

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6688075号
(P6688075)

(45) 発行日 令和2年4月28日(2020.4.28)

(24) 登録日 令和2年4月7日(2020.4.7)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 19/60	(2006.01) C09K 19/60
C09K 19/12	(2006.01) C09K 19/12
C09K 19/20	(2006.01) C09K 19/20
C09K 19/30	(2006.01) C09K 19/30
C09K 19/44	(2006.01) C09K 19/44

請求項の数 14 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-546881 (P2015-546881)
(86) (22) 出願日	平成25年11月15日 (2013.11.15)
(65) 公表番号	特表2016-505670 (P2016-505670A)
(43) 公表日	平成28年2月25日 (2016.2.25)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2013/003455
(87) 國際公開番号	W02014/090367
(87) 國際公開日	平成26年6月19日 (2014.6.19)
審査請求日	平成28年11月15日 (2016.11.15)
審判番号	不服2018-14910 (P2018-14910/J1)
審判請求日	平成30年11月8日 (2018.11.8)
(31) 優先権主張番号	12008319.1
(32) 優先日	平成24年12月13日 (2012.12.13)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミック
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nker Haftung
 ドイツ連邦共和国 テー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurt Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司
 最終頁に続く

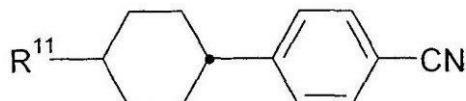
(54) 【発明の名称】 液晶媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I - 1)

【化 1】

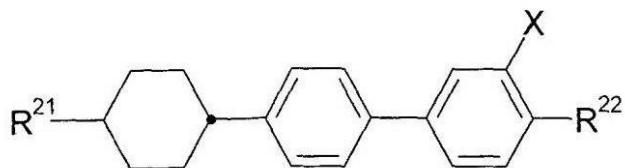


式(I-1)

で表される少なくとも 1 種の化合物、

式 (II - 1 - 1) および / または (II - 1 - 2) :

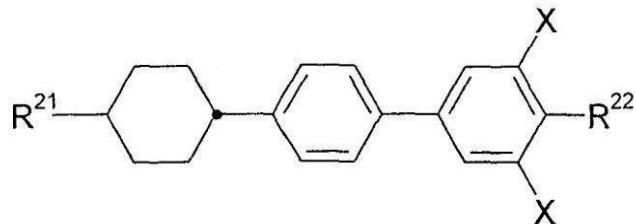
【化2】



式(II-1-1)

【化3】

10



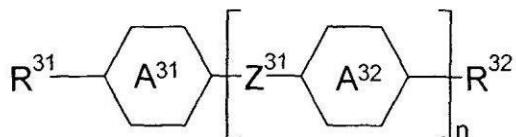
式(II-1-2)

で表される少なくとも1種の化合物、

式(I II I)

20

【化4】



式(III)、

で表される少なくとも1種の化合物、および

ペリレン類、テリレン類、クアテリレン類および高リレン類 (higher rylenes) から選択される少なくとも3種の二色性色素を含み、式中、以下のもの：

30

R¹¹はH、F、CN、1~10個のC原子を有する、アルキルまたはアルコキシ基、ここで前記基における1または2以上のH原子はF、ClまたはCNによって置き換えられてもよく、

R²¹、R³¹、R³²は、各出現において、同一または異なって、H、F、Cl、CN、NCS、R¹-O-CO-、R¹-CO-O-、1~10個のC原子を有する、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基、または2~10個のC原子を有する、アルケニル、アルケニルオキシもしくはチオアルケニルオキシ基であり、ここで前記基における1または2以上のH原子は、F、ClまたはCNで置き換えられてもよく、および前記基における1または2以上のCH₂基は、O、S、-O-CO-または-CO-O-で置き換えられてもよく、

40

R¹は、各出現において、同一または異なって、1~10個のC原子を有するアルキル基であり、ここで1または2以上のH原子は、FまたはClで置き換えられてもよく、および1または2以上のCH₂基は、OまたはSで置き換えられてもよく、

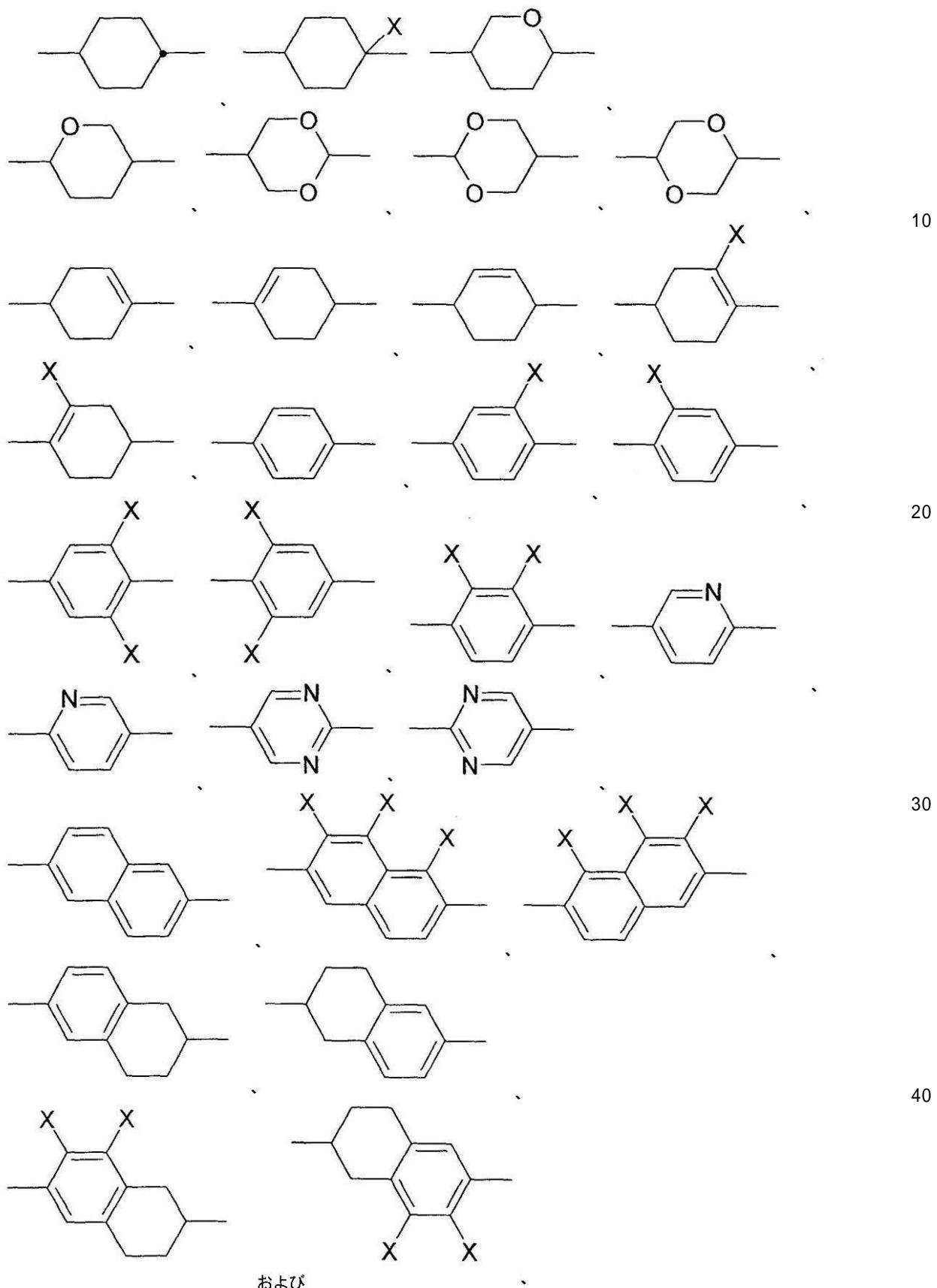
R<sup>2</sup><sup>2</sup>は、Fであり、

Z³¹は、各出現において、同一または異なって、-CO-O-、-O-CO-、-CF₂-CF₂-、-CF₂-O-、-O-CF₂-、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CH=CF-、-C=C-、-OCH₂-、-CH₂O-および単結合から選択され、および

A<sup>3</sup><sup>1</sup>およびA<sup>3</sup><sup>2</sup>は、各出現において、同一または異なって、

50

【化5】



から選択され、

X は、各出現において、同一または異なって、F、Cl、CN または 1 ~ 10 個の C 原子を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ基から選択され、ここで前記基にお

ける 1 または 2 以上の H 原子は、 F または Cl で置き換えられていてもよく、および前記基における 1 または 2 以上の CH₂ 基は、 O または S で置き換えられていてもよく、および

n は 3 、 4 または 5 である、

が可変の基および添え字に適用され；および

式 (II-1-1) および / または (II-1-2) で表される化合物が少なくとも 2 個のフッ素置換基をもち、

式 (I-1) で表される化合物を 10 ~ 70 重量 % 含み、

式 (II-1-1) および / または (II-1-2) で表される化合物を 5 ~ 60 重量 % 含み、

10

式 (III) で表される化合物を少なくとも 6 重量 % 含み、

透明点が 90 より高い、窓の構成要素のための液晶媒体。

【請求項 2】

20 ~ 60 重量 % の式 (I-1) で表される化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の液晶媒体。

【請求項 3】

式 (II-1-1) および / または (II-1-2) で表される化合物を 8 ~ 50 重量 % 含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の液晶媒体。

【請求項 4】

15 ~ 45 重量 % の式 (III) で表される化合物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

20

【請求項 5】

式 (I-1) で表される化合物と式 (II-1-1) および / または (II-1-2) で表される化合物との重量 % で示される割合の比が、 6 : 1 ~ 1 : 5 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項 6】

誘電異方性が 3 よりも大きいことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項 7】

式 (III) で表される化合物における添え字 n が 3 に等しいことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

30

【請求項 8】

3 種または 4 種以上の二色性色素を含み、そのうちの少なくとも 1 種が青色光を吸収し、そのうちの少なくとも 1 種は緑 ~ 黄色光を吸収し、およびそのうちの少なくとも 1 種が赤色光を吸収することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項 9】

二色性色素が 0.4 より大きい二色性比 R を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項 10】

二色性色素が蛍光色素であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

40

【請求項 11】

透明点が 105 ~ 150 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の液晶媒体の製造方法であって、まず式 (I-1) および (II-1-1) および / または (II-1-2) および (III) で表される化合物および任意にさらなる成分を、二色性色素なしで混合し、その後、二色性色素を添加し、溶解することを特徴する、前記方法。

【請求項 13】

50

窓の構成要素における請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の液晶媒体の使用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の液晶媒体をスイッチング層中に含有する、電気的にスイッチング可能な窓の構成要素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 1 種または 2 種以上の二色性色素を含む、定義された組成物の液晶媒体に関する。液晶媒体は、ゲスト - ホスト型の LC デバイスにおける使用に適しており、例えば光透過領域を通るエネルギーの通過の調節のために用いられる。

10

【背景技術】

【0002】

本出願の目的のために、ゲスト - ホスト型の LC デバイスは、液晶媒体を含むスイッチング可能な層を含むスイッチング可能なデバイスを意味し、液晶媒体は 1 種または 2 種以上の二色性色素を含む。ゲストホスト型のデバイスは、Heilmeier と Zanoni によって初めて開発され (G. H. Heilmeier et al., Appl. Phys. Lett., 1968, 13, 91)、それから何度も、特にディスプレイデバイスにおいて、使用されている。

【0003】

ゲスト - ホスト型の LC デバイスについて、ディスプレイデバイスにおける使用に加えて、エネルギーの通過の調節のためのスイッチングデバイスにおける使用もまた、例えば WO 2009/141295 および WO 2010/118422 から知られている。

20

一般に、LC デバイスは液晶媒体を含む少なくとも 1 つの層を有するデバイスを意味する。該層は、好ましくはスイッチング可能な層、特に好ましくは、電気的にスイッチング可能な層である。

【0004】

本出願の目的のために、用語液晶媒体は、特定の条件で液晶性を有する材料を意味する。該材料は、好ましくは、室温で、および室温の上および下の特定の温度範囲で液晶性を有する。それは、好ましくは、ネマチック液晶である。

本出願の目的のために、二色性色素は、吸収特性が光の偏光方向に対する化合物の配向に依存する光吸収化合物を意味する。

30

【0005】

従来技術は、シアノビフェニル誘導体および 1 種または 2 種以上の二色性色素を含む液晶混合物の使用を開示している。化合物は、ゲストホスト型の LC デバイスに用いられている (WO 2009/141295 および WO 2010/118422)。

さらに、従来技術は、2 個または 3 個以上のフッ素置換基を有する 1 種または 2 種以上の三環式化合物および 1 種または 2 種以上の二色性色素を含む液晶混合物の使用を開示している。化合物は、ゲストホスト型の LC デバイスに用いられている (US 6033598 および US 5762824)。

【発明の概要】

【0006】

しかしながら、1 種または 2 種以上の二色性色素を含む新規な液晶混合物への関心は継続してある。特に、二色性色素が易溶性であり、長期的に溶液中に残存する混合物の需要がある。特に、長期的に光および電場に対して安定である混合物の需要が継続してある。また、二色性色素が高度の異方性を有する、すなわち液晶混合物の分子とともによく配向する混合物に対する需要が継続してある。高い透明点および高い低温安定性を有する混合物に対する需要もまた継続してある。

【0007】

驚くべきことに、少なくとも 1 種の二環式シアノ化合物、少なくとも 2 個のフッ素置換基を有する少なくとも 1 種の三環式化合物、少なくとも 1 種の四環式または多環式化合物、および少なくとも 1 種の二色性色素を含む液晶媒体が本技術的目的を達成することが見

40

50

出された。

用語、二環式、三環式および多環式は、化合物が2個、3個、またはそれ以上の環の数を有することを意味する。環は、芳香族、複素芳香族、脂肪族または複素脂肪族であることができる。

【0008】

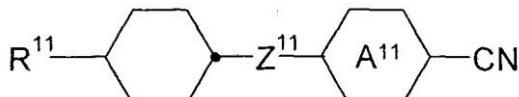
本発明による液晶媒体は、二色性色素について優れた溶解性を有し、該色素が長期的に溶液中に残存する。さらに、本発明による液晶媒体は、高度に光安定で、電場に対して安定である。またさらに、本発明による液晶媒体は、その中の二色性色素が高度な異方性を有するという特性を有する。またさらに、本発明による媒体は、高い透明点、好ましくは80より高い、特に好ましくは90より高い、極めて好ましくは100より高い透明点を有する。またさらに、本発明による液晶媒体は高い低温安定性を有する。高い低温安定性は、特に、混合物がそのままおよびまたLCデバイス中の両方で数か月間、0未満、好ましくは-20未満で、結晶化または相変換、例えばスメクティック相への相変換を生じることなく、貯蔵することができることを意味する。

10

【0009】

よって、本出願は、式(I)

【化1】



20

式(I)、

で表される少なくとも1種の化合物、

式(I I)

【化2】



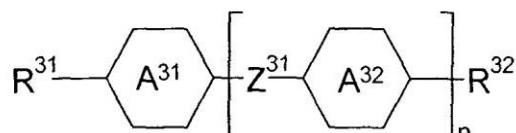
30

式(II)、

で表される少なくとも1種の化合物、

式(I I I)

【化3】



40

式(III)、

で表される少なくとも1種の化合物、および

少なくとも1種の二色性色素を含む液晶媒体に関し、

【0010】

式中、以下のものが可変の基および添え字に適用される：

R¹¹、R²¹、R²²、R³¹、R³²は、各出現において、同一または異なって、H、F、Cl、CN、NCS、R¹-O-CO-、R¹-CO-O-、1~10個のC原子を有する、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ、または2~10個のC原子を有する、アルケニル、アルケニルオキシもしくはチオアルケニルオキシ基であり、ここ

50

で前記基における 1 または 2 以上の H 原子は、 F、 C 1 または N で置き換えられていてもよく、および前記基における 1 または 2 以上の C H₂ 基は、 O、 S、 - O - C O - または - C O - O - で置き換えられていてもよく、

R¹ は、各出現において、同一または異なって、1 ~ 10 個の C 原子を有するアルキル基であり、ここで 1 または 2 以上の H 原子は、 F または C 1 で置き換えられていてもよく、および 1 または 2 以上の C H₂ 基は、 O または S で置き換えられていてもよく、

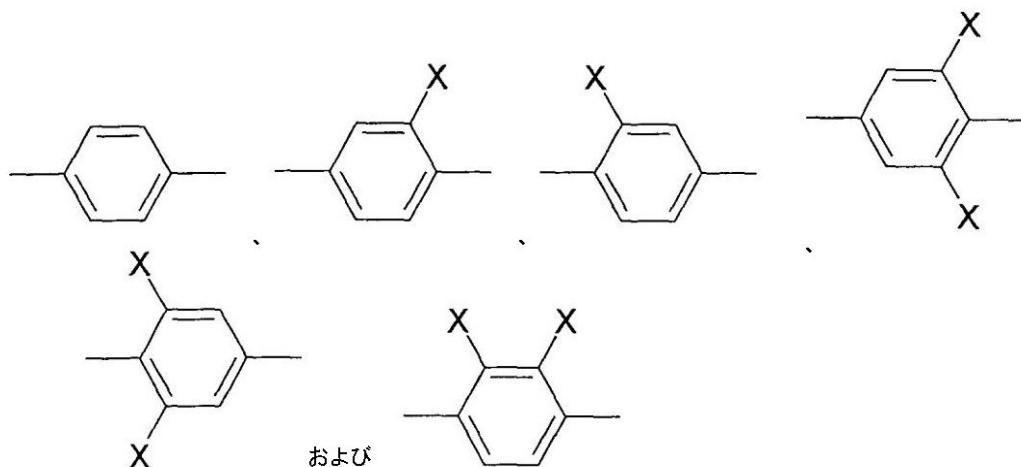
【0011】

Z^{1 1}、Z^{2 1}、Z^{2 2}、Z^{3 1} は、各出現において、同一または異なって、- C O - O - 、- O - C O - 、- C F₂ - C F₂ - 、- C F₂ - O - 、- O - C F₂ - 、- C H₂ - C H₂ - 、- C H = C H - 、- C F = C F - 、- C F = C H - 、- C H = C F - 、- C C - 、- O C H₂ - 、- C H₂ O - および単結合から選択され、および 10

【0012】

A^{1 1} は

【化4】



20

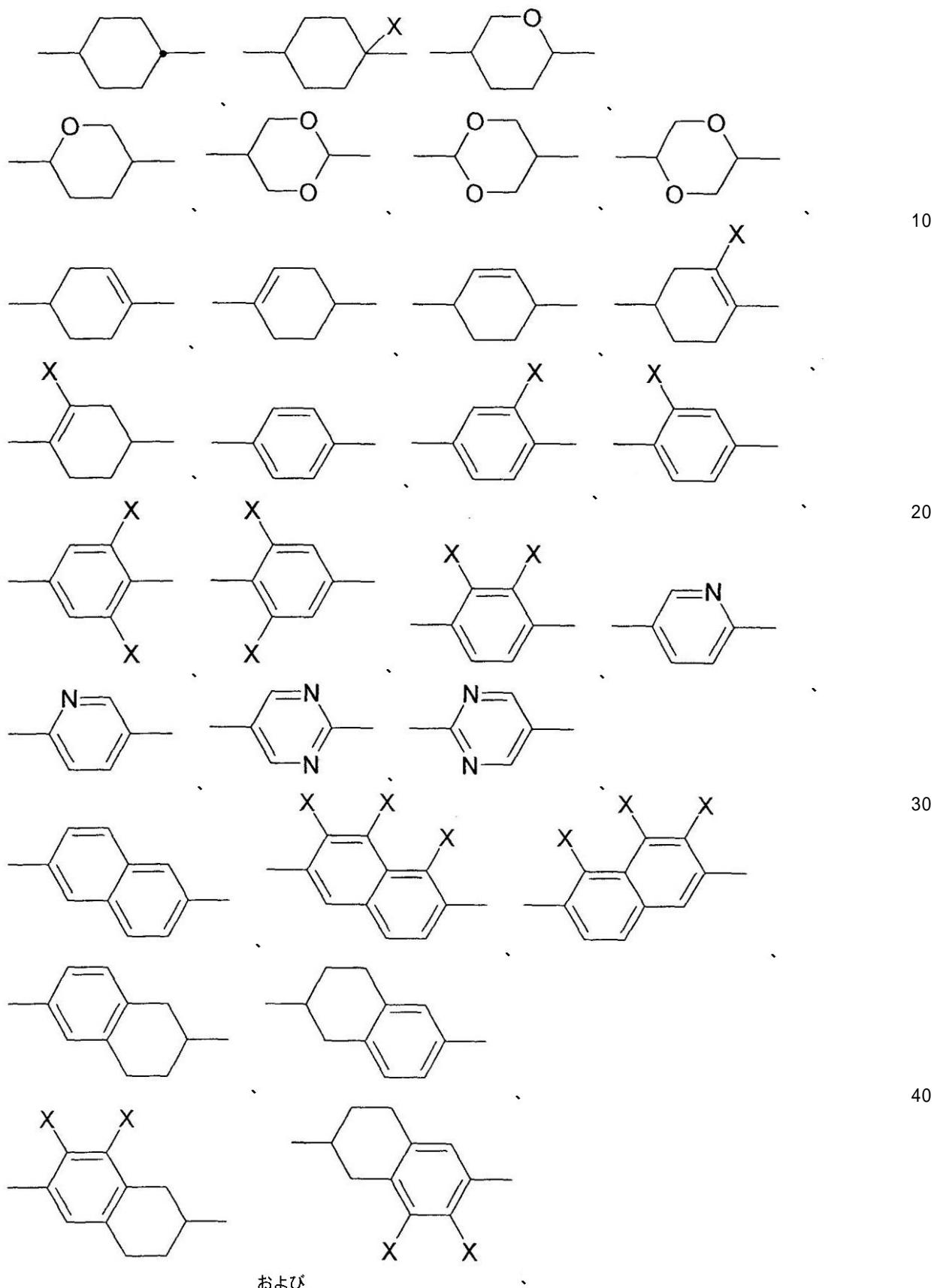
から選択され、

30

【0013】

A^{2 1}、A^{2 2}、A^{2 3}、A^{3 1}、A^{3 2} は、各出現において、同一または異なって、

【化5】



から選択され、

【0014】

Xは、各出現において、同一または異なって、F、Cl、CNまたは1~10個のC原

子を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ基から選択され、ここで前記基における1または2以上のH原子は、FまたはC1で置き換えられていてもよく、および前記基における1または2以上のCH₂基は、OまたはSで置き換えられていてもよく、および

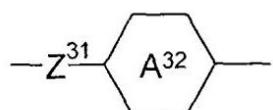
nは3、4または5であり；および

式(I I)で表される化合物は少なくとも2個のフッ素置換基をもつ。

【0015】

本明細書において、単位

【化6】



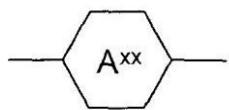
10

は、各出現において同一または異なっていてもよい。

【0016】

環

【化7】



、例えば



20

は、本出願において、連続する文章の読みやすさを向上させるために、「A^{xxx}」、例えば「A¹¹」と省略する。

【0017】

本発明による液晶媒体は、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～60重量%、極めて特に好ましくは25～55重量%の式(I)で表される化合物を含む。

さらに好ましくは、本発明による液晶媒体は、好ましくは前記好ましい割合の式(I)で表される化合物と組み合わせて、5～60重量%、好ましくは8～50重量%、特に好ましくは20～50重量%の式(I I)で表される化合物を含む。

30

【0018】

さらに好ましくは本発明による媒体は、好ましくは前記好ましい割合の式(I)および/または式(I I)で表される化合物と組み合わせて、15～45重量%、好ましくは25～35重量%の式(I I I)で表される化合物を含む。

式(I I I)で表される化合物は、好ましくは少なくとも6重量%、好ましくは少なくとも9重量%および特に好ましくは少なくとも12重量%の割合で媒体中に存在する。

【0019】

本発明による媒体は、特に好ましくは、以下に定義される式(I-1)で表される1種または2種以上の化合物および以下に定義される式(I I - 1 - 1)または(I I - 1 - 2)で表される1種または2種以上の化合物を、好ましくは式(I)および式(I I)の化合物それぞれに対して前に示した割合で含む。

40

さらに好ましいのは、式(I)で表される化合物と式(I I)で表される化合物との割合の比が、6:1～1:5、特に好ましくは1:1～1:5および極めて特に好ましくは1:1～1:2である本発明による媒体であり、ここで割合は重量%で示される。

本発明による媒体はさらに好ましくはネマチック液晶混合物である。

【0020】

さらに好ましくは、本発明による媒体は、70～170、好ましくは90～160、特に好ましくは105～150および極めて特に好ましくは110～140の温度範囲に透明点、好ましくはネマチック液晶相からイソトロピック相への相変換を

50

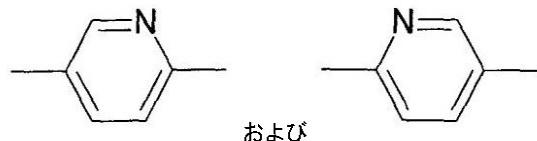
有する。

さらに、本発明による媒体の誘電異方性は、好ましくは3より大きく、特に好ましくは7より大きい。

【0021】

媒体が

【化8】



10

から選択される1または2以上の基を含有する化合物を含まないことが通常好ましい。

【0022】

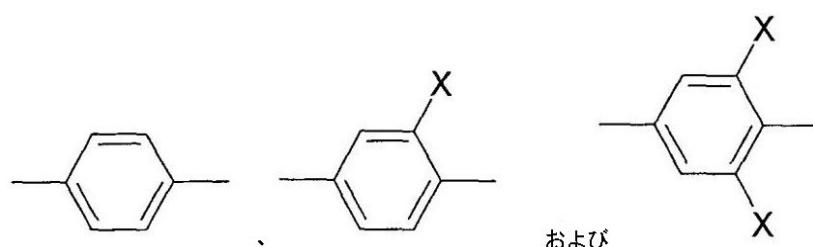
さらに、媒体が安息香酸エステル基を含有する化合物を含まないことが通常好ましい。特に好ましくは-CO-O-および-O-CO-から選択される1または2以上の架橋基Zを含有する化合物を含まない。

さらに好ましくは、本発明による液晶媒体は、3~20種の異なる液晶化合物、好ましくは8~18種、特に好ましくは12~16種の異なる液晶化合物を含む。

【0023】

式(I)で表される化合物は、好ましくは、
 R^{11} がH、F、CN、1~10個のC原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基または2~10個のC原子を有するアルケニル基であり、ここで前記基における1または2以上のH原子はF、ClまたはCNによって置き換えられてもよく、および/または、
 Z^{11} が単結合、および/または、
 A^{11} が

【化9】



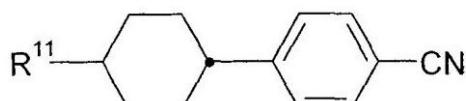
30

から選択される、
 ことを特徴とする。

【0024】

式(I)で表される化合物は、特に好ましくは以下の式(I-1)：

【化10】



40

式(I-1)

と一致し、式中、

R^{11} はH、F、CN、1~10個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基、ここで前記基における1または2以上のH原子はF、ClまたはCNによって置き換えられてもよく、

およびここで、 R^{11} は好ましくは1~10個のC原子を有するアルキル基、特に好まし

50

くは3～8個のC原子を有するアルキル基から選択される。

【0025】

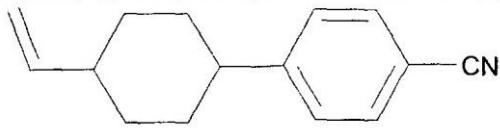
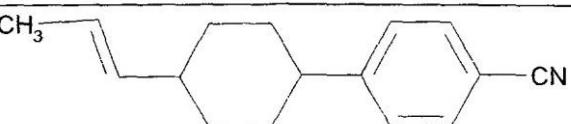
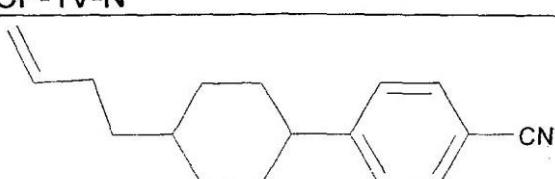
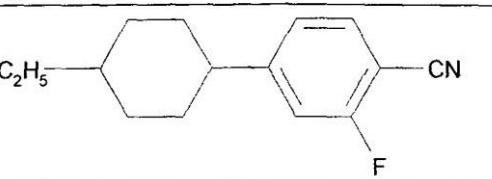
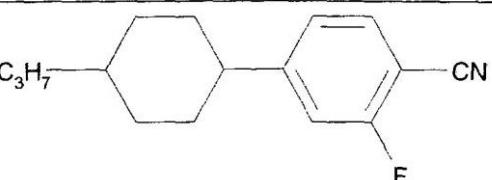
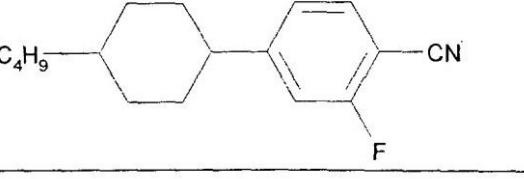
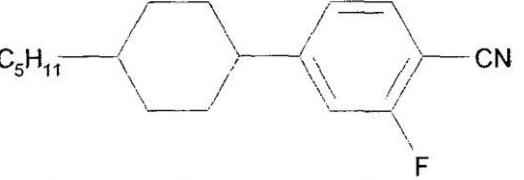
以下の化合物は式(I)で表される化合物の例である：

【化11】

<chem>C2H5Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	10
CP-2-N	
<chem>C3H7Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	
CP-3-N	
<chem>C4H9Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	
CP-4-N	20
<chem>C5H11Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	
CP-5-N	
<chem>C6H13Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	
CP-6-N	30
<chem>C7H15Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	
CP-7-N	

【0026】

【化12】

	CP-V-N	
	CP-1V-N	10
	CP-V2-N	
	CG-2-N	20
	CG-3-N	30
	CG-4-N	
	CG-5-N	40

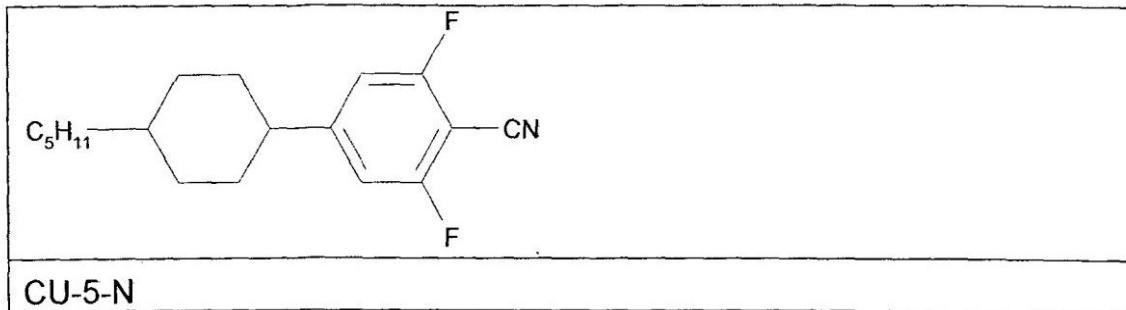
【0027】

【化13】

<p>CG-6-N</p>	10
<p>CG-7-N</p>	20
<p>CG-V-N</p>	30
<p>CG-1V-N</p>	40
<p>CU-2-N</p>	
<p>CU-3-N</p>	

【0028】

【化14】



10

【0029】

式(I1)で表される化合物は、好ましくは正確に2～5個のフッ素置換基、特に好ましくは正確に2個または3個のフッ素置換基を有する。好ましくは、少なくとも2個のフッ素置換基がA²⁻³の構成要素である。

式(I1)で表される化合物は、好ましくはZ²⁻¹および/またはZ²⁻²が単結合であることを特徴とする。Z²⁻¹およびZ²⁻²は好ましくは単結合である。

【0030】

さらに好ましくは、R²⁻¹がH、F、CN、1～10個のC原子を有するアルキルまたはアルコキシ基から選択され、ここで前記基における1または2以上のH原子はF、ClまたはCNによって置き換えられていてもよい。

R²⁻¹は特に好ましくは1～10個のC原子を有するアルキル基、特に好ましくは3～8個のC原子を有するアルキル基から選択される。

【0031】

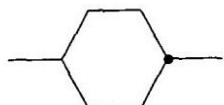
さらに好ましくは、R²⁻²がH、F、1～10個のC原子を有するアルキル基および1～10個のC原子を有するアルコキシ基から選択され、ここでアルキルおよびアルコキシ基における1または2以上のH原子はFによって置き換えられていてもよい。

R²⁻²は、特に好ましくはH、F、およびOCF₃から選択される。R²⁻²は、極めて特に好ましくはFに等しい。

【0032】

さらに好ましくは、A²⁻¹が

【化15】

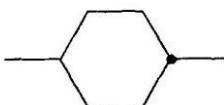


から選択される。

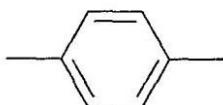
【0033】

またさらに好ましくは、A²⁻²が

【化16】



および



から選択される。

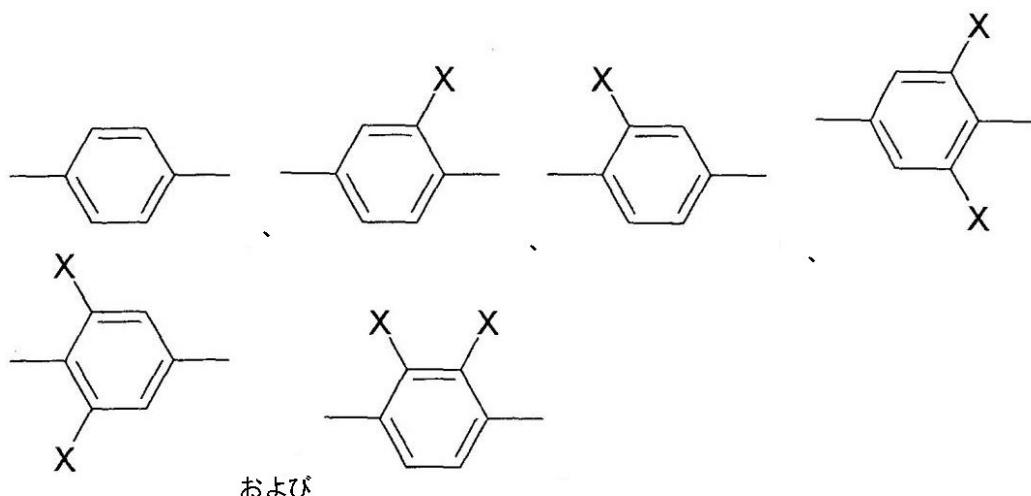
【0034】

またさらに好ましくは、A²⁻³が

30

40

【化17】



10

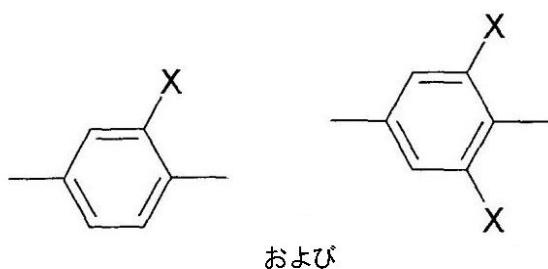
から選択され、式中Xは前に定義されたとおりである。

【0035】

A^{2 3}は、特に好ましくは、

【化18】

20



および

から選択され、式中Xは前に定義されたとおりである。 A^{2 3}において、Xは好ましくはFに等しい。

30

【0036】

式(II-1)で表される化合物の好ましい態様は、以下の式(II-1)：

【化19】



式(II-1)

40

式中、出現する基は前に定義されたとおりである、
で表される化合物である。

【0037】

式(II-1)で表される化合物において、
好ましいA^{2 2}は、

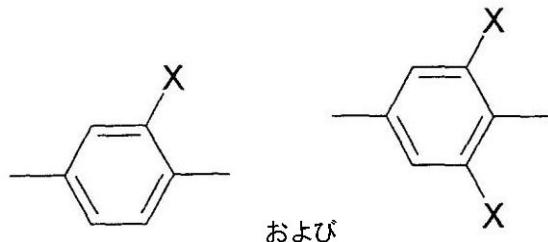
【化 2 0】



から選択され、および／または

A^{2-3} は、

【化 2 1】



10

から選択され、X は前に定義されたとおりであり、および／または

R^{2-1} は、1～10 個の C 原子を有するアルキル基、好ましくは3～8 個の C 原子を有するアルキル基から選択され、および／または

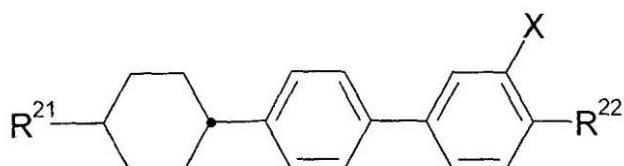
R^{2-2} は H, F および OCF_3 から選択される。

20

【0038】

式 (II) で表される化合物は、好ましくは以下の式 (II-1-1) または (II-1-2) :

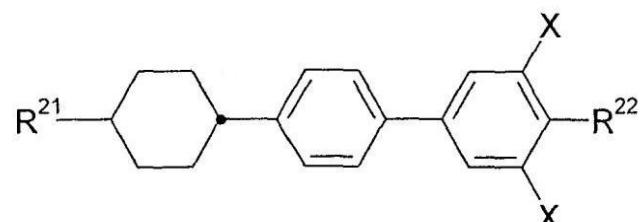
【化 2 2】



30

式 (II-1-1)

【化 2 3】



40

式 (II-1-2)

式中、 R^{2-1} 、 R^{2-2} および X は前に定義された通りである、
で表される化合物である。

【0039】

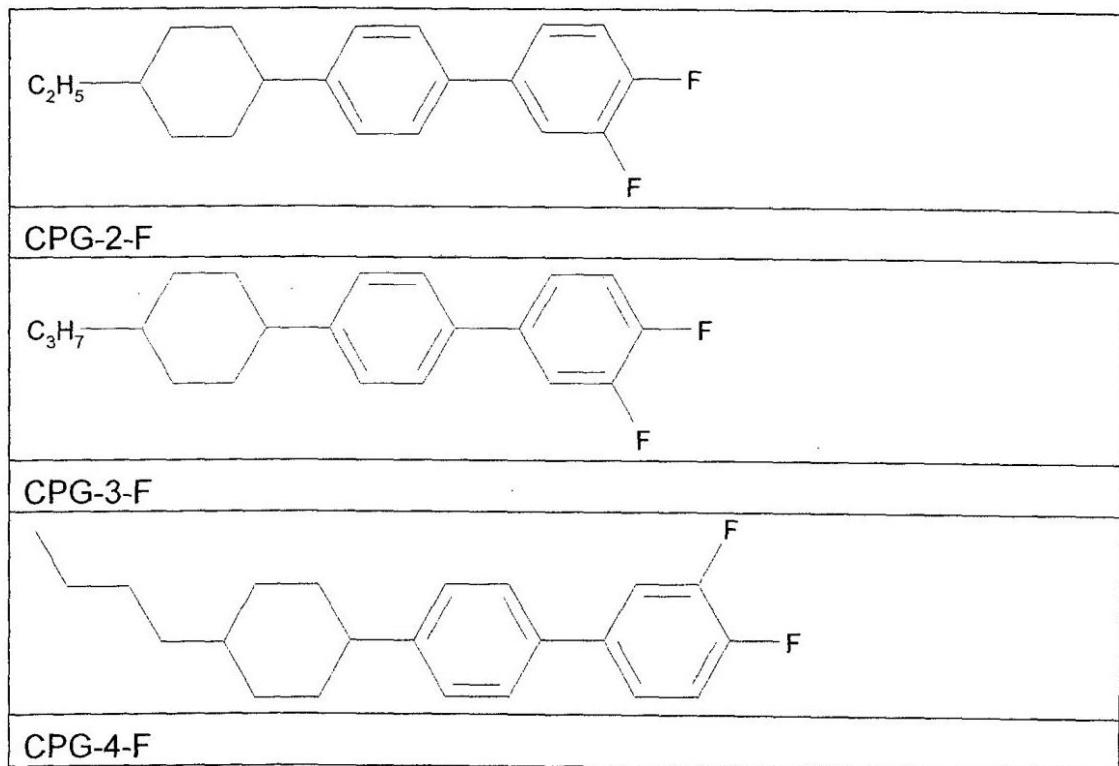
式 (II-1-1) および (II-1-2) で表される化合物において、好ましくは、
 R^{2-1} は、1～10 個の C 原子、好ましくは3～8 個の C 原子を有するアルキル基であり
、および／または

R^{2-2} は H, F または OCF_3 であり、および／または
X は F に等しい。

【0040】

50

以下の化合物は、式（ⅠⅠ）で表される化合物の例である。
【化24】



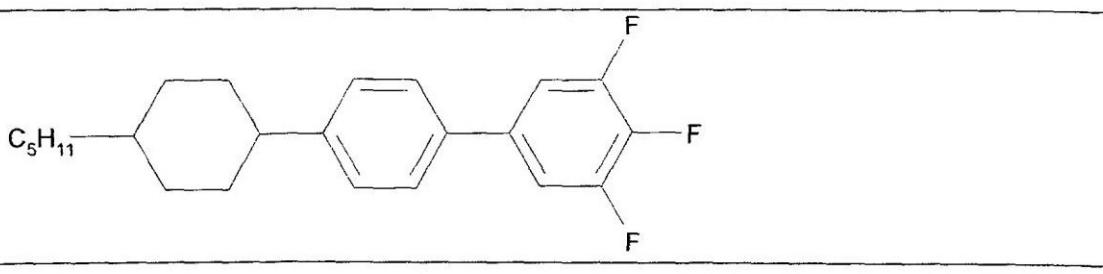
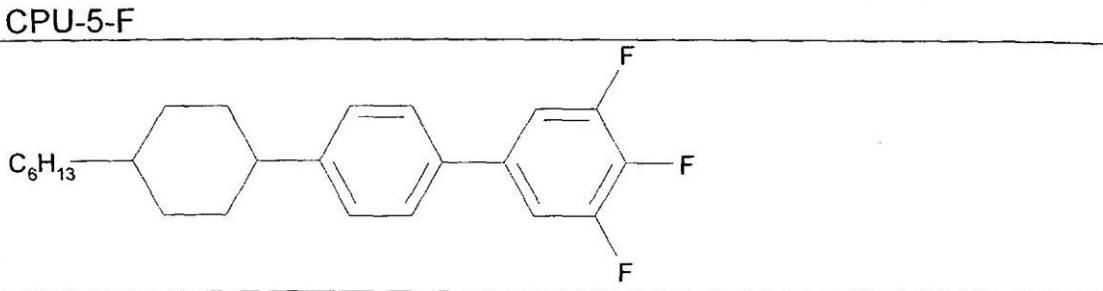
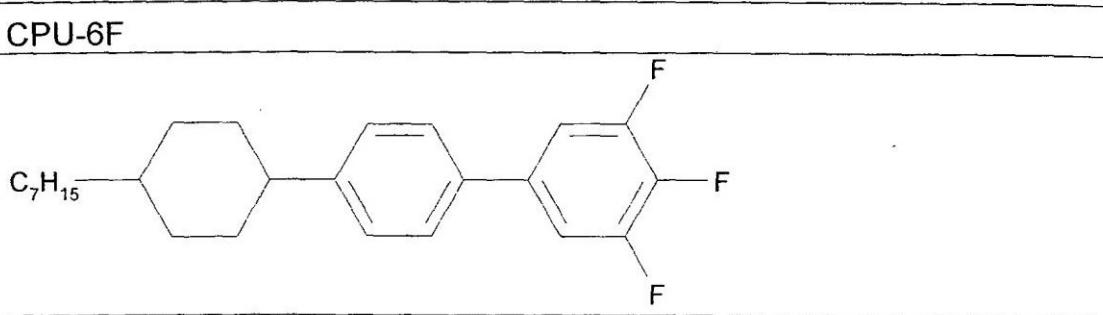
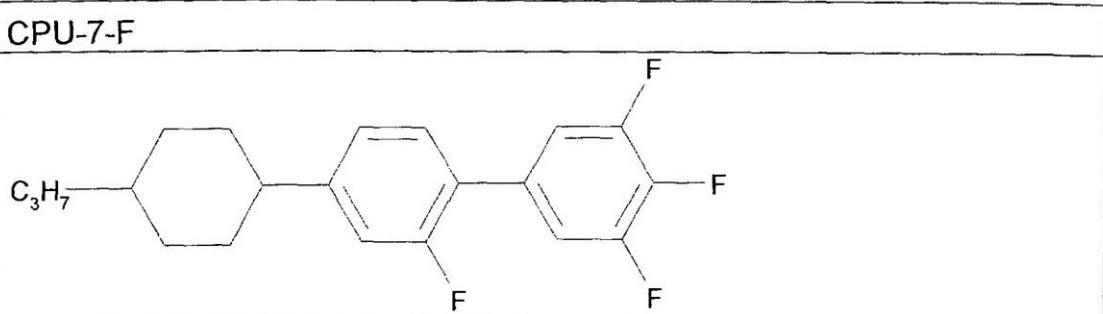
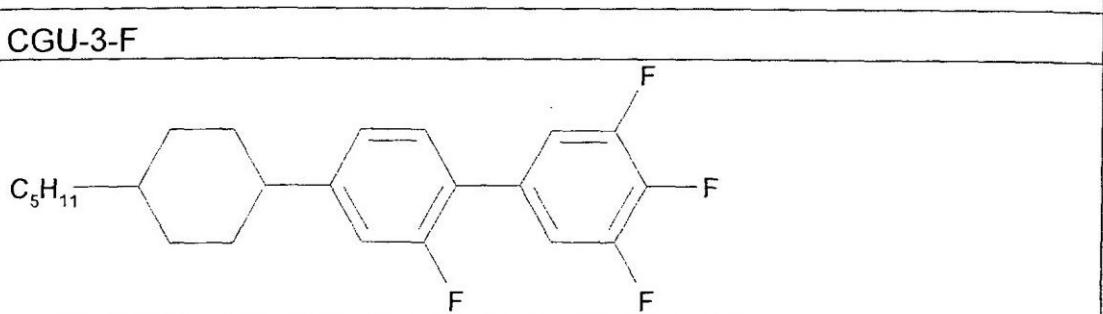
【0041】

【化 25】

<chem>C5H11-C1CCCC1-c2ccc(cc2)-c3ccc(F)c(F)c3</chem>	
CPG-5-F	10
<chem>C6H13-C1CCCC1-c2ccc(cc2)-c3ccc(F)c(F)c3</chem>	
CPG-6-F	20
<chem>C7H15-C1CCCC1-c2ccc(cc2)-c3ccc(F)c(F)c3</chem>	
CPG-7-F	30
<chem>C2H5-C1CCCC1-c2ccc(cc2)-c3ccc(F)c(F)c3</chem>	
CPU-2-F	40
<chem>C3H7-C1CCCC1-c2ccc(cc2)-c3ccc(F)c(F)c3</chem>	
CPU-3-F	
<chem>C4H9-C1CCCC1-c2ccc(cc2)-c3ccc(F)c(F)c3</chem>	
CPU-4-F	

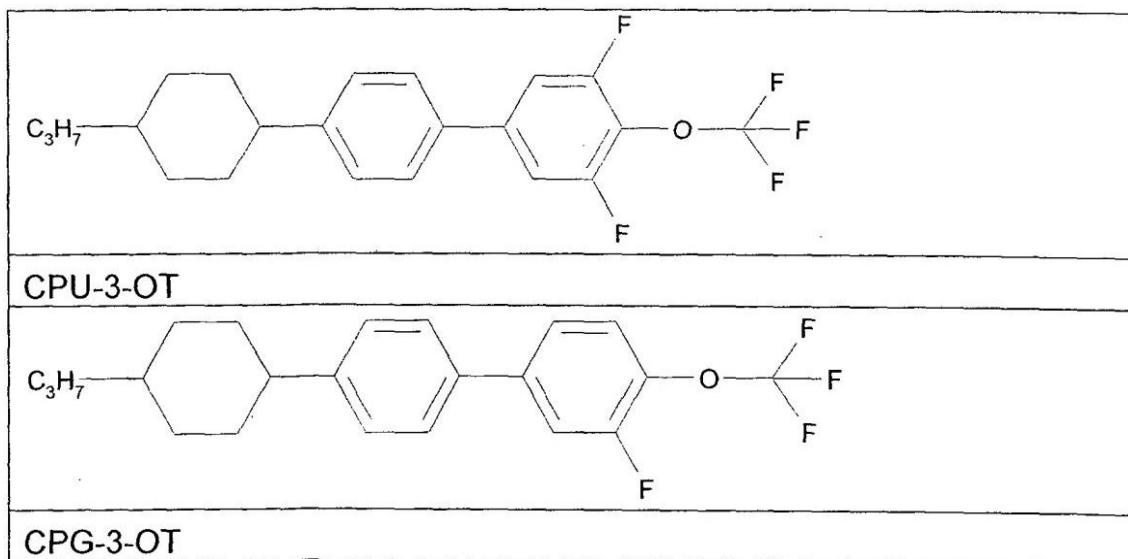
【 0 0 4 2 】

【化 2 6】

 <p>10</p>
 <p>10</p>
 <p>20</p>
 <p>30</p>
 <p>40</p>
<p>CGU-5-F</p>

【 0 0 4 3 】

【化27】

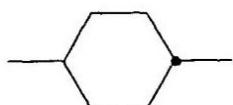


【0044】

式(III)で表される化合物における添え字nは、好ましくは3または4、特に好ましくは3に等しい。

さらに、式(III)におけるA³⁻¹は好ましくは

【化28】

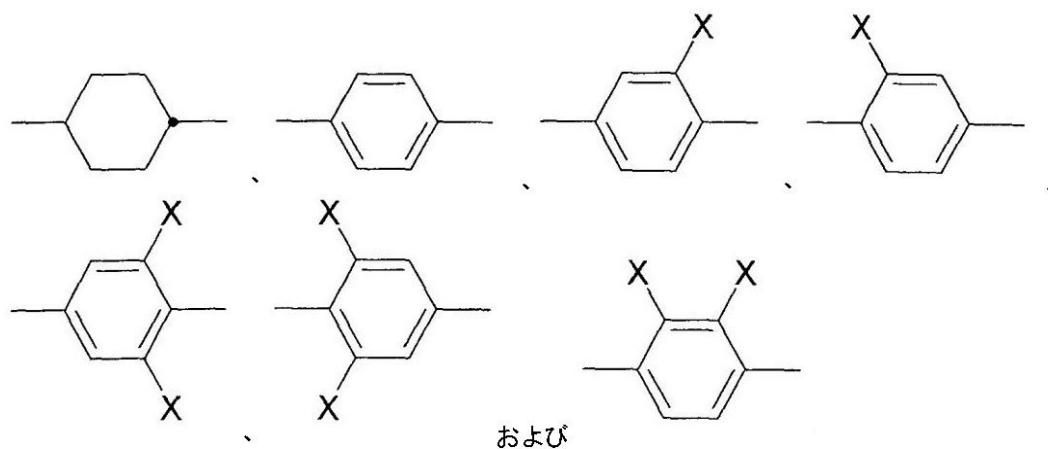


から選択される。

またさらに、式(III)におけるZ³⁻¹は、各出現において、同一または異なって、
单結合または-CO-O-から選択される。

【0045】

またさらに、式(III)におけるA³⁻²は、各出現において、同一または異なって、
【化29】

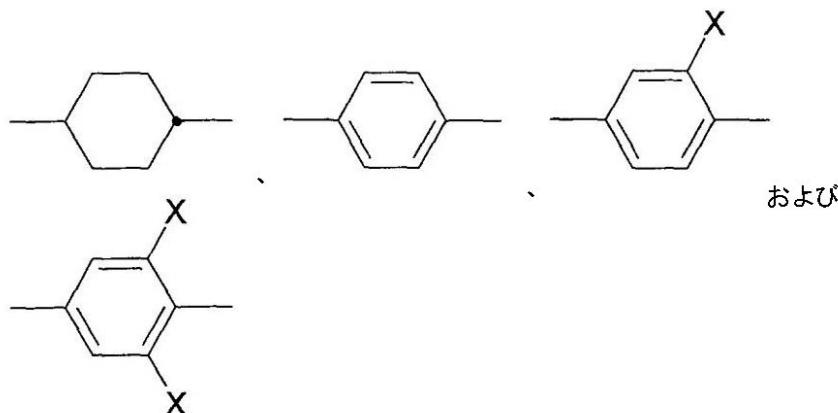


から選択され、式中、Xは前に定義したとおりである。

【0046】

式(III)におけるA³⁻²は、特に好ましくは、各出現において、同一または異なつて、

【化30】



10

から選択され、式中、Xは前に定義したとおりである。

【0047】

式(III-1)の化合物におけるXは、好ましくはFに等しい。

式(III-1)の化合物におけるR³¹は、好ましくは1~10個のC原子を有するアルキル基である。

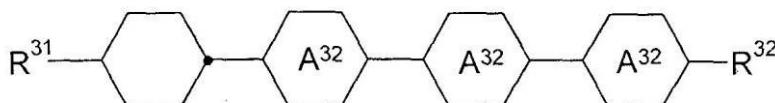
式(III-1)の化合物におけるR³²は、好ましくはH、Fおよび1~10個のC原子を有するアルキル基から選択される。

20

【0048】

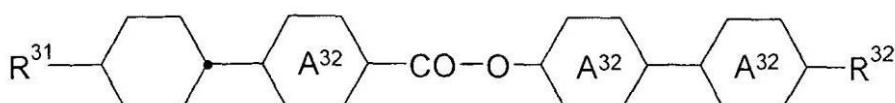
式(III-1)で表される化合物は、好ましくは以下に示される式(III-1)~(III-2)：

【化31】



式(III-1)

30



式(III-2)

式中、R³¹、R³²およびA³²は前に定義されたとおりである、
で表される1つと一致する。

【0049】

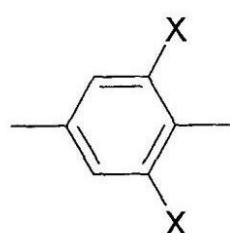
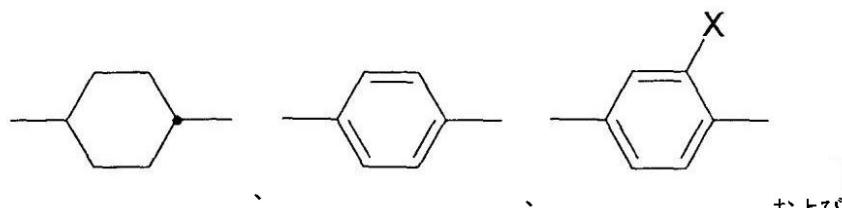
式(III-1)および(III-2)において、好ましくは、

R³¹は1~10個のC原子を有するアルキル基から選択され、および/または
R³²はH、F、CN、OCF₃および1~10個のC原子を有するアルキル基から選択
され、および/または

A³²は、各出現において、

40

【化32】



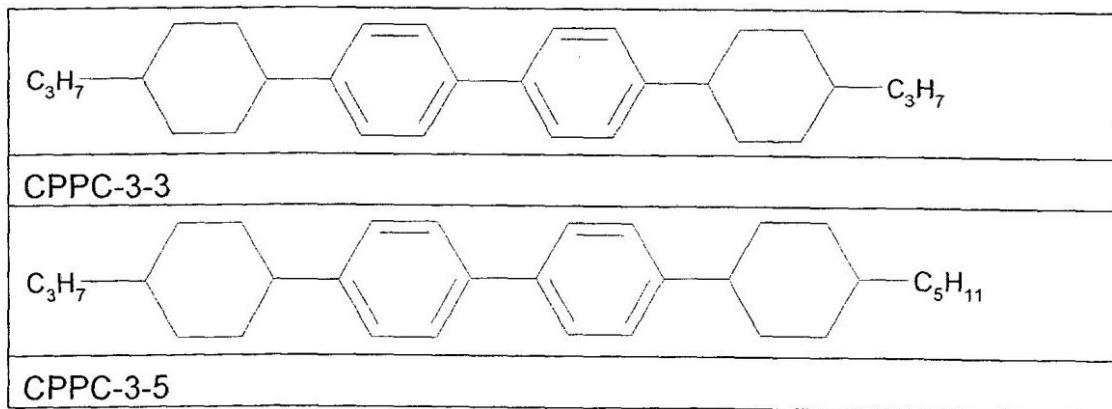
10

から選択され、式中 X は前に定義されたとおりであり、X は好ましくは F に等しい。

【0050】

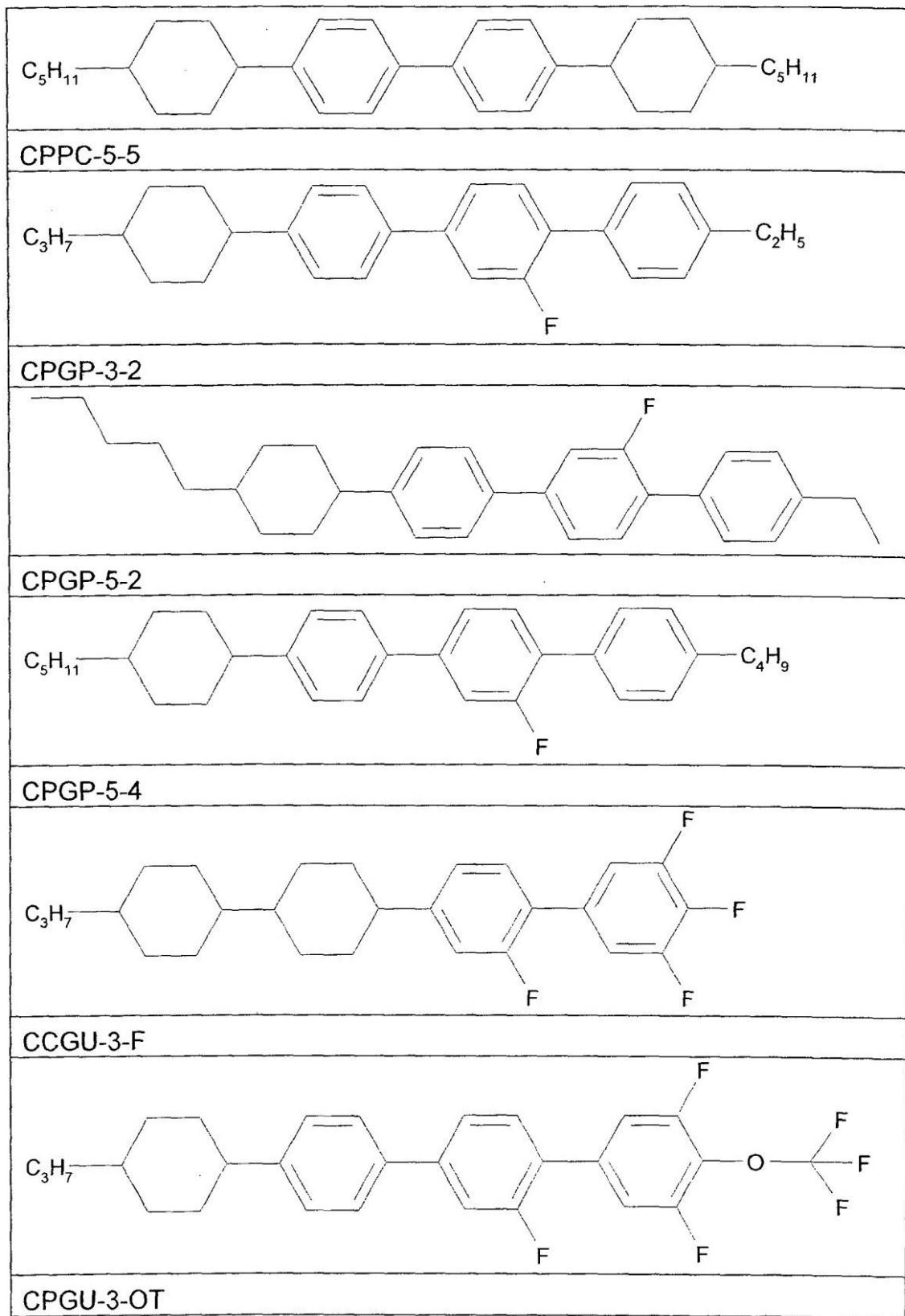
以下の化合物は、式 (I I I) で表される化合物の例である：

【化33】



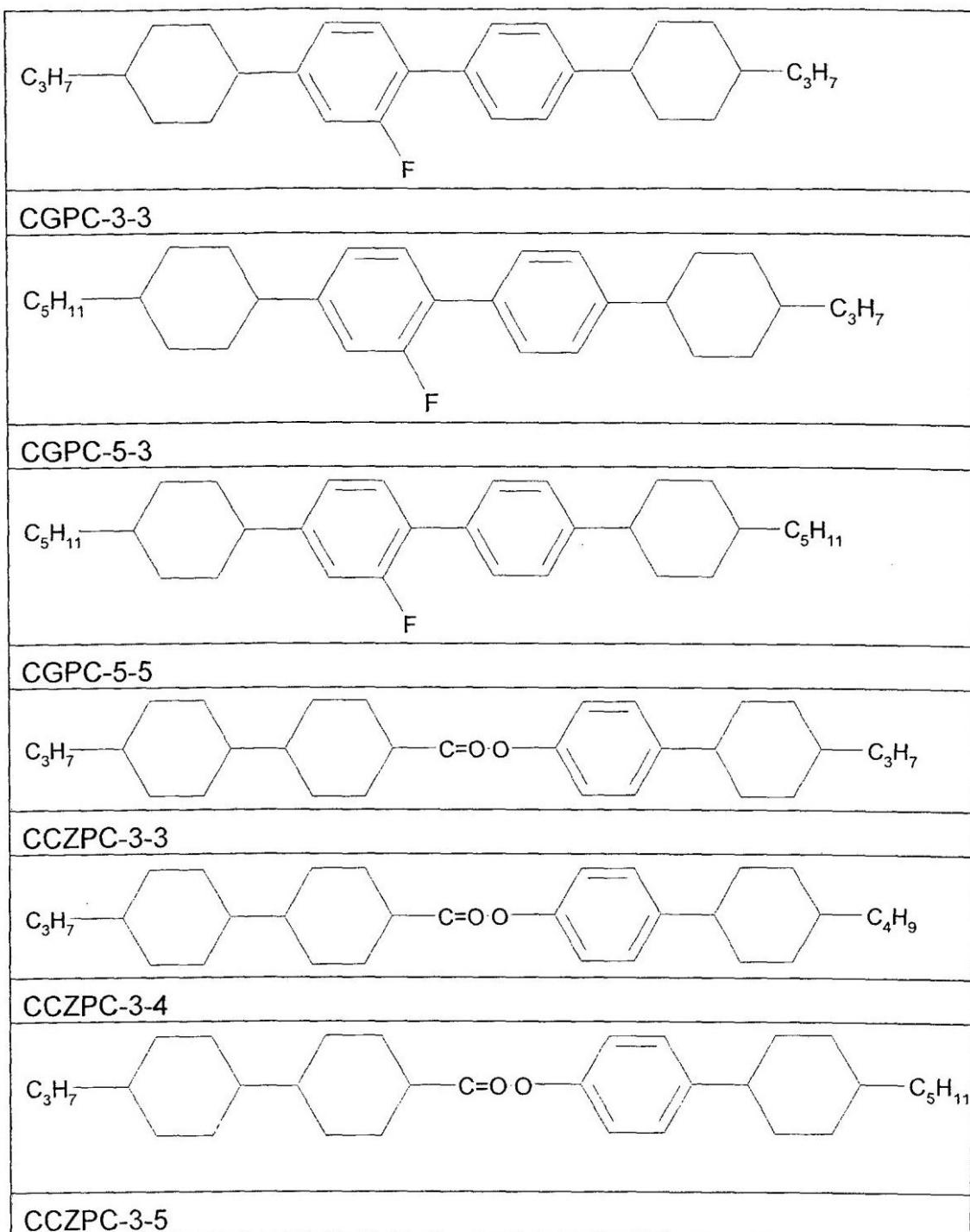
【0051】

【化34】



【0052】

【化35】



【0053】

本発明による液晶媒体は、1種または2種以上の二色性色素を含む。それは好ましくは少なくとも2種、特に好ましくは少なくとも3種および極めて特に好ましくは3種または4種の異なる二色性色素を含む。少なくとも2種の二色性色素は、好ましくは、それぞれ、異なる範囲の光スペクトラルをカバーする。

【0054】

本発明による液晶媒体中に2種または3種以上の二色性色素が存在する場合は、二色性色素の吸収スペクトラルは、好ましくは、本質的に光の全可視スペクトラルが吸収されるよう互いに補う。これは人の目に対する黒色の印象をもたらす。これは、好ましくは3種ま

たは4種以上の二色性色素を使用することによって達成され、そのうちの少なくとも1種は青色光を吸収し、そのうちの少なくとも1種は緑～黄色光を吸収し、およびそのうちの少なくとも1種は赤色光を吸収する。本明細書において、光色はB. Bahadur, Liquid Crystals - Applications and Uses, Vol. 3, 1992, World Scientific Publishing, Section 11.2.1に従って決定する。各場合において、色素の認識される色は吸収される色に対する補色を表すことが指摘される、すなわち青色光を吸収する色素は黄色を有する。

【0055】

本発明による液晶媒体中の二色性色素（単数）または二色性色素（複数）の割合は、好みしくは合計で0.01～10重量%、特に好みしくは0.1～7重量%および極めて特に好みしくは0.2～7重量%である。個々の二色性色素の割合は好みしくは0.01～10重量%、好みしくは0.05～7重量%および極めて特に好みしくは0.1～7重量%である。

10

【0056】

本発明に従って、本発明による液晶媒体が1種または2種以上のキラルドーパントを含むことが好みしい。この場合において、液晶媒体の分子は、好みしくは、ゲスト-ホスト型のLCデバイス、特に好みしくはTNモードディスプレイから知られるLCデバイスにおいて、互いに対応してねじれる。

【0057】

同様に好みしい態様の代替によれば、本発明による液晶媒体はキラルドーパントを含まない。この場合において、液晶媒体の分子は、好みしくは、ゲスト-ホスト型のLCデバイスにおいて、互いに対応してねじれない。この場合において、LCデバイスは特に好みしくは反平行モードである。

20

【0058】

キラルドーパントは、好みしくは、0.01%～3%、特に好みしくは0.05%～1%の全濃度で本発明による液晶媒体において使用される。高い値のねじれを得るために、キラルドーパントの全濃度はまた、3%より高く、好みしくは最大10%まで選択してもよい。

【0059】

これらの化合物の割合および少量で存在する他の成分は、液晶化合物および二色性色素の割合を特定するときに無視する。

30

【0060】

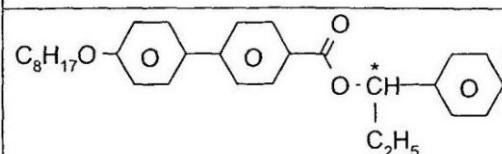
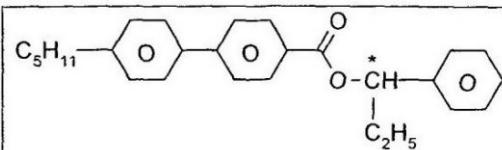
好みしいドーパントは以下の表に表示された化合物である。

【化 3 6】

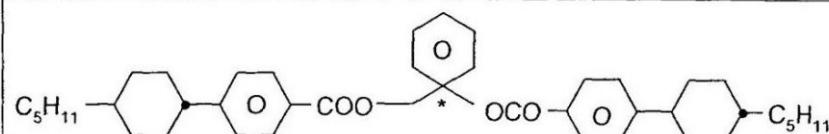
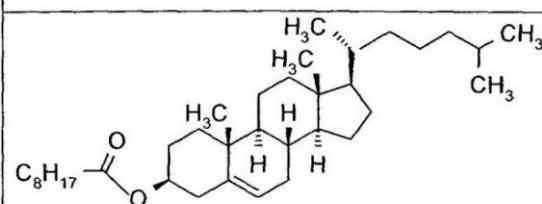
<chem>C2H5-CH(C2H5)-CH2O-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem>	10
<chem>C2H5-CH(C2H5)-CH2-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N</chem>	
<chem>C6H13-CH(C6H13)-O-c1ccc(cc1)-C(=O)OC2COC(C2)C5H11</chem>	
<chem>C6H13O-c1ccc(cc1)-C(=O)OC2COC(C2)C(=O)O-CH(C6H13)-C6H13</chem>	20
<chem>C3H7-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-CH2-CH(C2H5)-C6H13</chem>	
	30

【 0 0 6 1 】

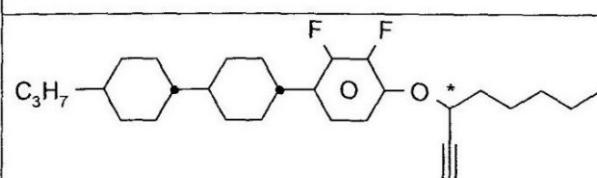
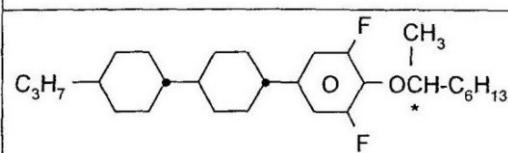
【化37】



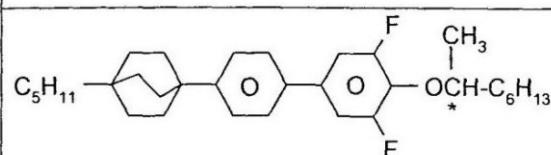
10



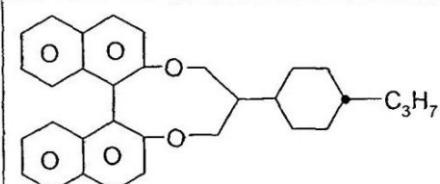
20



30



40



【0062】

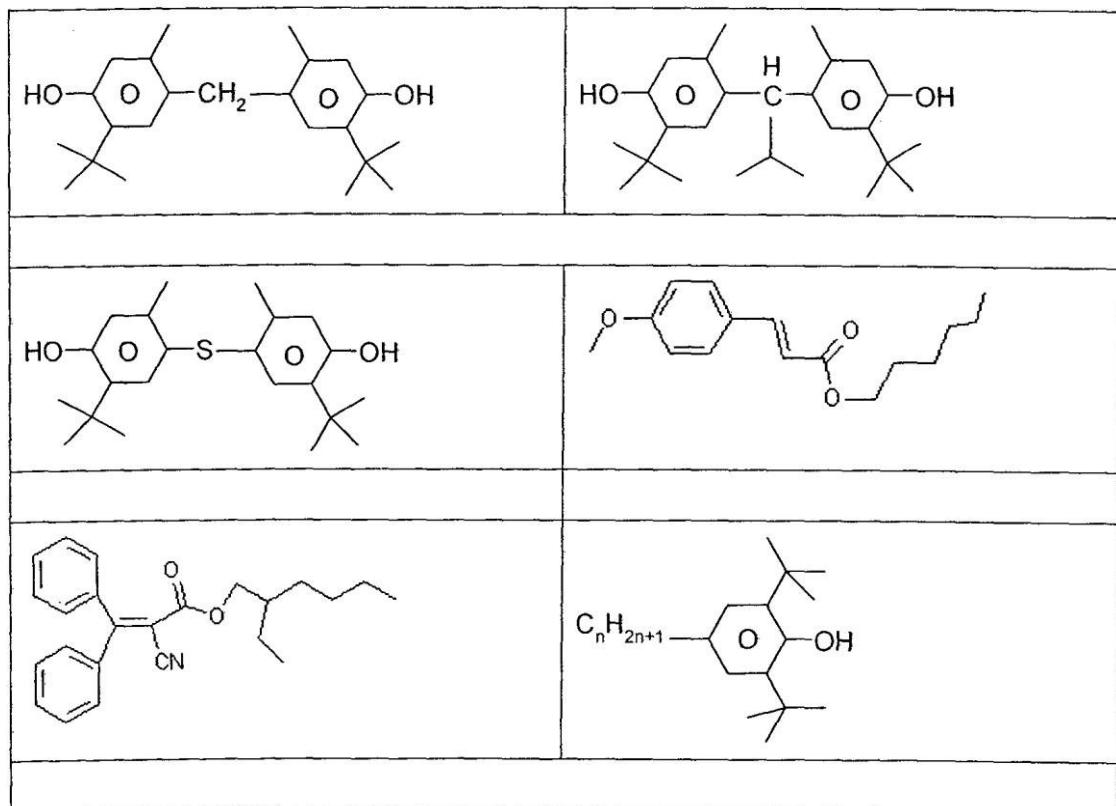
50

本発明による液晶媒体は、さらに好ましくは、1種または2種以上の安定剤を含む。安定剤の全濃度は、好ましくは、混合物全体の0.00001%~10%、特に好ましくは0.0001%~1%である。これらの化合物および少量の他の成分は、液晶化合物および二色性色素の割合を特定するときに無視する。

【0063】

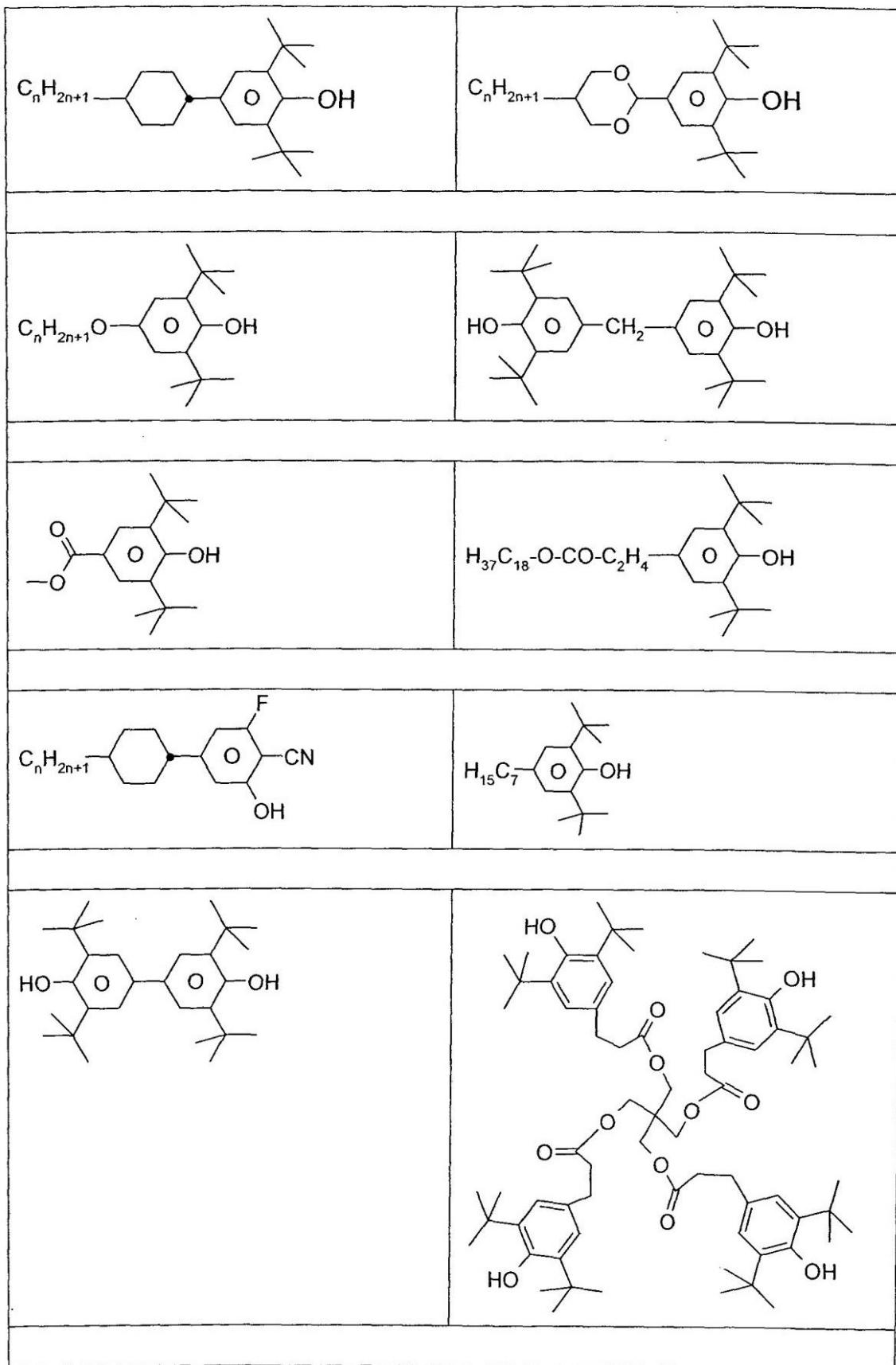
好ましい安定剤化合物を以下の表に示す。

【化38】



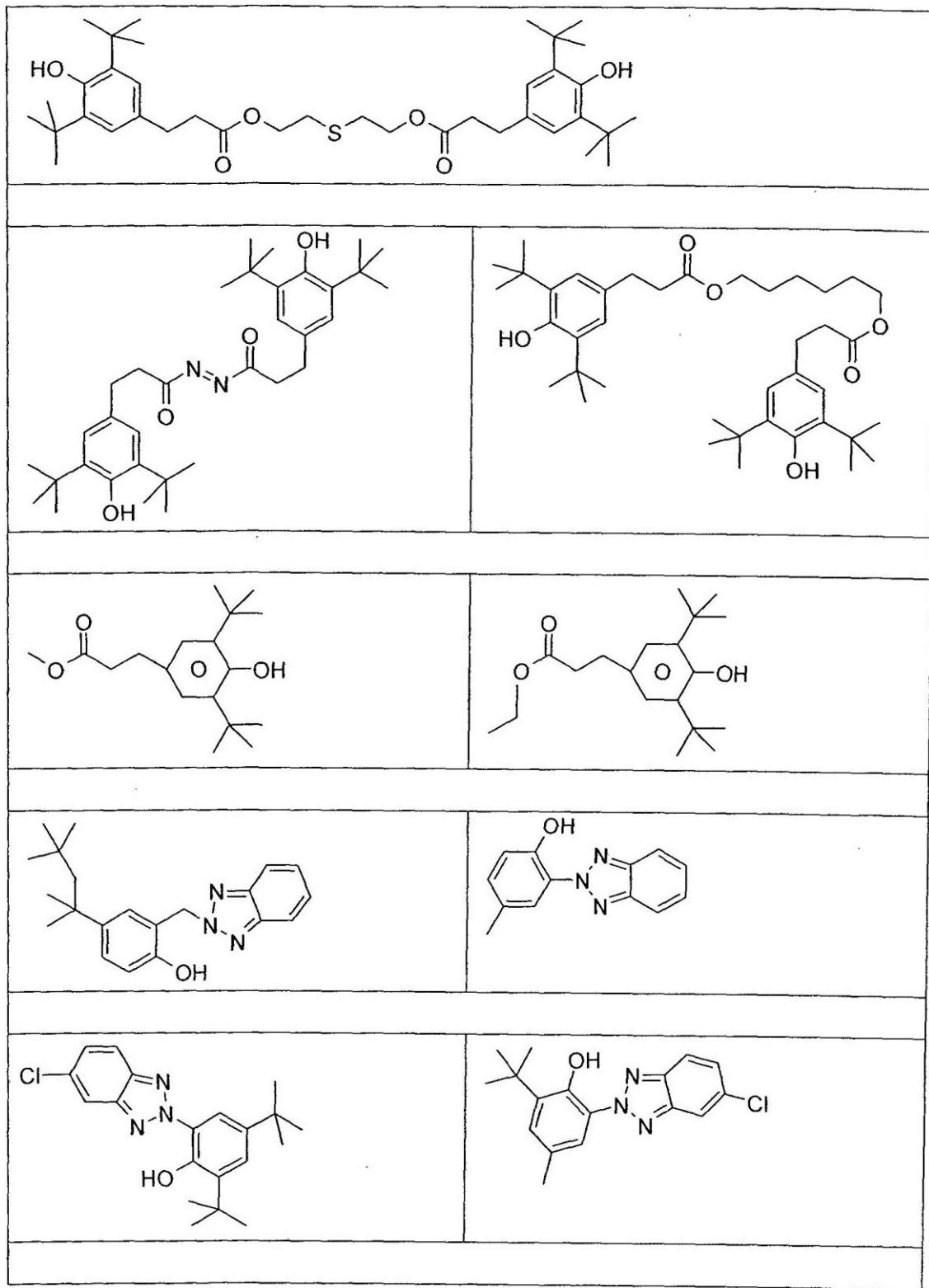
【0064】

【化 3 9】



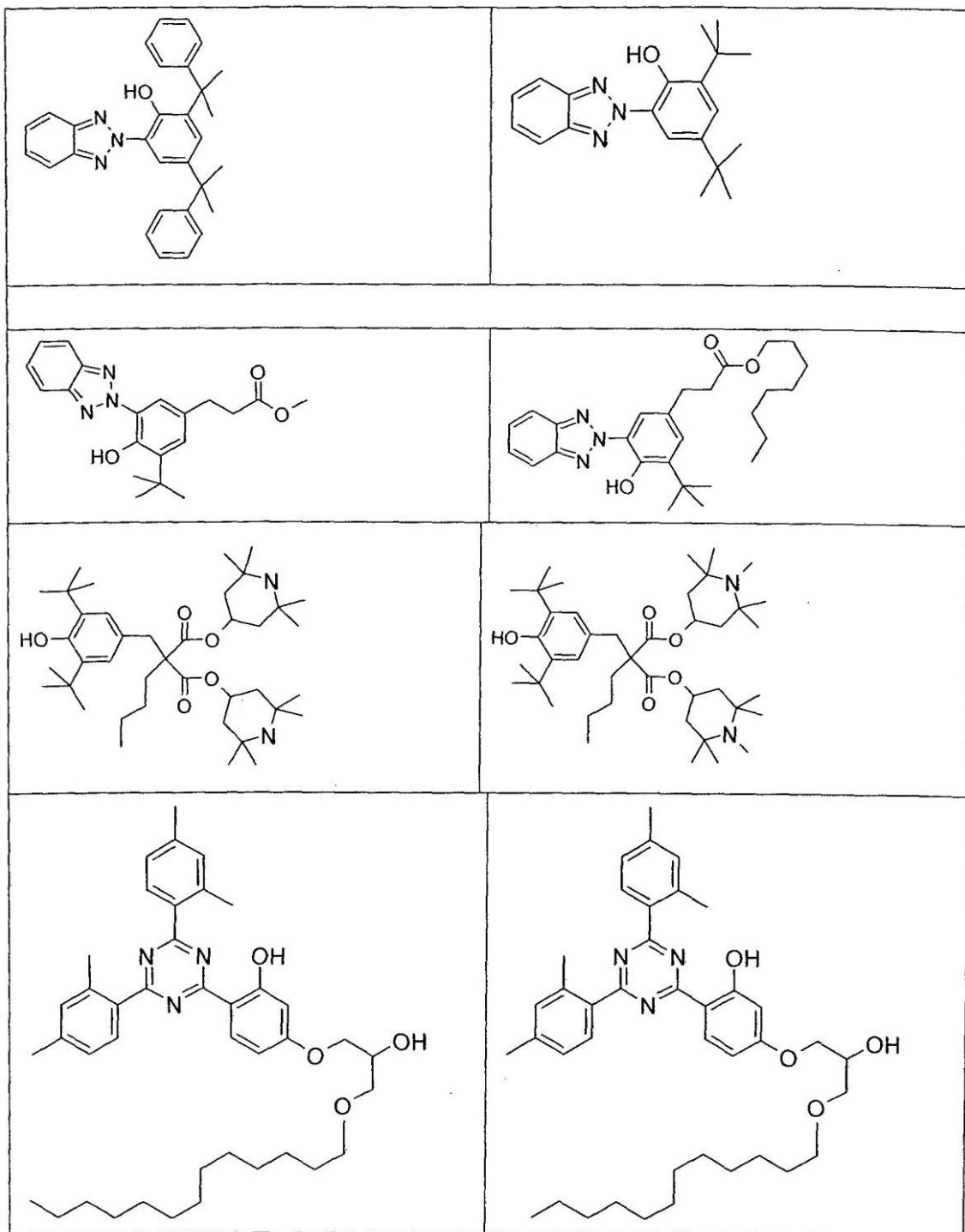
【 0 0 6 5 】

【化 4 0】



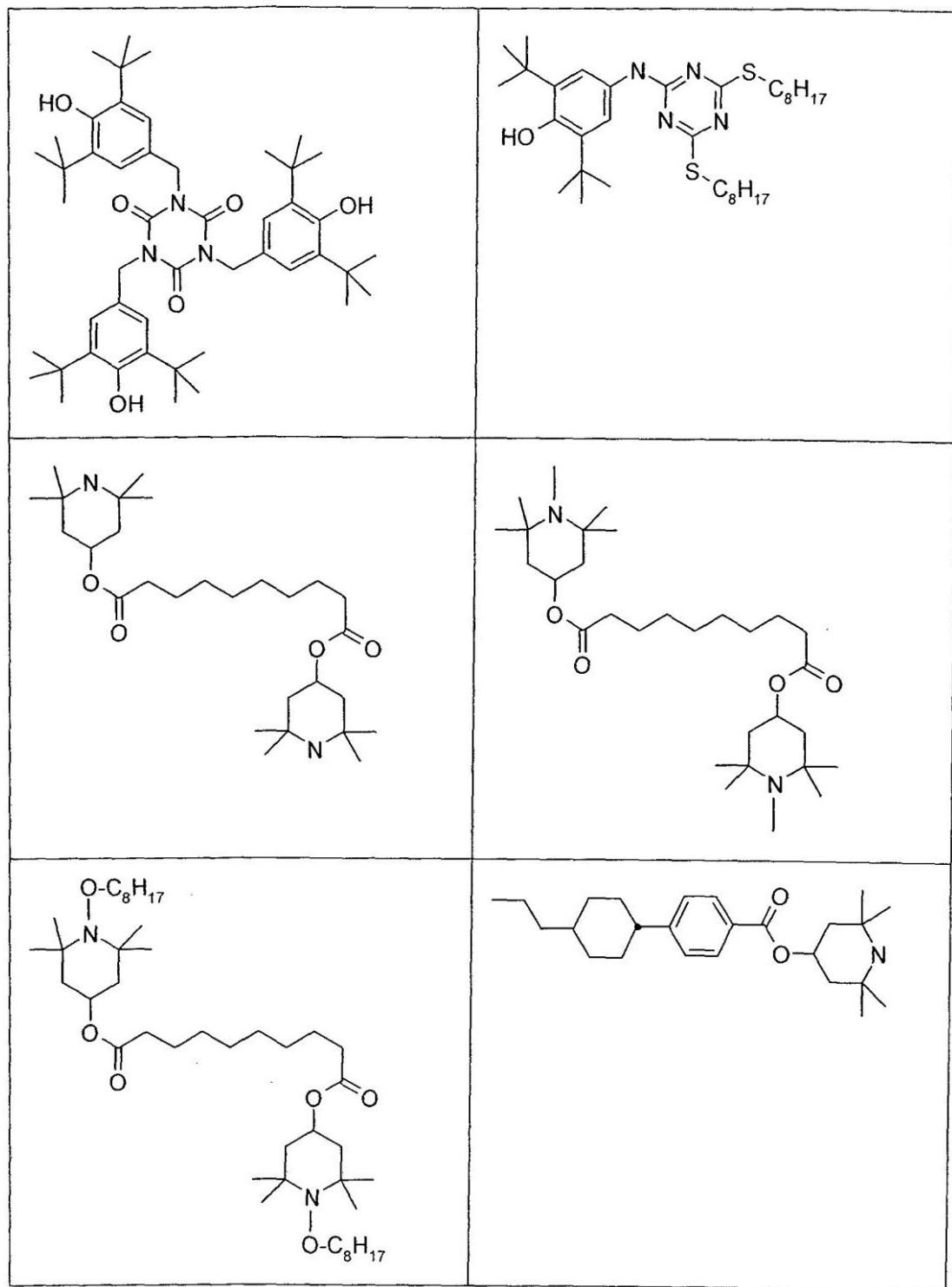
【 0 0 6 6 】

【化 4 1】



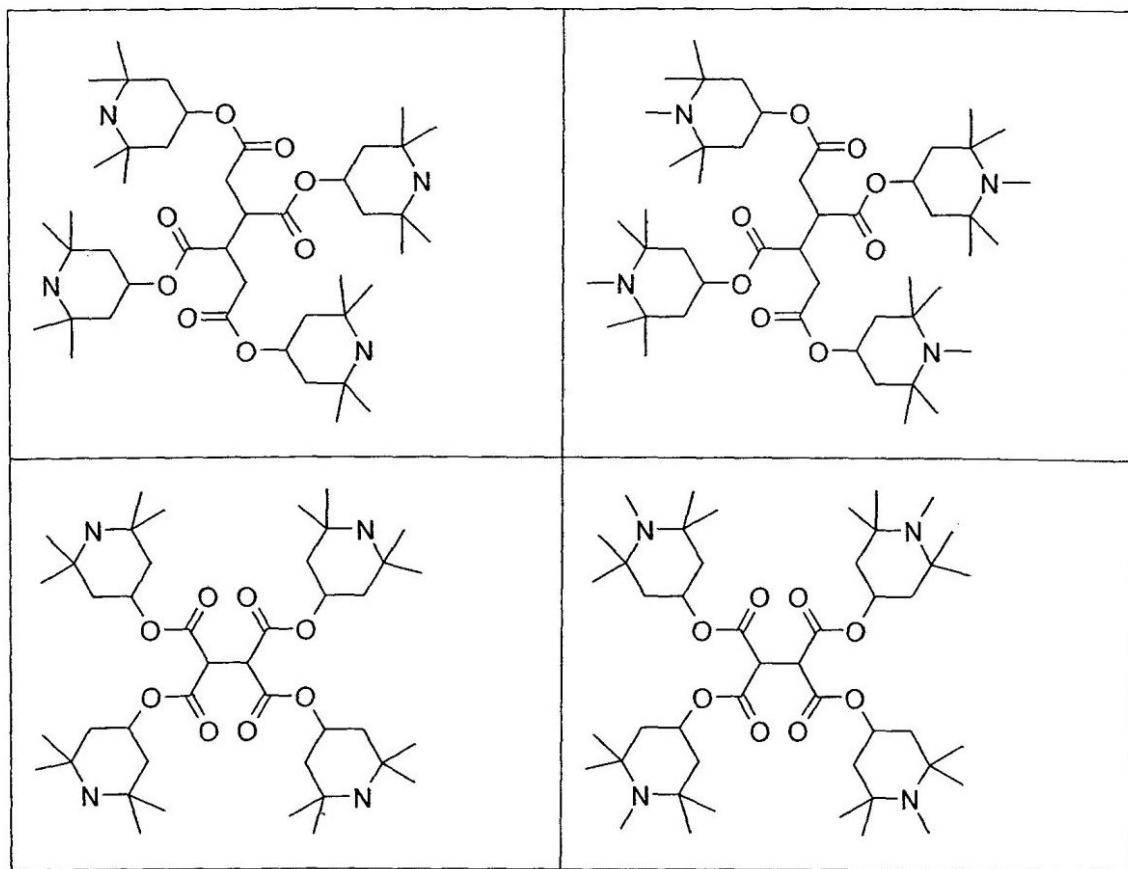
【0067】

【化42】



【0068】

【化43】



【0069】

本発明による液晶媒体の二色性色素は、好ましくは液晶媒体に溶解する。それは好ましくは、液晶媒体の化合物の配向によって、その配向に影響される。

【0070】

本発明による液晶媒体の二色性色素は、好ましくは正の二色性色素、すなわち実施例で示されるように決定された正の度合い (positive degree) の異方性 R を有する色素である。二色性比 R は、特に好ましくは 0.4 より大きく、極めて特に好ましくは、0.5 より大きく、最も特に好ましくは 0.6 より大きく、ここで R は、実施例で示されるように決定される。

【0071】

好ましくは、吸収は、光の偏光方向が分子の最も長い伸長方向に平行であるとき最大に達し、光の偏光方向が分子の最も長い伸長方向に垂直であるとき、最小に達する。

【0072】

本出願に従う二色性色素は、好ましくは UV - VIS - NIR 領域、すなわち 320 ~ 2000 nm の波長範囲の光を主に吸収する。本明細書において、UV 光は 320 ~ 380 nm の波長を有する光を意味し、VIS 光は 380 ~ 780 nm の波長を有する光を意味し、および NIR 光は 780 ~ 2000 nm の波長を有する光を意味する。

本発明による液晶媒体の二色性色素はさらに好ましくは蛍光色素である。

【0073】

本明細書において、蛍光は、特定の波長を有する光の吸収により化合物が電気的に励起状態に置かれ、ここで化合物はその後、光の放出をともなって基底状態への遷移を経る、ことを意味する。放出された光は、好ましくは、吸収された光よりも長い波長を有する。励起状態から基底状態への遷移は、さらに好ましくはスピン許容である、すなわちスピンの変化なしで起こる。蛍光化合物の基底状態の寿命は、さらに好ましくは、 10^{-5} 秒よりも短く、特に好ましくは 10^{-6} 秒より短く、極めて特に好ましくは $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 秒。

10

20

30

40

50

7秒である。

【0074】

液晶媒体の二色性色素は、さらに好ましくは有機化合物であり、特に好ましくは少なくとも1種の縮合アリールまたはヘテロアリール基を含有する有機化合物である。

二色性色素は、さらに好ましくはB. Bahadur, *Liquid Crystals - Applications and Uses*, Vol. 3, 1992, World Scientific Publishing, Section 11.2.1に示された色素クラスから、および特に好ましくは表に明確に挙げた化合物から選択される。

【0075】

二色性色素は、好ましくは、アゾ化合物、アントラキノン類、メチン化合物、アゾメチン化合物、メロシアニン化合物、ナフトキノン類、テトラジン類、ペリレン類、テリレン類、クアテリレン類、高リレン類(higer ryles)、およびピロメテン類から選択される。これらのうち、特に好ましいのは、ペリレン類、テリレン類およびクアテリレン類である。

前記色素は、当業者に既知であり、文献に記載されている二色性色素のクラスに属する。

【0076】

よって、例えば、アントラキノン色素はEP 34832、EP 44893、EP 48583、EP 54217、EP 56492、EP 59036、GB 2065158、GB 2065695、GB 2081736、GB 2082196、GB 2094822、GB 2094825、JP A 55-123673、DE 3017877、DE 3040102、DE 3115147、DE 3115762、DE 3150803およびDE 3201120に記載され、ナフトキノン色素はDE 3126108およびDE 3202761に記載され、アゾ色素はEP 43904、DE 3123519、WO 82/2054、GB 2079770、JP-A 56-57850、JP-A 56-104984、US 4308161、US 4308162、US 4340973、T. Uchida、C. Shishido、H. Seki and M. Wada: *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* 39、39-52 (1977) およびH. Seki、C. Shishido、S. Yasui and T. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 21、191-192 (1982) に記載され、およびペリレン類はEP 60895、EP 68427およびWO 82/1191に記載されている。

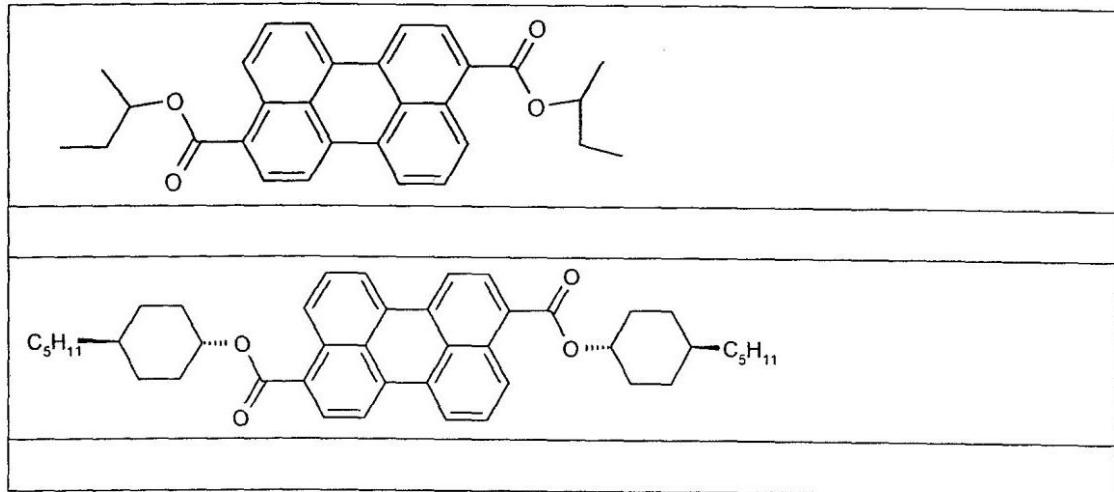
【0077】

特に好ましいのは、例えばDE 3307238に詳細に記載されているようなアントラキノン色素、アゾ色素およびナフトキノン色素、およびEP 2166040、US 2011/0042651、EP 68427、EP 47027、EP 60895、DE 3110960およびEP 698649に詳細に記載されているようなリレン色素である。

【0078】

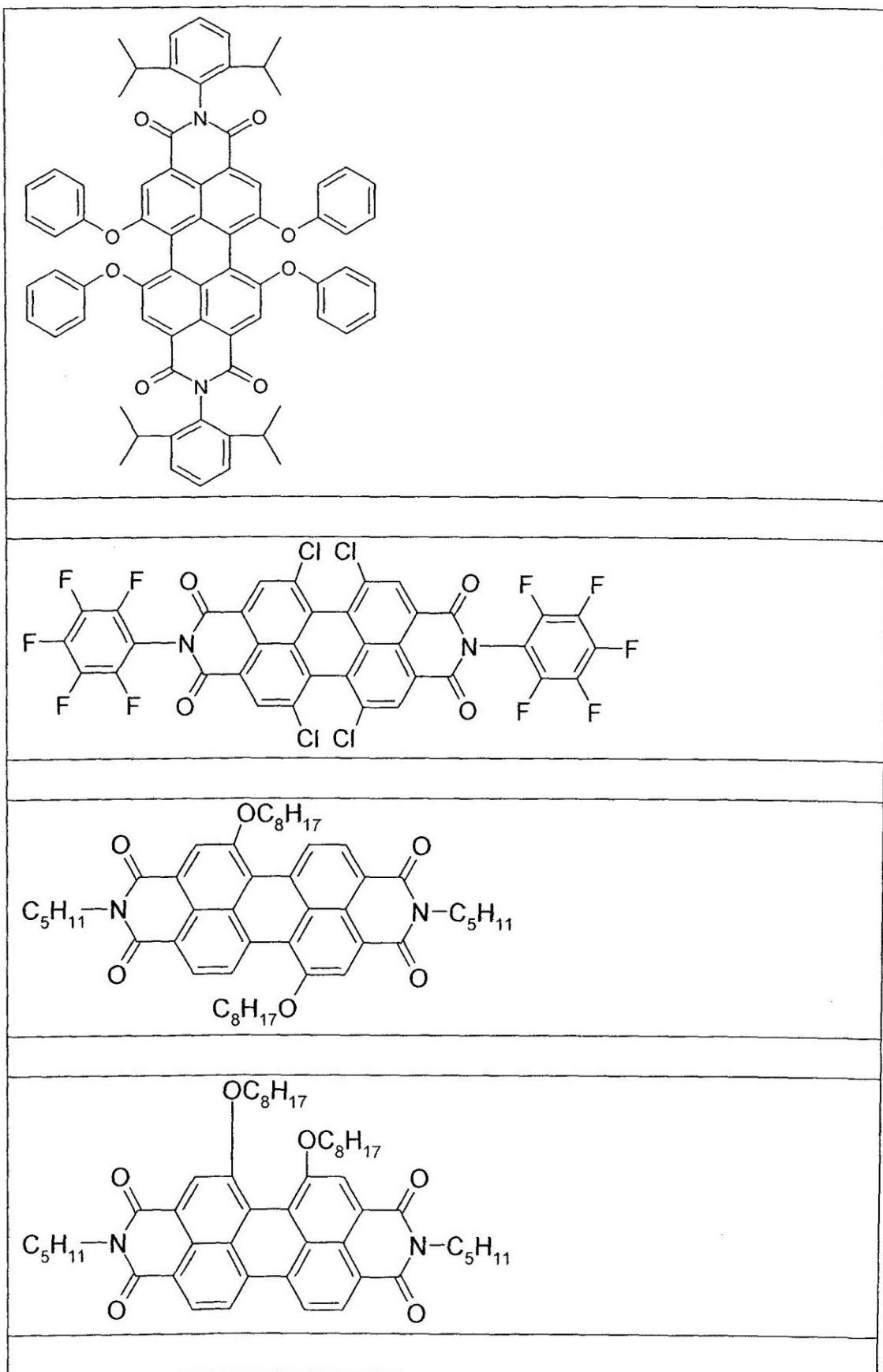
好ましい二色性色素の例を以下の表に示す：

【化44】



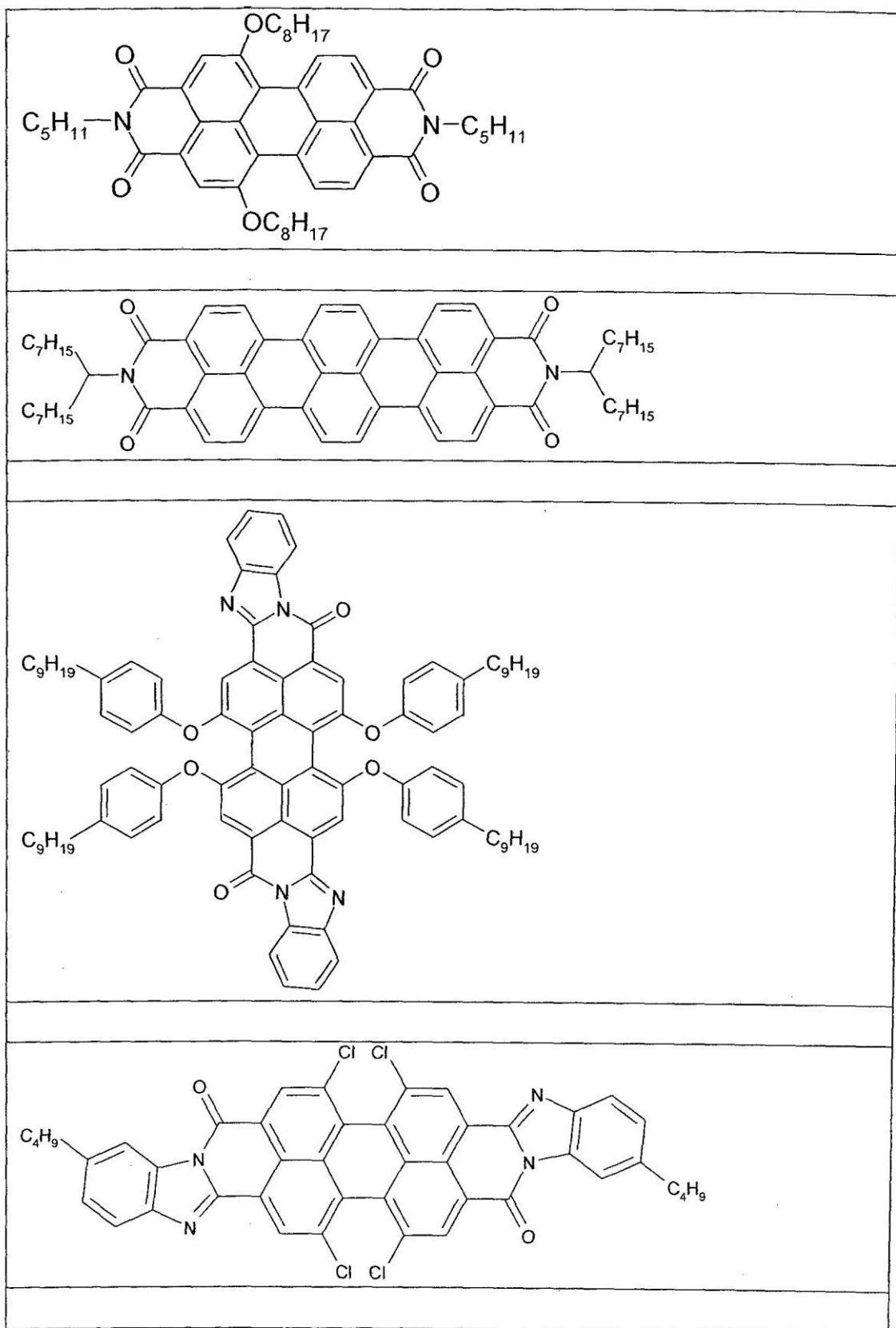
【0079】

【化45】



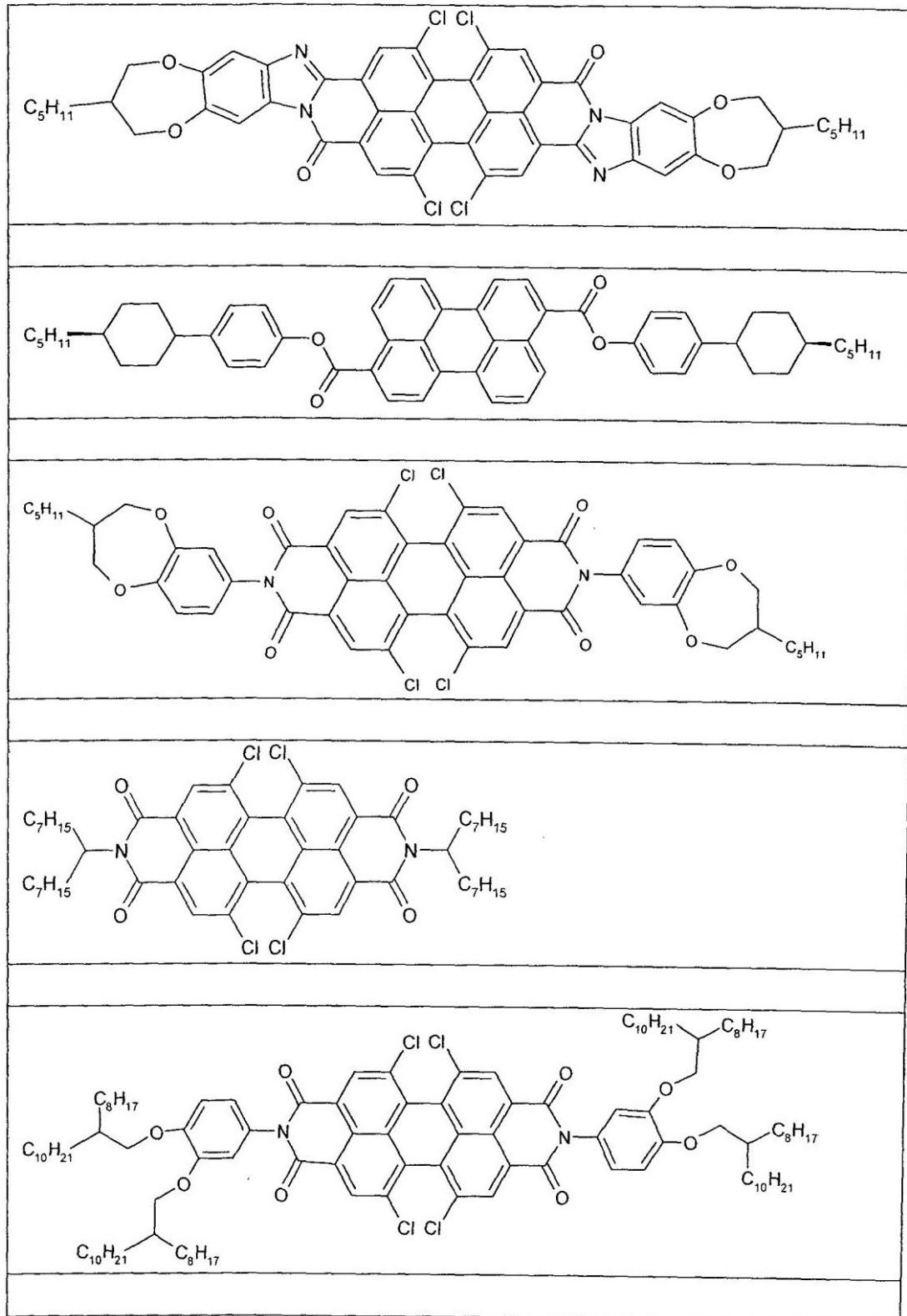
【0080】

【化46】



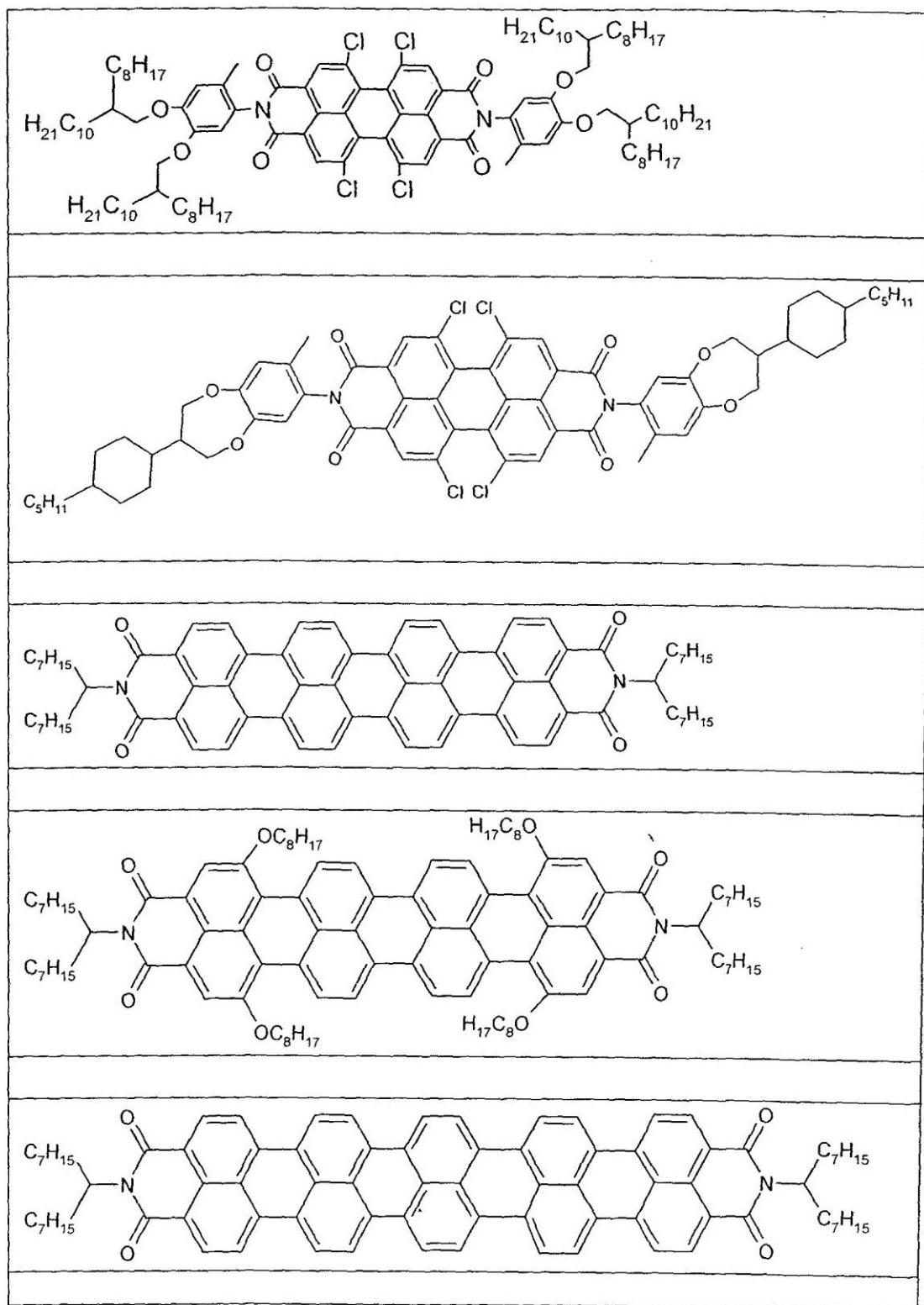
【0081】

【化47】



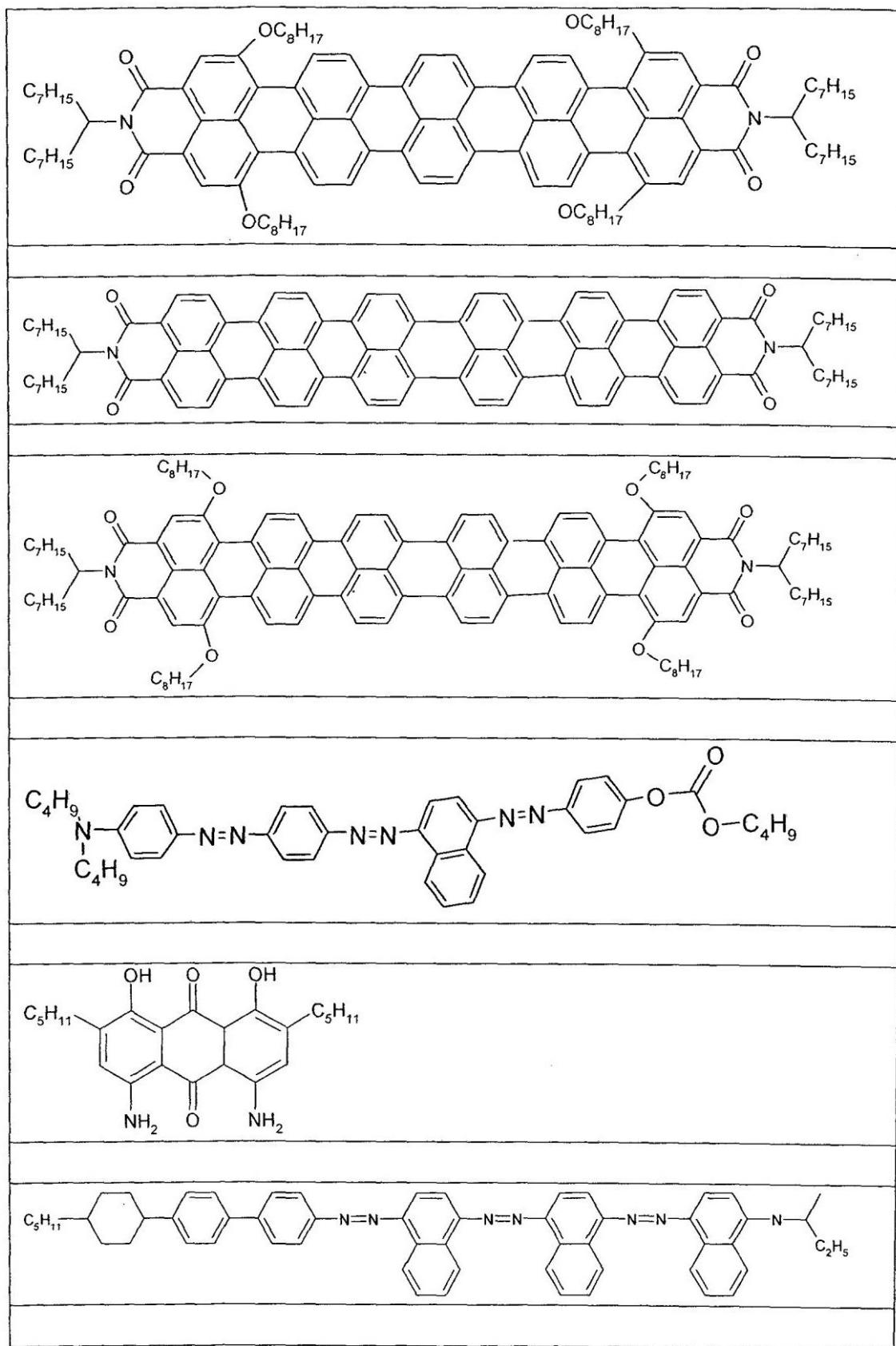
【0082】

【化 4 8】



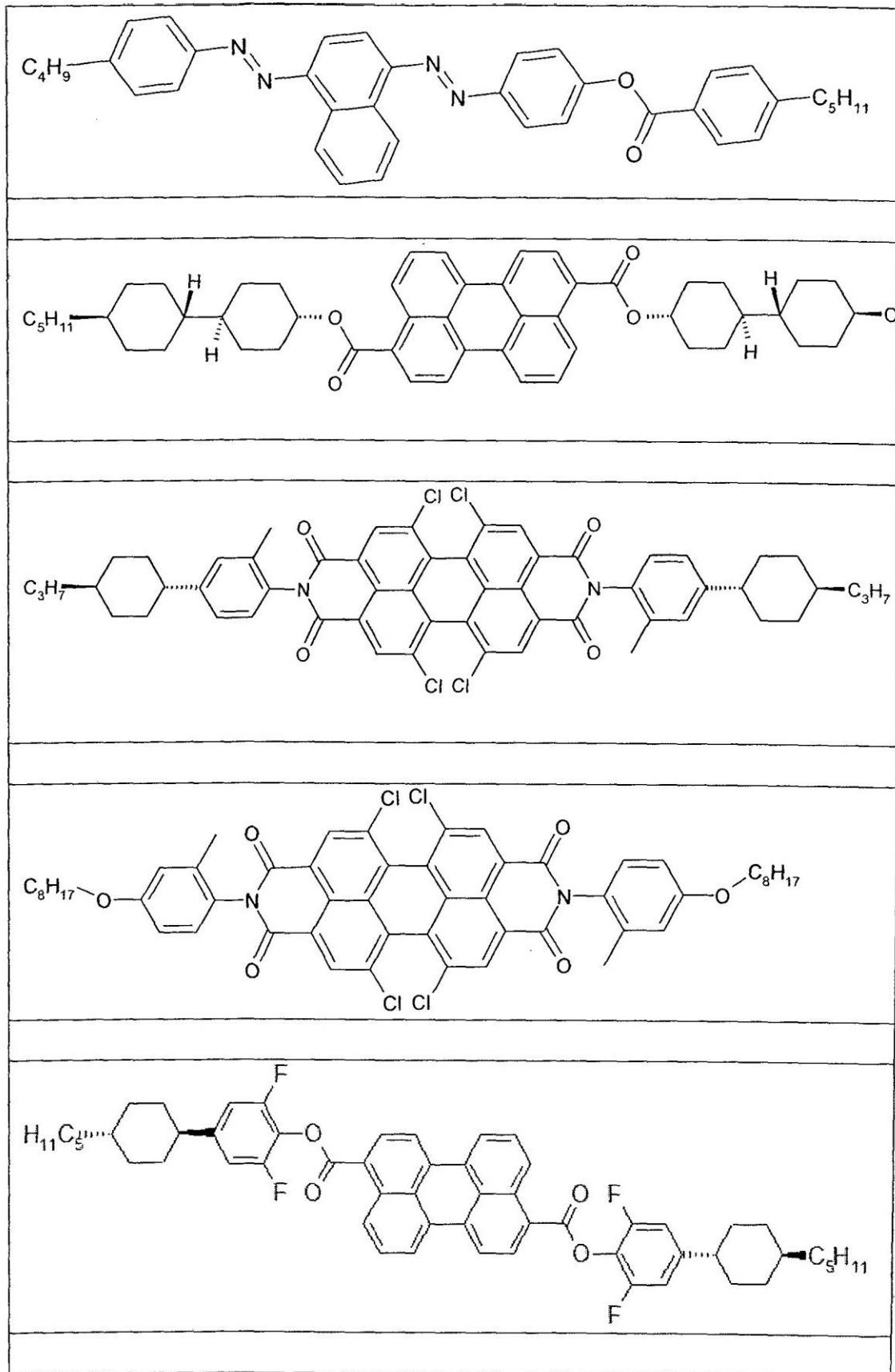
【 0 0 8 3 】

【化49】



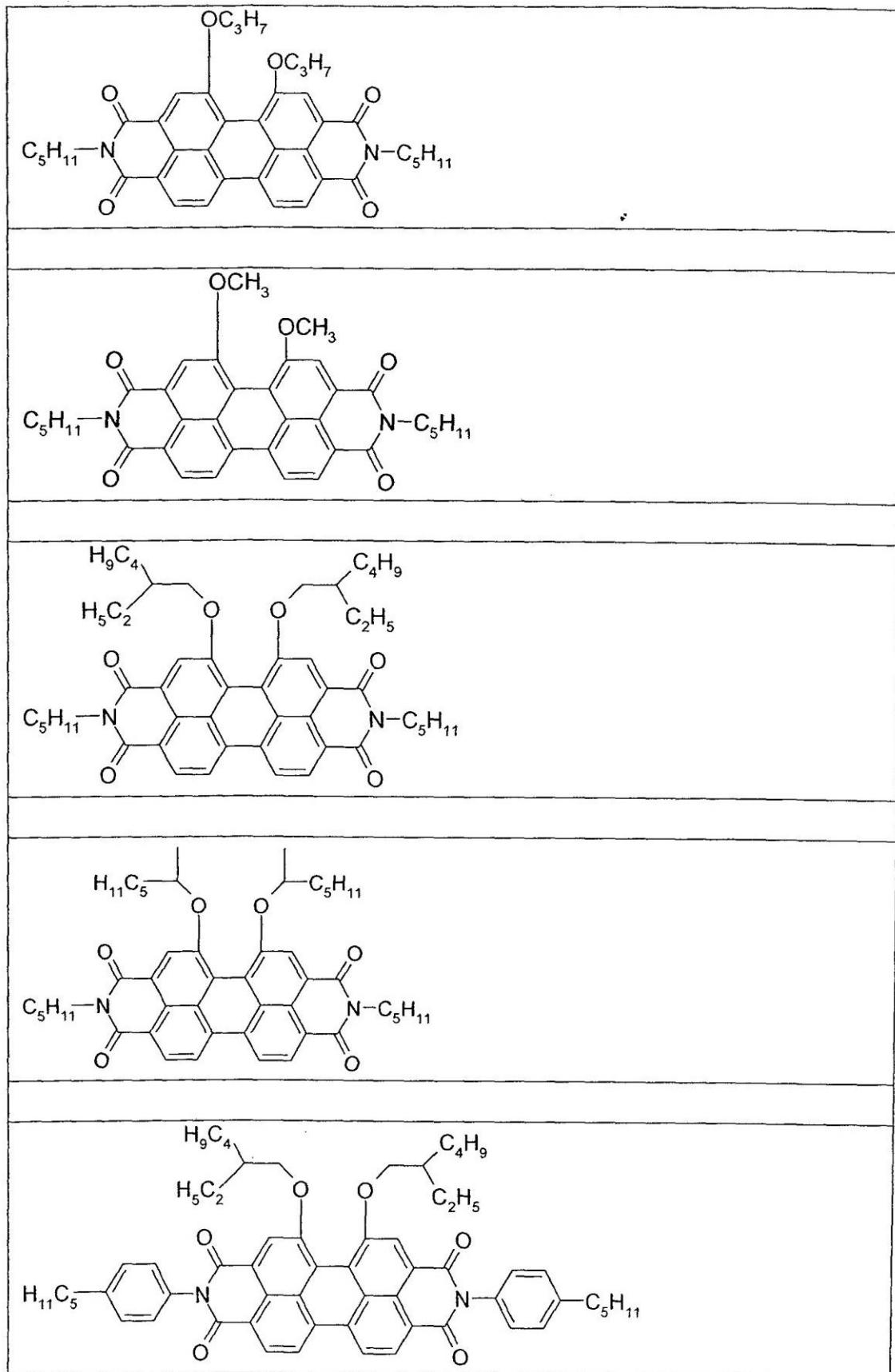
【0084】

【化 5 0】



【 0 0 8 5 】

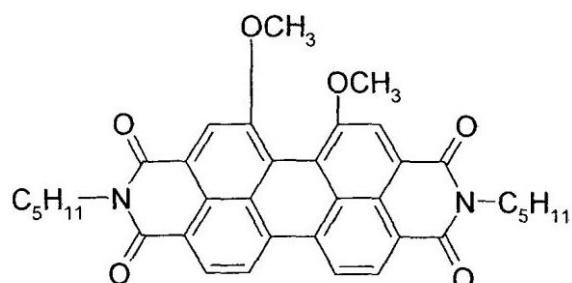
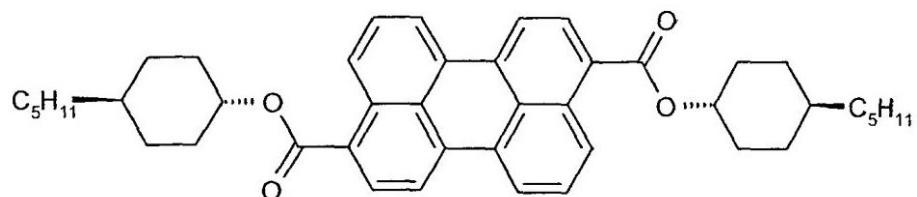
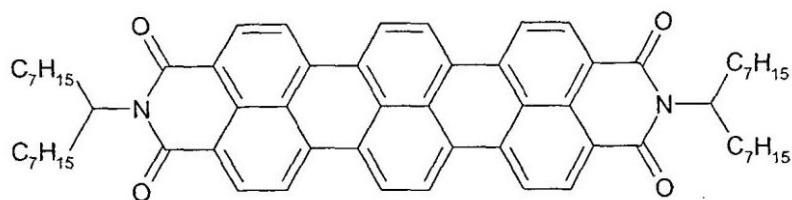
【化 5 1】



【 0 0 8 6 】

本発明による液晶媒体において、以下の 3 種：

【化 5 2】

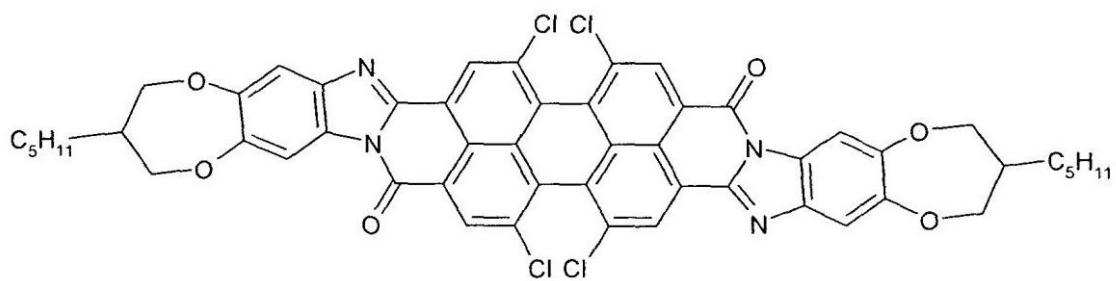


の色素を互いに組み合わせて用いるのが特に好ましい。

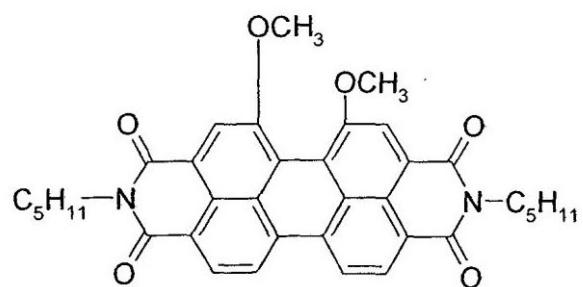
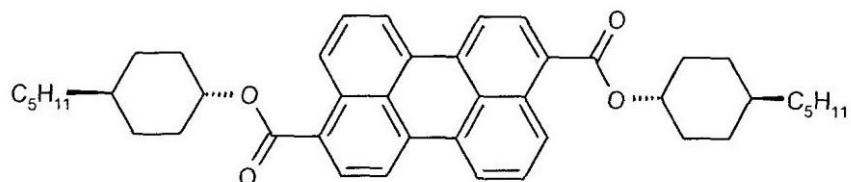
【0087】

あるいは、本発明による液晶媒体において、以下の3種：

【化 5 3】



10



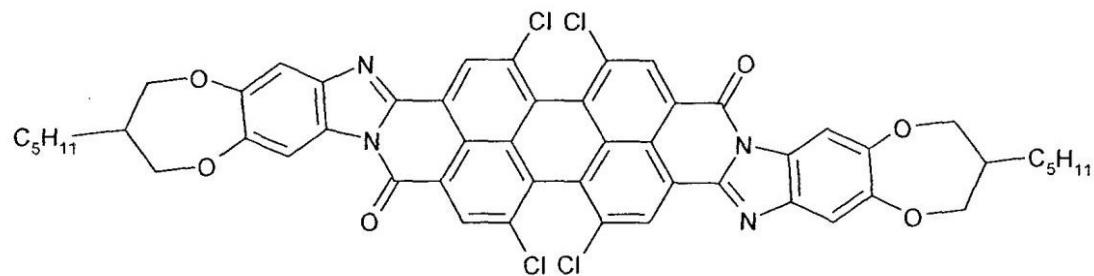
20

の色素を互いに組み合わせて用いるのが特に好ましい。

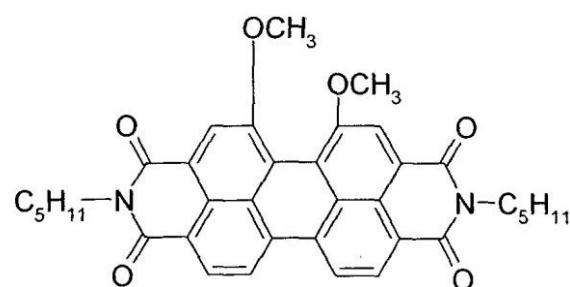
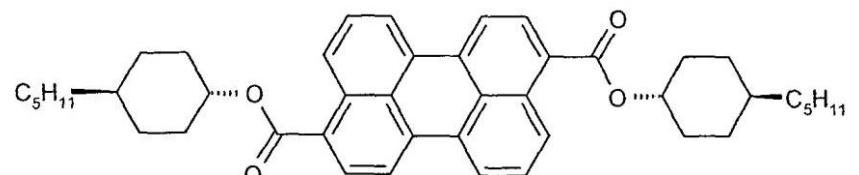
【0088】

あるいは、本発明による液晶媒体において、以下の3種：

【化 5 4】



10



20

の色素を互いに組み合わせて用いるのが特に好ましい。

【0089】

前記の場合において、液晶媒体中にさらなる色素が存在していてもよく、または、前に示された色素だけが本発明による液晶媒体中の色素であってもよい。

【0090】

30

本発明による液晶媒体は、好ましくは、まず式(I)、(II)および(III)で表される化合物および任意にさらなる成分を、二色性色素なしで混合することによって調製する。その後、好ましくは室温より高い、特に好ましくは40度より高い、極めて特に好ましくは50度より高い温度で、二色性色素を添加し、溶解する。

本発明は、同様に本発明による液晶媒体の前記製造方法に関する。

【0091】

本発明は、さらに、前に定義された式(I)で表される少なくとも1種の化合物、前に定義された式(II)で表される少なくとも1種の化合物および前に定義された式(III)で表される少なくとも1種の化合物を含む液晶媒体のゲスト-ホスト型LCデバイスにおける使用に関する。

40

【0092】

化合物(I)～(III)の好ましい態様は、本発明による液晶媒体に関連して前に示した他の好ましい態様と同様に本明細書において好ましいものとみなされる。

本発明は、さらにゲスト-ホスト型のLCデバイスに関連し、式(I)で表される少なくとも1種の化合物、式(II)で表される少なくとも1種の化合物および式(III)で表される少なくとも1種の化合物を含む液晶媒体を含有し、化合物は前に定義されたとおりである。

【0093】

ゲスト-ホスト型のLCデバイスはより詳細に以下に説明する。

それは、本発明による液晶媒体を含むスイッチング層を含有するスイッチング可能なデ

50

バイスを示す。本明細書におけるデバイスのスイッチングはデバイスの光遷移の変化を意味する。これは、情報表示（ディスプレイデバイス、ディスプレイ）にまたはデバイスをとおるエネルギーの通過、好ましくは光の通過の調節（スマートガラス（switchable window）、省エネ窓）に利用することができる。

【0094】

ゲスト - ホスト型のLCデバイスは、好ましくは電気的にスイッチング可能である。しかしながら、例えばWO 2010/118422に記載されているように、それは熱的にスイッチング可能であってもよい。この場合において、本発明による液晶媒体を含むスイッチング可能な層の温度変化を介するネマチック状態からイソトロピック状態への遷移を介してスイッチングが起こる。ネマチック状態において、液晶媒体の分子は秩序形（ordered form）にあり、よって二色性色素化合物もそうであり、例えば配向層の動きによってデバイスの表面に平行に配向する。イソトロピック状態において、分子は不規則形にあり、よって二色性色素もそうである。前に説明した、二色性色素分子が、光の振動の面に対する配向に依存してより高いまたはより低い吸収係数を有するという原理に従って、二色性色素の秩序と不規則の存在の違いは、ゲスト - ホスト型のLCデバイスの光遷移に違いをもたらす。

10

【0095】

該デバイスが電気的にスイッチング可能である場合、それは好ましくは、液晶媒体を含む層の両側に取り付けられた2または3以上の電極を備える。該電極は、好ましくは電気接点と共に提供される。電圧は、好ましくは、電池、蓄電池によって、または外部電源によって提供される。

20

【0096】

電気スイッチングの場合において、スイッチング動作は電圧の印加による液晶媒体の分子の配向を介して起こる。好ましい態様において、デバイスは電圧なしで存在するより高い吸収の状態、すなわち低光遷移（low light transmission）から、より低い吸収の状態、すなわち高光遷移（higher light transmission）へ変換される。液晶媒体は、好ましくは、両状態においてネマチックである。電圧がない状態は、好ましくは、液晶媒体の分子、およびこれによる二色性色素がデバイスの表面に平行に配向されていることを特徴とする。これは、好ましくは、配向層によって達成される。電圧下の状態は、好ましくは、液晶媒体の分子、およびこれによる二色性色素がデバイスの表面に垂直であることを特徴とする。

30

【0097】

本発明の好ましい態様によれば、ゲスト - ホスト型のLCデバイスは、太陽電池、または光および/または熱を電気エネルギー変換するための別のデバイスによって必要なエネルギーを供給することによって、外部電源なしで作動させることができる。太陽電池によるエネルギーの供給は、直接または間接で、すなわち内部電池または蓄電池または他のエネルギーの貯蔵のためのユニットを介して、行うことができる。太陽電池は、好ましくは、デバイスの外側に取り付けられるか、例えばWO 2009/141295に記載されたように、それはゲスト - ホスト型のLCデバイスの内部構成要素である。本明細書において、特に好ましいのは、散光の場合に特に効率がよい太陽電池および透明太陽電池である。有機太陽電池は本発明によるデバイスに使用することができる。

40

【0098】

デバイスは、さらに好ましくは、1個または2個、特に好ましくは2個の配向層を含む。配向層および電極の機能を1つの層に、例えばポリイミド層に、同時にもたせてもよい。配向層は、好ましくはポリイミド層、特に好ましくはラビングされたポリイミドである。化合物が配向層に平面である場合、ラビングされたポリイミドは、液晶化合物のラビング方向の優先配向をもたらす。

【0099】

スイッチング可能な層は、さらに好ましくは、2個の基板層の間またはそれに囲まれて、ゲスト - ホスト型のLCデバイス中に配置される。基板層は、例えばガラスまたはポリマー、好ましくは光透過ポリマーからなってもよい。

50

【0100】

1つの好ましい態様によれば、ゲスト - ホスト型のLCデバイスは偏光子を含有しない。

代替の好ましい態様によれば、ゲスト - ホスト型のLCデバイスは1個または2個以上の偏光子を含有する。これらは、好ましくは直線偏光である。好ましくは、正確に1個の偏光子または正確に2個の偏光子が存在する。1個または2個以上の偏光子が存在する場合、これらは好ましくはデバイスの表面に平行に配置されている。

【0101】

正確に1個の偏光子が存在する場合、その吸収方向は、好ましくは、偏光子の側のLCデバイスの液晶媒体の液晶化合物の優先配向に垂直である。

10

【0102】

正確に2個の偏光子が存在する場合において、いわゆる色素ドープTNモードが存在することが好ましい。この場合において、媒体を含む層の両側でLCデバイス中の液晶媒体の液晶化合物の優先配向は、互いにに対してねじれしており、好ましくは約90°の角度でねじれている。この場合において、偏光子の吸収方向は、さらに好ましくは、各場合において、各偏光子の側で、LCデバイス中の液晶化合物の優先配向に平行である。

【0103】

ゲスト - ホスト型のLCデバイスにおいて、吸収および反射偏光子の両方を用いることができる。好ましくは、薄い光学フィルムの形状である偏光子の使用である。好ましいのは、また直線偏光子の使用である。本発明によるデバイスにおいて使用することができる反射偏光子の例は、DRPF(拡散反射偏光フィルム、3M)、DBEF(二重輝度向上フィルム(dual brightness enhanced film、3M)、DBR(US 7,038,745およびUS 6,099,758に記載されているような積層ポリマー分布プラグ反射体(layered-polymer distributed Bragg reflectors)およびAPFフィルム(高偏光フィルム、3M、Technical Digest SID 2006, 45.1、US 2011/0043732およびUS 7023602参照)。さらに赤外光を反射するワイヤグリッドに基づく偏光子を用いることもできる(WGPs, wire-grid polarisers)。本発明によるデバイスにおいて用いることができる吸収偏光子(absorptive polarisers)の例は、Itos XP38偏光フィルムおよびNitto Denko GU-1220DUN偏光フィルムである。本発明に従って使用することができる円偏光子の例はAPNCP37-035-STD偏光子(American Polarizers)である。さらなる例はCP42 polariser(ITOS)である。

20

【0104】

さらにゲスト - ホスト型のLCデバイスは、好ましくは導光(light-guide)システム、好ましくはWO 2009/141295記載されているものを含有する。導光システムは、デバイスに当たる光を集め、集中させる。それは、好ましくは、液晶媒体を含むスイッチング可能な層中の蛍光性の二色性色素によって放出された光を集め、集中させる。導光システムは、光エネルギーを電気エネルギーに変換するためのデバイス、好ましくは太陽電池と接触し、その結果集められた光が、集中した状態でこれに当たる。本発明の好ましい態様において、光エネルギーから電気エネルギーへの変換のためのデバイスは、デバイスの端に取り付けられ、その中に一体化され、ゲスト - ホスト型のLCデバイスの電気スイッチングのためのデバイスと電気的に接続されている。

30

【0105】

ゲスト - ホスト型のLCデバイスは、好ましくはディスプレイとして使用することができる。かかるデバイスの具体的な態様は従来技術に何度も記載されている、例えばB. Bahadur, Liquid Crystals - Applications and Uses, Vol. 3, 1992, World Scientific Publishing, Section 11参照。

40

【0106】

しかしながら、同様に好ましくは、それは光透過領域を通るエネルギーの通過の調節のためのデバイスとして使用することができる。この場合において、デバイスは、好ましくは、WO 2009/141295およびWO 2010/118422に記載されているように、その外部構造に設計されている。さらに、この場合において、内部空間、好ましくは構造物の内部空間の温度

50

の調節のために主に使用することができる。

【0107】

さらに、デバイスはまた、美的なルーム設計、例えば光効果および色効果のために、用いることができる。例えば、本発明によるグレーまたはカラーのゲスト-ホスト型のLCデバイスを含むドア要素および壁要素を、透明にスイッチングすることができる。さらに、デバイスはまた、輝度が調節された白色またはカラーの全領域バックライト、または青色ゲスト-ホストディスプレイによって色が調節された黄色の全領域バックライトを含有していてもよい。さらに、本発明によるデバイスと組み合わせた白色またはカラーLEDまたはLEDチェーンなどの側面から照らす光源の助けをかりて、美的効果をまた生み出すこともできる。この場合において、本発明によるデバイスの片方または両方のガラス面は、光のカップリングアウトのために、および/または、光効果を生み出すために、粗面化または構造化ガラスで提供することができる。

10

【0108】

本発明の好ましい態様によれば、ゲスト-ホスト型のLCデバイスは窓または同様の光透過開口の構成要素である。窓または開口は、好ましくは構造物中に位置する。しかしながら、それはまた、任意に望ましい他の閉じられた空間、例えば容器または乗り物内、の壁に設置することもできる。

【0109】

実施例

以下の例は本発明を例証するものであり、限定的に解釈されるべきものではない。

20

本出願において、液晶化合物の構造は略語(頭字語)によって再現される。これらの略語は、WO 2012/052100 (63~89頁)に、明確に提示され、説明されている、よって該公開出願の参照により本出願における略語の説明とする。

【0110】

以下の液晶媒体(本発明による混合物例1~例14および比較混合物V-1~V-3)は、示された化合物を混合することによって調製される。対象とする液晶媒体における、透明点、 n 、 n_e 、 n_o 、種々の色素の溶解度、溶液の安定性および色素の二色性比パラメータは、混合物に対して決定し、以下に示す。

【0111】

全ての物性は"Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals", Status Nov. 1997, Merck KGaA, Germanyに従って決定され、20の温度を適用する。各場合において、他に特記されない限り、 n の値は589nmで決定し、 n_e の値は1kHzで決定する。各場合において、 n_e および n_o は、上に示された条件下での異常光線および常光線の屈折率である。

30

【0112】

二色性比Rは、各場合において、対象となる色素の吸収バンドの最大の波長での吸光係数E(p)(光の偏光方向に対して分子が平行に配向する場合における混合物の吸光係数)についての値および混合物の吸光係数E(s)(光の偏光方向に対して分子が垂直に配向する場合における混合物の吸光係数)についての値から決定される。

【0113】

40

色素が複数の吸収バンドを有する場合、最長波の吸収バンドを選択する。混合物の分子の配向は、LCディスプレイ技術の当業者に既知のとおり、配向層によって達成される。液晶媒体、他の吸収および/または反射による影響を排除するために、各測定は色素を含まない同一の混合物に対して行われ、得られた値は差し引く。

【0114】

測定は、その振動方向が配向方向に対して平行(E(p)の決定)または配向方向に対して垂直(E(s)の決定)のいずれかである、直線偏光を使用して行う。2種の異なる振動方向を達成するために、偏光子がデバイスに対して回転する直線偏光によって、これは達成することができる。E(p)およびE(s)の測定は、したがって、入射偏光の振動方向の回転を介して行われる。あるいは、サンプルをまた空間的に固定された入射偏光

50

の偏光方向に対して回転することもできる。

【0115】

二色性比 R は、とりわけ、"Polarized Light in Optics and Spectroscopy", D.S. Kliger et al., Academic Press, 1990に示されているように、以下の式に従って $E(s)$ および $E(p)$ について得られた値から計算する。

$$R = [E(p) - E(s)] / [E(p) + 2^* E(s)]$$

二色性色素を含む液晶媒体の二色性比の決定方法についての当該方法の詳細な説明はまた、B. Bahadur, Liquid Crystals - Applications and Uses, Vol. 3, 1992, World Scientific Publishing, Section 11.4.2にも与えられている。

【0116】

10

本発明による液晶媒体の低温安定性を決定するために、色素D-1（以下の表の色素参照）は、0.25重量%の量で、対象の媒体に溶解する。媒体はその後-20、-30および-40の温度で貯蔵し（各場合において、述べた3種のそれぞれの温度での3つの同一のサンプルのうちの1つ）、結晶の生成または同様の変化を目視で確認する。変化がない時間を3つのいずれかのサンプルで観察し、低温安定性（日数）として見積もる。

【0117】

本発明による混合物例1～例11は以下のとおりである：

【表1】

表1

	例1		例2	
透明点	114.5°C		113°C	
Δ n	0.1342		0.1393	
n _e	1.6293		1.6345	
n _o	1.4951		1.4952	
低温安定性 (日数)	41		63	
組成	化合物	%	化合物	%
	CPG-3-F	5	CPG-3-F	5
	CPG-5-F	5	CPG-5-F	5
	CPU-3-F	15	CPU-3-F	12
	CPU-5-F	15	CPU-5-F	12
	CP-3-N	16	CP-3-N	16
	CP-5-N	16	CP-5-N	16
	CCGU-3-F	7	CCGU-3-F	7
	CGPC-3-3	4	CPGU-3-OT	4
	CGPC-5-3	4	CCZPC-3-3	4
	CGPC-5-5	4	CCZPC-3-4	4
	CCZPC-3-3	3	CCZPC-3-5	3
	CCZPC-3-4	3	CPZG-3-N	4
	CCZPC-3-5	3	CPZG-4-N	4
			CPZG-5-N	4

10

20

30

【0118】

【表2】

表2

	例3		例4	
透明点	110.5°C		110.0°C	
低温安定性 (日数)	37		45	
組成	化合物	%	化合物	%
	CPU-3-F	20	CPU-3-F	20
	CPU-5-F	20	CPU-5-F	20
	CP-3-N	16	CCU-3-F	5
	CP-5-N	16	CP-3-N	16
	CCGU-3-F	7	CP-5-N	15
	CGPC-3-3	4	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	4	CGPC-5-3	4
	CGPC-5-5	4	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	3	CCZPC-3-3	4
	CCZPC-3-4	3	CCZPC-3-4	3
	CCZPC-3-5	3	CCZPC-3-5	3
			CPPC-3-3	2

10

20

【0119】

【表3】

表3

	例5		例6	
透明点	109.0°C		112.0°C	
低温安定性 (日数)	40		39	
組成	化合物	%	化合物	%
	CPU-3-F	8	CPU-2-F	6
	CPU-5-F	20	CPU-3-F	8
	CCU-3-F	8	CPU-5-F	15
	CCG-V-F	11	CPU-7-F	17
	CP-3-N	16	CP-3-N	14
	CP-5-N	15	CP-5-N	15
	CGPC-3-3	4	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	4	CGPC-5-3	4
	CGPC-5-5	4	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	4	CCZPC-3-3	4
	CCZPC-3-4	3	CCZPC-3-4	4
	CCZPC-3-5	3	CCZPC-3-5	4
			CPPC-3-3	1

【0120】

10

20

30

【表4】

表4

	例7		例8	
透明点	116.0°C		112.0°C	
低温安定性 (日数)	55		36	
組成	化合物	%	化合物	%
	CPU-5-F	15	CPU-3-F	15
	CPU-7-F	17	CPU-5-F	15
	CP-3-N	18	CP-3-N	13
	CP-5-N	15	CP-5-N	12
	CP-1V-N	7	CP-1V-N	5
	CGPC-3-3	4	CG-3-N	5
	CGPC-5-3	4	CU-3-N	5
	CGPC-5-5	4	CGPC-3-3	4
	CCZPC-3-3	3	CGPC-5-3	4
	CCZPC-3-4	3	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-5	2	CCZPC-3-3	3
	CPPC-3-3	2	CCZPC-3-4	3
	CPGP-4-3	3	CCZPC-3-5	2
	CPGP-5-2	3	CPPC-3-3	4
			CPGP-4-3	3
			CPGP-5-2	3

10

20

30

【0121】

【表5】

表5

	例9		例10	
透明点	111.0°C		110.0°C	
低温安定性 (日数)	45		57	
組成	化合物	%	化合物	%
	CPU-3-F	10	CPU-3-F	10
	CPU-5-F	13	CPU-5-F	13
	CPG-3-F	5	CPG-3-F	5
	CPG-5-F	7	CPG-5-F	7
	CP-3-N	13	CP-3-N	15
	CP-5-N	12	CP-1V-N	9
	CP-1V-N	9	CP-V2-N	10
	CG-3-N	5	CG-1V-N	5
	CGPC-3-3	4	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	4	CGPC-5-3	4
	CGPC-5-5	4	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	4	CCZPC-3-3	4
	CPPC-3-3	4	CPPC-3-3	4
	CPPC-3-3	4	CPPC-3-3	4
	CPGP-4-3	3	CPGP-4-3	3
	CPGP-5-2	3	CPGP-5-2	3

10

20

30

【0122】

【表6】

表6

	例11	例12
透明点	113.0°C	115.5°C
低温安定性 (日数)	67	33
組成	化合物	%
	CPU-3-F	12
	CPU-5-F	15
	CPG-3-F	3
	CPG-5-F	5
	CP-3-N	15
	CP-5-N	10
	CP-1V-N	6
	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	3
	CGPC-5-5	3
	CPPC-3-3	4
	CPZIC-3-4	8
	CCZP-3-3	5
	CPZP-3-3	5
	CCZGI-3-3	2

10

20

30

【0 1 2 3】

【表7】

表7

	例13		例14	
透明点	115.0°C		115.0°C	
低温安定性 (日数)	40		42	
組成	化合物	%	化合物	%
	CP-3-N	18	CP-3-N	18
	CP-4-N	18	CP-4-N	18
	CP-5-N	17	CP-5-N	17
	CPP-3-2	4	CPP-3-2	4
	CPP-5-2	5	CPP-5-2	5
	CCGU-3-F	7	CCGU-3-F	7
	CGPC-3-3	4	CGPC-3-3	4
	CGPC-5-3	4	CGPC-5-3	4
	CGPC-5-5	4	CGPC-5-5	4
	CCZPC-3-3	3	CCZPC-3-3	3
	CCZPC-3-4	3	CCZPC-3-4	3
	CCZPC-3-5	3	CCZPC-3-5	3
	CCQU-3-F	5	CPG-3-F	5
	CCQU-5-F	5	CPG-5-F	5

10

20

30

【0124】

比較例V-1、V-2およびV-3は以下のとおりである：

【表8】

表8

	比較例V1		比較例V2	
透明点	77.5°C		110°C	
Δ n	0.1255		0.1234	
n _e	1.6230		1.6150	
n _o	1.4975		1.4916	
低温安定性 (日数)	13		3	
組成	化合物	%	化合物	%
	PZG-2-N	0.94	CP-3-N	18
	PZG-3-N	0.94	CP-4-N	12
	PZG-5-N	2.18	CP-5-N	21
	CP-3-O1	7.49	CP-3-O1	13
	CC-3-4	3.12	CPPC-3-3	3
	CPP-3-2	2.50	CPPC-5-3	3
	CCZGI-3-3	2.50	CPPC-5-5	3
	CCZGI-3-5	2.50	CGPC-3-3	3
	CCZPC-3-5	0.94	CGPC-5-3	3
	CPZG-3-N	1.25	CGPC-5-5	3
	CGPC-3-3	1.25	CCZGI-3-3	4
	PZG-4-N	2.18	CCZGI-3-5	5
	CCZPC-3-4	1.25	CCZPC-3-3	3
	CGPC-5-3	0.94	CCZPC-3-4	3
	CCZPC-3-3	1.25	CCZPC-3-5	3
	CPU-3-F	34.40		
	CPU-5-F	34.40		

10

20

30

40

【0125】

【表9-1】

表9

比較例V3		
透明点	115.5°C	
低温安定性 (日数)	6	
組成	化合物	%
	CPG-2-F	3
	CPG-3-F	4
	CPG-5-F	4
	CPU-3-F	4
	CPU-5-F	4
	CCU-2-F	4
	CCU-3-F	4
	CCU-5-F	4
	CCGU-3-F	5
	CP-3-O1	12
	CP-3-O2	18
	CGPC-3-3	3
	CGPC-5-3	3
	CGPC-5-5	3
	CCZPC-3-3	3
	CCZPC-3-4	3
	CCZPC-3-5	3
	CCP-2-OT	4
	CCP-3-OT	4
	CCP-4-OT	4
	CCP-5-OT	4

【0126】

上の例は、本発明による混合物が高い透明点および二色性色素D-1の良好な安定性を有することを示している。さらに、本発明による混合物は低温での色素の溶液の極めて良好な安定性を有する（前記条件についての説明参照、持続37～63日間）。

【0127】

従来技術に開示された混合物コンセプトを有する比較混合物の結果については以下に議論する：V-1およびV-3はポリフッ化三環化合物を含むが、シアノフェニル化合物を含まない、従来技術に従う混合物である。一方、V-2はシアノフェニル化合物を含むが、ポリフッ化三環化合物を含まない、従来技術に従う混合物である。

【0128】

比較混合物V-1～V-3は、本発明による混合物よりも、混合物中の二色性色素の溶液の安定性について低い値を有する（それぞれ3または6または13日間）。混合物V-1はV-2およびV-3よりも溶液安定性について、より低くない値を有するが、しかし

10

20

30

40

50

ながら、それは極めて低い透明点（77.5）という不利点を有する。

【0129】

さらに、種々の色素の安定性およびそれらの二色性比は、本発明による混合物例1に対して決定する。結果を以下の表に示す。

本発明による混合物中の色素は安定性および二色性比について良好な値を有する。

【0130】

混合物例1中の二色性色素の安定性：

【表1】

表9

色素	二色性比R	溶解度 重量%
D-1	0.5	0.25
D-2	0.77	0.5
D-3	0.64	0.5
D-4	0.6	0.15
D-5	0.68	0.50
D-6	0.76	0.70
D-7	0.54	0.25
D-8	0.76	0.5
D-9	0.81	0.30
D-10	0.83	0.25
D-11	0.82	0.25
D-12	0.59	0.13

10

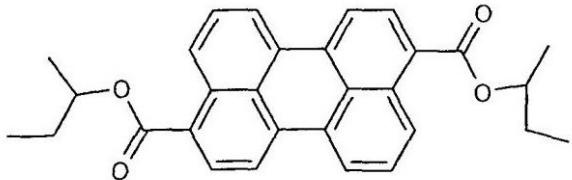
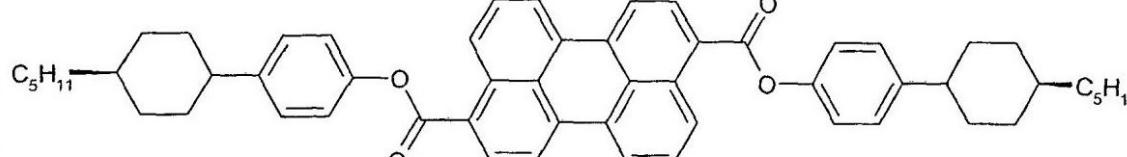
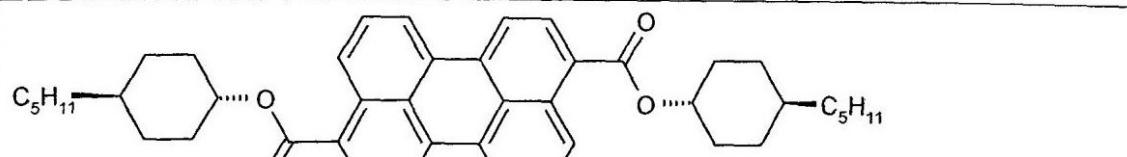
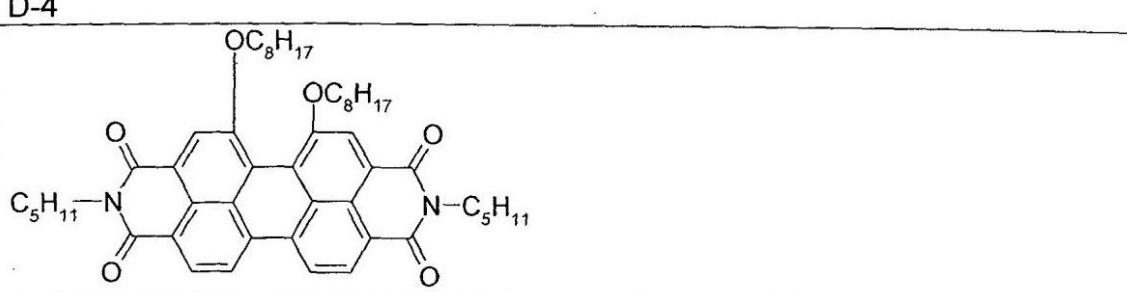
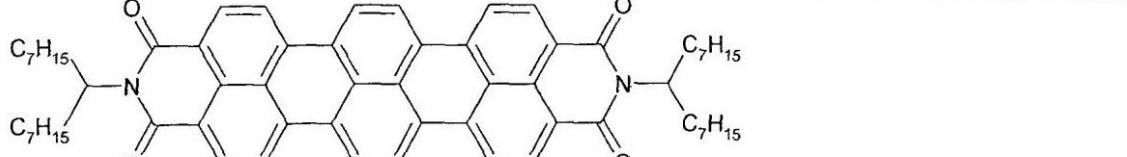
20

【0131】

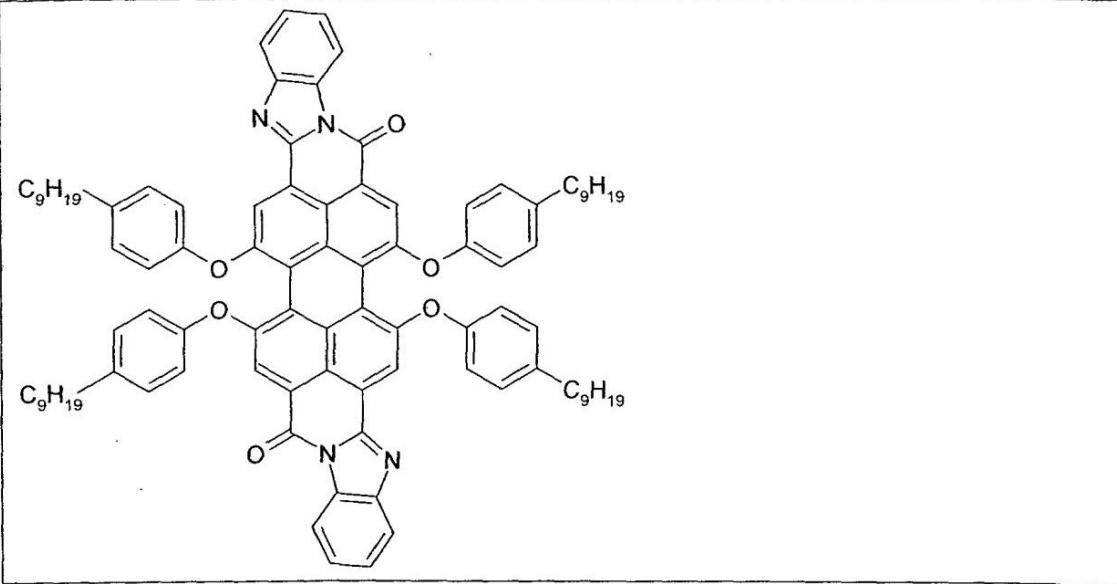
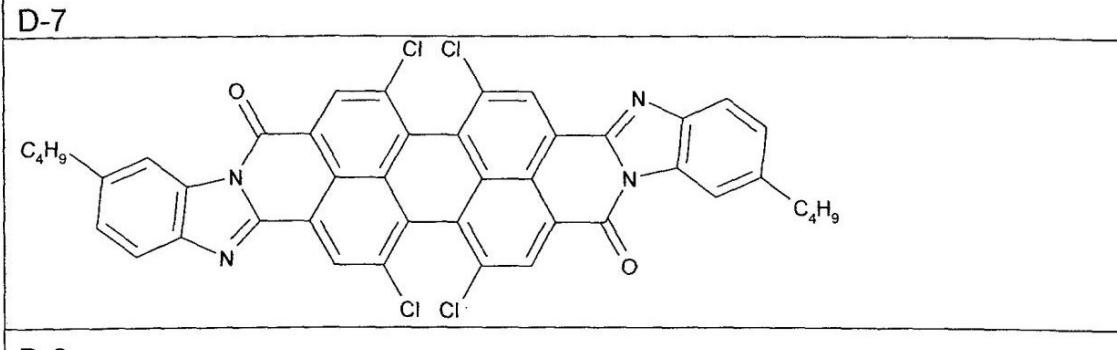
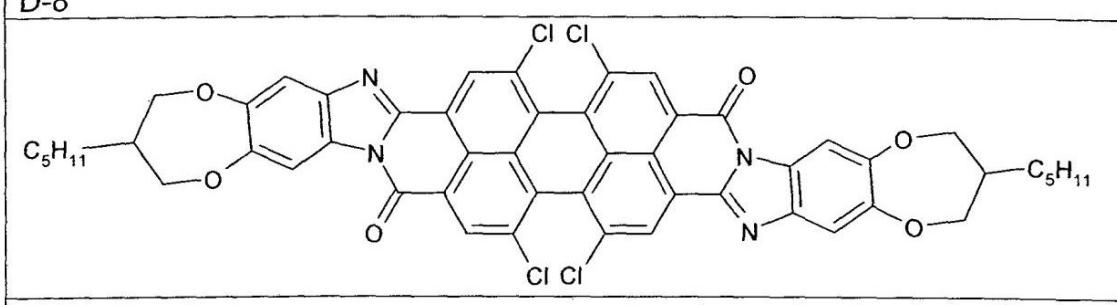
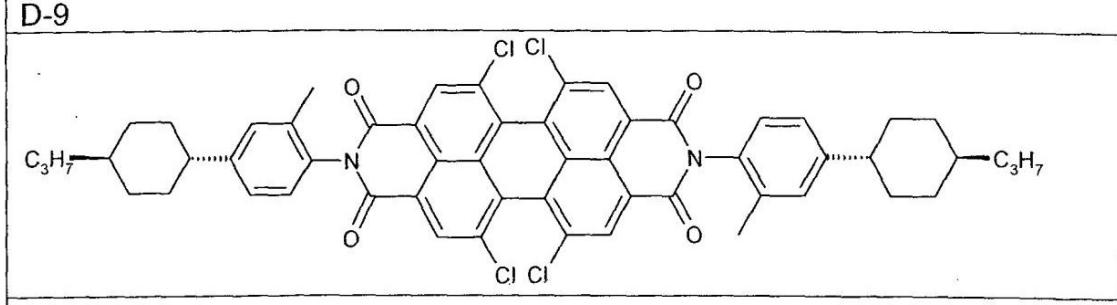
使用された化合物は以下のとおりである：

【表10-1】

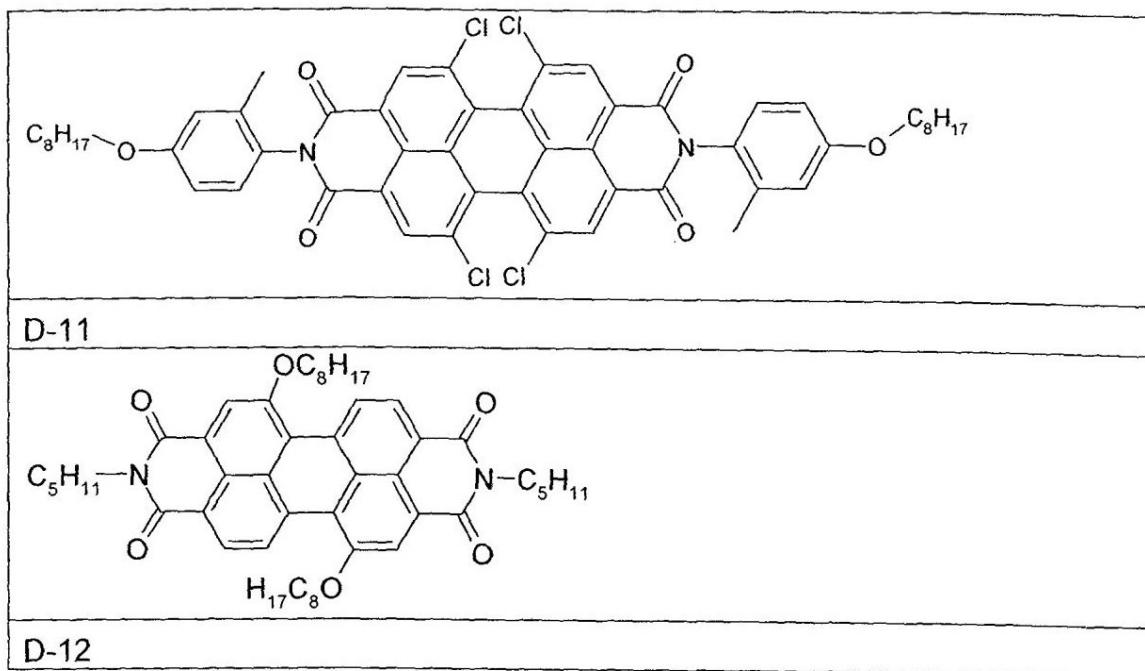
表10

	D-1	10
	D-2	20
	D-3	30
	D-4	40
	D-5	
	D-6	

【表 1 0 - 2 】

	10
D-7 	20
D-8 	30
D-9 	40
D-10	

【表 10 - 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
G 02 F 1/13 (2006.01)	G 02 F 1/13 500
G 02 F 1/137 (2006.01)	G 02 F 1/137

(31)優先権主張番号 61/739,280

(32)優先日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

(72)発明者 ユンゲ,ミヒヤエル

ドイツ連邦共和国 6 4 3 1 9 プフングシュタット、ミュラー-グッテンブルン - シュトラーセ
5

(72)発明者 バイエル,アンドレアス

ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 2 ハーナウ、ヘンデルシュトラーセ 2 6

(72)発明者 パトワル,ウルスラ

ドイツ連邦共和国 6 4 3 5 4 ラインハイム/ゲオルゲンハウゼン、オレンハウアーシュトラー
セ 6

(72)発明者 キルシュ,ピア

ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 2 ゼーハイム-ユーゲンハイム、ベートーヴェンリンク 2 8

(72)発明者 ベック,スーザン

ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 3 ダルムシュタット、ヘルゲシュトラーセ 2 6

合議体

審判長 富士 良宏

審判官 牟田 博一

審判官 日比野 隆治

(56)参考文献 特開平08-231960(JP,A)

特開2009-46525(JP,A)

特開2010-208861(JP,A)

特表2013-531279(JP,A)

特開平1-170687(JP,A)

液晶デバイスハンドブック,日刊工業新聞社,1989年,初版第1刷,第192-196頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K19