



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103666482 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201210331994. 6

(22) 申请日 2012. 09. 10

(73) 专利权人 苏州汉朗光电有限公司

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区星湖街 218 号生物纳米园 A4-101

(72) 发明人 李文磊 孙刚 尹环 谭志先
翟怀彬

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 刘徐红

(56) 对比文件

EP 0391439 A1, 1990. 10. 10,

CN 1364187 A, 2002. 08. 14,

CN 1093733 A, 1994. 10. 19,

US 6482479 B1, 2002. 11. 19,

US 6245258 B1, 2001. 06. 12,

审查员 孙力力

(51) Int. Cl.

C09K 19/34(2006. 01)

C09K 19/40(2006. 01)

C09K 19/46(2006. 01)

G02F 1/1333(2006. 01)

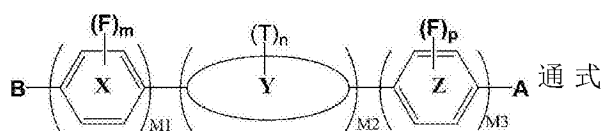
权利要求书3页 说明书31页 附图4页

(54) 发明名称

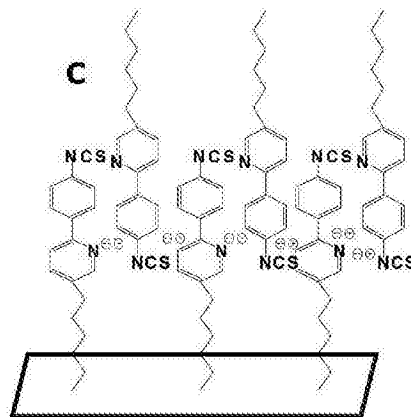
一种近晶 A 相液晶材料

(57) 摘要

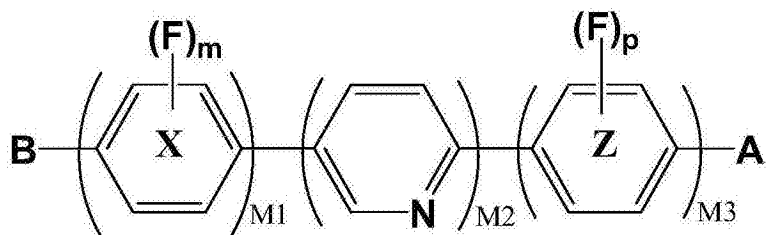
本发明涉及一种新型近晶 A 相液晶材料，包含至少一种以通式(I) 表示的杂环化合物：



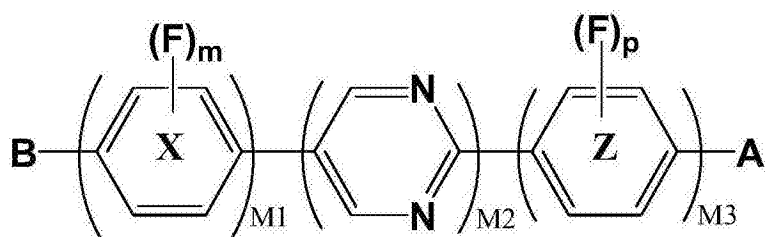
(I) 其中 X、Z 为苯环，F 为氟原子，苯环上任一个氢原子都可以被氟原子取代；Y 为苯环时，T 为氮原子，苯环上的任一碳原子都可被氮原子取代；Y 为环己环时，T 为氧、硫和 / 或硼原子，环己环上的任一碳原子可被氧、硫和 / 或硼原子取代。本发明的近晶 A 性液晶材料还包含至少一种通式(II) 中的酯类化合物和离子化合物。应用于显示器件后，显示的图像长期放置或长期驱动使用后可完全擦除不留残影，其对比度高一般大于 10，驱动电压低一般在 20~50V。



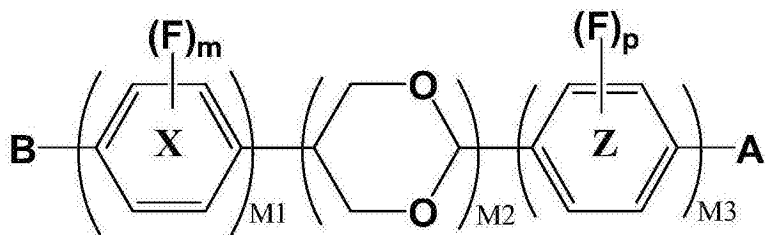
1. 一种近晶A相液晶材料,其特征在于:包含通式(III)至通式(VII)表示的化合物中的至少一种:



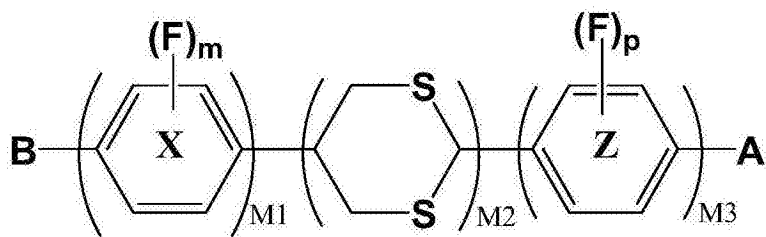
通式 (III)



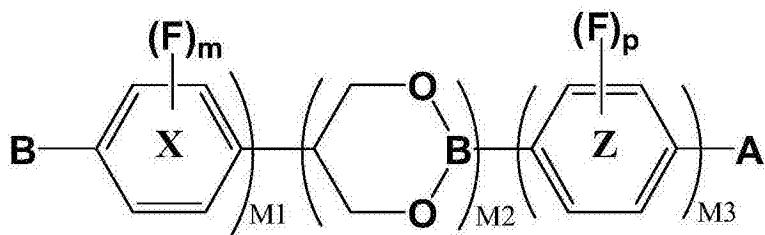
通式 (IV)



通式 (V)



通式 (VI)



通式 (VII)

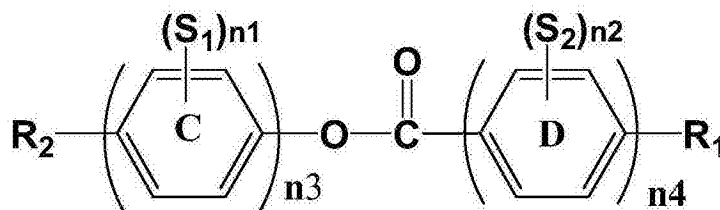
其中m和p为0或1~4的正整数,M1和M3为0或1~2的正整数,M2为1~2的正整数;

X、Z为苯环,F为氟原子,苯环上任一个氢原子都可以被氟原子取代;

A、B选自下列基团中的一种:CN、F、NCS、NCO、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、NO₂、Cl、CH=CF₂和OCH=CF₂;C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基、C1-C20的烯氧基、C1-C20的硅烷基、C1-C20的硅氧烷基及上述基团对应的卤代物;任一-CH₂-被-O-、-S-、-CF₂-、-CF₂O-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-O-COO-、-CF=CF-、-CH=CF-、-CF=CH-或-CH=CH-取代的C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基和C1-C20的烯氧基及其异构体;

还包含至少一种离子化合物。

2. 根据权利要求1所述的近晶A相液晶材料,其特征在于:还包含至少一种以通式(II)表示的酯类化合物:



通式 (II)

其中n1、n2为0或1~4的正整数,n3为0或1~2的正整数,n4为0或1~3的正整数;

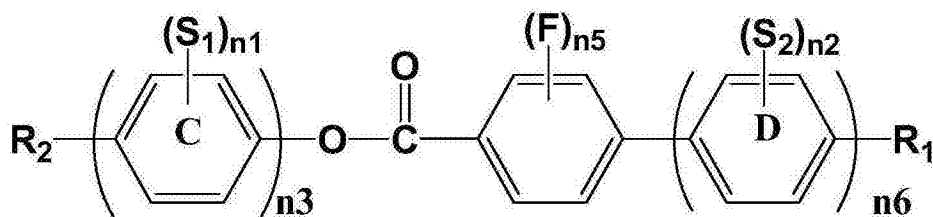
C和D为苯环,S₁和S₂为N原子或F原子,当S₁和S₂为N原子时可取代苯环上的任一C原子,当S₁和S₂为F原子时可取代苯环上的任一H原子;

R₁、R₂选自下列基团中的一种:CN、F、NCS、NCO、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、NO₂、Cl、CH=CF₂和OCH=CF₂;C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基、C1-C20的烯氧基、C1-C20的硅烷基和C1-C20的硅氧烷基及上述基团对应的卤代物;任一-CH₂-被-O-、-S-、-CF₂-、-CF₂O-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-O-COO-、-CF=CF-、-CH=CF-、-CF=CH-或-CH=CH-取代的C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基和C1-C20的烯氧基及其异构体。

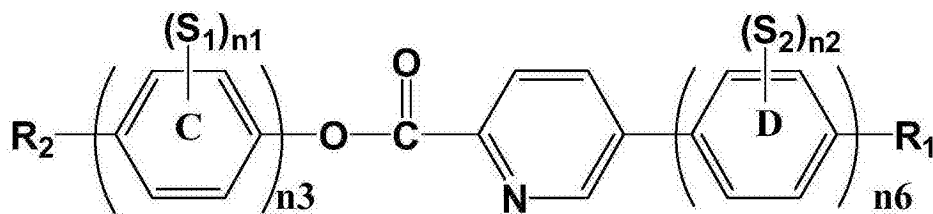
3. 根据权利要求1所述的近晶A相液晶材料,其特征在于:还包含向列相液晶单体或棒状化合物。

4. 根据权利要求3所述的近晶A相液晶材料,其特征在于:还包含二色性染料或UV胶。

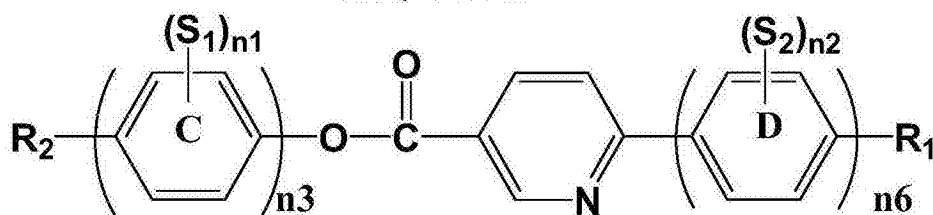
5. 根据权利要求2所述的近晶A相液晶材料,其特征在于:所述的以通式(II)表示的酯类化合物为通式(VIII)、(XIII)和(XIV)表示的化合物中的至少一种,



通式 (VIII)



通式 (XIII)



通式 (XIV)

n_5 为0或者1~4的正整数, n_6 为0或1~2的正整数;上述通式中的其他字母含义同通式(II)。

6. 根据权利要求1所述的近晶A相液晶材料,其特征在于:所述的离子化合物选自十二烷基硫酸钠、乙基三苯基碘化磷、(二茂铁基甲基)三甲基碘化铵、1,2-二甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐、四乙基胺对甲苯磺酸酯、苯基三乙基碘化铵、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、双(四正丁基胺)双(1,3-二噻环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇)钡、四正丁基合双(1,3-二噻环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇)镍、双(四正丁基铵)合双(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫醇)锌、双(四正丁基铵)合四氰基二苯酚酞二甲烷、四丁基溴化铵、十六烷基高氯酸铵、十六烷基溴化四铵、1-丁基-3-甲基咪唑四氯高铁酸盐、甲基三苯基碘化磷、四苯基碘化磷、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基高氯酸铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基溴化吡啶、溴代十六烷基吡啶、氯代十六烷基吡啶、和十六烷基三丁基溴化铵中的一种或两种以上。

7. 权利要求1-6中任一项所述的近晶A相液晶材料在近晶相液晶显示器件或调光器件中的应用。

8. 权利要求1-6中任一项所述的近晶A相液晶材料在使用低频磨砂和高频清空的双频率驱动模式的液晶显示器件或调光器件中的应用。

一种近晶A相液晶材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一类新型近晶A相液晶材料,属于光学显示材料技术领域。

背景技术

[0002] 液晶按不同的相主要分为:向列相、近晶相、胆甾相,近晶相中又分近晶A、B、C、D、E、F、G、H、I、G相等。向列相与胆甾相液晶的粘度低,具有明显的流动性,而近晶相液晶的粘度较大。液晶都具有介电各向异性,液晶分子都能被电场驱动。粘度低的液晶分子被电信号驱动后,由于粘度低,切断电信号后分子排列不能保持,还能恢复到原来的排列状态;但是粘度高的液晶分子被电信号驱动后,由于粘度高,切断电信号后分子排列状态被保持,不能恢复到原来的排列状态只能维持当前状态。所以近晶相液晶用作显示,被驱动后撤去电信号,仍能保持显示内容,具有记性效应。如图1-a、图1-b和图1-c所示,图1-a是显示图像的状态,图1-b是显示的图像无法擦除有残影的状态,图1-c是图像能被完全擦除的状态。

[0003] 1978年D.Coates等在“Electrically induced scattering textures in smectic A phases and their electrical reversal”一文中描述了一种近晶A相化合物8CB的光电驱动特性。当时8CB、80CB等近晶A相物质作为近晶A相液晶显示的缺点很明显:驱动电压高(一般在200V左右),使用前需要一段“老化”时间才能被稳定驱动,只能在一段狭窄的温度区间(10℃左右)内驱动。

[0004] Dow Corning公司在1994年GB2274649A的专利中,发现的硅氧烷类近晶A相液晶材料可以降低驱动电压(70~100V左右),不需长时间“老化”就能稳定工作,可驱动温度区间也有所拓宽。剑桥实业在W02010/070606中利用这类硅氧烷液晶材料与向列相配方进行混配得到了宽温近晶A相材料,更近一步拓宽了近晶A类材料的使用温度。在W0 2011/115611A1中,剑桥实业还提到了利用硅氧烷聚合物类进行近晶A相液晶配方的混配。硅氧烷类近晶A相材料,不但本身具有近晶A相,还能对其他非近晶A相材料进行诱导,使得与硅氧烷液晶材料混合后的混合材料具有近晶A相。所以硅氧烷类近晶A相液晶材料是近晶A相配方中很重要的一类材料。

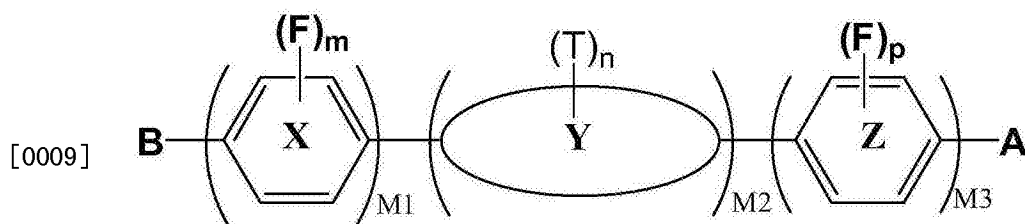
[0005] 然而硅氧烷类近晶A相液晶,其记忆效应很强,显示的图像不能彻底被擦除,容易留下所显示图像的残影(如图1b所示)。此外由于硅氧烷类近晶A相材料本身的双折射率很小($\Delta n \approx 0.08$),并且在配方中硅氧烷液晶的使用量较大,所以以硅氧烷为主体的近晶A相液晶配方双折射率不高。而在散射式显示模式中对比度与液晶材料的双折射率有关,双折射率越大对比度越高,所以硅氧烷类近晶A相材料用作显示时对比度较差。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一类新的近晶A相液晶材料,消除硅氧烷液晶近晶A相配方体系的显示残影,并且提高对比度。

[0007] 本发明研究发现一类可以诱导近晶相的物质,并以此为基础进行了液晶混配。不但此类近晶A相液晶配方没有残影,对比度较高,其驱动电压还较低(大约20~50V左右)。

[0008] 一种新型近晶A相液晶材料,其包含至少一种以通式(I)表示的杂环化合物。通式(I)表示的化合物可以诱导近晶相的物质,是杂环类液晶材料,其结构如下:



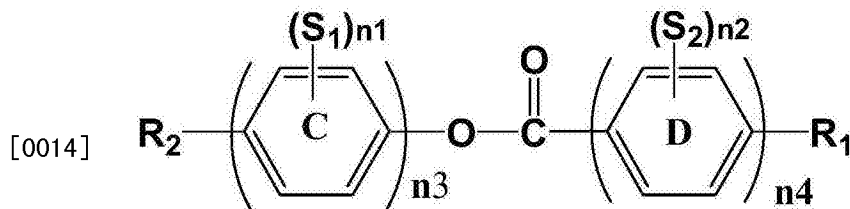
通式 (I)

[0010] 其中n为1~4的正整数,m和p可以为0或1~4的正整数,M1和M3可以为0或1~2的正整数,M2为1~2的正整数;

[0011] X、Z为苯环,F代表氟原子,其苯环上任一个氢原子都可以被氟原子取代。Y可以为苯环也可以为环己环,当Y是苯环时,T代表氮(N)原子,苯环上的任一碳原子都可以被氮原子取代;当Y是环己环时,T可代表氧(O)、硫(S)、硼(B)原子,环己环上的任一碳原子可以被氧(O)、硫(S)、硼(B)原子取代。

[0012] A、B选自下列基团中的一种:CN、F、NCS、NCO、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、NO₂、Cl、CH=CF₂和OCH=CF₂;C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基、C1-C20的烯氧基、C1-C20的硅烷基和C1-C20的硅氧烷基及上述基团对应的卤代物;任一-CH₂-被-O-、-S-、-CF₂-、-CF₂O-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-O-COO-、-CF=CF-、-CH=CF-、-CF=CH-或-CH=CH-取代的C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基和C1-C20的烯氧基及其异构体。

[0013] 所述新型近晶A相液晶材料,还包含至少一种以通式(II)表示的酯类化合物。本发明的近晶A相液晶材料配方中,除了以上杂环液晶化合物,还含有酯类液晶化合物,其结构如通式(II)所示:



通式 (II)

[0015] 其中n1、n2为0或1~4的正整数,n3为0或1~2的正整数,n4为0或1~3的正整数。

[0016] C和D为苯环,S1和S2为N原子或F原子,当S1和S2为N原子时可以取代苯环上的任一C原子,当S1和S2为F原子时可以取代苯环上的任一H原子。

[0017] R₁、R₂选自下列基团的一种:CN、F、NCS、NCO、CF₃、CHF₂、CH₂F、OCF₃、OCHF₂、OCH₂F、NO₂、Cl、CH=CF₂和OCH=CF₂;C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基、C1-C20的烯氧基、C1-C20的硅烷基和C1-C20的硅氧烷基及上述基团对应的卤代物;任一-CH₂-被-O-、-S-、-CF₂-、-CF₂O-、-CO-、-COO-、-O-CO-、-O-COO-、-CF=CF-、-CH=CF-、-CF=CH-或-CH=CH-取代的C1-C20的烷基、C1-C20的烷氧基、C1-C20的烯基和C1-C20的烯氧基及其异构体。

[0018] 所述新型近晶A相液晶材料,还包含至少一种离子化合物。本发明提供的近晶A相液晶配方中,还必须加入离子化合物。

[0019] 本发明的新型近晶A相液晶材料中,通式(I)和(II)表示的化合物的含量可为混合液晶层总量的1wt%~100wt%,优选含量为10wt%~100wt%;离子化合物含量可为混合液晶层总量的0.0001wt%~10wt%,优选含量为0.0001wt%~1wt%。

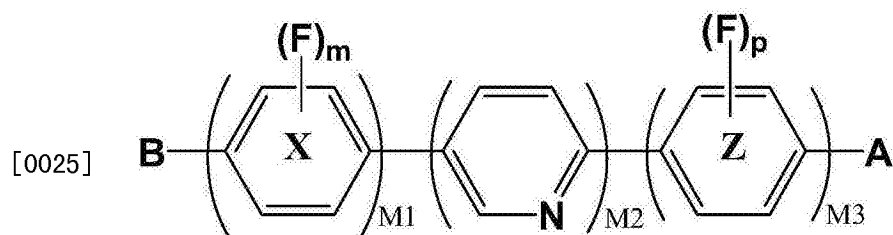
[0020] 本发明的近晶A相液晶配方中,除了以上通式(I)杂环液晶材料,通式(II)酯类液晶材料之外,还可以加入向列相液晶配方、向列性液晶单体、其他类型液晶单体、或不表现出液晶特性的棒状化合物。

[0021] 除此之外,所述新型近晶A相液晶材料中还可进一步加入二色性染料、UV胶等。

[0022] 下面就本发明的近晶A相液晶配方中,通式(I)杂环化合物,通式(II)酯类化合物及离子化合物进一步的分类和优选情况进行详细描述。

[0023] 1、杂环化合物:

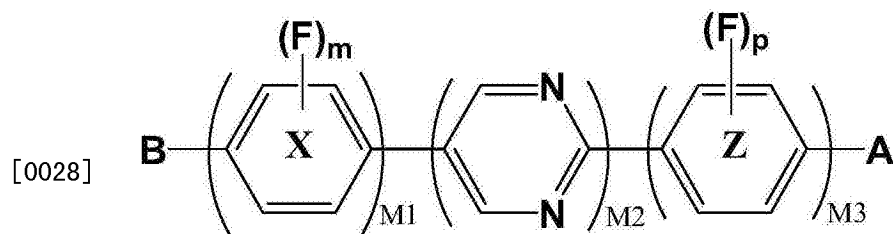
[0024] (1)本发明中所使用的通式(I)所示的杂环类液晶化合物,当Y为苯环、T为氮原子时,优选通式(III)表示的吡啶类化合物。



通式 (III)

[0026] 通式III中字母符号A、B、X、Z、F、m、p、M1、M2、M3所代表含义同通式(I)。

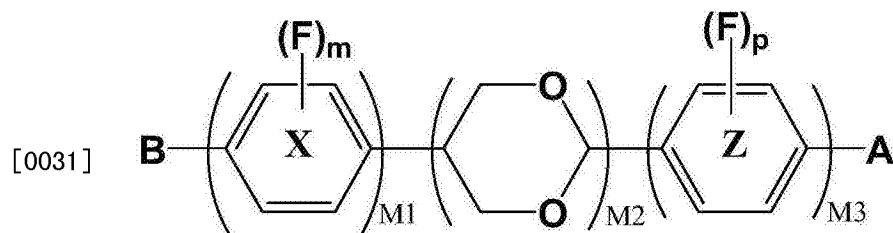
[0027] (2)本发明中所使用的如通式(I)所示的杂环类液晶化合物,当Y为苯环、T为氮原子时,还可优选通式(IV)表示的嘧啶类杂环液晶化合物。



通式 (IV)

[0029] 通式IV中字母符号所代表含义同通式(I)。

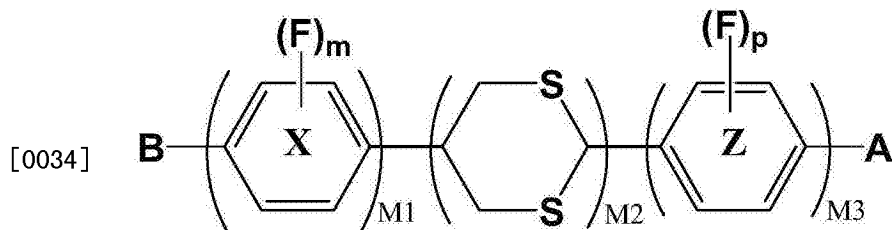
[0030] (3)本发明中所使用的如通式(I)所示的杂环类液晶化合物,当Y为环己环、T为氧原子时,优选通式(V)表示的二氧六环类杂环液晶化合物。



通式 (V)

[0032] 通式V中字母符号所代表含义同通式(I)。

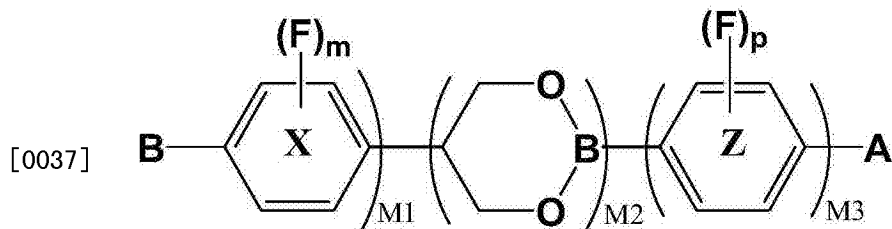
[0033] (4)本发明中所使用的如通式(I)所示的杂环类液晶化合物,当Y为环己环、T为硫原子时,优选通式(VI)表示的二硫六环类杂环液晶化合物。



通式(VI)

[0035] 通式VI中字母符号所代表含义同通式(I)。

[0036] (5)本发明中所使用的如通式(I)所示的杂环类液晶化合物,当Y部分为含硼杂环时,优选通式(VII)表示的在二氧六环上加硼类杂环液晶化合物。

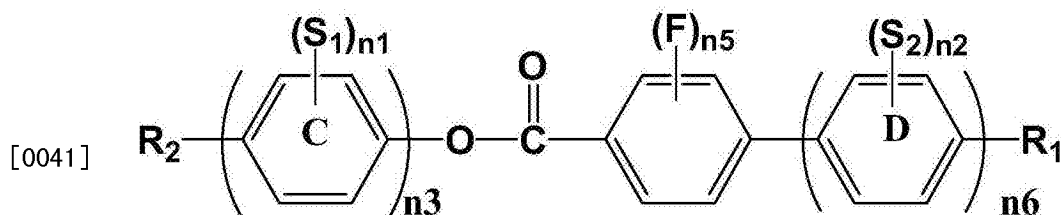


通式(VII)

[0038] 通式VII中字母符号所代表含义同通式(I)。

[0039] 2、酯类化合物:

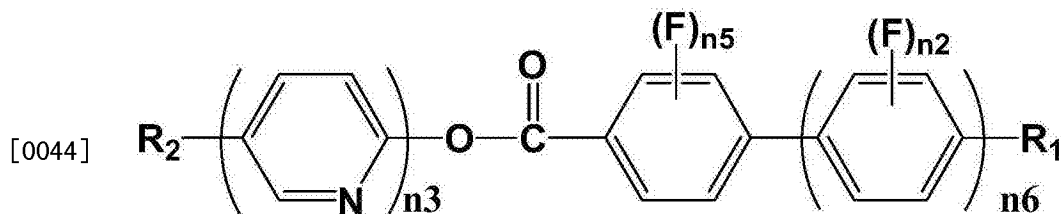
[0040] (1)本发明中所使用的如通式(II)所示的酯类液晶化合物,优选结构为酯键旁边固定一个苯环的化合物,其结构如通式(VIII)所示。



通式(VIII)

[0042] 通式(VIII)中F代表氟原子,n5为0或者1~4的正整数,表示酯键旁边的苯环上的氢原子可以被氟取代,也可以不取代,n6为0或1~2的正整数;其他字母R1、R2、S1、S2、C、D、F、n1、n2、n3含义同通式(II)。

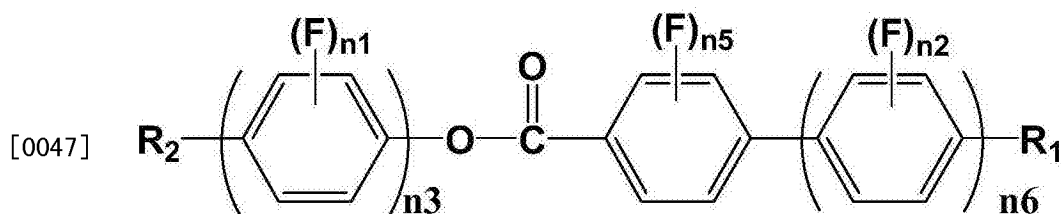
[0043] (i)本发明中所使用的如通式(VIII)所示的酯类液晶化合物,C和D为苯环,S1为N原子,可以取代苯环上的任一C原子,S2为F原子,可以取代苯环上的任一H原子,优选结构如通式(IX)所示。



通式 (IX)

[0045] 通式(IX)中字母含义同通式(VIII)。

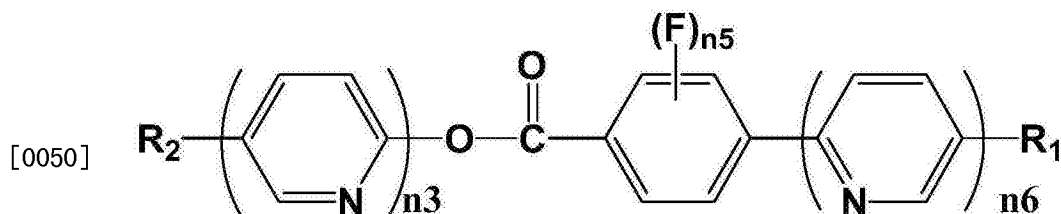
[0046] (ii)本发明中所使用的如通式(VIII)所示的酯类液晶化合物,C和D为苯环,S₁和S₂为F原子,可以取代苯环上的任一H原子,优选结构如通式(X)所示。



通式 (X)

[0048] 通式(X)中字母含义同通式(VIII)。

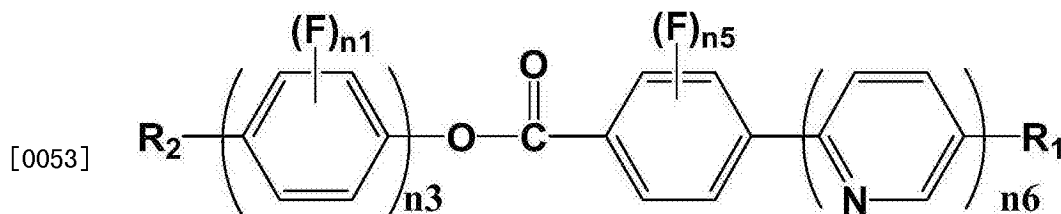
[0049] (iii)本发明中所使用的如通式(VIII)所示的酯类液晶化合物,C和D为苯环,S₁和S₂为N原子,可以取代苯环上的任一C原子,优选结构如通式(XI)所示。



通式 (XI)

[0051] 通式(XI)中字母含义同通式(VIII)。

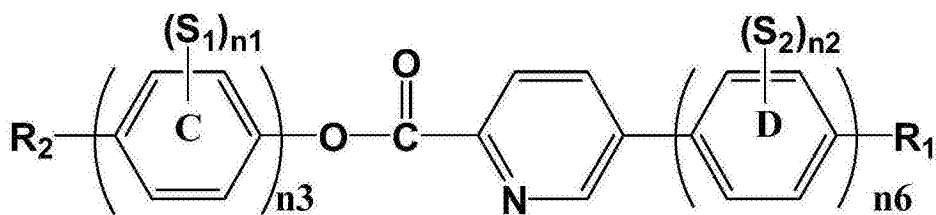
[0052] (iv)本发明中所使用的如通式(VIII)所示的酯类液晶化合物,C和D为苯环,S₁为F原子,可以取代苯环上的任一H原子,S₂为N原子,可以取代苯环上的任一C原子,优选结构如通式(XII)所示。



通式 (XII)

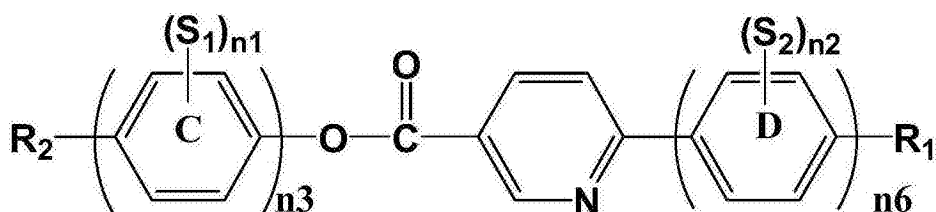
[0054] 通式(XII)中字母含义同通式(VIII)。

[0055] (2)本发明中所使用的如通式(II)所示的酯类液晶化合物,优选结构为酯键旁边固定一个吡啶环的化合物,其结构如通式(XIII)或通式(XIV)所示。



通式 (XIII)

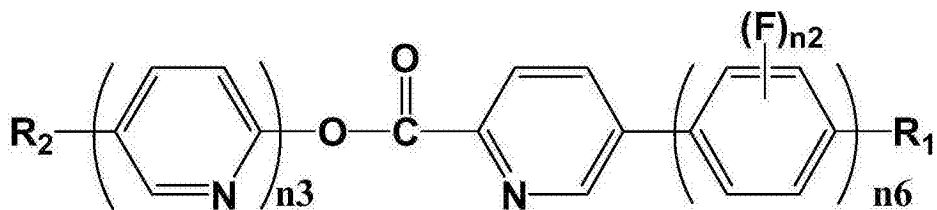
[0056]



通式 (XIV)

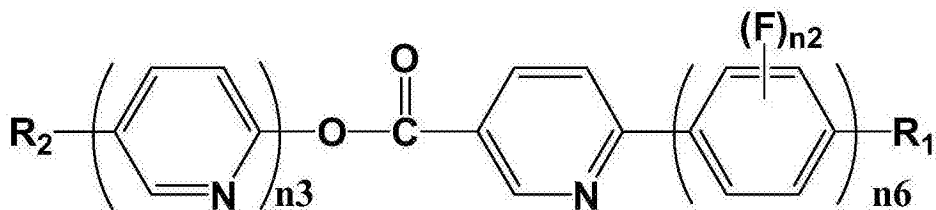
[0057] 通式 (X III) 或通式 (X IV) 中的字母含义同通式 (VIII)。

[0058] (i) 本发明中所使用的如通式 (X III) 或通式 (X IV) 所示的酯类液晶化合物, C 和 D 为苯环, S_1 为 N 原子, 可以取代苯环上的任一 C 原子, S_2 为 F 原子, 可以取代苯环上的任一 H 原子, 优选结构如通式 (X V) 或通式 (X VI) 所示。



通式 (X V)

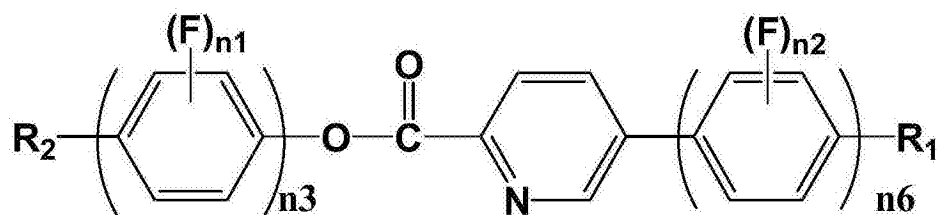
[0059]



通式 (X VI)

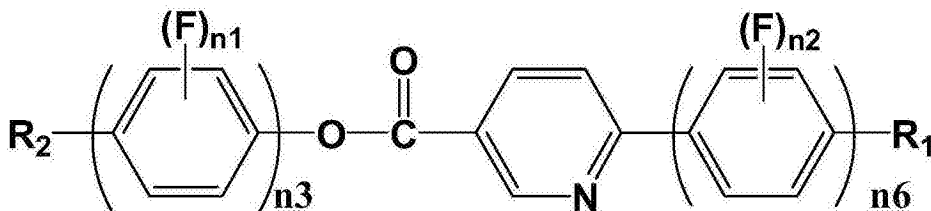
[0060] 通式 (X V) 或通式 (X VI) 中的字母含义同通式 (VIII)。

[0061] (ii) 本发明中所使用的如通式 (X III) 或通式 (X IV) 所示的酯类液晶化合物, C 和 D 为苯环, S_1 和 S_2 为 F 原子, 可以取代苯环上的任一 H 原子, 优选结构如通式 (X VII) 或通式 (X VIII) 所示。



通式 (XVII)

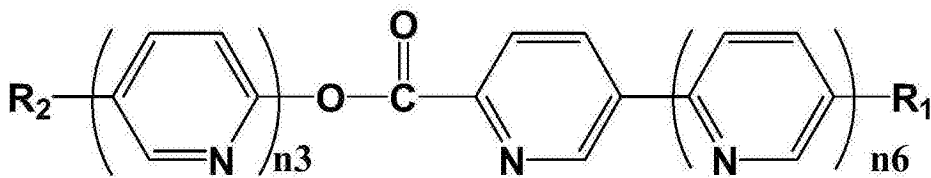
[0062]



通式 (XVIII)

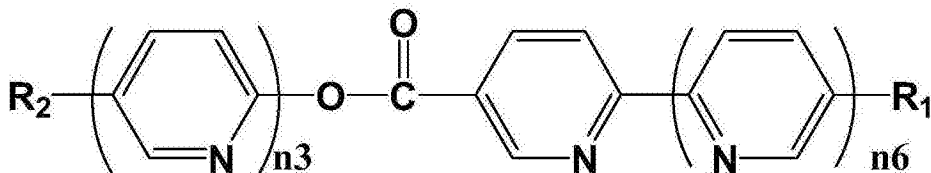
[0063] 通式(XVII)或通式(XVIII)中的字母含义同通式(VIII)。

[0064] (iii)本发明中所使用的如通式(XIII)或通式(XIV)所示的酯类液晶化合物,C和D为苯环, S_1 和 S_2 为N原子,可以取代苯环上的任一C原子,优选结构如通式(XIX)或通式(XX)所示。



通式 (XIX)

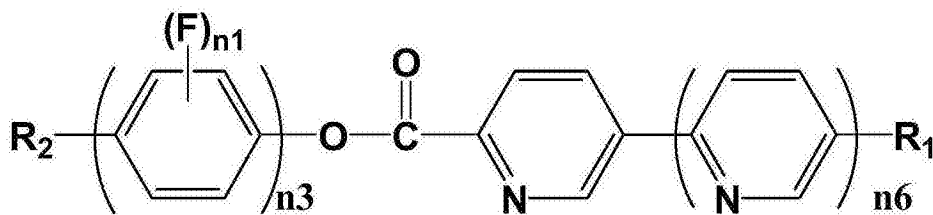
[0065]



通式 (XX)

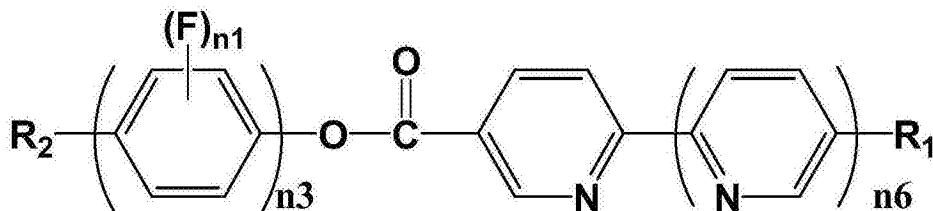
[0066] 通式(XIX)或通式(XX)中的字母含义同通式(VIII)所示。

[0067] (iv)本发明中所使用的如通式(XIII)或通式(XIV)所示的酯类液晶化合物,C和D为苯环, S_1 为F原子,可以取代苯环上的任一H原子, S_2 为N原子,可以取代苯环上的任一C原子,优选结构如通式(XXI)或通式(XXII)所示。



通式 (XX I)

[0068]



通式 (XX II)

[0069] 通式 (XX I) 或通式 (XX II) 中的字母含义同通式 (VIII) 所示。

[0070] 3、离子化合物：

[0071] 本发明提供的近晶A相液晶配方中，离子化合物选自十二烷基硫酸钠、乙基三苯基碘化磷、(二茂铁基甲基)三甲基碘化铵、1,2-二甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐、四乙基铵对甲苯磺酸酯、苯基三乙基碘化铵、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、双(四正丁基铵)双(1,3-二噻环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇)钼(II)、四正丁基合双(1,3-二噻环戊二烯-2-硫酮-4,5-二硫醇)镍(III)、双(四正丁基铵)合双(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫醇)锌、双(四正丁基铵)合四氰基二苯酚酞二甲烷、四丁基溴化铵、十六烷基高氯酸铵、十六烷基溴化四铵、1-丁基-3-甲基咪唑四氯高铁酸盐、甲基三苯基碘化磷、四苯基碘化磷、十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基高氯酸铵、十六烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基溴化吡啶、溴代十六烷基吡啶、氯代十六烷基吡啶、和十六烷基三丁基溴化铵中的一种或一种以上。

[0072] 本发明的新型近晶A相液晶材料可应用于近晶相液晶显示器件或调光器件中，尤其是应用于使用低频磨砂和高频清空的双频率驱动模式的器件中。

[0073] 近晶相液晶驱动显示原理如图2所示。近晶向液晶显示屏一般为镀有电极层结构的上下基板中间夹杂着混合近晶向液晶构成，混合液晶层一般是由近晶相液晶、导电物、隔离物有时还有聚合物混合而成。通过外部的驱动电路连接到上下基板形成的交叉电极上形成的电容结构给中间的混合液晶层施加电能量，施加的波形一般为高频高压驱动脉冲对进行清空透明操作，低频高压驱动脉冲对进行磨砂操作。

[0074] 在低频电场下 ($\leq 100\text{Hz}$) 长链状的导电离子(导电物，例如添加的有机导电离子，如四丁基溴化铵、十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基高氯酸铵、四苯基碘化磷等。)会受电场力的作用开始往返运动，搅动并打乱近晶层的有序排列。这种行为类似于向列相液晶的动态散射效应，不同的是近晶相的动态散射过程中形成的涡流平面与施加的电场方向垂直，而向列相液晶的动态散射过程中形成的涡流平面与施加的电场方向平行。当电信号停止后，由于近晶相液晶粘度大，从而其分子排列停留在一种杂乱的排列状态下，如图2左边所示，此时使用显微镜的透射光线去观察液晶盒可以看到电极区呈现遮光的黑态即磨砂状

态。

[0075] 在高频电场下($\geq 1000\text{Hz}$),有机导电离子往返运动变得很小,对液晶的搅动作用可以忽略不计。此时液晶在电场力的作用下液晶分子长轴平行于电场方向取向,当电信号停止后,这种规则的排列被保持,如图2右边所示,此时使用显微镜的透射光线去观察液晶盒可以看到电极区呈现透光的亮态即清空状态。

[0076] 当然近晶向液晶的分子排列情况也可以停留在光线透过情况不同的各种状态,从而可以实现各种不同的灰度级显示。所以近晶相液晶具有多稳态特性。

[0077] 下面分析一下几类近晶A相材料的特点及工作原理的不同(如图3所示)。

[0078] 近晶A相材料在清空时,都是由于液晶本身的介电各向异性的作用,液晶分子会沿电场方向排列。磨砂是由于液晶分子受到离子的扰乱作用,而不同类型的近晶A相离子的扰乱机制却不同。所以不同近晶A相材料的工作原理的区别在于不同的磨砂机制。

[0079] 图3-a是以8CB为代表的第一代近晶A相材料,它对电极表面有要求,要求电极表面粗糙不平,并且需要较大的初始电压循环驱动“老化”一段时间才能被稳定驱动。离子要能起到扰乱作用必须在近晶层内运动,即运动方向与所加电场方向垂直,这就要求液晶材料在垂直于分子方向的电导率($\sigma_{\perp}$)大于平行与分子方向的电导率($\sigma_{\parallel}$)。8CB的 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 值介于0.5到1其垂直于分子方向的电导率不大,而粗糙的电极表面使得相邻粗糙面之间有垂直于电场方向的电场,所以低频驱动时靠近粗糙的电极表面的近晶层内会先有离子在近晶层内运动,从而逐渐带动其他液晶层一起运动,最后达到磨砂状态。

[0080] 图3-b是以硅氧烷液晶为代表的第二代近晶A相材料,它对电极表面无要求,可以使用表面光滑的电极,且不需要老化就能稳定驱动。这是因为引入硅氧烷基团后这类材料具有较大的垂直于分子方向的电导率,其 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ 值约为0.03。离子添加剂会富集在硅氧烷层即相邻近晶层的层间,加电时离子会在近晶层间垂直于电场方向运动,从而扰乱液晶层达到磨砂状态。

[0081] 图3-c是本发明以杂环液晶为代表的新一代(第三代)近晶A相材料,它对电极表面也无要求,可以使用表面光滑的电极,也不需要老化就能稳定驱动。由于在分子的刚性核部分引入了杂原子,使得该类材料垂直方向的电导率增大。离子会富集在杂环附件即在近晶层内部,加电时离子会在近晶层中心垂直于电场方向运动,从而扰乱液晶层达到磨砂状态。由于这类材料磨砂时,离子直接在近晶层中心扰动,磨砂较容易且近晶层混乱度较高,从而能克服记忆效应消除图像残影,并且磨砂态的光散射较强,对比度较高。另外硅氧烷类液晶的介电各向异性 $\Delta\epsilon$ 较小一般为0.8左右,而杂环类液晶的 $\Delta\epsilon$ 一般大于8, $\Delta\epsilon$ 越大液晶对电场的响应越快,所以这类材料的驱动电压比硅氧烷类液晶材料低。

[0082] 本发明新型近晶A相液晶材料配方中各组分的功能为:

[0083] 诱导近晶A相的组分,通式(I)所示的杂环类液晶起到诱导近晶相的作用。近晶相液晶形成的原理是液晶分子之间的侧向力引力大于液晶分子之间的末端引力的结果,在液晶分子的刚性部分引入杂原子会增大液晶分子之间的侧向引力,所以当这类液晶本身是近晶A相时很容易把其他非近晶A相材料诱导成近晶A相。

[0084] 增大垂直于分子方向电导率($\sigma_{\perp}$)的组分,通式(II)所示的酯类液晶材料起到增加 $\sigma_{\perp}$ 的作用。这是因为氧原子核外层轨道富含孤对电子,加入到杂环体系中氧原子与杂原子进一步作用形成较大的垂直于分子方向的电导率,加入酯类液晶后磨砂会更容易。

[0085] 其他根据需要添加的组分,如果想得到较快的响应速度可以加入低粘度的液晶材料(含氟液晶、环己环类液晶),如果想得到较高的对比度可以加入具有大的双折射率的液晶材料(如炔类液晶),如果想实现彩色显示可以加入二色性染料,如果想降低施工粘度提高液晶空盒的粘结性可以加入UV胶。

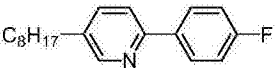
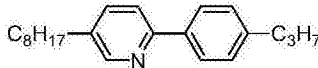
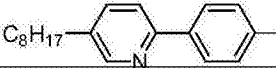
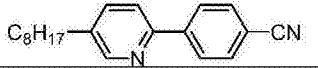
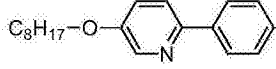
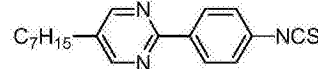
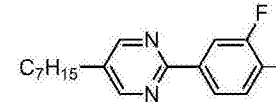
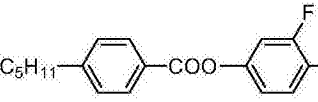
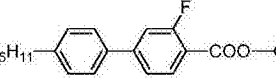
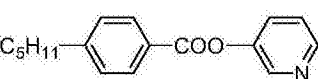
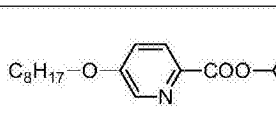
[0086] 本发明的新型近晶A相液晶材料中也可以不含有通式(II)所示的酯类液晶材料,如果不含(II)所示的酯类液晶材料,驱动电压会变高。

[0087] 本发明所使用的杂环类液晶材料以及酯类液晶材料可通过一般的化学合成或其它商业途径得到,其他辅助性材料比如向列相配方、其他液晶单体或有机离子化合物可直接从市场上采购获得。

[0088] 通式(I)与通式(II)中的杂环液晶与酯类液晶材料制备方法举例如下:

[0089] 代表性单体列表如下表1:

[0090] 表1 通式(I)、(II)中单体合成举例列表

[0091]		L1		L2
		L3		L4
		L5		L6
		L7		L8
		L9		L10
		L11		

[0092] L1的制备:

[0093] L1中间体1的制备:

[0094] 在三口圆底反应瓶中依次加入了23g(1.1eq)1-溴正庚烷,37g(1.0eq.)三苯基膦,氮气排空后加热搅拌5h。吸滤反应液,滤饼用200ml*3乙酸乙酯洗涤。干燥后得到33g白色固体1。

[0095] L1中间体2的制备:

[0096] 无水无氧条件下,在四口圆底反应瓶中依次加入100mL干燥THF,33g(1.2eq)中间体1,反应体系降温到-40℃滴加35ml正丁基锂,滴完后升温至0℃搅拌1h。再次将反应体系降温至-15℃后,滴加11.6g(1.2eq)2-溴-5醛吡啶,滴加完毕后升温回流搅拌3h。反应液经水解后,用石油醚萃取,然后柱层析得到11g中间体2。[H-NMR(400M,CDC1₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,2H),6.5(d,1H),6.1(m,1H),1.2-1.4(m,8H),0.95(m,3H)]。

[0097] L1中间体3的制备:

[0098] 在四口圆底反应瓶中依次加入50mL无水乙醇,10g(1.0eq)中间体2,反应体系脱

氧,然后加入钯碳(0.1g),然后通入H₂,40℃搅拌反应8h,反应液过滤除去钯碳,浓缩反应液,得到共10.0g中间体3。[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,2H),2.6(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0099] L1的制备:

[0100] 在反应瓶中依次加入40mL无水乙醇,40mL去离子水,13g(2.5eq)碳酸钾,10g(1.0eq)中间体3,6.2g(1.2eq)4-氟苯硼酸,反应体系脱氧,然后加入Pd(dppf)₂Cl₂计(0.1g),升温回流反应8h,反应液用100mL乙酸乙酯萃取,经柱层析纯化,得到共9.0g产品。[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,6H),2.6(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0101] L2的制备:

[0102] 采用跟L1相同的工艺,不同之处在于使用不同的原料4-丙基苯硼酸。L2[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,6H),2.6(m,4H),1.2-1.7(m,14H),0.95(m,6H)]。

[0103] L4的制备:

[0104] 采用跟L1相同的工艺,不同之处在于使用不同的原料对氰基苯硼酸。L4[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,6H),2.6(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0105] L3的制备:

[0106] 采用跟L1中间体制备相同的工艺,制备L3中间体1,L3中间体2,L3中间体3。

[0107] L3中间体4的制备:

[0108] 在反应瓶中依次加入20mL无水乙醇,10mL去离子水,13g(2.5eq)碳酸钾,5.1g(1.0eq)中间体3,3.4g(1.3eq)4-氨基苯硼酸,反应体系脱氧,然后加入Pd(Ph₃P)₄计(0.05g),升温回流反应8h,反应液经柱层析纯化,得到共5.2g产品。[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,6H),5.4(s,2H),2.6(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0109] L3的制备:

[0110] 在反应瓶中将5.0g(1.0eq.)L3中间体4溶于30mL二氯甲烷,加入15mL水,5.3g(3eq.)碳酸钙,反应体系降温至0℃,滴加2.65g(1.3eq.)硫光气,0℃搅拌6h,反应液经柱层析,纯化得到4.2g产品。[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.6(s,1H),7-8(d,6H),2.6(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0111] L5的制备:

[0112] L5中间体1的制备:

[0113] 反应体系中加入溶剂DMF(干燥),5g(1.0eq.)2-溴-5-羟基吡啶,6.1g(1.1eq.)1-溴辛烷,9.9g(2.5eq.)碳酸钾,0.5g(0.1eq.)碘化钾,搅拌,90℃反应4h,反应液纯化后得到8.0g产品1。[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.7(s,1H),7-8(d,2H),4.1(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0114] L5中间体2的制备:

[0115] 在反应体系中依次加入30mL无水乙醇,30mL去离子水,7.0g(1.0eq)L5中间体1,8.44g(2.5eq)碳酸钾,4.4g(1.3eq)4-氨基苯硼酸,反应体系脱氧,然后加入Pd(Ph₃P)₄计(0.1g),升温回流反应16h,反应液经柱层析纯化,得到共6.5g产品2。[H-NMR(400M,CDCl₃)δ(ppm):8.5(s,1H),7-8(d,6H),5.1(s,2H),4.0(m,2H),1.2-1.7(m,12H),0.95(m,3H)]。

[0116] L5的制备:

[0117] 在反应瓶中将6.0g(1.0eq.)L5中间体2溶于20mL二氯甲烷,加入10mL水,6.0g(3eq.)碳酸钙,反应体系降温至0℃,滴加3.0g(1.3eq.)硫光气,0℃搅拌6h,反应液经柱层析,纯化得到5.5g产品。 $^1\text{H-NMR}(400\text{M}, \text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 8.5(\text{s}, 1\text{H}), 7-8(\text{d}, 6\text{H}), 3.9(\text{m}, 2\text{H}), 1.2-1.7(\text{m}, 12\text{H}), 0.95(\text{m}, 3\text{H})$ 。

[0118] L6的制备:

[0119] L6中间体1的制备:

[0120] 反应瓶中加入82.8g(1.2eq.)碳酸钾,100ml吗啡啉,安装搅拌、温度计、恒压滴液漏斗,瓶外降温至0℃以下,开始滴加71g(1.0eq.)正壬醛,约30分钟滴加完毕,在0~5℃保持8小时,吸滤反应液,用200ml石油醚(90-105℃)冲洗漏斗几次滤液浓缩,减压蒸馏收集94~96℃/产品,得到52g无色液体产品1。

[0121] L6中间体2的制备:

[0122] 反应瓶中加入100ml二氯甲烷,18g(1.2eq.)原甲酸三乙酯和21g(1.0eq.)L6中间体1。安装搅拌、温度计和滴液漏斗,降温至-40℃以下,开始滴加17g(1.2eq.)三氟化硼乙醚溶液,滴加过程控温在-40~-45℃,约1小时滴加完毕,在-40℃以下保持3小时,自然升温至25℃,加入3g硫酸57ml水和12ml乙醇混合液水解3小时,分液,水层用二氯甲烷提取两次,合并有机相,5%碳酸钾水溶液洗三次,在用水洗至中性,用无水硫酸镁干燥有机相,浓缩得到19g中间体2。

[0123] L6中间体3的制备:

[0124] 反应体系中加入150ml甲醇,加入2.5g钠丝,放热回流反应制得甲醇钠溶液,冷却至25℃后,加入19.7g(1.0eq.)对硝基苯甲脒盐酸盐,28g(1.5eq.)L6中间体2,通N₂保护,控温30℃,反应约30个小时,反应液-10℃冷冻,吸滤,滤饼用少量石油醚(冷的)洗滤饼3次,再用水洗滤饼3次,吸干后用3倍乙醇重结1次,得产品6g类白色固体L6中间体3。 $^1\text{H-NMR}(400\text{M}, \text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 8.3(\text{s}, 2\text{H}), 7-8(\text{d}, 4\text{H}), 2.7(\text{m}, 2\text{H}), 1.2-1.7(\text{m}, 10\text{H}), 0.95(\text{m}, 3\text{H})$ 。

[0125] L6中间体4的制备:

[0126] 在单口反应瓶中加入6g(1.0eq.)L6中间体3,钯碳2g,乙醇200ml,氮气排空后升温至60摄氏度缓慢滴加6g(2.0eq.)水合肼,滴完回流1h,反应液冷却至25℃,吸滤,滤液浓缩用2倍石油醚重结晶,得到4.5g类白色固体L6中间体4。 $^1\text{H-NMR}(400\text{M}, \text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 8.3(\text{s}, 2\text{H}), 7-8(\text{d}, 4\text{H}), 5.6(\text{m}, 2\text{H}), 2.7(\text{m}, 2\text{H}), 1.2-1.7(\text{m}, 10\text{H}), 0.95(\text{m}, 3\text{H})$ 。

[0127] L6的制备:

[0128] 三口瓶中加入4.5g(1.0eq.)L6中间体4,氯仿30ml,5g(2.5eq.)碳酸钙,去离子水20ml, T=0℃,滴加硫光气5g(1.6eq.),滴完控温T=0-5℃搅拌3h。吸滤,滤饼用200ml二氯甲烷洗涤,滤液分液,浓缩后,柱层析得到4g白色固体产品。 $^1\text{H-NMR}(400\text{M}, \text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 8.3(\text{s}, 2\text{H}), 7-8(\text{d}, 4\text{H}), 2.7(\text{m}, 2\text{H}), 1.2-1.7(\text{m}, 10\text{H}), 0.95(\text{m}, 3\text{H})$ 。

[0129] L7的制备:

[0130] L7中间体1, L7中间体2以及L7的制备跟L6制备的前三个工艺方法完全相同,不同之处在于,制备完成L7中间体2后,直接反应制备L7,所用原料为3,4-二氟苯甲脒。

[0131] L7终产品 $^1\text{H-NMR}(400\text{M}, \text{CDCl}_3)\delta(\text{ppm}): 8.5(\text{s}, 2\text{H}), 7-8(\text{d}, 3\text{H}), 2.7(\text{m}, 2\text{H}), 1.2-1.7(\text{m}, 10\text{H}), 0.95(\text{m}, 3\text{H})$ 。

[0132] L8的制备(此类单体很多合成方法均可行,此处列举较为方便的方法):

[0133] 反应体系中加入120mL二氯甲烷,15g(1.0eq.)4-戊基苯甲酸,12.5g(1.02eq.)3-氟-4-硝基苯酚,16.9g(1.05eq.)DCC,催化量(0.05g)DMAP,搅拌,30℃反应8h.后处理,得到20g产品。 $^1\text{H-NMR}$ (400M, CDCl_3) δ : (ppm)7-8(d, 7H), 2.5(m, 2H), 1.2-1.7(m, 8H), 0.95(m, 3H)]。

[0134] L9的制备:

[0135] 制备方法跟L8完全一样,不同之处仅在于使用了2-氟-4-戊基苯甲酸和3-氟-4-氰基苯酚。 $^1\text{H-NMR}$ (400M, CDCl_3) δ : (ppm)7-8(d, 6H), 2.5(m, 2H), 1.2-1.7(m, 8H), 0.95(m, 3H)]。

[0136] L10的制备:

[0137] 制备方法跟L8方法完全一样,不同之处在于使用了2-氟-4-羟基吡啶。 $^1\text{H-NMR}$ (400M, CDCl_3) δ : (ppm)8.4(s, 1H), 7-8(d, 6H), 2.5(m, 2H), 1.2-1.7(m, 8H), 0.95(m, 3H)]。

[0138] L11的制备:

[0139] 制备方法跟L8方法完全一样,不同之处在于使用了2-氟-4-羟基苯酚和5-辛氧基-2-甲酸吡啶。 $^1\text{H-NMR}$ (400M, CDCl_3) δ : (ppm)9.0(s, 1H), 7-8.5(d, 5H), 4.0(m, 2H), 1.2-1.7(m, 12H), 0.95(m, 3H)]。

[0140] 本发明的优点:

[0141] 1、将本发明的新一代近晶A相液晶配方材料应用到现有近晶相液晶显示器件中,可以有效的避免图像残影的出现。

[0142] 2、将本发明的新一代近晶A相液晶配方材料应用到现有近晶相液晶显示器件中,可以有效的提高现有显示器件的对比度。人眼可以接受的对比度一般为5:1,本发明提供的新一代近晶A相液晶配方材料在没有任何光学处理辅助下其对比度能大于10,视觉效果好。

[0143] 3、本发明的新一代近晶A相液晶配方材料驱动电压较低(20~50V),更节能。

[0144] 下面通过附图和具体实施方式对本发明做进一步说明,但并不意味着对本发明保护范围的限制。

附图说明

[0145] 图1-a、图1-b和图1-c分别是近晶A相液晶显示屏的几种不同状态,图1-a是显示图像的状态,图1-b是显示的图像无法擦除有残影的状态,图1-c是图像能被完全擦除的状态。

[0146] 图2是近晶相液晶驱动显示原理示意图。

[0147] 图3-a、图3-b和图3-c是几类典型近晶A相的不同工作原理,其中,图3-a是以8CB为代表的近晶A相材料,图3-b是以硅氧烷液晶为代表的近晶A相材料,图3-c是以杂环液晶为代表的新一代(第三代)近晶A相材料。

[0148] 图4是2.8寸液晶空盒。

[0149] 图5是灌满液晶封口并绑定IC的2.8寸屏。

[0150] 图6是2.8寸屏的驱动测试系统。

[0151] 图7是显微镜法测试对比度的仪器示意图。

[0152] 图8是利于本发明制备的调光玻璃。

具体实施方式

[0153] 在本发明中,按照以下混晶实验过程进行混晶和测试:

[0154] 1、先将各种液晶材料按规定比例称量,逐一加入到小玻璃瓶中;

[0155] 2、将称好材料的小玻璃瓶放入到烘箱中加热至液晶完全清亮;

[0156] 3、通过超声震荡或磁力搅拌使液晶充分混和均匀;

[0157] 4、把混合好的液晶用灌晶机真空加热灌注到12微米厚的液晶空盒中,液晶空盒尺寸为2.8寸,如图4所示,空盒中含有12微米的间隔物,上下玻璃朝向间隔物的一面刻有ITO电极,每片玻璃刻有72行184列ITO电极,行与列交界处为像素点,空盒周围用密封胶密封留有一处不密封作为灌晶口。

[0158] 5、液晶盒冷却后使用UV胶封口,然后把带有IC驱动芯片的集成控制电路绑定到液晶空盒的电极上(如图5所示)。

[0159] 6、将上述液晶盒的IC芯片连接到驱动电路板,由外接电源(可提供0~70V交流电压)供电对液晶盒进行驱动,使用2KHz进行图像扫描,30Hz对屏磨砂从而擦除图像。整个装置如图6所示。

[0160] 7、测试以上液晶盒的对比度。

[0161] 8、对以上液晶盒进行循环驱动(不间断地用高频刷图像如图1a所示,用低频磨砂擦除图像如图1c所示)即“老化”一段时间,或室温静置一段时间后再对其进行图像的扫描与磨砂操作,观察是否有残影。

[0162] 近晶相液晶显示器的对比度是器件在清空状态下的光透过率与器件在磨砂状态下的光透过率的比值,一般情况下所有的材料在清空状态下的光透过率基本相同,所以对比度主要取决于材料在磨砂状态下的光透过率,即近晶相液晶材料的散射态。

[0163] 由于行业内尚无对反射式近晶向液晶类显示器件对比度的标准检测方法,实验中采用了多种比较普遍和简洁的对比度测试方法进行测试,最后选定了一种更接近人眼视觉效果的测试方法作为验证和对比标准。

[0164] 对比度测试方法:显微镜法测试

[0165] 这种测试方法是比较常用和简洁的测试方法,其测量结果更接近人眼,其装置如图7所示,显微镜法测试对比度仪器装置采用光透过率测量系统HL-TT-MS,使用徕卡公司(Leica)DM-2500M型金相显微镜为成像装置,使用维视公司(Microvision)MV-VD120SC型工业CCD相机为光信号采集装置,使用汉朗公司(Halation)HL-CR-11A软件为数值计算软件。

[0166] 测试过程:

[0167] 1、将样品放置于载物台上,调整显微镜(物镜)焦距使样品清晰成像。

[0168] 2、移开样品,使用HL-CR-11A软件对CCD采集到的各点数值进行如下计算: $Y_i = 0.299 * R + 0.587 * G + 0.114 * B$ 。

[0169] 3、将各点 Y_i 值进行求和,得到归一化系数 $Y_0 = \sum Y_i$ 。

[0170] 4、将样品放置于载物台上,使用HL-CR-11A软件计算此时Y值, $Y = \sum Y_i$ 。

[0171] 5、样品透过率定义为 $T = (Y/Y_0) * 100\%$ 。

[0172] 6、对于近晶相液晶样品,清空态透过率 $T_c = (Y_c/Y_0) * 100\%$,磨砂态透过率 $T_s = (Y_s/Y_0) * 100\%$,对比度 $Cr = T_c/T_s$ 。

[0173] 简单的说,首先,载物台不放置液晶盒,光源(显微镜配置的卤素灯发出的光线)直接进入物镜的情况下,使用接收器采集光线,接收器将采集到的光线能量转换成相应的电

信号传入到计算机中的软件中,软件记录此时的电信号B作为基本参照值。然后,固定此时的光源亮度L,将液晶盒放置于载物台并调整载物台的高度使得在目镜中能清晰地观察到液晶盒,接收器将此时采集到的液晶盒处于清空和磨砂状态下的光线能量分别转换成电信号传入计算机,计算机软件会分别对比清空和磨砂状态下接受到的光线能量与基本参照的光源能量进行比较。即:清空状态下接收到的光线能量电信号Q除以基本参照值B得到清空状态下通过率的值QL,磨砂状态下接收到的光线能量电信号M除以基本参照值B得到磨砂状态下通过率的值ML,用清空态的透过率除以磨砂态透过率 $QL/ML*100\%$,得到对比度的值。

[0174] 下面的实施例均按照本发明中所述的混晶方法进行混配,并进行对比度测试。

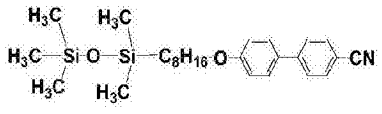
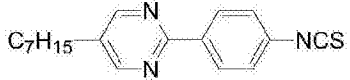
[0175] 实施例一:使用向列相配方分别与硅氧烷液晶材料、杂环类液晶材料混配对比

[0176] 表2 向列相配方分别与硅氧烷液晶材料、杂环类液晶材料混配

[0177]

材料与含量 (wt%)			灌 2.8 寸屏测试结果
		PDLC-004 59.9%	对比度 2, 循环测试 10 次有残影, 室温静置 1

[0178]

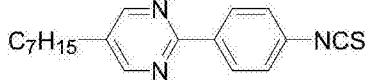
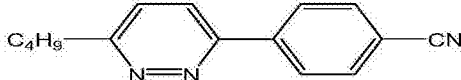
 40%	十六烷基三甲基溴化铵 0.1%		天有残影，驱动电压 90V。
		SLC1717 59.9%	对比度 1.5，循环测试 3 次有残影，室温静置 1 天有残影，驱动电压 90V。
		1L1117600-200 59.9%	对比度 1.5，循环测试 3 次有残影，室温静置 1 天有残影，驱动电压 90V。
 40%	十六烷基三甲基溴化铵 0.1%	PDLC-004 59.9%	对比度 12，循环测试 5000 次无残影，室温静置 3 个月无残影，驱动电压 40V。
		SLC1717 59.9%	对比度 11，循环测试 5000 次无残影，室温静置 3 个月无残影，驱动电压 40V。
		1L1117600-200 59.9%	对比度 10，循环测试 5000 次无残影，室温静置 3 个月无残影，驱动电压 40V。

[0179] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定,测试其对比度如上。实施例一中的PDLC-004采购于石家庄华锐科技有限公司,SLC1717与1L1117600-200采购于石家庄永生华清液晶有限公司。

[0180] 实施例二:以含氮杂环为主体的近晶A相液晶添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0181] 表3 实施例二混晶的组成配方

[0182]

材料	含量 wt%
	15
	25

[0183]		20
		9.9
		25
		5
	四丁基溴化铵	0.1

[0184] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0185] 实施例三:以含吡啶杂环为主体的近晶A相液晶添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0186] 表4 实施例三混晶的组成配方

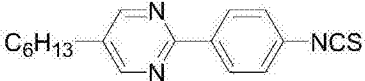
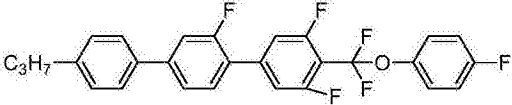
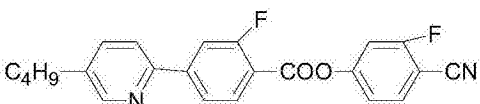
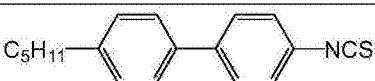
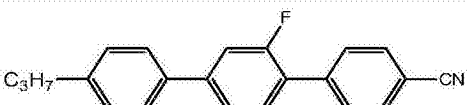
[0187]	材料	含量 wt%
		40
		20
		9.9
		25
		5
	十六烷基三甲基溴化铵	0.1

[0188] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0189] 实施例四:以含嘧啶杂环为主体的近晶A相液晶添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0190] 表5 实施例四混晶的组成配方

[0191]

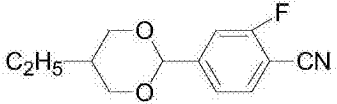
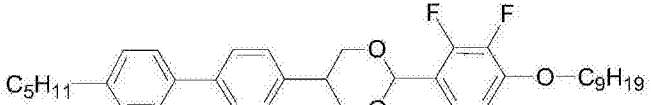
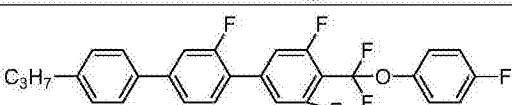
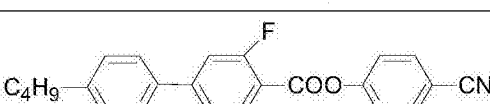
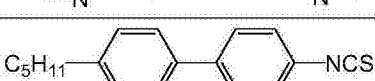
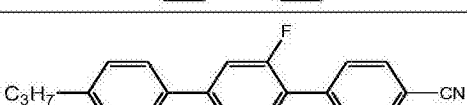
材料	含量 wt%
	40
	20
	9.9
	25
	5
十六烷基三丁基溴化铵	0.1

[0192] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0193] 实施例五:以含氧杂环为主体的近晶A相液晶添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0194] 表6 实施例五混晶的组成配方

[0195]

材料	含量 wt%
	15
	25
	20
	9.9
	25
	5

[0196]

十六烷基三甲基高氯酸铵

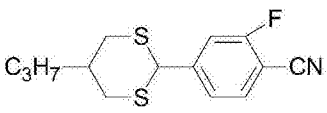
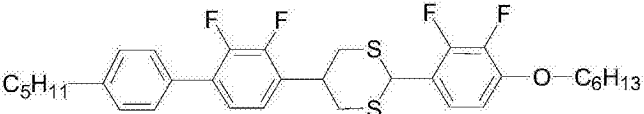
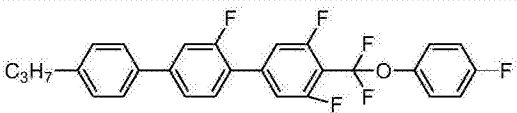
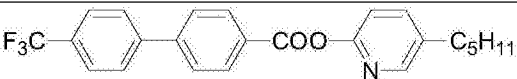
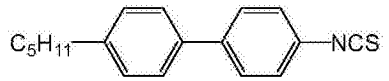
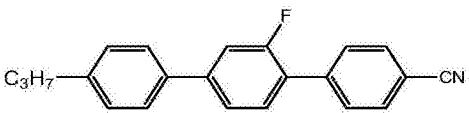
0.1

[0197] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0198] 实施例六:以含硫杂环为主体的近晶A相液晶添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0199] 表7 实施例六混晶的组成配方

[0200]

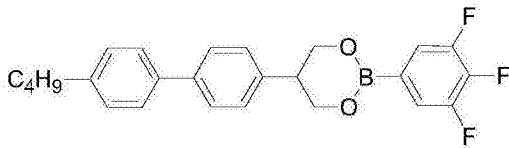
材料	含量 wt%
	15
	25
	20
	9.9
	25
	5
十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0201] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0202] 实施例七:以含硼杂环为主体的近晶A相液晶添加任一或一种以上酯类液晶的配方及其性能。

[0203] 表8 实施例七混晶的组成配方

[0204]

材料	含量 wt%
	15

[0205]

	25
	20
	9.9
	5
	20
	5
十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

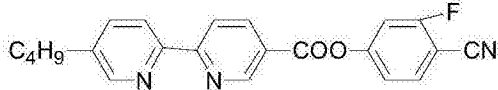
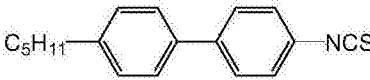
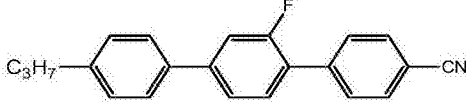
[0206] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0207] 实施例八:以各种混合杂环任意组合为主体的近晶A相液添加任一或一种以上酯类液晶的晶配方及其性能。

[0208] 表9 实施例八混晶的组成配方

[0209]

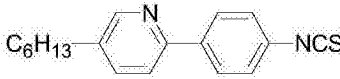
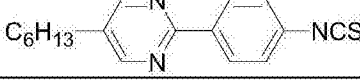
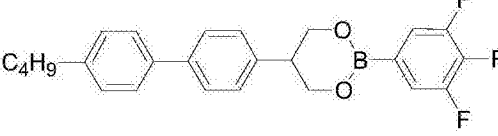
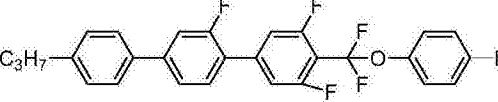
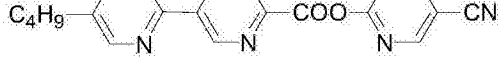
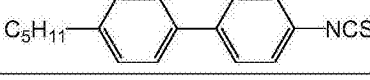
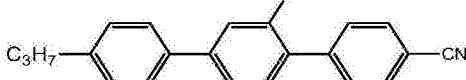
材料	含量 wt%
	30
	5
	10
	15
	9.9

[0210]		5
		20
		5
	十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0211] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0212] 实施例九:以各种混合杂环任意组合为主体的近晶A相液晶添加任一或一种以上酯类液晶的配方及其性能。

[0213] 表10 实施例九混晶的组成配方

[0214]	材料	含量 wt%
		30
		5
		10
		15
		9.9
		5
		20
		5
	十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

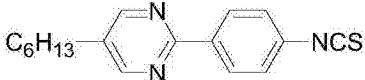
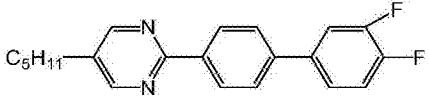
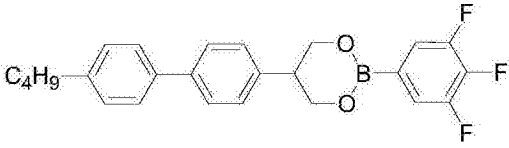
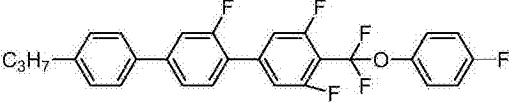
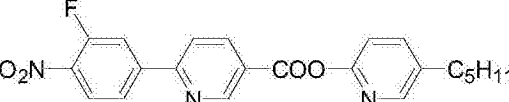
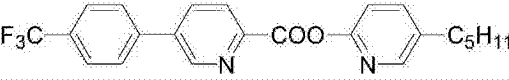
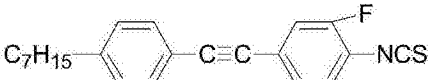
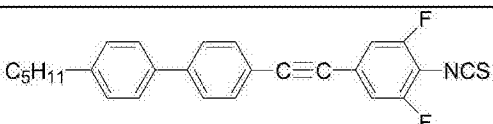
[0215] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,

老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0216] 实施例十:在以杂环为主体添加任一或一种以上酯类液晶的的配方中,引入炔类液晶材料提高对比度的近晶A相液晶配方及其性能。

[0217] 表11 实施例十混晶的组成配方

[0218]

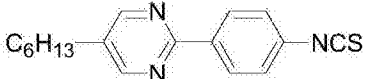
材料	含量 wt%
	30
	5
	10
	15
	9.9
	5
	20
	5
十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0219] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为18:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

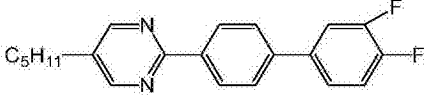
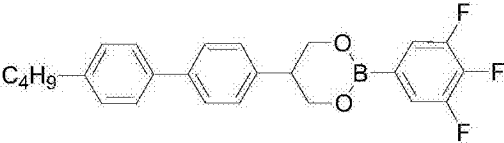
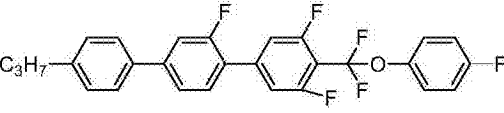
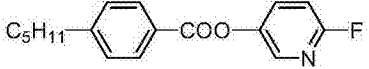
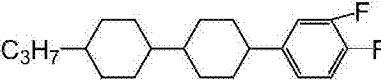
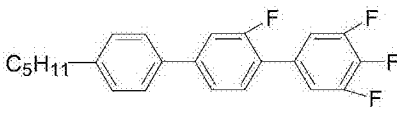
[0220] 实施例十一:在以杂环为主体添加任一酯类液晶的配方中,引入低粘度液晶材料来降低驱动电压的近晶A相液晶配方及其性能。

[0221] 表12 实施例十一混晶的组成配方

[0222]

材料	含量 wt%
	30

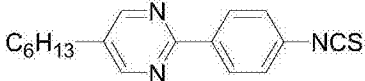
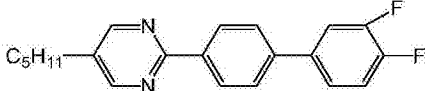
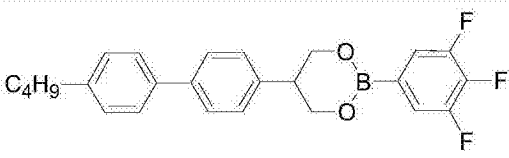
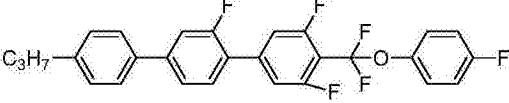
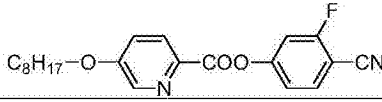
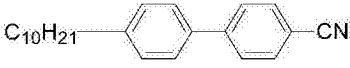
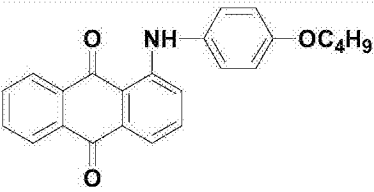
[0223]

	5
	10
	15
	9.9
	25
	5
十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0224] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压20~30V。

[0225] 实施例十二:在以杂环为主体添加任一酯类液晶的配方中,引入二向性染料来达到彩色显示的近晶A相液晶配方及其性能。

[0226] 表13 实施例十二混晶的组成配方

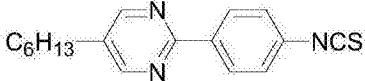
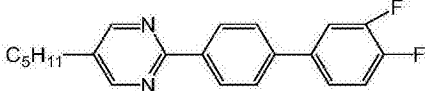
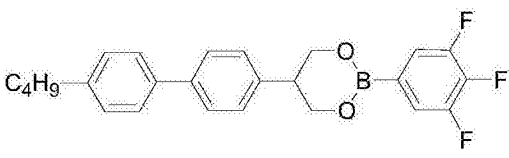
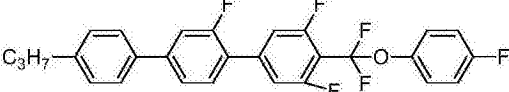
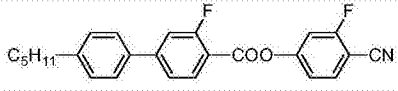
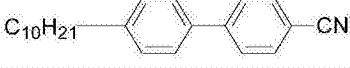
	材料	含量 wt%
[0227]		30
		5
		10
		15
		9.9
		27
[0228]	 (染料)	3
	十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0229] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定,得到紫红色显示屏。测试其对比度为12:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0230] 实施例十三:在以杂环为主体添加任一酯类液晶的配方中,加入UV胶水来降低施工温度提高液晶盒的粘结性的近晶A相液晶配方及其性能。

[0231] 表14 实施例十三混晶的组成配方

[0232]

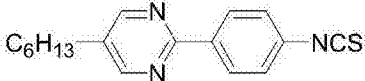
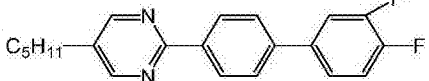
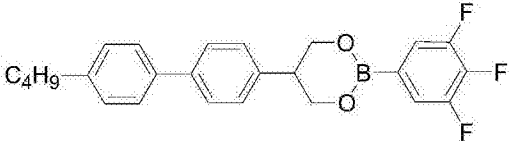
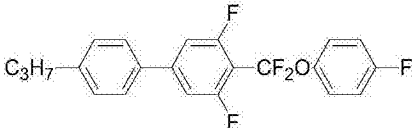
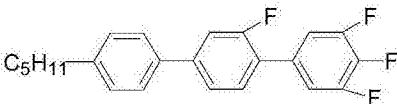
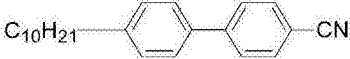
材料	含量 wt%
	30
	5
	10
	15
	9.9
	20
NoA65 (UV 胶)	10
十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0233] 以上混晶室温下呈清亮状态,将以上混晶室温真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定,UV固化得近晶A相液晶显示屏。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压30~40V。

[0234] 实施例十四:以任意杂环组合为主体不添加酯类液晶的近晶A相液晶配方及其性能。

[0235] 表15 实施例十四混晶的组成配方

[0236]

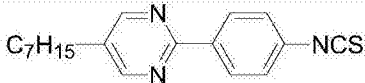
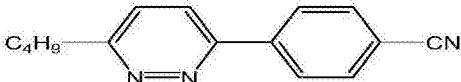
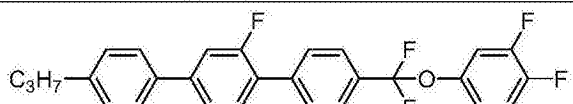
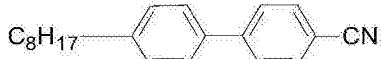
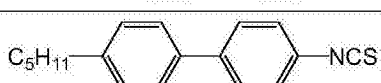
材料	含量 wt%
	30
	5
	10
	15
	19.9
	20
十六烷基三甲基高氯酸铵	0.1

[0237] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

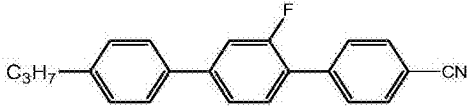
[0238] 实施例十五:以含氮杂环为主体的近晶A相液晶不添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0239] 表16 实施例十五混晶的组成配方

[0240]

材料	含量 wt%
	15
	25
	20
	9.9
	25

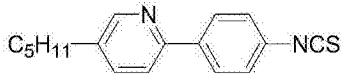
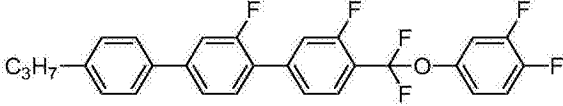
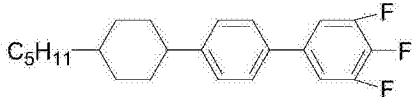
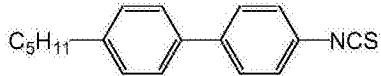
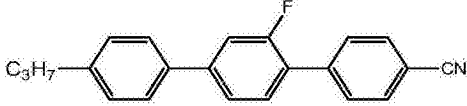
[0241]

	5
十六烷基二甲基苄基氯化铵	0.1

[0242] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

[0243] 实施例十六:以含吡啶杂环为主体的近晶A相液晶不添加任一酯类液晶的配方及其性能。

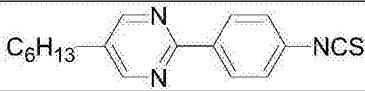
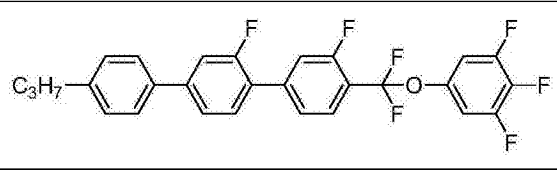
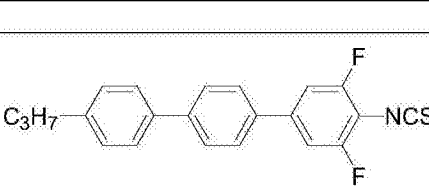
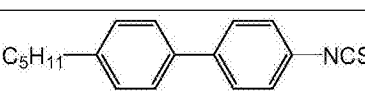
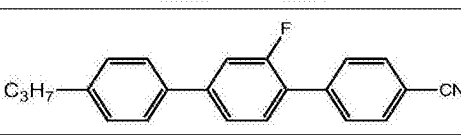
[0244] 表17 实施例十六混晶的组成配方

	材料	含量 wt%
		40
		20
[0245]		9.9
		25
		5
	十六烷基三甲基溴化铵	0.1

[0246] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

[0247] 实施例十七:以含嘧啶杂环为主体的近晶A相液晶不添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0248] 表18 实施例十七混晶的组成配方

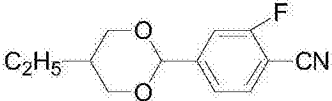
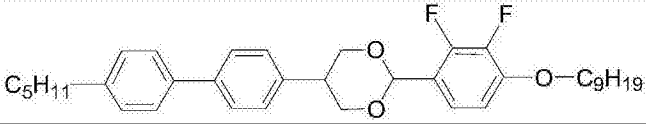
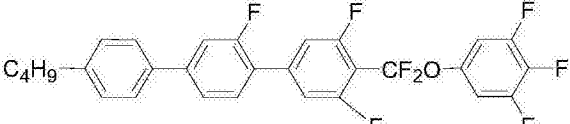
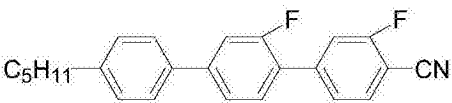
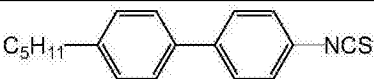
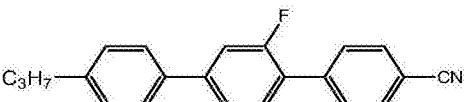
	材料	含量 wt%
[0249]		40
		20
[0250]		9.9
		25
		5
	十六烷基三丁基溴化铵	0.1

[0251] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

[0252] 实施例十八:以含氧杂环为主体的近晶A相液晶不添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0253] 表19 实施例十八混晶的组成配方

[0254]

材料	含量 wt%
	15
	25
	20
	9.9
	25
	5
十二烷基溴化吡啶	0.1

[0255] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

[0256] 实施例十九:以含硫杂环为主体的近晶A相液晶不添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0257] 表20 实施例十九混晶的组成配方

[0258]

材料	含量 wt%
	15
	25
	20
	9.9
	25
	5
溴代十六烷基吡啶	0.1

[0259] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

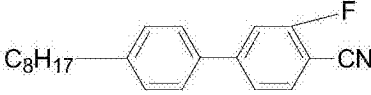
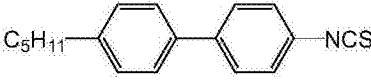
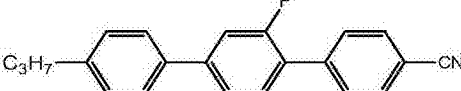
[0260] 实施例二十:以含硼杂环为主体的近晶A相液晶不添加任一酯类液晶的配方及其性能。

[0261] 表21 实施例二十混晶的组成配方

[0262]

材料	含量 wt%
	15
	25
	20

[0263]

	14.9
	20
	5
氯代十六烷基吡啶	0.1

[0264] 将以上混晶加热至清亮真空灌注到2.8寸屏中,封口绑定。测试其对比度为11:1,老化5000次无残影,驱动电压40~50V。

[0265] 本发明的近晶A相液晶配方还可以用作调光介质,增大像素增大玻璃尺寸可得到大尺寸的调光玻璃(如图8所示)。

[0266] 本发明的新一代近晶A相液晶材料配方不但从工作原理上与之前的第一代、第二代近晶A相液晶不同,还在实际应用效果上明显优于之前的近晶A相配方。本发明的近晶A相配方应用于显示器件后,显示的图像长期放置可完全擦除不留残影,长期驱动使用后其图像也可以完全擦除,其对比度高一般大于10,驱动电压低一般在20~50V。

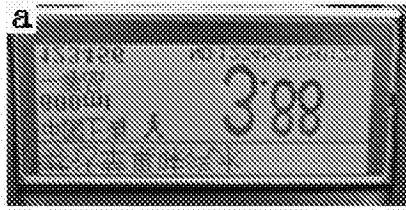


图1-a

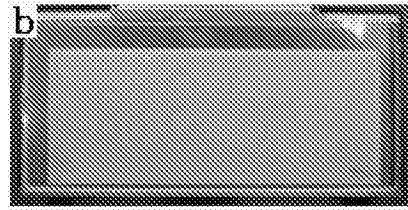


图1-b

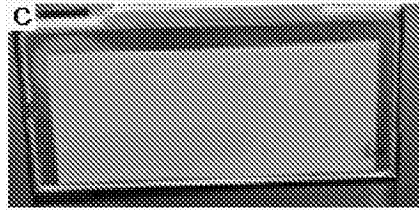


图1-c

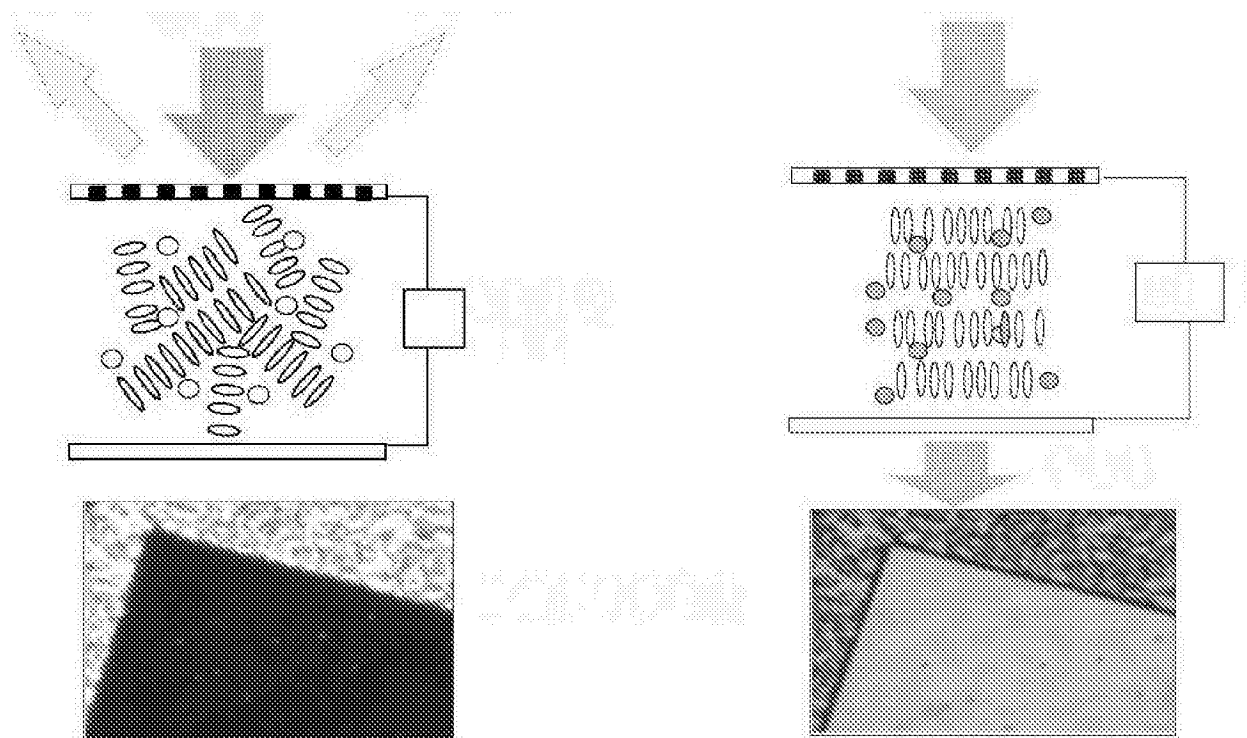


图2

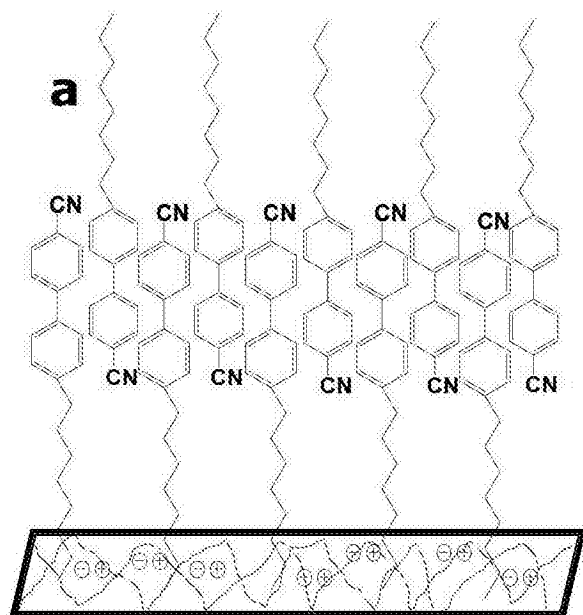


图3-a

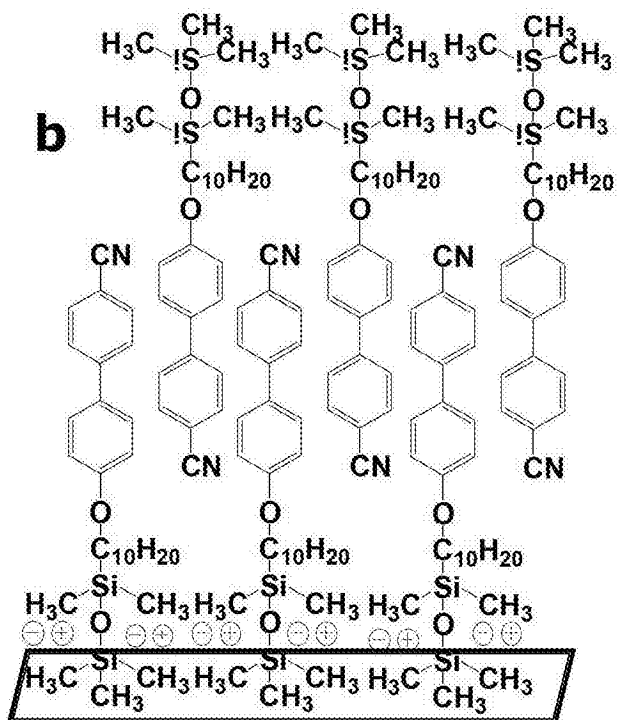


图3-b

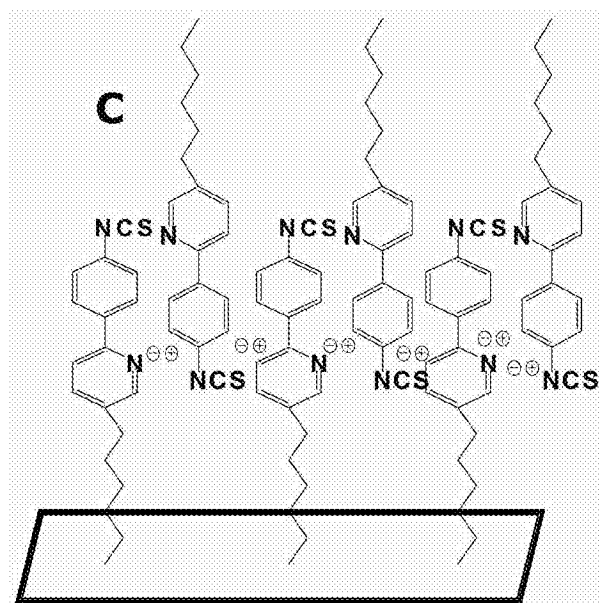


图3-c

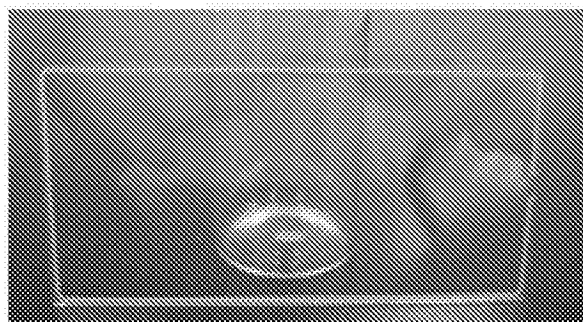


图4

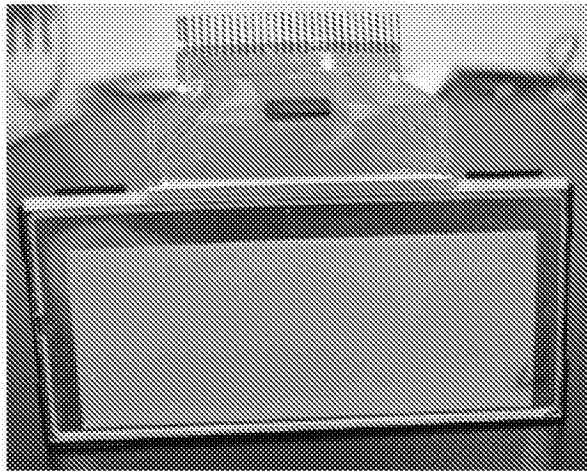


图5

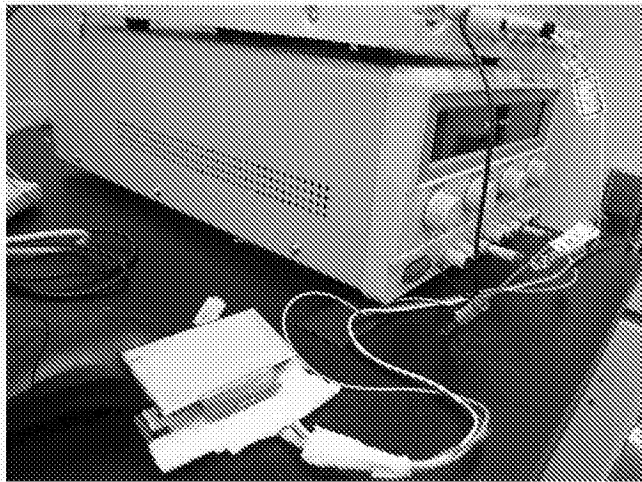


图6

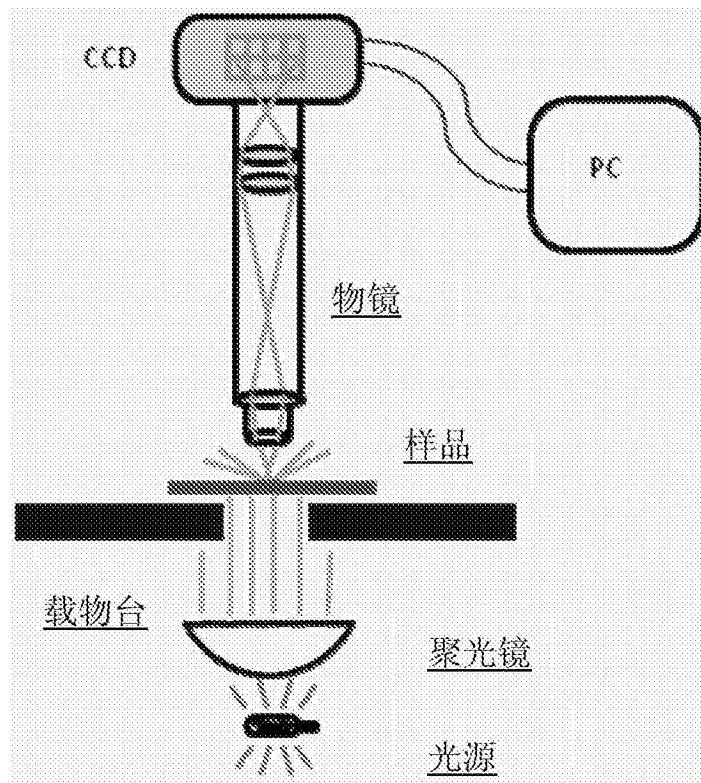


图7

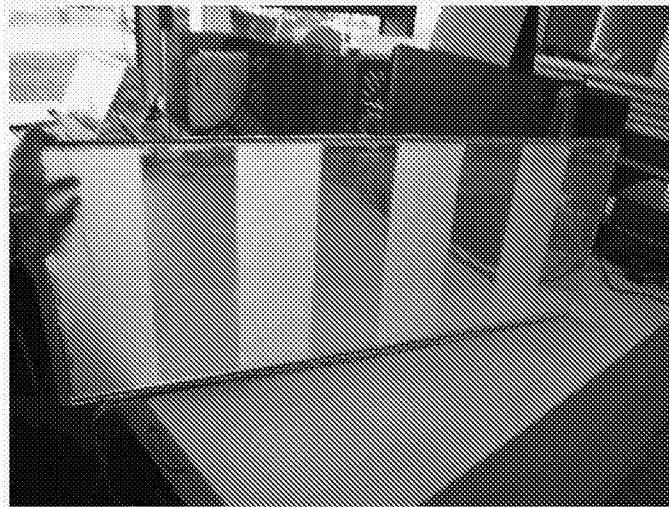


图8