



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103562347 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201280026624. X

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22) 申请日 2012. 05. 09

代理人 陈晰

(30) 优先权数据

11004479. 9 2011. 06. 01 EP

(51) Int. Cl.

C09K 19/20 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 19/12 (2006. 01)

2013. 11. 28

C09K 19/44 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09K 19/42 (2006. 01)

PCT/EP2012/001999 2012. 05. 09

C09K 19/02 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/163470 EN 2012. 12. 06

(71) 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 M·维特克 田中纪彦 M·瑞里驰

V·雷芬拉斯 A·詹森

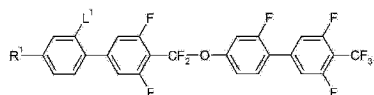
权利要求书3页 说明书62页

(54) 发明名称

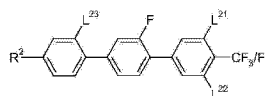
液晶介质和液晶显示器

(57) 摘要

本发明涉及介晶介质,其包含一种或多种选自式 I 至 XA 所示化合物的化合物,



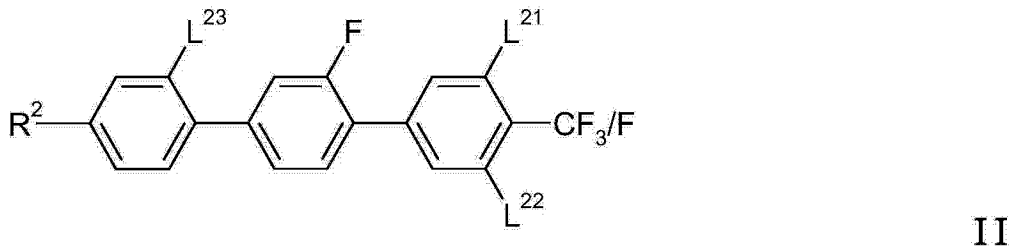
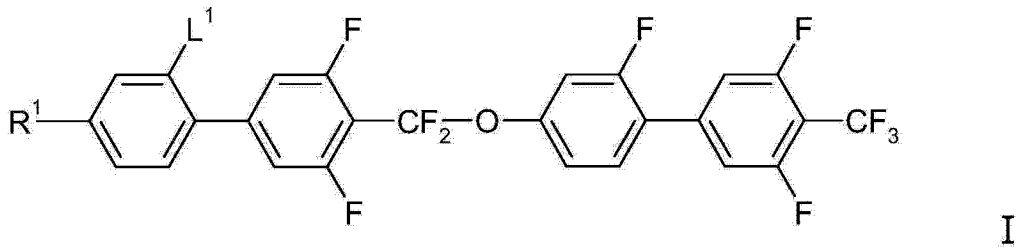
I 其中,参数如



II

本文所指定的,优选涉及显示出蓝相且优选通过聚合物稳定化的介晶介质,以及它们在电光调制元件中的用途和它们在显示器中的各自用途,还涉及这样的器件。

1. 介晶介质,其包含一种或多种选自式 I 和 II 所示化合物的化合物,



其中,

$L^1$  为 H 或 F, 优选为 F;

$L^{21}$  至  $L^{23}$  彼此独立地为 H 或 F;

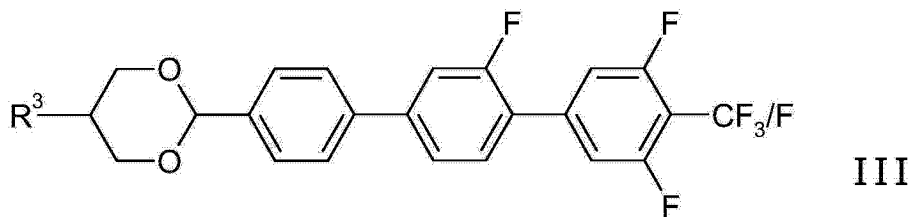
$R^1$  和  $R^2$  彼此独立地为直链或支链的烷基, 其是未取代的或被 F、Cl 或 CN, 优选为 F 单取代或多取代, 并且其中一个或多个  $CH_2$  基团在每种情况下彼此独立地任选被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{01}-$ 、 $-SiR^{01}R^{02}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CY^{01}=CY^{02}-$  或  $-C \equiv C-$  以使得 O 和 / 或 S 原子不直接彼此连接的方式替代;

$Y^{01}$  和  $Y^{02}$  彼此独立地为 F、Cl 或 CN; 并且供选择地, 它们之一可以为 H;

$R^{01}$  和  $R^{02}$  彼此独立地为 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基。

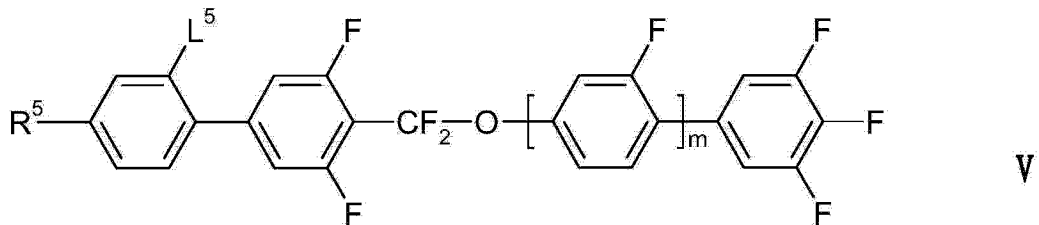
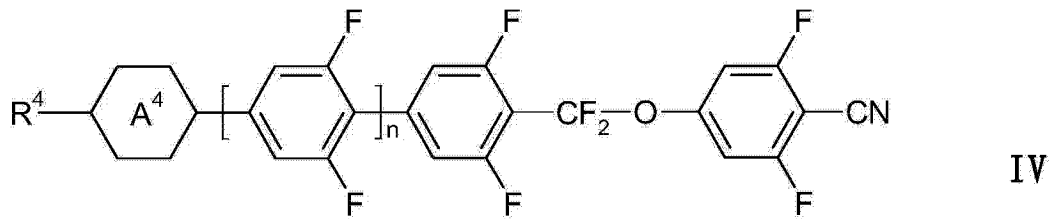
2. 根据权利要求 1 所述的介质, 其特征在于, 其包含一种或多种可聚合的化合物。

3. 根据权利要求 1 和 2 中的至少一项所述的介质, 其特征在于, 其包含一种或多种式 III 所示化合物,



其中,  $R^3$  具有权利要求 1 中针对  $R^1$  给出的定义。

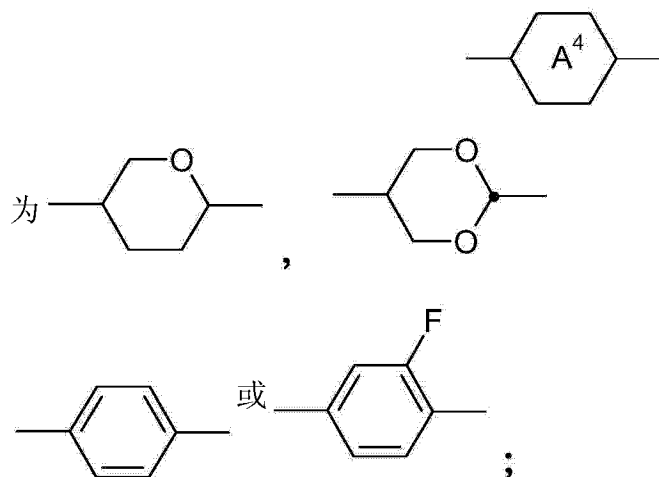
4. 根据权利要求 1 至 3 中至少一项所述的化合物, 其特征在于, 其包含一种或多种选自式 IV 和 V 所示化合物的化合物,



其中，

$R^4$  和  $R^5$  彼此独立地为直链或支链、优选具有 1 至 20 个 C 原子的烷基，其是未取代的或被 F、Cl 或 CN，优选为 F 单取代或多取代，并且其中一个或多个  $CH_2$  基团在每种情况下彼此独立地任选被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$  或  $-C \equiv C-$  以使得 O 和 / 或 S 原子彼此不直接连接的方式来替代；

$L^5$  为 H 或 F；



$n$  和  $m$  彼此独立地为 0 或 1。

5. 根据权利要求 1 至 4 中至少一项所述的介质，其特征在于，其包含一种或多种根据权利要求 1 所述的式 I 所示化合物。

6. 根据权利要求 1 至 5 中至少一项所述的介质，其特征在于，其包含一种或多种根据权利要求 1 所述的式 II 所示化合物。

7. 根据权利要求 1 至 6 中至少一项所述的介质，其特征在于，其具有蓝相。

8. 介晶介质的稳定化方法，其特征在于，将根据权利要求 2 至 7 中一项或多项所述的介质的可聚合成分进行聚合。

9. 通过根据权利要求 2 至 7 中一项或多项所述的介质的可聚合成分进行聚合而稳定化的介晶介质。

10. 光调制元件，其特征在于，其包含根据权利要求 1 至 7 和 9 中至少一项所述的介质。

11. 电光显示器，其特征在于，其包含根据权利要求 1 至 7 和 9 中至少一项所述的介质。

12. 根据权利要求 1 至 7 和 9 中一项或多项所述的介质在光调制元件中的用途。

## 液晶介质和液晶显示器

## 发明领域

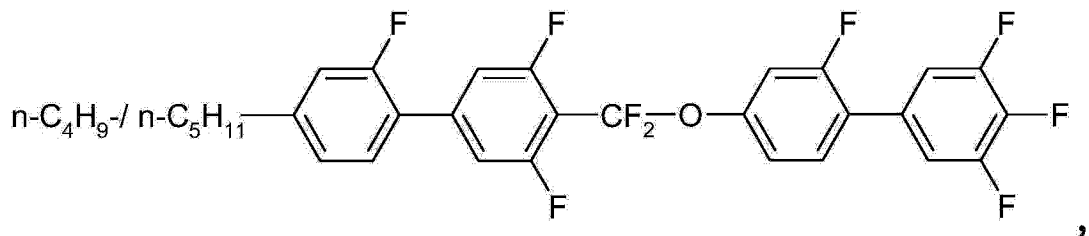
[0001] 本发明涉及化合物，包含这些化合物的介质，并且涉及包含作为光调制介质的这些介质的电光显示器。优选地，本发明的化合物为介晶化合物，并且它们被优选用于液晶介质。特别地，根据本发明的电光显示器是在这样的温度下工作的显示器，在所述温度下介晶调制介质处于光学各向同性相，优选为蓝相。

[0002] 待解决的问题和现有技术的状态

[0003] DE10217273A 中描述了当在显示器中工作时，处于各向同性相的电光显示器和介晶光调制介质。W02004/046805 中描述了当在显示器中工作时，处于光学各向同性蓝相的电光显示器和介晶光调制介质。

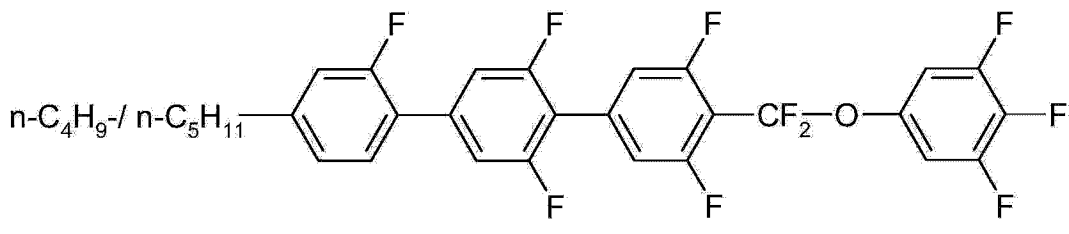
[0004] 除了别的化合物外，W02010/058681A1 提及下式所示表现出向列相的化合物，

[0005]



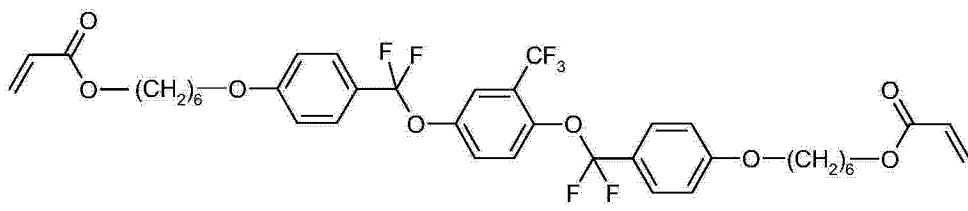
[0006] 还提及了除了其它例如以下化合物之外还包含这些化合物的光学各向同性的液晶介质，

[0007]



[0008] US7,070,838 描述了包含 2-二-或三氟甲基-1,4-苯环的可聚合化合物及其在可聚合混合物、液晶聚合物和具有胆甾醇相的液晶显示器和光学膜中的用途。其中还公开了具有以下结构的式 1a-2-19 所示的具体化合物，

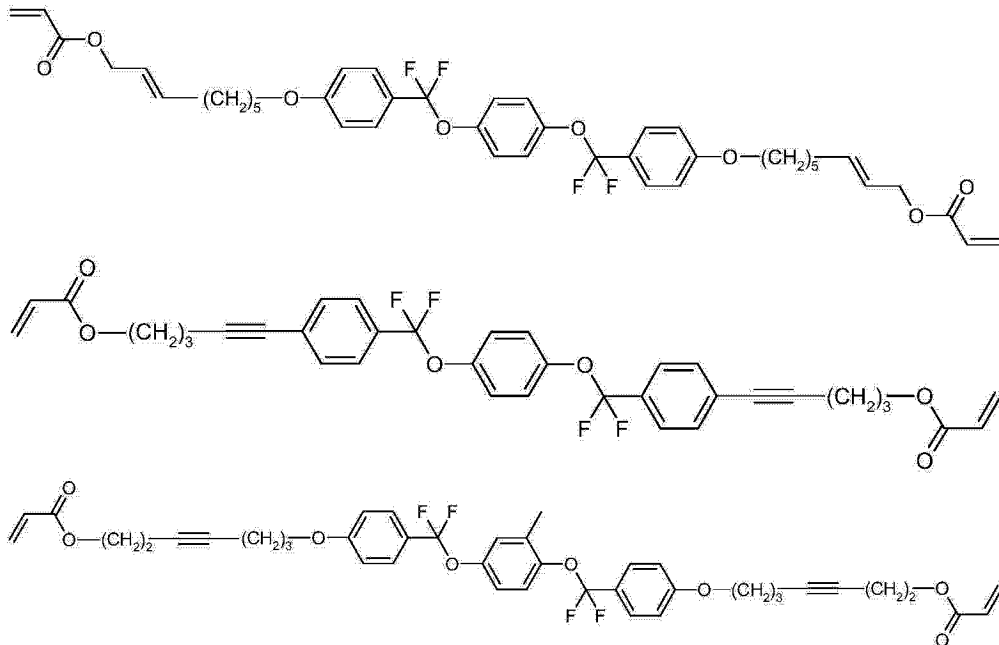
[0009]



[0010] 然而，没有公开该化合物在用于液晶显示器中的性质。此外，US7,070,838 中没有记载这些化合物用于蓝相稳定化的应用或在 PSA 显示器中的应用，而根据 US7,070,838，这些应用也并非显而易见的。

[0011] JP2005-015473A 公开了包含不饱和间隔基团(亚炔基或亚烯基)的可聚合化合物。其中还公开了式 1-13-77 至 1-13-84、1-13-134、1-13-135、1-56-9、1-56-10、1-56-23、1-56-24 所示的包含经  $\text{CF}_2\text{O}$  桥连接的苯环的具体化合物, 以及其用于制备光学各向异性膜和在铁电液晶介质的用途。例如, 其中还公开了具有以下结构的具体化合物。

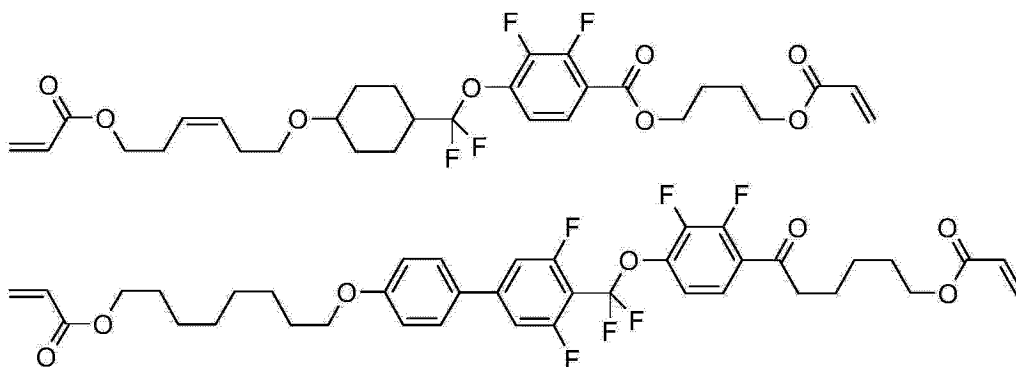
[0012]



[0013] 然而, JP2005-015473A 没有描述这样的化合物用于蓝相稳定化的应用或在 PSA 显示器中的应用, 这些应用根据 JP2005-015473A 也并非显而易见的。

[0014] US2009/0268143 和 US2010/0078593 的申请文件请求保护包含具有负介电各向异性的环体系的二氟氧亚甲基桥联的可聚合化合物, 该化合物作为用于各向异性膜的液晶混合物的组分。

[0015]



[0016] 然而, 未公开这些化合物在用于液晶显示器中的性质。此外, 没有描述这样的化合物用于蓝相稳定化的应用或在 PSA 显示器中的应用, 这些应用根据这些申请文件也并非显而易见的。

[0017] 与熟知的且广泛使用的采用向列相液晶的显示器像例如以扭曲向列(TN)、超扭曲向列(STN)、具有各种变型的电控双折射(ECB)模式以及面内切换(IPS)模式工作的液晶显示器(LCD)相比, 这些参考文献中描述的介晶介质和显示器提供一些显著的优点。在这些

优点中,最突出的是它们更快速的转换时间和明显更宽的光学视角。

[0018] 然而,与使用处于另一液晶相,如例如处于表面稳定型铁电液晶显示器(SSF LCD)中的近晶相的介晶介质的显示器相比,DE10217273.0和W02004/046805的显示器更易于制造。例如,它们不需要特别薄的盒间隙并且此外电光效应对液晶盒间隙的微小变化不很敏感。

[0019] 然而,在这些提及的专利申请中描述的液晶介质仍要求对于某些应用而言不够低的工作电压。而且,这些介质的工作电压随温度变化,并且通常观察到在某一温度下,电压随温度升高而急剧升高。这限制了在蓝相中的液晶介质对于显示器应用的适用性。这些专利申请中描述的液晶介质的另一缺点是它们平庸的可靠性,这对于要求很高的应用是不够的。例如,这种平庸的可靠性可以以电压保持率(VHR)参数来表示,在上述液晶介质中,其可能低于90%。

[0020] 已经报导了一些化合物和组合物具有介于胆甾醇相和各项同性相之间的蓝相,该蓝相通常可以通过光学显微镜观察到。被观察到蓝相的这些化合物和组合物一般为显示出高手性的单个介晶化合物或混合物。然而,观察到的蓝相一般仅在很小的温度范围内(该温度范围通常小于1摄氏度宽)延伸和/或蓝相存在于相当不便利的温度下。

[0021] 然而,为了运行W02004/046805的新型快速转换显示模式,待使用的光调制介质不得不在包括环境温度的宽温度范围内处于蓝相。因此,需要具有尽可能宽且方便设定的蓝相的光调制介质。

[0022] 因此,对于具有宽相范围的蓝相的调制介质的需求很强烈,该调制介质可以通过适当的介晶化合物自身的混合物,或者优选通过将具有适当的介晶性质的主体混合物与单一掺杂剂或掺杂剂混合物混合来得到,所述掺杂剂或掺杂剂混合物在宽温度范围内稳定蓝相。

[0023] 总之,需要可以在液晶显示器中工作的液晶介质,其在介质处于蓝相的温度下工作,提供以下技术改进:

[0024] - 降低的工作电压,

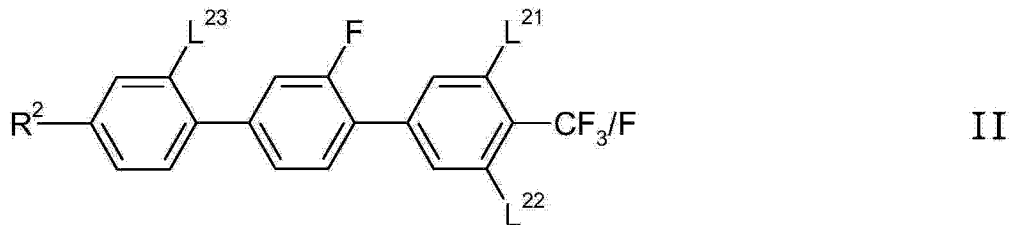
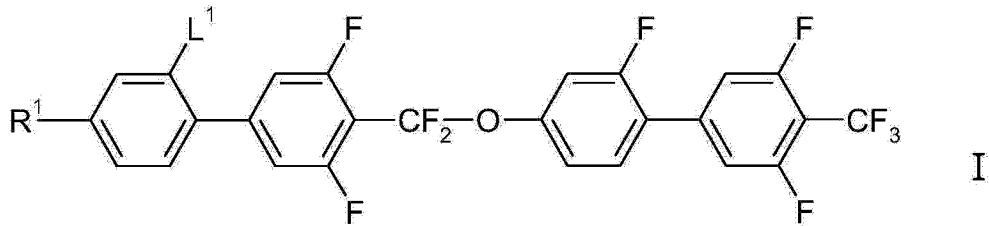
[0025] - 降低的工作电压对温度的依赖性以及

[0026] - 改进的可靠性,例如VHR。

## 发明内容

[0027] 令人惊奇地,现在已经发现了包含一种或多种选自式I和II所示化合物的化合物的介晶介质,

[0028]



[0029] 其中,

[0030]  $L^1$  为 H 或 F, 优选为 F;

[0031]  $L^{21}$  至  $L^{23}$  彼此独立地为 H 或 F, 优选地,  $L^{21}$  和  $L^{22}$  均为 F 和 / 或  $L^{23}$  为 F;

[0032]  $R^1$  和  $R^2$  至  $R^3$  彼此独立地为直链或支链、优选具有 1 至 20 个 C 原子的烷基, 其是未取代的, 或被 F、Cl 或 CN, 优选为 F 单取代或多取代, 并且其中一个或多个  $CH_2$  基团在每种情况下彼此独立地任选被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{01}-$ 、 $-SiR^{01}R^{02}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CY^{01}=CY^{02}-$  或  $-C\equiv C-$  以使得 O 和 / 或 S 原子不直接彼此连接的方式替代; 优选地,  $R^1$  和  $R^2$  至  $R^3$  为具有 1 至 9 个 C 原子、优选具有 2 至 5 个 C 原子的正烷基或正烷氧基, 具有 2 至 9 个 C 原子、优选具有 2 至 5 个 C 原子的烯基、烯氧基或烷氧基烷基; 优选地,  $R^1$  和  $R^2$  至  $R^3$  为单氟代、二氟代或低氟代烷基、烯基或烷氧基; 最优选地,  $R^1$  和  $R^2$  至  $R^3$  为正烷基、正烷氧基、烯基、烯氧基或烷氧基烷基;

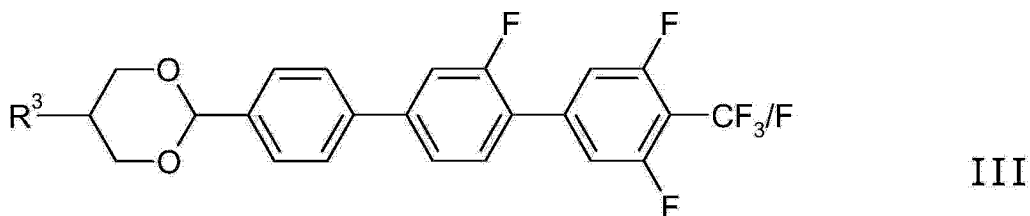
[0033]  $Y^{01}$  和  $Y^{02}$  彼此独立地为 F、Cl 或 CN; 并且供选择地, 它们之一可以为 H;

[0034]  $R^{01}$  和  $R^{02}$  彼此独立地为 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基;

[0035] 其中还包括了手性化合物, 所述一种或多种使得介质具有可接受的高清亮点和 / 或具有针对温度和 / 或 UV 负载 (特别是后者) 相当高的电压保持率的稳定性。

[0036] 在本发明优选的实施方案中, 根据本发明的介质还包含一种或多种式 III 所示化合物,

[0037]



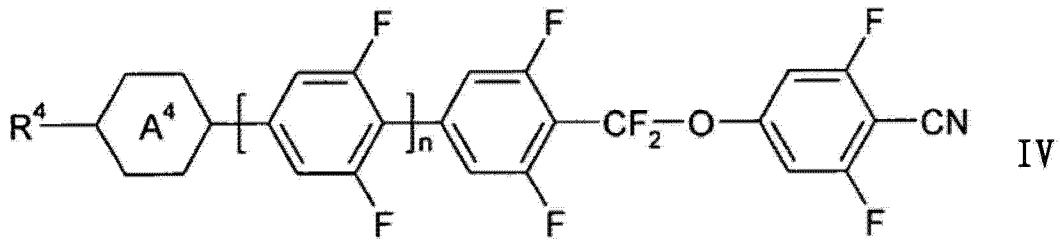
[0038] 其中,

[0039]  $R^3$  具有上述式 I 中针对  $R^1$  给出的定义之一。

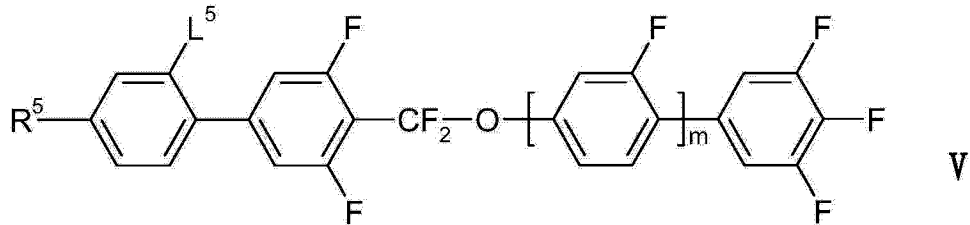
[0040] 优选地, 根据本发明的介质还包含一种或多种选自式 IV 和 V 所示的化合物的化合物,

[0041]





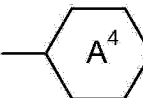
[0042]



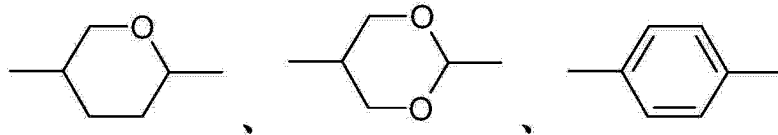
[0043] 其中,

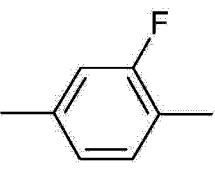
[0044]  $R^4$  和  $R^5$  彼此独立地为直链或支链、优选具有 1 至 20 个 C 原子的烷基, 其是未取代的或被 F、Cl 或 CN, 优选为 F 单取代或多取代, 并且其中一个或多个  $CH_2$  基团在每种情况下彼此独立地任选地被  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$  或  $-C \equiv C-$  以使得 O 和 / 或 S 原子不直接彼此连接的方式替代; 优选地,  $R^4$  和  $R^5$  为具有 1 至 9 个 C 原子、优选为 2 至 5 个 C 原子的正烷基或正烷氧基, 具有 2 至 9 个 C 原子、优选为 2 至 5 个 C 原子的烯基、烯氧基或烷氧基烷基; 最优选地,  $R^4$  和  $R^5$  为正烷基、正烷氧基、烯基、烯氧基或烷氧基烷基;

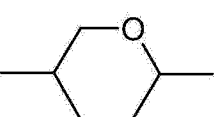
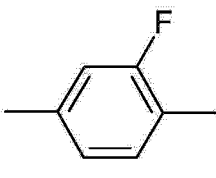
[0045]  $L^5$  为 H 或 F, 优选为 F,

[0046]  为

[0047]



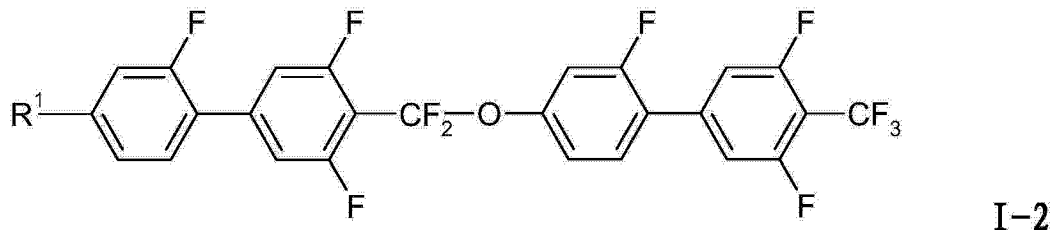
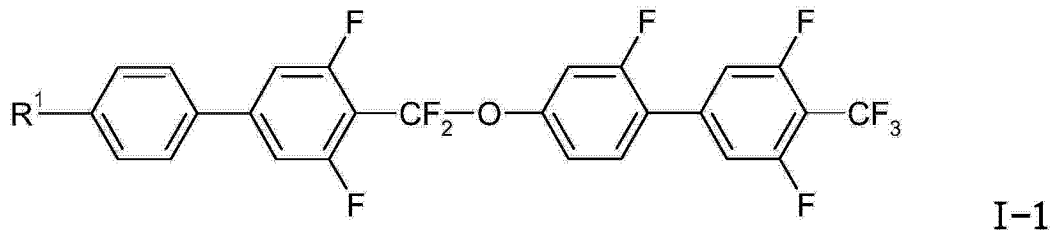
[0048] 或  优选为

[0049]  或  和

[0050]  $n$  和  $m$  彼此独立地为 0 或 1, 优选地,  $m$  为 1。

[0051] 在本发明优选的实施方案中, 介晶介质还包含一种或多种式 I 所示化合物, 优选地, 式 I 所示化合物选自其子式 I-1 和 I-2, 优选为式 I-2 所示的化合物,

[0052]

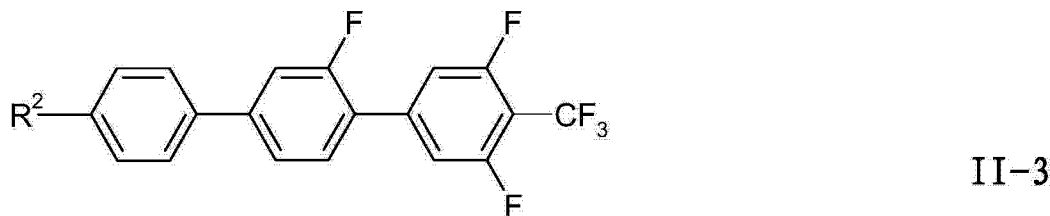
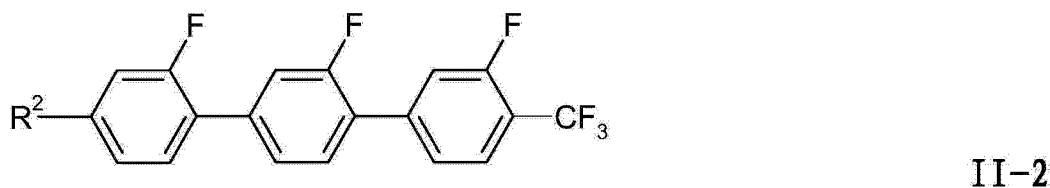
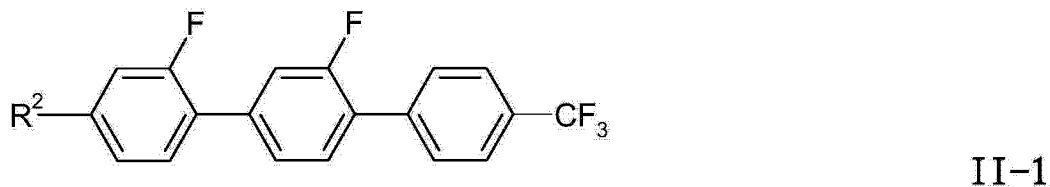


[0053] 其中,  $R^1$  具有上述式 I 中给出的定义并且优选为正烷基, 最优选为乙基、正丙基、正丁基、正戊基或正己基。

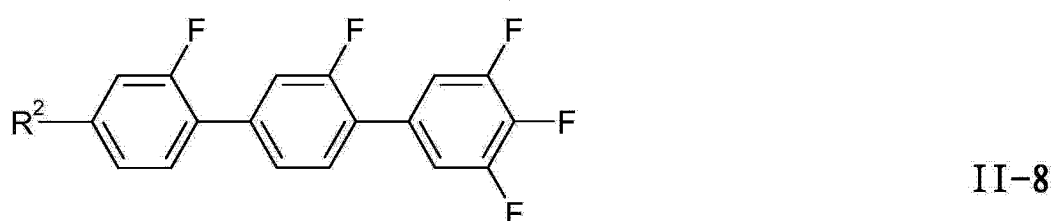
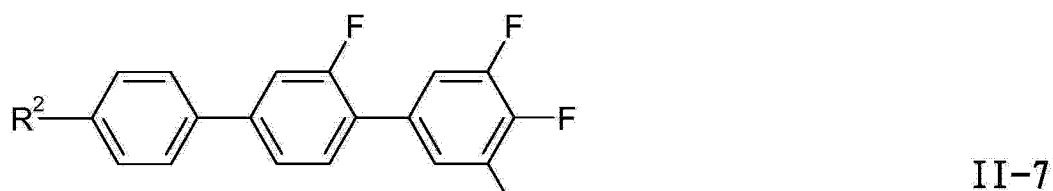
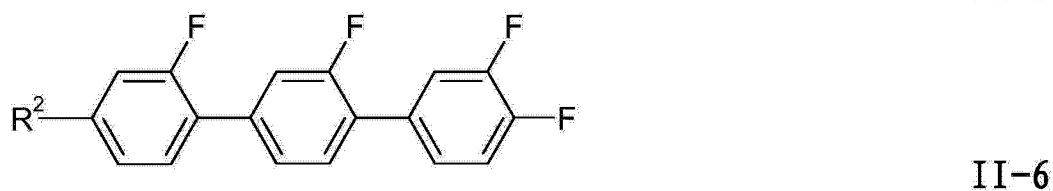
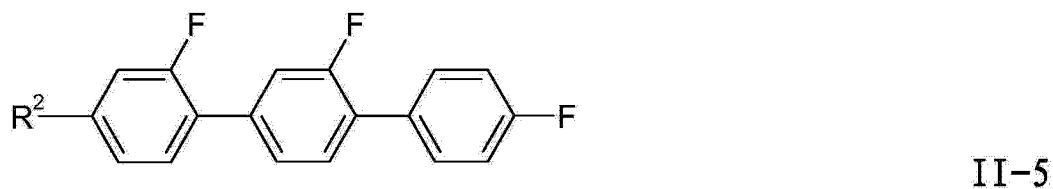
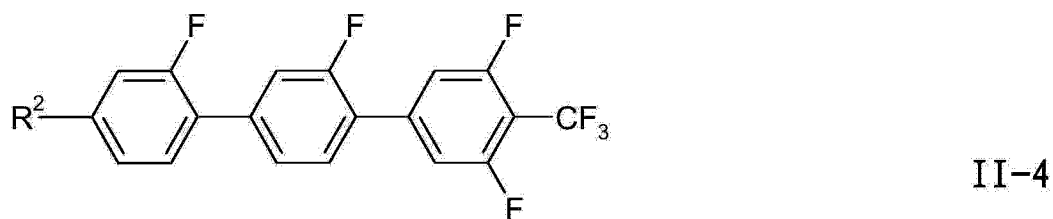
[0054] 在本发明优选的实施方案中, 介晶介质还包含一种或多种式 III 所示化合物, 优选地, 式 III 所示化合物为其中  $R^2$  具有式 III 中给出的定义并且更优选为正烷基, 进一步优选为乙基、正丙基、正丁基、正戊基或正己基, 最优选为正丁基的化合物。

[0055] 在本发明优选的实施方案中, 介晶介质包含一种或多种式 II 所示化合物, 优选地, 式 II 所示化合物选自其子式 II-1 至 II-8, 优选为式 II-1 至 II-4, 最优选为式 II-3 所示的化合物,

[0056]



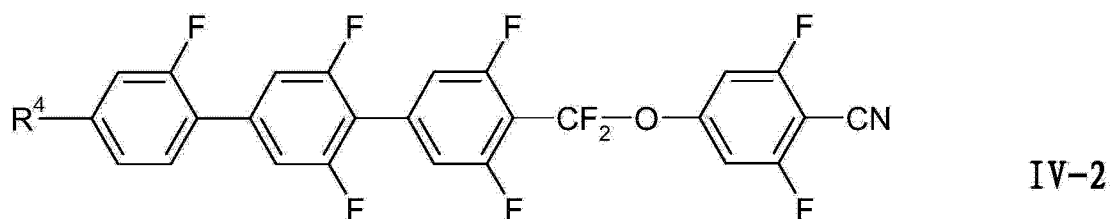
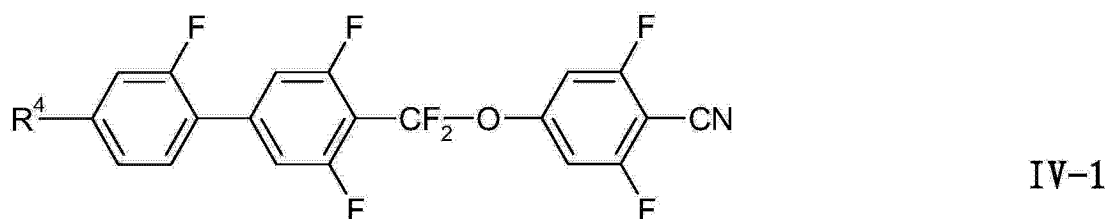
[0057]



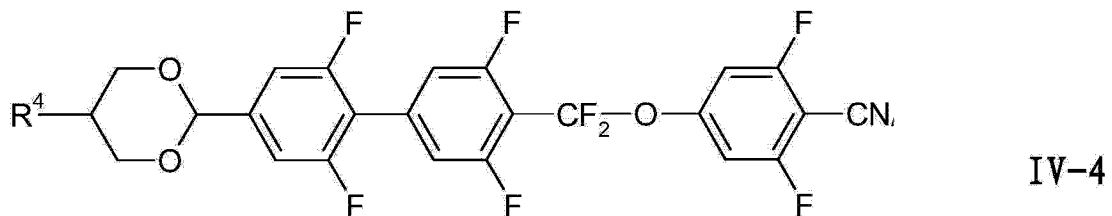
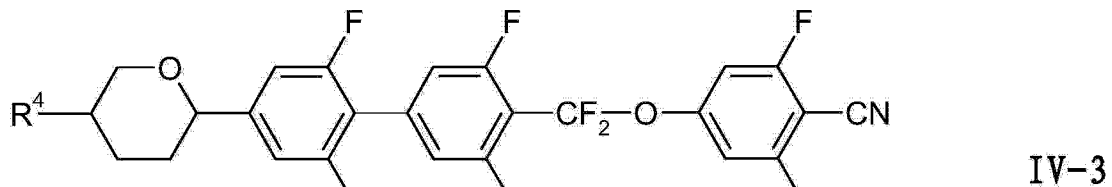
[0058] 其中,  $R^2$  具有上述式 II 下给出的定义并且优选为正丁基或正戊基。

[0059] 在本发明优选的实施方案中, 介晶介质包含一种或多种式 IV 所示化合物, 优选地, 式 IV 所示化合物选自其子式 IV-1 至 IV-4, 优选为式 IV-2 所示的化合物,

[0060]



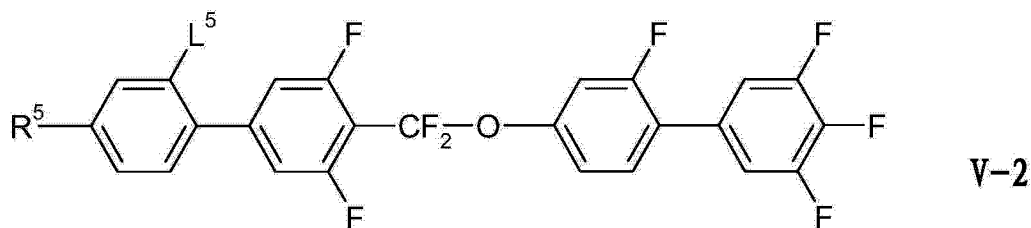
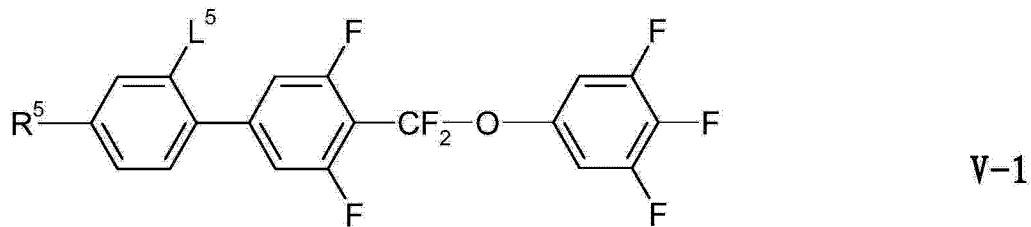
[0061]



[0062] 其中,  $R^4$  具有上述式 IV 下给出的定义。

[0063] 在本发明优选的实施方案中, 介晶介质包含一种或多种式 V 所示化合物, 优选地, 式 V 所示化合物选自其子式 V-1 和 V-2 所示的化合物, 优选为一种或多种式 V-1 所示的化合物和式一种或多种 V-2 所示的化合物,

[0064]



[0065] 其中,  $R^5$  具有上述式 V 下给出的定义。

[0066] 在本申请中, 烷基或烷氧基(即末端  $\text{CH}_2$  基团被  $-\text{O}-$  替代的烷基)可以是直链或支链的。其优选为直链的, 具有 1、2、3、4、5、6、7 或 8 个碳原子并相应地优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基或辛氧基, 还有例如壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0067] 氧杂烷基, 即其中一个非末端  $\text{CH}_2$  基团被  $-\text{O}-$  替代的烷基, 其优选为例如直链 2-氧杂丙基(= 甲氧甲基), 2- (= 乙氧甲基) 或 3- 氧杂丁基(2- 甲氧乙基), 2-、3- 或 4- 氧杂戊基, 2-、3-、4- 或 5- 氧杂己基, 2-、3-、4-、5- 或 6- 氧杂庚基, 2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 氧杂辛基, 2-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 氧杂壬基或 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 氧杂癸基。

[0068] 烯基, 即其中一个或多个  $\text{CH}_2$  基团被  $-\text{CH}=\text{CH}-$  替代的烷基, 其可以是直链或支链的。其优选是直链的并具有 2 至 10 个 C 原子的, 相应地优选为乙烯基, 丙 -1 或丙 -2- 烯基, 丁 -1-、2- 或丁 -3- 烯基, 戊 -1-、2-、3- 或戊 -4- 烯基, 己 -1-、2-、3-、4- 或己 -5- 烯基, 庚 -1-、2-、3-、4-、5- 或庚 -6- 烯基, 辛 -1-、2-、3-、4-、5-、6- 或辛 -7- 烯基, 壬 -1-、2-、3-、

4-、5-、6-、7- 或壬 -8- 烯基, 癸 -1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或癸 -9- 烯基。

[0069] 特别优选的烯基为  $C_2-C_7-1E-$  烯基,  $C_4-C_7-3E-$  烯基,  $C_5-C_7-4-$  烯基,  $C_6-C_7-5-$  烯基和  $C_7-6-$  烯基, 特别是  $C_2-C_7-1E-$  烯基、 $C_4-C_7-3E-$  烯基和  $C_5-C_7-4-$  烯基。特别优选的烯基的实例为乙烯基、1E- 丙烯基、1E- 丁烯基、1E- 戊烯基、1E- 己烯基、1E- 庚烯基、3- 丁烯基、3E- 戊烯基、3E- 己烯基、3E- 庚烯基、4- 戊烯基、4Z- 己烯基、4E- 己烯基、4Z- 庚烯基、5- 己烯基、6- 庚烯基等。具有最多 5 个 C 原子的基团通常是优选的。

[0070] 在其中一个  $CH_2$  被 -O- 替代而一个  $CH_2$  被 -CO- 替代的烷基基团中, 这些基团优选为相邻的。于是, 这些基团一起形成了羰氧基基团 -CO-O- 或氧羰基基团 -O-CO-。优选地, 这样的烷基基团是直链的并具有 2 至 6 个 C 原子。

[0071] 于是, 其优选为乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、己酰氧基、乙酰氧基甲基、丙酰氧基甲基、丁酰氧基甲基、戊酰氧基甲基、2- 乙酰氧基乙基、2- 丙酰氧基乙基、2- 丁酰氧基乙基、3- 乙酰氧基丙基、3- 丙酰氧基丙基、4- 乙酰氧基丁基、甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基、戊氧羰基、甲氧羰基甲基、乙氧羰基甲基、丙氧羰基甲基、丁氧羰基甲基、2-(甲氧羰基) 乙基、2-(乙氧羰基) 乙基、2-(丙氧羰基) 乙基、3-(甲氧羰基) 丙基、3-(乙氧羰基) 丙基、4-(甲氧羰基)- 丁基。

[0072] 其中两个或更多个  $CH_2$  基团被 -O- 和 / 或 -COO- 替代的烷基可以是直链或支链的。其优选为直链的并具有 3 至 12 个 C 原子。于是, 其优选为双羧基甲基、2, 2- 双羧基乙基、3, 3- 双羧基丙基、4, 4- 双羧基丁基、5, 5- 双羧基戊基、6, 6- 双羧基己基、7, 7- 双羧基庚基、8, 8- 双羧基辛基、9, 9- 双羧基壬基、10, 10- 双羧基癸基、二-(甲氧羰基)- 甲基、2, 2- 双-(甲氧羰基)- 乙基、3, 3- 双-(甲氧羰基)- 丙基、4, 4- 双-(甲氧羰基)- 丁基、5, 5- 双-(甲氧羰基)- 戊基、6, 6- 双-(甲氧羰基)- 己基、7, 7- 双-(甲氧羰基)- 庚基、8, 8- 双-(甲氧羰基)- 辛基、双-(乙氧羰基)- 甲基、2, 2- 双-(乙氧羰基)- 乙基、3, 3- 双-(乙氧羰基)- 丙基、4, 4- 双-(乙氧羰基)- 丁基、5, 5- 双-(乙氧羰基)- 己基。

[0073] 被 CN 或  $CF_3$  单取代的烷基或烯基基团优选为直链的。由 CN 或  $CF_3$  的取代可以在任何希望的位置。

[0074] 至少被卤素单取代的烷基或烯基基团优选为直链的。卤素优选为 F 或 Cl, 在多取代的情况下优选为 F。得到的基团还包括全氟代基团。在单取代的情况下, F 或 Cl 取代基可以在任何希望的位置, 但优选在  $\omega$ - 位。特别优选的具有末端 F 取代基的直链基团的实例为氟甲基、2- 氟乙基、3- 氟丙基、4- 氟丁基、5- 氟戊基、6- 氟己基和 7- 氟庚基。然而, 其他的 F 位置不排除在外。

[0075] 卤素是指 F、Cl、Br 和 I 并且优选为 F 或 Cl, 最优选为 F。R<sup>1</sup>、R<sup>5</sup>、R、R'、R'' 中的每一个可以是极性或非极性基团。在极性基团的情况下, 其优选选自 CN、SF<sub>5</sub>、卤素、OCH<sub>3</sub>、SCN、COR<sup>5</sup>、COOR<sup>5</sup> 或具有 1 至 4 个 C 原子的单氟代、低氟代或多氟代烷基或烷氧基基团。R<sup>5</sup> 为任选氟取代的具有 1 至 4 个、优选为 1 至 3 个 C 原子的烷基。特别优选的极性基团选自 F、Cl、CN、OCH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub>、COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、COOCH<sub>3</sub>、COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>、CHF<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>F、OCF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub>、OCH<sub>2</sub>F、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> 和 OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 特别是 F、Cl、CN、CF<sub>3</sub>、OCHF<sub>2</sub> 和 OCF<sub>3</sub>。在非极性基团的情况下, 其优选为具有最多 15 个 C 原子的烷基或具有 2 至 15 个 C 原子的烷氧基。

[0076] R<sup>1</sup> 至 R<sup>5</sup> 中的每一个可以是非手性的或手性基团。在手性基团的情况下, 其优选为式 I\* 所示的:

[0077]



[0078] 其中，

[0079]  $\text{Q}^1$  为具有 1 至 9 个 C 原子的亚烷基或亚烷氧基或单键；[0080]  $\text{Q}^2$  为具有 1 至 10 个 C 原子的烷基或烷氧基，其可以是未取代的，被 F、Cl、Br 或 CN 单取代或多取代；一个或多个不邻近的  $\text{CH}_2$  基团也可以在每种情况下彼此独立地被  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-\text{CO}-$  或  $-\text{CO}-\text{S}-$  以使得氧原子不彼此直接连接的方式替代；[0081]  $\text{Q}^3$  为 F、Cl、Br、CN 或如针对  $\text{Q}^2$  所定义的烷基或烷氧基基团，但不同于  $\text{Q}^2$ 。[0082] 在式  $\text{I}^*$  中的  $\text{Q}^1$  为亚烷氧基的情况下，优选地，O 原子与手性 C 原子相邻。[0083] 优选的式  $\text{I}^*$  所示的手性基团为 2-烷基、2-烷氧基、2-甲基烷基、2-甲基烷氧基、2-氟烷基、2-氟烷氧基、2-(2-乙炔)-烷基、2-(2-乙炔)-烷氧基、1,1,1-三氟-2-烷基和 1,1,1-三氟-2-烷氧基。[0084] 特别优选的手性基团  $\text{I}^*$  例如为 2-丁基(=1-甲基丙基)、2-甲基丁基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2-乙基己基、2-丙基戊基，特别是例如 2-甲基丁基、2-甲基丁氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、2-乙基己氧基、1-甲基己氧基、2-辛氧基、2-氧杂-3-甲基丁基、3-氧杂-4-甲基戊基、4-甲基己基、2-己基、2-辛基、2-壬基、2-癸基、2-十二烷基、6-甲氧辛氧基、6-甲基辛氧基、6-甲基辛酰氧基、5-甲基庚基氧羰基、2-甲基丁酰氧基、3-甲基戊酰氧基、4-甲基己酰氧基、2-氯丙酰氧基、2-氯-3-甲基丁酰氧基、2-氯-4-甲基戊酰氧基、2-氯-3-甲基戊酰氧基、2-甲基-3-氧杂戊基、2-甲基-3-氧杂己基、1-甲氧丙基-2-氧基、1-乙氧丙基-2-氧基、1-丙氧丙基-2-氧基、1-丁氧丙基-2-氧基、2-氟辛氧基、2-氟癸氧基、1,1,1-三氟-2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-辛基、2-氟甲基辛氧基。非常优选的是 2-己基、2-辛基、2-辛氧基、1,1,1-三氟-2-己基、1,1,1-三氟-2-辛基和 1,1,1-三氟-2-辛氧基。

[0085] 此外，包含非手性支链烷基基团的化合物有时很重要，例如是因为结晶趋势的下降。这类支链基团通常不包含超过一个的支链。优选的非手性支链基团为异丙基、异丁基(=甲基丙基)、异戊基(=3-甲基丁基)、异丙氧基、2-甲基丙氧基和 3-甲基丁氧基。

[0086] 优选地，根据本发明的液晶介质包含一种或多种反应性化合物或者可聚合的化合物，各个包含一种、两种或更多种反应性基团或者可聚合的基团。这是显而易见的是，优选地，通过形成具有矩阵或网络形式的聚合物使介晶材料稳定为蓝相。

[0087] 为了在显示器应用中的使用，普通材料凭借自身表现出蓝相(BP)的温度范围一般不够宽。这样的材料通常具有蓝相，该蓝相仅在某些温度，例如约 3 至 4° 的小温度范围内延伸。因此，为了使这样的材料适合于实际应用如在显示器中的应用，需要额外的延伸蓝相温度范围的稳定化。

[0088] 为了通过形成聚合物稳定蓝相，方便地将配制的蓝相主体混合物与适合的手性掺杂剂(一种或多种适合的手性化合物)和一种或多种反应性化合物(优选为反应性介晶化合物(RM))混合。将得到的混合物分别填充到液晶盒或显示面板中。然后将液晶盒/面板维

持在某一温度下,在该温度下混合物处于蓝相,例如将其加热或冷却直至在某温度下可以观察到蓝相。在整个聚合过程中保持该温度。聚合过程通常通过普通中压汞蒸气灯的 UV 照射来控制。标准条件是例如在 380nm 波长下采用  $3\text{mW}/\text{cm}^2$  180 秒。为了避免对液晶材料的损害,还可以使用适合的光过滤器。

[0089] 以下简要说明了得到的聚合物稳定化的蓝相(BP)的稳定性标准。

[0090] 确保出色的聚合物稳定化质量对于 PS-BP 在显示器中的应用很关键。聚合物稳定化的质量通过几个标准判定。光学检验确保良好的聚合。在测试盒 / 面板中观察到的任何缺陷和 / 或浑浊都是非最佳聚合物稳定化的指示。在不同负载 / 应力条件下的电光检验确保 PS-BP 的长期稳定性。通常的显示器参数是所谓的记忆效应(ME)。记忆效应被定义为开启的对比度和关闭的对比度的比值,它是在已经执行了一次或多次开关循环后剩余的透射率的标准化测量。该记忆效应值为 1.0 表明出色的聚合物稳定化。该记忆效应值超过 1.1 表明蓝相稳定化不够。

[0091] 本发明还涉及包含一种或多种选自式 I 和 II 以及任选的式 III 所示的化合物的化合物、手性掺杂剂和一种或多种式 P 所示化合物的液晶介质,以及通过一种或多种式 P 所示化合物的单独聚合,或与一种或多种另外的来自各自混合物的可聚合化合物一起聚合获得的聚合物稳定化体系,和这样的稳定化体系在具有蓝相的电光显示器中的用途。

[0092]  $P^a-(\text{Sp}^a)_{s1}-(A^1-Z^1)_{n1}-A^2-Q-A^3-(Z^4-A^4)_{n2}-(\text{Sp}^b)_{s2}-P^b$  P

[0093] 其中,各个基团具有以下定义:

[0094]  $P^a$ 、 $P^b$  每个彼此独立地为可聚合基团;

[0095]  $\text{Sp}^a$ 、 $\text{Sp}^b$  每个彼此独立地表示间隔基团;

[0096]  $s1$ 、 $s2$  每个彼此独立地表示 0 或 1;

[0097]  $n1$ 、 $n2$  每个彼此独立地表示 0 或 1,优选为 0;

[0098]  $Q^1$  表示  $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、优选为  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ;

[0099]  $Z^{61}$ 、 $Z^{62}$

[0100]  $Z^1$ 、 $Z^4$  表示单键、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CF}_2-$ ,其中  $Z^1$  和  $Q^1$  或  $Z^1$  和  $Q^1$  不同时表示选自  $-\text{CF}_2\text{O}-$  和  $-\text{OCF}_2-$  的基团。

[0101]  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ 、 $A^4$  每个彼此独立地表示选自以下基团的基团:

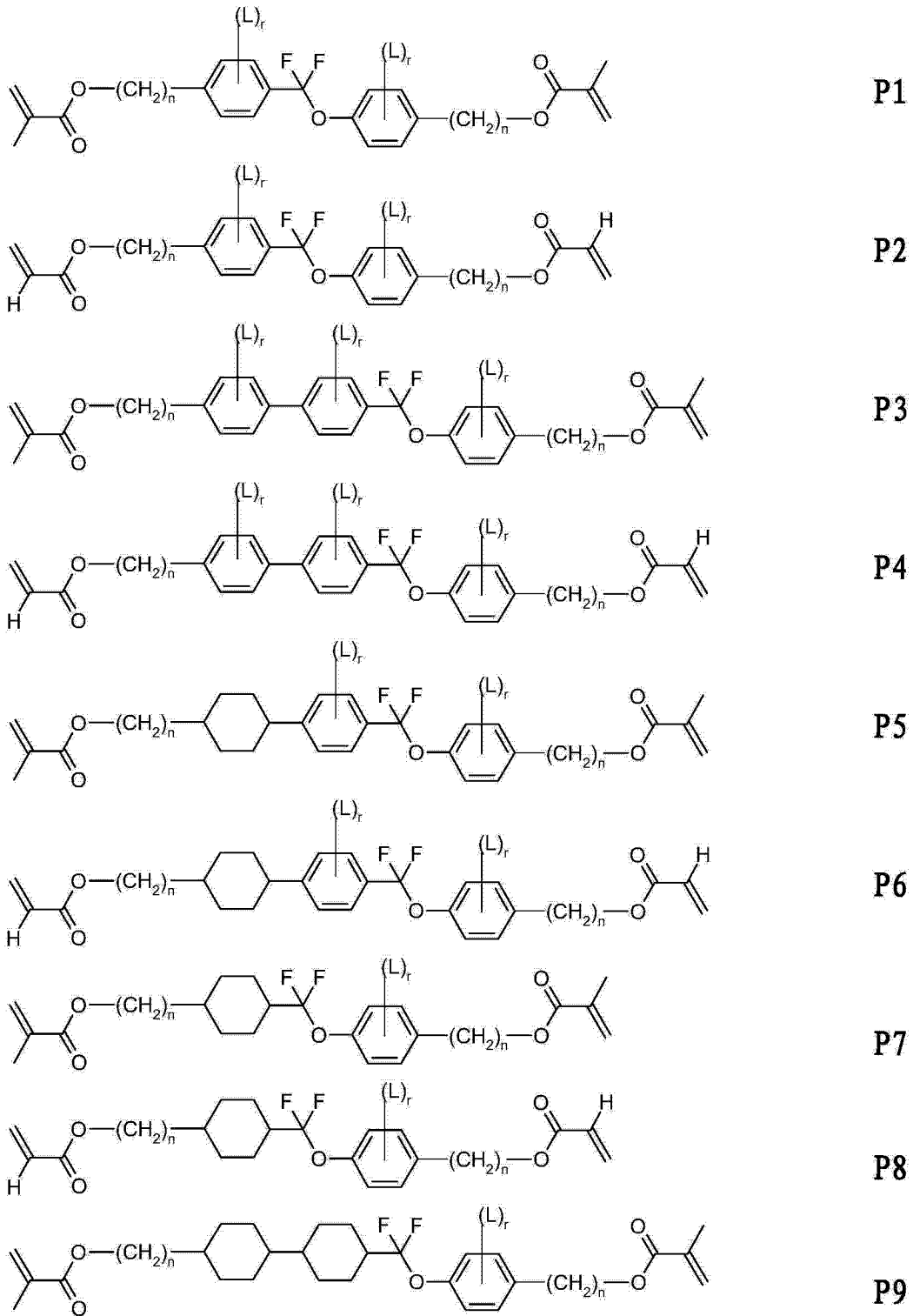
[0102] a) 反式 -1,4-亚环己基,1,4-亚环己烯基和 1,4'-二环亚己基,其中此外,一个或多个不相邻的  $\text{CH}_2$  基团可以被  $-\text{O}-$  和 / 或  $-\text{S}-$  替代;并且,其中此外,一个或多个 H 原子可以被 F 替代;

[0103] b) 1,4-亚苯基和 1,3-亚苯基,其中此外,一个或两个 CH 基团可以被 N 替代;并且,其中此外,一个或多个 H 原子可以被 L 替代;

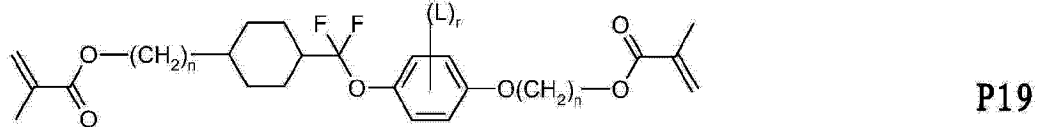
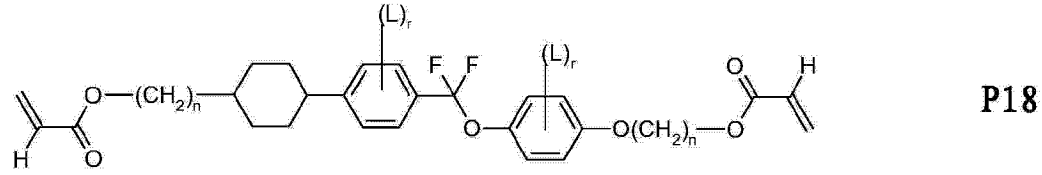
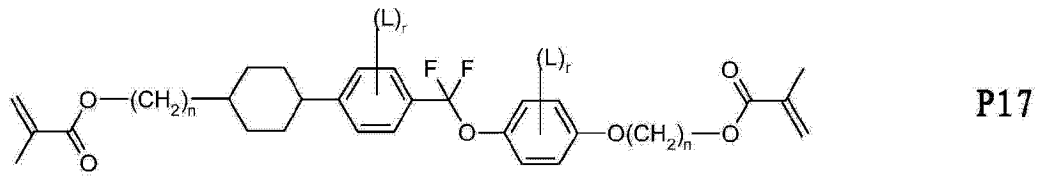
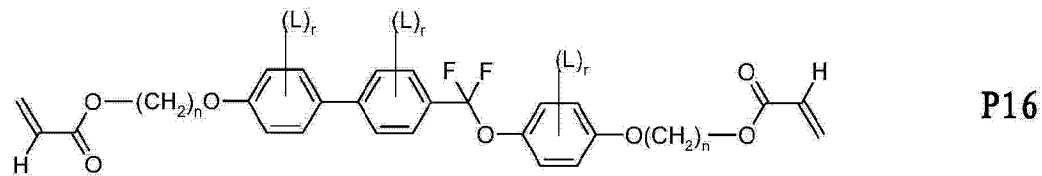
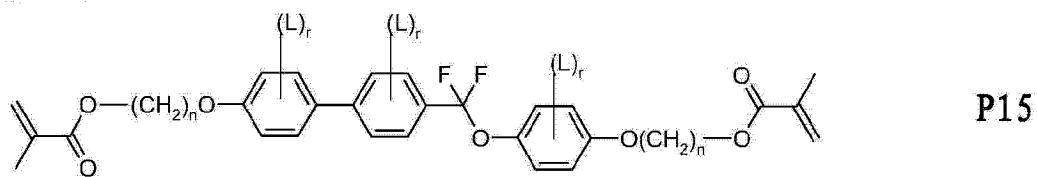
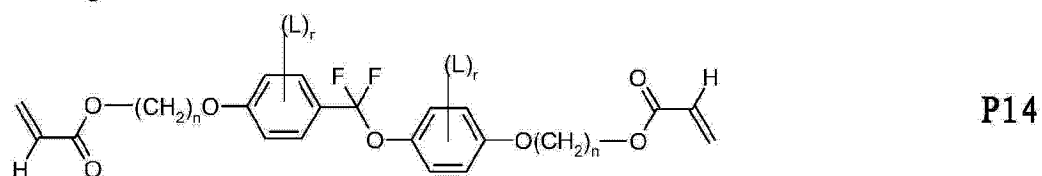
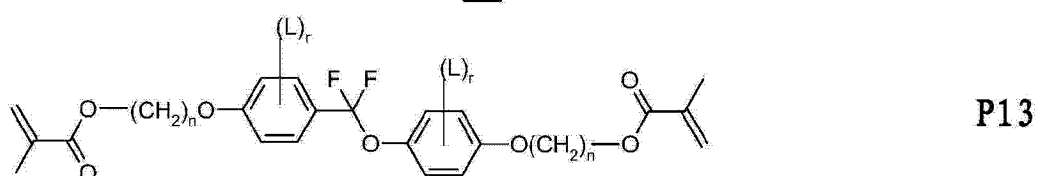
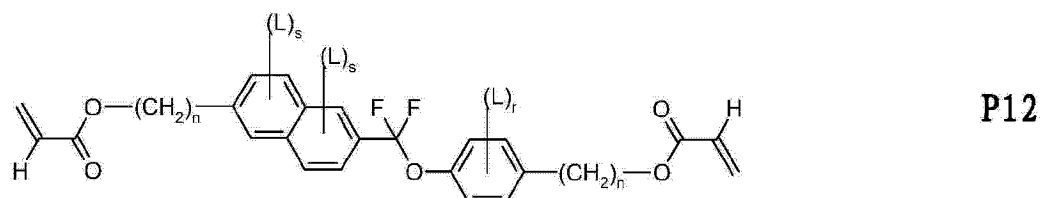
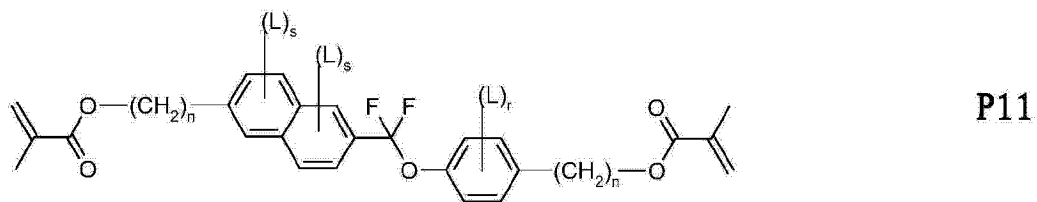
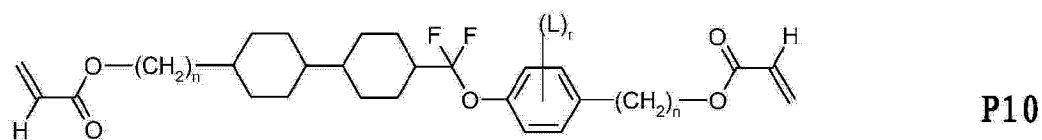
[0104] c) 四氢吡喃 -2,5-二基、1,3-二氧六环 -2,5-二基、四氢呋喃 -2,5-二基、环丁烷 -1,3-二基、哌啶 -1,4-二基、噻吩 -2,5-二基和硒酚 -2,5-二基,其中每一个还可以被 L 单或多取代;



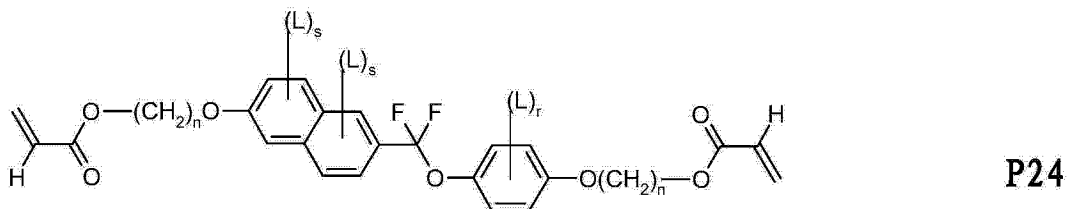
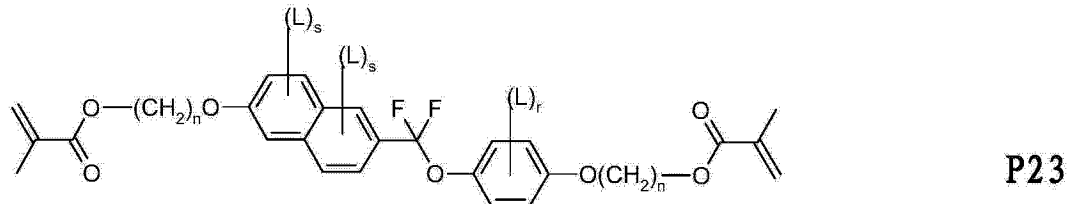
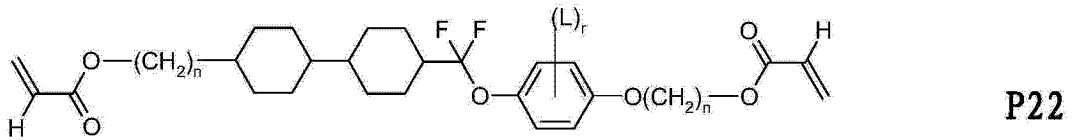
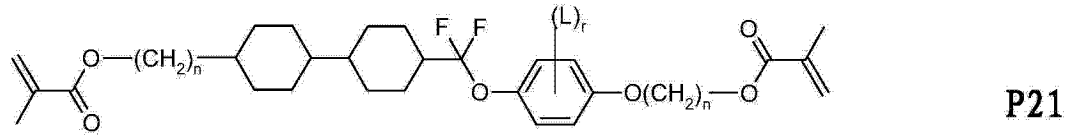
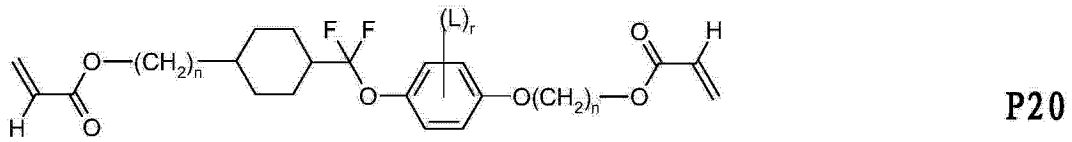




[0114]

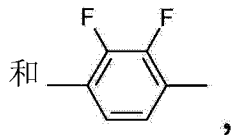
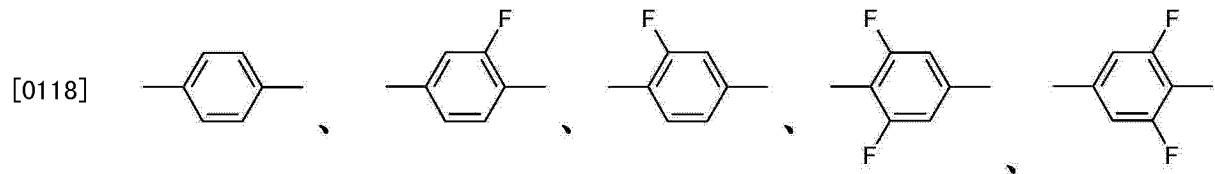


[0115]



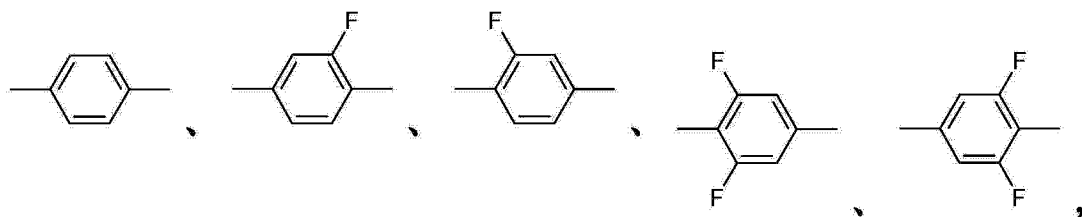
[0116] 其中，L 在每次出现时相同或不同，具有上文和下文所示的定义之一，r 表示 0、1、2、3 或 4；s 表示 0、1、2 或 3，并且 n 表示 1 和 24 之间、优选 1 和 12 之间、非常特别优选 2 和 8 之间的整数，其中如果未表明基团处在单键或双键的末端，那么它为末端 CH<sub>3</sub> 或 CH<sub>2</sub> 基团。

[0117] 在式 P1 至 P24 中， 优选表示选自下式的基团：



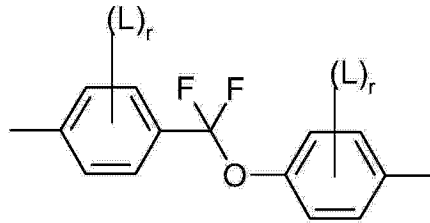
[0119] 特别优选为

[0120]



[0121] 基团 A<sup>2</sup>-Q-A<sup>3</sup> 优选表示下式表示的基团，

[0122]



[0123] 其中所述环的至少一个被至少一个基团  $L=F$  取代。在这里,在每种情况下, $r$  独立地优选为 0、1 或 2。

[0124] 式 P 及其子式所示的化合物中的  $P^a$  和  $P^b$  优选表示丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,还有氟代丙烯酸酯基。式 I 及其子式所示的化合物中的  $Sp^a$  和  $Sp^b$  优选表示选自  $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-$  和  $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$  以及其镜像的基团,其中, $p1$  表示 1 至 12,优选 1 至 6,特别优选 1、2 或 3 的整数,其中这些基团与  $P^a$  或  $P^b$  以使得 O 原子不直接相邻的方式连接。

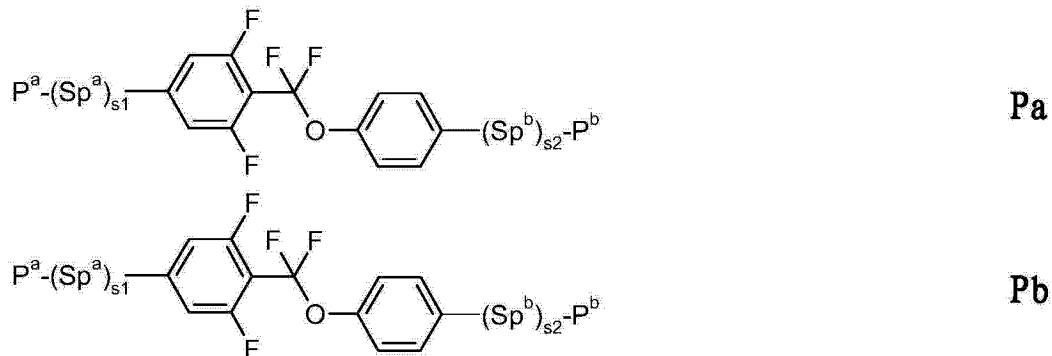
[0125] 在式 P 所示的化合物中,特别优选这样的化合物,其中,

[0126] -基团  $P^a$  和  $P^b$  选自乙烯氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟代丙烯酸酯基、氯代丙烯酸酯基、氧杂环丁烷基和环氧基,特别优选丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基;

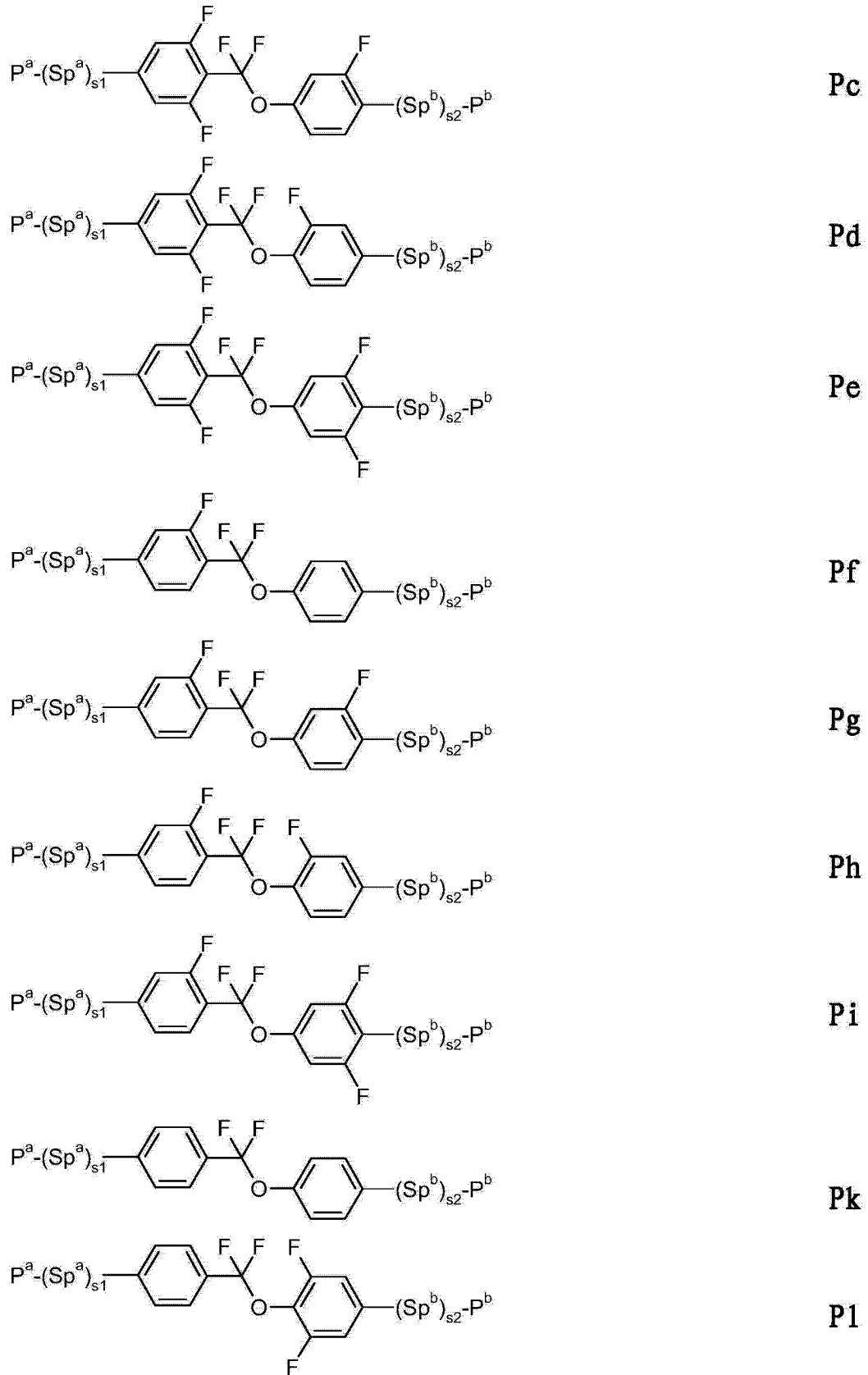
[0127] -基团  $Sp^a$  和  $Sp^b$  选自  $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-$  和  $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$  以及其镜像,其中  $p1$  表示 1 至 12,优选为 1 至 6,特别优选为 1、2 或 3 的整数,其中这些基团以使得 O 原子不直接相邻的方式连接至  $P^a$  或  $P^b$ ;

[0128] 根据本发明优选的实施方案优选使用的式 P 所示化合物为恰好包含两个环的那些( $n1=n2=0$ ),所述环优选为 6 元环。特别优选的是选自下式所示化合物的化合物:

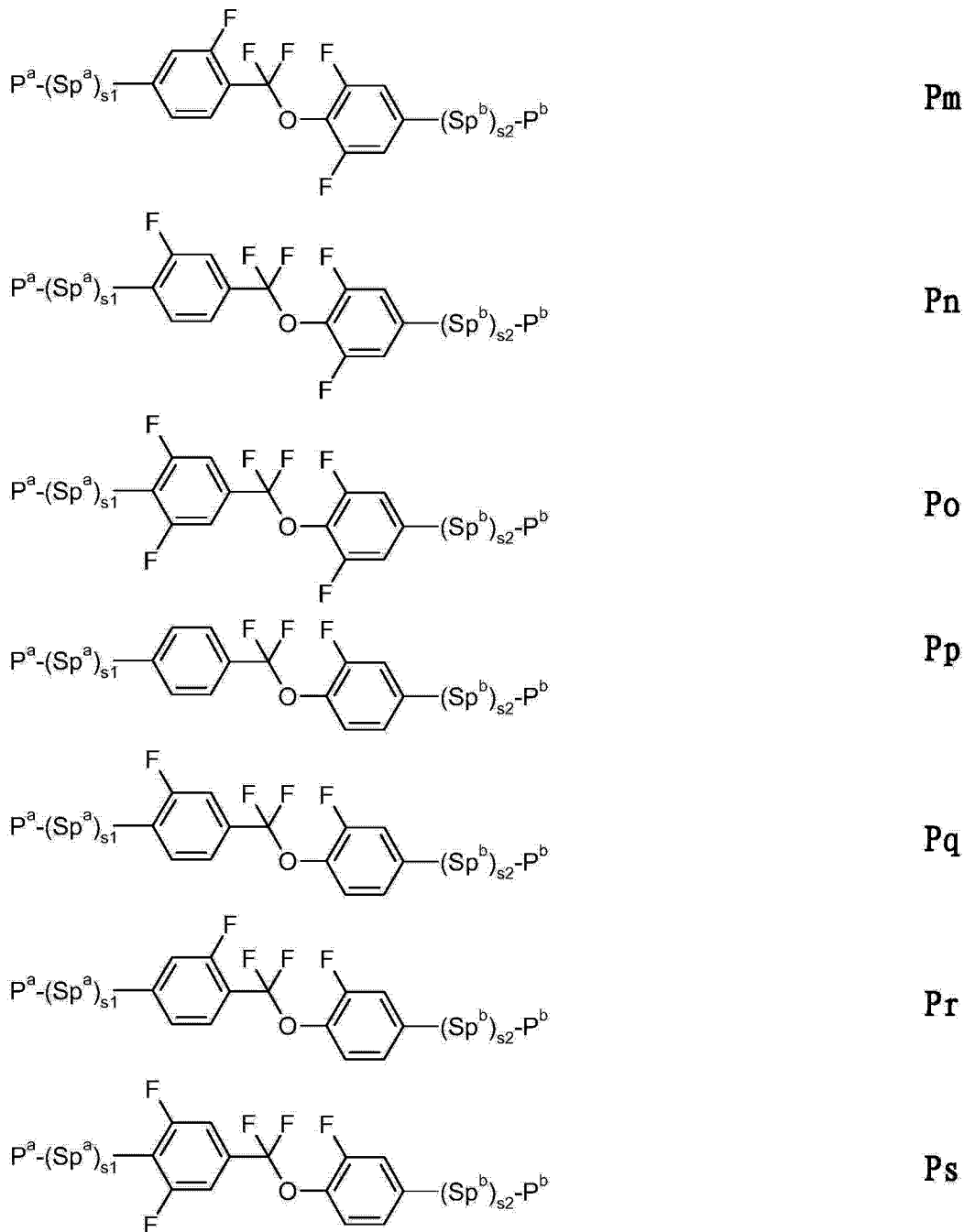
[0129]



[0130]



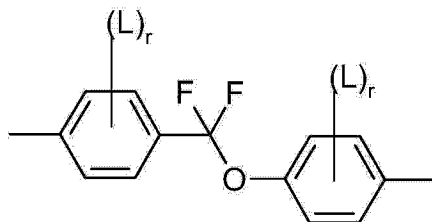
[0131]



[0132] 其中， $P^a$ 、 $P^b$ 、 $Sp^a$ 、 $Sp^b$ 、 $s1$  和  $s2$  如上述式 P 所定义的，并且优选地， $Sp^{a/b}$  为亚烷基  $-(CH_2)_n-$ ，其中  $n$  优选为 3、4、5、6 或 7，而  $P^{a/b}$  优选为甲基丙烯酸酯基或丙烯酸酯基。特别优选的是使用选自式 Pa、Pb、Pc、Pd、Pe、Pf、Pg、Ph 和 Pi 所示的化合物，特别是式 Pa 所示的化合物。

[0133] 基团“ $A^2-Q^1-A^3$ ”优选为下式所示的基团，

[0134]



[0135] 其中,优选地,两个亚苯基环中的至少一个被至少一个不同于H的L取代,其中针对每个环r是独立的,且优选地,针对每个环r是0、1或2。

[0136] 对于式P及其各个子式所示的化合物而言,优选地 $P^a$ 和 $P^b$ 彼此独立地为丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,但还有氟代丙烯酸酯基; $Sp^a$ 和 $Sp^b$ 彼此独立地为 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-$ 、 $-CO-O-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ 或 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ ,其中 $p1$ 为1至12,优选为1至6,特别优选为1、2或3的整数,并且其中这些基团与 $P^a$ 或 $P^b$ 以使得没有O原子直接彼此相连的方式连接。

[0137] 特别优选的是使用式P所示化合物,其中,

[0138]  $-P^a$ 和 $P^b$ 为乙烯氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟代丙烯酸酯基、氯代丙烯酸酯基、氧杂环丁烷基或环氧基,特别优选丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基;

[0139]  $-Sp^a$ 和 $Sp^b$ 为 $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-O-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-$ 、 $-CO-O-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ 或 $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ ,其中 $p1$ 为1至12,优选为1至6,特别优选为1、2或3的整数,并且其中这些基团与 $P^a$ 或 $P^b$ 以使得没有O原子直接彼此相连的方式连接。

[0140] 为了生产根据本发明的聚合物稳定化的显示器,如果一种或多种化合物包含两个或更多个可聚合基团,则在施用电压通过在液晶显示器基板之间的液晶介质中的原位聚合,将可聚合的化合物聚合或交联。聚合反应可以一步进行。也可能的是,在第一步中首先施用电压进行聚合以形成预倾角,并随后在不施用电压的第二聚合步骤中聚合或交联第一步中未反应的化合物(“末端固化”)。

[0141] 适合的和优选的聚合方法例如热聚合或光聚合,优选光聚合,特别是UV光聚合。这里还可以任选加入一种或多种引发剂。适合的聚合条件和适合的引发剂类型和量是本领域技术人员已知的并且记载在文献中。例如,可商购的光引发剂**Irgacure651®**、**Irgacure184®**、**Irgacure907®**、**Irgacure369®**或**Darocure1173®**(Ciba AG)适合用于自由基聚合反应。如果使用引发剂,则其比例优选为0.001至5重量%,特别优选为0.001至1重量%。

[0142] 根据本发明的可聚合化合物还适合于没有引发剂的聚合,这伴随着相当大的优点,例如较低的原料成本以及特别是液晶介质较少被可能的残余量的引发剂或其降解产物污染。因此,聚合也可以不加入引发剂而进行。因此,在优选的实施方案中,液晶介质不包含聚合引发剂。

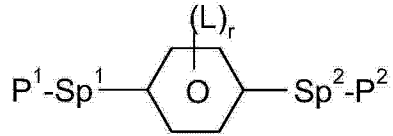
[0143] 可聚合组分或液晶介质还可以包含一种或多种稳定剂以避免不期望的RM的自发聚合,例如在储存或运输期间。适合的稳定剂类型和量是本领域技术人员已知的并且记载在文献中。例如,**Irganox®**系列(CibaAG),例如**Irganox® 1076**的商购稳定剂是特别适合的。如果使用稳定剂,那么基于RM或可聚合组分的总量,它们的比例优选为10至10000ppm,特别优选50至500ppm。

[0144] 虽然根据本发明优选使用的式P所示可聚合的化合物可以单独地聚合,但是也可以聚合包含两种或更多种根据本发明的可聚合化合物的混合物,或包含一种或多种根据本发明的可聚合化合物和一种或多种其它优选为介晶或液晶的可聚合化合物(共聚单体)的混合物。在这些混合物发生聚合的情况下,形成共聚物。根据本发明的两种或更多种化合物的混合物,或包含根据本发明的一种或多种化合物和一种或多种另外的可聚合化合物的

混合物是优选使用的。本发明还涉及上下文提及的可聚合混合物。可聚合化合物和共聚单体为介晶或非介晶的,优选为介晶的或液晶。

[0145] 用在聚合物前体中适合并优选的共聚单体选自例如下式所示化合物,所述聚合物前体用于根据本发明的聚合物稳定化的显示器,

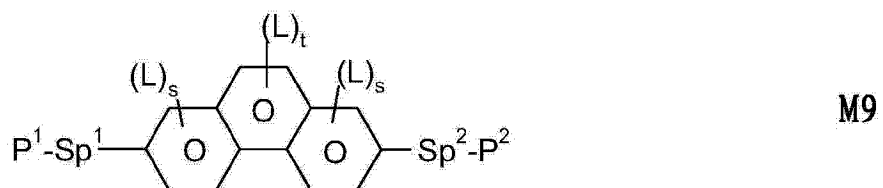
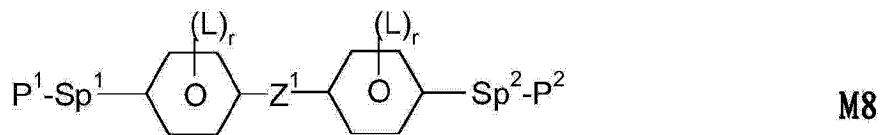
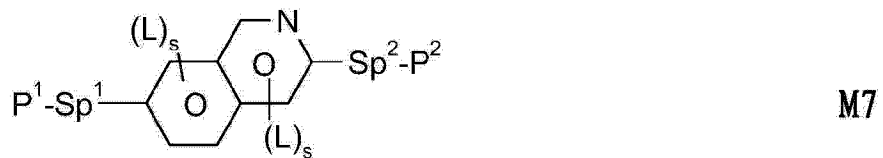
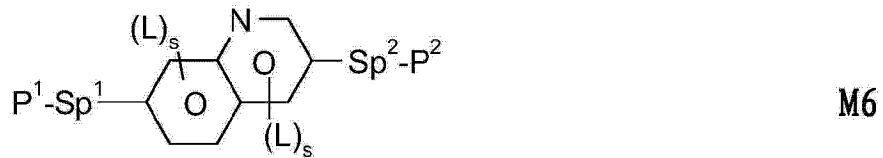
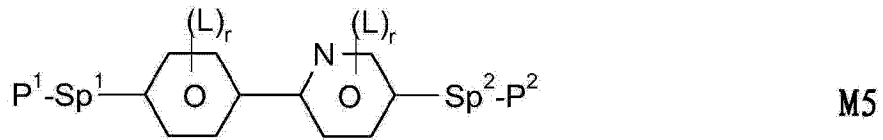
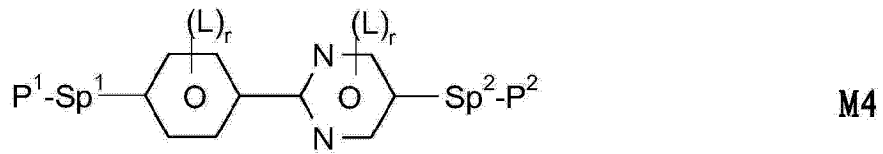
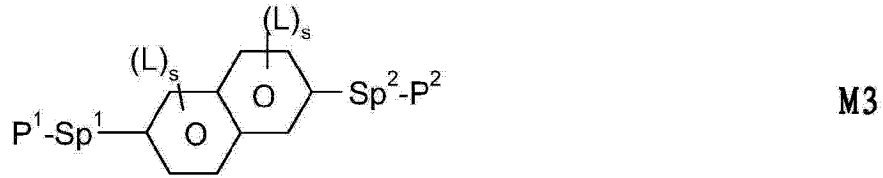
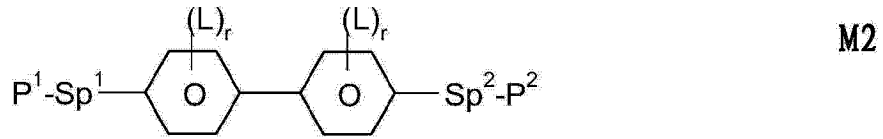
[0146]



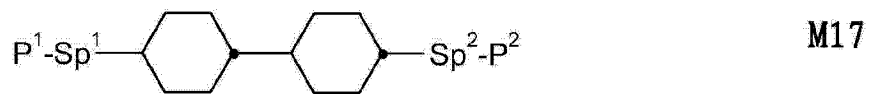
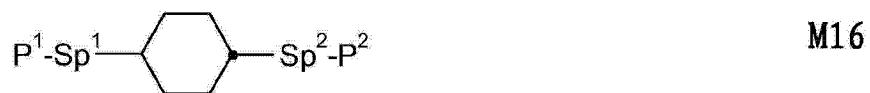
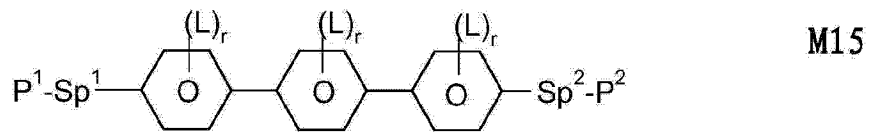
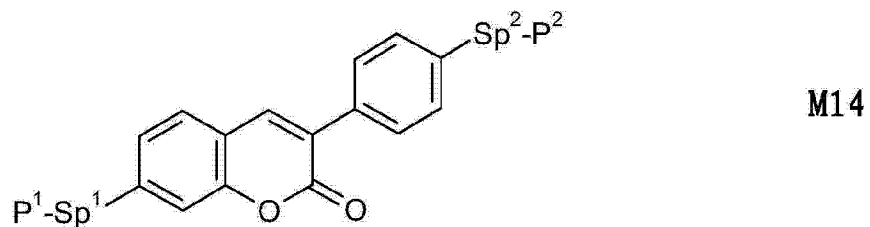
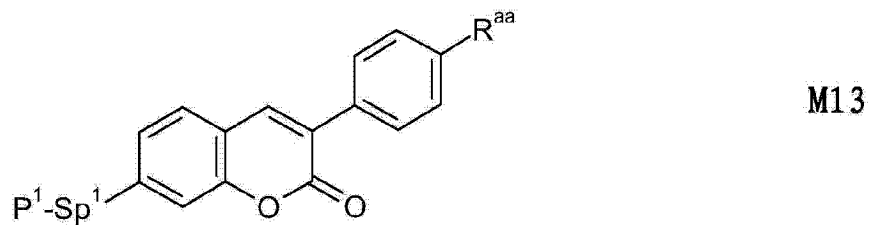
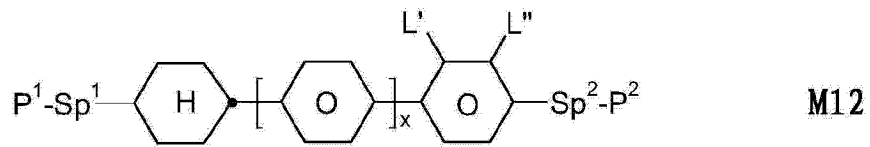
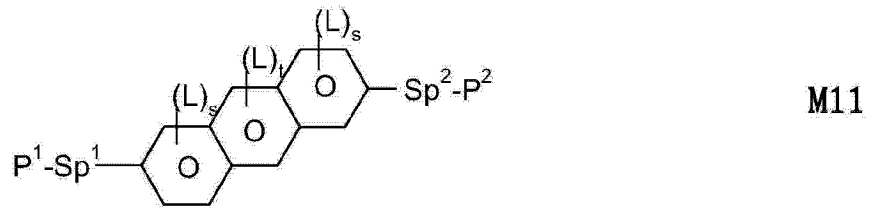
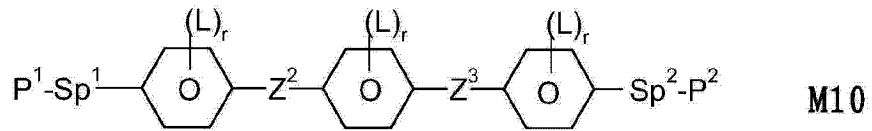
**M1**

[0147]

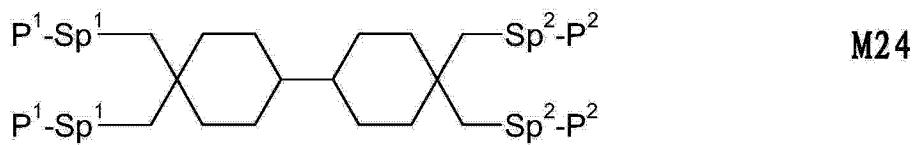
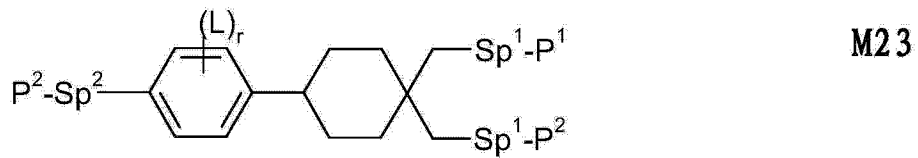
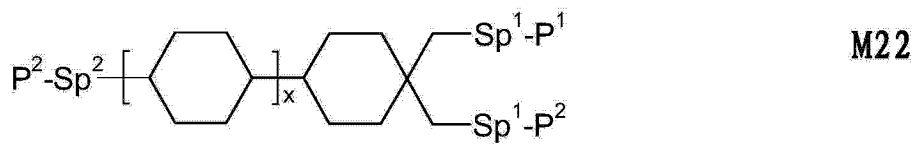
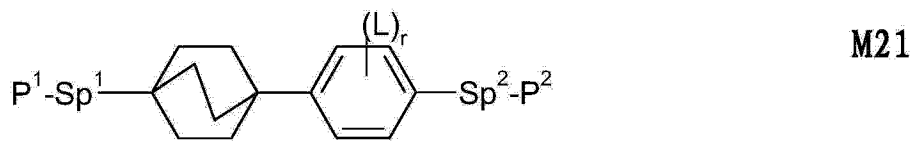
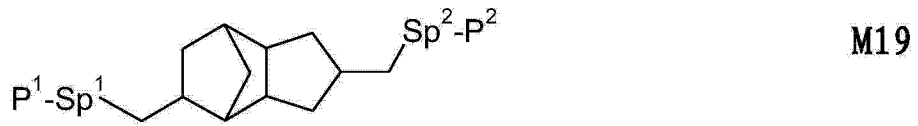
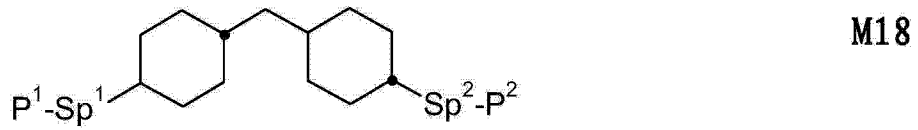




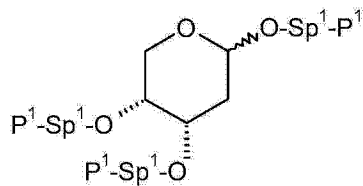
[0148]



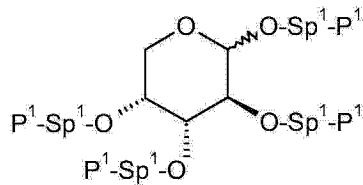
[0149]



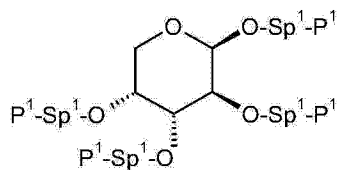
[0150]



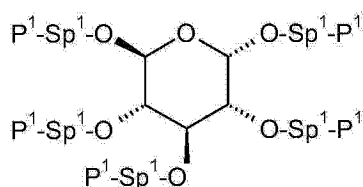
M26



M27



M28



M29

[0151] 其中,参数具有如下定义:

[0152]  $P^1$  和  $P^2$  每个彼此独立地为可聚合基团,优选具有上下文针对  $P^a$  给出的定义之一,特别优选为丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟代丙烯酸酯基、氧杂环丁烷基、乙烯氧基或环氧基;

[0153]  $Sp^1$  和  $Sp^2$  每个彼此独立地为单键或间隔基团,优选具有上下文针对  $Sp^a$  给出的定义之一,特别优选为  $-(CH_2)_{p1}-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-O-$ 、 $-(CH_2)_{p1}-CO-O-$  或  $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$ ,其中  $p1$  为 1 至 12 的整数并且其中最后提及的基团经 O 原子与邻近的环相连;

[0154] 并且其中,还供选择地, $P^1-Sp^1-$  和  $P^2-Sp^2-$  的一个或多个可以是  $R^{aa}$ ,条件是存在于化合物中的  $P^1-Sp^1-$  和  $P^2-Sp^2-$  的至少一个不是  $R^{aa}$ ;

[0155]  $R^{aa}$  为 H、F、Cl、CN、或具有 1 至 25 个 C 原子的直链或支链烷基,其中一个或多个不相邻的  $-CH_2-$  基团可以彼此独立地被  $-C(R^0)=C(R^{00})-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R^0)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-O-CO-O-$  以使得 O 或 S 原子都不彼此直接相连的方式替代并且其中一个或多个 H 原子还可以被 F、Cl、CN 或  $P^1-Sp^1-$  替代, $R^{aa}$  特别优选直链或支链、任选单或多氟代的具有 1 至 12 个 C 原子的烷基、烷氧基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基或烷基羰基氧基,其中烯基和炔基具有至少两个 C 原子并且支链基团具有至少三个 C 原子;

[0156]  $R^0$ 、 $R^{00}$  在每次出现时彼此独立地为 H 或具有 1 至 12 个 C 原子的烷基;

[0157]  $R^y$  和  $R^z$  每个彼此独立地为 H、F、 $CH_3$  或  $CF_3$ ;

[0158]  $Z^1$  为  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(R^yR^z)-$  或  $-CF_2CF_2-$ ;

[0159]  $Z^2$  和  $Z^3$  每个彼此独立地为  $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$  或  $-(C$

$H_2)_n-$ , 其中  $n$  为 2、3 或 4;

[0160] L 在每次出现时彼此独立地为 F、Cl、CN、SCN、 $SF_5$ , 或直链或支链的、任选单或多氟代的具有 1 至 12 个 C 原子的烷基、烷氧基、烯基、炔基、烷基羰基、烷氧基羰基, 烷基羰基氧基或烷氧基羰基氧基, 优选为 F;

[0161] L' 和 L'' 每个彼此独立地为 H、F 或 Cl;

[0162] r 为 0、1、2、3 或 4;

[0163] s 为 0、1、2 或 3;

[0164] t 为 0、1 或 2; 和

[0165] x 为 0 或 1。

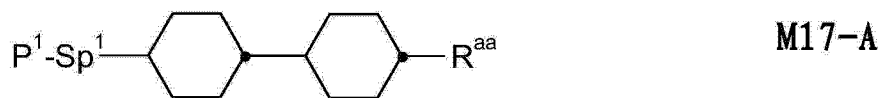
[0166] 适合和优选可在根据本申请的显示器中工作和 / 或可在介晶介质处于蓝相的温度下工作的适合和优选的共聚单体例如选自单反应性化合物, 该化合物以 1 至 9 重量%, 特别优选为 4 至 7 重量% 的浓度范围存在于聚合物稳定化体系的前体中。优选的单反应性化合物为式 M1 至 M29 所示化合物, 其中  $P^1-Sp^1-$  和  $P^2-Sp^2-$  的一个或多个为基团  $R^{aa}$ , 使得这样化合物仅具有单一反应性基团。

[0167] 特别优选的单反应性化合物为下式所示化合物,

[0168]



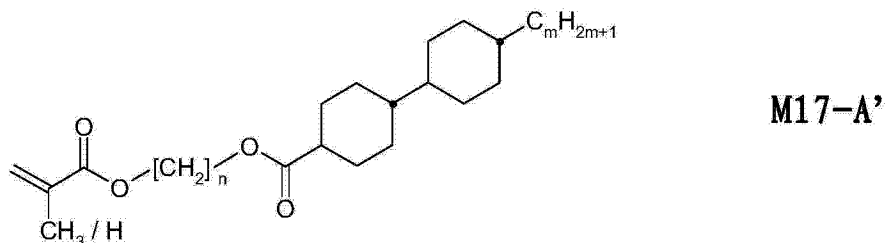
[0169]



[0170] 其中,  $P^1$ 、 $Sp^1$  和  $R^{aa}$  各自具有上文给出的定义。

[0171] 在所述这些化合物中下式所示化合物,

[0172]



[0173] 是特别优选的,

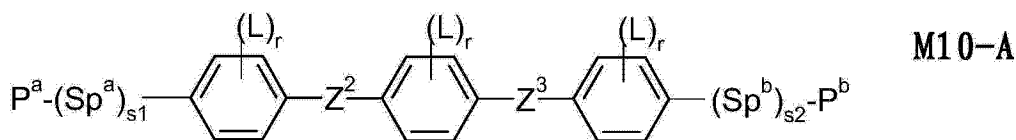
[0174] 其中,

[0175]  $n$  为整数, 优选为偶数, 其范围为 1 至 16, 优选为 2 至 8;

[0176]  $m$  为范围在 1 至 15, 优选为 2 至 7 的整数。

[0177] 对于上下文所描述的这样的液晶介质、液晶显示器、方法或用途, 特别优选的是这些, 即其中液晶介质或存在于液晶介质中的可聚合的或聚合的组分包含一种或多种下式所示化合物:

[0178]



[0179] 其中,  $P^a$ 、 $P^b$ 、 $Sp^a$ 、 $Sp^b$ 、 $s_1$ 、 $s_2$  和  $L$  具有上下文所示的定义,  $r$  表示 0、1、2、3 或 4, 并且  $Z^2$  和  $Z^3$  每个彼此独立地表示  $-CF_2-O-$  或  $-O-CF_2-$ , 优选地,  $Z^2$  为  $-CF_2-O-$  且  $Z^3$  为  $-O-CF_2-$ , 或反之亦然, 且最优选地  $Z^2$  为  $-CF_2-O-$  和  $Z^3$  为  $-O-CF_2-$ 。

[0180] 式 I 化合物可通过专业人员已知的常规方法得到。例如, 起始原料可以是以下类型的商购可得到的或通过公开方法可获得的化合物。

[0181] 优选地, 根据本发明的液晶介质包含组分 A, 该组分 A 包含式 I 所示化合物, 优选主要由以及最优选完全由式 I 所示化合物组成。

[0182] 在涉及组合物的上下文中, 本申请中的包含意味着所涉及的实体, 例如介质或组分包含优选总浓度为 10% 或更高, 最优选为 20% 或更高的被讨论的(一种或多种)化合物。

[0183] 在本申请上下文中, 主要由...组成意味着所涉及的实体包含 80% 或更多, 优选为 90% 或更多且最优选为 95% 或更多的被讨论的(一种或多种)化合物。

[0184] 在本申请上下文中, 完全由...组成意味着所涉及的实体包含 98% 或更多, 优选为 99% 或更多, 最优选为 100.0% 的被讨论的(一种或多种)化合物。

[0185] 在根据本申请的介质中包含的根据本发明的化合物的浓度优选在 0.5% 或更高至 70% 或更低, 更优选在 1% 或更高至 60% 或更低且最优选在 5% 或更高至 50% 或更低的范围内。

[0186] 在优选的实施方案中, 根据本发明的液晶调制介质包含:

[0187] - 一种或多种选自式 I 和 II 所示化合物的化合物, 优选地, 其基于重量的浓度为 1% 至 25%,

[0188] - 任选地, 优选必须地, 一种或多种选自式 IV 和 V 所示化合物的化合物,

[0189] - 一种或多种  $HTP \geq 20 \mu m^{-1}$  的手性化合物, 优选地, 其基于重量的浓度为 1% 至 20%, 和

[0190] - 任选地, 优选必须地, 包含反应性化合物优选包含反应性介晶的聚合物前体, 其在聚合时能够并且优选确实地稳定蓝相的相范围和 / 或降低电光效应的温度依赖性。

[0191] 本发明的混合物优选包含一种或多种总浓度范围优选为 40% 或更高至 80% 或更低, 优选为 45% 或更高至 75% 或更低且最优选为 50% 或更高至 70% 或更低的选自式 I 和 II 和任选的式 III 所示化合物的化合物。

[0192] 特别地, 本发明的混合物优选包含一种或多种总浓度范围为 40% 或更高至 80% 或更低, 优选为 45% 或更高至 75% 或更低, 最优选为 50% 或更高至 70% 或更低的式 I 所示化合物。

[0193] 如果本发明的混合物包含一种或多种式 II 所示化合物, 则这些化合物优选的总浓度范围为 1% 或更高至 15% 或更低, 优选为 2% 或更高至 10% 或更低且最优选为 4% 或更高至 8% 或更低。

[0194] 如果本发明的混合物包含一种或多种式 III 所示化合物, 则这些化合物优选的总浓度范围为 1% 或更高至 20% 或更低, 优选为 2% 或更高至 15% 或更低, 最优选为 3% 或更高至 10% 或更低。

[0195] 如果本发明的混合物包含一种或多种式 IV 所示化合物,则这些化合物优选的总浓度范围为 1% 或更高至 15% 或更低,优选为 2% 或更高至 10% 或更低,最优选为 4% 或更高至 8% 或更低。

[0196] 如果本发明的混合物包含一种或多种式 V 所示化合物,则这些化合物优选的总浓度范围为 5% 或更高至 45% 或更低,优选为 15% 或更高至 40% 或更低,最优选为 25% 或更高至 35% 或更低。

[0197] 适合的手性化合物为螺旋扭曲力的绝对值为  $20 \mu\text{m}^{-1}$  或更高,优选为  $40 \mu\text{m}^{-1}$  或更高且最优选为  $60 \mu\text{m}^{-1}$  或更高的手性化合物。在液晶介质 MLC-6260 中在  $20^\circ\text{C}$  温度下测定 HTP。

[0198] 根据本发明的介晶介质优选包含一种或多种具有介晶结构并优选自身表现出一种或多种介晶相,特别是至少一种胆甾醇相的手性化合物。除了其它的,优选的被包含在介晶介质中的手性化合物为熟知的手性掺杂剂,如胆甾醇壬酸酯(CN), R/S-811、R/S-1011、R/S-2011、R/S-3011、R/S-4011、R/S-5011、CB-15 (Merck KGaA, Darmstadt, 德国)。优选的是具有一个或多个手性基团和一个或多个介晶基团或者具有一个或多个与手性基团一起形成介晶基团的芳香环或脂环基团的手性掺杂剂。更优选的是 DE3425503、DE3534777、DE3534778、DE3534779、DE3534780、DE4342280、EP01038941 和 DE19541820 中公开的手性基团和介晶手性化合物,这些公开的内容通过引用的方式结合到本申请中。特别优选的是, EP01111954.2 中公开的手性联萘衍生物, W002/34739 中公开的手性联萘酚衍生物, W002/06265 中公开的手性 TADDOL 衍生物,以及 W002/06196 和 W002/06195 中公开的具有至少一个氟代连接基和一个末端手性基团或一个中心手性基团的手性掺杂剂。

[0199] 本发明的介晶介质具有特征温度,优选为清亮点,其范围在约  $-30^\circ\text{C}$  至约  $90^\circ\text{C}$ ,特别是高达约  $70^\circ\text{C}$  或者甚至  $80^\circ\text{C}$ 。

[0200] 本发明的混合物优选包含一种或多种(两种、三种、四种或更多种)各自的范围为 1-25 重量%,优选为 2-20 重量%的手性化合物。特别优选的是,包含总计 3-15 重量%的一种或多种手性化合物的混合物。

[0201] 以下显示优选的实施方案:

[0202] - 介质包含一种、两种、三种、四种或更多种式 I,优选为式 I-2 所示的化合物,和 / 或

[0203] - 介质包含一种、两种或更多种式 II,优选为式 II-3 所示的化合物,和 / 或

[0204] - 介质包含一种或多种式 III 所示的化合物,和 / 或

[0205] - 介质包含一种、两种或更多种式 IV,优选为式 IV-2 所示的化合物,和 / 或

[0206] - 介质包含一种、两种、三种或更多种式 V 所示的化合物,和 / 或

[0207] - 介质包含一种、两种、三种或更多种手性化合物,其优选具有  $20 \mu\text{m}^{-1}$  或更高的螺旋扭转力,和 / 或

[0208] - 介质包含一种、两种或更多种反应性化合物,优选为一种、两种或更多种反应性介晶化合物,优选为式 P 所示化合物,优选为其子式所示的一种或多种化合物,和 / 或一种或多种选自式 M1 至 M29,优选为 M16-A 和 / 或 M17-A,更优选为 M17-A' 的反应性介晶化合物。

[0209] 已经发现甚至相对小比例的式 I 所示化合物与常规的液晶材料混合,但特别是与

一种或多种式 II 和 III 所示化合物混合,导致工作电压降低且工作温度范围更宽。特别优选除了一种或多种式 I 所示化合物外还包含一种或多种式 III 所示化合物,特别是其中 R<sup>3</sup> 为正丁基的式 III 所示化合物的混合物。

[0210] 式 I 至 V 所示化合物为无色的、稳定的且容易彼此混溶以及容易与其它液晶材料混溶。

[0211] 式 I、II 和 III 所示化合物的最佳混合比例实质上取决于期望的性质、对式 I、II 和 / 或 III 所示组分的选择以及对可能存在的任何其它组分的选择。能够根据各种情况在上文给出的范围内容易地确定适当的混合比例。

[0212] 在多数情况下,式 I 和 II 以及任选的 III 所示的化合物在根据本发明的混合物中的总量并不关键。因此,出于优化各种性质的目的,混合物可以包含一种或多种其它组分。然而,式 I 和 II 以及任选的式 III 所示化合物的总浓度越高,在工作电压和工作温度范围方面观察到的效果一般越突出。

[0213] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的介质包含一种或多种式 I 和 II 和任选的式 III 的各个化合物。与式 I 化合物的有利的协同效应导致特别有利的性质。特别地,包含式 I 和式 II 和 / 或式 III 的化合物的混合物通过它们的低操作电压来区分。

[0214] 可以用在根据本发明的介质中的式 I、II 至 III、IV 和 V 所示各个化合物是已知的或者可以类似于已知化合物制备。

[0215] 根据本发明的 MLC 显示器由起偏器、电极基板和表面处理的电极构造,与该类显示器的传统构造相对应。这里采用的术语“传统构造”含义广泛并且还涵盖了所有的 MLC 显示器的衍生品和变型,特别包括基于多 Si TFT 或 MIM 的矩阵显示器元件,但特别优选的是仅在基底之一上具有电极,即所谓的如用在 IPS 显示器中的叉指电极优选在确定的结构之一中的显示器。

[0216] 然而,根据本发明的显示器与基于扭转向列盒的传统显示器之间的显著区别在于液晶层的液晶参数的选择。

[0217] 根据本发明的介质按照自身的传统方式来制备。一般来说,将组分相互溶解,在升高的温度下进行更有利。通过适当的添加剂,根据本发明的液晶相可以被改性以使得它们可以用在至今已经公开的所有类型的液晶显示元件中。这类添加剂是本领域技术人员已知的并详细记载在文献中(H. Kelker and R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980)。例如,可以添加多色染料用于制备彩色的宾主型系统,或可以加入物质以改变介电各向异性、粘度和 / 或向列相的配向。此外,可以加入稳定剂和抗氧化剂。

[0218] 根据本发明的混合物适合于 TN、STN、ECB 和 IPS 应用以及各向同性转换模式 (ISM) 应用。因此,它们在电光器件和在包含具有至少一种根据本发明的化合物的液晶介质的电光器件中的应用是本发明的主题。

[0219] 本发明的混合物很适合以光学各向同性状态工作的器件。惊奇地发现本发明的混合物很适合各自的应用。

[0220] 以光学各向同性状态工作或可工作的电光器件最近已经成为视频、电视和多媒体应用的关注点。这是因为利用基于液晶物理性质的电光效应的传统液晶显示器表现出相当长的转换时间,这是所述应用所不希望的。而且,绝大多数传统显示器显示出明显的对比度



的视角依赖性,换句话说要采取必要的措施来弥补这种不希望的性质。

[0221] 就利用各项同性状态下的电光效应的器件而言,例如德国专利申请 DE10217273A1 公开了在工作温度下用于调制的介晶控制介质处于各向同性相的光控(光调制)元件。这些光调制元件具有很短的转换时间和良好的对比度视角依赖性。然而,对于某些应用而言,所述元件的驱动或工作电压经常不适当地高。

[0222] 德国专利申请 DE10241301A1 (然而未公开)描述了使驱动电压显著降低的电极的特定结构。然而,这些电极使得光控元件的生产过程更为复杂。

[0223] 此外,例如 DE10217273A1 和 DE10241301 中公开的光控元件显示出明显的温度依赖性。处于光学各向同性状态的控制介质中可以通过电场诱导的电光效应在接近于控制介质清亮点的温度下最显著。在该范围内,光控元件具有其特征电压的最低值并因此需要最低的工作电压。随着温度升高,特征电压和因此的工作电压显著升高。温度依赖性的一般值处在约每摄氏度几伏直到每摄氏度约十或更多伏的范围内。DE10241301 描述了用于在各向同性状态下可工作或工作的器件的电极的各种结构,而 DE10217273A1 公开了用在各向同性状态下可工作或工作的光控元件的不同组成的各向同性介质。在高于清亮点 1 摄氏度的温度下,这些光控元件中的阈值电压的相对温度依赖性处在约 50%/ 摄氏度的范围内。温度依赖性随温度升高而降低,使得其在高于清亮点 5 摄氏度的温度下为约 10%/ 摄氏度。然而,对于利用所述光控元件的显示器的许多实际应用而言,电光效应的温度依赖性太高。相反地,对于实际应用而言,希望工作电压在至少某些摄氏度范围,优选为约 5 摄氏度或更高,甚至更优选为约 10 摄氏度或更高,特别是约 20 摄氏度或更高的温度范围内不依赖于工作温度。

[0224] 现在已经发现,本发明的混合物很适合用作如上文和 DE10217273A1、DE10241301 和 DE10253606 中所述的光控元件中的控制介质并且拓宽了所述电光元件的工作电压工作的温度范围。在这种情况下,光学各向同性状态或蓝相几乎完全或完全不依赖于工作电压。

[0225] 如果如尚未公开的 W02004/046805 中所述,介质控制介质表现出至少一种所谓“蓝相”,那么该效应甚至更明显。具有非常高的手性扭曲的液晶可以具有一个或多个光学各向同性相。如果它们具有各自的胆甾醇螺距,那么这些相在具有足够大的盒间隙的盒中可能出现浅蓝色。因此,那些相也被称为“蓝相”(Gray and Goodby, "Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures", Leonhard Hill, USA, Canada (1984))。例如, H. S. Kitzerow, "The Effect of Electric Fields on Blue Phases", Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1991), 第 202 卷, 第 51-83 页中描述了电场对存在于蓝相中的液晶的影响,以及到目前为止鉴定的三类可以在无场液晶中观察到的蓝相,即 BP I、BP II 和 BP III。值得注意的是,如果表现出蓝相(一种或多种)的液晶被施以电场,那么可能出现不同于蓝相 I、II 和 III 的其它蓝相或其它相。

[0226] 本发明的混合物可以用在电光光控元件中,所述元件包括

[0227] - 一个或多个,特别是两个基板;

[0228] - 电极组件;

[0229] - 一个或多个用于偏振光的元件;和

[0230] - 所述控制介质;

[0231] 从而,当其处于非驱动状态时,所述光控元件在控制介质处于光各相同性相的温

度下工作(或是可工作的)。

[0232] 本发明的控制介质具有特征温度,其优选为清亮点,其范围在约  $-30^{\circ}\text{C}$  至约  $90^{\circ}\text{C}$ ,特别是高达约  $70^{\circ}\text{C}$  至  $80^{\circ}\text{C}$ 。

[0233] 光控元件的工作温度优选高于控制介质的特征温度,所述温度通常为控制介质向蓝相转变的转变温度;一般地,工作温度在高于所述特征温度约  $0.1^{\circ}$  至约  $50^{\circ}$ ,优选为约  $0.1^{\circ}$  至约  $10^{\circ}$  的范围内。特别优选的是工作温度处在从控制介质向蓝相转变的转变温度直至作为清亮点的控制介质向各向同性相转变的转变温度的范围内。然而,光控元件还可以在控制介质处在各向同性相的温度下工作。

[0234] 出于本发明的目的,术语“特征温度”如下定义:

[0235] - 如果作为温度的函数的特征电压具有最小值,那么在该最小值下的温度被指定为特征温度。

[0236] - 如果作为温度的函数的特征电压没有最小值且如果控制介质具有一个或多个蓝相,那么向蓝相的转变温度被指定为特征温度;如果有超过一个的蓝相,那么向蓝相的最低转变温度被指定为特征温度。

[0237] - 如果作为温度的函数的特征电压没有最小值且如果控制介质没有蓝相,那么向各相同性相的转变温度被指定为特征温度。

[0238] 在本发明的上下文中,只要未在说明书或权利要求书中的别处以不同的方式限定,术语“烷基”是指具有 1 至 15 个碳原子的直链和支链烷基(脂肪族)。烷基可以是未取代的或被一个或多个独立地选自 F、Cl、Br、I 或 CN 的取代基取代。

[0239] 电介质还可以包含本领域技术人员已知的和文献中描述的其它添加剂。例如,可以加入 0 至 5% 的多色染料、抗氧化剂或稳定剂。

[0240] C 表示液晶相, S 表示近晶相,  $S_c$  表示近晶 C 相, N 表示向列相, I 表示各向同性相并且 BP 表示蓝相。

[0241]  $V_x$  表示对于 X% 透射率的电压。因此,例如,  $V_{10}$  表示对于 10% 透射率的电压,  $V_{100}$  表示对于 100% 透射率的电压(视角垂直于板平面)。  $t_{on}$  (或  $\tau_{on}$ ) 表示在对应于  $V_{100}$  或者  $V_{max}$  值的工作电压下的开启时间,  $t_{off}$  (或  $\tau_{off}$ ) 表示在对应于  $V_{100}$  或者  $V_{max}$  值的工作电压下的关闭时间。

[0242]  $\Delta n$  表示光学各向异性。  $\Delta \epsilon$  表示介电各向异性 ( $\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ , 其中,  $\epsilon_{||}$  表示平行于分子纵轴的介电常数,而  $\epsilon_{\perp}$  表示垂直于分子纵轴的介电常数)。除非另外明确规定,在  $20^{\circ}\text{C}$  下、在 TN 盒中以第一最小透射率(即在  $0.5\ \mu\text{m}$  的  $d \cdot \Delta n$  值下)测定电光数据。除非另外明确规定,在  $20^{\circ}\text{C}$  下测定光学数据。

[0243] 任选地,为了调节物理性质,根据本发明的光调制介质可以包含另外的液晶化合物。这样的化合物是专业人员已知的。它们在根据本发明的介质中的浓度优选为 0% 至 30%,更优选为 0% 至 20% 且最优选为 5% 至 15%。

[0244] 优选地,本发明的介质具有一定范围的蓝相,或者在出现超过一个蓝相的情形中,具有组合范围的蓝相,所述蓝相的宽度为  $20^{\circ}$  或更大,优选为  $40^{\circ}$  或更大,更优选为  $50^{\circ}$  或更大且最优选为  $60^{\circ}$  或更大。

[0245] 在优选的实施方案中,该相的范围为至少从  $10^{\circ}\text{C}$  至  $30^{\circ}\text{C}$ ,最优选为至少从  $10^{\circ}\text{C}$  至  $40^{\circ}\text{C}$  且最优选为至少从  $0^{\circ}\text{C}$  至  $50^{\circ}\text{C}$ ,其中“至少”意味着相优选延伸至下限以下的温度,同

时其延伸至上限以上的温度。

[0246] 在另一优选的实施方案中,该相的范围为至少从 20°C 至 40°C,最优选为至少从 30°C 至 80°C 且最优选为至少从 30°C 至 90°C。该实施方案特别适合于具有强背光、分散能量并因此使显示器发热的显示器。

[0247] 在本申请中,术语“正介电化合物”描述  $\Delta \epsilon > 1.5$  的化合物,中性介电化合物为  $-1.5 \leq \Delta \epsilon \leq 1.5$  的化合物,而负介电化合物为  $\Delta \epsilon < -1.5$  的化合物。同样适用于组分。在 1kHz 和 20°C 下确定  $\Delta \epsilon$ 。根据向列主体混合物中各种化合物 10% 的溶液的结果来确定化合物的介电各向异性。这些测试混合物的电容都是在具有垂面取向和沿面取向的盒中确定的。两种类型盒的盒间隙为约 20  $\mu\text{m}$ 。施用的电压为频率 1kHz、均方根值一般为 0.5V 至 1.0V 的矩形波,然而选择的电压总是低于各测试混合物的电容阈值。

[0248] 对于正介电化合物将混合物 ZLI-4792,对于中性介电和负介电化合物将 ZLI-3086(均来自德国 Merck KGaA),分别被用作主体混合物。在加入目标化合物时由主体混合物的各个数值的变化来确定化合物的介电常数,并推测到目标化合物的浓度为 100%。

[0249] 同样地,在 20°C 的测试温度下测定具有向列相的组分,所有其它的像化合物一样处理。

[0250] 如果没有另外明确地规定,本申请中的术语“阈值电压”是指光学阈值,并针对 10% 的相对对比度 ( $V_{10}$ ) 给出;术语“饱和电压”是指光学饱和,并针对 90% 的相对对比度 ( $V_{90}$ ) 给出。如果明确地提及,仅使用电容阈值电压 ( $V_0$ , 也叫 Fredericksz 阈值  $V_{Fr}$ )。

[0251] 如果没有另外明确地规定,本申请给出的参数范围均包括极限值。

[0252] 贯穿该申请,如果没有另外明确地规定,所有的浓度以质量百分比给出并涉及各个完整的混合物,所有的温度以摄氏度 (Celsius) 给出,所有的温度差别以摄氏度给出。如果没有另外明确地规定,所有的物理性质根据“Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals”, Status Nov. 1997, Merck KGaA, Germany”已经确定或确定,并针对 20°C 的温度给出。在 589.3nm 的波长下确定光学各向异性 ( $\Delta n$ )。在 1kHz 频率下确定介电各向异性 ( $\Delta \epsilon$ )。已经采用在德国 Merck KGaA 制备的测试盒确定阈值电压以及其它电光性质。用于确定  $\Delta \epsilon$  的测试盒具有 22  $\mu\text{m}$  的盒间隙。电极面积为 1.13cm<sup>2</sup> 的具有保护环的圆形 ITO 电极。取向层为对于垂面定向 ( $\epsilon_{\perp}$ ) 的卵磷脂和对于沿面定向 ( $\epsilon_{\parallel}$ ) 获自 Japan Synthetic Rubber 的聚酰亚胺 AL-1054。以频率响应分析仪 Solatron1260 采用电压为 0.3 或 0.1V<sub>rms</sub> 的正弦波确定电容。电光测量中使用的光为白光。使用的组件为日本 Otsuka 的商购仪器。已经通过垂直观察确定特征电压。已经分别针对 10%、50% 和 90% 的相对对比度,确定了阈值电压 ( $V_{10}$ )、中灰电压 (mid-grey voltage,  $V_{50}$ ) 和饱和电压 ( $V_{90}$ )。

[0253] 介晶调制材料已经被填充到在 Merck KGaA 的各个设备制备的电光测试盒中。测试盒在基板一侧上具有叉指电极。电极宽度为 10  $\mu\text{m}$ , 邻近电极之间的距离为 10  $\mu\text{m}$ , 盒间隙也为 10  $\mu\text{m}$ 。已经在交叉偏振镜之间对该测试盒进行电光评价。

[0254] 在低温下,填充的盒显示出手性向列混合物的典型结构,不施加电压的情况下交叉的起偏器之间具有光学透射率。在加热时,在第一温度 ( $T_1$ ) 下,混合物转变为光学各向同性,交叉起偏器之间变暗。这表明在该温度下手性向列相向蓝相的转变。达到第二温度 ( $T_2$ ) 时,盒在施用电压的情况下显示出电光效应,所述电压一般为几十伏特,该范围的某一电压导致最大光透射率。一般地,在较高温度下,可见的电光效应所需的电压急剧增加,表

明在该第二温度( $T_2$ )下蓝相向各向同性相转变。

[0255] 混合物可以最有利地以蓝相进行电光应用的温度范围( $\Delta T(\text{BP})$ )已经被确定为  $T_1$  至  $T_2$  的范围。该温度范围( $\Delta T(\text{BP})$ )是本申请实施例中给出的温度范围。电光显示器也可以在超出该范围的温度下,即在高于  $T_2$  的温度下工作,虽然只是在明显升高的工作电压下。

[0256] 根据本发明的液晶介质还可以包含常规浓度的其它添加剂和手性掺杂剂。基于总混合物,这些其它成分的总浓度范围为 0% 至 10%,优选为 0.1% 至 6%。使用的各个化合物的浓度范围均优选为 0.1 至 3%。这些和类似的添加剂的浓度未被考虑进本申请中液晶介质的液晶组分和化合物的浓度值和范围内。

[0257] 根据本发明的液晶介质由若干种化合物,优选为 3 至 30,更优选为 5 至 20,最优选为 6 至 14 种化合物组成。这些化合物以常规方式混合。一般来说,以较小量使用的所需量的化合物溶解在以较大量使用的化合物中。如果温度高于以较高浓度使用的化合物的清亮点,那么特别容易观察到溶解过程完成。然而,还可能通过其它常规方式,例如使用所谓的预混物或使用所谓“多瓶体系(multi-bottle-system)”制备介质,所述预混物可以是例如化合物的均一或低共熔混合物,所述多瓶体系的成分准备使用混合物本身。

[0258] 通过加入适当的添加剂,根据本发明的液晶介质可以被改性以使得用于所有已知类型的液晶显示器,所述液晶显示器以原样使用液晶介质,如 TN-、TN-AMD、ECB-、VAN-AMD,并且特别是在复合系统中如 PDL-、NCAP- 和 PN-LCD,特别是在 HPDLC 中。

[0259] 贯穿本申请,液晶的熔点: $T(K, N)$ 、 $T(K, S)$  或  $T(K, I)$ ;从一种近晶相( $S_x$ )向另一种近晶相( $S_y$ )的转变温度: $T(S_x, S_y)$ ;从近晶相(S)向向列相(N)的转变温度: $T(S, N)$ ;清亮点: $T(N, I)$ ;和玻璃化转变温度:液晶的  $T_g$ ,如适用的话,以及任何其它温度均以摄氏度(即 Celsius)给出。

[0260] 式 P 及其子式所示化合物可以由本领域技术人员已知的以及有机化学权威著作,如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Thieme-Verlag, Stuttgart 中记载的方法的类似方法来制备。

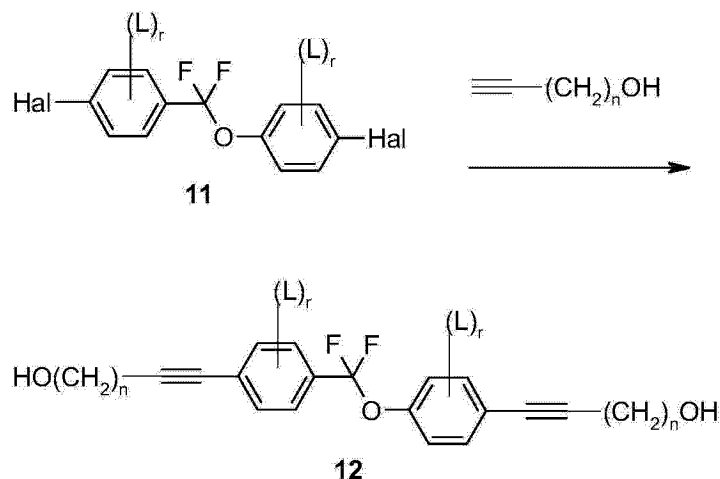
[0261] 特别适合的和优选的式 P 及其子式所示化合物的制备方法通过举例的方式显示在以下方案中并优选包括一个或几个下文所述的步骤。

[0262] 本领域技术人员将能够以合适的方式修改合成方法并由此获得根据本发明的其它化合物。例如,通过酚衍生物,例如化合物 12 与二噻烷盐 13 反应,获得特别优选的包含直接与环连接的烷氧基间隔基团或丙烯酸酯基的化合物。这里最初形成的化合物 14 被转化为化合物 15。羟基基团随后可以以适合的方式被官能化,例如使用甲基丙烯酸通过酯化而官能化(参考方案 1)。

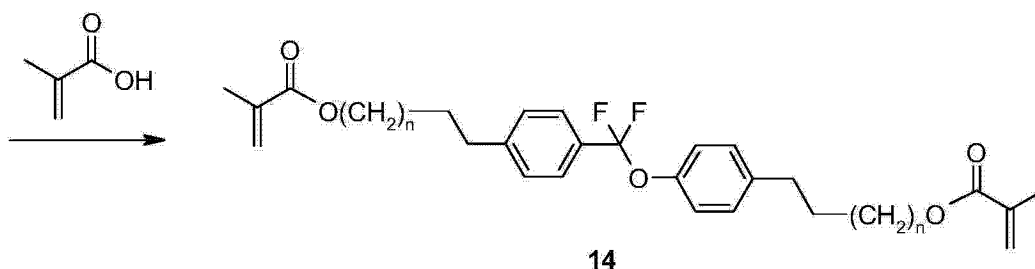
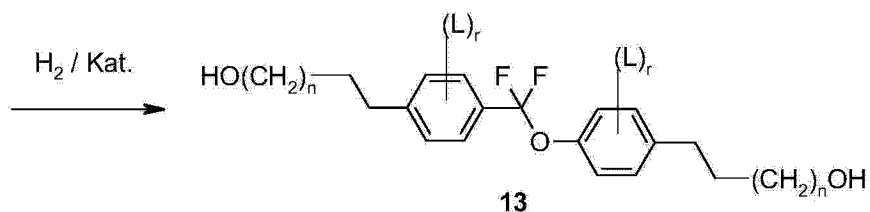
[0263] 在特别优选的实施方案中,根据本发明使用的式 P 所示化合物可以根据以下方案制备,在该式 P 所示化合物中,环通过  $-\text{CF}_2-\text{O}-$  基团连接并且反应基团经亚烷基间隔基团与环连接。

[0264] 方案 1:具有通过 C-C 单键连接的间隔基团的式 P 所示化合物的示例性合成

[0265]



[0266]

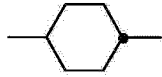


[0267] 在本发明且特别是在以下实施例中,通过缩写,也称作首字母缩略词的方式显示介晶化合物的结构。在这些首字母缩略词中,使用下表 A 至 C 将化学式缩写如下。所有的基团 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> 和 C<sub>1</sub>H<sub>2l+1</sub> 或 C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>, C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub> 和 C<sub>1</sub>H<sub>2l-1</sub> 表示直链烷基或烯基,优选为 1E- 烯基,每个分别具有 n、m 和 l 个 C 原子。表 A 列出了用于化合物核心结构的环要素的代码,而表 B 显示了连接基团。表 C 给出了代表左手或右手端基团的代码的含义。首字母缩略词由具有任选连接基团的环要素的代码,接着的第一连字符,代表左手端基团的代码,第二连字符,代表右手端基团的代码组成。表 D 显示了举例说明的化合物的结构和它们各自的缩写。

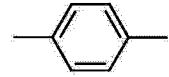
[0268] 表 A :环要素

[0269]

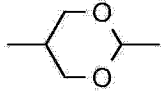
**C**



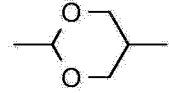
**P**



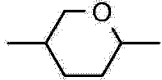
**D**



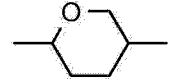
**DI**



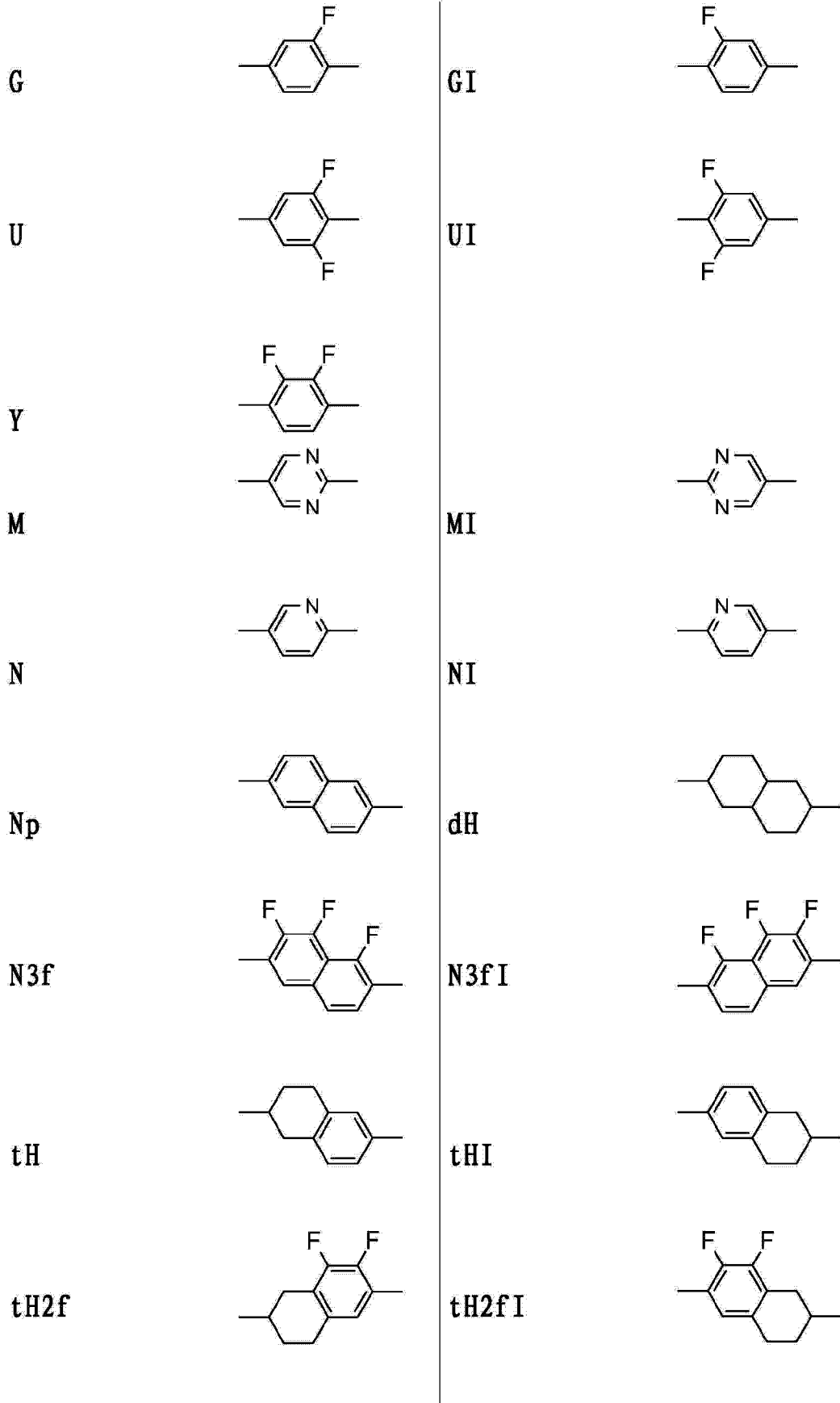
**A**

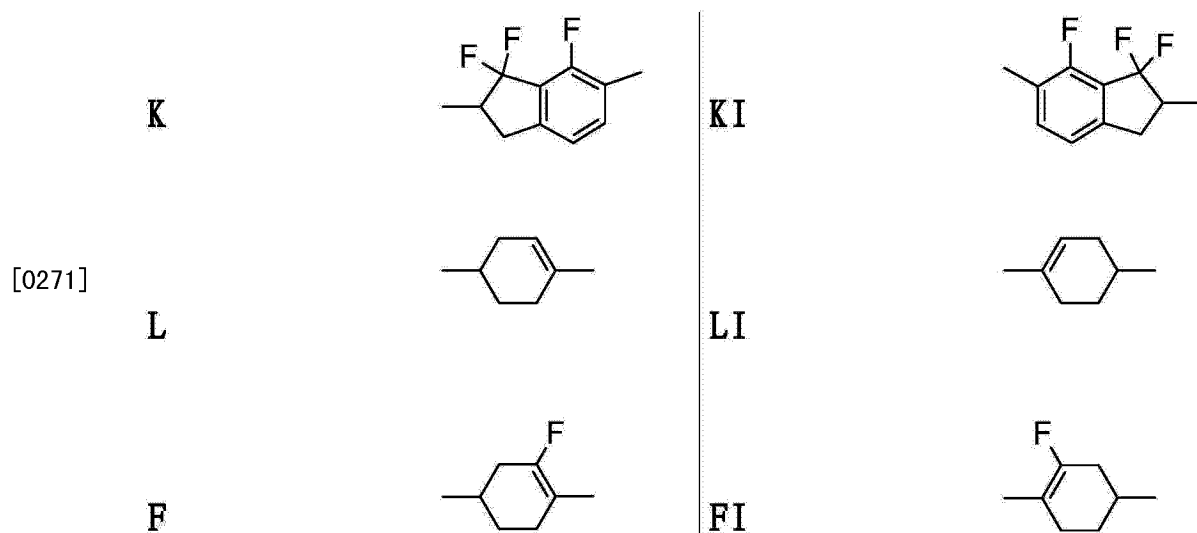


**AI**



[0270]



[0272] 表 B :连接基团

[0273]

<b>E</b>	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<b>Z</b>	$-\text{CO}-\text{O}-$
<b>V</b>	$-\text{CH}=\text{CH}-$	<b>ZI</b>	$-\text{O}-\text{CO}-$
<b>X</b>	$-\text{CF}=\text{CH}-$	<b>O</b>	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
<b>XI</b>	$-\text{CH}=\text{CF}-$	<b>OI</b>	$-\text{O}-\text{CH}_2-$
<b>B</b>	$-\text{CF}=\text{CF}-$	<b>Q</b>	$-\text{CF}_2-\text{O}-$
<b>T</b>	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	<b>QI</b>	$-\text{O}-\text{CF}_2-$
<b>W</b>	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	<b>T</b>	$-\text{C}\equiv\text{C}-$

[0274] 表 C :末端基团

[0275] 左手边

右手边

[0276] 单独使用

[0277]

$-\text{n}-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$	$-\text{n}$	$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
$-\text{nO}-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-$	$-\text{nO}$	$-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
$-\text{V}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$-\text{V}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
$-\text{nV}-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{nV}$	$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CH}=\text{CH}_2$
$-\text{Vn}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$	$-\text{Vn}$	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$
$-\text{nVm}-$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-$	$-\text{nVm}$	$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$
$-\text{N}-$	$\text{N}\equiv\text{C}-$	$-\text{N}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{S}-$	$\text{S}=\text{C}=\text{N}-$	$-\text{S}$	$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

[0278]



-F-	F-	-F	-F
-CL-	Cl-	-CL	-Cl
-M-	CFH <sub>2</sub> -	-M	-CFH <sub>2</sub>
-D-	CF <sub>2</sub> H-	-D	-CF <sub>2</sub> H
-T-	CF <sub>3</sub> -	-T	-CF <sub>3</sub>
-MO-	CFH <sub>2</sub> O -	-OM	-OCFH <sub>2</sub>
-DO-	CF <sub>2</sub> HO -	-OD	-OCF <sub>2</sub> H
-TO-	CF <sub>3</sub> O -	-OT	-OCF <sub>3</sub>
-OXF-	CF <sub>2</sub> =CH-O-	-OXF	-O-CH=CF <sub>2</sub>
-A-	H-C≡C-	-A	-C≡C-H
-nA-	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -C≡C-	-An	-C≡C-C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>
-NA-	N≡C-C≡C-	-AN	-C≡C-C≡N

[0279] 与另一个和 / 或其它的一起使用

[0280]

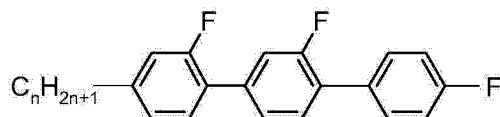
-...A...-	-C≡C-	-...A...-	-C≡C-
-...V...-	CH=CH-	-...V...-	CH=CH-
-...Z...-	-CO-O-	-...Z...-	-CO-O-
-...ZI...-	-O-CO-	-...ZI...-	-O-CO-
-...K...-	-CO-	-...K...-	-CO-
-...W...-	-CF=CF-	-...W...-	-CF=CF-

[0281] 其中, n 和 m 都表示整数, 三个点“...”为该表其它缩写占据的位置。

[0282] 下表显示了举例说明的结构以及它们各自的缩写。将这些都显示出来是为了举例说明缩写规则的含义。而且, 它们代表优选使用的化合物。

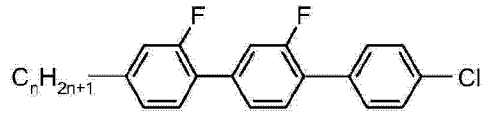
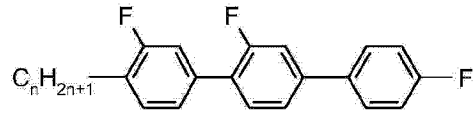
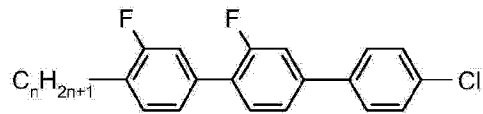
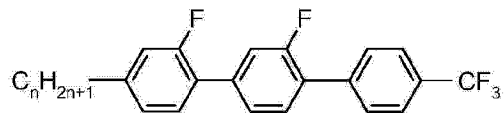
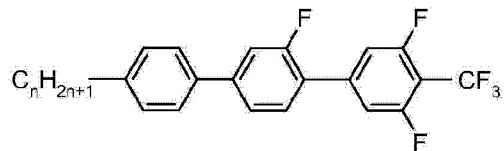
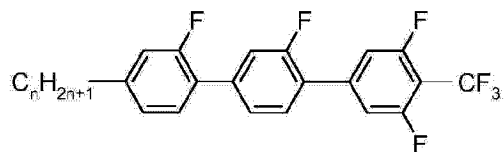
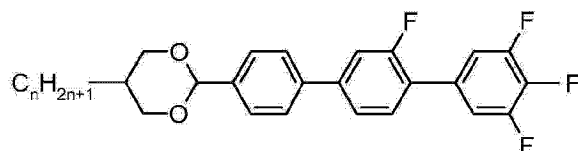
[0283] 表 D: 举例说明的结构

[0284]

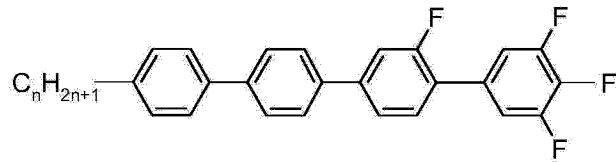
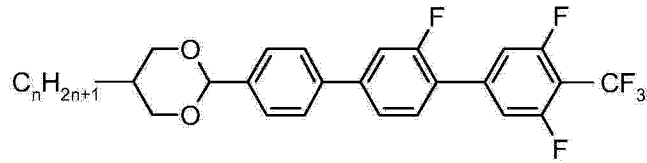
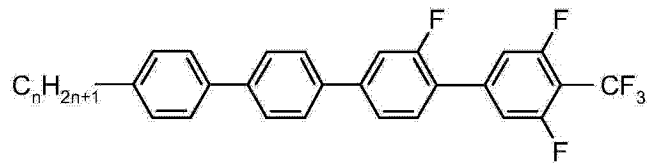
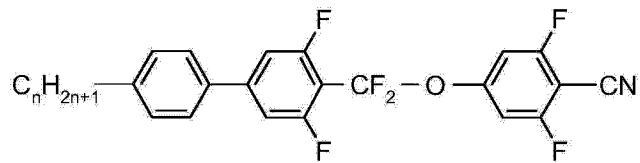
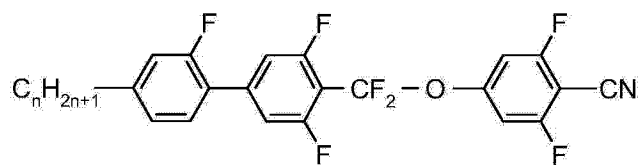
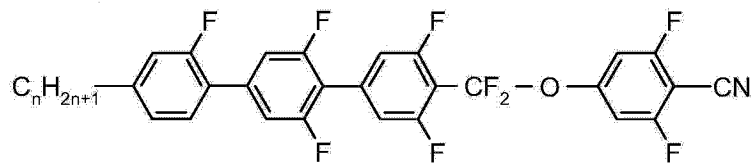


**GGP-n-F**

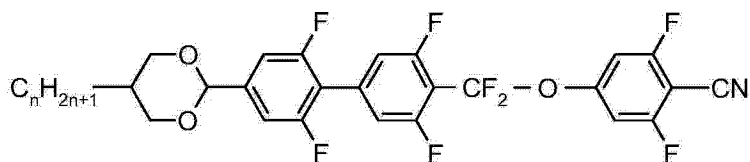
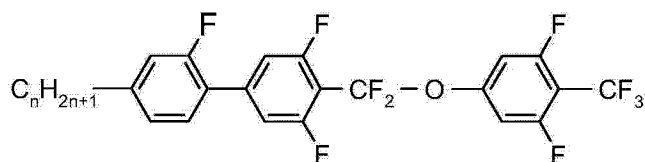
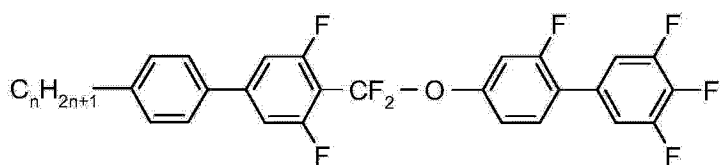
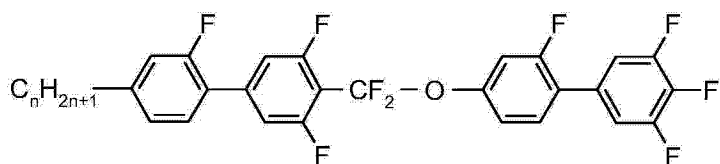
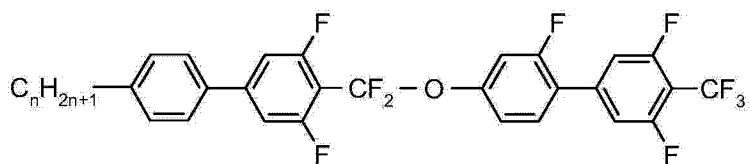
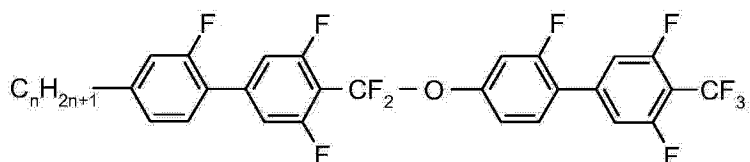
[0285]

**GGP-n-CL****PGIGI-n-F****PGIGI-n-CL****GGP-n-T****PGU-n-T****GGU-n-T****DPGU-n-F**

[0286]

**PPGU-n-F****DPGU-n-T****PPGU-n-T****PUQU-n-N****GUQU-n-N****GUUQU-n-N**

[0287]

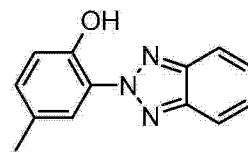
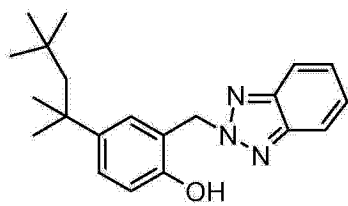
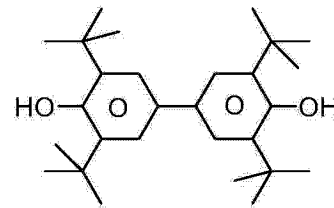
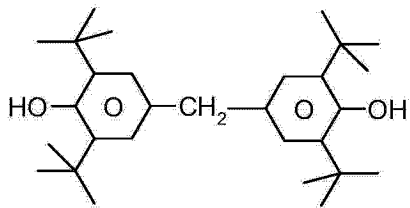
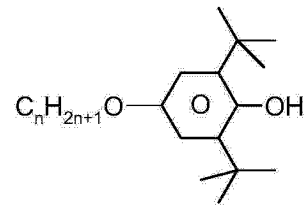
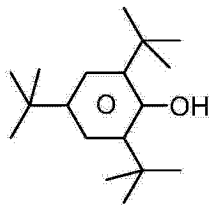
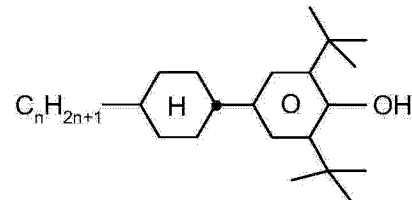
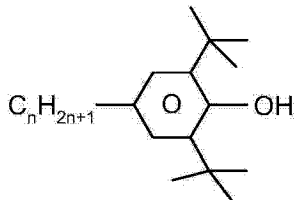
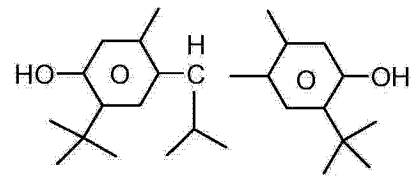
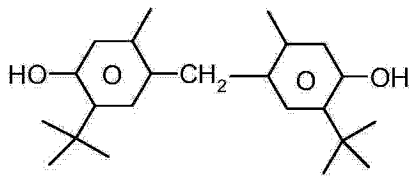
**GUUQU-n-N****GUQU-n-F****PUQGU-n-F****GUQGU-n-F****PUQGU-n-T****GUQGU-n-T**

[0288] 其中, 优选地,  $n$  ( $m$  和  $l$ ) 彼此独立地表示 1 至 7, 优选为 2 至 6 的整数。

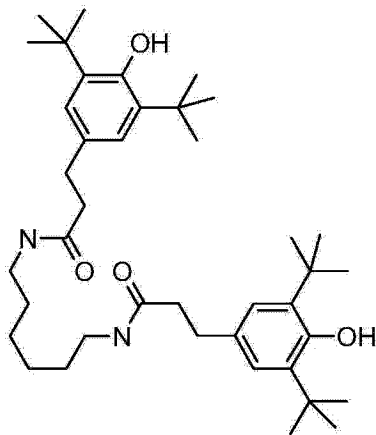
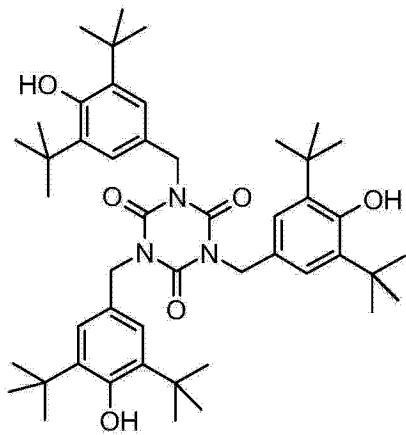
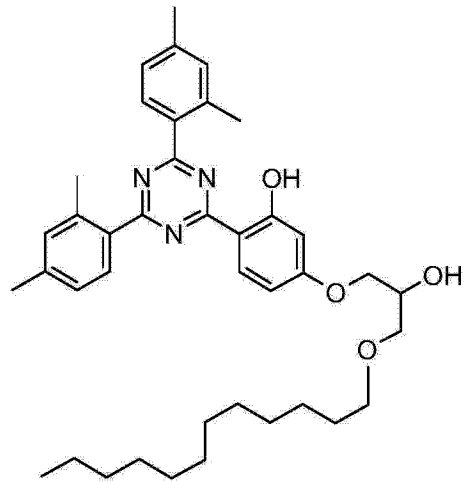
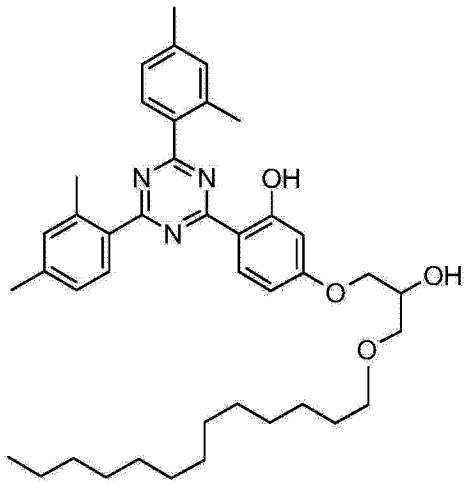
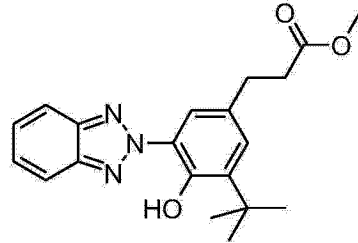
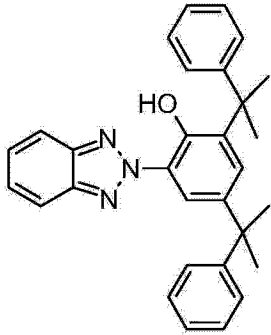
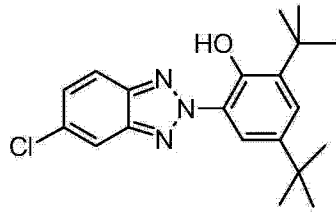
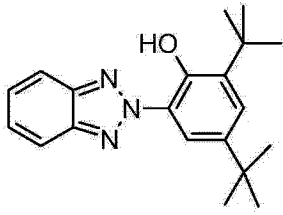
[0289] 下表表 E 显示了用于说明的能够被用作根据本发明的介晶介质中的稳定剂的化合物。

[0290] 表E

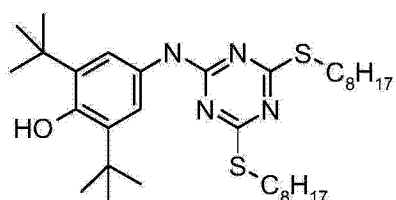
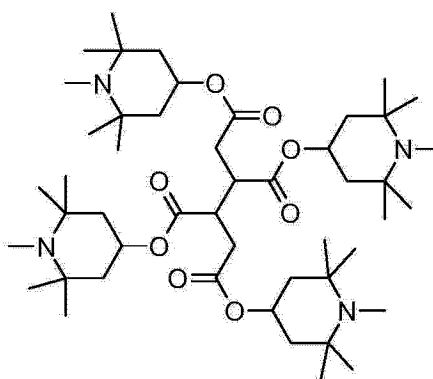
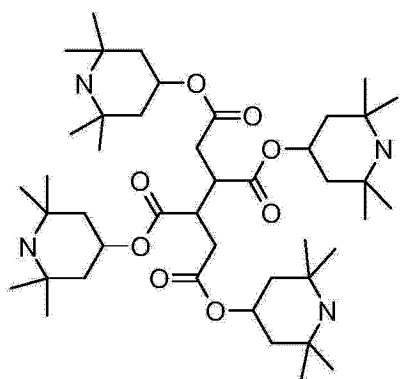
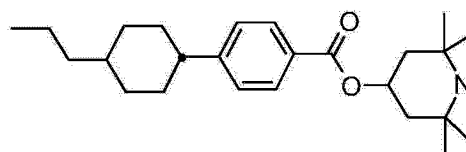
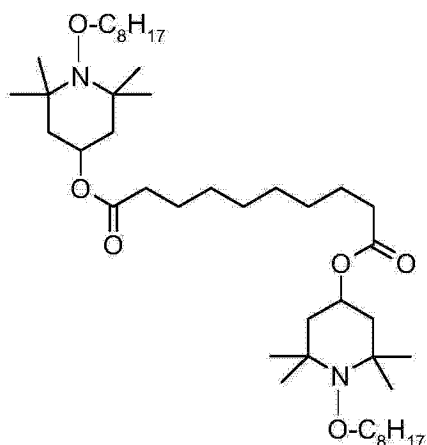
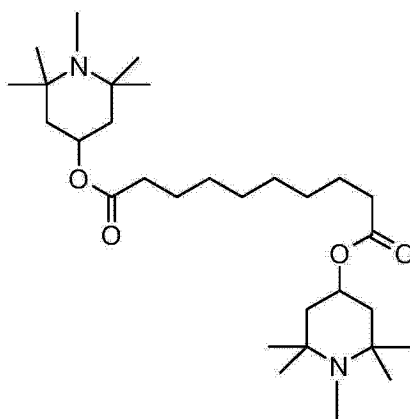
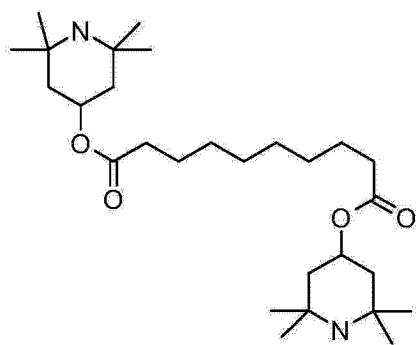
[0291]



[0292]



[0293]



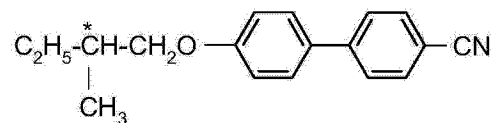
[0294] 在本发明优选的实施方案中,介晶介质包含一种或多种选自来自表 E 的化合物的化合物。

[0295] 下表表 F 显示了可以被优选用作根据本发明的介晶介质中的手性掺杂剂的说明

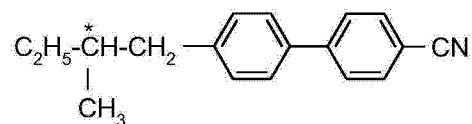
性化合物。

[0296] 表 F

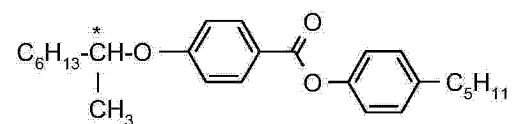
[0297]



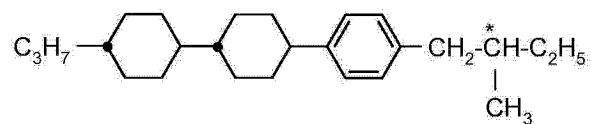
**C 15**



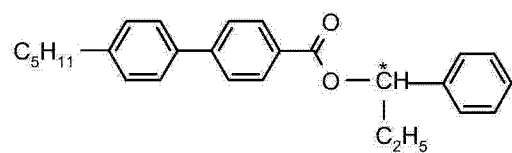
**CB 15**



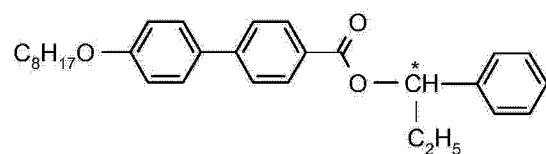
**CM 21**



**CM 44**



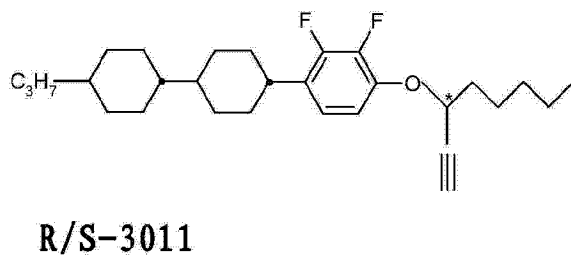
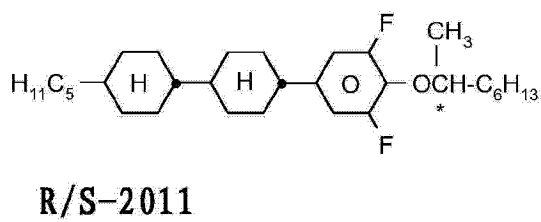
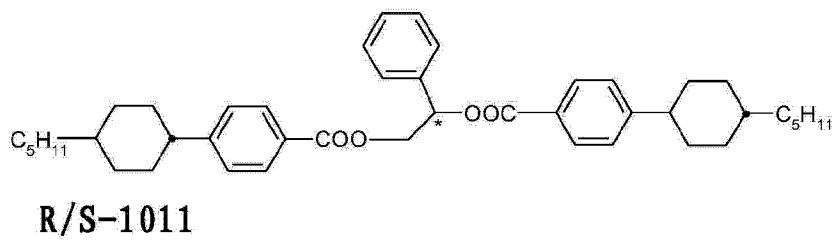
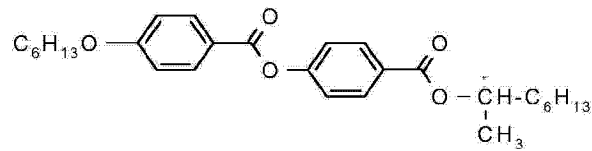
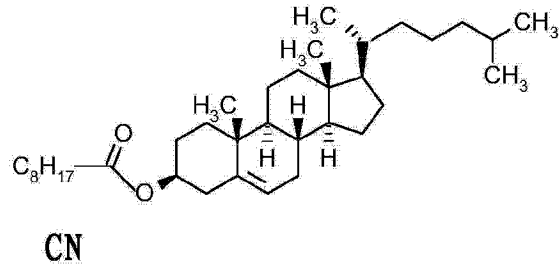
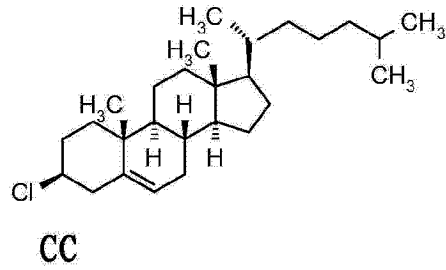
**CM 45**



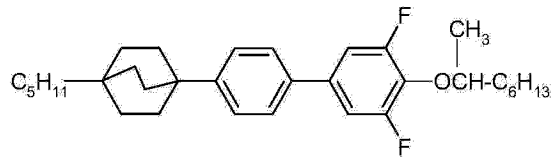
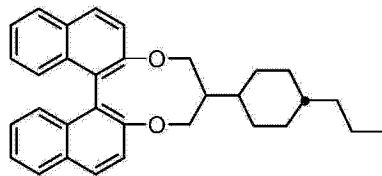
**CM 47**

[0298]





[0299]

**R/S-4011****R/S-5011**

[0300] 在本发明的优选实施方案中,介晶介质包含一种或多种选自来自表 F 的化合物的化合物。

[0301] 根据本发明的介晶介质优选包含两种或更多种,优选为四种或更多种选自来自上表的化合物的化合物。

[0302] 根据本发明的液晶介质优选包含

[0303] -七种或更多种、优选为八种或更多种化合物,优选为具有三种或更多种、优选四种或更多种不同式的选自来自表 D 的化合物的化合物。

## 实施例

[0304] 以下实施例举例说明本发明并不以任何方式对其限制。

[0305] 然而,物理性质使本领域技术人员清楚什么性质可以实现且它们可以在什么范围内变化。特别地,对于本领域技术人员而言,优选可以实现的各种性质的组合由此被充分定义。

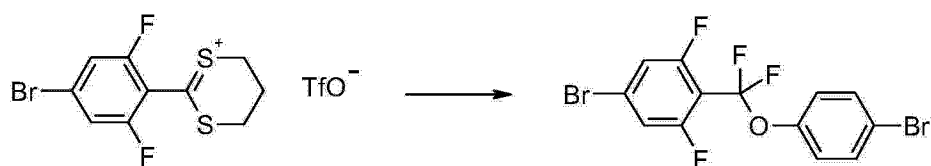
[0306] 制备和考察具有下表中所显示的组成和性质的液晶混合物。

[0307] 所谓的“HTP”表示液晶介质中光学活性或手性物质的螺旋扭转力(以  $\mu\text{m}^{-1}$  计)。除非另外指出,在商购的向列相液晶主体混合物 MLD-6260 (Merck KGaA)中,在  $20^\circ\text{C}$  温度下测定 HTP。

[0308] 合成实施例 1:6-(4-[[4-(6-丙烯酰氧己基)苯氧基]-二氟甲基]-3,5-二氟苯基)己基丙烯酸酯

[0309] 1.1:5-溴-2-[(4-溴苯氧基)二氟甲基]-1,3-二氟苯

[0310]



[0311] 首先将 92.0g (0.200mol) 的 2-(4-溴-2,6-二氟苯基)-5,6-二氢-4H-1,3-二噻烯(dithiyn)-1-基三氟甲磺酸盐加入到 600ml 二氯甲烷中并在  $-70^\circ\text{C}$  下加入 52.0g (0.300mol) 4-溴苯酚在 200ml 二氯甲烷和 45ml 三乙胺中的溶液。当加入完成,在  $-70^\circ\text{C}$

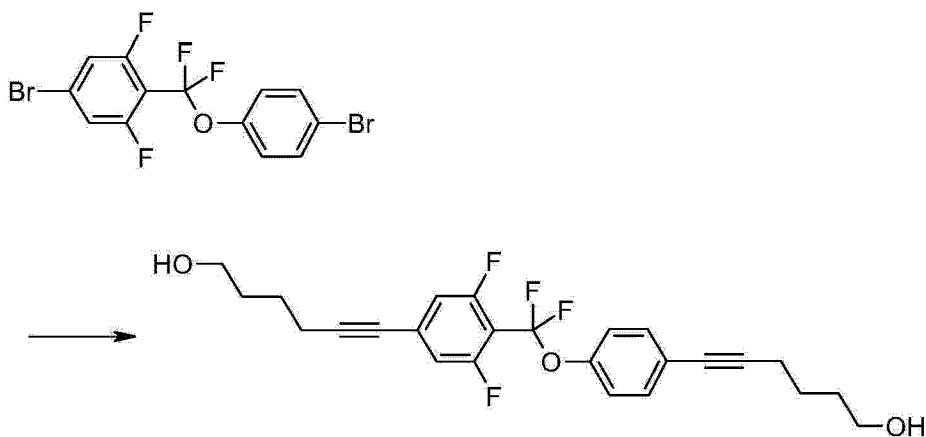
下再搅拌混合物 1 小时,加入 160ml (1.00mol) 三乙胺三氢氟化物且随后滴加 51.0ml (0.996mol) 溴在 200ml 二氯甲烷中的溶液。1 小时后,除去冷却,温热至  $-10^{\circ}\text{C}$  后,整批加到 310ml 的 32% 的氢氧化钠在 2l 冰水中的溶液中。分离出有机相并用水洗。将水相用二氯甲烷萃取并将合并的有机相经硫酸钠干燥。真空除去溶剂并将残留物采用己烷通过硅胶过滤,得到黄色油状 5-溴-2-[(4-溴苯氧基)-二氟甲基]-1,3-二氟苯。

[0312]  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 235MHz)

[0313]  $\delta = -63.1\text{ppm}$  (t,  $J=26.7\text{Hz}$ , 2F,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ),  $-112$  (dt,  $J=9.7\text{Hz}$ ,  $J=26.7\text{Hz}$ , 2F, Ar-F)。

[0314] 1.2:6-(4-{二氟[4-(6-羟基己-1-炔基)苯氧基]甲基}-3,5-二氟苯基)己-5-炔-1-醇

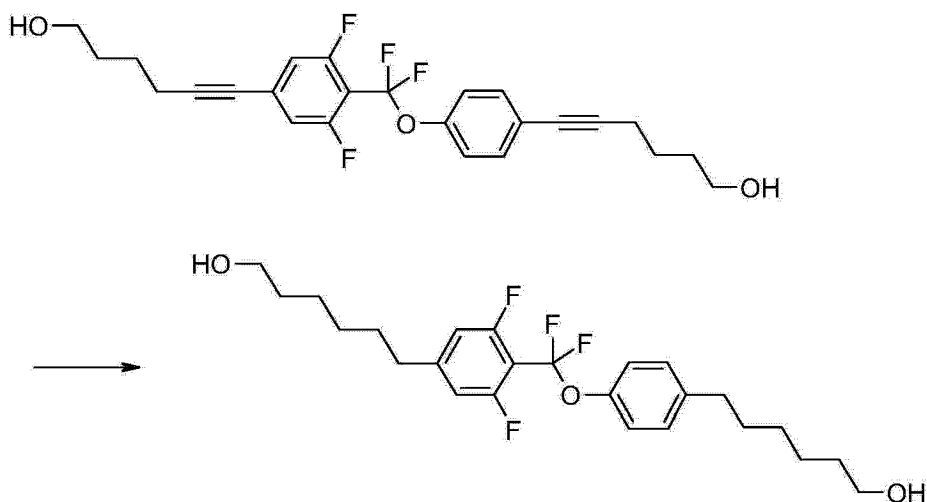
[0315]



[0316] 首先,将 10.7g (25.8mmol) 5-溴-2-[(4-溴苯氧基)-二氟甲基]-1,3-二氟苯和 8.00g (81.5mmol) 己-5-炔-1-醇加入到 11.3ml 三乙胺和 500ml 甲苯中,加入 1.50g (2mmol) 双(三苯基膦)氯化钯(II)和 0.700g (3.68mmol) 碘化铜(I),且在回流下加热混合物过夜。随后整批加到水中,采用 2N 盐酸中和并用甲苯萃取三次。将合并的有机相经硫酸钠干燥,真空除去溶剂,然后先用甲苯,再用甲苯/乙酸乙酯(4:1)在硅胶上对残留物进行色谱层析,得到无色固体 6-(4-{二氟[4-(6-羟基己基)-1-炔基]苯氧基]甲基}-3,5-二氟苯基)己-5-炔-1-醇。

[0317] 1.3:6-(4-{二氟[4-(6-羟基己基)苯氧基]甲基}-3,5-二氟苯基)己烷-1-醇

[0318]



[0319] 在 THF 中,在钨 / 活性炭催化剂上将 6-(4-{二氟 [4-(6-羟基己基)-1-炔基] 苯氧基} 甲基)-3,5-二氟苯基)-己-5-炔-1-醇氢化完全。过滤掉催化剂,真空除去溶剂并采用甲苯 / 乙酸乙酯(1:2)在硅胶上对粗产物进行色谱层析,得到无色固体 6-(4-{二氟 [4-(6-羟基己基)-苯氧基] 甲基)-3,5-二氟苯基)己烷-1-醇。

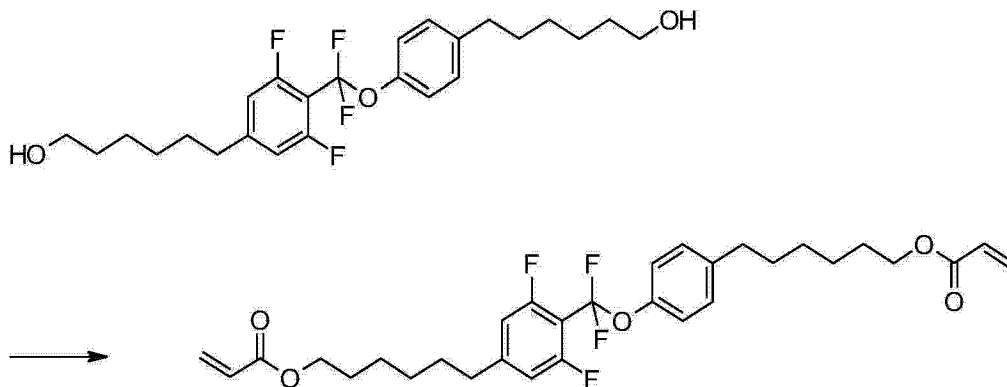
[0320]  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 235MHz)

[0321]  $\delta = -60.8\text{ppm}$  (t,  $J=26.3\text{Hz}$ , 2F,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ),  $-112$  (dt,  $J=10.0\text{Hz}$ ,  $J=26.3\text{Hz}$ , 2F, Ar-F)。

[0322] 1.4:6-(4-[[4-(6-丙烯酰氧己基)苯氧基]二氟甲基]-3,5-二氟苯基)己基丙

烯酸酯

[0323]



[0324] 首先,将 17.0g(37.2mmol)6-(4-{二氟 [4-(6-羟基己基)苯氧基] 甲基)-3,5-二氟苯基)己烷-1-醇,8.05g(112mmol)丙烯酸和 0.5g DMAP 加入到 300ml 二氯甲烷中,并在冰冷却下滴加 17.3g(112mmol)EDC 在 75ml 二氯甲烷中的溶液。1 小时后,除去冷却,并整批留下在室温下搅拌过夜。真空除去绝大多数溶剂,并采用二氯甲烷在硅胶上对残余物进行色谱层析,得到无色油状 6-(4-[[4-(6-丙烯酰氧己基)苯氧基]-二氟甲基]-3,5-二氟苯基)己基丙烯酸酯。

[0325] 相行为:  $T_g = -71^\circ\text{C}$  13I。

[0326]  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz)

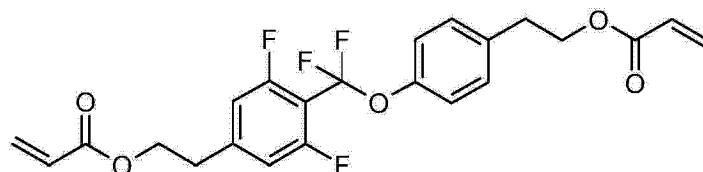
[0327]  $\delta = 1.25-1.48\text{ppm}$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.50-1.74\text{ppm}$  (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.60$  (m, 4H, 2-Ar- $\text{CH}_2$ -),  $4.13$  (t,  $J=6.7\text{Hz}$ , 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ),  $4.15$  (t,  $J=6.7\text{Hz}$ , 2H,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ),  $5.81$  (dt,  $J=10.4\text{Hz}$ ,  $J=1.8\text{Hz}$ , 2H, 2CHH=CH-COO-),  $6.11$  ( $m_c$ , 2H, 2CH<sub>2</sub>=CH-COO-),  $6.39$  (2CHH=CH-COO-),  $6.78$  (d,  $J=10.0\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $7.15$  ( $m_c$ , 4H, Ar-H)。

[0328]  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 235MHz)

[0329]  $\delta = -60.9\text{ppm}$  (t,  $J=26.4\text{Hz}$ , 2F,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ),  $-112.0$  (dt,  $J=26.4$ ,  $J=10.0\text{Hz}$ , 2F, Ar-F)。

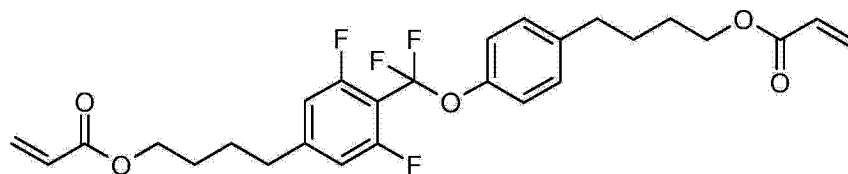
[0330] 类似地,获得以下反应性化合物。

[0331]



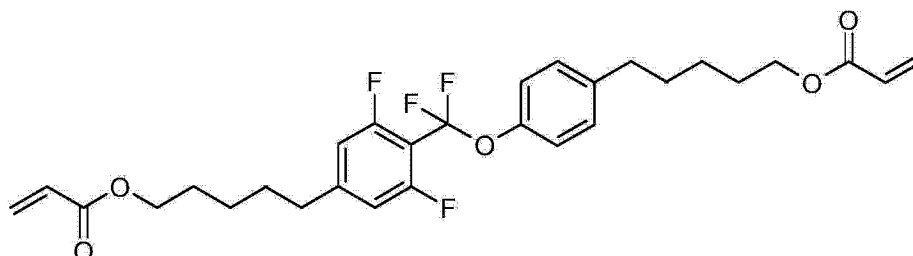
[0332] 相行为:待确定。

[0333]



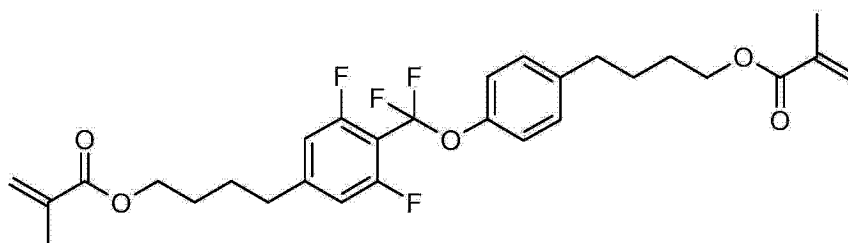
[0334] 相行为： $T_g$ -66°C I。

[0335]



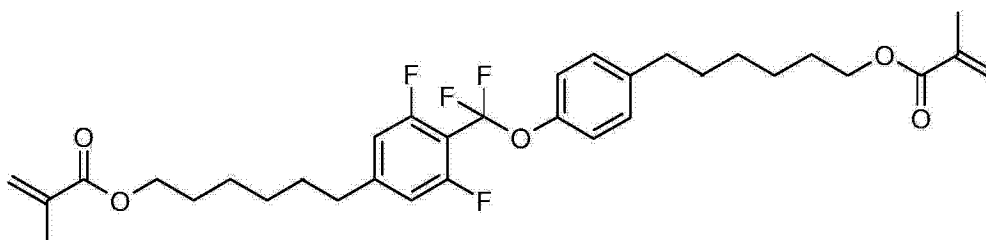
[0336] 相行为： $T_g$ -69°C I。

[0337]



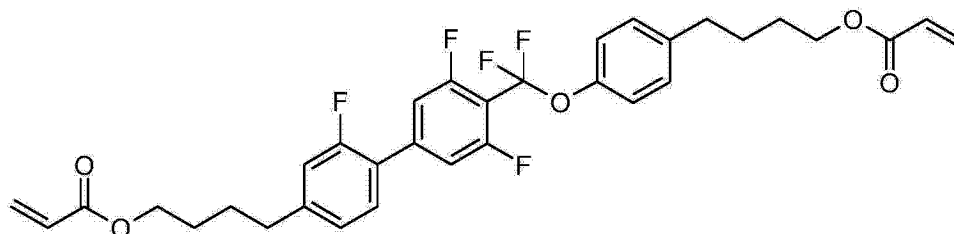
[0338] 相行为：待确定。

[0339]



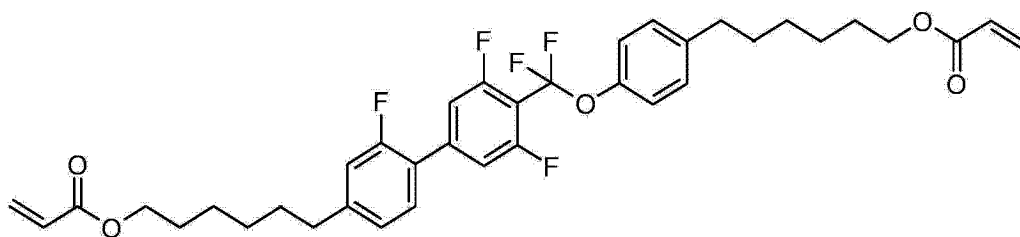
[0340] 相行为：待确定。

[0341]



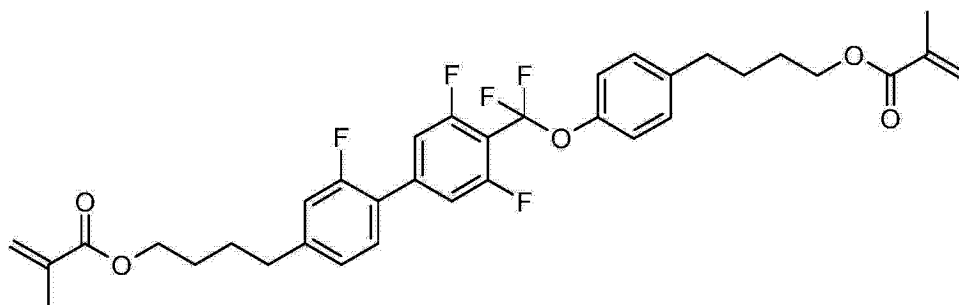
[0342] 相行为：待确定。

[0343]



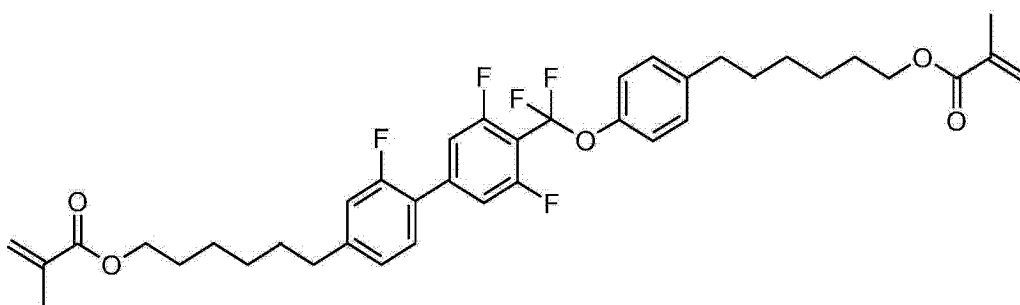
[0344] 相行为 :待确定。

[0345]



[0346] 相行为 :C128°C I。

[0347]



[0348] 相行为 : $T_g$ -59°C N-28.5°C I。

[0349] 实施例 1

[0350] 制备以下液晶混合物 M-1 并考察其一般的物理性质。下表中给出了组成和性质。

[0351]

液晶混合物 M-1 的组成和性质		
组成		物理性质
化合物 编号	缩写 浓度 /质量%	
1	PGU-4-T 4.0	$T(N, I) = 71 \text{ } ^\circ\text{C}$ $n_o(20 \text{ } ^\circ\text{C}, 589 \text{ nm}) = 0.1929$ $\Delta \varepsilon(20^\circ, 1 \text{ kHz}) = 201.5$ $K_{11}(20 \text{ } ^\circ\text{C}) = 21.98 \text{ pN}$
2	PGU-5-T 3.0	
3	DPGU-4-F 8.0	
4	GUQU-3-F 7.0	
5	GUQU-4-F 6.0	
6	GUQGU-3-F 8.0	
7	GUQGU-4-F 6.0	
8	GUQGU-5-F 4.0	
9	GUQGU-2-T 12.0	
10	GUQGU-3-T 12.0	
11	GUQGU-4-T 12.0	
12	GUQGU-5-T 12.0	
13	GUUQU-3-N 6.0	
$\Sigma$	100.0	

[0352] 将 5% 的手性试剂 R-5011 溶解于非手性液晶混合物 M-1 中并且考察得到的混合物在 IPS 型盒中的电光响应。将混合物填充到在一个基板侧上具有叉指电极的电光测试盒中。电极宽度为  $10 \mu\text{m}$ ，相邻电极之间的距离为  $10 \mu\text{m}$  且盒间隙也为  $10 \mu\text{m}$ 。将该测试盒在交叉偏振光镜之间进行电光评价。

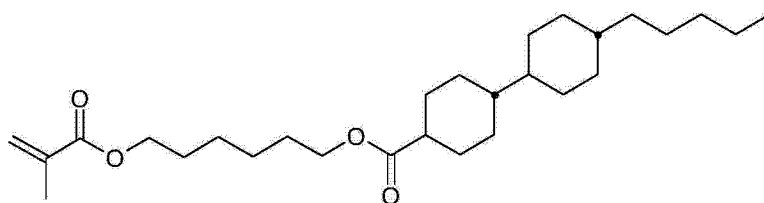
[0353] 分别将适宜浓度的

[0354] a) 手性掺杂剂 R-5011 (Merck KGaA, 德国),

[0355] b) 式 RM-C 所示的反应性介晶,

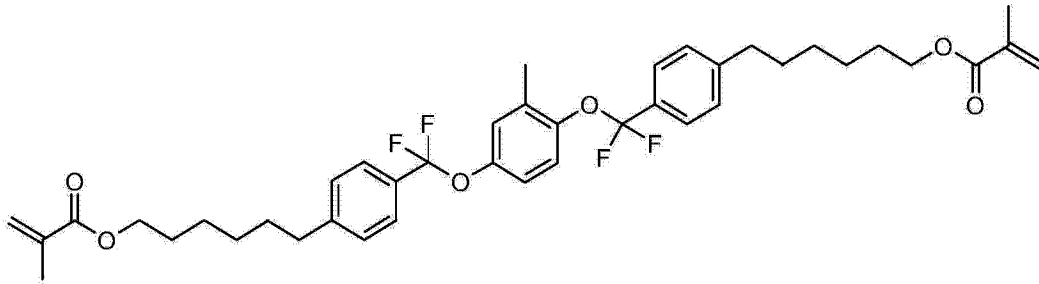
[0356] 和

[0357]



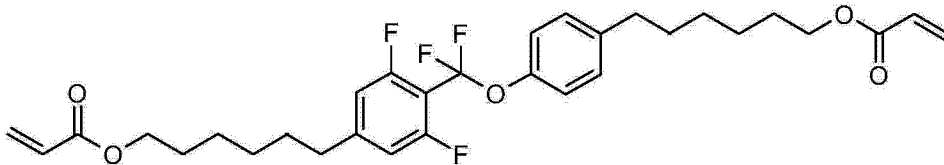
[0358] c) 可选择的两种式 RM-1

[0359]



[0360] 和 RM-2

[0361]



[0362] 所示的反应性介晶化合物之一加到目标混合物,此处为混合物 M-1 中。将得到的混合物加入到测试盒中并加热至适宜的温度,在该温度下混合物处于蓝相。然后将其暴露于 UV 下。

[0363] 聚合前混合物的特征如下文所示。然后通过辐照一次(180s)在蓝相中将反应性成分聚合,然后再表征得到的介质。

[0364] 聚合的详细说明

[0365] 在样品聚合前,在测试盒中确定介质的相性质,所述测试盒的厚度为约 10 微米,面积为  $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 。在  $75^\circ\text{C}$  的温度下通过毛细作用进行填充。在偏振显微镜下,以温度变化为  $1^\circ\text{C}$  / 分钟的加热步骤进行测定。

[0366] 通过 UV 灯(Dymax, Bluewave200, 365nm 干涉滤波器)辐照 180 秒进行介质的聚合,所述 UV 灯具有约  $3.0 \text{ mW/cm}^2$  的有效功率。聚合直接在电光测试盒中进行。

[0367] 首先,聚合在介质处在蓝相 I (BP-I) 的温度下进行。聚合以多个分步骤进行,其逐渐使聚合反应完成。在聚合反应期间,蓝相的温度范围一般发生变化。因此,每个分步骤之间的温度进行适用性变化使得介质仍处在蓝相。实际上,这可以通过每次约 5s 或更长的辐照操作之后,在偏振显微镜下观察样品来进行。如果样品变深色,这表明向各向同性相的转化。用于下一分步骤的温度相应地降低。

[0368] 获得最大稳定化的完整辐照时间在所示辐照功率下一般为 180s。可以根据最优化的辐照 / 温度程序进行进一步聚合。

[0369] 供选择地,还可以在单一的辐照步骤中进行聚合,特别是如果宽蓝相在聚合前已经存在。

[0370] 电光表征

[0371] 在上述聚合和蓝相稳定化之后,确定蓝相的相宽度。随后在该范围内,如果希望的话还在该范围之外的各温度下进行电光表征。

[0372] 使用的测试盒安装在盒表面上具有叉指电极的一侧。盒间隙、电极分开距离和电极宽度一般均为 10 微米。该统一尺寸在下文被称为间隙宽度。电极覆盖的面积为约  $0.4 \text{ cm}^2$ 。测试盒不具有配向层。

[0373] 为了电光表征,盒设置在交叉偏振滤镜之间,其中电极的纵向方向与偏振滤镜的



轴成 45° 角。使用与盒平面成直角的 DMS301 (Autronic-Melchers, 德国) 或借助于偏振显微镜上的高灵敏度相机的方式进行测量。在无电压状态下, 所述设定获得基本上黑暗的图像(定义为 0% 透射率)。

[0374] 首先, 在测试盒上测定特征性工作电压, 然后是响应时间。以如下文所述的具有交替的信号(频率 100Hz) 和可变幅度的矩形电压的形式向盒电极施加工作电压。

[0375] 当工作电压升高时测定透射率。获得透射率的最大值, 限定工作电压  $V_{100}$  的特征量。同样地, 在 10% 的最大透射率下确定特征电压  $V_{10}$ 。在蓝相范围内的不同温度下测定这些值。

[0376] 在蓝相的温度范围的上限极值和下限极值下观察到相对高的特征性工作电压  $V_{100}$ 。在最小工作电压的区域内,  $V_{100}$  通常仅随温度升高轻微升高。该温度范围由  $T_1$  和  $T_2$  限定, 被称为可用的平坦温度范围(FR)。该“平坦范围”(FR) 的宽度为  $(T_2 - T_1)$  已知称为平坦范围宽度(WFR)。通过  $V_{100}$ / 温度图中平坦曲线部分 FR 和相邻的陡曲线部分的正切的交叉点确定  $T_1$  和  $T_2$  的精确值。

[0377] 在测量的第二部分中, 确定开启和关闭 ( $\tau_{on}$ ,  $\tau_{off}$ ) 的响应时间 ( $\tau$ )。通过在选定的温度下以  $V_{100}$  的水平施加电压后, 实现 90% 的强度的时间来限定响应时间  $\tau_{on}$ 。在电压降至 0V 后, 从  $V_{100}$  下的最大强度下降 90% 的时间来限定响应时间  $\tau_{off}$ 。还在蓝相范围内的不同温度下确定响应时间。

[0378] 作为进一步的表征, 在 FR 内的温度下测定工作电压在 0V 和  $V_{100}$  之间连续升高和下降时的透射率。已知两曲线间的差别为滞后。例如,  $0.5 \cdot V_{100}$  下透射率的差别和在 50% 透射率下电压的差别为特征性滞后值, 分别已知称为  $\Delta T_{50}$  和  $\Delta V_{50}$ 。

[0379] 作为进一步的特征性数量, 可以测定通过转换循环前后无电压状态下的透射率的比值。该透射率比值被称作“记忆效应”。在理想状态下, 记忆效应的值为 1.0。高于 1 的值意味着盒已被开启和关闭后, 某记忆效应以过高的残留传输的形式存在。还在蓝相的工作范围(FR) 内确定该数值。

[0380] 聚合物前体的一般浓度如下:

样品	1	2
成分	浓度/%	
M-1	87.8	88.0
R-5011	4.0	3.8
[0381] RM-C	5.0	5.0
RM-1	3.0	0.0
RM-2	0.0	3.0
IRG-651®	0.2	0.2
$\Sigma$	100.0	100.0

[0382] 下表中总结了结果。

混合物	M-1-1	M-1-2
主体	C-1	
反应性介晶	RM-1	RM-2
测量值 (20°C)		
聚合前的转变点	t. b. d.	t. b. d.
聚合温度/°C	t. b. d.	t. b. d.
[0383] $V_{10}$ (20°C) / V	26.6	21.3
$V_{90}$ (20°C) / V	49.9	42.0
$\Delta V_{50}$ (20°C) / V	3.28	2.46
对比度, 开启	t. b. d.	t. b. d.
对比度, 关闭	t. b. d.	t. b. d.
记忆效应	1.06	1.07
附注: t. b. d.: 待确定		

[0384] 在蓝相温度范围的下端在约 30-50°C 的温度下, 在单一的辐照步骤中聚合可聚合混合物。

[0385] 在宽温度范围内, 聚合物稳定化的液晶介质表现出蓝相。

[0386] 与来自现有技术的常规介质相比, 使用根据本发明的单体(1)制备的聚合物稳定化的介质 M1 在开启和关闭时显示出滞后 ( $\Delta V_{50}$ ) 减少和良好的对比度。特别地, 在根据本发明的介质 M1 中, 开启的对比度和关闭的对比度贴近在一起, 这意味着蓝相稳定化得非常好。

[0387] 从这可以看出根据本发明的单体特别适合用于蓝相的稳定化, 特别是在含有高浓度手性掺杂剂的介质的情况下。

[0388] 对比实施例 1 和 2

[0389] 制备以下液晶混合物(C-1)并考察其一般的物理性质。下表给出了组成和性质。

[0390]

液晶混合物 C-1 的组成和性质		
组成		物理性质
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%
1	AUUQU-2-F	10.0
2	AUUQU-3-F	11.0
3	AUUQU-4-F	7.0
4	AUUQU-5-F	6.0
5	AUUQU-7-F	7.0
6	AUUQU-3-T	10.0
7	AUUQU-3-OT	11.0
8	AGUQU-3-F	4.0
9	AUUQU-3-N	5.0
10	PUZU-2-F	7.0
11	PUZU-3-F	11.0
12	PUZU-5-F	11.0
$\Sigma$		100.0

T (N, I)	=	71	°C
$\Delta n$ (20°C, 589 nm)	=	0.1515	
$\Delta \epsilon$ (20°, 1 kHz)	=	224	
$\gamma_1$ (30°C)	=	763	mPa·s

[0391] 按上文实施例 1 中的详细描述处理和考察该混合物。下表中汇编了结果。

混合物	C-1-1	C-1-2
主体	C-1	
反应性介晶	RM-1	RM-2
测量值 (20°C)		
聚合前的转变点	t. b. d.	t. b. d.
聚合温度/°C	t. b. d.	t. b. d.
$V_{10}$ (20°C) / V	29.8	20.8
$V_{90}$ (20°C) / V	58.6	42.0
$V_{100}$ (20°C) / V	67.0	47.9
$\Delta V_{50}$ (20°C) / V	4.73	1.90
对比度, 开启	285	206
对比度, 关闭	276	208
记忆效应	1.04	0.99
附注: t. b. d.: 待确定		

[0393] 实施例 2

[0394]

液晶混合物 M-2 的组成和性质			
组成			物理性质
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%	$T(N, I) = 72 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\Delta n(20^\circ\text{C}, 589 \text{ nm}) = 0.1879$ $\Delta \epsilon(20^\circ, 1 \text{ kHz}) = 188.6$
1	PGU-4-T	4.0	
2	PGU-5-T	3.0	
3	DPGU-4-T	8.0	
4	GUQU-3-F	7.0	
5	GUQU-4-F	6.0	
6	GUQGU-3-F	8.0	
7	GUQGU-4-F	6.0	
8	GUQGU-5-F	4.0	
9	GUQGU-2-T	12.0	
10	GUQGU-3-T	12.0	
11	GUQGU-4-T	12.0	
12	GUQGU-5-T	12.0	
13	AUUQU-3-N	<u>6.0</u>	
$\Sigma$		<u>100.0</u>	

## [0395] 实施例 3

液晶混合物 M-3 的组成和性质			
组成			物理性质
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%	$T(N, I) = 71.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\Delta n(20^\circ\text{C}, 589 \text{ nm}) = 0.1886$ $\Delta \epsilon(20^\circ, 1 \text{ kHz}) = 181.9$ $K_{11}(20^\circ\text{C}) = 16.28 \text{ pN}$
1	PGU-5-T	7.0	
2	DPGU-4-F	8.0	
3	GUQU-3-F	7.0	
4	GUQU-4-F	6.0	
5	GUQGU-3-F	8.0	
6	GUQGU-4-F	6.0	
7	GUQGU-5-F	4.0	
8	GUQGU-2-T	12.0	
9	GUQGU-3-T	12.0	
10	GUQGU-4-T	12.0	
11	GUQGU-5-T	12.0	
12	AUUQU-3-N	<u>6.0</u>	
$\Sigma$		<u>100.0</u>	

## [0397] 实施例 4

[0398]

液晶混合物 M-4 的组成和性质		
组成		物理性质
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%
1	DPGU-4-F	8.0
2	GUQU-3-F	6.0
3	GUQU-4-F	6.0
4	GUQU-5-F	6.0
5	GUQGU-3-F	7.0
6	GUQGU-4-F	3.0
7	GUQGU-5-F	3.0
8	GUQGU-2-T	12.0
9	GUQGU-3-T	13.0
10	GUQGU-4-T	15.0
11	GUQGU-5-T	15.0
12	GUQU-3-N	6.0
$\Sigma$		100.0
		T (N, I) = 62.5 °C
		$\Delta n$ (20 °C, 589 nm) = 0.1809
		$\Delta \varepsilon$ (20° , 1 kHz) = 157.8

[0399] 实施例 5

[0400]

液晶混合物 M-5 的组成和性质		
组成		物理性质
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%
1	DPGU-4-F	3.0
2	GUQU-3-F	6.0
3	GUQU-4-F	8.0
4	GUQU-5-F	10.0
5	GUQGU-3-F	4.0
6	GUQGU-4-F	5.0
7	GUQGU-5-F	7.0
8	GUQGU-2-T	12.0
9	GUQGU-3-T	12.0
10	GUQGU-4-T	14.0
11	GUQGU-5-T	13.0
12	GUUQU-3-N	6.0
$\Sigma$		100.0
		T (N, I) = 59 °C
		$\Delta n$ (20 °C, 589 nm) = 0.1779
		$\Delta \varepsilon$ (20° , 1 kHz) = 173.7
		$\gamma_1$ (30 °C) = 596 mPa·s

[0401] 聚合物前体的一般浓度如下：

样品	1	2	3
成分	浓度/%		
M-5	87.0	89.0	87.4
R-5011	3.8	3.8	3.4
RM-C	5.0	4.0	5.0
RM-2	4.0	3.0	4.0
IRG-651®	0.2	0.2	0.2
Σ	100.0	100.0	100.0

M-1	87.8	
R-5011	4.0	
RM-C	5.0	
RM-1	0.0	
RM-2	3.0	
IRG-651®	0.2	
混合物	M-5-1	M-5-2
主体	M-5	

反应性介晶	RM-1	RM-2
测量值 (20℃)		
聚合前的转变点	t. b. d.	t. b. d.
聚合温度/℃	t. b. d.	t. b. d.
V <sub>10</sub> (20℃) / V	t. b. d.	25.3
V <sub>90</sub> (20℃) / V	t. b. d.	49.5
ΔV <sub>50</sub> (20℃) / V	t. b. d.	1.85
对比度, 开启	t. b. d.	t. b. d.
对比度, 关闭	t. b. d.	t. b. d.
记忆效应	t. b. d.	1.00
附注: t. b. d.: 待确定		

[0405] 实施例 6

[0406]

液晶混合物 M-6 的组成和性质				
组成			物理性质	
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%		
1	DPGU-4-F	7.0	T(N, I)	= 56.5 °C
2	GUQU-3-F	7.0	ne (20°C, 589 nm)	= 1.6616
3	GUQU-4-F	7.0	$\Delta n$ (20°C, 589 nm)	= 0.1743
4	GUQU-5-F	7.0	$\Delta \epsilon$ (20°, 1 kHz)	= 139.6
5	GUQGU-3-F	5.0		
6	GUQGU-4-F	3.0		
7	GUQGU-5-F	3.0		
8	GUQGU-2-T	12.0		
9	GUQGU-3-T	12.0		
10	GUQGU-4-T	13.0		
11	GUQGU-5-T	15.0		
12	GUQU-3-N	6.0		
$\Sigma$		100.0		

[0407] 聚合物前体的一般浓度如下：

样品	1	2
成分	浓度/%	
M-6	88.0	88.0
R-5011	3.8	3.8
[0408] RM-C	5.0	5.0
RM-1	3.0	0.0
RM-2	0.0	3.0
IRG-651®	0.2	0.2
$\Sigma$	100.0	100.0

	混合物	M-6-1	M-6-2
	主体	M-6	
	反应性介晶	RM-1	RM-2
	测量值 (20℃)		
	聚合前的转变点	t. b. d.	t. b. d.
	聚合温度/℃	t. b. d.	t. b. d.
[0409]	V <sub>10</sub> (20℃) / V	31.8	29.9
	V <sub>90</sub> (20℃) / V	62.0	58.1
	V <sub>100</sub> (20℃) / V	70.1	65.7
	ΔV <sub>50</sub> (20℃) / V	3.29	2.44
	对比度, 开启	t. b. d.	t. b. d.
	对比度, 关闭	t. b. d.	t. b. d.
	记忆效应	1.04	1.02
	附注: t. b. d.: 待确定		

[0410] 实施例 7

[0411]

液晶混合物 M-7 的组成和性质			
组成			物理性质
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%	
1	DPGU-4-F	5.0	T (N, I) = 66 °C
2	GUQU-3-F	7.0	Δn (20℃, 589 nm) 0.1929
3	GUQU-4-F	6.0	Δε (20° , 1 kHz) 201.5
4	GUQU-5-F	7.0	
5	GUQGU-3-F	8.0	
6	GUQGU-4-F	6.0	k <sub>11</sub> (20℃) = 21.98 pN
7	GUQGU-5-F	4.0	
8	GUQGU-2-T	12.0	
9	GUQGU-3-T	12.0	
10	GUQGU-4-T	14.0	
11	GUQGU-5-T	13.0	
12	GUUQU-5-N	6.0	
Σ		100.0	

[0412] 实施例 8

[0413]



液晶混合物 M-8 的组成和性质			物理性质	
组成				
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%		
			T(N, I)	= 56.5 °C
1	DPGU-4-F	3.0	$\Delta n(20^\circ\text{C}, 589\text{ nm}) = 0.1781$ $\Delta \varepsilon(20^\circ, 1\text{ kHz}) = 179.7$	
2	GUQU-3-F	8.0		
3	GUQU-4-F	8.0		
4	GUQU-5-F	8.0		
5	GUQGU-3-F	7.0		
6	GUQGU-4-F	5.0		
7	GUQGU-5-F	4.0		
8	GUQGU-2-T	12.0		
9	GUQGU-3-T	12.0		
10	GUQGU-4-T	14.0		
11	GUQGU-5-T	13.0		
12	GUQU-3-N	6.0		
$\Sigma$		100.0		

[0414] 实施例 9

[0415]

液晶混合物 M-9 的组成和性质			物理性质	
组成				
化合物 编号	缩写	浓度 /质量%		
			T(N, I)	= 65 °C
1	GUQU-3-F	5.0	$\Delta n(20^\circ\text{C}, 589\text{ nm}) = 0.1859$ $\Delta \varepsilon(20^\circ, 1\text{ kHz}) = 277.8$	
2	GUQU-4-F	6.0		
3	GUQU-5-F	6.0		
4	PUQGU-3-T	8.0		
5	PUQGU-5-T	8.0		
6	GUQGU-2-T	12.0		
7	GUQGU-3-T	12.0		
8	GUQGU-4-T	14.0		
9	GUQGU-5-T	14.0		
10	GUQU-3-N	5.0		
11	GUUQU-3-N	10.0		
$\Sigma$		100.0		

[0416]

混合物	M-9-1	M-9-2
主体	M-9	
反应性介晶	RM-1	RM-2
测量值 (20℃)		
聚合前的转变点	t. b. d.	t. b. d.
聚合温度/℃	t. b. d.	t. b. d.
$V_{10}$ (20℃) / V	t. b. d.	19.5
$V_{90}$ (20℃) / V	t. b. d.	38.2
$V_{100}$ (20℃) / V	t. b. d.	43.0
$\Delta V_{50}$ (20℃) / V	t. b. d.	2.16
对比度, 开启	t. b. d.	t. b. d.
对比度, 关闭	t. b. d.	t. b. d.
记忆效应	t. b. d.	1.03
附注: t. b. d.: 待确定		