



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

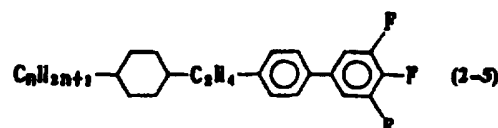
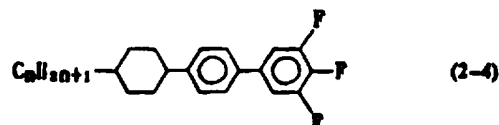
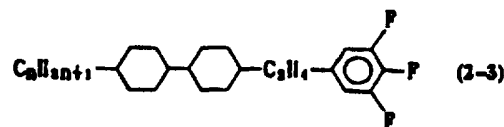
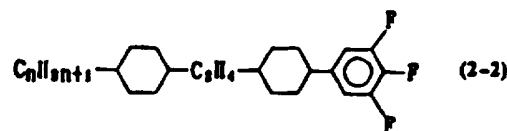
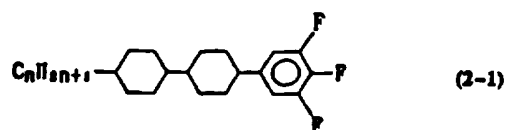
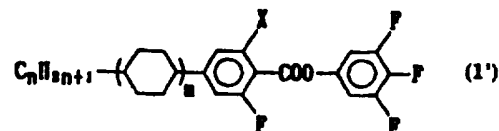
(51) 国際特許分類6 C09K 19/46	A1	(11) 国際公開番号 WO96/24649 (43) 国際公開日 1996年8月15日(15.08.96)
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 PCT/JP96/00257 1996年2月7日(07.02.96) (30) 優先権データ 特願平7/46353 1995年2月9日(09.02.95) JP 特願平7/184933 1995年6月27日(27.06.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 松井秋一(MATSUI, Syuichi)[JP/JP] 大西徳幸(OHNISHI, Noriyuki)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP) 近藤智之(KONDO, Tomoyuki)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市辰巳台東3丁目27番地2号 Chiba, (JP) 宮沢和利(MIYAZAWA, Kazutoshi)[JP/JP] 〒290-01 千葉県市原市ちはら台3-27-7 Chiba, (JP) 後藤泰行(GOTO, Yasuyuki)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市西広462-2 Chiba, (JP)	中川悦男(NAKAGAWA, Etsuo)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市五井8890番地 Chiba, (JP) 澤田信一(SAWADA, Shinichi)[JP/JP] 〒290 千葉県市原市西広316-1 168街区11 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 高木千嘉, 外(TAKAGI, Chiyoshi et al.) 〒102 東京都千代田区麹町一丁目10番地 麹町広洋ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(DE, FR, GB). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : LIQUID CRYSTAL COMPOSITIONS AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENTS

(54) 発明の名称 液晶組成物および液晶表示素子

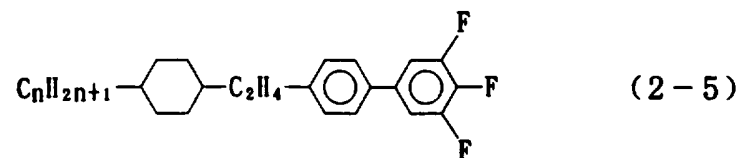
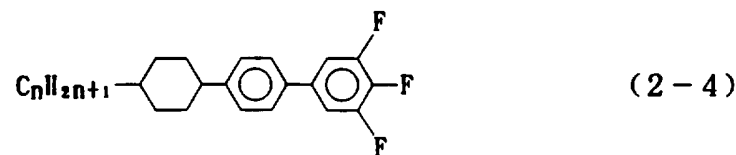
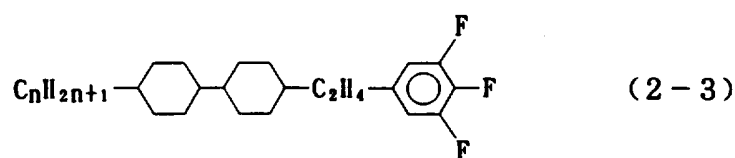
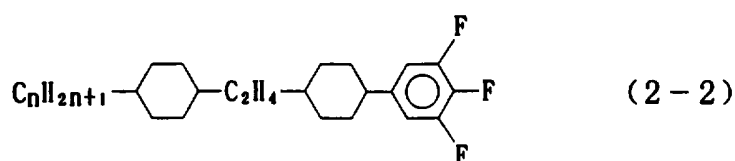
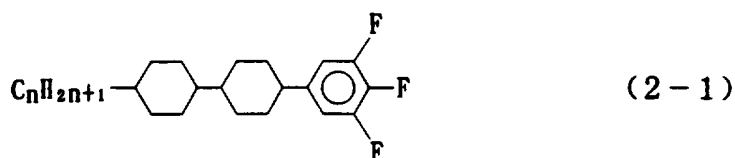
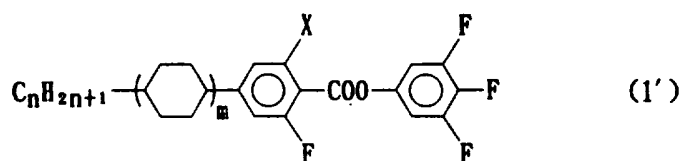
(57) Abstract

Liquid crystal compositions containing at least one compound represented by general formula (1') as a first component and at least one compound represented by any of general formulae (2-1) to (2-5) as a second component, wherein n represents an integer of 1 to 10; X represents H or F; and m represents 1 or 2.



(57) 要約

第1成分として、一般式(1')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(2-1)~(2-5)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。



(式中、nは1~10の整数を示し、XはHまたはFを示し、mは1または2を示す。)

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
AM アルメニア
AT オーストラリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB ベルバドス
BE ベルギー
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CZ チェッコ共和国

DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GB イギリス
GE グルジア
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IL イスラエル
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン

LI リヒテンシュタイン
LK セントルシア
LR スリランカ
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ共和国
MG マダガスカル
MK マケドニア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド

PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロベニア
SK スロバキア
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャド
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
TW ウグランド
UA ウクライナ
US アメリカ合衆国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム

明 細 書

液晶組成物および液晶表示素子

技 術 分 野

5 本発明は、透明電極を有する2枚の基板で形成された密閉セル中に使用される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

10 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) 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 (TFT) 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、
15 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、

- 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。
 - 20 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 (Δn) 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。
- を挙げることができる。

25 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° にツイストさせたTN表示方式を採用している。C. H. GoochおよびH. A. Tarry: Appl. Phys., 8巻, 1575~1584頁(1975年) によれば、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為に、屈折率異方性 (Δn) とセル厚 (d) μm の積 $\Delta n \cdot d$ をある一定の値 (例えば $\Delta n \cdot d = 0.5 \mu m$ 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 Δn は、上記文献記載の透過率の第一極小点付近で
5 作動するセルで、0.07~0.11 程度、とりわけ 0.08~0.10 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
10 するためには消費電力を小さくする必要がある。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
15 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 TFT 用液晶組成物のネマチック相転移温度の上限値 (透明点: T_{NI}) 及び下限値 (T_L) が、それぞれ $60^\circ C$ 以上、 $-20^\circ C$ 以下が主体である。

20 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ネマチック相範囲が小さいという問題点を有
25 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、しきい値電圧は小さいが、透明点が50℃以下と低く、また Δn が0.06以下と小さい、という問題点を有している。

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。

5

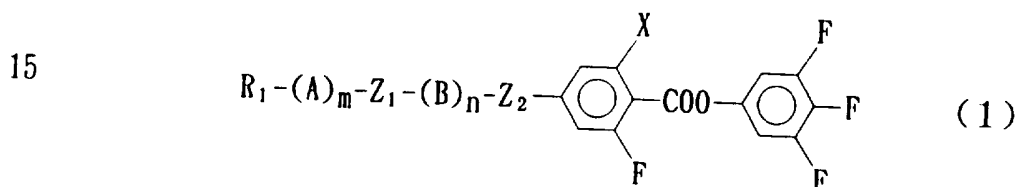
発明の開示

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、これらの課題を解決すべく種々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
10 合に、この目的を達成できることを見いだした。

以下、本発明を詳細に説明する。

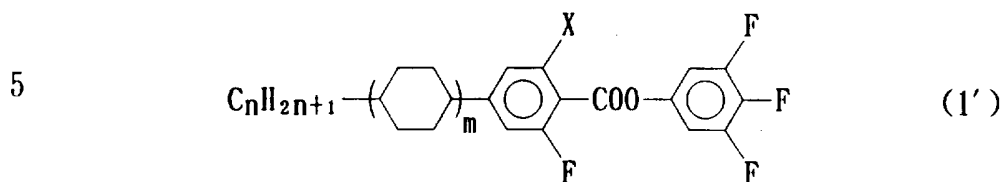
本発明は、一般式(1)



(式中 R_1 は水素または炭素数1~10の直鎖もしくは分岐アルキル基であり、この基中の1つまたは隣接しない2つの CH_2 基を酸素原子または $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基で置き換えることができ、 X は水素またはハロゲン原子を表し、 A 、 B はそれぞれ独立して1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、この基はハロゲン原子が置換されていてもよく、 Z_1 および Z_2 は相互に独立して $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ または共有結合であり、 m および n は相互に独立して0あるいは1である)で表されるフェニルベンゾアート誘導体
20
25
の中で、 R_1 が炭素数1~10の直鎖アルキル基、 A 、 B がトランス-1,4-シクロヘキシレン基、 m が0または1、 n が1であるもの(以下これらの化合物を下記の一般式(1')として表し、 m 、 n 、 X については改

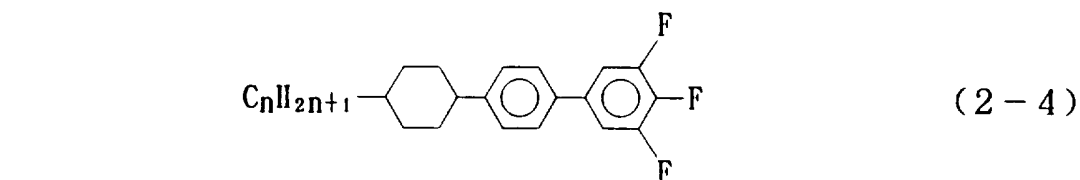
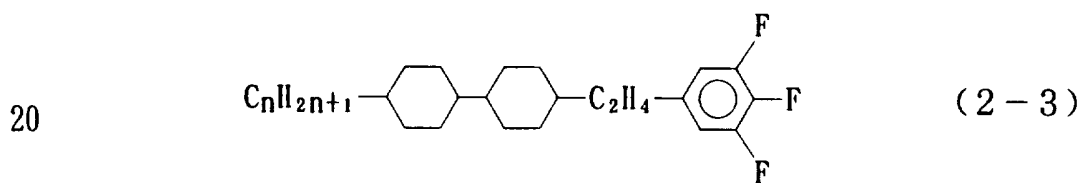
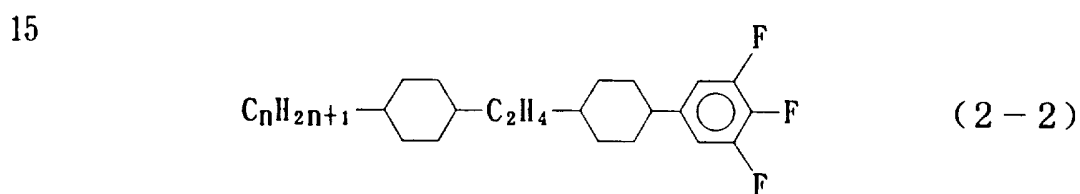
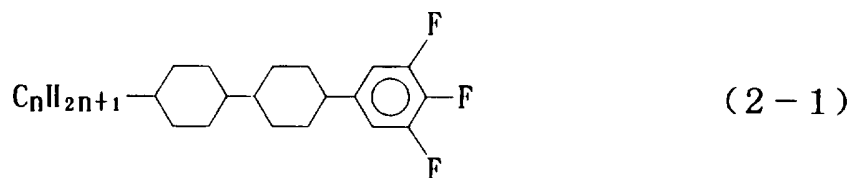
めて定義する)を含有するネマチック液晶組成物およびこの液晶組成物を用いた液晶表示素子に関する。

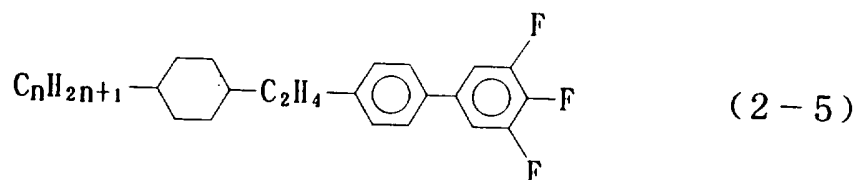
本発明の第1は、第1成分として、一般式(1')



(式中、nは1～10の整数を示し、XはHまたはFを示し、mは1または2を示す。)

10 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(2-1)～(2-5)





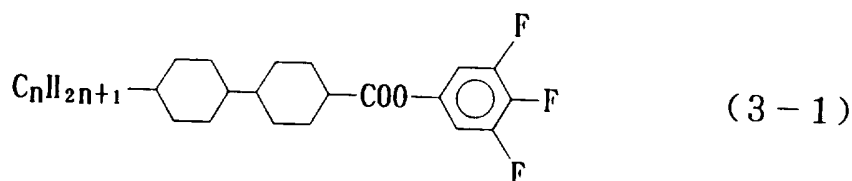
5 (式中、n は 1 ～ 10 の整数を示す。)

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に関する。

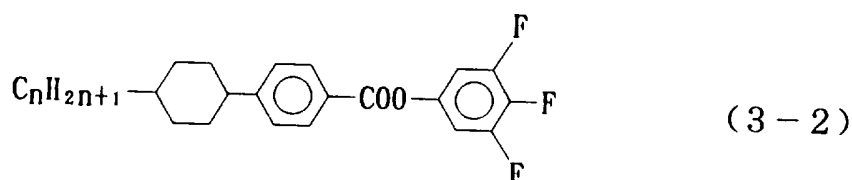
本発明の第 2 は、液晶組成物の全重量に対して、第 1 成分が 3 ～ 40 重量%、第 2 成分が 50 ～ 97 重量%であることを特徴とする上記第 1 の発明に記載の液晶組成物に関する。

10

本発明の第 3 は、第 1 または第 2 の発明の液晶組成物に加えて、一般式 (3-1) および/または一般式 (3-2)



15



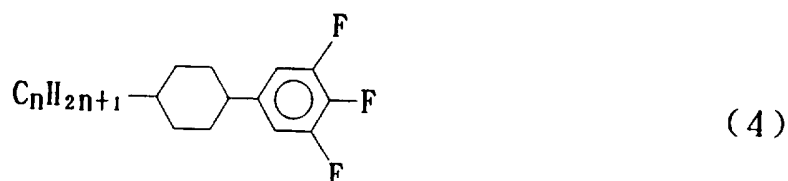
20

(式中、n は 1 ～ 10 の整数を示す。)

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に関する。

本発明の第 4 は、第 1 ～ 第 3 のいずれかの発明の液晶組成物に加えて、一般式 (4)

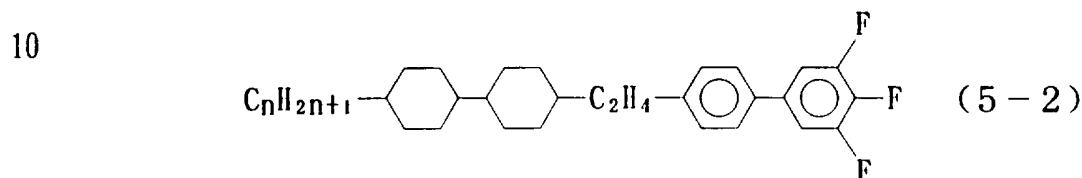
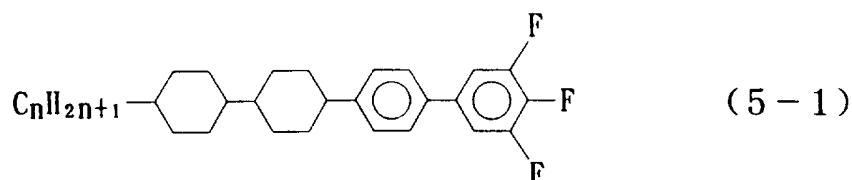
25



(式中、n は 1 ～ 10 の整数を示す)

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に関する。

本発明の第 5 は、第 1 ～ 第 4 のいずれかの発明の液晶組成物に加えて、
5 一般式 (5 - 1) および／または一般式 (5 - 2)



(式中、n は 1 ～ 10 の整数を示す)

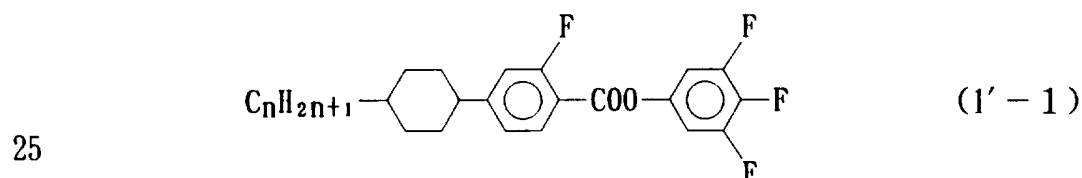
で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物に関する。
15

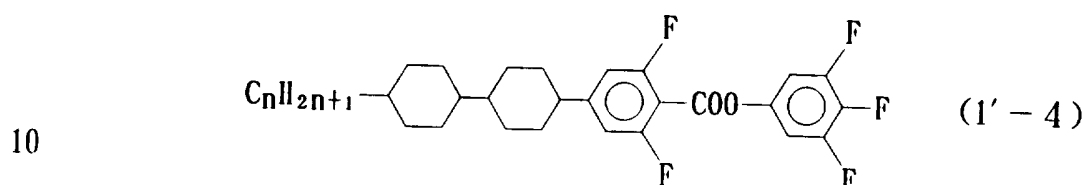
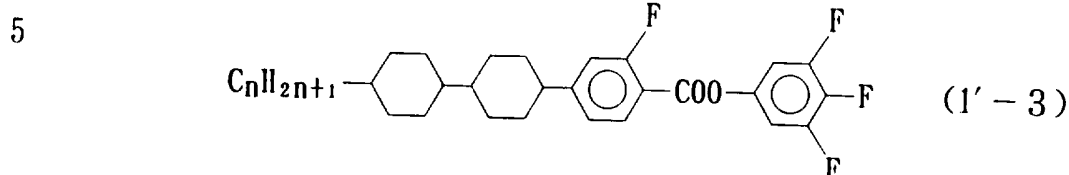
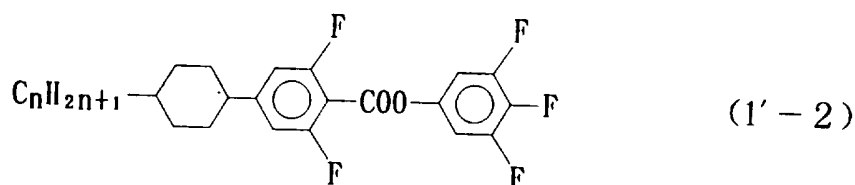
本発明の第 6 は、上記第 1 ～ 第 5 の発明のいずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子に関する。

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。

一般式 (1') で表される化合物は新規化合物であり、製造法については後述する。
20

本発明において一般式 (1') で表される化合物として、好ましくは以下の化合物を挙げることができる。





(式中、n は 1 ～ 10 の整数を示す。)

これらの化合物の中では、式 (1' - 1)、(1' - 2) または (1' - 3) で表される化合物が本発明において特に好ましく用いられる。

15 本発明において一般式 (1) の化合物は、誘電率異方性 ($\Delta \epsilon$) が大きく、熱的安定性、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。

20 本発明の第 1 成分の使用量については、液晶組成物全量に対して 3 重量%以上含有させたとき低電圧で駆動できる効果を特に良好に発現させることができ、40 重量%以下含有させたときに低温における相溶性が特に良好である。5 ～ 30 重量%であるときはさらに好ましい。

25 一般式 (2 - 1) ～ (2 - 5)、(3 - 1)、(3 - 2)、(4)、(5 - 1) および (5 - 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. Tarao et al., SID 94 Digest, p233)。

一般式 (2 - 1) ～ (2 - 5) 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50～100℃の範囲にあり、低電圧 TFT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成分の使用量については、液晶組成物全量に対し50重量%以上含有させたとき低温における相溶性が特に良好であり、97重量%
5 以下含有させたとき低電圧で駆動できる効果を特に良好に発現させることができる。より好ましくは60～95重量%である。

一般式（3-1）および一般式（3-2）の化合物は、エステル系のトリフルオロ化合物であるので、 $\Delta\epsilon$ が大きく液晶組成物のしきい値電圧をより小さくする目的において好適な化合物である。

10 一般式（3-1）および（3-2）の化合物の使用量については、低温における相溶性を良好に保つという点で、液晶組成物全量に対して25重量%以下が好ましい。より好ましくは、20重量%以下である。

一般式（4）の化合物は2環のトリ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および粘度をより小さくする目的において好
15 適な化合物である。

一般式（4）の化合物の使用量については、液晶組成物の透明点を高い温度範囲に保つという点で、液晶組成物全量に対して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（5-1）および一般式（5-2）の化合物は、4環のトリフル
20 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目的において好適な化合物である。

一般式（5-1）および一般式（5-2）の化合物の使用量については、液晶組成物のしきい値電圧を小さく保ち、また低温相溶性を良好に保つという点で、20重量%以下が好ましい。より好ましくは、10重量%
25 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。

本発明の液晶組成物は、それ自体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当業者によく知られており、文献等に詳細に記載されている。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プ剤(chiral dopant)などを添加する。

また、本発明の液晶組成物に、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も使用できる。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(PNLC)に代表されるポリマー分散型液晶表示素子(PDLC)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。

(一般式(1')で表される化合物の製造法)

以下、一般式(1')で表される化合物の製造法について記載する。なお、各化合物の相転移温度についての記載は、Crが結晶を、Nはネマチック相を、Sはスメクチック相を、またIsoは等方性液体を示し、相転移温度の単位は全て℃である。

化合物製造法 1

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル))ベンゾアート((1')式において $n=3$ 、 $m=1$ 、Xが水素原子である化合物)の製造

反応工程は1) 2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸の製造ならびに2) エステル化との2つの工程に分

別される。以下各製造工程の詳細について説明する。

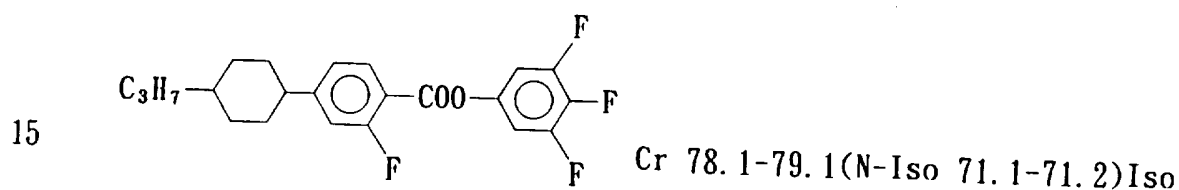
1) 2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)
安息香酸の製造

5 温度計、冷却管および攪はん機を備えた1 L三口フラスコにエチレン
グリコール400ml、2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロ
ヘキシル) ベンゾニトリル40.0 g (163.0mmol) および等量の水に溶解し
た水酸化ナトリウム (19.6 g、489.1mmol) 水溶液を添加し、150℃まで
加熱しそのまま10時間攪はんした。反応溶液は攪はんしながら室温まで
10 放冷後、水200mlおよび6 N塩酸水溶液200mlを添加し系内を酸性とした
のち析出した不溶物を濾取した。濾取物は水で十分洗浄後、減圧下にて
乾燥し、トルエンから再結晶して融点無色結晶物30.5 gを得た。これが
2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) 安息香
酸である。

15 2) 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トラン
ス-4-プロピルシクロヘキシル)) ベンゾアートの製造

温度計、冷却管、滴下ロートおよびアルカリトラップを備えた三口フ
ラスコ中1) の操作で得た2-フルオロ4-(トランス-4-プロピル
シクロヘキシル) 安息香酸20 g (75.7mmol) およびピリジン0.3mlをトル
エン100mlに溶解し、室温下攪はんしながら塩化チオニル13.5 g (113.5
20 mmol) を10分を要して滴下した。滴下終了後60℃まで加熱し2時間攪はん
した。反応溶液は室温まで冷却後、水流アスピレーター減圧下にて未
反応塩化チオニルおよびトルエンを留去濃縮し、さらに残査は減圧蒸留
にてbp158-160℃/1.0mmHgの留分を分取し無色油状物19.2 gを得た。こ
れが2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル) 安
25 息香酸塩化物である。次に温度計、冷却管、滴下ロートおよび攪はん機
を備えた200ml三口フラスコに3,4,5-トリフルオロフェノール5.2 g
(35mmol)、ピリジン3.0 g (38.0mmol) およびトルエン20mlを添加し、

室温で攪はんしながら 2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)安息香酸塩化物を15分を要して滴下した。滴下後水浴にて60℃まで加熱し、そのまま2時間攪はんした。反応溶液は室温まで放冷後、水100mlを添加し反応を終了した。反応溶液はトルエン層を分離後水層をトルエン(50ml×2)にて抽出し、有機層を混合後1N塩酸水溶液50ml、水(50ml×2)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlおよび水(50ml×2)で順次洗浄後無水硫酸マグネシウムにて乾燥し、減圧下濃縮して褐色の結晶状反応物23.1gを得た。反応物はシリカゲルを充填剤とし、トルエンを展開溶媒としたカラムクロマトにて処理後、ヘプタンから再結晶して無色結晶物14.8gを得た。これが3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル))ベンゾアートである。



上記製造方法に準じて 2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ベンゾニトリルにかえてアルキル基の鎖長の異なる 2-フルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)ベンゾニトリルを用いて以下の3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル))ベンゾアートが製造できる。

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル))ベンゾアート

25 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル))ベンゾアート Cr 79.3-79.6 Iso

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル))ベンゾアート Cr 73.8-74.7 N 85.0-85.1 Iso

5 3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル))ベンゾアート

10 3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル))ベンゾアート

15 上記製造方法に準じて2-フルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)ベンゾニトリルにかえて2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)ベンゾニトリルを用いて以下の3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル))ベンゾアートが製造できる。

20 3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル))ベンゾアート

25 3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル))ベンゾアート

3, 4, 5-トリフルオロフェニル-(2, 6-ジフルオロ-4-(トランス-

4 - ペンチルシクロヘキシル)) ベンゾアート Cr 76.8-77.1(N 63.1-63.8) Iso

3,4,5-トリフルオロフェニル- (2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)) ベンゾアート

5 3,4,5-トリフルオロフェニル- (2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)) ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル- (2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル)) ベンゾアート

10 3,4,5-トリフルオロフェニル- (2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル)) ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル- (2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル)) ベンゾアート

化合物製造法2

15 3,4,5-トリフルオロフェニル- (2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)) ベンゾアート ((1') 式において $n=2$ 、 $m=2$ 、Xが水素原子の化合物) の製造

20 攪はん機、温度計および冷却管を備えた300ml三口フラスコ中2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル) ベンゾニトリル10g (31.9mmol) および水酸化ナトリウム3.2g (79.8mmol) を等量の水に溶解した水溶液5mlをエチレングリコール100mlに加熱溶解し、180℃に保ちながら5時間攪はんした。室温まで冷却後水50mlおよび6N塩酸水溶液20mlを添加し析出した結晶物を濾取分別した。濾取物は水で繰り返し洗浄後、乾燥し、さらにトルエン
25 から再結晶して無色結晶物9.8gを得た。これが2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)安息香酸である。

300mlナス型フラスコ中2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)安息香酸9.8g (29.3mmol)をトルエン100mlに溶解し、ピリジン0.2g添加後、攪はんしながら室温にて塩化チオニル4.5g (38.1mmol)を3分を要して滴下した。滴下終了後温浴にて60℃まで加熱し同温度を保ちながら2時間反応を行った。反応溶液はアスピレーター減圧下未反応の塩化チオニルおよびトルエンを留去、濃縮後、減圧蒸留を行い酸塩化物誘導体(無色結晶物8.5g)を得た。次に攪はん機、窒素導入管、温度計および滴下ロートを備えた200ml三口フラスコ中窒素雰囲気下トルエン50mlに3,4,5-トリフルオロフェノール4.3g (29.2mmol)およびピリジン2.1g (26.7mmol)を溶解し、攪はんしながら酸塩化物誘導体8.5g (24.3mmol)を10分を要して滴下した。滴下後温浴にて60℃に保温し2時間熟成後、反応溶液に水100mlを添加し反応を終了した。反応溶液はトルエン層を分離後、水層をジエチルエーテル100mlで抽出した。有機層を混合後水100ml、2N水酸化ナトリウム水溶液50mlおよび水(100ml×2)で順次洗浄後無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して反応物9.7gを得た。反応物はトルエンを展開溶媒にシリカゲルカラムクロマトにて精製し、トルエン-ヘプタン混合溶媒から再結晶して無色結晶物5.7gを得た。これが3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアートである。

上記製造方法に準じて2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゾニトリルにかえてアルキル基の鎖長の異なる2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゾニトリルを用いて以下の3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘ

キシル)) ベンゾアートが製造できる。

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

5 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート Cr 110.1-110.9 N 248.9-249.7 Iso

10 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

15 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ヘプチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

20 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-オクチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

25 3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ノニルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-デシルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾ

アート

また上記製造方法に準じて2-フルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゾニトリルにかえてアルキル基の鎖長の異なる2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキシル)ベンゾニトリルを用いて以下の3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアートが製造できる。

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-メチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-エチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ブチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-(トランス-4-ヘキシルシクロヘキシル)シクロヘキシル))ベンゾアート

3,4,5-トリフルオロフェニル-(2,6-ジフルオロ-4-(トランス

- 4 - (トランス - 4 - ヘプチルシクロヘキシル) シクロヘキシル))
ベンゾアート

3, 4, 5 - トリフルオロフェニル - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - (トランス
- 4 - (トランス - 4 - オクチルシクロヘキシル) シクロヘキシル))
5 ベンゾアート

3, 4, 5 - トリフルオロフェニル - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - (トランス
- 4 - (トランス - 4 - ノニルシクロヘキシル) シクロヘキシル)) ベ
ンゾアート

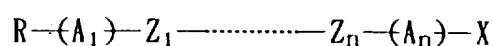
3, 4, 5 - トリフルオロフェニル - (2, 6 - ジフルオロ - 4 - (トランス
- 4 - (トランス - 4 - デシルシクロヘキシル) シクロヘキシル)) ベ
10 ンゾアート

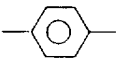
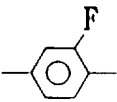
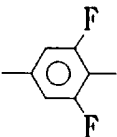
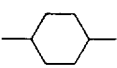
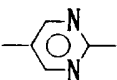
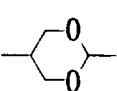
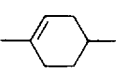
以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実
施例に限定されるものではない。また、比較例、実施例の組成比はすべ
て重量%で示される。尚、実施例および比較例で用いる化合物は、下記
15 に示す取り決めに従い略号で表した。

20

25

記号を用いた化合物の表記方法



	<u>1) 左末端基 R-</u>	<u>記号</u>
5	$C_nH_{2n+1}-$	n-
	$C_nH_{2n+1}O-$	nO-
	$C_nH_{2n+1}OC_mH_{2m}-$	nOm-
	$CH_2=CHC_nH_{2n}-$	Vn-
	$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}-$	nVm-
	$C_nH_{2n+1}CH=CHC_mH_{2m}CH=CHC_kH_{2k}-$	nVmVk-
10	<u>2) 環構造 $-(A_1)-$, $-(A_n)-$</u>	<u>記号</u>
		B
		B(F)
15		B(F, F)
		H
		Py
20		D
		Ch
	<u>3) 結合基 $-Z_1-$, $-Z_n-$</u>	<u>記号</u>
25	$-CH_2CH_2-$	2
	$-COO-$	E
	$-C\equiv C-$	T
	$-CH=CH-$	V
	$-CF_2O-$	CF2O
	$-OCF_2-$	OCF2

4) 右末端基 -X

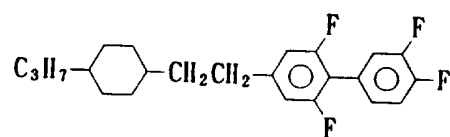
記号

	-F	-F
	-Cl	-Cl
	-CN	-C
5	-CF ₃	-CF ₃
	-OCF ₃	-OCF ₃
	-OCF ₂ H	-OCF ₂ H
	-C _n H _{2n+1}	-n
	-OC _n H _{2n+1}	-On
10	-COOCH ₃	-E _{Me}
	-C _n H _{2n} CH=CH ₂	-nV
	-C _m H _{2m} CH=CHC _n H _{2n+1}	-mVn

5) 記号例

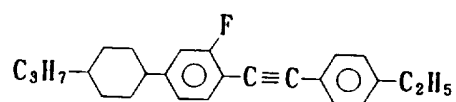
例 1 3-H2B(F, F)B(F)-F

15



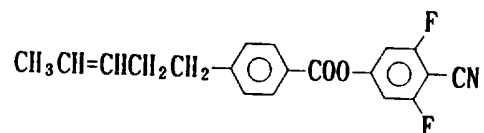
例 2 3-HB(F)TB-2

20



例 3 1V2-BEB(F, F)-C

25



液晶組成物の特性のデータは、ネマチック相転移温度の上限値（透明点： T_{NI} ）、ネマチック相転移温度の下限値（ T_L ）、20℃における粘度（ η_{20} ）、25℃における屈折率異方性（ Δn ）、25℃における誘電率異方性（ $\Delta \epsilon$ ）、20℃におけるしきい値電圧（ V_{th} ）で表した。電圧保持率の測定は面積法に基づいて、25℃において実施した。なお、 T_L 点は、0℃、
 5 -10℃、-20℃、-30℃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
 10 調整した。

	3-HHB(F, F)-F	15.0%
	2-HHB(F)-F	28.4%
	3-HHB(F)-F	28.3%
	5-HHB(F)-F	28.3%
15	$T_{NI} = 110.7^\circ\text{C}$	
	$T_{SN} < 0^\circ\text{C}$	
	$\eta_{20} = 25.0\text{mPa}\cdot\text{s}$	
	$\Delta n = 0.077$	
	$V_{th} = 2.32(\text{V})$	
20	$V.H.R. = 98.8\%$	

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_L 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
 25 整した。

	7-HB(F, F)-F	10.0%
	2-HHB(F, F)-F	25.0%

3-HHB(F, F)-F	35.0%
5-HHB(F, F)-F	18.0%
7-HB(F)-F	12.0%

5

$$T_{NI} = 42.9^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < 0^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 22.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\Delta n = 0.059$$

$$V_{th} = 1.07 \text{ V}$$

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

10

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、低温相溶性が良くない。また、 Δn 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。

15

2-HHB(F, F)-F	26.0%
3-HHB(F, F)-F	26.0%
5-HHB(F, F)-F	26.0%
7-HB(F)-F	12.0%
5-H2B(F)-F	10.0%

20

$$T_{NI} = 46.0^{\circ}\text{C}$$

$$T_{SN} < 0^{\circ}\text{C}$$

$$\eta_{20} = 21.6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

$$\Delta n = 0.058$$

$$V_{th} = 1.17 \text{ V}$$

25

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

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、低温

相溶性が良くない。また、 Δn が小さく実用性に欠けている。

実施例 1

5	2-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	5-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	3-HHB(F, F)-F	10.0%
	4-HHB(F, F)-F	5.0%
	3-H ₂ HB(F, F)-F	12.0%
	4-H ₂ HB(F, F)-F	10.0%
	5-H ₂ HB(F, F)-F	10.0%
10	3-HH ₂ B(F, F)-F	15.0%
	5-HH ₂ B(F, F)-F	10.0%
	3-HBB(F, F)-F	12.0%
	5-HBB(F, F)-F	6.0%
15	$T_{NI} = 78.3^{\circ}\text{C}$	
	$T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$	
	$\eta_{20} = 30.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	
	$\Delta n = 0.086$	
20	$\Delta \epsilon = 10.5$	
	$V_{th} = 1.49 \text{ V}$	
	$V. H. R. = 98.7\%$	

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い。また、 Δn が適度に大きく実用性に富んでいる。

実施例 2

25	3-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	3-HHB(F, F)-F	10.0%
	5-HHB(F, F)-F	5.0%

5	3-II2HB(F, F)-F	10.0%
	5-II2HB(F, F)-F	12.0%
	3-III2B(F, F)-F	12.0%
	5-III2B(F, F)-F	7.0%
	3-HBB(F, F)-F	12.0%
	5-HBB(F, F)-F	12.0%
	3-II2BB(F, F)-F	7.0%
	5-II2BB(F, F)-F	8.0%

10 $T_{NI} = 74.0^{\circ}\text{C}$
 $T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$
 $\eta_{20} = 28.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
 $\Delta n = 0.097$
 $\Delta \varepsilon = 9.8$

15 $V_{th} = 1.55 \text{ V}$
 $V.H.R. = 98.8\%$

実施例 3

20	2-II2B(F)EB(F, F)-F	7.0%
	3-II2B(F)EB(F, F)-F	5.0%
	5-II2B(F)EB(F, F)-F	8.0%
	3-III2B(F, F)-F	10.0%
	4-III2B(F, F)-F	5.0%
	3-II2HB(F, F)-F	8.0%
	4-II2HB(F, F)-F	7.0%
	5-II2HB(F, F)-F	7.0%
25	3-III2B(F, F)-F	10.0%
	5-III2B(F, F)-F	5.0%
	3-II2BB(F, F)-F	14.0%

	5-HBB(F, F)-F	14.0%
	$T_{NI} = 70.1^{\circ}\text{C}$	
	$T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$	
	$\eta_{20} = 36.2\text{mPa}\cdot\text{s}$	
5	$\Delta n = 0.093$	
	$\Delta \varepsilon = 12.4$	
	$V_{th} = 1.25\text{V}$	
	$V.H.R. = 98.4\%$	

実施例 4

10	2-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	3-HB(F)EB(F, F)-F	4.0%
	3-HHB(F, F)-F	10.0%
	4-HHB(F, F)-F	5.0%
	3-H2HB(F, F)-F	7.0%
15	5-H2HB(F, F)-F	8.0%
	3-HH2B(F, F)-F	9.0%
	5-HH2B(F, F)-F	9.0%
	3-HBB(F, F)-F	15.0%
	5-HBB(F, F)-F	15.0%
20	3-HBEB(F, F)-F	3.0%
	3-HHEB(F, F)-F	10.0%
	$T_{NI} = 75.6^{\circ}\text{C}$	
	$T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$	
	$\eta_{20} = 32.5\text{mPa}\cdot\text{s}$	
25	$\Delta n = 0.095$	
	$\Delta \varepsilon = 11.2$	

$$V_{10} = 1.32 \text{ V}$$

$$V. H. R. = 98.3\%$$

実施例 5

5	3-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	5-HB(F)EB(F, F)-F	9.0%
	7-HB(F, F)-F	6.0%
	3-HHB(F, F)-F	9.0%
	3-H2HB(F, F)-F	12.0%
10	5-H2HB(F, F)-F	10.0%
	3-HH2B(F, F)-F	15.0%
	5-HH2B(F, F)-F	10.0%
	3-HBB(F, F)-F	12.0%
	5-HBB(F, F)-F	12.0%
15	$T_{NI} = 67.4^\circ\text{C}$	
	$T_{SN} < 30^\circ\text{C}$	
	$\eta_{20} = 29.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	
	$\Delta n = 0.088$	
	$\Delta \varepsilon = 10.9$	
20	$V_{10} = 1.35 \text{ V}$	
	$V. H. R. = 98.6\%$	

実施例 6

25	2-HB(F)EB(F, F)-F	4.0%
	3-HB(F)EB(F, F)-F	3.0%
	5-HB(F)EB(F, F)-F	4.0%
	3-HHB(F, F)-F	9.0%
	4-HHB(F, F)-F	4.0%
	3-H2HB(F, F)-F	10.0%

5	5-H2HB(F, F)-F	10.0%
	3-HH2B(F, F)-F	10.0%
	5-HH2B(F, F)-F	7.0%
	3-HBB(F, F)-F	11.0%
	5-HBB(F, F)-F	11.0%
	5-H2BB(F, F)-F	10.0%
	3-HHBB(F, F)-F	3.0%
	3-HH2BB(F, F)-F	4.0%
10	$T_{NI} = 84.4^{\circ}\text{C}$	
	$T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$	
	$\eta_{20} = 33.4\text{mPa}\cdot\text{s}$	
	$\Delta n = 0.101$	
15	$\Delta \varepsilon = 11.3$	
	$V_{th} = 1.49\text{V}$	
	$V. II. R. = 98.6\%$	

実施例 7

20	2-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	5-HB(F)EB(F, F)-F	5.0%
	7-HB(F, F)-F	9.0%
	3-HHB(F, F)-F	10.0%
	3-H2HB(F, F)-F	6.0%
	3-HH2B(F, F)-F	7.0%
	5-HH2B(F, F)-F	5.0%
	3-HBB(F, F)-F	18.0%
25	5-HBB(F, F)-F	18.0%
	3-HHEB(F, F)-F	5.0%
	5-HHEB(F, F)-F	4.0%

		3-III2BB(F, F)-F	4.0%
		5-III2BB(F, F)-F	4.0%
		$T_{NI} = 70.3^{\circ}\text{C}$	
		$T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$	
5		$\eta_{20} = 32.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	
		$\Delta n = 0.095$	
		$\Delta \varepsilon = 12.5$	
		$V_{th} = 1.33 \text{ V}$	
		$V.H.R. = 98.5\%$	
10	実施例 8		
		5-IB(F, F)EB(F, F)-F	5.0%
		3-IIIB(F)EB(F, F)-F	6.0%
		7-IB(F, F)-F	2.0%
15		3-II2IB(F, F)-F	5.0%
		5-II2IB(F, F)-F	5.0%
		3-IIH2B(F, F)-F	5.0%
		3-IIBB(F, F)-F	27.0%
		5-IIBB(F, F)-F	27.0%
20		5-IBEB(F, F)-F	3.0%
		3-IIHEB(F, F)-F	10.0%
		5-IIHEB(F, F)-F	5.0%
		$T_{NI} = 71.7^{\circ}\text{C}$	
		$T_{SN} < 30^{\circ}\text{C}$	
25		$\eta_{20} = 39.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	
		$\Delta n = 0.106$	
		$\Delta \varepsilon = 11.2$	

$$V_{th} = 1.21 V$$

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

産業上の利用可能性

5 実施例および比較例で示したように、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できる。

10

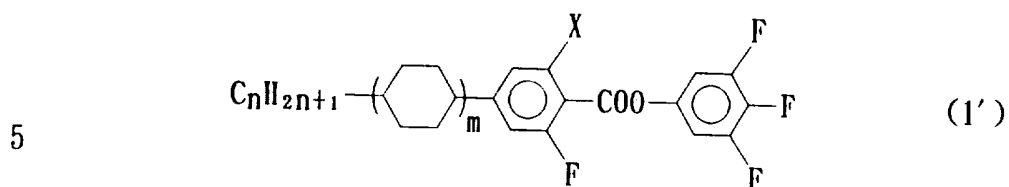
15

20

25

請 求 の 範 囲

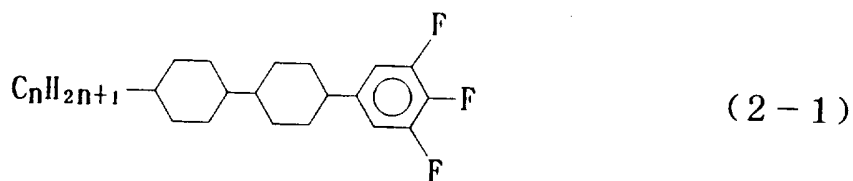
1. 第1成分として、一般式(1')



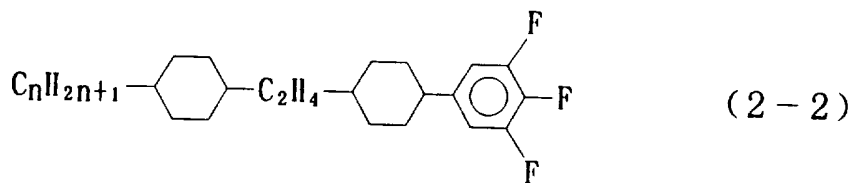
(式中、nは1～10の整数を示し、XはHまたはFを示し、mは1または2を示す。)

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(2-1)～(2-5)

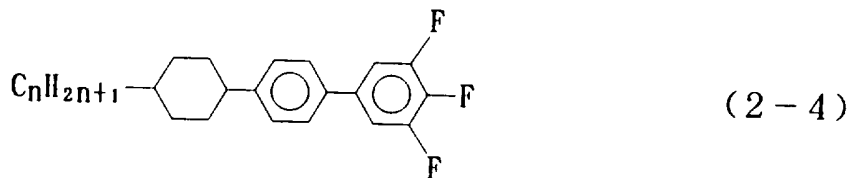
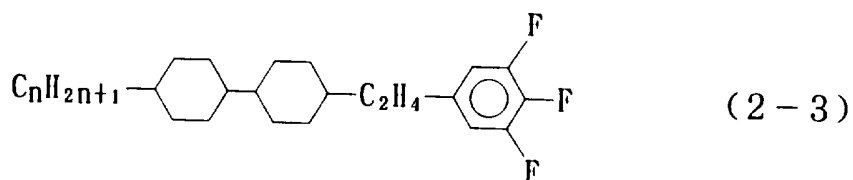
10



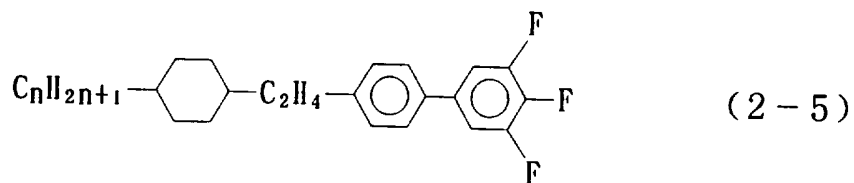
15



20



25

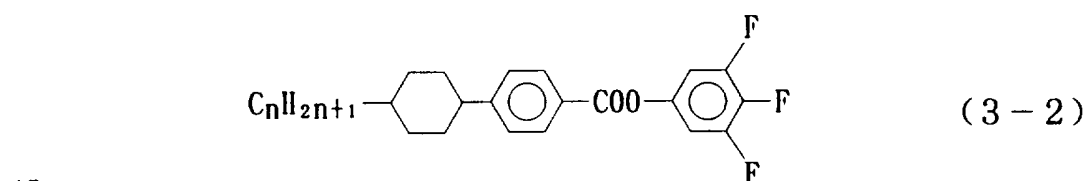
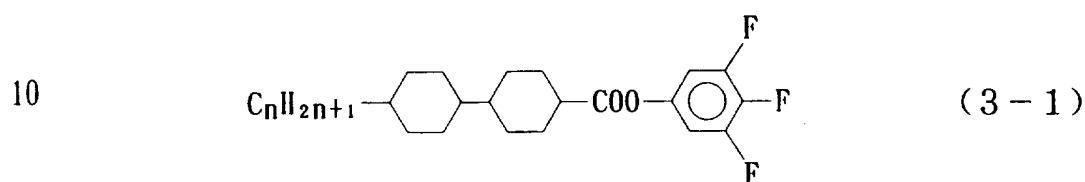


(式中、 n は 1 ～ 10 の整数を示す。)

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。

2. 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請求項 1 に記載の液晶組成物。

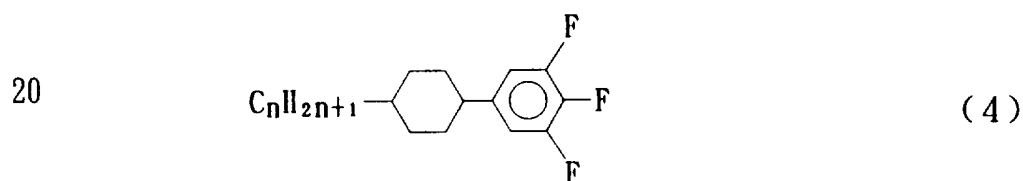
3. 請求項 1 または 2 に記載の液晶組成物に加えて、一般式 (3-1) および／または一般式 (3-2)



(式中、 n は 1 ～ 10 の整数を示す。)

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。

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 (4)

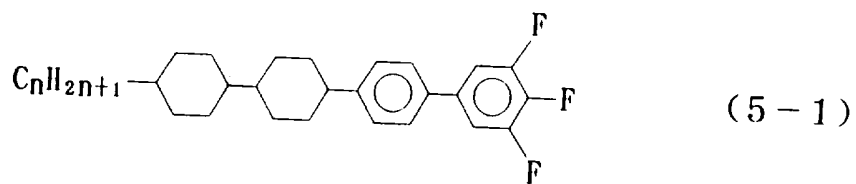


(式中、 n は 1 ～ 10 の整数を示す)

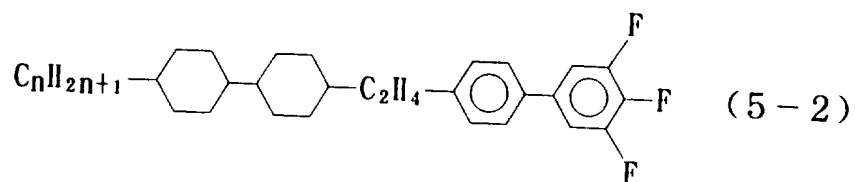
で表される化合物をさらに含有することを特徴とする液晶組成物。

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 (5-1) および／または一般式 (5-2)

25



5



(式中、n は 1 ～ 10 の整数を示す)

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。

- 10 6. 請求項 1 ～ 請求項 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。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09K19/46

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. Cl⁶ C09K19/46

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, 2-233626, A (Chisso Corp.), September 17, 1990 (17. 09. 90) & EP, 387032, A & US, 5032313, A	1 - 6
A	JP, 6-220454, A (Chisso Corp.), August 9, 1994 (09. 08. 94) (Family: none)	1 - 6
A	JP, 6-248268, A (GTC K.K.), September 6, 1994 (06. 09. 94) (Family: none)	1 - 6
A	JP, 6-316540, A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), November 15, 1994 (15. 11. 94) (Family: none)	1 - 6
P	JP, 7-316082, A (Chisso Corp.), December 5, 1995 (05. 12. 95) & EP, 675187, A2	1 - 6
A	WO, 9426838, A (Merck Patent GmbH.), November 17, 1994 (17. 11. 94) & DE, 4414874, A1 & EP, 649454, A1	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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 22, 1996 (22. 04. 96)

Date of mailing of the international search report

May 14, 1996 (14. 05. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& JP, 7-509025, A	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁺ C09K19/46

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⁺ C09K19/46

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

国際調査で使用し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 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 請求の範囲の番号
A	JP, 2-233626, A (チッソ株式会社) 17. 9月. 1990 (17. 09. 90) & EP, 387032, A&US, 5032313, A	1-6
A	JP, 6-220454, A (チッソ株式会社) 09. 8月. 1994 (09. 08. 94) (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 6-248268, A (株式会社ジーティシー) 06. 9月. 1994 (06. 09. 94) (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 6-316540, A (大日本インキ化学工業株式会社) 15. 11月. 1994 (15. 11. 94) (ファミリーなし)	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、展示等に言及する文献

「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

22. 04. 96

国際調査報告の発送日

14. 05. 96

国際調査機関の名称及びあて先

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)

渡辺 陽子

印

4H 9279

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 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 請求の範囲の番号
P	J P, 7-316082, A (チッソ株式会社) 5. 12月. 1995 (05. 12. 95) & EP, 675187, A2	1-6
A	WO, 9426838, A (メルクパテントゲゼルシャフトミットベッシュレンクテルハフツング) 17. 11月. 1994 (17. 11. 94) & DE, 4414874, A1 & EP, 649454, A1 & J P, 7-509025, A	1-6