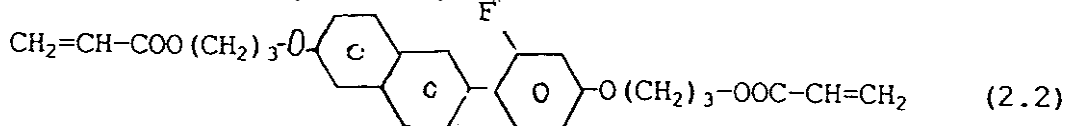
ダイアグラム 2 の工程 4 では、工程 3 で得たアルコール 1 モルとアクリロイルクロライド 2 . 1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した混合物にトリエチルアミン 2 . 2 モルを滴下添加した。2 4 時間後に反応混合物を水で洗浄し、カラムクロマトグラフィーの結果 (2) が得られた。

30

ダイアグラム 2 a 示した 1 連の反応工程を経て、以下の化合物を合成した。

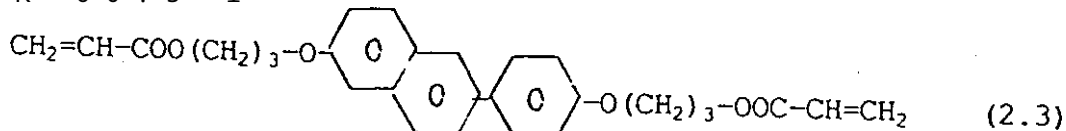


K 80 . 1 S (6 6 . 3) S_F^A 1 1 1 . 9 I

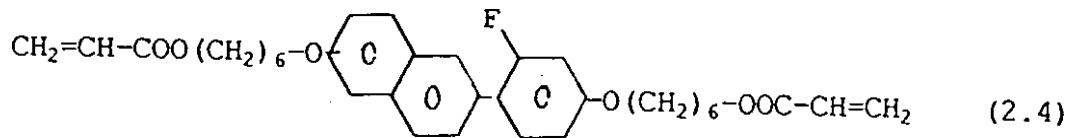


40

K 60 . 5 I



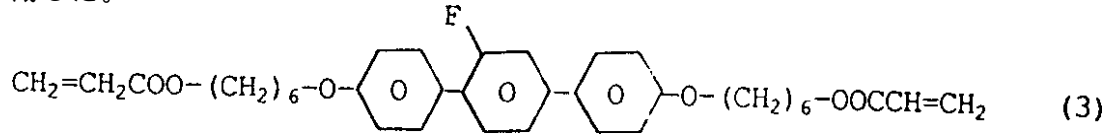
K 80 . 8 S_A 1 1 3 . 8 I



K 65 (S_A 61.1N 63) I

実施例 3

ダイアグラム 3 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (3) を合成した。



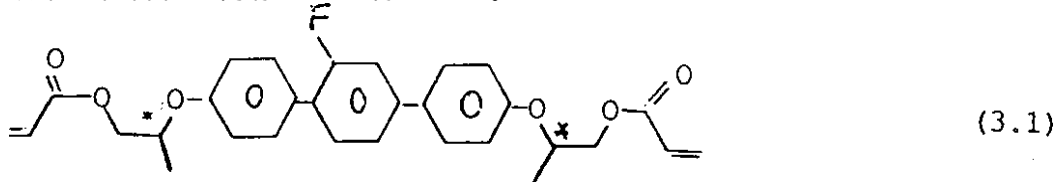
この物質は以下のような相シーケンスを持っていた。

K 70 S_A140 I

DME はジメトキシエタンを示す。

ダイアグラム 3 の工程 5 では、ダイアグラム 3 の工程 4 で得たヒドロキシターフェニル 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (3) が得られた。

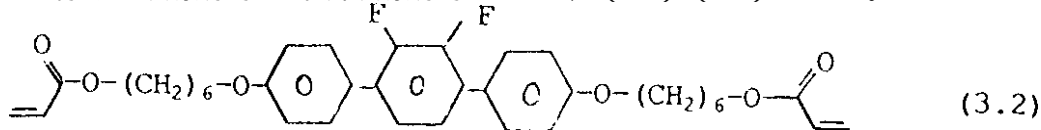
以下の化合物が同様にして得られた。



(3.1) は以下の相シーケンスを持っていた。

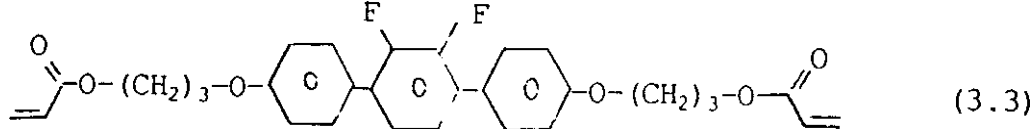
K 82.3 I

* を付けた炭素原子は不斉炭素原子であり、(R) (-) である。



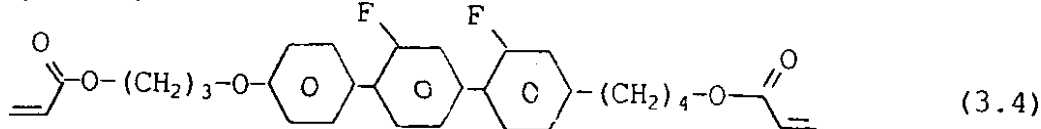
(3.2) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 76.9 S 122.7 I



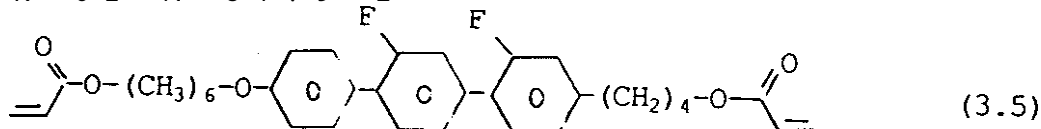
(3.3) の融点

K 93 S



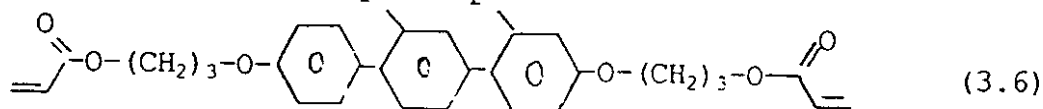
(3.4) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 62 N 81.9 I



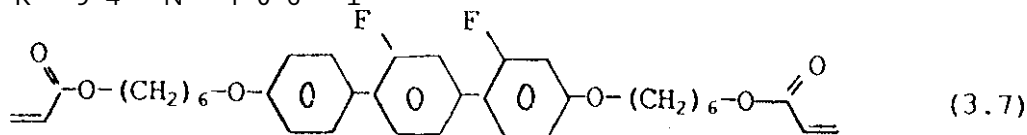
(3.5) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 36.2 S S 54.6 N 79.6 I



(3.6) は以下の相シーケンスを持っていた。

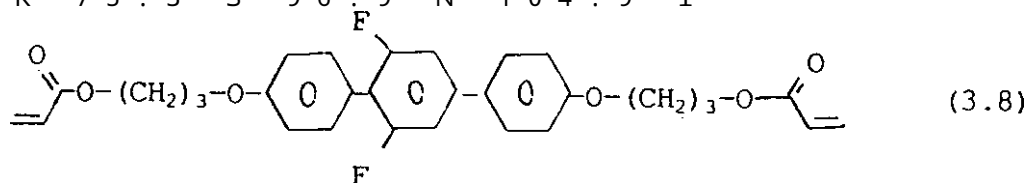
K 94 N 106 I



10

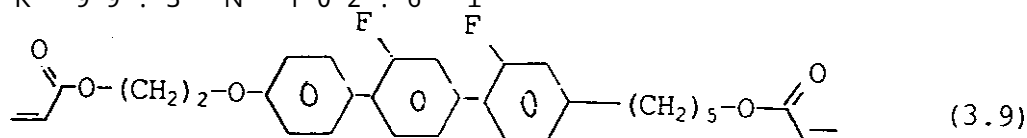
(3.7) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 75.3 S 96.9 N 104.9 I



(3.8) は以下の相シーケンスを持っていた。

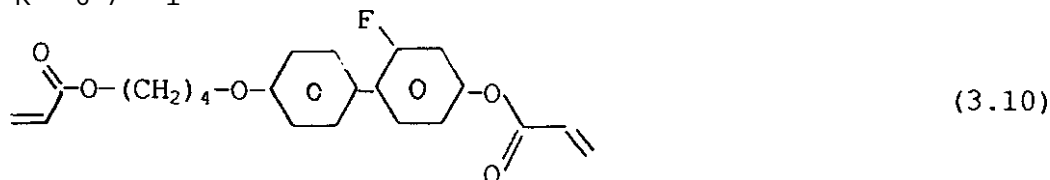
K 99.3 N 102.6 I



20

(3.9) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 67 I



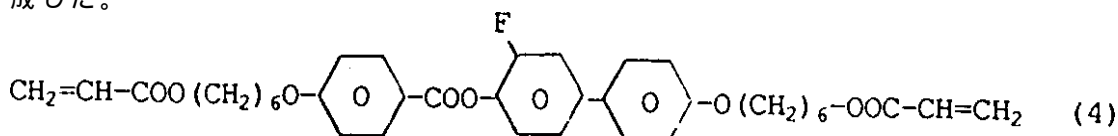
30

(3.10) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 45.6 I

実施例 4

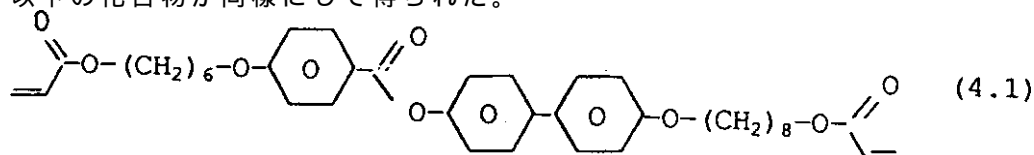
ダイアグラム 4 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (4) を合成した。



40

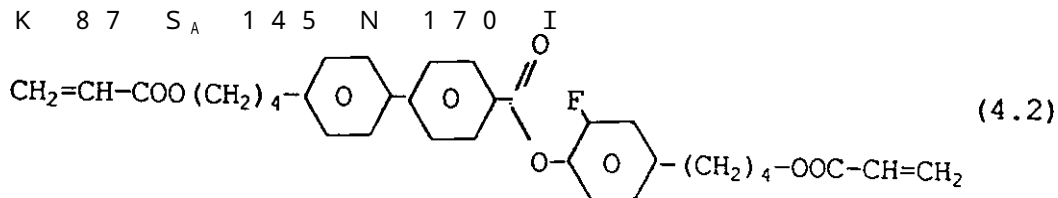
ダイアグラム 4 の工程 4 では、ダイアグラム 4 の工程 3 で得たエステルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (4) が得られた。

以下の化合物が同様にして得られた。

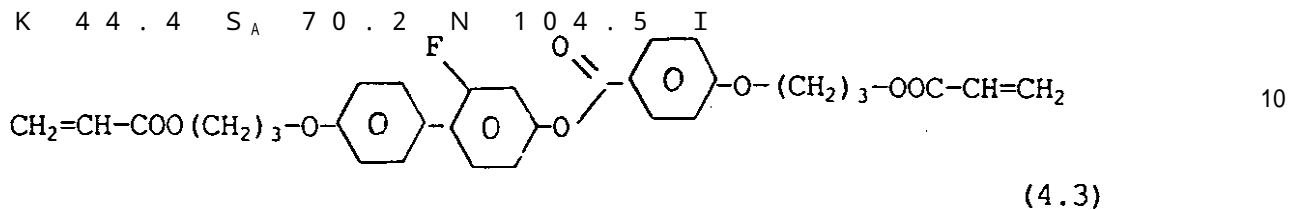


(4.1) は以下の相シーケンスを持っていた。

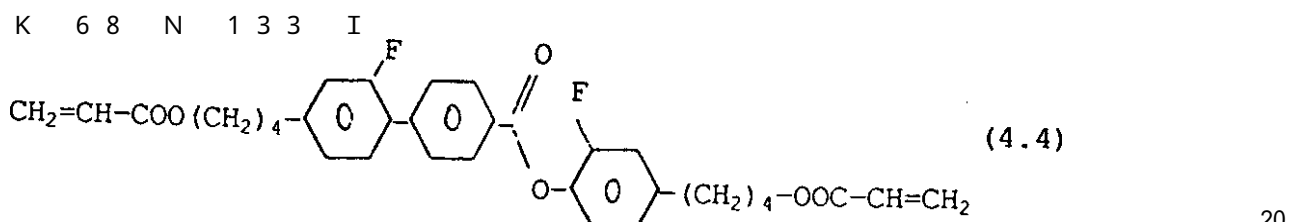
50



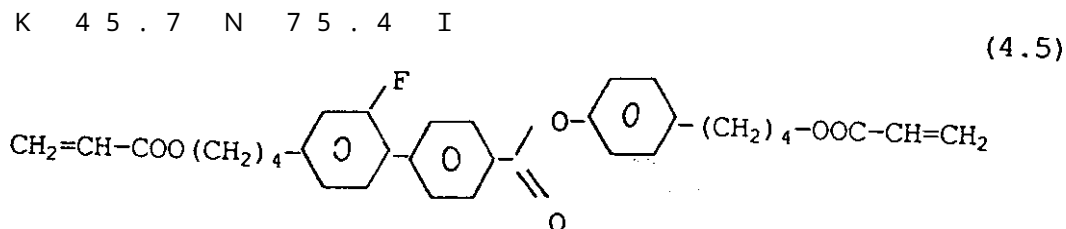
(4.2) は以下の相シーケンスを持っていた。



(4.3) は以下の相シーケンスを持っていた。



(4.4) は以下の相シーケンスを持っていた。

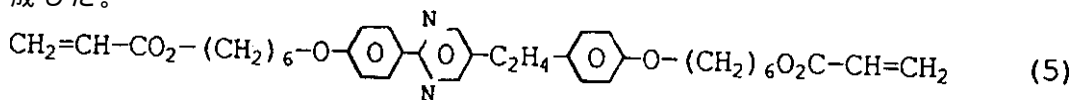


(4.5) は以下の相シーケンスを持っていた。



実施例 5

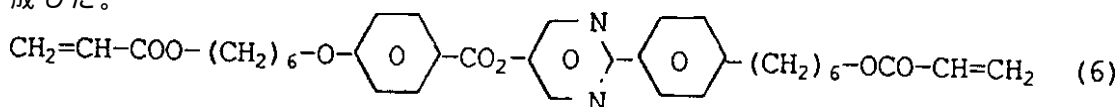
ダイアグラム 5 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (5) を合成した。



工程 4 ではダイアグラム 5 の工程 3 で得た置換したピリミジン 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (5) が得られた。

実施例 6

ダイアグラム 6 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (6) を合成した。



B u l i はブチルリチウムであり、B (O Me)₃ はトリメチルボレートである。

工程 4 ではダイアグラム 6 の工程 3 で得られた置換したピリミジン 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加し、室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマト

10

20

30

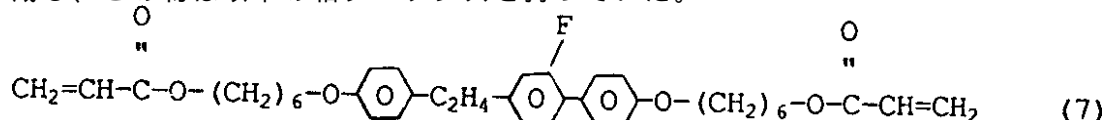
40

50

グラフィーの結果(6)が得られた。

実施例 7

ダイアグラム 7 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物(7)を合成し、この物は以下の相シーケンスを持っていた。

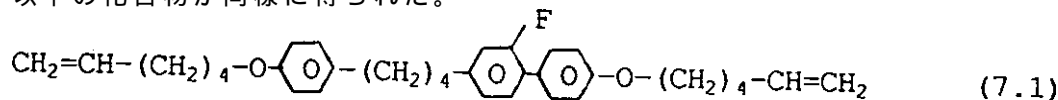


K 39 S 58 S' 85 I (スメクティック相の対称は未決定である。)

工程 4 ではダイアグラム 4 の工程 3 で得られたエチレン結合の化合物 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果(7)が得られた。

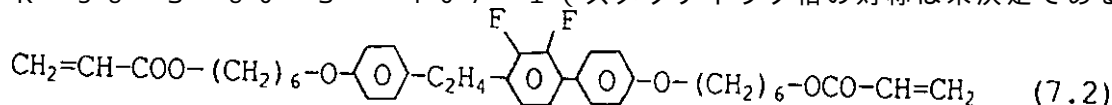
10

以下の化合物が同様に得られた。



(7.1) は以下の相シーケンスを持っていた。

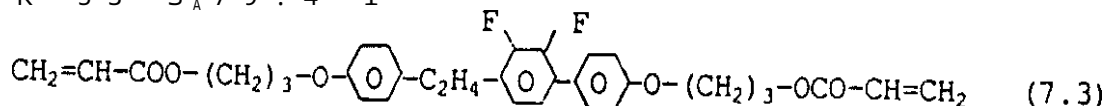
K 58 S 80 S' 107 I (スメクティック相の対称は未決定である。)



20

(7.2) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 53 S_A 79.4 I



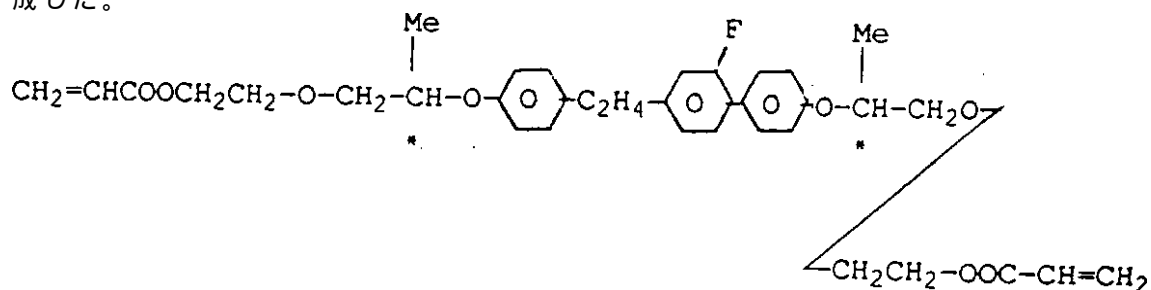
(7.3) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 55 S 57 N 62 I

実施例 8

ダイアグラム 8 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物(8)を合成した。

30



40

THF はテトラヒドロフランであり、Br-CH₂-CH₂-THP は 2-ブromo-1-(テトラヒドロピラニル)-エタノールであり、A. ホップマン (Hoppmann) 著、テトラヘドロン (Tetrahedron) 34 (1978) 1723 に記載されている方法によって合成した。

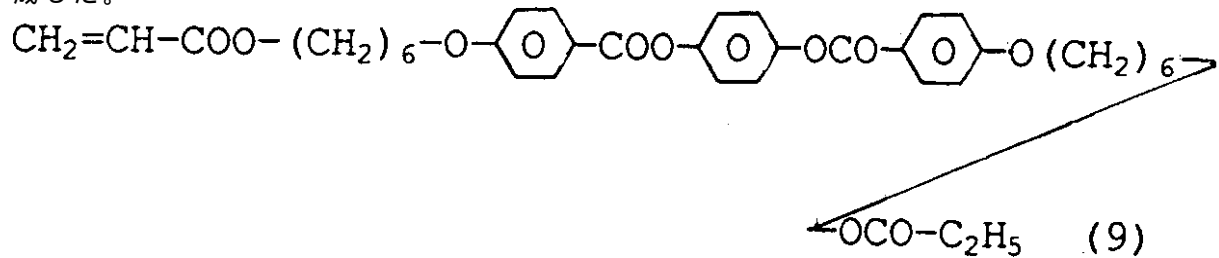
工程 5 ではダイアグラム 8 の工程 4 で得られたジオール 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果(8)が得られた。

実施例 9

ダイアグラム 9 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物(9)を合

50

成した。



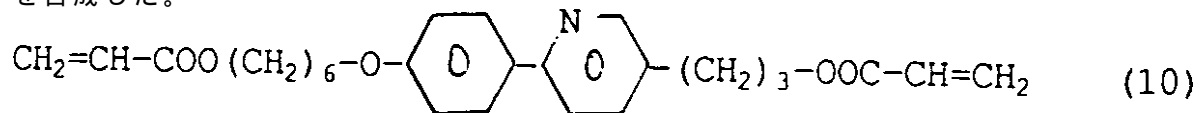
Et_3N は $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ である。

化合物(9)は以下の相シーケンスを持っていた。

K 1 1 2 N 1 5 0 I

実施例 10

ダイアグラム 10 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物(10)を合成した。

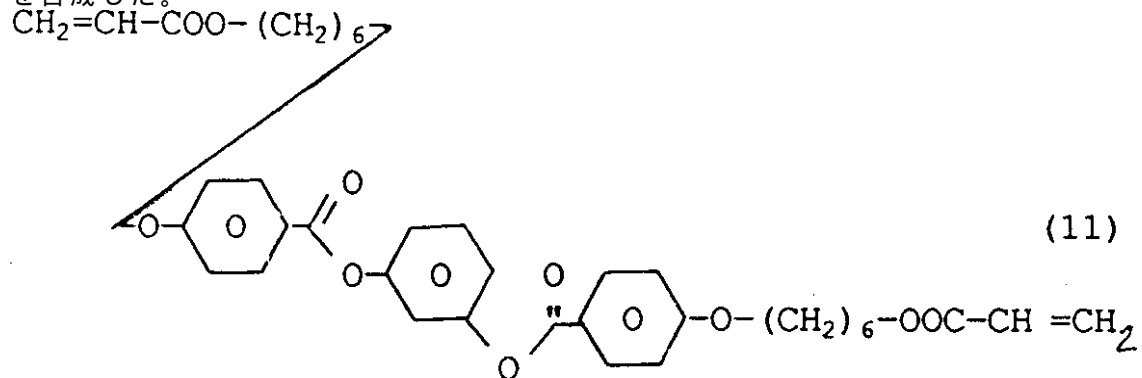


化合物(10)は以下の相シーケンスを持っていた。

K 5 8 (S 3 9) I

実施例 11

ダイアグラム 11 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物(11)を合成した。



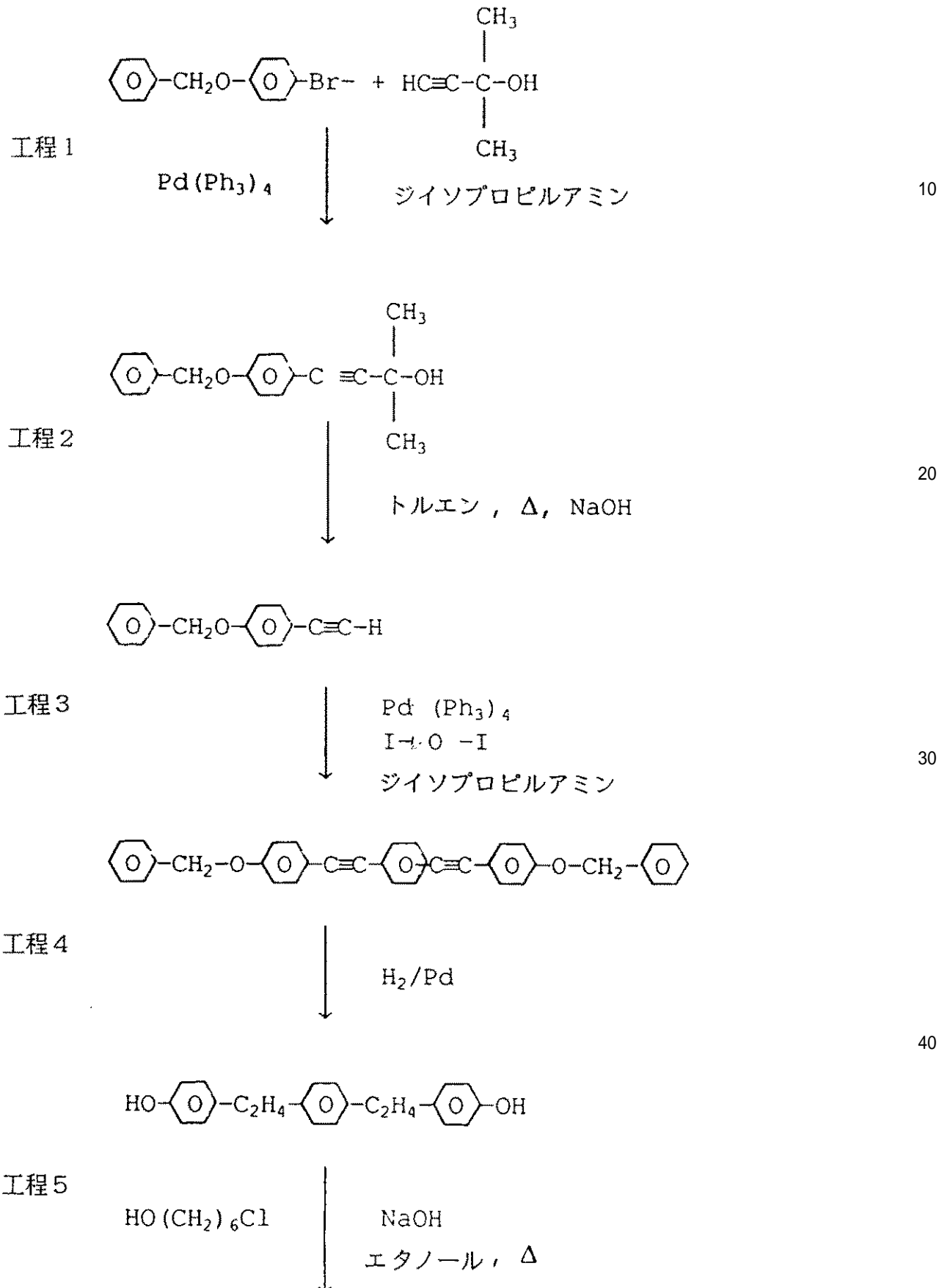
化合物(11)は以下の相シーケンスを持っていた。

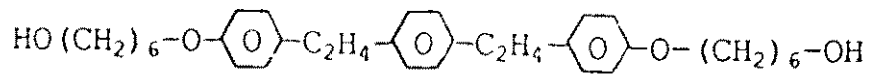
K 4 8 . 7 I

10

20

30

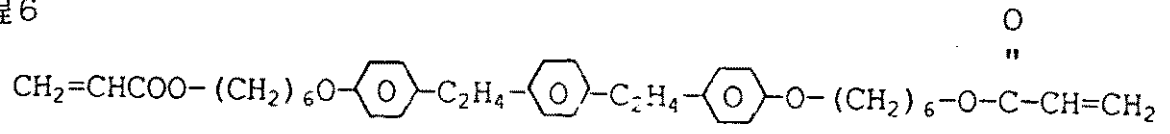
ダイアグラム 1

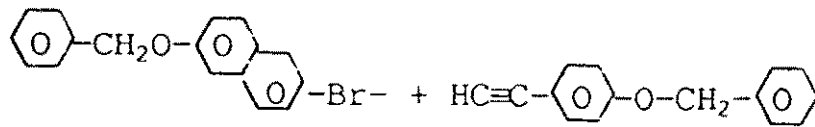


アクリロイルクロライド

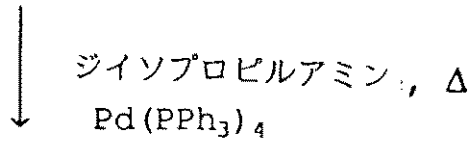
トリエチルアミン

工程6

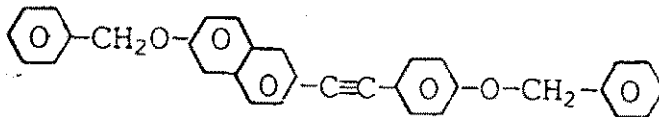


ダイアグラム2

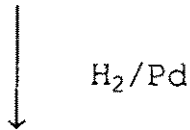
工程1



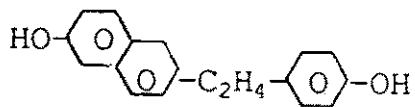
10



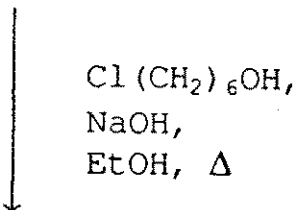
工程2



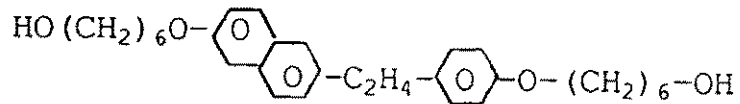
20



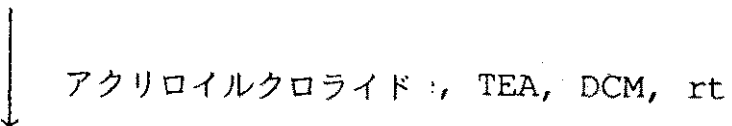
工程3



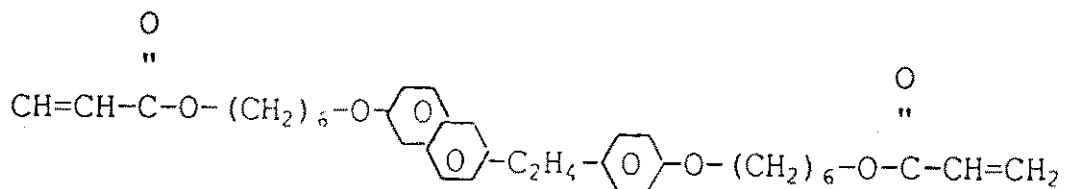
30



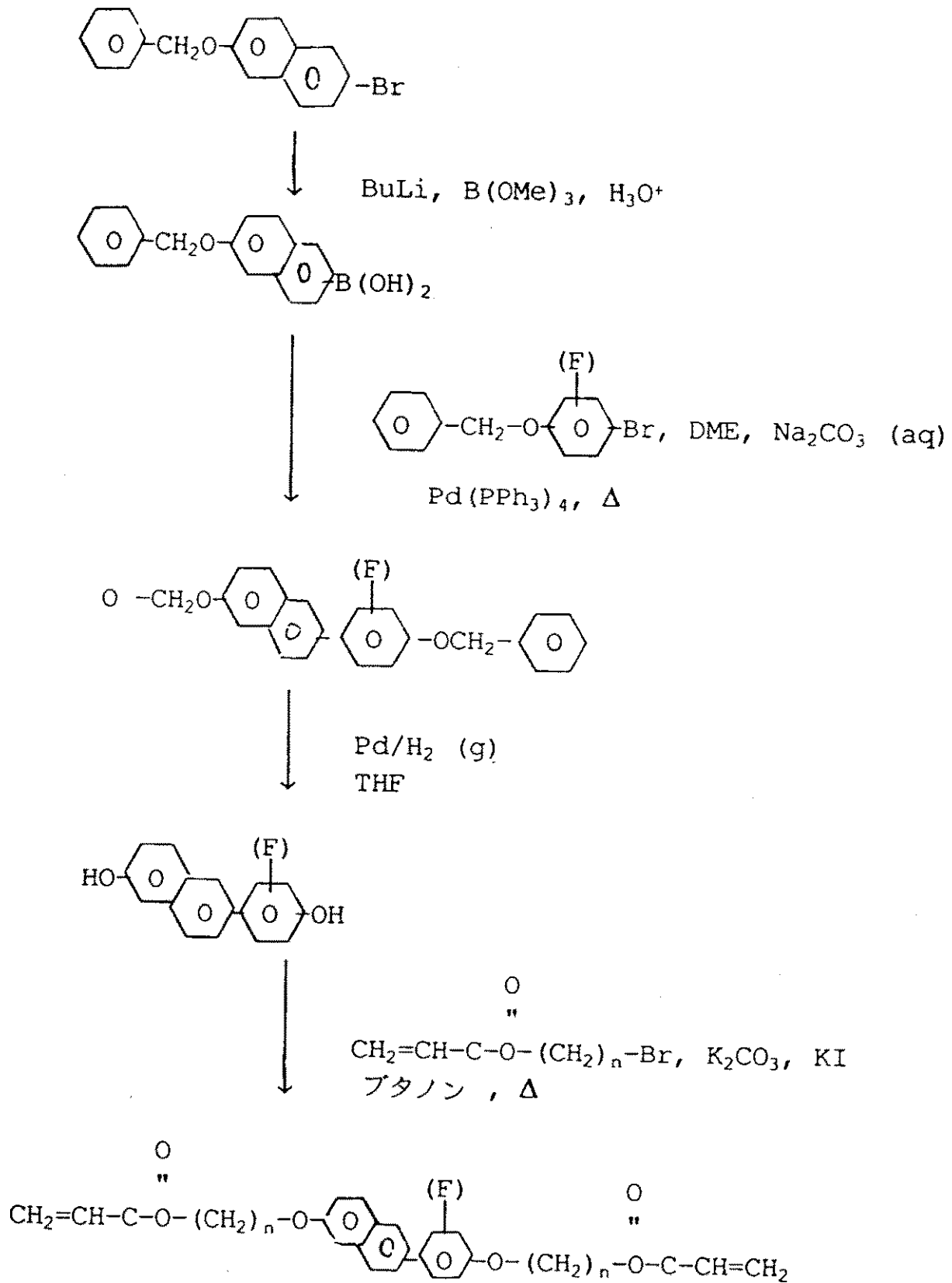
工程4



40



ダイアグラム2a

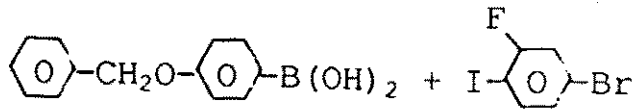


10

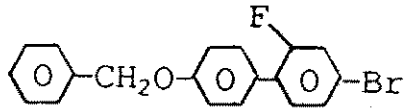
20

30

40

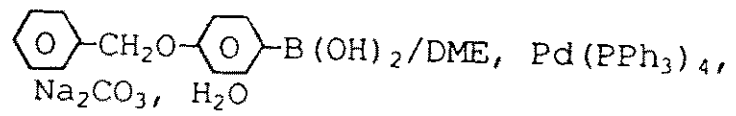
ダイアグラム3

工程1

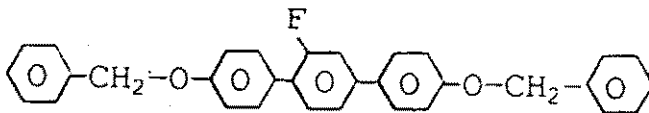


10

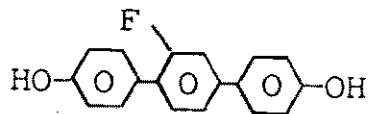
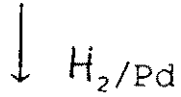
工程2



20

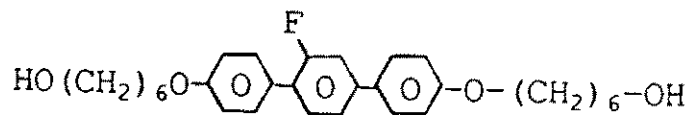
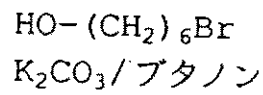


工程3



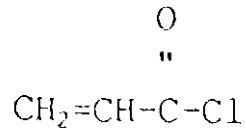
30

工程4

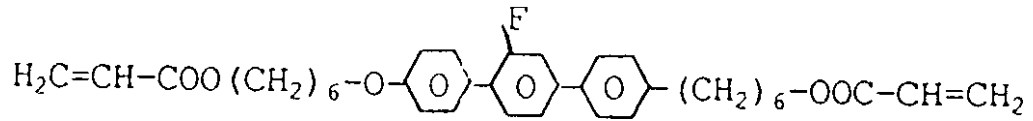


40

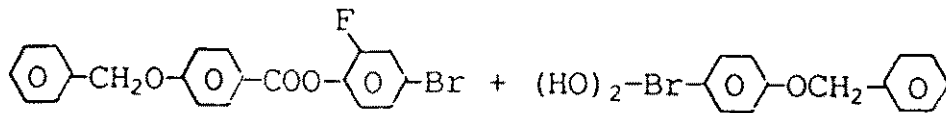
工程5



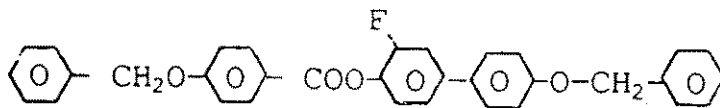
トリエチルアミン/DCM

ダイアグラム4

10

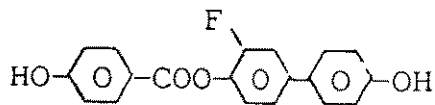


工程1

DME, Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, H₂O

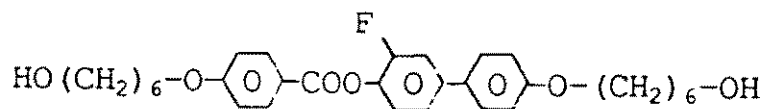
20

工程2

H₂/Pd

30

工程3

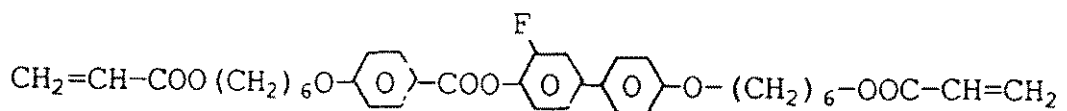
HO(CH₂)₆Br, K₂CO₃, ブタノン

40

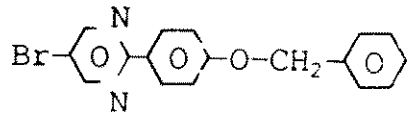
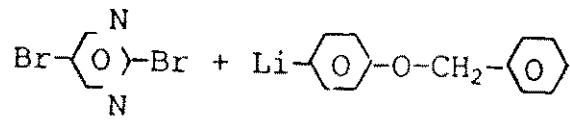
工程4



アクリロイルクロライド/トリエチルアミン

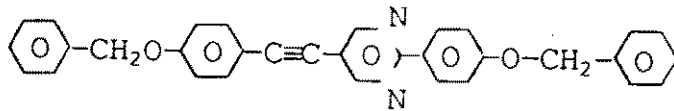
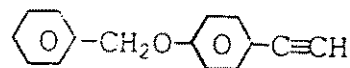


50

ダイアグラム5

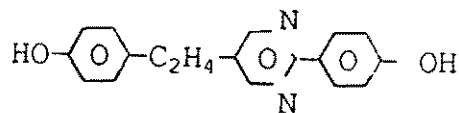
10

工程 1



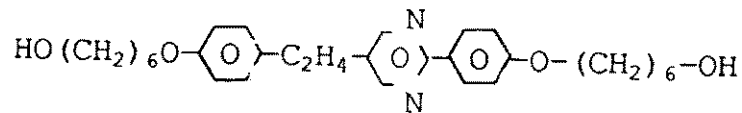
20

工程 2

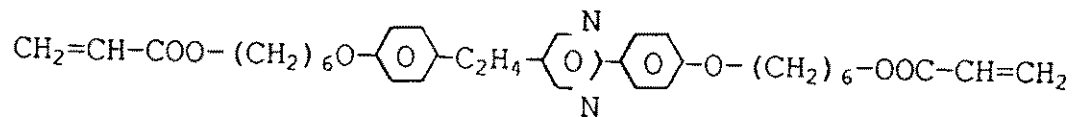
 H_2 

30

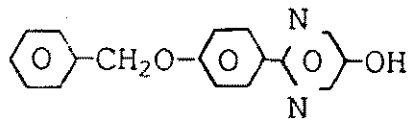
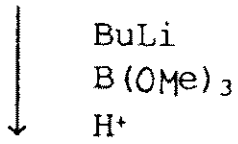
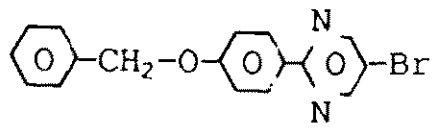
工程 3



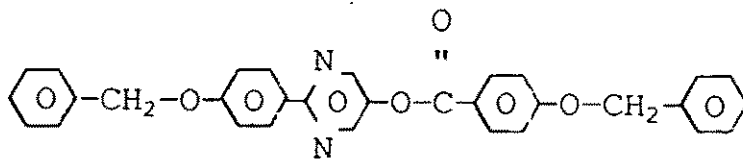
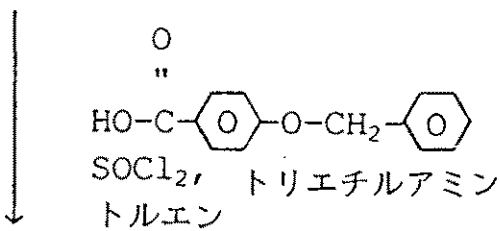
工程 4



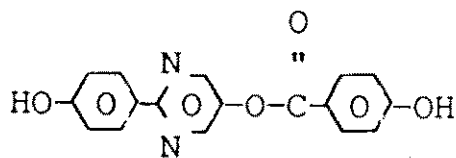
40

ダイアグラム6

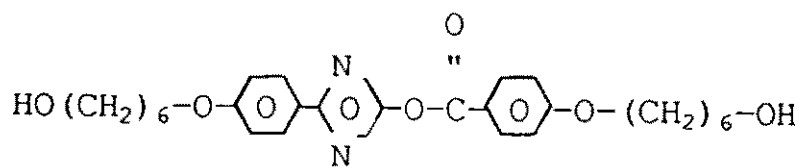
工程 1



工程 2



工程 3



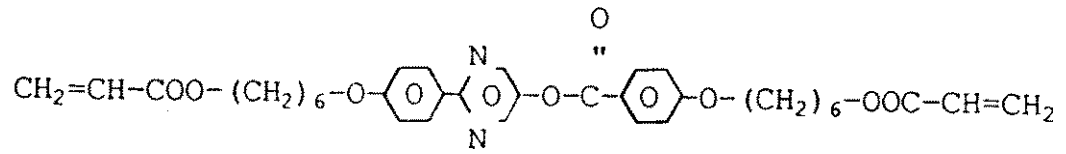
10

20

30

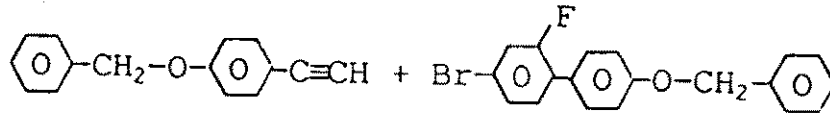
40

工程 4

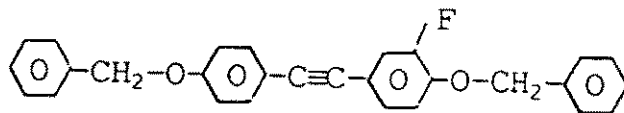


ダイアグラム 7

10

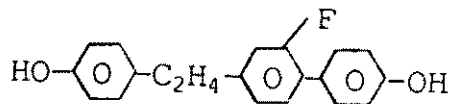


工程 1

Pd(PPh₃)₄, ジイソプロピルアミン/Δ

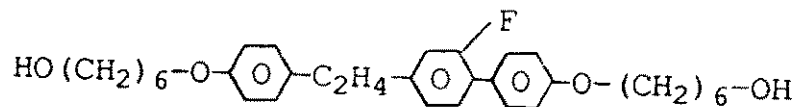
20

工程 2

H₂/Pd

30

工程 3

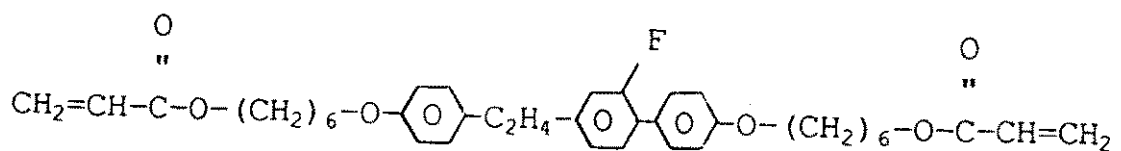
HO(CH₂)₆-Br/K₂CO₃

40

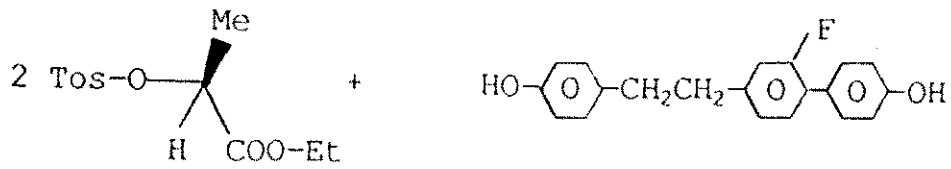
工程 4



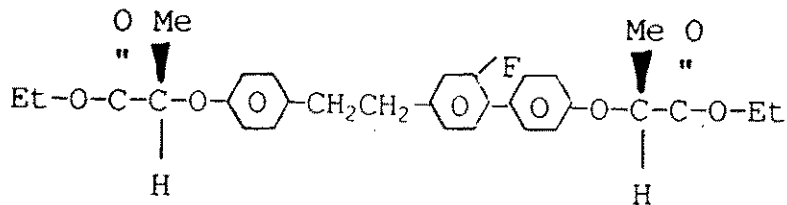
アクリロイルクロライド/トリエチルアミン



ダイアグラム 8

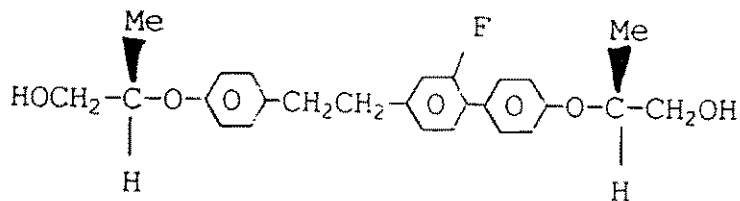
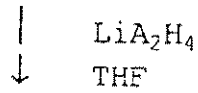


工程 1



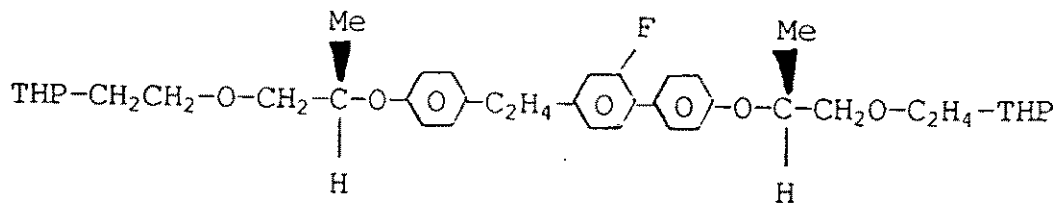
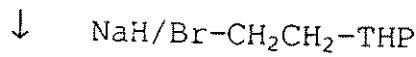
10

工程 2



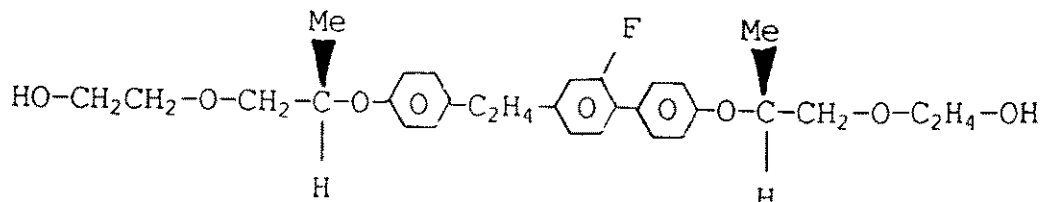
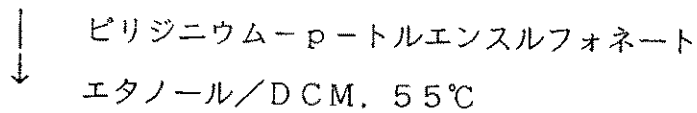
20

工程 3



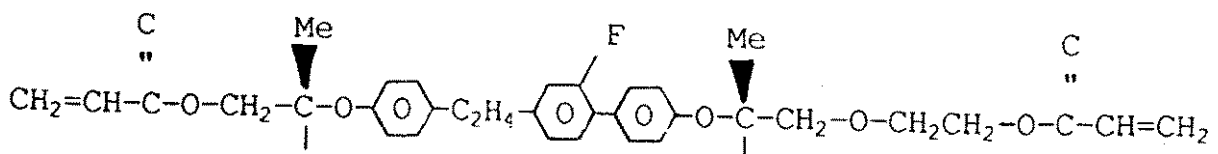
30

工程 4

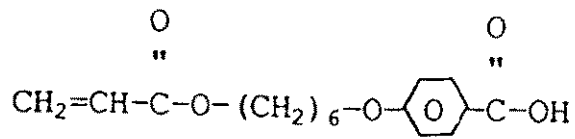


40

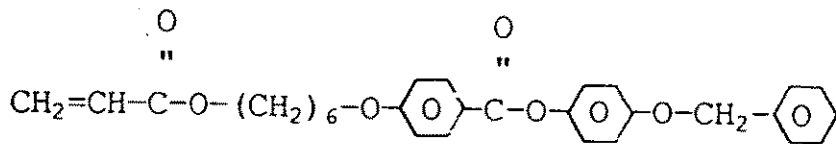
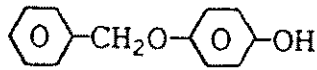
工程 5



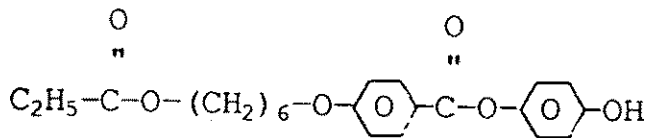
50

ダイアグラム9

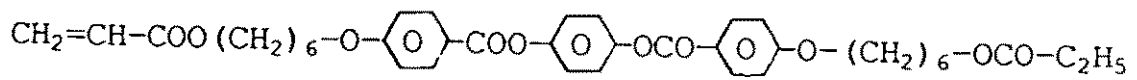
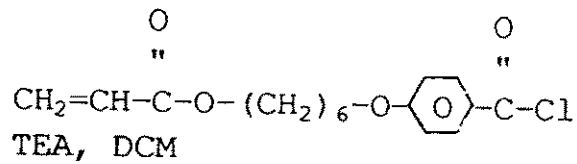
工程 1

SOCl₂, Et₃N, DCM,

工程 2

H₂ (g) / Pd, THF

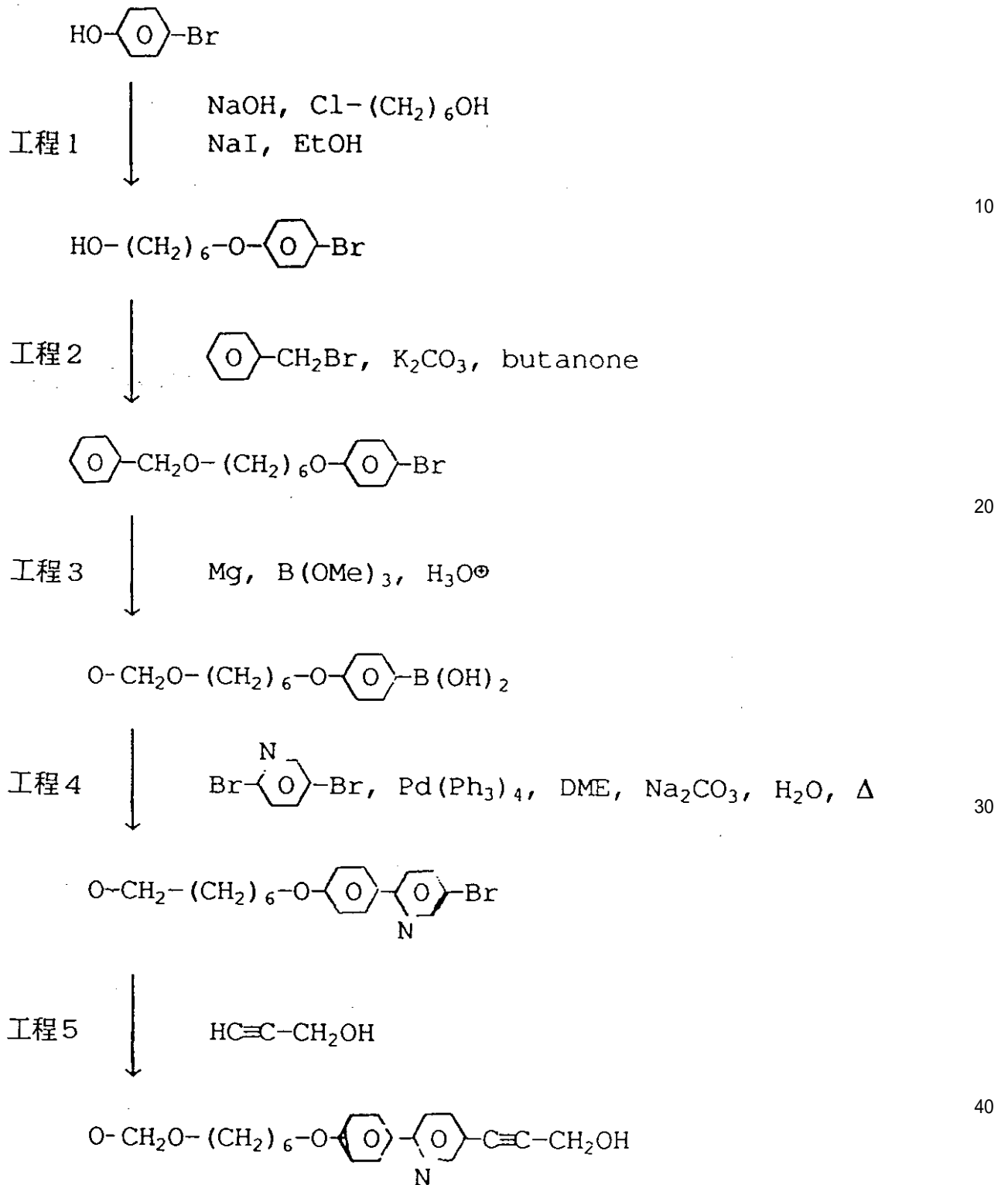
工程 3

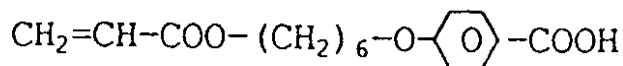
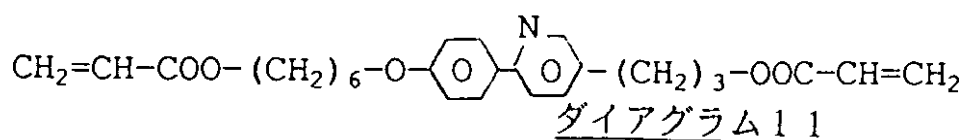
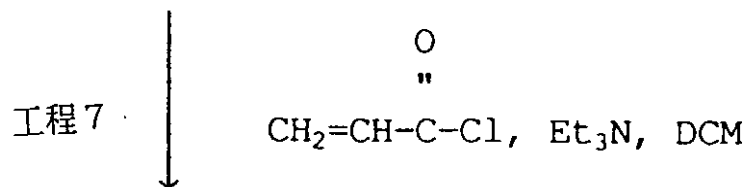
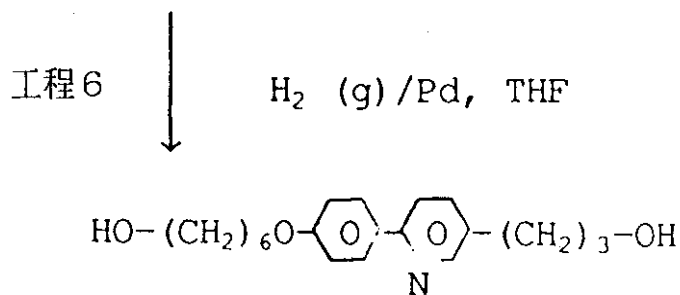


10

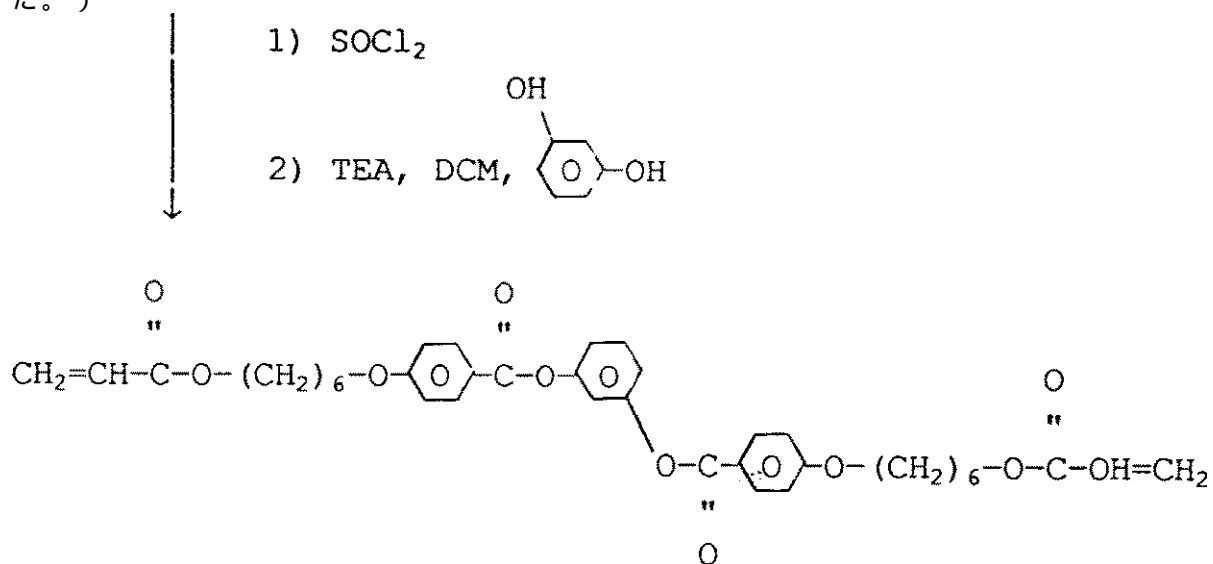
20

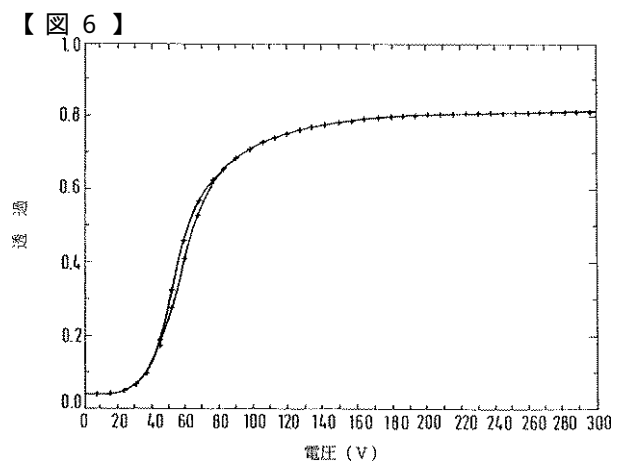
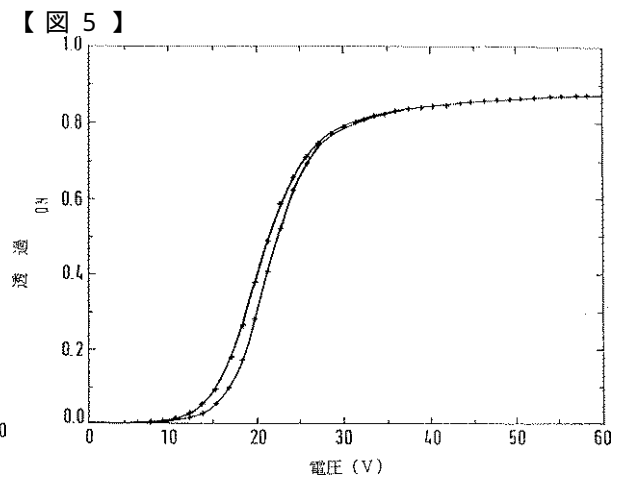
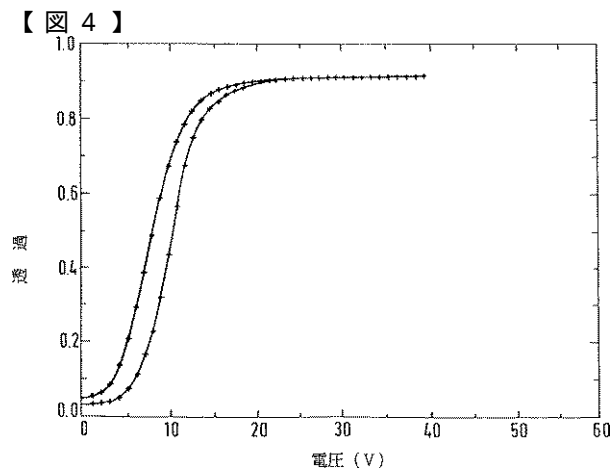
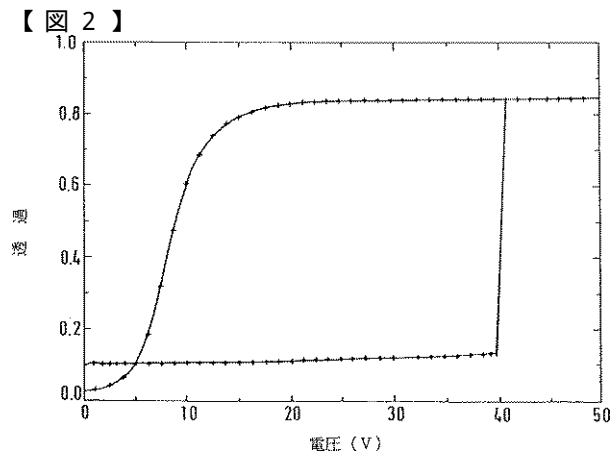
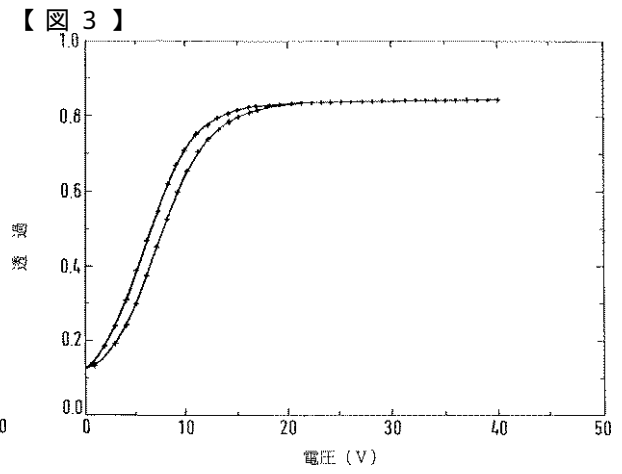
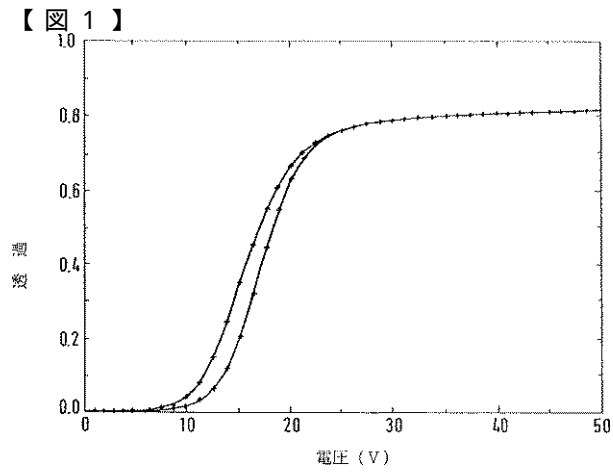
30

ダイアグラム10



(D. J. ブリョア (Broer)、J. ボーベン (Boven)、G. N. モル (Moll)、G. チャラ (Challa)、マクロモレキュラーレ ヒエミー (Makromol. Chem.) (1982) 183 2311に記載されている方法によって合成した。)





フロントページの続き

- (51) Int.Cl. F I
C 0 9 K 19/34 (2006.01) C 0 9 K 19/34
G 0 2 F 1/13 (2006.01) G 0 2 F 1/13 5 0 0
- (72)発明者 コウツ, デヴィッド
イギリス国 ビーエイチ12 3エスダブリュ ドーセット ウィムボーン マーリー ソブウ
ス クレセント 87
- (72)発明者 パーリー, オーウェイン リア
イギリス国 ビーエイチ15 2エルエヌ ドーセット プール ホールトン ロード 45
- (72)発明者 グリーンフィールド, サイモン
イギリス国 ビーエイチ17 7ワイエー プール クリークムア ブラックバード クローズ
2
- (72)発明者 ティリン, マーティン デヴィッド
イギリス国 ビーエイチ4 9エーゼット ドーセット ボーンマス ウエストボーン エルドン
プレイス 7 フラット 1
- (72)発明者 ゲールディング, マーク ジョン
イギリス国 ビーエイチ14 8ティーピー プール ロウアー パークストーン ダラント ロ
ード 20 フラット 3
- (72)発明者 ノーラン, パトリック
イギリス国 ビーエイチ15 1ユーエフ プール ベイター パーク コルボーン クローズ
16

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開昭63-170485(JP,A)
特開昭63-066229(JP,A)
特開平02-116824(JP,A)
欧州特許出願公開第00451905(EP,A1)
特開平04-296719(JP,A)
特開平05-119304(JP,A)
特開平05-119302(JP,A)
特開平05-072416(JP,A)
特開平05-107530(JP,A)
特開昭64-066287(JP,A)
特開昭63-286822(JP,A)
特開平03-064321(JP,A)
特開平06-057255(JP,A)
特開平04-068026(JP,A)
特開平03-170597(JP,A)
国際公開第92/000366(WO,A1)
LIQUID CRYSTALS, 1991年, Vol.10, No.6, 835-847

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 19/00 - 19/60