



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102226090 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 201110098373.3

(22) 申请日 2011.04.19

(73) 专利权人 西安瑞联近代电子材料有限责任
公司

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业二路
副 71 号

(72) 发明人 陆涛 王维 田长乐 金立诺
刘骞峰 陈谦 高仁孝 刘晓春

(74) 专利代理机构 西安文盛专利代理有限公司
61100

代理人 彭冬英

(51) Int. Cl.

G09K 19/44 (2006.01)

审查员 孙力力

权利要求书2页 说明书18页

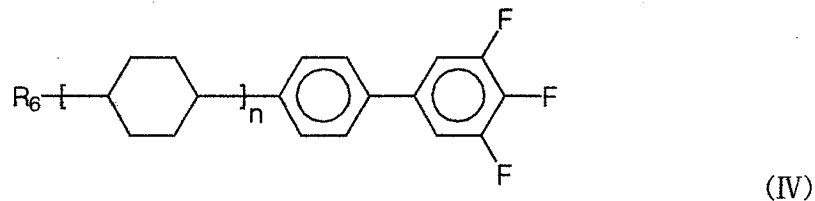
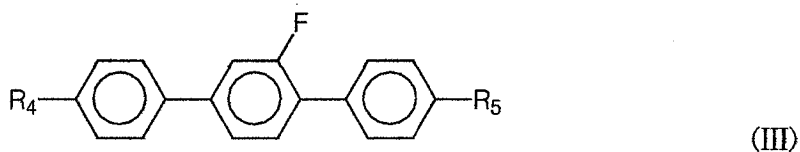
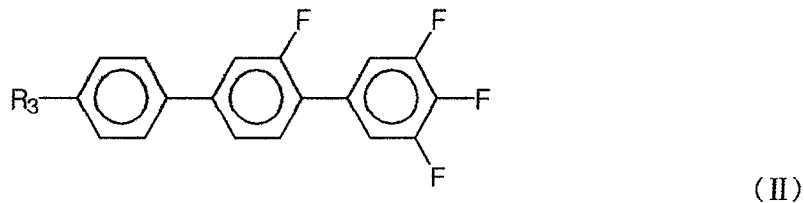
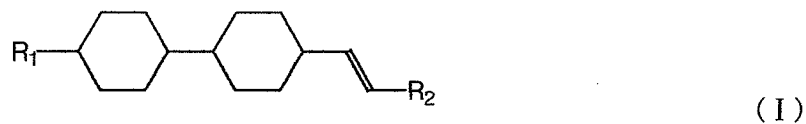
(54) 发明名称

液晶组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种液晶组合物,该液晶组合物具有高光学各向异性、宽的向列相温度范围、并具有高电阻率、高稳定性和低粘度等特性。还具有非常快的响应速度,能够非常好的适用于主动矩阵薄膜晶体管 (AM-TFT) 驱动 的显示元件。该液晶组合物包括通式 I、II、III、IV 四种化合物,还可以包含通式 V ~ VII 的化合物。它们的重量百分含量分别为 10 ~ 70%、1 ~ 40%、1 ~ 40%、1 ~ 40% 以及 0 ~ 40% 的 V ~ VII 中的一种或几种化合物。该液晶组合物的光学各向异性值 Δn 在 0.12 ~ 0.15 范围内。

1. 一种液晶组合物,其特征在于:包含符合下列结构通式的化合物:



其中 R_1 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基,烷氧基或烯基; R_2 代表 H、含有 1~5 个碳原子的直链烷基或烷氧基; R_3 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基; R_4 和 R_5 是彼此各不相同的含有 1~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基; R_6 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基,其中 n 代表 1 或 2;该组合物的各组份的重量百分含量配比为:通式 I 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 10%~70%;通式 II 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1%~40%;通式 III 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1%~40%;通式 IV 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1%~40%,并且通式 I、II、III、IV 四类化合物含量之和并不大于 100%。

2. 如权利要求 1 所述的液晶组合物,其特征在于:通式 I 的化合物中 R_1 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基或烯基, R_2 代表 H 或碳原子数为 1~3 的直链烷基;通式 II 的化合物中 R_3 代表碳原子数为 1~5 的直链烷基;通式 III 的化合物中 R_4 代表碳原子数为 2~3 的直链烷基或烯基, R_5 代表碳原子数为 3~5 的直链烷基;通式 IV 的化合物中 R_6 代表碳原子数为 2~5 的直链烷基。

3. 如权利要求 1 所述的液晶组合物,其特征在于:通式 I 的化合物中 R_1 代表碳原子数为 3~5 的直链烷基, R_2 代表 H 或甲基;通式 II 的化合物中 R_3 代表乙基、丙基或戊基;通式 III 的化合物中 R_4 代表丁烯基, R_5 代表碳原子数为 1~3 的直链烷基;通式 IV 的化合物中 R_6 代表丙基或戊基。

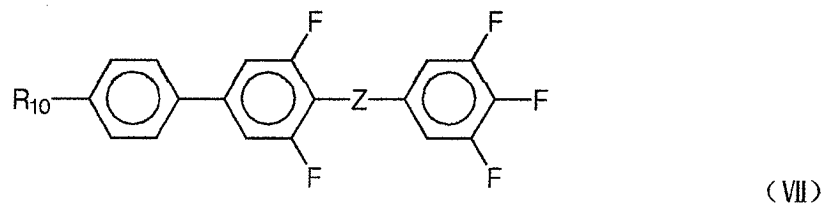
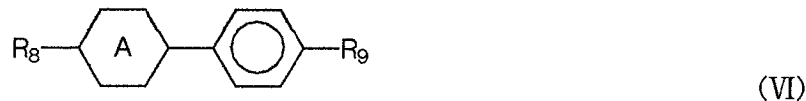
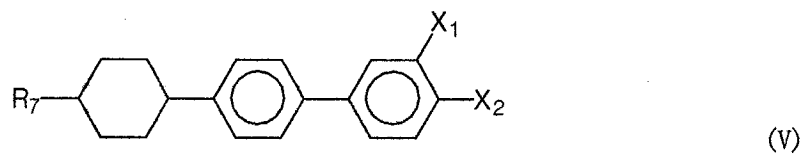
4. 如权利要求 1 所述的液晶组合物,其特征在于:该组合物的各组份的重量百分含量配比为:通式 I 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 20%~60%;通式 II 的化合物

任意配比的组份的重量百分含量为 1%~30% ;通式 III 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1%~30% ;通式 IV 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1%~30%。

5. 如权利要求 1 所述的液晶组合物,其特征在于:该组合物的各组份的重量百分含量配比为:通式 I 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 35%~55%;通式 II 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 5%~20%;通式 III 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 5%~25%;通式 IV 的化合物任意配比的组份的重量百分含量为 5%~25%。

6. 如权利要求 1 所述的液晶组合物,其特征在于:该组合物的各组份的重量百分含量配比为:通式 I 的两种化合物 35%~55%;通式 II 的两种化合物 10%~20%;通式 III 的三种化合物 15%~25%;通式 IV 的三种化合物 10%~20%。

7. 如权利要求 1 所述的液晶组合物,其特征在于:所述液晶组合物还可以包含符合以下通式结构的化合物:



其中各个基团具有如下含义:

$R_7 \sim R_{10}$ 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基;

X_1 为 H 或卤素;

X_2 为 H、卤素、 OCF_3 、烷基、烷氧基、 CF_3 ;

Z 代表 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、单键,环 A 代表反-1,4-亚环己基、1,4-亚苯基;

通式 V 的化合物组份的重量百分含量为 0%~40%;通式 VI 的化合物的组份的重量百分含量为 0%~40%;通式 VIII 的化合物的组份的重量百分含量为 0%~40%。

8. 如权利要求 7 所述的液晶组合物,其特征在于:通式 V 的化合物中 R_7 代表含有 2~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基, X_1 为 H 或 F; X_2 为卤素、 OCF_3 、烷基、 CF_3 ;通式 VI 的化合物 R_8 代表含有 2~5 个碳原子的直链烷基, R_9 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基;通式 VII 的化合物 R_{10} 代表含有 1~5 个碳原子的直链烷基、烷氧基, Z 代表 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 或单键。

9. 如权利要求 7 所述的液晶组合物,其特征在于:通式 V 的化合物中 R_7 代表含有 2~5 个碳原子的直链烷基, X_2 为 F、 CF_3 和含有 2~5 个碳原子的直链烷基;通式 VI 的化合物 R_8 代表丙基或戊基, R_9 代表甲基、甲氧基和乙氧基,通式 VII 的化合物 R_{10} 代表含有 2~5 个碳原子的直链烷基, Z 代表 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 。

液晶组合物

技术领域

[0001] 本发明是适合于 AM(active matrix, 主动矩阵) 元件等的液晶组合物, 特别是关于具有向列相的组合物, 以及介电各向异性为正的组成物。

背景技术

[0002] 对于显示元件来说, 根据液晶的动作模式分为 TN(twisted nematic 扭曲向列)、STN(super twisted nematic 超扭曲向列)、ECB(electrically controlled birefringence 电控双折射)、OCB(optically compensated bend 光学补偿弯曲)、IPS(in-plan switching 面内转换)、VA(vertical alignment 垂直配向) 等类型。根据元件的驱动方式分为 PM(passive matrix 被动矩阵)、AM(active matrix 主动矩阵) 等类型。液晶显示元件根据光源的类型分为利用自然光的反射型、利用背光的透过型、以及利用自然光和背光两种光源的半透过型。

[0003] 近年来, 人们一直在积极研究诸如快速响应和高对比度等特性的 TFT 显示器。这些显示元件中含有具有适当特性的液晶组成物。就 TFT 显示器用的液晶组合物而言, 要求具有诸如温度依赖性小的阈值电压、宽的使用范围、与其他液晶材料的优异可溶性及低粘度之类性能, 通常情况下响应时间即使缩短 1 毫秒甚至更小也是所期望达到的。

[0004] 液晶由于自身的显示特性, 响应速度较慢, 这就造成了日常显示中显示画面滞后的情况, 而研究表明小的单元间隙能有助于改善液晶的响应速度, 从而改善画面的显示效果; 因此近年来, 为缩短显示元件的响应时间, 使用的显示元件的单元间隙越来越小, 但是为保证显示元件的对比度等显示效果, $\Delta n \cdot d$ (Δn 表示光学各向异性, d 表示元件单元间隙) 等参数是不做改变的, 这就要求液晶组合物具有更高的光学各向异性, 而现有的显示元件中的液晶组合物的光学各向异性大都在 0.08 ~ 0.12 之间。

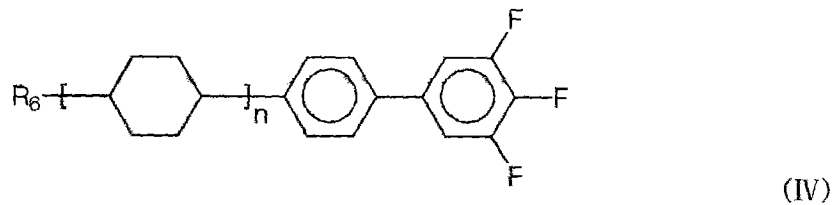
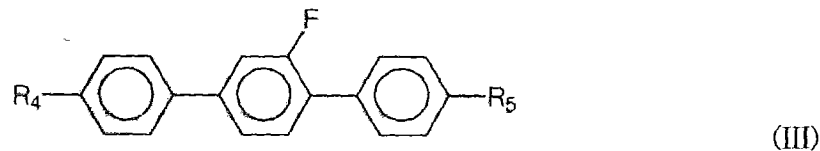
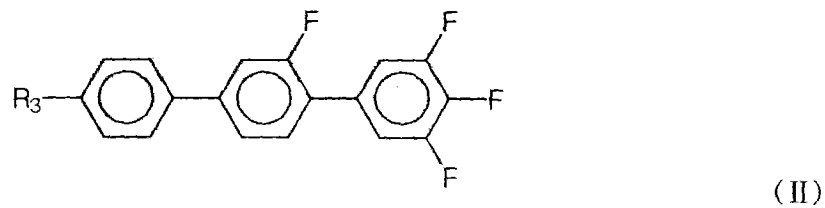
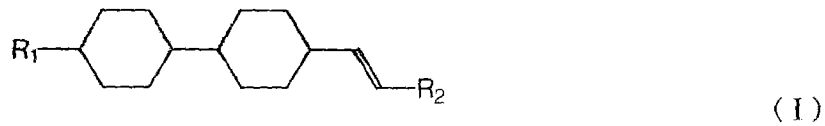
发明内容

[0005] 本发明需要解决的技术问题是提供一种适用于主动矩阵薄膜晶体管 (AM-TFT) 驱动的液晶显示元件的液晶组合物, 该组合物具有宽的向列相温度范围, 高的光学各向异性和低的粘度; 其目的是提供一种性能均衡的高光学各向异性且能够快速响应的液晶组合物。

[0006] 本发明的技术解决方案是: 所述的液晶组合物的光学各向异性在 0.12 ~ 0.15 之间, 并主要是由以下 1 ~ 4 种化合物组成的液晶组合物, 每种化合物可以由符合其结构通式的一种或几种化合物组成。

[0007] 一种液晶组合物, 包含符合下列结构通式的化合物:

[0008]



[0009] 其中 R_1 代表含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基 ; 优选含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基和烯基 ; 特别优选碳原子数为 3 ~ 5 的直链烷基 ;

[0010] R_2 代表 H、含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基或烷氧基, 优选 H 或碳原子数为 1 ~ 3 的直链烷基 ; 特别优选 H 或甲基 ;

[0011] R_3 代表含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基 ; 优选碳原子数为 1 ~ 5 的直链烷基 ; 特别优选乙基、丙基或戊基 ;

[0012] R_4 和 R_5 是彼此各不相同的含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基 ;

[0013] R_6 代表含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基 ; 优选碳原子数为 2 ~ 5 的直链烷基 ; 特别优选丙基或戊基 ; 其中 n 代表 1 或 2 ;

[0014] 其中该组合物的各组份的重量百分含量配比为 : 通式 I 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 10% ~ 70%、优选 20% ~ 60%、特别优选 35% ~ 55% ;

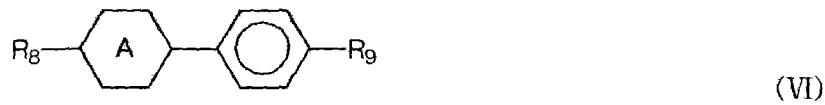
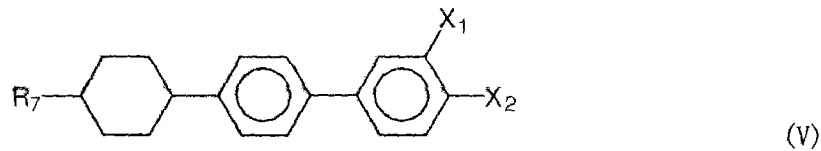
[0015] 通式 II 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1% ~ 40%、优选 1% ~ 30%、特别优选 5% ~ 20% ;

[0016] 通式 III 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1% ~ 40%、优选 1% ~ 30%、特别优选 5% ~ 25% ;

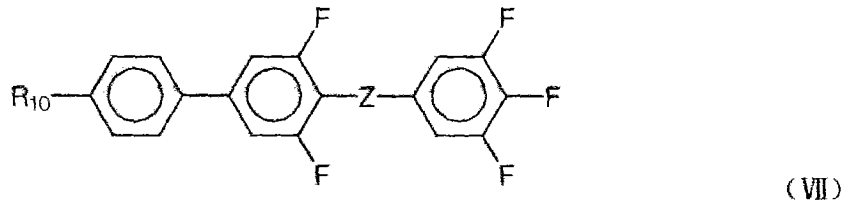
[0017] 通式 IV 的 1 种或多种化合物任意配比的组份的重量百分含量为 1% ~ 40%、优选 1% ~ 30%、特别优选 5% ~ 25% ; 并且通式 I、II、III、IV 四类化合物之和不大于 100%。

[0018] 所述液晶组合物还可以包含符合以下通式结构的化合物 :

[0019]



[0020]



[0021] 其中各个基团具有如下含义：

[0022] $R_7 \sim R_{10}$ 代表含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基或烯基；[0023] X_1 为 H 或卤素；[0024] X_2 为 H、卤素、 OCF_3 、烷基、烷氧基、 OCF_2 、 CF_3 ；[0025] Z 代表 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、单键；

[0026] 环 A 代表反-1,4-亚环己基、1,4-亚苯基；

[0027] 其中通式 V 的化合物中 R_7 优选含有 2 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基、特别优选含有 2 ~ 5 个碳原子的直链烷基；[0028] X_1 优选为 H 或 F；[0029] X_2 优选卤素、 OCF_3 、烷基、 CF_3 ；特别优选 F、 CF_3 和含有 2 ~ 5 个碳原子的直链烷基；[0030] 通式 VI 的化合物 R_8 优选含有 2 ~ 5 个碳原子的直链烷基，特别优选丙基或戊基；[0031] R_9 优选含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基，特别优选含有甲基、甲氧基和乙氧基；[0032] 通式 VII 的化合物 R_{10} 优选含有 1 ~ 5 个碳原子的直链烷基、烷氧基，特别优选含有 2 ~ 5 个碳原子的直链烷基；[0033] Z 优选 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 或单键、特别优选 $-\text{CF}_2\text{O}-$ ；

[0034] 通式 V 的化合物组份的重量百分含量为 0% ~ 40%、优选 0% ~ 30%、特别优选 0% ~ 20%；

[0035] 通式 VI 的化合物的组份的重量百分含量为 0% ~ 40%、优选 0% ~ 30%、特别优选 0% ~ 20%；

[0036] 通式 VIII 的化合物的组份的重量百分含量为 0% ~ 40%、优选 0% ~ 30%、特别优选 0% ~ 20%。

[0037] 发明效果：以往的 TFT 液晶组合物中光学各向异性一般在 0.08 ~ 0.12 之间，为缩短显示元件的响应时间本发明的液晶组合物与一般的 TFT 液晶组合物相比，本发明在 $\Delta n \cdot d$ 保持一定的情况下，增加液晶组合物的光学各向异性，可以使液晶单元的间隙 (d) 变小，进而达到了快速响应的目的，本发明的组合物在低于 -20°C 时仍能正常显示且具有非常快的响应速度。

[0038] 本发明的液晶组合物具有宽的向列相温度范围，高的光学各向异性和较小的粘度

等特性；本发明的显示器含有该组合物，并且含有这种低粘度，高光学各向异性组合物的元件具有响应时间短、电压保持率高、性能稳定等特点，非常适合做为 AM 显示元件。特别是本组合物在保持较高光学各向异性的同时具有非常快的响应速度，并且该液晶组合物在 -20°C 时仍然具有非常快的响应。

具体实施方式

[0039] 为使本发明所述目的、优点更明显和容易理解，下面再着重从以下几个方面来更进一步的对本发明的组合物进行描述：

[0040] (1)、本发明的要点：

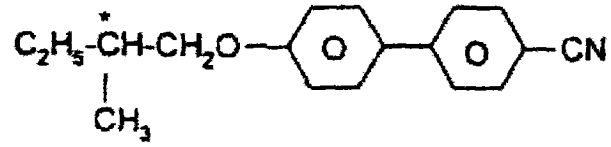
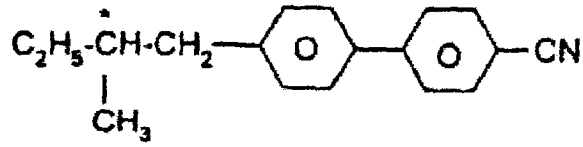
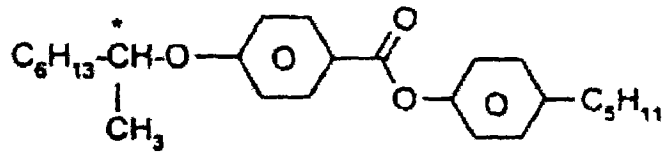
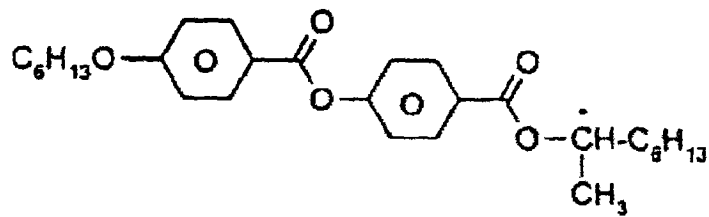
[0041] 本发明的要点是该组合物的光学各向异性高、同时具有很快的响应速度，且该液晶组合物在 -20°C 时仍然具有非常快的响应；在显示元件中，为达到最佳对比度，目前的 $d \cdot \Delta N$ 参数主要调整在 $0.38 \sim 0.45$ 之间，而本发明的组合物光学各向异性可以达到 $0.12 \sim 0.15$ 之间，大大高于以往显示元件中 $0.08 \sim 0.12$ 的光学各向异性，因此可以应用在更薄的液晶单元间隙中，使用了本发明组合物的显示元件响应时间更快、体积更薄、重量更轻。

[0042] (2)、本发明组合物的构成：

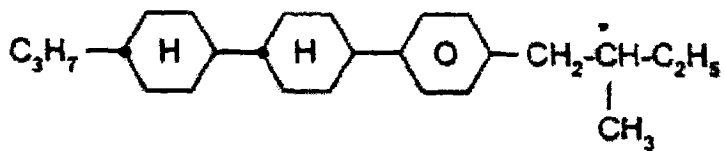
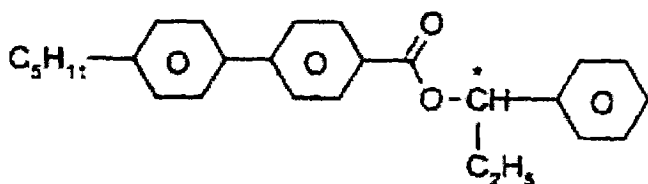
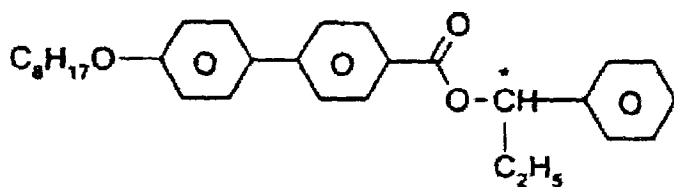
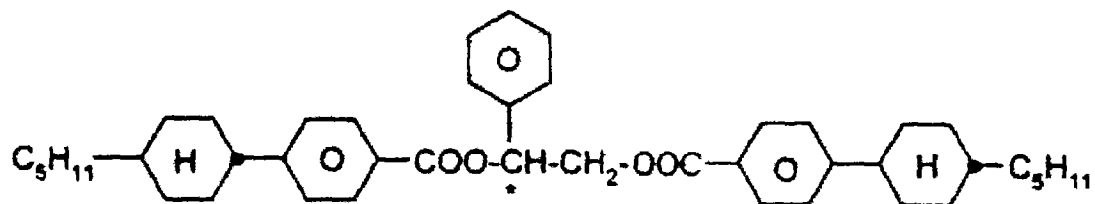
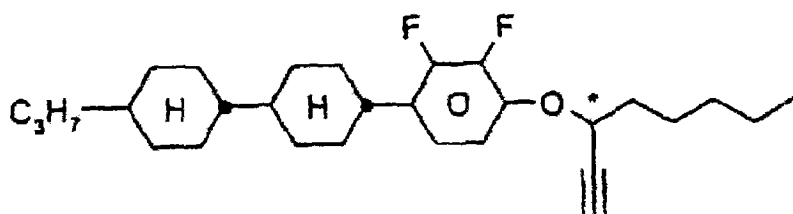
[0043] 本发明的组成物主要由 A、B、C 三类化合物组成。A 类化合物包含通式 I-IV 项的化合物，这类化合物是本发明所必需的组合物；B 类化合物是指从通式 V-VII 项的化合物中任选的一种或几种化合物，是非必要添加的化合物，从混合液晶的调制的角度考虑，该类化合物的添加是为调整液晶组合物性能参数，来满足不同的显示需求；C 类化合物主要是指用于改善组合物特性的一些添加剂；例如：在组合物中混入适当比例的光学活性物质，可以诱发液晶的螺旋结构而产生扭曲。（具体的 C 类化合物见附表 1）

[0044] 表 1：下表给出了部分本发明组合物中可能使用的添加剂

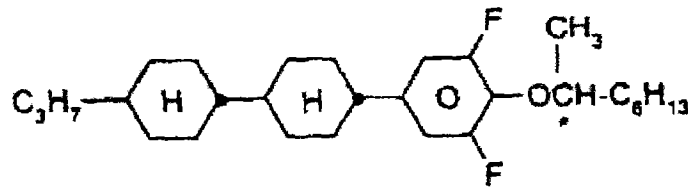
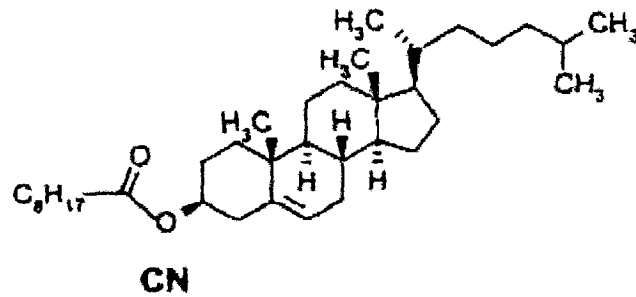
[0045]

**C 15****CB 15****CM 21****R/S-811**

[0046]

**CM 44****CM 45****CM 47****R/S-1011****R/S-3011**

[0047]



[0048] (3)、各化合物的特性及使用比例：

[0049] 通式 I 的化合物主要作用是降低组合物的粘度及向列相下限温度，为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 10%~70%；优选的比例为 20%~60%；特别优选 35%~55%；

[0050] 通式 II 的化合物主要作用是降低组合物的阈值电压及提高双折射率，为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 1%~40%；优选 1%~30%；特别优选 5%~20%；

[0051] 通式 III 的化合物主要作用是提高组合物的双折射率和提高向列相上限温度，为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 1%~40%；优选 1%~30%；特别优选 5%~25%；

[0052] 通式 IV 的化合物主要作用是提高组合物的向列相上相温度和降低阈值电压；为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 1%~40%；优选 1%~30%；特别优选 5%~25%；

[0053] 通式 V 的化合物主要作用是提高组合物的向列相上限温度和双折射率；为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 0%~40%；优选 0%~30%；特别优选 0%~20%；

[0054] 通式 VI 的化合物主要作用是降低组合物的粘度及向列相下限温度；为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 0%~40%；优选 0%~30%；特别优选 0%~20%；

[0055] 通式 VII 的化合物主要作用是降低组合物的阈值电压；为改良这些特性其在组分中所占的比例应为 0%~40%；优选 0%~30%；特别优选 0%~20%。

[0056] (4) 化合物各组分的合成方法：

[0057] 可以根据《有机合成》，《有机反应》，《综合有机合成》等本领域技术人员所已知的关于有机反应的书中所记载的方法合成。

[0058] (5)、组成物的用途：

[0059] 本发明的组成物具有 -20℃ 以下的下限温度和 75℃ 以上的上限温度，还具有在 0.12~0.15 之间的光学各向异性，含有这种组成物的显示元件具有很高的电荷保持率及低的粘度，非常适合用于 AM 显示元件。

[0060] (6)、具体实施例和对比例：

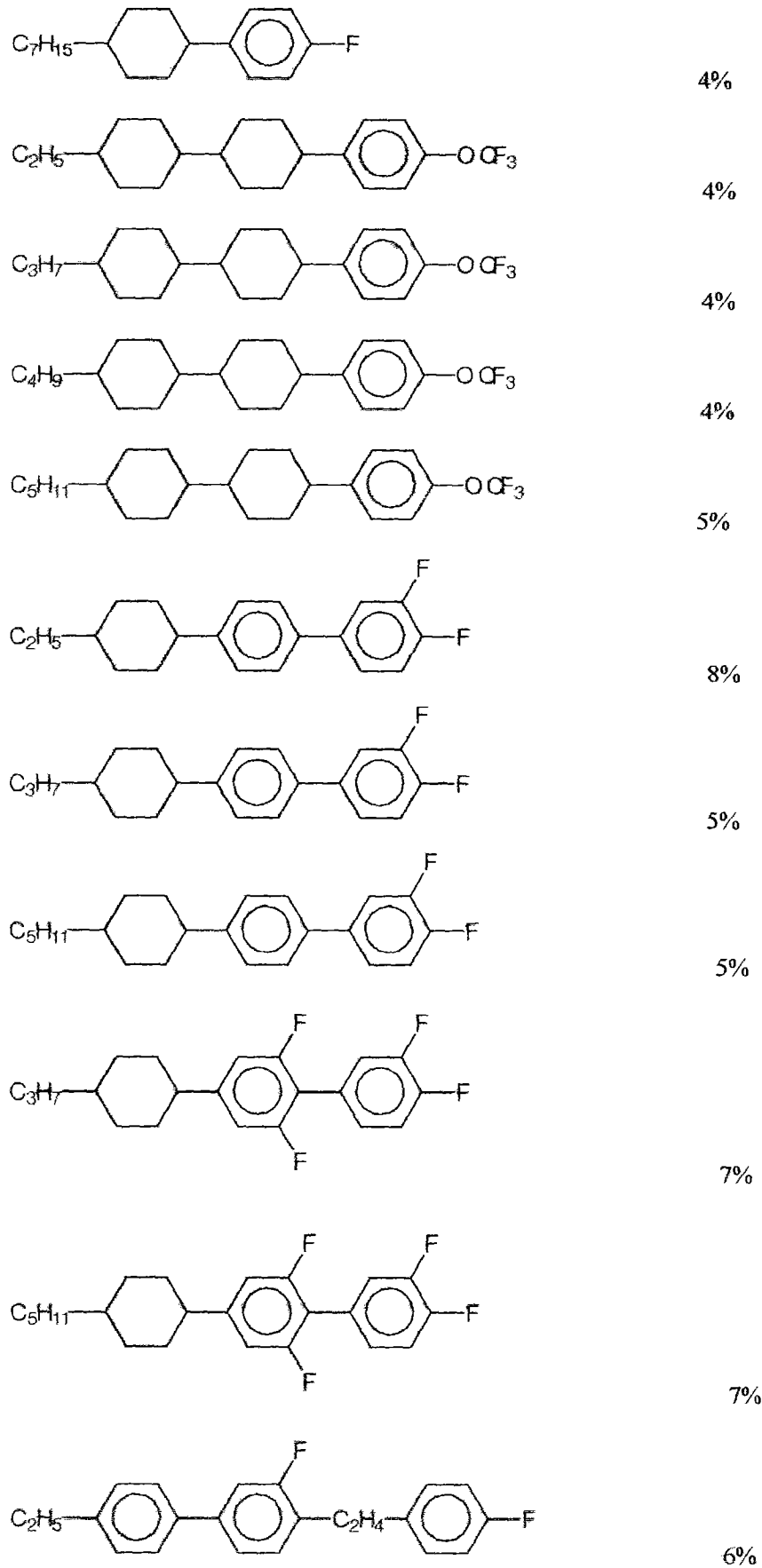
[0061] 本发明组合物的制备是按这几种化合物的比例范围选取其重量百分含量，按照常规方法进行的。通常常规的制备方法是将各组份混合加热使其互相溶解，直至观察到溶解过程完成。但是也可以在适合的有机溶剂中将组份溶解混合（适合的有机溶剂如丙酮、氯仿或甲醇），并在彻底混合后除去溶剂，最终得到均一的液晶组合物，不言而喻，在用此方法时必须保证溶剂中不能引入任何污染物或不必要的掺杂物。

[0062] 本发明的液晶介质也可以进一步包含技术人员已知的和文献中描述的添加剂，使之能用于任何至今所公开的液晶显示类型。

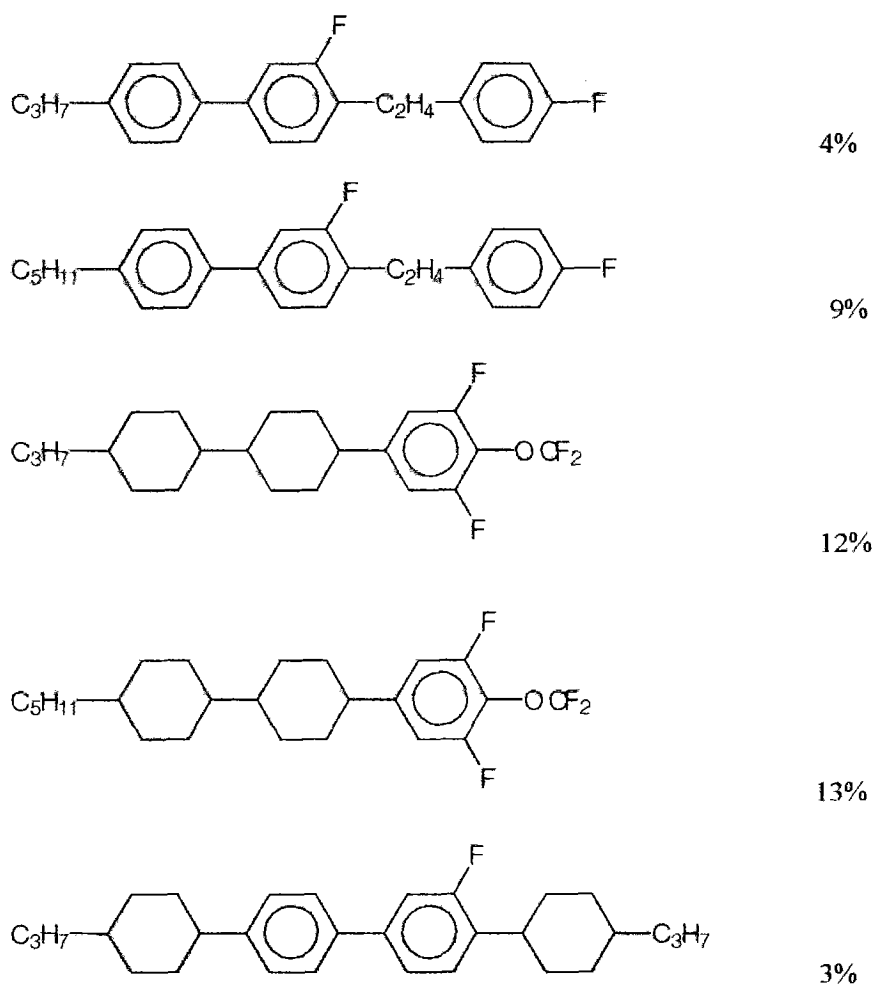
[0063] 下面的对比例和实施例是对本发明进行的详细说明，而不是对本发明的限制。在下列对比例及实施例中，百分比为重量百分比，温度单位为摄氏度， $\Delta \epsilon$ 表示介电各向异性， Δn 表示光学各向异性， V_{90} 表示电光曲线中透过率为 90% 时的电压， T_{NI} 表示清亮点（向列相 - 各向同性相转变温度）。

[0064] 对比例 1：

[0065]



[0066]



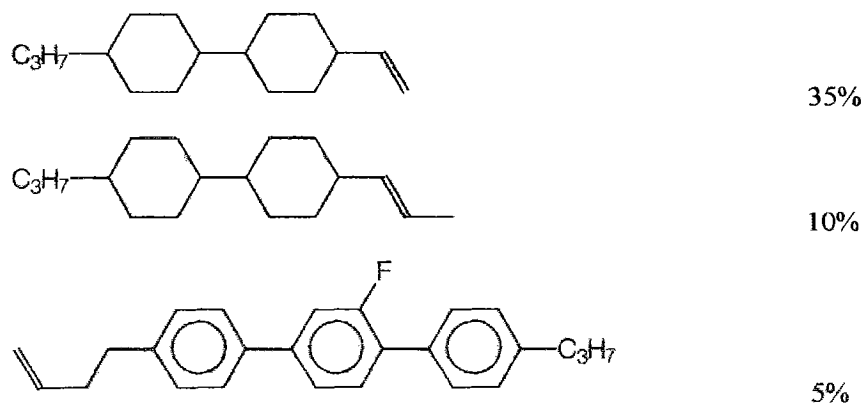
[0067] 组合物的物理参数如下：

[0068] $T_{NI} = 85^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.1238$ $\Delta \epsilon = +8.4$ $V_{90} = 1.6\text{V}$

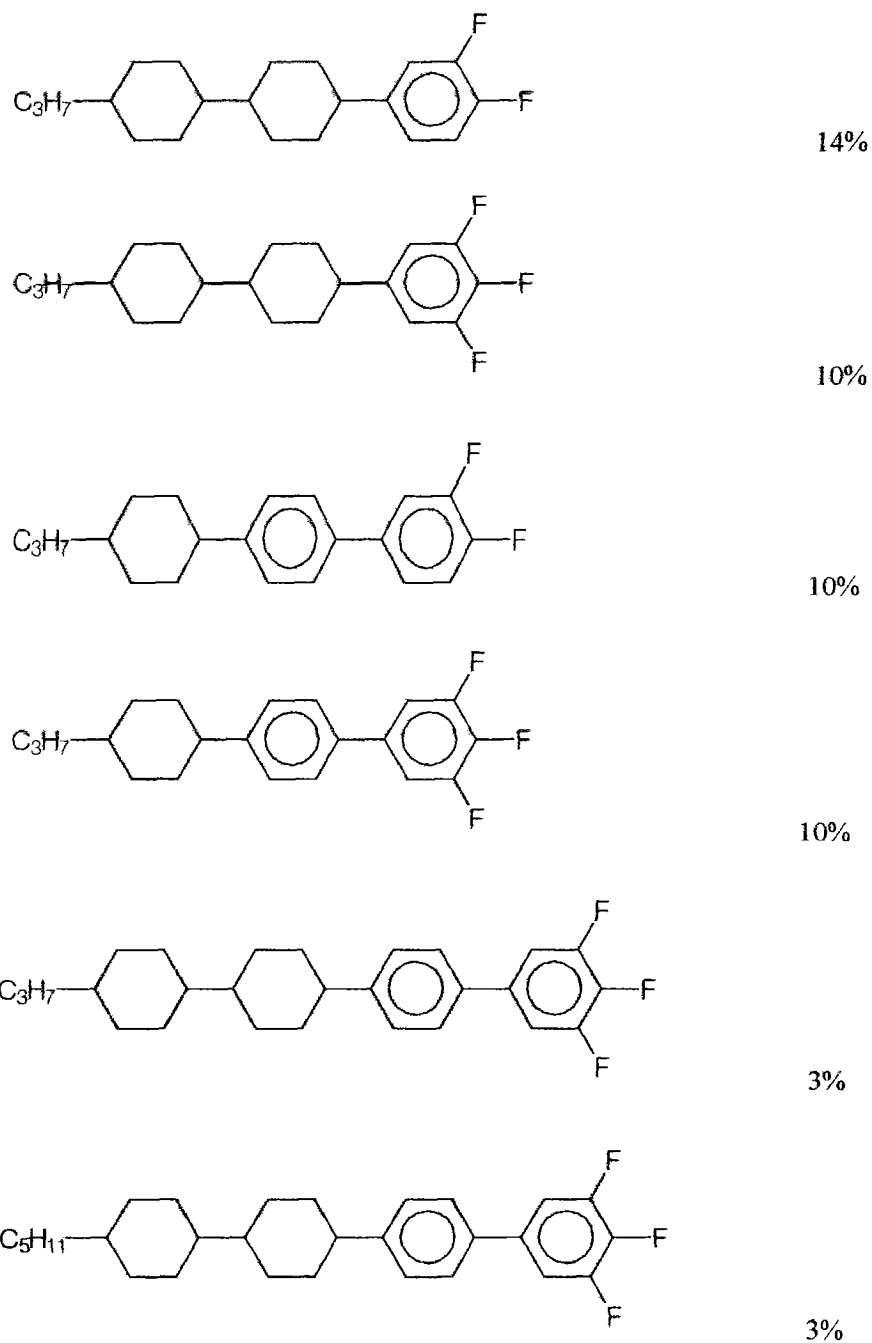
[0069] 该组合物，光学各向异性值和向列相上限温度较高，但是与本发明所述组合物相比响应速度较慢；

[0070] 对比例 2：

[0071]



[0072]



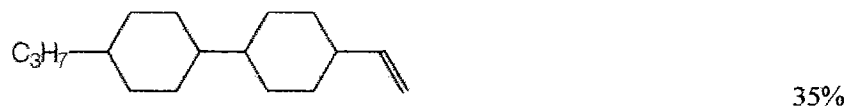
[0073] 组合物的物理参数如下：

[0074] $T_{NI} = 87^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.0925$ $\Delta \epsilon = +3.98$ $V_{90} = 2.04\text{V}$

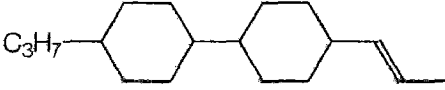

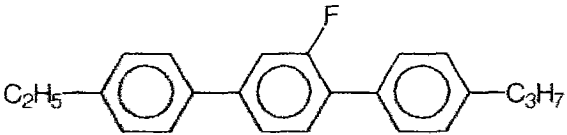
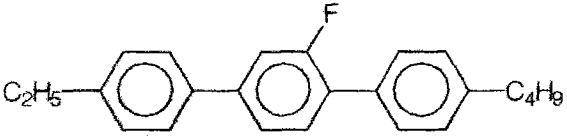
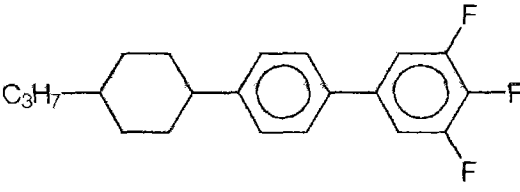
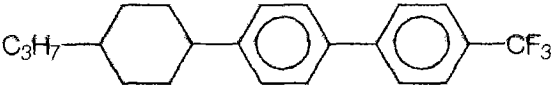
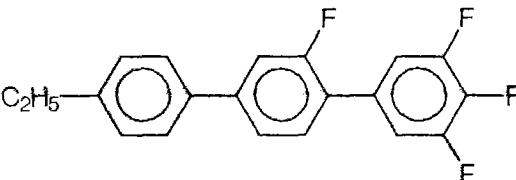
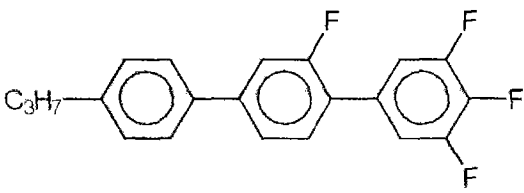
[0075] 该组合物也具有较高向列相上限温度,但光学各向异性值较低,且与本发明的组合物相比响应时间较慢；

[0076] 实施例 1：

[0077]



[0078]

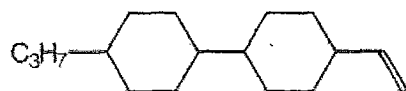
	12%
	3%
	7%
	7%
	12%
	10%
	7%
	7%

[0079] 组合物的物理参数如下：

[0080] $T_{NI} = 76^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.126$ $\Delta \varepsilon = +4.76$ $V_{90} = 2.03\text{V}$

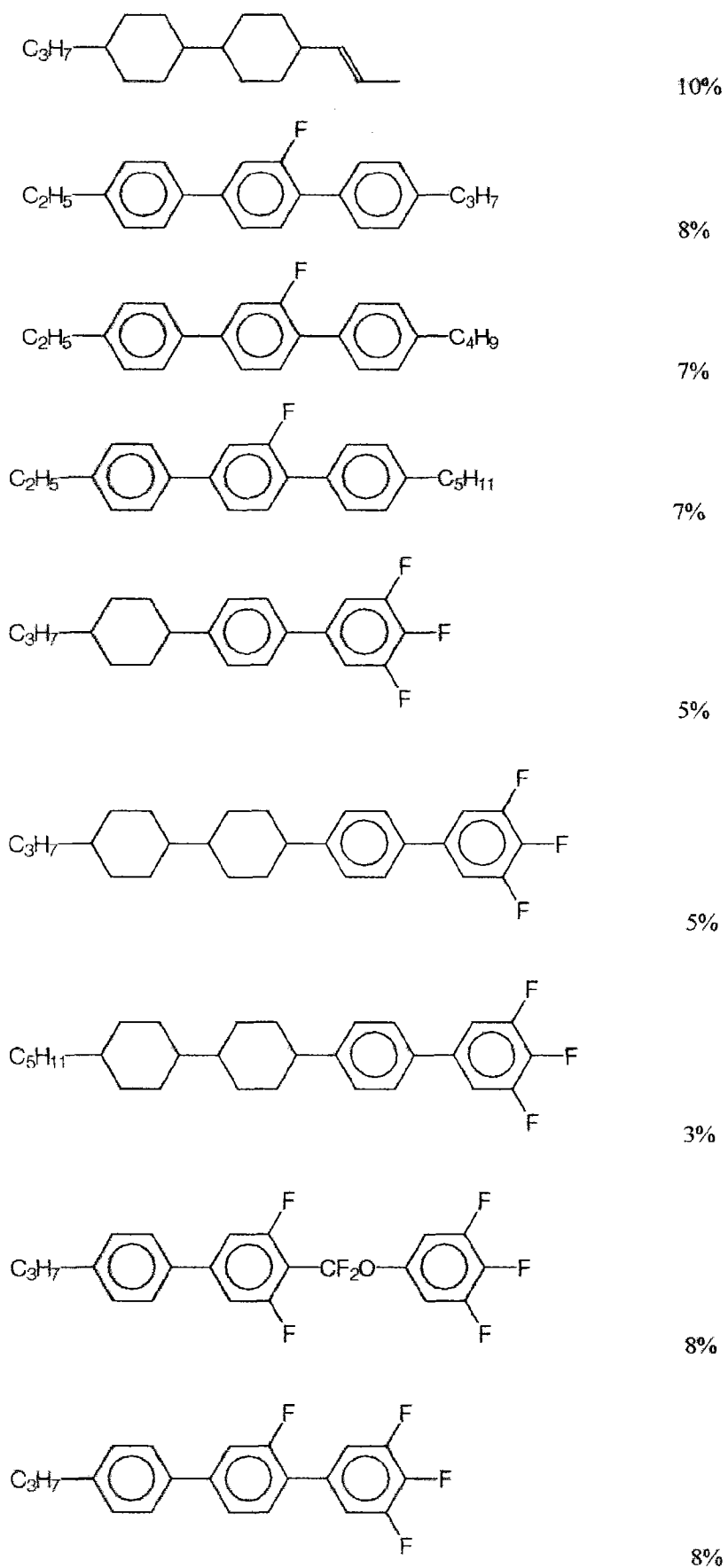
[0081] 实施例 2：

[0082]



39%

[0083]

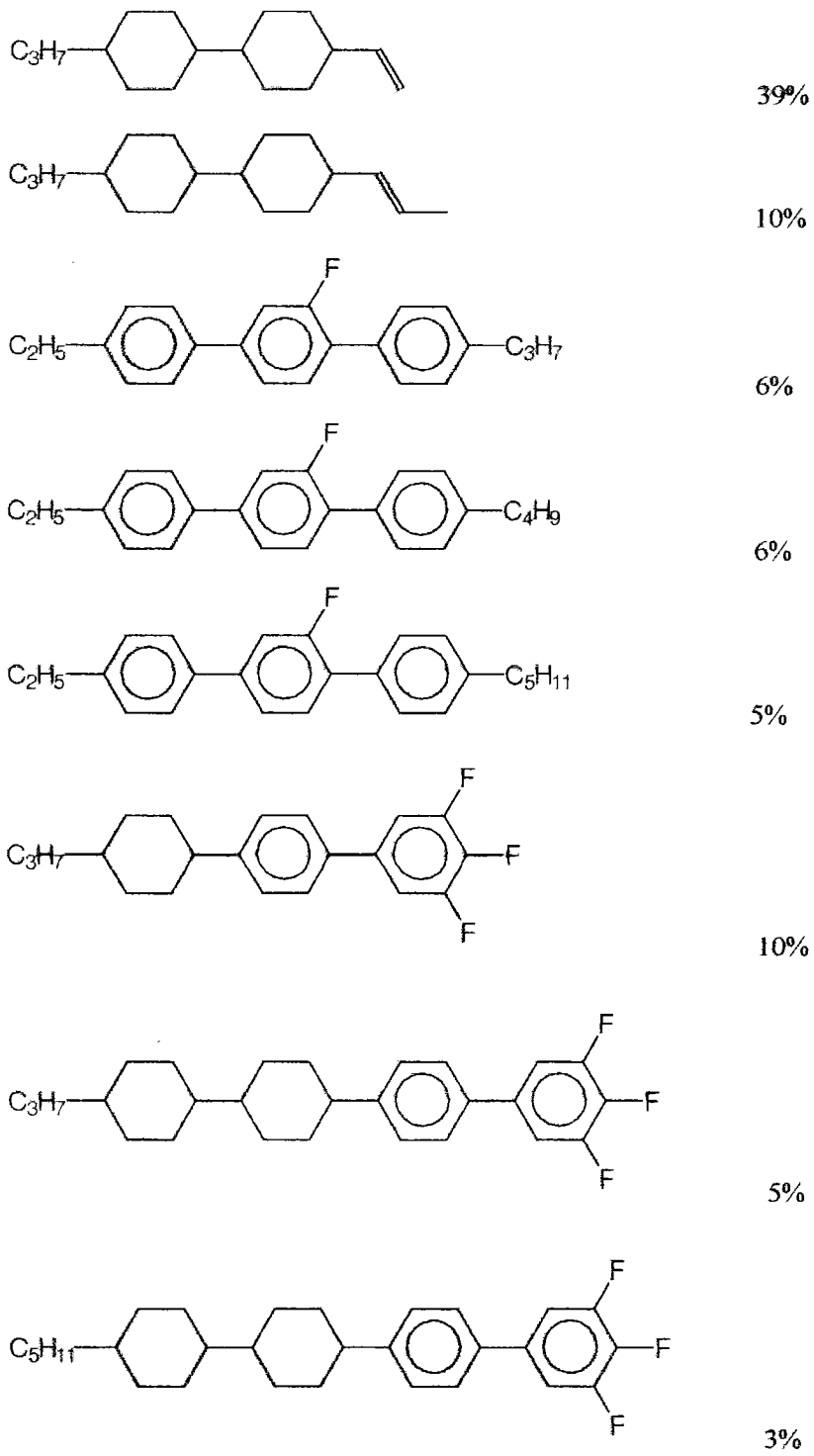


[0084] 该组合物的物理参数如下：

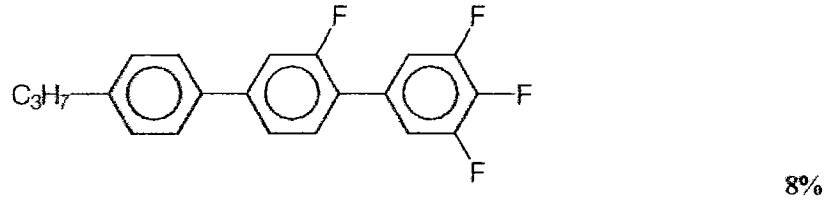
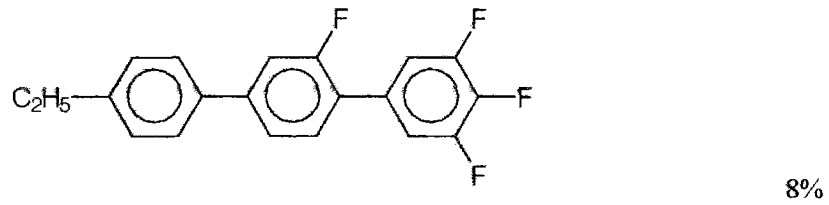
[0085] $T_{NI} = 78^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.124$ $\Delta \varepsilon = +4.43$ $V_{90} = 1.97\text{V}$

[0086] 实施例 3 :

[0087]



[0088]

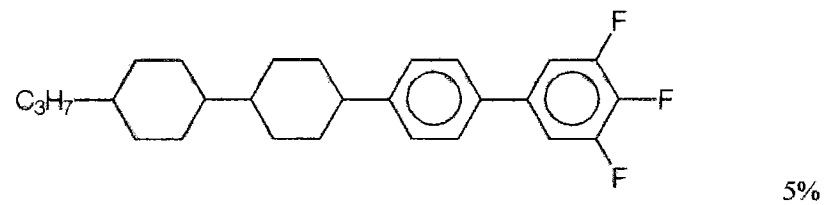
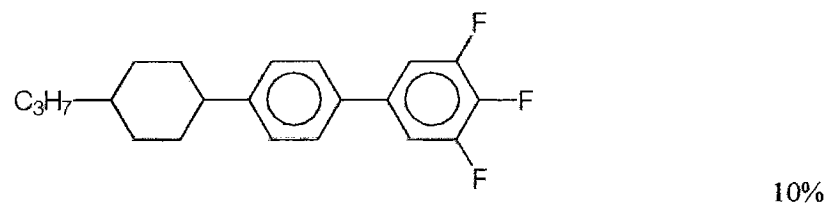
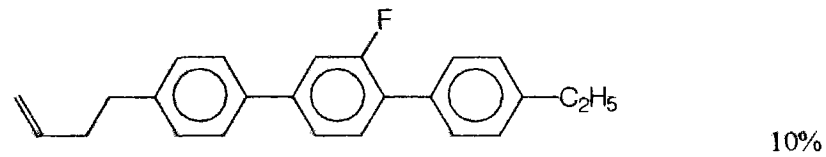
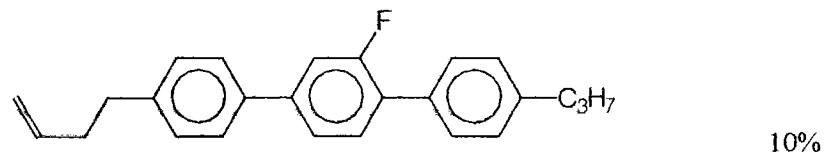
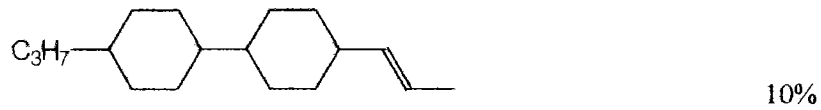
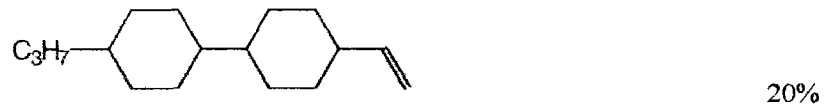


[0089] 组合物的物理参数如下：

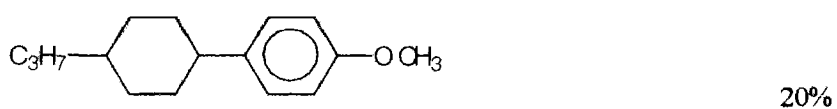
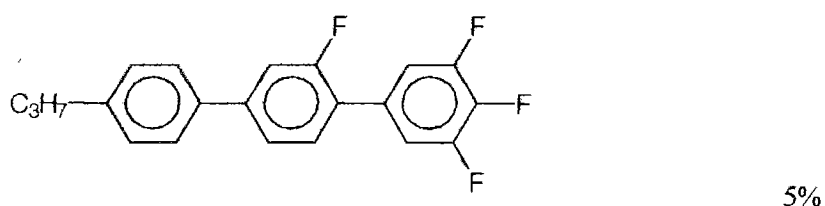
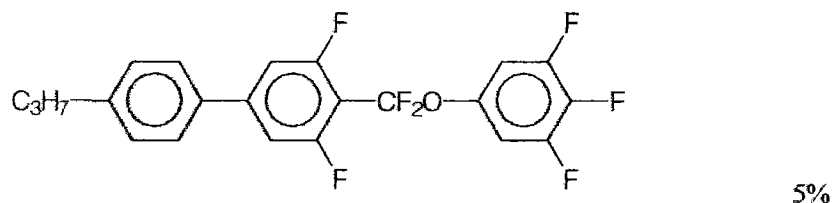
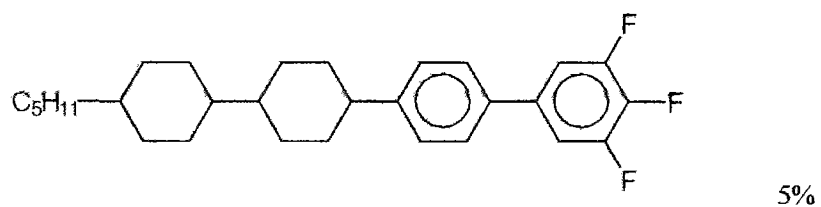
[0090] $T_{NI} = 80^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.125$ $\Delta \epsilon = +4.39$ $V_{90} = 2.02\text{V}$

[0091] 实施例 4：

[0092]



[0093]

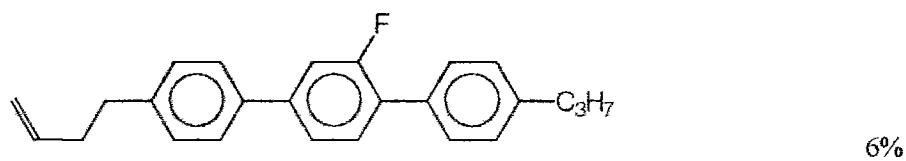
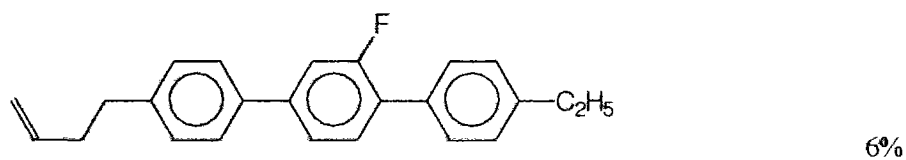
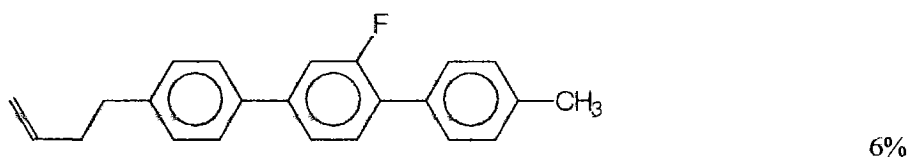
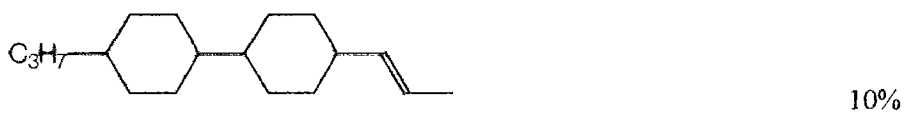


[0094] 组合物的物理参数如下：

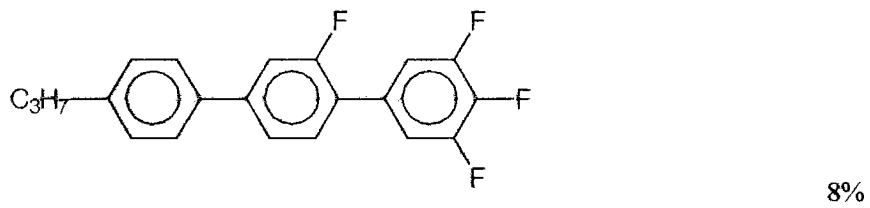
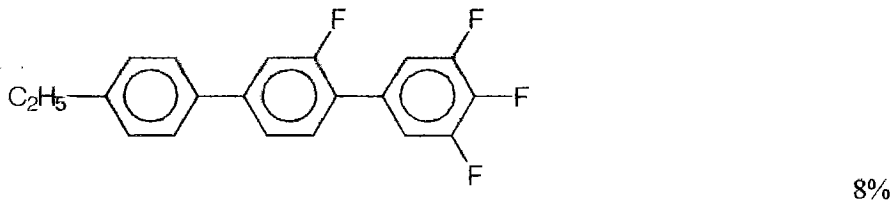
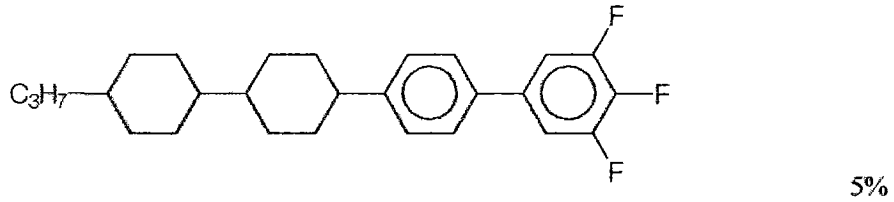
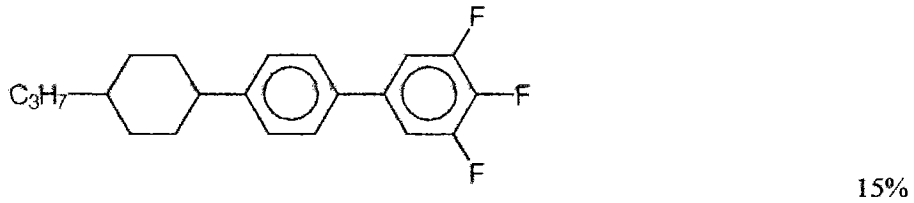
[0095] $T_{NI} = 80^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.128$ $\Delta \epsilon = +3.83$ $V_{90} = 2.08\text{V}$

[0096] 实施例 5：

[0097]



[0098]

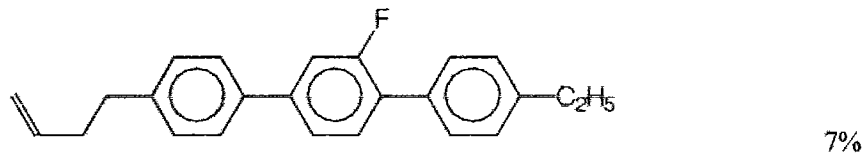
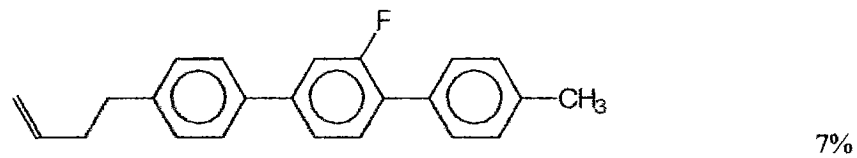
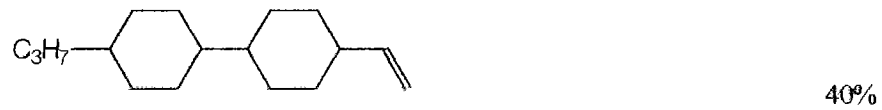


[0099] 组合物的物理参数如下：

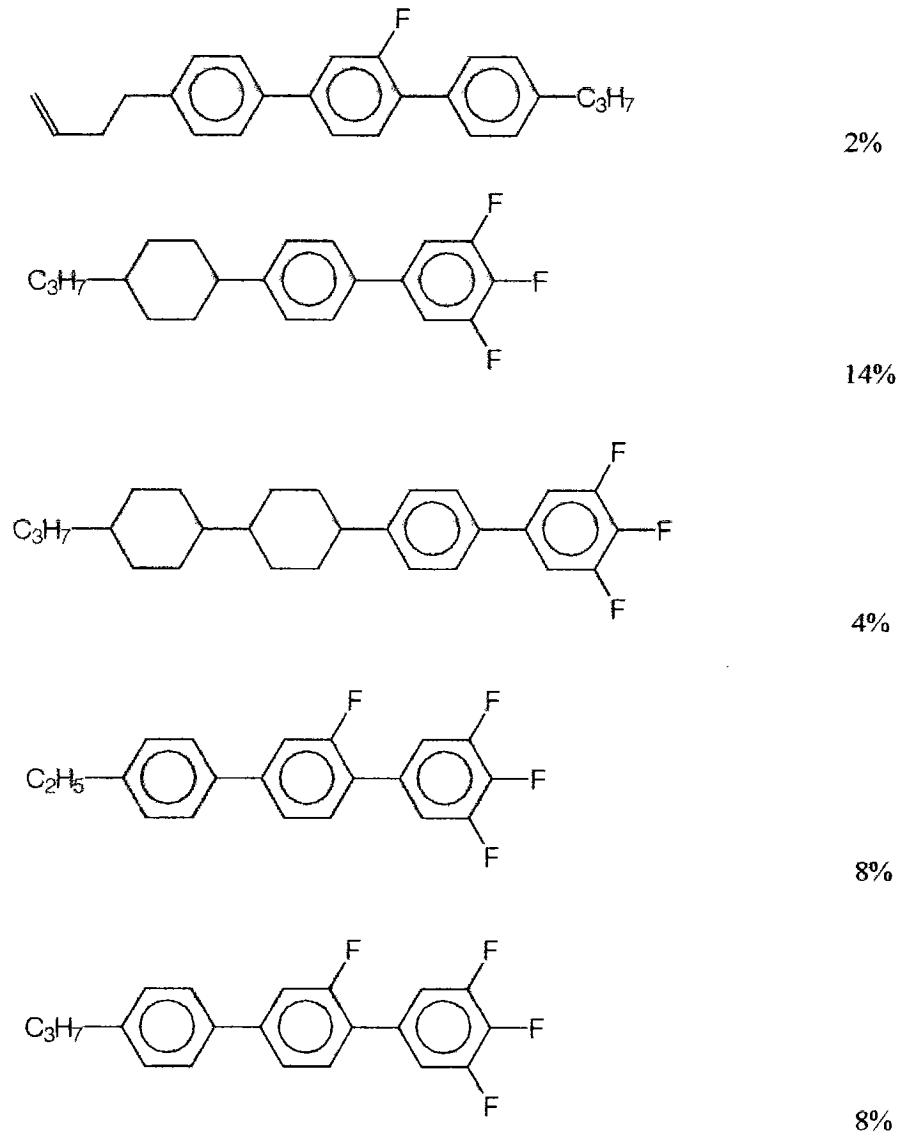
[0100] $TNI = 81^{\circ}C$ $\Delta N = 0.132$ $\Delta \epsilon = +4.97$ $V90 = 1.89V$

[0101] 实施例 6：

[0102]



[0103]



[0104] 组合物的物理参数如下：

[0105] $T_{NI} = 76^{\circ}\text{C}$ $\Delta N = 0.125$ $\Delta \epsilon = +4.56$ $V_{90} = 1.85\text{V}$