



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1912052 B

(45) 授权公告日 2013.01.30

(21) 申请号 200610108763.3

CN 1521547 A, 2004.08.18, 全文.

(22) 申请日 2006.08.09

审查员 张浥静

(30) 优先权数据

102005038039.5 2005.08.09 DE

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 M·克拉森-梅默 M·布雷默

B·霍尔农 W·施密特 R·温根

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

代理人 刘明海

(51) Int. Cl.

C09K 19/34 (2006.01)

H01J 31/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2002055463 A1, 2002.07.18, 实施例

1-23、权利要求 1-10.

JP 2001064216 A, 2001.03.24, 全文.

DE 10101022 A1, 2002.07.18, 全文.

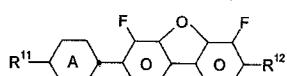
权利要求书 4 页 说明书 41 页

(54) 发明名称

液晶介质

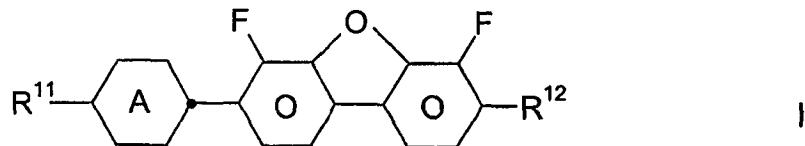
(57) 摘要

本发明涉及基于极性化合物混合物的液晶  
介质，其包含至少一种式 I 的化合物，其中，R<sup>11</sup>、  
R<sup>12</sup>和——具有在权利要求 1 中所示的含义，  
本发明还涉及本发明液晶介质用于基于 VA、ECB、  
PALC、FFS 或 IPS 效应的有源矩阵显示器的用途。



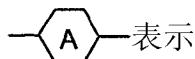
I

## 1. 基于极性化合物混合物的液晶介质, 其包含至少一种式 I 的化合物



其中

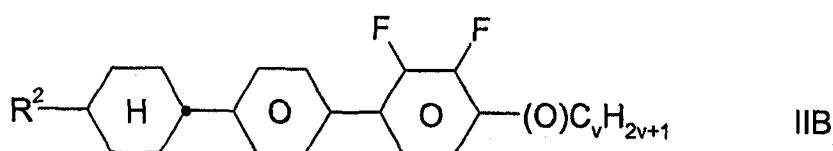
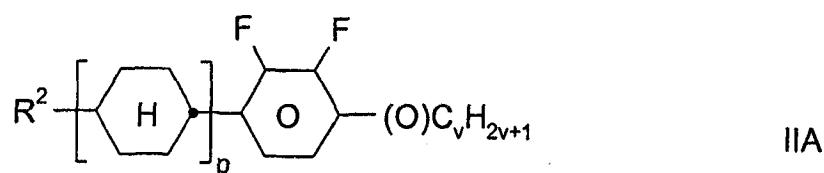
R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 彼此独立地各自表示具有最多至 15 个碳原子的烷基或链烯基, 所述烷基或链烯基是未取代的, 在此, 另外, 在这些基团中一个或多个 CH<sub>2</sub> 基团可以被 -O- 以 O 原子不直接彼此连接的方式替代,



a) 1,4- 亚环己烯基或 1,4- 亚环己基, 其中一个或两个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 -O- 替代,

b) 1,4- 亚苯基, 其中一个或两个 CH 基团可以被 N 替代, 其中, 基团 a)、b) 可以被一个或两个氟原子单取代或多取代,

其中该液晶介质另外还包含一种或多种式 II A 和 / 或式 II B 的化合物



其中

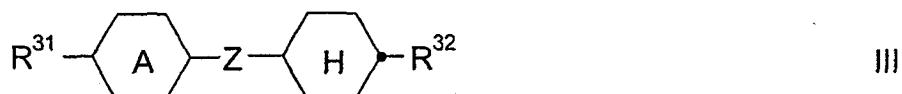
R<sup>2</sup> 表示具有最多至 15 个碳原子的烷基或链烯基, 所述烷基或链烯基为未取代的或由卤素至少单取代的, 在此, 另外, 在这些基团中一个或多个 CH<sub>2</sub> 基团可以彼此独立地各自被 -O- 以 O 原子不直接彼此连接的方式替代,

p 为 1 或 2, 和

v 为 1 至 6,

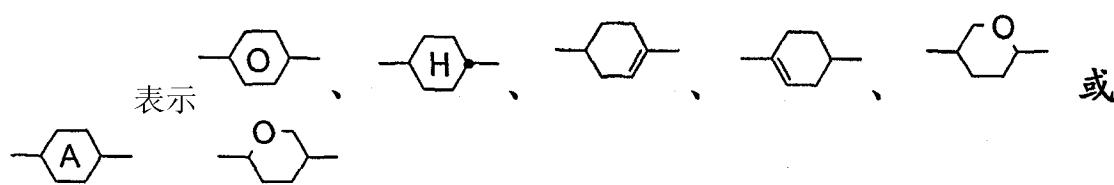
并且在作为整体的混合物中, 式 I 化合物的比例为至少 2 重量%, 并且在作为整体的混合物中, 式 II A 和 / 或 II B 化合物的比例为至少 20 重量%。

## 2. 权利要求 1 的液晶介质, 其特征在于它另外还包含一种或多种式 III 的化合物



其中

R<sup>31</sup> 和 R<sup>32</sup> 彼此独立地各自表示具有最多至 12 个碳原子的直链烷基、链烯基、烷氧基烷基或烷氧基, 和

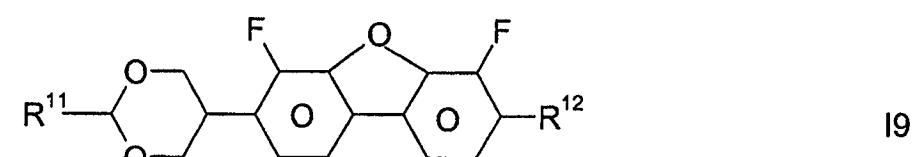
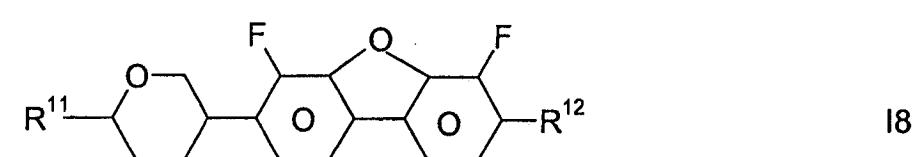
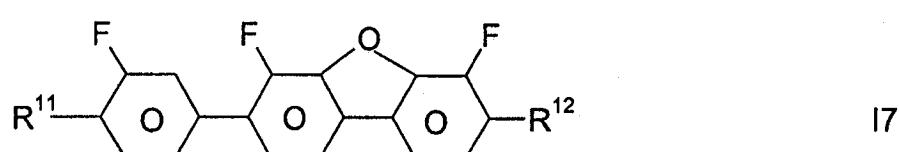
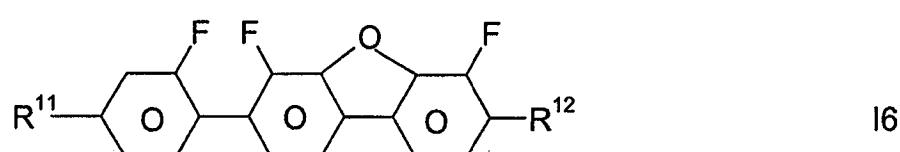
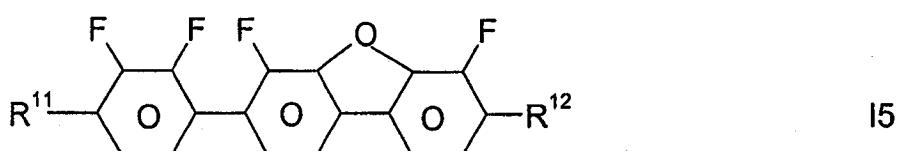
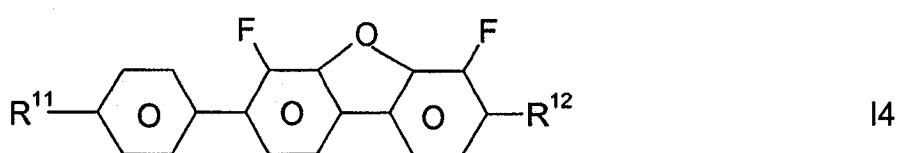
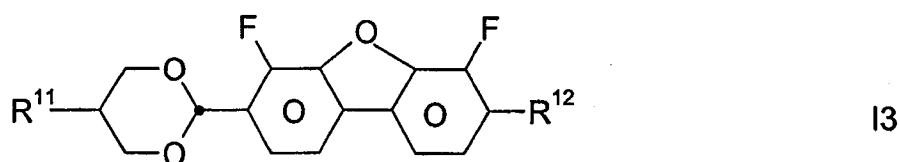
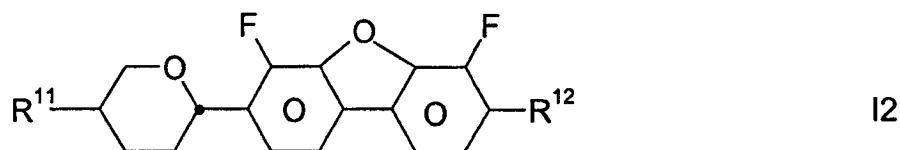
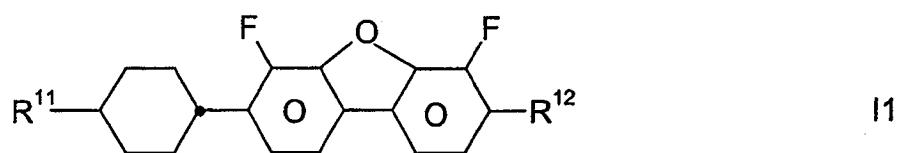


Z 表示单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 或 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 。

3. 权利要求 1 或 2 的液晶介质, 其特征在于它包含一种、两种、三种、四种或更多种式 I 的化合物。

4. 权利要求 2 至 3 中任一项的液晶介质, 其特征在于在作为整体的混合物中, 式 III 化合物的比例为至少 3 重量%。

5. 权利要求 1 至 4 中任一项的液晶介质, 其特征在于它包含至少一种选自式 I1 至 I9 的化合物



其中

$R^{11}$  和  $R^{12}$  具有在权利要求 1 中所示的含义。

6. 权利要求 1 至 5 中任一项的液晶介质,其特征在于它包含 2-20 重量% 的一种或多种式 I 的化合物和

20-80 重量% 的一种或多种式 IIA 和 / 或式 IIB 的化合物，

其中式 I 和式 IIA 和 / 或式 IIB 的化合物的总量为 ≤ 100 重量%。

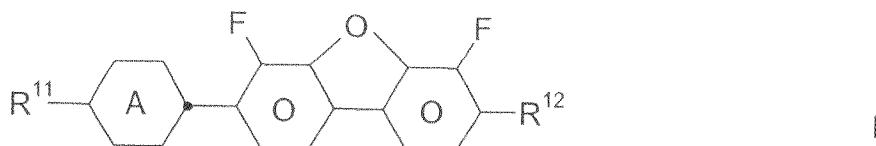
7. 基于 VA、ECB、PALC、FFS 或 IPS 效应的采用有源矩阵寻址的电光显示器，其特征在于它包含作为电介质的权利要求 1 至 6 中任一项的液晶介质。

## 液晶介质

### 技术领域

[0001] 本发明涉及基于极性化合物混合物的液晶介质，其包含至少一种式 I 的化合物

[0002]



[0003] 其中

[0004] R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 彼此独立地各自表示 H、具有最多至 15 个碳原子的烷基或链烯基，所述烷基或链烯基是未取代的、由 CN 或 CF<sub>3</sub> 单取代的或由卤素至少单取代的，在此，另外，在这些基团中一个或多个 CH<sub>2</sub> 基团可以被 -O-、-S-、——、-C≡C-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-OC-O- 或 -O-CO- 以 O 原子不直接彼此连接的方式替代，

[0005] ——A—表示

[0006] a) 1,4- 亚环己烯基或 1,4- 亚环己基，其中一个或两个非相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 -O- 或 -S- 替代，

[0007] b) 1,4- 亚苯基，其中一个或两个 CH 基团可以被 N 替代，

[0008] c) 选自如下基团的基团：哌啶-1,4-二基、1,4- 亚双环 [2.2.2] 辛基、萘-2,6-二基、十氢萘-2,6-二基、1,2,3,4- 四氢萘-2,6-二基、菲-2,7-二基和芴-2,7-二基，其中，基团 a)、b) 和 c) 可以被卤素原子，优选一个或两个氟原子单取代或多取代。

[0009] 这种类型的介质可特别用于基于 ECB 效应的采用有源矩阵寻址的电光显示器和用于 IPS(平面内切换) 显示器。本发明的介质优选具有负介电各向异性。

### 背景技术

[0010] 电控双折射，ECB(电控双折射)效应，或 DAP(配向相(aligned phase)形变)效应的原理在 1971 年被首次描述 (M. F. Schieckel 和 K. Fahrenschon, “具有在电场中垂直取向的向列型液晶的变形 (Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields)”, Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912)。随后是 J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) 以及 G. Labrunie 和 J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869) 发表的文章。

[0011] 由 J. Robert 和 F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) 和 H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) 发表的文章已表明，为了使液晶相适合用于基于 ECB 效应的高信息显示器元件，液晶相必须具有高数值的弹性常数比 K<sub>3</sub>/K<sub>1</sub>，高数值的光学各向异性 Δ n 值和介电各向异性 Δ ε 的数值为 ≤ -0.5。基于 ECB 效应的电光显示器元件具有垂面(homeotropic)边缘配向(VA 技术=垂直配向)。介电负性的液晶介质也可用于使用所谓 IPS 效应的显示器中。

[0012] 在电光显示器元件中这种效应的工业应用需要 LC 相，其必须遵从多种要求。这里

特别重要的是对湿度、空气和物理影响,例如热,红外、可见光和紫外区中的辐射,和直流电场和交变电场的化学抵抗性。

[0013] 另外,可工业上使用的 LC 相需要具有在合适的温度范围内的液晶中间相和低粘度。

[0014] 迄今为止已经公开的具有液晶中间相的化合物系列中,尚没有一种系列包括一种单一化合物,其满足所有这些要求。因此,为了获得可用作 LC 相的物质,一般制备由 2 至 25 种化合物,优选 3 至 18 种化合物形成的混合物。然而,不曾可能用此方法容易地制备最佳的相,因为迄今为止还不能得到具有显著负性介电各向异性和足够长期稳定性的液晶材料。

[0015] 矩阵液晶显示器 (MLC 显示器) 是已知的。可用于单个象素的单独切换的非线性元件为例如,有源元件 (即晶体管)。于是使用术语“有源矩阵”,在此可区分为两种类型:

[0016] 1. 在作为基板的硅片上的 MOS(金属氧化物半导体) 晶体管

[0017] 2. 在作为基板的玻璃板上的薄膜晶体管 (TFT)。

[0018] 在类型 1 的情况下,所用的电光效应通常是动态散射或主客体效应。使用单晶硅作为基板材料限制了显示器的尺寸,因为甚至各种不同的分显示器的模块组装也会在接合点处导致一些问题。

[0019] 在优选的更有前景的类型 2 的情况下,所用的电光效应通常为 TN 效应。

[0020] 区分为两种技术:包含化合物半导体的 TFT,例如 CdSe,或基于多晶硅或无定形硅的 TFT。后一种技术在全世界范围内正被深入研究。

[0021] 将 TFT 矩阵施加到显示器的一个玻璃板的内侧,同时另一个玻璃板在其内侧上携带透明反电极。与象素电极的尺寸相比,TFT 非常小并且对图像基本上没有不利作用。这种技术也可以扩展到全色容显示器,其中红色、绿色和蓝色滤光片的马赛克以如下方式排列:滤光片元件是在每个可切换象素的对面。

[0022] 迄今为止已公开的 TFT 显示器通常作为在透射中具有交叉偏振片的 TN 液晶盒 (cell) 的形式操作并且是背后照明的。

[0023] 这里术语“MLC 显示器”包括任何具有集成非线性元件的矩阵显示器,即除了有源矩阵外,也包括具有无源元件的显示器,所述无源元件如变阻器或二极管 (MIM = 金属 - 绝缘体 - 金属)。

[0024] 这种类型的 MLC 显示器尤其适合于 TV 应用 (例如袖珍 TV) 或适合于在汽车或飞机构造中的高信息显示器。除了关于对比度的角度依赖性和响应时间方面的问题以外,还有由于液晶混合物的不足够高的电阻率而引起的在 MLC 显示器方面的困难 [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, 1984 年 9 月 : 由双阶段二极管环控制的 210-288 矩阵 LCD (A 210-288Matrix LCD Controlled by Double StageDiode Rings), 第 141 页及后几页, 巴黎; STROMER, M., Proc. Eurodisplay84, 1984 年 9 月 : 用于电视液晶显示器的矩阵寻址的薄膜晶体管的设计 (Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays), 第 145 页及后几页, 巴黎]。随着电阻的降低, MLC 显示器的对比度变差。因为液晶混合物的电阻率在 MLC 显示器寿命期间通常由于与显示器的内表面的相互作用而降低,所以对于必须在长操作期间内具有可接受电阻值的显示器而言,高 (初始) 电阻是非常重要的。

[0025] 迄今为止已公开的 MLC-TN 显示器的缺点是它们的比较低的对比度, 相对高的视角依赖性和在这些显示器中产生灰度的难度。

[0026] 因此继续强烈需求 MLC 显示器, 该显示器具有非常高的电阻率, 同时具有宽的操作温度范围、短响应时间和低阈值电压, 借助于其可以产生各种灰度。

## 发明内容

[0027] 本发明的目的是提供 MLC 显示器, 其不仅用于监视器和 TV 应用, 还用于移动电话和导航系统, 所述 MLC 显示器基于 ECB 或 IPS 效应, 没有上文所述缺点或只在较低程度上具有所述缺点, 同时还具有非常高的电阻率值。特别地, 对于移动电话和导航系统, 必须确保所述 MLC 显示器在极高和极低的温度下也可工作。

[0028] 令人惊奇地, 现在已经发现, 如果将包含至少一种式 I 的化合物的向列型液晶混合物用于这些显示器元件中, 就可以达到本发明的目的。式 I 的化合物是已知的, 例如从 WO 2002/055463 中已知。

[0029] 因此本发明涉及基于极性化合物的混合物的液晶介质, 其包含至少一种式 I 的化合物。

[0030] 本发明的混合物具有清亮点  $\geq 85^{\circ}\text{C}$  的非常宽的向列相范围, 非常有利的电容阈值, 相对高的保持比值和同时具有在  $-30^{\circ}\text{C}$  和  $-40^{\circ}\text{C}$  下非常良好的低温稳定性以及非常低的旋转粘度。此外, 本发明的混合物的突出之处还在于清亮点和旋转粘度之间的良好比值和高的负介电各向异性。

[0031] 本发明混合物的一些优选的实施方案如下所示:

[0032] a) 在式 I 的化合物中的 R<sup>11</sup> 和 / 或 R<sup>12</sup> 优选为 H、具有最多至 6 个碳原子的烷基、链烯基或烷氧基; R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 特别优选为烷基, 其中所述烷基可以是相同的或不同的。R<sup>12</sup> 非常特别优选为烷氧基或链烯氧基。

[0033] b) 液晶介质, 其中式 I 中的 R<sup>11</sup> 优选具有如下含义: 直链烷基、乙烯基、1E-链烯基或 3-链烯基。

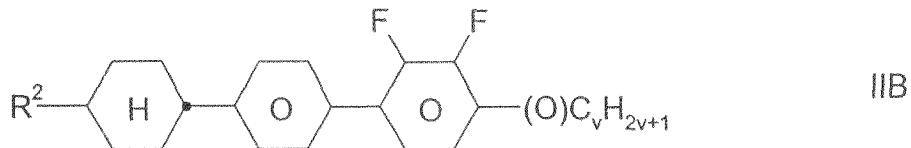
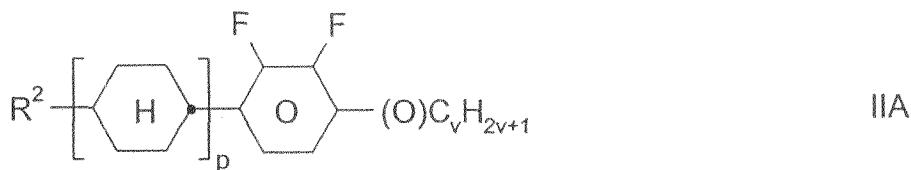
[0034] 如果 R<sup>1</sup> 为链烯基, 则其优选为 CH<sub>2</sub> = CH, CH<sub>3</sub>-CH = CH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-CH = CH, CH<sub>2</sub> = CH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或 CH<sub>3</sub>-CH = CH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

[0035] c) 液晶介质, 其包含一种、两种、三种、四种或更多种, 优选一种或两种的式 I 的化合物。

[0036] d) 液晶介质, 其中在作为整体的混合物中, 式 I 化合物的比例为至少 2 重量%, 优选至少 4 重量%, 特别优选 2-20 重量%。

[0037] e) 液晶介质, 其另外还包含一种或多种式 II A 和 / 或式 II B 的化合物

[0038]



[0039] 其中

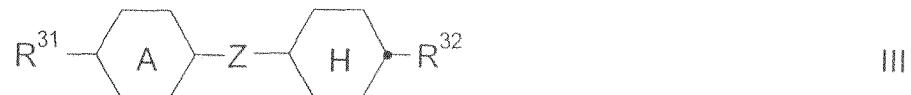
[0040] R<sup>2</sup> 具有对于 R<sup>11</sup> 表示的含义

[0041] p 为 1 或 2, 和

[0042] v 为 1 至 6。

[0043] f) 液晶介质, 其另外还包含一种或多种式 III 的化合物

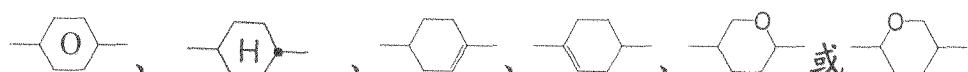
[0044]



[0045] 其中

[0046] R<sup>31</sup> 和 R<sup>32</sup> 彼此独立地各自表示具有最多至 12 个碳原子的直链烷基、链烯基、烷氧基烷基或烷氨基，并且

[0047] ——(A)—表示



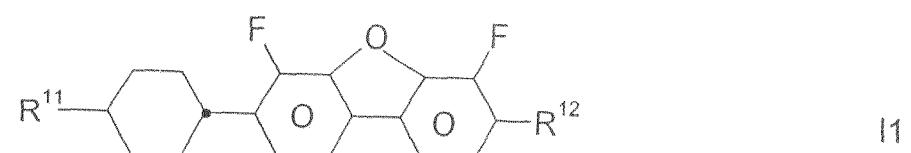
[0048] Z 表示单键、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH = CH-、-CF<sub>2</sub>O-、-OCF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-COO-、-OCO-、-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>- 或 -CF = CF-。

[0049] g) 液晶介质, 其中在作为整体的混合物中, 式 II A 和 / 或式 II B 的化合物的比例为至少 20 重量%。

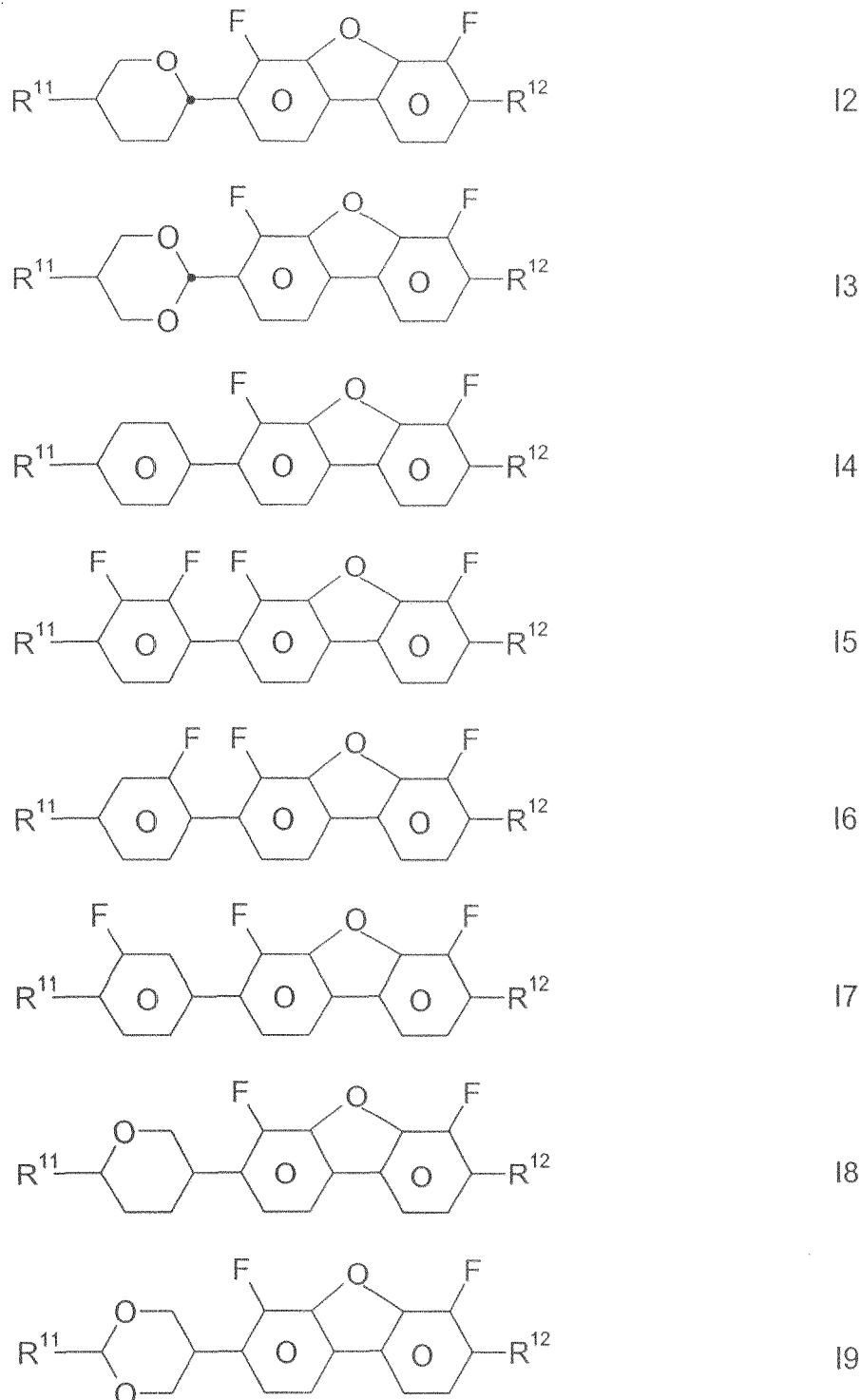
[0050] h) 液晶介质, 其中在作为整体的混合物中, 式 III 的化合物的比例为至少 5 重量%。

[0051] i) 液晶介质, 其包含至少一种选自于通式 I 1 至 I 9 的化合物

[0052]

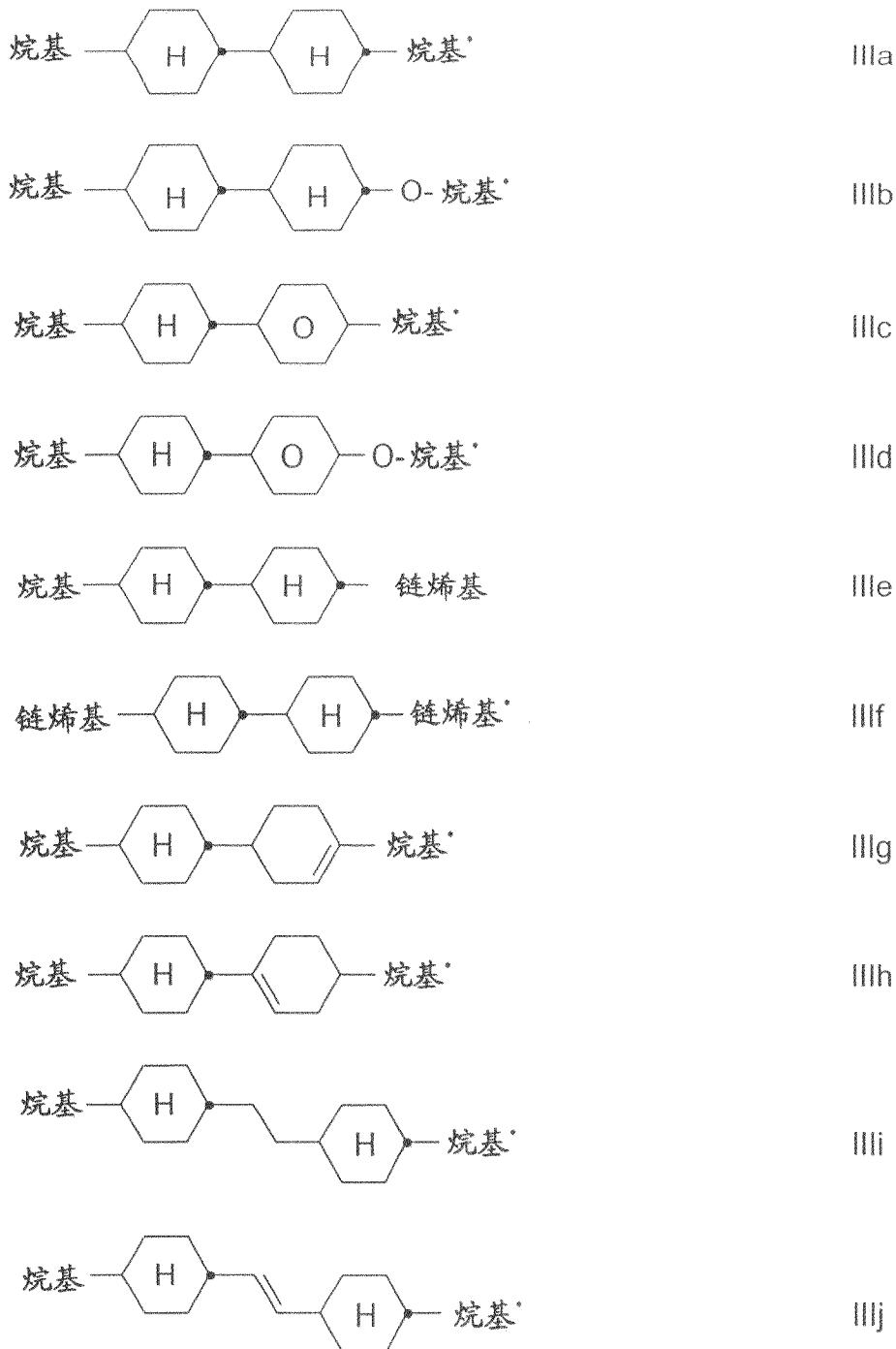


[0053]



[0054] j) 液晶介质, 其另外还包含一种或多种选自式 III a 至式 III j 的化合物

[0055]



[0056] 其中

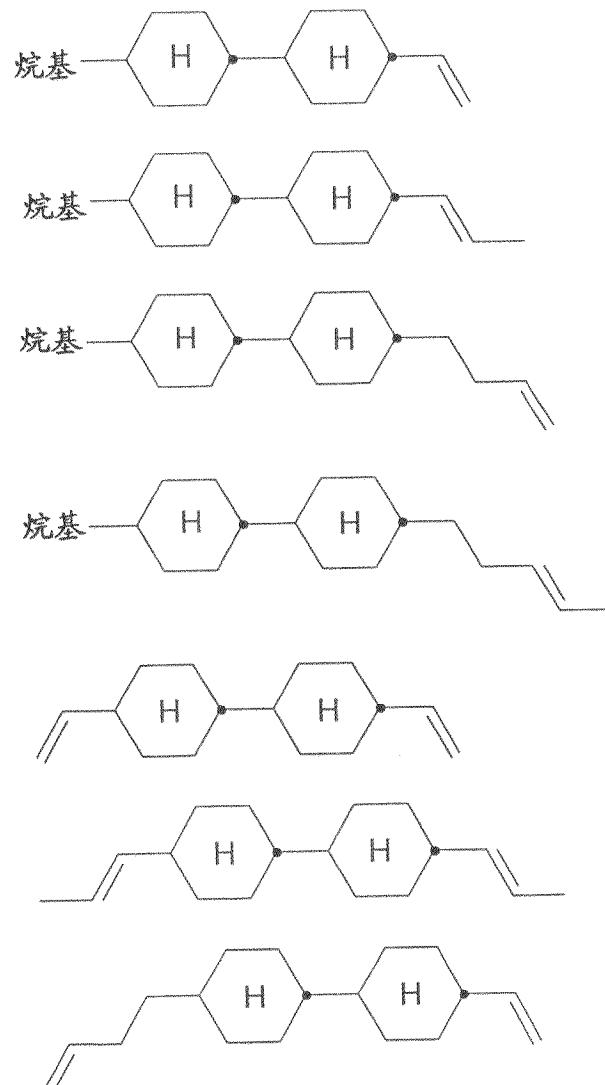
[0057] 烷基和烷基\*彼此独立地各自表示具有1-6个碳原子的直链烷基，和

[0058] 链烯基和链烯基\*彼此独立地各自表示具有2-6个碳原子的直链链烯基。

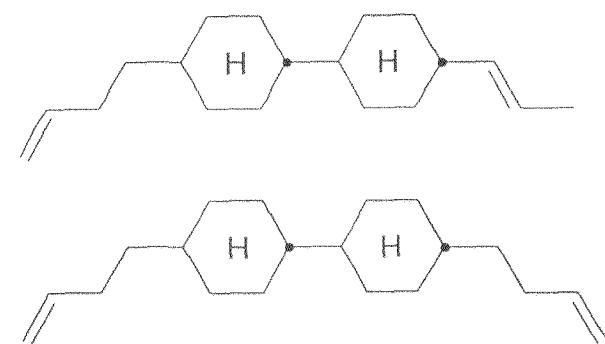
[0059] 本发明的介质优选包含至少一种式III a、III b 和 / 或 III e 的化合物。

[0060] 特别优选的式III e 和 III f 的化合物如下所示：

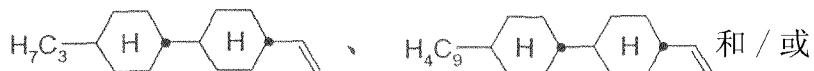
[0061]



[0062]



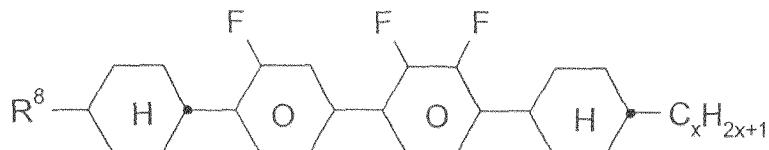
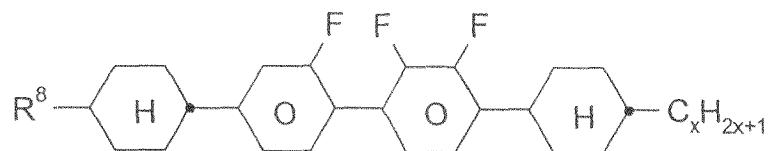
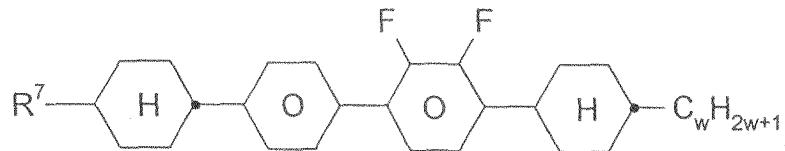
[0063] 特别优选的本发明介质包含数量为 30-60 重量 %, 优选 30-50 重量 % 的式

[0064]  $\text{H}_5\text{C}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$  的化合物。

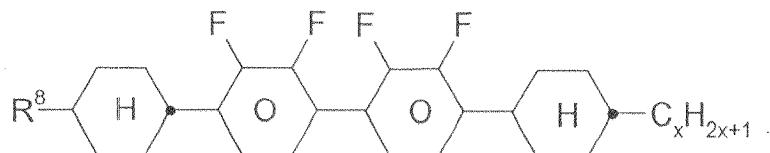
[0065] k) 液晶介质, 其包含以下物质或由以下物质组成:

[0066] 2-20 重量 % 的一种或多种式 I 的化合物和

- [0067] 20-80 重量%的一种或多种式 II A 和 / 或式 II B 的化合物，  
 [0068] 其中式 I 和式 II A 和 / 或式 II B 的化合物的总量为≤ 100 重量%。  
 [0069] 1) 液晶介质, 其另外还包含一种或多种下式的四环化合物  
 [0070]



- [0071]



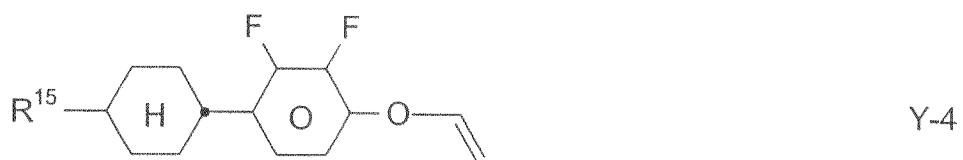
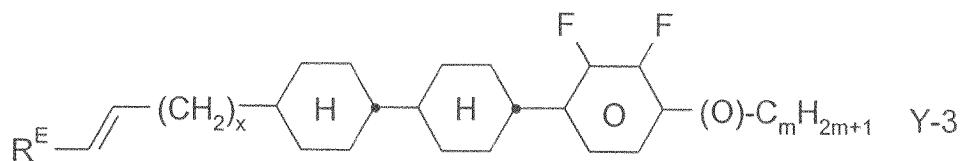
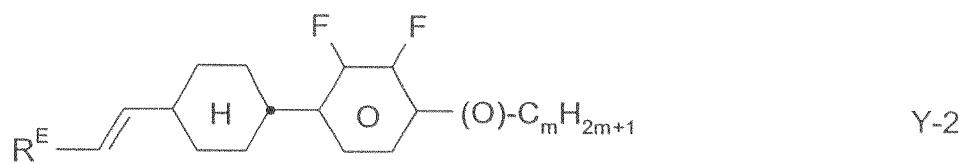
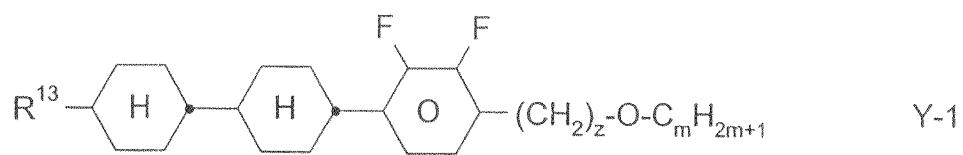
- [0072] 其中

[0073] R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 彼此独立地各自具有在权利要求 1 中对 R<sup>11</sup> 所示的含义之一, 和

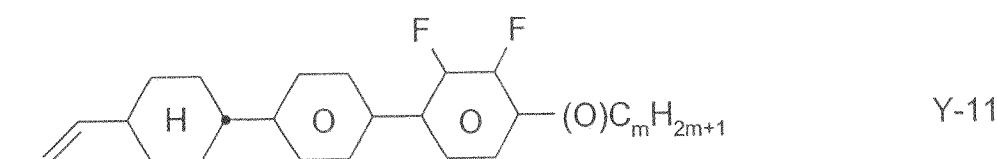
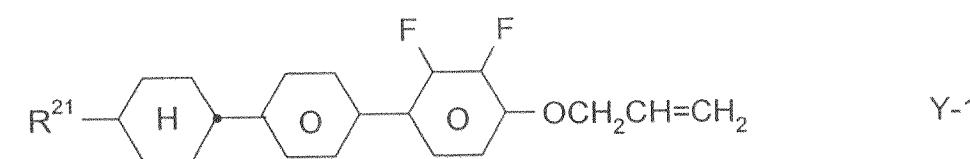
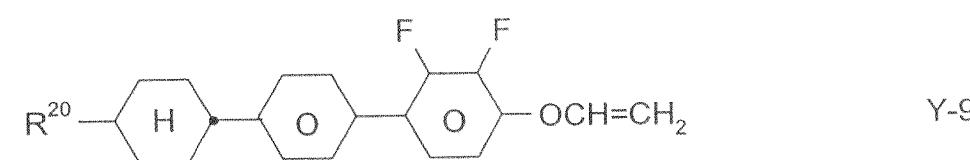
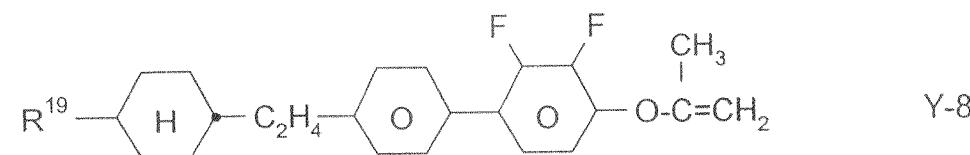
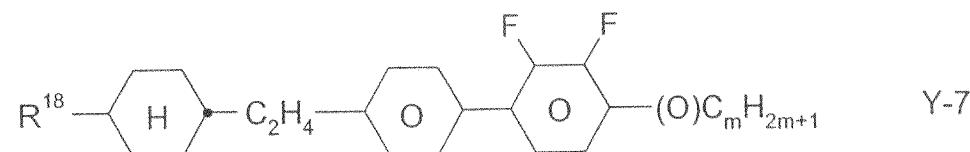
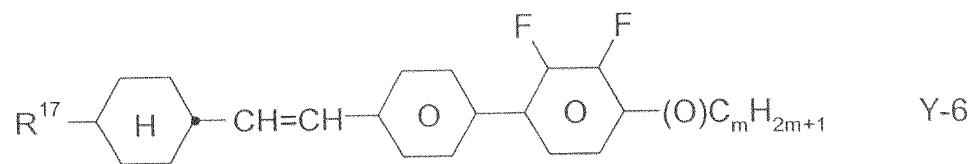
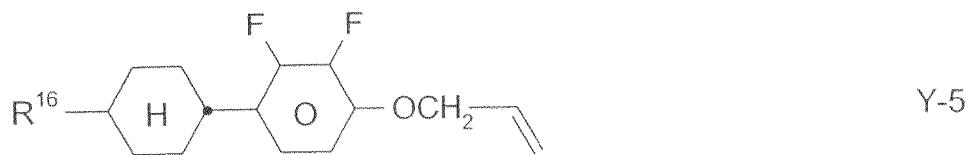
[0074] w 和 x 彼此独立地各自表示 1 至 6。

[0075] n) 液晶介质, 其另外还包含一种或多种式 Y-1 至式 Y-11 的化合物

- [0076]



[0077]

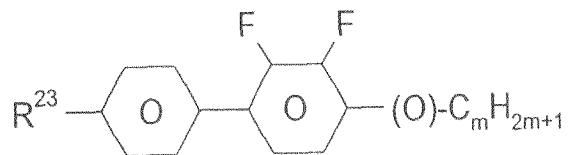


[0078] 其中 R¹³-R²² 彼此独立地各自具有对 R¹¹ 所示的含义，并且 z 和 m 彼此独立地各自表示 1-6。R<sup>E</sup> 表示 H、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或正 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>。x 表示 0, 1, 2 或 3。

[0079] 本发明的介质特别优选包含一种或多种具有链烯基侧链的式 Y-2、Y-3、Y-11 的化合物。

[0080] o) 液晶介质，其另外还包含一种或多种下式的化合物

[0081]



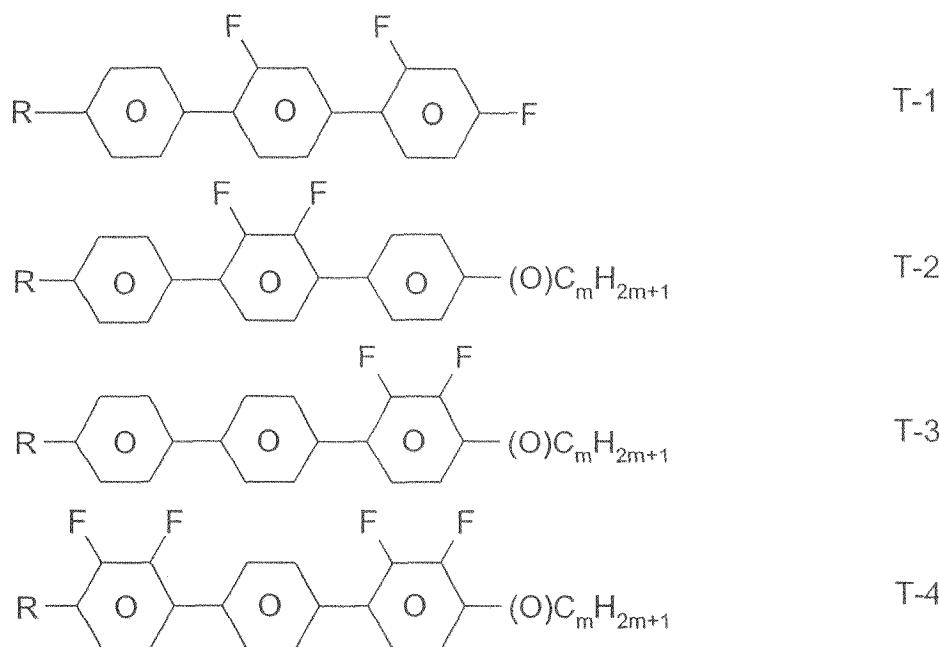
[0082] 优选含量为>3重量%，特别是≥5重量%和非常特别优选5-25重量%，

[0083] 其中

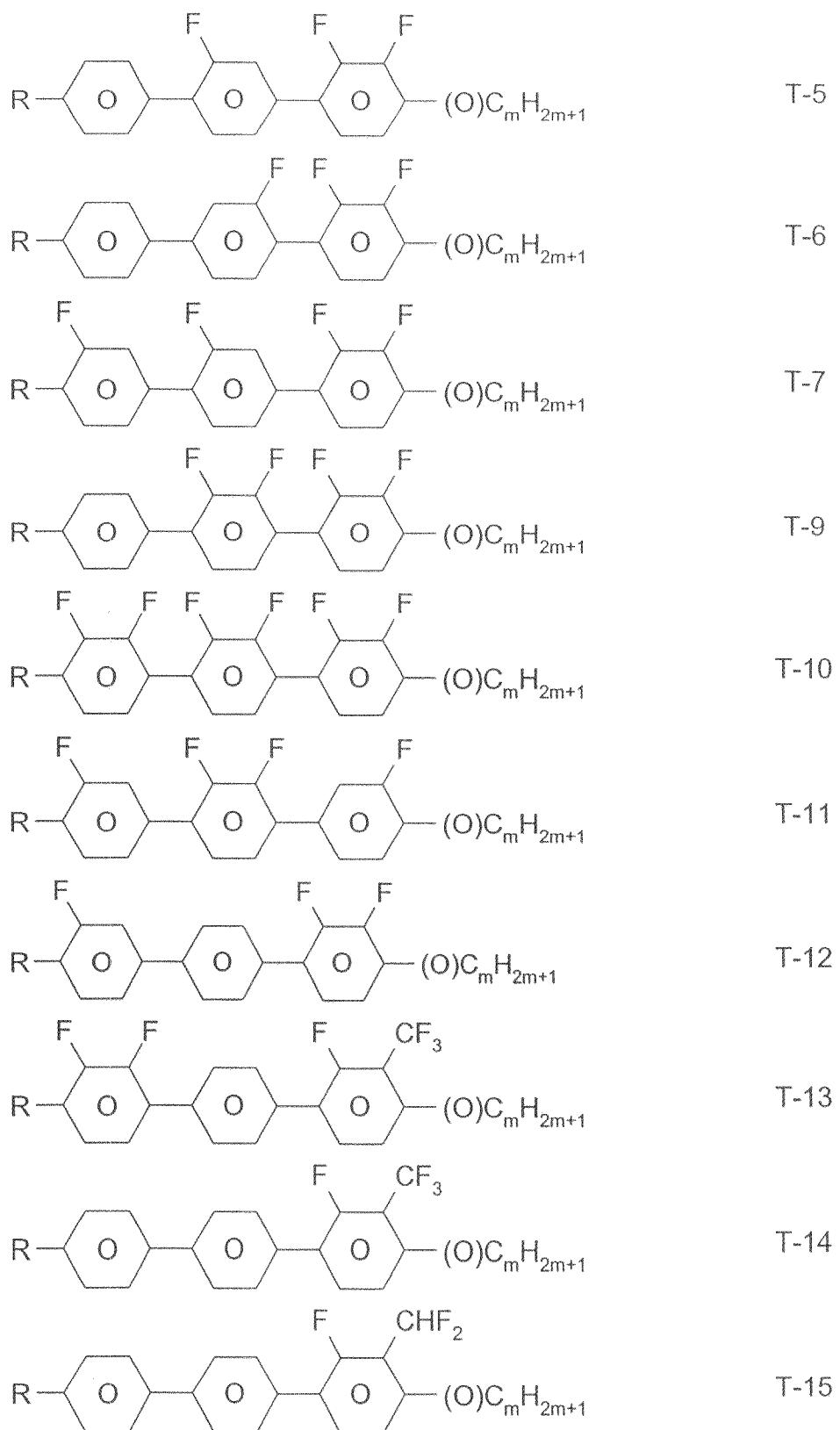
[0084]  $\text{R}^{23}$  具有对于  $\text{R}^{11}$  所示的含义，并且  $m$  表示 1-6。

[0085] p) 液晶介质，其另外还包含一种或多种式 T-1 至 T-22 的氟化三联苯

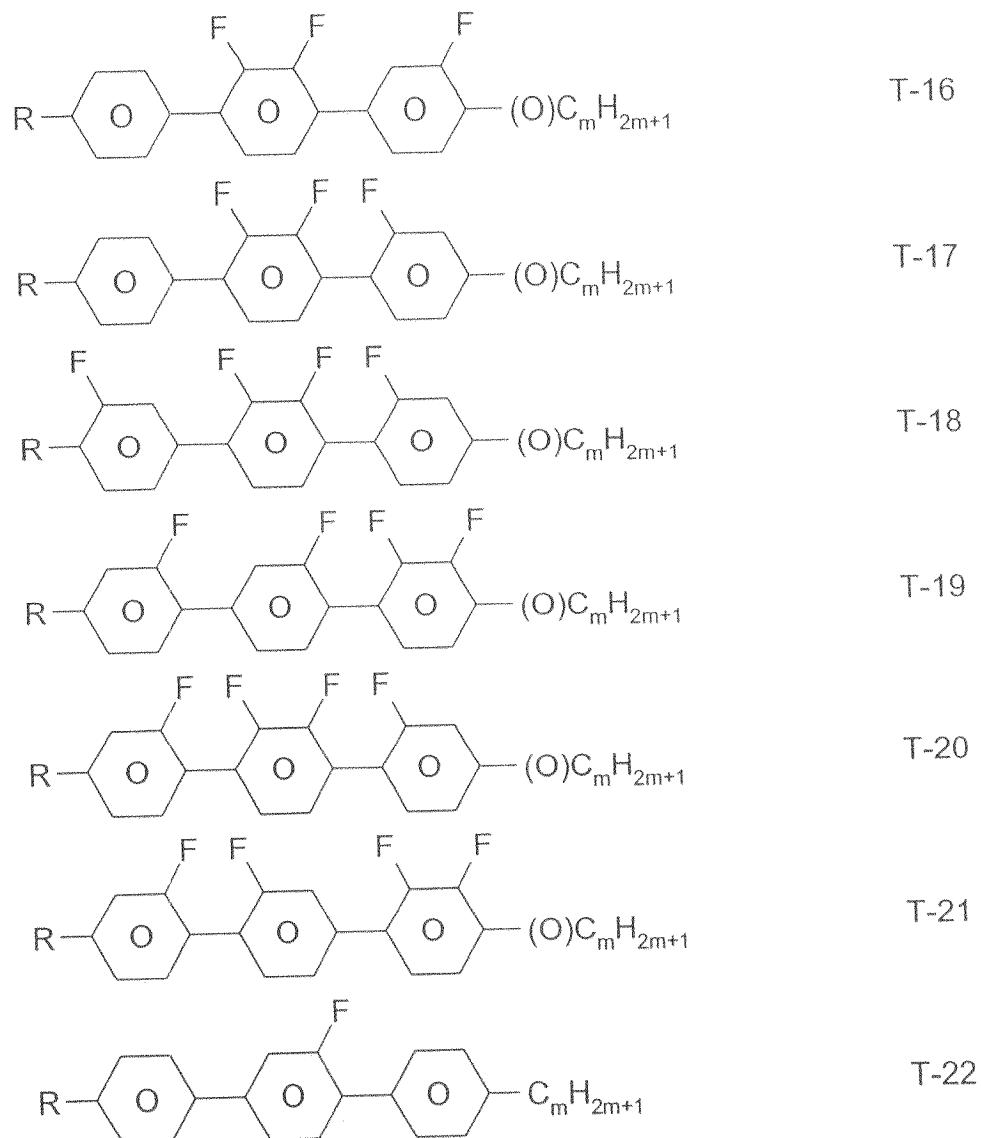
[0086]



[0087]



[0088]



[0089] 其中

[0090] R 具有对于 R<sup>11</sup> 所示的含义。

[0091] R 优选为在每种情况下具有 1-6 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烷氧基烷基，具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯氧基。R 优选为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或戊氧基。

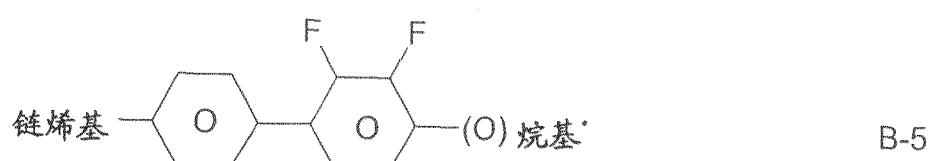
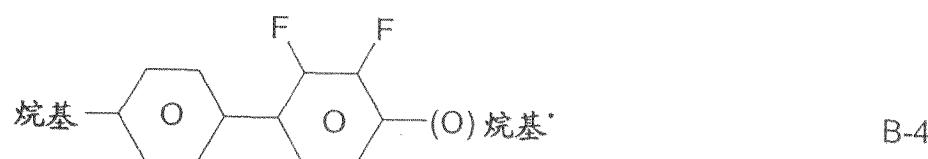
[0092] 本发明的介质优选包含数量为 2-30 重量%，特别是 5-20 重量% 的式 T-1 至 T-22 的三联苯。

[0093] 特别优选式 T-1、T-2、T-3 和 T-22 的化合物。在这些化合物中，R 优选表示烷基，此外还表示烷氧基，在每种情况下具有 1-5 个碳原子。

[0094] 三联苯优选与式 I、II A、II B 和 III 的化合物相结合用于具有  $\Delta n \geq 0.10$  的混合物中。优选混合物包含 2-20 重量% 的三联苯和 5-60 重量% 的式 II A 和 / 或 II B 的化合物。

[0095] q) 液晶介质，其另外还包含一种或多种式 B-1 至 B-5 的联苯

[0096]



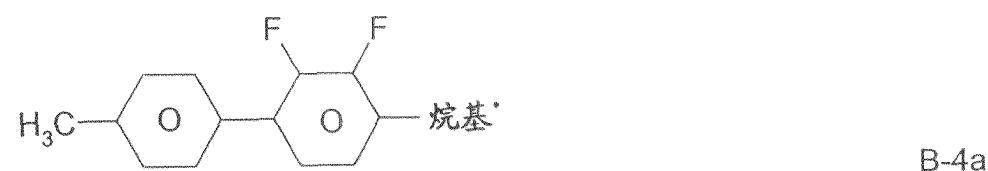
[0097] 其中烷基, 烷基\*, 链烯基和链烯基\*具有如上所示的含义。

[0098] 在作为整体的混合物中, 式 B-1 至 B-5 的联苯的比例优选为至少 3 重量%, 特别是  $\geq 5$  重量%。

[0099] 在式 B-1 至 B-5 的化合物中, 特别优选式 B-1 至 B-4 的化合物。

[0100] 优选的联苯同样为

[0101]



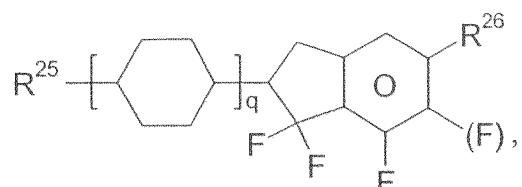
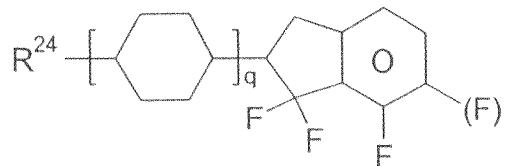
[0102] 其中

[0103] R 表示具有 1 或 2 至 6 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、烷氧基烷基、链烯氧基, 并

且链烯基具有如上所示的含义。特别地,本发明的介质包含一种或多种选自式 B-1a 和 / 或 B-2c 的化合物的化合物。

[0104] r) 液晶介质,其另外还包含一种或多种下式的化合物

[0105]



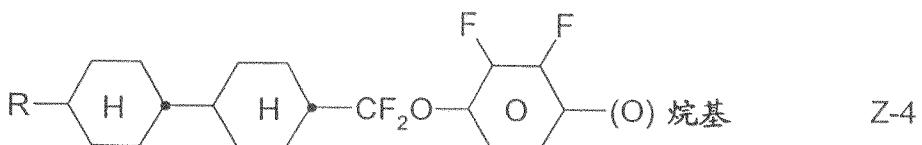
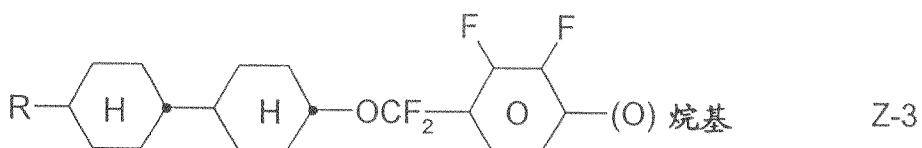
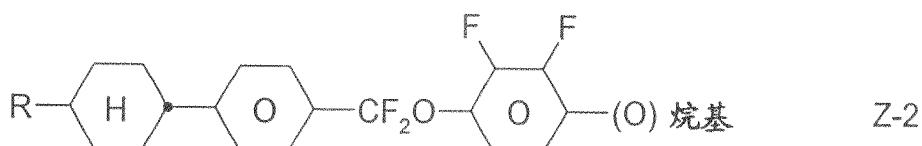
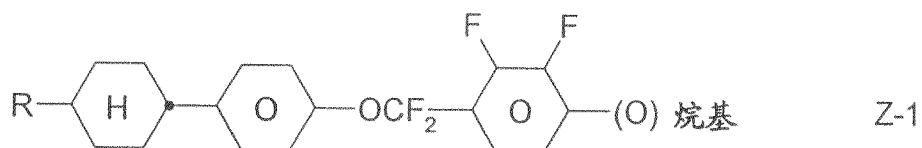
[0106] 优选其数量为 > 3 重量%, 特别是 ≥ 5 重量% 和非常特别优选 5-25 重量%,

[0107] 其中

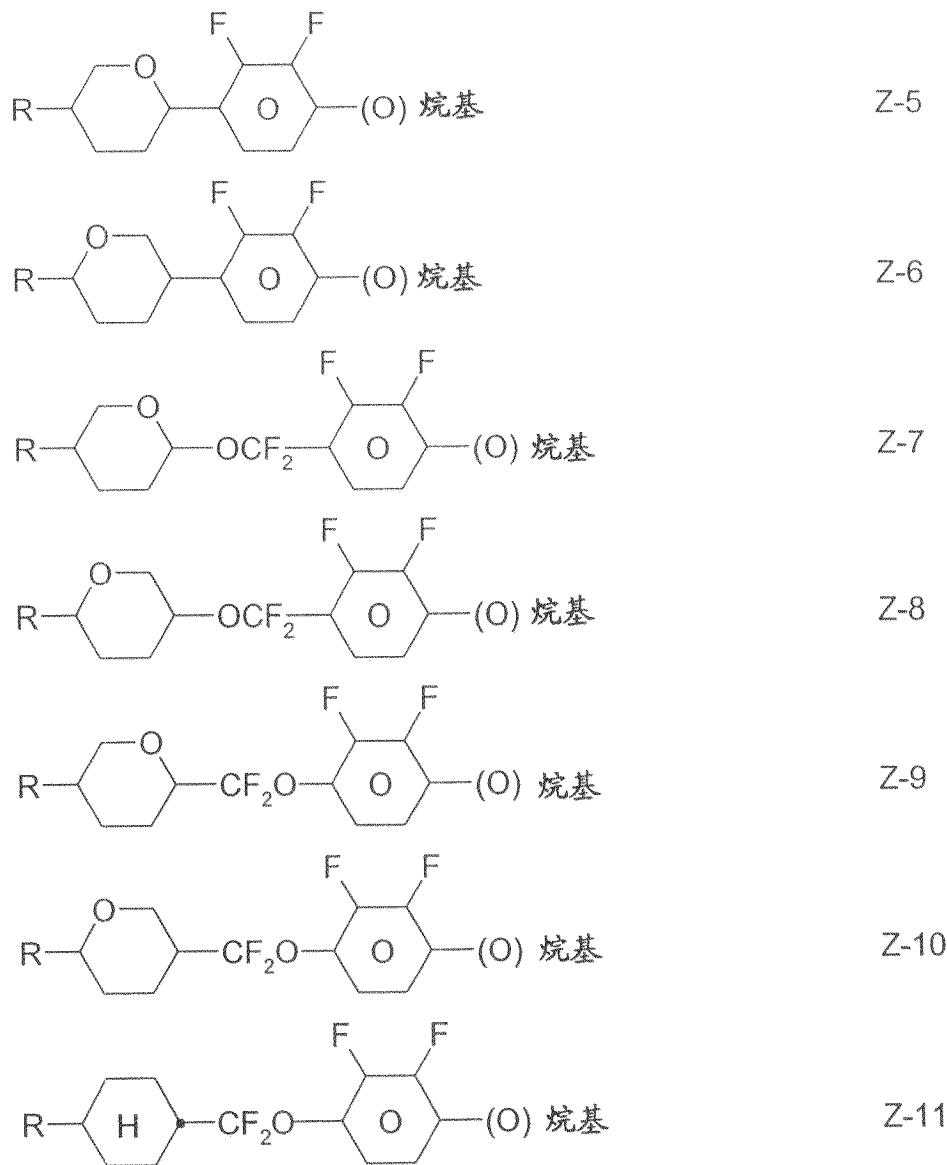
[0108] R<sup>24-25</sup> 具有对于 R<sup>11</sup> 所示的含义, 并且 R<sup>26</sup> 表示 CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 或正 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 并且 q 表示 1 或 2。

[0109] s) 液晶介质,其另外还包含至少一种式 Z-1 至 Z-21 的化合物

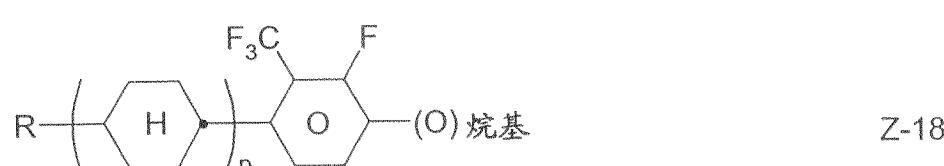
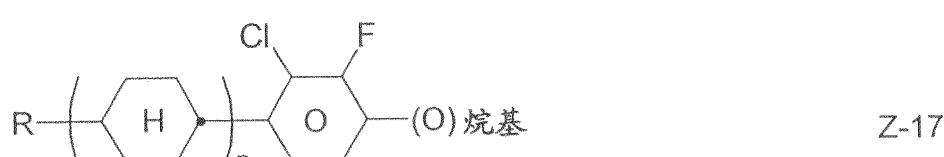
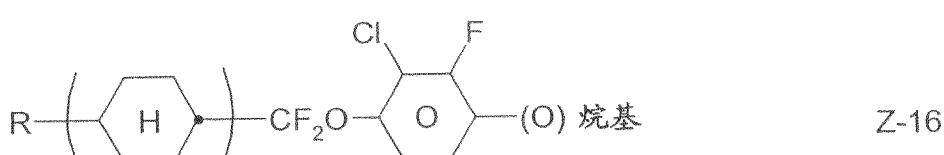
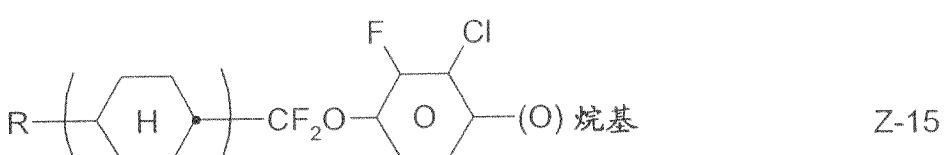
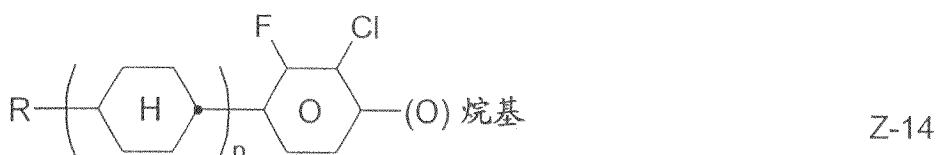
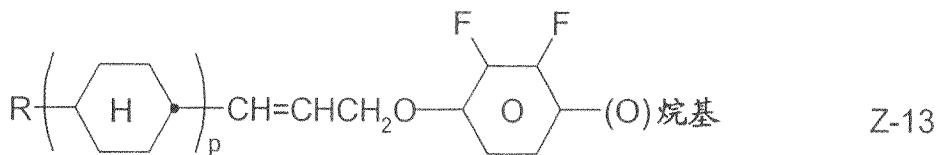
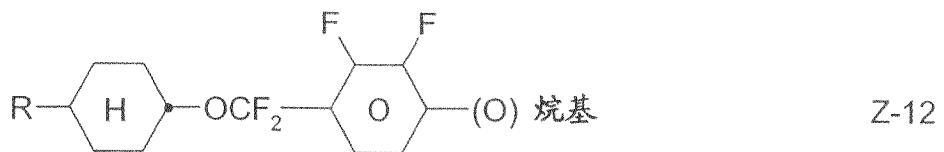
[0110]



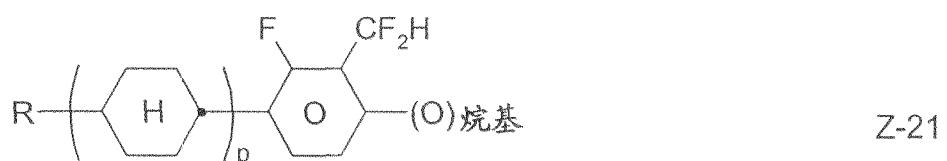
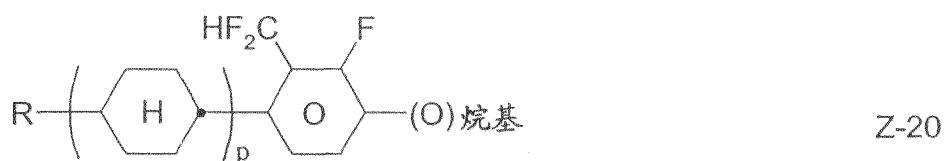
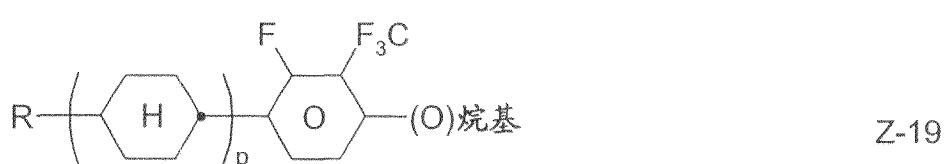
[0111]



[0112]



[0113]



[0114] 其中

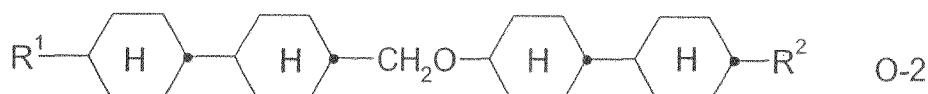
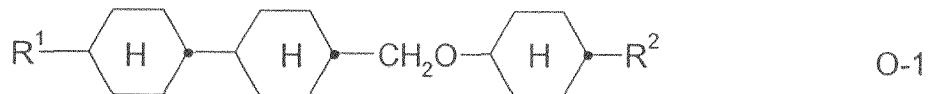
[0115] R 和烷基具有如上所示的含义，并且 p 为 1 或 2，

[0116] 其数量优选为  $\geq 5$  重量%，特别是  $\geq 10$  重量%。

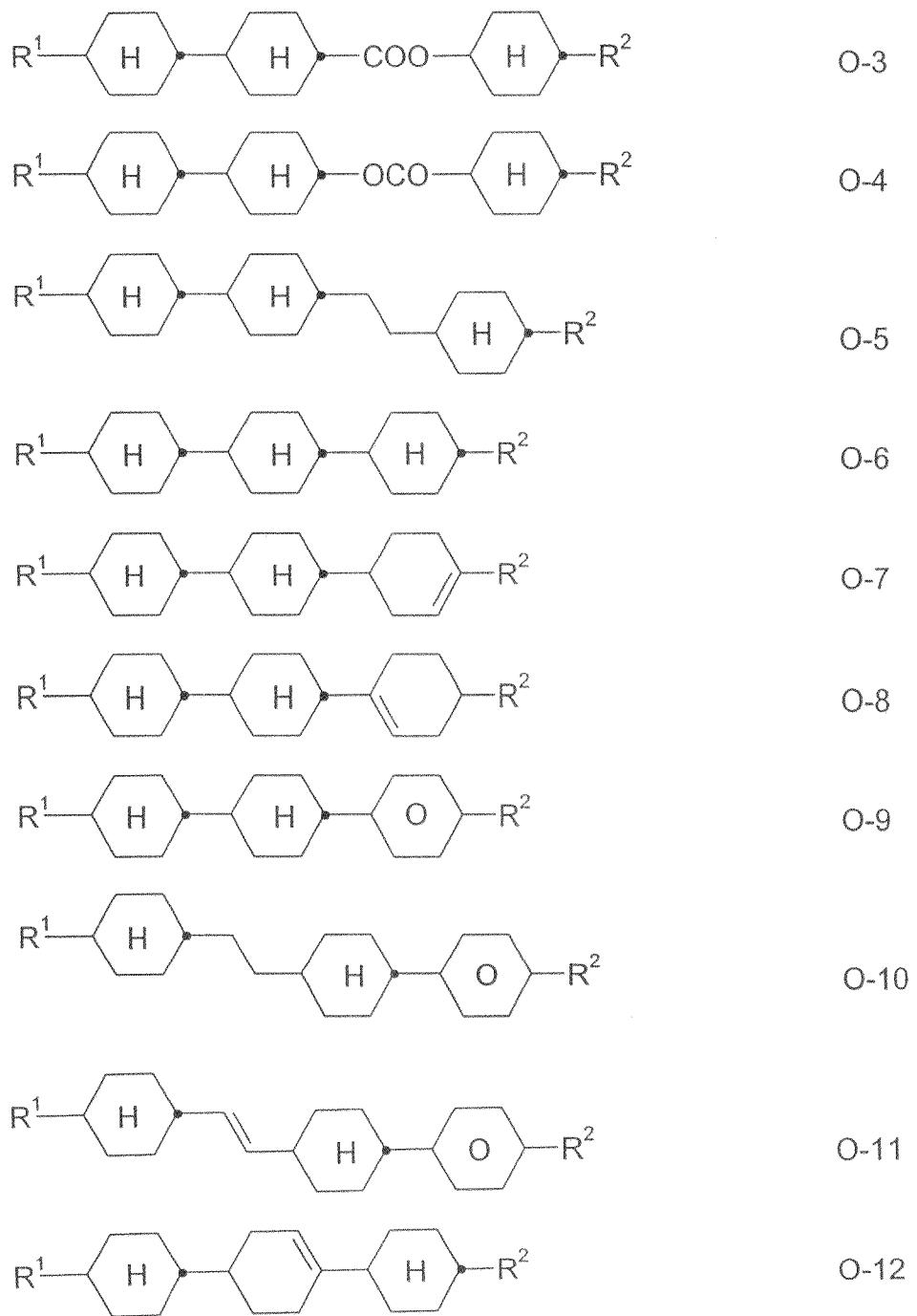
[0117] 特别优选的介质包含一种、两种或更多种式 Z-1 至 Z-13 的化合物和另外包含一种、两种或更多种式 II 的化合物。这种类型的混合物优选包含  $\geq 10$  重量% 的式 II 的化合物。

[0118] t) 液晶介质, 其包含至少一种式 0-1 至 0-12 的化合物

[0119]



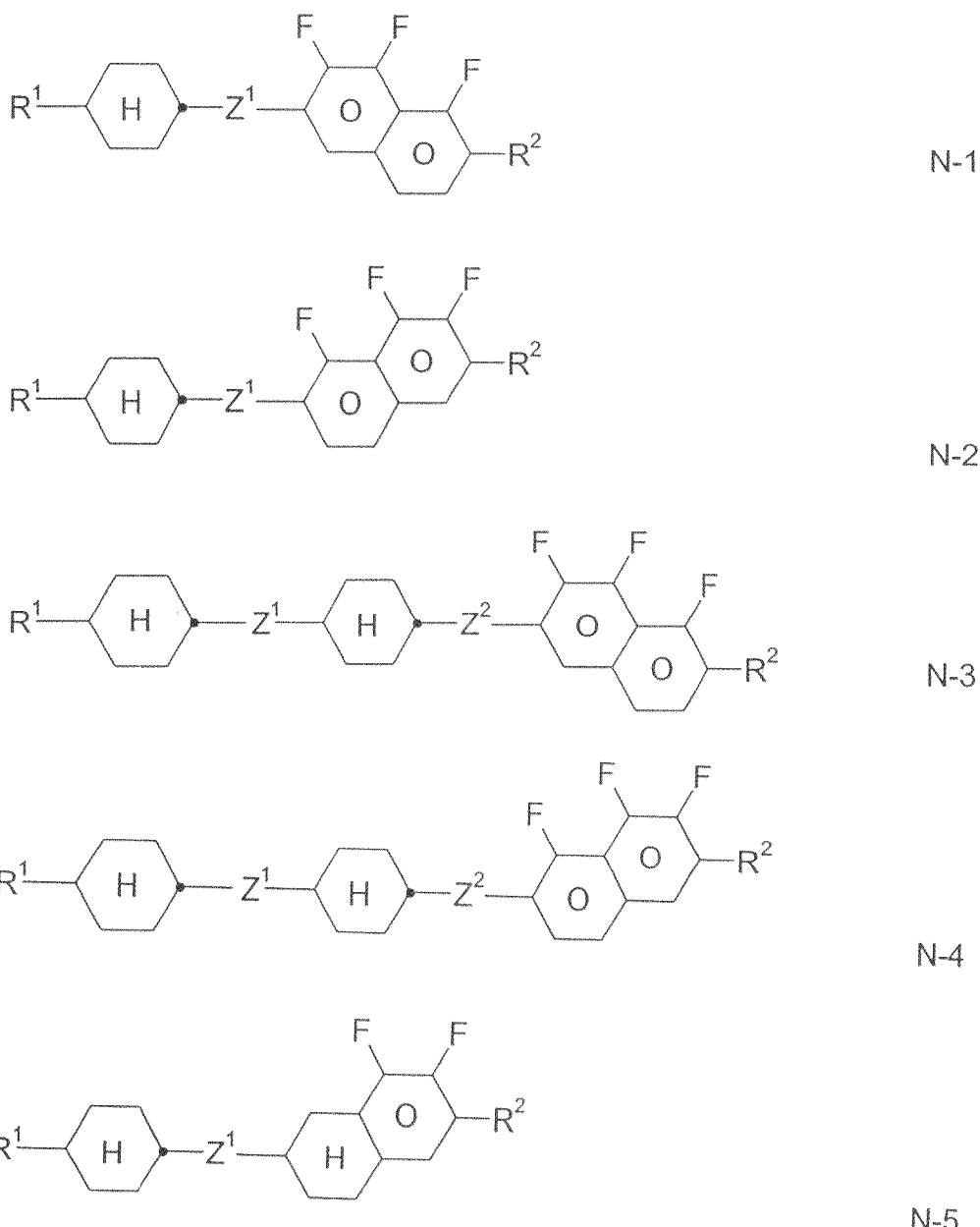
[0120]



[0121] 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 具有对于 R<sup>11</sup> 所示的含义，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 彼此独立地各自优选为直链烷基，另外为链烯基。

[0122] 优选本发明的液晶介质包含一种或多种物质，所述物质包含四氢萘基或萘基单元，例如，式 N-1 至 N-5 的化合物

[0123]



[0124] 其中  $R^1$  和  $R^2$  彼此独立地各自具有对  $R^{11}$  所示的含义, 优选为直链烷基, 直链烷氧基或直链链烯基, 并且  $Z$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$  彼此独立地各自表示  $-C_2H_4-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-CH = CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH = CH-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C_2F_4-$ 、 $-CF = CF-$ 、 $-CF = CH-$ 、 $-CH = CF-$ 、 $-CH_2-$  或单键。

[0125] 本发明还涉及基于 ECB 效应的采用有源矩阵寻址的电光显示器, 其特征在于其包含作为电介质的权利要求 1 至 9 中任一项的液晶介质。

[0126] 液晶混合物优选具有至少 60K 的向列相范围和在 20°C 下最多  $30\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的流动粘度  $\nu_{20^\circ}$ 。

[0127] 本发明的液晶混合物具有 -0.5 至 -8.0, 特别是 -3.0 至 -6.0 的  $\Delta \epsilon$ , 其中  $\Delta \epsilon$  表示介电各向异性。旋转粘度  $\gamma_1$  优选  $< 200\text{mPa} \cdot \text{s}$ , 特别是  $< 170\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0128] 液晶混合物中的双折射  $\Delta n$  通常为 0.07 至 0.16, 优选为 0.08 至 0.12。

[0129] 本发明的混合物适合于所有 VA-TFT 应用, 例如 VAN、MVA、(S)-PVA 和 ASV。另外它们还适合于负  $\Delta \epsilon$  的 IPS(平面内切换)、FFS(边缘场切换) 和 PALC 应用。

[0130] 本发明显示器中的向列型液晶混合物一般包含两种组分 A 和 B, 所述两种组分自身由一种或多种单个化合物组成。

[0131] 组分 A 具有显著负性的介电各向异性, 并提供给向列相以介电各向异性为  $\leq -0.5$ 。组分 A 优选包含式 I、II A、II B 和 / 或 III 的化合物。

[0132] 组分 A 的比例优选为 45–100%, 特别是 60–100%。

[0133] 对于组分 A, 优选选择一种 (或多种) 具有  $\Delta \epsilon$  值  $\leq -0.8$  的单个化合物。在作为整体的混合物中, A 的比例越小, 则所述  $\Delta \epsilon$  值必须越负。

[0134] 组分 B 具有显著的向列性 (nematogeneity), 和在 20°C 下, 不大于  $30\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 优选不大于  $25\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的流动粘度。

[0135] 特别优选组分 B 中的单个化合物为极低粘度向列型液晶, 其在 20°C 下具有不大于  $18\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 优选不大于  $12\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  的流动粘度。

[0136] 组分 B 为单变性地或双变性地向列型的, 并能够防止液晶混合物中出现低至很低温度的近晶相。例如, 如果将各种高向列性的材料加入到近晶型液晶混合物中, 则可以通过所达到的对近晶相的抑制程度来比较这些材料的向列性。

[0137] 对于本领域技术人员而言从文献中已知多种适合的材料。特别优选式 III 的化合物。

[0138] 另外, 这些液晶相也可包含多于 18 种组分, 优选 18 至 25 种组分。

[0139] 所述相优选包含 4 至 15 种, 特别是 5 至 12 种, 并特别优选 < 10 种式 I、II A 和 / 或 II B 的化合物和非必要的式 III 的化合物。

[0140] 除了式 I、II A 和 / 或 II B 和 III 的化合物以外, 也可存在其它成分, 例如基于作为整体的混合物计, 其数量最多至 45%, 但优选最多至 35%, 特别是最多至 10%。

[0141] 所述其它成分优选选自向列型或向列态 (nematicogenic) 物质, 特别是已知的从如下化合物类别中选出的物质: 氧化偶氮苯、苯叉苯胺、联苯、三联苯、苯甲酸苯酯或苯甲酸环己基酯、环己烷羧酸苯酯或环己烷羧酸环己基酯、苯基环己烷、环己基联苯、环己基环己烷、环己基萘、1,4-双环己基联苯或环己基嘧啶、苯基二噁烷或环己基二噁烷, 非必要地卤化的茋, 苯基苯基醚、二苯乙炔和取代的肉桂酸酯。

[0142] 适合作为这种类型液晶相的组分的最重要的化合物可以由式 IV 表征

[0143]  $R^9-L-G-E-R^{10}$  IV

[0144] 其中 L 和 E 各自表示选自如下的碳环或杂环体系: 1,4-二取代苯和环己烷环, 4,4'-二取代的联苯, 苯基环己烷和环己基环己烷体系, 2,5-二取代嘧啶和 1,3-二噁烷环, 2,6-二取代萘, 二氢萘和四氢萘, 嘉唑啉和四氢嘉唑啉。

[0145] G 表示

[0146]  $-CH=CH-$   $-N(O)=N-$

[0147]  $-CH-CQ-$   $-CH=N(O)-$

[0148]  $-C \equiv C-$   $-CH_2-CH_2-$

[0149]  $-CO-O-$   $-CH_2-O-$

[0150]  $-CO-S-$   $-CH_2-S-$

[0151]  $-CH=N-$   $-COO-Phe-COO-$

[0152]  $-CF_2O-$   $-CF=CF-$

[0153]  $-OCF_2-$   $-OCH_2-$

[0154]  $-(CH_2)_4-$   $-(CH_2)_3O-$

[0155] 或 C-C 单键, Q 表示卤素, 优选氯, 或 -CN, 并且 R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 各自表示具有最多至 18 个, 优选最多至 8 个碳原子的烷基、链烯基、烷氧基、烷酰氧基或烷氧基羰基氧基, 或这些基团中的一种另选表示 CN、NC、NO<sub>2</sub>、NCS、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、F、Cl 或 Br。

[0156] 在大多数这些化合物中, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 彼此不同, 这些基团中的一种通常是烷基或烷氧基。所提出的取代基的其它变换方案也是通用的。许多这类物质或其混合物是可购买到的。所有这些物质可通过从文献中已知的方法制备。

[0157] 对于本领域技术人员而言不言而喻的是, 本发明的 VA、IPS、FFS 或 PALC 混合物也可以包含这些化合物, 其中例如 H、N、O、Cl 和 F 由相应的同位素替代。

[0158] 本发明液晶显示器的构造符合通常的几何形状, 例如在 EP-A 0 240379 中所描述。

### 具体实施方式

[0159] 以下实施例用于解释本发明, 而并不限制本发明。上下文中, 百分比表示重量百分比; 所有的温度以摄氏度表示。

[0160] 除了式 I 的化合物, 本发明的混合物优选还包含一种或多种如下所示的化合物。

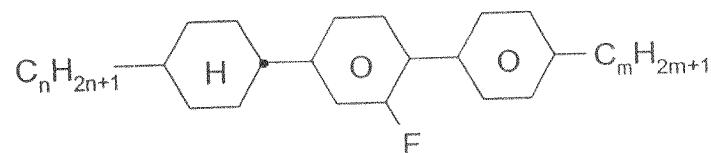
[0161] 使用下面的缩写:

[0162] (n、m、z: 彼此独立地各自为 1, 2, 3, 4, 5 或 6)

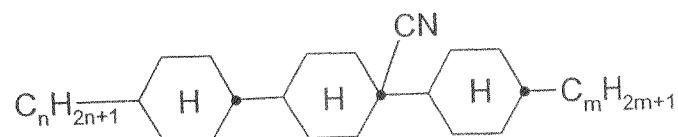
[0163]



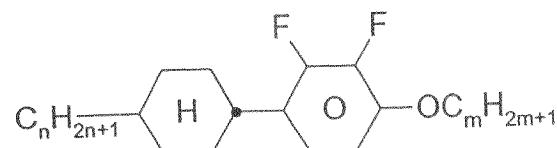
BCH-nm



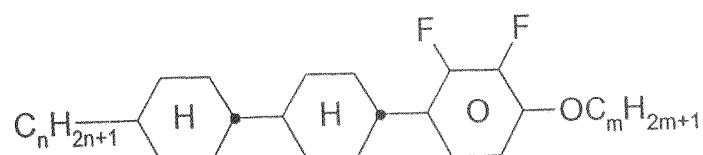
BCH-nmF



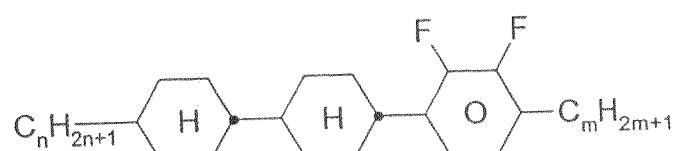
BCN-nm



CY-n-Om

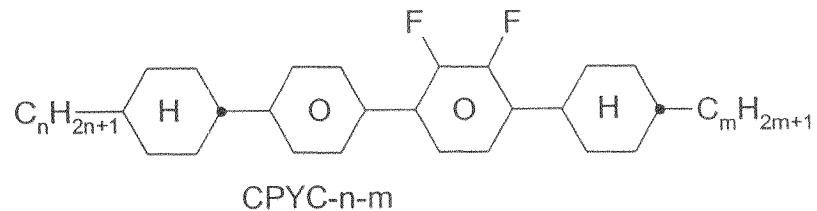
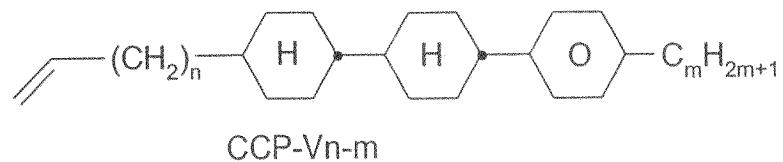
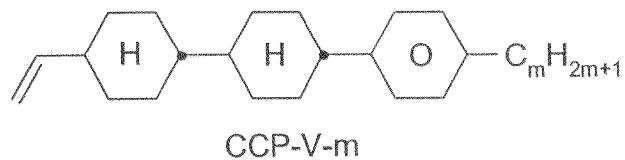
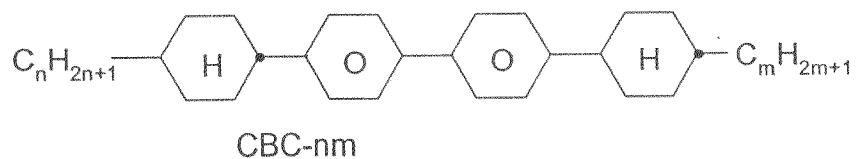
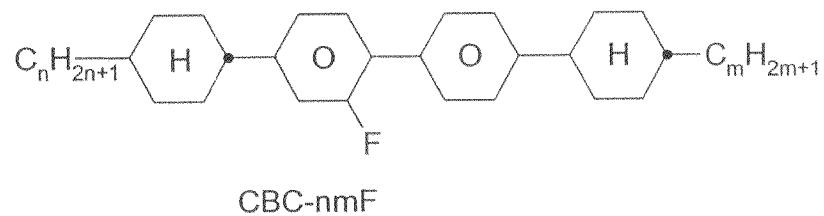
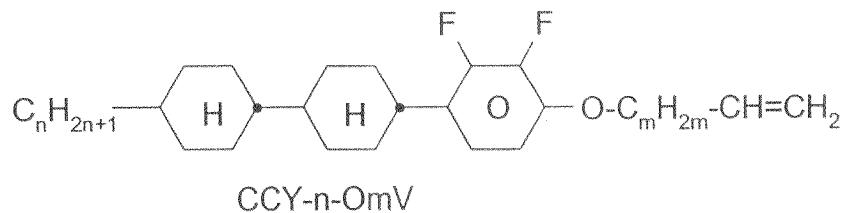
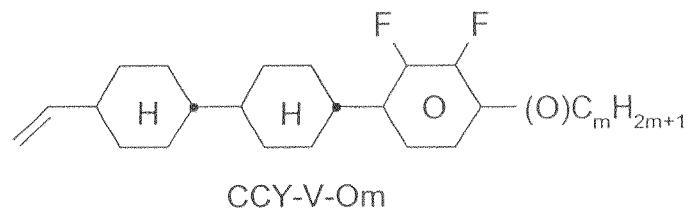


CCY-n-Om

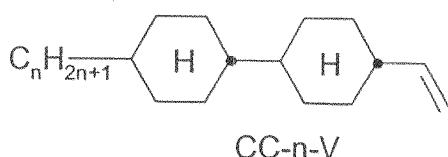
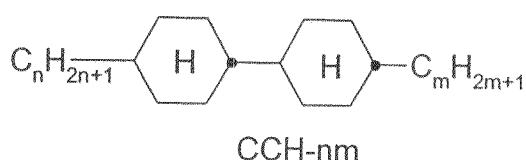
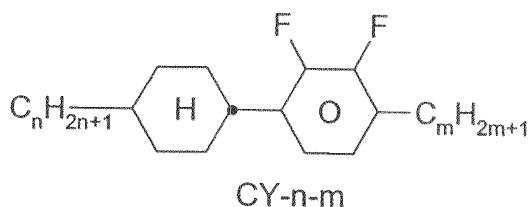
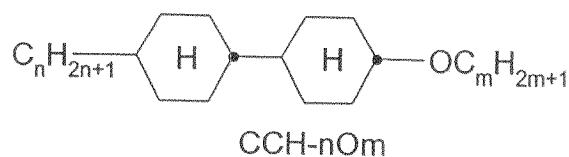
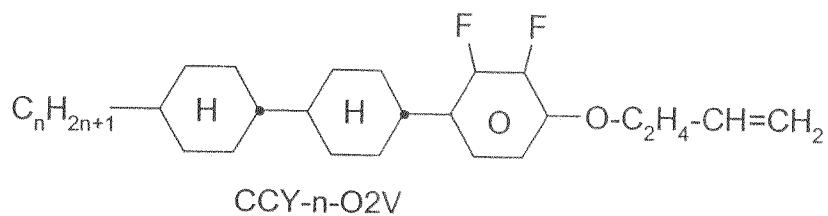
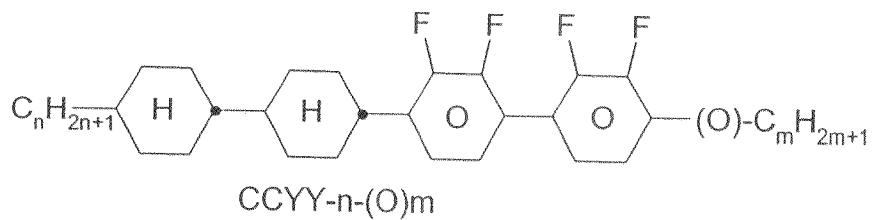
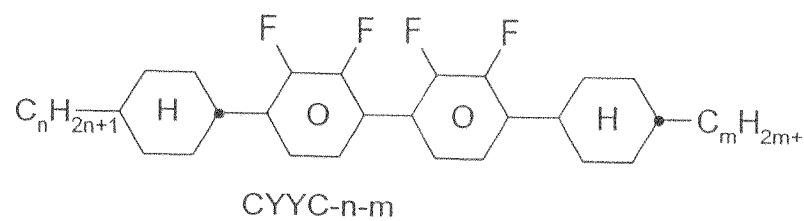


CCY-n-m

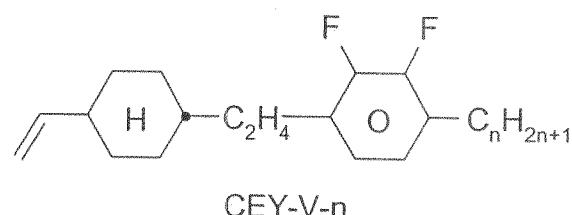
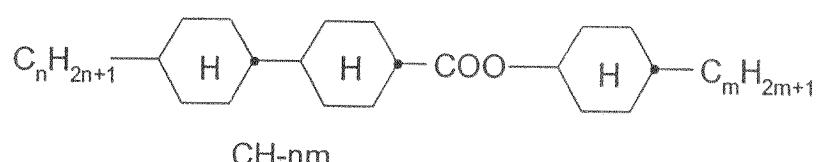
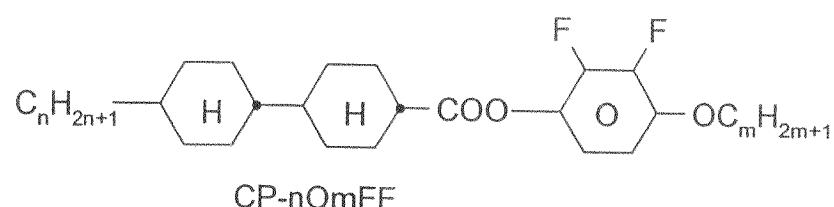
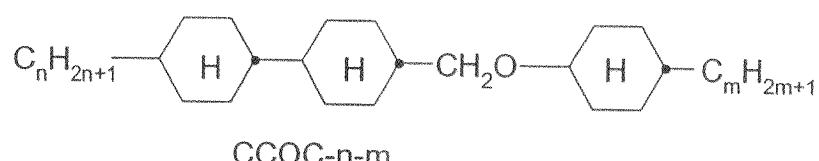
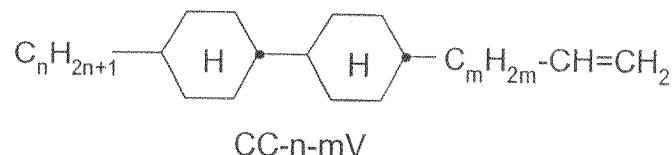
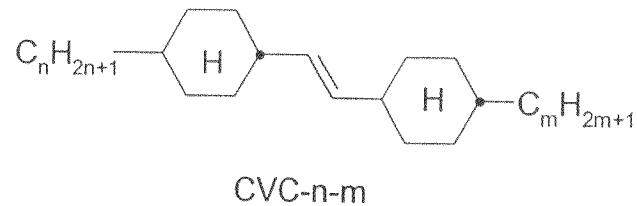
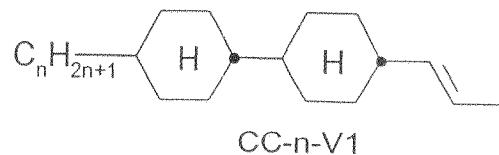
[0164]



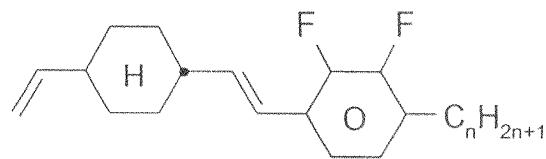
[0165]



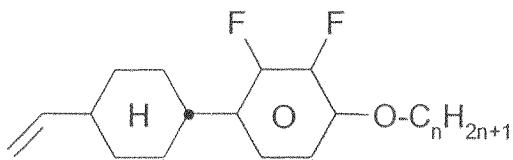
[0166]



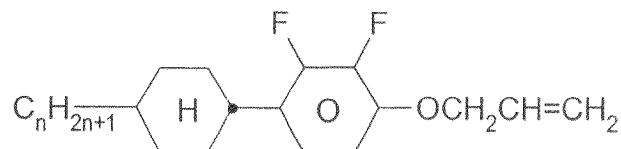
[0167]



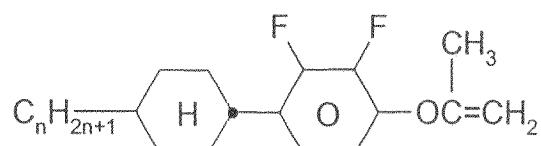
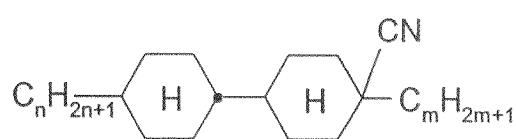
CVY-V-n



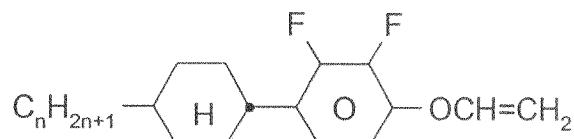
CY-V-On



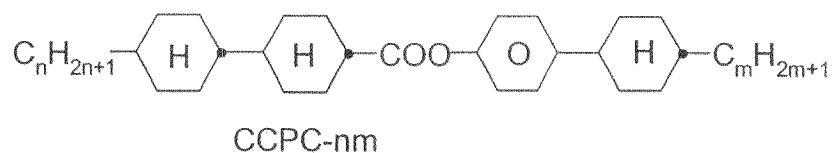
CY-n-O1V

CY-n-OC(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>

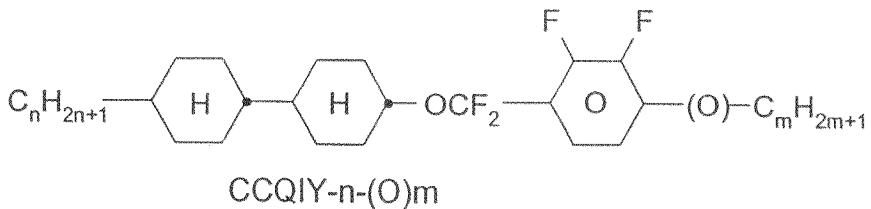
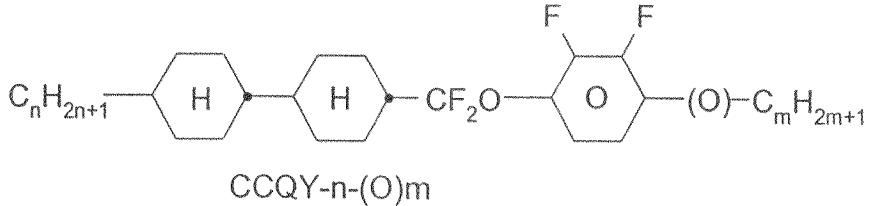
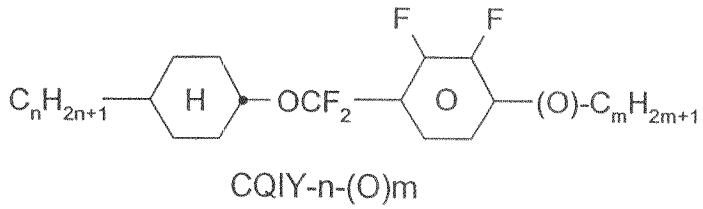
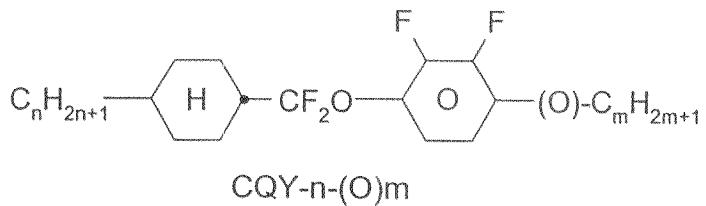
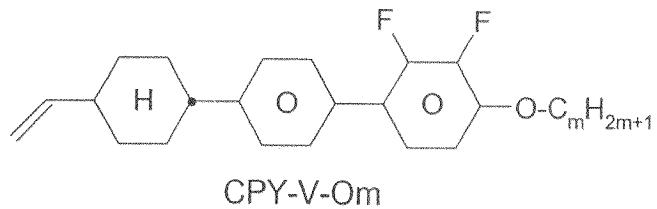
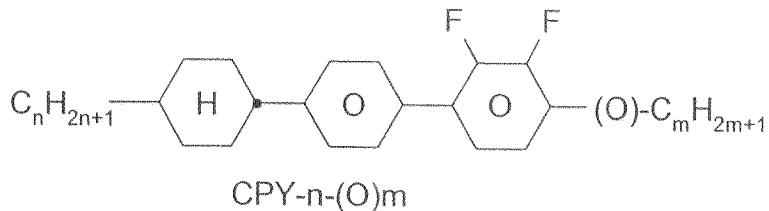
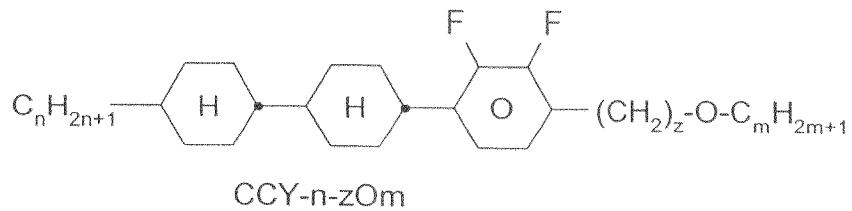
CCN-nm



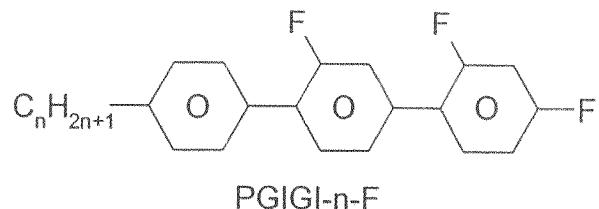
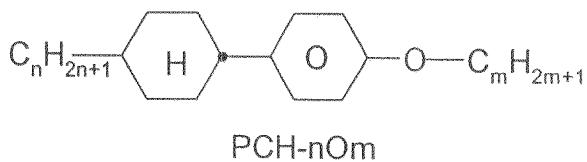
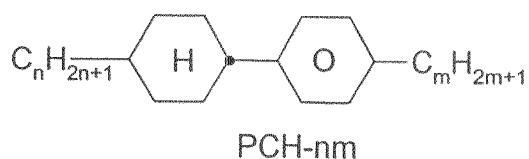
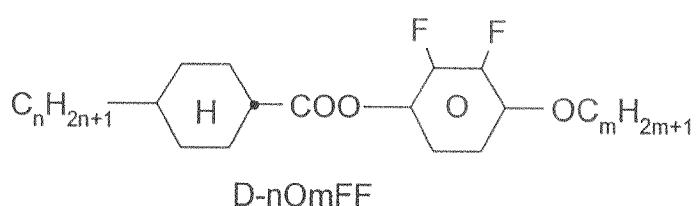
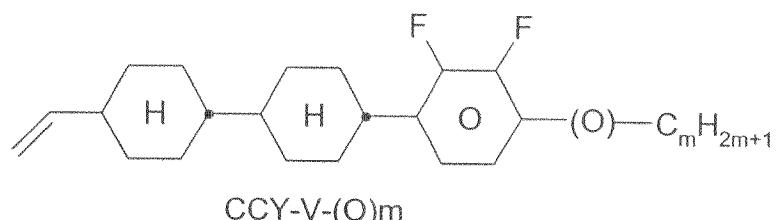
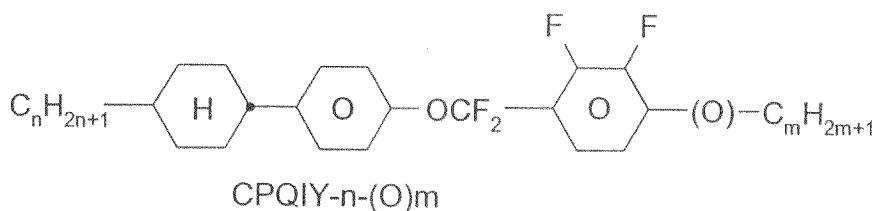
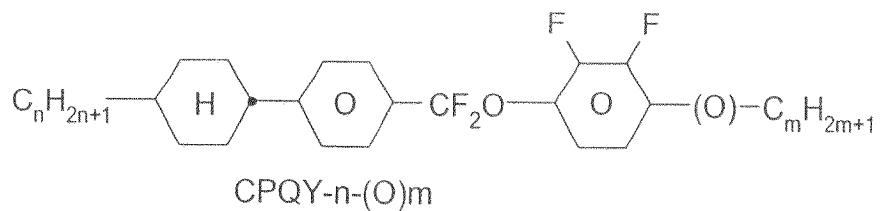
CY-n-OV



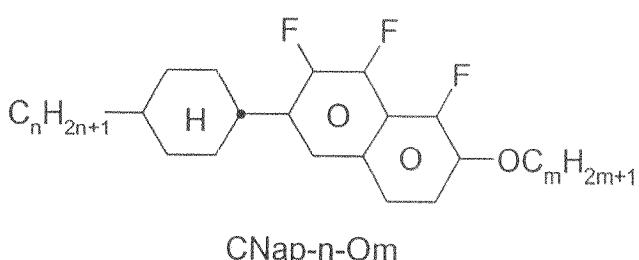
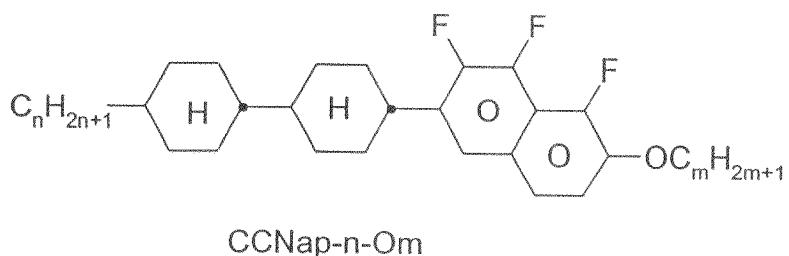
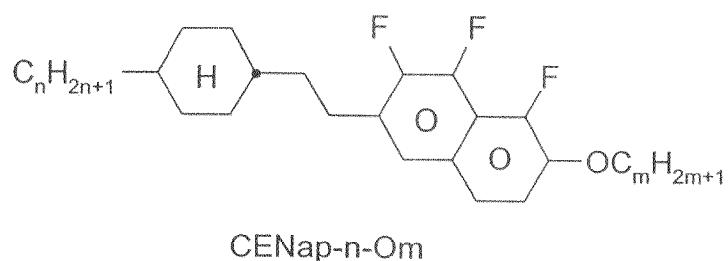
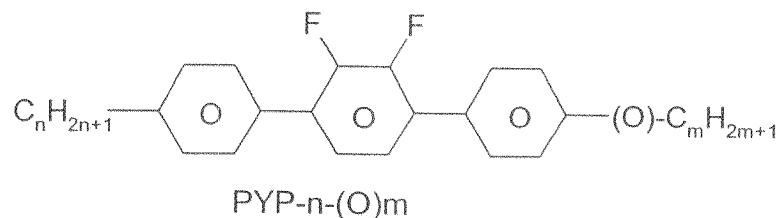
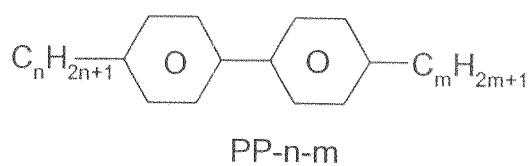
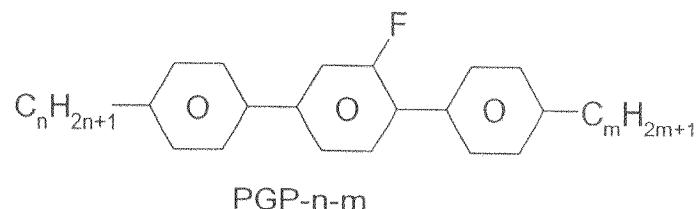
[0168]



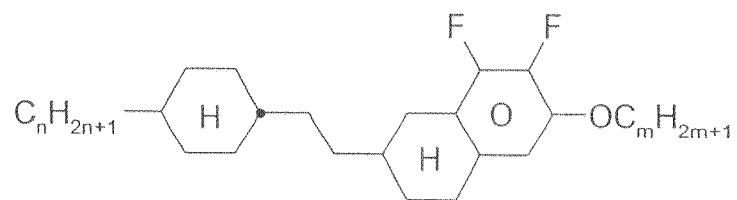
[0169]



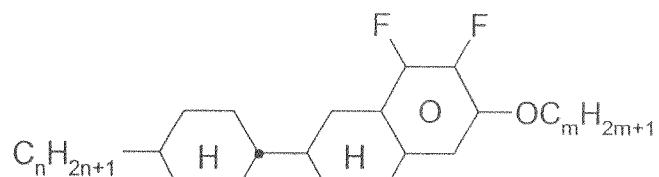
[0170]



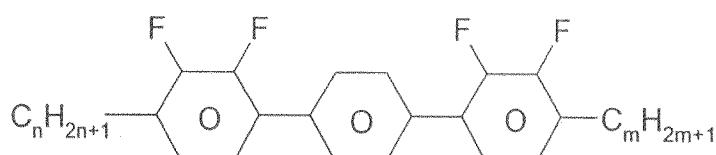
[0171]



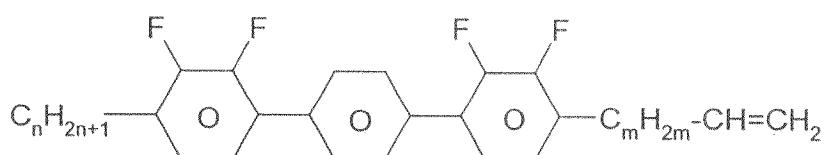
CETNap-n-Om



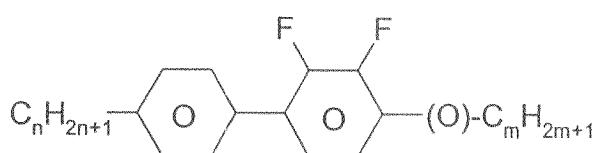
CTNap-n-Om



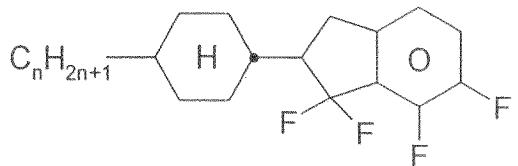
YPY-n-m



YPY-n-mV

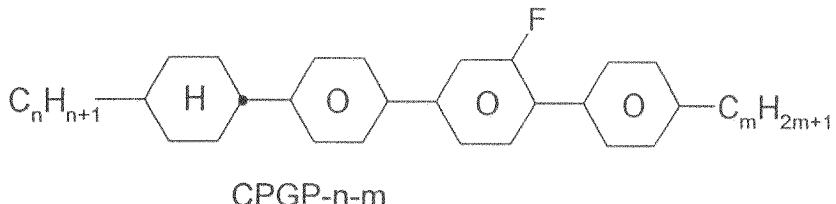
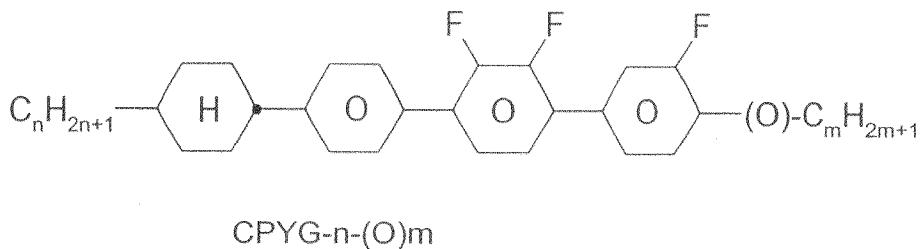
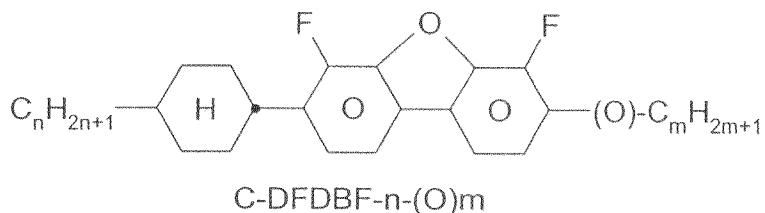


PY-n-(O)m



CK-n-F

[0172]



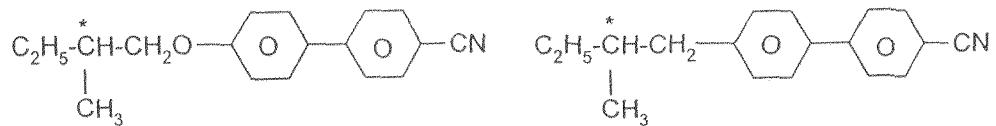
[0173] 可根据本发明使用的液晶混合物以本身是常规的方法制备。一般，将所需量的以较少量使用的组分溶解于构成主要成分的组分中，有利的是在升高的温度下。也可能混合各组分在有机溶剂中的溶液，例如在丙酮、氯仿或甲醇中的溶液，并在充分混合后，通过例如蒸馏而再次除去溶剂。

[0174] 电介质也可包含本领域技术人员已知的并描述于文献中的其它添加剂，例如 UV 吸收剂、抗氧化剂和自由基清除剂。例如，可以加入 0-15% 的多色染料、稳定剂或手性掺杂剂。

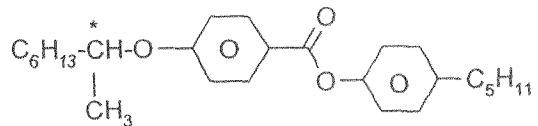
[0175] 例如，可以加入 0-15% 的多色染料，另外为了改善电导率，还可以加入导电盐，优选 4-己氧基苯甲酸乙基二甲基十二烷基铵盐、四苯基硼酸 (boranate) 四丁基铵盐或冠醚的配合盐（参见，例如，Haller 等人，Mol. Cryst. Liq. Cryst. 第 24 卷，第 249-258 页 (1973 年)），或者可加入一些物质以改进介电各向异性、粘度和 / 或向列相的配向。这种类型的物质描述于，例如，DE-A 22 09 127, 22 40 864, 23 21632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430 和 28 53 728 中。

[0176] 表 A 显示了可加入本发明的混合物中的可能的掺杂剂。如果混合物包含掺杂剂，则其用量为 0.01-4 重量%，优选 0.1-1.0 重量%。

[0177] 表 A

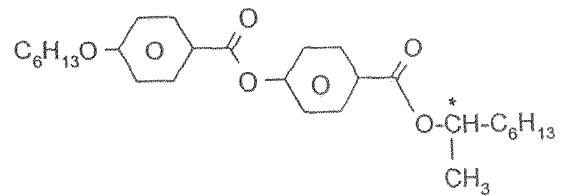


C 15

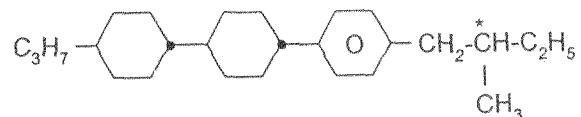


CM 21

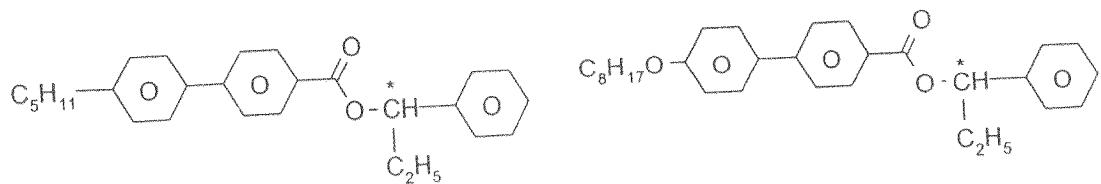
[0178]



R/S-811

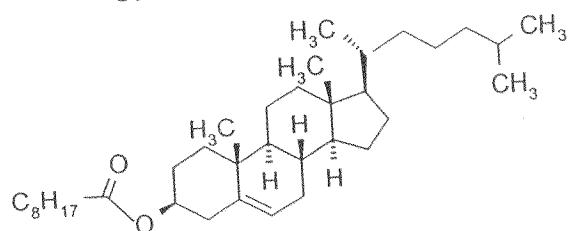


CM 44

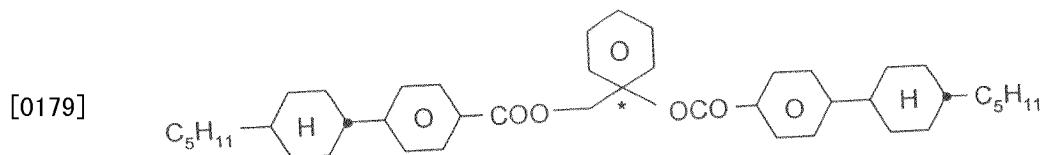


CM 45

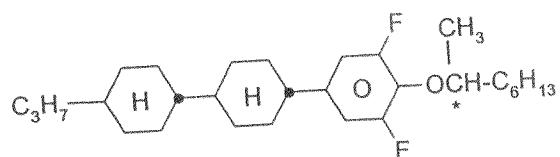
CM 47



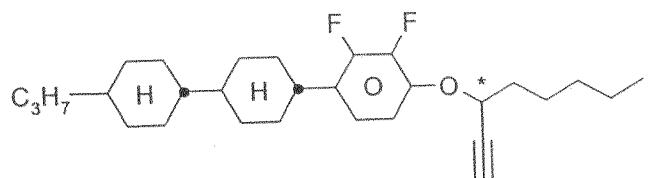
CN



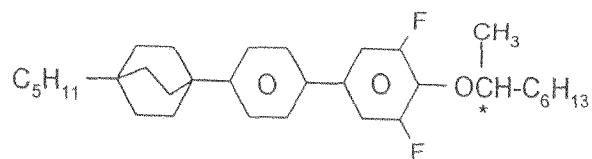
R/S-1011



R/S-2011

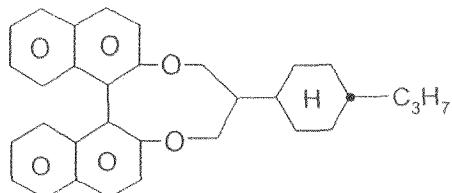


R/S-3011



R/S-4011

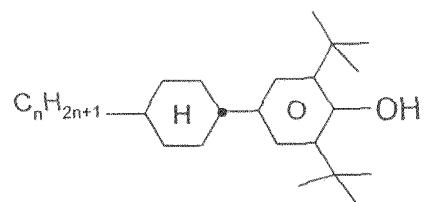
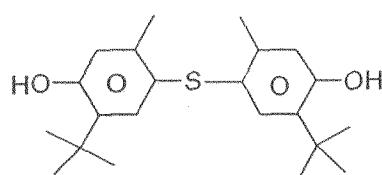
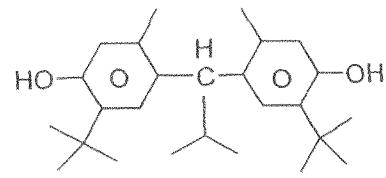
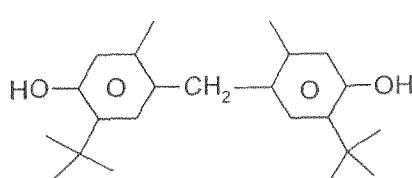
[0180]



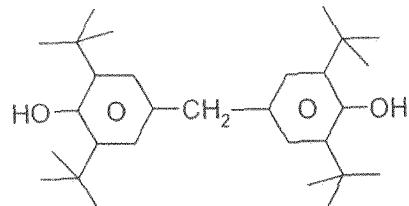
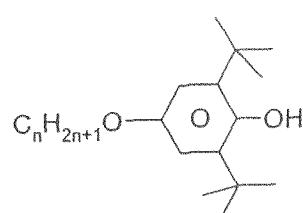
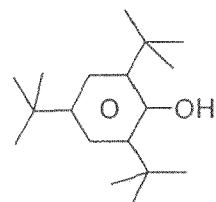
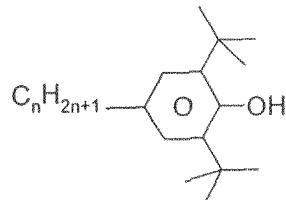
R/S-5011

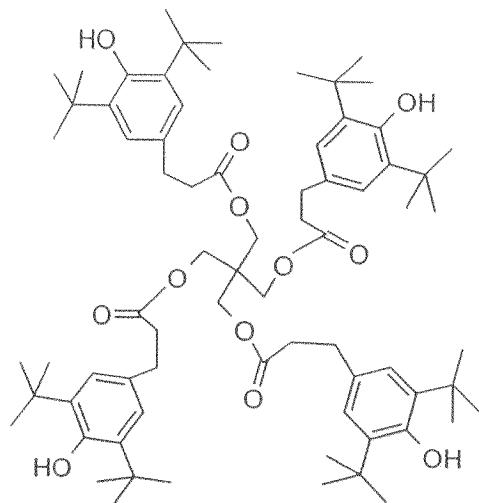
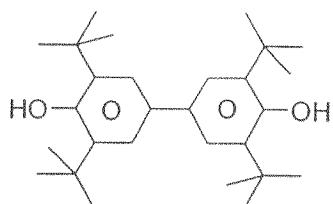
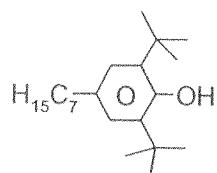
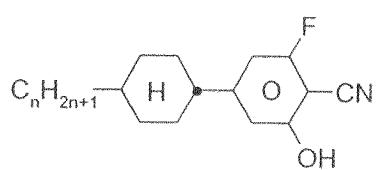
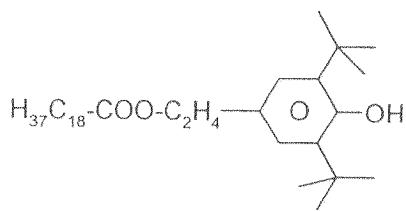
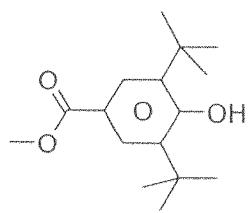
[0181] 可加入例如本发明的混合物中的稳定剂示于下表 B。

[0182] 表 B

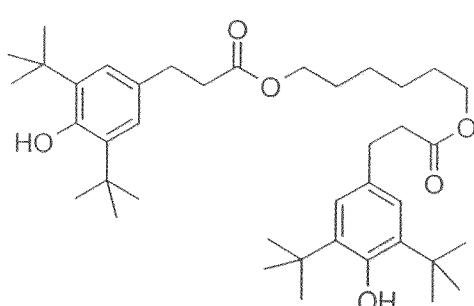
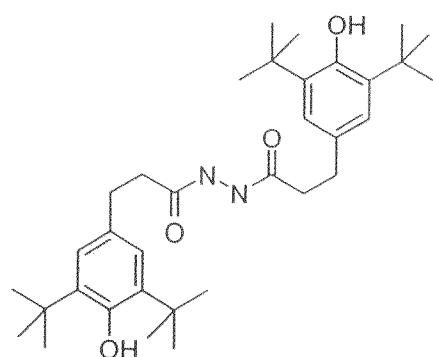
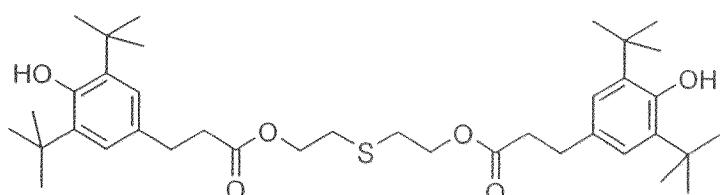
[0183] ( $n = 1-12$ )

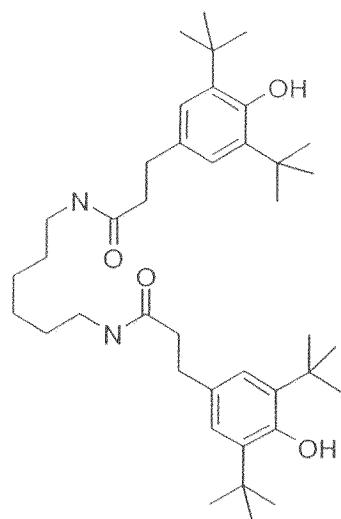
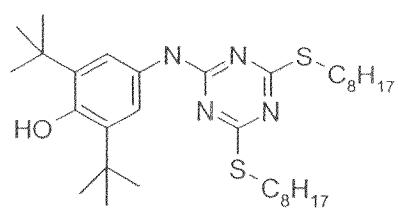
[0184]



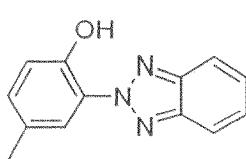
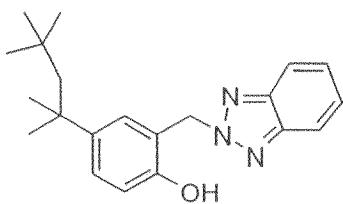
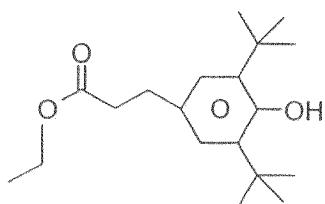
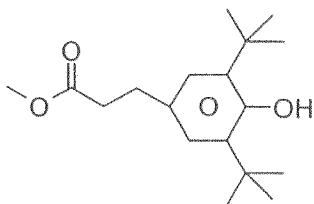
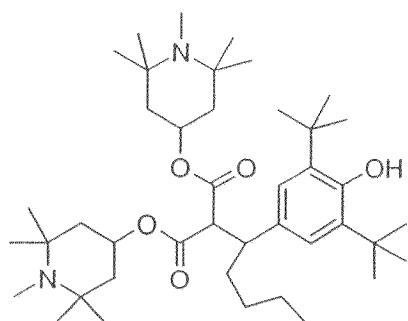
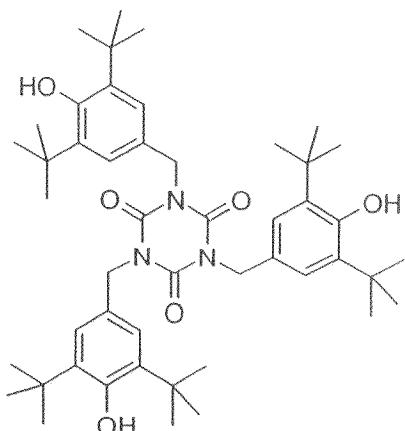


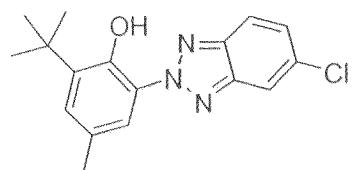
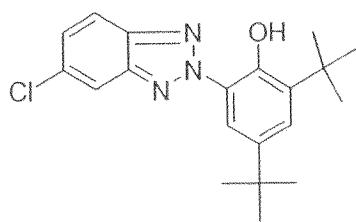
[0185]



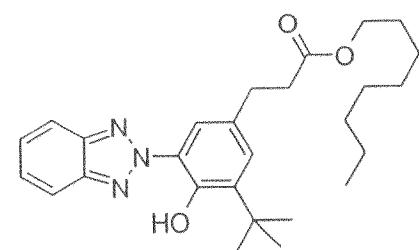
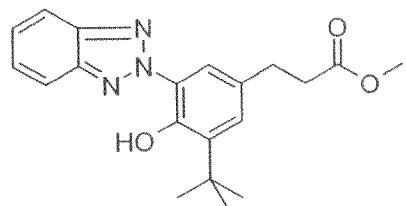
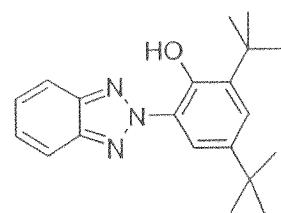
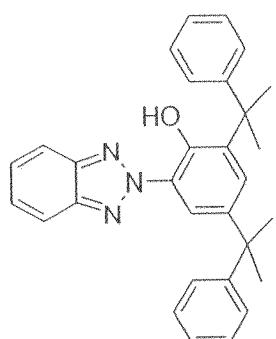


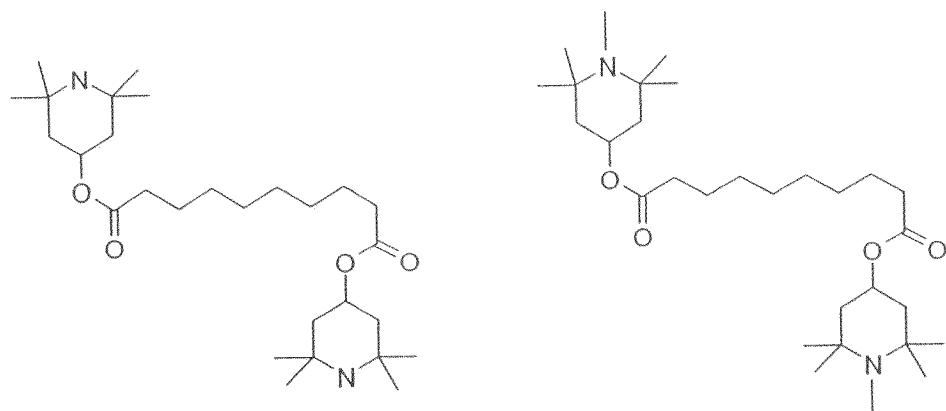
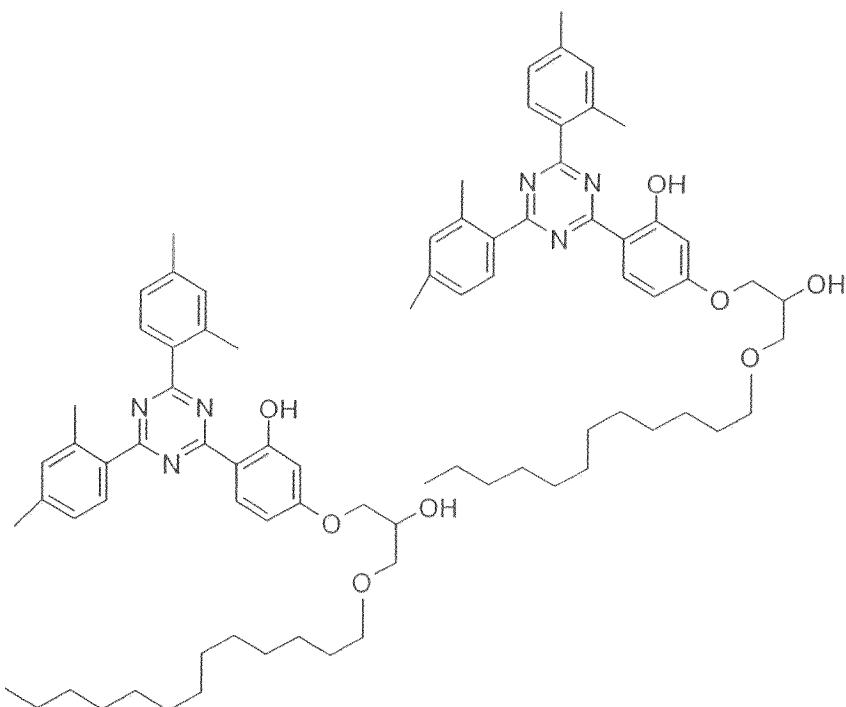
[0186]





[0187]

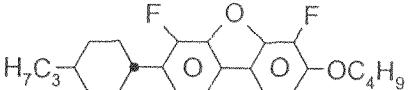
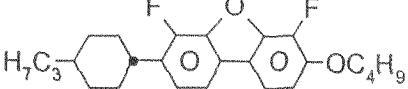
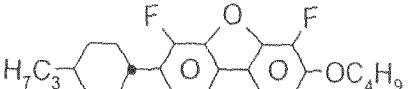


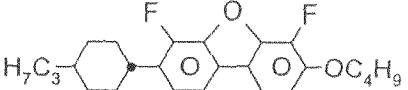
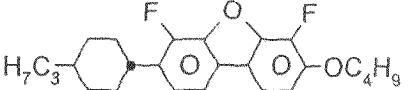
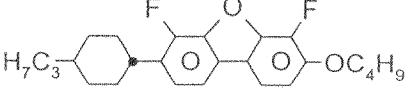
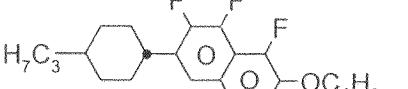
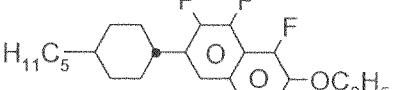


- [0189] 以下实施例意于解释本发明，而并不限制本发明。上下文中，  
 [0190]  $V_0$  表示在 20°C 下电容的阈值电压 [V]  
 [0191]  $\Delta n$  表示在 20°C 和 589nm 下测量的光学各向异性  
 [0192]  $\Delta \epsilon$  表示在 20°C 和 1kHz 下的介电各向异性  
 [0193] cl. p. 表示清亮点 [°C ]  
 [0194]  $\gamma_1$  表示在 20°C 下测量的旋转粘度 [ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ]  
 [0195]  $K_1$  表示在 20°C 下“斜展 (splay)”变形的弹性常数 [pN]  
 [0196]  $K_3$  表示在 20°C 下“弯曲”变形的弹性常数 [pN]  
 [0197] LTS 表示在试验液晶盒中测定的低温稳定性 (向列相)  
 [0198] 用于测量阈值电压的显示器具有两个平面平行的间隔为 20  $\mu\text{m}$  的外板，和在外板的内侧上的电极层，该电极层具有位于上方的 SE-1211 (Nissan Chemicals) 构成的配向层，所述配向层引起液晶的垂面配向。

**[0199] 混合物实施例**

**[0200] 实施例 1**

[0201]	CY-3-04	19.00%	清亮点 [℃] :	+95.0
[0202]	CY-5-02	12.00%	$\Delta n$ [589nm, 20°C] :	+0.1115
[0203]	CCY-3-02	11.00%	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20°C] :	-7.2
[0204]	CCY-3-03	12.00%	$K_1$ [pN, 20°C] :	14.5
[0205]	CCY-4-02	12.00%	$K_3$ [pN, 20°C] :	16.2
[0206]	CPY-2-02	12.00%	$\gamma_1$ [mPa · s, 20°C] :	317
[0207]	CPY-3-02	3.00%	$V_0$ [V] :	1.58
[0208]	CC-4-V	9.00%		
[0209]	 10.00%			
[0210]	<u>实施例 2</u>			
[0211]	CY-3-04	16.00%	清亮点 [℃] :	+95.0
[0212]	CCY-3-03	11.00%	$\Delta n$ [589nm, 20°C] :	+0.1164
[0213]	CCY-4-02	10.00%	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20°C] :	-7.3
[0214]	CPY-2-02	12.00%	$K_1$ [pN, 20°C] :	14.0
[0215]	CPY-3-02	11.00%	$K_3$ [pN, 20°C] :	15.3
[0216]	CC-4-V	13.00%	$\gamma_1$ [mPa · s, 20°C] :	
[0217]	PYP-2-3	2.00%	$V_0$ [V] :	1.53
[0218]	 10.00%			
[0219]	CK-3-F	4.00%		
[0220]	CK-4-F	7.00%		
[0221]	CK-5-F	4.00%		
[0222]	<u>实施例 3</u>			
[0223]	CY-3-02	18.00%	清亮点 [℃] :	+78.5
[0224]	CCY-3-02	7.00%	$\Delta n$ [589nm, 20°C] :	+0.0834
[0225]	CCY-3-03	13.00%	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20°C] :	-3.5
[0226]	CCY-4-02	10.00%	$K_1$ [pN, 20°C] :	12.9
[0227]	CCPY-2-02	5.00%	$K_3$ [pN, 20°C] :	14.8
[0228]	CC-3-V	42.00%	$\gamma_1$ [mPa · s, 20°C] :	93
[0229]	 5.00%		$V_0$ [V] :	2.18
[0230]	<u>实施例 4</u>			
[0231]	CY-3-02	4.00%	清亮点 [℃] :	+75.0
[0232]	PYP-2-3	7.00%	$\Delta n$ [589nm, 20°C] :	+0.1031
[0233]	CPY-2-02	12.00%	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20°C] :	-2.3
[0234]	CC-3-V	57.00%	$K_1$ [pN, 20°C] :	12.9

[0235]		20.00%	$K_3$ [pN, 20°C] :	13.1
[0236]			$\gamma_1$ [mPa · s, 20°C] :	68
[0237]			$V_0$ [V] :	2.50
[0238]	<u>实施例 5</u>			
[0239]	CY-3-02	6.00%	清亮点 [°C] :	+74.0
[0240]	CCY-3-02	4.00%	$\Delta n$ [589nm, 20°C] :	+0.0923
[0241]	CPY-2-02	10.00%	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20°C] :	-2.4
[0242]	CPY-3-02	4.00%	$\gamma_1$ [mPa · s, 20°C] :	68
[0243]	CC-3-V	58.00%	$V_0$ [V] :	2.41
[0244]		18.00%		
[0245]	<u>实施例 6</u>			
[0246]	CY-3-04	15.00%	清亮点 [°C] :	+94.5
[0247]	CCY-3-0	27.00%	$\Delta n$ [589nm, 20°C] :	+0.1103
[0248]	CCY-3-03	12.00%	$\Delta \epsilon$ [1kHz, 20°C] :	-7.0
[0249]	CCY-4-02	12.00%	$\gamma_1$ [mPa · s, 20°C] :	310
[0250]	CPY-2-02	12.00%		
[0251]	CC-4-V	18.00%		
[0252]		10.00%		
[0253]		9.00%		
[0254]		5.00%		