

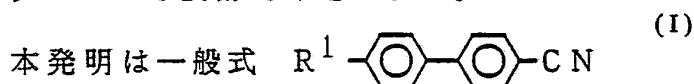


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

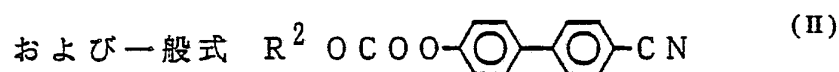
(51) 国際特許分類 ⁴ C09K 19/46, G02F 1/137	A1	(11) 国際公開番号 WO 89/ 05337 (43) 国際公開日 1989年6月15日 (15.06.89)		
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP88/01229 (22) 国際出願日 1988年12月7日 (07. 12. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭62-308898 (32) 優先日 1987年12月7日 (07. 12. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 清水 五男雄 (SHIMIZU, Itsuo) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP) 古川 顕治 (FURUKAWA, Kenji) (JP/JP) 〒239 神奈川県横浜須賀町市久里浜1丁目16番7号 Kanagawa, (JP) 田中 雅美 (TANAKA, Masami) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市五井8890 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外 (FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル7階 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP) </td> <td style="vertical-align: top;"> (81) 指定国 CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP88/01229 (22) 国際出願日 1988年12月7日 (07. 12. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭62-308898 (32) 優先日 1987年12月7日 (07. 12. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 清水 五男雄 (SHIMIZU, Itsuo) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP) 古川 顕治 (FURUKAWA, Kenji) (JP/JP) 〒239 神奈川県横浜須賀町市久里浜1丁目16番7号 Kanagawa, (JP) 田中 雅美 (TANAKA, Masami) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市五井8890 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外 (FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル7階 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP88/01229 (22) 国際出願日 1988年12月7日 (07. 12. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭62-308898 (32) 優先日 1987年12月7日 (07. 12. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社 (CHISSO CORPORATION) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 清水 五男雄 (SHIMIZU, Itsuo) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市辰巳台東2丁目17番地 Chiba, (JP) 古川 顕治 (FURUKAWA, Kenji) (JP/JP) 〒239 神奈川県横浜須賀町市久里浜1丁目16番7号 Kanagawa, (JP) 田中 雅美 (TANAKA, Masami) (JP/JP) 〒290 千葉県市原市五井8890 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 藤本博光, 外 (FUJIMOTO, Hiromitsu et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル7階 藤本特許法律事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: LIQUID CRYSTAL COMPOSITION (54) 発明の名称 液 晶 組 成 物 $\text{R}^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \quad (\text{I})$ $\text{R}^2 \text{ O C O O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \quad (\text{II})$ (57) Abstract A liquid crystal composition for use in a thermal writing liquid crystal display utilizing a thermo-optical effect, and a liquid crystal display element using same are disclosed. The liquid crystal composition has an extremely narrow nematic range and a phase transition of a low melting point, and is used for a liquid crystal display element. The liquid crystal composition contains at least two components, i.e., component A comprising at least one 4-n-alkyl-4'-cyanobiphenyl represented by general formula (I) wherein R¹ represents an alkyl group having 8, 9, 10, 11 or 12 carbon atoms) and component B comprising at least one 4-n-alkoxycarbonyloxy-4'-cyanobiphenyl represented by general formula (II) wherein R² represents an alkyl group having 8, 9, 10, 11 or 12 carbon atoms), in a ratio of component A to component B of 25:75 to 95:5. Since the composition may have a nematic range of 2°C or below, it enables rapid writing on a display element and improves the contrast of a projected image, thus markedly improving display quality. Additionally, it is advantageously used for a thermal writing liquid crystal display to be used at room temperature since it has a melting point of 0°C or below.				

(57) 要約

本発明は熱光学効果を利用した熱書込み型液晶表示装置に用いる液晶組成物およびそれを用いた液晶表示素子に関する。液晶組成物の特性として極めて狭いネマチックレンジを有し、かつ、融点の低い相転移を有する液晶組成物およびそれを用いた液晶表示素子を提供することを技術的課題とする。



R^1 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルキル - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる A 成分、



で R^2 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルコキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる B 成分を含有し、A 成分と B 成分の比率が 25 : 75 ないし 95 : 5 である、少なくとも A, B 2 成分を含む液晶組成物である。

本発明の組成物は、ネマチックレンジが 2℃ 以下とできるため、表示素子の書き込み速度は速くなり、また投写画面のコントラストがよくなり、表示品位が著しく向上する。また融点が 0℃ 以下であるため、屋内室温で使用する熱書込み型液晶表示装置に有利に使用できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

液 晶 組 成 物

技 術 分 野

5 本発明は熱光学効果を利用した熱書込み型液晶表示装置に用いる液晶組成物に係り、その特性として極めて狭いネマチック相を有し、かつ、融点の低いスメクチック相を有することを特徴とした液晶組成物に関するものである。

背 景 技 術

10 昨今の液晶表示素子の進展は目覚しいものがあるが、その主流はネマチック液晶の応用に関するものが殆んどである。その一方で、他の液晶相の特性を利用した異った動作モードによる表示装置の研究も実用化に向けて盛んに行なわれており、これらの中の一つにスメクチック A 相の熱光学効果を利用した熱書込み投写装置がある。このような装置の方式では、従来の TN 型
15 (ツイステッドネマチック型)と比較して桁違いの大面積、大容量表示が可能となる。

このような分野に用いられる液晶材料に要求される
20 特性としてつぎのようなことがあげられる。

- 1) 広いスメクチック A 相を有すること（好ましくは $0 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 以下までスメクチック A 相を有

すること。) 。

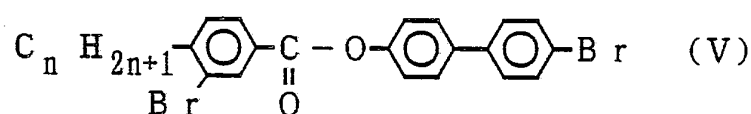
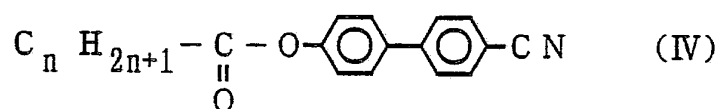
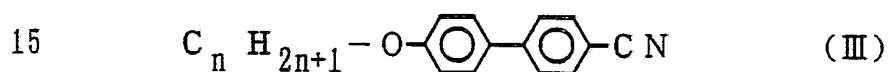
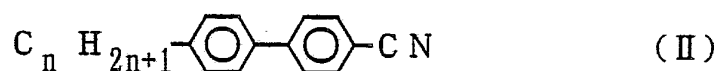
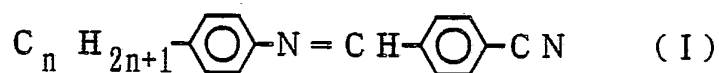
2) 極めて狭いネマチック相を有すること。

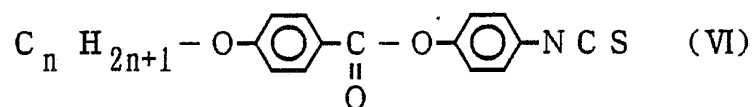
3) 複屈折率が大きいこと。

4) 比熱・相転移エネルギーが小さいこと。

5) 誘電異方性が大きいこと。

これらの中では、とりわけ1)、2)、3)項が投
写画面のコントラストなど表示品位をよくするために
重要と思われる。これらの特性を有する液晶材料とし
ては現在のところ単一化合物では見当たらないため、種
々の液晶化合物の混合系が検討されている。これらの
例としては、つぎのような一般式で示される化合物の
混合系がある。





その組成の例としては表 1 に示すようなものがある。

表 1

組成物	組 成	mp (°C)	SN (°C)	NI (°C)	NR (°C)
a	I ₈ 、I ₁₀ 、I ₁₅	24	73.5	74	0.5
b	II ₈ 、II ₁₀	12	37	42	5
c	II ₈ 、II ₁₀ 、V ₈	6	53	56	3
d	II ₈ 、II ₁₀ 、IV ₉	8	41.5	47	5.5
e	II ₈ 、III ₁₀ 、IV ₉	-30	46.8	51.0	3.2
f	II ₈ 、II ₁₀ 、III ₁₀ 、 III ₁₂ 、IV ₉ 、VI ₈	-32.7	54.7	57.3	2.6

{ここで、mp ; 融点 (°C)、SN点、スメクチック・ネマチック転移点 (°C)、NI点 ; ネマチック・アイソトロピック転移点 (°C)、NR ; ネマチックレンジ (°C) [= NI点 (°C) - SN点 (°C)] である。また組成の数字は式と n の数を表す (例えば I₈ は、式 I において n = 8 の化合物を意味する)。}

組成物 a では、ネマチックレンジが 0.5°C と極めて狭いが融点が 24°C と高く室温付近であるため実験用としてはともかくも、実用的には使い難い材料である。一方、組成物 e、f では融点が -30°C、

－ 3 2. 7℃とかなり低いがネマチックレンジが
3. 2℃、2. 6℃と広くなっており必ずしも満足すべきものでない。

5 ネマチックレンジは表示素子の書込み速度や表示コントラストに影響をおよぼす要因であり、ネマチックレンジが広くなると書込み速度の低下、コントラストの低下に結びつく。すなわち、ネマチックレンジが広いと熱書込みの際に、等方性液体からネマチック相を経て不透明なスメクチック相を形成させる過程において、
10 ネマチック相で長い冷却時間を要することになり、書込み速度を遅くする要因となる。一方、ネマチック相状態である時間が長くなると配向処理（垂直配向もしくはホモジニアス配向）した基板によって、液晶が配向してしまい散乱したスメクチック A 相が得られなくなりコントラストの低下の要因となる。
15

 融点については、0℃以下であれば通常の用途には供し得るものと思われる。しかし、液晶表示素子に長時間のメモリー性を持たせようとするとも 0℃程度では問題があり、より低い融点が望まれている。

20 熱書込み用液晶組成物としては、前記組成物以外にも特開昭 60-144383、特開昭 60-252686、特開昭 61-268790 などが知られているが、ネマチックレンジが 2℃以下で融点が 0℃以下を合わせもつ組成物は見当らない。

25 本発明の目的は、熱書込み液晶表示素子用の液晶組

成物および該組成物を用いた液晶表示素子を提供することであり、更に詳しくは、その特性として極めて狭いネマチックレンジを有し、かつ、融点の低い相転移を有する液晶組成物および該組成物を用いた熱書込み液晶表示素子を提供することである。

発 明 の 開 示

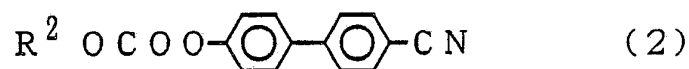
本発明者らは上記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ネマチックレンジが2℃以下であり、かつ融点が0℃以下の液晶組成物を得ることに成功した。

本発明の第一の発明の液晶組成物は、

1) 一般式



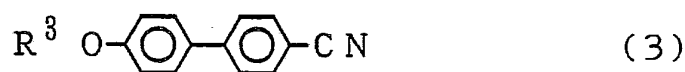
(こゝで、 R^1 は炭素数8, 9, 10, 11, もしくは12のアルキル基を示す。) で示される4-n-アルキル-4'-シアノビフェニルの少なくとも1種からなるA成分、および一般式



(こゝで、 R^2 は炭素数8, 9, 10, 11もしくは12のアルキル基を示す。) で示される4-n-アルコキシカルボニルオキシ-4'-シアノビフェニルの

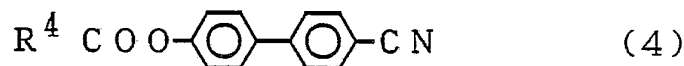
少なくとも1種からなるB成分を含有し、A成分とB成分の比率が25:75ないし95:5である少なくともA、B二成分を含む液晶組成物である。その実施態様は以下のとおりである。

- 5 2) 上記のA成分およびB成分に
 一般式



- 10 (ここで、 R^3 は炭素数8, 9, 10, 11, もしくは12のアルキル基を示す。)で示される4-n-アルコキシ-4'-シアノビフェニルの少なくとも1種からなるC成分を含有し、該C成分の含有比率が35%以下の液晶組成物。

- 3) 一般式



- 15 (ここで、 R^4 は炭素数8, 9, 10, 11もしくは12のアルキル基を示す。)で示される4-n-アルカノイルオキシ-4'-シアノビフェニルの少なくとも1種からなるD成分を含有し、A成分およびB成分の合計とD成分との比が95:5ないし45:55である液晶組成物である。
- 20

- 4) A成分、B成分、C成分およびD成分からなり、その比率が前記の比率となる液晶組成物。

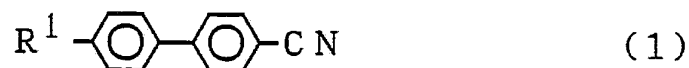
本発明の液晶組成物のA成分として好ましい態様としては、4 - n - オクチル - 4' - シアノビフェニル、4 - n - ノニル - 4' - シアノビフェニルから選ばれた少なくとも1種のA成分(1)と4 - n - ドデシル - 4' - シアノビフェニル、4 - n - ウンデシル - 4' - シアノビフェニル、4 - n - デシル - 4' - シアノビフェニルから選ばれた少なくとも1種のA成分(2)とからなり、A成分(1)とA成分(2)との比が50 : 50ないし90 : 10のものをあげることができる。

本発明の液晶組成物のB成分は、4 - n - アルコキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも1種からなる。1種類を用いても融点を低下する効果はあるが、二種類以上使用するのが好ましい。

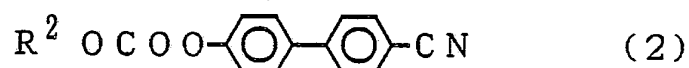
B成分の好ましい態様としては4 - n - オクチルオキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニル、4 - n - ノニルオキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルから選ばれた少なくとも1種からなるB成分(1)と4 - n - デシルオキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニル、4 - n - ウンデシルオキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルおよび4 - n - ドデシルオキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルから選ばれた少なくとも1種からなるB成分(2)とからなりB成分(1)とB成分(2)との比が40 : 60ないし95 : 5のものをあげること

ができる。

本発明の第二の発明の熱書込み用液晶表示素子は、
一般式



- 5 (こゝで、 R^1 は炭素数 8, 9, 10, 11, もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルキル - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる A 成分、および一般式



- 10 (こゝで、 R^2 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルコキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる B 成分を含有し、A 成分と B 成分の比率が 25 : 75 ないし 95 : 5 である液晶組成物を用いたことを特徴とし、その実施の態様は、前
- 15 記した液晶組成物を用いた熱書込み用液晶表示素子をおげることができる。

- 本発明の液晶組成物は、各成分の式 (1)、(2)、
- (3) および (4) に示される化合物のアルキル基の
- 20 鎖長の短いものを使用すると融点は低くなるが、ネマチックレンジは広がる。これに対して鎖長の長いものを使用すると融点は高くなるがネマチックレンジが

狭くなるか消失する。

本発明における A 成分、B 成分、C 成分、もしくは D 成分を単独で用いても本発明の目的であるネマチックレンジ 2℃以下でかつ融点が 0℃以下の組成物は得られない。

本発明の組成物の A, B の二成分において、B 成分は 5～75%が好ましく、より好ましくは 10～60%である。5%未満もしくは 75%をこえると、ネマチックレンジの調節、融点の低下に効果が小さい。

本発明の液晶組成物の成分の配合において、A 成分と B 成分のみでも目的を達成できるが、さらに C 成分もしくは D 成分、または C、D 両成分を A 成分と B 成分と混用されることにより、ネマチックレンジ、透明点の調整、融点低下は容易となる。

本発明の組成物は、染料、コレステリック液晶、N I 点の調整などのために用いられる高温液晶と共に用いることができる。

染料としてはカラー表示、またはコントラスト向上等を目的とした可視領域の二色性染料、レーザー光のエネルギーを吸収して熱効率を向上させるために用いられるレーザー光の波長に合った二色性染料が用いられ、これらの二色性染料は通常、液晶のゲスト・ホスト型表示用として使用されるものでよく、代表的な例としてアゾ系染料、アントラキノン系染料、スクアリリウム系染料などをあげることができる。

その含有量は10%以下、通常5%以下である。

コレステリック液晶としては、たとえば、4'-シア
アノ-4-(2'-メチルブチルオキシ)ビフェニル、
4'-シアノ-4-(2'-メチルブチル)ビフェニ
5 ル、4'-(2-メチルブチルオキシ)安息香酸-
4'-シアノフェニル、2-クロル-1,4-ビス
(4'-2-メチルブチルオキシベンゾイルオキシ)
ベンゼン、4'-(2-メチルブチル)-4-ビフェ
ニルカルボン酸4'-ペンチルシクロヘキシルエステ
10 ルなどあげることができる。その含有量は30%以下
通常は20%以下である。

高温液晶としては、4-n-ノニル-4''-シアノ
ターフェニル、4-n-ノニルオキシ-4''-シアノ
ターフェニル、4-(トランス-4-n-ノニルシク
15 ロヘキシル)-4'-シアノビフェニル、1-(4'
-n-ヘキシルフェニル)-2-(4'-シアノ-4
-ビフェニル)エタン、トランス-4-n-ノニル
シクロヘキサンカルボン酸-4'-シアノビフェニル
エステル、1-(4'-n-ヘキシルシクロヘキシル)
20 -2-(4'-シアノ-4-ビフェニル)エタン、ト
ランス-4-n-ノニル安息香酸-4'-シアノ-4
-ビフェニルエステル、トランス-4-n-ノニル
オキシ安息香酸-4'-シアノ-4-ビフェニルエ
ステルなどをあげることができる。その含有量は30
25 %以下、好ましくは20%以下である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。

5 (実施例 1 ～ 6)

表 2 の所定の組成 (重量 %) に基づいて液晶組成物を調製し、その特性を測定し、結果を表 2 に示す。実施例 2 と実施例 5 で熔融ピークが 2 つ現れる。高温側のピークに着目しても融解開始点がかなり低く - 20
10 ℃以下を示す。実施例 4 では融解終了時でも - 39℃である。比較例 1 ～ 8

実施例と同様に組成物を調製し、その特性を測定した。結果を表 3 に示す。

表 2, 表 3 において * は低温側融解ピーク、** は
15 高温側融解ピークを示す。

表 2

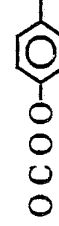
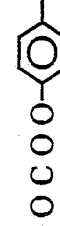
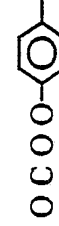
成分	化 合 物	施 例					
		1	2	3	4	5	6
A	(1)	34.3	34.3	32.3	13.6	10.2	28.8
	C_8H_{17} - 						
	C_9H_{19} - 	10.5	10.5	19.0	8.0	6.0	12.0
	$C_{10}H_{21}$ - 	10.5	10.5	19.0	8.0	6.0	12.0
B	(2)	14.7	14.7	19.0	8.0	6.0	7.2
	$C_{12}H_{25}$ - 						
	C_8H_{17} - 	14.7		2.5	29.4	34.3	
	C_9H_{19} - 	9.0	30	1.5	18.0	21.0	
C	(1)	6.3		1.0	12.6	14.7	9.0
	$C_{12}H_{25}$ - 						
	C_8H_{17} O- 			5.7			10.0
	C_9H_{19} O- 						
	$C_{10}H_{21}$ O- 						
	$C_{12}H_{25}$ O- 				2.4	1.8	

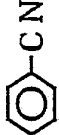
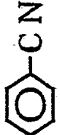
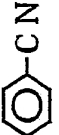
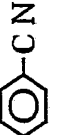
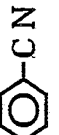
表 2 (続き)

成 分	化 合 物	実 施 例				
		1	2	3	4	5
D	$C_8H_{17}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$					
	$C_9H_{19}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$					
	$C_{10}H_{21}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$					15.0
	$C_{12}H_{25}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$					6.0
特 性 (°C)	透 明 点	51.6	51.5	50.1	60.4	62.5
	S N 点	50.1	50.1	49.8	59.3	61.2
	ネ マ チ ャ ッ ク レ ン ジ	1.5	1.4	0.3	1.1	1.3
	融 解 開 始 温 度	-46	-31*	-21**	-14	-50
	融 解 終 了 温 度	-22	-21*	-16**	-39	-34*
						-26**

-27

-18

表 3

成分		化合物	比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
A	(1)	C_8H_{17} - 	49		36.2	34	6.8	48		34
		C_9H_{19} - 	15		21.3	20	4.0	20		20
	(2)	$C_{10}H_{21}$ - 	15		21.3	20	4.0	20		20
		$C_{12}H_{25}$ - 	21		21.3	20	4.0	12		20
B	(1)	C_8H_{17} -  - 		49			39.2			
		C_9H_{19} -  - 		30			24.0			
	(2)	$C_{12}H_{25}$ -  - 		21			16.8		22.5	
C		$C_8H_{17}O$ - 							25.0	
		$C_9H_{19}O$ - 								
		$C_{10}H_{21}O$ - 								
		$C_{12}H_{25}O$ - 				6	1.2			6

組

成

(%)

- 1 5 -

表 3 (続き)

成 分	化 合 物	比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
D	$C_8H_{17}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$							37.5	
	$C_9H_{19}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$								
	$C_{10}H_{21}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$							15.0	
	$C_{12}H_{25}-COO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-CN$								
透 明 点		45.9	69.2	47.2	49.8	64.9	45.6	77.7	49.5
S N 点		44.9	66.1	46.9	N相なし	63.1	44.0	N相なし	49.2
ネ マ チ ッ ク レ ン ジ		1.0	3.1	0.3	—	1.8	1.6	—	0.3
融 解 開 始 温 度		-3	7	-12*	-13	-3	-6	3	-10
融 解 終 了 温 度		2	20	0*	-3	7	0	16	0

特 性 (°C)

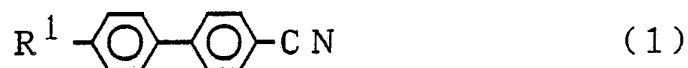
産業上の利用可能性

本発明の液晶組成物および液晶素子は、極めて狭い
ネマチック相を有しかつ融点の低い相転移を有するの
が特徴であり、熱書込み用液晶表示装置に用いるに適
5 したものである。

本発明の液晶組成物は、具体的にはネマチックレン
ジが 2°C 以下とできるため表示素子の書き込み速度は
速くなり、また、投写画面のコントラストがよくなり、
表示品位が著しく向上する。また、融点が 0°C 以下で
10 あるため屋内、室温で使用する熱書込み型液晶表示装
置に使用しても問題がなく、実用的に使用し得る液晶
材料である。

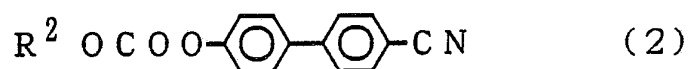
請 求 の 範 囲

1. 一般式



(こゝで、 R^1 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは
12 のアルキル基を示す。)

で示される 4 - n - アルキル - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる A 成分、および、一般式



(こゝで、 R^2 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは
12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アル
コキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルの
少なくとも 1 種からなる B 成分を含有し、A 成分と B
成分の比率が 25 : 75 ないし 95 : 5 である少なく
とも A, B 2 成分を含む液晶組成物。

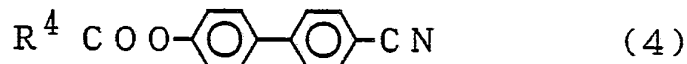
2. 一般式



(こゝで、 R^3 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは
12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アル
コキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種か

らなる C 成分を 35% 以下含有する請求の範囲第 1 項記載の液晶組成物。

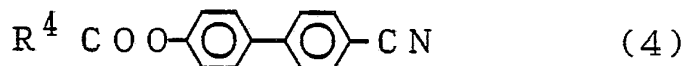
3. 一般式



5 (ここで、 R^4 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルカノイルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる D 成分を含有し、A 成分および B 成分の合計と D 成分との比率が 95 : 5 ないし 45 : 55
10 である請求の範囲第 1 項もしくは第 2 項記載の液晶組成物。

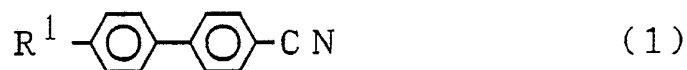
4. A 成分が 4 - n - オクチル - 4' - シアノビフェニル, 4 - n - ノニル - 4' - シアノビフェニルから選ばれた少なくとも 1 種の A 成分 (1) と 4 - n
15 - ドデシル - 4' - シアノビフェニル, 4 - n - ウンデシル - 4' - シアノビフェニル, 4 - n - デシル - 4' - シアノビフェニルから選ばれた少なくとも 1 種の A 成分 (2) とからなり、A 成分 (1) と A 成分 (2) との比率が 50 : 50 ないし 90 : 10 である
20 請求の範囲第 1 項もしくは第 2 項記載の液晶組成物。

5. 一般式

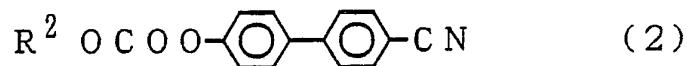


(こゝで、 R^4 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルカノイルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる D 成分を含有し、A 成分および B 成分の合計と D 成分との比率が 95 : 5 ないし 45 : 55 である請求の範囲第 4 項記載の液晶組成物。

6. 一般式

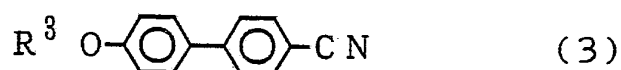


(こゝで、 R^1 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルキル - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる A 成分、および、一般式



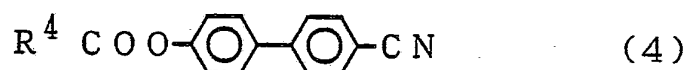
(こゝで、 R^2 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アルコキシカルボニルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種からなる B 成分を含有し、A 成分と B 成分の比率が 25 : 75 ないし 95 : 5 である液晶組成物を用いたことを特徴とする熱書込み用液晶表示素子。

7. 一般式



(こゝで、 R^3 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アル
 コキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくとも 1 種か
 らなる C 成分を 35% 以下含有する液晶組成物を用い
 た請求の範囲第 6 項記載の熱書込み用液晶表示素子。

8. 一般式



(こゝで、 R^4 は炭素数 8, 9, 10, 11 もしくは 12 のアルキル基を示す。) で示される 4 - n - アル
 カノイルオキシ - 4' - シアノビフェニルの少なくと
 も 1 種からなる D 成分を含有し、(A 成分 + B 成分)
 と D 成分の比が 95 : 5 ないし 45 : 55 である液晶
 組成物を用いた請求の範囲第 6 項もしくは第 7 項記載
 の熱書込み用液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP88/01229

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl⁴ C09K19/46, G02F1/137																				
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%; border: none; vertical-align: top;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; font-size: 0.8em;">Classification System</th> <th style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C09K19/12, 19/44, 19/46</td> </tr> </table> </td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; font-size: 0.8em;">Classification System</th> <th style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C09K19/12, 19/44, 19/46</td> </tr> </table>	Classification System	Classification Symbols	IPC	C09K19/12, 19/44, 19/46													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; font-size: 0.8em;">Classification System</th> <th style="font-size: 0.8em;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle; padding: 5px;">IPC</td> <td style="padding: 5px;">C09K19/12, 19/44, 19/46</td> </tr> </table>	Classification System	Classification Symbols	IPC	C09K19/12, 19/44, 19/46																
Classification System	Classification Symbols																			
IPC	C09K19/12, 19/44, 19/46																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; font-size: 0.8em;">Category [*]</th> <th style="font-size: 0.8em;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 15%; font-size: 0.8em;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 50-83355 (F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.) 5 July 1975 (05. 07. 75) & NL, A, 7414352 & DE, A1, 2454570 & FR, A1, 2251550 & US, A, 4053431 & FR, B1, 2251550</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 59-122574 (NEC Corporation) 16 July 1984 (16. 07. 84) (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 60-144383 (NEC Corporation) 30 July 1985 (30. 07. 85) (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 60-252686 (NEC Corporation) 13 December 1985 (13. 12. 85) (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-268790 (NEC Corporation) 28 November 1986 (28. 11. 86)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	Y	JP, A, 50-83355 (F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.) 5 July 1975 (05. 07. 75) & NL, A, 7414352 & DE, A1, 2454570 & FR, A1, 2251550 & US, A, 4053431 & FR, B1, 2251550	1-8	Y	JP, A, 59-122574 (NEC Corporation) 16 July 1984 (16. 07. 84) (Family: none)	1-8	Y	JP, A, 60-144383 (NEC Corporation) 30 July 1985 (30. 07. 85) (Family: none)	1-8	Y	JP, A, 60-252686 (NEC Corporation) 13 December 1985 (13. 12. 85) (Family: none)	1-8	Y	JP, A, 61-268790 (NEC Corporation) 28 November 1986 (28. 11. 86)	1-8
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																		
Y	JP, A, 50-83355 (F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.) 5 July 1975 (05. 07. 75) & NL, A, 7414352 & DE, A1, 2454570 & FR, A1, 2251550 & US, A, 4053431 & FR, B1, 2251550	1-8																		
Y	JP, A, 59-122574 (NEC Corporation) 16 July 1984 (16. 07. 84) (Family: none)	1-8																		
Y	JP, A, 60-144383 (NEC Corporation) 30 July 1985 (30. 07. 85) (Family: none)	1-8																		
Y	JP, A, 60-252686 (NEC Corporation) 13 December 1985 (13. 12. 85) (Family: none)	1-8																		
Y	JP, A, 61-268790 (NEC Corporation) 28 November 1986 (28. 11. 86)	1-8																		
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																				
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">February 21, 1989 (21. 02. 89)</td> </tr> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Japanese Patent Office</td> </tr> </table> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">March 6, 1989 (06. 03. 89)</td> </tr> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px;"></td> </tr> </table> </td> </tr> </table>			<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">February 21, 1989 (21. 02. 89)</td> </tr> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Japanese Patent Office</td> </tr> </table>	Date of the Actual Completion of the International Search	February 21, 1989 (21. 02. 89)	International Searching Authority	Japanese Patent Office	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">March 6, 1989 (06. 03. 89)</td> </tr> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px;"></td> </tr> </table>	Date of Mailing of this International Search Report	March 6, 1989 (06. 03. 89)	Signature of Authorized Officer									
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Date of the Actual Completion of the International Search</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">February 21, 1989 (21. 02. 89)</td> </tr> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">International Searching Authority</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">Japanese Patent Office</td> </tr> </table>	Date of the Actual Completion of the International Search	February 21, 1989 (21. 02. 89)	International Searching Authority	Japanese Patent Office	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Date of Mailing of this International Search Report</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 5px;">March 6, 1989 (06. 03. 89)</td> </tr> <tr> <th style="font-size: 0.8em;">Signature of Authorized Officer</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px;"></td> </tr> </table>	Date of Mailing of this International Search Report	March 6, 1989 (06. 03. 89)	Signature of Authorized Officer												
Date of the Actual Completion of the International Search																				
February 21, 1989 (21. 02. 89)																				
International Searching Authority																				
Japanese Patent Office																				
Date of Mailing of this International Search Report																				
March 6, 1989 (06. 03. 89)																				
Signature of Authorized Officer																				

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y

JP, A, 61-275385 (NEC Corporation)
5 December 1986 (05. 12. 86)

1-8

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C 0 9 K 1 9 / 4 6, G 0 2 F 1 / 1 3 7		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 0 9 K 1 9 / 1 2, 1 9 / 4 4, 1 9 / 4 6	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 50-83355 (エフ・ホフマン・ラ・ロシュ・ ウント・カンパニー・アクチエンゲゼルシャフト) 5. 7月, 1975 (05. 07. 75) & NL, A, 7414352 & DE, A1, 2454570 & FR, A1, 2251550 & US, A, 4053431 & FR, B1, 2251550	1-8
Y	JP, A, 59-122574 (日本電気株式会社) 16. 7月, 1984 (16. 07. 84) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 60-144383 (日本電気株式会社) 30. 7月, 1985 (30. 07. 85) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 60-252686 (日本電気株式会社) 13. 12月, 1985 (13. 12. 85) (ファミリーなし)	1-8
Y	JP, A, 61-268790 (日本電気株式会社)	1-8
※引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 21. 02. 89	国際調査報告の発送日 06.03.89	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 仁 木 由 美 子	4 H 6 5 1 6

第2ページから続く情報

Y	(Ⅱ欄の続き) 28. 11月. 1986 (28. 11. 86) JP, A. 61-275385 (日本電気株式会社) 5. 12月. 1986 (05. 12. 86)	1-8
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲_____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		