



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102239232 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200980148714. 4 代理人 臧建明

(22) 申请日 2009. 10. 21 (51) Int. Cl.

(30) 优先权数据
2008-311852 2008. 12. 08 JP *C09K 19/20* (2006. 01)
C09K 19/12 (2006. 01)
C09K 19/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 06. 07 *C09K 19/30* (2006. 01)
C09K 19/34 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2009/068103 2009. 10. 21 *C09K 19/42* (2006. 01)
G02F 1/13 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据
W02010/067661 JA 2010. 06. 17

(71) 申请人 JNC 株式会社
地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号
申请人 智索石油化学株式会社

(72) 发明人 木部茂 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

权利要求书 6 页 说明书 29 页

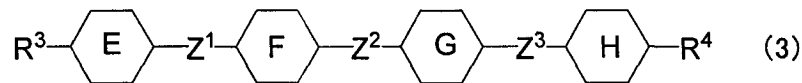
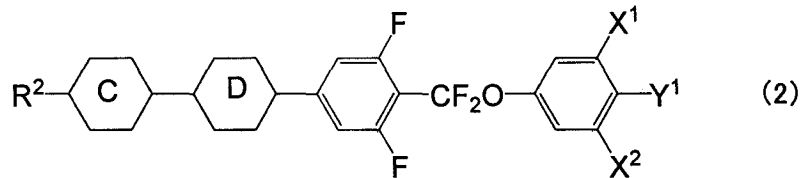
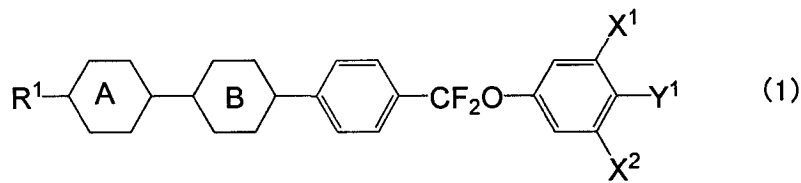
(54) 发明名称

液晶组成物以及液晶显示元件

(57) 摘要

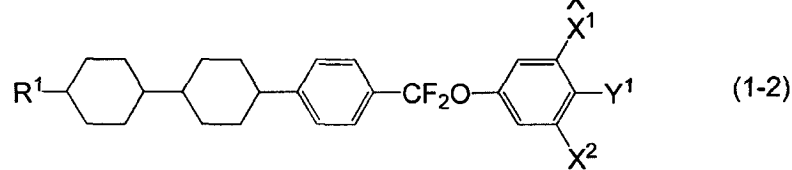
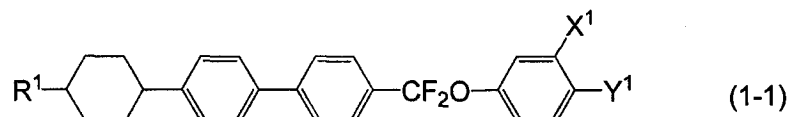
一种液晶组成物,其在向列相上限温度高、向列相下限温度低、粘度小、光学各向异性大、正值介电各向异性大、电阻率大、对紫外线稳定性高、对热稳定性高等特性中充分具备至少一个,或在至少上述两特性间有适当平衡。一种AM元件,其具有短响应时间、大电压保持率、高对比度、长寿命等。上述液晶组成物有正值介电各向异性,且含有向列相上限温度高且介电各向异性大的特定四环化合物作第一成分,正值介电各向异性大的特定四环化合物作第二成分,及向列相上限温度高的特定四环化合物作第三成分。上述液晶显示元件含有该组成物。

1. 一种液晶组成物,含有选自式(1)所表化合物族群的至少一种化合物作第一成分、选自式(2)所表化合物族群的至少一种化合物作第二成分,及选自式(3)所表化合物族群的至少一种化合物作第三成分,且具有向列相:



其中, R^1 及 R^2 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基; 环 A 及环 B 独立为 1,4-亚环己基或 1,4-亚苯基; 环 C 及环 D 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 3,5-二氟-1,4-亚苯基; 环 E、环 F、环 G 及环 H 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^1 、 Z^2 及 Z^3 独立为单键、伸乙基或羰氧基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

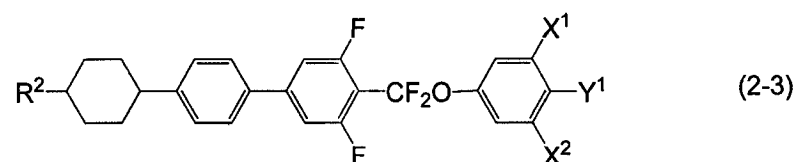
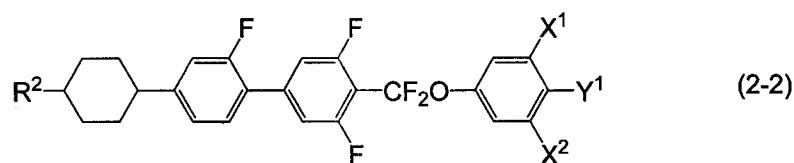
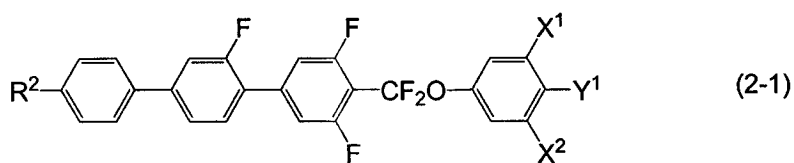
2. 如权利要求 1 所述的液晶组成物,其中第一成分为选自式(1-1)及(1-2)所表化合物族群的至少一种化合物:



其中, R^1 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

3. 如权利要求 2 所述的液晶组成物,其中第一成分为选自式(1-1)所表化合物族群的至少一种化合物。

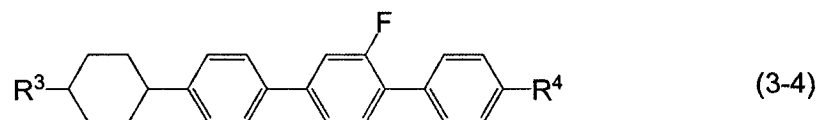
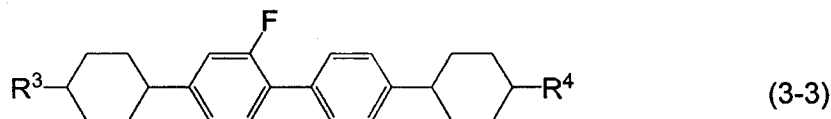
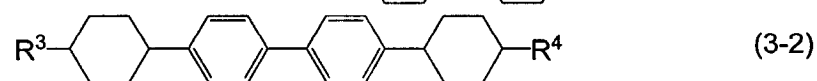
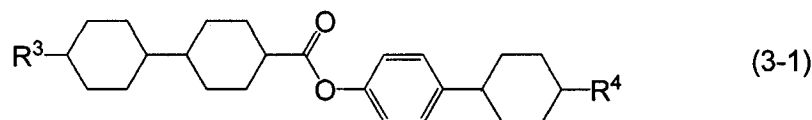
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的液晶组成物,其中第二成分为选自式(2-1) ~ (2-3)所表化合物族群的至少一种化合物:



其中, R^2 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

5. 如权利要求 4 所述的液晶组成物, 其中第二成分为选自式 (2-1) 所表化合物族群的至少一种化合物。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的液晶组成物, 其中第三成分为选自式 (3-1) ~ (3-4) 所表化合物族群的至少一种化合物:

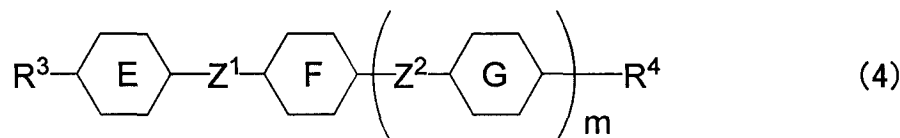


其中, R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基。

7. 如权利要求 6 所述的液晶组成物, 其中第三成分为选自式 (3-4) 所表化合物族群的至少一种化合物。

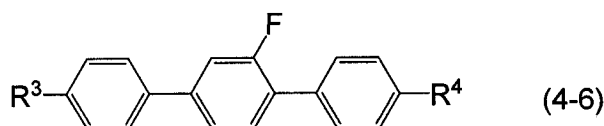
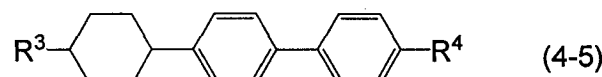
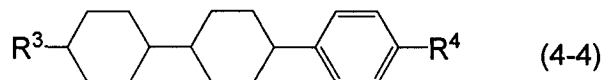
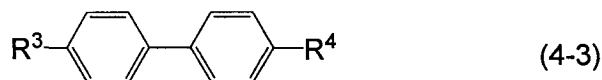
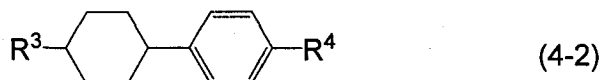
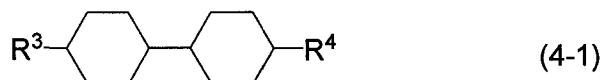
8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的液晶组成物, 其中相对于液晶组成物的总重量, 第一成分的比例为 5 ~ 40wt%, 第二成分的比例为 5 ~ 30wt%, 且第三成分的比例为 5 ~ 30wt%。

9. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的液晶组成物, 还含有选自式 (4) 所表化合物族群的至少一种化合物作第四成分:



其中, R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基; 环 E、环 F 及环 G 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^1 及 Z^2 独立为单键、伸乙基或羰氧基; m 为 0 或 1。

10. 如权利要求 9 所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) ~ (4-6) 所表化合物族群的至少一种化合物:



其中, R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基。

11. 如权利要求 10 所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物。

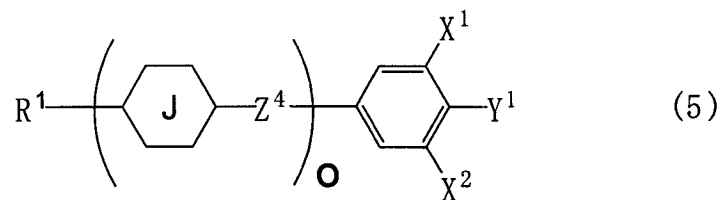
12. 如权利要求 10 所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (4-4) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

13. 如权利要求 10 所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (4-6) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

14. 如权利要求 10 所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物、选自式 (4-4) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (4-6) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

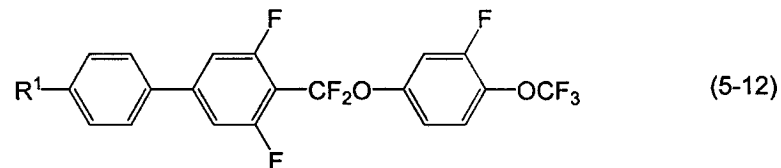
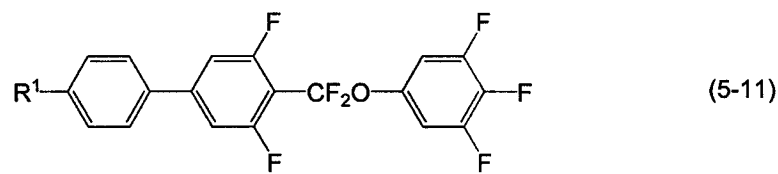
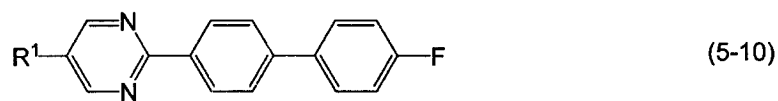
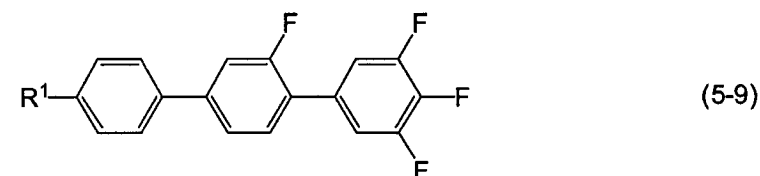
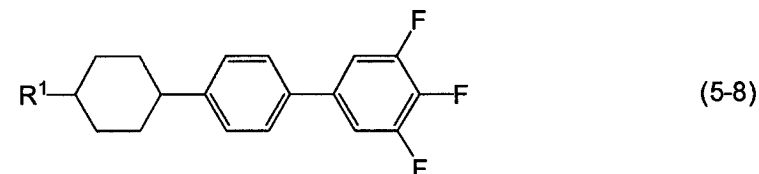
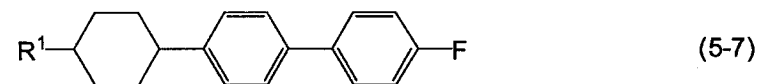
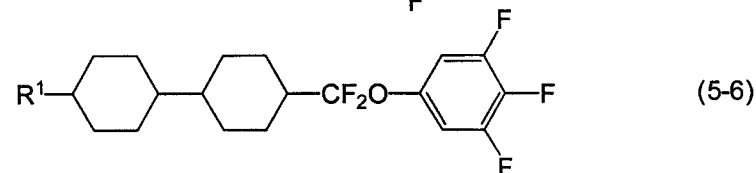
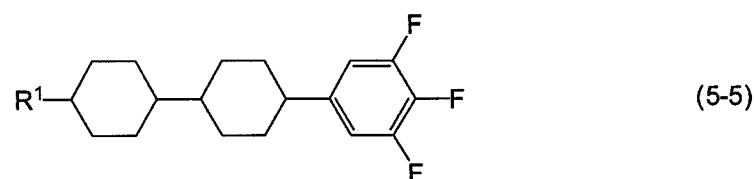
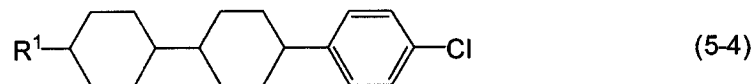
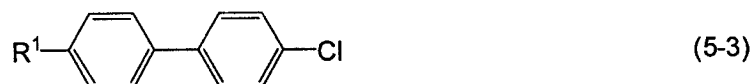
15. 如权利要求 9 ~ 14 中任一项所述的液晶组成物, 其中相对于液晶组成物的总重量, 第四成分的比例为 40 ~ 70wt%。

16. 如权利要求 1 ~ 15 中任一项所述的液晶组成物, 还含有选自式 (5) 所表化合物族群的至少一种化合物作第五成分:



其中, R^1 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; 各环 J 独立为 1,4-亚环己基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、3,5-二氟-1,4-亚苯基或 2,5-嘧啶基; Z^4 独立为单键、伸乙基、羰氧基或二氟亚甲氧基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基; o 为 1 或 2。

17. 如权利要求 16 所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-1) ~ (5-12) 所表化合物族群的至少一种化合物:



其中, R^1 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基。

18. 如权利要求 17 所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-9) 所表化合物族群的至少一种化合物。

19. 如权利要求 17 所述的液晶组成物,其中第五成分为选自式 (5-10) 所表化合物族群的至少一种化合物。

20. 如权利要求 17 所述的液晶组成物,其中第五成分为选自式 (5-11) 所表化合物族群的至少一种化合物。

21. 如权利要求 17 所述的液晶组成物,其中第五成分为选自式 (5-6) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (5-11) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

22. 如权利要求 17 所述的液晶组成物,其中第五成分为选自式 (5-9) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (5-11) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

23. 如权利要求 16 ~ 22 中任一项所述的液晶组成物,其中相对于液晶组成物的总重量,第五成分的比例为 5 ~ 65wt%。

24. 如权利要求 1 ~ 23 中任一项所述的液晶组成物,其向列相上限温度在 70°C 以上,波长 589nm 下的光学各向异性 (25°C) 在 0.08 以上,且频率 1kHz 下的介电各向异性 (25°C) 在 2 以上。

25. 一种液晶显示元件,其含有如权利要求 1 ~ 24 中任一项所述的液晶组成物。

26. 如权利要求 25 所述的液晶显示元件,其动作模式为 TN、OCB、IPS 或 PSA 模式,且驱动方式为主动矩阵方式。

液晶组成物以及液晶显示元件

技术领域

[0001] 本发明是关于一种主要适于主动矩阵 (AM) 元件等的液晶组成物及含有其的 AM 元件等,特别是关于一种介电各向异性为正的液晶组成物,以及含有其的扭转向列 (TN)、光学补偿弯曲 (optically compensated bend, OCB)、平面切换 (in-plane switching, IPS) 或聚合物稳定配向 (polymer sustained alignment, PSA) 模式的元件等。

背景技术

[0002] 液晶显示元件依液晶动作模式而分类为相变 (PC) 模式、扭转向列 (TN) 模式、超扭转向列 (STN) 模式、电控双折射 (electrically controlled birefringence, ECB) 模式、光学补偿弯曲模式、平面切换模式、垂直配向 (VA) 模式及聚合物稳定配向模式等。依元件驱动方式分类为被动矩阵 (PM) 式与主动矩阵 (AM) 式。PM 分类为静态式 (static) 与多工式 (multiplex) 等, AM 分类为薄膜晶体管 (TFT)、金属-绝缘体-金属 (MIM) 等。TFT 分类为非晶硅型与多晶硅型。后者依制程分类为高温型与低温型。依光源分类为利用自然光的反射型、利用背光的透射型,以及利用自然光与背光两者的半透射型。

[0003] 该些元件含有具适当特性的液晶组成物,其具有向列相。为获得具良好的一般特性的 AM 元件,须提高组成物的一般特性,两者的关系汇总于下表 1。组成物的一般特性并依市售 AM 元件进一步说明。向列相温度范围与元件的可使用温度范围有关。向列上限温度较佳 70℃ 以上,下限温度较佳 -10℃ 以下。组成物的粘度与元件的响应时间有关。为使元件显示动态图像,响应时间短者为佳。因此,组成物以黏度小者为佳,低温下的粘度小者更佳。

[0004] 表 1. 组成物与 AM 元件的一般特性

[0005]

No	组成物的一般特性	AM 元件的一般特性
1	向列相的温度范围广	可使用的温度范围广
2	黏度小 ¹⁾	响应时间短
3	光学各向异性适当	对比度高
4	正或负值介电各向异性大	临界电压低、消耗电力小、对比度高
5	电阻率大	电压保持率大、对比度高
6	对紫外线及热稳定	寿命长

[0006] 1) 可缩短组成物注入液晶胞的时间

[0007] 组成物的光学各向异性 (Δn) 与元件的对比度有关,其与元件的胞间隙 (cell gap) (d) 的乘积 ($\Delta n \times d$) 的设计是使对比度达到最高。适当的乘积值依动作模式的种类而

定;对 TN 等模式的元件,适当的值约 $0.45\ \mu\text{m}$ 。该情形下对胞间隙小的元件,光学各向异性大的组成物较佳。组成物具有大介电各向异性可使元件有低临界电压、低消耗电力及高对比度。因此,介电常数各向异性大者较佳。组成物具有大电阻率可使元件有大电压保持率及高对比度。因此,较佳的是在初期阶段不仅于室温下且高温下亦具大电阻率的组成物,且较佳的是长时间使用后不仅于室温下且高温下亦具大电阻率的组成物。组成物对紫外线及热的稳定性与液晶显示元件的寿命有关。该些稳定性高时,元件的寿命长。此种特性有利于液晶投影机、液晶电视等所使用的 AM 元件。

[0008] TN 模式 AM 元件使用介电各向异性为正的组成物。另 VA 模式 AM 元件使用具负值介电各向异性的组成物, IPS 模式 AM 元件使用具正或负值介电各向异性者, PSA 模式 AM 元件使用具正或负值的介电各向异性者。以下专利文献揭示具正值介电各向异性的液晶组成物的例子。

[0009] 现有技术文献:专利文献:

[0010] 专利文献 1:日本专利公开平 10-251186 号公报

[0011] 理想的 AM 元件有以下等特性:可使用温度范围广、响应时间短、对比度高、临界电压低、电压保持率大、寿命长。理想的是即便仅短 1 毫秒也好的响应时间。因此,组成物的理想特性为:向列相上限温度高、下限温度低、粘度小、光学各向异性大、介电各向异性大、电阻率大、对紫外线稳定性高、对热的稳定性高等。

发明内容

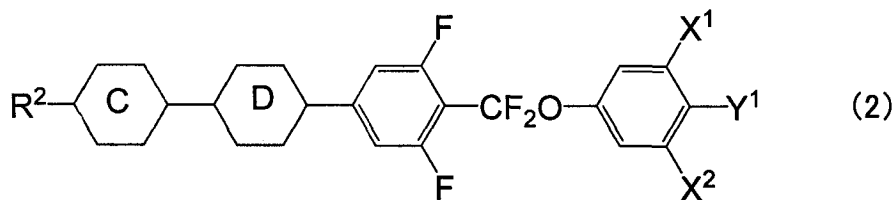
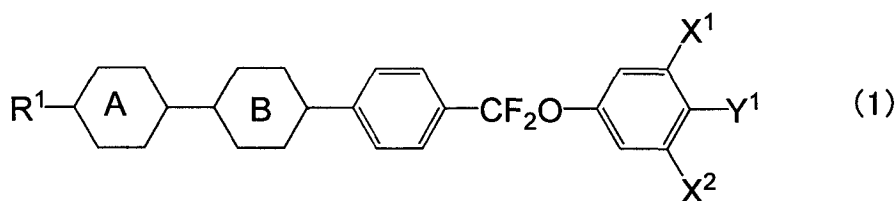
[0012] 发明要解决的技术课题

[0013] 本发明目的之一是在下述特性中充分具备至少一个的液晶组成物:向列相上限温度高、向列相下限温度低、粘度小、光学各向异性大、介电各向异性大、电阻率大、对紫外线稳定性高、对热的稳定性高等。本发明另一目的是在至少上述两个特性间有适当平衡的液晶组成物。本发明又一目的是含有此组成物的液晶显示元件。本发明再一目的是具有大的光学各向异性、大的介电各向异性、对紫外线的高稳定性等的组成物,以及具有短响应时间、大电压保持率、高对比度、长寿命等的 AM 元件。

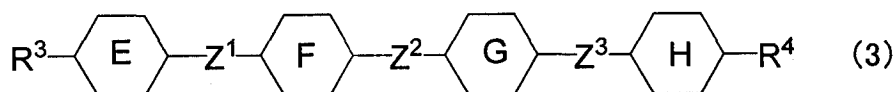
[0014] 解决课题的技术手段

[0015] 本发明是一液晶组成物及含有其的液晶显示元件,此液晶组成物含有选自式 (1) 所表化合物族群的至少一种化合物作第一成分、选自式 (2) 所表化合物族群的至少一种化合物作第二成分,及选自式 (3) 所表化合物族群的至少一种化合物作第三成分,且具有向列相:

[0016]



[0017]



[0018] 其中, R^1 及 R^2 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基; 环 A 及环 B 独立为 1,4-亚环己基或 1,4-亚苯基; 环 C 及环 D 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 3,5-二氟-1,4-亚苯基; 环 E、环 F、环 G 及环 H 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^1 、 Z^2 及 Z^3 独立为单键、伸乙基或羰氧基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

[0019] 发明的效果

[0020] 本发明的优点是液晶组成物在下述特性中充分具备至少一个: 向列相上限温度高、向列相下限温度低、粘度小、光学各向异性大、介电各向异性大、电阻率大、对紫外线稳定性高、对热的稳定性高等。本发明一方面是在至少上述两个特性间有适当平衡的液晶组成物。本发明另一方面是含有此种组成物的液晶显示元件。本发明其他方面是具有大的光学各向异性、大的介电各向异性、对紫外线的高稳定性等的组成物, 以及具有短响应时间、大电压保持率、高对比度、长寿命等的 AM 元件。

具体实施方式

[0021] 本说明书中用语的使用方法如下。有时将本发明的液晶组成物或液晶显示元件分别简称为“组成物”或“元件”。液晶显示元件是液晶显示面板与液晶显示模组的总称。“液晶性化合物”是指具有向列相、层列相等液晶相的化合物, 或者虽不具液晶相但可用作组成物的成分的化合物, 此种化合物例如具有 1,4-亚环己基或 1,4-亚苯基等六元环, 其分子结构为棒状。有时将光学活性化合物或可聚合化合物添入组成物, 其即便是液晶性化合物, 此处亦归类为添加物。有时将选自式 (1) 所表化合物族群的至少一种化合物简称为“化合物 (1)”。“化合物 (1)”表示式 (1) 所表示的一种或两种以上的化合物。以其他式所表示的化合物亦同。“任意的”表示不仅位置为任意且个数亦为任意, 但不包括个数为 0 的情况。

[0022] 有时将向列相上限温度简称为“上限温度”, 向列相下限温度简称为“下限温度”。“电阻率大”是指组成物在初期阶段不仅于室温下且于接近向列相上限温度时亦具有大电

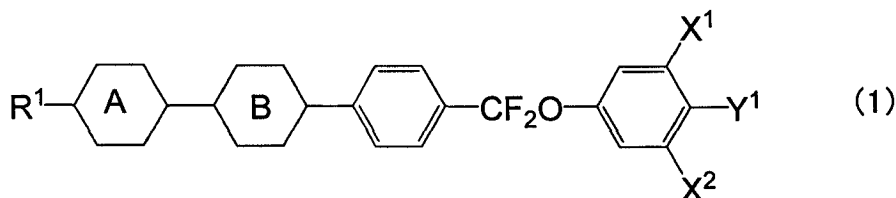
阻率,且长时间使用后不仅于室温下且于接近向列相上限温度时亦具有大电阻率。“电压保持率大”指元件在初期阶段不仅于室温下且于接近向列相上限温度时亦具有大电压保持率,且长时间使用后不仅于室温下且于接近向列相上限温度时亦具有大电压保持率。在说明光学各向异性等特性时,是使用实例所述测定方法所得的值。第一成分为一或两种以上的化合物。“第一成分的比例”指第一成分相对液晶组成物总重量的重量百分比(wt%)。第二成分的比例等亦同。混入组成物的添加物的比例是指相对液晶组成物总重量的重量百分比(wt%)或重量百万分率(ppm)。

[0023] 成分化合物的化学式中,符号 R^1 被用于多种化合物,其中任两 R^1 含义可相同或不同。例如有化合物(1-1)的 R^1 为乙基、(1-2)的 R^1 为乙基的情况,也有化合物(1-1)的 R^1 为乙基、(1-2)的 R^1 为丙基的情况。 R^2 、 X^1 等的情形亦同。

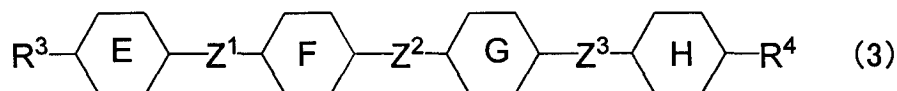
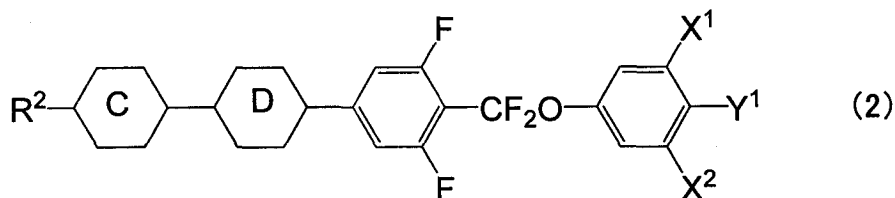
[0024] 本发明包括下述的项目。

[0025] 1. 一种液晶组成物,含有选自式(1)所表化合物族群的至少一种化合物作第一成分、选自式(2)所表化合物族群的至少一种化合物作第二成分,及选自式(3)所表化合物族群的至少一种化合物作第三成分,且具有向列相:

[0026]



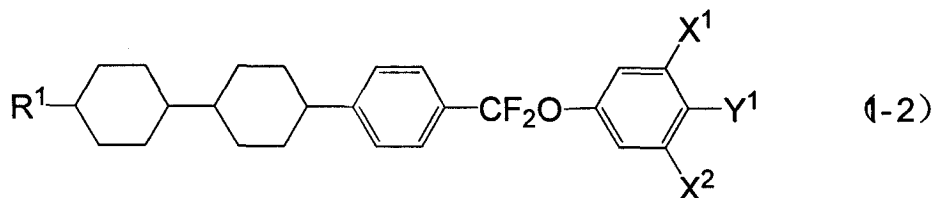
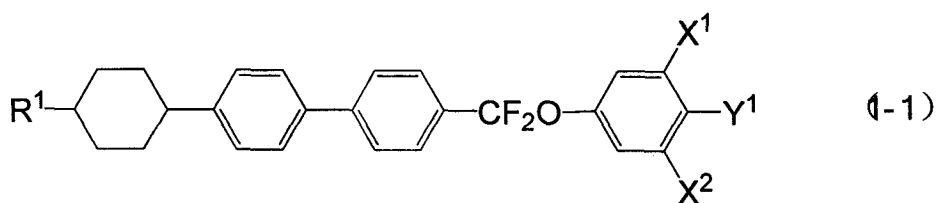
[0027]



[0028] 其中, R^1 及 R^2 独立为碳数1~12烷基、碳数1~12烷氧基或碳数2~12烯基; R^3 及 R^4 独立为碳数1~12烷基、碳数1~12烷氧基、碳数2~12烯基,或任意氢被氟取代的碳数2~12烯基;环A及环B独立为1,4-亚环己基或1,4-亚苯基;环C及环D独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或3,5-二氟-1,4-亚苯基;环E、环F、环G及环H独立为1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或2,5-氟-1,4-亚苯基; Z^1 、 Z^2 及 Z^3 独立为单键、伸乙基或羰氧基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

[0029] 2. 如第1项所述的液晶组成物,其中第一成分为选自式(1-1)及(1-2)所表化合物族群的至少一种化合物:

[0030]

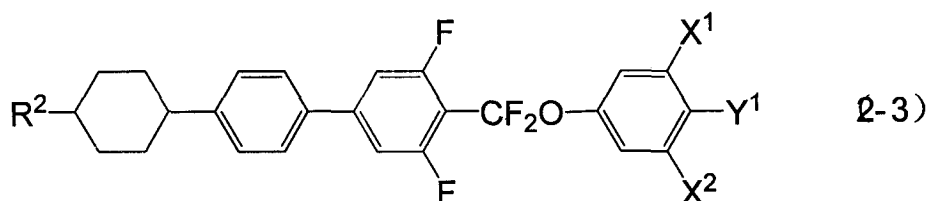
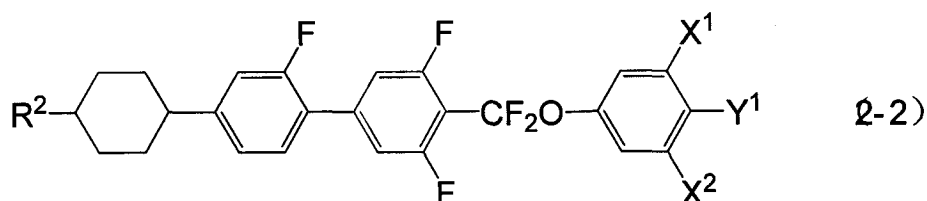
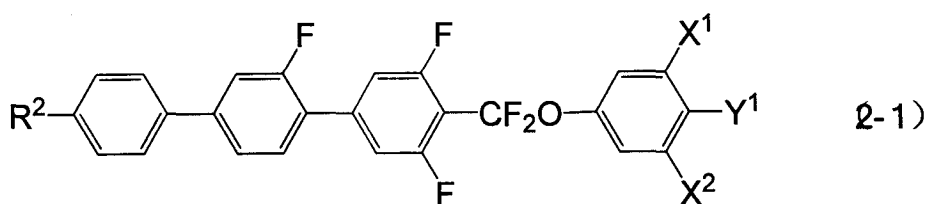


[0031] 其中, R^1 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

[0032] 3. 如第 2 项所述的液晶组成物, 其中第一成分为选自式 (1-1) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0033] 4. 如第 1 ~ 3 项中任一项的液晶组成物, 其中第二成分为选自式 (2-1) ~ (2-3) 所表化合物族群的至少一种化合物:

[0034]

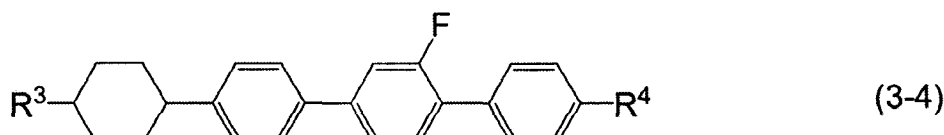
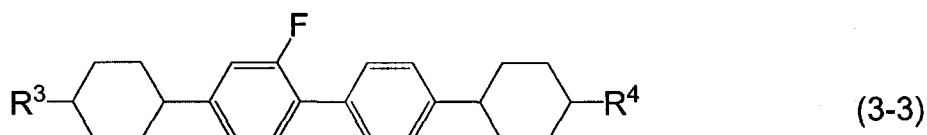
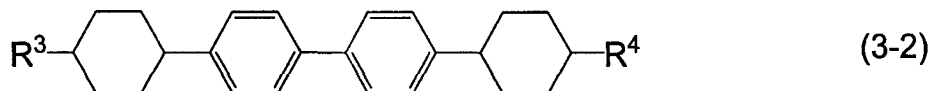
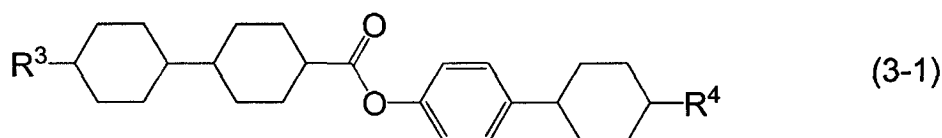


[0035] 其中, R^2 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; X^1 及 X^2 独立为氢或氟; Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。

[0036] 5. 如第 4 项所述的液晶组成物, 其中第二成分为选自式 (2-1) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0037] 6. 如第 1 ~ 5 项中任一项的液晶组成物, 其中第三成分为选自式 (3-1) ~ (3-4) 所表化合物族群的至少一种化合物:

[0038]



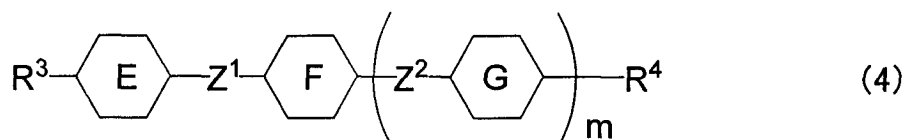
[0039] 其中, R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基。

[0040] 7. 如第 6 项所述的液晶组成物, 其中第三成分为选自式 (3-4) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0041] 8. 如第 1 ~ 7 项中任一项所述的液晶组成物, 其中相对液晶组成物的总重量, 第一成分的比例为 5 ~ 40wt%, 第二成分的比例为 5 ~ 30wt%, 且第三成分的比例为 5 ~ 30wt%。

[0042] 9. 如第 1 ~ 8 项中任一项所述的液晶组成物, 还含有选自式 (4) 所表化合物族群的至少一种化合物作第四成分:

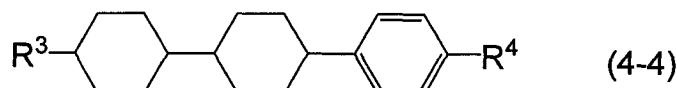
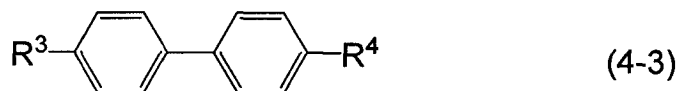
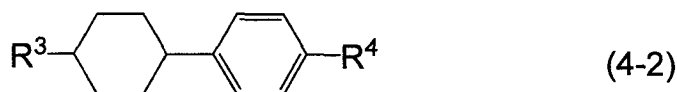
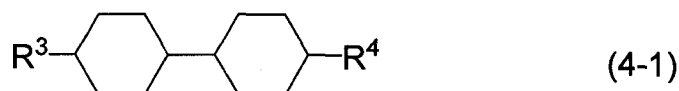
[0043]



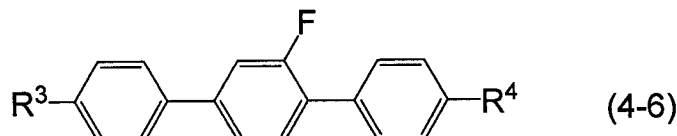
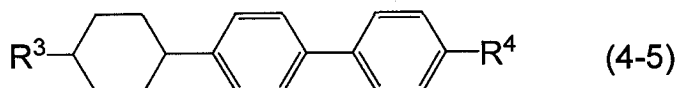
[0044] 其中, R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基; 环 E、环 F 及环 G 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^1 及 Z^2 独立为单键、伸乙基或羰氧基; m 为 0 或 1。

[0045] 10. 如第 9 项所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) ~ (4-6) 所表化合物族群的至少一种化合物:

[0046]



[0047]



[0048] 其中, R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基, 或任意的氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基。

[0049] 11. 如第 10 项所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0050] 12. 如第 10 项所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (4-4) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

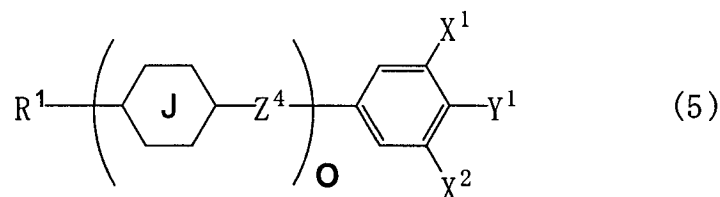
[0051] 13. 如第 10 项所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (4-6) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

[0052] 14. 如第 10 项所述的液晶组成物, 其中第四成分为选自式 (4-1) 所表化合物族群的至少一种化合物、选自式 (4-4) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (4-6) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

[0053] 15. 如第 9 ~ 14 项中任一项所述的液晶组成物, 其中相对于液晶组成物的总重量, 第四成分的比例为 40 ~ 70wt%。

[0054] 16. 如第 1 ~ 15 项中任一项所述的液晶组成物, 还含有选自式 (5) 所表化合物族群的至少一种化合物作第五成分:

[0055]

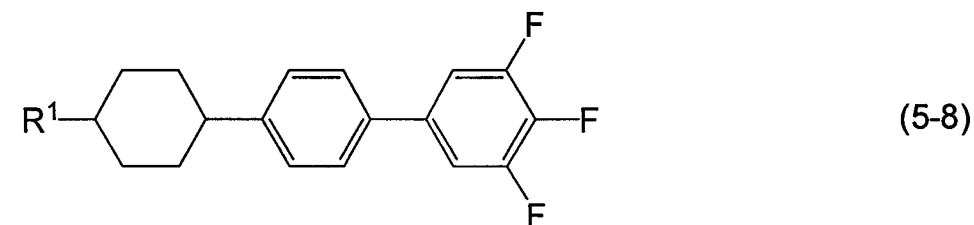
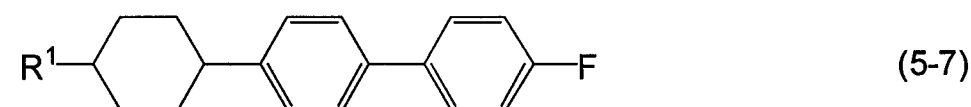
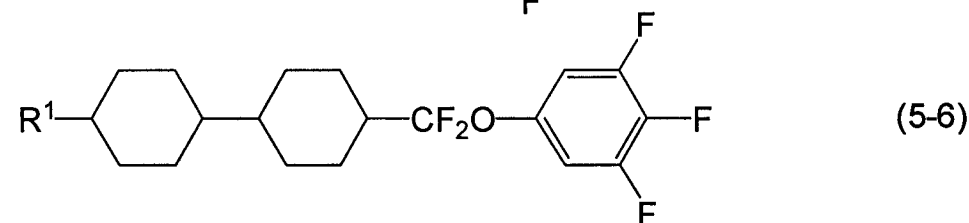
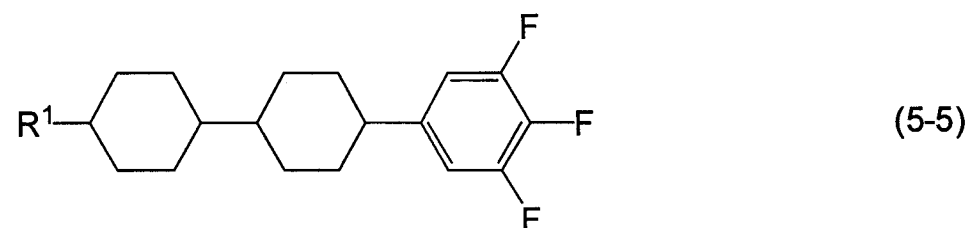
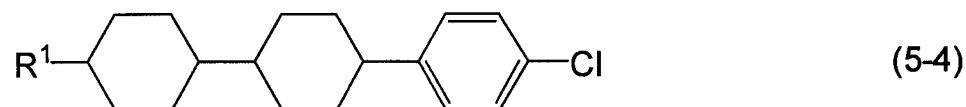


[0056] 其中, R^1 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基; 各环 J 独

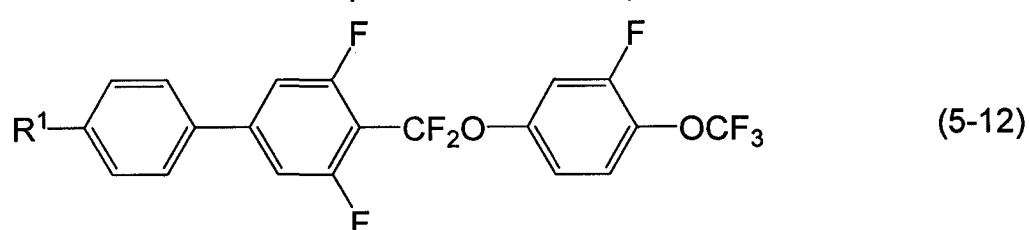
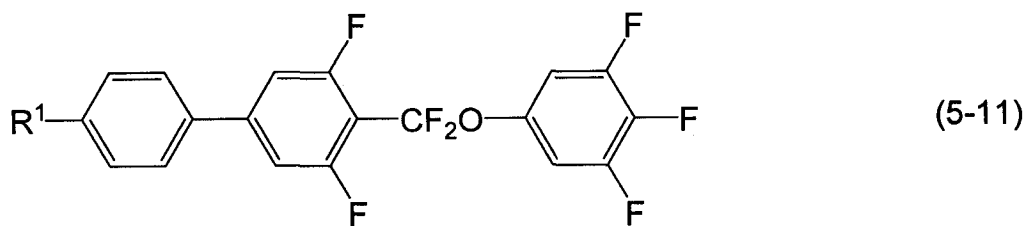
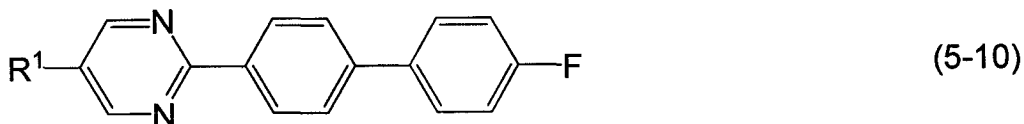
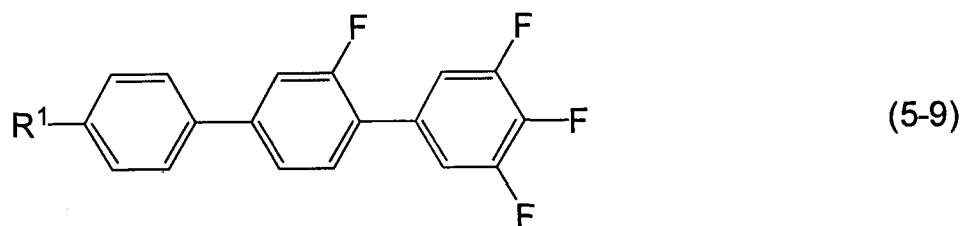
立为 1,4-亚环己基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、3,5-二氟-1,4-亚苯基或 2,5-嘧啶基；各 Z^4 独立为单键、伸乙基、羰氧基或二氟亚甲氧基； X^1 及 X^2 独立为氢或氟； Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基； σ 为 1 或 2。

[0057] 17. 如第 16 项所述的液晶组成物，其中第五成分为选自式 (5-1) ~ (5-12) 所表化合物族群的至少一种化合物：

[0058]



[0059]



[0060] 其中, R^1 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基。

[0061] 18. 如第 17 项所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-9) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0062] 19. 如第 17 项所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-10) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0063] 20. 如第 17 项所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-11) 所表化合物族群的至少一种化合物。

[0064] 21. 如第 17 项所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-6) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (5-11) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

[0065] 22. 如第 17 项所述的液晶组成物, 其中第五成分为选自式 (5-9) 所表化合物族群的至少一种化合物及选自式 (5-11) 所表化合物族群的至少一种化合物的混合物。

[0066] 23. 如第 16 ~ 22 项中任一项所述的液晶组成物, 其中相对于液晶组成物的总重量, 第五成分的比例为 5 ~ 65wt%。

[0067] 24. 如 1 ~ 23 项中任一项的液晶组成物, 其向列相上限温度 70°C 以上, 波长 589nm 下光学各向异性 (25°C) 0.08 以上, 且频率 1kHz 下的介电各向异性 (25°C) 在 2 以上。

[0068] 25. 一种液晶显示元件, 含有如第 1 ~ 24 项中任一项所述的液晶组成物。

[0069] 26. 如第 25 项所述的液晶显示元件, 其动作模式为 TN、OCB、IPS 或 PSA 模式, 且驱动方式为主动矩阵方式。

[0070] 本发明亦包含下述项目: 1) 还含光学活性化合物的上述组成物; 2) 还含抗氧化剂、紫外线吸收剂、消泡剂、可聚合化合物、聚合起始剂等添加物的上述组成物; 3) 含有上述组成物的 AM 元件; 4) 含有上述组成物且具有 TN、ECB、OCB、IPS 或 PSA 模式的元件; 5) 含

有上述组成物的透射型元件;6) 将上述组成物作为具向列相组成物的用途;7) 向上述组成物中添加光学活性化合物而作为光学活性组成物的用途。

[0071] 接着依以下顺序说明本发明的组成物:一是组成物中成分化合物的构成,二是成分化合物的主要特性及其带给组成物的主要效果,三是组成物中成分的组合、成分化合物的较佳比例及其根据,四是成分化合物的较佳形态,五是成分化合物的具体例,六是可混入组成物的添加物,七是成分化合物的合成方法,最后是组成物的用途。

[0072] 首先说明组成物中成分化合物的构成。本发明的组成物分类为组成物 A 与 B。组成物 A 可还含其他液晶性化合物、添加物、杂质等。“其他液晶性化合物”是与化合物(1)、(2)、(3)、(4)、(5)不同的液晶性化合物,其是为了进一步调整特性而混入组成物。其他液晶性化合物中,就对热或紫外线的稳定性的观点而言氰基化合物以少为佳。氰基化合物的更佳比例为 0。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、可聚合化合物、聚合起始剂等。杂质是在成分化合物的合成等步骤中混入的化合物等,其即便为液晶性化合物,此处亦归类为杂质。

[0073] 组成物 B 实质上仅由选自化合物(1)、(2)、(3)、(4)及(5)者构成。“实质上”指组成物可含添加物及杂质,但不含与这些化合物不同的液晶性化合物。与组成物 A 相比,组成物 B 的成分数较少。就降低成本的观点而言,组成物 B 优于组成物 A。就藉由混合入其他液晶性化合物可进一步调整物性的观点而言,组成物 A 优于组成物 B。

[0074] 第二,说明成分化合物的主要特性及其带给组成物特性的主要效果。依本发明的效果,将成分化合物的主要特性汇总于表 2。表 2 符号中,L 指大或高,M 指中等程度,S 指小或低。符号 L、M、S 是依成分化合物间的定性比较而作出的分类,0(zero)表示值接近零。

[0075] 表 2. 化合物的特性

[0076]

化合物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
上限温度	L	M	L	S~L	S~M
黏度	L	L	L	S~M	M~L
光学各向异性	L	M~L	M~L	S~L	M~L
介电各向异性	M~L	L	0	0	S~L
电阻率	L	L	L	L	L

[0077] 将成分化合物混入组成物时,其带给组成物特性的主要效果如下:化合物(1)提高上限温度及介电各向异性;化合物(2)提高介电各向异性;化合物(3)提高上限温度;化合物(4)提高上限温度或降低粘度;化合物(5)降低下限温度且提高介电各向异性。

[0078] 第三,说明组成物中的成分的组合、成分化合物的较佳比例及其根据。组成物中的成分组合为:第一成分+第二成分+第三成分、第一成分+第二成分+第三成分+第四成分、第一成分+第二成分+第三成分+第五成分,及第一成分+第二成分+第三成分+第四成分+第五成分。

[0079] 接着说明成分化合物的较佳比例及其根据。关于第一成分的比例,为提高上限温度及介电各向异性,该比例其较佳在 5wt% 以上;为降低下限温度,该比例较佳在 40wt% 以下。该比例更佳为 5 ~ 30wt%,特佳为 10 ~ 20wt%。

[0080] 关于第二成分的比例,为提高介电各向异性,该比例较佳在 5wt% 以上;为降低下限温度,该比例较佳在 30wt% 以下。该比例更佳为 5 ~ 20wt%,特佳为 5 ~ 15wt%。

[0081] 关于第三成分的比例,为提高上限温度,该比例较佳在 5wt% 以上;为提高介电各向异性,该比例较佳在 30wt% 以下。该比例更佳为 5 ~ 20wt%,特佳为 5 ~ 15wt%。

[0082] 关于第四成分的比例,为降低粘度,该比例较佳在 40wt% 以上;为提高介电各向异性,该比例较佳在 70wt% 以下。该比例更佳为 40 ~ 65wt%,特佳为 45 ~ 65wt%。

[0083] 第五成分适于制备介电各向异性特别大的组成物,其比例较佳为 5 ~ 65wt%,更佳 10 ~ 50wt%,特佳 10 ~ 30wt%。

[0084] 第四,说明成分化合物的较佳形态。 R^1 及 R^2 为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基或碳数 2 ~ 12 烯基。为提高紫外线或热的稳定性等, R^1 及 R^2 较佳为碳数 1 ~ 12 烷基。 R^3 及 R^4 独立为碳数 1 ~ 12 烷基、碳数 1 ~ 12 烷氧基、碳数 2 ~ 12 烯基或任意氢被氟取代的碳数 2 ~ 12 烯基。为降低下限温度或粘度, R^3 较佳为碳数 1 ~ 12 烷基或碳数 2 ~ 12 烯基。为提高对紫外线或热的稳定性等, R^4 较佳为碳数 1 ~ 12 烷基。

[0085] 较佳的烷基为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或辛基。为降低粘度,更佳的烷基为乙基、丙基、丁基、戊基或庚基。

[0086] 较佳的烷氧基为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基或庚氧基。为降低粘度,更佳的烷氧基为甲氧基或乙氧基。

[0087] 较佳的烯基为乙烯基、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 5-己烯基。为降低粘度,更佳的烯基为乙烯基、1-丙烯基、3-丁烯基或 3-戊烯基。该些烯基中 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的较佳立体构型依双键位置而定。为降低粘度等,1-丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、1-己烯基、3-戊烯基、3-己烯基等烯基较佳是反式构型,2-丁烯基、2-戊烯基、2-己烯基等烯基较佳是顺式构型。于该些烯基中,直链烯基优于支链烯基。

[0088] 任意氢被氟取代的烯基的较佳例为: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-戊烯基及 6,6-二氟-5-己烯基。为降低粘度,上述烯基的更佳例为 2,2-二氟乙烯基及 4,4-二氟-3-丁烯基。

[0089] 环 A 及环 B 独立为 1,4-亚环己基或 1,4-亚苯基。为降低粘度,环 A 较佳为 1,4-亚环己基;为提高光学各向异性,环 B 较佳为 1,4-亚苯基。环 C 及环 D 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 3,5-二氟-1,4-亚苯基。为提高介电各向异性,环 C 较佳为 3-氟-1,4-亚苯基;为提高光学各向异性,环 D 较佳为 1,4-亚苯基。环 E、环 F、环 G 及环 H 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 2,5-二氟-1,4-亚苯基。为提高上限温度、降低粘度,环 E、环 F、环 G 或环 H 较佳为 1,4-亚环己基;为提高光学各向异性,则较佳为 1,4-亚苯基。环 J 为 1,4-亚环己基、1,3-二氧杂环己烷-2,5-二基、1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基、2,5-二氟-1,4-亚苯基或 2,5-噻啉基, o 为 2 时两个环 J 可相同亦可不同。为提高光学各向异性,环 J 较佳为 1,4-亚苯基。

[0090] Z^1 、 Z^2 及 Z^3 独立为单键、伸乙基或羰氧基。为降低粘度, Z^1 、 Z^2 或 Z^3 较佳为单键。

Z^4 为单键、伸乙基、羰氧基或二氟亚甲氧基, o 为 2 时各 Z^4 可相同亦可不同。为降低粘度, Z^4 较佳为单键。

[0091] X^1 及 X^2 独立为氢或氟。为提高介电各向异性, X^1 或 X^2 较佳为氟。

[0092] Y^1 为氟、氯或三氟甲氧基。为降低下限温度, Y^1 较佳为氟。

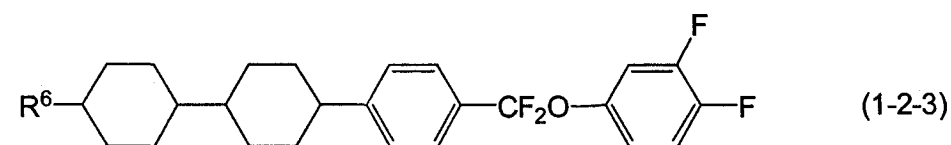
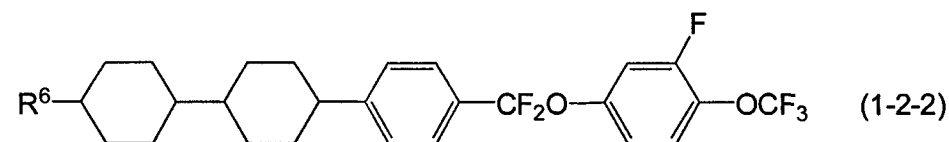
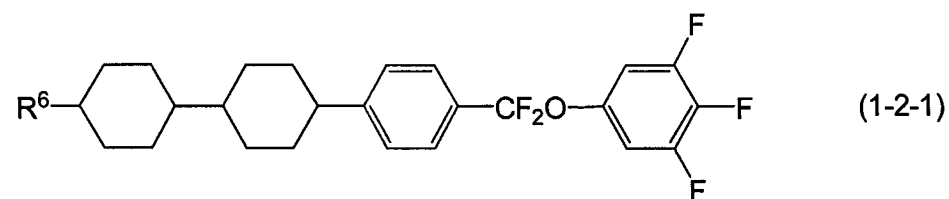
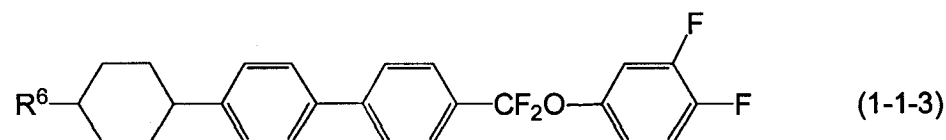
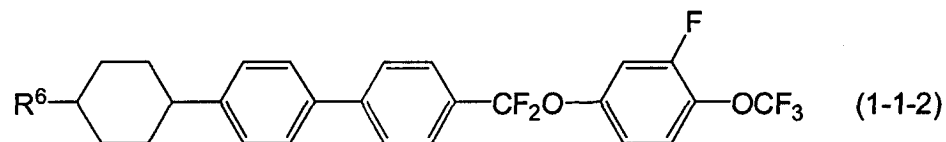
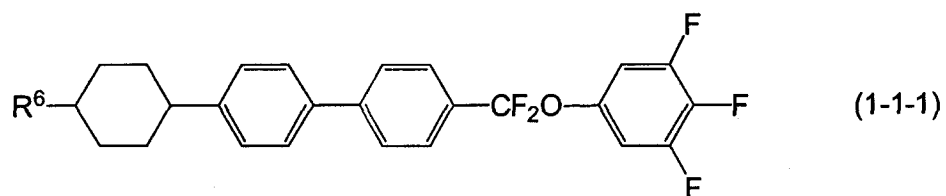
[0093] m 为 0 或 1。为降低粘度, m 较佳为 0。

[0094] o 为 1 或 2。为降低下限温度, o 较佳为 2。

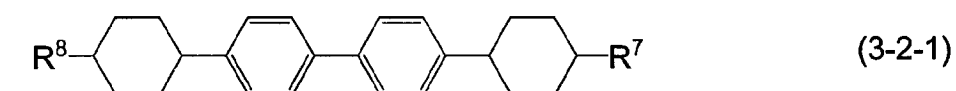
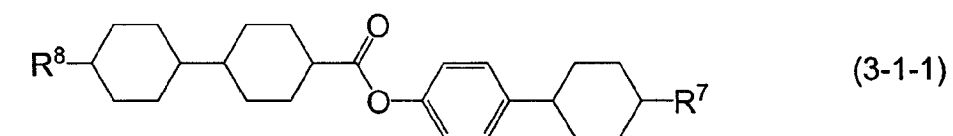
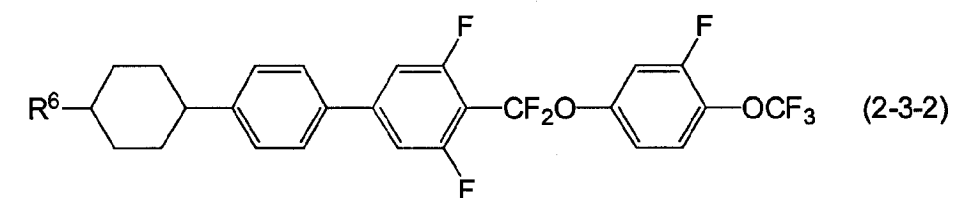
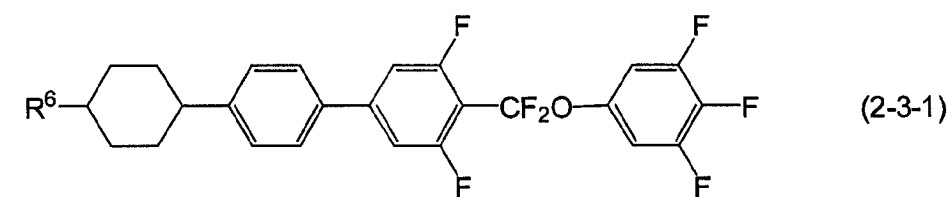
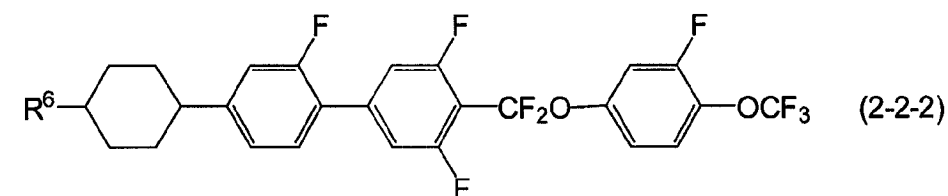
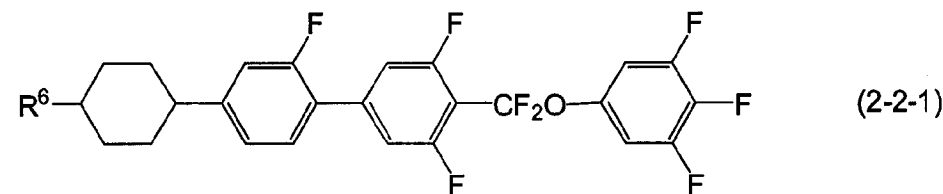
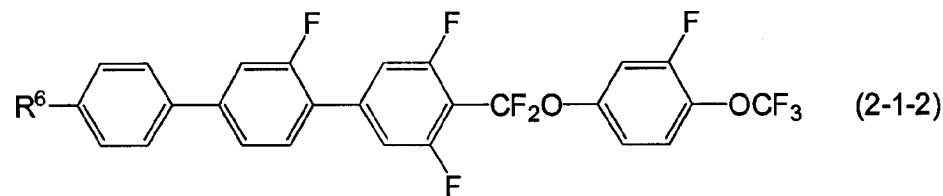
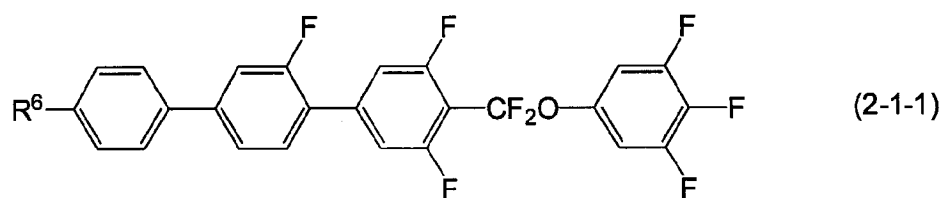
[0095] 第五, 揭示成分化合物的具体例。下述较佳化合物中, R^6 为碳数 1 ~ 12 直链烷基, R^7 为碳数 1 ~ 12 直链烷基或碳数 1 ~ 12 直链烷氧基, R^8 及 R^9 独立为碳数 1 ~ 12 直链烷基或碳数 2 ~ 12 直链烯基。于该些化合物中, 为提高上限温度, 与 1,4- 亚环己基相关的立体构型是反式优于顺式。

[0096] 较佳的化合物 (1) 为 (1-1-1) ~ (1-1-3) 及 (1-2-1) ~ (1-2-3), 更佳的为 (1-1-1)、(1-1-2)、(1-2-1) 及 (1-2-2), 特佳为 (1-1-1)。较佳的化合物 (2) 为 (2-1-1)、(2-1-2)、(2-2-1)、(2-2-2)、(2-3-1) 及 (2-3-2), 更佳为 (2-1-1)、(2-2-1) 及 (2-3-1), 特佳为 (2-1-1)。较佳的化合物 (3) 为 (3-1-1) ~ (3-4-1), 更佳的化合物 (3) 为 (3-1-1) 及 (3-4-1), 特佳的化合物 (4) 为 (3-4-1)。较佳的化合物 (4) 为 (4-1-1) ~ (4-6-1), 更佳的为 (4-1-1)、(4-3-1)、(4-4-1) 及 (4-6-1), 特佳的为 (4-1-1)、(4-4-1) 及 (4-6-1)。较佳的化合物 (5) 为 (5-1-1) ~ (5-12-1) 及 (5-13) ~ (5-18), 更佳为 (5-9-1) 及 (5-11-1), 特佳为化合物 (5-11-1)。

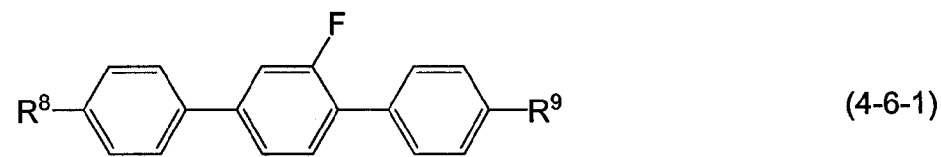
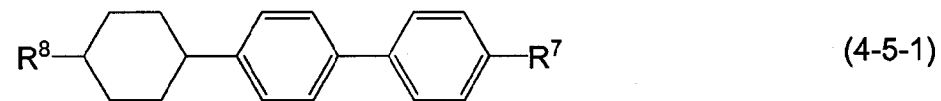
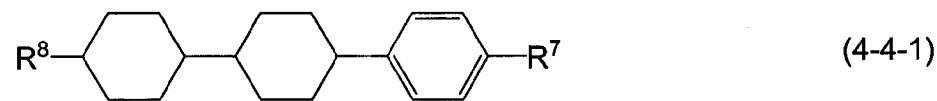
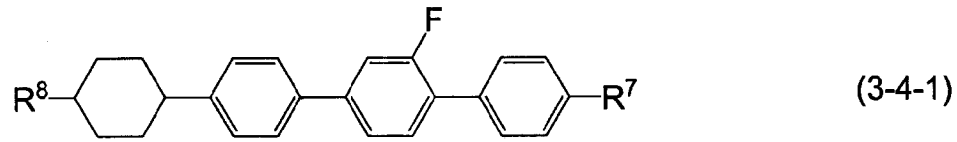
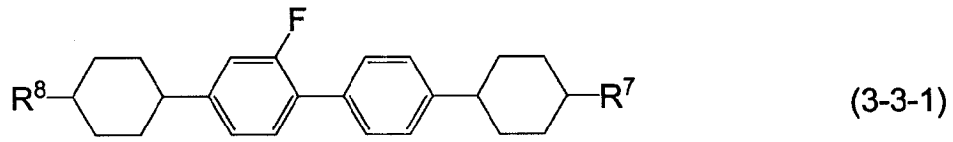
[0097]



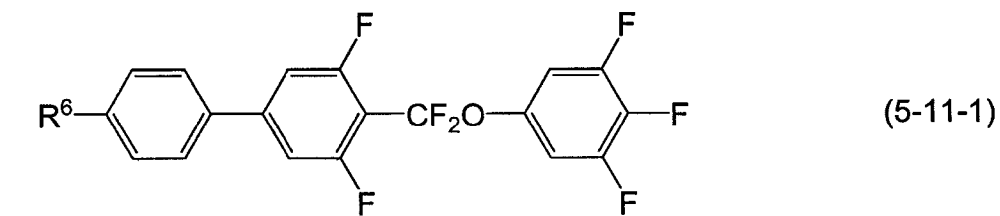
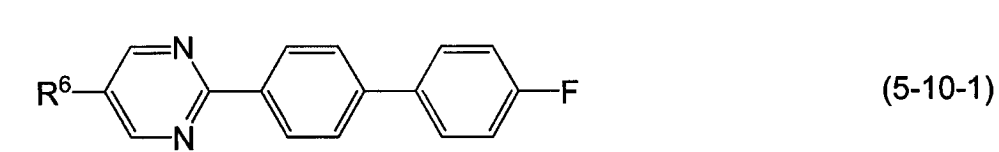
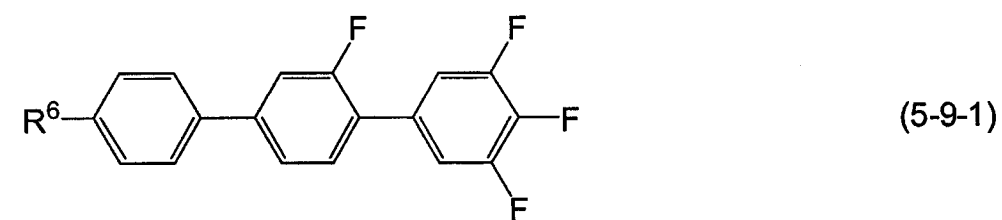
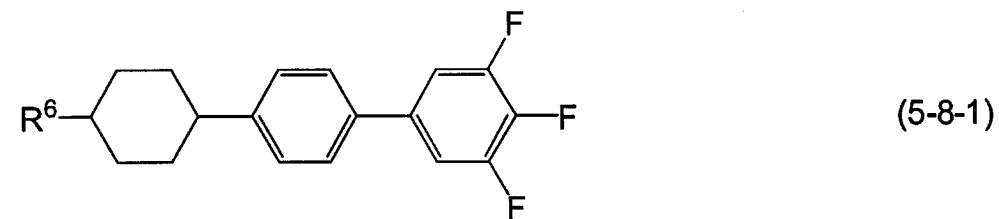
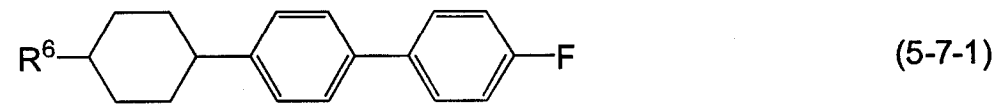
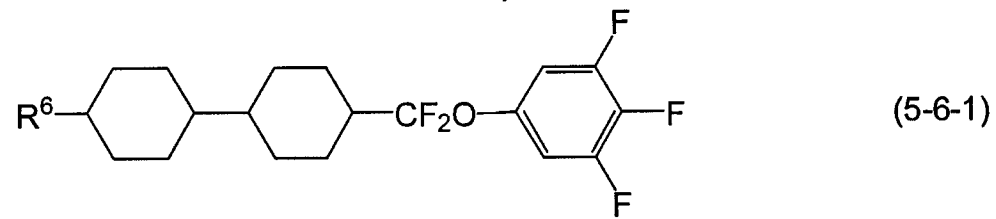
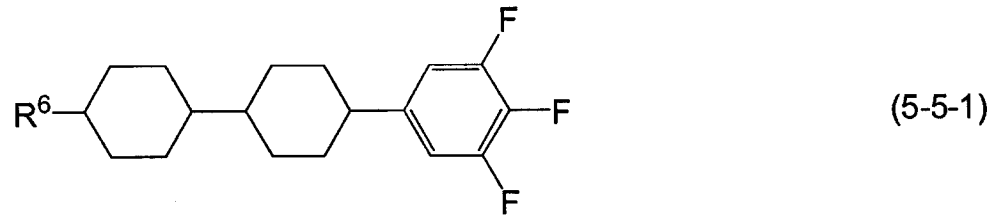
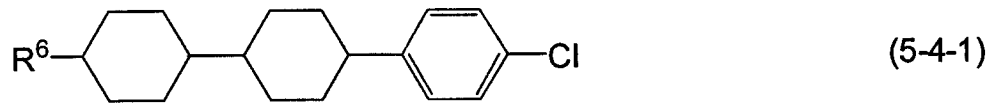
[0098]



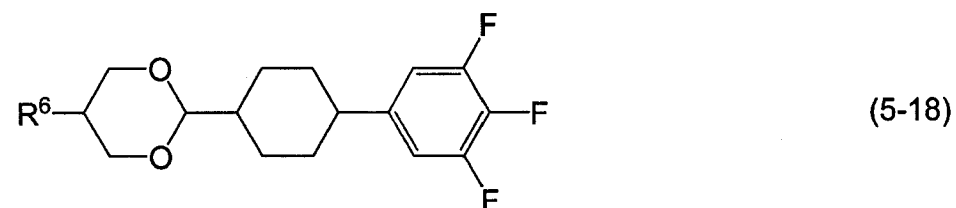
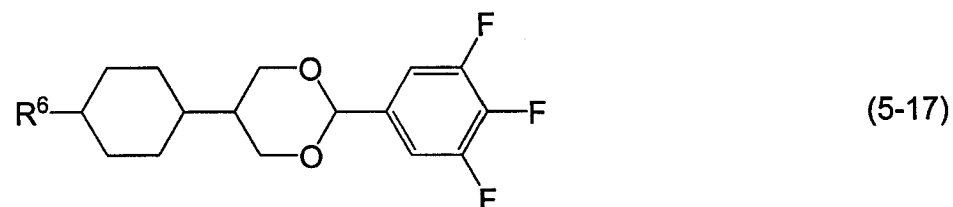
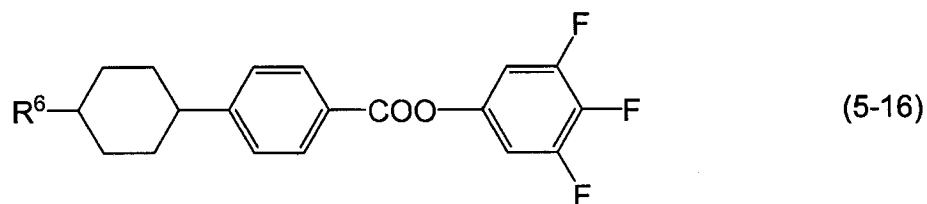
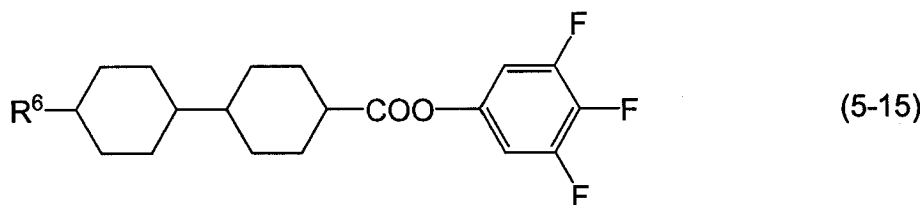
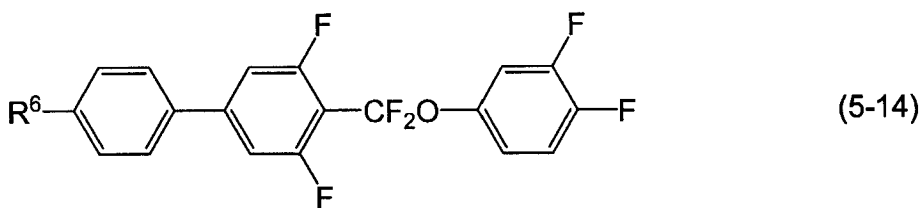
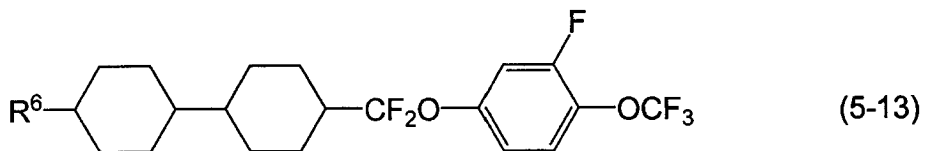
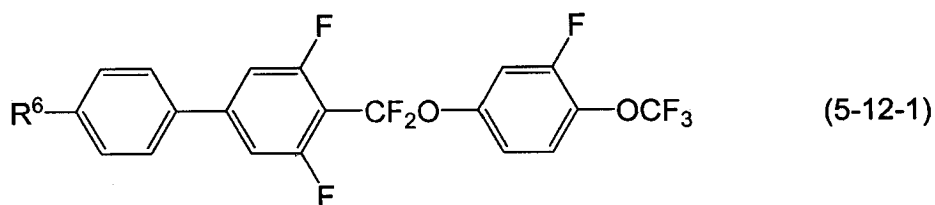
[0099]



[0100]

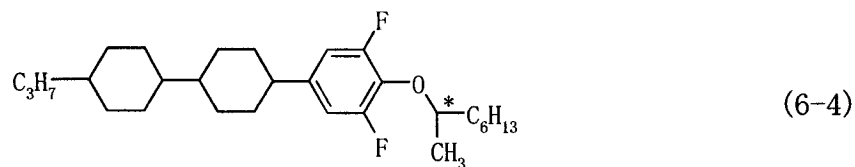
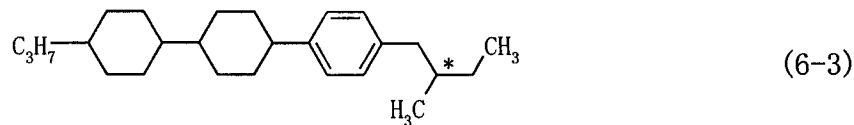
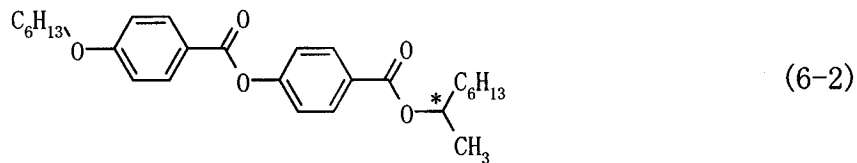
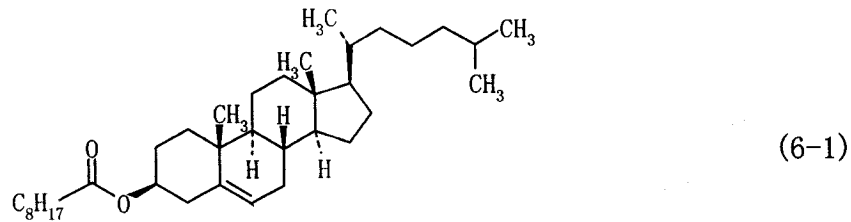


[0101]



[0102] 第六,说明可混入组成物的添加物,其为光学活性化合物、抗氧化剂、紫外线吸收剂、色素、消泡剂、可聚合化合物、聚合起始剂等。为诱发液晶的螺旋结构而得扭转角,可将光学活性化合物混入组成物,其例子为化合物(6-1)~(6-4),且比例较佳在5wt%以下,更佳为0.01~2wt%。

[0103]



[0104] 为防止因在大气中加热造成的电阻率下降,或为在长时间使用元件后不仅于室温下且于接近向列相上限温度时亦维持大电压保持率,可将抗氧化剂混入组成物。

[0105]



[0106] 抗氧化剂的较佳例是 n 为 1 ~ 9 整数的化合物 (7) 等,其中 n 为 1、3、5、7 或 9 者较佳, n 为 1 或 7 者更佳。 n 为 1 者因挥发性大,故可有效防止因大气中加热造成的电阻率下降。 n 为 7 者因挥发性小,故可有效使元件在长时间使用后不仅于室温下且于接近向列相上限温度时亦维持大电压保持率。为获得效果,抗氧化剂的比例较佳在 50ppm 以上;且该比例较佳在 600ppm 以下,以免使上限温度下降或下限温度升高。该比例更佳为 100ppm ~ 300ppm。

[0107] 紫外线吸收剂较佳例为:二苯甲酮衍生物、苯甲酸酯衍生物、三唑 (triazole) 衍生物等。又,立体阻障的胺等光稳定剂亦较佳。为得效果,该些吸收剂或稳定剂的比例较佳 50ppm 以上;且较佳 10000ppm 以下,以免使上限温度下降或下限温度升高。该比例更佳为 100 ~ 10000ppm。

[0108] 为适于宾主 (guesthost, GH) 模式元件,可将偶氮系色素、蒽醌系色素等二色性色素 (dichroic dye) 混入组成物,其比例较佳为 0.01 ~ 10wt%。为防止起泡,可将二甲硅油、甲基苯基硅油等消泡剂混入组成物。为得效果,消泡剂的比例较佳在 1ppm 以上;为防止显示不良,消泡剂的比例较佳在 1000ppm 以下。该比例更佳为 1 ~ 500ppm。

[0109] 为适于聚合物稳定配向 (PSA) 模式元件,可将可聚合化合物混入组成物,其较佳

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（环氧乙烷、环氧丙烷）、乙烯基酮等含可聚合基团的化合物。特佳例为丙烯酸酯，或甲基丙烯酸酯的衍生物。为得效果，可聚合化合物的比例较佳在 0.05wt% 以上；为防止显示不良，该比例较佳在 10wt% 以下。该比例更佳为 0.1 ~ 2wt%。可聚合化合物较佳是于光聚合起始剂等适当起始剂存在下以紫外线照射等聚合。聚合用的适当条件、起始剂的适当类型及适当的量已为本领域者周知且记载于文献。例如，作为光起始剂的 Irgacure 651™、Irgacure 184™、或 Darocure 1173™（日本汽巴（CIBA JAPAN）公司）适于自由基聚合。可聚合化合物较佳含有 0.1 ~ 5wt% 的光聚合起始剂，特佳含有 1 ~ 3wt% 的光聚合起始剂。

[0110] 第七，说明成分化合物的合成方法。这些化合物可以已知方法合成，如以下例示者。化合物 (1-1-1) 及 (2-1-1) 是以日本专利公开平 10-251186 号记载的方法合成。化合物 (4-1-1) 及 (4-4-1) 是以日本专利公开昭 59-176221 号记载的方法合成。化合物 (5-5-1) 及 (5-8-1) 是以日本专利公开平 2-233626 号记载的方法合成。抗氧化剂为市售品。式 (7) 的 n 为 1 的化合物可自奥尔德里 (Aldrich) 公司获得。n 为 7 的化合物 (7) 等是以美国专利 3660505 号说明书所记载的方法而合成。

[0111] 未记载合成方法的化合物可藉由有机合成 (Organic Syntheses (John Wiley & Sons, Inc))、有机反应 (Organic Reactions (John Wiley & Sons, Inc))、有机合成大全 (Comprehensive Organic Synthesis (Pergamon Press))、新实验化学讲座 (丸善) 等书中记载的方法合成。组成物是用周知方法，由上述方式所得的化合物而制备。例如，可将成分化合物混合，然后加热使之相互溶解。

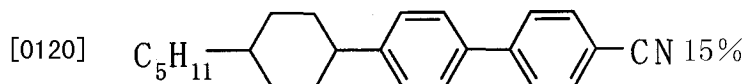
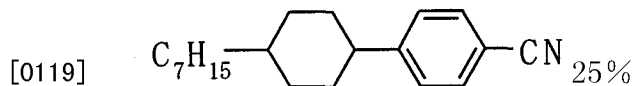
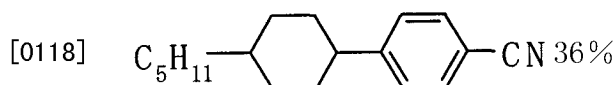
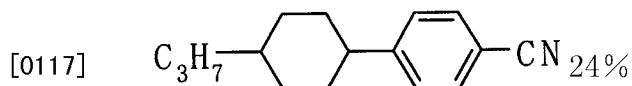
[0112] 最后说明组成物的用途。大部分组成物具有 -10℃ 以下的下限温度、70℃ 以上的上限温度，且有 0.07 ~ 0.20 的光学各向异性。含该组成物的元件有大电压保持率。该组成物适于 AM 元件，尤其是透射型 AM 元件。藉由控制成分化合物的比例或混合入其他液晶性化合物，亦可制备光学各向异性 0.08 ~ 0.25 的组成物，进而亦可制备光学各向异性 0.10 ~ 0.30 者。该组成物可作为具向列相组成物使用，并可添加光学活性化合物而作为光学活性组成物使用。

[0113] 该组成物可用于 AM 元件，亦可用于 PM 元件。该组成物可用于 PC、TN、STN、ECB、OCB、IPS、VA、PSA 等模式的 AM 元件及 PM 元件。特佳是用于 TN、OCB 或 IPS 模式 AM 元件。这些元件可为反射型、透射型或半透射型，较佳是透射型。该组成物亦可用于非晶硅 -TFT 元件或多晶硅 -TFT 元件，亦可用于将该组成物微胶囊化而制作的弧线排列向列相 (nematic curvilinear aligned phase, NCAP) 型元件，或在组成物中形成三维网状高分子的聚合物分散 (polymer dispersed, PD) 型元件。

[0114] [实例]

[0115] 为评价组成物及其中所含化合物的特性，将组成物及该化合物作为测定目标物。目标物为组成物时，即直接作为试样进行测定，并记录所得值。目标物为化合物时，则将其 (15wt%) 混入母液晶 (85wt%) 而制备测定用试样，并以外插法由测定值算出化合物的特性值：(外插值) = {(测定用试样的测定值) - 0.85 × (母液晶测定值)} / 0.15。当于该比例下在 25℃ 有层列相 (或结晶) 析出时，将化合物与母液晶的比例依序变更为 10wt% : 90wt%、5wt% : 95wt%、1wt% : 99wt%，并以外插法求出与化合物相关的上限温度、光学各向异性、粘度及介电各向异性的值。

[0116] 母液晶的成分如下,其中各成分的比例为 wt%。



[0121] 特性值依下述方法测定,大多为日本电子机械工业会标准 EIAJ·ED-2521A 记载的方法或对其加以修饰的方法。

[0122] 向列相上限温度 (N_I , $^{\circ}C$):将试样置于具偏光显微镜的熔点测定装置的加热板上,以 $1^{\circ}C/min$ 速率加热,并测定试样的一部分由向列相变为各向同性液体时的温度。有时将向列相上限温度简称为“上限温度”。

[0123] 向列相下限温度 (T_c , $^{\circ}C$):将具向列相的试样放入玻璃瓶,于 $0^{\circ}C$ 、 $-10^{\circ}C$ 、 $-20^{\circ}C$ 、 $-30^{\circ}C$ 及 $-40^{\circ}C$ 的冷冻器中保存 10 日后,观察液晶相。例如,当试样于 $-20^{\circ}C$ 下保持向列相而于 $-30^{\circ}C$ 下变为结晶或层列相时,则将 T_c 记为 $\leq -20^{\circ}C$ 。有时将向列相下限温度简称为“下限温度”。

[0124] 黏度 (体积粘度, η , $20^{\circ}C$ 下测定, $mPa \cdot s$):使用 E 型旋转粘度计进行测定。

[0125] 粘度 (旋转粘度, γ , $25^{\circ}C$ 下测定, $mPa \cdot s$):依照 M. Imai et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 259, 37 (1995) 所述方法测定。将试样放入扭转角 0° 且两玻璃基板间隔 (胞间隙) $5 \mu m$ 的元件。对 TN 元件在 $16 \sim 19.5V$ 范围内每次 $0.5V$ 递增地施加电压。在 0.2 秒不施加后,以单一矩形波 (0.2 秒矩形脉冲) 及不施加期 (2 秒) 的条件反复施加。测定该施加所致的瞬时电流的峰值电流及峰值时间。由这些测定值及 M. Imai 等人论文第 40 页的计算式 (8) 可得旋转粘度的值。该计算所需的介电各向异性的值,是使用上述测定旋转粘度的元件由下述方法求出。

[0126] 光学各向异性 (折射率各向异性, Δn , $25^{\circ}C$ 下测定):用波长 $589nm$ 的光,以接目镜上装有偏光板的阿贝 (Abbe) 折射计测定。沿一个方向摩擦主棱镜表面后,将试样滴在其上。在偏光方向与摩擦方向平行时测定折射率 $n_{//}$,垂直时测折射率 n_{\perp} ,并依 $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ 计算光学各向异性的值。

[0127] 介电各向异性 ($\Delta \epsilon$, $25^{\circ}C$ 下测定):将试样放入两玻璃基板间隔 (胞间隙) $9 \mu m$ 、扭转角 80° 的 TN 元件。向该元件施加正弦波 ($10V$, $1kHz$), 2 秒后测定液晶分子长轴方向上的介电常数 $\epsilon_{//}$ 。向该元件施加正弦波 ($0.5V$, $1kHz$), 2 秒后测定液晶分子短轴方向上的介电常数 ϵ_{\perp} ,并以 $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 的式子计算介电各向异性的值。

[0128] 临界电压 (V_{th} , $25^{\circ}C$ 下测定, V):使用大冢电子公司制 LCD5100 型亮度计测定,光源为卤素灯。将试样放入两玻璃基板间隔 (胞间隙) 约 $(0.45/\Delta n) \mu m$ 、扭转角 80° 的常白模式 TN 元件。使施加于该元件的电压 ($32Hz$, 矩形波) 以 $0.02V$ 的段差自 $0V$ 递增至 $10V$ 。其

间自垂直方向对元件照光,并测定透过元件的光量。制作该光量达最大时透射率为 100%、最小时透射率为 0% 的电压 - 透射率曲线。临界电压是透射率达到 90% 时的电压。

[0129] 电压保持率 (VHR-1, 25°C, %) : 测定用 TN 元件有聚酰亚胺配向膜,且两玻璃基板间隔 (胞间隙) 5 μm。将试样放入该元件后,利用紫外线聚合型粘接剂密封之。对该 TN 元件施加脉冲电压 (5V, 60 微秒) 进行充电,并以高速电压计测定 16.7 毫秒期间的衰减电压,求出单位周期中电压曲线与横轴之间的面积 A。电压保持率即为面积 A 相对于面积 B (未衰减时的面积) 的百分比。

[0130] 电压保持率 (VHR-2, 80°C, %) : 测定用 TN 元件有聚酰亚胺配向膜,且两玻璃基板间隔 (胞间隙) 5 μm。将试样放入该元件后,利用紫外线聚合型粘接剂密封之。对该 TN 元件施加脉冲电压 (5V, 60 微秒) 进行充电,并以高速电压计测定 16.7 毫秒期间的衰减电压,求出单位周期中电压曲线与横轴之间的面积 A。电压保持率为面积 A 相对于面积 B (未衰减时的面积) 的百分比。

[0131] 电压保持率 (VHR-3, 25°C, %) : 照紫外线后测定电压保持率,并评价对紫外线稳定性。VHR-3 大的组成物对紫外线有高稳定性。测定用 TN 元件有聚酰亚胺配向膜,且胞间隙 5 μm。将试样注入该元件,照光 20 分钟,其中光源为超高压水银灯 USH-500D (优志旺 (USHIO) 电机制),元件与光源间隔为 20cm。VHR-3 的测定是测定 16.7 毫秒期间的衰减电压。VHR-3 较佳在 90% 以上,更佳在 95% 以上。

[0132] 电压保持率 (VHR-4, 25°C, %) : 将注入试样的 TN 元件于 80°C 恒温槽内加热 500 小时后测定电压保持率,以评价对热的稳定性。VHR-4 大的组成物对热具有高稳定性。VHR-4 的测定是测定 16.7 毫秒期间的衰减电压。

[0133] 响应时间 (τ , 25°C 下测定, ms) : 使用大冢电子公司制 LCD5100 型亮度计测定,光源为卤素灯,将低通滤波器设为 5kHz。将试样放入两玻璃基板间隔 (胞间隙) 5.0 μm、扭转角 80° 的常白模式 TN 元件,对其施加矩形波 (60Hz, 5V, 0.5 秒)。其间自垂直方向对元件照光,并测定透过元件的光量。该光量达最大时透射率 100%,最小时透射率 0%。上升时间 (τ_r , 毫秒) 为透射率自 90% 变为 10% 所需时间,下降时间 (τ_f , 毫秒) 为透射率自 10% 变为 90% 所需时间,响应时间是如此求得的上升时间与下降时间的和。

[0134] 电阻率 (ρ , 25°C 下测定, $\Omega \cdot \text{cm}$) : 将 1.0mL 试样注入具电极的容器,向其施加直流电压 (10V),并测定 10 秒后的直流电流,再依下式算出电阻率 : (电阻率) = {(电压) × (容器的电容)} / {(直流电流) × (真空的介电常数)}。

[0135] 气相层析分析 : 使用岛津制作所制 GC-14B 型气相层析仪,载气为氦 (2mL/min),试样汽化室设为 280°C,检测器 (火焰游离检测器) 为 300°C。使用 Agilent Technologies Inc. 制毛细管柱 DB-1 (长 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μm; 固定液相为二甲基聚硅氧烷; 无极性) 将成分化合物分离。将该管柱于 200°C 下保持 2 分钟后,以 5°C/min 速率升至 280°C。试样制成 0.1wt% 丙酮溶液后,将其中 1 μL 注入试样汽化室。记录器为岛津制作所制 C-R5A 色谱仪 (Chromatopac) 或其同等品。所得的气相层析图中显示与成分化合物对应的波峰的滞留时间及波峰的面积。

[0136] 稀释试样用溶剂亦可用氯仿、己烷等。为分离成分化合物,亦可使用以下毛细管柱 : 安捷伦科技公司 (Agilent Technologies Inc.) 制 HP-1 (长 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μm)、雷斯泰克 (Restek) 公司制 Rtx-1 (长 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μm)、SGE 国际

公司 (SGE International Pty. Ltd) 制 BP-1 (长 30m, 内径 0.32mm, 膜厚 0.25 μ m)。为防化合物波峰重迭, 亦可使用岛津制作所制 CBP1-M50-025 (长 50m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m)。

[0137] 组成物所含液晶性化合物比例可以如下方法算出。可利用气相层析仪来检测液晶性化合物。气相层析图中波峰面积比相当于液晶性化合物的比例 (摩尔比)。使用上述毛细管柱时, 可将各液晶性化合物的校正系数看作 1。因此, 可由波峰面积比算出液晶性化合物的比例 (wt%)。





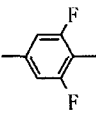
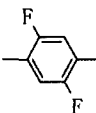


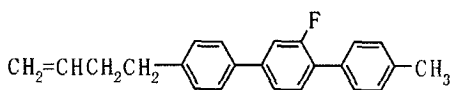
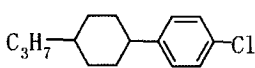
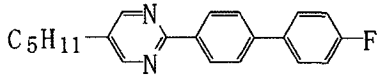
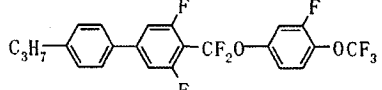
[0138] 接着以实例详细说明本发明, 但本发明不受其限制。比较例及实例中的化合物是依下表 3 的定义用符号表示。

[0139] 表 3 中与 1,4-亚环己基相关的立体构型为反式。实例中位于符号后的括号内的编号对应化合物的编号, 符号 (-) 表示其他液晶性化合物。液晶性化合物的比例是相对液晶组成物的总重量的重量百分比 (wt%), 液晶组成物中除该液晶性化合物以外还有杂质。最后汇总组成物的特性值。

[0140] 表 3. 使用符号的化合物的表示方法

[0141] $R-(A_1)-Z_1-\cdots-Z_n-(A_n)-R'$

[0142]

1)左末端基 R-	符号	4)环结构 -A _n -	符号
C _n H _{2n+1} -	n-		H
C _n H _{2n+1} O-	nO-		B
C _m H _{2m+1} OC _n H _{2n} -	mOn-		B (F)
CH ₂ =CH-	V-		B (2F)
C _n H _{2n+1} -CH=CH-	nV-		B (F,F)
CH ₂ =CH-C _n H _{2n} -	Vn-		B (2F,5F)
C _m H _{2m+1} -CH=CH-C _n H _{2n} -	mVn-		Py
CF ₂ =CH-	VFF-		G
CF ₂ =CH-C _n H _{2n} -	VFFn-		
2)右末端基 -R'	符号		
-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		
-CH=CF ₂	-VFF		
-F	-F		
-Cl	-Cl		
-OCF ₃	-OCF ₃		
-C≡N	-C		
3)键结基 -Z _n -	符号		
-C ₂ H ₄ -	2		
-COO-	E		
-CH=CH-	V		
-C≡C-	T		
-CF ₂ O-	X		
5)表示例			
例1 V2-BB (F)B-1		例2 3-HB-CL	
			
例3 5-PyBB-F		例4 3-BB (F,F)XB (F)-OCF3	
			

[0143] [比较例 1]

[0144] 自日本专利公开平 10-251186 号揭示的组成物中选实例 41, 根据在于其含有化合物 (1-1-1) 且上限温度最高。该组成物的成分及特性如下。由于其旋转粘度未作记载, 故而制备本组成物, 并以上述方法测定其旋转粘度。

[0145]

3-HB(F,F)XB(F,F)-F	(5)	5%
3-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	5%
2-HHB(F)-F	(5)	2%
3-HHB(F)-F	(5)	2%
5-HHB(F)-F	(5)	2%
2-HBB(F)-F	(5)	6%
3-HBB(F)-F	(5)	6%
2-H2BB(F)-F	(5)	9%
3-H2BB(F)-F	(5)	9%
3-HBB(F,F)-F	(5-8-1)	25%
5-HBB(F,F)-F	(5-8-1)	19%
101-HBBH-4	(-)	5%
101-HBBH-5	(-)	5%

[0146] NI = 95.1°C, $\Delta n = 0.132$, $\Delta \epsilon = 8.8$, $V_{th} = 1.72V$, $\gamma_1 = 194.5mPa \cdot s$ 。

[0147] [比较例 2]

[0148] 自日本专利公开平 10-251186 揭示的组成物中选实例 43, 根据在其含化合物 (1-2-1)、(4-1-1) 及 (4-4-1), 上限温度高且旋转粘度最小; 其成分及特性如下。由于 25°C 下旋转粘度未记载, 故制备本组成物, 并以上述方法测定。

[0149]

3-HB(F,F)XB(F,F)-F	(5)	4%
3-HHBXB(F,F)-F	(1-2-1)	4%
3-BEB(F)-C	(-)	8%
3-HB-C	(-)	8%
V-HB-C	(-)	8%
1V-HB-C	(-)	8%
3-HB-O2	(4-2-1)	3%
V2-HH-3	(4-1-1)	14%
1V2-HH-3	(4-1-1)	7%
V2-HHB-1	(4-4-1)	7%

[0150]

3-HHB-1	(4-4-1)	5%
3-HHEB-F	(5)	7%
3-H2BTB-2	(-)	6%
3-H2BTB-3	(-)	6%
3-H2BTB-4	(-)	5%

[0151] NI = 92.9℃, $\Delta n = 0.131$, $\Delta \varepsilon = 9.5$, $V_{th} = 1.98V$, $\gamma_1 = 115\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0152] [实例 1]

[0153]

3-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	5%
4-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	7%
5-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	5%
4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	8%
5-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	8%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	5%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	5%
V-HH-3	(4-1-1)	45%
1V-HH-3	(4-1-1)	6%
V-HHB-1	(4-4-1)	6%

[0154] NI = 105.0℃, $T_c \leq -30℃$, $\Delta n = 0.117$, $\Delta \varepsilon = 5.0$, $V_{th} = 2.65V$, $\gamma_1 = 85.2\text{mPa} \cdot \text{s}$, $\tau = 12.8\text{ms}$, $VHR-1 = 99.1\%$, $VHR-2 = 98.4\%$, $VHR-3 = 98.2\%$ 。

[0155] [实例 2]

[0156]

3-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	5%
3-HHBXB(F、F)-F	(1-2-1)	5%
3-HB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-2-1)	5%
3-HHEBH-3	(3-1-1)	3%
5-HB(F)BH-3	(3-3-1)	7%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	7%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	7%
3-HB-CL	(5-1-1)	21%
1V2-BB-F	(5-2)	10%

[0157]

1V2-BB-CL	(5-3)	8%
2-HHB-CL	(5-4-1)	6%
2-HHB-CL	(5-4-1)	6%
3-HBB-F	(5-7-1)	5%
3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(5-11-1)	5%

[0158] NI = 97.0 °C, Tc ≤ -30 °C, Δn = 0.153, Δε = 5.1, Vth = 2.58V, γ1 = 113.0mPa·s, τ = 15.6ms, VHR-1 = 99.0%, VHR-2 = 98.1%, VHR-3 = 98.0%。

[0159] [实例 3]

[0160]

3-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	6%
4-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	3%
5-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	4%
3-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	4%
4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	7%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	5%
V-HH-3	(4-1-1)	49%
V-HHB-1	(4-4-1)	7%
1-BB(F)B-2V	(4-6-1)	5%
2-BB(F)B-2V	(4-6-1)	5%
3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(5-11-1)	5%

[0161] NI = 95.8 °C, Tc ≤ -30 °C, Δn = 0.120, Δε = 4.9, Vth = 2.67V, γ1 = 68.2mPa·s, τ = 8.8ms, VHR-1 = 99.3%, VHR-2 = 98.3%, VHR-3 = 98.2%。

[0162] [实例 4]

[0163]

3-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	4%
4-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	6%
5-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	6%
3-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	3%
4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	7%
5-HBBH-3	(3-2-1)	5%
V-HH-3	(4-1-1)	39%

[0164]

1V2-BB-1	(4-3-1)	5%
V-HHB-1	(4-4-1)	5%
2-BB(F)B(F,F)-F	(5-9-1)	5%
3-BB(F)B(F,F)-F	(5-9-1)	5%
5-BB(F)B(F,F)-F	(5-9-1)	5%
3-HHBB(F,F)-F	(-)	5%

[0165] NI = 96.1 °C, Tc ≤ -30 °C, Δn = 0.124, Δε = 7.1, Vth = 2.09V, γ1 = 78.5mPa·s, τ = 11.5ms, VHR-1 = 99.2%, VHR-2 = 98.3%, VHR-3 = 98.2%。

[0166] [实例 5]

[0167]

3-HHBXB(F,F)-F	(1-2-1)	4%
4-HHBXB(F,F)-F	(1-2-1)	4%
5-HHBXB(F,F)-F	(1-2-1)	3%
3-HBB(F,F)XB(F,F)-F	(2-3-1)	4%
4-HBB(F,F)XB(F,F)-F	(2-3-1)	3%
3-HHEBH-3	(3-1-1)	6%
3-HHEBH-4	(3-1-1)	6%
3-HHEBH-5	(3-1-1)	3%
2-HH-3	(4-1-1)	15%
3-HH-4	(4-1-1)	11%
3-HH-O1	(4-1-1)	10%
3-HB-O2	(4-2-1)	4%
7-HB-1	(4-2-1)	5%
3-HHB-1	(4-4-1)	3%
3-HHEH-5	(4)	3%
3-HHB(F,F)-F	(5-5-1)	5%
3-HHXB(F,F)-F	(5-6-1)	5%
3-HHEB(F,F)-F	(5-15)	3%
3-HBEB(F,F)-F	(5-16)	3%

[0168] NI = 104.4 °C, Tc ≤ -30 °C, Δn = 0.083, Δε = 3.4, Vth = 3.16V, γ1 = 79.2mPa·s, τ = 11.9ms, VHR-1 = 99.1%, VHR-2 = 98.1%, VHR-3 = 98.0%。

[0169] [实例 6]

[0170]

3-HBBXB(F)-OCF3	(1-1-2)	6%
3-HHBXB(F)-OCF3	(1-2-2)	6%
4-BB(F)B(F,F)XB(F)-OCF3	(2-1-2)	4%
4-HB(F)B(F,F)XB(F)-OCF3	(2-2-2)	3%
4-HBB(F,F)XB(F)-OCF3	(2-3-2)	5%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	5%
5-HBB(F)B-2	(3-4-1)	5%
V-HH-4	(4-1-1)	12%
V-HH-5	(4-1-1)	20%
1V-HH-3	(4-1-1)	10%
3-HHB-2	(4-4-1)	4%
3-HBB(F,F)-F	(5-8-1)	10%
3-BB(F,F)XB(F)-OCF3	(5-12-1)	6%
3-HHXB(F)-OCF3	(5-13)	4%

[0171] NI = 99.0 °C, Tc ≤ -30 °C, Δn = 0.121, Δε = 5.9, Vth = 2.32V, γ1 = 89.2mPa·s, τ = 13.2ms, VHR-1 = 99.3%, VHR-2 = 98.2%, VHR-3 = 98.1%。

[0172] [实例 7]

[0173]

4-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	8%
4-HBBXB(F)-F	(1-1-3)	4%
4-HHBXB(F)-F	(1-2-3)	5%
4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	7%
5-BB(F)B(F,F)XB(F)-OCF3	(2-1-2)	3%
5-HBBH-3	(3-2-1)	3%
5-HB(F)BH-3	(3-3-1)	4%
V-HH-3	(4-1-1)	38%
2-BB(F)B-3	(4-6-1)	6%
2-BB(F)B-5	(4-6-1)	6%

[0174]

3-HBB(F,F)-F	(5-8-1)	3%
3-BB(F,F)XB(F,F)-F	(5-11-1)	6%
3-BB(F,F)XB(F)-F	(5-14)	4%
1O1-HBBH-4	(-)	3%

[0175] NI = 98.5 °C, T_c ≤ -30 °C, Δn = 0.127, Δε = 6.2, V_{th} = 2.25V, γ₁ = 81.6mPa·s, τ = 12.9ms, VHR-1 = 99.0%, VHR-2 = 98.1%, VHR-3 = 98.0%。

[0176] [实例 8]

[0177]

4-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	4%
5-HBBXB(F,F)-F	(1-1-1)	5%
4-BB(F)B(F,F)XB(F,F)-F	(2-1-1)	9%
3-HHEBH-3	(3-1-1)	5%
3-HHEBH-4	(3-1-1)	5%
V-HH-3	(4-1-1)	14%
3-HH-VFF	(4-1)	23%
V2-BB-1	(4-3-1)	4%
V-HHB-1	(4-4-1)	6%
3-P y BB-F	(5-10-1)	4%
4-P y BB-F	(5-10-1)	4%
5-P y BB-F	(5-10-1)	4%
3-HGB(F,F)-F	(5-17)	4%
5-HGB(F,F)-F	(5-17)	4%
5-GHB(F,F)-F	(5-18)	5%

[0178] NI = 102.7 °C, T_c ≤ -30 °C, Δn = 0.116, Δε = 6.7, V_{th} = 2.10V, γ₁ = 79.4mPa·s, τ = 11.1ms, VHR-1 = 99.0%, VHR-2 = 98.0%, VHR-3 = 98.0%。

[0179] 实施例 1 ~ 8 的组成物与比较例 1 及 2 的组成物相比, 具有较小的旋转粘度。因此, 本发明的液晶组成物与专利文献 1 所揭示的液晶组成物相比, 具有更良好的特性。

[0180] 产业上的可利用性

[0181] 本发明的液晶组成物在向列相上限温度高、向列相下限温度低、粘度小、光学各向异性大、介电各向异性大、电阻率大、对紫外线稳定性高、对热稳定性较高、螺距短等特性中充分具备至少一个, 或于至少上述两特性间有适当平衡, 故使用该组成物的液晶显示元件有短响应时间、大电压保持率、高对比度、长寿命等, 故适于 AM 元件等, 而可用于液晶投影机、液晶电视等。