



(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 I530552 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：103125825

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C09K19/42 (2006.01)

C09K19/38 (2006.01)

C09K19/12 (2006.01)

C09K19/30 (2006.01)

G02F1/1334 (2006.01)

G02F1/13 (2006.01)

(30)優先權：2013/08/02

中國大陸

201310335995.2

(71)申請人：江蘇和成顯示科技股份有限公司(中國大陸) (CN)

中國大陸

(72)發明人：宋曉龍(CN)；李鵬飛(CN)；韓文明(CN)

(74)代理人：黃信嘉；謝煒勇

(56)參考文獻：

TW 103125826 (申請號，尚未公開)

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 38 頁

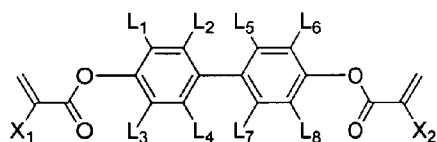
(54)名稱

聚合性液晶組合物及其顯示器件

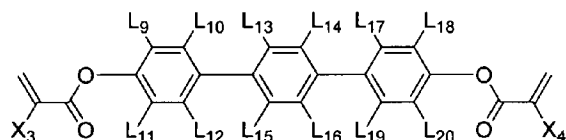
(57)摘要

本發明提供一種新型聚合性液晶組合物，包含至少一種通式 I 所示化合物作為第一成分；包含至少一種通式 II 所示化合物作為第二成分，包含至少一種通式 III 所示化合物作為第三成分；以及包含至少一種通式 IV 所示化合物作為第四成分。該聚合性液晶組合物能夠控制聚合速率，降低聚合性化合物殘留，大大減少產生圖像殘影，圖像顯示不均，低溫晶析等問題，並且具有良好的抗紫外線穩定性，良好的低溫存儲性能，較高的清亮點、合適的光學各向異性以及合適的介電各向異性。本發明再一方面提供一種包含該聚合性液晶組合物的液晶顯示器件。

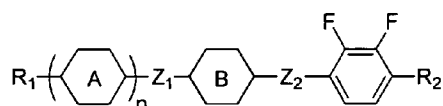
特徵化學式：



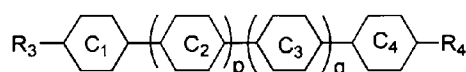
(I)



(II)



(III)



(IV)

公告本

發明摘要

104年7月21日修正本

※ 申請案號：103125825

C09K19/42

※ 申請日：103.7.29

※IPC 分類：C09K19/38

C09K19/12

C09K19/30

G02F1/1334

G02F1/13

【發明名稱】(中文/英文)

聚合性液晶組合物及其顯示器件

【中文】

本發明提供一種新型聚合性液晶組合物，包含至少一種通式 I 所示化合物作為第一成分；包含至少一種通式 II 所示化合物作為第二成分，包含至少一種通式 III 所示化合物作為第三成分；以及包含至少一種通式 IV 所示化合物作為第四成分。該聚合性液晶組合物能夠控制聚合速率，降低聚合性化合物殘留，大大減少產生圖像殘影，圖像顯示不均，低溫晶析等問題，並且具有良好的抗紫外線穩定性，良好的低溫存儲性能，較高的清亮點、合適的光學各向異性以及合適的介電各向異性。本發明再一方面提供一種包含該聚合性液晶組合物的液晶顯示器件。

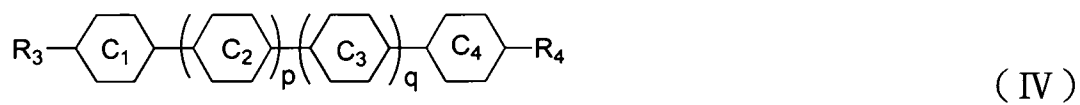
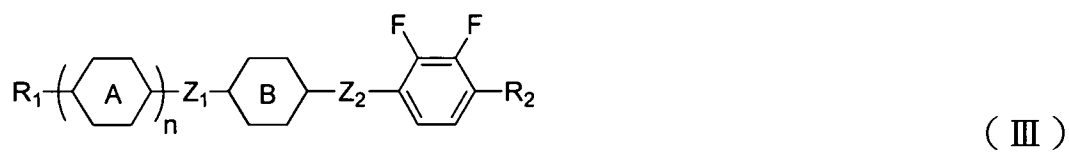
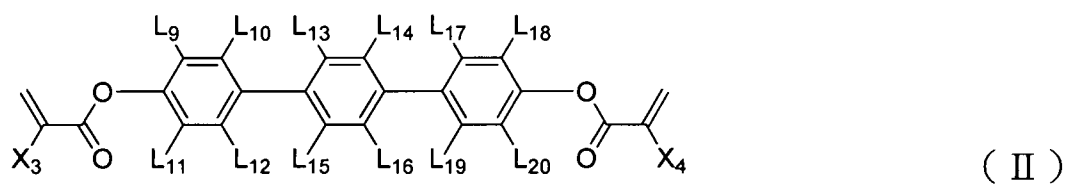
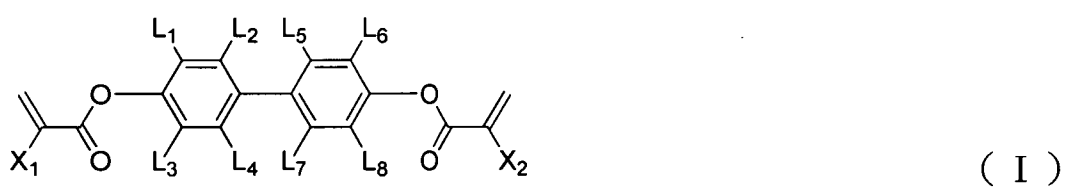
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚合性液晶組合物及其顯示器件

【技術領域】

【0001】 本創作係屬於一種液晶組合物，特別是關於一種包含可聚合化合物的聚合性液晶組合物及其在液晶顯示器件中的應用。

【先前技術】

【0002】 液晶顯示元件可以在以鐘錶、電子計算器為代表的家庭用各種電器、測定機器、汽車用面板、文字處理劑、電腦、印表機、電視等中使用。作為夜景顯示方式，在其代表性的方式中，可以列舉 PC (phase change, 相變)、TN (twist nematic, 扭曲向列)、STN(super twisted nematic, 超扭曲向列)、ECB (electrically controlled birefringence, 電控雙折射)、OCB (optically compensated bend, 光學補償彎曲)、IPS (in-plane switching, 共面轉變)、VA (vertical alignment, 垂直配向)、CSH (color super homeotropic, 彩色超垂面) 等類模式。根據元件的驅動方式分為 PM (passive matrix, 被動矩陣) 型和 AM (active matrix, 主動矩陣) 型。PM 分為靜態 (static) 和多路 (multiplex) 等類型。AM 分為 TFT (thin film transistor, 薄膜電晶體)、MIM (metal insulator metal, 金屬-絕緣層-金屬) 等類型。TFT 的類型有非晶矽 (amorphous silicon) 和多晶矽 (polycrystal silicon)。後者根據製造工藝分為高溫型和低溫型。液晶顯示元件根據光源的類型分為利用自然光的反射型、利用背光的透過型、以及利用自然光和背光兩種光源的半透過型。

【0003】 在這些顯示方式中，IPS 模式、ECB 模式、VA 模式或 CSH 模式等與現在常用的 TN 模式或 STN 模式不同在於，前者使用具有負介電各向異性的液晶材料。在這些顯示方式中，尤其是通過 AM 驅動的 VA 型顯示，在要求高速且寬視角的顯示元件中的應用，其中，最值得期待的是在電視等液晶元件中的應用。

【0004】 VA 模式與 IPS 模式同樣是常黑，但不同的是，VA 模式面板的液晶層中的液晶分子用負性液晶，透明電極設於上下基板，形成垂直於基板的電場。未加電時，液晶分子的長軸垂直於基板，而形成暗態；加電時，液晶分子的長軸向平行於基板的方向倒下。其初始配向同樣需要對基板進行摩擦，從而產生污染性、靜電等問題，預傾角也難以控制，為解決 VA 模式的初始配向問題，又有各種衍生模式，如多區域垂直配向（Multi-domain Vertical Alignment, MVA）、圖像垂直配向（Patterned Vertical Alignment, PVA）、聚合物穩定取向（Polymer Sustained Alignment, PSA）和聚合物穩定垂直配向（Polymer Stabilized Vertical Alignment, PSVA）。其中，PSA 模式和 PSVA 模式以高穿透率、高對比和快回應等特點，漸漸成為主流。

【0005】 聚合物穩定取向（Polymer Sustained Alignment, PSA）型液晶顯示裝置是為了控制液晶分子的預傾角（Pretilt angle）而具有在盒內形成聚合物結構的裝置，由於其快回應性、高對比的特性，而作為液晶顯示元件被應用。

【0006】 PSA 型液晶顯示元件的製造如下：將由液晶性化合物和聚合性化合物組成的聚合性組合物注入到基板間，施加電壓，在使液晶分子

取向的狀態下，使聚合性化合物聚合，固定液晶分子的取向。PSA 型液晶顯示元件的顯示不良，即圖像殘留的原因，已知由雜質以及液晶分子的取向變化（預傾角的變化）導致。

【0007】 由分子的預傾角的變化引起的圖像殘留原因是：在構成元件的情況下，長時間持續顯示同一圖案時，聚合物的結構發生變化，其結果預傾角發生變化。因此，需要可形成具有聚合物結構不發生變化的剛直性結構的聚合物的聚合性化合物。

【0008】 以往為了通過提高聚合物的剛直性來防止圖像殘留，對於使用具有環狀結構和聚合性官能團的 1,4-亞苯基等結構的聚合性化合物來構成顯示器件，如 JP2003-307720，使用具有聯芳基結構的聚合性化合物來構成顯示元件，如 JP2008-116931，但是由於這些聚合性化合物對液晶性化合物的相溶性低，因而在製備液晶組合物時，產生該聚合性化合物析出的問題。

【0009】 PSVA 使用了可聚合性化合物來控制液晶分子的排列方向：通過外加電場使液晶處於理想的排列狀態，在保持此狀態的同時進行 UV 曝光，使混合液晶中的可聚合性化合物聚合，從而“固化”住了液晶的理想排列狀態。

【0010】 PSVA 模式不需要摩擦配向工序，因此能夠避免 TN、IPS 等模式中由於摩擦帶來的靜電及污染等問題。

【0011】 令人遺憾的是，目前的聚合性液晶單體還存在很多缺陷，例如美國專利 US6136225 記載的聚合性液晶單體的熔點太高，實際生產中需要在 80~90℃ 的溫度條件下才能進行操作，這大大增加了能耗，而且在高

溫下還容易引起配向不均、異常聚合等嚴重影響光學品質的缺陷。

【0012】 因此，試圖採用製作聚合性液晶組合物的方法來提高聚合性液晶的性能。日本專利 JP2003193053 提供了一種較低熔點的聚合性液晶組合物，但存在嚴重的配向不均的問題。美國專利 US6090308 提供了一種較低熔點的聚合性液晶組合物，但存在穩定性差、低溫下容易結晶等問題。

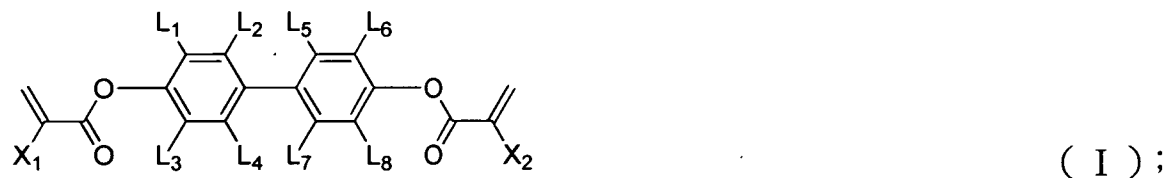
【0013】 現有技術中，一般都是使用單個可聚合化合物，以至於出現各種問題，如：聚合速度較慢或較快，不易控制，聚合後殘留量過高，低溫穩定性差，並且還會出現各種顯示不良的現象，如殘影，顯示不均等。

【0014】 因此，非常需要一種新型聚合性液晶組合物，該液晶組合物沒有或者在很大程度上減少上述缺點。

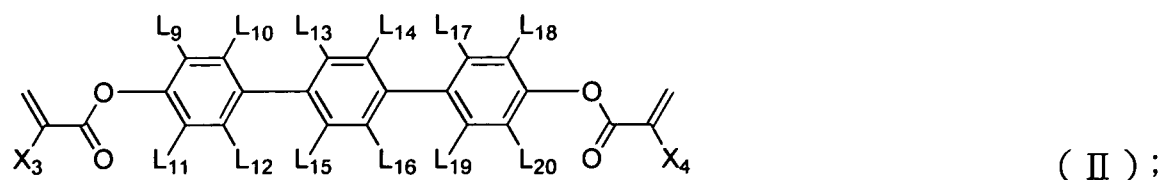
【發明內容】

【0015】 本發明的目的是提供一種新型聚合性液晶組合物，所述聚合性液晶組合物包含至少兩種可聚合化合物，使得所述液晶組合物能夠控制聚合速率，降低聚合性化合物殘留，大大減少產生圖像殘影，圖像顯示不均等顯示不良問題的風險，並且具有良好的低溫存儲性能。

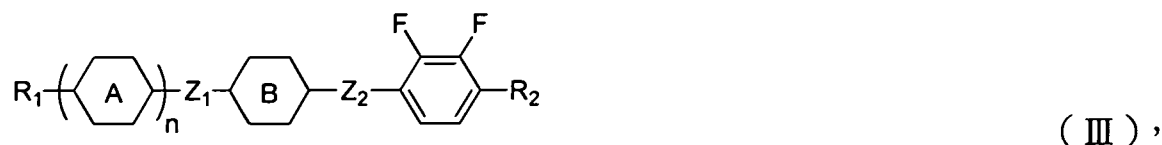
【0016】 為了完成上述發明目的，本發明的一個方面提供一種聚合性液晶組合物，包含至少一種通式 I 所示化合物作為第一成分：



包含至少一種通式 II 所示化合物作為第二成分：



包含至少一種通式 III 所示化合物作為第三成分：



以及

包含至少一種通式 IV 所示化合物作為第四成分



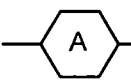
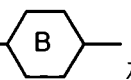
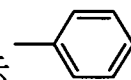
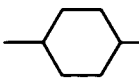
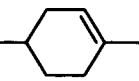
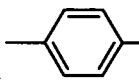
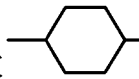
其中，

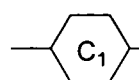
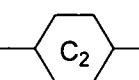
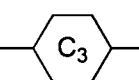
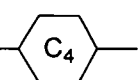
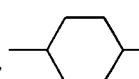
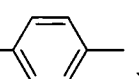
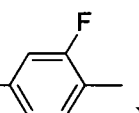
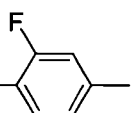
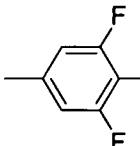
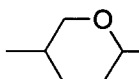
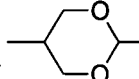
R_1 和 R_2 相同或不同，各自獨立地表示 H、1-12 個碳原子的烷基或烷氧基、2-12 個碳原子的鏈烯基或鏈烯氧基，其中，所述 R_1 和 R_2 中的一個或多個 H 可以各自獨立地被鹵素取代，所述 R_1 和 R_2 中的一個或更多個 $-\text{CH}_2-$ 基團可以各自獨立地被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 或 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 替代，其前提是氧原子不直接彼此連接；

R_3 和 R_4 相同或不同，各自獨立地表示 1-7 個碳原子的烷基或烷氧基、1-7 個碳原子的氟代烷基或氟代烷氧基或 2-7 個碳原子的烯基或烯氧基；

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 和 L_{20} 相同或不同，各自獨立地表示 1-3 個碳原子的烷基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、F、Cl 或 H；

X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 相同或不同，各自獨立地表示 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ ，H 或 F；

環  A 和環  B 相同或不同，各自獨立地表示  、
 、 ，其中，所述  中，一個或多個 H 可以被 F 取代，一個或多個 CH 基團可被 N 取代；所述  中，一個或多個不相鄰的 CH₂ 可被 O 或 S 取代；

 C₁ 、 C₂ 、 C₃ 和  C₄ 相同或不同，各自獨立地選自由  、 、 F 、 F 、 F 、 和  組成；

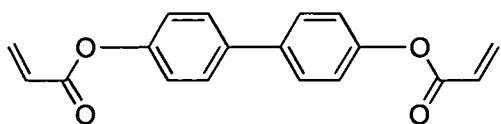
Z₁ 和 Z₂ 相同或不同，各自獨立地表示單鍵，-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、- (CH₂)₄-、-CF₂O、-OCF₂-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-或-C≡C-；

n 表示 0 或 1；

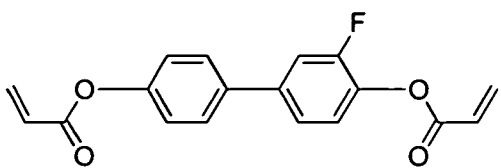
p 和 q 相同或不同，各自獨立地表示 0 或 1。

【0017】 在一些實施方案中，以所述聚合性液晶組合物總重量計：所述通式 I 的化合物占所述聚合性液晶組合物總重量的 0.01-0.3%；所述通式 II 的化合物占所述聚合性液晶組合物總重量的 0.001-0.3%；所述通式 III 的化合物占所述聚合性液晶組合物總重量的 20-79.6%；所述通式 IV 的化合物占所述聚合性液晶組合物總重量的 20-79.6%。

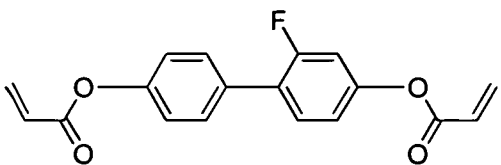
【0018】 在一些實施方案中，所述通式 I 的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



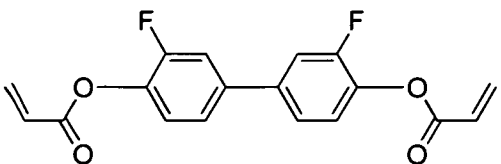
(I -1) ;



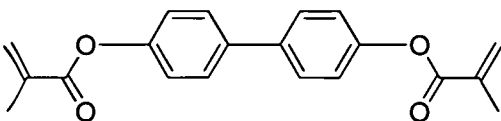
(I -2) ;



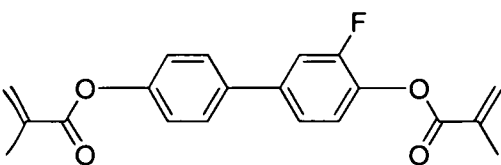
(I -3) ;



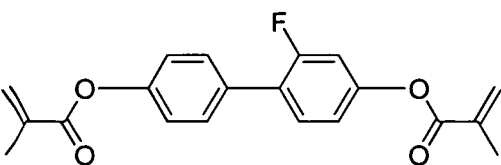
(I -4) ;



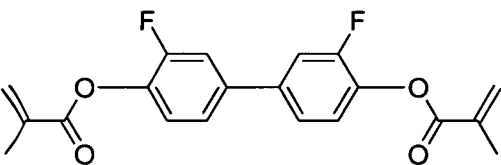
(I -5) ;



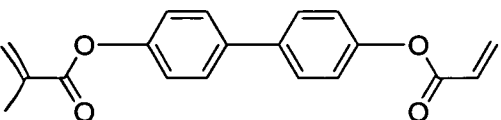
(I -6) ;



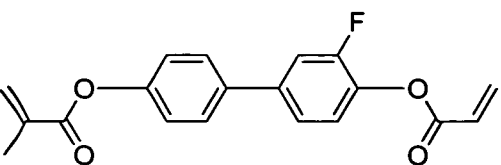
(I -7) ;



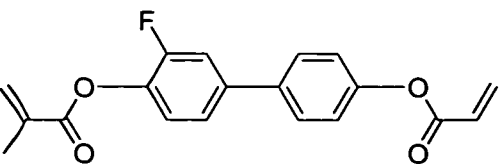
(I -8) ;



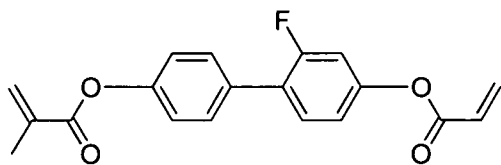
(I -9) ;



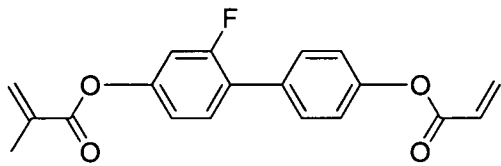
(I -10) ;



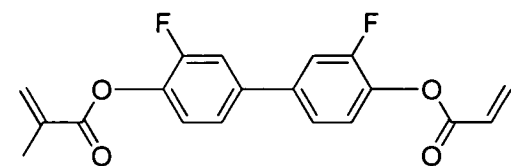
(I -11) ;



(I -12) ;

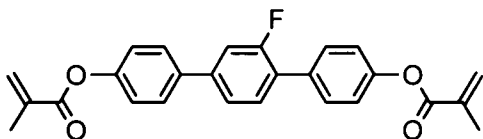


(I -13) ; 以及

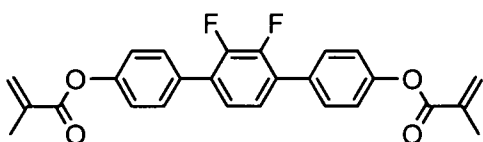


(I -14) 。

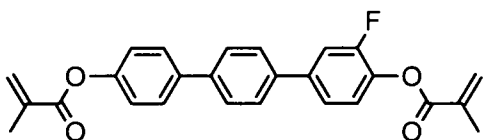
【0019】 在一些實施方案中，所述通式II 的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



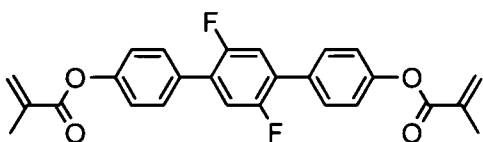
(II -1) ;



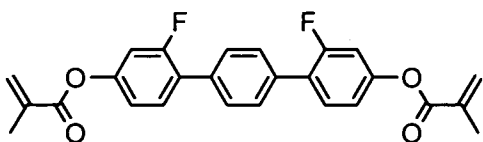
(II -2) ;



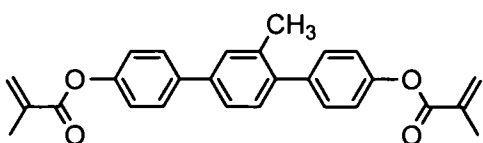
(II -3) ;



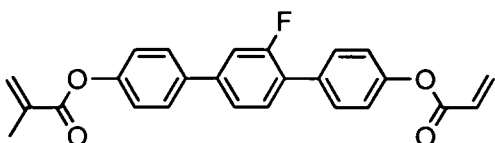
(II -4) ;



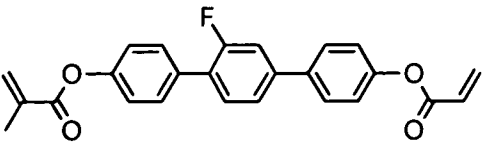
(II -5) ;



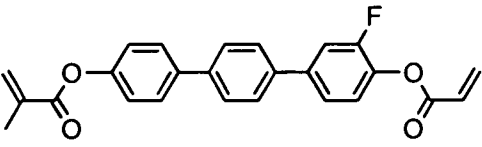
(II -6) ;



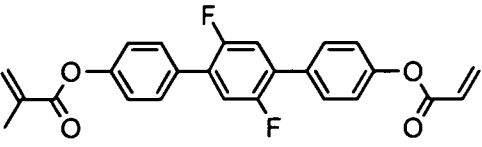
(II -7) ;



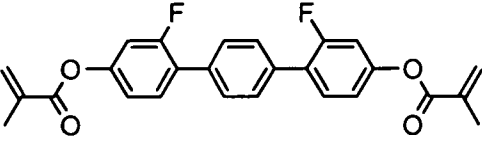
(II-8) ;



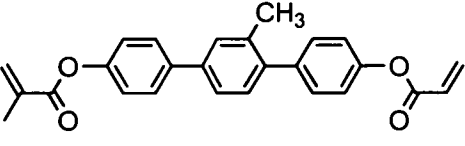
(II-9) ;



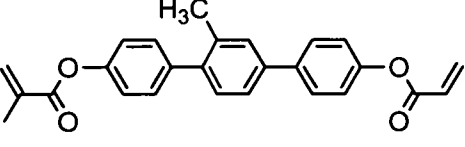
(II-10) ;



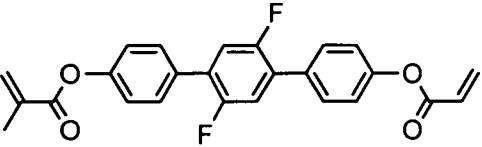
(II-11) ;



(II-12) ;

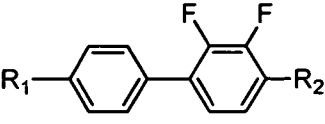


(II-13) ; 以及

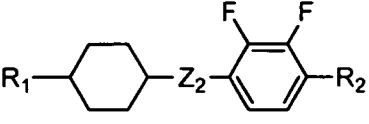


(II-14) 。

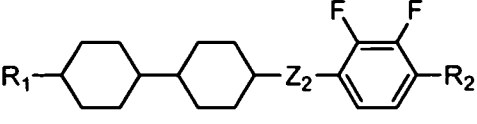
【0020】 在一些實施方案中，所述通式Ⅲ的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



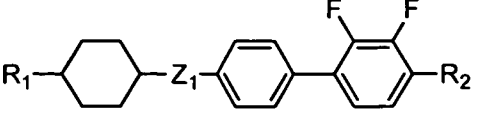
(III-A) ;



(III-B) ;



(III-C) ; 以及



(III-D) ,

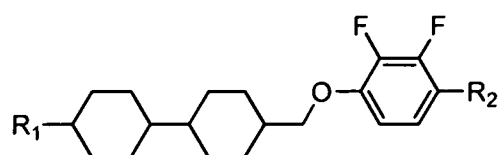
其中，

R₁ 和 R₂ 相同或不同，各自獨立地表示 H、1-8 個碳原子的烷基或烷氧基、2-8 個碳原子的鏈烯基或鏈烯氧基，其中，所述 R₁ 和 R₂ 中的一個或多個 H 可以各自獨立地被 F 或 Cl 取代，所述 R₁ 和 R₂ 中的一個或多個-CH₂-基團可以各自獨立地被-CH=CH-、-O-、-CO-O-或-O-CO-替代，其前提是氧原子不直接彼此連接；

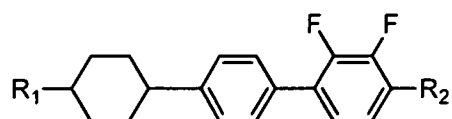
Z₁ 和 Z₂ 相同或不同，各自獨立地表示單鍵、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₄-、-CF₂O-、-OCF₂-、-COO-、-OCO-或-CH=CH-。

【0021】 在一些實施方案中，所述通式Ⅲ的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：

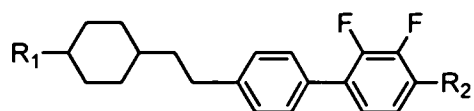




(III-C-3) ;

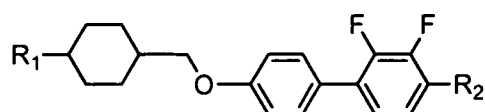


(III-D-1) ;



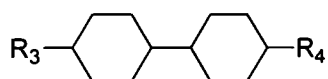
(III-D-2) ; 以

及

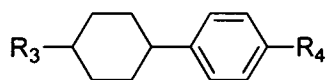


(III-D-3) 。

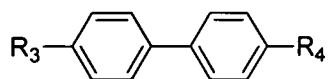
【0022】 在一些實施方案中，所述通式IV的化合物選自由如下化合物組成中的一種或多種：



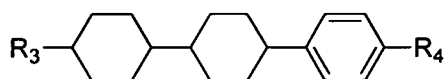
(IV-1) ;



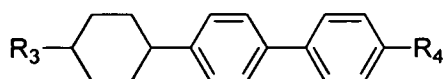
(IV-2) ;



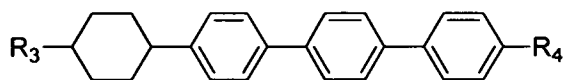
(IV-3) ;



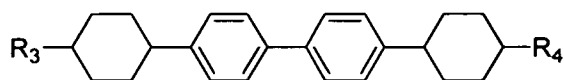
(IV-4) ;



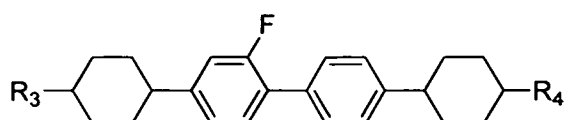
(IV-5) ;



(IV-6) ;

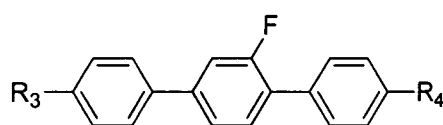


(IV-7) ;



(IV-8) ; 以

及



(IV-9),

其中，

R_3 和 R_4 相同或不同，各自獨立地表示 1-5 個碳原子的烷基或烷氧基、1-5 個碳原子的氟代烷基或氟代烷氧基或 2-5 個碳原子數的烯基或烯氧基。

【0023】 本發明的另一方面提供一種液晶顯示器件，所述液晶顯示器件包括本發明提供的聚合性液晶組合物。

【0024】 在一些實施方案中，所述液晶顯示器件可以用於 VA 模式、PS-VA 模式、PALC 模式、FFS 模式、IPS 模式或 ECB 模式。

【0025】 與現有的聚合性液晶組合物相比，本發明的聚合性液晶組合物產生了有益的技術效果，即：本發明的液晶組合物通過對上述化合物進行組合實驗，通過與對照的比較，確定了包括上述液晶組合物的液晶介質，能夠控制聚合速率，降低聚合性化合物殘留，大大減少產生圖像殘影，圖像顯示不均等顯示不良問題的風險，並且所述聚合性液晶組合物具有良好的抗紫外線穩定性，良好的低溫存儲性能，較高的清亮點、合適的光學各向異性以及合適的介電各向異性。

【0026】 在本發明中如無特殊說明，所述的比例均為重量比，所有溫度均為攝氏度溫度，所述的回應時間資料的測試選用的盒厚為 $4\mu\text{m}$ 。

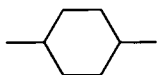
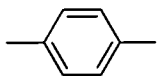
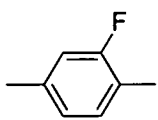
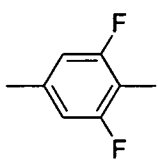
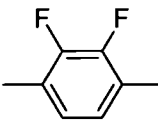
【圖式簡單說明】

【實施方式】

【0027】 以下將結合具體實施方案來說明本發明。需要說明的是，雖然，下文中已經用一般性說明及具體實施方案對本發明作了詳盡的描述，但是在本發明基礎上，可以對之作一些修改或改進，這對本領域技術人員而言是顯而易見的。因此，在不偏離本發明精神的基礎上所作出的這些修改或改進，均屬於本發明要求保護的範圍。

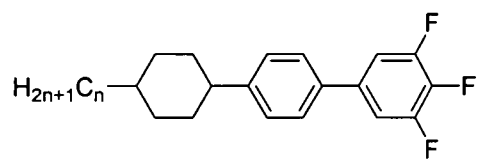
【0028】 為便於表達，以下各實施例中，液晶組合物的基團結構用表 1 所列的代碼表示：

表 1 液晶化合物的基團結構代碼

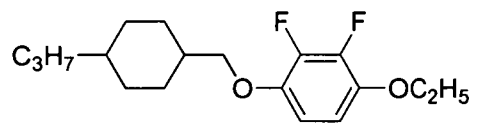
基團的單元結構	代碼	基團名稱
	C	1,4-亞環己基
	P	1,4-亞苯基
	G	2-氟-1,4-亞苯基
	U	2,6-二氟-1,4-亞苯基
	W	2,3-二氟-1,4-亞苯基
-O-	O	氧取代基
-F	F	氟取代基
-CN	N	氰基
-CF ₂ O-	Q	二氟醚基
-COO-	E	酯橋鍵

-CH=CH-	V	烯基
-C _n H _{2n+1} 或 -C _m H _{2m+1}	n 或 m	烷基

以如下結構式的化合物為例：



該結構式如用表 2 所列代碼表示，則可表達為：nCPUF，代碼中的 n 表示左端烷基的 C 原子數，例如 n 為“3”，即表示該烷基為-C₃H₇；代碼中的 C 代表環己烷基；



該結構式如用表 2 所列代碼表示，則可表達為：3C1OWO2，代碼中烷基為-C₃H₇；代碼中的 C 代表環己烷基；代碼中的 W 代表 2,3-二氟-1,4-亞苯基；代碼中的 O 代表氧取代基。

【0029】 以下實施例中測試專案的簡寫代號如下：

- Cp (°C)：清亮點（向列-各向同性相轉變溫度）
- Δn：折射率各向異性（589 nm，25°C）
- Δε：介電各向異性（1 KHz，25°C）
- ppm 濃度單位為 0.0001%

【0030】 在以下的實施例中所採用的各成分，均可以通過公知的方法進行合成，或者通過商業途徑獲得。這些合成技術是常規的，所得到各液晶化合物經測試符合電子類化合物標準。

【0031】 按照以下實施例規定的各液晶組合物的配比，製備液晶組合

物。所述液晶組合物的製備是按照本領域的常規方法進行的，如採取加熱、超聲波、懸浮等方式按照規定比例混合制得。

【0032】 按表 2 中所列的各化合物及重量百分數配製成液晶組合物 LC-1，如下表所示：

表 2 液晶組合物 LC-1 的配方

單體名稱	對應編號	重量百分比
5CCO1	IV-1	5
5CC3	IV-1	11
5CP3	IV-2	15
3CWO4	III-B-1	10
2CCW1	III-C-1	10
5CWO4	III-B-1	9
3CCW1	III-C-1	10
2CPWO2	III-D-1	11
3CCWO2	III-C-1	9
5CCWO2	III-C-1	10
總計		100

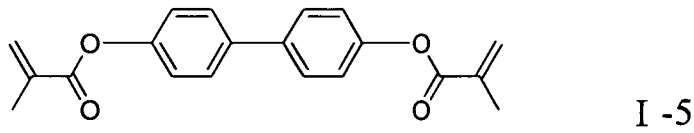
按表 3 中所列的各化合物及重量百分數配製成液晶組合物 LC-2，如下表所示：

表 3 液晶組合物 LC-2 的配方

單體名稱	對應編號	重量百分比
3CC2	IV-1	23
4CC3	IV-1	9
5PP1	IV-3	10
5CC3	IV-1	4
3C1OWO2	Ⅲ-B-2	12
3CCP1	IV-4	10
2CC1OWO2	Ⅲ-C-3	8
2CPWO2	Ⅲ-D-1	7
3CC1OWO2	Ⅲ-C-3	8
3CPWO2	Ⅲ-D-1	9
總計		100

【0033】 對比例 1

在 99.7%的 LC-1 中添加 0.3%的化合物 I -5，製備含有可聚合物化合物的液晶組合物 PLC-1。



PLC-1 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta\epsilon$ ：-3.0， C_p ：79.0℃。PLC-1 在-20℃下保存 2 周，流動性較好。

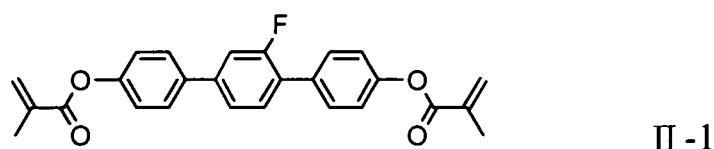
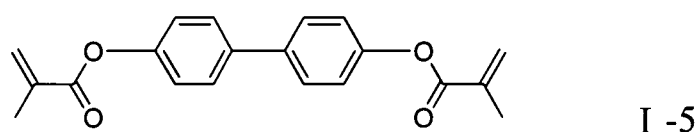
使用真空灌注法，將 PLC-1 注入到盒厚為 3.8μm 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，

測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（ 89.6° ），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 $10\sim 30\text{mW/cm}^2$ ，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒的預傾角為 85.1° 。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的式 I -5 所示未聚合聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 1550ppm，由此可以得出 I -5 所示聚合性化合物未完全聚合。

實施例 1

在 99.7%的 LC-1 中添加 0.20 的化合物 I -5，0.10%化合物 II -1，製備含有可聚合化合物的液晶組合物 PLC-3。



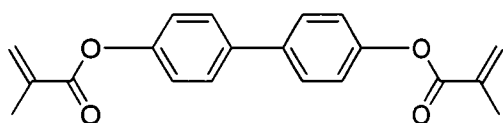
PLC-3 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta\epsilon$ ：-3.0， C_p ： 79.2°C 。PLC-3 在 -20°C 下保存 2 周，流動性較好。

使用真空灌注法，將 PLC-2 注入到盒厚為 $3.8\mu\text{m}$ 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（ 89.6° ），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 $10\sim 30\text{mW/cm}^2$ ，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒的預傾角為 80.2° 。

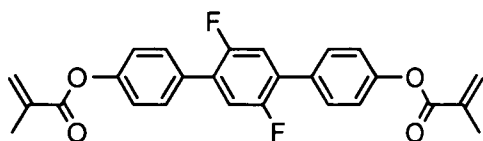
利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 I -5 與化合物 II -1 所示未聚合的聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 60ppm。

實施例 2

在 99.7% 的 LC-1 中添加 0.20 的化合物 I -5，0.10% 化合物 II-4，製備含有可聚合化合物的液晶組合物 PLC-4。



I -5



II -4

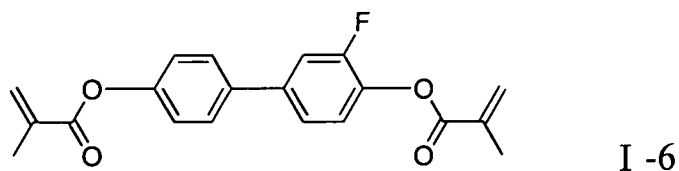
PLC-4 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta \epsilon$ ：-3.0， C_p ：79.1℃。PLC-4 在 -20℃ 下保存 2 周，流動性較好。

使用真空灌注法，將 PLC-3 注入到盒厚為 3.8 μ m 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（89.6°），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 10~30mW/cm²，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒的預傾角為 81.0°。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 I -5 與化合物 II -4 所示未聚合的聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 80ppm。

【0034】 對比例 2

在 99.7% 的 LC-2 中添加 0.3% 的式 I -6，製備含有可聚合物化合物的液晶組合物 PLC-2。



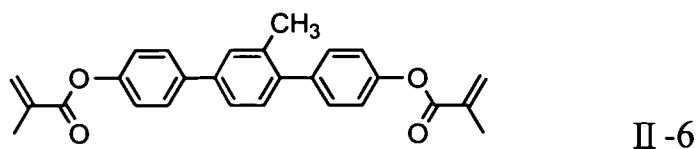
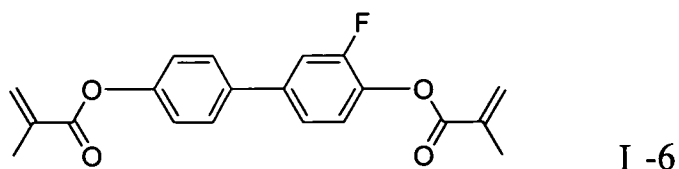
PLC-2 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta\epsilon$ ：-2.75， C_p ：75.4°C。PLC-2 在 -20°C 下保存 2 周，流動性較好。

使用真空灌注法，將 PLC-4 注入到盒厚為 3.8 μm 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（89.6°），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 10~30mW/cm²，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒 1 的預傾角為 87.3°。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 I -6 所示未聚合聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 1720ppm，由此可以得出化合物 I -6 所示聚合性化合物未完全聚合。

實施例 3

在 99.7% 的 LC-2 中添加 0.20 的化合物 I -6，0.10% 化合物 II -6，製備含有可聚合化合物的液晶組合物 PLC-5。



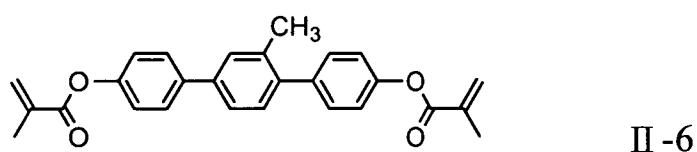
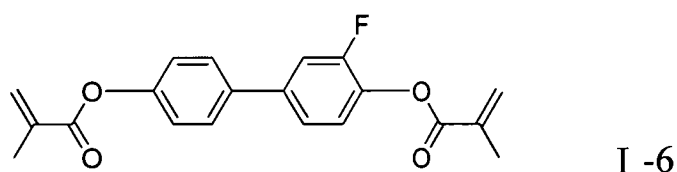
PLC-5 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta\epsilon$ ：-2.75， C_p ：75.6°C。PLC-5 在 -20°C 下保存 2 周，流動性較好。

使用真空灌注法，將 PLC-5 注入到盒厚為 $3.8\mu\text{m}$ 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（ 89.6° ），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 $10\sim 30\text{mW}/\text{cm}^2$ ，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒的預傾角為 81.8° 。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 I -6 與 II -6 所示未聚合的聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 75ppm。

實施例 4

在 99.7%的 LC-2 中添加 0.26%的式 I -6，0.04%式 II -6，製備含有可聚合化合物的液晶組合物 PLC-6。



PLC-6 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta\epsilon$ ：-2.75， C_p ： 75.5°C 。PLC-6 在 -20°C 下保存 2 周，流動性好。

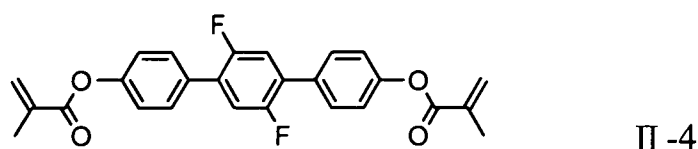
使用真空灌注法，將 PLC-6 注入到盒厚為 $3.8\mu\text{m}$ 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（ 89.6° ），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 $10\sim 30\text{mW}/\text{cm}^2$ ，照射 300s，然後測試紫外線

照射後的液晶盒預傾角，到液晶盒的預傾角為 85.3° 。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 I -6 與化合物 II -6 所示未聚合的聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 105ppm。

【0035】 對比例 3

在 99.7% 的 LC-1 中添加 0.3% 的化合物 II -4，製備含有可聚合化合物的液晶組合物 PLC-7。



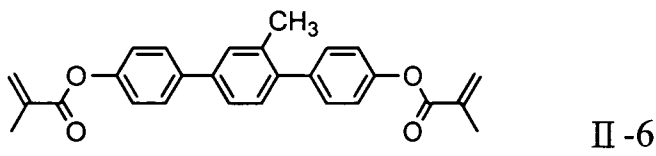
PLC-7 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta \varepsilon$ ：-3.0， C_p ： 79.3°C 。PLC-7 在 -20°C 下保存，3 天晶析。

使用真空灌注法，將 PLC-7 注入到盒厚為 $3.8\mu\text{m}$ 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（ 89.6° ），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 $10\sim 30\text{mW}/\text{cm}^2$ ，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒的預傾角為 78.5° 。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 II -4 所示未聚合的聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 50ppm。

對比例 4

在 99.8% 的 LC-2 中添加 0.2% 的式 II-6，製備含有可聚合物化合物的液晶組合物 PLC-8。



PLC-8 的物性參數為： Δn ：0.090， $\Delta \varepsilon$ ：-2.75， C_p ：75.6℃。PLC-8 在 -20℃下保存，3 天晶析。

使用真空灌注法，將 PLC-8 注入到盒厚為 3.8μm 且塗覆有誘發垂面取向的聚醯亞胺取向膜的帶有 ITO 導電層（氧化銦錫導電層）的液晶盒中，測定該液晶盒的預傾角（晶體旋轉法）後（89.6°），向其施加頻率為 60~1000HZ、10-30V 交流電電壓，利用高壓汞燈對液晶盒照射紫外線，將液晶盒表面的照射強度調整為 10~30mW/cm²，照射 300s，然後測試紫外線照射後的液晶盒預傾角，得到液晶盒 I 的預傾角為 82.6°。

利用液相色譜分析，對液晶盒中，所含有的化合物 II -6 所示未聚合的聚合性化合物的含量進行分析，檢測結果為 45ppm。

實施例 5

將對比例 1、對比例 2、對比例 3、對比例 4、實施例 1、實施例 2、實施例 3 以及實施例 4 的聚合性液晶組合物 PLC-1、PLC-2、PLC-3、PLC-4、PLC-5、PLC-6、PLC-7 以及 PLC-8，利用真空灌注法注入到液晶盒中，對液晶盒施加電壓，通過觀察，將預傾角與聚合性化合物殘留以及圖像殘像狀態與時間的關係如表 4 所示。

表 4 曝光後預傾角與聚合性化合物殘留以及圖像殘像狀態與時間的關係

舉例	LC	第一組分	第二組分	溶解性(-20℃)	預傾角	殘留(ppm)	10h	100h	300h	500h
對比例 1	LC-1	0.3% (I -5)	無	存儲 2 周,流	85.1°	1550		O	O	+

				動性 較好			O			
實施例 1	LC-1	0.2% (I -5)	0.1% (II -1)	存儲2 周,流 動性 較好	80.2°	60		O	O	O
實施例 2	LC-1	0.2% (I -5)	0.1% (II -4)	存儲2 周,流 動性 較好	81.0°	80		O	O	O
對比例 2	LC-2	0.3% (I -6)	無	存儲2 周,流 動性 較好	87.3°	1720		O	+	++
實施例 3	LC-2	0.2% (I -6)	0.1% (II -6)	存儲2 周,流 動性 較好	81.8°	75		O	O	O
實施例 4	LC-2	0.26% (I -6)	0.04% (II -6)	存儲2 周,流 動性 較好	85.3°	105		O	O	O
對比例 3	LC-1	無	0.3% (II-4)	3 天晶 析	78.5	50		O	O	O
對比例 4	LC-2	無	0.2% (II-6)	3 天晶 析	82.6	45		O	O	O

備註：+表示可以觀察到圖像殘留，++表示觀察到圖像殘較嚴重，O表示未觀察到有變化。

【0036】 通過以上對比例和實施例可以看出，本發明提供的聚合性液晶組合物，能夠控制聚合速率，降低聚合性化合物殘留，大大減少產生圖像殘影，圖像顯示不均，低溫晶析等問題，並且所述聚合性液晶組合物具有良好的抗紫外線穩定性，良好的低溫存儲性能，較高的清亮點、合適的光學各向異性以及合適的介電各向異性。

【0037】 唯，以上該者，僅為本創作之較佳實施例而已，並非用以限定本創作實施之範圍，故該所屬技術領域中具有通常知識者，或是熟悉此技術所作出等效或輕易的變化者，在不脫離本創作之精神與範圍下所作之均等變化與修飾，皆應涵蓋於本創作之專利範圍內。

【符號說明】

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

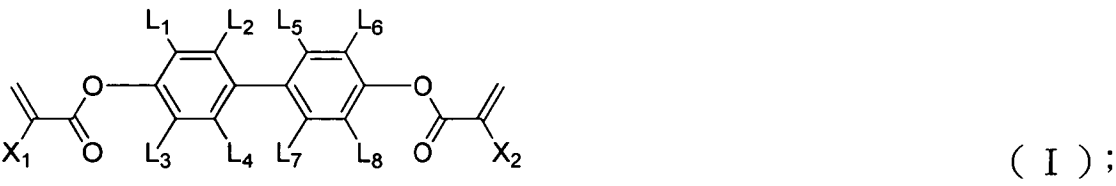
國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

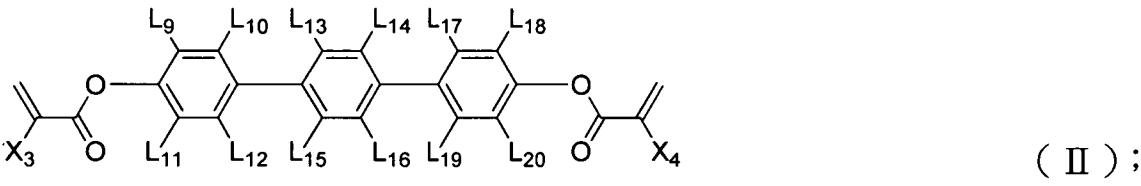
申請專利範圍

1.一種聚合性液晶組合物，包含：

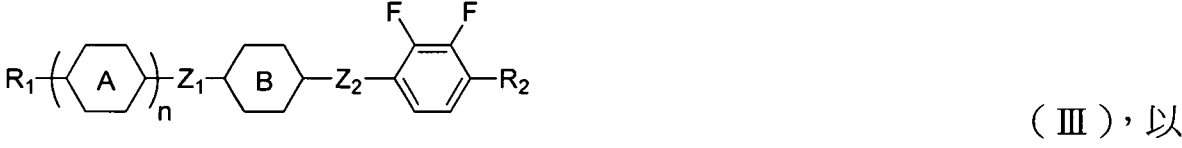
至少一種通式 I 所示化合物作為第一成分



至少一種通式 II 所示化合物作為第二成分

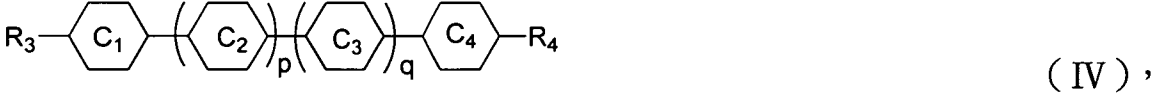


至少一種通式 III 所示化合物作為第三成分



及

至少一種通式 IV 所示化合物作為第四成分



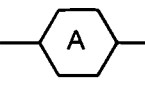
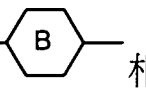
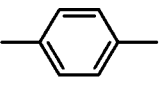
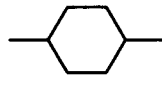
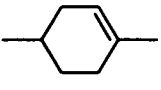
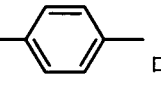
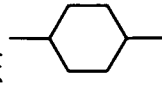
其中，

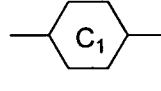
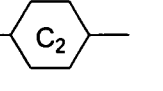
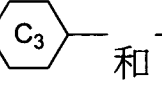
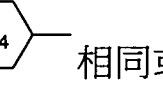
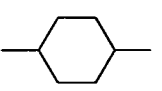
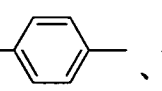
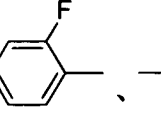
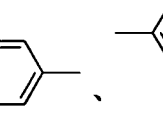
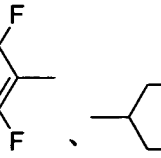
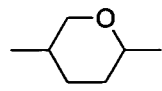
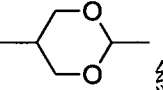
R₁ 和 R₂ 相同或不同，各自獨立地表示 H、1-12 個碳原子的烷基或烷氧基、2-12 個碳原子的鏈烯基或鏈烯氧基之其中一種，其中，該 R₁ 和 R₂ 中的一個或多個 H 可以各自獨立地被鹵素取代，該 R₁ 和 R₂ 中的一個或更多個 -CH₂-基團可以各自獨立地被 -CH=CH-、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=CF-、-CF=CH-或-CF=CF-之其中一種替代，其前提是氧原子不直接彼此連接；

R_3 和 R_4 相同或不同，各自獨立地表示 1-7 個碳原子的烷基或烷氧基、1-7 個碳原子的氟代烷基或氟代烷氧基或 2-7 個碳原子的烯基或烯氧基之其中一種；

L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 、 L_8 、 L_9 、 L_{10} 、 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} 、 L_{14} 、 L_{15} 、 L_{16} 、 L_{17} 、 L_{18} 、 L_{19} 和 L_{20} 相同或不同，各自獨立地表示 1-3 個碳原子的烷基、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、F、Cl 或 H 之其中一種；

X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 相同或不同，各自獨立地表示 $-CF_3$ ， $-OCF_3$ ， $-CH_3$ ，H 或 F 之其中一種；

環  和環  相同或不同，各自獨立地表示 、、，其中，該  中，一個或多個 H 可以被 F 取代，一個或多個 CH 基團可被 N 取代；該  中，一個或多個不相鄰的 CH_2 可被 O 或 S 取代；

、、 和  相同或不同，各自獨立地選自由 、、、、、 和  組成；

Z_1 和 Z_2 相同或不同，各自獨立地表示單鍵， $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2O$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 或 $-C\equiv C-$ 之其中一種；

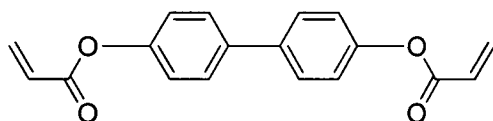
n 表示 0 或 1；

p 和 q 相同或不同，各自獨立地表示 0 或 1。

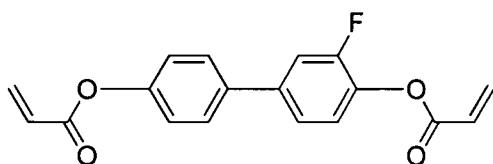
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚合性液晶組合物，以該聚合性液晶組合物總重量計：

該通式 I 的化合物占該聚合性液晶組合物總重量的 0.01-0.3%；該通式 II 的化合物占該聚合性液晶組合物總重量的 0.001-0.3%；該通式 III 的化合物占該聚合性液晶組合物總重量的 20-79.4%；該通式 IV 的化合物占該聚合性液晶組合物總重量的 20-79.4%。

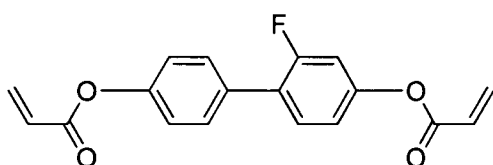
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之聚合性液晶組合物，該通式 I 的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



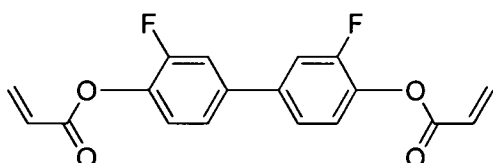
(I -1)；



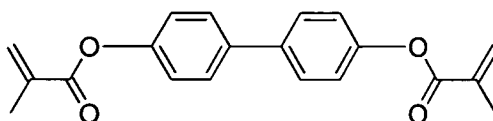
(I -2)；



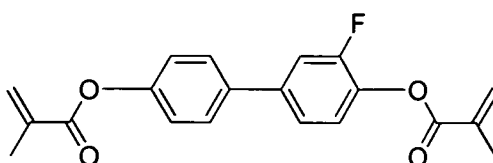
(I -3)；



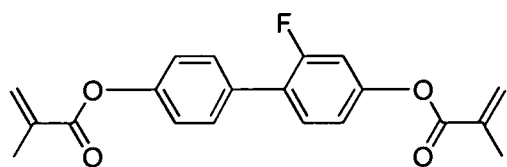
(I -4)；



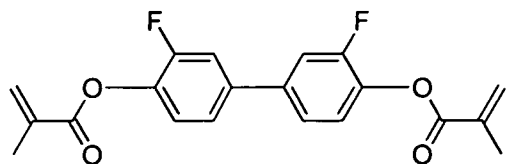
(I -5)；



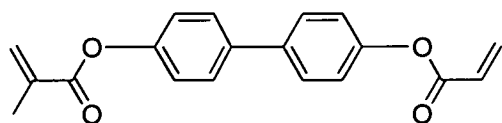
(I -6)；



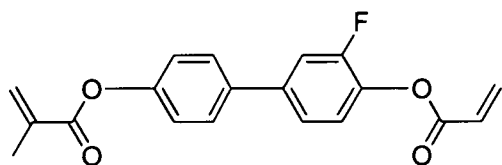
(I -7) ;



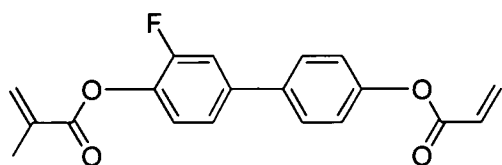
(I -8) ;



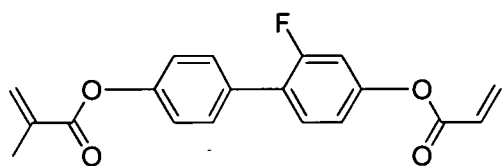
(I -9) ;



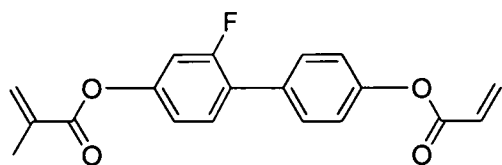
(I -10) ;



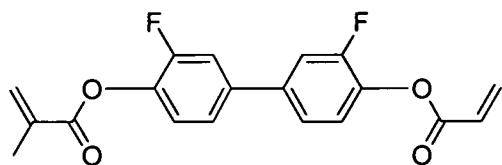
(I -11) ;



(I -12) ;

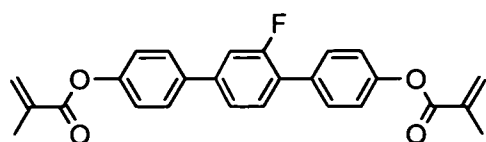


(I -13) ; 以及

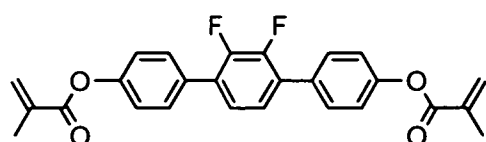


(I -14) 。

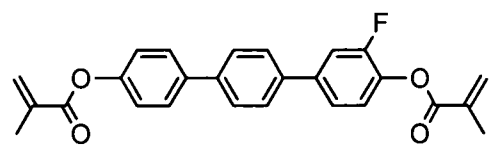
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之聚合性液晶組合物，該通式 II 的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



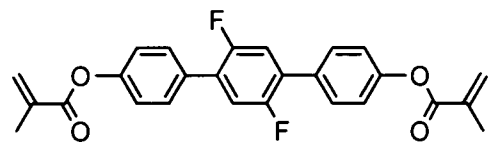
(II -1) ;



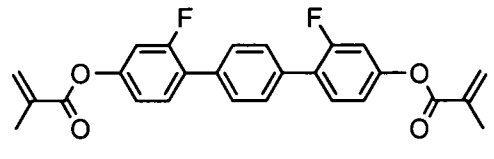
(II -2) ;



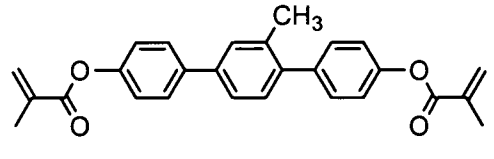
(II -3) ;



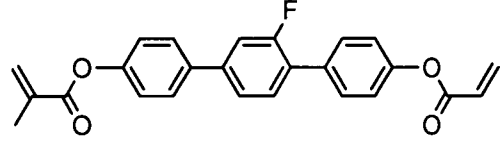
(II -4) ;



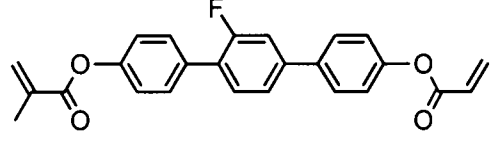
(II -5) ;



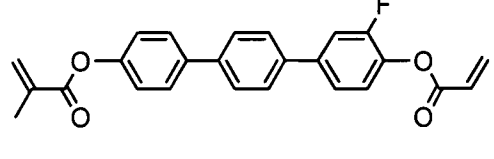
(II -6) ;



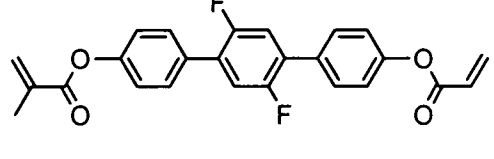
(II -7) ;



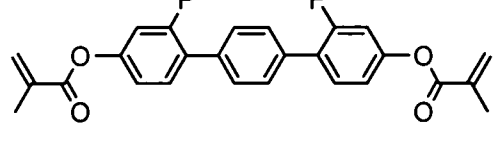
(II -8) ;



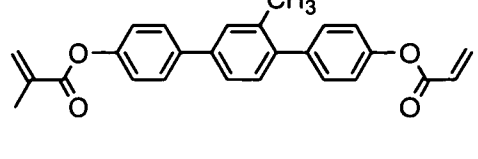
(II -9) ;



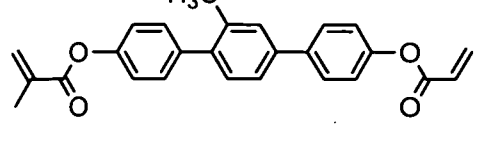
(II -10) ;



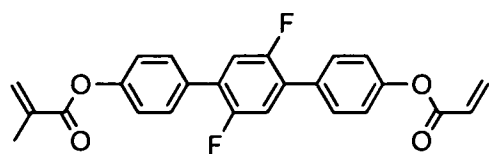
(II -11) ;



(II -12) ;

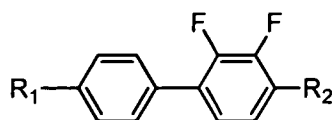


(II -13) ; 以及

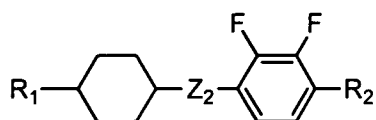


(II -14)。

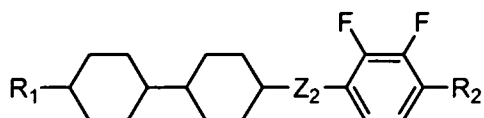
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之聚合性液晶組合物，該通式Ⅲ的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



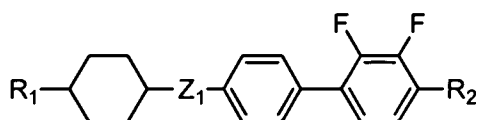
(III -A)；



(III -B)；



(III -C)；以及



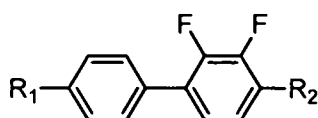
(III -D)，

其中，

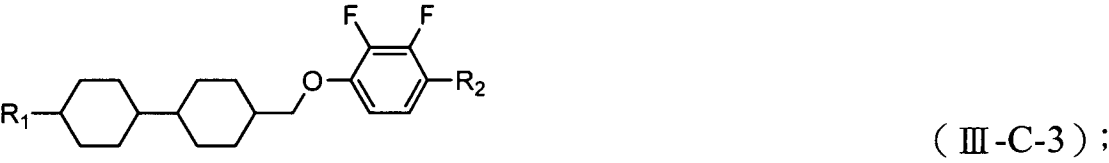
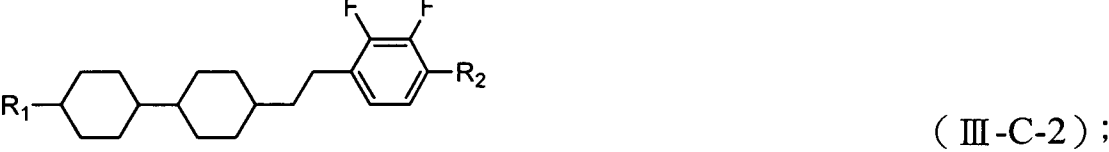
R_1 和 R_2 相同或不同，各自獨立地表示 H、1-8 個碳原子的烷基或烷氧基、2-8 個碳原子的鏈烯基或鏈烯氧基之其中一種，其中，該 R_1 和 R_2 中的一個或多個 H 可以各自獨立地被 F 或 Cl 取代，該 R_1 和 R_2 中的一個或多個 $-CH_2-$ 基團可以各自獨立地被 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-O-$ 或 $-O-CO-$ 之其中一種替代，其前提是氧原子不直接彼此連接；

Z_1 和 Z_2 相同或不同，各自獨立地表示單鍵、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 或 $-CH=CH-$ 之其中一種。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之聚合性液晶組合物，該通式Ⅲ的化合物選自由如下化合物組成中一種或多種的化合物：



(III -A-1)；

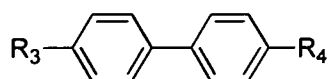


及

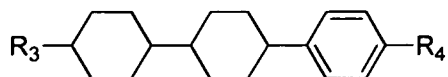


7. 如申請專利範圍第 2 項所述之聚合性液晶組合物，該通式IV的化合物選自由如下化合物組成中的一種或多種：

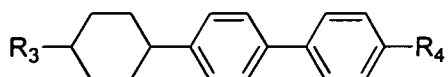




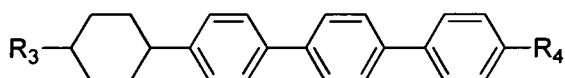
(IV-3);



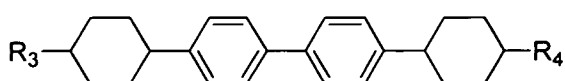
(IV-4);



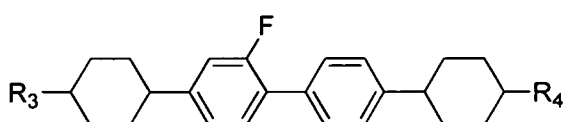
(IV-5);



(IV-6);

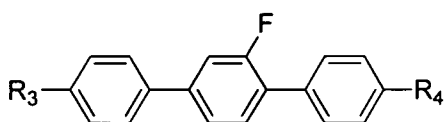


(IV-7);



(IV-8); 以

及



(IV-9),

其中，

R_3 和 R_4 相同或不同，各自獨立地表示 1-5 個碳原子的烷基或烷氧基、1-5 個碳原子的氟代烷基或氟代烷氧基或 2-5 個碳原子的烯基或烯氧基之其中一種。

8. 如申請專利範圍第 1-7 項中任一項所述之聚合性液晶組合物，包含：

占該聚合性液晶組合物總重量 99.7% 的液晶組合物 LC-1；

占該聚合性液晶組合物總重量 0.20% 的化合物 I-5；以及

占該聚合性液晶組合物總重量 0.10% 化合物 II-1，

其中，

該液晶組合物 LC-1 包括：

占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 5%的式IV-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 11%的式IV-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 15%的式IV-2 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10%的式Ⅲ-B-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10%的式Ⅲ-C-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 9%的式Ⅲ-B-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10%的式Ⅲ-C-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 11%的式Ⅲ-D-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 9%的式Ⅲ-C-1 的化合物；以及
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10%的式Ⅲ-C-1 的化合物。

9. 如申請專利範圍第 1-7 項中任一項所述之聚合性液晶組合物，包含：

占該聚合性液晶組合物總重量 99.7%的液晶組合物 LC-1；
 占該聚合性液晶組合物總重量 0.20%的化合物 I -5；以及
 占該聚合性液晶組合物總重量 0.10%化合物 II -4，

其中，

該液晶組合物 LC-1 包括：

占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 5%的式IV-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 11%的式IV-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 15%的式IV-2 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10%的式Ⅲ-B-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10%的式Ⅲ-C-1 的化合物；
 占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 9%的式Ⅲ-B-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10% 的式 III-C-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 11% 的式 III-D-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 9% 的式 III-C-1 的化合物；以及

占該液晶組合物 LC-1 重量百分比 10% 的式 III-C-1 的化合物。

10. 如申請專利範圍第 1-7 項中任一項所述之聚合性液晶組合物，包含：

占該聚合性液晶組合物總重量 99.7% 的液晶組合物 LC-2；

占該聚合性液晶組合物總重量 0.20% 的化合物 I -6；以及

占該聚合性液晶組合物總重量 0.10% 化合物 II -6，

其中，

該液晶組合物 LC-2 包括：

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 23% 的式 IV-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 9% 的式 IV-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 10% 的式 IV-3 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 4% 的式 IV-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 12% 的式 III-B-2 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 10% 的式 IV-4 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 8% 的式 III-C-3 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 7% 的式 III-D-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 8% 的式 III-C-3 的化合物；以及

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 9% 的式 III-D-1 的化合物。

11. 如申請專利範圍第 1-7 項中任一項所述之聚合性液晶組合物，包含：

占該聚合性液晶組合物總重量 99.7% 的液晶組合物 LC-2；

占該聚合性液晶組合物總重量 0.26%的化合物 I -6；以及

占該聚合性液晶組合物總重量 0.04%化合物 II -6，

其中，

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 23%的式IV-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 9%的式IV-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 10%的式IV-3 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 4%的式IV-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 12%的式III-B-2 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 10%的式IV-4 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 8%的式III-C-3 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 7%的式III-D-1 的化合物；

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 8%的式III-C-3 的化合物；以及

占該液晶組合物 LC-2 重量百分比 9%的式III-D-1 的化合物。