



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I526523 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：099136582

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. :            **C09K19/08 (2006.01)**                    **C09K19/14 (2006.01)**  
                           **C09K19/20 (2006.01)**                    **C09K19/32 (2006.01)**  
                           **C09K19/34 (2006.01)**                    **C09K19/38 (2006.01)**  
                           **G02F1/13 (2006.01)**

(30)優先權：2009/11/18            日本                                    2009-263173

(71)申請人：艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION    (JP)  
                          日本

(72)發明人：松本健 MATSUMOTO, KEN (JP) ; 入澤正福 IRISAWA, MASATOMI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW    200920822A

WO    2009/122868A1

審查人員：黃振東

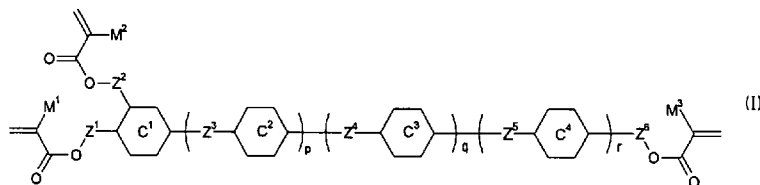
申請專利範圍項數：8 項    圖式數：0    共 55 頁

(54)名稱

含有聚合性化合物之液晶組合物及使用該液晶組合物之液晶顯示元件

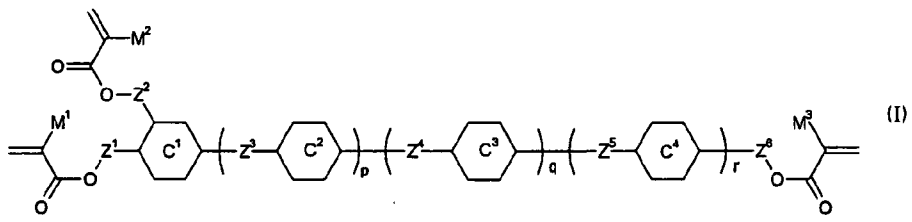
(57)摘要

本發明之液晶組合物係使介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之向列型液晶組合物含有下述通式(I)所示之聚合性化合物而成。式中，環  $C^1$  表示苯-1,2,4-三基等，環  $C^2\sim C^4$  表示 1,4-伸苯基、萘-2,6-二基等， $M^1\sim M^3$  表示氫原子或甲基， $Z^1$  及  $Z^2$  為直接鍵結、 $-L^1-$ 、 $-L^1O-$ 、 $-L^1O-CO-$ 等， $Z^6$  為直接鍵結、 $-L^2-$ 、 $-OL^2-$ 、 $-O-COL^2-$ 等， $Z^1$ 、 $Z^2$  及  $Z^6$  之至少任一者不為直接鍵結， $L^1$  及  $L^2$  表示 C1~10 伸烷基， $Z^3\sim Z^5$  表示直接鍵結、酯鍵等， $p$ 、 $q$  及  $r$  為 0 或 1，且  $1\leq p+q+r\leq 3$ 。



特徵化學式：

化學式 (I)



# 發明專利說明書公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99136582

※申請日：99.10.26

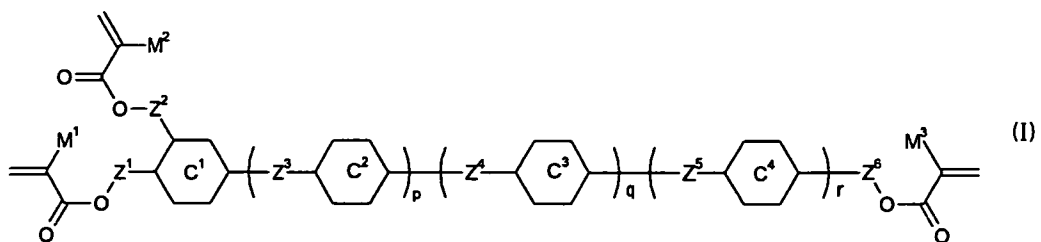
※IPC 分類：C09K

一、發明名稱：(中文/英文)

含有聚合性化合物之液晶組合物及使用該液晶組合物之液晶顯示元件

二、中文發明摘要：

本發明之液晶組合物係使介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之向列型液晶組合物含有下述通式(I)所示之聚合性化合物而成。式中，環 $C^1$ 表示苯-1,2,4-三基等，環 $C^2\sim C^4$ 表示1,4-伸苯基、萘-2,6-二基等， $M^1\sim M^3$ 表示氫原子或甲基， $Z^1$ 及 $Z^2$ 為直接鍵結、 $-L^1-$ 、 $-L^1O-$ 、 $-L^1O-CO-$ 等， $Z^6$ 為直接鍵結、 $-L^2-$ 、 $-OL^2-$ 、 $-O-COL^2-$ 等， $Z^1$ 、 $Z^2$ 及 $Z^6$ 之至少任一者不為直接鍵結， $L^1$ 及 $L^2$ 表示C1~10伸烷基， $Z^3\sim Z^5$ 表示直接鍵結、酯鍵等， $p$ 、 $q$ 及 $r$ 為0或1，且 $1\leq p+q+r\leq 3$ 。



三、英文發明摘要：

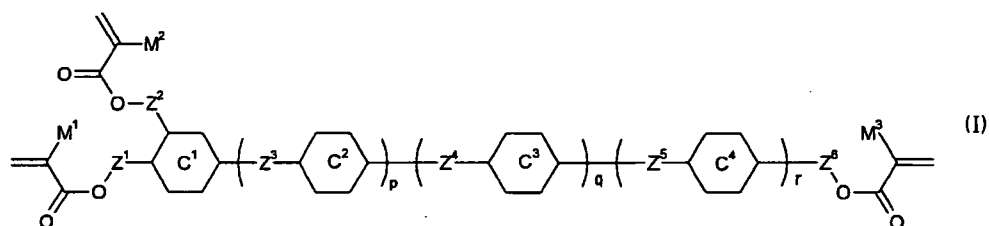
## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

化學式 (I)



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將具有(甲基)丙烯醯基作為聚合性基之聚合性化合物添加至特定之液晶組合物中而成之液晶組合物、及以基板夾持該液晶組合物所製作之光電顯示元件。

### 【先前技術】

迄今為止製造有多種利用作為液晶化合物之特性的光學(折射率)各向異性( $\Delta n$ )(以下，有時簡稱為「 $\Delta n$ 」)或介電各向異性( $\Delta \epsilon$ )(以下，有時簡稱為「 $\Delta \epsilon$ 」)之液晶顯示元件，以鐘錶為代表，廣泛利用於計算器、各種測定設備、汽車用面板、文字處理機、個人數位助理、行動電話、印表機、電腦、電視等，需求亦逐年增高。液晶化合物有位於固體相與液體相中間之固有之液晶相，其相形態大致分為向列相、層列相及膽固醇相，該等之中，現在於顯示元件用途中利用的最廣泛的是向列相。又，在應用於液晶顯示元件之方式之中，作為顯示方式，其代表性者可舉出TN(扭轉向列型)型、STN(超扭轉向列型)型、DS(動態光散射)型、GH(賓主)型、IPS(橫向電場切換)型、OCB(光學補償雙折射)型、ECB(電控雙折射)型、VA(垂直配向)型、CSH(彩色超垂直配向)型、或者FLC(鐵電性液晶)等。又，作為驅動方式，一般為先前之靜態驅動至多工驅動，單純矩陣方式、最近藉由TFT(薄膜電晶體)或MIM(金屬-絕緣體-金屬)所驅動之主動矩陣(AM)方式成為主流。

先前，作為AM方式之液晶顯示器，主流為使介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為正之液晶材料於水平且對向之基板間以扭轉90度之方式配向於基板面上之TN型液晶顯示裝置。然而，該TN型具有視角狹窄之問題，而進行應對廣視角化之各種研究。

作為不同於TN型之方式，而開發VA型，其中開發如非專利文獻1或非專利文獻2中記載之MVA型、EVA型，成功地大幅度改善視角特性。該等係如下方式：使介電各向異性為負之液晶材料於兩基板間垂直配向，且藉由設置於基板表面之突起或狹縫而規定施加電壓時之液晶分子之傾斜方向。又，最近，如專利文獻1中所記載，亦提出有如下液晶顯示裝置等：將含有藉由光或熱而聚合之單體或寡聚物等之液晶材料密封於基板間，一面調整施加於液晶層之電壓一面使聚合性成分聚合，並決定液晶之配向方向，該等稱為PS(高分子穩定化)型或PSA(高分子穩定化配向)型液晶顯示器。為改善MVA等液晶顯示裝置中之光透過率與應答速度之間的平衡，PS(A)之技術作為PSA-VA型(或PS-VA型)而進行開發。

如此進行應對廣視角化之研究，如今於筆記型電腦、監視器、進而以電視為代表之大型液晶顯示裝置中之應用已實用化。然而，該等液晶顯示元件存在對於電場之應答速度較慢之難點，關於應答速度之要求仍然較少。尤其是對

於用於動態圖像顯示之電視等要求高速化。為於液晶顯示元件中進行高精細且高品質之顯示，而必須開發、使用應答速度較快之液晶。

又，以固定幀週期進行驅動之情形時，為獲得對比度良好之顯示，而期望液晶顯示元件中之電壓保持率(幀週期間之電壓保持率)較高。尤其是於如專利文獻1所記載對液晶材料施加光或熱等能量之情形時，有伴隨化合物之劣化而電壓保持率下降之虞。針對此種問題，因若減小使聚合性化合物聚合時之光或熱等能量，則抑制化合物之劣化，故期望聚合性化合物之聚合反應性較高者。

又，於聚合性化合物之聚合反應性較低之情形時，因目標液晶顯示元件之應答速度變慢之效果變小，又，未反應聚合性化合物隨後聚合，故有電壓-透過率特性發生變化之虞，因此期望聚合性化合物之聚合反應性較高。

於專利文獻1中，揭示有減少殘像之VA液晶顯示裝置及其中使用之組合物，於專利文獻2及3中，揭示有導入有三官能(甲基)丙烯醯基作為聚合性基之聚合性化合物，但關於反應性並無記載。於專利文獻4中，揭示有提供電壓保持率較高之VA液晶顯示元件之配向膜，但即便使用該等亦無法獲得滿足之應答速度。於專利文獻5及6中，揭示有VA液晶組合物，但並無使用導入有(甲基)丙烯醯基作為聚合性基之聚合性化合物之記載。於專利文獻7中，揭示有聚合性化合物，但關於作為具有負介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )之液晶組合物而使用之內容既無記載亦無暗示。又，具有三官

能(甲基)丙烯酸酯基作為聚合性基之化合物存在溶解性較差之問題。

於PSA-VA型液晶顯示器中，以施加電壓之狀態使聚合性化合物聚合。該聚合物發揮MVA型中之突起之作用，規定施加電壓時之分子傾斜方向。因此，藉由進行分子配向區域之分割，而能夠與MVA型等同樣地擴大視角。又，於MVA型中，由於其突起而使對入射光之透明性下降，期望改善亮度、對比度，於PSA型中由於不需要突起，故該等之特性提昇，並且可簡化製造步驟。於PSA型中，聚合性化合物之固定化較為重要，因此要求高反應性。然而，迄今為止已知之聚合性化合物，因溶解性較低，故於液晶組合物中析出，或反應性較低，因此存在電壓保持率下降或提高目標顯示元件之應答速度之效果較小等問題。又，即便聚合性基之反應性提高，亦存在產生VT(Threshold-Voltage，閾值電壓)漂移(透過率行為相對於電壓之變化)、使液晶顯示元件之可靠性下降之問題。於專利文獻8~10中，關於PS(A)之技術有所揭示。

#### 先前技術文獻

#### 專利文獻

[專利文獻1]日本專利特開2003-307720號公報

[專利文獻2]日本專利特開2004-182949號公報

[專利文獻3]日本專利特開2004-277488號公報

[專利文獻4]日本專利特開2006-215184號公報

[專利文獻5]日本專利特開2005-48007號公報

[專利文獻6]日本專利特開2007-23071號公報

[專利文獻7]日本專利特開2007-119415號公報

[專利文獻8]日本專利特開2008-116931號公報

[專利文獻9]日本專利特開2009-132718號公報

[專利文獻10]國際公開第2009/104468號

### 非專利文獻

[非專利文獻1]「液晶」vol.3、No.2、117(1999年)

[非專利文獻2]「液晶」vol.3、No.4、272(1999年)

### 【發明內容】

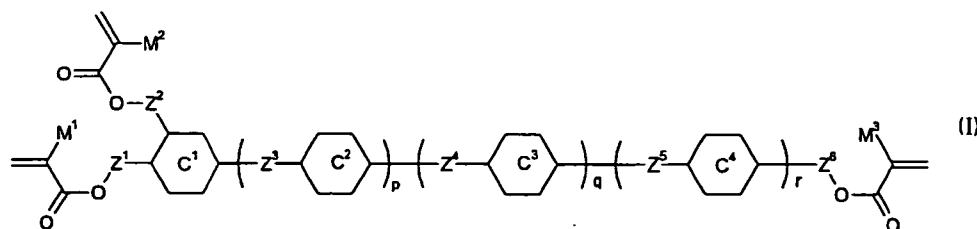
#### 發明所欲解決之問題

因此，本發明之目的在於提供一種液晶組合物，其可在於照射紫外線等能量線後電壓保持率不下降之情況下，提供能夠高速應答且可靠性較高之液晶顯示元件。

#### 解決問題之技術手段

本發明藉由提供一種液晶組合物而達成上述目的，該液晶組合物係使介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之向列型液晶組合物含有下述通式(I)所示之聚合性化合物而成：

[化1]



(式中，環 $C^1$ 表示苯-1,2,4-三基、環己烷-1,2,4-三基或萘-1,2,6-三基，環 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 分別獨立地表示1,4-伸苯基、

1,4-伸環己基或萘-2,6-二基，該等環 $C^1$ 、 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 之氫原子可由作為取代基之碳原子數1~3之烷基、碳原子數1~3之烷氧基、碳原子數1~3之醯基或鹵素原子取代，

$M^1$ 、 $M^2$ 及 $M^3$ 分別獨立地表示氫原子或甲基，

$Z^1$ 及 $Z^2$ 分別獨立為直接鍵結、 $-L^1-$ 、 $-L^1O-$ 、 $-L^1O-CO-$ 、 $-L^1CO-O-$ 或 $-L^1O-CO-O-$ ， $Z^6$ 為直接鍵結、 $-L^2-$ 、 $-OL^2-$ 、 $-O-COL^2-$ 、 $-CO-OL^2-$ 或 $-O-CO-OL^2-$ ， $Z^1$ 、 $Z^2$ 及 $Z^6$ 之至少任一者不為直接鍵結， $L^1$ 及 $L^2$ 分別獨立地表示可具有支鏈之碳原子數1~10之伸烷基，該伸烷基可由氧原子中斷1~3次，該中斷係氧原子不相鄰，

$Z^3$ 、 $Z^4$ 及 $Z^5$ 分別獨立地表示直接鍵結、酯鍵、醚鍵、既可具有支鏈亦可具有不飽和鍵之碳原子數2~8之伸烷基、或包含該等之組合之連結基，

$p$ 、 $q$ 及 $r$ 分別獨立為0或1，且 $1 \leq p+q+r \leq 3$ 。

又，本發明提供一種光電顯示元件，其係將上述液晶組合物以具備用以對液晶分子施加電壓之電極之一對基板夾持於至少其中一塊基板上後，對該液晶組合物照射能量線，使該液晶組合物所含有之上述通式(I)所示之聚合性化合物聚合而成。

### 發明之效果

本發明之液晶組合物即便照射紫外線等能量線，亦不會使電壓保持率下降，可製成能夠高速應答之液晶顯示元件。又，若使用本發明之液晶組合物製作液晶顯示元件，則藉由照射能量線所形成之聚合物於液晶組合物中不易運

動，液晶顯示元件之可靠性提高。

### 【實施方式】

以下，關於本發明，對其較佳之實施形態進行詳細說明。

本發明之液晶組合物較佳為相對於介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之向列型液晶組合物100質量份含有0.01~3質量份之上述通式(I)所示之聚合性化合物，更佳為相對於該向列型液晶組合物100質量份含有0.05~2質量份之該聚合性化合物。若該聚合性化合物未滿0.01質量份，則有應答速度變慢之虞，若超過3質量份，則有溶解性變差之虞。進而，若相對於該向列型液晶組合物100質量份，該聚合性化合物為0.05~1質量份，則電壓保持率特別良好，故更佳。

作為可取代上述通式(I)中之 $C^1$ 、 $C^2$ 及 $C^3$ 所示之環的氫原子之碳原子數1~3之烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基，作為碳原子數1~3之烷氧基，可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基，作為碳原子數1~3之醯基，可舉出甲醯基、乙醯基、丙醯基，作為可取代上述通式(I)中之 $C^1$ 、 $C^2$ 及 $C^3$ 所示之環的氫原子之鹵素原子，可舉出氟、氯、溴、碘。

為更加確實地發揮本發明之效果，關於環 $C^1$ ~環 $C^4$ ，較佳為環 $C^1$ 為苯-1,2,4-三基，環 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 分別獨立為可由上述取代基取代之1,4-伸苯基或萘-2,6-二基。

作為上述通式(I)中之 $L^1$ 及 $L^2$ 所示之可具有支鏈之碳原子數1~10之伸烷基，可舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞

甲基、四亞甲基、丁烷-1,3-二基、2-甲基丙烷-1,3-二基、2-甲基丁烷-1,3-二基、戊烷-2,4-二基、戊烷-1,4-二基、3-甲基丁烷-1,4-二基、2-甲基戊烷-1,4-二基、五亞甲基、六亞甲基、七亞甲基、八亞甲基、九亞甲基、十亞甲基等。

作為上述通式(I)中之 $Z^3$ 、 $Z^4$ 及 $Z^5$ 所示之直接鍵結、酯鍵、醚鍵、既可具有支鏈亦可具有不飽和鍵之碳原子數2~8之伸烷基、或包含該等之組合之連結基，可舉出  
 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_a-\text{O}-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b-$ 、或 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b-$ 等。再者，上述a表示2~8之整數，上述b表示1~3之整數。

於本發明之液晶組合物中，作為上述聚合性化合物，於上述通式(I)中， $Z^1$ 及 $Z^2$ 係與 $Z^6$ 不同之基或 $L^1$ 與 $L^2$ 係不同之基之任一者之聚合性化合物； $Z^1$ 、 $Z^2$ 及 $Z^6$ 中之一者或兩者為直接鍵結之聚合性化合物； $p+q+r$ 為1或2之聚合性化合物； $Z^3$ 、 $Z^4$ 及 $Z^5$ 全部為酯鍵之聚合性化合物； $L^1$ 或 $L^2$ 為碳原子數2~8之伸烷基之聚合性化合物；環 $C^1$ 、環 $C^2$ 、環 $C^3$ 及環 $C^4$ 之1個以上之氫原子由碳原子數1~3之烷基、碳原子數1~3之烷氧基、碳原子數1~3之醯基或鹵素原子取代之聚合性化合物對上述向列型液晶組合物之溶解性良好，故較

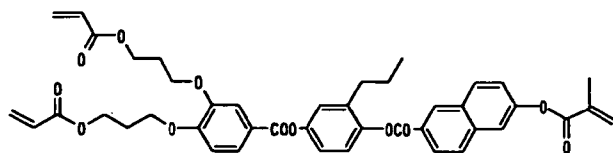
佳。該等之中，特佳為 $Z^1$ 及 $Z^2$ 係與 $Z^6$ 不同之基或 $L^1$ 與 $L^2$ 係不同之基之任一者之聚合性化合物； $Z^3$ 、 $Z^4$ 及 $Z^5$ 之全部為酯鍵之聚合性化合物。

又，若使用於上述通式(I)中， $p+q+r$ 為1或2之聚合性化合物； $M^1$ 、 $M^2$ 及 $M^3$ 全部為甲基之聚合性化合物，則可靠性特別優異，故更佳。

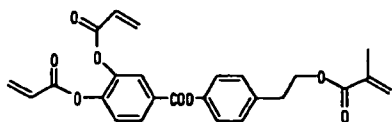
作為上述通式(I)所示之聚合性化合物之具體例，可舉出以下所示之結構之化合物。但是，本發明並不受以下化合物限制。

### [化2]

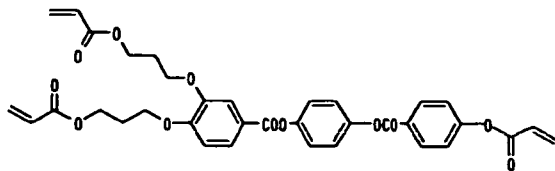
聚合性化合物 No. 1



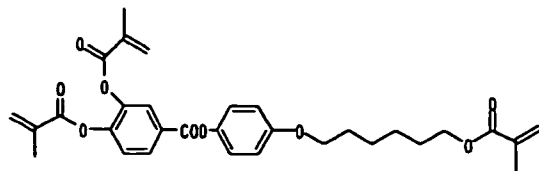
聚合性化合物 No. 2



聚合性化合物 No. 3

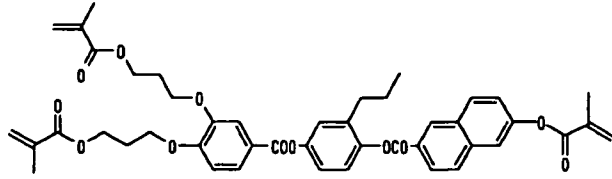


聚合性化合物 No. 4

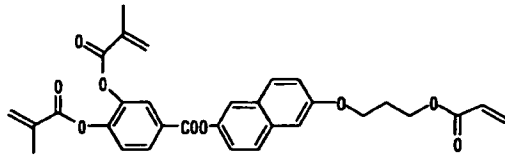


## [化 3]

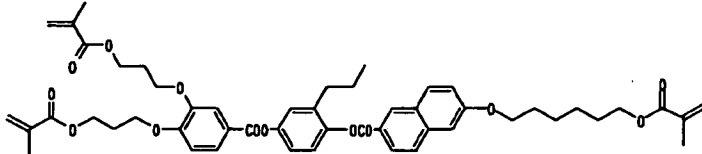
聚合性化合物No. 5



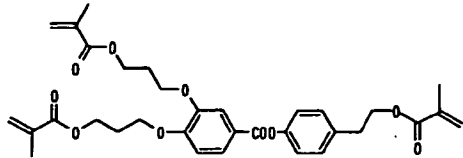
聚合性化合物No. 6



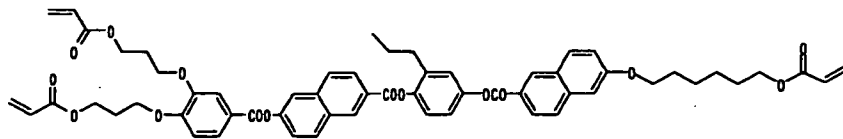
聚合性化合物No. 7



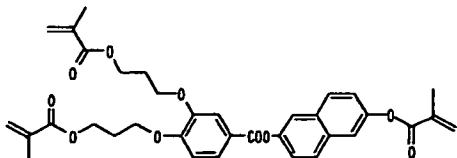
聚合性化合物No. 8



聚合性化合物No. 9

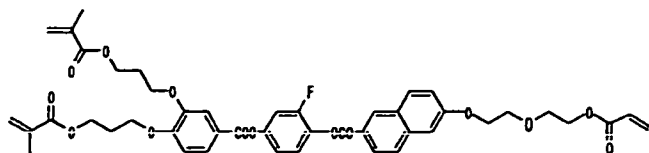


聚合性化合物No. 10

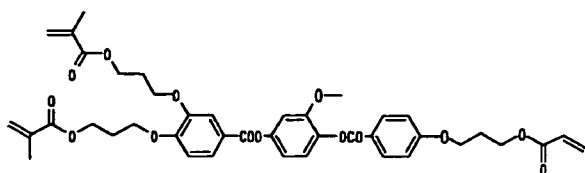


## [化 4]

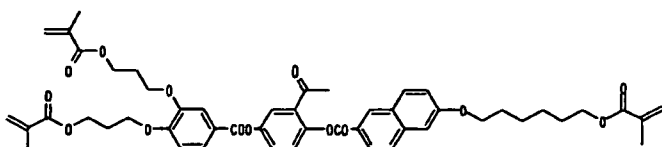
聚合性化合物No. 11



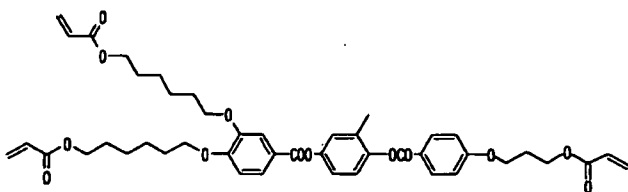
聚合性化合物No. 12



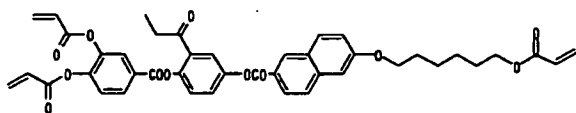
聚合性化合物No. 13



聚合性化合物No. 14

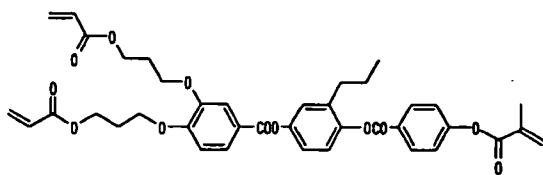


聚合性化合物No. 15

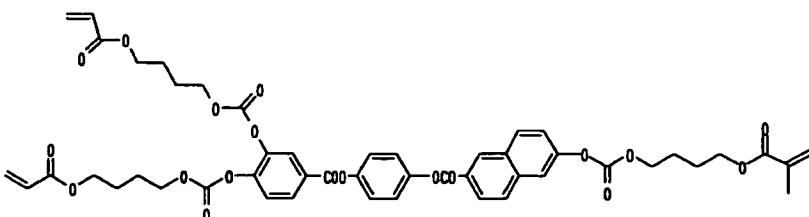


## [化 5]

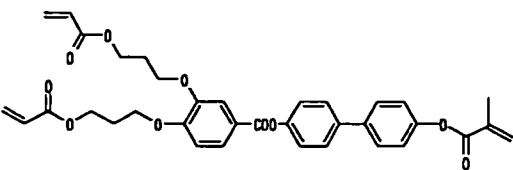
聚合性化合物No. 16



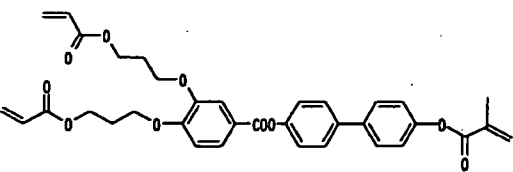
聚合性化合物No. 17



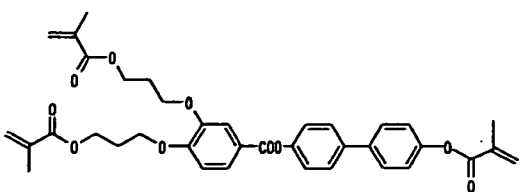
聚合性化合物No. 18



聚合性化合物No. 18

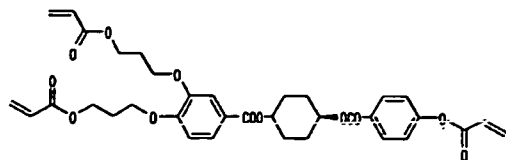


聚合性化合物No. 20

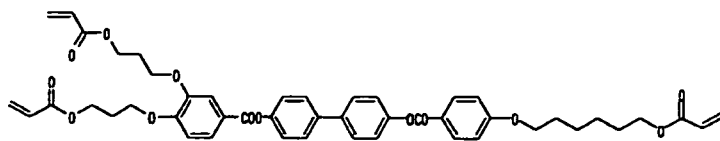


## [化 6]

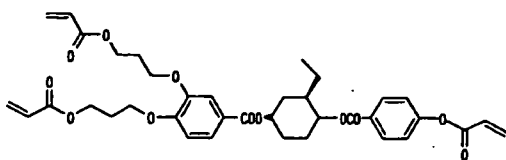
聚合性化合物 No. 21



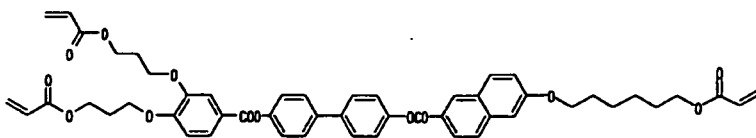
聚合性化合物 No. 22



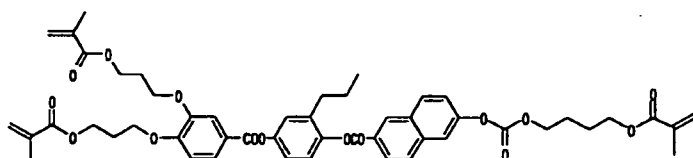
聚合性化合物 No. 23



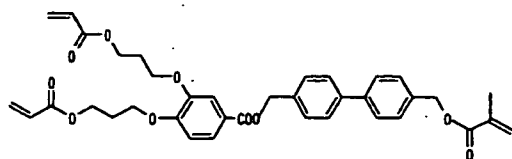
聚合性化合物 No. 24



聚合性化合物 No. 25

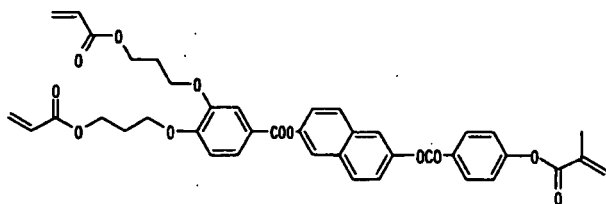


聚合性化合物 No. 26

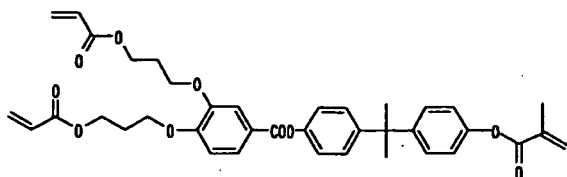


[化 7]

聚合性化合物 No. 27



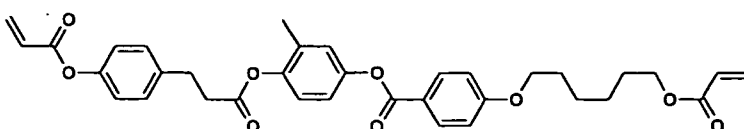
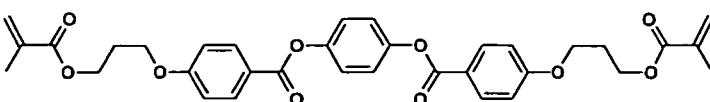
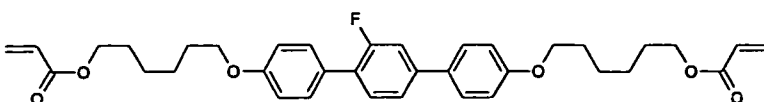
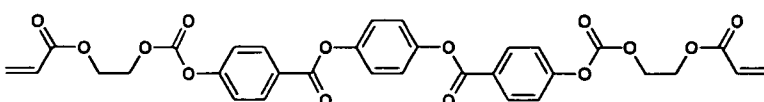
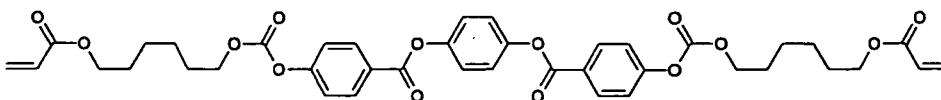
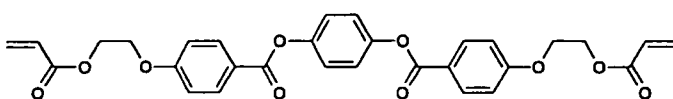
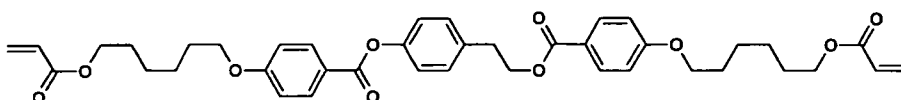
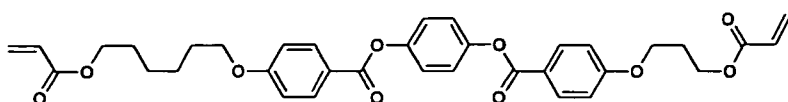
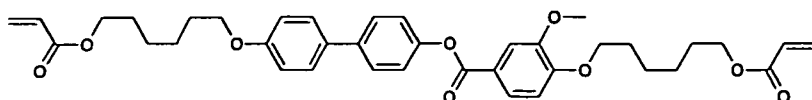
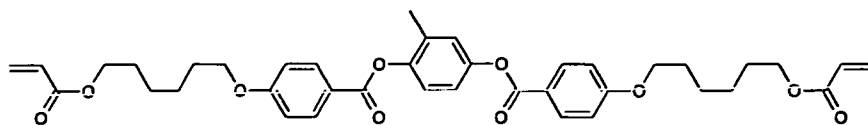
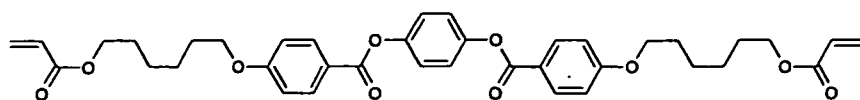
聚合性化合物 No. 28



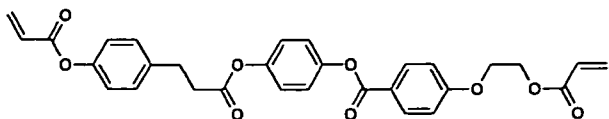
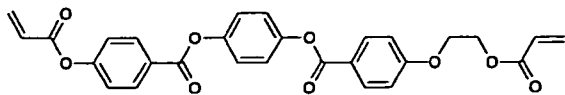
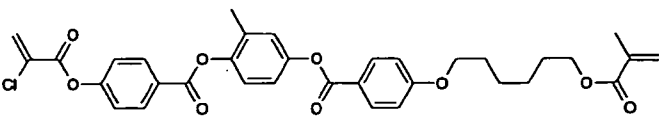
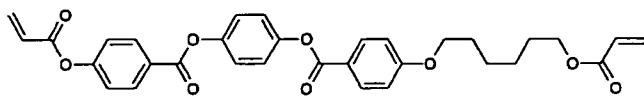
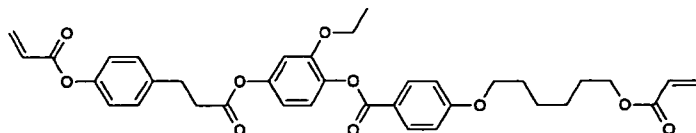
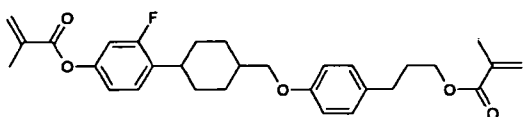
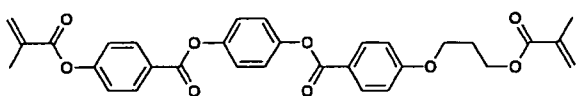
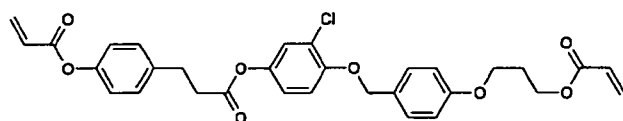
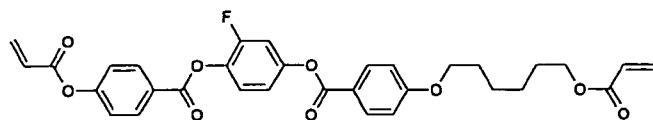
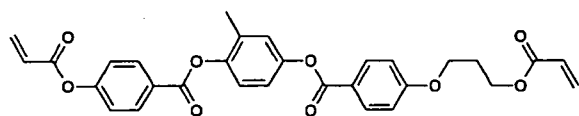
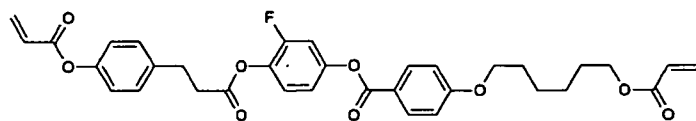
上述通式(I)所示之聚合性化合物，其合成方法並無特別限制，可藉由先前公知之反應而合成。

含有上述聚合性化合物之本發明之液晶組合物中，除上述通式(I)所示之三官能化合物以外，亦可使用二官能化合物作為具有聚合性官能基之化合物。作為該二官能化合物，通常可使用一般使用者，作為其具體例，並無特別限制，可舉出日本專利特開 2005-15473 號公報之段落 [0172]~[0314]中舉出之化合物、或以下所示之化合物等。再者，該二官能化合物相對於上述通式(I)所示之三官能化合物，可含有 0~95 質量%，較佳為 0~70 質量%，進而較佳為 0~50 質量%。但是，若含有 95 質量%以上，則聚合性化合物之反應性下降，故不佳。

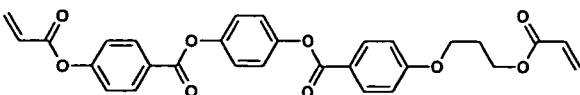
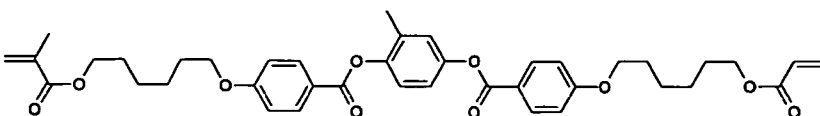
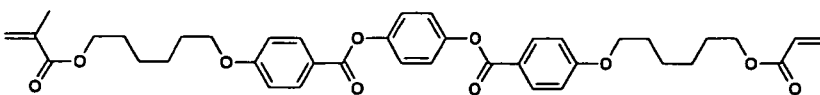
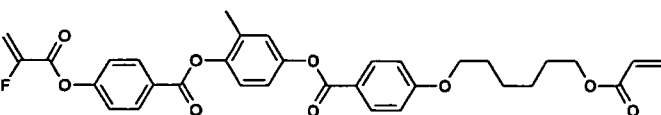
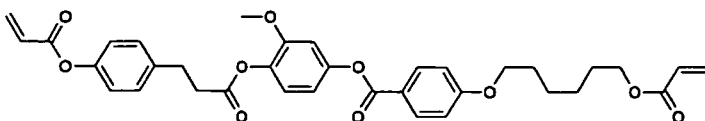
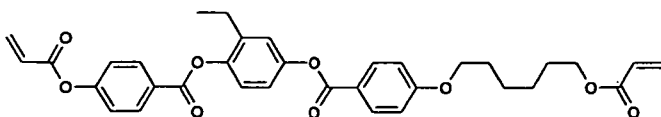
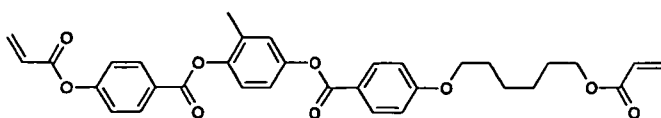
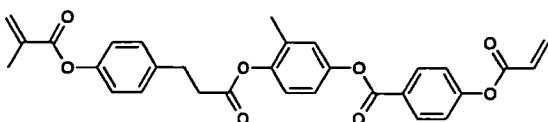
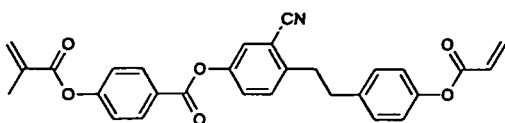
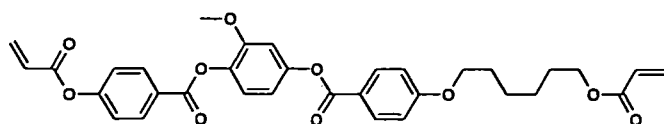
[化 8]



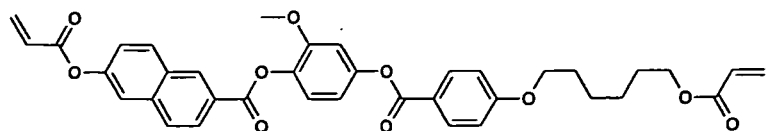
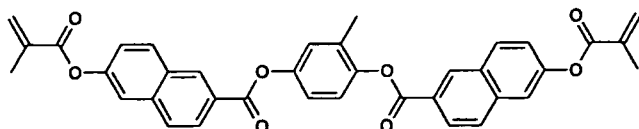
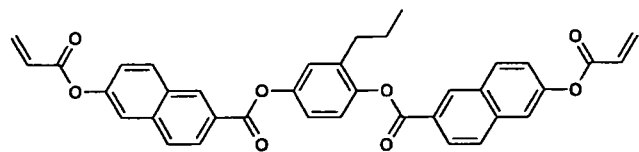
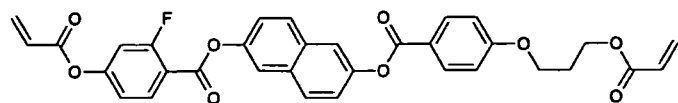
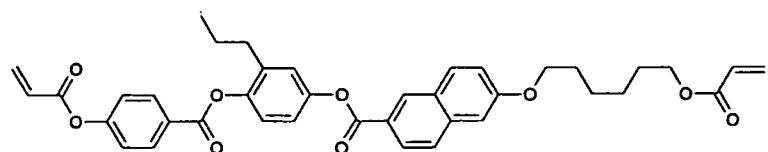
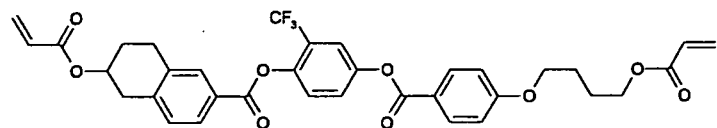
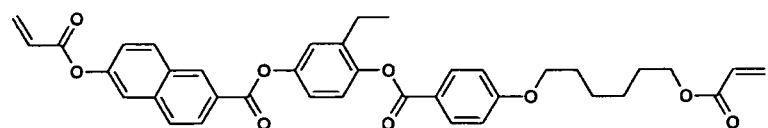
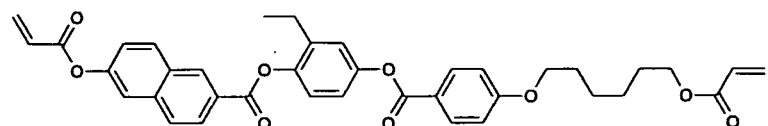
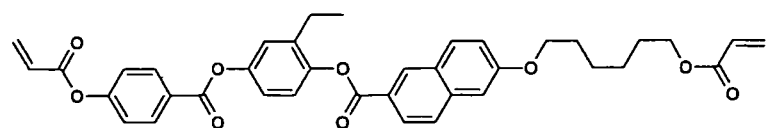
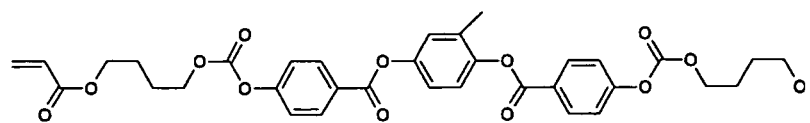
## [化9]



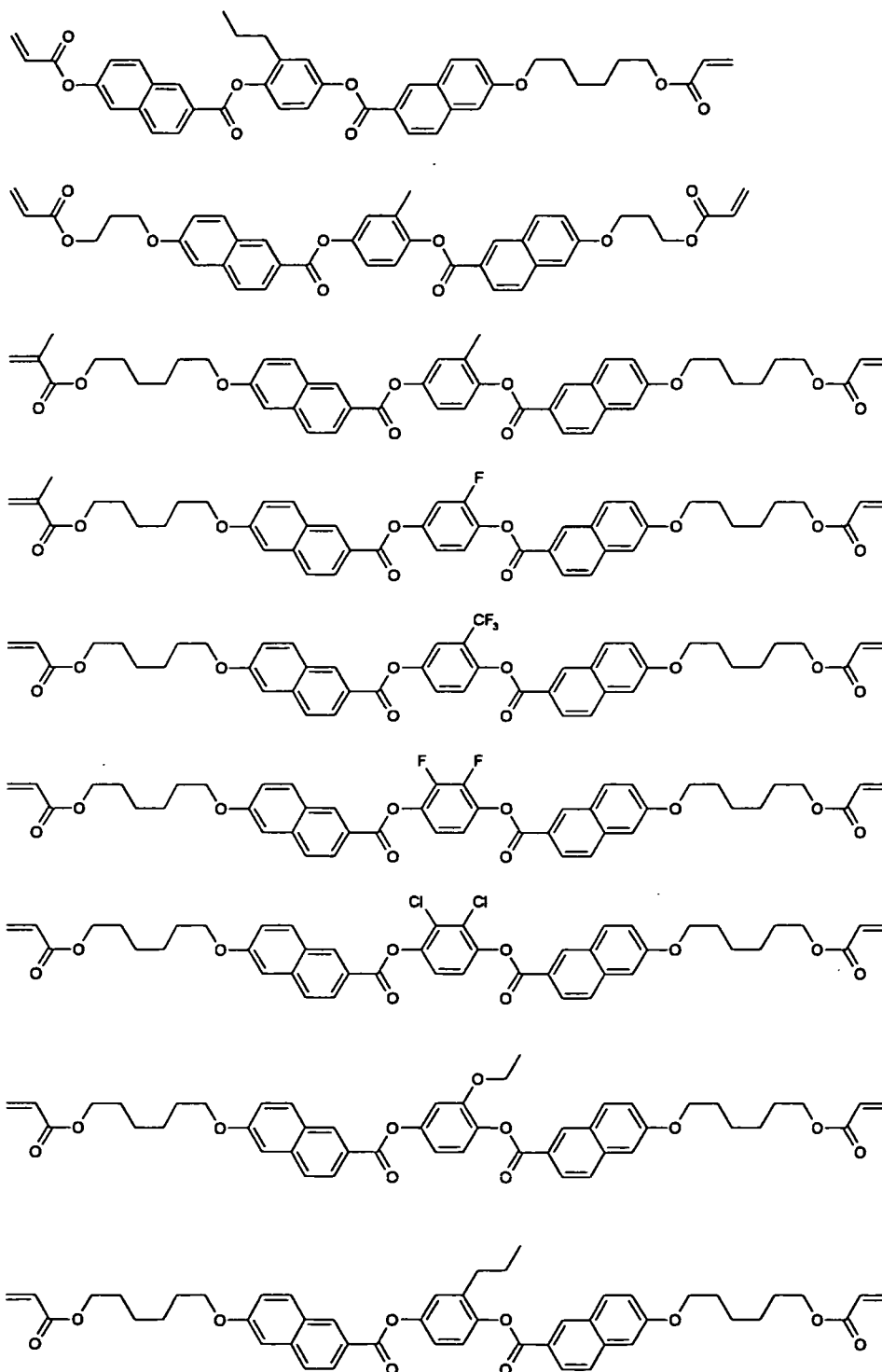
## [化 10]



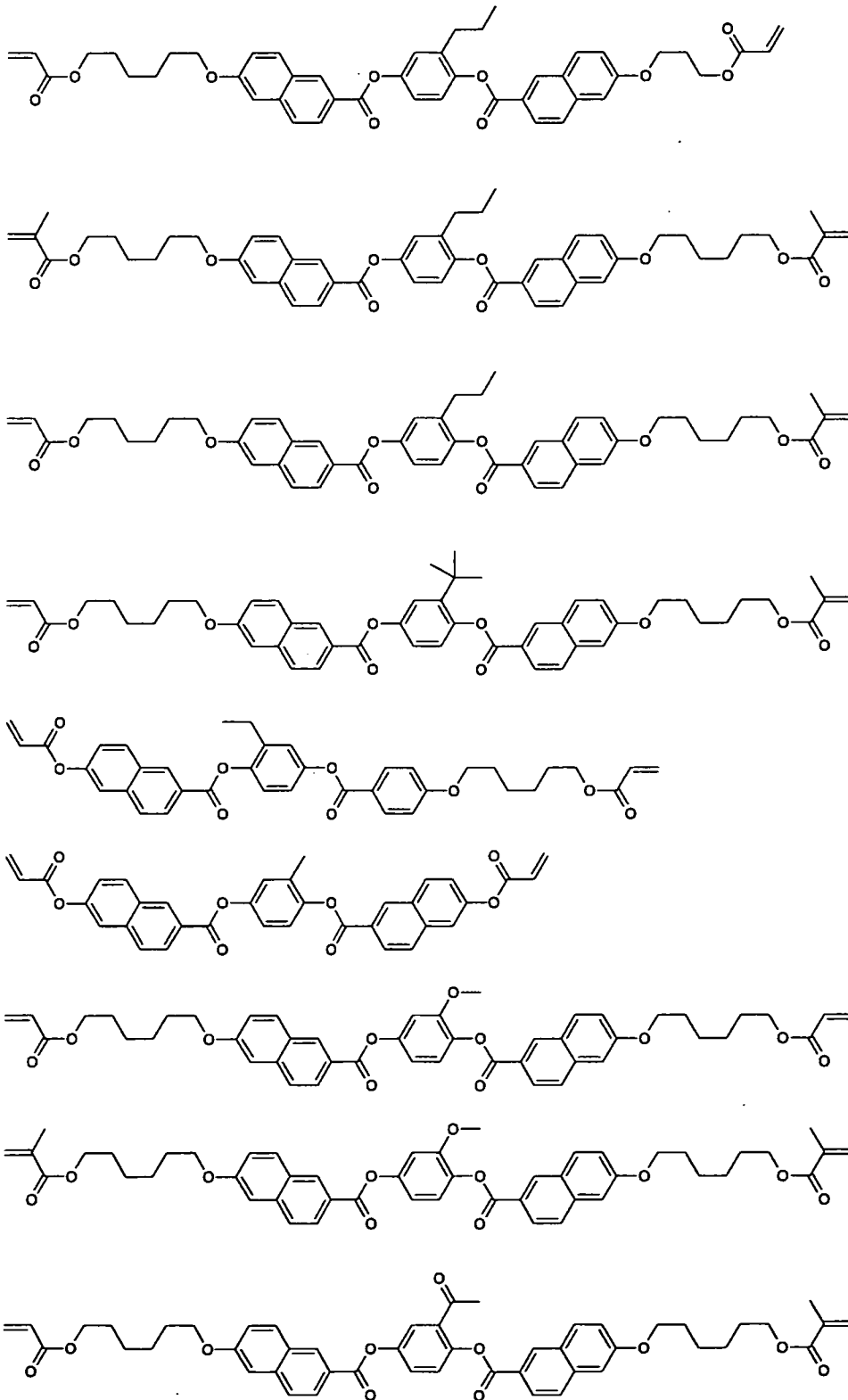
[化 11]



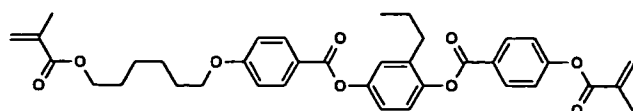
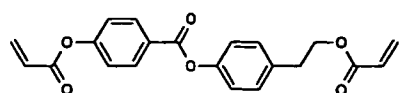
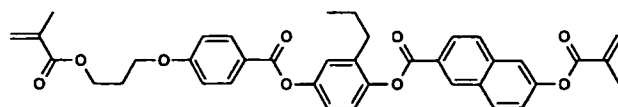
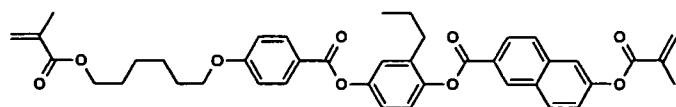
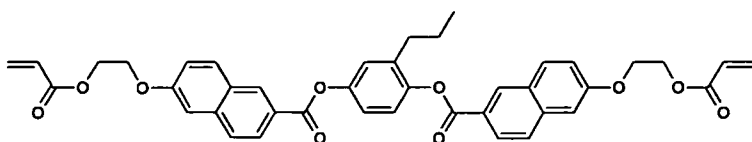
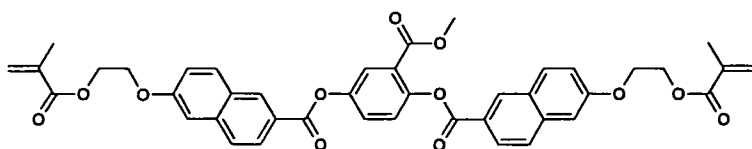
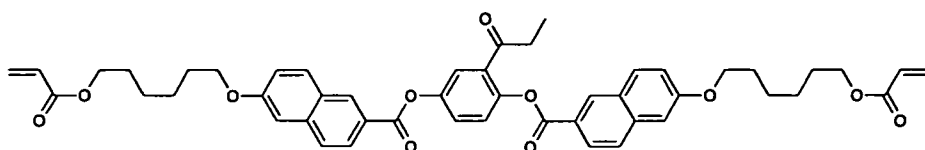
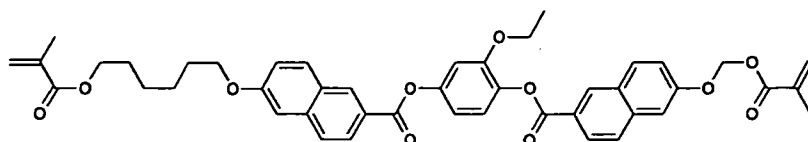
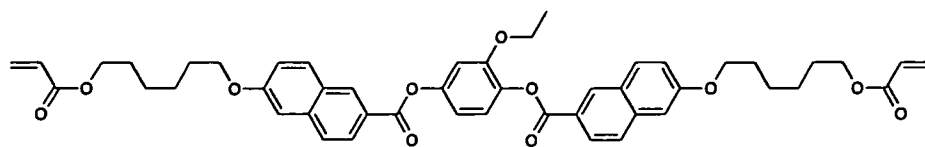
[化 12]



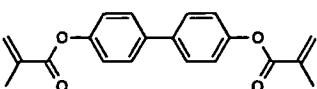
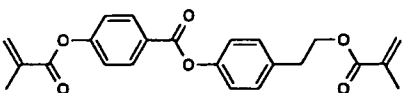
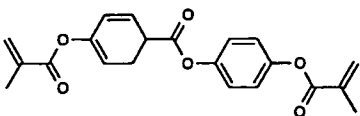
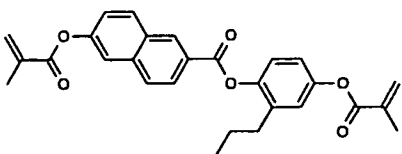
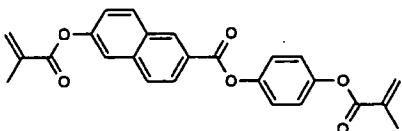
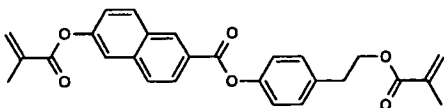
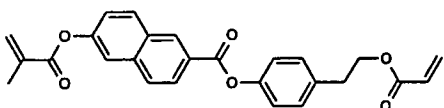
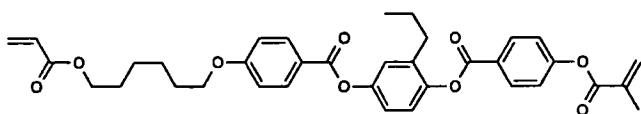
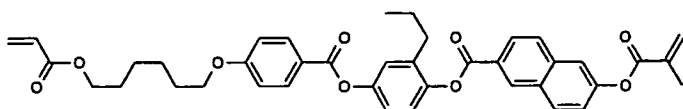
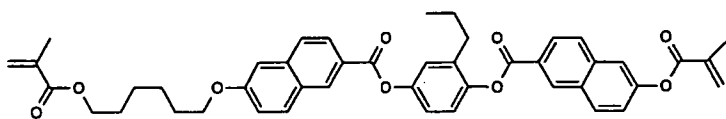
## [化 13]



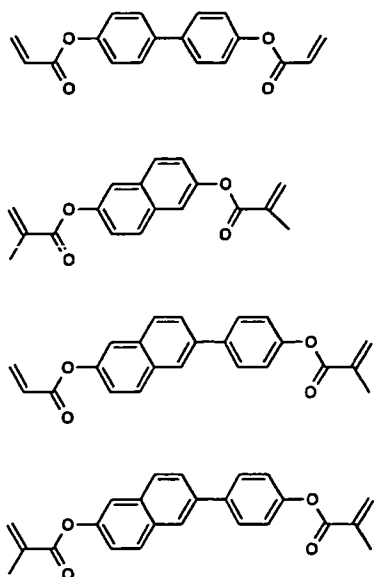
## [化 14]



[化 15]

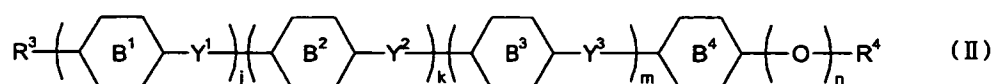


[化 16]



又，作為本發明中使用之介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之上述向列型液晶組合物，可使用適當地使用公知之液晶化合物等以介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之方式所製備者，但含有下述通式(II)所示之液晶化合物者、尤其是含有30~100質量%者，液晶顯示特性特別優異，故較為理想。下述通式(II)所示之液晶化合物既可僅使用一種，亦可組合使用兩種以上。

[化 17]



(式中，環 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ 及 $B^4$ 分別獨立地表示1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基、四氫萘-2,6-二基或茚烷-2,5-二基，該等環之

氫原子可由碳原子數1~3之烷基、碳原子數1~3之烷氧基、  
 氯原子或氟原子取代，該等環中之-CH=可由-N=取代，該  
 等環中之-CH<sub>2</sub>-可由-S-、-N=或-O-取代，環B<sup>3</sup>及B<sup>4</sup>之至少  
 一個環之兩個以上之氫原子由氯原子、氟原子、-CF<sub>3</sub>、  
 -OCF<sub>3</sub>或-OCF<sub>2</sub>H取代，該等進行取代之基既可為1種，亦  
 可為2種以上，

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>及Y<sup>3</sup>分別獨立地表示直接鍵結、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、  
 -CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、  
 -CF<sub>2</sub>-O-、-O-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-S-、-S-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-S-、-S-CF<sub>2</sub>-  
 、-O-CF<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CF<sub>2</sub>-O-、-CO-O-、-O-CO-、  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-O-、-O-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-或-C≡C-，

R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>分別獨立地表示碳原子數1~6之烷基或碳原子數  
 2~6之烯基，

j、k及m分別獨立為0或1，且j+k+m ≥ 1，n為0或1)。

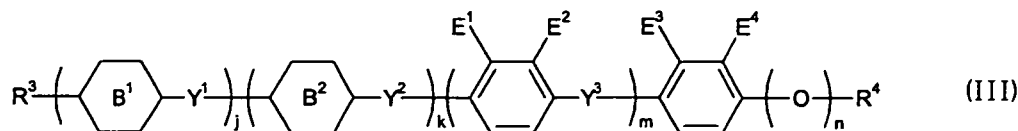
作為可取代上述通式(II)中之B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>、B<sup>3</sup>及B<sup>4</sup>所示之環  
 的氫原子之碳原子數1~3之烷基及碳原子數1~3之烷氧基，  
 可舉出可取代上述通式(I)中之C<sup>1</sup>、C<sup>2</sup>、C<sup>3</sup>及C<sup>4</sup>所示之環的  
 氫原子之碳原子數1~3之烷基及碳原子數1~3之烷氧基中例  
 示者。

作為上述通式(II)中之R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>所示之碳原子數1~6之烷  
 基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁  
 基、第三丁基、異丁基、戊基、異戊基、第三戊基、己  
 基、2-己基、3-己基等，作為上述通式(II)中之R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>所示  
 之碳原子數2~6之烯基，可舉出乙烯基(vinyl)、1-甲基乙

烯基 (1-methyl ethenyl)、2-甲基乙烯基、2-丙烯基、1-甲基-3-丙烯基、3-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、異丁烯基、3-戊烯基、4-己烯基等。

於本發明中，上述通式(II)所示之液晶化合物之中，若使用含有下述通式(III)所示之液晶化合物之上述向列型液晶組合物，則液晶顯示特性特別優異，故較佳。

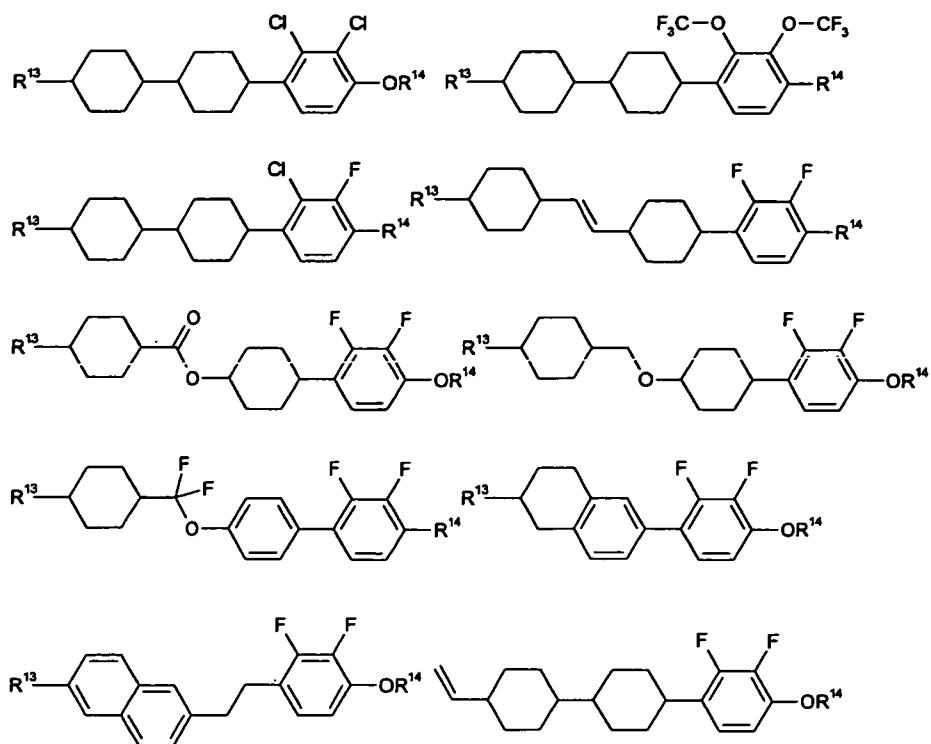
[化18]



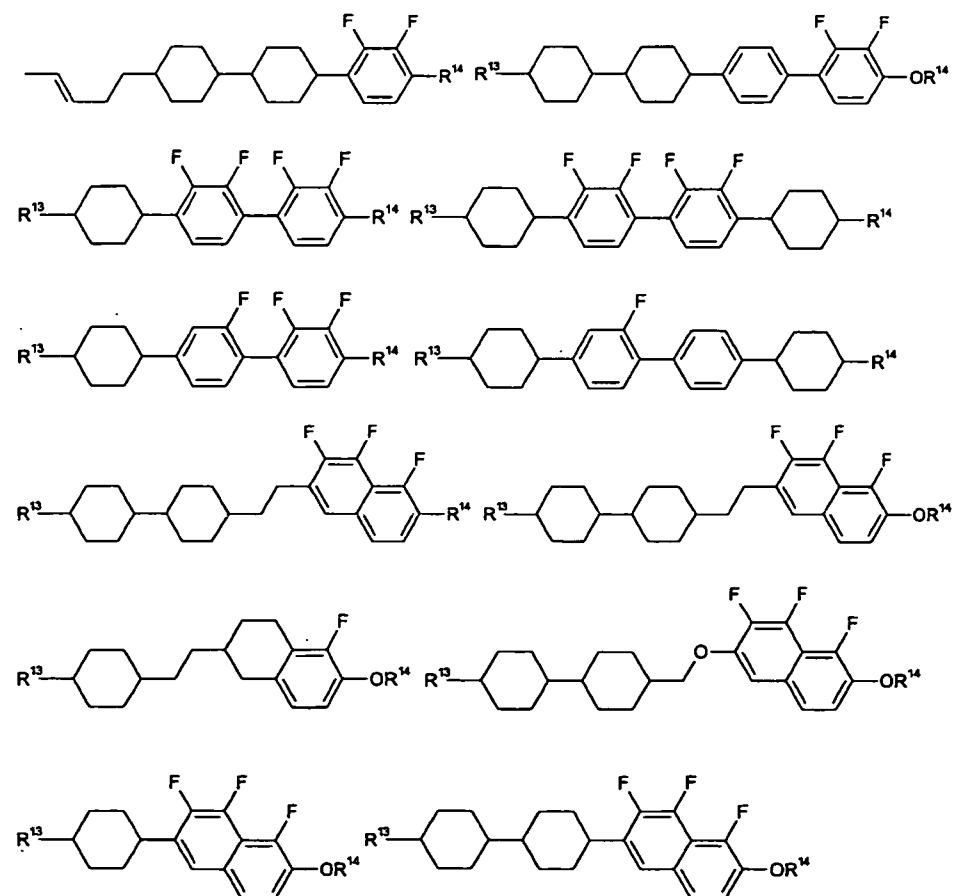
(式中，環 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ 及 $n$ 與上述通式(II)相同， $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 及 $E^4$ 表示氫原子、氟原子、氯原子、-CF<sub>3</sub>、-OCF<sub>3</sub>或-OCF<sub>2</sub>H， $E^1$ 與 $E^2$ 、 $E^3$ 與 $E^4$ 之組合中，至少一組為包含氫原子以外之組合)。

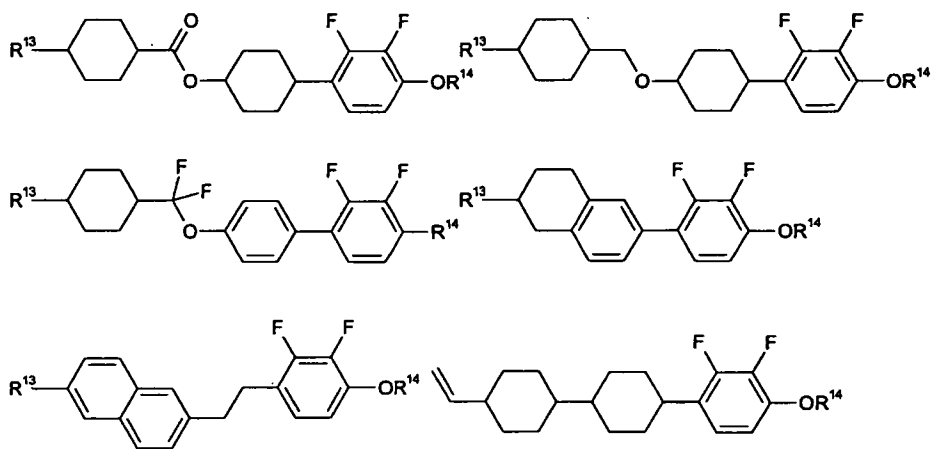
進而，於本發明中，若使用含有上述通式(III)中之 $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 及 $E^4$ 為氫原子或氟原子之液晶化合物(即， $E^1$ 與 $E^2$ 、 $E^3$ 與 $E^4$ 之組合中，其中一個組合僅包含氟原子，另一組合僅包含氫原子，或兩個組合僅包含氟原子之液晶化合物)之上述向列型液晶組合物，則應答速度等顯示特性及可靠性特別優異，故較佳。又，於本發明中，若使用含有上述通式(III)中之 $E^3$ 及 $E^4$ 為氟原子、 $Y^2$ 為直接鍵結、 $k$ 為1、 $m$ 為0之液晶化合物之上述向列型液晶組合物，則應答速度等顯示特性及可靠性更加優異，故更佳。



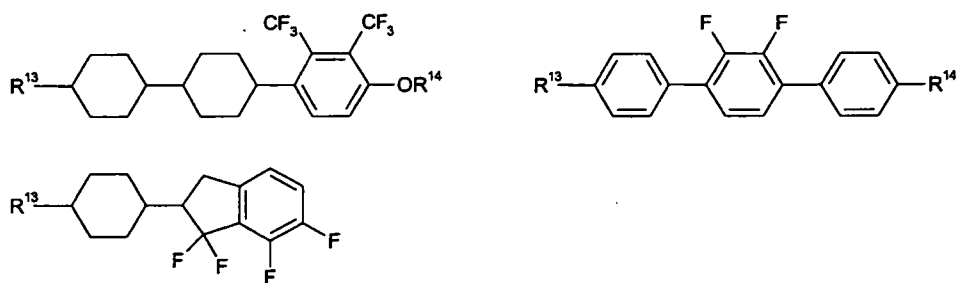


## [化 21]



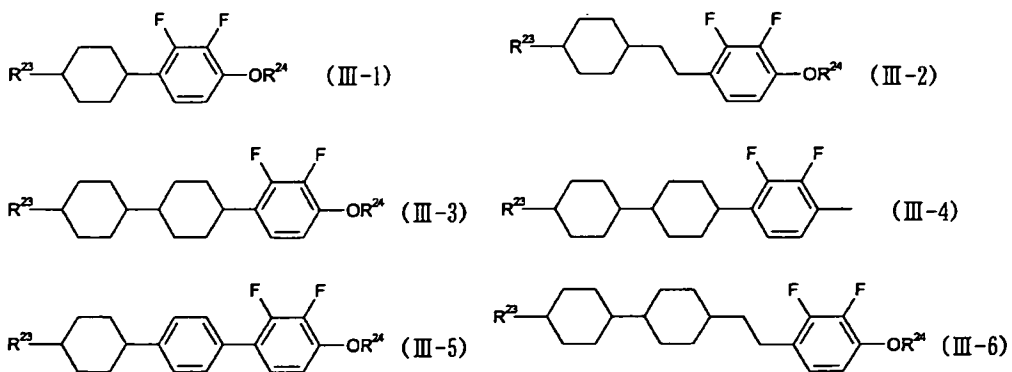


[化 22]



該等之中，可較好地使用以下之化合物。再者，以下所示之化合物包含於通式(III)所示之液晶化合物中。

[化 23]

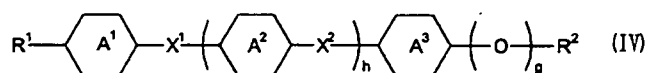


(式中， $R^{23}$ 表示碳原子數2~5之烷基， $R^{24}$ 表示碳原子數1~5

之烷基)。

作為本發明中使用之介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之上述向列型液晶組合物，若使用進而含有下述通式(IV)所示之液晶化合物者，則液晶顯示特性更加優異，故較佳。上述向列型液晶組合物中之其含量較佳為5~50質量%，進而較佳為10~50質量%。若未滿5質量%，則缺乏使用效果，若超過50質量%而使用，則電壓保持率易於下降。

[化24]



(式中，環 $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 分別獨立地表示1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基或四氫萘-2,6-二基，該等環之氫原子可由碳原子數1~3之烷基或碳原子數1~3之烷氧基取代，該等環中之-CH=可由-N=取代，該等環中之-CH<sub>2</sub>-可由-S-、-N=或-O-取代，

$X^1$ 及 $X^2$ 分別獨立地表示直接鍵結、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-O-、-O-CF<sub>2</sub>-或-C≡C-，

$R^1$ 及 $R^2$ 分別獨立地表示碳原子數1~6之烷基或碳原子數2~6之烯基，

$g$ 及 $h$ 分別獨立為0或1)。

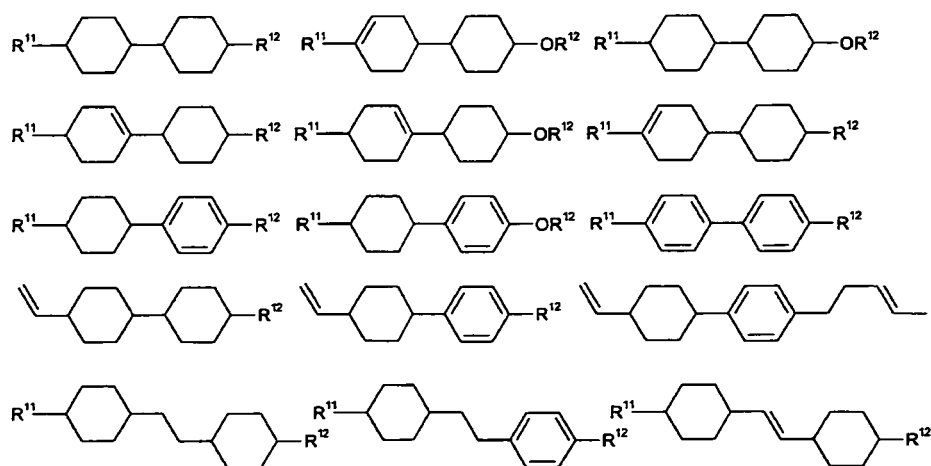
作為可取代上述通式(IV)中之 $A^1$ 、 $A^2$ 及 $A^3$ 所示之環的氫原子之碳原子數1~3之烷基及碳原子數1~3之烷氧基，可舉

出可取代上述通式(I)中之 $C^1$ 、 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 所示之環的氫原子之碳原子數1~3之烷基及碳原子數1~3之烷氧基中例示者。

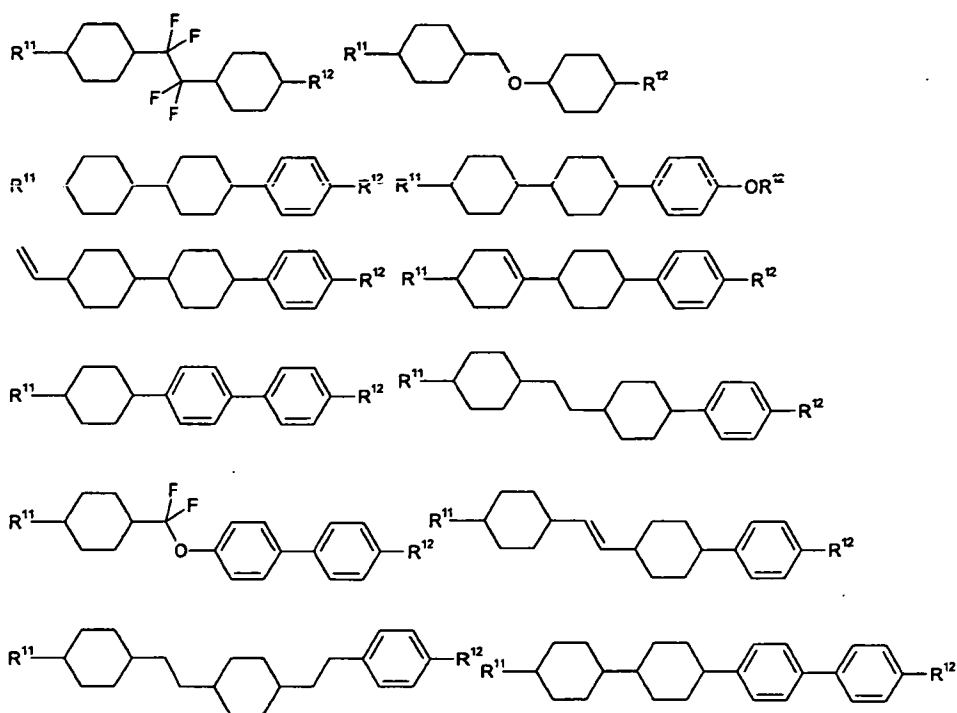
作為上述通式(IV)中之 $R^1$ 及 $R^2$ 所示之碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基，可舉出作為上述通式(II)中之 $R^3$ 及 $R^4$ 所示之碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基而例示者。

作為上述通式(IV)所示之化合物之具體例，可舉出以下所示之結構之化合物。但是，本發明並不受以下化合物限制。再者，以下所示之化學式中， $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 表示碳原子數1~6之烷基或碳原子數2~6之烯基。

[化25]

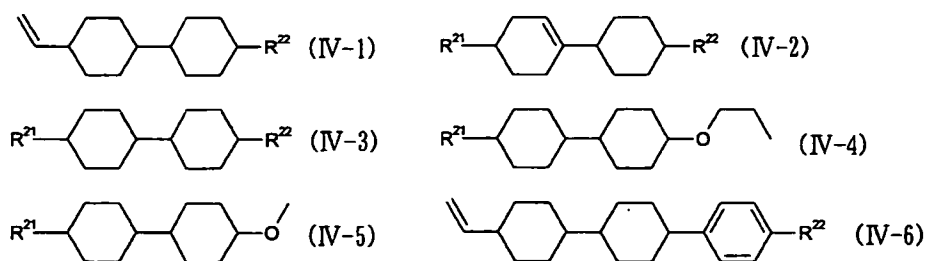


## [化 26]

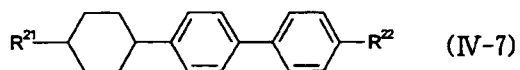


該等之中，可較好地使用以下之化合物。再者，以下所示之化學式中， $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 表示碳原子數2~5之烷基或碳原子數2~6之烯基。

## [化 27]

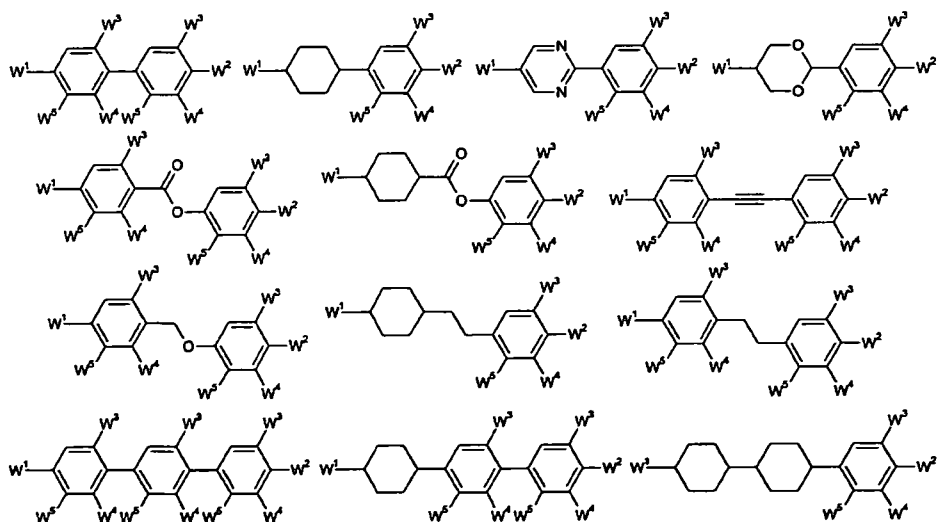


[化 28]



本發明之液晶組合物中使用之上述向列型液晶組合物中，於介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之範圍內，此外通常可使用一般使用之液晶化合物，作為該該液晶化合物之具體例，並無特別限制，例如可舉出下述之各化合物。再者，以下之化學式中， $W^1$ 表示氫原子、或可具有支鏈之碳原子數1~8之烷基、烷氧基、烯基、烯氧基、炔基、炔氧基、烷氧基烷基、烷醯氧基或烷氧基羰基，該等可由鹵素原子、氰基等取代， $W^2$ 表示氰基、鹵素原子、或 $W^1$ 所示之基， $W^3$ 、 $W^4$ 及 $W^5$ 表示氫原子、鹵素原子或氰基。但是，相當於上述通式(II)及(IV)之化合物除外。

[化 29]





甲烷等氯苯乙酮類；1-苄基-1-二甲基胺基-1-(4'-咪啉基苯甲醯基)丙烷、2-咪啉基-2-(4'-甲基巰基)苯甲醯基丙烷、9-正丁基-3,6-雙(2'-咪啉基異丁醯基)吡啶、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮等 $\alpha$ -胺基苯乙酮類；雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物等醯基膦氧化物類；苄基、苯甲醯基蟻酸甲酯等 $\alpha$ -二羰基類；對甲氧基苯基-2,4-雙(三氯甲基)-均三吡啶、2-甲基-4,6-雙(三氯甲基)-均三吡啶、2-苄基-4,6-雙(三氯甲基)-均三吡啶、2-萘基-4,6-雙(三氯甲基)-均三吡啶、2-(對丁氧基苯乙烯基)-均三吡啶等三吡啶類；日本專利特開2000-80068號公報、日本專利特開2001-233842號公報、日本專利特開2005-97141號公報、日本專利特表2006-516246號公報、專利第3860170號公報、專利第3798008號公報、WO2006/018973號公報中記載之化合物等 $\alpha$ -醯基脞酯類；過氧化苯甲醯基、2,2'-偶氮二異丁腈、乙基蔥醌、1,7-雙(9'-吡啶基)庚烷、硫雜蔥醌、1-氯-4-丙氧硫基氧雜蔥醌、異丙硫基氧雜蔥醌、二乙硫基氧雜蔥醌、二苯甲酮、苯基聯苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚、2-(對丁氧基苯乙烯基)-5-三氯甲基-1,3,4-噁二唑、9-苄基吡啶、9,10-二甲基苯并吡啶、二苯甲酮/米其勒酮、六芳基聯咪唑/巰基苯并咪唑、硫雜蔥醌/胺等。該等之中，較佳為安息香醚類、苄基縮酮類、 $\alpha$ -羥基苯乙酮類及 $\alpha$ -胺基苯乙酮類。

又，亦可較好地使用上述光聚合起始劑與增感劑之組合。作為該增感劑，例如可舉出硫雜蔥醌、吩噻吡、氯硫

雜蒽酮、氧雜蒽酮、蒽、二苯基蒽、紅螢烯等。於天津上述光聚合起始劑及/或上述增感劑之情形時，該等之添加量總計相對於上述通式(I)所示之聚合性化合物100質量份較佳為10質量份以下，進而較佳為5質量份以下，更佳為0.1~3質量份之範圍內。

又，於本發明之液晶組合物中，亦可視需要進一步添加添加物。作為用以調整液晶組合物之特性之添加物，例如可舉出保存穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、無機物及有機物等微粒子化物、以及聚合物等功能性化合物。

上述保存穩定劑可賦予提高液晶組合物之保存穩定性之效果。作為可使用之保存穩定劑，例如可舉出對苯二酚、對苯二酚單烷基醚類、第三丁基鄰苯二酚類、鄰苯三酚類、苯硫酚類、硝基化合物類、2-萘基胺類、2-羥基萘類等。於添加該等之情形時，相對於上述聚合性化合物100質量份，較佳為1質量份以下，特佳為0.5質量份以下。

作為上述抗氧化劑，並無特別限制，可使用公知之化合物，例如可舉出對苯二酚、2,6-二-第三丁基-對甲酚、2,6-二-第三丁基苯酚、亞磷酸三苯基酯、亞磷酸三烷基酯等。

作為上述紫外線吸收劑，並無特別限制，可使用公知之化合物，例如可使用藉由水楊酸酯系化合物、苯并苯酚系化合物、苯并三唑系化合物、三吡啶系化合物、丙烯酸氰酯系化合物或鎳錯鹽系化合物等而具有紫外線吸收能力者。

本發明之液晶組合物中視需要而含有之上述添加物並無特別限制，可於無損所製作之聚合物之特性之範圍內適當地使用，較佳為相對於介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之上述向列型液晶組合物與上述通式(I)所示之聚合性化合物之總量100質量份，使所有任意成分總計較佳為30質量份以下，更佳為10質量份以下。

本發明之液晶組合物係應用利用光、電磁波或熱之公知之方法使上述聚合性化合物聚合而使用。上述光之較佳種類可使用紫外線、可見光線、紅外線等。亦可使用電子束、X射線等電磁波。通常較佳為紫外線或可見光線。較佳之波長範圍為150~500 nm。進而較佳之範圍為250~450 nm，最佳之範圍為300~400 nm。作為光源，可舉出低壓水銀燈(殺菌燈、螢光化學燈、黑光燈)、高壓放電燈(高壓水銀燈、金屬鹵素燈)、短弧放電燈(超高壓水銀燈、氙氣燈、水銀氙氣燈)等，可較好地使用高壓水銀燈、超高壓水銀燈。來自光源之光既可直接照射至液晶組合物，亦可使經濾光片選擇之特定之波長(或特定之波長區域)照射至液晶組合物。較佳之照射能量密度為10~50000 mJ/cm<sup>2</sup>，進而較佳之範圍為10~20000 mJ/cm<sup>2</sup>。較佳之照度為0.1~5000 mW/cm<sup>2</sup>，進而較佳之照度為1~2000 mW/cm<sup>2</sup>。若曝光量較少，則聚合容易不充分，若曝光量較多，則有電壓保持率(VHR)下降之虞。

其次，就本發明之光電顯示元件加以說明。本發明之光電顯示元件係如下製作者：將本發明之液晶組合物以具備

用以對液晶分子施加電壓之電極之一對基板夾持於至少其中一塊基板上後，藉由照射紫外線等能量線，而使上述通式(I)所示之聚合性化合物聚合。

作為上述基板，並無特別限制，可使用先前用於光電顯示元件中者，使用適於目標驅動方式及顯示方式者即可。作為上述能量線，除紫外線以外，亦舉出利用上述光、電磁波或熱者。

本發明之光電顯示元件可利用AM方式、被動矩陣(PM)方式之任一者進行驅動。以AM方式或PM方式進行驅動之液晶顯示元件可應用於反射型、透過型、半透過型之任一液晶顯示器等。

又，本發明之光電顯示元件亦可用作使用添加有導電劑之液晶組合物之DS(dynamic scattering, 動態散射)模式元件、或使液晶組合物微膠囊化而製作之NCAP(nematic curvilinear aligned phase, 向列曲線排列狀態)元件、或於液晶組合物中形成有三維網狀高分子之PD(polymer dispersed, 聚合物分散)元件、例如PN(polymer network, 聚合物網絡)元件。

由於本發明之液晶組合物具有如上所述之特性，因此可較好地用於其中藉由利用負介電各向異性之顯示模式、例如VA模式、IPS模式等進行顯示之AM方式之液晶顯示元件，尤其是可較好地用於藉由VA模式進行顯示之AM方式之液晶顯示元件。

於利用VA模式等進行顯示之液晶顯示元件中，電場之

方向相對於液晶層垂直。另一方面，於利用IPS模式等進行顯示之液晶顯示元件中，電場之方向相對於液晶層平行。利用VA模式進行顯示之液晶顯示元件之結構例如報告於K. Ohmuro, S. Kataoka, T. Sasaki and Y. Koike, SID '97 Digest of Technical Papers, 28, 845 (1997)中，利用IPS模式進行顯示之液晶顯示元件之結構例如報告於國際公開第91/10936號(族：US5576867)中。

使用本發明之液晶組合物而成之光電顯示元件可用於鐘錶、計算器、測定器、汽車用儀表、影印機、相機、OA設備(Office Automation Equipment, 辦公自動化設備)、PDA(Personal Digital Assistance, 個人數位助理)、筆記型電腦、監視器、電視、行動電話、調光口、光閘、偏振交換元件等用途中，尤其是根據其特性，而較好地用於大型PDA、筆記型電腦、監視器、電視用途中。

### 實施例

以下，揭示實施例等更加詳細地說明本發明，本發明並不受該等實施例等限定。

於下述參考例中，製作 $\Delta\varepsilon$ 為負之本發明之向列型液晶組合物，於下述合成例中，合成本發明之聚合性化合物及比較用聚合性化合物。

於下述實施例1-1~1-6及比較例1-1中，使用參考例中所得之向列型液晶組合物、及合成例中所得之本發明之聚合性化合物或比較用聚合性化合物製作液晶組合物，比較評價該液晶組合物之各種特性。再者，於比較例1-2中，不

使用聚合性化合物，而評價參考例中所得之向列型液晶組合物本身之特性。

於下述實施例 2-1~2-5 及比較例 2-1~2-3 中，比較評價本發明之聚合性化合物或比較聚合性化合物之反應性。

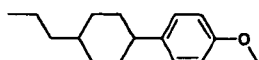
於下述實施例 3-1~3-2 及比較例 3-1 中，將本發明之聚合性化合物或比較用聚合性化合物調配於本發明之向列型液晶組合物中而製作液晶組合物，使用該液晶組合物製作光電顯示元件，比較評價所獲得之光電顯示元件之配向穩定性(VT 漂移)。

[參考例] $\Delta\varepsilon$ 為負之向列型液晶組合物之製作

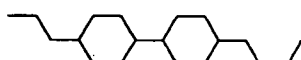
根據下述調配比(總計 100 質量份)混合液晶化合物 No.1~No.10，製成液晶組合物 No.1。再者，液晶化合物 No.1~No.4 係相當於上述通式(IV)之化合物，液晶化合物 No.5~No.10 係相當於上述通式(II)之化合物。

[化 31]

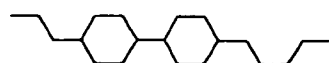
液晶化合物 No.1 (5 質量份)



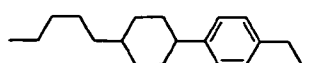
液晶化合物 No.2 (8 質量份)



液晶化合物 No.3 (9 質量份)

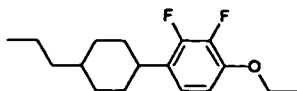


液晶化合物 No.4 (7 質量份)

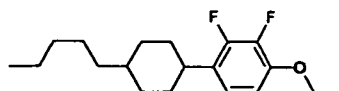


[化 32]

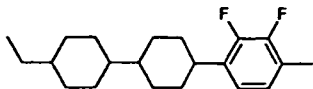
液晶化合物 No.5 (14 質量份)



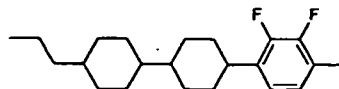
液晶化合物 No.6 (13 質量份)



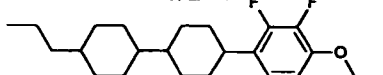
液晶化合物 No.7 (10 質量份)



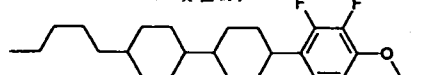
液晶化合物 No.8 (9 質量份)



液晶化合物 No.9 (13 質量份)



液晶化合物 No.10 (12 質量份)

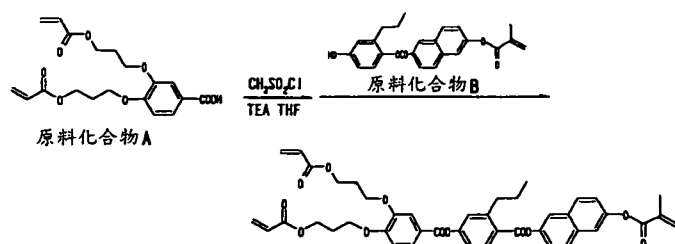


## [合成例] 聚合性化合物之合成

根據下述反應式1，藉由以下之順序合成聚合性化合物 No.1。

## [化33]

(反應式1)



於氮氣環境下，混合甲基磺醯氯 0.35 g (3.07 mmol) 與四氫呋喃 (THF) 2 g，冷卻至 -20°C，此時滴加將原料化合物 A 1.02 g (2.69 mmol) 及三乙胺 (TEA) 0.31 g (3.07 mmol) 溶解於 THF 2 g 中而成者。攪拌 1 小時後，於 -20°C 添加二甲基胺基吡啶 (DMAP) 3 mg (0.03 mmol)、TEA 0.31 g (3.07 mmol)，其次，滴加將原料化合物 B 1.00 g (2.56 mmol) 溶解於 THF 4 g 中而成者，使其於室溫下反應 2 小時。反應結束後，添加 0.5 N-鹽酸及乙酸乙酯進行油水分離後，水洗有機層。將所獲得之有機層以硫酸鈉乾燥後，進行過濾分離。其次，進行有機層之脫溶劑，將所獲得之生成物以矽膠管柱層析法 (展開溶劑：甲苯/乙酸乙酯 = 20/1) 及晶析 (甲苯/甲醇 = 2/7) 純化，獲得 1.1 g (產率 57.3%) 作為目標物之聚合性化合物 No.1。再者，利用 NMR 及 IR 進行分析而確認係目標物。將分析結果示於 [表 1] 及 [表 2]。

又，根據以上之聚合性化合物 No.1 之方法或公知之方

法，合成聚合性化合物No.2、聚合性化合物No.5、聚合性化合物No.9、聚合性化合物No.15及聚合性化合物No.16、以及以下所示之比較化合物No.1~No.4。將本發明之聚合性化合物之分析結果示於[表1]及[表2]。

[表 1]

化合物	<sup>1</sup> H-NMR(CDC13)/化學位移ppm (多重性：質子數)
聚合性化合物 No. 1	0.9 (t; 3H), 1.7 (q; 2H), 2.1 (s; 3H), 2.3 (q; 4H), 2.6 (t; 2H), 4.2 (m; 4H), 4.4 (m; 4H), 5.9 (m; 3H), 6.1-6.2 (m; 2H), 6.4-6.5 (m; 3H), 7.0 (d; 1H), 7.1-7.2 (m; 2H), 7.2-7.3 (t; 1H), 7.4 (d; 1H), 7.7 (t; 2H), 7.8-7.9 (d; 1H), 7.9-8.0 (d; 1H), 8.0-8.1 (d; 1H), 8.2-8.3 (d; 1H), 8.8 (s; 1H)
聚合性化合物 No. 2	1.9 (s; 3H), 3.0 (t; 2H), 4.3 (t; 2H), 5.5 (t; 1H), 6.0-6.1 (t; 3H), 6.2-6.3 (m; 2H), 6.6 (d; 2H), 7.1 (m; 2H), 7.2-7.3 (d; 2H), 7.4 (d; 1H), 8.0 (m; 2H)
聚合性化合物 No. 5	0.9 (t; 3H), 1.7 (q; 2H), 2.0 (s; 6H), 2.1 (s; 3H), 2.3 (q; 4H), 2.6 (t; 2H), 4.2 (m; 4H), 4.4 (m; 4H), 5.6 (q; 2H), 5.9 (d; 1H), 6.1-6.2 (s; 2H), 6.4-6.5 (s; 1H), 7.0 (d; 1H), 7.1-7.2 (m; 2H), 7.2-7.3 (t; 1H), 7.4 (d; 1H), 7.7 (t; 2H), 7.8-7.9 (d; 1H), 7.9-8.0 (d; 1H), 8.0-8.1 (d; 1H), 8.2-8.3 (d; 1H), 8.8 (s; 1H)
聚合性化合物 No. 9	1.0 (t; 3H), 1.5-1.6 (m; 4H), 1.9-2.0 (m; 2H), 2.2-2.3 (q; 4H), 2.6 (t; 2H), 4.1 (t; 2H), 4.2-4.2 (m; 6H), 4.4 (t; 2H), 5.8-5.9 (m; 3H), 6.1-6.2 (m; 3H), 6.4-6.5 (m; 3H), 7.0 (d; 1H), 7.2-7.3 (m; 4H), 7.3 (d; 1H), 7.5 (d; 1H), 7.7 (d; 1H), 7.8 (d; 1H), 7.8 (d; 1H), 7.9-7.9 (m; 2H), 8.0 (d; 1H), 8.1 (d; 1H), 8.2 (d; 1H), 8.3 (d; 1H), 8.7 (s; 1H), 8.8 (s; 1H)
聚合性化合物 No. 15	1.1 (t; 3H), 1.3-1.6 (m; 4H), 1.7 (q; 2H), 1.9 (q; 2H), 2.9 (q; 2H), 4.1 (t; 2H), 4.2 (t; 2H), 5.8 (m; 1H), 6.0-6.2 (m; 3H), 6.2-6.5 (m; 3H), 6.6 (d; 2H), 7.1-7.3 (m; 3H), 7.4-7.5 (m; 2H), 7.7-7.9 (m; 3H), 8.1-8.2 (m; 3H), 8.7 (s; 1H)
聚合性化合物 No. 16	0.9 (t; 3H), 1.7 (q; 2H), 2.1 (s; 3H), 2.3 (q; 4H), 2.6 (t; 2H), 4.2 (m; 4H), 4.4 (m; 4H), 5.8 (m; 3H), 6.1-6.2 (m; 2H), 6.4-6.5 (m; 3H), 7.0 (d; 1H), 7.1-7.2 (m; 2H), 7.2-7.3 (t; 1H), 7.3 (d; 2H), 7.7 (t; 1H), 7.8-7.9 (d; 1H), 8.2-8.3 (d; 2H)

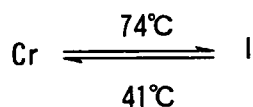
[表 2]

化合物	IR/cm <sup>-1</sup>
聚合性化合物 No. 1	480, 574, 613, 643, 722, 745, 809, 892, 916, 948, 972, 1056, 1113, 1147, 1169, 1264, 1320, 1341, 1408, 1429, 1474, 1492, 1516, 1601, 1633, 1721, 2954
聚合性化合物 No. 2	438, 470, 518, 557, 596, 660, 685, 718, 756, 794, 808, 844, 860, 877, 898, 920, 944, 978, 991, 1008, 1068, 1118, 1163, 1190, 1203, 1230, 1282, 1328, 1378, 1408, 1466, 1508, 1609, 1633, 1704, 1728, 1751, 1984, 2927
聚合性化合物 No. 5	430, 465, 478, 518, 619, 644, 660, 724, 749, 766, 786, 813, 872, 892, 919, 943, 1004, 1045, 1087, 1117, 1140, 1168, 1193, 1241, 1268, 1315, 1403, 1429, 1474, 1451, 1475, 1493, 1514, 1603, 1633, 1723, 2931, 2959
聚合性化合物 No. 9	408, 476, 503, 554, 589, 630, 662, 726, 750, 763, 810, 868, 888, 906, 935, 965, 1009, 1073, 1143, 1168, 1181, 1269, 1337, 1393, 1408, 1428, 1470, 1493, 1505, 1518, 1598, 1624, 1718, 2866, 2942
聚合性化合物 No. 15	586, 756, 799, 829, 864, 903, 945, 980, 1015, 1072, 1146, 1188, 1281, 1346, 1400, 1481, 1501, 1620, 1701, 1720, 1751, 2858, 2943, 3082
聚合性化合物 No. 16	470, 499, 540, 573, 631, 653, 671, 689, 723, 753, 810, 889, 918, 972, 1016, 1053, 1075, 1091, 1114, 1142, 1159, 1171, 1260, 1292, 1318, 1410, 1490, 1504, 1517, 1601, 1634, 1714, 1736, 2871, 2962

對於所獲得之聚合性化合物No.1，利用示差掃描熱量分析裝置(DSC7；PerkinElmer公司製造)，於氮氣環境下(50 ml/min)，以5°C/min之升溫速度自25°C至180°C進行測定，確認熱轉移行為。以下表示其結果。

[化34]

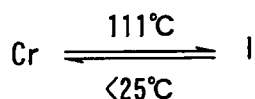
Cr：結晶相、I：各相同性液體相



對於所獲得之聚合性化合物No.2，利用示差掃描熱量分析裝置(DSC7；PerkinElmer公司製造)，於氮氣環境下(50 ml/min)，以5°C/min之升溫速度自25°C至180°C進行測定，確認熱轉移行為。以下表示其結果。

[化35]

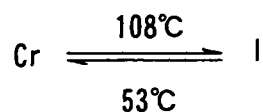
Cr：結晶相、I：各相同性液體相



對於所獲得之聚合性化合物No.5，利用示差掃描熱量分析裝置(DSC7；PerkinElmer公司製造)，於氮氣環境下(50 ml/min)，以5°C/min之升溫速度自25°C至180°C進行測定，確認熱轉移行為。以下表示其結果。

[化36]

Cr：結晶相、I：各相同性液體相



對於所獲得之聚合性化合物No.9，利用示差掃描熱量分析裝置(DSC7；PerkinElmer公司製造)，於氮氣環境下(50 ml/min)，以5°C/min之升溫速度自25°C至180°C進行測定，確認熱轉移行為。以下表示其結果。

[化37]

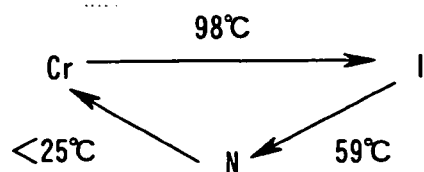
Cr：結晶相、N：向列相



對於所獲得之聚合性化合物No.15，利用示差掃描熱量分析裝置(DSC7；PerkinElmer公司製造)，於氮氣環境下(50 ml/min)，以5°C/min之升溫速度自25°C至180°C進行測定，確認熱轉移行為。以下表示其結果。

[化38]

Cr：結晶相、I：各相同性液體相、N：向列相

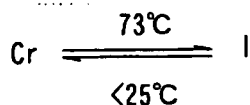


對於所獲得之聚合性化合物No.16，利用示差掃描熱量

分析裝置(DSC7; PerkinElmer公司製造), 於氮氣環境下(50 ml/min), 以5°C/min之升溫速度自25°C至180°C進行測定, 確認熱轉移行為。以下表示其結果。

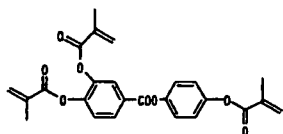
[化38-1]

Cr: 結晶相、I: 各相同性液體相

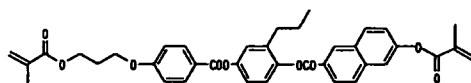


[化39]

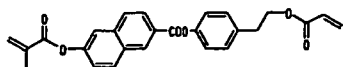
比較化合物 No. 1



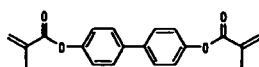
比較化合物 No. 2



比較化合物 No. 3



比較化合物 No. 4



使用上述參考例中獲得之液晶組合物No.1、上述合成例中獲得之聚合性化合物No.1、No.2、No.5、No.9、No.15、No.16及比較化合物No.1~No.4, 進行以下之實施例及比較例。

[實施例1-1~1-6及比較例1-1]含有聚合性化合物之液晶組合物之製備

相對於液晶組合物No.1之100質量份, 分別添加表3所示之聚合性化合物0.5質量份, 獲得含有聚合性化合物之液晶組合物。對於含有所獲得之聚合性化合物之液晶組合物

之溶解性、配向性及電壓保持率(VHR)，分別利用以下之方法進行評價、測定。

[比較例1-2]

製成不含聚合性化合物之液晶組合物，分別利用以下之方法評價、測定液晶組合物No.1之配向性及電壓保持率。

<溶解性>

對於所獲得之液晶組合物，評價聚合性化合物溶解後有無析出物。將1天後無析出物者評價為○，將1天後可確認析出物者評價為△，將溶解後立即可確認析出物者評價為×。

<配向性>

將所獲得之液晶組合物注入至液晶評價用測試槽(槽厚5  $\mu\text{m}$ 、電極面積8 mm $\times$ 8 mm、配向膜JALS2096)中後，以密封劑密封注入口。其後，以高壓水銀燈(1000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )照射光，獲得樣品。對於所獲得之樣品，以目視進行偏光顯微觀察(利用正交偏光鏡下，電壓OFF時之配向狀態)，確認配向性，將配向良好者評價為○，將配向混亂者評價為×。

<VHR(光照射後)>

對於上述配向性之評價中所獲得之樣品，藉由以下之裝置及條件進行VHR之測定。

- 裝置：東陽技術公司製造VHR-A1

- 條件：脈衝電壓寬度60  $\mu\text{s}$ 、幀週期16.7 ms、波高 $\pm 5$

V、測定溫度25 $^{\circ}\text{C}$

將以上之溶解性、配向性及電壓保持率之測定結果示於

[表 3]。

[表 3]

	聚合性化合物	溶解性	配向性	VHR
實施例1-1	聚合性化合物No.1	○	○	99.3
實施例1-2	聚合性化合物No.2	△	○	99.1
實施例1-3	聚合性化合物No.5	△	○	99.3
實施例1-4	聚合性化合物No.9	○	○	99.3
實施例1-5	聚合性化合物No.15	○	○	99.1
實施例1-6	聚合性化合物No.16	○	○	99.3
比較例1-1	比較化合物No.1	×	-	-
比較例1-2	-	-	○	99.3

由[表3]之結果可知，具有三官能(甲基)丙烯醯基作為聚合性基之比較化合物No.1對液晶組合物之溶解性較差，與此相比，上述通式(I)所示之聚合性化合物對液晶組合物之溶解性良好。又，含有上述通式(I)所示之聚合性化合物之液晶組合物之配向性及電壓保持率亦良好。再者，比較化合物No.1不溶解，因此無法測定配向性及電壓保持率。

[實施例2-1]聚合性化合物之反應性

<光照射前之樣品>

將含有實施例1-1中獲得之聚合性化合物之液晶組合物溶解於乙腈中，製成樣品。

<光照射後之樣品>

將實施例1-1中用於配向性評價之以高壓水銀燈(1000 mJ/cm<sup>2</sup>)照射光之液晶評價用測試槽解體，將聚合性液晶

組合物萃取至乙腈中，製成樣品。

利用液相層析法分析所獲得之樣品，評價與光照射前相比時之光照射後之聚合性化合物之殘存率。將其結果示於[表4]。

[實施例2-2~2-5及比較例2-1~2-3]

除將實施例2-1中使用之液晶組合物替換為含有下述[表4]所示之聚合性化合物之液晶組合物以外，利用與實施例2-1相同之方法，評價聚合性化合物之殘存率。將其結果示於[表4]。

[表4]

	聚合性化合物	殘存率(%)
實施例2-1	聚合性化合物No.1	3
實施例2-2	聚合性化合物No.2	16
實施例2-3	聚合性化合物No.5	3
實施例2-4	聚合性化合物No.9	1
實施例2-5	聚合性化合物No.15	3
比較例2-1	比較化合物No.2	30
比較例2-2	比較化合物No.3	29
比較例2-3	比較化合物No.4	53

由[表4]之結果可知，於比較化合物中，光照射後該化合物大量殘存，相對於此，於本發明之聚合性化合物中，光照射後之殘量較少，反應性較高。

[實施例3-1~3-2及比較例3-1]配向穩定性

相對於液晶組合物No.1之100質量份，分別添加0.2質量

份[表5]所示之聚合性化合物，加溫並確認溶解而製成液晶組合物。將冷卻至室溫之該液晶組合物注入至液晶評價用測試槽(槽厚5  $\mu\text{m}$ 、電極面積8 mm $\times$ 8 mm、配向膜JALS-2096(JSR公司製造)、反平行摩擦)中，於不施加電壓之狀態下利用高壓水銀燈(照度40  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 、光量20  $\text{J}/\text{cm}^2$ )照射能量線。使測試槽老化後，測定電壓-透過率特性(VT特性)，將其測定值設為初始值。對測試槽連續施加4小時及10小時後，測定VT特性，研究與初始值之差(VT變化量)。VT變化量係將測定之VT特性之透過率為10%、50%、90%之電壓(V10、V50、V90)時之變化量平均而求得。將結果示於[表5]。

[表5]

	聚合性化合物	VT變化量(mV)	
		4 h	10 h
實施例3-1	聚合性化合物No.1	9	15
實施例3-2	聚合性化合物No.16	8	14
比較例3-1	比較化合物No.2	21	37

由表5之結果可知，於使用含有上述通式(I)所示之聚合性化合物的本發明之液晶組合物之液晶顯示元件中，藉由利用該聚合性化合物所形成之聚合物而固定化之配向穩定。

由以上之實施例及比較例可知，因本發明之液晶組合物中所使用之聚合性化合物之溶解性良好，故可高濃度地用

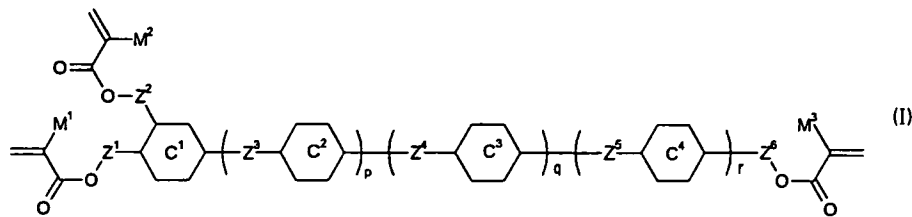
於液晶組合物中，又，難以析出，因此保存穩定性亦優異。又，因聚合反應性較高，故使該聚合性化合物聚合時，紫外線等能量線照射量變小，因此可抑制液晶組合物劣化，將電壓保持率維持於較高。進而可知，相對於連續施加電壓，使用本發明之液晶組合物之液晶顯示元件之VT變化量較小，因此元件之可靠性較高。

## 七、申請專利範圍



1. 一種液晶組合物，其係使介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之向列型液晶組合物含有下述通式(I)所示之聚合性化合物而成：

[化1]



(式中，環 $C^1$ 表示苯-1,2,4-三基、環己烷-1,2,4-三基或萘-1,2,6-三基，環 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 分別獨立地表示1,4-伸苯基、1,4-伸環己基或萘-2,6-二基，該等環 $C^1$ 、 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 之氫原子可由作為取代基之碳原子數1~3之烷基、碳原子數1~3之烷氧基、碳原子數1~3之醯基或鹵素原子取代，

$M^1$ 、 $M^2$ 及 $M^3$ 分別獨立地表示氫原子或甲基，

$Z^1$ 及 $Z^2$ 分別獨立為直接鍵結、 $-L^1-$ 、 $-L^1O-$ 、 $-L^1O-CO-$ 、 $-L^1CO-O-$ 或 $-L^1O-CO-O-$ ， $Z^6$ 為直接鍵結、 $-L^2-$ 、 $-OL^2-$ 、 $-O-COL^2-$ 、 $-CO-OL^2-$ 或 $-O-CO-OL^2-$ ， $Z^1$ 、 $Z^2$ 及 $Z^6$ 之至少任一者不為直接鍵結， $L^1$ 及 $L^2$ 分別獨立地表示可具有支鏈之碳原子數1~10之伸烷基，該伸烷基可由氧原子中斷1~3次，該中斷係氧原子不相鄰，

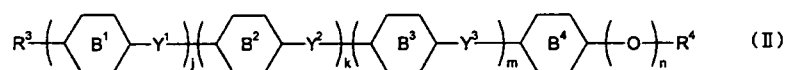
$Z^3$ 、 $Z^4$ 及 $Z^5$ 分別獨立地表示直接鍵結、酯鍵、醚鍵、

既可具有支鏈亦可具有不飽和鍵之碳原子數2~8之伸烷基、或包含該等之組合之連結基，

$p$ 、 $q$ 及 $r$ 分別獨立為0或1，且 $1 \leq p+q+r \leq 3$ ， $q=r=0$ 或 $p+q+r=3$ 時 $Z^3$ 為酯鍵)。

2. 如請求項1之液晶組合物，其中上述通式(I)中之環 $C^1$ 為苯-1,2,4-三基，環 $C^2$ 、 $C^3$ 及 $C^4$ 分別獨立為可由上述取代基取代之1,4-伸苯基或萘-2,6-二基。
3. 如請求項1之液晶組合物，其中於上述通式(I)中， $Z^1$ 及 $Z^2$ 係與 $Z^6$ 不同之基及/或 $L^1$ 與 $L^2$ 係不同之基。
4. 如請求項1之液晶組合物，其中於上述通式(I)中， $Z^3$ 、 $Z^4$ 及 $Z^5$ 為酯鍵。
5. 如請求項1之液晶組合物，其中介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之上述向列型液晶組合物含有下述通式(II)所示之液晶化合物：

[化2]



(式中，環 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $B^3$ 及 $B^4$ 分別獨立地表示1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基、四氫萘-2,6-二基或茚烷-2,5-二基，該等環之氫原子可由碳原子數1~3之烷基、碳原子數1~3之烷氧基、氯原子或氟原子取代，該等環中之 $-\text{CH}=\text{}$ 可由 $-\text{N}=\text{}$ 取代，該等環中之 $-\text{CH}_2-$ 可由 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 或 $-\text{O}-$ 取代，環 $B^3$ 及

$B^4$ 之至少一個環之兩個以上之氫原子由氟原子、氯原子、氫原子、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 或 $-OCF_2H$ 取代，該等進行取代之基既可為1種，亦可為2種以上，

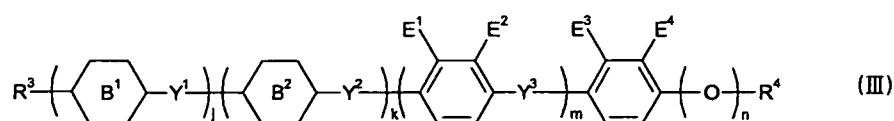
$Y^1$ 、 $Y^2$ 及 $Y^3$ 分別獨立地表示直接鍵結、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CF_2-O-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-CH_2-S-$ 、 $-S-CH_2-$ 、 $-CF_2-S-$ 、 $-S-CF_2-$ 、 $-O-CF_2-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-CF_2-O-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CH_2-CH_2-CO-O-$ 、 $-O-CO-CH_2-CH_2-$ 或 $-C\equiv C-$ ，

$R^3$ 及 $R^4$ 分別獨立地表示碳原子數1~6之烷基或碳原子數2~6之烯基，

$j$ 、 $k$ 及 $m$ 分別獨立為0或1，且 $j+k+m \geq 1$ ， $n$ 為0或1)。

6. 如請求項5之液晶組合物，其中上述通式(II)所示之液晶化合物為下述通式(III)所示之液晶化合物：

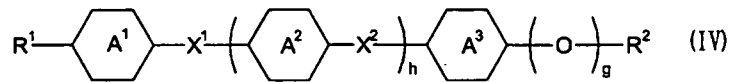
[化3]



(式中，環 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ 及 $n$ 與上述通式(II)相同， $E^1$ 、 $E^2$ 、 $E^3$ 及 $E^4$ 表示氫原子、氯原子、氟原子、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 或 $-OCF_2H$ ， $E^1$ 與 $E^2$ 、 $E^3$ 與 $E^4$ 之組合中，至少一組為包含氫原子以外之組合)。

7. 如請求項1之液晶組合物，其中介電各向異性( $\Delta\epsilon$ )為負之上述向列型液晶組合物進而含有下述通式(IV)所示之液晶化合物：

[化4]



(式中，環A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>及A<sup>3</sup>分別獨立地表示1,4-伸苯基、1,4-伸環己基、1,4-伸環己烯基、萘-2,6-二基、十氫萘-2,6-二基或四氫萘-2,6-二基，該等環之氫原子可由碳原子數1~3之烷基或碳原子數1~3之烷氧基取代，該等環中之-CH=可由-N=取代，該等環中之-CH<sub>2</sub>-可由-S-、-N=或-O-取代，

X<sup>1</sup>及X<sup>2</sup>分別獨立地表示直接鍵結、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CH<sub>2</sub>-O-、-O-CH<sub>2</sub>-、-CF<sub>2</sub>-O-、-O-CF<sub>2</sub>-或-C≡C-，

R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分別獨立地表示碳原子數1~6之烷基或碳原子數2~6之烯基，

g及h分別獨立為0或1)。

8. 一種光電顯示元件，其係將如請求項1至7中任一項之液晶組合物以至少於其中一塊基板上具備用以對液晶分子施加電壓之電極的一對基板夾持後，對該液晶組合物照射能量線，使該液晶組合物所含有之上述通式(I)所示之聚合性化合物聚合而成。