

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4989815号
(P4989815)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

| | | | |
|-------------------|------------------|------------|-----|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C09K 19/30 | (2006.01) | C09K 19/30 | |
| C09K 19/42 | (2006.01) | C09K 19/42 | |
| C09K 19/44 | (2006.01) | C09K 19/44 | |
| C09K 19/46 | (2006.01) | C09K 19/46 | |
| G02F 1/13 | (2006.01) | G02F 1/13 | 500 |

請求項の数 13 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平11-256642
 (22) 出願日 平成11年9月10日(1999.9.10)
 (65) 公開番号 特開2000-96059(P2000-96059A)
 (43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)
 審査請求日 平成18年9月8日(2006.9.8)
 (31) 優先権主張番号 19841833.7
 (32) 優先日 平成10年9月12日(1998.9.12)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 19851513.8
 (32) 優先日 平成10年11月9日(1998.11.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

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

最終頁に続く

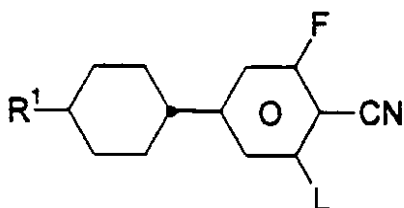
(54) 【発明の名称】 液晶媒体およびこれを含有する液晶ディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正の誘電異方性を有する液晶媒体であって、全体として25～35重量%の1種または2種以上の下記式Iで表わされる化合物：

【化1】



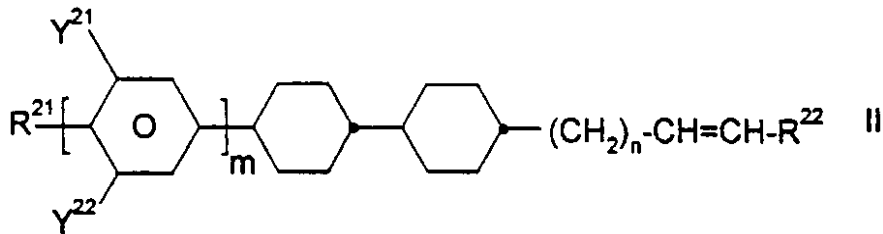
式中、

R¹ は、炭素原子1～12個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子2～12個を有するアルケニル、アルコキシアルキルまたはアルケニルオキシであり、そして

Lは、Fである；

および、1種または2種以上の下記式IIで表わされる化合物：

【化 2】



式中、

R^{21} は、炭素原子1～7個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子2～7個を有するアルケニル、アルコキシアルキルまたはアルケニルオキシであるか、あるいはF、Cl、OCF₃またはOCF₂Hであり、

R^{22} は、Hであるか、あるいは炭素原子1～10個を有するアルキルであり、

Y^{21} は、Fであり、

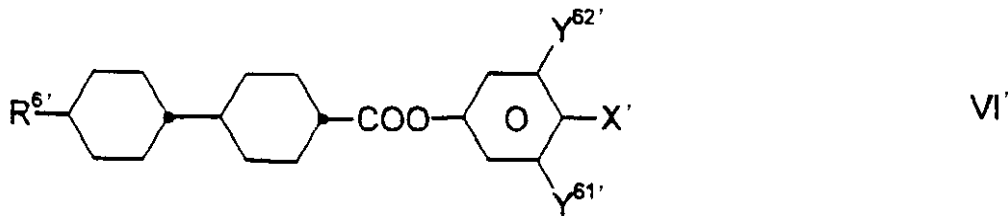
Y^{22} は、Hであり、

n は、0であり、そして

m は、0または1である；

および、全体として5～25重量%の1種または2種以上の下記式VI'で表される化合物：

【化 3】



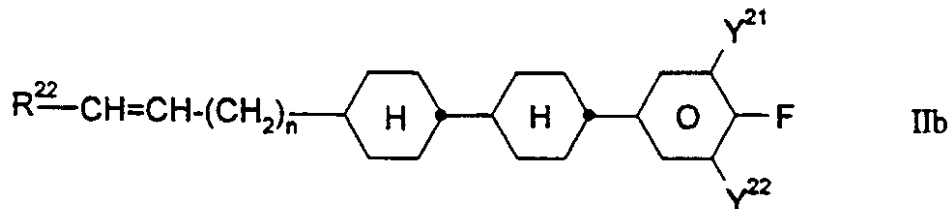
式中、

$R^{6'}$ は、炭素原子1～7個を有するアルキルであり、

X' は、Fであり、そして

Y^{61} および Y^{62} は、両方ともにFであることを含有する前記液晶媒体（但し、式IIで表わされる化合物の少なくとも1種が、1種または2種以上の下記式IIbで表わされる化合物）：

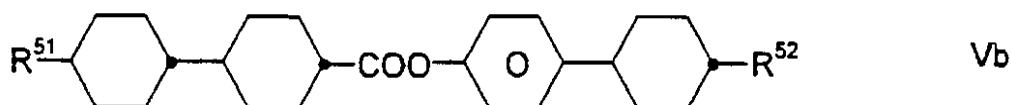
【化 4】



式中、

R^{22} 、 Y^{21} 、 Y^{22} および n は、式IIについて定義されているとおりである；および/または、該液晶媒体は1種または2種以上の下記式Vbで表わされる化合物：

【化 5】



10

20

30

40

50

式中、

R^{51} および R^{52} は、相互に独立して、炭素原子1～7個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子2～7個を有するアルケニル、アルケニルオキシまたはアルコキシアルキルであるをさらに含有する。)

【請求項2】

1種または2種以上の式V bで表わされる化合物を含有することを特徴とする、請求項1に記載の液晶媒体。

【請求項3】

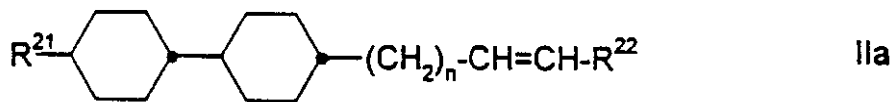
式I Iで表わされる化合物の少なくとも1種が、1種または2種以上の式I I bで表わされる化合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載の液晶媒体。

10

【請求項4】

1種または2種以上の下記式I I aで表わされる化合物を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の液晶媒体：

【化6】



式中、

R^{21} および R^{22} は、請求項1の式I Iについて定義されているとおりであり、そしてnは、0である。

20

【請求項5】

式I Iにおいて、

R^{21} が、アルキルまたはアルケニル基であり、

R^{22} が、Hであるか、あるいは炭素原子1～3個を有するアルキルである、

化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項6】

2種または3種以上の式Iで表される化合物を含有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の液晶媒体。

30

【請求項7】

式Iにおいて、

R^1 が、炭素原子3～5個を有するアルケニル基である、

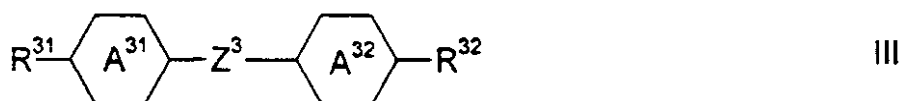
化合物の1種または2種以上を含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項8】

式I I I～V I Iで表される化合物（但し、請求項1の式V bで表される化合物は除外する）からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の液晶媒体。

40

【化7】



式中、

R^{31} および R^{32} はそれぞれ相互に独立して、Hであるか、または炭素原子1～15個を有するアルキル基またはアルケニル基であり、この基は未置換であるか、あるいは置換基として1個のCNまたは CF_3 を有するか、あるいは置換基として少なくとも1個のハロゲンを有しており、これらの基中に存在する1個または2個以上の CH_2 基はまた相互に

50

独立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

【化 8】



$-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-O-CO-O-$ により置き換えられていてもよく、

A^{31} および A^{32} はそれぞれ相互に独立して、

a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、この基中に存在する1個の CH_2 基または隣接していない2個以上の CH_2 基はまた、 $-O-$ および/または $-S-$ により置き換えられていてもよく、

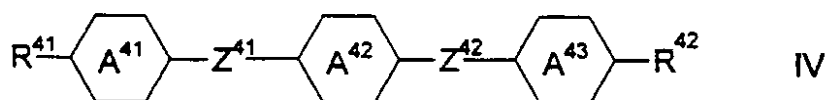
b) 1,4-フェニレン基であり、この基中に存在する1個または2個の CH 基はまた、 N により置き換えられていてもよく、

c) 1,4-シクロヘキセニレン、1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイルおよび1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルからなる群からの基、

であり、上記基a)およびb)は、1個または2個以上のフッ素原子により置換されていてもよく、そして

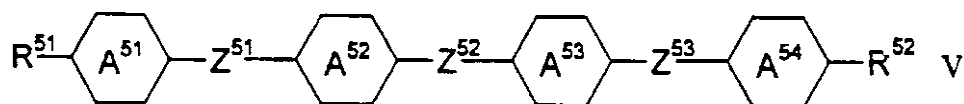
Z^3 は、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ または単結合であり、あるいは $-(CH_2)_4-$ または $-CH=CH-CH_2CH_2-$ であることができる。

【化 9】



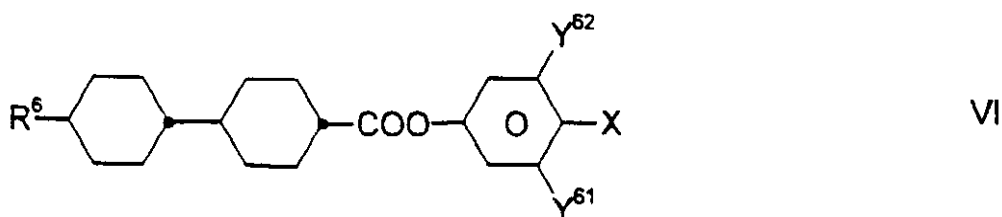
式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 Z^{41} および Z^{42} はそれぞれ相互に独立して、式IIIにおける R^{31} 、 R^{32} 、 A^{31} 、 A^{32} および Z^3 にかかわる上記定義のとおりである。

【化 10】



式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 A^{51} 、 A^{52} 、 A^{53} 、 A^{54} 、 Z^{51} 、 Z^{52} および Z^{53} はそれぞれ相互に独立して、式IIIにおける R^{31} 、 R^{32} 、 A^{31} 、 A^{32} および Z^3 にかかわる上記定義のとおりである。

【化 11】



式中、

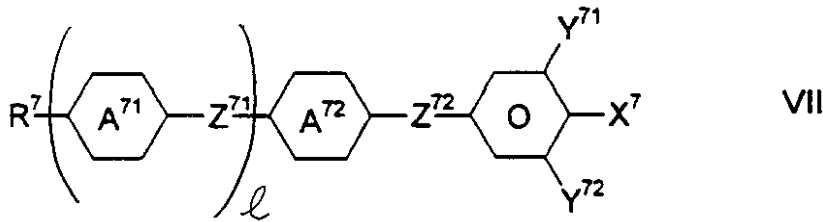
R^6 は、炭素原子1~7個を有するアルキルであり、

X は、 F 、 Cl または OCF_3 であり、そして

Y^{61} および Y^{62} は、相互に独立して、 H または F である(但し、 X 、 Y^{61} および Y^{62} は

同時に F ではない)。

【化 1 2】



式中、

R^7 は、炭素原子 2 ~ 7 個を有する n - アルキルまたは炭素原子 2 ~ 7 個を有するアルケニルであり、

X^7 は、CN、F、Cl、 $-CF_3$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CFHCl$ 、 $-CF_2H$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2Cl$ 、 $-OCFHCl$ または $-OCHF_2$ であり、

l は、0 または 1 であり、そして

Y^{71} および Y^{72} はそれぞれ相互に独立して、H または F であり、そして

A^{71} 、 A^{72} 、 Z^{71} および Z^{72} はそれぞれ相互に独立して、式 III における、 A^{31} 、 A^{32} 、 Z^{31} および Z^{32} にかかわる上記定義のとおりである。

【請求項 9】

液晶媒体において、周波数の関数としての の屈曲点の周波数 $f [m a x T]$ が 20 において 250 kHz またはそれ以上である、請求項 1 に記載の液晶媒体。

【請求項 10】

液晶媒体において、周波数の関数としての の屈曲点の周波数 $f [m a x T]$ が 20 において 250 kHz またはそれ以上である、請求項 2 ~ 8 のいずれか一項に記載の液晶媒体。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の液晶媒体を含有することを特徴とする電気光学表示素子。

【請求項 12】

1 個または 2 個以上の請求項 11 に記載の電気光学表示素子を備えていることを特徴とする電気光学ディスプレイ。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の液晶媒体の電気光学ディスプレイまたは電気光学表示素子における使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶媒体、その電気光学用途における使用、この媒体を含有する電気光学表示素子および電気光学液晶ディスプレイ、特に低いアドレス電圧 (addressing voltage) を有する液晶ディスプレイに関する。これらの液晶ディスプレイは、TN (ねじれネマティック) または STN モードで動作する。アドレスは、直接に、または低時分割比で時分割駆動により生起する。TN ディスプレイは、グーチおよびテリー (Gooch and Tarry) の光透過率の第一極小値で動作させると好ましい。TN および STN ディスプレイは、中でも、野外用途に適しており、また一般用途に適していることから、「一般用 - ディスプレイ」(common-use display) としても知られている。

【0002】

【従来の技術】

液晶は、本質的に表示デバイスの誘電体として使用される。この理由は、これらの物質の光学的性質は、電場の作用により目標を定めた様相で変更することができるからである。

液晶に基づく電気光学デバイスは、当業者に十分に周知であり、各種効果に基づくことができる。このようなデバイスの例には、動的散乱を有するセル、DAPまたはECBセル（DAP = 整列相の変形；ECB = 電圧制御複屈折）、ゲスト/ホストセル、ねじれネマティック構造を有するTNセル、STN（スーパーツイストネマティック）セル、SPE（超複屈折効果）セル、OMI（光学モード干渉）セル、IPS（イン-プレーンスイッチング）セルあるいはコレステリック-ネマティック相変換を有するセルがある。

【0003】

大部分の慣用の表示デバイスは、TNセルである。これらは、シャット-ヘルフリッヒ(Schadt-Helfrich)効果に基づいており、ねじれネマティック構造を有する。このようなTN液晶ディスプレイを工業的に使用するには、多くの条件を満たす液晶材料が必要である

10

長い作業寿命を達成するためには、液晶材料は、例えば良好な化学的安定性および熱に対する安定性を有し、かつまた良好な電場および電磁波照射線に対する安定性を有していなければならない。

さらにまた、液晶材料は、通常の動作温度で、すなわち室温（20）以上および以下のできるだけ広い範囲において、適当な中間相(mesophase)を有していなければならない。

これらを野外用途、例えば自動車または航空機に適するものにしようとする場合、これらは、特に良好な低温挙動を有するべきであり、これは、例えば結晶化が-20の低温で生じないものであるべきことを意味する。さらに、この混合物は、55以上の透明点 $T_{N,1}$ を有していなければならない。

20

【0004】

グーチおよびテリーの光透過率の第一極小値におけるTN液晶ディスプレイの動作は、ディスプレイを見ることができる視野角の大きさに好ましく影響する（米国特許No. 4,398,803）。この場合、液晶混合物の光学異方性 n は、光路差（=TN液晶ディスプレイのセル厚さ d と液晶混合物の光学異方性 n との積）は、約 $0.5\mu\text{m}$ であるように選択する。このような用途に対しては、約 $0.06\sim 0.12$ の光学異方性値 n が好適である。

しかしながら、TN液晶ディスプレイはまた、さらに高次のグーチおよびテリーの光透過率の極小値で動作させることもできる。一例として、これらを光透過率の第二極小値で動作させる場合、その光路差は、約 $1.0\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ である。このような用途では、約 $0.10\sim 0.21$ の光学異方性値 n を有する液晶混合物が好適である。一般に、光透過率の第二極小値または第三以上の極小値で動作する液晶ディスプレイは、光透過率の第一極小値で動作するTN液晶ディスプレイに比較して、大きい視野角依存性を有する。他方で、これらは通常、生産が容易であり、従って良好な生産率を有することを特徴としている。

30

【0005】

さらに、液晶材料は、できるだけ低い回転粘度および流動粘度を有していなければならない。低い回転粘度 η_1 は、特に短い応答時間に好ましい。これに対して、低い流動粘度 μ_{20} は、TN液晶ディスプレイの充填を簡単にする。

TN液晶ディスプレイは、例えばバッテリーにより得ることができる低い動作電圧 V_{OP} で動作させることができることから、液晶材料は、できるだけ低いしきい値電圧（ $V_{(10,0,20)}$ [これはまた、 $V_{10}(0^\circ, 20)$ としても知られている]）を有するべきである。しきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ にかかわる3種の指数は、相対コントラスト（この場合、10%）、視野角（この場合、 $\theta = 0$ 度において $\theta = 0$ 度）および温度（この場合、20）に関するものである。液晶混合物のしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ は、誘電異方性の大きさにより本質的に影響される。すなわち、混合物の誘電異方性が大きいほど、しきい値電圧は低くなる。一例として、正の誘電異方性を有する混合物は、一般用途に使用される。これらの混合物は好ましくは、 $1.5\sim 3.9$ の誘電異方性値を有する。

40

【0006】

液晶材料は、大きいコントラストを付与するものであるべきである。TN液晶ディスプレ

50

イが種々の視野角でさえも容易に読むことができるためには、コントラストの視野角依存性は、できるだけ小さくしなければならない。

液晶材料それら自体、すなわちいずれの二色性染料も添加されていない液晶材料は、可視光線スペクトル範囲を吸収してはならない。すなわち、TN液晶ディスプレイが、黒/白画像にかかわり良好なコントラストを有し、またできるだけ長い作業寿命を得るためには、これらは無色でなければならない。

液晶材料は、別段では、そのアドレス電圧のほとんどの部分が導電プロセスにより失われるので、小さい導電率を有するべきである。

高度情報TN液晶ディスプレイは、弾性定数 K_{33} （ベンド）および K_{11} （スプレイ）の大きい比 K_{33}/K_{11} を有することを特徴とする急峻な電気光学特性曲線を有する液晶物質を必要とする。特にここでは、STNディスプレイが使用される。これに対して、このような要件は、低時分割比でアドレスされるTN液晶ディスプレイで使用しようとする液晶材料には要求されない。これに対して、平らな電気光学特性曲線を有する物質の使用は、中間調のディスプレイに好ましい。

【0007】

要求の全部を同時に満たす液晶物質は、従来知られていないことから、適当な性質を有する材料を得るためには、5～30種の化合物の液晶混合物が一般に製造される。これらの液晶材料は、相互に容易に混和されるものでなければならない。

従来技術の液晶ディスプレイの主要問題は、固有電圧、例えばしきい値電圧、従って動作電圧の温度依存性にある。液晶材料は、しきい値電圧 $d[V_{(10,0,T)}/V_{(10,0,20)}]/dT$ （または誘電異方性 $d(\epsilon(T))/dT$ ）のできるだけ小さい温度依存性を有するべきである。これは、アドレス電圧の温度補償が、完全に、または少なくとも部分的に排除されるという利点を有する。

一般用途用のTN液晶ディスプレイで使用することができる従来技術からの公知の液晶混合物には、例えばE7（Merck Ltd, Poole, 英国）がある。この混合物は、シアノビフェニル化合物およびシアノ-ターフェニル化合物を含有し、そして下記の性質を有する：

【0008】

透明点 $T_{N,1}$: 60.5
 光学異方性 n : 0.225
 粘度 : 39 cSt

しきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$: 1.5 V

許容できる透明点 $T_{N,1}$ および比較的良好な粘度にもかかわらず、この種の混合物は、例えばそれらの過度に大きい光学異方性 n および/または過度に高いしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ により、かなり多くの用途に適していない。

一例として、しきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ を低下させるためには、末端シアノ基を有する高度に極性のネマティック化合物が、従来公知の液晶混合物に添加される。しかしながら、これらの化合物の有効双極子モーメントは、これらの分子の種々の程度の逆平行会合によって相当な程度にまで減少される。このことは、比較的多量の極性化合物を添加しなければならないことを意味する。これは次いで、種々の欠点、例えば液晶相の好ましくない弾性物性および高い粘度をもたらす。

【0009】

ZLI-1957/5（これは、Merck KGaA, Darmstadt から市販されている混合物であり、フェニルシクロヘキサン、シクロヘキシルビフェニルおよびビスシクロヘキシルビフェニル化合物およびフェニル4-シクロヘキシルベンゾエート化合物を含有する）に、高極性成分として、4-シアノ-3-フルオロフェニル 4-アルキルベンゾエート化合物を添加すると、しきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ を低下させることができる（H. Schadt, S. M. Kelly による J. Chem. Phys., 81(3), 1514～15(1984)）。これは、添加された化合物の会合程度が低いことにより説明される。しかしながら、これらの液晶媒体はまた、前記要件の全部を満していない

10

20

30

40

50

。例えば、得られるしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ は依然として、かなりの用途に対しては好ましくなく、そして / または粘度値および / または複屈折値は、大き過ぎる。

【 0 0 1 0 】

液晶混合物の種々の成分は、好ましくない効果をまた有することができ、これは時には、予想外の様相で現れるから、各種要件を同時に満たすのに必要な液晶混合物の製造は今日まで、当業者にとって困難な仕事であった。

この理由で、従来公知の液晶混合物は、多くの場合、下記の欠点の 1 つまたは 2 つ以上を有する：過度に高いしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ 、しきい値電圧の大きい温度依存性、過度に高い粘度、好ましくないほど大きい光学異方性値 n およびコントラストの大きい視角依存性。

10

従来技術の液晶ディスプレイのもう一つの主要問題は、誘電物性の周波数依存性 (frequency dependence) および従って、アドレス電圧の周波数依存性にある。ここでの特別の問題点は、低温 (例えば、 -20) で非常に際立つ、この効果の温度依存性にある。

アドレス電圧の周波数依存性は、大きい時分割比においてさえも、良好な時分割駆動を可能にする。周波数依存性の温度依存性の低下は、特にディスプレイを低温で動作させることを可能にする。

【 0 0 1 1 】

$2 \sim 3 V$ [マックス (max .) $1 : 3$, バイアス (bias) $1 : 3$; マックス $1 : 8$, バイアス $1 : 4$ または マックス $1 : 6$, バイアス $1 : 5$) の範囲の低いアドレス電圧を有する液晶ディスプレイ用の液晶媒体において、大きい誘電異方性値 ($\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$)、ここで ϵ_{\parallel} は、ディレクターに対して平行の誘電定数であり、そして ϵ_{\perp} は、ディレクターに対して垂直の誘電定数である) を有する液晶またはメソゲン化合物が用いられる。

20

このような化合物およびこれらの化合物を含有する媒体は典型的に、高い粘度値および従って、長い応答時間を有する、すなわち切換えは、比較的遅い。

低温挙動にかかわるもう一つの問題点は、低温における液晶媒体の粘度の劇的増加にある。これは特に、低いアドレス電圧において高極性の媒体に見出される。TN および STN ディ스플레이における切換えにとって必要不可欠である、粘度、特に回転粘度 (η_{\parallel}) の増加は、かなりの用途で許容されない応答時間の増大をもたらす。

30

【 0 0 1 2 】

指定温度において、($\eta_{\parallel} = \eta_{\parallel}(f)$) は、印加 (直交) 電圧の周波数に依存する。これはまた、アドレス電圧の周波数または V アドレス周波数の短縮化に関連する。代表的液晶ディスプレイで生じる典型的アドレス周波数を包含する $100 \text{ Hz} \sim 1000 \text{ kHz}$ の範囲において、 η_{\parallel} は初期に、周波数が増加しても一定のまま止まる。より大きい周波数において、 η_{\parallel} は次いで、減少する。

典型的挙動は、図 3 をまた、参照できる。僅かな初期減少は、周波数の増加に従い、さらに際立つようになる。 $d\eta_{\parallel} / df$ の負の傾斜値は、変曲点 (inflection point) で最高値に達するまで増加し、次いで再び、減少する。周波数がさらに増加すると、 η_{\parallel} は次いで、代表的に負の絶対値の領域で、最低値を通過する。

40

一定の挙動からの偏差は、実験的測定が困難であり、また若干の誤差許容度をもって測定することができるのみであることから (例えば、図 3 参照)、周波数依存性の特色である周波数、すなわち (負の傾斜における) 変曲点 (inflection point) の周波数 ($f(\text{max})$) および最低値の周波数 ($f(\text{min})$) を使用すると好ましい。

【 0 0 1 3 】

この場合、良好な測定可能性および問題の範囲の中央領域の位置の観点に基づいて、屈曲点の周波数が使用される。

特に時分割駆動式ディスプレイの場合、および特に比較的大きい時分割比 (例えば、 $1 : 16$) を有するこのようなディスプレイの場合、より大きい周波数が使用されるばかりでなく、またそれらの倍増が生じることから、 η_{\parallel} の周波数依存性は、液晶ディスプレイの

50

アドレスに問題を生じさせる。しかしながら、液晶媒体が、発生するさらに大きい周波数において小さい値を示す場合、固有電圧、例えばしきい値電圧 V_{10} がに依存することから、コントラストは低下する。従って、周波数 - 独立性であって、大きい周波数まで可能である媒体が望ましい。

【0014】

温度が低下すると、小さい周波数において、は増大する。しかしながら、固有周波数 (characteristic frequencies) は、温度の降下に従い同時に格別に減少することから、この効果は、大きい周波数では過剰補償になる。従って、2種の相違する温度 T_1 および T_2 にかかわる ($f_q T_u$) 曲線は、或る周波数 f_x (T_1, T_2) で典型的に交差する。従って、この交差点の周波数は、このような媒体の周波数依存性および特に、その温度依存性の両方に固有である。

10

温度降下に従うの増加の作用は、使用されるアドレス電圧を変更することによって比較的簡単に補償することができる。

低温における格別に大きい周波数依存性、特にが減少する周波数範囲の移動は、格別に妨害的であり、またかなりの用途では禁止されることである。

【0015】

従って、高い透明点、低い融点、低いしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ 、しきい値電圧の小さい温度依存性および/または誘電異方性およびしきい値電圧の小さい周波数依存性(従って、短い応答時間)を有すると同時に、TNおよび/またはSTN液晶セルで使用するのに適する光学異方性 n および良好な低温挙動を伴うコントラストの非常に小さい視野角依存性の組み合わせを有する、液晶混合物に対する多大の要望が継続して存在している。

20

【0016】

【発明が解消しようとする課題】

本発明の課題は、上記欠点を有していないか、または有していても少ない程度のみであり、特に低い回転粘度 η_1 または短い応答時間、低いしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ およびしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ の小さい温度依存性 $d[V_{(10,0,T)}/V_{(10,0,20)}]/dT$ および/または特に低温における、しきい値電圧(または誘電異方性)の小さい周波数依存性を有するTN液晶ディスプレイおよびこのディスプレイで使用するための液晶媒体を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

ここに、本発明による新規媒体をディスプレイで使用すると、この課題が達成されることが見出された。

30

本発明の目的の一つは、特に低温における、小さい周波数依存性を有する媒体を提供することにある。

ここに、 $T = 0$ において、周波数 $f(\text{max}, T)$ の関数としての変曲点が80kHzまたはそれ以上である液晶媒体が、この形式のディスプレイ用に非常に特に適することが見出された。

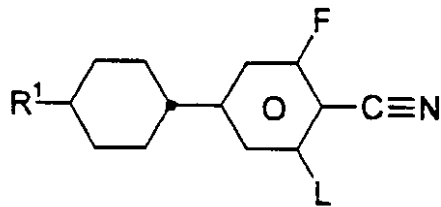
さらにまた、0 および-20 における周波数依存性曲線が、4kHzまたはそれ以上の周波数で交差する媒体は、この形式のディスプレイ用に格別に適することが見出された。

40

【0018】

さらにまた、この種の液晶媒体は、1種または2種以上の下記式Iで表わされる化合物：

【化13】



I

式中、

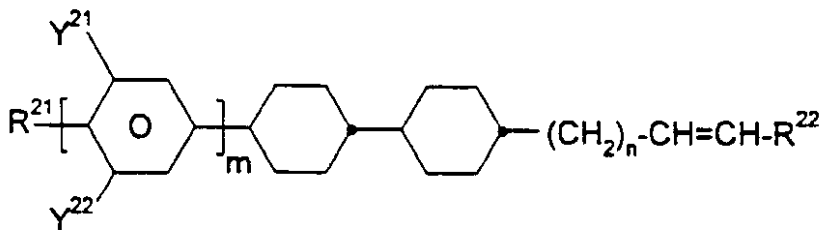
R¹ は、炭素原子 1 ~ 12 個、好ましくは 1 ~ 7 個、特に好ましくは 3 ~ 7 個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子 2 ~ 12 個、好ましくは 2 ~ 7 個、特に好ましくは 2 ~ 5 個を有するアルケニル、アルコキシアルキルまたはアルケニルオキシ基であり、そして

L は、H または F、好ましくは F である；

【0019】

および 1 種または 2 種以上の下記式 I I で表わされる化合物：

【化 14】



II

式中、

R²¹ は、炭素原子 1 ~ 7 個、好ましくは 1 ~ 5 個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子 2 ~ 7 個を有するアルケニル、アルコキシアルキルまたはアルケニルオキシ基であるか、あるいは F、Cl、OCF₃ または OCF₂H であり、

R²² は、H であるか、あるいは炭素原子 1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 5 個を有するアルキルであり、特に好ましくは H であり、

Y²¹ および Y²² は、それぞれ相互に独立して、H または F であり、

n は、0 ~ 5、好ましくは 0 ~ 3 であり、そして

m は、0 または 1 である；

【0020】

を含有し、慣用の媒体に比較して、上記欠点を有していないか、または有していても際立って少ない程度のみである媒体として得られることが見出された。

「アルキル」および「アルコキシ」の用語は、炭素原子 1 ~ 12 個を有する直鎖状および分枝鎖状のアルキル基およびアルコキシ基、特に直鎖状基を包含する。特に好適なアルキル基およびアルコキシ基は、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシまたはヘプトキシであり、

さらにまたメチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、メトキシ、オクトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシまたはドデコキシであることができる。本明細書において、アルキルは好ましくは、n - アルキルを表わし、アルケニルは好ましくは、n - 1 - E - アルケニルを表わし、アルコキシアルキルは好ましくは、アルキルオキシメチルを表わし、そしてアルコキシは好ましくは、n - アルコキシを表わす。

【0021】

「アルケニル」の用語は、炭素原子 2 ~ 12 個を有する直鎖状および分枝鎖状のアルケニル基、特に直鎖状基を包含する。特に好適なアルケニル基は、C₂ ~ C₇ - 1 E - アルケニル、C₄ ~ C₇ - 3 E - アルケニル、C₅ ~ C₇ - 4 - アルケニル、C₆ ~ C₇ - 5 - アルケニルおよび C₇ - 6 - アルケニル、特に C₂ ~ C₇ - 1 E - アルケニル、C₄ ~ C₇ - 3 E - ア

10

20

30

40

50

ルケニルおよび $C_5 \sim C_7$ - 4 - アルケニルである。好適アルケニル基の例には、ビニル、1 E - プロペニル、1 E - ブテニル、1 E - ペンテニル、1 E - ヘキセニル、1 E - ヘプテニル、3 - ブテニル、3 E - ペンテニル、3 E - ヘキセニル、3 E - ヘプテニル、4 - ペンテニル、4 Z - ヘキセニル、4 E - ヘキセニル、4 Z - ヘプテニル、5 - ヘキセニル、6 - ヘプテニルなどがある。アルケニル基の中で、炭素原子 2 ~ 5 個を有する基は、特に好適である。

【0022】

「アルケニルオキシ」の用語は、炭素原子 2 ~ 12 個を有する直鎖状および分枝鎖状のアルケニルキオキシ基、特に直鎖状基を包含する。この基は特に、ビニルオキシ、プロペ - 1 - または - 2 - エニルオキシ (prop - 1 - or - 2 - enyloxy)、ブテ - 1 - 、 - 2 - または - 3 - エニルオキシ (but - 1 - , - 2 - or - 3 - enyloxy)、ペンテ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - または - 4 - エニルオキシ (pent - 1 - , - 2 - , - 3 - or - 4 - enyloxy)、ヘキセ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - または - 5 - エニルオキシ (hex - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - or - 5 - enyloxy) あるいはヘプテ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - 、 - 5 - または - 6 - エニルオキシ (hept - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - , - 5 - or - 6 - enyloxy) であり、さらにまたオクテ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - 、 - 5 - 、 - 6 - または - 7 - エニルオキシ (oct - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - , - 5 - , - 6 - or - 7 - enyloxy)、ノネ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - 、 - 5 - 、 - 6 - 、 - 7 - または - 8 - エニルオキシ (non - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - , - 5 - , - 6 - , - 7 - or - 8 - enyloxy)、デセ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - 、 - 5 - 、 - 6 - 、 - 7 - 、 - 8 - または - 9 - エニルオキシ (dec - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - , - 5 - , - 6 - , - 7 - , - 8 - or - 9 - enyloxy)、ウンデセ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - 、 - 5 - 、 - 6 - 、 - 7 - 、 - 8 - 、 - 9 - または - 10 - エニルオキシ (undec - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - , - 5 - , - 6 - , - 7 - , - 8 - , - 9 - or - 10 - enyloxy) あるいはドデセ - 1 - 、 - 2 - 、 - 3 - 、 - 4 - 、 - 5 - 、 - 6 - 、 - 7 - 、 - 8 - 、 - 9 - 、 - 10 - または - 11 - エニルオキシ (dodec - 1 - , - 2 - , - 3 - , - 4 - , - 5 - , - 6 - , - 7 - , - 8 - , - 9 - , - 10 - or - 11 - enyloxy) であることができる。

【0023】

式 I および式 II で表わされる化合物は、刊行物 (例えば Houben - Weyl による Methoden der Organischen Chemie [有機化学の方法], Georg - Thieme 出版社, Stuttgart などの標準的学術書) に記載されているようなそれ自体公知の方法により、正確には当該反応に適する、公知の反応条件の下に、製造することができる。それ自体は公知であるが、本明細書には詳細に記載されていない変法を使用することもできる。

第一の好適態様において、本発明による媒体は、誘電異方性およびしきい値電圧の周波数依存性の改良に特に適している。一般に好適であって、また特にこの好適態様において、液晶媒体は、下記の成分を含有する。

【0024】

媒体は好ましくは、式 I において、 R^1 が、アルキルまたはアルケニルであり、そして L が、F である、1 種または 2 種以上の化合物、特に R^1 が、アルキルである、化合物を含有する。

本発明による媒体中に存在する式 I で表わされる化合物において、 R^1 は好ましくは、炭素原子 3 ~ 7 個、特に好ましくは炭素原子 5 ~ 7 個を有するアルキルである。

【0025】

この好適態様において、液晶媒体は好ましくは、1 種または 2 種以上の下記式 II a で表

10

20

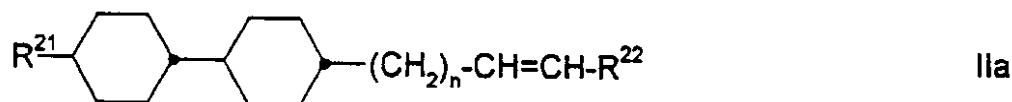
30

40

50

わされる化合物を含有する：

【化15】



式中、 R^{21} および R^{22} は、式IIについて定義されているとおりであり、好ましくは、 R^{21} は、アルキルまたはアルケニルであり、
 R^{22} は、Hであるか、あるいは炭素原子1～3個を有するアルキルであり、そして
 n は、0である。

10

【0026】

液晶媒体は、特に好ましくは、2種または3種以上の式Iで表わされる化合物および1種または2種以上の式IIで表わされる化合物、好ましくは式IIaで表わされる化合物を含有する。

液晶媒体は、特に好ましくは、式Iにおいて、

R^1 が、炭素原子3～7個を有するアルケニルであり、そして

L が、Fである、

1種または2種以上の化合物を含有する。

もう一つの態様において、液晶媒体は、式Iにおいて、

R^1 が、炭素原子3～7個を有するアルキルであり、そして

L が、HまたはF、好ましくはFである、

1種または2種以上の化合物を含有する。

20

【0027】

式IIaにおいて、

R^{21} が、アルキルであり、そして

R^{22} が、Hである、

1種または2種以上の化合物を含有する液晶媒体は、好ましいものとしてまた挙げられる。

さらにまた、式IIaにおいて、

R^{21} が、アルケニルであり、そして

R^{22} は、Hである、

1種または2種以上の化合物を含有する液晶媒体は、好ましいものとして挙げられる。

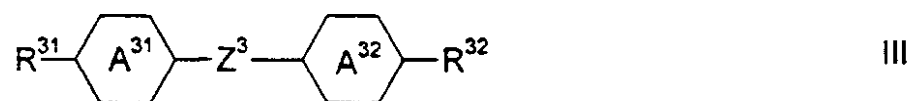
30

【0028】

式Iおよび式II、好ましくは式IIaで表わされる化合物以外に、本発明による液晶媒体は、追加の液晶またはメソゲン化合物を含有する。

液晶媒体は、好ましくは1種または2種以上の下記式IIIで表わされる化合物を含有する：

【化16】



40

【0029】

式中、

R^{31} および R^{32} はそれぞれ相互に独立して、Hであるか、または炭素原子1～15個を有するアルキル基またはアルケニル基であり、この基は未置換であるか、あるいは置換基として1個のCNまたは CF_3 を有するか、あるいは置換基として少なくとも1個のハロゲンを有しており、これらの基中に存在する1個または2個以上の CH_2 基はまた相互に独

50

立して、酸素原子が相互に直接に結合しないものとして、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

【化17】



$-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ または $-O-CO-O-$ により置き換えられていてもよく、

【0030】

A^{31} および A^{32} はそれぞれ相互に独立して、

a) トランス-1,4-シクロヘキシレン基であり、この基中に存在する1個の CH_2 基または隣接していない2個以上の CH_2 基はまた、 $-O-$ および/または $-S-$ により置き換えられていてもよく、

b) 1,4-フェニレン基であり、この基中に存在する1個または2個の CH 基はまた、 N により置き換えられていてもよく、

c) 1,4-シクロヘキセニレン、1,4-ビスシクロ[2.2.2]オクチレン、ピペリジン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイルおよび1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイルからなる群からの基、

であり、上記基 a) および b) は、1個または2個以上のフッ素原子により置換されていてもよく、そして

【0031】

Z^3 は、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ または単結合であり、あるいは $-(CH_2)_4-$ または $-CH=CH-CH_2CH_2-$ であることができ、

そして好ましくは、

R^{31} および R^{32} はそれぞれ相互に独立して、炭素原子1~7個を有するアルキル基またはアルコキシ基であるか、あるいは炭素原子2~7個を有するアルケニル、アルケニルオキシまたはアルコシアルキルであり、

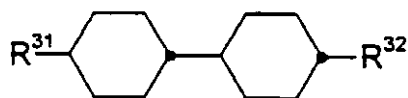
A^{31} および A^{32} は、相互に独立して、1,4-トランス-シクロヘキシレン基、1,4-フェニレン基、3-フルオロ-1,4-フェニレン基または2,3-ジフルオロフェニレン基であり、

Z^3 は、 $-CO-O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ または単結合である。

【0032】

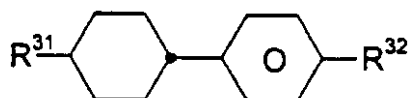
液晶媒体は、特に好ましくは下記式 III a ~ III c からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を含有する：

【化18】

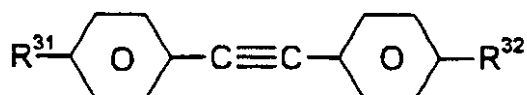


IIIa

40



IIIb



IIIc

【0033】

50

各式中、

R^{31} および R^{32} は、相互に独立して、炭素原子1～7個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子2～7個を有するアルケニル、アルケニルオキシまたはアルコキシアルキルである。

本発明による液晶媒体は、特に好ましくは式IIIIa～IIIIcにおいて、

R^{31} が、アルキルまたはアルケニルであり、そして

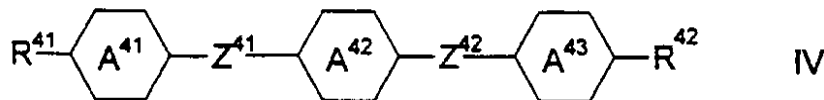
R^{32} が、アルキル、アルコキシまたはアルケニルである、

1種または2種以上の化合物を含有する。

本発明による液晶媒体は、好ましくは1種または2種以上の下記式IVで表わされる化合物を含有する：

【0034】

【化19】

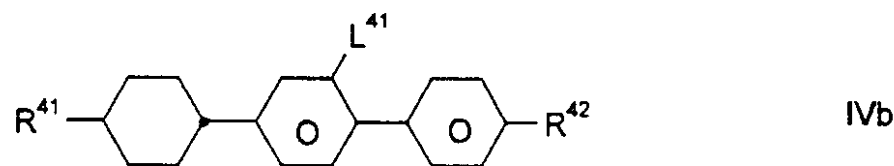


式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 Z^{41} および Z^{42} はそれぞれ相互に独立して、式IIIにおける R^{31} 、 R^{32} 、 A^{31} 、 A^{32} および Z^3 にかかわる上記定義のとおりである。

本発明による液晶媒体は、好ましくはこの種の追加の化合物として、下記式IVaおよび式IVbで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を含有する：

【0035】

【化20】



【0036】

各式中、

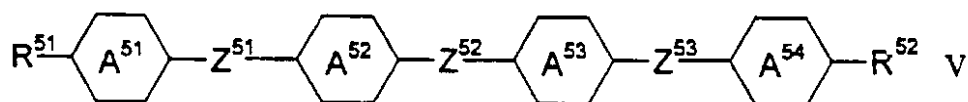
R^{41} および R^{42} は、相互に独立して、炭素原子1～7個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子2～7個を有するアルケニル、アルケニルオキシまたはアルコキシアルキルであり、そして

L^{41} は、HまたはFである。

さらにまた、本発明による媒体は、1種または2種以上の下記式Vで表わされる化合物を含有する：

【0037】

【化21】



式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 A^{51} 、 A^{52} 、 A^{53} 、 A^{54} 、 Z^{51} 、 Z^{52} および Z^{53} はそれぞれ相互に独立して、式IIIにおける R^{31} 、 R^{32} 、 A^{31} 、 A^{32} および Z^3 にかかわる上記定義のとおり

10

20

30

40

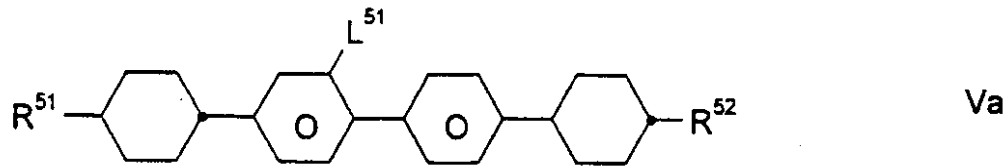
50

りである。

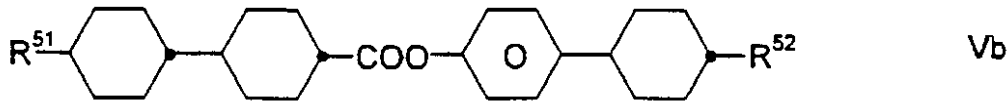
これらの化合物は、下記式 V a および式 V b で表わされる化合物からなる群から選択すると好ましい：

【 0 0 3 8 】

【 化 2 2 】



10



【 0 0 3 9 】

式中、

R⁵¹ および R⁵² は、相互に独立して、炭素原子 1 ~ 7 個を有するアルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子 2 ~ 7 個を有するアルケニル、アルケニルオキシまたはアルコキシアルキルであり、そして

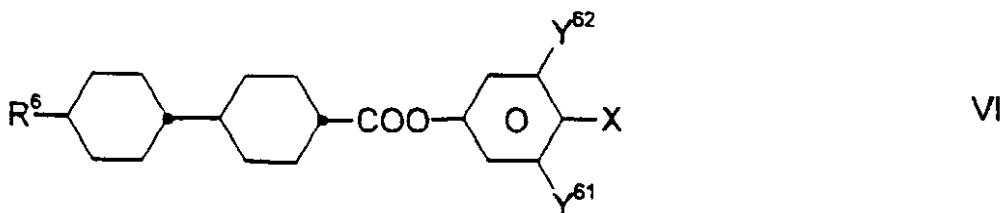
20

L⁵¹ は、H または F である。

本発明による媒体は、非常に特に好ましくは、1 種または 2 種以上の下記式 V I で表わされる化合物を含有する：

【 0 0 4 0 】

【 化 2 3 】



30

【 0 0 4 1 】

式中、

R⁶ は、炭素原子 1 ~ 7 個、好ましくは炭素原子 2 ~ 5 個、特に好ましくは炭素原子 3 個を有するアルキルであり、

X は、F、Cl または OCF₃ であり、好ましくは F であり、そして

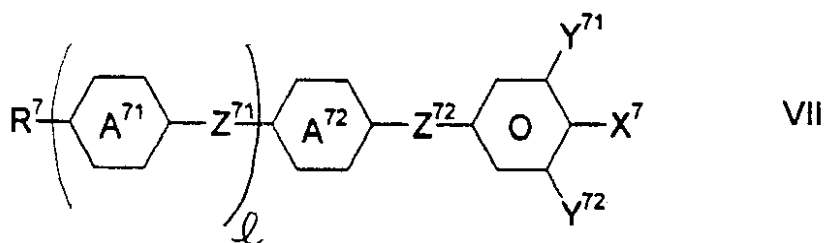
Y⁶¹ および Y⁶² は、相互に独立して、H または F であり、好ましくは一方は F であり、特に好ましくは両方ともに F である。

この媒体は任意に、1 種または 2 種以上の下記式 V I I で表わされる化合物を含有することができる：

40

【 0 0 4 2 】

【 化 2 4 】



50

【0043】

式中、

R^7 は、炭素原子2～7個を有するn-アルキルまたは炭素原子2～7個を有するアルケニルであり、

X^7 は、CN、F、Cl、 $-CF_3$ 、 $-CF_2Cl$ 、 $-CFHCl$ 、 $-CF_2H$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2Cl$ 、 $-OCFHC1$ または $-OCHF_2$ であり、好ましくはCN、F、 $-OCF_3$ または $-OCHF_2$ であり、

l は、0または1であり、そして

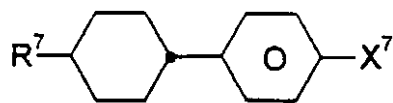
Y^{71} および Y^{72} はそれぞれ相互に独立して、HまたはFであり、そして

A^{71} 、 A^{72} 、 Z^{71} および Z^{72} はそれぞれ相互に独立して、式IIIにおける、 A^{31} 、 A^{32} 、 Z^{31} および Z^{32} にかかわる上記定義のとおりであり、

ただし、式VIIで表わされる化合物から式VIで表わされる化合物は一般に除かれる。これらの化合物は好ましくは、下記式VIIa～VIIcで表わされる化合物からなる群から選択する：

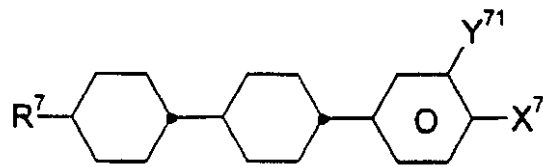
【0044】

【化25】

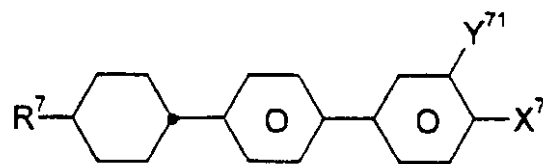


VIIa

20



VIIb



VIIc

30

【0045】

各式中、

R^7 は、炭素原子2～7個を有するn-アルキルまたは炭素原子2～7個を有するアルケニルであり、

X^7 は、FまたはCNであり、そして

Y^{71} は、HまたはFである。

式VIIaにおいて、 $X^7 = CN$ である化合物は、好ましい化合物として挙げられる。

混合物中の式Iで表わされる化合物の濃度は、全体として、10～50%、好ましくは20～40%、特に好ましくは25～35%である。

40

【0046】

混合物中の式IIで表わされる化合物、特に式IIaで表わされる化合物の濃度は、全体として、5～40%、好ましくは7～30%、特に好ましくは9～25%である。

式IIIで表わされる化合物、特に式IIIa～IIIcで表わされる化合物の群からの化合物の濃度は、0～25%、好ましくは1～20%、特に好ましくは4～16%である。

式IVで表わされる化合物、好ましくは式IVa～IVbで表わされる化合物は、合わせて0～30%、好ましくは5～25%、特に好ましくは7～20%の量で使用される。

式Vで表わされる化合物、好ましくは式Vaおよび式Vbで表わされる化合物は、合わせて0～30%、好ましくは3～20%、特に好ましくは5～15%の濃度で使用される。

50

【 0 0 4 7 】

式 V I で表わされる化合物を使用する場合、それらの濃度は、5 ~ 25 %、好ましくは 10 ~ 20 % である。

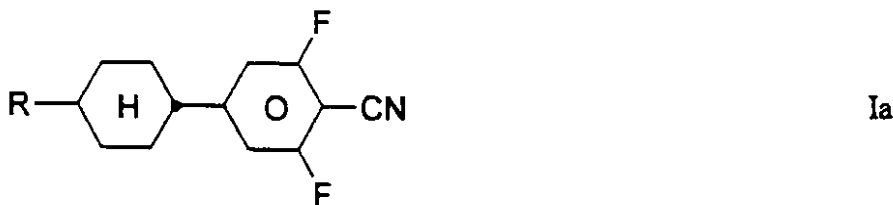
式 V I I で表わされる化合物、好ましくは式 V I I a ~ V I I c で表わされる化合物は、0 ~ 20 %、好ましくは 5 ~ 15 % の量で使用される。

一般に、そして小さい温度依存性を達成するのに特に適する追加の好適態様において、この媒体は、下記の組成および性質を有する。

正の誘電異方性 (1 . 5) を有するネマティック液晶媒体は好ましくは、1 種または 2 種以上の下記式 I a で表わされる化合物：

【 0 0 4 8 】

【 化 2 6 】



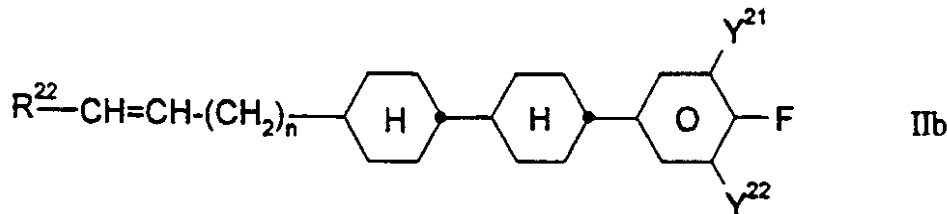
式中、

R¹ は、式 I にかかわる上記定義のとおりである、

および 1 種または 2 種以上の下記式 I I b で表わされる化合物：

【 0 0 4 9 】

【 化 2 7 】



式中、

R²² と n は、式 I I にかかわる上記定義のとおりであり、そして

Y²¹ および Y²² はそれぞれ相互に独立して、H または F であり、好ましくは Y²¹ および Y²² の少なくとも一方、特に好ましくは Y²¹ および Y²² の一方のみは F である、

を含有する。

【 0 0 5 0 】

式 I a で表わされる好適化合物は、R が直鎖状アルキル基である化合物である。

式 I I b で表わされる好適化合物は、R²² がビニルまたは炭素原子 3 ~ 12 個、好ましくは炭素原子 3 ~ 5 個を有する直鎖状 1 E - または 3 E - アルケニル基である化合物である。これらの化合物の中で、R²² がビニルまたは 1 E - プロペニルである化合物は、非常に特に好ましい。

本発明による TN 液晶ディスプレイ用の混合物中に式 I a で表わされる化合物および式 I I b で表わされる化合物を使用すると、特に低い回転粘度 γ_1 または短い応答時間と同時に、低いしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ およびしきい値電圧の小さい温度依存性 $d [V_{(10,0,T)} / V_{(10,0,20)}] d T$ が生じる。

特に、厚い層厚さを有する TN 液晶ディスプレイで使用する場合、本発明による混合物は、短い総合応答時間 ($t_{(overall)} = t_{on} + t_{off}$) の点で際立っている。

【 0 0 5 1 】

本発明による液晶混合物はさらにまた、高い安定性および電気抵抗値およびしきい値電圧の周波数依存性にかかわり好ましい数値を有する点で際立っている。本発明による TN 液

10

20

30

40

50

晶ディスプレイはまた、広い動作温度範囲を有する。特に、本発明によるTN液晶ディスプレイを、光透過率の第一次極小値で動作させる場合、これらは、コントラストの良好な角度依存性を有する点でさらに際立っている。

好適態様において、本発明による液晶混合物は、3種、4種、5種または6種の式I aおよび式I I bで表わされる化合物を含有する。これらの化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、一般に20～70重量%、好ましくは40～70重量%である。

【0052】

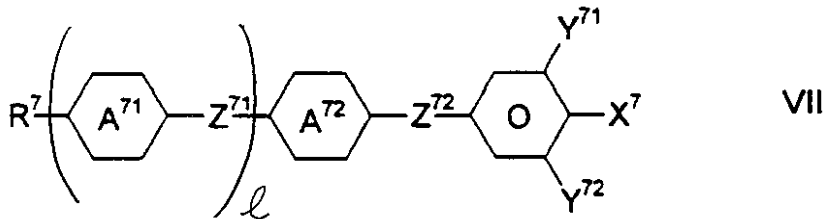
式I aで表わされる化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは5～45重量%、特に好ましくは15～40重量%、特別に好ましくは20～40重量%である。

式I I bで表わされる化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは5～30重量%、特に好ましくは5～25重量%、特別に好ましくは10～25重量%である。

本発明による液晶混合物は、式I aで表わされる化合物および式I I bで表わされる化合物に加えて、好ましくは上記式V Iおよび式V I Iを包含する群から選択される1種または2種以上の誘電的に正である化合物 ($\epsilon > +1.5$) を含有する：

【0053】

【化28】



式中、パラメーターは、式V I Iにかかわる上記定義のとおりであり、好ましくは、 R^7 は、炭素原子2～7個を有するn-アルキルまたは炭素原子2～7個を有するアルケニルであり、

X^7 は、CN、F、 $-OCF_3$ または $-OCHF_2$ であり、

lは、0または1であり、そして

【0054】

Y^{71} および Y^{72} はそれぞれ相互に独立して、HまたはFであり、そして

A^{71} 、 A^{72} 、 Z^{71} および Z^{72} はそれぞれ相互に独立して、式I I Iにおける、 A^{31} 、 A^{32} 、 Z^{31} および Z^{32} にかかわる上記定義のとおりであり、

そして好ましくは、

Z^{71} は、 $-COO-$ 、 $-CH_2CH_2-$ または単結合であり、そして

Z^{72} は、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-C=C-$ または単結合である、

ただし、式V I Iで表わされる化合物は、式I、式I Iおよび式V Iで表わされる化合物とは相違している。

下記式V I、式V I I a～V I I cおよび式V I I d～V I I jで表わされる化合物からなる群から選択される化合物は好適化合物として挙げられる：

【0055】

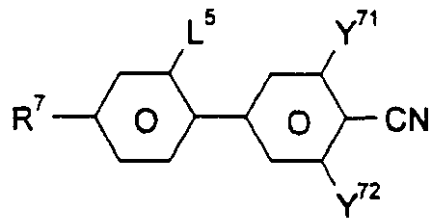
【化29】

10

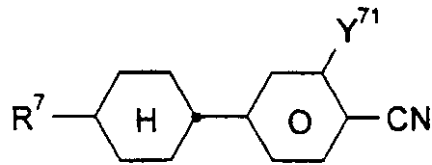
20

30

40

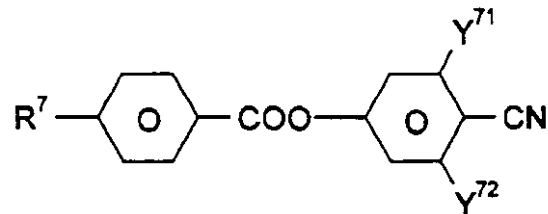


VII d

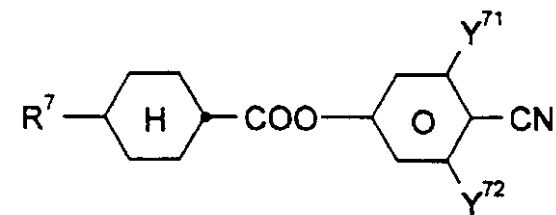


VII e

10

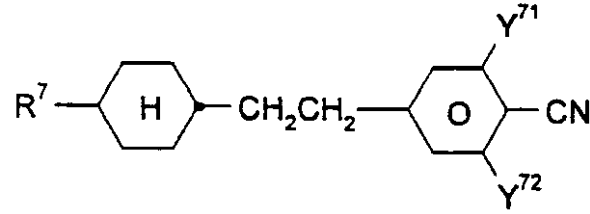


VII f

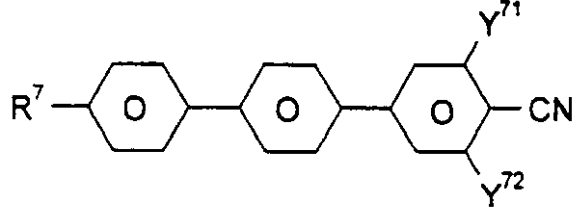


VII g

20

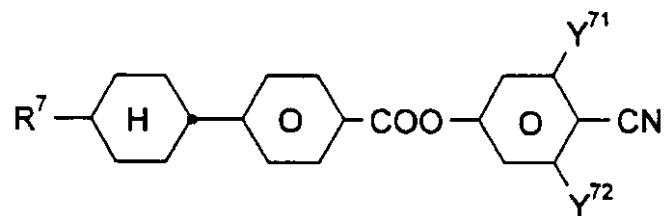


VII h



VII i

30



VII j

40

【 0 0 5 6 】

各式中、 R^7 は、式VIIにかかわる上記定義のとおりであり、そして Y^{71} 、 Y^{72} および L^5 はそれぞれ相互に独立して、HまたはFである。

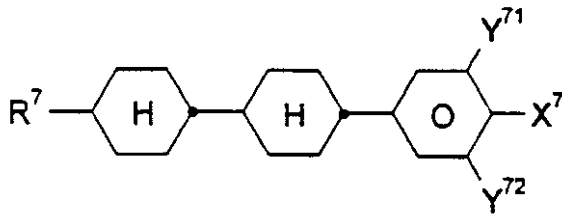
式VIおよび式VII a ~ VII j で表わされる化合物の中で、式VI、式VII a および式VII f で表わされる化合物、特に式VII a で表わされる化合物および式VII f において、基 Y^{71} および Y^{72} の一方がFであり、そしてこれらの基の他方がHである化合物は、好適化合物として挙げられる。

さらにまた、下記付属式VII k ~ VII n を包含する式VII で表わされる三環化合物は、好適化合物として挙げられる：

50

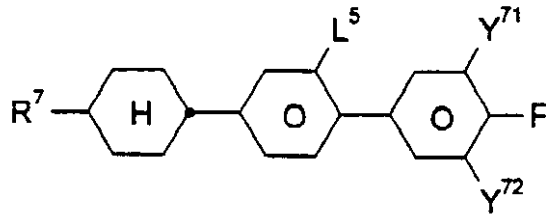
【 0 0 5 7 】

【 化 3 0 】

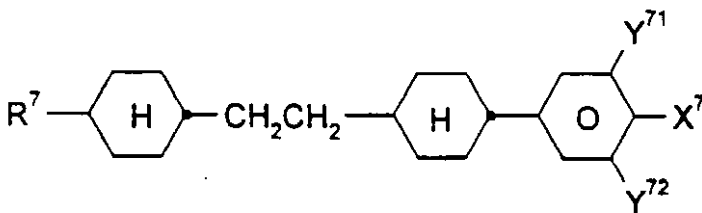


VIIk

10

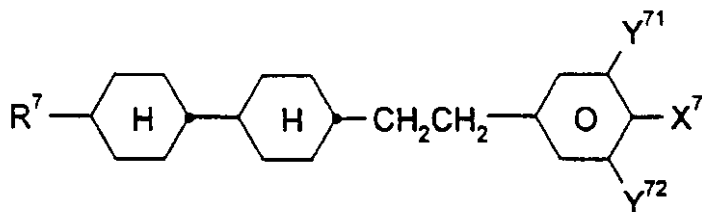


VIII



VIIIm

20



VIIIn

30

【 0 0 5 8 】

各式中、 R^7 は、式VIIにかかわる上記定義のとおりであり、 X^7 は、F、Cl、 CF_3 、 OCF_3 または $OCHF_2$ であり、 Y^{71} 、 Y^{72} および L^5 はそれぞれ相互に独立して、HまたはFであり、そして式VIIkで表わされる化合物は、式IIbおよび式VIIbで表わされる化合物とは異なる。

1種または2種以上の式VIで表わされる化合物を含有する混合物は、特に好適なものとして挙げられる。

式VIIk~VIIInで表わされる化合物の中で、 Y^{71} がFである化合物、さらに Y^{71} および Y^{72} がFである化合物は、好適化合物として挙げられる。

40

式VIで表わされる化合物の中で、 Y^{61} および Y^{62} がFである化合物は、好適化合物として挙げられる。

式VI、式VIIaおよび式VIId~VIIjで表わされる化合物の全部の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは5~35重量%、特に好ましくは5~25重量%である。

【 0 0 5 9 】

式VIIk~VIIInで表わされる化合物の全部の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは5~35重量%、特に好ましくは5~25重量%である。

末端フッ素化合物または末端にフッ素基を有する化合物の全部の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは5~65重量%、特に好ましくは15~40重量%である

50

。式VIおよび式VIIで表わされる化合物、好ましくは式VIおよび式VIIa~VII nで表わされる化合物の全部の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは10~40重量%、特に好ましくは10~35重量%である。

式I、式II、式VIおよび式VIIで表わされる化合物、好ましくは式Ia、式IIa、式VIおよび式VIIa~VII nで表わされる化合物の全部の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは40~90重量%、特に好ましくは50~80重量%、特別に好ましくは60~80重量%である。

【0060】

式Iaおよび式IIbから選択される1種または2種以上の化合物以外に、好適混合物は、式VIIa、式VIIe、式VII fおよび式VIから選択される1種、2種、3種または4種以上の化合物を含有する。これらの混合物は好ましくは、式Iaで表わされる化合物および式IIbで表わされる化合物の群から選択される2~4種の化合物、式VIIaおよび式VII fにおいて、基 Y^{71} または Y^{72} の一方がFであり、そしてこれらの基の他方がHである化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物、および式VIにおいて、基 Y^{61} および Y^{62} の一方がFであり、そしてこれらの基の他方がHである化合物からなる群から選択される1~4種の化合物を含有する。

本明細書中に、式III、式IV、式V、式VIおよび式VIIに相当する付属式で表わされている好適化合物において、基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^6 および R^7 は、別段の記載がないかぎり、好ましくは直鎖状アルキル、アルケニルまたはアルコキシ、特に炭素原子1~12個を有するアルキルまたは炭素原子2~7個を有する1E-アルケニル、特にそれぞれ炭素原子1~7個および炭素原子2~7個を有する基である。

【0061】

本発明による液晶混合物は、好ましくは式III~Vで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を含有する。

式III~Vで表わされる化合物は、主として誘電的に中性(-1.5 + 1.5)である。これらの化合物は、特にそれらの回転粘度 η_1 にかかわる数値が小さい点で際立っている。

好適液晶混合物は、式III~Vで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を、好ましくは10~50重量%の量で含有する。本発明による液晶混合物は、好ましくは式IIIa、式IIIbおよび式III d~III jで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を含有する：

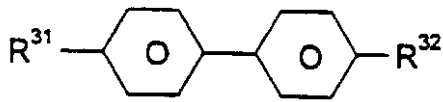
【0062】

【化31】

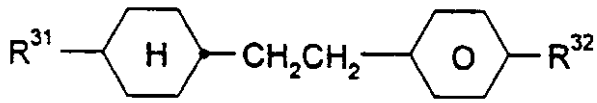
10

20

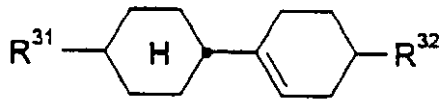
30



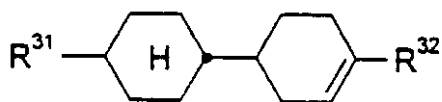
III d



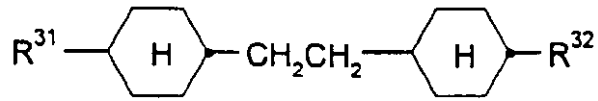
III e



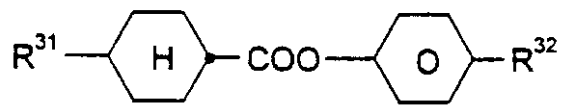
III f



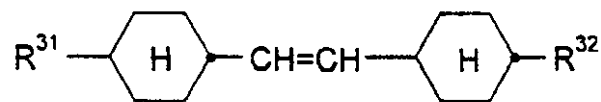
III g



III h



III i



III j

10

20

30

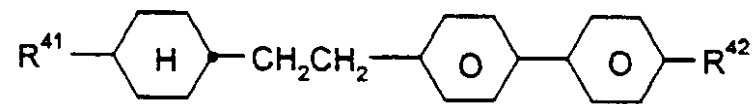
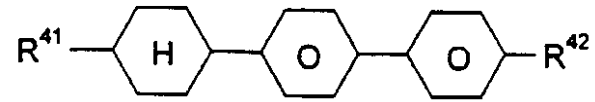
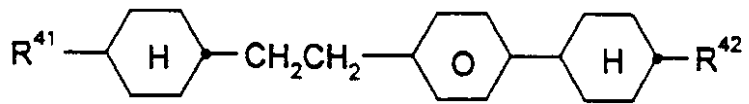
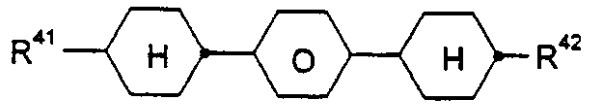
【 0 0 6 3 】

各式中、 R^{31} および R^{32} はそれぞれ相互に独立して、式 III にかかわり上記定義のとおりである。

本発明による液晶混合物は、特に好ましくは式 IV a、式 IV bおよび式 IV c ~ IV oで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物をさらに含有する：

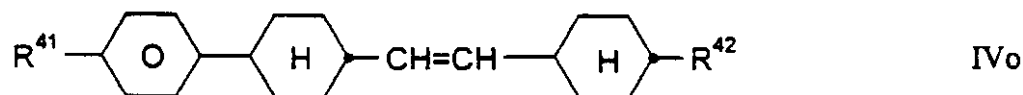
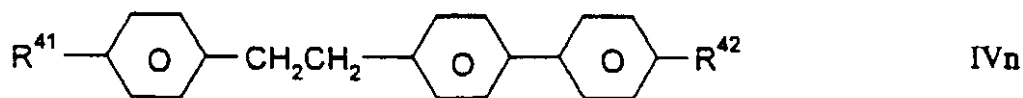
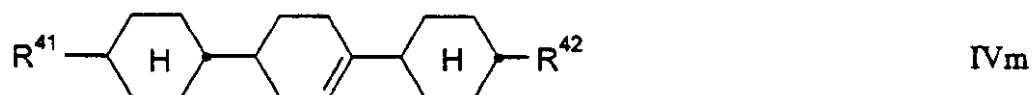
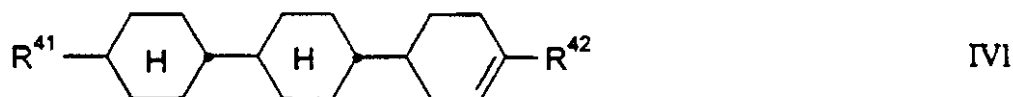
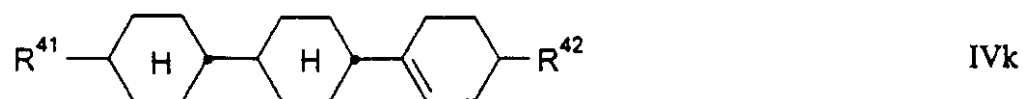
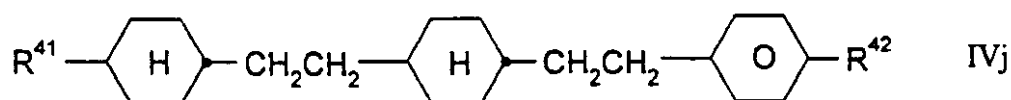
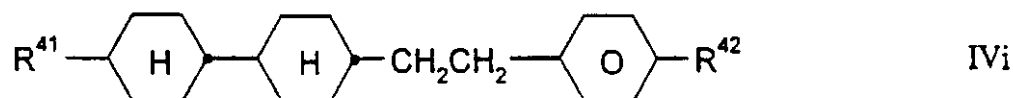
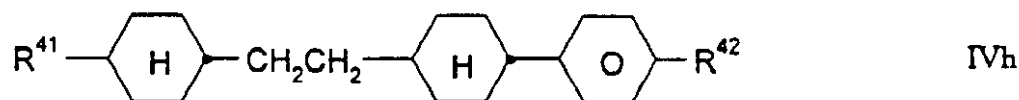
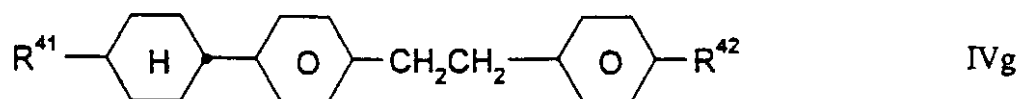
【 0 0 6 4 】

【 化 3 2 】



【 0 0 6 5 】

【 化 3 3 】



【0066】

各式中、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ、式IVにかかわる上記定義のとおりである。式IVc~IVj、式IVnおよび式IVoで表わされる化合物中に存在する1,4-フェニレン基はそれぞれ相互に独立して、置換基として1個または2個以上のフッ素を有することができる。

本発明による液晶混合物は、特に好ましくは式Va、式Vbおよび下記式Vc~Vgで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物をさらに含有する：

【0067】

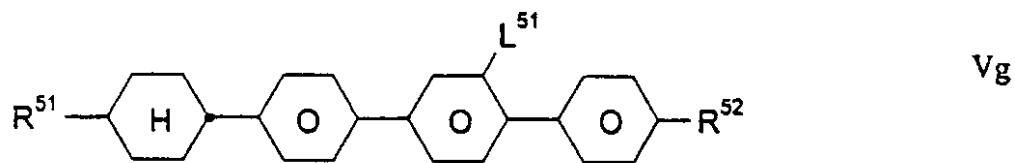
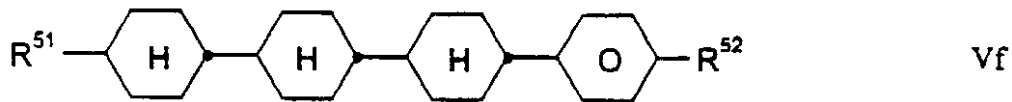
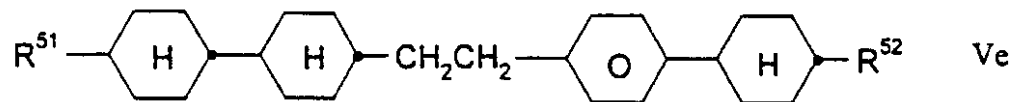
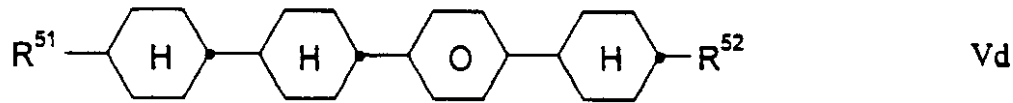
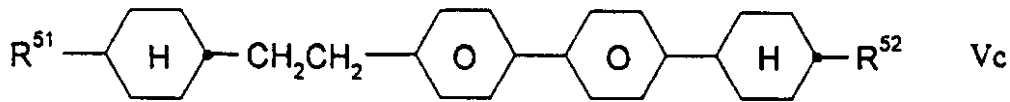
【化34】

10

20

30

40



10

20

【0068】

各式中、 R^{51} および R^{52} はそれぞれ、式Vにかかわる上記定義のとおりであり、そして L^{51} は、FまたはHである。式Va~Vgで表わされる化合物中に存在する1,4-フェニレン基はそれぞれ相互に独立して、置換基として1個または2個以上のフッ素を有することができる。

式IVa~IVoおよび式Va~Vgで表わされる化合物中に存在する R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} および R^{52} は、好ましくはそれぞれ相互に独立して、炭素原子1~12個を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシである。式IVa~IVoおよび式Va~Vgにおいて、 R^{41} および R^{51} が炭素原子1~7個を有するアルキルであり、そして R^{42} および R^{52} が炭素原子1~7個を有するアルキルまたはアルコキシである化合物は、特に好適な化合物として挙げられる。

30

しかしながら、式IVa~IVoで表わされる化合物の中で、 R^{41} および/または R^{42} がそれぞれ相互に独立して、炭素原子2~12個、特に炭素原子2~7個を有する直鎖状アルケニルである化合物はまた、好適化合物として挙げられる。

【0069】

式Vaおよび式Vgにおいて、LがFである化合物は、好適化合物として挙げられる。

特に好適な態様において、本発明による混合物は、式IIIb、式IVbおよび式Vbで表わされる化合物からなる群から選択される1種または2種以上の化合物を含有する。

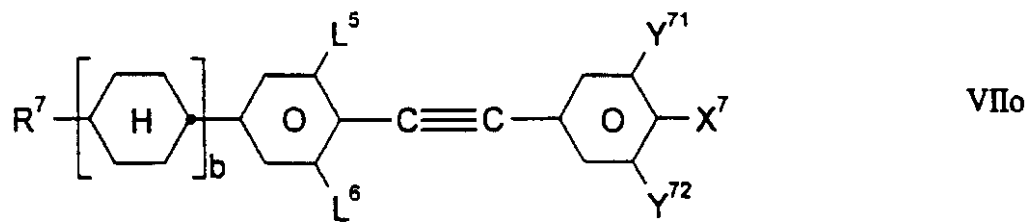
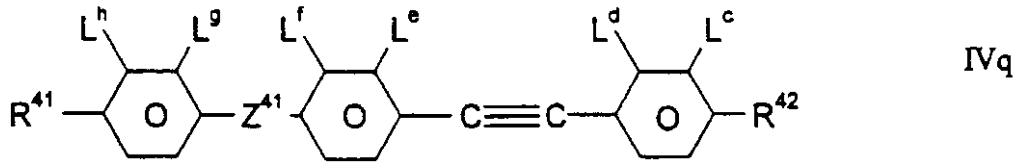
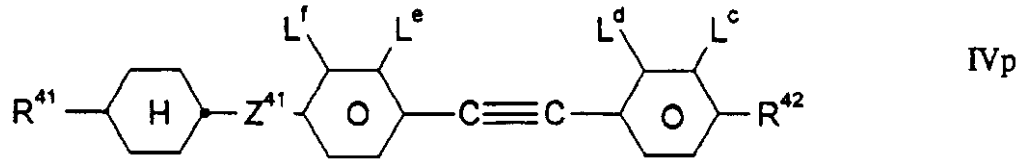
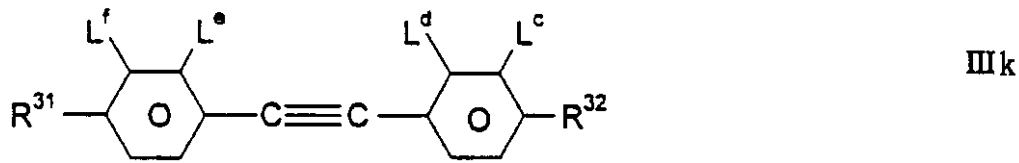
40

さらに特に好適な態様において、例えば本発明による液晶ディスプレイを、光透過率の第二次または第三次以上の極小値で動作させる場合、本発明による混合物は、液晶トラン化合物を、約5~50重量%、好ましくは5~35重量%、特に5~25重量%の量で含有する。これにより、使用される層厚さは薄くすることができ、そして応答時間を相当に短縮することができる。これらの液晶混合物中に存在させるトラン化合物は、好ましくは下記式IIIk、式VIO、式IVpおよび式IVqで表わされる化合物からなる群から選択する：

【0070】

【化35】

50



【0071】

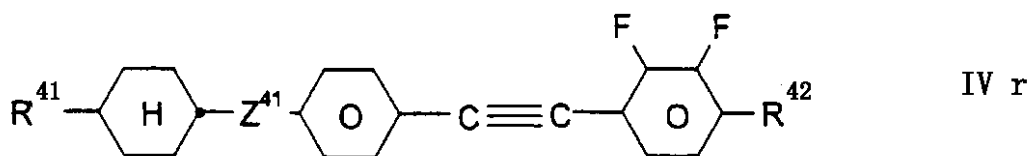
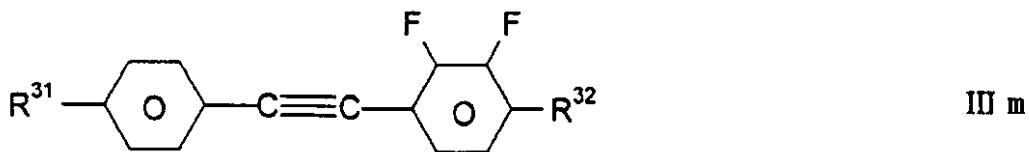
各式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} および R^7 はそれぞれ相互に独立して、式III、式IVおよび式VIIにかかわる上記定義のとおりであり、 b は0または1であり、 X^7 はF、Clまたは OCF_3 であり、 Z^{41} は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ または単結合、特に単結合であり、そして $L^c \sim L^h$ 、 L^5 および L^6 はそれぞれ相互に独立して、HまたはFであるが、3つの置換基対 L^c と L^d または L^e と L^f または L^g と L^h のいずれにおいても、各対の両方の置換基は同時に、Fではない。

もう一つの好適態様において、本発明による混合物は、好ましくは1種または2種以上の誘電的に負である化合物（ $\epsilon < 1.5$ ）を、約5～20重量%の量で含有する。

これらの化合物は好ましくは、例えばDE-A-3807801、同3807861、同3807863、同3807864または同3807908に記載されているような構造要素、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンを含有する。国際特許出願PCT/DE88/00133に記載されている、この構造要素を含有するトラン化合物、特に下記式IIIおよび式IVで表わされる化合物は、好適化合物として挙げられる：

【0072】

【化36】



10

20

30

40

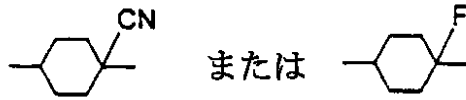
50

【0073】

各式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ相互に独立して、式IIIおよび式IVにかかわり定義されているとおりであり、そして Z^{41} は $-CH_2CH_2-$ 、 $-COO-$ または単結合である。

追加の公知の誘電的に負である化合物は、例えばDE-A-3231707またはDE-A-3407031に記載されているような、下記構造単位を含有するシクロヘキサン誘導体または2,3-ジシアノヒドロキノンの誘導体である：

【化37】



10

【0074】

式III~VIIおよびそれらの付属式で表わされる化合物およびまたその他の本発明によるディスプレイで使用することができる化合物は、公知であるか、あるいは公知化合物と同様に製造することができるかのどちらかである。

追加の好適態様において、混合物は、下記成分を含有する：

- 式VIIdにおいて、 Y^{71} 、 Y^{72} および L^5 がHである化合物、式VIIeにおいて、 Y^{71} がHである化合物、および式VIIfにおいて、基 Y^{71} および Y^{72} のうちの1個または2個がFであり、これらの基の残りがHである化合物から選択される1種、2種または3種以上の化合物。これらの化合物中に存在する基 R^7 は式IIIにかかわる上記定義のとおりであり、そして好ましくは、特に炭素原子2個、3個、4個または5個を有する直鎖状アルキルである。これらの化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは0~60重量%、特に10~45重量%である；

20

【0075】

- 式VIIkにおいて、 X^7 が OCF_3 または $OCHF_2$ であり、そして Y^{71} および Y^{72} がそれぞれ相互に独立して、HまたはFである化合物、式VIIdにおいて、 Y^{71} 、 Y^{72} および L^5 がそれぞれ相互に独立して、HまたはFである、特に L^5 がHであり、そして Y^{71} および Y^{72} がそれぞれ相互に独立して、HまたはFである化合物、および式VIImにおいて、 X^7 および Y^{71} がFであり、そして Y^{72} がHまたはFであるか、あるいは X^7 が OCF_3 であり、そして Y^{71} および Y^{72} がそれぞれ相互に独立して、HまたはFである化合物から選択される1種または2種以上、特に1種、2種、3種または4種の化合物。これらの化合物中に存在する基 R^7 は式IIIにかかわる上記定義のとおりであり、そして好ましくは、特に炭素原子2個、3個、4個または5個を有する直鎖状アルキル、あるいは直鎖状アルケニル、特にビニルまたは炭素原子3個、4個または5個を有する1E-アルケニルである。式VIIkで表わされる化合物と式IIIbで表わされる化合物とは相違している。これらの化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは0~30重量%、特に5~25重量%である；

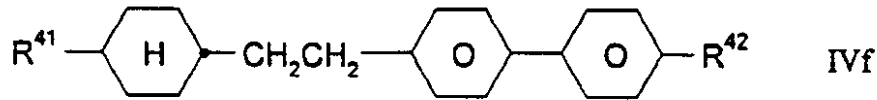
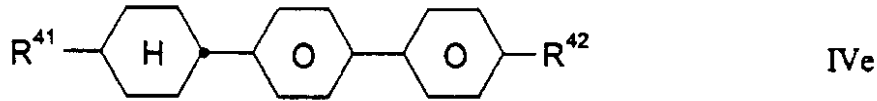
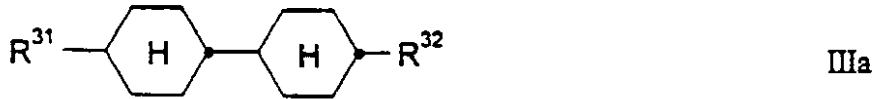
30

- 下記式で表わされる化合物から選択される1種または2種以上の化合物：

40

【0076】

【化38】



10

【 0 0 7 7 】

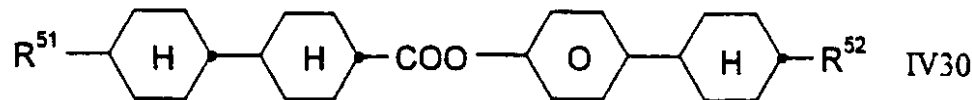
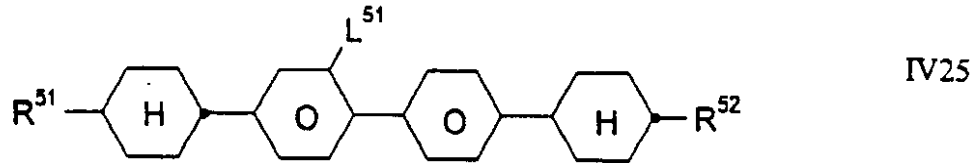
各式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ相互に独立して、炭素原子1～12個、好ましくは炭素原子1～7個を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシであるか、あるいは炭素原子2～12個、好ましくは炭素原子2～7個を有する直鎖状アルケニルである。上記化合物中に存在する1,4-フェニレン基はまた、フッ素により置換されていてもよい。これらの化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは0～35重量%、特に5～30重量%である；

20

- 下記式で表わされる化合物から選択される1種または2種以上の化合物：

【 0 0 7 8 】

【 化 3 9 】



30

【 0 0 7 9 】

各式中、 R^{51} および R^{52} はそれぞれ相互に独立して、炭素原子1～12個、好ましくは炭素原子1～7個を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシであり、そして L^{51} は、HまたはF、好ましくはFである。これらの化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは0～45重量%、特に4～30重量%である；

- 式V I I o、式I I I k、式I V pおよび式I V qで表わされる化合物から選択される1種または2種以上の化合物、特に式I I I kにおいて、 $L^c \sim L^f$ がHである化合物、および式I V pにおいて、 $L^c \sim L^f$ がHであり、そして Z^{41} が単結合である化合物から選択される1種または2種以上の化合物。これらの化合物の含有量は、全体として、混合物に基づき、好ましくは0～25重量%、特に1～15重量%である；

40

【 0 0 8 0 】

- R^1 または R^{21} が、トランス-アルケニル基またはトランス-アルケニルオキシ基である1種または2種以上の化合物；

- 式V I I eにおいて、 Y^{71} がHである1種または2種以上、特に1種、2種または3種の化合物、式V Iにおいて、 Y^{61} および Y^{62} がFである1種または2種以上、特に1種または2種の化合物、1種または2種以上、特に1種または2種の式I I I bで表わされる化合物、1種または2種以上、特に1種または2種の式I V bで表わされる化合物、およ

50

び1種または2種以上、特に1種、2種または3種の式V bで表わされる化合物。式V I I eおよび式V I、式I I I b、式I V bおよび式V bで表わされる化合物中に存在するアルキル基は、好ましくは直鎖状アルキル、特に炭素原子2個、3個、4個または5個を有する直鎖状アルキルであり、あるいは式I I I bで表わされる化合物中に存在する基R³²は、好ましくは直鎖状アルコキシ、特に炭素原子2個、3個、4個または5個を有する直鎖状アルコキシである。

【0081】

本発明による液晶混合物は、-20 まで、好ましくは-30 まで、特に好ましくは-40 までの降下温度でネマティック相を保有しながら、60、好ましくは65、特に好ましくは70の透明点 $T_{N,1}$ を達成することができる。このネマティック相範囲は、少なくとも85度、特に好ましくは少なくとも95度の幅を有する。この範囲は好ましくは、少なくとも-25 から+63 まで拡大している。

-20、好ましくは-30 における試験セルの保存寿命は、500時間よりも長く、好ましくは1000時間よりも長い。

同時に、本発明は、4、好ましくは5、特に好ましくは8、特別に好ましくは10、非常に特に好ましくは12の誘電異方性値を得ることを可能にする。従って、達成されるしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ は、 < 1.5 V、好ましくは < 1.3 V、特に好ましくは < 1.1 Vである。従って、この混合物は、低い動作電圧 V_{OP} を有することを特徴とするものである。

【0082】

特に、低い周波数依存性の態様において、 $d \cdot n = 0.5 \mu\text{m}$ におけるTNセルのしきい値電圧は、1.2 Vまたはそれ以下、好ましくは1.5 Vまたはそれ以下、特に好ましくは1.05 Vまたはそれ以下である。

本発明による液晶混合物の $d \cdot n = 0.5 \mu\text{m}$ におけるTNセルのしきい値電圧の平均温度依存度 $d [V_{(10,0,T)} / V_{(10,0,20)}] dT$ は、0 ~ 40 の範囲において、好ましくは0.15 % / 度、特に好ましくは0.08 % / 度、特別に好ましくは0.05 % / 度である。

本発明による液晶混合物の回転粘度 η_1 は、20 において、200 mPa·sよりも低く、好ましくは190 mPa·s、特に好ましくは160 mPa·s、非常に特に好ましくは145 mPa·sまたは140 mPa·s、特別に好ましくは120 mPa·sである。20 における流動粘度 V_{20} は、好ましくは60 mPa·s、特に好ましくは50 mPa·sである。

【0083】

本発明による液晶媒体の周波数依存性は、特に低温において、小さい。周波数の関数としての屈曲点の周波数 $f [\text{max } T]$ は、

- 20 において、250 kHzまたはそれ以上、好ましくは300 kHzまたはそれ以上、特に好ましくは330 kHzまたはそれ以上、非常に特に好ましくは380 kHzまたはそれ以上であり；

- 0 において、80 kHzまたはそれ以上、好ましくは160 kHzまたはそれ以上、特に好ましくは200 kHzまたはそれ以上、非常に特に好ましくは220 kHzまたはそれ以上であり；そして

- -20 において、10 kHzまたはそれ以上、好ましくは25 kHzまたはそれ以上、特に好ましくは40 kHzまたはそれ以上、非常に特に好ましくは50 kHzまたはそれ以上である。

【0084】

本発明による媒体の場合、周波数依存性曲線が指定温度について交差する周波数 $f_x (T_1, T_2)$ は、

- $T_1 = 0$ および $T_2 = 20$ において、30 kHzまたはそれ以上、好ましくは50 kHzまたはそれ以上、特に好ましくは70 kHzまたはそれ以上、非常に特に好ましくは80 kHzまたはそれ以上であり、

10

20

30

40

50

- $T_1 = -20$ および $T_2 = 0$ において、4 kHz またはそれ以上、好ましくは 6 kHz またはそれ以上、特に好ましくは 8 kHz またはそれ以上、非常に特に好ましくは 10 kHz またはそれ以上である。

本発明による媒体の 2 種の温度の変曲点における周波数間の比、 $f(\max T_2) / f(\max T_1)$ は、

- $T_1 = 0$ および $T_2 = 20$ において、3 またはそれ以下、好ましくは 2 またはそれ以下、特に好ましくは 1.7 またはそれ以下、非常に特に好ましくは 1.6 またはそれ以下であり、

- $T_1 = -20$ および $T_2 = 0$ において、10 またはそれ以下、好ましくは 8 またはそれ以下、特に好ましくは 6 またはそれ以下、非常に特に好ましくは 5 またはそれ以下である。

10

【0085】

本発明による液晶混合物は、TN 液晶ディスプレイをグーチおよびテリーの光透過率の第一次極小値で動作させる場合に好適である (C. H. Gooch, H. A. Tarry による *Electron Lett.*, 10, 2 ~ 4, 1974; C. H. Gooch, H. A. Tarry による *Appl. Phys.*, Vol. 8, 1575 ~ 1584, 1975)。この場合、本発明による液晶混合物の光学異方性値 n は、20 において、好ましくは 0.08 ~ 0.12 の範囲、特に好ましくは 0.09 ~ 0.11 の範囲にある。しかながら、本発明による液晶混合物はまた、TN 液晶ディスプレイを光透過率の第二次または第三次以上の極小値で動作させるためにも使用することができる。この場合、本発明による液晶混合物の光学異方性値 n は、20 において、好ましくは 0.10 ~ 0.20 の範囲、特に好ましくは 0.14 ~ 0.16 の範囲にある。

20

【0086】

当業者は、各成分およびそれらの重量割合を適当に選択することによって、簡単な常習的方法を用いて、TN 液晶ディスプレイの指定層厚さ d に要する光学異方性値 n を設定することができる。光路差 $d \cdot n$ の数値が特定されている場合、光学異方性値 n は、層厚さ d によって決定される。特に $d \cdot n$ 値が大きい場合、例えば本発明による TN 液晶ディスプレイを光透過率の第二次または第三次以上の極小値で動作させる場合、大きい光学異方性値 n を有する本発明による液晶混合物を使用すると一般に好ましい。この理由は、 d 値が比較的小さくなるように選択することができ、これによりより良好な応答時間値を得ることができるからである。

30

【0087】

適当な成分を選択することによって、本発明による液晶混合物の光学異方性 n 以外の性質を、或る範囲内で変えることができることは言うまでもない。例えば、別種の有利な性質を保有しながら、小さい誘電異方性値、従って低いしきい値電圧 $V_{(10,0,20)}$ で、高い透明点 $T_{N,1}$ を得ることができ、あるいは大きい誘電異方性値、従って低いしきい値電圧で、低い透明点を得ることができる。対応して僅かに増加した粘度においてさえも、大きい n 値を有する、従って低いしきい値電圧を有する混合物をまた、得ることができる。本発明による液晶媒体は好ましくは、5 ~ 25 種、特に好ましくは 6 ~ 20 種、特に 8 ~ 15 種の化合物を含有する。

40

本発明はまた、本発明による液晶媒体の電気光学ディスプレイ用の電気光学表示素子における使用に関する。

本発明はさらにまた、本発明による液晶媒体を含有する表示素子を備えた電気光学ディスプレイ、特に TN および STN ディスプレイに関する。

【0088】

偏光板、電極基板および表面処理した電極からの本発明による TN および STN ディスプレイの構造は、この方式のディスプレイに慣用の構造に相当する。ここで、「慣用の構造」の用語は、広く解釈されるべきであり、特に「大きいねじれ」および「小さいねじれ」の TN を包含する TN ディスプレイの誘導型および修正型の全部、および OMI、EVA、D-STN および補償 STN (特に膜 - 補償型) などの STN ディスプレイの誘導型お

50

よび修正型の全部、およびまた非常に特に反射型ディスプレイを包含する。

1個または2個以上の偏光板、電極基板および各場合に隣接する液晶分子の好ましい方向（ディレクター）が、通常 $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ の角度で一方の電極から他方の電極まで相互関係でねじれているように表面処理されている電極からの本発明による液晶表示素子の構築は、この方式の表示素子に慣用の構築に相当する。

ここで、「慣用の構築」の用語は、広く解釈されるべきであり、TN液晶ディスプレイの誘導型および修正型の全部を包含する。

【0089】

2枚の外側基板の表面チルト角は、同一または相違することができる。同一チルト角が好ましい。好ましいTN液晶ディスプレイは、外側基板の表面の分子の長軸と外側基板の表面との間に、 $0^{\circ} \sim 7^{\circ}$ 、好ましくは $0.01^{\circ} \sim 5^{\circ}$ 、特に $0.1^{\circ} \sim 2^{\circ}$ のプレチルト角を有する。

TN液晶ディスプレイ中の混合物のねじれ角は、 $22.5^{\circ} \sim 170^{\circ}$ 、好ましくは $45^{\circ} \sim 130^{\circ}$ 、特に好ましくは $60^{\circ} \sim 115^{\circ}$ の数値を有する。 $70^{\circ} \sim 110^{\circ}$ の数値を有するねじれ角は、特に好ましい。

しかしながら、ねじれネマティックセルに基づく、従来技術の慣用のディスプレイと本発明によるディスプレイとの本質的相違点は、液晶層の液晶パラメーターの選択にある。

【0090】

本発明に従い使用することができる液晶混合物は、それ自体公知の方法で製造される。一般に、少ない方の量で使用される成分の所望量を主成分を構成する化合物中に、有利には高められた温度で溶解する。別の慣用の方法、例えば均質混合物などの予備混合物を用いて、あるいはいわゆる「マルチボトルシステム」(“multibottle system”)を用いて、液晶混合物を製造することもできる。

誘電体はまた、当業者に公知であって、刊行物に記載されている添加剤を含有することができる。例えば、 $0 \sim 15\%$ 、好ましくは $0 \sim 10\%$ の多色性染料および/またはカイラルドーブ剤を添加することができる。添加される各化合物は、 $0.01 \sim 6\%$ 、好ましくは $0.1 \sim 3\%$ の濃度で使用される。しかしながら、液晶混合物の残りの成分、すなわち液晶またはメソゲン化合物にかかわる濃度データは、これらの添加剤の濃度を考慮することなく示されている。

【0091】

本明細書に示されている液晶混合物の物理的性質は、別段の記載がないかぎり、“Physical Properties of Liquid Crystals”, M. Becker 編集、Merck KGaAで測定されたものとして示されている。

本明細書全体をとおして、別段の記載がないかぎり、全部の温度は、摂氏度で示されており、そして組成物の全部のパーセンテージは、重量%で示されている。応答時間および粘度を包含する全部の物理データは、 20°C における数値であり、そして応答時間は、スイッチオン時間およびスイッチオフ時間の各数値が同等の大きさである動作電圧におけるこれら2種の時間の平均値 t_{av} として示されている。容量しきい値 V_0 は、誘電定数から 20°C で決定した。

【0092】

保存寿命は、それぞれの場合、 0 、 -10 、 -20 、 -30 および -40 の固定温度で5個の結合した試験セルで評価した。両側で交差偏光板と相互に結合させたセルを、24時間の間隔で、目視評価した。各温度において安定のまま保存された時間 t_{stor} 。(T)を、いずれのセルにも変化が見られない最終時間として記録した。

本明細書および下記例において、液晶化合物の構造は、略号を用いて示す。またその化学式への変換は、下記表AおよびBに従い得られる。基 C_nH_{2n+1} および C_mH_{2m+1} は全部が、 n 個または m 個の炭素原子をそれぞれ有する直鎖状アルキル基である。表Bのコードは自明である。表Aには基本構造にかかわる頭文字のみが示されている。各場合、基本構造にかかわる頭文字の後に、ハイフンで分離して、置換基 R^1 、 R^2 、 L^1 および L^2 に関するコードが示されている：

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

【表 1】

| R^1, R^2, L^1, L^2 に係るコード | R^1 | R^2 | L^1 | L^2 | |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------|-------|-------|----|
| nm | C_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H | |
| nOm | C_nH_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | H | H | |
| nO.m | OC_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H | |
| n | C_nH_{2n+1} | CN | H | H | 10 |
| nm | C_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H | |
| nOm | C_nH_{2n+1} | OC_mH_{2m+1} | H | H | |
| nO.m | OC_nH_{2n+1} | C_mH_{2m+1} | H | H | |
| nN.F | C_nH_{2n+1} | CN | H | F | |
| nF | C_nH_{2n+1} | F | H | H | |
| nOF | OC_nH_{2n+1} | F | H | H | |
| nCl | C_nH_{2n+1} | Cl | H | H | |
| nF.F | C_nH_{2n+1} | F | H | F | 20 |
| nF.F.F | C_nH_{2n+1} | F | F | F | |
| nN.F.F | C_nH_{2n+1} | CN | F | F | |
| nCF ₃ | C_nH_{2n+1} | CF ₃ | H | H | |
| nOCF ₃ | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | H | H | |
| nOCF ₃ .F | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | F | H | |
| nOCF ₃ .F.F | C_nH_{2n+1} | OCF ₃ | F | F | |
| nOCF ₂ | C_nH_{2n+1} | OCHF ₂ | H | H | |
| nOCF ₂ .F.F | C_nH_{2n+1} | OCHF ₂ | F | F | 30 |
| nS | C_nH_{2n+1} | NCS | H | H | |
| RVsN | $C_rH_{2r+1}-CH=CH-$ | CN | H | H | |
| | $C_sH_{2s}-$ | | | | |
| REsN | $C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$ | CN | H | H | |
| nAm | C_nH_{2n+1} | $COOC_mH_{2m+1}$ | H | H | |
| nOCCF ₂ .F.F | C_nH_{2n+1} | OCH_2CF_2H | F | F | |

【 0 0 9 4 】

40

好適混合物成分は、表 A および B に示されている。

本発明による混合物は好ましくは、表 B に示されている式の群から選択される 2 種の相違する種類の化合物の各少なくとも 1 種を含有する。

本発明による混合物は、特に好ましくは、表 A および B に示されている式の群から選択される 4 種の相違する種類の化合物の各少なくとも 1 種を含有する。

本発明による媒体は好ましくは、表 A の式で表わされる化合物の群からのそれぞれ 1 種または 2 種以上の化合物および表 B の式の群からの 1 種または 2 種以上の化合物を含有する。

。

本発明による媒体は、特に好ましくは、表 A および B に示されている化合物の群から選択すると好ましい、少なくとも 4 種、特に 5 種または 6 種以上の相違する種類の化合物を含

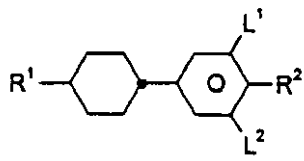
50

有する。

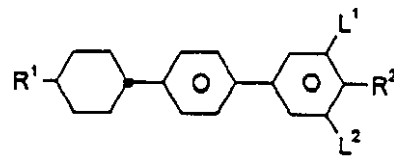
【 0 0 9 5 】

表 A

【 化 4 0 】

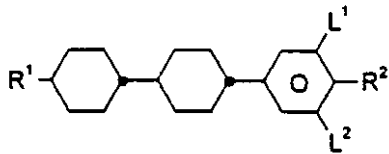


PCH

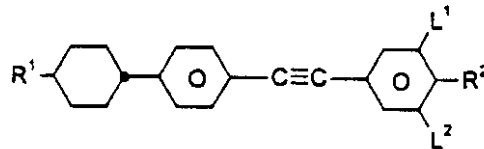


BCH

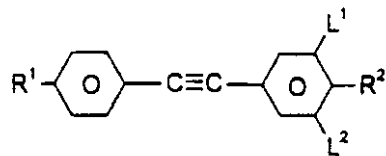
10



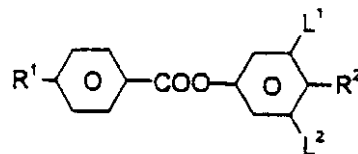
CCP



CPTP



PTP



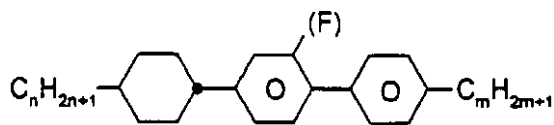
ME

20

【 0 0 9 6 】

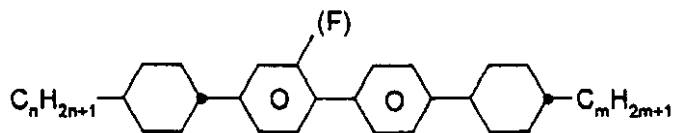
表 B

【 化 4 1 】



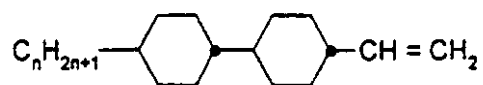
BCH-nm(F)

30



CBC-nm(F)

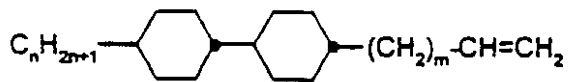
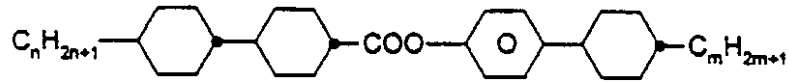
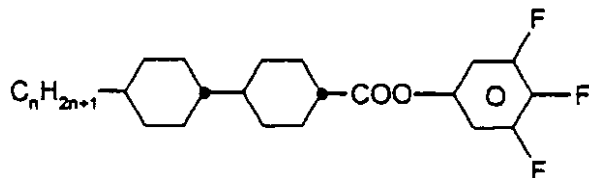
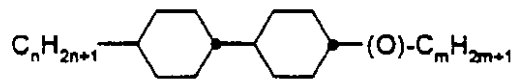
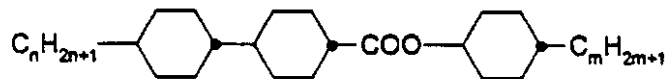
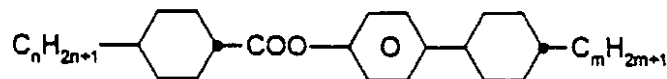
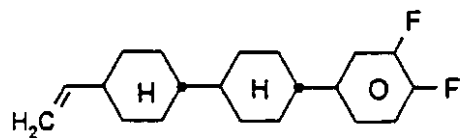
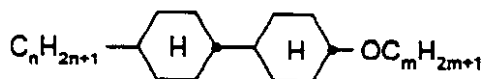
40



CC-n-V

【 0 0 9 7 】

【 化 4 2 】

**CC-n-mV****CCPC-nm****CCZU-n-F****CCH-n(O)m****CH-nm****HD-nm****CCG-V-F****CCH-nOm**

【 0 0 9 8 】

下記の略号を使用する：

T (S - N) スメクティック - ネマティック相転移温度
 T (N - I) ネマティック - アイソトロピック相転移温度
 c l . p . 透明点
 v i s c . m P a · s による回転粘度 η_1 (2 0)

10

20

30

40

50

誘電異方性 (1 k H z、 2 0)
 n 光学異方性 (5 8 0 n m、 2 0)
 急峻度 $((V_{90} / V_{20}) - 1) \times 1 0 0 \%$
 V_0 Vによる容量しきい値 (2 0)
 V_{10} しきい値 (= 1 0 %の相対コントラストにおける固有電圧
 (これはまた、 $V_{(10,0,20)}$ の略号で表わされる)
 V_{90} 9 0 %の相対コントラストにおける固有電圧
【 0 0 9 9 】
【 数 1 】

10

$$t_{ave} = \frac{t_{on} + t_{off}}{2} \quad (\text{平均応答時間})$$

T_{on} スイッチ - オンから最高コントラストの 9 0 %が達成されるまでの時間
 [不動作時間 (d e a d t i m e) または遅延時間 (d e l a y t i m e) を包含する]
 T_{off} スイッチ - オフから最高コントラストの 1 0 %が達成されるまでの時間
 V_{OP} Vによる動作電圧
 d μ mによる層厚さ
 K_{11} 弾性定数 (スプレイ)
 K_{13} 弾性定数 (ベンド)

20

【 0 1 0 0 】

図面の簡単な説明

図 1 は、各種固定温度における例 1 からの液晶媒体 A - 1 にかかわる の周波数依存性を示している。2 0 におけるデータが三角印で示されており、0 におけるデータが四角印で示されており、そして - 2 0 におけるデータが菱形印で示されている。

図 1 と同様に、図 2 は、例 2 からの液晶媒体 A - 2 にかかわる の周波数依存性を示している。温度にかかわる形印は、次のとおりである：四角：2 0 、三角：0 および菱形：- 2 0 。

30

図 1 と同様に、図 3 は、比較例 1 からの液晶媒体 C - 1 にかかわる の周波数依存性を示している。温度にかかわる形印は、次のとおりである：四角：2 0 、菱形：0 および三角：- 2 0 。

【 0 1 0 1 】**【 実施の形態 】**

以下の例は、本発明を制限することなく、本発明を説明しようとするものである。温度は全部が、摂氏度で示されている。m . p . は融点を表わし、c l . p . または $T_{(N,1)}$ は透明点を表わす。n は光学異方性 (5 8 9 n m、 2 0) を表わし、 は誘電異方性 (1 k H z、 2 0) を表わし、そして粘度 ($m m^2 / 秒$) は 2 0 で測定した数値である。

40

C は結晶相を表わし、S はスメクティック相を表わし、 S_C はスメクティック C 相を表わし、 S_B はスメクティック B 相を表わし、N はネマティック相を表わし、そして I はアイソトロピック相を表わす。

V_{10} は、1 0 %の相対コントラストにおける電圧を表わす (基板表面に対して垂直の視覚方向)。n は光学異方性を表わし、そして n_0 は常光線屈折率を表わす。これは、各場合に、別段の記載がないかぎり、5 8 9 n m で測定した。

【 0 1 0 2 】

は誘電異方性を表わす (= - 、ここで、 は分子長軸に対して平行の誘電定数を表わし、そして は分子長軸に対して垂直の誘電定数を表わす)。別段の記載がないかぎり、 は、1 k H z、 2 0 で測定した。 η_1 は回転粘度を表わし、k

50

η は弾性定数を表わす。回転粘度は、目盛り付き測定装置を用いて測定した。Merck KGaAからのZLI-4792の20における回転粘度値は、133 mPa・sであった。別段の記載がないかぎり、電気光学データは、TNセルにおいて、第一次極小値（すなわち、0.5 μm の $d \cdot n$)で20において測定した。別段の記載がないかぎり、全部の物理的性質は、20に関するものであり、20で測定した。本明細書全体の全部の濃度にかかわるデータは、重量パーセントで示されている。

【0103】

保存時間 t_{store} (T) は、交差偏光板を備え、 $d \cdot n = 0.5 \mu\text{m}$ を有し、DuPont, 米国からのCU-1511を含有する、シールされたTN試験セルにおいて固定温度で測定した。示されている安定保存時間は、5個の試験セルのいずれにおいても、目

10

例1

液晶混合物A-1を、常習的方法で製造した。

表1：液晶混合物A-1

組成

【0104】

【表2】

| 化合物 | 濃度/% |
|------------|-------|
| PCH-3N.F.F | 10.0 |
| PCH-5N.F.F | 20.0 |
| PCH-302 | 12.0 |
| CCPC-33 | 6.0 |
| CCPC-34 | 6.0 |
| BCH-32 | 8.0 |
| CC-5-V | 10.0 |
| CBC-33 | 2.0 |
| PCH-3 | 11.0 |
| CCZU-3-F | 12.0 |
| PTP-102 | 3.0 |
| | 100.0 |

20

30

【0105】

物理的性質：

【表3】

| | |
|---|--------------------------------|
| $T_{(N,I)}$ | 65.0°C |
| $T_{store} (-30°C)$ | > 1000 h |
| $\Delta n (589 \text{ nm}, 20°C)$ | 0.1009 |
| $N_o (589 \text{ nm}, 20°C)$ | 1.4877 |
| $K_1 (20°C)$ | $8.5 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ |
| $K_3/K_1 (20°C)$ | 1.53 |
| $\Delta \varepsilon (1 \text{ kHz}, 20°C)$ | 12.0 |
| $\varepsilon_{\perp} (1 \text{ kHz}, 20°C)$ | 5.5 |
| $TN(d \cdot \Delta n = 0.50 \mu\text{m}, \phi = 90°)$ | |
| $V_{10}(0°, 20°C)$ | 1.03 V |

10

【0106】

誘電定数、特に の周波数依存性を評価した。ここでは、20、0 および -20 の3種の温度における誘電定数を、各場合、0.3Vの電圧においてHewlett Packard (米国)からのHP4192ALFインピーダンス分析計を用い、0.1kHz (100Hz) から1000kHzまでのアドレス電圧で測定した。

この結果は、図1にグラフで示されている。指定温度において、 は初期には、周波数が増加しても一定のままとどまるが、周波数がさらに大きくなると、例えば20で約30kHzにおいて、降下を始める(三角印)。

20

さらに大きい周波数において、 d/df の負の傾斜は、初期に絶対値で増加するが、変曲点後に、再降下する(20で約330kHz)。さらに大きい周波数において、 は、一般に負の符号を有する最低値を通過する($T = -20$ の場合の数値(菱型)参照)。この場合の最低値は約330kHzである。

【0107】

温度が降下するのに従い、 は、一方で小さい周波数において増加し、例えば1kHzにおいて、20から0を経て-20の温度で、12.7から15.4を経て18.2まで増加する。

30

しかしながら、低温において、 は、他方で小さい周波数においてさえも降下を開始する。従って、種々の温度にかかわる曲線は交差する。例えば、10kHzの周波数において、0にかかわる曲線(四角印)は、-20にかかわる曲線(菱形印)を切断する。この固有周波数および 値を、表1および2に示す。

【0108】

表1：媒体の固有周波数

【表4】

| 媒体 | A-1 | A-2 | C-1 |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|
| $F_x(0°C \text{ m} 20°C) / \text{Hz}$ | 80 | 80 | 27 |
| $F_x(-20°C, 0°C) / \text{Hz}$ | 10 | 11 | 2.1 |
| $F(\Delta \varepsilon'_{max}, 20°C)$ | 330 | 390 | 220 |
| $F(\Delta \varepsilon'_{max}, 0°C)$ | 230 | 250 | 61 |
| $F(\Delta \varepsilon'_{max}, -20°C)$ | 50 | 52 | 5.3 |

40

【0109】

表2：媒体の固有誘電異方性

【表5】

| 媒体 | A-1 | A-2 | C-1 |
|---|------|------|------|
| $\Delta\epsilon(1 \text{ kHz}, 20^\circ\text{C})$ | 12.7 | 12.2 | 14.7 |
| $\Delta\epsilon(1 \text{ kHz}, 0^\circ\text{C})$ | 15.4 | 14.8 | 18.1 |
| $\Delta\epsilon(1 \text{ kHz}, -20^\circ\text{C})$ | 18.2 | 17.4 | 20.7 |
| $\Delta\epsilon(10 \text{ kHz}, 20^\circ\text{C})$ | 12.6 | 12.2 | 14.6 |
| $\Delta\epsilon(10 \text{ kHz}, 0^\circ\text{C})$ | 15.3 | 14.6 | 17.4 |
| $\Delta\epsilon(10 \text{ kHz}, -20^\circ\text{C})$ | 15.3 | 15.0 | 3.4 |
| $\Delta\epsilon(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, 20^\circ\text{C})$ | 5.1 | 5.2 | 6.2 |
| $\Delta\epsilon(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, 0^\circ\text{C})$ | 5.4 | 5.5 | 7.6 |
| $\Delta\epsilon(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, -20^\circ\text{C})$ | 6.4 | 7.2 | 10.4 |

10

【 0 1 1 0 】

例 2

液晶混合物 A - 2 を、例 1 に記載のとおりに製造した。

表 2 : 液晶混合物 A - 2

組成

【表 6】

20

| 化合物 | 濃度 /% |
|------------|-------|
| PCH-3N.F.F | 10.0 |
| PCH-5N.F.F | 20.0 |
| CCPC-33 | 6.0 |
| CCPC-34 | 6.0 |
| BCH-32 | 10.0 |
| CC-5-V | 21.0 |
| PCH-3 | 10.0 |
| CCZU-3-F | 12.0 |
| PTP-102 | 5.0 |
| | 100.0 |

30

【 0 1 1 1 】

物理的性質：

【表 7】

| | |
|---|--------------------------------|
| $T_{(N,I)}$ | 70.5°C |
| $T_{\text{store}} (-30^\circ\text{C})$ | > 1000 h |
| $\Delta n (589 \text{ nm}, 20^\circ\text{C})$ | 0.1015 |
| $N_o (589 \text{ nm}, 20^\circ\text{C})$ | 1.4860 |
| $\Delta\varepsilon (1 \text{ kHz}, 20^\circ\text{C})$ | 11.8 |
| $\varepsilon_{\perp} (1 \text{ kHz}, 20^\circ\text{C})$ | 5.2 |
| $K_1 (20^\circ\text{C})$ | $8.6 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ |
| $K_3/K_1 (20^\circ\text{C})$ | 1.71 |
| $\gamma_1 (20^\circ\text{C})$ | 118 |
| TN ($d \cdot \Delta n = 0.50 \mu\text{m}, \phi=90^\circ$) | |
| $V_{10} (0^\circ, 20^\circ\text{C})$ | 1.13 V |

10

【 0 1 1 2 】

例 1 と同様に、誘電定数、特に の周波数依存性を上記温度で評価した。この結果は、図 2 に示されている。固有数値は、表 1 および 2 に示されている。

例 1 の混合物 A - 1 と比較して、混合物 A - 2 の場合に、周波数の増加に従う の減少は、全温度において、大きい周波数の方に移動する。

20

これは、図 1 と図 2 との直接比較から見ることができ、対応して、固有周波数から証明される。混合物 A - 2 の場合、混合物 A - 1 と比較して、各温度において、 の減少にかかわる固有の数値は、大きい周波数の方に移動するばかりでなく、またこの移動は、特に高温よりも低温でいっそう際立つ。従って、全部の温度にかかわる曲線は、A - 1 の場合と比較して、A - 2 の場合には、一緒に密接している。

すなわち、周波数依存性は、各種温度で、より類似する。

【 0 1 1 3 】

比較例 1

下記表に示されている組成を有する液晶混合物 C - 1 を製造した。

表 3 : 液晶混合物 C - 1

30

組成

【 表 8 】

| 化合物 | 濃度 | % |
|---------|-------|----|
| ME2N.F | 3.0 | |
| ME3N.F | 3.0 | |
| ME4N.F | 5.0 | |
| ME5N.F | 11.0 | |
| ME7N.F | 11.0 | |
| ME10.5 | 6.0 | 10 |
| PCH-301 | 10.0 | |
| PCH-302 | 3.0 | |
| CCH-301 | 8.0 | |
| CCH-303 | 11.0 | |
| CCPC-33 | 3.0 | |
| HD-34 | 7.0 | |
| HD-35 | 7.0 | |
| CH-33 | 3.0 | 20 |
| CH-35 | 3.0 | |
| CH-43 | 3.0 | |
| CH-45 | 3.0 | |
| | 100.0 | |

【 0 1 1 4 】

物理的性質：

【 表 9 】

| | | |
|---|--------------------------------|----|
| $T_{(N,I)}$ | 69°C | 30 |
| $T_{store} (-30°C)$ | >1000 h | |
| $\Delta n (589 \text{ nm}, 20°C)$ | 0.1017 | |
| $N_o (589 \text{ nm}, 20°C)$ | 1.4876 | |
| $\Delta \epsilon (1 \text{ kHz}, 20°C)$ | 15.3 | |
| $\epsilon_{\perp} (1 \text{ kHz}, 20°C)$ | 6.1 | |
| $K_1 (20°C)$ | $9.2 \cdot 10^{-12} \text{ N}$ | |
| $K_3/K_1 (20°C)$ | 1.42 | |
| $\gamma_1 (20°C)$ | 184 | 40 |
| TN ($d \cdot \Delta n = 0.50 \mu\text{m}, \phi = 90^\circ$) | | |
| $V_{10} (0^\circ, 20°C)$ | 1.05 V | |

【 0 1 1 5 】

例 1 と同様に、 の周波数依存性を 3 種の温度で評価した。この結果は、図 3 に示されており、そして表 1 および 2 に包含されている。

混合物 C - 1 の場合、 は、 - 2 0 において約 0 . 1 k H z (2 0 0 k h z) における一定の数値からすでに移動を始める。

A - 1 および A - 2 の両方と比較して、C - 1 の場合に、 の温度依存性は、いっそう際立っている。全温度において、 の周波数依存性は、A - 1 および A - 2 の場合と比較して C - 1 の場合にいっそう大きい。すなわち、各場合、 は小さい周波数ですでに降下を始める。さらにまた、A - 1 および A - 2 の場合との差は、温度が低いほど、いっそう際立つ。

【0116】

例 3

例 1 に記載されているとおりに、液晶混合物 A - 3 を製造した。

表 4 : 液晶混合物 A - 3

組成および性質

10

【表 10】

| | | | | |
|------------|-------|---------------------------------------|--------------------------------|----|
| PCH-3 | 10.0% | 透明点 [°C]: | +65.5 | |
| PCH-3N.F.F | 10.0% | $\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C): | +12.4 | |
| PCH-5N.F.F | 20.0% | Δn (589 nm, 20°C): | +0.0981 | |
| CCG-V-F | 14.0% | γ_1 [mPa·s] | 140 | |
| CCZU-3-F | 10.0% | K_{11} (20°C) | $7.3 \cdot 10^{-12} \text{N}$ | |
| PCH-302 | 14.0% | K_{33} (20°C) | $14.7 \cdot 10^{-12} \text{N}$ | 20 |
| BCH-32 | 10.0% | K_{33}/K_{11} (20°C) | 2.01 | |
| CCPC-33 | 6.0% | TN 90° | | |
| CCPC-34 | 6.0% | $d \cdot \Delta n$ [μm]: | 0.50 | |
| | | V_0 [V]: | 0.81 | |

【0117】

比較例 2

下記表に示されている組成を有する液晶混合物 C - 2 を製造した。

表 5 : 液晶混合物 C - 2

30

組成および性質

【表 11】

| | | | | |
|---------|-------|---------------------------------------|--------------------------------|----|
| ME2N.F | 3.0% | 透明点 [°C]: | +69 | |
| ME3N.F | 3.0% | $\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C): | +15.3 | |
| ME4N.F | 5.0% | Δn (589 nm, 20°C): | +0.1017 | |
| ME5N.F | 11.0% | γ_1 [mPa·s] | 184 | |
| ME7N.F | 11.0% | K_{11} (20°C) | $9.2 \cdot 10^{-12} \text{N}$ | |
| ME10.5 | 6.0% | K_{33} (20°C) | $13.0 \cdot 10^{-12} \text{N}$ | |
| PCH-301 | 10.0% | K_{33}/K_{11} (20°C) | 1.42 | 10 |
| PCH-302 | 3.0% | TN 90° | | |
| CCH-301 | 8.0% | $d \cdot \Delta n$ [μm]: | 0.50 | |
| CCH-303 | 11.0% | V_0 [V]: | 0.86 | |
| CCPC-33 | 3.0% | $V_{(10,0,20)}$ [V]: | 1.05 | |
| HD-34 | 7.0% | | | |
| HD-35 | 7.0% | | | |
| CH-33 | 3.0% | | | |
| CH-35 | 3.0% | | | 20 |
| CH-43 | 3.0% | | | |
| CH-45 | 3.0% | | | |

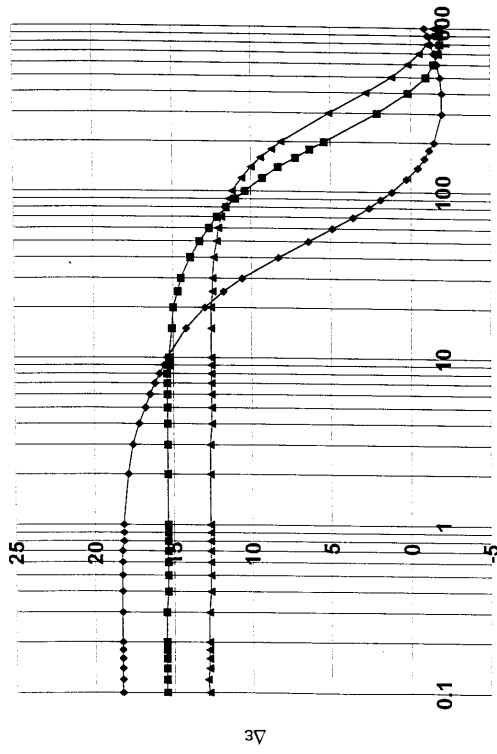
【図面の簡単な説明】

【図 1】例 1 からの液晶媒体 A - 1 にかかわる、各種固定温度における の周波数依存性を示すグラフ。

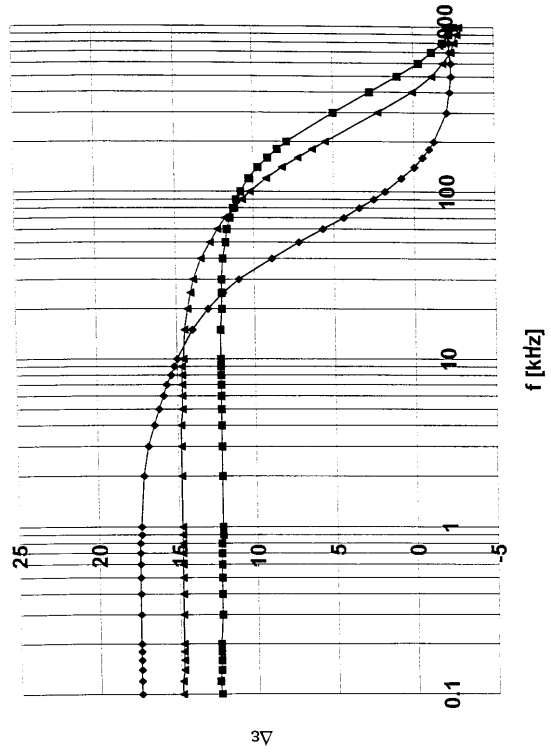
【図 2】例 2 からの液晶媒体 A - 2 にかかわる、各種固定温度における の周波数依存性を示すグラフ。

【図 3】比較例 1 からの液晶媒体 C - 1 にかかわる、各種固定温度における の周波数依存性を示すグラフ。 30

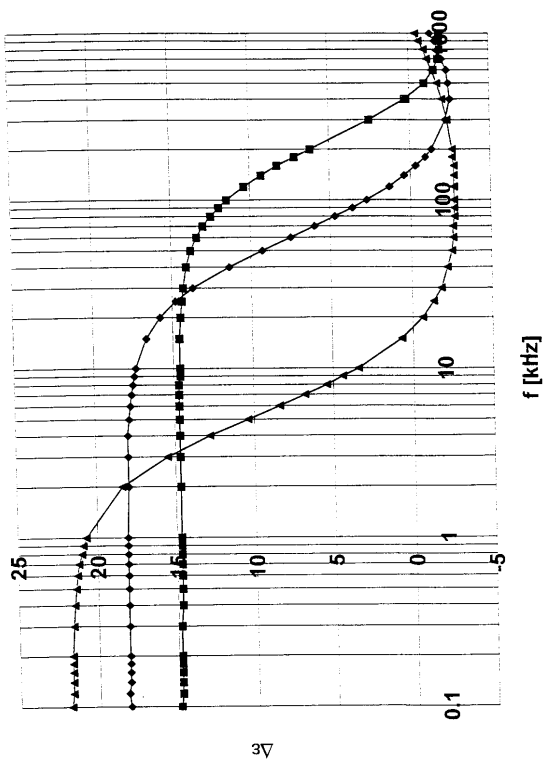
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 樽見 和明
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 マーカス・ロイター
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 アイケ・ポーチュ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 ミハエル・シュワルツ
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0
- (72)発明者 フォルカー・ライフェンラート
ドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
5 0

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 4 0 1 5 7 (J P , A)
独国特許出願公開第 1 9 7 4 8 6 1 8 (D E , A 1)
特開平 1 1 - 0 9 2 7 6 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 8 8 1 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 19/30
C09K 19/42
C09K 19/44
C09K 19/46
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)