

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-527980

(P2015-527980A)

(43) 公表日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 25/18 (2006.01)	C07C 25/18 CSP	4H006
C07C 69/63 (2006.01)	C07C 69/63	4H027
C07C 67/08 (2006.01)	C07C 67/08	
C07C 255/55 (2006.01)	C07C 255/55	
C07C 253/30 (2006.01)	C07C 253/30	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 79 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-518883 (P2015-518883)
 (86) (22) 出願日 平成25年6月14日 (2013.6.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年3月5日 (2015.3.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/001771
 (87) 国際公開番号 W02014/005670
 (87) 国際公開日 平成26年1月9日 (2014.1.9)
 (31) 優先権主張番号 12005047.1
 (32) 優先日 平成24年7月6日 (2012.7.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

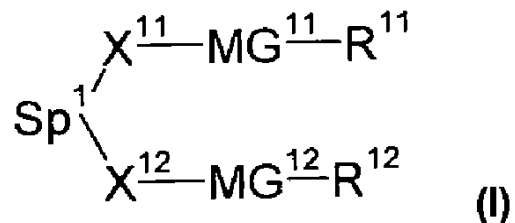
(71) 出願人 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミツ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschræ
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 0, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビメソゲン化合物およびメソゲン媒体

(57) 【要約】

本発明は、式(I)で表され、式中R¹¹、R¹²、MG¹¹、MG¹²、X¹¹、X¹²およびSp¹は請求項1において示した意味を有するビメソゲン化合物に、式Iで表されるビメソゲン化合物の液晶媒体における使用に、および特に本発明の液晶媒体を含むフレキシエレクトリック液晶デバイスに関する。

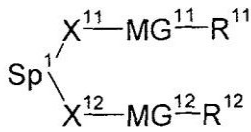


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



I

10

式中、

R¹¹ は、OCF₃ または CF₃ であり、

R¹² は、OCF₃、CF₃、H、F、Cl、CN、NCS または 2 ~ 25 個の C 原子を有し、非置換であるか、ハロゲンまたは CN によって単置換または多置換されていてもよく、また 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基が、各出現において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF- または -C-C- によって、酸素原子が互いに直接結合しないように置き換えられていることが可能である直鎖状または分枝状アルキル基であり、

MG¹¹ および MG¹² は、各々独立してメソゲン性基であり、ならびにMG¹¹ および MG¹² の少なくとも 1 つは、各々 1 つ、2 つまたは 3 つ以上の 6 原子環を含み、ならびに

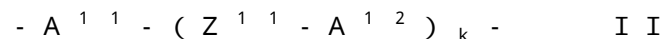
Sp¹ は、1、3 または 5 ~ 40 個の C 原子を含み、ここで 1 つまたは 2 つ以上の隣接しておらず、末端でない CH₂ 基がまた -O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(ハロゲン)-、-CH(CN)-、-CH=CH- または -C-C- によって、しかしながら 2 つの O 原子が互いに隣接しないように、2 つの -CH=CH- 基が互いに隣接しないように、かつ -O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O- および -CH=CH- から選択された 2 つの基が互いに隣接しないように置き換えられていてもよい、スペーサー基であり、

X¹¹ および X¹² は、互いに独立して、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C-C-、-S-、-O- および単結合から選択される結合基であり、

しかしながら、-X¹¹-Sp¹-X¹²- において、2 つの O 原子は互いに隣接しておらず、2 つの -CH=CH- 基は互いに隣接しておらず、かつ -O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O- および -CH=CH- から選択された 2 つの基は、互いに隣接していないという条件下においてである、

で表されるビメソゲン化合物。

【請求項 2】

MG¹¹ および MG¹² が互いに独立して部分的式 I I

式中、

Z¹¹ は、それぞれの出現において互いに独立して、単結合、任意に F、S および / または Si の 1 つまたは 2 つ以上で置換されている -COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-、-CF₂O-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂CF₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH- または -C-C- であり、

A¹¹ および A¹² は、それぞれの出現においてそれぞれ独立して、1,4-フェニレン、ここでさらに、1 つまたは 2 つ以上の CH 基は、N により置き換えられていてもよい、トランス-1,4-シクロヘキシレン、ここでさらに 1 つまたは 2 つの隣接していない CH₂ 基が O および / または S によって置き換えられていてもよい、1,4-シクロヘキ

50

セニレン、1,4-ピシクロ-(2,2,2)-オクチレン、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロ-ナフタレン-2,6-ジイル、1,2,3,4-テトラヒドロ-ナフタレン-2,6-ジイル、シクロブタン-1,3-ジイル、スピロ[3.3]ヘプタン-2,6-ジイルまたはジスピロ[3.1.3.1]デカン-2,8-ジイルであり、すべてのこれらの基は、非置換であるか、F、Cl、CNまたは1~7個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルもしくはアルコキシカルボニル基、ここで1個または2個以上のH原子はFまたはClによって置換されてもよい、で単置換、二置換、三置換または四置換されていることが可能であり、ならびにkは、0、1、2、3または4である、

から選択されることを特徴とする、請求項1に記載のビメソゲン化合物。

10

【請求項3】

MG¹¹およびMG¹²が互いに独立して、式II-1~II-26の群から選択されることを特徴とする、請求項1または2に記載のビメソゲン化合物。

【表1】

-Phe-Z-Phe-	II-1	
-Phe-Z-Cyc-	II-2	
-Cyc-Z-Cyc-	II-3	
-Phe-Z-PheL-	II-4	20
-PheL-Z-Phe-	II-5	
-PheL-Z-Cyc-	II-6	
-PheL-Z-PheL-	II-7	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-8	
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-9	
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	II-10	
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	II-11	
-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-12	30
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-13	
-Phe-Z-Phe-Z-PheL-	II-14	
-Phe-Z-PheL-Z-Phe-	II-15	
-PheL-Z-Phe-Z-Phe-	II-16	
-PheL-Z-Phe-Z-PheL-	II-17	
-PheL-Z-PheL-Z-Phe-	II-18	
-PheL-Z-PheL-Z-PheL-	II-19	
-Phe-Z-PheL-Z-Cyc-	II-20	40
-Phe-Z-Cyc-Z-PheL-	II-21	
-Cyc-Z-Phe-Z-PheL-	II-22	
-PheL-Z-Cyc-Z-PheL-	II-23	
-PheL-Z-PheL-Z-Cyc-	II-24	
-PheL-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-25	
-Cyc-Z-PheL-Z-Cyc-	II-26	

Cyc は、1,4-シクロヘキシレン、好ましくはトランス-1,4-シクロヘキシレンであり、

Phen は、1,4-フェニレンであり、

PhenL は、1つ、2つまたは3つのフッ素原子により、1つまたは2つのCl原子によりまたは1つのCl原子および1つのF原子により置換されている、1,4-フェニレンであり、および

Z は、部分式 I I のもとで請求項 2 において与えられた Z^{1 1} の意味の 1 つを有する。

【請求項 4】

R^{1 2} が OCF₃、CF₃、F、Cl および CN から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のビメソゲン化合物。

10

【請求項 5】

Sp¹ が -(CH₂)_n- であり、および o が、1、3 または 5 ~ 15 の整数であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のビメソゲン化合物。

【請求項 6】

液晶媒体における請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の 1 種または 2 種以上のビメソゲン化合物の使用。

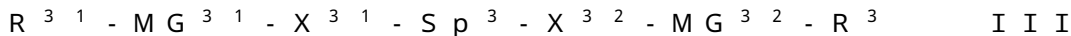
【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の 1 種または 2 種以上のビメソゲン化合物を含むことを特徴とする、液晶媒体。

20

【請求項 8】

加えて、式 I I I



式中

R^{3 1} および R^{3 2} は互いに独立して、H、F、Cl、CN、NCS、非置換であっても、ハロゲンまたはCNにより単置換または多置換されていてもよい 1 ~ 25 個のC原子を有する直鎖状または分枝状のアルキル基であって、1つまたは2つ以上の非隣接のCH₂基がそれぞれの場合において互いに独立して -O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF- または -C=C- により酸素原子が互いにへと結合しないように置き換えられていることが可能である該アルキル基であり、

30

M G^{3 1} および M G^{3 2} は互いに独立して、メソゲン基であり、

Sp³ は、5 ~ 40 個のC原子を含むスペーサー基であり、ここで1つまたは2つ以上の非隣接のCH₂基はまた、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(ハロゲン)-、-CH(CN)-、-CH=CH- または -C=C- により置き換えられていてもよく、

X^{3 1} および X^{3 2} は互いに独立して、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CH₂CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C=C- または単結合であり、および

40

式 I で表される化合物が除外されるという条件においてである

で表される化合物の群から選択される 1 種または 2 種以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の液晶媒体。

【請求項 9】

液晶デバイスにおける、請求項 7 または 8 に記載の液晶媒体の使用。

【請求項 10】

2 つまたは 3 つ以上の成分であって、この 1 つまたは 2 つ以上が請求項 1 ~ 5 のいずれ

50

か一項に記載の式 I で表されるビメソゲン化合物である該成分を含む、液晶媒体を含む、液晶デバイス。

【請求項 1 1】

フレキシエレクトリックデバイスであることを特徴とする、請求項 1 0 に記載の液晶デバイス。

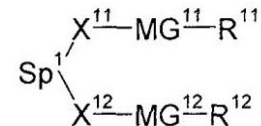
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式 I

【化 1】



式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 MG^{11} 、 MG^{12} および Sp^1 は本明細書において与えられる意味を有する、で表されるビメソゲン化合物に、液晶媒体における式 I で表されるビメソゲン化合物の使用に、および特に、本発明による液晶媒体を含むフレキシエレクトリック液晶デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶ディスプレイ (LCD) は、情報を表示するために広汎に用いられている。LCD は直視ディスプレイに対し、ならびに投射型ディスプレイに対し用いられる。ほとんどのディスプレイに対して採用される電気光学方式は未だに、ねじれネマチック (TN) 方式とそのさまざまな改変形である。この方式に加え、超ねじれネマチック (STN) 方式および直近においては光学補償バンド (OCB) 方式および電気制御複屈折 (ECB) 方式が、さまざまなこれらの改変形、例えば垂直配向ネマチック (VAN) 方式、パターン化 ITO 垂直配向ネマチック (PVA) 方式、ポリマー安定化垂直配向ネマチック (PSVA) 方式およびマルチドメイン垂直配向ネマチック (MVA) 方式、ならびに他のものとともに、ますます使用されてきている。

【0003】

全てのこれらの方式は、基板に対し実質的に垂直な電界を、それぞれの液晶相に対して使用する。これらの方式に加え、基板、それぞれの液晶層に対し実質的に平行な電界を採用する電気光学方式も、例えば平面内切替 (短縮して IPS) 方式 (例えば DE 40 00 451 および EP 0 588 568 において開示される) およびフリンジ電界切替 (FFS) 方式などもまた存在する。特に後者で述べられた電気光学方式は、良好な視野角特性および改善された応答時間を有し、近年のデスクトップモニターの LCD のため、および TV 用およびマルチメディア用途のディスプレイのためにまでも、ますます用いられており、それゆえ TN-LCD と競合している。

【0004】

これらのディスプレイに加え、相対的に短いコレステリックピッチを有するコレステリック液晶を使用する新規のディスプレイ方式が、いわゆる「フレキシエレクトリック」効果を利用するディスプレイにおける使用に対して提唱されてきている。用語「液晶 (liquid crystal)」、「メソ形態化合物 (mesomorphic compound)」、または「メソゲン化合物 (mesogenic compound)」（短縮して「メソゲン」とも言及される）は、温度、圧力および濃度の好適な条件下でメソ相 (mesophase) (ネマチック、スメクチック、など) として、または特に LC 相として存在することができる化合物を意味する。非両親媒性のメソゲン化合物は、例えば、1 種または 2 種以上の棒状 (calamitic)、バナナ型のまたは円板状のメソゲン基を含む。

【0005】

10

20

30

40

50

フレキシエレクトリック液晶材料は、従来技術において公知である。フレキシエレクトリック効果は、とりわけ、Chandrasekhar, "Liquid Crystals", 2nd edition, Cambridge University Press (1992)およびand P.G. deGennes et al., "The Physics of Liquid Crystals", 2nd edition, Oxford Science Publications (1995)により記載される。

【 0 0 0 6 】

これらのディスプレイにおいて、コレステリック液晶は「均質に位置するらせん」配置 (uniform lying helix (ULH)) で配向され、この表示方式もまたこの名前で称される。この目的のために、ネマチック材料と混合されたキラル物質はらせんねじれを誘発し、この材料を、コレステリック材料と等価であるキラルネマチック材料へと変形させる。用語「キラル」は一般的に、その鏡像に重ね合わせることができない対象を言い表すために用いられる。「アキラル」(非キラル)対象は、それらの鏡像と同一である対象である。用語キラルネマチックおよびコレステリックは本願において、他に明示的に示されない限り、同義に用いられる。キラル物質により誘発されるピッチ (P_0) は第1近似において、用いられるキラル物質の濃度 (c) と反比例である。この関係の比例定数はキラル物質のらせんねじれ力 (HTP) と呼ばれ、等式 (1) により定義される。

10

$$HTP = 1 / (c \cdot P_0) \quad (1)$$

式中

c は、キラル化合物の濃度である。

20

【 0 0 0 7 】

均質に位置するらせんテクスチャは、典型的には $0.2 \mu m \sim 1 \mu m$ の範囲の、好ましくは $1.0 \mu m$ 以下の、特に $0.5 \mu m$ 以下の、短いピッチのキラルネマチック液晶を用いていると解され、これはそのらせん軸を以って、液晶セルの、例えばガラス板などの基板に対して平行に、単向性に配向する。この構成において、キラルネマチック液晶のらせん軸は、複屈折板の光学軸に等価である。

【 0 0 0 8 】

電界がらせん軸に垂直にこの構成へと適用される場合、表面安定化強誘電性液晶ディスプレイにおけるように強誘電性液晶のディレクタが回転するのに類似して、光学軸はセル平面において回転する。フレキシエレクトリック効果は、典型的には $6 \mu s \sim 100 \mu s$ の範囲である迅速な応答時間を特徴とする。それはさらに、優れたグレースケール能を特徴とする。

30

【 0 0 0 9 】

電界は、光学軸におけるチルトにより順応されるディレクタにおけるスプレイバンド構造を誘発する。軸の回転角は、第1近似において、電解強さに正比例および線形比例する。液晶セルが交差偏光板の間に、電力なしの状態における該偏光板の1つの吸収軸に対して 22.5° の角度の光学軸を以って配置される場合、光学効果は最も良好に見ることができる。 22.5° のこの角度はまた電界の回転の理想角でもあり、このため、電界の反転により、光学軸は 45° 回転し、らせん軸の優先方向の相対配向の適切な選択により、光学軸を1つの偏光板に平行から両方の偏光板の間の中心角へと切り替えることができる。および最適のコントラストは、光学軸の切替の合計角度が 45° であるときに達成される。その場合、光学遅延、すなわち液晶の有効複屈折およびセルギャップの積が波長の4分の1であるように選択されるならば、切替可能な4分の1波長板としての配置を用いることができる。他に明示的に述べられなければ、本文脈において波長は、 550 nm 、ヒトの目の感度が最も高い波長に言及する。

40

【 0 0 1 0 】

光学軸の回転角度 () は、式 (2) により良好な近似で与えられる。

【数 1】

$$\tan \Phi = \bar{\epsilon} P_0 E / (2 \pi K) \quad (2)$$

式中

P_0 は、コレステリック液晶の不攪乱 (undisturbed) ピッチであり、

【数 2】

 $\bar{\epsilon}$

は、スプレイレキソエレクトリック係数 ($e_{\text{スプレイ}}$) およびベンドフレキソエレクトリック係数 ($e_{\text{ベンド}}$) の平均 10

【数 3】

$$[\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} (e_{\text{スプレイ}} + e_{\text{ベンド}})]$$

であり、

E は、電界強さであり、および

K は、スプレイ弾性定数 (k_{11}) およびベンド弾性定数 (K_{33}) の平均 [$K = 2 / 1 (k_{11} + k_{33})$] であり、

およびここで

【数 4】

 $\bar{\epsilon} / K$

は、フレキソ弾性率と呼ばれる。

【0011】

この回転角は、フレキソエレクトリック切替素子における半分の切替角度である。

【0012】

この電気光学効果の応答時間 () は、式 (3) により良好な近似で与えられる。

$$= [P_0 / (2 \quad)]^2 \cdot \quad / K \quad (3)$$

30

式中

は、らせんの歪みに関連する有効粘性率である。

【0013】

等式 (4) から得ることができる、らせんを解く臨界磁場 (E_c) が存在する。

$$E_c = (\quad^2 / P_0) \cdot [k_{22} / (\quad_0 \cdot \quad)]^{1/2} \quad (4)$$

式中

k_{22} は、ねじれ弾性定数であり、

\quad_0 は、真空の誘電率であり、および

は、液晶の誘電異方性である。

40

【0014】

しかしこの方式において、とりわけ、必要とされる均質な配向を獲得する際の困難、一般の駆動電圧と互換性のない、アドレスに要する不利に高い電圧、コントラストを悪化させる、あまり暗くない「オフ状態」、および大事なことだが電気光学特性における顕著なヒステリシスという、いくつかの問題が未だに解決されずにいる。

【0015】

相対的に新しい表示方式、いわゆる均質起立 (uniformly standing) らせん (USH) 方式は、広い視野角を提供する他の表示方式 (例えば、IPS、VA など) と比較さえしても、改善された黒色レベルを示すため、IPS に引き続く代替の方式として考えられ得

50

る。

【0016】

USH方式のために、例えばULH方式のためになどのように、ビメソゲン液晶材料を用いる、フレキシエレクトリック切替が提唱されてきている。ビメソゲン化合物は、従来技術から一般に公知である(Hori, K., Imuro, M., Nakao, A., Toriumi, H., J. Mol. Struc. 2004, 699, 23-29もまた参照)。用語「ビメソゲン化合物」は、分子内に2つのメソゲン基を含む化合物に関する。ちょうど通常のメソゲンのように、これらは、その構造に依存して、多くのメソ相を形成する。特に、式Iで表される化合物は、ネマチック液晶媒体に添加されると、第2のネマチック相を誘発する。

【0017】

用語「メソゲン基」は、本文脈において、液晶(LC)相挙動を誘発する能力を有する基を意味する。メソゲン基を含む化合物は、自体、必ずしもLC相を呈しなければならないわけではない。それらが他の化合物との混合物においてのみLC相挙動を示すこともまた可能である。単純化のため、用語「液晶」は本明細書において、メソゲン材料およびLC材料の両方に対して用いられる。

【0018】

しかし、好ましくなく高い必要な駆動電圧のため、キラルネマチック材料の相対的に狭い相範囲のため、およびそれらの不可逆的な切替特性のため、従来技術からの材料は現行のLCD駆動スキームでの使用にふさわしくない。

【0019】

USHおよびULH方式のディスプレイのために、改善された特性を有する新規の液晶媒体が必要である。特に、複屈折(n)は本光学方式のために最適化されるべきである。本明細書において複屈折 n は、等式(5)において定義される。

$$n = n_e - n_o \quad (5)$$

式中、 n_e は異常屈折率でありおよび n_o は通常屈折率であり、および平均屈折率 n_{av} は以下の等式(6)により与えられる。

$$n_{av} = [(2n_o^2 + n_e^2) / 3]^{1/2} \quad (6)$$

【0020】

異常屈折率 n_e および通常屈折率 n_o は、Abbe屈折計を用いて測定することができる。 n は、等式(5)から計算することができる。

【0021】

さらに、USHおよびULH方式を利用するディスプレイのために、液晶媒体の光学遅延 $d \cdot n$ (有効)は好ましくは以下の等式

$$\sin^2(\lambda \cdot d \cdot n / \lambda) = 1 \quad (7)$$

式中

d は、セルギャップであり、および

λ は、光の波長である

を充足するようであるべきである。等式(7)の右手側に関する偏差の許容は、+/-3%である。

【0022】

本願において通常言及される光の波長は、他に明示的に特定されない限り550nmである。

セルのセルギャップは、好ましくは1 μ m~20 μ mの範囲であり、特に2.0 μ m~10 μ mの範囲内である。

【0023】

10

20

30

40

50

ULH/USH方式に対し、誘電異方性()は、アドレス電圧の印加の際にらせんが解けるのを防ぐために、できるだけ小さくあるべきである。好ましくは、0よりわずかに大きく、極めて好ましくは0.1以上であり、しかし好ましくは10以下、より好ましくは7以下、最も好ましくは5以下である。本願において用語「誘電的に正」は、 > 3.0 を有する化合物または成分に対して用いられ、「誘電的にニュートラル」は -1.5 < 3.0 を有するもの、および「誘電的に負」は < -1.5 を有するものである。 は、1kHzの周波数においておよび20 において決定される。それぞれの化合物の誘電異方性は、ネマチックホスト混合物におけるそれぞれの個々の化合物の10%の濃度の結果から決定される。

【0024】

ホスト媒体におけるそれぞれの化合物の溶解度が10%未満である場合、その濃度を2の倍数で、得られる媒体が安定して、その特性を決定できるようになるまで、低減させる。しかし、好ましくは、結果の有意性をできるだけ高く保つために、濃度は少なくとも5%に保たれる。試験混合物の容量は、ホメオトロピック配向を有するおよびホモジニアス配向を有するセルの両方で決定される。両方のタイプのセルのセルギャップは、約20 μ mである。印加電圧は1kHzの周波数を有する矩形波で、二乗平均平方根値は0.5V~1.0Vであるが、常にそれぞれの試験混合物の容量しきい値の下となるように選択される。

【0025】

は()で定義され、一方で a_v は(+ 2) / 3で定義される。化合物の誘電体誘電率は、対象の化合物を添加した際のホスト混合物のそれぞれの値の変化から決定される。値は、100%の対象の化合物の濃度へと外挿される。典型的なホスト混合物はH.J. Coles et al., J. Appl. Phys. 2006, 99, 034104に開示され、以下の表に示される組成を有する。

【0026】

【表1】

化合物	濃度
F-PGI-ZI-9-ZGP-F	25 %
F-PGI-ZI-11-ZGP-F	25 %
FPGI-O-5-O-PP-N	9.5 %
FPGI-O-7-O-PP-N	39 %
CD-1	1.5 %

【0027】

上述のパラメーターに加えて、媒体は好適に広汎な範囲のネマチック相、かなり小さな回転粘度および少なくとも適度に高度な比抵抗を呈する。

【0028】

フレキシエレクトリックデバイスのための短いコレステリックピッチを有する類似の液晶組成物は、EP 0 971 016、GB 2 356 629およびColes, H.J., Musgrave, B., Coles, M. J., and Willmott, J., J. Mater. Chem., 11, p. 2709-2716 (2001)から知られている。EP 0 971 016は、自体高度なフレキシエレクトリック係数を有する、メソゲン性エストラジオールを報告する。GB 2 356 629は、フレキシエレクトリックデバイスにおけるビメソゲン化合物の使用を提唱する。フレキシエレクトリック効果は、本明細書中において、純粋なコレステリック液晶化合物中で、およびある程度まで同族の化合物の混合物中で調査されてきた。これらの化合物のほとんどは、キラル添加物ならびに単純な従来のモノメソゲン性材料であるかまたはビメソゲンのもののいずれかであるネマチック液晶材料からな

10

20

30

40

50

る二元混合物中で用いられた。これらの材料は、不十分に広い温度範囲のキラルネマチックまたはコレステリック相、小さすぎるフレキシオエレクトリック比、小さな回転角度など、実用的用途のためのいくつかの欠点を有している。

【0029】

本出願において使用する略号による TO-GIP-O-n-O-PP-N および TO-GIP-O-n-O-PG-OT に対応する 1 つまたは 2 つの OCF₃ 基を保有するビメソゲン化合物は、EP 1 477 547 A1 中の一般式において述べられている。

【0030】

本発明の 1 つの目的は、高度なスイッチ角および迅速な応答時間を呈する改善されたフレキシオエレクトリックデバイスを提供することにある。もう 1 つの目的は、特に機械的せん断工程を用いずにディスプレイセルの全領域にわたって良好な均質な配向を実現するフレキシオエレクトリックディスプレイにおいて使用するための、有利な特性、良好なコントラスト、高度なスイッチ角および迅速な応答時間を低温においてでさえも有する、液晶材料を提供することにある。液晶材料は、低い融点、広汎なキラルネマチック相範囲、短い温度非依存性ピッチ長および高いフレキシオエレクトリック係数を呈するべきである。本発明の他の目的は、以下の詳細な説明から当業者には直ちに自明である。

【発明の概要】

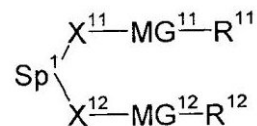
【0031】

本発明者らは、上記の目的は、驚くべきことに、本発明によるビメソゲン化合物を提供することにより達成できることを見出した。これらの化合物は、キラルネマチック液晶混合物において用いられるとき、低い融点、広汎なキラルネマチック相を誘導する。特に、これらは、相対的に高い値の弾性定数 k_{11} 、低い値のベンド弾性定数 k_{33} およびフレキシオエレクトリック係数を呈する。

【0032】

したがって、本発明は、式 I

【化 2】



式中、

R¹¹ は、OCF₃ または CF₃ であり、

R¹² は、OCF₃、CF₃、H、F、Cl、CN、NCS または 2 ~ 25 個の C 原子を有し、非置換であるか、ハロゲンまたは CN によって単置換または多置換されていてもよく、また 1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH₂ 基が、それぞれの出現において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF- または -C-C- によって、酸素原子が互いに直接結合しないように置き換えられていることが可能である直鎖状または分枝状アルキル基、好ましくは極性基、より好ましくは F、Cl、CN、OCF₃ または CF₃ であり、

【0033】

MG¹¹ および MG¹² は、それぞれ独立してメソゲン性基であり、

MG¹¹ および MG¹² の少なくとも 1 つは、1 つ、2 つまたは 3 つ以上の 6 原子環を含み、2 つまたは 3 つ以上の 6 原子環を含む場合においては、これらの少なくとも 2 つは、好ましくは結合基 -CO-O-、-O-CO-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-CF₂-O- および -O-CF₂- の群から選択された、2 原子結合基によって結合していてもよく、

【0034】

Sp¹ は、1、3 または 5 ~ 40 個の C 原子を含み、ここで 1 つまたは 2 つ以上の隣接し

ておらず、末端でない CH_2 基がまた $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{ハロゲン})-$ 、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}-\text{C}-$ によって、しかしながら 2 つの O 原子が互いに隣接しないように、2 つの $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基が互いに隣接しないように、かつ $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ および $-\text{CH}=\text{CH}-$ から選択された 2 つの基が互いに隣接しないように置き換えられていてもよい、スペーサー基、好ましくは、 n が好ましくは 3 ~ 19、より好ましくは 3 ~ 11 の整数、最も好ましくは奇数（つまり 3、5、7、9 または 11）である $-(\text{CH}_2)_n-$ （つまり n 個の C 原子を有する 1, n -アルキレン）であり、

【0035】

X^{11} および X^{12} は、互いに独立して、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ および単結合、好ましくは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ または単結合、最も好ましくは単結合から選択された結合基であり、

【0036】

しかしながら、

$-\text{X}^{11}-\text{Sp}^1-\text{X}^{12}-$ において、2 つの O 原子は互いに隣接せず、2 つの $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基は互いに隣接せず、かつ $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ および $-\text{CH}=\text{CH}-$ から選択された 2 つの基は、互いに隣接してないという、および

好ましくは式 $\text{TO}-\text{GIP}-\text{O}-n-\text{O}-\text{PP}-\text{N}$ および $\text{TO}-\text{GIP}-\text{O}-n-\text{O}-\text{PG}-\text{OT}$ で表される化合物は、式 I から除外される

という条件下においてである、

で表されるピメソゲン化合物に関する。

【0037】

好ましくは

$-\text{X}^{11}-\text{Sp}^1-\text{X}^{12}-$ は、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{Sp}^1-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}-\text{C}-\text{Sp}^1-\text{C}-\text{C}-$ または $-\text{Sp}^1-$ であり、および

Sp^1 は、 $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、ここで

n は、1、3 または 5 ~ 15 の整数、最も好ましくは奇数の（つまり偶数でない）整数であり、および

ここで $-(\text{CH}_2)_n-$ 中の 1 個または 2 個以上の H 原子は、互いに独立して任意に F または CH_3 によって置き換えられていてもよい。

【0038】

式 I で表される好ましい化合物は、式中

MG^{11} および MG^{12} が、互いに独立して（部分）式 I I

$-\text{A}^{11}-\text{Z}^{11}-\text{A}^{12}-$ I I

式中、

Z^{11} は、それぞれの出現において互いに独立して、単結合、任意に F、S および / または Si の 1 つまたは 2 つ以上で置換されている $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}-\text{C}-$ 、好ましくは単結合であり、

【0039】

A^{11} および A^{12} は、それぞれの出現においてそれぞれ独立して、1, 4-フェニレン、ここでさらに、1 つまたは 2 つ以上の CH 基は N により置き換えられていてもよい、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ここでさらに、1 つまたは 2 つの隣接していない CH_2 基が O および / または S によって置き換えられていてもよい、1, 4-シクロヘキセニレン、1, 4-ピシクロ-(2, 2, 2)-オクチレン、ピペリジン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、デカヒドロ-ナフタレン-2, 6-ジイル、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-ナフタレン-2, 6-ジイル、シクロブタン-1, 3-ジイル、

10

20

30

40

50

スピロ[3.3]ヘプタン-2,6-ジイルまたはジスピロ[3.1.3.1]デカン-2,8-ジイルであり、すべてのこれらの基は、非置換であるか、F、Cl、CNまたは1~7個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルもしくはアルコキシカルボニル基、ここで1つまたは2つ以上のH原子はFまたはClにより置き換えられていてもよい、で、好ましくはF、Cl、CH₃またはCF₃で、単置換、二置換、三置換または四置換されていることが可能であり、ならびに

【0040】

kは、0、1、2、3または4、好ましくは1、2または3および最も好ましくは1または2である、

で表される基である、化合物である。

10

【0041】

式Iで表される化合物であって、式中メソゲン基MG^{1 1}およびMG^{1 2}がそれぞれの出現において互いに独立して1つ、2つまたは3つの6員環、好ましくは2つまたは3つの6員環を含む該化合物が、特に好ましい。

【0042】

式IIで表される好ましいメソゲン基の下位概念を以下に一覧する。単純化の理由のため、これらの基におけるPheは1,4-フェニレンであり、PheLは1~4個の基Lで置換されているフェニレン、ここでLは好ましくはF、Cl、CN、OH、NO₂または1~7個のC原子を有する任意にフッ素化されたアルキル、アルコキシまたはアルカノイル基、とても好ましくはF、Cl、CN、OH、NO₂、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、OCF₃、OCHF₂、OC₂F₅、特にF、Cl、CN、CH₃、C₂H₅、OCH₃、COCH₃およびOCF₃、最も好ましくはF、Cl、CH₃、OCH₃およびCOCH₃であり、ならびにCycは1,4-シクロヘキシレンである。この一覧は、以下に示す副次式ならびにそれらの鏡像を含む。

20

【化3】

-Phe-Z-Phe-	II-1	
-Phe-Z-Cyc-	II-2	
-Cyc-Z-Cyc-	II-3	
-Phe-Z-PheL-	II-4	
-PheL-Z-Phe-	II-5	
-PheL-Z-Cyc-	II-6	10
-PheL-Z-PheL-	II-7	
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	II-8	
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	II-9	
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	II-10	
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	II-11	
-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-12	
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-13	20
-Phe-Z-Phe-Z-PheL-	II-14	
-Phe-Z-PheL-Z-Phe-	II-15	
-PheL-Z-Phe-Z-Phe-	II-16	
-PheL-Z-Phe-Z-PheL-	II-17	
-PheL-Z-PheL-Z-Phe-	II-18	
-PheL-Z-PheL-Z-PheL-	II-19	
-Phe-Z-PheL-Z-Cyc-	II-29	30
-Phe-Z-Cyc-Z-PheL-	II-21	
-Cyc-Z-Phe-Z-PheL-	II-22	
-PheL-Z-Cyc-Z-PheL-	II-23	
-PheL-Z-PheL-Z-Cyc-	II-24	
-PheL-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-25	
-Cyc-Z-PheL-Z-Cyc-	II-26	

【0043】

40

式中

Cycは、1,4-シクロヘキシレン、好ましくはトランス-1,4-シクロヘキシレンであり、

Pheは、1,4-フェニレンであり、

PheLは、1つ、2つまたは3つのフッ素原子により、1つまたは2つのCl原子によりまたは1つのCl原子および1つのF原子により置換されている、1,4-フェニレンであり、および

Zは、部分式IIのもとで与えられるZ¹¹の意味の1つを有し、少なくとも1つは好ましくは-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-OCH₂-、-CH₂O-、-OCF₂-または-CF₂O-から選択される。

50

【0044】

部分式 II - 1、II - 4、II - 5、II - 7、II - 8、II - 14、II - 15、II - 16、II - 17、II - 18 および II - 19 が、特に好ましい。

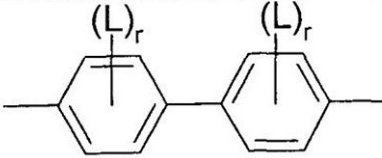
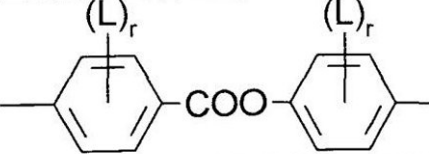
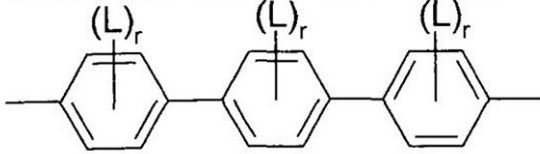
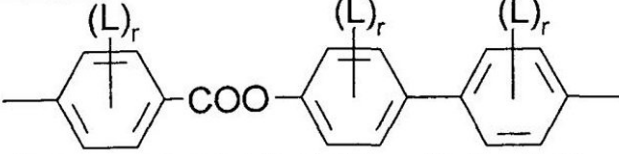
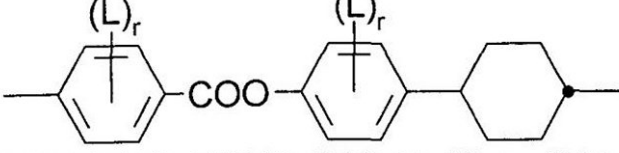
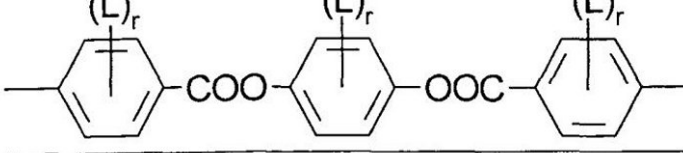
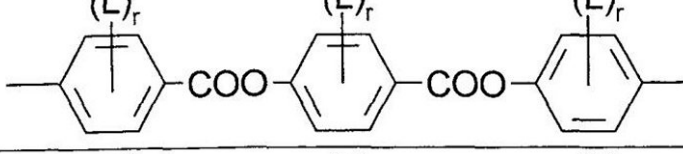
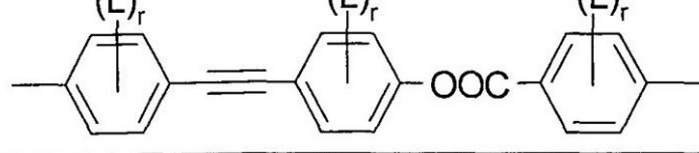
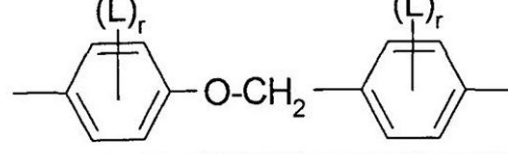
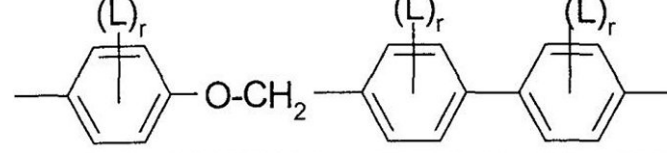
【0045】

これらの好ましい基において、Z はそれぞれ場合において独立して、式 I のもとで与えられる Z^{11} の意味の 1 つを有する。好ましくは、Z の 1 つは -COO-、-OCO-、-CH₂-O-、-O-CH₂-、-CF₂-O- または -O-CF₂-、より好ましくは -COO-、-O-CH₂- または -CF₂-O- であり、および他のものは好ましくは単結合である。

【0046】

とても好ましくは、メソゲン基 MG^{11} および MG^{12} の少なくとも 1 つは、および好ましくはそれらの両方は、それぞれおよび独立して、以下の式 II a ~ II n (2 つの参照番号「II i」および「II l」はいかなる混乱をも避けるために意図的に省略している) およびそれらの鏡像から選択される。

【表 2】

	IIa
	IIb
	IIc
	II d
	II e
	II f
	II g
	II h
	II i
	II j

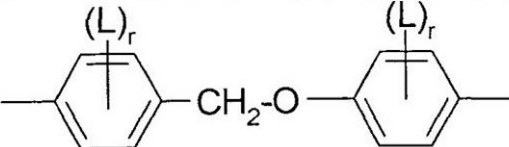
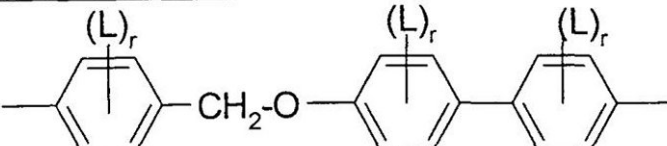
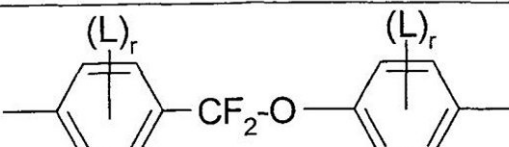
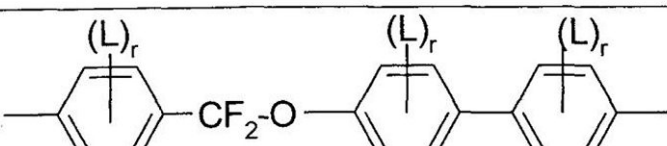
10

20

30

40

【表 3】

	IIIk
	III l
	II
	IIIn

10

20

【0048】

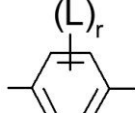
式中

L はそれぞれの出現において互いに独立して、F または C 1、好ましくは F であり、および

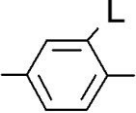
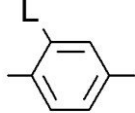
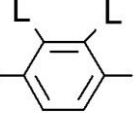
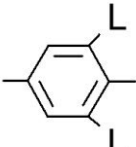
r はそれぞれの出現において互いに独立して、0、1、2 または 3、好ましくは 0、1 または 2 である。

【0049】

【化 4】

これらの好ましい式における基  はとても好ましくは、

30

,  または , さらに  を示しており、

L はそれぞれの出現において互いに独立して、F または C 1、F である。

【0050】

40

非極性基を有する化合物の場合、R^{1 1} および R^{1 2} は好ましくは、15 個までの C 原子を有するアルキルまたは 2 ~ 15 個の C 原子を有するアルコキシである。

【0051】

R^{1 1} および R^{1 2} がアルキルまたはアルコキシラジカル、つまり、末端 CH₂ 基が -O- により置き換えられている場合、これは直鎖状または分枝状であってもよい。好ましくは直鎖状であり、2、3、4、5、6、7 または 8 個の炭素原子を有し、よって好ましくは、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、または、オクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシま

50

たはテトラデコキシである。

【0052】

オキサアルキル、つまり1つの CH_2 基が $-\text{O}-$ により置き換えられているものは、好ましくは、例えば、直鎖状2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)または3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニルまたは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

【0053】

末端極性基を有する化合物の場合、 R^{11} および R^{12} は、 CN 、 NO_2 、ハロゲン、 OCH_3 、 OCN 、 SCN 、 COR^x 、 COOR^x または1~4個のC原子を有する単フッ素化、オリゴフッ素化または多フッ素化アルキルまたはアルコキシ基から選択される。 R^x は、1~4個、好ましくは1~3個のC原子を有する任意にフッ素化されたアルキルである。ハロゲンは好ましくは、FまたはClである。

10

【0054】

式Iにおける特に好ましい R^{11} および R^{12} は、H、F、Cl、 CN 、 NO_2 、 OCH_3 、 COCH_3 、 COC_2H_5 、 COOCH_3 、 COOC_2H_5 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 OCHF_2 、および特にH、F、Cl、 CN 、 OCH_3 および OCF_3 、殊にH、F、 CN および OCF_3 から選択される。

20

【0055】

加えて、アキラル分枝基 R^{11} および/または R^{12} を含有する式Iで表される化合物は、例えば、結晶化に対する傾向の低減のために、時に重要であり得る。この種の分枝基は一般的に、1つより多い鎖分枝を含有しない。好ましいアキラル分枝基は、イソプロピル、イソブチル(=メチルプロピル)、イソペンチル(=3-メチルブチル)、イソプロポキシ、2-メチル-プロポキシおよび3-メチルブトキシである。

【0056】

スペーサー基 Sp^1 は好ましくは、1、3または5~40個のC原子、特に1、3または5~25個のC原子、とても好ましくは1、3または5~15個のC原子、および最も好ましくは5~15個のC原子を有する線状または分枝アルキレン基であり、ここで、加えて、1個または2個以上の非隣接かつ非末端 CH_2 基は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}$ (ハロゲン)-、 $-\text{CH}(\text{CN})-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ または $-\text{C}-\text{C}-$ により置き換えられていてもよい。

30

【0057】

「末端」 CH_2 基は、メソゲン基へと直接的に結合するものである。よって、「非末端」 CH_2 基は、メソゲン基 MG^{11} および MG^{12} へと直接的には結合しない。

【0058】

典型的なスペーサー基は例えば、 $-(\text{CH}_2)_o-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、ここでoは5~40の、特に5~25の、極めて好ましくは5~15の整数であり、およびpは1~8の整数、特に1、2、3または4である。

40

【0059】

好ましいスペーサー基は、例えば、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、ジエチレンオキシエチレン、ジメチレンオキシブチレン、ペンテニレン、ヘプテニレン、ノネニレンおよびウンデセニレンである。

【0060】

式Iで表される本発明の化合物であって、式中 Sp が5~15個のC原子を有するアルキレンを示している該化合物が、特に好ましい。直鎖状アルキレン基が特に好ましい。

【0061】

50

6、8、10、12および14個のC原子を有する偶数の直鎖状アルキレンを有するスペーサー基が好ましい。

【0062】

本発明のもう一つの態様は、5、7、9、11、13または15個のC原子を有する奇数の直鎖状アルキレンを有するスペーサー基である。7、9、および11個のC原子を有する直鎖状アルキレンスペーサーがとても好ましい。

【0063】

式Iで表される本発明の化合物であって、式中Spが5~15個のC原子を有する完全に重水素化されたアルキレンを示している該化合物が、特に好ましい。重水素化された直鎖状アルキレン基がとても好ましい。部分的に重水素化された直鎖状アルキレン基が最も好ましい。

10

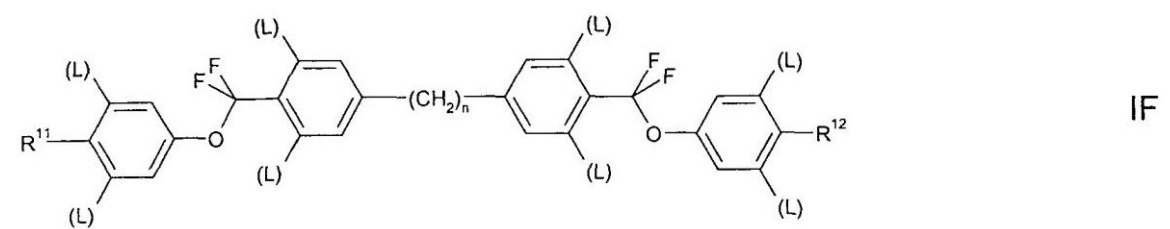
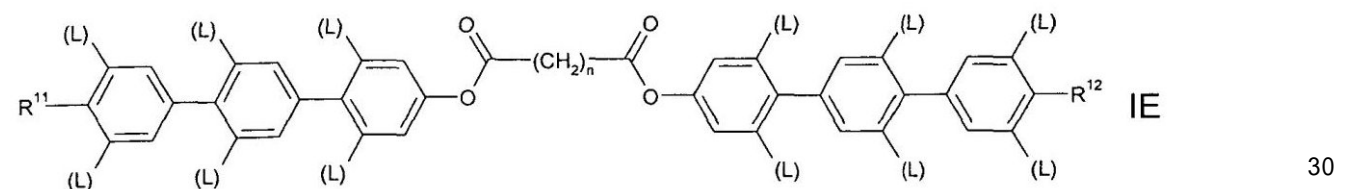
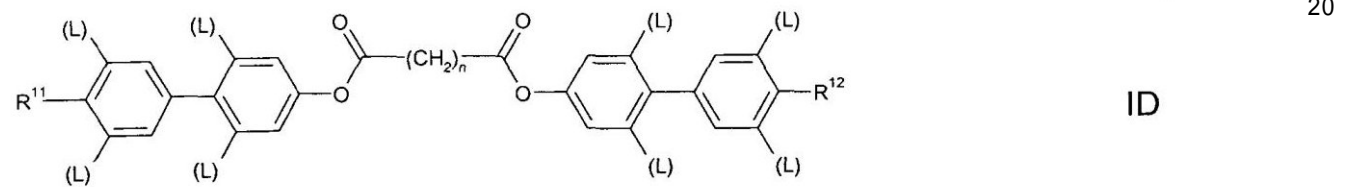
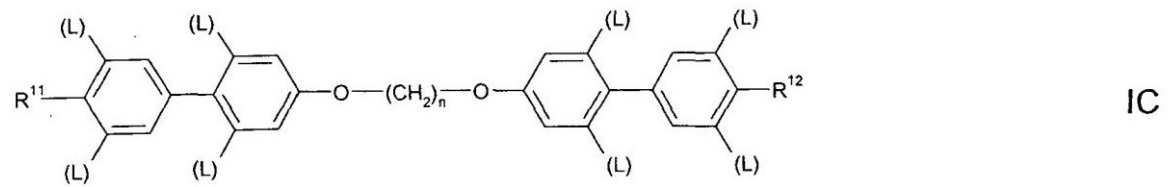
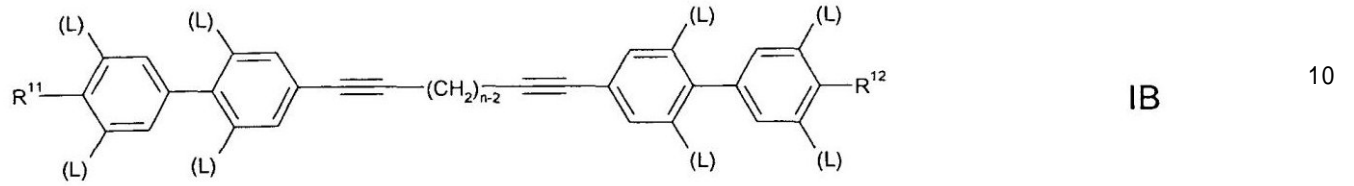
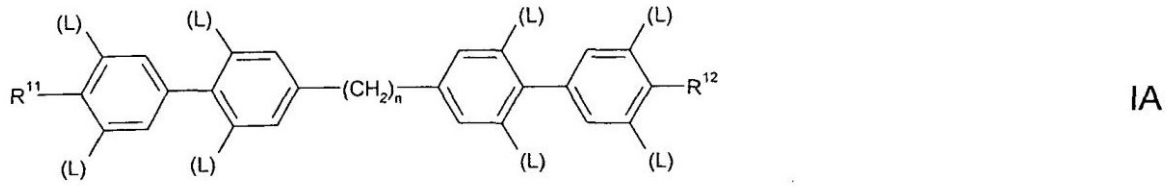
【0064】

式Iで表される化合物であって、式中メソゲン基 $R^{11} - MG^{11} - X^{11}$ - および $R^{12} - MG^{12} - X^{12}$ - が互いに異なる該化合物が好ましい。もう一つの態様において、式Iで表される化合物であって、式Iにおける $R^{11} - MG^{11} - X^{11}$ - および $R^{12} - MG^{12} - X^{12}$ - が互いに同一である該化合物である。

【0065】

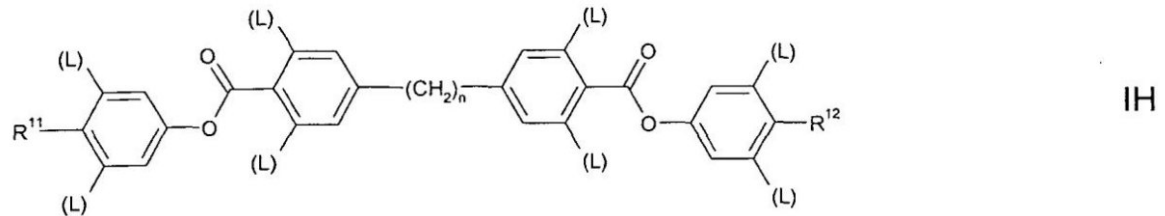
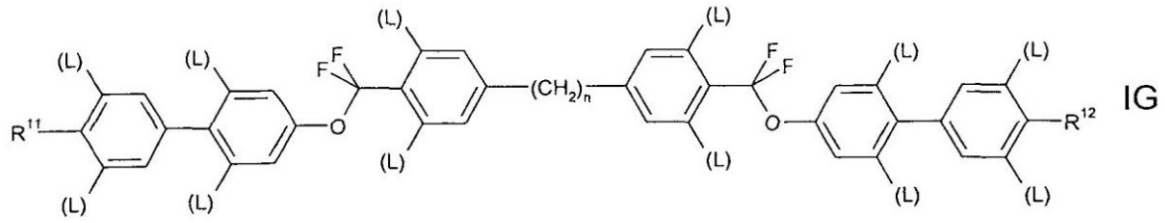
式Iで表される好ましい化合物は、式IA~IKで表される、好ましくは式IDで表される化合物の群から選択される。

【化 5】

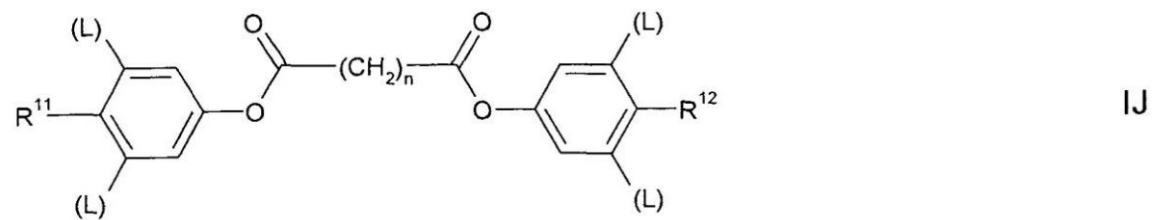


【 0 0 6 6 】

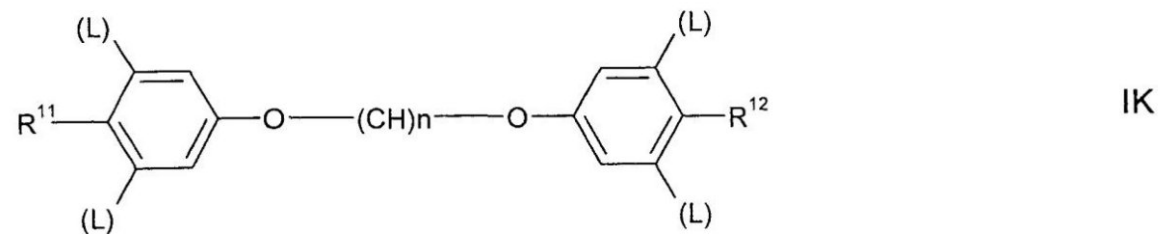
【化6】



10



20



【0067】

30

式中、 R^{11} および R^{12} は、互いに独立して上に定義したとおりであり、これらの基の好ましい意味を含み、好ましくは R^{11} は OCF_3 であり、好ましくは R^{12} は OCF_3 、 CF_3 、 F または CN 、好ましくは OCF_3 または CN および最も好ましくは CN であり、かつここで L は、それぞれの出現において互いに独立して F 、 Cl または好ましくは F または Cl 、最も好ましくは F である。

【0068】

特に好ましい化合物は、側方位において（つまり L として）0、2つまたは4つの F 原子を担持する、上で与えられる式の群から選択される。

本発明の好ましい態様において、 R^{11} は OCF_3 であり、 R^{12} は OCF_3 、 F または CN 、好ましくは OCF_3 または CN および最も好ましくは CN である。

40

【0069】

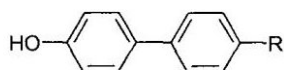
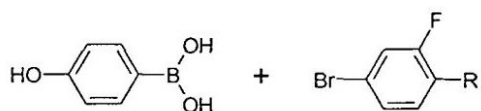
式 I で表される化合物は、自体公知のおよび有機化学の標準的著作物、例えば Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart などに記載される方法に従ってまたは同様に合成することができる。好ましい製造方法は、以下の合成スキームから獲得することができる。

【0070】

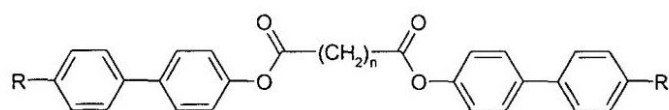
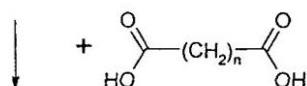
式 I で表される化合物は、好ましくは以下の一般的な反応スキームに従って入手可能である。

反応スキーム I

【化 7】



10



20

【0071】

式中、nは、3または5～15、好ましくは5、7または9の整数であり、Rは、それぞれの出現において独立してR^{1 1}について示した意味の1つを有し、第2の出現において代替的に、これらの基の好ましい意味を含むR^{1 2}について示した追加の意味の1つを有してもよく、連続反応の条件は以下のとおりである：

- a) Pd(PPh₃)₂Cl₂、NaCO₃、THF、還流下
- b) DCC、DMAP、DCM、25。

【0072】

このスキームおよび以下のスキームにおいて示す全てのフェニレン部分は、互いに独立して、1つ、2つまたは3つの、好ましくは1つまたは2つのF原子、または1つのClまたは1つのClおよび1つのF原子を任意に担持してもよい。

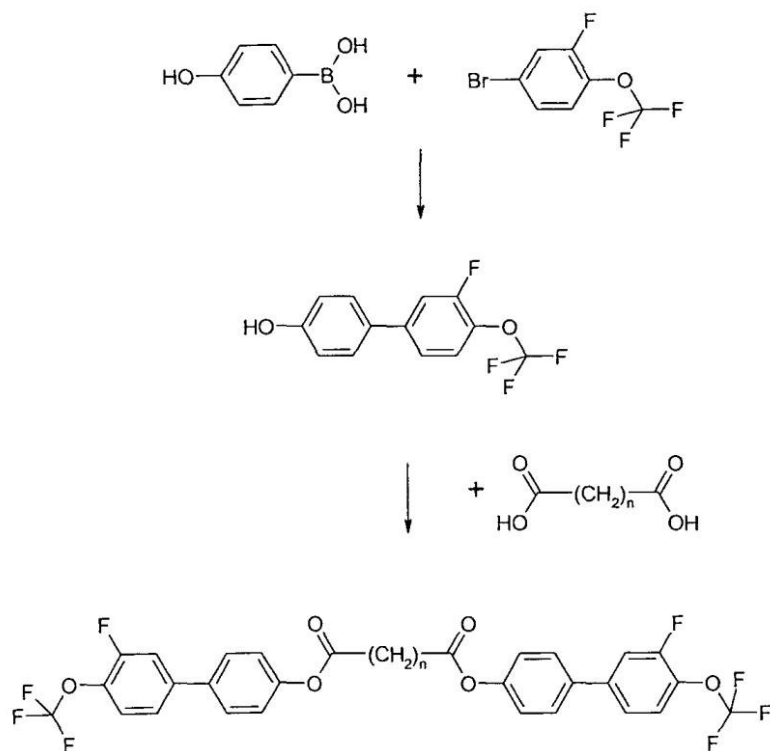
30

【0073】

2つのOCF₃末端基を保有するかかるフッ素化合物の製造のための例示的な反応スキームを、以下のスキームに示す。

反応スキーム I I

【化 8】



【0074】

式中、nは、3または5～15、好ましくは5、7または9の整数であり、連続反応の条件は、以下のとおりである：

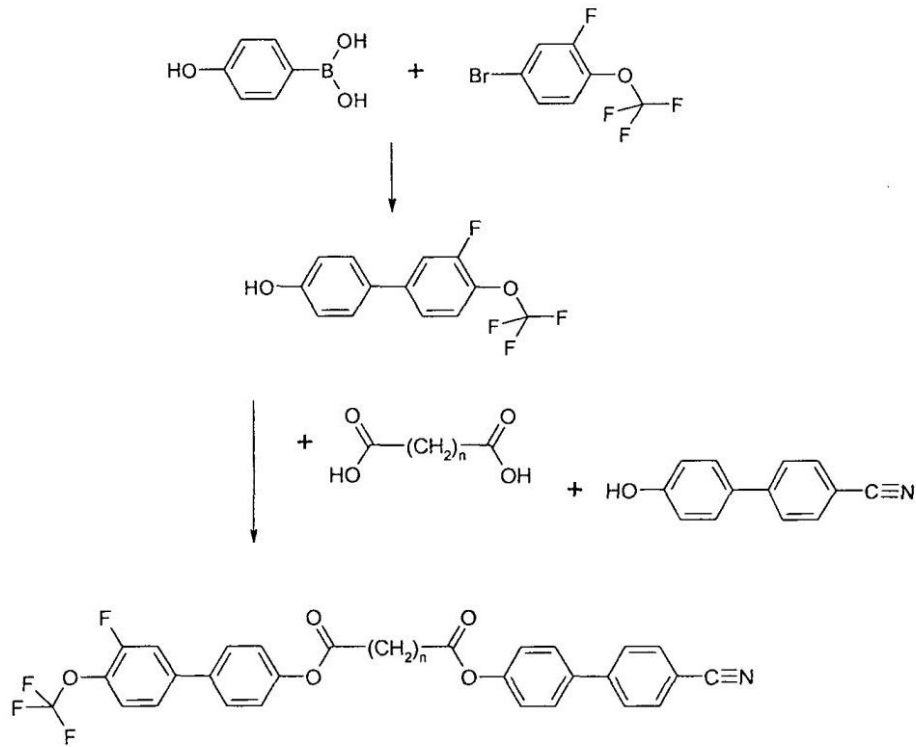
- a) Pd(PPh₃)₂Cl₂、NaCO₃、THF、還流下；
 b) DCC、DMAP、DCM、25。

【0075】

1つのフッ素化されたフェニレン環を含み、2つの異なる末端基、1つのOCF₃および1つのCN基を保有する非対称なフッ素化合物の製造のための例示的な反応スキームを、以下のスキームに示す。

反応スキームIII

【化9】



【0076】

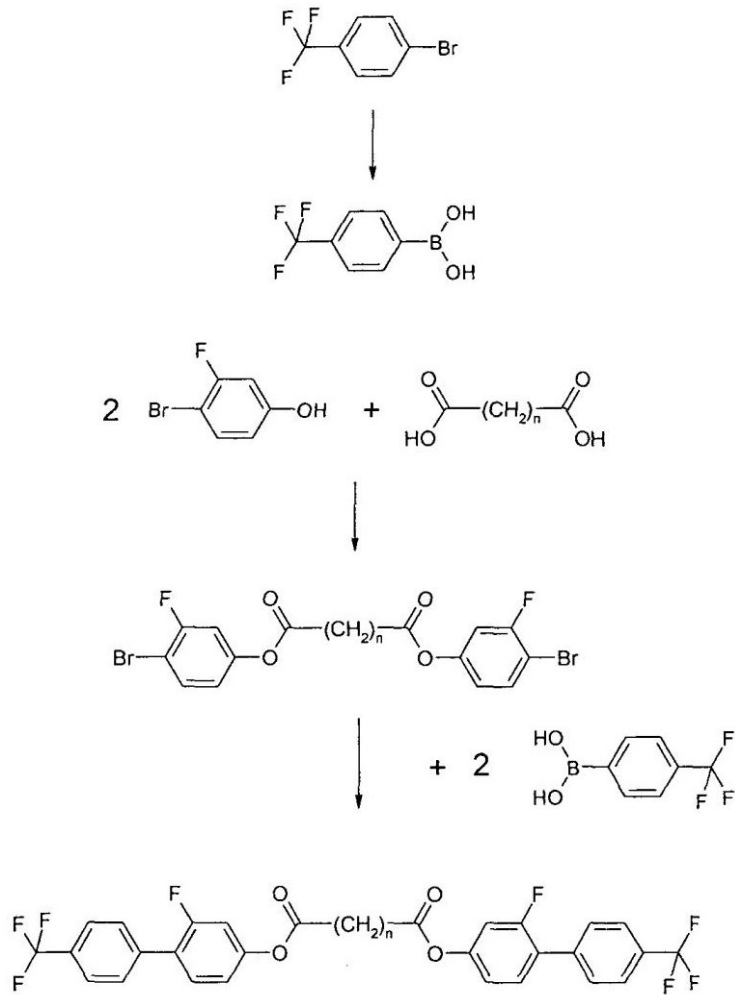
式中、nは、3または5～15、好ましくは5、7または9の整数であり、連続反応の条件は、以下のとおりである：

- a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 NaCO_3 、THF、還流下；
 b) DCC、DMAP、DCM、25。

【0077】

反応スキームIV

【化 10】



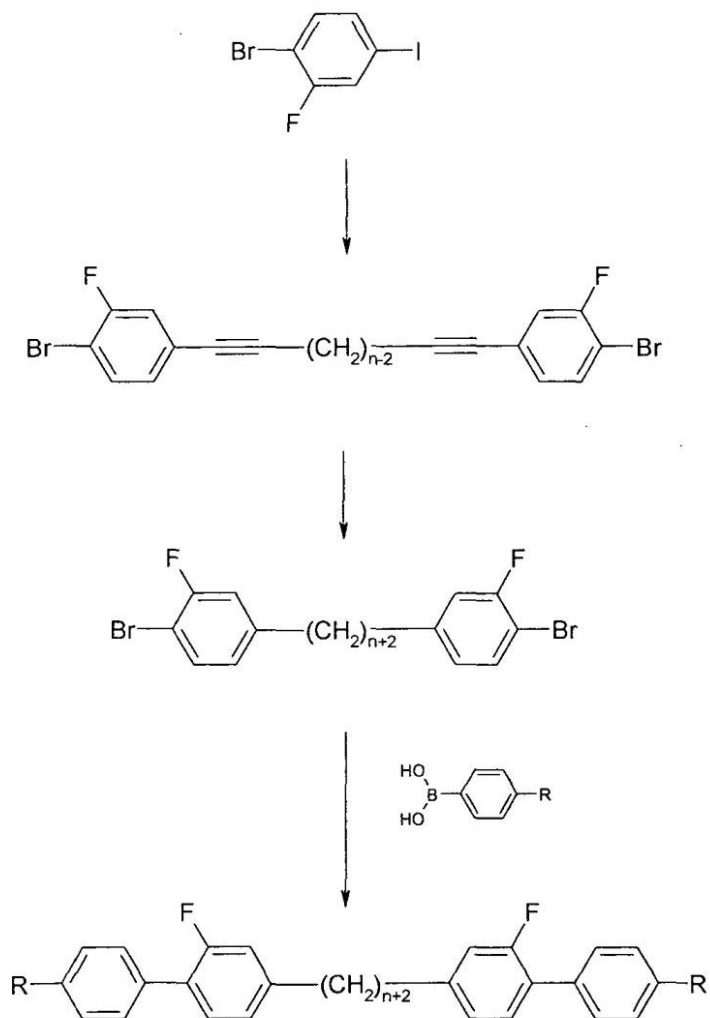
式中、nは、3または5～15、好ましくは5、7または9の整数であり、連続反応の条件は、以下のとおりである： 30

- a) Mg、THF、 $(\text{MeO})_3\text{B}$ ；
- b) DCC、DMAP、DCM、25℃；および
- c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 NaCO_3 、THF、還流下。

【0078】

反応スキームV

【化 1 1】



10

20

30

式中、 n は、3 または 5 ~ 15、好ましくは 5、7 または 9 の整数であり、連続反応の条件は、以下のとおりである：

a) CuI 、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 、トリエチルアミン、30 ;

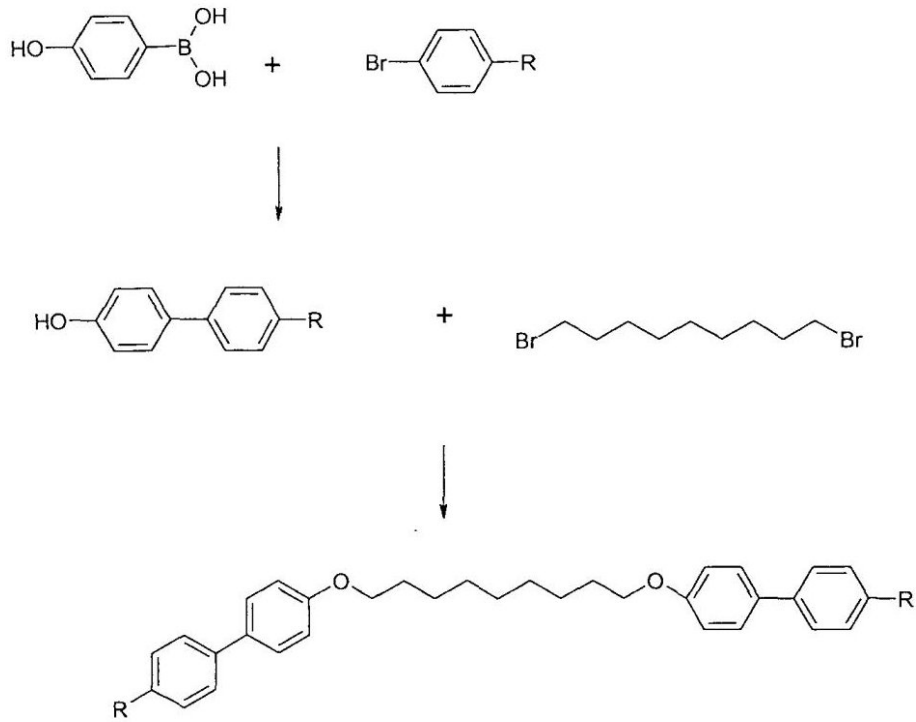
b) $[H_2]$ 、 Pd/C ; および

c) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $NaCO_3$ 、THF、還流下。

【0079】

反応スキームVI

【化 1 2】



10

20

式中、 n は、3 または 5 ~ 15、好ましくは 5、7 または 9 の整数であり、連続反応の条件は、以下のとおりである：

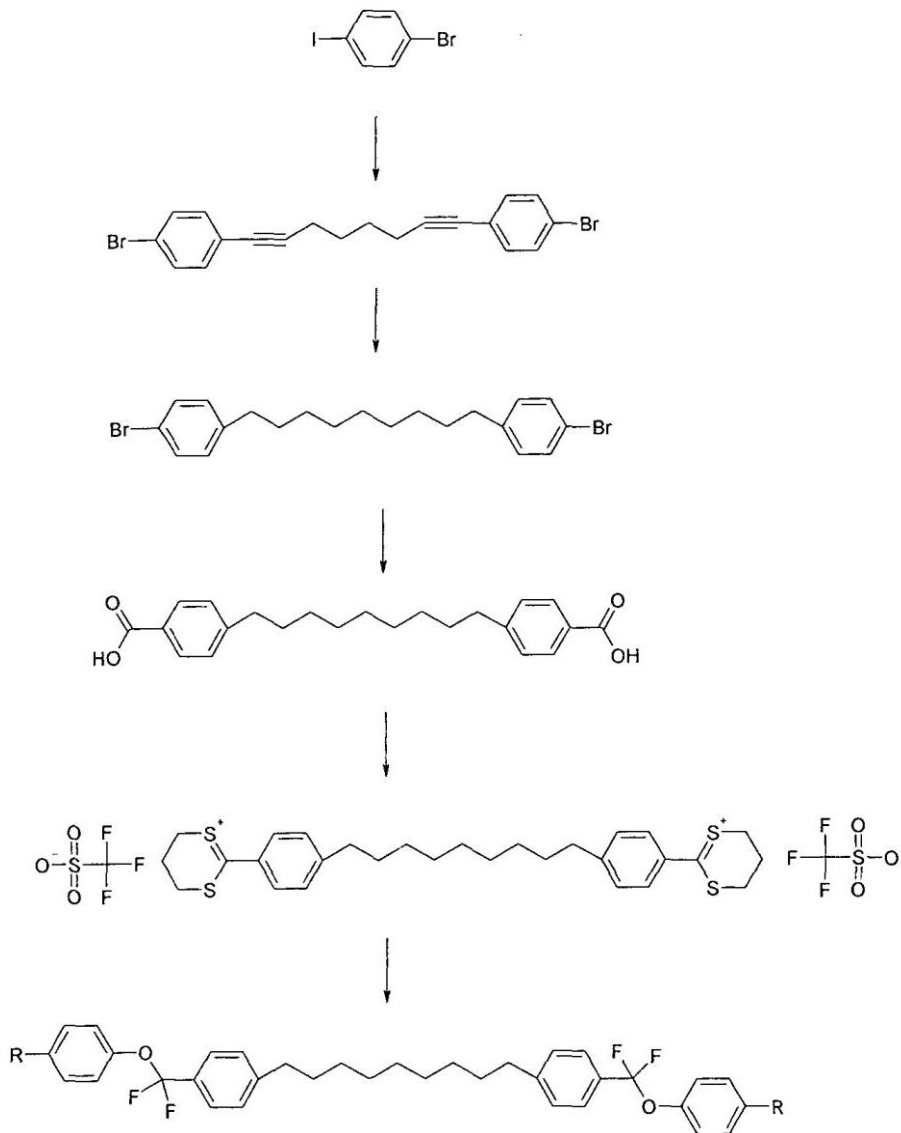
a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 Na_2CO_3 、THF、還流下；および

b) K_2CO_3 、ブタノン、80 。

【0080】

反応スキームVII

【化 1 3】



式中、Rはスキームの下で定義した通りであり、中央の結合基の鎖の長さ、つまりメチレン基の数は、3または5～15、好ましくは3、5、7または9であり得、連続反応の条件は、以下のとおりである：

- a) CuI 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、トリエチルアミン、30 ；
- b) $[\text{H}_2]$ 、 Pd/C ；
- c) $n\text{-BuLi}$ 、 THF 、 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 CO_2 ；
- d) $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{SH}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、130 ；および
- e) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $3\text{HF} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

40

【0081】

本発明のもう1つの目的は、液晶媒体における式Iで表されるビメソゲン化合物の使用である。

【0082】

式Iで表される化合物は、ネマチック液晶混合物へと添加されるとき、ネマチックの下の相を作り出す。本文脈において、ネマチック液晶混合物に対するビメソゲン化合物の影響の最初の示唆は、Barnes, P.J., Douglas, A.G., Heeks, S.K., Luckhurst, G.R., *Liquid Crystals*, 1993, Vol.13, No.4, 603- 613により報告された。この参考文献は、高度に極性なアルキルスペーサー性二量体を例示し、ネマチックの下の相を認識し、これをスメクチックの1タイプであると結論付けている。

50

【 0 0 8 3 】

ネマチック相の下に存在するメソ相の写真証拠は、Henderson, P.A., Niemeyer, O., Imrie, C.T. in Liquid Crystals, 2001, Vol. 28, No.3, 463-472により刊行されたが、さらには調査されなかった。

【 0 0 8 4 】

Liquid Crystals, 2005, Vol. 32, No. 11-12, 1499-1513 Henderson, P.A., Seddon, J.M. and Imrie, C.T.において、ネマチック相の新しい相が、いくつかの特別な例において、スメクチックC相に属することが報告された。第1のネマチック相の追加のネマチック相が、Panov, V.P., Ngaraj, M., Vij, J.K., Panarin, Y.P., Kohlmeier, A., Tamba, M.G., Lewis, R.A. and Mehl, G.H. in Phys.Rev.Lett. 2010, 105, 1678011 -1678014により報告された。 10

【 0 0 8 5 】

本文脈において、式Iで表される新しい、本発明のビメソゲン化合物がまた、第2のネマチック相として割り当てられている新規のメソ相を示す。このメソ相は、元来のネマチック液晶相よりも下の温度において存在し、本願により提供される独自の混合物概念において観察されてきている。

【 0 0 8 6 】

従って、本発明による式Iで表されるビメソゲン化合物は、第2のネマチック相を、通常はこの相を有しないネマチック混合物において誘発せしめることを許容する。さらに、式Iで表される化合物の量を変化させることにより、第2のネマチックの相挙動を必要な温度へと合わせることが許容する。 20

【 0 0 8 7 】

それゆえ本発明は、式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む液晶媒体に関する。

【 0 0 8 8 】

本発明による混合物のいくつかの好ましい態様を、以下に示す。

【 0 0 8 9 】

式Iで表される化合物であって、式中メソゲン性基 MG^{11} および MG^{12} は、それぞれの出現において互いに独立して、1つ、2つまたは3つの6員環、好ましくは2つまたは3つの六員環を含む。

【 0 0 9 0 】

部分式 II - 1、II - 4、II - 6、II - 7、II - 13、II - 14、II - 15、II - 16、II - 17 および I - 18 が好ましい。 30

【 0 0 9 1 】

好ましくは、式Iにおける R^{11} および R^{12} は、H、F、Cl、CN、NO₂、OCH₃、COCH₃、COC₂H₅、COOCH₃、COOC₂H₅、CF₃、C₂F₅、OCF₃、OCHF₂、およびOC₂F₅ から、特にH、F、Cl、CN、OCH₃ およびOCF₃ から、殊にH、F、CN およびOCF₃ から選択される。

【 0 0 9 2 】

典型的なスペーサー基 (Sp^1) は例えば、 $-(CH_2)_o-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ であり、ここで o は 1、3、5 ~ 40 の、特に 1、3、5 ~ 25 の、極めて好ましくは 5 ~ 15 の整数であり、および p は 1 ~ 8 の整数、特に 1、2、3 または 4 である。 40

【 0 0 9 3 】

式Iで表される化合物であって、式Iにおける $R^{11}-MG^{11}-X^{11}$ および $R^{12}-MG^{12}-X^{12}$ が同一である化合物が好ましい。

本発明による媒体は好ましくは、1種、2種、3種、4種または5種以上の、好ましくは1種、2種または3種の、式Iで表される化合物を含む。

【 0 0 9 4 】

液晶媒体における式Iで表される化合物の量は、全体の混合物の、好ましくは1 ~ 50重量%、特に5 ~ 40重量%、とても好ましくは10 ~ 30重量%である。 50

【0095】

好ましい態様において、本発明による液晶媒体は加えて、GB 2 356 629から公知であるものまたはそれから公知であるものに類似するものなどのような、式 I I I で表される 1 種または 2 種以上の化合物を含む。



式中

R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立して、H、F、Cl、CN、NCS または非置換であるか、ハロゲンもしくはCNにより単置換もしくは多置換されていてもよい 1 ~ 25 個の C 原子を有する直鎖状もしくは分枝状のアルキルであって、1 つまたは 2 つ以上の非隣接の CH_2 基がそれぞれの場合において互いに独立して -O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-、-CH=CF-、-CF=CF- または -C-C- により酸素原子が互いに直接的に結合しないように置き換えられていることができる該アルキルであり、

【0096】

MG^{31} および MG^{32} はそれぞれ独立して、メソゲン基であり、

Sp^3 は、5 ~ 40 個の C 原子を含むスペーサー基であり、ここで 1 つまたは 2 つ以上の非隣接の CH_2 基はまた -O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(ハロゲン)-、-CH(CN)-、-CH=CH- または -C-C- により置き換えられていてもよく、および

X^{31} および X^{32} はそれぞれ独立して、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-CO-NH-、-NH-CO-、-CH₂CH₂-、-OCH₂-、-CH₂O-、-SCH₂-、-CH₂S-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-、-C-C- または単結合であり、および

式 I で表される化合物が除外される条件を以ってである。

【0097】

メソゲン基 MG^{31} および MG^{32} は好ましくは、式 I I のものから選択される。

【0098】

式 I I I で表される化合物であって、式中 $R^{31} - MG^{31} - X^{31}$ - および $R^{32} - MG^{32} - X^{32}$ - が同一である該化合物が、特に好ましい。

【0099】

本発明のもう 1 つの好ましい態様は、式 I I I で表される化合物であって、式中 $R^{31} - MG^{31} - X^{31}$ - および $R^{32} - MG^{32} - X^{32}$ - が異なる該化合物に関する。

【0100】

式 I I I で表される化合物であって、式中メソゲン性基 MG^{31} および MG^{32} が 1 つ、2 つまたは 3 つの 6 員環を含む該化合物が特に好ましく、以下に一覧される式 I I から選択されるメソゲン性基である該化合物がとて好ましい。

【0101】

式 I I I における MG^{31} および MG^{32} に対し、従属式 I I - 1、I I - 4、I I - 6、I I - 7、I I - 13、I I - 14、I I - 15、I I - 16、I I - 17 および I I - 18 が特に好ましい。これらの好ましい基において、Z はそれぞれの場合において独立して、式 I I において与えられる Z¹ の意味の 1 つを有する。好ましくは Z は、-COO-、-OCO-、-CH₂CH₂-、-C-C- または単結合である。

【0102】

とて好ましくは、メソゲン性基 MG^{31} および MG^{32} は、式 I I a ~ I I o およびそれらの鏡像から選択される。

【0103】

10

20

30

40

50

非極性の極性基を有する化合物の場合、 R^{31} および R^{32} は好ましくは、15個までのC原子を有するアルキルまたは2～15個のC原子を有するアルコキシである。

【0104】

R^{31} または R^{32} がアルキルまたはアルコシラジカルである、つまり末端 CH_2 基が $-O-$ で置き換えられている場合、これは直鎖状または分枝状であってもよい。好ましい直鎖は、2、3、4、5、6、7または8個の炭素原子を有し、よって好ましくは、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、またはオクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。

10

【0105】

オキサアルキル、つまり1つの CH_2 基が $-O-$ により置き換えられているものは、好ましくは、例えば、直鎖状の2-オキサプロピル (=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)または3-オキサブチル (=2-メトキシエチル)、2-、3-、または4-オキサペンチル、2-、3-、4-、または5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-、または6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-または8-オキサノニルまたは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルである。

【0106】

末端極性基を有する化合物の場合において、 R^{31} および R^{32} は CN 、 NO_2 、ハロゲン、 OCH_3 、 OCN 、 SCN 、 COR^x 、 $COOR^x$ または1～4個のC原子を有する単フッ素化、オリゴフッ素化または多フッ素化アルキルまたはアルコキシ基から選択される。 R^x は、1～4個の、好ましくは1～3個のC原子を有する、任意にフッ素化されたアルキルである。ハロゲンは好ましくは、FまたはClである。

20

【0107】

特に好ましくは、式IIIにおける R^{31} および R^{32} は、F、Cl、 CN 、 NO_2 、 OCH_3 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 C_2F_5 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、および OC_2F_5 から、特にF、Cl、 CN 、 OCH_3 および OCF_3 から選択される。

30

【0108】

式IIIにおけるスペーサー基 Sp^3 に関し、この目的に関し当業者に公知の全ての基を用いることができる。スペーサー基 Sp は好ましくは、5～40個のC原子、特に5～25個のC原子、とても好ましくは5～15個のC原子を有する線状または分枝のアルキレン基であって、ここにおいて、加えて、1つまたは2つ以上の非隣接の CH_2 基が $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CH$ (ハロゲン)、 $-CH(CN)-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C=C-$ で置き換えられていてもよい該アルキレン基である。

【0109】

典型的なスペーサー基は例えば $-(CH_2)_o-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_p-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ または $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ であり、ここで o は5～40の、特に5～25の、とても好ましくは5～15の整数であり、および p は1～8の整数、特に1、2、3または4である。

40

【0110】

好ましいスペーサー基は、例えば、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、ジエチレンオキシエチレン、ジメチレンオキシブチレン、ペンテニレン、ヘプテニレン、ノネニレンおよびウンデセニレンである。

【0111】

特に好ましいのは、式IIIで表される本発明の化合物であって、式中 Sp^3 が5～1

50

5 個の C 原子を有するアルキレンを示すものである。直鎖状のアルキレン基が特に好ましい。

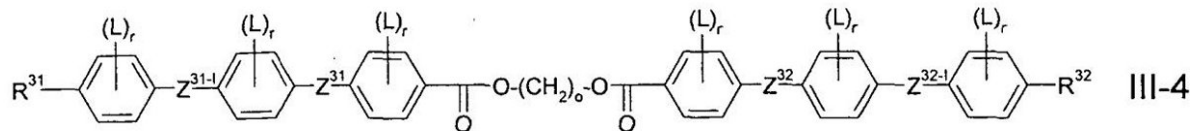
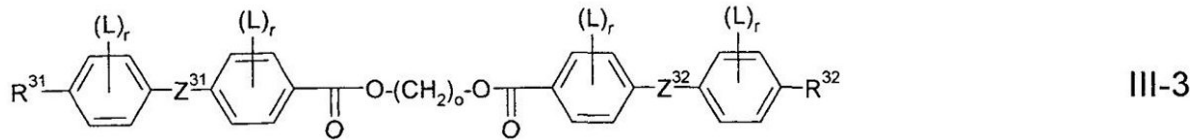
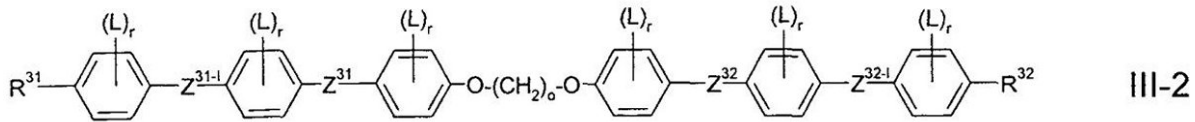
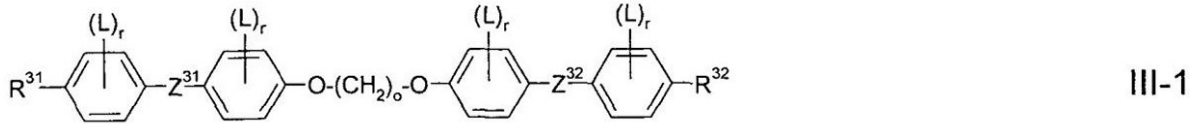
【0112】

本発明のもう一つの好ましい態様において、式 III で表されるキラル化合物は、式 IV で表されるキラル基である少なくとも一つのスペーサー基 S_{p1} を含む。

【0113】

式 III における X^{31} および X^{32} は好ましくは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ または単結合を示す。式 III-1 ~ III-4 から選択される以下の化合物が特に好ましい。

【化14】



10

20

30

【0114】

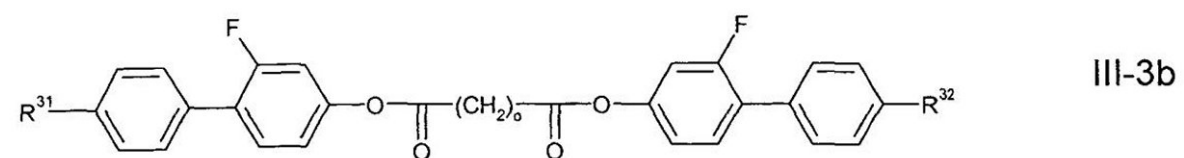
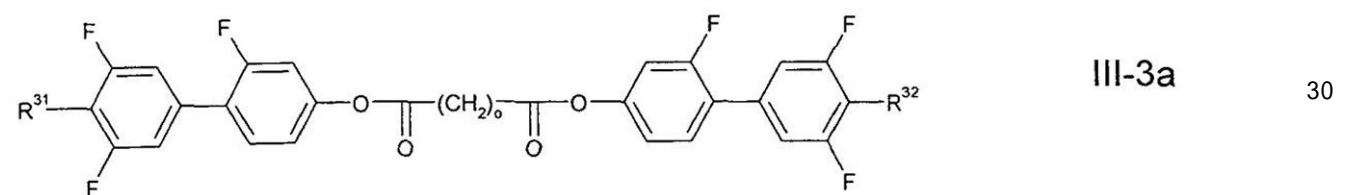
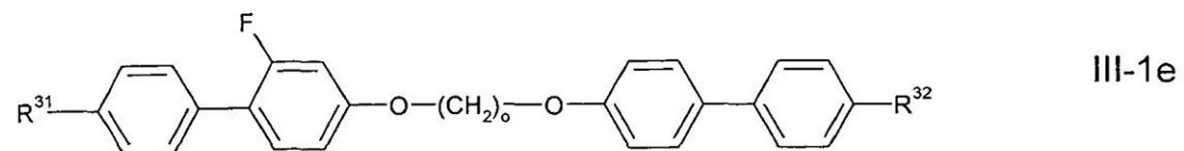
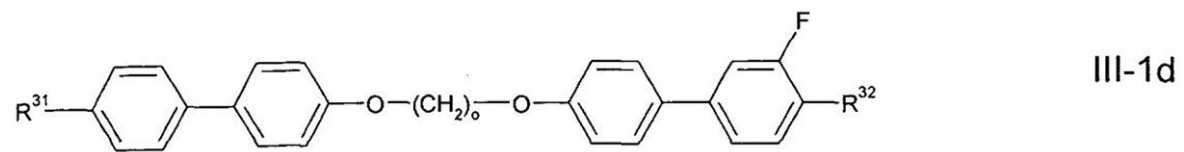
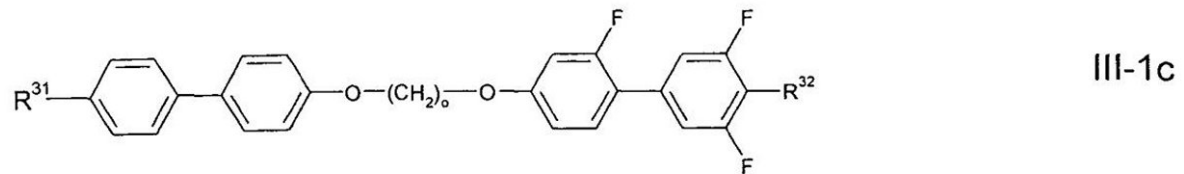
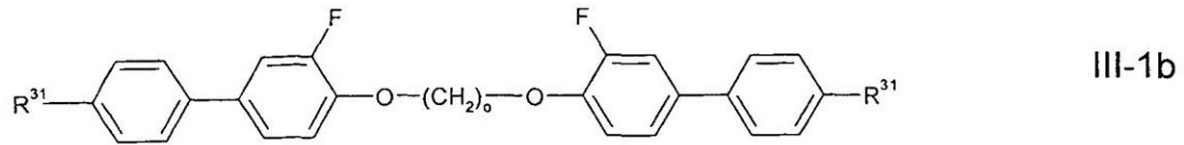
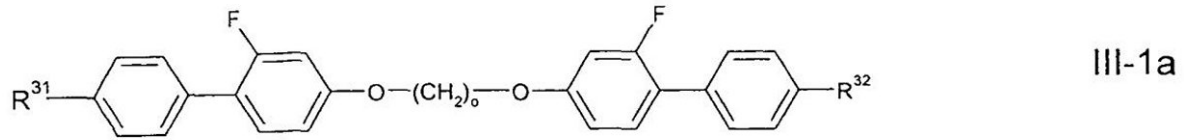
式中、 R^{31} および R^{32} は式 III のもとで与えられた意味を有し、 Z^{31} および Z^{31-I} は Z^{31} として定義され、および Z^{32} および Z^{32-I} はそれぞれ式 III における Z^{31} および Z^{32} の逆転の基であり、および o および r はそれぞれの出現において独立して上に定義されるとおり、ならびにこれらの基の好ましい意味であり、およびここで L はそれぞれの出現において互いに独立して好ましくは F 、 Cl 、 CN 、 OH 、 NO_2 または 1 ~ 7 個の C 原子を有する任意にフッ素化されたアルキル、アルコキシまたはアルカノイル基、とても好ましくは F 、 Cl 、 CN 、 OH 、 NO_2 、 CH_3 、 C_2H_5 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 、 $COOCH_3$ 、 $COOC_2H_5$ 、 CF_3 、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 、 OC_2F_5 、特に F 、 Cl 、 CN 、 CH_3 、 C_2H_5 、 OCH_3 、 $COCH_3$ および OCF_3 、最も好ましくは F 、 Cl 、 CH_3 、 OCH_3 および $COCH_3$ であり、ならびにここから式 I で表される化合物は除外される。

40

【0115】

本発明による特に好ましい混合物は、式 III-1a ~ III-1e および III-3a ~ III-3b で表される 1 種または 2 種以上の化合物を含む。

【化 1 5】



【 0 1 1 6】

式中、パラメーターは上に定義されるとおりである。

【 0 1 1 7】

本発明の好ましい態様において、液晶媒体は 2 ~ 25 種、好ましくは 3 ~ 15 種の式 I I で表される化合物からなっている。

【 0 1 1 8】

液晶媒体における式 I I I で表される化合物の量は、全体の混合物の、好ましくは 10 ~ 95 重量%、特に 15 ~ 90 重量%、とても好ましくは 20 ~ 85 重量%である。

【 0 1 1 9】

好ましくは、全体として媒体における式 I I I - 1 a および / または I I I - 1 b および / または I I I - 1 c および / または I I I - 1 e および または I I I - 3 a および

10

20

30

40

50

/または I I I - 3 b で表される化合物の割合は、好ましくは少なくとも 70 重量%である。

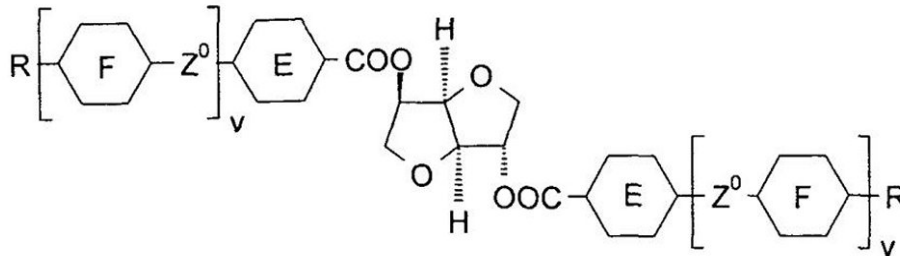
【 0 1 2 0 】

本発明による特に好ましい媒体は、自体は液晶相を必ずしも示す必要がなく、自体に良好な均質な配向を与える少なくとも 1 種または 2 種以上のキラルドーバントを含む。

【 0 1 2 1 】

式 I V

【 化 1 6 】

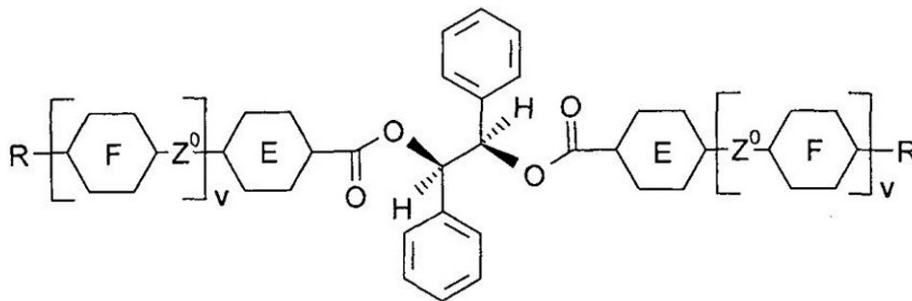


10

IV

および式 V

【 化 1 7 】



20

V

ならびにそれぞれの (S , S) エナンチオマー、

式中 E および F はそれぞれ独立して 1 , 4 - フェニレンまたはトランス - 1 , 4 - シクロヘキシレンであり、v は 0 または 1 であり、Z⁰ は - C O O - 、 - O C O - 、 - C H₂ C H₂ - または単結合であり、および R は 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルである

30

から選択されるキラルドーバントが特に好ましい。

【 0 1 2 2 】

式 I V で表される化合物およびこれらの合成は、WO 98/00428 に記載される。特に好ましいのは、以下の表 D に示される、化合物 C D - 1 である。式 V で表される化合物およびこれらの合成は、GB 2,328,207 に記載される。

【 0 1 2 3 】

特に好ましいのは、高度ならせんねじれ力 (H T P) を有するキラルドーバント、特に WO 98/00428 に開示されるものである。

40

【 0 1 2 4 】

さらに典型的に用いられるキラルドーバントは、例えば、商業的に利用可能な R / S - 5011、C D - 1、R / S - 811 および C B - 15 である (Merck KGaA, Darmstadt, Germany から) 。

【 0 1 2 5 】

上述のキラル化合物 R / S - 5011 および C D - 1 ならびに式 I V および V で表される化合物は、極めて高度ならせんねじれ力 (H T P) を呈し、それゆえ本発明の目的のために特に有用である。

【 0 1 2 6 】

50

液晶媒体は好ましくは、好ましくは上の式IV、特にCD-1、および/または式Vおよび/またはR-5011またはS-5011から選択される、1~5個の、特に1~3個の、極めて好ましくは1個または2個のキラルドーパントを含み、極めて好ましくはキラル化合物はR-5011、S-5011またはCD-1である。

【0127】

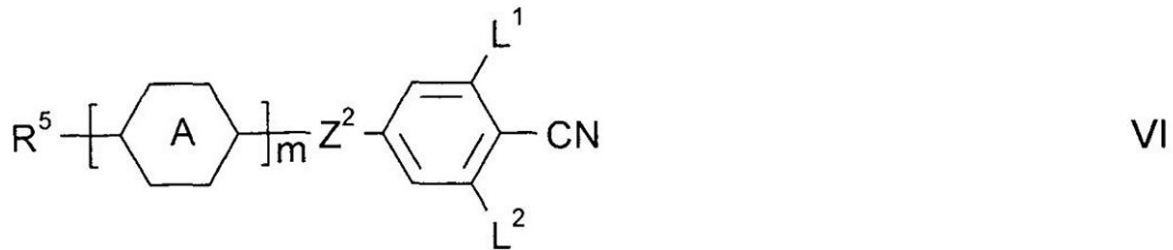
液晶媒体におけるキラル化合物の量は、全体の混合物の好ましくは1~20%、特に1~15%、極めて好ましくは1~10重量%である。

【0128】

以下の式VI

【化18】

10



式中

20

R^5 は、12個までのC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルケニルまたはアルケニルオキシであり、

【0129】

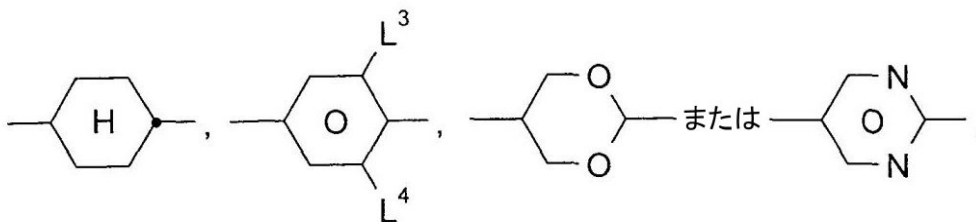
【化19】



は、

【化20】

30



であり、

40

$L^1 \sim L^4$ はそれぞれ独立して、HまたはFであり、

Z^2 は、 $-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または単結合であり、

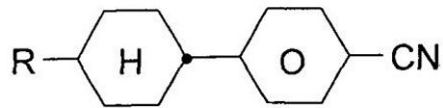
m は、1または2である

から選択される1種または2種以上の添加剤を含む液晶媒体が、さらに好ましい。

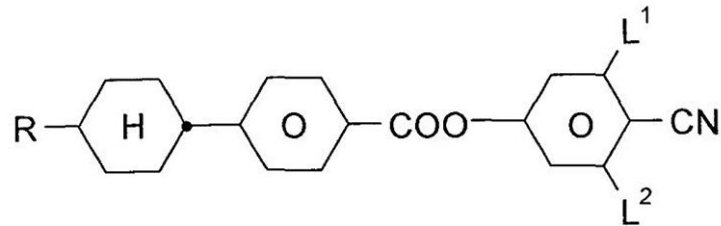
【0130】

式VIで表される特に好ましい化合物は、以下の式から選択される

【化 2 1】

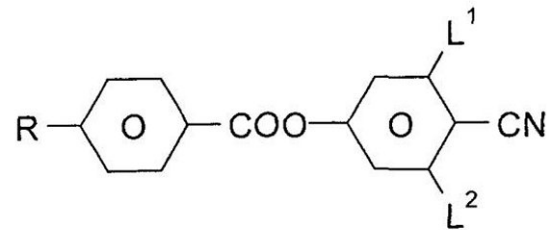


VIa



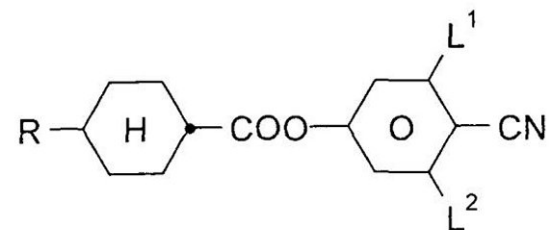
VIb

10

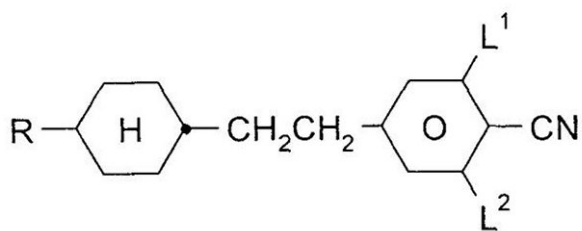


VIc

20

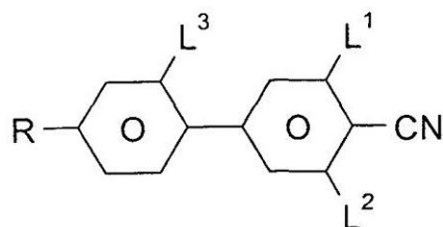


VI d



VI e

30



VI f

40

式中、Rは上のR⁵の意味の1つを有し、ならびにL¹、L²およびL³は上の意味を有する。

【0131】

液晶媒体は、好ましくは上の式VIaかVI fから、とても好ましくはVI fから選択される、好ましくは1~5種、特に1~3種、とても好ましくは1種または2種を、好ましくは含む。

50

【0132】

液晶媒体における式VIで表される好適な添加剤の量は、全体の混合物の好ましくは1～20重量%、特に1～15重量%、特に好ましくは1～10重量%である。

【0133】

本発明による液晶媒体は、さらなる添加剤を通常の濃度で含有してもよい。これらのさらなる成分の総濃度は、全体の混合物に基づき、0.1%～10%の、好ましくは0.1%～6%の範囲である。それぞれ用いられる個々の化合物の濃度は、好ましくは0.1%～3%の範囲である。これらのおよび類似の添加剤の濃度は、本願における液晶媒体の液晶成分および化合物の濃度の値および範囲に対し考慮に入れない。これはまた、ホスト媒体の成分のそれぞれの化合物の濃度が特定される場合にカウントされない、混合物において用いられる二色性色素の濃度にもあてはまる。それぞれの添加剤の濃度は常に、最終的にドープされた混合物に対して与えられる。

10

【0134】

本発明による液晶媒体は、数種の化合物、好ましくは3～30の、より好ましくは4～20のおよび最も好ましくは4～16の化合物からなる。これらの化合物は、慣用の方式で混合される。原則として、より少量で用いられる化合物の必要量を、より大量で用いられる化合物へと溶解させる。温度がより高い濃度で用いられる化合物の透明点よりも上である場合、溶解のプロセスの完了を観察することは、特に容易である。しかし、例えば、例えば化合物の均質なまたは共融混合物であることができる、いわゆる前混合を用いる、またはその成分が混合物自体を用いるようになっている、いわゆるマルチボトルシステムを用いる、他の慣用の方法により、媒体を調製することもまた可能である。

20

【0135】

特に好ましい混合物概念を、以下に示す：（用いられる略号は、表Aにおいて説明する）。

【0136】

本発明による混合物は、好ましくは以下を含む

- 式Iで表される1種または2種以上の化合物を、総濃度で全体の混合物の1～50重量%、特に5～40重量%、とても好ましくは10～30重量%の範囲で

および/または

【0137】

- 式IIIで表される1種または2種以上の化合物を、総濃度で全体の混合物の10～95重量%、特に15～90重量%、とても好ましくは20～85重量%で、好ましくはこれらの化合物は式III-1a～III-1eおよびIII-3a～III-bから選択され、特に好ましくはこれらは以下を含む

- N-PGI-ZI-n-Z-GP-N、好ましくはN-PGI-ZI-7-Z-GP-Nおよび/またはN-PGI-ZI-9-Z-GP-N、全体としての混合物に基づいて、好ましくは>5%、特に10～30%の濃度で、

および/または

- F-UIGI-ZI-n-Z-GU-F、好ましくはF-UIGI-ZI-9-Z-GU-F、全体としての混合物に基づいて、好ましくは>5%、特に10～30%の濃度で、

40

および/または

- F-PGI-O-n-O-PP-N、好ましくはF-PGI-O-9-O-PP-、全体としての混合物に基づいて、好ましくは>1%、特に1～20%の濃度で、

および/または

【0138】

- N-PP-O-n-O-PG-OT、好ましくはN-PP-O-7-O-PG-OT、全体としての混合物に基づいて、好ましくは>5%、特に5～30%の濃度で、

および/または

- N-PP-O-n-O-GU-F、好ましくはN-PP-O-9-O-GU-F、全

50

体としての混合物に基づいて、好ましくは > 1 %、特に 1 ~ 20 % の濃度で、
および / または

- F - P G I - O - n - O - G P - F、好ましくは F - P G I - O - 7 - O - G P - F
および / または F - P G I - O - 9 - O - G P - F、全体としての混合物に基づいて、好
ましくは > 1 %、特に 1 ~ 20 % の濃度で、

および / または

- N - G I G I G I - n - G G G - N、特に N - G I G I G I - 9 - G G G - N、全体
としての混合物に基づいて、好ましくは > 5 %、特に 10 ~ 30 % の濃度で、

および / または

- N - P G I - n - G P - N、好ましくは N - P G I - 9 - G P - N、全体としての混
合物に基づいて、好ましくは > 5 %、特に 15 ~ 50 % の濃度で、

および / または

【0139】

- 式 V I で表される 1 種または 2 種以上の好適な添加剤、全体としての混合物の 1 ~ 2
0 重量 %、特に 1 ~ 15 重量 %、とても好ましくは 1 ~ 10 重量 % の範囲の総濃度で、こ
れらの化合物は好ましくは式 V I a ~ V I f から選択され、これらは特に好ましくは以下
を含む

- P P - n - N、全体としての混合物に基づいて、好ましくは > 1 %、特に 1 ~ 20 %
の濃度で

および / または

【0140】

- 1 種または 2 種以上の化合物、全体の混合物の好ましくは 1 ~ 20 重量 %、特に 1 ~
15 重量 %、とても好ましくは 1 ~ 10 重量 % の範囲で、これらの化合物は好ましくは式
I V、V および R - 5011 または S - 5011 から選択され、特に好ましくは以下を含む

- R - 5011、S - 5011 または C D - 1、全体としての混合物に基づいて、好ま
しくは > 1 %、特に 1 ~ 20 % の濃度で。

【0141】

式 I で表されるビメソゲン化合物およびこれらを含む液晶媒体は、液晶ディスプレイ、
例えば S T N、T N、A M D - T N、温度補償、ゲストホスト、相変化または表面安定化
またはポリマー安定化コレステリックテクスチャ (S S C T、P S C T) ディスプレイなど
において、特にフレキシエレクトリックデバイスにおいて、能動および受動光学素子、
例えば偏光板、補償板、反射板、配向層、カラーフィルターまたはホログラフィック素子
において、接着剤、異方性機械特性を有する合成樹脂、コスメティクス、診断薬、液晶顔
料において、装飾および保安用途のために、非線形光学、光学式情報ストレージにおいて
、またはキラルドーパントとして用いることができる。

【0142】

式 I で表される化合物およびその得ることができる混合物は、フレキシエレクトリック
液晶ディスプレイに対し特に有用である。それゆえ、本発明のもう一つの目的は、式 I で
表される 1 種または 2 種以上の化合物を含む、または式 I で表される 1 種または 2 種以上
の化合物を含む液晶媒体を含む、フレキシエレクトリックディスプレイである。

【0143】

式 I で表される本発明のビメソゲン化合物およびそれらの混合物は、それらのコレステ
リック相において、専門家に公知の方法、例えば表面処理または電解により、異なる配向
へと配列する。例えば、これらはプラナー (グラジャン) 状態へと、フォーカルコニック
状態へと、またはホメオトロピック状態へと配向させることができる。強力な双極子モー
メントを有する極性基を含む式 I で表される本発明の化合物はさらに、フレキシエレクト
リック切り替えを施すことができ、それゆえ電気光学スイッチまたは液晶ディスプレイに
おいて用いることができる。

【0144】

10

20

30

40

50

本発明の好ましい態様による異なる配向状態の間の切り替えは、以下において詳細に、式Iで表される本発明の化合物の例に対して、例示的に記載される。

【0145】

この好ましい態様によると、試料は電極層、例えばITO層で被覆された2つの平面平行ガラス板を含むセルへと配置され、コレステリックらせんの軸がセル壁に垂直に配向されるプラナー状態へとそのコレステリック相中に配列される。この状態はグラジャン状態としてもまた、そして例えば偏光顕微鏡で観察される試料のテクスチャはグラジャンテクスチャとして公知である。プラナー配向は、例えばセル壁の表面処理により、例えばポリイミドなどの配向層でのラビングおよび/または被覆により達成することができる。

【0146】

高品質な配向およびわずかな欠陥のみを有するグラジャン状態はさらに、試料をアイソトロピック相へと加熱し、次いでキラルネマチック-アイソトロピック相転移近傍の温度でキラルネマチック相へと冷却し、そしてセルをラビングすることにより達成することができる。

【0147】

プラナー状態において、材料のらせんピッチおよび平均屈折率に依存して、試料は、反射の中心波長で、入射光の選択的反射を示す。

【0148】

電界が、例えば10Hz~1kHzの周波数、および12V_{rms}/mの振幅で電極へと適用されるとき、試料は、らせんが解かれ、分子が電界と平行に、つまり電極の平面と垂直に配向されるホメオトロピック状態へと切り替えられる。ホメオトロピック状態において、試料は通常の日光中で見るときは透過性であり、交差した偏光板の間に配置されるときは黒色に見える。

【0149】

ホメオトロピック状態において電界が低減または除去されると、試料は、らせん軸が電界と垂直に、つまり電極の平面と平行に配向する、らせん状にねじれた構造を呈する、フォーカルコニックテクスチャを採る。フォーカルコニック状態はまた、そのプラナー状態において試料に弱い電界のみを適用することにより達成することができる。フォーカルコニック状態において、通常の日光中に見る際に試料は散乱し、交差偏光板中で明るく見える。

【0150】

異なる配向状態における本発明の化合物の試料は、異なる光の透過を呈する。それゆえ、それぞれの配向状態、ならびにその配向の質は、適用する電界強さに依存して、試料の光透過を測定することにより、制御することができる。このようにして、特定の配向状態およびこれらの異なる状態の間の転移を達成するために要する電界強さもまた、決定することができる。

【0151】

式Iで表される本発明の化合物の試料において、上述のフォーカルコニック状態は多くの無秩序な複屈折小ドメインからなる。好ましくはセルの追加のせん断を有する、フォーカルコニックテクスチャの核生成のための電界よりも大きな電界を適用することにより、広大な、良好に配向された領域において、らせん軸が電極の平面に平行である、均質に配向されたテクスチャが達成される。最先端のキラルネマチック材料の文献、例えばP. Rudquist et al., *Liq. Cryst.* 23 (4), 503 (1997)などによると、このテクスチャはまた均質に位置するらせん(ULH)テクスチャとも呼ばれる。このテクスチャは、本発明の化合物のフレキシエレクトリック特性を特徴付けるために必要である。

【0152】

電界を増加または低減させる際のラビングしたポリイミド基板上の式Iで表される本発明の化合物の試料において典型的に観察されるテクスチャの順序を、以下に示す：

【0153】

10

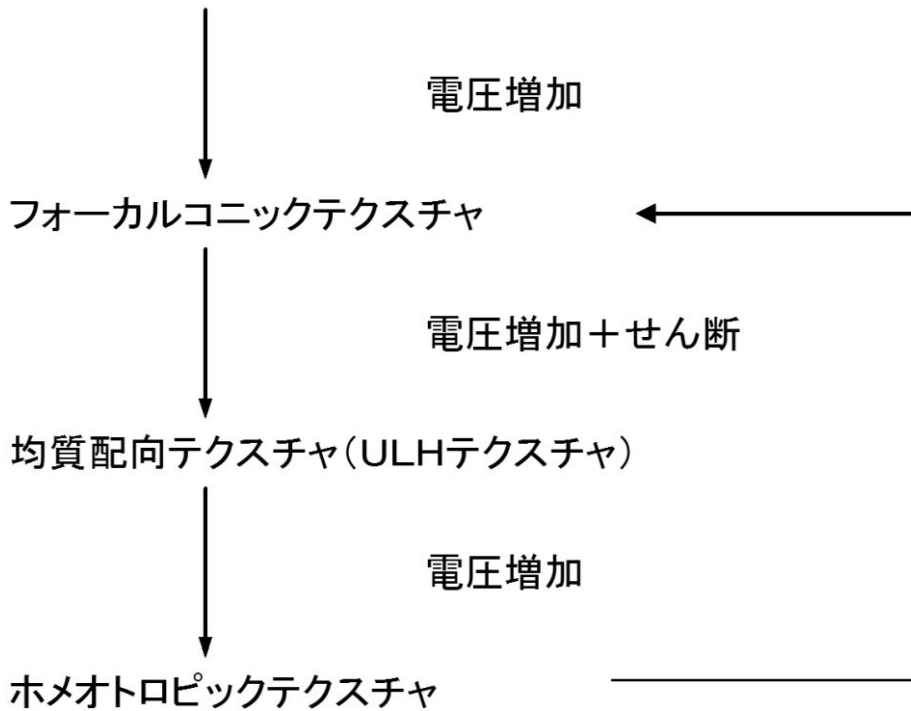
20

30

40

【化 2 2】

グラジャンテクスチャ



10

20

【 0 1 5 4】

ULHテクスチャから開始して、本発明のフレキシエレクトリック化合物および混合物は、電界の適用によりフレキシエレクトリック切り替えに施すことができる。これにより、セル基板の平面における材料の光学軸の回転が引き起こされ、交差偏光板の間に材料を配置させる際に透過の変化を導き出す。本発明の材料のフレキシエレクトリック切り替えはさらに、上記の導入部および実施例において詳細に記載される。

【 0 1 5 5】

フォーカルコニックテクスチャから開始して、例えば10kHzの、高周波数の電界を試料に適用し、一方でアイソトロピック相からコレステリック相へとゆっくりと冷却し、セルをせん断することにより、ULHテクスチャを獲得することもまた可能である。電界周波数は、異なる化合物に対し異なり得る。

30

【 0 1 5 6】

式Iで表されるビメソゲン化合物は、顕微鏡的に均質な配向で容易に配列させ、高値の弾性定数 k_{11} および高いフレキシエレクトリック係数 e を液晶媒体中に導くことができるので、フレキシエレクトリック液晶ディスプレイにおいて特に有用である。

【 0 1 5 7】

液晶媒体は、好ましくは、
 $k_{11} < 1 \times 10^{-10} \text{ N}$ 、好ましくは $< 2 \times 10^{-11} \text{ N}$ 、およびフレキシエレクトリック係数 $e > 1 \times 10^{-11} \text{ C/m}$ 、好ましくは $> 1 \times 10^{-10} \text{ C/m}$ を呈する。

40

【 0 1 5 8】

フレキシエレクトリックデバイスにおける使用とは別に、本発明のビメソゲン化合物ならびにその混合物はまた、他のタイプのディスプレイならびに他の光学および電気光学用途、例えば光学補償膜または偏向膜、カラーフィルター、反射コレステリック液晶 (reflective cholesterics)、旋光パワー (optical rotatory power) および光学式情報ストレージなどに好適である。

【 0 1 5 9】

本発明のさらなる側面は、セル壁がハイブリッド配向 (hybrid alignment) 条件を呈するディスプレイセルに関する。用語「ハイブリッド配向」またはディスプレイセルにおけ

50

るもしくは2つの基板の間の液晶またはメソゲン材料の配向 (orientation) は、第1のセル壁に隣接するまたは第1の基板上のメソゲン基がホメオトロピック配向を呈し、第2のセル壁に隣接するまたは第2の基板状のメソゲン基がプラナー配向を呈することを意味する。

【0160】

用語「ホメオトロピック配向」またはディスプレイセルにおけるもしくは基板上における液晶またはメソゲン材料の配向は、液晶またはメソゲン材料におけるメソゲン基がそれぞれ、セルまたは基板の平面に対して実質的に垂直に配向することを意味する。

【0161】

用語「プラナー配向」またはディスプレイにおけるもしくは基板上の液晶またはメソゲン材料の配向は、液晶またはメソゲン材料におけるメソゲン基がそれぞれ、セルまたは基板の平面に対し実質的に平行に配向することを意味する。

10

【0162】

本発明の好ましい態様によるフレキシブルディスプレイは、2つの平行基板、好ましくは内側表面にインジウムスズ酸化物 (ITO) などの透明導電層で被覆されたガラス基板、および該基板の間に設けられてなるフレキシブル液晶を含み、液晶媒体に関し、内側基板表面の1つがホメオトロピック配向状態を呈し、反対側の内側基板表面がプラナー配向状態を呈することを特徴とする。

【0163】

プラナー配向は、例えば、基板の最上部 (top) に適用される、例えばラビングしたポリイミドまたはスパッタリングした SiO_x などの配向層により、達成することができる。

20

【0164】

代替的に、つまり追加の配向層を適用することなく、基板を直接的にラビングすることもまた可能である。例えば、ラビングは、ラビング布、例えばベルベット布により、またはラビング布で被覆した平棒で達成することが可能である。本発明の好ましい態様において、ラビングは少なくとも1つのラビングローラー、例えば基板にわたってブラシングする高速回転ローラーなどにより、または少なくとも2つのローラーの間に基板を置くことにより達成され、それぞれの場合においてローラーの少なくとも1つは任意にラビング布で被覆されている。本発明のもう1つの好ましい態様において、ラビングは、好ましくはラビング布で覆われているローラーの周りに、規定された角度で少なくとも部分的に基板を包むことにより達成される。

30

【0165】

ホメオトロピック配向は、例えば、基板の最上部に被覆された配向層により達成することができる。ガラス基板上に用いられる好適な配向層は、例えば、アルキルトリクロロシランまたはレクチンであり、一方プラスチック基板に対しては配向手段としてレクチンの薄膜、シリカまたは高チルトポリイミド配向膜が使用され得る。本発明の好ましい態様において、シリカ被覆プラスチック膜が基板として用いられる。

【0166】

プラナーまたはホメオトロピック配向を達成するためのさらなる好適な方法は、例えば J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1, 1-77 (1981) に記載される。

40

【0167】

ハイブリッド配向状態を有するディスプレイセルを用いることにより、極めて高いフレキシブルディスプレイ切り替えスイッチ角、迅速な応答時間および良好なコントラストが達成される。

【0168】

本発明によるフレキシブルディスプレイはまた、ガラス基板の代わりにプラスチック基板を含み得る。プラスチック膜基板は、上述のラビングローラーによるラビング処理に対し特に好適である。

【0169】

50

本発明のもう一つの目的は、式Iで表される化合物が、ネマチック液晶混合物へと添加されるときに、ネマチックの下相を作り出すことである。

【0170】

したがって、本発明による式Iで表されるビメソゲン化合物は、第2のネマチック相を通常はこの相の兆候を示さないネマチック液晶混合物において誘発させることを許容する。さらに、式Iで表される化合物の量を変化させることにより、第2のネマチック相の相挙動を要求される温度へと合わせることを許容する。

【0171】

これに対する例が与えられ、その得られることができる混合物はフレキシブル液晶ディスプレイに対し特に好適である。それゆえ、本発明のもう一つの目的は、第2のネマチック相を呈する式Iで表される1種または2種以上の化合物を含む液晶媒体である。

10

【0172】

さらなる労力なしに、当業者は、前述の記載を利用し、本発明をその最大限の程度にまで利用することができる。それゆえ以下の例は、単なる説明として考えられるべきであり、本開示の残りの部分を、全くいかようにも限定するものではない。

【0173】

文脈が他に明確に示さなければ、本明細書で用いられる複数形の用語は本明細書中では単数形も含むものと解され、逆もまたあてはまる。

【0174】

本明細書および本明細書の特許請求の範囲にわたって、用語「含む (comprise)」および「含有する (contain)」ならびにこれらの用語の変形、例えば「含んでいる (comprising)」および「含む (comprises)」は、「含むがそこへと限定しない (including but not limited to)」ことを意味し、他の成分を除外することを意図しない (および除外しない)。

20

【0175】

本願にわたって、これらの角度が、例えば3芳香族環、5芳香族環または5芳香族環など、小さい環の一部であるなど、他に制限されなければ、いくつかの場合においていくつかの構造式においてこれらの角度は正確には表されていないが、3つの隣接する原子に結合するC原子における結合の、例えばC=CもしくはC=O二重結合の、または例えばベンゼン環における角度は120°であること、ならびに2つの隣接する原子に結合するC原子における結合の、例えばC-CにおけるもしくはC-N三重結合における、もしくはアリル位C=C=Cにおける角度が180°であることが、当業者に理解されるべきである。

30

【0176】

本発明の前述の態様に対する変化形もまたなされることができ、一方でなお本発明の範囲内にあると考えられるべきであろう。本明細書において開示されるそれぞれの特徴は、他に述べられない限り、同じ、均等のまたは類似の目的の役割をする代替の特徴により置き換えられてもよい。それゆえ、他に述べない限り、開示されるそれぞれの特徴は、一般的な一連の均等なまたは類似の特徴の一例にすぎない。

40

【0177】

本明細書に開示される特徴の全ては、かかる構成および/またはステップの少なくともいくつか互いに排他的である組み合わせを除き、任意の組合せで組み合わせてもよい。特に、本発明の好ましい組み合わせが本発明の全ての側面へと適用可能であり、任意の組合せで用いてもよい。同様に、必須でない組み合わせに記載される特徴は、(組み合わせにおいてではなく)別異に用いてもよい。

【0178】

本願による媒体における全ての化合物の総濃度は、100%である。

【0179】

前述のおよび以下の例において、他に示されない限り、全ての温度は未調整でセルシウ

50

ス度で設定され、全ての部およびパーセントは重量によってである。

【0180】

以下の略号は、液晶化合物の液晶相挙動を説明するために用いられる：K = 結晶；N = ネマチック；N2 = 第2のネマチック；SまたはSm = スメクチック；Ch = コレスティック；I = アイソトロピック；Tg = ガラス転移。記号の間の数字は、での相転移温度を示す。

【0181】

本願においておよび特に以下の例において、液晶化合物の構造は、「頭文字(acronym)」とも称される、略号により表される。略号の対応する構造への変換は、以下の3つの表A~Cにより単純明快である。

【0182】

全ての基 $C_n H_{2n+1}$ 、 $C_m H_{2m+1}$ および $C_1 H_{2 \cdot 1 + 1}$ は、好ましくはそれぞれ n 、 m および 1 個のC原子を有する直鎖状アルキル基であり、全ての基 $C_n H_{2n}$ 、 $C_m H_{2m}$ および $C_1 H_{2 \cdot 1}$ は、好ましくはそれぞれ $(CH_2)_n$ 、 $(CH_2)_m$ および $(CH_2)_1$ であり、ならびに $-CH=CH-$ は好ましくは、トランス-それぞれEビニレンである。

【0183】

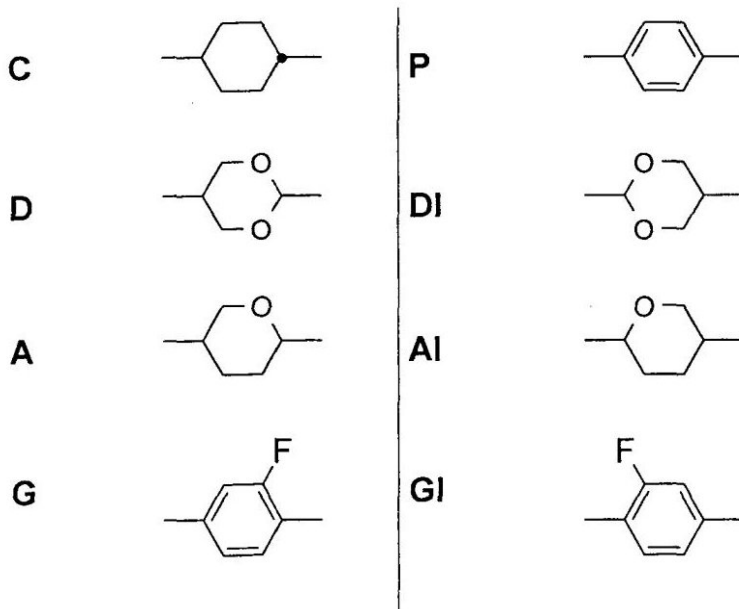
表Aは、環要素に関して用いられる符号を、表Bは結合基に関するもの、および表Cは分子の左手側および右手側末端基に関する符号に関するものを羅列する。

表Dは、例示的な分子構造をそれらのそれぞれのコードとともに一覧する。

【0184】

表A：環要素

【表4】



【0185】

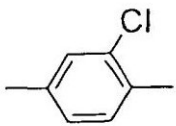
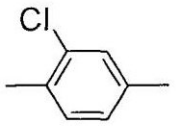
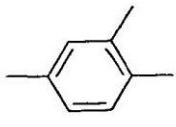
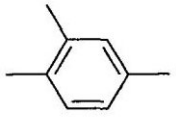


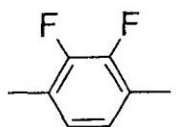
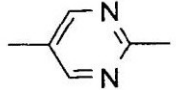
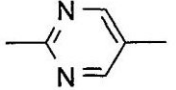
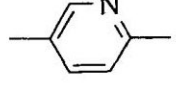
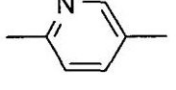
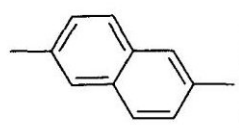
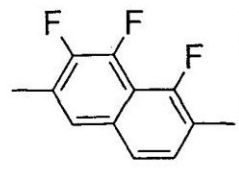
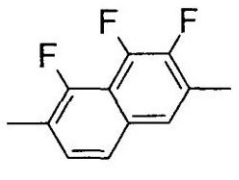
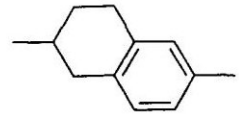
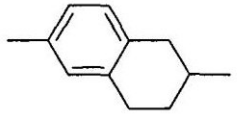
10

20

30

40

【表 5】

G(Cl)		GI(Cl)		
G(1)		GI(1)		10
U		UI		
Y				20
M		MI		
N		NI		
np				30
n3f		n3fl		40
th		thl		

【表 6】

th2f		th2fl		
o2f		o2fl		10
dh				20
K		KI		
L		LI		30
F		FI		

【 0 1 8 7 】

表 B : 結合基

【表 7】

n	$(-\text{CH}_2-)_n$	「n」は0および2を除く整数である		
E	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$			
V	$-\text{CH}=\text{CH}-$			
T	$-\text{C}\equiv\text{C}-$			
W	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$			
B	$-\text{CF}=\text{CF}-$			
Z	$-\text{CO}-\text{O}-$		ZI	$-\text{O}-\text{CO}-$
X	$-\text{CF}=\text{CH}-$		XI	$-\text{CH}=\text{CF}-$
10	$-\text{CH}_2-\text{O}-$		O1	$-\text{O}-\text{CH}_2-$
Q	$-\text{CF}_2-\text{O}-$		QI	$-\text{O}-\text{CF}_2-$

40

50

【 0 1 8 8 】

表 C : 末端基

【 表 8 】

左手側、単独で、または他のものとの組み合わせで用いられる		右手側、単独で、または他のものとの組み合わせで用いられる	
-n-	$C_nH_{2n+1}-$	-n	$-C_nH_{2n+1}$
-nO-	$C_nH_{2n+1}-O-$	-nO	$-O-C_nH_{2n+1}$
-V-	$CH_2=CH-$	-V	$-CH=CH_2$
-nV-	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	-nV	$-C_nH_{2n}-CH=CH_2$
-Vn-	$CH_2=CH-C_nH_{2n}-$	-Vn	$-CH=CH-C_nH_{2n+1}$
-nVm-	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_mH_{2m}-$	-nVm	$-C_nH_{2n}-CH=CH-C_mH_{2m+1}$
-N-	$N\equiv C-$	-N	$-C\equiv N$
-S-	$S=C=N-$	-S	$-N=C=S$
-F-	$F-$	-F	$-F$
-CL-	$Cl-$	-CL	$-Cl$
-M-	CFH_2-	-M	$-CFH_2$
-D-	CF_2H-	-D	$-CF_2H$
-T-	CF_3-	-T	$-CF_3$
-MO-	CFH_2O-	-OM	$-OCFH_2$
-DO-	CF_2HO-	-OD	$-OCF_2H$
-TO-	CF_3O-	-OT	$-OCF_3$
-A-	$H-C\equiv C-$	-A	$-C\equiv C-H$
-nA-	$C_nH_{2n+1}-C\equiv C-$	-An	$-C\equiv C-C_nH_{2n+1}$
-NA-	$N\equiv C-C\equiv C-$	-AN	$-C\equiv C-C\equiv N$

【 0 1 8 9 】

【 表 9 】

左手側、他のものとの組み合わせでのみ用いられる		右手側、他のものとの組み合わせでのみ用いられる	
-...n...-	$(-CH_2-)_n$	-...n...	$(-CH_2-)_n$
-...M...-	$-CFH-$	-...M...	$-CFH-$
-...D...-	$-CF_2-$	-...D...	$-CF_2-$
-...V...-	$-CH=CH-$	-...V...	$-CH=CH-$
-...Z...-	$-CO-O-$	-...Z...	$-CO-O-$
-...Zl...-	$-O-CO-$	-...Zl...	$-O-CO-$
-...K...-	$-CO-$	-...K...	$-CO-$
-...W...-	$-CF=CF-$	-...W...	$-CF=CF-$

式中、nおよびmはそれぞれ整数であり、および3点「...」はこの表の他の符号のためのスペースを示す。

【 0 1 9 0 】

好ましくは、本発明による液晶は、式Iで表される化合物に加え、以下の表の式で表される化合物の群から選択される1種または2種以上の化合物を含む。

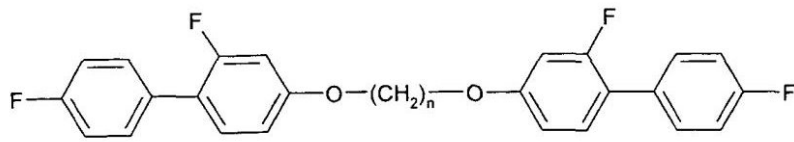
【 0 1 9 1 】

表 D

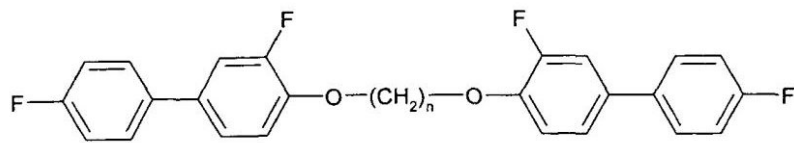
この表において、nは、他に明確に定義しない限り3および5～15から、好ましくは 50

3、5、7および9から選択された整数である。

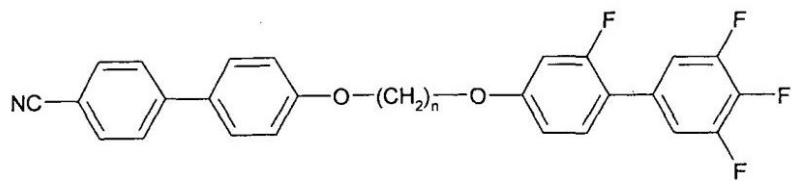
【化23】



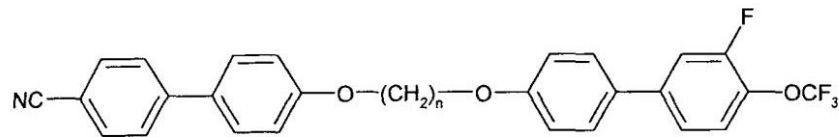
F-PGI-O-n-O-GP-F



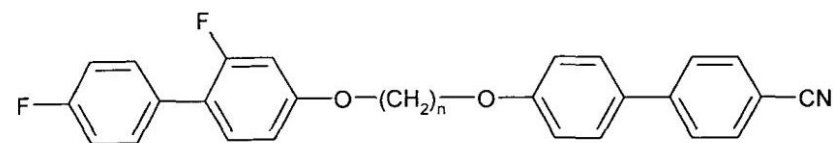
F-PG-O-n-O-GIP-F



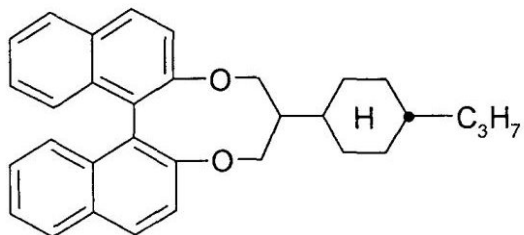
N-PP-O-n-O-GU-F



N-PP-O-n-O-PG-OT



F-PGI-O-n-O-PP-N



【0192】

10

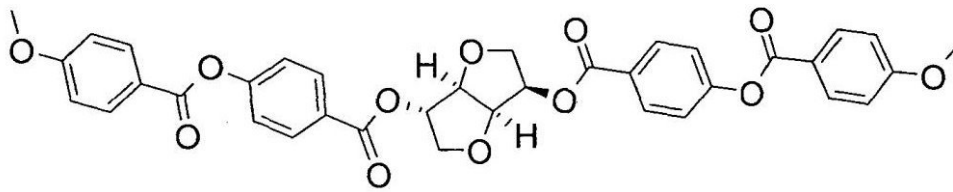
20

30

40

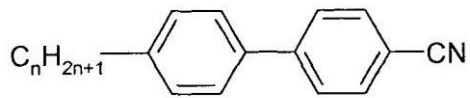
【化 2 4】

R-5011 それぞれ S-5011

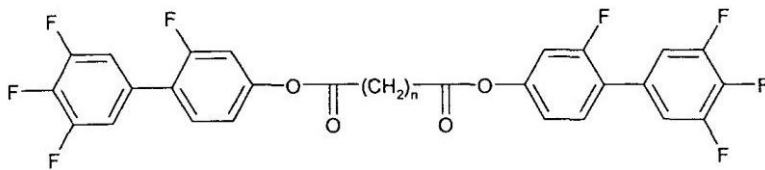


10

CD-1

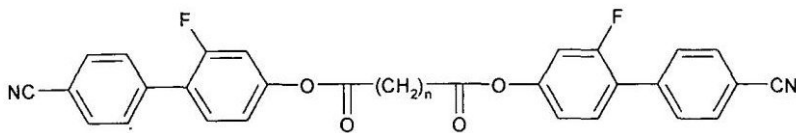


PP-n-N

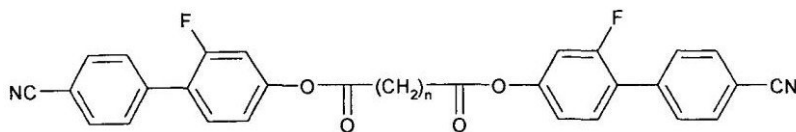


20

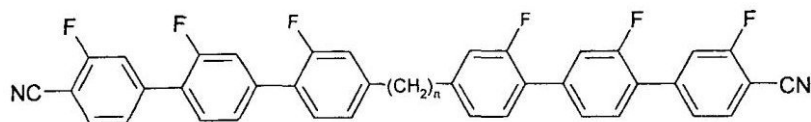
F-UIGI-ZI-n-Z-GU-F



N-PGI-ZI-n-Z-GP-N

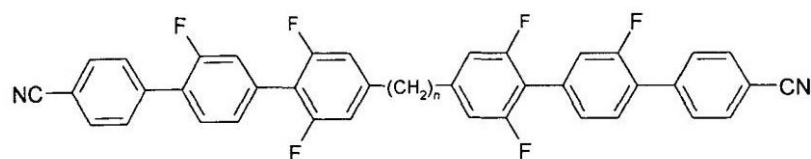


F-PGI-ZI-n-Z-GP-F



N-GIGIGI-n-GGG-N

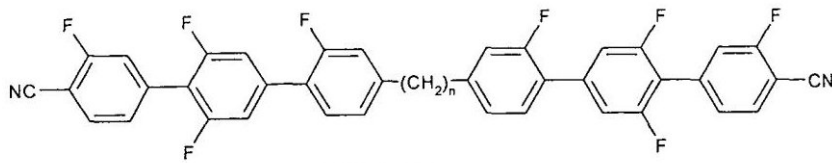
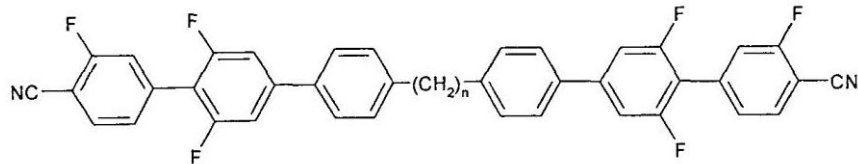
40



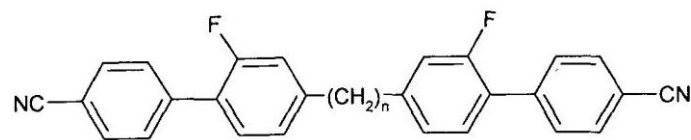
N-PGIUI-n-UGP-N

【 0 1 9 3 】

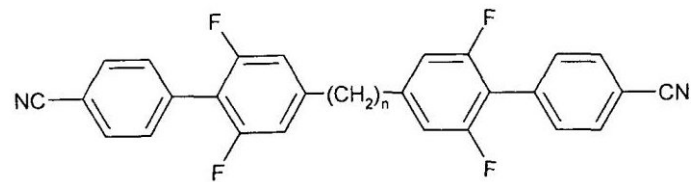
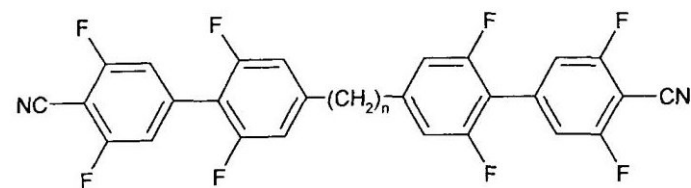
【化 2 5】

**N-GIUGI-n-GUG-N****N-GIUIP-n-PUG-N**

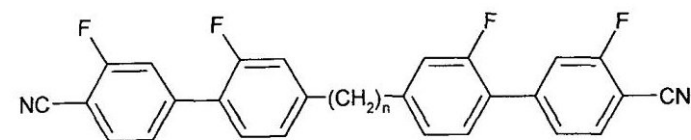
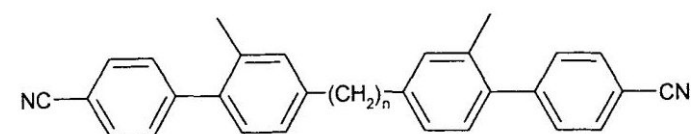
10

**N-PGI-n-GP-N**

20

**N-PUI-n-UP-N****N-UIUI-n-UU-N**

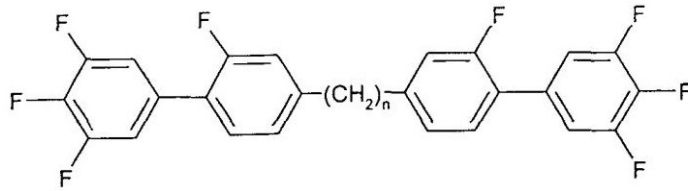
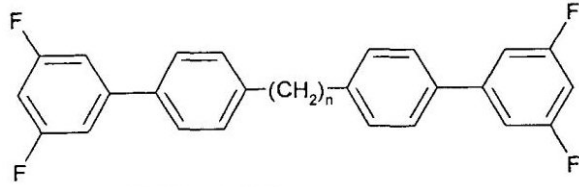
30

**N-GIGI-n-GG-N****N-PGI(1)-n-G(1)P-N**

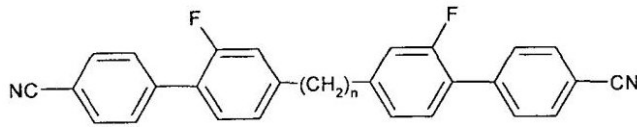
40

【 0 1 9 4】

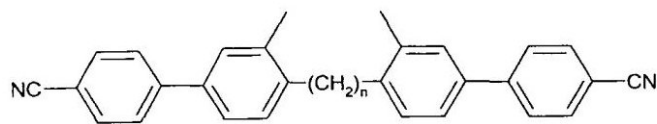
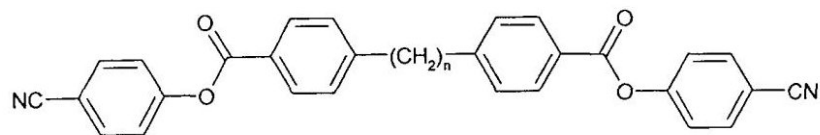
【化 2 6】

**F-UIGI-n-GU-F****UIP-n-PU**

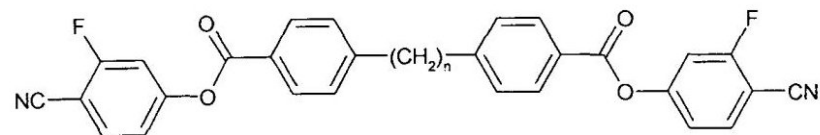
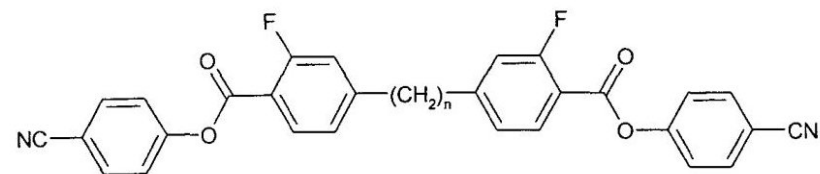
10

**N-PGI-n-GP-N**

20

**N-PG(1)-n-GI(1)P-N****N-PZIP-n-PZP-N**

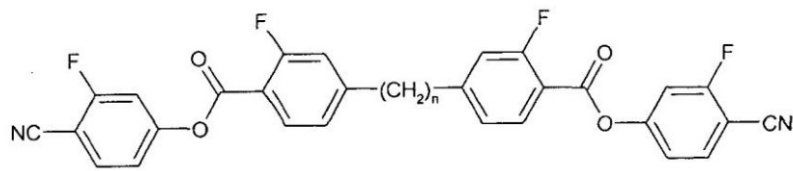
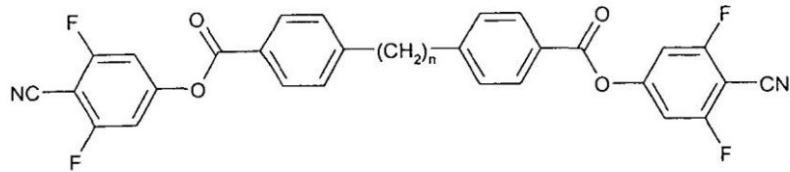
30

**N-GIZIP-n-PZG-N****N-PZIGI-n-GZP-N**

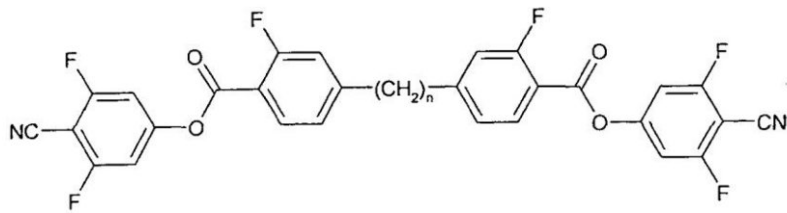
40

【 0 1 9 5 】

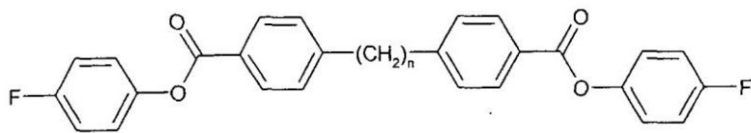
【化 2 7】

**N-GIZIGI-n-GZG-N****N-UIZIP-n-PZU-N**

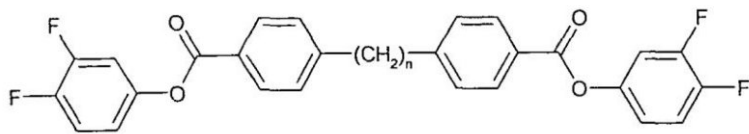
10

**N-UIZIGI-n-GZU-N**

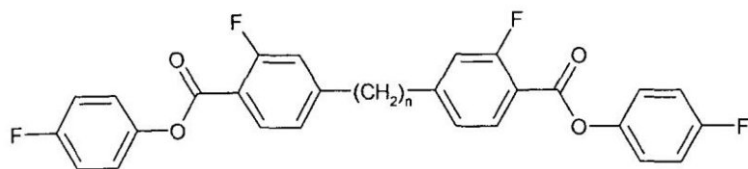
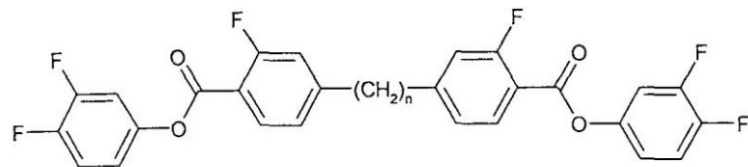
20

**F-PZIP-n-PZP-F**

30

**F-GIZIP-n-PZG-F**

40

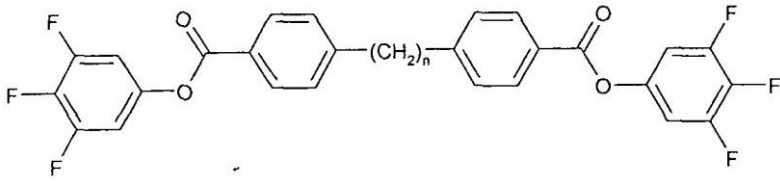
**F-PZIGI-n-GZP-F**

【 0 1 9 6 】

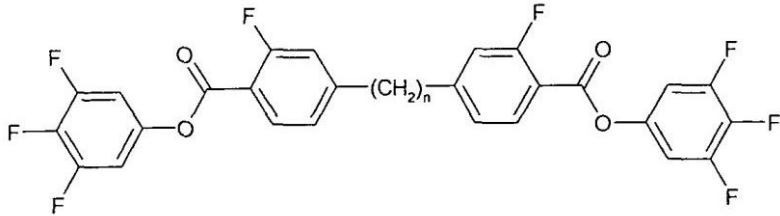
50

【化 2 8】

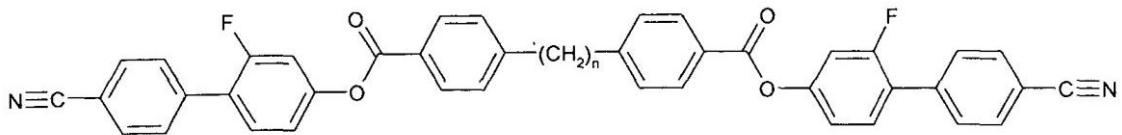
F-GIZIGI-n-GZG-F



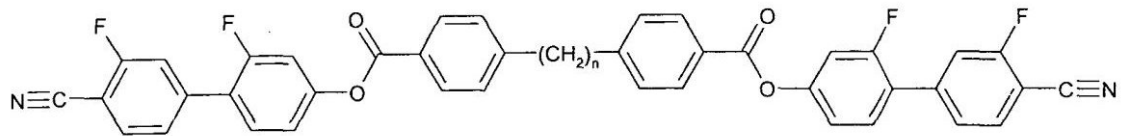
F-UIZIP-n-PZU-F



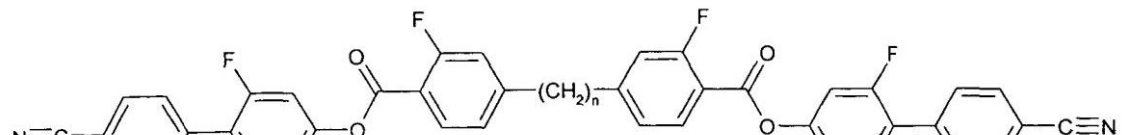
F-UIZIGI-n-GZU-F



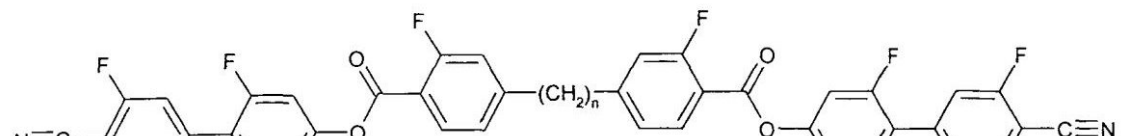
N-PGIZIP-n-PZGP-N



N-GIGIZIP-n-PZGG-N



N-PGIZIGI-n-GZGP-N



N-GIGIZIGI-n-GZGG-N

【 0 1 9 7 】

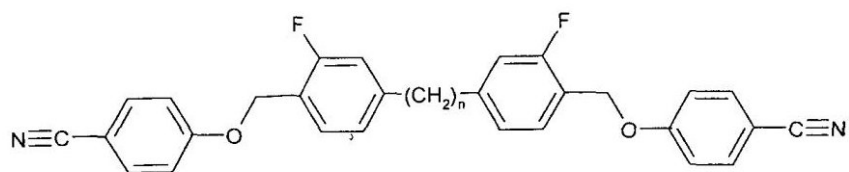
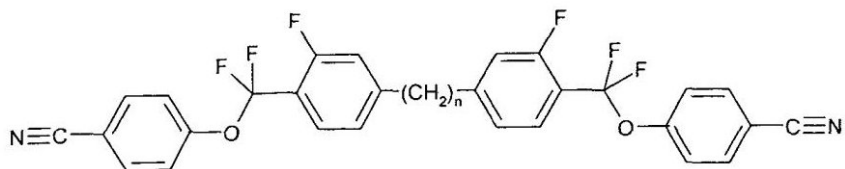
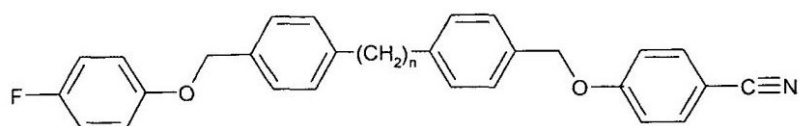
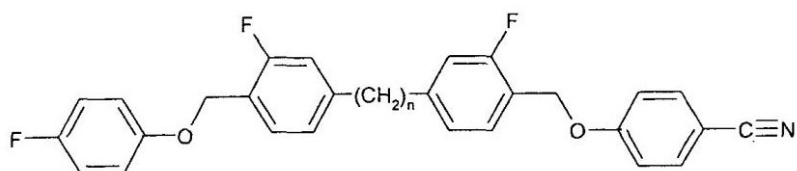
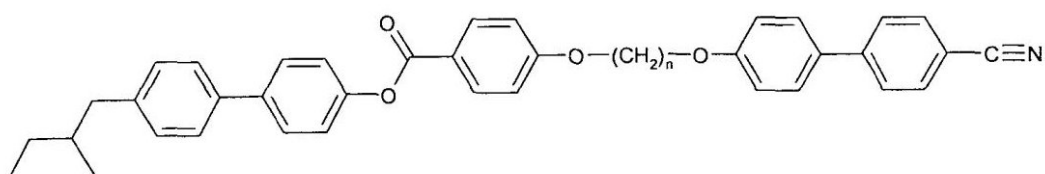
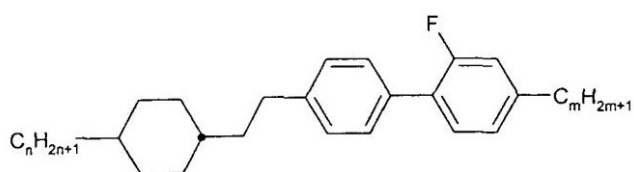
10

20

30

40

【化 2 9】

**N-PO1GI-n-GO1P-N****N-PQIGI-n-GQP-N****F-PO1P-n-PO1P-N
(= N-PO1P-n-PO1P-F)****F-PO1GI-n-GO1P-N
(= N-PO1GI-n-GO1P-F)****2(CHCH3)1-PPZIP-O-n-O-PP-N****CEPGI-n-m (n ∈ {2; 3; 4; 5}; m ∈ {2; 3; 4; 5})**

10

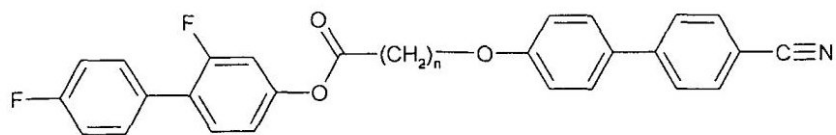
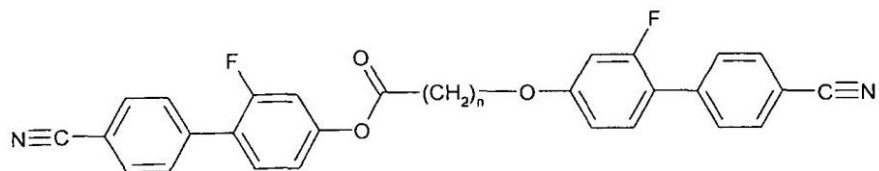
20

30

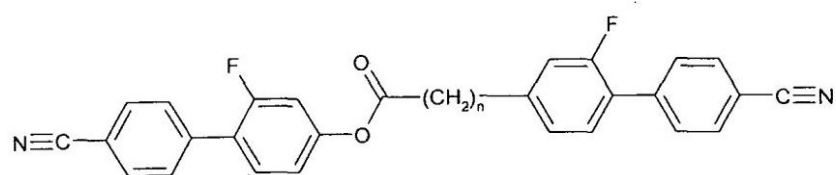
40

【 0 1 9 8 】

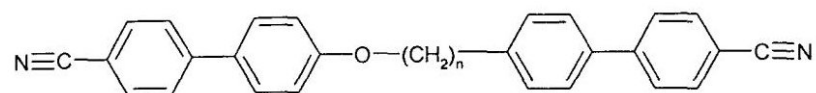
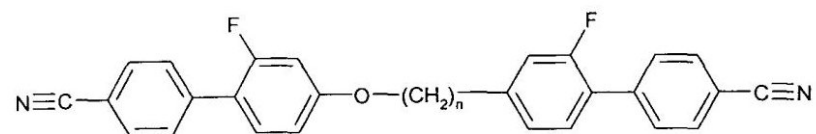
【化 3 0】

**F-PGI-ZI-n-O-PP-N****N-PGI-ZI-n-O-GP-N**

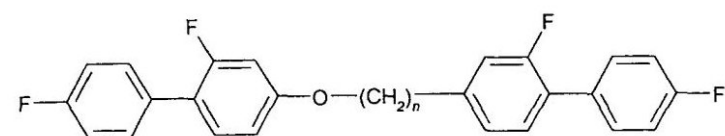
10

**N-PGI-ZI-n-GP-N**

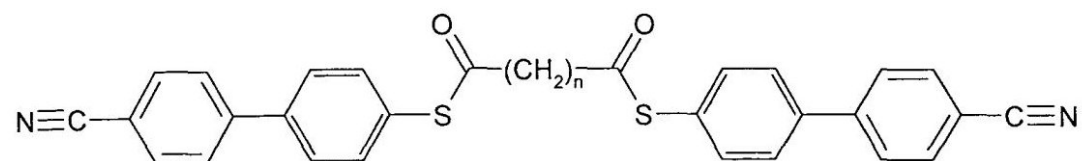
20

**N-PP-ZI-n-PP-N****N-PGI-ZI-n-GP-N**

30

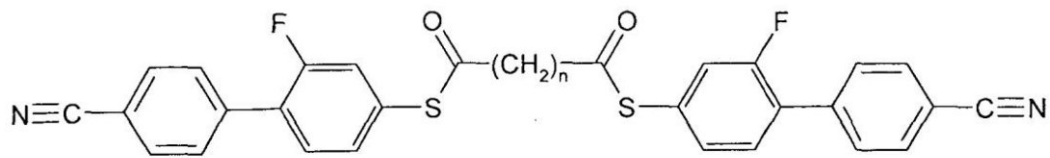
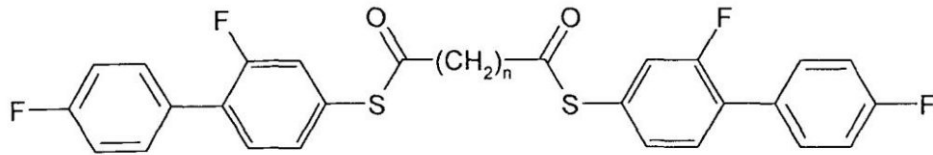
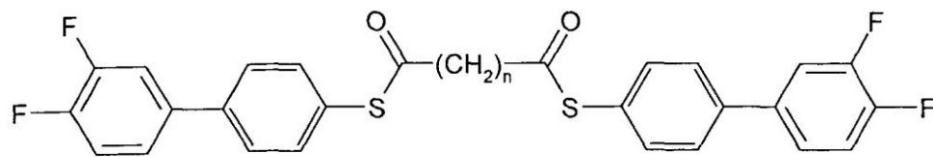
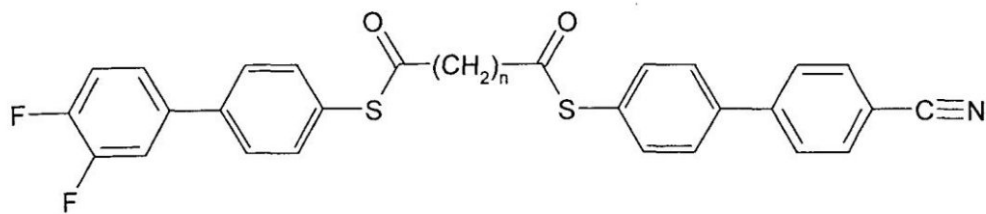
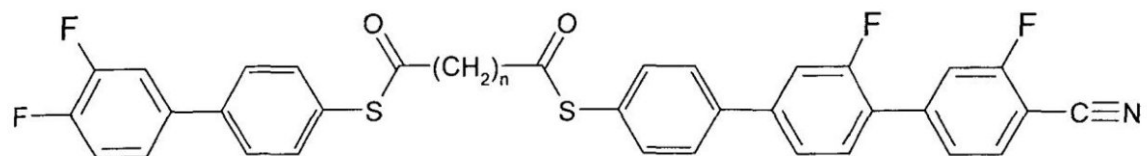
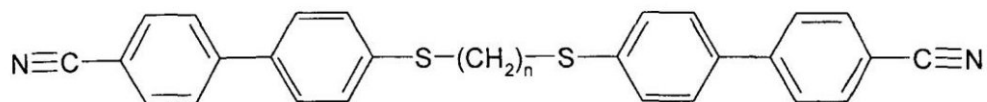
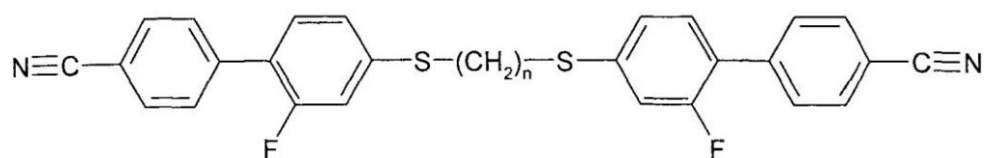
**F-PGI-ZI-n-GP-F**

40

**N-PP-SCO-n-COS-PP-N**

【 0 1 9 9 】

【化 3 1】

**N-PGI-SCO-n-COS-GP-N****F-PGI-SCO-n-COS-GP-F****F-GIP-SCO-n-COS-PG-F****F-GIP-SCO-n-COS-PP-N****F-GIP-SCO-n-COS-PGG-N****N-PP-S-9-S-PP-N**

【 0 2 0 0 】

10

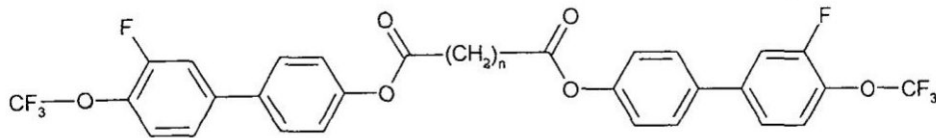
20

30

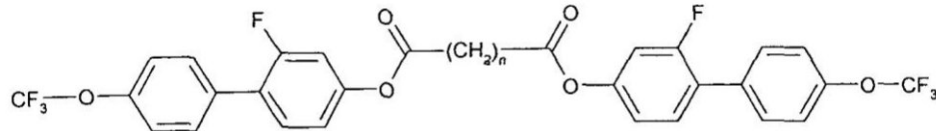
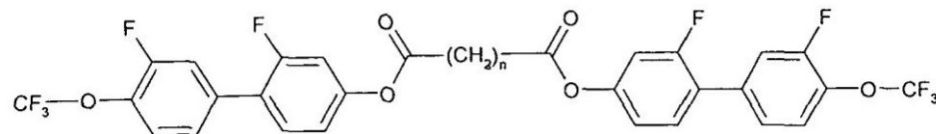
40

50

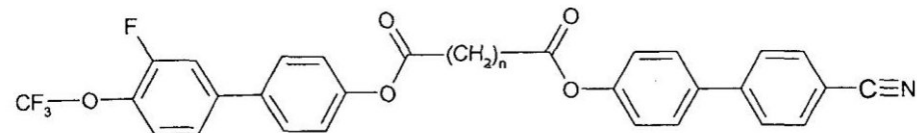
【化 3 2】

N-PGI-S-n-S-GP-N**TO-GIP-ZI-n-Z-PG-OT**

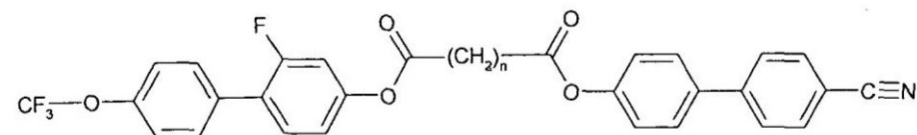
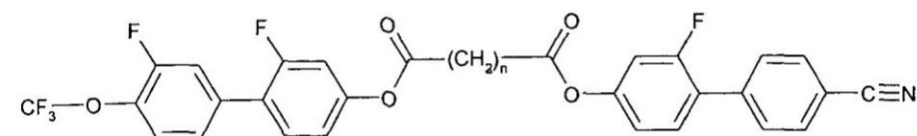
10

**TO-PGI-ZI-n-Z-GP-OT**

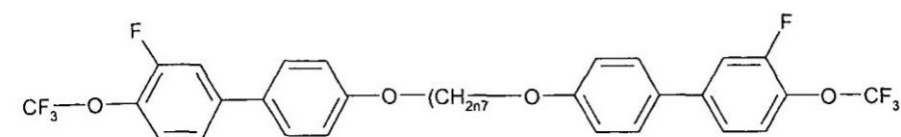
20

TO-GIGI -ZI-n-Z-GG-OT**TO-GIP-ZI-n-Z-PP-N**

30

**TO-PGI-ZI-n-Z-PP-N**

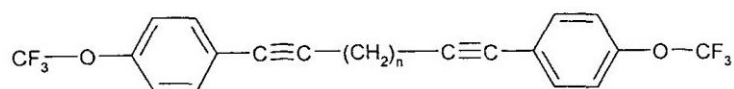
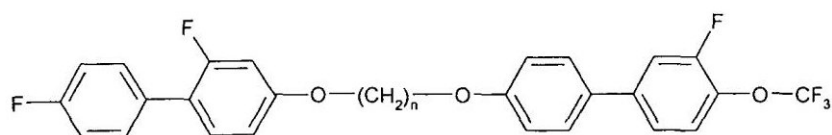
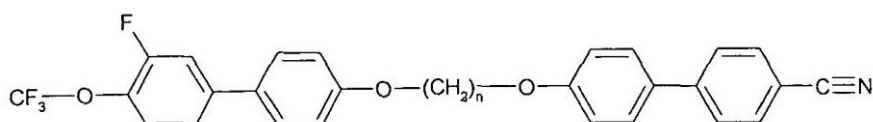
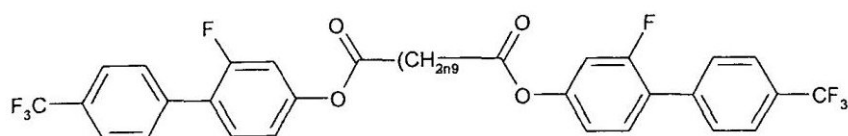
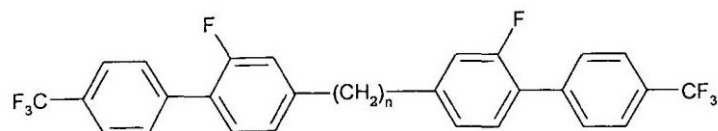
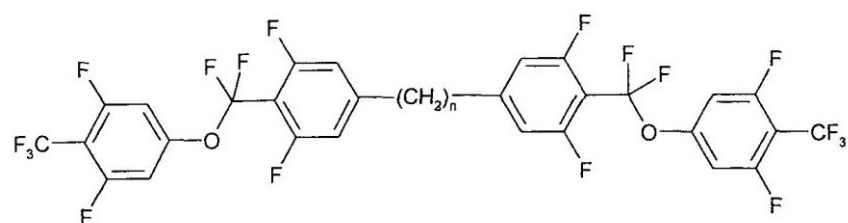
40

TO-GIGI-ZI-n-Z-GP-N**TO-GIP-O-n-O-PG-OT**

【 0 2 0 1】

50

【化 3 3】

**TO-P-T-n-T-P-OT****F-PGI-O-n-O-PG-OT****TO-GIP-O-n-O-PP-N****T-PGI-ZI-n-Z-GP-T****T-PGI-n-GP-T****T-UIQIUI-n-UQU-T**

10

20

30

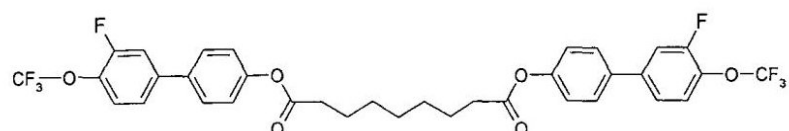
40

【 0 2 0 2 】

化合物および合成例

合成例 1 : TO-GIP-ZI-7-Z-PG-OTの製造

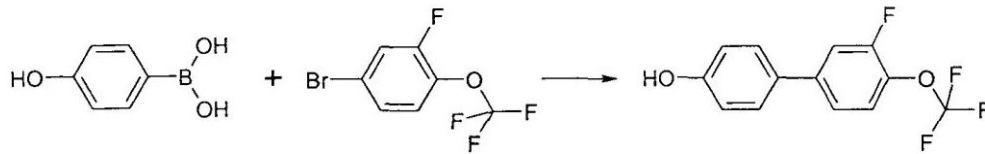
【化 3 4】



ステップ 1 . 1

50

【化 3 5】

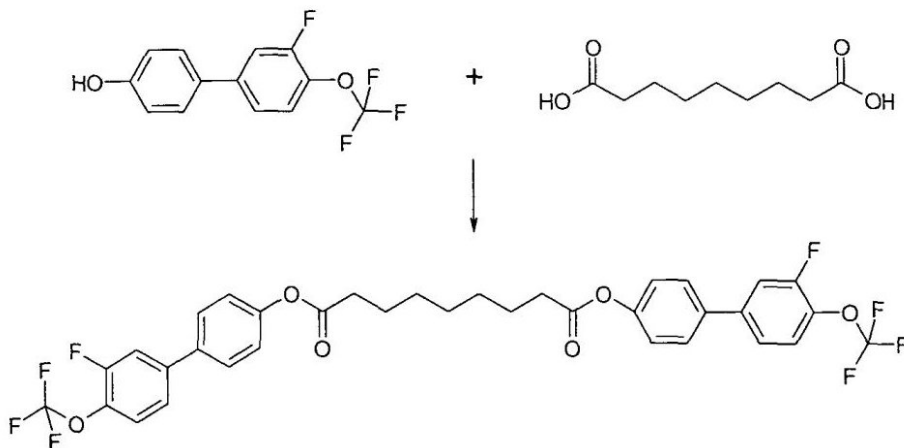


4 - ブロモ - 2 - フルオロ (トリフルオロメトキシ) ベンゼン (25.0 g、96.5 mmol) および 4 - ヒドロキシベンゼンボロン酸 (13.3 g、96.5 mmol) を、フラスコ中に加え、ジオキサン (330 ml) に溶解する。フラスコを排気し、窒素で満たす。炭酸ナトリウム (21.4 g、202 mmol) を水 (100 ml) に溶解した溶液を加え、フラスコをもう一度排気し、窒素で再び満たす。[ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ジクロロパラジウム (II) (0.71 g、0.965 mmol) を、触媒として加え、その後反応混合物を、80 の温度で 16 時間加熱する。室温に冷却した後に、ブライン (100 ml) およびジクロロメタン (100 ml) を加え、層を分離する。反応混合物を、ジクロロメタンでさらに 2 回抽出し、合わせた有機相を、無水硫酸マグネシウムで乾燥する。濾過し、溶媒を真空中で除去した後、生成物を黒色固体物質として採集する。5 g の試料を、さらに精製せずに次の合成ステップにおけるさらなる使用のために除去する。

【 0 2 0 3】

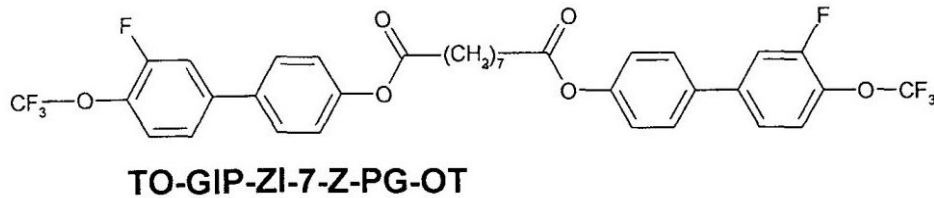
ステップ 1 . 2

【化 3 6】



アゼライン酸 (2.32 g、12.34 mmol) を、ジクロロメタン (50 ml) を有するフラスコ中に加え、濃縮して乾燥させて、微量の水を除去する。得られた固体をジクロロメタン (25 ml) で再溶解し、フラスコを排気し、窒素で満たす。フラスコを再び排気し、この回はアルゴンで満たす。ジシクロヘキシルカルボジイミド (5.84 g、28.3 mmol) をジクロロメタン (25 ml) に溶解した溶液を、反応混合物に加え、続いてジメチルアミノピリジン (3.45 g、28.3 mmol) をジクロロメタン (25 ml) に溶解した溶液を加える。ステップ 1.1 からフェノール (7.0 g、25.72 mmol) をジクロロメタン (25 ml) に溶解した溶液を加え、フラスコを再三排気し、アルゴンで満たす。反応混合物を 2 時間攪拌し、その後沈殿物を濾別する。フィルターパッドをジクロロメタンで洗浄した後に、濾液を濃縮して、粗生成物を得る。生成物を、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製し、石油エーテル / ジクロロメタン (40 - 60) の混合物で溶出して、白色固体を得る。これをガソリン (6 容積)、トルエン (1 容積) およびアセトン (4 容積) の混合物から再結晶させて、生成物を得る。

【化37】



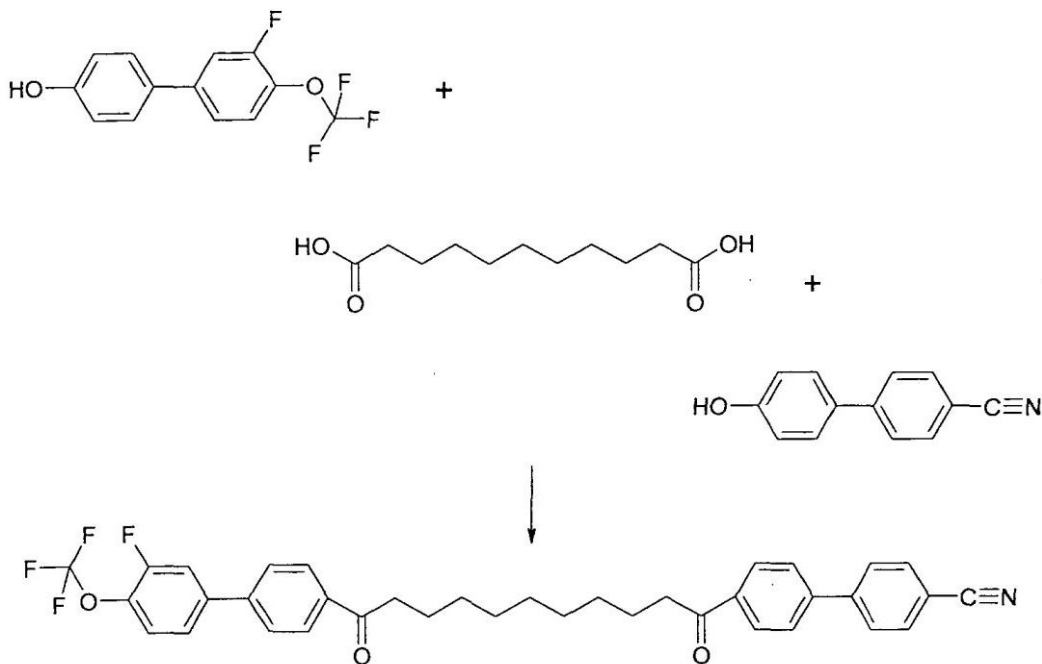
【0204】

生成物は、以下の相範囲：K 130 Iおよび $1.75 \text{ cm}^{-1} \text{ N}^{-1}$ の e/K を有する。 e/K は、以下に特定した混合物M-1について決定した。

【0205】

合成例2：TO-GIP-ZI-9-PP-Z-Nの合成

【化38】

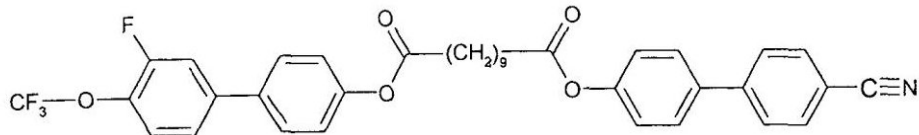


ウンデカン二酸 (3.24 g、14.98 mmol)、ジシクロヘキシルカルボジイミド (3.09 g、14.98 mmol) およびジメチルアミノピリジン (1.83 g、14.98 mmol) を、ジクロロメタン (25 ml) に懸濁させ、氷浴中で冷却する。反応混合物を、約5 の温度で攪拌し、その後4'-ヒドロキシビフェニルカルボニトリル (2.9 g、14.98 mmol) を、30分の時間にわたり加える。添加が完了した後、得られた混合物を周囲温度とし、16時間攪拌する。本出願の全体にわたって、周囲「温度」を、約22 の温度について使用する。

【0206】

例のステップ1.1からの4'-ヒドロキシ-3-フルオロ-4-(トリフルオロメトキシ)ビフェニル (5.1 g、15 mmol) およびジシクロヘキシルカルボジイミド (5.84 g、28.3 mmol) の添加を実行し、反応混合物を室温で16時間攪拌する。反応混合物を次に真空の下で濾過し、フィルターパッドをジクロロメタン (50 ml) で洗浄する。濾液を真空中で濃縮した後に、粗生成物 (16 g、165%) を、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製し、石油エーテル/ジクロロメタン混合物 (40-60) で溶出させて、白色固体を得る。ガソリン (6容積)、トルエン (1容積) およびアセトン (4容積) の混合物からの再結晶の後に、生成物を単離する。

【化39】



TO-GIP-ZI-9-Z-PP-Z-N

【0207】

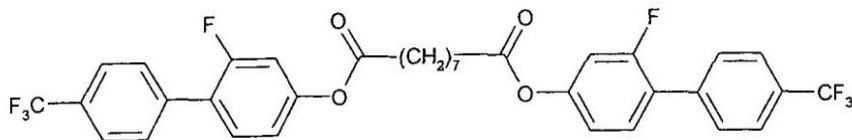
生成物は、以下の相範囲を有する：K 109.7 N 114 I。

10

【0208】

合成例3：T-PGI-ZI-7-Z-GP-Tの製造

【化40】



ステップ3.1

【化41】

20



マグネシウム削り屑(turnings) (2.97 g、122 mmol)を、テトラヒドロフラン(50 ml)を有するフラスコ中に加え、還流の下で10分間加熱する。テトラヒドロフランの容積を、蒸留によって20 mlに減少させる。ヨウ素の結晶を反応容器に、テトラヒドロフラン(150 ml)中の約20 mlの4-プロモ(トリフルオロメチル)ベンゼン(25.0 g、110 mmol)と共に、攪拌せずに加える。反応の開始の際に、反応混合物を攪拌し、出発臭化物溶液の残りを滴加する。反応混合物を還流下で1時間加熱し、その後0の温度に冷却する。

30

【0209】

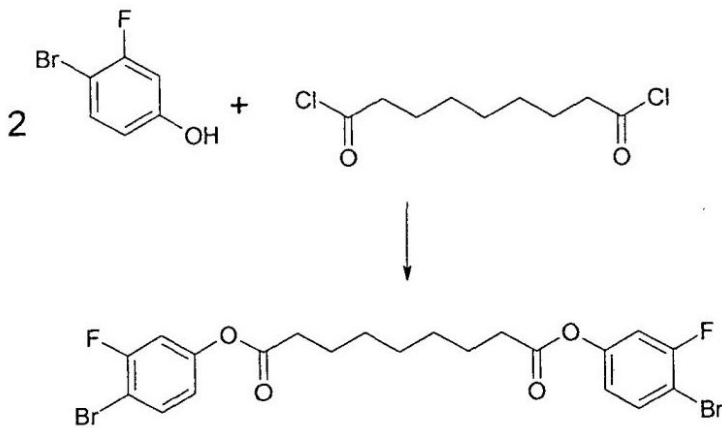
ホウ酸トリメチル(13.88 ml、122 mmol)をテトラヒドロフラン(100 ml)に溶解した溶液を、0の温度で滴加し、反応混合物を、周囲温度で16時間攪拌する。塩酸(27 ml、278 mmol)を100 mlの水に溶解した溶液を加え、反応混合物を10分間攪拌し、その後相を分離し、水相を酢酸エチルで抽出する。合わせた有機層を、無水硫酸ナトリウムを使用して乾燥し、濾過し、真空中で濃縮する。粗製の固体生成物を、石油エーテル/ジクロロメタンの混合物で溶出させてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製する。それをメタノールに増加させて、生成物を溶出させる。

40

【0210】

ステップ3.2

【化 4 2】



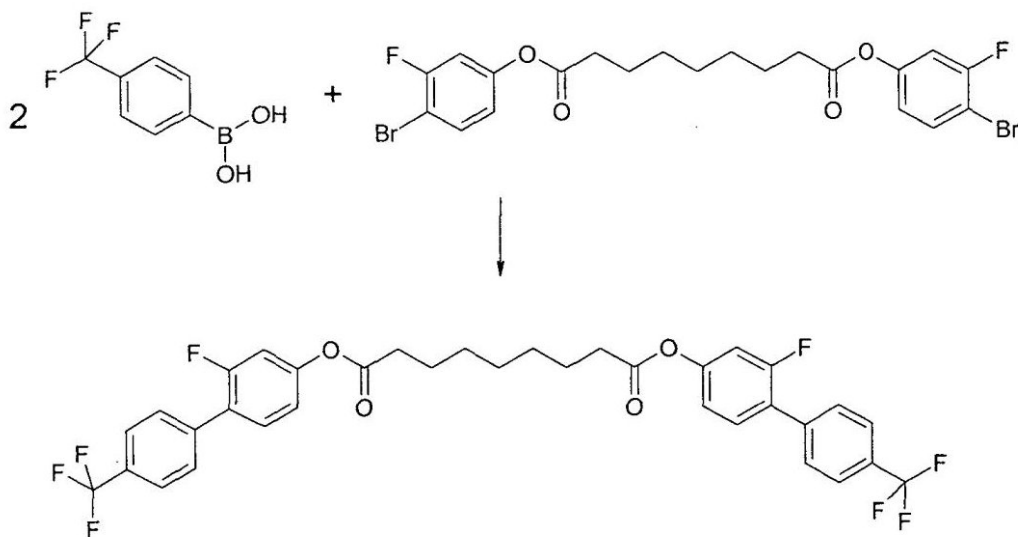
3 - フルオロ - 4 - ブロモフェノール (21.2 g、0.11 mol) を、アゼライン酸クロリド (25.0 g、0.11 mol) およびジクロロメタン (465 g) を有するフラスコ中に加える。混合物を 0 の温度に冷却し、その後トリエチルアミン (38.1 ml、275 mmol) を滴加し、5 より低い温度を常に保持する。添加の後に、反応混合物を 35 で一晩攪拌し、その後室温に冷却する。混合物を氷上に注ぎ、得られた相を分離する。水相をジクロロメタンで 3 回抽出し、合わせた有機相を pH が中性であるまで水で洗浄する。有機溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して、粗生成物を得る。物質をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製し、石油エーテル / ジクロロメタン (40 - 60) の混合物で溶出させて、白色固体を得る。

20

【 0 2 1 1】

ステップ 3.3

【化 4 3】



ステップ 3.1 からの (7.87 g、41 mmol)、およびステップ 3.2 からの (11.06 g、21 mmol) 中間体を、テトラヒドロフラン (300 ml) を有する反応フラスコ中に加える。メタホウ酸ナトリウム八水和物 (17.9 g、64.9 mmol) を水 (70 ml) に溶解した溶液を、加える。次に、フラスコを 3 回排気し、その後各回窒素で満たし、次に 10 分間、超音波浴中で処理して反応混合物を脱気し、その手順を本出願において短く「超音波処理」と称する。

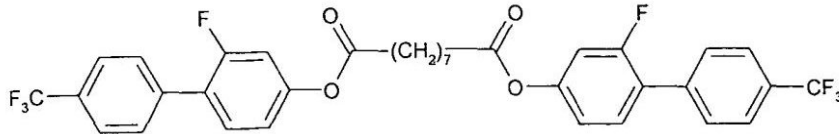
【 0 2 1 2】

ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) ジクロリド (1.22 g、2 mmol) を加え、反応混合物を 80 に 16 時間加熱する。室温に冷却した後、水 (100

50

m l) を加え、得られた相を分離する。水相を、酢酸エチルで 3 回抽出し、合わせた有機相を、水で洗浄する。有機溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮して、粗生成物を得、それを、シリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製する。石油エーテルからのその後の再結晶およびアセトニトリルからの 3 回の再結晶によって、純粋な生成物が得られる。

【化 4 4】



T-PGI-ZI-7-Z-GP-T

10

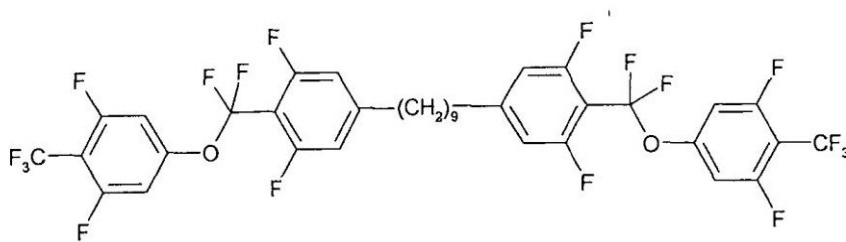
【0 2 1 3】

生成物は、以下の相範囲：K 1 0 6 . 2 I および $1 . 6 8 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ の e / K を有する。

【0 2 1 4】

合成例 4 : T - U I Q I U I - 9 - U Q U - T の製造

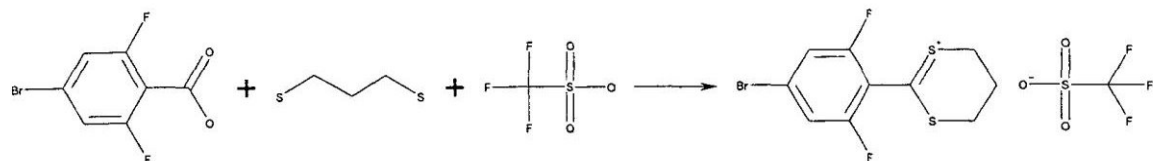
【化 4 5】



20

ステップ 4 . 1

【化 4 6】



30

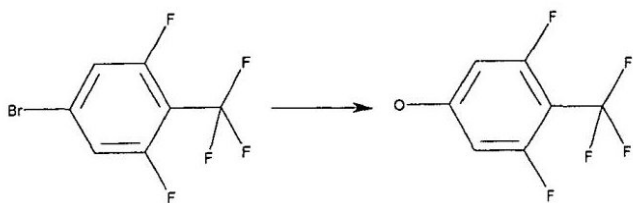
4 - プロモ - 2 , 5 - ジフルオロ安息香酸 (5 0 g , 2 0 7 m m o l) を、トルエン (4 0 m l) およびイソオクタン (5 0 m l) を有するフラスコに加える。プロパンジチオール (2 9 . 3 g , 5 0 0 m m o l) をフラスコに加え、その後懸濁液を攪拌し、6 0 の温度に加熱する。トリフルオロメタンスルホン酸 (5 0 g , 3 2 5 m m o l) を加え、混合物を 1 2 0 の温度に加熱し、その後当時透明なオレンジ色混合物を周囲温度に冷却する。次に、それをジエチルエーテル (1 2 0 m l) で処理する。この溶液を、激しく攪拌したメチル t e r t - ブチルエーテル (2 5 0 m l) のフラスコに加え、0 の温度に前冷却する (pre-cool)。3 0 分以内に、微細な結晶が攪拌した混合物中出现する。固体を真空下での濾過によって単離し、エーテルで洗浄して、淡黄色粉末を得、それを次のステップにおいて直ちに使用する。

40

【0 2 1 5】

ステップ 4 . 2

【化47】



4 - ブロモ - 2 , 5 - ジフルオロ - (トリフルオロメチル) ベンゼン (142 g、0 . 083 mol) を、ジエチルエーテル (420 ml) を有するフラスコに加える。反応混合物を - 70 の温度に冷却した後に、*n* - BuLi (365 ml、0 . 131 mol) を、30分の期間にわたってゆっくり加え、反応混合物を、- 70 でさらに2時間さらに攪拌する。反応混合物を周囲温度に放置して加温し、さらに24時間攪拌する。酢酸 (62 ml、0 . 131 mol) を加え、反応混合物を攪拌し、その後35%過酸化水素 (140 ml、0 . 20 mol) を、常に35 より低い温度を保持してゆっくり加える。5時間攪拌した後に、反応混合物を塩酸で酸性化し、その後層を分離する。水相を、メチル *tert* - ブチルエーテルで2回抽出し、合わせた有機相を、pHが中性であるまで硫酸アンモニウム溶液で、および次に水で洗浄する。生成物を硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、真空中で濃縮する。粗生成物を、ジクロロメタンで溶出してシリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって精製する。

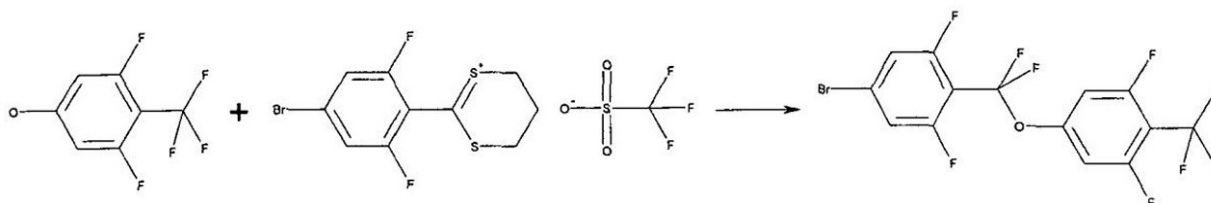
10

20

【0216】

ステップ4.3

【化48】



ステップ4.1からの中間体生成物 (25.6 g、51 mmol) を、ジクロロメタン (250 ml) を有するフラスコに加え、次に - 70 の温度に冷却する。ステップ4.2からの中間体生成物の混合物 (8 g、40.5 mmol)、ジクロロメタン (40 ml) およびトリエチルアミン (45.2 ml、240 mmol) を、常に - 65 より低い温度を保持して滴加する。30分後、さらに攪拌してフッ化トリエチルアミン水素 (45 ml、140 mmol) を、滴加する。さらに1時間攪拌した後、ジクロロメタン (60 ml) 中の臭素 (14.5 ml、240 mmol) を、滴加する。

30

【0217】

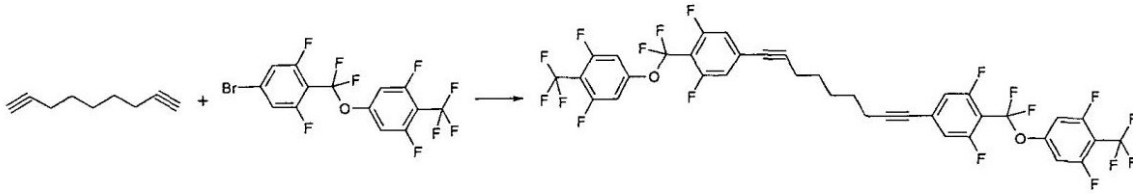
反応混合物を - 70 で60分間攪拌し、次に周囲温度に加温し、その後さらに2時間攪拌する。反応混合物を、次に水酸化ナトリウム (100 ml、0.8 mol) を氷冷した水 (500 ml) に溶解した溶液中に注意深く注ぎ、相を分離する。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、真空中で濃縮する。粗生成物を、20%メチル *tert* - ブチルエーテルを石油エーテルに溶解した溶液で溶出させてフラッシュクロマトグラフィーによって精製する。最終的な精製を、- 20 の温度での石油エーテルからの再結晶によって行って、所望の生成物を得る。

40

【0218】

ステップ4.4

【化 4 9】

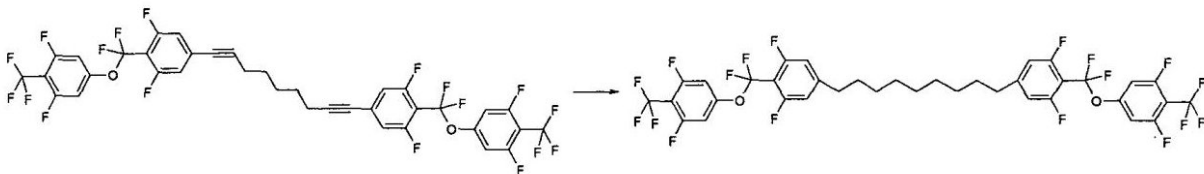


ステップ 2 からの臭化物 (11.9 g、27 mmol) を、トリエチルアミン (40 ml、0.39 mol)、テトラヒドロフラン (40 ml、1.1 mol) およびビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) クロリド (0.10 g、0.15 mmol) と一緒にフラスコに加える。反応混合物を、40 の温度に加熱し、次にテトラヒドロフラン (40 ml、1.1 mol) に溶解した溶液としての 1,8-ノナジンを (1.62 g、13.5 mmol) を、30 分の期間にわたって加える。反応混合物を、40 の温度でさらに 72 時間加熱し、その後それを 60 の温度に 16 時間加熱して、完全に変換させる。反応混合物を、次に周囲温度に冷却し、真空の下で濾過する。フィルターパッドをジクロロメタンで洗浄し、有機相を真空の下で濃縮する。粗生成物を、ジクロロメタンで溶出させてシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製する。最終的な精製を、石油エーテルからの 2 回の再結晶によって行う。生成物が、白色固体として得られる。

【0219】

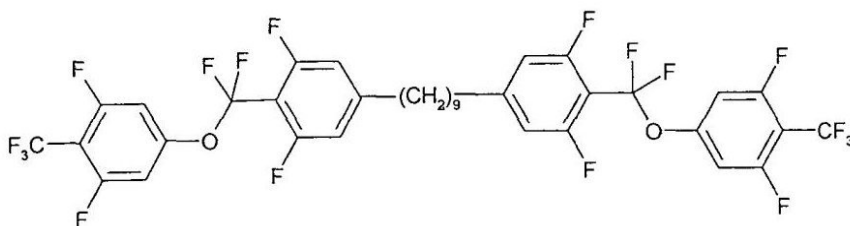
ステップ 4.5

【化 5 0】



ステップ 4.4 からの中間体生成物 (5.80 g、6.93 mmol) をテトラヒドロフラン (150 ml) に溶解し、H-Cube ハイドロジェネレーター (hydrogenator) に通じる。使用する触媒は、パラジウム / 炭素 (5%) である。圧力を、反応が完了するべきであるまで増加させる。得られた溶液を減圧下で濃縮し、固体生成物を得、それを、酢酸エチル / ガソリン (1 : 9) で溶出してシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって精製する。生成物濃度において高い画分を合わせ、アセトニトリルから再結晶させて、白色固体生成物を得る。

【化 5 1】



相順序 : K 51.4 I.

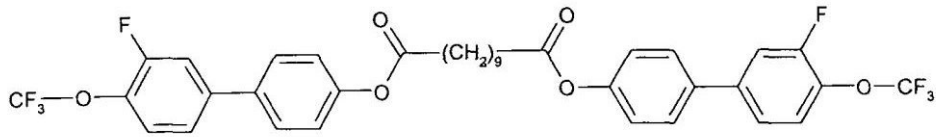
相順序 : K 51.4 I.

【0220】

化合物例 5 およびそれ以降。

式 I で表される以下の化合物を、同様にして製造する。

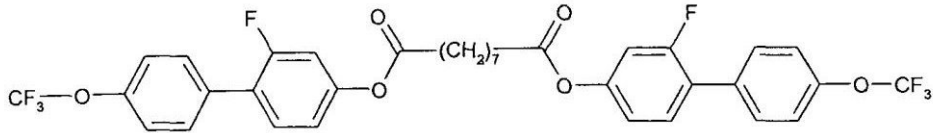
【化 5 2】



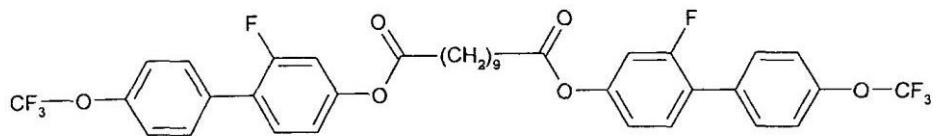
TO-GIP-ZI-9-Z-PG-OT

相順序: K 124.5 I; $e/K = 1.93 \text{ Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$.

10



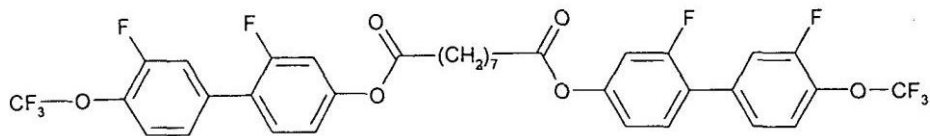
TO-PGI-ZI-7-Z-GP-OT



TO-PGI-ZI-9-Z-GP-OT

相順序: K (80 SmA) 84 I; $e/K = 2.0 \text{ Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$.

20

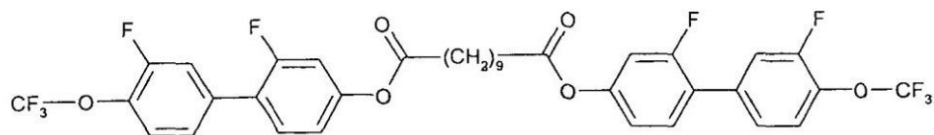


TO-GIGI-ZI-7-Z-GG-OT

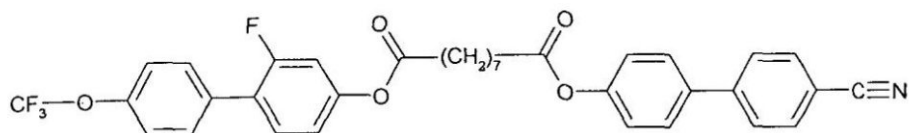
30

【 0 2 2 1 】

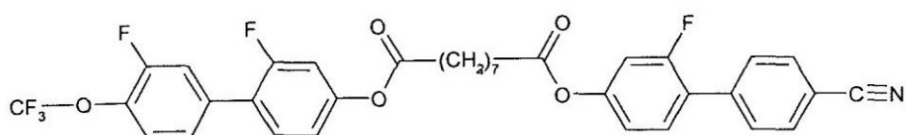
【化 5 3】

**TO-GIGI-ZI-7-Z-GG-OT**

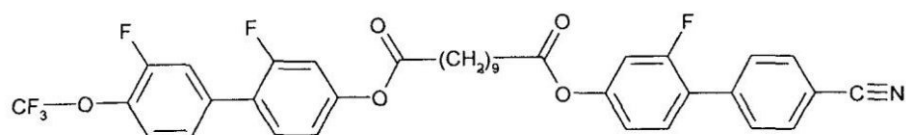
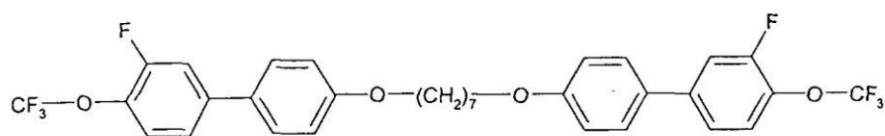
相順序：K 106 I.

**TO-GIGI-ZI-7-Z-GP-N**

10

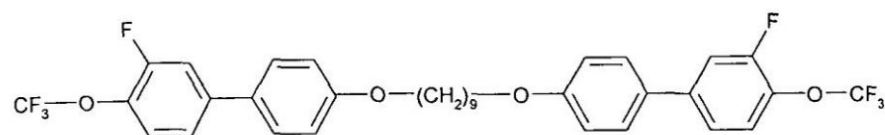
**TO-GIGI-ZI-7-Z-GP-N**

20

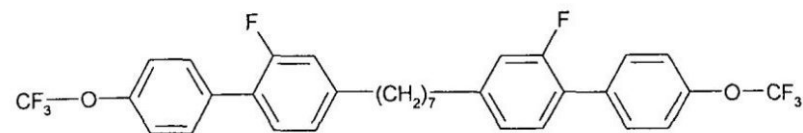
**TO-GIGI-ZI-9-Z-GP-N**相順序：K 72 N 82 I; $e/K = 2.01 \text{ Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$.**TO-GIP-O-7-O-PG-OT**

相順序：K 96 I.

30

**TO-GIP-O-9-O-PG-OT**

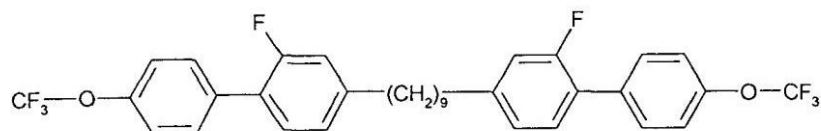
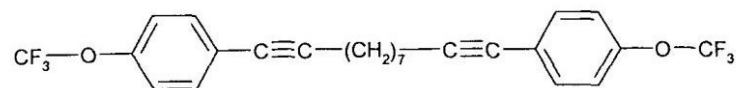
40

**TO-PGI-7-GP-OT**

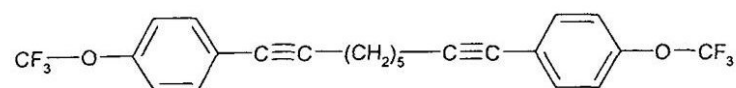
【 0 2 2 2】

50

【化 5 4】

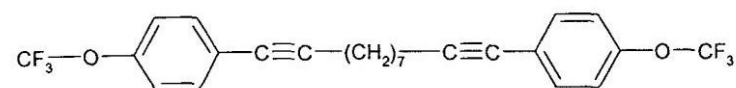
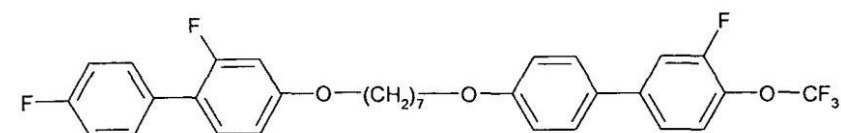
**TO-PGI-9-GP-OT**相順序: K 32.3 I; $e/K = 1.87 \text{ Cm}^{-1}\text{N}^{-1}$.**TO-P-T-7-T-P-OT**

10

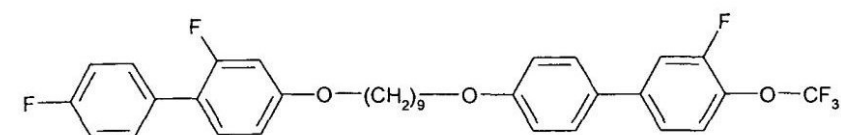
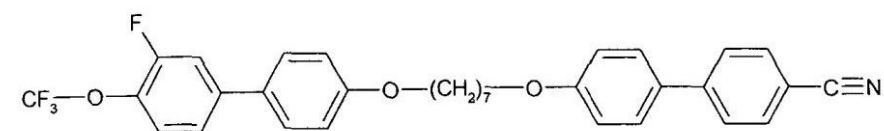
**TO-P-T-5-T-P-OT**

相順序: K 0.0 I.

20

**TO-P-T-7-T-P-OT****F-PGI-O-7-O-PG-OT**

30

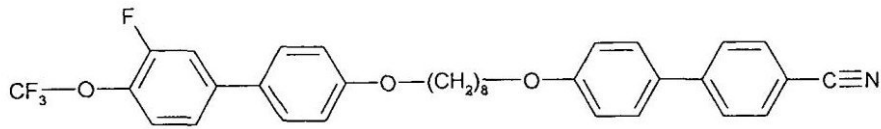
**F-PGI-O-9-O-PG-OT****TO-GIP-O-7-O-PP-N**

相順序: K 78 N 101 I.

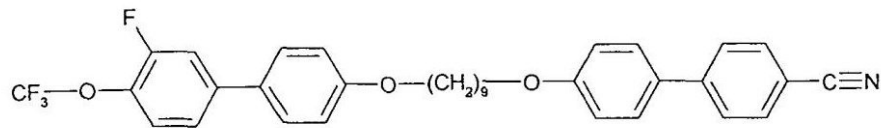
40

【 0 2 2 3】

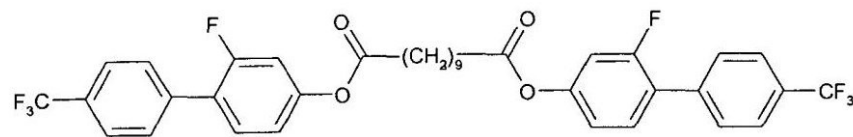
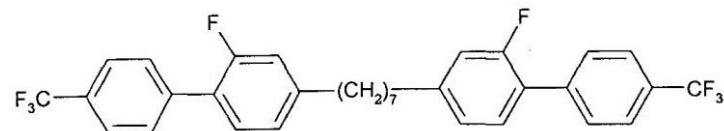
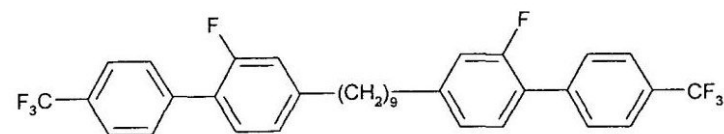
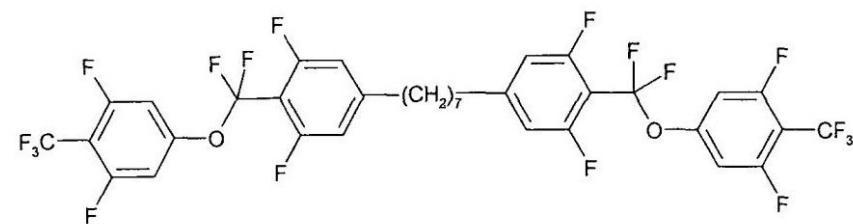
【化 5 5】

**TO-GIP-O-8-O-PP-N**

相順序: K 89.1 I.

**TO-GIP-O-9-O-PP-N**

相順序: K 81 N 103 I.

**T-PGI-ZI-9-Z-GP-T****T-PGI-7-GP-T****T-PGI-9-GP-T**相順序: K 50.3 I; e/K = 1.68 Cm⁻¹N⁻¹.**T-UIQIUI-7-UQU-T**

【 0 2 2 4 】

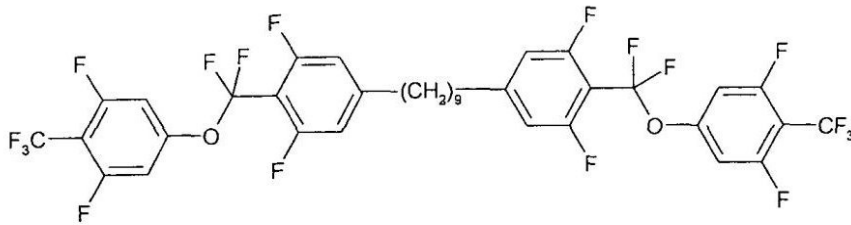
10

20

30

40

【化 5 6】

**T-UIQUII-9-UQU-T**

相順序：K 51.4 I.

10

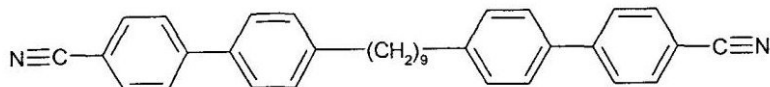
【 0 2 2 5】

上記の表中の物質は一般に、例えば以下の表中に示すものとしての既知のより慣用的なビメソゲン化合物と比較して、スクリーニング混合物における向上した性能を示した。

【 0 2 2 6】

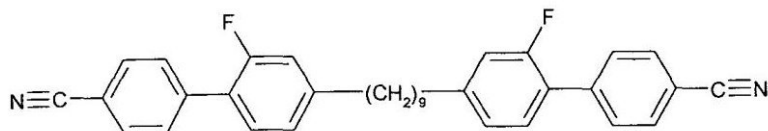
比較の化合物例

【化 5 7】

**N-PP-9-PP-N**

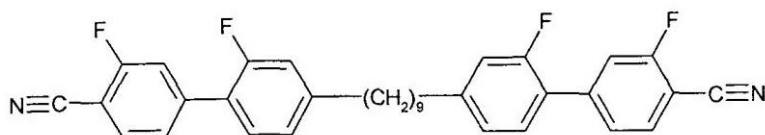
相順序：K 84.1 SmC 105.7 N 122 I.

20

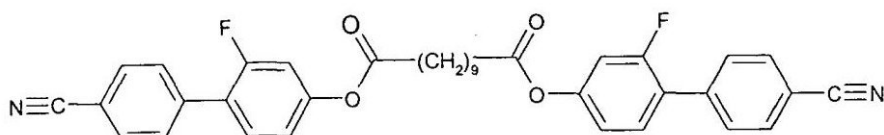
**N-PGI-9-GP-N**

相順序：K 97.7 (N 82.5) I.

30

**N-GIGI-9-GG-N**

相順序：K 86.3 I.

**N-PGI-ZI-9-Z-GP-N**

相順序：K 128.5 N 138.7 I.

40

【 0 2 2 7】

使用例、混合物例

典型的に、逆平行ラビングしたPI配向層を有する厚さ5.6 μmのセルを、ホットプレート上に、フレキソエレクトリック(flexoelectric)混合物がアイソトロピック相にあ

50

る温度で満たす。

【0228】

セルを満たした後、透明点を含む相転移を、示差走査熱量測定(DSC)を使用して測定し、光学的検査によって確認する。光学的相転移測定のために、FP82ホットステージに接続したMettlerFP90ホットステージコントローラーを使用して、セルの温度を制御する。温度を、周囲温度から毎分摂氏5度の速度で、アイソトロピック相の開始が観察されるまで上昇させる。テキスチャ変化を、交差させた偏光子によって、オリンパスBX51顕微鏡を使用して観察し、それぞれの温度を書き留める。

【0229】

ワイヤーを、次にセルのITO電極に、インジウム金属を使用して取り付け。セルを、LinkamTMS93ホットステージコントローラーに接続したLinkamTHMS600ホットステージ中に固定する。ホットステージを、オリンパスBX51顕微鏡中の回転ステージに固定する。

10

【0230】

セルを、液晶が完全にアイソトロピックであるまで加熱する。セルを、次に試料が完全にネマチックであるまで印加した電場の下で冷却する。駆動波形を、TektronixAFG3021B任意波形発生器によって供給し、それを、Newtons4thLPA400電力増幅器によって送り、その後セルに印加する。セル応答を、ThorlabsPDA55フォトダイオードでモニタリングする。入力波形および光学的応答の両方を、TektronixTDS2024Bデジタルオシロスコープを使用して測定する。

20

【0231】

材料のフレクソエラスチック(flexoelastic)応答を測定するために、光軸のティルトの大きさの変化を、増加する電圧の関数として測定する。これを、以下の方程式を使用することにより達成する：

【数5】

$$\tan \varphi = \frac{P_0 e}{2\pi K} E$$

30

【0232】

式中、 φ は、最初の位置(つまり $E = 0$ である場合)からの光軸におけるティルトであり、 E は印加した電界であり、 K は弾性定数(K_1 および K_3 の平均)であり、 e はフレクソエレクトリック係数(式中 $e = e_1 + e_3$)である。印加した電界を、HP34401Aマルチメーターを使用してモニタリングする。ティルト角を、前述の顕微鏡およびオシロスコープを使用して測定する。影響を受けないコレステリックピッチ、 P_0 を、コンピューターに付けられたOceanOpticsUSB4000分光計を使用して測定する。選択的反射バンドを得、距離をスペクトルデータから決定する。

【0233】

以下の例において示す混合物は、USHディスプレイにおいて使用するのに良好に適している。そのために、適切な濃度の使用するキラルドーパント(単数)またはキラルドーパント(複数)を、200nmまたはそれ以下のコレステリックピッチを達成するために適用しなければならない。

40

【0234】

比較混合物例1

ホスト混合物H-0

ホスト混合物H-0を調製し、調査する。

【表 1 0】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	F-PGI-O-9-O-GP-F	25.0
2	F-PGI-O-9-O-PP-N	25.0
3	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	25.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	<u>25.0</u>
Σ		100.0

10

2%のキラルドーパント R - 5 0 1 1 を、混合物 H - 0 に加え、混合物 H - 1 を得、それをその特性について調査する。

【 0 2 3 5】

【表 1 1】

20

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	24.5
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	24.5
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	24.5
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	<u>24.5</u>
Σ		100.0

30

混合物 H - 1 を、U L H 方式について使用してもよい。それは、8 2 の透明点および 3 3 のより低い転移温度を有する。それは、2 5 で 2 9 1 n m のコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、0 . 9 T (N , I) の温度で $1 . 8 0 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ である。

【 0 2 3 6】

40

混合物例 1 . 1 ~ 1 . 4

2%のキラルドーパント R - 5 0 1 1 および 1 0 % の合成例 1 の化合物を、混合物 H - 0 に加え、混合物 M - 1 . 1 を得、それを、その特性について調査する。

【表 1 2】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	TO-GIP-ZI-7-Z-PG-OT	<u>10.0</u>
Σ		100.0

10

【 0 2 3 7】

20

この混合物 (M - 1 . 1) は、U L H方式に良好に適している。それは、87 の透明点および 28 . 5 のより低い転移温度を有する。それは、0 . 9 T (N , I) の温度で 291 nm のコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、0 . 9 T (N , I) の温度で $1 . 75 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ である。

【 0 2 3 8】

上に記載した調査を、ホスト混合物 H - 0 において、2 % の R - 5 0 1 1 とともに使用して、合成例 1 の化合物の代わりに、各々 1 0 % の式 I で表される数種の化合物で実行する。結果を、以下の表に示す。

【表 1 3】

30

例	混合物	化合物	T(N,I)/ °C	T _{low} / °C	P/ nm	e/K/ V ⁻¹
C1.1	H-1.0	なし	82	33	291	1.80
C1.2	H-1.1	N-PP-9-PP-N	t.b.d.	42	t.b.d.	t.b.d.
C1.3	H-1.2	F-PGI-O-7-O-GP-F	108	26.5	332	1.70
E1.1	M-1.1	TO-GIP-ZI-7-Z-PG-OT	87	28.5	291	1.75
E1.2	M.1.2	TO-GIP-ZI-9-Z-PG-OT	78.2	t.b.d.	272	1.95
E1.3	M-1.3	TO-PGI-ZI-9-Z-GP-OT	80	28	292	2.00
E1.4	M-1.4	TO-PGI-9-GP-OT	70	30	300	2.27

40

注:

t.b.d.: 未決定

コレステリックピッチ(P)は 0.9T(N,I)において与えられ、および e/K は 0.9T(N,I)において V^{-1} (i.e. $\text{C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$) で与えられる。

【 0 2 3 9】

比較混合物例 1 . 2 : 混合物 H - 1 . 1

50

以下の混合物（混合物 H - 1 . 1）を調製し、調査する。

【表 1 4】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	N-PP-9-PP-N	<u>10.0</u>
Σ		100.0

10

この混合物、混合物 H - 1 . 1 は、4 2 で N から N 2 への転移を示す。

【0 2 4 0】

比較混合物例 1 . 3 : 混合物 H - 1 . 2

以下の混合物（混合物 H - 1 . 2）を調製し、調査する。

【表 1 5】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-O-9-O-GP-F	22.0
3	F-PGI-O-9-O-PP-N	22.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	22.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	22.0
6	F-PGI-O-7-O-GP-F	<u>10.0</u>
Σ		100.0

20

30

40

この混合物、混合物 C - 1 . 2 は、1 0 8 の透明点を有し、2 6 . 5 で N から N 2 への転移を示す。それは、0 . 9 T (N , I) で 3 3 2 n m のコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、0 . 9 T (N , I) で、つまり 7 0 の温度で 1 . 7 0 C m⁻¹ N⁻¹ である。

【0 2 4 1】

混合物例 2 : 混合物 M - 2

以下の混合物（混合物 M - 2）を調製し、調査する。

50

【表 16】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	N-PGI-ZI-7-Z-GP-N	2.8
3	N-PGI-ZI-9-Z-GP-N	9.2
4	F-PGI-ZI-7-Z-PP-N	13.5
5	F-PGI-ZI-9-Z-PUU-N	7.5
6	N-GIGI-9-GG-N	16.4
7	N-PUI-9-UP-N	1.8
8	N-UIUI-9-UU-N	20.0
9	TO-PGI-ZI-9-Z-GP-OT	11.4
10	CEPGI-3-2	7.5
11	CEPGI-5-2	<u>7.5</u>
Σ		<u>100.0</u>

10

20

【0242】

この混合物、混合物 M 2 は、20 で結晶相から第 2 のネマチック相への転移 [T (C , N 2)] および 61 で透明点 [T (N , I)] を有する。この混合物 (M 2) は、U L H 方式に良好に適している。それは、35 で 302 nm のコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、35 の温度で $3.86 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ である。

30

【表 17】

表: 混合物 M-2 の応答時間

$U_{\text{rms}} / \text{V}$	$E / \text{V}/\mu\text{m}$	$\tau_{\text{on}} / \text{ms}$	$\tau_{\text{off}} / \text{ms}$
5.0	0.89	t.b.d.	t.b.d.
7.0	1.25	2.19	3.14
9.0	1.60	1.95	3.02
15.0	2.67	1.04	3.20

40

【0243】

混合物例 3 : 混合物 M - 3

キラルドーパント以外には本出願の式 I で表される化合物から完全になる以下の混合物 (混合物 M - 3) を調製し、調査する。

【表 18】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	1.8
2	TO-PGI-ZI-9-Z-GP-OT	24.2
3	TO-GIP-ZI-9-Z-PG-OT	5.1
4	TO-PGI-9-GP-OT	10.2
5	TO-PGI-ZI-9-Z-PP-N	8.6
6	TO-GIGI-ZI-9-Z-GP-N	29.9
7	TO-GIP-O-9-O-PP-N	<u>20.2</u>
Σ		100.0

10

20

【0244】

この混合物、混合物 M - 3 は、ULH方式に非常に良好に適している。特に、この混合物の応答時間は優れており、それは液晶相についての比較的広い温度範囲を有する。

【0245】

それは、68 の透明点および 23.5 で第2のネマチック相からネマチック相への転移 [T (N 2 , N)] を有する。それは、35 で 275 nm のコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、35 の温度で $2.5 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ である。

【表 19】

表: 混合物 M - 3 の応答時間

$U_{\text{rms}} / \text{V}$	$E / \text{V}/\mu\text{m}$	$\tau_{\text{on}} / \text{ms}$	$\tau_{\text{off}} / \text{ms}$
5.0	0.88	1.78	1.95
9.0	1.58	1.77	1.96
15.0	2.64	1.50	2.03

30

【0246】

混合物例 4 : 混合物 M - 4

以下の混合物 (混合物 M - 4) を調製し、調査する。

【表 2 0】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-ZI-9-Z-GP-F	20.0
3	F-PGI-ZI-7-Z-PP-N	30.0
4	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	6.0
5	F-PGI-ZI-9-Z-PUU-N	17.0
6	TO-PGI-ZI-9-Z-GP-OT	<u>25.0</u>
Σ		100.0

10

この混合物、混合物 M - 4 は、U L H 方式に非常に良好に適している。特に、この混合物の応答時間は優れており、それは液晶相についての比較的広い温度範囲を有する。

20

【 0 2 4 7】

それは、90 の透明点 [T (N , I)] および 25 で第 2 のネマチック相からネマチック相への転移 [T (N 2 , N)] を有する。それは、35 で 300 nm のコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、35 の温度で $2.8 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ である。

【 0 2 4 8】

混合物例 5 : 混合物 M - 5

以下の混合物 (混合物 M - 5) を調製し、調査する。

30

【表 2 1】

組成		
化合物		
No.	略号	濃度/%
1	R-5011	2.0
2	F-PGI-ZI-7-Z-PP-N	19.4
3	F-PGI-ZI-9-Z-PP-N	11.1
4	F-PGI-ZI-9-Z-PU-N	12.0
5	F-UIGI-ZI-9-Z-GP-N	17.2
6	TO-GIP-ZI-9-Z-PP-N	5.7
7	TO-GIGI-ZI-9-Z-GP-N	<u>32.6</u>
Σ		<u>100.0</u>

40

この混合物、混合物 M - 5 は、U L H 方式に非常に良好に適している。特に、この混合

50

物の応答時間は優れており、それは液晶相についての比較的広い温度範囲を有する。

【0249】

それは、85 の透明点および25 で第2のネマチック相からネマチック相への転移 [T (N 2 , N)] を有する。それは、35 で300nmのコレステリックピッチを有する。この混合物の e / K は、35 の温度で $3.75 \text{ C m}^{-1} \text{ N}^{-1}$ である。

【0250】

例えば200nm以下のコレステリックピッチを達成するために、キラルドーパントの濃度の適切な調整を以って、本出願の例の混合物は、USH（均質起立らせん）方式における、およびULH（均質に位置するらせん）方式におけるのみならずの使用に適している。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/001771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K19/02 C09K19/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 477 547 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 17 November 2004 (2004-11-17) cited in the application page 35, lines 40-45; compounds page 38; example H.0 claims	1-11
X,P	----- WO 2013/004333 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ADLEM KEVIN [GB]; WILKES DAVID [DE]; SAXTON PA) 10 January 2013 (2013-01-10) examples 4, 5, 8-10 claims	1-11
A	----- GB 2 356 629 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 30 May 2001 (2001-05-30) cited in the application claims; examples; compounds -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
3 September 2013		09/09/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Serbetsoglou, A

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/001771

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1477547	A1	17-11-2004	NONE

WO 2013004333	A1	10-01-2013	TW 201307538 A 16-02-2013
			WO 2013004333 A1 10-01-2013

GB 2356629	A	30-05-2001	NONE

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 43/225 (2006.01)	C 0 7 C 43/225	C
C 0 7 C 255/54 (2006.01)	C 0 7 C 255/54	
C 0 7 C 41/20 (2006.01)	C 0 7 C 41/20	
C 0 7 C 17/354 (2006.01)	C 0 7 C 17/354	
C 0 9 K 19/14 (2006.01)	C 0 9 K 19/14	
C 0 9 K 19/20 (2006.01)	C 0 9 K 19/20	
C 0 9 K 19/30 (2006.01)	C 0 9 K 19/30	
C 0 9 K 19/12 (2006.01)	C 0 9 K 19/12	
C 0 9 K 19/54 (2006.01)	C 0 9 K 19/54	B
G 0 2 F 1/13 (2006.01)	G 0 2 F 1/13	5 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 アドレム, ケヴィン

イギリス国 ボーンマス ビーエイチ 8 9 エルエス、クレイグムア アヴェニュー 7 2

(72) 発明者 パッリ, オワイン ライヤー

イギリス国 リングウッド ビーエイチ 2 4 3 エーエヌ、クライストチャーチ ロード 2 1 5
エー、アイビス ハウス

(72) 発明者 タフィン, レイチェル

イギリス国 チャンドラーズ フォード エスオー 5 3 4 エスワイ、モンマス クローズ 1 4

(72) 発明者 サクストン, パトリシア エイリーン

イギリス国 ロムジー エスオー 5 1 8 ビービー、フェルサム クローズ 2 6

(72) 発明者 スノウ, ベンジャミン

イギリス国 チャルフォント センイト・ジャイルズ エイチピー 8 4 ディーアール、フリート
ウッド クローズ 1 8

(72) 発明者 ゴールディング, マーク ジョン

イギリス国 リングウッド ビーエイチ 2 4 1 エスエイチ、シーモア ロード 5 0

(72) 発明者 スミス, ネイサン

イギリス国 サウサンプトン エスオー 1 5 2 ティーディー、シルバーデール ロード、グレン
ヴィル コート 2 7

F ターム(参考) 4H006 AA01 AB64 BJ50 BM10 BM30 BM71 BP30 EA22 GP03 GP20

GP22 KA06 QN30

4H027 BA02 BD08 BD16 BD20 CA05 CC05 CD05 CH05 CK05 CL05

CM05 CP05