

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5771682号
(P5771682)

(45) 発行日 平成27年9月2日 (2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月3日 (2015.7.3)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 9 K 19/38 (2006.01)	C O 9 K 19/38	
C O 9 K 19/54 (2006.01)	C O 9 K 19/54	Z
G O 2 F 1/13 (2006.01)	G O 2 F 1/13	5 0 0
C O 9 K 19/30 (2006.01)	C O 9 K 19/30	
C O 9 K 19/60 (2006.01)	C O 9 K 19/60	

請求項の数 32 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-500152 (P2013-500152)	(73) 特許権者	501484851
(86) (22) 出願日	平成23年3月15日 (2011.3.15)		ケンブリッジ・エンタープライズ・リミテッド
(65) 公表番号	特表2013-522418 (P2013-522418A)		C A M B R I D G E E N T E R P R I S E L I M I T E D
(43) 公表日	平成25年6月13日 (2013.6.13)		英国シービー2・1ティエヌ、ケンブリッジシャー、ケンブリッジ、トリニティ・レイン、ジ・オールド・スクールズ
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/028495		
(87) 国際公開番号	W02011/115976	(73) 特許権者	590001418
(87) 国際公開日	平成23年9月22日 (2011.9.22)		ダウ コーニング コーポレーション
審査請求日	平成25年10月4日 (2013.10.4)		D O W C O R N I N G C O R P O R A T I O N
(31) 優先権主張番号	61/314,039		アメリカ合衆国 48686-0994
(32) 優先日	平成22年3月15日 (2010.3.15)		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サルツバーグ ロード 2200
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	PCT/US2010/027328		
(32) 優先日	平成22年3月15日 (2010.3.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 スメクチック A 光学素子のための液晶配合および構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多重層からなるスメクチック A 相を呈するサーモトロピック液晶スメクチック A の組成物であって、1 対の電極間に挟持されるとき、液晶光学デバイスの形成を可能とする、該サーモトロピック液晶スメクチック A の組成物において、

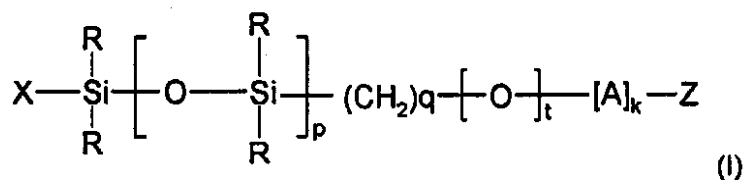
前記電極間で印加される異なる電場の影響下で、前記組成物の前記層における整列度は、より秩序化するか、またはより無秩序化することができ、

前記組成物は、前記組成物の前記層の前記整列度が、秩序状態、無秩序状態および中間状態を含む異なった秩序付けをされる安定状態を有し、前記組成物が、電場によってある状態に切り替わった後は、前記電場が取り除かれるまでその状態に留まるものとし、

前記組成物は、

(a) 合計の 25～75 重量%となる、少なくとも 1 種のシロキサンであって、下記一般化学式 (I)、すなわち、

【化 1】



ここで、

$$p = 1 \sim 10、$$

$$q = 1 \sim 12、$$

$$t = 0 \text{ または } 1、$$

$$k = 2 \text{ または } 3、$$

A は、フェニル基またはシクロヘキシル環であり、同一または異なっていてもよく、パラ位に共に結合されており、

R は C_{1-3} のアルキル基であり、同一または異なっていてもよく、

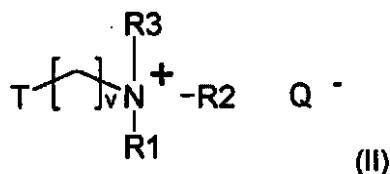
X は C_{1-12} のアルキル基であり、

Z は、F、Cl、Br、I、CN、 NH_2 、 NO_2 、 NMe_2 、NCS、 CH_3 、 OCH_3 、 CF_3 、 OCF_3 、 CH_2F または CHF_2 である

一般化学式を有する、該少なくとも 1 種のシロキサンと、

(b) 合計 0.001～1 重量%となる、少なくとも 1 種の第四級アンモニウム塩であって、下記一般化学式 (II)、すなわち、

【化 2】



ここで、

T はメチル基、またはシリル基もしくはシロキサン基であり、

V = 1～30 であり、

R_1 、 R_2 および R_3 は、同一または異なっていてもよく、 C_{1-4} のアルキル基であり、

Q^- は、酸化安定イオンである

一般化学式を有する、該少なくとも 1 種の第四級アンモニウム塩と、

(c) 合計 20～65 重量%となる、アルキル鎖を有する少なくとも 1 種の直鎖状分極分子であって、下記一般化学式 (III)、すなわち、

【化 3】



ここで、

D は、直鎖のアルキル基もしくはアルコキシ基である C_{1-16} 、または、直鎖のアルキル基もしくはアルコキシ基と、1 つ以上の二重結合を含む直鎖の炭化水素基とから構成される C_{1-16} を表し、

K = 2 または 3 であり、

10

20

30

40

50

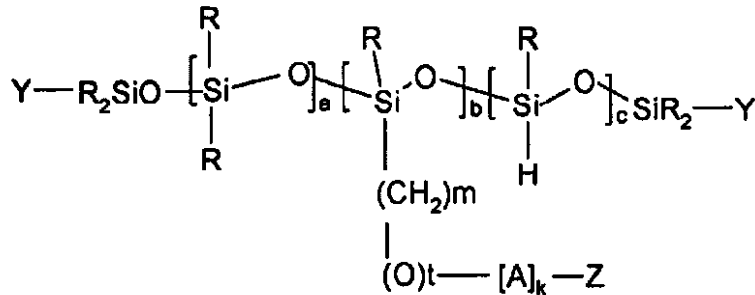
A' はフェニル基、シクロヘキシル基、ピリミジン、1, 3-ジオキサンまたは1, 4-ビシクロ[2, 2, 2]オクチル環であって、それぞれのAは同一でも異なってもよく、パラ位に共に結合されており、

YはグループA' _k 基の末端環のパラ位に位置し、かつ、Z（化学式Iに関連して上記で定義される）、C₁₋₁₆直鎖アルキル基、C₁₋₁₆直鎖アルコキシ基、OCH₂F₂、NMe₂、CH₃、OCOCH₃およびCOCH₃からなる群から選択される一般化学式を有する、該直鎖状分極分子と、

(d) 合計2〜20重量%となる、少なくとも1種の直鎖液晶ポリシロキサンであって、下記一般化学式(IV)、すなわち、

【化4】

10



20

(IV)

ここで、

a、bおよびcは、それぞれ独立して0〜100の値を有し、かつ、a+b+cは3〜200の平均値を有し、さらにaは、0〜25モルパーセントの前記一般化学式IVの化合物を表す化学式Y-R₂SiO-[SiR₂-O]_aの鎖単位であり、さらにcは、0〜15モルパーセントの前記一般化学式IVの化合物を表す化学式-[SiHR-O]_c-R₂SiO-Yの鎖単位であり、

m=3〜20であり、

t=0または1であり、

K=2または3であり、

Aはフェニル環またはシクロヘキシル環であって、同一または異なっているとしてもよく、さらに環はパラ位に結合しており、

RはC₁₋₃のアルキル基であり、そのそれぞれは同一または異なっているとしてもよく、

YはC₁₋₁₂のアルキル基であり、発色団またはカラミティック(calamitic)液晶群であり、そのそれぞれは同一または異なっているとしてもよく、

Zは前記化学式Iに関連して上記で定義される一般化学式を有する、該少なくとも1種の直鎖液晶ポリシロキサンとを含有し、また

40

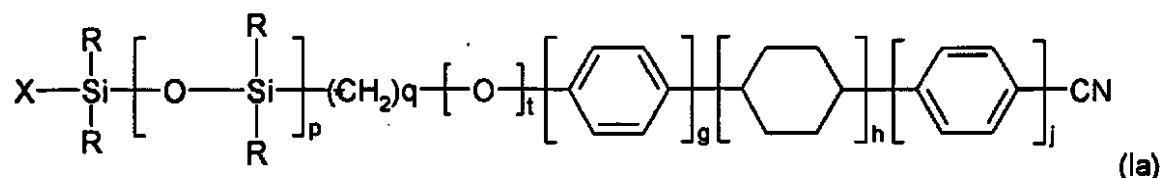
前記組成物の量および性質は、X線回折検出によって分かる、前記組成物がスメクチックAを層状化し、またシロキサンが豊富な層に副層化するものとなるように選択したことを特徴とする、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

前記シロキサンオリゴマーの部分(a)は、下記化学式(Ia)の化合物、すなわち、

【化 5】

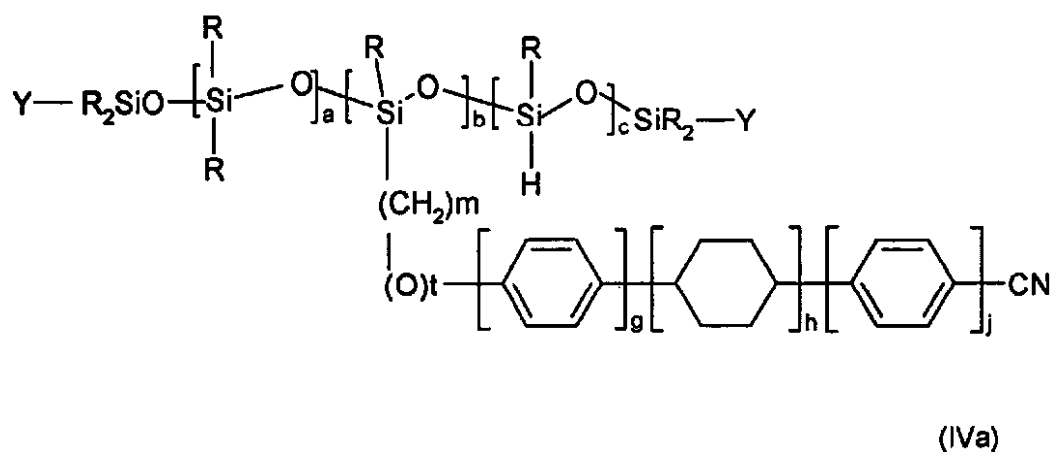


ここで、X、R、p、qおよびtは前記化学式（I）につき定義したものとし、
 gおよびhのそれぞれは0、1または2をそれぞれ独立して表し、jは1、2または3
 を表し、g+h+jが2または3であることを必要条件とする
 化合物である、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 3】

請求項1または2に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、
 前記側鎖シロキサン液晶であり、重合体（ポリマー）、共重合体または三元重合体と
 することができる成分（d）は、下記一般化学式（IVa）の化合物、すなわち、

【化 6】



ここで、a、b、c、mおよびtは前記化学式（IV）につき定義したものとし、g =
 0、1、または2であり、h = 0、1または2であり、j = 1、2または3であり、g +
 h + jが2または3であることを必要条件とし、

各Rは同一または異なってもよく、アルキル基であり、

YはC₁ - ₈のアルキル基、発色団またはカラミティック液晶群とする
 化合物である、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物に
 おいて、

前記化学式（II）のイオン性アニオン（b）は、下記化学式（IIa）の化合物、す
 なわち、

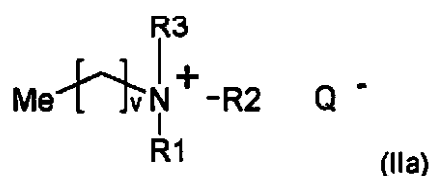
10

20

30

40

【化 7】



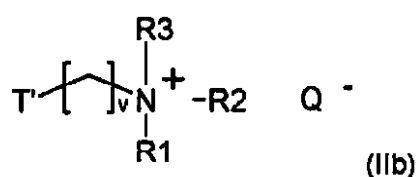
ここで、 v 、 R1 、 R2 、 R3 および Q は請求項1記載の前記化学式ⅠⅠにつき定義するものとした
化合物である、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

化学式(ⅠⅠ)のイオン性アニオン(b)は、下記化学式(ⅠⅠb)の化合物、すなわち、

【化 8】



ここで、 v 、 R1 、 R2 、 R3 および Q は請求項1または4記載の前記化学式ⅠⅠにつき定義するものとし、 T' はシリル基またはシロキサン基とする
化合物である、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

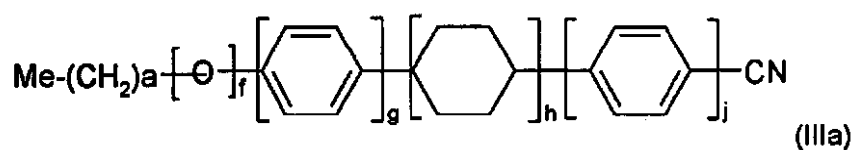
成分(c)は、ネマチックまたはスメクチックA液晶相を呈する有機カラミティックメソゲンを含む、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

前記少なくとも1種のアルキル基を有する直鎖状分極分子である成分(c)は、下記化学式(ⅠⅠⅠa)の化合物および／または下記化学式(ⅠⅠⅠb)の化合物、すなわち、

【化 9】

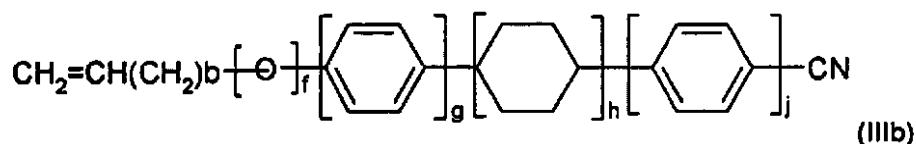


20

30

40

【化 1 0】



ここで、 $a = 1 \sim 15$ であり、 $b = 1 \sim 13$ であり、
 $f = 0$ または 1 であり、 $j = 1, 2$ または 3 であり、
 $g = 0, 1$ または 2 であり、 $h = 0, 1$ または 2 であり、 $g + h + j$ が 3 を超えないこと
 を必要条件とする

化合物を含むサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、さらに、

(e) 全体で 10 重量%以下となる、少なくとも1種の陽性もしくは陰性な2色性染料、または発光性染料を含み、前記2色性染料または前記発光性染料は、前記組成物の隣接するメソゲン成分に整列する、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、さらに、

(f) $5 \sim 10$ 重量%以下となる、1つ以上の粘度低減溶媒または希釈剤を含む、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、さらに、

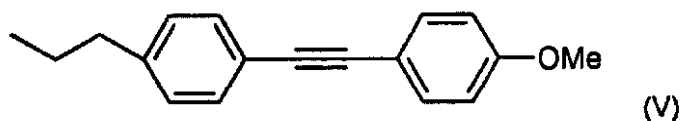
(g) 10 重量%以下となる、液晶ではないが、前記組成物のスメクチックA層の質を劣化させることなく、前記組成物の配合に組み入れることができる少なくとも1種の分子を含む、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

前記液晶ではない少なくとも1種の分子は、下記化学式(V)の化合物、すなわち、

【化 1 1】



の化合物を含む、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物であって、さらに、

(h) 全体で 50 重量%以下となる、少なくとも1種の複屈折変更添加剤を含む、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

10

20

30

40

50

前記複屈折変更添加剤の成分（h）の総量および成分（c）の総量が、35～73重量%の範囲内にあるものとした、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項14】

請求項1～13いずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

20℃、589nmで、0.15～0.3の範囲にある複屈折性を有し、無秩序状態では不透明であり、秩序状態では透明である、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項15】

請求項14に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

全体で10重量%以下となる、少なくとも一種の陽性もしくは陰性な2色性染料、または発光性染料を含み、前記2色性染料または前記発光性染料は、前記組成物の隣接するメソゲン成分に整列するサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項16】

請求項1～14のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物において、

(i) 20℃、589nmで、0.07～0.15の範囲にある複屈折性を有し、

(ii) 無秩序状態では半透明で、秩序状態では透明であり、

(iii) 全体で10重量%以下となる、少なくとも1種の陽性もしくは陰性な2色性染料、または発光性染料を含み、前記2色性染料または前記発光性染料は、前記組成物の隣接するメソゲン成分に整列する、サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物。

【請求項17】

互いに対向して離れる1対の電極を備えたセルであって、前記1対の電極のうち少なくとも一方が、光透過性であり、これら電極間に、請求項1～16のいずれか一項に記載のサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物を配置した、セル。

【請求項18】

請求項17に記載のセルにおいて、単独の光学素子又は多重画素化した光学素子を形成形成する、セル。

【請求項19】

請求項17に記載のセルにおいて、該セルがグラフィックまたはデータ文字の形式で情報表示できるよう、個別にアドレス処理できる多重画素化光学素子を形成した、セル。

【請求項20】

請求項17～19のいずれか一項に記載のセルにおいて、電極間の間隙が2～50ミクロンの範囲にある、セル。

【請求項21】

請求項17～20のいずれか一項に記載のセルにおいて、前面および背面を有し、

前記1対の電極は、(a)前記前面に配置した光透過電極であって、この光透過電極を通して視聴者が前記セルの前記サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物を見ることができる、該光透過電極と、(b)背面に位置した背面電極と、を有する、セル。

【請求項22】

請求項21に記載のセルにおいて、前記背面電極を反射性とし、また前記背面電極に入射する放射を前記セルから背面側に反射する、セル。

【請求項23】

請求項21に記載のセルにおいて、前記背面電極を透明にし、前記セルの背面には、セルを経る光を透過できる表面を設けた、セル。

【請求項24】

請求項17～23のいずれか一項に記載のセルにおいて、前記電極のそれぞれを基板に支持し、前記基板は剛性または可撓性とした、セル。

【請求項25】

請求項17～24のいずれか一項に記載の、セルを少なくとも1つのセル備えた、光学

10

20

30

40

50

デバイス。

【請求項 26】

請求項 25 に記載の光学デバイスにおいて、個別に アドレス 処理できる多重画素化光学素子を有する、光学デバイス。

【請求項 27】

請求項 25 または 26 に記載の光学デバイスにおいて、互いに順次上方に積層した 2 つ以上のセルよりなるスタックを備え、前記各セルにおけるサーモトロピック液晶スメクチック A の組成物は、(i) 全体で 10 重量%以下となる、少なくとも 1 種の陽性もしくは陰性の 2 色性染料、または発光性染料を含み、前記 2 色性染料 または 前記発光性染料 は前記組成物の隣接するメソゲン成分に整列し、また前記組成物は、(ii) 20℃, 589 nm で、0.08～0.15 の範囲にある低い複屈折性を示すように選択した、光学デバイス。

10

【請求項 28】

1 対の電極間に挟持された請求項 1～16 のいずれか一項に記載の サーモトロピック液晶スメクチック A の組成物 を含有するセルを切替える方法において、前記切替えは、1 つの状態からより秩序化した状態に切り替わるものとし、この場合、電極間で少なくとも 1000 Hz の周波数を有する交流電場を印加することを含む、切替え方法。

【請求項 29】

1 対の電極間に挟持された請求項 1～16 のいずれか一項に記載の サーモトロピック液晶スメクチック A の組成物 を含有するセルを切替える方法において、前記切替えは、1 つの状態からより無秩序化した状態に切り替わるものとし、この場合、電極間で 500 Hz 未満の周波数を有する交流電場または非交流電場を印加することを含む、切替え方法。

20

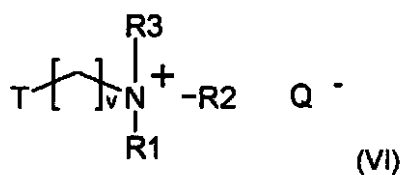
【請求項 30】

1 対の電極で挟持するとき液晶ディスプレイの形成を可能とするサーモトロピック液晶の組成物であって、

スメクチック型 A 相と、

第四級アンモニウム塩の形式のドーパントであって、下記一般化学式 (VI)、すなわち、

【化 12】



30

ここで、

$v = 1 \sim 30$ であり、

R1, R2 および R3 は C_{1-4} のアルキル基であり、同一または異なってもよく、またメチルまたはエチルであってもよく、

40

T はシリルまたはシロキサン基であり、

Q^- は ClO_4^- イオンである

一般化学式 (VI)、該ドーパントと

を含む、サーモトロピック液晶の組成物。

【請求項 31】

単独の光学素子または多重画素化素子を形成し、互に対向して離れる 1 対の電極であって、これら電極のうち少なくとも一方を、光透過性の電極とした、該 1 対の電極と、前記電極間に配置した、請求項 30 に記載のサーモトロピック液晶スメクチック A の組成物とを備えた、セル。

【請求項 32】

50

請求項 3 1 に記載のセルを少なくとも 1 つ備えた、光学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スメクチック構造を有する液晶組成物、1対の電極間に挟まれたような組成物を含有するセル、複数のセルを含む光学素子、および電界印加により組成物の光学的特性を切替える方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般人が通常考える物質の相は、冷却シーケンスで、気相、液相および固相に代表される一連の材料特性がある。単純な有機液体（例えば、メタノール、ヘキサンなど）のような材料の場合、これで通常は十分である。しかし、分子構成がより長く、より剛性にまたはより複雑になると、これらの相シーケンスは、さらに複雑になりがちである。数10または数1000または数100の単位量を含む極めて大きな分子において、最もよく知られている挙動は、（系が“蒸発”可能な任意の温度下で分子は分解するため）全く気相を示さないが、固体のような状態に冷却する際に、固体状態、例えばゴム状、ガラス状および結晶状というシーケンスで種々の特性を有するポリマーの挙動である。若干小さな分子では、状況はさらに複雑である。この場合、気相、第1液相（典型的には等方性である）、第2液相（光散乱性）、および固体（結晶または非結晶があり得る）として凍結する前に起こり得る幾つかの明確な他の「液状」の状態がある。これら複雑な液状の状態は、液晶挙動を示すことがよくある。慣用句（または名称）が示唆するように、これら液状体は、凍結することなく自己秩序性向のある分子を有し、したがって、結晶属性を得るが、それでも流動して容器を満たす。

【0003】

液晶の位相は数多くかつ複雑であるが、固体として凍結するまでは、このような分子の流体は等方性液体を辿る一般化した状態シーケンスとして容易に説明することができる（広義であり、非包括的にではあるが）。一般的に、このような分子は、強い異方性によって特徴付けられる。この異方性がとる形態は複雑であるが、この説明目的としては、分子が高アスペクト比（幅よりも長さが長く、したがって「棒」状のもの、または「円盤」状のもの）で特徴付けられる場合が考えられ、また双極子特性および異方性分極能力を有する場合がある。これらの場合、分子配向の平均方向は「ダイレクタ（director）」と称される。このような異方性の特性は互いに十分整列することがよくあるが、分子の異方性形態がデカルト座標系内の同一原理軸線を有さない有意なケースが存在する。このような分子は、生物学的および物理的な科学的関心が持たれる極めて大きな材料分類にある点で、意義深い。

【0004】

ネマチック液晶は、最も一般的な液晶材料であり、一般的に、液晶フラットスクリーンデバイスおよびフラットパネルディスプレイに使用される。これらは、一般的に、かなり短い芳香族コア（双フェニル）であり、（極端な）電荷転移特性、分極性を高める作用をする強力なドナーおよびアクセプタ基を有し、またメソゲン特性（分子アスペクト比、内的異質特性）を向上させる適度な先端または末端拡張部を備える。このようなネマチック材料は、一般的に特定軸線に沿って示される異方性を有し、またこの軸線に直交する平面では、ほとんど又はまったく異方性を有さないために、単軸方向の秩序を示す。しかし、ネマチックは依然として比較的流動的であり、またこれらが強い双極子および分極性を有する場合、それらは電界（または磁界）により、誘電性再配向軸に整列することができる。このことは、これらの最も価値ある多くの用途の背景にある原理である。これらはまた、配向剤、物理的な流れおよびその他の力学的プロセスによって秩序付けることができ、また、様々な用途で、これらのプロセスは、極めて多くの場合、所定初期状態または摂動後に戻る状態を設定するのに使用される。一般的に、強力な配向剤が存在しない場合、又

10

20

30

40

50

はネマチックが異方性のある場に拘束される状況では、印加された場を取り除くと、ネマチック液晶は、局所的に異方性を示す多重ドメイン (poly-domain) に弛緩し、したがって、光学的に「光散乱」が現れる。

【0005】

ネマチックのメソゲンにおける長さの拡張または他の構造変化により、ネマチック相の下で固化する前に冷却する際に、他の相を示し、また、より低温で、典型的な特性として「層状流体 (layered fluid)」になることが、極めてよくある。X線検査および他の研究により、弱い密度波、明確に規定された層間隔の展開を示し、またこの材料は、顕微鏡で見た特性並びに粘弾性および他の特性の両方で、ネマチック相とは明確に区別される。これらの層状液晶は「スメクチック」液晶と称される。本明細書において、本発明者らは、通常「スメクチックA型」(単に「スメクチックA」、省略して「SmA」)液晶と称される材料のみを考慮する。たとえば、原型的な「5CB」(4'-ペンチル-4-ビフェニルカルボニトリル)、「5OCB」(ペンチルまたは4'-(ペンチルオキシ)-4-ビフェニルカルボニトリルのどちらかに結合)が、ネマチックであり、「8CB」(4'-オクチル-4-ビフェニルカルボニトリル)および「8OCB」(4'-(オクチルオキシ)-4-ビフェニルカルボニトリル)のそれぞれが、高温ネマチック相下でSmA相を示す。

10

【0006】

本明細書で用いられる略語「mCB」では下記の規則を用いる、「mCB」のmは整数を表しており、それぞれ4-シアノ-4'-N-アルキルビフェニル、および4-シアノ-4'-N-アルコキシビフェニルにおいてアルキル基またはアルコキシル基鎖中の炭素原子の数を指す。例えば、

20

8CB = 4-シアノ-4'-オクチルビフェニル

8OCB = 4-シアノ-4'-オクチルオキシビフェニル

本明細書中で使用される他の略語は、本明細書末尾の表に記載されている。

【0007】

SmA相を形成する分子は、ネマチック相を形成する分子と類似した性質を有する。これらは棒状であり、通常、正の誘電異方性を有する。負の誘電異方性を誘導するために、強い横軸方向双極子を導入すると、SmA相を不安定にする傾向があり、化学的不安定性が増大する。

30

【0008】

スメクチック液晶のある特性は、電界が除去されたときに誘電性再配向(またはスメクチック構造の他の障害)が緩和しない空間へ切替える際の顕著なヒステリシスであり(例えばクロスランド氏らの参考文献P4および参考文献6を参照)、すなわち、ほとんどのネマチック液晶の構造とは異なり、さらなる力が印加されるまで誘電的に再配向のSmA液晶は駆動状態のままになる。これは、このような液晶を駆動するために用いるプロセスの性質への参照により説明される。このような液晶の秩序における性質の簡単な説明を、後述の議論を明確にするためここで行う。定義として、SmA液晶組成物は、層状構造を形成する。SmA材料の本体において、本体のさまざまな範囲での液晶の層は、相互により秩序付けられる、またはほとんど秩序付けされない(すなわち、より無秩序な)状態となる。本明細書において用いる用語「秩序」および「無秩序」は、SmA液晶組成物の本体内の層における整列度(アラインメント)に言及する。無秩序状態の極端な場合には、組成物は、断片(または領域)に分割され、各断片内の層配向(オリエンテーション)は、隣接する断片内における層配向を有する周囲から影響を受けない。しかし、それは、理想的な状況であり、実際には液晶の系には、組成物を含有する壁、特に場電極の並置などによる束縛があり、これらは、層状相の断片内における真にランダム(確率論的な)な層整列から、ある程度逸脱する原因となる。同様に、組成物が攪乱された後に、残留層整列が存在する。このような分布は、しばしば、「秩序パラメータ」(例えば参考文献15を参照)の数学的定義に参照してパラメータ化される。言い換えれば、無秩序性が極端な場合でも、異なる断片内の層配向は完全にランダムではなく、このような状態は、多くの場

40

50

合、「擬似ランダム」と称される。

【0009】

本組成物が適用される分野として、これらの層分布の性質が変化する傾向があり、様々な断片の層は、統計的に電極に対して、また層相互に対してより整列し、すなわち秩序付けられ、そしてこの秩序化は漸近的には、組成物中のすべての層が完全に秩序付けされている単一ドメイン (mono-domain) に近づく、すなわち、互いに整列し、断片が、単一の領域になる。しかし、このような完全に整列した系もまた、一般的には理想状態である。

【0010】

整列度に関する中間状態が存在し、この状態では開始（無秩序な）条件と（秩序のある）終了条件との間で、定義可能な秩序の中間パラメータが存在する（無秩序から秩序に進む場合、このパラメータは増加する）。終了条件自体は、秩序パラメータの定義された値に近づき、多くの場合、0.0（無秩序）と1.0（完全に相互整列）との間で正規化された値として表現される。後者の場合に、我々は、層状状態の完全相関した整列である完璧な単一ドメイン（モノ・ドメイン）に近づくであろう。

【0011】

薄いガラスセルは、一般的にはガラス製の平面状シート（小さな顕微鏡スライドに類似する）を取り、そして、これら平面状シートに対して、典型的にはインジウムスズ酸化物製の透明導電膜を塗布することにより形成することができる。これら2つのシートを、例えば、単一直径（所望のセル厚みに依存するが、典型的には5～15マイクロメートル）のビーズで分離して、薄いセル内に形成することができる。このセルは、通常、接着剤注入用のアパーチャを有する封止端縁を有し、これらアパーチャにより液晶を充填可能とする（小さなセルのうち1つのみ真空を充填し、しかし2つ以上のセルは注入又はポンプ排出充填システムとする）。このようなシンプルなガラスセルは、極めて頻繁に液晶の特性評価のために使用され、ディスプレイ装置に用いられる、より大型のガラスパネルに形状の点では類似している（ネマチック液晶に対しては、これらは一般的により一層薄いセルギャップ (cell-gap) を有する）。このようなセルを用いてSmA液晶層を、（典型的には、この材料に対して等方性転移よりも高い温度で）セルに充填することにより形成することができる。セルの単一方向の整列が動作の前提条件であるネマチックなディスプレイ型デバイスとは全く異なり、無配向層をこのような材料に用いることが必要である。このような薄いSmAセルを充填し、室温から等方性転移温度以上に昇温し、また再び室温に戻す熱的循環を行うと、液晶は、相として典型的なテクスチャ（肌理）を示す。表面整列がないネマチックは、線欠陥または「スレッド」散乱光となる、よく知られシュリーレン (Schlieren) テクスチャに見えるかもしれないが、SmAにおいては、「円錐焦点 (focal conic)」のテクスチャが、SmA材料の層構造の結果として形成される。光散乱で発生する屈折率では、急峻な空間的な変化がある。（液晶テクスチャの顕微鏡写真を図2～5に示す。）これらテクスチャの外観は屈折率の異方性の結果であり、この屈折率は光が平均分子方向の分極軸に直交して伝播するときに最も高くなる。屈折率の変化は、光の散乱を引き起こす。直交偏光板間で見るときに（顕微鏡下）、異なる分子配向の領域間にコントラストを観察することもできる。

【0012】

このようなセルにおいて、SmA材料は、その電気光学的応答が測定される。導電性ガラスコーティングに接触するワイヤを用いることにより、液晶層を挟んだ場を確立し、また変調させることができる。

【0013】

SmA液晶に電氣的にアドレス処理をするために、通常交流 (AC) 場を適用する。イオン汚染又は添加剤のない、非ドーパ材料に関しては、LCの誘電異方性が、初期的に整列がランダムな多重ドメインに対して、再整列化させて、メソゲンを場の方向（ガラス表面に直交する方向）に整列させる。このような条件では、セルは（透過方向または表面に直交する方向に見て）透明である。この条件では、異方性分子の平均配向は、ガラス層に直交する。我々は、SmA層が単一ドメインに今あると言うことができ、つまり、層はガ

ラス板に平行に指向している。大部分のSmA材料にとって、このような状況は、セルがSmA整列を破壊する再加熱によってのみ可逆的である。

【0014】

大部分のSmA材料は、正の誘電異方性を有する、つまり、分子の長軸の平均方向は電場に整列する。スメクチックA液晶の膜は、ガラス板との間でこのように整列し、ガラス板に直交する方向に整列する分子長軸（「ダイレクタ」と称される）の平均配向を有する。この配向は「ホメオトロピック整列」と呼ばれる。

【0015】

正の誘電異方性を備えた、スメクチックA液晶のこの誘電再配向は、単独では、ディスプレイデバイスで使用するための実用的な電気光学的現象の基礎を形成することはできない、なぜなら、それは加熱とその後の冷却によってのみ、可逆となり得るからである。上述のように、均一に誘電再配向されているガラスプレート間でのスメクチック液晶膜は、透明かつ透過的に、または偏光で見る（つまり、セルを直線偏光膜のシート間で見るときに指向性のある波長板（waveplate）として現れる。この状態に対し、光学的コントラストを生成する2つの方法が示されている。コントラストは、波長板を再配向させる他の電場を使用して生成できる。この変化は、線形偏光膜のシート間で見える場合に可視化される。代案として、単一ドメインを崩壊させることによって、層内で光散乱を電氣的に誘導することができる。これは、偏光なしで可視化できる。

【0016】

1978年にクロスランド氏らの論文に記載されるように（参考文献6およびP4）、低周波数では負の誘電異方性を示し、高周波数では正の誘電異方性を備える液晶（いわゆる2周波数材料）を用いることが可能である、例えば、誘電性の再配向を用いた、このような波長板を可逆的に切替えることが可能である。しかし必要な分子構造は、低周波数で負の誘電異方性を誘導するので、通常、安定的なSmA相の要件と衝突し、より高い周波数での正の誘電異方性の値を著しく減少させる（そのため、両方の再配向が比較的高い駆動電圧を必要とし、そのため比較的緩慢である）。

【0017】

本発明者らは、ホメオトロピックに整列した透明および透過状態と、スメクチック動的散乱（SDS）によって生ずる無秩序な光散乱状態との間で可逆的に切替わるより良好な可能性に関心がある。

【0018】

適切なイオンドーパントがスメクチックA液晶ホストに溶解している場合は、DCまたは低周波数（例えば、500Hz未満）電場の影響下で、二つの直交する力がスメクチックAのダイレクタに配向させようとする。上述した誘電性再配向が、スメクチックAのダイレクタ（分子長軸の平均方向を示す）の方向に整列させようとする。同時に、スメクチックA電解質を介したイオンの運動により、イオンが伝播しやすいと見出す方向にスメクチックAのダイレクタを整列させようとする。これは、スメクチックA材料において層内、つまり場の方向と直交する層内である（すなわち材料は正の誘電異方性および負の導電異方性を有している）。二つの競合する力は「動的散乱」と称される液晶流体での電気流体力学的不安定性を生じさせる。（これは、導電率の異方性が正であるネマチック液晶での同様のプロセスに類似しており、したがって、負の誘電異方性を有するネマチック液晶でも発生する。）スメクチックA材料では動的散乱状態が強く、光を散乱させる、また（ネマチック材料での同様の状態とは対照的に）それ自体が生み出すスメクチックA構造の崩壊は、それを引き起こす電気パルスが終了した後でも残存する。透明で均一に配向した状態と、イオン転移が誘発された、多重ドメインである散乱状態との間での可逆性は、これらのプロセスが動作する、異なる周波数ドメインに依存する。動的散乱は、液晶流体を経るイオンの場駆動通過（field driven passage）を必要とする。したがって、このことは、DC駆動または低周波数のAC駆動でのみ発生する。高周波数では、誘電性再配向（イオンはこれら高周波数で「運動」できない）を引き起こし、したがって分子の均一配向を再構築する。

【0019】

従って、適切にドーブされた（正の誘電異方性および負の導電異方性を有する）SmA相における（クリアな透明状態への）誘電性再配向と、（強い光散乱状態への）動的散乱との組合せは、電氣的にアドレス処理したディスプレイの基礎をなすことができ、そして、本発明に使用する。高周波数域（変数、通常は $>1000\text{Hz}$ ）では、光学的に透明な状態となるようSmA層を駆動し、また低周波数域（変数、通常は $<500\text{Hz}$ ）では光散乱状態となるよう駆動する。このようなディスプレイの重要な特徴は、これら双方の光学的状態を短い電気パルスを用いてセットアップし、双方とも無期限に、または再度の電氣的なアドレス処理がなされるまで存続することである。これは、ネマチック液晶における関連現象では当てはまらない。SmA動的散乱ディスプレイに対して画素回路を必要とせず、マトリクス的なアドレス処理を可能にし、ページ指向のディスプレイまたはスマートウィンドウにおける超低消費電力を可能とするのは、この電気光学的な双安定（またはより正確には多重安定性）の特性である。

10

【0020】

SmA液晶における動的散乱現象は、Geurst氏、およびGoossens氏によって1972年に予測された（参照文献8）。1976年（参照文献P1）、この現象に基づくディスプレイおよび誘電性再配向を提案し、またその構造および電氣的アドレス処理について記述したクロスランド氏らによって初めて観察および認識された（参照文献P1, P2, P3, 1, 2, 3）。その後、高多重化パッシブ・マトリクス・ディスプレイが、透明と散乱状態との間の効率的な切替えに基づく、良好な視認性を実証した（参照文献4）。一般的に、このようなディスプレイは黒色背景に対して見るものであり、照明（例えば前面プラスチックライトガイドを用いて）されうるか、または反射型ディスプレイとして照明なしで使用することができる。透明領域は高度に透明（偏光膜なし）であり、またこれらは、その散乱の肌理（テクスチャ）により投影レンズのアーチャーから光を外方に効率よく散乱するため、効率的な投射型ディスプレイとしても使用される。

20

【0021】

電気光学的効果を用いてコントラストを生成する第2の方法は、P1（クロスランド氏ら1976）にも開示されている。適切な二色性染料がSmAに溶解していると、該染料の配向が散乱状態でランダム化され、したがって着色される。しかし、透明状態では染料を液晶層に直交する方向に配向させ、これにより、その吸収帯域は明らかではない。白を背景にして見たときに、この「ゲストーホスト」効果（染料がSmAホスト内におけるゲストである）によって、染料の色と白との間で切り替わる。ディスプレイは、様々な色（黒色の付与のための二色性染料の混合物を含む）の染料、および、例えば、良好なコントラストおよび光化学的安定性を示すアントラキノン系の染料を使用するデバイスを用いて作製の、した。このような染料も本発明で用いることができる。

30

【0022】

本発明は、SmA動的散乱プロセスによって生成される無秩序状態として説明されるディスプレイに関し、透明で、均一な状態は誘電性再配向によって誘導される。本明細書では、これらは、スメクチックA動的散乱（SDS）ディスプレイと称する。これら2つの状態は等しく安定であり、任意のサイズの画素アレイでも画素回路を使用せずに行単位でアドレス処理を可能とする。このような行単位ディスプレイドライバは、周知である。

40

【0023】

この性質は、これまでネマチック液晶が主に好まれている主流なビデオディスプレイの開発においては魅力的でなかった。しかし、優れたエネルギー効率の電子ディスプレイシステムに対する緊急な必要性により、SmA材料は重要で本質的な種々の利点を提供する。特に、SmA材料は、ビデオ画像性能が不可欠でなく、また高エネルギー効率および完全無灯動作が望まれる、情報ディスプレイ（反射型ディスプレイ・システム）にとっては、極めて魅力的である。

【0024】

典型的な例は、都市型情報システム（例えば道路交通情報、公共交通機関の時刻表、ビ

50

ジター情報等のディスプレイ)を考慮することによって与えられる。そのようなものは、準連続的な更新モードで動作する必要がある、いくつかの場所では日光に完全に晒される必要がある、その後も頻繁なメンテナンスが困難である場所にある。このような用途では、したがって、合理的で判読可能とするリフレッシュレートを必要とある(比較のために、本や雑誌のページを読んでめくる経験を考えてみる)。同様に、継続的にリフレッシュされ、ページングされるデータでは、許容できる寿命の期待値は、画面が何度もリフレッシュできることを示唆している必要がある、例えば、3～5年の寿命である(ページが10秒ごとにリフレッシュされることを想定した場合、ディスプレイが1000～1500万回リフレッシュ動作をしなければならないことを意味する)。当然のことながら、この動作シナリオは、唯一の考慮事項ではないが、実用的なデバイスを作製するための有用な指針を提供する。

10

【0025】

反射型、前面および／または背面ライト型のディスプレイシステムにおけるSmA SDSの使用は、販売時点ディスプレイ、情報システム、電子ブック、およびオーバーヘッドプロジェクター用ディスプレイのために、散乱ディスプレイモードでのSmA材料の初期トライアルで評価した1970年代および1980年代にまでさかのぼる。(クロスランド氏らの参考文献4参照)。

【0026】

シンプルなモノクロ用途では、染料または非染料系の使用は実施可能であり、後者の場合、材料が透明になると、印刷された背景は色を表示するために使用される。双方の場合で、散乱テクスチャは、ディスプレイの画質にとって重要である。染料の場合では、コントラストは、(通常)背景の白と、達成すべき染料の散乱テクスチャからの染料光の消灯との間にある。非染料系では、到達すべき背景散乱「輝度」(ネイティブ散乱テクスチャ)と、出現する背景と間のコントラストを介して、コントラストが知覚される。これら双方の場合において、散乱状態を展開するテクスチャおよびその状態を「透過」に戻して透明にする能力が、重要な用途パラメータである。光散乱は、材料の屈折率異方性、および散乱状態で展開する微細構造の大きさの双方に依存する。液晶において、誘電異方性および他のパラメータを、場駆動特性と共に結び付ける種々の方程式に関連する。

20

【0027】

物質の相としてのSmA液晶の背景は、液晶関係の文献に幅広く記載されている(例えば参考文献9)。

30

【0028】

SmA相での動的散乱の可能性が、1972年にGeurst氏およびGoossens氏によって想定された(参考文献8)。これは、クロスランド氏、Needham氏、Morrissey氏によって初めて観測された(1976年の参考文献P1および後続の参考文献)。

【0029】

基礎研究および理論的な展開から、我々は単純化、すなわち場が誘起する構造的な不均一性は、設定されたスケールでの発生を期待してもよい。

【数1】

40

$$w \propto K^{1/2} / E, \quad \text{方程式1}$$

ここで、wは特徴的な長さスケール(ドメインサイズ)である。Kは、有効弾性係数であり、Eは印加される場である。

【0030】

このような不均一性が現れる時間は、次式に関連する。

【数 2】

$$\tau \propto \eta / E, \quad \text{方程式2}$$

ここで、 τ は時間で有り、 η は有効粘度であり、 E は場である。

【0031】

動的散乱は、直交方向に液晶のダイレクタを整列させようとするイオン通過および誘電性再配向に起因する「フロー整列」の競合力に依存する。電圧は、Geurst氏およびGoosens氏によって導かれた関係式で、散乱スケールを発生させるのに必要とした

10

【数 3】

$$V_{\text{scatter}}^2 = \frac{2\pi K_{11}d}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{parallel}} (1 - \sigma_{\text{parallel}} / \sigma_{\text{normal}}) \lambda}, \quad \text{方程式3}$$

20

この関係式に随伴するのは、ガラス表面に直交する方向に、つまり場に平行な方向に分子軸を再配向しようとする分子双極子の再整列を駆動する（より高い周波数で）ことである、したがって、

【数 4】

$$V_{\text{clear}}^2 = \frac{2\pi K_{11}d}{\epsilon_0 (\epsilon_{\text{parallel}} - \epsilon_{\text{perpendicular}}) \lambda}, \quad \text{方程式4}$$

【0032】

このシナリオから、我々は動作パフォーマンスを最適化するための重要な因子は、誘電率（屈折率も）および導電率の異方性であることに留意すべきであろう。これらの観測結果は、確かに正しく、多くに文献のよって検証されており、しかし、因子 K および λ はまた、重要な演算的意味を有する。

30

【数 5】

$$\lambda = \left(\frac{K_{11}}{B} \right)^{1/2}, \quad \text{方程式5}$$

【0033】

ここでは、単純な有機スメクチック液晶の予測であり、特性長さは、 B （圧縮弾性率）を生ずるネマチック転移に近づくまで、層間隔のオーダーとなる（参考：de Gennes, P. G. 参照文献9））。

40

【0034】

これら方程式によって予測される電圧は、電気光学的効果が最初に現れる閾値電圧であることに注意する。このことは、完全コントラストでの電気光学的効果を駆動するのに必要な実際の駆動電圧とは極めて異なる（そして実際の駆動電圧よりもかなり低い）。

【0035】

特許文献1 [WO2009/111919 (Halation社)] には、光を変調するための電氣的に制御された媒体が2つのプラスチックの薄膜層を有し、また混合層を2つの薄膜層間に設けることが開示されている。この混合層は、スメクチック液晶、高分子

50

材料および添加剤からなる。使用される液晶は、両側の端部のうち一方または双方にメソゲンを備えるポリシロキサン鎖を有する。高分子材料は、膜層間における間隔を小さなセルに分割するために、その場で重合しているように見える。導電性電極層4は、2つのプラスチック薄膜層の両側に設け、また大きさ、周波数、および導電性電極層に印加する電圧の作用時間を制御することにより液晶分子は異なる整列状態を示し、これにより、光を変調するための電氣的に制御した媒体は不鮮明な遮蔽状態と完全に透過な状態との間で切替えることができ、さらにグレーレベルの複数の漸増減状態間で切替えることもできる。後述するように、この組成物は、本発明の成分である成分(c)および(d)を含まないので、本発明の組成物とは異なり、それゆえ、本発明の特性を欠く。

【0036】

特許文献2 [EP0529597 (Sumitomo)] には、1対の電極（これら電極のうち少なくとも一方は透明）、および電極対間に配置された自立型液晶膜を有する液晶ディスプレイデバイスが開示されている。

液晶膜は、(i)いくつかのシロキサン単位がメソゲン(A)を含む側鎖を有し、他のシロキサン単位がメソゲン(B)を含まないジメチルシロキサン単位である、ポリシロキサン骨格と、(ii)低分子液晶と、(iii)臭素対イオンを有するテトラ-C₁₋₆アルキルアンモニウム塩である電解質またはドーパントと、を含有する。透明状態と不透明状態との間で切り替わるとき、骨格およびメソゲン側鎖の双方が運動し、またこのことが応答速度を制限する。液晶組成物は、スメクチックA構造を有するが、メソゲン単位はポリシロキサン鎖の長さ方向に沿った側鎖として配置されているので、ナノスケールのシロキサンの豊富な副層構造を欠く、すなわち、本発明において、末端メソゲン基を有するオリゴシロキサン鎖に由来する本発明の多層テンプレート（詳細は後述するが、本発明の特徴的な特性付与する）を含まず、このことは特許文献2 [EP0529597] では触れられていない。ジメチルシロキサン単位とメソゲン単位との間での結合トポロジは、本発明と特許文献2 [EP0529597] とでは有意に異なる。特に、特許文献2 [EP0529597] の組成は、寿命が乏しく、動作温度の範囲も制限されており、ジメチルシロキサン単位のランダムな導入による制御されない希釈に起因して、粗悪なテクスチャおよび劣悪な散乱効率となる。さらに、この組成物は、スイッチング速度が緩慢になると考えられている。本明細書では、スイッチング速度を開示するが、この文献はこれらの速度を達成するために印加する場を開示せず、またスイッチング動作によって達成される散乱度も開示していない。

【0037】

特許文献3 [US5547604 (Coles社)] では、メソゲン末端基を備えたオリゴシロキサン鎖を有するポリシロキサン液晶を開示している。この組成物はスメクチックA構造を有することが記載されている。しかし、この特許文献3の特許では、本発明で必要な、散乱を高めるための側鎖液晶ポリマーの組み込みを開示していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0038】

【特許文献1】国際公開第2009/111919号

【特許文献2】欧州特許第0,529,597号明細書

【特許文献3】米国特許第5,547,604号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0039】

（発明の開示）

本発明は、多重層で構成され、別紙特許請求の範囲に記載されているように、1対の電極間に挟み込むとき、液晶光学デバイス（例えばディスプレイ）の形成を可能とする、スメクチックA型相を示すサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物、並びにこのような組成物を含有するセルを提供する。また、本発明は、多重セルを含む光学デバイス、お

よび電場を印加することにより、組成物の光学的特性を切替える方法も提供する。

【0040】

本発明は、反射（または点灯型）ディスプレイシステムを基本とする実施可能なSmAの配合を提供し、また関連する用途を記載する。本発明における配合は、多様な反射型ディスプレイ用途に適した散乱ディスプレイを可能とし、初めて、SmAベースのデバイスとして商業的に実現可能な材料を提供する、と考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0041】

本発明の一態様によれば、多重層からなるスメクチックA相を呈するサーモトロピック液晶スメクチックAの組成物であって、1対の電極間に挟持されるとき、液晶光学デバイス、例えばディスプレイの形成を可能とする、該サーモトロピック液晶スメクチックAの組成物を提供し、該組成物は、

10

前記電極間で印加される異なる電場の影響下で、前記組成物の前記層における整列度は、より秩序化するか、またはより無秩序化することができ、

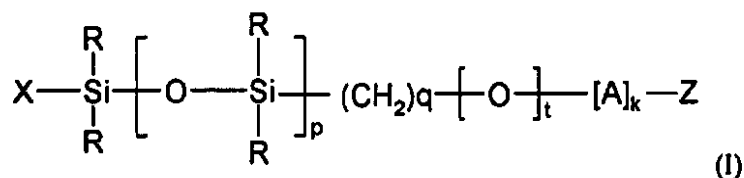
前記組成物は、前記組成物の前記層の前記整列度が、秩序状態、無秩序状態および中間状態を含む異なった秩序付けをされる安定状態を有し、前記組成物が、電場によってある状態に切り替わった後は、前記電場が取り除かれるまでその状態に留まるものとし、

前記組成物は、

(a) 合計の25～75重量%となる、少なくとも1種のシロキサンであって、下記一般化学式(I)、すなわち、

20

【化1】



ここで、

30

$p = 1 \sim 10$ （例えば1～3）、

$q = 1 \sim 12$ （例えば6～10）、

$t = 0$ または 1、

$k = 2$ または 3、

Aは、フェニル基またはシクロヘキシル環であり、同一または異なっていてよく、パラ位に共に結合されており、

Rは C_{1-3} のアルキル基（例えばメチル）であり、同一または異なっていてよく、

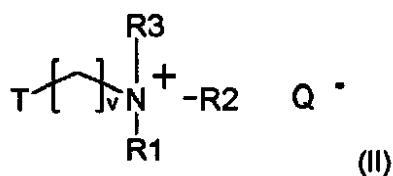
Xは C_{1-12} のアルキル基であり、

Zは、F、Cl、Br、I、CN、 NH_2 、 NO_2 、 NMe_2 、NCS、 CH_3 、O CH_3 、 CF_3 、 OCF_3 、 CH_2F または CHF_2 、特にCNである一般化学式を有する、該少なくとも1種のシロキサンと、

40

(b) 合計の0.001～1重量%となる、少なくとも1種の第四級アンモニウム塩であって、下記一般化学式(II)、すなわち、

【化 2】



ここで、

Tはメチル基またはシリル基もしくはシロキサン基であり、

V=1～30であり、例えばV=9～19であり（例えば、ミリスチル（V=13、T=メチル）またはセチル（V=15、T=メチル））、

R₁、R₂およびR₃は、同一または異なってもよく、C₁～4のアルキル基（例えばメチルまたはエチル）であり、

Q⁻は、酸化安定イオン、特にClO₄⁻イオンである
一般化学式を有する、該少なくとも1種の第四級アンモニウム塩と、

(c) 合計20～65重量%となる、アルキル基を有する少なくとも1種の直鎖状分極分子であって、下記一般化学式（III）、すなわち、

【化 3】



ここで、

Dは、随意的に1つ以上の二重結合を含むC₁～16の直鎖アルキル基またはアルコシ基を表し、

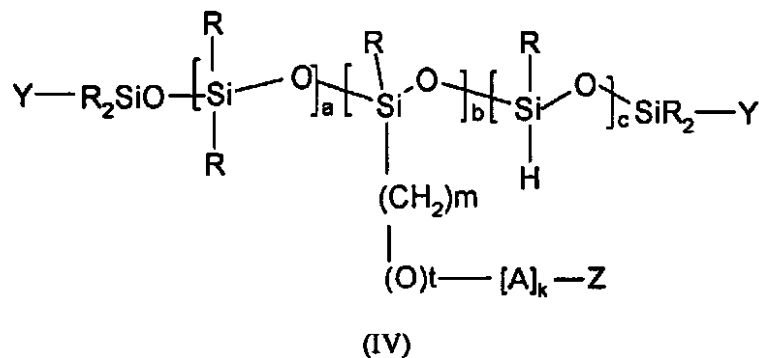
K=2または3であり、

A'はフェニル基、シクロヘキシル基、ピリミジン、1,3-ジオキサンまたは1,4-ビスクロ[2,2,2]オクチル環であって、それぞれのAは同一でも異なってもよく、パラ位に共に結合されており、Yに接続する末端環は随意にフェニル基であってよく、

YはグループA'_k基の末端環のパラ位に位置し、かつ、Z（化学式Iに関連して上記で定義される）、C₁～16直鎖アルキル基、C₁～16直鎖アルコキシ基、OCHF₂、NMe₂、CH₃、OCOCH₃およびCOCH₃からなる群から選択される
一般化学式を有する、該直鎖状分極分子と、

(d) 合計の2～20重量%、随意に5～15重量%となる、少なくとも1種の直鎖液晶ポリシロキサンであって、下記一般化学式（IV）、すなわち、

【化 4】



10

20

30

40

50

ここで、

a、bおよびcは、それぞれ独立して0～100の値を有し、したがって $a + b + c$ は3～200の平均値（例えば5～20）を有し、さらにaは、0～25モルパーセントの前記一般化学式IVの化合物を表す化学式 $Y - R_2 SiO - [SiR_2 - O]_a$ の鎖単位であり、さらにcは、0～15モルパーセントの前記一般化学式IVの化合物を表す化学式 $- [SiHR - O]_c - R_2 SiO - Y$ の鎖単位であり、

m = 3～20であり、（例えば4～12）

t = 0または1であり、

K = 2または3であり、

Aはフェニル環またはシクロヘキシル環であって、同一または異なっているとしてもよく、さらに環はパラ位に結合しており、

Rは C_{1-3} のアルキル基（例えばメチル基）であり、そのそれぞれは同一または異なっているとしてもよく、

Yは C_{1-12} のアルキル基であり、発色団またはカラミティック（calamitic）液晶群であり、そのそれぞれは同一または異なっているとしてもよく、

Zは前記化学式Iに関連して上記で定義される一般化学式を有する、該少なくとも1種の直鎖液晶ポリシロキサンとを含有し、また

前記組成物の量および性質は、X線回折検出によって分かる、前記組成物がスメクチックAを層状化し、またシロキサンが豊富な層に副層化するものとなるように選択したことを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】層および副層の構造を示すシロキサン誘導体化メソゲンで駆動したときの、分割したスメクチックA層システムを同相で形成する副層構造の簡単な概略図である。

【図2】純粋な有機ネマチック組成の顕微鏡写真である。

【図3】純粋な $Si_2 - 8OCB$ メソゲンの顕微鏡写真である。

【図4】ポリマー配合剤の顕微鏡写真である。

【図5】本発明に従う顕微鏡写真である。

【図6】液晶組成および配合に関する示差走査熱量測定（DSC）のサーモグラムであり、等方相から冷却している。

【図7】液晶組成および配合についての示差走査熱量測定（DSC）のさらなるサーモグラムであり、図6と同じ液晶組成および配合であるが、冷却された試料を再加熱している。

【図8】純粋なシロキサンメソゲンの微小角度X線散乱データを示す。

【図9】有機ネマチックホストおよびオリゴマー配合物の微小角度X線散乱データを示す。

【図10】CB（一番上の点線）と、純粋な $Si_2 - 8OCB$ （一番下の点線）と、本発明に従うテスト試料配合（中央の点線）との、導電異方性の比較を示す。

【図11】球体としたときの、異なる次元での粒子の理論的な散乱効率を示す。

【図12】散乱状態および透過状態での、本発明による組成で配合したスメクチックAの散乱テクスチャを示す。

【図13】粉末状電気泳動材料、白い紙および本発明に従うスメクチックA液晶配合のそれぞれに対して同一光学系を介して測定した散乱テクスチャおよび直接的な比較輝度を示す。

【図14】300ppmでヘキサデシルトリメチルアンモニウム過塩素酸塩をドーブしたシリコン増補SmA配合22066-58Bのグラフである。

【図15】100万サイクルを超えても一貫性のある動作を示す、（本発明のような）SmA配合を加速エージングにおける周期的な場によるアドレス処理の（電圧電流計）グラフを示す。

10

20

30

40

50

【図16】図15に類似するが、有機スメクチックを用いており、図15の配合で使
したのと同じイオンドーパントを用いている8OCBである。

【図17】高い複屈折組成（上位3プロット）と、屈折率が大幅に低減された組成物の透
過率のグラフである。

【図18】断面図におけるセルの模式図である。

【図19】配合例MM22066-58A（組成物用の表6参照）の動作温度範囲である
。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本発明の組成物は、種々の成分を有し、順次説明する。

10

【0044】

ホストメソゲン（成分（a））

第1成分は、上記で定義した一般的な配合である少なくとも1つのシロキサンである。
このメソゲンは、相分割を駆動するようタグ付けしたシロキサンである。他の有機メソゲ
ン（それ自体では、任意のスメクチック性質を必ずしも有さない）は、組成の一部を形成
する（下記の成分（c）の説明を参照）。スメクチックAホストの結果物は、内部の相分
割を介して動作するように設計されており、相凝縮および性質を駆動し、さらにこのよう
にして、スメクチック秩序、層化の達成が可能であり、単純な有機システムの平均的なも
のに比べて並外れた安定性を有する。このことは、以下により詳細に説明する。

【0045】

20

本発明で研究した、シリコン含有メソゲンおよび配合の分類では、用途メリットにとっ
て重要な特性は、内部の相分離と、結果として生ずるサブ構造に由来する。この挙動は、
シロキサンの豊富な副層を著しく凝集し、分割する傾向によって駆動される。シロキサ
ンの一部は、骨格の顕著な可撓性および付与される自由体積のために周知であり、この動作
により、予測されるよりもシリコン流体は密度が低くなり、シロキサンポリマーに非常
に優れた浸透性（透過性）を付与する。これらのオリゴマーおよびより小さい分子の場合
には、非常に強力な層と、この部分を有さないスメクチック液晶の結果的に並外れた異方
性を生ぜしめるのは、駆動された超分子集合体である。

【0046】

相の安定度と望ましい位相特性、およびそれに伴う熱的安定性等は、環状（芳香族また
は非芳香族）コア $[A]_k$ および上記化学式Iのメソゲン脂肪尾の長さ $(CH_2)_q$ を、
シロキサン付加化合物とのバランスで選択することによって予め決定することができる。
これらは副反応の競合のために合成が困難であるため、脂肪族末端は短くし過ぎないこと
が好ましい。同様に、シントンのソースは適切な価格と純度が好ましく、特定の選択肢が
好ましい。したがって、短い脂肪族の単位（例えば炭素数の範囲7~9）がSmAには好
ましく、この場合、シロキサン単位（例えば1, 1, 1, 3, 3-ペンタジメチルシロキ
サン）の付着は、層化およびいつかの好ましい特性を駆動する。脂肪族の長さを大きくす
ると、最終的には過度にメソゲン性を妨げる（十分な横軸の双極子強度があれば、スメク
チックC、または他の性質を導くであろう）。シロキサンの長さが増加する、またはより
膨大化すると、同様に、新たな相挙動は、相が不安定化するある程度の限界までは観察可
能になることが観測される。

30

40

【0047】

図1は、層化および副層の構造を示すシロキサン誘導体化メソゲンで駆動したときの、
相分化したスメクチックA層システムを形成する副層構造の簡単な概略図である。スメク
チック層は、ナノメートルスケール（1~10ナノメートル）の厚さを有する副層を含む
。いかなる理論に束縛されることを望むものではないが、分散する力は、成分（a）の $[A]_k$
部分に作用して空間を埋め、またその部分における双極子のクーロン相互作用を満
たし、 $[A]_k$ 部分に作用して副層を形成せしめる。これらの力のバランスが、脂肪族
 $(CH_2)_q$ 鎖に隣接する他の分離した層へのシロキサン部分の進入を拒絶し、この脂肪族
 $(CH_2)_q$ 鎖に付着する。したがって、Matter.Chem.1978,8(7),1485-1508にTscheirsk

50

eが報告したように、副層化は、実際に3つの異なる層を伴う可能性があり、すなわちそれらは、シロキサン層、脂肪族(CH_2) q鎖によって形成された脂肪族層、およびメソゲンによって形成された芳香族層である。副層化はより複雑で、中央層を有する対称的な層化を伴い、この中央層は、中央層両側に対称的に延在する他の層を有するシロキサンが豊富な副層である。しかし、副層化の実際の構造が如何なるものであれ、本明細書のいたるところで説明したように、副層化がスメクチックA構造を安定させ、この安定化は、本発明の新規な組成物を活用するという事実は残る。

【0048】

Tschierskeの論文ではまた、特許文献2 [EP0527597 (sumitomo)] の組成物に使用されているように、共重合性ポリシロキサン骨格を有する液晶ポリシロキサン共重合体の構造について説明しているが、留意すべきは、この場合の相分離は、「2相性」であり、スメクチックへの分離および本発明で活用する副層よりも大きなサイズの規模で共存する等方相に分離であると推測される点である。

10

【0049】

この安定した副層化は、その構造を、組成物の成分(c)および(d)のなどの、他の化合物の相当量に適合させることを可能とし、これら他の化合物はそれまで不可能だった方法でその組成物の特性を調製することができるようになる。しかし、この副層化の結果としてのSmA層の増大した強度は、成分(a)および(b)のみからなる組成物を、より低い温度での結晶化(冷結晶化)させる点で、かなりの欠点を有しており、このことは、通常、それらは商業的には使用できないことを意味する。しかし、液晶ポリシロキサン(成分(d))への側鎖の付着は、この冷間結晶化を防ぎ、組成物全体を商業的に魅力的なものにする。

20

【0050】

他の成分のかなりな量に適合させることができ、これにより、組成物に、特別な所望特性(例えば低いまたは高い複屈折性)を付与することができるようになり、また、あるレベルの冷間結晶化を受けない(そうでないと組成物を商業的に見合わないものになってしまう)液晶組成物を形成するための、この副層化の使用は、これまで提案されてこなかった。とくに、液晶組成物を開示する特許文献1 [WO2009/111919]では、おそらく、少なくともいくつかの実施形態においては、上記の副層構造を設けるであろうが、この場合、上述のように、冷間結晶化を受けるであろう。さらに、副層化の効果は、この国際公開文献では教示されず、ましてや、副層化により、SmA構造を壊すことなく、他成分のかなりの量に適合することによって、液晶組成物の特性を調製できることを評価されていない。このことは、この文献で教示する組成物から分かるように、この組成物は、本発明の組成物の成分(c)および(d)を含んでおらず、本発明によれば、前者の成分は特性の調製を可能とし、後者の成分は、克服すべき冷結晶化および動作温度範囲の拡張の問題を可能とする。メソゲン単位は、本発明の成分(a)におけるような末端基以外の、ポリシロキサン鎖の長さに沿って側鎖として配置されているため、特許文献2 [EP0527597 (sumitomo)]に記載の液晶組成物は、本発明の分離された副層構造を形成する能力を欠く。さらに、当業者であれば、特許文献2 [EP0527597]における共重合体のジメチルシロキサン基はランダムであり、したがって、自己規定副層構造を形成できないことがわかる。本発明の組成物の成分(d)も、側鎖メソゲン基を有しているが、成分(a)によって課される副層構造に適合し、側鎖メソゲン基自体では、この構造を生ずることはできない。

30

40

【0051】

これら利点の多くは、両タイプのシリコン増補SmA相により得られることを確認した。以下に好適な実施形態および実施形態を説明する。

【0052】

一実施態様では、成分(a)のメソゲン分子は、通常、液晶相の形成に伴う特性を有するが、該分子内に組み込むシロキサンオリゴマー部分を有する。これは、例えば既存の文献(コールズ氏、ハニングトン氏らによる米国特許5,455,697号公報および米国

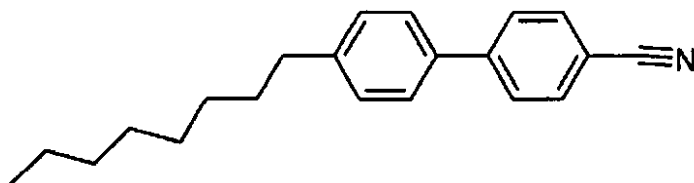
50

特許 5, 547, 604 号公報) でも実証されている。しかしながら、メソゲンコアとシリコン含有「末尾」部分との間で最適な比率を有するようにメソゲンを合成する場合、この特性はさらに向上する。以下に示す 2 つの化学式の化合物は、メソゲン構造因子に向けた主要な能力を示す相描写および代表的な分子を示す。

【0053】

本明細書で言及した SDS デバイスに関する初期研究のいくつかは、シリコンを増補していない 8CB、すなわち、

【化 5】



および、ホスト S_mA 相におけるアルコキシ変異体 (8OCB) の混合物を用いた。8CB は、脂肪族鎖を短縮化したときネマチックであり、またメソゲン性喪失に先立ってより長い鎖長でスメクチック相を示す、一連のメソゲン同族列における 1 つである。このような単純な脂肪族末端メソゲンは、かなり狭いスメクチック A 相範囲によって特徴付けられる。

8CB は 2℃～約 40℃で周縁がスメクチックである。

9CB は記録された挙動を有し、すなわち Cr → 42℃ → S_mA → 48℃ → N → 49.5℃ → I であり、

10CB は、Cr → 44℃ → S_mA → 50.5℃ → I であり、また

12CB は、Cr → 48℃ → S_mA → 58.5℃ → I である。

ここで、「Cr」は結晶構造を表し、「N」はネマチックを表し、「I」は等方性を表す。

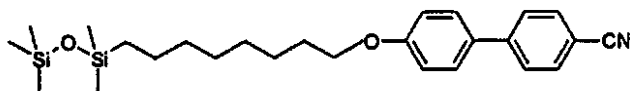
【0054】

初期の研究プログラムで検討したようなメソゲン混合物は、より広い範囲にわたる相安定性および環境仕様と信頼性とのバランスをとる最良のアプローチをもたらすよう調製した。しかし、結局、この技術はこのようなホストの制限を克服することができなかった。

【0055】

対照的に、相を分割するシリコン増補分子、例えば Si₂-8OCB、(8-(4-シアノビフェニル-4-オキシ)オクチル)ペンタメチルジシロキサン、すなわち、

【化 6】



は、副層の強度に起因する極めて広い S_mA 相範囲 (例えば 10℃超～64℃未満) を有する。これら境界は調整に順応するが、このようなメソゲンは、本明細書で説明されるような用途を研究する上で極めて魅力的であることを示唆する。

【0056】

本明細書において、用語「S i n」とは、nは数字であり、n個のシロキサン単位を増補したメソゲンの添加を示す。

【0057】

S i 2-8 O C Bはシロキサン誘導体化S m A材料の一例であり、強力な分子形態の異方性と相まって、末端のC Nが染み込んだ著しい双極子性質に注意すべきであり、有機スペーサ鎖の末端における相分割シロキサン部分が、ビフェニル芳香族コア上のC Nにパラを付加する。このような他の多くの分子を形成し、また類似構造の属性を伝える場合に、本明細書に記載した配合の価値を提供する。

【0058】

イオンドーパント（成分（b））

背景技術の項で説明したように、イオン（性）ドーパントは、低周波数の電場（またはDC）を組成物に印加するとき、組成物内に入り込み、これにより、組成物の秩序性を乱す。ドーパントを十分浸透させる時間を与えないが、メソゲンを互いに整列させる、より高い周波数の電場を印加することによって、組成物における秩序性を復元することができる。

【0059】

スメクチック相は通常、正の誘電異方性を有しており、イオンドーパントは、ドーパントが液晶組成物に印加された所定の電場（一般的に低周波数または非交流場）の影響下にその組成物に入り込むとき、S m A液晶の層構造を破壊し、また再整列させるために添加される。動的散乱を引き起こすために必要な液晶の電気流体力学的不安定性が生じるのは、導電率の異方性が負である場合にのみ、すなわち、ドーパントイオンの容易に伝導する導電方向が、層の平面内であって、分子長軸の平均方向に直交する方向である。本発明の組成物において、広い範囲にわたる負の導電異方性が測定され、ちょうど1～10超の範囲であった。値は、電解質（スメクチックA相）および使用するドーパントの双方に依存する。

【0060】

以下の3つの事柄が、イオン性ドーパントの選択を決定付ける。

(i) S m A液晶の層構造を破壊し、また再整列させるイオンの能力。小さなイオンは、導電異方性を示すが、液晶ホストでは動的散乱を起こさない。散乱の原因は通常カチオン（陽イオン）であり、第四級アンモニウム化合物は、本発明の文脈において、この目的に相応しい。クロスランド氏らは1976年の（参照文献P1）で既にイオン性ドーパントとしての第四級アンモニウム化合物の使用を提唱しており、1987年（C o a t s氏、D a v e y氏ら参照文献4）においては、ハロゲン化物対イオンによりなされた詳細な研究もある。イオン化合物は、化学式 $(R_1 R_2 R_3 R_4 N)^+$, X^- であり、ここで、 R_1 , R_2 , R_3 または R_4 はアルキル基とするが、それぞれ同一でも異なるものでもよい。

【0061】

本発明において、 R_4 は8超、好適には12～18個の炭素原子を備えるアルキル炭化水素鎖とする必要があり、これにより、メソゲンの無秩序化を促進する。残り3つの基の性質により、組成物との接触表面において置換されたアンモニウムイオンの保持を制御することができる。

【0062】

R_1 , R_2 , R_3 が実体的でない場合（つまり、H原子である場合）、電極（および他の表面）でのイオン吸収は、一気にそのバルクにおけるイオン濃度を枯渇してしまうおそれがある。クロスランド氏ら1976年（参照文献P1）は、ハロゲン化物対イオンに対して選択したヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩の使用を開示し、多くの研究（例えばC o l e s氏ら、2007年参照文献7）が続いている。いくつかの表面（ガラス上のインジウムスズ酸化膜などの比較的粗い面）では、トリメチル誘導体は、長期間の表示動作にわたっても依然として吸収され、この場合、 R_2 および/または R_3 は、 C_2 , C_3 または C_4 アルキル基で置換される。例えば100～400 ppmのヘキサデシルブチル

10

20

30

40

50

ジメチルアンモニウム塩により、スメクチックAホストの範囲で効率的な散乱を生ずる。

【0063】

上述の制限内で、スメクチックAホストでのこのようなドーパントの溶解性は優れており、また電気化学的な低減が極めて少ない傾向にあることを示している。

【0064】

(ii) クロスランド氏らの1976年の刊行物とその後の刊行物（参照文献P1, P2, P3, 1, 2, 3）では、臭化物対イオン (Br^-)、すなわち $\text{X}^- = \text{Br}^-$ の使用を開示する。これには、他の著者（例えばコールズ氏ら、2007年の参照文献7）も続いている。臭化物対イオンで作製されたデバイスは、短期試験には適するが、長期的なデバイスの動作では失敗する（このことを以下に例示するが、SDS用途における文献に基づく典型的な性能試験では、数万サイクル以上をほとんど達成できていない。例えば参照文献P8を参照、）。

10

【0065】

また、本発明は、第四級アンモニウム塩であるドーパント（成分(b)）の使用を提供する。対イオンは、液晶光学素子において、酸化的に安定であり、例えば厚さ5~15 μm を有するディスプレイでは、2~20 V/ μm の電場を印加する。

【0066】

予期し得なかったことであるが、第四級アンモニウムイオンドーパントを用いてSmAディスプレイの寿命を延ばすことが発見されたため、過塩素酸アニオンはSmA組成物における特別な優位性を与える。過塩素酸イオンは、非SmA液晶配合においては、特に酸化安定性の点で（参照文献13、14を参照）知られているが、参照文献13、14のいずれにも、過塩素酸ドーパントを用いることで、SmA組成物の寿命を増加させ得ることを教示していない。本発明者らによる試験では、過塩素酸塩の対イオン (ClO_4^-) ディスプレイは、他の可能性のある対イオン（例えば臭化物）に比べて性能を改善し、さらに本明細書に記載のホストにおける酸化に対する電気化学的安定性の強い証左であることを確立した（すでにかなり酸化された状態にあるため、少なくとも部分的にはあるが）。スメクチックホストを適切に選択した中では、これらは確かに 10×10^6 回を超える回数の散乱動作でも、確かに寿命が保てる。

20

【0067】

ドーパントとして第四級アンモニウム過塩素酸塩を使用することにより、2~10超の範囲で、SmAホストにおける導電異方性の広範囲を供与することが観察されたことを、我々の調査では示した。これらの材料は、電気化学的に非常に安定し、また全体的な有機スメクチックA相、例えばアルキルおよびアルコキシシアノービフェニル混合物（8CBおよび8OCBを含む）の共融混合物近傍、およびシロキサン誘導体（後の実施例を参照）を含むSmA相の双方で強い散乱を導入できることが見出されている。

30

【0068】

(iii) 長い炭化水素鎖を有する第四級アンモニウム化合物は界面活性剤であり、表面に直交する向きの炭化水素鎖を持つガラス表面に吸着する。このように、これらは、表面に直交（垂直配向）するダイレクタに液晶を整列させる。SmA散乱ディスプレイでは、液晶に溶解したドーパントと、含んでいるセル表面に吸着されるドーパントとの間で平衡状態にある。このことは、ホメオトロピック配向を促進する一方で、液晶溶媒に溶解するドーパントの枯渇を避けるために、置換基 R_2 、 R_3 および R_4 のサイズを変えることによって制御することができ、したがって、光散乱テクスチャの効率的な透明性を与えるために必要な電圧を下げるができる。 R_2 、 R_3 および R_4 は、すべて同じ長さにすべきではないと考えられる。例えば、 R_2 は、 C_2 、 C_3 または C_4 アルキル基とし、 R_3 および R_4 はメチル基とすることができる。

40

【0069】

要約すると、好適なドーパントは、次の化学式の第四級アンモニウム過塩素酸塩である。すなわち、 $(\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4 \text{N})^+ (\text{ClO}_4)^-$
ここで、 R_1 は $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ の間におけるすべてのアルキル基であり、 R_2 、 R_3 、 R_4

50

の全ては少なくとも C_1 であり、それらのうち 1 つまたは 2 つは、随意的に C_2 または C_2 以上とし、また随意的に、終端にシリル基またはシロキサン基を有する最長のアルキル基とする。

【0070】

これらのドーパントは以下のように設計する。すなわち、

- ・含有セルの内部表面に吸着することにより、ドーパントの枯渇を避ける。
- ・効率的透明性を付与するために、ホメオトロピック整列を促進する。
- ・アノードおよびカソード電極での酸化および還元を避ける。
- ・S m A ホストでの負の誘電異方性を示す。
- ・整列させ、またアニオンが S m A ホストにおける電場の下で入り込むときときに S m A 構造を破壊する。

10

このようなドーパントは、純粹有機（例えば 8 C B、8 O C B の混合物）であるか、またはシロキサン誘導体を含む（後述する）、S m A 電解質中に、10 ~ 400 p p m の濃度で有効であることがわかった。

【0071】

これらのドーパントは、本発明の組成物において特に有益であり、強力な副層化効果は有機メソゲン層にドーパントを維持するのに役立ち、その経過は最も簡単であり、層間でのドーパント運動を防止し、そのため、本発明組成物における導電性の異方性が高い。層へのドーパントの閉じ込めは、電極に交流電流を印加したときに、ドーパントの全体的な遷移を低減すると考えられているが、消費される可能性はある。多くの場合、液晶セル全体の寿命を決定するのは、ドーパント損失である。

20

【0072】

ドーパントにおける溶解性のさらなる制御を与えるため、アルキル基のうちの 1 つが終端でシリル基またはシロキサン基を有するテトラアルキルのドーパントの使用が特に有益であることを我々は見出した。

【0073】

アルキル基鎖を有する直鎖状分極性分子（成分（c））

ネマチック液晶相は、低温度でスメクチック相を示したり示さなかったりするが、シリコンをベースとする化合物（成分（a））、とりわけシロキサンの小さな分子およびオリゴマーの単純な添加により、安定した広温度範囲で S m A 相に変換することができることを観測したが、成分（a）は補完的な液晶相を有さない場合があり、また、いくつかの場合では液晶形成をもたらす正常な特徴を欠いている場合がある。この方法で処理されたネマチック液晶相は、特別な性質（例えば、高いまたは低い複屈折、高誘電異方性など）を得るよう配合された複雑な共融混合物とすることができる。ある程度までは、これら特別な性質は、誘導された S m A 相に持ち越すことができる。

30

【0074】

言い換えれば、成分（c）のアルキル鎖を有する直鎖状分極性分子は、成分（a）のシロキサンによって形成された S m A 構造に組み込むことができ、成分（a）の性質、特にその複屈折を変えることができる。したがって、本発明は、特定の特性を有するように調製した S m A 液晶組成物を製造する方法を提供する。

40

【0075】

シロキサン誘導体化小分子およびオリゴマー（成分（a））は、その有機部分が S m A 相において有機（元々はネマチック）であるゲスト成分（c）に相補的な性質であり、S m A 相の誘導において特に効率がよい。

【0076】

シロキサン変性 S m A 指向性種の配合は、多数のネマチック分子系を層化できることが示されている。このことは、ネマチック混合物の極めて豊かな素地を利用することができる戦略への扉を開き、また適切なシロキサン種およびイオニクスとの慎重な配合によって、新しい S m A 配合を形成することができる。相補的な種を注意深く設計することにより、単純な有機ネマチックをベースとする成分（c）からスタートし、またシロキサン添加

50

種の成分 (a) を指向させる相との配合を用いることで、秩序化した液晶のスメクチック範囲をかなり広げることができる。

【0077】

相分割スメクチック液晶に対して、特徴的な長さ (上記方程式 (5) の因子 λ) は、単純な分子系に比べて若干大きくなることが期待される。この理由には、これら材料は、その乏しい体積パッケージのために、若干圧縮性であることが期待されているという事実が含まれる。もう一つの要因は、このような系では層間隔が高くなる傾向にあるということであり、類似の有機種に対して、(8CB) の層間隔は約 30 nm であり、このことは 34 ~ 37 nm の間隔 (純粋なシロキサンメソゲンでは 40 nm) を有する配合と比較することができる (以下に示すグラフを参照)。

10

【0078】

例えば、低複屈折性の SmA 組成物が必要である場合、4- (トランス-4-n-アルキルシクロヘキシル) は $n=1 \sim n=12$ では全てネマチックであるため、有機類縁体では、液晶は SmA の構造を有さないもので、これは純粋な有機液晶を使用しては得ることができない。有機ビフェニル類縁体に対しては、SmA は高複屈折性となる $n > 7$ のみ生ずる。したがって、本発明は、成分 (c) が低複屈折性を有する本発明の組成物を用いた、簡潔な SmA 配合を生成する可能性を提供する。すべての有機 (すなわちシロキサンなし) 配合を用いても得られないであろう低複屈折性の SmA 配合を生成するためには、例えば、成分 (a) は、低複屈折性成分 (c) (例えばシクロヘキシルフェニル) と連係する対応のシアノビフェニルよりも低い複屈折性を有するオリゴシロキサンシアノビフェニル混成物とすることができる。

20

【0079】

成分 (c) を用いて調製することができる他の性質は、成分の量および質双方によって影響される組成物のレオロジー (流動性) である。成分の増量により、副層構造を脆弱化する傾向があり、また該成分の粘性を低くするとともに、小さな、分枝のない分子が大きな分枝状の分子よりも組成物の粘性を低くする傾向がある。本発明の組成物は、好ましくは液体であり、また商業的規模で、ディスプレイなどの液晶デバイスに充填できる適切な粘度を有する。

【0080】

上記の所見によれば、本発明開発のための基礎を提供し、単純な有機種でスメクチック層化を促すのに、シロキサン部分の性向を利用した配合を開発するための、原理的枠組みを提供する。

30

【0081】

表 5 および 7 は、本発明で用いることができる、いくつかの高複屈折性材料および低複屈折性材料を列挙する。

【0082】

また、成分 (c) は、成分 (a) および (d) よりも安価であり、したがって、該組成物にそれらを使用することにより、組成物の全体的なコストを下げることができる。

【0083】

側鎖型液晶ポリシロキサン (SCLCP) 成分 (d)

40

一般化学式 (IV) の側鎖液晶ポリシロキサンの添加により、上記のとおり、成分 (a) ~ (c) は、このような系をさらに適度にするすることができる。これらは、ある層内および層間の双方で層相互を結合すると考えられる。このことにより、特に高い透明化温度にして調製することができ、また組成物の冷間結晶化を排除して、比較的無秩序な状態のドメインサイズを制御することができる (下記図 5 参照)。また、ドーパント (成分 (b)) のイオン導電性を適度にし、それゆえ該組成物を含有する光学デバイスの寿命を延長し、その理由は、このようなデバイス故障の主な原因は、ドーパントの枯渇であるからである。これらの添加剤は、透明化温度を上昇させるために使用することができ、それゆえ、この配合の動作温度範囲を拡張する。例えば配合例 MM22066-58A (組成物用の表 6 参照) の動作温度範囲は、図 19 に記載されており、そこでは、50 Hz の散乱お

50

よび 3 k H z での透明化のための、駆動電圧（振幅）および駆動周波数を示している。

T s：最大散乱温度

T c：最大透明化温度

ΔT ：動作温度範囲

最大動作温度範囲は、 $\sim 60^\circ\text{C} > \Delta T_{\text{max}}$ （90 Vにおいて $T_s = 50^\circ\text{C}$ 、140 Vで $T_c = -10^\circ\text{C}$ 、それ故 60°C ）であるとともに、最大 ΔT 値は 120 V で約 42°C が得られることは明らかである。実際に、最大動作温度範囲は、 $T_c = -20^\circ\text{C}$ において透明化電圧を 160 V に増加させることによって、 70°C にさらに拡張することができる。

【0084】

一般化学式 (I V) の S C L C P 添加剤は、S C L P の透明化温度として $a = 0$ が好ましく、したがって配合された組成物の透明化温度に対する悪影響が低減されるのは、ジメチルシロキサン基のこれらのモル割合が増大するときである。たとえば、配合成分 (d) につき説明すると、i) 、 $Y = \text{メチル基}$ 、 $a = 20$ 、 $b = 10$ 、 $c = 0$ 、 $T_c = 25.8^\circ\text{C}$ であり、ii) $Y = \text{メチル基}$ 、 $a = 15$ 、 $b = 15$ 、 $c = 0$ 、 $T_c = 58.4^\circ\text{C}$ であり、iii) $Y = \text{メチル基}$ 、 $a = 0$ 、 $b = 40$ 、 $c = 0$ 、 $T_c = 136.3^\circ\text{C}$ であり、ここで、 T_c は、スメクチック A の等方性の透明化遷移が発現する温度である。さらに、増加する S m A 構造を失うことなく、組成物中への含有させることができる成分 (c) の量を増大することができる。

【0085】

化学式 I V の化合物において、「a」はゼロとすることができる。式 (I V) の化合物の量が、「a」がゼロより大きい組成物に含まれている場合、このような化合物は、「a」がゼロである化合物と組合せて添加することが好ましく、「a」がゼロではない化合物の量は、5 重量%未満に制限することが好ましく、また好適には、組成物の重量の 2 % 未満とする。

【0086】

本発明によるこれらの新規な配合は、上述の安定した副構造から生ずる安定で堅牢な S m A 層をもたらす。小角度 X 線散乱は、その層状性質を確立しており、示差走査熱量測定 (D S C) は、それらの相シーケンスを確立し、また光学顕微鏡は、それらのスメクチック A 相の古典的なテクスチャを示すことを実証する（上記参照、たとえ、多くの点で例外的であっても）。

【0087】

これらの配合は、有機、低モル質量、ネマチック液晶相（それ自体が、シリコン含有部分を全く有しない）を含めて作製されるが、（適当なドーパントの添加等で）デバイス構造に組み込まれたときに、独特の有利な特性を示すことをさらに実証したが、このことは好適なパラメータ化でスメクチック A 相を駆動する、シリコン増補種に由来する。実施例を挙げることで、このような配合を開発することの難しさを説明することができる、ここで、明らかに類似したアプローチは一見有効かもしれないが、上述したような（下記も参照）用途で必要となる完全な配合を示すことができる。この教示の実証として、図 2 ～ 5 を用いて 4 つの試料の顕微鏡写真を示す。

【0088】

図 2 では、市販の M e r c k B L 0 0 3 ネマチック液晶配合のネマチック液晶相のテクスチャを、室温で、偏光光学顕微鏡を用いて観察した。

【0089】

図 3 では、オリゴシロキサン変性メソゲン S i 2 - 8 O C B のスメクチック A 液晶相におけるテクスチャの、等方相から 2 相性 S m A + I 領域への冷却を、偏光光学顕微鏡を用いて観察した。

【0090】

図 4 では、本発明が特許請求したオリゴシロキサン配合を用いている、液晶ポリシロキサン側鎖のスメクチック A 液晶相におけるテクスチャの、等方相から 2 相性 S m A + I 領域への冷却を、偏光光学顕微鏡を用いて観察した。

【0091】

図5では、オリゴシロキサン変性メソゲンSi2-8OCB、Merck BL003（市販品）および液晶ポリシロキサン側鎖を含む配合におけるスメクチックA液晶相テクスチャの、等方相から2相性SmA+I領域への冷却を、偏光光学顕微鏡を用いて観察した。ドーパントとは別に、この組成物は本発明に基づいている。

【0092】

ここに、図5の配合がネマチック成分（Merck BL003）を均一的に転換したテクスチャであることから、スメクチックホスト（Si2-8OCB）内に適合したこと、そして側鎖液晶ポリシロキサンの添加により相変性したこと、その結果、小さな「ファン（fans）」状の極めて均一なテクスチャとなったことは明らかである。さらに、この配合の説明、および本発明手法と他の手法との違いとを以下に説明する。

10

【0093】

図2～図5の顕微鏡写真において、系は、等方性とスメクチックと間の遷移で、極めて特定化された相テクスチャへの自発的凝縮をよく示す画像となっており、この相テクスチャは用途分野で要望されるテクスチャの精細度を有するよう（この場合の）配合によって決定される。

【0094】

本質的には、AB型（成分（a））の適切なシロキサンオリゴマーの選択により、特定間隔の層状SmA系および「強度」を構築するようにも見える。この構造内で、低モル質量のネマチックメソゲン（成分（c））の役割は、層「強度」を緩和（適度化）する「可塑剤」としての役割であると考えられることができるが、その一方で、同時に組成物の特性に調整可能性を付与する（例えば屈折率や誘電異方性）。上述した一般化学式IVの側鎖液晶ポリシロキサンの添加により、このような系をさらに緩和することができるようになる。このことは、ある層内および層相互間の双方で、層を結合すると考えられる。このことにより、特に、より高い透明化温度をもたらし、また相対的に無秩序な状態にあるドメインサイズを制御するよう組成物をさらに調製することができるようになる。さらに、ドーパント（成分（b））のイオン伝導性を緩和（適度化）し、組成物を含有するセルの長寿命化に導く。さらにまた、このことにより、SmAの構造を喪失することなく、組成物中に含有することができる成分（c）の量の増加を可能にする。（a）～（d）の構成要素は、このように、動的散乱に関する用途を可能とする配合設計空間を形成する。ゲストの発色団は、その後の設計目標に適合するよう、また同様に配合に対して補完し合うよう選択することができる。

20

30

【0095】

本発明による新規な配合によれば、安定的で堅牢なSmA相が得られる。また、小角度X線散乱は、SmA層内において、それらの層状性質、および特に副層の存在を確立し、示差走査熱量測定により、位相シーケンスを確立し、光学顕微鏡により、スメクチックA相の古典的なテクスチャを示すことが実証される（上述したように、多くの点で例外はあるとはいえ）。

【0096】

これら配合は、有機、低モル質量、ネマチック液晶相（それ自体がシリコン部分を持たない）を含めて形成するが、デバイス構造に組み込むとき（適当なドーパント添加等を行って）、際立って有利な特性を示すことを本発明者らは見出し、これら有利な特性は、上述したように、好適なパラメタリゼーション（パラメータ化）によるスメクチックA相を駆動するシリコン増補種に由来すると思われる。例を提示することにより、このような配合を開発することの難しさを説明することができ、ここで、類似の手法（アプローチ）は一見有効かもしれないのだが、完全な配合が上記のような用途に必要となる（以下参照）。

40

【0097】

本発明組成物含有ディスプレイ

本発明組成物は、ディスプレイにおける特定用途、および従来技術のセルやディスプレ

50

イの特徴を有しており、上述したように、本発明の組成物を含有することで利用可能となる。全体的な電解質溶液は、選択されたディスプレイ形態におけるディスプレイをアドレス処理するために用いる特定電子駆動回路の特別要件を満足するように変性する必要がある、特に、透明化と散乱との間におけるバランスをとること、相対的な応答時間およびディスプレイ寿命は、このすべての配合に依存する。

【0098】

アウトドア状況での反射型フルカラーディスプレイにとっては、一般的に、染色したSmAにおいて良好な色飽和を達成することは困難であり、またこれまで入手可能な染料は、太陽による光退色がディスプレイの長寿命を制限する外部環境条件では、完全な安定性がない。発色団に関する問題の若干は、好ましい分類の有機染料または他の着色剤的なアプローチに基づいて解決されてきた。特に、ある色素は、そのLC相での顕著な復元力、良好な光退色耐性に関連する極めて高い2色性コントラストのために選択されてきた。これら染料は、直接的な太陽光に照らされる用途以外の、すべて（例えば、フィルタ処理されたハウジング、モール、もしくはキャノピー（ひさし）の下、またはUV被曝を制限する他の手段など）に好適な染色したゲスト・ホストSmA配合に至る道筋を与える。任意の染料を使用することができるが、この染料は、組成物中のメソゲンに自己配向し、染料が電極（組成物は秩序状態にある場合）に直交する方向に整列しているか否か、または（相対的に無秩序状態である場合）電極に対する角度に依存して、組成物の異なる着色を生ずる。

【0099】

反射型ディスプレイにおける、真の演色にとっての他の問題は、画素化のことである。ビデオ用途に関する従来の液晶ディスプレイにおいては、小さな画素（ピクセル）は極めて明るい光で裏面照明をし、また各画素は交差偏光素子を介してフィルタ処理され、これにより、切り替わるときオン・オフされる。各素子上で、赤、緑、または青のカラーフィルタが、画素がオン状態になるとき実際に表示される色を決定する、すなわち、各画素は黒から赤、緑、または青に切り替わり、また赤、緑、青の画素が空間的に分離される。

【0100】

白背景の反射型カラーディスプレイで同様のアプローチを試みようとする場合、すべての画素が色と白との間で切り替わるとき色抜け（wash out）し、したがって、空間的に分離したカラー画素は、重く脱飽和した色にしかない。反射型ディスプレイに関しては、各画素で減法混色を使用する必要性があり、これにより、全画素の相加効果が、最も適度な印刷品質を得ることができるカラーマップに近似する画像の良好な演色をもたらす。

【0101】

このことは、本発明によれば、3つのピクセルを積み重ねることによって達成することができ、これらピクセルは、一次的な減法混色（シアン（赤反射）、マゼンタ（緑反射）および黄色（青反射））の色密度で切替え可能である。散乱でのグレースケールを達成できるスメクチックA材料の能力により、多色性染料と組合せるとき、このことを可能とする。しかし、このことを実現可能にするには、スタック（積層）における着色層の総和において、スタック内の液晶素子は、透明状態と、散乱レベルが減少した、好ましくは最小限の散乱の（そうでなければ、光がスタックの下側着色層に到達する前に視聴者に向かって後方散乱する）着色状態との間で切り替わることが必要となる。光が部分的に減法着色層を通過し、つぎに他の層を通過することを意図し、最終的に白色反射板（リフレクタ）に入射して、スタックを逆戻りの通過をし、画素における全色域を生ずるようにすることを意図する。最初の2つの着色層における散乱は、液晶層の厚みを薄くし、また、（液体配合の点で）液晶の複屈折（クロスランドらの参考文献P6を参照）を減らすことによって低減できることを、本発明者らは提唱し、ここに証明する。

【0102】

ガラスやプラスチック基板に与えるべき、表面エネルギーおよび粘度は正確に制御しなければならない。ガラスパネルなどの大面積デバイスを充填する場合、全面積範囲にわたり充填および拡散させる間、材料がアパーチャに流れ込むことができ、（その構成要素部

分を) 分離しないことが重要である。

【0103】

セルの模式図を図18に示す。スペーサビードまたは繊維16は、1対のガラスまたはプラスチック基板12, 13を分離し、セル厚を画定する。端縁シール18を使用して、セル内の液晶組成物17を保持する。本発明の液晶電気光学的デバイスは、典型的には0.5~10ミクロンの範囲になるように設計したセルギャップを有する。透明導電層14, 15(例えばインジウムスズ酸化物)は、電極を形成するために基板12, 13のそれぞれに塗布する。下側基板13は、反射型とする、またはバックライト付きディスプレイで光を放出することができる。

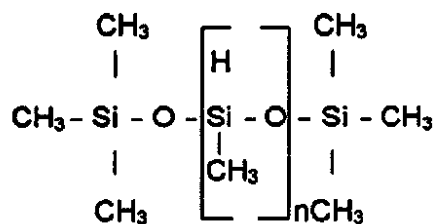
【実施例】

【0104】

実験例1(比較例) 側鎖液晶ポリシロキサン(SCLCP)とネマチック混合物

側鎖液晶ポリマー(成分(d))の分散混合物は、アルキルシアノビフェニルメソゲン部位のヒドロシリル化によって形成することができる。ヒドロシリル化剤は、例えば下記化学式のポリメチル水素シロキサンであるDow Corning(登録商標)1107などのシロキサンなどである。

【化7】



【0105】

この場合、一連のポリマーは、Dow Corning(登録商標)1107(ここで、上記の式でのnは平均値が20である)と、4-シアノ-4'-n-プロパ-1-エニルオキシビフェニルとの間でのヒドロシリル化反応を生ずることによって形成し、これにより、側鎖型液晶性ポリシロキサン(SCLCP)を生成した。組成物は、50%のSCLCP(上記化合物としての成分(d))と、33%の5CB, 17%12CB(成分(c))とからなり、ここに0.01%のセチルトリアンモニウムブロミド(成分(b))および0.5%の4-ジメチルアミノ-4-ニトロスチルベン赤/オレンジ染料を添加した。

【0106】

本発明の組成物と比較して、この組成物は成分(a)を含まず、特許文献2[EP0529597(suimitomo)]の教示に従う。

【0107】

この組成物を、7.5μmだけ離間したインジウムスズ酸化物電極を備える1対のガラス板を有する試験用セルに入れた。100Vのピーク電圧での交流電流を用いて、30℃での最良の応答時間は下記の通りである。

- ・高周波数、透明化信号(すなわち組成物を透明(光透過性)にする電場信号)印加では1kHz適用周波数で0.6(±0.05)秒かかった。
- ・低周波数散乱信号(すなわち組成物を散乱する電場信号)印加では0.05kHz適用周波数で12(±3)秒かかった。

同様の結果は、他の別の20DP側鎖LCPに関して得られた。これは、

- 49%のSCLCP(成分(d))、
- 47%の5CBと、3%の12CBと、1%の9CB(成分(c))と共に、
- 0.01%のセチルトリアンモニウムブロミド(成分(b))と、
- 0.5%の4-ジメチルアミノ-4-ニトロスチルベンの赤/橙の染料であった。

【0108】

また、この例では、イオンの安定性問題、とくに、応答時間内での順次の切替え効果が強調された。5回の切替えで10秒、すなわち30回の切替えで60秒という、応答時間の甚大な増加が極めて明確な傾向として観察された。さらなる試験方法の詳細は、「MSc Thesis. M.J. Coles. Dept of Physics and Astronomy, University of Manchester, 1995」を参照されたい。

【0109】

これらの結果の分析により、このようなSCLCPは、十分に高速ではなく、他の特性も本明細書に記載の用途には適切でないことが示された。

【0110】

このような配合は、本明細書が考慮する用途には全く不十分であるとみなされ、高速スイッチング、広い動作温度範囲、安定して長寿命であるパラメータ（相対的な用途要求）を有する使用可能な配合を得るための、洗練された実験設計およびより深い理解の必要性を示すものである。

【0111】

実験例2（比較例） 短シロキサン誘導体化メソゲンとネマチック混合物

ペンチルーシアノビフェニル基を有するアルキルオキシシアノビフェニルに置換された、ペンタメチルジシロキサン基ベースのメソゲンに基づく材料の配合を形成することができる。（例えばColes氏らの参考文献「J.Phys. D: Appl. Phys. 39(2006) 4948-4955」を参照）

【0112】

これらは、IPファイリング（米国特許第5,547,604号（Coles）および国際公開第2009/111919号（Halation）を参照）と、公開刊行物との主題である。ペンタメチルジシロキサンーアルキル添加のシアノビフェニルの低温結晶化は解決が困難な問題であることが、我々の経験であった。相の温度抑制になる高装荷時での、可塑剤としてネマチック（成分（c））の添加によっては、この問題を解決せず、それゆえ本明細書で議論するような用途では使用できない。同様に単純なネマチックとシロキサン誘導体化スメクチックの配合は、グレースケール用途に望ましい完全多重安定性を示すものではない。しかしながら、本発明の組成物は、シロキサン成分（a）の結晶化なしに、広い動作温度範囲を有することが分かった。

【0113】

代表的な混合物での応答時間（室温および比較試験で使用したのと同じ電場で行った）も期待はずれであり、分散までの時間は1.2秒であり、透明化するまでの時間は大幅に変動し、一般的には最大0.12秒であり、4秒と同様に低かった。このことは、このような混合物の挙動パターンで有り、他の添加剤なしに、散乱および透明化速度の強い非対称性が、このような材料の用途メリットを制限する。さらに、冷結晶化はいくつかの混合物における永遠の課題であり、上にも下にも乏しい温度範囲であった。同様に、グレースケール用途に関しては、「休止状態」が十分安定していなかったという証左があった。

【0114】

実験例3 短シロキサン誘導体化メソゲンと、ネマチック混合物と、側鎖液晶ポリシロキサン（SCLCPolysiloxanes）を用いた相変性

上記例における制限は、本発明者らに、完全な配合は、階層化、可塑化および若干のメカニズムの相補的な貢献を必要とし、これらメカニズムにより、相の温度範囲、導電異方性および散乱テクスチャを制御しなければならないことを教示した。以下の例は、いかにしてそのことを達成するかを示し、本発明の主題である配合を例示する。

【0115】

側鎖液晶ポリシロキサンの研究により、これらが複雑であることが示された。側鎖系の合成において、メソゲンの注意深い選択を必要とする。メソゲンが（側基であっても）長すぎる場合は、深刻な切替え特性の緩慢さを生じた。しかし、極めて短く垂下する種を使用する場合、この合成に関するチャレンジは系の収率および安定性に劇的な影響を与えた。さらなる複雑さが増すことになるが、SCLCPポリシロキサンは多様なデバイス形式の

10

20

30

40

50

製造に適したスメクチックA材料に直接配合できるのは、適正平均重合度（DP）を使用した場合にのみである、ことは明らかであった。

【0116】

メソゲン側鎖長の上下限界値間にモデルとなる系を選択することにより、適切なテストケースとしては、40CBダウン（下方）選択を生ずる。不当に粘度を増加させることなく配合の透明化温度を改善するために、実験的なテストの後にSCLCポリシロキサン平均DPを選択した。このことは、Si2-8OCB（これ自体は、良好な特性と許容できるコストおよび収率の理由から選択した）のような種との配合に基づいて行った。ネマチックを選択するための実験設計は、用途の仕様および成分の利用可能性に基づく。特に、有用な温度範囲および複屈折性は重要な選択理由であった（下記参照）。配合研究は、下方選択種のパレットから選択し、また選択基準のための証拠を再帰的に検討した。

10

【0117】

重要な発見および選択基準の一つは、比較的低濃度で存在している間に生ずるべき液晶配合の透明化ポイントを可能にするSCLCポリシロキサンの能力である。この挙動が、有用な温度範囲が最も適度な装荷度で達成される、最適な設計ポイントを有することを発見した。さらに発見したことは、本発明による配合は、慎重な熱的履歴プロファイリングで観察できるSi8OCBの冷結晶化を排除することであり、この排除ができなければ、任意の純粋オリゴシロキサンメソゲンまたは単純な混合物の性能および用途を深刻に制限する。さらに、これら配合における側鎖液晶ポリシロキサンの使用により、ドメインサイズ設定と、イオン導電性および異方性の制御との双方を行うことを発見した。従って、このような配合剤は、これらの用途における材料の用途メリットを生ずる上で重要であることが判明した。

20

【0118】

テスト用ネマチック種（成分（c））の選択を、極めてよく特徴付けされた混合物（例えばMerck/BDH BL003とE7）の性能に基づいて行い、オリゴシロキサンでテンプレート化したスメクチックA相内で行った、ネマチックディスプレイ用途に市販混合物を使用できるようにするには、いかに複雑であるかを、E7に沿って探求した。これら市販の共融混合物と、自社で独自に調製した比較的单純なネマチック配合との間での比較により、スメクチックA散乱ディスプレイの用途要求を等しく満足する、簡素化された有機ネマチック混合物の解明に導いた。

30

【0119】

複合Si2-8OCB/SCLCポリシロキサン系は、ネマチック有機種の高濃度範囲を許容することができる。さらに、ネマチックの予配合により、シロキサン配合物に好ましい特性プロファイル（複屈折性、粘度、温度範囲）を付与するように容易に設計できることが示された。例えば、複屈折性は、4-（トランス-4-ペンチルシクロヘキシル）ベンゾニトリル、および同様の、それ自体スメクチック相を示さない成分（c）の種を用いて下方に調整でき、このことは、シアノビフェニル部分を含むシロキサンホスト系および同様の成分（c）の種と適合性があることを示し、これは、相分離スメクチック副層構造に適合する。

【0120】

40

実施例4

図6および図7に示す示差走査熱量測定（DSC）サーモグラムは、本発明の最終配合物の性質に対するシロキサン液晶（成分（a））の影響を示す。

・Si2-8OCB用の冷却および加熱データ（10℃/分）単独で、このメソゲンがスメクチック層状構造テンプレートを生ずることができる優れたホストをなすが、純粋な状態で使用するには、好適な液晶ではないことを示す。-10℃より低温で冷却したとき、メソゲンはさらなる秩序化した相を形成し、また再加熱したときには、低温結晶化を生じ、その後40℃で溶融してSmA相を再形成する。したがって、液晶相は40℃より下で準安定であり、また実際試料がSmA相に冷却し、その後室温に保持されると、緩慢に結晶化する。このことから、成分（a）の単独使用に基づく従来の提案、例えば米国特許第

50

5, 547, 604号 (Coles) および国際公開第2009/111919号 (Halation) では、商業的に容認できる組成物は得られないことを示す。

・Si2-8OCBの液体SmA相は、個別ネマチックメソゲン、またはBL003 (Merckから市販されている組成物) などの共融ネマチック混合物 (成分 (c)) のいずれかを添加することによって、大幅に改善することができる。Si2-8OCB/BL003混合物のDSCデータによると、SI2-8OCBの望ましくない低温相挙動を抑えることができ、これにより、SmA相が-40℃より下でも存在できることが明らかになり、-40℃の温度はデバイスの運用に必要な保存温度範囲の下限を表す温度である。この混合物は良好な相範囲を有するが、等方性状態に遷移するための上限温度が低すぎる。さらに、このような混合物は、乏しい双安定または多重安定性により悩まされる、すなわち、切替え後の平衡状態に弛緩する傾向にあることが分かった。

10

・側鎖液晶ポリシロキサンのDSCにより、SmA相は、-3℃ (材料をガラス状 (層状相) にする温度) まで下げることができることを明らかにする。このことから、成分 (c) および (d) なしで、成分 (a) を使用することに基づく提案 (米国特許第5, 547, 604号 (Coles) および国際公開第2009/111919号 (Halation) など) では、商業的に容認できる組成物が得られないことを示す。

・Si2-8OCB、ネマチックBL003、および側鎖液晶ポリシロキサンを含む配合 (すなわち、本発明による配合であるが、イオンドープメントを含まない) は、-50℃より下でのガラス転移、および65℃超の透明化温度である、極めて広範囲のSmA相を示す。この配合は、意図した用途で容認される、広範囲のSmA、多重安定性および応答時間を示す。

20

【0121】

最終配合の複屈折性を調整できるように有機ネマチックメソゲンが選択されるこのような配合のさらなる例を、本明細書末の表6および表8に示す。

【0122】

代表的な結果物として得られる混合物の切替え速度は、本明細書に記載の用途と一致することが本明細書に示されており、集計数値を以下の表に記載する。

【0123】

比較例

【表1】

30

試料	温度	透明状態への切り替わり時間	散乱状態への切り替わり時間	印加場	参考文献
Si2-10OCB	32.7℃	>10,000ms	>70ms	12V/μm	下記参考文献A
6OCB-(Me ₂ SiO) ₂ -6OCB	35.3℃	>70,000ms	>700ms	12V/μm	
SCLCPolysiloxane = 49.49重量% (平均 DP = 20, グラフト化メソゲン= 3OCB) 5CB = 33重量% 12CB = 17重量% CTAB = 0.01重量% スチルベン染料 = 0.5%	30℃	600ms ±50ms	12,000 ± 300ms (*急上昇> 60,000ms)	13.3V/μm	参考文献B 低周波での著しい劣化応答 (散乱への切り替わり) が記録され、わずか30回の切り替え後での、このときの反応時間は60,000ms以上に増大した。
18706gr093 Si28OCB = 44重量% BL003 = 55.9重量% CTAB = 0.02重量% SmA相範囲 = -63℃ to 59℃	24℃	この試料では双安定でない記録なし	この試料では双安定でない記録なし	-	

40

参考文献A: "Electro-optic effects in novel siloxane containing oligomeric liquid crystal: Semectic A materials" Proceedings of SPIE (1995), Volume 2408, Pages 14-21

参考文献B: "Electro-optic studies of polymer liquid crystals and their implications for devices", M.J. Coles. MSc, Thesis Dept. of Physics & Astronomy, Univ

50

ersity of Manchester.

【0124】

本用途に含まれる実施例

【表2】

試料	温度	透明状態への 切り替わり 時間	散乱状態への 切り替わり 時間	印加場	備考
I8706sr093d Si28OCB = 39.5重量% BL003 = 50.3重量% CTAB = 0.018重量% SCLCPolysiloxane = 10.1重量% (平均 DP = 20,グラフト化メソゲン= 30CB) SmA相範囲=60°C~64°C	24°C	120ms	190ms	17V/μm	
MM22066-58A (表2Bの組成物を参照)	25°C	30ms	145ms	13.3V/μm	
MM22066-58A	22°C	2ms	20ms	18.6V/μm	

10

【0125】

したがって、透明状態および散乱状態双方に対する、本発明による反応時間は300m秒未満とすることができるよう思われ、またその値は200m秒よりも短くすることができ、さらに、2m秒（透明化）および20ms（散乱）にさえすることもできた。

20

【0126】

本発明による組成物を、表6および表8にさらに記載する。

【0127】

Si28OCBの抱合せ選択は、このような種に関する従来の研究で、既に部分的にはなされた。一連のSi2-mOCB同族シリーズにおける他の要素（ここで、mは、シロキサンおよび芳香族部分を結合する炭化水素鎖中の「-CH₂-」の単位数である）も好適である。

【0128】

図8および図9は、純粋なシロキサンメソゲンならびに有機ネマチックホストおよびオリゴマーの配合に対しても同様の小角度X線散乱データを示す。

30

【0129】

図8では、（8-（4-シアノビフェニル-4-オキシ）オクチル）ペンタメチルジシロキサン、Si2-8OCBについて観察した強力な層の形成を示す。「+xy」は（°）で行った実験温度を定義することに留意されたい。

【0130】

図9は、配合材料（組成物MM22066-58A）の層状化を示し、材料の50%は、正式な有機性のネマトゲンであり、さらに10%は、高分子性添加剤である。「+xy」は（°）で行った実験温度を定義することに留意されたい。

【0131】

Si2-8OCBについての図8における急峻なピークにより、図1に関連して説明した副層状化は左右対称層内に明確に存在することが示される。副層状化が存在しない場合、ピークはもっと拡散するであろう。本発明による組成物に関して図9からは、本発明の組成物中での副層状化が依然として存在しているのが分かる。副層構造は100°Cの温度まで残っていることにも注目すべきである。このことから、必要な全ての設計属性を備える材料を提供する、本発明による組成物の能力をはっきりと示す。さらにまた、公開された特許文献および非特許文献から教示される境界外にある組成物の能力も示す。

40

【0132】

実施例5 好適なイオンドープアントでドーブされたシリコン増補SmA相、伝導性と導電異方性

導電異方性は、SDSプロセスを制御するのに重要である（例えば上述の方程式2）。

50

高導電性は電極反応を不可逆的にし、それゆえデバイス寿命を脅かしがちであるため、導電性の大きさは重要である。

【0133】

上述のドーパント分類の導電性が、有利にも（あるドーパント濃度で）低下し得ることが観察され、また、これらの材料において、非シリコン増補SmA相と比べて、より低い導電性溶液ではその優れた散乱が長期間観察された。

【0134】

シロキサン誘導体分子Si₂8OCB：（8-（4-シアノビフェニル-4-オキシ）オクチル）ペンタメチルジシロキサンと、8CB（4-シアノ-4'-n-オクチルビフェニル）との純粋な試料のイオン導電異方性は、図10に示す実験データで対比され、8CBの導電異方性（一番上の点線）、純粋Si₂8OCB（最下行の点線）および本発明による配合試験試料（真ん中の点線、以下でさらに説明）の比較を示す。

10

【0135】

好適なドーパントSSD1でドーブした8CB、セチルトリメチルアンモニウム過塩素酸塩（一番上の点線）、はシリコン増補材料と比較して、最も適度な導電異方性を示す。Si₂8OCBの値が著しく高い。この極端な挙動は、単独成分のシロキサンメソゲンで生ずることが観察されており、また複雑な混合物を含む配合では、まだ見受けられない。

【0136】

一般的には、例えば100～200ppmの濃度での散乱を誘発する適切なイオン材料でドーブしたシリコン増補SmA相は、低導電性および高い導電異方性を有する傾向にあることを観察した。前者の特性は電氣的に切り替わるデバイスの寿命を延ばすのに役立つ、これは、電流導通時における電極反応の可逆性に関する潜在的な問題およびドーパントの劣化に起因する問題を最小限に抑えるからである。高い導電異方性は、図1で説明したミクロ相分離に由来する別の結果である、すなわち、これらの材料にスメクチック層状構造を強制的に形成することによると考えられる。方程式3に示唆されるように、高い値は、電氣的散乱の閾値を低下させる。

20

【0137】

シリコン増補スメクチックA相における誘電異方性

スメクチック動的散乱（SDS）デバイスの性能は、良好な誘電異方性（およびスメクチックA相の分子長軸に平行な、誘電率の高い絶対値）を得ることを推定させる。

30

【0138】

より分極したコア分子を選択することにより、シリコン誘導体分子で高い誘電異方性を得ることが可能となる。しかし、このような手法を採用する場合には、なされるべき重大な考慮事項がある。図1につき上述した階層化プロセスに固有なのは、相分割を生じ、また強い導電異方性になることである。しかし、この利得（ゲイン）に反して、シロキサンは比較的弱く分極し、誘電率の大きさを希釈する作用がある。シリコンメソゲンの長年の研究から、本発明者らおよび他の研究者は、いわゆるAB分子、および関連するABAオリゴシロキサン液晶ハイブリッド系（ここで、Bはオリゴシロキサンであり、Aはメソゲンである）における部分相互間でのバランスをとる役割を研究してきた。これらの研究の核心に触れる結論は、分子充填（パッキング）が、相分割および良好な液晶特性を維持するのに重要であり、事実上分子パッキングは問題である。（例えば以下を参照されたい：Coles H.J. et al and Tchierske C.、参照文献10）

40

【0139】

長手方向に高い誘電率を示すシロキサン変性分子を合成する能力は、かなり容易に得ることができるが、液晶特性に対するこの利得（ゲイン）は制約される。分子分極の性質とは、拡張された芳香族鎖における改善された電子の非局在化に対応し、またそのような分子系における電荷移動特性にも対応する。しかし、それは、分子に強い色をもたらすものでもある（染料材料を参照）。もう一つの因子は信頼性であり、極めて強く分極する種は、酸化メカニズムおよび化学的相互作用により、極めて化学劣化を受け易い。合成上の観点から、反応収率および合成の複雑さのため、シロキサン変性した、極めて高い分極性を

50

有する、純粋な分子 S m A 材料の開発が、本明細書が提案する用途では商業的に実行できないことを示唆する。しかし、本発明による配合の手法を用いれば、「極端な」化学物質を使用せずに、特性を大きく向上させることができる。

【0140】

散乱強度

明るい反射散乱テクスチャ（または代替的な半透明散乱テクスチャ）のいずれかに必要な散乱テクスチャを得るために必要なメトリクス（評価指標）は、

1. メソゲン配合の屈折率および異方性、および
 2. 選択した駆動方式によって駆動される、イオン散乱下で展開されたテクスチャにおける長さの規模および分布、
- である。

10

【0141】

図11は、図示の直径（ミクロン単位で、ラムダ（ λ ）＝波長である）の球体として扱った、異なる寸法の粒子における理論的な散乱効率を示す。プロットは以下の寸法を有する粒子に対するもので、ラムダ0.4での値によって識別され、また上から順に、2.0 μm 、1.0 μm 、10.0 μm （波線）、5.0 μm 、0.5 μm 、0.2 μm である。

【0142】

図12は、散乱状態と透明状態における、本発明による組成物の配合したスメクチック A 散乱テクスチャを示し、均一テクスチャおよび数ミクロンから0.5ミクロンより下の範囲までダウンしたスケールを示す。この図は、極めて平坦で、無着色な白色散乱を与える。

20

【0143】

この散乱テクスチャは、層状メソゲンに対するイオン化した電氣流体力学的渦効果の成果である。この場合、一部には、有効な弾性テンソルおよび導電異方性による相互作用に起因する、極めて微細なテクスチャ展開を促進し、構造が破壊される前に、極めて短い範囲でのイオン経路を生ずる。展開した微細構造は、図12の写真から明らかである。しかし、図13は、この結果がどのようにして紙状散乱を生ずるかを示し、この紙状散乱のメトリクスは、他の既存の反射型ディスプレイ（電子インクなど）のそれよりも優れている。

30

【0144】

図13では、組成物 MM22066-58A（表6を参照）と同等な、本発明による組成物を有する M21948-7A の配合によって保証されたディスプレイ基準を実現が見て取れる。図13は、パウダー状電氣泳動材料、白紙、および配合したスメクチック A 液晶（本発明に従う）のそれぞれについての散乱テクスチャ測定および同一光学系で測定した直接比較輝度を示し、すなわち、これら配合の利点は、非シロキサンベース材料（例えば典型的な有機メソゲン）で見られるものよりも微細な散乱テクスチャを備えて、効率的に散乱することである。

【0145】

従来技術の電子インク、および本発明による組成物 DC-HBF における、明るさおよびコントラストの比較は、以下のとおりである。

40

【表3】

	電子インク(Motorola F3)	SmA (MM21948-7A)
輝度	白い紙の52%	白い紙の72%
コントラスト	6:1	6:1

50

【0146】

デバイスの均一性

上述した本発明のシリコン増補S m A電解質は、少なくともより反応性のある表面吸着部位へのアクセスを防ぐことにより、液晶セルにおけるガラス内面／インジウムスズ酸化物表面を変性するという特性を有する。

【0147】

S D Sデバイスの製造において好適なドーパント（例えば、ミリスチルまたはセチルトリメチルアンモニウム過塩素酸）を用いた液晶配合でセルを充填するとき、このことは劇的なまでに明らかとなる。従来のS m Aホストでは、アパーチャを充填することにより、液晶配合がセル内に流入し、その後、セルギャップを埋めるよう拡散するとき、ドーパントはセルの清浄な内側表面に吸着される傾向にある（このプロセスは、クロマトグラフィで発生するのと類似する）。充填ホール近傍で、ドーパントはガラスに吸着される（この部分でホメオトロピック整列および透明状態を促進する）。充填アパーチャから離れる部分では、ドーパント濃度は大幅に減少しているので、初期的には散乱できない場合もある。

10

【0148】

これらの問題は、S D Sデバイスの製作および製造において重要な問題となっている。この問題は、初期「通電テスト」プロセスを用いることで克服することができ、この場合、セルは交互に散乱および透明化を生ずるよう設計された電氣的波形を使用して連続動作させる。そのうち、均一性を確立できる（例えば、A 4サイズにまで達するディスプレイセルにおいて）。しかし、これは製造上かなり不便であり、余分なコストがかかる。

20

【0149】

従来の有機S m A相とは対照的に、シリコン増補S m A相を使用するとき、この不都合は劇的に削減される。10×10cmのサイズにおいて、本発明の組成物を用いて作製された最新のデバイスは、極めて均一であり、充填後通電テストをすることなく即座に動作する。

【0150】

向上した寿命

強力な導電異方性を導く安定した層化の必要性と、優れたスイッチング特性の維持との間での暗黙の相剋は、イオン散乱およびメソゲン系双方の相補的な策定が不可欠であることが示唆される。文献によると、イオン分解が動的散乱状態デバイスにおける主な欠陥姿態の一つであることは、よく知られている。

30

【0151】

S D Sデバイスの電氣的アドレス処理において、通常、ミリ秒または数十ミリ秒の間にわたり、散乱を生ずる低周波波形をディスプレイパネル全体に印加する。これにより、「空白ページ」をセットアップし、そこに高周波数波形を用いた誘電性再配向により、情報を（行単位で）書き込むことができる。

【0152】

秩序（透明）状態および無秩序（散乱）状態における、本発明の組成物の双（または多重）安定性の結果として、情報が書き込む間に、電氣的波形のみ加えるだけで済むため、消費電力は極めて低い。

40

【0153】

一般に、寿命は散乱条件の変化に左右される。短時間の散乱パルスが流れる間の電流が重要な要素となる。

【0154】

このような動作間で、デバイスは任意の時間で安定するため、散乱回数およびデバイスが維持できる透明動作の観点から寿命を測定することができる。このようなサイクル数は、ディスプレイ上に表示できる情報ページ数、またはウィンドウパネルを切替えることができる回数として考慮することができる。

【0155】

50

ここで、好適なドーパントであるミリスチルまたはセチルトリメチルアンモニウム過塩素酸塩を用いることを仮定すると、（一般的に使用される臭化物イオンとは違って）酸化されないアニオン、および効率的に散乱するカチオン（例えば、ミリスチルまたはセチルトリメチルアンモニウム）を有することになる。さらに、不要な電解劣化を避けるために、慎重なDCバランス波形でデバイスを適正に駆動することを仮定する。このことは、散乱波形および透明化波形は、ほとんどDC成分を持たない交流波形であり、低周波散乱波形は、常にゼロでスタートし、またゼロで終了することを意味する。

【0156】

このような状況下で、SDSデバイスの欠陥姿態は通常、イオンドーパント（特に散乱カチオン）の欠乏に続いて、均一に散乱できなくなることである。このことは、部分的な散乱および均一性の欠如をもたらす。このプロセスに対する重大な貢献の一つは、電極での不可逆的な反応を生じることであり、もう一つは、本発明による配合が含まれる液晶セルの内面へのイオン吸着である。

10

【0157】

実際の散乱に使用されるピーク電圧の3分の1で散乱（例えば2～10kHz方形波）を透明にするために用いる波形を連続的に加えるのに耐えない場合、この散乱も不適切であると考えられる。これは、透明化波形で一度に列単位の大規模な画素アレイにおける電氣的なアドレス処理で、この誤差電圧が、ページがアドレス処理される全期間にわたり、全ての画素上に現れる。

【0158】

20

シリコン増補SMA相は、（情報が切替えられるページ数に対応する透明化動作から散乱切替え動作の回数によって測定した）寿命を観察した結果、これまでに有機SMA材料で観察された最高の数字よりも長いオーダーの大きさに近づけることができる。この理由は、以下の通りであると考えられる。

a) SDSデバイスの内面に散乱カチオン（陽イオン）吸着が、シロキサン部分によって表面上の活性部位をブロッキングすることにより、ほぼ確実に最小限となる。

b) 活性部位のブロッキングは、表面反応の可逆性を確実にする上で十分補助をする。

c) これらのスメクチック相の平均導電性は、有機スメクチック相と比較して低い傾向にある。さらに、低電流で良好な散乱を生ずる。

【0159】

30

さらなる劣化の疑問に対して、300ppmのヘキサデシルトリメチルアンモニウム過塩素酸塩でドープしたシリコン増補SMA配合M22066-58B（組成は表6を参照）の、切替え動作数に対する散乱パルス発生中の若干の電流測定値を、図14に示す。

【0160】

初期電流は、混合物中の疑似不純物イオン（電流通過によって即座に除去される）の存在に起因して高く（ $> 1 \text{ mA/cm}^2$ ）なっている。初期な低下後に電流は安定し、また徐々に低下していくことが分かる。3. 5×10^6 回の動作後での同一セルの測定では、電流密度が $278 \mu\text{A/cm}^2$ に下落していることを示した。140V（実効値）でもまだ極めて均一に散乱および透明化していた。

【0161】

40

この型のセルは 20×10^6 回の動作に近づいても良好で均一な散乱を示した。180マイクロアンペア/平方cm未満の電流密度で均一に散乱し続け、また 20×10^6 回の動作に近い寿命を示した。不純物や汚染物質のイオンを電解除去した後、散乱電流は2000万回の動作で200マイクロアンペア/平方cmのままであり、また散乱の閾値および均一性も良好なままである。

【0162】

同等の条件下では、有機スメクチックA相（例えば8CBと8OCBの混合物）全体は、初期的により高い電流密度（数ミリアンペア/平方cm）を示し、またより急速に低下する。さらに、大電流では均一に散乱しなくなる。同一ドーパントで慎重に（典型的な有機材料を）配合した混合物は、液晶の酸化還元保護、および 2×10^6 回の動作の寿命時間

50

を得る他の方策を必要とする。これらはまた、初期設定および数千回動作をセットアップし、また均一散乱の確保のために通電テストが必要であり、このことは、有機メソゲン混合物全体（すなわち本発明組成物の成分（c））および同一イオン種（ヘキサデシルトリメチルアンモニウム過塩素酸塩）に対する、通電テストおよびイオン電流初期減衰を示す。

【0163】

最近の文献では、セチルメチルアンモニウムブロミドが配合に用いられており（C o l e s H. J. ら、参照文献7）、低AC場での散乱における信頼性の高い動作は「不可能」であることが述べられている。本発明者らの試験では、このドーパントは、臭化物イオンが臭素に酸化することに起因して、 10^4 回の動作よりも少ない回数でダメになる。過塩素酸アニオン（およびミリスチルまたはヘキサデシル（セチルとしても知られる）トリメチルアンモニウムカチオンのいずれかを用いて）でこれを置換した結果、シリコン増補SmA相では寿命は格別（ 10^7 回動作以上）であった。

10

【0164】

有機およびシリコン含有ホスト相間の明確な差もまた、寿命試験において、散乱および透明化動作の回数を変化させた後に、デバイスに対して三角波形（140Vまたは-140V）を印加することによって、以下に示される。

【0165】

図15および図16は、イオンドーパしたスメクチックA材料の加速エージング曲線の比較を示し、3つの実験例において、本発明によるシロキサン増補スメクチックA系の配合を、（極めてよく類似するメソゲン部位がある）有機8OCBと比較している。従来既知の8OCB系に対して、本発明の組成物の寿命が延びていること（図15）が示される。

20

【0166】

図15は、100万サイクルを超える動作にわたって一貫性のある動作を示すSmA配合（本発明のように）の加速エージングでの、周期的な場アドレス処理の（ボルタンメトリーな）描写を示す。これとは対照的に、図16においては、有機スメクチックである8OCB（Si28OCBに密接に関連しており、図15の配合で使用したのと同じイオンドーパントを使用している）の周期的ボルタンメトリー描写は、電解による分解の古典的な特徴を示す。2つの曲線を比較すると、イオン種のシロキサンベースの配合は、ピークイオンの広がり無く、劣化を示すベースラインの傾きがシフトしない傾向にあることが分かる。このことから、8OCB単独よりも、本発明の配合における電極反応の優れた可逆性があることを示唆する。さらに、過塩素酸塩アニオンおよび第四級アンモニウムイオンの使用により、対応する臭化物アニオンよりも寿命を大きく延ばすことが示される。

30

【0167】

積層した液晶カラーセルの配合

これら配合の開発により、減法着色されたディスプレイモードが積層液晶セル構造を介して実現することができる。本発明では、屈折率コントラスト（複屈折性）を低減する能力を使用して、破壊状態での散乱を低下させ、したがって、材料は、部分的な散乱状態での半透明を維持し、また下層の色を、減法混色により伝送されたビームに混合することができる。このことから、三層積層要素の各層での配合において、多色性染料を使用することができる。積層を動作させるように着色することで、全色域への到達を可能とする補色を使用することができる。ブラック（K）の添加は、ある用途では望ましい。染料を用いる着色は、着色した背面板および当業者に既知である他のプラクティスはとの組合せで行うことができ、着色された反射型ディスプレイまたは（その代替案として）照明ディスプレイに多様な用途に必要な性能を与えることができる。例えば、標準的な補色であるシアン、マゼンタ、イエローの層を、必要に応じて黒色層でも使用でき、良好な輝度を得ることができる。

40

【0168】

図17は、この原理の実証を可能にするために、屈折率を大幅に低減した本発明配合の

50

単純な例を示すグラフである。この図では、セル厚が $12\mu\text{m}$ であり、等方性のMM22066-142C（組成は表6を参照）を充填したスメクチック液晶の透過率であって、等方性状態（一番上のライン）、透明（上から2番目のライン）、散乱（下から2番目のライン）状態における透過率が示されている。この組成物MM22066-142Cの等方性状態を基準とした。低複屈折性の組成物MM22268-30A（組成は、表8を参照）を充填した同様のセルの散乱状態での透過率相当（一番下のライン）も示されている。低複屈折性組成物（一番下のライン）と、より高い複屈折性配合（下から2番目のライン）とのコントラストは、はっきりしている。新しい分子系を開発する必要なしに、用途の必要性の範囲で配合したこの能力は、製造上の観点からも、極めて魅力的である。

【0169】

10

請求項1に記載のような、本発明組成物は、成分（a）～（d）を含み、さらに随意的に以下を含む。すなわち、

2色性染料または発光染料（成分（e）：請求項8を参照）、

粘度調整溶媒または希釈剤（成分（f）：請求項9を参照）、

少なくとも1つの分子（例えば、円盤形状分子）であって、液晶ではないが、配合に組み入れることができ、スメクチックA相の質または組成物（成分（g）：請求項10参照）の構造を劣化させることがない、該分子、および

50重量%以下の複屈折変更用添加剤（成分（h）：請求項12を参照）を含む。

【0170】

20

低複屈折性の組成物を表8に示す。

【0171】

本発明による組成物中の成分の範囲

重量%で、これら成分の量における広い範囲は、特許請求の範囲および下記表に記載し、この表は、狭い範囲も付記し、任意の成分における各範囲の限界を、同一成分における任意の他の範囲における限界に組合せることができ、また下記に列挙する組成物における任意の成分の範囲は、他の成分の量とは、特記しない限り、無関係である。

【表 4】

成分		広い範囲	狭い範囲1	狭い範囲2	狭い範囲3
化学式Ⅰのシロキサン	(a)	25 - 75	35 - 60	40 - 55	60
化学式Ⅱの第四級アンモニウム塩	(b)	0.001 - 1	0.01 - 0.5	0.015-0.1	0.015 - 0.05
化学式Ⅲの直鎖状分極分子	(c)	20 - 65	35 - 60	45 - 55	
化学式Ⅳの側鎖LCシロキサン	(d)	2 - 25	2 - 20	5 - 20	7 - 15
2色性または発光性の染料	(e)	0 - 10	12 - 8	1 - 6	
粘度調整溶媒または希釈剤	(f)	0 - 10	1 - 8	2 - 6	
スメクチックA構造を変化しない分子	(g)	0 - 10	1 - 8	4 - 6	
複屈折変更用添加剤	(h)	0 - 50	10 - 40	20 - 30	
成分(c)～(h)の結合量		20 - 73	35-73	40 - 65	45 - 60

【0172】

本発明はまた、一般化学式ⅠⅤ（請求項29参照）の第四級アンモニウム塩の形式である新規なドーパントを備える組成物を提供する。請求項29の組成物におけるドーパントの量は、0.001～1重量%（例えば0.01～0.5重量%または0.05～0.1重量%）である。

【0173】

本発明の組成物を形成するのに使用する化合物の製造は、液晶分野の文献で周知である。例えば、以下のとおりである。

【0174】

オリゴシロキサン（成分（a））：基本的な合成が、文献の材料として例示されており、例えば本発明者らの文献「J. Materials Chemistry, 1994, 4(6), 869-874」を参照。

【0175】

SCLCPS（成分（d））：合成方法は、文献に記載されており、文献を参照することで当業者には明らかであろう。下記文献も参照。

「Investigations on liquid crystalline polysiloxanes, 1. Synthesis and characterization of linear polymers. Finkelmann, Heino; Rehage, Guenther. Phys.-Chem. Inst., Tech. Univ.」、「Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, Fed. Rep. Ger. Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1980), 1(1), 31-4」、「Preparation of liquid-crystalline polysiloxanes with terminal cyano groups in the side chains. Gray, George W.; Lacey, David; Nestor, Gary; White, Michael S. Makromolekulare Chemie,

Rapid Communications (1986), 7(2), 71-6」。

【0176】

有機イオンドーパント（成分（b））：市販品で入手可能である。

【0177】

シロキサン変性イオンドーパント（成分（b））：これらの合成は、熟練LC（液晶）化学者にとっては容易である。

【0178】

有機液晶（成分（c））：市販品で入手可能であり、また、文献に記載されている。

【0179】

2色性染料：市販品で入手可能である。

10

【0180】

同様に、本発明の組成物を含むディスプレイを駆動するのに必要な電極および電気回路の配置は、ディスプレイの分野でよく知られているものと同じであり、ここではさらに詳細に説明する必要もないであろう。

【0181】

参照特許文献リスト（参照により内容は本明細書に組み込まれるものとする）

参照文献1「‘Electrically Induced Scattering Textures in Smectic A Phases and their Electrical Reversal’ 1, W.A. Crossland, D. Coates, J. H. Morrissey, B. Needham, Annales de Physique, Vol. 3, No. 2-4, pp 325. 1978」

参照文献2「‘Electrically Induced Scattering Textures in Smectic A Phases and their Electrical Reversal’, D. Coates, W.A. Crossland, J. H. Morrissey, B. Needham, J.Phys: D (Applied Phys), Vol. 11, pl, 1978」

20

参照文献3「‘An evaluation of smectic dynamic scattering for high complexity displays with on-screen memory’ W.A Crossland, P.J. Ayliffe, Proc. SID, 23, (1), 1982」

参照文献4「‘Dielectric and Conductivity Studies of Smectic A Materials towards improved Dynamic Scattering Display Characteristics’, D. Coates, A B Davey and C. J. Walker, Proceedings of Eurodisplay, pp96-99, 1987」

参照文献5「‘A novel approach to flat screen displays: An electrically addressed smectic storage device’ W.A. Crossland, S. Cantor, Proc.SID Int. Symp, Orlando Florida, Digest of Technical Papers, 124- 127, 1985, ‘Electrically addressed Smectic storage device for large flat panel displays’ W.A. Crossland, S. Cantor, Electrical communications, 60, (1), 87*93, 1986, ‘Large panel displays using smectic memory LCDs’, W.A. Crossland, S. Cantor, Electrical engineering 35, Aug 1985」

30

参照文献6「A variable tilt SmA electro-optic effect giving stored colours’, D. Coates, W.A. Crossland, J.H., Morrissey, B. Needham, Mol. Cryst & Liq. Cryst., Vol. 41 (Letters), pp 11-154, 1978」

参照文献7「Coles H.J. et al.; J. Phys D., Appl. Phys., 40, 977-, 2007」

参照文献8「J.A. Geurst and W. J. A. Goosens, Phys. Lett., 41 a, 369, 1972」

40

参照文献9「‘The Physics of Liquid Crystals’, P G de Gennes, Clarendon Press. 1974., ‘Liquid Crystal Devices’, Blinov and Chigrinov」

参照文献10「Coles H J et al; 869, J. Mat. Chem., 4, 869, 1994」、

参照文献11「Coles M., Electro-optic studies of polymer liquid crystal systems and their implications for devices’ MSc Thesis. M. J. Coles. Dept of Physics and Astronomy, University of Manchester, 1995」、

参照文献12「Tschierske C., J. Mat. Chem., 8, 1485, 1998」、

参照文献13「Dias, Felix B. et alia. ‘Ionic conduction of lithium and magnesium salts within laminar arrays in a smectic liquid - crystal polymer electrolyte’, Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions, 92(1), 2599-2606, 199

50

6. 」、

参照文献 14 「L. Brunsveld et alia, 'The Influence of Lithium Perchlorate on Disclotic Liquid Crystals and the Ion Conduction of their Mixtures', Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol . 33 1. pp. 449-456, 1999」

参照文献 15 「Blinov L. M. and Chrinov V. G.; 'Electro-Optic Effects in Liquid Crystal Materials'; Springer Verlag; 1994」

【0182】

参照特許文献リスト（参照により内容は本明細書に組み込まれるものとする）

参照文献 P1 「'Method for Preparing and Operating a Smectic Liquid Crystal display Cell having Infinite Storage Properties', W.A. Crossland et al., 米国特許第 4, 139,273号、1976年出願」 10

参照文献 P2 「'Co-ordinate Addressing of Smectic Display cells', W.A. Crossland et al., 米国特許第4, 419,664号、1980年出願」

参照文献 P3 「'Addressing Smectic Displays', P.J. Ayliffe, 米国特許第4,703,304号、1985年出願」

参照文献 P4 「'Liquid crystal Display Incorporating Positive and Negative Smectic Material', W.A. Crossland, J.H. Morrissey, D. Coates, 米国特許第4, 291,948号、1978年出願」

参照文献 P5 「'Smectic A Colour Displays¹', W A Crossland, A B Davey, Gang Sun, C Dixon, PCT/GB 2005/003705(国際公開第2006/035213号、優先日2004年9月28日)」 20

参照文献 P6 「国際公開第2006/035213号(Crossland et al)」

参照文献 P7 「Coles, Hannington et al., 米国特許第5,455,697号公報 and 米国特許第5,547,604号公報」

参照文献 P8 「'Liquid Crystal Dopants, Netland, K. et al., 欧州特許第1,537,190号」

【0183】

表5 高複屈折性ネマチック予配合（成分（c））

【表 5】

配合参照	組成分(重量%)	DSCデータ(10℃/分加熱) 転移温度(エンタルピーJ/g)
MM22066-79B DCHB 添加剤 1	11.6% 2-CB 11.6% 3-OCB 49.4% 5-CB 15.8% 5-CCB 11.6% 5-CT	N→ -19.6 cCr →6.6 →N→101.9(-3.7)→I
MM22066-152A DCHB 添加剤 3A	8.0% 2-CB 8.0% 3-OCB 53.3% 5-CB 10.8% 5-CCB 13.9% 5-CT	Cr→24.4C→N→97.6(-3.9)→I
MM22199-41A DCHB 添加剤 3B	8.0% 2-CB 8.0% 3-OCB 59.3% 5-CB 10.8% 5-CCB 13.9% 5-CT	Cr→21.8C→N→95.0(-3.0)→I
MM22066-152B DCHB 添加剤 4	11.6% 2-CB 11.6% 3-OCB 49.4% 5-CB 10.8% 5-CCB 15.6% 5-CT	Cr→25.9C→N→97.7(-2.7)*→I
Merck BL003		Cr → <-40C → N → 106.8(-1.3)*→ I

10

20

30

【0184】

表6 高複屈折性スメクチックA配合

【表 6】

配合参照	組成分(重量%)	DSCデータ(10°C/分冷却) 転移温度(エンタルピーJ/g)
19277sr011b, A02sr	50% BL003 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS 0.04% CTAB	(H) T _g →-60.8C→SmA→64.8(-3.7)→I
MM22066- 58A	50% BL003 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS 0.04% HTAP	(H) T _g →<-40C→SmA→69.5(-4.0)→I
MM22066- 58B	50% BL003 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→66.9(-4.2)→I
MM22066- 130C	59.4% DCHB 添加剤 1 32.2% Si ₂ 8OCB 8.0% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→65.1(- 1.1)→N→72.6(-2.4)→I
MM22066- 142A DCHB Form 1	50% DCHB 添加剤 1 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→68.4(- 4.5)→I
MM22066- 142C DCHB Form 1	50% DCHB 添加剤 1 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→71.0(- 8.5)*→I
MM22199- 113C DCHB Form 1 + HTAP	50% DCHB 添加剤 1 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS 0.04% HTAP	(H) T _g →<-40C→SmA→68.4(- 4.1)→I
MM22066- 142B DCHB Form 2	50% 5-CT 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) SmY→51.2(0.3)→cCr→88.6(- 7.6)→SmA→ 148.4(-7.3)→I
MM22199- 41B DCHB Form 3A	50% DCHB 添加剤 3A 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→67.9 (- 4.5)→I
MM22199- 41C DCHB Form 3B	50% DCHB 添加剤 3B 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→67.0(-4.6)→I
MM22199- 41D DCHB Form 4	50% DCHB 添加剤 4 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g →<-40C→SmA→67.1(-4.0)→I

【0185】

表7 低複屈折性ネマチック予配合(成分(c))

【表 7】

配合参照	組成分(重量%)	DSCデータ(10°C/分冷却) 転移温度(エンタルピーJ/g)
MM22066-79C DCLB 添加剤 1	46.9% 3-PCH 42.0% 5-PCH 11.1% 5-CCB	((H) Cr→ <-40C →N→66.7(-4.0)*→I
MM22066-152C DCLB 添加剤 2	44.9% 3-PCH 38.0% 5-PCH 17.1% 5-CCB	(H) Cr→ <-40C →N→75.8(-3.1)*→I
MM22066-152D DCLB 添加剤 3	42.9% 3-PCH 34.0% 5-PCH 23.1% 5-CCB	(H) Cr→ <-40C →N→87.0(-3.0)*→I
MM22199-113A DCLB 添加剤 4	40.9% 3-PCH 30.0% 5-PCH 29.1% 5-CCB	(H) Cr→ <-40C →N→95.3(-3.7)*→I
MM22199-113B DCLB 添加剤 5	38.9% 3-PCH 26.0% 5-PCH 35.1% 5-CCB	(H) Cr→ <-40C →N→97.9(-3.4)*→I

【0186】

表 8 低複屈折性配合

10

20

30

【表 8】

配合参照	組成分(重量%)	DSCデータ(10℃/分冷却) 転移温度(エンタルピーJ/g)	TOA/EOAデータ
MM22066-130D DCLB Form 1	50% DCLB 添加剤 1 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g → <-40 →SmA→38.8(-1.3)→N→41.8(-2.8)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→36.8C→SmA+N→37.2C→N→40.5C→N+I→48.8C→I
MM22066-142D DCLB Form 1	50% DCLB 添加剤 1 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→41.5(-7.3)*→I	試験せず
MM22199-42A DCLB Form 2	50% DCLB 添加剤 2 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→44.1(-1.4)→N→46.8(-2.7)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→42.9C→SmA+N→44.0C→N→45.7C→N+I→54.7C→I
MM22199-42B DCLB Form 3	50% DCLB 添加剤 3 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→49.4(-1.9)→N→51.8(-2.7)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→48.7C→SmA+N→49.8C→N→51.3C→N+I→63.1C→I
MM22199-42C DCLB Form 4	20% DCLB 添加剤 3 64% Si ₂ 8OCB 16% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→58.9(-7.6)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→56.8C→SmA+I→62.2C→I
MM22199-42D DCLB Form 5	30% DCLB 添加剤 3 66% Si ₂ 8OCB 14% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→55.3(-6.4)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→53.3C→SmA+I→60.0C→I
MM22268-30A DCLB Form 5	30% DCLB 添加剤 3 56% Si ₂ 8OCB 14% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→55.6(-7.7)→I	試験せず
MM22199-42E DCLB Form 6	40% DCLB 添加剤 3 48% Si ₂ 8OCB 12% HMWS	(H) T _g → <-40 C →SmA→51.6(-5.1)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→49.5C→SmA+I→58.2C→I
MM22199-113D DCLB Form 6 + HTAP	40% DCLB 添加剤 3 48% Si ₂ 8OCB 12% HMWS 0.04% HTAP	(H) T _g → <-40 C →SmA→50.9(-5.8)→I	
MM22199-71A DCLB Form 7	50% MDA-00-4009 40% Si ₂ 8OCB 10% HMWS	(H) T _g → <-40C →SmA/N→55.4(-2.1)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→49.6C→SmA+N→52.7C→N+I→76.6→I
MM22268-30B DCLB Form 8	30% MDA-00-4009 56% Si ₂ 8OCB 14% HMWS	(H) T _g → ?C →SmA→58.3(-4.1)→I	(H) T _g → <-40 C →SmA→51.4C→SmA+I→69.8C→I

10

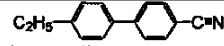
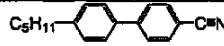
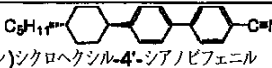
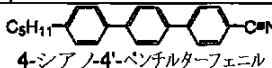
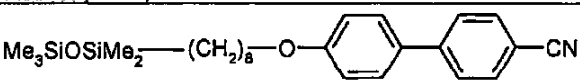
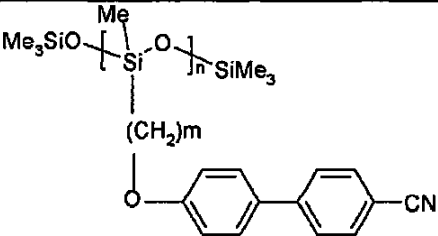
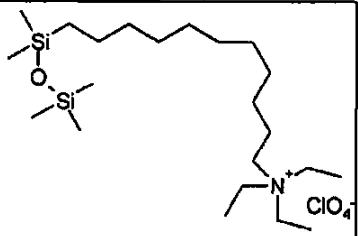
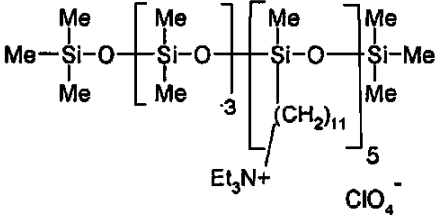
20

30

【0187】

表9 省略形

【表 9】

コード	構造
2CB	 4-エチル-4'-シアノビフェニル
3-OCB	 4-プロポキシ-4'-シアノビフェニル
5CB	 4-ペンチル-4'-シアノビフェニル
5-CCB	 トランス-4-(4-ペンチル)シクロヘキシル-4'-シアノビフェニル
5CT	 4-シアノ-4'-ペンチルターフェニル
3-PCH	 4-(トランス-4'-n-プロピルシクロヘキシル)ベンゾニトリル
5-PCH	 4-(トランス-4'-n-ペンチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル
BL003	市販配分(Merck)
Si2-8OCB	
HMWS この例では、nの平均値は10であり、m=4である	
CTAB	セチルトリメチルアンモニウムブロミド
CTAP	セチルトリメチルアンモニウム過塩化物
HTAP	ヘキサデシルトリメチルアンモニウム過塩化物
MG22222-7	
MG 22222-81B	

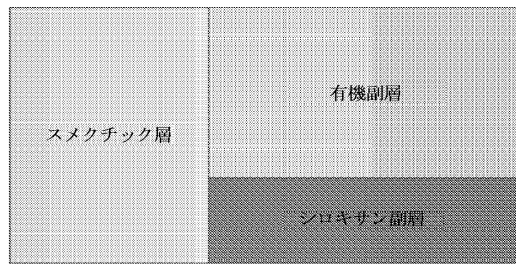
10

20

30

40

【図 1】



【図 2】

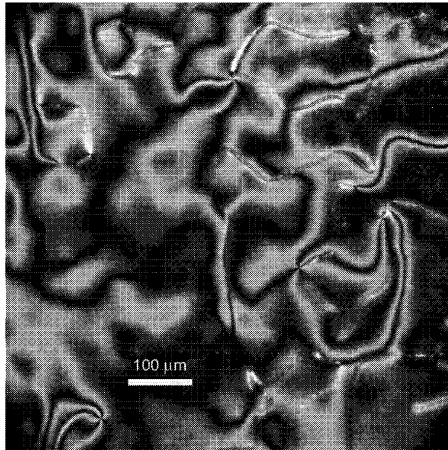


Figure 2

【図 3】

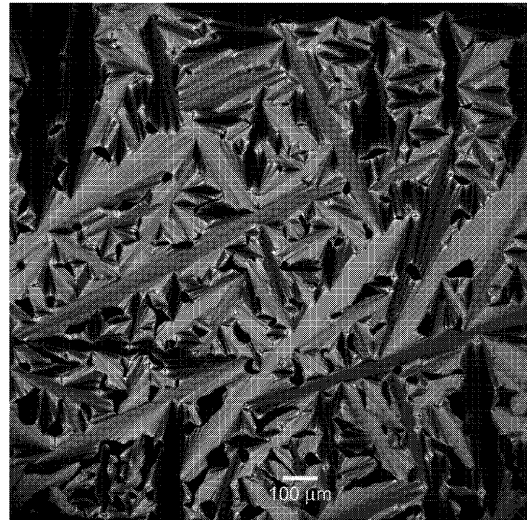


Figure 3

【図 4】

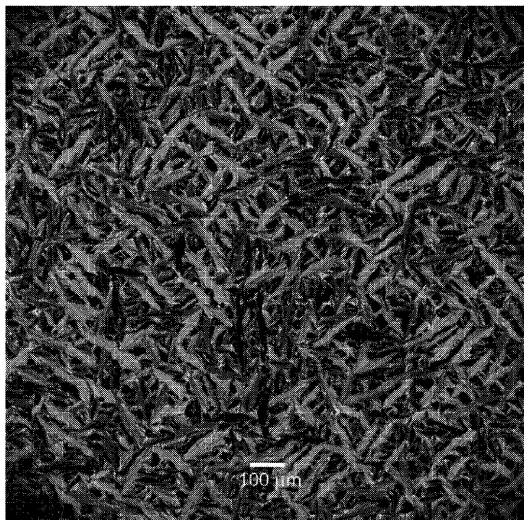


Figure 4

【図 5】

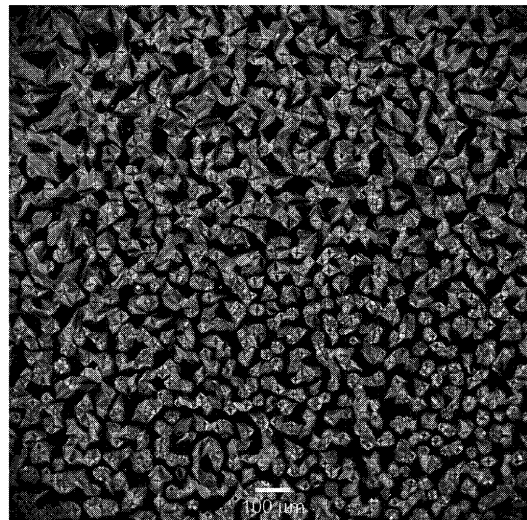
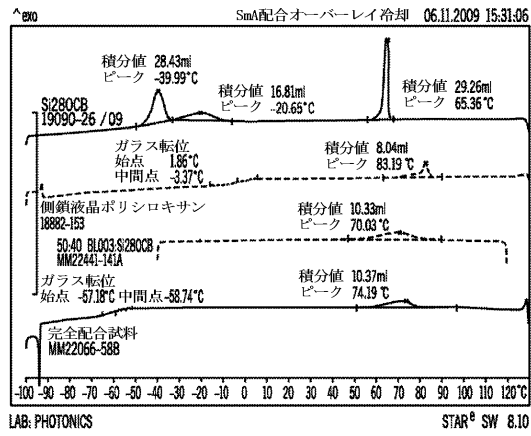
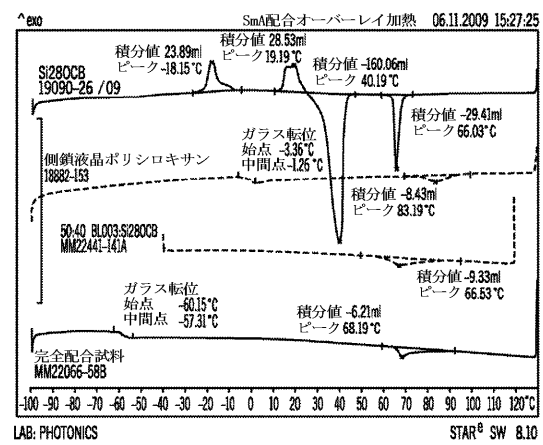


Figure 5

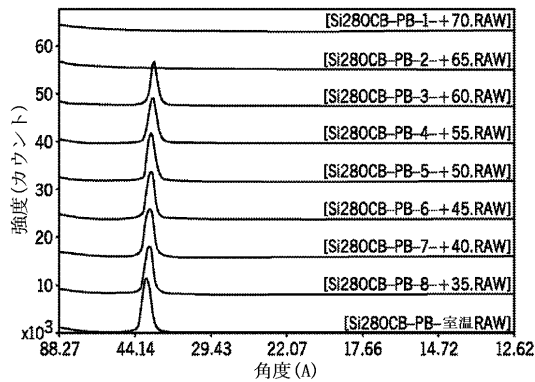
【図 6】



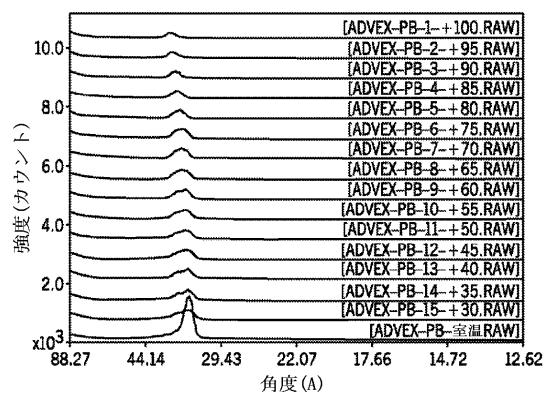
【図 7】



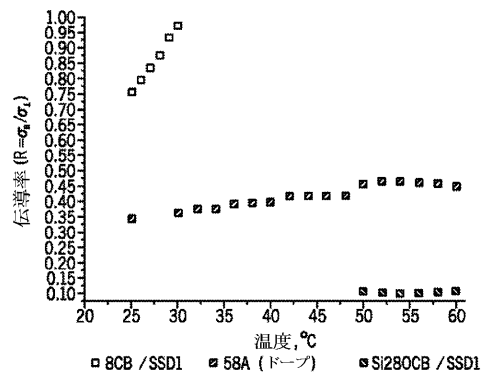
【図 8】



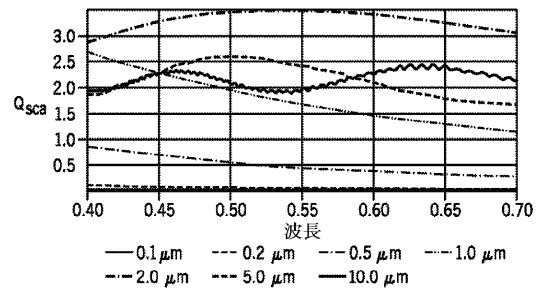
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12】

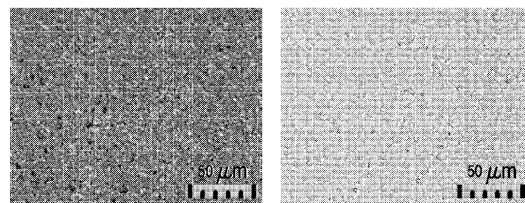
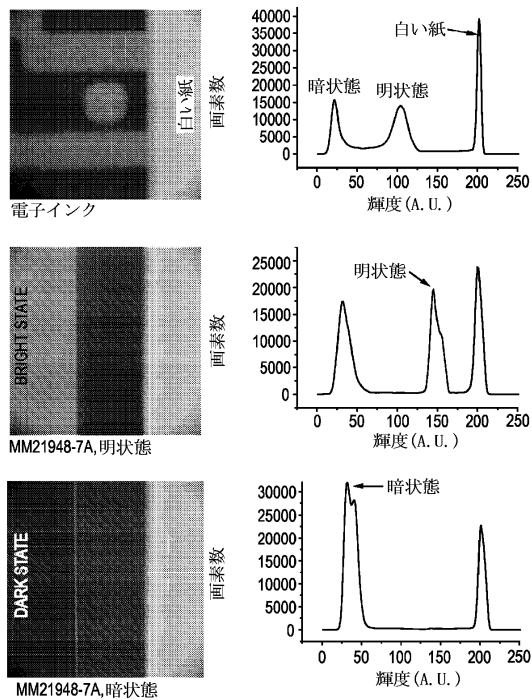
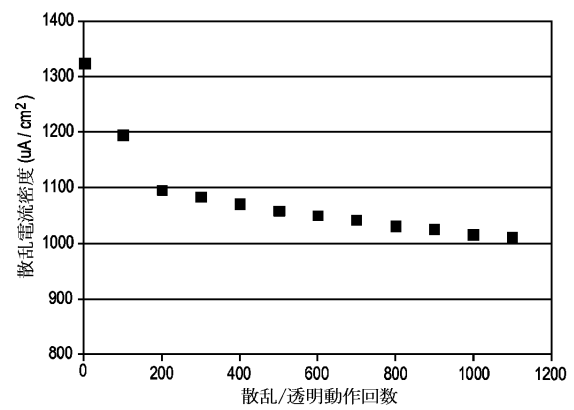


FIG. 12

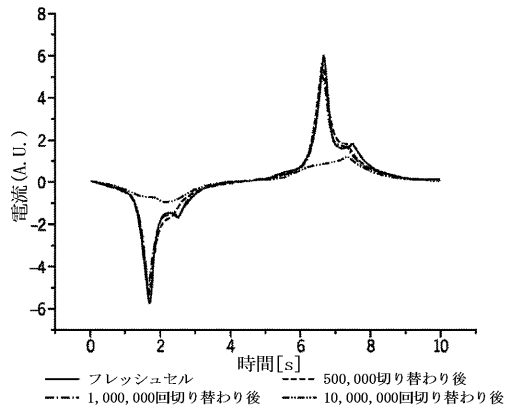
【図 13】



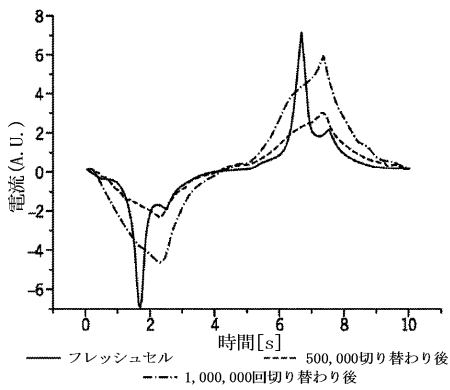
【図 14】



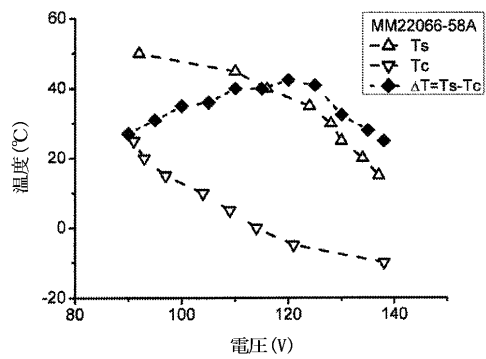
【図 15】



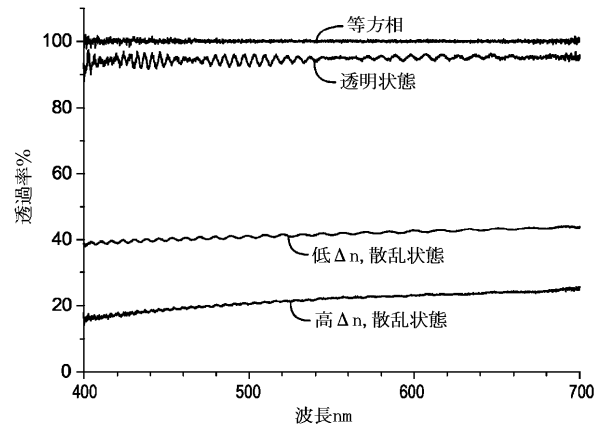
【図 16】



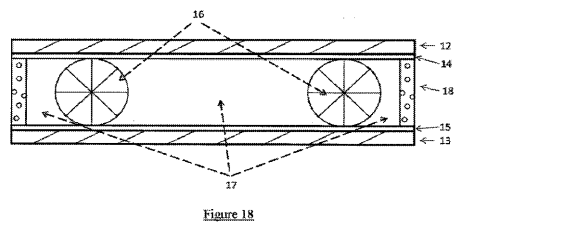
【図 19】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
- | | |
|-------------------------|---------------|
| C O 9 K 19/34 (2006.01) | C O 9 K 19/34 |
| C O 9 K 19/18 (2006.01) | C O 9 K 19/18 |
| C O 9 K 19/12 (2006.01) | C O 9 K 19/12 |
| C O 9 K 19/32 (2006.01) | C O 9 K 19/32 |
| C O 9 K 19/40 (2006.01) | C O 9 K 19/40 |
| G O 2 F 1/141 (2006.01) | G O 2 F 1/141 |
- (74)代理人 100147485
弁理士 杉村 憲司
- (74)代理人 100165696
弁理士 川原 敬祐
- (74)代理人 100179903
弁理士 福井 敏夫
- (72)発明者 テリー ヴィクター クラップ
イギリス国 ハートフォードシャー シーエヌ23 2ティジー ビショップス ストートフォード ロバート ウォーレス クローズ 8
- (72)発明者 ウィリアム アルデン クロスランド
イギリス国 エセックス シーエム20 2キューディ ハーロー スクール レーン 15
- (72)発明者 アンソニー ベマード デイヴィー
イギリス国 ケンブリッジ シービー1 3エルアール アーガイル ストリート 30
- (72)発明者 マーティン グラスマン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド サマーセット ドライヴ 6108
- (72)発明者 ジョナサン ポール ハニントン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド ローリング リッジ ドライヴ 2131
- (72)発明者 ラッセル キース キング
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド サウス ベイミッドランド カウンティ ライン ロード 433
- (72)発明者 マイク ピフネンコ
イギリス国 ケンブリッジ シービー4 3ジェイユー リンデン クローズ 12
- (72)発明者 スティーブン ロブソン
イギリス国 ベール オブ グラモーガン シーエフ71 7エヌキュー コウブリッジ リスウォールナイ トレサイス
- (72)発明者 ホワン シュイ
イギリス国 ケンブリッジ シービー3 0エヌエル ソーントン ウェイ 41

審査官 内藤 康彰

- (56)参考文献 国際公開第2009/054855 (WO, A1)
国際公開第2009/051598 (WO, A1)
特開2007-238676 (JP, A)
特開平07-002879 (JP, A)
特開平07-002878 (JP, A)
特開平06-240259 (JP, A)
特開平06-049080 (JP, A)
特開平05-216014 (JP, A)
特開平05-053153 (JP, A)

特開平04-239594 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K19/00-19/60

G02F1/13-1/141

CPlus/REGISTRY (STN)