



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>C09K 19/42, 19/44, 19/46, G02F 1/13</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO 96/11994</p> <p>(43) 国際公開日<br/>1996年4月25日(25.04.96)</p> |
|---|-----------|---|

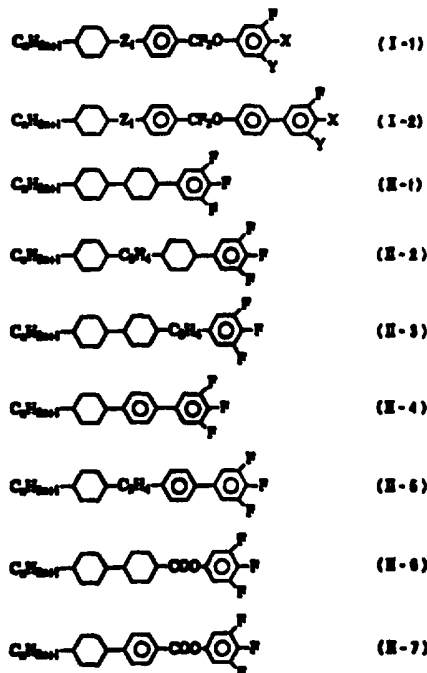
|   |  |
|---|--|
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02100<br/>(22) 国際出願日 1995年10月13日(13.10.95)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平6/274511 1994年10月13日(13.10.94) JP<br/>特願平7/205531 1995年8月11日(11.08.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP]<br/>〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者；および<br/>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ)<br/>松井秋一(MATSUI, Shuichi)[JP/JP]<br/>〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP)<br/>宮沢和利(MIYAZAWA, Kazutoshi)[JP/JP]<br/>〒290-01 千葉県市原市ちはら台3-27-7 Chiba, (JP)<br/>大西徳幸(OHNISHI, Noriyuki)[JP/JP]<br/>〒867 熊本県水俣市築地8丁目214番地 Kumamoto, (JP)<br/>長谷場康宏(HASEBA, Yasuhiro)[JP/JP]<br/>〒290 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地 Chiba, (JP)<br/>後藤泰行(GOTO, Yasuyuki)[JP/JP]<br/>〒290 千葉県市原市西広462番2号 Chiba, (JP)</p> | <p>中川悦男(NAKAGAWA, Etsuo)[JP/JP]<br/>〒290 千葉県市原市五井8890番地 Chiba, (JP)<br/>澤田信一(SAWADA, Shinichi)[JP/JP]<br/>〒290 千葉県市原市西広316-1 168街区11 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人<br/>弁理士 川北武長(KAWAKITA, Takenaga)<br/>〒103 東京都中央区日本橋茅場町二丁目3番6号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国<br/>JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
|---|--|

(54) Title : LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) 発明の名称 液晶組成物および液晶表示素子

(57) Abstract

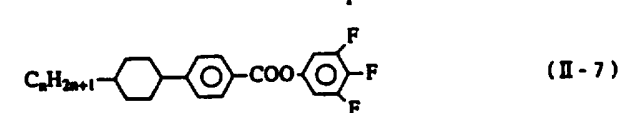
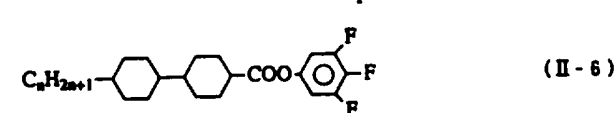
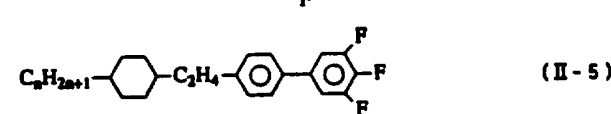
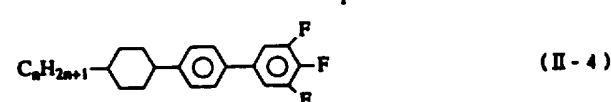
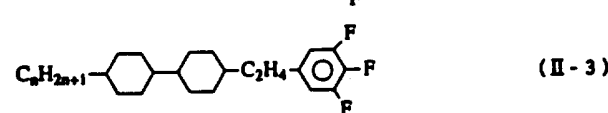
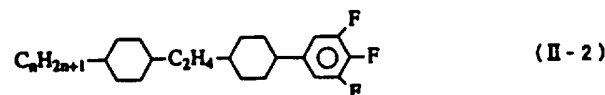
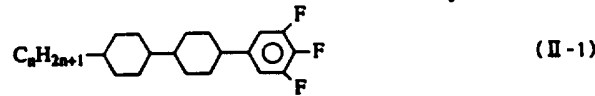
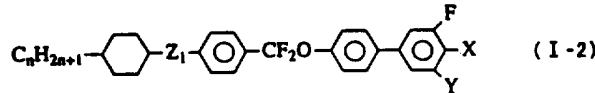
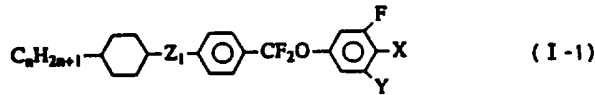
A liquid crystal composition which not only satisfies various characteristics required of liquid crystal compositions for AM-LCD, but also particularly has a lowered threshold voltage, an improved low-temperature compatibility and a widened nematic phase range. The composition contains at least one compound represented by general formula (I-1) or (I-2) as a first component and at least one compound represented by any of general formulae (II-1) to (II-7) as a second component, (wherein n represents an integer of 1 to 10; Z<sub>1</sub> represents -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond; X represents F, OCF<sub>3</sub> or CF<sub>3</sub>; and Y represents H or F). The composition is useful as a low-voltage liquid crystal material of various modes including active matrix and STN systems.



(57) 要約

AM-LCD用液晶組成物に求められる種々の特性を満たしながら、特に、小さい値電圧の小さい、且つ低温相溶性に優れネマチック相範囲の大きい液晶組成物を提供する。

第1成分として、一般式(I-1)または(I-2)のいずれかで表される化合物を1種以上含有し、第2成分として、一般式(II-1)~(II-7)のいずれかで表される化合物を1種以上含有することを特徴とする液晶組成物。



(式中、nは1~10の整数を示し、Z<sub>1</sub>は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-または単結合を示し、XはF、OCF<sub>3</sub>、またはCF<sub>3</sub>を示し、YはHまたはFを示す。)

アクティブマトリックス方式、STN方式等の種々のモードにおける低電圧用液晶材料として有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

|    |           |    |             |    |          |    |            |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア     | DK | デンマーク       | LK | スリランカ    | PT | ポルトガル      |
| AM | アルメニア     | EE | エストニア       | LR | リベリア     | PR | ルーマニア      |
| AT | オーストリア    | ES | スペイン        | LS | レソト      | RU | ロシア連邦      |
| AZ | アゼルバイジャン  | FI | フィンランド      | LT | リトアニア    | SD | スーダン       |
| AU | オーストラリア   | FR | フランス        | LU | ルクセンブルグ  | SE | スウェーデン     |
| BZ | ベリーズ      | GB | イギリス        | LV | ラトヴィア    | SG | シンガポール     |
| BB | バルバドス     | DE | ドイツ         | MC | モナコ      | SI | スロベニア      |
| BF | ブルキナ・ファソ  | GR | ギリシャ        | MD | モルドバ     | SK | スロバキア      |
| BG | ブルガリア     | GN | ギニア         | MG | モザンビーク   | SN | セネガル       |
| BJ | ベナン       | GR | ギリシャ        | MK | マケドニア    | SZ | スワジランド     |
| BR | ブラジル      | HU | ハンガリー       |    | スラヴィア共和国 | TD | チャド        |
| BY | ベラルーシ     | IE | アイルランド      | ML | マリ       | TG | トーゴ        |
| CA | カナダ       | IS | アイスランド      | MN | モンゴル     | TJ | タジキスタン     |
| CC | 中央アフリカ共和国 | IT | イタリア        | MR | モーリタニア   | TM | トルクメニスタン   |
| CF | コンゴ       | JP | 日本          | MW | マラウイ     | TR | トルコ        |
| CG | コンゴ       | KE | ケニア         | MX | メキシコ     | TT | トリニダード・トバゴ |
| CH | スイス       | KG | キルギスタン      | NE | ニジェール    | UA | ウクライナ      |
| CI | コート・ジボアール | KR | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ     | UG | ウガンダ       |
| CM | カメルーン     | KZ | カザフスタン      | NO | ノルウェー    | US | 米国         |
| CN | 中国        | LI | リヒテンシュタイン   | NZ | ニュージーランド | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CZ | チェコ共和国    |    |             | PL | ポーランド    | VN | ベトナム       |
| DE | ドイツ       |    |             |    |          |    |            |

## 明 細 書

## 液晶組成物および液晶表示素子

技術分野

本発明は、ネマチック液晶組成物およびその液晶組成物を用いた液晶表示素子  
5 に関する。さらに詳しくはアクティブマトリックス液晶表示素子用の液晶組成物  
およびその組成物を用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

液晶表示素子（LCD）は、CRT（ブラウン管方式ディスプレイ）に比べて、  
低消費電力、小型化、軽量化が可能であるために、ツイストネマチック（TN）  
10 方式、スーパーツイストネマチック（STN）方式、薄膜トランジスター（TF  
T）方式等の種々のLCDが実用化されてきた。その中で薄膜トランジスター  
（TFT）等のアクティブマトリックスLCD（AM-LCD）は、カラー化、  
高精細化が進み、フラットディスプレイの本命として注目をあびている。

このAM-LCD用液晶組成物に求められている特性として、

- 15 1) LCDの高コントラストを維持するために、電圧保持率（V. H. R）が高  
いこと。  
2) 使用環境に応じて、ネマチック液晶相範囲が大きいこと。  
3) セル厚に応じて、適当な屈折率異方性（ $\Delta n$ ）を取り得ること。  
4) 駆動回路に応じて、適当なしきい値電圧を取り得ること。  
20 を挙げることができる。

AM-LCDの動作方式としては上下基盤における液晶分子の配向を $90^\circ$ に  
ツイストさせたTN表示方式を採用している。このTN表示方式においては、電  
圧を印加しない時の液晶セルの干渉による着色を防ぎ最適なコントラストを得る  
ために、屈折率異方性（ $\Delta n$ ）とセル厚（ $d$ ） $\mu\text{m}$ の積 $\Delta n \cdot d$ をある一定の値  
25 （例えば $\Delta n \cdot d = 0.5 \mu\text{m}$ 等）に設定する必要がある。このような制限のもと  
で現在実用化されているTFT用液晶組成物の $\Delta n$ は、光透過率のファースト  
・ミニマム値付近を利用する素子で $0.07 \sim 0.11$ 程度、とりわけ $0.08$   
 $\sim 0.10$ が主体となっている。

また、近年、小型軽量で携帯できることを特徴としたノート型パーソナルコン

5  
10  
15  
20  
25

コンピューター等が開発され、LCDの用途が広がってきた。携帯用を目的としたLCDは、駆動電源によって特性の制約を受ける。長時間使用するためには消費電力を小さくする必要があるので、しきい値電圧の小さい液晶組成物が要求されるようになった。また、さらに駆動電源を軽量化、低コスト化するためにも、しきい値電圧の小さい液晶が要求されるようになった。

また、携帯化に伴って、屋外での使用を目的とした開発も検討されるようになってきた。屋外での使用に耐え得るには、使用環境の温度範囲を超えた領域にわたってネマチック相を呈することが要求される。このような観点から、現在実用化されているTF T用液晶組成物は、ネマチック-アイソトロピック相転移温度（透明点： $T_{NI}$ ）が $60^{\circ}\text{C}$ 以上、スメクチック-ネマチック相転移温度（ $T_{SN}$ ）が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であるものが主体である。

このような背景に伴って、特開平2-233626号公報には、誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）の比較的大きいトリフルオロ化合物が開示されている。例えば応用例2には、トリフルオロ化合物15重量%とジフルオロ化合物85重量%との組成物例が開示されているが、しきい値電圧が大きく、また特に低温における相溶性が悪く、またネマチック相範囲が小さいために実用性に欠けているという欠点を有している。

WO 94/03558号公報には、トリフルオロ化合物とジフルオロ化合物との組成物例が開示されている。しかしながら、実施例1および2で開示されている組成物は、透明点が $50^{\circ}\text{C}$ 以下と低く、また $\Delta n$ が0.06以下であり実用性に欠けているし、また、実施例4以降で開示されている組成物はしきい値電圧が高いという欠点を有している。

このように液晶組成物は種々の目的に応じて鋭意検討されてはいるものの、常に新規な改良を要求されているのが現状である。

## 25 発明の開示

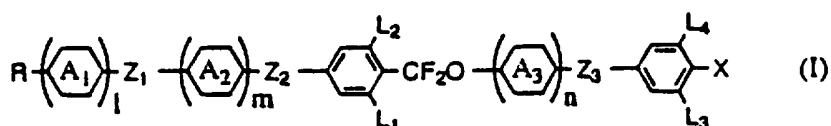
本発明の目的は、上記AM-LCD用液晶組成物に求められる種々の特性を満たしながら、特に、しきい値電圧の小さい、且つ低温相溶性に優れネマチック相範囲の大きい液晶組成物を提供することにある。

本発明者らは、フェニルベンゾアート誘導体から誘導できる新規なジフルオロ

オキシメタン誘導体の物性を検討したところ、結合基であるジフルオロメトキシ基の2つのフッ素原子の分極による双極子モーメントの方向が化合物分子長軸方向の誘電率の増加に有効に寄与し、大きな誘電率異方性を発現させるためしきい値電圧の低下に有効であること、また粘度は著しく小さいことを見出した。

- 5 さらに、これらの化合物の末端の置換基としてフッソ系置換基を選択したものはAM-LCDにおいて有用な低電圧用新規液晶性化合物であることを見出し、これらの液晶化合物を用いた組成物を鋭意検討した結果、本発明の液晶組成物をAM-LCDに使用する場合に、上記の課題を解決できることを見いだした。以下、本発明を詳細に説明する。

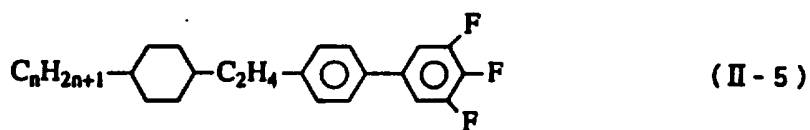
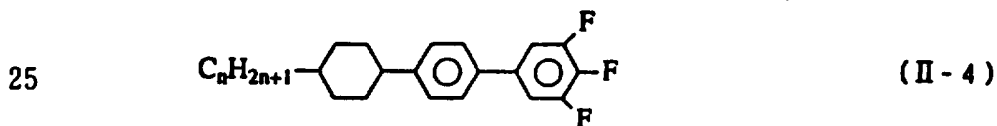
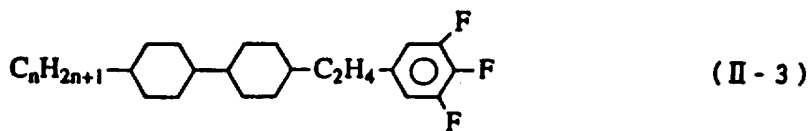
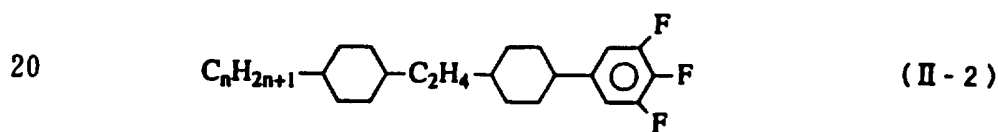
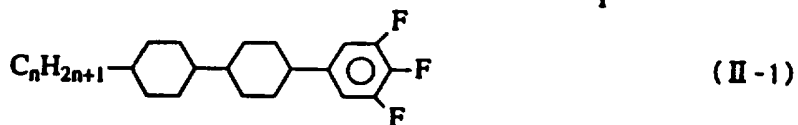
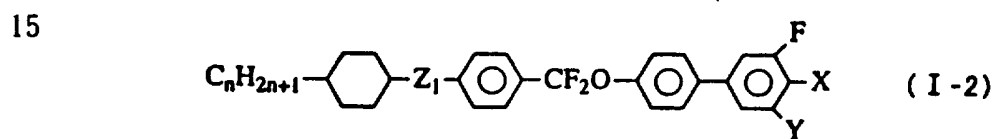
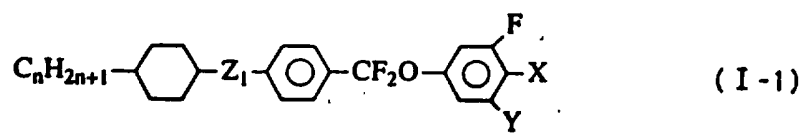
- 10 本発明は、一般式(1)

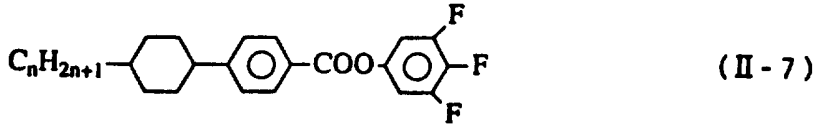
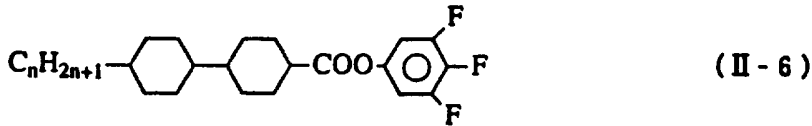


- 15 (式中1、m、nは各々0または1であり、環A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はそれぞれ独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン基、6員環の1個以上の水素原子がハロゲン原子に置換されていていてもよい1,4-フェニレン基、トランス-1,3-ジオキサソ-2,5-ジイルまたはピリミジン2,5-ジイルを表し、環A<sub>3</sub>は6員環の1個以上の水素原子がハロゲン原子により置換されていていてもよい1,4-フェニレン基、トランス-1,3-ジオキサソ-2,5-ジイルまたはピリミジン
- 20 ジン-2,5-ジイルを表し、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>はそれぞれ独立して共有結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-COO-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH=CH-または-C≡C-であり、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>はそれぞれ独立して水素原子またはハロゲン原子であり、Xはハロゲン原子、CN、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OCH<sub>2</sub>F、炭素数1~10の直鎖もしくは
- 25 は分岐のアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であり、Rは炭素数1~10の直鎖もしくは分岐のアルキル基またはアルケニル基であり、該R中の1つもしくは隣接しない2つ以上のCH<sub>2</sub>基は酸素原子により置換されていていてもよい。ただしZ<sub>2</sub>が-CF<sub>2</sub>O-または-OCF<sub>2</sub>-である場合以外は、Xがアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であることはない。)

で表される化合物において、 $l$ が1、 $m$ が0、 $n$ が0または1、環 $A_1$ がトランス-1, 4-シクロヘキシレン基、環 $A_3$ が1, 4-フェニレン基、 $Z_1$ が-C $H_2$ CH $_2$ -または共有結合、 $Z_2$ および $Z_3$ が共有結合、 $L_1$ および $L_2$ が水素原子、 $L_3$ がY（Yは水素原子またはフッ素原子を示す）、 $L_4$ がフッ素原子、 $R$ がC $_n$ H $_{2n+1}$ （ $n$ は1~10の整数を示す）で表されるアルキル基、Xがフッ素原子、CF $_3$ またはOCF $_3$ である特定のジフルオロオキシメタン誘導体を少なくとも1種含有する液晶組成物に関する。

すなわち、本発明の第1は、第1成分として、一般式(I-1)または(I-2)のいずれかで表される化合物を少なくとも1種以上含有し、第2成分として、一般式(II-1)~(II-7)で表される化合物を少なくとも1種以上含有することを特徴とする液晶組成物である。





(式中、nは1～10の整数を示し、Z<sub>1</sub>は-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-または単結合を示し、XはF、OCF<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>を示し、YはHまたはFを示す。)

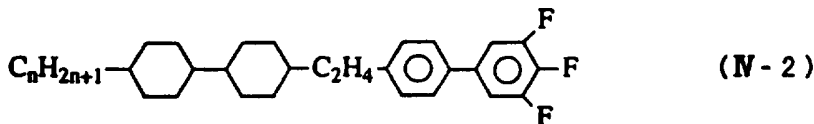
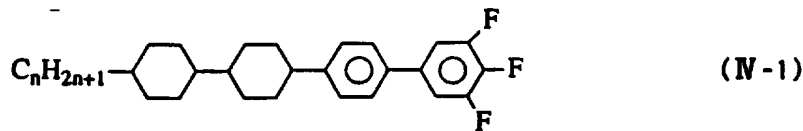
本発明の第2は、液晶組成物の全重量に対して、第1成分が3～40重量%、第2成分が50～97重量%であることを特徴とする上記第1の発明に記載の液晶組成物である。

本発明の第3は、上記第1または第2の発明に記載の液晶組成物に加えて、一般式(III)で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物である。



(式中、nは1～10の整数を示す)

本発明の第4は、上記第1～第3のいずれかに記載の液晶組成物に加えて、一般式(IV-1)および/または一般式(IV-2)で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物である。



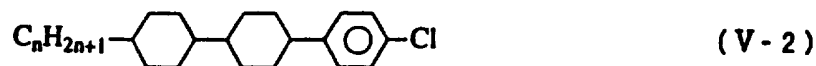
(式中、nは1～10の整数を示す)

本発明の第5は、上記第1～第4のいずれかに記載の液晶組成物に加えて、一

般式 (V-1) および/または一般式 (V-2) で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物である。



5



(式中、n は 1 ~ 10 の整数を示す)

本発明の第 6 は、上記第 1 ~ 第 5 のいずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子である。

10

#### 発明を実施するための最良の形態

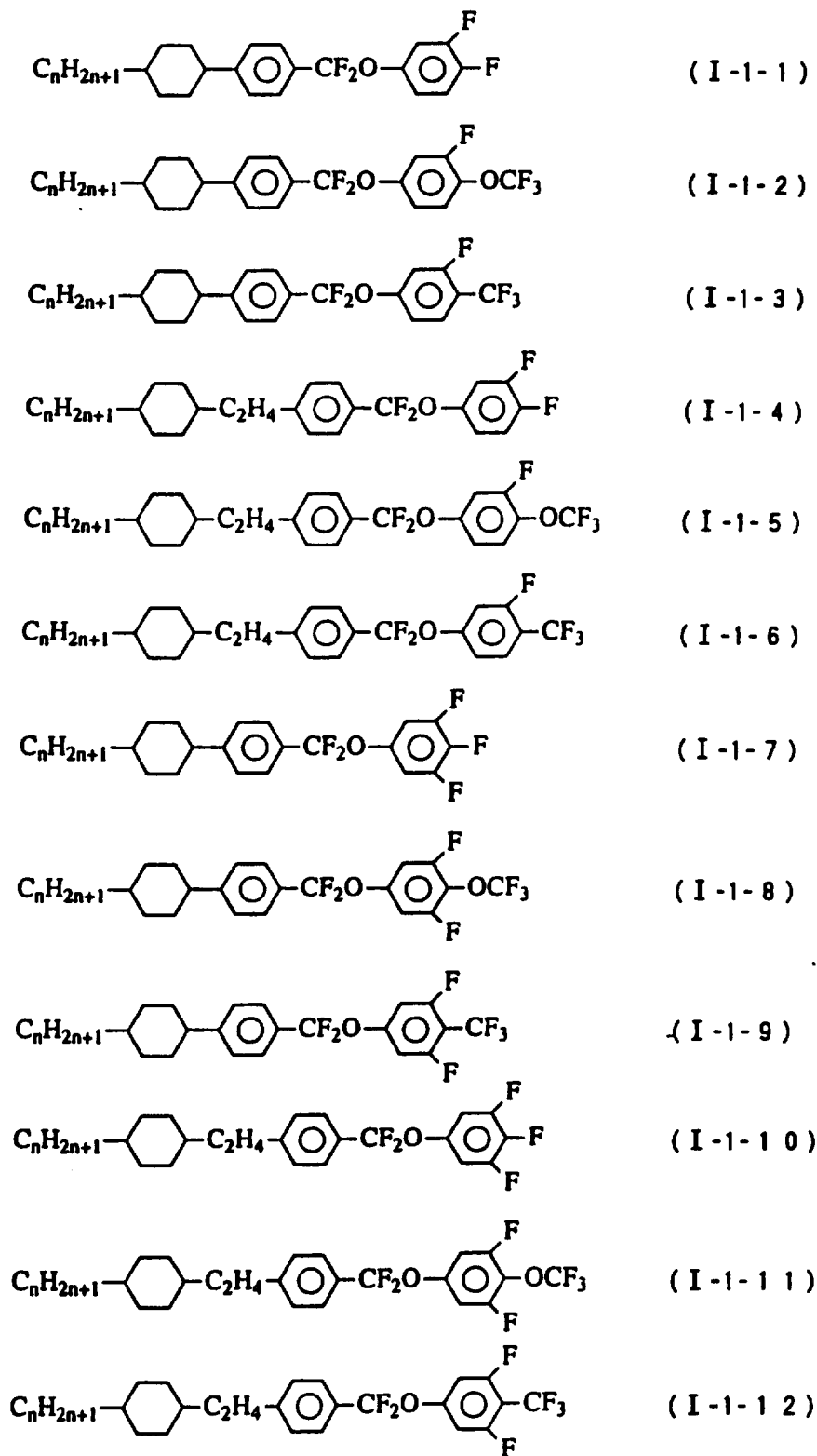
以下、本発明の各成分を構成する化合物について説明する。

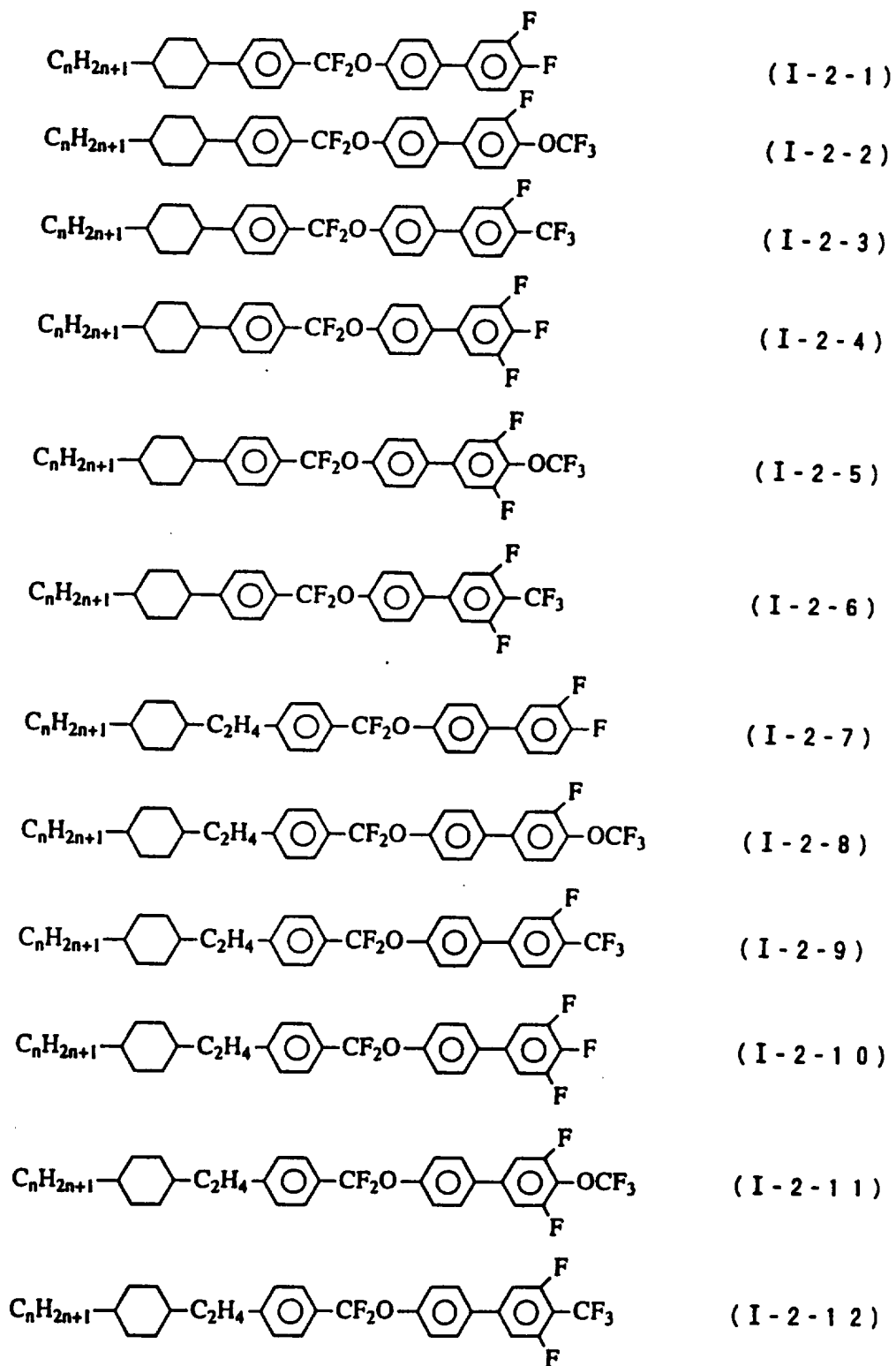
本発明において、一般式 (I-1) または (I-2) で表される化合物として、以下の化合物が好ましい。

15

20

25





これらの式において、 $n$ は1~10の整数を示す。前記式において、式(1-1)、(1-1-2)、(1-1-5)、(1-1-7)、(1-1-9)、(1-1-10)、(1-2-4)、または(1-2-12)で表される化合物が特に好ましい。

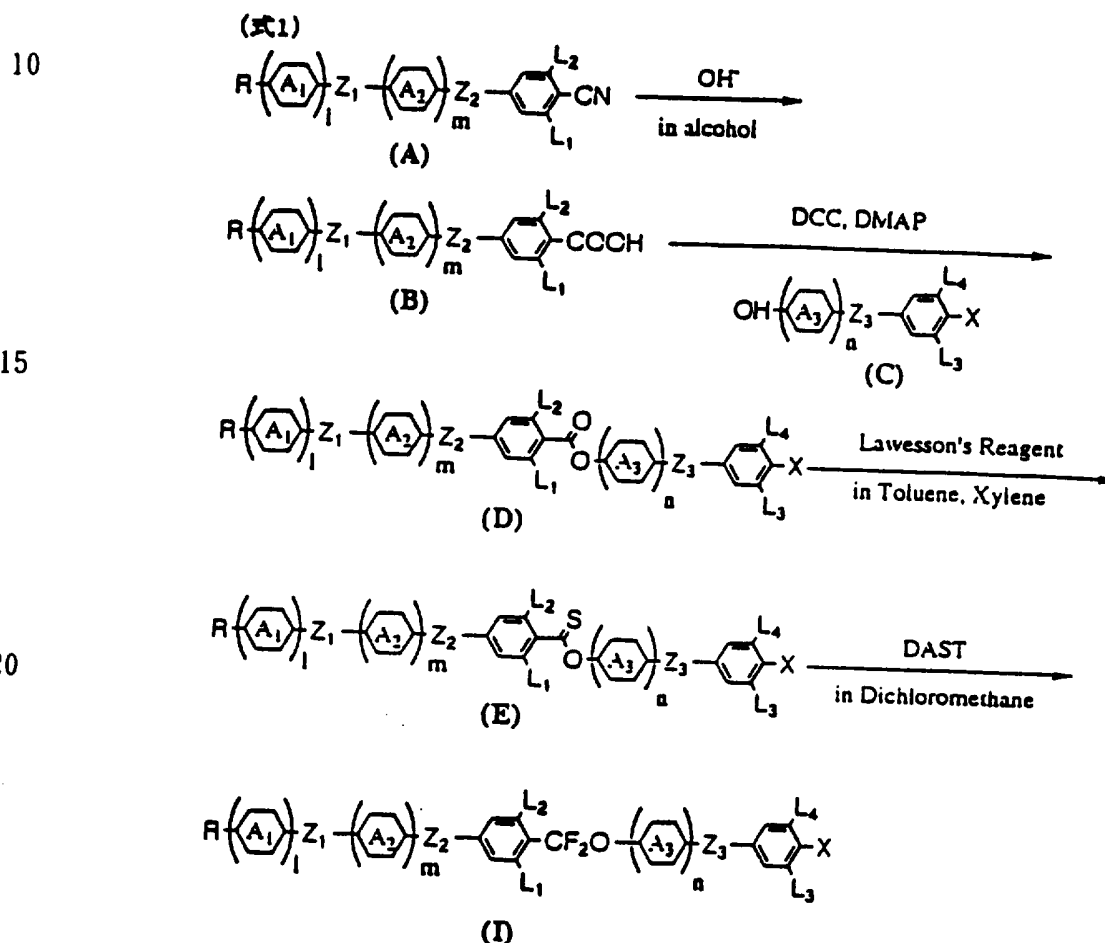
5 一般式(1)の化合物は、誘電率異方性( $\Delta\epsilon$ )がおおよそ9~16の範囲にあり、熱安定性、化学的安定性に優れているので、特にTFT用液晶組成物のしきい値電圧を小さくする役割を担う。また、一般式(1-2)の化合物は、しきい値電圧を小さくする役割と同時に、4環化合物であるので、液晶組成物の透明点を高くする役割を担う。

10 本発明の第1成分の使用量は3~40重量%が好ましい。さらに好ましくは5~35重量%が好ましい。3重量%未満であれば、本願発明の主題である低電圧の効果が得にくいし、40重量%を超えると、液晶組成物の低温における相溶性が悪くなる場合がある。

15 一般式(1-1)および(1-2)の化合物は、次のようにして製造することができる。まず、一般式(1)で表されるジフルオロオキシメタン誘導体の製造法を示す。

20 下記の式1に示すように、一般式(A)で表されるベンゾニトリル誘導体を製造原料として、エチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール溶媒中、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基、あるいは塩酸、硫酸等の鉱酸を触媒として加水分解しカルボン酸誘導体(B)に導く。次にカルボン酸誘導体(B)は一般的なエステル化の方法に従い、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸アンバーライト等のイオン交換樹脂を酸触媒として使用するか、あるいはN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を触媒として一般式(C)で表されるフェノール誘導体と反応  
25 することで一般式(D)で表されるエステル誘導体を製造する。また、(B)に塩化チオニルを作用させ酸塩化物とした後、ピリジン等の塩基の存在下(C)を作用させることでも(D)を製造することができる。次にエステル誘導体(D)はベンゼンあるいはトルエンを溶媒としローソン(Lawesson)試薬[2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジフォスフェタン

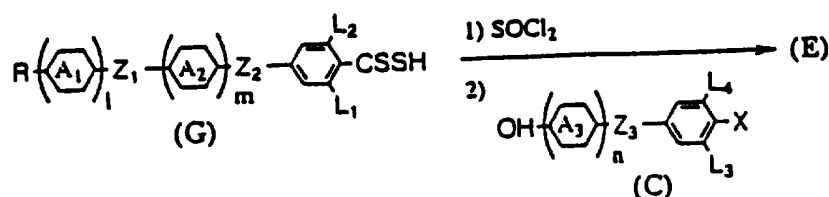
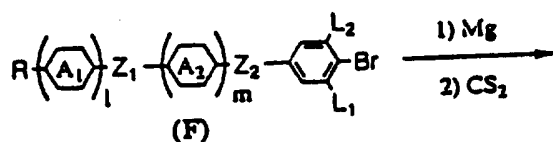
- 2, 4 - ジスルフィド] (Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 223, 229, 299, 525(1978),  
 Synthesis, 941(1979), Tetrahedron, 35, 2433(1979), Tetrahedron Lett., 21, 4061  
 (1980)) を室温から溶媒の沸点までの任意の温度で作用させることでチオエステル  
 (チオン型) 誘導体 (E) に誘導する。次にチオエステル (チオン型) 誘導体  
 (E) は、ジクロロメタン、クロロホルムを溶媒とし、ジエチルアミノサルファ  
 ートリフルオリド (DAST) (Synthesis, 787(1973)) を室温から溶媒の沸点  
 までの任意の温度で作用させることでチオカルボニル基の gem-フッ素化を行い、  
 目的とするジフルオロオキシメタン誘導体を製造することができる。



25 また別法として、下記の式2に示すように、プロモベンゼン誘導体 (F) から  
 グリニャール試薬を調製し、二硫化炭素を作用させることでジチオカルボン酸誘  
 導体 (G) を製造し、塩化チオニルにてチオカルボン酸塩化物に誘導後、フェノ  
 ール誘導体 (C) を作用させることでチオエステル (チオン型) 誘導体 (E) を  
 製造し、上記と同様に DAST を作用させることでもジフルオロオキシメタン誘

導体を製造することができる。

(式2)

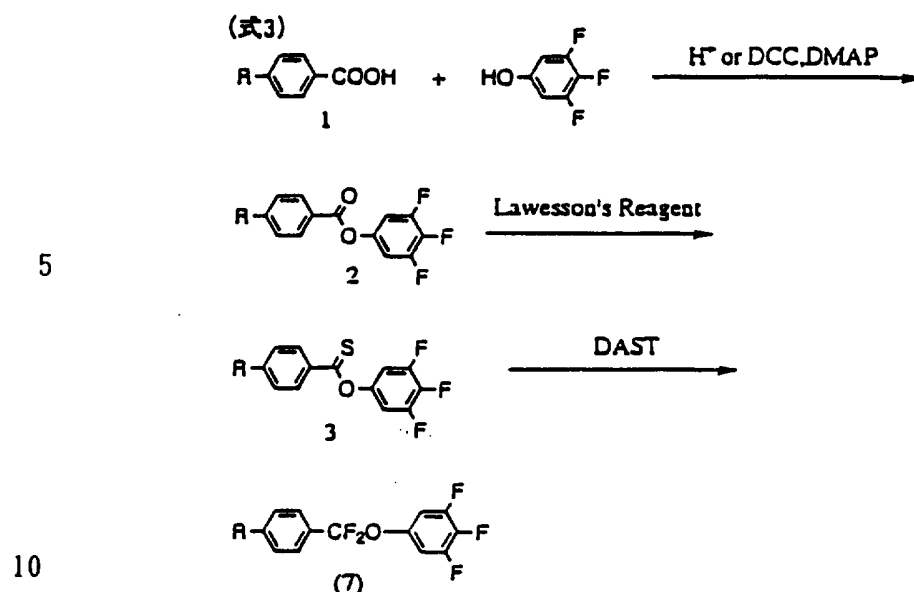


15

また、一般式 (I) で表される化合物のうち、本発明の第 1 成分である一般式 (I-1) や (I-2) で表される化合物の類似体である化合物 (7) は、下記式 3 で示すような方法で製造することができる。まず、アルキル安息香酸誘導体 1 を一般的なエステル化の方法に従い、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、アンバーライト等のイオン交換樹脂を酸触媒として使用するか、あるいは N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を触媒として 3, 4, 5-トリフルオフェノールとエステル化を行い 3, 4, 5-トリフルオロベンゾアート誘導体 2 を製造する。次に、2 は、ローソン試薬とトルエン還流下で反応を行いチオエステル (チオン型) 誘導体 3 とし、さらにジクロロメタン中 DAST を作用することで (7) を製造することができる。また 3, 4, 5-トリフルオフェノールの代わりに種々の置換基を有するフェノールを使用し、さらに種々の既知の安息香酸誘導体とから上記製造操作に準じて一般式 (I-1) や (I-2) で表される化合物を製造することができる。

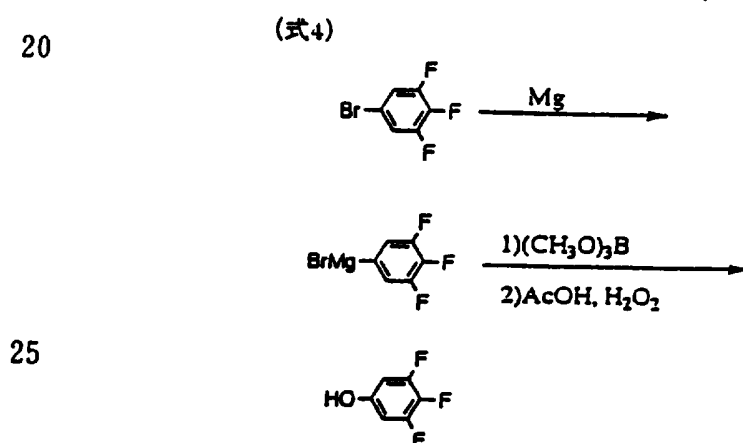
20

25

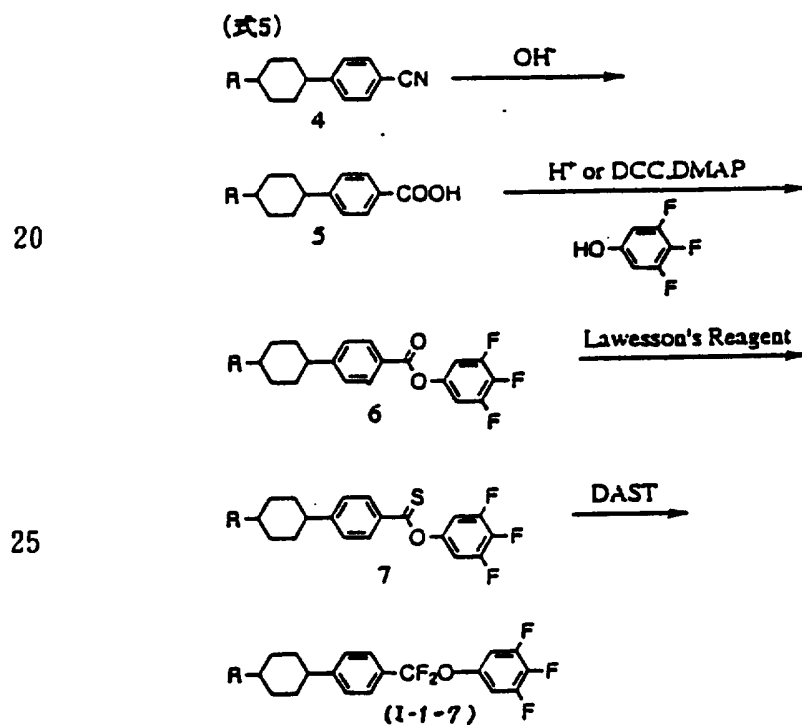


15

合成原料である 3, 4, 5-トリフルオロフェノールは、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンを出発物質として製造することができる。すなわち、下記の式 4 に示すように、S. O. Lawesson らの方法 (J. Am. Chem. Soc., 81, 4230 (1959)) に従い 3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンから調製したグリニャール試薬に *t*-ブチルヒドロペルオキシドを作用させるか、また、R. L. Kidwell らの方法 (Org. Synth., V, 918 (1973)) に従い、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンから調製したグリニャール試薬をホウ酸トリアルキルで処理してホウ酸エステル誘導体とした後、過酸化水素水にて酸化処理して製造することができる。



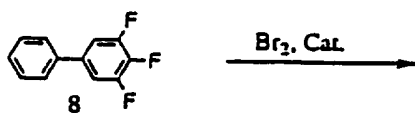
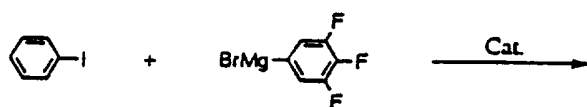
また、一般式 (I-1) で表される化合物のうち、例えば化合物 (I-1-7) は、下記の式 5 に示す方法で製造することができる。まず、4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)ベンゾニトリル 4 をエチレングリコールあるいはジエチレングリコール中水酸化ナトリウム存在下加水分解を行い、安息香酸誘導体 5 とした後、一般的なエステル化の方法に従い、例えば塩酸、硫酸等の鉱酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸アンバーライト等のイオン交換樹脂を酸触媒として使用するか、あるいは N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) を触媒として 3, 4, 5-トリフルオロフェノールとエステル化を行い 4-トリフルオロベンゾアート誘導体 6 を製造する。次に 6 はローソン試薬とトルエン還流下で反応を行いチオエステル (チオン型) 誘導体 7 とし、さらにジクロロメタン中 DAST を作用することで (I-1-7) を製造することができる。また 3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の置換基を有するフェノールを使用し、さらに種々の既知の安息香酸誘導体とから上記製造操作に準じて化合物 (I-1-1) ~ (I-1-3)、(I-1-8) ~ (I-1-9) を製造することができる。



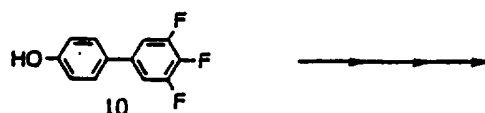
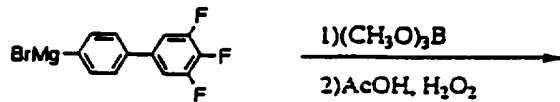
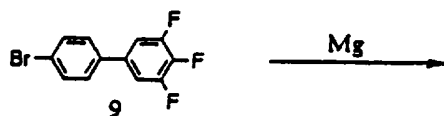
また、下記の式6に示すように、一般式(I-2)で表される化合物のうち、例えば化合物(I-2-4)は、次の方法で製造することができる。すなわち4-ヨードベンゼンを塩化パラジウム等の貴金属触媒存在下、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンから調製したグリニャール試薬とカップリングを行い、ビフェニル誘導体8とした後、8に鉄粉等の金属粉体存在下で臭素を作用させ、ブロモビフェニル誘導体9を製造する。次いでR. L. Kidwellらの報告(Org. Synth., V. 918(1973))に従い、9から調製したグリニャール試薬にホウ酸トリメチルを作用させ、次いで酢酸存在下で過酸化水素で酸化することによりフェニルフェノール誘導体10を製造する。10を(7)製造の場合と同様に処理することにより、化合物(I-2-4)を製造することができる。さらに、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼンの代わりに、種々の置換基を有するプロモベンゼン誘導体を用いて製造したフェニルフェノール誘導体から、その他の一般式(Ic)で表される化合物(I-2-1)~(I-2-3)、(I-2-5)~(I-2-6)を製造することができる。

15

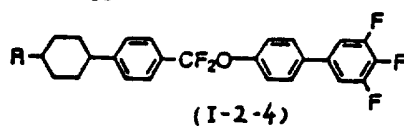
(式6)



20

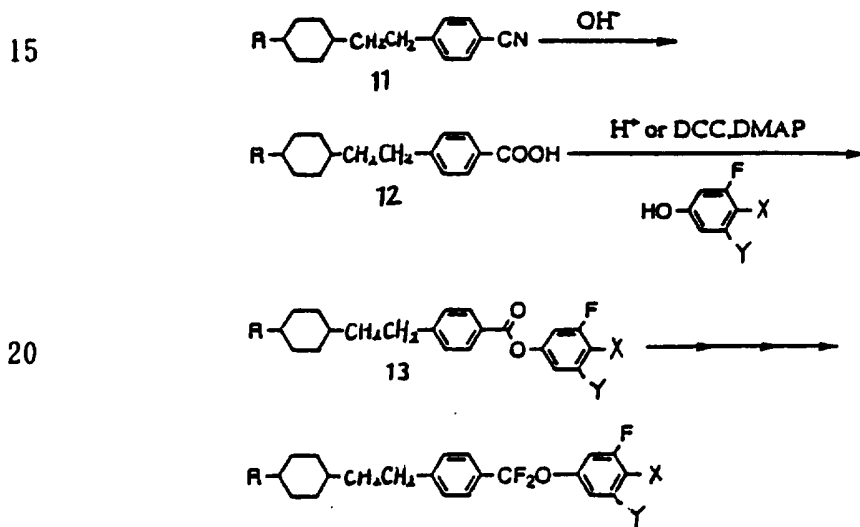


25



また、一般式 (I-1) または (I-2) で表される化合物のうち、Z<sub>1</sub> が -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- である化合物は、下記の式 7 に示すような方法で製造することができる。原料の 4-[2-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)エチル]安息香酸 12 は、公知の化合物である 4-[2-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)エチル]ベンゾニトリル 11 をエチレングリコールあるいはジエチレングリコール中水酸化ナトリウム存在下加水分解を行うことにより製造することができる。この安息香酸誘導体 12 と各種フェノール誘導体から、上述のエステル化の方法により、フェニルベンゾアート誘導体 13 を製造する。このフェニルベンゾアート誘導体を上述のようにローソン試薬で処理し、チオエステル (チオン型) 誘導体とし、さらに DAST を作用することで (I-1-4) ~ (I-1-6)、(I-1-10) ~ (I-1-12)、(I-2-7) ~ (I-2-12) を製造することができる。

(式 7)



25 一般式 (II-1) ~ (II-7)、(III)、(IV-1) および (IV-2) のトリフルオロ化合物は、特開平 2-233626 号公報によって開示されているように、 $\Delta \epsilon$  がおよそ 7 ~ 12 の範囲にあり、熱的安定性、化学的安定性に優れているので低電圧 TFT 用化合物として良く知られている化合物である (R. Tara o et al., SID 94 Digest, p233)。

一般式 (II-1) ~ (II-7) の化合物はネマチック-アイソトロピック転移

点（透明点： $T_{NI}$ ）がおおよそ $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、低電圧TF T用組成物のベース化合物としては、最適な化合物である。

本発明の第2成分の使用量は $50\sim 97$ 重量%が好ましい。より好ましくは $60\sim 95$ 重量%である。 $50$ 重量%未満だと液晶組成物の低温における相溶性が悪くなることがある。また $97$ 重量%を超えると本願発明の低電圧の効果が得にくい。

一般式（III）の化合物は2環のトロフルオロ化合物であるので、特に液晶組成物のしきい値電圧を小さくする役割を担う。2環化合物であるので多量に使用すると液晶組成物の透明点が下がる場合がある。一般式（III）の化合物の使用量は $15$ 重量%以下が好ましい。より好ましくは、 $10$ 重量%以下である。

一般式（IV-1）および（IV-2）の化合物は、4環のトリフルオロ化合物であるので、特に液晶組成物の透明点を上げる役割を持つが、4環化合物であるために多量に使用すると液晶組成物のしきい値電圧が大きくなる場合もあり、また低温相溶性が悪くなることがある。一般式（IV-1）、（IV-2）の化合物の使用量は $20$ 重量%以下が好ましい。より好ましくは、 $10$ 重量%以下である。

一般式（V-1）および（V-2）の化合物は2環、3環のC1系化合物である。これらは、主として液晶組成物の粘度をさげる役割を担う。 $\Delta\varepsilon$ が $4\sim 5$ と小さいので、多量に使用すると液晶組成物のしきい値電圧が大きくなる場合がある。一般式（V）の化合物の使用量は $30$ 重量%以下が好ましい。より好ましくは、 $25$ 重量%以下である。

本発明の組成物には、発明の目的を損なわない範囲で前記した一般式で表される化合物以外の化合物を混合して使用することができる。

本発明に従い使用される液晶組成物は、慣用的な方法で調整される。一般には、種々の成分を高い温度で互いに溶解させる方法がとられている。また、本発明の液晶材料は、適当な添加物によって意図する用途に応じた改良がなされ、最適化される。このような添加物は文献等に記載されている。通常、液晶のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ（reverse twist）を防ぐためキラルドーパ剤（chiral dopant）などが添加される。

また、本発明の液晶組成物は、メロシアニン系、スチリル系、アゾ系、アゾメ

チン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノン系およびテトラジン系等の二色性色素を添加してゲストホスト（GH）モード用の液晶組成物として使用できる。あるいは、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したNCAPや、液晶中に三次元網目状高分子を作製したポリマーネットワーク液晶表示素子（PNLCD）に代表されるポリマー分散型液晶表示素子（PDLCD）用の液晶組成物としても使用できる。その他、複屈折制御（ECB）モードや動的散乱（DS）モード用の液晶組成物としても使用できる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明の液晶組成物の第1成分である一般式（I-1）および（I-2）の化合物の製造例を示す。尚、各化合物製造例中においてCrは結晶、Nはネマチック相、Sはスメクチック相、Isoは等方性液体を表し、相転位温度の単位は全て°Cである。

（化合物製造例1）

ジフルオロー〔4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）フェニル〕-（3,4,5-トリフルオロフェニルオキシ）メタン〔（I-1）式においてR=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、Z<sub>1</sub>が共有結合、X=F、Y=Fのもの〕の製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-（トランス-4-プロピルシクロヘキシル）安息香酸15.0g（60.9mmol）、DCC15.1g（73.1mmol）およびDMA P0.3g（2.2mmol）をジクロロメタン250mlに溶解し、室温下攪拌しながら3,4,5-トリフルオロフェノール10.8g（73.1mmol）を3分で滴下し、滴下後10時間室温下で攪拌した。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水（100mlx2）、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水（100mlx2）で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を23.8g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物13.2gを得た。これが3,4,5-トリフルオロー〔4-（トランス-4-プロピル

シクロヘキシル) フェニル] ベンゾアートである。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た 3, 4, 5-トリフルオロ-〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] ベンゾアート13.2g(35.2mmol)、ローソン試薬28.5g(70.4mmol)をトルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物13.8gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して転移点Cr 127.7-128.2°C Isoの黄色針状結晶物4.7gを得た。これが4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$  ppm) 0.8-2.0(16H, m), 2.57(1H, m), 6.78(2H, m), 7.29(2H, d, J=8.2Hz), and 8.23(2H, d, J=8.2Hz).

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニル4.7g(12.1mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST5.9g(36.2mmol)を添加して室温にて34時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物4.3gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物(転移点Cr 70.5-71.4 Iso)を1.5g得た。これがジフルオロ-〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル]-〔3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンである。1H-NMR (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$  ppm) 0.80-2.10(16H, m), 2.60(1H, m), 6.96(2H, m), 7.32(2H, d, J=8.6Hz) and 7.62(2H, d, J=8.6Hz).

19F-NMR (CDC13;  $\delta$  ppm) -66.754(2F, s, -CF<sub>2</sub>O-), -133.521(2F, d), -164.754(1F, t).

GC-MS (CI) m/z 251(100%), 379(M+1-HF, 34), and 125(27).

上記製造方法に準じて4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロ-(4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

Cr 62.6-63.0 Iso

ジフルオロ-(4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-(4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

また上記製造方法に準じて3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロ-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)-(3, 4-ジフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（３，４－ジフルオロフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（３，４－ジフルオロフェニルオキシ）メタン

5

Cr 42.9-43.4 N 66.2-67.5 Iso

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

10

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメチルフェニルオキシ）メタン

Cr 79.6-79.9 Iso

15

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

Cr 57.3-58.2 SB 70.9-72.0 N 83.1-83.5 Iso

20

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

Cr 68.1-68.3 SB 80.5-80.8 N 90.2-90.4 Iso

25

ジフルオロー〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（３－フルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕－  
（３－フルオロー４－トリフルオロメトキシフェニルオキシ）メタン

ジフルオロー〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕－

(3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

Cr 35.9-36.3 N 61.1-61.3 Iso

- 5 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 10 (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン  
 15 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 20 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 25 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン  
 ジフルオロ-〔4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)フェニル〕-  
 (3,5-ジフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

Cr 56.9-57.5 Iso

## (化合物製造例 2)

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン ( (I-1) 式において  $n=3$ 、 $Z_1$  が  $-CH_2-CH_2-$ 、 $X=F$ 、 $Y=F$  のもの) の製造

5

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] 安息香酸15.0g(54.7mmol)、DCC13.5g(65.6mmol)およびDMA P 0.25g(1.9mmol)をジクロロメタン250mlに溶解し、室温下攪拌しながら3, 4, 5-トリフルオロフェニール9.7g(65.6mmol)を3分で滴下し、滴下後15時間室温下で攪拌した。反応溶液に水100mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(100mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(100mlx2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物を22.5g得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物12.9gを得た。これが3, 4, 5-トリフルオロフェニル- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} ベンゾアートである。

10

15

20

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た3, 4, 5-トリフルオロフェニル- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} ベンゾアート12.9g(31.9mmol)、ローソン試薬25.8g(63.9mmol)をトルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を65時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン150mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物13.3gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結

25

晶して黄色針状結晶物4.5gを得た。これが4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニルである。

Cr 95.5-97.6 Iso

5  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  ppm) 0.7-1.9(19H, m), 2.70(2H, m), 6.80(2H, m), 7.25(2H, d,  $J=8.3\text{Hz}$ ), and 8.21(2H, d,  $J=8.3\text{Hz}$ ).

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニルカルボチオ酸-O-3, 4, 5-トリフルオロフェニル4.5g(10.8mmol)をジクロロメタン50mlに溶解し、DAST  
10 5.3g(32.6mmol)を添加して室温にて40時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して無色結晶物3.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラム  
15 クロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を1.5g得た。これがジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタンである。

Cr 36.8-37.5(NI 23.5-23.7) Iso

20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$  ppm) 0.7-2.0(19H, m), 2.68(2H, m), 6.93(2H, m), 7.27(2H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ ), and 7.58(2H, d,  $J=8.4\text{Hz}$ ).

上記製造方法に準じて4-〔2-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル〕安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-〔2-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)エチル〕安息香酸を用いて以下の化合物を製造できる。

25 ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロ-〔4-〔2-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル〕フェニル〕-(3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

5 ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-オクチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

10 ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ノニルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-デシルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (3, 4, 5-トリフルオロフェニルオキシ) メタン

また上記製造方法に準じて3, 4, 5-トリフルオロフェノールの代わりに種々の既知のフェノール誘導体を用いて以下の化合物が製造できる。

15 ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

20 ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

25 ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

Cr 60.2-60.9 N 72.6-73.2 Iso

ジフルオロー {4 - {2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

5

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

Cr 30.8-31.3 N 76.9-77.7 Iso

10 ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン  
ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

15 ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

20 ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3-フルオロ-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ) メタン

25 ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ) メタン

ジフルオロ- {4- [2- (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} - (3, 5-ジフルオロ-4-トリフルオロメトキシフェニルオ

キシ)メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]フェニル} - (3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

- 5 ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]フェニル} - (3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメトキシフェニルオキシ)メタン

10 ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル)エチル]フェニル} - (3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル)エチル]フェニル} - (3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

15 ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル)エチル]フェニル} - (3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

ジフルオロー {4 - [2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)エチル]フェニル} - (3, 5-ジフルオロー-4-トリフルオロメチルフェニルオキシ)メタン

20 (化合物製造例3)

ジフルオロー (3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ) - [4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル]メタン [(I-2)式において  $n=3$ 、 $Z_1$  は共有結合、 $X=F$ 、 $Y=F$ のもの]の製造

1) 4 - (3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノールの製造

25 本化合物の製造原料である4 - (3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノールは以下の操作にて製造した。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび冷却管を備えた1000ml三口フラスコに削り状マグネシウム7.9g(324.2mmol)を添加し、3, 4, 5-トリフルオロプロモベンゼン65.2g(308.8mmol)をテトラヒドロフラン(以下THFと略す)80mlに溶解した溶液を内温が50°Cを保

つように50分を要して滴下した。滴下終了後1時間温浴上にて同温度を保つように攪拌、熟成を行いグリニャール試薬を調製した。次に別に用意した攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび冷却管を備えた1000ml三口フラスコに窒素雰囲気下ヨードベンゼン35.0g(171.6mmol)、塩化パラジウム1.64g(9.3mmol)およびTHF 300mlを添加し、加熱還流させながら前記操作で調製したグリニャール試薬を50分を要して滴下した。滴下後さらに3時間加熱還流を行った後、室温まで冷却し水200mlを添加して反応を終了した。反応溶液は不溶物をろ取分別後、トルエン(300mlx2)で抽出した。抽出層は水(300mlx3)で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して黒褐色固形物38.4gを得た。濃縮残渣はシリカゲルを充填剤、展開溶媒としてヘプタンを用いたクロマト処理操作にて精製後、ヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物を19.0g得た。これが3, 4, 5-トリフルオロビフェニルである。次に得られたビフェニル誘導体はブロム化を行った。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた100ml三口フラスコ中上記操作で得た3, 4, 5-トリフルオロビフェニル19.0g(91.5mmol)をジクロロメタン200mlに溶解し、攪拌しながら-5℃まで冷却後、鉄粉0.26g(4.6mmol)添加しを、さらに臭素8.8g(109.8mmol)を-5~0℃を保つように15分を要して滴下した。滴下終了後さらに同温度を保ちながら1時間攪拌した。反応溶液に水200mlを添加し反応を終了後、トルエン(250mlx2)にて抽出、抽出層は水(200mlx4)で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して茶褐色油状物25.1gを得た。濃縮残渣はシリカゲルを充填剤、展開溶媒としてヘプタンを用いたクロマト処理操作にて精製後、ヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物を16.6g得た。これが4-ブromo-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルである。

上記操作で得たブromoビフェニル誘導体はR. L. Kidwellらの報告(Org. Synth., V, 918(1973))を参考に以下の操作でフェニルフェノール誘導体へと誘導した。すなわち攪拌機、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた300ml三口フラスコ中削り状マグネシウム1.5g(60.9mmol)を添加し、4-ブromo-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル16.6g(58.0mmol)をTHF 30mlに溶解した溶液を内温が50℃を保つように25分を要して滴下した。滴下終了後1時間温浴上にて同温度

を保つように攪拌、熟成を行いグリニャール試薬を調製した。次に反応溶液をドライアイス-アセトン冷媒下 $-20^{\circ}\text{C}$ まで冷却後、ほう酸トリメチル7.2gを滴下し、30分間同温度にて攪拌した。同温度にて酢酸3.5g(58.0mmol)を添加し、 $20^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、30%過酸化水素水7.9g(69.6mmol)を $25^{\circ}\text{C}$ を保つように10分を要して滴下した。反応溶液は冷媒にて再度 $-30^{\circ}\text{C}$ まで冷却後、20%-チオ硫酸ナトリウム水溶液50mlを10分を要して滴下し反応を終了した。反応溶液は酢酸エチル(150ml $\times$ 3)で抽出し、飽和食塩水(200ml $\times$ 2)で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して褐色固形状物14.5gを得た。濃縮残渣はヘプタン-トルエン混合溶媒から再結晶し無色結晶物10.9gを得た。これが4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノールである。

2) ジフルオロ-(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)メタンの製造

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた500ml三口フラスコ中窒素雰囲気下、4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸15.0g(60.9mmol)、DCC15.1g(73.1mmol)およびDMAPO.27g(2.2mmol)をジクロロメタン300mlに溶解し、室温下攪拌しながら前述の4-(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)フェノール16.4g(73.1mmol)をジクロロメタン80mlに溶解した溶液を20分を要して滴下し、滴下後10時間室温下で攪拌した。反応溶液に水200mlを添加した後、ジクロロメタン不溶物をろ取分別後、ジクロロメタン層を分離、さらに水層をジクロロメタン200mlで抽出し、抽出層を混合後、水(200ml $\times$ 2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200ml $\times$ 2)で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮して反応物26.9gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてトルエンを用いたカラムクロマト処理にて精製し、さらにヘプタン-エタノール混合溶媒から再結晶して無色結晶物22.8gを得た。これが(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル)-(4-(トランス-4-シクロヘキシル)ベンゾアート)である。

次に窒素導入管および冷却管を備えた1000mlナスフラスコ中上記操作で得た(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル)-(4-(トランス-4-シクロヘキシル)ベンゾアート)22.8g(50.5mmol)、ローソン試薬40.9g(101.1mmol)をト

ルエン500mlに溶解し、窒素気流下攪拌しながら加熱還流を60時間行った。反応溶液を室温まで冷却後、水200mlを添加、トルエン層を分離後、水層をさらにトルエン200mlで抽出した。有機層を混合し、水(200mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液100mlおよび水(200mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧下濃縮して、茶褐色結晶状混合物23.4gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤にし展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して黄色針状結晶物8.3gを得た。これが4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-0-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルである。

窒素導入管を備えた100mlナスフラスコ中、室温下4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニルカルボチオ酸-0-3', 4', 5'-トリフルオロビフェニル8.3g(17.7mmol)をジクロロメタン80mlに溶解し、DAST8.5g(53.0mmol)を添加して室温にて40時間攪拌した。反応溶液に水50mlを添加し、ジクロロメタン層を分離後、水層をさらにジクロロメタン50mlで抽出、抽出層を混合し、水(50mlx2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液30mlおよび水(50mlx2)で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下濃縮して褐色結晶物8.1gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、展開溶媒としてヘプタンを用いたカラムクロマト処理にて精製後、ヘプタンから再結晶して無色針状結晶物を1.9g得た。これがジフルオロ-(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)メタンである。

上記製造方法に準じて4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸の代わりにアルキル鎖の異なる4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)安息香酸を用いて以下の化合物が製造できる。

ジフルオロ-(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)フェニル)メタン

ジフルオロ-(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)フェニル)メタン

ジフルオロ-(3', 4', 5'-トリフルオロビフェニルオキシ)-(4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)フェニル)メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [4-  
(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

Cr 73.8-74.4 N 163.4-164.0 Iso

5 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [4-  
(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [4-  
(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [4-  
(トランス-4-オクチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

10 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [4-  
(トランス-4-ノニルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - [4-  
(トランス-4-デシルシクロヘキシル) フェニル] メタン

(化合物製造例 4)

15 前記化合物製造例に製造例を詳述した化合物をはじめとする種々の既知の安息  
香酸誘導体および種々の既知のフェノール誘導体を任意に選択し、上記製造方法  
に準じて4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸あるいは3',  
4', 5'-トリフルオロビフェノールの代わりに使用することにより以下の化  
合物が製造できる。

20 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4- (ト  
ランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4- (ト  
ランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル] メタン

25 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4- (ト  
ランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - [4- (ト  
ランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - [4- (トラ  
ンス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル] メタン

ジフルオロー（４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

5 ジフルオロー（４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

10 ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

15 ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

20 ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－ブチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’－フルオロー－４’－トリフルオロメチルビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－ペンチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

25 ジフルオロー（３’，５’－ジフルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－エチルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’，５’－ジフルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェニルオキシ）－〔４－（トランス－４－プロピルシクロヘキシル）フェニル〕メタン

ジフルオロー（３’，５’－ジフルオロー－４’－トリフルオロメトキシビフェ

ニルオキシ) - {4 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

5 ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメトキシビフェニルオキシ) - {4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

10 ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

15 ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {2-フルオロ-4 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {2-フルオロ-4 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) フェニル} メタン

20 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {2-フルオロ-4 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {2-フルオロ-4 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) フェニル} メタン

25 ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン

ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4 - {2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル} フェニル} メタン

- ジフルオロ- (3', 4', 5' -トリフルオロビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- 5 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- 10 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- 15 ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- 20 ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-エチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-プロピルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- 25 Cr 101.8-102.1 N 134.4-135.0 Iso
- ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ブチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン
- ジフルオロ- (3', 5' -ジフルオロ-4' -トリフルオロメチルビフェニルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル) エチル] フェニル} メタン

ルオキシ) - {4 - [2 - (トランス-4 -ペンチルシクロヘキシル) エチル]  
フェニル} メタン

次に、本発明の液晶組成物の実施例および比較例を示す。比較例、実施例の組  
成比はすべて重量%で示される。尚、実施例および比較例で用いる化合物は、表  
5 1 に示した定義に基づき、記号で表した。

10



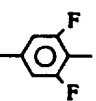




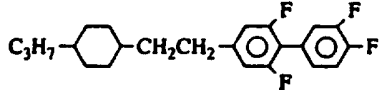
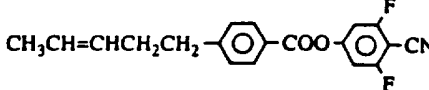
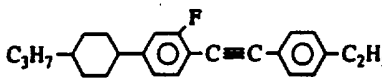
15

20

25

表1 記号を用いた化合物の表記方法



| 1) 左末端基 R -   | 記号               | 3) 結合基 -Z <sub>1</sub> -, -Z <sub>n</sub> -  | 記号                  |
|---|------------------|--|---------------------|
| $C_nH_{2n+1}-$  | n-               | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$   | 2                   |
| $C_nH_{2n+1}O-$   | nO-              | $-\text{COO}-$   | E                   |
| $C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m}-$  | nOm-             | $-\text{C}\equiv\text{C}-$   | T                   |
| $\text{CH}_2=\text{CHC}_nH_{2n}-$   | Vn-              | $-\text{CH}=\text{CH}-$  | V                   |
| $C_nH_{2n+1}\text{CH}=\text{CHC}_mH_{2m}-$  | nVm-             | $-\text{CF}_2\text{O}-$  | CF2O                |
| $C_nH_{2n+1}\text{CH}=\text{CHC}_mH_{2m}\text{CH}=\text{CHC}_kH_{2k}-$              | nVmVk-           |  |                     |
| 2) 環構造-(A <sub>1</sub> )-, -(A <sub>n</sub> )-                                      | 記号               | 4) 右末端基 -X   | 記号                  |
|    | B                | -F   | -F                  |
|    | B(F)             | -Cl  | -Cl                 |
|  | B(F,F)           | -CN  | -C                  |
|  | H                | -CF <sub>3</sub>   | -CF <sub>3</sub>    |
|  | Py               | -OCF <sub>3</sub>  | -OCF <sub>3</sub>   |
|  | D                | -OCF <sub>2</sub> H  | -OCF <sub>2</sub> H |
|  | Ch               | -C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>  | -n                  |
|   |                  | -OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>   | -On                 |
|   |                  | -COOCH <sub>3</sub>  | -EMe                |
| 5) 記号例  |                  |  |                     |
| 例1  | 3-H2B(F,F)B(F)-F | 例3   | 1V2-BEB(F,F)-C      |
|  |                  |  |                     |
| 例2  | 3-HB(F)TB-2      |  |                     |
|  |                  |  |                     |

液晶組成物の特性のデータは、透明点 ( $T_{NI}$ )、スメクティック-ネマティック相転移点 ( $T_{SN}$ )  $20^{\circ}\text{C}$ における粘度 ( $\eta_{20}$ )、 $25^{\circ}\text{C}$ における屈折率異方性 ( $\Delta n$ )、 $25^{\circ}\text{C}$ における誘電率異方性 ( $\Delta \epsilon$ )、 $20^{\circ}\text{C}$ におけるしきい値電圧 ( $V_{th}$ ) で表した。

- 5 電圧保持率の測定は、面積法（嶋崎達男他，TFT-LCDの電圧保持特性 I, p.78, 第14回液晶討論会講演予稿集（1988年）に記載の方法）に基づいて、フレーム周期  $60\text{Hz}$ 、電圧  $5.0\text{V}$ 、ON時間  $60\mu\text{sec}$ 、液晶層の層厚  $7.0\mu\text{m}$ 、電極面積  $1\text{cm}^2$  のITOパターンを蒸着したガラス基板上にポリイミド系配向膜をラビングした液晶セルを用いて  $25^{\circ}\text{C}$  において実施した。
- 10 なお、 $T_{SN}$  点は、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $-20^{\circ}\text{C}$ 、 $-30^{\circ}\text{C}$  の各々のフリーザー中に  $30$  日間放置した後の液晶相で判断した。

#### 比較例 1

特開平 2-233626 号公報の応用例 2 で開示されている、以下の組成物を調整した。

|    |           |       |
|----|-----------|-------|
| 15 | 3-HHB-FFF | 15.0% |
|    | 2-HHB-FF  | 28.4% |
|    | 3-HHB-FF  | 28.3% |
|    | 5-HHB-FF  | 28.3% |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

|    |   |
|----|---|
| 20 | $T_{NI} = 110.7^{\circ}\text{C}$          |
|    | $T_{SN} < 0^{\circ}\text{C}$              |
|    | $\eta_{20} = 25.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ |
|    | $\Delta n = 0.077$                        |
|    | $V_{th} = 2.32\text{ (V)}$                |
| 25 | $V. H. R = 98.8\%$                        |

この液晶組成物は、しきい値電圧が大きく、また、低温相溶性が良くない ( $T_{SN}$  が高い)。

#### 比較例 2

WO 94/03558 号公報の実施例 1 で開示されている、以下の組成物を

調整した。

|   |           |       |
|---|-----------|-------|
|   | 7-HB-FFF  | 10.0% |
|   | 2-HHB-FFF | 25.0% |
|   | 3-HHB-FFF | 35.0% |
| 5 | 5-HHB-FFF | 18.0% |
|   | 7-HB-FF   | 12.0% |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

|    |   |
|----|---|
|    | $T_{NI} = 42.9^{\circ}\text{C}$             |
|    | $T_{SN} < 0^{\circ}\text{C}$                |
| 10 | $\eta_{20} = 22.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ |
|    | $\Delta n = 0.059$                          |
|    | $V_{1b} = 1.07 \text{ V}$                   |
|    | $V. H. R = 98.7\%$                          |

この液晶組成物は、しきい値電圧は小さいが、透明点が小さく、また低温相溶性が良くない。また、 $\Delta n$ が小さく実用性に欠けている。

比較例 3

WO 94/03558号公報の実施例 2 で開示されている、以下の組成物を調整した。

|    |           |       |
|----|-----------|-------|
|    | 2-HHB-FFF | 26.0% |
| 20 | 3-HHB-FFF | 26.0% |
|    | 5-HHB-FFF | 26.0% |
|    | 7-HB-FF   | 12.0% |
|    | 5-H2B-FF  | 10.0% |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

|    |   |
|----|---|
| 25 | $T_{NI} = 46.0^{\circ}\text{C}$             |
|    | $T_{SN} < 0^{\circ}\text{C}$                |
|    | $\eta_{20} = 21.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ |
|    | $\Delta n = 0.058$                          |
|    | $V_{1b} = 1.17 \text{ V}$                   |

V. H. R = 98.5%

この液晶組成物は、しきい値電圧は小さいが、透明点が小さく、また低温相溶性が良くない。また、 $\Delta n$ が小さく実用性に欠けている。

#### 比較例 4

5 WO 94/03558号公報の実施例 4 で開示されている、以下の組成物を調整した。

|    |           |       |
|----|-----------|-------|
|    | 2-HHB-FFF | 10.0% |
|    | 3-HHB-FFF | 10.0% |
|    | 5-HHB-FFF | 10.0% |
| 10 | 5-H2B-FF  | 10.0% |
|    | 5-HEB-F   | 7.5%  |
|    | 7-HEB-F   | 7.5%  |
|    | 2-HHB-FF  | 11.7% |
|    | 3-HHB-FF  | 11.7% |
| 15 | 5-HHB-FF  | 11.6% |
|    | 3-HHB-F   | 5.0%  |
|    | 5-HHEB-F  | 2.5%  |
|    | 7-HHEB-F  | 2.5%  |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

|    |   |
|----|---|
| 20 | $T_{N1} = 71.3^{\circ}\text{C}$               |
|    | $T_{SN} < -20^{\circ}\text{C}$                |
|    | $\eta_{20} = 19.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ |
|    | $\Delta n = 0.070$                            |
|    | $V_{th} = 1.77 \text{ V}$                     |
| 25 | V. H. R = 98.2%                               |

この液晶組成物は、透明点が約  $70^{\circ}\text{C}$  という割にはしきい値電圧が大きい。また  $\Delta n$  がやや小さい。

#### 実施例 1

|  |                      |      |
|--|----------------------|------|
|  | 3-HBCF2OB (F, F) - F | 5.0% |
|--|----------------------|------|

|    |                   |       |
|----|-------------------|-------|
|    | 3-H2HB (F, F) - F | 7.0%  |
|    | 5-H2HB (F, F) - F | 11.0% |
|    | 3-HHB (F, F) - F  | 10.0% |
|    | 4-HHB (F, F) - F  | 6.0%  |
| 5  | 3-HH2B (F, F) - F | 12.0% |
|    | 5-HH2B (F, F) - F | 8.0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F  | 14.0% |
|    | 5-HBB (F, F) - F  | 14.0% |
|    | 3-HHEB (F, F) - F | 9.0%  |
| 10 | 5-HHEB (F, F) - F | 4.0%  |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 77.2^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -30^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 27.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$15 \quad \Delta n = 0.089$$

$$\Delta \epsilon = 9.5$$

$$V_{th} = 1.54 \text{ V}$$

$$V. H. R = 98.5\%$$

20 この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

#### 実施例 2

|    |                          |       |
|----|--------------------------|-------|
|    | 5-HBCF2OB (F) - OCF3     | 5.0%  |
|    | 3-HBCF2OB (F, F) - F     | 2.0%  |
|    | 5-HBCF2OB (F, F) - F     | 6.0%  |
| 25 | 3-H2BCF2OBB (F, F) - CF3 | 2.0%  |
|    | 7-HB- (F, F) - F         | 5.0%  |
|    | 3-HHB (F, F) - F         | 7.0%  |
|    | 3-HH2B (F, F) - F        | 6.0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F         | 10.0% |

|   |                                |       |
|---|--------------------------------|-------|
|   | 5-HBB (F, F) - F               | 15.0% |
|   | 3-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F | 4.0%  |
|   | 5-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F | 4.0%  |
|   | 3-HBEB (F, F) - F              | 3.0%  |
| 5 | 4-HBEB (F, F) - F              | 3.0%  |
|   | 5-HBEB (F, F) - F              | 3.0%  |
|   | 3-HHEB (F, F) - F              | 15.0% |
|   | 4-HHEB (F, F) - F              | 5.0%  |
|   | 5-HHEB (F, F) - F              | 5.0%  |

10 この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 66.3^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -10^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 31.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.094$$

15  $\Delta \varepsilon = 11.3$

$$V_{th} = 1.26 \text{ V}$$

$$V. H. R = 98.6\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

20 実施例 3

|    |   |       |
|----|---|-------|
|    | 5-HBCF <sub>2</sub> OB (F) - F                | 5.0%  |
|    | 5-HBCF <sub>2</sub> OB (F) - OCF <sub>3</sub> | 8.0%  |
|    | 3-HBCF <sub>2</sub> OB (F, F) - F             | 7.0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F                              | 12.0% |
| 25 | 5-HBB (F, F) - F                              | 12.0% |
|    | 3-HHB (F, F) - F                              | 4.0%  |
|    | 3-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F                | 8.0%  |
|    | 4-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F                | 8.0%  |
|    | 5-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F                | 8.0%  |

|   |                    |       |
|---|--------------------|-------|
|   | 3-HBEB (F, F) - F  | 4.0%  |
|   | 3-HHEB (F, F) - F  | 12.0% |
|   | 4-HHEB (F, F) - F  | 4.0%  |
|   | 5-HHEB (F, F) - F  | 4.0%  |
| 5 | 3-HH2BB (F, F) - F | 4.0%  |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{NI} = 72.6^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -30^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 30.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.106$$

$$\Delta \varepsilon = 10.5$$

$$V_{1h} = 1.44 \text{ V}$$

$$V.H.R = 98.7\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値  
15 電圧が小さく、実用性に富んでいる。

#### 実施例 4

|    |                        |       |
|----|------------------------|-------|
|    | 3-HBCF2OB (F, F) - F   | 5.0%  |
|    | 5-HBCF2OB (F, F) - F   | 5.0%  |
|    | 5-HBCF2OB (F, F) - CF3 | 5.0%  |
| 20 | 3-HBB (F, F) - F       | 18.0% |
|    | 5-HBB (F, F) - F       | 18.0% |
|    | 5-H2BB (F, F) - F      | 10.0% |
|    | 3-HBEB (F, F) - F      | 4.0%  |
|    | 3-HHEB (F, F) - F      | 10.0% |
| 25 | 3-HB-CL                | 6.0%  |
|    | 2-HHB-CL               | 4.0%  |
|    | 4-HHB-CL               | 10.0% |
|    | 5-HHB-CL               | 5.0%  |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 77.4^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -20^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 25.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.111$$

$$\Delta \varepsilon = 9.7$$

$$V_{th} = 1.58 \text{ V}$$

$$V.H.R = 98.5\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

10 実施例 5

|    |                   |       |
|----|-------------------|-------|
|    | 5-HBCF2OB(F,F)-F  | 10.0% |
|    | 5-HBCF2OB(F)-OCF3 | 10.0% |
|    | 7-HB-(F,F)-F      | 8.0%  |
|    | 3-HHB(F,F)-F      | 8.0%  |
| 15 | 4-HHB(F,F)-F      | 4.0%  |
|    | 3-H2HB(F,F)-F     | 10.0% |
|    | 4-H2HB(F,F)-F     | 10.0% |
|    | 3-HH2B(F,F)-F     | 10.0% |
|    | 5-HH2B(F,F)-F     | 8.0%  |
| 20 | 3-HBB(F,F)-F      | 8.0%  |
|    | 5-HBB(F,F)-F      | 8.0%  |
|    | 3-HHBB(F,F)-F     | 3.0%  |
|    | 3-HH2BB(F,F)-F    | 3.0%  |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 65.2^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -30^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 25.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.084$$

$$\Delta \varepsilon = 8.5$$

$$V_{1b} = 1.51V$$

$$V.H.R = 98.6\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

5 実施例 6

|    |                    |       |
|----|--------------------|-------|
|    | 3-H2BCF2OB(F,F)-F  | 2.0%  |
|    | 3-HBCF2OB(F,F)-F   | 4.0%  |
|    | 5-HBCF2OB(F,F)-CF3 | 4.0%  |
|    | 3-HHB(F,F)-F       | 10.0% |
| 10 | 3-HBB(F,F)-F       | 15.0% |
|    | 5-HBB(F,F)-F       | 15.0% |
|    | 3-H2BB(F,F)-F      | 10.0% |
|    | 5-H2BB(F,F)-F      | 10.0% |
|    | 3-HB-CL            | 10.0% |
| 15 | 5-HB-CL            | 3.0%  |
|    | 7-HB(F,F)-F        | 3.0%  |
|    | 4-HHB-CL           | 5.0%  |
|    | 5-HHB-CL           | 6.0%  |
|    | 3-HH2BB(F,F)-F     | 3.0%  |

20 この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{NI} = 58.4^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -30^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 23.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\Delta n = 0.102$$

25  $\Delta \varepsilon = 7.7$

$$V_{1b} = 1.50V$$

$$V.H.R = 98.6\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

## 実施例 7

|    |                          |       |
|----|--------------------------|-------|
|    | 3-HBCF2OB (F, F) - F     | 5.0%  |
|    | 5-HBCF2OB (F, F) - F     | 10.0% |
|    | 5-HBCF2OB (F) - OCF3     | 10.0% |
| 5  | 3-H2BCF2OBB (F, F) - CF3 | 5.0%  |
|    | 3-HHB (F, F) - F         | 6.0%  |
|    | 4-HHB (F, F) - F         | 4.0%  |
|    | 3-H2HB (F, F) - F        | 6.0%  |
|    | 4-H2HB (F, F) - F        | 5.0%  |
| 10 | 5-H2HB (F, F) - F        | 5.0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F         | 14.0% |
|    | 5-HBB (F, F) - F         | 14.0% |
|    | 3-HH2B (F, F) - F        | 10.0% |
|    | 5-HH2B (F, F) - F        | 6.0%  |

15 この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 65.0^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -10^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 27.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.094$$

20  $\Delta \epsilon = 9.8$

$$V_{1h} = 1.47 \text{ V}$$

$$V. H. R = 98.7\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

25 実施例 8

|  |                          |       |
|--|--------------------------|-------|
|  | 3-H2BCF2OBB (F, F) - CF3 | 10.0% |
|  | 3-H2HB (F, F) - F        | 10.0% |
|  | 4-H2HB (F, F) - F        | 10.0% |
|  | 5-H2HB (F, F) - F        | 10.0% |

|    |                   |        |
|----|-------------------|--------|
|    | 3-HHB (F, F) - F  | 8. 0%  |
|    | 3-HH2B (F, F) - F | 7. 0%  |
|    | 5-HH2B (F, F) - F | 7. 0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F  | 12. 0% |
| 5  | 5-HBB (F, F) - F  | 11. 0% |
|    | 2-HHB (F) - F     | 1. 6%  |
|    | 3-HHB (F) - F     | 1. 7%  |
|    | 5-HHB (F) - F     | 1. 7%  |
|    | 2-HBB (F) - F     | 1. 3%  |
| 10 | 3-HBB (F) - F     | 1. 3%  |
|    | 5-HBB (F) - F     | 2. 4%  |
|    | 3-HB (F) VB-2     | 5. 0%  |

この液晶組成物の物性値を以下に示す。

|    |   |
|----|---|
|    | $T_{N1} = 91. 0^{\circ}\text{C}$            |
| 15 | $T_{SN} < -30^{\circ}\text{C}$              |
|    | $\eta_{20} = 33. 9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ |
|    | $\Delta n = 0. 106$                         |
|    | $\Delta \varepsilon = 9. 2$                 |
|    | $V_{1n} = 1. 75\text{ V}$                   |
| 20 | V. H. R = 98. 7%                            |

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲の大きく、また透明点が約90°Cの割には、しきい値電圧が小さい。また $\Delta n$ が適度に大きく、実用性に富んでいる。

#### 実施例 9

|    |                      |        |
|----|----------------------|--------|
| 25 | 3-HBCF2OB (F, F) - F | 5. 0%  |
|    | 5-HBCF2OB (F, F) - F | 10. 0% |
|    | 7-HB (F, F) - F      | 4. 0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F     | 12. 0% |
|    | 5-HBB (F, F) - F     | 12. 0% |

|   |                                |       |
|---|--------------------------------|-------|
|   | 3-HHB (F, F) - F               | 4.0%  |
|   | 3-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F | 9.0%  |
|   | 4-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F | 9.0%  |
|   | 5-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F | 9.0%  |
| 5 | 3-HBEB (F, F) - F              | 3.0%  |
|   | 3-HHEB (F, F) - F              | 12.0% |
|   | 4-HHEB (F, F) - F              | 4.0%  |
|   | 5-HHEB (F, F) - F              | 4.0%  |
|   | 2-HHHB (F, F) - F              | 3.0%  |

10 この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 60.6^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -20^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 29.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.098$$

15  $\Delta \epsilon = 11.1$

$$V_{1h} = 1.31 \text{ V}$$

$$V. H. R = 98.6\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

20 実施例 10

|    |                                   |       |
|----|-----------------------------------|-------|
|    | 3-HBCF <sub>2</sub> OB (F, F) - F | 5.0%  |
|    | 5-HBCF <sub>2</sub> OB (F, F) - F | 10.0% |
|    | 7-HB (F, F) - F                   | 4.0%  |
|    | 3-HBB (F, F) - F                  | 12.0% |
| 25 | 5-HBB (F, F) - F                  | 12.0% |
|    | 3-HHB (F, F) - F                  | 4.0%  |
|    | 3-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F    | 9.0%  |
|    | 4-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F    | 13.0% |
|    | 5-H <sub>2</sub> BB (F, F) - F    | 9.0%  |

|                    |       |
|--------------------|-------|
| 2-HBEB (F, F) - F  | 3.0%  |
| 2-HH2B (F, F) - F  | 12.0% |
| 3-HH2BB (F, F) - F | 4.0%  |
| 2-HHHB (F, F) - F  | 3.0%  |

5 この液晶組成物の物性値を以下に示す。

$$T_{N1} = 54.9^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < -30^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 31.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\Delta n = 0.122$$

10  $\Delta \varepsilon = 9.3$

$$V_{1b} = 1.29 \text{ V}$$

$$V. H. R = 98.5\%$$

この液晶組成物は、低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲が大きく、しきい値電圧が小さく、実用性に富んでいる。

15 本発明に係わる、さらに別の組成物例を下記に挙げる。

#### 実施例 11

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 3-HBCF2OB (F) - F     | 10.0% |
| 5-HBCF2OBB (F, F) - F | 10.0% |
| 7-HB (F, F) - F       | 5.0%  |
| 20 3-HHB (F, F) - F   | 5.0%  |
| 3-H2HB (F, F) - F     | 5.0%  |
| 3-HBB (F, F) - F      | 15.0% |
| 5-HBB (F, F) - F      | 11.0% |
| 3-H2BB (F, F) - F     | 5.0%  |
| 25 4-H2BB (F, F) - F  | 5.0%  |
| 5-H2BB (F, F) - F     | 5.0%  |
| 4-HBEB (F, F) - F     | 3.0%  |
| 5-HBEB (F, F) - F     | 3.0%  |
| 3-HHEB (F, F) - F     | 8.0%  |

|    |   |         |
|----|---|---------|
|    | 4 - HHEB (F, F) - F   | 5. 0 %  |
|    | 5 - HHEB (F, F) - F   | 5. 0 %  |
|    | 実施例 1 2   |         |
|    | 3 - H <sub>2</sub> BCF <sub>2</sub> OB (F) - OCF <sub>3</sub> | 10. 0 % |
| 5  | 3 - H <sub>2</sub> BCF <sub>2</sub> OB (F, F) - F             | 7. 0 %  |
|    | 3 - H <sub>2</sub> HB (F, F) - F                              | 8. 0 %  |
|    | 5 - H <sub>2</sub> HB (F, F) - F                              | 7. 0 %  |
|    | 3 - HHB (F, F) - F  | 10. 0 % |
|    | 4 - HHB (F, F) - F  | 4. 0 %  |
| 10 | 3 - HH <sub>2</sub> B (F, F) - F                              | 10. 0 % |
|    | 5 - HH <sub>2</sub> B (F, F) - F                              | 5. 0 %  |
|    | 3 - HBB (F, F) - F  | 15. 0 % |
|    | 5 - HBB (F, F) - F  | 10. 0 % |
|    | 3 - HHEB (F, F) - F   | 8. 0 %  |
| 15 | 5 - HHEB (F, F) - F   | 2. 0 %  |
|    | 3 - HHBB (F, F) - F   | 2. 0 %  |
|    | 3 - HH <sub>2</sub> BB (F, F) - F                             | 2. 0 %  |
|    | 実施例 1 3   |         |
|    | 3 - H <sub>2</sub> BCF <sub>2</sub> OB (F) - OCF <sub>3</sub> | 10. 0 % |
| 20 | 5 - HBCF <sub>2</sub> OBB (F, F) - F                          | 3. 0 %  |
|    | 3 - H <sub>2</sub> HB (F, F) - F                              | 12. 0 % |
|    | 5 - H <sub>2</sub> HB (F, F) - F                              | 11. 0 % |
|    | 3 - HHB (F, F) - F  | 10. 0 % |
|    | 4 - HHB (F, F) - F  | 6. 0 %  |
| 25 | 3 - HH <sub>2</sub> B (F, F) - F                              | 12. 0 % |
|    | 5 - HH <sub>2</sub> B (F, F) - F                              | 8. 0 %  |
|    | 3 - HBB (F, F) - F  | 14. 0 % |
|    | 5 - HBB (F, F) - F  | 14. 0 % |

上記比較例および実施例の液晶組成物の特性を表 2 に示す。表 2 から明かなよ

うに本発明によって、AM-LCD用液晶組成物に求められる種々の特性を満たしながら、特に、しきい値電圧が小さく、且つ低温相溶性に優れ、ネマチック相範囲の大きい液晶組成物を提供することができる。

表2 比較例、実施例の液晶組成物の特性

|                     | 比較例1  | 比較例2  | 比較例3  | 比較例4  | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T_{NI}$ (°C)       | 110.7 | 42.9  | 46.0  | 71.3  | 77.2  | 66.3  | 72.6  |
| $T_{SN}$ (°C)       | <0    | <0    | <0    | <-20  | <-30  | <-10  | <-30  |
| $\eta_{20}$ (mPa·s) | 25.0  | 22.2  | 21.6  | 19.2  | 27.4  | 31.1  | 30.5  |
| $\Delta n$          | 0.077 | 0.059 | 0.058 | 0.070 | 0.089 | 0.094 | 0.106 |
| $V_{th}$ (V)        | 2.32  | 1.07  | 1.17  | 1.77  | 1.54  | 1.26  | 1.44  |
| V.H.R (%)           | 98.8  | 98.7  | 98.5  | 98.2  | 98.5  | 98.6  | 98.7  |

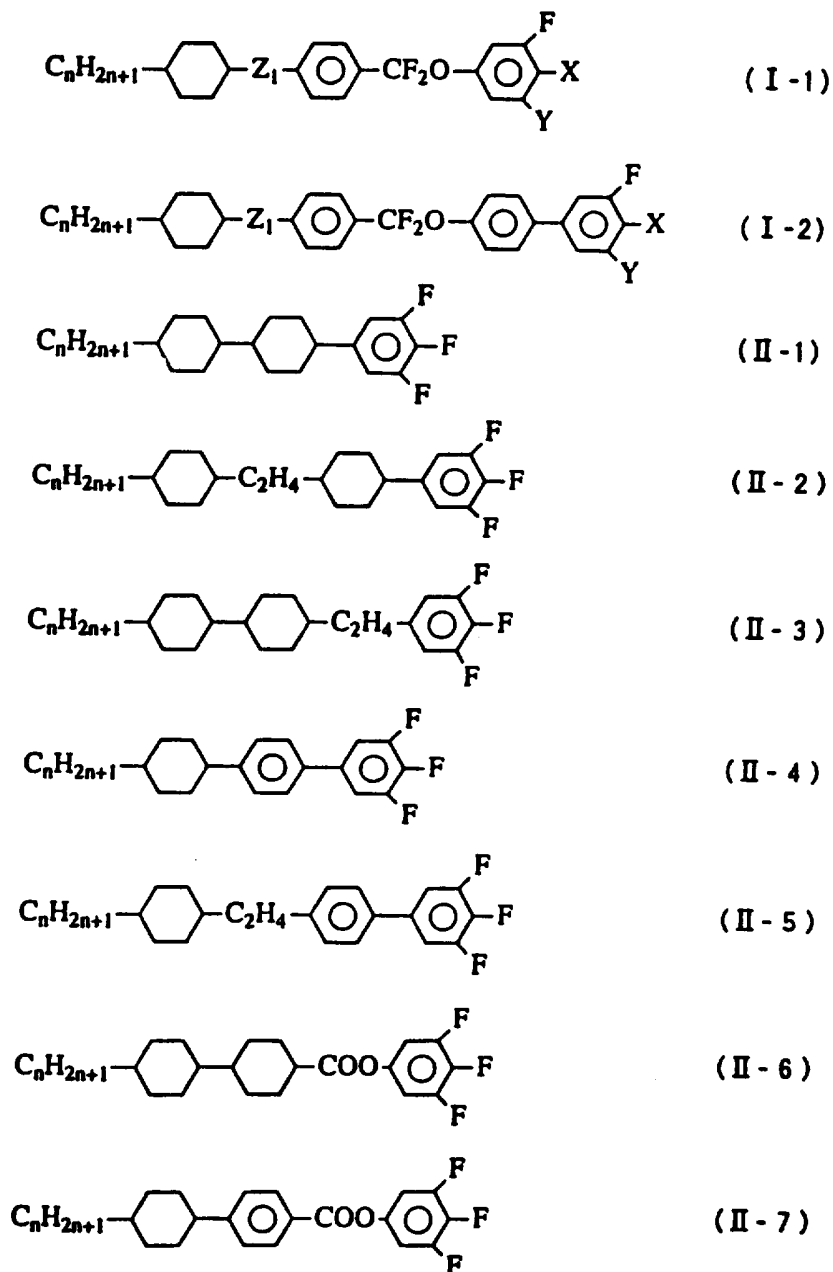
|                     | 実施例4  | 実施例5  | 実施例6  | 実施例7  | 実施例8  | 実施例9  | 実施例10 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T_{NI}$ (°C)       | 77.4  | 65.2  | 58.4  | 65.0  | 91.0  | 60.6  | 54.9  |
| $T_{SN}$ (°C)       | <-20  | <-30  | <-30  | <-10  | <-30  | <-20  | <-30  |
| $\eta_{20}$ (mPa·s) | 25.6  | 25.8  | 23.0  | 27.9  | 33.9  | 29.3  | 31.0  |
| $\Delta n$          | 0.111 | 0.084 | 0.102 | 0.094 | 0.106 | 0.098 | 0.122 |
| $V_{th}$ (V)        | 1.58  | 1.51  | 1.50  | 1.47  | 1.75  | 1.31  | 1.29  |
| V.H.R (%)           | 98.5  | 98.6  | 98.6  | 98.7  | 98.7  | 98.6  | 98.5  |

### 産業上の利用可能性

本発明の液晶組成物は、アクティブマトリックス方式、STN方式等の種々のモードにおける低電圧用液晶材料として有用である。

## 請求の範囲

(1) 第1成分として、一般式(I-1)または(I-2)のいずれかで表される化合物を1種以上含有し、第2成分として、一般式(II-1)～(II-7)のいずれかで表される化合物を1種以上含有することを特徴とする液晶組成物。



(式中、 $n$ は1～10の整数を示し、 $Z_1$ は $-CH_2CH_2-$ または単結合を示し、 $X$ はF、 $OCF_3$ または $CF_3$ を示し、 $Y$ はHまたはFを示す。)

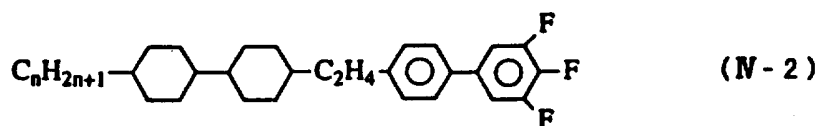
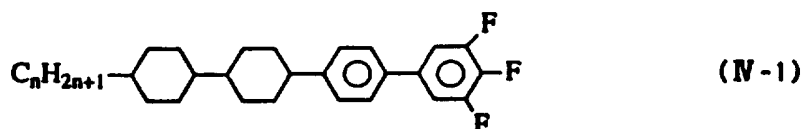
(2) 請求項1に記載した液晶組成物において、その全重量に対して、第1成分が3～40重量%、第2成分が50～97重量%であることを特徴とする液晶組成物。

(3) 請求項1または2に記載した液晶組成物に加えて、一般式(III)で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物。



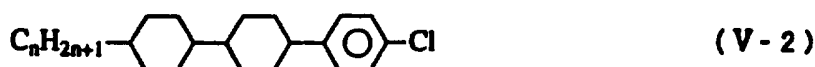
(式中、 $n$ は1～10の整数を示す)

(4) 請求項1～3のいずれかに記載の液晶組成物に加えて、一般式(IV-1)および/または一般式(IV-2)で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物。



(式中、 $n$ は1～10の整数を示す)

(5) 請求項1～4のいずれかに記載の液晶組成物に加えて、一般式(V-1)および/または一般式(V-2)で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物。



(式中、 $n$ は1～10の整数を示す)

(6) 請求項(1)～(5)のいずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

5

10

15

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02100

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C09K19/42, 19/44, 19/46, G02F1/13

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)

Int. Cl<sup>6</sup> C09K19/42-46, G02F1/13

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)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP, 5-112778, A (Asahi Glass Co., Ltd., Seimi Chemical K.K.),<br>May 7, 1993 (07. 05. 93) (Family: none)                                 | 1 - 6                 |
| A         | JP, 2-289529, A (Merck Patent GmbH.),<br>November 29, 1990 (29. 11. 90)<br>& DE, 4006921, A & GB, 2229438, A<br>& US, 5045229, A         | 1 - 6                 |
| A         | JP, 2-233626, A (Chisso Corp.),<br>September 17, 1990 (17. 09. 90)<br>& EP, 387032, A1 & US, 5032313, A<br>& HK, 27194, A & SG, 21494, A | 1 - 6                 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 document 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
November 21, 1995 (21. 11. 95)Date of mailing of the international search report  
December 12, 1995 (12. 12. 95)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.Authorized officer  
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09K19/42, 19/44, 19/46, G02F1/13

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C09K19/42-46, G02F1/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP, 5-112778, A (旭硝子株式会社, セイミケミカル株式会社),<br>7. 5月. 1993 (07. 05. 93) (ファミリーなし)   | 1-6              |
| A               | JP, 2-289529, A (メルク・パテント・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ヘフツング),<br>29. 11月. 1990 (29. 11. 90)<br>& DE, 4006921, A & GB, 2229438, A<br>& US, 5045229, A | 1-6              |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 95

国際調査報告の発送日

12.12.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平山 美千恵

4 H 9 3 5 7

電話番号 03-3581-1101 内線

3443

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP, 2-233626, A (チッソ株式会社),<br>17. 9月. 1990 (17. 09. 90)<br>& EP, 387032, A1 & US, 5032313, A<br>& HK, 27194, A & SG, 21494, A | 1-6              |