



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115247069 A

(43) 申请公布日 2022.10.28

(21) 申请号 202110460139.4

(22) 申请日 2021.04.27

(71) 申请人 江苏和成显示科技有限公司

地址 212212 江苏省镇江市扬中市场中长
江大桥东侧

(72) 发明人 潘帝可 贺笛 徐爽 赵李亮

赵飞 姚利芳 丁文全

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 巩克栋

(51) Int. Cl.

G09K 19/44 (2006.01)

G09K 19/46 (2006.01)

G02F 1/1333 (2006.01)

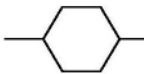
权利要求书6页 说明书36页

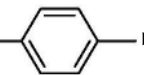
(54) 发明名称

一种液晶组合物及其应用

(57) 摘要

本发明提供一种液晶组合物及其应用,所述液晶组合物包含至少一种式I的化合物和至少一种式M的化合物;包含其的液晶组合物在维持适当的光学各向异性、适当的清亮点、适当的介电各向异性绝对值、适当的垂直介电、适当的旋转粘度、适当的响应时间的情况下,具有较高的弹性常数、较好的穿透率、较好的对比度、较长的低温储存时间和更低的低温存储相变点,使得包含其的液晶显示器件具有较宽的温度适用范围、较好的低温储存稳定性、较好的穿透率和较好的对比度,显著提升了液晶显示器件的整体性能,适用于VA、PSVA、IPS、NFFS等多种显示模式的液晶显示器件。

所述  中的一个或不相邻的至少两个 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 替代, 一个或至少两个环中单

键可被双键替代; 所述  中的一个或至少两个环中 $-\text{CH}=\text{C}$ 可被 $-\text{N}=\text{C}$ 替代, 至多一个 $-\text{H}$ 可被卤素取代;

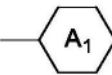
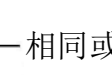
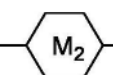
Z_1 和 Z_2 各自独立地表示单键、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_4-$;

Z_{M1} 和 Z_{M2} 各自独立地表示单键、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_4-$;

Y_1 和 Y_2 各自独立地表示 $-\text{H}$ 、 $-\text{F}$ 或 $-\text{Cl}$;

X 表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{CO}-$;

n 表示 1-12 的整数;

n_1 、 n_2 、 n_M 各自独立地表示 0、1 或 2; 当 n_1 表示 2 时, 环  相同或不同, Z_1 相同或不同; 当 n_2 表示 2 时, 环  相同或不同, Z_2 相同或不同; 当 n_M 表示 2 时, 环  相同或不同, Z_{M2} 相同或不同。

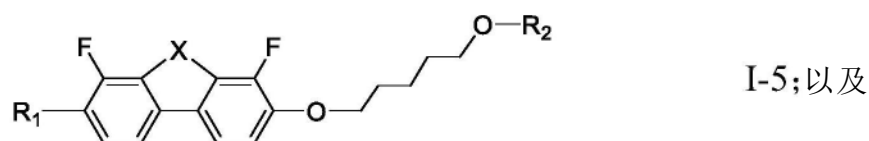
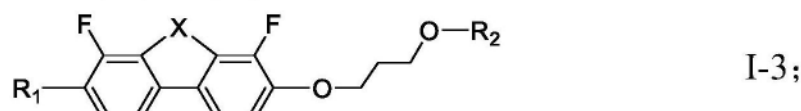
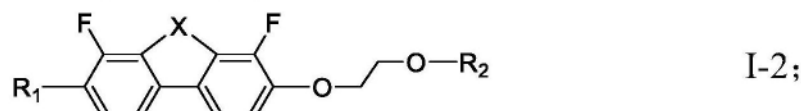
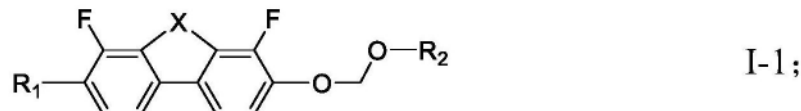
2. 根据权利要求 1 所述的液晶组合物, 其特征在于, 所述 Y_1 和 Y_2 均表示 $-\text{F}$;

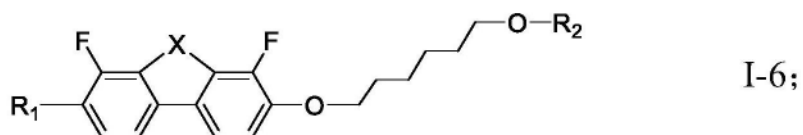
优选地, 所述 X 表示 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$;

优选地, 所述 n 表示 1-6 的整数;

优选地, 所述 n_1 和 n_2 均表示 0。

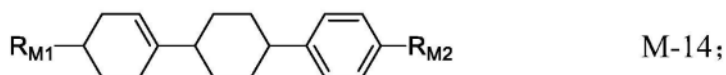
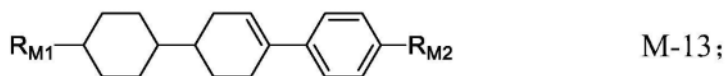
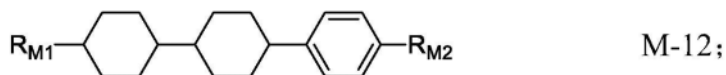
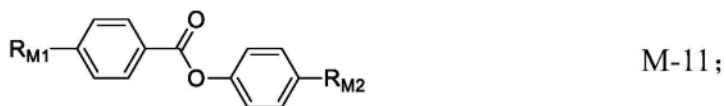
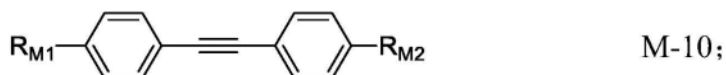
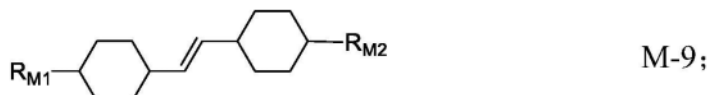
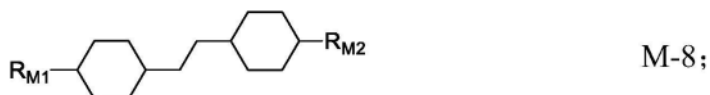
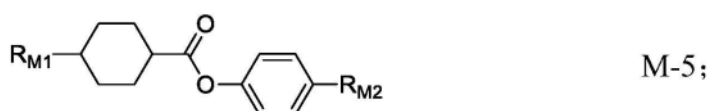
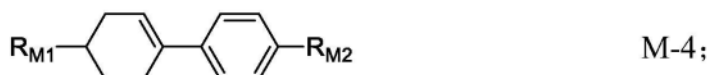
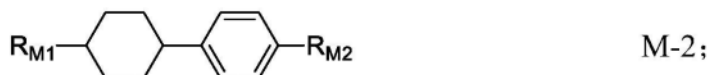
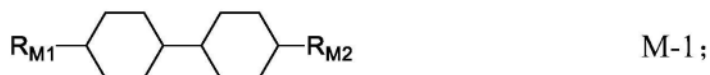
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组合物, 其特征在于, 所述式 I 的化合物选自自由如下化合物组成的组:

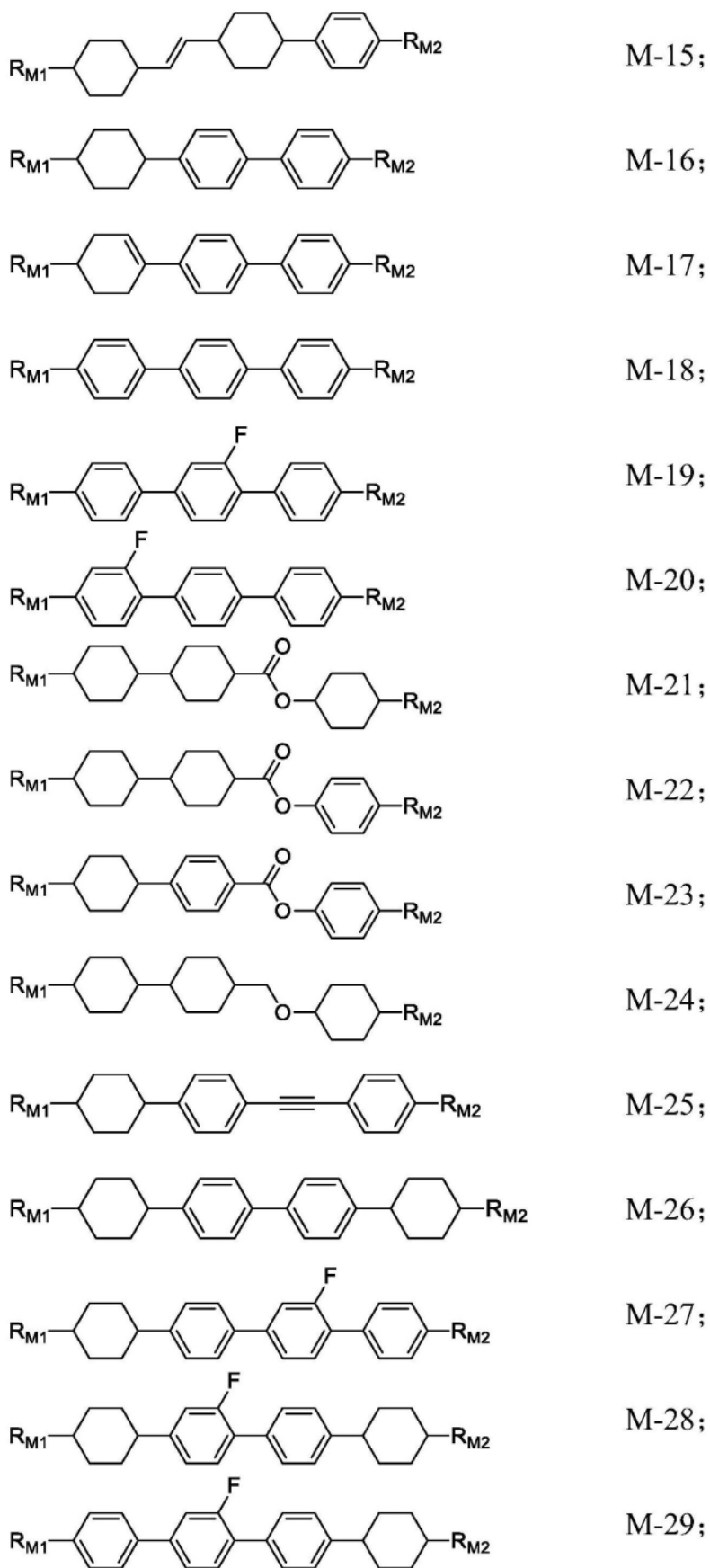


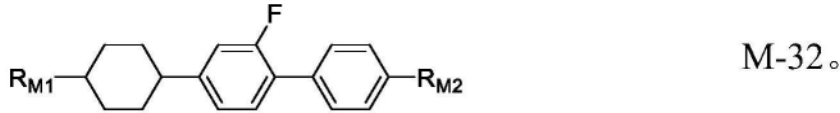
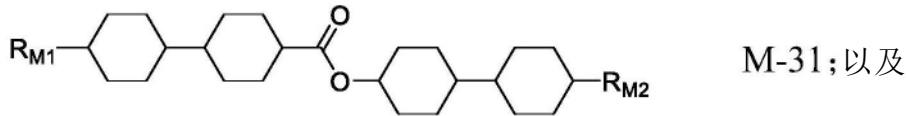
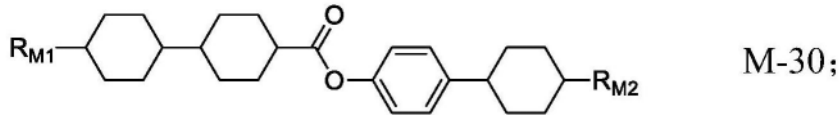


其中, X表示-O-或-S-。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的液晶组合物, 其特征在于, 所述式M的化合物选自由如下化合物组成的组:



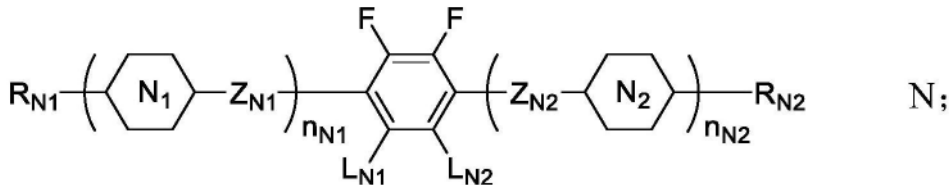




5. 根据权利要求1~4任一项所述的液晶组合物,其特征在于,所述 R_{M1} 和 R_{M2} 中至少一者为烯基。

6. 根据权利要求4所述的液晶组合物,其特征在于,所述式M的化合物包含式M-1的化合物、式M-12的化合物或式M-16的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的液晶组合物,其特征在于,所述液晶组合物还包含至少一种式N的化合物:



其中, R_{N1} 和 R_{N2} 各自独立地表示含有1-12个碳原子的直链或支链烷基、

; 所述含有1-12个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可分别独立地被-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-替代;

环各自独立地表示; 所述中的一个或至少两个-CH₂-可被-O-替代,一个或至少两个环中单键可被双键替代; 所述中的一个或至少两个-H可被-F、-Cl或-CN取代,一个或至少两个环中-CH=可被-N=替代;

Z_{N1} 和 Z_{N2} 各自独立地表示单键、-CO-O-、-O-CO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂O-或-O-CF₂-;

L_{N1} 和 L_{N2} 各自独立地表示-H、卤素、未取代或卤代的含有1-3个碳原子的直链烷基;

n_{N1} 表示0、1、2或3, n_{N2} 表示0或1,且 $0 \leq n_{N1} + n_{N2} \leq 3$; 当 n_{N1} 表示2或3时,环相同或不同, Z_{N1} 相同或不同。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的液晶组合物,其特征在于,所述液晶组合物中式I的化合物的质量百分含量为0.1-30%; 所述液晶组合物中式M的化合物的质量百分含量为0.1-70%; 所述液晶组合物中式N的化合物的质量百分含量为0.1-70%。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的液晶组合物,其特征在于,所述液晶组合物包含至

少一种添加剂。

10. 一种液晶显示器件,其特征在于,所述液晶显示器件包括如权利要求1~9任一项所述的液晶组合物。

一种液晶组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于液晶材料技术领域,具体涉及一种液晶组合物及其应用。

背景技术

[0002] 目前,液晶化合物的应用范围拓展得越来越广,已逐渐应用于多种类型的显示器、电光器件、传感器等电子元器件中。用于上述显示领域的液晶化合物的种类繁多,其中向列相液晶的应用最为广泛。向列相液晶已经应用在无源TN、STN矩阵显示器和具有TFT有源矩阵的系统中。

[0003] 对于薄膜晶体管技术(TFT-LCD)应用领域,近年来市场庞大,技术也日趋成熟,但人们对显示技术的要求也在不断提高。液晶材料作为液晶显示器重要的光电材料之一,对改善液晶显示器的性能发挥重要的作用。

[0004] 任何显示用液晶都要求有适当的温度范围,较宽的向列相温度,较高的低温稳定性,适合的粘度,较快的响应速度,很高的电阻率,良好的抗紫外线性能,高对比度和高透过率,高电荷保持率等性能。目前为止还没有任何液晶单体能单独用于液晶显示器,且单一的液晶化合物通常难以发挥其特性,需要把多种液晶单体混合在一起,从而连续地调节液晶的各项性能,一般的TFT液晶基本上都是由多种单体液晶混合而成的。

[0005] 根据IPS模式的透过率公式 $T \propto |\Delta \epsilon| / \epsilon_{\perp}$ (T表示透过率,“ \propto ”表示“反比例”关系, ϵ_{\perp} 表示垂直于分子轴方向的介电常数),若要提高液晶的透过率,可以试图降低液晶介质的 $\Delta \epsilon$,但一般同一款产品的驱动电压的调整范围有限。另外,液晶分子在边缘电场垂直分量的作用下会向Z轴方向发生倾斜,导致其光学各向异性发生变化,根据公式 $T = \sin^2(2\chi) \sin^2(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda})$

(其中, χ 为液晶层光轴与偏光片光轴之间的夹角, Δn 为光学各向异性,d为盒间距, λ 为波长)可知,有效 $\Delta n \times d$ 会影响T,若要提升正性液晶的透过率,也可以考虑增大 $\Delta n \times d$,但每款产品的延迟量设计都是固定的。

[0006] 另一方面,本领域技术人员基于传统的IPS-LCD漏光性能测试发现,造成液晶显示器漏光问题的主要原因包括:光散射(LC scattering)、摩擦均匀性(rubbing uniformity)、彩色滤光膜漏光(CF/TFT scattering)以及极化能力(polarize ability),其中,光散射在漏光性能的影响因素中占比达63%。

[0007] 根据如下关系式:

$$\text{LC Scattering} \propto \frac{d \cdot \Delta n^2 \cdot (n_e + n_o)^2}{K_{ave}} ;$$

[0008] 其中,d表示液晶盒的间距, n_e 表示非寻常光折射率, n_o 表示寻常光折射率。

[0009] 若要改善液晶材料的光散射,需要通过提高平均弹性常数 K_{ave} (其中, $K_{ave} = (K_{11} + K_{22} + K_{33}) \div 3$)来改善光散射,在提高 K_{ave} 的情况下,可以降低液晶材料的漏光。

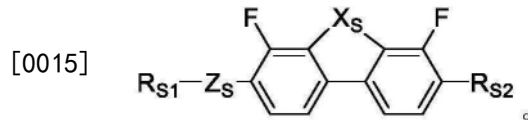
[0010] 此外,对比度(CR)与亮度(L)的关系式如下:

[0011] $CR = L_{255} / L_0 \times 100\%$;

[0012] 其中, L_{255} 为开态亮度, L_0 为关态亮度。可以看出, 显著影响CR的应该是 L_0 的变化。在关态下, L_0 与液晶分子的介电性能无关, 而与液晶材料本身的LC Scattering相关; LC Scattering愈小, L_0 也愈小, CR从而也就会显著提高。

[0013] 鉴于上述情况, 常见的用来提高对比度和透过率的方式可以从如下两方面考虑: (1) 保持液晶组合物的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 不变, 通过提高 ϵ_{\perp} 可以有效地提高对比度; (2) 提高液晶组合物的平均弹性常数 K_{ave} 的值, 使液晶分子的有序度更好、漏光更少, 从而使透过率提高。

[0014] 专利申请CN110499162A公开了如下式所示的二苯并类化合物:



[0016] 该类二苯并化合物由于其特征性的苯并呋喃或苯并噻吩结构, 具有弹性常数大、介电系数大、结构非常稳定等优势, 在快响应、高透过率等类型的TFT液晶中能提供非常优秀的性能。但是, 二苯并类化合物也存在不足之处, 其用量受限, 使用过多会导致互溶性下降, 降低低温存储等性能, 限制了该类化合物在液晶组合物中的应用。

[0017] 因此, 亟需一类能够兼顾二苯并类化合物优势, 同时弥补低温性能等方面缺陷的化合物, 使包含其的液晶组合物具有更优异的综合性能。

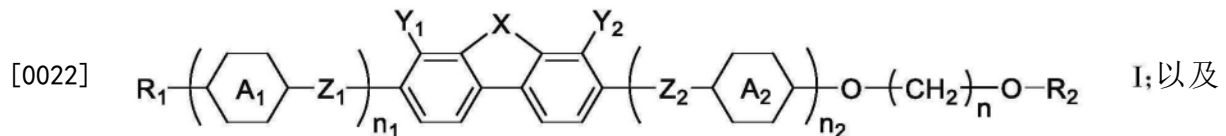
发明内容

[0018] 针对现有技术的不足, 本发明的目的在于提供一种液晶组合物及其应用, 所述液晶组合物在维持适当的光学各向异性、适当的清亮点、适当的介电各向异性绝对值、适当的垂直介电、适当的旋转粘度、适当的响应时间的情况下, 还具有较高的弹性常数、较好的穿透率、较好的对比度、较长的低温储存时间和更低的低温存储相变点, 所述液晶组合物的整体性能优异, 适用于多种显示模式的液晶显示器件。

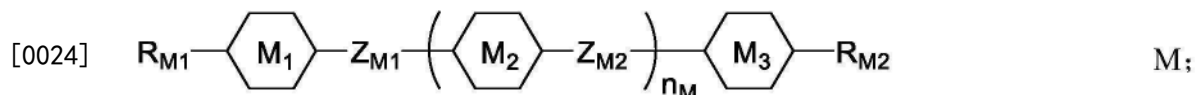
[0019] 为达此目的, 本发明采用以下技术方案:

[0020] 第一方面, 本发明提供一种液晶组合物, 所述液晶组合物包含:

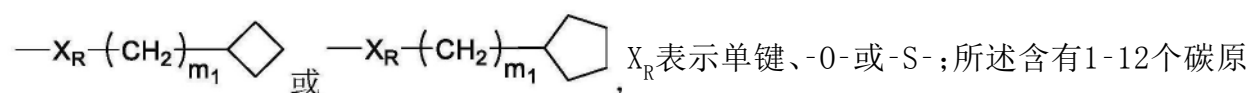
[0021] 至少一种式I的化合物:



[0023] 至少一种式M的化合物:



[0025] 其中, R_1 表示含有1-12个碳原子的直链或支链烷基、 $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 、



所述含有1-12个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个 $-CH_2-$ 可分别独立地被 $-CH=CH-$ 、 $-O-$

或-S-替代;所述 $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 中的一个或不相邻的至少两个环中-CH₂-可分别独立地被-CH=CH-、-O-或-S-替代;前述基团中的一个或至少两个-H可分别独立地被卤素取代。

[0026] 其中,当X_R表示单键时, $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-X_R-(CH_2)_{m_1}$ 分别代表 $-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-(CH_2)_{m_1}$ 。

[0027] R₂表示含有1-12个碳原子的直链或支链烷基、 $-(CH_2)_{m_2}$ 、 $-(CH_2)_{m_2}$ 或 $-(CH_2)_{m_2}$;前述基团中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可分别独立地被-CH=CH-、-O-或-S-替代,一个或至少两个-H可分别独立地被卤素取代。R₂通过C原子与式I右端的O相连。

[0028] m₁和m₂各自独立地表示0-6的整数,例如可以为0、1、2、3、4、5或6。

[0029] 其中,m₁=0代表X_R与环结构通过单键直接相连。

[0030] R_{M1}和R_{M2}各自独立地表示含有1-12个碳原子的直链或支链烷基、 $-(CH_2)_{m_1}$ 、 $-(CH_2)_{m_2}$ 或 $-(CH_2)_{m_3}$;所述含有1-12个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可分别独立地被-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-替代。

[0031] 环-A₁和环-A₂各自独立地表示环己烷、苯环或萘环;所述环己烷、萘环中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可被-O-替代,一个或至少两个环中单键可被双键替代;所述苯环、萘环中的一个或至少两个环中-CH=可被-N=替代,一个或至少两个-H可被卤素取代。

[0032] 环-M₁、环-M₂和环-M₃各自独立地表示环己烷或苯环;所述环己烷中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可被-O-替代,一个或至少两个环中单键可被双键替代;所述苯环中的一个或至少两个环中-CH=可被-N=替代,至多一个-H可被卤素取代。




[0033] Z₁和Z₂各自独立地表示单键、-CO-O-、-O-CO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CF₂O-、-OCF₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CH₂CH₂-或-(CH₂)₄-。

[0034] Z_{M1} 和 Z_{M2} 各自独立地表示单键、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 或 $-(CH_2)_4-$ 。

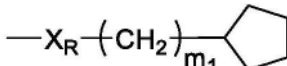

[0035] Y_1 和 Y_2 各自独立地表示 $-H$ 、 $-F$ 或 $-Cl$ 。

[0036] X 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 。

[0037] n 表示 1-12 的整数, 例如可以为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。

[0038] n_1 、 n_2 、 n_M 各自独立地表示 0、1 或 2; 当 n_1 表示 2 时, 环  相同或不同, Z_1 相同或不同; 当 n_2 表示 2 时, 环  相同或不同, Z_2 相同或不同; 当 n_M 表示 2 时, 环  相同或不同, Z_{M2} 相同或不同。

[0039] 本发明中, “可分别独立地被……替代” 指的是可以被替代, 也可以不被替代, 即, 替代或不被替代, 均属于本发明的保护范围之内, “可分别独立地被……取代” 同理; 而且, “替代” 和 “取代” 的位置是任意的。

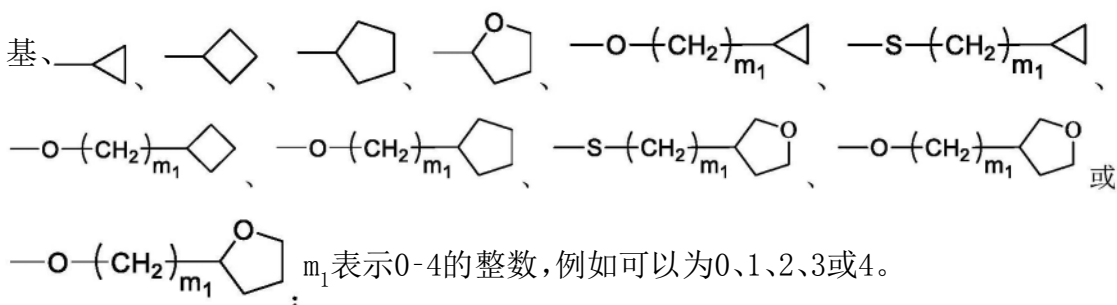
[0040] 本发明中, 基团结构一侧或两侧的短直线代表接入键, 不代表甲基; 例如  左侧的短直线、 两侧的短直线。

[0041] 本发明中, 所述卤素包括氟、氯、溴或碘等; 下文涉及到相同描述时, 均具有相同的含义。

[0042] 本发明中, 所述 1-12 个碳原子均可以为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子。

[0043] 本发明提供的液晶组合物中包含具有二苯并结构的式 I 所示的化合物, 其与式 M 的化合物相互协同, 使液晶组合物在具有适当的光学各向异性、适当的清亮点、适当的介电各向异性绝对值、适当的垂直介电、适当的旋转粘度、适当的响应时间的基础上, 还表现出较大的 K 值、较好的穿透率、较好的对比度、较好的低温存储相变点和优异的低温储存时间。

[0044] 在一个优选技术方案中, 所述 R_1 表示含有 1-6 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或 6 个) 碳原子的直链烷基、含有 1-6 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或 6 个) 碳原子的直链烷氧



[0045] 在一个优选技术方案中, 所述 R_2 表示含有 1-6 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或 6 个) 碳原子的直链烷基, 所述含有 1-6 个碳原子的直链烷基中的一个或至少两个 $-H$ 可分别独立地被卤素取代。

[0046] 在一个优选技术方案中, 所述 R_2 表示未取代或卤代的含有 1-6 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4 个、5 个或 6 个) 碳原子的直链烷基, 示例性地包括但不限于: 甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、全氟甲基、全氟乙基或 $-CH_2-CF_3$ 等。

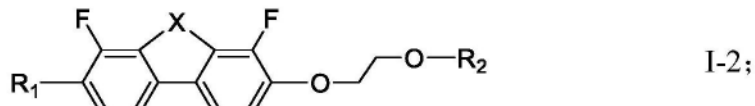
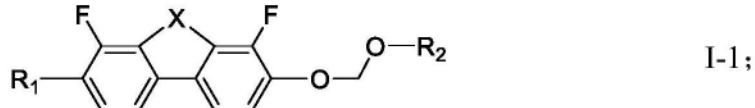
[0047] 在一个优选技术方案中,所述 Y_1 和 Y_2 均表示-F。

[0048] 在一个优选技术方案中,所述X表示-O-或-S-。

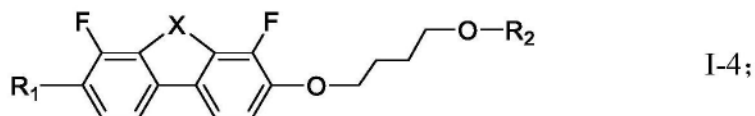
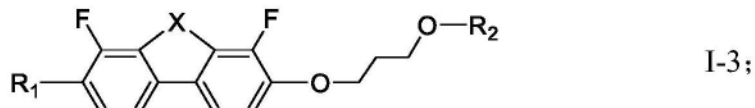
[0049] 在一个优选技术方案中,所述n表示1-6的整数,例如可以为1、2、3、4、5或6。

[0050] 在一个优选技术方案中,所述 n_1 和 n_2 均表示0。

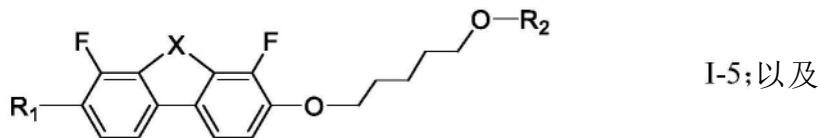
[0051] 在一个优选技术方案中,所述式I的化合物选自由如下化合物组成的组:



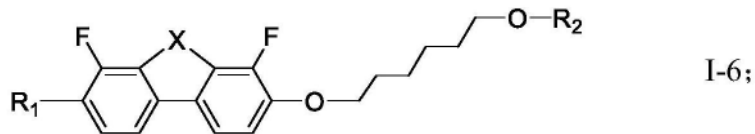
[0052]



[0053]

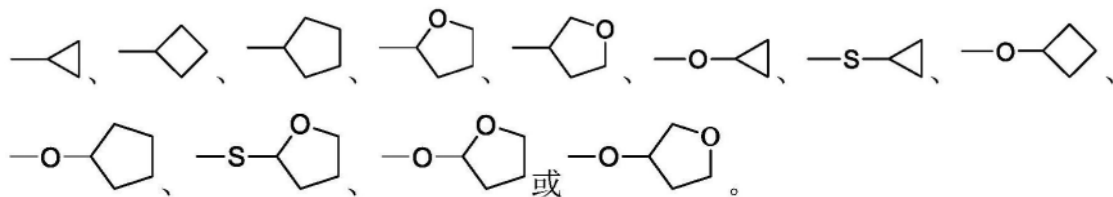


[0054]




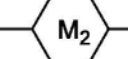

[0055] 其中,X表示-O-或-S-。

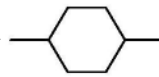
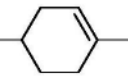

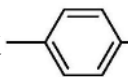
[0056] 在一个优选技术方案中, R_1 表示含有1-6个(例如1个、2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烷基、含有1-6个(例如1个、2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烷氧基、



[0057] 在一个优选技术方案中,为了获得较大的K值、较好的穿透率、较好的对比度、较好的低温存储相变点和较长的低温储存时间,优选调整式I的化合物的含量。

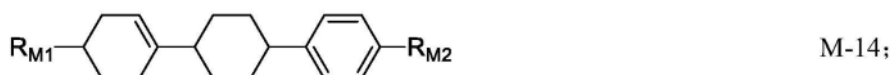
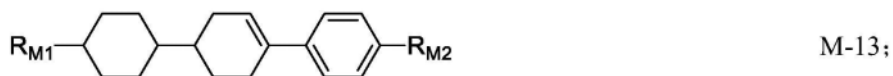
[0058] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物中式I的化合物的质量百分含量为0.1-30%,例如可以为0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、16%、18%、20%、22%、25%或28%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选为1-25%。

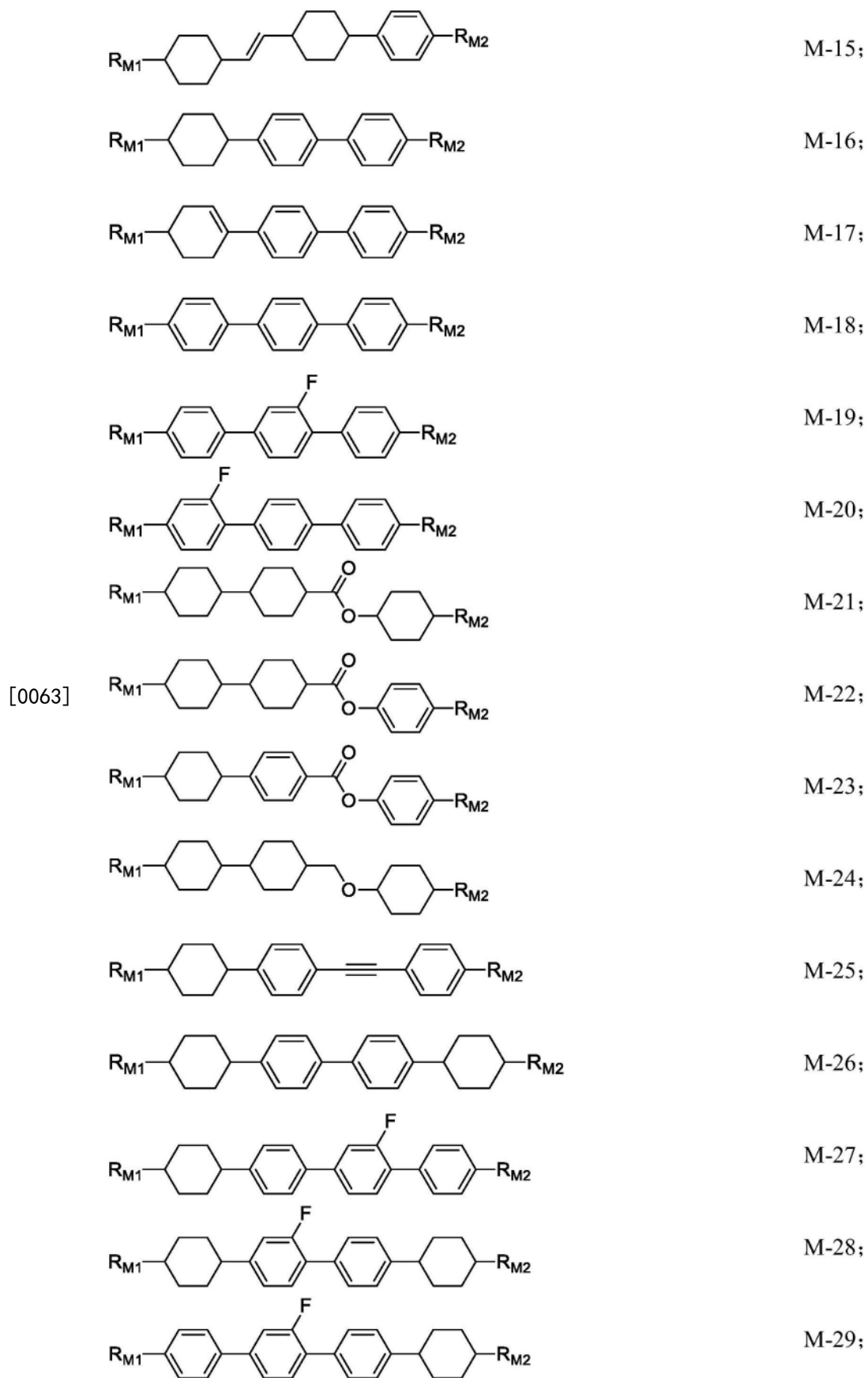
[0059] 在一个优选技术方案中,所述环、环和环各自

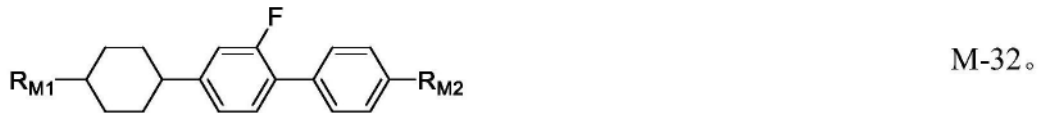
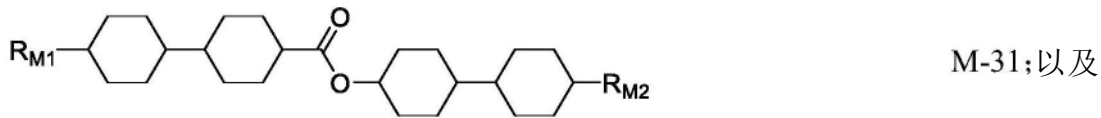
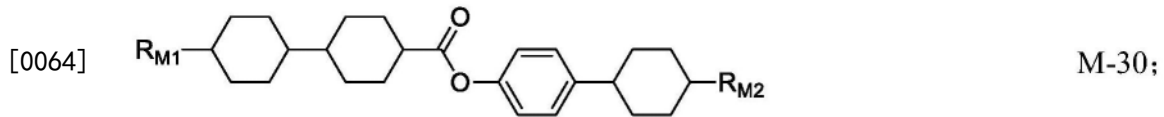
独立地表示 、 或 ；所述  中的至多一个-H可被-F取代。

[0060] 在一个优选技术方案中,所述 Z_{M1} 和 Z_{M2} 各自独立地表示单键、-CO-O-、-O-CO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-C≡C-、-CH=CH-或-CH₂CH₂-。

[0061] 在一个优选技术方案中,所述式M的化合物选自由如下化合物组成的组:







[0065] 在一个优选技术方案中, R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有1-12个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、11个或12个)碳原子的直链烷基,或所述含有1-12个碳原子的直链烷基中的一个或不相邻的至少两个 $-CH_2-$ 可分别独立地被 $-CH=CH-$ 或 $-O-$ 替代。

[0066] 在一个优选技术方案中,所述 R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有1-10个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个)碳原子的直链烷基;所述含有1-10个碳原子的直链烷基中的一个或不相邻的至少两个 $-CH_2-$ 可分别独立地被 $-CH=CH-$ 或 $-O-$ 替代。

[0067] 在一个优选技术方案中,所述 R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有1-8个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个或8个)碳原子的直链烷基、含有2-8个(例如2个、3个、4个、5个、6个、7个或8个)碳原子的直链烯基或含有1-8个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个或8个)碳原子的直链烷氧基。

[0068] 在一个优选技术方案中,为了获得较大的K值、较好的穿透率、较好的对比度、较好的低温存储相变点和较长的低温储存时间,优选调整式M的化合物的含量。

[0069] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物中式M的化合物的质量百分含量为0.1-70%,例如可以为0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%、48%、50%、52%、55%、58%、60%、62%、65%或68%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选为1-60%。

[0070] 在一个优选技术方案中,所述式M的化合物选自式M-1的化合物、式M-2的化合物、式M-3的化合物、式M-6的化合物、式M-12的化合物、式M-14的化合物、式M-15的化合物、式M-16的化合物、式M-19的化合物、式M-21的化合物、式M-22的化合物、式M-26的化合物、式M-28的化合物、式M-29的化合物、式M-30的化合物、式M-31的化合物或式M-32的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0071] 本发明提供的液晶组合物中,不同结构的式M的化合物对于液晶组合物的整体性能会有影响。

[0072] 在一个优选技术方案中,式M的化合物包含式M-1的化合物(进一步优选 R_{M2} 为烯基)、式M-12的化合物(进一步优选 R_{M1} 为烯基)或式M-16的化合物(进一步优选 R_{M2} 为烯基)中的任意一种或至少两种的组合。

[0073] 在一个优选技术方案中,式M的化合物包含式M-1的化合物和/或式M-12的化合物。

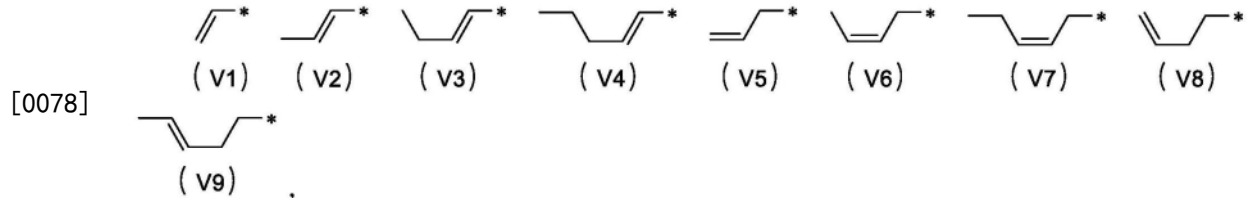
[0074] 在一个优选技术方案中,式M的化合物包含式M-6的化合物、式M-16的化合物或式M-26的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0075] 在一个优选技术方案中,式M的化合物包含式M-19的化合物和/或式M-29的化合

物。

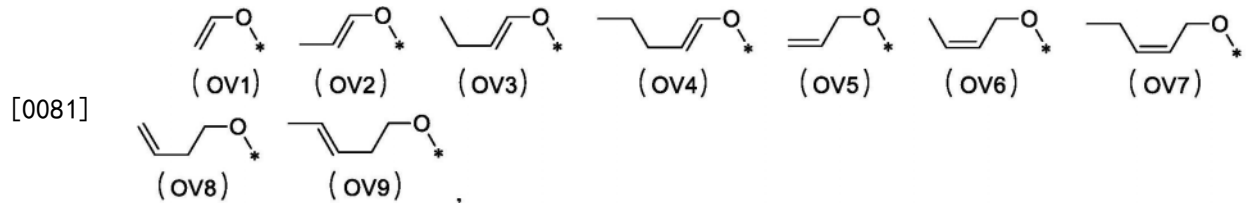
[0076] 在一个优选技术方案中,式M的化合物包含式M-26的化合物、式M-27的化合物、式M-28的化合物、式M-29的化合物、式M-30的化合物或式M-31的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0077] 本发明中的烯基优选地选自式(V1)至式(V9)中的任一者所表示的基团,特别优选为式(V1)、式(V2)、式(V8)或式(V9)。式(V1)至式(V9)所表示的基团如下所示:



[0079] 其中,*表示所键结的环结构中的碳原子。

[0080] 本发明中的烯氧基优选地选自式(OV1)至式(OV9)中的任一者所表示的基团,特别优选为式(OV1)、式(OV2)、式(OV8)或式(OV9)。式(OV1)至式(OV9)所表示的基团如下所示:



[0082] 其中,*表示所键结的环结构中的碳原子。

[0083] 关于通式M的化合物的含量,在需要保持本发明的液晶组合物的粘度较低、且响应时间较短时,优选其含量下限值较高且含量上限值较高;进一步地,在需要保持本发明的液晶组合物的清亮点较高、且温度稳定性良好时,优选其含量下限值较高且含量上限值较高;在为了将驱动电压保持为较低、且使介电各向异性的绝对值较大时,优选其含量下限值变低且含量上限值变低。

[0084] 在一个优选技术方案中, R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有2-8个碳原子的直链烯基;进一步优选地, R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有2-5个碳原子的直链烯基。

[0085] 在一个优选技术方案中, R_{M1} 和 R_{M2} 中的任一者为含有2-5个碳原子的直链烯基,而另一者为含有1-5个碳原子的直链烷基。

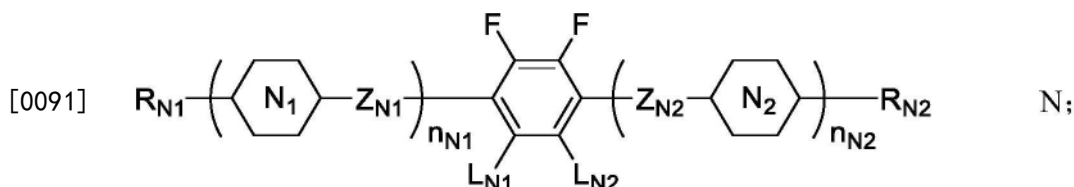
[0086] 在一个优选技术方案中, R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有1-8个碳原子的直链烷基、或含有1-7个碳原子的直链烷氧基;进一步优选地, R_{M1} 和 R_{M2} 各自独立地表示含有1-5个碳原子的直链烷基、或含有1-4个碳原子的直链烷氧基。




[0087] 在一个优选技术方案中, R_{M1} 和 R_{M2} 中的任一者为含有1-5个碳原子的直链烷基,而另一者为含有1-5个碳原子的直链烷基、或含有1-4个碳原子的直链烷氧基;进一步优选地, R_{M1} 和 R_{M2} 两者均各自独立地为含有1-5个碳原子的直链烷基。

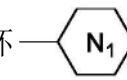
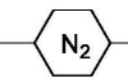
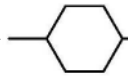
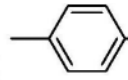
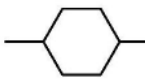
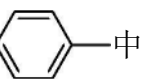
[0088] 在一个优选技术方案中,在重视可靠性时,优选 R_{M1} 和 R_{M2} 均为烷基;在重视降低化合物的挥发性的情形时,优选 R_{M1} 和 R_{M2} 均为烷氧基。

[0089] 在一个优选技术方案中,为了获得较大的K值、较好的穿透率、较好的对比度、较好的低温存储相变点和较长的低温储存时间,优选地,所述 R_{M1} 和 R_{M2} 中至少一者为烯基。

[0090] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物还包含至少一种式N的化合物:

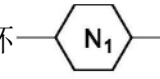


[0092] 其中, R_{N1} 和 R_{N2} 各自独立地表示含有1-12个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、11个或12个)碳原子的直链或支链烷基、、 或 ; 所述含有1-12个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个 $-CH_2-$ 可分别独立地被 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 或 $-O-CO-$ 替代。


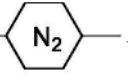
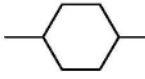
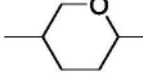
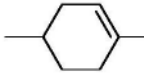
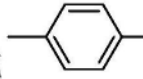
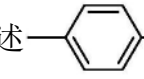
[0093] 环  和环  各自独立地表示  或 ; 所述  中的一个或至少两个 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 替代, 一个或至少两个环中单键可被双键替代; 所述  中的一个或至少两个 $-H$ 可被 $-F$ 、 $-Cl$ 或 $-CN$ 取代, 一个或至少两个环中 $-CH=$ 可被 $-N=$ 替代。

[0094] Z_{N1} 和 Z_{N2} 各自独立地表示单键、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2O-$ 或 $-OCF_2-$ 。

[0095] L_{N1} 和 L_{N2} 各自独立地表示 $-H$ 、卤素、未取代或卤代的含有1-3个(例如1个、2个或3个)碳原子的直链烷基。

[0096] n_{N1} 表示0、1、2或3, n_{N2} 表示0或1, 且 $0 \leq n_{N1} + n_{N2} \leq 3$; 当 n_{N1} 表示2或3时, 环  相同或不同, Z_{N1} 相同或不同。

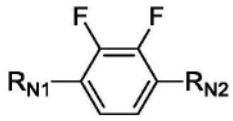
[0097] 在一个优选技术方案中, 所述 R_{N1} 和 R_{N2} 各自独立地表示含有1-10个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个或10个)碳原子的直链或支链烷基; 所述含有1-10个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个 $-CH_2-$ 可分别独立地被 $-CH=CH-$ 或 $-O-$ 替代。

[0098] 在一个优选技术方案中, 所述环  和环  各自独立地表示 、、 或 ; 所述  中的一个或至少两个 $-H$ 可被 $-F$ 取代。

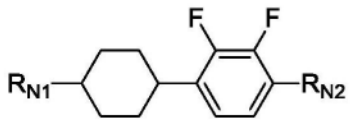
[0099] 在一个优选技术方案中, 所述 Z_{N1} 和 Z_{N2} 各自独立地表示单键、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 或 $-CH_2CH_2-$ 。

[0100] 在一个优选技术方案中, 所述式N的化合物选自如下化合物组成的组:

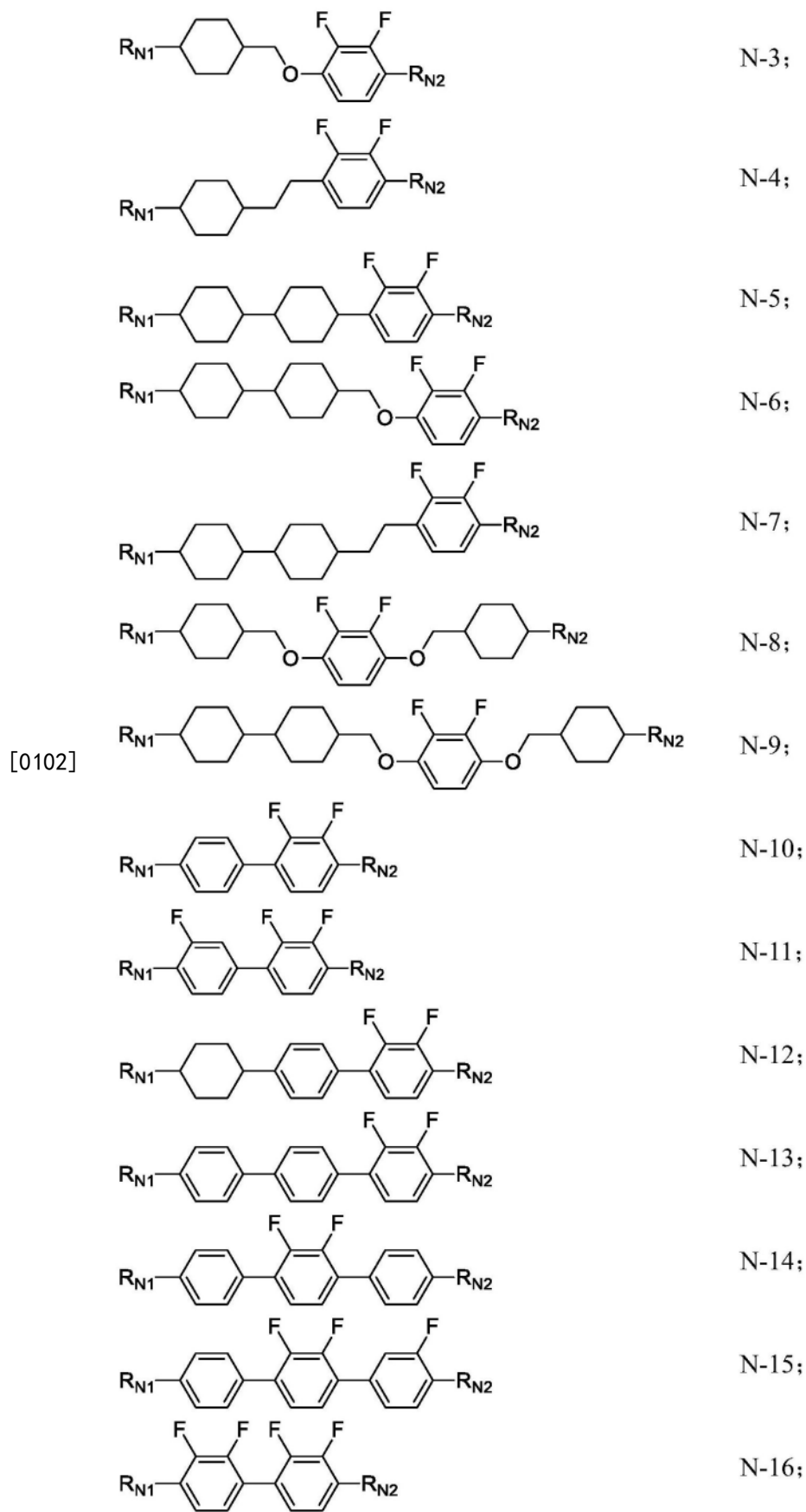
[0101]

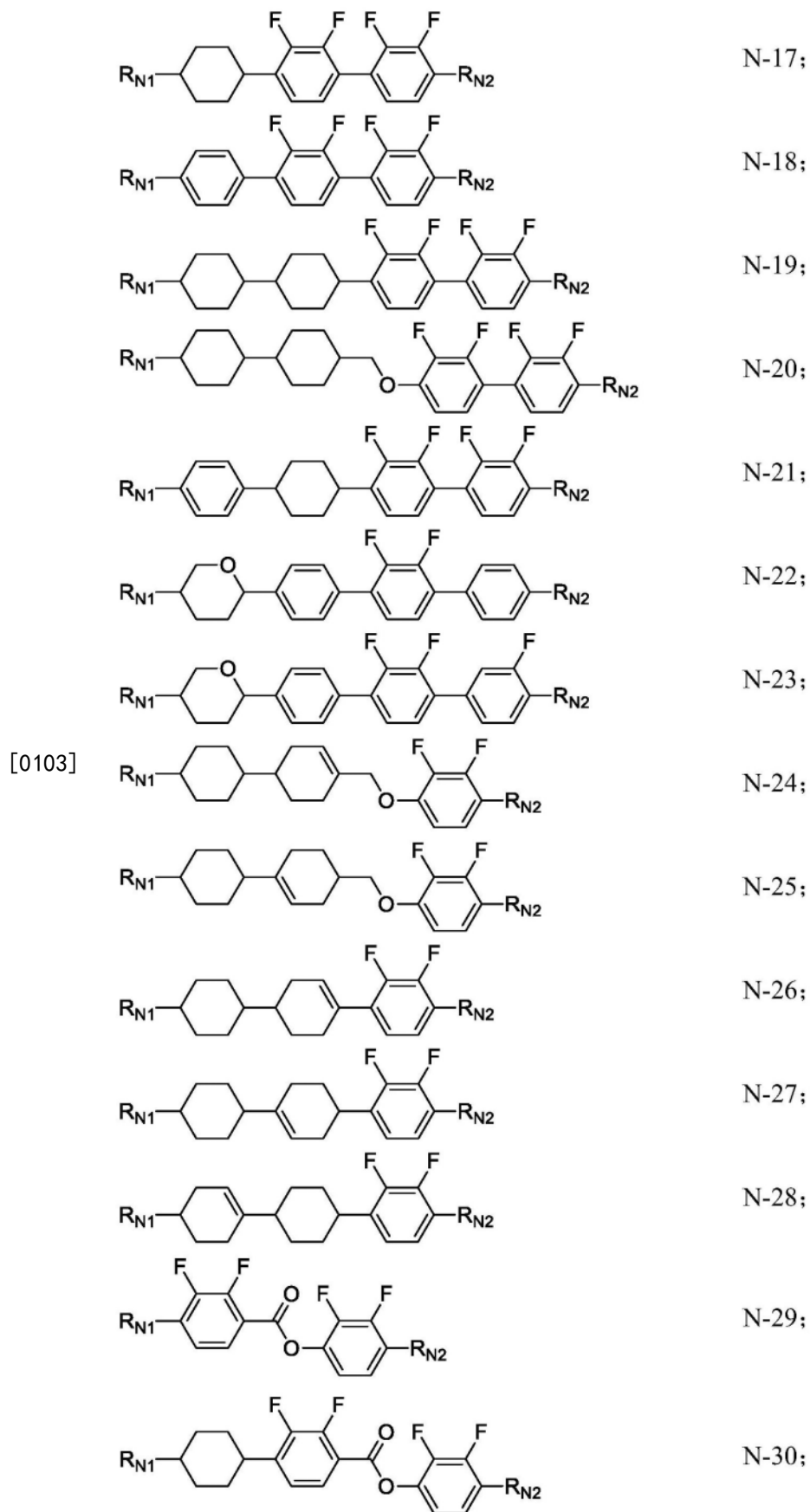


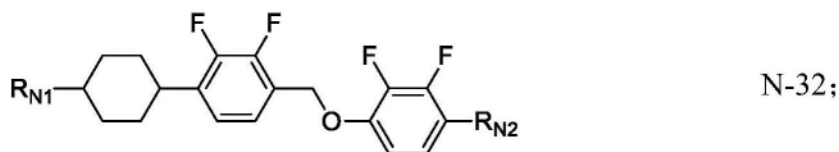
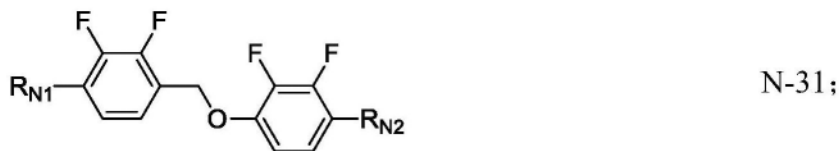
N-1;



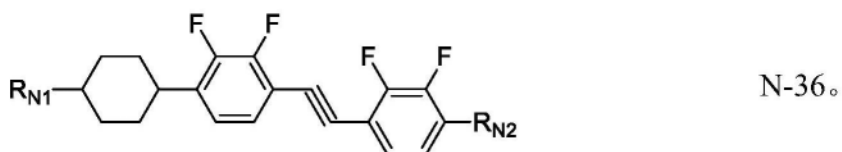
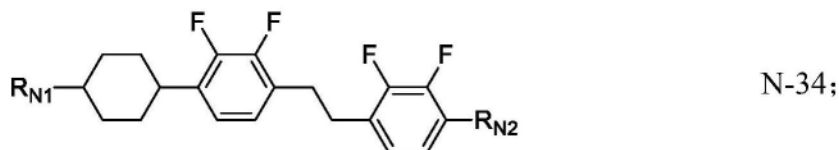
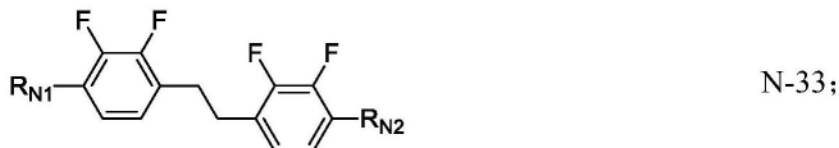
N-2;







[0104]



[0105] 在一个优选技术方案中, R_{N1} 和 R_{N2} 各自独立地表示含有1-6个(例如1个、2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烷基、含有1-6个(例如1个、2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烷氧基或含有2-6个(例如2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烯基。

[0106] 在进一步优选的技术方案中, 所述 R_{N1} 表示含有1-6个(例如1个、2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烷基或含有2-6个(例如2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烯基。

[0107] 在进一步优选的技术方案中, 所述 R_{N2} 表示含有1-6个(例如1个、2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的直链烷氧基。

[0108] 在进一步优选的技术方案中, 所述式N的化合物包含式N-2的化合物、式N-3的化合物、式N-5的化合物、式N-6的化合物、式N-10的化合物、式N-11的化合物、式N-12的化合物、式N-13的化合物、式N-14的化合物、式N-18的化合物或式N-28的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0109] 在进一步优选的技术方案中, 所述式N的化合物包含式N-2的化合物、式N-5的化合物或式N-28的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0110] 在进一步优选的技术方案中, 所述式N的化合物包含式N-3的化合物或式N-6的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

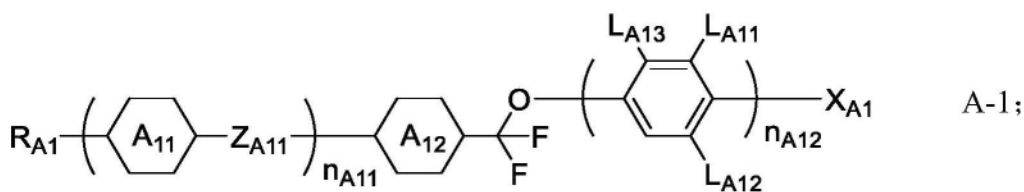
[0111] 在进一步优选的技术方案中, 所述式N的化合物包含式N-10的化合物、式N-11的化合物、式N-12的化合物、式N-13的化合物或式N-18的化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0112] 在一个优选技术方案中,为了获得较大的K值、较好的穿透率、较好的对比度、较好的低温存储相变点和较长的低温储存时间,所述液晶组合物包含至少一种式N-28的化合物。

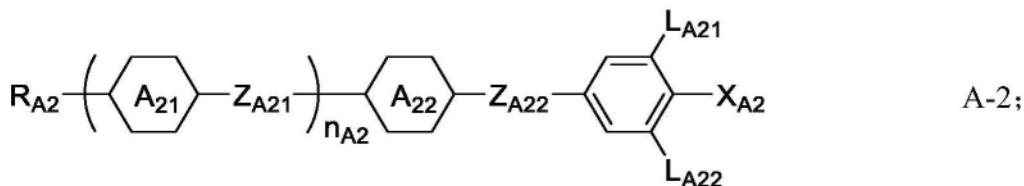
[0113] 在一个优选技术方案中,为了获得较大的K值、较好的穿透率、较好的对比度、较好的低温存储相变点和较长的低温储存时间,优选调整式N的化合物的含量。




[0114] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物中式N的化合物的质量百分含量为0.1-70%,例如可以为0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%、48%、50%、52%、55%、58%、60%、62%、65%或68%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选为1-60%。





[0115] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物还包含至少一种式A-1和/或式A-2的化合物:

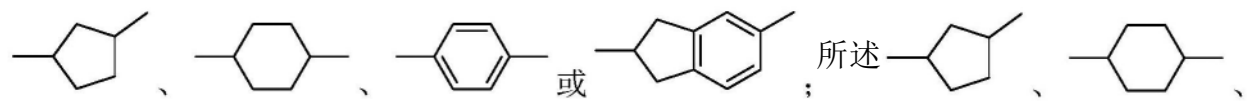



[0116]





[0117] 其中, R_{A1} 和 R_{A2} 各自独立地表示含有1-12个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、11个或12个)碳原子的直链或支链烷基、、或;所述含有1-12个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可分别独立地被-CH=CH-、-C≡C-、-O-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-替代;前述基团中的一个或至少两个-H可分别独立地被-F或-Cl取代。

[0118] 环、环、环和环各自独立地表示



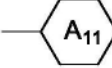
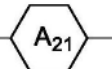
中的一个或不相邻的至少两个-CH₂-可被-O-替代,一个或至少两个环中单

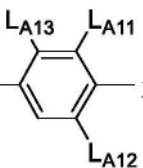
键可被双键替代;所述、中的一个或至少两个环中-CH=可被-N=替代,一个或至少两个-H可被-F、-Cl或-CN取代。

[0119] Z_{A11} 、 Z_{A21} 和 Z_{A22} 各自独立地表示单键、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH₂O-或-OCH₂-。

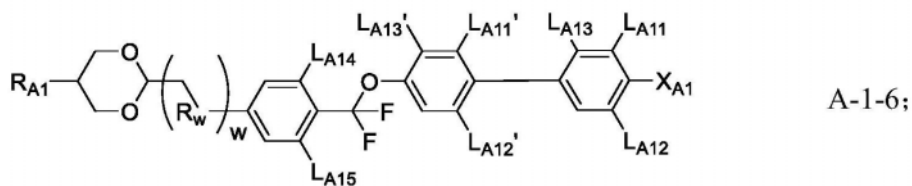
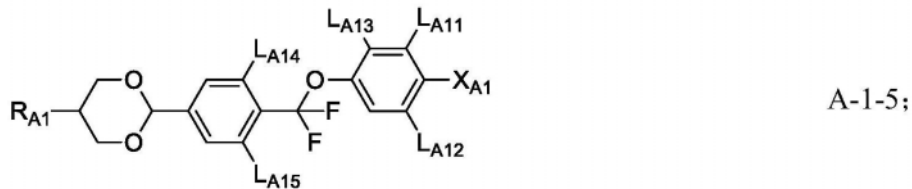
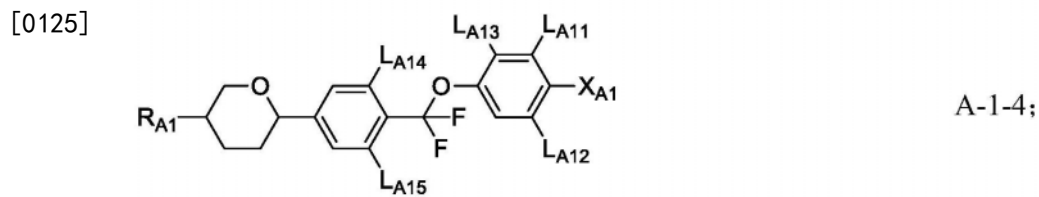
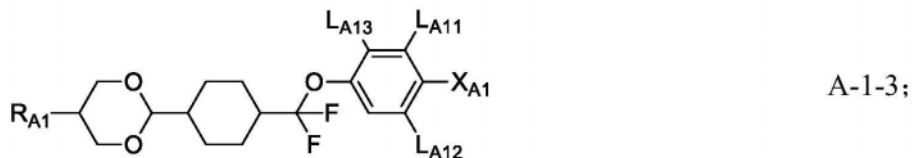
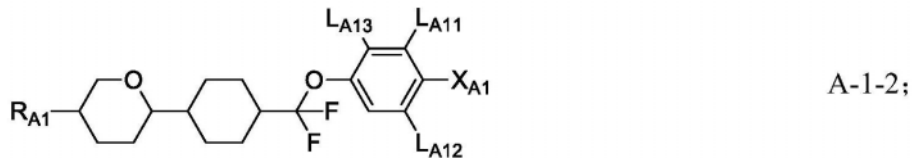
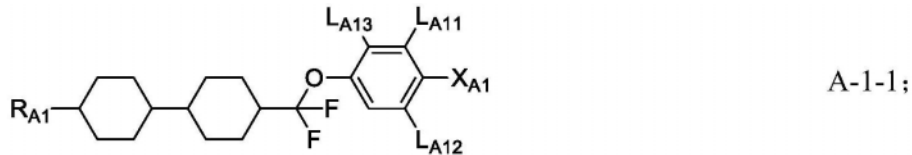
[0120] L_{A11} 、 L_{A12} 、 L_{A13} 、 L_{A21} 和 L_{A22} 各自独立地表示 -H、未取代或卤代的含有 1-3 个 (例如 1 个、2 个或 3 个) 碳原子的直链烷基、卤素。

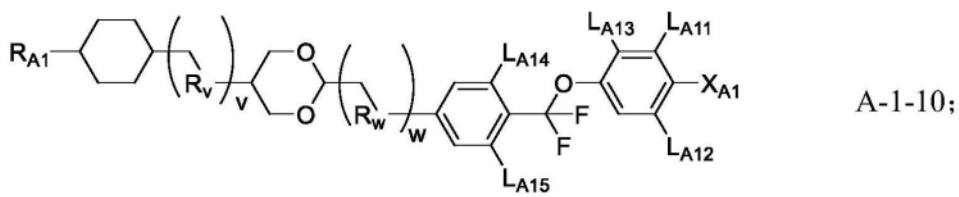
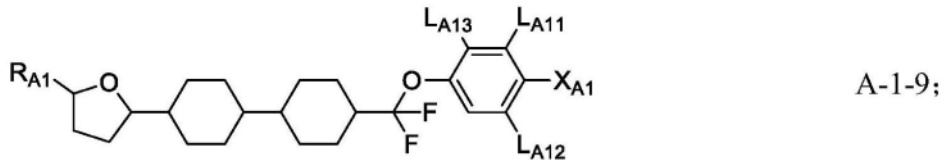
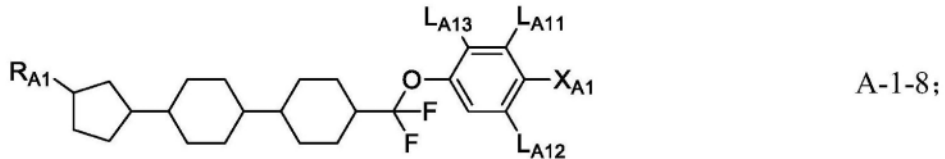
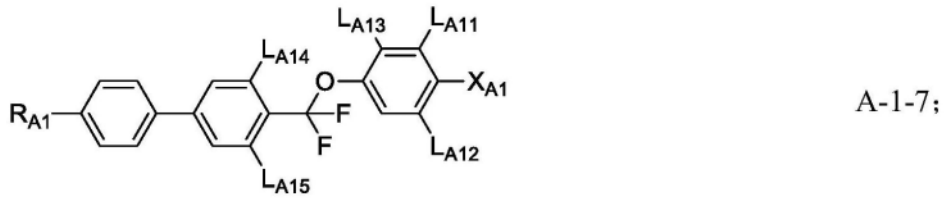
[0121] X_{A1} 和 X_{A2} 各自独立地表示卤素、含有 1-5 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4 个或 5 个) 碳原子的卤代烷基、含有 1-5 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4 个或 5 个) 碳原子的卤代烷氧基、含有 2-5 个 (例如 2 个、3 个、4 个或 5 个) 碳原子的卤代烯基、含有 2-5 个 (例如 2 个、3 个、4 个或 5 个) 碳原子的卤代烯氧基。

[0122] n_{A11} 和 n_{A2} 各自独立地表示 0、1、2 或 3；当 n_{A11} 表示 2 或 3 时，环  相同或不同， Z_{A11} 相同或不同；当 n_{A2} 表示 2 或 3 时，环  相同或不同， Z_{A21} 相同或不同。

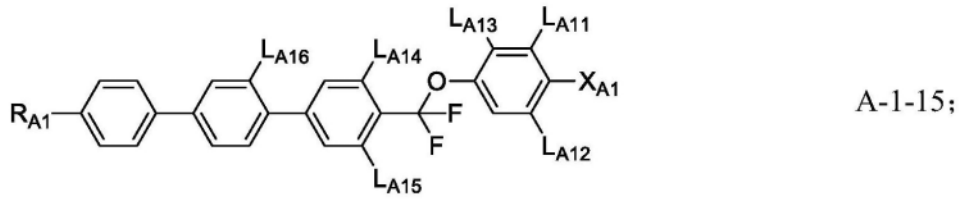
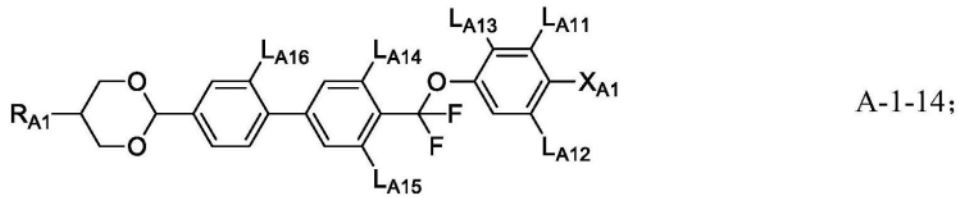
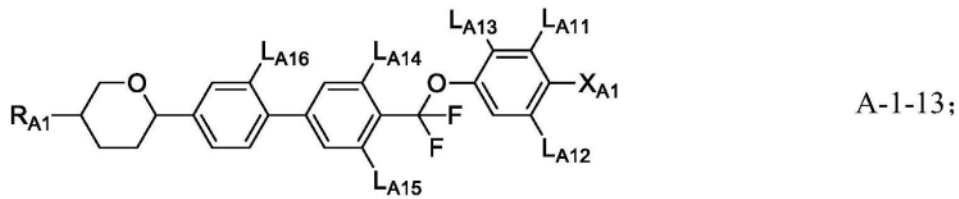
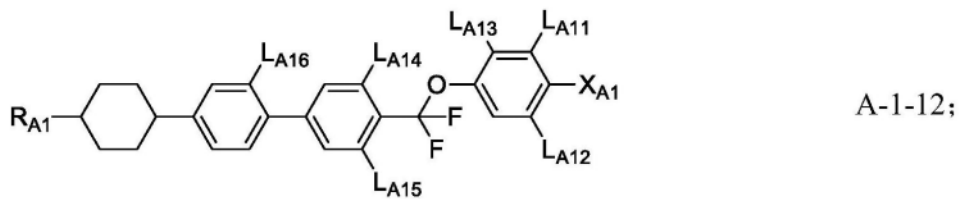
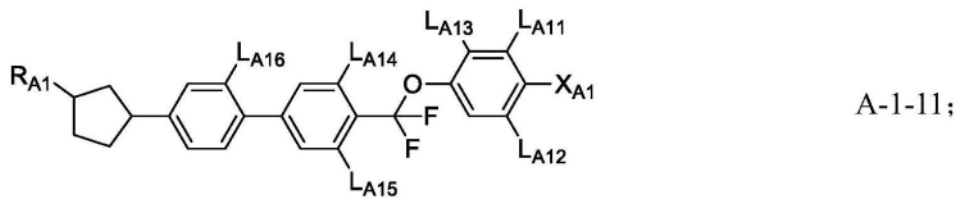
[0123] n_{A12} 表示 1 或 2；当 n_{A12} 表示 2 时，环  相同或不同。

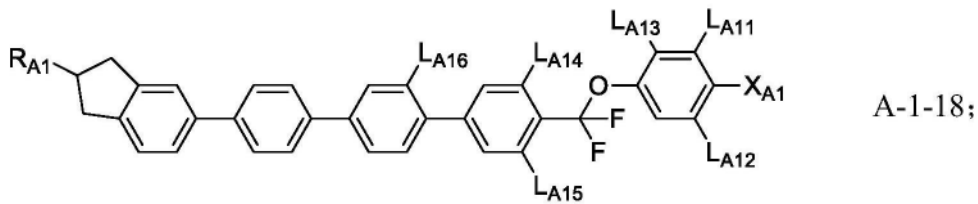
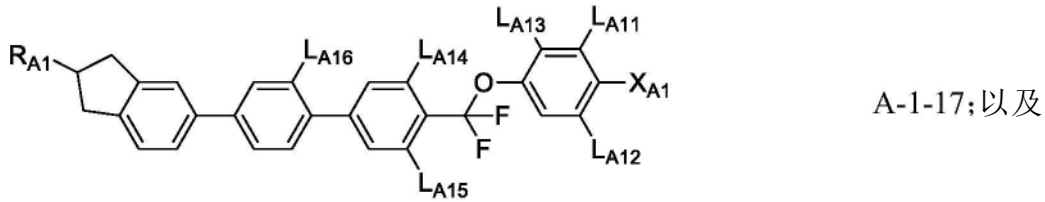
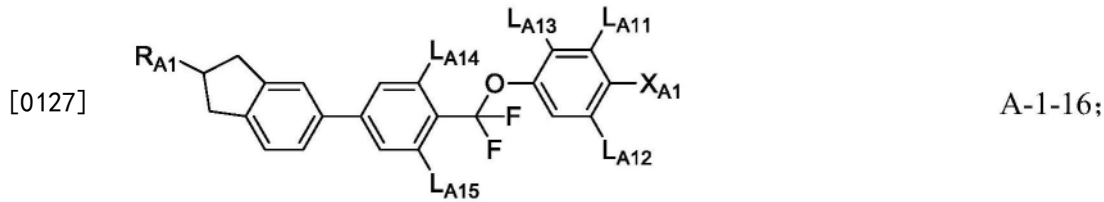
[0124] 在一个优选技术方案中，所述式 A-1 的化合物选自由如下化合物组成的组：





[0126]





[0128] 其中, R_{A1} 表示含有1-8个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个或8个)碳原子的直链或支链烷基;所述含有1-8个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个- CH_2 -可分别独立地被- $CH=CH$ -、- $C\equiv C$ -、- O -、- CO -、- $CO-O$ -或- $O-CO$ -替代;前述基团中的一个或至少两个-H可分别独立地被-F或-Cl取代。

[0129] R_v 和 R_w 各自独立地表示- CH_2 -或- O -。

[0130] L_{A11} 、 L_{A12} 、 L_{A11}' 、 L_{A12}' 、 L_{A14} 、 L_{A15} 和 L_{A16} 各自独立地表示-H或-F。

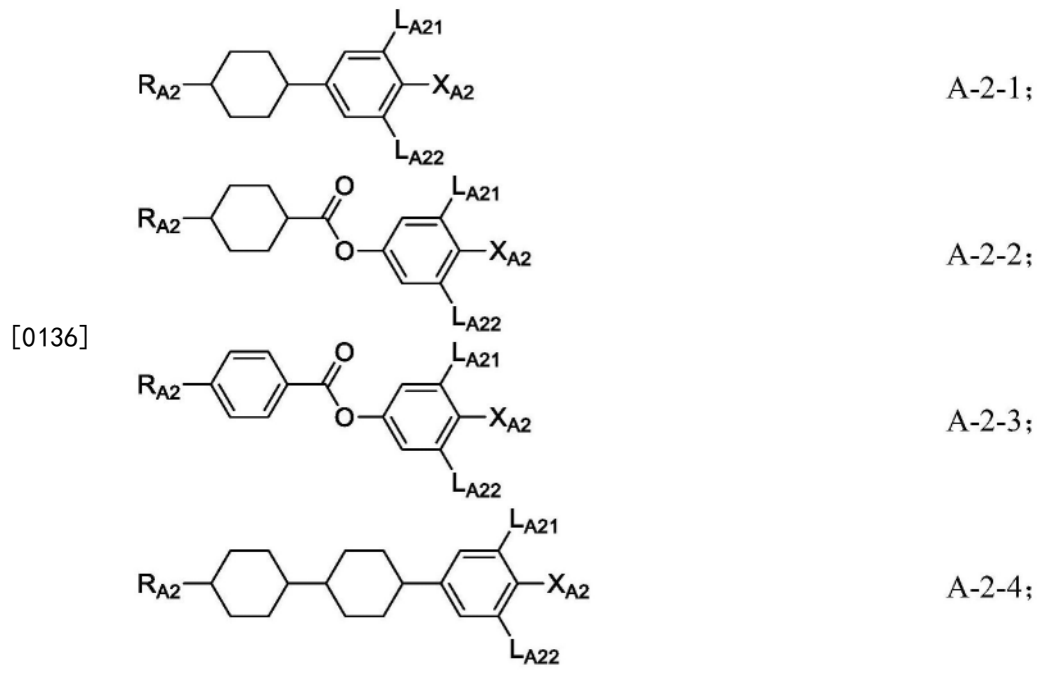
[0131] L_{A13} 和 L_{A13}' 各自独立地表示-H或- CH_3 。

[0132] X_{A1} 表示-F、- CF_3 、- OCF_3 或- $CH_2CH_2CH=CF_2$ 。

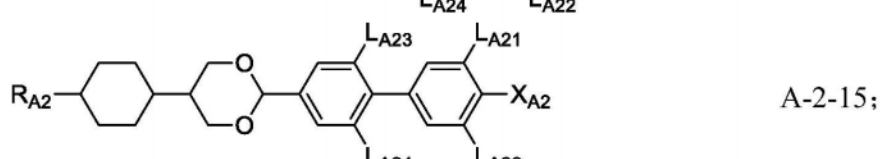
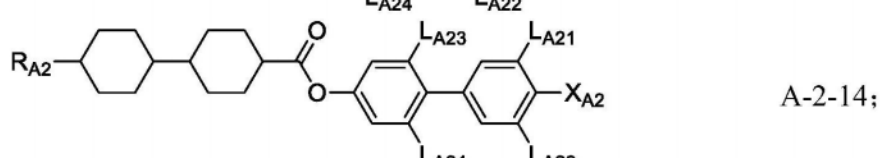
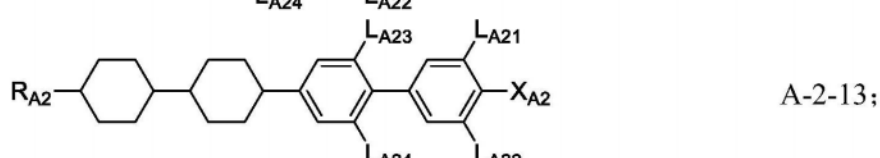
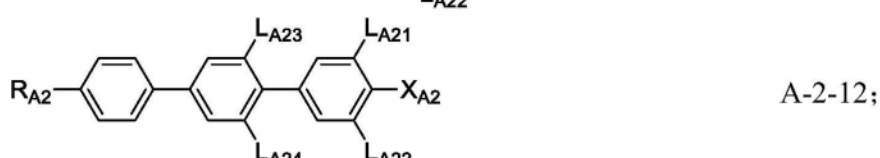
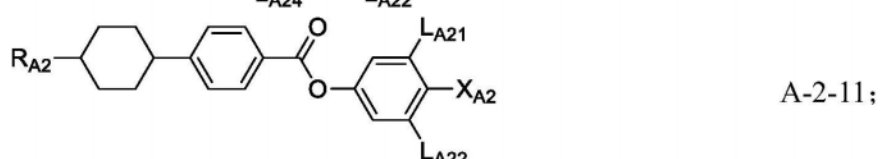
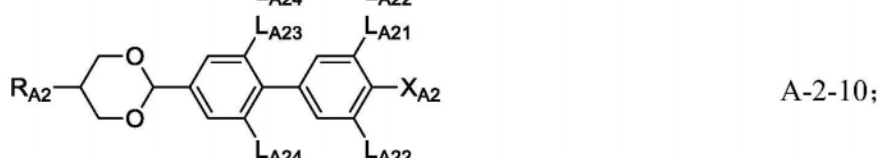
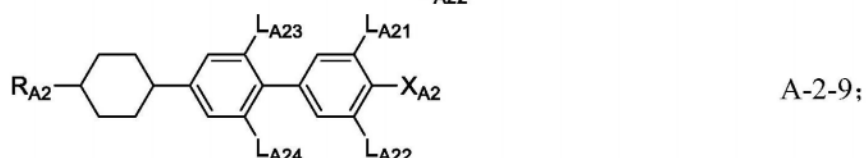
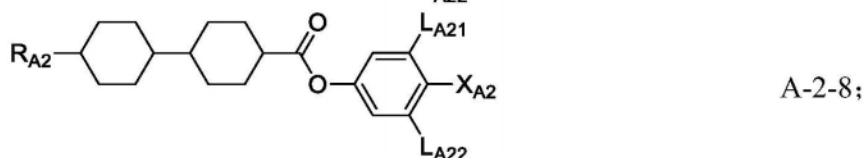
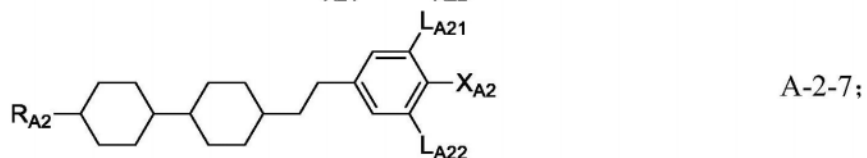
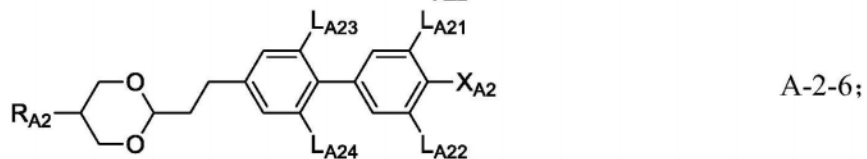
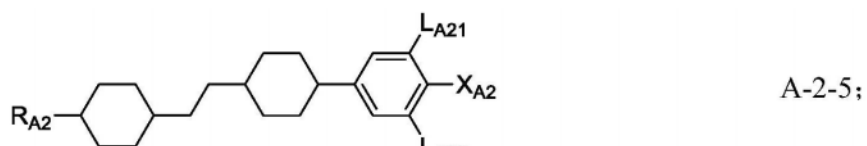
[0133] v 和 w 各自独立地表示0或1。

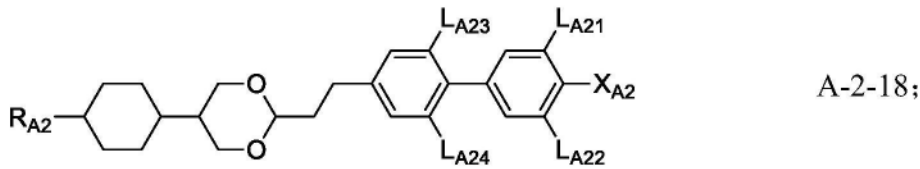
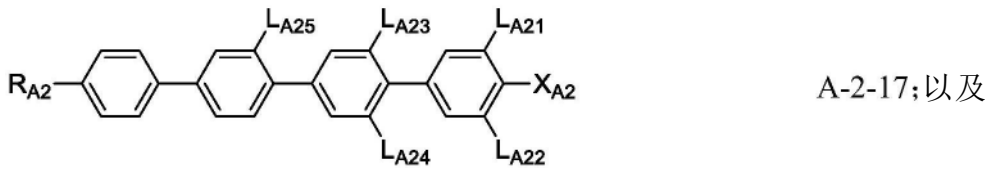
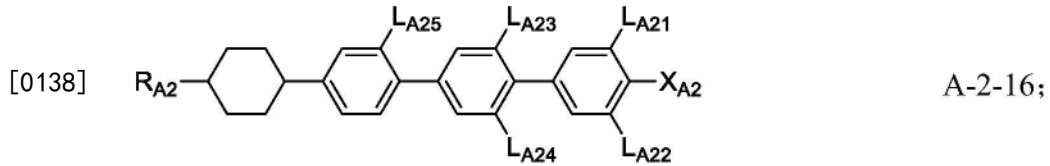
[0134] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物中式A-1的化合物的质量百分含量为0.1-50%,例如可以为0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%或48%等。

[0135] 在一个优选技术方案中,所述式A-2的化合物选自由如下化合物组成的组:



[0137]





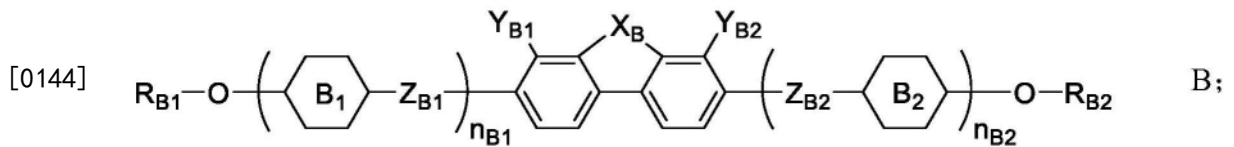
[0139] 其中, R_{A2} 表示含有1-8个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个或8个)碳原子的直链或支链烷基;所述含有1-8个碳原子的直链或支链烷基中的一个或不相邻的至少两个- CH_2 -可分别独立地被- $CH=CH$ -、- $C\equiv C$ -、-O-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-替代;前述基团中的一个或至少两个-H可分别独立地被-F或-Cl取代。

[0140] L_{A21} 、 L_{A22} 、 L_{A23} 、 L_{A24} 和 L_{A25} 各自独立地表示-H或-F。

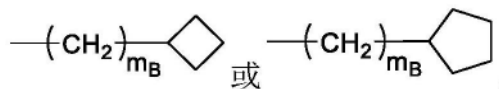
[0141] X_{A2} 表示-F、- CF_3 、- OCF_3 或- $CH_2CH_2CH=CF_2$ 。

[0142] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物中式A-2的化合物的质量百分含量为0.1-50%,例如可以为0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%或48%等。

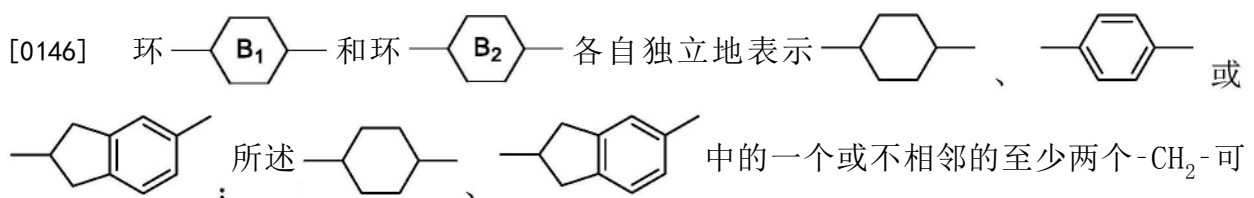
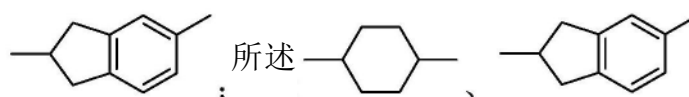
[0143] 在一个优选技术方案中,所述液晶组合物还包含至少一种式B的化合物:

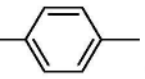
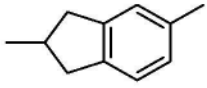


[0145] 其中, R_{B1} 和 R_{B2} 各自独立地表示含有1-12个(例如1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、11个或12个)碳原子的直链或支链烷基、 $-(CH_2)_{m_B}$ -

 m_B 表示0-6的整数,例如可以为0、1、2、3、4、5或6;前述

基团中的一个或不相邻的至少两个- CH_2 -可分别独立地被- $CH=CH$ -、- $C\equiv C$ -、-S-、-CO-、-CO-O-或-O-CO-替代,一个或至少两个-H可分别独立地被-F或-Cl取代。 R_{B1} 和 R_{B2} 均通过C原子与式B中的O相连。



[0146] 环- B_1 -和环- B_2 -各自独立地表示  或  中的一个或不相邻的至少两个- CH_2 -可

被-O-替代,一个或至少两个环中单键可被双键替代;所述 、 中的一个或至少两个环中-CH=可被-N=替代,一个或至少两个-H可被-F、-Cl、-CN、-CH₃或-OCH₃取代。

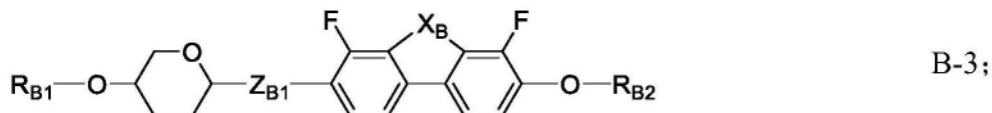
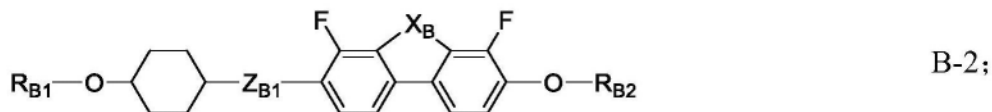
[0147] Z_{B1}和Z_{B2}各自独立地表示单键、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂O-或-OCF₂-。

[0148] Y_{B1}和Y_{B2}各自独立地表示-H、卤素、未取代或卤代的含有1-3个(例如1个、2个或3个)碳原子的直链烷基、未取代或卤代的含有1-3个(例如1个、2个或3个)碳原子的直链烷氧基。

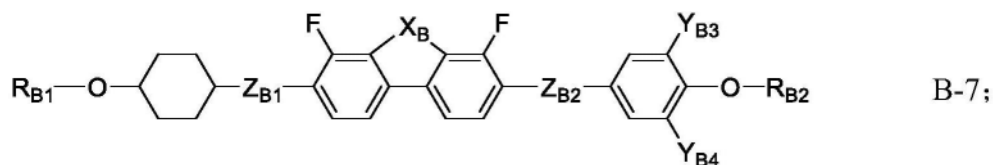
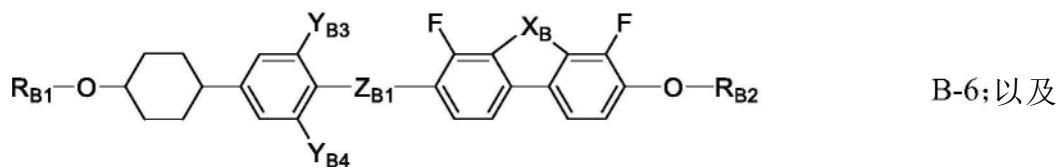
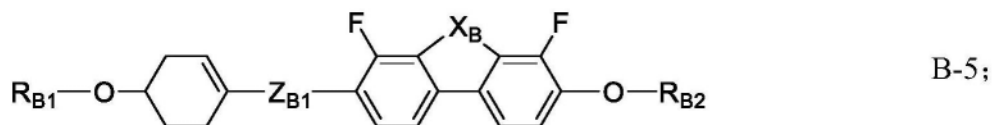
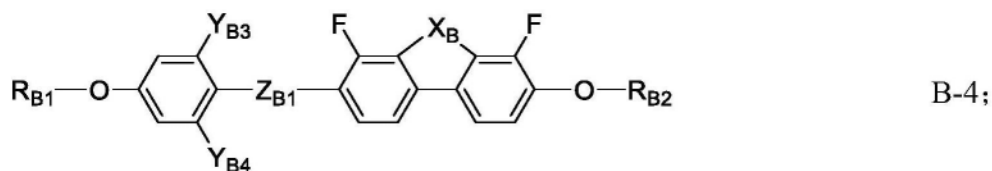
[0149] X_B表示-O-、-S-、-CO-、-CF₂-、-NH-或-NF-。

[0150] n_{B1}和n_{B2}各自独立地表示0、1或2;当n_{B1}表示2时,环相同或不同,Z_{B1}相同或不同,当n_{B2}表示2时,环相同或不同,Z_{B2}相同或不同。

[0151] 在一个优选技术方案中,所述式B的化合物选自由如下化合物组成的组:






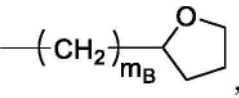
[0152]



[0153] 其中, Y_{B3} 和 Y_{B4} 各自独立地表示 -H、-F、-Cl、-CN、-CH₃ 或 -OCH₃。

[0154] 在一个优选实施方案中, R_{B1} 和 R_{B2} 各自独立地表示含有 1-6 个 (例如 1 个、2 个、3 个、4

个、5 个或 6 个) 碳原子的直链烷基、 $-(CH_2)_{m_B}-$ 、 $-(CH_2)_{m_B}-$ 、 $-(CH_2)_{m_B}-$ 

或 $-(CH_2)_{m_B}-$ , m_B 表示 0-4 的整数, 例如可以为 0、1、2、3 或 4。

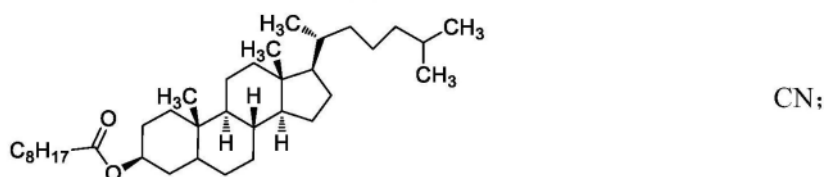
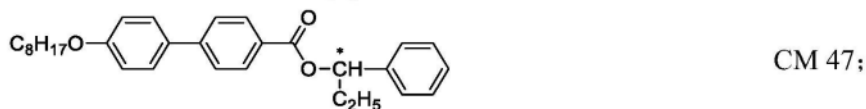
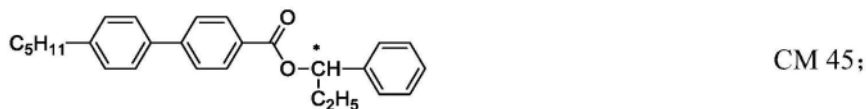
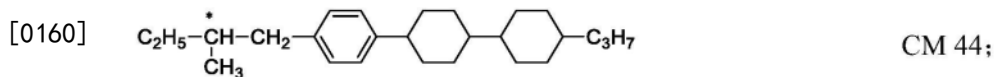
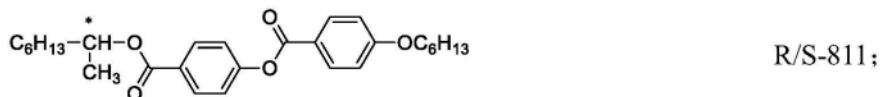
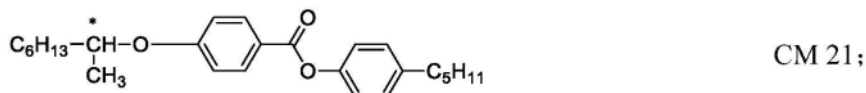
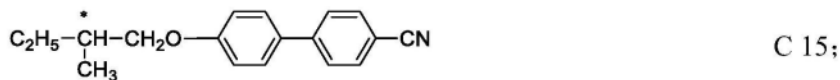
[0155] 在一个优选技术方案中, Z_{B1} 和 Z_{B2} 各自独立地表示单键、-O-、-S-、-CO-O-、-O-CO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-CH₂CH₂-、-CF₂CF₂-、-CF₂O- 或 -OCF₂-; 优选地, Z_{B1} 和 Z_{B2} 均表示单键。

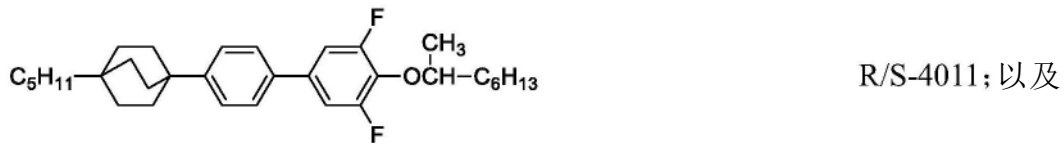
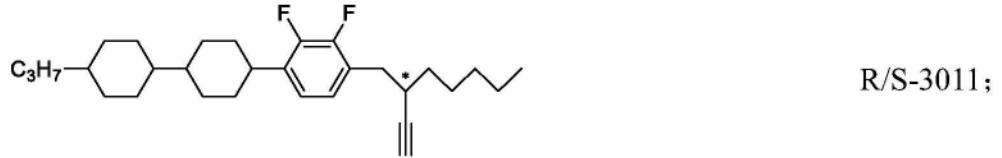
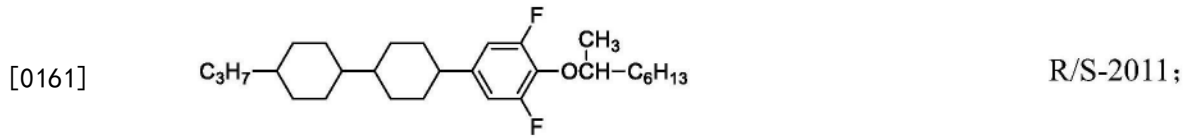
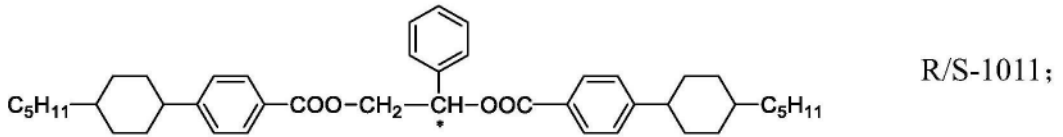
[0156] 在一个优选技术方案中, X_B 表示 -O- 或 -S-。

[0157] 在一个优选技术方案中, 所述液晶组合物中式 B 的化合物的质量百分含量为 0.1-30%, 例如 0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25% 或 28%, 以及上述点值之间的具体点值, 限于篇幅及出于简明的考虑, 本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0158] 除上述化合物以外, 本发明的液晶组合物还可含有通常的向列型液晶、近晶型液晶、胆固醇型液晶、聚合性单体或添加剂等; 所述添加剂包括掺杂剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂或光稳定剂等。

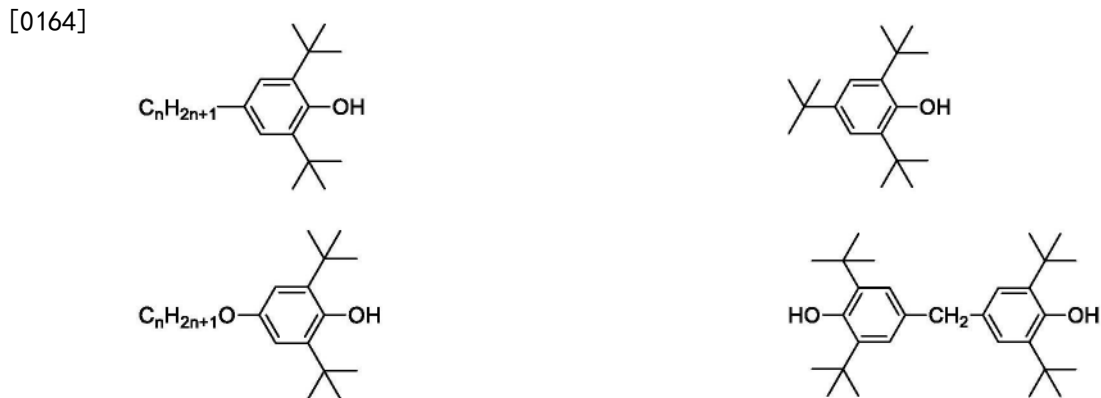
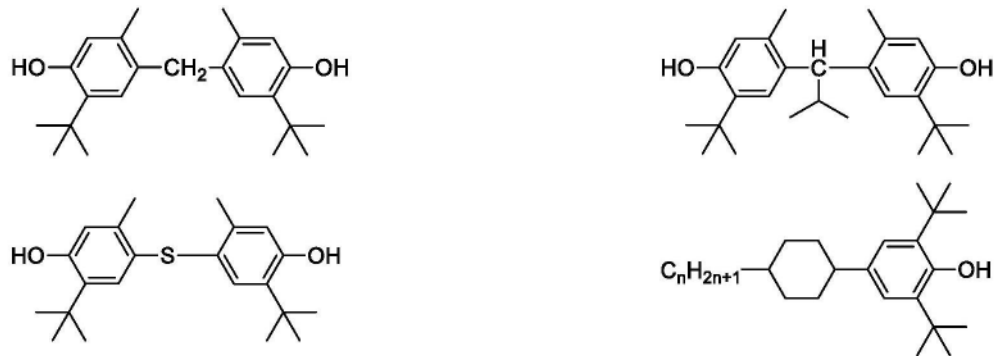
[0159] 如下显示优选加入到本发明的液晶组合物中的可能的掺杂剂:

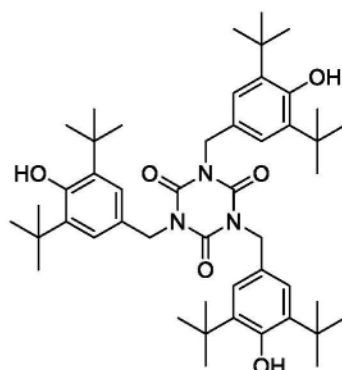
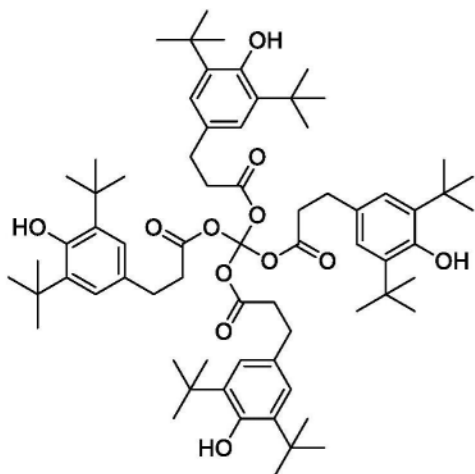
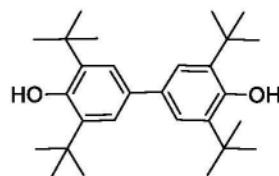
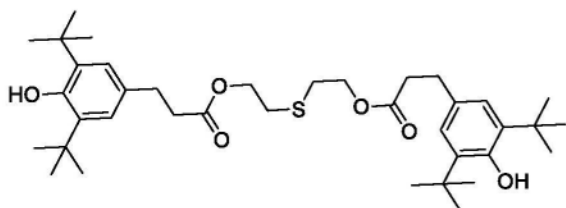
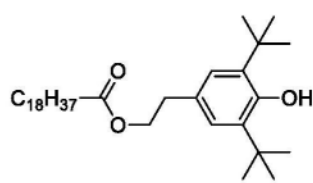
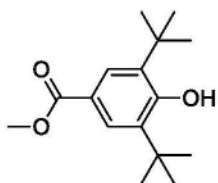




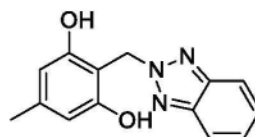
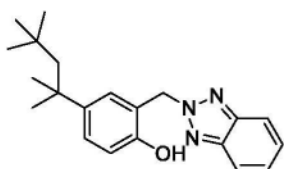
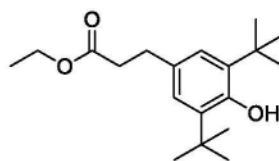
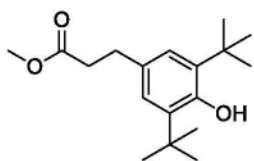
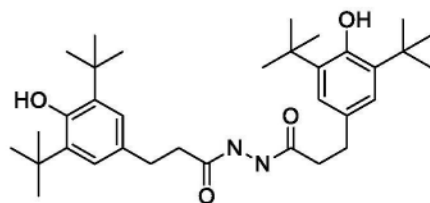
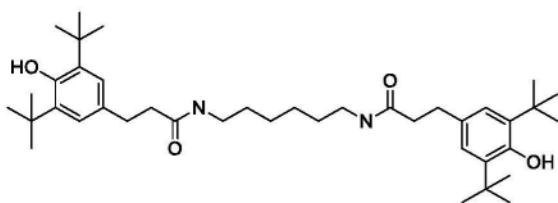
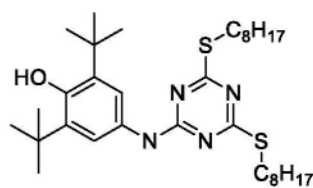
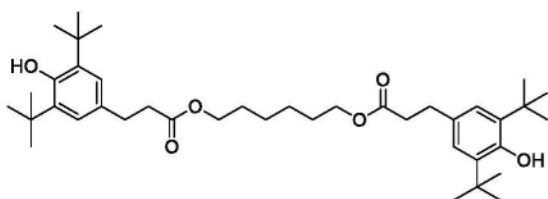
[0162] 在本发明的一些实施方案中,掺杂剂占液晶组合物的重量百分比为0%-5%;优选地,掺杂剂占液晶组合物的重量百分比为0.01%-1%。

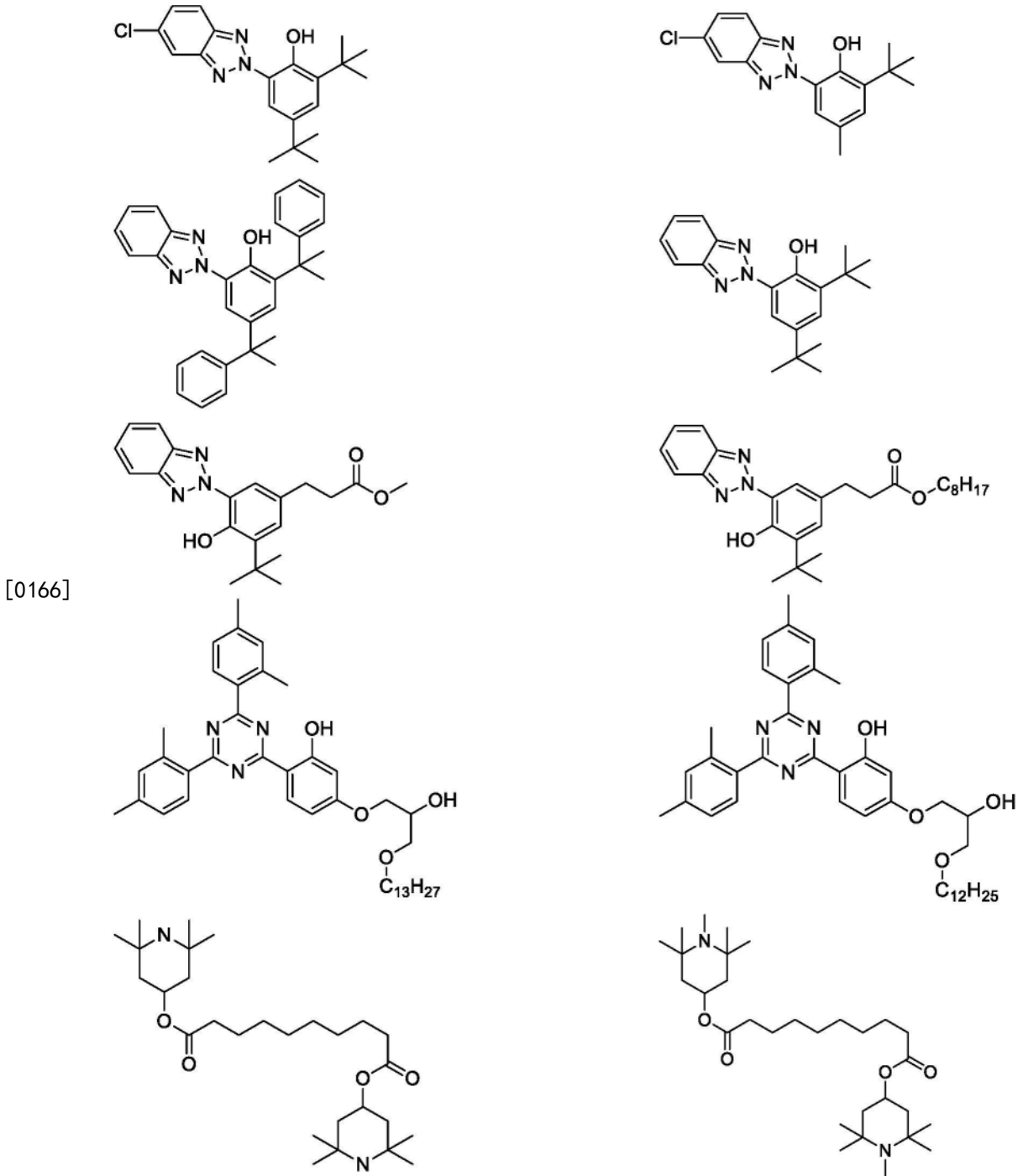
[0163] 另外,本发明的液晶组合物中所使用的抗氧化剂、光稳定剂等添加剂优选以下物质:





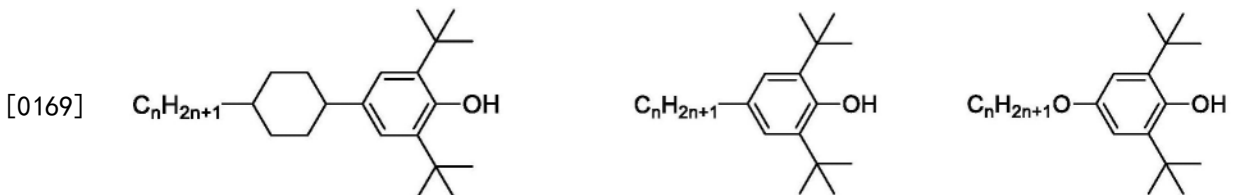
[0165]





[0167] 其中,n表示1-12的正整数。

[0168] 优选地,光稳定剂选自如下所示的光稳定剂:



[0170] 在本发明的一些实施方案中,光稳定剂占液晶组合物的总重量百分比为0%-5%;
 优选地,光稳定剂占液晶组合物的总重量百分比为0.01%-1%;更优选地,光稳定剂占液晶
 组合物的总重量百分比为0.01%-0.1%。

[0171] 第二方面,本发明提供一种液晶显示器件,所述液晶显示器件包括如第一方面所述的液晶组合物。

[0172] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0173] 本发明提供的液晶组合物通过式I的化合物和式II的化合物的协同作用,使其在维持适当的光学各向异性、适当的清亮点、适当的介电各向异性绝对值、适当的垂直介电、适当的旋转粘度、适当的响应时间的情况下,具有更高的弹性常数、更好的穿透率、更好的对比度、较长的低温储存时间和更低的低温存储相变点,显著提升了液晶材料的整体性能,能够适用于VA、PSVA、IPS、NFFS等多种显示模式的液晶显示器件。



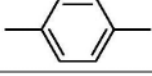
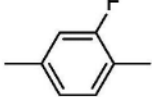
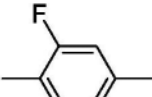
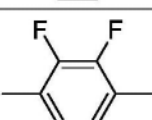
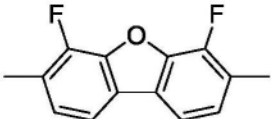
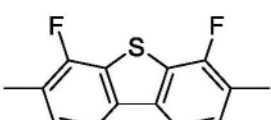
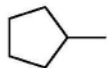
具体实施方式

[0174] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0175] 为便于表达,以下各实施例及对比例中,液晶组合物中各组分的基团结构用表1所列的代码表示:

[0176] 表1

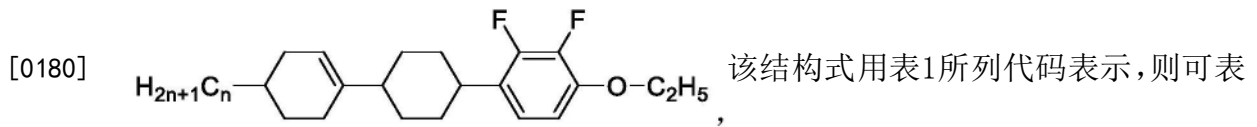
[0177]

基团的单元结构	代码	基团名称
	C	1,4-亚环己基
	C(V)	1,4-亚环己烯基
	P	1,4-亚苯基
	G	2-氟-1,4-亚苯基
	(G)	3-氟-1,4-亚苯基
	W	2,3-二氟-1,4-亚苯基
	B(O)	4,6-二氟-二苯并[b,d]咪喃 -3,7'-二基
	B(S)	4,6-二氟-二苯并[b,d]噻吩 -3,7'-二基
	C(5)	环戊烷基
-COO-	E	酯桥基
-CH ₂ O-	IO	亚甲氧基

[0178]

-CF ₃	CF3	三氟甲基
-O-	O	氧取代基
-CH=CH-或-CH=CH ₂	V	乙烯基
-C _n H _{2n+1}	n (n 表示 1-12 的正整数)	烷基

[0179] 以如下结构式的化合物为例：



达为: $nC(V)CW02$;其中, $C(V)$ 代表1,4-亚环己烯基, C 代表1,4-亚环己基, W 代表2,3-二氟-1,4-亚苯基, 02 代表乙氧基, n 代表左端烷基的碳原子数,例如 n 为“1”,即表示该烷基为甲基。

[0181] 以下实施例及对比例中测试项目的简写代号如下:

[0182] C_p 清亮点(向列相-各向同性相转变温度, $^{\circ}C$)

[0183] Δn 光学各向异性(589nm, $25^{\circ}C$)

[0184] $\Delta \epsilon$ 介电各向异性(1kHz, $25^{\circ}C$)

[0185] LTS ($-40^{\circ}C$) 低温储存时间 ($-40^{\circ}C$, h)

[0186] K_{11} 展曲弹性常数 ($25^{\circ}C$)

[0187] K_{33} 弯曲弹性常数 ($25^{\circ}C$)

[0188] γ_1 旋转粘度 ($mPa \cdot s$, $25^{\circ}C$)

[0189] τ 响应时间 (ms)

[0190] Tr (%) 穿透率 (%)

[0191] ϵ_{\perp} 垂直于分子轴的介电常数 (1kHz, $25^{\circ}C$)

[0192] CR 对比度

[0193] T_c 低温存储相变点(即向列相下限温度, $^{\circ}C$)

[0194] 其中,

[0195] C_p :通过MP70熔点仪测得;

[0196] Δn :使用阿贝折光仪在钠光灯(589nm)光源下、 $25^{\circ}C$ 测试得到;

[0197] $\Delta \epsilon$: $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$,其中, $\epsilon_{//}$ 为平行于分子轴的介电常数, ϵ_{\perp} 为垂直于分子轴的介电常数,测试条件: $25^{\circ}C$ 、1kHz,VA型测试盒、盒厚 $6\mu m$;

[0198] K_{11} 和 K_{33} :使用LCR仪和VA型测试盒测试液晶的C-V曲线并且进行计算所得;测试条件:盒厚 $6\mu m$, $V=0.1\sim 20V$;

[0199] LTS ($-40^{\circ}C$):将向列相液晶介质置于玻璃瓶中,在 $-40^{\circ}C$ 恒温保存,在观察到有晶体析出时所记录的时间;

[0200] Tr :使用DMS 505光电综合测试仪测试调光器件的V-T曲线,取V-T曲线上透过率的最大值,作为液晶的穿透率,测试盒为负性IPS型,盒厚 $3.5\mu m$;

[0201] τ :使用DMS 505测试仪在 $25^{\circ}C$ 下测试得到,测试条件: $25^{\circ}C$ 、V100驱动、盒厚 $3.5\mu m$ 的负性IPS型测试盒;

[0202] γ_1 :使用LCM-2型液晶物性评价系统测试得到;测试条件: $25^{\circ}C$ 、160-260V、测试盒厚 $20\mu m$;

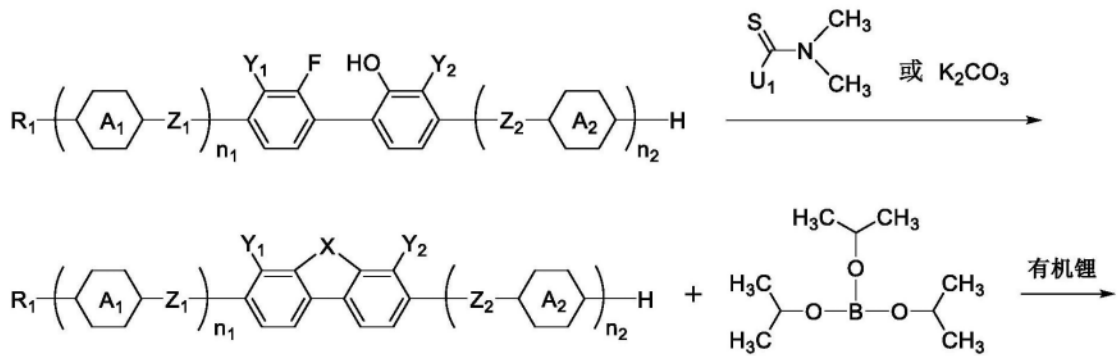
[0203] CR:使用DMS 505测试仪在255灰阶电压和0灰阶电压下分别测试液晶盒的穿透率,即 Tr_{255} 和 Tr_0 ,由 Tr_{255}/Tr_0 得到,测试条件: $25^{\circ}C$ 、盒厚 $3.5\mu m$ 的负性IPS型测试盒;

[0204] T_c :将具有向列相的液晶放在玻璃瓶中,在一定的温度下保存在冰箱中,然后观察10天的低温情况,如:当样品在 $-20^{\circ}C$ 呈向列相而在 $-30^{\circ}C$ 变为晶体或近晶状态,则 $T_c < -20^{\circ}C$ 。

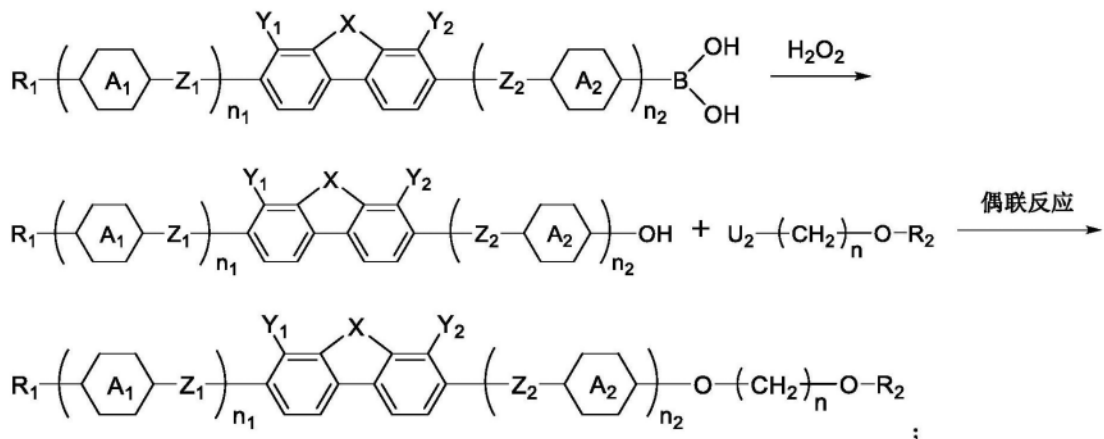
[0205] 以下的实施例中所采用的化合物,均可以通过公知的方法进行合成,或者通过商

业途径获得。这些合成技术是常规的,所得到各液晶组合物经测试符合电子类化合物标准。

[0206] 示例性地,式I的化合物通过如下合成路线制备得到:



[0207]



[0208] 其中, R_1 、 R_2 、环- A_1 -、环- A_2 -、 Z_1 、 Z_2 、 Y_1 、 Y_2 、 n_1 、 n_2 和 n 具有与式I中相同的限定范围;

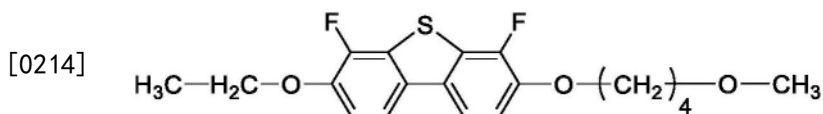
[0209] X表示-O-或-S-;

[0210] U_1 和 U_2 各自独立地表示卤素,进一步优选为氯、溴或碘。

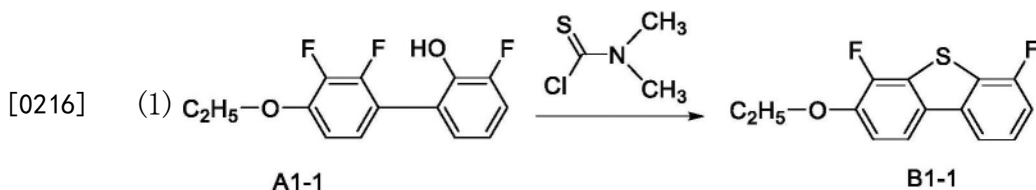
[0211] 以下列式I的化合物为示例,具体合成方法如下:

[0212] 合成例1

[0213] 20B(S) 0401 (式I-4), 分子结构如下:

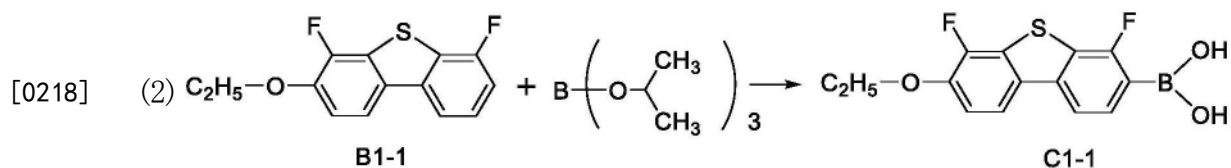


[0215] 制备方法包括如下步骤:

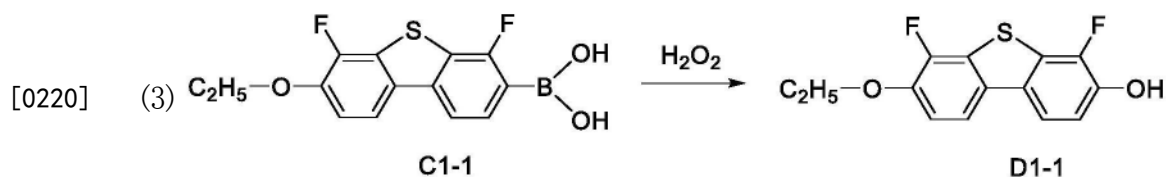


[0217] 将50g化合物A1-1 (4'-乙氧基-2',3,3'-三氟-[1,1'-联苯]-2-醇)、50.7g二甲氨基硫代甲酰氯和37.6g三乙胺用200mL异构十二烷充分溶解,在氮气保护条件下,控温165℃回流反应18h,冷却至25℃,抽滤,用乙醇重结晶,抽滤,滤饼干燥得35g化合物B1-1 (3-乙氧

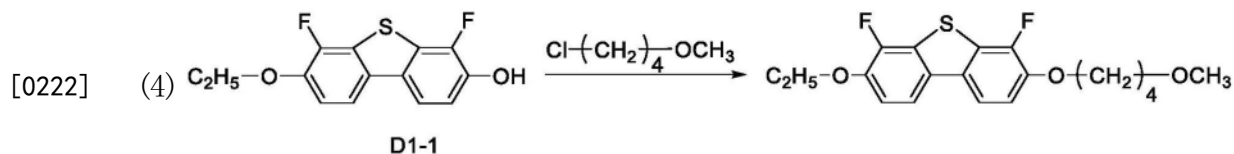
基-4,6-二氟二苯并[b,d]噻吩)的棕色固体,收率为71%。



[0219] 氮气保护下,向2L三口瓶中加入四氢呋喃600mL,搅拌下加入步骤(1)得到的化合物B1-1 200g。降温至-80℃,搅拌下控温滴加正丁基锂454mL,滴加完后,保温反应2h。控温-80~-70℃,滴加硼酸三异丙酯214g,滴加完后,控温反应2h。加入10%稀盐酸淬灭反应,蒸馏,再用石油醚室温打浆,得灰白色固体C1-1((7-乙氧基-4,6-二氟二苯并[b,d]噻吩-3-基)硼酸),共186.5g,收率80%。



[0221] 向2L三口瓶中加入四氢呋喃600mL,加入150g步骤(2)得到的化合物C1-1,搅拌下控温50℃以下滴加双氧水170g,室温反应4h。加亚硫酸氢钠淬灭至无氧化性,蒸馏,石油醚室温打浆得棕色固体D1-1(7-乙氧基-4,6-二氟二苯并[b,d]噻吩-3-醇),共102g,收率为74.7%。

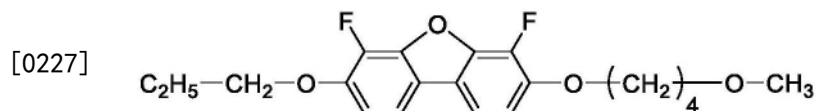


[0223] 向250mL三口瓶中加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 200mL,搅拌下加入步骤(3)得到的化合物D1-1 30g,1-氯-4-甲氧基丁烷17g,碳酸钾29.8g,碘化钾1.8g,升温至70℃,反应5h后,向反应体系中加入500mL水打浆,然后加入乙醇300mL室温打浆,50℃烘干,过硅胶柱后,浓缩,石油醚重结晶,得目标产物白色固体35g,收率89.7%。

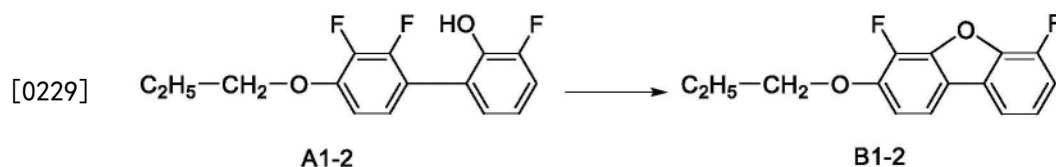
[0224] 通过质谱(MS)对目标产物进行结构表征:45(54%)、55(11%)、87(100%)、223(10%)、252(21%)、280(4%)、366(6%)。

[0225] 合成例2

[0226] 30B(0)0401(式I-4),分子结构如下:



[0228] 其制备方法与合成例1的区别仅在于,步骤(1)不同:



[0230] 氮气保护下,向500mL三口瓶中加入DMF,搅拌下加入240g K₂CO₃和252g化合物A1-2(4'-丙氧基-2',3,3'-三氟-[1,1'-联苯]-2-醇),升温至130℃回流反应6h。反应液中加入

400mL水、400mL乙酸乙酯(EA)萃取,水层用800mL EA萃取两次;合并有机层,用无水硫酸钠搅拌干燥30min,然后于30℃减压浓缩至恒重,得到199g的白色固体B1-2(3-丙氧基-4,6-二氟二苯并[b,d]呋喃),收率85%。

[0231] 将化合物B1-2按照合成例1中的步骤(2)-(4)进行反应,得到的目标产物为白色固体33g,收率83%。

[0232] 通过质谱(MS)对目标产物进行结构表征:44(36%)、45(55%)、55(10%)、87(100%)、207(10%)、236(19%)、278(3%)、364(7%)。

[0233] 按照以下实施例中各液晶组合物的配比制备液晶组合物。液晶组合物的制备是按照本领域的常规方法进行的,如采取加热、超声波、悬浮等方式按照规定比例混合制得。

[0234] 实施例1

[0235] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表2所示:

[0236] 表2

组分代码	质量百分含量(%)	性能参数	
3CWO2	3	Δn	0.118
3C1OWO2	3	C_p	93
3CPWO2	5	$\Delta \epsilon$	-3.6
3C(V)CWO2	6	ϵ_{\perp}	6.1
4C(V)CWO2	6	K_{11}	14.7
3PWO2	5	K_{33}	15.5
3PPWO2	3	γ_1	95
[0237] 3CCV	36	τ (ms)	27.18
4CCV	3	Tr	14.30%
VCCP1	5	CR	913
V2CCP1	5	Tc	-47℃
2CPP2V	2.5	LTS (-40℃)	264 h
3CPP2V	2.5		
3OB(O)O4O1	5		
2OB(S)O4O1	5		
3OB(S)O4O1	5		

[0238] 对比例1

[0239] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表3所示:

[0240] 表3

组分代码	质量百分含量 (%)	性能参数	
3CWO2	3	Δn	0.117
3C1OWO2	3	C_p	90
3CPWO2	5	$\Delta \varepsilon$	-3.5
3C(V)CWO2	6	ε_{\perp}	6
4C(V)CWO2	6	K_{11}	14.5
3PWO2	5	K_{33}	15.3
3PPWO2	3	γ_1	94
3CCV	36	τ (ms)	27.16
4CCV	3	Tr	14.10%

VCCP1	5	CR	835
V2CCP1	5	Tc	-28°C
2CPP2V	2.5	LTS (-40°C)	72 h
3CPP2V	2.5		
3OB(O)O4	5		
2OB(S)O4	5		
3OB(S)O4	5		

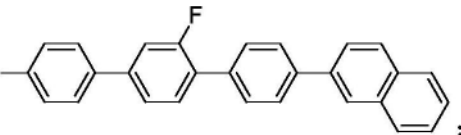
[0243] 由实施例1和对比例1的对比可知,本发明提供的液晶组合物中包含式I的化合物,能够在维持适当的光学各向异性、适当的清亮点、适当的介电各向异性绝对值、适当的垂直介电、适当的旋转粘度、适当的响应时间的情况下,还具有较大的K值(K_{11} 和 K_{33})、较好的穿透率、较好的对比度、更低的低温存储相变点和更长的低温储存时间。

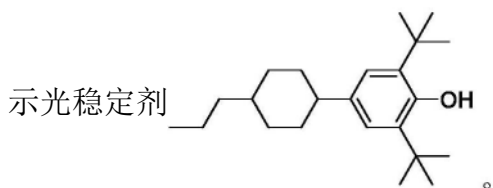
[0244] 实施例2

[0245] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表4所示:

[0246] 表4

组分代码	质量百分含量 (%)	性能参数	
3C1OWO2	3	Δn	0.121
1VCPWO2	5	C_p	95
3C(V)CWO2	6	$\Delta \varepsilon$	-3.5
3CCWO2	6	ε_{\perp}	6.2
3CCWO2	6	K_{11}	14.9
2OPWO2	4	K_{33}	15.7
2O(G)WO2	4	γ_1	97
3CCV	30	τ (ms)	27.83
3C(V)CV	6	Tr	14.40%
3CCV1	6	CR	942
VCCP1	4	Tc	-45°C
VC(V)CP1	4	LTS (-40°C)	240 h
V2CCP1	4		
2CPP2V1	1.5		
3CPP2V1	1.5		
2OB(S)O4O2	5		
3OB(S)O4OCF3	4		
5PGP(NA)	0.3		
DBT01	0.05		

[0248] 其中,5PGP (NA) 表示紫外线吸收剂 C_5H_{11} - DBT01表



[0249] 实施例3

[0250] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表5所示:

[0251] 表5

组分代码	质量百分含量 (%)	性能参数	
3CWO2	3	Δn	0.122
3CPWO2	5	C_p	95
3C(V)CWO2	8	$\Delta \epsilon$	-3.8
2PWO1	5	ϵ_{\perp}	6.3
3PWP2	3	K_{11}	15.2
3CCV	30	K_{33}	15.4
3CC2	4	γ_1	95
4CC3	4	τ (ms)	27.01
3CCP1	5	Tr	14.30%
3CCP2	5	CR	897
3C(V)CP2	3	Tc	-50°C
3C(V)CPCF3	4	LTS (-40°C)	216 h
3CPO2	3		
1OB(O)O2O1	5		
1OB(S)O2O1	5		
C(5)OB(S)O4O1	4		
C(5)OB(S)O4O2	4		

[0253] 实施例4

[0254] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表6所示:

[0255] 表6

组分代码	质量百分含量 (%)	性能参数	
3C1OWO2	5	Δn	0.125
3CPWO2	5	C_p	90
2CCWO1	6	$\Delta \epsilon$	-3.6
3CCWO1	6	ϵ_{\perp}	6.5
3CCV	32	K_{11}	15.4
3PP1	3	K_{33}	17.1
1PP2V	4	γ_1	96
1PP2V1	3	τ (ms)	27.74
VCPPI	5	Tr	14.50%
3CPP1	5	CR	955
1VCPO1	2	Tc	-49°C
1VCVCP1	3	LTS (-40°C)	240 h
3CPP2V	3		
3CGPC3	2.5		
3CPPC3	2.5		
C(5)B(O)O4O1	4		
2OB(S)O3O1	3		
2OB(S)O6O1	3		
2OB(S)O6O2	3		

[0257] 实施例5

[0258] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表7所示:

[0259] 表7

组分代码	质量百分含量 (%)	性能参数	
3CPWO1	5	Δn	0.124
1VCPWO2	3	C_p	90
3C(V)CWO2	4	$\Delta \epsilon$	-3.1
4C(V)CWO2	4	ϵ_{\perp}	6
5C(V)CWO2	4	K_{11}	15.1
3OPWO1	5	K_{33}	16.5
3CCV	42	γ_1	96
5CCV1	3	τ (ms)	26.78
VCGP1	4	Tr	14.10%
3PGP2	3	CR	905
2PGP3	4	Tc	-51°C
2PGP2V	2	LTS (-40°C)	216 h
3PGP2V	2		
3PGP2V1	2		
3PGPC2	3		
2PGPC3	3		
3B(S)O4O2	4		
3B(S)O5O3	3		

[0261] 实施例6

[0262] 一种液晶组合物,组分及性能参数如表8所示:

[0263] 表8

组分代码	质量百分含量 (%)	性能参数	
3CC1OWO2	9	Δn	0.113
4CC1OWO2	9	C_p	96
3CPWO2	3	$\Delta \epsilon$	-3.7
3PWO1	5	ϵ_{\perp}	5.9
3PWPO2	4	K_{11}	14.5
3CCV	25	K_{33}	15.4
3C(V)CV	10	γ_1	98
3CCO1	3	τ (ms)	28.05
3CPO1	2	Tr	14.30%
2CCEC2	4	CR	886
3CCEP2	4	Tc	-50°C
3CCEPC2	2	LTS (-40°C)	264 h
3CCECC2	3		
5CCECC3	3		
4OB(O)O4O1	5		
4OB(S)O4O1	5		
4OB(S)O4O4	4		

[0264] 根据以上实施例可知,本发明提供的液晶组合物在维持适当的光学各向异性、适当的清亮点、适当的介电各向异性绝对值、适当的垂直介电、适当的旋转粘度、适当的响应时间的情况下,具有更高的弹性常数 (K_{11} 和 K_{33}),更好的穿透率、更好的对比度 (>880,甚至达到955),较长的低温储存时间,能够在-40°C稳定储存210h以上,而且低温存储相变点更低 ($\leq -45^\circ\text{C}$),使得包含其的液晶显示器件具有较宽的温度适用范围、较好的低温储存稳定性、较好的穿透率和较好的对比度,显著提升了液晶显示器件的整体性能,使其适用于VA、PSVA、IPS、NFFS等多种显示模式。

[0266] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的液晶组合物及其应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。