

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 5 月 8 日 (08.05.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/067176 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 19/46 (2006.01) *C09K 19/30* (2006.01)
C09K 19/12 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/084558
- (22) 国际申请日: 2012 年 11 月 14 日 (14.11.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210420839.1 2012 年 10 月 29 日 (29.10.2012) CN
- (71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。
- (72) 发明人: 谢忠愷 (HSIEH, Chung-Ching); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所 (普通合伙) (ESSEN PATENT & TRADEMARK AGENCY); 中国广东省深圳市福田区天安数码城数码时代大厦 A 座 1409 施北娜, Guangdong 518040 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

[见续页]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL PANEL

(54) 发明名称: 液晶组合物与液晶面板

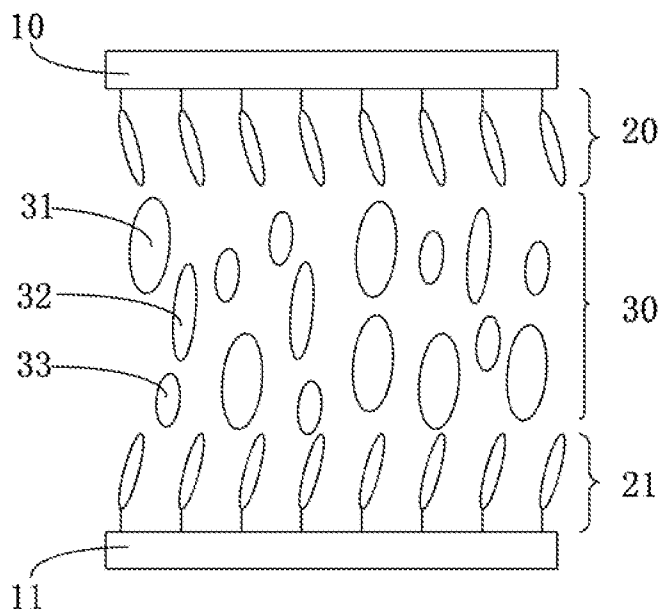


图 2 /Fig.2

(57) Abstract: A liquid crystal composition comprising a polymerizable monomer and a vertically aligned liquid crystal panel having same. The polymerizable monomer generates free radicals under ultraviolet irradiation, thereby solving the problem of monomer residue caused by increased curing ability of monomer, and further improving image-sticking phenomenon of the liquid crystal panel.

(57) 摘要: 一种具有聚合性单体的液晶组合物及包含该液晶组合物的垂直配向型液晶面板, 该聚合性单体在紫外线照射下产生自由基, 从而解决由于单体固化能力的提高而引起的单体残留, 进而改善了液晶面板的影像残留现象。



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

液晶组合物与液晶面板

技术领域

本发明涉及一种液晶组合物，特别是涉及一种加入了三氟甲基聚合性单体的液晶组合物及垂直配向型液晶面板。

背景技术

液晶显示器（Liquid Crystal Display, LCD）是利用液晶材料的特性来显示图像的一种平板显示装置，其相较于其他显示装置而言具有轻薄、低驱动电压及低功耗等优点，已经成为整个消费市场上的主流产品。

评价液晶显示器的主要技术参数有：①对比度、②亮度、③响应时间和④可视角度。目前，主要通过含有快速响应液晶组合物的液晶面板来达到提高液晶显示器的响应时间。

进一步来说，请参见图 1，图 1 所示的是目前由快速响应液晶组合物制成的液晶面板的配向过程示意图。所述的快速响应液晶组合物 30' 包括常规的一种或多种液晶分子 31' 和反应型单体（RM）32'。使用滴下式注入技术（ODF）使液晶组合物 30' 扩散于基板 10' 的配向膜 20' 表面，然后经过施加电压、第一次紫外线照射、第二次紫外线照射等工序，完成配向过程。由图 1 可以看出，在完成配向之后，仍有相当一部分 RM 32' 残留在液晶组合物 30' 中，因而使得制得的液晶面板存在影像残留（Image Sticking）的问题。经过研究发现，这种 RM 残留现象与 RM 32' 的结构有关。

因此，有必要提供一种新的单体，以解决现有技术所存在的问题。

发明内容

本发明的第一个目的是提供一种加入了一种聚合性单体的液晶组合物，所述聚合性单体在紫外线照射下更易产生自由基，从而解决由于 RM 单体固化能力的提高而引起的 RM 单体残留，进而改善影像残留现象。

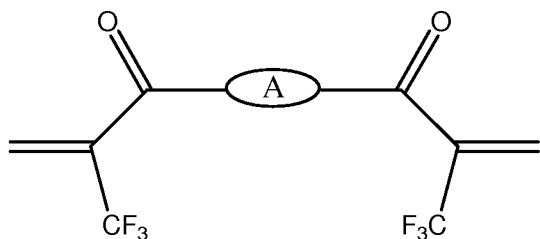
为实现上述目的，本发明公开以下技术方案：一种液晶组合物，用于制作液晶面板，所述液晶组合物包含：

至少一种聚合性单体；至少一种液晶分子；以及至少一种稀释剂；

所述稀释剂为包含一个或多个烯基的液晶化合物；

所述聚合性单体，包含于液晶组合物中，所述聚合性单体以下述分子通式

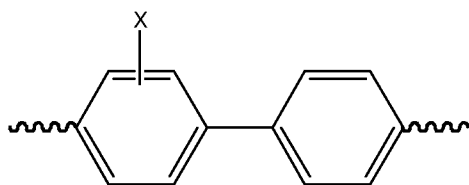
I 表示：



式 I，

其中，

所述 A 基团为硬核，以下述分子通式 II 表示：

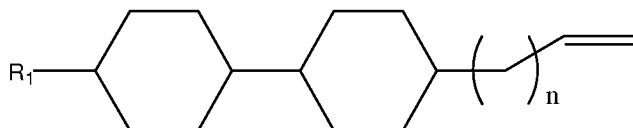


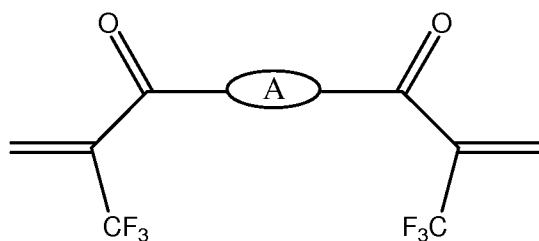
式 II，

其中，所述 X 选自 H、F 或 CH₃ 中的一种。

在本发明一实施例中，所述液晶分子为垂直配向的液晶分子(VA-LC)。

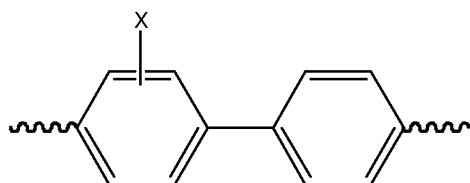
在本发明一较佳实施例中，所述稀释剂以下述分子通式 III 或 IV 表示：





式 I ,

所述 A 基团为硬核, 以下述分子通式 II 表示:

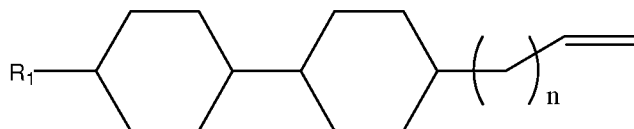


式 II ,

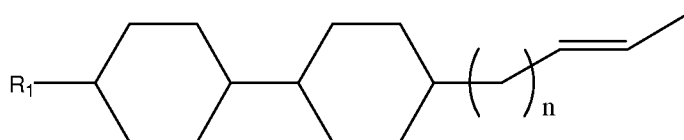
所述 X 选自 H、F 或 CH₃ 中的一种;

所述液晶分子为传统的垂直配向的液晶分子;

所述稀释剂以下述分子通式 III 或 IV 表示:



式 III ,



式 IV ,

其中, 所述 R₁ 表示具有 1~10 个碳原子的烷基, n 为 1~10。

本发明的还提供一种液晶面板, 包括分别配置有配向膜的第一基板和一第二基板, 在所述第一基板和第二基板的配向膜表面上扩散分布有一种上述液晶组合物。

在本发明一实施例中, 所述配向膜为垂直配向型的配向膜。

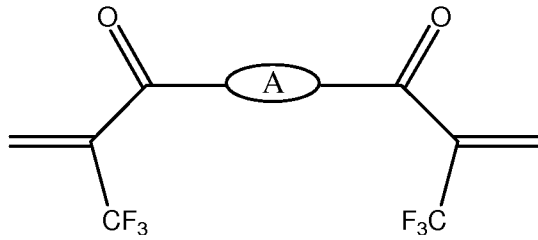
在本发明一实施例中, 所述第一基板为彩色滤光片基板, 所述第二基板为薄膜晶体管阵列基板。

在本发明一实施例中, 所述液晶组成物为滴下式注入技术的液晶组成物。

在本发明一较佳实施例中, 提供一种液晶面板, 包括分别配置有配向膜的第一基板和一第二基板, 在所述第一基板和第二基板的配向膜表面上扩散分布有一种液晶组合物, 所述液晶组合物包含至少一种液晶分子、至少一种稀释剂和至少一种上述的聚合性单体; 其中,

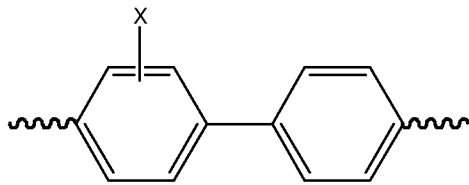
所述液晶分子为传统的垂直配向的液晶分子;

所述聚合性单体以下述分子通式 I 表示：



式 I；

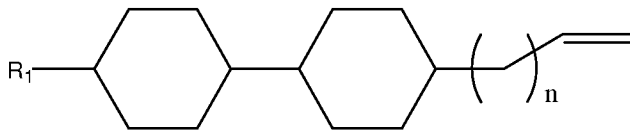
所述 A 基团为硬核，以下述分子通式 II 表示：



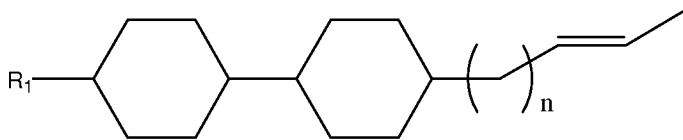
式 II，

所述 X 选自 H、F 或 CH₃ 中的一种；

所述稀释剂以下述分子通式 III 或 IV 表示：



式 III，



式 IV；

其中，

所述 A 基团为硬核，包含至少一个苯环；所述 R₁ 表示具有 1~10 个碳原子的烷基，n 为 1~10；

所述配向膜为垂直配向型的配向膜。

需要说明的是：本发明中所述的液晶分子是选用本领域已知的垂直配向的液晶分子；所述的配向膜是选用本领域已知的垂直配向型配向膜。所述的具有 1~10 个碳原子的烷基是指具有 1~10 个碳原子的直链或支链的烷基。例如：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、新戊基等。

本发明的积极效果是：本发明提供的聚合性单体属于一种反应型单体（RM），在紫外线照射下更易产生自由基，从而解决由于 RM 单体固化能力的提高而引起的 RM 单体残留，进而改善影像残留现象。

附图说明

图 1 所示的是目前由快速响应液晶组合物制成的液晶面板的配向过程示意图；

图 2 所示的是包含本发明液晶组合物的液晶面板

图 3 所示的是由本发明的液晶组合物制成的液晶面板的配向过程示意图；

其中：

10'—液晶面板的基板；

20'—配向层；

30'—现有技术的快速响应液晶组合物；

31'—现有技术的液晶分子；

32'—现有技术的反应型单体（RM）；

10—本发明一实施例中液晶面板的第一基板；

11—本发明一实施例中液晶面板的第二基板；

20—本发明一实施例中液晶面板的第一配向膜；

21—本发明一实施例中液晶面板的第二配向膜；

30—本发明一实施例中液晶面板的液晶组合物；

31—本发明的液晶组合物中的液晶分子；

32—本发明的液晶组合物中的稀释剂；

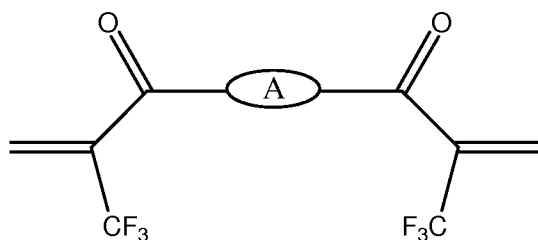
33—本发明的液晶组合物中的聚合性单体。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明做详细的说明，实施例旨在解释而非限定本发明的技术方案。

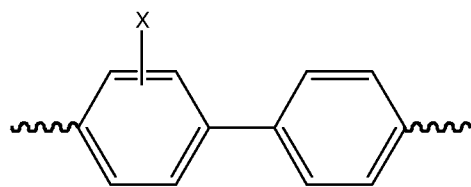
实施例一

本实施例提供一种聚合性单体，包含于液晶组合物中，所述聚合性单体以下述分子通式 I 表示：



式 I，

其中，所述 A 基团为硬核，以下述分子通式 II 表示：

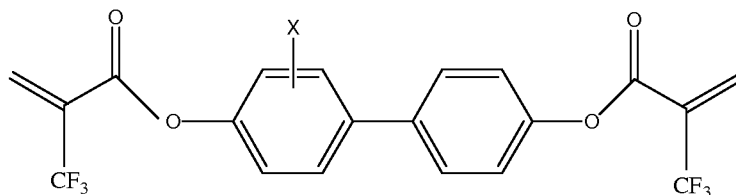


式 II,

所述 X 选自 H、F 或 CH₃ 中的一种。

实施例二

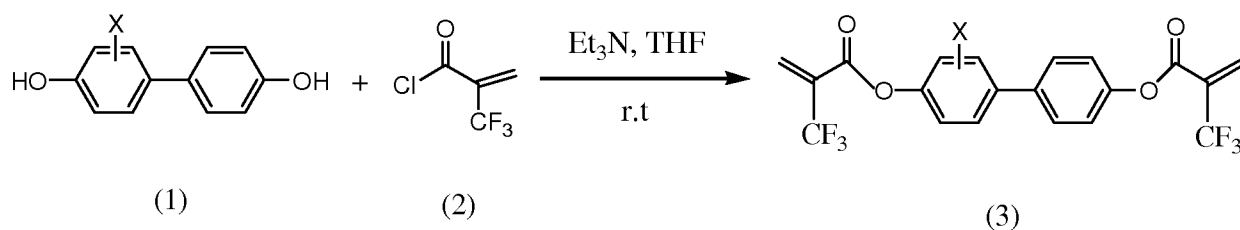
本实施例提供一种聚合性单体, 包含于液晶组合物中, 所述聚合性单体以下述分子式 V 表示:



式 V,

其中, X 选自 H、F 或 CH₃ 中的一种。

式 V 聚合性单体的制备路径如下:



具体制备方法如下:

将 1 mmol 化合物(1)置入 250 mL 双颈瓶中, 以真空除氧除水装置抽气、灌氮气三次后, 于滴加管上接上氮气, 使反应系统处于无氧无水状态。在室温下加入 2 mmol Et₃N 及 50 mL 除水后的 THF, 搅拌至溶解。在冰浴下注入 2.2 mmol 化合物(2), 在室温下反应至隔天。用 THF 抽气过滤, 收集滤液并减压浓缩, 以丙烯酸乙酯(EA)及水萃取之。用 MgSO₄ 除水并抽气过滤, 然后浓缩抽真空, 得一黄色固体。最后藉由硅胶管柱层析以 EA/Hexane = 1/6 进行纯化, 得到淡黄色固体, 即为目标产物(3)。当然, 也可以用 THF/methanol 做再结晶。

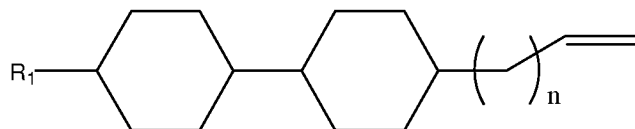
实施例三

本实施例提供一种液晶组合物, 用于制作液晶面板, 所述液晶组合物包含:

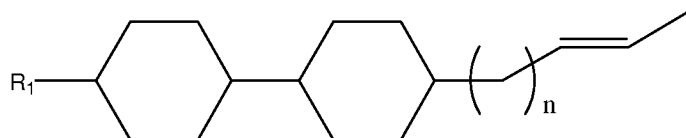
至少一种式 V 表示的聚合性单体、至少一种液晶分子，以及至少一种稀释剂。

所述液晶分子是选用本领域已知的垂直配向的液晶分子。

所述稀释剂为包含一个或多个烯基(alkenyl)的液晶化合物，下述分子通式 III 或 IV 表示：



式 III,



式 IV,

其中，所述 R_1 表示具有 1~10 个碳原子的烷基， n 为 1~10。

实施例四

本实施例提供一种液晶面板，包含本发明所述的液晶组合物。

请参见图 2，本实施例的液晶面板包括：一配置有一第一配向膜 20 的第一基板 10、一配置有一第二配向膜 21 的第二基板 11，以及夹设于所述第一基板 10 和第二基板 11 之间的液晶组合物 30。所述液晶组合物 30 扩散于所述第一配向膜 20 和第二配向膜 21 表面。

所述第一基板 10 为彩色滤光片基板，所述第二基板 11 为薄膜晶体管阵列基板。

所述第一配向膜 20 和第二配向膜 21 均为垂直配向型的配向膜。

所述液晶组合物 30 为滴下式注入 (ODF) 技术的液晶组成物，包括：至少一种液晶分子 31、至少一种上述的稀释剂 32 和至少一种上述的聚合性单体 33；其中，所述液晶分子 31 为传统的垂直配向的液晶分子 (VA-LC)。

请参见图 3，图 3 是由本发明的液晶组合物制成的液晶面板的配向过程示意图。使用滴下式注入技术使液晶组合物 30 扩散于第一基板 10 和/或第二基板 11 的第一配向膜 20 和/或第二配向膜 21 表面，然后经过施加电压、第一次紫外线照射、第二次紫外线照射等工序，完成配向过程。由图 3 可以看出，在完成配向之后，液晶组合物 30 中的聚合性单体 33 完全反应而没有残留在液晶组合物 30 中，进而解决了液晶面板存在影像残留 (Image Sticking) 的问题。

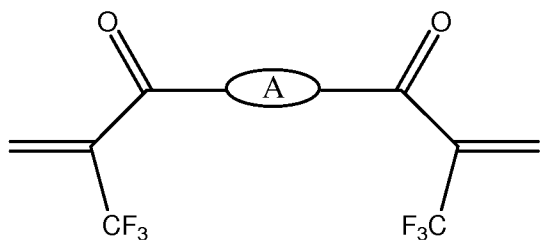
本发明提供的聚合性单体属于一种反应型单体 (RM)，在紫外线照射下更

易产生自由基,从而解决由于 RM 单体固化能力的提高而引起的 RM 单体残留,进而改善了液晶面板的影像残留现象。

本发明已由上述相关实施例加以描述,然而上述实施例仅为实施本发明的范例。必需指出的是,已公开的实施例并未限制本发明的范围。相反地,包含于权利要求书的精神及范围的修改及均等设置均包括于本发明的范围内。

1. 一种液晶组合物，用于制作液晶面板，其中，所述液晶组合物包含：
至少一种聚合性单体；至少一种液晶分子；以及至少一种稀释剂；

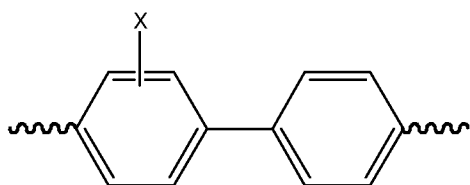
所述聚合性单体以下述分子通式 I 表示：



式 I，

其中，

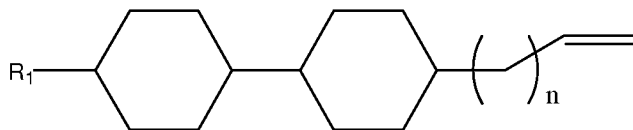
所述 A 基团为硬核，以下述分子通式 II 表示：



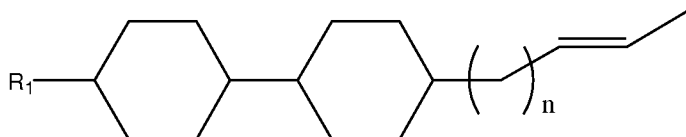
式 II，

其中，所述 X 选自 H、F 或 CH₃ 中的一种；

所述稀释剂为包含一个或多个烯基的液晶化合物，以下述分子通式 III 或 IV 表示：



式 III，



式 IV，

其中，所述 R₁ 表示具有 1~10 个碳原子的烷基，n 为 1~10。

2. 如权利要求 1 所述的液晶组合物，其中，所述液晶分子为垂直配向的液晶分子。

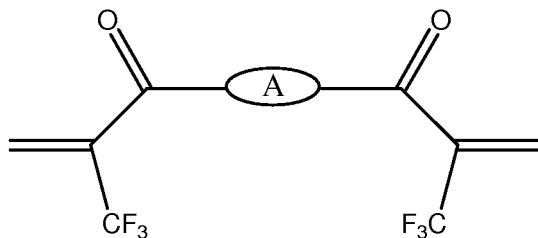
3. 如权利要求 1 所述的液晶组合物，其中，所述液晶组成物为滴下式注入技术的液晶组成物。

4. 一种液晶组合物，用于制作液晶面板，其中，所述液晶组合物包含：

至少一种聚合性单体；至少一种液晶分子；以及至少一种稀释剂；

所述稀释剂为包含一个或多个烯基的液晶化合物；

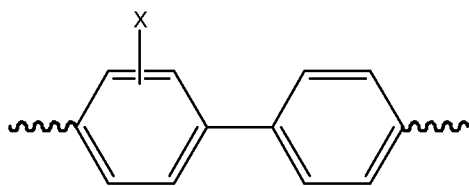
所述聚合性单体以下述分子通式 I 表示：



式 I，

其中，

所述 A 基团为硬核，以下述分子通式 II 表示：



式 II，

其中，所述 X 选自 H、F 或 CH_3 中的一种。

5. 如权利要求 4 所述的液晶组合物，其中，所述液晶分子为垂直配向的液晶分子。

6. 如权利要求 4 所述的液晶组合物，其中，所述液晶组成物为滴下式注入技术的液晶组成物。

7. 一种液晶面板，包括分别配置有配向膜的一第一基板和一第二基板，其中，在所述第一基板和第二基板的配向膜表面上扩散分布有一种如权利要求 1~3 中任一所述液晶组合物。

8. 如权利要求 7 所述的液晶面板，其中，所述配向膜为垂直配向型的配向膜。

9. 如权利要求 7 所述的液晶面板，其中，所述第一基板为彩色滤光片基板，所述第二基板为薄膜晶体管阵列基板。

10. 如权利要求 7 所述的液晶面板，其中，所述液晶组成物为滴下式注入技术

的液晶组成物。

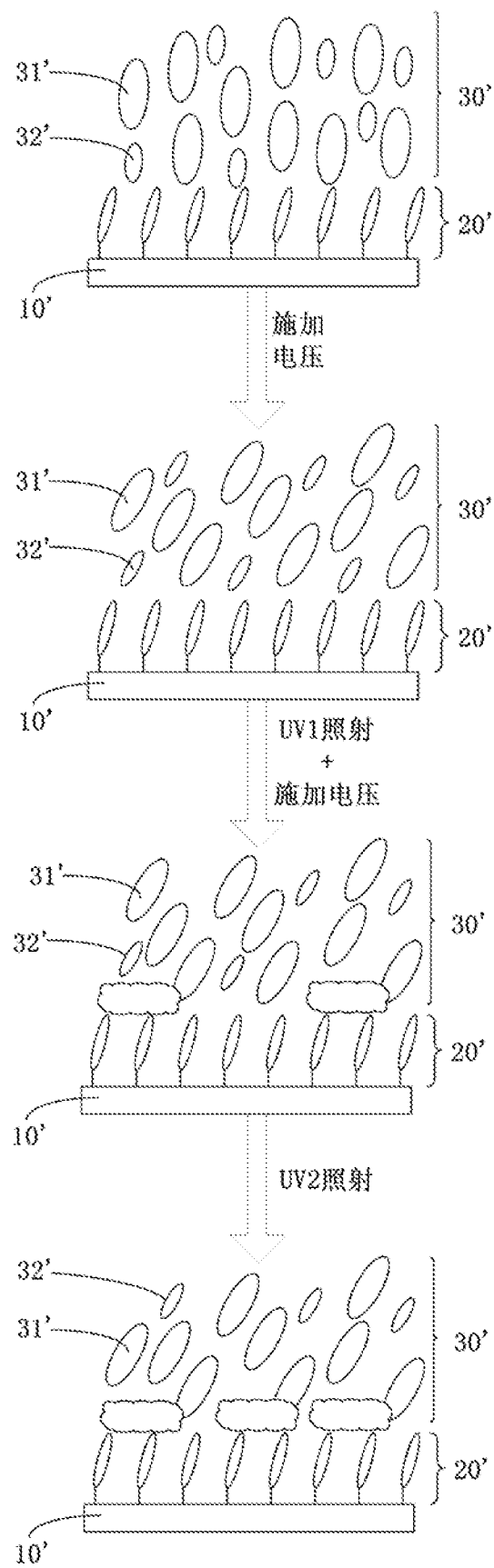


图 1

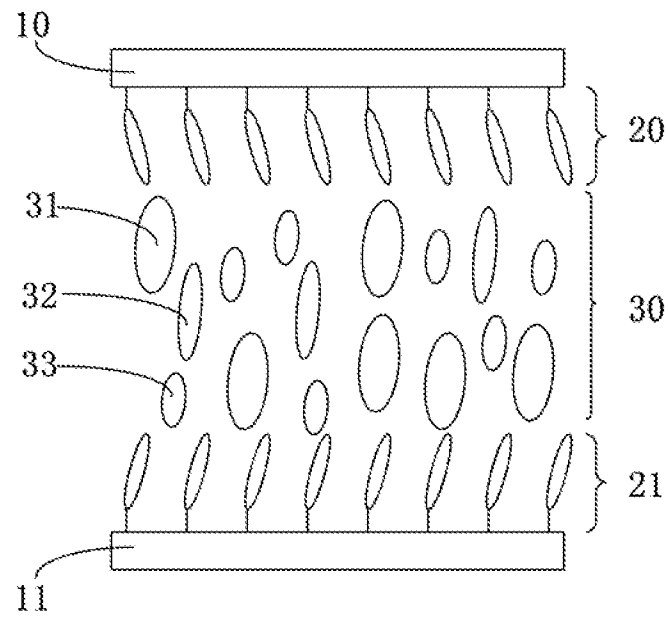


图 2

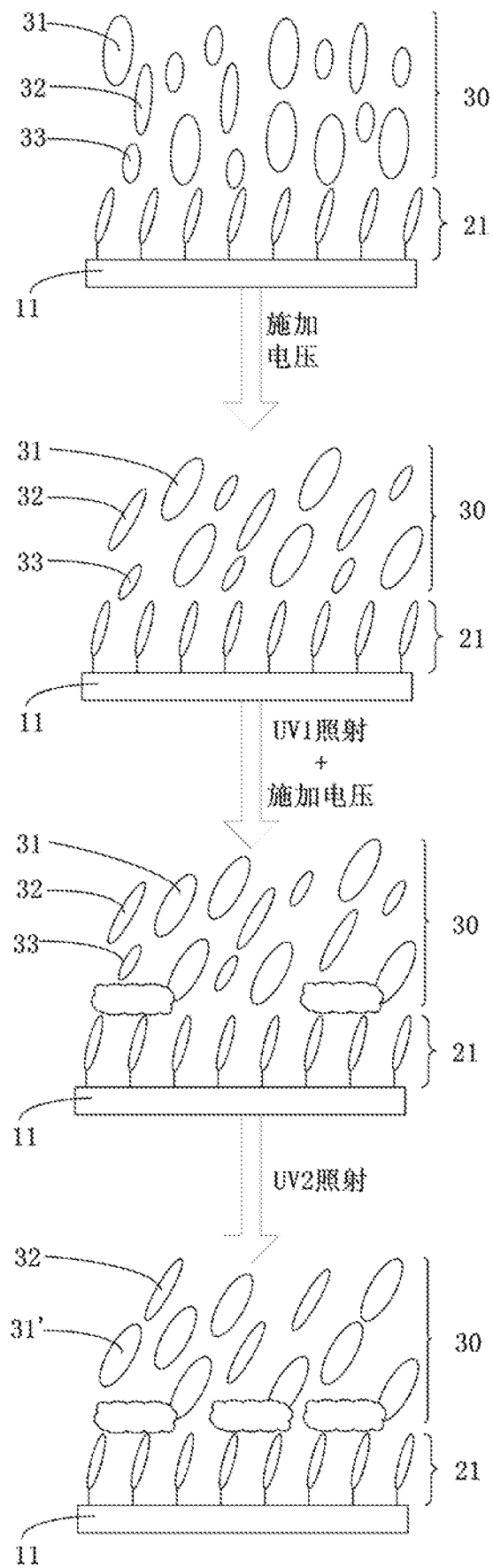


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/084558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C09K 19/-; G02F 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CA, CNPAT, Chinese National Knowledge Infrastructure: XIE, Zhongjing; CHINA STAR OPTOELECTRONICS, polymeric monomer, core, vertical, alkene, fluoromethyl, acrylic acid, RM, reactive w monomer, alignment, film, fluoro+, liquid w crystal, acrylate, acrylic, VA, ODF, PSA, 1425040-97-6, 92-88-6, 90715-73-4

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101144944 A (AU OPTRONICS CORP.), 19 March 2008 (19.03.2008), description, page 3, paragraph 1 to page 7, paragraph 1	1-3, 7-10
A		4-6
X	CN 101671252 A (AU OPTRONICS CORP.), 17 March 2010 (17.03.2010), description, page 3, paragraph 1, and page 17, the last paragraph to page 19, paragraph 5, and embodiment 3	4-6
Y		1-3, 7-10
A	WO 2011/004519 A1 (SHARP KABUSHIKI KAISHA et al.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims 1-8	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 July 2013 (08.07.2013)	Date of mailing of the international search report 08 August 2013 (08.08.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer AN, Na Telephone No.: (86-10) 822465226

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/084558

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101144944 A	19.03.2008	None	
CN 101671252 A	17.03.2010	None	
WO 2011/004519 A1	13.01.2011	KR 20120030156 A	27.03.2012
		US 2012113370 A1	10.05.2012
		CN 102472922 A	23.05.2012
		IN 201200683 P4	22.03.2013
		US 8455062 B2	04.06.2013
		EP 2458431 A1	30.05.2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/084558

CONTINUATION OF A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 19/46 (2006.01) i

C09K 19/12 (2006.01) i

C09K 19/30 (2006.01) i

G02F 1/1337 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/084558

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C09K 19/-; G02F 1/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数 08.07.2013 据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CA, CNPAT, 中国期刊网全文数据库: 谢忠憬, 华星光电, 液晶, 聚合性单体, 核, 配向, 垂直, 烯, 氟, 氟甲基, 丙烯酸, RM, reactive w monomer, alignment, film, fluoro+, liquid w crystal, acrylate, acrylic, VA, ODF, PSA, 1425040-97-6, 92-88-6, 90715-73-4

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101144944 A (友达光电股份有限公司) 19. 03 月 2008 (19.03.2008) 说明书第 3 页第 1 段至第 7 页第 1 段	1-3, 7-10
A		4-6
X	CN 101671252 A (友达光电股份有限公司) 17. 03 月 2010 (17.03.2010) 说明书第 3 页第 1 段、第 17 页最后一段至第 19 页第 5 段, 实施例 3	4-6
Y		1-3, 7-10
A	WO 2011/004519 A1 (SHARP KABUSHIKI KAISHA 等) 13. 01 月 2011 (13.01.2011) 权利要求 1-8	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
08. 07 月 2013 (08.07.2013)

国际检索报告邮寄日期
08.8 月 2013 (08.08.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

安娜
电话号码: (86-10) **822465226**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/084558

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 101144944 A	19.03.2008	无	
CN 101671252 A	17.03.2010	无	
WO 2011/004519 A1	13.01.2011	KR 20120030156 A	27.03.2012
		US 2012113370 A1	10.05.2012
		CN 102472922 A	23.05.2012
		IN 201200683 P4	22.03.2013
		US 8455062 B2	04.06.2013
		EP 2458431 A1	30.05.2012

续 A. 主题的分类

C09K 19/46 (2006.01) i

C09K 19/12 (2006.01) i

C09K 19/30 (2006.01) i

G02F 1/1337 (2006.01) i