

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 10 月 30 日 (30.10.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/172925 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 222/18 (2006.01) *C08F 2/48* (2006.01)
C08F 222/22 (2006.01) *C09K 19/56* (2006.01)
C08F 222/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/075535

(22) 国际申请日: 2013 年 5 月 13 日 (13.05.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201310148219.1 2013 年 4 月 25 日 (25.04.2013) CN

(71) 申请人: 深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: 钟新辉 (ZHONG, Xinhui); 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号施北娜, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: 深圳翼盛智成知识产权事务所 (普通合伙) (ESSEN PATENT & TRADEMARK AGENCY);

中国广东省深圳市福田区天安数码城数码时代大厦 A 座 1409, Guangdong 518040 (CN)。

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

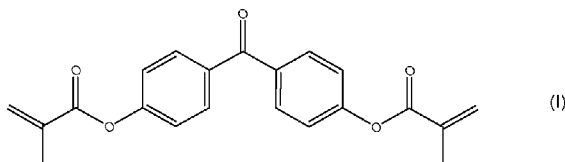
(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: POLYMERIZABLE MIXTURE AND LIQUID CRYSTAL COMPOSITION THEREOF

(54) 发明名称: 可聚合混合物及其液晶组合物



(57) Abstract: Disclosed are a polymerizable mixture and liquid crystal composition for stable macromolecule polymerization alignment, the polymerizable mixture comprising one or more reactive monomers and a photoinitiator; the structural general formula of the reactive monomer is comprised of a single benzene ring, two benzene rings, or a single naphthalene ring; the two-benzene ring structure is formed by directly connecting the two benzene rings, or indirectly connecting the two benzene rings via a radical; and the benzene ring and the naphthalene ring are directly connected to at least one polymerizable radical; and the photoinitiator has a structure represented by the formula (I). The liquid crystal composition comprises negative liquid crystal material, a stabilizer, and the polymerizable mixture. The photoinitiator improves the reaction rate and conversion rate of the reactive monomer, thus reducing the residual quantity of the reactive monomer after ultraviolet irradiation, and effectively solving the panel quality problem.

(57) 摘要: 本发明公开一种用于高分子稳定聚合配向的可聚合混合物及液晶组合物, 所述可聚合混合物包括一种或多种的反应性单体以及一光引发剂; 所述反应性单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成, 所述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; 及所述光引发剂具有结构如式(I)。所述液晶组合物包含一负型液晶材料、一稳定剂以及所述可聚合混合物。通过本发明的光引发剂能够提高所述反应性单体的反应速率及转化率, 使得紫外光照射处理后的反应性单体残留量降低, 有效解决面板品质问题。



WO 2014/172925 A1

可聚合混合物及其液晶组合物

技术领域

本发明是有关于一种可聚合混合物，特别是有关于一种用于高分子稳定垂直配向的可聚合混合物以及其液晶组合物，包含至少一种负型液晶分子、一稳定剂、一种或多种反应性单体以及一光引发剂。

背景技术

近年来随着信息技术的不断发展，手机、电脑，甚至是普通家用电器均逐步向着智能、轻便、可移动的方向发展，人机之间的信息交换效率也因此变得非常关键。为了能够将机器处理后的信息高效、清楚的传达给人，高效率、高质量、大容量、轻便、低成本、低能耗的显示器的作用举足轻重，导致传统 CRT 映像管显示器在短短几年时间内被轻薄型液晶显示器取代。

早期使用较多的液晶显示器多采用向列扭曲(TN, Twisted nematic)或超向列扭曲(STN, Super twisted nematic)模式，它们所用的液晶材料为正型向列型液晶，并添加一定量的手性剂。未通电时，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)的摩擦方向决定，配向层的材质通常为聚酰亚胺(Polyimide)，上下基板表面配向方向形成一定夹角，通常为 90 度。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的排列状态；若扭转角度为 90 度，则为 TN 型，若扭转角度为 270 度，则为 STN 型。液晶显示器除了上下基板及液晶层外，还有贴附于基板外表面吸收轴方向相互垂直的偏光片，以及背光源等。背光源的光经过偏光片后为线偏振光，经过扭转排列的液晶层，其偏振方向也随之改变，进而顺利通过另一片偏光片，此时显示器呈透光状态。当在液晶层上施加电压之后，液晶分子的长轴倾向于沿电场的方向排列，此时液晶层改变偏振光

偏振状态的能力消失或下降，显示器为不透光或光透过率较低的状态。因此藉由电压的改变，可以控制显示器的显示与否。

TN/STN 型液晶显示器是较早商业化的显示器之一，但是由于其可视角小，在大视角下的亮度差异和色差严重等缺点，使其的应用受到很大限制。后来，通过补偿膜的方式可以在一定程度上改善 TN/STN 显示器的视角与色差问题，但同时也提高了其制造成本，且其效果依然不能完全满足人们对高品质显示器的要求。

多象限垂直配向(MVA, Multi-domain vertical alignment)型的液晶显示器很好的解决了 TN/STN 型液晶显示器视角限制的问题，它采用的为负型液晶与垂直配向膜材料。未施加电压时，液晶分子长轴垂直于基板表面，施加电压会使负型液晶分子倾倒，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，使不同区域中的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。第一种是通过曝光显影的办法在液晶显示器的上下基板形成整面的氧化铟锡电极(Full ITO)，并在上下基板的整面 ITO 电极上分别制作出错位排列的凸块(bump)，使凸块处及其附近的液晶分子产生一定的预倾角，从而引导其它液晶分子也朝预先设定的固定方向倾倒；第二种是在上下基板上形成图案化的氧化铟锡电极(ITO 电极)，上下基板图案化的 ITO 电极并形成错位排列，使产生的电场方向具有一定的倾斜角度，从而控制不同区域的液晶分子的导向，此技术被称为垂直排列(PVA, Patterned vertical alignment)技术；第三种是在 LCD 基板的薄膜晶体管一侧形成具有一定图案的 ITO 电极(通常为鱼骨型),另一基板则为整面 ITO 电极 (Full ITO)，并在液晶材料中添加可聚合的反应性单体(reactive monomer, RM)，先通过电场使不同区域的液晶分子朝预先设定的方向倾倒，然后在紫外光照照射下使液晶材料中的反应性单体发生紫外光聚合反应，形

成具有引导液晶分子倾倒的聚合物突起物，沉积在基板表面起到配向的作用，这种技术被称成为高分子稳定垂直配向(PSVA, Polymer stabilized vertical alignment)技术。相对其他的 MVA 技术，PSVA 技术具有高穿透率、高对比、快响应等一系列优点，由此而成为目前大尺寸 LCD 面板的主流技术之一。

PSVA 技术中的关键步骤是对反应性单体的反应进行控制，包括反应速率、反应均匀性以及反应后的最终残留量控制等等。只有对上述情况进行很好的控制才能得到高品质的 PSVA 液晶面板，目前已知反应性单体的残留浓度过高会造成面板影像残留的问题，但是实际上要很好控制反应性单体在紫外光照射处理后的浓度仍然是一项重要课题。

故，有必要提供一种液晶组合物，以解决现有技术所存在的问题。

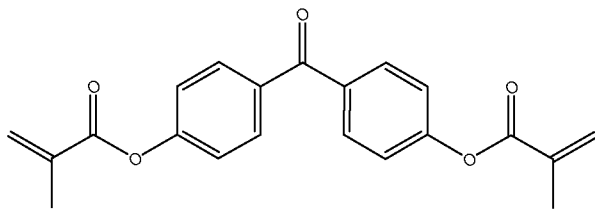
发明内容

有鉴于此，本发明提供一种可聚合混合物，以解决现有技术所存在反应性单体残留的问题。

本发明目的在于揭示一种用于 PSVA 技术的可聚合混合物，它能够使面板在紫外光照射处理后的反应性单体浓度被控制在较低的水平，以避免面板在可靠度实验以及后续实际使用中出现由于反应性单体残留量过高导致的液晶显示器面板品质下降的问题。

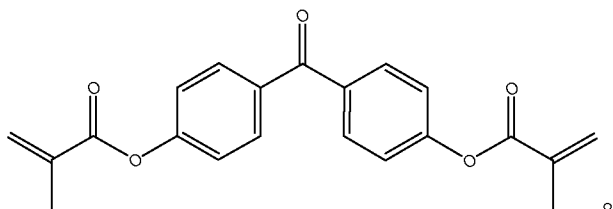
本发明的另一目的是利用能够参与聚合反应的光引发剂，提高反应性单体的反应速率和转化率的情况下又可以不增加液晶组合物中的离子浓度，以此来改善 PSVA 液晶显示器面板的品质可靠性。

本发明的再一目的在于提供一种用于 PSVA 液晶显示器的液晶混合物。所述液晶混合物中至少包含一种负型液晶分子，一种在紫外光照射下可发生聚合反应的反应性单体，和如下结构的光引发剂(photo initiator):



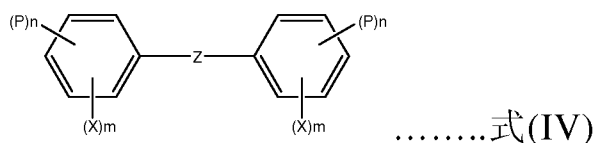
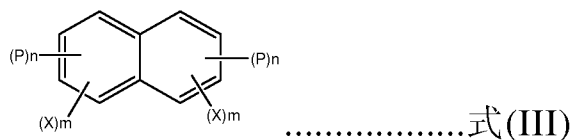
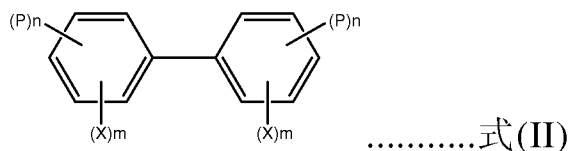
所述光引发剂含有二苯甲酮的结构，其对紫外光非常敏感，能在较宽频谱范围内吸收紫外光能量，分解形成自由基，引发反应性单体发生聚合反应，提高反应性单体的反应速率和转化效率。同时，所述光引发剂的两个苯环结构上均连接有甲基丙烯酸酯基团，它本身也可以发生聚合反应，所以由其产生的自由基或带电分子碎片能够参与聚合反应，连接到聚合物中，不会因此造成离子浓度过高的问题。

为达成本发明的前述目的，本发明一实施例提供一种用于高分子稳定垂直配向的可聚合混合物包括：一种或多种在紫外光照射下发生聚合反应的反应性单体以及一可聚合的光引发剂；所述反应性单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，所述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；及所述的光引发剂具有如下结构：

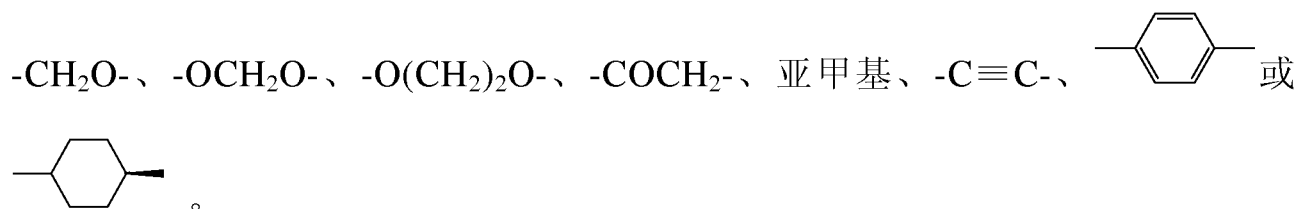


在本发明的一实施例中，所述一种或多种的反应性单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种，当所述一种或多种的反应性单体的结构通式相同时，其基团个数不同：



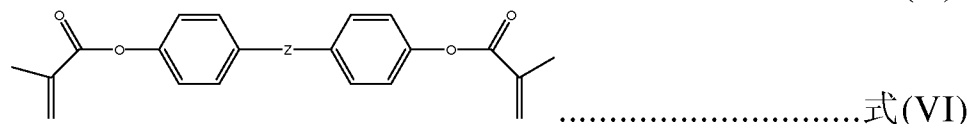
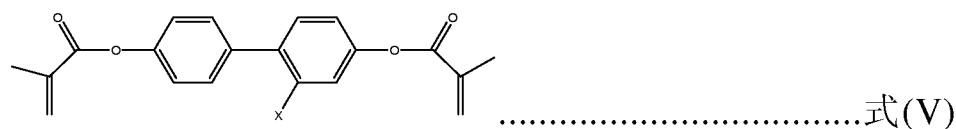


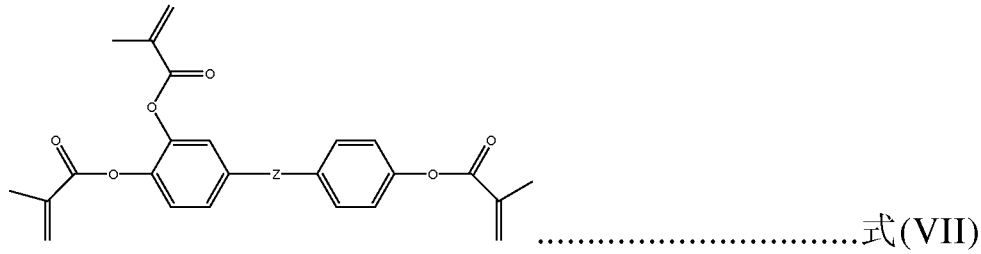
其中在式(I)至(IV)中, P 代表可聚合基团, 其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、烯氧基、及环氧基中的至少一种; n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数, n 为 1-3 的整数, 如果 n 大于 1, 可聚合基团可以相同或不同; X 代表取代基团, 其选自 -F、-Cl、-Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种, 所述烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代; m 为连接于同一个芳香环上的取代基团 X 的个数, m 为 1-3 的整数, 如果 m 大于 1, 取代基团可以相同或不同; n+m 小于同一个芳香环上可连接的基团个数;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

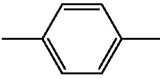
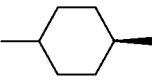


在本发明的一实施例中, 所述反应性单体的结构通式中的任一芳香环上的氢原子可以被如下基团取代: -F、-Cl、-Br、甲基、或-CN。

在本发明的一实施例中, 所述一种或多种的反应性单体选自如下所示结构式:



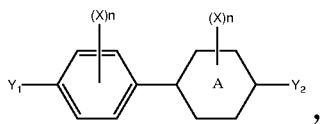


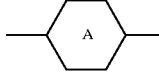
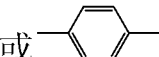
其中, 在式(V)中, X 为-F 或-CN; 在式(VI)和式(VII)中, Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂O-、-O(CH₂)₂O-、-COCH₂-、亚甲基、-C≡C-、、或, 所述一种或多种的反应性单体中的任何一种反应性单体的含量占总含量的摩尔比例不超过 98%。

本发明另一实施例提供一种液晶组合物, 所述液晶组合物包括: 一负型液晶材料、一稳定剂以及上述用于高分子稳定垂直配向的可聚合混合物。

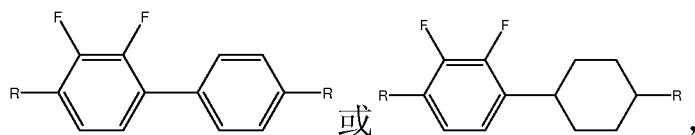
在本发明的一实施例中, 所述反应性单体按重量份计算占所述液晶组合物总量的 0.1%至 1%。

在本发明的一实施例中, 所述负型液晶分子包括至少一种液晶分子, 其结构通式如下:



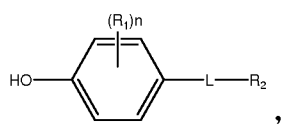
其中,  为  或 , X 表示连接在环结构上的取代基团, 其选自-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及-NO₂ 中的至少一种; n 为 1-4 的整数, 不同环结构上的 n 可以相同或不同, 若 n>1, 所述多个取代基团 X 相同或不同; Y₁ 与 Y₂ 分别为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-(OCH₂CH₂)_{n1}CH₃, 其中 R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基, n1 为 1-5 的整数, 所述 Y₁ 与 Y₂ 为相同或不同。

在本发明的一实施例中, 所述负型液晶分子为:



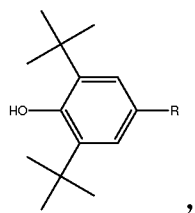
其中,在上述结构式中, R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基, 烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基被氧或硫原子取代; 所述负型液晶分子的重量含量在液晶组合物中所占比例在 20%至 90%之间。

在本发明的一实施例中, 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。

在本发明的一实施例中, 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被氧或硫原子取代。

在本发明的一实施例中, 所述稳定剂的重量含量在液晶组合物中所占的比例小于 1%。

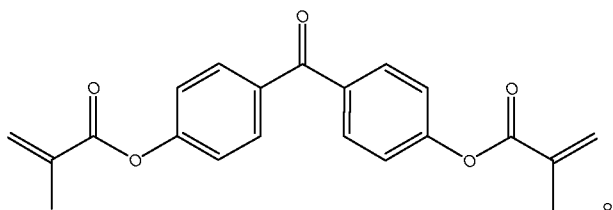
在本发明的一实施例中, 所述光引发剂按重量份计算占所述液晶组合物总量的 0.1%至 1%。

为让本发明的上述内容能更明显易懂, 下文特举优选实施例, 作详细说明如下:

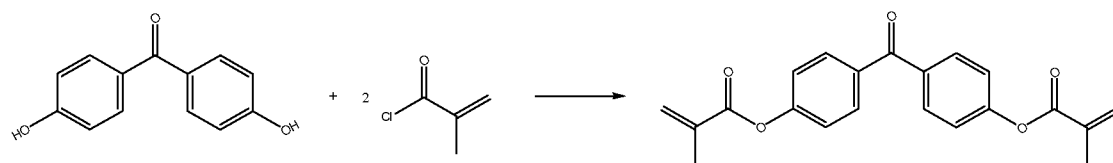
具体实施方式

为了让本发明上述目的、特征及优点更明显易懂，下文特举本发明较佳实施例，并配合附图，作详细说明如下。再者，本发明所提到的方向用语，例如「上」、「下」、「前」、「后」、「左」、「右」、「内」、「外」、「侧面」等，仅是参考附加图式的方向。因此，使用的方向用语是用以说明及理解本发明，而非用以限制本发明。

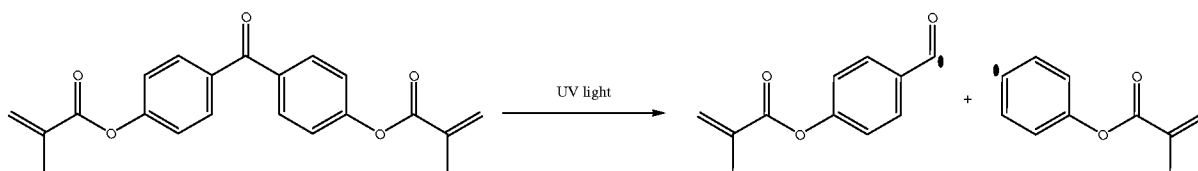
在本发明的一第一实施例中，本发明提供一种用于高分子稳定垂直配向(PSVA, Polymer stabilized vertical alignment)的可聚合混合物，包括一种或多种在紫外光照射下可发生聚合反应的反应性单体(reactive monomer, RM)，和如下结构的光引发剂(photo initiator)：



所述光引发剂的制备方式可通过以下合成步骤来制备，相应的变体或衍生物可以通过选用相应的原料通过同样的反应来制备。

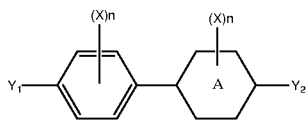


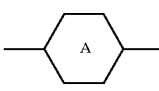
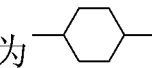
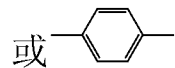
由于所述光引发剂具有二苯甲酮的结构，能在较宽频谱范围内吸收紫外光能量，并分解为自由基，从而引发反应性单体的聚合反应。此类光引发剂在紫外光照射下裂解为自由基的方式有多种，其中较为常见的裂解反应式如下，其生产的两个自由基中左边的苯酰基自由基具有较高活性，容易引发可聚合单体的聚合反应，而右边的苯基自由基由于其带有可聚合基团，同样可以参与聚合反应，而不易产生带电离子。

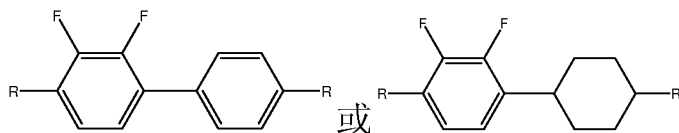


经由上述反应，可提高反应性单体的聚合反应速率及其转化率。所述光引发剂带有的两个苯环结构均连接有甲基丙烯酸酯基团，因此本身也可能发生聚合反应，所以由其产生的自由基或带电分子碎片会倾向参与聚合反应，连接到聚合物中，并不会因此造成残留离子浓度过高的问题。

在本发明的一第二实施例中，本发明提供一种液晶组合物，包括一负型液晶材料、一稳定剂以及前述可聚合混合物。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：

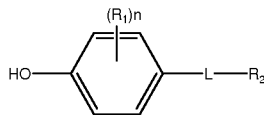


其中， 为  或 ，X 表示连接在环结构上的取代基团，可例如是 -H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及 -NO₂；n 可为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 可以相等或不相等，若 n>1，所述多个取代基团 X 可以是相同或不同；Y₁ 与 Y₂ 分别可选自 -R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或 -(OCH₂CH₂)_{n1}CH₃，其中 R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n₁ 为 1-5 的整数，所述 Y₁ 与 Y₂ 可以是相同或不同的取代基团。例如，所述负型液晶材料可为下列结构式：

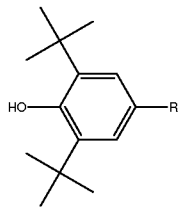


其中，R 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基可被氧或硫原子取代。所述负型液晶材料亦可为不具有双键取代的液晶分子，即仅具有烷基取代的液晶分子，例如为传统的垂直配向的液晶分子(VA-LC)。

另外，所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子，其结构式如下：

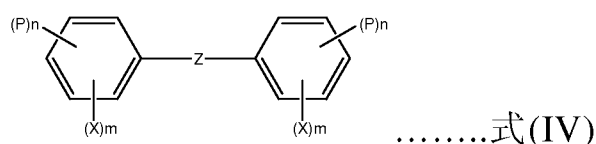
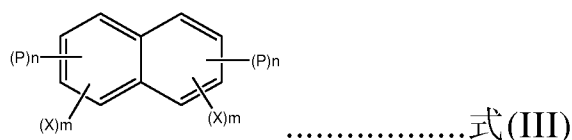
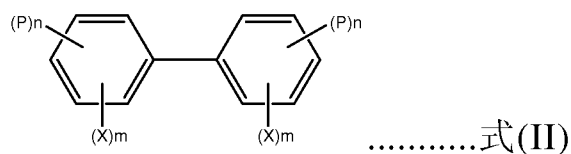


其中, R_1 为 1-9 个碳原子的直链或支链烷基中的至少一种, n 为 1-4 的整数, 当 $n > 1$, 多个取代基团 R_1 相同或不同; R_2 代表 1-36 个碳原子的直链或支链烷基; L 为碳碳单键、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2O-$ 、 $-O(CH_2)_2O-$ 、 $-COCH_2-$ 、或亚甲基。例如, 在本发明的一实施例中, 所述稳定剂具体为包含至少一种如下结构式的稳定剂:

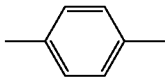
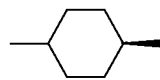


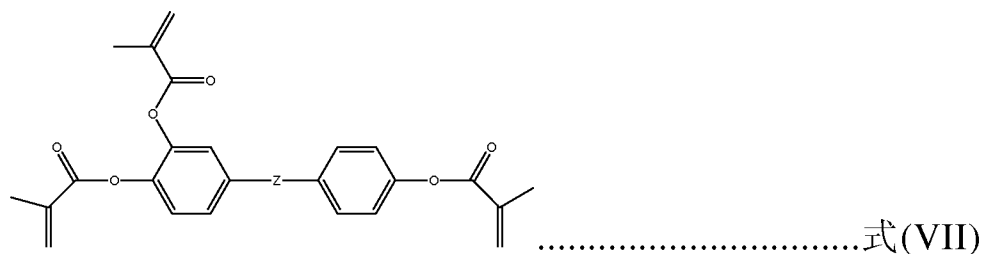
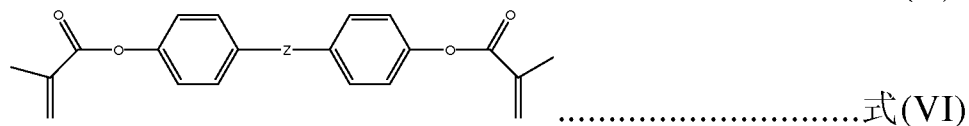
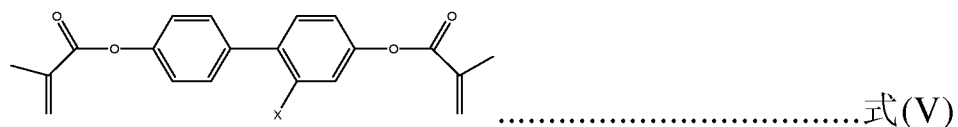
其中, R 为 1-30 个碳原子的直链或支链烷基, 烷基中非相邻的一个或多个甲基或亚甲基被氧或硫原子取代。藉由所述稳定剂的添加, 可使得液晶组合物在存储、运输等过程中保持稳定, 避免反应性单体提前发生聚合反应。

根据本发明所提供的液晶组合物, 所述反应性单体可与包含聚酰亚胺的一配向膜反应生成配向聚合物, 作为所述负型液晶材料的分子导向之用。所述液晶组合物中可包含有一种或多种的反应性单体, 所述反应性单体的结构通式如下:

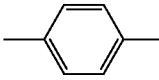
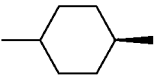


其中, 式(I)至(IV)中, P 代表可聚合基团, 其选自甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、及环氧基中的至少一种; n 为连接于同一个芳香环上的可聚合基团 P 的个数, n 为 1-3 的整数, 如果 n 大于 1, 可聚合基团可以相同或不同; X 代表取代基团, 其选自 -F, -Cl, -Br、甲基、-CN、及 2-8 个碳原子构成的直链或支链烷基中的至少一种, 所述烷基中非相邻的一个或多个甲基可被氧或硫原子取代; m 为连接于同一个芳香环上的取代基团 X 的个数, m 为 1-3 的整数, 如果 m 大于 1, 取代基团可以相同或不同; n+m 小于同一个芳香环上可连接的基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

-CH₂O-、-OCH₂O-、-O(CH₂)₂O-、-COCH₂-、亚甲基、-C≡C-、 或 。上述结构通式(I)至(IV)中的氢原子可被 F、Cl、Br、甲基或 CN 所取代。所述反应性单体可例如具有下列所示的结构式中的一种或多种:



式(V)中, X 为 -F 或 -CN; 式(VI)和式(VII)中, Z 为 -O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、

-OCH₂O-、-O(CH₂)₂O-、-COCH₂-、亚甲基、-C≡C-、、或 ,

所述一种或多种的反应性单体中的任何一种反应性单体的含量占总反应性单体含量的摩尔比例不会超过 98%, 例如当两种反应性单体存在时, 则两种反应性单体比例介于 2:98 至 98:2 之间; 又例如存在三种或更多种单体时, 则其中任何一种的摩尔比例均不超过总单体的 98%。

根据本发明的一较佳实施例, 所述负型液晶材料的重量含量在液晶组合

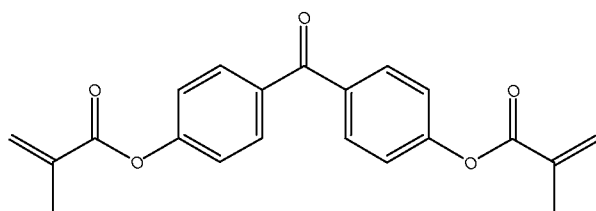
物中所占比例在 20%至 90%，可例如是 25%、35%、50%或 80%等。所述稳定剂的重量含量在液晶组合物中所占的比例小于 1%，可例如是 0.2%、0.5%或 0.85%。所述反应性单体的重量含量介于 0.1%至 1%，可例如是 0.15%、0.25%、0.3%、0.5%或 0.75%等。所述光引发剂的重量含量所占的比例为 0.01%至 1%，可例如是 0.01%，0.05%，0.1%，0.3%，1%。

如上所述，相较于现有技术所存在反应性单体残留的问题，本发明通过提供上述光引发剂确实能够提高所述反应性单体的反应速率及转化率，使得紫外光照射处理后的反应性单体残留量降低，有效解决面板品质问题。

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

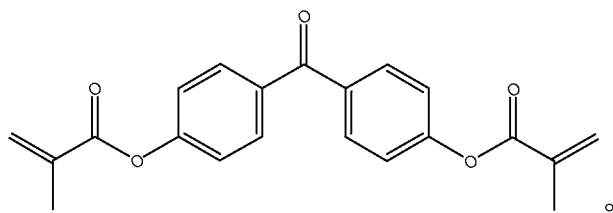
权 利 要 求

1. 一种液晶组合物，其特征在于，所述液晶组合物包括：一负型液晶材料、一稳定剂以及一可聚合混合物，所述可聚合混合物包括：一种或多种的反应性单体以及一光引发剂；所述反应性单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，所述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；及所述的光引发剂具有如下结构：

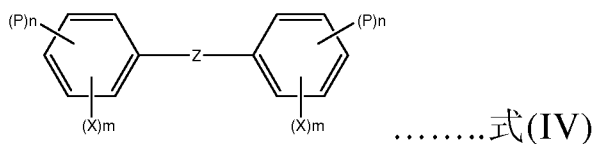
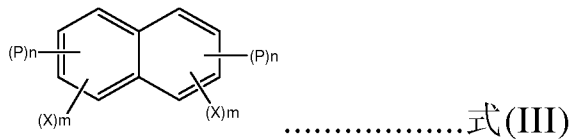
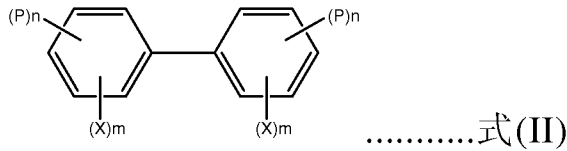


，且所述反应性单体按重量份计算占所述液晶组合物总量的 0.1% 至 1%，所述光引发剂按重量份计算占所述液晶组合物总量的 0.1% 至 1%。

2. 一种高分子稳定垂直配向的可聚合混合物，其特征在于，所述可聚合混合物包括：一种或多种的反应性单体以及一光引发剂；所述反应性单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成，所述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；及所述的光引发剂具有如下结构：

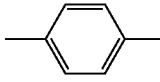
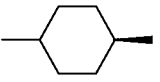


3. 如权利要求 2 所述用于高分子稳定垂直配向的可聚合混合物，其特征在于，所述一种或多种的反应性单体的结构通式为如下所示结构通式中的至少一种：



其中，在式(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，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最大基团个数；

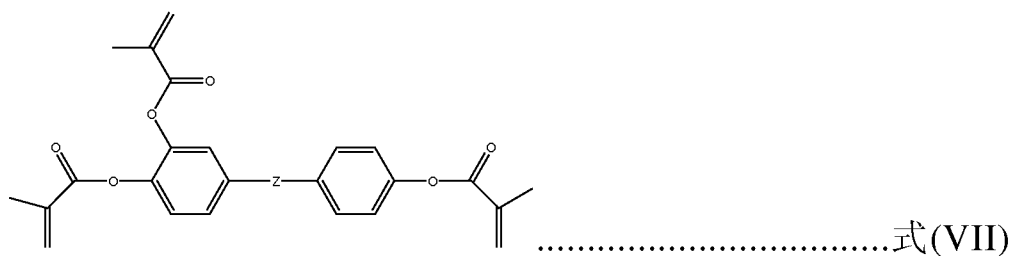
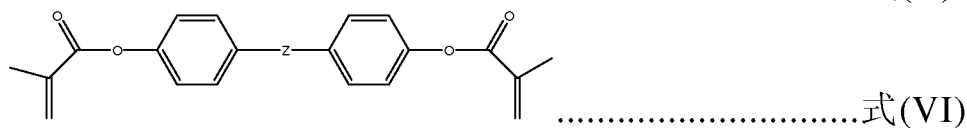
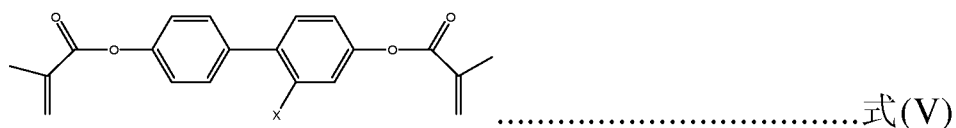
在式(IV)中的 Z 为 -O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂O-、-O(CH₂)₂O-、

-COCH₂-、亚甲基、-C≡C-、 或 ；及

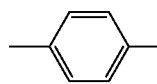
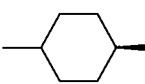
其中当所述一种或多种的反应性单体的结构通式相同时，其基团 P、X 的个数 n、m 至少有一个不同。

4. 如权利要求 3 所述用于高分子稳定垂直配向的可聚合混合物，其特征在于：所述反应性单体的结构通式中的任一芳香环上的氢原子可以被如下基团取代：-F、-Cl、-Br、甲基、或-CN。

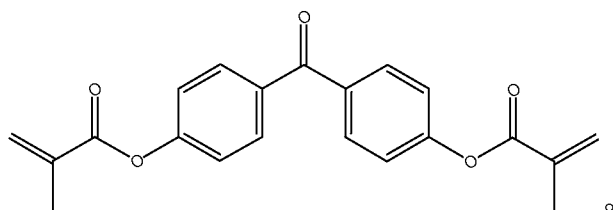
5. 如权利要求 3 所述用于高分子稳定垂直配向的可聚合混合物, 其特征在于, 所述一种或多种的反应性单体选自如下所示结构式:



其中, 在式(V)中, X 为-F 或-CN; 在式(VI)和式(VII)中, Z 为-O-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂O-、-O(CH₂)₂O-、-COCH₂-、亚甲基、-C≡C-、

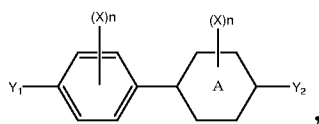
、或 , 所述一种或多种的反应性单体中的任何一种反应性单体的含量占总含量的摩尔比例不超过 98%。

6. 一种液晶组合物, 其特征在于, 所述液晶组合物包括: 一负型液晶材料、一稳定剂以及一可聚合混合物, 所述可聚合混合物包括: 一种或多种的反应性单体以及一光引发剂; 所述反应性单体的结构通式由单个苯环、两个苯环、或单个萘环构成, 所述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; 及所述的光引发剂具有如下结构:



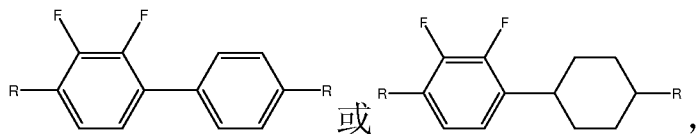
7. 如权利要求 6 所述的液晶组合物, 其特征在于, 所述反应性单体按重量份计算占所述液晶组合物总量的 0.1% 至 1%。

8. 如权利要求 6 所述的液晶组合物, 其特征在于: 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:



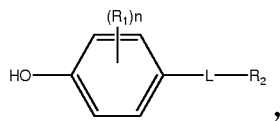
其中, 为 或 , X 表示连接在环结构上的取代基团, 其选自 -H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、及 -NO₂ 中的至少一种; n 为 1-4 的整数, 不同环结构上的 n 为相等或不相等, 若 n>1, 所述多个取代基团 X 相同或不同; Y₁ 与 Y₂ 分别为 -R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或 -(OCH₂CH₂)_{n1}CH₃, 其中 R 代表 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基, n₁ 为 1-5 的整数, 所述 Y₁ 与 Y₂ 为相同或不同。

9. 如权利要求 8 所述的液晶组合物, 其特征在于: 所述负型液晶材料为:



其中, 在上述结构式中, 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被氧或硫原子取代; 所述负型液晶材料的重量含量在液晶组合物中所占比例在 20% 至 90% 之间。

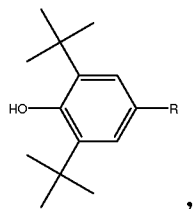
10. 如权利要求 6 所述的液晶组合物, 其特征在于, 所述稳定剂包括至少一种稳定剂分子, 其结构通式如下:



其中, R₁ 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 R₁ 相同或不同; R₂ 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-、-CH₂O-、-OCH₂O-、-O(CH₂)₂O-、-COCH₂-、或亚甲基。

11. 如权利要求 10 所述的液晶组合物, 其特征在于: 所述稳定剂包含至少一

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被氧或硫原子取代。

12. 如权利要求 6 所述的液晶组合物，其特征在于：所述稳定剂的重量含量在液晶组合物中所占的比例小于 1%。
13. 如权利要求 6 所述的液晶组合物，其特征在于，所述光引发剂按重量份计算占所述液晶组合物总量的 0.1%至 1%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/075535

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: C08F 222/-, C08F 2/-, C09K 19/-

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)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, CA: liquid crystal, propanoyloxy, propylene acidification, polymerize, liquid, crystal, meth+, acryloxy, acryloyloxy, acrylate, benzophenone, polymer, photoinitiator

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102746855 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 24 October 2012 (24.10.2012), see description, paragraphs [0006]-[0058]	1-13
Y	XIAO, Pu et al., Synthesis and Characterization of 4,4'-Diacryloyloxybenzophenone, PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, March 2009, volume 64, issue 4, pages 510-514 and see abstract	1-13
Y	CN 103064208 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 24 April 2013 (24.04.2013), see description, paragraph [0008]	3-5
A	CN 102203048 A (EVONIK ROHM GMBH), 28 September 2011 (28.09.2011), see description, paragraph [0017], and embodiment 1	1-13

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

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search 03 January 2014 (03.01.2014)	Date of mailing of the international search report 30 January 2014 (30.01.2014)
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 ZHAO, Xiaodi Telephone No.: (86-10) 82246795

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2013/075535

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102746855 A	24.10.2012	None	
CN 103064208 A	24.04.2013	None	
CN 102203048 A	28.09.2011	DE 102008054611 A1	17.06.2010
		WO 2010072479 A1	01.07.2010
		TW 201038526 A	11.01.2010
		AU 2009331813 A1	01.07.2010
		US 2011196169 A1	11.08.2011
		EP 2358657 A1	24.08.2011
		CA 2747101 A1	01.07.2010
		MX PA 11006283 A	30.06.2011
		KR 20110094309 A	23.08.2011
		ZA 201104424 A	29.03.2012
		JP 2012512216 A	31.05.2012
		INCHENP 201104994 E	28.09.2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/075535

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 222/18 (2006.01) i

C08F 222/22 (2006.01) i

C08F 222/20 (2006.01) i

C08F 2/48 (2006.01) i

C09K 19/56 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/075535

A. 主题的分类

参见附加页

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: C08F 222/-, C08F 2/-, C09K 19/-

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))

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, CA: 液晶, 甲基, 丙烯酸氧基, 丙烯酸酯, 丙烯酸化, 苯甲酮, 聚合, 光引发剂, liquid, crystal, meth+, acryloxy, acryloyloxy, acrylate, benzophenone, polymer, photoinitiator

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 102746855 A (深圳市华星光电技术有限公司) 24.10 月 2012 (24.10.2012) 参见说明书第[0006]-[0058]段	1-13
Y	XIAO, Pu et al. Synthesis and characterization of 4,4'- -diacryloyloxybenzophenone. Progress in Organic Coatings. March 2009, volume 64, issue 4, pages 510-514 参见摘要	1-13
Y	CN 103064208 A (深圳市华星光电技术有限公司) 24.4 月 2013 (24.04.2013) 参见说明书第[0008]段	3-5
A	CN 102203048 A (赢创罗姆有限公司) 28.9 月 2011 (28.09.2011) 参见说明书第[0017]段、实施例 1	1-13

☐ 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

03.1 月 2014 (03.01.2014)

国际检索报告邮寄日期

30.1 月 2014 (30.01.2014)

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

赵晓娣

电话号码: (86-10) **82246795**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/075535

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102746855 A	24.10.2012	无	
CN 103064208 A	24.04.2013	无	
CN 102203048 A	28.09.2011	DE 102008054611 A1	17.06.2010
		WO 2010072479 A1	01.07.2010
		TW 201038526 A	11.01. 2010
		AU 2009331813 A1	01.07.2010
		US 2011196169 A1	11.08.2011
		EP 2358657 A1	24.08.2011
		CA 2747101 A1	01.07.2010
		MX PA11006283 A	30.06. 2011
		KR 20110094309 A	23.08. 2011
		ZA 201104424 A	29.03.2012
		JP 2012512216 A	31.05.2012
		IN CHENP201104994 E	28.09.2012

续: A. 主题的分类

C08F 222/18 (2006.01) i

C08F 222/22 (2006.01) i

C08F 222/20 (2006.01) i

C08F 2/48 (2006.01) i

C09K 19/56 (2006.01) i