



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108101787 A

(43)申请公布日 2018.06.01

(21)申请号 201711251060.0

G02F 1/1337(2006.01)

(22)申请日 2017.12.01

(71)申请人 阜阳欣奕华材料科技有限公司
地址 236000 安徽省阜阳市颍州区阜阳合
肥现代产业园区天柱山路1号

(72)发明人 王志勇 宋斌 李可贵 夏治国
任俊 徐宁

(74)专利代理机构 北京中博世达专利商标代理
有限公司 11274

代理人 申健

(51)Int.Cl.

C07C 69/54(2006.01)

C07C 69/94(2006.01)

C07C 67/14(2006.01)

C09K 19/56(2006.01)

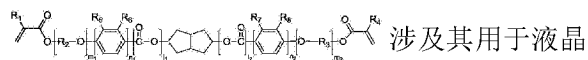
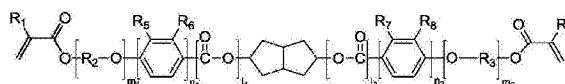
权利要求书5页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

一种可聚合化合物及其制备方法、显示装置

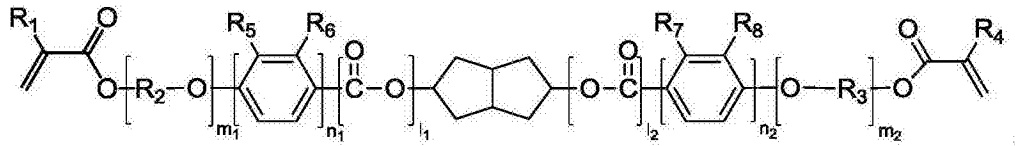
(57)摘要

本发明提供一种可聚合化合物及其制备方法、显示装置,涉及液晶显示领域,该可聚合化合物适合作为反应性介晶质,用于聚合物稳定配向的液晶介质中提高液晶分子的响应速度。该可聚合化合物的结构通式为:



涉及其用于液晶介质中的用途。

1. 一种可聚合化合物,其特征在于,所述可聚合化合物的结构通式为:

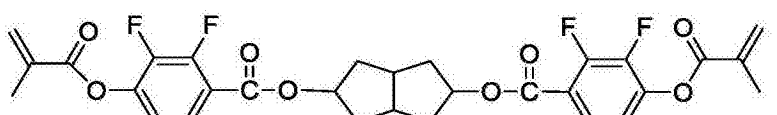
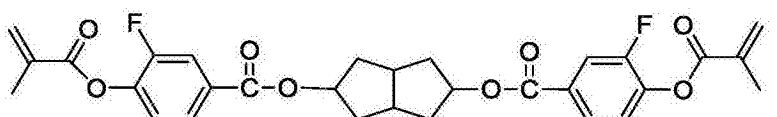
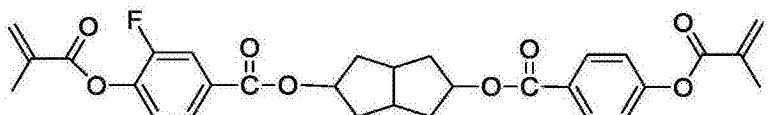
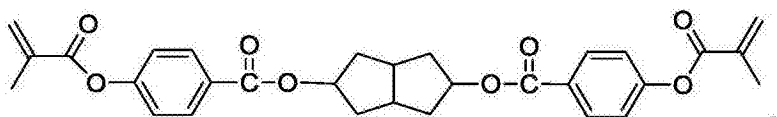
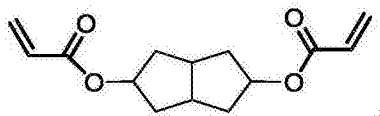
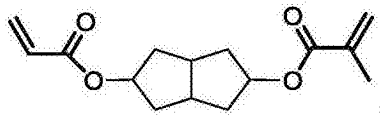
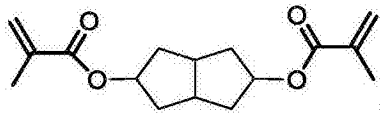


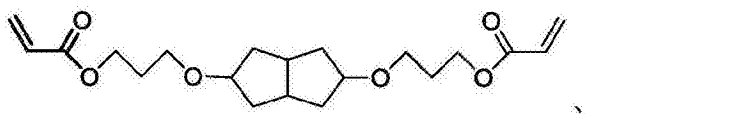
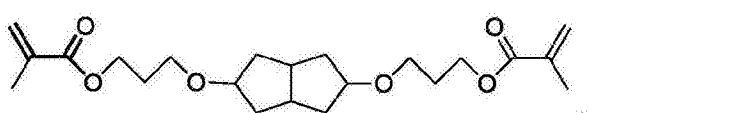
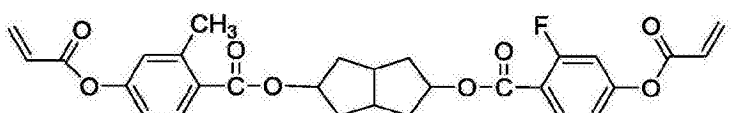
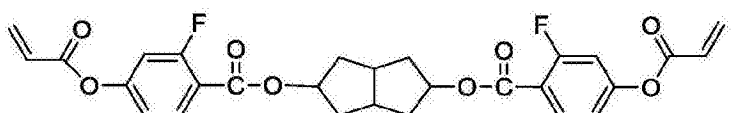
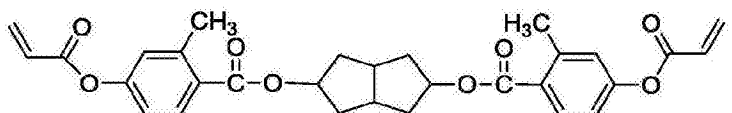
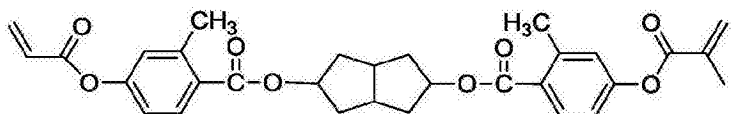
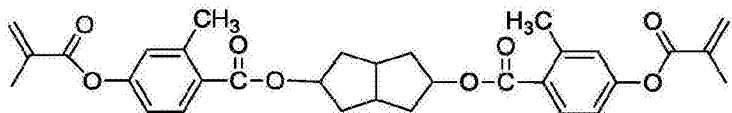
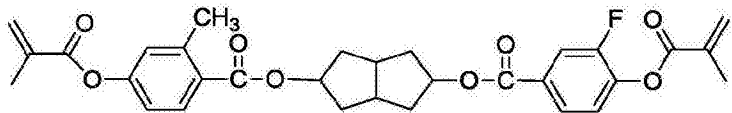
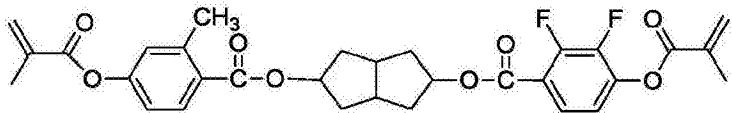
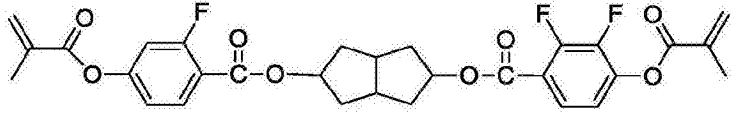
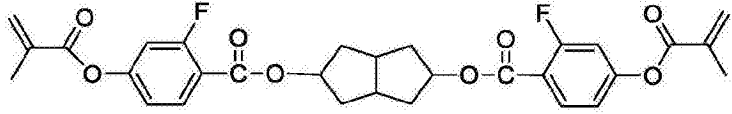
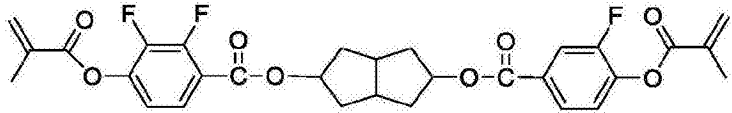
所述结构通式中:

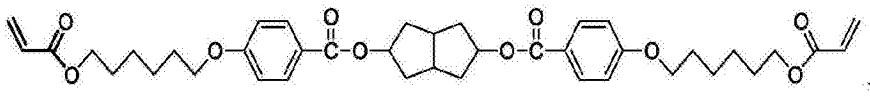
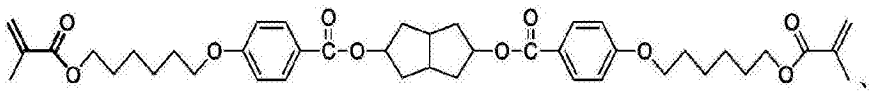
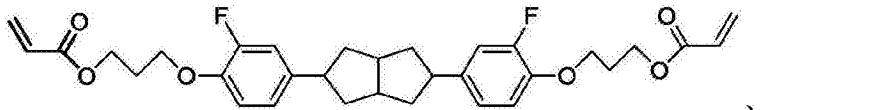
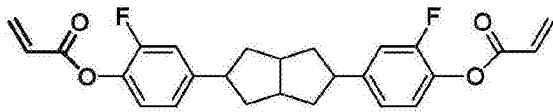
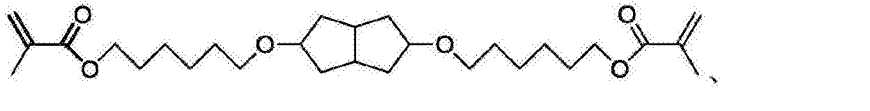
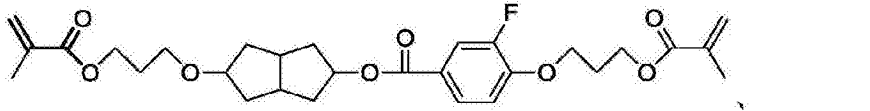
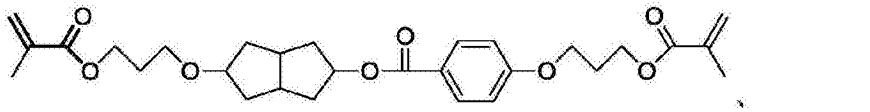
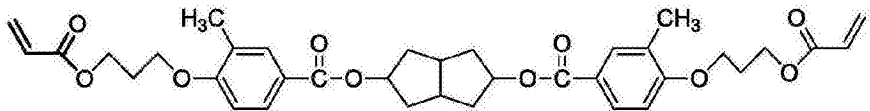
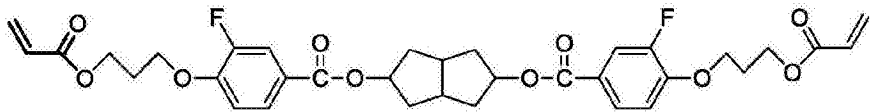
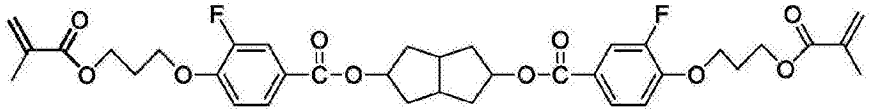
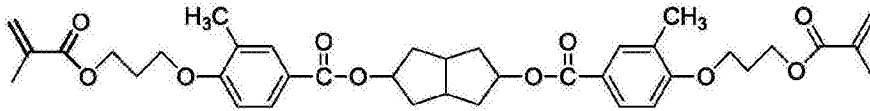
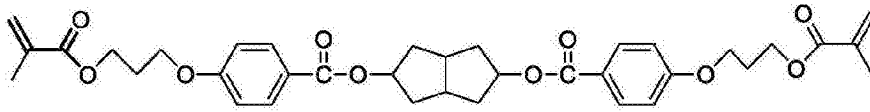
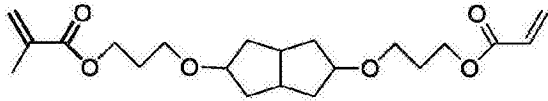
m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 、 l_1 和 l_2 的取值各自独立地选自0或1;

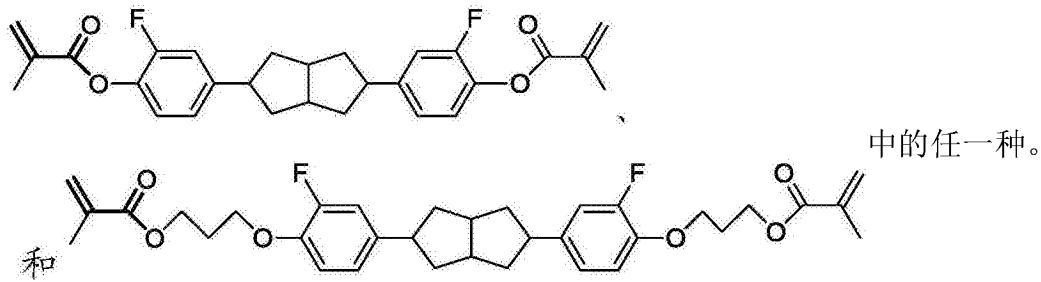
R_1 、 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基; R_2 、 R_3 各自独立地表示 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链烷烃; R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子、氟原子、甲基中的任意一个。

2. 根据权利要求1所述的可聚合化合物,其特征在于,所述结构通式具体为结构式:









3. 一种用于形成权利要求1或2所述的可聚合化合物的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:

制备丙烯酰氯的步骤;

制备4-羟基烷氧基苯甲酸的步骤;

制备4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸的步骤;

酰化4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸,生成4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯的步骤;

使制备的所述4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷发生酰化反应生成所述可聚合化合物的步骤。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:

制备甲基丙烯酰氯的步骤;

使制备的所述甲基丙烯酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷发生酰化反应,生成所述可聚合化合物的步骤。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:

制备丙烯酰氯的步骤;

制备3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷的步骤;

使制备的所述3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷与卤代醇发生反应,生成羟基的中间体的步骤;

使制备的所述羟基的中间体与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯发生酰化反应,生成所述可聚合化合物的步骤。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:

制备丙烯酰氯的步骤;

制备3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷的步骤;

使制备的所述3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯发生酰化反应,生成所述可聚合化合物的步骤。

8. 一种显示装置,包括:对盒设置的第一基板与第二基板、灌注在所述第一基板与所述第二基板之间的液晶层;其特征在于,所述液晶层包括如权利要求1或2所述的可聚合化合物。

9. 根据权利要求8所述的显示装置,其特征在于,所述可聚合化合物占所述液晶层总质

量分数的0.01%~5%。

10.一种显示装置,包括:显示面板和设置在所述显示面板出光侧的增亮膜;其特征在于,构成所述增亮膜的材料包括权利要求1或2所述的可聚合化合物。

一种可聚合化合物及其制备方法、显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及液晶显示领域,尤其涉及一种可聚合化合物及其制备方法、显示装置。

背景技术

[0002] 目前广视角液晶面板通常采用MVA (Multi-domain Vertical Alignment,多畴垂直配向)和IPS (In-Plane Switching,平面转换)型液晶技术。其中,MVA技术是一种多畴垂直配向技术。其原理是利用突出物使液晶分子静止时偏向某一个角度,而并非传统的直立式;这样一来,当通过施加电压使液晶分子偏转成水平状态时则可以让背光更为快速地通过,从而大幅度缩短液晶分子的响应时间,也因为突出物改变了液晶分子的配向,从而让液晶面板显示的视野角度更为宽广,可增加视角达 160° 以上,液晶的响应时间缩短至20ms以内。

[0003] 在MVA型液晶面板中,为了实现广视角化,施加的外加电压需要使液晶分子向4个方向倾斜,需要配置排列复杂的突出物和ITO slit (Indium Tin Oxide slit,氧化铟锡电极上的狭缝),导致整个液晶面板的光透过率变得更低。如果将这些配置简单化,并增大突出物的间隔和/或ITO slit的宽度,则能提高光透过率。但是这样配置的结构会导致液晶分子由倾斜向水平方向的传播变的很慢,导致液晶分子的响应速度变慢。

[0004] 现有技术中为了解决这种响应时间慢的问题,可通过向液晶面板之间加入含有可聚合单体 (monomer)的液晶混合物,先通过施加的电场使液晶分子倾倒,再利用紫外光照射面板使可聚合单体发生聚合反应形成具有引导液晶分子倾倒的聚合物颗粒,将这些聚合物颗粒沉积在基板表面从而起到配向的作用,这种技术成为PSA (Polymer Sustained Alignment,聚合物稳定)技术。

[0005] 进一步发展的PS (Polymer Stabilized,聚合物稳定的)显示器,同样也是利用了上述的聚合物支持的配向原理。在这类型的显示器中,少量(加入量少于1wt%,通常为0.3wt%)的可聚合化合物加入到液晶介质中,且在引入到液晶介质中之后,在电极间施加电压下通过原位聚合或交联,在紫外光下发生光致聚合反应,这类化合物称为“反应性介晶质 (Reactive Mesogens, RMS)。

[0006] 液晶组合物对紫外光及热稳定性与液晶显示元件寿命有很大关系,液晶组合物具有大电阻率可实现显示元件高电压保持率及高对比度。因此,液晶组合物应具有在初阶段不仅在室温下具有大电阻率而且高温下亦具有大电阻率,并且经过长时间以及高温后液晶电阻率仍保持较高的稳定性能。应用于聚合物稳定配向的液晶介质对高温稳定性、紫外光稳定性要求更高。此外,聚合物稳定配向的液晶组合物应具有低旋转粘度、响应速度快、高电阻率和高电压保持率的性能。为了获得稳定和均匀的光学各向异性物质,能够在液晶使用条件下维持液晶分子的均匀取向状态,加入到液晶介质中的可发生聚合反应的化合物应具有稳定的光、热等物理、化学性质、具有优异的取向性能。

[0007] 然而,现有技术中已知的液晶组合物和RMS在PS (或PSA)显示器中的应用仍具有一些缺点。并且经常难以找到比采用预倾斜测量的直接的PSA试验更合适的选择标准。如果希

望借助于紫外光而不添加光引发剂进行聚合,则合适的可聚合化合物的选择范围变得更小。另外,液晶组合物+所选择的可聚合组分材料体系应具有最低的可能的旋转粘度和尽可能较优的电性能,即“电压保持率”(Voltage Holding Ratio, VHR)。在PSA-VA方面,采用紫外光辐照后的液晶分子高电压保持率是尤为重要的然而并不是所有的液晶组合物+可聚合组分的组合都适合用于PS(或PSA)显示器,原因在于液晶分子没有出现预期的倾斜或者出现倾斜角度不足的问题,或是对于VHR对于TFT(Thin Film Transistor, 薄膜晶体管)显示应用而言是不充分。因此,需要在稳定性等方面对其进行改进和优化提高性能。

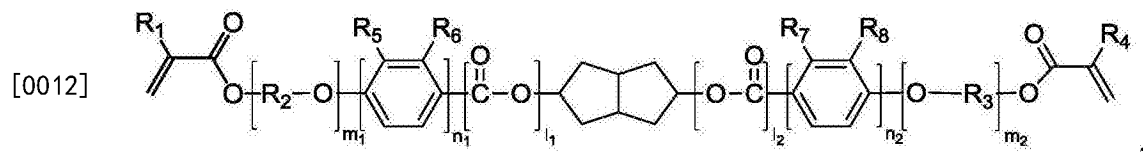
[0008] 现有技术中采用的可聚合化合物通常是以苯环类结构为可聚合单体的主体骨架,搭配丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等官能团组成的可聚合单体化合物。此类分子具有的高刚性使其在液晶介质中的溶解度较低,并容易引发液晶介质中其他添加剂组分之间的低互溶性等问题。并且,这类聚合物单体发生聚合反应时需要紫外光照,以苯环等含共轭 π 电子为主体骨架的可聚合单体在光照下稳定性较低。

发明内容

[0009] 鉴于此,为解决现有技术的不足,本发明的实施例提供一种可聚合化合物及其制备方法、显示装置,该可聚合化合物具有紫外光照下良好稳定性,更适合于加入到液晶介质中提高液晶分子的响应速度。

[0010] 为达到上述目的,本发明的实施例采用如下技术方案:

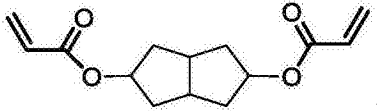
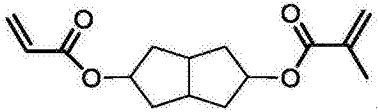
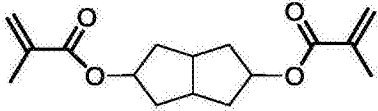
[0011] 第一方面、本发明实施例提供了一种可聚合化合物,所述可聚合化合物的结构通式为:



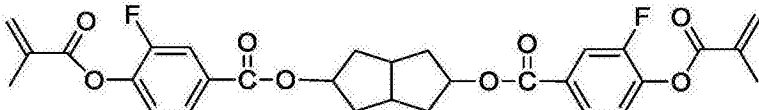
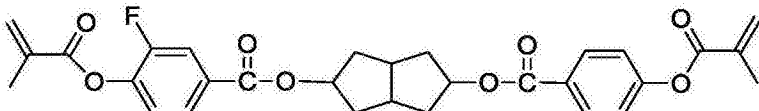
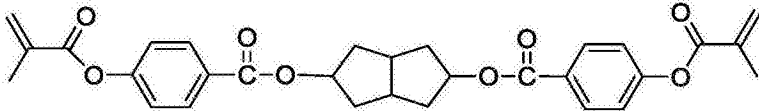
所述结构通式中:

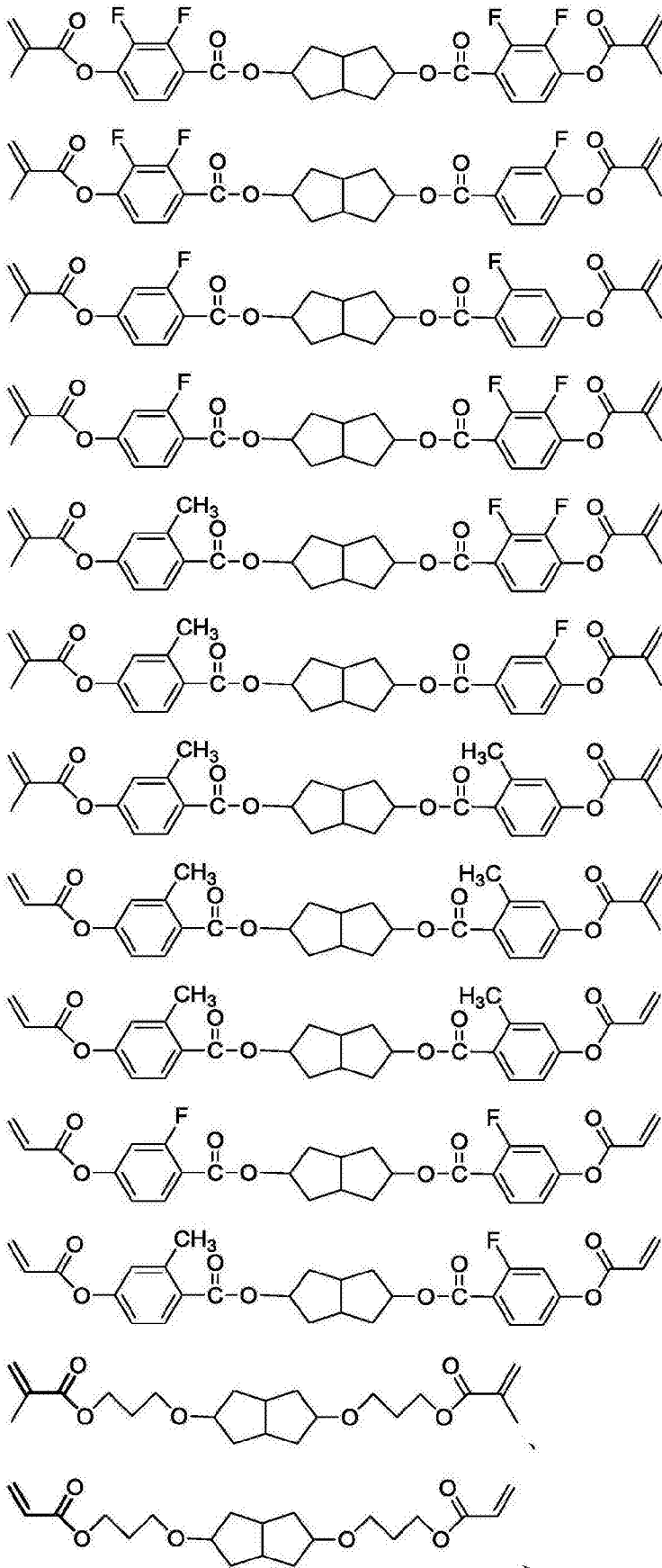
[0013] m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 、 I_1 和 I_2 的取值各自独立地选自0或1; R_1 、 R_4 各自独立地表示氢原子或甲基; R_2 、 R_3 各自独立地表示 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链烷烃; R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子、氟原子、甲基中的任一个。

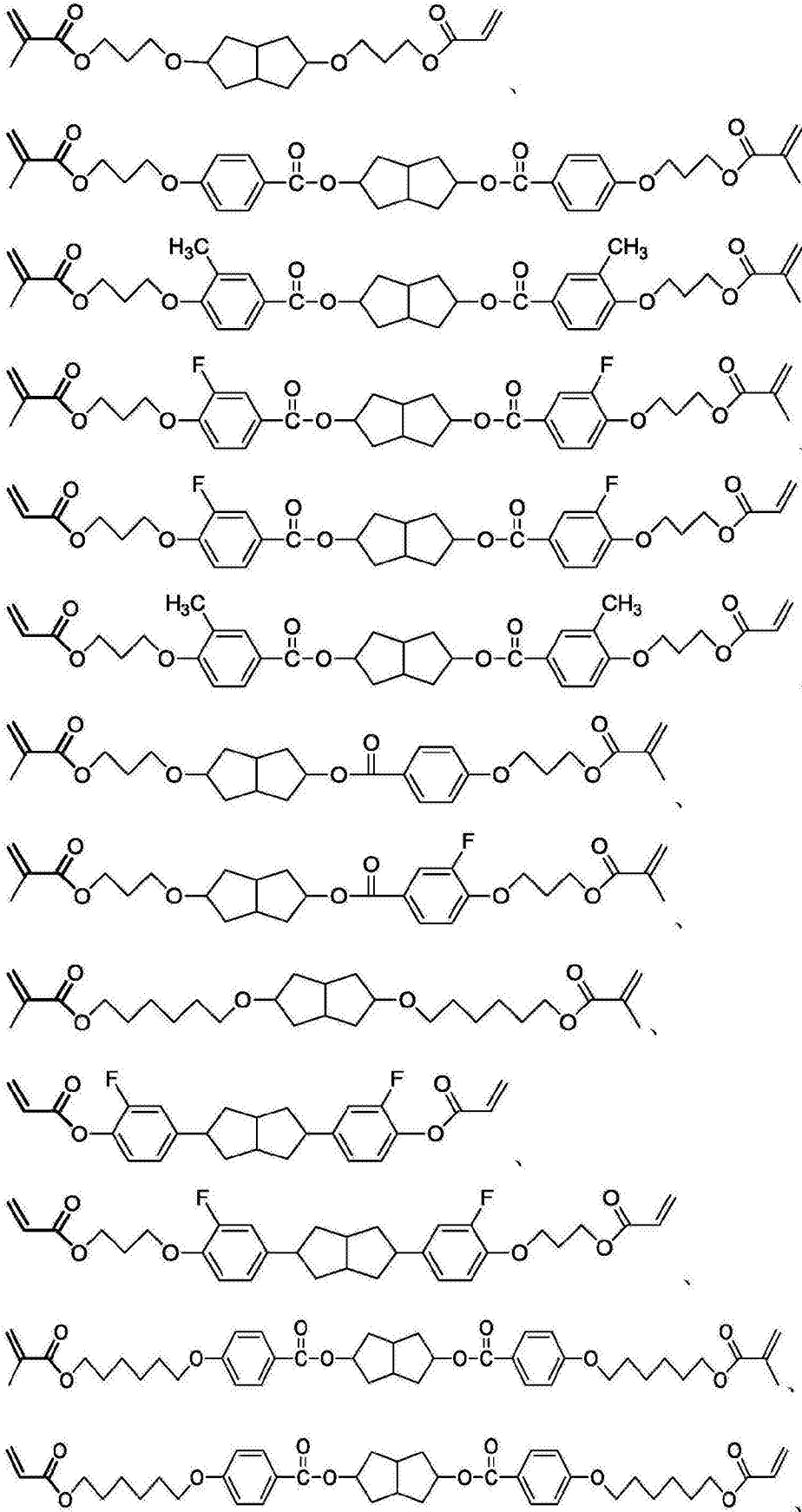
[0014] 优选的,所述结构通式具体为结构式:



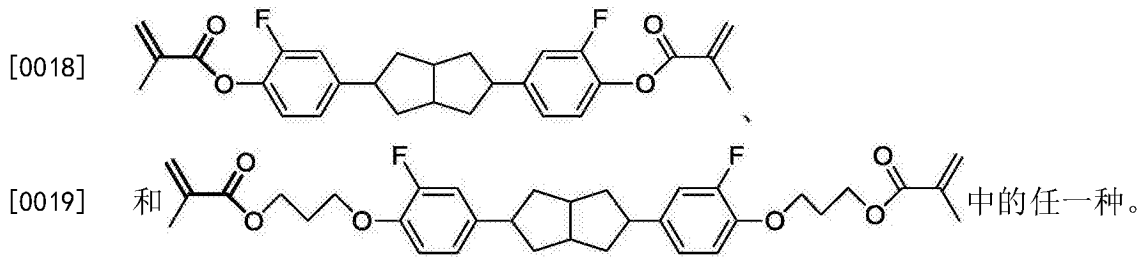
[0015]







[0017]



[0020] 第二方面、本发明实施例还提供了一种用于形成上述所述的可聚合化合物的制备方法,所述制备方法包括:通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物。

[0021] 作为一种可选的方式,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:制备丙烯酰氯的步骤;制备4-羟基烷氧基苯甲酸的步骤;制备4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸的步骤;酰化4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸,生成4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯的步骤;使制备的所述4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷发生酰化反应生成所述可聚合化合物的步骤。

[0022] 作为又一种可选的方式,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:制备甲基丙烯酰氯的步骤;使制备的所述甲基丙烯酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷发生酰化反应,生成所述可聚合化合物的步骤。

[0023] 作为另一种可选的方式,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:制备丙烯酰氯的步骤;制备3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷的步骤;使制备的所述3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷与卤代醇发生反应,生成羟基的中间体的步骤;使制备的所述羟基的中间体与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯发生酰化反应,生成所述可聚合化合物的步骤。

[0024] 作为再一种可选的方式,所述通过包括有酰氯反应的合成路线合成所述可聚合化合物具体包括:制备丙烯酰氯的步骤;制备3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷的步骤;使制备的所述3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯发生酰化反应,生成所述可聚合化合物的步骤。

[0025] 第三方面、本发明实施例还提供了一种显示装置,包括:对盒设置的第一基板与第二基板、灌注在所述第一基板与所述第二基板之间的液晶层;所述液晶层包括上述所述的可聚合化合物。

[0026] 优选的,所述可聚合化合物占所述液晶层总质量分数的0.01%~5%。

[0027] 第四方面、本发明实施例还提供了另一种显示装置,包括:显示面板和设置在所述显示面板出光侧的增亮膜;构成所述增亮膜的材料包括上述所述的可聚合化合物。

[0028] 本发明实施例提供的上述可聚合化合物,为含有3,7-二取代反式双环[3.3.0]辛烷结构的丙烯酸酯类可聚合化合物。由于其主体骨架为由饱和键构成的反式双环[3.3.0]辛烷结构,而不是由含有大量共轭 π 电子的苯环构成的,因此对加热、光照的稳定性更好,在聚合物稳定配向的液晶介质中,经紫外光照聚合后的液晶稳定性相应地也更好。该化合物加入到液晶介质中经紫外光照射发生聚合反应团聚在一起形成突出物,从而为液晶分子的偏转提供一定的预倾角,降低液晶分子的响应时间。并且,由于经紫外光照聚合后的液晶介质具有良好的紫外稳定性,不会产生液晶层电阻率由于受到紫外照射而发生显著下降的问题,从而可避免液晶面板产生显示残像等不良现象,进一步提高显示品质。

[0029] 本发明实施例提供的上述可聚合化合物为一种良好的液晶功能材料,可以用于聚合物稳定配向的液晶介质中,也可以用于其它高分子功能材料、光通讯材料和新型光学材料等多个领域。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图1为本发明实施例提供的一种可聚合化合物的结构通式(I)。

具体实施方式

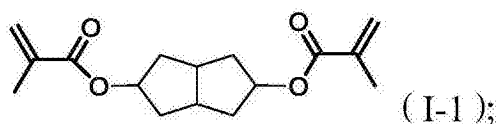
[0032] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 本发明实施例提供了一种可聚合化合物,该可聚合化合物的结构通式如图1所示。在上述结构通式(I)中,系数 m_1 、 m_2 、 n_1 、 n_2 、 I_1 、 I_2 的取值各自独立地选自0或1;基团 R_1 、 R_4 各自独立地表示氢原子(H)或甲基(-CH₃);基团 R_2 、 R_3 各自独立地表示C₁~C₁₀的直链烷烃(即碳原子数量为1~10);基团 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示氢原子(H)、氟原子(F)、甲基(-CH₃)中的任一个。

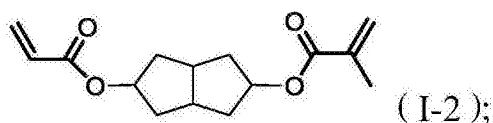
[0034] 本发明实施例提供的上述可聚合化合物,为含有3,7-二取代反式双环[3.3.0]辛烷结构的丙烯酸酯类可聚合化合物。由于其主体骨架为由饱和键构成的反式双环[3.3.0]辛烷结构,而不是由含有大量共轭 π 电子的苯环构成的,因此对加热、光照的稳定性更好,在聚合物稳定配向的液晶介质中,经紫外光照聚合后的液晶稳定性相应地也更好。该化合物加入到液晶介质中经紫外光照射发生聚合反应团聚在一起形成突出物,从而为液晶分子的偏转提供一定的预倾角,降低液晶分子的响应时间。并且,由于经紫外光照聚合后的液晶介质具有良好的紫外稳定性,不会产生液晶层电阻率由于受到紫外照射而发生显著下降的问题,从而可避免液晶面板产生显示残像等不良现象,进一步提高显示品质。

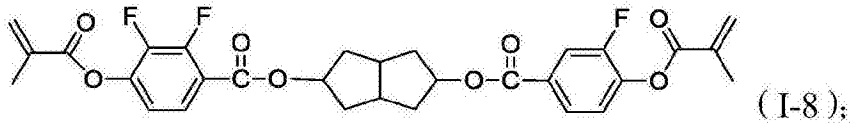
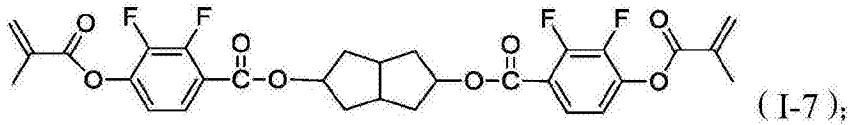
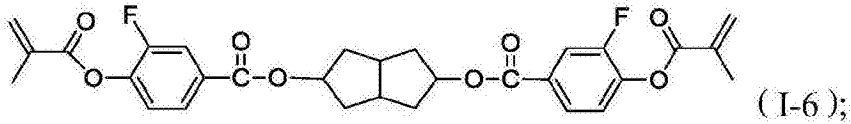
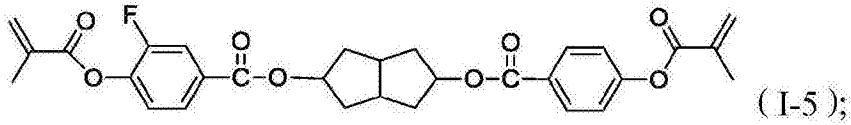
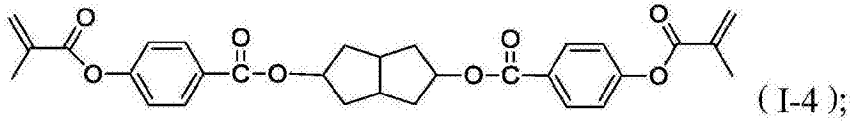
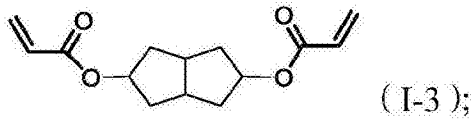
[0035] 本发明实施例提供的上述可聚合化合物为一种良好的液晶功能材料,可以用于聚合物稳定配向的液晶介质中,也可以用于其它高分子功能材料、光通讯材料和新型光学材料等多个领域。

[0036] 上述可聚合化合物的结构通式进一步优选为以下结构式中的任一种:

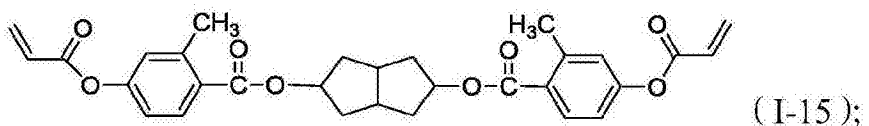
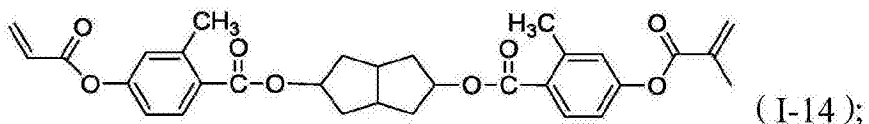
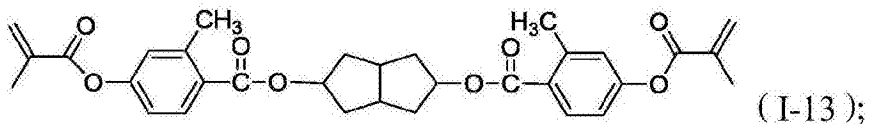
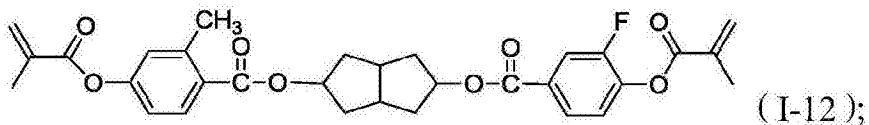
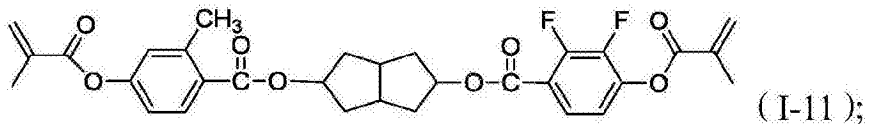
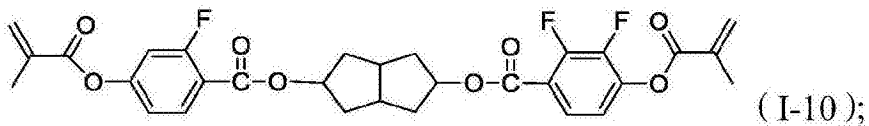
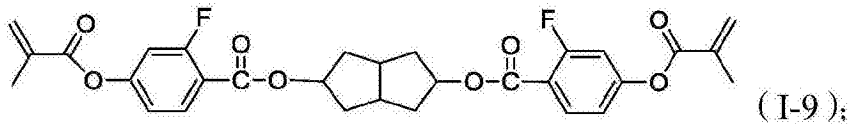


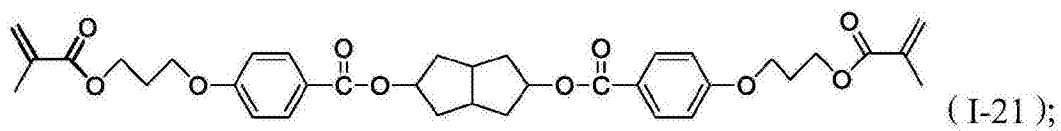
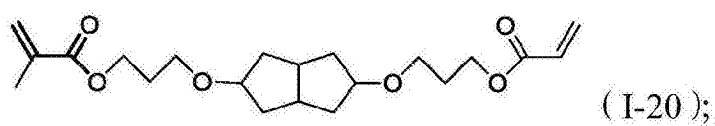
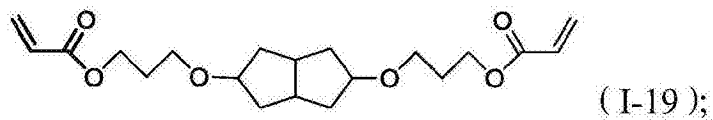
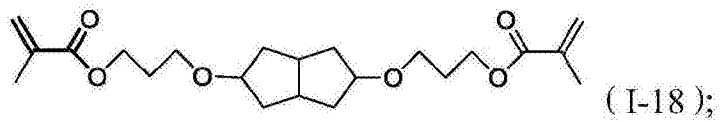
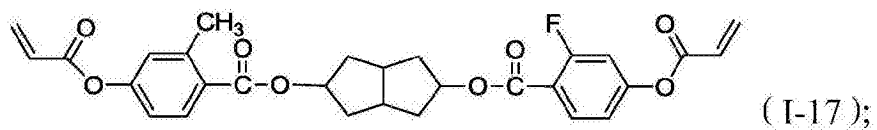
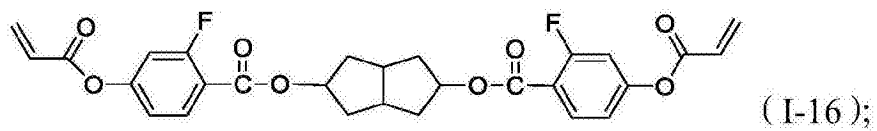
[0037]



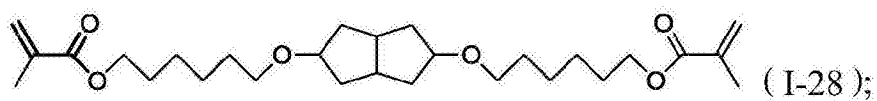
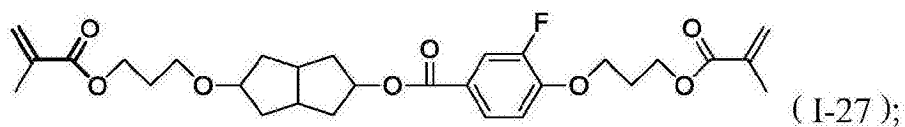
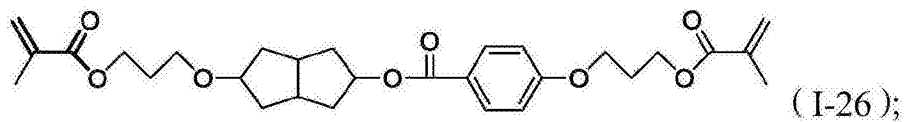
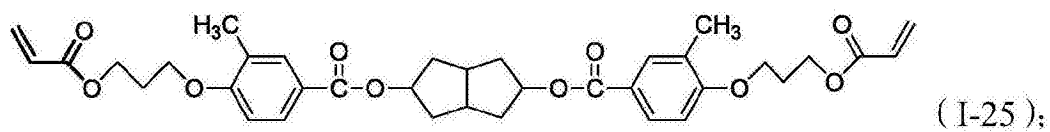
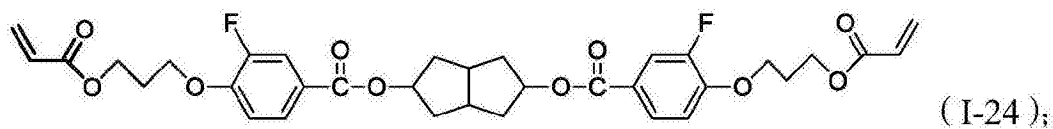
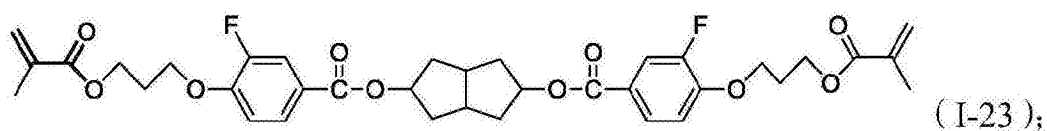
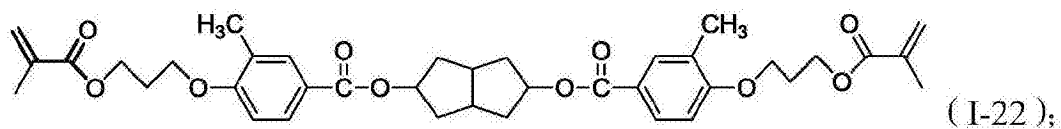


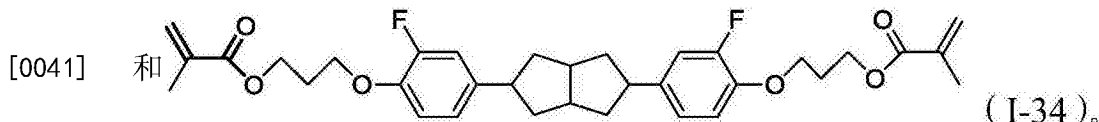
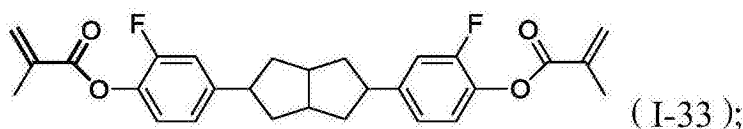
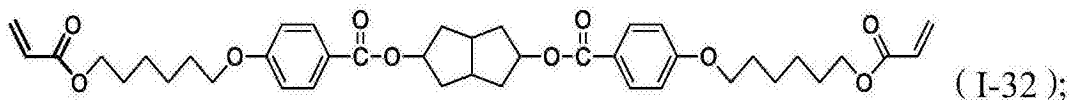
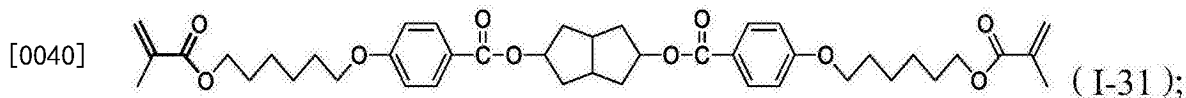
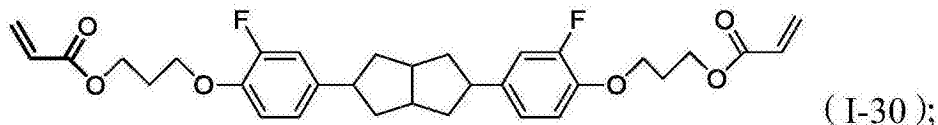
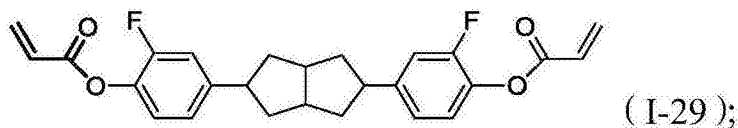
[0038]





[0039]





[0042] 进一步的,本发明实施例提供的上述可聚合化合物可以通过包括有酰氯反应的合成路线合成。

[0043] 其中,对于反式双环[3.3.0]辛烷结构主体骨架两侧为对称基团的部分可聚合化合物可以采用以下多种制备路线合成。

[0044] 合成路线1

[0045] (1)、制备丙烯酰氯的步骤,具体为:

[0046] 以丙烯酸为反应底物,以二氯亚砷或三氯化磷为酰化剂,在一定温度(如50~70℃)下酰基化一定时间(如1~4小时),生成丙烯酰氯的粗产物,经过包括有蒸馏、提纯的处理过程得到纯丙烯酰氯。

[0047] (2)、制备4-羟基烷氧基苯甲酸的步骤,具体为:

[0048] 在碱性条件下,以对羟基苯甲酸和卤代醇为反应底物,以碘化物为催化剂,在一定温度(如60~80℃)下,在有机溶剂中反应生成4-羟基烷氧基苯甲酸粗产物,经过包括有提纯的处理过程得到纯4-羟基烷氧基苯甲酸。

[0049] 这里,催化剂还可以为溴化物。有机溶剂为有机合成反应中常规选取的如二氯甲烷、四氢呋喃等有机溶剂,具体不作限定。

[0050] (3)、制备4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸的步骤,具体为:

[0051] 在有机溶剂中,以前述步骤制备的丙烯酰氯和4-羟基烷氧基苯甲酸为反应底物,在一定温度(如10~35℃)下,反应醇解生成4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸。

[0052] (4)、酰化4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸,生成4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯的步骤,具体为:

[0053] 以N,N-二甲基甲酰胺或吡啶为催化剂,以二氯亚砷为酰化剂,使前述步骤制备的

4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酸在一定温度(如70~80℃)下,酰化反应生成4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯。

[0054] (5)、使制备的4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷发生酰化反应生成可聚合化合物的步骤,具体为:

[0055] 在有机溶剂中,使前述步骤制备的4-(2-丙烯酰氧烷氧基)苯甲酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷于室温下酰化反应得粗产物,经过包括有洗涤、提纯、重结晶的处理过程后得目标产物。

[0056] 合成路线2

[0057] (1)、制备甲基丙烯酰氯的步骤,具体为:

[0058] 以甲基丙烯酸为反应底物,以二氯亚砷或三氯化磷为酰化剂,在一定温度(如50~70℃)下酰基化一定时间(如1~4小时),生成甲基丙烯酰氯的粗产物,经过包括有蒸馏、提纯的处理过程得到纯甲基丙烯酰氯。

[0059] (2)、使制备的甲基丙烯酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷发生酰化反应,生成可聚合化合物的步骤,具体为:

[0060] 在有机溶剂中,使前述步骤制备的甲基丙烯酰氯与3,7-二醇-反式双环[3.3.0]辛烷于室温下酰化反应得粗产物,经过包括有洗涤、提纯、重结晶的处理过程后得目标产物。

[0061] 合成路线3

[0062] (1)、制备丙烯酰氯的步骤,具体为:

[0063] 以丙烯酸为反应底物,以二氯亚砷或三氯化磷为酰化剂,在一定温度(如50~70℃)下酰基化一定时间(如1~4小时),生成丙烯酰氯的粗产物,经过包括有蒸馏、提纯的处理过程得到纯丙烯酰氯。

[0064] (2)、制备3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷的步骤,具体为:

[0065] 以取代苯为原料,制备格氏试剂,与3,7-二酮-反式双环[3,3,0]辛烷发生格氏反应,生成的产物水解后,在对甲苯磺酸作用下,经加热脱水制备得到含烯键的3,7-二取代苯双环[3.3.0]辛烷;对含烯键的3,7-二取代苯双环[3.3.0]辛烷进行催化加氢得到中间体,中间体再经过碘代反应生成碘代物,碘代物与硼酸三甲酯反应生成取代硼酸,产物再经双氧水氧化成3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷。

[0066] (3)、使制备的3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷与卤代醇发生反应,生成羟基的中间体的步骤,具体为:

[0067] 使前述步骤制备的3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷再与卤代醇发生反应,得到含羟基的中间体。

[0068] (4)、使制备的羟基的中间体与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯发生酰化反应,生成可聚合化合物的步骤,具体为:

[0069] 使前述步骤制备的含羟基的中间体再与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯反应,经包括有提纯的处理步骤后得到目标产物。

[0070] 合成路线4

[0071] (1)、制备丙烯酰氯的步骤,具体为:

[0072] 以丙烯酸为反应底物,以二氯亚砷或三氯化磷为酰化剂,在一定温度(50~70℃)下酰基化一定时间(如1~4小时),生成丙烯酰氯的粗产物,经过包括有蒸馏、提纯的处理过

程得到纯丙烯酰氯。

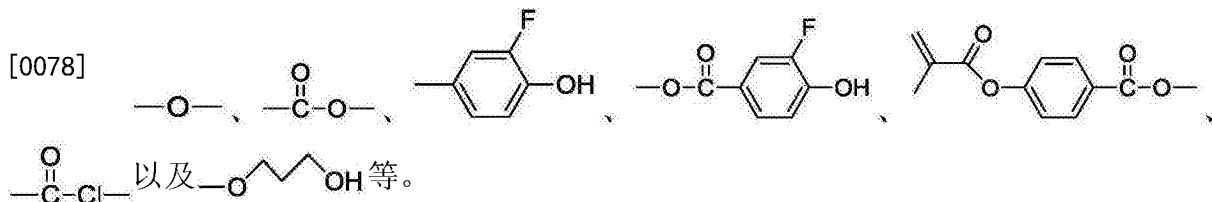
[0073] (2)、制备3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷的步骤,具体为:

[0074] 以取代苯为原料,制备格氏试剂,与3,7-二酮-反式双环[3,3,0]辛烷发生格氏反应,生成的产物水解后,在对甲苯磺酸作用下,经加热脱水制备得到含烯键的3,7-二取代苯双环[3.3.0]辛烷;对含烯键的3,7-二取代苯双环[3.3.0]辛烷进行催化加氢得到中间体,中间体再经过碘代反应生成碘代物,碘代物与硼酸三甲酯反应生成取代硼酸,产物再经双氧水氧化成3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷。

[0075] (3)、使制备的3,7-二取代苯酚双环[3.3.0]辛烷与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯发生酰化反应,生成可聚合化合物的步骤,具体为:

[0076] 使前述步骤制备的中间体取代苯酚再与甲基丙烯酰氯或丙烯酰氯反应,经包括有提纯的处理步骤后得到目标产物。

[0077] 本发明提供的上述可聚合化合物能够通过结合那些形成各种化学键的已知方法来制备,形成的化学键如:



[0079] 示例的,本发明实施例提供上述可聚合化合物中涉及的醚键、酯键等化学键能够通过卤代醇、取代酰氯、取代苯酚、取代酮、取代醇以及对于有相同双官能团的原料时可以通过先单边保护,再进行反应,继而消去保护后继续进行反应的路线进行合成不对称结构的产物,具体反应过程可沿用现有技术,本发明实施例对此不作限定。

[0080] 进一步的,本发明实施例还提供了一种显示装置,包括:对盒设置的第一基板与第二基板、灌注在第一基板与第二基板之间的液晶层;该液晶层包括上述的可聚合化合物。

[0081] 其中,可聚合化合物优选地占液晶层总质量分数的0.01%~5%,该加入比例可以使得可聚合化合物经紫外光照射后聚合为数量适当的突出物,分布在液晶层的靠近与第一基板、第二基板的上下两侧,从而为液晶分子的偏转提供一定的预倾角,提高液晶分子的响应时间。

[0082] 上述加入比例进一步优选为0.1%~1%。

[0083] 上述可聚合化合物经紫外光聚合为聚合物薄膜后,还可以构成显示装置中的增亮膜的材料。

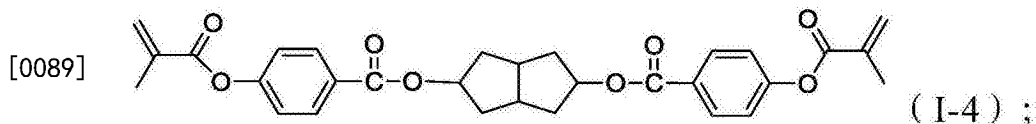
[0084] 上述的可聚合化合物优选地通过光聚合反应进行聚合,例如通过在合适的光引发剂存在下,经UV(Ultraviolet,紫外)照射聚合。

[0085] 上述显示装置具体可以为包含PVA,PSVA,PSA-VA以及PSA-IPS等各种显示模式的液晶显示装置,也可以为其他电光显示装置。

[0086] 下面提供6个实施例,用于详细说明上述的可聚合化合物的制备过程及性能。需要指出的是,以下实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明方案的限定。

[0087] 实施例1

[0088] 制备化合物1,结构式为:

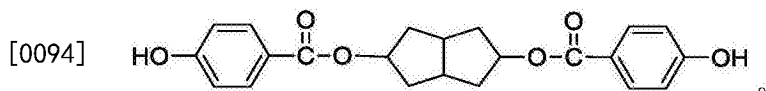


[0090] 具体合成过程如下:

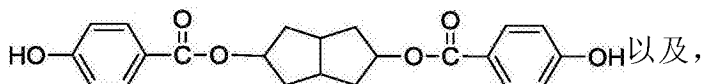
[0091] 将12.49g甲基丙烯酸加入到250mL的三口反应烧瓶中,加入60mL二氯亚砷(即0.8684mol)和3滴N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下反应4小时。经减压蒸馏,过滤出二氯亚砷(SOCl₂)得到淡黄色液体,再经过提纯获得甲基丙烯酰氯,产物收率为80%。

[0092] 在三口反应烧瓶中加入2.30g 4-羟基苯甲酸(即0.0167mol)、33mL二氯亚砷、5mL甲苯以及3滴N,N-二甲基甲酰胺,在70℃下反应5小时。经减压蒸馏蒸出过量的二氯亚砷,得淡黄色液体,即为4-羟基苯甲酰氯,待用于下一步反应。

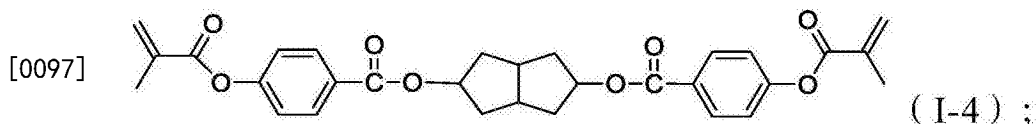
[0093] 在三口反应烧瓶中加入1.08g(即0.0076mol) 3,7-二醇-反式双环[3,3,0]辛烷,用20mL二氯甲烷溶解,降温至0℃,再加入6.75mL三乙胺,边搅拌边滴加由4-羟基苯甲酰氯与20mL二氯甲烷配置成的溶液,滴加完毕后在室温下反应8小时。经过滤、蒸馏除去滤液中大部分的二氯甲烷,得到白色固体。将白色固体依次用浓度为5%的氢氧化钠水溶液、纯水、乙醇洗涤,最后用乙酸乙酯重结晶得到白色晶体,产物收率为80%,白色晶体的结构式如下:



[0095] 在三口反应烧瓶中依次加入2.08g(即0.0054mol)



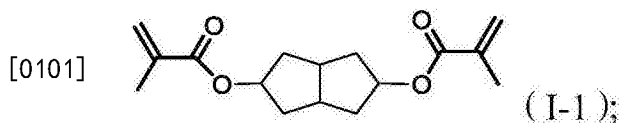
[0096] 100mL四氢呋喃、3.3g(即0.033mol)三乙胺,降温至0℃,滴加甲基丙烯酰氯与四氢呋喃的混合溶液,滴加完毕后将反应体系升温至室温下反应8小时,经过滤、蒸馏除去大部分的四氢呋喃,解析出大量白色固体,用二氯甲烷重结晶,经干燥得到目标产物,产物收率为70%,目标产物的结构式如下:



[0098] 对获得的目标产物进行元素分析,各元素理论值分别为:C元素含量为69.49%、H元素含量为5.826%、O元素含量为24.684%;各元素实测值分别为:C元素含量为69.47%、H元素含量为5.83%、O元素含量为24.7%。各元素实测值与理论值的差别非常微小,在检测误差范围内,可以证明采用上述合成过程制备出的目标产物为具有上述结构式(I-4)的可聚合化合物。

[0099] 实施例2

[0100] 制备化合物2,结构式为:



[0102] 具体合成过程如下:

[0103] 将12.49g甲基丙烯酸加入到250mL的三口反应烧瓶中,加入60mL二氯亚砷、3滴N,

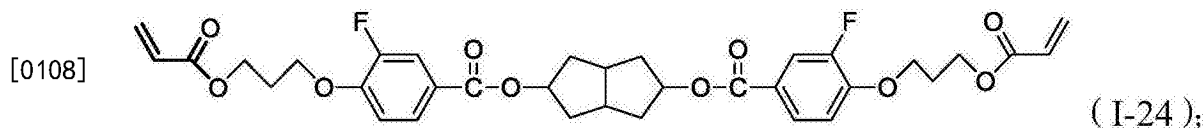
N-二甲基甲酰胺,在60℃下反应4小时。经减压蒸馏,蒸出过滤的二氯亚砷(SOCl₂)得到淡黄色液体,再经过提纯获得甲基丙烯酰氯,产物收率为80%。

[0104] 在三口反应烧瓶中加入1.42g(即0.01mol)3,7-二醇-反式双环[3,3,0]辛烷,用20mL二氯甲烷溶解,降温至0℃,再加入6.75mL三乙胺,边搅拌边滴加由甲基丙烯酰氯与20mL二氯甲烷配置成的溶液,滴加完毕后在室温下反应8小时。经过滤、蒸馏除去滤液中大部分的二氯甲烷,得到浅黄色固体,依次用浓度为5%氢氧化钠水溶液、纯水、乙醇洗涤,再用乙醇重结晶得到白色固体,产物收率为75%。

[0105] 对获得的目标产物进行元素分析,各元素理论值分别为:C元素含量为69.047%、H元素含量为7.96%、O元素含量为22.993%;各元素实测值分别为:C元素含量为69.06%、H元素含量为7.95%、O元素含量为22.99%。各元素实测值与理论值的差别非常微小,在检测误差范围内,可以证明采用上述合成过程制备出的目标产物为具有上述结构式(I-1)的可聚合化合物。

[0106] 实施例3

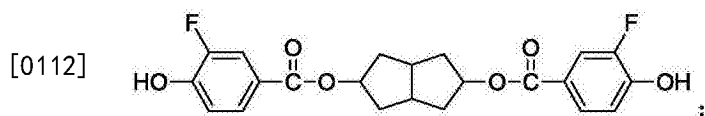
[0107] 制备化合物3,结构式为:



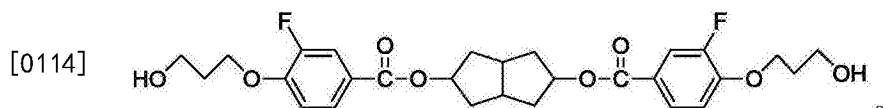
[0109] 具体合成过程如下:

[0110] 将11.7g丙烯酸加入到250mL的三口反应烧瓶中,再加入60mL二氯亚砷、3滴N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下反应4小时。经减压蒸馏,蒸出过滤的二氯亚砷得到淡黄色液体,再经提纯获得丙烯酰氯,产物收率为80%。

[0111] 在三口反应烧瓶中加入3.1g(即0.02mol)3-氟-4-羟基苯甲酸、30mL甲苯,1.35g(即0.0095mol)3,7-二醇-反式双环[3,3,0]辛烷,边搅拌边滴加入浓硫酸5mL,升温至70℃下反应8小时。待反应结束后,加入纯水进行分液,将溶液洗涤至PH值约为7,经蒸馏除去甲苯,得到白色固体,再用乙酸乙酯重结晶,得到中间体对称酚酯,产物收率75%,中间体对称酚酯的结构式如下:

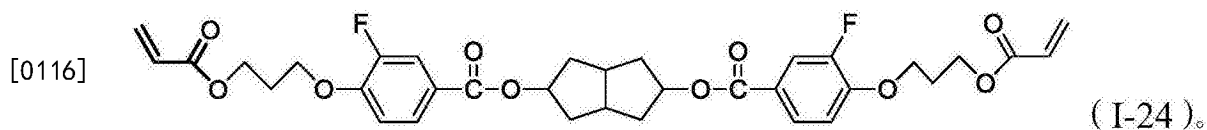


[0113] 在三口反应烧瓶中依次加入上述得到的2.64g(即0.007mol)中间体对称酚酯、2.46g(即0.02mol)3-溴-1-丙醇、6.0g(即0.04mol)碳酸钾、0.1g碘化钾以及50mLN,N-二甲基甲酰胺,升温至100℃下反应8小时。经过滤,用盐酸中和溶液至弱酸性,再经二氯甲烷萃取、分液,蒸馏除去大部分溶剂,通过乙酸乙酯重结晶得到浅黄色固体中间体,产物收率为70%,浅黄色固体中间体结构式如下:



[0115] 在反应瓶中依次加入2.88g(0.0054mol)前述步骤制备出的浅黄色固体中间体以及,100mL二氯甲烷、3.3g(即0.033mol)三乙胺,降温至0℃,滴加丙烯酰氯与二氯甲烷的混合溶液,滴加完毕后升温至室温下反应8小时。经过滤、蒸馏除去大部分二氯甲烷,解析出大

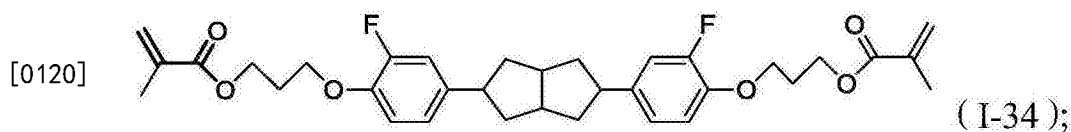
量白色固体,用二氯甲烷重结晶,经干燥,得到目标产物,产物收率为70%,目标产物结构式如下:



[0117] 对获得的目标产物进行元素分析,各元素理论值分别为:C元素含量为63.549%、H元素含量为5.641%、O元素含量为24.897%、F元素含量为5.913%;各元素实测值分别为:C元素含量为63.547%、H元素含量为5.644%、O元素含量为24.90%、F元素含量为5.909%。各元素实测值与理论值的差别非常微小,在检测误差范围内,可以证明采用上述合成过程制备出的目标产物为具有上述结构式(I-24)的可聚合化合物。

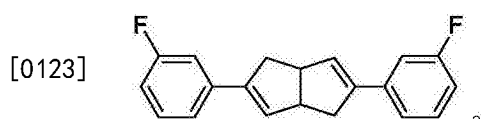
[0118] 实施例4

[0119] 制备化合物4,结构式为:

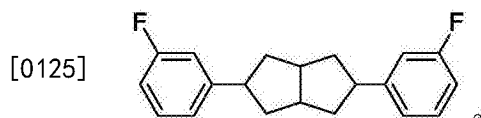


[0121] 具体合成过程如下:

[0122] 将6g镁屑和40mL四氢呋喃加入到500mL的三口反应瓶中,在200mL的滴液漏斗中加入44g的3-氟溴苯和80mL无水四氢呋喃溶液,滴加10mL催化剂溶液,引发反应。将滴液漏斗中的3-氟溴苯的四氢呋喃溶液缓慢滴加进上述的三口反应瓶中,维持轻微回流,滴加完毕后加热回流1小时,至镁屑几乎消失。再滴加18g的3,7-二酮-反式双环[3,3,0]辛烷和80mL四氢呋喃的溶液,滴加完毕后回流反应2小时,再降温至0℃左右,之后再滴加40mL的浓度为6mol/l(6M)的盐酸溶液,控制反应温度在30℃以下,水解半小时倒入水中,有大量的沉淀物析出,经过滤弃掉滤液。把3g对甲苯磺酸、200mL甲苯加入到前述的500mL的三口瓶中经加热脱水5小时至不再有水分出现,降至室温,经分液、浓度为5%的碳酸氢钠水溶液和纯水洗涤,得到有机相,再用无水硫酸钠干燥2小时,经过滤、蒸除溶剂得到粗产物,再用2倍甲苯和1倍乙醇重结晶得到白色晶体,结构式如下:

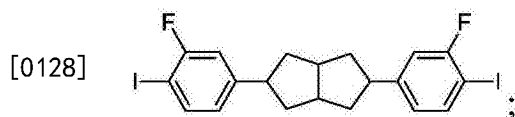


[0124] 将得到的上述白色晶体在0.5g浓度为5%的Pd/C催化剂催化下,在200mL无水乙醇中搅拌加氢得到中间体,结构式如下:

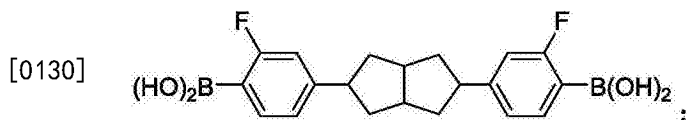


[0126] 其中,Pd/C催化剂是指将Pd(钯)的金属纳米颗粒或氧化物颗粒负载在C(碳)上形成的复合催化剂。C可以是cnt(碳纳米管)或者是多孔碳薄膜,也可以是活性炭等碳材料。

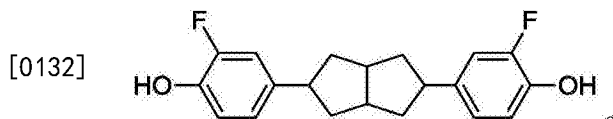
[0127] 上述中间体经过碘代反应制成碘代物,结构式如下:



[0129] 再与硼酸三甲酯制成取代硼酸,结构式如下:

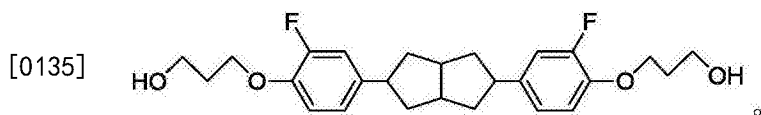


[0131] 最后经再经双氧水氧化成取代苯酚,得到白色晶体,结构式如下:

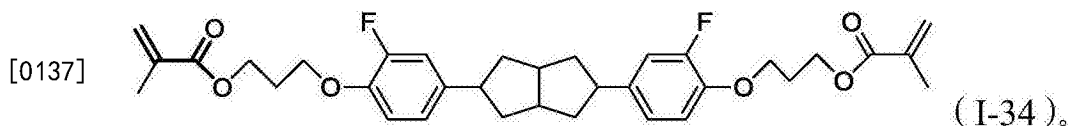


[0133] 将12.49g甲基丙烯酸加入到250mL的三口反应烧瓶中,再加入60mL二氯亚砷、3滴N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下反应4小时。经减压蒸馏,蒸出过滤的二氯亚砷得到淡黄色液体,再经过提纯获得甲基丙烯酰氯,产物收率为80%。

[0134] 在三口反应烧瓶中依次加入2.64g(即0.007mol)上述得到的中间体取代苯酚、2.46g(即0.02mol)3-溴-1-丙醇、6.0g(即0.04mol)碳酸钾、0.1g碘化钾以及50mL N,N-二甲基甲酰胺,升温至100℃,反应8小时,经过滤,盐酸中和至弱酸性。再经过二氯甲烷萃取、分液,蒸馏除去大部分溶剂,并经过乙酸乙酯重结晶得到浅黄色固体中间体,结构式如下:



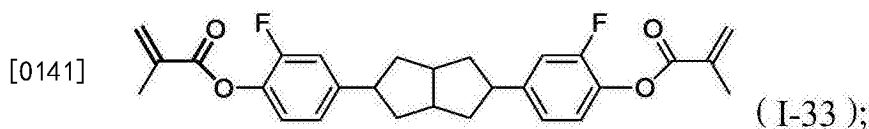
[0136] 在反应瓶中依次加入2.88g(即0.0054mol)制备出的上述浅黄色固体中间体、100mL二氯甲烷、3.3g(即0.033mol)三乙胺,降温至0℃,再滴加甲基丙烯酰氯与二氯甲烷的混合溶液,滴加完毕后升温至室温下反应8小时,经过滤、蒸馏除去大部分二氯甲烷,解析出大量白色固体,再用二氯甲烷重结晶,经干燥获得目标产物,产物收率为70%,目标产物结构式如下:



[0138] 对获得的目标产物进行元素分析,各元素理论值分别为:C元素含量为70.089%、H元素含量为6.913%、O元素含量为16.476%、F元素含量为6.521%;各元素实测值分别为:C元素含量为70.09%、H元素含量为6.910%、O元素含量为16.479%、F元素含量为6.521%。各元素实测值与理论值的差别非常微小,在检测误差范围内,可以证明采用上述合成过程制备出的目标产物为具有上述结构式(I-24)的可聚合化合物。

[0139] 实施例5

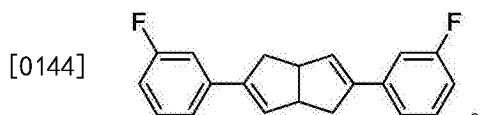
[0140] 制备化合物5,结构式为:



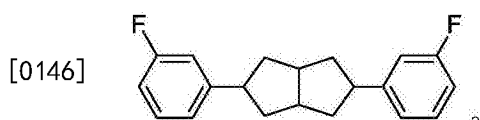
[0142] 具体合成过程如下:

[0143] 将6g镁屑和40mL四氢呋喃加入到500mL的三口反应瓶中,在200mL的滴液漏斗中加入44g的3-氟溴苯和80mL无水四氢呋喃溶液,滴加10mL催化剂溶液,引发反应。将滴液漏斗中的3-氟溴苯的四氢呋喃溶液缓慢滴加进上述的三口反应瓶中,维持轻微回流,滴加完毕

后加热回流1小时,至镁屑几乎消失。再滴加18g的3,7-二酮-反式双环[3,3,0]辛烷和80mL四氢呋喃的溶液,滴加完毕后回流反应2小时,再降温至0℃左右,之后再滴加40mL的浓度为6mol/L(即6M)的盐酸溶液,控制反应温度在30℃以下,水解半小时倒入水中,有大量的沉淀物析出,经过滤弃掉滤液。把3g对甲苯磺酸、200mL甲苯加入到前述的500mL的三口瓶中经加热脱水5小时至不再有水分出现,降至室温,经分液、浓度为5%的碳酸氢钠水溶液和纯水洗涤,得到有机相,再用无水硫酸钠干燥2小时,经过滤、蒸除溶剂得到粗产物,再用2倍甲苯和1倍乙醇重结晶得到白色晶体,结构式如下:

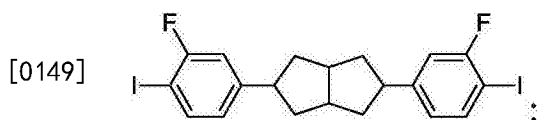


[0145] 将得到的上述白色晶体在0.5g浓度为5%的Pd/C催化剂催化下,在200mL无水乙醇中搅拌加氢得到中间体,结构式如下:

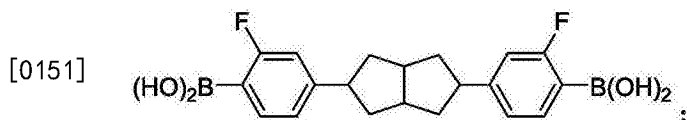


[0147] 其中,Pd/C催化剂是指将Pd(钯)的金属纳米颗粒或氧化物颗粒负载在C(碳)上形成的复合催化剂。C可以是cnt(碳纳米管)或者是多孔碳薄膜,也可以是活性炭等碳材料。

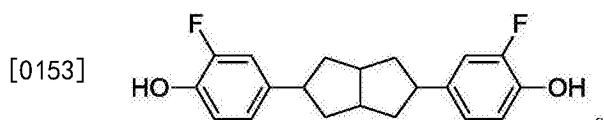
[0148] 上述中间体经过碘代反应制成碘代物,结构式如下:



[0150] 再与硼酸三甲酯制成取代硼酸,结构式如下:

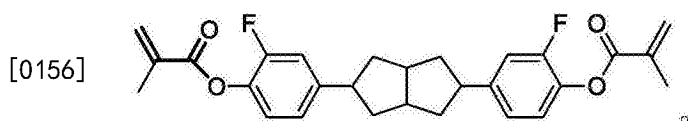


[0152] 最后经再经双氧水氧化成取代苯酚,得到白色晶体,结构式如下:



[0154] 将12.49g甲基丙烯酸加入到250mL的三口反应烧瓶中,再加入60mL二氯亚砷、3滴N,N-二甲基甲酰胺,在60℃下反应4小时。经减压蒸馏,蒸出过滤的二氯亚砷得到淡黄色液体,再经过提纯获得甲基丙烯酰氯,产物收率为80%。

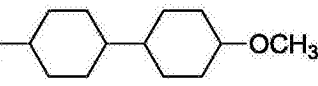
[0155] 在三口反应烧瓶中依次加入上述得到的2.64g(即0.007mol)中间体取代苯酚、100mL二氯甲烷、3.3g(即0.033mol)三乙胺,降温至0℃,再滴加甲基丙烯酰氯与二氯甲烷的混合溶液,滴加完毕后升温至室温下反应8小时,经过滤、蒸馏除去大部分二氯甲烷,解析出大量白色固体,再用二氯甲烷重结晶,经干燥,得到目标产物,产物收率为70%,目标产物的结构式如下:

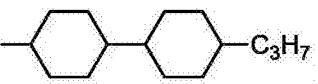


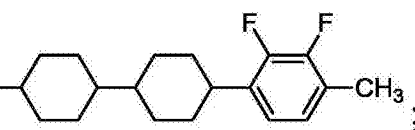
[0157] 对获得的目标产物进行元素分析,各元素理论值分别为:C元素含量为72.092%、H元素含量为6.044%、O元素含量为13.718%、F元素含量为8.145%;各元素实测值分别为:C元素含量为72.095%、H元素含量为6.041%、O元素含量为13.716%、F元素含量为8.146%。各元素实测值与理论值的差别非常微小,在检测误差范围内,可以证明采用上述合成过程制备出的目标产物为具有上述结构式(I-24)的可聚合化合物。

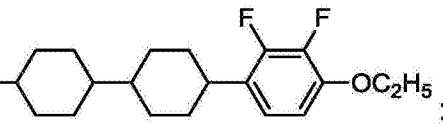
[0158] 实施例6

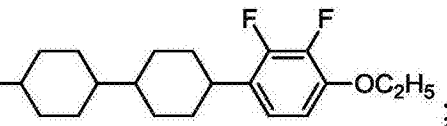
[0159] 提供作为对照组的向列相液晶混合物(以下标记为N1),该液晶组分是不含本发明提供的上述可聚合化合物的负介电液晶混合物,其成分配置如下:

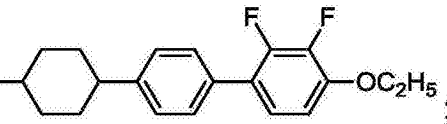
[0160] 10%的 C_5H_{11} -- OCH_3 ;

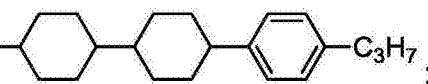
[0161] 13%的 C_5H_{11} -- C_3H_7 ;

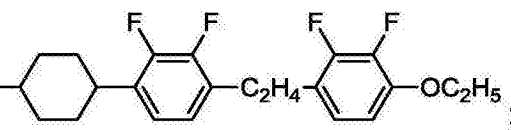
[0162] 12%的 C_3H_7 -- CH_3 ;

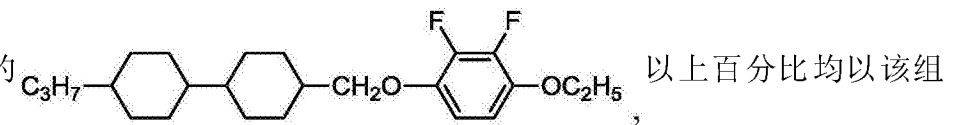
[0163] 8%的 C_5H_{11} -- OC_2H_5 ;

[0164] 15%的 C_3H_7 -- OC_2H_5 ;

[0165] 11%的 C_2H_5 -- OC_2H_5 ;

[0166] 11%的 C_2H_5 -- C_3H_7 ;

[0167] 10%的 C_3H_7 -- OC_2H_5 ;

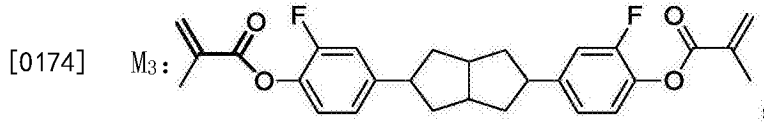
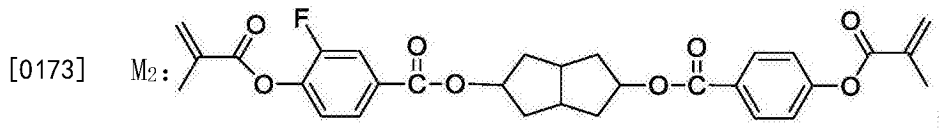
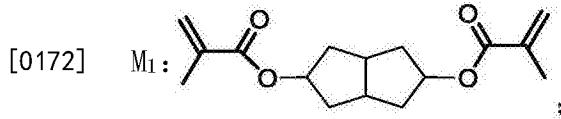
[0168] 以及,10%的 C_3H_7 -- OC_2H_5 , 以上百分比均以该组

分占总组分比例表示。

[0169] 对照组N1的各项参数分别为: C_p (清亮点) = 75.8°C, Δn (折光率各向异性) = 0.0905, $\Delta \epsilon$ (介电常数各向异性) = -3.7, K33(弹性系数) = 15.1, η (黏度) = 133mPa·s。

[0170] 将与上述组分100重量份中添加作为本发明的可聚合化合物0.3重量份。

[0171] 提供具有不同具体结构式的本发明实施例的3个聚合化合物,其结构具体如下,分别标记为M₁、M₂以及M₃。



[0175] 将上述可聚合化合物M₁、M₂、M₃分别以添加量为混合液晶总重量的0.3%比例搅拌溶解于前述的对照组N1中,分别配制成试验组P1M₁、P1M₂以及P1M₃。

[0176] 将不同试验组以及对照组N1放入具有常黑模式的VA元件中的两片间隙为4μm的玻璃基板之间,各玻璃基板上的PI摩擦方向为反向平行。施加在该元件上的电压为20V(频率为60Hz、方形波);通过强度为70mw/cm²的UV持续照射180s,以使试验组中的可聚合化合物发生聚合反应,并测定在UV照射前后的各组电压保持率VHR和经过高温(如100℃)1h后的电阻率ρ,结果如表1.1所示。

[0177] 表1.1对照组与各试验组在UV照射前后以及高温前后的VHR和ρ的变化。

各组名称	VHR		ρ(×10 ¹³ Ω·cm)	
	UV 前	70mw/cm ² UV照射 180s	高温前	高温 100℃ 1h
N1	99.62%	99.60%	7.0	5.5
P1M ₁	99.60%	99.60%	7.6	5.0
P1M ₂	99.60%	99.56%	8.1	4.9
P1M ₃	99.57%	99.53%	6.8	5.7

[0179] 如表1.1所示,在试验组P1M₁、P1M₂以及P1M₃中,加入可聚合化合物前后液晶混合物都表现出较高的VHR系数,并且聚合反应之后VHR也没有因为加入可聚合化合物M₁、M₂、M₃而发生大数量级的显著地降低,说明加入了本发明实施例提供的上述可聚合化合物后的液晶混合物均表现出优异的紫外稳定性;同时,经过高温100℃,1h后的液晶混合物的电阻率ρ和电压保持率VHR与未经过高温之前相比,仍能保持较高的电阻率ρ和电压保持率VHR,说明本发明实施例提供的上述可聚合化合物具有优异的高温稳定性能。

[0180] 进一步的,测定分别加入有各试验组以及对照组的常黑模式的VA元件通过强度为70mw/cm²的UV持续照射合180s之后的光电性能,结果如表1.2所示。

[0181] 表1.2对照组与各试验组在UV照射前后以及高温前后的VHR和ρ的变化。

[0182]

各组名称	N1	P1M ₁	P1M ₂	P1M ₃
Δ n	0.0950	0.0950	0.0942	0.0945

$\Delta \varepsilon$	-3.9	-3.9	-3.7	-3.7
τ [ms]	21.5	17.2	16.1	16.5

[0183] 如表1.2所示,本发明实施例提供的上述可聚合化合物加入到液晶组分中后,不改变液晶混合物的光学各向异性及介电各项异性,同时,可聚合化合物由于经过聚合形成了突出物,相比于对照组N1,本发明实施例提供的三个试验组的液晶混合物进行加电压UV聚合后的响应时间(τ)明显加快。

[0184] 以上实施例表明加入本发明实施例提供的上述可聚合化合物前后液晶混合物都表现出较高的VHR系数,并且经过聚合反应之后VHR系数也没有因为加入可聚合化合物而发生明显降低,且液晶混合物在高温后仍能表现出较高的电阻率,说明此液晶混合物表现出优异的高温 and 紫外稳定性能。同时,实施例中液晶混合物还表现出适当的光学各向异性和适当的介电各向异性,加入可聚合化合物M₁、M₂以及M₃后的高分子稳定配向的液晶混合物明显提高了响应速度,有利于应用到具有有源矩阵寻址的光电显示器中,以提高显示品质。

[0185] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

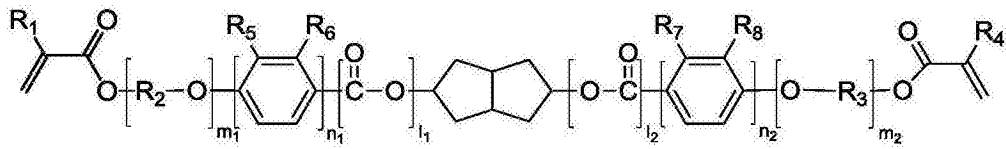


图1