

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4435314号  
(P4435314)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

|            |           |               |
|------------|-----------|---------------|
| C09K 19/12 | (2006.01) | C09K 19/12    |
| C09K 19/30 | (2006.01) | C09K 19/30    |
| C09K 19/14 | (2006.01) | C09K 19/14    |
| GO2F 1/13  | (2006.01) | GO2F 1/13 500 |

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平9-124743  
 (22) 出願日 平成9年4月30日(1997.4.30)  
 (65) 公開番号 特開平10-72584  
 (43) 公開日 平成10年3月17日(1998.3.17)  
 審査請求日 平成16年4月30日(2004.4.30)  
 (31) 優先権主張番号 08/641,037  
 (32) 優先日 平成8年4月30日(1996.4.30)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesellschaft mit beschraenkter Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 O, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic of Germany  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司

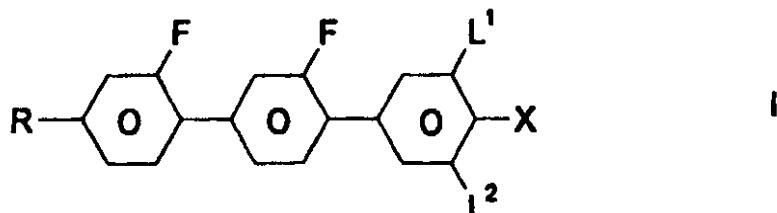
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶媒体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

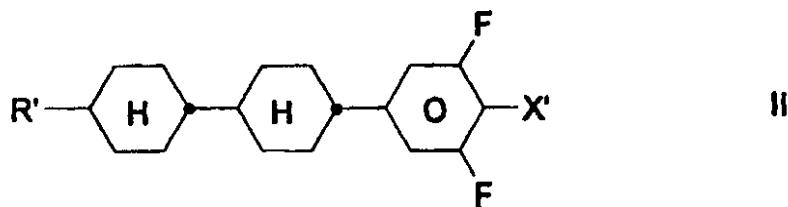
正の誘電異方性を有する極性化合物の混合物を基材とする液晶混合物であつて、式 I :  
 【化 1】



10

で表されるフッ素化ターフェニル化合物の 1 種または 2 種以上、  
 式 I I :

【化2】



で表わされる化合物の1種または2種以上、

10

各式中、RおよびR'はそれぞれ相互に独立して、12個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のCH<sub>2</sub>基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-

-O-CO-により置き換えられていてもよく、そして

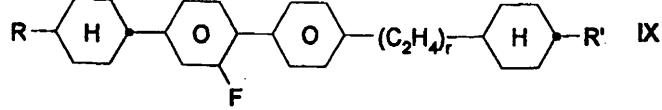
Xは、F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>またはOCHF<sub>2</sub>であり、

X'はFであり、およびそしてL<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>はそれぞれ相互に独立して、HまたはFである、

式IX

【化3】

20



式中、

Rは、それぞれ12個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のCH<sub>2</sub>基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O-または-O-CO-により置き換えられていてもよく、

30

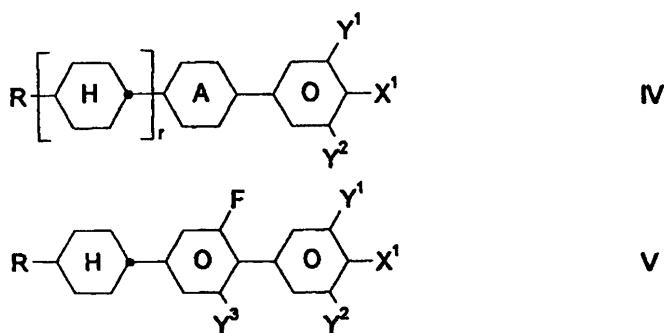
R'はRについて記載の意味と同一の意味を有し、

rは0である、

で表される化合物の1種または2種以上、および

式IVまたはV

【化4】



式中、

Rは、それぞれ12個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のCH<sub>2</sub>基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O-または-O-CO-により置

50

き換えられてもよく、そして

$X^1$ は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ または $OC HF_2$ であるか、または7個までの炭素原子をそれぞれ有するフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基であり、

$Y^1$ 、 $Y^2$ および $Y^3$ はそれぞれ、 $H$ または $F$ であり、

【化5】



10

は1,4-フェニレンであり、

$r$ は1である

で表される化合物の1種または2種以上、

を含有し、

透明点が92以上であることを特徴とする、前記液晶混合物。

【請求項2】

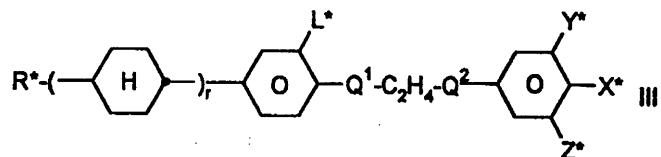
$X$ が塩素またはフッ素であることを特徴とする、請求項1に記載の混合物。

【請求項3】

液晶混合物が式III:

【化6】

20



式中、

$R^*$ は、15個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上の $CH_2$ 基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ または $-O-CO-$ により置き換えられてもよく、

30

$r$ は、0または1であり、 $X^*$ は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $CF_3$ 、 $OCF_3$ または $OC HF_2$ であり、そして

$L^*$ 、 $Y^*$ および $Z^*$ はそれぞれ、 $H$ または $F$ であり、そしてまた

$Q^1$ および $Q^2$ の一方は、1,4-フェニレンまたは3-フルオロ-1,4-フェニレンであり、そして残りの他方は単結合である、

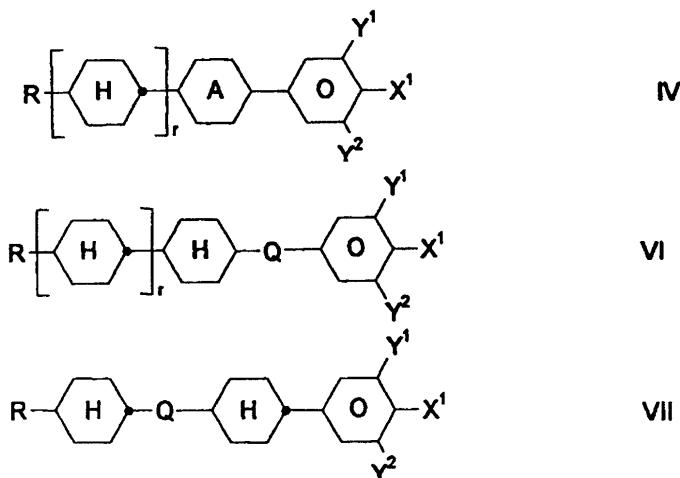
で表わされる化合物の1種または2種以上をさらに含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の混合物。

【請求項4】

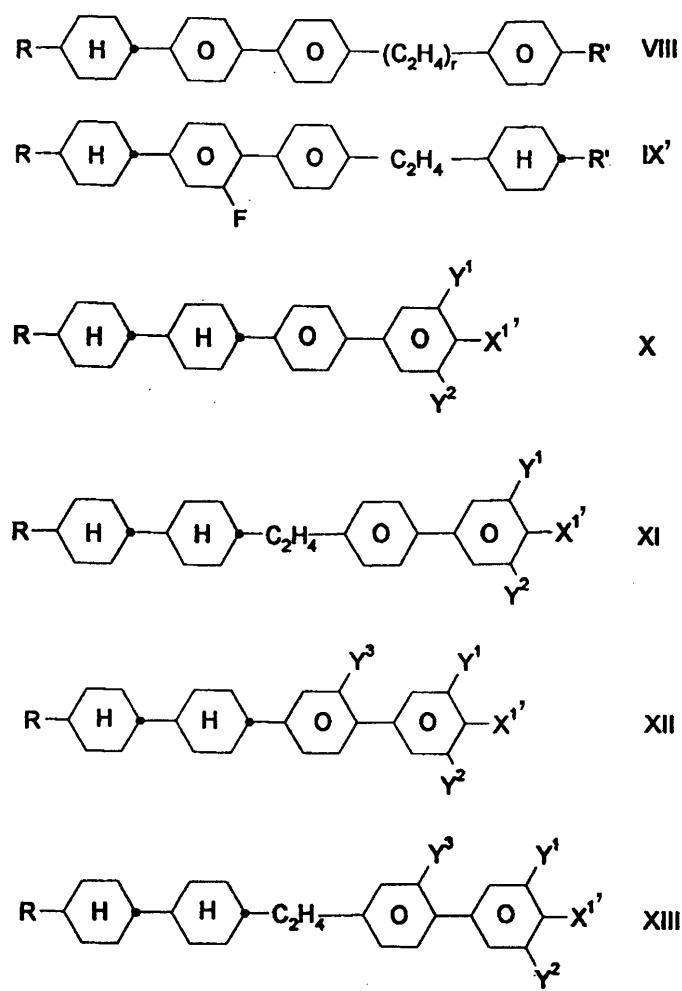
40

液晶混合物が式IV、V I ~ V I I I 、IX'、X~X I I I :

## 【化7】



## 【化8】



各式中、

R は、それぞれ 1~2 個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する 1 個または 2 個以上の  $\text{CH}_2$  基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O- または -O-CO- により置き換えられていてもよく、

R' は R について記載の意味と同一の意味を有し、

$X^1$  は、  $F$ 、  $Cl$ 、  $CF_3$ 、  $OCF_3$  または  $OC HF_2$  であるか、 または 7 個までの炭素原子をそれぞれ有するフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基であり、

$X^1'$  は、  $F$ 、  $Cl$ 、  $CF_3$ 、  $OCF_3$  または  $OC HF_2$  であるか、 または 7 個までの炭素原子をそれぞれ有するフルオロアルキル基であり、

$Y^1$ 、  $Y^2$  および  $Y^3$  はそれぞれ、  $H$  または  $F$  であり、

$Q$  は、  $-C_2H_4-$ 、  $-C_4H_8-$  または  $-CO-O-$  であり、

【化 9】



10

はトランス-1, 4-シクロヘキシレンあり、 そして

$r$  は、 0 または 1 である、

ただし上記式 I V で表わされる化合物は式 I I で表わされる化合物について与えられた意味と同一の意味を有するものではないものとする、

から選択される化合物の 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする、 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の混合物。

【請求項 5】

一般式 I ~ V I I からなる群から選択される化合物および一般式 V I I I ~ X I I I からなる群から選択される化合物からなることを特徴とする、 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の混合物。

20

【請求項 6】

請求項 1 に記載の液晶混合物の電気光学用途への使用。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の液晶混合物を含有する電気光学液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

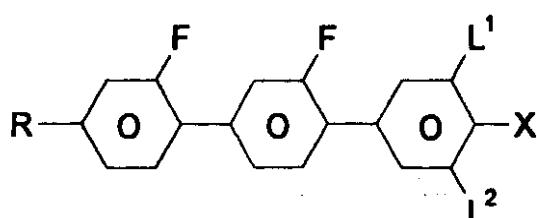
【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 正の誘電異方性を有する極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体、 および高温および UV 安定性を有するマトリックス液晶ディスプレイに關し、 本発明による液晶媒体は、 正の誘電異方性を有する極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体であつて、 式 I :

30

【化 7】



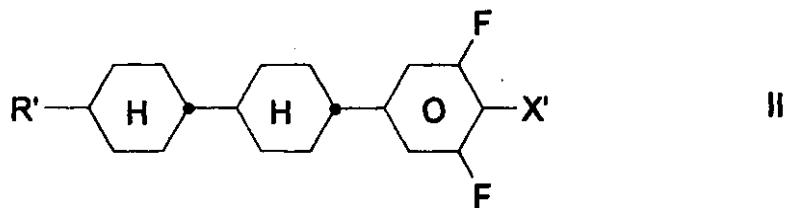
I

40

を有するフッ素化ターフェニル化合物の 1 種または 2 種以上および式 I I :

【0002】

【化 8】



で表わされる化合物の1種または2種以上、

各式中、RおよびR'はそれぞれ相互に独立して、12個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のCH<sub>2</sub>基はそれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O-または-O-CO-により置き換えられていてもよく、

XおよびX'はそれぞれ相互に独立して、F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>またはOCHF<sub>2</sub>であり、そして

L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>はそれぞれ相互に独立して、HまたはFである、  
を含有することを特徴とする液晶媒体である。

【0003】

【従来の技術】

アクティブマトリックスディスプレイ(AMD)は、高度情報容量を有する興味深いディスプレイとして市場で格別に好まれている。このようなAMDはTV用途に(例えば、投影装置)およびまた、例えばラップトップ用、自動車用および航空機用のディスプレイとして使用される。

AMDは各画素で集積される非線型電気切換素子を有する。非線型駆動素子としては、薄膜トランジスター(TFT) [Okubo,U.等によるSID82 Digest,40~41頁(1982)]またはダイオード(例えば、金属絶縁体金属:IMM) [Niwa,K.等によるSID84 Digest,304~307頁(1984)]を使用することができる。これらの非線型駆動素子は、良好な視覚角度特性を得ることができる場合には、むしろ平坦な電気光学特性曲線を伴う電気光学効果の使用を可能にする。

【0004】

従って、90°のねじれ角を有するTN型LCDセル [Schadt,M.およびHelfrich,W.によるAppl.Phys.Lett.,18,127(1971)]を使用することができる。広い視覚角度にわたり良好なコントラストを得るために、第一光透過率極小値で動作することが要求される [Pohl,L.,Eidenschink,R.,Pino,F.del.,およびWeber,G.によるドイツ国特許DBP3022818(1980)および米国特許4398803(1981);Pohl,L.,Weber,G.,Eidenschink,R.,Baur,G.およびFehrenbach,W.によるAppl.Phys.Lett.,38,497(1981);液晶部門で発表されたWeber,G.,Finkenzeller,U.,Geelhaar,T.,Plach,H.J.,Rieger,B.およびPohl,L.によるInt.Sysmp.on Liq.Cryst,Freiburg(1988)]。これらのAMDはTV用途に非常に良く適しており、従って市場で格別の注目を浴びている。

【0005】

これらの用途に対しては、液晶の数種の物性が、受動的TNディスプレイの場合よりもさらに重要になる。AMDの性能に関して決定的ないくつかの物性には、液晶の抵抗値および安定性がある [Togashi,S.,Sekiguchi,K.,Tanabe,H.,Yamamoto,E.,Sorimachi,K.,Kajimaa,E.,Watanabe,H.,Shimizu,H.によるProc.Eurodisplay 84,1984年9月:A210~288;Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings,144頁以降、Paris;Stromer,M.によるProc.Eurodisplay 84,1984年9月:Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays,145頁以降、Paris]。

【0006】

しばしば生じる問題に、抵抗値(resistivity)に対する、従ってディスプレイ内の液晶混合物の一般的性能に対するUV照射線の有害な影響がある。

10

20

30

40

50

AMDでは、非線型切換素子がマルチプレックス駆動される。これらの素子は活性である制限時間内は、画素の電極を帯電させる。次いでこれらの素子は、次回に再度アドレスされるまで、不活性になる。従って、活性化した（帯電した）画素に対する電圧の変化は望ましくないが、このようなディスプレイの非常に重大な特徴でもある。この画素の放電は、2つの因子により決定される。これらの因子は、液晶を含む画素の容量および電極間の誘電性物質、すなわち液晶の抵抗値である。画素における電圧の減衰の固有時定数(RC-time)は、2回のアドレスサイクル間の時間( $t_{adr.}$ )よりも顕著に長くなければならない。AMDの性能を説明するためにしばしば使用されるパラメーターは、画素の電圧保持率(HR)である：

【0007】

10

【数1】

$$HR = \frac{V(t_0) + V(t_0 + t_{adr.})}{2V(t_0)}$$

画素における電圧が指数的に減衰するに従い、この保持率が増加するから格別に大きい抵抗値を有する液晶材料が必要である。

ディスプレイ内部の液晶の抵抗値にとって重要な数種の問題点があり、この問題点には、例えば配向層、配向層材料の硬化条件などがある。使用する液晶の電気的性質も極めて重要である。特に、ディスプレイ内部の液晶の抵抗値は、画素における電圧低下の大きさを決定する。

【0008】

20

小さい  $n$  値を有する材料を使用した従来の研究では、TFT用途の場合の抵抗値およびUV安定性に関わる要件およびこの抵抗値の温度依存性にかかる要件は、末端基としてシアノ基を含有する物質には適合しないとされていた。ハロゲン化末端基を含有する非シアノ物質は、慣用のシアノ物質に比較して良好な抵抗値およびUV安定性を示すことができ、かつまた優れた粘度値を示すことができる。しかしながら、一般に、これらの非シアノ物質は残念なことに、特に低温において、強力な結晶相形成傾向および（または）スメクティック相形成傾向を示す。また、ハロゲン化末端基を有する非シアノ物質の透明点および誘電異方性値は格別に低い。

30

【0009】

最近の市販の混合物は、広い温度範囲にわたり動作させなければならない；従って、低温における結晶化またはスメクティック相形成は排除されなければならない。ネマティック混合物の開発における液晶材料の有用性に関わり、良好な溶解性は最も重要な予備条件の一つである。この理由で、高い融解温度またはスメクティック相形成傾向を有する化合物は適当ではない。

構成成分および相当する混合物デザインを非常に注意深く選択することによって、第一極小値用途のための広いネマティック温度範囲を有し、かつまた小さい複屈折を有する非シアノ混合物を見出すことができた [B.Rieger等によるProc., 18. Freiburger Arbeitstagung Fleussigkristalle, Freiburg, 1989, 16 (1989)]。本発明の目標混合物にとって必須である大きい複屈折を有する非シアノ物質は、残念なことに多くの場合に、複屈折の小さい類似物質に比較して、高い融点および（または）強力なスメクティック相形成傾向などのより望ましくない性質を示すことさえある：

【0010】

40

【化9】

| 番号 | 化学構造 | $\Delta n$ | 中間相 (°C)          |
|----|------|------------|-------------------|
| 1  |      | 0.126      | K 70 S 79 N 193 I |
| 2  |      | 0.199      | K 142 N 192 I     |
| 3  |      | n.m.       | K 105 S 245 I     |

10

K : C r y s t a l 結晶相

I : アイソタクティック相

S : スメクティック相

N : ネマティック相

## 【0011】

WO 90/09240 の広い一般式は、式 I で表わされるフルオロターフェニル化合物を包含している。しかしながら、この特許はこれらの化合物について 1 つの例も記載しておらず、及びフッ素化フルオロ - およびクロロ - ターフェニル化合物を含有する混合物についても 1 つの例も記載していない。

20

ゴーチ - タリー (Gooch-Tarry) 曲線の第二光透過率極小値または第三以上の光透過率極小値で動作させるのに適する複屈折を有する従来技術の混合物は、アクティブマトリックス用途では受け入れられない。

従って、A M D で使用するために適する大きい抵抗値およびその他の材料物性を有する液晶組成物が依然として格別に求められている。

## 【0012】

上記したように、クロロターフェニル化合物 (化合物番号 3) は、JP 60-056932 - A から公知である。前記したように、これらの化合物は、特に別種の液晶材料中における制限された溶解性、それらの高い融点およびそれらの際立ったスメクティック相形成性の観点から、電子工業界での厳しいスペックに適合することができない。従って当技術において、大きい複屈折を有する改良された非シアノ液晶化合物が求められている。

30

式 I で表わされるクロロターフェニル化合物は、国際液晶会議 (LC Conference) (ピサ / イタリア ; 1992) で発表されている。

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、大きい抵抗値を有し、A M D ディスプレイで使用するに適する材料物性を有する液晶媒体を提供することにあった。

本発明の課題はまた、高温安定性および U V 安定性を有するマトリックス液晶ディスプレイを提供することにあった。

## 【0014】

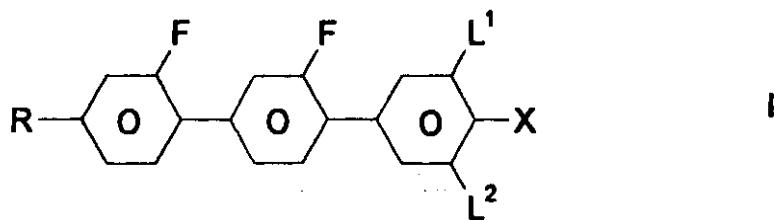
40

## 【課題を解決するための手段】

液晶媒体が、少なくとも 1 種の下記式 I で表わされる化合物および少なくとも 1 種の下記式 I I で表わされる化合物を含有する場合に、この課題が解消されることが見出された。即ち、正の誘電異方性を有する極性化合物の混合物を基材とする液晶媒体であって、式 I :

## 【0015】

## 【化 10】

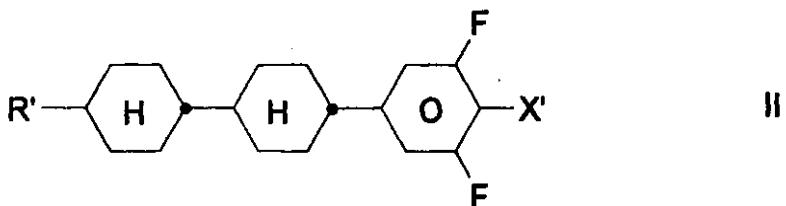


を有するフッ素化ターフェニル化合物の1種または2種以上および式II:

【0016】

【化11】

10



で表わされる化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とする液晶媒体である（各式中、RおよびR'はそれぞれ相互に独立して、12個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のCH<sub>2</sub>基はそれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O-または-O-CO-により置き換えられていてもよく、そしてXおよびX'はそれぞれ相互に独立して、F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>またはOCHF<sub>2</sub>であり、そしてL<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>はそれぞれ相互に独立して、HまたはFである）。

式Iおよび式IIで表わされる化合物において、RおよびR'は好ましくは、アルキルまたはアルコキシであり、XおよびX'は好ましくは、ClまたはFである。

【0017】

本発明はまた、高温安定性およびUV安定性を有するマトリックス液晶ディスプレイに關し、このマトリックス液晶ディスプレイは、

30

-フレームとともに、厚さdのセルを形成している2枚の面平行の支持基板、  
-この支持基板上に存在し、各画素を駆動させる集積非線型素子、および  
-セル内に存在し、正の誘電異方性および複屈折nを有するネマティック液晶混合物、  
を備えており、そしてこのディスプレイは、d·nを適当に選択することによってゴーチ-タリー曲線の第二光透過率極小値または第三以上の光透過率極小値で動作するものであって、UV光(280~400nm, 12mW/cm<sup>2</sup>)に20時間さらされた後の電圧保持率HR<sub>20</sub>とUV光にさらす以前のHR<sub>0</sub>との商が98%よりも大きいか、または98%に等しく、かつまた他の要件に適合する非常に大きい抵抗値を有する液晶組成物であることを特徴とするディスプレイである。

40

【0018】

本発明により、ラテラルにフッ素化されておりそして（または）エチル結合した非シアノ物質を使用することによって、このようなHR値が、大きい複屈折を有する混合物においてさえも可能になることが見出された。非常に大きいRC時間値をAMDで得ることができる。これらの混合物はまた、減少した粘度を示し、かつまた妥当なしきい値電圧で短い駆動時間を可能にする。

このAMDの厚さは好ましくは、3~10μmの範囲にある。特に好ましい範囲は、3~7μmの範囲である。

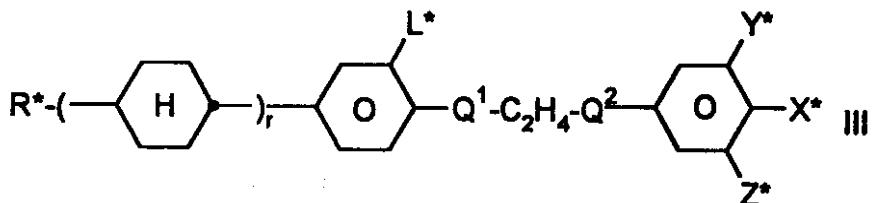
【0019】

【発明の実施の形態】

50

下記の好適態様は、A M D 内に存在させるネマティック液晶混合物に関するものである：この液晶混合物は好ましくは、下記式 I I I で表わされる化合物の 1 種または 2 種以上を含有する：

【化 1 2】



【0020】

式中、R<sup>\*</sup>は、15個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のC H<sub>2</sub>基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O-または-O-CO-により置き換えられていてもよく、

rは、0または1であり、

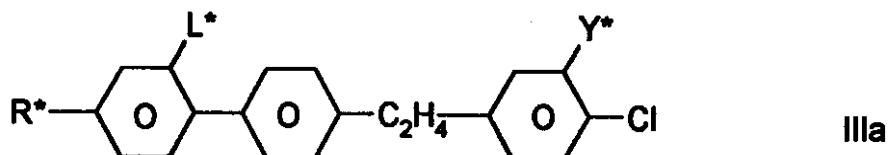
X<sup>\*</sup>は、F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>またはOCHF<sub>2</sub>であり、そしてL<sup>\*</sup>、Y<sup>\*</sup>およびZ<sup>\*</sup>はそれぞれ、HまたはFであり、そしてまた

Q<sup>1</sup>およびQ<sup>2</sup>の一方は、1,4-フェニレンまたは3-フルオロ-1,4-フェニレンであり、そして残りの他方は単結合である。

【0021】

下記式 I I I a で表わされる化合物は特に好適である：

【化 1 3】

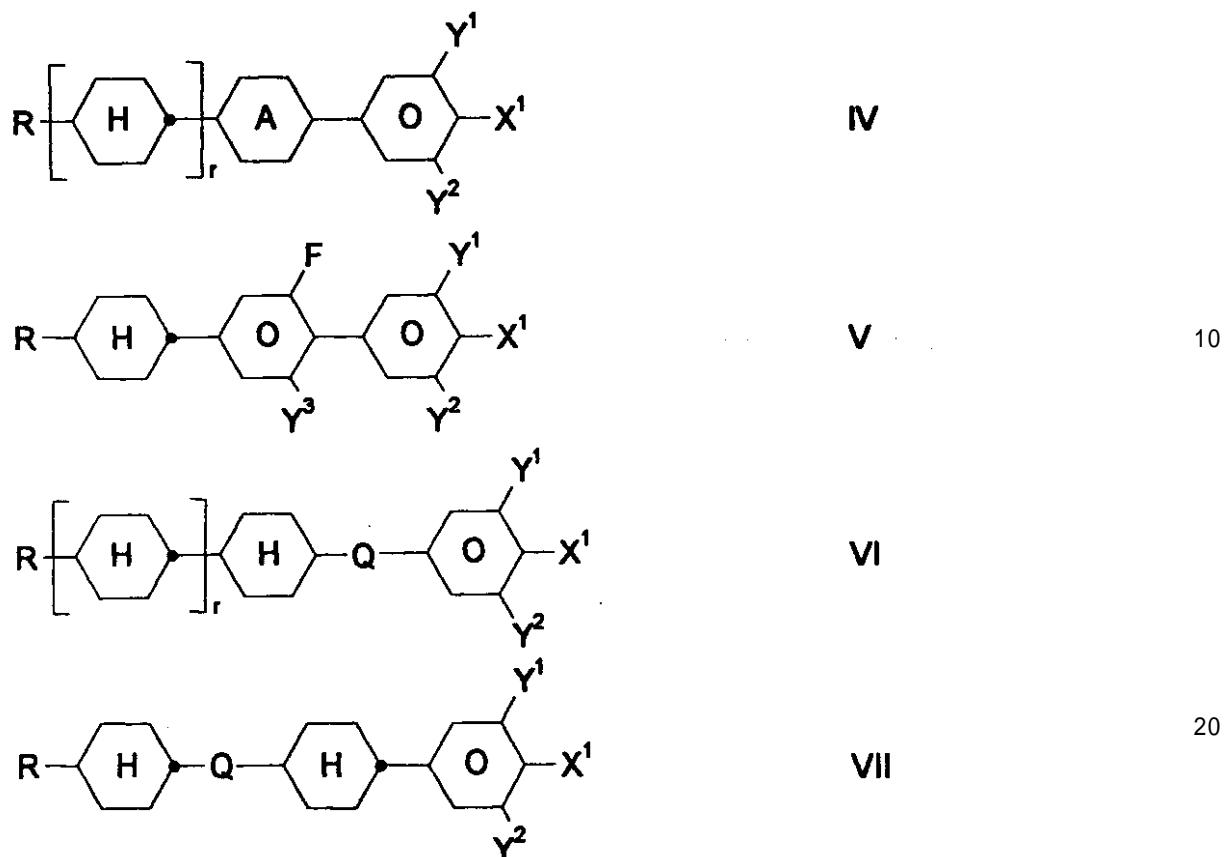


30

本発明の液晶混合物は好ましくは、下記式 I V ~ V I I から選択される化合物の1種または2種以上を含有する：

【0022】

【化 1 4】



## 【0023】

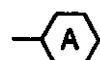
各式中、Rは、それぞれ12個までの炭素原子を有するアルキル基またはアルケニル基であり、これらの基は未置換であるか、またはハロゲンにより置換されており、そしてまたこれらの基中に存在する1個または2個以上のCH<sub>2</sub>基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、-O-、-CO-O-または-O-CO-により置き換えられていてもよく、

X<sup>1</sup>は、F、Cl、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>またはOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>であるか、または7個までの炭素原子をそれぞれ有するフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基であり、

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>およびY<sup>3</sup>はそれぞれ、HまたはFであり、

Qは、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-または-CO-O-であり、

## 【化15】

——は、トランス-1,4-シクロヘキシレンまたは1,4-フェニレンで

あり、そして

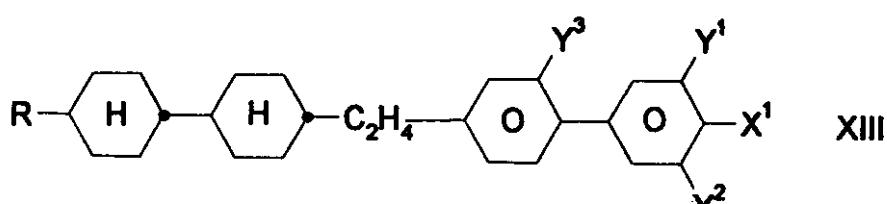
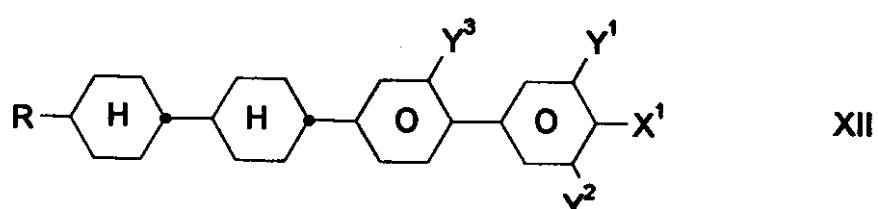
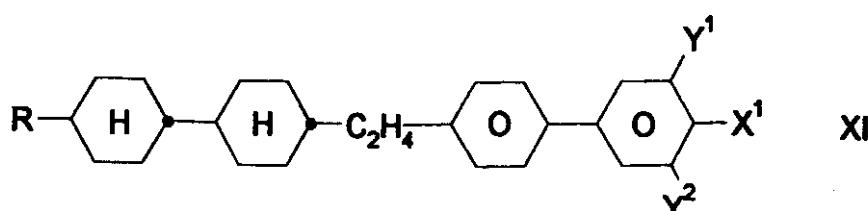
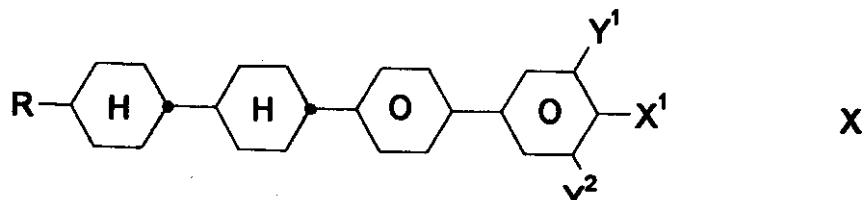
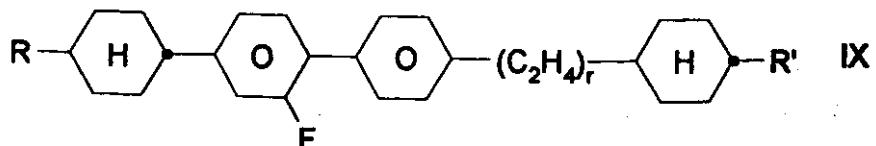
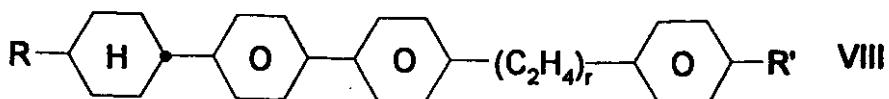
rは、0または1である、

ただし上記式IVで表わされる化合物は式IIで表わされる化合物について与えられた意味と同一の意味を有するものではないものとする、

## 【0024】

本発明の液晶混合物は好ましくは、下記式VIII～XIIIで表わされる化合物の1種または2種以上を含有する：

## 【化16】



## 【0025】

各式中、R、r、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>はそれぞれ相互に独立して、請求項4に定義されているとおりであり、R'はRについて記載の意味と同一の意味を有する。

本発明の混合物は基本的に、一般式I～VIIからなる群から選択される化合物からなる。

下記に好適態様を挙げる：

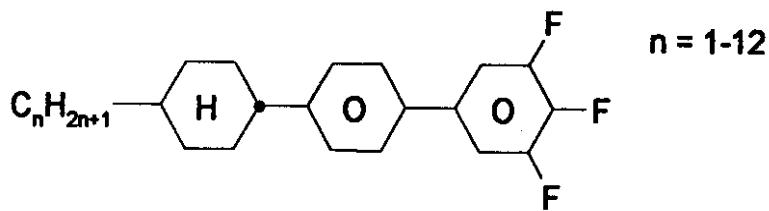
- 式Iで表わされる化合物の1種または2種以上を少なくとも10重量%の割合で含有する混合物。

- 式IIで表わされる化合物の1種または2種以上を少なくとも5重量%の割合で含有する混合物。

## 【0026】

- 下記式で表わされる化合物の少なくとも1種をさらに含有することができる混合物：

## 【化17】



## 【 0 0 2 7 】

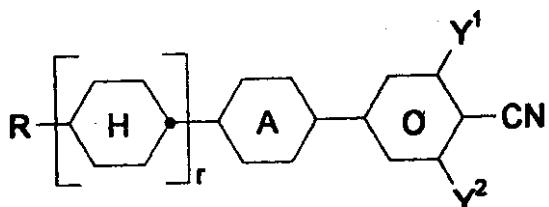
前記化合物は、例えばDOS 30 42 391、DOS 39 02 328、DOS 39 13 554、DOS 39 09 802、  
W089/02884、W090/15113、W090/09420、国際特許出願No.PCT/EP90/01292、同No.PCT/EP90  
/00411、同No.PCT/EP90/01471、同No.PCT/EP90/02109およびヨーロッパ特許出願No.91 10  
0 675.7から公知であるか、または公知化合物と同様にして製造することができる。 10

## 【 0 0 2 8 】

本発明による混合物は通常、指定骨格構造を有する中程度に極性の化合物およびその他の  
非シアノ化合物を基材とするものである。しかしながら、格別に大きいHR値が不要である  
場合、例えばTNまたはSTNで使用する場合には、このような混合物がまた、公知  
のシアノ液晶成分、好ましくは下記式で表わされる化合物をさらに含有することができる  
ことは勿論のことである：

## 【化 1 8 】

20



式中、R、r、、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> は前記した意味を有する。

30

## 【 0 0 2 9 】

生成する混合物は、非常に低い温度を包含する格別に広いネマティック相範囲の獲得に重  
要である（野外用）。

本発明の混合物は好ましくは、中程度に極性のハロゲン化成分を基材とするものであり、  
そして（または）シアノ成分を実質的に含有していない。

式Iで表わされる新規化合物は、EP 0 439 089A1、W0 90/09420、W0 90/15113およびW0 9  
1/13850、W0 91/00411に記載の方法と同様にして製造することができ、これらの記載を引  
用してここに組み入れる。

式I～XIIIで表わされる成分において、R、R'およびR''は好ましくは、炭素原子  
1～7個を有する直鎖状アルキル基であり、あるいは直鎖状メトキシアルキル基（メトキ  
シメチル、メトキシエチル、メトキシプロピル、メトキシブチル、メトキシベンチル、メ  
トキシヘキシル、メトキシヘプチル）である。 40

## 【 0 0 3 0 】

本発明による混合物の製造は、慣用の方法で行う。一般に、少ない方の量で使用される成  
分の所望量を、主成分を構成する成分中に、好ましくは高められた温度で溶解させる。こ  
の温度を主成分の透明点以上であるように選択すると、溶解プロセスの完了を特に容易に  
見ることができる。

しかしながら、諸成分を、いずれの夾雑物または望ましくないドーピング物質も導入しな  
い適当な有機溶剤、例えばアセトン、クロロホルムまたはメタノール中の成分の溶液に混

50

合し、次いで溶剤を除去することもできる。

適当な添加剤を使用することによって、本発明による液晶相は、従来開示された A M D のいずれにも使用することができるように変性することができる。

【0031】

以下の例は本発明を説明するものであって、本発明を制限するものではない。各例において、液晶物質の融点および透明点は、摂氏度で示されている。パーセンテージは重量によるものである。

H R の測定は、スペーサーを使用することなく、標準 6  $\mu$  m T N - ディスプレイで、S.Matsu moto 等により開示されたとおりに行なった [Liquid Crystals, 5, 1320 (1989)]。導電性ITO層を有する標準フロートガラス (Balzers) および配向層としてラビングしたポリイミド層 (日本合成ゴムの A L - 1051) を使用した。このセルは UV 硬化性接着剤 (Norland の NOA - 61) により封止し、標準条件下に充填した。液晶混合物は、標準方法により注意深く精製した成分から構成した。UV 露光は、キセノン灯を備えたヘレウス - サンテスト (Heraeus-Suntest) (1.1 kW, 0.082 W/cm<sup>2</sup>, UV 遮断 310 nm) で行なった。

【0032】

本願明細書および下記の実施例において、液晶化合物の化学構造は、全て頭文字で示され、これらは下記に示すとおり化学式へ変換される。基  $C_nH_{2n+1}$  および  $C_mH_{2m+1}$  は全て、n 個または m 個の炭素原子をそれぞれ有する直鎖状アルキル基である。表 B のコードは自明である。表 A において、基本構造に関わる頭文字のみが示されている。具体的には、この頭文字の後に、ハイフンで分離して、置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $L^1$ 、 $L^2$  および  $L^3$  に関するコードが示される：

【0033】

【表 1】

| $R_1, R_2, L_1, L_2, R^1$<br>$L^3$ に関するコード | $R^2$                          | $L^1$            | $L^2$ | $L^3$ |
|--|--------------------------------|------------------|-------|-------|
| $n m$                                      | $C_nH_{2n+1}$                  | $C_mH_{2m+1}$    | H     | H     |
| $n O m$                                    | $C_nH_{2n+1}$                  | $OC_mH_{2m+1}$   | H     | H     |
| $n O . m$                                  | $OC_nH_{2n+1}$                 | $C_mH_{2m+1}$    | H     | H     |
| $n$  | $C_nH_{2n+1}$                  | CN               | H     | H     |
| $n N . F$                                  | $C_nH_{2n+1}$                  | CN               | F     | H     |
| $n F$                                      | $C_nH_{2n+1}$                  | F                | H     | H     |
| $n O F$                                    | $OC_nH_{2n+1}$                 | F                | H     | H     |
| $n C l$                                    | $C_nH_{2n+1}$                  | Cl               | H     | H     |
| $n F . F$                                  | $C_nH_{2n+1}$                  | F                | F     | H     |
| $n O m F F$                                | $C_nH_{2n+1}$                  | $OC_mH_{2m+1}$   | F     | H     |
| $n m F$                                    | $C_nH_{2n+1}$                  | $C_mH_{2m+1}$    | H     | H     |
| $n C F_3$                                  | $C_nH_{2n+1}$                  | $CF_3$           | H     | H     |
| $n O C F_3$                                | $C_nH_{2n+1}$                  | $OCF_3$          | H     | H     |
| $n O C H F_2$                              | $C_nH_{2n+1}$                  | $OCHF_2$         | H     | H     |
| $n S$                                      | $C_nH_{2n+1}$                  | NCS              | H     | H     |
| $rVsN$                                     | $C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s-}$ | CN               | H     | H     |
| $rEsN$                                     | $C_rH_{2r+1}-O-C_2H_{2s-}$     | CN               | H     | H     |
| $n N F$                                    | $C_nH_{2n+1}$                  | CN               | H     | H     |
| $n A m$                                    | $C_nH_{2n+1}$                  | $COOC_mH_{2m+1}$ | H     | H     |
| $n F . F . F$                              | $C_nH_{2n+1}$                  | F                | F     | H     |
| $n F . F$                                  | $C_nH_{2n+1}$                  | F                | F     | H     |

10

20

30

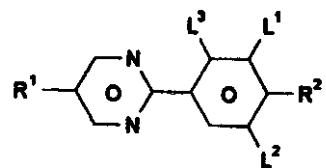
40

50

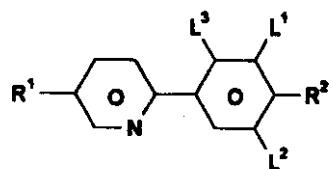
【0034】

表A：

【化19】

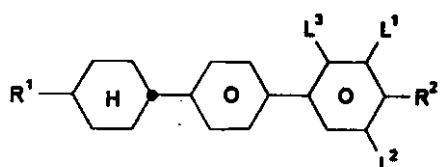


PYP

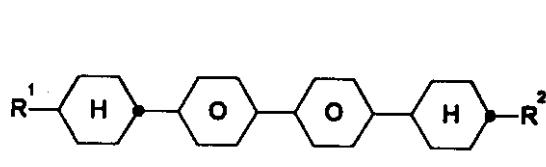


PYRP

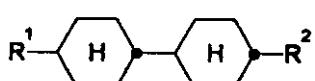
10



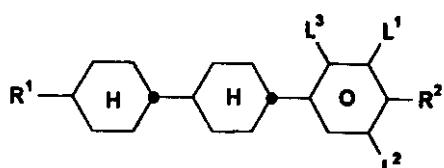
BCH



CBC

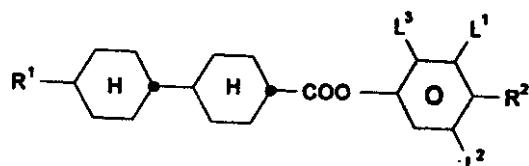


CCH

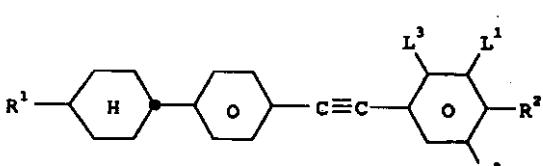


CCP

20

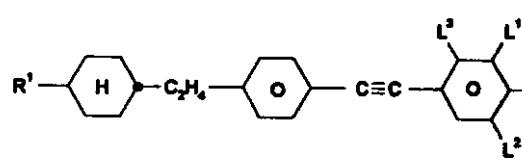


CP

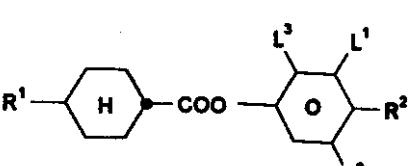


CPTP

30

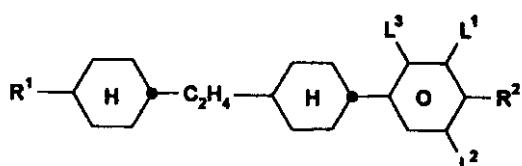


CEPTP

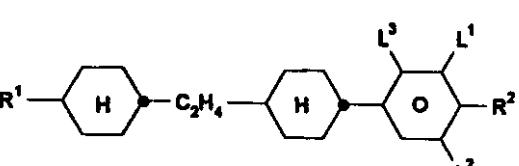


D

40



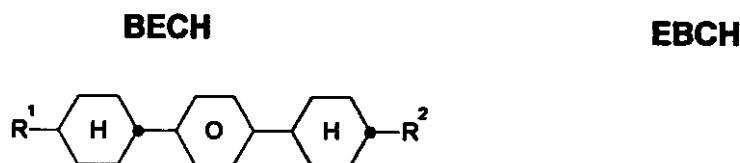
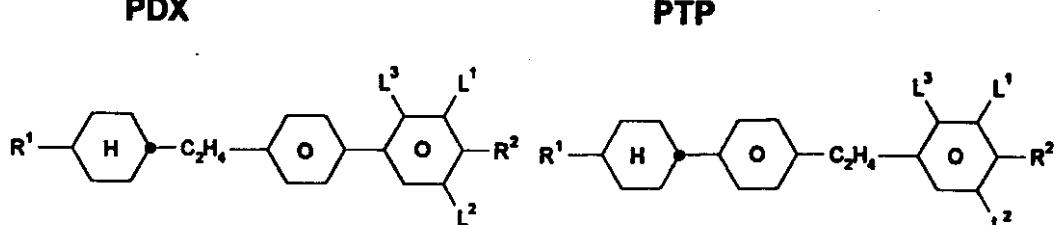
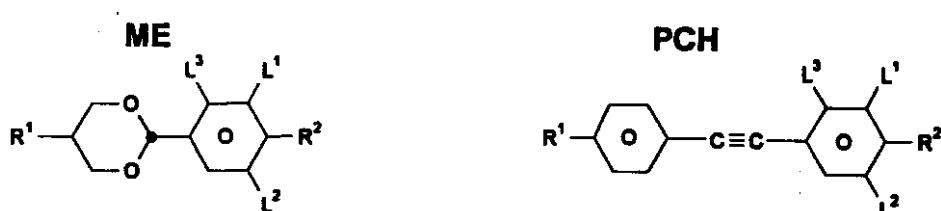
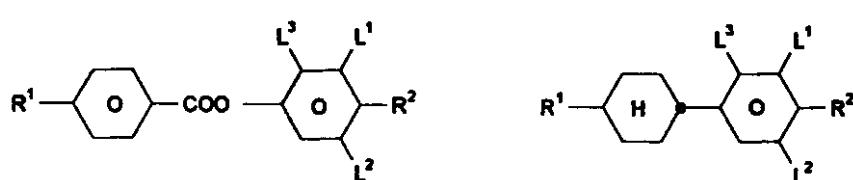
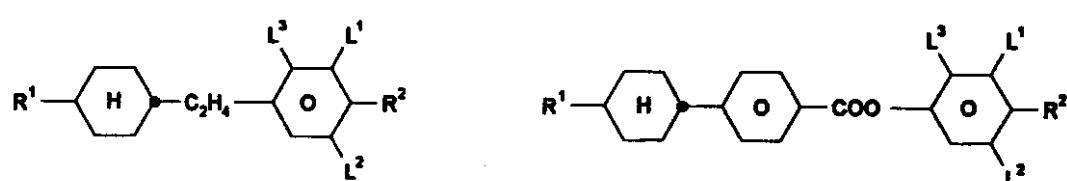
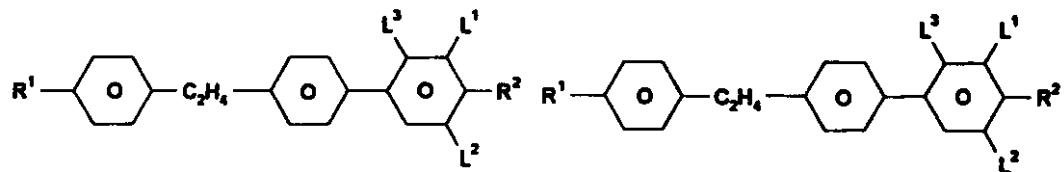
ECCP



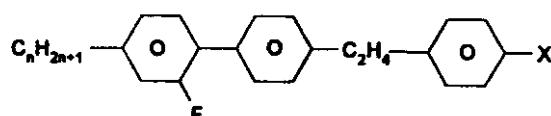
CECP

【0035】

【化20】



**CPC**



**FET-nX**

【0036】

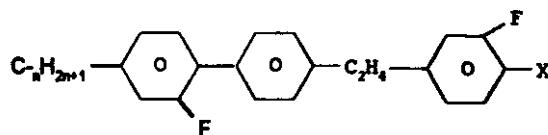
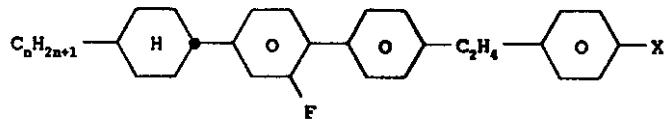
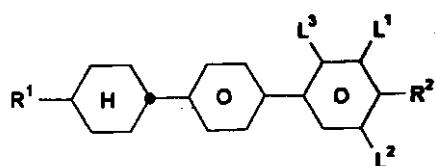
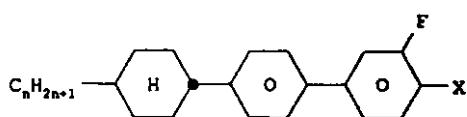
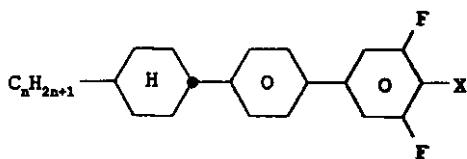
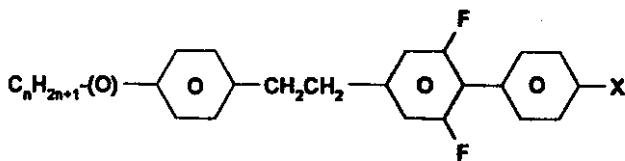
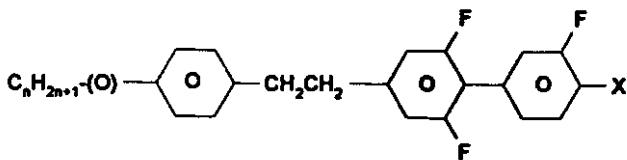
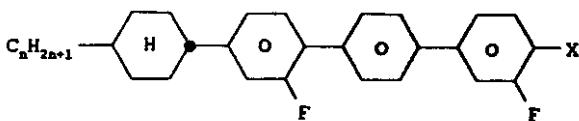
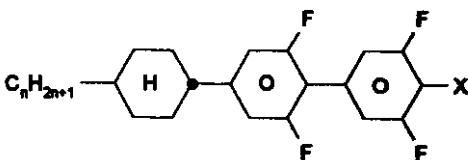
【化21】

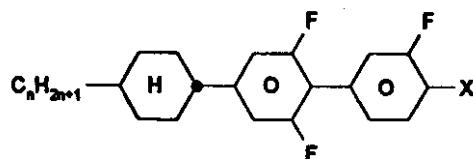
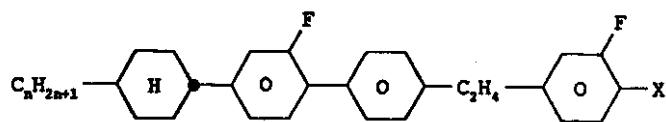
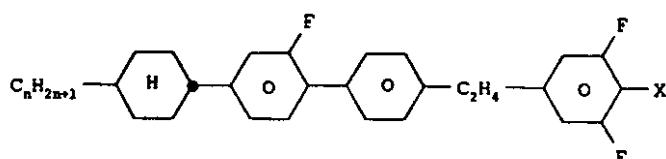
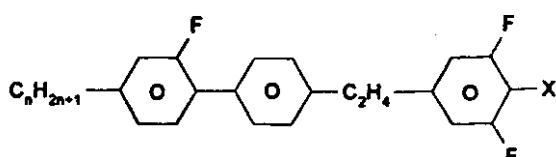
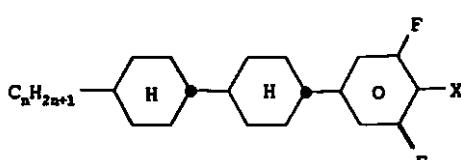
10

20

30

40

**FET-nX.F****CFET-nX****BCH****BCH-nX.F****BCH-nX.F.F****PEUP-n(O)X****PEP-n(O)X.F****CLPP-nX.F****CUP-nX.F.F**

**CUP-nX.F****CFET-n.X.F****CFET-n.X.F.F****FET-nX.F.F****CCP-nX.F.F**

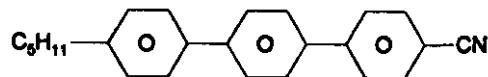
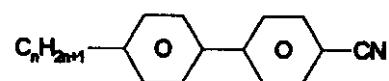
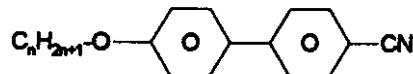
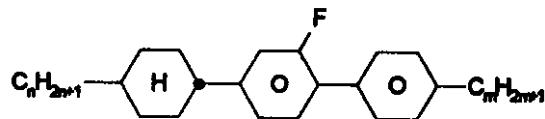
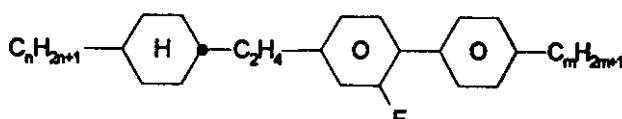
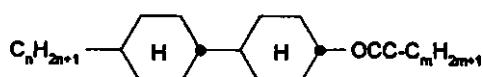
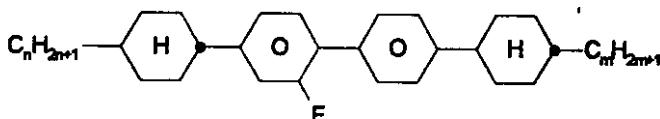
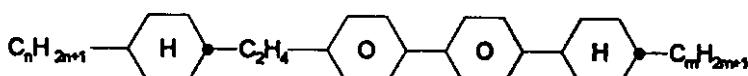
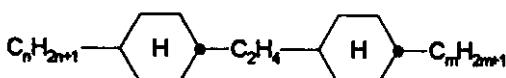
【 0 0 3 8 】

表 B ;

【 化 2 3 】

10

20

**T15****K3n****M3n****BCH-n.Fm****Inm****C-nm****CBC-nmF****ECBC-nm****ECCH-nm**

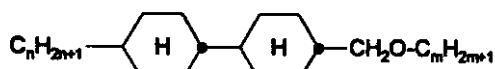
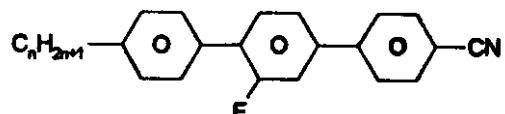
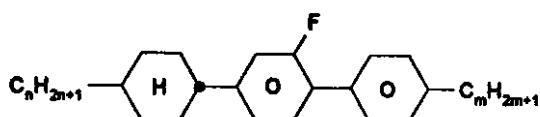
【 0 0 3 9 】  
【 化 2 4 】

10

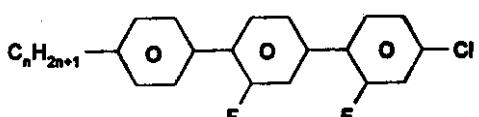
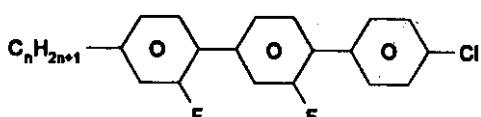
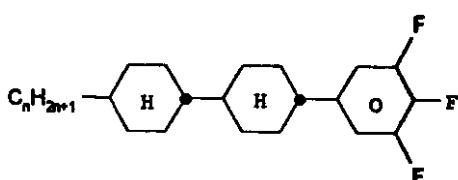
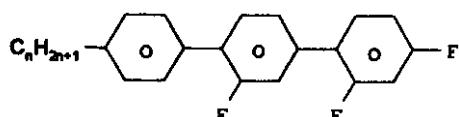
20

30

40

**CCH-n1EM****T-nFN**

10

**BCH-nmF****FT-n.FCI****T-nFCIF****T-nFFF****CCP-nF.F.F**

20

【0040】

【実施例】

例 1

【表2】

30

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| FT-3.FCI                   | 12.0 % |
| BCH-2F.F                   | 7.0 %  |
| BCH-3F.F                   | 9.0 %  |
| BCH-5F.F                   | 9.0 %  |
| CCP-2F.F.F                 | 10.0 % |
| CCP-3F.F.F                 | 13.0 % |
| CCP-5F.F.F                 | 7.0 %  |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 9.0 %  |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 9.0 %  |
| CCP-5OCF <sub>2</sub> .F.F | 11.0 % |
| CBC-33F                    | 4.0 %  |

40

【0041】

透明点 [ ] : + 9 7  
n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 1 9 1V<sub>(10, 0, 20)</sub> [ V ] : 1 . 4 5 V

【0042】

50

例 2

【表 3】

|                            |        |    |
|----------------------------|--------|----|
| FT-3.FCI                   | 10.0 % |    |
| CGU-2-F                    | 11.0 % |    |
| CGU-3-F                    | 10.0 % |    |
| CGU-5-F                    | 11.0 % |    |
| CCP-2F.F.F                 | 5.0 %  |    |
| CCP-3F.F.F                 | 5.0 %  | 10 |
| CCP-5F.F.F                 | 4.0 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>3</sub>      | 4.0 %  |    |
| CCP-4OCF <sub>3</sub>      | 4.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>3</sub>      | 4.0 %  |    |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 7.0 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.0 %  |    |
| CBC-33F                    | 3.0 %  | 20 |
| CBC-53F                    | 3.0 %  |    |
| CBC-55F                    | 3.0 %  |    |

【0 0 4 3】

透明点 [ ] : + 9 6  
 n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 1 8 5  
 V<sub>(10, 0, 20)</sub> [ V ] : 1 . 3 0 V

【0 0 4 4】

例 3

【表 4】

|                            |        |    |
|----------------------------|--------|----|
| FT-3.FCI                   | 12.0 % |    |
| BCH-2F.F                   | 7.0 %  |    |
| BCH-3F.F                   | 9.0 %  |    |
| BCH-5F.F                   | 9.0 %  |    |
| CCP-2F.F.F                 | 10.0 % |    |
| CCP-3F.F.F                 | 13.0 % |    |
| CCP-5F.F.F                 | 7.0 %  | 40 |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 10.0 % |    |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 10.0 % |    |
| CCP-5OCF <sub>2</sub> .F.F | 9.0 %  |    |
| CBC-33F                    | 4.0 %  |    |

【0 0 4 5】

透明点 [ ] : + 9 6  
 n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 1 9 2  
 V<sub>(10, 0, 20)</sub> [ V ] : 1 . 4 0 V

【0 0 4 6】

例 4

【表 5】

|                            |        |    |
|----------------------------|--------|----|
| FT-3.FCI                   | 11.0 % |    |
| BCH-2F.F                   | 3.5 %  |    |
| BCH-3F.F                   | 4.5 %  |    |
| BCH-5F.F                   | 4.5 %  |    |
| CCP-2F.F.F                 | 7.5 %  | 10 |
| CCP-3F.F.F                 | 9.0 %  |    |
| CCP-5F.F.F                 | 5.5 %  |    |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.5 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 9.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.5 %  |    |
| CGU-2-F                    | 5.5 %  |    |
| CGU-3-F                    | 5.0 %  |    |
| CGU-5-F                    | 5.5 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>3</sub>      | 2.0 %  | 20 |
| CCP-4OCF <sub>3</sub>      | 2.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>3</sub>      | 2.0 %  |    |
| CBC-33F                    | 3.5 %  |    |
| CBC-53F                    | 1.5 %  |    |
| CBC-55F                    | 1.5 %  |    |

【0 0 4 7】

透明点 [ ] : + 9 6

n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 1 6 8

V<sub>(10,0,20)</sub> [ V ] : 1 . 3 6 V

【0 0 4 8】

例 5

【表 6】

|                       |        |    |
|-----------------------|--------|----|
| FT-3.FCI              | 8.0 %  |    |
| CCP-2OCF <sub>3</sub> | 6.0 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>3</sub> | 6.0 %  |    |
| CCP-4OCF <sub>3</sub> | 6.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>3</sub> | 6.0 %  |    |
| BCH-2F.F              | 10.0 % |    |
| BCH-3F.F              | 10.0 % |    |
| BCH-5F.F              | 10.0 % | 10 |
| CCP-2F.F.F            | 7.0 %  |    |
| CCP-3F.F.F            | 7.0 %  |    |
| CCP-5F.F.F            | 5.0 %  |    |
| CGU-2F                | 5.0 %  |    |
| CGU-3-F               | 5.0 %  |    |
| CGU-5-F               | 5.0 %  |    |
| CBC-33F               | 2.0 %  |    |
| CBC-53F               | 2.0 %  | 20 |

【0049】

透明点 [ ] : + 9 5  
 n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 2 1 9  
 V<sub>(10,0,20)</sub> [ V ] : 1 . 4 6 V

【0050】

例 6

【表7】

|                            |        |    |
|----------------------------|--------|----|
| FT-3.FCI                   | 12.0 % |    |
| CCP-3OCF <sub>3</sub>      | 2.0 %  |    |
| CCP-4OCF <sub>3</sub>      | 2.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>3</sub>      | 2.0 %  |    |
| BCH-2F.F                   | 8.0 %  |    |
| BCH-3F.F                   | 8.0 %  |    |
| BCH-5F.F                   | 8.0 %  |    |
| CCP-2F.F.F                 | 8.0 %  |    |
| CCP-3F.F.F                 | 11.0 % |    |
| CCP-5F.F.F                 | 7.0 %  |    |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.0 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 10.0 % | 40 |
| CCP-5OCF <sub>2</sub> .F.F | 10.0 % |    |
| CBC-33F                    | 4.0 %  |    |

【0051】

透明点 [ ] : + 1 0 2  
 n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 2 0 0  
 V<sub>(10,0,20)</sub> [ V ] : 1 . 5 1 V

50

【0052】

例7

【表8】

|                            |        |    |
|----------------------------|--------|----|
| FT-3.FCI                   | 10.0 % |    |
| CGU-2-F                    | 10.0 % |    |
| CGU-3-F                    | 10.0 % |    |
| CGU-5-F                    | 10.0 % |    |
| CCP-2F.F.F                 | 5.0 %  | 10 |
| CCP-3F.F.F                 | 5.0 %  |    |
| CCP-5F.F.F                 | 5.0 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>3</sub>      | 4.0 %  |    |
| CCP-4OCF <sub>3</sub>      | 4.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>3</sub>      | 4.0 %  |    |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 9.0 %  |    |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.0 %  |    |
| CCP-5OCF <sub>2</sub> .F.F | 8.0 %  | 20 |
| CBC-33F                    | 4.0 %  |    |
| CBC-53F                    | 4.0 %  |    |

【0053】

透明点 [ ] :

+ 9 5

n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 1 7 7

V<sub>(10,0,20)</sub> [ V ] :

1 . 3 2 V

【0054】

例8

【表9】

30

|                            |        |    |
|----------------------------|--------|----|
| FT-3.FCI                   | 13.0 % |    |
| BCH-2F.F                   | 7.0 %  |    |
| BCH-3F.F                   | 9.0 %  |    |
| BCH-5F.F                   | 9.0 %  |    |
| CCP-2F.F.F                 | 10.0 % |    |
| CCP-3F.F.F                 | 13.0 % |    |
| CCP-5F.F.F                 | 7.0 %  |    |
| CCP-2OCF <sub>2</sub> .F.F | 18.0 % | 40 |
| CCP-3OCF <sub>2</sub> .F.F | 11.0 % |    |
| CBC-33F                    | 4.0 %  |    |

【0055】

透明点 [ ] :

+ 9 2

n [ 5 8 9 n m、 2 0 ] : + 0 . 1 1 9 2

V<sub>(10,0,20)</sub> [ V ] :

1 . 3 8 V

---

フロントページの続き

(72)発明者 ユキオミ・タナカ

ドイツ連邦共和国 デー- 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2  
5 0

(72)発明者 ヒロシ・又マタ

ドイツ連邦共和国 デー- 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2  
5 0

審査官 木村 伸也

(56)参考文献 特開平07-207266 (JP, A)

国際公開第96/005159 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 19/12

C09K 19/14

C09K 19/30

G02F 1/13 - 1/141