



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107312552 A

(43)申请公布日 2017. 11. 03

(21)申请号 201710450402.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.06.09

C09K 19/54(2006.01)

(30)优先权数据

C09K 19/30(2006.01)

2013-140080 2013.07.03 JP

C09K 19/34(2006.01)

(62)分案原申请数据

C09K 19/12(2006.01)

201480034566.4 2014.06.09

C09K 19/20(2006.01)

C09K 19/44(2006.01)

(71)申请人 捷恩智株式会社

G02F 1/1333(2006.01)

地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号

申请人 捷恩智石油化学株式会社

(72)发明人 古里好优 斋藤将之

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 彭雪瑞 臧建明

权利要求书6页 说明书29页

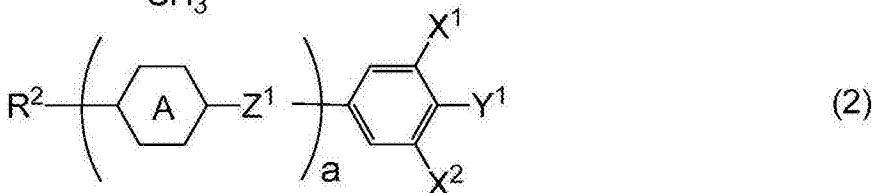
(54)发明名称

液晶组合物及其用途、以及液晶显示元件

(57)摘要

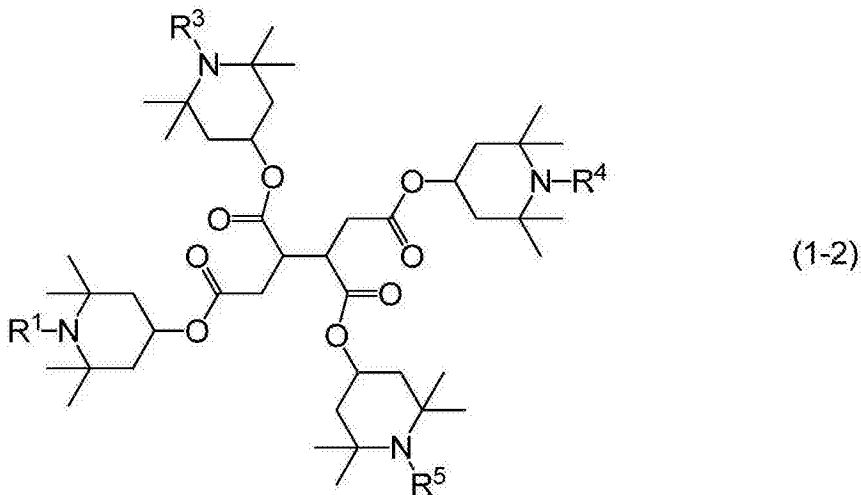
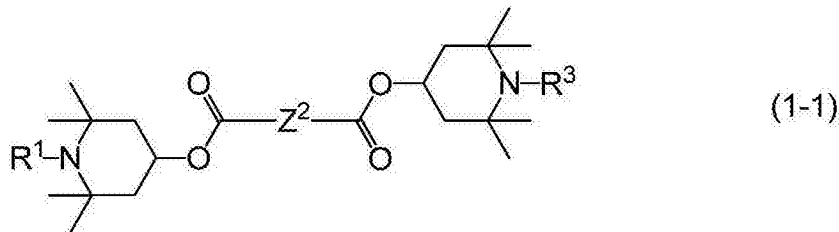
本发明提供一种液晶组合物及其用途、以及液晶显示元件,其在向列相的高上限温度、向列相的低下限温度、小的粘度、适当的光学各向异性、大的正介电各向异性、大的比电阻、对紫外线的高稳定性、对热的高稳定性、大的弹性常数等特性中,满足至少一个特性,或者关于至少两个特性而具有适当的平衡。本发明提供的液晶组合物、以及含有所述组合物的液晶显示元件,所述液晶组合物含有可抑制杂质生成的添加物、以及作为第一成分的具有大的介电各向异性的特定化合物,且也可含有具有高的上限温度或者小的粘度的特定化合物作为第二成分,而且具有向列相。

1. 一种液晶组合物,其含有选自具有式(1)所表示的具有一价基的化合物的组群中的至少一个化合物作为添加物、以及选自式(2)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第一成分,具有正的介电各向异性,而且具有向列相,



式(1)及式(2)中, R^1 为氢或者碳数1至15的烷基; R^2 为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、或者碳数2至12的烯基;环A为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、1,3-二噁烷-2,5-二基、或者四氢吡喃-2,5-二基; Z^1 为单键、亚乙基、羰基氧基、或者二氟亚甲氧基; X^1 及 X^2 独立地为氢或氟; Y^1 为氟、氯、至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷基、或者至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷氧基; a 为1、2、3或4。

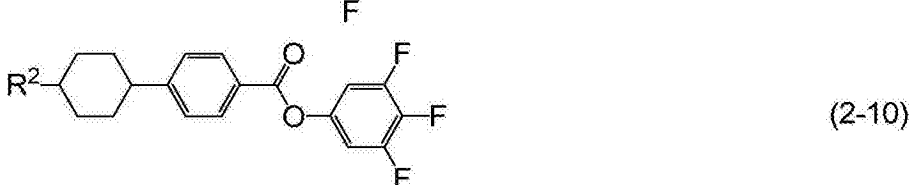
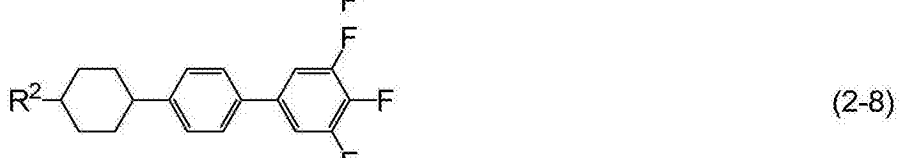
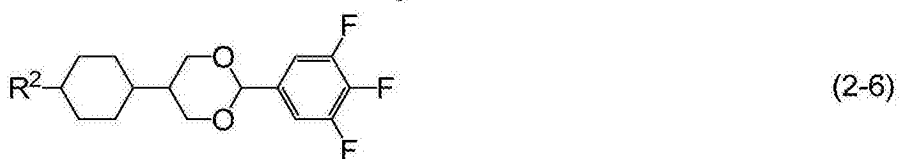
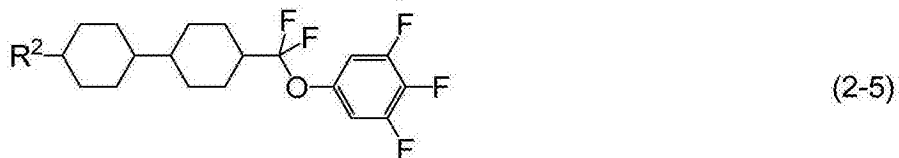
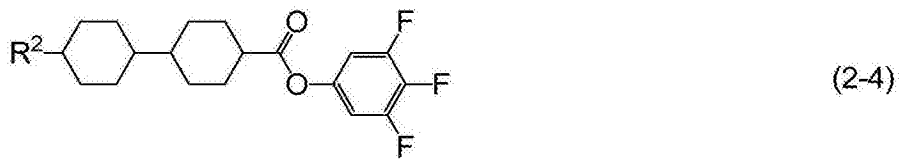
2. 根据权利要求1所述的液晶组合物,其含有选自式(1-1)及式(1-2)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为添加物,

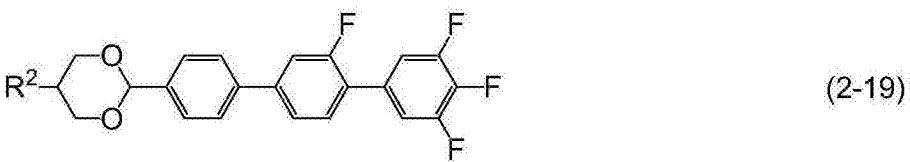
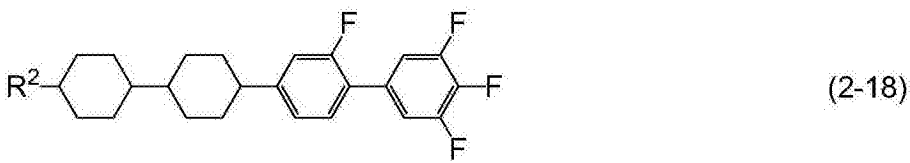
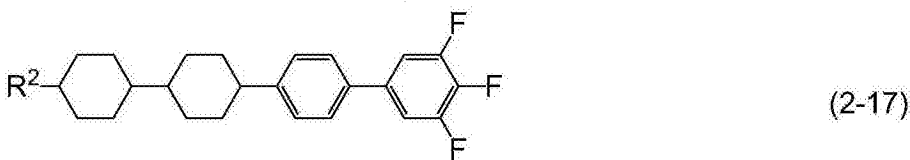
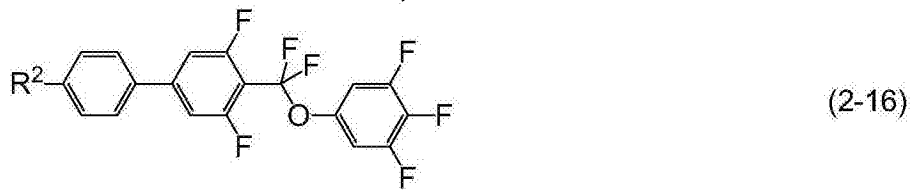
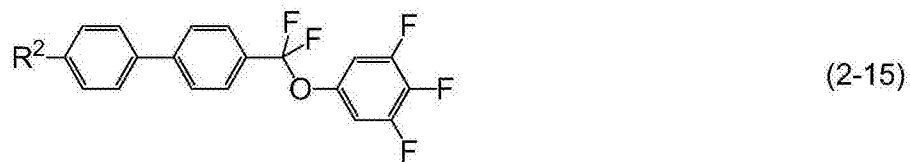
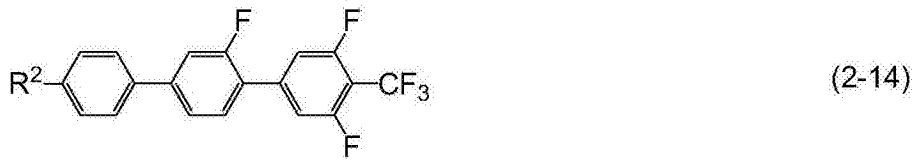
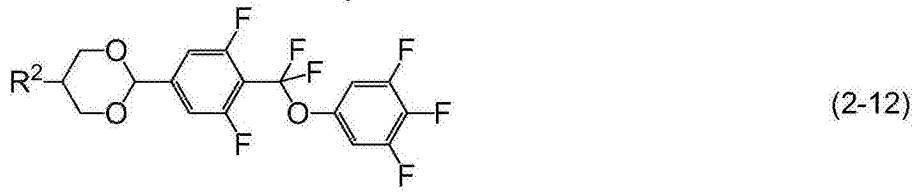


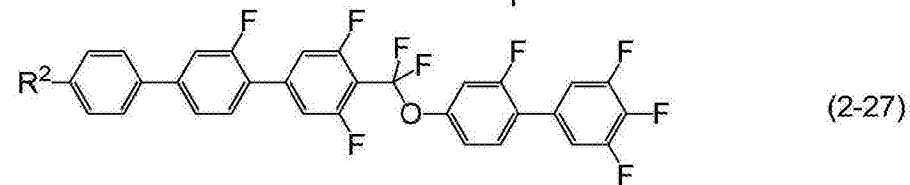
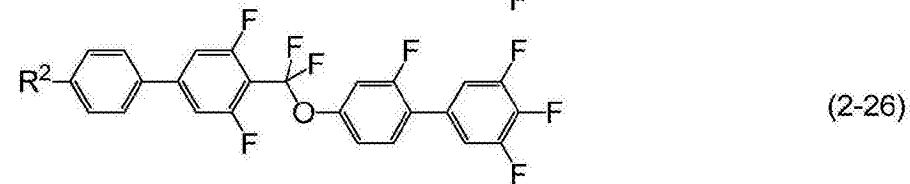
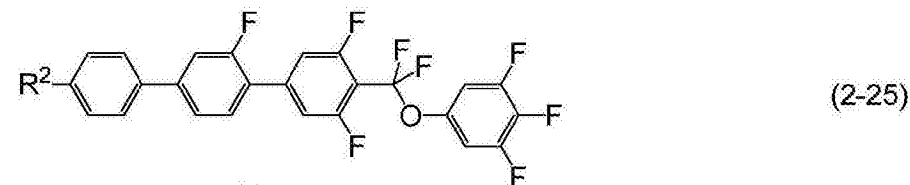
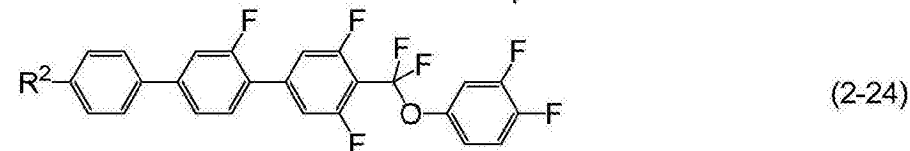
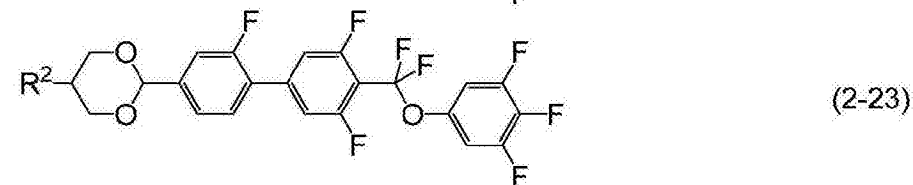
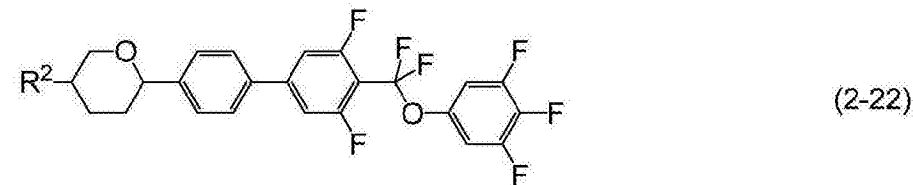
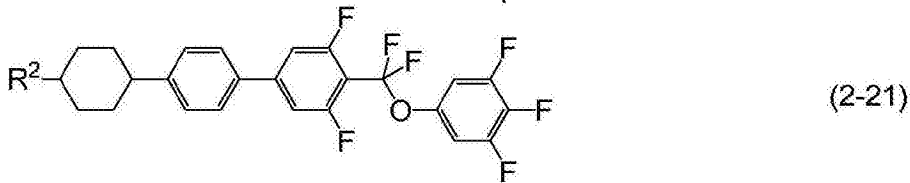
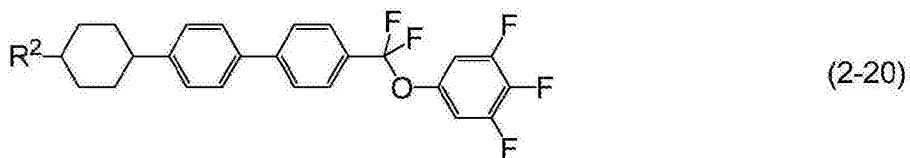
式(1-1)及式(1-2)中, R^1 、 R^3 、 R^4 及 R^5 独立地为氢或者碳数1至15的烷基; Z^2 为碳数1至20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个氢可经卤素所取代,至少一个-CH₂-可经-O-所取代。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶组合物,其中基于液晶组合物的重量,式(1)所表示的化合物的比例为0.005重量%至1重量%的范围。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的液晶组合物,其含有选自式(2-1)至式(2-27)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第一成分,



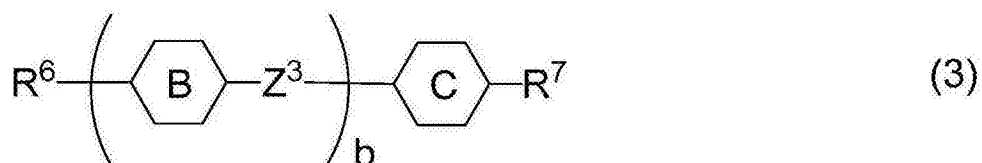




式(2-1)至式(2-27)中, R²为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、或者碳数2至12的烯基。

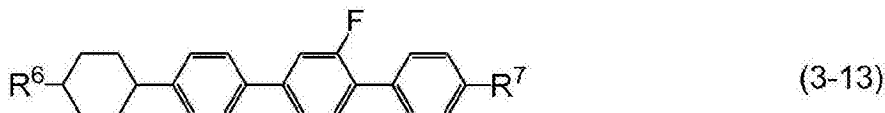
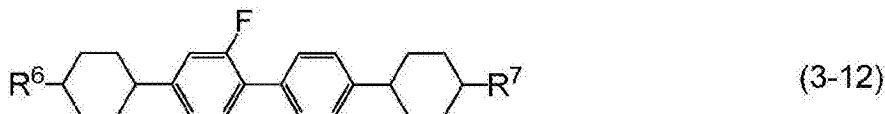
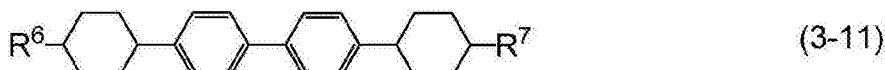
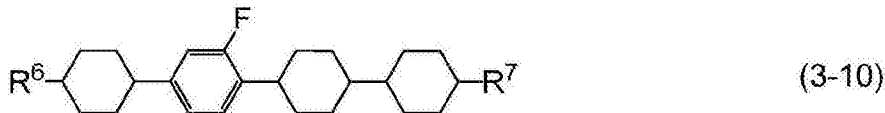
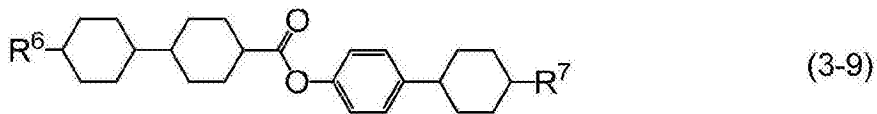
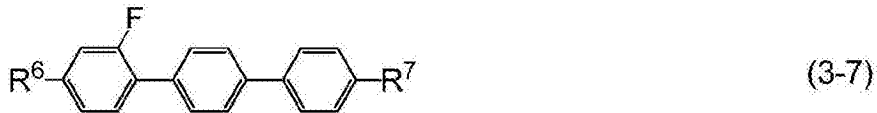
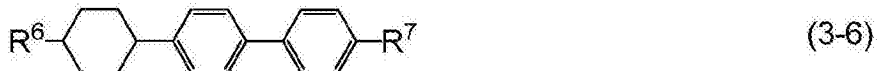
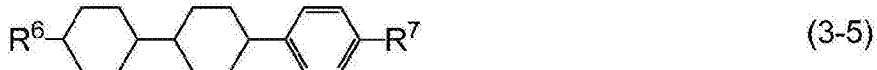
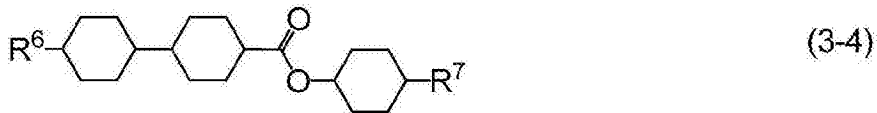
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的液晶组合物, 其中基于液晶组合物的重量, 第一成分的比例为10重量%至90重量%的范围。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的液晶组合物, 其含有选自式(3)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第二成分,



式(3)中, R^6 及 R^7 独立地为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、碳数2至12的烯基、或者至少一个氢经氟所取代的碳数2至12的烯基;环B及环C独立地为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、或2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^3 为单键、亚乙基或者羰基氧基; b 为1、2或3。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的液晶组合物,其含有选自式(3-1)至式(3-13)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第二成分,



式(3-1)至式(3-13)中, R^6 及 R^7 独立地为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、碳数2至12的烯基、或者至少一个氢经氟所取代的碳数2至12的烯基。

8. 根据权利要求6或7所述的液晶组合物,其中基于液晶组合物的重量,第二成分的比例为10重量%至90重量%的范围。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的液晶组合物,其中向列相的上限温度为70°C以上,波长589nm下的光学各向异性(在25°C下测定)为0.07以上,而且频率1kHz下的介电各向异性(在25°C下测定)为2以上。

10. 一种液晶显示元件,其含有根据权利要求1至9中任一项所述的液晶组合物。

11. 根据权利要求10所述的液晶显示元件,其中液晶显示元件的操作模式为扭转向列模式、电控双折射模式、光学补偿弯曲模式、共面切换模式、边缘场切换模式、或者电场感应光反应取向模式,液晶显示元件的驱动方式为有源矩阵方式。

12. 一种根据权利要求1至9中任一项所述的液晶组合物的用途,其用于液晶显示元件。

液晶组合物及其用途、以及液晶显示元件

[0001] 本申请是于2014年06月09日提申、申请号为201480034566.4、发明创造名称为“液晶组合物及其用途、以及液晶显示元件”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种液晶组合物及其用途、含有所述组合物的液晶显示元件等。特别是涉及一种介电各向异性为正的液晶组合物,以及含有所述组合物且具有扭转向列(twisted nematic, TN)、光学补偿弯曲(optically compensated bend, OCB)、共面切换(in-planeswitching, IPS)、边缘场切换(fringe field switching, FFS)、或者电场感应光反应取向(field-induced photo-reactive alignment, FPA)的模式有源矩阵(active matrix, AM)元件。

背景技术

[0003] 液晶显示元件中,基于液晶分子的操作模式(operating mode)的分类为:相变(phase change, PC)、扭转向列(twisted nematic, TN)、超扭转向列(super twisted nematic, STN)、电控双折射(electrically controlled birefringence, ECB)、光学补偿弯曲(optically compensated bend, OCB)、共面切换(in-plane switching, IPS)、垂直取向(vertical alignment, VA)、边缘场切换(Fringe Field switching, FFS)、电场感应光反应取向(field-induced photo-reactive alignment, FPA)等模式。基于元件的驱动方式的分类为无源矩阵(passive matrix, PM)与有源矩阵(active matrix, AM)。PM被分类为静态式(static)与多路复用式(multiplex)等,AM被分类为薄膜晶体管(thin film transistor, TFT)、金属-绝缘体-金属(metal insulator metal, MIM)等。TFT的分类为非晶硅(amorphous silicon)以及多晶硅(polycrystal silicon)。后者根据制造步骤而分类为高温型与低温型。基于光源的分类为利用自然光的反射型、利用背光的透过型、以及利用自然光与背光的两者的半透过型。

[0004] 液晶显示元件含有具有向列相的液晶组合物。所述组合物具有适当的特性。通过提高所述组合物的特性,可获得具有良好特性的AM元件。将两者的特性中的关联归纳于下述表1中。基于市售的AM元件来对组合物的特性进一步进行说明。向列相的温度范围与元件可使用的温度范围相关联。向列相的优选的上限温度为约70℃以上,而且向列相的优选的下限温度为约-10℃以下。组合物的粘度与元件的响应时间相关联。为了以元件显示动态图像,优选为响应时间短。理想为短于1毫秒的响应时间。因此,优选为组合物的粘度小。更优选为低温下的粘度小。组合物的弹性常数与元件的对比度相关联。元件中,为了提高对比度,更优选为组合物的弹性常数大。

[0005] 表1. 组合物与AM元件的特性

编号	组合物的特性	AM 元件的特性
1	向列相的温度范围广	可使用的温度范围广
2	粘度小 ^D	响应时间短
3	光学各向异性适当	对比度比大
[0006] 4	正或负的介电各向异性大	阈电压低, 消耗电力小 对比度比大
5	比电阻大	电压保持率大, 对比度比大
6	对紫外线及热稳定	寿命长
7	弹性常数大	对比度比大, 响应时间短

[0007] 1) 可缩短向液晶显示元件中注入组合物的时间

[0008] 组合物的光学各向异性与元件的对比度比相关联。根据元件的模式而需要大的光学各向异性或者小的光学各向异性, 即适当的光学各向异性。组合物的光学各向异性 (Δn) 与元件的单元间隙 (d) 的积 ($\Delta n \times d$) 被设计成使对比度比为最大。适当的积的值依存于操作模式的种类。在 TN 之类的模式的元件中, 适当的值为约 $0.45\mu\text{m}$ 。在所述情况下, 对单元间隙小的元件而言优选为具有大的光学各向异性的组合物。组合物中的大的介电各向异性有助于元件中的低阈电压、小的消耗电力与大的对比度比。因此, 优选为大的介电各向异性。组合物中的大的比电阻有助于元件中的大的电压保持率与大的对比度比。因此, 优选为在初始阶段中不仅在室温下, 而且在接近于向列相的上限温度的温度下也具有大的比电阻的组合物。优选为在长时间使用后, 不仅在室温下, 而且在接近于向列相的上限温度的温度下也具有大的比电阻的组合物。组合物对紫外线及热的稳定性与液晶显示元件的寿命相关联。当这些稳定性高时, 所述元件的寿命长。如上所述的特性对液晶投影机、液晶电视等中使用的 AM 元件而言优选。

[0009] 聚合物稳定取向 (PSA; polymer sustained alignment) 型的液晶显示元件中, 使用含有聚合物的液晶组合物。首先, 将添加有少量聚合性化合物的组合物注入至元件中。继而, 一边对所述元件的基板之间施加电压, 一边对组合物照射紫外线。聚合性化合物进行聚合而在组合物中生成聚合物的网眼结构。所述组合物中, 可利用聚合物来控制液晶分子的取向, 因此元件的响应时间缩短, 图像的残像得以改善。具有 TN、ECB、OCB、IPS、VA、FFS、FPA 之类的模式的元件可期待聚合物的所述效果。

[0010] 具有 TN 模式的 AM 元件中使用具有正的介电各向异性的组合物。具有 VA 模式的 AM 元件中使用具有负的介电各向异性的组合物。具有 IPS 模式或者 FFS 模式的 AM 元件中使用具有正或负的介电各向异性的组合物。聚合物稳定取向型的 AM 元件中使用具有正或负的介电各向异性的组合物。所述说明书中记载的化合物 (1) 揭示于以下的专利文献 1 中。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1: 日本专利特表 2004-507607 号公报

发明内容

[0014] 发明所欲解决的课题

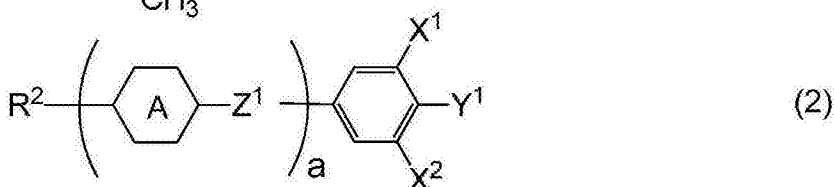
[0015] 本发明的其中一个目的为一种液晶组合物,其在向列相的高上限温度、向列相的低下限温度、小的粘度、适当的光学各向异性、大的介电各向异性、大的比电阻、对紫外线的高稳定性、对热的高稳定性、大的弹性常数等特性中,满足至少一个特性。另一目的为一种在至少两个特性之间具有适当平衡的液晶组合物。另一目的为一种含有添加物的液晶组合物,所述添加物可抑制因紫外线照射所引起的杂质的生成。另一目的为一种含有此种组合物的液晶显示元件。又一目的为一种具有短的响应时间、大的电压保持率、低的阈电压、大的对比度比、长寿命等特性的AM元件。

[0016] 解决问题的技术手段

[0017] 本发明为一种液晶组合物、以及含有所述组合物的液晶显示元件,所述液晶组合物含有选自具有式(1)所表示的一价基的化合物的组群中的至少一个化合物作为添加物、以及选自式(2)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第一成分,具有正的介电各向异性,而且具有向列相。



[0018]



[0019] 式(1)及式(2)中, R^1 为氢或者碳数1至15的烷基; R^2 为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、或者碳数2至12的烯基;环A为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、1,3-二噁烷-2,5-二基、或者四氢吡喃-2,5-二基; Z^1 为单键、亚乙基、羰基氧基、或者二氟亚甲氧基; X^1 及 X^2 独立地为氢或氟; Y^1 为氟、氯、至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷基、或者至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷氧基; a 为1、2、3或4。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明的优点为一种液晶组合物,其在向列相的高上限温度、向列相的低下限温度、小的粘度、适当的光学各向异性、大的介电各向异性、大的比电阻、对紫外线的高稳定性、对热的高稳定性、大的弹性常数等特性中,满足至少一个特性。另一优点为一种在至少两个特性之间具有适当平衡的液晶组合物。另一优点为一种含有添加物的液晶组合物,所述添加物可抑制因紫外线照射所引起的杂质的生成。另一优点为一种含有此种组合物的液晶显示元件。又一优点为一种具有短的响应时间、大的电压保持率、低的阈电压、大的对比度比、长寿命等特性的AM元件。

具体实施方式

[0022] 所述说明书中的用语的使用方法如下所述。有时将“液晶组合物”以及“液晶显示元件”的用语分别简称为“组合物”以及“元件”。“液晶显示元件”为液晶显示面板以及液晶显示模块的总称。“液晶性化合物”是具有向列相、层列相(smectic phase)等液晶相的化合

物,以及虽不具有液晶相,但出于调节向列相的温度范围、粘度、介电各向异性之类的特性的目的而混合于组合物中的化合物的总称。所述化合物具有1,4-亚环己基或1,4-亚苯基之类的六元环,其分子结构为棒状(rod like)。“聚合性化合物”是出于使组合物中生成聚合物的目的而添加的化合物。

[0023] 液晶组合物是通过将多个液晶性化合物进行混合来制备。液晶性化合物的比例(含量)是由基于所述液晶组合物的重量的重量百分率(重量%)所表示。在所述组合物中视需要添加光学活性化合物、抗氧化剂、紫外线吸收剂、色素、消泡剂、聚合性化合物、聚合引发剂、聚合抑制剂之类的添加物。添加物的比例(添加量)是与液晶性化合物的比例同样,由基于液晶组合物的重量的重量百分率(重量%)所表示。有时也使用重量百万分率(ppm)。聚合引发剂以及聚合抑制剂的比例是例外地基于聚合性化合物的重量来表示。

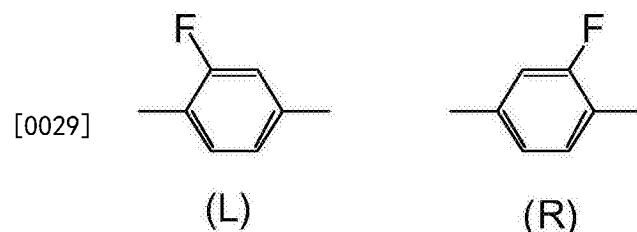
[0024] 有时将“向列相的上限温度”简称为“上限温度”。有时将“向列相的下限温度”简称为“下限温度”。“比电阻大”是指组合物在初始阶段中不仅在室温下,而且在接近于向列相的上限温度的温度下也具有大的比电阻,并且在长时间使用后不仅在室温下,而且在接近于向列相的上限温度的温度下也具有大的比电阻。“电压保持率大”是指元件在初始阶段中不仅在室温下,而且在接近于向列相的上限温度的温度下也具有大的电压保持率,并且在长时间使用后不仅在室温下,而且在接近于向列相的上限温度的温度下也具有大的电压保持率。

[0025] “至少一个‘A’可经‘B’所取代”的表述是指‘A’的数量为任意。当‘A’的数量为1个时,‘A’的位置为任意,当‘A’的数量为2个以上时,它们的位置也可无限制地选择。所述规则也适用于“至少一个‘A’经‘B’所取代”的表述。

[0026] 成分化合物的化学式中,烃部分的氢或碳使用以省略形式来作图的一般方法,但表示基团的式(1)中,为了明确地区分结合键与甲基,而表述为“CH₃”。

[0027] 成分化合物的化学式中,将末端基R²的记号用于多个化合物。这些化合物中,任意的两个R²所表示的两个基团可相同,或者也可不同。例如,有化合物(2-1)的R²为乙基,且化合物(2-2)的R²为乙基的情况。也有化合物(2-1)的R²为乙基,而化合物(2-2)的R²为丙基的情况。所述规则也适用于R¹、X¹、Y¹等记号。式(2)中,当a为2时,存在两个环A。所述化合物中,两个环A所表示的两个环可相同,或者也可不同。所述规则也适用于当a大于2时的任意两个环A。所述规则也适用于Z³、环B等。

[0028] 2-氟-1,4-亚苯基是指下述的两个二价基。化学式中,氟可为朝左(L),也可为朝右(R)。所述规则也适用于四氢吡喃-2,5-二基之类的非对称的环的二价基。

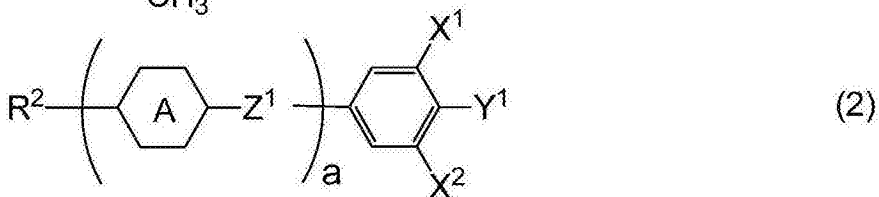


[0030] 本发明为下述项等。

[0031] 项1.一种液晶组合物,其含有选自具有式(1)所表示的一价基的化合物的组群中的至少一个化合物作为添加物、以及选自式(2)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第一成分,具有正的介电各向异性,而且具有向列相,

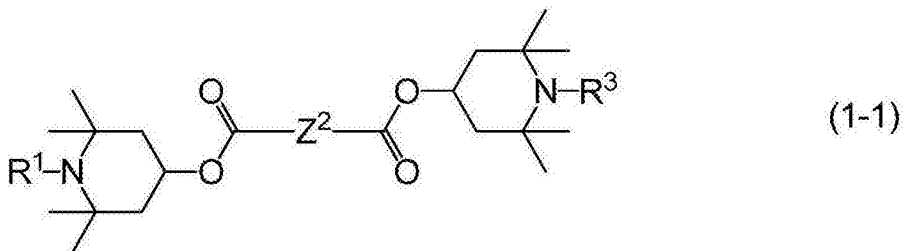


[0032]

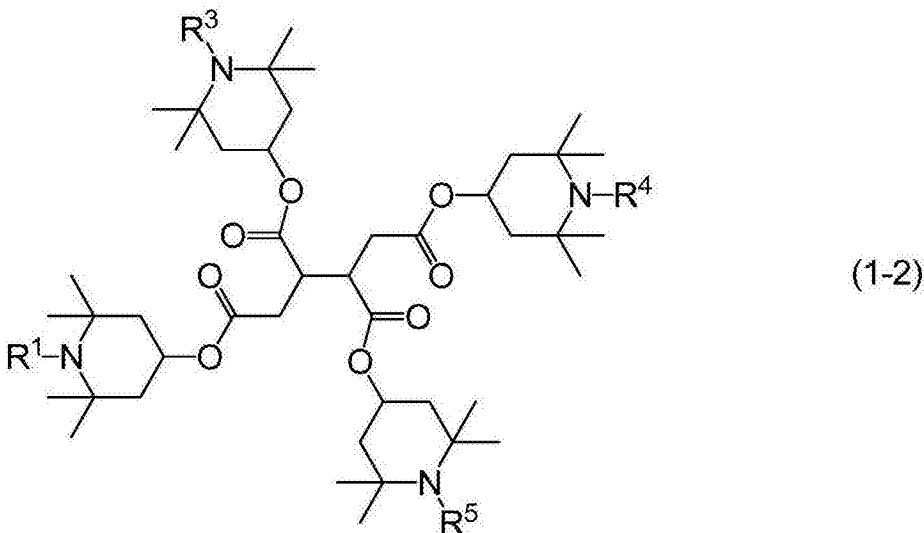


[0033] 式(1)及式(2)中, R¹为氢或者碳数1至15的烷基; R²为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、或者碳数2至12的烯基; 环A为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、1,3-二噁烷-2,5-二基、或者四氢吡喃-2,5-二基; Z¹为单键、亚乙基、羰基氧基、或者二氟亚甲氧基; X¹及X²独立地为氢或氟; Y¹为氟、氯、至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷基、或者至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷氧基; a为1、2、3或4。

[0034] 项2. 根据项1所述的液晶组合物, 其含有选自式(1-1)及式(1-2)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为添加物,



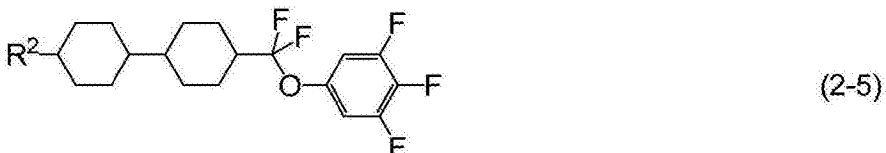
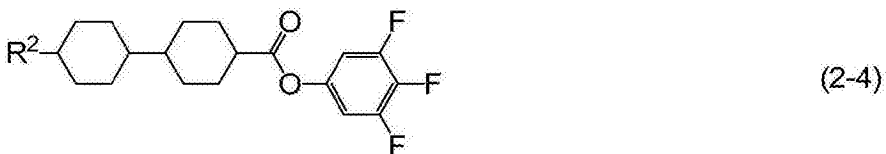
[0035]



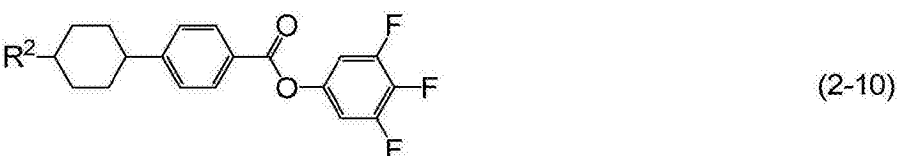
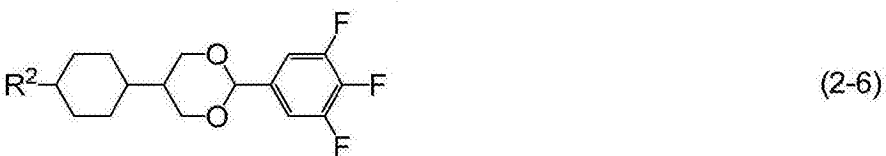
[0036] 式(1-1)及式(1-2)中, R¹、R³、R⁴及R⁵独立地为氢或者碳数1至15的烷基; Z²为碳数1至20的亚烷基, 所述亚烷基中, 至少一个氢可经卤素所取代, 至少一个-CH₂-可经-O-所取代。

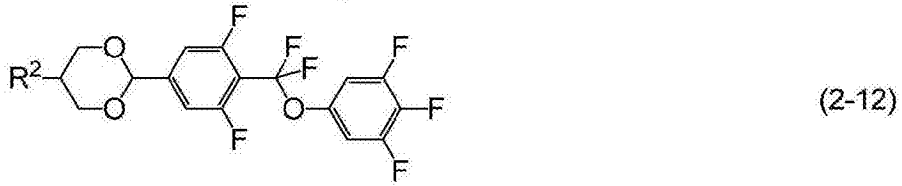
[0037] 项3. 根据项1或项2所述的液晶组合物, 其中基于液晶组合物的重量, 式(1)所表示的化合物的比例为0.005重量%至1重量%的范围。

[0038] 项4. 根据项1至项3中任一项所述的液晶组合物,其含有选自式(2-1)至式(2-27)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第一成分,

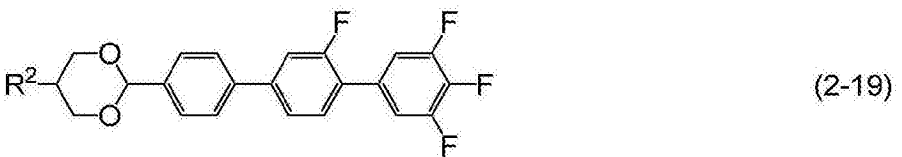
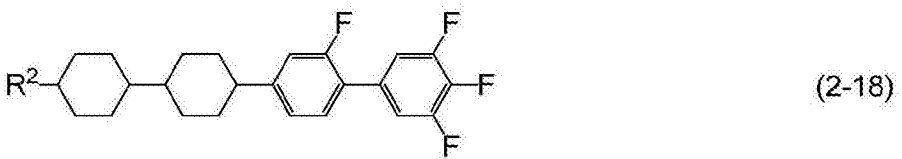
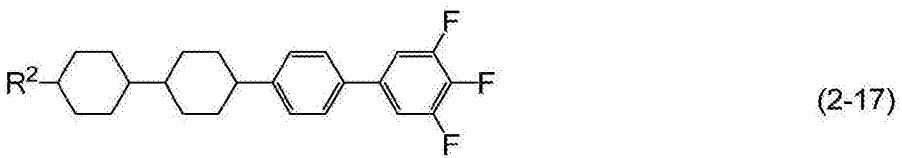
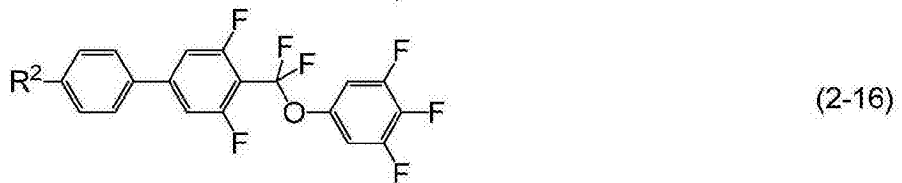
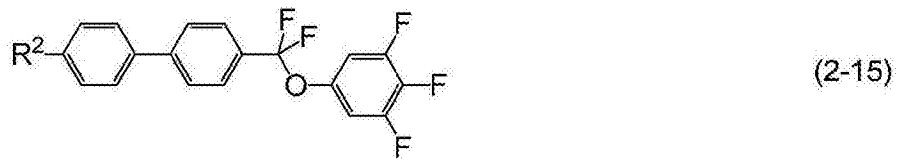


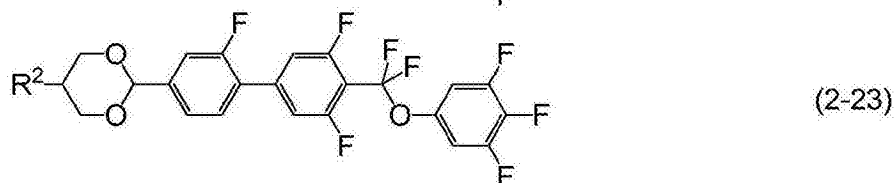
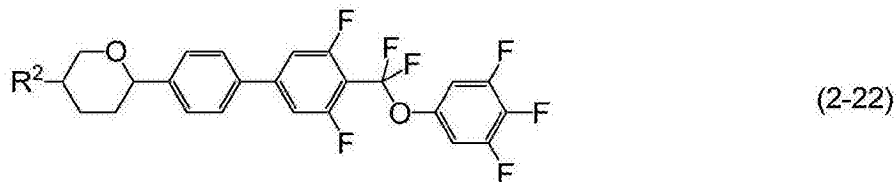
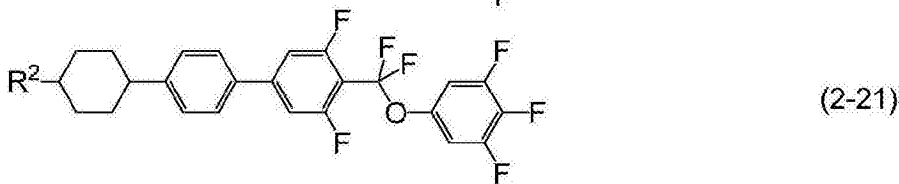
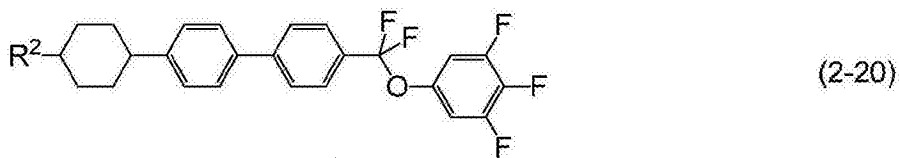
[0039]



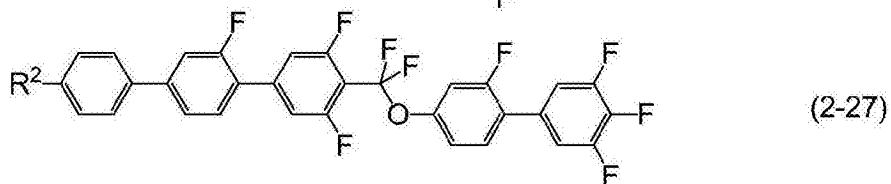
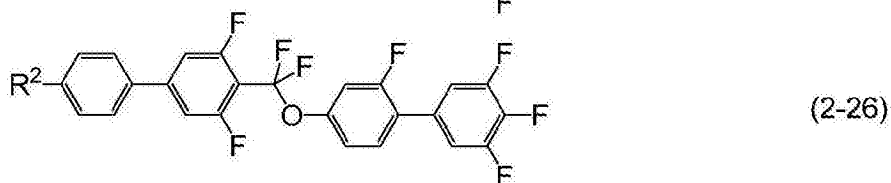
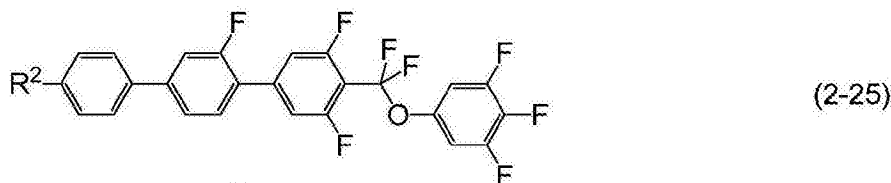
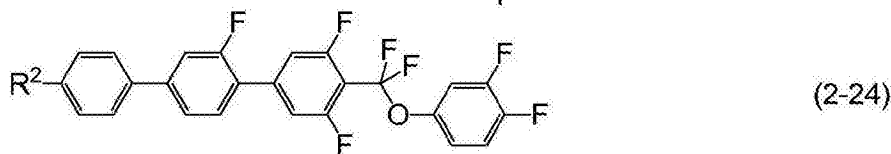


[0040]





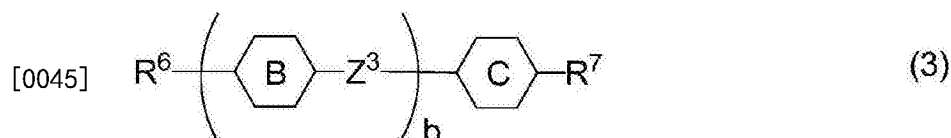
[0041]



[0042] 式(2-1)至式(2-27)中, R^2 为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、或者碳数2至12的烯基。

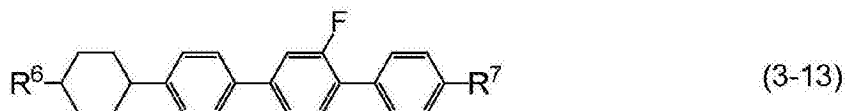
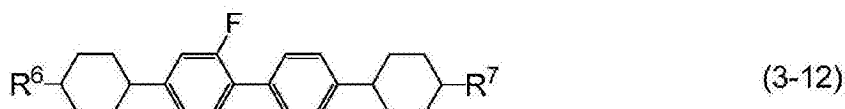
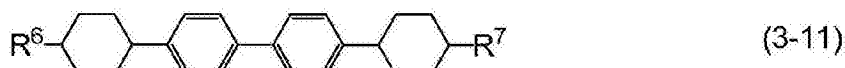
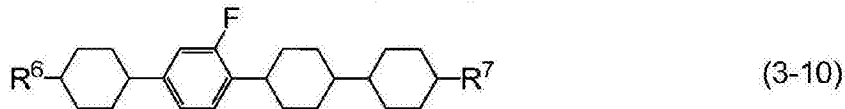
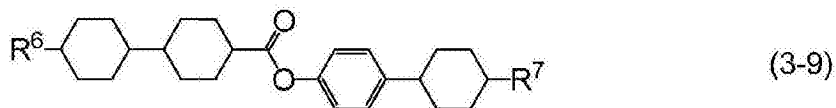
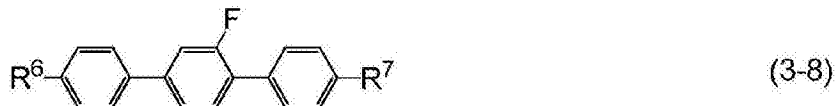
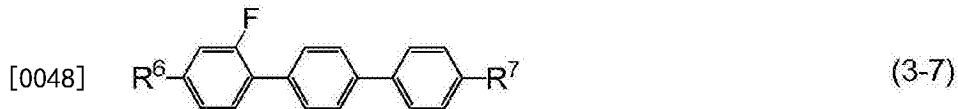
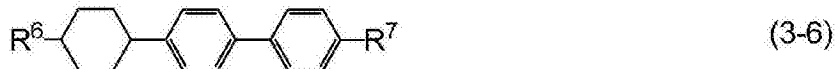
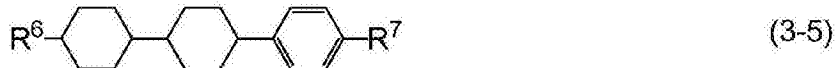
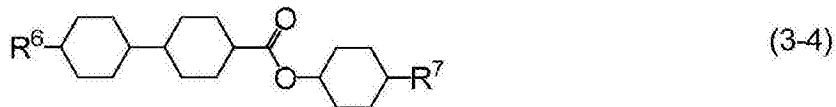
[0043] 项5. 根据项1至项4中任一项所述的液晶组合物, 其中基于液晶组合物的重量, 第一成分的比例为10重量%至90重量%的范围。

[0044] 项6. 根据项1至项5中任一项所述的液晶组合物, 其含有选自式(3)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第二成分,



[0046] 式(3)中, R^6 及 R^7 独立地为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、碳数2至12的烯基、或者至少一个氢经氟所取代的碳数2至12的烯基;环B及环C独立地为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、或2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^3 为单键、亚乙基或者羰基氧基;b为1、2或3。

[0047] 项7. 根据项1至项6中任一项所述的液晶组合物,其含有选自式(3-1)至式(3-13)所表示的化合物的组群中的至少一个化合物作为第二成分,



[0049] 式(3-1)至式(3-13)中, R^6 及 R^7 独立地为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、碳数2至12的烯基、或者至少一个氢经氟所取代的碳数2至12的烯基。

[0050] 项8.根据项6或项7所述的液晶组合物,其中基于液晶组合物的重量,第二成分的比例为10重量%至90重量%的范围。

[0051] 项9.根据项1至项8中任一项所述的液晶组合物,其中向列相的上限温度为70℃以上,波长589nm下的光学各向异性(在25℃下测定)为0.07以上,而且频率1kHz下的介电各向异性(在25℃下测定)为2以上。

[0052] 项10.一种液晶显示元件,其含有根据项1至项9中任一项所述的液晶组合物。

[0053] 项11.根据项10所述的液晶显示元件,其中液晶显示元件的操作模式为TN模式、ECB模式、OCB模式、IPS模式、FFS模式、或者FPA模式,液晶显示元件的驱动方式为有源矩阵方式。

[0054] 项12.一种根据项1至项9中任一项所述的液晶组合物的用途,其用于液晶显示元件。

[0055] 本发明还包括以下各项。(a)所述组合物,其还含有光学活性化合物、抗氧化剂、紫外线吸收剂、色素、消泡剂、聚合性化合物、聚合引发剂、聚合抑制剂等添加物的至少一个。

(b)一种AM元件,其含有所述组合物。(c)一种含有聚合性化合物的所述组合物、以及含有所述组合物的聚合物稳定取向(PSA)型的AM元件。(d)一种聚合物稳定取向(PSA)型的AM元件,其含有所述组合物,且所述组合物中的聚合性化合物进行聚合。(e)一种元件,其含有所述组合物,而且具有PC、TN、STN、ECB、OCB、IPS、VA、FFS、或者FPA的模式。(f)一种透过型元件,其含有所述组合物。(g)将所述组合物作为具有向列相的组合物的用途。(h)通过在所述组合物中添加光学活性化合物而作为光学活性组合物的用途。

[0056] 以如下顺序对本发明的组合物进行说明。第一,对组合物中的成分化合物的构成进行说明。第二,对成分化合物的主要特性、以及所述化合物给组合物带来的主要效果进行说明。第三,对组合物中的成分的组合、成分的优选比例以及其根据进行说明。第四,对成分化合物的优选形态进行说明。第五,示出优选的成分化合物。第六,对可添加于组合物中的添加物进行说明。第七,对成分化合物的合成方法进行说明。最后,对组合物的用途进行说明。

[0057] 第一,对组合物中的成分化合物的构成进行说明。本发明的组合物被分类为组合物A及组合物B。组合物A除了含有选自化合物(1)、化合物(2)及化合物(3)中的化合物以外,也可还含有其他的液晶性化合物、添加物等。“其他的液晶性化合物”是与化合物(2)及化合物(3)不同的液晶性化合物。此种化合物是出于进一步调整特性的目的而混合于组合物中。添加物为光学活性化合物、抗氧化剂、紫外线吸收剂、色素、消泡剂、聚合性化合物、聚合引发剂、聚合抑制剂等。

[0058] 组合物B实质上仅包含选自化合物(1)、化合物(2)及化合物(3)中的化合物。“实质上”是指组合物虽可含有添加物,但不含其他的液晶性化合物。与组合物A相比较,组合物B的成分的数量少。就降低成本的观点而言,组合物B优于组合物A。就可通过混合其他的液晶性化合物来进一步调整特性的观点而言,组合物A优于组合物B。

[0059] 第二,对成分化合物的主要特性、以及所述化合物给组合物的特性带来的主要效果进行说明。基于本发明的效果,将成分化合物的主要特性归纳于表2中。表2的记号中,L是

指大或高,M是指中等程度的,S是指小或低。记号L、M、S是基于成分化合物之间的定性比较的分类,0(零)是指值大致为零。

[0060] 表2.化合物的特性

[0061]

化合物	化合物(2)	化合物(3)
上限温度	S~L	S~L
粘度	M~L	S~M
光学各向异性	M~L	M~L
介电各向异性	S~L	0
比电阻	L	L

[0062] 当将成分化合物混合于组合物中时,成分化合物给组合物的特性带来的主要效果如下所述。成分化合物有时会通过紫外线照射而分解。随着所述分解,杂质增加。化合物(1)抑制杂质的生成。化合物(1)在上限温度、光学各向异性、以及介电各向异性的特性方面无差异。作为第一成分的化合物(2)提高介电各向异性,而且降低下限温度。作为第二成分的化合物(3)提高上限温度,或者降低粘度。

[0063] 第三,对组合物中的成分的组合、成分化合物的优选比例及其根据进行说明。组合物中的成分的优选组合为:化合物(1)+第一成分、化合物(1)+第二成分、及化合物(1)+第一成分+第二成分。进而优选的组合为化合物(1)+第一成分+第二成分。

[0064] 为了抑制杂质的生成,化合物(1)的优选比例为约0.005重量%以上,为了降低下限温度,化合物(1)的优选比例为约1重量%以下。进而优选的比例为约0.01重量%至约0.5重量%的范围。特别优选的比例为约0.03重量%至约0.3重量%的范围。

[0065] 为了提高介电各向异性,第一成分的优选比例为约10重量%以上,为了降低下限温度,第一成分的优选比例为约90重量%以下。进而优选的比例为约20重量%至约80重量%的范围。特别优选的比例为约30重量%至约70重量%的范围。

[0066] 为了提高上限温度,或者为了降低粘度,第二成分的优选比例为约10重量%以上,为了提高介电各向异性,第二成分的优选比例为约90重量%以下。进而优选的比例为约20重量%至约80重量%的范围。特别优选的比例为约30重量%至约70重量%的范围。

[0067] 第四,对成分化合物的优选形态进行说明。化合物(1)、化合物(1-1)及化合物(1-2)中, R^1 、 R^3 、 R^4 及 R^5 独立地为氢或者碳数1至15的烷基。优选的 R^1 、 R^3 、 R^4 或 R^5 为氢或者甲基。进而优选的 R^1 、 R^3 、 R^4 或 R^5 为氢。

[0068] Z^2 为碳数1至20的亚烷基,所述亚烷基中,至少一个氢可经卤素所取代,至少一个- CH_2 -可经-O-所取代。优选的卤素为氟或者氯。优选的 Z^2 为1个或2个- CH_2 -可经-O-所取代的碳数1至20的亚烷基。进而优选的 Z^2 为碳数4至16的亚烷基。

[0069] 化合物(2)及化合物(3)中, R^2 为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、或者碳数2至12的烯基。为了提高对紫外线或热的稳定性,优选的 R^2 为碳数1至12的烷基。 R^6 及 R^7 独立地为碳数1至12的烷基、碳数1至12的烷氧基、碳数2至12的烯基、或者至少一个氢经氟所取代的碳数2至12的烯基。为了提高对紫外线或热的稳定性等,优选的 R^6 或 R^7 为碳数1至12的烷基,为了降低下限温度,或者为了降低粘度,优选的 R^6 或 R^7 为碳数2至12的烯基。

[0070] 优选的烷基为:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、或者辛基。为了降低粘

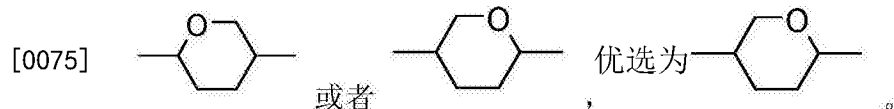
度,进而优选的烷基为乙基、丙基、丁基、戊基、或者庚基。

[0071] 优选的烷氧基为:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、或者庚氧基。为了降低粘度,进而优选的烷氧基为甲氧基或者乙氧基。

[0072] 优选的烯基为:乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、或者5-己烯基。为了降低粘度,进而优选的烯基为乙烯基、1-丙烯基、3-丁烯基、或者3-戊烯基。这些烯基中的-CH=CH-的优选立体构型依存于双键的位置。出于降低粘度等原因,在1-丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、3-戊烯基、3-己烯基之类的烯基中优选为反式构型。在2-丁烯基、2-戊烯基、2-己烯基之类的烯基中优选为顺式构型。这些烯基中,直链的烯基优于分支的烯基。

[0073] 至少一个氢经氟所取代的烯基的优选例为:2,2-二氟乙烯基、3,3-二氟-2-丙烯基、4,4-二氟-3-丁烯基、5,5-二氟-4-戊烯基、或者6,6-二氟-5-己烯基。为了降低粘度,进而优选例为2,2-二氟乙烯基或者4,4-二氟-3-丁烯基。

[0074] 环A为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、2,6-二氟-1,4-亚苯基、1,3-二噁烷-2,5-二基、或者四氢吡喃-2,5-二基。为了提高光学各向异性,优选的环A为1,4-亚苯基或2-氟-1,4-亚苯基。环B及环C独立地为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、或2,5-二氟-1,4-亚苯基。为了降低粘度,优选的环B或环C为1,4-亚环己基,或者为了提高光学各向异性,优选的环B或环C为1,4-亚苯基。为了提高上限温度,与1,4-亚环己基有关的立体构型为反式构型优于顺式构型。四氢吡喃-2,5-二基为



[0076] Z^1 为单键、亚乙基、羰基氧基、或者二氟亚甲氧基。为了降低粘度,优选的 Z^1 为单键,为了提高介电各向异性,优选的 Z^1 为二氟亚甲氧基。 Z^3 为单键、亚乙基或者羰基氧基。为了降低粘度,优选的 Z^3 为单键。

[0077] X^1 及 X^2 独立地为氢或氟。为了提高介电各向异性,优选的 X^1 或 X^2 为氟。

[0078] Y^1 为氟、氯、至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷基、或者至少一个氢经卤素所取代的碳数1至12的烷氧基。优选的卤素为氟或氯。优选的 Y^1 为氟、氯、三氟甲基、或者三氟甲氧基。为了降低下限温度,进而优选的 Y^1 为氟。

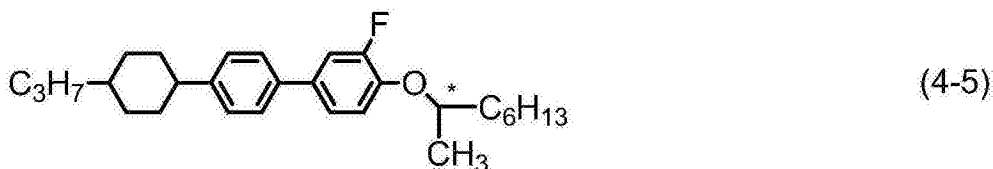
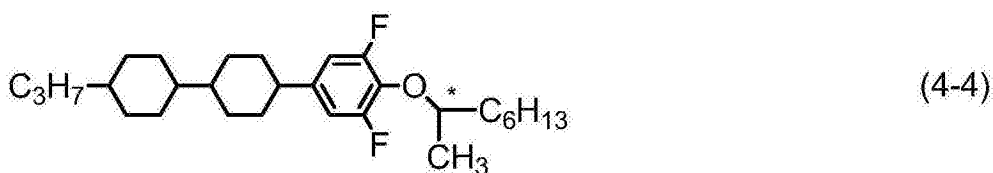
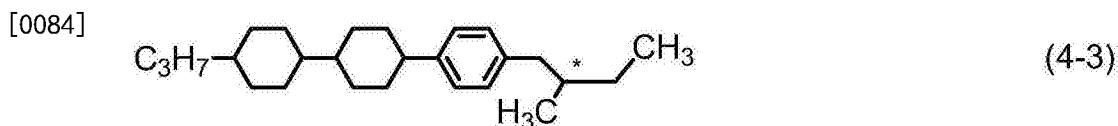
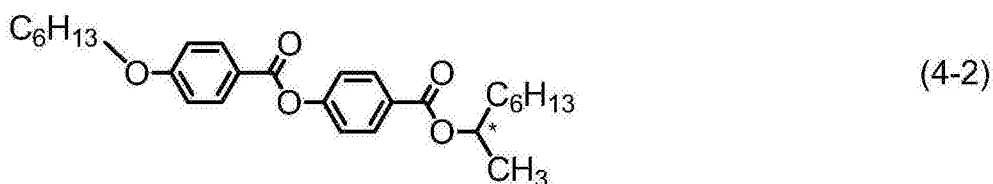
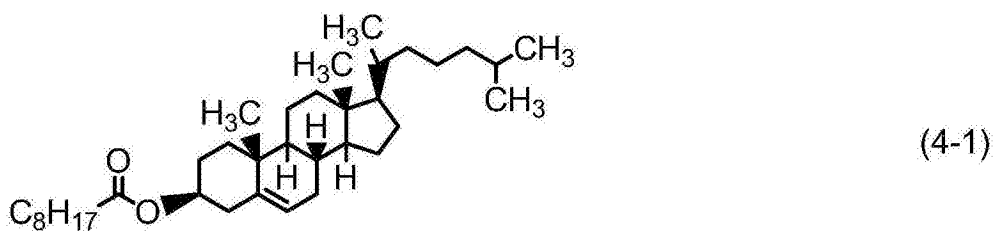
[0079] a为1、2、3或4。为了提高上限温度,优选的a为3。b为1、2或3。为了降低粘度,优选的b为1,为了提高上限温度,优选的b为3。

[0080] 第五,示出优选的成分化合物。优选的化合物(1)为所述化合物(1-1)或者化合物(1-2)。这些化合物中,优选为化合物(1)的至少两个为化合物(1-1)及化合物(1-2)的组合。

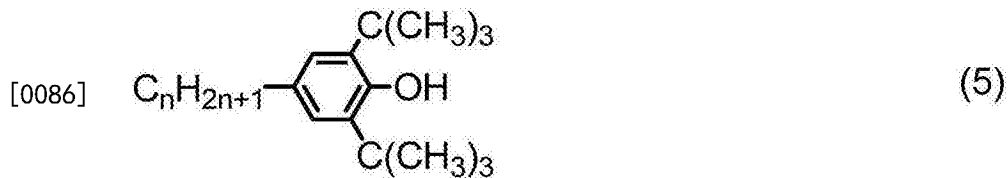
[0081] 优选的化合物(2)为所述化合物(2-1)至化合物(2-27)。这些化合物中,优选为第一成分的至少一个为化合物(2-5)、化合物(2-11)、化合物(2-12)、化合物(2-13)、化合物(2-15)、化合物(2-16)、化合物(2-20)、化合物(2-23)、或者化合物(2-25)。优选为第一成分的至少两个为化合物(2-12)及化合物(2-23)、化合物(2-13)及化合物(2-16)、化合物(2-15)及化合物(2-16)、化合物(2-16)及化合物(2-25)、化合物(2-20)及化合物(2-25)、或者化合物(2-23)及化合物(2-25)的组合。

[0082] 优选的化合物 (3) 为所述化合物 (3-1) 至化合物 (3-13)。这些化合物中, 优选为第二成分的至少一个为化合物 (3-1)、化合物 (3-3)、化合物 (3-5)、化合物 (3-6)、化合物 (3-8)、化合物 (3-9)、或者化合物 (3-13)。优选为第二成分的至少两个为化合物 (3-1) 及化合物 (3-5)、化合物 (3-3) 及化合物 (3-5)、化合物 (3-1) 及化合物 (3-6)、化合物 (3-3) 及化合物 (3-6)、化合物 (3-1) 及化合物 (3-8)、或者化合物 (3-3) 及化合物 (3-8) 的组合。

[0083] 第六, 对可添加于组合物中的添加物进行说明。此种添加物为光学活性化合物、抗氧化剂、紫外线吸收剂、色素、消泡剂、聚合性化合物、聚合引发剂、聚合抑制剂等。出于引起液晶的螺旋结构来赋予扭转角 (torsion angle) 的目的, 而将光学活性化合物添加于组合物中。此种化合物的例子为化合物 (4-1) 至化合物 (4-5)。光学活性化合物的优选比例为约 5 重量% 以下。进而优选的比例为约 0.01 重量% 至约 2 重量% 的范围。



[0085] 为了防止由大气中的加热所引起的比电阻下降, 或者为了在长时间使用元件后, 不仅在室温下, 而且在接近于上限温度的温度下也维持大的电压保持率, 而将抗氧化剂添加于组合物中。抗氧化剂的优选例为 n 为 1 至 9 的整数的化合物 (5) 等。

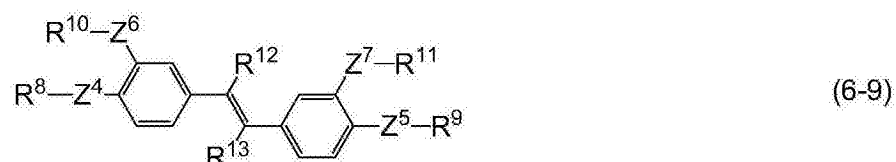
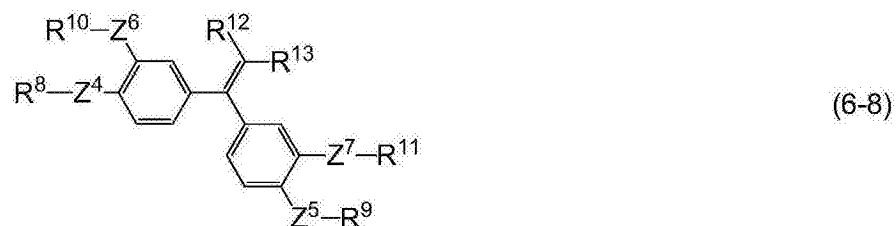
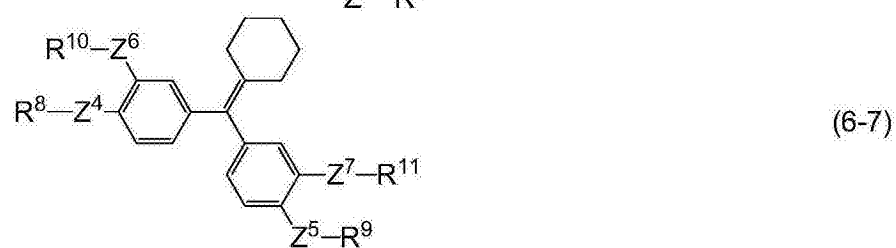
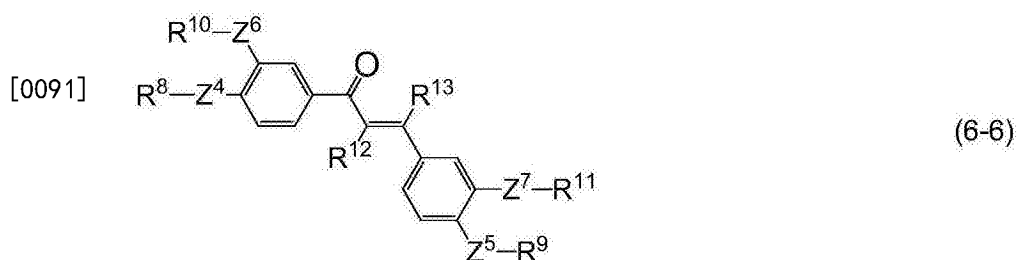
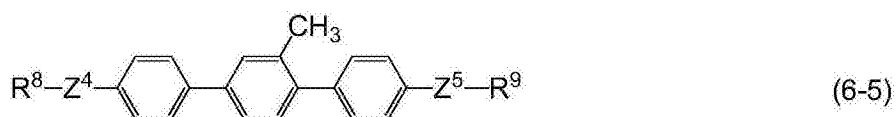
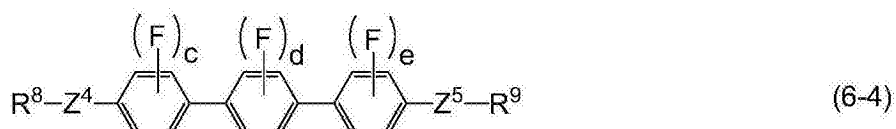
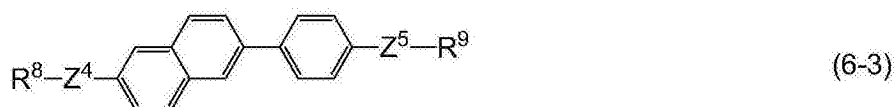
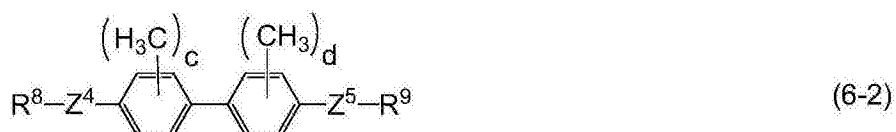
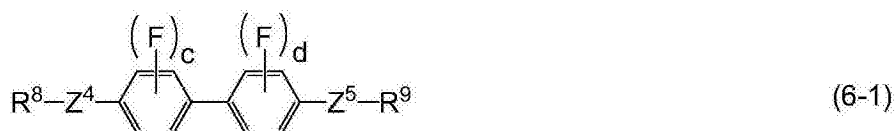


[0087] 化合物(5)中,优选的n为1、3、5、7或9。进而优选的n为1或7。n为1的化合物(5)由于挥发性大,故而在防止由大气中的加热所引起的比电阻下降时有效。n为7的化合物(5)由于挥发性小,故而对于在长时间元件使用后,不仅在室温下,而且在接近于上限温度的温度下也维持大的电压保持率而言有效。为了获得所述效果,抗氧化剂的优选比例为约50ppm以上,为了不降低上限温度,或者为了不提高下限温度,抗氧化剂的优选比例为约600ppm以下。进而优选的比例为约100ppm至约300ppm的范围。

[0088] 紫外线吸收剂的优选例为:二苯甲酮衍生物、苯甲酸酯衍生物、三唑衍生物等。另外,具有位阻的胺之类的光稳定剂也优选。为了获得所述效果,这些吸收剂或稳定剂的优选比例为约50ppm以上,为了不降低上限温度,或者为了不提高下限温度,这些吸收剂或稳定剂的优选比例为约10000ppm以下。进而优选的比例为约100ppm至约10000ppm的范围。

[0089] 为了适合于宾主(guest host, GH)模式的元件,而将偶氮系色素、蒽醌系色素等之类的二色性色素(dichroic dye)添加于组合物中。色素的优选比例为约0.01重量%至约10重量%的范围。为了防止起泡,而将二甲基硅酮油、甲基苯基硅酮油等消泡剂添加于组合物中。为了获得所述效果,消泡剂的优选比例为约1ppm以上,为了防止显示不良,消泡剂的优选比例为约1000ppm以下。进而优选的比例为约1ppm至约500ppm的范围。

[0090] 为了适合于聚合物稳定取向(PSA)型的元件,而将聚合性化合物添加于组合物中。聚合性化合物的优选例为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基化合物、乙烯氧基化合物、丙烯基醚、环氧化合物(氧杂环丙烷(oxirane)、氧杂环丁烷(oxetane))、乙烯基酮等具有可聚合的基团的化合物。进而优选的例子为丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯的衍生物。此种化合物的例子为化合物(6-1)至化合物(6-9)。为了获得所述效果,聚合性化合物的优选比例为约0.05重量%以上,为了防止显示不良,聚合性化合物的优选比例为约10重量%以下。进而优选的比例为约0.1重量%至约2重量%的范围。



[0092] 式(6-1)至式(6-9)中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 独立地为丙烯酰氧基(-OCO-CH=CH₂)或者甲基丙烯酰氧基(-OCO-C(CH₃)=CH₂), R^{12} 及 R^{13} 独立地为氢、卤素、或者碳数1至10的烷基; Z^4 、 Z^5 、 Z^6 及 Z^7 独立地为单键或者碳数1至12的亚烷基, 所述亚烷基中, 至少一个-CH₂-可经-O-或-CH=CH-所取代; c、d及e独立地为0、1或2。化合物(6-1)中, 将六角形横切的垂直的线表

示六元环上的任意氢可经氟所取代。c等下标表示取代的氟的数量。所述规则也适用于化合物(6-2)等。化合物(6-1)中,c与d的和为1以上,化合物(6-4)中,c、d与e的和为1以上。优选的卤素为氟或者氯。

[0093] 聚合性化合物通过紫外线照射而聚合。也可在光聚合引发剂等引发剂的存在下进行聚合。用以进行聚合的适当条件、引发剂的适当类型、以及适当的量已为本领域技术人员所知,并记载于文献中。例如作为光引发剂的艳佳固(Irgacure) 651(注册商标;巴斯夫(BASF))、艳佳固(Irgacure) 184(注册商标;巴斯夫)、或者德牢固(Darocur) 1173(注册商标;巴斯夫)适合于自由基聚合。基于聚合性化合物的重量,光聚合引发剂的优选比例为约0.1重量%至约5重量%的范围。进而优选的比例为约1重量%至约3重量%的范围。

[0094] 保管聚合性化合物时,为了防止聚合,也可添加聚合抑制剂。聚合性化合物通常是以未去除聚合抑制剂的状态添加于组合物中。聚合抑制剂的例子为对苯二酚(hydroquinone)、甲基对苯二酚(methylhydroquinone)之类的对苯二酚衍生物、4-叔丁基邻苯二酚(4-tert-butylcatechol)、4-甲氧基苯酚(4-methoxyphenol)、吩噻嗪(phenothiazine)等。

[0095] 第七,对成分化合物的合成方法进行说明。这些化合物可利用已知的方法来合成。例示合成方法。 R^1 及 R^3 为氢且 Z^2 为 $-(CH_2)_8-$ 的化合物(1-1)已有市售。化合物(2-3)及化合物(2-8)是利用日本专利特开平2-233626号公报中记载的方法来合成。化合物(3-1)是利用日本专利特开昭59-176221号公报中记载的方法来合成。化合物(3-13)是利用日本专利特开平2-237949号公报中记载的方法来合成。式(5)的n为1的化合物可自西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich Corporation)获取。n为7的化合物(5)等是利用美国专利3660505号说明书中记载的方法来合成。

[0096] 未记载合成方法的化合物可利用以下书籍中记载的方法来合成:《有机合成》(Organic Syntheses,约翰威立父子出版公司(John Wiley&Sons,Inc.))、《有机反应》(Organic Reactions,约翰威立父子出版公司(John Wiley&Sons,Inc.))、《综合有机合成》(Comprehensive Organic Synthesis,培格曼出版公司(Pergamon Press))、新实验化学讲座(丸善)等。组合物是利用公知的方法,由以所述方式获得的化合物来制备。例如,将成分化合物进行混合,然后通过加热而使其相互溶解。

[0097] 最后,对组合物的用途进行说明。本发明的组合物主要具有约 -10°C 以下的下限温度、约 70°C 以上的上限温度、以及约0.07至约0.20的范围的光学各向异性。含有所述组合物的元件具有大的电压保持率。所述组合物适合于AM元件。所述组合物特别适合于透过型的AM元件。也可通过控制成分化合物的比例,或者通过混合其他的液晶性化合物,来制备具有约0.08至约0.25的范围的光学各向异性的组合物、进而具有约0.10至约0.30的范围的光学各向异性的组合物。所述组合物可用作具有向列相的组合物,且可通过添加光学活性化合物而用作光学活性组合物。

[0098] 所述组合物可用于AM元件。进而也可用于PM元件。所述组合物可用于具有PC、TN、STN、ECB、OCB、IPS、FFS、VA、FPA等模式的AM元件及PM元件。特别优选为用于具有TN模式、OCB模式、IPS模式或者FFS模式的AM元件。在具有IPS模式或者FFS模式的AM元件中,当未施加电压时,相对于玻璃基板,液晶分子的排列可为平行,或者也可为垂直。这些元件可为反射型、透过型或者半透过型。优选为用于透过型元件。也可用于非晶硅-TFT元件或者多晶硅-TFT

元件。也可用于将所述组合物进行微胶囊化而制作的向列曲线排列相(nematic curvilinear aligned phase,NCAP)型元件、或使组合物中形成有三维网状高分子的聚合物分散(polymer dispersed,PD)型元件。

[0099] [实施例]

[0100] 通过实施例来对本发明进一步进行详细说明。本发明不受这些实施例的限制。本发明包含实施例1的组合物与实施例2的复合物的混合物。本发明还包含将实施例的复合物的至少两个混合而成的混合物。所合成的化合物是通过核磁共振(nuclear magnetic resonance,NMR)分析等方法来鉴定。化合物以及复合物的特性是利用下述记载的方法来测定。

[0101] NMR分析:测定时使用布鲁克拜厄斯宾(Bruker BioSpin)公司制造的DRX-500。¹H-NMR的测定中,使试样溶解于CDCl₃等氘化溶剂中,在室温下以500MHz、累计次数为16次的条件进行测定。使用四甲基硅烷作为内部标准。¹⁹F-NMR的测定中,使用CFCl₃作为内部标准,以累计次数24次来进行。核磁共振光谱的说明中,s是指单峰(singlet),d是指双重峰(doublet),t是指三重峰(triplet),q是指四重峰(quartet),quin是指五重峰(quintet),sex是指六重峰(sextet),m是指多重峰(multiplet),br是指宽峰(broad)。

[0102] 气相色谱分析:测定时使用岛津制作所制造的GC-14B型气相色谱仪。载体气体为氦气(2mL/min)。将试样气化室设定为280℃,将检测器(火焰离子化检测器(flame ionization detector,FID))设定为300℃。进行成分化合物的分离时使用安捷伦科技有限公司(Agilent Technologies Inc.)制造的毛细管柱DB-1(长度30m、内径0.32mm、膜厚0.25μm;固定液相为二甲基聚硅氧烷;无极性)。所述管柱在200℃下保持2分钟后,以5℃/min的比例升温至280℃。将试样制备成丙酮溶液(0.1重量%)后,将其1μL注入至试样气化室中。记录计为岛津制作所制造的C-R5A型色谱仪组件(Chromatopac)、或者其同等品。所得的气相色谱图表示出与成分化合物相对应的峰值的保持时间以及峰值的面积。

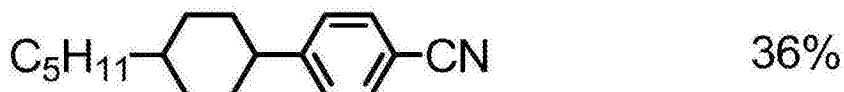
[0103] 用以稀释试样的溶剂可使用氯仿、己烷等。为了将成分化合物分离,可使用如下的毛细管柱。安捷伦科技有限公司制造的HP-1(长度30m、内径0.32mm、膜厚0.25μm)、瑞斯泰克公司(Restek Corporation)制造的Rtx-1(长度30m、内径0.32mm、膜厚0.25μm)、澳大利亚SGE国际公司(SGE International Pty.Ltd)制造的BP-1(长度30m、内径0.32mm、膜厚0.25μm)。出于防止化合物峰值的重叠的目的,也可使用岛津制作所制造的毛细管柱CBP1-M50-025(长度50m、内径0.25mm、膜厚0.25μm)。

[0104] 组合物中所含有的液晶性化合物的比例可利用如下所述的方法来算出。利用气相色谱仪(FID)来对液晶性化合物的混合物进行检测。气相色谱图中的峰值的面积比相当于液晶性化合物的比例(重量比)。使用上文记载的毛细管柱时,可将各种液晶性化合物的修正系数视为1。因此,液晶性化合物的比例(重量%)可根据峰值的面积比来算出。

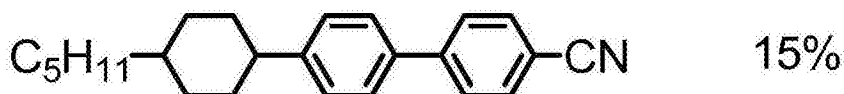
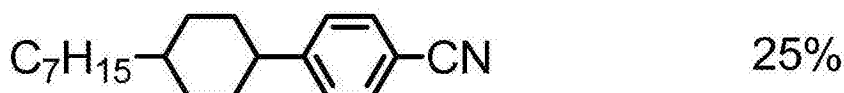
[0105] 测定试样:测定复合物的特性时,将组合物直接用作试样。测定化合物的特性时,通过将所述化合物(15重量%)混合于母液晶(85重量%)中来制备测定用试样。根据由测定而获得的值,利用外推法来算出化合物的特性值。(外推值) = {(试样的测定值) - 0.85 × (母液晶的测定值)} / 0.15。当在所述比例下,层列相(或者结晶)在25℃下析出时,将化合物与母液晶的比例以10重量%:90重量%、5重量%:95重量%、1重量%:99重量%的顺序变更。利用所述外推法来求出与化合物相关的上限温度、光学各向异性、粘度、以及介电各向异性

的值。

[0106] 使用下述母液晶。成分化合物的比例是以重量%表示。



[0107]



[0108] 测定方法：利用下述方法来进行特性的测定。这些方法大多是社团法人电子信息产业协会 (Japan Electronics and Information Technology Industries Association; 以下称为JEITA) 所审议制定的JEITA标准 (JEITA • ED-2521B) 中记载的方法、或者将其加以修饰而成的方法。用于测定的TN元件上未安装薄膜晶体管 (thin film transistor, TFT)。

[0109] (1) 向列相的上限温度 (N_I ; °C)：在具备偏光显微镜的熔点测定装置的热板上放置试样,以1°C/min的速度进行加热。测定试样的一部分自向列相变化为各向同性液体时的温度。有时将向列相的上限温度简称为“上限温度”。

[0110] (2) 向列相的下限温度 (T_c ; °C)：将具有向列相的试样放入玻璃瓶中,在0°C、-10°C、-20°C、-30°C及-40°C的冷冻器中保管10天后,观察液晶相。例如,当试样在-20°C下为向列相的状态,而在-30°C下变化为结晶或者层列相时,将 T_c 记载为<-20°C。有时将向列相的下限温度简称为“下限温度”。

[0111] (3) 粘度 (体积粘度; η ; 在20°C下测定; mPa • s)：测定时使用东京计器股份有限公司制造的E型旋转粘度计。

[0112] (4) 粘度 (旋转粘度; γ_1 ; 在25°C下测定; mPa • s)：依据M. 今井 (M. Imai) 等人的《分子晶体与液晶 (Molecular Crystals and Liquid Crystals)》第259期第37页 (1995) 中记载的方法来进行测定。在扭转角 (twist angle) 为0°且两块玻璃基板的间隔 (单元间隙) 为5 μm 的TN元件中放入试样。对所述元件在16V至19.5V的范围内,以0.5V为单位阶段性地施加电压。不施加电压0.2秒后,以仅施加1个矩形波 (矩形脉冲; 0.2秒) 与不施加电压 (2秒) 的条件反复施加。测定通过所述施加而产生的暂态电流 (transient current) 的峰值电流 (peak current) 及峰值时间 (peak time)。由这些测定值与M. 今井等人的论文中的第40页记载的计算式 (8) 来获得旋转粘度的值。所述计算所需要的介电各向异性的值是使用所述测定了旋转粘度的元件,利用下文记载的方法而求出。

[0113] (5) 光学各向异性 (折射率各向异性; Δn ; 在25°C下测定)：使用波长为589nm的光,利用在接目镜上安装有偏光板的阿贝折射计来进行测定。将主棱镜的表面向一个方向摩擦后,将试样滴加于主棱镜上。折射率 $n_{||}$ 是在偏光的方向与摩擦的方向平行时进行测定。折

射率 n_{\perp} 是在偏光的方向与摩擦的方向垂直时进行测定。光学各向异性的值是根据 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 的式子来计算。

[0114] (6) 介电各向异性 ($\Delta \epsilon$; 在25℃下测定): 在两块玻璃基板的间隔(单元间隙)为 $9\mu\text{m}$ 且扭转角为80度的TN元件中放入试样。对所述元件施加正弦波(10V、1kHz), 2秒后测定液晶分子的长轴方向的介电常数(ϵ_{\parallel})。对所述元件施加正弦波(0.5V、1kHz), 2秒后测定液晶分子的短轴方向的介电常数(ϵ_{\perp})。根据 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 的式子来计算出介电各向异性的值。

[0115] (7) 阈电压 (V_{th} ; 在25℃下测定; V): 测定时使用大冢电子股份有限公司制造的LCD5100型亮度计。光源为卤素灯。在两块玻璃基板的间隔(单元间隙)为 $0.45/\Delta n(\mu\text{m})$ 且扭转角为80度的常白模式(normally white mode)的TN元件中放入试样。对所述元件施加的电压(32Hz、矩形波)是以0.02V为单位, 自0V阶段性地增加至10V。此时, 自垂直方向对元件照射光, 测定透过元件的光量。制成当所述光量达到最大时透过率为100%, 且当所述光量为最小时透过率为0%的电压-透过率曲线。阈电压是由透过率达到90%时的电压来表示。

[0116] (8) 电压保持率 (VHR-a; 在25℃下测定; %): 测定中使用的TN元件具有聚酰亚胺取向膜, 而且两块玻璃基板的间隔(单元间隙)为 $5\mu\text{m}$ 。加入试样后, 利用以紫外线进行硬化的粘接剂将所述元件密封。对所述TN元件施加脉冲电压(1V、60微秒)来充电。利用高速电压计在166.7毫秒期间测定所衰减的电压, 求出单位周期中的电压曲线与横轴之间的面积A。面积B为未衰减时的面积。电压保持率是由面积A相对于面积B的百分率来表示。

[0117] (9) 电压保持率 (VHR-b; 在60℃下测定; %): 除了代替25℃而在60℃下进行测定以外, 以与所述相同的程序来测定电压保持率。将所得的值以VHR-b来表示。

[0118] (10) 电压保持率 (VHR-c; 在60℃下测定; %): 照射紫外线后, 测定电压保持率, 来评价对紫外线的稳定性。测定中使用的TN元件具有聚酰亚胺取向膜, 而且单元间隙为 $5\mu\text{m}$ 。在所述元件中注入试样, 照射光167分钟。光源为黑光(black light)(峰值波长369nm), 元件与光源的间隔为5mm。VHR-c的测定中, 在166.7毫秒期间测定所衰减的电压。具有大的VHR-c的组合物对紫外线具有大的稳定性。

[0119] (11) 电压保持率 (VHR-d; 在60℃下测定; %): 将注入有试样的TN元件在150℃的恒温槽内加热2小时后, 测定电压保持率, 来评价对热的稳定性。VHR-d的测定中, 在166.7毫秒期间测定所衰减的电压。具有大的VHR-d的组合物对热具有大的稳定性。

[0120] (12) 响应时间 (τ ; 在25℃下测定; ms): 测定时使用大冢电子股份有限公司制造的LCD5100型亮度计。光源为卤素灯。低通滤波器(Low-pass filter)设定为5kHz。在两块玻璃基板的间隔(单元间隙)为 $5.0\mu\text{m}$ 且扭转角为80度的常白模式(normally white mode)的TN元件中放入试样。对所述元件施加矩形波(60Hz、5V、0.5秒)。此时, 自垂直方向对元件照射光, 测定透过元件的光量。所述光量达到最大时视为透过率100%, 所述光量为最小时视为透过率0%。上升时间(τ_r : rise time; 毫秒)是透过率自90%变化为10%所需要的时间。下降时间(τ_f : fall time; 毫秒)是透过率自10%变化为90%所需要的时间。响应时间是由以所述方式求出的上升时间与下降时间的和来表示。

[0121] (13) 弹性常数 (K; 在25℃下测定; pN): 测定时使用横河惠普(Yokogawa-Hewlett-Packard)股份有限公司制造的HP4284A型电感电容电阻(inductance-capacitance-resistance, LCR)计。在两块玻璃基板的间隔(单元间隙)为 $20\mu\text{m}$ 的水平取向元件中放入试样。对所述元件施加0伏特至20伏特电荷, 测定静电电容以及施加电压。使用《液晶装置手

册》(日刊工业新闻社)第75页的式(2.98)、式(2.101),将所测定的静电电容(C)与施加电压(V)的值进行拟合,由式(2.99)获得K11及K33的值。继而在所述《液晶装置手册》第171页的式(3.18)中,使用刚才求出的K11及K33的值来算出K22。弹性常数是由以所述方式求出的K11、K22及K33的平均值来表示。

[0122] (14) 比电阻(ρ ;在25°C下测定; $\Omega \text{ cm}$):在具备电极的容器中注入试样1.0mL。对所述容器施加直流电压(10V),测定10秒后的直流电流。由下式来算出比电阻。(比电阻) = $\{(\text{电压}) \times (\text{容器的电容})\} / \{(\text{直流电流}) \times (\text{真空的介电常数})\}$ 。

[0123] (15) 螺旋节距(P;在室温下测定; μm):螺旋节距是利用楔法来测定。参照《液晶便览》第196页(2000年发行,丸善)。将试样注入至楔形单元中,在室温下静置2小时后,利用偏光显微镜(尼康(Nikon)(股),商品名MM40/60系列)来观察向错线(disclination line)的间隔(d2-d1)。螺旋节距(P)是根据将楔单元的角度表示为 θ 的下述式来算出。 $P = 2 \times (d2 - d1) \times \tan\theta$ 。

[0124] 实施例中的化合物是基于下述表3的定义,利用记号来表示。表3中,与1,4-亚环己基有关的立体构型为反式构型。位于记号后的括弧内的编号与化合物的编号相对应。(-)的记号是指其他的液晶性化合物。液晶性化合物的比例(百分率)是基于液晶组合物的重量的重量百分率(重量%)。最后,归纳组合物的特性值。

[0125] 表3 使用记号的化合物的表述方

[0126] $R-(A_1)-Z_1-\cdots-Z_n-(A_n)-R'$

[0127]

1) 左末端基 R-	记号	4) 环结构 -A _n -	记号
C _n H _{2n+1} -	n-		H
C _n H _{2n+1} O-	nO-		Dh
C _m H _{2m+1} OC _n H _{2n} -	mOn-		dh
CH ₂ =CH-	V-		B
C _n H _{2n+1} -CH=CH-	nV-		B(F)
CH ₂ =CH-C _n H _{2n} -	Vn-		B(2F)
C _m H _{2m+1} -CH=CH-C _n H _{2n} -	mVn-		B(F,F)
CF ₂ =CH-	VFF-		B(2F,5F)
CF ₂ =CH-C _n H _{2n} -	VFFn-		G
2) 右末端基 -R'	记号		
-C _n H _{2n+1}	-n		
-OC _n H _{2n+1}	-On		
-CH=CH ₂	-V		
-CH=CH-C _n H _{2n+1}	-Vn		
-C _n H _{2n} -CH=CH ₂	-nV		
-C _n H _{2n} -CH=CH-C _m H _{2m+1}	-nVm		
-CH=CF ₂	-VFF		
-COOCH ₃	-EMe		
-F	-F		
-Cl	-Cl		
-OCF ₃	-OCF3		
-CF ₃	-CF3		
-CN	-C		
3) 键结基 -Z _n -	记号		
-C ₂ H ₄ -	2		
-COO-	E		
-CH=CH-	V		
-C≡C-	T		
-CF ₂ O-	X		
-CH ₂ O-	10		
5) 表述例			
例1 3-HH-VI		例2 3-BB(F)B(F,F)-F	
例3 4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F		例4 V-HHB-1	

[0128]

[实施例1]

3-HHXB(F,F)-F (2-5) 13%

[0129]

2-HHBB(F,F)-F (2-17) 4%

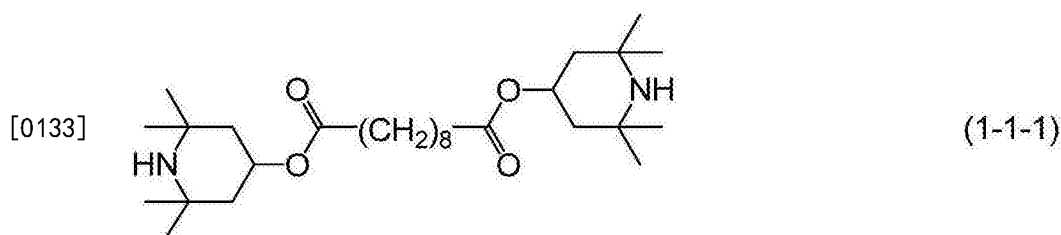
3-HHBB(F,F)-F (2-17) 5%

4-HHBB(F,F)-F (2-17) 4%

	5-HHBB(F,F)-F	(2-17)	4%
	4-GB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-23)	7%
	3-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-24)	4%
	3-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	3%
[0130]	4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	8%
	5-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	6%
	3-HH-V	(3-1)	30%
	4-HH-V1	(3-1)	5%
	7-HB-1	(3-2)	3%
	3-HHB-O1	(3-5)	4%

[0131] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=107.2^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n=0.113$; $\Delta \epsilon=11.0$; $V_{th}=1.48\text{V}$; $\eta=16.0\text{mPa}\cdot\text{s}$; $\gamma_1=101.3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.08GC%。

[0132] 制备在所述组合物中以0.1重量%的比例添加有化合物(1-1-1)的试样,照射 $260\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线600秒。照射紫外线时,使用豪雅冠得光电(HOYA CANDEO OPTRONICS)股份有限公司制造的艾克丘(EXECURE)4000-D型水银氙灯。所述试样的杂质的含量为1.8GC%。



[0134] [比较例1]

[0135] 对实施例1中的添加化合物(1-1-1)之前的组合物,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为2.6GC%。

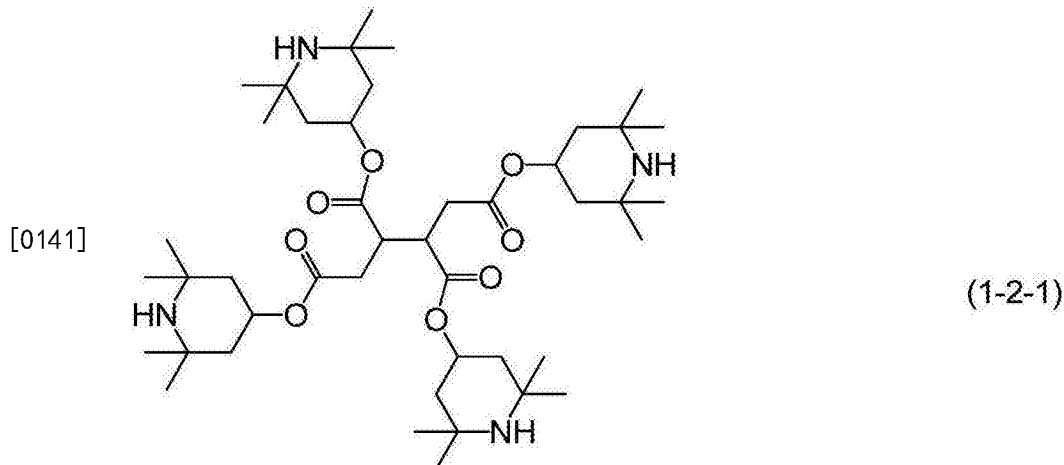
[0136] [实施例2]

	3-HHXB(F,F)-F	(2-5)	9%
	4-GHB(F,F)-F	(2-7)	5%
	2-HHBB(F,F)-F	(2-17)	4%
	3-HHBB(F,F)-F	(2-17)	6%
	4-HHBB(F,F)-F	(2-17)	5%
[0137]	4-GB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-23)	7%
	4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	9%
	5-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	7%
	3-HHB-CL	(2)	3%
	3-HH-V	(3-1)	29%
	3-HH-VFF	(3-1)	4%
	3-HB-O2	(3-2)	3%

	3-HHB-3	(3-5)	3%
[0138]	5-HBB-2	(3-6)	3%
	3-HBBH-101	(-)	3%

[0139] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=109.4^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.112$; $\Delta \epsilon = 10.4$; $V_{th} = 1.59\text{V}$; $\eta = 15.5\text{mPa} \cdot \text{s}$; $\gamma_1 = 102.6\text{mPa} \cdot \text{s}$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.07GC%。

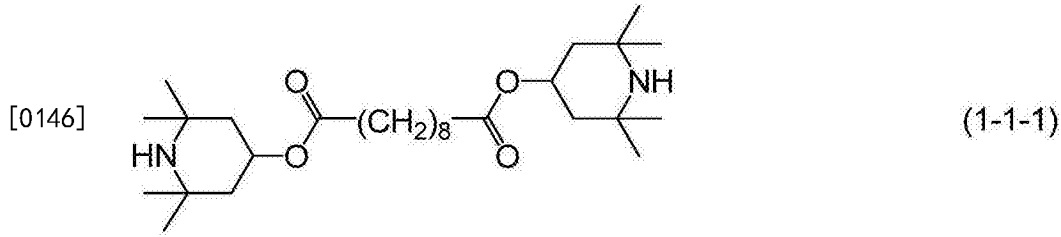
[0140] 制备在所述组合物中以0.1重量%的比例添加有化合物(1-2-1)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.6GC%。



[0142]	[实施例3]		
	3-HHXB(F,F)-F	(2-5)	11%
	3-HGB(F,F)-F	(2-6)	3%
	4-GHB(F,F)-F	(2-7)	10%
	3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(2-16)	9%
	2-HHBB(F,F)-F	(2-17)	4%
	3-HHBB(F,F)-F	(2-17)	5%
[0143]	4-HHBB(F,F)-F	(2-17)	5%
	5-HHBB(F,F)-F	(2-17)	5%
	4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	9%
	5-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	3%
	3-HH-V	(3-1)	20%
	3-HH-V1	(3-1)	5%
	3-HHB-1	(3-5)	8%
	3-HBB-2	(3-6)	3%

[0144] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=106.8^{\circ}\text{C}$; $T_c < -20^{\circ}\text{C}$; $\Delta n = 0.109$; $\Delta \epsilon = 11.3$; $V_{th} = 1.50\text{V}$; $\eta = 20.1\text{mPa} \cdot \text{s}$; $\gamma_1 = 125.2\text{mPa} \cdot \text{s}$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.09GC%。

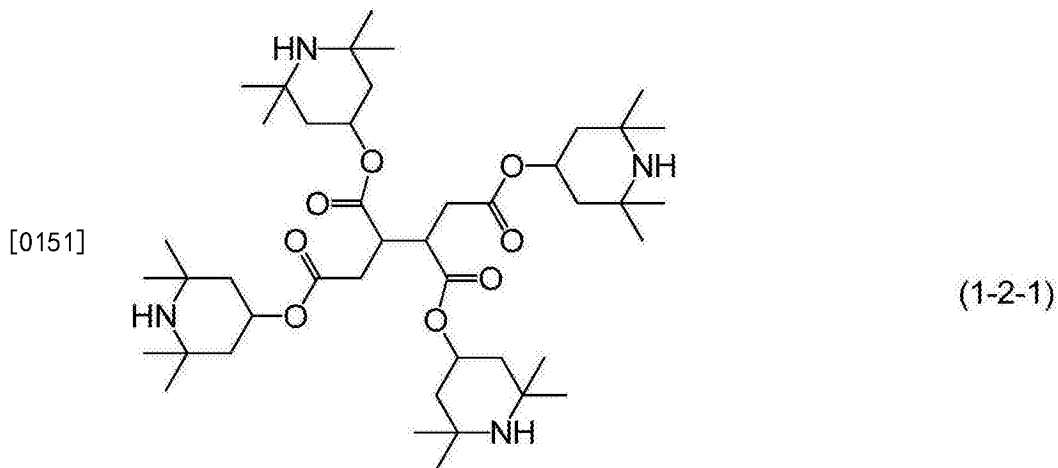
[0145] 制备在所述组合物中以0.05重量%的比例添加有化合物(1-1-1)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.7GC%。



- [0147] [实施例4]
- | | | |
|---------------------|--------|-----|
| 3-HHB(F,F)-F | (2-3) | 3% |
| 3-HHXB(F,F)-F | (2-5) | 13% |
| 3-HB(F)B(F,F)-F | (2-9) | 5% |
| 3-BB(F,F)XB(F,F)-F | (2-16) | 16% |
| 3-HHBB(F,F)-F | (2-17) | 3% |
| 4-GBB(F)B(F,F)-F | (2-19) | 3% |
| 3-HBBXB(F,F)-F | (2-20) | 8% |
| 3-HBB(F,F)XB(F,F)-F | (2-21) | 6% |
| 3-HH-V | (3-1) | 24% |
| 3-HH-V1 | (3-1) | 7% |
| V2-BB-1 | (3-3) | 3% |
| 3-HHEH-3 | (3-4) | 3% |
| 1-BB(F)B-2V | (3-8) | 3% |
| 5-HBB(F)B-2 | (3-13) | 3% |

[0149] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=85.0^{\circ}C$; $T_c < -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.109$; $\Delta \epsilon = 8.5$; $V_{th} = 1.45V$; $\eta = 17.0mPa \cdot s$; $\gamma_1 = 85.6mPa \cdot s$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.07GC%。

[0150] 制备在所述组合物中以0.05重量%的比例添加有化合物(1-2-1)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.5GC%。

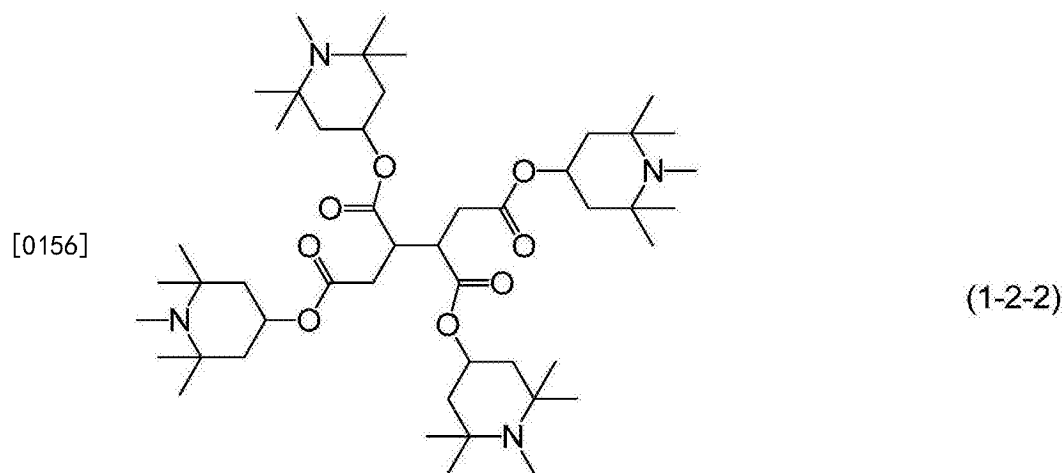


[0152] [实施例5]

	3-HB-CL	(2-1)	6%
	5-HXB(F,F)-F	(2-2)	5%
	3-HHB(F,F)-F	(2-3)	10%
	3-HHEB(F,F)-F	(2-4)	9%
	3-HHXB(F,F)-F	(2-5)	19%
	2-HBEB(F,F)-F	(2-10)	3%
	3-HBEB(F,F)-F	(2-10)	3%
[0153]	3-BBXB(F,F)-F	(2-15)	3%
	3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(2-16)	7%
	3-dhBB(F,F)XB(F,F)-F	(2-22)	4%
	3-BB(F)B(F,F)XB(F)B(F,F)-F	(2-27)	3%
	3-HH-V	(3-1)	7%
	3-HH-V1	(3-1)	10%
	5-HH-V	(3-1)	7%
	3-HHEBH-3	(3-9)	4%

[0154] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=78.8^{\circ}C$; $T_c < -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.085$; $\Delta \epsilon = 10.0$; $V_{th} = 1.09V$; $\eta = 16.8mPa \cdot s$; $\gamma_1 = 82.2mPa \cdot s$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.08GC%。

[0155] 制备在所述组合物中以0.04重量%的比例添加有化合物(1-2-2)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.7GC%。

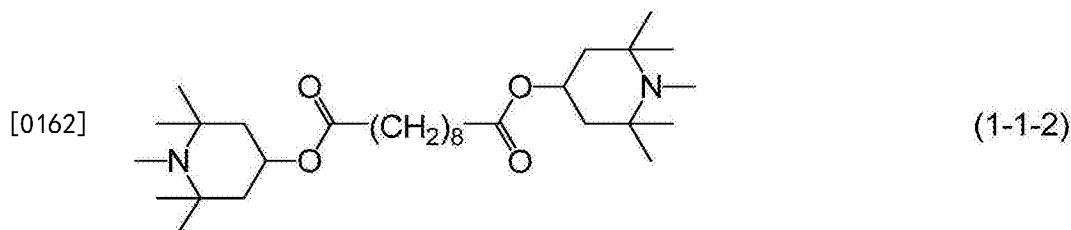


[0157]	[实施例6]		
	3-GB(F,F)XB(F,F)-F	(2-12)	4%
	3-BB(F)B(F,F)-CF ₃	(2-14)	3%
[0158]	3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(2-16)	16%
	3-HHB(F)B(F,F)-F	(2-18)	4%

	3-HBBXB(F,F)-F	(2-20)	10%
	4-GB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-23)	4%
	5-GB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-23)	4%
	4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	7%
[0159]	3-HH-V	(3-1)	25%
	3-HH-O1	(3-1)	3%
	1-BB-3	(3-3)	3%
	V-HHB-1	(3-5)	11%
	5-B(F)BB-2	(3-7)	3%
	2-BB(F)B-3	(3-8)	3%

[0160] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=73.9^{\circ}C$; $T_c < -20^{\circ}C$; $\Delta n=0.120$; $\Delta \epsilon=12.4$; $V_{th}=1.24V$; $\eta=17.5mPa \cdot s$; $\gamma_1=92.4mPa \cdot s$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.06GC%。

[0161] 制备在所述组合物中以0.07重量%的比例添加有化合物(1-1-2)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.4GC%。

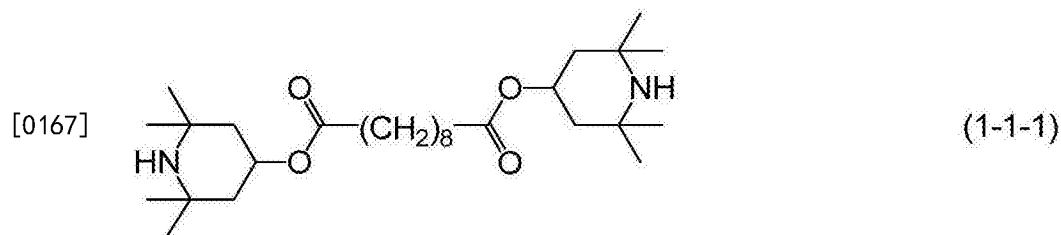


[0163] [实施例7]

	3-HBB(F,F)-F	(2-8)	4%
	3-GB(F)B(F,F)-F	(2-11)	3%
	3-BB(F)B(F,F)-F	(2-13)	6%
	3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(2-16)	18%
	3-HBBXB(F,F)-F	(2-20)	3%
	3-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	3%
	4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	7%
[0164]	4-BB(F,F)XB(F)B(F,F)-F	(2-26)	3%
	3-HH-V	(3-1)	29%
	V-HHB-1	(3-5)	11%
	2-BB(F)B-2V	(3-8)	4%
	3-HB(F)HH-5	(3-10)	3%
	5-HBBH-3	(3-11)	3%
	3-HB(F)BH-3	(3-12)	3%

[0165] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI=80.6^{\circ}C$; $T_c < -30^{\circ}C$; $\Delta n=0.124$; $\Delta \epsilon=9.9$; $V_{th}=1.54V$; $\eta=20.6mPa \cdot s$; $\gamma_1=75.1mPa \cdot s$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.09GC%。

[0166] 制备在所述组合物中以0.03重量%的比例添加有化合物(1-1-1)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.9GC%。

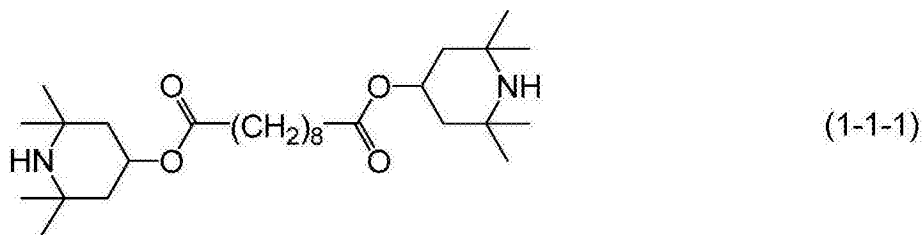


[0168] [实施例8]

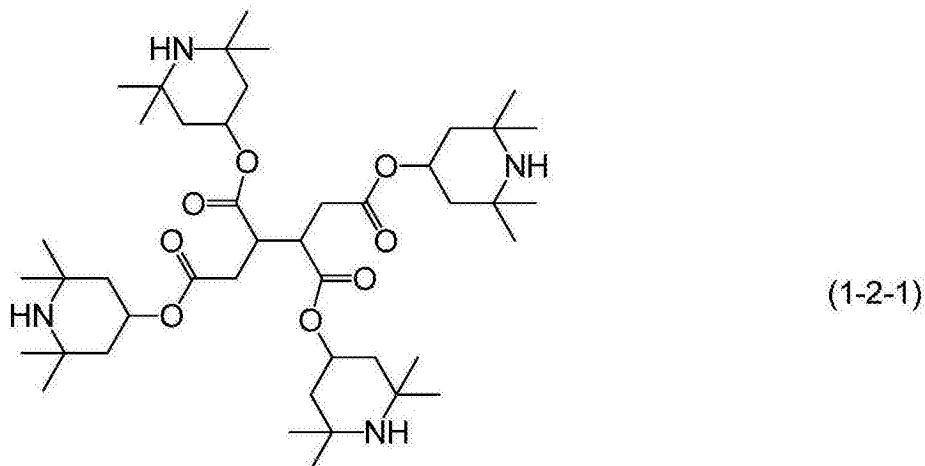
3-HHXB(F,F)-F	(2-5)	10%
4-GHB(F,F)-F	(2-7)	10%
3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(2-16)	6%
2-HHBB(F,F)-F	(2-17)	4%
3-HHBB(F,F)-F	(2-17)	6%
4-HHBB(F,F)-F	(2-17)	5%
5-HHBB(F,F)-F	(2-17)	5%
3-GBB(F)B(F,F)-F	(2-19)	3%
[0169] 4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	8%
5-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	3%
3-HH-V	(3-1)	19%
2-HH-3	(3-1)	4%
3-HH-4	(3-1)	3%
V2-BB-1	(3-3)	6%
3-HHB-1	(3-5)	5%
5-HBB(F)B-3	(3-13)	3%

[0170] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $n_I = 107.1^\circ\text{C}$; $T_c < -20^\circ\text{C}$; $\Delta n = 0.115$; $\Delta \epsilon = 10.6$; $V_{th} = 1.55\text{V}$; $\eta = 19.2\text{mPa} \cdot \text{s}$; $\gamma_1 = 118.7\text{mPa} \cdot \text{s}$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.10GC%。

[0171] 制备在所述组合物中以0.03重量%的比例添加有化合物(1-1-1)、且以0.03重量%的比例添加有化合物(1-2-1)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.8GC%。



[0172]



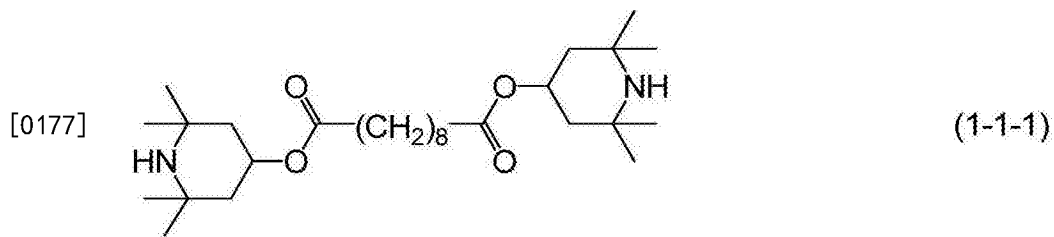
[0173]

[实施例9]

3-GB(F,F)XB(F,F)-F	(2-12)	8%
3-GBB(F)B(F,F)-F	(2-19)	3%
4-GBB(F)B(F,F)-F	(2-19)	3%
3-HBBXB(F,F)-F	(2-20)	3%
4-GB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-23)	5%
5-GB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-23)	5%
[0174] 4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	7%
5-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-25)	5%
3-HHXB(F,F)-CF ₃	(2)	12%
3-HH-V	(3-1)	22%
3-HH-V1	(3-1)	10%
3-HH-2V1	(3-1)	9%
V2-HHB-1	(3-5)	8%

[0175] 制备介电各向异性为正的所述组合物,测定特性。 $NI = 89.7^{\circ}C$; $T_c < -20^{\circ}C$; $\Delta n = 0.102$; $\Delta \epsilon = 13.7$; $V_{th} = 1.35V$; $\eta = 20.6mPa \cdot s$; $\gamma_1 = 126.5mPa \cdot s$. 对所述组合物进行气相色谱仪分析,结果,杂质的含量为0.11GC%。

[0176] 制备在所述组合物中以0.1重量%的比例添加有化合物(1-1-1)的试样,以与实施例1相同的条件来照射紫外线,进行气相色谱分析。此时的杂质的含量为1.8GC%。



[0178] 与比较例1的组合物相比,实施例1至实施例9的组合物由于因紫外线照射所引起的杂质的生成量(前后的含量的差)少,故而具有对紫外线的高稳定性。因此,可得出本发明的液晶组合物具有优异特性的结论。

[0179] 产业上的可利用性

[0180] 本发明的液晶组合物在高的上限温度、低的下限温度、小的粘度、适当的光学各向异性、大的介电各向异性、大的比电阻、对紫外线的高稳定性、对热的高稳定性、大的弹性常数等特性中,满足至少一个特性,或者关于至少两个特性而具有适当的平衡。含有所述组合物的液晶显示元件由于具有短的响应时间、大的电压保持率、低的阈电压、大的对比度比、长寿命等,故而可用于液晶投影机、液晶电视等。