



[12] 发明专利说明书

C07C 69/92

C09K 19/06

G02F 1/13

[21] ZL 专利号 95117603.X

[45]授权公告日 1998年12月30日

[11] 授权公告号 CN 1041411C

[22]申请日 90.12.7 [24]颁证日 98.10.17

[21]申请号 95117603.X

分案原申请号 90109949.X

[30]优先权

[32]89.12.7 [33]JP[31]318456

[32]90.2.23 [33]JP[31]43533

[32]90.2.23 [33]JP[31]43534

[32]90.6.25 [33]JP[31]166393

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 清水茂二 西山伸一 土井信之

宫越照一 山中徽 谷口捷生 浜秀雄

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

[56]参考文献

US4237026 1980.12.2 C09K3/34

审查员 黄庆

权利要求书 2 页 说明书 43 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 用于液晶的羧酸酯化合物的用途

[57]摘要

根据本发明,提供由下面结构式(A)表示的羧酸酯化合物,以及含所述化合物的液晶组分

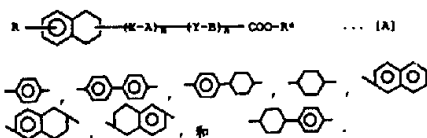
式中 R 是选自含 3—20 碳原子的烷基、3—20 碳原子的烷氧基和 3—20 碳原子的卤烷基的基团, X 和 Y 各表示选自含

-COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-,

-C-CH₂-, -S-S- 和 CH₂-C-,

或单键的基团, A 和 B 各表示选自由

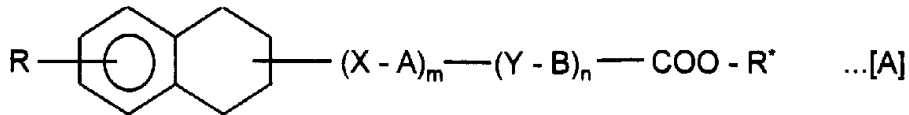
组成的基团, 含至少一个不对称碳原子(连接到所述光学活性基团上的碳原子中的氢原子可以被卤原子取代), 而 m 和 n 各表示 0—2 中的一个整数, 但须说明的是 m 和 n 不得同时为 0。





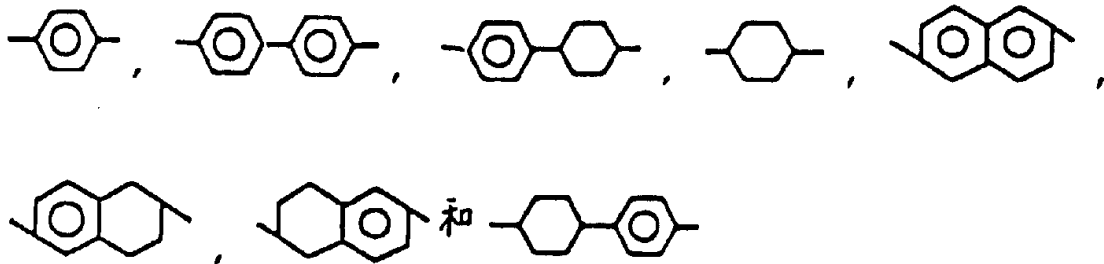
权 利 要 求 书

1. 单独使用由下式[A]表示的羧酸酯化合物用于液晶元件的用途, 其特征在于, 所述的羧酸酯化合物由下述结构式[A]表示:



上式中 R 为选自含 3 - 20 个碳原子的烷基, 含 3 - 20 个碳原子的烷氧基和含 3 - 20 个碳原子的卤代烷基的基团, X 和 Y 各为选自 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -S-S-, -C(=O)CH₂- 和 -CH₂C(=O)-

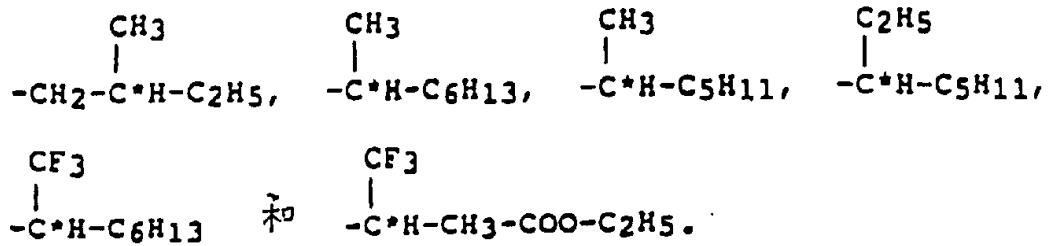
或单键的基团, A 和 B 各为选自



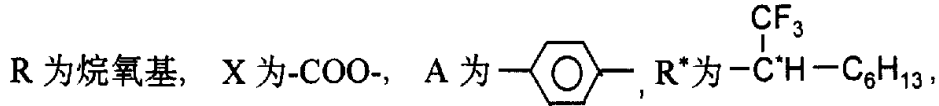
的基团, R* 是 4 - 20 个碳原子的光学活性基团, 它含有至少一个不对称碳原子, 连接到所述光学活性基团的碳原子上的氢原子可被卤素原子取代, m 和 n 各是 0 - 2 的一个整数, 但须说明的是 m 和 n 不得同时为 0。

2. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 结构式[A]中的 X 和 Y 分别为选自 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH₂O-和 -OCH₂-的基团。

3. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 在结构式[A]中由 R* 表示的光学活性基团为选自下述的基团:



4. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 在结构式[A]中,



m 为 1 或 2 的整数, n 为 0。

5. 如权利要求 1 所述的用途, 其特征在于, 所述液晶元件包括一个液晶池, 所述液晶池包括两块基板, 两个电极, 该两电极分别形成在基板的一个表面上, 面对面排列在其中留下一个间隙, 所述的羧酸酯化合物填充在间隙中, 将电压施加到电极上, 从而改变从所述液晶元件射出的光的强度。

6. 如权利要求 5 所述的用途, 其特征在于, 在至少一个与所述羧酸酯化合物接触的基板的表面上具有方位控制膜。

7. 如权利要求 6 所述的用途, 其特征在于, 该方位控制膜系经过方位控制处理。

8. 如权利要求 5 所述的用途, 其特征在于, 基板和电极都是透明的, 在所述液晶元件的液晶池的每一基板外侧各有一个偏振片, 该两偏振片的偏振方向应呈 $70^\circ \sim 110^\circ$ 的角度, 并且当传送的光最暗或最亮时, 与液晶池内表面相接触的羧酸酯化合物分子的取向方向分别为 $+10^\circ$ 至 -10° 的角度。

说 明 书

用于液晶的羧酸酯化合物的用途

本发明是中国专利申请 90109949.X 的分案申请。

本发明涉及羧酸酯化合物的用途,尤其是涉及该羧酸酯化合物用于液晶。

目前,液晶化合物广泛地被应用于显象装置中,这样的显象装置是由 TN(扭转向列)方式驱动的。

利用这种 TN 方式时,由于液晶化合物的分子在元件中的位置必须加以改变,因此,为了变换已显示的图象,驱动的时间要延长,另外为改变液晶化合物的分子位置所需的电压,即能耗也要加大,这些都是由此产生的问题所在。

与利用 TN 方式或 STN 方式的切换元件有所不同的是,利用铁电液晶化合物的切换元件,只需要改变所述液晶化合物的分子排列的方向就能够起到切换元件的作用,因此操纵切换元件所需要的切换时间便大为缩短。再者,由于从铁电液晶化合物的自发极化(P_s)和施加的电场强度(E)中获得的值 $P_s \times E$,对于改变所述的液晶化合物的分子排列的方向来说是一个有效的能量输出,因此由此需要的能耗也可大为缩减。上面提到的这类铁电液晶化合物,由于它们有二个稳定态(依据外界电场的方向而定)即双稳定度,故而特别适用于电影片的显示装置,对切换阈值特性也非常有用。

若将这些铁电液晶化合物用于光学切换元件中,它们需要具有这样一些特性,例如操作温度要在常温附近或略低,操作温度范围要宽,切换速度要快和切换的阈值电压要适当。当铁电液晶化合物用于光学切换元件上时,这些特性中更为重量的是操作温度的范围。

然而,到目前为止,这方面所知的铁电液晶化合物的操作温度一般较窄,甚至对操作温度范围较宽的铁电液晶化合物来说也是如此。所述的操作温度范围是在除了室温以外的高温区,如在 R. B. Meyer 等人在“物理学杂志”(J. de Phys.), Vol. 36 L, P. 69(1975)以及由 Taguchi 和 T. Harada 所报道的一篇文章“第十一届液晶会议录”P. 168(1985)中所提出的一样。这样,实用上可以满意的铁电液晶化合物到现在为止还未能得到。

另外,利用上面提到的这类铁电液晶化合物来作光调制元件的各种方案已经得了不少。

例如,通过应用液晶池的方法来驱动这些光调制元件,液晶池由两块透明的基板构成,基板面对面安放,彼此间留下约 2 微米的间距,间距内充填着呈现为手性近晶相 C 的铁电液晶。

铁电液晶在手性近晶相 C 中具有层状结构,在这一层中,使分子的主轴排列得使该轴构成了实际上的限制角 θ (叫做倾角)。在这种状态下(由图 4 所示),液晶分子 41 的主轴由于分子间的相互作用而逐渐转到不同的方向并转而形成一种螺旋状结构(图 4)。

但当两块玻璃基板构成的约 2 微米的间隙充填着液晶物质时,液晶物质的排列状态受到玻璃基板的影响而松弛了它的螺旋状结构,而液晶分子 51 按图 5 所示从透明基板 50 的上面来看时,变得显示出二种形式的稳定态。在上面提到的稳定态中,由于液晶分子的主轴和与其垂直的偶极在两种稳定态中彼此取相反方向,因此可通过外加电场将液晶物质的稳定态从上面提到的两个稳定态中加以转换。

在这种情况下,传输的光量可以通过安置上述液晶池而得以控制,液晶池是布置在两块起偏振片之间,当池中的液晶取两种稳定态中的一种形态时,偏振光以垂直的角度横过液晶池,使液晶池变暗(传输的光量减少)。

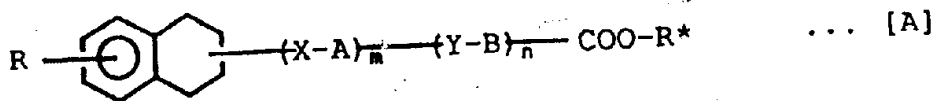
在上面得到的方法中,理论上说,液晶池中存在的液晶物质的稳定态只包括上面提到的两种形式,因此是说,当液晶池中的液晶物质由于电场的分布而达到稳定态时,即使所加的电场从中消失,所述的液晶物质也不会转变为另一种形式的稳定态。因而,由上面所述的液晶池所构成的光调制元件转而变得具有记忆效果。

但实际上,当液晶物质保持着稳定态时,不加电场让其维持原状,那末部份液晶物质有时会转变成另一种稳定态,因此将足够的记忆效果传达给光调制元件是困难的。也就是说,在施加电场情况下将确定的稳定态的液晶物质保持其稳定态达到长的时间是很困难的。因此为了保持液晶物质的稳定态,即保持光调制元件的亮态和暗态,外加达至一定程度的电场是必须的。

在上面看到的传统办法中,即使为达到暗态也需要施加一个电场,在大多数情况下,为达到具有足够暗度的暗态是很困难的。鉴于此,在获得充分的亮态与暗态的亮度比,即充分的对比度上面是不成功的。

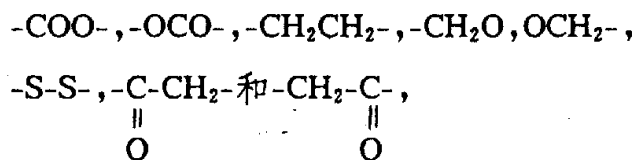
如上所述,从现有技术角度来看,已经作出了本发明,本发明的目的在于提供可用作液晶化合物的新颖羧酸酯化合物的用途。

按本发明,新颖羧酸酯化合物用下面的结构式[A]表示之。



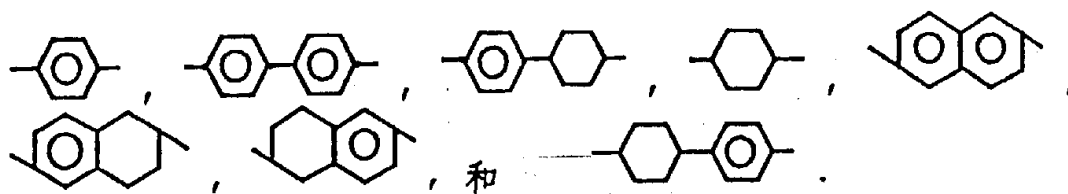
式中 R 系从 3~20 碳原子的烷基、3~20 碳原子的烷氧基和 3

~20 碳原子的卤烷基构成的基因中选出, X 和 Y 各表示从



或单键构成的基团中选出的基团,

A 和 B 各表示从



构成的基团中选出的基团, 而 R^* 则是 4~20 碳原子的光学活性基团, 它含至少一个不对称碳原子(连接到所述光学活性基团碳原子上的氢原子可能被卤原子所取代), 而 m 和 n 各是 0~2 中的一个整数, 但须 m 和 n 不能同时为零。

如上面图示的新颖羧酸酯化合物可能被用作液晶化合物。

按本发明的液晶组份含上面提到的羧酸酯化合物。

按本发明的第一个液晶元件包含由二块基板构成的一个“池”基板面对面安放，在基板之间有一间隙，间隙内充以液晶物质，液晶物质是一种含至少一种上面提到的羧酸酯化合物的液晶组份。

按本发明的第二个液晶元件包含由二块基板构成的一个池，基板面对面安放，在基板之间有一间隙，间隙内充以液晶物质，在这样的“池”中，每块基板在其内表面上构成了一个透明的电极，在每块基板的外面构成了一个起偏振片，使得由起偏振片构成的偏振面有一个 70° — 110° 的角度，而充以液晶物质的池被安置在二块起偏振片之间，相对于池的方位有一个 $+10^{\circ}$ 至 -10° 的角度，在该角度下，传输光变得最暗或最亮，所述的液晶物质含上面提到的结构式[A]中所示的液晶化合物。

按本发明的光调制方法包含将电场施加于上面得到的第二液晶元件。

按本发明的工艺制备的液晶元件，包含由二块面对面安放的两块基板所构成的一个“池”，基板间有一间隙，间隙内充以液晶物质，该工艺包括池的形成，在至少一块基板的内表面上提供了一个定向控制膜，间隙内充以液晶物质，它含有上面提到的结构式[A]所示的羧酸酯化合物，将池内的液晶物质加热一温度到不低于所述物质显示出液体具有各向同性时的温度；继之将温度冷却到温度不高于所述物质显示出液晶时的温度。

通过将上面提到的羧酸酯化合物用作液晶化合物，可以获得各种显示装置，其具有卓越的特性，例如操作温度范围宽，切换速度高，能耗低，对比度稳定。

图1是4-[4'-(1'',2'',3'',4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘甲酸基)苯甲酸基]苯甲酸的R-1''-三氟甲基庚基酯的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图。

图2是4-(1',2',3',4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘甲酸基)-苯甲酸之R-1''-三氟甲基庚基酯之 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图。

图 3 是 4-[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘甲酸基) 苯甲酸基]苯甲酸之 R-1''-三氟甲基庚基酯之 ¹H-MNR 光谱图。

图 4 是一简图，表示铁电液晶分子的每个主轴以一个倾角向近晶层的垂直方向倾斜，而倾斜的方向以一个确定的角度一个接一个地转动着每一个近晶层，由此显示出一种螺旋状的结构。

图 5 是一简图，显示习用膜式元件的状态，膜元件内可以获得二种排列方向。

图 6(A)和 6(B)各是剖视图，用图解表示本发明中一个液晶元件的实施例。

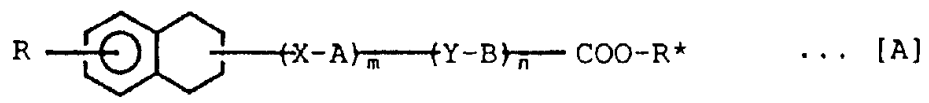
图 7 和 8 各是示波的照片，当三角波电压施加于本发明的液晶元件时，在那时所施加的电压间的关系，其时将液晶池安置到能获得最暗的状态及一种透过光的强度上。

图 9 和 10 是示波照片，当三角波电压作用于本发明的液晶元件时，在那时所施加的电压间的关系，其时将液晶池安置到能获得最亮的状态及一种透过光的强度上。

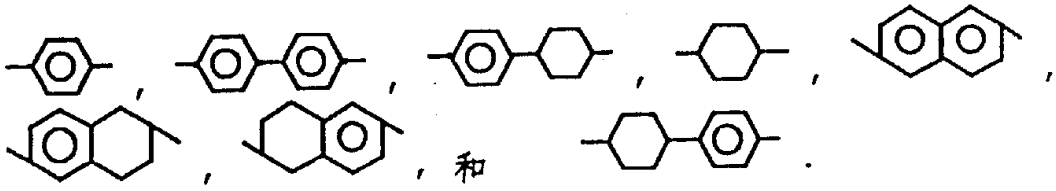
按本发明的羧酸酯化合物，含同一化合物的液晶组份和液晶元件以及用所述元件进行光调制的方法详细说明于后。

先对本发明中的新颖羧酸酯化合物作说明。

按本发明的新颖羧酸酯化合物和液晶化合物可以用下面结构式 [A]来表示之。

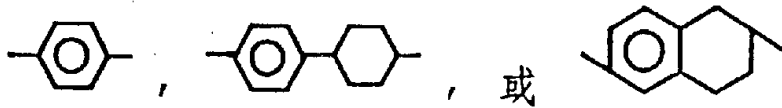


结构式 [A] 中，R 从 3—20 碳原子的烷基、3—20 碳原子的烷氧基、3—20 碳原子的卤化烷基所构成的基团中选出。



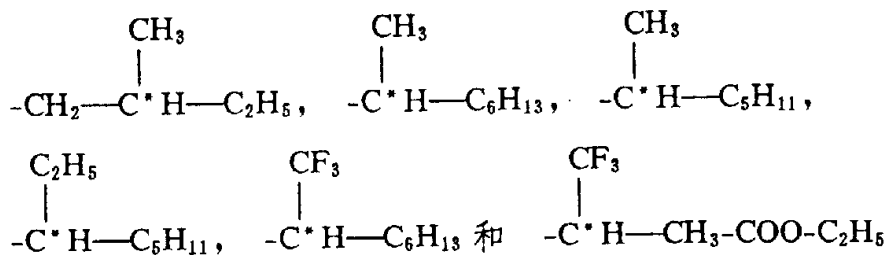
所构成的基团中选出的一个基团。

在本发明中用作液晶化合物的上述结构式[A]中的羧酸酯化合物的情况中，当考虑到液晶物质的诸特性时，A和B每一个最好都从

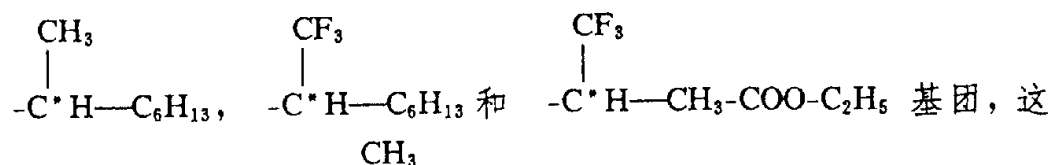


基团中选用，在这些基团中，尤其推荐亚苯基。

在上面结构式[A]中，R表示4—20碳原子的光学活性基团，其中至少有一个不对称碳原子。连接到构成此光学活性基团碳原子上的氢原子可能被例如F、Cl、Br或I的卤原子所取代，尤其是被氟原子取代，这些光学活性基团有下面的一些：



上面提到的光学活性基团中，最好包括



些基团中，更好的是 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}^*\text{H}-\text{C}_6\text{H}_{13}, \end{array}$ 基团。

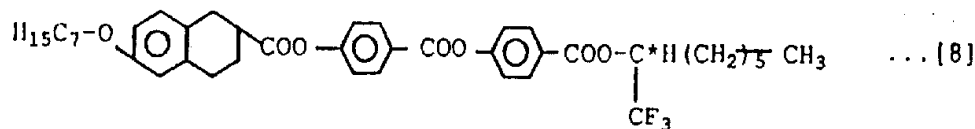
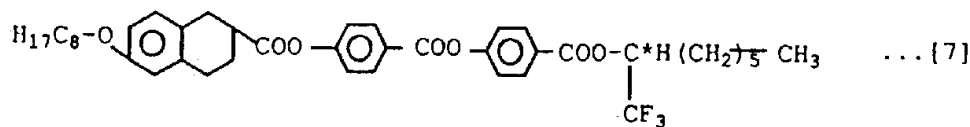
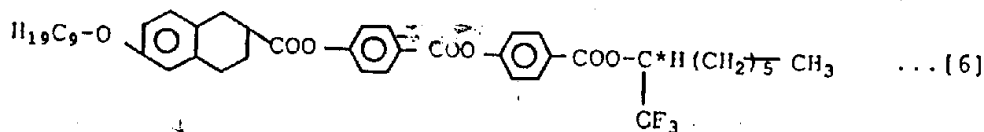
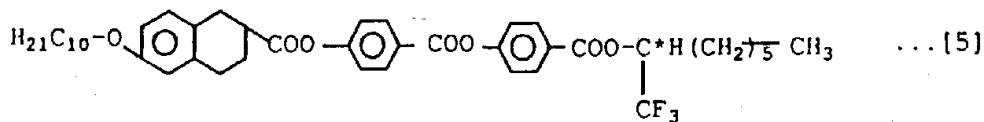
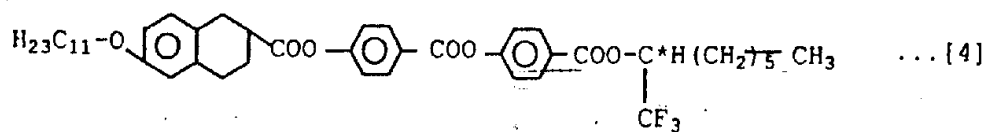
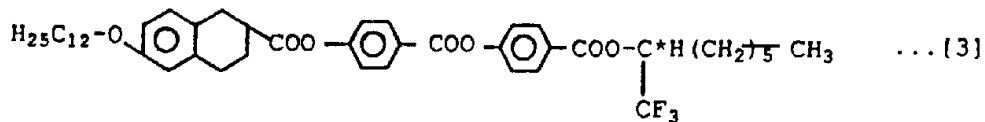
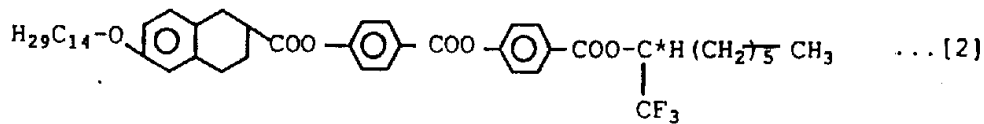
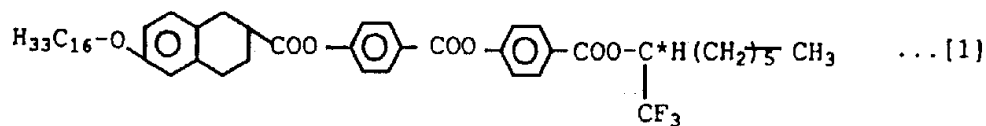
在结构式[A]中，m和n各自表示0—2中的一个整数，但须m和n同时不得为0。

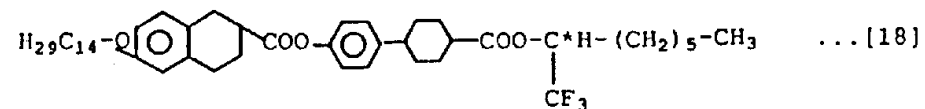
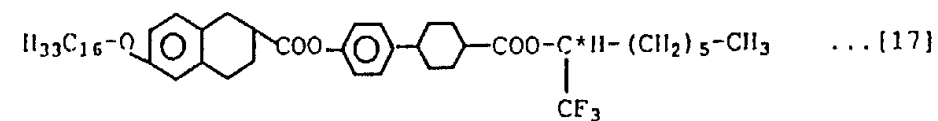
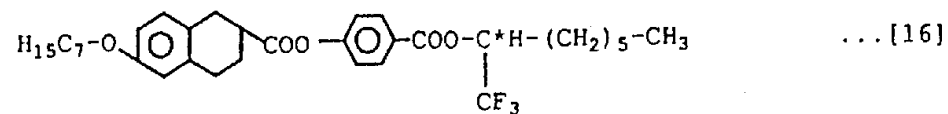
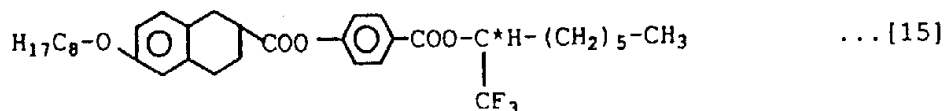
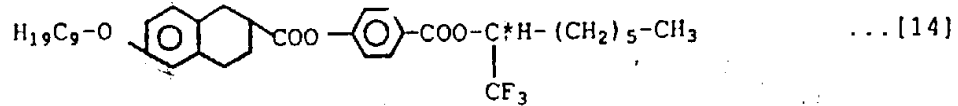
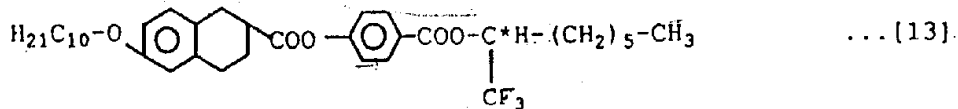
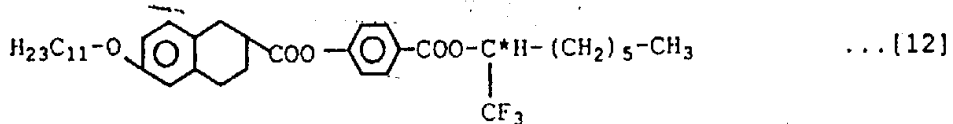
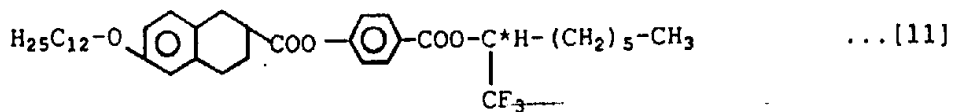
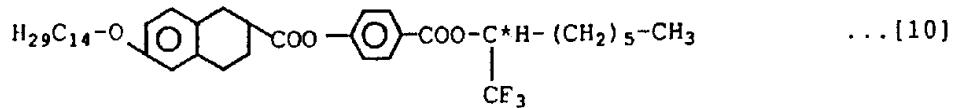
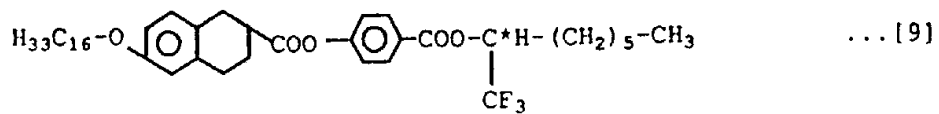
当结构式[A]中的羧酸酯化合物用作液晶化合物时，m最好是1或2。

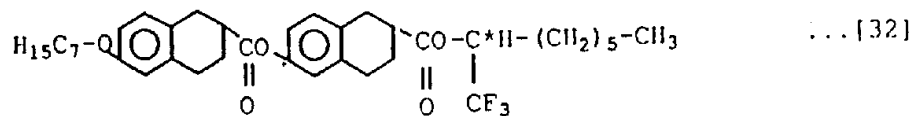
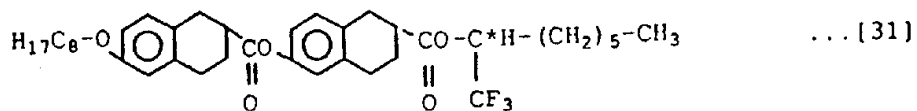
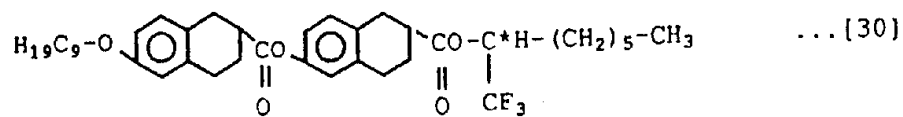
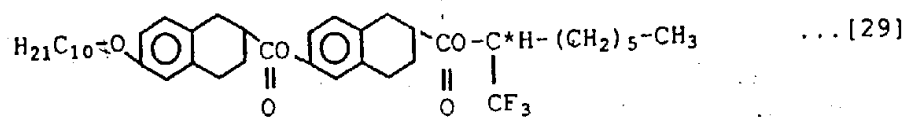
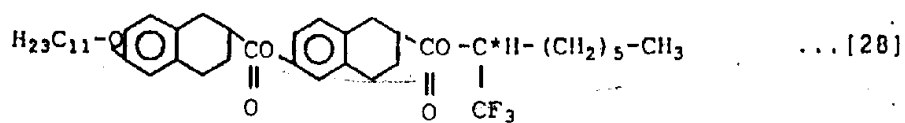
在上面提到的结构式[A]中1,2,3,4-四氢萘基基团包括1,2,3,4-四氢-1,5-萘基,1,2,3,4-四氢-1,6-萘基,1,2,3,4-四氢-2,6-萘基和1,2,3,4-四氢-1,7-萘基。

特别是，当本发明的羧酸酯化合物用作液晶化合物时，最好整个分子是线性的，尤其是1,2,3,4-四氢萘基推荐采用1,2,3,4-四氢-2,6-萘基。

因此，上面得到的结构式[A]表示的羧酸酯化合物，肯定包括下面结构式[1]至[32]所表示的化合物：

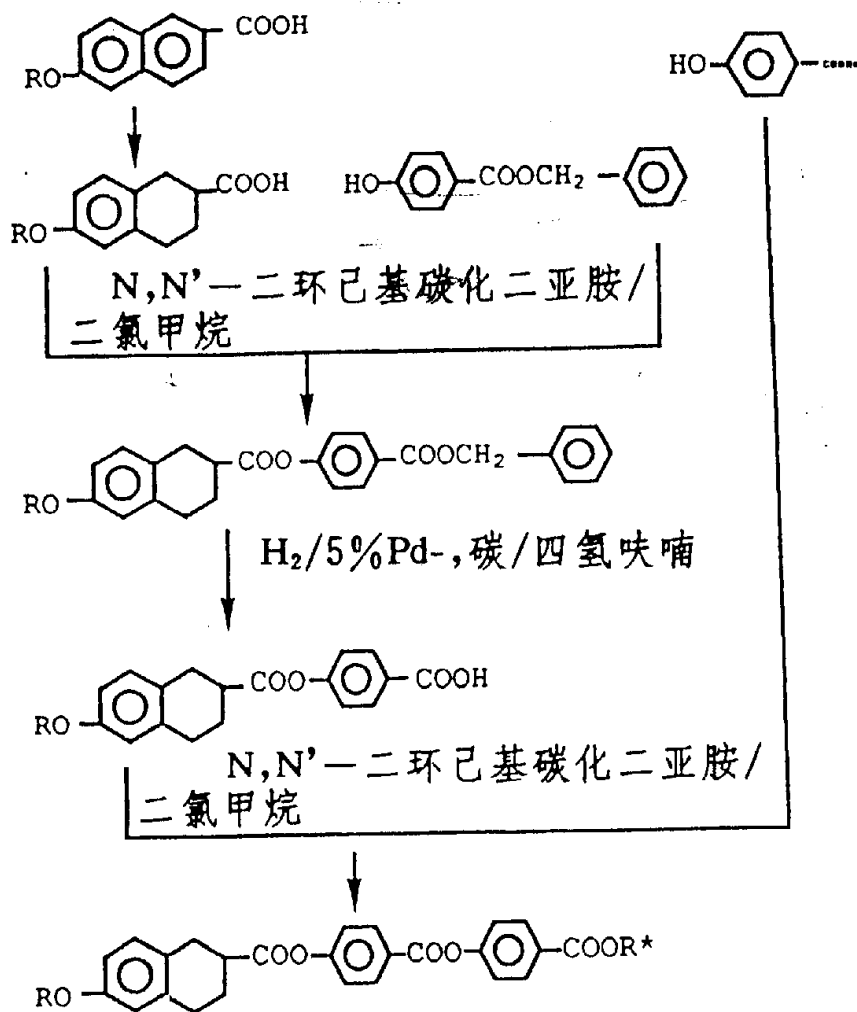






上面作为例子列举的羧酸酯化合物可以采用周知的合成技术的组合来制备。

例如，上面举例的羧酸酯化合物可以通过下面说明的合成路线来加以合成。



为获得 1,2,3,4-四氢-6-正-烷氧基亚萘-2-羧酸, 将 6-正-烷氧基亚萘-2-羧酸和 1,2-乙氧基乙烷的混合物在金属钠的存在下同时滴加异戊醇加以回流而制得。

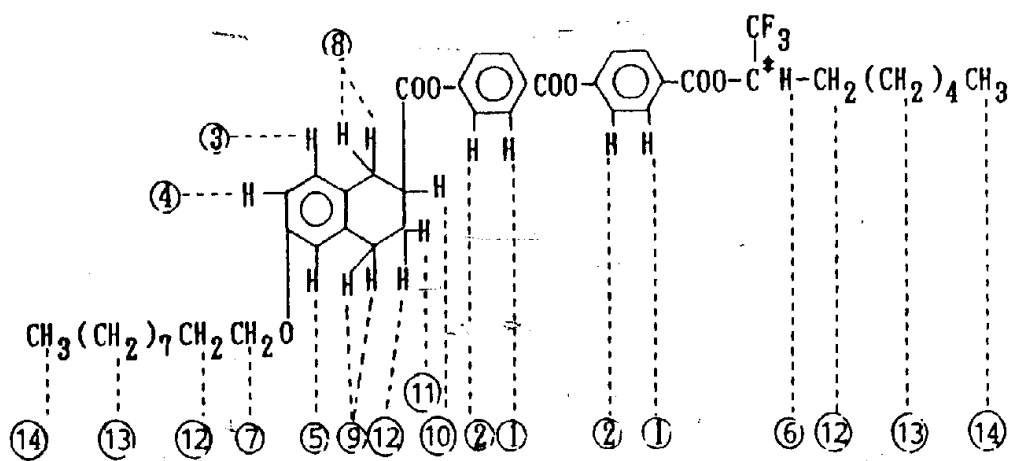
将如此获得的 1,2,3,4-四氢-6-正-烷氧基亚萘-2-羧酸与 4-羟基苯甲酸苄酯起反应, 用 4-N,N-二甲氨吡啶和二氯甲烷作溶液, 同时滴加 N,N'-二环己基碳化二亚胺溶液, 获得 4-(1',2',3',4',-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸苄酯。

将上述获得的 4-(1',2',3',4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸苄酯注入例如四氢呋喃的溶剂中, 在一种还原催化剂, 例如碳上的钨所构成的催化剂的存在下用氢气还原, 获得 4-(1',2',3',4',四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸。

接着, 从羟基苯甲酸和具有不对称碳原子的醇中获得的一种酯化合物, 使其与上面步骤中获得的 4-(1',2',3',4',四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸起反应, 利用 4-N,N-二甲氨吡啶和二氯甲烷作为一种溶剂, 同时滴加 N,N'-二环己基碳化二亚胺溶液, 从而获得本发明的羧酸酯化合物。

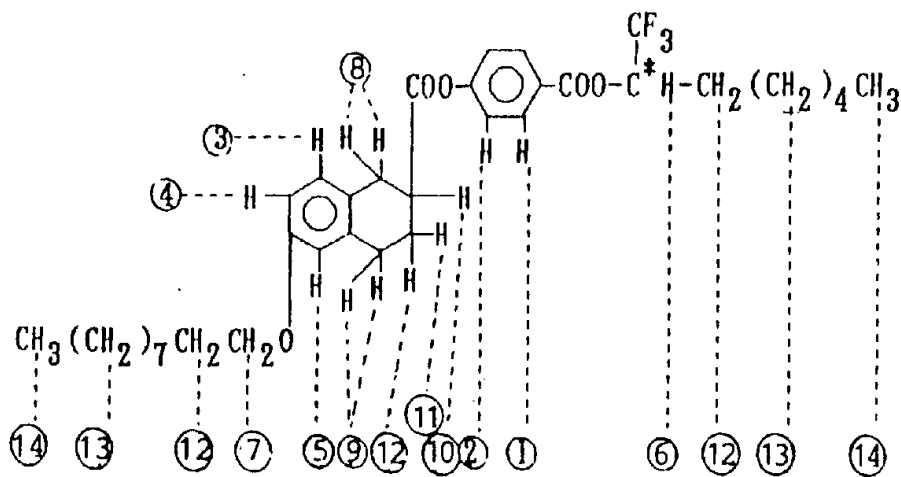
给出上面得到的工艺作为制备本发明中羧酸酯的诸工艺中的一个实例, 应该声明的是, 本发明的羧酸酯化合物不限于上面提到的工艺。

例如图 1 所示为选自下面结构式的 4-[4'-(1'',2'',3'',4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘酰氧基)苯甲酰氧基]苯甲酸的 R-1'''-三氟甲基庚基酯的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图, 选用上面提到的工艺制备本发明的羧酸酯之一。



上面提到的结构式中，数字 1 至 14 表示氢原子的数量，这些数量相当于附属于图 1 所示峰的数量。

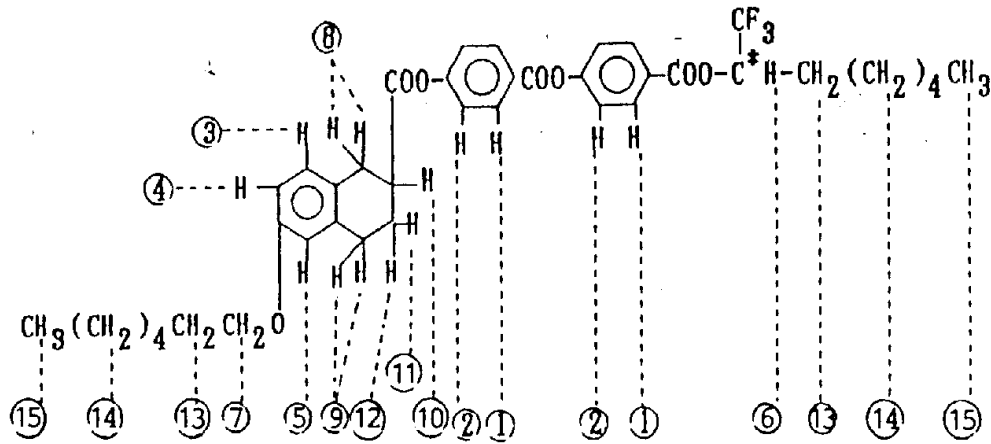
图 2 所示为用上面提到的工艺制备的本发明的羧酸酯中选出的下列结构式的 4-(1',2',3',4', 四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基) 苯甲酸的 R-1''-三氟甲基庚基酯的¹H-NMR 光谱图。



上面提到的结构式中，数字 1 至 14 是氢原子的数量，这些数量

相当于附属于图2所示峰的数量。

图3所示为用上面提到的工艺制备的本发明的羧酸酯中选出的下列结构式的[4-4'-(1'', 2'', 3'', 4'', 四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘酰氧基)苯甲酸基]苯甲酸的R-1''-三氟甲基庚基酯的H-NMR光谱图。

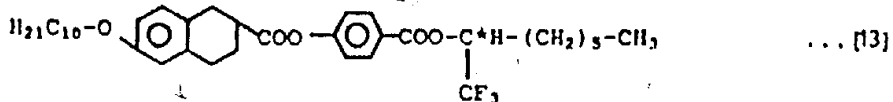
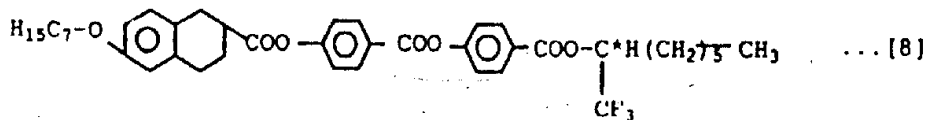
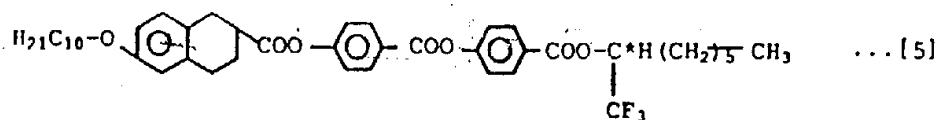


上面提到的结构式中，数字1至15是氢原子的数量，这些数量相当于附属于图3所示峰的数量。

以现在说明的方式获得的结构式[A]的羧酸酯化合物，举例来说，可以用作液晶化合物。

具有旋光性的羧酸酯化合物尤其可以用作铁电或抗电铁液晶化合物。

从上面提到的这些羧酸酯化合物中，用结构式[5],[8]和[13]所表示的显示出尤为卓越的液晶特性。



具有尤为卓越的液晶化合物、的由结构式[5],[8]和[13]表示的化合物的相转变温度示于图1,下述的表中 Cry 表示结构晶相, SmC 表示手性近晶晶相, SmA 表示近晶相 A, 而 Iso 表示各向同性液。

表 1

化合物	相转变温度		
	Cry-SmC 或 SmA	SmC-SmA	SmA-Iso
[1]	30 °C		72 °C
[5]	44 °C	78 °C	94 °C
[8]	<-30 °C	47 °C	105 °C
[13]	-14 °C		

本发明的液晶化合物中,许多化合物在表1所示的整个很宽温度范围内都显示出近晶相。

传统的液晶化合物可单独使用,很少有液晶化合物具有上面提

到的本发明中的情况下在高达 100 °C 的宽广的温度范围内都显示出近晶相的情况。

本发明的液晶化合物显示出在宽广的温度范围内都呈现近晶相，用这种液晶化合物制备的光切换元件的高速响应性很卓越。

本发明制备的液晶化合物可以单独使用，亦可以与其它液晶化合物混和在一起作为液晶组份来用。例如，本发明的液晶化合物可作为手性近晶相液晶组份中的基本成份，或者，此化合物也可用来作为液晶组份中的次重成份，此液晶组份含作为基本成份的、显示近晶相的其它化合物。

无论那种情况，上面提到的结构式为[A]的液晶化合物中至少有一种包含在本发明的液晶组份中。

本发明的液晶组份中，结构式[A]的液晶化合物的含量，以存在于该组份中液晶物质的总重量为基的重量百分数计算为 1—99，最好是 5—75，组份含量视所用的液晶化合物的特性、粘度、操作温度和组份的用途而定。

本发明所用的液晶化合物，无论是一种、二种抑或更多种，都可以混合在液晶组份中。

像本发明中所用的羧酸酯化合物一样的、显示铁电性的液晶化合物中，光学切换现象通过对其所施加的电压而感应，因此，具有良好响应性的显示装置可以利用这种现象从中获得。

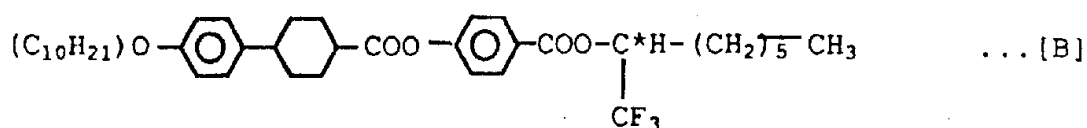
用在上面得到的显示装置中的铁电液晶化合物都是些显示出手性晶相 C、手性近晶相 F、手性近晶相 G、手性近晶相 H、手性近晶相 I、手性近晶相 J 和手性近晶相 K 中任一相的化合物，然而，利用这些液晶化合物的显示装置，在响应速度上，除了显示手性近晶相 C (Smc 相) 的化合物以外，一般都很慢。因此，用具有快速响应性的手性近晶相 C 来进行驱动，实用上认为比较有利。

然而，通过将一种显示装置的驱动办法用在近晶相 A，就象本

发明者在以前所提出来的那样，可使铁电液晶组份不仅用在手性近晶相 C，还可用在近晶相 A 上(日本专利申请 No. 157080/1987)。

由于本发明的液晶化合物即使在例如手性近晶相 F(具有比手性近晶相 C 更高的数量级)的液相中都显示出超过两种的稳定态，所以它们能够起到光学切换作用，其方式象在近晶相 A 的情况下相同。因此，通过利用上面提到的含羧酸酯化合物的本发明中的液晶组份，可以获得具有更宽液晶温度范围和高速电-光学对应的液晶元件。

下面提及的表 2 显示出这样一种情况，即通过将上面提到的羧酸酯化合物用在组份中的办法使液晶组份变得具有较宽的相转变温度范围，如表 2 所示，通过将 4-[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘甲酸基)苯 酰氧基]苯甲酸的 R—1'''-三氟甲基庚基酯与用下面结构式[B]所表示的液晶物质并用在组份中，可使液晶组份变得具有更宽的相转变温度范围。



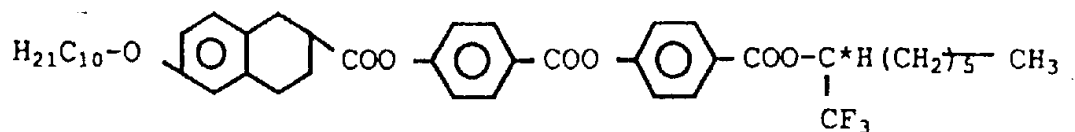
具体来说，从近晶相到液体的相转变温度从 53℃ 提高到 72℃，而 Cry—Smc * 的转变温度维持在 -30℃。

表 -2

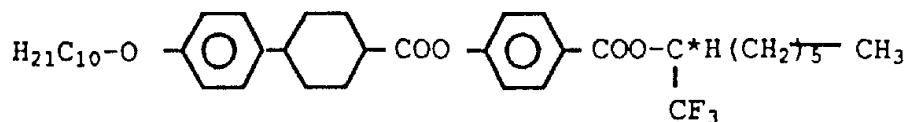
化合物或组份	相转变温度		
	Cry-SmC [*]	SmC [*] -SmA	SmA-Iso 或 SmC
[5]	44 °C	78 °C	94 °C
[5]50wt% + (B)50wt%	<-30 °C	50 °C	72 °C
(B)	26 °C		53 °C

注：

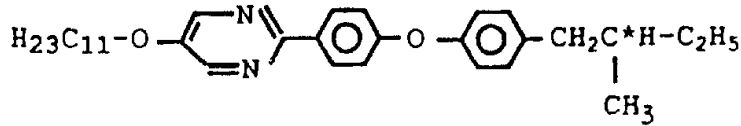
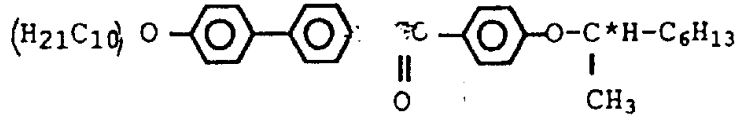
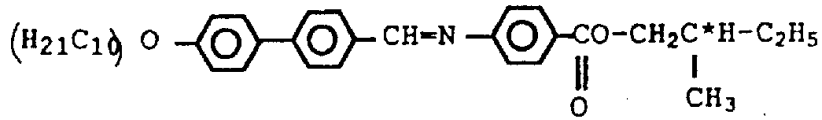
在上面表中，[5]表示由下面结构式表示的化合物：



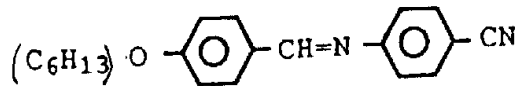
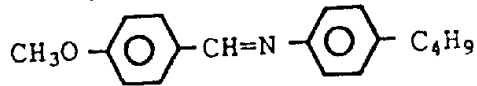
而(B)表示由下面结构式表示的化合物：



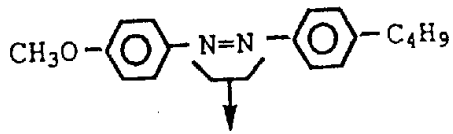
可与上面提到的结构式[A]的液晶化合物一起用在本发明的液晶组份上的液晶化合物的例子包括(+)-4'-(2"-甲基丁基氧基)苯基-6-辛基氧基萘-2-羧酸酯, 4'-癸氧基苯基-6-((+)-2"-甲基丁基氧基萘-2-羧酸酯,



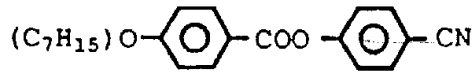
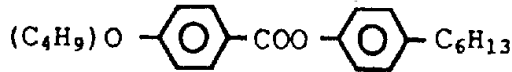
shiff 基型液晶化合物有



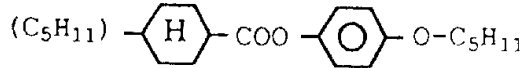
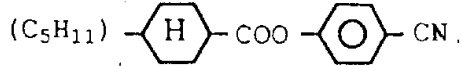
氧化偶氮基型液晶化合物有



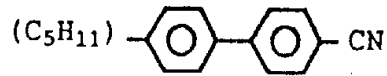
苯甲酸酯型液晶化合物有



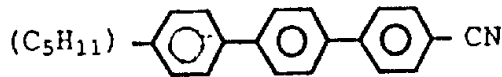
环己基羧酸酯型液晶化合物有



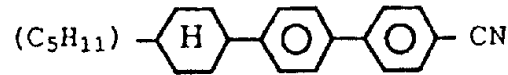
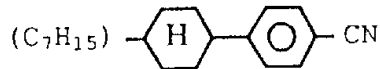
双苯基型液晶化合物有



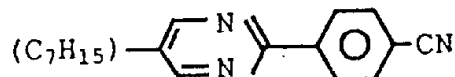
三苯基型液晶化合物有



环己基型液晶化合物有



而吡啶型液晶化合物有



当显示元件是利用本发明的液晶组份所构成 P-30 例如将在后面所提到的那样一能够与通常的液晶组份并用的添加剂-例如还电导添加剂和使用寿命提高剂一可以加入到本发明的液晶组份中去,除了上面提到的羧酸酯化合物和其它液晶化合物以外。另外,当所述的液晶组份被用于由驱动系统(利用染料的二色性)所驱动的液晶元件中时,二色染料也可以添加到本发明的液晶组份中。

本发明的液晶组份可用上述提到的羧酸酯化合物与其它的液晶化合物和添加剂(如需要的话)加以混和来制备。

液晶元件

按本发明的液晶元件说明于下,参阅图6(A)和6(B),每图均显示本发明的液晶元件的一个实体的剖视。

本发明的首个液晶元件基本上包括一个液晶池63,液晶池由二块面对面放置的透明基板61a和61b构成,液晶物质65被充入由所述基板61a和61b所构成的空间64内。换言之,本发明的首个液晶元件基本上包括一个液晶池63,后者由基板61a和61b(后面简称为基板)构成,基板间形成了一个空间64,液晶物质65被充填到液晶池63的空间64内。

上面提到的基板中,至少有一块是透明的通常在这里使用的这类透明基板由玻璃或聚碳酸酯的透明塑料制成的,4-甲基-1-戊烯聚合物或共聚物,无定形聚烯烃,例如乙烯和四环[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]3-十二烯的共聚物。

若上面情况是用玻璃基板的话,在玻璃的内表面也可以涂敷下底涂敷层(防止不必要成份透过的层),由例如氧化硅或类似物质涂敷,目的是阻止所述玻璃基板内的碱性成份的浸蚀,造成所用的液晶物质的变质。

当透明基板是玻璃基板时,大多数情况下的厚度为0.01至1.2毫米。

在本发明中,也可将软性透明基板用作透明基板。那种情况下,应该至少有一块透明基板是软性的,或者两块都应该是软性的。

举例来说,可用的软性透明基板包括由聚合物物质构成的膜。

在这些基板61a和61b中,如上所述,往往在其内表面上设置由铟-锡氧化物构成的电极62a和62b,内表面是面向液晶物质的一面。本发明中,由上面提到的基板上整体形成的透明电极所构成的

透明电极基板也可以用作基板。

举例来说，如按周知的方法在透明基板的表面上涂上一层氧化铟或氧化锡，本质上可构成透明电极。

通常提供的透明电极其厚度为 100 至 2000 Å。

在本发明的液晶元件中，最好在二块基板中至少有一块的内表面上配方一层方位控制膜（取向层），如在每块基板的内表面上都配置这种膜则更好了。图 6(A) 所示为一实体图，配有两片方位控制膜 67a 和 67b。

本发明所用的方位控制膜有氧化硅、聚乙烯醇、聚酰胺、聚酯或类似物质。这些膜中，尤其推荐聚酰亚胺膜。

在推荐实施例中，若配备的方位控制膜只有一片，那末这片方位控制膜应是聚酰亚胺膜；若配备二片方位控制膜，则至少要有一片是聚酰亚胺膜，最好二片都是聚酰亚胺膜。

在上述情况下所用的聚酰胺可以是任一种聚酰亚胺，只要它们是聚合物物质，分子中有亚氨基键，这些聚酰胺最好是能使膜成形的例如最好具有成膜能力的那些聚酰亚胺。诸聚酰亚胺的具体例子包括 Uperex R（Ube 工业公司的产品）、Sunever 130（尼桑化学工业公司的产品）、opromer AL1251，JIA—28（日本合成橡胶公司的产品）、KERMIMID 601（日本聚酰亚胺公司的产品）和 HL-1100，LX1400（日本日立合成工业公司的产品）。但本发明中所用的聚酰亚胺不限于上面提到的那些。

如上所述，本发明所用的聚酰亚胺基本上都是由具有亚氨基键的聚合物物质所构成的树脂，但本发明中所用的方位控制膜除了聚酰亚胺外还可含其它树脂，例聚酰胺，但其量不能造成对聚酰亚胺的特性带来不利影响，那些树脂的结构中除了亚氨基结构单元外还可含其它结构单元。

如方位控制膜中有一个膜是由其它物质而非聚酰亚胺所构成的

话，那末这由非聚酰亚胺而由其它物质构成的方位控制膜应该是由无机或有机物质所构成。

由其它物质而非聚酰亚胺构成的方位控制膜的例子包括下述树脂例如聚乙烯醇、聚酰胺-酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩乙醛、聚酰胺、聚苯乙烯、聚酰亚胺硅氧烷、纤维素树脂、密胺树脂、脲树脂、丙烯酸树脂和电导性聚合物。另外，方位控制膜也可以是环化橡胶感光树脂、酚醛清漆感光树脂或例如聚甲基丙烯酸甲酯或环氧化 1,4-聚丁二烯一类的电子束感光树脂的凝固制品。此外，方位控制膜也可由无机物质，例如 SiO 、 SiO_2 、 GeO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_5 、 ZrO_2 、 MgF_2 或 CeF_3 所构成。

方位控制膜可视构成所述膜所用的物质，采用各种各样方法与液晶接触的每块基板的内表面上形成之，作为一种方法，当其采用上述提到的树脂时，举例来说，可采用旋转涂敷；有一种方法是，将这样涂敷的树脂进行热处理；有一种方法是，将树脂膜叠层；有一种方法是，光涂敷光敏树脂，再用一种能量射线加以辐照熟化；有一种方法是，沉积无机物质。

另外，方位控制膜（取向膜）可通过例如有机硅烷偶合剂或羧酸的多核配合物的化学吸附作用构成，或通过氧化硅或类似物的正交沉积构成。方位控制膜也可通过在透明电极上涂敷聚酰亚胺树脂，再以一定的方向磨擦涂好的聚酰亚胺树脂来构成。

方位控制膜也可同时起作为间隔层作用的方式来形成，这在下面将会谈到。

上面说明的二片透明基板 61a 和 61b 是如此排列的即在二片透明的电极 62a 和 62b 各自在二片透明基板上形成，使得所述的两片透明电极面对面，并使得在其内部产生由这二片基板构成的、充以液晶物质的空间。

在二块基板中构成的空间的宽度一般为 1 至 10 微米，最好是 1

至5微米。上面得到的这种空间是容易地形成的，例如，将这两块基板布置在适当位置上使所述的基板之间留有间隙层。

上面得到的方位控制膜的厚度通常在0.005至0.25微米范围内，最好是0.01至0.15微米。

本发明中，希望上面提到的两片方位控制膜各自放置在基板的内表面上，使得被一个方位控制膜所控制的液晶物质的取向与被另一个方位控制膜所控制的液晶物质的取向彼此几乎是平行，而所述的液晶物质的取向彼此之间都是同一方向或者是相反方向。但是，上面提到的方位控制膜的排列不是关键性的。方位控制膜67a和67b具有将液晶物质在所要求的方面起到定向作用。因此，改动液晶物质的最初方位，使液晶元件在对比度上良好、等等都是通过利用方位控制膜对液晶物质加以取向达到的，就是说，在相同或相反方向上使所述的方位控制膜彼此平行，以控制所述的液体物质的取向，所谓平行是与某些情况下无序地放置方位控制膜加以比较而言的。

本发明中，最好对方位控制膜加以定向处理。这里供参考的定向处理是试图指出一种处理方法，使液晶分子在预定方向上定向。例如，用布或同类物以一给定方向磨擦所述膜，通过磨擦可使聚酰亚胺膜定向。

本发明中所用的液晶池包含二片透明基板61a和61b，如有必要，以目前所述方式61a和61b各自配置方位控制膜67a和67b，池中的空间64内充以液晶物质。空间64可将例如以间隔层68作为内侧壁放入基板61a和61b之间的办法来形成。依靠这种方式提供的间隔层68，可使充入液晶物质的空间64变得牢固，使充入空间64的液晶物质不致泄漏。使用通过上面得到的能构成侧壁的间隔层可构成空间64。另外，通过将具有预定粒子直径的颗粒（内间隔层）与液晶物质加以混和也可构成此空间。

上面提到的可用间隔层(内间隔层),举例来说,包括将光敏性聚酰亚胺母体加以模制获得的聚酰亚胺型聚合物。通过利用这种上面提到的间隔层,由于这种间隔层与液晶物质的界面效应而形成了“单域”通过使用同心园形间隔层或梳状间隔层可将定向膜和间隔层总合成一个系统,间隔层起的作用恰如定向膜。

除了应用上面提到的间隔层以外,空间也可按下法构成:将纤维与液晶物质混合,使得基板由于这种纤维的存在而在基板面形成了所需空间。

在上述情况下,液晶物质还可以取代纤维与粒子(内间隔层)混合;或者和纤维一起与粒子混合。

上面提到的粒子包括由密胺树脂、脲树脂或苯胍胺树脂制备的粒子,树脂的粒径从1至10微米。

这种在基板间形成的空间的宽度通常从1至10微米、最好是1至5微米,尤其是1.6至5微米。

两块透明基板按上面提到的方式布置成能利用间隔层而在基板之间构成一个空间,所述基板的周边通常用密封化合物加以密闭,这类密封化合物包括环氧树脂、硅树脂,紫外线固化树脂等,它们可用丙烯酸物质或硅橡胶加以改性。

本发明的液晶元件中,可将各种薄膜,例如光导膜、滤光膜、光折射膜或类似膜配置在基板上形成的方位控制膜的背面上。

液晶元件中,液晶物质65象上面提到的那样充入池的空间64中。

本发明中所用的液晶物质包括由上面提到的结构式[A]表示的各种羧酸酯化合物,本发明尤其希望应用含至少一种结构式[A]的羧酸酯化合物的液晶组份,尽管结构式[A]的羧酸酯化合物也可单独作用。

如上面说明的本发明的液晶元件在对比度等等是相当卓越的,

因此用作表面稳定的铁电液晶元件，螺旋状应变元件、瞬时散射型元件、主-宾型元件和竖直定向液晶元件是合适的。

根据本发明使用液晶元件时，可制备出各种液晶显示装置和光电显示装置。

本发明的液晶元件中，由显示出近晶相的液晶组份充填的池所构成的元件可用作记忆液晶显示装置，例如热写入显示元件，和激光写入显示元件。液晶显示装置或光电显示装置通过利用这类液晶元件来制备，而晶体显示装置或光电显示装置可利用这类液晶元件来制备。

除了上面提到的应用之外，本发明的液晶元件包括具有铁电性的羧酸酯化合物的液晶组份在内的，可用作例如光切换元件之一类的液晶元件，例如光快门和液晶打印机，压电元件和热电元件，而液晶显示装置和光电显示装置可利用这些液晶元件来制作。

当利用本发明中所用的液晶物质来形成手性近晶相 C，这样形成的手性近晶相 C 显示出双态稳定性。因此，若在双稳态间使电场换向，利用这种含铁电液晶物质、显出手性近晶相 C 的液晶元件便可进行光学切换和显示了。

此外，因这类显示手性近晶相 C 的铁电液晶物质具有自发偏振性、一旦将电压施加于含所述物质的液晶元件的液晶池时，池将变得具有记忆效果，即使电场消去后也如此。利用这种记忆效应，由这类液晶元件构成的显示装置的能耗便得以降低。此外，在此种情况下，显示装置的对比度得以稳定，变得更清晰。

应用这种手性近晶状液晶化合物或组分的切换元件可在低电压下被驱动，因为只需要改变手性近晶状液晶化合物的分子排列的方向，和因为电场的原有强度也用作驱动，故就能进行切换了。

用这种切换元件时，可以获得的高速响应时间不大于几十微秒。因此，元件的扫描时间大为缩短，能够制备具有许多扫描线的

大屏幕显示(液晶显示装置)。另外,因显示可在室温或更低温度下进行,因此无需任何温控制的辅助装置便可容易地进行扫描。

另外,用于本发明的液晶元件的液晶物质的分子是成为倾斜的原因,即使在近晶相 A(施加电场后也不显示出双态稳定性)的状态下也如此,因此利用这种性质可以进行光学切换。

液晶元件的制备工艺

上述提到的液晶元件的制备工艺详述于后。

本发明的液晶元件通过将包括上面提到的羧酸酯化合物的液晶物质充入上面提到的池中的透明基板之间的空间内而制得。

通常将液晶物质加热熔融状态,再充入(注入)上面提到的、事先抽成真空的空间内。

将液晶物质充入空间之后,通常“池”是密封的。随之,这样充入池内的液晶物质通常使其经受初步定向。举例来说,液晶物质的初步定向可通过将这种封闭池进行加热,使得池内存着的液晶物质被加热到温度不低于所述的液晶物质显示出各向同性相的温度,继之冷却到某一温度,在该温度下所述的液体物质显示出液晶相。

此时,液晶物质最好以不大于 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的冷却速度进行冷却。所用的降温速度最好是在 0.1 至 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的范围,尤其是在 0.1 至 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。通过以上面确定的范围内的冷却速度将池冷却,获得的液晶元件,其初步定向性佳并具有液晶相。这里所用的初步定向的术语涉及到在液晶物质的定向矢量通过将电压施加于液晶元件上而改变之前的液晶物质的排列状态。

另外,如此充入液晶池空间内的液晶物质的初步定向,举例来说,可通过温度梯度法(利用间隔层边缘),或单轴控向法(例如用定向膜进行表面处理)来进行。本发明中,液晶物质的初期定向也可以将用直流偏压的电场施加到被加热的液晶物质上来进行。

将用液晶物质如此充填并进行过初期定向的液晶池放在两块起

偏振片之间，将两块起偏振片布置成使由起偏振片构成的偏振面有一个 $70-110^\circ$ 的角度。这两块起偏振片最好是布置成，使起偏振片的偏振方向相交叉成直角，就是说，上面提到的角度变成 90° 。

在碘或类似物的存在下，将树脂膜，例如聚乙烯醇树脂膜或聚乙烯丁缩醛树脂膜加以拉伸，使偏振性传达到拉伸膜上。由此制得的偏振膜作为上面提到的起偏振片是有用的。上面说明的偏振膜也可以在表面上与其它树脂叠合，使之具有多层结构。

本发明中，按现有所述办法布置的液晶池可放在二块起偏振片之间，使得液晶池处于构成一个角度（转角）的状态，角度范围从 $+10^\circ$ 到 -10° （下面缩写成 $\pm 10^\circ$ ），在这个状态，光的传输量为最小（即为最暗状态），最好就是最暗状态。反之，也可使液晶池处于构成一个角度（转角）的状态，角度范围为 $\pm 10^\circ$ ，在这个状态，光的传输量为最大（即为最亮状态），最好就是最亮状态。

液晶元件的驱动（显示）方法

对本发明具有上述结构的液晶元件，可采用，例如将电场施加到所述液晶元件的办法进行驱动（显示）。

即，例如输入通常为 1Hz 到 100Hz ，最好是 $10\text{Hz}-10\text{KHz}$ 的电流，将电场控制到通常具有 $0.01-60\text{Vp-p}/\mu\text{m}^2$ ，最好是 $0.05-30\text{Vp-p}/\mu\text{m}^2$ 的强度，来驱动液晶元件。

液晶元件通过施加电场来驱动时，此元件传输的光量通过改变施加的电场的波形（驱动波）终于显示出二种滞后曲线。这就是说，通过采用二种驱动方法，本发明者已经在—个液晶元件上显示出记忆方面取得了成功。二种驱动方法中，—种是利用所谓的双态稳定性，另—种是利用所谓的三态稳定性。

已知将MHPOBC作为液晶物质的液晶元件显示出三态稳定性，但几乎不显示出双态稳定性。

用本发明的液晶元件，只需通过操作以改变施加电场的波形（

驱动波),可以首次实现在一种液晶元件中选用双态稳定性或者是三态稳定性。

图7为振荡波形式的示波器,表示光的传输量与旋加在三稳态液晶元件上电压间的关系。图8也是一种振荡波形式的示波器,表示在双稳态液晶元件上的这种关系。

这里所用的液晶元件,充以液晶物质的液晶池放在二块起偏振片之间,布置成使两个偏振面相互交叉成直角,这样就获得了元件的最暗状态,无需对其施加电场。图7所示为10Hz三角波加到此液晶元件上时获得的一种振荡波形式。图8所示为100Hz的三角波施加于液晶元件上时获得的一种振荡波形式。

在液晶元件中,只要液晶池和起偏振片安置得能使元件获得最暗的状态,那末只要施加比较低频的电场,例如0.001—50Hz,最好是0.1—30Hz的电场于元件中,就可实现良好的三稳态。振荡波形随着所加电场频率的增加逐渐变到双稳态中,如图8所示。良好的双稳态通过—例如将有50Hz—100Hz,最好是70—10KHz频率的电场加到液晶元件中—得以实现。

在上面提到的液晶元件中,例如图7所示,当所加电压是 $O(V_p - p)$ 时,可获得暗态,此时获得的对比度相当高。

图9和图10各表示一个液晶元件的振荡波形,充以液晶物质的液晶池放在两块起偏振片之间,它们的偏振面相交叉成直角,以获得元件的最亮状态。图9所示当10Hz的三角波加到液晶元件上所获得的一振荡波形,而图10为当100Hz的三角波加到液晶元件上所获得的振荡波形,此液晶元件中,有一个趋势与图7和8所用的液晶元件的趋势相似,例如,通过施加一较高频率的电场而获得双稳态。

施加到上面提到的液晶元件中的电场最好从矩形波(或脉冲波)、三角波、正弦波和组合波中选取。当矩形波(或脉冲波或二者

的组合波)施加于液晶元件上,驱动液晶元件的速率通过将施加电场的宽度减少到不大于10微秒,而得以增加、最好是在0.01至10微秒的范围内。而在上述范围内,本发明的液晶元件可用作双稳态型液晶元件。另外,通过利用电场宽度大于10微秒,最好是33至100微秒,在此范围内,本发明的液晶元件可以作为三稳态型液晶元件,且不需要很高的驱动能量。这里所用的电场宽度指出,例如,矩形波中,使电场的长度(即时间)保持在预定的电压下。

将电场通过0V在负电压和正电压间加以改变的同时施加到此液晶元件上。如图8和10所示,在利用双稳态在驱动方法中,一条滞后曲线表示良好的双态稳定度,这是可通过例如将施加电压在-30V和+30V间加以变动而形成。在显示三稳态的液晶元件中,以类似于上面提到的情况施加电场。

另外,将具有上面提到的波形的电场通过在0在正电压间加以改变,可以施加到此液晶元件中。即,举例来说,将电压在0和+30V间加以变动,通过施加此变动电压的电场,在正电压侧形成了滞后曲线,光调制方法就是利用此滞后曲线显示出来的光传输特性。同样,光调制方法也可利用下述的显示出光传输特性的滞后曲线,此滞后曲线显示光传输特性滞后曲线,是其通过电压在0至-30V的范围内的变动,将变动过电压的电场施加在负电压侧所形成的。

本发明的液晶元件优于现有技术的液晶元件在于,本发明的元件可利用两种驱动方法驱动,这在上面已提到,还有是它能保持它的记忆效果,通过从两种方法中按驱动时的条件选出一种合适的驱动方法来保持这种效果。

上面提到的液晶元件可以用在通常液晶元件应用的场合,但所述的液晶元件尤其适用于作显示元件。

显示元件举例来说包括液晶大框架显示、卡车上用的多信息显

示、卡车上用的通航显示和 laptop 个人计算机的显示。这些显示元件按照它们使用的目的，用上面提到的驱动方法，作为双稳态液晶元件或参稳态型液晶元件来驱动。

下面提出的方法可以作为显示或驱动方法的例子，本发明的液晶元件应用在这些方法中。

第一种显示或驱动办法是通过将本发明的液晶元件放在两块起偏振片之间，再用一个外电场加到所述的元件上改变存在于元件中的铁电或抗铁电液晶组分的方向矢量以进行显示，通过利用二块起偏振片和铁电或抗铁电液晶组分的双折射以实行所述的显示。

第二种显示或驱动方法利用含二色染料的液晶组分作液晶物质以及利用染料的二色性构成了本发明中使用的液晶元件。这第二种方法是通过改变光的吸附波长（通过染料办到）从而改变铁电或抗铁电液晶化合物中分子的取向来进行显示。此条件下，所用染料通常是二色性染料，二色性染料的例子包括偶氮染料、萘醌染料、花青染料和蒽醌染料。

除了上面提到的方法外，本发明液晶元件还可以用于通常所用的显示方法上。

用本发明的液晶元件制备的显示装置可以用各种驱动方法驱动，例如，如静态驱动、单矩阵驱动和复合矩阵驱动的电气地址显示，热地址显示和电子束地址显示。

本发明的效果

本发明的羧酸酯化合物都是新颖化合物。

这些新颖的羧酸酯化合物都是旋光性的 1,2,3,4-四氢亚萘环和苯环通过酯键连接，而二个苯环-如有的话-也通过酯键连在一起。因此，这些化合物在整个宽的温度范围内显示出近晶相，能够很好用作铁电液晶化合物。

由于将本发明的液晶化合物与同类液晶元件化合物和/或不同

类液晶化合物的混合，液晶可以应用的温度范围得以拓宽，且不损害本发明的液晶化合物的铁电或抗铁电特性。

故而，在整个宽的温度范围内具有高速响应性的液晶元件可利用上面提到的液晶化合物或液晶组分获得。

另外，利用上面提到的元件制备的液晶显示装置的扫描时间大为缩短。

用这些显示装置时，能耗减少，可获得稳定的对比度，电压低也能驱动。

用本发明液晶元件和应用所述液晶元件的光调制方法，变得有可能获得两种形式的稳定态，即双稳态和叁稳态。

用本发明的液晶元件时，可获得具有足够暗度的暗态，因此可以获得亮态和暗态间的很高对比度，同时确保了较好的记忆效果。

本发明用实施例参考如下，但须说明的是，本发明不仅仅限于这些实施例。

实施例 1

4-[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘甲酰基)苯甲酰基]苯甲酸的 R-1'' 三氟甲基庚基酯的合成

第一步

86 克(11.8 毫克分子)6-正-癸氧基-亚萘-2-羧酸和 130 毫升 1, 2-二乙氧乙烷的混合物中，在氮氛围气中，120 °C，搅拌加入 3.0 克(130 毫克原子)的金属钠，然后将混合物加热到回流温度。

往此混合物中滴加 10 克(114 毫克分子)的异戊醇醇，使此混合物在回流下经受 1 小时的反应。将反应混合物冷却到室温后，留在混合物中的金属钠由于乙醇的加入而分解，再将反应混合物用 20% 盐酸酸化。

往此反应混合物中加入 100 毫升的水之后，从中分离出有机层，将此有机层用水洗涤。

在减压下将有机层浓缩，获得 4.25 克固体。用甲苯将固体再结晶，获得 2.95 克(8.89 毫克分子)的 1,2,3,4-四氢-6-正-癸氧基亚萘-2-羧酸。

第二步

往上面第一步中获得的 1.66 克(5 毫克分子)的 1,2,3,4-四氢-6-正-癸氧基亚萘-2-羧酸，加 1.14 克(5 毫克分子)苄基-4-羟基苯甲酸酯和 0.12 克(1 毫克分子)的 4-N,N-二甲氨吡啶和 20 毫升二氯甲烷的混合物，在室温搅拌下，1 小时，滴加进去。

在室温下另外再进行 10 小时反应。

将反应混合物过滤，浓缩滤液。利用柱色谱法将作为白色固体的 2.32 克(4.28 毫克分子)的苄基 4-(1',2',3',4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘甲酸基)苯甲酸酯从浓缩液中分离出来。

第三步

在室温和搅拌下，常压下将氢气通入 2.17 克(4 毫克分子)在第二步中获得的苄基 4-(1',2',3',4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘甲酸基)苯甲酸酯、1 克 5% 钯(承载在碳上)和 30 毫升四氢呋喃的混合物中达 8 小时。将反应混合物用 Celite (盐，一种助滤剂)进行过滤，将获得滤液浓缩，获得作为白色固体的 1.59 克(3.52 毫克分子)的 4-(1',2',3',4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸。

第四步

往第三步中获得的 0.45 克(1 毫克分子)的 4-(1',2',3',4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸、0.30 克(1 毫克分子)的 R-1'-三氟甲基庚基-4-羟基苯甲酚酯、0.012 克(0.1 毫克分子)的 4-N,N-二甲氨吡啶和 10 毫升二氯甲烷的混合物在室温搅拌下，在整整一小时内滴加含 0.21 克(0.1 毫克分子)N,N'-二环己基碳二亚胺的 2 毫升二氯甲烷溶液。使混合物在室温下经受 8 小时的反应。将反应混合物过滤，将获得的滤液浓缩。浓缩物经柱色谱分离后获得

0.52 克无色半固体物质。

测量此半固体的 FD—质谱，获得 M/e 值为 1738。

图上为此化合物的 ¹H-NMR 图。

从这些分析的结果来看，确定化合物是 R-1'' 三氟甲基庚基 4-[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘酰氧基)苯甲酸基]苯甲酸，是所要求的化合物[举例的化合物(5)]。

实施例 2

R-1'' 三氟甲基庚基 4-(1', 2', 3', 4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸酯的合成

第一步

往第一步中获得的 0.33 克(1 毫克分子)1, 2, 3, 4 四氢正-癸氧基亚萘-2-羧酸、0.30 克(1 毫克分子)4-羟基苯甲酸 R-1'-三氟甲基庚基酯、0.012 克(0.1 毫克分子)4-N,N-二甲氮吡啶和 10 毫升二氯甲烷的混合物中，在室温搅拌下，在一小时内滴加含 0.21 克(1 毫升分子)N,N-二环己基碳二亚胺的 2 毫升二氯甲烷溶液。

在室温下进行 8 小时反应。

将反应混合物过滤，浓缩获得的滤液。

浓缩物用柱色谱法分离后获得 0.58 克无色粘液体。

此化合物的 FD-质谱经测量后获得 M/e 值为 618。

图 2 所示为此化合物的 ¹H-NMR 光谱图。

从这些分析结果，确定化合物是所要求的化合物[举例化合物(13)]，即是 R-1'' 三氟甲基庚基 4-(1', 2', 3', 4'-四氢-6'-正-癸氧基-2'-萘酰氧基)苯甲酸酯。

实施例 3

R-1'' 三氟甲基庚基 4-[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-四氢-6''-正-癸氧基-2''-萘酰氧基)苯甲酸基]苯甲酸酯的合成。

除了将实施例 1 的第一步用的 6-正-癸氧基-亚萘-2-羧酸用 6-

正-庚基氧基-亚萘-2-羧酸来取代获得 0.34 克无色半固体以外，重复实施例 1 的步序。

此半固体的 FD-质谱经测量，M/e 值为 696。

图 3 所示为此化合物的¹H-NMR 图。

从这些分析的结果表看，确定此化合物为所要求的 R-1'' 三氟甲基庚基 4[4'-(1'', 2'', 3'', 4''-四氢-6''-正癸氧基-2''-萘酰氧基) 苯甲酸基]苯甲酸酯(实施例化合物(8))。

实施例 4

各在实施例 1 和 2 中获得的举例化合物(1)、(5)、(8)和(13)对其各做了相转变温度的测量。

获得的结果列于表 3

表 3

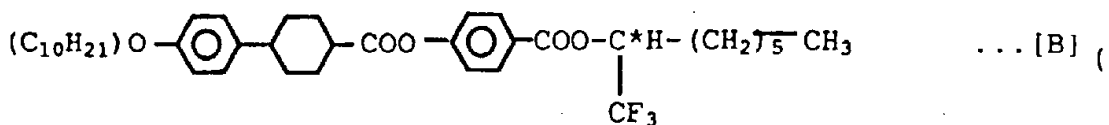
化合物	相转变温度		
	Cry-SmC * 或 SmA	SmC * -SmA	SmA-Iso
(1)	30 °C		72 °C
(5)	40 °C	78 °C	94 °C
(8)	<-30 °C	47 °C	105 °C
(13)	-14 °C		

表 3 中，Cry 表示结晶相，Smc * 表示手性近晶相 C，SmA 表示近晶相 A，而 ISO 表示各向同性液体。

从表 3 清楚看到，化合物(5)和(13)在整个宽温度范围或低于室温下都是显示出液晶相。

接着，将上面提到的羧酸化合物(1)和以下面结构式[B]表示

的化合物，以 50 : 50 的重量比混合在一起，制备本发明的液晶组分。

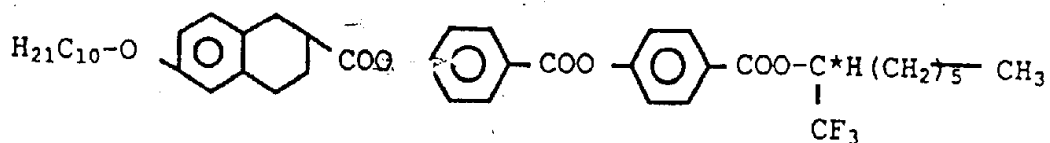


对此组分的相转变温度作了测量，获得的结果列于表 4，结构式[B]的上面提到的化合物的相转变温度也列于表 4。

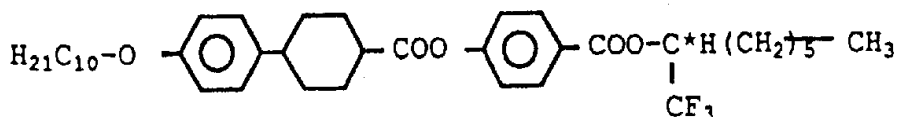
表 4

化合物组分	相转变温度		
	CRY-SmC *	SmC-SmA *	SmA-Iso 或 SmC *
[5]	44 °C	78 °C	94 °C
[5]50wt% + (B)50wt%	<-30 °C	50 °C	72 °C
[B]	26 °C		53 °C

(注)在上表中，化合物[5]有下面结构式



化合物(B)有下面结构式



实施例 5

将液晶组分充入液晶池中制得的液晶元件示于图 6(A)。

此液晶元件的操作温度从 72℃ 到 -30℃，元件的对比度在该温度范围内是稳定的。

实施例 6

表 4 所示结构式 [5] 的羧酸酯化合物，经熔融后注入液晶池的间隙内，在减压下保持所述间隙，所述液晶池由两块，具有 ITO 透明电极的基板构成，每块基板都配有方位控制膜（厚度：150 Å），在基板内表面上的膜是由聚酰亚胺构成（LX1400，日立化成工业公司的产品），如图 6(A) 所示。磨擦聚酰亚胺膜，使得在同一方向上的取向彼此接近平行。将用液晶物质充填的液晶池加热到 120℃，在 120℃ 保持 5 分钟，以 1℃/ 分的降温速度冷却到 60℃，制备出一液晶元件。

此液晶元件的对比度经测量，对比度是 20 液晶池条件。

- (a) 外尺寸：2.5cm 长 × 2.2cm 宽 × 1.5mm 厚
- (b) 基板：0.7mm 厚，材料：玻璃
- (c) 两块基板间距：2 微米
- (d) 侧壁大小：1.8mm 长 × 0.1cm 宽 × 2 微米厚

上述用于评价液晶的液晶池用下述方法制得。

在具有 ITO 透明电极膜的玻璃基板上进行聚酰亚胺涂敷，即用旋涂方法在 ITO 透明电极上涂上聚酰亚胺 LX1400，（日立化成工业公司的产品）。将聚酰亚胺用 N-甲基吡咯烷稀释至 1.2% 溶液，然后将其以 2000rpm 速度作旋涂。将涂好的聚酰亚胺溶液在 325℃ 加热 α 分钟进行固化。由此形成的聚酰亚胺膜厚度为 150 至 200 Å。然后用尼龙布在一个方向磨擦聚酰亚胺膜，由此将它定向能力赋予液晶。

这样制作的涂过聚酰亚胺膜的二块玻璃基板放在一起制作一作

评价用的液晶池用丝网印刷将环氧粘合剂涂敷在涂有聚酰亚胺膜的每块玻璃基板上，使两块基板粘在一起并控制液晶池的间隙。环氧粘合剂是通过混合粘合剂(LCB—304B, EHC 产品), 固化剂(LCB—304B, EHC 产品) 和珠粉(GP—20, EHC 产品) 以 130 : 30 : 3 的比例控制液晶池间隙而制得的。上面提到的一块玻璃基板涂以环氧粘合剂并叠合到另一块玻璃基板上，使得聚酰亚胺膜面对面。环氧粘合剂涂好后在下面的固化条件下固化，即在 50℃ 加热 15 分钟，在 60℃ 15 分钟，在 70℃ 15 分钟，在 80℃ 15 分钟，在 125℃ 30 分钟，在 170℃ 60 分钟。

使用制备的间隙约 2 微米的作为评价用的液晶池对液晶物质进行评价。

本发明中，将液晶物质放在两交叉成直角起偏振器之间，通过旋转液晶元件来测量传输光在亮态和暗态中的强度，并以此计算出 $I(\text{亮态})/I(\text{暗态})$ 之比例，由此确定对比度。

实施例 7

重复实施例 6 制作液晶元件，除了由聚酰亚胺构成的方位控制膜的取向是在彼此相反的方向上且接近平行之外。

获得的液晶元件的对比度经测量为 18。

实施例 8

重复实施例 6 制作液晶元件，除了在有 ITO 透明电极膜的玻璃基板上形成由氧化硅构成的菱形沉积膜所制作的一块基板之外。

菱形沉积膜通过将 SiO_2 加热到 400℃ 并以垂直方向将其沉积到基板上构成，基板偏向水平面 30°。

如此制作的液晶元件，菱形沉积膜的取向和方位控制膜的取向仅仅是在彼此相反的方向上接近平行。

如此获得的液晶元件的对比度经测量为 17。

实施例 9

重复实施例 6 制作液晶元件，只是冷却速度为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。

如此获得的液晶元件的对比度是 29。

实施例 10

重复实施例 6 制作液晶元件，除了用实施例 4 中获得的液晶组分来代替羧酸酯化合物以及冷却速度改为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以外。

如此获得的液晶元件的对比度是 21。

实施例 11

重复实施例 6 制作液晶元件，除了冷却速度改为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以外。

如此获得的液晶元件的对比度是 9。由于采用快速冷却速度，观察到对比度往往比较低。

实施例 12

表 4 中所示结构[5]的羧酸酯化合物经熔融并注入液晶池的间隙内，所述间隙保持在低压下，所述液晶池由两块有 ITO 透明电极的基板构成，每块基板的内表面上配有由聚酰亚胺 LX1400，日立化成工业公司产品) 构成的方位控制膜(厚： 150 \AA)，如图 6(B)所示。对聚酰亚胺膜加以磨擦，使得取向接近彼此平行并处于相同方向。用液晶物质充填的液晶池被加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 5 分钟，以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度冷却到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，由此制备液晶元件。

液晶池条件：

- (a) 外尺寸： 2.5cm 长 \times 2.2cm 宽 \times 1.5mm 厚
- (b) 基板： 0.7mm 厚，材料：玻璃
- (c) 基板间距： $2\text{ }\mu\text{m}$
- (d) 侧壁尺寸： 1.8mm 长 \times 2.2mm 宽 \times $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚

上面提到的液晶池按实施例 6 的方法制作。

将上面提到的充以液晶物质的液晶池放在两块起偏振片之间，两起偏振片的偏振面垂直相交，使得元件中获得最暗态，以此来制

作液晶池。

利用 $30V_{p-p}$ 的三角波来测量传输光的强度，图 7 所示振荡波通过施加 10Hz 的频率而获得，图 8 所示的振荡波通过施加 100Hz 的频率而获得。

从图 7 中可知，应用 10Hz 的三角波，在外加 0V 的时间和外加 +30V(或-30V) 的时间之间，此液晶元件获得了对比度为 34。

从图 8 中可知，应用 100Hz 的三角波，在外加 -12V 的时间和外加 +12V 的时间之间，此液晶元件获得了对比度为 15。

在本发明的元件中，液晶池放在两块起偏振片之间，两起偏振片的偏振面相交成直角，使得在元件中获得最暗态，尤其是应用低频，外加 0V 电压时，可获得最暗态。

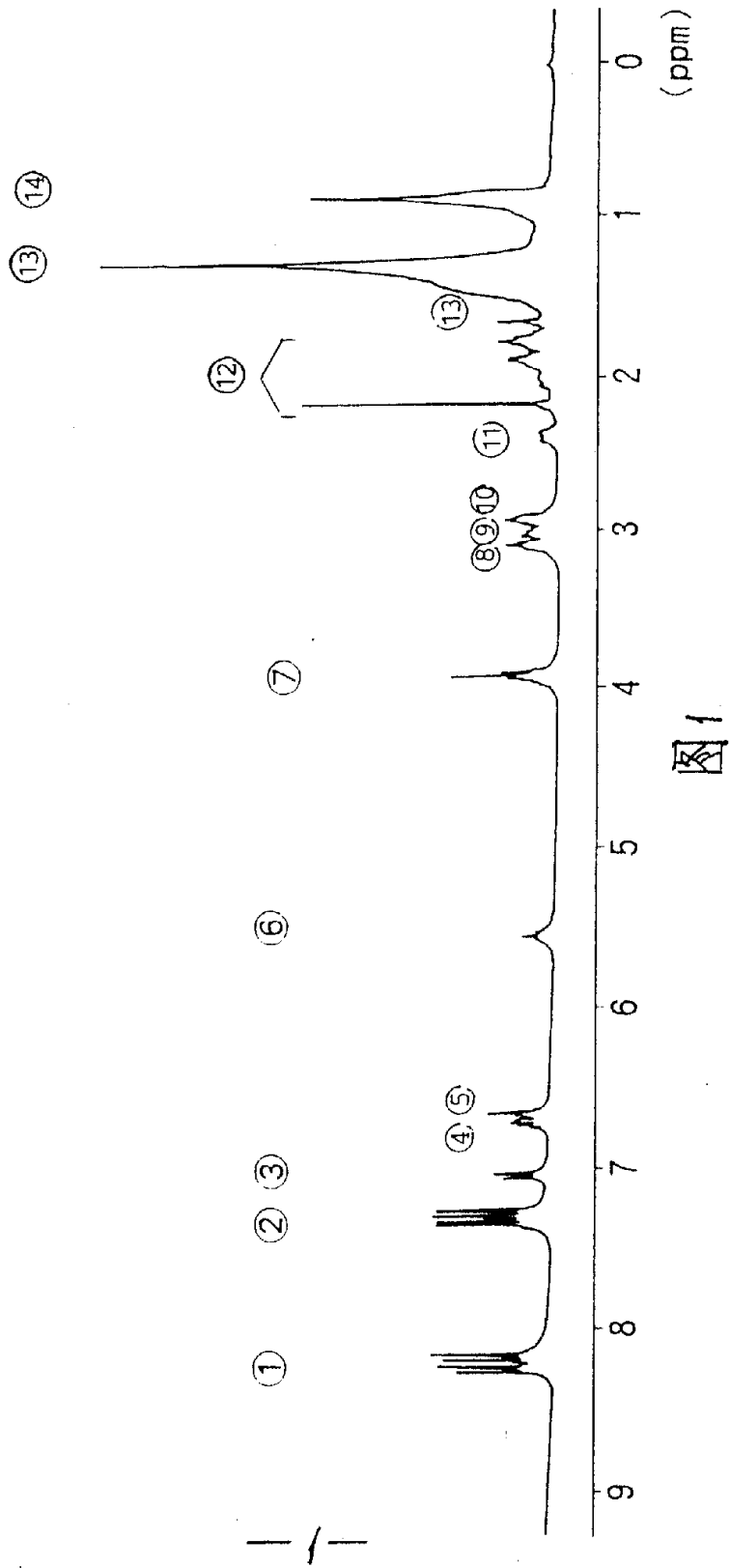
上面提到的对比度，通过改变外加到液晶元件上的电压，测量传输光的暗态和亮态时的强度，并从中计算出 $I(\text{亮态})/I(\text{暗态})$ 之比例来确定之。

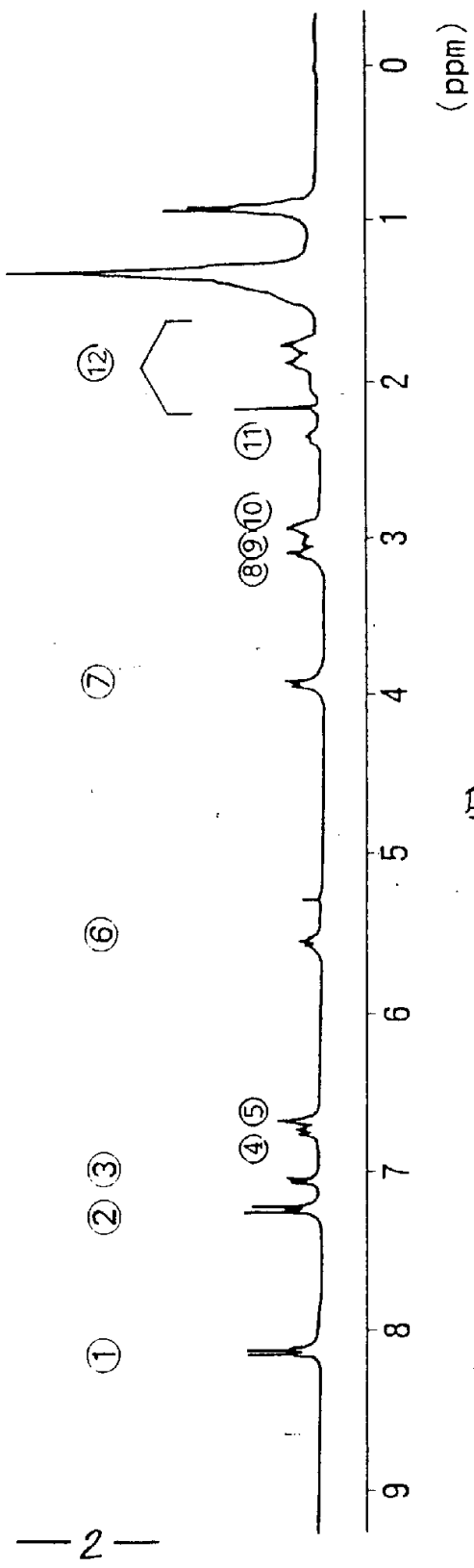
同样，将上面提到的充以液晶物质的液晶池放在两块起偏振片之间，两起偏振片的偏振面交叉成直角，使得元件中获得最亮态，以此来制作液晶池。

利用 $30V_{p-p}$ 的三角波来测量传输光的强度，图 9 所示的振荡波通过应用 10Hz 的频率而获得，图 10 所示的振荡波通过应用 100Hz 的频率而获得。

从上面的结果发现，本发明的液晶元件中，液晶池放在两块起偏振片之间，其偏振面交叉成直角，使得在元件中获得最亮态，尤其是利用高频，能够确保良好的记忆效果。

说明书附图





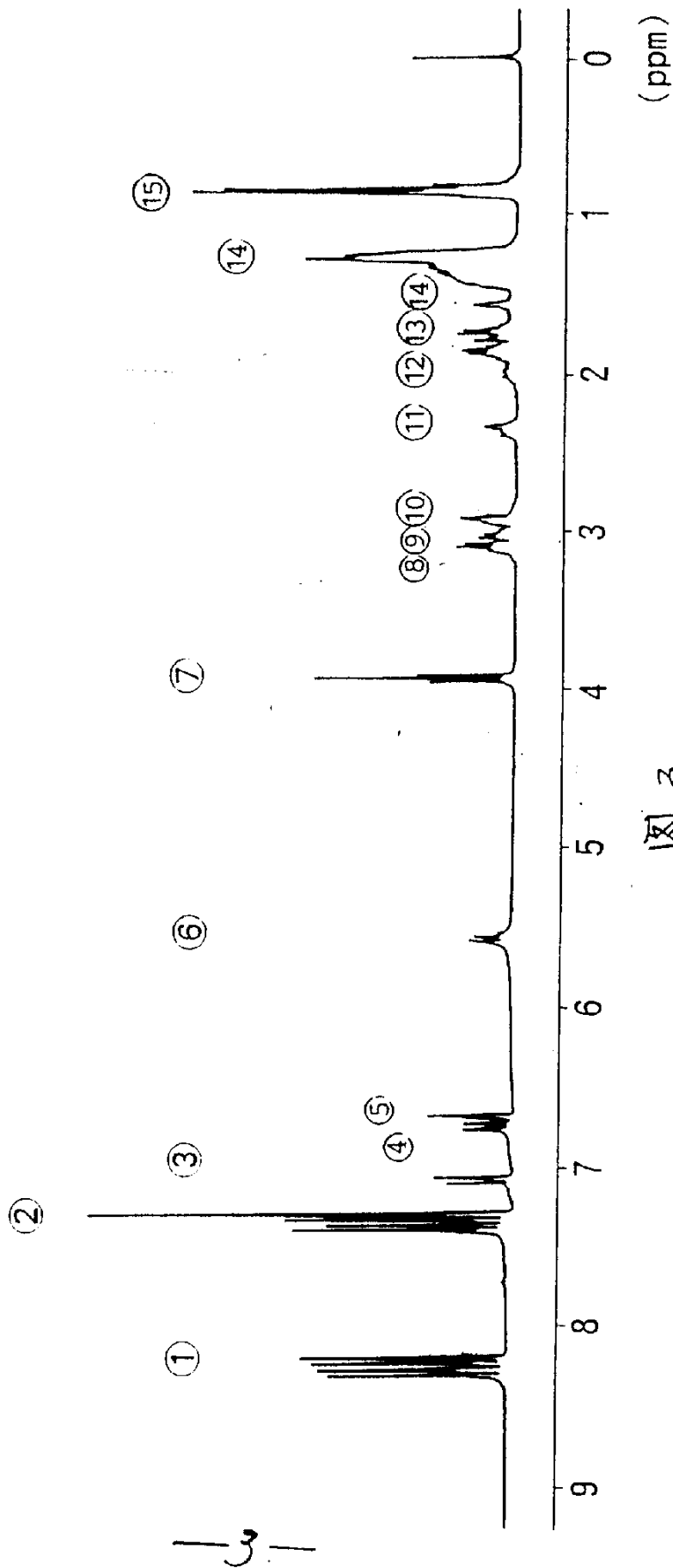


图 3

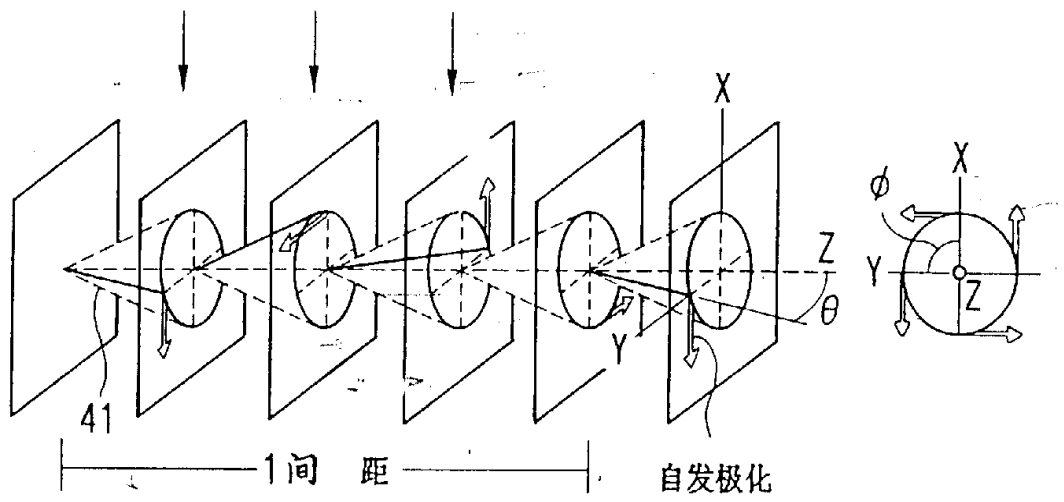


图4

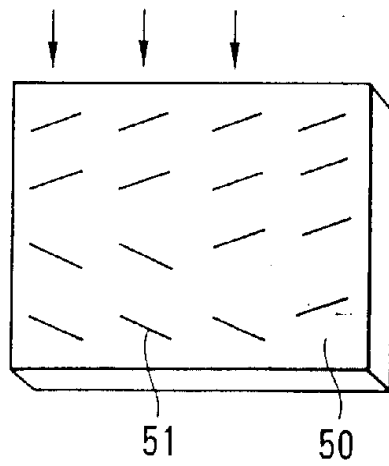
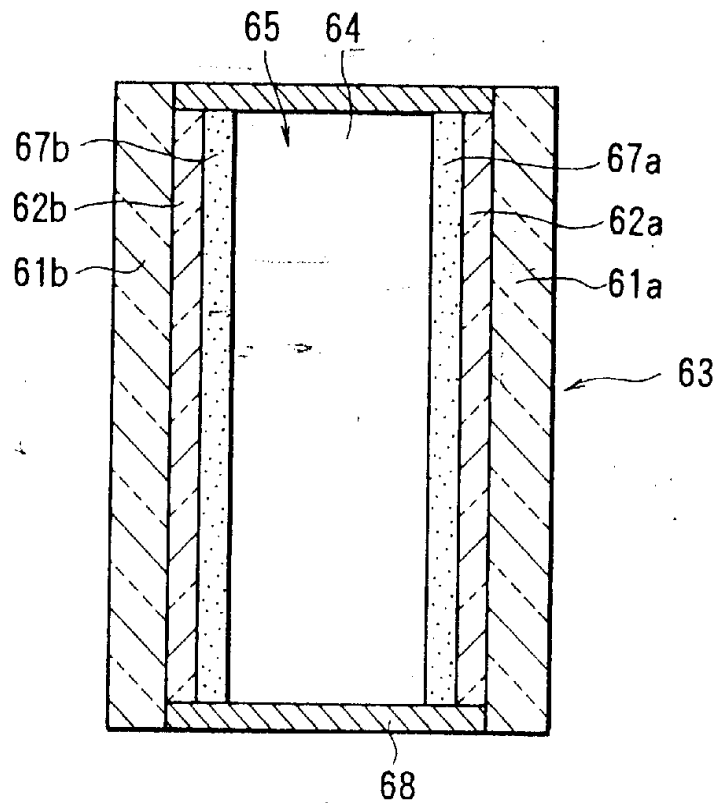
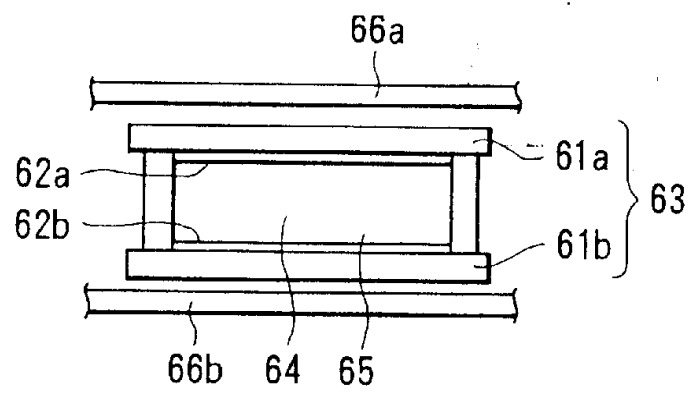


图5

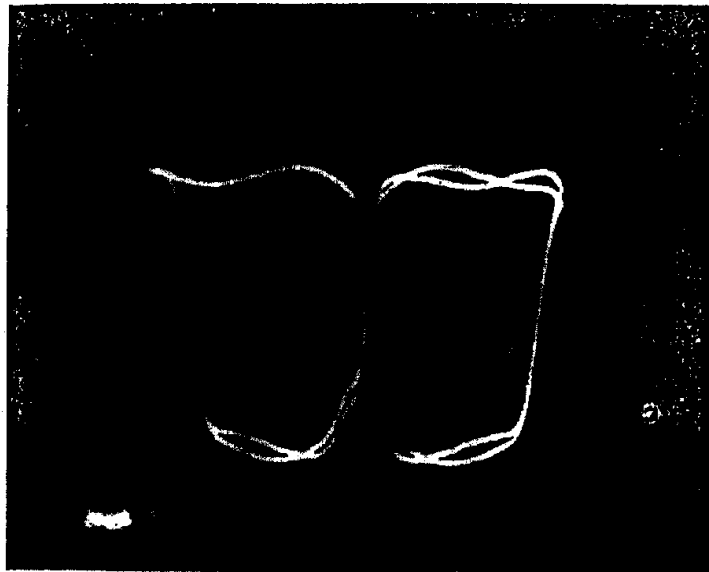


68
 6A



66a
 66b
 64
 65
 63
 6B

透光强度 (a. u.)

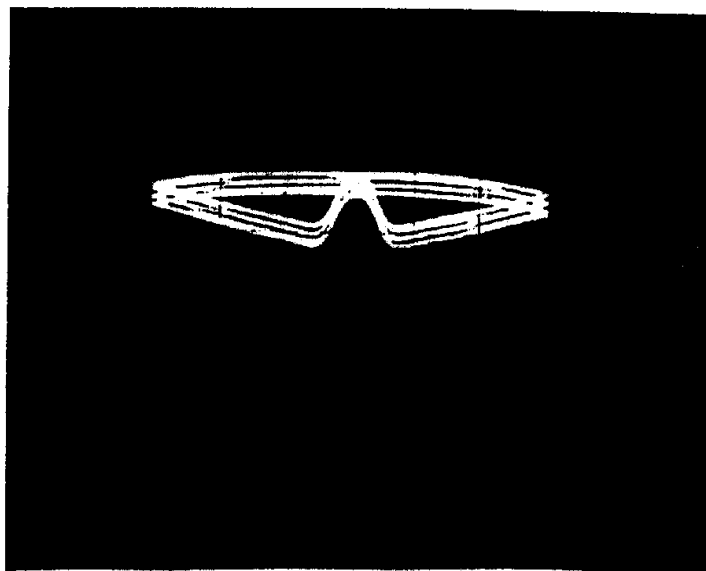


-30V 0 +30V

施加电压
(10赫芝 三角波)

图7

透光强度 (a. u.)

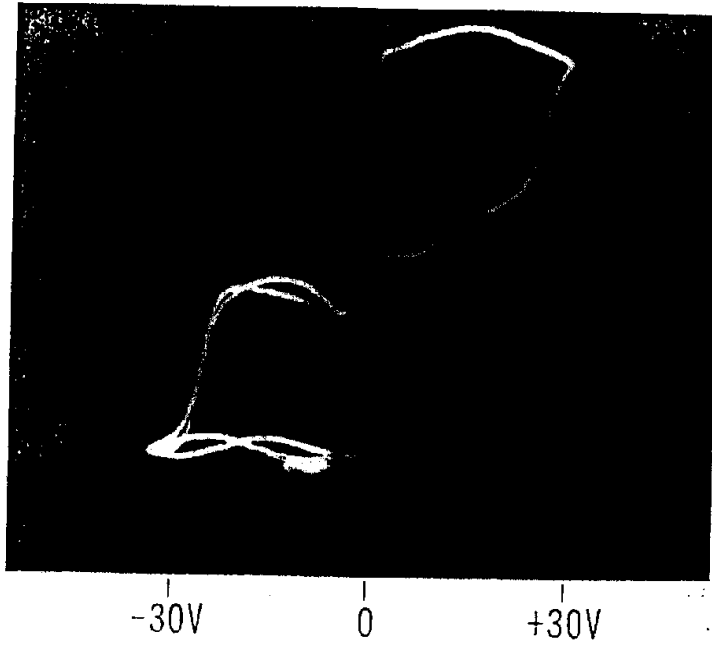


-30V 0 +30V

施加电压
(100赫芝 三角波)

图8

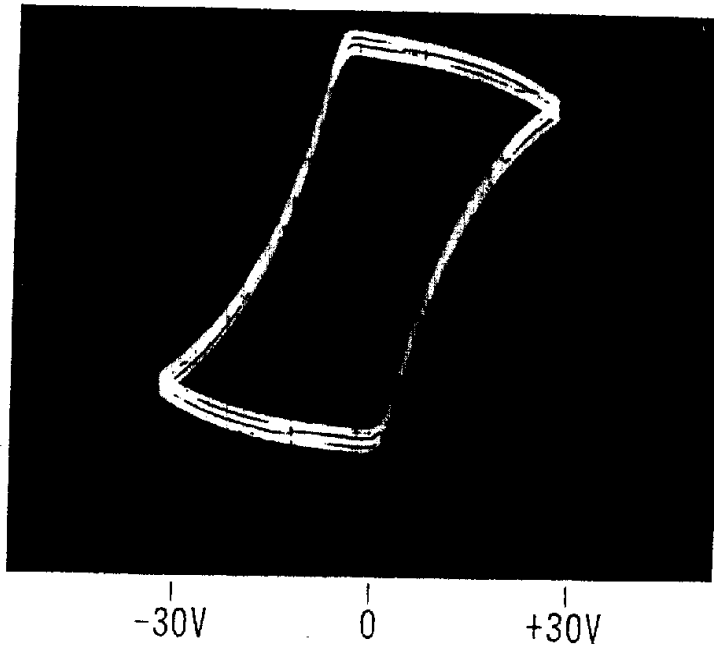
透光强度 (a. u.)



施加电压
(10赫芝 三角波)

图9

透光强度 (a. u.)



施加电压
(100赫芝 三角波)

图10