(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 4 月 17 日 (17.04.2014)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/056272 A1

(51) 国际专利分类号:
C09K 19/56 (2006.01) *C09K 19/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/084615

(22) 国际申请日: 2012 年 11 月 14 日 (14.11.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201210381133.9 2012 年 10 月 9 日 (09.10.2012) 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

(71) 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)。 **李冠政 (LEE, Kuan Cheng)** [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, 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)。

[见续页]

(54) Title: LIQUID CRYSTAL MEDIUM COMPOSITION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL MADE FROM SAME

(54) 发明名称 : 液晶介质组合物及使用其制作的液晶显示面板

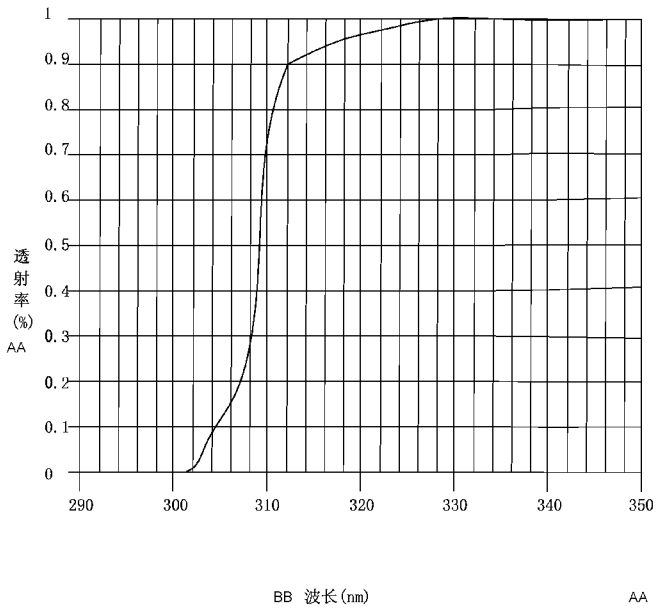


图2 / FIG. 2

(57) **Abstract**: Provided are a liquid crystal medium composition and a liquid crystal display panel made from same, wherein the liquid crystal medium composition comprises: a negative liquid crystal material, a polymerizable monomer, a sensitizer, and a stabilizer; and the sensitizer is an organometallic compound. The sensitizer can improve the reaction efficiency and homogeneity of the polymerizable monomer and the quality and lifetime of the resulting liquid crystal display panel.

(57) **摘要**: 提供一种液晶介质组合物及使用其制作的液晶显示面板，该液晶介质组合物包括：负型液晶材料、可聚合单体、敏化剂、及稳定剂；所述敏化剂为金属有机复合物。该敏化剂能提高可聚合单体的反应效率和均匀性以及所得液晶显示面板的品质和寿命。

WO 2014/056272 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

液晶介质组合物及使用其制作的液晶显示面板

技术领域

本发明涉及液晶显示技术，尤其涉及一种液晶介质组合物及使用其制作的液晶显示面板。

背景技术

在 LCD（Liquid Crystal Display）行业中，近年来发展起来的聚合物稳定垂直配向(Polymer stabilized vertical alignment，PSVA)技术相对传统的扭曲向列型/超扭曲向列型（Twisted nemetic，TN/Super Twisted nemetic，STN）液晶显示技术有可视角宽、对比度高、响应快等诸多优点；而相对其他的垂直配向（Vertical alignment，VA）技术，如多角度垂直配向（Multi-domain vertical alignment，MVA）、图像垂直配向（Patterned vertical alignment，PVA）技术，在穿透率、制程简便性上也具有相当的优势，所以聚合物稳定垂直配向已成为现今 TFT-LCD 行业的一大主流技术。

聚合物稳定垂直配向的关键制程如图 1 所示，聚合物稳定垂直配向技术采用负型液晶材料，在未加电场时液晶分子 106 垂直于上、下玻璃基板 102、100 表面排列，在下玻璃基板 100 的 TFT 侧形成 ITO 裂缝（slit）101，而上玻璃基板 102 的 ITO104 为完整的。液晶材料中添加一定量的在紫外光照射下可发生聚合反应的单体，简称可聚合单体（Reactive monomer，RM）108。在液晶面板滴加液晶进行组合之后，对面板施加合适频率、波形、电压的信号，使液晶分子沿设定的方向倾倒，同时采用紫外（UV）光照射面板，使可聚合单体 108 聚合形成高分子沉积于面板的上、下玻璃基板 102、100 表面上，该聚合形成的高分子即为聚合物突起物（bump）110，其可以使液晶分子 106 在未加电压的情况下具有一定的预倾角，由此加快液晶分子的响应速度。采用本技术的好处是可以在面板内实现多角度配向（产生预倾角）的目的。

现有在聚合物稳定垂直配向技术中使用的可聚合单体所含的光反应性基团通常为甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基、或环氧基等，其中最常用的是甲基丙烯酸酯基。能使含此类基团的可聚合单体发生光聚合反应的紫外光主要波长范围为 200-300nm，波长超过 300nm 的紫外光虽然也可使可聚合单体发生反应，但是效率很低，速度非常慢，不具备

良好的量产性。因此必须采用波长在 300nm 以下的光源来照射面板，使可聚合单体发生反应。但是，使用 300nm 以下的光源会给面板的制作带来很多缺点和难题：首先，300nm 以下的紫外光源具有较高的能量，可以使配向层材料聚酰亚胺（Polyimide）以及本技术中所使用的垂直配向型液晶分子发生降价破坏，造成面板的电压保持率（Voltage holding ratio，VHR）降低、影像残留（Image sticking）变严重、可靠性分析（Reliability analysis，RA）下降等；其次，用来作为 LCD 上、下玻璃基板的玻璃通常对 300nm 以下的紫外光具有一定的吸收作用，会使光源的照射效率下降，更为致命的是液晶材料本身对 300nm 以下的紫外光具有强吸收作用，如图 2 所示的液晶对紫外光的穿透频谱，可以看到波长在 300nm 以下的紫外光完全不能穿过液晶材料，也就是说来自光源的绝大部分紫外光被液晶材料吸收（起破坏作用），只有极少部分被可聚合单体吸收发生聚合反应，这部分发生在入光侧极浅的位置，因此又导致入光侧与背光侧可聚合单体反应的不均匀性，使面板的配向效果下降。

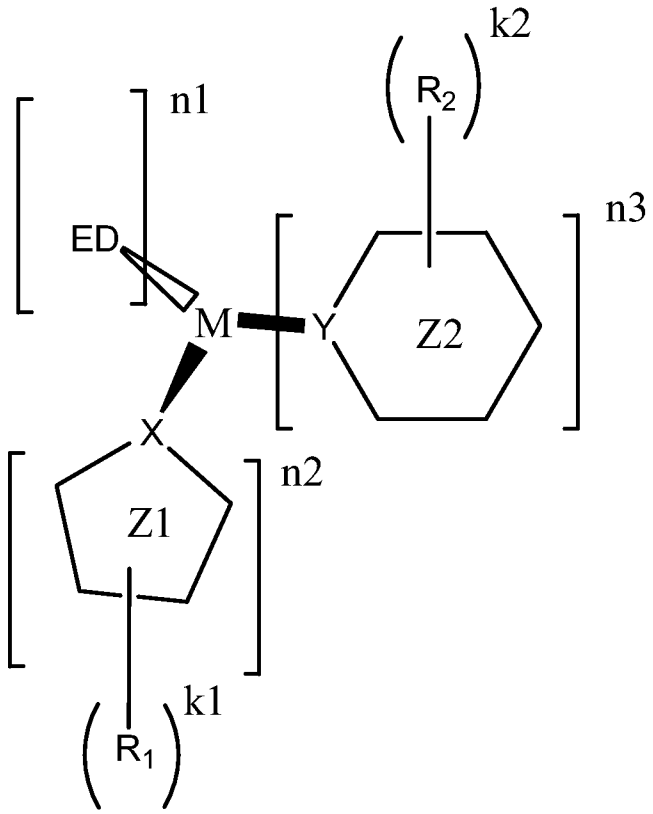
发明内容

本发明的目的在于提供一种液晶介质组合物，其含有的敏化剂可以使可聚合单体反应的紫外光主要波长范围由 200-300nm 转变为 300-450nm，避开液晶材料的吸收波段，提高可聚合单体的反应效率和均匀性。

本发明的另一目的在于提供一种使用上述液晶介质组合物制作的液晶显示面板，其由于在聚合物稳定垂直配向技术中采用的紫外光源波长变长，对液晶材料及配向材料聚酰亚胺的破坏作用下降，提高了液晶显示面板的品质和寿命。

为实现上述目的，本发明提供一种液晶介质组合物，包括组分：负型液晶材料、可聚合单体、敏化剂、及稳定剂；所述敏化剂为金属有机复合物，其含量占所述液晶组合物总质量的 0.01%-5%，且其对波长范围为 300-450nm 的紫外光具有较强的吸收作用，所述敏化剂为具有如下结构通式的敏化剂中的一种或多种：

式 I

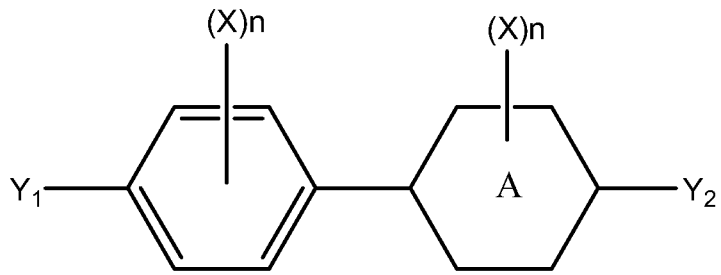


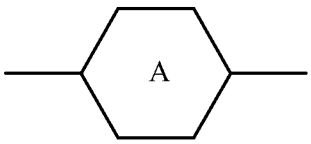
式中，M 代表中心原子，其为金属原子，具体为 Ru、Os、Pt、Cu、Fe、Zn、或 Ti；ED、环 Z1、及环 Z2 为有机配位基或配位分子；n1、n2、n3 为 0-8 的整数；该 ED 为 S=C=N-、NC-、或 R-S-，该 R-S-中的 R 为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代；该环 Z1 代表五元杂环配位分子，其中，X 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z1 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的五元杂环结构，R_1 代表环 Z1 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_1 上可含有其他含杂原子的环结构，k1 为取代基 R1 的个数，其为 0-5 的整数；该环 Z2 代表六元杂环配位分子，Y 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z2 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的六元杂环结构，R_2 代表环 Z2 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_2 上可含有其他含杂原子的环结构，k2 为取代基 R_2 的个数，其为 0-5 的整数。

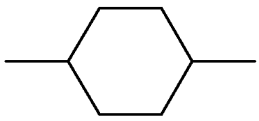
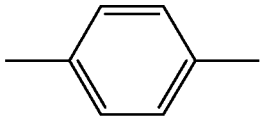
所述可聚合单体的反应的紫外光主要波长范围为 300-450um。

所述负型液晶材料为具有如下结构通式的液晶分子中的至少一种:

式 II



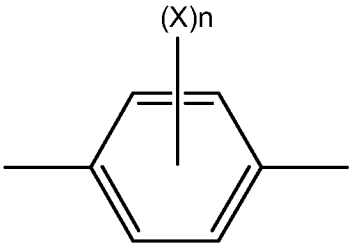
式中，

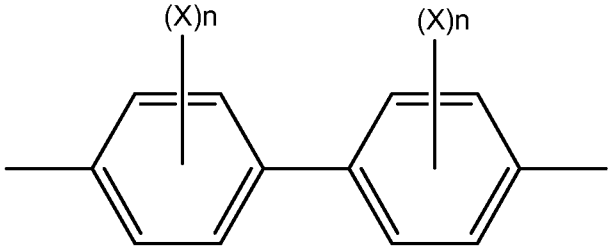
为或；X 为连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 X，它们相同或不同，X 为-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、或-NO_2；Y_1 与 Y_2 为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)n_1CH_3$，R 为由 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n_1 为 1-5 的整数，Y_1 与 Y_2 相同或不同。

所述可聚合单体至少包含一种可聚合分子，其具有如下结构通式：

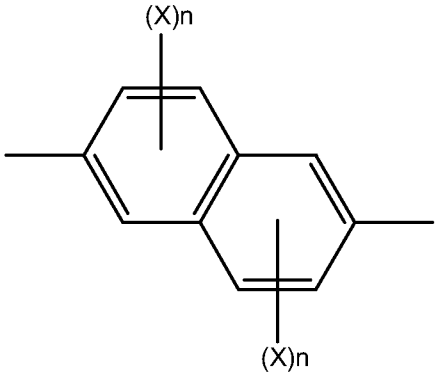
式 III

$$P_1—L_1—X—L_2—P_2$$

式中，P_1 与 P_2 表示可聚合基团，其之间相同或不同，为甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基；L_1 与 L_2 表示连接基团，其之间相同或不同，为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基；X 表示核心基团，为

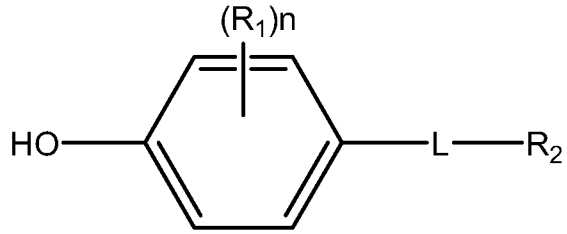
、

或



，其中 x 表示连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，任一分子式中多个 n 之间相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 x，它们相同或不同，x 代表的取代基团为：-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN 或-NO_2。

所述稳定剂至少包含一种稳定剂分子，其具有如下结构通式:



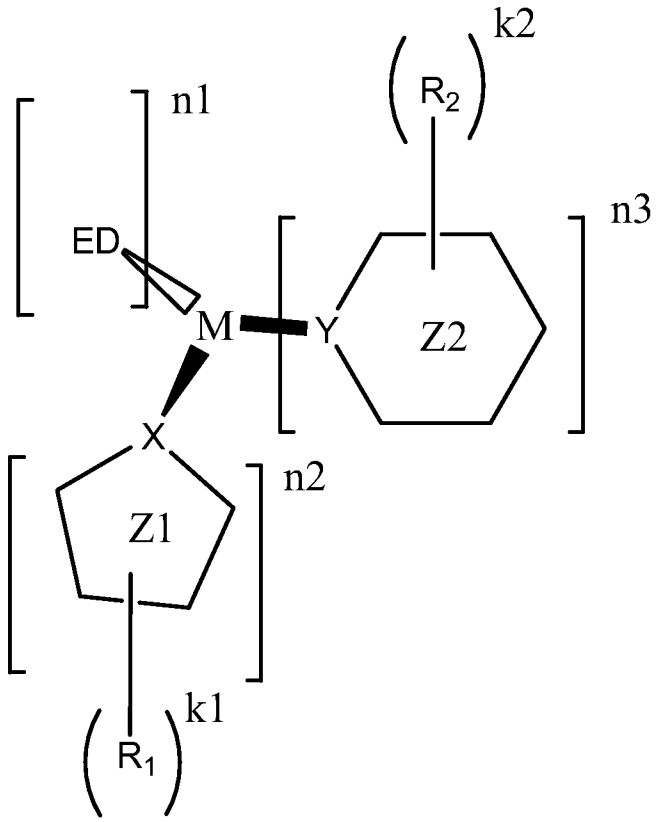
式中，R_1 代表包含 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，n 为 1-4 的整数，若 n>1，表示同苯环结构有多个取代基团 R_1，它们相同或不同；R_2 代表包含 1-36 个碳原子的直链或支链烷基；L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基。

所述负型液晶材料的含量占所述液晶介质组合物总质量的 90%-99%，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-5%，所述敏化剂的添加量为所述液晶介质组合物总质量的 5ppm-1000ppm，所述稳定剂的添加量为所述液晶介质组合物总重量的 5ppm-500ppm。

所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-1%。

本发明还提供一种液晶介质组合物，包括组分：负型液晶材料、可聚合单体、敏化剂、及稳定剂；所述敏化剂为金属有机复合物，其含量占所述液晶组合物总质量的 0.01%-5%，且其对波长范围为 300-450nm 的紫外光具有较强的吸收作用，所述敏化剂为具有如下结构通式的敏化剂中的一种或多种:

式 I



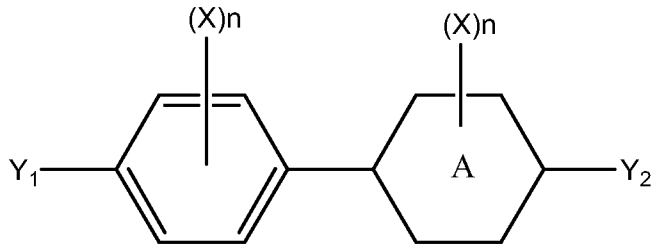
式中，M 代表中心原子，其为金属原子，具体为 Ru、Os、Pt、Cu、Fe、Zn、或 Ti; ED、环 Z1、及环 Z2 为有机配位基或配位分子; n1、n2、n3 为 0-8 的整数; 该 ED 为 S=C=N-、NC-、或 R-S-，该 R-S-中的 R 为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代; 该环 Z1 代表五元杂环配位分子，其中，X 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z1 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的五元杂环结构，R_1 代表环 Z1 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_1 上可含有其他含杂原子的环结构，k1 为取代基 R_1 的个数，其为 0-5 的整数; 该环 Z2 代表六元杂环配位分子，Y 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z2 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的六元杂环结构，R_2 代表环 Z2 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_2 上可含有其他含杂原子的环结构，k2 为取代基 R_2 的个数，其为 0-5 的整数;

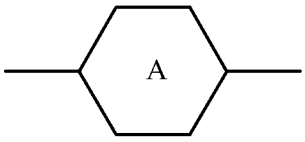
其中，所述可聚合单体的反应的紫外光波长范围为 300-450um;

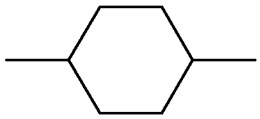
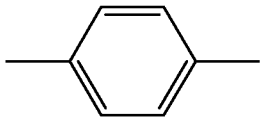
其中，所述负型液晶材料为具有如下结构通式的液晶分子中的至少一

种:

式 II



式中，

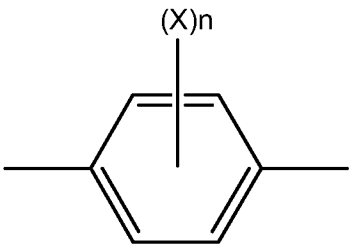
为或；X 为连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 X，它们相同或不同，X 为-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、或-NO_2；Y_1 与 Y_2 为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)n_1CH_3$，R 为由 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n_1 为 1-5 的整数，Y_1 与 Y_2 相同或不同;

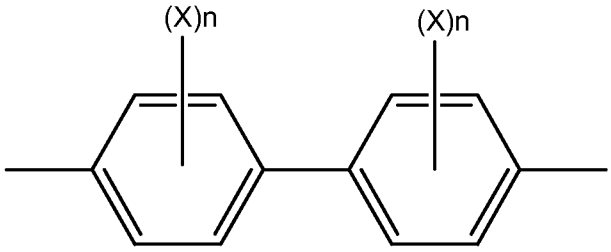
其中，所述可聚合单体至少包含一种可聚合分子，其具有如下结构通式:

式 III

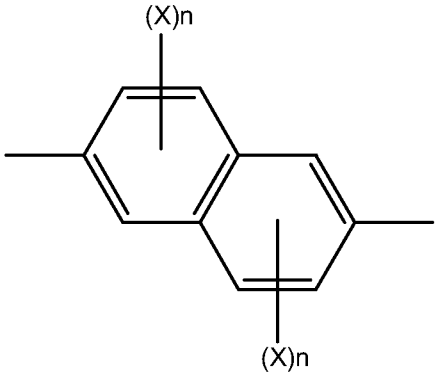
$$P_1—L_1—X—L_2—P_2$$

式中，P_1 与 P_2 表示可聚合基团，其之间相同或不同，为甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基；L_1 与 L_2 表示连接基团，其之间相同或不同，为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基；X 表示核心基团，为



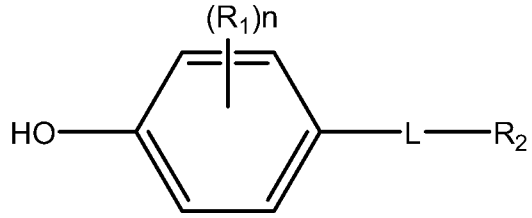
、

或



，其中 x 表示连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，任一分子式中多个 n 之间相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 x，它们相同或不同，x 代表的取代基团为：-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN 或-NO_2;

其中，所述稳定剂至少包含一种稳定剂分子，其具有如下结构通式:



式中，R_1 代表包含 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，n 为 1-4 的整数，若 n>1，表示同苯环结构有多个取代基团 R_1，它们相同或不同；R_2 代表包含 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，所述负型液晶材料的含量占所述液晶介质组合物总质量的 90%-99%，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-5%，所述敏化剂的添加量为所述液晶介质组合物总质量的 5ppm-1000ppm，所述稳定剂的添加量为所述液晶介质组合物总重量的 5ppm-500ppm;

其中，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-1%。

本发明还提供一种使用上述的液晶介质组合物制作的液晶显示面板，包括第一基板、与第一基板相对设置且位于第一基板上方的第二基板、及位于第一基板和第二基板之间的液晶介质组合物。

所述第一基板上设有数据线、栅极线、TFT 阵列、ITO 像素电极、及第一层聚酰亚胺配向层。

所述第二基板上设有黑色矩阵，具有红、绿、蓝子像素的彩色滤光

膜，公共电极，第二层聚酰亚胺配向层，及保持第一、第二基板间距的支撑物。

本发明的有益效果：本发明的液晶介质组合物含有敏化剂，该敏化剂可使可聚合单体的反应的紫外光主要波长范围由原来的 200-300nm 转变为 300-450nm，避开液晶材料的吸收波段，提高可聚合单体的反应效率和均匀性；本发明使用上述的液晶介质组合物制作的液晶显示面板时，使用波长范围为 300-450nm 的紫外灯源，既可使可聚合单体高效快速反应，同时降低紫外光对液晶材料及配向层材料的破坏作用，提高液晶显示面板的品质、寿命及可靠性。

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 1 为现有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 2 为紫外光照射液晶显示面板时，液晶材料的透射率与紫外光波长的关系图。

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。

本发明提供一种液晶显示面板，其包括第一基板、与第一基板相对设置且位于第一基板上方的第二基板、及位于第一基板和第二基板之间的液晶介质组合物；所述第一基板上设有数据线、栅极线、TFT 阵列、ITO 像素电极、及第一层聚酰亚胺配向层；所述第二基板上设有黑矩阵，具有红、绿、蓝子像素的彩色滤光膜，公共电极，第二层聚酰亚胺配向层，及保持第一、第二基板间距的支撑物。

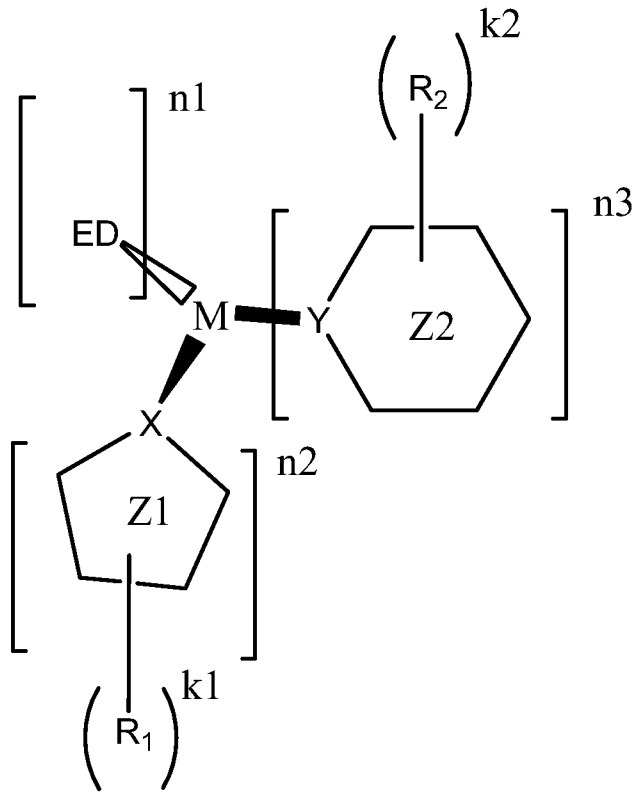
所述液晶介质组合物，包括组分：负型液晶材料、可聚合单体、敏化剂、及稳定剂；所述敏化剂为金属有机复合物，其含量为所述液晶组合物总质量的 0.01%-5%，进一步地，所述敏化剂的添加量优选为所述液晶介

质组合物总质量的 5ppm-1000ppm。

本发明的液晶介质组合物中所述的敏化剂为一大类物质，其特征是能够对波长为 300-450nm 范围的紫外光具有较强的吸收作用，并且能够与液晶介质中的可聚合单体相互作用将吸收的能量传递给可聚合单体，引发聚合反应，起到使可聚合单体的反应波长向长波长移动的目的，而敏化剂本身只起到传递能量的作用，并不发生化学反应。

上述敏化剂为具有如下结构通式的敏化剂中的一种或多种:

式 I



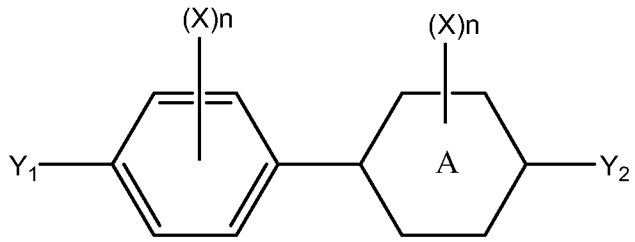
式中，M 代表中心原子，其为金属原子，具体为 Ru、Os、Pt、Cu、Fe、Zn、或 Ti; ED、环 Z1、及环 Z2 为有机配位基或配位分子; n1、n2、n3 为 0-8 的整数; 该 ED 为 S=C=N-、NC-、或 R-S-，该 R-S-中的 R 为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代; 该环 Z1 代表五元杂环配位分子，其中，X 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z1 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的五元杂环结构，R_1 代表环 Z1 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_1 上可含有其他含杂原子的环结构，k1 为取代基 R_1 的个数，其为 0-5 的整数; 该

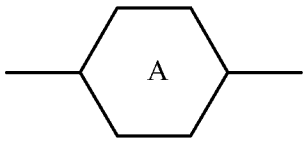
环 Z2 代表六元杂环配位分子，Y 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z2 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的六元杂环结构，R_2 代表环 Z2 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_2 上可含有其他含杂原子的环结构，k2 为取代基 R_2 的个数，其为 0-5 的整数。

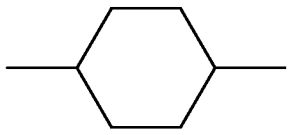
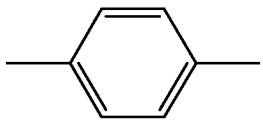
由于该敏化剂的加入，所述可聚合单体的反应的紫外光主要波长范围由 200-300um 转变为 300-450um。也就是说，将上述第一、第二基板与液晶介质组合物组合完成后，采用波长范围为 300-450nm 的紫外光源从第一基板方向照射面板，使可聚合单体反应生成聚合物突起物以达到配向的目的。此过程既可使可聚合单体高效快速反应，同时还能降低紫外光对液晶材料及配向层材料的破坏作用，提高液晶显示面板的可靠性。

所述负型液晶材料为具有如下结构通式的液晶分子中的至少一种:

式 II



式中，

为  或 ；X 为连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 X，它们相同或不同，X 为-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、或-NO_2；Y_1 与 Y_2 为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)n_1CH_3$，R 为 由 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n_1 为 1-5 的整数，Y_1 与 Y_2 相同或不同。

在本实施例中，所述负型液晶材料的含量为所述液晶介质组合物总质量的 90%-99%。

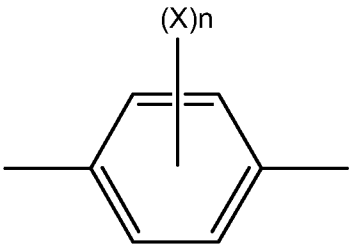
所述可聚合单体至少包含一种可聚合分子，其具有如下结构通式:

式 III

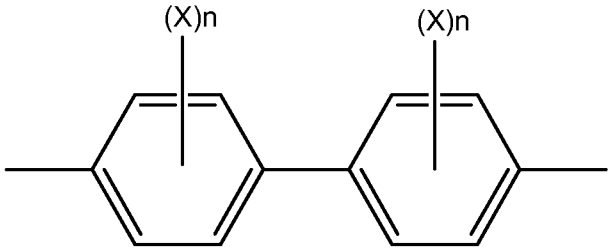
$$P_1—L_1—X—L_2—P_2$$

式中，P_1 与 P_2 表示可聚合基团，其之间相同或不同，为甲基丙烯酸酯

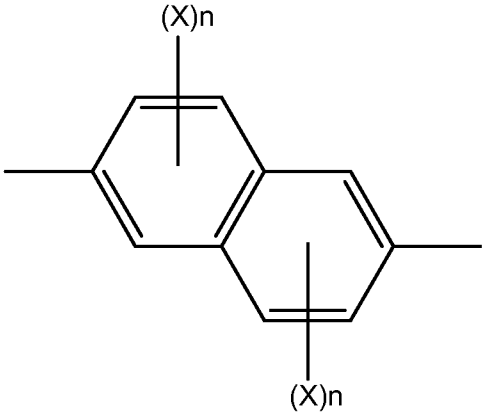
基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基；L_1 与 L_2 表示连接基团，其之间相同或不同，为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基；X 表示核心基团，为



、



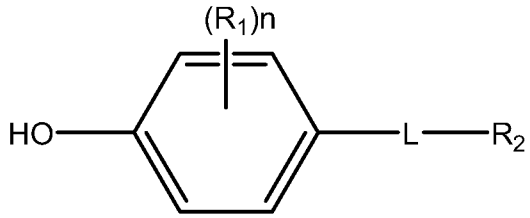
或



，其中 x 表示连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，任一分子式中多个 n 之间相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 x，它们相同或不同，x 代表的取代基团为：-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN 或-NO_2。

在本实施例中，所述可聚合单体的含量为所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-5%，进一步地，优选为 0.1%-1%。

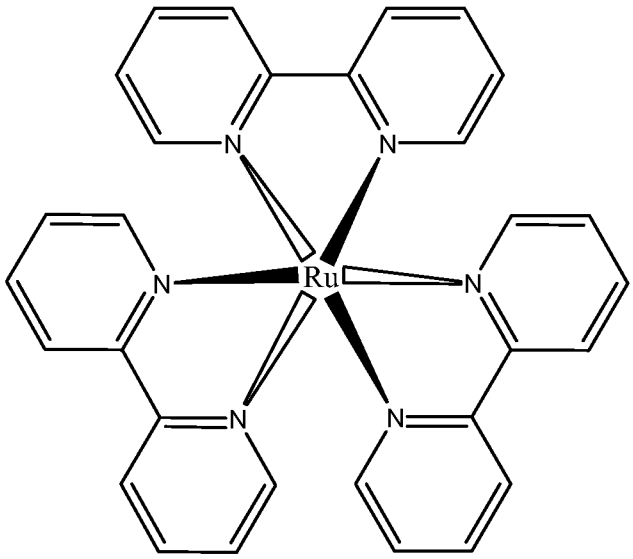
所述稳定剂至少包含一种稳定剂分子，其具有如下结构通式：



式中，R_1 代表包含 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，n 为 1-4 的整数，若 n>1，表示同苯环结构有多个取代基团 R_1，它们相同或不同；R_2 代表包含 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。

在本实施例中，所述稳定剂的添加量为所述液晶介质组合物总重量的 5ppm-500ppm。

在本实施例中所述敏化剂的分子结构如下:

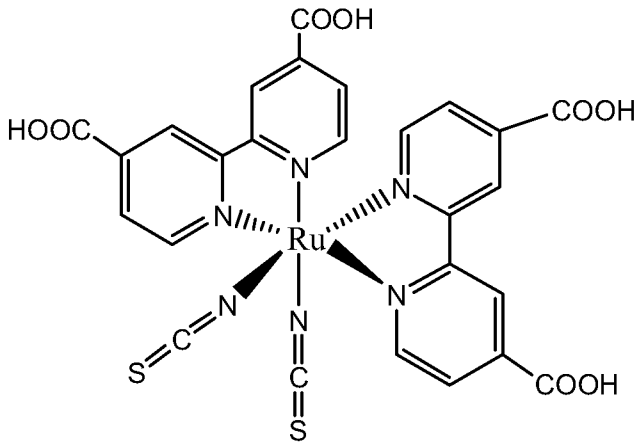


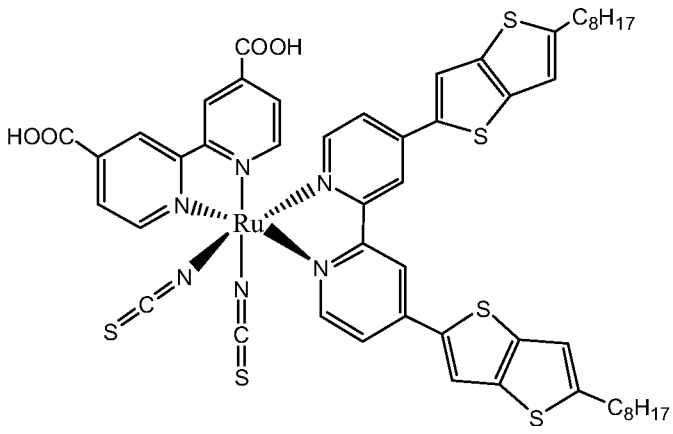
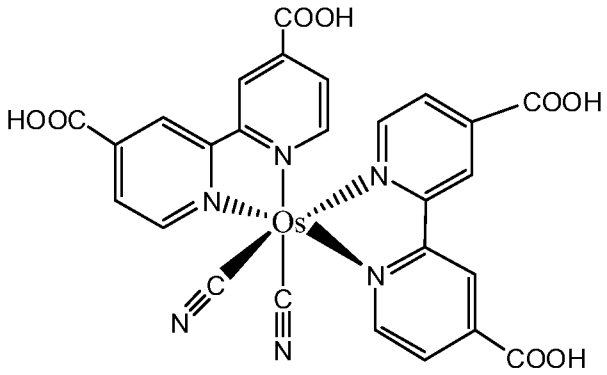
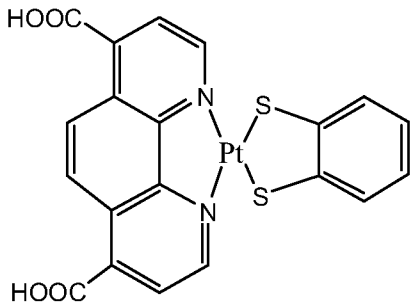
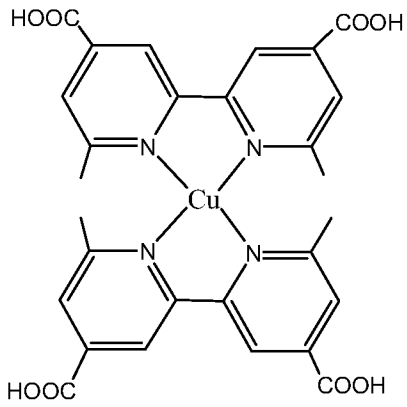
,

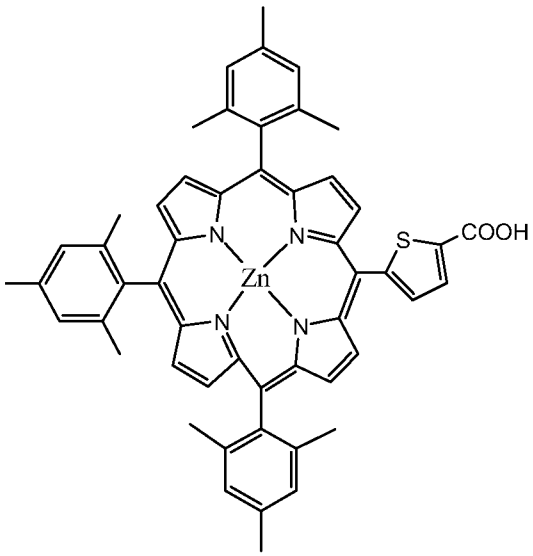
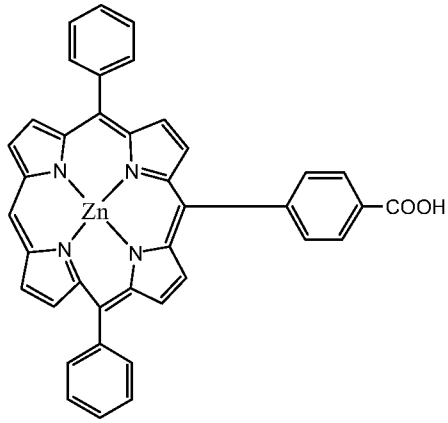
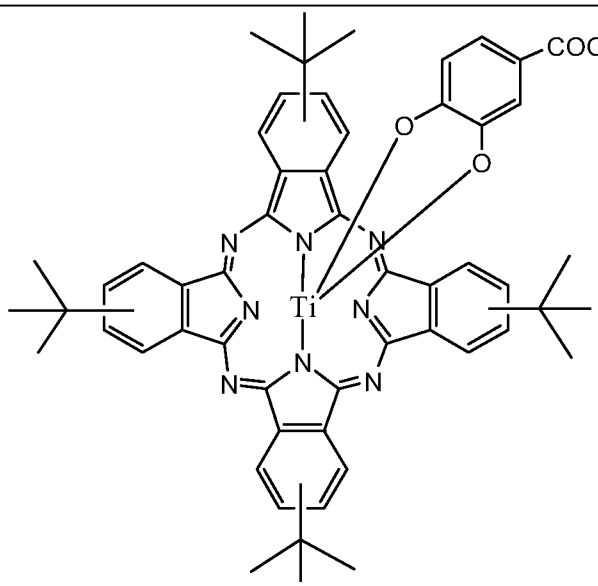
其含量为 40ppm。

除了敏化剂，实施例二至九采用的液晶介质组合物的其余组分及液晶显示面板结构均与实施例一相同，而实施例二至九的敏化剂分子结构及其含量如下表 1 所示:

表 1. 实施例一至九的敏化剂分子结构及其含量

实施例	敏化剂分子结构	含量
实施例二		50ppm

实施例三		40ppm
实施例四		70ppm
实施例五		60ppm
实施例六		100ppm

实施例七		80ppm
实施例八		60ppm
实施例九		50ppm

综上所述，本发明的液晶介质组合物含有敏化剂，该敏化剂可使可聚合单体的反应的紫外光主要波长范围由原来的 200-300nm 转变为 300-450nm，避开液晶材料的吸收波段，提高可聚合单体的反应效率和均匀

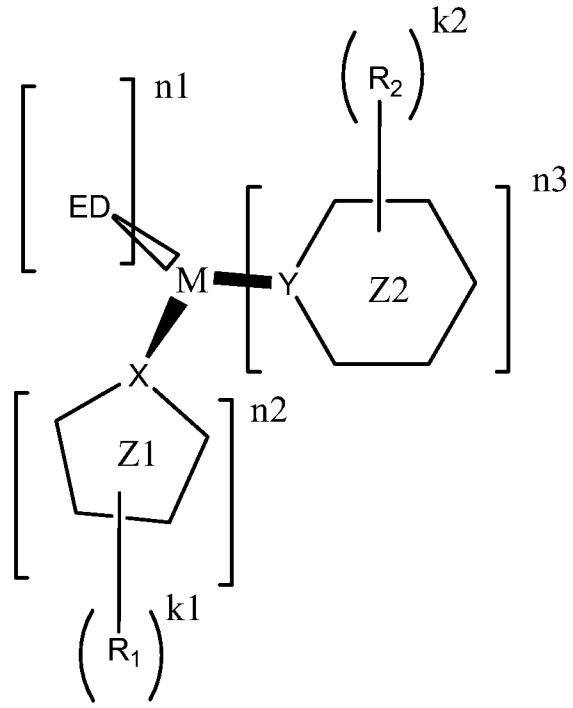
性；本发明使用上述的液晶介质组合物制作的液晶显示面板时，使用波长范围为 300-450nm 的紫外灯源，既可使可聚合单体高效快速反应，同时降低紫外光对液晶材料及配向层材料的破坏作用，提高液晶显示面板的品质、寿命及可靠性。

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、一种液晶介质组合物，包括组分：负型液晶材料、可聚合单体、敏化剂、及稳定剂；所述敏化剂为金属有机复合物，其含量占所述液晶组合物总质量的 0.01%-5%，且其对波长范围为 300-450nm 的紫外光具有较强的吸收作用，所述敏化剂为具有如下结构通式的敏化剂中的一种或多种：

式 I



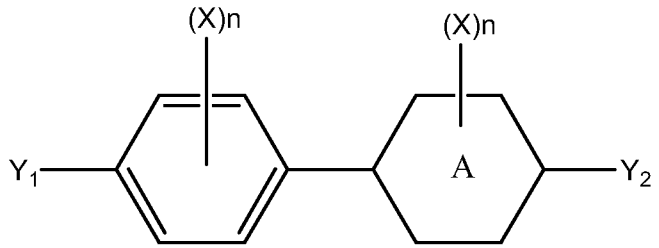
式中，M 代表中心原子，其为金属原子，具体为 Ru、Os、Pt、Cu、Fe、Zn、或 Ti；ED、环 Z1、及环 Z2 为有机配位基或配位分子；n1、n2、n3 为 0-8 的整数；该 ED 为 S=C=N-、NC-、或 R-S-，该 R-S-中的 R 为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代；该环 Z1 代表五元杂环配位分子，其中，X 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z1 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的五元杂环结构，R_1 代表环 Z1 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_1 上可含有其他含杂原子的环结构，k1 为取代基 R_1 的个数，其为 0-5 的整数；该环 Z2 代表六元杂环配位分子，Y 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种

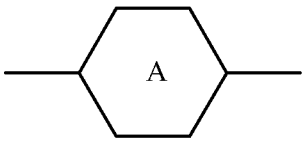
或几种，环 Z2 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的六元杂环结构，R_2代表环 Z2 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2可被 O 原子取代，取代基 R_2上可含有其他含杂原子的环结构，k2 为取代基 R_2的个数，其为 0-5 的整数。

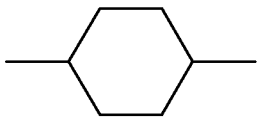
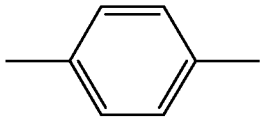
2、如权利要求 1 所述的液晶介质组合物，其中，所述可聚合单体的反应的紫外光波长范围为 300-450um。

3、如权利要求 1 所述的液晶介质组合物，其中，所述负型液晶材料为具有如下结构通式的液晶分子中的至少一种:

式 II



式中，

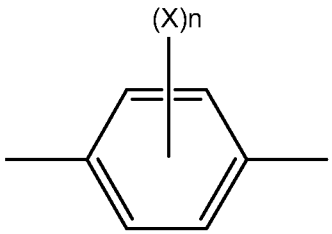
为或；X 为连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 X，它们相同或不同，X 为-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、或-NO_2；Y_1与 Y_2为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)n_1CH_3$，R 为 由 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n_1为 1-5 的整数，Y_1与 Y_2相同或不同。

4、如权利要求 1 所述的液晶介质组合物，其中，所述可聚合单体至少包含一种可聚合分子，其具有如下结构通式:

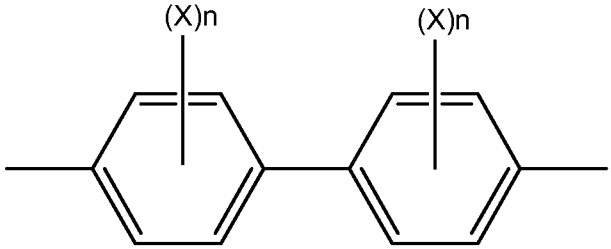
式 III

$$P_1—L_1—X—L_2—P_2$$

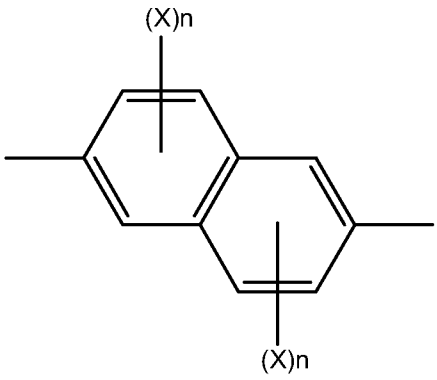
式中，P_1与 P_2表示可聚合基团，其之间相同或不同，为甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基；L_1与 L_2表示连接基团，其之间相同或不同，为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基；X 表示核心基团，为



、

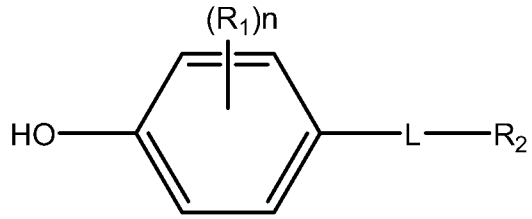


或



，其中 x 表示连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，任一分子式中多个 n 之间相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 x，它们相同或不同，x 代表的取代基团为：-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN 或-NO_2。

5、如权利要求 1 所述的的液晶介质组合物，其中，所述稳定剂至少包含一种稳定剂分子，其具有如下结构通式：



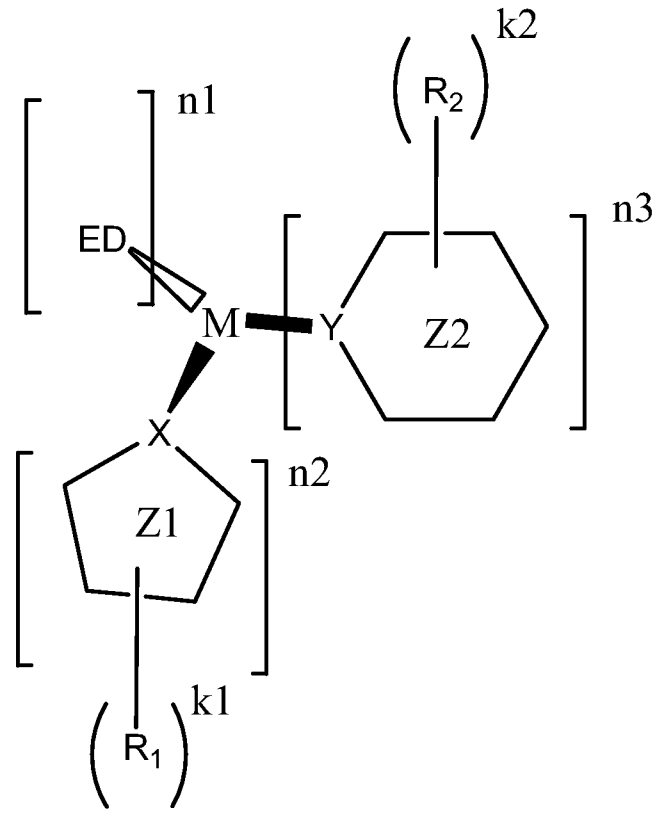
式中，R_1 代表包含 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，n 为 1-4 的整数，若 n>1，表示同苯环结构有多个取代基团 R_1，它们相同或不同；R_2 代表包含 1-36 个碳原子的直链或支链烷基；L 为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基。

6、如权利要求 1 所述的的液晶介质组合物，其中，所述负型液晶材料的含量占所述液晶介质组合物总质量的 90%-99%，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-5%，所述敏化剂的添加量为所述液晶介质组合物总质量的 5ppm-1000ppm，所述稳定剂的添加量为所述液晶介质组合物总重量的 5ppm-500ppm。

7、如权利要求 6 所述的的液晶介质组合物，其中，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-1%。

8、一种液晶介质组合物，包括组分：负型液晶材料、可聚合单体、敏化剂、及稳定剂；所述敏化剂为金属有机复合物，其含量占所述液晶组合物总质量的 0.01%-5%，且其对波长范围为 300-450nm 的紫外光具有较强的吸收作用，所述敏化剂为具有如下结构通式的敏化剂中的一种或多种：

式 I



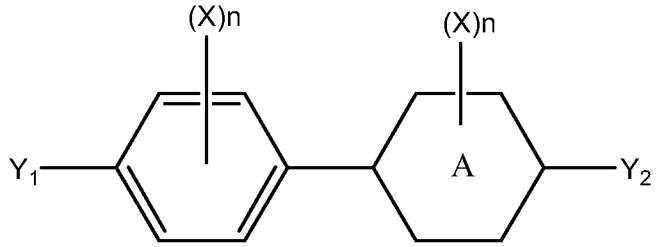
式中，M 代表中心原子，其为金属原子，具体为 Ru、Os、Pt、Cu、Fe、Zn、或 Ti；ED、环 Z1、及环 Z2 为有机配位基或配位分子；n1、n2、n3 为 0-8 的整数；该 ED 为 S=C=N-、NC-、或 R-S-，该 R-S-中的 R 为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代；该环 Z1 代表五元杂环配位分子，其中，X 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z1 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的五元杂环结构，R_1 代表环 Z1 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2 可被 O 原子取代，取代基 R_1 上可含有其他含杂原子的环结构，k1 为取代基 R_1 的个数，其为 0-5 的整数；该环 Z2 代表六元杂环配位分子，Y 为杂原子，具体为 N、O、及 S 中的一种或几种，环 Z2 为饱和结构、不饱和结构、或带有芳香性环的六元杂环结

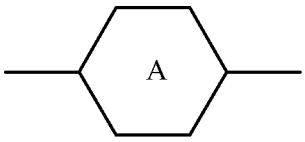
构，R_2代表环 Z2 上的取代基，其为 H 原子或含 1-12 个碳原子的直链或支链烷基，该直链或支链烷基的一个或多个非相邻的 CH_2可被 O 原子取代，取代基 R_2上可含有其他含杂原子的环结构，k2 为取代基 R_2的个数，其为 0-5 的整数;

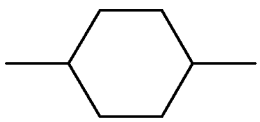
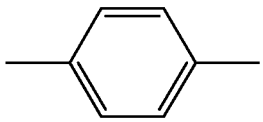
其中，所述可聚合单体的反应的紫外光波长范围为 300-450um;

其中，所述负型液晶材料为具有如下结构通式的液晶分子中的至少一种:

式 II



式中，

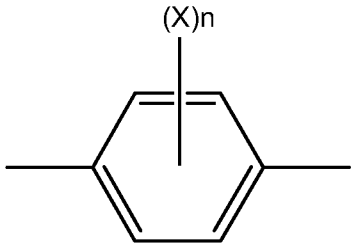
为或；X 为连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，不同环结构上的 n 相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 X，它们相同或不同，X 为-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、或-NO_2; Y_1与 Y_2为-R、-O-R、-CO-R、-OCO-R、-COO-R、或-$(OCH_2CH_2)n_1CH_3$，R 为 由 1-12 个碳原子组成的直链或支链烷基，n_1为 1-5 的整数，Y_1与 Y_2相同或不同;

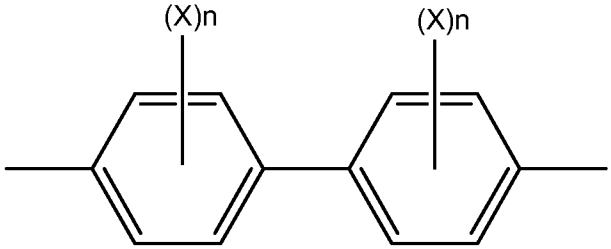
其中，所述可聚合单体至少包含一种可聚合分子，其具有如下结构通式:

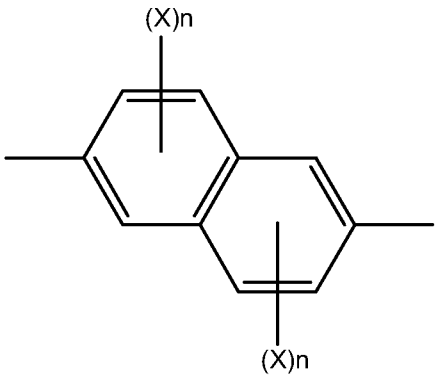
式 III

$$P_1—L_1—X—L_2—P_2$$

式中，P_1与 P_2表示可聚合基团，其之间相同或不同，为甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯氧基或环氧基; L_1与 L_2表示连接基团，其之间相同或不同，为碳碳单键、-O-、-COO-、-OCO-、-CH_2O-、-OCH_2O-、-$O(CH_2)_2O$-、-$COCH_2$-或亚甲基; X 表示核心基团，为

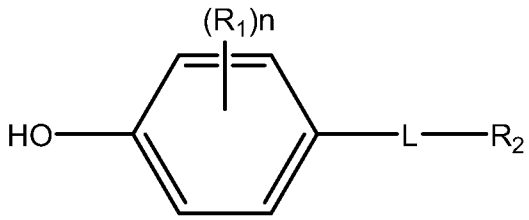


、


或


，其中 x 表示连接在环结构上的取代基团，n 为 1-4 的整数，任一分子式中多个 n 之间相同或不同，若 n>1，表示同一环结构有多个取代基团 x，它们相同或不同，x 代表的取代基团为：-H、-F、-Cl、-Br、-I、-CN 或-NO_2;

其中，所述稳定剂至少包含一种稳定剂分子，其具有如下结构通式:



式中，R_1 代表包含 1-9 个碳原子的直链或支链烷基，n 为 1-4 的整数，若 n>1，表示同苯环结构有多个取代基团 R_1，它们相同或不同；R_2 代表包含 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，所述负型液晶材料的含量占所述液晶介质组合物总质量的 90%-99%，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-5%，所述敏化剂的添加量为所述液晶介质组合物总质量的 5ppm-1000ppm，所述稳定剂的添加量为所述液晶介质组合物总重量的 5ppm-500ppm;

其中，所述可聚合单体的含量占所述液晶介质组合物总质量的 0.1%-1%。

9、一种使用如权利要求 1 所述的液晶介质组合物制作的液晶显示面

板，包括第一基板、与第一基板相对设置且位于第一基板上方的第二基板、及位于第一基板和第二基板之间的液晶介质组合物。

10、如权利要求 9 所述的液晶显示面板，其中，所述第一基板的上设有数据线、栅极线、TFT 阵列、ITO 像素电极、及第一层聚酰亚胺配向层。

11、如权利要求 9 所述的液晶显示面板，其中，所述第二基板的上设有黑色矩阵，具有红、绿、蓝子像素的彩色滤光膜，公共电极，第二层聚酰亚胺配向层，及保持第一、第二基板间距的支撑物。

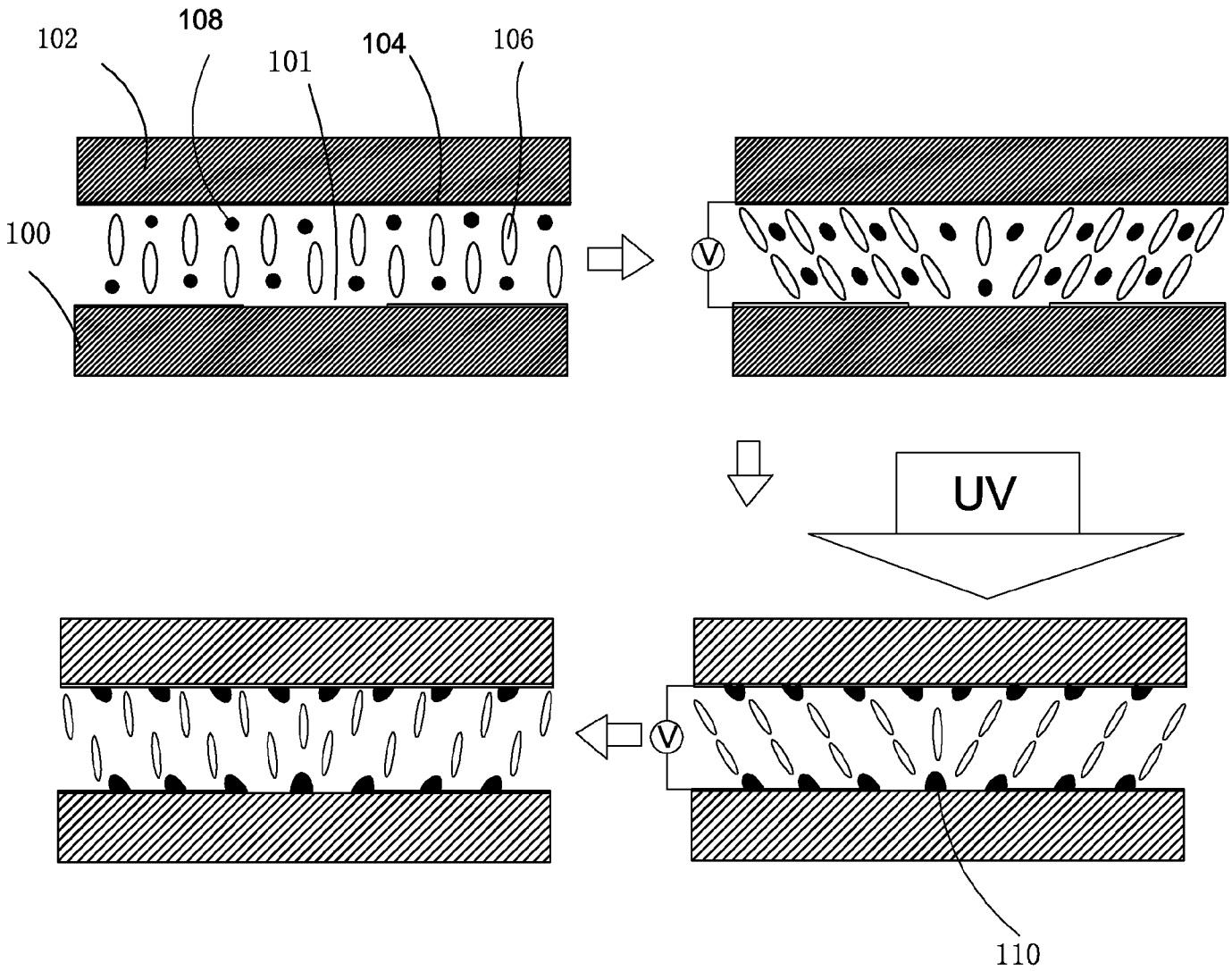


图1

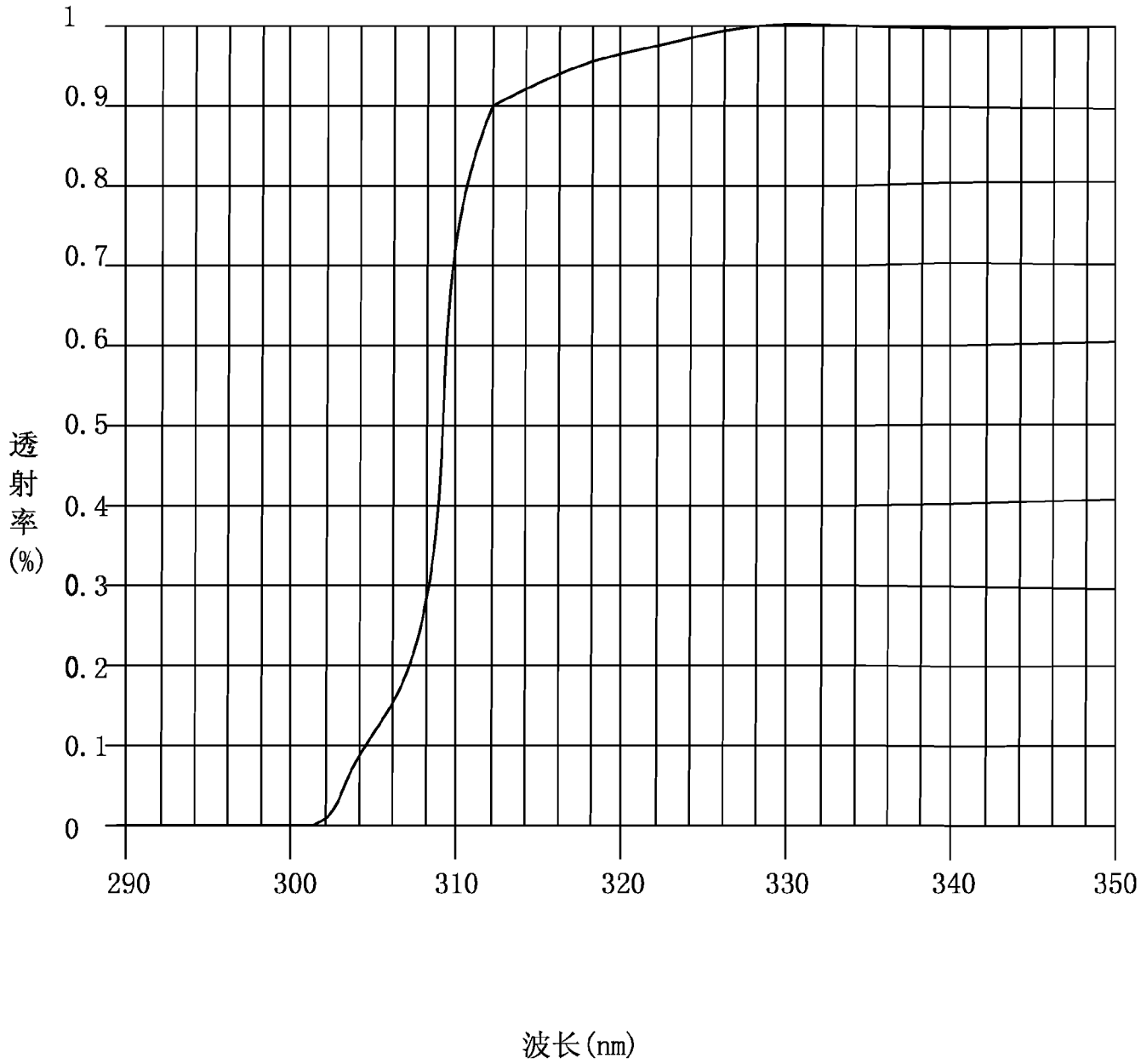


图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/084615

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/-

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, CNKI, CNPAT, CA: medium, negative dielectric, aggregatable, liquid crystal, negative, monomer, sensibilizer?, sensitizer?, sensitizing agent, stabilizer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102660300 A (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.), 12 September 2012 (12.09.2012), claims 1-14	1-11
Y	CN 101023502 A (ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE (EPFL)), 22 August 2007 (22.08.2007), claim 1	1-11
Y	LI, Xianggao et al., Sensitizers of Dye-Sensitized Solar Cells, PROGRESS IN CHEMISTRY, March 2011, vol. 23, no. 2/3, pages 569-588, and figures 2-9	1-11
A	JP 2006078877 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 23 March 2006 (23.03.2006), description, paragraphs 80-81	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
22 March 2013 (22.03.2013)	**23 May 2013 (23.05.2013)**
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 **SHA, Ke** Telephone No.: (86-10) **82246652**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/084615

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102660300 A	12.09.2012	None	
CN 101023502 A	22.08.2007	EP 1622178 A1	01.02.2006
		WO 2006010290 A1	02.02.2006
		EP 1774550 A1	18.04.2007
		AU 2005266755 A1	02.02.2006
		JP 2008507570 A	13.03.2008
		KR 20070085221 A	27.08.2007
		EP 1774550 B1	01.10.2008
		DE 602005010087 E	13.11.2008
		US 2009000658 A1	01.01.2009
		EP 1774550 B9	01.04.2009
		CN 101023502 B	28.07.2010
		US 7932404 B2	26.04.2011
		US 2011190501 A1	04.08.2011
		AU 2005266755 B2	08.12.2011
		KR 110025391 B1	02.04.2012
		JP 5065021 B2	31.10.2012
JP 2006078877 A	23.03.2006	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/084615

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 19/56 (2006.01) i

C09K 19/00 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/084615

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/-

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,CNKI,CNPAT,CA:液晶, 介质, 负介电, 可聚合, 敏化剂, 稳定剂, liquid crystal, negative, monomer, sensibilizer?, sensitizer?, sensitizing agent, stabilizer

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	CN102660300A（深圳市华星光电技术有限公司）12.9 月 2012（12. 09. 2012）权利要求 1-14	1-11
Y	CN101023502A（洛桑聚合联合学院）22.8 月 2007（22. 08. 2007）权利要求 1	1-11
Y	李祥高等，染料敏化太阳能电池用敏化剂，化学进展，3 月 2011，第 23 卷，第 2/3 期，第 569-588 页，图 2-9	1-11
A	JP2006078877A（FUJI PHOTO FILM CO. LTD.）23.3 月 2006（23.03.2006）说明书第 80-81 段	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
22.3 月 2013（22.03.2013）	**23.5 月 2013 (23.05.2013)**
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 **沙柯** 电话号码：(86-10) **82246652**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号 **PCT/CN2012/084615**

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102660300A	12. 09. 2012	无	
CN101023502A	22. 08. 2007	EP1622178A1	01.02.2006
		WO2006010290A1	02.02.2006
		EP1774550A1	18.04.2007
		AU2005266755A1	02.02.2006
		JP2008507570A	13.03.2008
		KR20070085221A	27.08.2007
		EP1774550B1	01.10.2008
		DE602005010087E	13.11.2008
		US2009000658A1	01.01.2009
		EP1774550B9	01.04.2009
		CN101023502B	28.07.2010
		US7932404B2	26.04.2011
		US2011190501A1	04.08.2011
		AU2005266755B2	08.12.2011
		KR110025391B1	02.04.2012
		JP5065021B2	31.10.2012
JP2006078877A	23.03.2006	无	

续：**A. 主题的分类**

C09K 19/56（2006.01）i

C09K 19/00（2006.01）i