



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104736671 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201380055396.3

V·赖芬拉特 L·利曹

(22)申请日 2013.10.04

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 104736671 A

代理人 陈晰

(43)申请公布日 2015.06.24

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09K 19/34(2006.01)

102012020939.8 2012.10.25 DE

C09K 19/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 19/42(2006.01)

2015.04.23

C09K 19/44(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09K 19/12(2006.01)

PCT/EP2013/002999 2013.10.04

C09K 19/30(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02014/063780 DE 2014.05.01

WO 2012079676 A1, 2012.06.21,

(73)专利权人 默克专利股份有限公司

CN 101945976 A, 2011.01.12,

地址 德国达姆施塔特

CN 101910362 A, 2010.12.08,

(72)发明人 M·克赞塔 H·赫施曼 I.萨伊托

US 20110127465 A1, 2011.06.02,

审查员 孙力力

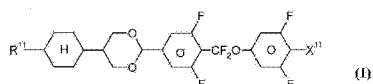
权利要求书4页 说明书39页

(54)发明名称

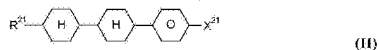
液晶介质和电光液晶显示器

(57)摘要

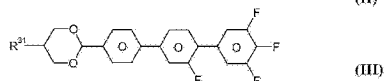
本发明涉及具有用于液晶再取向的再取向层的电光液晶显示器,所述液晶的场具有平行于液晶层对于再取向关键的分量,所述电光液晶显示器含有液晶介质,其特征在于其至少一种式I的化合物、至少一种式II的化合物和至少一种式III的化合物,其中参数 R^{11} 至 R^{31} 、 X^{11} 和 X^{21} 具有权利要求1中所示的含义。



(I)

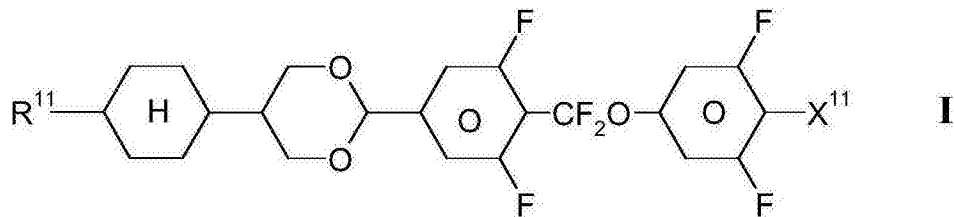


(II)



(III)

1. 介质,其包含至少一种式I的化合物,

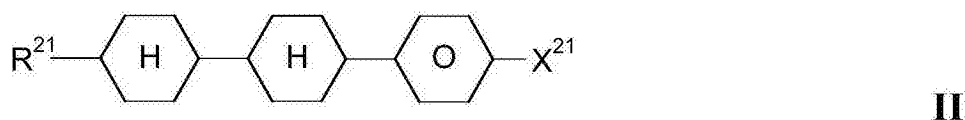


其中

R^{11} 表示具有1至15个C原子的未取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)-$ 或 $-O-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替,

X^{11} 表示F、Cl、CN或具有1至15个C原子的被F单或多取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-CF-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)-$ 或 $-O-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替,

至少一种式II的化合物,

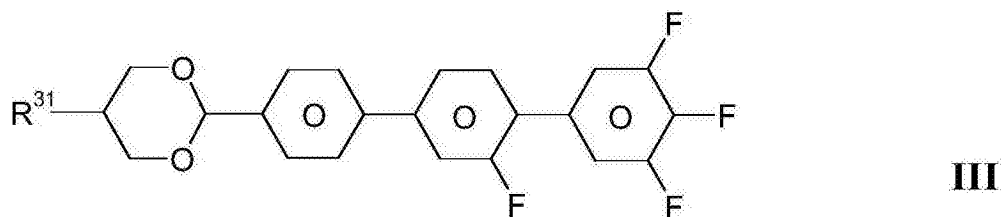


其中

R^{21} 表示具有至多15个C原子的烷基或烯基,其是未取代的、或被CN或 CF_3 单取代的、或被卤素至少单取代的,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{cyclohexylidene}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-OC-O-$ 或 $-O-CO-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替,和

X^{21} 表示F、Cl、CN,具有1至6个C原子的卤代烷基或烷氧基,或具有2至6个C原子的卤代烯基,

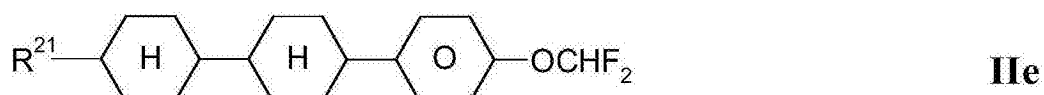
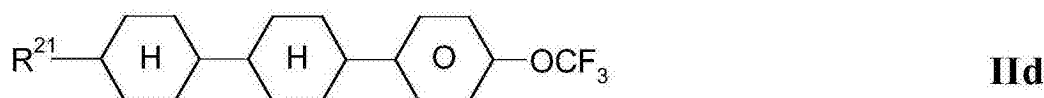
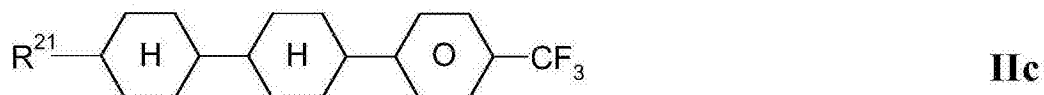
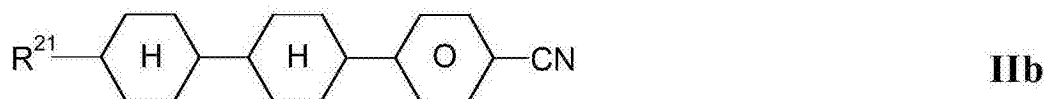
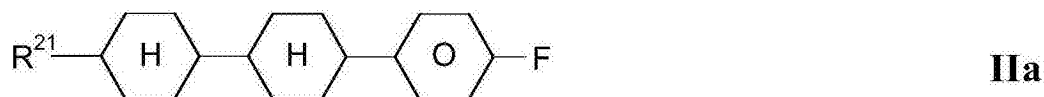
和至少一种式III的化合物,



其中

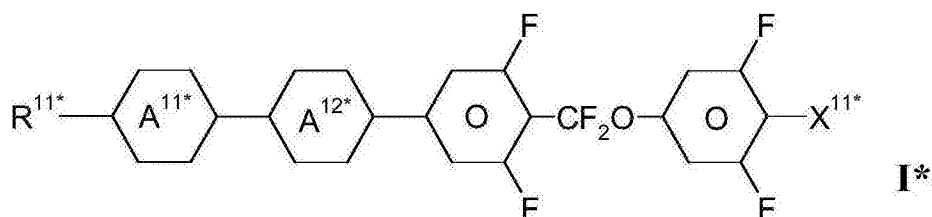
R^{31} 表示具有至多15个C原子的烷基或烯基,其是未取代的、或被CN或 CF_3 单取代的、或被卤素至少单取代的,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-OC-O-$ 或 $-O-CO-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替。

2. 根据权利要求1的介质,特征在于所述式II的化合物选自式IIa至IIe的化合物,



其中 R^{21} 具有权利要求1中所示的含义之一。

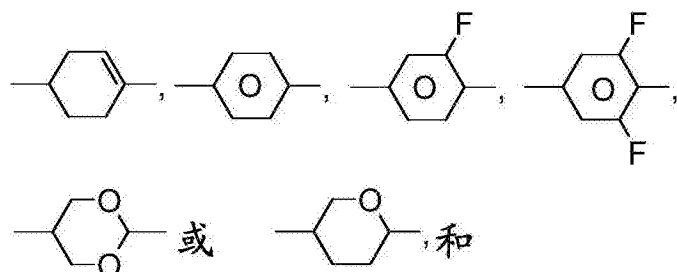
3. 根据权利要求1或2的介质, 特征在于包含至少一种或多种式I*的化合物,



其中

R^{11*} 具有1至15个C原子的未取代的烷基, 其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})-$ 或 $-\text{O}-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替,

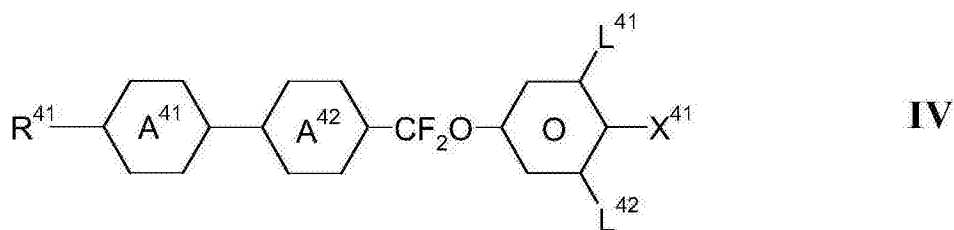
A^{11*} 、 A^{12*} 各自彼此独立地为



X^{11*} 为F、Cl、CN或具有1至3个C原子的被F单或多取代的烷基、烯基、烯基氧基、烷基烷氧基或烷氧基。

4. 根据权利要求3的介质, 特征在于 R^{11*} 具有2至7个C原子的直链烷基。

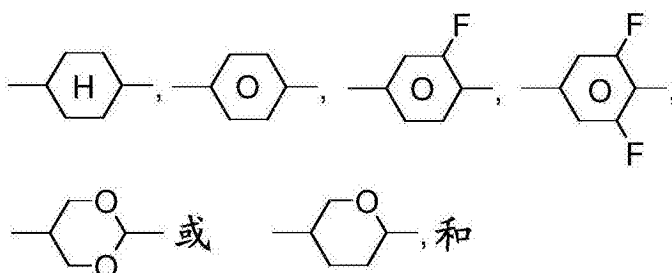
5. 根据权利要求1或2的介质, 特征在于包含至少一种或多种式IV的化合物,



其中

R^{41} 表示具有1至15个C原子的未取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)-$ 或 $-O-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替,

A^{41} 、 A^{42} 各自彼此独立地表示

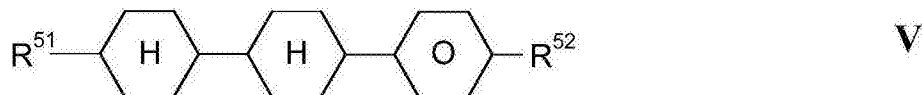


L^{41} 和 L^{42} 各自彼此独立地表示H或F,和

X^{41} 表示F,Cl,CN,或具有1至3个C原子的被F单或多取代的烷基、烯基、烯基氧基、烷基烷氧基或烷氧基。

6. 根据权利要求5的介质,特征在于 R^{41} 表示具有2至7个C原子的直链烷基。

7. 根据权利要求1或2的介质,特征在于包含至少一种或多种式V的化合物



其中

R^{51} 和 R^{52} 各自彼此独立地表示具有至多15个C原子的未取代的烷基或烯基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{diamond}-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-OC-O-$ 或 $-O-CO-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替。

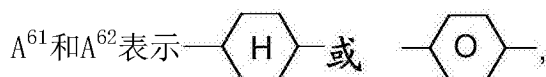
8. 根据权利要求1或2的介质,特征在于包含至少一种或多种式VI的化合物,



其中

R^{61} 表示具有1至10个C原子的烷基或烷氧基,或具有2至10个C原子的烯基,

R^{62} 具有 R^{61} 的含义之一或者表示 X^{61} ,



X^{61} 表示F,Cl,CN,或具有1至6个C原子的卤代烷基或烷氧基,或具有2至6个C原子的卤代烯基。

9. 制备根据权利要求1至8中任一项的介质的方法,特征在于将如权利要求1中所示的

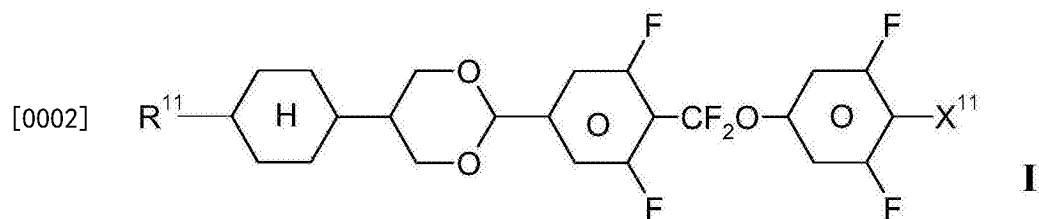
一种或多种式I、II和III的化合物与一种或多种在权利要求3至8中任一项所提及的化合物和/或一种或多种其他介晶化合物和/或一种或多种添加剂混合。

10. 根据权利要求1至8中任一项的液晶介质,在电光显示器中的用途。

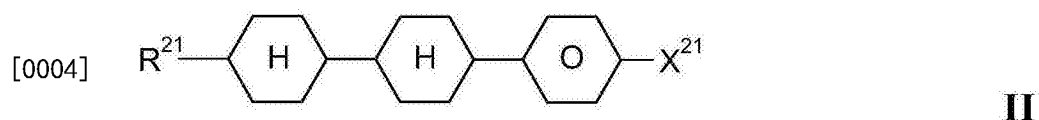
11. 电光显示器,所述电光显示器具有用于液晶的再取向的再取向层,所述液晶的场具有平行于液晶层的对于再取向关键的分量,所述电光显示器含有根据权利要求1至8中任一项的液晶介质作为电介质。

液晶介质和电光液晶显示器

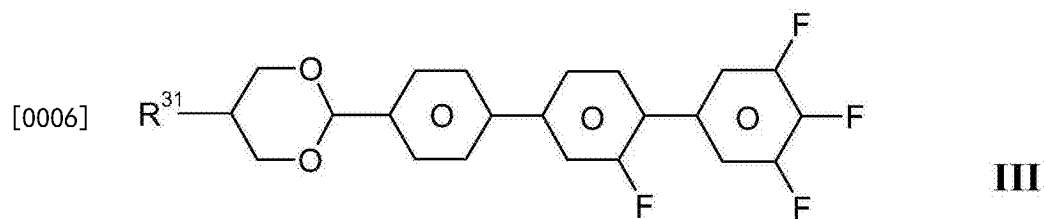
[0001] 本发明涉及具有用于液晶再取向的再取向层的电光液晶显示器,所述液晶的场具有平行于液晶层对于再取向关键的分量;所述电光液晶显示器含有液晶介质,特征在于其含有至少一种式I的化合物,



[0003] 至少一种式II的化合物,



[0005] 和至少一种式III的化合物,



[0007] 其中参数 R^{11} 至 R^{31} 、 X^{11} 和 X^{21} 各自具有权利要求1中所示的含义。

[0008] 在常规的液晶显示器(TN、STN、OMI、AMD-TN)中,用于再取向的电场基本上垂直于液晶层产生。

[0009] 国际专利申请W0 91/10936公开了一种液晶显示器,其中电信号以电场具有平行于液晶层(IPS,面内切换)的重要分量的方式产生。操作这种显示器的原理例如由R.A.Soref在Journal of Applied Physics,第45卷,No.12,第5466-5468页(1974)中描述。

[0010] 例如,EP 0 588 568公开了用于电极的设计和寻址这种显示器的各种可能性。DE 198 24 137同样描述了这种IPS显示器的各种实施方式。

[0011] 用于这种类型的IPS显示器的液晶材料例如描述于DE 195 28 104中。

[0012] 面内切换(IPS)和边缘场切换(FFS)技术的典型应用是显示器、笔记本电脑、电视机、移动手机、平板电脑和本领域技术人员已知的未明确列举的许多其它应用。

[0013] 与其他液晶技术例如垂直配向(VA)技术相比,IPS和FFS技术两者都具有宽视角。然而,迄今已知的IPS和FFS技术具有有限的黑色状态和有限的光传输的缺点。

[0014] 为此,提供进一步的液晶介质及其在具有高传输(transmission)、良好的黑色状态和高对比度的显示器中的用途,是现代IPS和FFS应用的主要挑战。此外,现代应用还需要良好的低温稳定性和快速的寻址时间。

[0015] 目前,存在不同的技术理念用于实现高传输、良好的黑色状态和/或高对比度,这些被详述。

[0016] 良好的黑色状态可通过液晶介质的低的光散射来实现。因此,合适的介质必须具有相对高的弹性常数,和优选地合适的 Δn (考虑到切换时间的要求)。

[0017] 因为迄今液晶介质的这些要求已经通过增加的旋转粘度和/或大幅降低的低温稳定性实现,进一步的具有合适的 Δn 和相对高的弹性常数同时具有低旋转粘度和良好的低温稳定性的液晶介质是必须的。

[0018] IPS显示器的传输可以被增加的电极间距结合较小的电极宽度积极影响。然而,增加的电极间距要求介质的更高的介电各向异性,以保持工作电压在同一水平。然而,高的介电各向异性迄今还隐含了高的旋转粘度和/或极大被限制的低温稳定性。此外,较高的介电各向异性可能会导致低的弹性常数,这降低黑色状态和反应时间。此外,弹性常数的显著增加导致黑色状态的改进和低温稳定性的降低。

[0019] 因此,需要具有高的介电各向异性同时高的弹性常数、低旋转粘度和良好的低温稳定性的组合的液晶介质。

[0020] 高对比度可以通过良好的黑色状态和/或高传输来实现。因此,上述两种方法,包括液晶介质的相应下列要求,对于IPS显示器的优化对比度是期望的:

- [0021] • 合适的 Δn 值和/或
- [0022] • 高的弹性常数和/或
- [0023] • 相对高的介电各向异性值,
- [0024] • 实现快速响应时间的低的旋转粘度值,和
- [0025] • 良好的低温稳定性

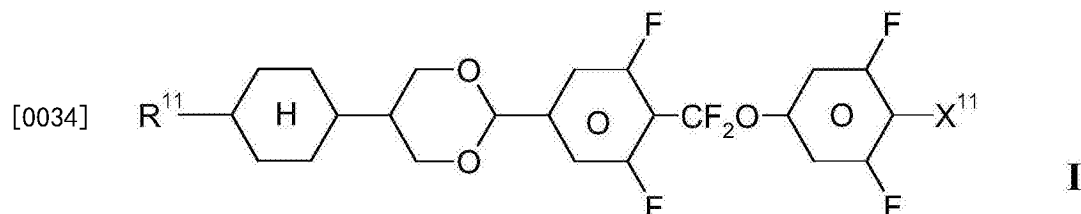
[0026] 在FFS显示器的情况下,产生下列相似的要求:

- [0027] • 合适的 Δn 值和/或
- [0028] • 高的弹性常数和/或
- [0029] • 实现快速响应时间的低的旋转粘度值,和
- [0030] • 良好的低温稳定性

[0031] 在FFS显示器的情况下,相对高的介电各向异性值通常是不必要的,因为这里电极间距的增加仅仅导致传输有限程度的增加。然而,液晶介质所提到的类似要求通常也适用于FFS显示器。

[0032] 通过使用包含至少一种式I的化合物、至少一种式II的化合物和至少一种式III的化合物,令人吃惊地优选同时满足了这些要求。

[0033] 因此,本发明涉及具有正介电各向异性的液晶介质,其中所述介质的特征在于其包含至少一种式I的化合物,



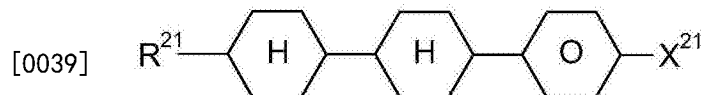
[0035] 其中

[0036] R^{11} 表示具有1至15个C原子的未取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O-$

(CO)-、-(CO)-或-O-以O原子彼此不直接连接的方式代替,优选具有2至7个C原子的直链烷基,和

[0037] X^{11} 表示F、Cl、CN或具有1至15个C原子的被F单或多取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CF=CH-$ 、 $-CH=CF-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)-$ 或-O-以O原子彼此不直接连接的方式代替,

[0038] 至少一种式II的化合物,



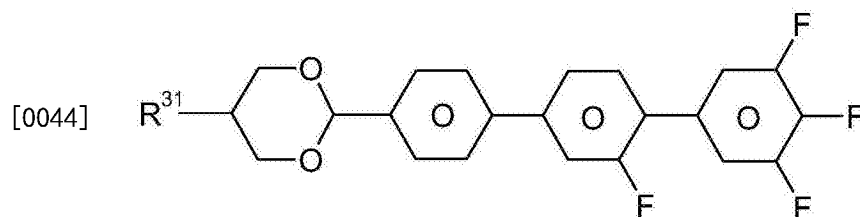
II

[0040] 其中

[0041] R^{21} 表示具有至多15个C原子的烷基或烯基,其是未取代的,或被CN或 CF_3 单取代的、或被卤素至少单取代的,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被-O-、-S-、, $-C\equiv C-$ 、 $-OC-O-$ 或-O-CO-以O原子彼此不直接连接的方式代替,和

[0042] X^{21} 表示F、Cl、CN、具有1至6个C原子的卤代烷基或烷氧基、或具有2至6个C原子的卤代烯基,

[0043] 和至少一种式III的化合物,

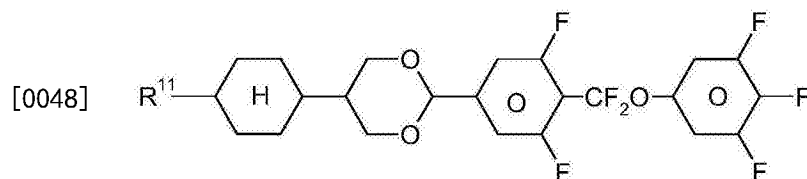


III

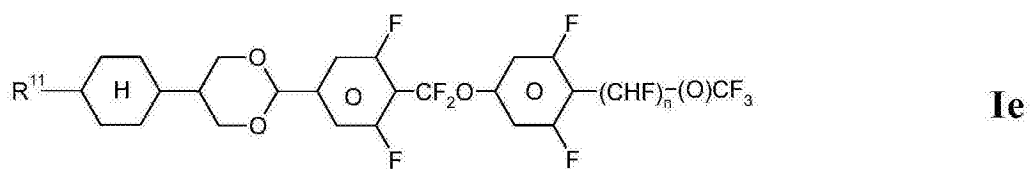
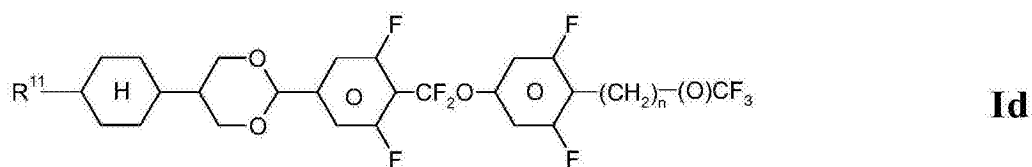
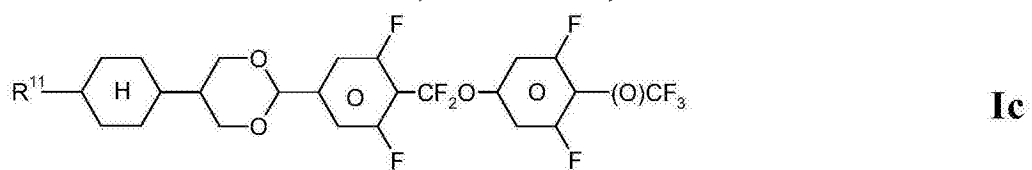
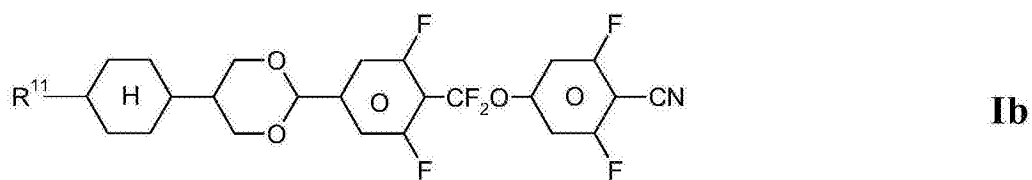
[0045] 其中

[0046] R^{31} 表示具有至多15个C原子的烷基或烯基,其是未取代的,或被CN或 CF_3 单取代的、或被卤素至少单取代的,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被-O-、-S-、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-OC-O-$ 或-O-CO-以O原子彼此不直接连接的方式代替。

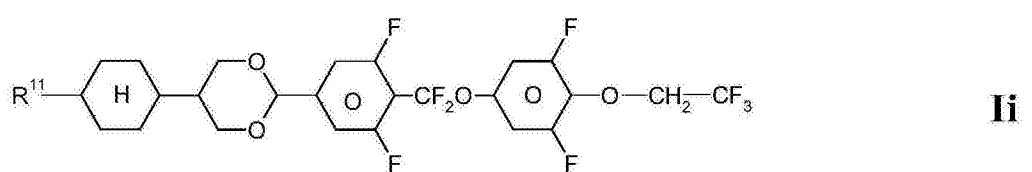
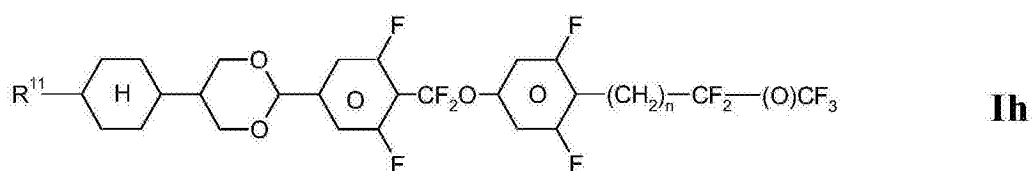
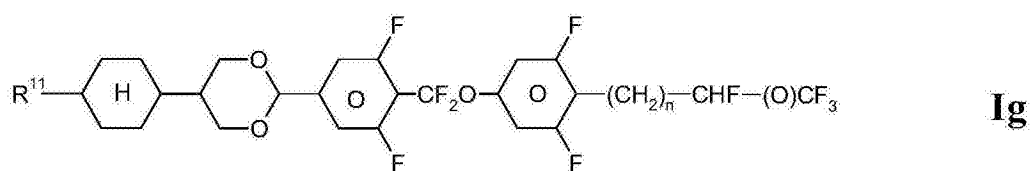
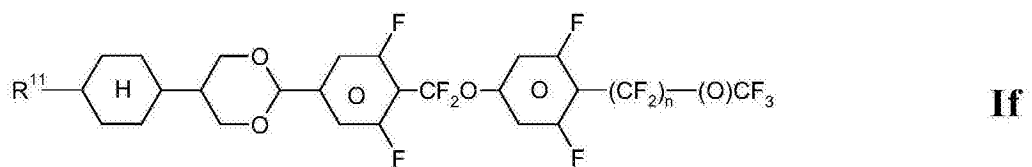
[0047] 在优选的实施方式中,式I的化合物选自式Ia至Io的化合物,

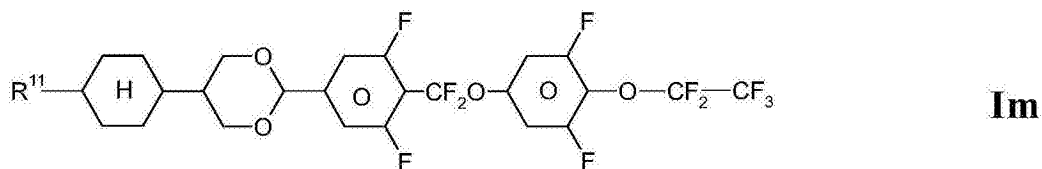
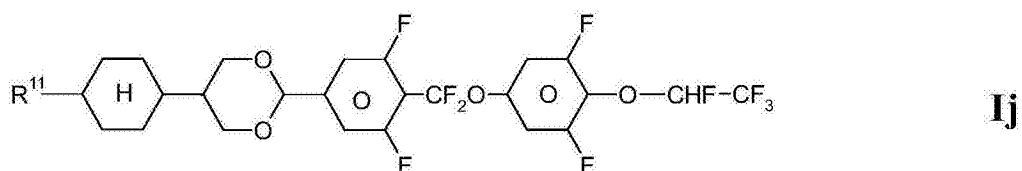


Ia

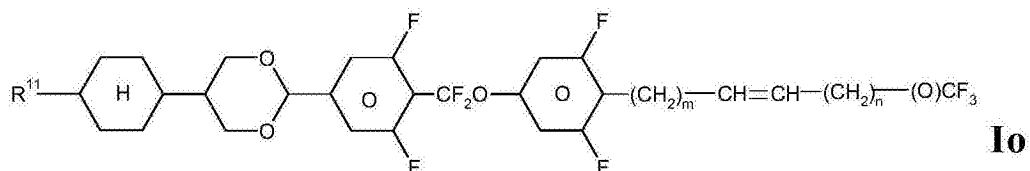
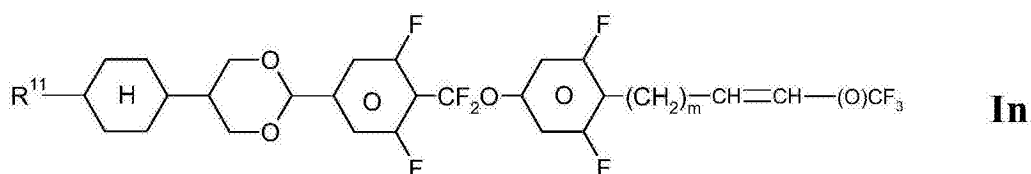


[0049]





[0050]

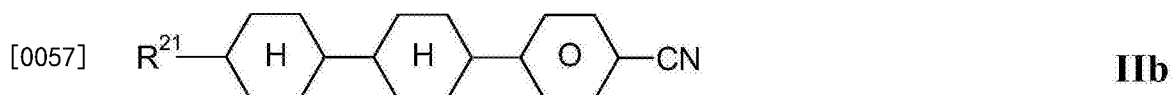
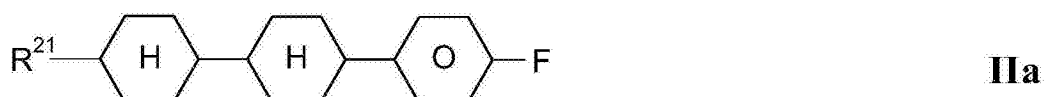


[0051] 其中

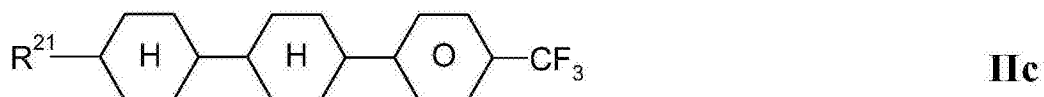
[0052] R^{11} 具有在式I中所示的含义之一，[0053] n 表示1至5，和[0054] m 表示0至5。

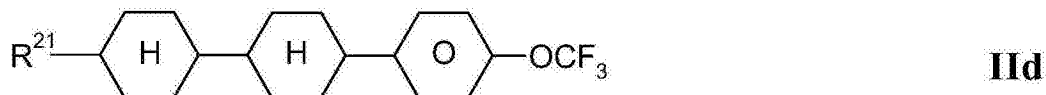
[0055] 化合物特别优选选自式Ia至Ic的化合物。

[0056] 在优选的实施方式中，式II的化合物选自式IIa至IIe的化合物，

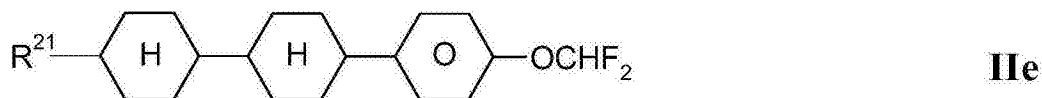


[0057]



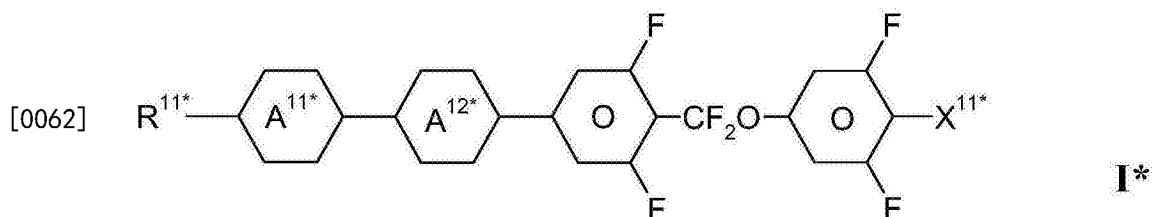


[0058]

[0059] 其中 R^{21} 具有在式II中所示的含义之一。

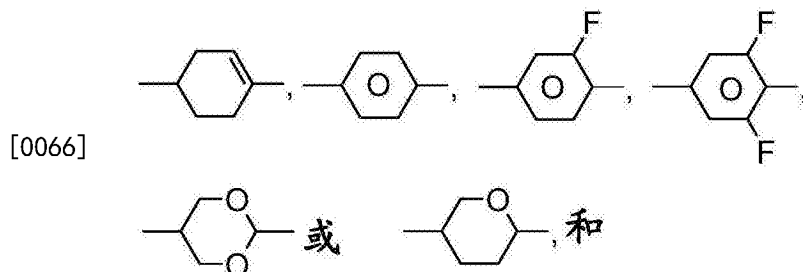
[0060] 式II的化合物尤其优选选自式IIa、IIc和IId的化合物。

[0061] 在进一步的实施方式中,根据本发明的介质包含至少一种式I*的化合物,



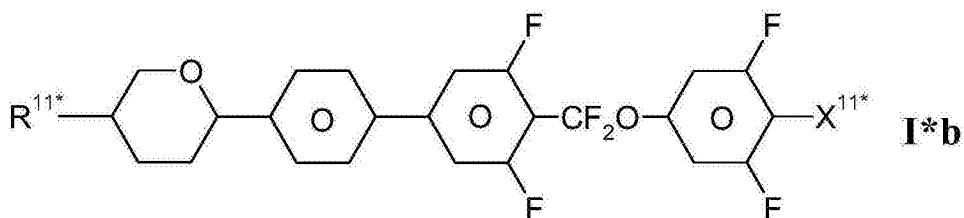
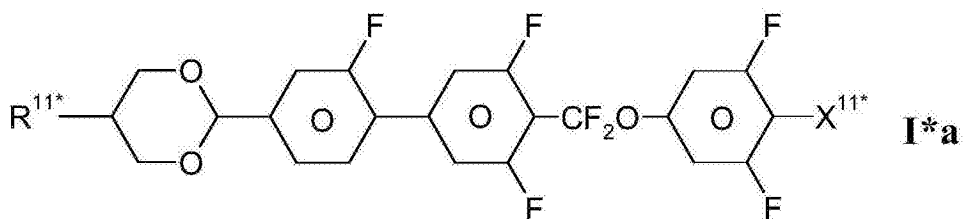
[0063] 其中

[0064] R^{11*} 表示具有1至15个C原子的未取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CO})\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})-$ 或 $-\text{O}-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替,优选具有2至7个C原子的直链烷基,

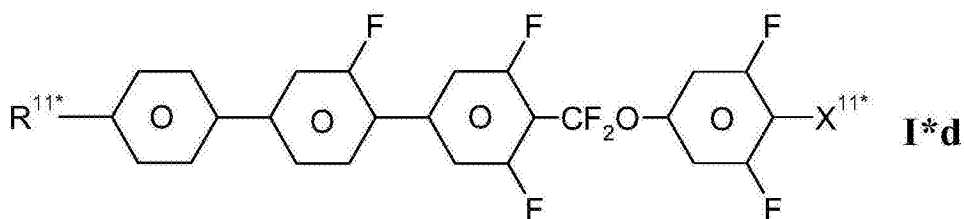
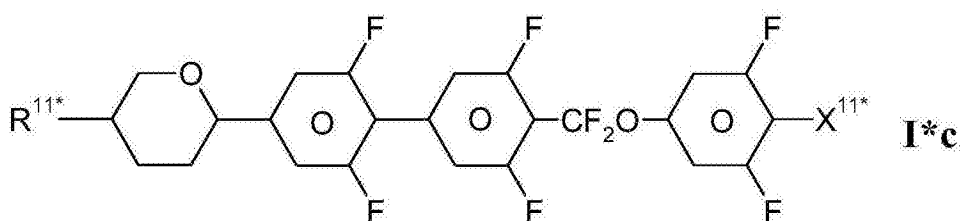
[0065] A^{11*} 、 A^{12*} 各自彼此独立地表示

[0067] X^{11*} 表示F、Cl、CN,或具有1至3个C原子的烷基、烯基、烯基氧基、烷基烷氧基或烷氧基,其被F单或多取代,优选表示F、Cl、CN、 CF_3 、 CHF_2 、 OCF_3 、 OCFHCF_3 、 OCFHCHF_2 、 OCF_2CH_3 、 OCF_2CHF_2 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{OCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCFHCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CClF}_2$ 、 $\text{OCClFCF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CH}=\text{CF}_2$,非常特别优选F、CN、 CF_3 、 OCHF_2 或 OCF_3 。

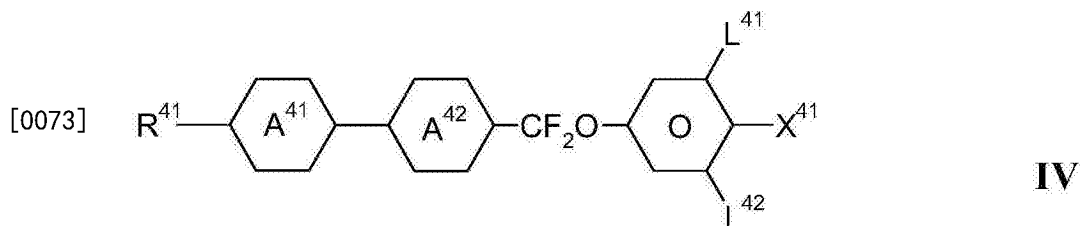
[0068] 式I*的化合物特别优选选自子式I*a至I*d,



[0069]

[0070] 其中R^{11*}和X^{11*}各自具有在式I*中所示的含义之一。[0071] 这里尤其优选的是子式I*a至I*d的化合物,其中X^{11*}为F、CF₃或OCF₃。

[0072] 在进一步的实施方式中,根据本发明的介质包含至少一种式IV的化合物,

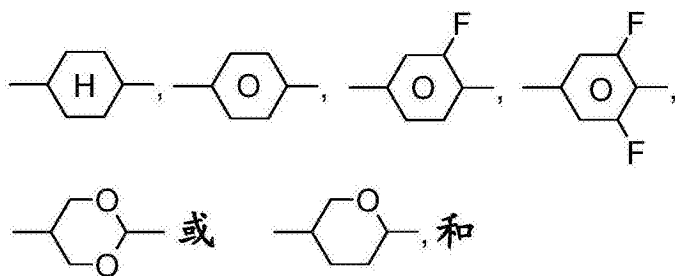


[0074] 其中

[0075] R⁴¹表示具有1至15个C原子的未取代的烷基,其中这些基团中的一个或多个CH₂基团也可以各自彼此独立地被-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CH=CF-、-(CO)O-、-O(CO)-、-(CO)-或-O-以O原子彼此不直接连接的方式代替,优选具有2至7个C原子的直链烷基,

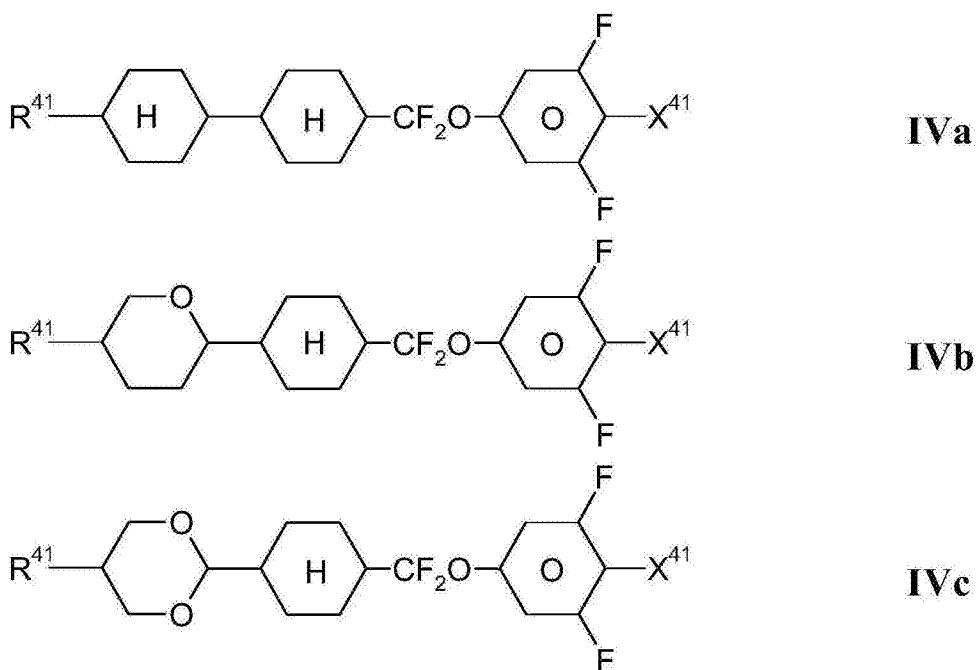
[0076] A⁴¹、A⁴²各自彼此独立地表示

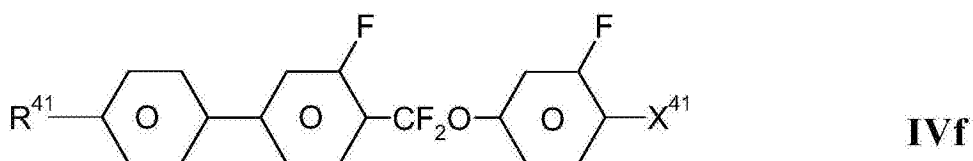
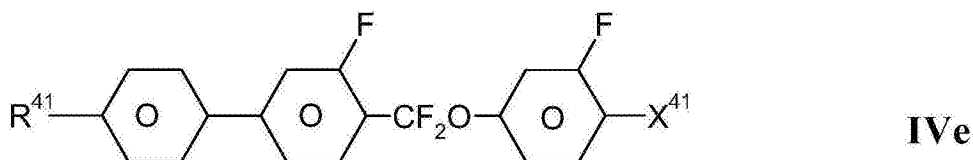
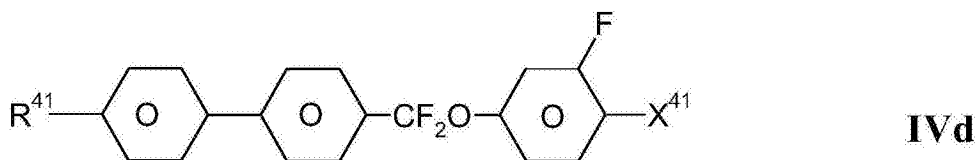
[0077]

[0078] L^{41} 和 L^{42} 各自彼此独立地表示H或F,优选两者都表示F,和[0079] X^{41} 表示F,Cl,CN,或具有1至3个C原子的被F单或多取代的烷基、烯基、烯基氧基、烷基烷氧基或烷氧基,优选表示F、 CF_3 或 OCF_3 。

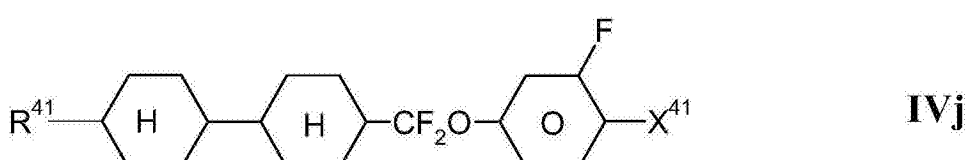
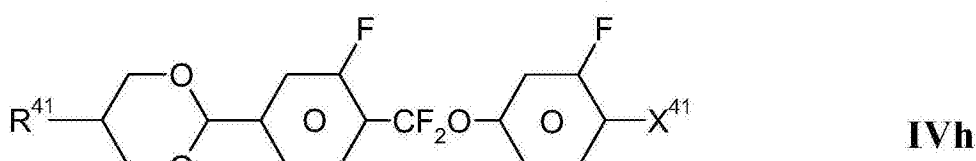
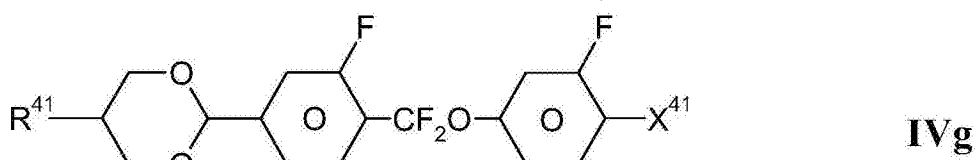
[0080] 式IV的化合物特别优选选自子式IVa至IVj,

[0081]





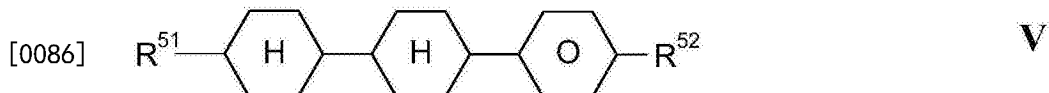
[0082]



[0083] 其中 R^{41} 和 X^{41} 各自具有在式IV中所示的含义之一。

[0084] 尤其优选的是子式IVa至IVj的化合物, 其中 X^{41} 为F。

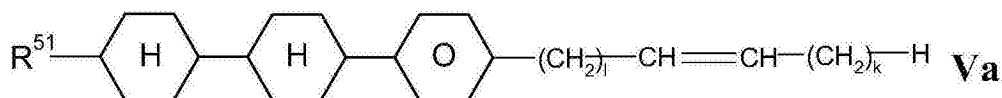
[0085] 在进一步优选的实施方式中, 根据本发明的介质包含至少一种式V的化合物,



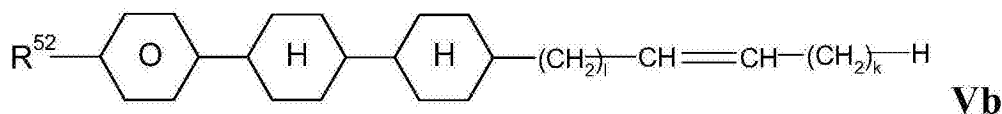
[0087] 其中

[0088] R^{51} 和 R^{52} 各自彼此独立地表示具有至多15个C原子的未取代的烷基或烯基, 其中这些基团中的一个或多个 CH_2 基团也可以各自彼此独立地被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $\text{—}\diamond\text{—}$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-OC-O-$ 或 $-O-CO-$ 以O原子彼此不直接连接的方式代替。

[0089] 式V的化合物特别优选选自式Va和Vb的化合物,

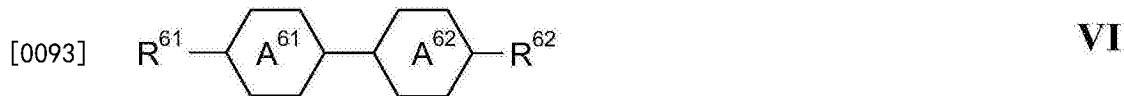


[0090]



[0091] 其中 R^{51} 和 R^{52} 各自彼此独立地具有在式V中所示的含义之一,且k和i各自彼此独立地表示0至5。

[0092] 在进一步优选的实施方式中,根据本发明的介质包含至少一种或多种式VI的化合物,



[0094] 其中

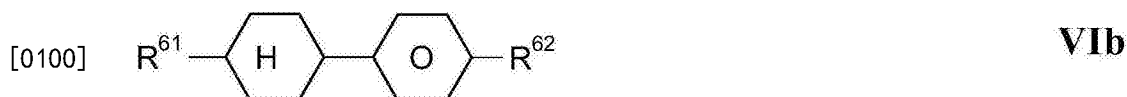
[0095] R^{61} 表示具有1至10个C原子烷基或烷氧基,或具有2至10个C原子的烯基,

[0096] R^{62} 具有 R^{61} 的含义之一或者表示 X^{61} ,

[0097] A^{61} 和 A^{62} 表示  或 ,

[0098] X^{61} 表示F,Cl,CN,或具有1至6个C原子的卤代烷基或烷氧基,或2至6个C原子的卤代烯基,优选F、Cl、CN、 CF_3 、 CHF_2 、 OCF_3 、 OCFHCF_3 、 OCFHCHF_2 、 OCF_2CH_3 、 OCF_2CHF_2 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{OCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCFHCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CClF}_2$ 、 $\text{OCClFCF}_2\text{CF}_3$ 或 $\text{CH}=\text{CF}_2$,非常特别优选F、CN、 OCHF_2 或 OCF_3 ,尤其优选F。

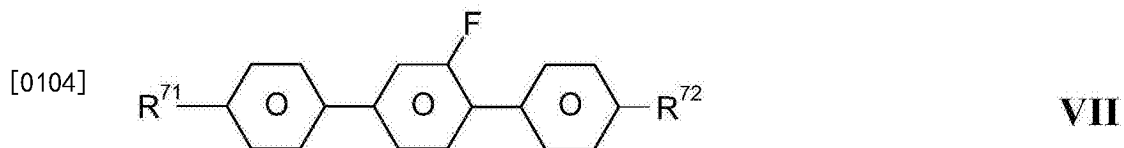
[0099] 在进一步优选的实施方式中,式VI的化合物选自式VIa至VIc的化合物,



[0101] 其中 R^{61} 和 R^{62} 各自彼此独立地具有在式VI中所示的含义之一。

[0102] 这里尤其优选的是式VIa的化合物,其中 R^{61} 为烷基且 R^{62} 为烯基。

[0103] 在进一步优选的实施方式中,根据本发明的介质包含至少一种式VII的化合物,

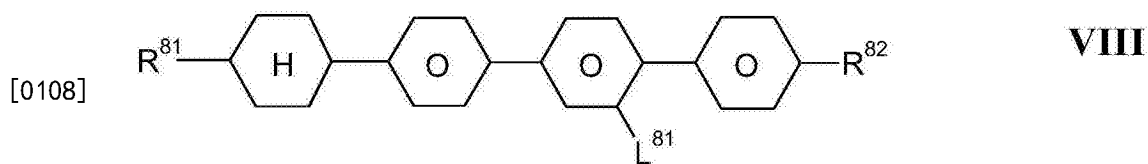


[0105] 其中

[0106] R^{71} 和 R^{72} 各自彼此独立地表示具有至多15个C原子的未取代的烷基或烯基,其中这

些基团中的一个或多个CH₂基团也可以各自彼此独立地被-O-、-S-、、-C≡C-、-OC-O-或-O-CO-以O原子彼此不直接连接的方式代替。

[0107] 在进一步优选的实施方式中,根据本发明的介质包含至少一种式VIII的化合物,

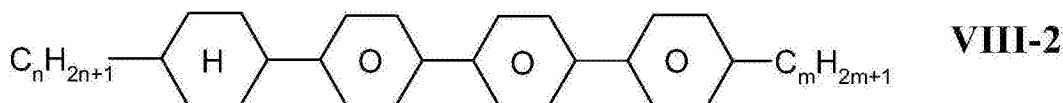
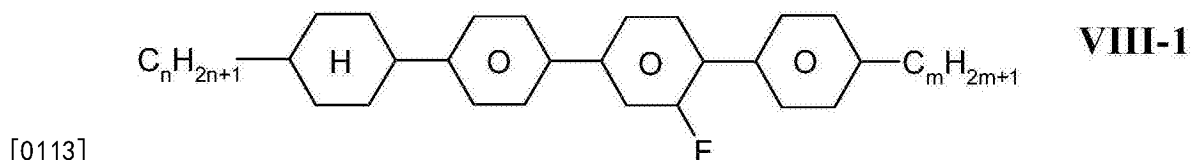


[0109] 其中

[0110] R⁸¹和R⁸²各自彼此独立地表示具有至多15个C原子的未取代的烷基或烯基,其中这些基团中的一个或多个CH₂基团也可以各自彼此独立地被-O-、-S-、、-C≡C-、-OC-O-或-O-CO-以O原子彼此不直接连接的方式代替,

[0111] L⁸¹表示H或F。

[0112] 特别优选的式VIII的化合物是下列子式VIII-1和VIII-2的化合物,



[0114] 其中n和m彼此独立地表示1至7。

[0115] 如果上述式中的R¹¹⁻⁸²表示烷基和/或烷氧基,则其可以是直链或支链的。优选其是直链的,具有1、2、3、4、5、6或7个C原子,并因此优选表示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基或庚氧基,进一步地表示甲基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、甲氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基或十四烷氧基。

[0116] 如果R¹¹⁻⁸²表示烯基,则术语“烯基”包括具有2-7个碳原子的直链和支链的烯基,特别是直链基团。优选的烯基是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基、C₅-C₇-4-烯基、C₆-C₇-5-烯基和C₇-6-烯基,特别是C₂-C₇-1E-烯基、C₄-C₇-3E-烯基和C₅-C₇-4-烯基。特别优选的烯基的实例是乙烯基、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、6-庚烯基等。通常优选具有最高5个碳原子的基团。

[0117] 如果R¹¹⁻⁸²表示被卤素至少单取代的烷基或烯基,则该基团优选是直链的以及卤素优选是F或Cl。就多取代的情况来说,卤素优选是F。得到的基团还包括全氟基团。就单取代的情况来说,氟或氯取代基可以在任何要求的位置,但优选在ω-位置。

[0118] 在纯态下,式I至VIII的化合物是无色的且在有利于光电用途所处的温度范围内形成液晶中间相。它们是化学、热和光稳定的。

[0119] 可以用于根据本发明的介质的上述式及其子式的各化合物或者是已知的,或者它

们通过本身已知的方法如在文献(例如在标准著作中,如Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie[有机化学方法], Thieme-Verlag, Stuttgart)描述的方法制备,更确切地说在已知的和适合于所述反应的反应条件下。也可以在此使用自身已知的在此未详细提及的变化方案。

[0120] 上面提及的式的化合物的最佳混合比基本上取决于所期望的性质、上述式的组分的选择和任何可能存在的其他组分的选择。

[0121] 在如上所述范围内合适的混合比能容易地随情况不同而确定。

[0122] 上述式的化合物在根据本发明混合物中的总量不重要。因此,混合物可包含一种或多种其他组分以用于优化各种性质。然而,通常观察到的对混合物性质所期望的改进越大,则上述式的化合物的总浓度越高。

[0123] 进一步优选的实施方式如下所示:

[0124] -所述介质包含一种或多种式I的化合物,其中式I、优选式Ib的化合物在整个混合物中的比例为1-40wt%、优选2-35wt%、特别优选3-30wt%,和

[0125] -至少一种式II、优选式IIId的化合物,其在整个混合物中的比例为1-80wt%、优选2-70wt%、特别优选3-60wt%,和

[0126] -至少一种式III的化合物,其在整个混合物中的比例为1-40wt%、优选2-30wt%、特别优选3-20wt%,且上述混合物概念优选包含

[0127] -任选的一种、两种、三种或更多种式I*的化合物,优选选自式I*a、I*b和I*d的化合物,其中在整个混合物中的比例至多75wt%、优选至多70wt%、特别优选至多60wt%,和/或

[0128] -任选的一个、两个、三个或更多个式IV的化合物,优选选自式IV的化合物,特别优选其中X⁴¹表示氟,其中式IV的化合物在整个混合物中的比例至多50wt%、优选至多40wt%,和/或

[0129] -任选的一种、两种、三种或更多种式V的化合物,其中式V的化合物在整个混合物中的比例至多40wt%、优选至多35wt%、特别优选至多30wt%,和/或

[0130] -任选的一种、两种、三种或更多种式VI的化合物,其中式VI的化合物在整个混合物中的比例至多80wt%、优选至多75wt%、特别优选至多70wt%,和/或

[0131] -任选的一种、两种、三种或更多种式VII的化合物,其中式VII的化合物在整个混合物中的比例至多50wt%、优选至多40wt%、特别优选至多30wt%,和/或

[0132] -任选的一种、两种、三种或更多种式VIII的化合物,其中式VIII的化合物在整个混合物中的比例至多40wt%、优选至多30wt%、特别优选至多20wt%。

[0133] 在进一步优选的实施方式中,除了至少一种式I的化合物、至少一种式II的化合物和至少一种式III的化合物之外,所述介质进一步包含至少一种、优选两种式VIa的化合物。

[0134] 在进一步优选的实施方式中,除了至少一种式I的化合物、至少一种式II的化合物和至少一种式III的化合物之外,所述介质进一步包含至少一种、优选两种式I*的化合物和至少一种、优选两种式VIa的化合物。

[0135] 已经发现,在具有常规液晶材料的混合物中甚至相对低比例的式I和III的化合物导致弹性常数显著降低,其中同时观察到低旋转粘度值、快速响应时间、和相对高的介电各向异性值。同时,混合物显示非常良好的低温稳定性。

[0136] 本发明还涉及电光显示器例如STN或MFK显示器,其具有两个平面平行的基板且所述基板与框架一起形成盒,用于切换在基板上各个像素的集成非线性元件,以及位于盒中的具有正介电各向异性和高电阻率的向列型液晶混合物,该混合物包含该类介质,以及本发明涉及这些介质用于电光学目的的用途。

[0137] 根据本发明的液晶混合物使得能欧获得的参数范围显著扩大。可获得的高弹性常数、低旋转粘度和相对高介电各向异性的组合比现有技术中迄今为止的材料优越得多。

[0138] 根据本发明的混合物特别适用于移动应用和低 Δn TFT应用如移动电话和PDA。

[0139] 根据本发明的液晶混合物使得能够实现介电各向异性 $\Delta \epsilon \geq +3$,优选 $\geq +7$,特别优选 $\geq +10$,和实现高电阻率值,同时保持向列相低至 -20°C ,优选低至 -30°C ,特别优选低至 -40°C ,且清亮点 $\geq 80^\circ\text{C}$,优选 $\geq 90^\circ\text{C}$,特别优选 $\geq 100^\circ\text{C}$,使得能够实现优异的MFK显示器。特别地,所述混合物的特征在于低操作电压。

[0140] 根据本发明的液晶混合物的阈值电压优选 $\leq 2.0\text{V}$,特别优选 $\leq 1.5\text{V}$ 。

[0141] 根据本发明的液晶混合物的双折射 Δn 优选 ≤ 0.14 ,特别优选 ≤ 0.13 ,尤其优选 ≤ 0.12 。

[0142] 根据本发明的液晶混合物的旋转粘度 γ_1 在 20°C 下优选 $\leq 180\text{mPa}\cdot\text{s}$,优选 $\leq 150\text{mPa}\cdot\text{s}$,特别优选 $\leq 125\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0143] 根据本发明的液晶混合物的向列相范围优选至少 90° ,特别是至少 100° 宽。该范围优选为至少从 -40°C 扩展到 $+110^\circ\text{C}$ 。

[0144] 鉴于有利的根据本发明介质的弹性常数,相应的特性数由 K_{ave} 的值测定。

[0145] K_{ave} 由以下计算

[0146] $K_{ave} = (K_{11} + K_{22} + K_{33}) / 3$

[0147] 其中 K_{22} 可以由以下近似

[0148] $K_{22} \approx K_{11} / 2$ 。

[0149] 根据本发明的液晶混合物的 K_{ave} 的值优选 $\geq 10\text{pN}$,特别优选 $\geq 12\text{pN}$,特别是 $\geq 13\text{pN}$ 。

[0150] 不言而喻,通过根据本发明混合物的组分的适当选择,可以在较高阈值电压下实现较高的清亮点(例如超过 100°C)或在较低的阈值电压下实现较低的清亮点并保留其它有益性质。在相应地仅仅略微增加的粘度下,同样可以获得具有较高 $\Delta \epsilon$ 以及由此低的阈值的混合物。根据本发明的MFK显示器优选在第一Gooch和Tarry的透射最小值操作[C.H.Gooch and H.A.Tarry,Electron.Lett.10,2-4,1974;C.H.Gooch and H.A.Tarry,Appl.Phys.,Vol.8,1575-1584,1975],其中除了特别有利的电光学性质,例如特性线的高陡度和对比度的低角度依赖性(德国专利3022818)外,在与在第二最小值下的类似显示器中相同的阈值电压下,较小的介电各向异性是足够的。由此使得使用根据本发明的混合物在第一最小值下能够获得比包含氰基化合物的混合物的情况显著更高的电阻率值。技术人员通过各个组分及其重量比的适当选择,使用简单的路线方法,设定MFK显示器的预先确定的层厚度所需的双折射率。

[0151] 根据本发明还涉及具有用于液晶的再取向的再取向层的电光显示器,所述液晶的场具有平行于液晶层的对于再取向关键的分量,所述电光显示器含有根据本发明的液晶介质作为电介质。

[0152] 由起偏器、电极基板和具有表面处理的电极构成的本发明MFK显示器的构造相应于这类显示器的常规设计。术语“常规设计”在此处广义理解并且也包括MFK显示器的所有派生物和变形形式,特别是包括基于poly-Si TFT或MIM的矩阵显示元件。

[0153] 然而,根据本发明的显示器和迄今的基于扭曲向列盒的常规显示器之间的显著差异在于液晶层的液晶参数的选择。

[0154] 根据本发明使用的液晶混合物以本身常规的方法制备,例如通过将一种或多种式I至III的化合物与一种或多种式IV至VIII的化合物或者与其他液晶化合物和/或添加剂混合。通常,将以较小量使用的期望数量的组分有利地在升高的温度下溶于构成主要部分的组分中。也可以混合组分在有机溶剂中的溶液,例如在丙酮、氯仿或甲醇中的溶液,并在充分混合后再例如通过蒸馏除去溶剂。

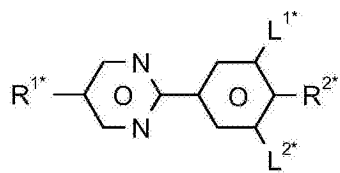
[0155] 在本申请和以下实施例中,液晶化合物的结构通过首字母缩略语来标明,并按照表A转换成化学式。所有基团 C_nH_{2n+1} 和 C_mH_{2m+1} 是分别具有n或m个C原子的直链烷基;n、m和k是整数以及优选表示0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12。表B中的编码是显而易见的。在表A中,仅指出了母结构的首字母缩略语。在个别情况下,母结构的首字母缩略语之后由短划线隔开地接有取代基 R^{1*} 、 R^{2*} 、 L^{1*} 和 L^{2*} 的编码。

R^{1*} 、 R^{2*} 、 L^{1*} 、 R^{1*}		R^{2*}	L^{1*}	L^{2*}
L^{2*} 、 L^{3*} 的编码				
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	H
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
[0156] nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	F	H
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₃ .F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	-CH=CH- C_mH_{2m+1}	H	H
nV-Vm	C_nH_{2n+1} -CH=CH-	-CH=CH- C_mH_{2m+1}	H	H

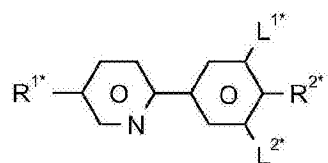
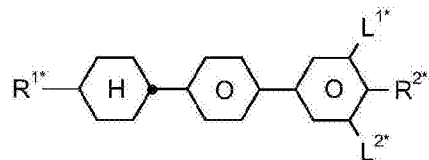
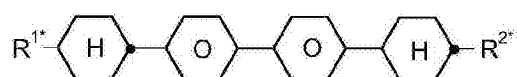
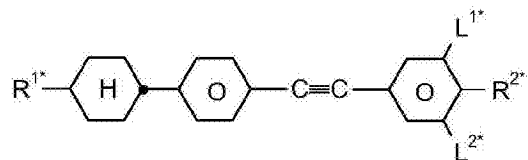
[0157] 另外的且优选的混合物组分示出在表A和B中。

[0158] 表A

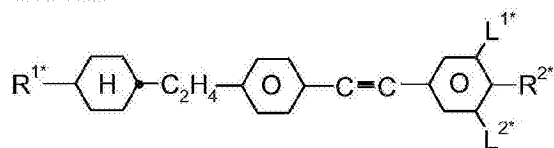
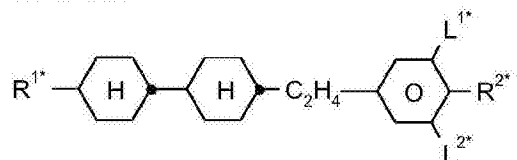
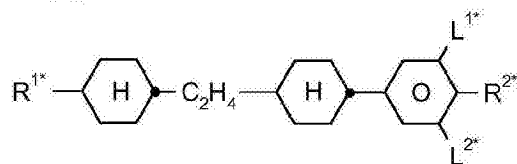
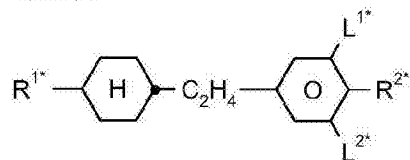
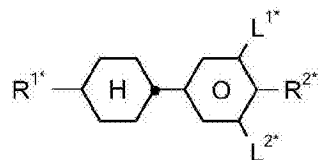
[0159]

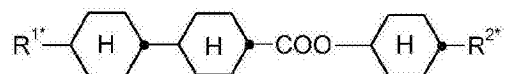
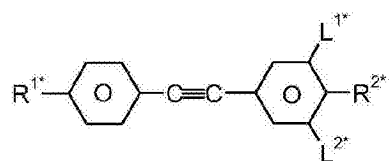
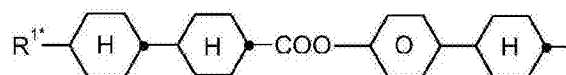
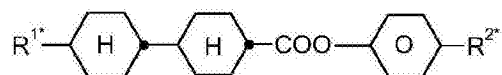


PYP

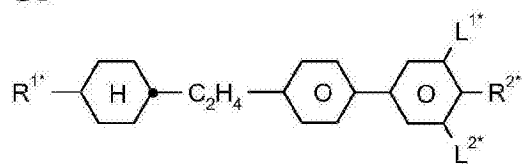
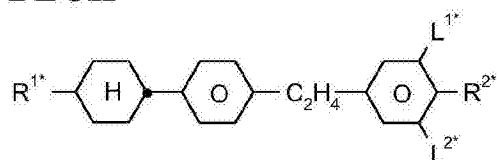
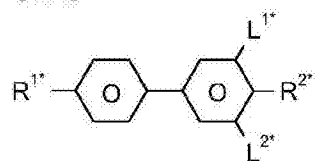
**PYRP****BCH****CBC****CPTP**

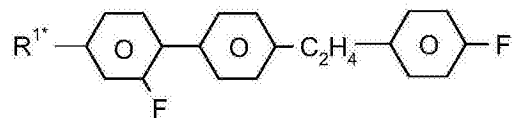
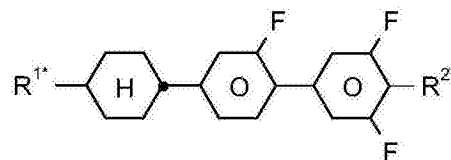
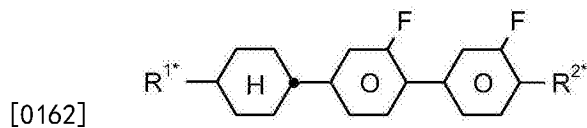
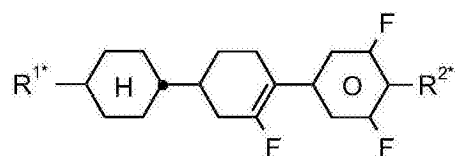
[0160]

**CEPT****ECCP****CECP****EPCH****PCH**

**CH****PTP****CCPC**

[0161]

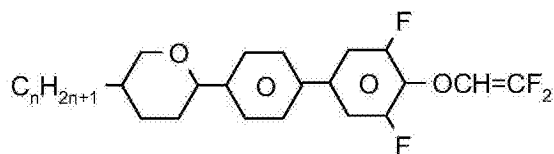
CP**BECH****EBCH****CPC**

B**FET-nF****CGG****CGU****CFU**

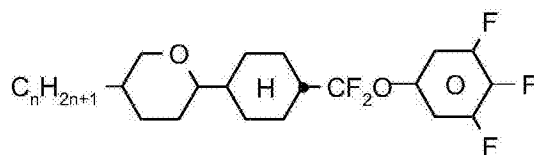
[0163] 表B

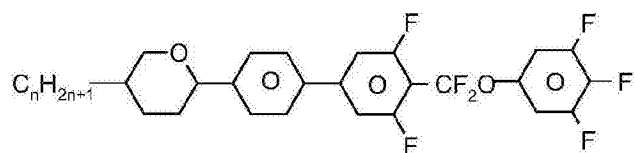
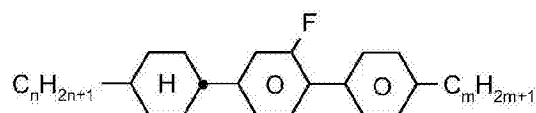
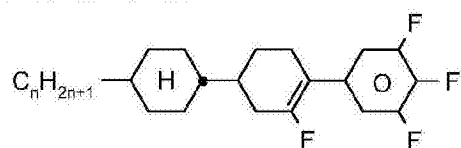
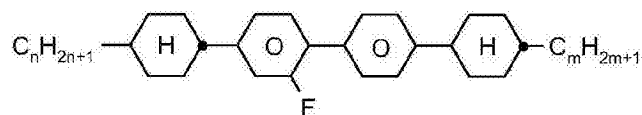
[0164] 特别优选的是液晶混合物,除了式I至III的化合物之外,其还包含至少一种、两种、三种、四种或更多种来自表B的化合物。

[0165] (n=1-15, (0) C_nH_{2n+1}表示C_nH_{2n+1}或OC_nH_{2n+1})

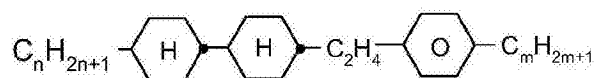
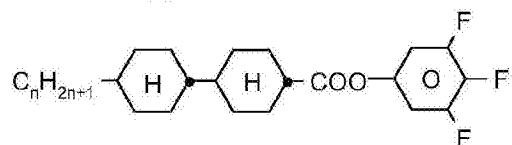
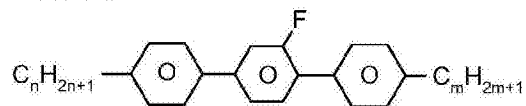
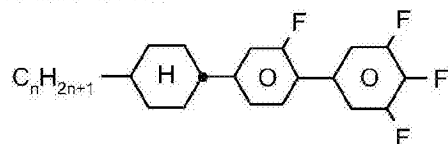
**APU-n-OXF**

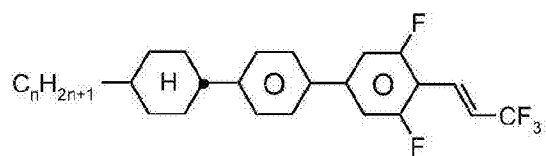
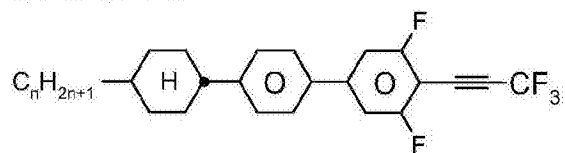
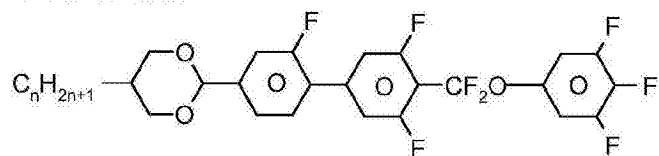
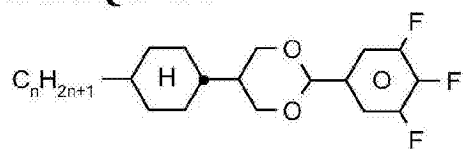
[0166]

**ACQU-n-F**

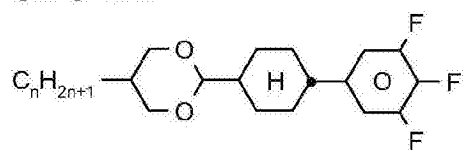
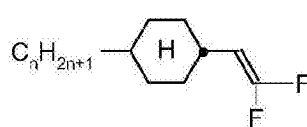
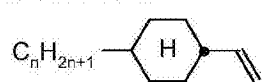
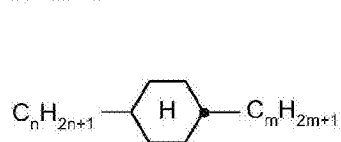
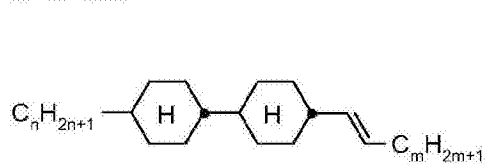
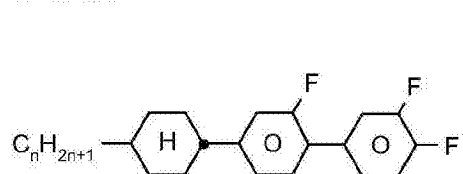
**APUQU-n-F****BCH-n.Fm****CFU-n-F****CBC-nmF**

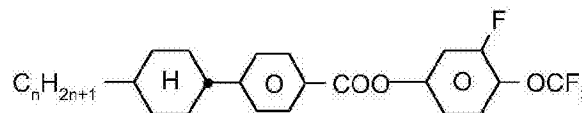
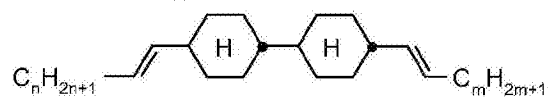
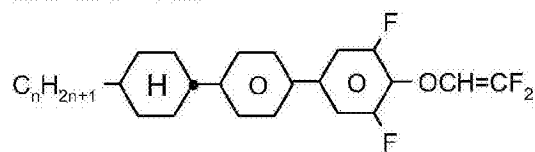
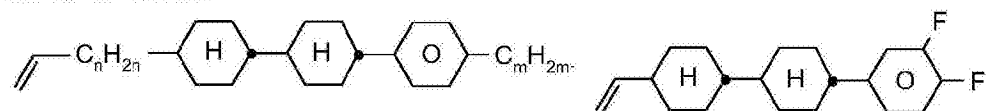
[0167]

**ECCP-nm****CCZU-n-F****PGP-n-m****CGU-n-F**

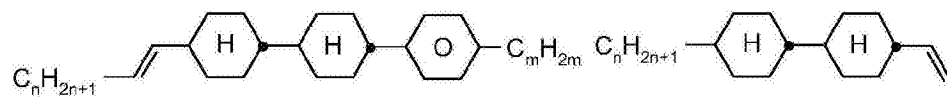
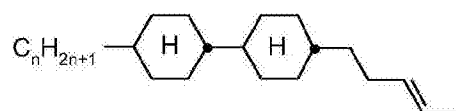
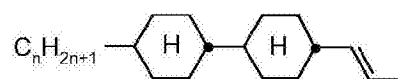
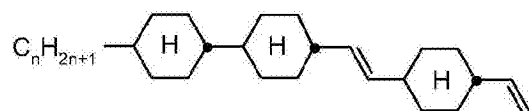
**CPU-n-VT****CPU-n-AT****DGUQU-n-F**

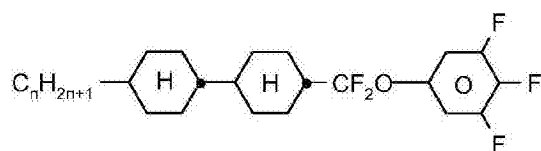
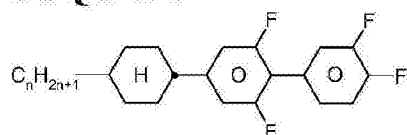
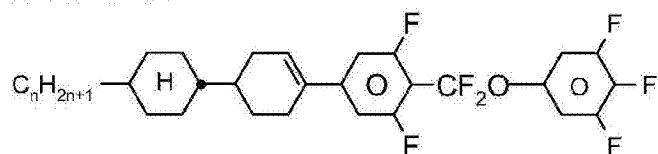
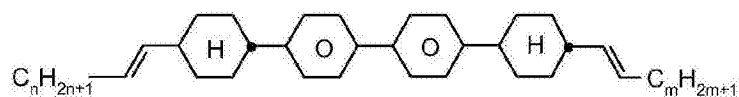
[0168]

CDU-n-F**DCU-n-F****C-n-V****C-n-XF****C-n-m****CC-n-Vm**

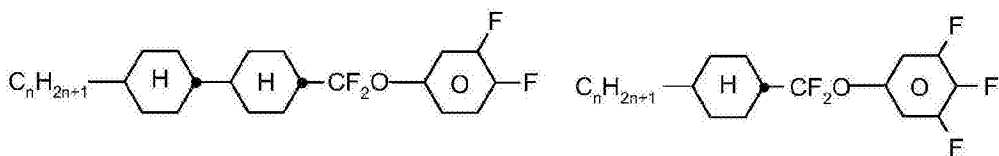
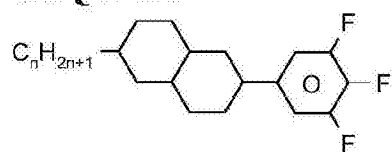
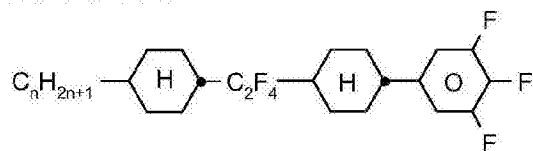
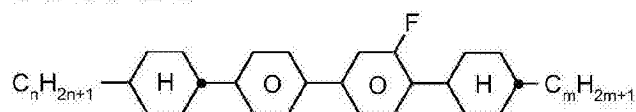
CGG-n-F**CPZG-n-OT****CC-nV-Vm****CPU-n-OXF**

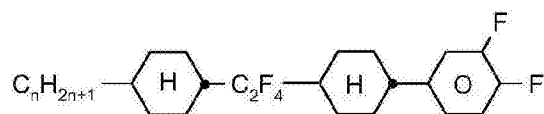
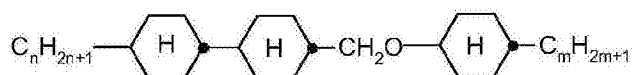
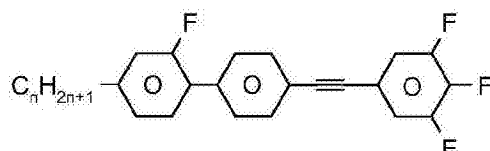
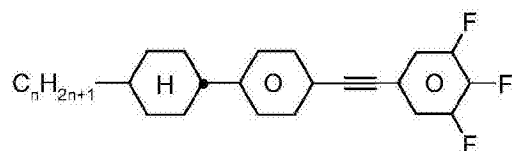
[0169]

CCP-Vn-m**CCG-V-F****CCP-nV-m****CC-n-V****CC-n-2V1****CC-n-V1****CCVC-n-V**

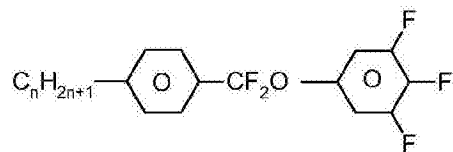
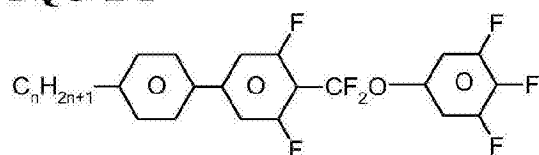
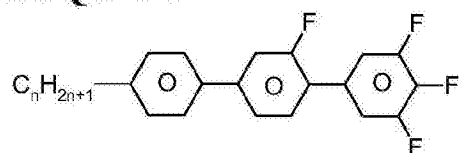
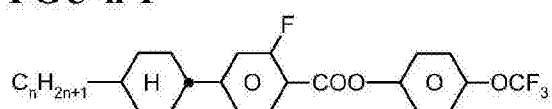
**CCQU-n-F****CUP-nF.F****CLUQU-n-F**

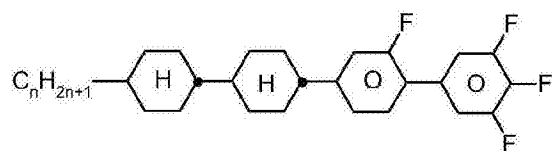
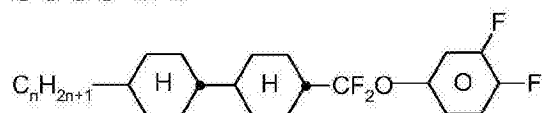
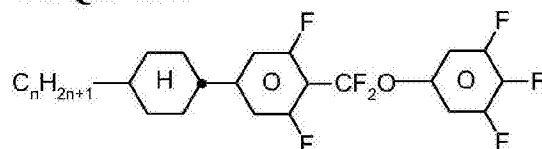
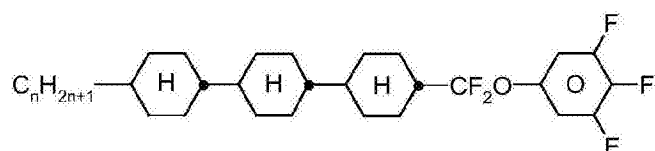
[0170]

CPPC-nV-Vm**CCQG-n-F****CQU-n-F****Dec-U-n-F****CWCU-n-F**

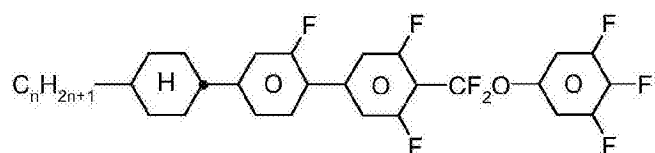
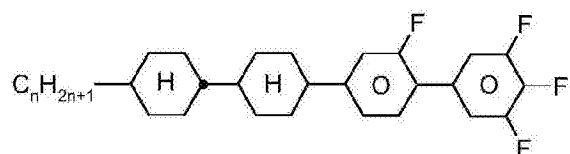
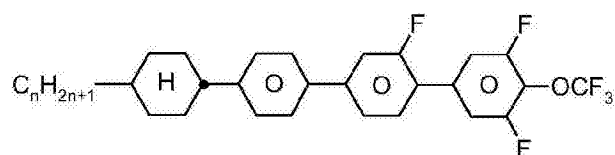
CPGP-n-m**CWCG-n-F****CCOC-n-m****CPTU-n-F****GPTU-n-F**

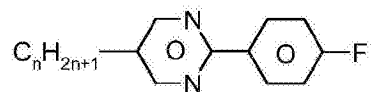
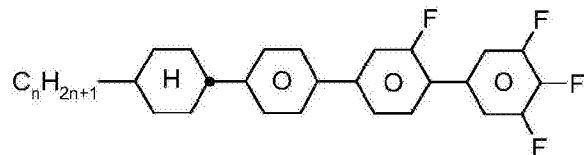
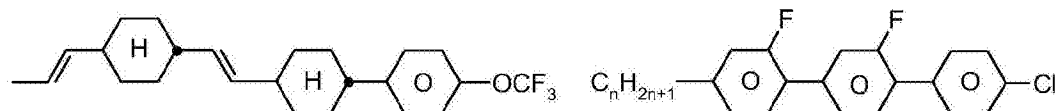
[0171]

**PQU-n-F****PUQU-n-F****PGU-n-F****CGZP-n-OT**

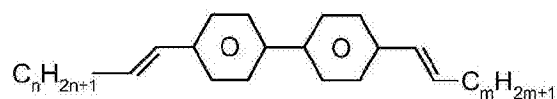
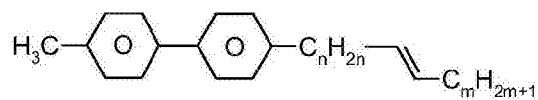
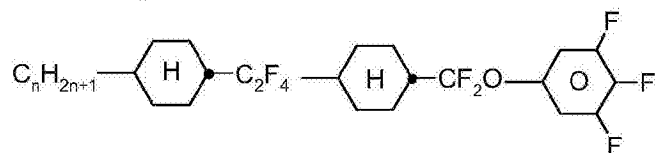
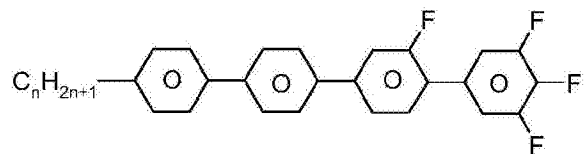
**CCGU-n-F****CCQG-n-F****CUQU-n-F**

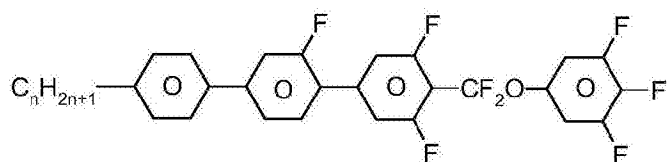
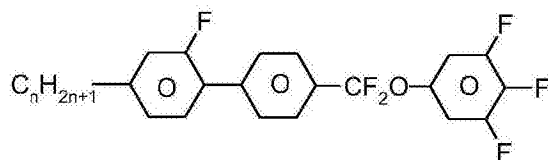
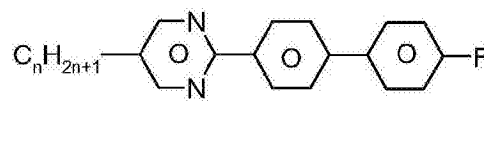
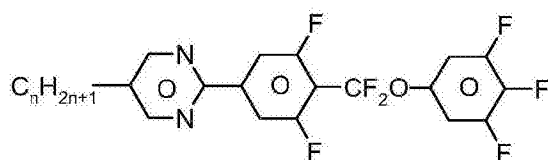
[0172]

CCCQU-n-F**CGUQU-n-F****CCGU-n-F****CPGU-n-OT**

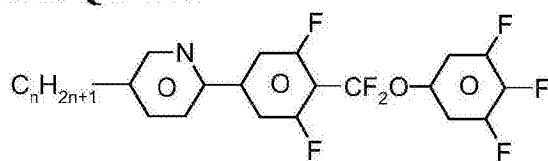
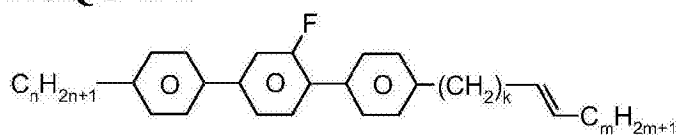
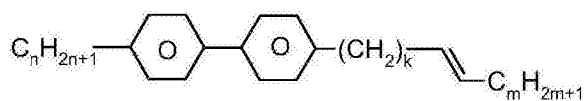
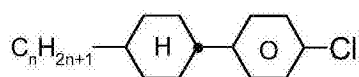
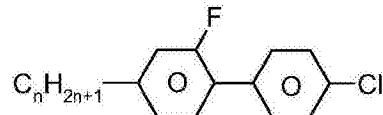
**PYP-nF****CPGU-n-F****CVCP-1V-OT****GGP-n-Cl**

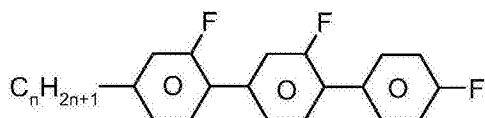
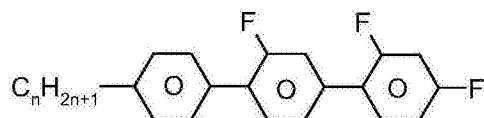
[0173]

**PP-nV-Vm****PP-1-nVm****CWCQU-n-F****PPGU-n-F**

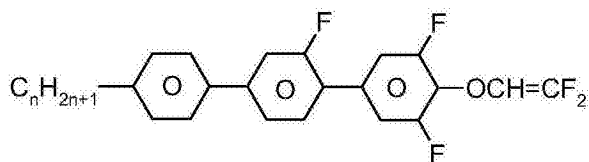
**PGUQU-n-F****GPQU-n-F****MPP-n-F****MUQU-n-F**

[0174]

**NUQU-n-F****PGP-n-kVm****PP-n-kVm****PCH-nCl****GP-n-Cl**

**GGP-n-F****PGIGI-n-F**

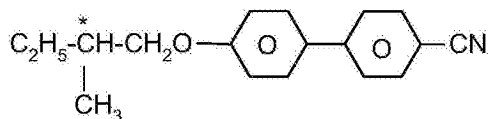
[0175]

**PGU-n-OXF**

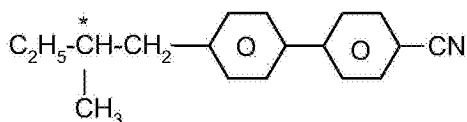
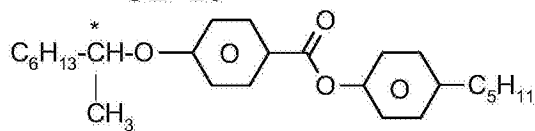
[0176] 电介质还可以包含技术人员公知的并且在文献中描述的其它添加剂,例如UV稳定剂如来自Ciba的**Tinuvin®**,抗氧化剂,自由基清除剂,纳米颗粒等等。例如,可以添加0-15%的多向色性染料、手性掺杂物和可聚合掺杂剂。合适的稳定剂和掺杂剂示于下表C、D和E中。

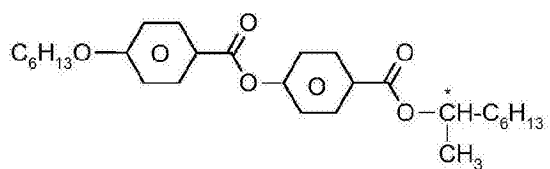
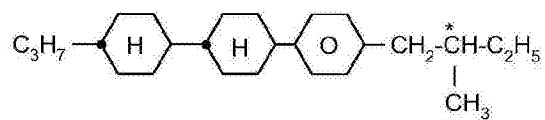
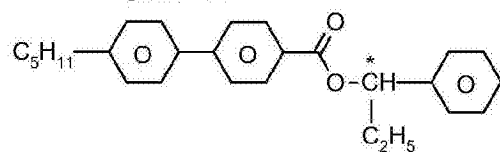
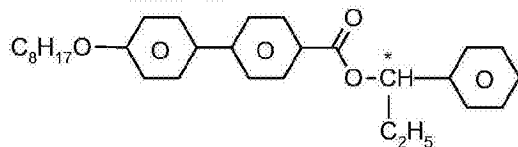
[0177] 表C

[0178] 表C、D和E显示通常添加到根据本发明的混合物中的可能的掺杂剂。混合物优选包含0-10wt%、特别是0.01-5wt%和特别优选0.01-3wt%的表C的掺杂剂。

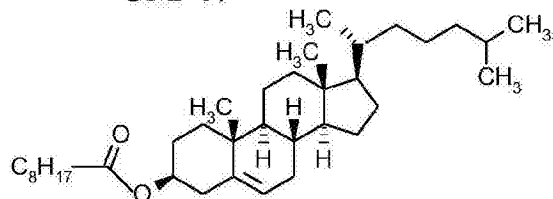
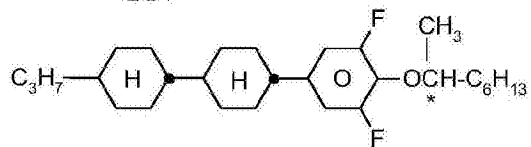
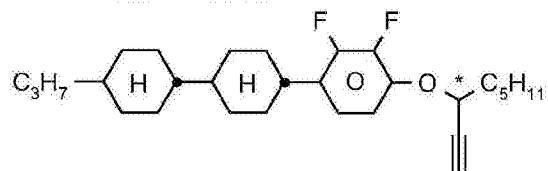
**C 15**

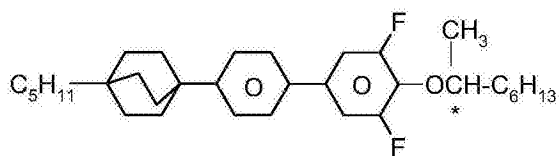
[0179]

**CB 15****CM 21**

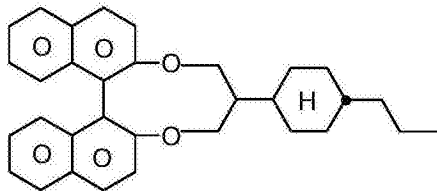
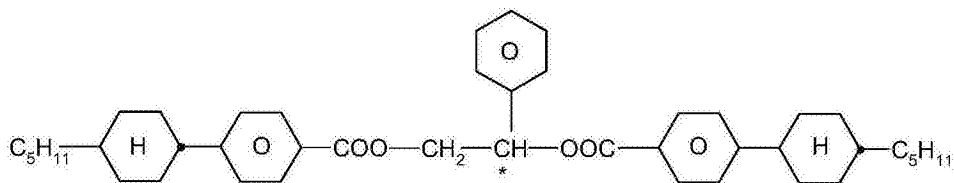
**R/S-811****CM 44****CM 45**

[0180]

CM 47**CN****R/S-2011****R/S-3011**

**R/S-4011**

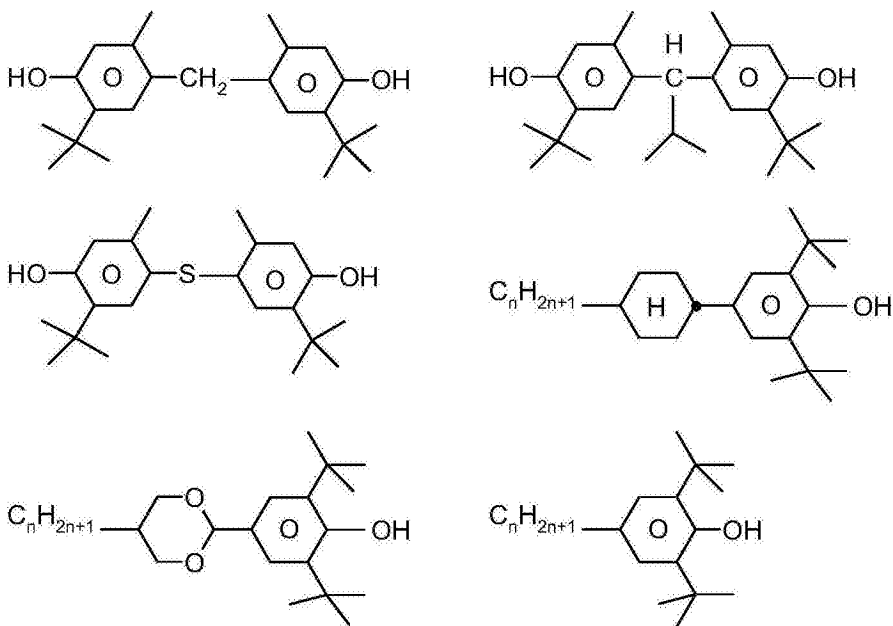
[0181]

**R/S-5011****R/S-1011**

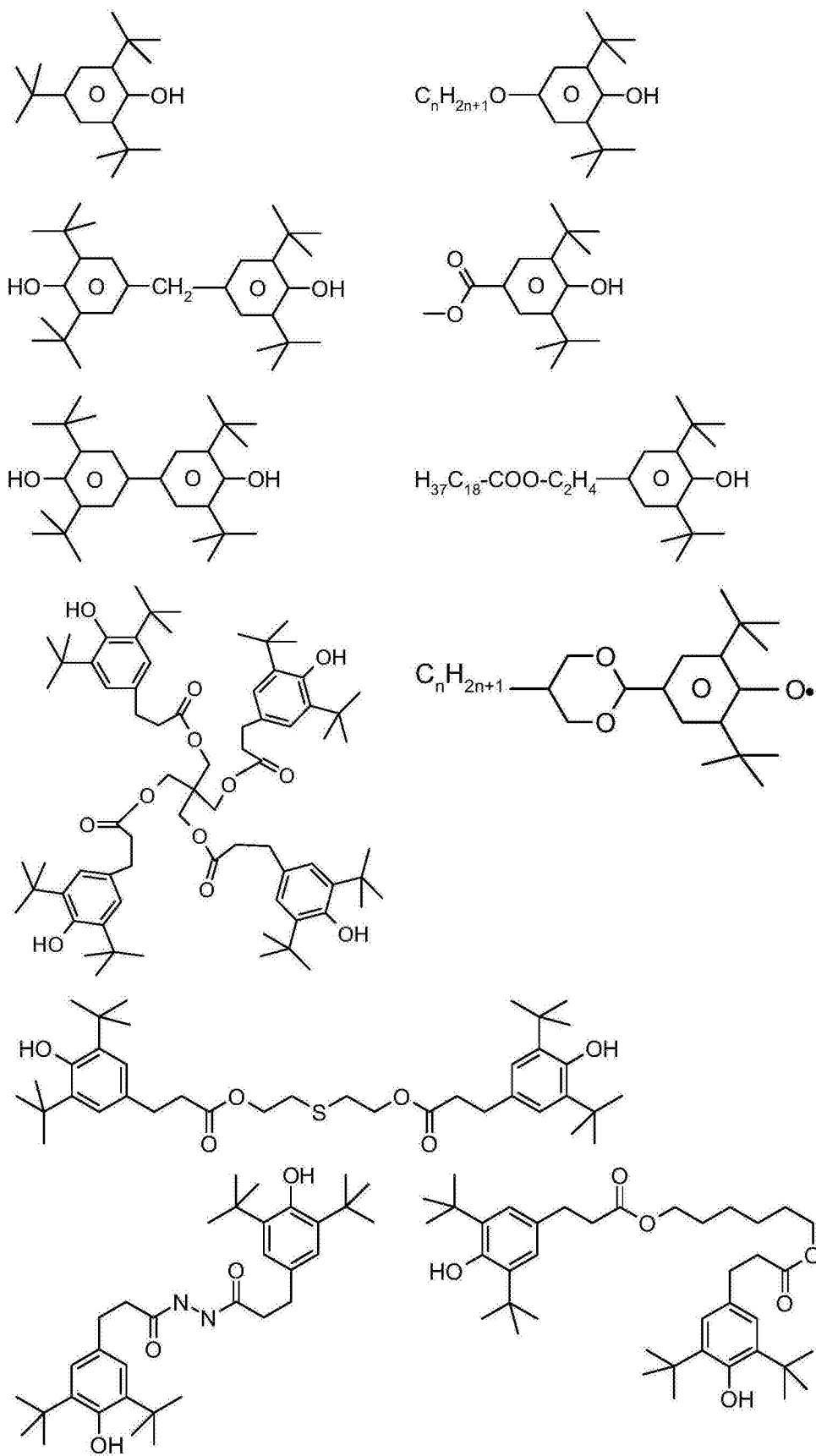
[0182] 表D

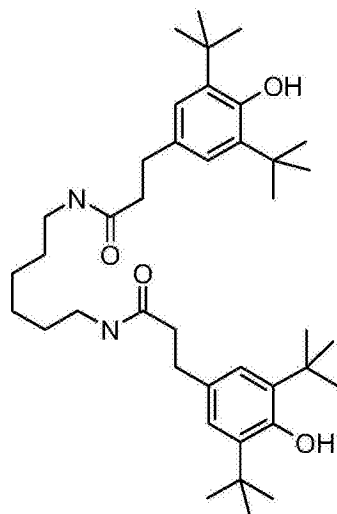
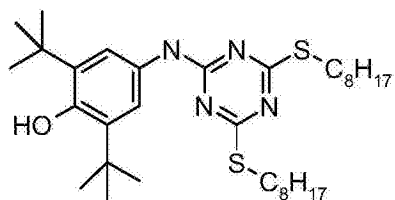
[0183] 可以0-10wt%的量添加到根据本发明的混合物的稳定剂例如如下所示。

[0184]

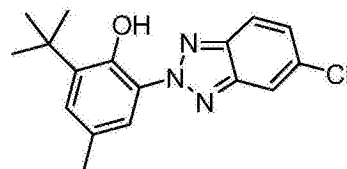
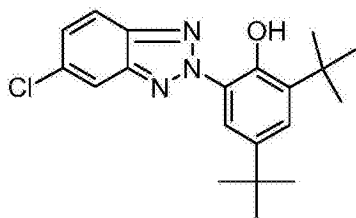
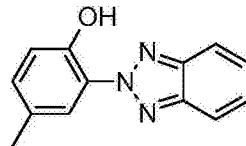
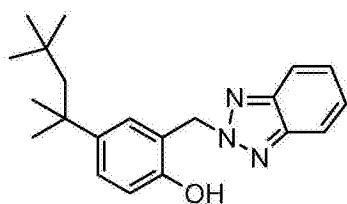
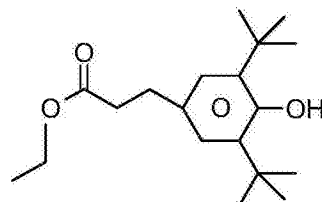
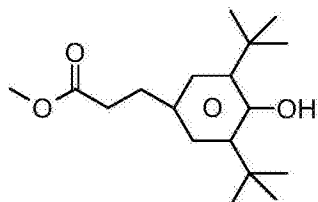
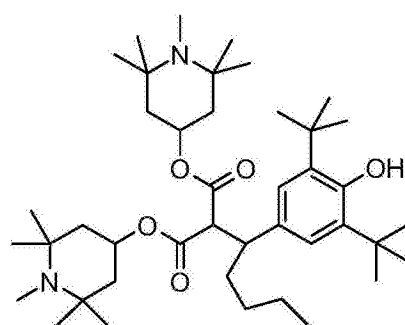
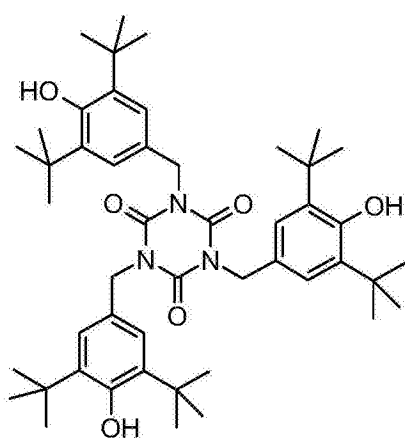


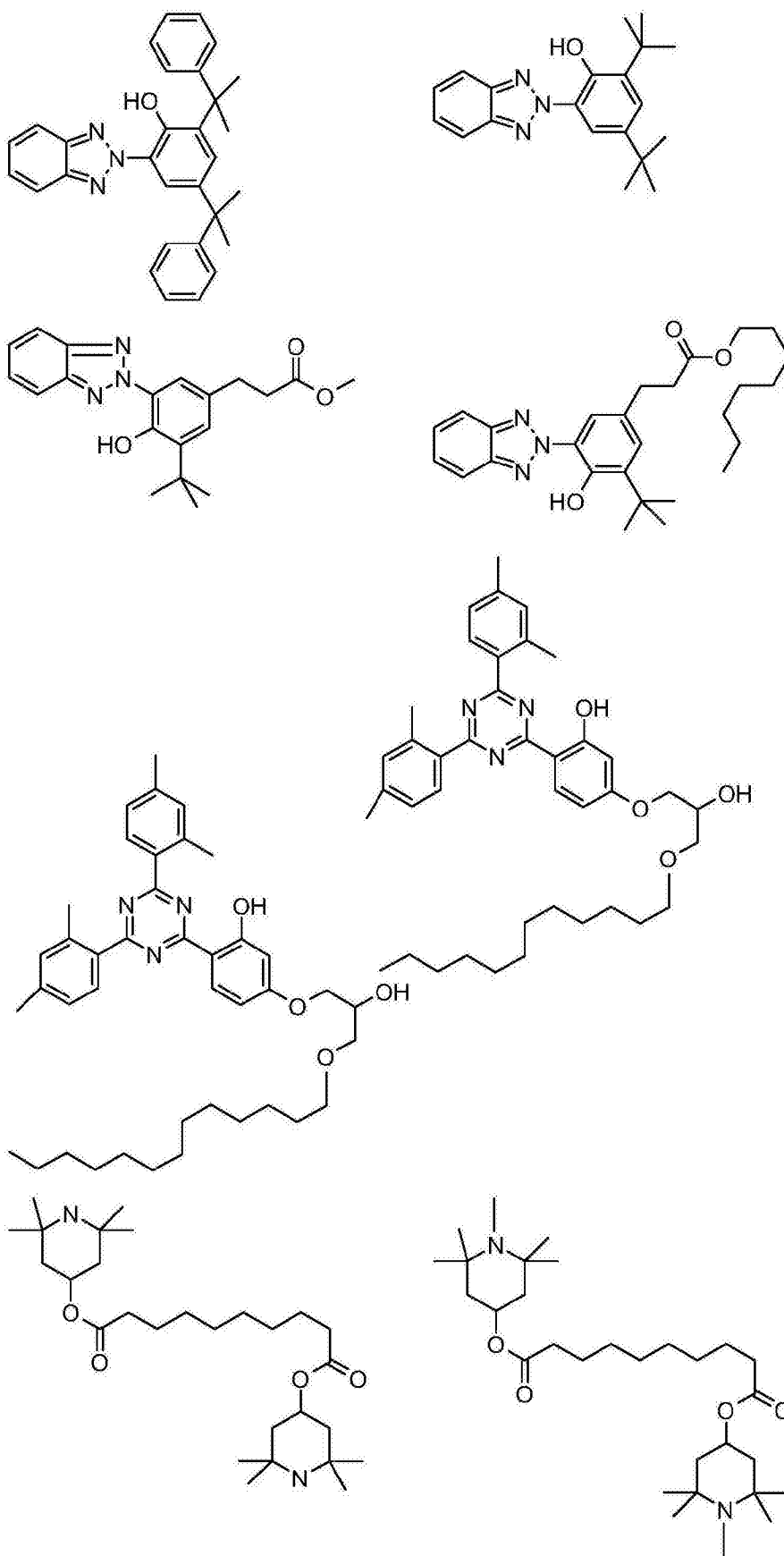
[0185]



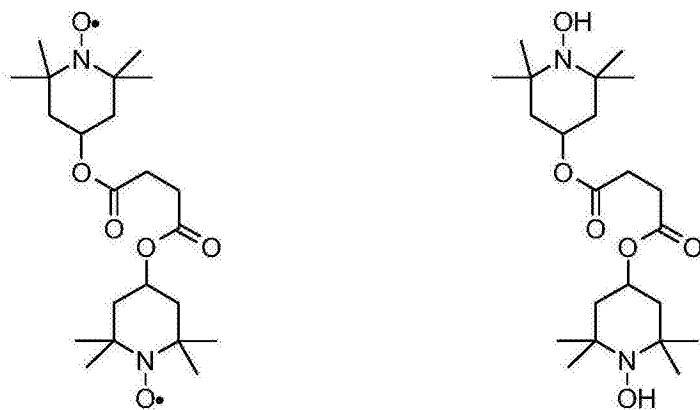


[0186]





[0188]

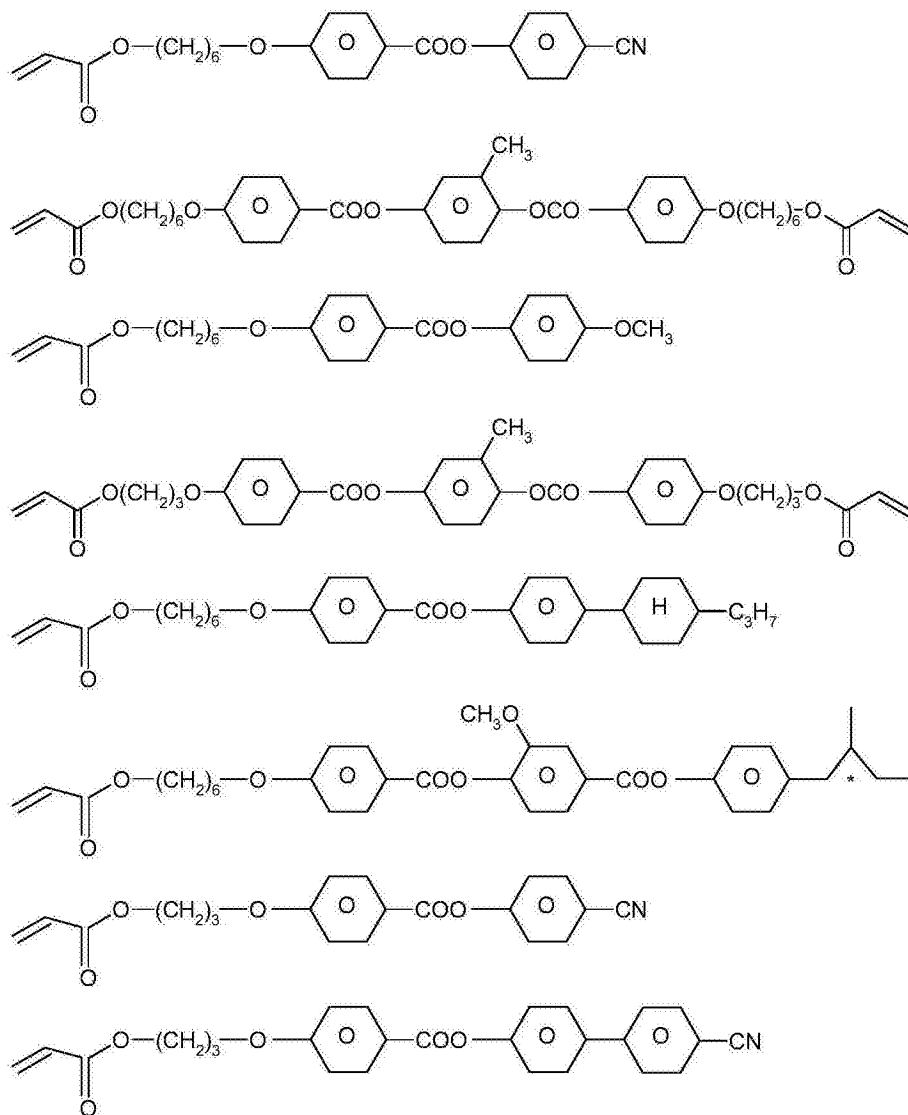


[0189]

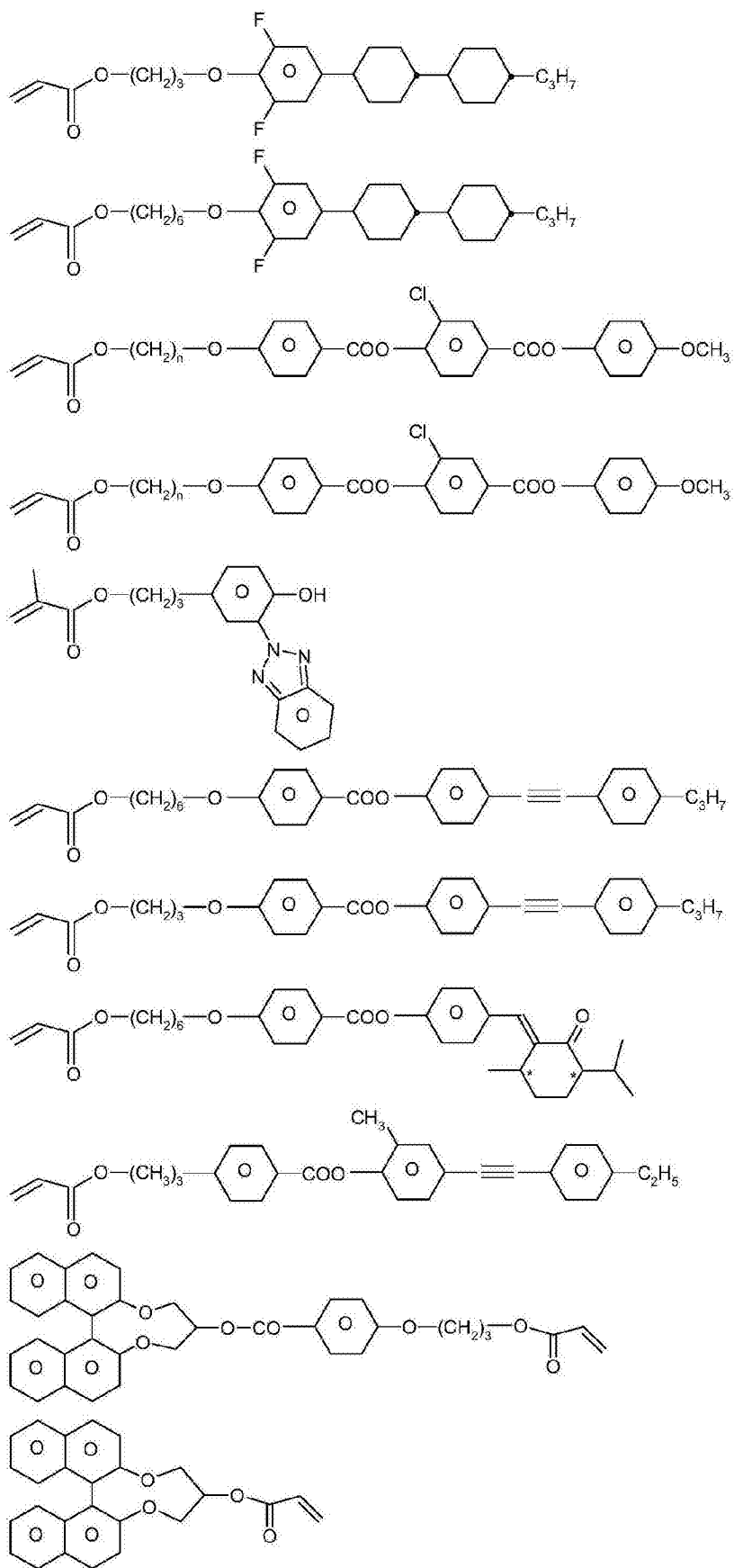
表E

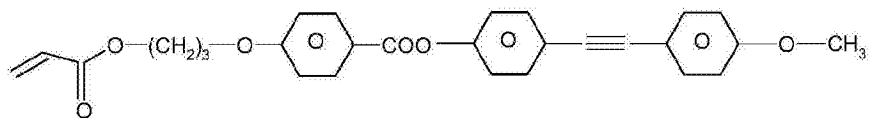
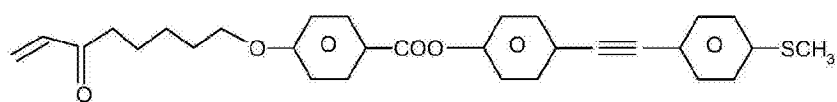
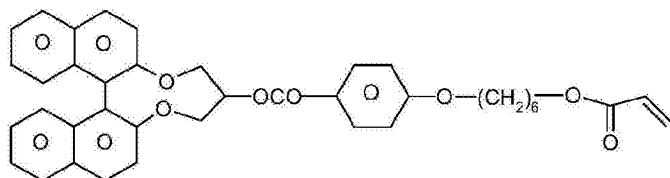
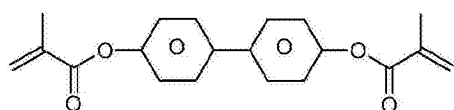
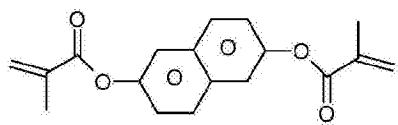
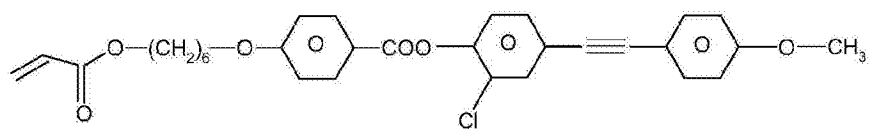
[0190]

可以0-10wt%的量添加到根据本发明的混合物的可聚合化合物例如如下所示。

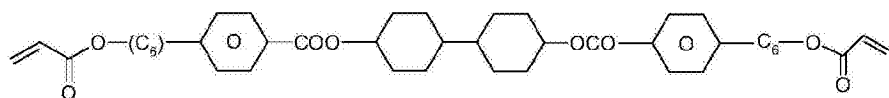
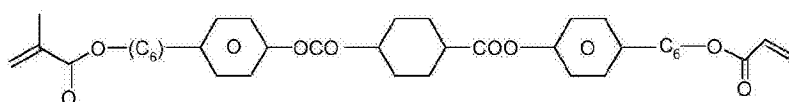
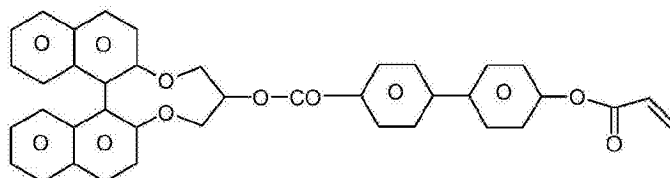
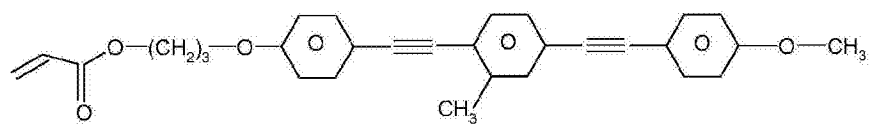
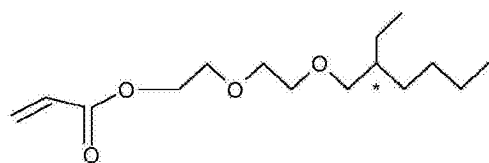
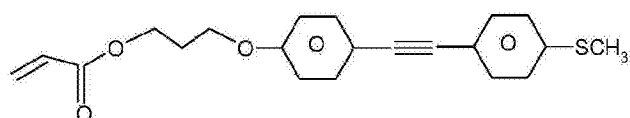


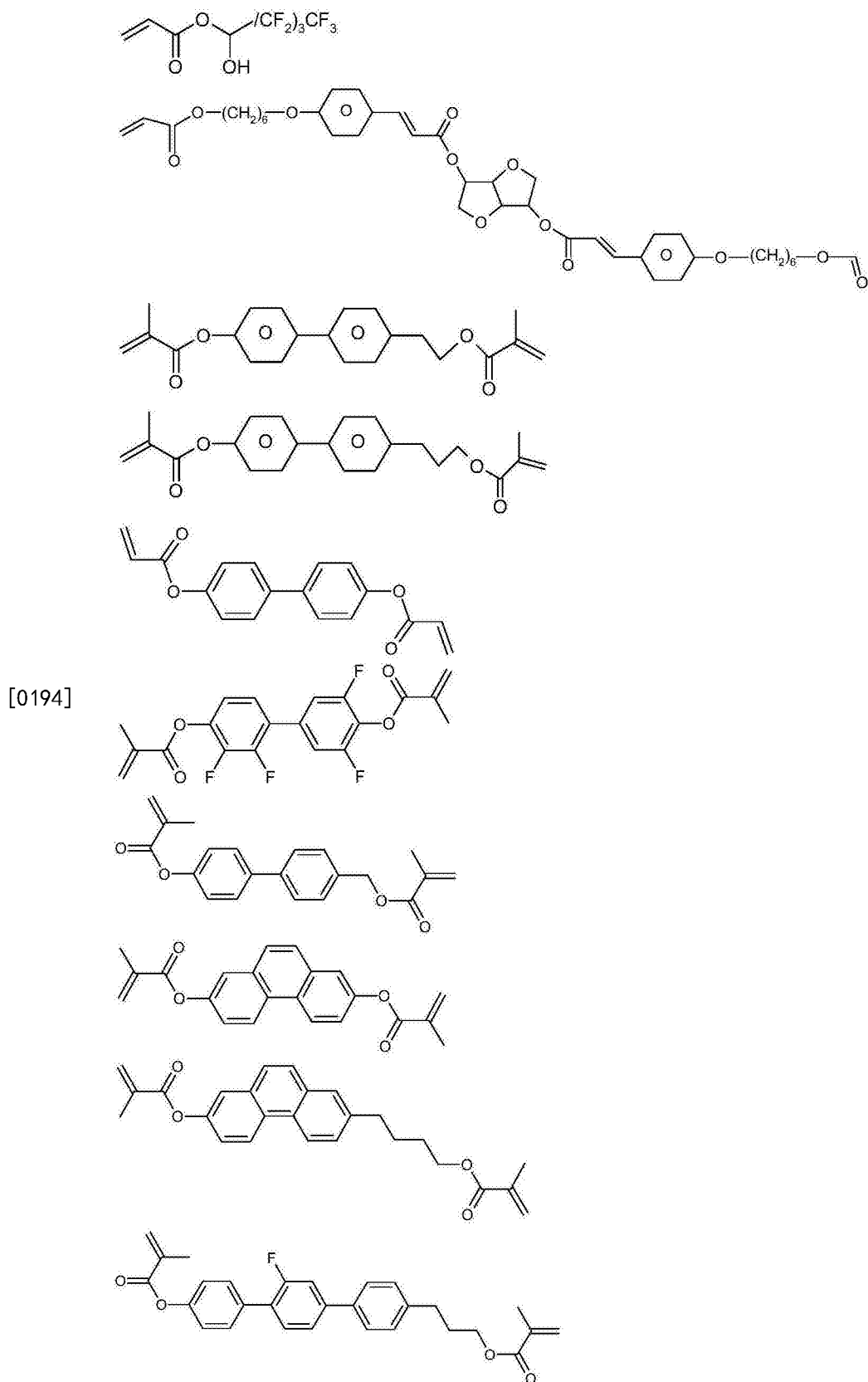
[0191]





[0193]





[0195] 下列实施例意于解释而非限定。

[0196] 上下文中,百分比数据表示重量百分比。所有温度都以摄氏度(°C)表示,F.p.表示熔点,K.p.=清亮点。此外,K=结晶态,N=向列相,S=近晶相,和I=各向同性相。在这些符

号间的数据代表转变温度。此外，

[0197] $-\Delta n$ 表示在589nm和20℃下的光学各向异性，

[0198] $-\gamma_1$ 表示在20℃下的旋转粘度 (mPa · s) ，

[0199] $-V_{10}$ 表示用于10%透射率的电压 (V) (垂直于板表面的视角) ，

[0200] $-V_{90}$ 表示用于90%透射率的电压 (V) (垂直于板表面的视角) ，

[0201] $-\Delta \epsilon$ 表示在20℃和1kHz下的介电各向异性 ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ ，其中 $\epsilon_{||}$ 表示平行于指向矢的介电常数， $\epsilon_{\perp}$ 表示垂直于纵向分子轴的介电常数) ，

[0202] 除非另有明确表示，在20℃下在1st最小值 (即在0.5μm的d · Δn 值) 在TN盒中测量的电光数据。所有物理性质按照“Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals”, Status Nov.1997, Merck KGaA (德国) 测定或已经测定，并适用于20℃的温度，除非另外明确指明。

[0203] 实施例1

[0204] 制备具有下列物理性质和下列组分的向列混合物M1。

[0205]	CC-3-V	27.00%	T(N,I) [°C]:	96.0
	CC-3-V1	12.00%		
	CCP-30CF3	7.00%	Δn [589 nm, 20°C]	0.109
	CCQU-3-F	6.00%	$\Delta \epsilon$ [kHz, 20°C]:	+ 19.0
	APUQU-2-F	10.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	117
	APUQU-3-F	10.00%	K_1 [20°C]:	14.2
	PGUQU-3-F	3.00%	K_3 [20°C]:	16.5
	PGUQU-4-F	7.00%	V_0 [V]:	0.91
	CDUQU-5-F	11.00%		
	DPGU-4-F	7.00%		

[0206] 含有混合物M1的IPS显示器具有足够的对比度。

[0207] 实施例2

[0208] 制备具有下列物理性质和下列组分的向列混合物M2。

[0209]	CC-3-V	26.00%	T(N,I) [°C]:	98.0
	CC-3-V1	11.00%		
	CCP-30CF3	9.00%	Δn [589 nm, 20°C]	0.109
	CCQU-3-F	7.00%	$\Delta \varepsilon$ [kHz, 20°C]:	+ 19.0
	APUQU-2-F	10.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	121
	APUQU-3-F	10.00%	K_1 [20°C]:	14.5
	PGUQU-3-F	3.00%	K_3 [20°C]:	16.6
	PGUQU-4-F	6.00%	V_0 [V]:	0.92
	CDUQU-5-F	11.00%		
	DPGU-4-F	7.00%		

[0210] 含有混合物M2的IPS显示器具有足够的对比度。

[0211] 实施例3

[0212] 制备具有下列物理性质和下列组分的向列混合物M3。

[0213]	CC-3-V	35.00%	T(N,I) [°C]:	90.0
	CC-3-V1	10.00%	Δn [589 nm, 20°C]	0.106
	CCP-30CF3	2.00%	$\Delta \varepsilon$ [kHz, 20°C]:	+ 7.4
	CCP-V-1	11.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	71
	CCP-V2-1	6.00%	K_1 [20°C]:	14.6
	CPGP-5-2	1.00%	K_3 [20°C]:	15.8
	DPGU-4-F	8.00%	V_0 [V]:	1.48
	PGP-2-2V	7.00%		
	PUQU-3-F	12.00%		
	CDUQU-3-F	8.00%		

[0214] 含有混合物M3的IPS显示器具有足够的对比度。

[0215] 实施例4

[0216] 制备具有下列物理性质和下列组分的向列混合物M4。

	CC-3-V	32.00%	T(N,I) [°C]:	93.5
	CC-3-V1	12.00%	Δn [589 nm, 20°C]	0.085
	CCP-V-1	6.50%	$\Delta \varepsilon$ [kHz, 20°C]:	+ 10.1
	PP-1-2V1	2.50%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	96
	CCP-30CF3	6.00%	K_1 [20°C]:	14.2
[0217]	APUQU-2-F	7.50%	K_3 [20°C]:	17.1
	APUQU-3-F	8.00%	V_0 [V]:	1.25
	PGUQU-3-F	3.00%		
	PGUQU-4-F	8.50%		
	DPGU-4-F	6.00%		
	CDUQU-5-F	8.00%		

[0218] 含有混合物M4的IPS显示器具有足够的对比度。