

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856188号
(P3856188)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 19/42 (2006.01)

C O 9 K 19/42

C O 9 K 19/30 (2006.01)

C O 9 K 19/30

C O 9 K 19/46 (2006.01)

C O 9 K 19/46

G O 2 F 1/13 (2006.01)

G O 2 F 1/13 5 0 0

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-306820
 (22) 出願日 平成11年10月28日(1999.10.28)
 (65) 公開番号 特開2001-123171(P2001-123171A)
 (43) 公開日 平成13年5月8日(2001.5.8)
 審査請求日 平成17年9月6日(2005.9.6)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 小川 真治
 埼玉県大宮市堀崎町1122-2-304
 (72) 発明者 大西 博之
 埼玉県浦和市大原1-8-4
 (72) 発明者 大澤 政志
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小針内宿189
 7
 (72) 発明者 竹内 清文
 東京都板橋区高島平1-67-12

最終頁に続く

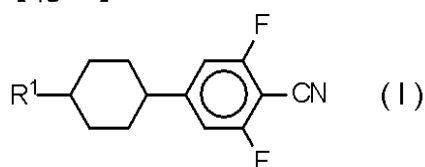
(54) 【発明の名称】 液晶組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

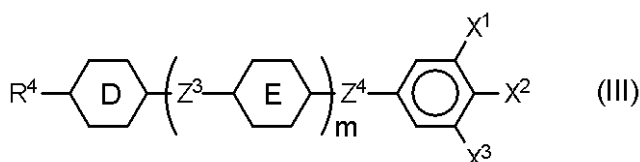
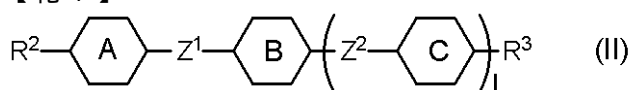
第一成分として一般式(I)

【化1】



(式中、 R^1 は炭素原子数2のアルケニル基を表す。)から選ばれる化合物を1種もしくは2種以上を含有し、第二成分として一般式(II)及び一般式(III)

【化1】



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立的に炭素原子数1～16のアルキル基、または炭素原子数2～16のアルケニル基を表し、環A、環B、環C、環D及び環Eはそれぞれ独立的に1,4-フェニレン基、またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 l 、 m はそれぞれ独立的に0または1を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 は単結合を表し、 X^2 はシアノ基またはフッ素原子を表し、 X^1 、 X^3 は水素原子またはフッ素原子を表す。ただし、 R^4 がアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基、 X^2 がシアノ基、環Dがトランス-1,4-シクロヘキシレン基、 $m=0$ 、 Z^4 が単結合の場合、 X^1 、 X^3 が同時にフッ素原子ではない。)で表される化合物を1種もしくは2種以上を含有し、なおかつネマチック相上限温度が75 以上であり、屈折率の異方性(n)が0.07～0.24の範囲であることを特徴とする液晶組成物。

【請求項2】

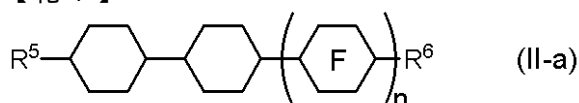
10

一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、さらに一般式(II)もしくは一般式(III)の化合物の中から選んだ1種もしくは2種以上を含有し、選んだ化合物の含有率がそれぞれ5～95重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の液晶組成物。

【請求項3】

一般式(II)の化合物として、環Aおよび環Bがトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、 Z^1 、 Z^2 が単結合の一般式(II-a)

【化1】



20

(式中、 R^5 、 R^6 は R^2 、 R^3 と同じ意味を表し、環Fは1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 n は0もしくは1を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有することを特徴とする請求項1、2記載の液晶組成物。

【請求項4】

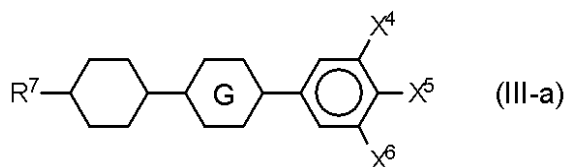
一般式(I)の含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ第二成分として一般式(II-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有しその含有率が5～95重量%の範囲であることを特徴とする請求項3記載の液晶組成物。

【請求項5】

一般式(III)の化合物として、環Dがトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、 Z^3 、 Z^4 が単結合であり、 $m=1$ の一般式(III-a)

30

【化1】



(式中、 R^7 は炭素原子数1～8のアルキル基または、2～8のアルケニル基を表し、環Gは1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 X^5 はシアノ基またはフッ素原子を表し、 X^4 、 X^6 はそれぞれ独立的に水素原子またはフッ素原子を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4記載の液晶組成物。

40

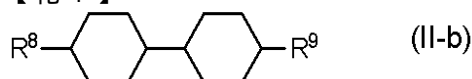
【請求項6】

一般式(I)の含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～95重量%の範囲であることを特徴とする請求項5記載の液晶組成物。

【請求項7】

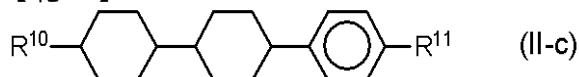
請求項1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)

【化 1】



(式中、 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立的炭素原子数1～8のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、さらに一般式(II-c)

【化 1】



(式中、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立的に炭素原子数1～8のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～60重量%の範囲であることを特徴とする請求項1～6記載の液晶組成物。

【請求項 8】

請求項1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)もしくは一般式(II-c)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～60重量%の範囲であることを特徴とする請求項7記載の液晶組成物。

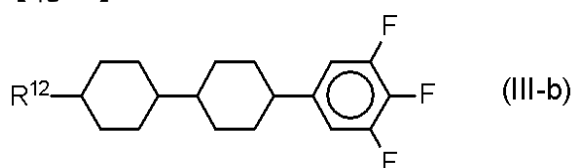
【請求項 9】

請求項1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)及び一般式(II-c)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率がそれぞれ5～40重量%の範囲であることを特徴とする請求項7記載の液晶組成物。

【請求項 10】

請求項1～9記載の一般式(III)もしくは(III-a)として一般式(III-b)

【化 1】

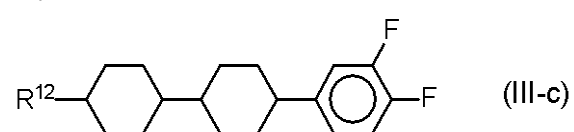


(式中、 R^{12} は炭素原子数1～16のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有し、その含有率が5～40重量%の範囲であることを特徴とする請求項1～9記載の液晶組成物。

【請求項 11】

請求項1～9記載の一般式(III)もしくは(III-a)として一般式(III-c)

【化 1】



(式中、 R^{12} は炭素原子数1～16のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～40重量%の範囲であることを特徴とする請求項1～9記載の液晶組成物。

【請求項 12】

請求項1～11記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

【請求項 13】

請求項1～11記載の液晶組成物を用いた、ねじれ角が 220° ～ 270° であることを特徴とする超換れネマチック(STN)液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気光学的液晶表示材料として有用なネマチック液晶組成物及び、これを用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置(LCD)は、電卓のディスプレイとして登場して以来、コンピューターの開発と歩みを同じくして、TN-LCD(捻れネマチック液晶表示装置)から、STN-LCDへと表示容量の拡大に対応してきた。STN-LCDは、シェファア(Scheffer)等[SID '85 Digest, 120頁(1985年)]、あるいは衣川等[SID '86 Digest, 122頁(1986年)]によって開発され、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータなどの高情報処理用の表示に広く普及しはじめている。最近、STN-LCDでの応答特性を改善する目的でアクティブアドレッシング駆動方式が提案されている。(Proc.12th International Display Research Conference p.503 1992年)また、携帯用端末表示(Personal Digital Assistance)ではより広い温度域で良好な表示特性が要求されている。このような液晶材料として粘性が低く、駆動電圧が低くなおかつ広い温度範囲に対して一定値を保持することや、あるいは種々の時分割に対応した周波数範囲で駆動電圧が変動しないことが要求されている。しかし、表示素子に組み込んだときの応答速度やコントラストなどはまだ十分とは言えず、現在も新しい液晶化合物あるいは液晶組成物の提案がなされている。

【0003】

上述のようにTN-LCDやSTN-LCDの重要な特性改善課題の一つにコントラストの向上がある。LCDの急速な用途拡大に伴い、室内で使用するだけでなく、コンピューターの携帯端末ディスプレイ、車載用計器、屋外使用計測機のディスプレイのように、温度条件の過酷な屋外で 사용되는ことが増加してきた。そのため、LCDが置かれる環境の温度変化による表示コントラストの低下、低温における応答速度の低下による表示品位の悪化が問題になってきている。また、屋外での使用では高い信頼性も求められるようになってきた。

【0004】

周囲の温度変化によるLCD表示品位の低下の原因は、様々な要因が上げられるが、ネマチック液晶の弾性定数・誘電率などの温度変化と添加したカイラル物質の固有ピッチの温度変化に起因する閾値電圧 V_{th} の温度変化を押されるため、カイラル物質の固有ピッチの温度変化を制御することにより、閾値電圧の温度依存性を改善する提案(特開昭55-38869)はすでに知られており、母体液晶とカイラル物質の組み合わせにより、その効果が変化する事や、カイラル量を増やすことにより、レスポンス等の表示特性に悪影響を及ぼすことが問題になっていた。

【0005】

しかし、液晶中に含まれるイオン性物質の易動度の温度変化により電流値が増加するため、液晶にかかる実効値電圧がイオンにより消費され、コントラスト及び信頼性を低下させることに起因する改善策は知られていない。この観点から、従来から広く用いられているエステル結合を有する化合物の使用量を減らす必要があるが、それによって生じる閾値電圧の増加が問題になっていた。

【0006】

エステル結合を有せずに閾値電圧を下げる材料として、2,6-ジフルオロベンゾニトリル骨格を持つ材料が既に知られている。しかし、このような誘電率異方性の大きい材料を多く用いることは、レスポンスに悪影響を与えるため使用量が制限され十分な効果が得られないことが多かった。レスポンスを改善するため、側鎖にアルケニル基を導入した化合物が知られている。(特開平4-296387)しかし、効果の大きい1-アルケニル基はシクロヘキサン環と結合していなければ安定性の点で使用できない。また、3-アルケニル基や、アルキル置

10

20

30

40

50

換基を有する1-アルケニル基は弾性定数比が大きくなるため、閾値電圧の低減効果が十分とは言えなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、閾値電圧、レスポンス等の液晶諸特性を低下させることなく、電流値を抑制した信頼性の高い液晶組成物を提供することにある、この組成物の構成材料として好適なビニル基を有する2,6-ジフルオロベンゾニトリル誘導体である新規化合物を提供し、また、この液晶組成物を使用したコントラストの高い液晶表示素子を提供することにある。

【0008】

10

【課題を解決するための手段】

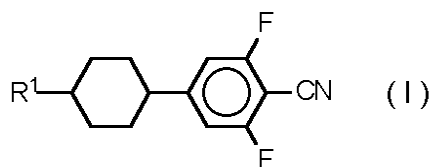
本発明は、上記課題を解決するために、種々の液晶化合物を用いた液晶組成物を検討した結果以下の液晶組成物を見いだした。

【0009】

発明1 第一成分として一般式(I)

【0010】

【化10】



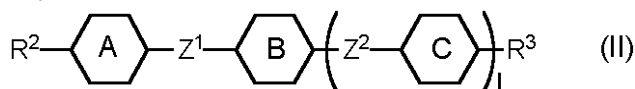
20

【0011】

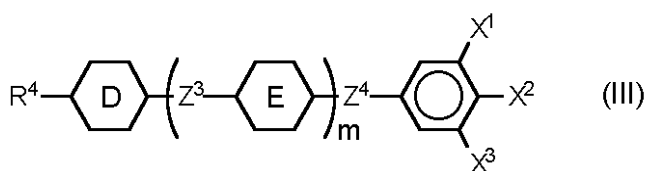
(式中、 R^1 は炭素原子数2~16のアルケニル基、炭素原子数3~16のアルケニルオキシ基を表す。)から選ばれる化合物を1種もしくは2種以上を含有し、第二成分として一般式(II)、(III)

【0012】

【化11】



30



【0013】

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立的にフッ素置換されていても良い炭素原子数1~16のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数2~16のアルケニル基、炭素原子数3~16のアルケニルオキシ基、または炭素原子数1~10のアルコキシ基で置換された炭素原子数1~12のアルキル基を表し、環A、環B、環C、環D及び環Eはそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基、3-メチル-1,4-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フルオレン-2,7-ジイル基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、トランス-1,3-ジオキサン-2,5-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基またはピリダジン-2,5-ジイル基を表し、 l 、 m はそれぞれ独立的に0、1もしくは2を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{C}-\text{C}-$ を表し、 X^2 はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメトキシ基、水素原子、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、 R' または

40

50

-OR'を表し、R'は炭素原子数1～12の直鎖状アルキル基または、2～12の直鎖状アルケニル基を表し、 X^1 、 X^3 は水素原子、フッ素原子または塩素原子を表す。ただし、 R^4 がアルケニル基もしくはアルケニルオキシ基、 X^2 がシアノ基、環Dがトランス-1,4-シクロヘキシレン基、 $m=0$ 、 Z^4 が単結合の場合、 X^1 、 X^3 が同時にフッ素原子ではない。)から選ばれる化合物を1種もしくは2種以上を含有し、なおかつネマチック相上限温度が75℃以上であり、屈折率の異方性(n)が0.07～0.24の範囲であることを特徴とする液晶組成物。

【0014】

発明2 一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、さらに一般式(II)もしくは一般式(III)の化合物の中から選んだ1種もしくは2種以上を含有し、選んだ化合物の含有率がそれぞれ5～95質量%の範囲であることを特徴とする発明1記載の液晶組成物。

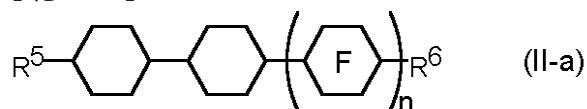
10

【0015】

発明3 一般式(II)の化合物として、環Aおよび環Bがトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、 Z^1 、 Z^2 が単結合の一般式(II-a)

【0016】

【化12】



20

【0017】

(式中、 R^5 、 R^6 は R^2 、 R^3 と同じ意味を表し、環Fは1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 n は0もしくは1を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有することを特徴とする発明1又は2記載の液晶組成物。

【0018】

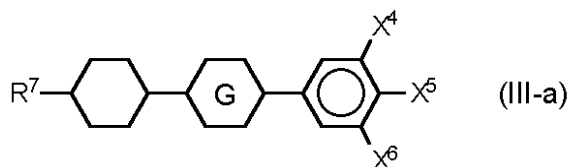
発明4 一般式(I)の含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ第二成分として一般式(II-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有しその含有率が5～95質量%の範囲であることを特徴とする発明3記載の液晶組成物。

【0019】

発明5 一般式(III)の化合物として、環Dがトランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、 Z^3 、 Z^4 が単結合であり、 $m=1$ の一般式(III-a)

30

【化13】



【0020】

(式中、 R^7 は炭素原子数1～8のアルキル基または、2～8のアルケニル基を表し、環Gは1,4-フェニレン基またはトランス-1,4-シクロヘキシレン基を表し、 X^5 はシアノ基、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基を表し、 X^4 、 X^6 はそれぞれ独立的に水素原子またはフッ素原子を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有することを特徴とする発明1、2、3又は4記載の液晶組成物。

40

【0021】

発明6 一般式(I)の含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～95質量%の範囲であることを特徴とする発明5記載の液晶組成物。

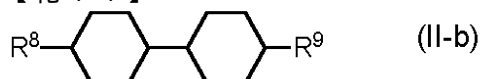
【0022】

発明7 発明1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)

50

【 0 0 2 3 】

【 化 1 4 】

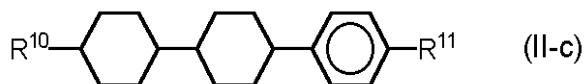


【 0 0 2 4 】

(式中、 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立的炭素原子数1～8のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、さらに一般式(II-c)

【 0 0 2 5 】

【 化 1 5 】



(式中、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立的に炭素原子数1～8のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～60質量%の範囲であることを特徴とする発明1～6記載の液晶組成物。

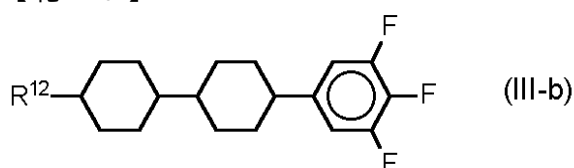
発明8 発明1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)もしくは一般式(II-c)の化合物を1

種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～60質量%の範囲であることを特徴とする発明1～7記載の液晶組成物。

発明9 発明1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)及び一般式(II-c)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率がそれぞれ5～40質量%の範囲であることを特徴とする発明1～8記載の液晶組成物。

発明10 発明1～9記載の一般式(III)もしくは(III-a)として一般式(III-b)

【 化 1 6 】



【 0 0 2 6 】

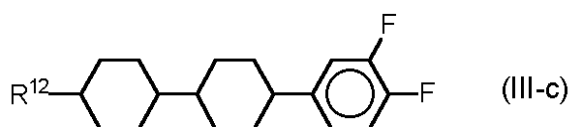
(式中、 R^{12} は炭素原子数1～16のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～40質量%の範囲であることを特徴とする発明1～9記載の液晶組成物。

【 0 0 2 7 】

発明11 発明1～9記載の一般式(III)もしくは(III-a)として一般式(III-c)

【 0 0 2 8 】

【 化 1 7 】



【 0 0 2 9 】

(式中、 R^{12} は炭素原子数1～16のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表す。)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～40質量%の範囲であることを特徴とする発明1～9記載の液晶組成物。

10

20

30

40

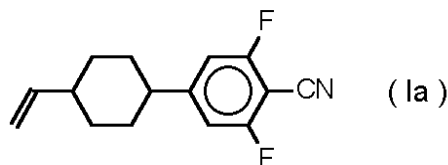
50

【 0 0 3 0 】

発明12 発明1記載の式(I)が、式(Ia)

【 0 0 3 1 】

【 化 1 8 】



【 0 0 3 2 】

で表される化合物。

【 0 0 3 3 】

発明13 第一成分として式(Ia)を含有することを特徴とする発明1～11記載の液晶組成物。

【 0 0 3 4 】

発明14 発明1～11及び発明13のいずれかに記載の液晶組成物を用いた液晶表示素子。

【 0 0 3 5 】

発明15 発明1～11及び発明13のいずれかに記載の液晶組成物を用いた、ねじれ角が220°～270°であることを特徴とする超捩れネマチック(STN)液晶表示素子。

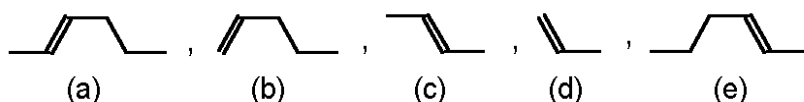
【 0 0 3 6 】

【 発明の実施の形態 】

以下に本発明の一例について説明する。発明1において、第一成分として一般式(I)から選ばれる化合物を1種もしくは2種以上を含有するが、1種もしくは2種が好ましい。また、式中R¹は炭素原子数2～16のアルケニル基もしくは炭素原子数3～16のアルケニルオキシ基を表すが、炭素原子数2～16のアルケニル基が好ましく、炭素原子数2～8のアルケニル基がより好ましく、以下式(a)～(e)の構造がさらに好ましく、

【 0 0 3 7 】

【 化 1 9 】



【 0 0 3 8 】

(構造式は右端で環に連結しているものとする。)中でも(e)が特に好ましい。さらに、第二成分として一般式(II)、(III)から選ばれる化合物を1種もしくは2種以上を含有するが、3種以上が好ましく、3種～20種がさらに好ましく、5種～15種が特に好ましく、その中に一般式(II)の化合物を少なくとも2種以上含むことがより好ましい。この液晶組成物はネマチック相上限温度が75℃以上であることを特徴とするが、80℃以上が好ましく、85℃以上が特に好ましい。また、nは0.07～0.24の範囲であることを特徴とするが、0.08～0.22が好ましい。R²、R³、R⁴はそれぞれ独立的にフッ素置換されていても良い炭素原子数1～16のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数2～16のアルケニル基、炭素原子数3～16のアルケニルオキシ基、または炭素原子数1～10のアルコキシ基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基を表すが、炭素原子数1～16のアルキル基、炭素原子数2～16のアルケニル基が好ましく、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基がより好ましく、1～5のアルキル基もしくはアルケニル基として式(a)～(e)が特に好ましい。環A、環B、環C、環D及び環Eはそれぞれ独立的にフッ素原子により置換されていてもよい1,4-フェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基、3-メチル-1,4-フェニレン基、ナフタレン-2,6-ジイル基、フェナントレン-2,7-ジイル基、フルオレン-2,7-ジイル基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル基、トランス-1,3ジオキサン-2,5-ジイル基、ピリジン-2,5-ジイル基、ピリミジン-2,5-ジイル基、ピラジン-2,5-ジイル基またはピリダジン-2,5-

10

20

30

40

50

ジイル基を表すが、1,4-フェニレン基、トランス-1,4-シクロヘキシレン基が好ましく、環A、環B、環D、環Eにおいてはトランス-1,4-シクロヘキシレン基がより好ましく、環Cにおいては1,4-フェニレン基より好ましい。l、mはそれぞれ独立的に0、1もしくは2を表すが、0もしくは1が好ましい。Z¹、Z²、Z³、Z⁴はそれぞれ独立的に単結合、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-OCH₂-、-CH₂O-または-C-C-を表すが、Z¹、Z²においては単結合もしくは-CH₂CH₂-が好ましく、単結合がより好ましい。Z³、Z⁴においては単結合もしくは-C-C-が好ましく、単結合がより好ましい。X²はシアノ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメトキシ基、水素原子、3,3,3-トリフルオロエトキシ基、R'または-OR'を表し、R'は炭素原子数1~12の直鎖状アルキル基または、2~12の直鎖状アルケニル基を表すが、シアノ基、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。X¹、X³は水素原子、フッ素原子または塩素原子を表すが、水素原子、フッ素原子が好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0039】

発明2において、一般式(I)の含有率は5~40質量%であるが、5~25質量%が好ましく、5~20質量%が特に好ましく、一般式(II)もしくは一般式(III)の含有率は5~95質量%であるが、15~85質量%が好ましく、25~85質量%が特に好ましい。

【0040】

発明4において、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有しその含有率が5~40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有しその含有率が5~95質量%の範囲であるが、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種含有しその含有率が5~25質量%が好ましく、5~20質量%が特に好ましく、一般式(II-a)の化合物を2種以上含有しその含有率が5~95質量%であることが好ましく、15~85質量%が好ましく、25~85質量%が特に好ましい。

【0041】

発明6において、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5~40質量%の範囲で、なおかつ第二成分として一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5~95質量%の範囲であるが、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種含有しその含有率が5~25質量%が好ましく、5~15質量%が特に好ましく、一般式(III-a)の化合物を2種以上含有しその含有率が5~95質量%であることが好ましく、15~85質量%が好ましく、25~85質量%が特に好ましい。

【0042】

発明7において、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5~40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有し、その含有率が5~40質量%の範囲であるが5~25質量%が好ましい、さらに一般式(II-c)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5~60質量%の範囲であるが、5~50質量%が好ましく5~40質量%であることがより好ましい。式中R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹はそれぞれ独立的に炭素原子数1~8のアルキル基または炭素原子数2~8のアルケニル基を表すが、1~5のアルキル基もしくはアルケニル基として式(a)~(e)が特に好ましい。

【0043】

発明8において、発明1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5~40質量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5~40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)もしくは一般式(II-c)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5~60質量%の範囲であるが、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種含有しその含有率が5~20質量%の範囲であることが好ましく、一般式(III-a)の含有率が5~35質量%の範囲であることが好ましく、5~25質量%の範囲であることがより好ましく、一般式(II-b)もしくは一般式(II-c)の含有率が5~55質量%の範囲であることが好ましく、5~45質量%の範囲であることがより好ましい。

【0044】

発明9において、発明1記載の一般式(I)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含

10

20

30

40

50

有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(III-a)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率が5～40質量%の範囲で、なおかつ一般式(II-b)及び一般式(II-c)の化合物を1種もしくは2種以上を含有し、その含有率がそれぞれ5～40質量%の範囲であるが、一般式(I)の化合物を1種もしくは2種含有しその含有率が5～20質量%の範囲であることが好ましく、一般式(II-b)及び一般式(II-c)の化合物をそれぞれ1種以上含有しその含有率が5～20質量%の範囲であり、一般式(III-a)の化合物を2種以上含有しその含有率が5～25質量%の範囲であることが好ましい。

【0045】

発明10において、発明1記載の一般式(III)もしくは一般式(III-a)として、一般式(III-b)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～40質量%の範囲であるが、一般式(III-b)の化合物を1～10種含有しその含有率が5～35質量%の範囲であることが好ましく、1～5種を含有しその含有率が5～30質量%の範囲であることがより好ましい。式中 R^{12} は炭素原子数1～8のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表すが、1～5のアルキル基もしくはアルケニル基として式(a)～(e)が特に好ましい。

10

【0046】

発明11において、発明1記載の一般式(III)もしくは一般式(III-a)として、一般式(III-c)から選ばれる1種もしくは2種以上の化合物を含有しその含有率が5～40質量%の範囲であるが、一般式(III-c)の化合物を1～10種含有しその含有率が5～35質量%の範囲であることが好ましく、1～5種を含有しその含有率が5～30質量%の範囲であることがより好ましい。式中 R^{12} は炭素原子数1～8のアルキル基または炭素原子数2～8のアルケニル基を表すが、1～5のアルキル基もしくはアルケニル基として式(a)～(e)が特に好ましい。

20

【0047】

発明13において、発明12記載の式(I-a)を含有するが、その含有率が5～40質量%の範囲であることが好ましく、5～20質量%の範囲であることがより好ましい。

【0048】

上記ネマチック液晶組成物はTN-LCDやSTN-LCDに有用であるがSTN-LCDに特に有用である。また、透過型あるいは反射型の液晶表示素子に用いることができる。本発明の液晶組成物は、上記の化合物以外に、通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有していてもよい。

【0049】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例及び比較例の組成物における「%」は『質量%』を意味する。

【0050】

実施例中、測定した特性は以下の通りである。

30

TN-I	: ネマチック相ー等方性液体相転移温度(℃)	
T→N	: 固体相又はスメクチック相ーネマチック相転移温度(℃)	
V _{th}	: セル厚6 μ mのTN-LCDを構成した時のしきい値電圧(V)	
$\Delta \epsilon$: 誘電異方性	
Δn	: 複屈折率	
η	: 20℃での粘度(mPa・s)	
I _r	: 240° ツイストのSTN-LCDに液晶組成物を真空注入し80℃、 100時間加熱後の電流値(μ A/cm ²)	10
CR	: 240° ツイストのSTN-LCDに液晶組成物を真空注入し、1/200 デューティ、1/16バイアスの駆動波形で駆動したときのコ ントラスト	

【 0 0 5 1 】

STN-LCD表示素子の作成は以下のように行った。ネマチック液晶組成物にカイラル物質「S-811」(メルク社製)を添加して混合液晶を調製し、対向する平面透明電極上に「サンエバ-610」(日産化学社製)の有機膜をラビングして配向膜を形成したツイスト角240度のSTN-LCD表示用セルに注入した。なお、カイラル物質はカイラル物質の添加による混合液晶の固有らせんピッチPと表示用セルのセル厚dが、 $n \cdot d = 0.85$ 、 $d/P = 0.50$ となるように添加した。

【 0 0 5 2 】

化合物記載に下記の略号を使用する。

末端のn(数字)	$C_nH_{2n+1}-$	
C	トランス-1,4-シクロヘキシレン基	
C/	1,4-シクロヘキセンジイル基	
P	1,4フェニレン基	30
Pm	ピリミジン-2,5-ジイル基	
E	-COO-	
e	-OCO-	
A	-CH ₂ CH ₂ -	
t	-C \equiv C-	
CN	-C \equiv N	40
On	-OC _n H _{2n+1}	
F	-F	
f	末端基のオルト位に結合したF原子	
ndm-	$C_nH_{2n+1}-C=C-(CH_2)_m-1-$	
-O(dm)n	$-O(CH_2)_m-2-C=C-C_nH_{2n+1}$	

(実施例1、比較例1)

ネマチック液晶組成物No.1

【 0 0 5 3 】

10

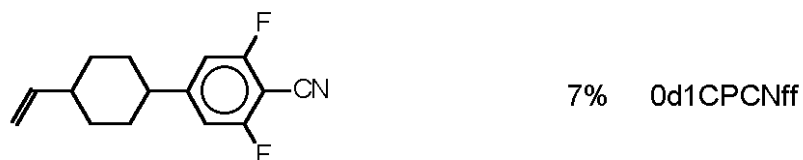
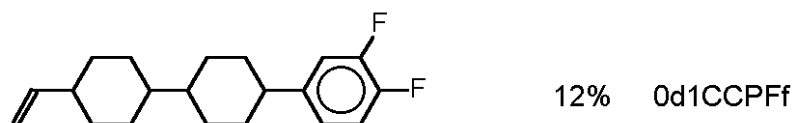
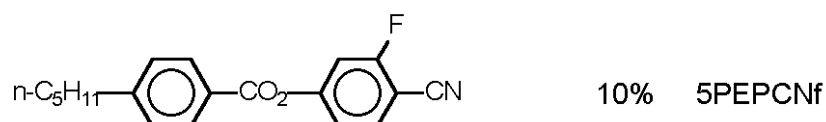
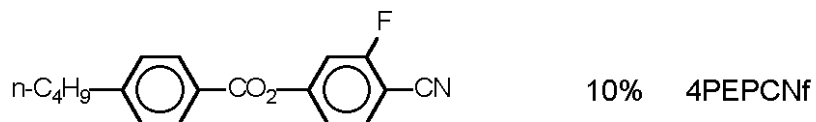
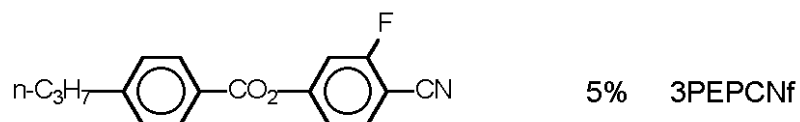
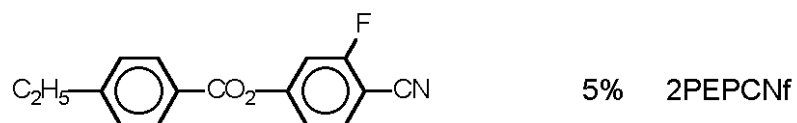
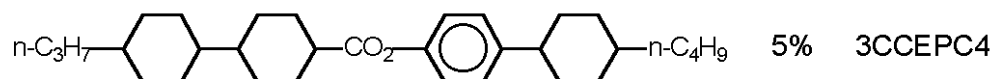
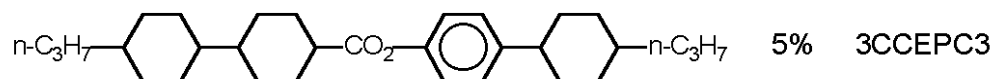
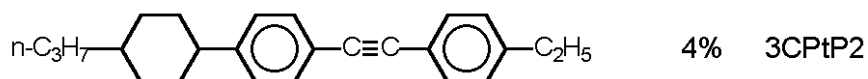
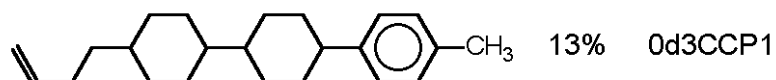
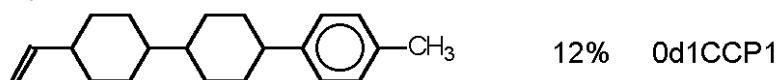
20

30

40

50

【化 2 0】



【 0 0 5 4】

を調製し、この組成物の諸特性を測定した結果を比較例1と共に表1に示す。

【 0 0 5 5】

【表 1】

10

20

30

40

表 1. 実施例 1 および比較例 1

	実施例 1 (No.1)		比較例 1	
組成	0d1CCP1	12%	0d1CCP1	12%
	0d3CCP1	13%	0d3CCP1	13%
	3CPtP2	4%	3CPtP2	4%
	3CCEPC3	5%	3CCEPC3	5%
	3CCEPC4	5%	3CCEPC4	5%
	2PEPCNf	5%	2PEPCNf	5%
	3PEPCNf	5%	3PEPCNf	5%
	4PEPCNf	10%	4PEPCNf	10%
	5PEPCNf	10%	5PEPCNf	10%
	0d1CCPFf	12%	0d1CCPFf	12%
	0d1CPCNff	7%	5PEPCNff	7%
TN-I (°C)	99.6		99.9	
T→N (°C)	-70		-70	
Vth (V)	1.03		0.95	
$\Delta \epsilon$	15.2		15.79	
Δn	0.130		0.134	
Ir ($\mu A/cm^2$)	0.10		0.25	
CR	5 : 1		3 : 1	

10

【 0 0 5 6 】

20

表1に示すように、実施例1の液晶組成物は、比較例1の組成物に比べ電流値を大幅に抑制しているうえにコントラストも改善している。

ここで作製したSTN-LCDを用いて、優れた表示特性を示す液晶表示装置を作成することができた。

(実施例2、比較例2)

ネマチック液晶組成物No.2を調製し(実施例2)諸特性を測定した、また比較の組成物として本発明外の組成物組成物の組成及び特性データ(比較例2)と共に表2に示した。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

表 2. 実施例 2 および比較例 2

	実施例 2 (No.2)		比較例 2	
組成	0d1CC5	8%	0d1CC5	8%
	3PtP2	2%	3PtP2	2%
	0d1CCP1	12%	0d1CCP1	12%
	0d3CCP1	13%	0d3CCP1	13%
	3CCPO(d2)0	4%	3CCPO(d2)0	4%
	3CCPO(d2)0	3%	3CCPO(d2)0	3%
	3CPtP2	4%	3CPtP2	4%
	3CEPtP1	5%	3CEPtP1	5%
	2PEPCNf	5%	2PEPCNf	5%
	3PEPCNf	5%	3PEPCNf	5%
	4PEPCNf	10%	4PEPCNf	10%
	0d1CPCN	7%	0d1CPCN	7%
	1d1CPCN	7%	1d1CPCN	7%
	0d1CPCNff	15%	5PEPCNff	15%
TN-I (°C)	90.5		92.2	
T→N (°C)	-50		-33	
Vth (V)	1.25		1.17	
$\Delta \epsilon$	11.7		14.9	
Δn	0.134		0.141	
Ir ($\mu A/cm^2$)	0.15		0.32	
CR	6 : 1		3 : 1	

10

20

【 0 0 5 8 】

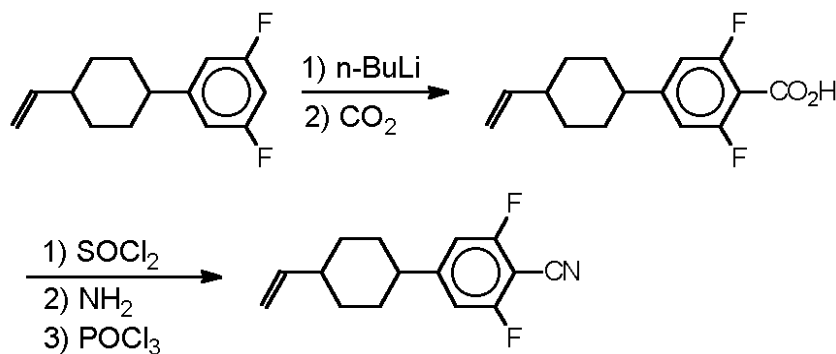
表2に示すように、実施例2の液晶組成物もまた、比較例2の組成物に比べ電流値を大幅に抑制し、コントラストも改善している。

ここで作製したSTN-LCDを用いて、優れた表示特性を示す液晶表示装置を作成することができた。

(参考例1) 式(1a)の合成

【 0 0 5 9 】

【 化 2 1 】



30

40

【 0 0 6 0 】

(a) 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)安息香酸の合成

1,3-ジフルオロ-5-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)ベンゼン 25gをテトラヒドロフラン100mlに溶解し、-70 に冷却した。n-ブチルリチウム n-ヘキサン溶液(1.53mol/l) 88mlを液温が-60 以下を保つ速度で滴下した。さらに30分攪拌後、二酸化炭素を液温が-60 以下を保つ速度で系内に導入した。発熱が収まった後、室温に戻し、10%塩酸 50mlを加え、酢酸エチル 250mlで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を溜去し、2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)安息香酸 28.9gを得た。

(b) 2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)ベンゾニトリルの合成

50

2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)安息香酸 20gに1,2-ジクロロエタン 120ml、塩化チオニル 16g及びピリジン数滴を加え6時間加熱還流させた。室温まで放冷し、減圧下、溶媒及び過剰の塩化チオニルを溜去し、ジクロロメタン 150mlを加え10以下に冷却した。攪拌下、液温を20以下に保つ速度で、アンモニアを液中に導入した。発熱が収まった後、減圧下に溶媒を溜去し、N,N-ジメチルホルムアミド150mlを加え10以下に冷却した。液温が10以下を保つ速度でオキシ塩化リン26.5gを滴下した。室温に戻し、溶液を砕いた氷に注ぎ、析出した結晶を濾過した。得られた結晶を水で洗浄し、減圧下で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒：トルエン)で精製し、2,6-ジフルオロ-4-(トランス-4-ビニルシクロヘキシル)ベンゾニトリルを得た。さらにエタノールから再結晶し、精製物12.1gを得た。この化合物の融点は39であった。

10

(参考例2)

参考例1で得た式(Ia)を用いてをネマチック液晶組成物No.3調製し諸特性を測定した。

【0061】

【表3】

表3. 参考例1

組成	ホスト		参考例1 (No.3)	
	0d1CCPFf	50%	0d1CCPFf	40%
	0d3CCPFf	50%	0d3CCPFf	40%
			(Ia)	20%
TN-I (°C)	116.7		82.0	
T→N (°C)	11		12	
Vth (V)	2.14		1.26	
$\Delta \epsilon$	4.8		8.3	
Δn	0.090		0.091	

20

【0062】

【発明の効果】

本発明の液晶材料の組み合わせによって、電流値が抑制された誘電率異方性の高い液晶組成物が得られた。また、この組成物を液晶表示素子として用いた場合、コントラスト及び信頼性が高く優れたものであった。この液晶ディスプレイはSTNおよびTN-LCDとして非常に実用的である。

30

フロントページの続き

(72)発明者 高津 晴義

東京都東大和市仲原3 - 6 - 27

審査官 小川 知宏

(56)参考文献 特開平10 - 140157 (JP, A)

特開平11 - 218730 (JP, A)

特開平10 - 245559 (JP, A)

特開平11 - 029771 (JP, A)

特開平05 - 311172 (JP, A)

特開平05 - 125363 (JP, A)

特表平04 - 501270 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 19/00- 19/60,

G02F 1/13- 1/141