

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 941382P0

※ 申請日期： 94.11.1

※IPC 分類： C09K

19/00, G02F1/13
(2006.01) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

液晶介質

LIQUID CRYSTAL MEDIUM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

夏特勒

SCHUTTLER

依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 一乃瀨 秀男
ICHINOSE, HIDEO
2. 成 正熙
SUNG, JEONG-HEE
3. 中島 伸二
NAKAJIMA, SHINJI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2004年11月02日；04025901.2

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種液晶(liquid crystal; LC)介質，及其在電光顯示器上的用途，詳言之其在電場關閉狀態下使用具有負介電各向異性及垂直定向之LC介質之LC顯示器(LCD)上的用途，諸如以ECB(電控雙折射)或VA(垂直配向)模式為基礎之LCD，該等模式包括更進一步發展，如MVA(多疇VA)、PVA(圖案化VA)或ASV(流動超視覺)模式及其類似物，且係關於上述類型顯示器。

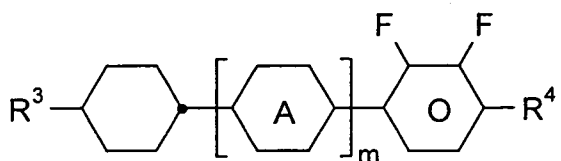
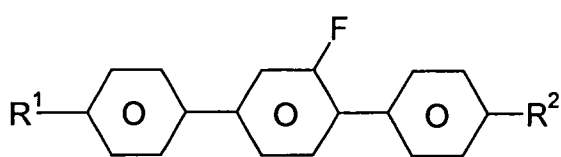
六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種液晶(LC)介質，及其在電光顯示器上的用途，詳言之其在電場關閉狀態下使用具有負介電各向異性及垂直定向之LC介質之LC顯示器(LCD)上的用途，諸如基於ECB(電控雙折射)或VA(垂直配向)模式之LCD，該等模式包括更進一步發展，如MVA(多疇VA)、PVA(圖案化VA)或ASV(流動超視覺)模式及其類似物。

【先前技術】

先前技術揭示使用ECB效應之顯示器，該等顯示器亦以VA顯示器或VAN(向列型垂直配向)顯示器著稱，包括如MVA及PVA之特定實施例。除更早已為吾人熟知之TN(扭轉向列型)模式以外，併與ASV及IPS(共平面切換型)顯示器，該VA模式是為當前最重要之新顯示模式之一。該等新顯示器類型尤其適合TV用途。此等技術的一般概述及比較揭示在SID 2004 International Symposium、Digest of Technical Papers, XXXV, Book I and II及SID Seminar 2004, "Recent Advances in LCD Technology"and "LCD-Television", Seminar Lecture Notes。

由於顯示器之定址電壓與操作電壓一般應當越低越好，所以通常使用LC介質，其基本上包含具有相同符號(例如，負號)及一高絕對值之介電各向異性 $\Delta\epsilon$ 之LC化合物。通常此等LC介質確實僅包含少量介電中性化合物，且較佳不包含與介電各向異性異號之化合物。因此，用於ECB或

VA顯示器之LC介質較佳確實包含大量負 $\Delta\varepsilon$ 之化合物且非常較佳確實基本上由該等化合物構成。

除了一負 $\Delta\varepsilon$ 之外，該用於ECB、VA及ASV顯示器之LC介質應具有一在紫外線(UV)曝光後之低電壓保持率(HR)值、一適當溫度範圍中的一LC相位及一低黏性。此外，LC介質應具有一抵抗水分、空氣及物理效應(諸如熱量，紅外線區域、可見區域及紫外線區域之輻射及直接及交替電場)之高耐化學性。對於電視、視訊及監視器應用，需要LC介質，其具有一短響應時間及一低臨限電壓，此外還有一優良之低溫穩定性(LTS)。

然而，先前技術之具有低定址電壓之LC介質確實常常僅表現出低電阻及一低電壓保持率，從而導致顯示器之一高電流。又，先前技術之顯示器之定址電壓通常太高，尤其在不能直接或連續地連接至電力供應系統之顯示器情況下，如攜帶型顯示器或用於可移動使用之顯示器。

此外，先前技術之LC介質確實常具有更多之缺點，如一LC相位範圍不夠大，或應用所需之切換時間不夠短。為了改善切換時間，建議降低LC介質之旋轉黏性(γ_1)。然而，達到之結果通常並不令人滿意，而需要進一步最優化。

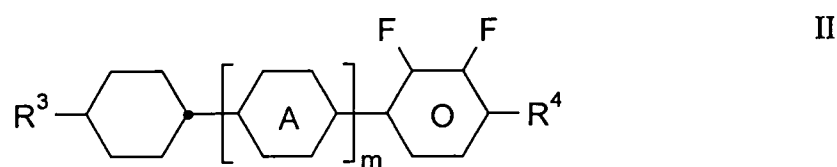
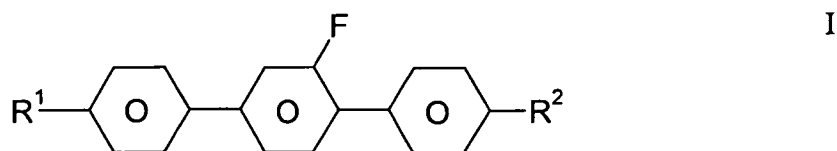
因此，將不斷地對VA模式或其相關模式之顯示器有很大需求，其具有一負 $\Delta\varepsilon$ 、一非常高之阻抗及同時一寬操作溫度範圍、短時間響應及一低臨限電壓。

【發明內容】

本發明之一目標係提供LC介質，特定言之用於ECB、VA及ASV顯示器，該等顯示器未顯示出上述缺點或僅顯示一減少之程度的上述缺點，且較佳同時具有非常高的特定電阻、低臨限電壓、優良之LTS及較快之切換時間。另一目標係將LC介質之庫(pool)延伸至專家可用之範圍。其它目標將立刻自以下描述之內容顯而易見。

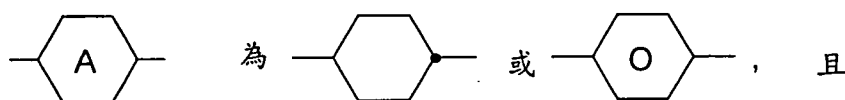
已發現該等目標皆可藉由提供根據本發明之LC介質來實現。

因此本發明係關於一種LC介質，其包含至少一種式I之化合物及至少一種式II之化合物。



其中

R^1 至 R^4 各獨立為具有1至8個C原子之烷基或烷氧基，其中一或多個 CH_2 -基團視情況由 $-CH=CH-$ 置換或以 $-O-$ 原子未彼此直接鍵聯之方式由 $-O-$ 置換，



m 為 0 或 1。

根據本發明之 LC 介質使可使用參數範圍顯著增寬。尤其，吾人發現其有一短切換時間、低臨限電壓、優良之 LTS、高特定電阻、強光及 UV 穩定性及高容量保持率 (HR)。澄清點、旋轉黏性 γ_1 、 Δn 及介電各向異性 $\Delta \epsilon$ 之可完成組合優於先前技術中已知之材料。

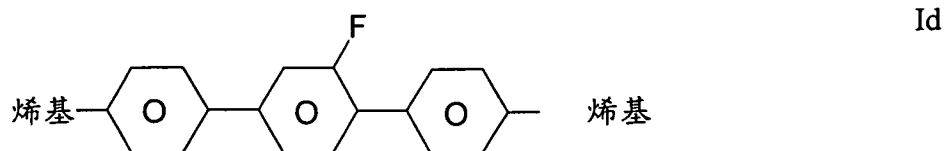
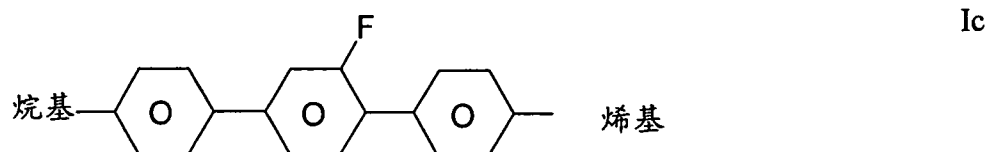
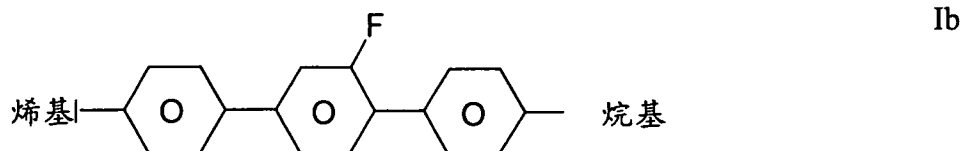
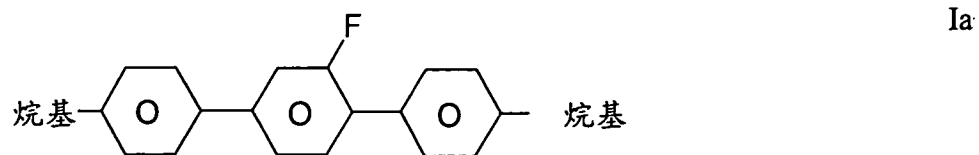
特定言之，根據本發明之 LC 介質有一改良之光穩定性及一低旋轉黏性。其可尤其適用於電視及如汽車等戶外應用之 LCD 顯示器。

【實施方式】

LC 介質之較佳實施例如下：

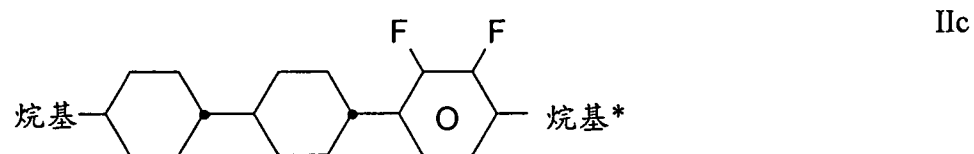
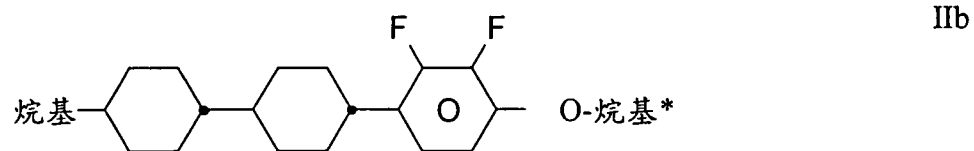
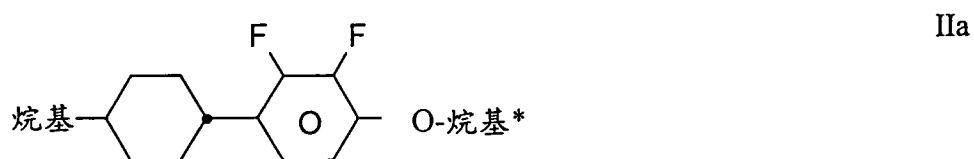
a) R^1 , R^2 , R^3 和 R^4 較佳彼此獨立為烷基、烷氧基或烯基。在每種情況下烷基、烷氧基係一含有 1 至 6 個 C 原子之直鏈殘基。術語"烯基"包括含有 2 至 7 個 C 原子之直鏈及分支鏈烯基。直鏈烯基為較佳。更佳之烯基係 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基、 C_5 - C_7 -4-烯基、 C_6 - C_7 -5-烯基及 C_7 -6-烯基，特定言之係 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基及 C_5 - C_7 -4-烯基。其中，尤其較佳之烯基為乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基及 6-庚烯基。含有至高達五個 C 之烯基尤為較佳。

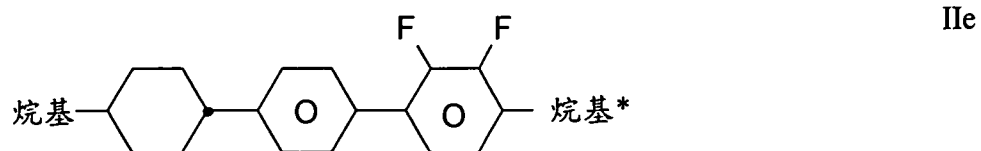
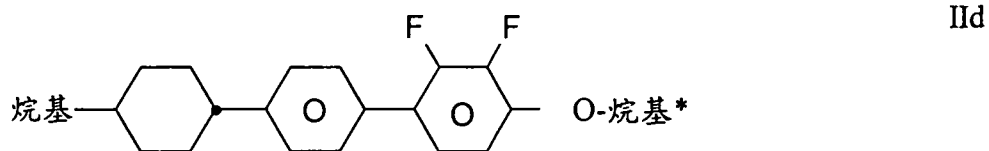
b) 式 I 之化合物選自下式



其中"烷基"表示 C_{1-6} -烷基且"烯基"表示 C_{2-7} -烯基。尤其較佳的為含有一或多種(較佳為一種、兩種或三種)式Ia中化合物之LC介質。

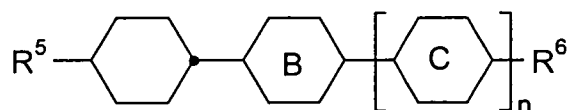
c) 式II之化合物選自下式





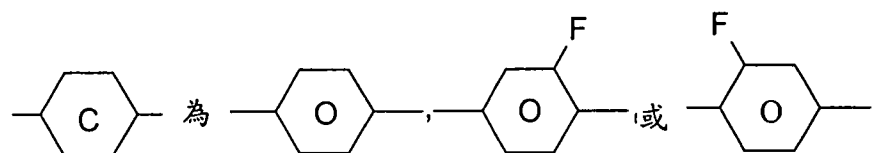
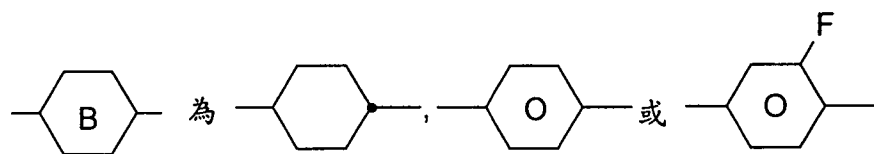
其中"烷基"及"烷基*"表示彼此獨立之 C_{1-6} -烷基。尤其較佳的為含有至少一種式IIa之化合物、至少一種式IIb之化合物及/或至少一種式IIc之化合物之LC介質。

d) 該LC介質另外還含有一或多種選自式III之化合物



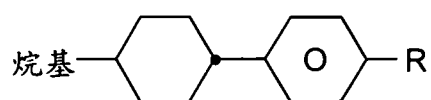
其中

R^5 與 R^6 彼此獨立為具有1至8個C原子之烷基或烷氧基，其中一或多個 CH_2 -基團視情況由 $-CH=CH-$ 置換，且 R^6 亦可為F，

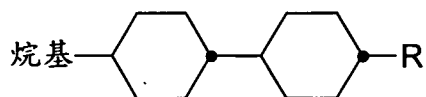


n係0或1。

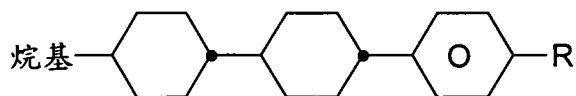
e) 式III之化合物選自下式



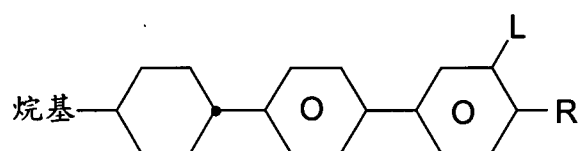
IIIa



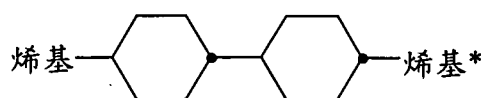
IIIb



IIIc



IIIId

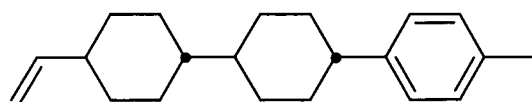


IIIe

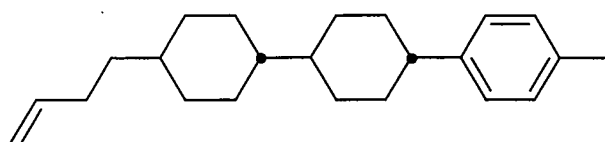
其中"烷基"為 C_{1-6} -烷基，R為 C_{1-6} -烷基、 C_{1-6} -烷氧基或 C_{2-7} -烯基，"烯基"與"烯基*"為彼此獨立之 C_{2-7} -烯基，且L為H或F。

f) LC介質含有一或多種式IIIa之化合物，其中R為 C_{1-6} -烷氧基，及/或一或多種式IIIId之化合物，其中R為 C_{1-6} -烷基且L較佳為H。

f) LC介質另外還含有一或多種選自下式之化合物



IIIc1



IIIc2

- g) 該 LC 介質包含至少一種式 I 之化合物、至少一種(較佳為四種或四種以上)式 II 之化合物及至少一種式 III 之化合物。
- h) 式 I 之化合物在作為整體的 LC 混合物中之比例為 1 至 30 重量%，較佳為自 2 至 15 重量%。
- i) 式 II 之化合物在作為整體的 LC 混合物中之比例為至少 40 重量%，較佳至少 50 重量%。
- k) 式 III 之化合物在作為整體的 LC 混合物中之比例為自 0 至 50 重量%，較佳自 3 至 40 重量%。
- l) 該 LC 介質基本上由以上所列之
- 1-30 重量%之一或多種式 I 之化合物，
 - 40-85 重量%之一或多種式 II 之化合物，
 - 0-50 重量%之一或多種式 III 之化合物，
- 所構成。

LC 介質之雙折射率 Δn 為較佳在 0.07 與 0.20 之間， ≥ 0.10 更佳。該 LC 介質之介電各向異性為較佳 < -0.25 ，更佳 < -3 。該 LC 介質較佳有一在至少 80° 溫度範圍內的向列相，及一清潔點 $> 80^\circ\text{C}$ ，更佳 $> 95^\circ\text{C}$ 。該 LC 介質較佳有一在 20°C 時 $\gamma_1 < 150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之旋轉黏性。

在純狀態下，式 I-III 之化合物為無色的，且在一溫度範圍內形成 LC 中間相，其有利地定位以用於電光使用。其在化學上及熱上及對光係穩定的。

式 I-III 之化合物為已知的或其製備方法很容易由熟習此

項技術者自先前技術導出，因為其基於文獻描述之標準方法(例如在標準作品中，如 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie[有機化學之方法]，Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)，以在已知的適合於該等反應之反應條件下變得精確。此處亦可使用在本身已知的但在此處未詳細提到之變體。

舉例而言式II之化合物描述於EP 0 364 538。式III之化合物描述於(例如)EP 0 132 553、DE 26 36 684及EP 0 022 183。

可用作根據本發明之LC介質之LC混合物在以本身常規之方式製備。通常，以較少數量使用之所要量的組份溶解於組成主組份之組份裏，有利地在提高的溫度中。亦有可能將組份之溶液混合於有機溶劑，(例如丙酮，氯仿或甲醇)中，且可能在徹底混合之後再移除溶劑，例如藉由蒸餾。

LC介質亦可含有另外的為熟習此項技術者已知且描述於文獻中之添加劑。舉例而言，可添加0~15%之多色染料，此外還有導電鹽，較佳4-己羥基苯甲酸乙基二甲基十二烷基銨、四苯基硼酸四丁基銨或冠醚之錯合鹽(比較Haller等人Mol. Cryst. Liq. Cryst.第24卷，第249-258頁，(1973))以改善其傳導性，或可添加物質以修改介電各向異性、黏性及/或向列相之配向。舉例而言，此等物質描述於DE-A 22 09 127、22 40 864、23 21 632、23 38 281、24 50 088、26 37 430及28 53 728中。

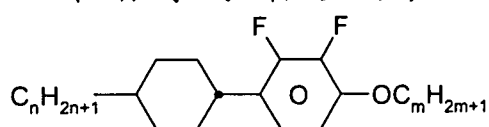
該 LC 混合物亦可含有 UV 穩定劑或抗氧化劑。以下展示一些適合的穩定劑。

根據本發明之 LC 介質適宜於所有類型之 VA 顯示器，諸如 MVA、PVA 或 ASV，尤其適宜於該等具有主動式矩陣定址之顯示器，如 VA-TFT(薄膜電晶體)。另外，其亦適宜於使用具有負 $\Delta\epsilon$ 之 LC 介質之 MIM(金屬絕緣體金屬二極體定址矩陣)，IPS 及 PALC(電漿定址 LC)顯示器。

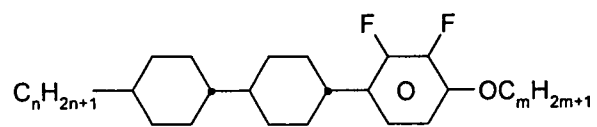
因此本發明進一步係關於一種基於上述模式之電光顯示器，較佳為一具有主動式矩陣定址之 VA 模式顯示器，其特徵在於其含有，作為介電質，一如上述之 LC 介質。在此等顯示器中，LC 層較佳在開關關閉狀態時具有一垂直或傾斜垂直定向且含有一上述之 LC 介質。

包括(例如)電極底板及已處理表面電極之根據本發明之一 LC 顯示器的構造對應於此類型之顯示器的習知幾何學，如描述於(例如)EP-A 0 240 379; J.G. Simmons, Phys. Rev. Vol. 155, No. 3, pp. 657-660; K. Niwa 等人，SID 1984 Digest, pp. 304-307, 1984 或 SID 2004 Digest, XXXV, Book I and II 中。術語"習知幾何學"涵蓋 LC 顯示器之所有衍生及修改。

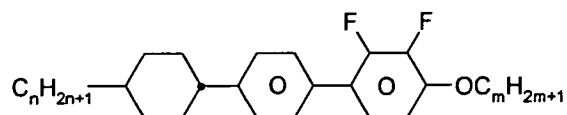
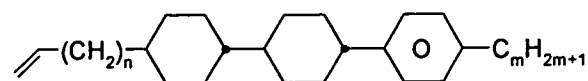
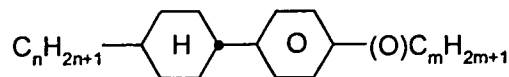
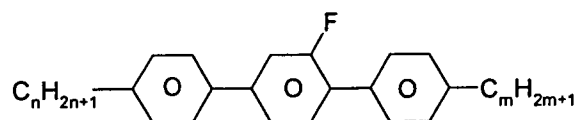
在本申請案及以下之實例中，LC 介質之組件之結構由以下首字母縮略詞表示：



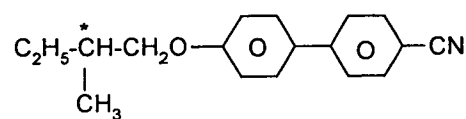
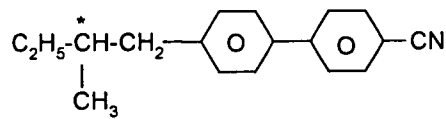
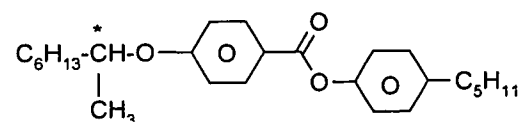
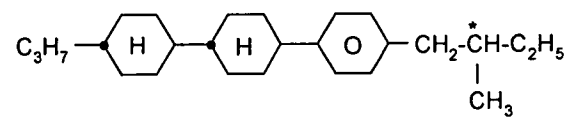
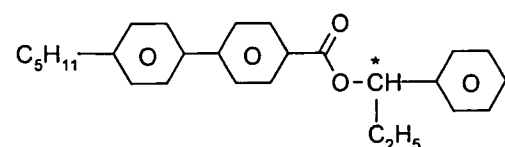
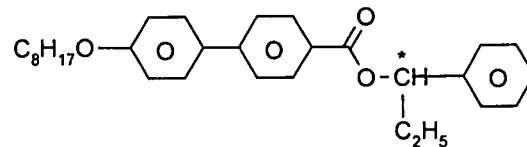
CY-n-Om

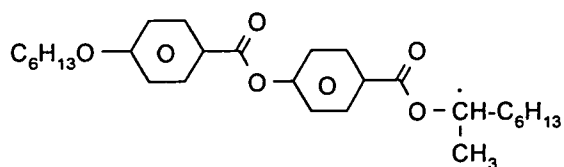


CCY-n-Om

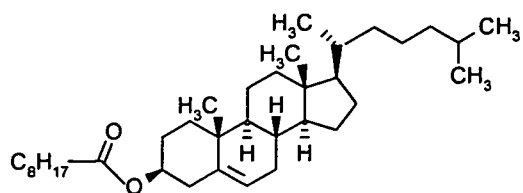
**CPY-n-Om****CCP-Vn-m****PCH-n(O)m****BCH-nm****PGP-n-m**

下表所列為可添加至根據本發明 LC 介質之可能的掌性
 摻雜物，較佳比例為 0.1 至 10 重量%，更佳 0.1 至 6 重量%。

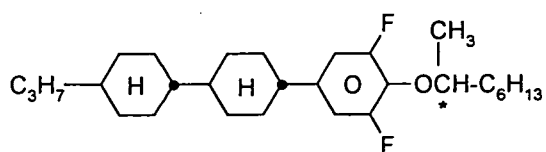
**C 15****CB 15****CM 21****CM 44****CM 45****CM 47**



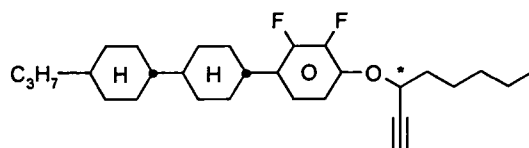
R/S-811



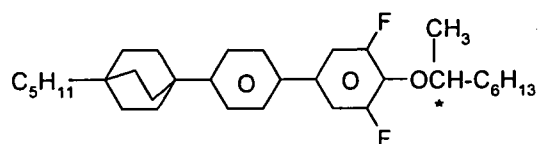
CN



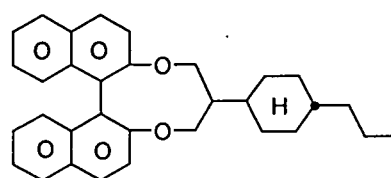
R/S-2011



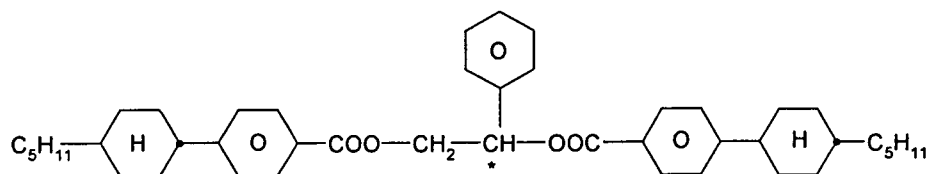
R/S-3011



R/S-4011

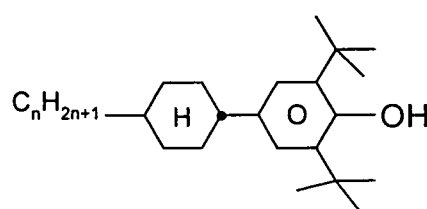
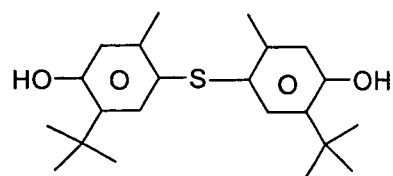
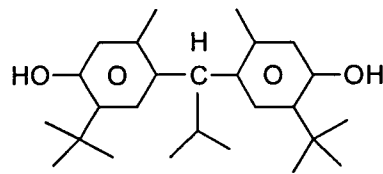
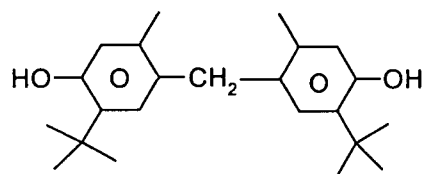


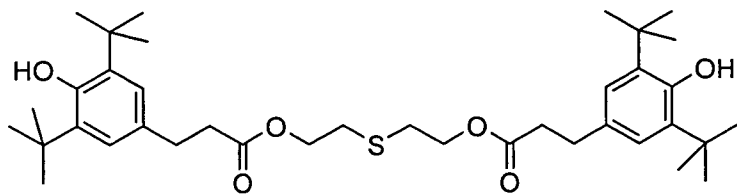
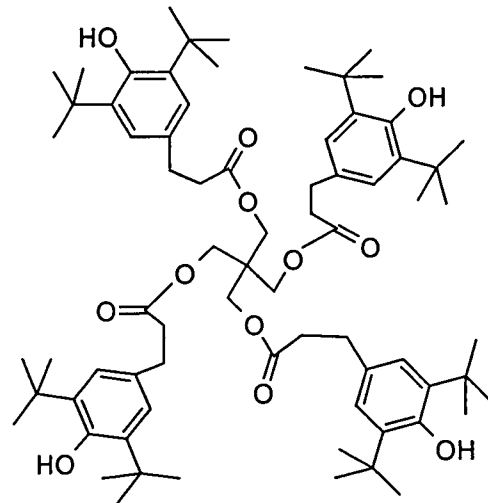
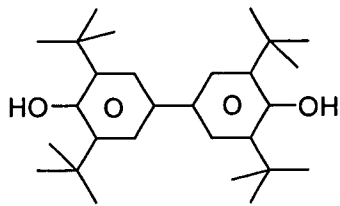
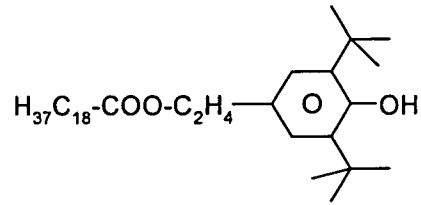
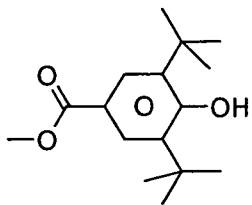
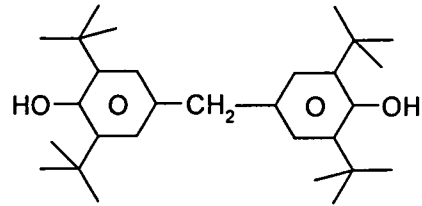
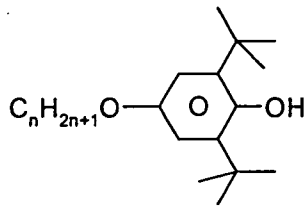
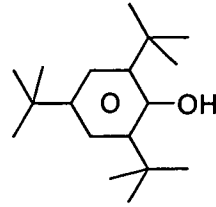
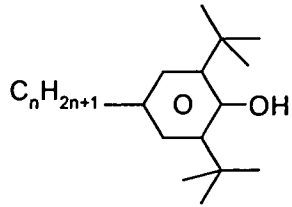
R/S-5011

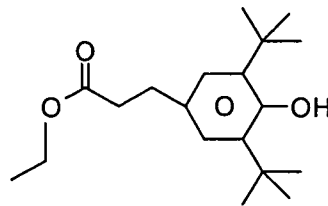
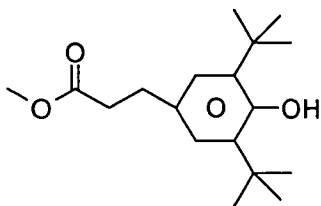
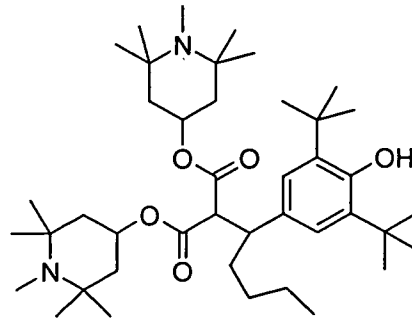
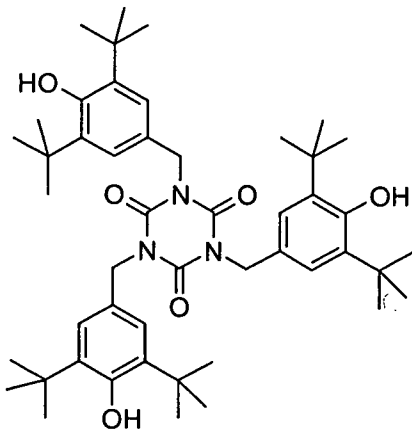
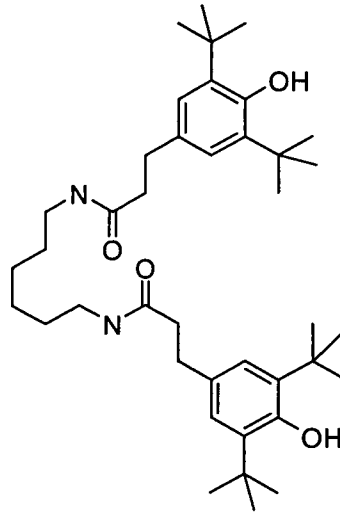
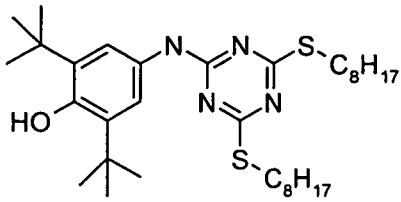
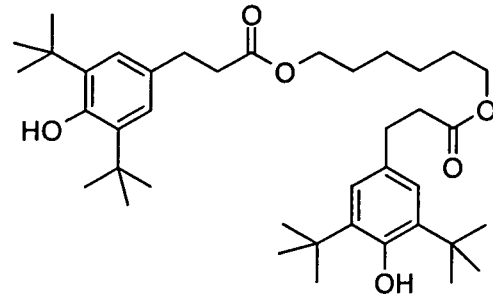
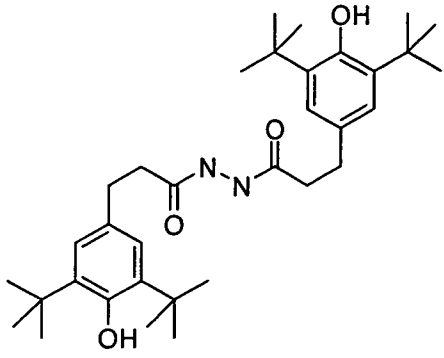


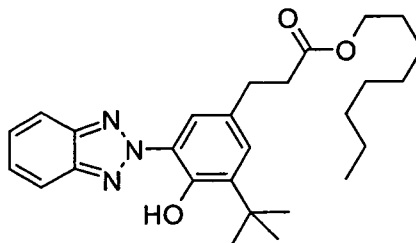
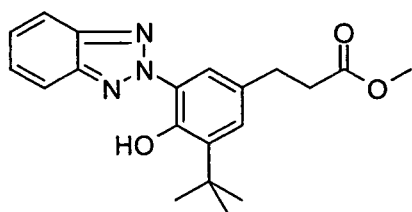
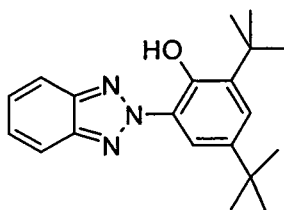
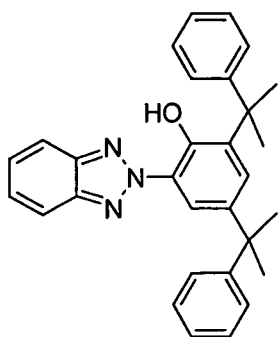
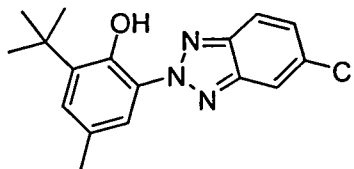
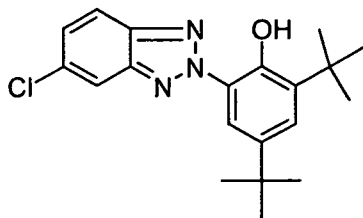
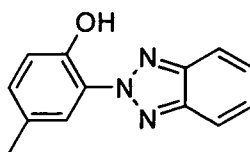
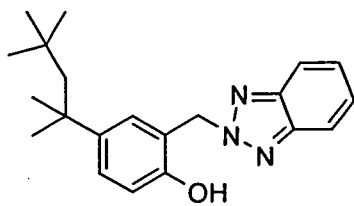
R/S-1011

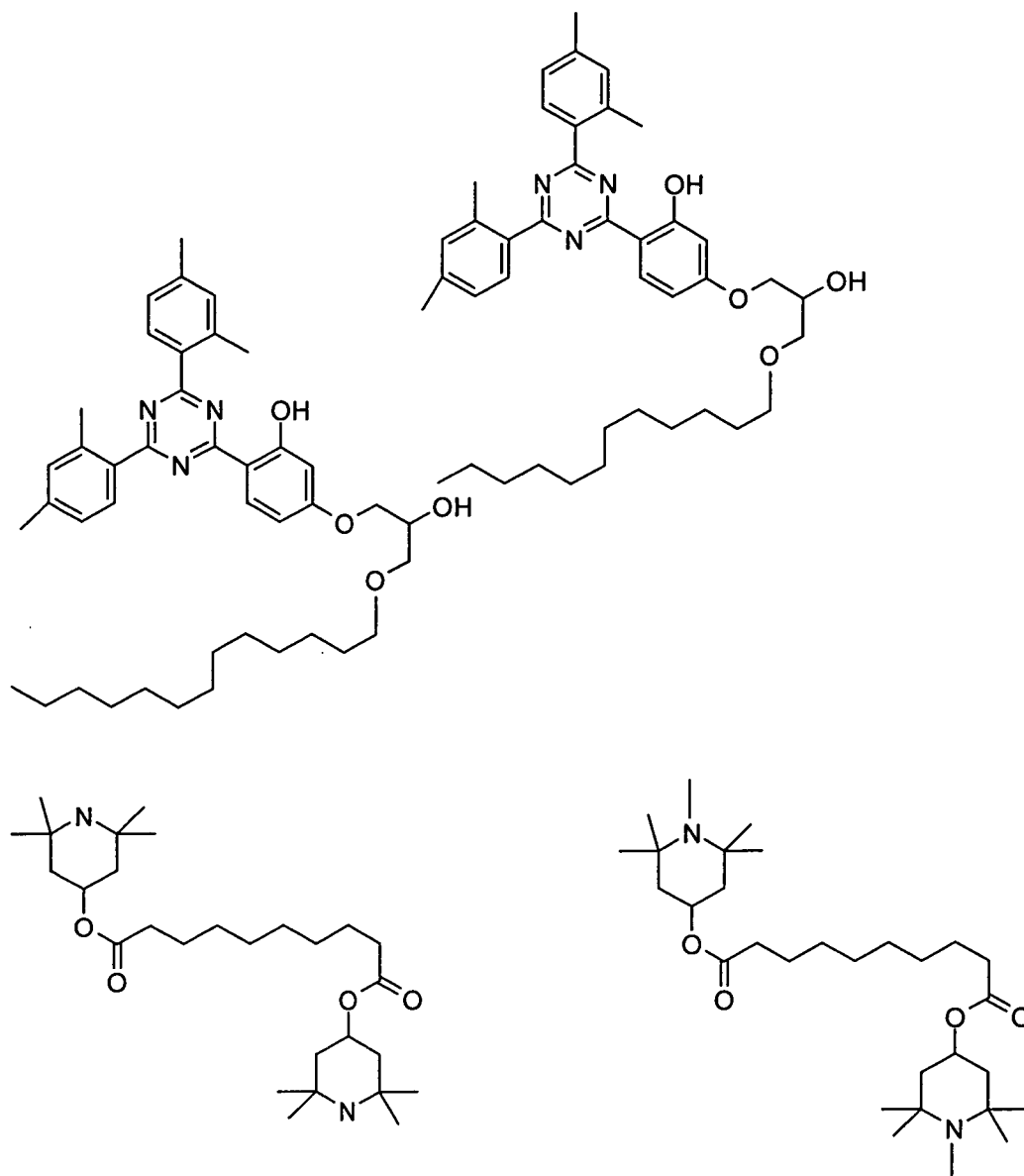
下表所列為可添加(例如)至根據本發明LC介質之可能的穩定劑：











除非上文或下文另外陳述，否則百分比為重量百分比且所有溫度皆為攝氏溫度。使用以下縮寫詞：m.p.=熔點，cl.p.=澄清點，此外C=結晶狀態，N=向列相，S=層列相及I=各向同性相，在該等符號之間的數據代表轉變溫度。 Δn =光學各向異性及 n_o =折射率(589 nm, 20°C)。 ν_{20} =流動黏性(mm²/sec)， γ_1 =旋轉黏性[mPa·s]，每個皆在20°C時確定。在操作電壓對應於 V_{10} 之兩倍時 V_0 =臨限電壓(Freedericksz臨限值)， V_{10} =10%傳輸之電壓(觀察角度垂直

於板表面)。 t_{on} =開啟時間， t_{off} =關閉時間。 $\Delta\epsilon$ =介電各向異性 ($\Delta\epsilon=\epsilon_{||}-\epsilon_{\perp}$ ，其中 $\epsilon_{||}$ =平行於縱向分子軸之介電常數及 ϵ_{\perp} =垂直於該縱向分子軸之介電常數)。所有光學數據皆在20°C時量測，除非另外陳述。

除非另外陳述，用於量測臨限電壓之顯示器具有兩個隔開22 μm 之平面平行外部板，及在該等外部板內部，引起LC之垂直配向之具有卵磷脂配向層在頂部之電極層。

下列實例意欲用以說明本發明，非限制本發明。

實例 1

一液晶混合物，其包含

CPY-2-O2	12.0 %	cl.p.	103.6°C
CPY-3-O2	12.0 %	Δn	0.1405
CCY-3-O2	9.0 %	$\Delta\epsilon$	-5.4
CCY-3-O3	8.0 %	$\epsilon_{ }$	4.0
CCY-5-O2	8.0 %		
CY-3-O4	19.0 %		
CY-5-O2	13.0 %		
BCH-32	9.0 %		
PGP-2-3	10.0 %		

實例 2

一液晶混合物，其包含

CPY-2-O2	11.0 %	cl.p.	107.4°C
CPY-3-O2	12.0 %	Δn	0.1409
CCY-3-O2	8.0 %	$\Delta\epsilon$	-5.4
CCY-4-O2	3.5 %	$\epsilon_{ }$	4.0
CCY-3-O3	8.0 %	V_0	2.0V
CCY-5-O2	8.0 %		
CY-3-O4	19.0 %		
CY-5-O2	11.0 %		
BCH-32	9.5 %		
PGP-2-3	10.0 %		



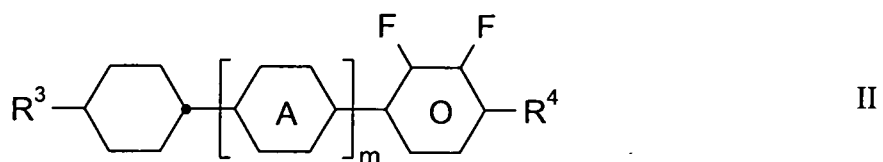
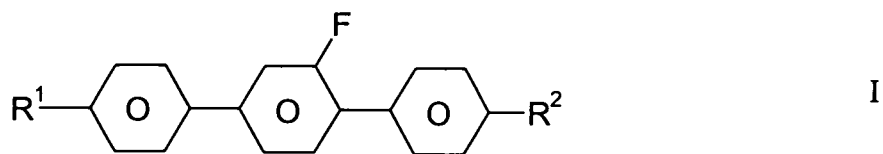
實例 3

一液晶混合物，其包含

CY-3-O4	12.0	%	cl.p.	100.0°C
CY-5-O4	16.0	%	Δn	0.1275
CCY-3-O2	5.0	%	$\Delta \epsilon$	-3.2
CCY-3-O3	5.0	%	$\epsilon_{ }$	3.5
CPY-2-O2	8.0	%		
CPY-3-O2	8.0	%		
CCY-3-1	3.0	%		
BCH-32	9.0	%		
CCP-V-1	10.0	%		
CCP-V2-1	10.0	%		
PCH-3O2	6.0	%		
PGP-2-3	8.0	%		

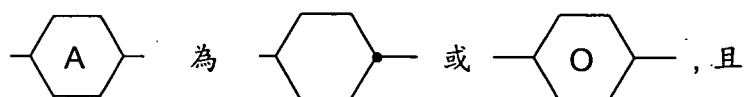
十、申請專利範圍：

1. 一種液晶介質，其包含至少一種式I化合物及至少一種式II化合物



其中

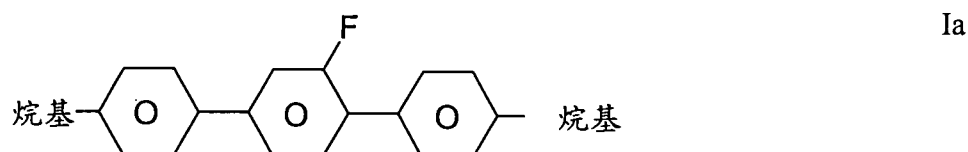
R^1 至 R^4 各獨立為具有1至8個C原子之烷基或烷氧基，其中一或多個 CH_2 -基團視情況由 $-CH=CH-$ 置換或以 $-O-$ 原子未彼此直接鍵聯之方式由 $-O-$ 置換，

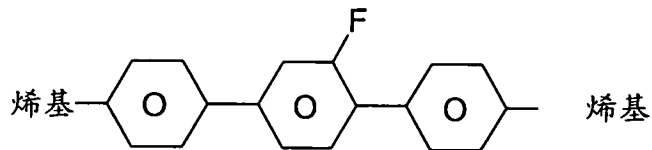
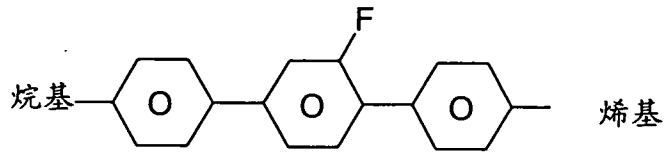
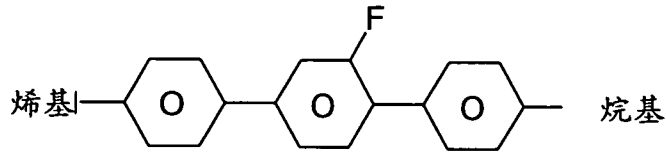


m 為0或1，

其中式II化合物之比例為至少40重量%。

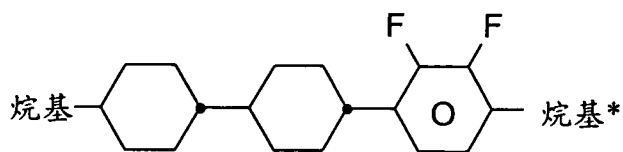
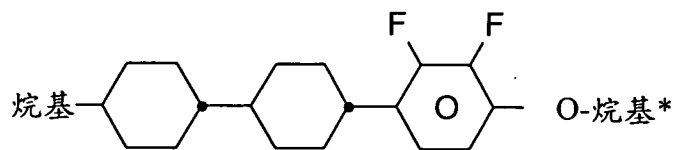
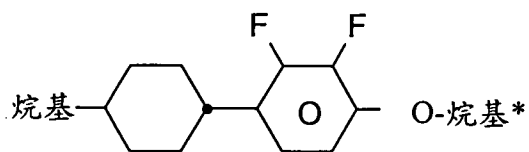
2. 如請求項1之液晶介質，其特徵在於其包含一或多種選自下式之化合物

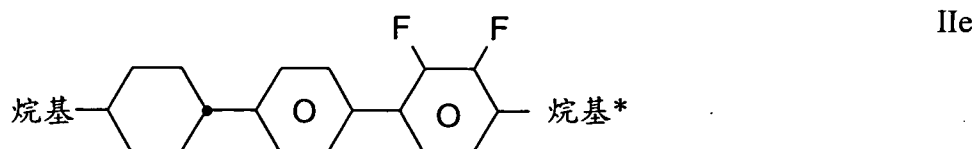
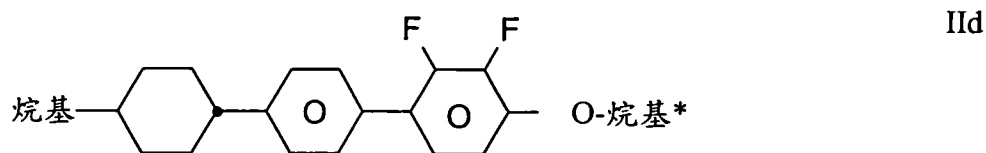




其中"烷基"表示 C_{1-6} -烷基，而"烯基"表示 C_{2-7} -烯基。

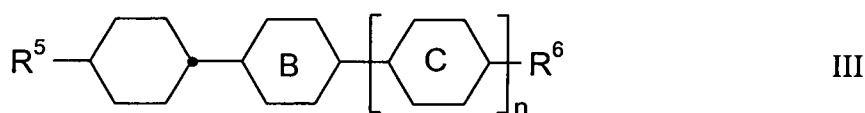
3. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其包含一或多種式1a化合物。
4. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其包含一或多種選自下式之化合物





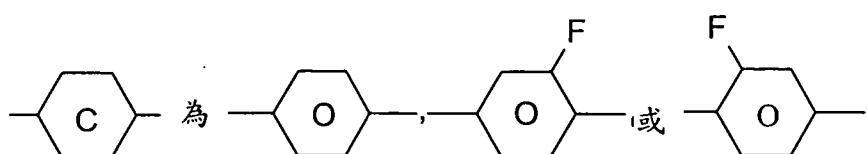
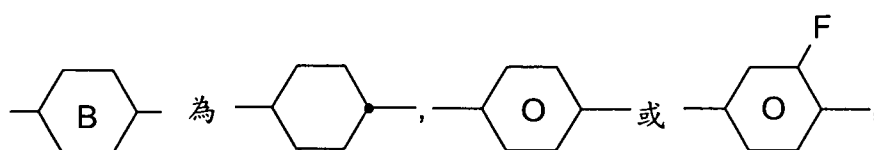
其中"烷基"及"烷基*"表示彼此獨立之 C_{1-6} -烷基。

5. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其包含一或多種選自式III化合物



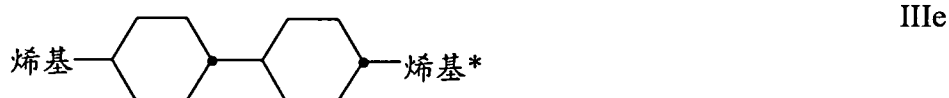
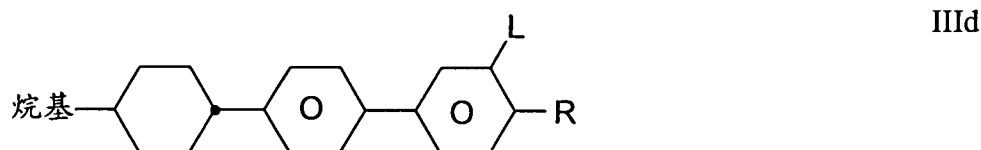
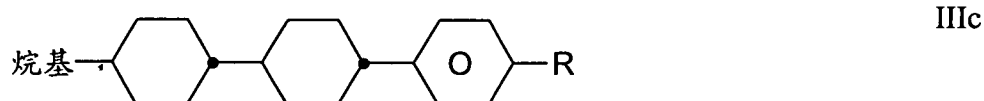
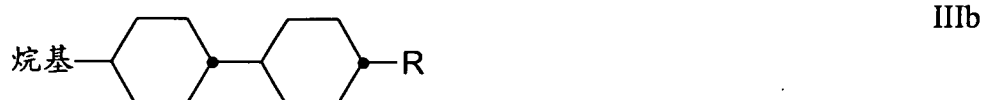
其中

R^5 及 R^6 各獨立為具有1至8個C原子之烷基或烷氧基，其中一或多個 CH_2 -基團視情況由 $-CH=CH-$ 置換，且 R^6 亦可為F，



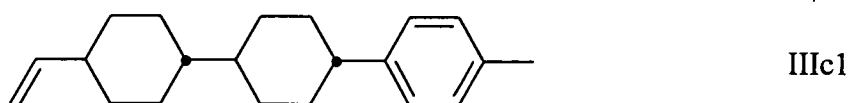
n 為0或1。

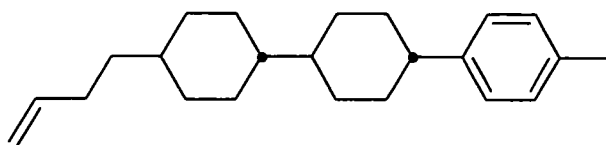
6. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其包含一或多種選自下式之化合物



其中"烷基"為 C_{1-6} -烷基，R為 C_{1-6} -烷基， C_{1-6} -烷氧基或 C_{2-7} -烯基，"烯基"及"烯基*"各獨立為 C_{2-7} -烯基，且L為H或F。

7. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其包含其中R為 C_{1-6} -烷氧基之一或多種之如請求項6之式IIIa化合物及/或其中R為 C_{1-6} -烷基而L為H之一或多種之如請求項6之式IIIId化合物。
8. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其包含一或多種選自下式之化合物





IIIc2。

9. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於式I化合物在作為整體的該LC混合物中之比例為自1至30%重量比。
10. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於式II化合物在作為整體的該LC混合物中之比例為至少40%至85%重量比。
11. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於如請求項5之式III化合物在作為整體的該LC混合物中之比例為3至50%重量比。
12. 如請求項1或2之液晶介質，其特徵在於其基本上係由以下物質構成：
 - 1-30%重量比之一或多種式I化合物，
 - 40-85%重量比之一或多種式II化合物，
 - 0-50%重量比之一或多種如請求項5之式III化合物。
13. 一種如請求項1至12中任一項之液晶介質之用途，其用於電光目的。
14. 一種電光液晶顯示器，其含有如請求項1至12中任一項之液晶介質。
15. 如請求項14之電光液晶顯示器，其特徵在於其具有主動式矩陣定址，且係以ECB、VA或ASV模式為基礎。