



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102007197 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200980113025. X

C09K 19/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 05. 08

C09K 19/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 19/18 (2006. 01)

2008-128359 2008. 05. 15 JP

C09K 19/20 (2006. 01)

C09K 19/30 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 19/32 (2006. 01)

2010. 10. 13

C09K 19/54 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G02F 1/13 (2006. 01)

PCT/JP2009/058680 2009. 05. 08

G02F 1/137 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02009/139330 JA 2009. 11. 19

CN 101663373 A, 2010. 03. 03, 说明书第 2 页
最后 1 段至第 64 页倒数第 3 段, 实施例 1-18.

(73) 专利权人 JNC 株式会社

审查员 朱莹

地址 日本东京都千代田区大手町二丁目 2
番 1 号

专利权人 捷恩智石油化学株式会社

(72) 发明人 长谷场康宏 佐乡弘毅 国信隆史

(74) 专利代理机构 北京中原华和知识产权代理
有限责任公司 11019

代理人 寿宁

(51) Int. Cl.

C09K 19/34 (2006. 01)

C07D 239/26 (2006. 01)

C07D 493/04 (2006. 01)

C09K 19/12 (2006. 01)

权利要求书11页 说明书73页 附图1页

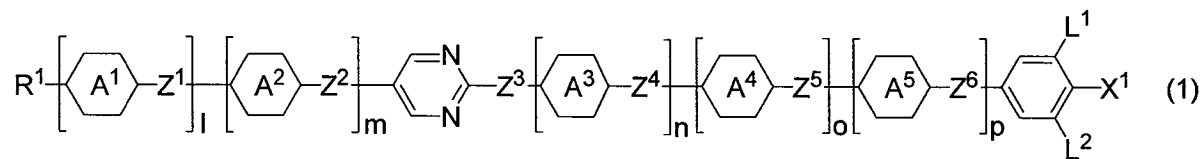
(54) 发明名称

光学等向性的液晶媒体及光学元件

(57) 摘要

一种液晶媒体, 其具有广的液晶相温度范围、
大的折射率异向性、大的介电异向性, 且具有光学
等向性的液晶相。该液晶媒体的特征在于: 其包
含具有嘧啶环及连接基团 $-CF_2O-$ 的液晶化合物及
手性剂, 且表现出光学等向性的液晶相。

1. 一种液晶组成物,其特征在于:其含有式(1)所表示的化合物及手性剂,且表现出光学等向性的液晶相,前述式(1)所表示的化合物是具有嘧啶环及连接基团 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 的液晶化合物,

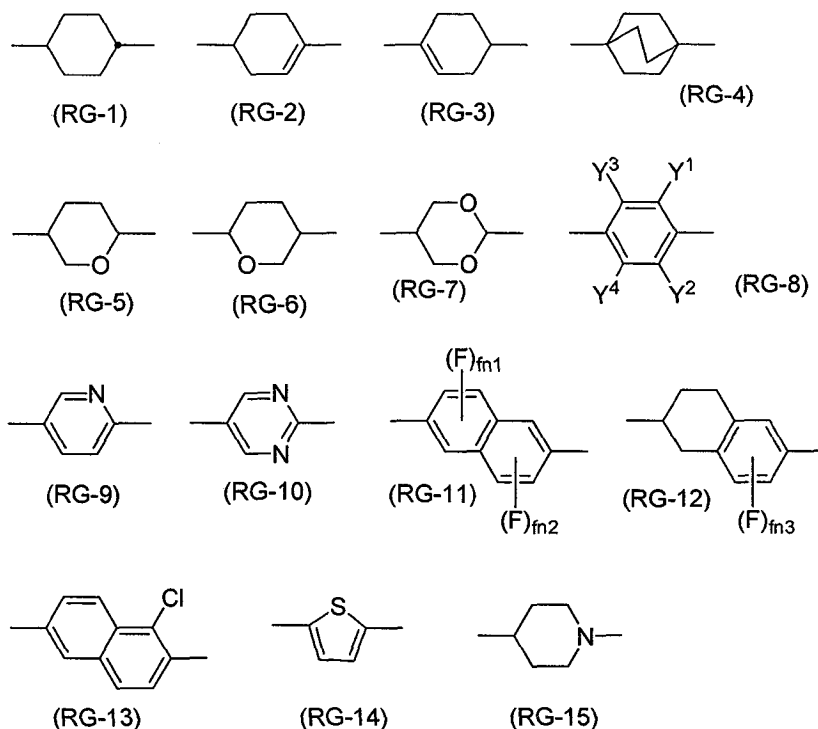


式(1)中, R^1 为氢或碳数1~20的烷基,该烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,该烷基中及烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素或碳数1~3的烷基取代;环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为苯环、萘环、噻吩环、吡啶环、环己烯环、二环辛烷环、四氢萘环或环己烷环,此些环的任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基、碳数1~3的烷氧基或碳数1~3的卤代烷基取代,此些环的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代, $-\text{CH}=\text{CH}-$ 可被 $-\text{N}=\text{N}-$ 取代; Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键或碳数1~4的亚烷基,该亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CSO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,亚烷基中及亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CSO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代,但 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 之中的至少一者为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^1 及 L^2 独立为氢或卤素; X^1 为氢、卤素、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{SF}_5$ 或碳数1~10的烷基,该烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代,而且烷基中及烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代; l 、 m 、 n 、 o 及 p 独立为0或1,且 $l+m+n+o+p \leq 4$ 。

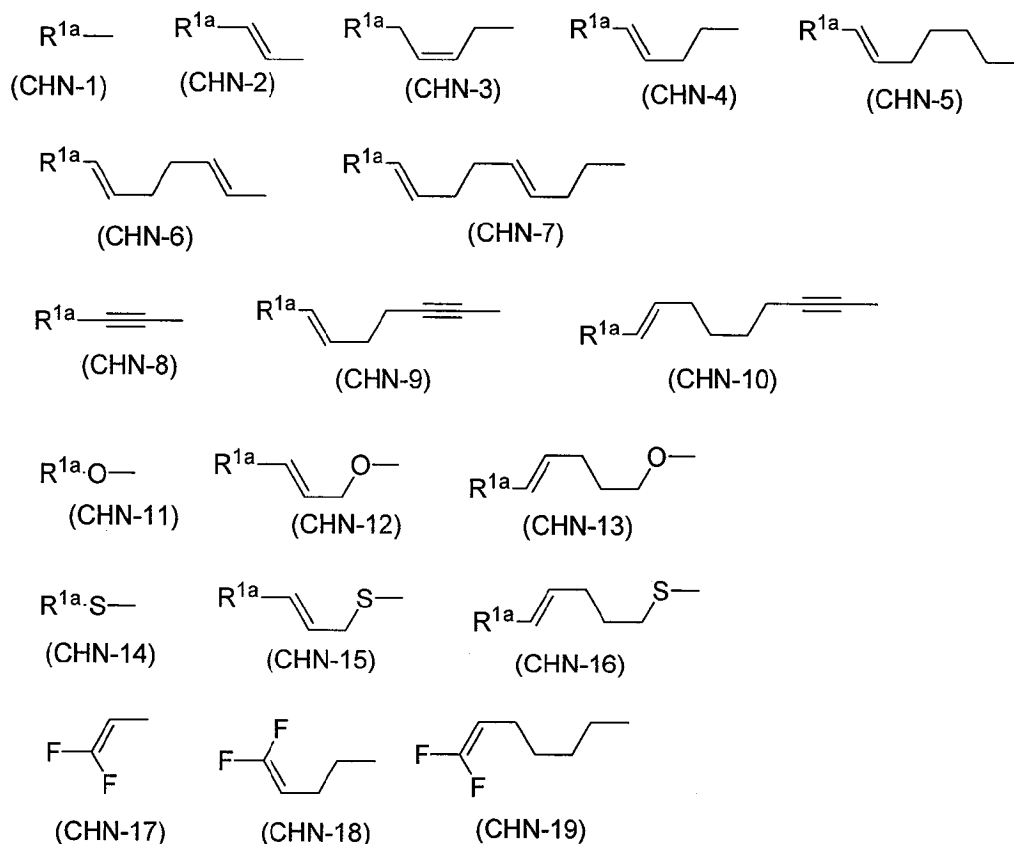
2. 根据权利要求1所述的液晶组成物,其特征在于:其中式(1)中, R^1 为碳数1~20的烷基、碳数2~21的烯基、碳数2~21的炔基、碳数1~19的烷氧基、碳数2~20的烯氧基、碳数1~19的烷硫基、碳数1~19的烯硫基或 $-(\text{CH}_2)_v-\text{CH}=\text{CF}_2$,此处, v 为0或1~19的整数; X^1 为氢、卤素、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_3-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-\text{F}$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_5-\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{F}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 或 $-\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的液晶组成物,其特征在于:其中式(1)中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$ 。

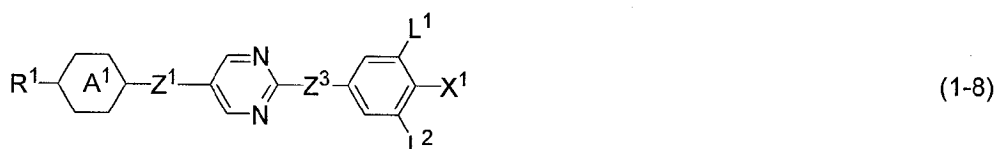
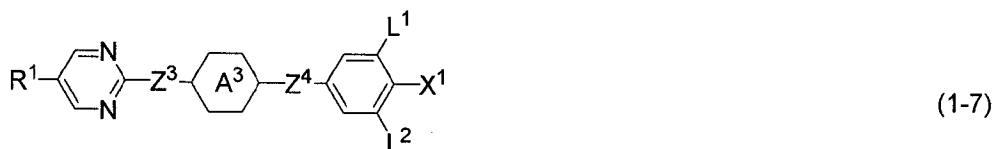
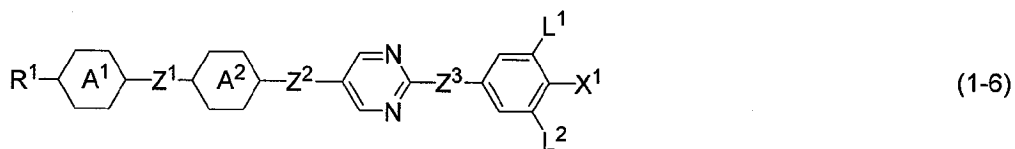
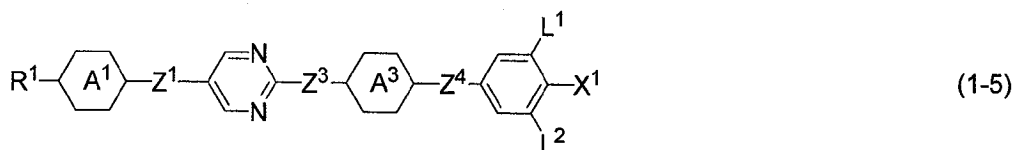
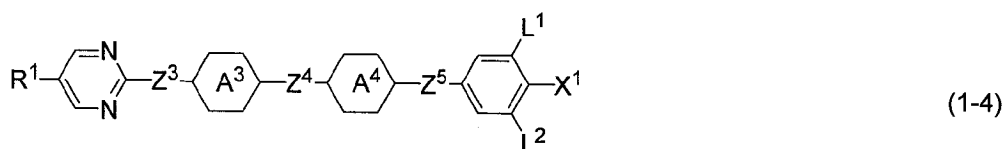
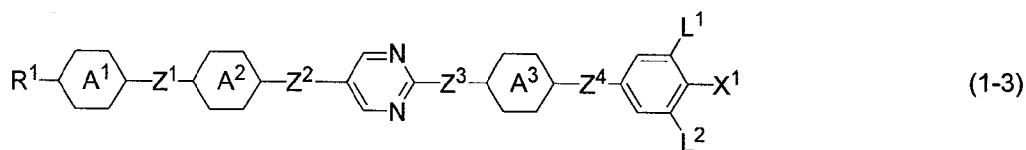
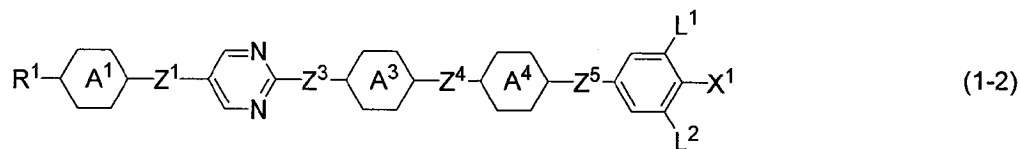
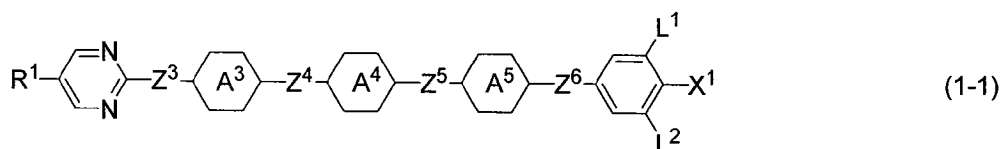
4. 根据权利要求1或2所述的液晶组成物,其特征在于:其中环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为式(RG-1)~式(RG-15)中的一者所表示的基团, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 独立为氢或卤素, fn1 、 fn2 及 fn3 独立为0、1、2或3,



5. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其中 R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-19) 中的任一者所表示的基团, R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基,



6. 根据权利要求 1 所述的液晶组成物,其特征在于:其含有选自式 (1-1) ~ 式 (1-8) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



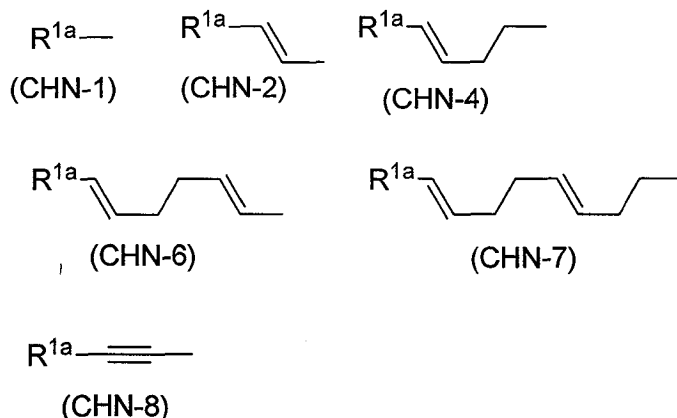
此些式中, R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-19) 中的任一者所表示的基团, R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基; 环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为式 (RG-1)、(RG-5)、(RG-7)、(RG-8-1) ~ (RG-8-5)、(RG-9)、(RG-10)、(RG-11-1)、(RG-13) 或 (RG-15) 所表示的基团; Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$; L^1 及 L^2 独立为氢、氟或氯; X^1 为氟、氯、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 或 $-\text{C}=\text{N}$ 。

Chemical structures of various substituted benzene and heterocyclic compounds:

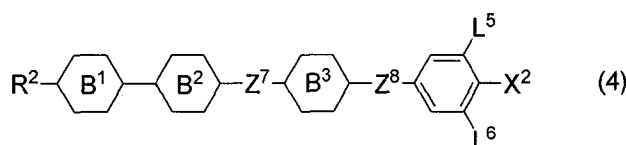
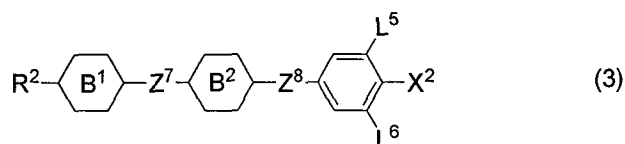
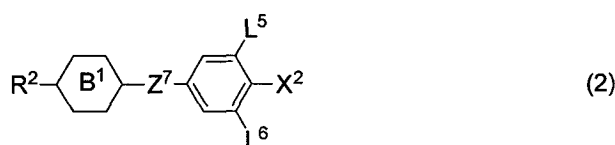
- (RG-1): 1,4-cyclohexadiene derivative
- (RG-5): 1,4-dioxane derivative
- (RG-7): 1,3-dioxane derivative
- (RG-8-1): 1,3-cyclohexadiene derivative
- (RG-8-2): 1-fluoro-2,4-cyclohexadiene derivative
- (RG-8-3): 1,3-difluoro-2,4-cyclohexadiene derivative
- (RG-8-4): 1-chloro-2,4-cyclohexadiene derivative
- (RG-8-5): 1-chloro-2-fluoro-3,4-cyclohexadiene derivative
- (RG-9): 1,3-pyridine derivative
- (RG-10): 1,2,4-pyridine derivative
- (RG-11-1): 1-fluoro-2,3-benzene derivative
- (RG-13): 1-chloro-2,3-benzene derivative
- (RG-15): 1,4-piperidine derivative

5

者所表示的基团, R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基,

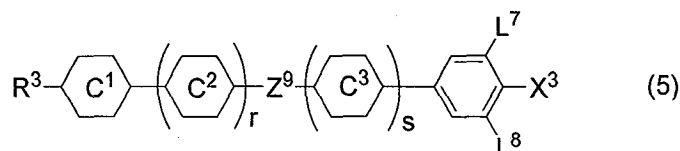


10. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物, 其特征在于: 其更含有选自式 (2)、(3) 及 (4) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



此些式中, R^2 为碳数 1 ~ 10 的烷基或碳数 2 ~ 10 的烯基, 烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; X^2 为氟、氯、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 或 $-\text{OCF}_2\text{CHFCF}_3$; 环 B^1 、环 B^2 及环 B^3 独立为 1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟取代的 1,4-亚苯基、或任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基; Z^7 及 Z^8 独立为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键, 其中当环 $\text{B}^1 \sim$ 环 B^3 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时, Z^7 及 Z^8 均不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^5 及 L^6 独立为氢或氟。

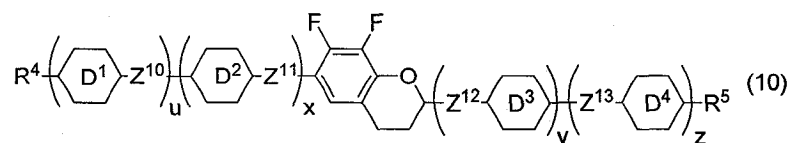
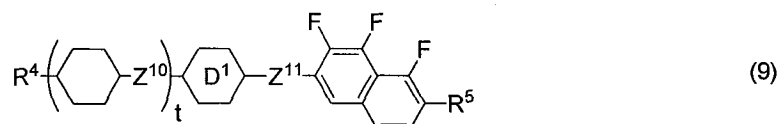
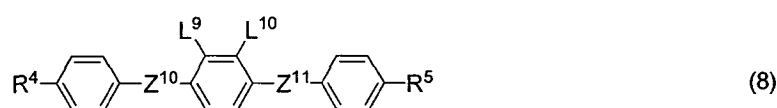
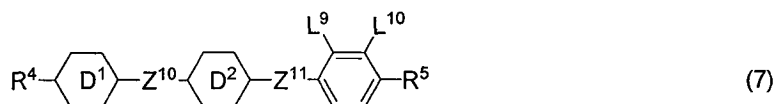
11. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物, 其特征在于: 其更含有选自式 (5) 所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



此些式中, R^3 为碳数 1 ~ 10 的烷基或碳数 2 ~ 10 的烯基, 烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; X^3 为 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; 环 C^1 、环 C^2 及环 C^3 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟取代的 1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被

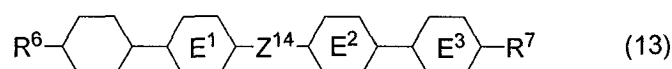
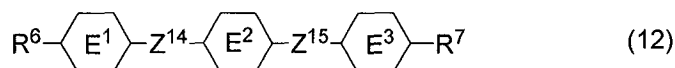
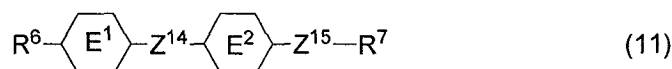
氟或氯取代的萘-2,6-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基; Z^9 为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 或单键,其中当环 $C^1 \sim$ 环 C^3 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时, Z^9 不为 $-CF_2O-$; L^7 及 L^8 独立为氢或氟; r 为1或2, s 为0或1, $r+s=0,1$ 或2。

12. 根据权利要求1或2所述的液晶组成物,其特征在于:其更含有选自式(6)、(7)、(8)、(9)及(10)各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



此些式中, R^4 及 R^5 独立为碳数1~10的烷基或碳数2~10的烯基,烷基及烯基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代,烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代;环 D^1 、环 D^2 、环 D^3 及环 D^4 独立为1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟取代的1,4-亚苯基、四氢吡喃-2,5-二基、或十氢萘-2,6-二基; Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 及 Z^{13} 独立为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-OCF_2(CH_2)_2-$ 或单键; L^9 及 L^{10} 独立为氟或氯; t 、 u 、 x 、 y 及 z 独立为0或1, $u+x+y+z$ 为1或2。

13. 根据权利要求1或2所述的液晶组成物,其特征在于:其更含有选自式(11)、(12)及(13)各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



此些式中, R^6 及 R^7 独立为碳数1~10的烷基或碳数2~10的烯基,该烷基及烯基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代,烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取

代而成的基团中的任意的氢可被氟取代；环 E^1 、环 E^2 及环 E^3 独立为1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或2,5-二氟-1,4-亚苯基； Z^{14} 及 Z^{15} 独立为 $-C \equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CH-$ 或单键，其中当环 $E^1 \sim$ 环 E^3 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时， Z^{14} 及 Z^{15} 均不为 $-CF_2O-$ 。

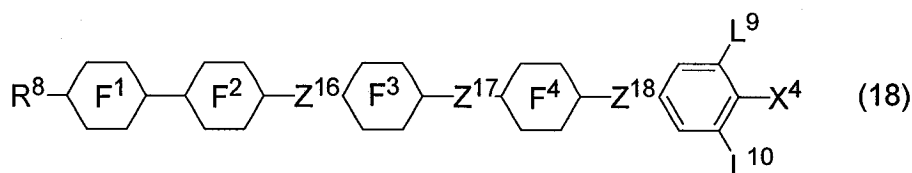
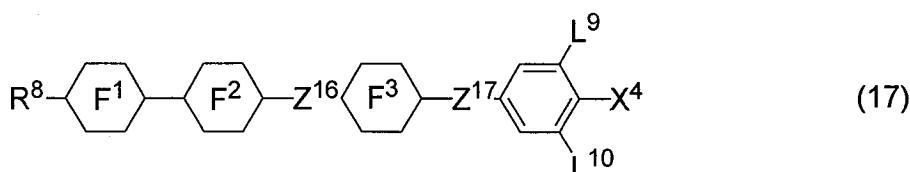
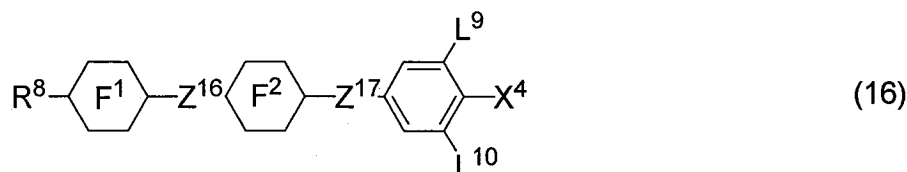
14. 根据权利要求10所述的液晶组成物，其特征在于：其更含有根据权利要求11所述的选自式(5)所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

15. 根据权利要求10所述的液晶组成物，其特征在于：其更含有根据权利要求13所述的选自式(11)、(12)及(13)各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

16. 根据权利要求11所述的液晶组成物，其特征在于：其更含有根据权利要求13所述的选自式(11)、(12)及(13)各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

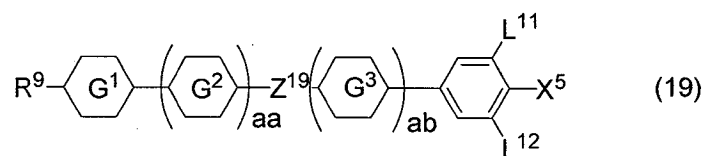
17. 根据权利要求12所述的液晶组成物，其特征在于：其更含有根据权利要求13所述的选自式(11)、(12)及(13)各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

18. 根据权利要求1或2所述的液晶组成物，其特征在于：其更含有选自式(15)、(16)、(17)及(18)各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物，



此些式中， R^8 为碳数1~10的烷基、碳数2~10的烯基或碳数2~10的炔基，烷基、烯基及炔基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代，烷基中、烯基中、炔基中或者烷基、烯基及炔基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代； X^4 为氟、氯、 $-SF_5$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_2CHF_2$ 或 $-OCF_2CHF_2CF_3$ ；环 F^1 、环 F^2 、环 F^3 及环 F^4 独立为1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的1,4-亚苯基、或者任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基； Z^{16} 、 Z^{17} 及 Z^{18} 独立为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 或单键，其中当环 $F^1 \sim$ 环 F^4 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时， Z^{16} 、 Z^{17} 及 Z^{18} 均不为 $-CF_2O-$ ； L^9 及 L^{10} 独立为氢或氟。

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其更含有选自式 (19) 所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



此些式中, R^9 为碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 2 ~ 10 的烯基或碳数 2 ~ 10 的炔基,烷基、烯基及炔基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代,烷基中、烯基中、炔基中或者烷基、烯基及炔基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 取代而 成的基团中的任意的氢可被氟取代; X^5 为 $-C \equiv N$ 、 $-N = C = S$ 或 $-C \equiv C-C \equiv N$; 环 G^1 、环 G^2 及环 G^3 独立为 1,4- 亚环己基、1,4- 亚苯基、任意的氢被氟或氯取代的 1,4- 亚苯基、萘-2,6- 二基、任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6- 二基、1,3- 二恶烷-2,5- 二基、四氢吡喃-2,5- 二基或噻啉-2,5- 二基; Z^{19} 为 $-(CH_2)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-O-CF_2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CH_2O-$ 或单键,其中当环 $G^1 \sim$ 环 G^3 中的至少一者为噻啉-2,5- 二基时、 Z^{19} 不为 $-CF_2O-$; L^{11} 及 L^{12} 独立为氢或氟; aa 为 0、1 或 2, ab 为 0 或 1, $aa+ab$ 为 0、1 或 2。

20. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其包含至少一种抗氧化剂及/或紫外线吸收剂。

21. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述光学等向性的液晶相不显示出大于等于二色的绕射光。

22. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述光学等向性的液晶相显示出大于等于二色的绕射光。

23. 根据权利要求 21 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述液晶组成物是在手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的组成物中添加前述手性剂而获得。

24. 根据权利要求 22 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述液晶组成物是在手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的组成物中添加前述手性剂而获得。

25. 根据权利要求 21 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述液晶组成物是在手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $5^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的组成物中添加前述手性剂而获得。

26. 根据权利要求 22 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述液晶组成物是在手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $5^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的组成物中添加前述手性剂而获得。

27. 根据权利要求 21 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述液晶组成物是在向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的组成物中添加前述手性剂而获得。

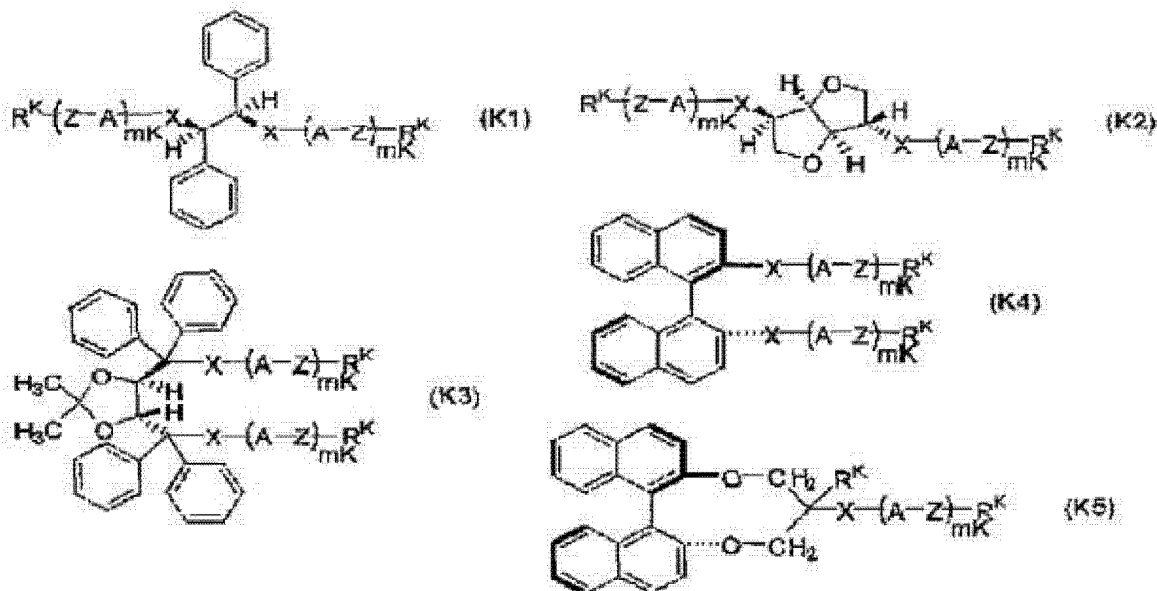
28. 根据权利要求 22 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述液晶组成物是在向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 的组成物中添加前述手性剂而获得。

29. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其中相对于前述液晶组成物的总重量,前述手性剂的比例为 1 重量% ~ 40 重量%。

30. 根据权利要求 1 或 2 所述的液晶组成物,其特征在于:其中相 对于前述液晶组成物的总重量,前述手性剂的比例为 5 重量%~15 重量%。

31. 根据权利要求 29 所述的液晶组成物,其特征在于:其在 70℃~ -20℃中的任一温度下显示手性向列相,且在该温度范围的至少一部分之内,螺旋间距小于等于 700nm。

32. 根据权利要求 29 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述手性剂包含选自式 (K1) ~式 (K5) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

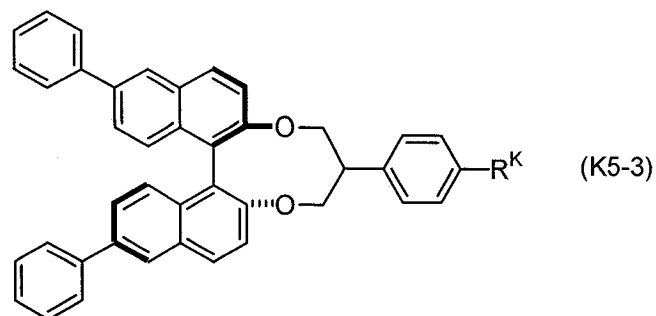
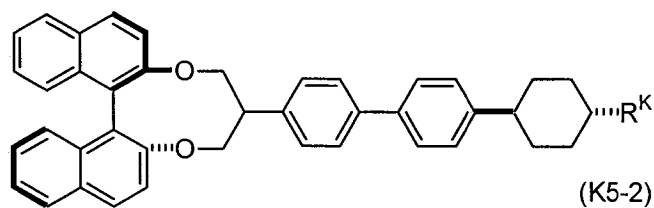
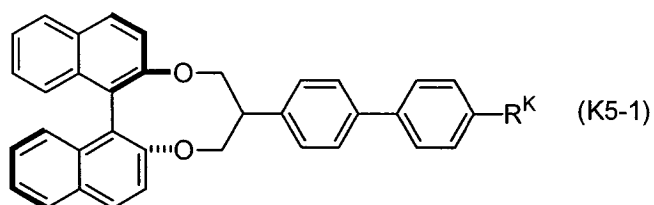
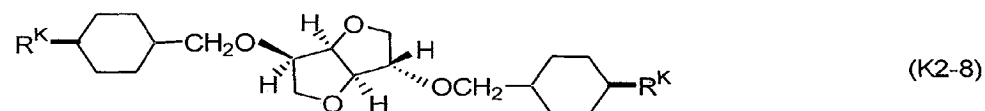
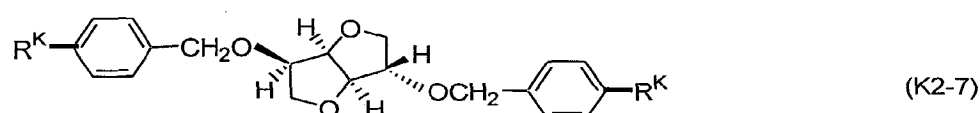
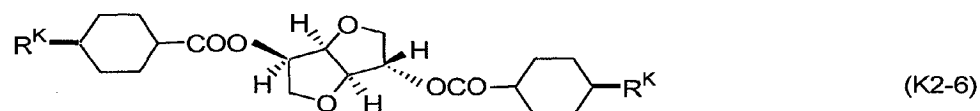
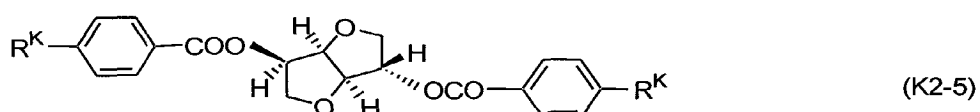
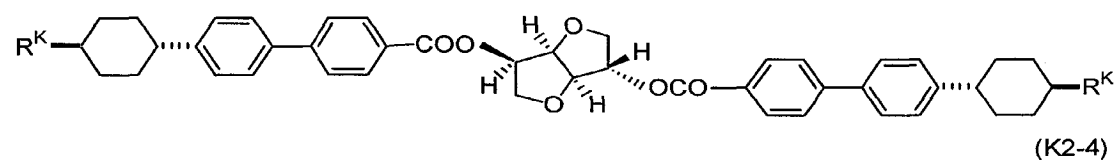
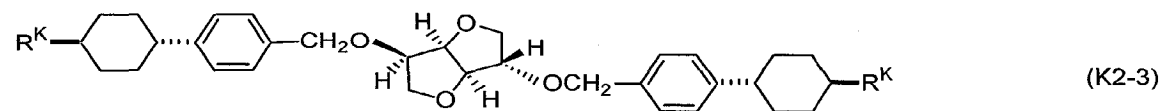
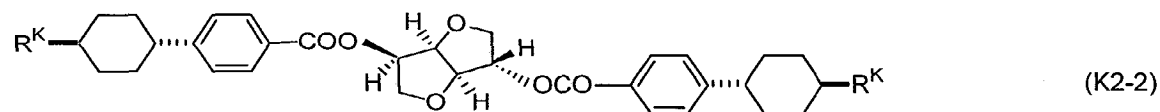
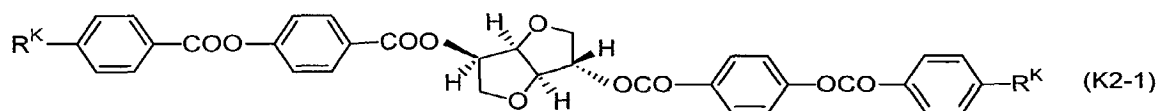


式 (K1) ~式 (K5) 中, R^k 独立为氢、卤素、 $-C \equiv N$ 、 $-N = C = O$ 、 $-N = C = S$ 或碳数 1 ~ 20 的烷基,该烷基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代,该烷基中及烷基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代;A 独立为芳香族性或非芳香族性的 3 至 8 员环、或者碳数大于等于 9 的稠环,此些环的任意的氢可被卤素、碳数 1 ~ 3 的烷基或卤烷基取代,环的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代, $-CH =$ 可被 $-N =$ 取代;Z 独立为单键、碳数 1 ~ 8 的亚烷基,任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-OCS-$ 、 $-N = N-$ 、 $-CH = N-$ 、 $-N = CH-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代,任意的氢可被卤素取代;

X 独立为单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-CH_2CH_2-$;

mK 独立为 1 ~ 4 的整数。

33. 根据权利要求 29 所述的液晶组成物,其特征在于:其中前述手性剂包含选自式 (K2-1) ~式 (K2-8) 及式 (K5-1) ~式 (K5-3) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,



R^k 独立为碳数 3 ~ 10 的烷基, 该烷基中的与环邻接的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代, 任意的 $-CH_2-$ 可被 $-CH=CH-$ 取代。

34. 一种混合物, 其特征在于: 其包含根据权利要求 1 至 33 中任一权利要求所述的液晶组成物与聚合性单体。

35. 根据权利要求 34 所述的混合物, 其特征在于: 其中前述聚合性单体为光聚合性单体或热聚合性单体。

36. 一种高分子 / 液晶复合材料, 其特征在于: 其是将根据权利要求 34 或 35 所述的混合物聚合而获得且用于以光学等向性的液晶相驱动的元素。

37. 根据权利要求 36 所述的高分子 / 液晶复合材料, 其特征在于: 其是使根据权利要求 34 或 35 所述的混合物在非液晶等向相或光学等向性的液晶相下进行聚合而获得。

38. 根据权利要求 36 所述的高分子 / 液晶复合材料, 其特征在于: 其中前述高分子 / 液晶复合材料中所包含的高分子化合物具有液晶原基部位。

39. 根据权利要求 36 至 38 中任一权利要求所述的高分子 / 液晶复合材料, 其特征在于: 其中前述高分子 / 液晶复合材料中所包含的高分子化合物具有交联结构。

40. 根据权利要求 36 至 38 中任一权利要求所述的高分子 / 液晶复合材料, 其特征在于: 其中前述液晶组成物的比例为 60 重量% ~ 99 重量%, 前述高分子 / 液晶复合材料中所包含的高分子化合物的比例为 1 重量% ~ 40 重量%。

41. 一种光学元件, 其特征在于: 其具备配置在一面或两面上配置有电极的基板之间的液晶媒体、以及经由前述电极对前述液晶媒体施加电场的电场施加机构, 且前述液晶媒体为根据权利要求 29 至 33 中任一权利要求所述的液晶组成物、或根据权利要求 36 至 40 中任一权利要求所述的高分子 / 液晶复合材料。

42. 一种光学元件, 其特征在于: 其具备一面或两面上配置有电极且至少一者为透明的一组基板、配置在前述基板之间的液晶媒体、配置在前述基板的外侧的偏光板、以及经由前述电极对前述液晶媒体施加电场的电场施加机构, 且前述液晶媒体为根据权利要求 29 至 33 中任一权利要求所述的液晶组成物、或根据权利要求 36 至 40 中任一权利要求所述的高分子 / 液晶复合材料。

43. 根据权利要求 42 所述的光学元件, 其特征在于: 其中在前述一组基板的至少一个基板上, 以可朝至少两个方向施加电场的方式构成前述电极。

44. 根据权利要求 42 所述的光学元件, 其特征在于: 其中在互相平行配置的前述一组基板的一个或两个基板上, 以可朝至少两个方向施加电场的方式构成前述电极。

45. 根据权利要求 41 至 44 中任一权利要求所述的光学元件, 其特征在于: 其中前述电极是配置成矩阵状而构成像素电极, 各像素具备主动元件, 且该主动元件为薄膜晶体管。

光学等向性的液晶媒体及光学元件

技术领域

[0001] 本发明是关于一种可用作光学元件用材料的液晶媒体。详细而言,是关于一种具有广的液晶相温度范围、大的介电异向性(anisotropy)、以及折射率异向性的液晶媒体。除此以外,本发明是关于一种使用该液晶媒体的光学元件。详细而言,是关于一种可在宽广的温度范围内使用、可实现低电压驱动、且可获得高速的电光响应的光学元件。

背景技术

[0002] 使用液晶组成物的液晶显示元件广泛应用于钟表、计算器、文字处理机等显示器。这些液晶显示元件是利用液晶化合物的折射率异向性、介电异向性等。液晶显示元件的运作模式,已知主要有利用一片以上的偏光板进行显示的相转移(Phase Change, PC)、扭转向列(Twisted Nematic, TN)、超扭转向列(Super Twisted Nematic, STN)、双稳态扭转向列(Bistable Twisted Nematic, BTN)、电控双折射(Electrically Controlled Birefringence, ECB)、光学补偿弯曲(Optically Compensated Bend, OCB)、横向电场切换(In-Plane Switching, IPS)、垂直配向(Vertical Alignment, VA)等。此外,近年来对光学等向性(isotropy)的液晶相施加电场来使其表现出电控双折射的模式正被广泛地研究(专利文献1~9、非专利文献1~3)。

[0003] 此外,目前提出有:利用光学等向性的液晶相之一的蓝相的电控双折射的可调式滤波器、波前(wavefront)控制元件、液晶透镜、像差修正元件、孔径控制元件、光学头装置等(专利文献10~12)。

[0004] 根据元件的驱动方式进行分类,可分为:被动矩阵(Passive Matrix, PM)与主动矩阵(Active Matrix, AM)。被动矩阵分为静态(static)与多工(multiplex)等,主动矩阵分为薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)、金属-绝缘体-金属(Metal Insulator Metal, MIM)等。

[0005] 这些液晶显示元件包含具有适当物性的液晶组成物。为了提高液晶显示元件的特性,较好的是该液晶组成物具有适当的物性。作为液晶组成物的成分的液晶化合物所必需的一般物性如下。

[0006] (1) 化学性质稳定及物理性质稳定;

[0007] (2) 具有高的透明点(液晶相-等向相的相转变温度);

[0008] (3) 液晶相(向列相、胆固醇相、层列相、蓝相等光学等向性的液晶相等)的下限温度低;

[0009] (4) 与其他液晶化合物的相容性优异;

[0010] (5) 具有适当大小的介电异向性;

[0011] (6) 具有适当大小的折射率异向性。

[0012] 尤其是关于光学等向性的液晶相,就驱动电压降低的观点而言,较好的是介电异向性与折射率异向性大的液晶化合物。

[0013] 若将包含如(1)般化学性质、物理性质稳定的液晶化合物的液晶组成物用于液晶

显示元件,则可提高电压保持率。

[0014] 又,包含如(2)及(3)般具有高的透明点或液晶相的下限温度低的液晶化合物的液晶组成物,可扩大向列相或光学等向性的液晶相的温度范围,从而可在宽广的温度范围内用作显示元件。液晶化合物若为单一的化合物,则表现出难以发挥作用的特性,因此通常将其与其他多种液晶化合物混合后制备成液晶组成物来使用。因此,液晶显示元件中所使用的液晶化合物较好的是如(4)般,与其他液晶化合物等的相容性良好。近年来,业界尤其要求显示性能,例如对比度、显示容量、响应时间特性等更高的液晶显示元件。此外,对于所使用的液晶材料,要求驱动电压低的液晶组成物。又,为了以低电压驱动利用光学等向性的液晶相进行驱动的光学元件,较好的是使用介电异向性及折射率异向性大的液晶化合物。

[0015] 对于专利文献1~3及非专利文献1~3中所揭示的光学等向性的高分子/液晶复合材料,元件的运作所需要的电压高。虽然专利文献4~9中揭示有预计运作电压较上述电压有所下降的光学等向性的液晶组成物及高分子/液晶复合材料,但关于本申请案的包含具有嘧啶环及连接基团 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 的化合物的光学等向性的液晶组成物及高分子/液晶复合材料并无记述。

[0016] 先前技术文献

[0017] 专利文献

[0018] [专利文献1]日本专利特开2003-327966号公报

[0019] [专利文献2]国际公开2005/90520号手册

[0020] [专利文献3]日本专利特开2005-336477号公报

[0021] [专利文献4]日本专利特开2006-89622号公报

[0022] [专利文献5]日本专利特开2006-299084号公报

[0023] [专利文献6]日本专利特表2006-506477号公报

[0024] [专利文献7]日本专利特表2006-506515号公报

[0025] [专利文献8]国际公开2006/063662号手册

[0026] [专利文献9]日本专利特开2006-225655号公报

[0027] [专利文献10]日本专利特开2005-157109号公报

[0028] [专利文献11]国际公开2005/80529号手册

[0029] [专利文献12]日本专利特开2006-127707号公报

[0030] 非专利文献

[0031] [非专利文献1]Nature Materials,1,64,(2002)

[0032] [非专利文献2]Adv. Mater.,17,96,(2005)

[0033] [非专利文献3]Journal of the SID,14,551,(2006)

发明内容

[0034] 发明所要解决的课题

[0035] 本发明的第一目的在于提供一种具有对热、光等的稳定性,广的液晶相温度范围,大的折射率异向性,大的介电异向性,以及光学等向性的液晶相的液晶媒体。第二目的在于提供包含该液晶媒体,可在广的温度范围内使用,且具有短的响应时间、大的对比度及低的

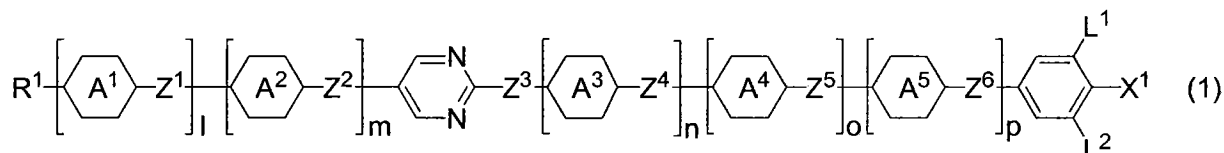
驱动电压的各种光学元件。

[0036] 用于解决课题的手段

[0037] 本发明是提供如下的液晶媒体（液晶组成物或高分子 / 液晶复合物）及含有液晶媒体的光学元件等。

[0038] [1] 一种液晶组成物，其特征在于：其含有式 (1) 所表示的化合物及手性剂，且表现出光学等向性的液晶相，

[0039]



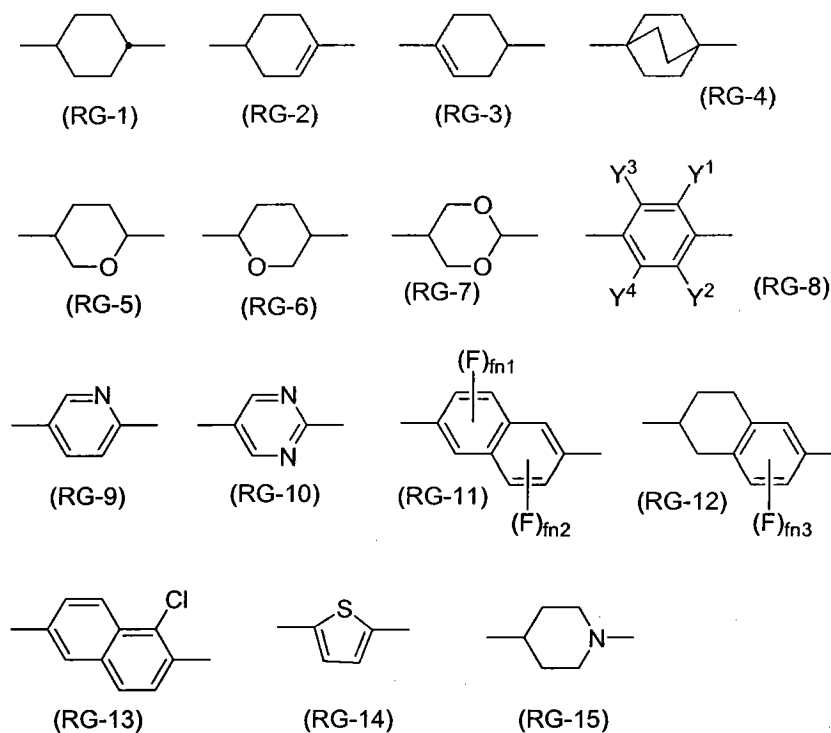
[0040] (式 (1) 中， R^1 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基，该烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代，该烷基中及烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素或碳数 1 ~ 3 的烷基取代；环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为苯环、萘环、噻吩环、吡啶环、环己烯环、二环辛烷环、四氢萘环或环己烷环，这些环的任意的氢可被卤素、碳数 1 ~ 3 的烷基、碳数 1 ~ 3 的烷氧基或碳数 1 ~ 3 的卤代烷基取代，这些环的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代， $-\text{CH}=\text{CH}-$ 可被 $-\text{N}=\text{N}-$ 取代； Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键或碳数 1 ~ 4 的亚烷基，该亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CSO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代，亚烷基中及亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CSO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代，但 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 之中的至少一者为 $-\text{CF}_2\text{O}-$ ； L^1 及 L^2 独立为氢或卤素； X^1 为氢、卤素、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{SF}_5$ 或碳数 1 ~ 10 的烷基，该烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代，而且烷基中及烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 由 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代； l 、 m 、 n 、 o 及 p 独立为 0 或 1，且 $l+m+n+o+p \leq 4$)。

[0041] [2] 如第 [1] 项所述的液晶组成物，其中式 (1) 中， R^1 为碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 2 ~ 21 的烯基、碳数 2 ~ 21 的炔基、碳数 1 ~ 19 的烷氧基、碳数 2 ~ 20 的烯氧基、碳数 1 ~ 19 的烷硫基、碳数 1 ~ 19 的烯硫基或 $-(\text{CH}_2)_v-\text{CH}=\text{CF}_2$ ，此处， v 为 0 或 1 ~ 19 的整数； X^1 为氢、卤素、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_3-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-\text{F}$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-\text{F}$ 、 $-(\text{CF}_2)_5-\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_3-\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_4-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{F}$ 、 $-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{F}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、或 $-\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 。

[0042] [3] 如第 [1] 项或第 [2] 项所述的液晶组成物，其中式 (1) 中， Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$ 。

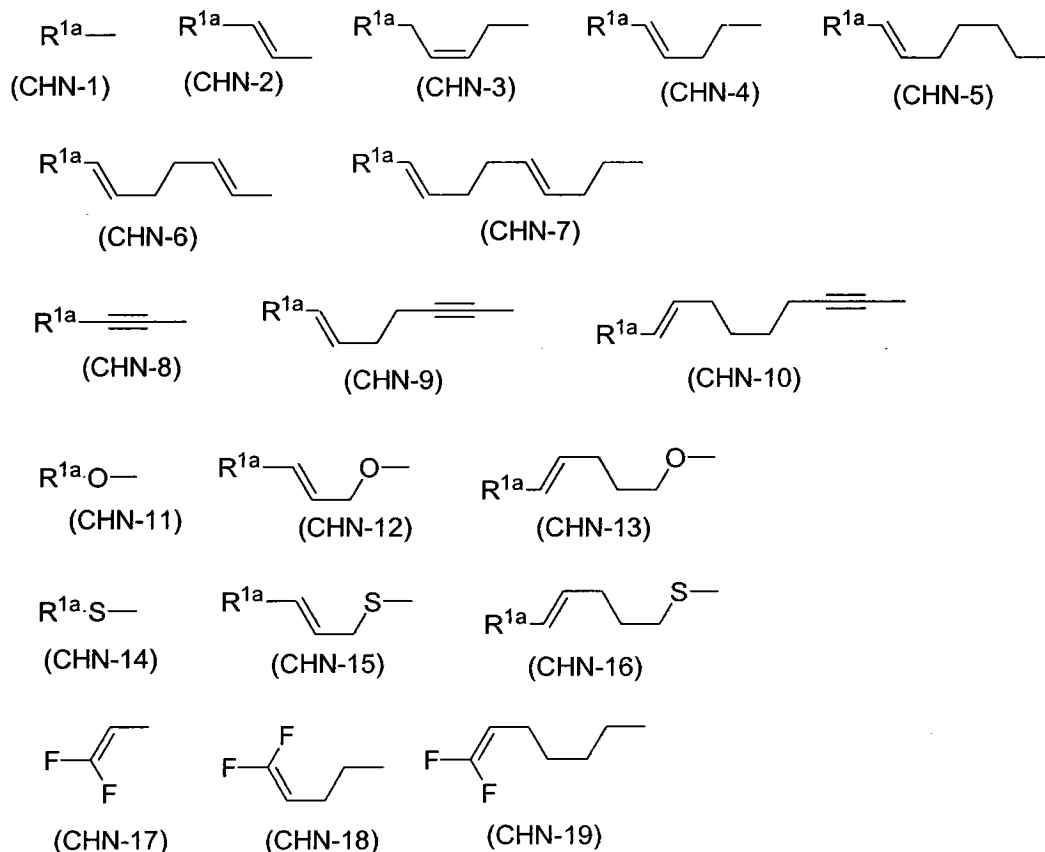
[0043] [4] 如第 [1] 项至第 [3] 项中任一项所述的液晶组成物，其中环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为式 (RG-1) ~ 式 (RG-15) 中的一者所表示的基团， Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 独立为氢或卤素， $\text{fn}1$ 、 $\text{fn}2$ 、 $\text{fn}3$ 及 $\text{fn}4$ 独立为 0、1、2 或 3。

[0044]



[0045] [5] 如第 [1] 项至第 [4] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中 R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-19) 中的任一者所表示的基团, R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基。

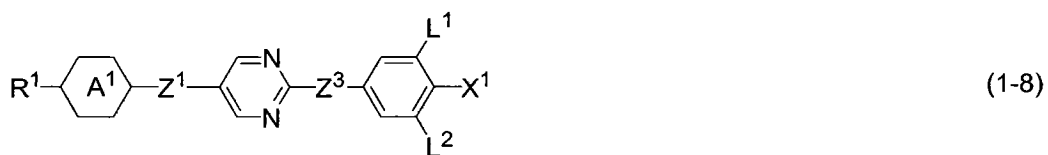
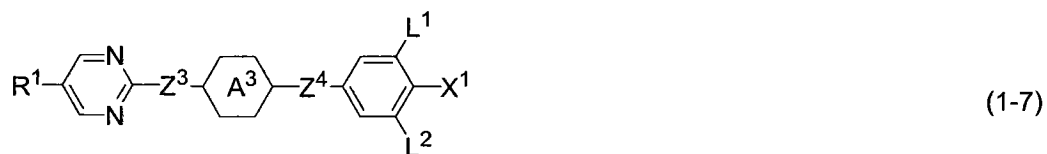
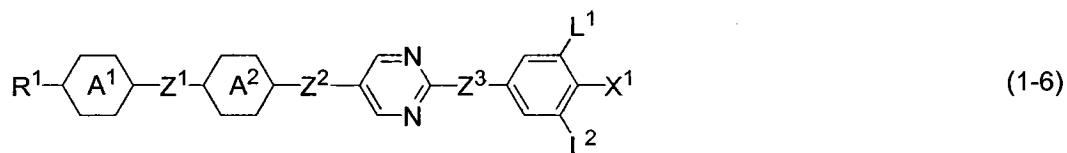
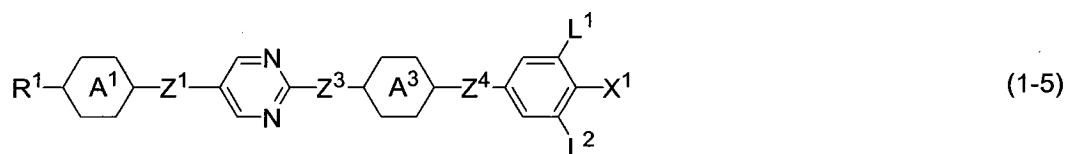
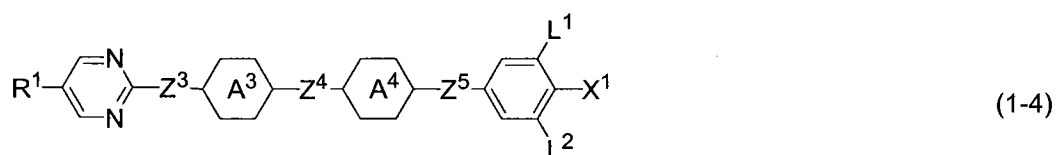
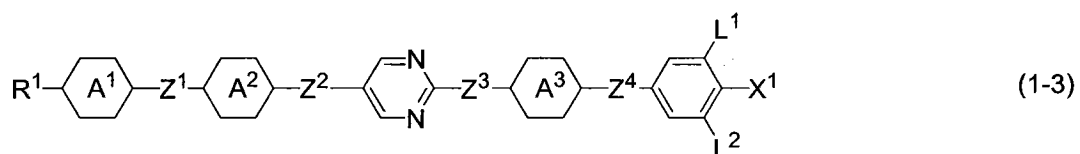
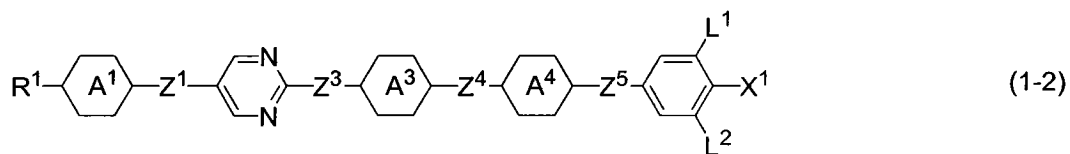
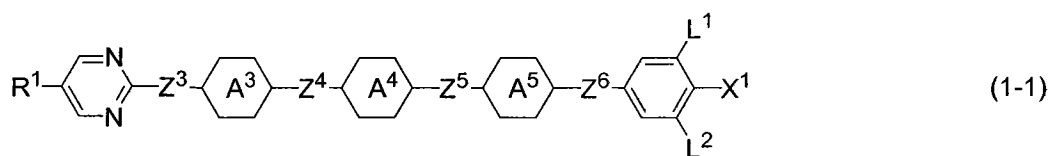
[0046]



[0047] [6] 如第 [1] 项所述的液晶组成物, 其含有选自式 (1-1) ~ 式 (1-8) 各自所表示的

化合物的群中的至少一种化合物，

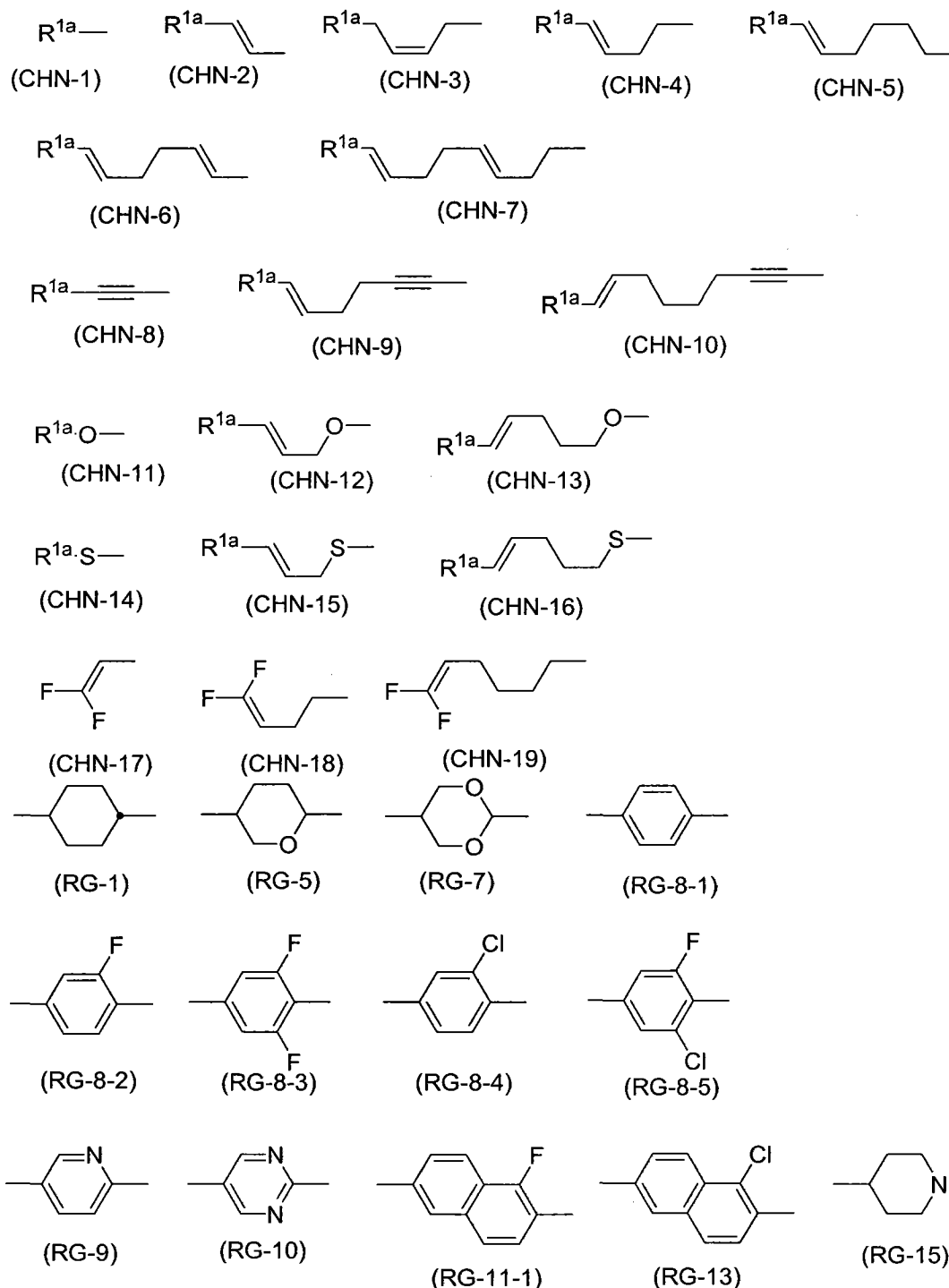
[0048]



[0049] 此些式中， R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-19) 中的任一者所表示的基团， R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基；环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为式 (RG-1)、(RG-5)、(RG-7)、(RG-8-1) ~ (RG-8-5)、(RG-9)、(RG-10)、(RG-11-1)、(RG-13) 或 (RG-15) 所表示的基团；

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OC}$
 H_2- ； L^1 及 L^2 独立为氢、氟或氯； X^1 为氟、氯、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$
 或 $-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$ 。

[0050]



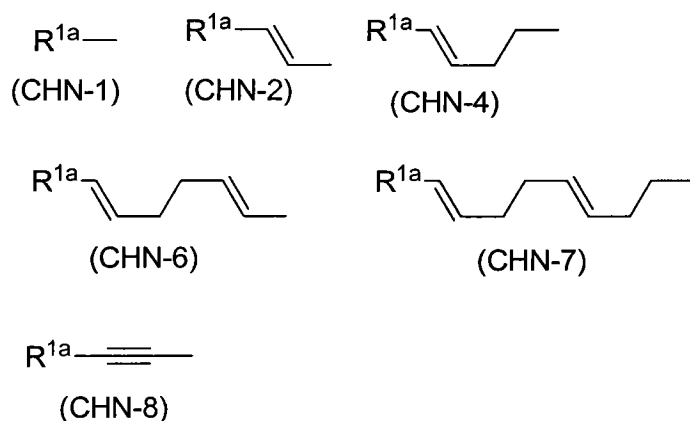
[0051] [7] 如第 [6] 项所述的液晶组成物,其中式 (1-1) ~ 式 (1-8) 中, Z^3 为单键。

[0052] [8] 如第 [7] 项所述的液晶组成物,其中式 (1-1) ~ 式 (1-8) 中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 之中的至少一者为 $-\text{CF}_2\text{O}-$,其他为单键。

[0053] [9] 如第 [6] 项至第 [8] 项中任一项所述的液晶组成物,其中式 (1-1) ~ 式 (1-9) 中, R^1 为式 (CHN-1)、(CHN-2)、(CHN-4) 及 (CHN-6) ~ (CHN-8) 中的任一者所表示的基团,

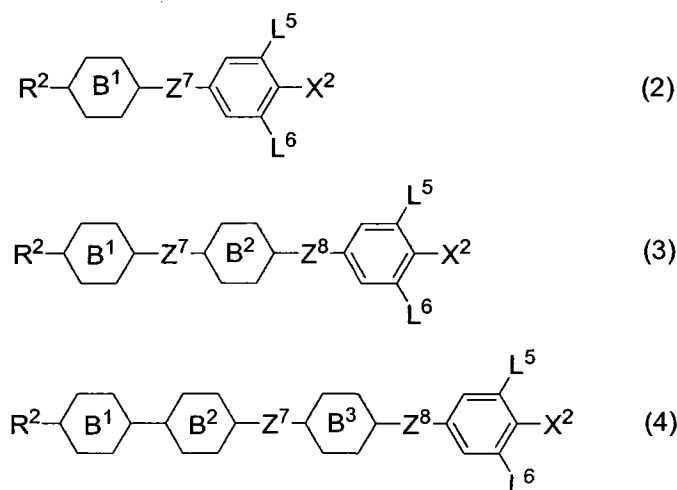
R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基。

[0054]



[0055] [10] 如第 [1] 项至第 [9] 项中任一项所述的液晶组成物,其更含有选自式 (2)、(3) 及 (4) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

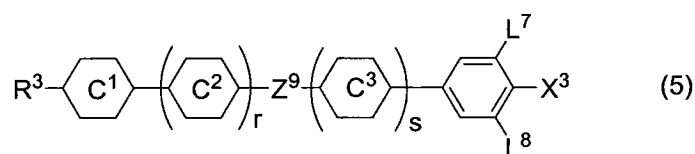
[0056]



[0057] 此些式中, R² 为碳数 1 ~ 10 的烷基或碳数 2 ~ 10 的烯基, 烷基及烯基中的任意的 -CH₂- 可被 -O- 取代, 烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 -CH₂- 被 -O- 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; X² 为氟、氯、-OCF₃、-OCHF₂、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCF₂CHF₂ 或 -OCF₂CHFCF₃; 环 B¹、环 B² 及环 B³ 独立为 1,4- 亚环己基、1,3- 二恶烷-2,5- 二基、嘧啶-2,5- 二基、四氢吡喃-2,5- 二基、1,4- 亚苯基、萘-2,6- 二基、任意的氢被氟取代的 1,4- 亚苯基、或任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6- 二基; Z⁷ 及 Z⁸ 独立为 -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-, -COO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH₂O- 或单键, 其中当环 B¹ ~ 环 B³ 中的至少一者为嘧啶-2,5- 二基时, Z⁷ 及 Z⁸ 均不为 -CF₂O-; L⁵ 及 L⁶ 独立为氢或氟。

[0058] [11] 如第 [1] 项至第 [9] 项中任一项所述的液晶组成物,其更含有选自式 (5) 所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

[0059]

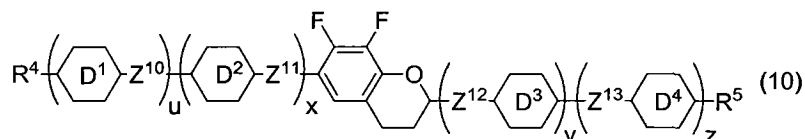
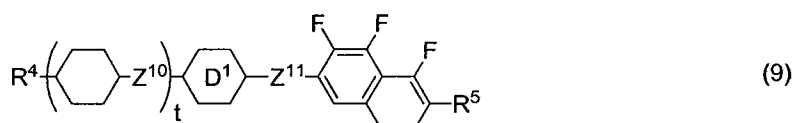
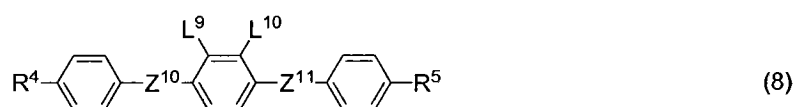
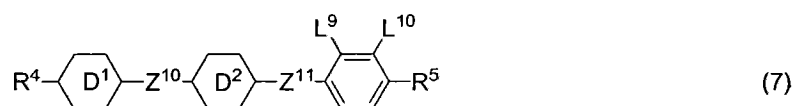


[0060] 此些式中, R³ 为碳数 1 ~ 10 的烷基或碳数 2 ~ 10 的烯基, 烷基及烯基中的任意

的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 由 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; X^3 为 $-\text{C} \equiv \text{N}$ 或 $-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{N}$; 环 C^1 、环 C^2 及环 C^3 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟取代的 1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基; Z^9 为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键, 其中当环 $\text{C}^1 \sim$ 环 C^3 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时, Z^9 不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^7 及 L^8 独立为氢或氟; r 为 1 或 2, s 为 0 或 1, $r+s=0, 1$ 或 2。

[0061] [12] 如第 [1] 项至第 [9] 项中任一项所述的液晶组成物, 其更含有选自式 (6)、(7)、(8)、(9) 及 (10) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

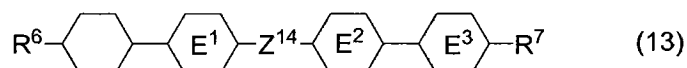
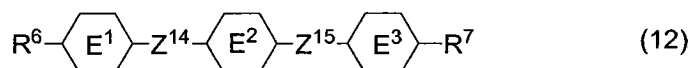
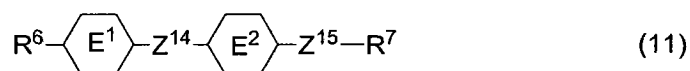
[0062]



[0063] 此些式中, R^4 及 R^5 独立为碳数 1 ~ 10 的烷基或碳数 2 ~ 10 的烯基, 烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; 环 D^1 、环 D^2 、环 D^3 及环 D^4 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚环己烯基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟取代的 1,4-亚苯基、四氢吡喃-2,5-二基或十氢萘-2,6-二基; Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 及 Z^{13} 独立为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2(\text{CH}_2)_2-$ 或单键; L^9 及 L^{10} 独立为氟或氯; t 、 u 、 x 、 y 及 z 独立为 0 或 1, $u+x+y+z$ 为 1 或 2。

[0064] [13] 如第 [1] 项至第 [9] 项中任一项所述的液晶组成物, 其更含有选自式 (11)、(12) 及 (13) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

[0065]



[0066] 此些式中, R^6 及 R^7 独立为碳数 1 ~ 10 的烷基或碳数 2 ~ 10 的烯基, 该烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中或者烷基及烯基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; 环 E^1 、环 E^2 及环 E^3 独立为 1,4-亚环己基、嘧啶-2,5-二基、1,4-亚苯基、2-氟-1,4-亚苯基、3-氟-1,4-亚苯基或 2,5-二氟-1,4-亚苯基; Z^{14} 及 Z^{15} 独立为 $-\text{C} \equiv \text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH} = \text{CH}-$ 或单键, 其中当环 $\text{E}^1 \sim$ 环 E^3 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时, Z^{14} 及 Z^{15} 均不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 。

[0067] [14] 如第 [10] 项所述的液晶组成物, 其更含有如第 [11] 项所述的选自式 (5) 所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

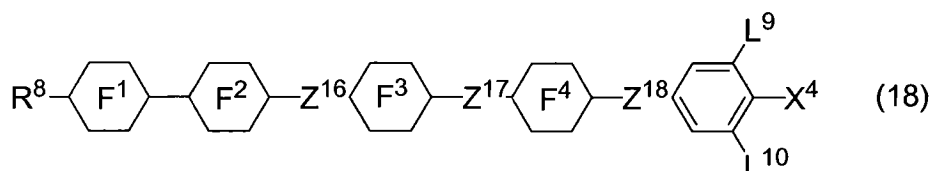
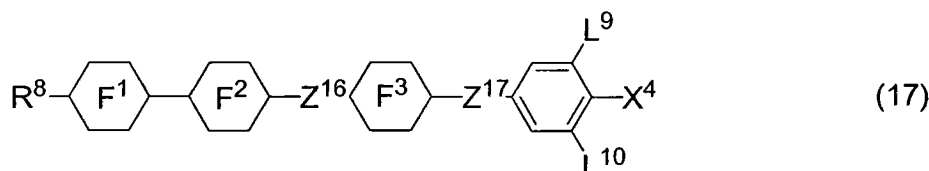
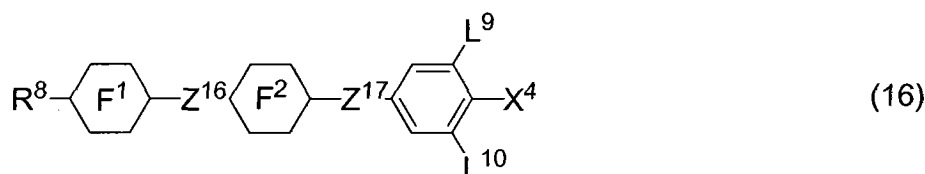
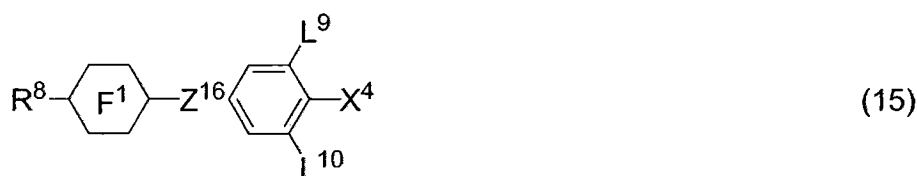
[0068] [15] 如第 [10] 项所述的液晶组成物, 其更含有如第 [13] 项所述的选自式 (11)、(12) 及 (13) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

[0069] [16] 如第 [11] 项所述的液晶组成物, 其更含有如第 [13] 项所述的选自式 (11)、(12) 及 (13) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

[0070] [17] 如第 [12] 项所述的液晶组成物, 其更含有如第 [13] 项所述的选自式 (11)、(12) 及 (13) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物。

[0071] [18] 如第 [1] 项至第 [9] 项中任一项所述的液晶组成物, 其更含有选自式 (15)、(16)、(17) 及 (18) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

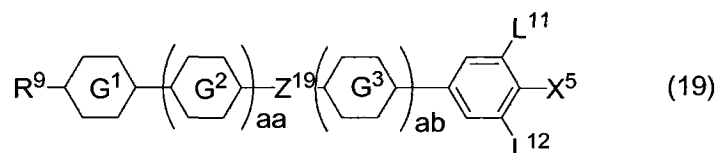
[0072]



[0073] 此些式中, R^8 为碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 2 ~ 10 的烯基或碳数 2 ~ 10 的炔基, 烷基、烯基及炔基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中、炔基中或者烷基、烯基及炔基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; X^4 为氟、氯、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 或 $-\text{OCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$; 环 F^1 、环 F^2 、环 F^3 及环 F^4 独立为 1,4-亚环己基、1,3-二恶烷-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基、1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的 1,4-亚苯基、或者任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基; Z^{16} 、 Z^{17} 及 Z^{18} 独立为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键, 其中当环 $\text{F}^1 \sim$ 环 F^4 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时, Z^{16} 、 Z^{17} 及 Z^{18} 均不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^9 及 L^{10} 独立为氢或氟。

[0074] [19] 如第 [1] 项至第 [9] 项中任一项所述的液晶组成物, 其更含有选自式 (19) 所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

[0075]



[0076] 此些式中, R^9 为碳数 1 ~ 10 的烷基、碳数 2 ~ 10 的烯基或碳数 2 ~ 10 的炔基, 烷基、烯基及炔基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 烷基中、烯基中、炔基中或者烷基、烯基及炔基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被氟取代; X^5 为 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; 环 G^1 、环 G^2 及环 G^3 独立为 1,4-亚环己基、1,4-亚苯基、任意的氢被氟或氯取代的 1,4-亚苯基、萘-2,6-二基、任意的氢被氟或氯取代的萘-2,6-二基、1,3-二恶烷-2,5-二基、四氢吡喃-2,5-二基或嘧啶-2,5-二基; Z^{19} 为 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或单键, 其中当环 $\text{G}^1 \sim$ 环 G^3 中的至少一者为嘧啶-2,5-二基时、

Z^{19} 不为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^{11} 及 L^{12} 独立为氢或氟; aa 为 0、1 或 2, ab 为 0 或 1, $aa+ab$ 为 0、1 或 2。

[0077] [20] 如第 [1] 项至第 [19] 项中任一项所述的液晶组成物, 其包含至少一种抗氧化剂及 / 或紫外线吸收剂。

[0078] [21] 如第 [1] 项至第 [20] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中光学等向性的液晶相不显示出大于等于二色的绕射光。

[0079] [22] 如第 [1] 项至第 [20] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中光学等向性的液晶相显示出大于等于二色的绕射光。

[0080] [23] 如第 [21] 项或第 [22] 项所述的液晶组成物, 其中液晶组成物是在手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的组成物中添加手性剂而获得。

[0081] [24] 如第 [21] 项或第 [22] 项所述的液晶组成物, 其中液晶组成物是在手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $5^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的组成物中添加手性剂而获得。

[0082] [25] 如第 [21] 项或第 [22] 项所述的液晶组成物, 其中液晶组成物是在向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的组成物中添加手性剂而获得。

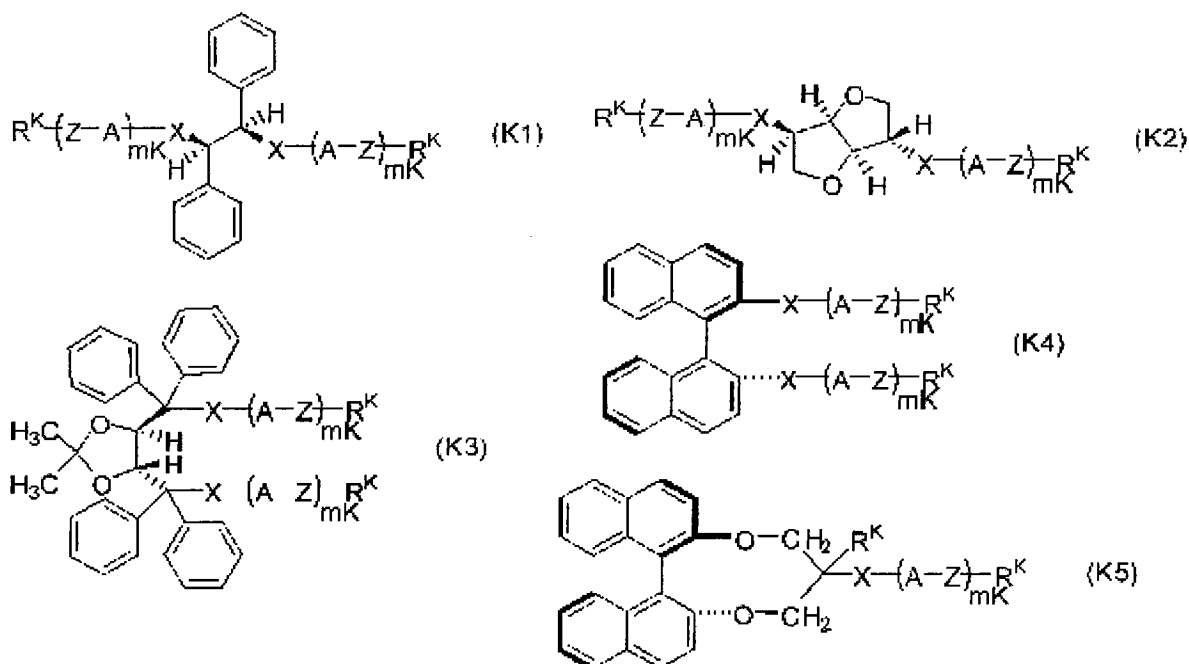
[0083] [26] 如第 [1] 项至第 [25] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中相对于液晶组成物的总重量, 手性剂的比率为 $1\text{wt}\% \sim 40\text{wt}\%$ 。

[0084] [27] 如第 [1] 项至第 [25] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中相对于液晶组成物的总重量, 手性剂的比率为 $5\text{wt}\% \sim 15\text{wt}\%$ 。

[0085] [28] 如第 [26] 项或第 [27] 项所述的液晶组成物, 其在 $70^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ 中的任一温度下显示手性向列相, 且在该温度范围的至少一部分之内, 螺旋间距小于等于 700nm 。

[0086] [29] 如第 [26] 项至第 [28] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中手性剂包含选自式 (K1) ~ 式 (K5) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物,

[0087]



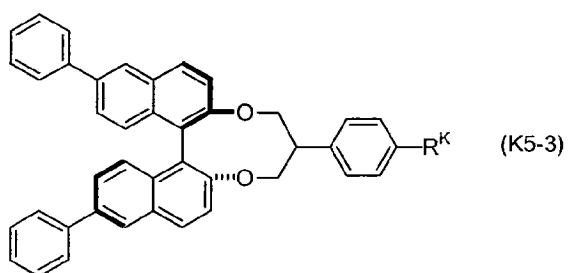
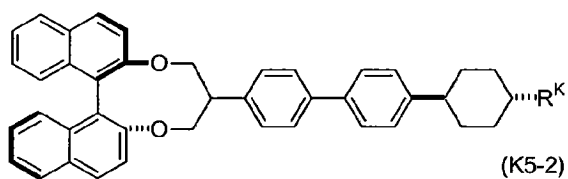
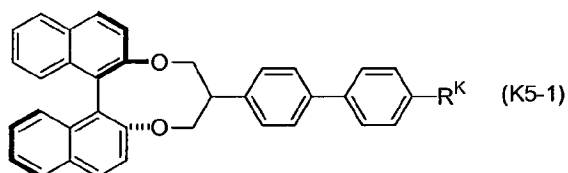
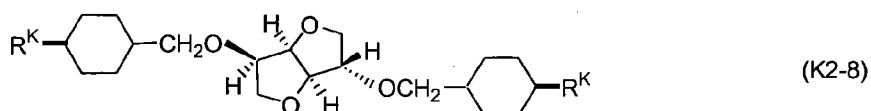
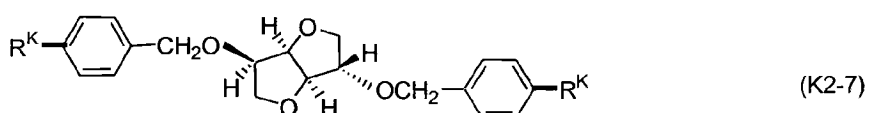
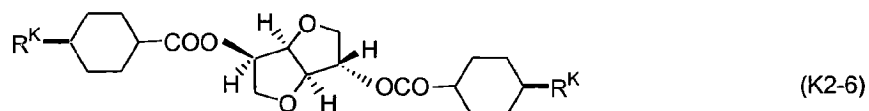
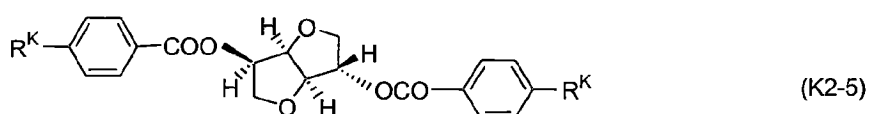
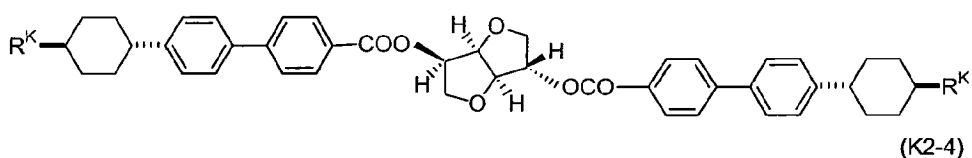
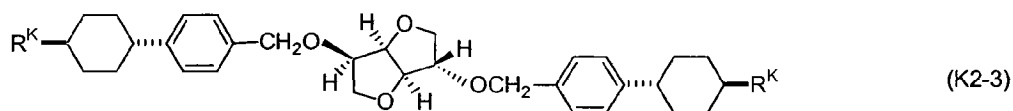
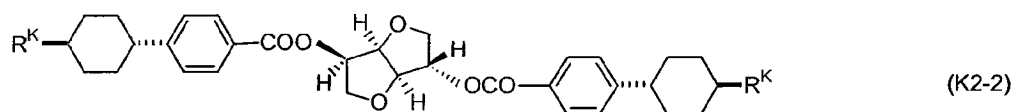
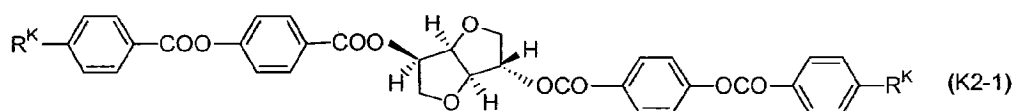
[0088] (式 (K1) ~ 式 (K5) 中, R^k 独立为氢、卤素、 $-C \equiv N$ 、 $-N = C = O$ 、 $-N = C = S$ 或碳数 1 ~ 20 的烷基, 该烷基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代, 该烷基中及烷基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代; A 独立为芳香族性或非芳香族性的 3 至 8 员环、或者碳数大于等于 9 的稠环, 此些环的任意的氢可被卤素、碳数 1 ~ 3 的烷基或卤烷基取代, 环的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代, $-CH =$ 可被 $-N =$ 取代; Z 独立为单键、碳数 1 ~ 8 的亚烷基, 任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CSO-$ 、 $-OCS-$ 、 $-N = N-$ 、 $-CH = N-$ 、 $-N = CH-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代, 任意的氢可被卤素取代;

[0089] X 独立为单键、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 或 $-CH_2CH_2-$;

[0090] mK 独立为 1 ~ 4 的整数)。

[0091] [30] 如第 [26] 项至第 [28] 项中任一项所述的液晶组成物, 其中手性剂包含选自式 (K2-1) ~ 式 (K2-8) 及式 (K5-1) ~ 式 (K5-3) 各自所表示的化合物的群中的至少一种化合物

[0092]



[0093] (R^K 独立为碳数 3 ~ 10 的烷基, 该烷基中的与环邻接的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代)。

[0094] [31] 一种混合物,其包含如第[1]项至第[30]项中任一项所述的液晶组成物与聚合性单体。

[0095] [32] 如第[31]项所述的混合物,其中聚合性单体为光聚合性单体或热聚合性单体。

[0096] [33] 一种高分子/液晶复合材料,其是将如第[31]项或第[32]项所述的混合物进行聚合而获得且用于以光学等向性的液晶相驱动的元素。

[0097] [34] 如第[33]项所述的高分子/液晶复合材料,其是使如第[31]项或第[32]项所述的混合物在非液晶等向相或光学等向性的液晶相下进行聚合而获得。

[0098] [35] 如第[33]项所述的高分子/液晶复合材料,其中高分子/液晶复合材料中所包含的高分子化合物具有液晶原基部位。

[0099] [36] 如第[33]项至第[35]项中任一项所述的高分子/液晶复合材料,其中高分子/液晶复合材料中所包含的高分子化合物具有交联结构。

[0100] [37] 如第[33]项至第[36]项中任一项所述的高分子/液晶复合材料,其中液晶组成物的比例为60wt%~99wt%,高分子化合物的比例为1wt%~40wt%。

[0101] [38] 一种光学元件,其具备配置在一面或两面上配置有电极的基板之间的液晶媒体、以及经由电极对液晶媒体施加电场的电场施加机构,且液晶媒体为如第[26]项至第[30]项中任一项所述的液晶组成物、或如第[33]项至第[37]项中任一项所述的高分子/液晶复合材料。

[0102] [39] 一种光学元件,其具备一面或两面上配置有电极且至少一者为透明的一组基板、配置在基板之间的液晶媒体、配置在基板的外侧的偏光板、以及经由电极对液晶媒体施加电场的电场施加机构,且液晶媒体为如第[26]项至第[30]项中任一项所述的液晶组成物、或如第[33]项至第[37]项中任一项所述的高分子/液晶复合材料。

[0103] [40] 如第[39]项所述的光学元件,其中在一组基板的至少一个基板上,以可朝至少两个方向施加电场的方式构成电极。

[0104] [41] 如第[39]项所述的光学元件,其中在互相平行配置的一组基板的一个或两个基板上,以可朝至少两个方向施加电场的方式构成电极。

[0105] [42] 如第[38]项至第[41]项中任一项所述的光学元件,其中电极是配置成矩阵状而构成像素电极,各像素具备主动元件,且该主动元件为薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)。

[0106] 本发明中,所谓液晶媒体是指液晶组成物及高分子/液晶复合物的总称。又,所谓光学元件是指利用电光效应而发挥光调变或光交换等功能的各种元件,例如可列举显示元件(液晶显示元件)、光通讯系统、光资讯处理或各种感测器系统中所使用的光调变元件。关于利用对光学等向性的液晶媒体施加电压所引起的折射率的变化光调变,已知有克尔效应(Kerr Effect)。所谓克尔效应是指电控双折射值 $\Delta n(E)$ 与电场 E 的平方成正比的现象,在显示克尔效应的材料中, $\Delta n(E) = K \lambda E^2$ 成立(K :克尔系数(克尔常数), λ :波长)。此处,所谓电控双折射值是指对等向性媒体施加电场时所引起的折射率异向性值。

[0107] 本说明书中的术语的使用方法如下。液晶化合物是具有向列相、层列相等液晶相的化合物,以及不具有液晶相但可用作液晶组成物成分的化合物的总称。手性剂是光学活性化合物其是为了使液晶组成物具有所需的扭曲分子排列而添加的。液晶显示元件是液晶

显示面板及液晶显示模块的总称。有时分别将液晶化合物、液晶组成物、液晶显示元件简称为化合物、组成物、元件。另外,例如液晶相的上限温度为液晶相-等向相的相转变温度,而且有时将其简称为透明点或上限温度。有时将液晶相的下限温度简称为下限温度。有时将式(1)所表示的化合物简称为化合物(1)。该简称方式有时也应用于式(2)等所表示的化合物。式(1)至式(19)中,由六边形包围的B、D、E等符号分别对应于环B、环D、环E等。以百分比表示的化合物的量是基于组成物的总重量的重量百分比(wt%)。将环A¹、Y¹、B等多个相同符号记载于相同的式或不同的式中,但此些分别可相同也可不同。

[0108] 「任意的」不仅表示任意位置,也表示任意个数,但不包括个数为0的情况。任意的A可被B、C或D取代这一表达方式除表示任意的A被B取代的情况、任意的A被C取代的情况及任意的A被D取代的情况以外,还包括多个A被B~D中的至少两个取代的情况。例如任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代的烷基包括烷基、烯基、烷氧基、烷氧基烷基、烷氧基烯基、烯氧基烷基等。此外,在本发明中,连续两个-CH₂-被-O-取代而形成如-O-O-的情况欠佳。并且,烷基的末端的-CH₂-被-O-取代的情况也欠佳。以下,进一步说明本发明。关于式(1)所表示的化合物的末端基、环及配位基等,也阐述较佳的例子。

[0109] 发明的功效

[0110] 本发明的液晶组成物显示出对于热、光等的稳定性,光学等向性的液晶相的上限温度高、下限温度低,用于以光学等向性的液晶相驱动的元素时具有低的驱动电压。本发明的高分子/液晶复合材料中,具有光学等向性的液晶相的材料,光学等向性的液晶相的上限温度高、下限温度低,并且用于以光学等向性的液晶相驱动的元素时具有低的驱动电压。

[0111] 本发明的以光学等向性的液晶相驱动的光学元件,可在广的温度范围内使用,并具有短的响应时间、大的对比度比及低的驱动电压。

附图说明

[0112] 图1表示实施例所使用的梳状电极基板。

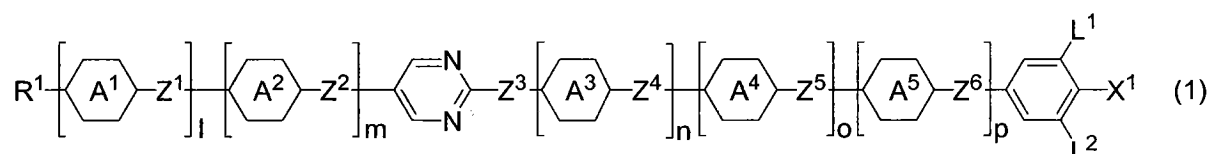
[0113] 图2表示实施例所使用的光学系统。

具体实施方式

[0114] 1-1 化合物(1)

[0115] 本发明的具有光学等向性的液晶相的液晶组成物含有上述式(1)所表示的化合物作为成分A。本发明的第1型态是仅含有该成分A的组成物、或者含有成分A及本说明书中并未特别指出成分名的其他成分的组成物。首先,对式(1)所表示的化合物加以说明。

[0116]



[0117] 式(1)中,R¹为氢或碳数1~20的烷基,该烷基中的任意的-CH₂-可被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-取代,该烷基中及烷基中的任意的-CH₂-被-O-、-S-、-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-CF=CF-或-C≡C-取代而成的基团中的任意的氢可被卤素或碳数1~3的烷基取代。

[0118] 例如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ 中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代而成的基团的例子, 有 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ 等。例如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ 中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 取代的基团中的任意氢被卤素取代而成的基团的例子, 可列举 $\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2\text{F}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-$ 。

[0119] 关于此种 R^1 , 直链优于支链。即使 R^1 为支链的基团, 当其具有光学活性时也较好。烯基中的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的较好的立体构型依存于双键的位置。如 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 及 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 之类的在奇数位上具有双键的烯基中, 较好的是反式构型。如 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 及 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ 之类的在偶数位上具有双键的烯基, 较好的是顺式组态。具有较好的立体构型的烯基化合物具有高的上限温度或其处于液晶相的温度范围广。Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 131, 109 及 Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 131, 327 中有详细说明。

[0120] 烷基可为直链也可为支链, 烷基的具体例有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ 、 $-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 及 $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ 。

[0121] 烷氧基可为直链也可为支链, 烷氧基的具体例有 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 及 $-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$ 、 $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $-\text{OC}_{13}\text{H}_{27}$ 及 $-\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ 。

[0122] 烷氧基烷基可为直链也可为支链, 烷氧基烷基的具体例有 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ 及 $-(\text{CH}_2)_5\text{OCH}_3$ 。

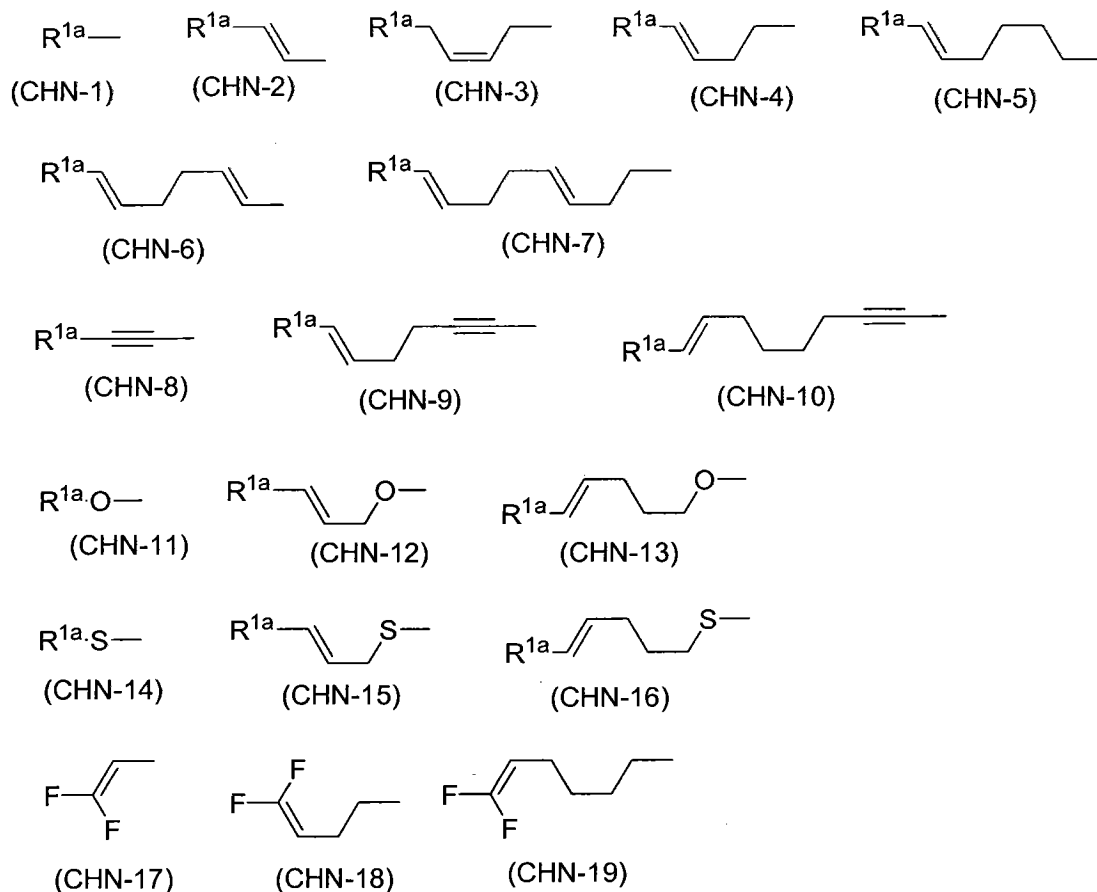
[0123] 烯基可为直链也可为支链, 烯基的具体例有 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 及 $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0124] 烯氧基可为直链也可为支链, 烯氧基的具体例有 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 及 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$ 。

[0125] 炔基可为直链也可为支链, 炔基的具体例有 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 及 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5$ 。

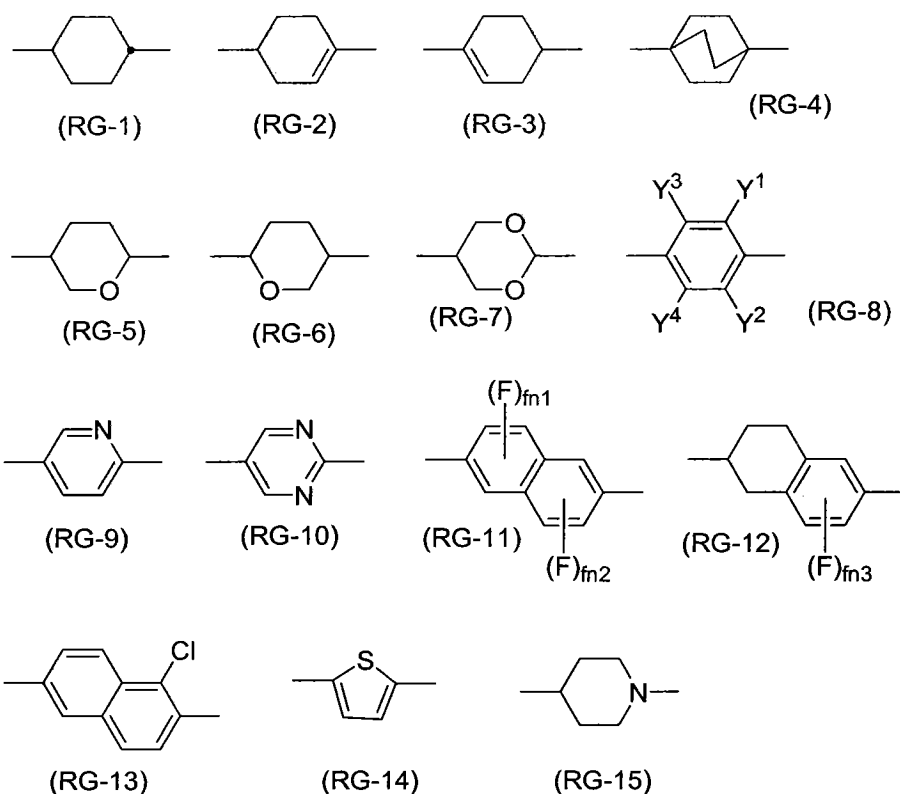
[0126] 较好的是 R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-19) 所表示的结构。此处, R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基。更好的是 R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-4) 或式 (CHN-6) ~ 式 (CHN-8) 所表示的结构。就电压保持率的观点而言, 更好的是 (CHN-1)、(CHN-4)、(CHN-5) 及 (CHN-7)。

[0127]



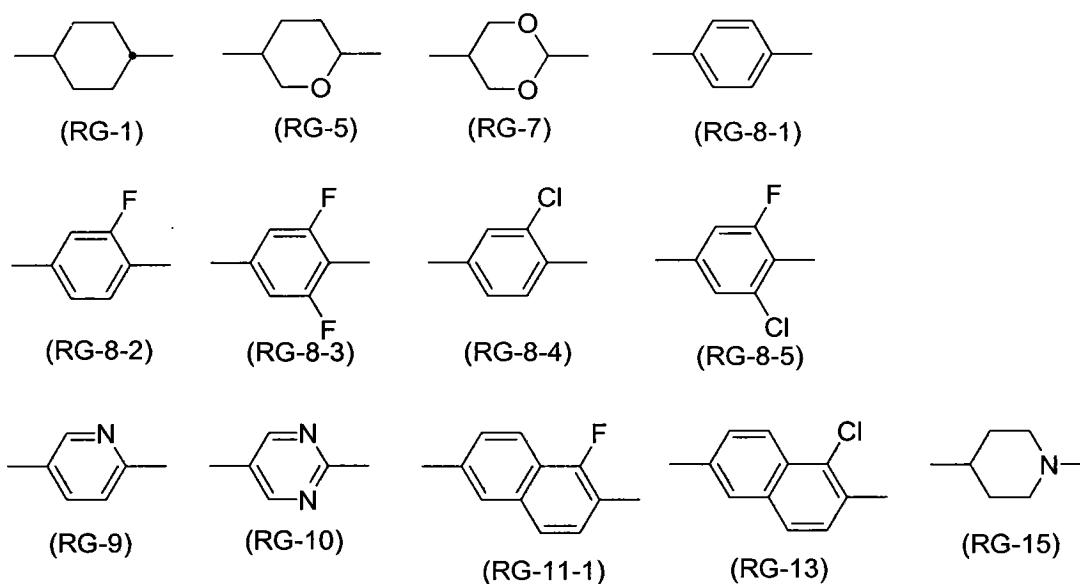
[0128] 式(1)中,环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为苯环、萘环、噻吩环、环己烯环、二环辛烷环、四氢萘环或环己烷环,此些环的任意的氢可被卤素、碳数1~3的烷基、烷氧基或卤代烷基取代,环的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, $-CH=$ 可被 $-N=$ 取代。环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 的较好的例子是式(RG-1)~式(RG-15), Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 独立为氢或卤素, $fn1$ 、 $fn2$ 、 $fn3$ 及 $fn4$ 独立为0、1、2或3。

[0129]



[0130] 环 A¹、环 A²、环 A³、环 A⁴ 及环 A⁵ 的更好的例子是式 (RG-1)、(RG-5)、(RG-7)、(RG-8-1) ~ (RG-8-5)、(RG-9)、(RG-10)、(RG-11-1)、(RG-13) 或 (RG-15) 所表示的结构。

[0131]



[0132] 式 (1) 中, Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵ 及 Z⁶ 独立为单键、碳数 1 ~ 4 的亚烷基, 该亚烷基中的任意的 -CH₂- 可被 -O-、-S-、-C(=O)-、-OC(=O)-、-CS(=O)-、-OCS(=O)-、-CH=CH-、-CF=CF- 或 -C≡C- 取代, 亚烷基中及亚烷基中的任意的 -CH₂- 被 -O-、-S-、-C(=O)-、-OC(=O)-、-CS(=O)-、-OCS(=O)-、-CH=CH-、-CF=CF- 或 -C≡C- 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代, 但 Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵ 及 Z⁶ 之中的至少一者为 -CF₂O-。

[0133] Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵ 及 Z⁶ 的较好的例子是单键、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-C(=O)-、-CF₂O-、-CH₂O- 或 -OCH₂-。此些键中, 关于如 -CH=CH-、-CF=CF-、-CH=CH-(CH₂)₂- 及 -(CH₂)₂-CH

= CH- 之类的配位基的双键的立体构型,反式优于顺式。最好的是 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 为单键、-C(=O)-、-CF₂O-。就电压保持率的观点而言,特别好的是单键及 -CF₂O-。

[0134] 式 (1) 中, L^1 及 L^2 独立为氢或卤素。另外,较好的是 L^1 及 L^2 独立为氢或氟。

[0135] 式 (1) 中, X^1 为氢、卤素、-C≡N、-N=C=S、-C≡C-C≡N、-SF₅ 或碳数 1~10 的烷基,该烷基中的任意的 -CH₂- 可被 -O-、-S-、-CH=CH-、-C≡C- 取代,而且烷基中及烷基中的任意的 -CH₂- 被 -O-、-S-、-CH=CH- 或 -C≡C- 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代。

[0136] 任意的氢被卤素取代的烷基的具体例有 -CH₂F、-CHF₂、-CF₃、-(CH₂)₂-F、-CF₂CH₂F、-CF₂CHF₂、-CH₂CF₃、-CF₂CF₃、-(CH₂)₃-F、-(CF₂)₃-F、-CF₂CHFCF₃、-CHF₂CF₂CF₃、-(CH₂)₄-F、-(CF₂)₄-F、-(CH₂)₅-F 及 -(CF₂)₅-F。

[0137] 任意的氢被卤素取代的烷氧基的具体例有 -OCH₂F、-OCHF₂、-OCF₃、-O-(CH₂)₂-F、-OCF₂CH₂F、-OCF₂CHF₂、-OCH₂CF₃、-O-(CH₂)₃-F、-O-(CF₂)₃-F、-OCF₂CHFCF₃、-OCHF₂CF₂CF₃、-O(CH₂)₄-F、-O-(CF₂)₄-F、-O-(CH₂)₅-F 及 -O-(CF₂)₅-F。

[0138] 任意的氢被卤素取代的烯基的具体例有 -CH=CHF、-CH=CF₂、-CF=CHF、-CH=CHCH₂F、-CH=CHCF₃、-(CH₂)₂-CH=CF₂、-CH₂CH=CHCF₃ 及 -CH=CHCF₂CF₃。

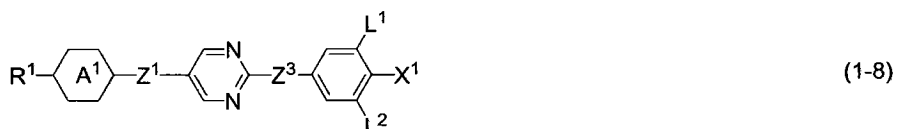
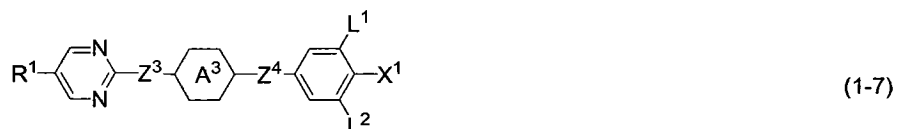
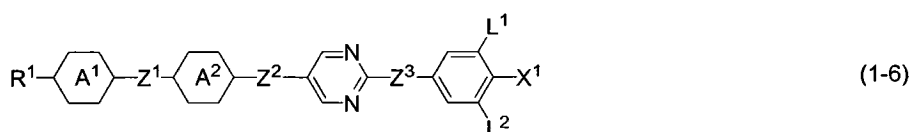
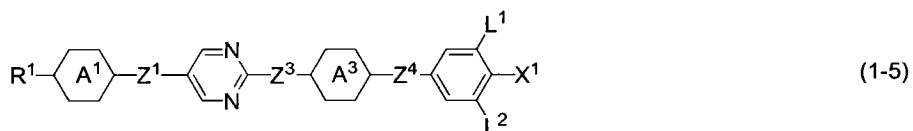
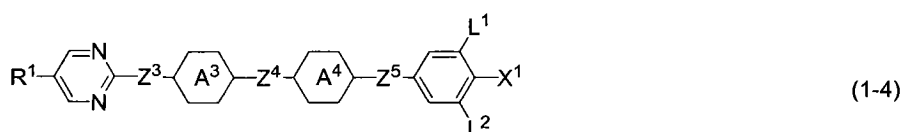
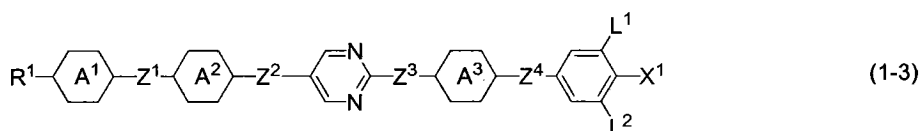
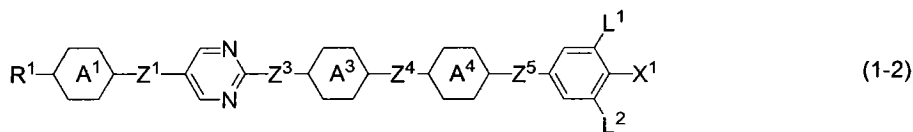
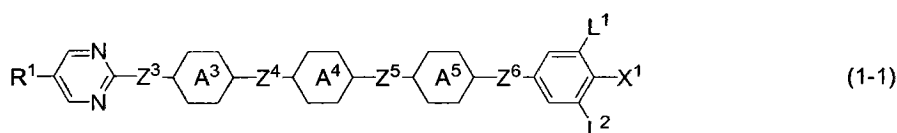
[0139] X^1 的具体例有氢、氟、氯、-C≡N、-N=C=S、-SF₅、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-CH₂F、-CHF₂、-CF₃、-(CH₂)₂-F、-CF₂CH₂F、-CF₂CHF₂、-CH₂CF₃、-CF₂CF₃、-(CH₂)₃-F、-(CF₂)₃-F、-CF₂CHFCF₃、-CHF₂CF₂CF₃、-(CH₂)₄-F、-(CF₂)₄-F、-(CH₂)₅-F、-(CF₂)₅-F、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OCH₂F、-OCHF₂、-OCF₃、-O-(CH₂)₂-F、-OCF₂CH₂F、-OCF₂CHF₂、-OCH₂CF₃、-O-(CH₂)₃-F、-O-(CF₂)₃-F、-OCF₂CHFCF₃、-OCHF₂CF₂CF₃、-O(CH₂)₄-F、-O-(CF₂)₄-F、-O-(CH₂)₅-F、-O-(CF₂)₅-F、-CH=CH₂、-CH=CHCH₃、-CH₂CH=CH₂、-CH=CHC₂H₅、-CH₂CH=CHCH₃、-(CH₂)₂-CH=CH₂、-CH=CHC₃H₇、-CH₂CH=CHC₂H₅、-(CH₂)₂-CH=CHCH₃、-(CH₂)₃-CH=CH₂、-CH=CHF、-CH=CF₂、-CF=CHF、-CH=CHCH₂F、-CH=CHCF₃、-(CH₂)₂-CH=CF₂、-CH₂CH=CHCF₃ 及 -CH=CHCF₂CF₃。

[0140] 较好的 X^1 的例子是氟、氯、-C≡N、-CF₃、-CHF₂、-CH₂F、-OCF₃、-OCHF₂ 及 -OCH₂F。最好的 X^1 的例子是氟、氯、-CF₃ 及 -OCF₃。

[0141] 式 (1) 中, l 、 m 、 n 、 o 及 p 独立为 0 或 1, $l+m+n+o+p \leq 4$ 。较好的是 $l+m+n+o+p \leq 3$, 最好的是 $l+m+n+o+p \leq 2$ 。

[0142] 式 (1) 中,较好的是式 (1-1)~式 (1-8) 所表示的结构。

[0143]



[0144] 此些式中, R^1 为式 (CHN-1) ~ 式 (CHN-19) 中的任一者所表示的结构, R^{1a} 为氢或碳数 1 ~ 20 的烷基; 环 A^1 、环 A^2 、环 A^3 、环 A^4 及环 A^5 独立为式 (RG-1) ~ 式 (RG-15) 所表示的结构之一, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 独立为氢或卤素, $\text{fn}1$ 、 $\text{fn}2$ 、 $\text{fn}3$ 及 $\text{fn}4$ 独立为 0、1、2 或 3; Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 独立为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{OCH}_2-$, 但 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 之中的至少一者为 $-\text{CF}_2\text{O}-$; L^1 及 L^2 独立为氢、氟或氯; X^1 为氟、氯、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 或 $-\text{C}=\text{C}-\text{CF}_3$ 。

[0145] 1-2 化合物 (1) 的性质

[0146] 进一步详细说明本发明中所使用的化合物 (1)。化合物 (1) 是具有嘧啶环及连接基团 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 的液晶化合物。该化合物在常规使用元件的条件下, 物理性质及化学性质极为稳定, 并且与其他液晶化合物的相容性佳。含有该化合物的组成物在常规使用元件的条件

下稳定。因此,采用该化合物可扩大组成物的光学等向性的液晶相的温度范围,且可在于宽广的温度范围内用作显示元件。进而,由于该化合物的介电异向性及折射率异向性大,因此其可用作用于降低以光学等向性的液晶相驱动的组成物的驱动电压的成分。

[0147] 藉由适当地选择化合物(1)的 l 、 m 、 n 、 o 及 p 的组合与环 $A^1 \sim$ 环 A^5 的种类,左末端基 R^1 ,最右侧的苯环上的基及其取代位置(L^1 、 L^2 及 X^1)或配位基 $Z^1 \sim$ 配位基 Z^6 ,可任意地调节透明点、折射率异向性、介电异向性等物性。以下,对 l 、 m 、 n 、 o 及 p 的组合,环 $A^1 \sim$ 环 A^5 ,左末端基 R^1 ,右末端基 X^1 ,配位基 $Z^1 \sim$ 配位基 Z^6 , L^1 及 L^2 的种类对化合物(1)的物性所产生的效果加以说明。

[0148] 通常 $l+m+n+o+p$ 越大透明点越高, $l+m+n+o+p$ 越小熔点越低。

[0149] 环 $A^1 \sim$ 环 A^5 中含有越多芳香族环,折射率异向性变得越大。式(RG-7)、(RG-8-2)~(RG-8-5)、(RG-9)、(RG-10)及(RG-15)所表示的结构对表现出大的介电异向性有效,(RG-8-1)~(RG-8-5)、(RG-9)、(RG-10)、(RG-11-1)、(RG-13)及(RG-15)所表示的结构对表现出大的折射率异向性有效,(RG-1)、(RG-5)所表示的结构有助于表现出良好的相容性。

[0150] 当 R^1 为直链时,液晶相的温度范围广且粘度小。当 R^1 为支链时,与其他液晶化合物的相容性佳。 R^1 为光学活性基的化合物可用作手性掺杂剂。 R^1 不为光学活性基的化合物可用作组成物的成分。当 R^1 为烯基时,较好的立体构型依存于双键的位置。具有较好的立体构型的烯基化合物具有高的上限温度,或其处于液晶相的温度范围广。

[0151] 当配位基 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 为单键、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_4-$ 时粘度小。当配位基为单键、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 时粘度更小。当配位基为 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 时液晶相的温度范围广,并且弹性常数比 K_{33}/K_{11} (K_{33} :弯曲弹性常数, K_{11} :展曲弹性常数)大。当配位基为 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 时折射率异向性大。当配位基为 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 时介电异向性大。当 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6 为单键、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 时化学性质较为稳定,较难产生劣化。

[0152] 当右末端基 X^1 为氟、氯、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 或 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 时介电异向性大。当 X^1 为 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 或烯基时折射率异向性大。当 X^1 为氟、氯、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 或 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 时化学性质稳定。

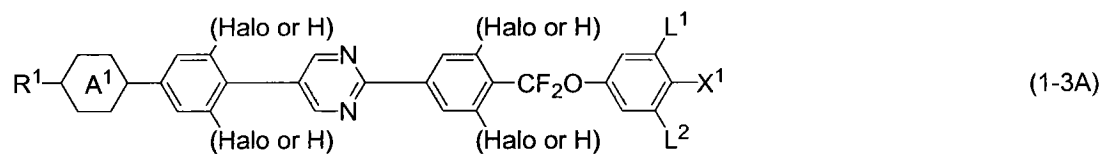
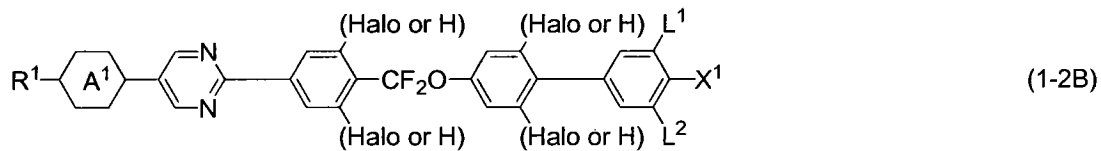
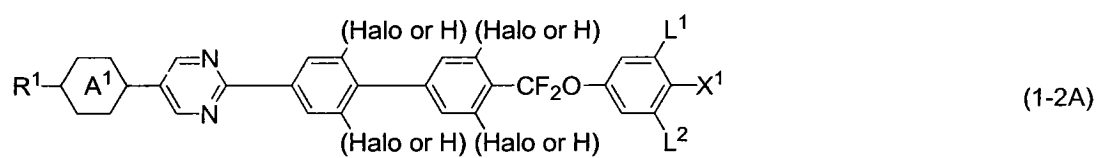
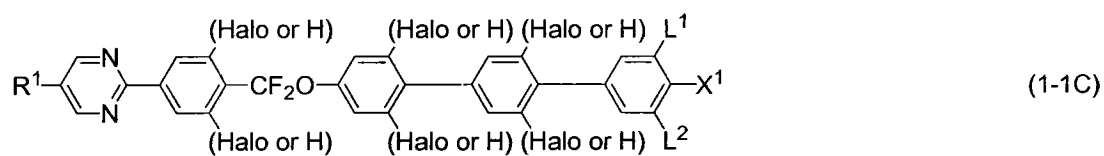
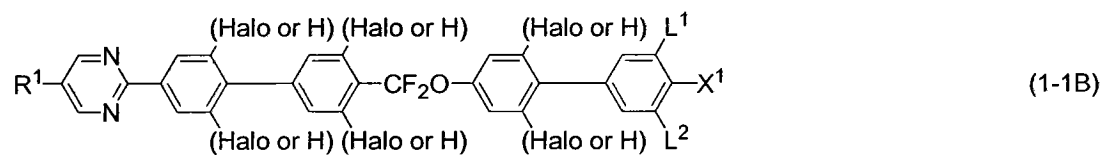
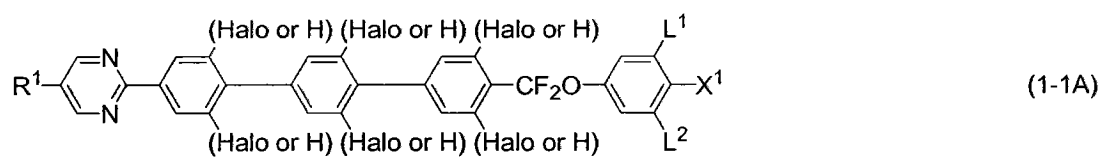
[0153] 当 L^1 及 L^2 均为氟, X^1 为氟、氯、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 或 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 时介电异向性大。当 L^1 为氟且 X^1 为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 时,当 L^1 及 L^2 均为氟且 X^1 为 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 时,或当 L^1 、 L^2 及 X^1 全部为氟时介电异向性值大,液晶相的温度范围广且化学性质稳定,而难以产生劣化。

[0154] 如上所述,藉由适当地选择环结构、末端基、配位基等的种类,可获得具有目标物性的化合物。

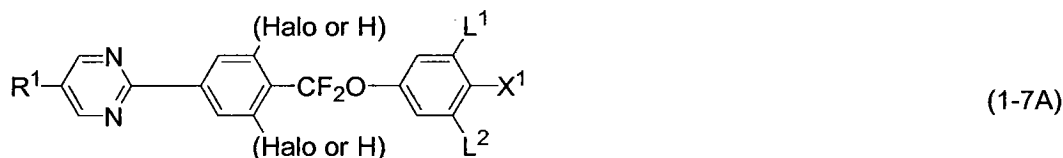
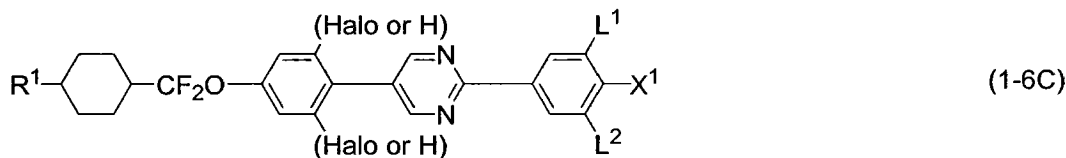
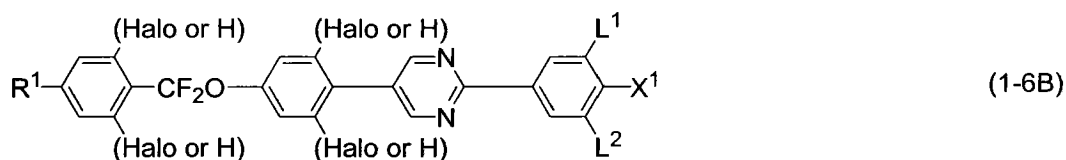
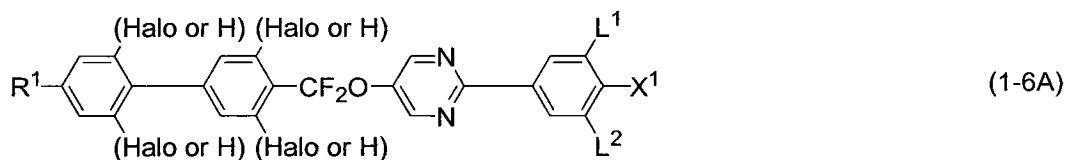
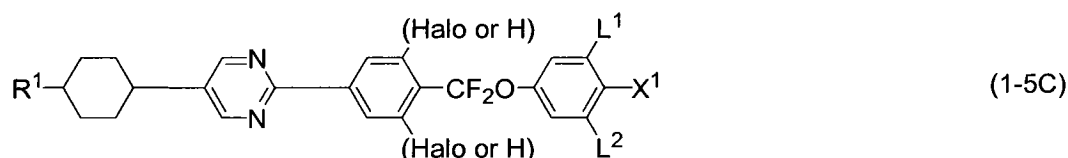
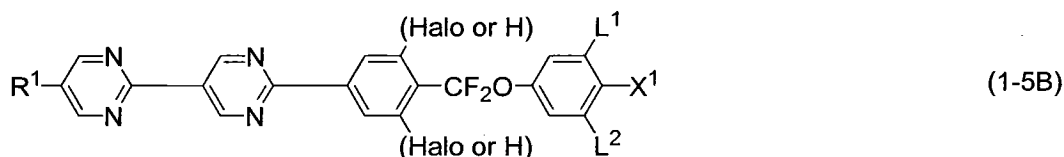
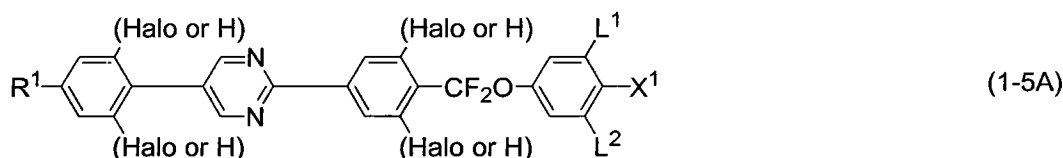
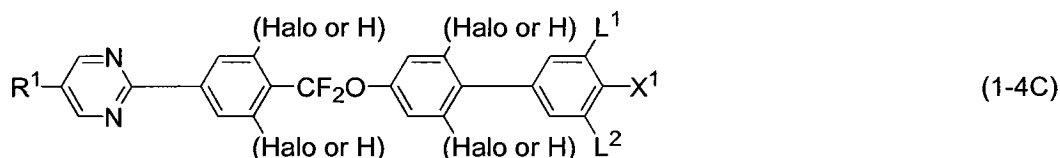
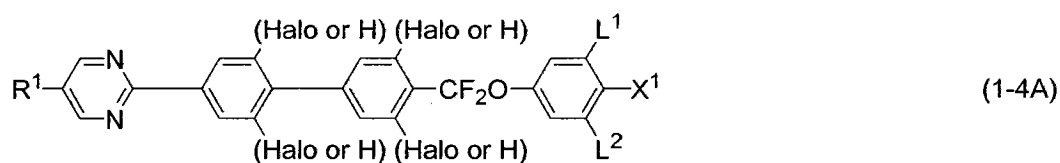
[0155] 1-3 化合物(1)的具体例

[0156] 化合物(1)的较好的例子是式(1-1)~式(1-8)。更好的例子可列举式(1-1A)~(1-1C)、(1-2A)~(1-2B)、(1-3A)、(1-4A)~(1-4C)、(1-5A)~(1-5C)、(1-6A)~(1-6C)、(1-7A)。

[0157]



[0158]



[0159] (此些式中, R^1 为选自上述式 (CHN-1)、(CHN-2)、(CHN-4) 及 (CHN-6) ~ (CHN-8) 中的一个链; 环 A^1 为选自上述式 (RG-7)、(RG-8-1) ~ (RG-8-5)、(RG-10)、(RG-13) 及 (RG-15) 中的一个环; X^1 为氟、氯、 $-CF_3$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2F$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCHF_2$ 或 $-C \equiv C-CF_3$)。

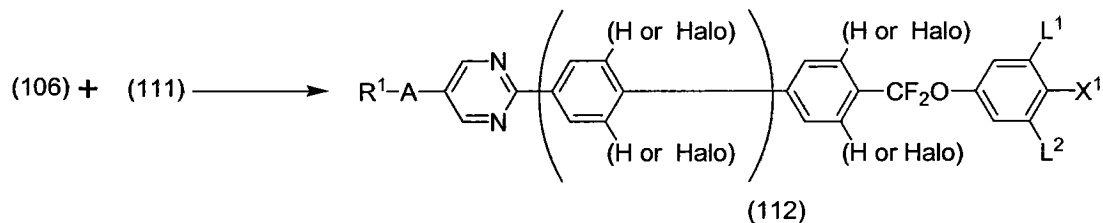
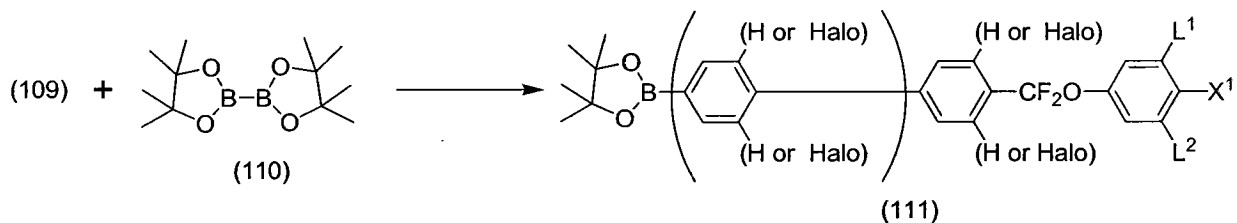
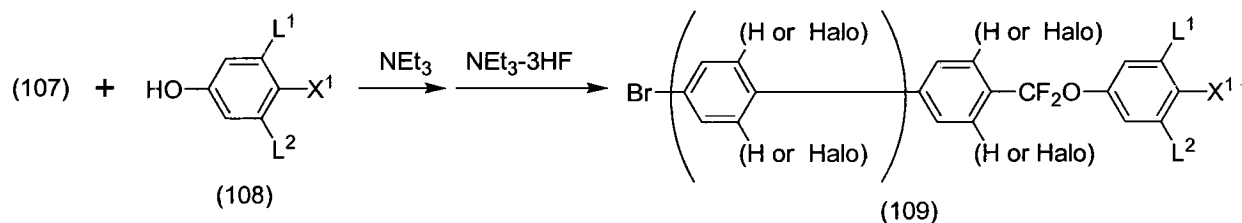
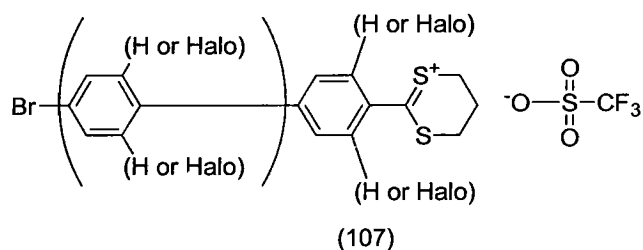
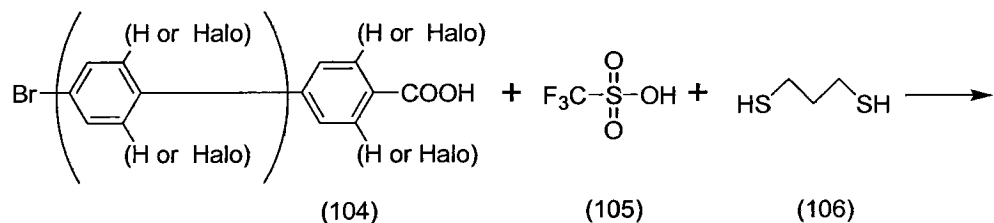
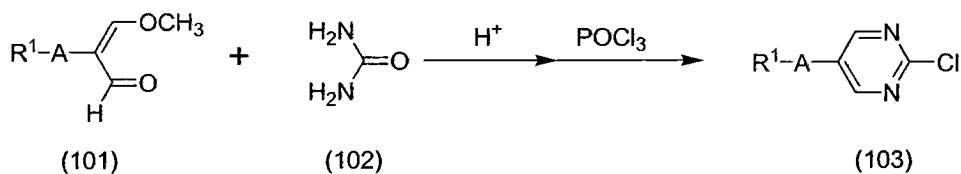
[0160] 1-4 化合物 (1) 的合成

[0161] 其次,说明化合物 (1) 的合成。化合物 (1) 可藉由适当地组合有机合成化学中的方法来合成。向起始物质中导入目标末端基、环及配位基的方法记载在Organic Syntheses John Wiley & Sons, Inc、Organic Reactions, John Wiley & Sons, Inc、Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press、新实验化学讲座(丸善)等中。

[0162] 1-4-1 合成化合物 (1) 的方法

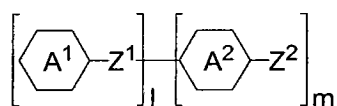
[0163] 合成式 (1) 所表示的化合物的方法有多种,可适宜地参考本说明书的实施例或文献、书籍,由市售的试剂来合成。以下揭示具有代表性的化合物(通式(112))的较好的合成顺序。

[0164]



[0165] (上述式中, A 表示下述式,

[0166]



[0167] A^1 、 A^2 、 Z^1 、 Z^2 、 l 、 m 表示与上述相同的含义, R^1 、 L^1 、 L^2 、 X^1 、(Hor Halo(氢或卤素))

表示与上述相同的含义)。

[0168] 在酸性条件下使式 (101) 所表示的化合物与脲反应,并使磷酰氯等氯化试剂作用于所获得的生成物,可获得式 (103) 所表示的化合物。式 (103) 的 A 中的 l、m 均为 0 且 R¹ 为烷基的化合物,根据烷基链长而有市售。依据 Journal of Fluorine Chemistry 112(2001) 第 73-81 页、日本专利特表 2003-525286 中所记载的方法,使化合物 (104) 与 1,3-丙硫醇及三氟甲磺酸反应,可获得化合物 (107)。将化合物 (108) 与三乙胺的混合物滴加至化合物 (107) 中,并于低温下与三乙胺三氟化氢反应,进而利用溴进行处理,藉此可获得化合物 (109)。使化合物 (109) 与化合物 (110) 在四(三苯基膦)等触媒的存在下进行反应,可获得化合物 (111)。使化合物 (103) 与化合物 (111) 在四(三苯基膦)等触媒的存在下进行反应,可获得化合物 (112)。

[0169] 2 化合物 (2) ~ 化合物 (13)

[0170] 本发明的第 2 型态是藉由向上述式 (1) 所表示的化合物即成分 A 中添加选自以下所示的成分 B、C、D 及 E 中的成分而获得的液晶组成物,该组成物与仅含成分 A 的组成物相比,可自由地调节驱动电压、液晶相温度范围、折射率异向性值、介电异向性值及粘度等。

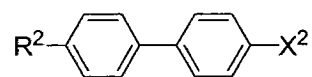
[0171] 可添加至成分 A 中的成分,较好的是将包含选自由上述式 (2)、(3) 及 (4) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 B,或者包含选自由上述式 (5) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 C,或者包含选自由上述式 (6)、(7)、(8)、(9)、(10) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 D 混合而成的成分。

[0172] 进而,藉由混合包含选自由式 (11)、(12) 及 (13) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 E,可调节临界电压、液晶相温度范围、折射率异向性值、介电异向性值及粘度等。

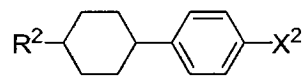
[0173] 另外,本发明中所使用的液晶组成物的各成分中,由于包含各元素的同位素的类似物在物理特性方面并无大的差异,故而也可使用。

[0174] 上述成分 B 中,式 (2) 所表示的化合物的较佳例可列举式 (2-1) ~ 式 (2-16),式 (3) 所表示的化合物的较佳例可列举式 (3-1) ~ 式 (3-112),式 (4) 所表示的化合物的较佳例可列举式 (4-1) ~ 式 (4-52)。

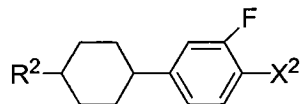
[0175]



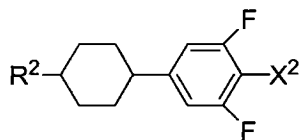
(2-1)



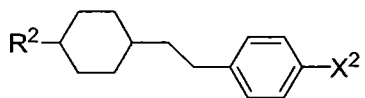
(2-2)



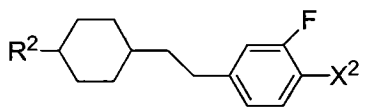
(2-3)



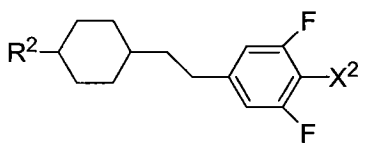
(2-4)



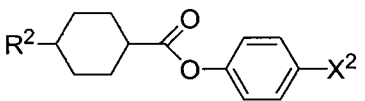
(2-5)



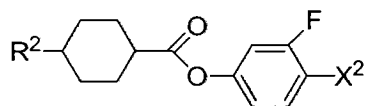
(2-6)



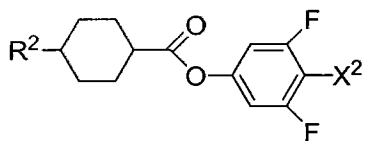
(2-7)



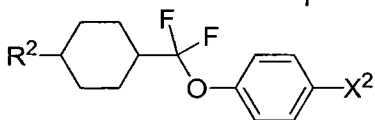
(2-8)



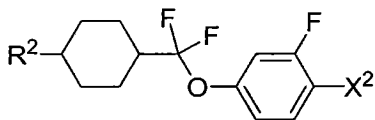
(2-9)



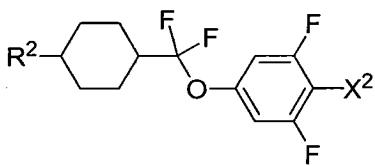
(2-10)



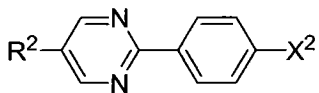
(2-11)



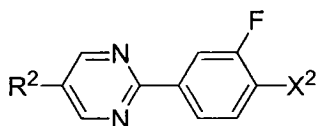
(2-12)



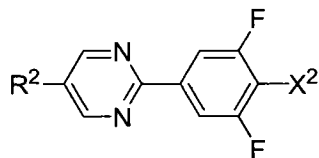
(2-13)



(2-14)

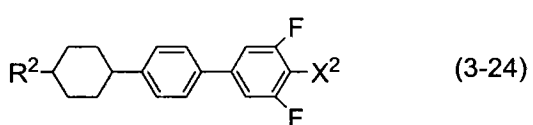
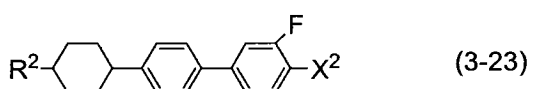
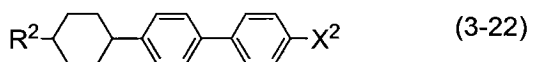
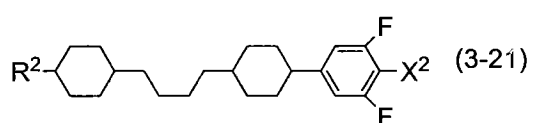
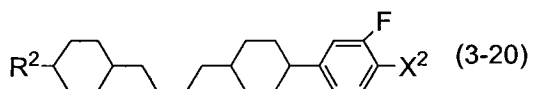
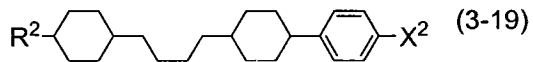
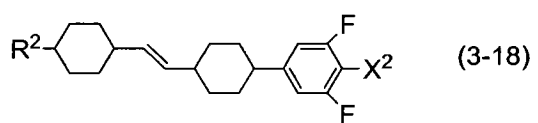
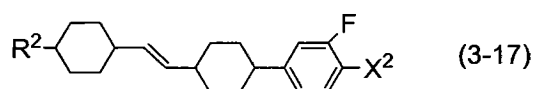
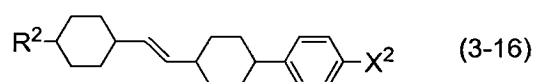
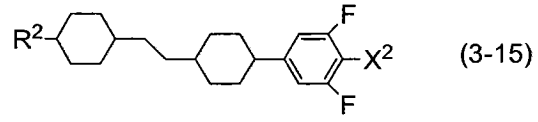
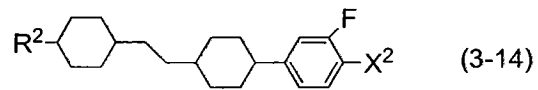
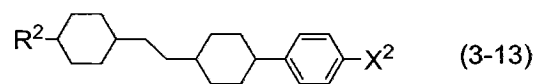
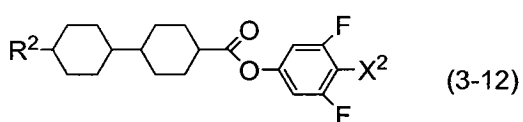
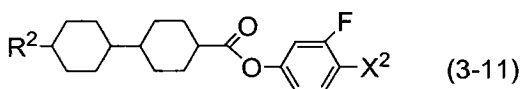
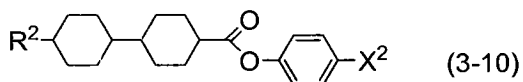
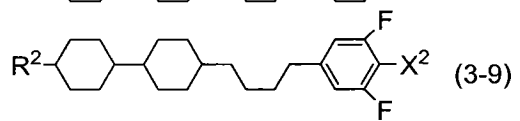
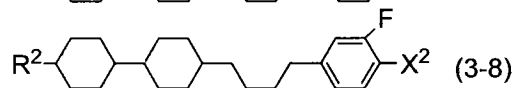
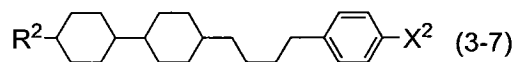
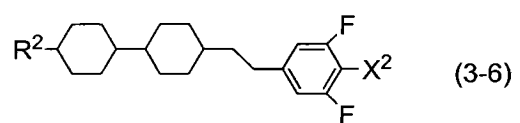
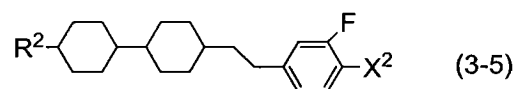
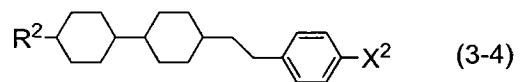
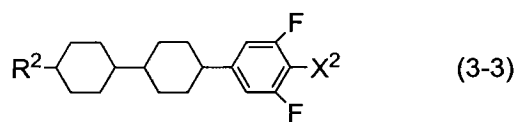
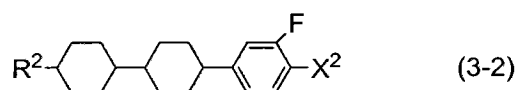
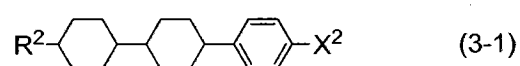


(2-15)

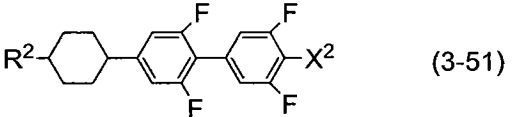
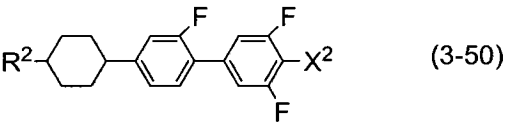
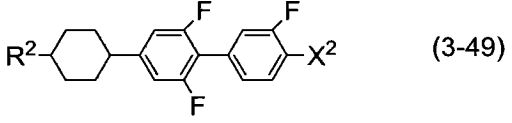
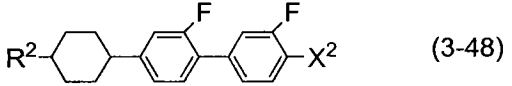
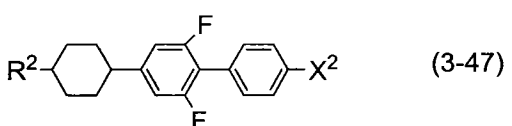
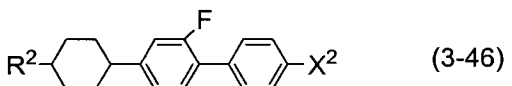
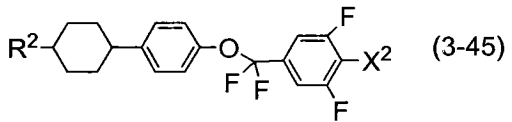
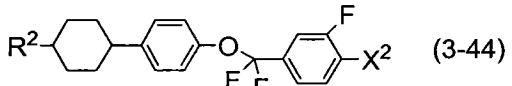
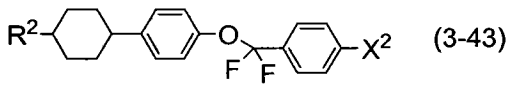
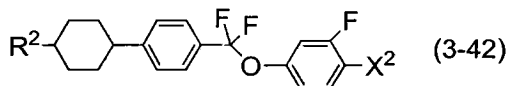
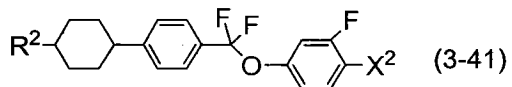
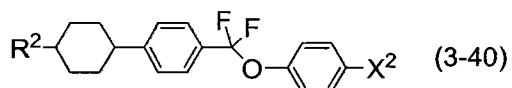
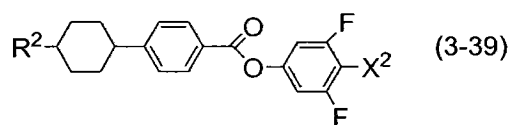
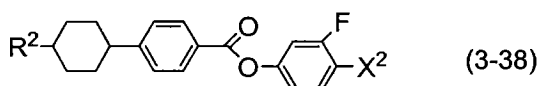
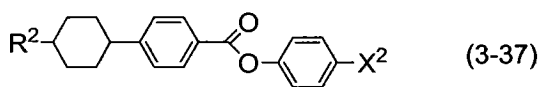
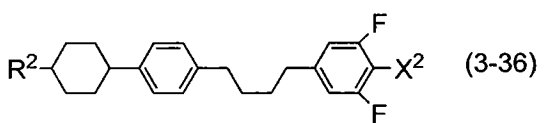
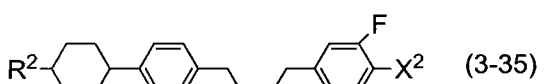
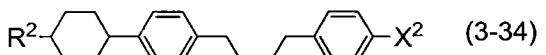
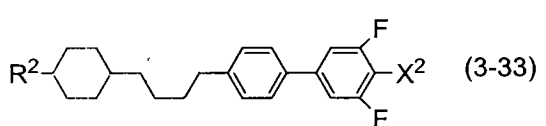
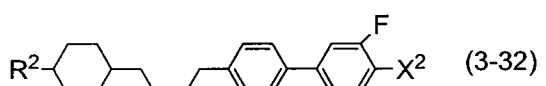
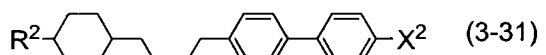
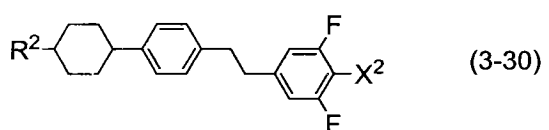
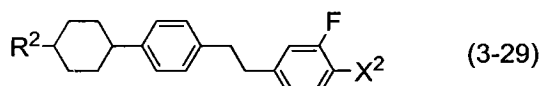
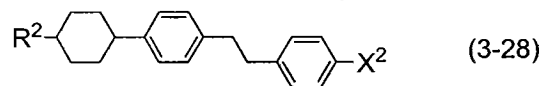
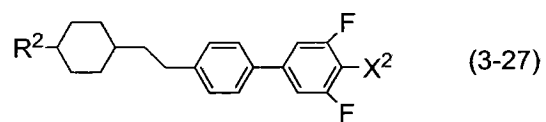
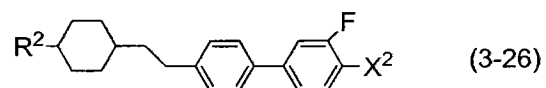
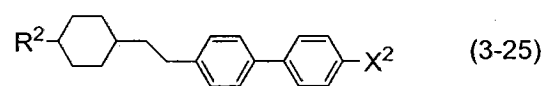


(2-16)

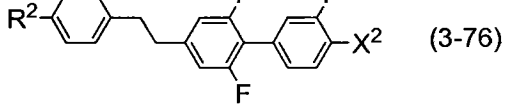
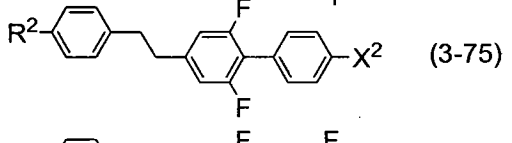
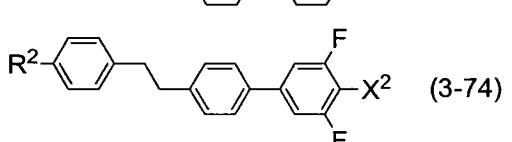
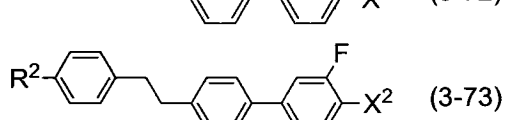
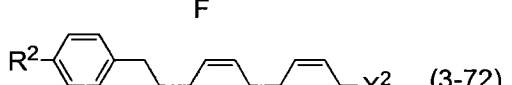
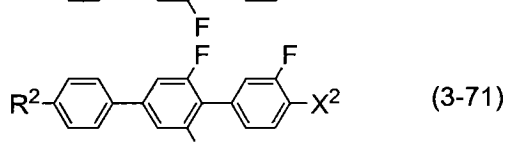
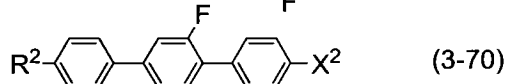
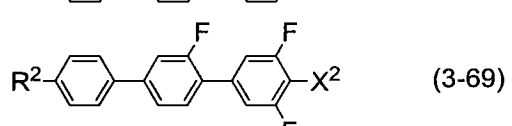
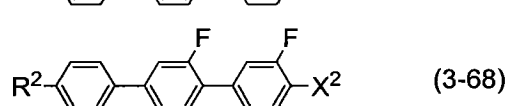
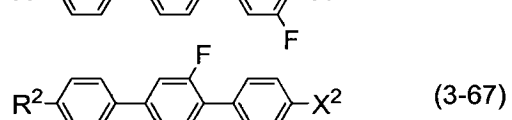
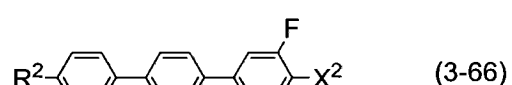
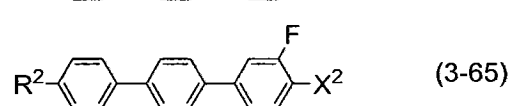
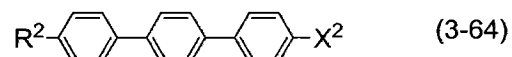
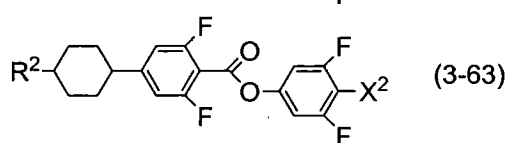
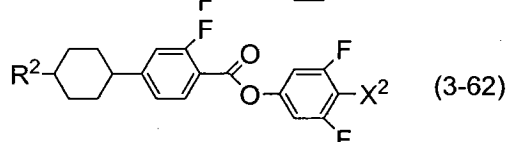
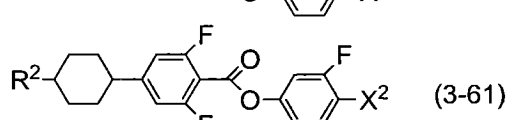
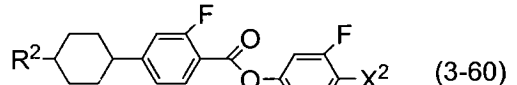
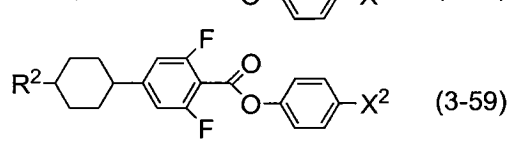
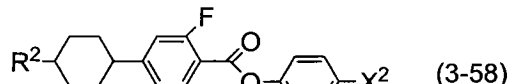
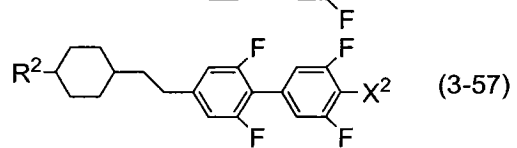
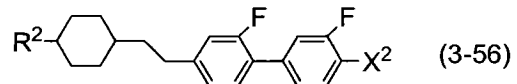
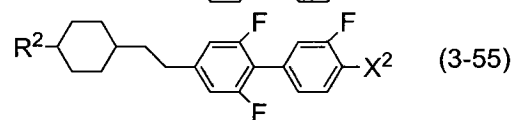
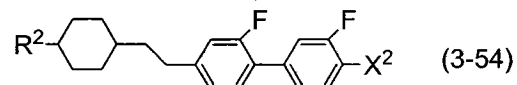
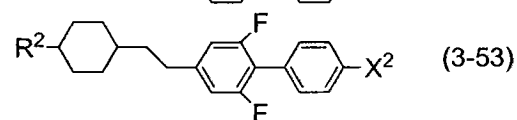
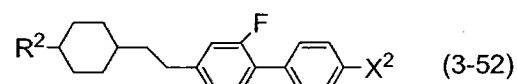
[0176]



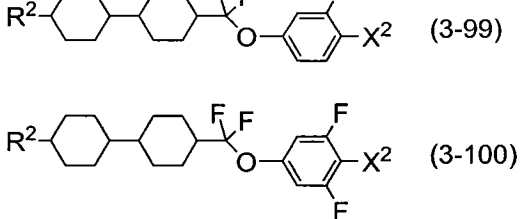
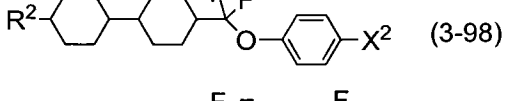
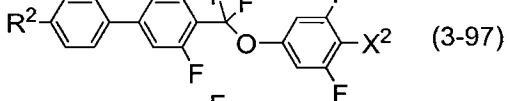
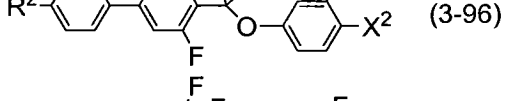
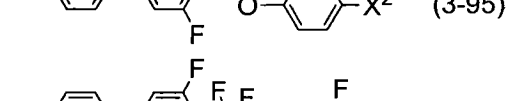
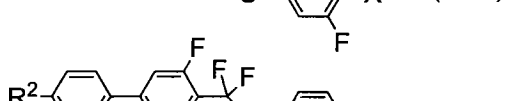
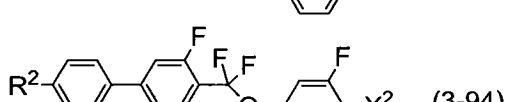
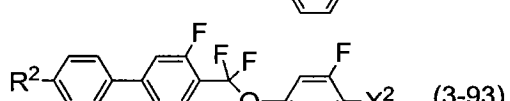
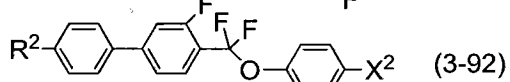
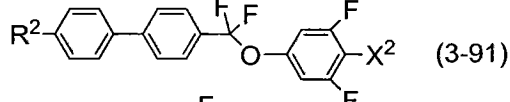
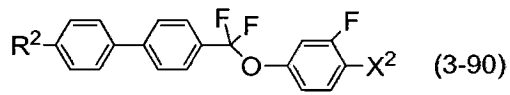
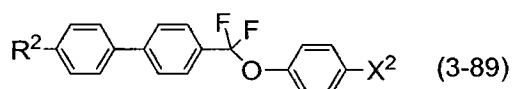
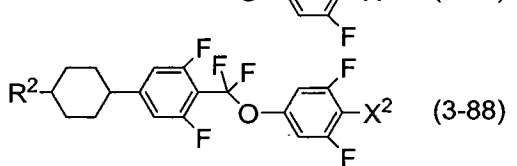
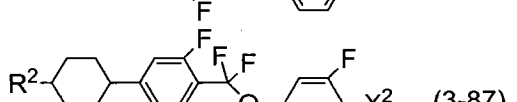
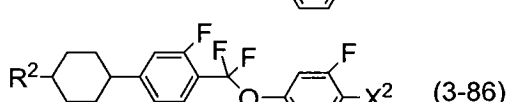
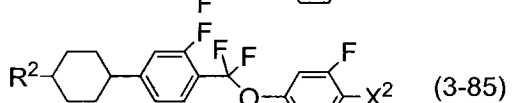
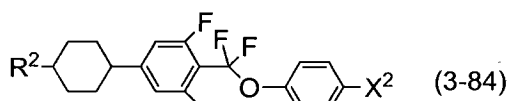
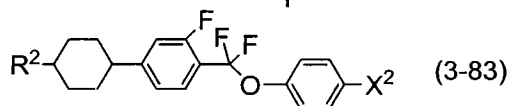
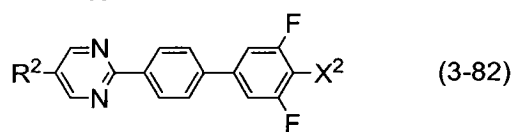
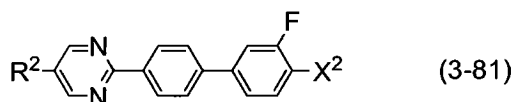
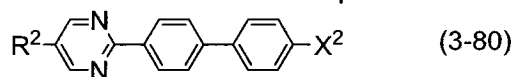
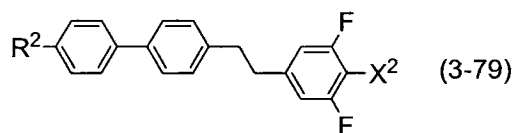
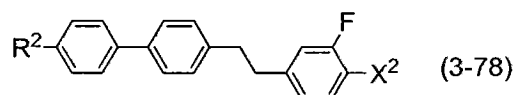
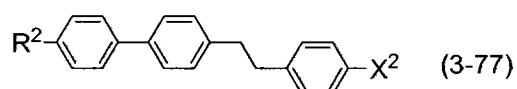
[0177]



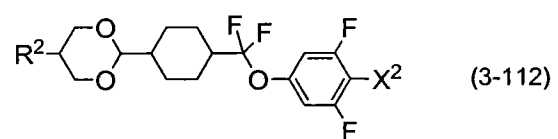
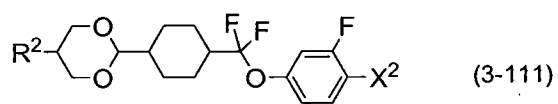
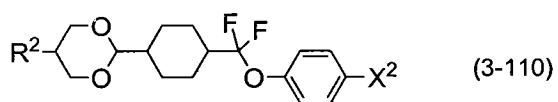
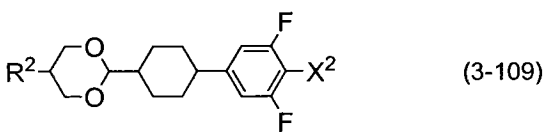
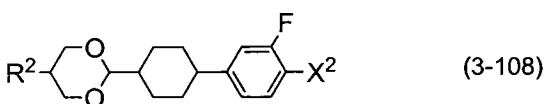
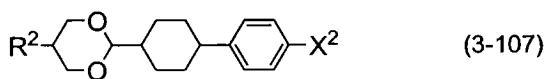
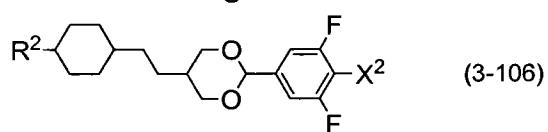
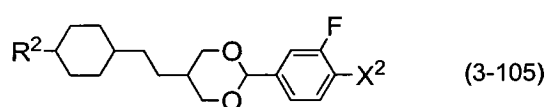
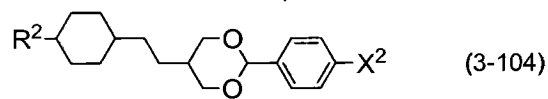
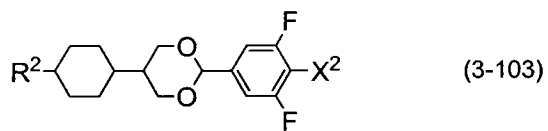
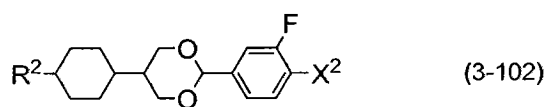
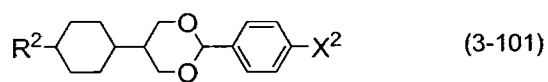
[0178]



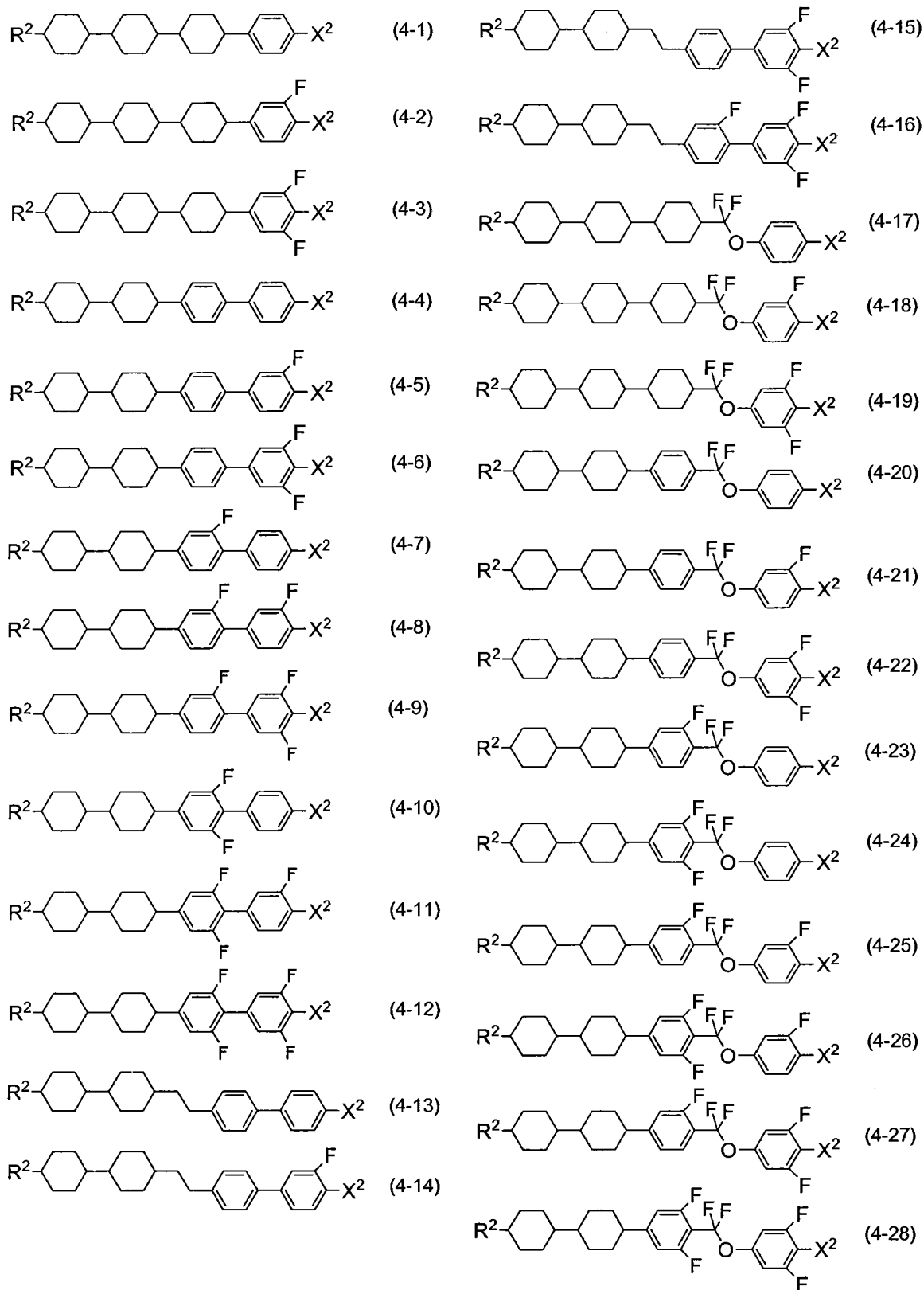
[0179]



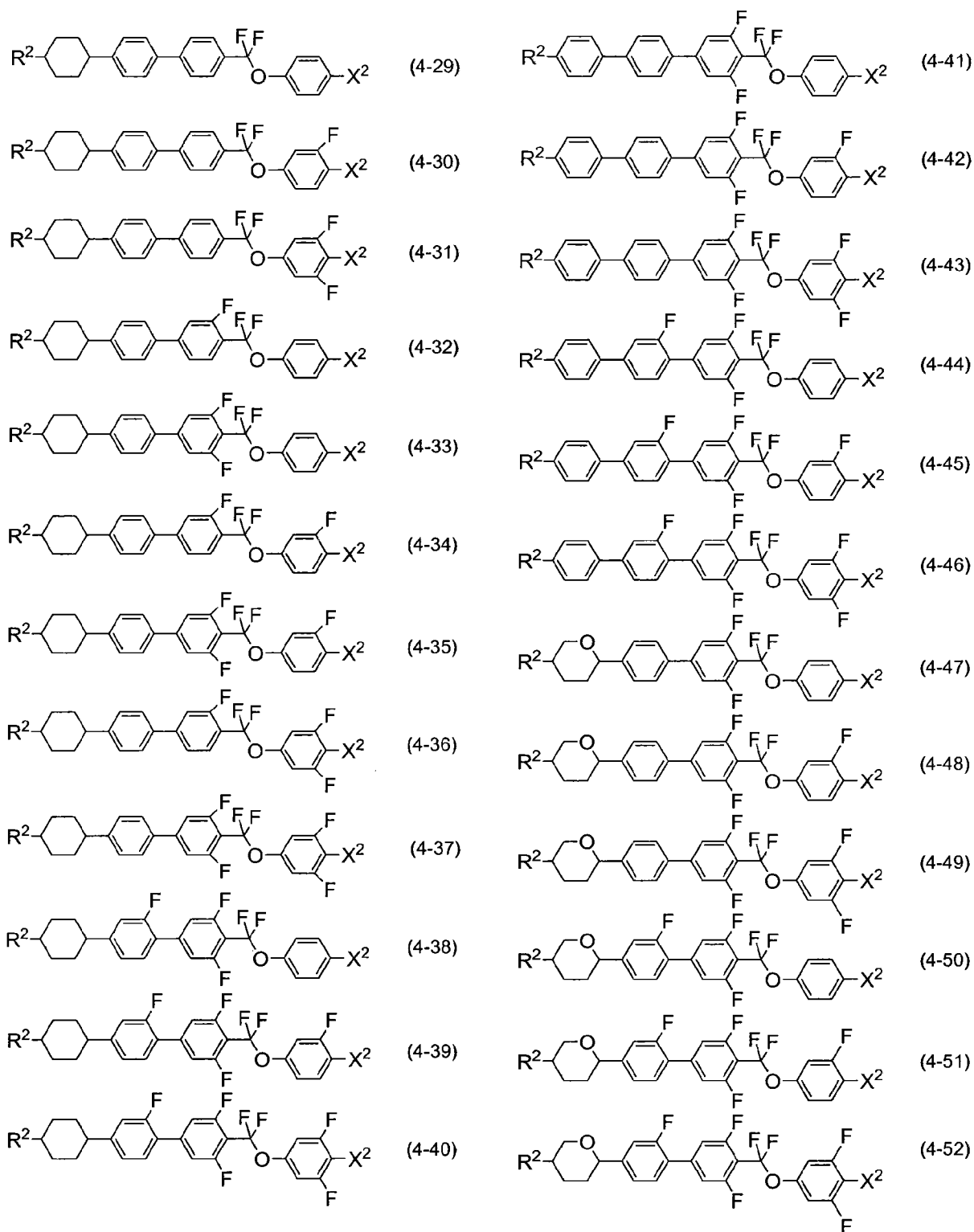
[0180]



[0181]



[0182]

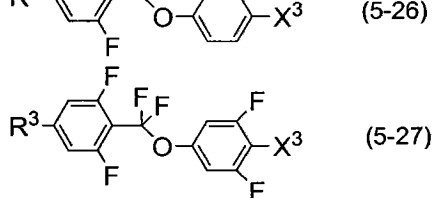
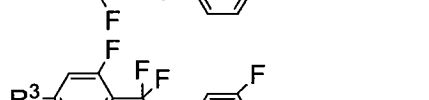
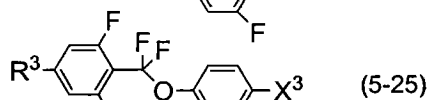
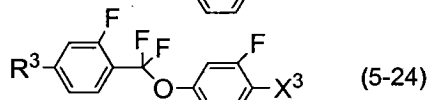
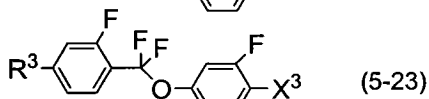
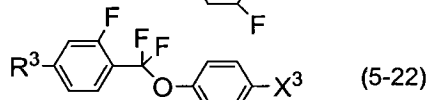
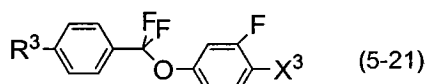
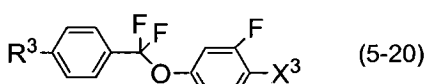
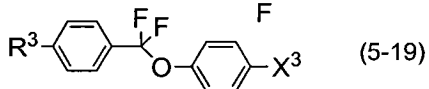
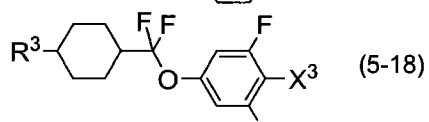
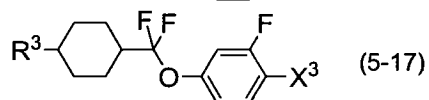
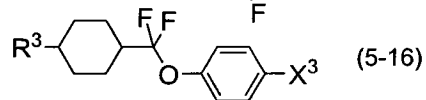
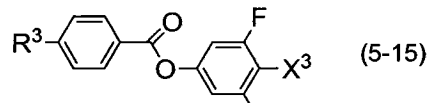
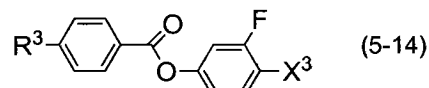
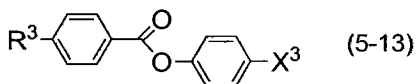
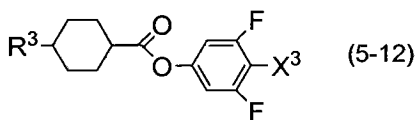
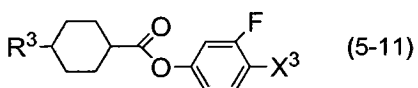
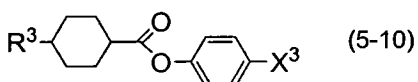
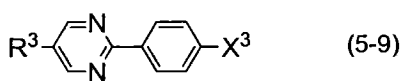
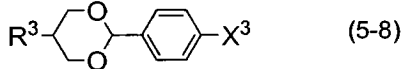
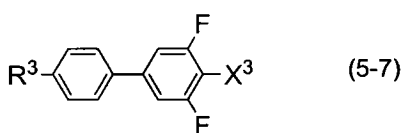
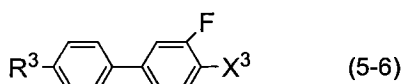
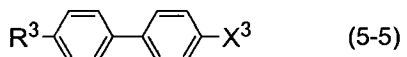
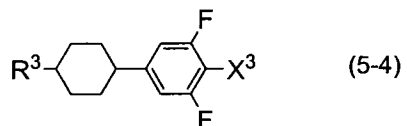
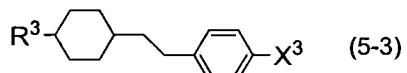
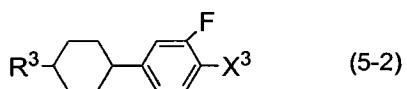
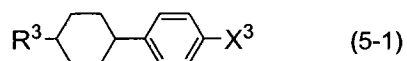


[0183] (式中, R^2 、 X^2 表示与上述相同的含义)

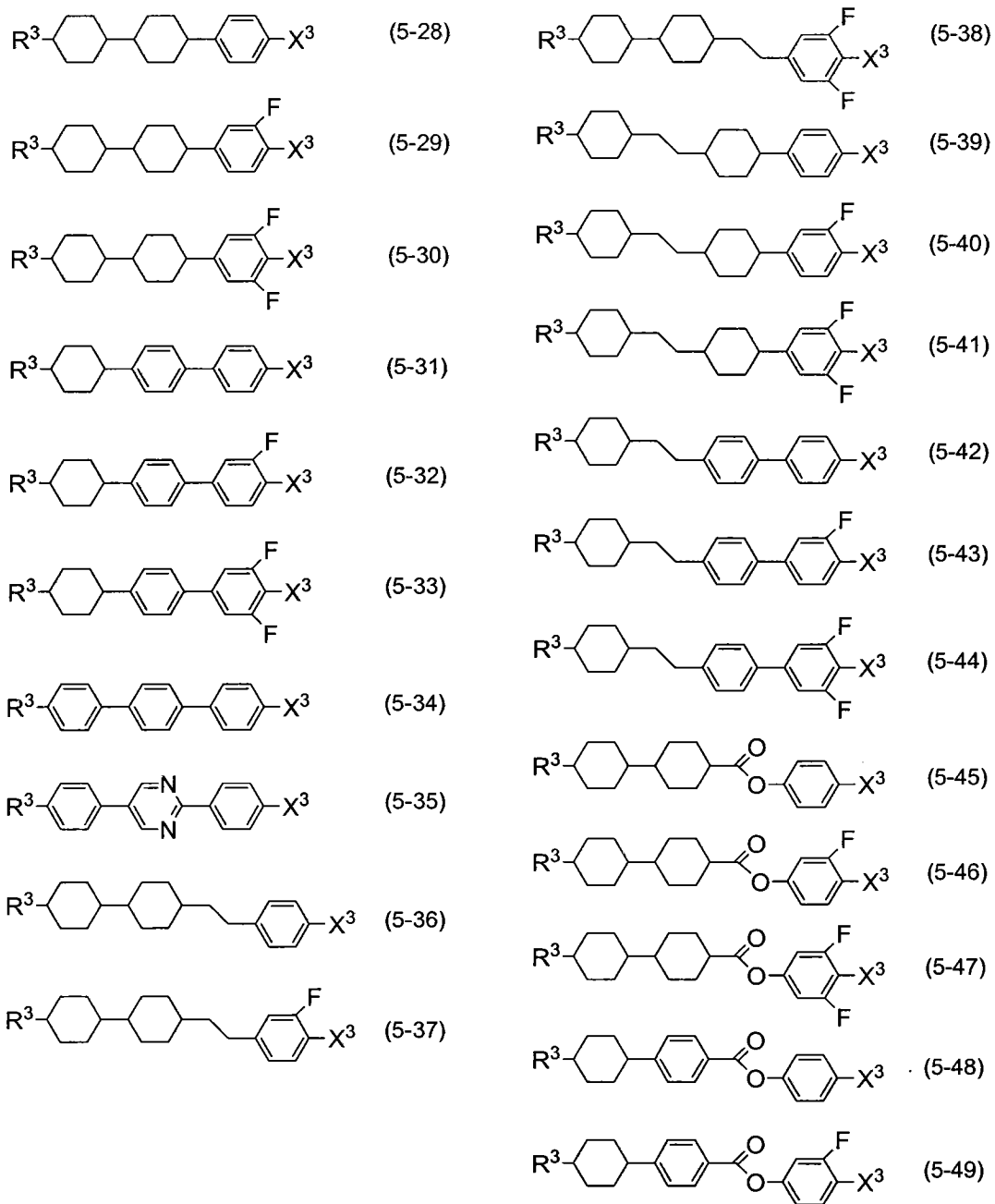
[0184] 此些式 (2) ~ 式 (4) 所表示的化合物即成分 B 的介电异向性值为正, 且热稳定性或化学稳定性非常优异, 因此可在制备 TFT 用液晶组成物时使用。本发明的液晶组成物中的成分 B 的含量相对于液晶组成物的总重量, 合适的是 1wt% ~ 99wt% 的范围, 较好的是 10wt% ~ 97wt%, 更好的是 40wt% ~ 95wt%。另外, 藉由更含有式 (11) ~ 式 (13) 所表示的化合物 (成分 E), 可调节粘度。

[0185] 上述式 (5) 所表示的化合物即成分 C 中的较佳例可列举式 (5-1) ~ 式 (5-62)。

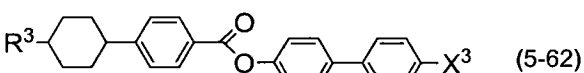
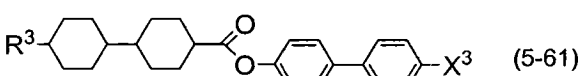
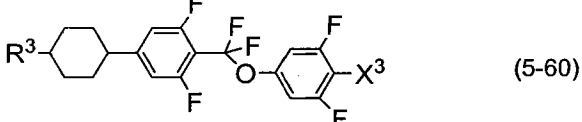
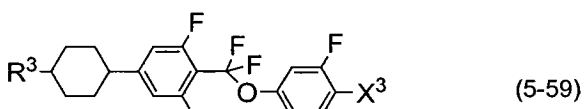
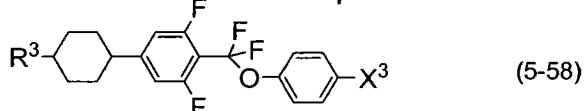
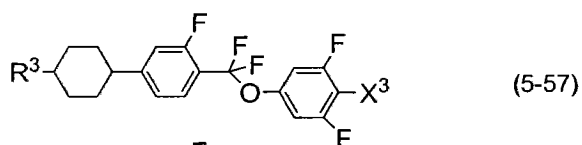
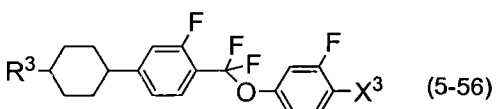
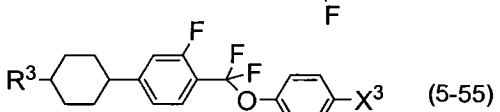
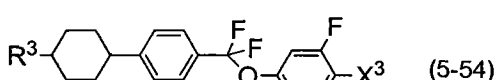
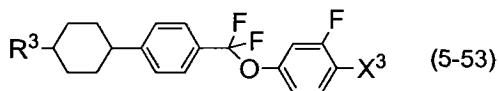
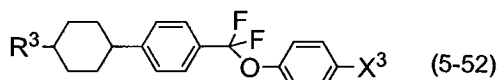
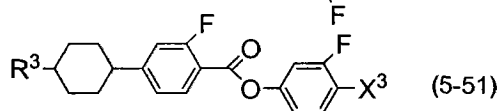
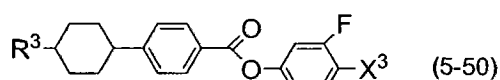
[0186]



[0187]



[0188]



[0189] (此些式中, R^3 及 X^3 与上述含义相同)

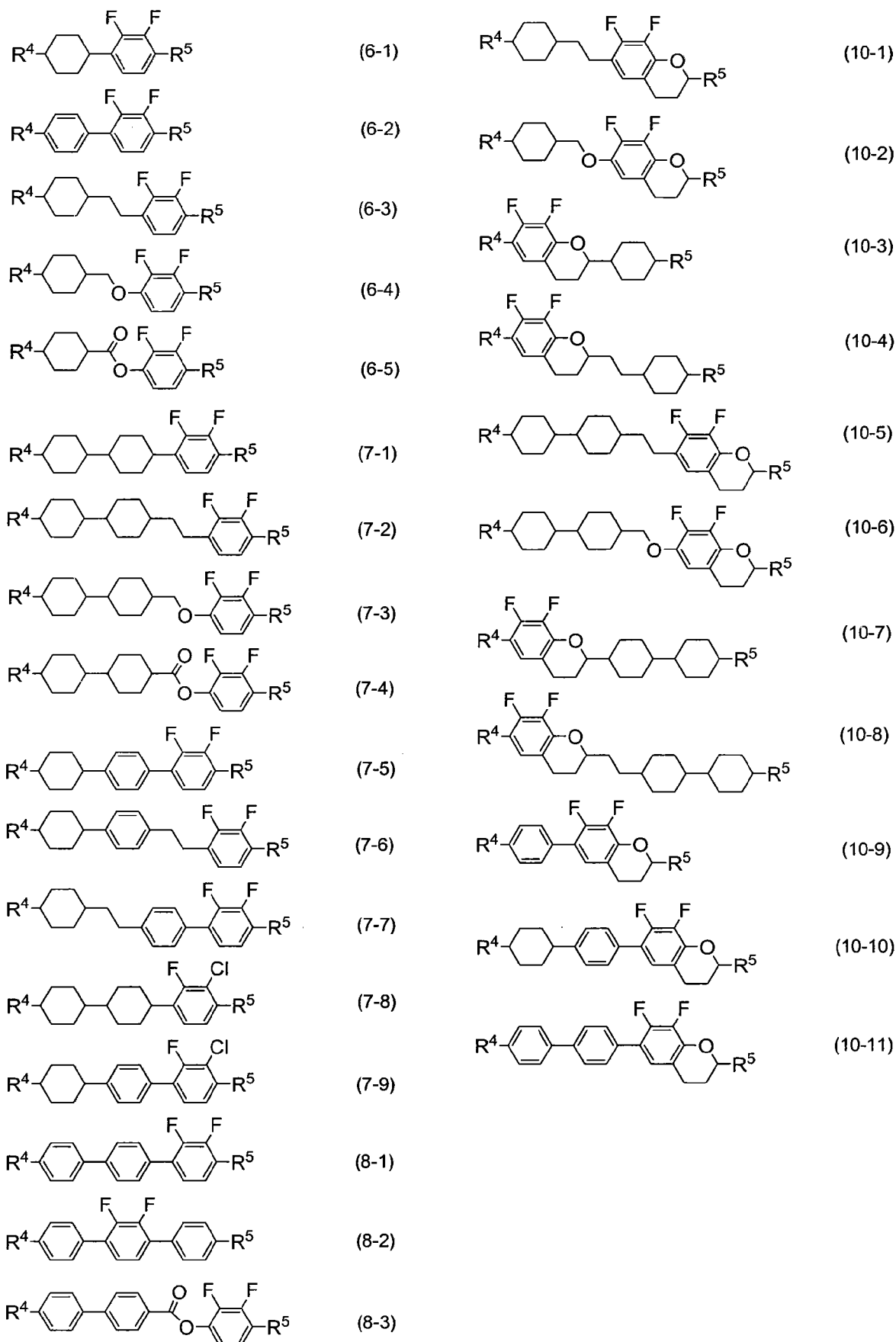
[0190] 此些式 (5) 所表示的化合物即成分 C 的介电异向性值为正, 且该值非常大。藉由含有该成分 C, 可减小组成物驱动电压。另外, 可调节粘度、调节折射率异向性值及扩大液晶相温度范围。

[0191] 成分 C 的含量相对于组成物总量, 较好的是 0.1wt% ~ 99.9wt% 的范围, 更好的是 10wt% ~ 97wt% 的范围, 再更好的是 40wt% ~ 95wt% 的范围。另外, 藉由混合下述成分, 可调节临界电压、液晶相温度范围、折射率异向性值、介电异向性值及粘度等。

[0192] 包含选自由式 (6) ~ 式 (10) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 D, 是制备介电异向性值为负的本发明的液晶组成物时的较好的成分。

[0193] 上述式 (6) ~ 式 (10) 所表示的化合物 (成分 D) 的较佳例分别可列举式 (6-1) ~ 式 (6-5)、式 (7-1) ~ 式 (7-9)、式 (8-1) ~ 式 (8-3) 及式 (10-1) ~ 式 (10-11)。

[0194]



[0195] (式中, R^4 、 R^5 表示与上述相同的含义)

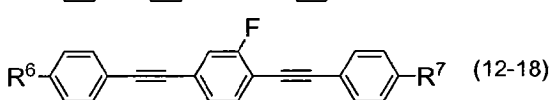
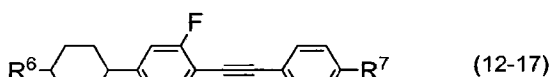
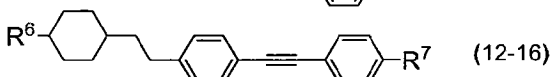
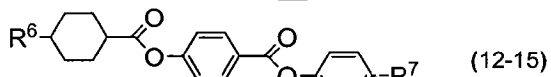
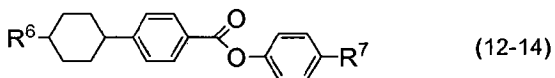
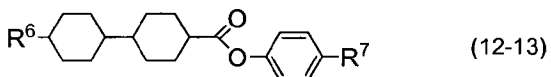
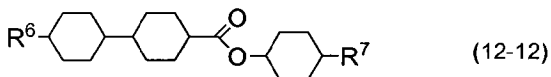
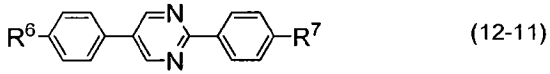
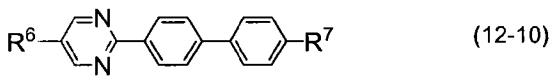
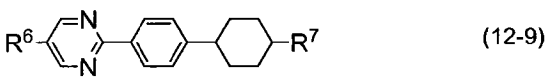
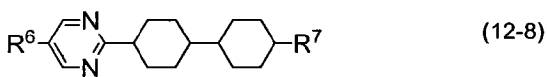
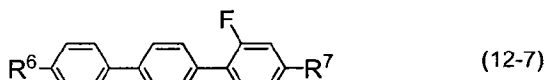
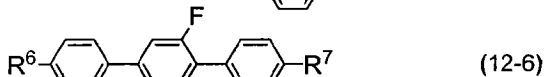
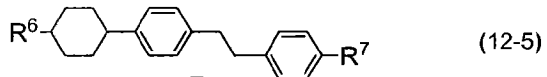
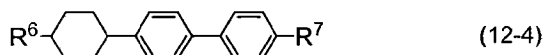
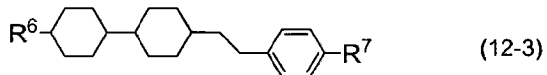
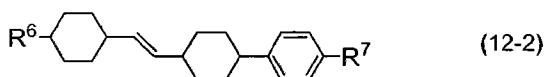
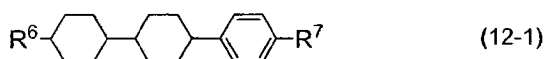
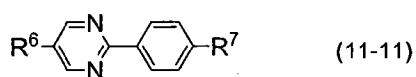
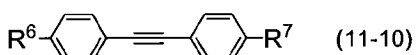
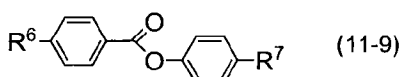
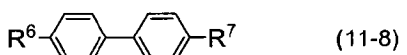
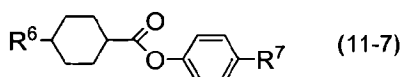
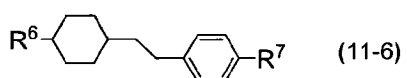
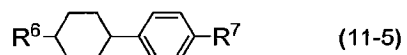
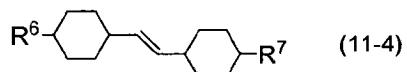
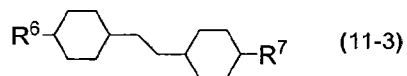
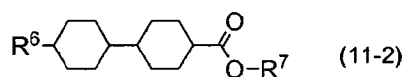
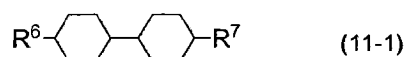
[0196] 此些成分D的化合物主要是用于介电异向性的值为负的液晶组成物中。成分D中,

式 (6) 所表示的化合物是双环化合物, 因此其主要具有调节临界电压、调节粘度或调节折射率异向性值的效果。另外, 式 (7) 及式 (8) 所表示的化合物是三环化合物, 因此可获得提高透明点、扩大光学等向性的液晶相的温度范围、增大折射率异向性值等效果。式 (9) 及式 (10) 所表示的化合物的介电异向性的值为负且大, 因此主要具有调节驱动电压的效果。

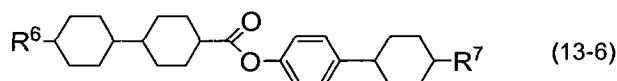
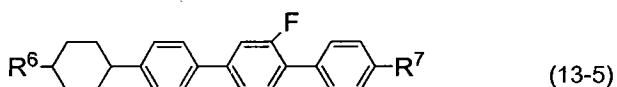
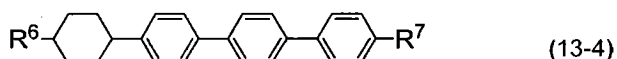
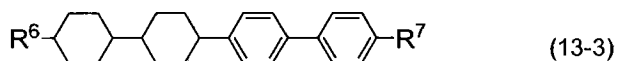
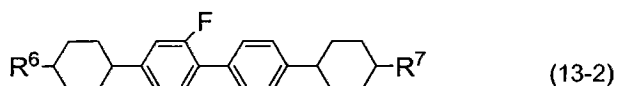
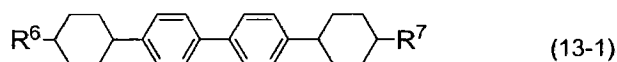
[0197] 在制备介电异向性的值为负的组成物时, 成分 D 的含量相对于组成物总量, 较好的是大于等于 40wt%, 更好的是 50wt%~95wt% 的范围。另外, 藉由混合成分 D, 可控制弹性常数, 并可控制组成物的电压-透射率曲线。向介电异向性值为正的组成物中混合成分 D 时, 成分 D 的含量相对于组成物总量较好的是小于等于 30wt%。

[0198] 式 (11)、(12) 及 (13) 所表示的化合物 (成分 E) 的较佳例分别可列举式 (11-1) ~ 式 (11-11)、式 (12-1) ~ 式 (12-18) 及式 (13-1) ~ 式 (13-6)。

[0199]



[0200]



[0201] (式中, R^6 及 R^7 表示与上述相同的含义)

[0202] 式 (11) ~ 式 (13) 所表示的化合物 (成分 E) 是介电异向性值的绝对值小且接近中性的化合物。式 (11) 所表示的化合物主要具有调节粘度或调节折射率异向性值的效果, 另外, 式 (12) 及 (13) 所表示的化合物具有提高透明点等扩大光学等向性的液晶相的温度范围的效果, 或者调节折射率异向性值的效果。

[0203] 若增加成分 E 所表示的化合物的含量, 则液晶组成物的驱动电压变高且粘度变低, 因此只要满足液晶组成物的驱动电压的要求值, 成分 E 所表示的化合物的含量越多越好。在制备 TFT 用液晶组成物时, 成分 E 的含量相对于组成物总量较好的是小于等于 60wt%, 更好的是小于等于 40wt%。

[0204] 本发明的液晶组成物含有 0.1wt% ~ 99wt% 的比率的本发明的式 (1) 所表示的化合物中的至少一种, 此情况在表现出优良的特性方面较好。

[0205] 本发明的液晶组成物的制备是藉由公知的方法, 例如使必需成分在高温下溶解的方法等而较为普通地进行制备。

[0206] 3 化合物 (15) ~ 化合物 (19)

[0207] 本发明的第 3 型态是藉由向成分 A 中添加选自以下所示的成分 F 及 G 中的成分而获得的液晶组成物。

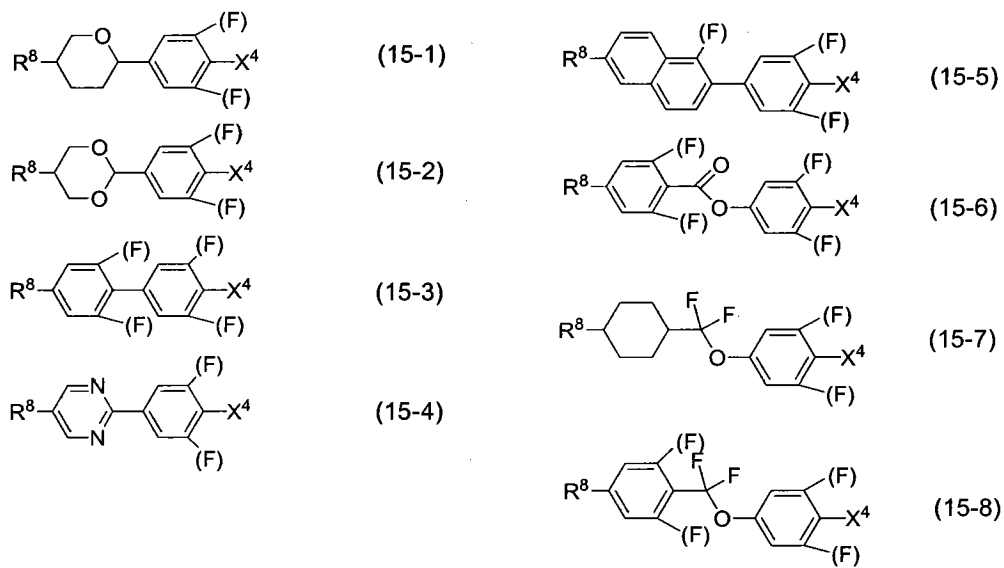
[0208] 可添加至成分 A 中的成分, 较好的是将包含选自由上述式 (15)、(16)、(17) 及 (18) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 F, 或者包含选自由上述式 (19) 所组成的群中的至少一种化合物的成分 G 混合而成的成分。

[0209] 另外, 本发明中所使用的液晶组成物的各成分中, 包含各元素的同位素的类似物由于物理特性并无大的差异, 因此也可使用。

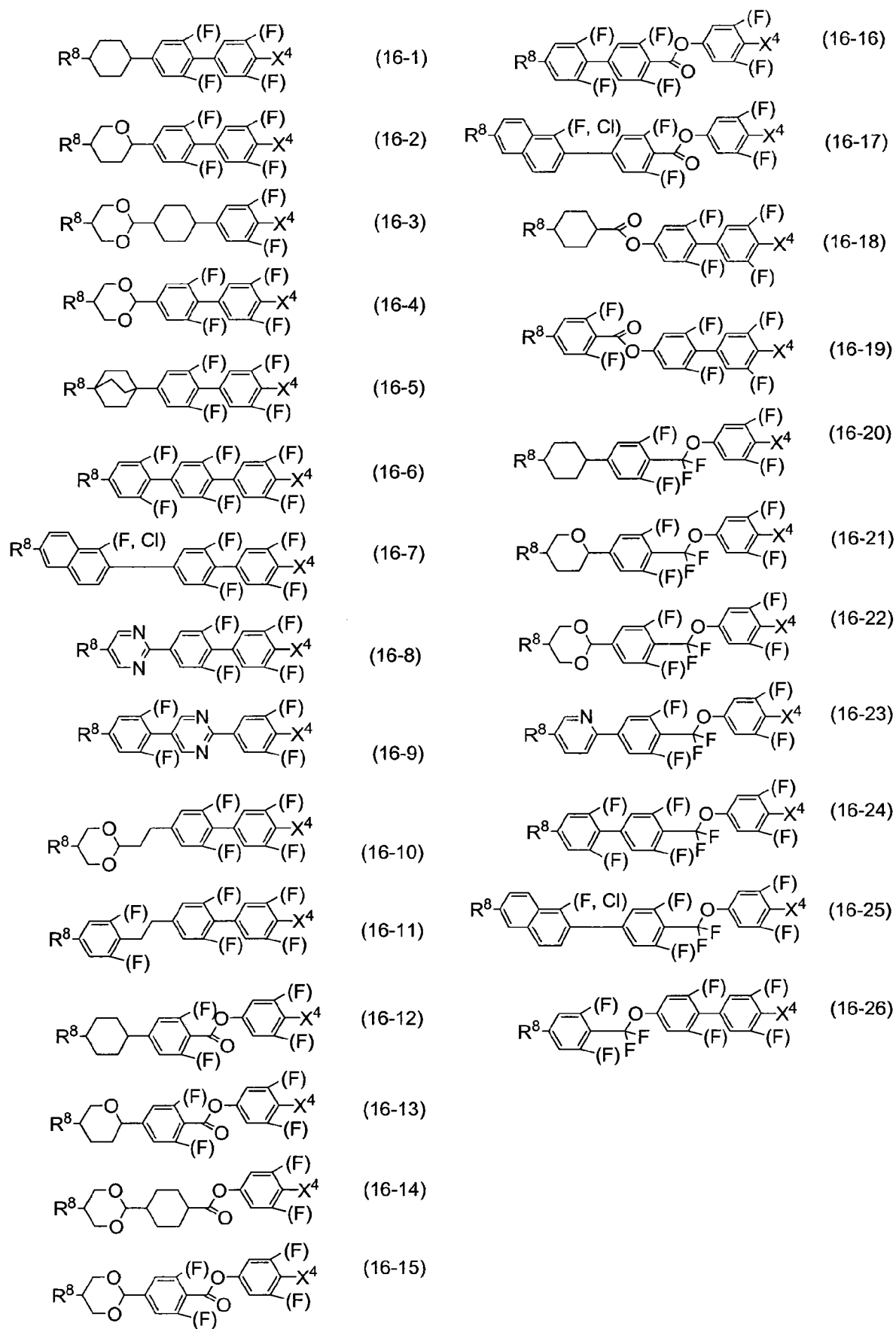
[0210] 上述成分 F 中, 式 (15) 所表示的化合物的较佳例可列举式 (15-1) ~ 式 (15-8), 式

(16) 所表示的化合物的较佳例可列举式 (16-1) ~ 式 (16-26), 式 (17) 所表示的化合物的较佳例可列举式 (17-1) ~ 式 (17-22)。

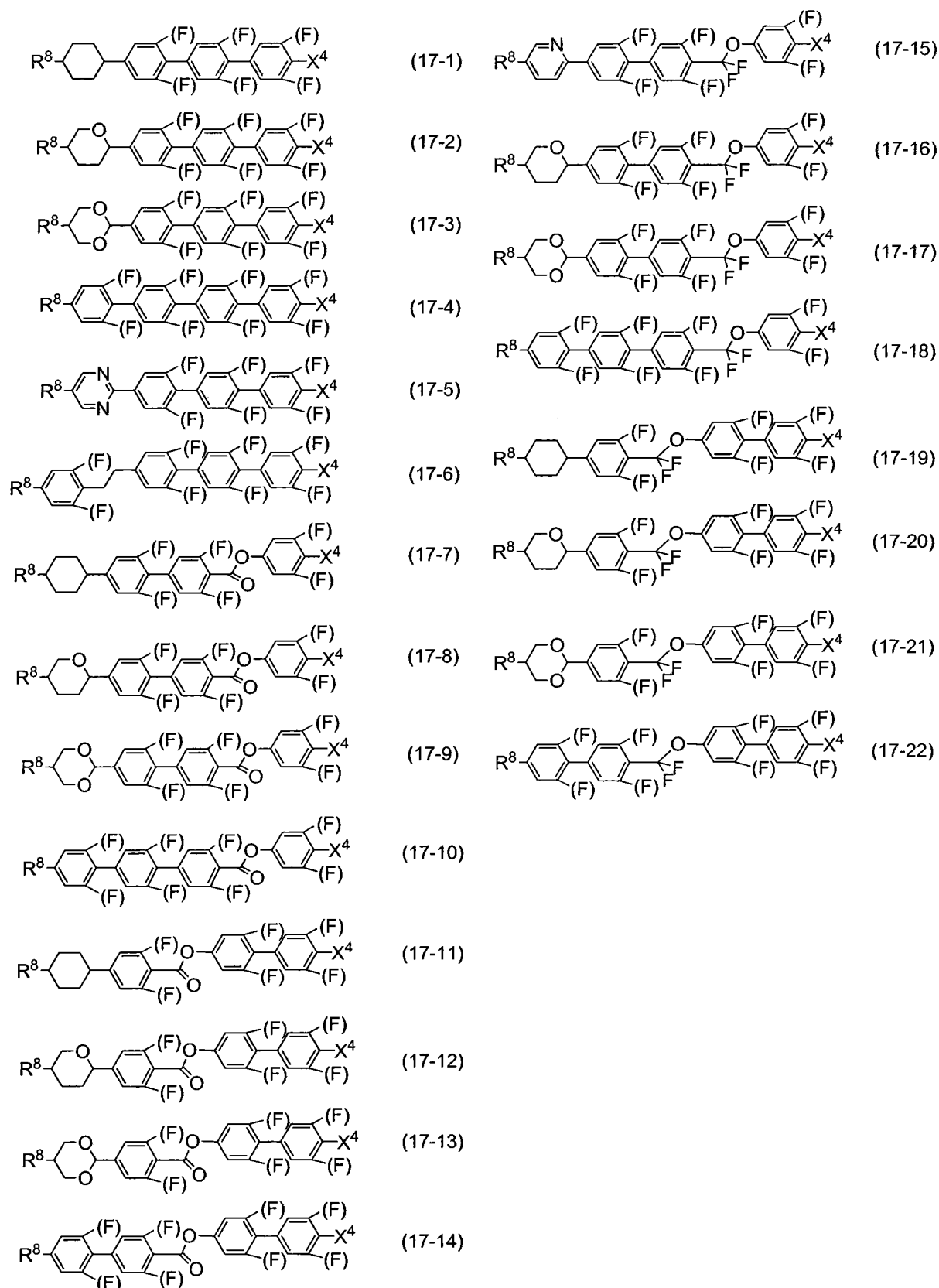
[0211]



[0212]



[0213]



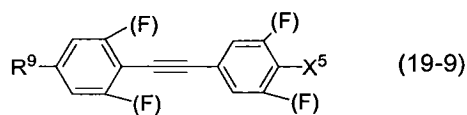
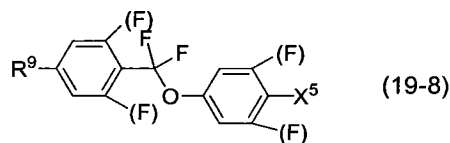
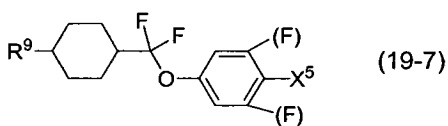
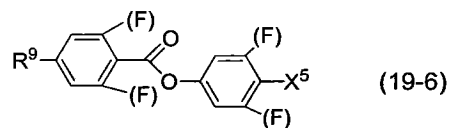
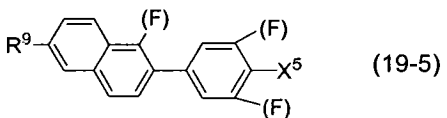
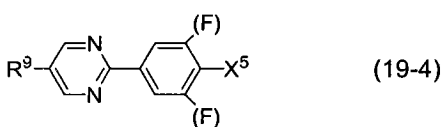
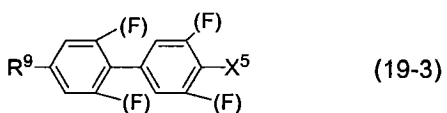
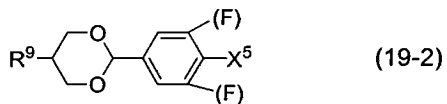
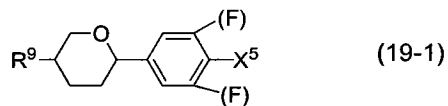
[0214] (式中, R^8 、 X^4 表示与上述相同的含义, (F) 表示氢或氟, (F, Cl) 表示氢或氟或氯)。

[0215] 此些式 (15) ~ 式 (18) 所表示的化合物即成分 F 的介电异向性值为正且非常大, 而且热稳定性或化学稳定性非常优异, 因此适合于制备 TFT 驱动等主动驱动用液晶组成物的情形。本发明的液晶组成物中的成分 F 的含量相对于液晶组成物的总重量, 合适的是

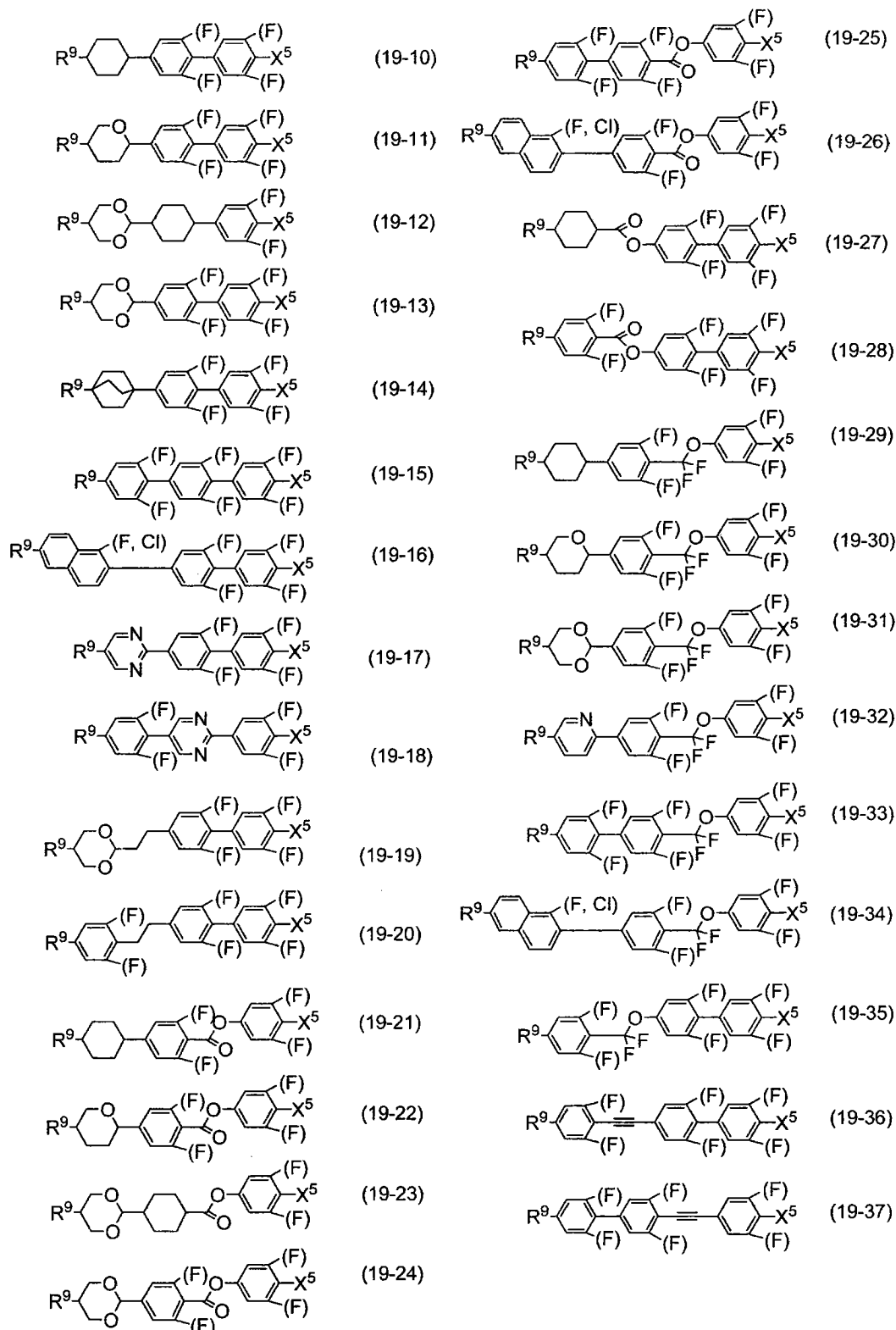
1wt%~99wt%的范围,较好的是10wt%~97wt%,更好的是40wt%~95wt%。另外,藉由更含有式(11)~式(13)所表示的化合物(成分E),可调节粘度。

[0216] 上述以式(19)所表示的化合物即成分G中的较佳例可列举式(19-1)~式(19-37)。

[0217]



[0218]



[0219] (此些式中, R^9 、 X^5 、(F) 及 (F, Cl) 与上述含义相同)

[0220] 此些式 (19) 所表示的化合物即成分 G 的介电异向性值为正且该值非常大, 因此主要用于使以光学等向性的液晶相驱动的元素、高分子分散型液晶显示器 (Polymer Dispersed Liquid Crystal Display, PDLCD)、网状液晶聚合物显示器 (Polymer Network Liquid Crystal Display, PNLCD)、高分子稳定胆固醇型液晶显示器 (Polymer-Stabilized Cholesteric Liquid Crystal Display, PSCLCD) 等元件进行低驱动电压化的情形。藉由

含有该成分 G,可减小组成物的驱动电压。另外,可调节粘度,调节折射率异向性值,及扩大液晶相温度范围。此外,也可改善陡峭性。

[0221] 成分 G 的含量相对于组成物总量,较好的是 0.1wt%~99.9wt% 的范围,更好的是 10wt%~97wt% 的范围,更好的是 40wt%~95wt% 的范围。

[0222] 4 具有光学等向性的液晶相的组成物

[0223] 4-1 具有光学等向性的液晶相的组成物的组成

[0224] 本发明的第 4 型态是含有式 (1) 所表示的化合物及手性剂的组成物,其是可用于以光学等向性的液晶相驱动的光学元件中的液晶组成物。该液晶组成物是表现出光学等向性的液晶相的组成物。

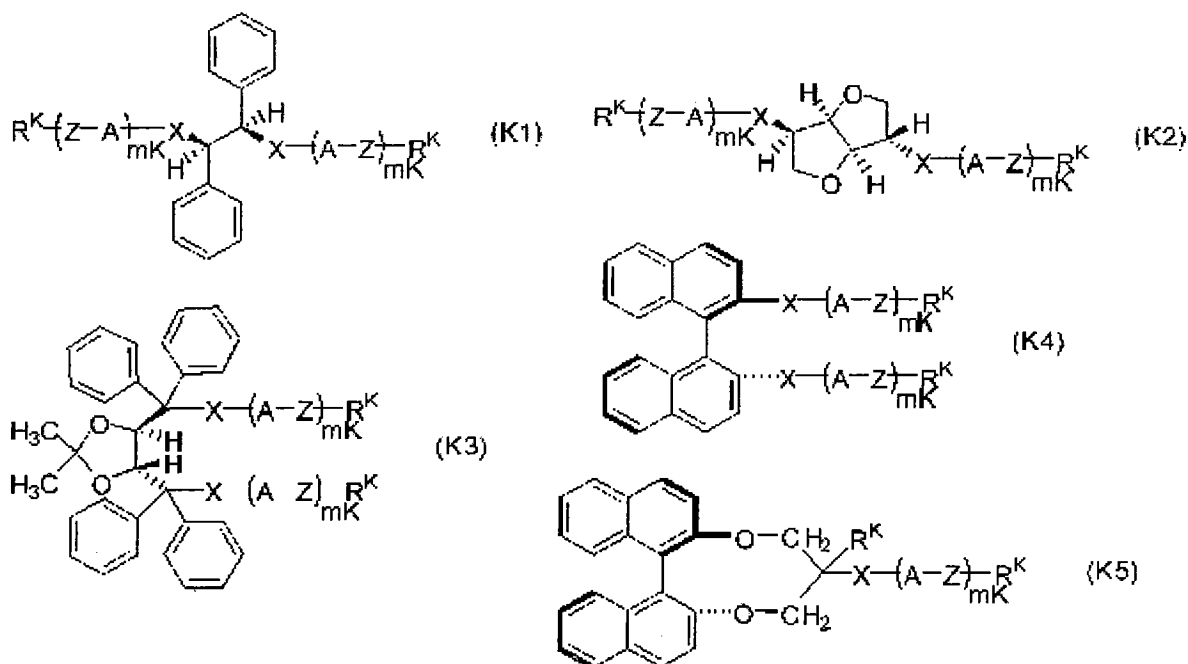
[0225] 相对于液晶组成物的总重量,较好的是含有 1wt%~40wt% 的手性剂,更好的是含有 3wt%~25wt%,最好的是含有 5wt%~15wt%。于此些范围内含有手性剂的液晶组成物易于具有光学等向性的液晶相,故而较好。

[0226] 液晶组成物中所含有的手性剂可为一种,也可两种以上。

[0227] 4-2 手性剂

[0228] 作为光学等向性的液晶组成物所含有的手性剂,较好的是螺旋扭转力 (Helical Twisting Power) 大的化合物。由于螺旋扭转力大的化合物可减少为了获得所需的间距而必需的添加量,因此可抑制驱动电压的上升,在实用方面有利。具体而言,较好的是上述式 (K1)~式 (K5) 所表示的化合物。

[0229]

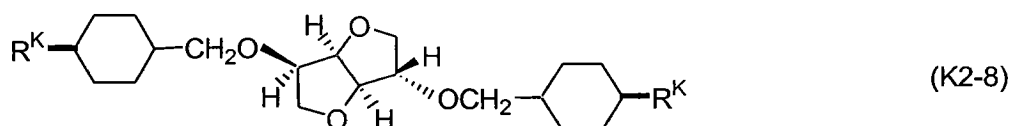
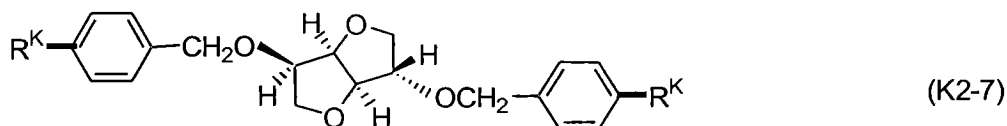
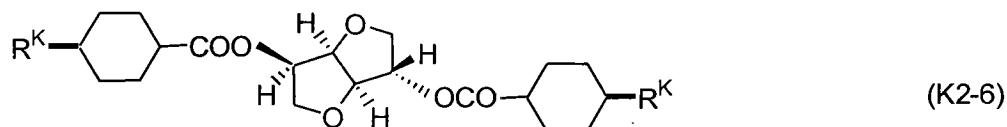
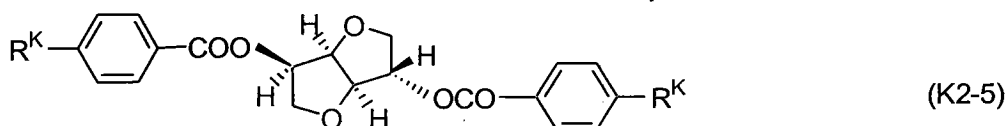
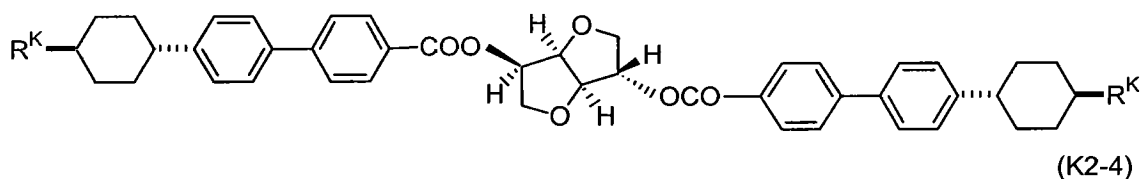
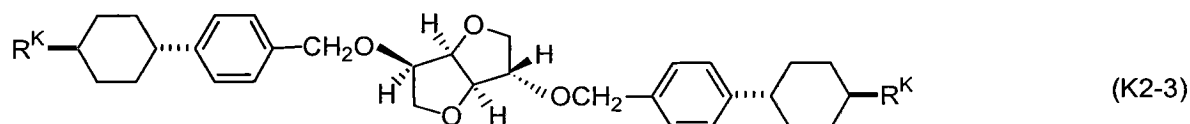
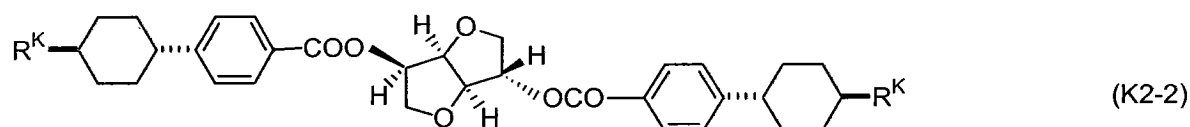
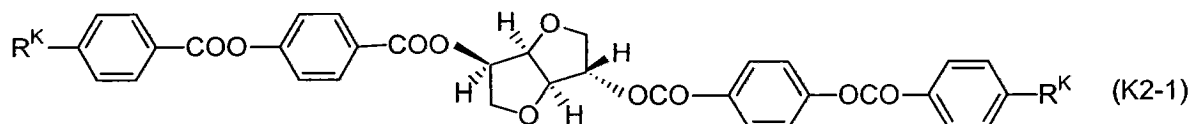


[0230] 式 (K1)~式 (K5) 中, R^k 独立为氢、卤素、 $-C \equiv N$ 、 $-N = C = O$ 、 $-N = C = S$ 或碳数 1~20 的烷基,该烷基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代,该烷基中及烷基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代;A 独立为芳香族或非芳香族性的 3 至 8 员环、或者碳数大于等于 9 的稠环,此些环的任意的氢可被卤素、碳数 1~3 的烷基或卤烷基取代,此些环的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ 取代,此些

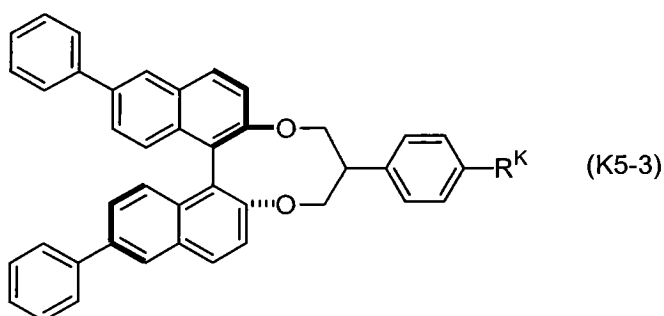
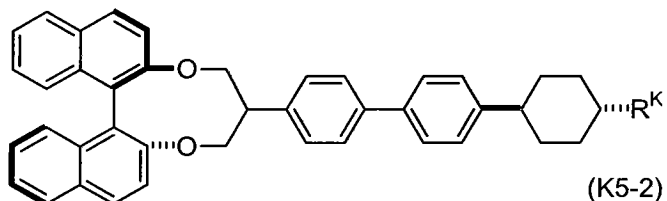
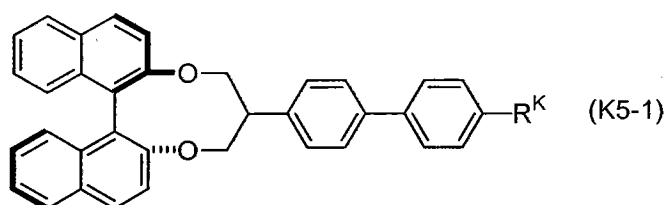
环的任意的 $-\text{CH}=\text{}$ 可被 $-\text{N}=\text{}$ 取代; Z 独立为单键、碳数 1 ~ 8 的亚烷基, 该亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CSO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代, 亚烷基中及亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CSO}-$ 、 $-\text{OCS}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素取代; X 为单键、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; mK 为 1 ~ 4。

[0231] 此些中, 添加至液晶组成物中的手性剂较好的是式 (K2) 中所包括的式 (K2-1) ~ 式 (K2-8) 及式 (K5) 中所包括的式 (K5-1) ~ 式 (K5-3)。

[0232]



[0233]



[0234] (式中, R^K 独立为碳数 3 ~ 10 的烷基, 该烷基中的与环邻接的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 取代, 该烷基中的未与环邻接的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-CH=CH-$ 取代)。

[0235] 4-3 光学等向性的液晶相

[0236] 所谓液晶组成物具有光学等向性是指宏观上因液晶分子排列为等向性排列而显示光学等向性, 但微观下存在液晶秩序。「基于液晶组成物在微观下所具有的液晶秩序的间距 (以下, 有时称为间距)」较好的是小于等于 700nm, 更好的是小于等于 500nm, 最好的是小于等于 350nm。

[0237] 此处, 所谓「非液晶等向相」是指通常意义上的等向相, 即无秩序相, 并且是指即便生成局部的秩序参数不为零的区域, 其也是因波动 (fluctuation) 而产生的。例如于向列相的高温侧所表现出的等向相, 在本说明书中相当于非液晶等向相。关于本说明书中的手性液晶也适用相同的定义。并且, 在本说明书中, 所谓「光学等向性的液晶相」表示表现出光学等向性的液晶相而非波动的相, 例如表现出血小板组织的相 (狭义的蓝相) 为该「光学等向性的液晶相」的一例。

[0238] 关于本发明的光学等向性的液晶组成物, 其虽为光学等向性的液晶相, 但有时于偏光显微镜观察下, 未观测到蓝相所具有的典型的血小板组织。因此, 在本说明书中, 将表现出血小板组织的相称为蓝相, 将包含蓝相的光学等向性的液晶相称为光学等向性的液晶相。即光学等向性的液晶相中包含蓝相。

[0239] 通常, 蓝相分为三种 (蓝相 I、蓝相 II、蓝相 III), 此些三种蓝相均具有光学活性及等向性。于蓝相 I 或蓝相 II 的蓝相中观测到来自不同晶格面的布勒格反射所引起的两种以上的绕射光。通常于非液晶等向相与手性向列相之间观测到蓝相。

[0240] 所谓光学等向性的液晶相不显示大于等于二色的绕射光的状态是指未观测到于蓝相 I、蓝相 II 中所观测到的血小板组织, 而全部大致单色。于不显示大于等于二色的绕射光的光学等向性的液晶相中, 不需要色彩的明暗在面内均匀。

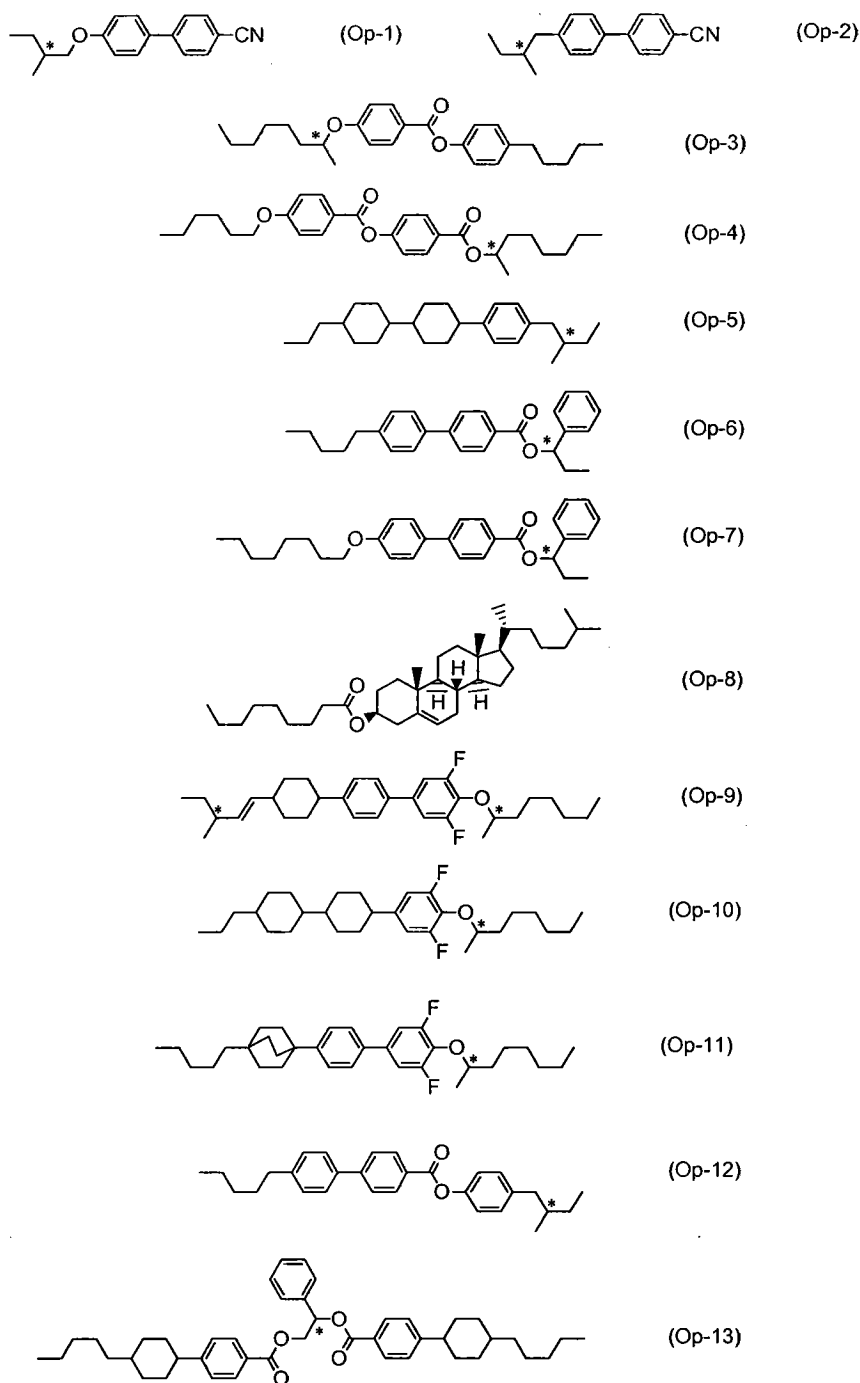
[0241] 不显示大于等于二色的绕射光的光学等向性的液晶相,具有可抑制由布勒格反射所引起的反射光强度、或者向低波长侧偏移的优点。

[0242] 另外,采用可反射可见光的光线的液晶材料时,则将其用作为显示元件时,有时色调会产生问题,但若为不显示大于等于二色的绕射光的液晶,由于反射光的波长会向低波长侧偏移,因此可藉由大于狭义的蓝相(表现出血小板组织的相)的间距消除可见光的反射。

[0243] 本发明的光学等向性的液晶组成物可藉由于具有向列相的组成物中添加手性剂而获得。此时,较好的是添加可使间距小于等于 700nm 的浓度的手性剂。此外,具有向列相的组成物含有式 (1) 所表示的化合物及视需要的其他成分。另外,本发明的光学等向性的液晶组成物也可藉由于具有手性向列相,且不具有光学等向性的液晶相的组成物中添加手性剂而获得。此外,具有手性向列相且不具有光学等向性的液晶相的组成物含有以式 (1) 所表示的化合物、光学活性化合物及视需要的其他成分。此时,为了不表现出光学等向性的液晶相,较好的是添加可使间距大于等于 700nm 的浓度的光学活性化合物。此处所添加的光学活性化合物可使用上述螺旋扭转力大的化合物,即式 (K-1) ~ 式 (K-4)、式 (K2-1) ~ 式 (K2-8) 或式 (K5-1) ~ 式 (K5-4) 所表示的化合物。另外,所添加的光学活性化合物也可作为螺旋扭转力并非那么大的化合物。此种光学活性化合物可列举以向列相驱动的元素(TN 方式、STN 方式等)用液晶组成物中所添加的化合物。

[0244] 螺旋扭转力并非那么大的光学活性化合物的例子可列举以下的光学活性化合物(0p-1) ~ 光学活性化合物(0p-13)。

[0245]



[0246] 此外,本发明的光学等向性的液晶组成物的温度范围可藉由于向列相或手性向列相与等向相的共存温度范围广的液晶组成物中添加手性剂,并表现出光学等向性的液晶相而扩大。例如混合透明点高的液晶化合物与透明点低的液晶化合物,并于广的温度范围内制备向列相与等向相的共存温度范围广的液晶组成物,且于该液晶组成物中添加手性剂,藉此可制备于广的温度范围内表现出光学等向性的液晶相的组成物。

[0247] 作为向列相或手性向列相与等向相的共存温度范围广的液晶组成物,较好的是手性向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的液晶组成物,更好的是差为 $5^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的液晶组成物。另外,较好的是向列相与非液晶等向相共存的上限温度与下限温度的差为 $3^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的液晶组成物。

[0248] 若在光学等向性的液晶相下对本发明的液晶媒体施加电场,则会产生电控双折

射,但并非必需具有克尔效应。

[0249] 由于间距越长光学等向性的液晶相的电控双折射越大,因此只要满足其他光学特性(透射率、绕射波长等)的要求,便可藉由调节手性剂的种类与含量并将间距设定为长而提高电控双折射。

[0250] 4-4 其他成分

[0251] 在不对本发明的光学等向性的液晶组成物的特性造成影响的范围内,也可于该组成物中进而添加高分子物质等其他化合物。除高分子物质以外,本发明的液晶组成物也可含有例如二色性色素、光致变色化合物(photochromic compound)。二色性色素的例子可列举部花青素系、苯乙烯系、偶氮系、甲亚胺系、氧偶氮系、喹酞酮系、蒽醌系、四嗪系等。

[0252] 5 光学等向性的高分子 / 液晶复合材料

[0253] 本发明的第 5 型态是含有式(1)所表示的化合物及手性剂的液晶组成物、与高分子化合物的复合材料,其显示出光学等向性。该复合材料是可用于以光学等向性的液晶相驱动的光学元件中的光学等向性的高分子 / 液晶复合材料。此种高分子 / 液晶复合材料例如是由如第[1]项~第[30]项所述的液晶组成物(液晶组成物(胆固醇型液晶))与高分子所构成。

[0254] 本发明的「高分子 / 液晶复合材料」若为包含液晶材料与高分子化合物两者的复合材料,则并无特别限定,也可为在高分子化合物的一部分或全部未溶解于液晶材料中的状态下高分子化合物与液晶材料相位分离的状态。此外,在本说明书中,若无特别提及,则向列相表示不包括手性向列相的狭义向列相。

[0255] 本发明的较好的型态的光学等向性的高分子 / 液晶复合材料,可在广的温度范围内表现出光学等向性的液晶相。另外,本发明的较好的型态的高分子 / 液晶复合材料的响应速度极快。另外,本发明的较佳型态的高分子 / 液晶复合材料基于此些效果,可较好地用于显示元件等光学元件等。

[0256] 5-1 高分子

[0257] 本发明的复合材料也可将光学等向性的液晶组成物与经预先聚合而获得的高分子混合而制造,但较好的是将成为高分子材料的低分子量的单体、巨单体、寡聚物等(以下总称为「单体等」)与液晶组成物(胆固醇型液晶)混合后,于该混合物中进行聚合反应,藉此来制造本发明的复合材料。在本说明书中,将含有单体等与液晶组成物的混合物称为「聚合性单体 / 液晶混合物」。在无损本发明的效果的范围内,「聚合性单体 / 液晶混合物」视需要也可含有下述的聚合起始剂、硬化剂、触媒、稳定剂、二色性色素或光致变色化合物等。例如,本发明的聚合性单体 / 液晶混合物视需要也可相对于聚合性单体 100 重量份而含有聚合起始剂 0.1 重量份~20 重量份。

[0258] 聚合温度较好的是高分子 / 液晶复合材料显示高透明性与等向性的温度。更好的是在单体与液晶材料的混合物表现出等向相或蓝相的温度下,且在等向相或光学等向性的液晶相下完成聚合。即,较好的是将温度设为聚合后高分子 / 液晶复合材料实质上不散射波长大于可见光线之侧的光,且表现出光学等向性的状态。

[0259] 作为构成本发明的复合材料的高分子化合物的原料,例如可使用低分子量的单体、巨单体、寡聚物,在本说明书中,高分子化合物的原料单体是使用包括低分子量的单体、巨单体、寡聚物等的含义。另外,较好的是所获得的高分子化合物具有立体交联结构,因此

作为高分子化合物的原料单体,较好的是具有两个以上的聚合性官能基的多官能性单体。聚合性官能基并无特别限定,可列举丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基、环氧基、氧杂环丁基、乙烯基等,就聚合速度的观点而言,较好的是丙烯酰基及甲基丙烯酰基。高分子化合物的原料单体中,若单体中含有大于等于 10wt% 的具有两个以上的有聚合性的官能基的单体,则于本发明的复合材料中易于表现出高度的透明性及等向性,故而较好。

[0260] 另外,为了获得较佳的复合材料,较好的是高分子化合物具有液晶原基 (mesogen) 部位,作为高分子化合物的原料单体,其一部分或全部可使用具有液晶原基部位的原料单体。

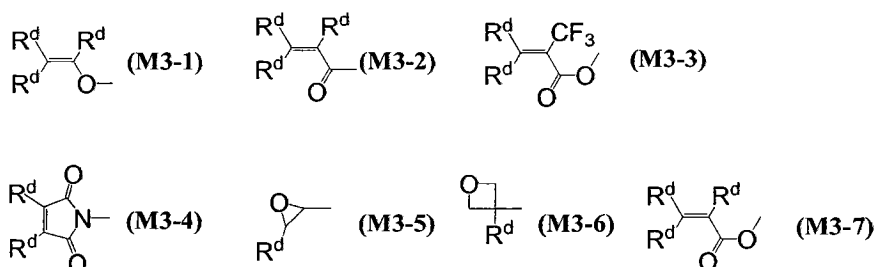
[0261] 5-1-1 具有液晶原基部位的单官能性或二官能性单体

[0262] 具有液晶原基部位的单官能性或二官能性单体在结构上并无特别限定,例如可列举下述式 (M1) 或式 (M2) 所表示的化合物。

[0263] $R^a-Y-(A^M-Z^M)_{m1}-A^M-Y-R^b$ (M1)

[0264] $R^b-Y-(A^M-Z^M)_{m1}-A^M-Y-R^b$ (M2)

[0265]



[0266] 式 (M1) 中, R^a 分别独立为氢、卤素、 $-C \equiv N$ 、 $-N = C = O$ 、 $-N = C = S$ 或碳数 1 ~ 20 的烷基, 这些烷基中的任意的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代, 这些烷基中及烷基中的任意的 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH = CH-$ 、 $-CF = CF-$ 或 $-C \equiv C-$ 取代而成的基团中的任意的氢可被卤素或 $-C \equiv N$ 取代。 R^b 分别独立为式 (M3-1) ~ 式 (M3-7) 的聚合性基。

[0267] 较好的 R^a 为氢、卤素、 $-C \equiv N$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-OCF_3$ 、 $-OCF_2H$ 、碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 1 ~ 19 的烷氧基、碳数 2 ~ 21 的烯基及碳数 2 ~ 21 的炔基。特别好的 R^a 为 $-C \equiv N$ 、碳数 1 ~ 20 的烷基及碳数 1 ~ 19 的烷氧基。

[0268] 式 (M2) 中, R^b 分别独立为式 (M3-1) ~ 式 (M3-7) 的聚合性基。

[0269] 此处, 式 (M3-1) ~ 式 (M3-7) 中的 R^d 分别独立为氢、卤素或碳数 1 ~ 5 的烷基, 这些烷基中的任意的氢可被卤素取代。较好的 R^d 为氢、卤素及甲基。特别好的 R^d 为氢、氟及甲基。

[0270] 另外, 式 (M3-2)、式 (M3-3)、式 (M3-4)、式 (M3-7) 较好的是藉由自由基聚合来进行聚合。式 (M3-1)、式 (M3-5)、式 (M3-6) 较好的是藉由阳离子聚合来进行聚合。由于均为活性聚合, 因此只要在反应体系内产生少量的自由基或阳离子活性种, 便可开始聚合。为了加速活性种的产生, 可使用聚合起始剂。为了产生活性种, 例如可使用光或热。

[0271] 式 (M1) 及 (M2) 中, A^M 分别独立为芳香族性或非芳香族性的 5 员环、6 员环或者碳数大于等于 9 的稠环, 环中的 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 或 $-NCH_3-$ 取代, 环中的 $-CH =$ 可被 $-N =$ 取代, 环上的氢原子可被卤素及碳数 1 ~ 5 的烷基或卤代烷基取代。较好的 A^M 的具

体例为 1,4- 亚环己基、1,4- 亚环己烯基、1,4- 亚苯基、萘 -2,6- 二基、四氢萘 -2,6- 二基、茛 -2,7- 二基或二环 [2.2.2] 辛烷 -1,4- 二基, 这些环中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 取代, 这些环中的任意的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 可被 $-\text{N}=\text{N}-$ 取代, 这些环中的任意的氢可被卤素、碳数 1 ~ 5 的烷基或碳数 1 ~ 5 的卤代烷基取代。

[0272] 考虑到化合物的稳定性, 氧与氧不相邻的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 优于氧与氧相邻的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。硫的情形也相同。

[0273] 这些中, 特别好的 A^{M} 为 1,4- 亚环己基、1,4- 亚环己烯基、1,4- 亚苯基、2- 氟 -1,4- 亚苯基、2,3- 二氟 -1,4- 亚苯基、2,5- 二氟 -1,4- 亚苯基、2,6- 二氟 -1,4- 亚苯基、2- 甲基 -1,4- 亚苯基、2- 三氟甲基 -1,4- 亚苯基、2,3- 双 (三氟甲基) -1,4- 亚苯基、萘 -2,6- 二基、四氢萘 -2,6- 二基、茛 -2,7- 二基、9- 甲基茛 -2,7- 二基、1,3- 二恶烷 -2,5- 二基、吡啶 -2,5- 二基及嘧啶 -2,5- 二基。此外, 关于上述 1,4- 亚环己基及 1,3- 二恶烷 -2,5- 二基的立体构型, 反式优于顺式。

[0274] 由于 2- 氟 -1,4- 亚苯基的结构与 3- 氟 -1,4- 亚苯基相同, 因此后者不再例示。该规则也适用于 2,5- 二氟 -1,4- 亚苯基与 3,6- 二氟 -1,4- 亚苯基的关系等。

[0275] 式 (M1) 及 (M2) 中, Y 分别独立为单键或碳数 1 ~ 20 的亚烷基, 这些亚烷基中的任意的 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 取代。较好的 Y 为单键、 $-(\text{CH}_2)_{m_2}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{m_2}-$ 及 $-(\text{CH}_2)_{m_2}\text{O}-$ (上述式中, m_2 为 1 ~ 20 的整数)。特别好的 Y 为单键、 $-(\text{CH}_2)_{m_2}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{m_2}-$ 及 $-(\text{CH}_2)_{m_2}\text{O}-$ (上述式中, m_2 为 1 ~ 10 的整数)。考虑到化合物的稳定性, 较好的是 $-\text{Y}-\text{R}^{\text{a}}$ 及 $-\text{Y}-\text{R}^{\text{b}}$ 中不具有 $-\text{O}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-\text{S}-$ 。

[0276] 式 (M1) 及 (M2) 中, Z^{M} 分别独立为单键、 $-(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{m_3}\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{m_3}\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-$ 或 $-\text{CF}_2\text{O}-$ (上述式中, m_3 为 1 ~ 20 的整数)。

[0277] 较好的 Z^{M} 为单键、 $-(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_{m_3}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_{m_3}\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-\text{CF}_2-$ 及 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 。

[0278] 式 (M1) 及 (M2) 中, m_1 为 1 ~ 6 的整数。较好的 m_1 为 1 ~ 3 的整数。当 m_1 为 1 时, 该化合物为具有两个 6 员环等环的二环化合物。当 m_1 为 2 与 3 时, 该化合物分别为三环与四环化合物。例如当 m_1 为 1 时, 两个 A^{M} 可相同也可不同。又, 例如当 m_1 为 2 时, 三个 A^{M} (或两个 Z^{M}) 可相同也可不同。当 m_1 为 3 ~ 6 时也相同。对于 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{d} 、 Z^{M} 、 A^{M} 及 Y 也相同。

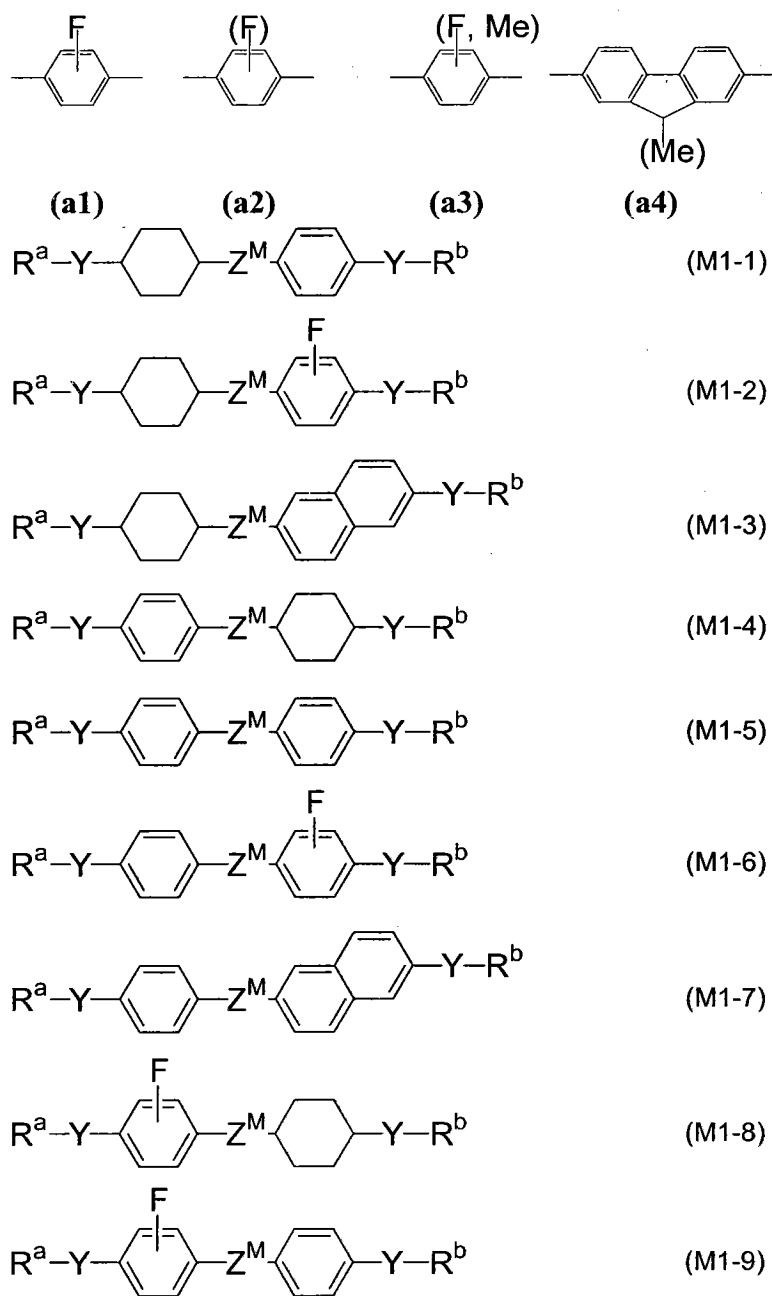
[0279] 即便式 (M1) 所表示的化合物 (M1) 及式 (M2) 所表示的化合物 (M2) 含有大于天然丰度的量的 ^2H (氘)、 ^{13}C 等同位素, 也具有相同的特性, 因此可较好地使用。

[0280] 化合物 (M1) 及化合物 (M2) 的更好的例子为式 (M1-1) ~ 式 (M1-41) 及式 (M2-1) ~ 式 (M2-27) 所表示的化合物 (M1-1) ~ 化合物 (M1-41) 及化合物 (M2-1) ~ 化合物 (M2-27)。这些化合物中, R^{a} 、 R^{b} 、 R^{d} 、 Z^{M} 、 A^{M} 、Y 及 p 的含义与本发明的型态中所记载的式 (M1) 及式 (M2) 的 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{d} 、 Z^{M} 、 A^{M} 、Y 及 p 的含义相同。

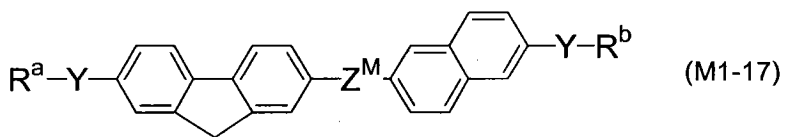
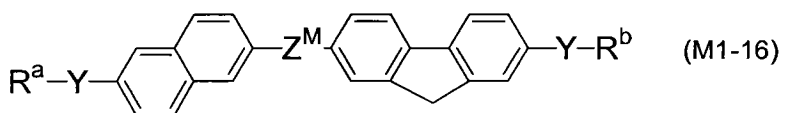
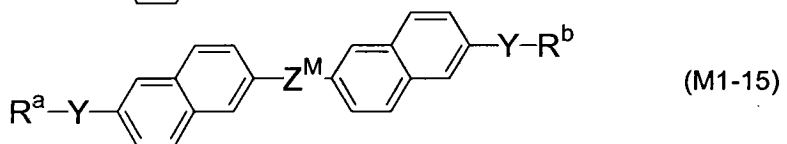
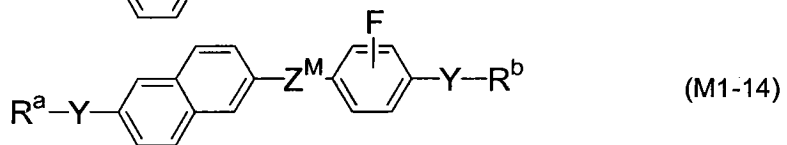
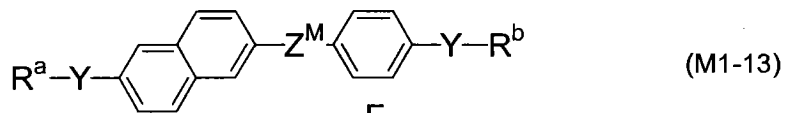
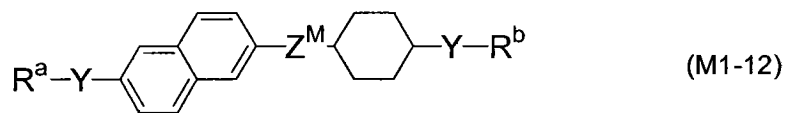
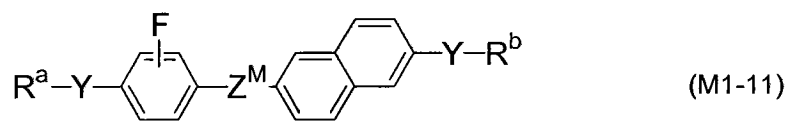
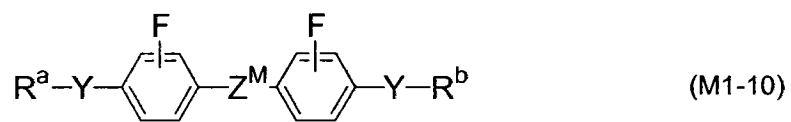
[0281] 对化合物 (M1-1) ~ 化合物 (M1-41) 及化合物 (M2-1) ~ 化合物 (M2-27) 中的下述的部分结构进行说明。部分结构 (a1) 表示任意的氢被氟取代的 1,4- 亚苯基。部分结构

(a2) 表示任意的氢可被氟取代的 1,4- 亚苯基。部分结构 (a3) 表示任意的氢可被氟或甲基中的任一者取代的 1,4- 亚苯基。部分结构 (a4) 表示 9 位的氢可被甲基取代的芴。

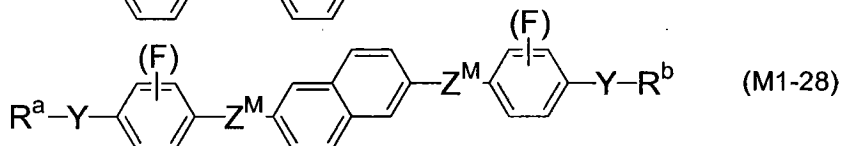
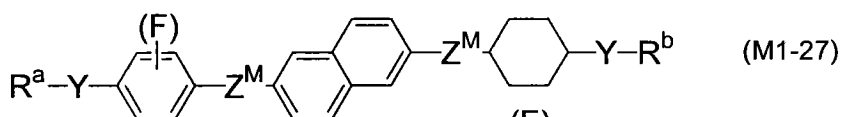
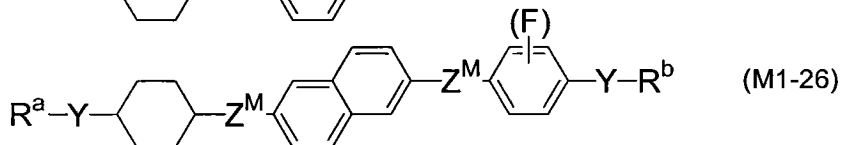
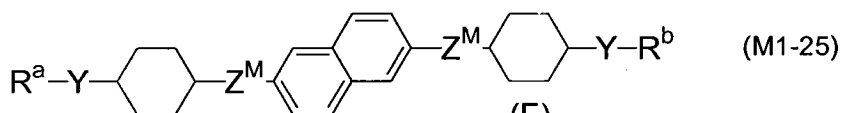
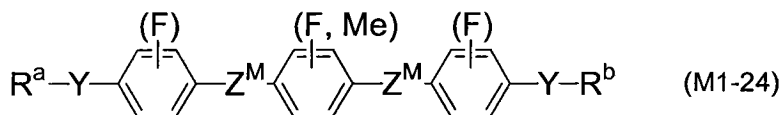
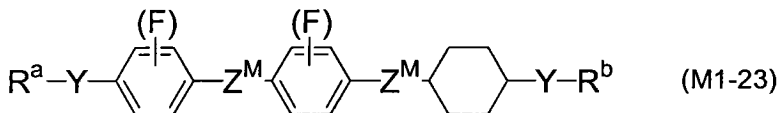
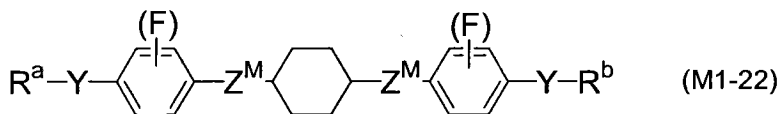
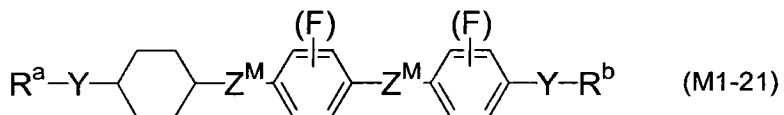
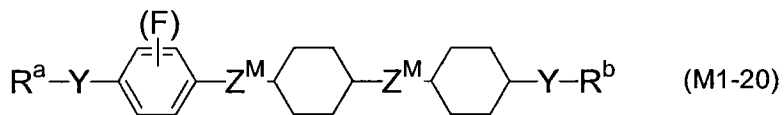
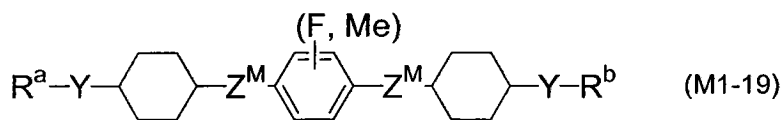
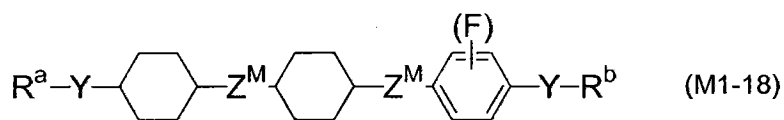
[0282]



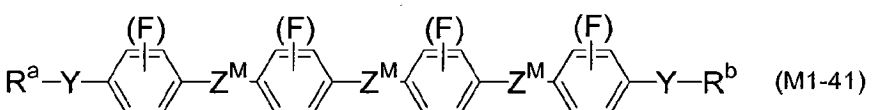
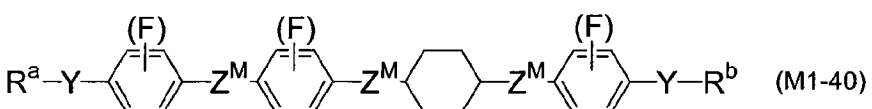
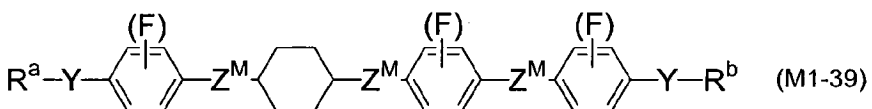
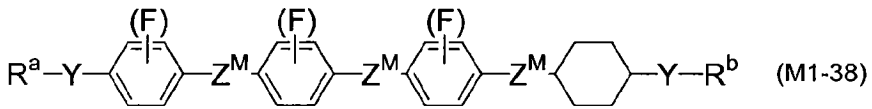
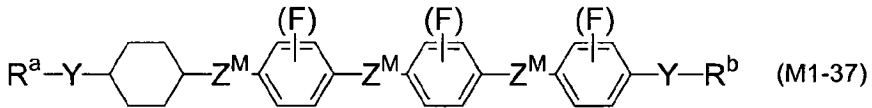
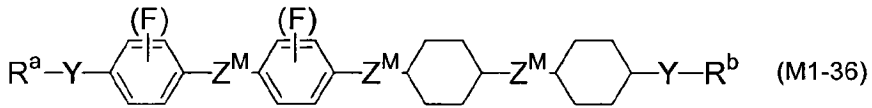
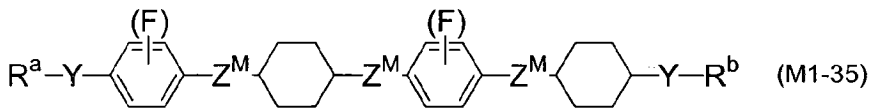
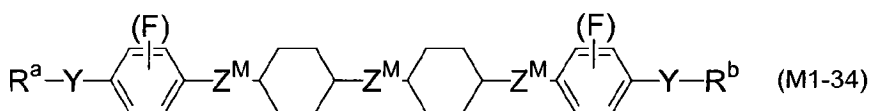
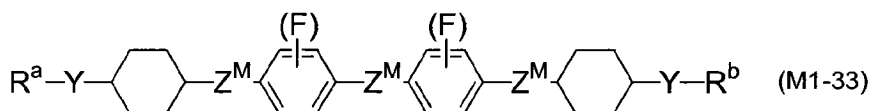
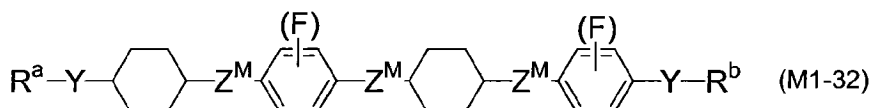
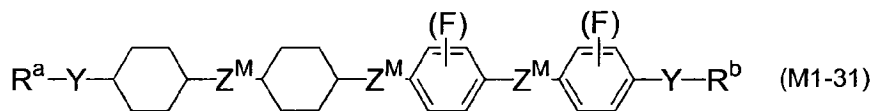
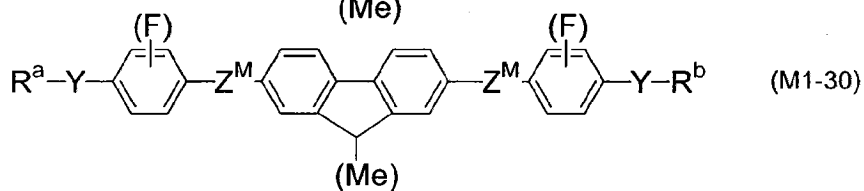
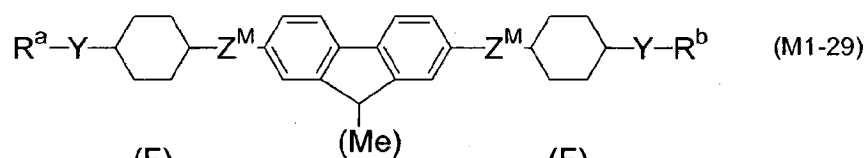
[0283]



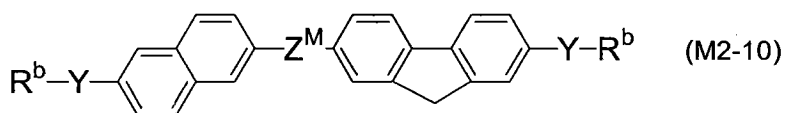
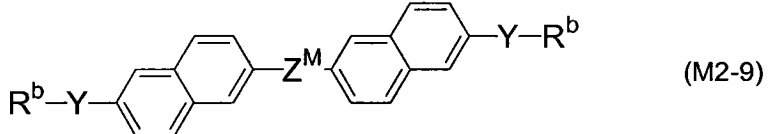
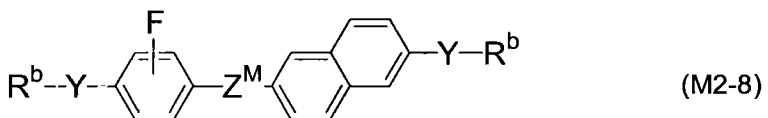
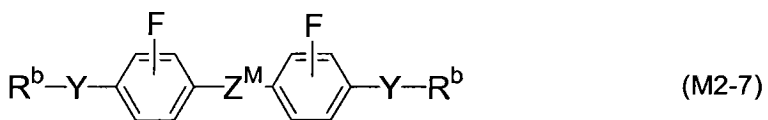
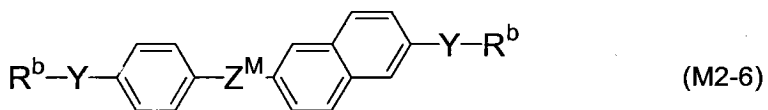
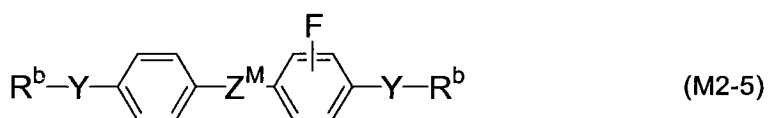
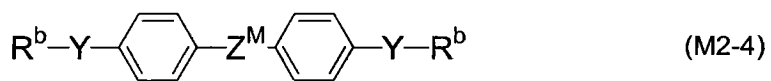
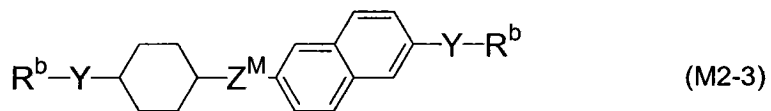
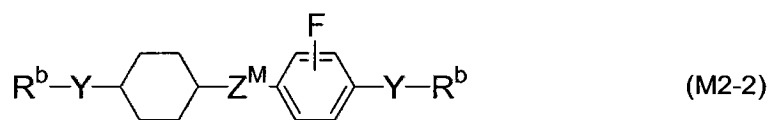
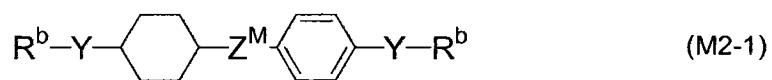
[0284]



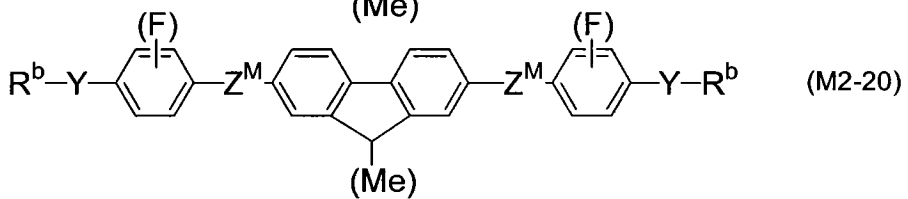
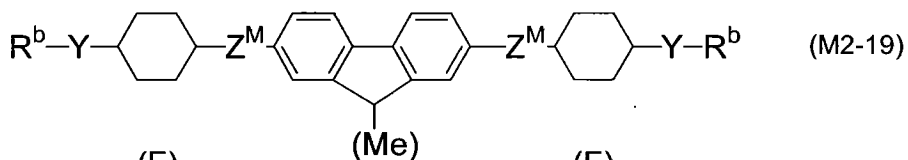
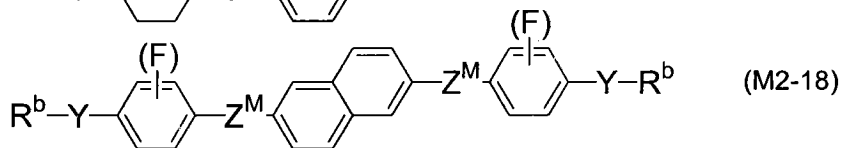
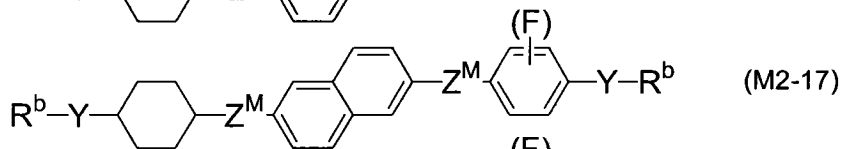
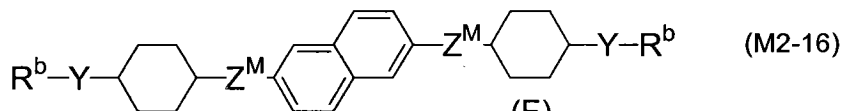
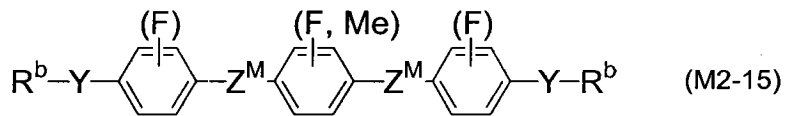
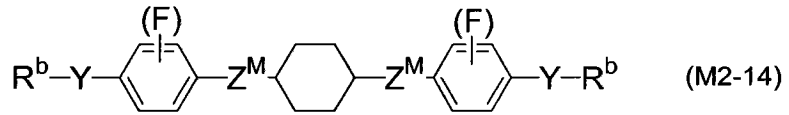
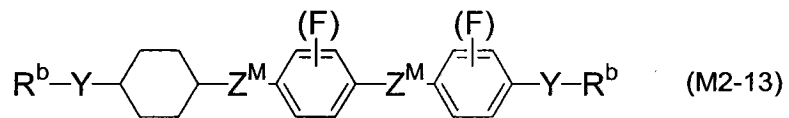
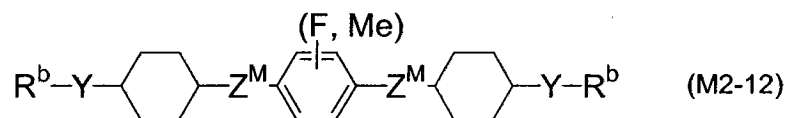
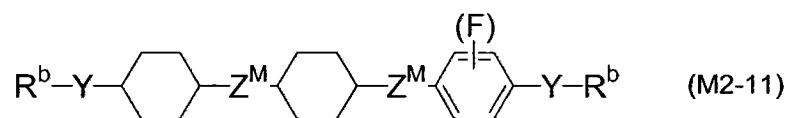
[0285]



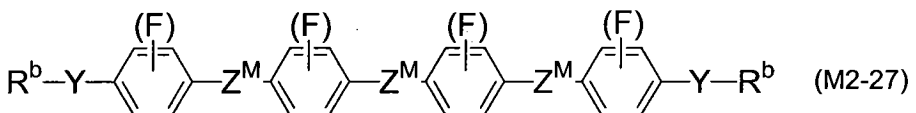
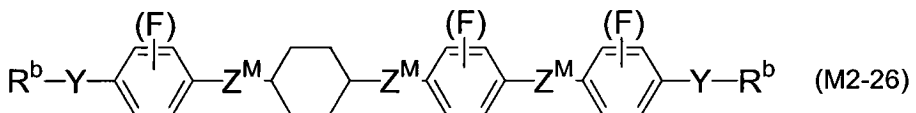
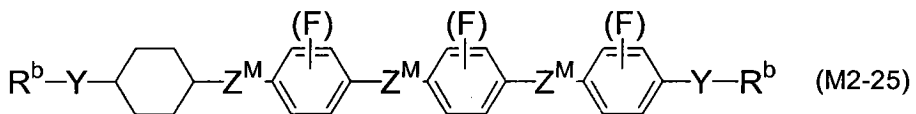
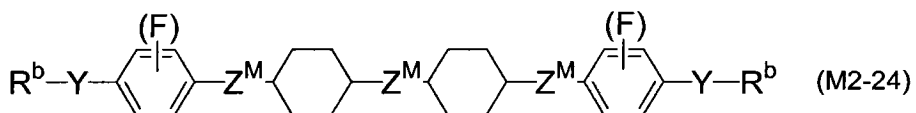
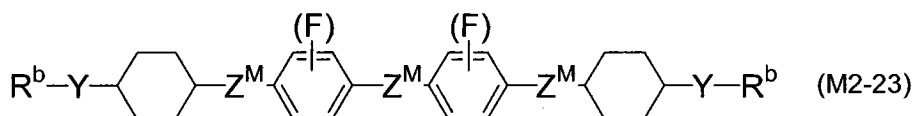
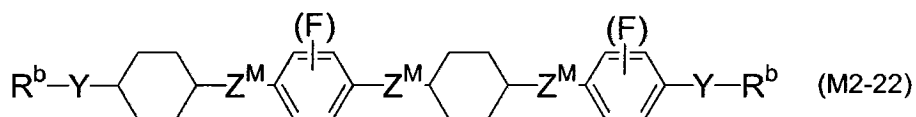
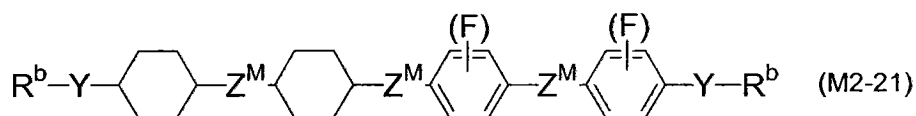
[0286]



[0287]



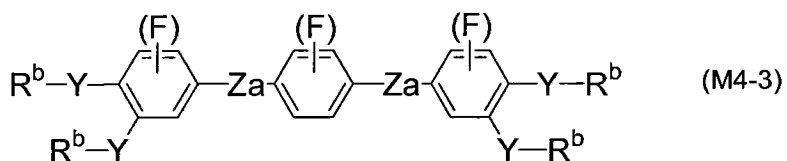
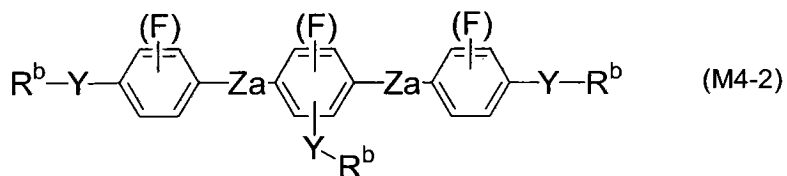
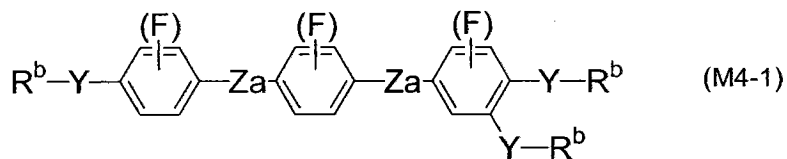
[0288]



[0289] 视需要可使用上述不具有液晶原基部位的单体、具有液晶原基部位的单体 (M1)、及 (M2) 以外的聚合性化合物。

[0290] 为了使本发明的高分子 / 液晶复合材料的光学等向性最佳化, 也可使用具有液晶原基部位且具有三个以上的聚合性官能基的单体。具有液晶原基部位且具有三个以上的聚合性官能基的单体可较好地使用公知的化合物, 例如 (M4-1) ~ (M4-3), 更具体的例子可列举日本专利特开 2000-327632 号、日本专利特开 2004-182949 号、日本专利特开 2004-59772 号中所记载的化合物。其中, (M4-1) ~ (M4-3) 中, R^b 、 Za 、 Y 及 (F) 表示与上述相同的含义。

[0291]



[0292] 5-1-2 不具有液晶原基部位且具有聚合性官能基的单体

[0293] 不具有液晶原基部位且具有聚合性官能基的单体,例如有碳数为 1 ~ 30 的直链或支链丙烯酸酯、碳数为 1 ~ 30 的直链或支链二丙烯酸酯;具有三个以上的聚合性官能基的单体,可列举甘油-丙氧基化物(1PO/OH)三丙烯酸酯、季戊四醇-丙氧基化物-三丙烯酸酯、季戊四醇-三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷-乙氧基化物-三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷-丙氧基化物-三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷-三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、季戊四醇-四丙烯酸酯、二(季戊四醇)五丙烯酸酯、二(季戊四醇)六丙烯酸酯、三羟甲基丙烷-三丙烯酸酯等,但并不限于此些。

[0294] 5-1-3 聚合起始剂

[0295] 制造构成本发明的复合材料的高分子化合物时的聚合反应并无特别限定,例如可进行光自由基聚合、热自由基聚合、光阳离子聚合等。

[0296] 可用于光自由基聚合的光自由基聚合起始剂的例子有: DAROCUR(注册商标)1173 及 4265(均为商品名,汽巴精化(股份)), IRGACURE(注册商标)184、369、500、651、784、819、907、1300、1700、1800、1850 及 2959(均为商品名,汽巴精化(股份))等。

[0297] 可用于热自由基聚合的利用热的自由基聚合的较好的起始剂的例子有:过氧化苯甲酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化(2-乙基己酸)第三丁酯、过氧化特戊酸第三丁酯、过氧化二异丁酸第三丁酯、过氧化月桂酰、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯(MAIB)、过氧化二第三丁酯(DTBPO)、偶氮双异丁腈(AIBN)、偶氮双环己甲腈(ACN)等。

[0298] 可用于光阳离子聚合的光阳离子聚合起始剂可列举:二芳基𨭱盐(以下称为「DAS」)、三芳基𨭱盐(以下称为「TAS」)等。

[0299] DAS 可列举:四氟硼酸二苯基𨭱𨭱盐、六氟磷酸二苯基𨭱𨭱盐、六氟砷酸二苯基𨭱𨭱盐、三氟甲磺酸二苯基𨭱𨭱盐、三氟乙酸二苯基𨭱𨭱盐、对甲苯磺酸二苯基𨭱𨭱盐、四(五氟苯基)硼酸二苯基𨭱𨭱盐、四氟硼酸 4-甲氧基苯基苯基𨭱𨭱盐、六氟磷酸 4-甲氧基苯基苯基𨭱𨭱盐、六氟砷酸 4-甲氧基苯基苯基𨭱𨭱盐、三氟甲磺酸 4-甲氧基苯基苯基𨭱𨭱盐、三氟乙酸 4-甲氧基苯基苯基𨭱𨭱盐、对甲苯磺酸 4-甲氧基苯基苯基𨭱𨭱盐等。

[0300] 也可向 DAS 中添加噻吨酮、酚噻嗪、氯噻吨酮、氧杂蒽酮、蒽、二苯基蒽、红萤烯等光敏剂来使其高灵敏度化。

[0301] TAS 可列举:四氟硼酸三苯基𨭱𨭱盐、六氟磷酸三苯基𨭱𨭱盐、六氟砷酸三苯基𨭱𨭱盐、三氟甲磺酸三苯基𨭱𨭱盐、三氟乙酸三苯基𨭱𨭱盐、对甲苯磺酸三苯基𨭱𨭱盐、四(五氟苯基)硼酸三苯基𨭱𨭱盐、四氟硼酸 4-甲氧基苯基二苯基𨭱𨭱盐、六氟磷酸 4-甲氧基苯基二苯基𨭱𨭱盐、六氟砷酸 4-甲氧基苯基二苯基𨭱𨭱盐、三氟甲磺酸 4-甲氧基苯基二苯基𨭱𨭱盐、三氟乙酸 4-甲氧基苯基二苯基𨭱𨭱盐、对甲苯磺酸 4-甲氧基苯基二苯基𨭱𨭱盐等。

[0302] 光阳离子聚合起始剂的具体商品名的例子有: Cyracure(注册商标)UVI-6990、Cyracure UVI-6974、Cyracure UVI-6992(均为商品名,UCC(股份)), Adeka Optomer SP-150、SP-152、SP-170、SP-172(均为商品名,ADEKA(股份)), Rhodorsil Photoinitiator 2074(商品名,RHODIA JAPAN(股份)), IRGACURE(注册商标)250(商品名,汽巴精化(股份)), UV-9380C(商品名,GE TOSHIBA SILICONES(股份))等。

[0303] 5-1-4 硬化剂等

[0304] 于构成本发明的复合材料的高分子化合物的制造中,除上述单体等及聚合起始剂

以外,进而也可添加一种或者两种以上的其他较好的成分,例如硬化剂、触媒、稳定剂等。

[0305] 硬化剂可使用通常用作环氧树脂的硬化剂的先前公知的潜在性硬化剂。潜在性环氧树脂用硬化剂可列举:胺系硬化剂、酚醛清漆树脂系硬化剂、咪唑系硬化剂、酸酐系硬化剂等。作为胺系硬化剂的例,可列举二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、间二甲苯二胺、三甲基六亚甲基二胺、2-甲基六亚甲基二胺、二乙胺基丙基胺等脂肪族聚胺,异佛尔酮二胺、1,3-双胺基甲基环己烷、双(4-胺基环己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二胺基环己烷、拉洛敏(Laromin)等脂环式聚胺,二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基乙烷、间苯二胺等芳香族聚胺等。

[0306] 酚醛清漆树脂系硬化剂的例子可列举:苯酚酚醛清漆树脂、双酚酚醛清漆树脂等。作为咪唑系硬化剂,可列举:2-甲基咪唑、2-乙基己基咪唑、2-苯基咪唑、偏苯三酸1-氰乙基-2-苯基咪唑鎓盐等。

[0307] 酸酐系硬化剂的例子可列举:四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯四羧酸二酐、邻苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐等。

[0308] 另外,进而也可使用用于促进具有缩水甘油基、环氧基、氧杂环丁基的聚合性化合物与硬化剂的硬化反应的硬化加速剂。硬化加速剂例如可列举:苄基二甲基胺、三(二甲基胺基甲基)苯酚、二甲基环己基胺等三级胺类,1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类,三苯基磷等有机磷系化合物,溴化四苯基磷等四级磷盐类,1,8-二氮双环[5.4.0]十一烯-7等或其有机酸盐等二氮双环烯类,溴化四乙基铵、溴化四丁基铵等四级铵盐类,三氟化硼、三苯基硼酸盐等硼化合物等。此些硬化加速剂可单独使用、或者将两种以上混合使用。

[0309] 另外,例如为了防止储藏中产生不期望的聚合,较好的是添加稳定剂。稳定剂可使用从业者熟知的所有化合物。稳定剂的代表例可列举:4-乙氧基苯酚、对苯二酚、二丁基羟基甲苯(Butylated hydroxytoluene, BHT)等。

[0310] 5-2 液晶组成物等的含有率

[0311] 本发明的高分子/液晶复合材料中的液晶组成物的含有率若在复合材料可表现出光学等向性的液晶相的范围内,则较好的是尽可能高的含有率。其原因在于:液晶组成物的含有率越高,本发明的复合材料的电控双折射值越大。

[0312] 本发明的高分子/液晶复合材料中,液晶组成物的含有率相对于复合材料,较好的是60wt%~99wt%,更好的是60wt%~95wt%,特别好的是65wt%~95wt%。高分子化合物的含有率相对于复合材料,较好的是1wt%~40wt%,更好的是5wt%~40wt%,特别好的是5wt%~35wt%。

[0313] 5-3 其他成分

[0314] 在无损本发明的效果的范围内,本发明的高分子/液晶复合材料也可含有例如二色性色素、光致变色化合物。

[0315] 以下,藉由实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不受此些实施例限制。此外,只要预先无特别说明,则「%」表示「wt%」。

[0316] 6 光学元件

[0317] 本发明的第6型态是含有液晶组成物或高分子/液晶复合材料(以下,有时将本

发明的液晶组成物及高分子/液晶复合材料总称为液晶媒体)的以光学等向性的液晶相驱动的光学元件。

[0318] 未施加电场时液晶媒体具有光学等向性,但若施加电场,则液晶媒体产生光学异向性,且藉由电场而可能形成光调变。

[0319] 作为液晶显示元件的结构例,如图1所示,可列举梳状电极基板的电极为自左侧亚出的电极1与自右侧亚出的电极2交替配置的结构。当电极1与电极2之间存在电位差时,于如图1所示的梳状电极基板上,可提供存在上方向与下方向两个方向的电场的状态。

[0320] [实施例]

[0321] 由于所获得的化合物是利用由¹H-NMR分析所获得的核磁共振光谱、由气相层析法(GC)分析所获得的气相层析图等而进行鉴定,因此首先对分析方法加以说明。

[0322] ¹H-NMR分析:测定装置是使用DRX-500(布鲁克拜厄斯宾(Bruker BioSpin)(股份)公司制造)。测定是将实施例等中所制造的样品溶解于CDCl₃等可溶解样品的氘化溶剂中,并于室温下以500MHz、累计次数为24次的条件来进行。此外,在所获得的核磁共振光谱的说明中,s表示单峰(singlet),d表示双峰(doublet),t表示三重峰(triplet),q表示四重峰(quartet),m表示多重峰(multiplet)。又,作为化学位移 δ 值的零点的标准物质,是使用四甲基硅烷(Tetramethylsilane, TMS)。

[0323] GC分析:测定装置是使用岛津制作所制造的GC-14B型气相层析仪。管柱是使用岛津制作所制造的毛细管柱CBP1-M25-025(长度为25m,内径为0.22mm,膜厚为0.25 μ m);固定液相为二甲基聚硅氧烷;无极性)。载气是使用氦气,流量是调节为1ml/分。试样气化室的温度设定为300℃,检测器(火焰离子侦测器(Flame Ionization Detection, FID))部分的温度设定为300℃。

[0324] 将试样溶解于甲苯中,以成为1wt%的溶液的方式进行制备,并将所获得的溶液1 μ l注入至试样气化室内。

[0325] 记录器是使用岛津制作所制造的C-R6A型色谱仪组件(Chromatopac)或其同等产品。在所获得的气相层析图中,显示有与成分化合物相对应的波峰的保持时间及波峰的面积值。

[0326] 此外,试样的稀释溶剂例如可使用氯仿、己烷。另外,管柱可使用安捷伦科技有限公司(Agilent Technologies Inc.)制造的毛细管柱DB-1(长度为30m,内径为0.32mm,膜厚为0.25 μ m)、Agilent Technologies Inc.制造的HP-1(长度为30m,内径为0.32mm,膜厚为0.25 μ m)、瑞思泰科公司(Restek Corporation)制造的Rtx-1(长度为30m,内径为0.32mm,膜厚为0.25 μ m)、SGE国际控股有限公司(SGE International Pty.Ltd)制造的BP-1(长度为30m,内径为0.32mm,膜厚为0.25 μ m)等。

[0327] 气相层析图中的波峰的面积比相当于成分化合物的比率。通常,分析样品的成分化合物的重量%与分析样品的各波峰的面积%并不完全相同,但在本发明中,当使用上述管柱时,由于实质上校正系数(correction coefficient)为1,因此分析样品中的成分化合物的重量%与分析样品中的各波峰的面积%大致相对应。其原因在于:成分的液晶化合物的校正系数无大的差异。为了利用气相层析图更准确地求得液晶组成物中的液晶化合物的组成比,而使用气相层析图的内标准法(internal standard method)。利用气相层析法同时测定准确称量有规定量的各液晶化合物成分(被检测成分)与成为标准的液晶化合物

(标准物质),并预先计算出所获得的被检测成分的波峰与标准物质的波峰的面积比的相对强度。若使用各成分的波峰面积相对于标准物质的相对强度进行修正,则可由气相层析分析更准确地求得液晶组成物中的液晶化合物的组成比。

[0328] 液晶化合物等的物性值的测定试样

[0329] 测定液晶化合物的物性值的试样,有以下两种情况:将化合物本身作为试样的情况、以及将化合物与母液晶混合来作为试样的情形。

[0330] 于使用将化合物与母液晶混合而成的试样的后者时,是藉由以下的方法进行测定。首先,将所获得的液晶化合物 15wt% 与母液晶 85wt% 混合来制作试样。然后,依据基于下述的计算式的外推法,由所获得的试样的测定值计算出外推值。将该外推值作为该化合物的物性值。

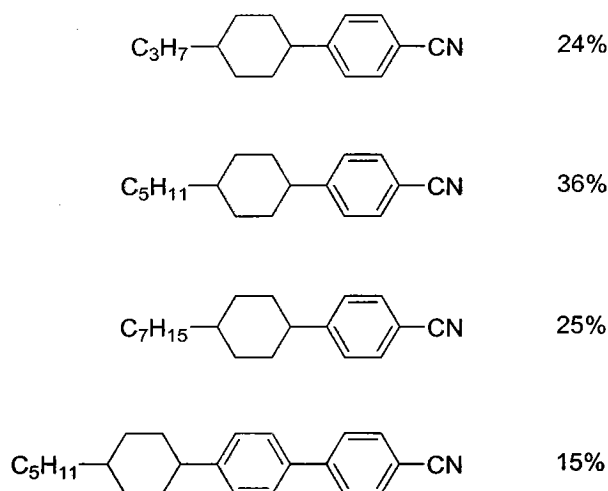
[0331] $\langle \text{外推值} \rangle = (100 \times \langle \text{试样的测定值} \rangle - \langle \text{母液晶的重量} \% \rangle \times \langle \text{母液晶的测定值} \rangle) / \langle \text{液晶化合物的重量} \% \rangle$

[0332] 即便液晶化合物与母液晶的比率为该比率,当处于层列相或结晶在 25℃ 下析出时,也以 10wt% : 90wt%、5wt% : 95wt%、1wt% : 99wt% 的顺序改变液晶化合物与母液晶的比率,以处于层列相或结晶在 25℃ 下不再析出的组成测定试样的物性值,并依据上述式求得外推值,且将该外推值作为液晶化合物的物性值。

[0333] 用于测定的母液晶有各种种类,例如母液晶 A 的组成 (wt%) 如下。

[0334] 母液晶 A :

[0335]



[0336] 液晶化合物等的物性值的测定方法

[0337] 物性值的测定是藉由下述方法来进行。此些测定方法多为日本电子机械工业会规格 (Standard of Electric Industries Association of Japan) EIAJ □ ED-2521A 中所揭示的方法、或对此些方法加以修改的方法。另外,用于测定的 TN 元件中未安装 TFT。

[0338] 测定值之中,将液晶化合物本身作为试样时,将所获得的值记作实验资料。将液晶化合物与母液晶的混合物用作为试样时,将藉由外推法所获得的值记作实验资料。

[0339] 相结构及相转变温度 (℃): 藉由以下 (1) 及 (2) 的方法进行测定。

[0340] (1) 将化合物置于具备偏光显微镜的熔点测定装置的加热板 (梅特勒 (Mettler) 公司 FP-52 型高温载台) 上,以 3℃ / 分的速度一面加热一面利用偏光显微镜观察相状态及其变化,而确定液晶相的种类。

[0341] (2) 使用珀金埃尔默 (PerkinElmer) 公司制造的扫描量热仪 DSC-7 系统或 Diamond DSC 系统, 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度升降温, 并藉由外推求得伴随试样的相变化的吸热波峰或发热波峰的起始点 (on set), 从而确定相转变温度。

[0342] 以下, 以 K 表示结晶, 进一步区分结晶时, 分别以 K_1 或 K_2 来表示。另外, 以 Sm 表示层列相, 以 N 表示向列相。以 I 表示液体 (等向性)。层列相中, 区分层列 B 相或层列 A 相时, 分别以 SmB 或 SmA 来表示。BP 表示蓝相或光学等向性的液晶相。两相的共存状态有时以 (N^*+I) 、 (N^*+BP) 的形式来表述。具体而言, (N^*+I) 表示非液晶等向相与手性向列相共存的相, (N^*+BP) 表示 BP 相或光学等向性的液晶相与手性向列相共存的相。Un 表示非光学等向性的未确认的相。作为相转变温度的表述方法, 例如「K 50.0 N 100.0 I」是表示由结晶转变为向列相的相转变温度 (KN) 为 50.0°C , 由向列相转变为液体的相转变温度 (NI) 为 100.0°C 。其他表述方法也相同。

[0343] 向列相的上限温度 ($T_{NI}:^{\circ}\text{C}$): 将试样 (液晶化合物与母液晶的混合物) 置于具备偏光显微镜的熔点测定装置的加热板 (Mettler 公司 FP-52 型高温载台) 上, 以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度一面加热一面利用偏光显微镜进行观察。将试样的一部分由向列相转变成等向性液体时的温度作为向列相的上限温度。以下, 有时将向列相的上限温度简称为「上限温度」。

[0344] 低温相容性: 以使液晶化合物的量达到 20wt%、15wt%、10wt%、5wt%、3wt% 及 1wt% 的方式混合母液晶与液晶化合物来制作试样, 并将试样装入玻璃瓶中。将该玻璃瓶在 -10°C 或 -20°C 的冷冻器中保管规定时间后, 观察结晶或层列相是否析出。

[0345] 黏度 (η ; 於 20°C 下测定; mPa $\cdot$ s): 使用 E 型旋轉黏度計測定液晶化合物與母液晶的混合物的黏度。

[0346] 折射率异向性 (Δn): 测定是在 25°C 的温度下, 使用波长为 589nm 的光, 并利用接目镜上安装有偏光板的阿贝折射计来进行。沿一个方向摩擦主棱镜的表面后, 将试样 (液晶化合物与母液晶的混合物) 滴加在主棱镜上。当偏光方向与摩擦方向平行时, 测定折射率 ($n_{//}$)。当偏光方向与摩擦方向垂直时, 测定折射率 ($n_{\perp}$)。由式 $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ 计算出折射率异向性 (Δn) 的值。

[0347] 介电异向性 ($\Delta \epsilon$; 在 25°C 下进行测定): 将试样 (液晶化合物与母液晶的混合物) 装入两片玻璃基板的间隔 (间隙) 约为 $9\mu\text{m}$ 且扭转角为 80° 的液晶胞中。对该液晶胞施加 20 伏的电压, 测定液晶分子的长轴方向上的介电常数 ($\epsilon_{//}$)。施加 0.5 伏的电压, 测定液晶分子的短轴方向上的介电常数 ($\epsilon_{\perp}$)。由式 $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 计算出介电异向性的值。

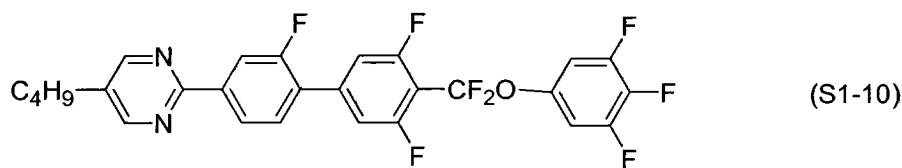
[0348] 间距 (P; 在 25°C 下进行测定, nm)

[0349] 利用选择反射测定间距长 (液晶便览第 196 页 2000 年发行, 丸善)。关于选择反射波长 λ , 关系式 $\langle n \rangle p / \lambda = 1$ 成立。此处, $\langle n \rangle$ 表示平均折射率, 其可由下式求得。 $\langle n \rangle = \{(n_{//}^2 + n_{\perp}^2) / 2\}^{1/2}$ 。使用显微分光光度计 (日本电子 (股份), 商品名 MSV-350) 测定选择反射波长。用所获得的反射波长除以平均折射率, 藉此求得间距。在光学活性化合物浓度低的区域中, 在波长比可见光更长的区域中具有反射波长的胆固醇型液晶的间距与光学活性化合物的浓度的倒数成正比, 因此可在数处测定在可见光区域中具有选择反射波长的液晶的间距长, 并利用直线外推法求得间距。「光学活性化合物」相当于本发明中的手性剂。

[0350] (合成例 1)

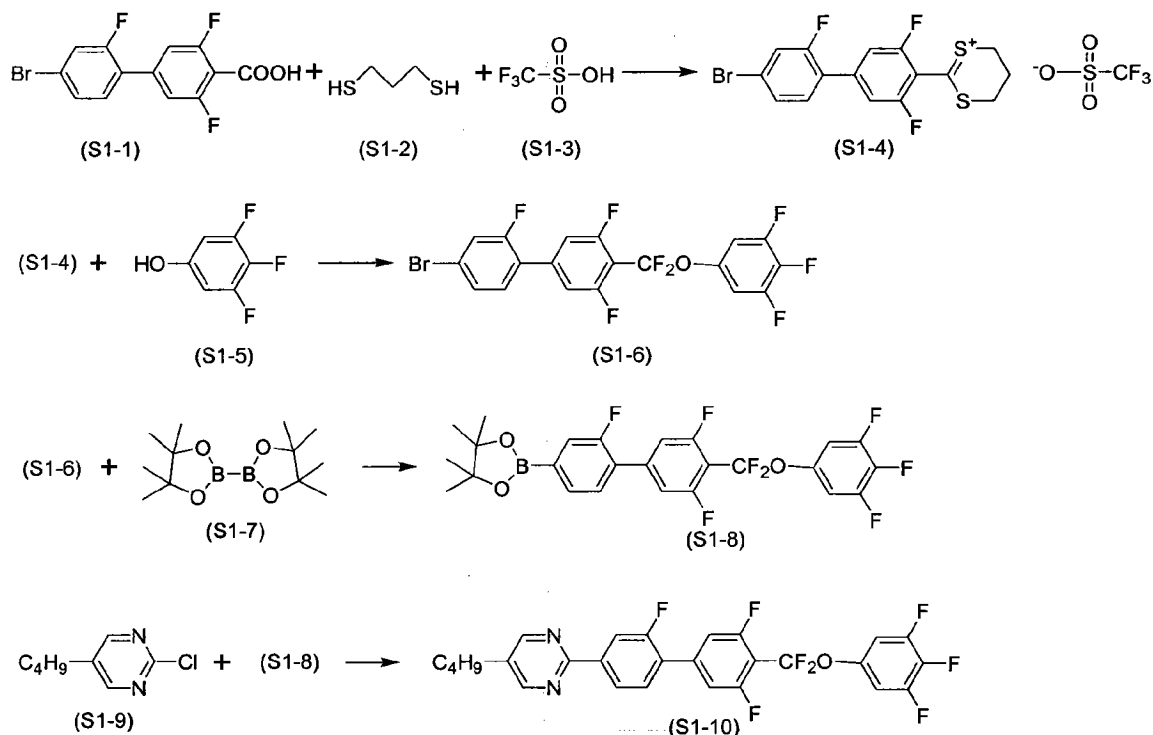
[0351] 式 (S1-10) 的合成

[0352]



[0353] 合成流程示于下图。

[0354]



[0355] 化合物 (S1-4) 的合成

[0356] 将 4.0g 的 (S1-1) 与 20ml 的甲苯 / 异辛烷 = 1/1 的混合溶剂装入反应器内, 于其中滴加 1.43g 的 1,3-丙二硫醇 (S1-2), 并搅拌 30 分钟。将反应液加温至 60℃, 并滴加 3.99g 的三氟甲磺酸 (S1-3), 于 60℃ 下搅拌 1 小时, 并于 90℃ 下搅拌 2 小时。冷却至室温, 在减压下蒸馏去除溶剂, 添加第三丁基甲基醚并进行过滤。藉由将所获得的固体成分干燥而获得 4.30g 的化合物 (S1-4)。

[0357] 化合物 (S1-6) 的合成

[0358] 将 1.38g 的 3,4,5-三氟苯酚 (S1-5)、1.02g 的三乙胺、20ml 的二氯甲烷装入氮气环境下的反应器内, 并冷却至 -70℃。滴加 4.30g 的 (S1-4) 与 20ml 的二氯甲烷的混合物, 并搅拌 1 小时。滴加 2.78g 的三乙胺三氟化氢, 并搅拌 30 分钟, 进而滴加 6.22g 的溴并搅拌 1 小时。缓慢加温至 0℃, 并将反应液缓慢加入至 100ml 的水中。于混合物中缓缓加入碳酸氢钠, 将水相调节为中性, 并对有机相进行水洗, 利用硫酸钠进行干燥。在减压下蒸馏去除溶剂, 将庚烷作为展开溶剂并利用硅胶管柱层析法来精制残留成分, 而获得 2.10g 的 (S1-6)。由 (S1-1) 获得 (S1-6) 的产率为 36.0%。

[0359] 化合物 (S1-8) 的合成

[0360] 将 1.70g 的 (S1-6)、1.07g 的 (S1-7)、1.03g 的乙酸钾、0.061g 的四(三苯基膦)

钚、20ml 的二恶烷装入氮气环境下的反应器内,在 80℃下搅拌 2 小时。冷却至室温后,向反应液中添加 50ml 的甲苯,对有机相进行水洗,利用硫酸钠进行干燥,再在减压下蒸馏去除溶剂。将甲苯 / 乙酸乙酯 = 10/1 的混合溶剂作为展开溶剂,利用硅胶管柱层析法来精制残留成分,在减压下进行干燥而获得约 2g 的 (S1-8)。

[0361] 化合物 (S1-10) 的合成

[0362] 将约 2g 的化合物 (S1-8)、0.65g 的化合物 (S1-9)、1.60g 的磷酸三钾、0.04g 的四(三苯基膦)钼、30ml 的 Sorumix 装入氮气环境下的反应器内,在 70℃下搅拌 2 小时。冷却至室温后,向反应液中添加 50ml 的甲苯,对有机相进行水洗,利用硫酸钠进行干燥,并在减压下蒸馏去除溶剂。将庚烷 / 甲苯 = 1/1 的混合溶剂作为展开溶剂,利用硅胶管柱层析法来精制残留成分,在减压下进行干燥,利用庚烷 / 乙醇 = 1/1 的混合溶剂对残留成分进行再结晶,而获得 1.02g 的 (S1-10)。由 (S1-6) 获得 (S1-10) 的产率为 54.3%。

[0363] 所获得的化合物 (S1-10) 的相转变温度如下。

[0364] 相转变温度 (℃): K 77.1 SmA 116.7 N 140.2 I

[0365] $^1\text{H-NMR}$ 分析的化学位移 δ (ppm) 如下,所获得的化合物可鉴定为 (S1-10)。此外,测定溶剂为 CDCl_3 。化学位移 δ (ppm): 8.66 (s, 2H), 8.31 (ddd, 2H), 7.54 (t, 1H), 7.29 (d, 2H), 7.00–6.98 (m, 2H), 2.67 (t, 2H), 1.69–1.64 (m, 2H), 1.44–1.40 (m, 2H), 0.97 (t, 3H)。

[0366] 液晶化合物 (S1-10) 的物性

[0367] 将上述记载为母液晶 A 的四种化合物混合,而制备具有向列相的母液晶 A。该母液晶 A 的物性如下。

[0368] 上限温度 (T_{NI}) = 71.7℃,介电异向性 ($\Delta \epsilon$) = 11.0,折射率异向性 (Δn) = 0.137。

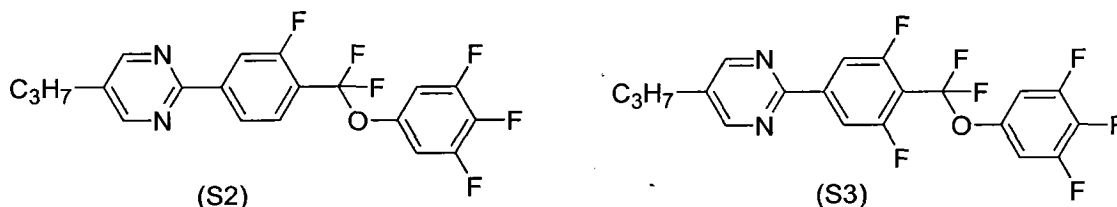
[0369] 制备包含 85wt% 的母液晶 A 与 15wt% 的实施例 1 中所获得的 (S1-10) 的液晶组成物 B。测定所获得的液晶组成物 B 的物性值,藉由外推测定值而计算出液晶化合物 (S1-10) 的物性的外推值。该外推值如下。

[0370] 上限温度 (T_{NI}) = 102.4℃,介电异向性 ($\Delta \epsilon$) = 50.3,折射率异向性 (Δn) = 0.197。

[0371] 由此些结果可知:液晶化合物 (S1-10) 是透明点高,与其他液晶化合物的相容性优异,且介电异向性 ($\Delta \epsilon$)、折射率异向性 (Δn) 大的化合物。

[0372] 依据上述合成例 1 的方法,合成化合物 (S2)、(S3)。

[0373]



[0374] 所获得的化合物 (S2) 的相转变温度如下。

[0375] 相转变温度 (℃): K 56.6 I

[0376] 液晶化合物 (S2) 的物性

[0377] 制备包含 85wt% 的母液晶 A 与 15wt% 的 (S2) 的液晶组成物 C。测定所获得的液晶组成物 C 的物性值,藉由外推测定值而计算出液晶化合物 (S2) 的物性的外推值。该外推

值如下。

[0378] 上限温度 (T_{NI}) = 34.4℃, 介电异向性 ($\Delta \epsilon$) = 40.4, 折射率异向性 (Δn) = 0.137。

[0379] 由此些结果可知:液晶化合物 (S2) 是与其他液晶化合物的相容性优异,且介电异向性 ($\Delta \epsilon$)、折射率异向性 (Δn) 大的化合物。

[0380] 所获得的化合物 (S3) 的相转变温度如下。

[0381] 相转变温度 (℃):K 53.6 I

[0382] 液晶化合物 (S3) 的物性

[0383] 制备包含 85wt% 的母液晶 A 与 15wt% 的 (S3) 的液晶组成物 D。测定所获得的液晶组成物 D 的物性值,藉由外推测定值而计算出液晶化合物 (S3) 的物性的外推值。该外推值如下。

[0384] 上限温度 (T_{NI}) = 10.4℃, 介电异向性 ($\Delta \epsilon$) = 43.7, 折射率异向性 (Δn) = 0.124。

[0385] 由此些结果可知:液晶化合物 (S3) 是与其他液晶化合物的相容性优异,且介电异向性 ($\Delta \epsilon$)、折射率异向性 (Δn) 大的化合物。

[0386] (本发明的组成物)

[0387] 本发明中,液晶组成物的特性值的测定可依据下述方法来进行。此些方法多为日本电子机械工业会规格 (Standard of Electric Industries Association of Japan) EIAJ • ED-2521A 中所揭示的方法或对此些方法加以修改的方法。用于测定的 TN 元件中未安装 TFT。

[0388] 向列相的上限温度 (T_{NI} :℃):将试样置于具备偏光显微镜的熔点测定装置的加热板上,以 1℃/分 的速度进行加热。测定试样的一部分由向列相转变成等向性液体时的温度。有时将向列相的上限温度简称为「上限温度」。

[0389] 向列相的下限温度 (T_c :℃):将具有向列相的试样在 0℃、-10℃、-20℃、-30℃ 及 -40℃ 的冷冻器中保管 10 日后,对液晶相进行观察。例如当试样在 -20℃ 下为向列相,而在 -30℃ 下变成结晶 (或层列相) 时,将 T_c 记作 $\leq -20^\circ\text{C}$ 。有时将向列相的下限温度简称为「下限温度」。

[0390] 光学等向性的液晶相的转变温度:将试样置于具备偏光显微镜的熔点测定装置的加热板上,在正交偏光的状态下,首先将温度升至试样变成非液晶等向相的温度后,以 1℃/分 的速度降温,使手性向列相或光学等向性的液晶相完全出现。测定该降温过程中的相转变的温度,接着以 1℃/分 的速度升温,并测定该升温过程中的相转变的温度。本发明中,只要预先无特别说明,则将升温过程中的相转变的温度作为相转变温度。在光学等向性的液晶相下,当在正交偏光下藉由暗视野难以判别相转变温度时,是将偏光板自正交偏光的状态移动 $1^\circ \sim 10^\circ$ 来测定相转变温度。

[0391] 黏度 (η :在 20℃ 下进行测定, mPa · s):测定是使用 E 型旋转黏度计。

[0392] 旋转黏度 (γ_1 :在 25℃ 下进行测定, mPa · s):

[0393] 1) 介电异向性为正的试样:依据 M. Imai et al., Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 259, 37 (1995) 中所揭示的方法进行测定。将试样装入扭转角为 0° , 而且两片玻璃基板的间隔 (液晶胞间隙) 为 5 μm 的 TN 元件中。于 16 伏至 19.5 伏的范围

内,以每隔 0.5 伏的方式分阶段地对 TN 元件施加电压。未施加电压 0.2 秒后,以仅一个矩形波(矩形脉波:0.2 秒)与未施加电压(2 秒)的条件反复施加电压。测定藉由施加电压所产生的暂态电流(transient current)的峰值电流(peak current)与峰值时间(peak time)。由此些测定值与 M. Imai 等人的论文的第 40 页的计算式(8),计算出旋转粘度的值。该计算所需的介电异向性的值是采用该旋转粘度的测定中所使用的元件,以下述介电异向性的测定方法求得。

[0394] 2) 介电异向性为负的试样:依据 M. Imai et al., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 259, 37(1995) 中所揭示的方法进行测定。将试样装入两片玻璃基板的间隔(液晶胞间隙)为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的 VA 元件中。在 30 伏至 50 伏的范围内,以每隔 1 伏的方式分阶段地对该元件施加电压。未施加电压 0.2 秒后,以仅一个矩形波(矩形脉波:0.2 秒)与未施加电压(2 秒)的条件反复施加电压。测定藉由施加电压所产生的暂态电流(transient current)的峰值电流(peak current)与峰值时间(peak time)。由此些测定值与 M. Imai 等人的论文的第 40 页的计算式(8),计算出旋转粘度的值。该计算所必需的介电异向性的值是使用下述介电异向性中所测得的值。

[0395] 折射率异向性(Δn :在 25°C 下进行测定):使用波长为 589nm 的光,并利用接目镜上安装有偏光板的阿贝折射计来进行测定。沿一个方向摩擦主棱镜的表面后,将试样滴加至主棱镜上。当偏光方向与摩擦方向平行时测定折射率($n_{\parallel}$)。当偏光方向与摩擦方向垂直时测定折射率($n_{\perp}$)。由式 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 计算出折射率异向性的值。当试样为组成物时,利用该方法测定折射率异向性。当试样为化合物时,将化合物与适当的组成物混合后测定折射率异向性。化合物的折射率异向性的值为外推值。

[0396] 介电异向性($\Delta \epsilon$:在 25°C 下进行测定):当试样为化合物时,将化合物与适当的组成物混合后测定介电异向性。化合物的介电异向性的值为外推值。

[0397] 1) 介电异向性为正的组成物:将试样装入两片玻璃基板的间隔(间隙)约为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 且扭转角为 80° 的液晶胞中。对该液晶胞施加 20 伏的电压,测定液晶分子的长轴方向上的介电常数($\epsilon_{\parallel}$)。施加 0.5 伏的电压,测定液晶分子的短轴方向上的介电常数($\epsilon_{\perp}$)。由式 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 计算出介电异向性的值。

[0398] 2) 介电异向性为负的组成物:将试样装入处理成垂直配向的液晶胞中,施加 0.5 伏的电压并测定介电常数($\epsilon_{\parallel}$)。将试样装入处理成水平配向的液晶胞中,施加 0.5 伏的电压并测定介电常数($\epsilon_{\perp}$)。由式 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ 计算出介电异向性的值。

[0399] 临界电压(V_{th} :于 25°C 下进行测定, V):当试样为化合物时,将化合物与适当的组成物混合后测定临界电压。化合物的临界电压的值为外推值。1) 介电异向性为正的组成物:将试样装入两片玻璃基板的间隔(间隙)为 $(0.5/\Delta n)\text{ }\mu\text{m}$ 且扭转角为 80° 的常态白色模式(normally white mode)的液晶显示元件中。 Δn 为以上述方法所测定的折射率异向性的值。对该元件施加频率为 32Hz 的矩形波。提升矩形波的电压,测定通过元件的光的透射率达到 90% 时的电压值。

[0400] 2) 介电异向性为负的组成物:将试样装入两片玻璃基板的间隔(间隙)约为 $9\text{ }\mu\text{m}$ 且处理成垂直配向的常态黑色模式(normally black mode)的液晶显示元件中。对该元件施加频率为 32Hz 的矩形波。提升矩形波的电压,测定通过元件的光的透射率达到 10% 时的电压值。

[0401] 电压保持率 (VHR : 于 25℃ 下测定, %) : 用于测定的 TN 元件具有聚酰亚胺配向膜, 而且两片玻璃基板的间隔 (液晶胞间隙) 为 $6\ \mu\text{m}$ 。该元件于装入试样后是利用藉由紫外线聚合的接着剂进行密闭。对该 TN 元件施加脉冲电压 (5V, 60 微秒) 来进行充电。利用高速电压计于 16.7 毫秒间测定衰减的电压, 并求得单位周期中的电压曲线与横轴之间的面积 A。面积 B 为未衰减时的面积。电压保持率为面积 A 相对于面积 B 的百分比。

[0402] 螺旋间距 (在 20℃ 下进行测定, μm) : 测定螺旋间距时是使用 Grandjean-Cano 的楔形盒 (wedge cell) 法。将试样注入 Grandjean-Cano 的楔形盒中, 测定自楔形盒所观察到的向错线 (disclination line) 的间隔 (a : 单位为 μm)。由式 $P = 2a \tan \theta$ 计算出螺旋间距 (P)。 θ 为楔形盒中的两片玻璃板之间的角度。

[0403] 或者使用选择反射测定间距长 (液晶便览第 196 页 (2000 年发行), 丸善)。关于选择反射波长 λ , 关系式 $\langle n \rangle p / \lambda = 1$ 成立。此处, $\langle n \rangle$ 表示平均折射率, 其可由下式求得。 $\langle n \rangle = \{(n_{\parallel}^2 + n_{\perp}^2) / 2\}^{1/2}$ 。使用显微分光光度计 (日本电子 (股份), 商品名 MSV-350) 测定选择反射波长。用所获得的反射波长除以平均折射率, 藉此求得间距。

[0404] 在手性剂浓度低的区域中, 在波长比可见光更长的区域中具有反射波长的胆固醇型液晶的间距与手性剂的浓度的倒数成正比, 因此可在数处测定在可见光区域中具有选择反射波长的液晶的间距长, 并利用直线外推法求得间距。

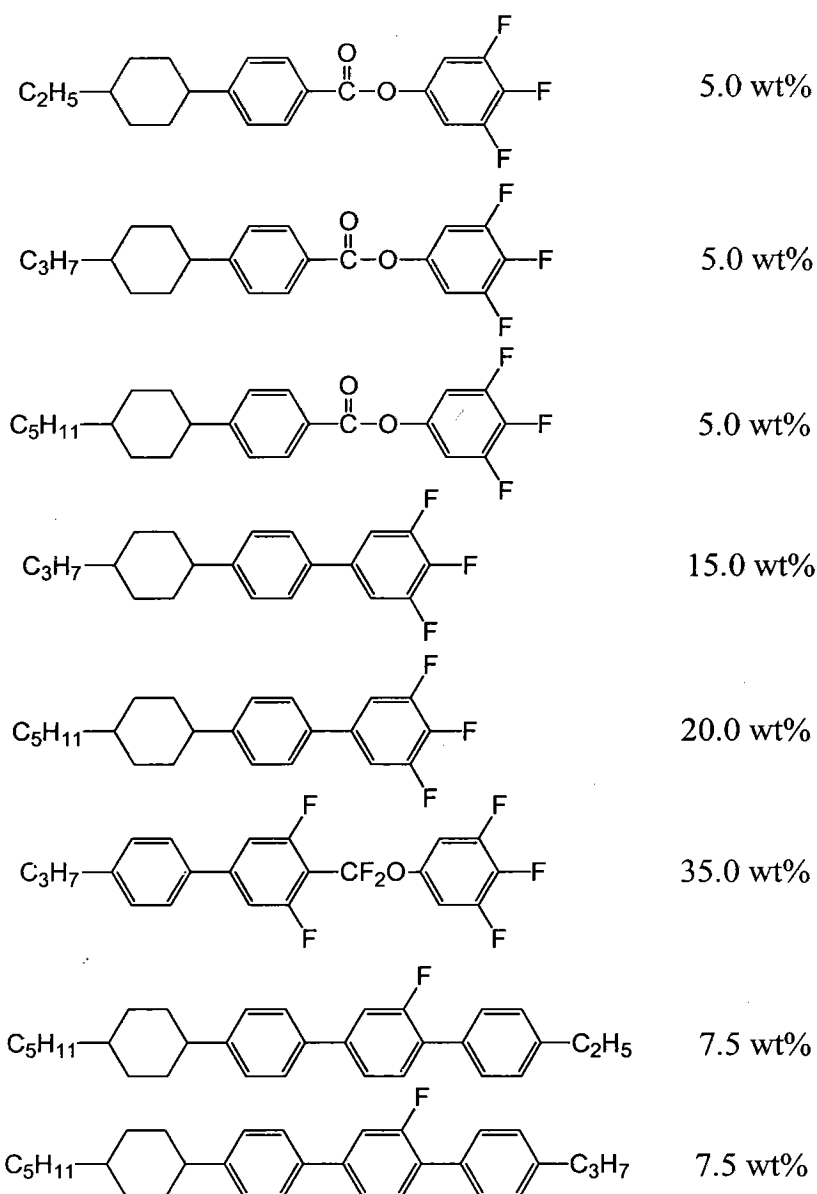
[0405] 成分或液晶化合物的比例 (百分比) 为基于液晶化合物的总重量的重量百分比 (wt%)。组成物是藉由测定液晶化合物等的成分的重量后, 将这些成分混合而制备。因此, 可容易地计算出成分的重量%。

[0406] (实施例 1)

[0407] 以下述比率混合下图所示的液晶化合物, 藉此制备液晶组成物 NLC-1。

[0408] 液晶组成物 K

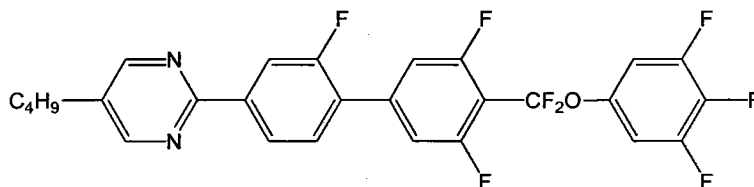
[0409]



[0410] 藉由混合液晶组成物 NLC-1 (80wt%) 与下图所示的液晶化合物 (S1-10) (20wt%) 来制备液晶组成物 NLC-2。

[0411] 液晶化合物 (S1-10)

[0412]

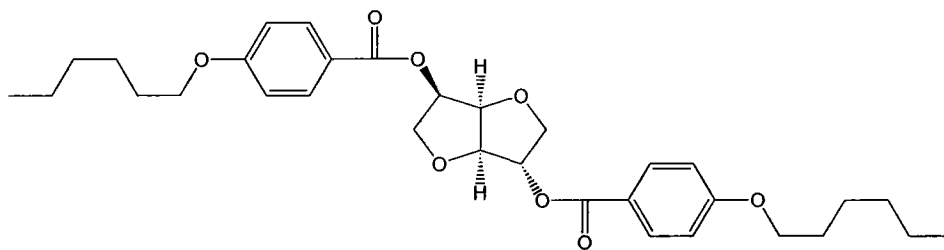


[0413] 其次, 获得包含液晶组成物 NLC-2 (95.5wt%) 与下述式所表示的手性剂 ISO-60BA2 (4.5wt%) 的液晶组成物 CLC-1。该液晶组成物 CLC-1 的 BP-I 点为 75.1℃。

[0414] 此外, ISO-60BA2 是藉由将异山梨醇与 4- 己氧基苯甲酸在二环己基碳二亚胺 (Dicyclohexyl Carbodiimide, DCC)、4- 二甲胺基吡啶的存在下进行酯化而获得。

[0415] ISO-60BA2

[0416]



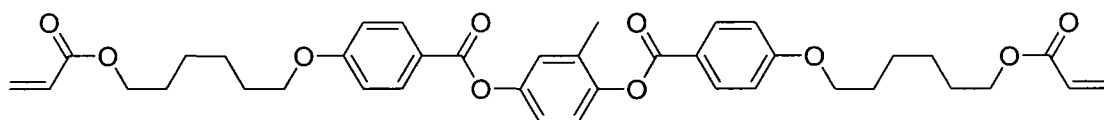
[0417] (实施例 2)

[0418] 单体与液晶组成物的混合物的制备

[0419] 作为液晶组成物与单体的混合物,制备混合有 79.4wt% 的液晶组成物 CLC-1、10.0wt% 的丙烯酸正十二酯、10.0wt% 的 1,4-二(4-(6-(丙烯酰氧基)己氧基)苯甲酰氧基)-2-甲苯(LCA-6)、以及 0.6wt% 的作为光聚合起始剂的 2,2'-二甲氧基苯基苯乙酮的液晶组成物 CLC-1M。

[0420] LCA-6

[0421]



[0422] 高分子 / 液晶复合材料的制备

[0423] 将液晶组成物 CLC-1M 夹持于未实施过配向处理的梳状电极基板及与该梳状电极基板对向的玻璃基板(未赋予电极)之间(液晶胞厚度为 10 μm),将所获得的液晶胞加热至 63.0℃,而形成等向相。在该状态下,照射 1 分钟紫外光(紫外光强度为 13mW cm⁻²(365nm))来进行聚合反应。

[0424] 以上述方式所获得的高分子 / 液晶复合材料 CLC-1P 即便冷却至室温也会维持光学等向性的液晶相。

[0425] 此外,如图 1 所示,梳状电极基板的电极是自左侧亚出的电极 1 与自右侧亚出的电极 2 交替配置。因此,当电极 1 与电极 2 之间存在电位差时,如图 1 所示的梳状电极基板上,可提供存在上方向与下方向两个方向的电场的状态。

[0426] (实施例 3)

[0427] 将夹持有实施例 2 中所获得的高分子 / 液晶复合材料 CLC-1P 的液晶胞设置于图 2 所示的光学系统中,并测定电光特性。以如下方式将上述液晶胞设置于光学系统中:使用偏光显微镜(尼康制造 Optiphot-POL)的白色光源作为光源,使该白色光源朝向液晶胞的入射角度相对于液晶胞面垂直,且使梳状电极的线方向与起偏器(Polarizer)及检偏器(Analyzer)偏光板分别成 45°。将测定温度作为透明点(75℃)-40℃=35℃,而探明施加电压与透射率的关系。若施加 86V 的矩形波,则透射率达到 97%,且透射光强度饱和。

[0428] [产业上的可利用性]

[0429] 作为活用本发明的方法,例如可列举使用液晶媒体的显示元件等光学元件。

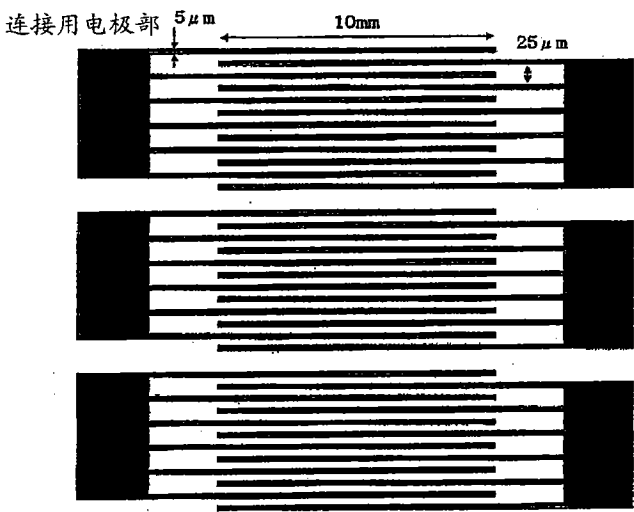


图 1

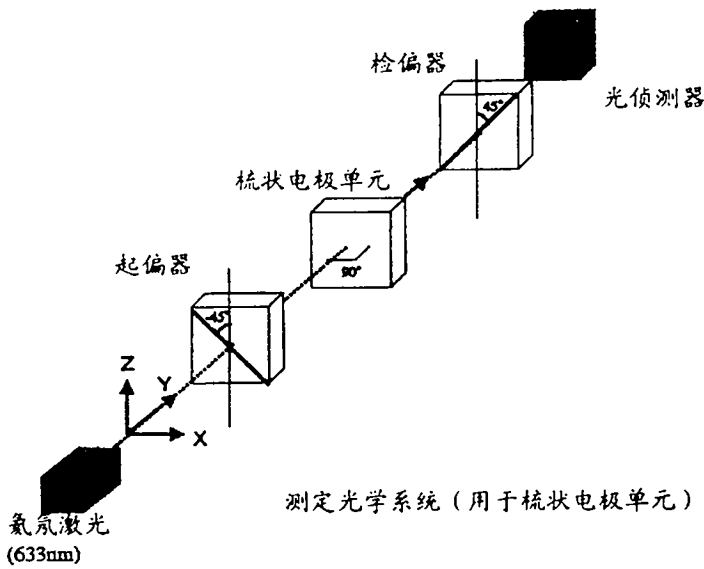


图 2