(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
2013 年 12 月 19 日 (19.12.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/185396 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 19/56 (2006.01) *G02F 1/1337* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/078264

(22) 国际申请日: 2012 年 7 月 6 日 (06.07.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201210198996.2 2012 年 6 月 15 日 (15.06.2012) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **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, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **钟新辉 (ZHONG, Xinhui)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: **深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE)**; 中国广东省深圳市深南中路新闻大厦 1 号楼 3 楼 307 室, Guangdong 518027 (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, 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, 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, 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)。

[见续页]

(54) **Title**: LIQUID CRYSTAL MEDIUM COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY

(54) **发明名称** : 用于液晶显示器的液晶介质组合物

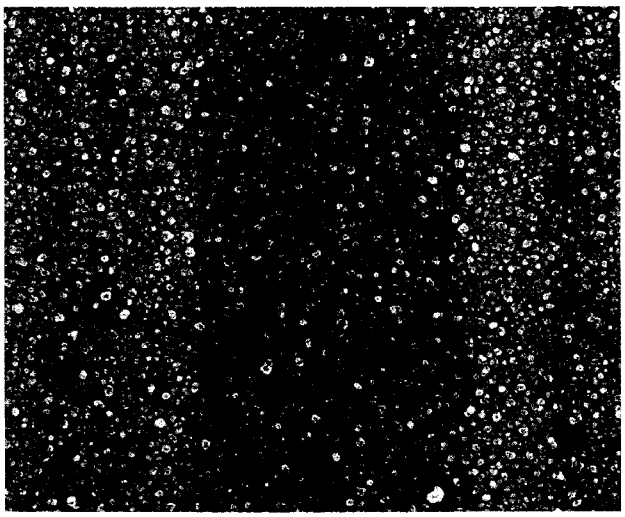


图6 / FIG. 6

(57) **Abstract**: Provided is a liquid crystal medium composition for a liquid crystal display, the liquid crystal medium composition comprising the following components: a negative liquid crystal material, a stabilizer, and two or more polymerizable monomers capable of polymerizing under the irradiation of ultraviolet light; the polymerizable monomers comprise 0.1%-1% parts by weight of the whole liquid crystal medium composition, and have a general structural formula consisting of a single benzene ring, two benzene rings or a single naphthalene ring; the two benzene ring structures are formed by directly connecting two benzene rings or indirectly connecting two benzene rings via a radical; and the benzene rings and the naphthalene ring are directly connected to at least one polymerizable group. The liquid crystal medium composition employs two or more polymerizable monomers capable of polymerizing under the irradiation of ultraviolet light in a proper ratio to polymerize to give polymer protrusions ofsmaller size and good uniformity, thus avoiding the occurrence of poor liquid crystal alignment and dark lightspot on a liquid crystal panel, accelerating the response speed of the liquid crystal panel, and obtaining high contrast.

(57) **摘要**:

[见续页]

WO 2013/185396 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明提供一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，所述液晶介质组合物包括如下组分：负型液晶材料、稳定剂、及两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体；所述可聚合单体按重量份计算占液晶介质组合物总量的 0.1%-1%；所述可聚合单体的结构通式由单个苯环，两个苯环、或单个萘环构成，该两个苯环结构由两个苯环直接连接或通过一个基团间接连接构成，所述苯环和萘环上直接连接至少有一个可聚合基团。在该液晶介质组合物中，通过采用两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体以及合适配比、可以聚合反应得到尺寸较小、均匀性好的聚合物突起物，避免了液晶配向不良、液晶面板暗态亮点现象的发生，从而使液晶面板响应速度变快并获得高对比度。

用于液晶显示器的液晶介质组合物

技术领域

本发明涉及液晶显示技术领域，尤其涉及一种用于液晶显示器的液晶介质组合物。

背景技术

扭曲向列型（Twisted nematic，TN）或超扭曲向列型（Super twisted nematic，STN）液晶显示器所用的液晶为正型液晶，未加电时液晶分子长轴平行于基板表面排列。基板表面液晶分子的排列方向由配向层（Alignment layer，材质通常为聚酰亚胺）的摩擦方向决定，两基板表面配向方向垂直，所以从一个基板表面到另一个基板表面，液晶层的分子呈连续扭转排列状态。当施加电压之后，液晶分子的长轴将倾向于沿电场的方向排列。TN/STN 型液晶显示器的缺点是可视角小，在大视角下的亮度差异和色差严重，需要通过补偿膜对此进行改善，从而提高了显示器的制造成本。

多域垂直配向（Multi-domain vertical alignment，MVA）型 TFT-LCD 很好的解决了 TN/STN 显示器视角限制的问题，它采用负型液晶与垂直配向膜材料。未施加电压时，液晶分子长轴均垂直于基板表面，施加电压会使液晶分子倾倒，液晶分子长轴倾向于沿垂直电场方向排列。为了解决视角问题，一个亚像素被分成多个区域，使液晶分子朝不同的方向倾倒，让显示器从不同的方向看到的效果趋于一致。在一个亚像素内使不同区域的液晶分子导向不同的方向有多种方法。如图 1A 所示，第一种是通过曝光显影的方法在上、下玻璃基板 102、103 制作出聚合物突起物（bump）108，使聚合物突起物 108 周围的液晶分子产生一定的预倾角，引导液晶分子 106 朝固定方向倾倒。如图 2B 所示，第二种是在上、下玻璃基板 302、303 上的 ITO 像素电极 204 形成具有一定图案，由此产生的电场具有一定的倾斜角度，从而控制不同区域的液晶分子 306 的导向，此技术被称为图像垂直配向（Patterned vertical alignment，PVA）技术。如图 2 所示，第三种是在下玻璃基板 500 的 TFT 侧形成 ITO 裂缝（slit）501，而上玻璃基板 502 的 ITO 为完整的，在液晶介质中添加可聚合的单体(monomer)508，先通过电场使液晶分子 506 倾倒，同时用紫外光照射面板使单体聚合形成具有引导液晶分子倾倒的聚合物突起物 510，沉积在上、

下玻璃基板 500、502 表面起到配向的作用，这种技术成为聚合物稳定垂直配向 (Polymer stabilized vertical alignment，以下简称 PSVA)技术。

PSVA 技术中聚合物突起物的形成过程为一相分离过程，单体未聚合之前为小分子，与液晶介质具有较好的相容性，当单体在紫外光照射下发生聚合反应，形成高分子时便从液晶介质中分离出来，形成不溶于液晶介质的聚合物突起物，此即为具有配向作用的聚合物突起物。但是，在现有技术中均未涉及如何控制可聚合单体（RM）的聚合程度与聚合物颗粒的大小，而这一性质对面板的配向效果与光学表现有重大的影响。以现用的材料为例，如果光照强度过小的话，RM 反应速度慢，制程时间太长；光照强度太大的话，RM 反应速度过快，容易形成较大的聚合物颗粒，使液晶配向不良，并形成碎亮点，造成暗态漏光，降低对比度。因此，PSVA 技术的关键是控制单体的反应，使其形成大小合适且分布均匀的突起物，避免了液晶配向不良、液晶面板暗态亮点现象的发生，以此获得面板良好的光学表现，如高对比度和快响应速度等。

参见图 3-5，目前所用的技术中，通常只采用一种单体，往往容易出现不良的情况，如光照条件的改变容易出现较大颗粒的突起物，使 PSVA 面板产生在暗态下可见的碎亮点，使面板的对比度下降。因此，PSVA 技术的液晶介质组合物还有待进一步改进。

发明内容

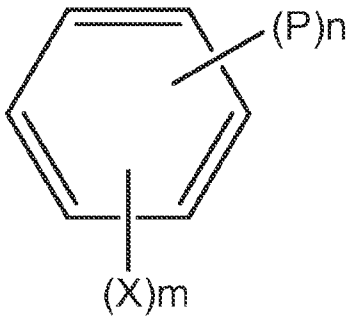
本发明的目的在于提供一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，通过该液晶介质组合物中含有的两种或两种以上的可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体，可以控制聚合反应形成聚合物突起物的大小和均匀性，避免了液晶配向不良、液晶面板暗态亮点现象的发生，以此使得液晶面板获得好的光学表现。

为实现上述目的，本发明提供一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，所述液晶介质组合物包括如下组分：负型液晶材料、稳定剂、及两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体；所述可聚合单体按重量份计算占液晶介质组合物总量的 0.1%-1%；所述可聚合单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，该两个苯环结构由两个苯环直接连接或通过一个基团间接连接构成，所述苯环和萘环上直接连接至少有一个可聚合基团。

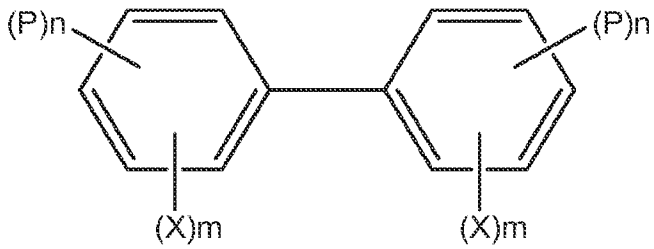
所述两种或两种以上的可聚合单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种，当该两种或两种以上的可聚合单体的结构通式相同时，其基

团个数不同：

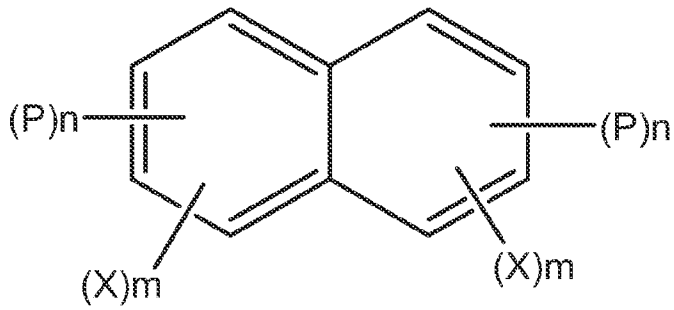
式 I



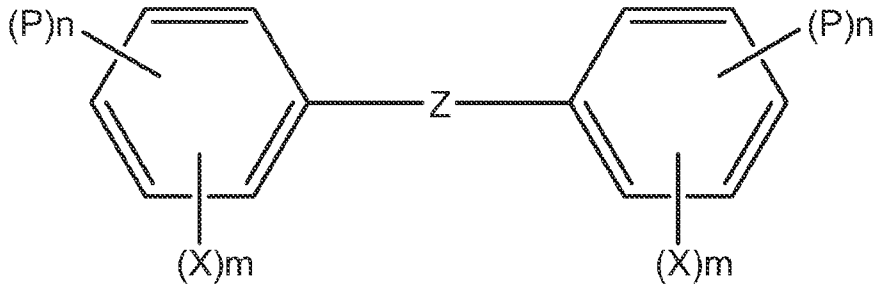
式 II



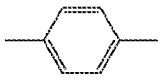
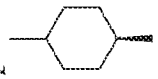
式 III



式 IV



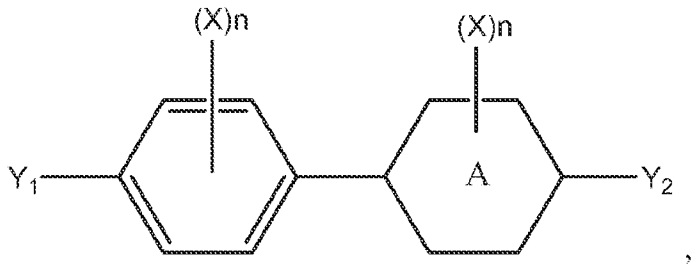
式 I 至 IV 中，P 代表可聚合基团，其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、及环氧基中的至少一种；n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数，n 为 1-3 的整数，如果 n 大于 1，可聚合基团

可以相同或不同；X 代表取代基团，其选自-F，-Cl，-Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种，该烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代；m 为连接于同一个芳香环上的取代基团 X 的个数， m 为 1-3 的整数，如果 m 大于 1，取代基团可以相同或不同；n+m 小于同一个芳香环上可连接的基团个数；式 IV 中的 Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、亚甲基、-C≡C-、、或。

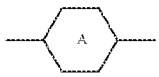
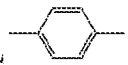
所述可聚合单体的结构通式中的任意芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、甲基、或-CN。

所述可聚合单体的结构通式中的任意非芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、或甲基。

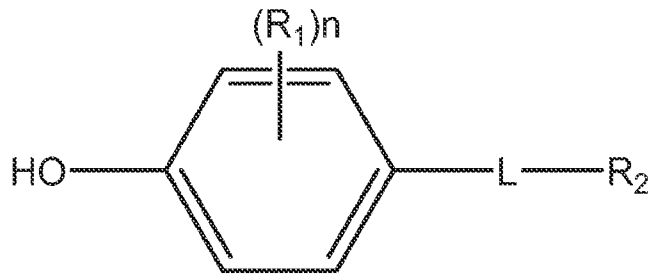
所述负型液晶材料包括至少一种液晶分子，其结构通式如下：



，

其中，为或，X 表示连接在环结构上的取代基团，其选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及-NO_2 中的至少一种；n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 可以相同或不同，若 n>1，所述多个取代基团 X 相同或不同； Y_1 与 Y_2 分别为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)_{n1}CH_3$，R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n1 为 1-5 的整数，所述 Y_1 与 Y_2 相同或不同。

所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子，其结构通式如下：



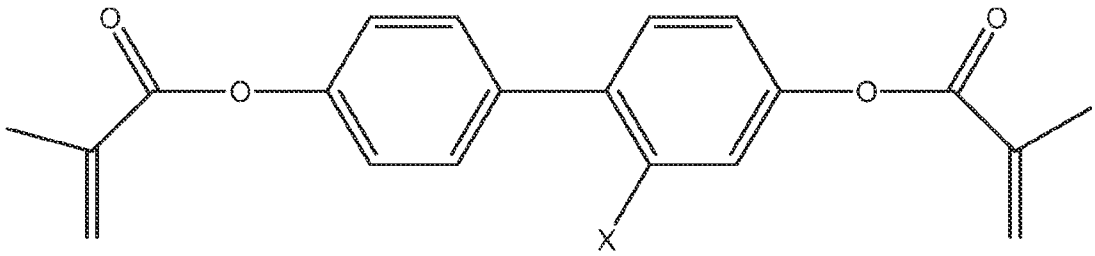
，

其中， R_1 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基中的至少一种，n 为 1-4

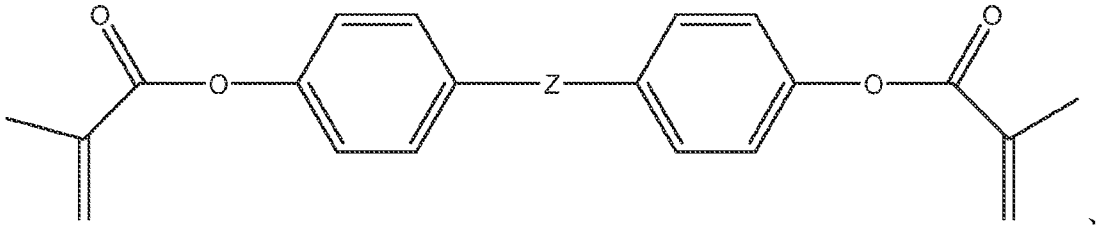
的整数，当 n>1，多个取代基团 R_1 相同或不同；R_2 代表 1-36 个碳原子的直链或支链烷基；L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、或亚甲基。

所述两种或两种以上的可聚合单体具体选自如下所示结构式中的两种或三种：

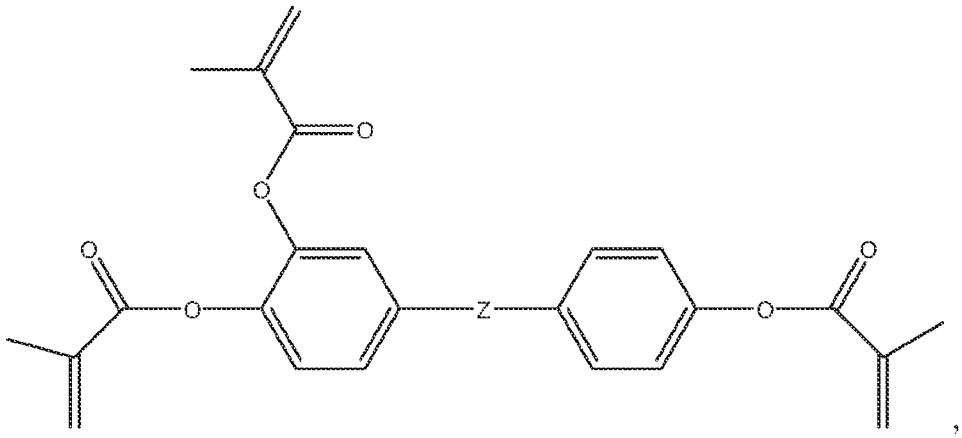
式 V

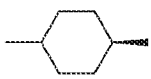


式 VI

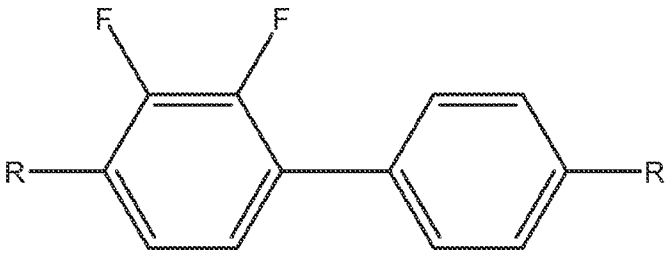


式 VII

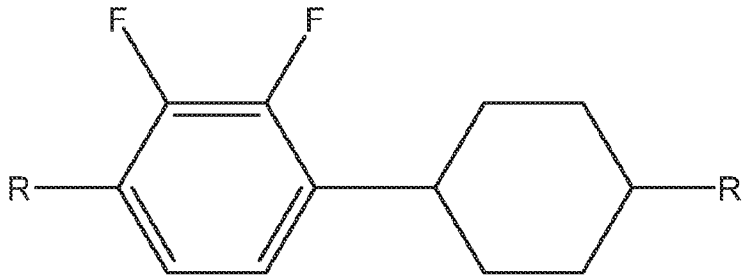


式 V 中，X 为-F 或-CN；式 VI 和式 VII 中，Z 为-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、亚甲基、-C≡C-、、或；所述两种或三种的可聚合单体中任何一种可聚合单体的含量占可聚合单体总含量的摩尔比例低于或等于 98%。

所述负型液晶材料具体为：



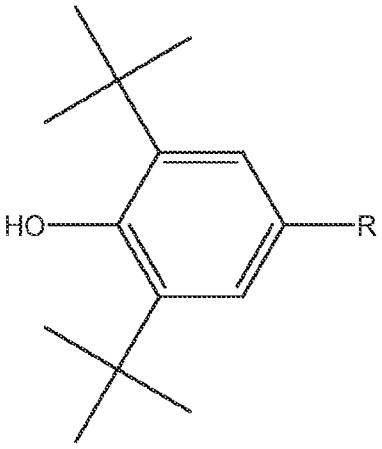
或



，

上述结构式中，R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代；所述负型液晶材料的重量含量在液晶介质组合物中所占比例为 20%至 90%。

所述稳定剂具体为包含至少一种如下结构式的稳定剂：



，

其中，R 为 1-30 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代。

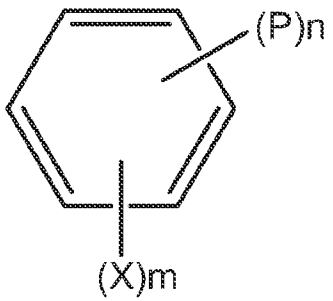
所述稳定剂的重量含量在液晶介质组合物中所占的比例小于 1%。

本发明还提供一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，所述液晶介质组合物包括如下组分：负型液晶材料、稳定剂、及两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体；所述可聚合单体按重量份计算占所述液晶介质组合物总量的 0.1%-1%；所述可聚合单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，该两个苯环结构由两个苯环直接连接

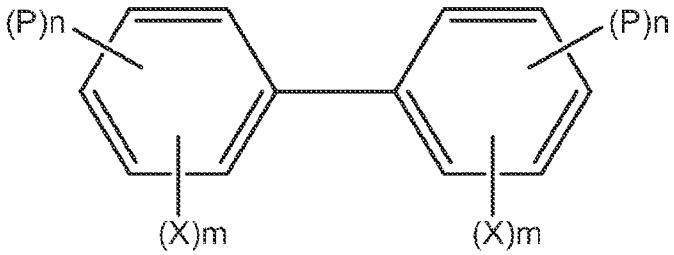
或通过一个基团间接连接构成，所述苯环和萘环上直接连接至少有一个可聚合基团；

其中，所述两种或两种以上的可聚合单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种，当该两种或两种以上的可聚合单体的结构通式相同时，其基团个数不同：

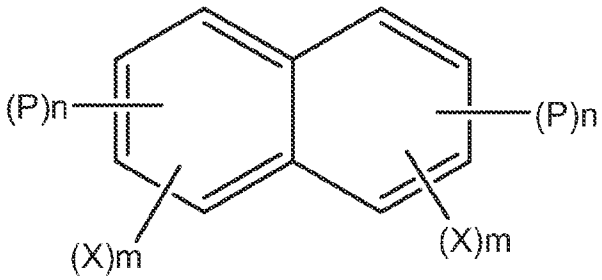
式 I



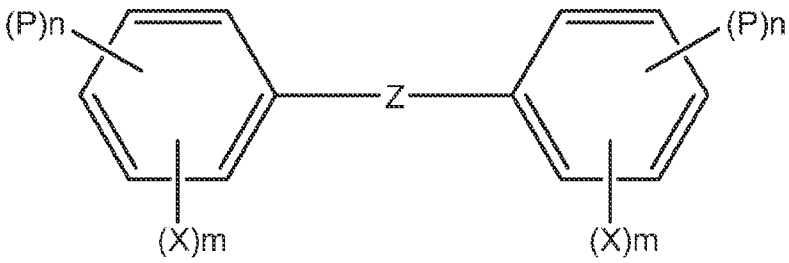
式 II



式 III



式 IV



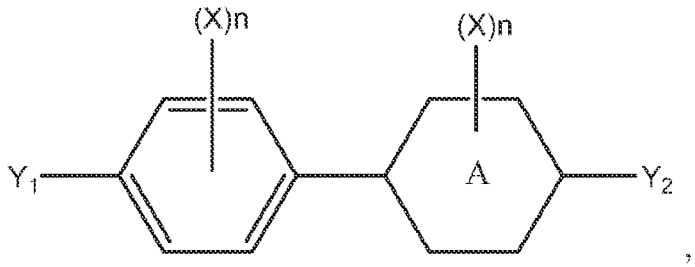
式 I 至 IV 中，P 代表可聚合基团，其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、及环氧基中的至少一种；n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数，n 为 1-3 的整数，如果 n 大于 1，可聚合基团可以相同或不同；X 代表取代基团，其选自-F，-Cl，-Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种，该烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代；m 为连接于同一个芳香环上的取代基团 X 的个数， m 为 1-3 的整数，如果 m 大于 1，取代基团可以相同或不同；n+m 小于同一个芳香环上可连接的基团个数；

式 IV 中的 Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、亚甲基、-C≡C-、、或；

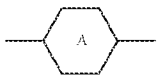
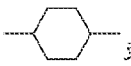
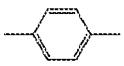
其中，所述可聚合单体的结构通式中的任意芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、甲基、或-CN；

其中，所述可聚合单体的结构通式中任意非芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、或甲基；

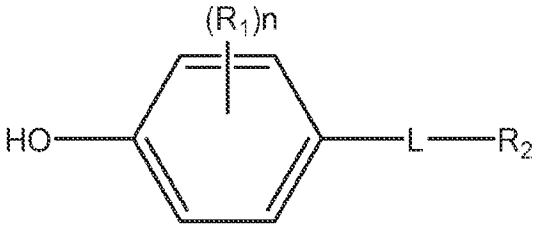
其中，所述负型液晶材料包括至少一种液晶分子，其结构通式如下：



，

其中，为或，X 表示连接在环结构上的取代基团，其选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及-NO_2 中的至少一种；n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 可以相同或不同，若 n>1，所述多个取代基团 X 相同或不同； Y_1 与 Y_2 分别为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)_{n1}CH_3$，其中 R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n1 为 1-5 的整数，所述 Y_1 与 Y_2 相同或不同；

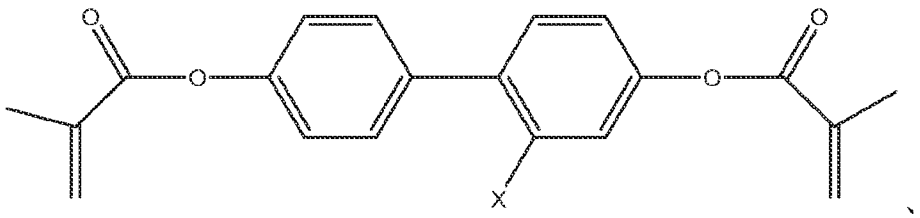
其中，所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子，其结构通式如下：



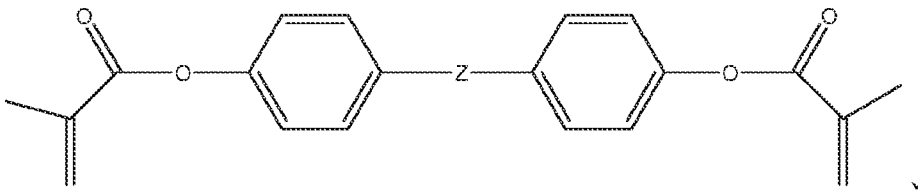
其中， R_1 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基中的至少一种，n 为 1-4 的整数，当 n>1，多个取代基团 R_1 相同或不同；R_2 代表 1-36 个碳原子的直链或支链烷基；L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、或亚甲基；

其中，所述两种或两种以上的可聚合单体具体选自如下所示结构式中的两种或三种：

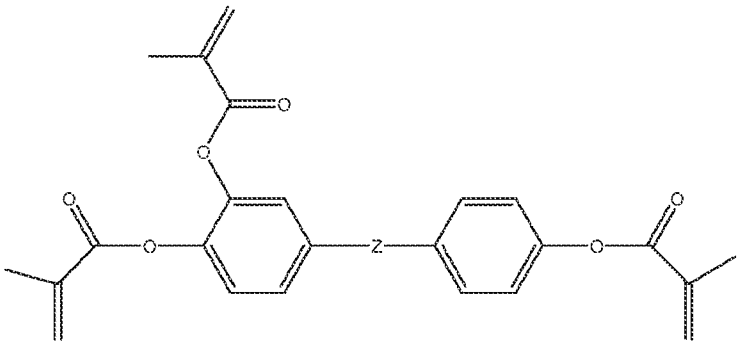
式 V

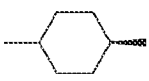


式 VI



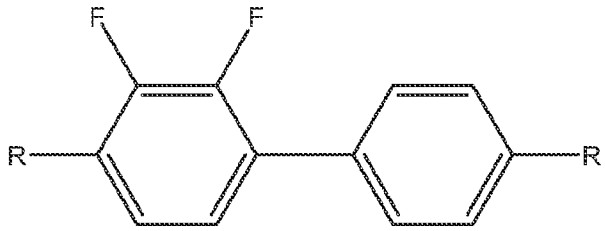
式 VII



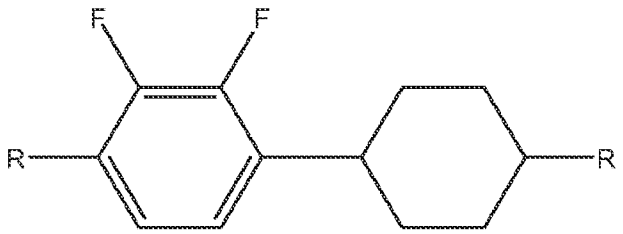
式 V 中，X 为-F 或-CN；式 VI 和式 VII 中，Z 为-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、亚甲基、-C≡C-、、或，所述两种或三种的可聚合单体中任何一种可聚

合单体的含量占可聚合单体总含量的摩尔比例低于或等于 98%;

其中，所述负型液晶材料具体为:



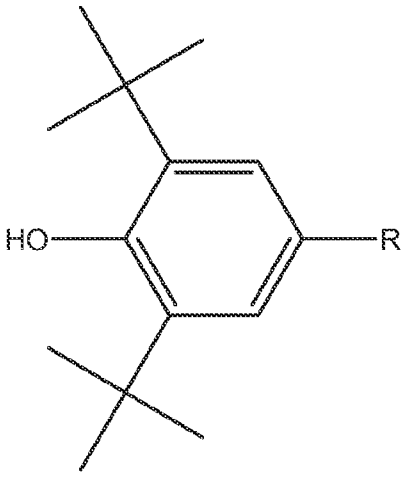
或



，

上述结构式中，R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代；所述负型液晶材料的重量含量在液晶介质组合物中所占比例为 20%至 90%;

其中，所述稳定剂具体为包含至少一种如下结构式的稳定剂:



，

其中，R 为 1-30 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代;

其中，所述稳定剂的重量含量在液晶介质组合物中所占的比例小于 1%。

本发明的有益效果：所述用于液晶显示器的液晶介质组合物中，通过两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体及其合适配比，可以聚合反应得到尺寸较小、均匀性好的聚合物突起物，避免了液晶配向不良、液晶面板暗态亮点现象的发生，从而使液晶面板响应速度变快

并获得高对比度。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中，

图 1A 为曝光显影技术制成的液晶显示装置中液晶配向后液晶介质层的状态示意图；

图 1B 为图像垂直配向技术制成的液晶显示装置中液晶配向后液晶介质层的状态示意图；

图 2 为聚合物稳定垂直配向技术制成的液晶显示装置中液晶配向过程示意图；

图 3－5 分别为液晶显示装置的液晶介质组合物中使用一种不同的可聚合单体生成的聚合物突起物的型态；

图 6 为本发明一实施例的用于液晶显示装置的液晶介质组合物中，混合使用两种可聚合单体时生成的聚合物突起物的型态。

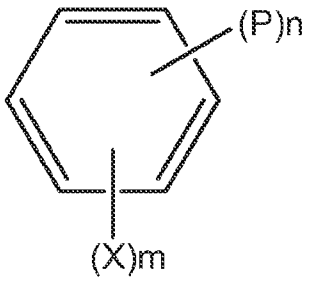
具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

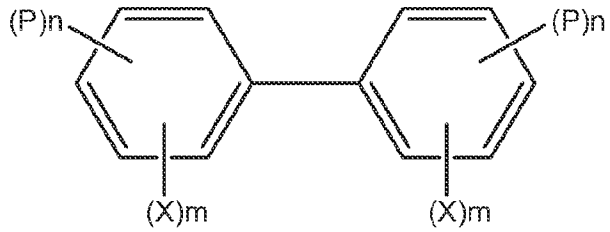
本发明提供一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，所述液晶介质组合物包括如下组分：负型液晶材料、稳定剂、及两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体；所述可聚合单体按重量份计算占液晶介质组合物总量的 0.1%-1%；所述可聚合单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，该两个苯环结构由两个苯环直接连接或通过一个基团间接连接构成，所述苯环和萘环上直接连接至少有一个可聚合基团。

所述两种或两种以上的可聚合单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种，当该两种或两种以上的可聚合单体的结构通式相同时，其基团个数不同：

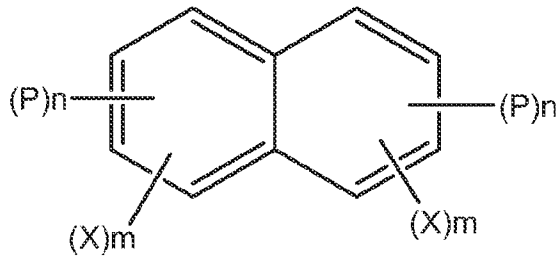
式 I



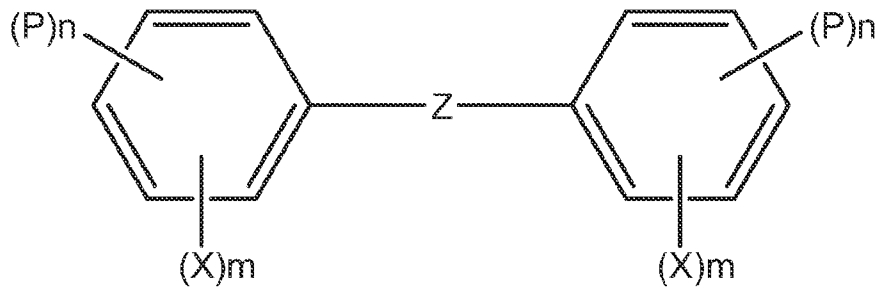
式 II



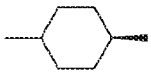
式 III



式 IV



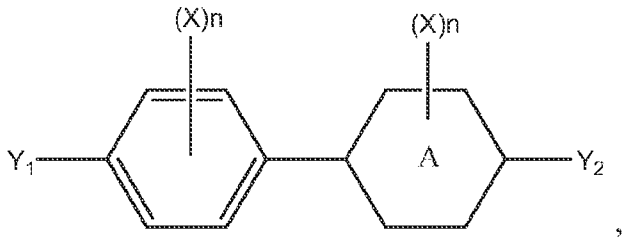
式 I 至 IV 中，P 代表可聚合基团，其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、及环氧基中的至少一种；n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数，n 为 1-3 的整数，如果 n 大于 1，可聚合基团可以相同或不同。可聚合基团 P 直接与苯环结构相连，无间隔基团；而且一个苯环上可同时连接多个聚合基团；X 代表取代基团，其选自-F，-Cl，-Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种，该烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代；m 为连接于同一个芳香环上的取代基团 X 的个数， m 为 1-3 的整数，如果 m 大于

1，取代基团可以相同或不同；n+m 小于同一个芳香环上可连接的基团个数；式 IV 中的 Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、亚甲基、-C≡C-、、或。

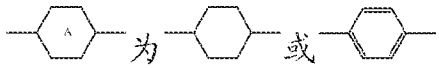
所述可聚合单体的结构通式中的任意芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、甲基、或-CN。

所述可聚合单体的结构通式中的任意非芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、或甲基。

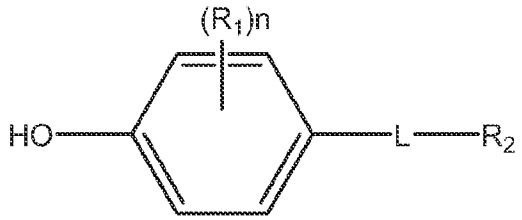
所述负型液晶材料包括至少一种液晶分子，其结构通式如下：



，

其中，为或，X 表示连接在环结构上的取代基团，其选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及-NO_2 中的至少一种；n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 可以相同或不同，若 n>1，所述多个取代基团 X 相同或不同；Y_1 与 Y_2 分别为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)_{n1}CH_3$，R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n1 为 1-5 的整数，所述 Y_1 与 Y_2 相同或不同。

所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子，其结构通式如下：

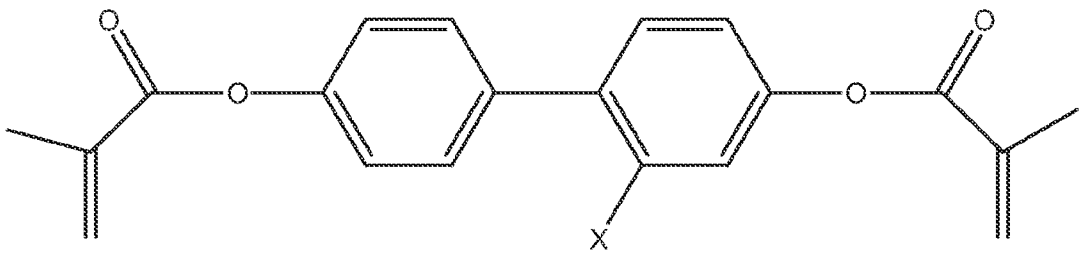


，

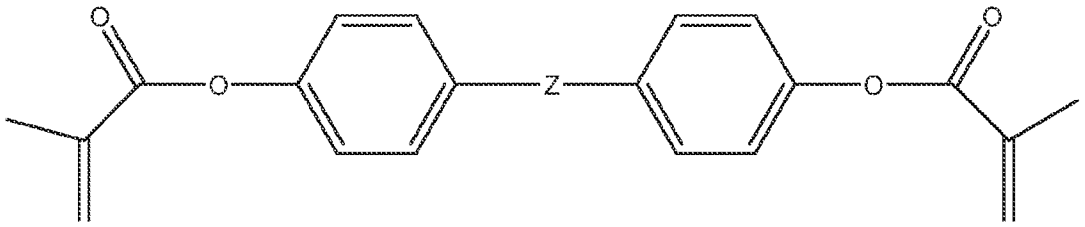
其中，R_1 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基中的至少一种，n 为 1-4 的整数，当 n>1，多个取代基团 R_1 相同或不同；R_2 代表 1-36 个碳原子的直链或支链烷基；L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、或亚甲基。

所述两种或两种以上的可聚合单体具体选自如下所示结构式中的两种或三种：

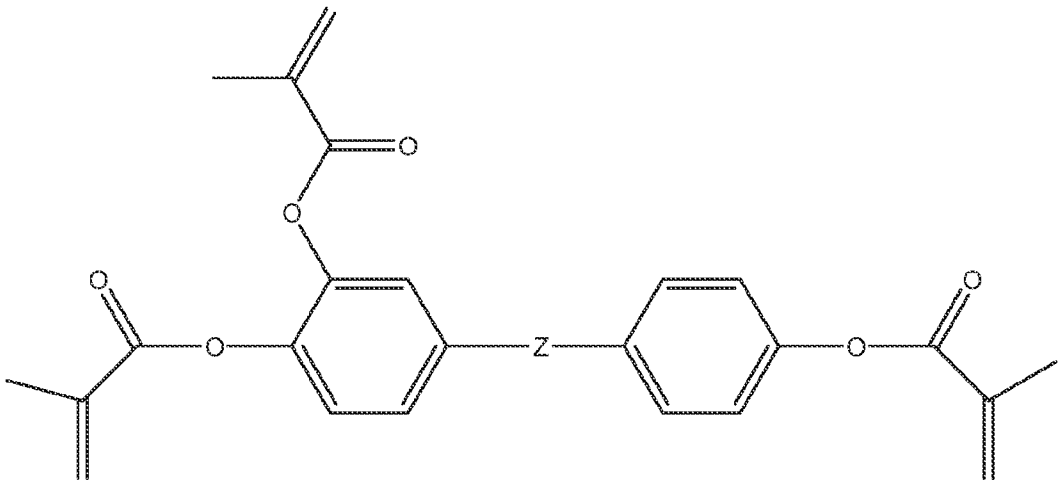
式 V

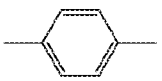
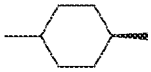


式 VI



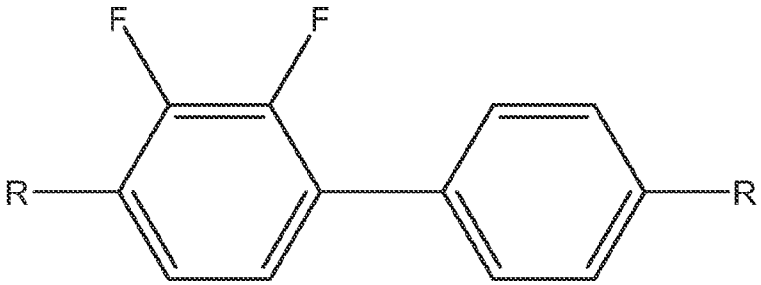
式 VII



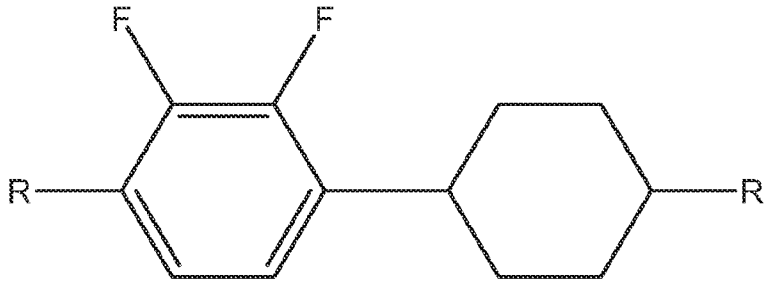
式 V 中，X 为-F 或-CN；式 VI 和式 VII 中，Z 为-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、亚甲基、-C≡C-、、或。

所述两种或三种的可聚合单体中任何一种可聚合单体的含量占可聚合单体总含量的摩尔比例低于或等于 98%。

所述负型液晶材料具体为：



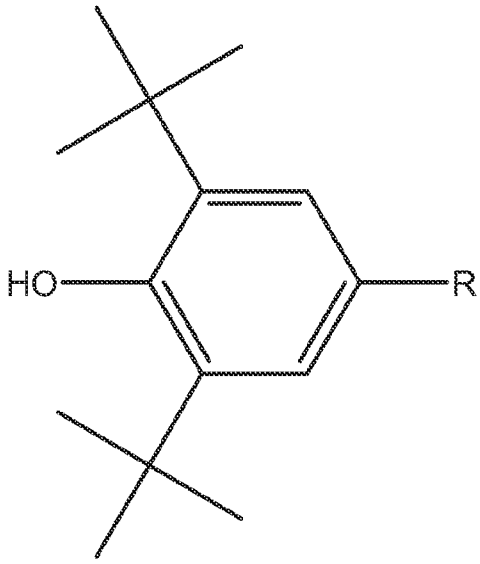
或



，

上述结构式中，R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代；所述负型液晶材料的重量含量在液晶介质组合物中所占比例为 20%至 90%。

所述稳定剂具体为包含至少一种如下结构式的稳定剂：



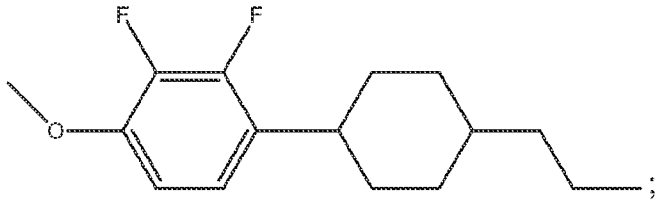
，

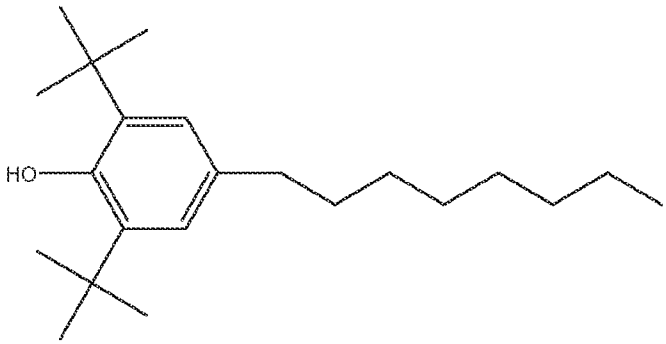
其中，R 为 1-30 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代。所述稳定剂的重量含量在液晶介质组合物中所占的比例小于 1%。

下面通过具体实施例，说明本发明实施方式。

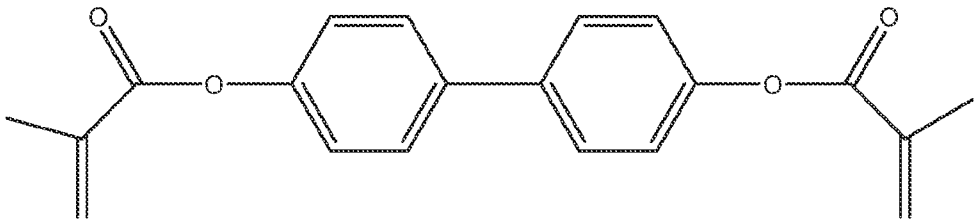
实施例 1:

所述液晶介质组合物采用负型液晶材料、稳定剂、及两种可聚合单体，具体如下：

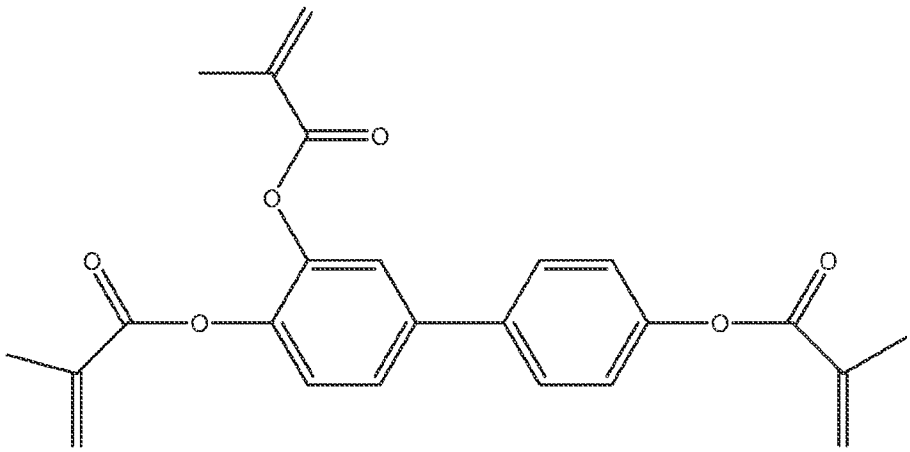
负型液晶材料的结构式为 ;

稳定剂的结构式为 ，

两种可聚合单体分别为 RM-A1 与 RM-B1 ，RM-A1 的结构式如下所示：

;

RM-B1 的结构式如下所示：

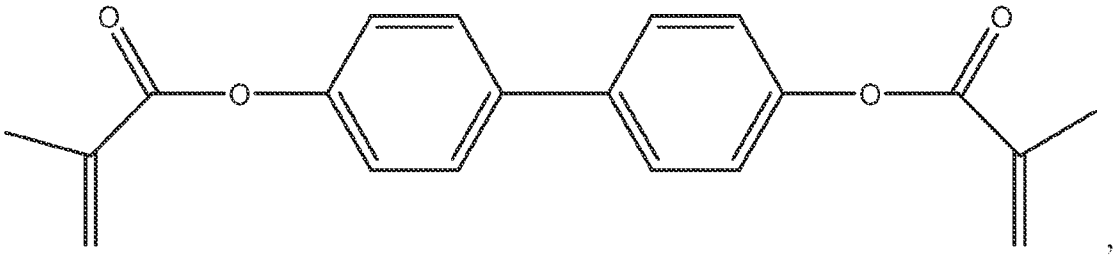
;

RM-A1 与 RM-B1 的摩尔比是 1:5，两者的总含量占液晶介质层的

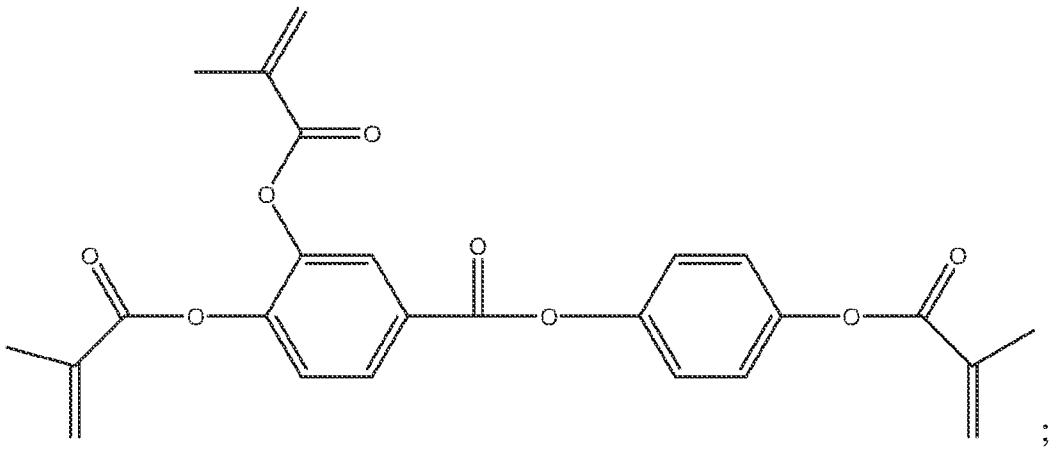
3000ppm。液晶介质组合物中，混合使用 RM-A1 和 RM-B1 生成的聚合物 bump 的尺寸小、均匀，参见图 6，不存在暗态亮光现象。

实施例 2:

本实施例液晶介质组合物采用的负型液晶材料与稳定剂与实施例 1 相同；而两种可聚合单体分别为 RM-A2 与 RM-B2 ，RM-A2 的结构式如下所示:



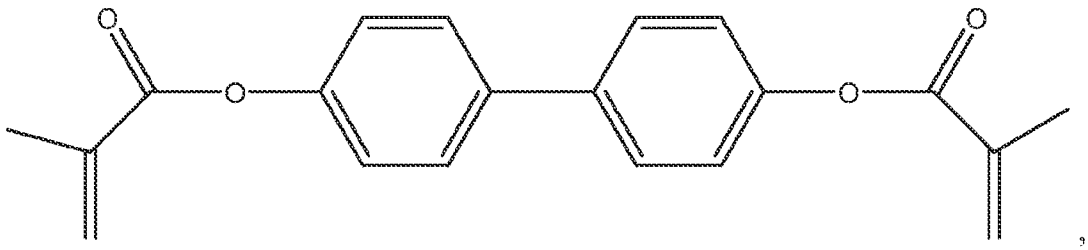
RM-B2 的结构式如下所示:



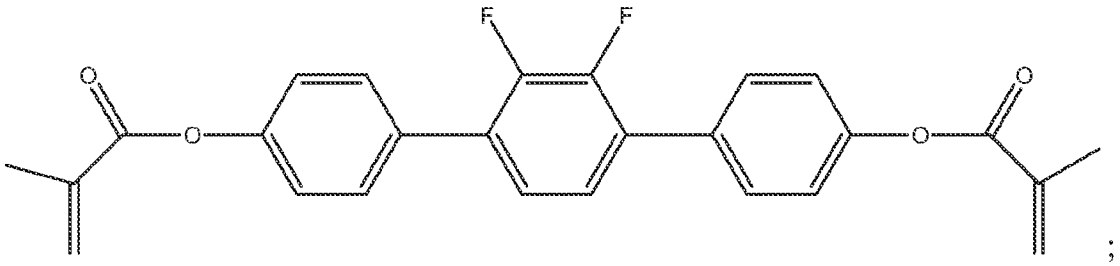
RM-A2 与 RM-B2 的摩尔比是 2:5，两者的总含量占液晶介质层的 3000ppm。液晶介质组合物中，混合使用 RM-A2 和 RM-B2 生成的聚合物 bump 的尺寸小、均匀，不存在暗态亮光现象。

实施例 3:

本实施例液晶介质组合物采用的负型液晶材料与稳定剂与实施例 1 相同；而两种可聚合单体分别为 RM-A3 与 RM-B3 ，RM-A3 的结构式如下所示:



RM-B3 的结构式如下所示：



RM-A3 与 RM-B3 的摩尔比是 4:1，两者的总含量占液晶介质层的 2500ppm。液晶介质组合物中，混合使用 RM-A3 和 RM-B3 生成的聚合物 bump 的尺寸小、均匀，不存在暗态亮光现象。

综上所述，本发明所述的用于液晶显示器的液晶介质组合物，通过该液晶介质组合物中含有的两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体以及合适配比，可以控制聚合反应形成聚合物突起物的大小和均匀性，避免了液晶配向不良、液晶面板暗态亮点现象的发生，以此使得液晶面板获得好的光学表现，如高对比度和高响应速度。

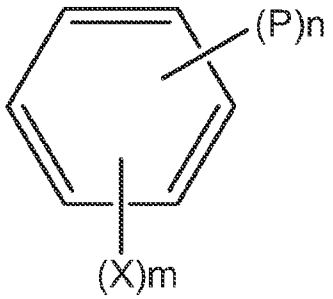
以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

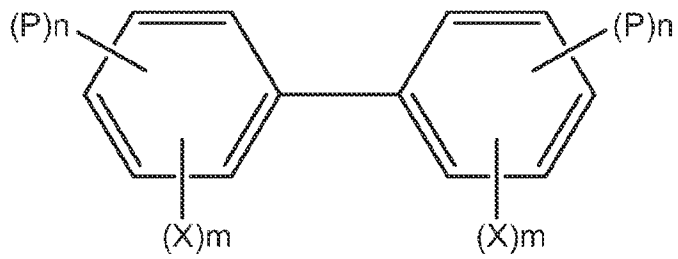
1、一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，所述液晶介质组合物包括如下组分：负型液晶材料、稳定剂、及两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体；所述可聚合单体按重量份计算占所述液晶介质组合物总量的 0.1%-1%；所述可聚合单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，该两个苯环结构由两个苯环直接连接或通过一个基团间接连接构成，所述苯环和萘环上直接连接至少有一个可聚合基团。

2、如权利要求 1 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述两种或两种以上的可聚合单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种，当该两种或两种以上的可聚合单体的结构通式相同时，其基团个数不同：

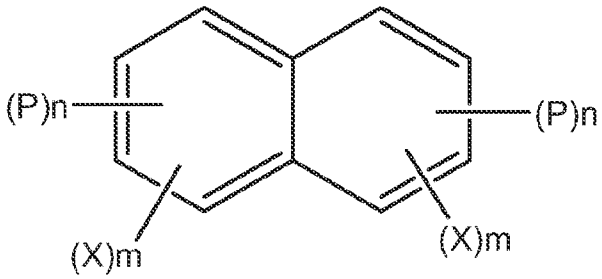
式 I



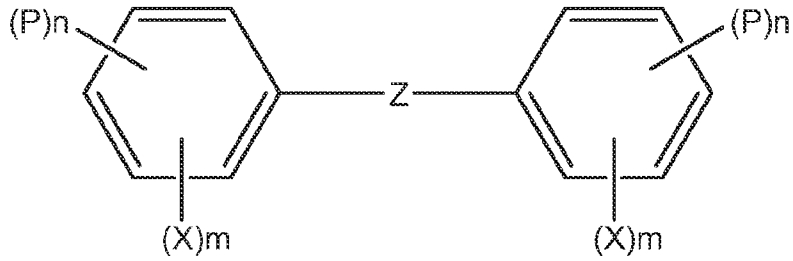
式 II



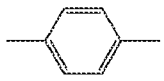
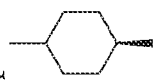
式 III



式 IV



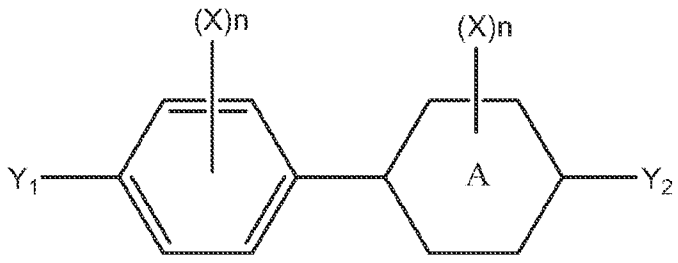
式 I 至 IV 中，P 代表可聚合基团，其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、及环氧基中的至少一种；n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数，n 为 1-3 的整数，如果 n 大于 1，可聚合基团可以相同或不同；X 代表取代基团，其选自-F，-Cl，-Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种，该烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代；m 为连接于同一个芳香环上的取代基团 X 的个数， m 为 1-3 的整数，如果 m 大于 1，取代基团可以相同或不同；n+m 小于同一个芳香环上可连接的基团个数；

式 IV 中的 Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、亚甲基、-C≡C-、、或。

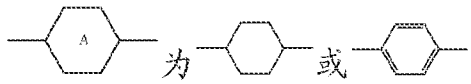
3、如权利要求 2 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述可聚合单体的结构通式中的任意芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、甲基、或-CN。

4、如权利要求 2 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述可聚合单体的结构通式中任意非芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、或甲基。

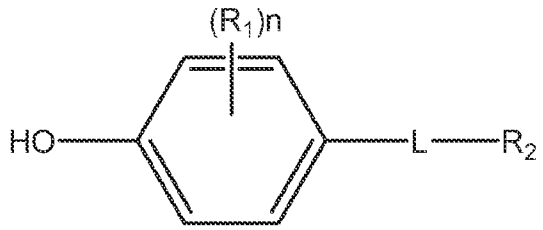
5、如权利要求 1 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述负型液晶材料包括至少一种液晶分子，其结构通式如下：



，

其中，为或，X 表示连接在环结构上的取代基团，其选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及-NO_2 中的至少一种；n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 可以相同或不同，若 n>1，所述多个取代基团 X 相同或不同； Y_1 与 Y_2 分别为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)_{n1}CH_3$，其中 R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n1 为 1-5 的整数，所述 Y_1 与 Y_2 相同或不同。

6、如权利要求 1 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子，其结构通式如下：

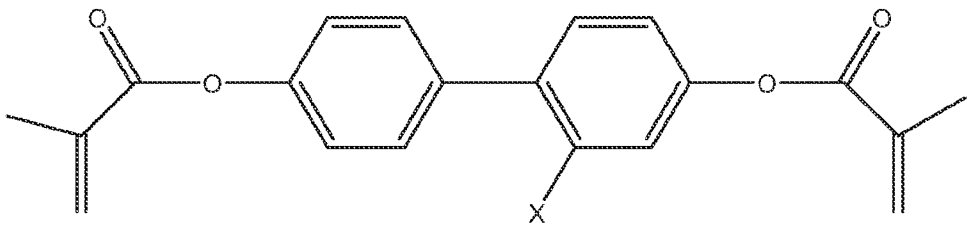


，

其中， R_1 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基中的至少一种，n 为 1-4 的整数，当 n>1，多个取代基团 R_1 相同或不同； R_2 代表 1-36 个碳原子的直链或支链烷基； L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、或亚甲基。

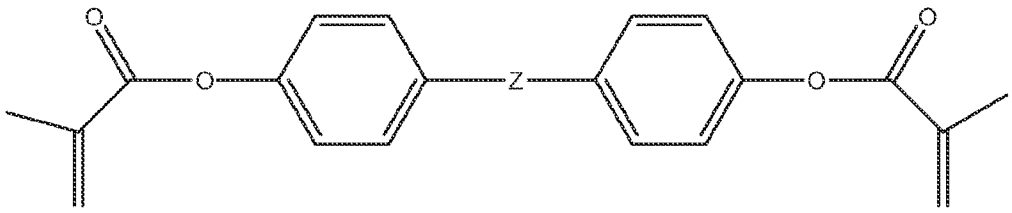
7、如权利要求 2 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述两种或两种以上的可聚合单体具体选自如下所示结构式中的两种或三种：

式 V

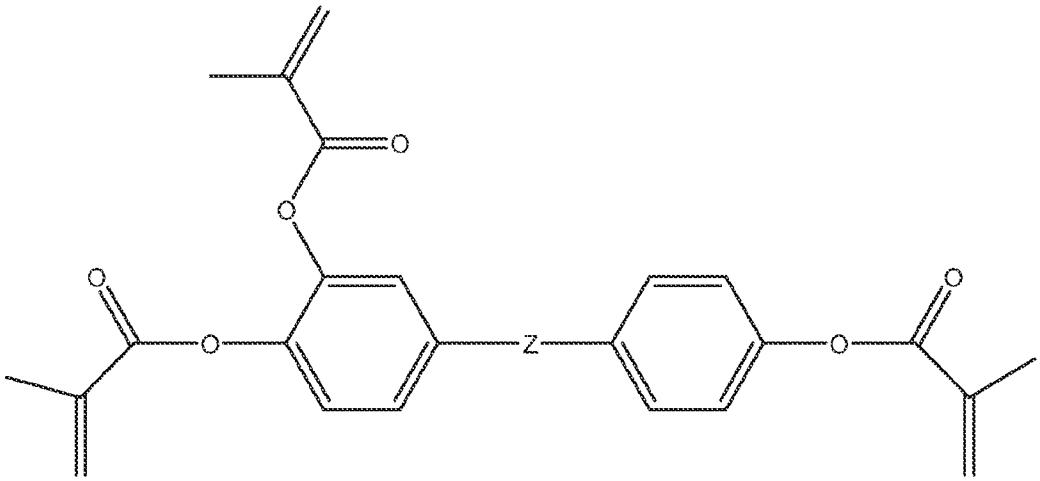


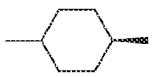
、

式 VI

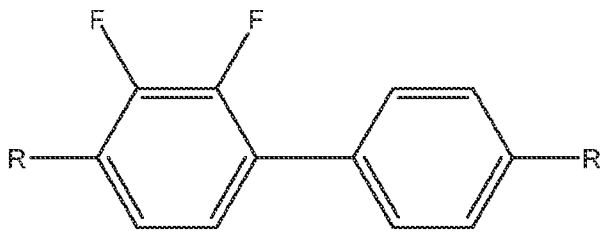


式 VII

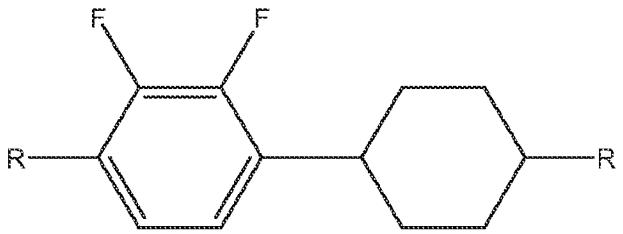


式 V 中，X 为-F 或-CN；式 VI 和式 VII 中，Z 为-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、亚甲基、-C≡C-、、或，所述两种或三种的可聚合单体中任何一种可聚合单体的含量占可聚合单体总含量的摩尔比例低于或等于 98%。

8、如权利要求 5 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述负型液晶材料具体为：



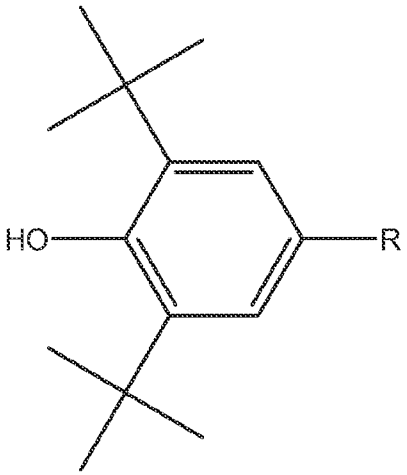
或



上述结构式中，R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻

的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代；所述负型液晶材料的重量含量在液晶介质组合物中所占比例为 20%至 90%。

9、如权利要求 6 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述稳定剂具体为包含至少一种如下结构式的稳定剂：



，

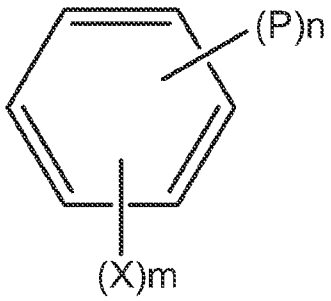
其中，R 为 1-30 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代。

10、如权利要求 1 所述用于液晶显示器的液晶介质组合物，其中，所述稳定剂的重量含量在液晶介质组合物中所占的比例小于 1%。

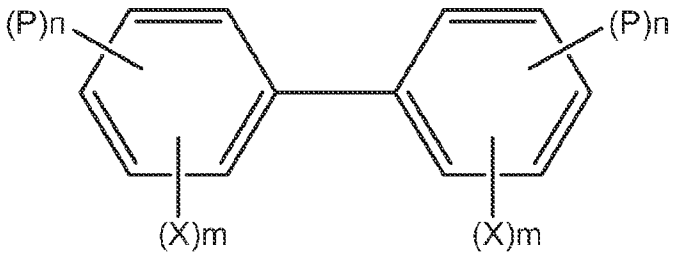
11、一种用于液晶显示器的液晶介质组合物，所述液晶介质组合物包括如下组分：负型液晶材料、稳定剂、及两种或两种以上可在紫外光照射下发生聚合反应的可聚合单体；所述可聚合单体按重量份计算占所述液晶介质组合物总量的 0.1%-1%；所述可聚合单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，该两个苯环结构由两个苯环直接连接或通过一个基团间接连接构成，所述苯环和萘环上直接连接至少有一个可聚合基团；

其中，所述两种或两种以上的可聚合单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种，当该两种或两种以上的可聚合单体的结构通式相同时，其基团个数不同：

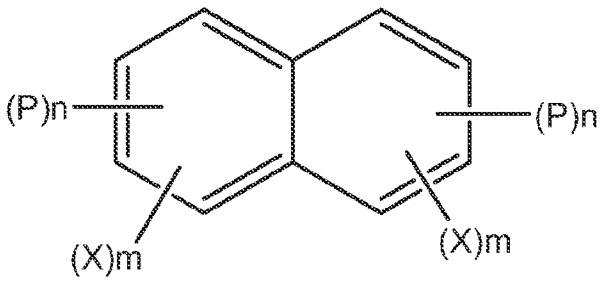
式 I



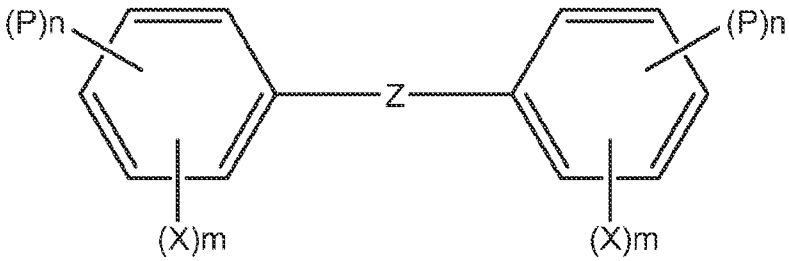
式 II



式 III

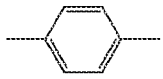
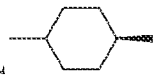


式 IV



式 I 至 IV 中，P 代表可聚合基团，其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、及环氧基中的至少一种；n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数，n 为 1-3 的整数，如果 n 大于 1，可聚合基团可以相同或不同；X 代表取代基团，其选自-F，-Cl，-Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种，该烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代；m 为连接于同一个芳香环上的取代基

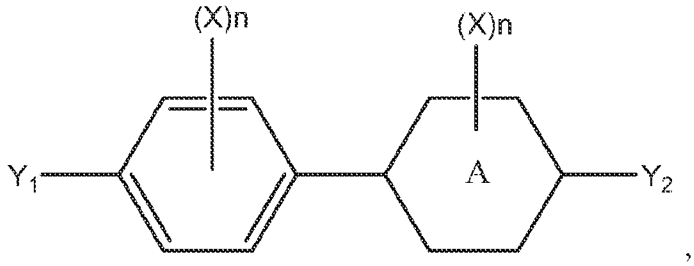
团 X 的个数， m 为 1-3 的整数，如果 m 大于 1，取代基团可以相同或不同；n+m 小于同一个芳香环上可连接的基团个数；

式 IV 中的 Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、亚甲基、-C≡C-、、或；

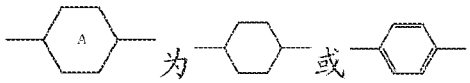
其中，所述可聚合单体的结构通式中的任意芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、甲基、或-CN；

其中，所述可聚合单体的结构通式中任意非芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、或甲基；

其中，所述负型液晶材料包括至少一种液晶分子，其结构通式如下：

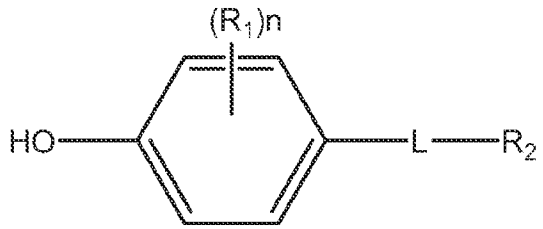


，

其中，

为或，X 表示连接在环结构上的取代基团，其选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及-NO_2 中的至少一种；n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 可以相同或不同，若 n>1，所述多个取代基团 X 相同或不同； Y_1 与 Y_2 分别为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)_{n1}CH_3$，其中 R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n1 为 1-5 的整数，所述 Y_1 与 Y_2 相同或不同；

其中，所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子，其结构通式如下：



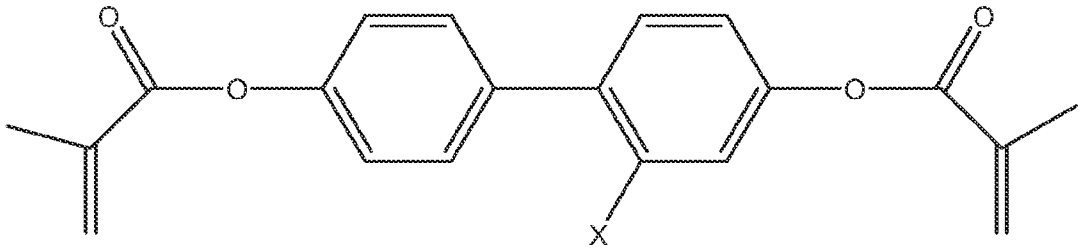
，

其中， R_1 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基中的至少一种，n 为 1-4 的整数，当 n>1，多个取代基团 R_1 相同或不同； R_2 代表 1-36 个碳原子的直链或支链烷基； L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-、或亚甲基；

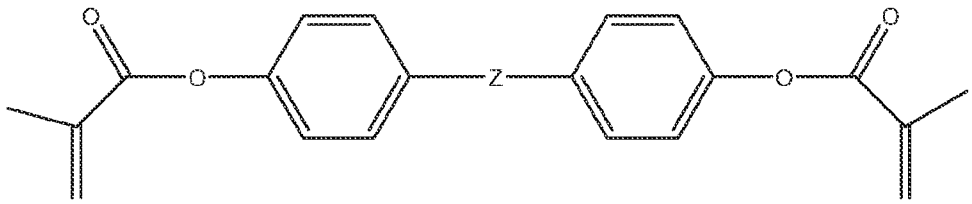
其中，所述两种或两种以上的可聚合单体具体选自如下所示结构式中

的两种或三种：

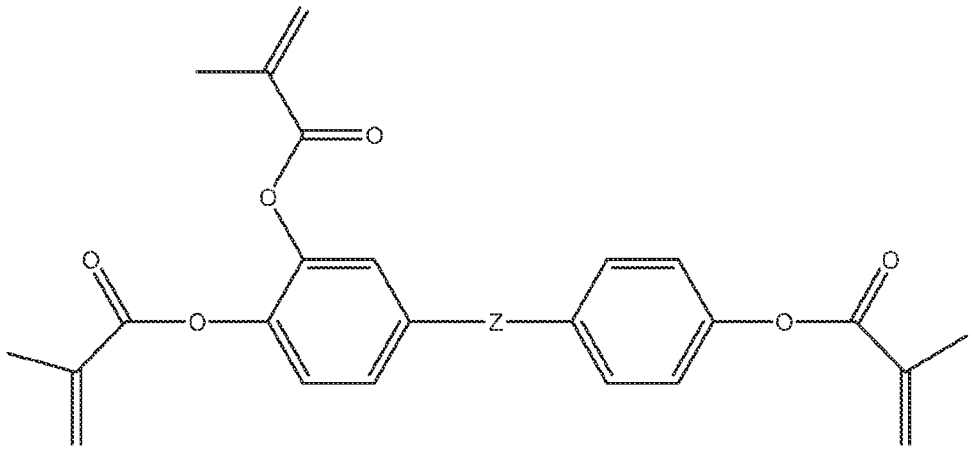
式 V

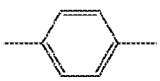


式 VI

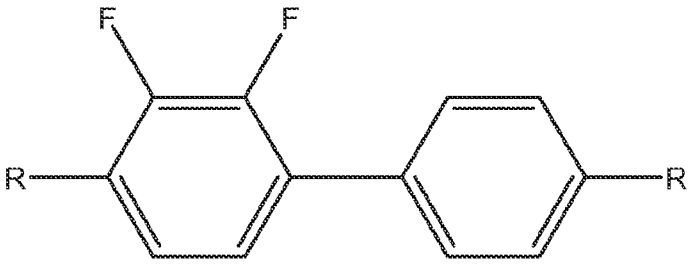


式 VII

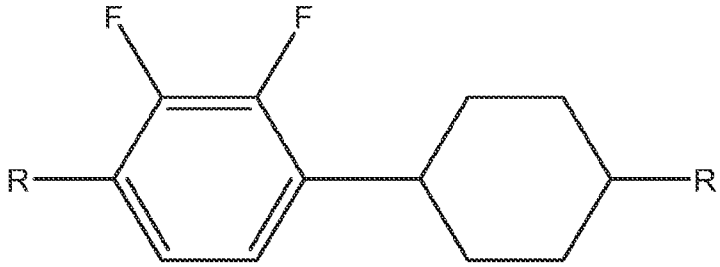


式 V 中，X 为-F 或-CN；式 VI 和式 VII 中，Z 为-O-、-COO-、-OCO-、$-CH_2O-$、$-OCH_2O-$、$-O(CH_2)_2O-$、$-COCH_2-$、亚甲基、-C≡C-、、或，所述两种或三种的可聚合单体中任何一种可聚合单体的含量占可聚合单体总含量的摩尔比例低于或等于 98%；

其中，所述负型液晶材料具体为：



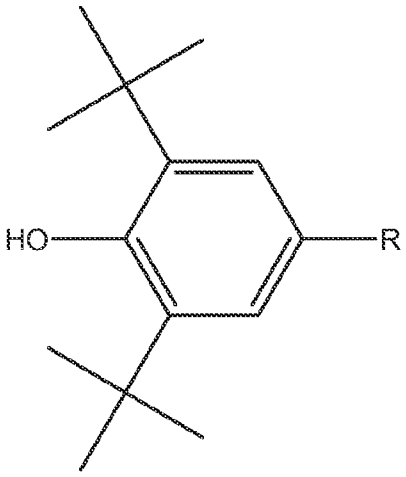
或



，

上述结构式中，R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代；所述负型液晶材料的重量含量在液晶介质组合物中所占比例为 20%至 90%；

其中，所述稳定剂具体为包含至少一种如下结构式的稳定剂：



，

其中，R 为 1-30 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代；

其中，所述稳定剂的重量含量在液晶介质组合物中所占的比例小于 1%。

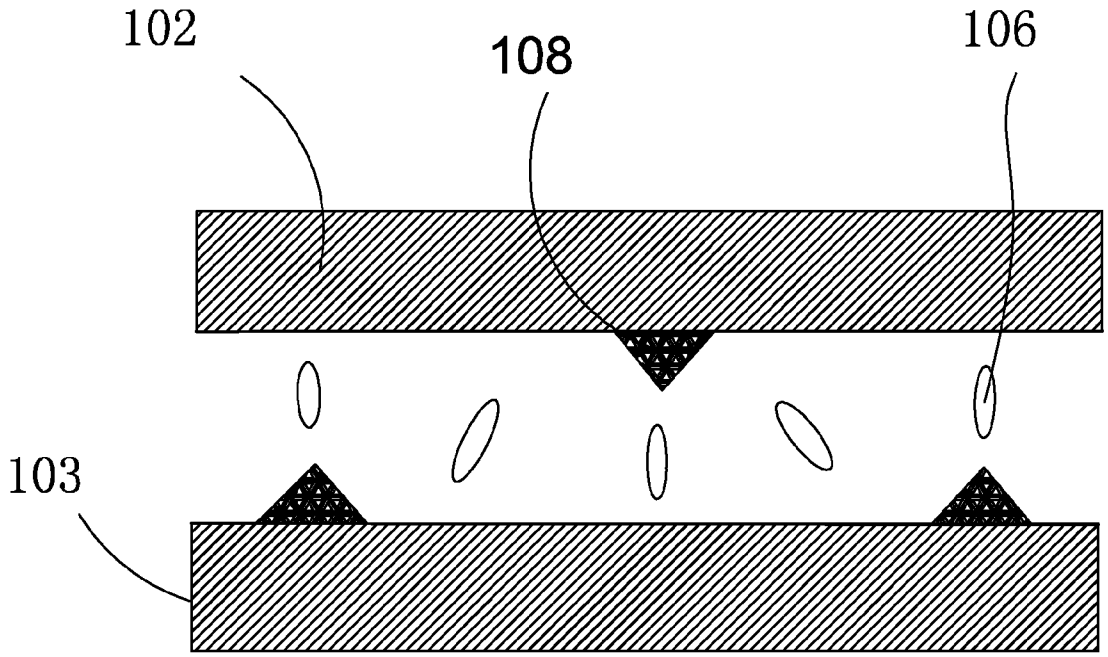


图1A

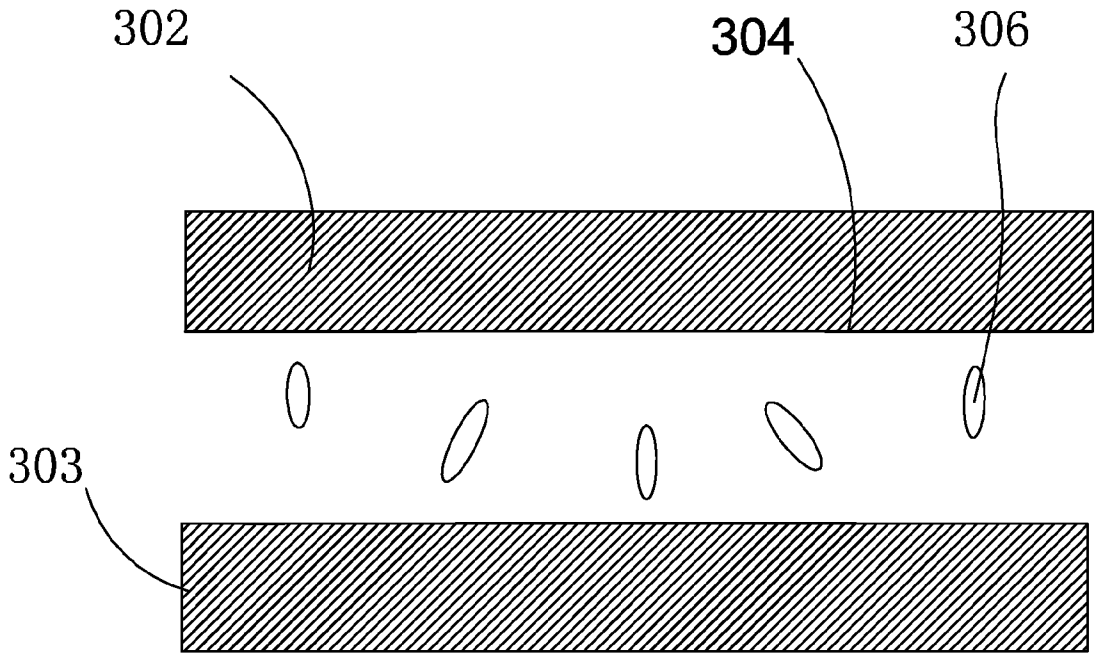


图1B

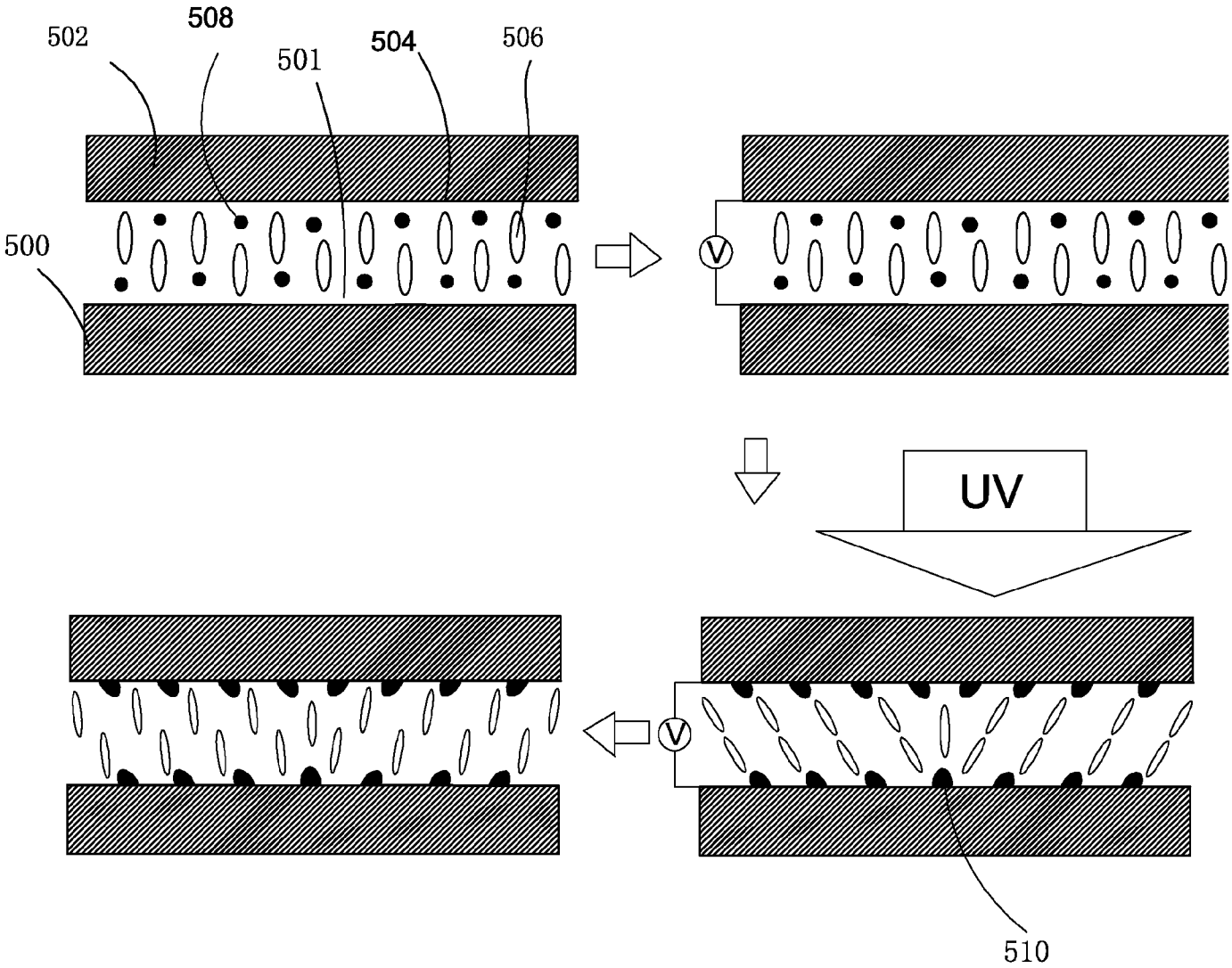


图2

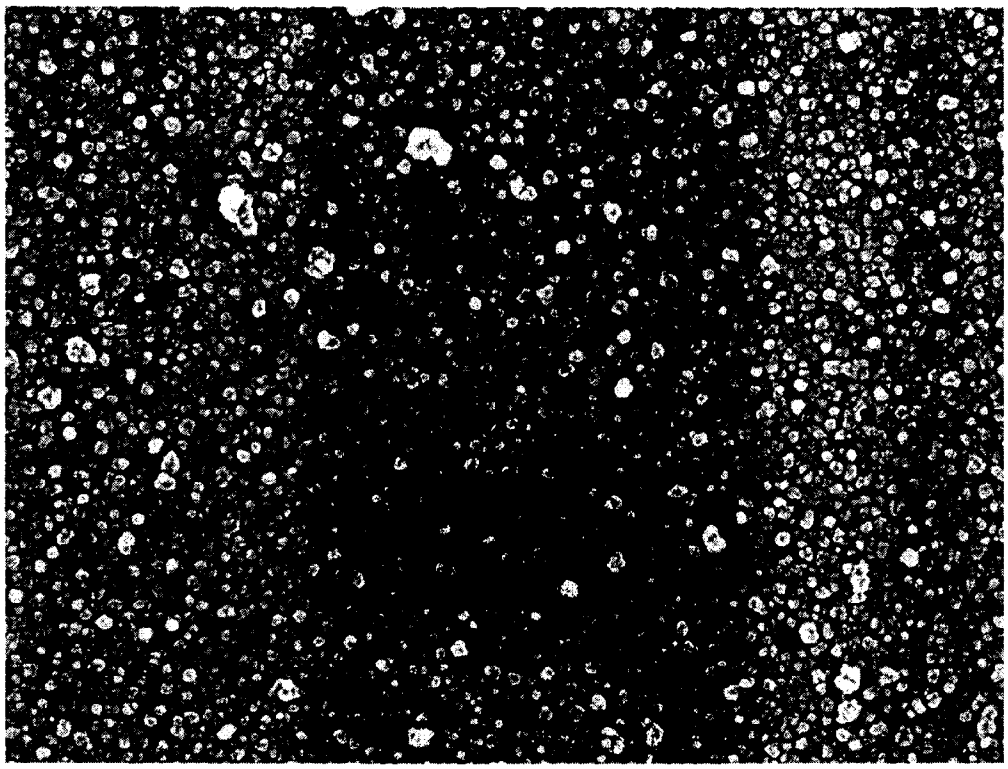


图3

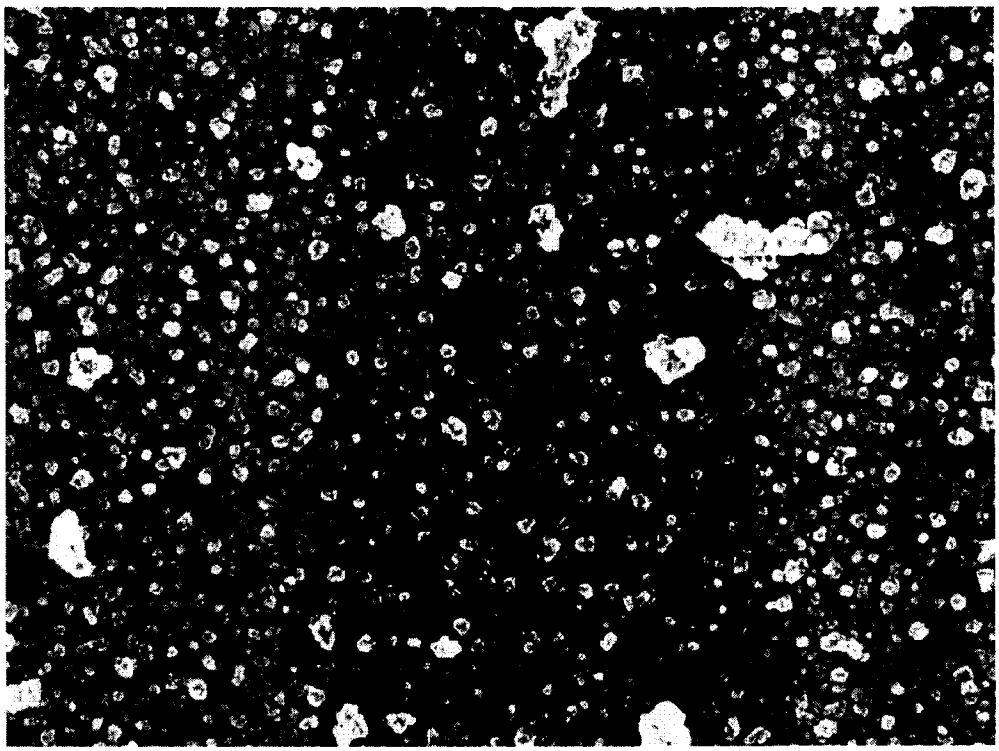


图4

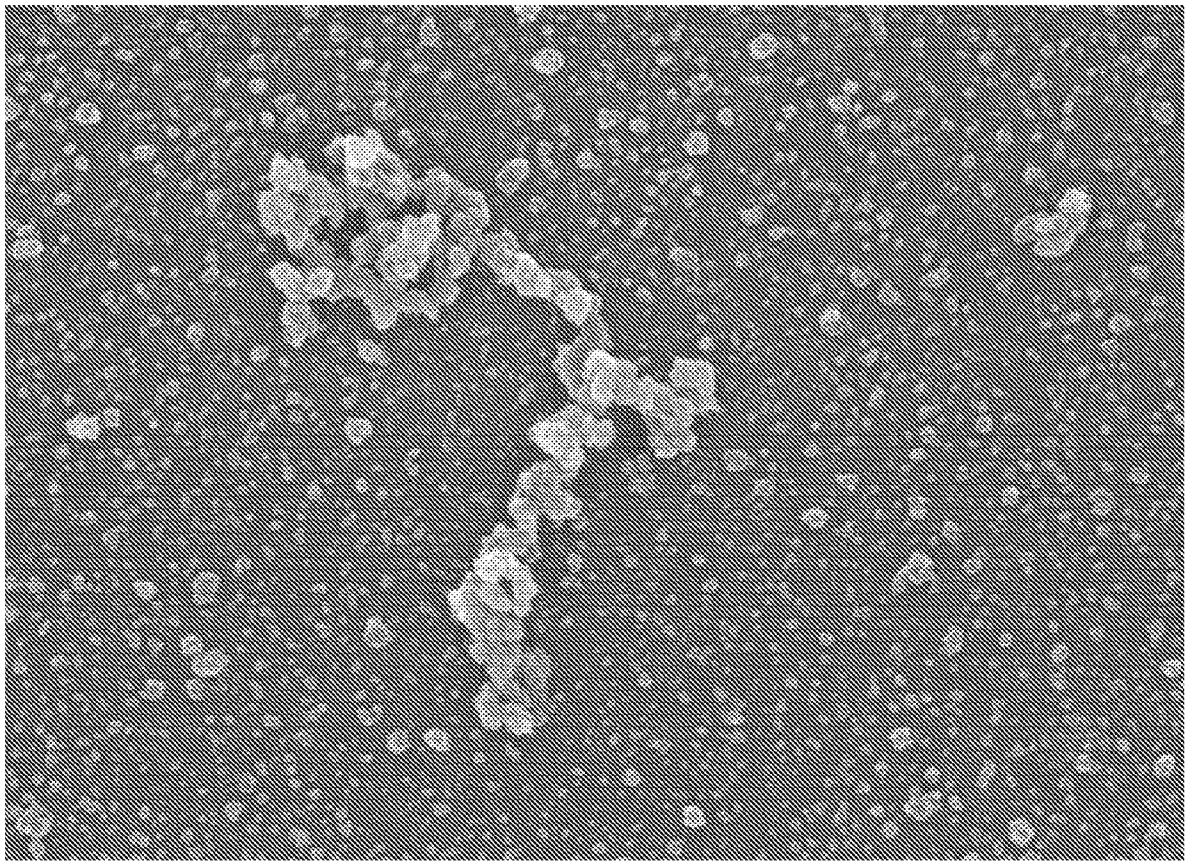


图5

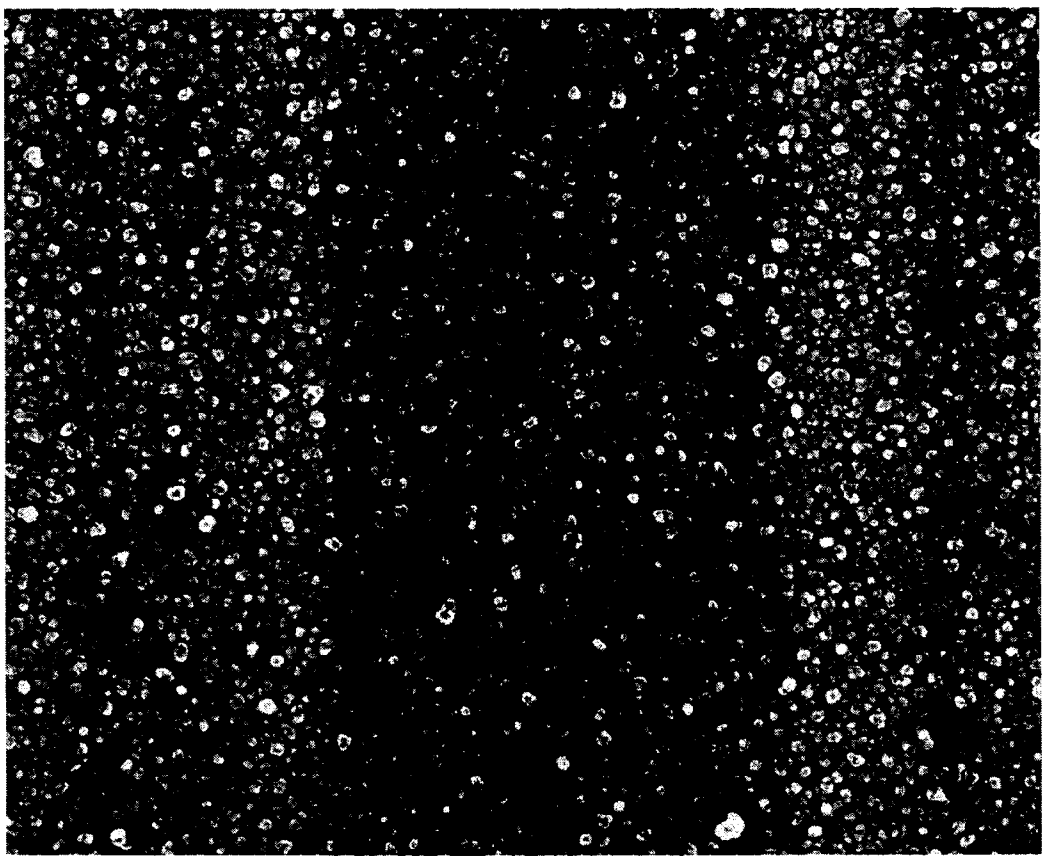


图6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/078264

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 1/1337

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, CNPAT, CNKI: negative liquid crystal, polymerized monomer, orientation, MVA, (LIQUID OR LIQUIDS OR LIQ OR LIQS) W (CRYSTAL OR CRYSTALS), NEGATIVE, STABILIZER, STABILIZATOR, STABILIZING AGENT, ANTIOXYGEN, ANTIOXIDANT, POLYMER+, MONOMER, VERTICAL, ALIGNMENT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101320155 A (AU OPTRONICS CORP.), 10 December 2008 (10.12.2008), see claims 1-23, and description, page 6, lines 12-19, and page 8, line 5	1-6, 8-10
Y	CN 102197333 A (SHARP CORP.), 21 September 2011 (21.09.2011), see claims 1-4	1-6, 8-10
E	CN 102786936 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 21 November 2012 (21.11.2012), see embodiments 1-5, description, page 9, paragraphs 0084-0089, and table 1	1-6
PX	CN 102732265 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 17 October 2012 (17.10.2012), see claims 1-10	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 March 2013 (12.03.2013)	**28 March 2013 (28.03.2013)**
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 **QU, Zaidan** Telephone No.: (86-10) **62084552**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/078264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1408749 A (EASTMAN KODAK COMPANY), 09 April 2003 (09.04.2003), see description, page 4, line 1 to page 5, line 8	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/078264

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101320155 A	10.12.2008	CN 101320155 B	18.08.2010
CN 102197333 A	21.09.2011	WO 2010047011 A1	29.04.2010
		EP 2352060 A1	03.08.2011
		US 2011199566 A1	18.08.2011
		INKOLNP 201101978 E	16.09.2011
		INKOLNP 201102042 E	16.09.2011
		JP 2010534653 T2	15.03.2012
CN 102786936 A	21.11.2012	None	
CN 102732265 A	17.10.2012	None	
CN 1408749 A	09.04.2003	EP 1300438 A1	09.04.2003
		US 2003097963 A1	29.05.2003
		KR 20030029477 A	14.04.2003
		JP 2003192920 A	09.07.2003
		US 6767937 B2	27.07.2004
		CN 1267484 C	02.08.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/078264

CONTINUATION OF SECOND SHEET: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C09K 19/56 (2006.01) i

G02F 1/1337 (2006.01) i

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

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/078264

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 1/1337

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(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI,EPODOC,CNPAT,CNKI：液晶, 负型液晶, 稳定剂, 抗氧剂, 抗氧化剂, 聚合单体, 垂直, 定向, 配向, 取向, MVA, (LIQUID OR LIQUIDS OR LIQ OR LIQS) W (CRYSTAL OR CRYSTALS), NEGATIVE, STABILIZER, STABILIZATOR, STABILIZING AGENT, ANTIOXYGEN, ANTIOXIDANT, POLYMER+, MONOMER, VERICAL, ALIGNMENT

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 101320155 A (友达光电股份有限公司) 10. 12 月 2008 (10.12.2008) 参见其权利要求 1-23，说明书第 6 页第 12-19 行，第 8 页第 5 行	1-6、8-10
Y	CN 102197333 A (夏普株式会社) 21. 9 月 2011 (21.09.2011) 参见其权利要求 1-4	1-6、8-10
E	CN 102786936 A (深圳市华星光电技术有限公司) 21. 11 月 2012 (21.11.2012) 参见其实施例 1-5、说明书第 9 页第 0084-0089 段、表 1	1-6
PX	CN 102732265 A (深圳市华星光电技术有限公司) 17.10 月 2012 (17.10.2012) 参见其权利要求 1-10	1-11

☒ 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	国际检索报告邮寄日期
12. 3 月 2013 (12.03.2013)	**28.3 月 2013 (28.03.2013)**
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 曲在丹 电话号码：(86-10) **62084552**

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/078264

C(续). 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
A	CN 1408749 A (伊斯曼柯达公司) 09. 4 月 2003 (09.04.2003) 参见其说明书第 4 页第 1 行-第 5 页第 8 行	1-11

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/078264

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101320155A	10.12.2008	CN 101320155 B	18.08.2010
CN102197333A	21.09.2011	WO2010047011A1	29.04.2010
		EP2352060A1	03.08.2011
		US2011199566A1	18.08.2011
		INKOLNP201101978E	16.09.2011
		INKOLNP201102042E	16.09.2011
		JP2010534653T2	15.03.2012
CN102786936A	21.11.2012	无	
CN102732265A	17.10.2012	无	
CN1408749A	09.04.2003	EP1300438A1	09.04.2003
		US2003097963A1	29.05.2003
		KR20030029477A	14.04.2003
		JP2003192920A	09.07.2003
		US6767937B2	27.07.2004
		CN1267484C	02.08.2006

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/078264

续：第 2 页 A.主题的分类：

C09K 19/56 (2006.01) i

G02F 1/1337 (2006.01) i

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