(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119744292 A
(43)申请公布日 2025.04.01

(21)申请号 202380061213.2
(22)申请日 2023.08.21
(30)优先权数据
22191789.1 2022.08.23 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/072877 2023.08.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/042008 EN 2024.02.29
(71)申请人 默克专利股份有限公司
地址 德国
(72)发明人 S·马尔卡希 O·L·帕里 T·班克斯
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 陈晰
(51)Int.Cl.
C09K 19/52(2006.01)
C09K 19/04(2006.01)
C09K 19/58(2006.01)

权利要求书4页 说明书71页

(54)发明名称

可聚合液晶材料和聚合的液晶膜

(57)摘要

本发明涉及可聚合LC材料,其包含一种或多种反应性介晶化合物和一种或多种式I化合物,$(R^1\text{-}CHF\text{-}CF_2\text{-}Y\text{-})_m$间隔基$(X)_n$ I,其中各个基团具有权利要求中给出的含义之一。此外,本发明还涉及其制备方法,从相应的可聚合LC材料可获得的聚合物膜,这种聚合物膜的制备方法,以及这种聚合物膜和所述可聚合LC材料在光学、电光、装饰性或安全器件中的用途,特别是在增强现实或虚拟现实领域中的光学或电光器件中的用途。

CN 119744292 A

1.可聚合LC材料,其包含一种或多种反应性介晶化合物和一种或多种式I化合物,

$(R^1\text{-}CHF\text{-}CF_2\text{-}Y\text{-})_m$间隔基$(X)_n$　　I

R^1＝氟代、直链或支链烷基基团,任选地包含杂原子,

间隔基＝单键或二价有机基团,

X＝亲水性基团,

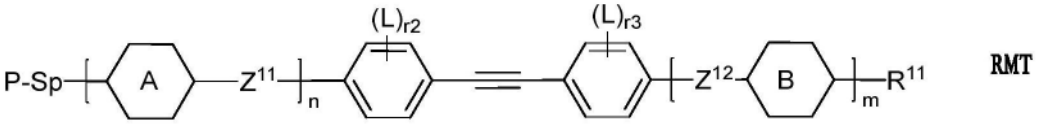
Y＝S、SO或SO_2,

m≥1,和

n≥1。

2.根据权利要求1所述的可聚合LC材料,其中式I化合物的浓度为0.01％至1％。

3.根据权利要求1或2中所述的可聚合LC材料,其包含一种或多种选自式RMT的反应性介晶,



RMT

其中

P是可聚合基团,

Sp是间隔基团或单键,

r2和r3彼此独立地为0,1,2,3或4,

R^{11}是P-Sp-,烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其优选地具有1至15个C原子和更优选地任选被氟代,

A和B在多次出现的情况下彼此独立地表示芳族或脂环族基团,其任选地含有一个或多个选自N、O和S的杂原子,并且任选被L单或多取代,优选1,4-亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氢化萘-2,6-二基、茚满-2,5-二基、双亚环辛基或1,4-亚环己基,其中一个或两个不相邻的CH_2基团任选被O和/或S替代,其中这些基团为未取代的或被1、2、3或4个基团L取代,

L为P-Sp-,F,Cl,Br,I,-CN,$-NO_2$,-NCO,-NCS,-OCN,-SCN,$-C(=O)NR^xR^y$,$-C(=O)OR^x$,$-C(=O)R^x$,$-NR^xR^y$,-OH,$-SF_5$,或具有1至12个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子任选地被F或Cl替代,优选为F、-CN或具有1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,

R^x和R^y彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,

Z^{11}和Z^{12}在多次出现的情况下彼此独立地表示-O-,-S-,-CO-,-COO-,-OCO-,-S-CO-,-CO-S-,-O-COO-,$-CO\text{-}NR^{00}$-,$-NR^{00}\text{-}CO$-,$-NR^{00}\text{-}CO\text{-}NR^{000}$,$-NR^{00}\text{-}CO\text{-}O$-,$-O\text{-}CO\text{-}NR^{00}$-,$-OCH_2$-,$-CH_2O$-,$-SCH_2$-,$-CH_2S$-,$-CF_2O$-,$-OCF_2$-,$-CF_2S$-,$-SCF_2$-,$-CH_2CH_2$-,$-(CH_2)_{n1}$-,$-CF_2CH_2$-,$-CH_2CF_2$-,$-CF_2CF_2$-,-CH＝N-,-N＝CH-,-N＝N-,$-CH=CR^{00}$-,$-CY^1=CY^2$-,-C≡C-,-CH＝CH-COO-,-OCO-CH＝CH-或单键,优选-COO-,-OCO-,-C≡C-或单键,

Y^1和Y^2彼此独立地表示H,F,Cl或CN,

n为1,2,3或4,优选1或2,最优选地1,

m为0,1,2,3或4,优选0或1,最优选地0,

n1为整数1至10,优选1、2、3或4。

4.根据权利要求1至3中一项或多项所述的可聚合LC材料,其中式RMT化合物的浓度为40％至99％。

5.根据权利要求1至4中一项或多项所述的可聚合LC材料,其包含一种或多种选自式DRM的化合物,

P^1-Sp^1-MG-Sp^2-P^2 DRM

其中

P^1和P^2彼此独立地表示可聚合基团,

Sp^1和Sp^2彼此独立地是间隔基团或单键,且

MG是棒形介晶基团,其优选地选自式MG

$-(A^1-Z^1)_n-A^2-$ MG

其中

A^1和A^2在多次出现的情形下彼此独立地表示芳香族基团或脂环族基团,其任选地含有一个或多个选自N、O和S的杂原子,且任选地被L单取代或多取代,

L是P-Sp-、F、Cl、Br、I、-CN、$-NO_2$、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR^xR^y、-C(=O)OR^x、-C(=O)R^x、$-NR^xR^y$、-OH、$-SF_5$、任选地被取代的硅烷基、具有1至12个、优选地1至6个C原子的芳基或杂芳基,和具有1至12个、优选地1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子任选地被F或Cl替代,

R^x和R^y彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,

Z^1在多次出现的情形下彼此独立地表示-O-,-S-,-CO-,-COO-,-OCO-,-S-CO-,-CO-S-,-O-COO-,-CO-NR^x-,$-NR^x$-CO-,$-NR^x$-CO-NR^y,$-NR^x$-CO-O-,-O-CO-NR^x-,$-OCH_2-$,$-CH_2O-$,$-SCH_2-$,$-CH_2S-$,$-CF_2O-$,$-OCF_2-$,$-CF_2S-$,$-SCF_2-$,$-(CH_2)_{n1}$,$-CF_2CH_2-$,$-CH_2CF_2-$,$-CF_2CF_2-$,-CH=N-,-N=CH-,-N=N-,-CH=CR^x-,$-CY^1=CY^2-$,-C≡C-,-CH=CH-COO-,-OCO-CH=CH-或单键,

Y^1和Y^2彼此独立地表示H,F,Cl或CN,

n为1,2,3或4,

n1为整数1至10,优选1,2,3或4,

然而,条件是式RMT的化合物从式DRM的化合物中排除。

6.根据权利要求1至5中一项或多项所述的可聚合LC材料,其中二反应性或多反应性介晶的浓度为1％至60％。

7.根据权利要求1至6中一项或多项所述的可聚合LC材料,其包含一种或多种选自式MRM的化合物:

P^1-Sp^1-MG-R MRM

其中

P^1、Sp^1和MG具有式DRM中所给出的含义,

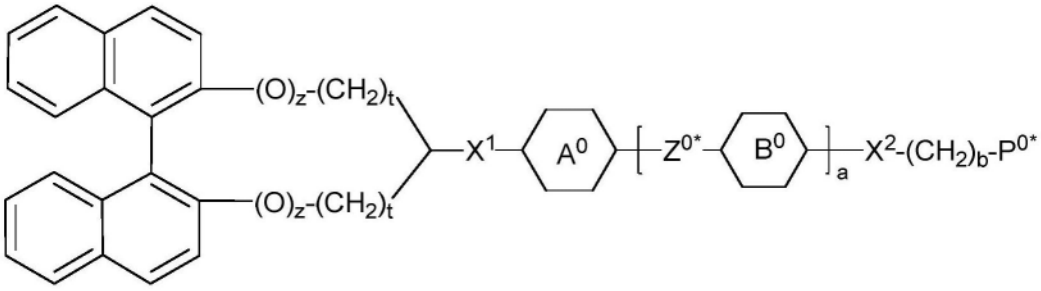
R表示P-Sp-、F、Cl、Br、I、-CN、$-NO_2$、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR^xR^y、-C(=O)X、-C(=O)OR^x、-C(=O)R^y、$-NR^xR^y$、-OH、$-SF_5$、任选地被取代的硅烷基、具有1至12个、优选地1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子任选地被F或Cl替代,

X是卤素,优选地F或Cl,且

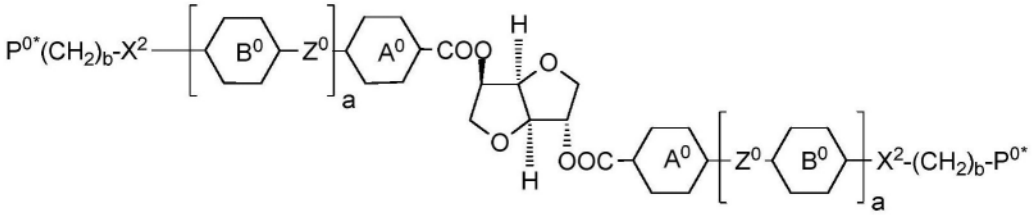
R^x和R^y彼此独立地为H或具有1至12个C原子的烷基，

然而，条件是式RMT的化合物从式MRM的化合物中排除。

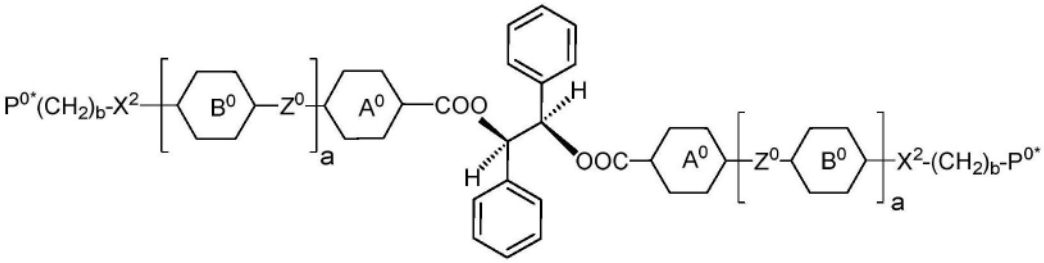
8.根据权利要求1至7中一项或多项所述的可聚合LC材料，其任选地包含一种或多种选自式CRMa至CRMc化合物的反应性手性化合物，



CRMa



CRMb



CRMc

其中

P^{0*}表示可聚合基团P，

Sp^*表示间隔基Sp，

A^0和B^0在多次出现的情形下彼此独立地为未被取代或被1个、2个、3个或4个如上文所定义的基团L取代的1,4-亚苯基，或为反式-1,4-亚环已基，

X^1和X^2彼此独立地为-O-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-或单键，

Z^{0*}在多次出现的情形下彼此独立地为-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-(CH_2)_4-$、$-CF_2CH_2-$、$-CH_2CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、-C≡C-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或单键，

t彼此独立地为0、1、2或3，

a为0、1或2，

b是0或1至12的整数，

z是0或1，

且其中式CRMa中的萘环可另外被一个或多个相同或不同基团L取代，

其中

L彼此独立地为F、Cl、CN、具有1至5个C原子的卤代的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基。

9.根据权利要求8所述的可聚合LC材料，其中液晶介质中手性化合物的浓度量优选为1至20％。

10.根据权利要求1至9中一项或多项所述的可聚合LC材料，其任选地包含选自以下的一种或多种添加剂：另外的表面活性剂、光引发剂、稳定剂、催化剂、敏化剂、抑制剂、链转移剂、共反应单体、反应性减粘剂、表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、脱气剂或消泡剂、除气剂、稀释剂、反应性稀释剂、助剂、着色剂、染料、颜料和纳米颗粒。

11.制备根据权利要求1至10中一项或多项所述的可聚合LC材料的方法，包括以下步骤：将一种或多种如权利要求1所定义的式I化合物与一种或多种反应性介晶化合物和任选地一种或多种手性化合物混合。

12.制备聚合物膜的方法，所述方法通过以下实现：

-将根据权利要求1至10中一项或多项所述的可聚合LC材料的层提供至基板上，

-使所述可聚合LC材料光聚合，和

-任选从所述基板移除经聚合的LC材料和/或任选将其提供至另一基板上。

13.聚合物膜，其可通过包括以下步骤的方法获自根据权利要求1至10中一项或多项所述的可聚合LC材料：

-将所述可聚合LC材料的层提供至基板上，

-使所述LC材料光聚合，和

-任选地，从所述基板移除经聚合的LC材料和/或任选地将其提供至另一基板上。

14.一种或多种根据权利要求13所述的聚合物膜或根据权利要求1至10中一项或多项所述的可聚合LC材料在光学组件中的用途。

15.光学组件，其包含一种或多种根据权利要求13所述的聚合物膜或根据权利要求1至10中一项或多项所述的可聚合LC材料。

16.根据权利要求15所述的光学组件在电光器件中的用途。

可聚合液晶材料和聚合的液晶膜

技术领域

[0001] 本发明涉及可聚合LC材料,其包含一种或多种反应性介晶化合物和一种或多种式I化合物,

[0002] $(R^1\text{-}CHF\text{-}CF_2\text{-}Y\text{-})_m$间隔基$(X)_n$ I

[0003] R^1=氟代、直链或支链烷基基团,任选地包含杂原子,

[0004] 间隔基=单键或二价有机基团,

[0005] X=亲水性基团,

[0006] Y=S、SO或SO_2,

[0007] m≥1,和

[0008] n≥1,

[0009] 其中各个基团具有权利要求中给出的含义之一。此外,本发明还涉及其制备方法,从相应的可聚合LC材料可获得的聚合物膜,这种聚合物膜的制备方法,以及这种聚合物膜和所述可聚合LC材料在光学、电光、装饰性或安全器件中的用途。

背景技术

[0010] 反应性介晶(RM)、包含它们的混合物或配制剂、和自其获得的聚合物可用于制造光学组件,如补偿、延迟或偏振膜、或透镜。这些光学组件可用于光学或电光学器件如LC显示器。通常,RM或RM混合物通过原位聚合过程聚合。

[0011] 对于一些应用,期望形成多层膜,层叠或光学组件,其包括两个或更多个层,例如表现出不同的反射波长。

[0012] 例如,已经在现有技术中描述了多层胆甾醇型聚合物膜,例如US6,417,902。此外,EP0634674建议通过如下来制备多层胆甾醇型液晶聚合物膜:将一对手性向列型液晶聚合物膜结合在一起,施加压力并将聚合物加热到其玻璃化转变温度以上以允许膜粘附。

[0013] Maurer等人,SID 90Digest,Vol.21,pp.110(1990)描述了通过将若干偏振膜与不同反射波长组合而获得的偏振滤色器。为了制备每个膜,将包含手性和非手性侧基的CLC侧链聚硅氧烷的层置于两个玻璃板之间并通过在高温下剪切来取向。

[0014] JP 01-133003-A(Sumitomo Chem.Ind.)和JP 08-271731-A(Nitto Denko)公开了通过将一个或多个CLC聚合物层层压到四分之一波片上而获得的偏振板。

[0015] 然而,上述文献中所述的制备多层胆甾醇型膜的方法具有若干缺点。因此,通常非常困难并且需要高温以在CLC聚合物层中实现均匀配向。例如,Maurer等人提及150℃的配向温度,而JP01-133003-A和JP08-271731-A提及需要远高于CLC聚合物的玻璃化温度的温度。当使用具有高玻璃化温度的聚合物(如丙烯酸酯、苯乙烯或甲基丙烯酸酯)时,这尤其不利,并且特别不适合用于大规模生产。

[0016] 此外,根据例如JP01-133003-A中所述的多层制备方法,必须选择聚合物,使得不同的聚合物层表现出不同的玻璃化温度。因此,当在第一层的顶部上层压和配向例如第二层时,第二层的配向温度(以及因此玻璃化温度)必须低于第一层的玻璃化温度,以便不影

响第一层的均匀取向等。这严重地限制了合适材料的选择,并且使生产工艺更复杂。

[0017] 另一方面是通常需要包含流平剂(例如表面活性剂)的可聚合LC材料,以便实现所得聚合物的良好配向。通常,在配制剂中不使用表面活性剂的情况下,可以观察到增加的雾度,CLC聚合物中的螺旋的差的配向以及横跨膜的不均匀厚度。另一方面,由于通常用于此类配制剂中的流平剂,可能难以实现与多层施加所需的CLC材料的第二涂层的良好配向和涂层品质。

[0018] 在这方面,反润湿(dewetting)被定义为基板上的薄液体膜的破裂和液滴的形成。在多层施加的情况下,这可以在干燥时导致第二CLC材料的不均匀厚度。在一些情况下,膜可以从边缘收回,并且在最坏情况下,存在第二涂覆层的极端卷边(beading),这导致涂覆区域的零覆盖。

[0019] 因此,本发明的目的是提供改进的可聚合LC材料或RM混合物和RM配制剂,其不具有现有技术中已知的材料的缺点。特别地,目的是提供RM混合物和RM配制剂,其适合于通过原位UV光聚合来制备聚合物,并且同时表现出高双折射率,表现出良好的溶解度,显示出改善的增宽潜力,具有有利的转变温度,并且在暴露于UV光后表现出抗黄变的高抗性。另一个目的是提供一种改进的多层堆叠体,其没有显示现有技术中已知的材料的缺点。根据以下描述,本发明的其他目的对于专家而言是立即显而易见的。

[0020] 令人惊讶的是,本发明的发明人已经发现,根据权利要求1的可聚合LC材料满足一个或多个上述限定的要求,并且优选地同时达到所有目的。

发明内容

[0021] 本发明涉及可聚合LC材料,其包含一种或多种反应性介晶化合物和一种或多种式I化合物,

[0022] $(R^1\text{-}CHF\text{-}CF_2\text{-}Y\text{-})_m$间隔基$(X)_n$ I

[0023] R^1=氟代、直链或支链烷基基团,任选地包含杂原子,

[0024] 间隔基=单键或二价有机基团,

[0025] X=亲水性基团,

[0026] Y=S、SO或SO_2,

[0027] m≥1,和

[0028] n≥1,

[0029] 此外,本发明还涉及制备可聚合LC材料的相应制备方法,其至少包括混合一种或多种反应性介晶化合物和一种或多种式I化合物的步骤。

[0030] 本发明还涉及聚合物网络或聚合物膜,该聚合物网络或聚合物膜可从如上文和下文所述的可聚合LC材料获得,优选地从如上文和下文所述的可聚合LC材料获得,并且涉及如上文和下文所述的聚合物膜的制备方法。

[0031] 本发明还涉及通过在聚合之前向可聚合LC材料添加上下文所描述的嵌段共聚物来改进聚合物膜的反润湿行为的方法,所述聚合物膜可从如上下文所述的可聚合LC材料获得,优选地从如上下文所述的可聚合LC材料获得。

[0032] 本发明还涉及光学组件,该光学组件包括一个或多个光学膜,其中一个光学膜选自可从如上下文所述的可聚合LC材料获得的聚合物膜。

[0033] 本发明还涉及如上下文所述的光学组件或聚合物膜或可聚合LC材料在光学、电光学、信息存储、装饰性和安全应用中的用途，如液晶显示器、投影系统、偏振器、补偿器、配向层、圆形偏振器、滤色器、装饰图像、液晶颜料、具有在空间上不同的反射色彩的反射膜、多色图像、如身份证或信用卡或钞票的不可伪造的文件。

[0034] 本发明还涉及电光器件，例如LCD或OLED，其包括一种或多种如上下文所述的光学组件或聚合物膜或可聚合LC材料。

[0035] 本发明还涉及增强或虚拟现实领域中的电光学器件，诸如包括一个或多个光学组件、如上下文所述的可聚合材料的聚合物膜的头戴式器件。

[0036] 术语和定义

[0037] 如本文所用的，术语“聚合物”将被理解为是指包含一种或多种不同类型的重复单元(分子的最小构成单元)的主链的分子，并且其包括公知的术语“低聚物”、“共聚物”、“均聚物”等。此外，应当理解术语聚合物除了该聚合物本身之外，还包含来自引发剂、催化剂和伴随这样的聚合物的合成的其他要素的残留物，其中这样的残留物被理解为不是共价掺入其中。此外，这样的残留物和其他要素尽管通常在聚合后纯化过程中被移除，但是它们通常与聚合物混合或掺和，使得当聚合物在容器之间或溶剂或分散介质之间转移时，它们通常保留在聚合物中。

[0038] 在本发明中所用的术语“(甲基)丙烯酸类聚合物”包括由丙烯酸类单体得到的聚合物，可由甲基丙烯酸类单体得到的聚合物，以及可由这样的单体的混合物得到的相应的共聚物。

[0039] 术语“聚合”是指通过使多个可聚合基团或包含这样的可聚合基团的聚合物前体(可聚合化合物)键合在一起以形成聚合物的化学方法。

[0040] 术语“膜”或“层”包括刚性或柔性，自承或自立的具有机械稳定性的膜，以及在支撑基板上或两个基板之间的涂层或层。

[0041] 术语“液晶”或(LC)涉及在一些温度范围内(热致性LC)或在溶液中的一些浓度范围内(溶致性LC)具有液晶中间相的材料。它们必定含有介晶化合物。

[0042] 术语“介晶化合物”和“液晶化合物”是指包含一种或多种棒状(棒或板/板条形)或盘状(圆盘形)介晶基团的化合物。术语“介晶基团”是指具有诱导液晶相(或中间相)行为的能力的基团。包含介晶基团的化合物自身未必必须呈现液晶中间相。它们也可以仅在与其他化合物的混合物中，或当介晶化合物或材料或其混合物聚合时展示出液晶中间相。此液晶中间相包括低分子量非反应性液晶化合物、反应性或可聚合的液晶化合物和液晶聚合物。

[0043] 棒状介晶基团通常包含由一个或多个芳族或非芳族环状基团彼此直接连接或经由连接基团连接组成的介晶核，任选地包含附接至介晶核的末端的端基，且任选地包含一个或多个附接至介晶核的长侧的侧基，其中这些端基和侧基通常选自例如碳基(carbyl)或烃基、极性基团(如卤素、硝基、羟基等)或可聚合的基团。

[0044] 术语“反应性介晶”是指可聚合的介晶或液晶化合物，优选单体化合物。这些化合物可用作纯化合物或用作反应性介晶与充当光引发剂、抑制剂、表面活性剂、稳定剂、链转移剂、不可聚合的化合物等的其他化合物的混合物。

[0045] 具有一个可聚合基团的可聚合化合物也被称为“单反应性”化合物，具有两个可聚

合基团的化合物也被称为“双反应性”化合物,和具有多于两个可聚合基团的化合物也被称为“多反应性”化合物。不含有可聚合基团的化合物也被称为“非反应性或不可聚合”化合物。

[0046] 术语“非介晶化合物或材料”是指不含有如上文所限定的介晶基团的化合物或材料。

[0047] 可见光是具有在约400nm至约740nm范围内的波长的电磁辐射。紫外(UV)光是具有在约200nm至约450nm范围内的波长的电磁辐射。

[0048] 辐照度(E_e)或辐射功率被定义为入射在表面上的每单位面积(dA)的电磁辐射(dθ)的功率:

[0049] $E_e = d\theta/dA$。

[0050] 辐射暴露量或辐射剂量(H_e)为每时刻(t)的辐照或辐射功率(E_e):

[0051] $H_e = E_e \cdot t$。

[0052] 所有温度,例如液晶的熔点T(C,N)或T(C,S),从近晶(S)向向列(N)相的转变T(S,N)和清亮点T(N,I)以摄氏度给出。所有温度差以差别的度数给出。

[0053] 术语“清亮点”是指具有最高温度范围的中间相和各向同性相出现之间的转变的温度。

[0054] 术语“指向矢”是现有技术已知的并且是指液晶或RM分子的长分子轴(在棒状化合物的情况下)或者短分子轴(在盘状化合物的情况下)的优选的取向方向。在这样的各向异性分子单轴有序化的情况下,指向矢是各向异性轴。

[0055] 术语“配向”或“取向”涉及材料的各向异性单元(例如小分子或大分子的片段)沿一致方向(被称为“配向方向”)的配向(取向有序化)。在液晶材料或RM材料的配向层中,液晶指向矢与配向方向一致使得配向方向对应于材料的各向异性轴的方向。

[0056] 液晶或RM材料的术语“均匀取向”或“均匀配向”,例如在材料的层中,是指该液晶或RM分子的长分子轴(在棒状化合物的情况下)或短分子轴(在盘状化合物的情况下)基本上沿相同的方向取向。换言之,液晶指向矢的线是平行的。

[0057] 术语“垂面结构”或“垂面取向”是指其中光学轴基本上垂直于膜平面的膜。

[0058] 术语“沿面结构”或“沿面取向”是指其中光学轴基本上平行于膜平面的膜。

[0059] 术语“A板”是指利用其非寻常轴平行于层沿面取向的单轴双折射材料层的光学延迟器。

[0060] 术语“C板”是指利用其非寻常轴垂直于层沿面取向的单轴双折射材料层的光学延迟器。

[0061] 在包含具有均匀取向的光学单轴双折射液晶材料的A/C-板中,膜的光学轴由非寻常轴的方向给出。包含具有正双折射率的光学单轴双折射材料的A(或C)板也被称为“正A(或C)板”或“+A(或+C)板”。

[0062] 包含具有负双折射率的光学单轴双折射材料的膜的A(或C)板,例如盘状各向异性材料也被称为“负A(或C)板”或“-A(或C)板”,这取决于盘状材料的取向。由在光谱的UV部分中具有反射带的胆甾棒状材料制得的膜也具有负C板的光学。

[0063] 双折射率Δn如下定义

[0064] $\Delta n = n_e - n_o$

[0065] 其中n_e是非寻常折射率和n_o是寻常折射率,且平均有效折射率$n_{av.}$由以下等式给出:

[0066] $n_{av.}=((2n_o^2+n_e^2)/3)^{1/2}$

[0067] 平均有效折射率$n_{av.}$和寻常折射率n_o可以使用Abbe折射计测量。然后可以由以上等式计算Δn。

[0068] 除非上下文另外明确指示,否则如本文中所使用,术语的复数形式在本文中应理解为包括单数形式,且反之亦然。

[0069] 除非另外明确陈述,否则所有物理特性均已根据或根据的“Merck Liquid Crystals,Physical Properties of Liquid Crystals”Status 1997年11月,Merck KGaA,Germany测定,且针对20℃的温度给出。光学各向异性(Δn)是在589.3nm的波长处测定。

[0070] 如有疑问,如在C.Tschierske,G.Pelzl和S.Diele,Angew.Chem.2004,116,6340-6368中给出的定义将适用。

[0071] 除非另外说明,在给出的通式中,以下术语具有以下含义:

[0072] “碳基”表示含有一个或多个碳原子的单价或多价有机基团,其不含其他原子(诸如-C≡C-)或任选地含有一个或多个其他原子,诸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge(例如羰基等)。“烃基”表示碳基,其另外含有一个或多个H原子和任选的一个或多个杂原子,诸如N、O、S、P、Si、Se、As、Te或Ge。

[0073] 碳基或烃基可为饱和或不饱和基团。不饱和基团为例如芳基、烯基或炔基。具有大于3个C原子的碳基或烃基可为直链、支链和/或环状且可含有螺连接或稠合环。

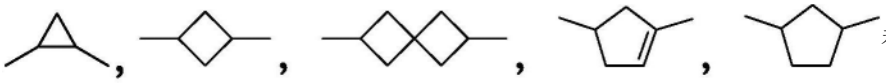
[0074] 优选的碳基和烃基为具有1至40个C原子,优选1至25个C原子,特别优选1至18个C原子的任选地被取代的烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基和烷氧基羰基氧基,具有6至40个C原子,优选6至25个C原子的任选地被取代的芳基或芳氧基,或具有6至40个C原子,优选6至25个C原子的任选地被取代的烷基芳基、芳基烷基、烷基芳氧基、芳基烷基氧基、芳基羰基、芳氧基羰基、芳基羰基氧基和芳氧基羰基氧基。

[0075] 其他优选的碳基和烃基为C_1-C_{40}烷基、C_2-C_{40}烯基、C_2-C_{40}炔基、C_3-C_{40}烯丙基、C_4-C_{40}烷基二烯基、C_4-C_{40}多烯基、C_6-C_{40}芳基、C_6-C_{40}烷基芳基、C_6-C_{40}芳基烷基、C_6-C_{40}烷基芳氧基、C_6-C_{40}芳基烷基氧基、C_2-C_{40}杂芳基、C_4-C_{40}环烷基、C_4-C_{40}环烯基等。特别优选C_1-C_{22}烷基、C_2-C_{22}烯基、C_2-C_{22}炔基、C_3-C_{22}烯丙基、C_4-C_{22}烷基二烯基、C_6-C_{12}芳基、C_6-C_{20}芳基烷基和C_2-C_{20}杂芳基。

[0076] 其他优选的碳基和烃基为具有1至40个C原子,优选1至25个C原子,更优选1至12个C原子的直链、支链或环状烷基,其未被取代或由F、Cl、Br、I或CN单取代或多取代,且其中一个或多个不相邻的CH_2基团可各自彼此独立地被-C(R^x)=C(R^x)-,-C≡C-,-N(R^x)-,-O-,-S-,-CO-,-CO-O-,-O-CO-,-O-CO-O-以使得O和/或S原子不直接彼此相连的方式替代。

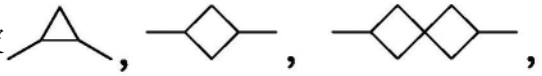
[0077] 在上文中,R^x优选表示H、卤素、具有1至25个C原子的直链、支链或环状烷基链,其中此外一个或多个不相邻的C原子可经-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-O-CO-O-替代,且其中一个或多个H原子可经氟、具有6至40个C原子的任选地被取代的芳基或芳氧基或具有2至40个C原子的任选地被取代的杂芳基或杂芳氧基替代。

[0078] 优选的烷基为例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、正己基、2-乙基己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一

烷基、正十二烷基、十二烷基、三氟甲基、全氟正丁基、2,2,2-三氟乙基、全氟辛基、全氟己基等，其中此外，一个或多个不相邻的CH_2基团可各自彼此独立地被  替代。

[0079] 优选的烯基为例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基等。

[0080] 优选的炔基为例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等。

[0081] 优选的烷氧基为例如甲氧基、乙氧基、2-甲氧基乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、2-甲基丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基、正十一烷氧基、正十二烷氧基等，其中此外，一个或多个不相邻的CH_2基团可各自彼此独立地被 

 替代。

[0082] 优选的氨基为例如二甲氨基、甲氨基、甲基苯基氨基、苯基氨基等。

[0083] 芳基和杂芳基可为单环或多环，即它们可具有一个环(诸如苯基)或两个或更多个环，该环也可稠合(诸如萘基)或共价连接(诸如联苯)，或含有稠合环与连接环的组合。杂芳基含有一个或多个杂原子，优选选自O、N、S和Se。

[0084] 优选的是具有6至25个C原子的单环、双环或三环芳基和具有2至25个C原子的单环、双环或三环杂芳基，其任选地含有稠合环并且其任选地被取代。此外，优选的是5元、6元或7元芳基和杂芳基，其中此外一个或多个CH基团可以经N、S或O以使得O原子和/或S原子不直接彼此相连的方式替代。

[0085] 优选的芳基基团例如为苯基、联二苯基、联三苯基、[1,1':3',1"]-联三苯-2'-基、萘、蒽、联萘、菲、芘、二氢芘、䓛、二萘嵌苯、并四苯、并五苯、苯并芘、芴、茚、茚并芴、螺双芴(spirobifluorene)等。

[0086] 优选的杂芳基基团例如为5-元环，例如吡咯、吡唑、咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、四唑、呋喃、噻吩、硒吩、噁唑、异噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、6-元环，例如吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪或稠合基团，例如吲哚、异吲哚、吲嗪、吲唑、苯并咪唑、苯并三唑、嘌呤、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹喔啉并咪唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、苯并噻唑、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、喹啉、异喹啉、蝶啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、苯并异喹啉、吖啶、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并哒嗪、苯并嘧啶、喹喔啉、吩嗪、萘啶、氮杂咔唑、苯并咔啉、菲啶、菲咯啉、噻吩并[2,3b]噻吩、噻吩并[3,2b]噻吩、二噻吩并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、苯并噻二唑噻吩，或者这些基团的组合。杂芳基也可被烷基、烷氧基、硫烷基、氟、氟烷基或其他芳基或杂芳基取代。

[0087] (非芳族)脂环基团和杂环基既包含饱和的环，即仅含有单键的那些，且包含部分不饱和的环，即也可以包含多重键的那些。杂环含有一个或多个杂原子，优选选自Si、O、N、S

和Se。

[0088] (非芳族)脂环基团和杂环基团可为单环的,即仅含一个环(例如环己烷),或者是多环的,即含有多个环(例如十氢化萘或者双环辛烷)。特别优选饱和的基团。此外优选具有3-25个C原子的单-、双-或三环状基团,其任选含有稠合环且其为任选取代的。进一步优选的是5-、6-、7-或8-元碳环基团,其中此外,一个或多个C原子可被Si替代和/或一个或多个CH基团可被N替代和/或一个或多个不相邻的CH_2基团可被-O-和/或-S-替代。

[0089] 优选的脂环基团和杂环基团例如为5-元基团,例如环戊烷、四氢呋喃、四氢噻吩、吡咯烷;6-元基团,例如环己烷、硅杂环己烷(silinane)、环己烯、四氢吡喃、四氢噻喃、1,3-二噁烷、1,3-二噻烷、哌啶;7-元基团,例如环庚烷;和稠合基团,例如四氢化萘、十氢化萘、茚满、双环[1.1.1]戊烷-1,3-二基、双环[2.2.2]辛烷-1,4-二基、螺[3.3]庚烷-2,6-二基、八氢-4,7-桥亚甲基茚满-2,5-二基。

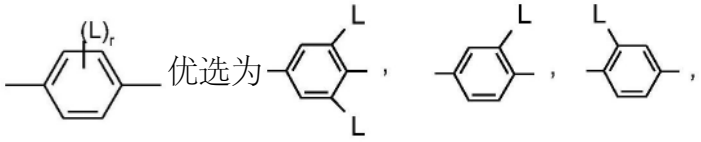
[0090] 芳基、杂芳基、(非芳族)脂环和杂环基团任选具有一个或多个取代基,所述取代基优选选自硅烷基(silyl)、磺酸基、磺酰基、甲酰基、胺基、亚胺基、腈基、巯基、硝基、卤素、C_{1-12}烷基、C_{6-12}芳基、C_{1-12}烷氧基、羟基或这些基团的组合。

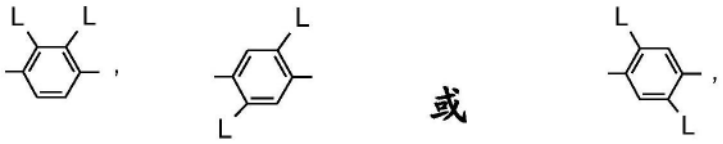
[0091] 优选的取代基为例如溶解性促进基团,例如烷基或烷氧基;吸电子基团,例如氟、硝基或腈;或者是用于提高聚合物玻璃化转变温度(Tg)的取代基,特别是大体积基团,例如叔丁基或任选取代的芳基。

[0092] 优选的取代基(下文也称作"L")为例如F、Cl、Br、I、-OH、-CN、-NO_2、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)$N(R^x)_2$、-C(=O)Y^x、-C(=O)R^x、-C(=O)OR^x、-$N(R^x)_2$,其中R^x具有上文所提及的含义,和上述Y^x表示卤素;任选地被取代的硅烷基;具有4至40个、优选4至20个环原子的任选地被取代的芳基或杂芳基;和具有1至25个C原子的直链或支链烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰基氧基或烷氧基羰基氧基,其中一个或多个H原子可任选地被F或Cl替代。

[0093] "取代的硅烷基或芳基"优选是指被卤素、-CN、R^y、-OR^y、-CO-R^y、-CO-O-R^y、-O-CO-R^y或-O-CO-O-R^y取代,其中R^y表示H,具有1至12个C原子的直链、支链或环状烷基链。

[0094] 在上下文显示的式中,取代的亚苯基环

[0095] 

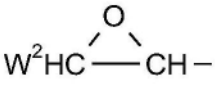
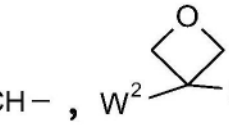
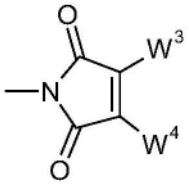
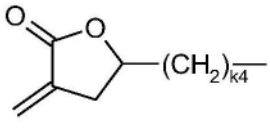
[0096] 

[0097] 其中L在每次出现时相同或不同地具有上下文给出的含义之一,并且优选是F、Cl、CN、NO_2、CH_3、C_2H_5、$C(CH_3)_3$、$CH(CH_3)_2$、$CH_2CH(CH_3)C_2H_5$、OCH_3、OC_2H_5、$COCH_3$、COC_2H_5、$COOCH_3$、$COOC_2H_5$、CF_3、OCF_3、$OCHF_2$、OC_2F_5或P-Sp-,非常优选是F、Cl、CN、CH_3、C_2H_5、OCH_3、$COCH_3$、OCF_3或P-Sp-,最优选是F、Cl、CH_3、OCH_3、$COCH_3$或OCF_3。

[0098] "卤素"表示F、Cl、Br或I,优选F或Cl,更优选F。

[0099] "可聚合基团"(P)优选选自包含C=C双键或C≡C三键的基团,和适用于开环聚合

的基团,如例如氧杂环丁烷基或环氧基。

[0100] 优选地,可聚合基团(P)选自$CH_2=CW^1-COO-$,$CH_2=CW^1-CO-$,  ,  ,  ,  ,$CH_2=CW^2-(O)_{k3}-$,$CW^1=CH-CO-(O)_{k3}-$,$CW^1=CH-CO-NH-$,$CH_2=CW^1-CO-NH-$,$CH_3-CH=CH-O-$,$(CH_2=CH)_2CH-OCO-$,$(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$,$(CH_2=CH)_2CH-O-$,$(CH_2=CH-CH_2)_2N-$,$(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$,$CH_2=CW^1-CO-NH-$,$CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$,$CH_2=CH-(CO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$,Phe-CH=CH-,

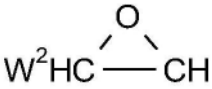
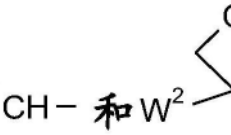
[0101] 其中

[0102] W^1表示H、F、Cl、CN、CF_3、苯基或具有1至5个C原子的烷基,特别是H、F、Cl或CH_3,

[0103] W^2表示H或具有1至5个C原子的烷基,特别是H、甲基、乙基或正丙基,

[0104] W^3和W^4各自彼此独立地表示H、Cl或具有1至5个C原子的烷基,Phe表示1,4-亚苯基,其任选被一个或多个如上文所限定但不同于P-Sp的基团L取代,优选地,优选的取代基L是F、Cl、CN、NO_2、CH_3、C_2H_5、OCH_3、OC_2H_5、$COCH_3$、COC_2H_5、$COOCH_3$、$COOC_2H_5$、CF_3、OCF_3、$OCHF_2$、OC_2F_5,还有苯基,和

[0105] k_1、k_2和k_3各自彼此独立地表示0或1,k_3优选表示1,和k_4是1至10的整数。

[0106] 特别优选的可聚合基团P是$CH_2=CH-COO-$,$CH_2=C(CH_3)-COO-$,$CH_2=CF-COO-$,$CH_2=CH-$,$CH_2=CH-O-$,$(CH_2=CH)_2CH-OCO-$,$(CH_2=CH)_2CH-O-$,  和  ,其中W^2表示H或具有1至5个C原子的烷基,特别是H、甲基、乙基或正丙基。

[0107] 进一步优选的可聚合基团(P)是乙烯氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟代丙烯酸酯基、氯代丙烯酸酯基、氧杂环丁烷基和环氧基,最优选丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,特别是丙烯酸酯基。

[0108] 优选地,所有多反应性可聚合化合物和其子式包含一个或多个包含两个或更多个可聚合基团P的支链基团(多反应性可聚合基团),而不是一个或多个基团P-Sp-。

[0109] 合适的该类型的基团和包含它们的可聚合化合物描述于例如US 7,060,200 B1或US 2006/0172090 A1中。

[0110] 特别优选选自下式的多反应性可聚合基团

[0111] $-X-alkyl-CHP^x-CH_2-CH_2P^y$ I^*a

[0112] $-X-alkyl-C(CH_2P^x)(CH_2P^y)-CH_2P^z$ I^*b

[0113] $-X-alkyl-CHP^xCHP^y-CH_2P^z$ I^*c

[0114] $-X-alkyl-C(CH_2P^x)(CH_2P^y)-C_{aa}H_{2aa+1}$ I^*d

[0115] $-X-alkyl-CHP^x-CH_2P^y$ I^*e

[0116] $-X-alkyl-CHP^xP^y$ I^*f

[0117] -X-alkyl-CP^xP^y-$C_{aa}H_{2aa+1}$ I^*g

[0118] -X-alkyl-$C(CH_2P^v)(CH_2P^w)$-CH_2OCH_2-$C(CH_2P^x)(CH_2Py)CH_2P^z$ I^*h

[0119] -X-alkyl-$CH((CH_2)_{aa}P^x)((CH_2)_{bb}P^y)$ I^*i

[0120] -X-alkyl-CHP^xCHP^y-$C_{aa}H_{2aa+1}$ I^*k

[0121] 其中

[0122] alkyl表示单键或具有1至12个C原子的直链或支链亚烷基,其中一个或多个不相邻的CH_2基团可以各自彼此独立地被-$C(R^x)$=$C(R^x)$-,-C≡C-,-$N(R^x)$-,-O-,-S-,-CO-,-CO-O-,-O-CO-,-O-CO-O-以O和/或S原子不直接彼此连接的方式替代,和此外其中,一个或多个H原子可以被F、Cl或CN替代,其中R^x具有一种上文提及的含义,

[0123] $_{aa}$和$_{bb}$各自彼此独立地表示0、1、2、3、4、5或6,

[0124] X具有对X'指出的含义之一,和

[0125] P^v至P^z各自彼此独立地具有上文对P指出的含义之一。

[0126] 优选的间隔基团Sp选自具有1至20个,优选1至12个C原子的亚烷基,其任选地被F,Cl,Br,I或CN单取代或多取代和其中此外,一个或多个不相邻的CH_2基团可各自彼此独立地被-O-,-S-,-NH-,-NR^{xx}-,-$SiR^{xx}R^{yy}$-,-CO-,-COO-,-OCO-,-OCO-O-,-S-CO-,-CO-S-,-NR^{xx}-CO-O-,-O-CO-NR^{0xx}-,-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-,-CH=CH-或-C≡C-以使得O和/或S原子彼此不直接相连的方式替代,和其中R^{xx}和R^{yy}各自彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基。

[0127] 进一步优选的间隔基团Sp选自式Sp'-X',使得基团"P-Sp-"符合式"P-Sp'-X'-",其中

[0128] Sp'表示具有1至20个,优选1至12个C原子的亚烷基,其任选被F、Cl、Br、I或CN单-或多-取代,和此外其中,一个或多个不相邻的CH_2基团可以各自彼此独立地被-O-,-S-,-NH-,-NR^{xx}-,-$SiR^{xx}R^{yy}$-,-CO-,-COO-,-OCO-,-OCO-O-,-S-CO-,-CO-S-,-NR^{xx}-CO-O-,-O-CO-NR^{0xx}-,-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-,-CH=CH-或-C≡C-以使得O和/或S原子彼此不直接相连的方式替代,

[0129] X'表示-O-,-S-,-CO-,-COO-,-OCO-,-O-COO-,-CO-NR^{xx}-,-NR^{xx}-CO-,-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-,-OCH_2-,-CH_2O-,-SCH_2-,-CH_2S-,-CF_2O-,-OCF_2-,-CF_2S-,-SCF_2-,-CF_2CH_2-,-CH_2CF_2-,-CF_2CF_2-,-CH=N-,-N=CH-,-N=N-,-CH=CR^{xx}-,-CY^{xx}=CY^{xx}-,-C≡C-,-CH=CH-COO-,-OCO-CH=CH-或单键,

[0130] R^{xx}和R^{yy}各自彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,和

[0131] Y^{xx}和Y^{yy}各自彼此独立地表示H、F、Cl或CN,

[0132] X'优选是-O-、-S-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR^{xx}-、-NR^{xx}-CO-、-NR^{xx}-CO-NR^{yy}-或单键。

[0133] 通常和优选的间隔基团Sp和/或Sp'是例如-$(CH_2)_{p1}$-,-$(CH_2CH_2O)_{q1}$-CH_2CH_2-,-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-,-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-或-$(SiR^{xx}R^{yy}O)_{p1}$-,

[0134] 其中p1是1至12的整数,q1是1至3的整数,和R^{xx}和R^{yy}具有上文提及的含义。

[0135] 特别优选的基团-X'-Sp'-是-$(CH_2)_{p1}$-,-O-$(CH_2)_{p1}$-,-OCO-$(CH_2)_{p1}$-,-OCOO-$(CH_2)_{p1}$-,其中p1为1至12的整数。

[0136] 特别优选的基团Sp和/或Sp'在每种情况下是例如直链亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷

基、亚乙基氧基亚乙基、亚甲基氧基亚丁基、亚乙基硫代亚乙基、亚乙基-N-甲基亚氨基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基、亚丙烯基和亚丁烯基。

[0137] 通常,术语“手性”用于描述这样的对象,其在其镜像上不可重叠。

[0138] “非手性”(无手性)对象是与其镜像相同的对象。

[0139] 除非另外明确描述,否则术语“手性向列”和“胆甾醇型”在本申请中同义地使用。

[0140] 手性向列型织构或胆甾醇型液晶(CLC)表现出圆形偏振光的选择性反射,其中光矢量的旋转方向对应于胆甾醇型螺旋的旋转方向。

[0141] 根据以下等式,反射波长λ由胆甾醇型螺旋的节距P和胆甾醇型液晶的平均双折射率n给出:

[0142] $\lambda = n \cdot p$

[0143] CLC介质可例如通过用具有高扭曲力的手性掺杂剂掺杂向列型LC介质来制备。然后根据以下等式通过手性掺杂剂的浓度c和螺旋扭曲力HTP提供经诱导的胆甾醇型螺旋的节距p:

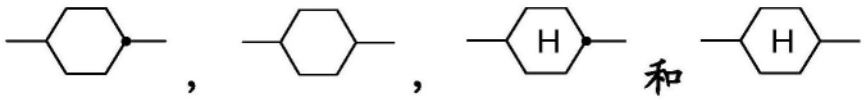
[0144] $p = (HTP\ c)^{-1}$

[0145] 也可使用两种或更多种掺杂剂,例如以补偿各个掺杂剂的HTP的温度依赖性和因此实现CLC介质的螺旋节距和反射波长的低的温度依赖性。针对总HTP($HTP_{总}$),则近似地适用以下等式:

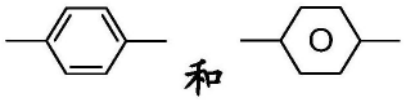
[0146] $HTP_{total} = \sum_i c_i HTP_i$

[0147] 其中c_i为各个单独掺杂剂的浓度和HTP_i为各个单独掺杂剂的螺旋扭曲力。

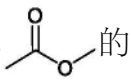
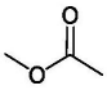
[0148] 对于本发明而言,

[0149] 

[0150] 表示反式-1,4-亚环已基,和

[0151] 

[0152] 表示1,4-亚苯基。

[0153] 对于本发明而言,基团-COO-或-CO_2-表示式  的酯基,和基团-OCO-,-O_2C-或-OOC-表示式  的酯基。

[0154] “聚合物网络”是其中所有聚合物链通过许多交联点相互连接以形成单独的宏观实体的网络。

[0155] 聚合物网络可以以以下类型出现:

[0156] -接枝聚合物分子是其中一个或多个侧链与主链结构上或构型上不同的支化聚合物分子。

[0157] -星形聚合物分子是其中单一支化点产生多个线性链或臂的支化聚合物分子。如果臂是相同的,则星形聚合物分子被称为规整的。如果相邻的臂由不同的重复子单元构成,则星形聚合物分子被称为多样化的。

[0158] -梳形聚合物分子由具有两个或更多个三向支化点和线性侧链的主链组成。如果臂是相同的,则梳形聚合物分子被称为规整的。

[0159] -刷形聚合物分子由具有线性、非支化侧链的主链组成,并且其中支化点中的一个或多个具有四向官能度或更大。

[0160] 贯穿本说明书的描述和权利要求,措词“包含”和“含有”和该措词的变化形式(例如“包含(comprising)”和“包含(comprises)”)意指“包括但不限于”,且不意欲(且不)排除其他组分。另一方面,措词“包含”还涵盖但不限于术语“由……组成”。

[0161] 在整个本说明书的描述和权利要求书中,措辞“可获得的”和“获得的”和该措辞的变化形式意指“包括但不限于”,且并不意欲(且不)排除其他组分。另一方面,措词“可获得的”还涵盖但不限于术语“获得的”。

[0162] 所有浓度以重量百分比引述且涉及整体各个混合物,所有温度以摄氏度引述且所有温度差异以度数差(differential degree)引述。

[0163] 详述

[0164] 式I化合物优选不包含-O-O-键。新型化合物优选包含以下变量:

[0165] R^1=全氟烷基,直链或支链的,任选含有杂原子的,优选全氟C1-C6烷基,特别优选全氟C1-C4烷基,尤其是全氟C1-C3烷基,

[0166] 间隔基=饱和或不饱和、支链或非支链的烃单元,任选含有杂原子的,其中不存在-O-O-键,

[0167] X=阴离子基团、阳离子基团、非离子基团或两性基团,

[0168] Y=S、SO或SO_2,优选S,

[0169] m=1、2、3、4、5或6,优选2-4,特别是2-3,和

[0170] n=1、2、3、或4,优选1或2。

[0171] 优选的式(I)化合物是所有变量都具有优选的含义的那些。

[0172] 氟代基团R^1优选地选自:

[0173] $CF_3-(CF_2)_{0-3}-$,$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-$,$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2)_{1-3}-$,

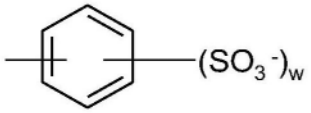
[0174] $CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2)_{1-3}-O-$,$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2)_{1-3}-O-CF_2-$,

[0175] $CF_3-(CF_2)_{0-3}O-(CF_2-O)_{1-8}-$和$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2-O)_{1-8}-CF_2-$。

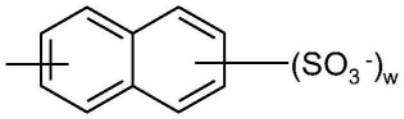
[0176] 氟代基团R^1特别优选为$CF_3-(CF_2)_{1-2}-O-$基团,特别是$CF_3-CF_2-CF_2-O$基团。

[0177] 优选的阴离子基团X可以选自:

[0178] COO^-,$-SO_3^-$,$-OSO_3^-$,$-PO_3^{2-}$,$-OPO_3^{2-}$,$-OP(O)(O^-)O-$,$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-COO^-$,$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-SO_3^-$,$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-OSO_3^-$,$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-PO_3^{2-}$,$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-OPO_3^{2-}$或选自式A至C,

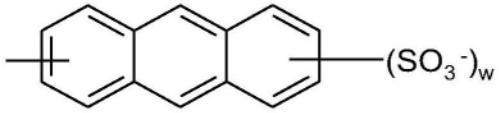
[0179] 

A



B

或



C

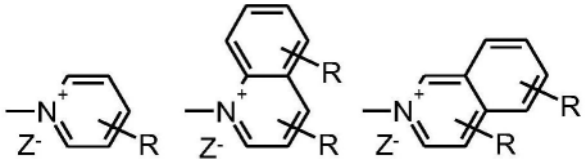
[0180] 其中s表示1至1000的整数,t表示选自1、2、3或4的整数,和w表示选自1、2或3的整数。

[0181] 在此,优选的阴离子基团包括,尤其是,$-COO^-$,$-SO_3^-$,$-OSO_3^-$,$-PO_3^{2-}$,$-OPO_3^{2-}$,$-OP(O)(O^-)O-$,子式A和$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-COO^-$,$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-SO_3^-$和$-(OCH_2CH_2)_s-O-(CH_2)_t-OSO_3^-$,其中每个这些基团本身可以是优选的。X还可以表示相应的酸。

[0182] 在此,非常特别优选的阴离子基团包括$-SO_3^-$,$-OSO_3^-$,$-COO^-$,$-PO_3^{2-}$,$-OP(O)(O^-)O-$或OPO_3^{2-}。特别地,磺酸根基团$-SO_3^-$是特别优选的。

[0183] 优选的阴离子基团X的反离子是单价阳离子,特别是H^+、碱金属阳离子或NR_4^+,其中R=H或C1-C6烷基,其任选地被OH取代,并且全部R可以是相同的或不同的。特别优选的是H^+,Na^+,K^+,Li^+和NH_4^+和$HO-(CH_2)_2-NH_3^+$,特别优选Na^+。

[0184] 优选的阳离子基团X可以选自:$-NR^1R^2R^{3+}Z^-$,$-PR^1R^2R^{3+}Z^-$,

[0185] 

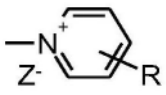
[0186] 其中R表示H或C_{1-4}-烷基,在任意位置上,

[0187] Z^-表示Cl^-,Br^-,I^-,$CH_3SO_3^-$,$CF_3SO_3^-$,$CH_3PhSO_3^-$,$PhSO_3^-$,

[0188] R^1,R^2和R^3各自彼此独立地表示H,C_{1-30}-烷基,Ar或$-CH_2Ar$,和

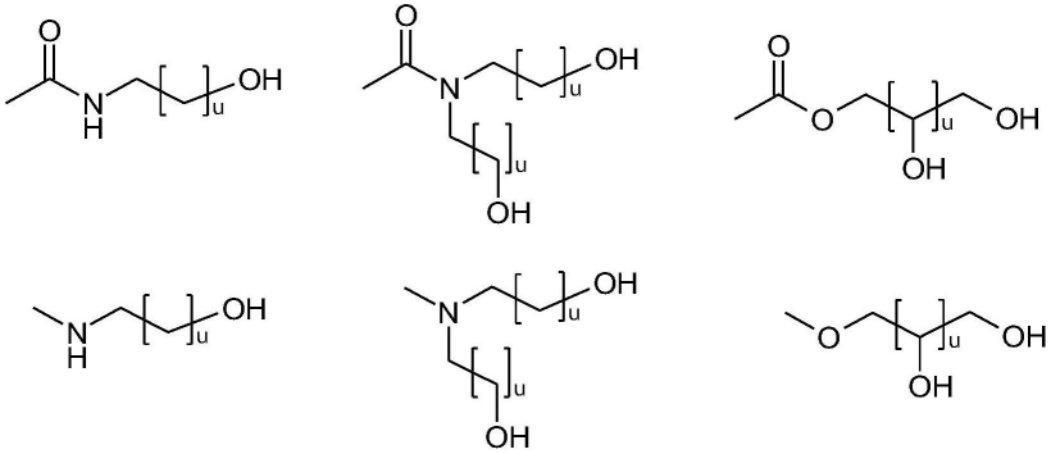
[0189] Ar表示未取代的或者单取代或多取代的具有6至18个C原子的芳族环或稠合环,其中此外,一个或两个CH基团可以被N替代。

[0190] 在此,优选的阳离子基团包括,尤其是,$-NR^1R^2R^{3+}Z^-$,和

[0191] 

[0192] 其中每个这些基团本身可以是优选的。

[0193] 优选的非离子基团X可以选自:直链或支链烷基,其中一个或多个不相邻的C原子已经被O、S和/或N替代,-OH,-SH,$-O-(glycoside)_{o'}$,$-S-(glycoside)_{o'}$,$-OCH_2-CHOH-CH_2-OH$,$-OCH_2Ar(-NCO)_{p'}$,$-OAr(-NCO)_{p'}$,氧化胺,

[0194] 

[0195] u表示1至6个的整数,优选1至4,

[0196] o'表示1至10的整数,

[0197] p'表示1或2,

[0198] Ar表示未取代的或者单取代或多取代的具有6至18个C原子的芳族环或稠合环,其中此外,一个或两个CH基团可以被C=O替代,和

[0199] glycoside表示醚化的碳水化合物,优选表示单、双、三或低聚苷。

[0200] 在此,优选的非离子X包括,尤其是,直链或支链烷基,其中一个或多个不相邻的C原子已经被O、S和/或N替代,-OH和-O-(glycoside)$_{o'}$。

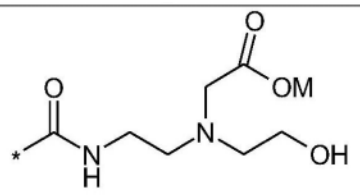
[0201] 如果X=烷基,其中一个或多个不相邻的C原子已经被O、S和/或N替代,则它优选地等于R^4-(B-A)$_{m''}$-,其中R^4=H或C1-4-烷基,尤其是H或CH_3,A=直链或直链的亚烷基,优选具有1至10个C原子,特别是具有1至4个C原子,B=O或S,优选O,和m"=优选选自1至100的整数,特别优选1至30。

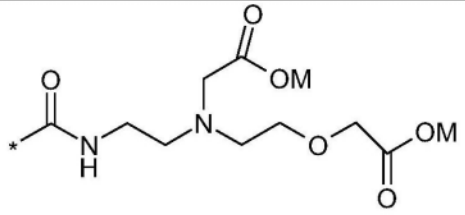
[0202] 非离子基团X特别优选为基团R^4-(O-CH_2CHR^5)$_{m''}$,其中m"=1至100的整数,优选为1至30,还特别优选为1-25,并且R^4和R^5=H或C1-4-烷基,尤其是H或CH_3。R^4-(B-A)$_{m''}$-特别优选地为聚乙二醇单元或聚丙二醇单元。

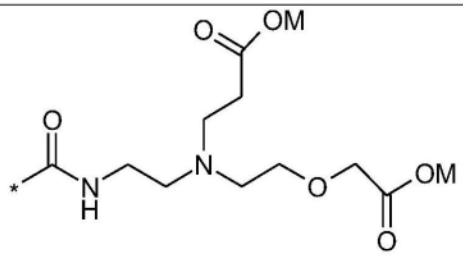
[0203] 非离子基团X特别优选为基团-CH(OH)-CH_2-NH-sach,其中sach=各种糖和基团-Y-(CH_2-CH_2-O)$_v$-R^4,其中Y=S、O或NH,优选O,R^4=H或alkyl,优选H或CH_3,和v=1-100,优选1-30,特别优选还是1-25。

[0204] 优选的两性基团X可以选自以下官能团:乙酰二胺、N-烷基氨基酸、N-烷基氨基磺酸、甜菜碱、磺基甜菜碱、或相应的衍生物,特别优选其中M表示H或碱金属离子,优选Li^+、Na^+或K^+:

[0205]

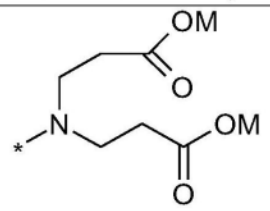






-NH-CH_2-COOM; -NH-CH_2-CH_2-COOM

[0206]



-[(C(=O)-NH-$(CH_2)_{(1-8)}$]$_{(0或1)}$-$N^+R^1R^2$-CH_2-COO^-，其中R^1和R^2各自彼此独立地表示C1-8-烷基基团，优选甲基或乙基，

-C(=O)-NH-$(CH_2)_{1-3}$-$N^+R^1R^2$-CH_2-CH(OH)-CH_2-$(O)_{(0或1)}$-(S或P)O_3^-，其中R^1和R^2各自彼此独立地表示C1-8-烷基基团，优选甲基或乙基，

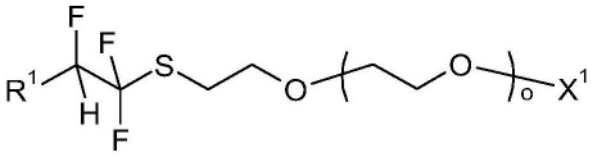
[0207] 特别优选的根据本发明的化合物为包含优选的阴离子基团、优选的非离子基团或优选的两离子基团之一作为亲水性基团X的那些。

[0208] 特别优选的是包含以下基团的化合物：-SO_3^-，-OSO_3^-，-COO^-，-PO_3^{2-}，-OP(O)(O^-)O-或OPO_3^{2-}，聚乙二醇或聚丙二醇，-CH(OH)-CH_2-NH-sach，-Y-$(CH_2$-CH_2-O$)_v$-R^4，甜菜碱或磺基甜菜碱。在此，优选的反离子是H^+，Na^+，K^+和NH_4^+，特别是Na^+。特别优选的是：-SO_3^-，-COO^-，-OP(O)(O^-)O-或-OPO_3^{2-}，聚乙二醇或聚丙二醇，磺基甜菜碱，基团-CH(OH)-CH_2-NH-sach和基团-Y-$(CH_2$-CH_2-O$)_v$-R^4。在此sach＝各种糖和Y＝S、O或NH，优选地O，R^4＝H或alkyl，优选地H或CH_3，和v＝1-100，优选地1-30，还特别地是1-25。其中化合物X＝-SO_3^-还可以是特别有利的。

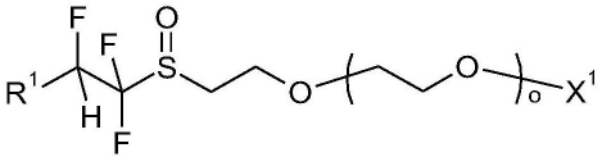
[0209] 式(I)化合物的间隔基的烃单元可以是脂肪族单元或芳香族单元，任选地带有杂原子。间隔基优选是饱和、支链或非支链的烃单元，优选是饱和支链或非支链的亚烷基，其中一个或多个不相邻的C原子可被O或N(优选是O)替代，或连接至O。优选地例如为C1-C6-亚

烷基基团,特别是C1-C4-亚烷基基团。在本发明的一个变体中,优选使用的含杂原子的烃单元是聚乙二醇单元或聚丙二醇单元。

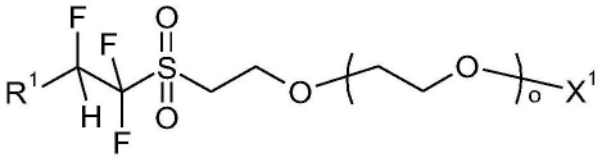
[0210] 优选的化合物是式(II)至(V)的化合物,其中R^1和R^2彼此独立地为氟代、直链或支链烷基基团,任选地含有杂原子,o=0-100,优选地1-30和5-30,特别是3、5、6、10、12、15、18、20或24,并且X^1和X^2彼此独立地为亲水性基团,尤其是阴离子基团、阳离子基团、非离子基团或两性基团,优选地,X的优选基团之一,或在式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(V)中,还可以等于H。



(IIa)

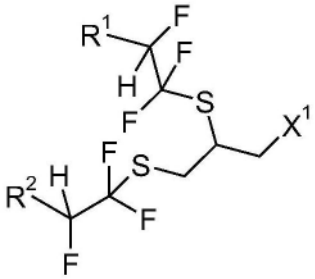


(IIb)

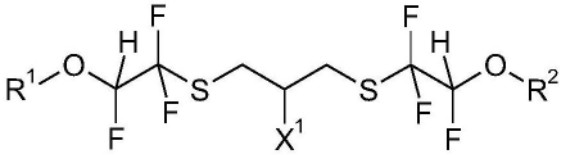


(IIc)

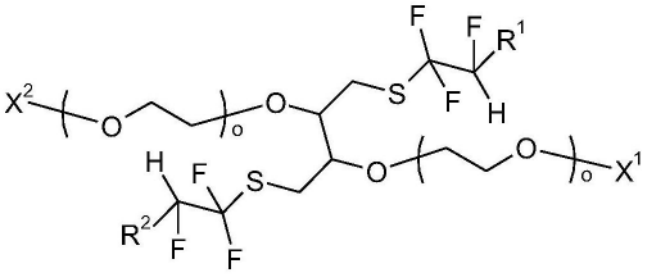
[0211]



(III)



(IV)



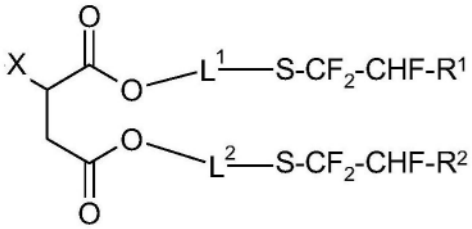
(V)

[0212] 在一个式(II)至(V)的优选变体中,X^1和X^2彼此独立地为阴离子基团或非离子基团,特别地,X的优选基团,并且R^1和R^2彼此独立地为$CF_3-(CF_2)_{1-2}$-O-基团。R^1和R^2并且X^1和X^2优选地相同。

[0213] 特别优选的是含有以下基团(作为X^1和/或X^2)的化合物:$-SO_3^-$,$-OSO_3^-$,$-COO^-$,$-PO_3^{2-}$,-OP(O)(O^-)O-或$-OPO_3^{2-}$,聚乙二醇或聚丙二醇、CH(OH)$-CH_2$-NH-sach、-Y-(CH_2-CH_2-O

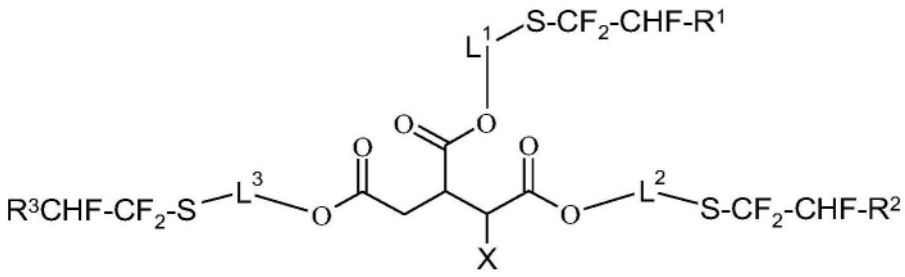
)$_v$-R^4、甜菜碱或磺基甜菜碱。优选的反离子是H^+、Na^+、K^+和NH^{4+}，尤其是Na^+。特别优选的是-SO_3^-、COO^-、-OP(O)(O-)O-或-OPO_3^{2-}、聚乙二醇或聚丙二醇、磺基甜菜碱、基团CH(OH)-CH_2-NH-sach和-Y-(CH_2-CH_2-O)$_v$-R^4。这里的sach各种糖，Y＝S、O或NH，优选O，R^4＝H或烷基，优选是H或CH_3，v＝1-100，优选是1-30，特别是1-25。其中X＝-SO_3^-的化合物也可能特别有利。特别优选的是式(IIa)和(III)至(V)的化合物，尤其是具有优选变量的化合物。

[0214] 在本发明的另一个变体中，氟代化合物优选地基于马来酸和乌头酸的酯。这些化合物由式(VI)和式(VII)表示，其中L^1、L^2和L^3彼此独立地是饱和或不饱和、支链或非支链的烃单元，任选地含有杂原子，其中不存在-O-O-键，特别是直链或支链的C1-C6烷基，尤其优选C1-C4烷基，X是亲水基团，R^1、R^2和R^3彼此独立地是氟代的直链或支链烷基，任选地含有杂原子：



(VI)

[0215]

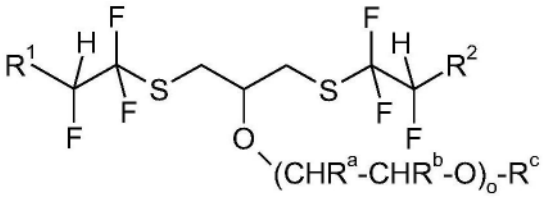


(VII)

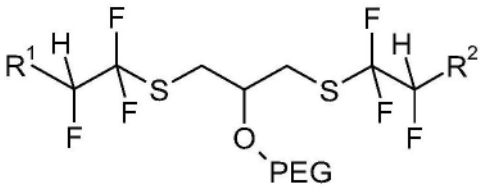
[0216] 在一个优选的式(VI)和式(VII)化合物的变体中，L^1、L^2和L^3彼此独立地为直链或支链的C1-C6烷基，尤其优选为C1-C4烷基，X为阴离子基团或非离子基团，R^1、R^2和R^3彼此独立地为CF_3-(CF_2)$_{1-2}$-O-基团。优选地，L^1、L^2和L^3是相同的，R^1、R^2和R^3是相同的。

[0217] 特别有利的是，式(I)至(VII)化合物，其中一个或多个变量具有优选含义。特别是有利的是，式(I)至(VII)的化合物，其中所有变量都具有优选含义，尤其是特别优选的含义。

[0218] 特别优选式(VIII)至(XVIII)的化合物，其中变量具有式(I)至(VII)所示含义，尤其是优选含义，并且PEG表示聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇烷基醚或聚丙二醇烷基醚，R^a、R^b和R^c＝H或C1-4烷基，尤其是H或CH_3。烷基醚优选是C1-C4-烷基醚，特别是C1-C2-烷基醚，尤其是甲基醚：

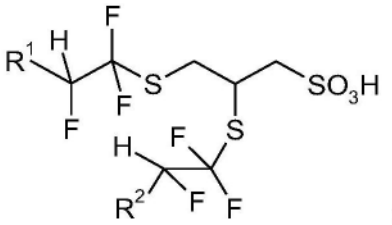


(VIII)

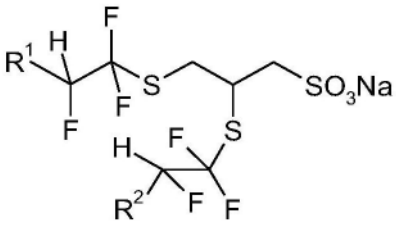


(IX)

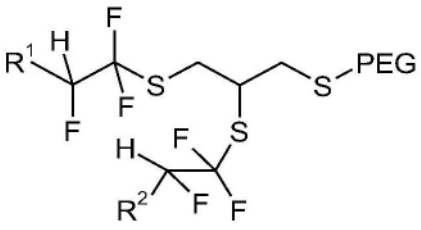
[0219]



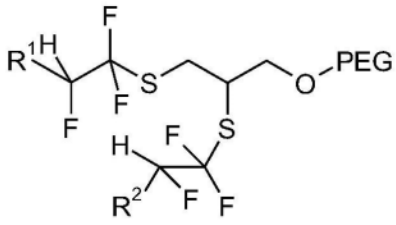
(X)



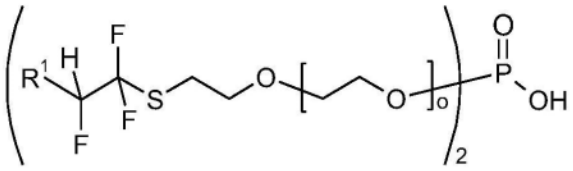
(X ‘)



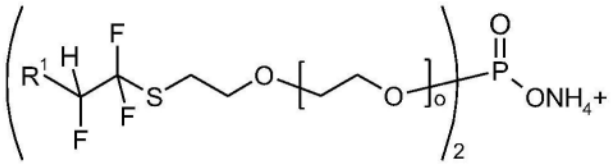
(XI)



(XII)

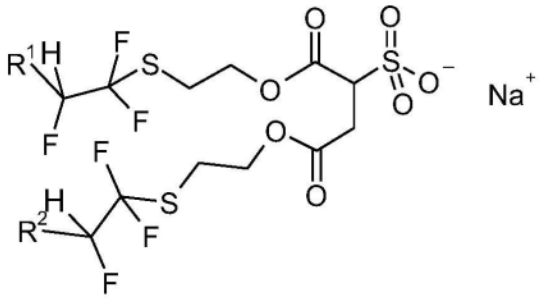


(XIII)

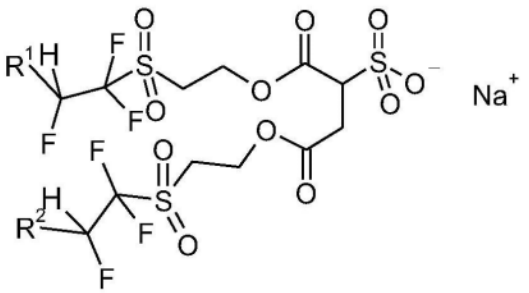


(XIII ')

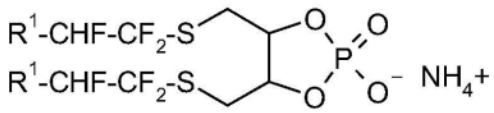
[0220]



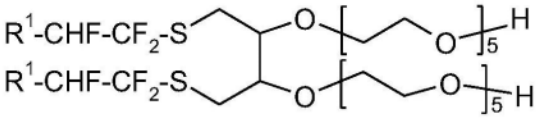
(XIV)



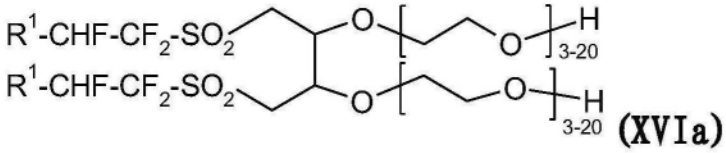
(XIVa)



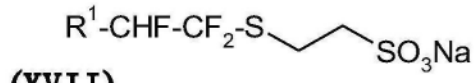
(XV)



(XVI)

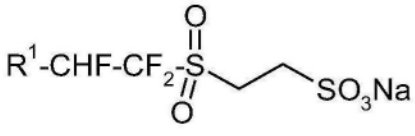


(XVIa)

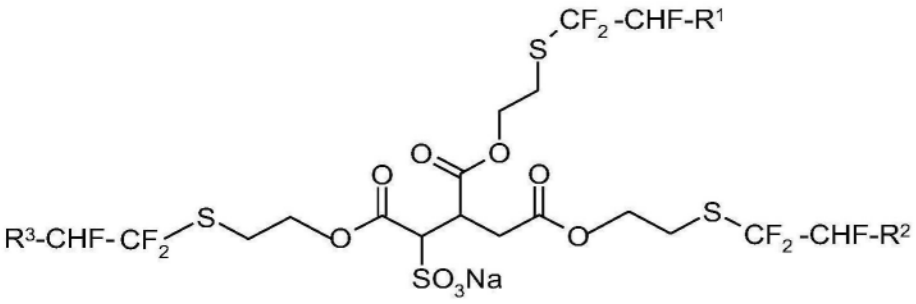


(XVII)

[0221]



(XVIIa)



(XVIII)

[0222] 特别优选的是式(VIII)至(XVIII)的化合物,其中氟代基团R^1和R^2或者R^1、R^2和R^3彼此独立地选自以下基团:

[0223] $CF_3-(CF_2)_{0-3}-$,$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-$,$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2)_{1-3}-$,

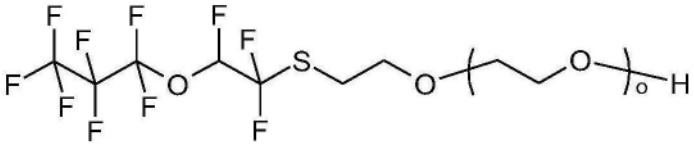
[0224] $CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2)_{1-3}-O-$,$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2)_{1-3}-O-CF_2-$,

[0225] $CF_3-(CF_2)_{0-3}O-(CF_2-O)_{1-8}-$和$CF_3-(CF_2)_{0-3}-O-(CF_2-O)_{1-8}-CF_2-$。

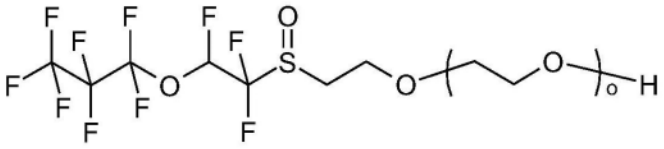
[0226] 氟代基团R^1和R^2或者R^1、R^2和R^3特别优选地彼此独立地为$CF_3-(CF_2)_{1-2}-O$基团,尤其是$CF_3-CF_2-CF_2-O$基团。特别优选地,R^1和R^2是相同的,并且R^1、R^2和R^3是相同的。o优选地等于1-30,特别是3、5、6、10、12、15、18、20或24,尤其是3、10或18。特别优选的是,式(VIII)至(XIV)和(XV)、(XVI)、(XVII)和(XVIII)化合物,特别是具有优选变量的那些。

[0227] 特别地,以下的式(XIX)至(XXIV)化合物,其中o=0、10或18以及R=甲基或乙基,是特别优选的:

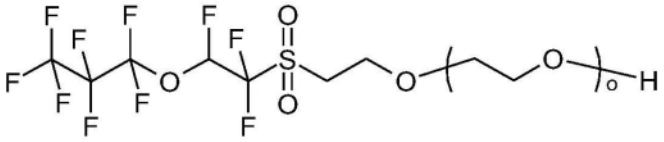
[0228]



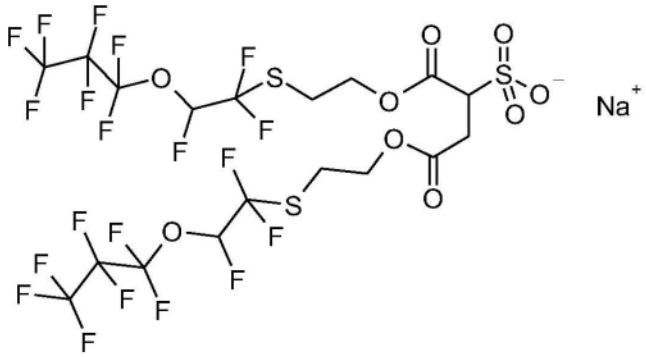
(XIXa)



(XIXb)

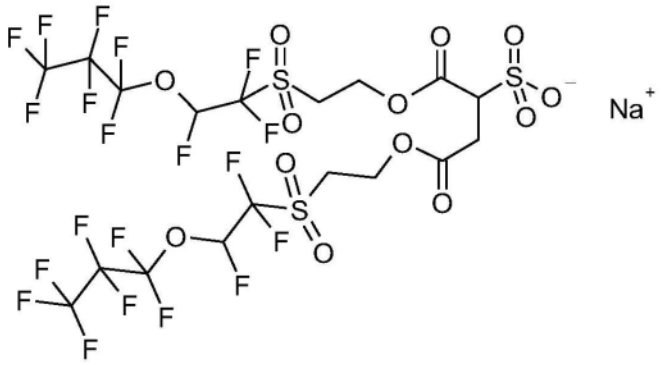


(XIXc)

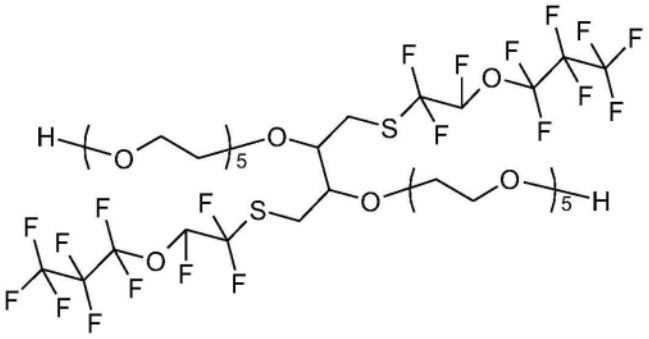


(XX)

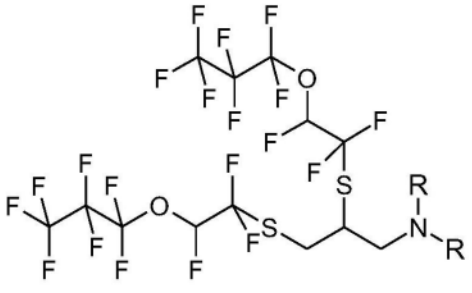
[0229]



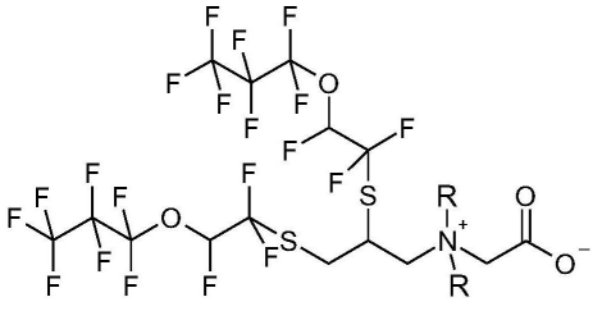
(XXa)



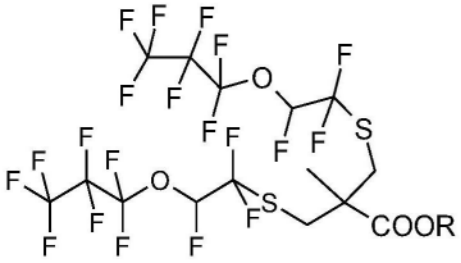
(XXI)



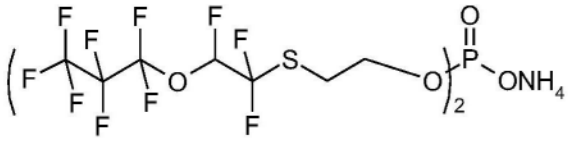
(XXII)



(XXIII)

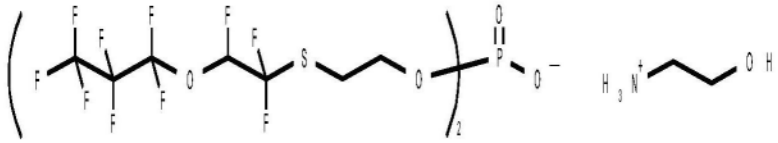


(XXIV)

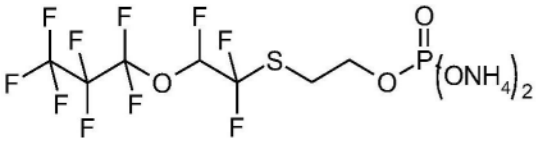


(XXV)

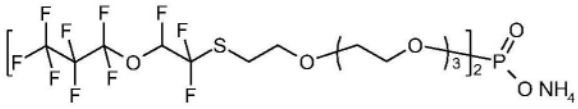
[0230]



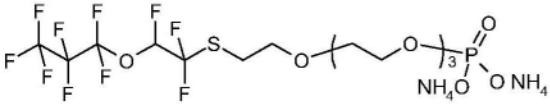
(XXVa)



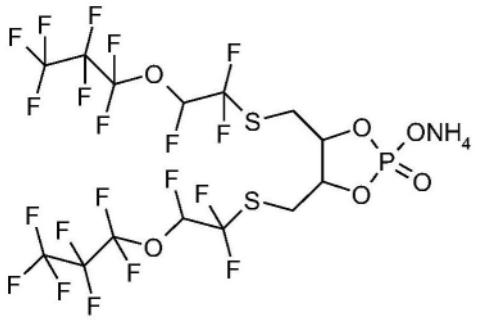
(XXVI)



(XXVII)



(XXVIII)

[0231] 

(XXIX)

[0232] 特别优选的是,式(XIXa)和(XX)至(XXIX)的化合物,特别是具有优选变量的那些。

[0233] 式(I)至(XXIX)的含氟表面活性剂的稳定性低于传统的含氟表面活性剂,并因此可以更容易通过物理/化学过程降解,而且优选不具有持久性。此外,它们的特征在于非常有效的水溶液表面张力能的降低。此外,它们还具有低CMC和低发泡特性。

[0234] 特别地,式(I)至(XXIX)的含氟表面活性剂可容易地生物降解并且它们在生态毒性学特性方面是有益的。

[0235] 此外,硫化物桥的引入还能扩大分子结构的变化范围。众所周知,硫化物可以通过本领域技术人员从文献中了解到的方法转化为硫氧化物,这样就允许在亲水性方面对分子极性进行额外的“修剪”。

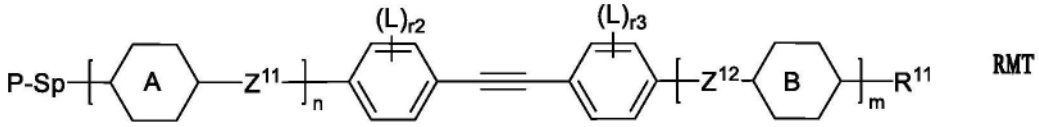
[0236] 此外,与相应的醇类相比,用于制备含氟表面活性剂的硫醇离析物由于它们增强的亲核性,因此反应活性明显更高。利用这一优势,可以对额外含有一个或多个硫醇基团的单官能团或多官能团醇进行醚化,选择性地在硫醇基团上形成硫醚,而无需保护单官能团或多官能团醇的游离羟基。然后,这些游离的OH基团可在进一步的步骤中发生反应。这样就大大简化了含硫表面活性剂的合成,与用不含硫基团的醇合成相应化合物相比,反应步骤更少,产量更高。

[0237] 式(I)至(XXIX)的化合物可以通过本领域技术人员已知的方法制备。

[0238] 式(I)至(XXIX)的化合物可以优选地被用作表面活化剂,优选作为表面活性剂,疏水化剂,界面促进剂,减粘剂,泡沫稳定剂或乳化剂。

[0239] 优选地,在可聚合LC材料中,式(I)至(XXIX)的化合物的浓度为0.01至5重量%,更优选为0.01至1重量%,基于整个制剂计。

[0240] 在优选实施方案中,可聚合LC材料包含一种或多种选自式RMT的反应性介晶,

[0241] 

RMT

[0242] P是可聚合基团,

[0243] Sp是间隔基团或单键,

[0244] r2和r3彼此独立地为0,1,2,3或4,

[0245] R^{11}是P-Sp-、烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰基氧基,优选具有1-15个C原子,其更优选任选地被氟代,

[0246] A和B在多次出现的情况下彼此独立地表示芳族或脂环族基团,其任选地含有一个或多个选自N、O和S的杂原子,并且任选被L单或多取代,优选1,4-亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氢化萘-2,6-二基、茚满-2,5-二

基、双亚环辛基或1,4-亚环己基,其中一个或两个不相邻的CH_2基团任选被O和/或S替代,其中这些基团为未取代的或被1、2、3或4个基团L取代,

[0247] L为P-Sp-,F,Cl,Br,I,-CN,$-NO_2$,-NCO,-NCS,-OCN,-SCN,$-C(=O)NR^xR^y$,$-C(=O)OR^x$,$-C(=O)R^x$,$-NR^xR^y$,-OH,$-SF_5$,或具有1至12个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子任选地被F或Cl替代,优选F,-CN或具有1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,

[0248] R^x和R^y彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,

[0249] Z^{11}和Z^{12}在多次出现的情况下彼此独立地表示-O-,-S-,-CO-,-COO-,-OCO-,-S-CO-,-CO-S-,-O-COO-,$-CO-NR^{00}-$,$-NR^{00}-CO-$,$-NR^{00}-CO-NR^{000}$,$-NR^{00}-CO-O-$,$-O-CO-NR^{00}-$,$-OCH_2-$,$-CH_2O-$,$-SCH_2-$,$-CH_2S-$,$-CF_2O-$,$-OCF_2-$,$-CF_2S-$,$-SCF_2-$,$-CH_2CH_2-$,$-(CH_2)_{n1}-$,$-CF_2CH_2-$,$-CH_2CF_2-$,$-CF_2CF_2-$,-CH=N-,-N=CH-,-N=N-,$-CH=CR^{00}-$,$-CY^1=CY^2-$,-C≡C-,-CH=CH-COO-,-OCO-CH=CH-或单键,优选-COO-,-OCO-,-C≡C-,或单键,

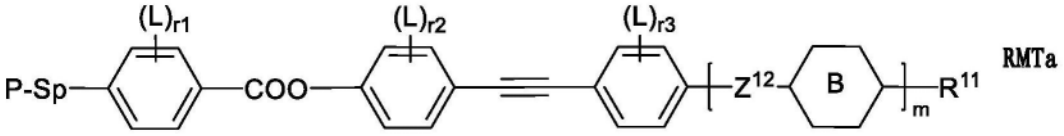
[0250] Y^1和Y^2彼此独立地表示H,F,Cl或CN,

[0251] n为1,2,3或4,优选1或2,最优选1,

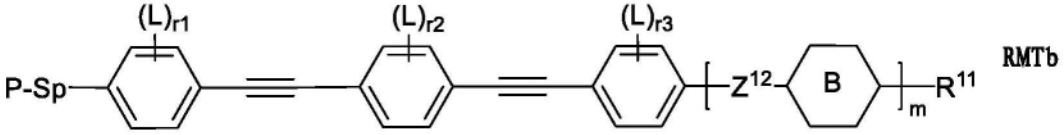
[0252] m为0,1,2,3或4,优选0或1,最优选0,

[0253] n1为整数1至10,优选1,2,3或4。

[0254] 优选的式RMT化合物为选自式RMTa或RMTb的那些,



[0255]



[0256] 其中

[0257] P是可聚合基团,

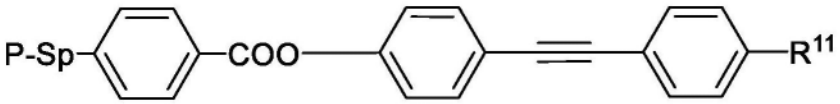
[0258] Sp是间隔基团或单键,

[0259] r1,r2,r3彼此独立地为0,1,2,3或4,优选0,1或2和

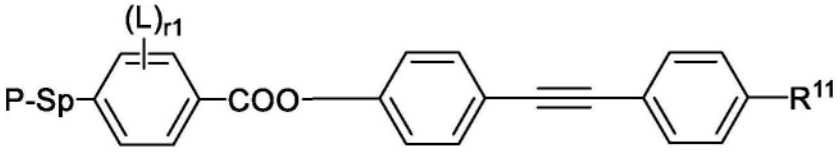
[0260] L,R^{11},Z^{12},环B和m具有如上在式RMT下给出的含义之一。

[0261] 优选的式RMTa的化合物选自式RMTa0至RMTa6的那些

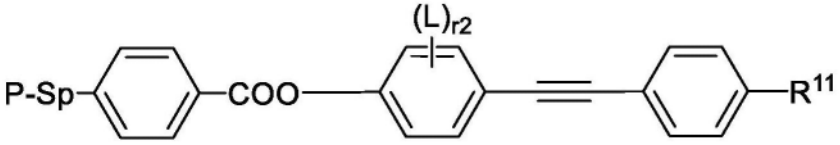
[0262]



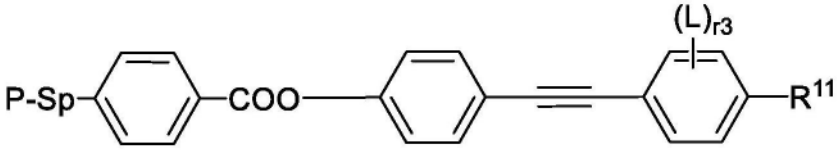
RMTa0



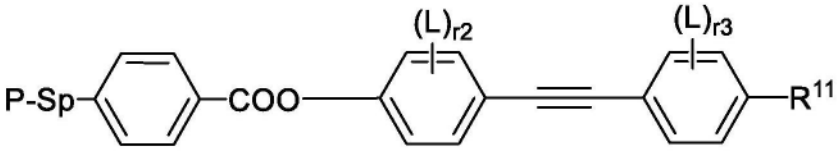
RMTa1



RMTa2

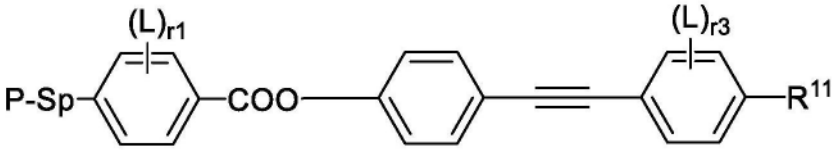


RMTa3

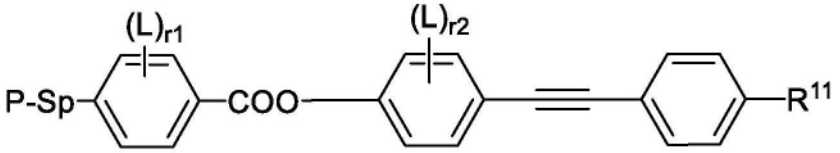


RMTa4

[0263]



RMTa5

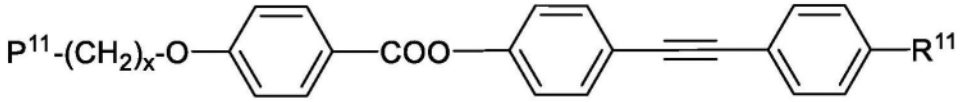


RMTa6

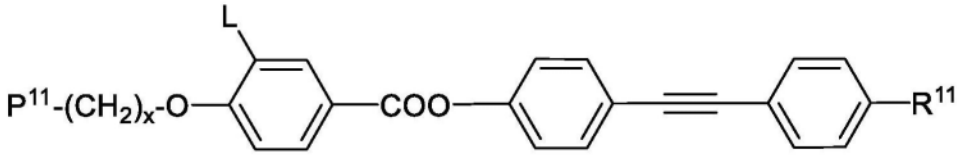
[0264] 其中L,P,Sp,和R^{11}如式RMT所定义,r1至r3表示1,2,3,或4,优选1或2。

[0265] 优选的式RMTa0至RMTa6的化合物选自下式

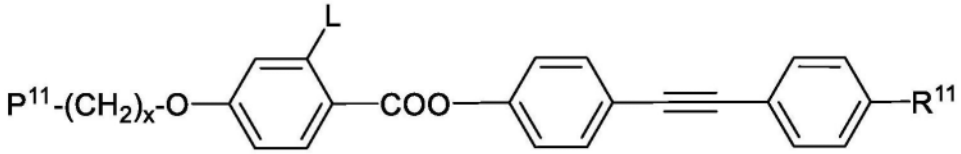
[0266]



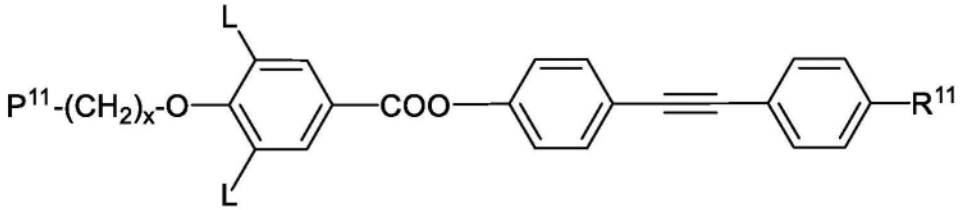
RMTa0-A



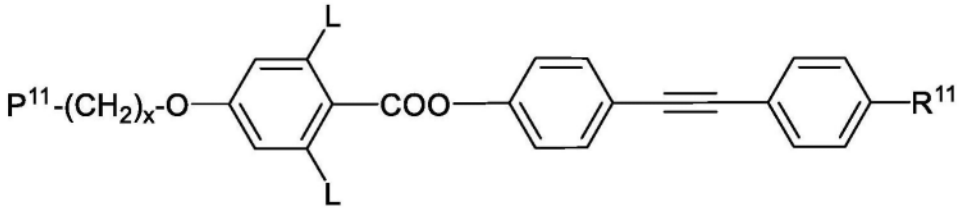
RMTa1-A



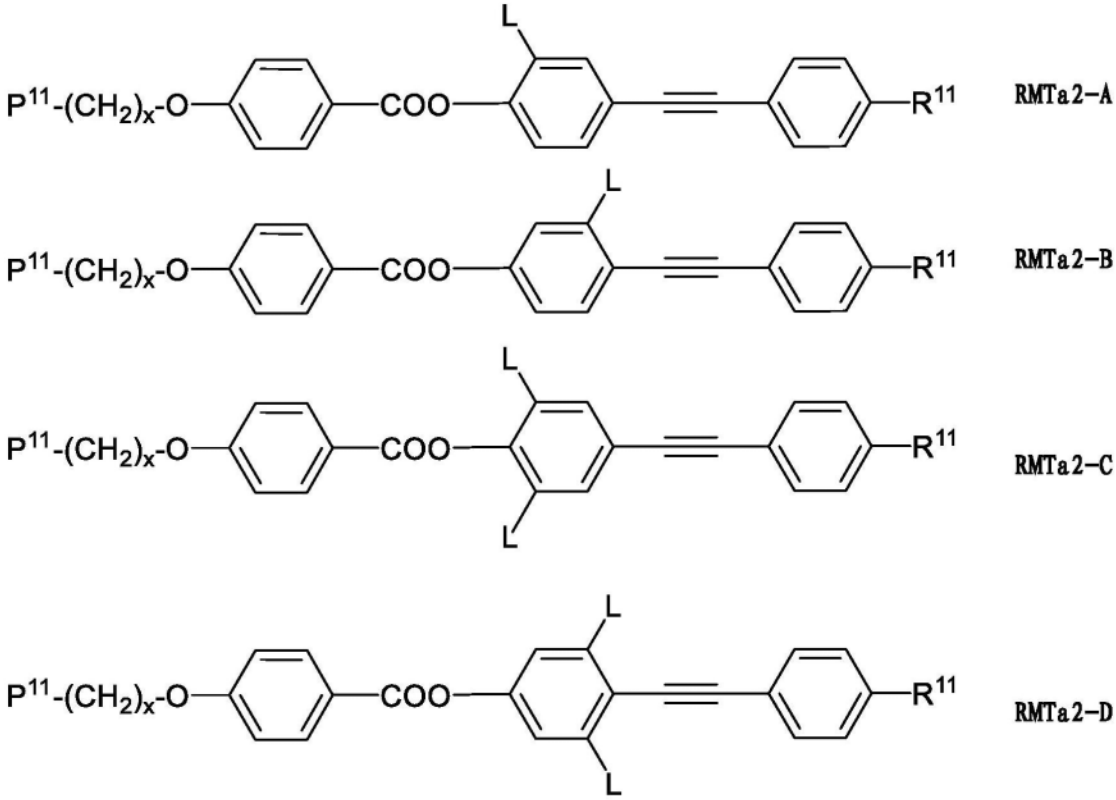
RMTa1-B



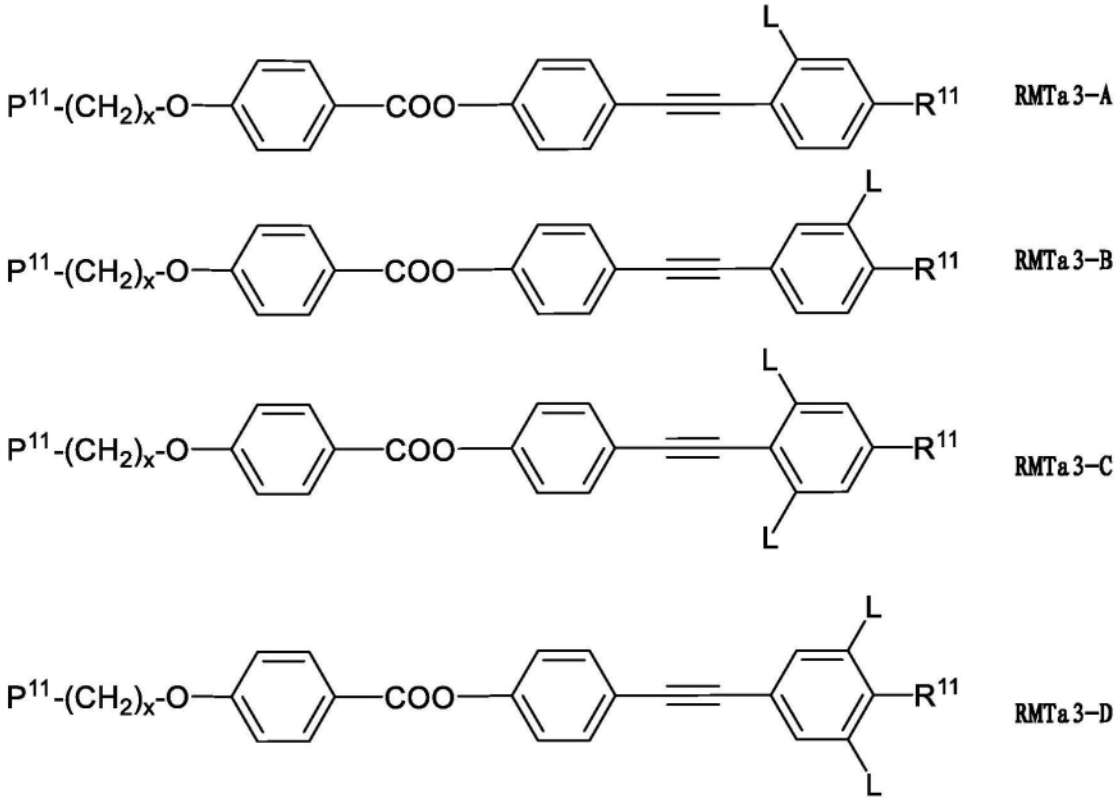
RMTa1-C



RMTa1-D



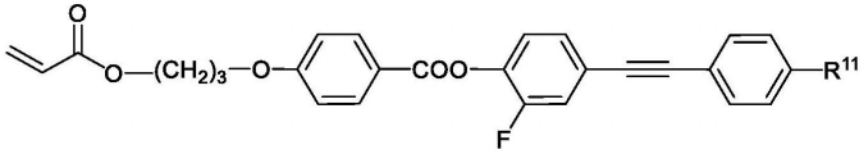
[0267]



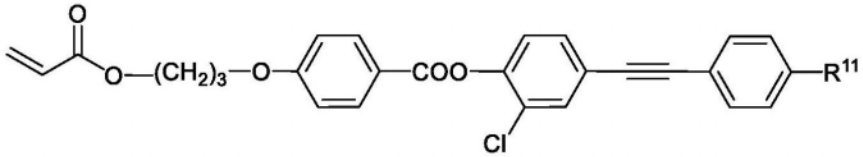
[0268] 其中P^{11}表示选自庚二烯基、乙烯氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟丙烯酸酯基、氯丙烯酸酯基、氧杂环丁基和环氧基,并且非常优选表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基或氧杂环丁基,尤其是丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,特别是丙烯酸酯基,并且x是0至12的整数,优选1至8,更优选3、4、5或6,特别是x表示3或6,特别是6,并且R^{11}表示优选具有1至15

个C原子的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基，其更优选地任选地氟代并且L在每次出现时具有如以上式RMT中给出的含义之一。

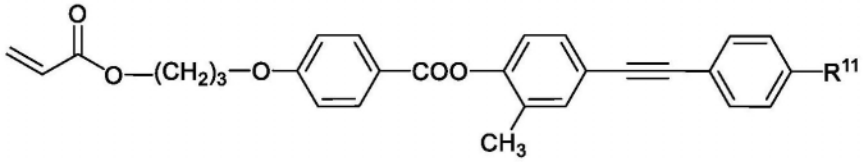
[0269] 尤其优选的是式RMTa2的化合物，其优选选自下式：



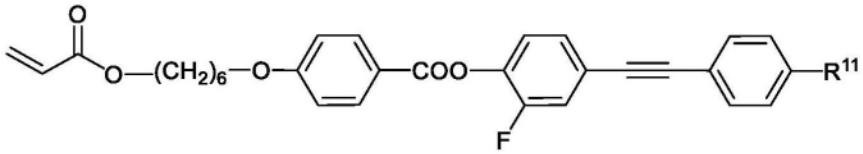
RMTa2-A1



RMTa2-A2

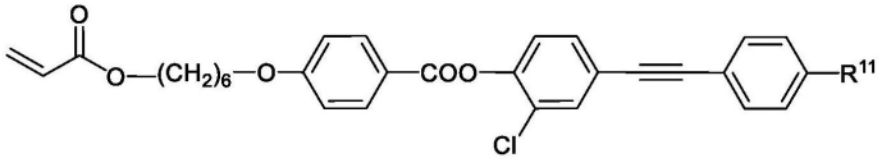


RMTa2-A3

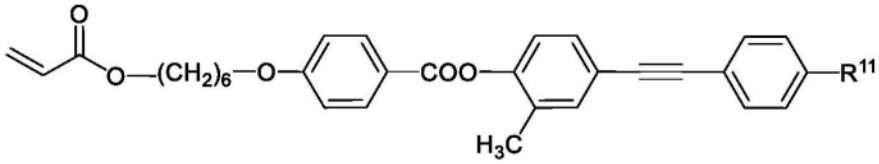


RMTa2-A4

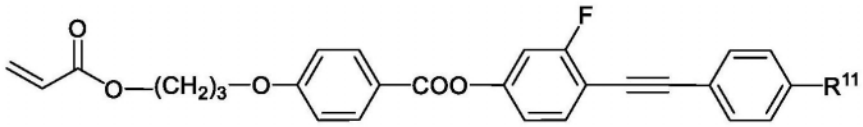
[0270]



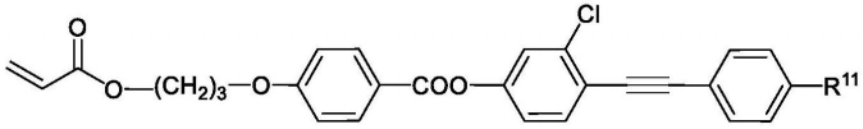
RMTa2-A5



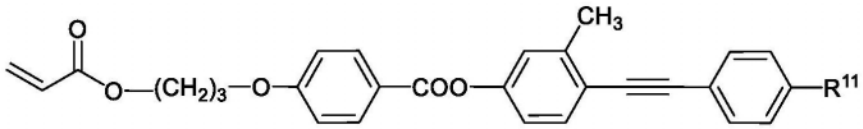
RMTa2-A6

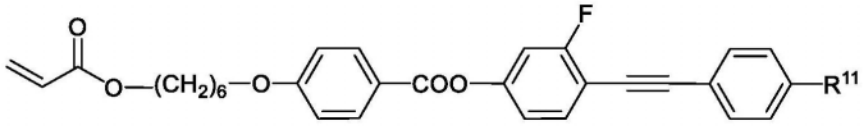


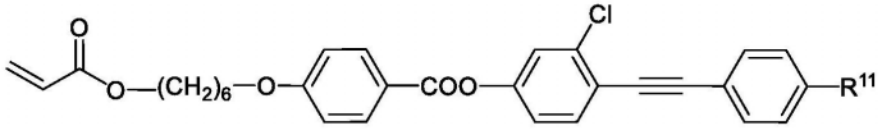
RMTa2-B1

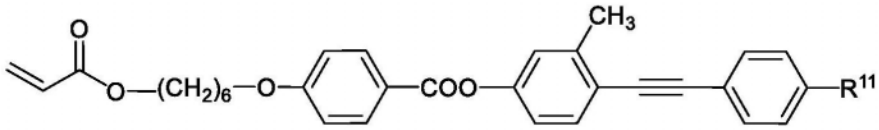


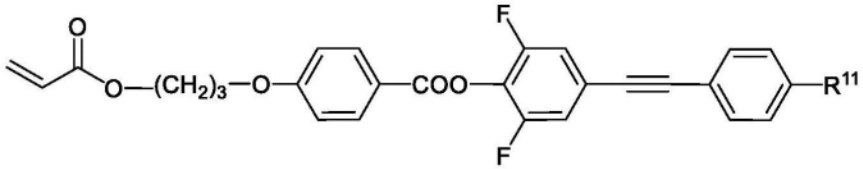
RMTa2-B2


RMTa2-B3

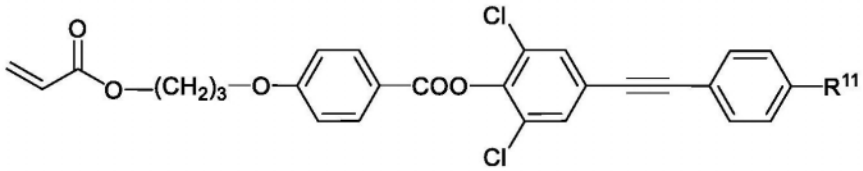

RMTa2-B4

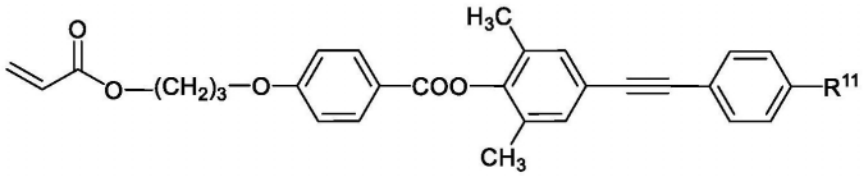

RMTa2-B5

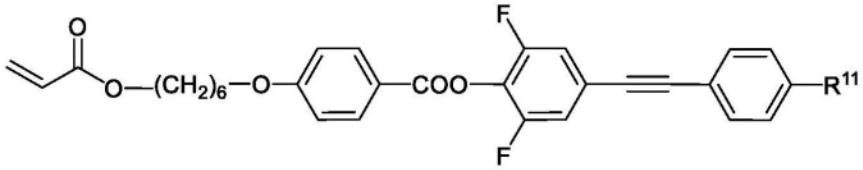

RMTa2-B6

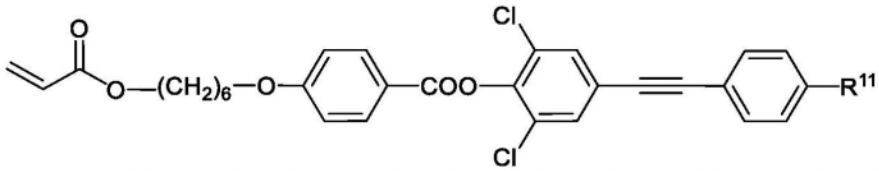

RMTa2-C1

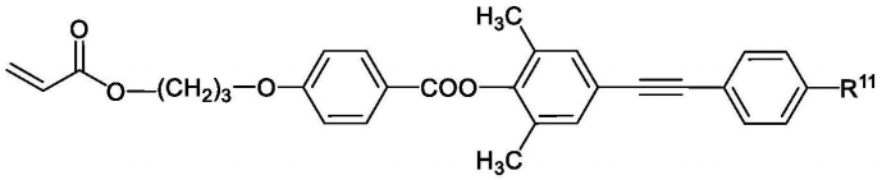
[0271]


RMTa2-C2

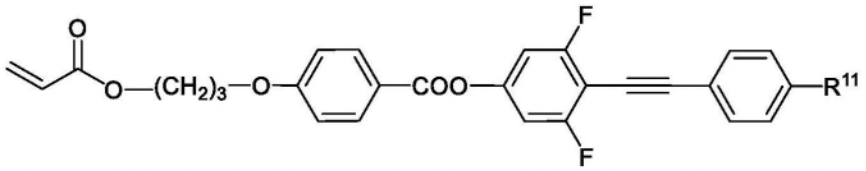

RMTa2-C3


RMTa2-C4

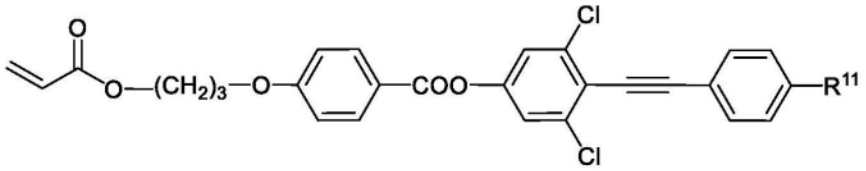

RMTa2-C5



RMTa2-C6

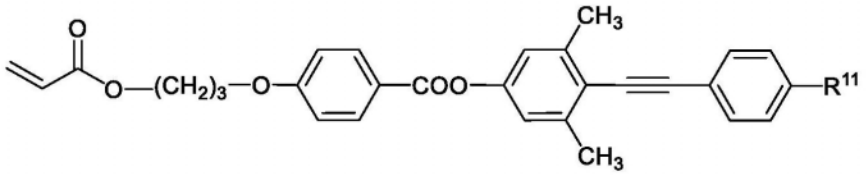


RMTa2-D1

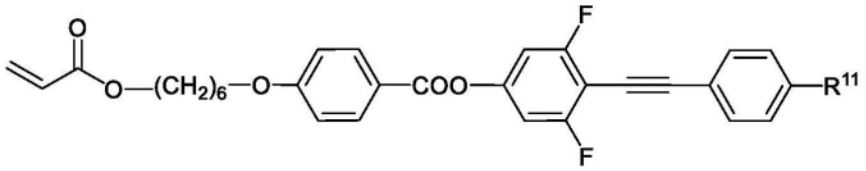


RMTa2-D2

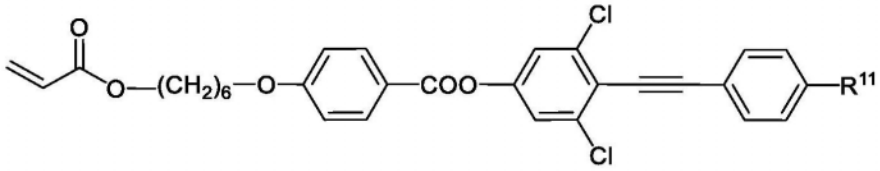
[0272]



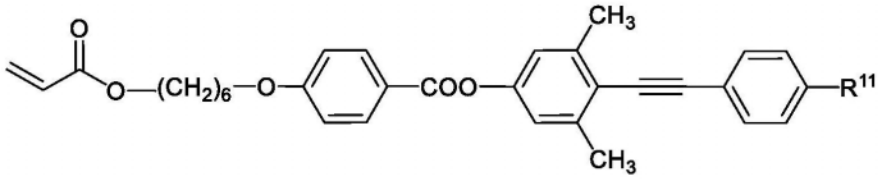
RMTa2-D3



RMTa2-D4



RMTa2-D5

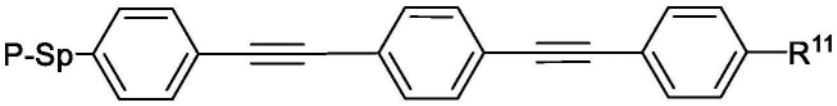


RMTa2-D6

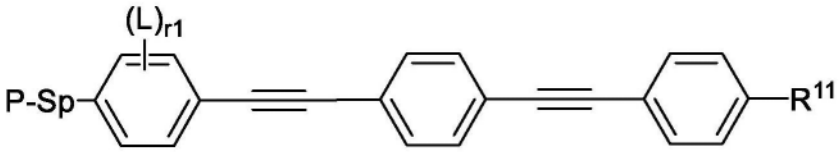
[0273] 其中R^{11}具有如上在式RMT下给出的含义之一,优选R^{11}表示烷基或烷氧基,更优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异丙基或异丁基,特别是甲氧基。

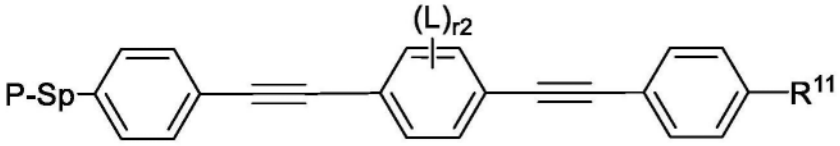
[0274] 优选的式RMTb的化合物是选自式RMTb0至RMTb6的那些

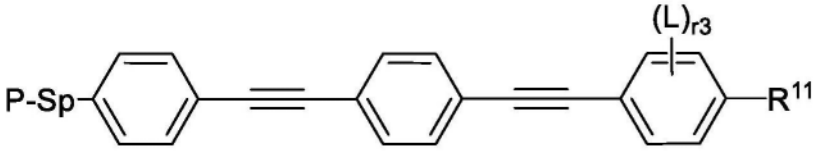
[0275]



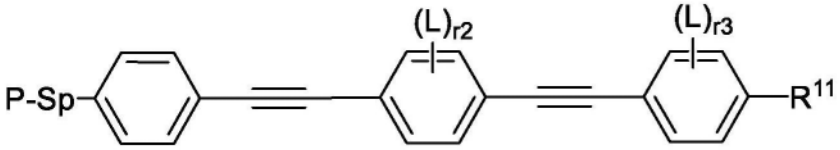
RMTb0

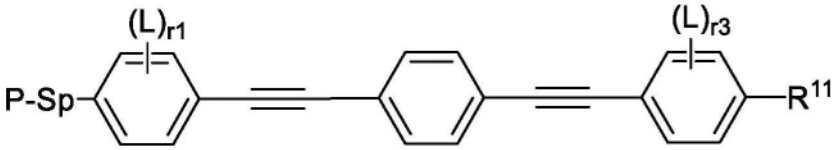

RMTb1

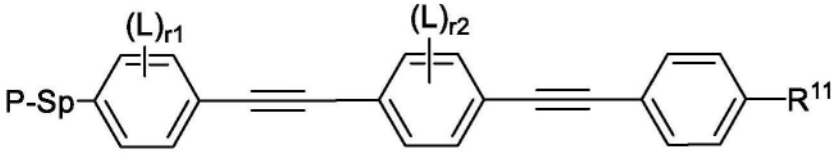

RMTb2


RMTb3

[0276]

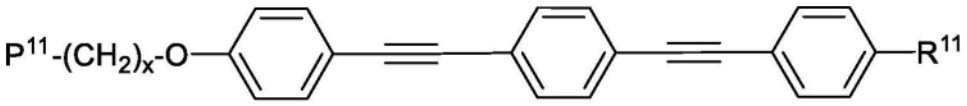

RMTb4


RMTb5

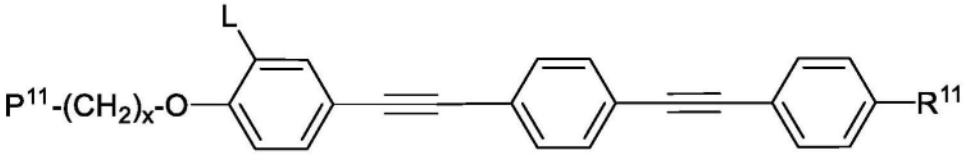

RMTb6

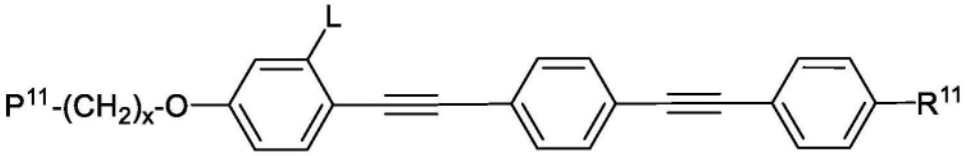
[0277] 其中L,P,Sp和R^{11}如式RMT所定义,r1至r3表示1,2,3或4,优选1或2。

[0278] 优选的式RMTb0至RMTb6的化合物选自下式

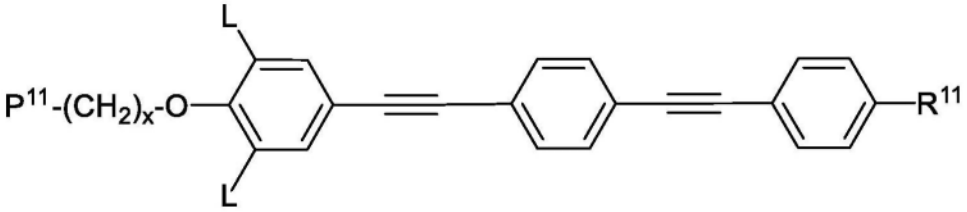

RMTb0-A

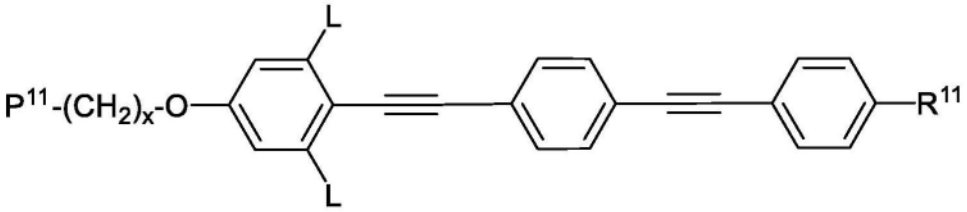
[0279]

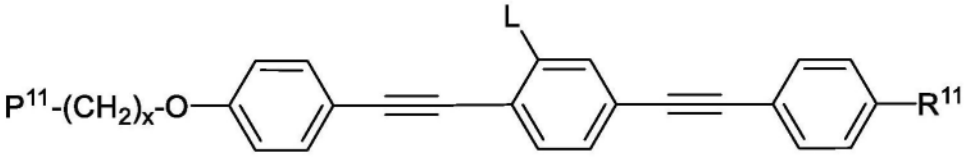

RMTb1-A

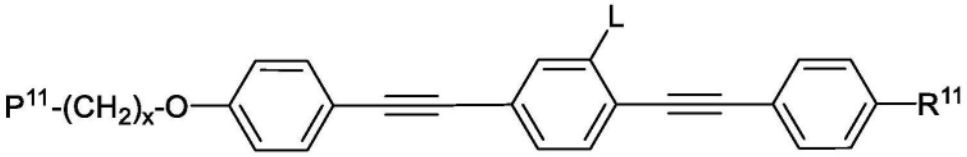

RMTb1-B

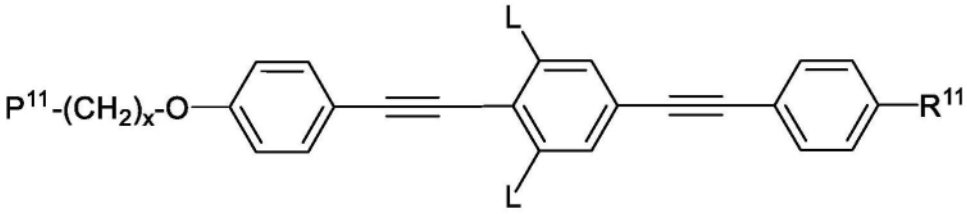
[0280]

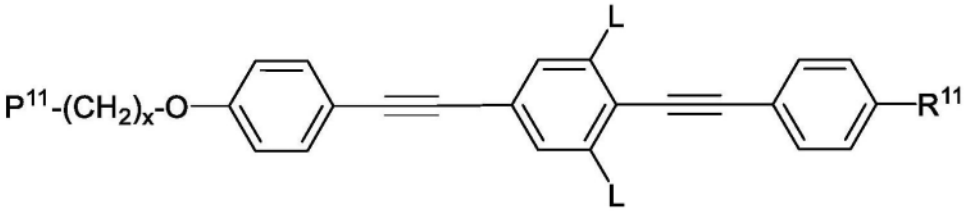

RMTb1-C

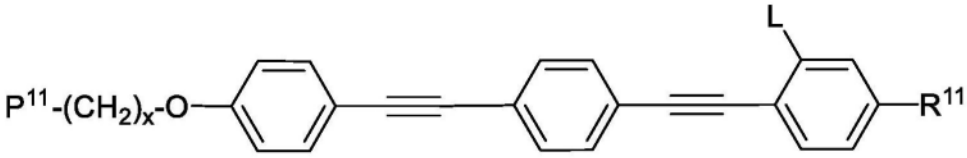

RMTb1-D

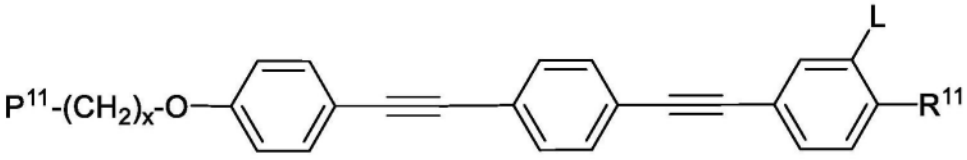

RMTb2-A

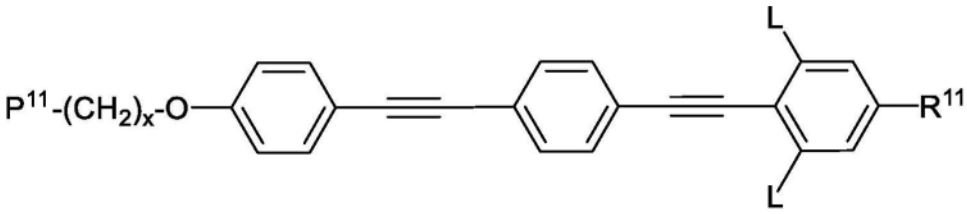

RMTb2-B


RMTb2-C


RMTb2-D

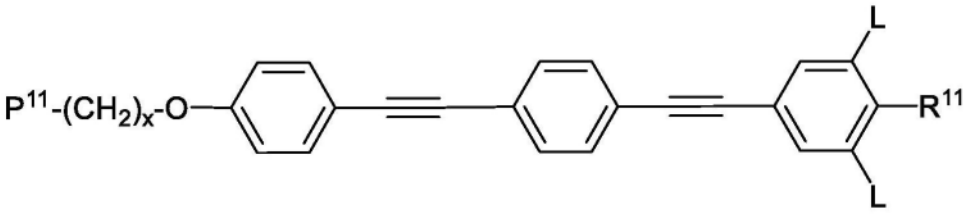

RMTb3-A


RMTb3-B



RMTb3-C

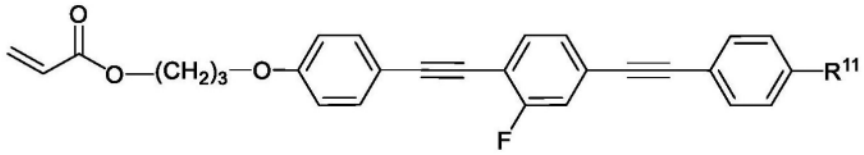
[0281]



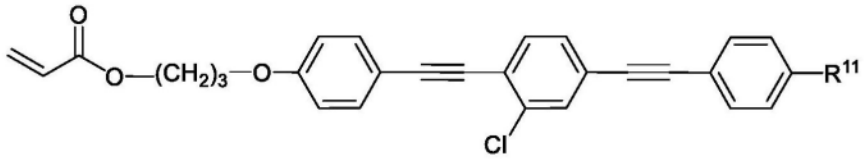
RMTb3-D

[0282] 其中P^{11}表示选自庚二烯基、乙烯氧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、氟丙烯酸酯基、氯丙烯酸酯基、氧杂环丁基和环氧基,并且非常优选表示丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基或氧杂环丁基,尤其是丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基,特别是丙烯酸酯基,并且x是0至12的整数,优选1至8,更优选3、4、5或6,特别是x表示3或6,特别是6,并且R^{11}表示优选具有1至15个C原子的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其更优选地任选地氟代并且L在每次出现时具有如以上式RMT中给出的含义之一。

[0283] 尤其优选的是式RMTb2的化合物,其优选选自下式:

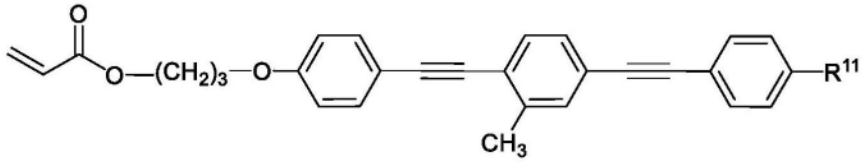


RMTb2-A1

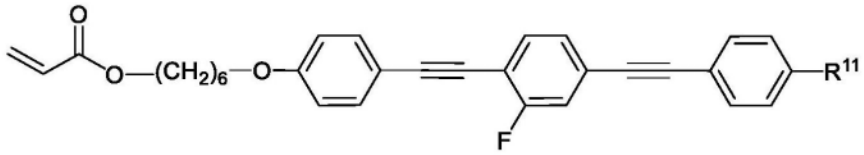


RMTb2-A2

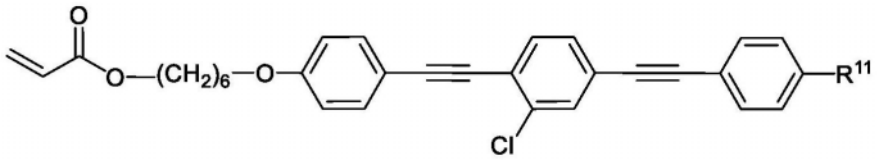
[0284]



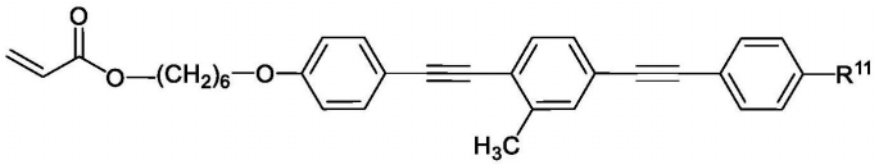
RMTb2-A3



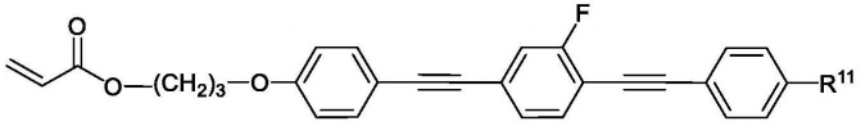
RMTb2-A4



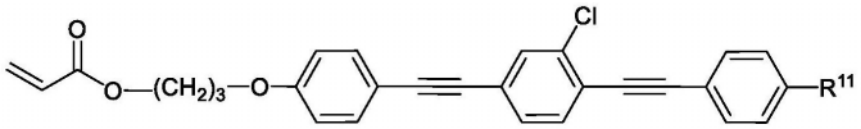
RMTb2-A5



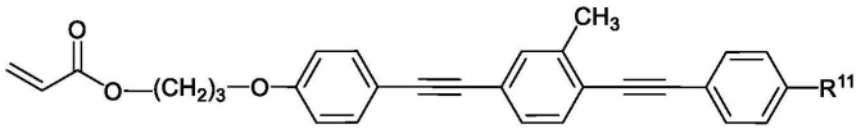
RMTb2-A6



RMTb2-B1

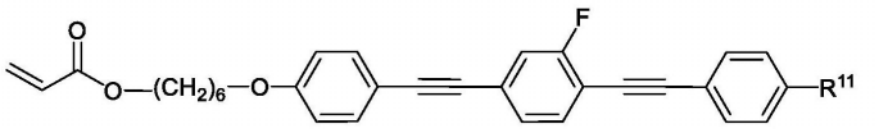


RMTb2-B2

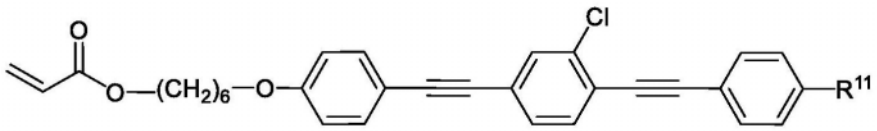


RMTb2-B3

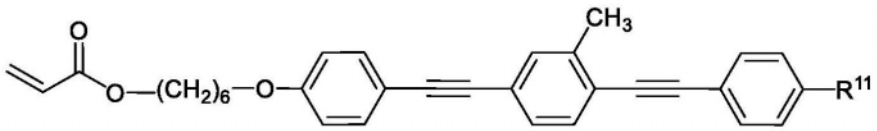
[0285]



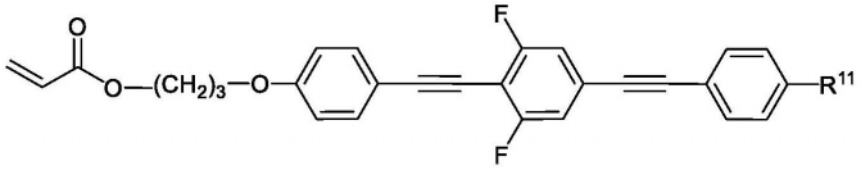
RMTb2-B4



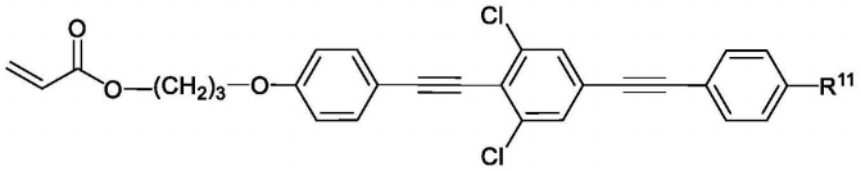
RMTb2-B5



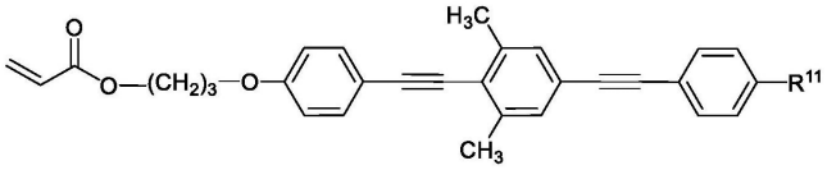
RMTb2-B6



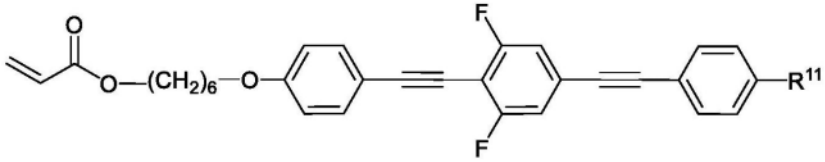
RMTb2-C1



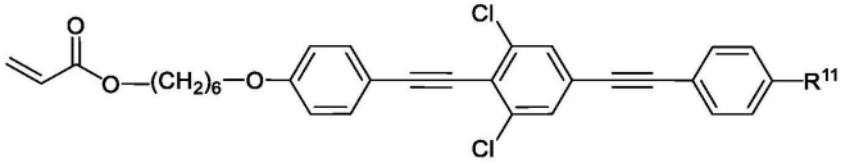
RMTb2-C2



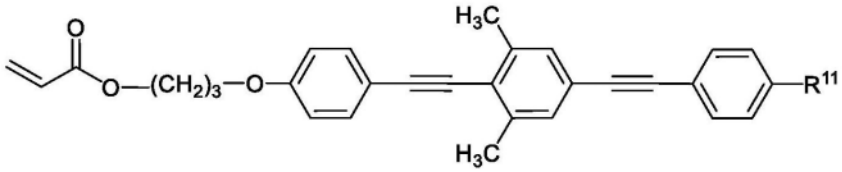
RMTb2-C3



RMTb2-C4

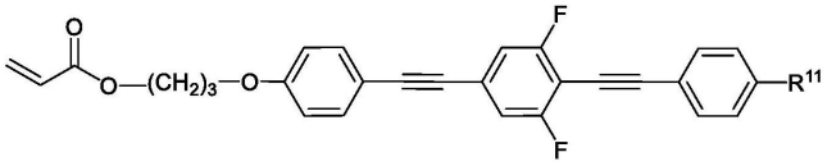


RMTb2-C5

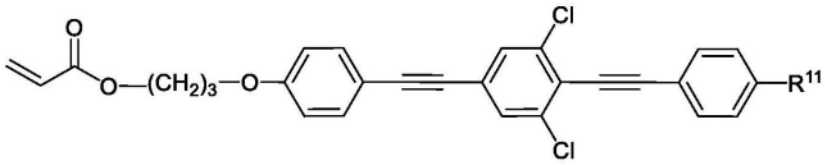


RMTb2-C6

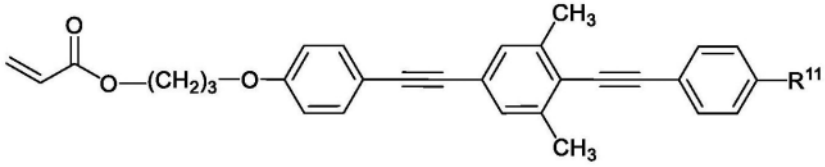
[0286]



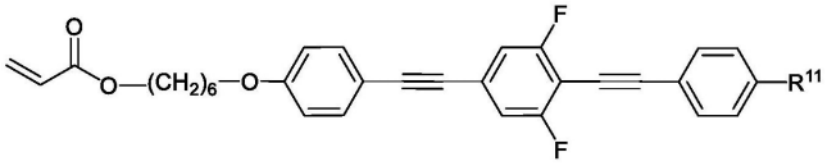
RMTb2-D1



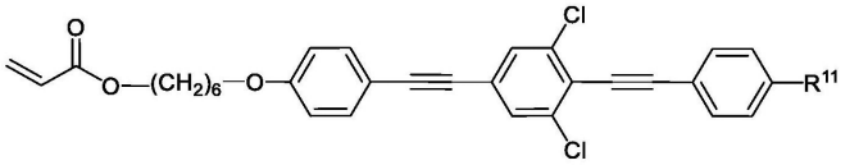
RMTb2-D2



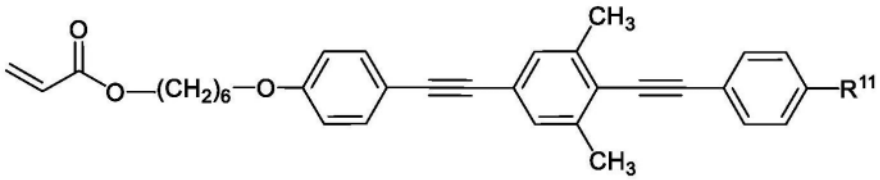
RMTb2-D3



RMTb2-D4



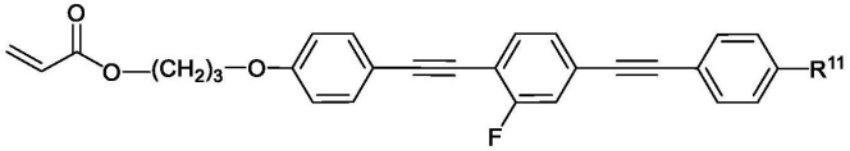
RMTb2-D5

[0287] 

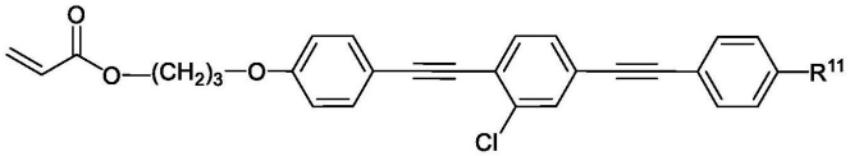
RMTb2-D6

[0288] 其中R^{11}具有如上在式RMT下给出的含义之一。优选R^{11}表示烷基或烷氧基。

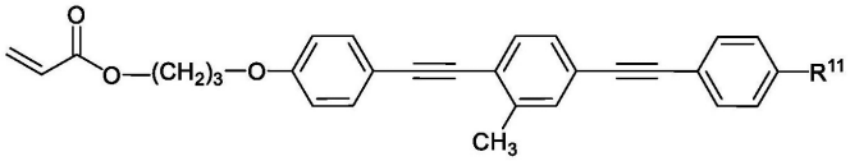
[0289] 进一步优选的是式RMTb2-A1的化合物,其选自下式的化合物,



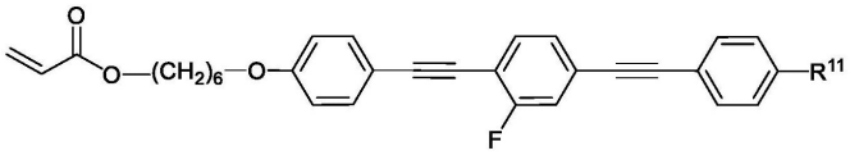
RMTb2-A1



RMTb2-A2

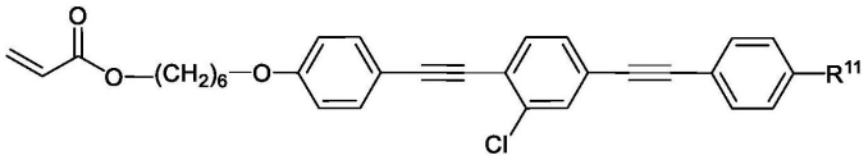


RMTb2-A3

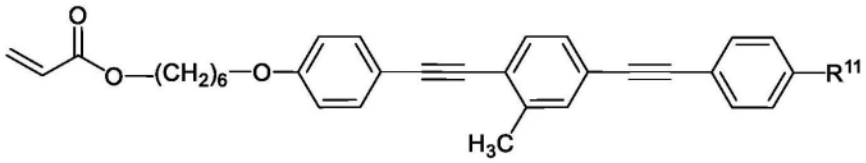


RMTb2-A4

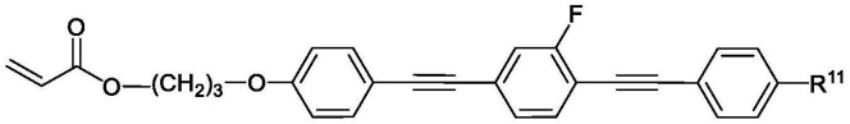
[0290]



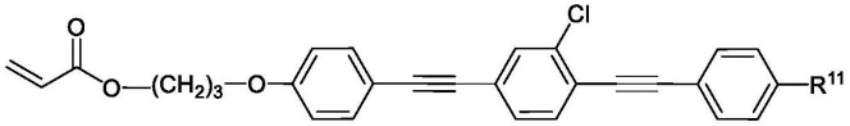
RMTb2-A5



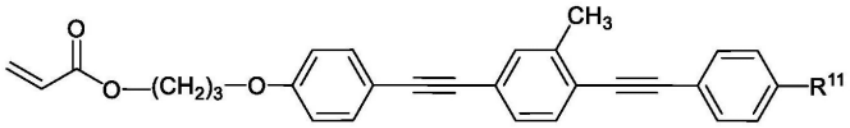
RMTb2-A6

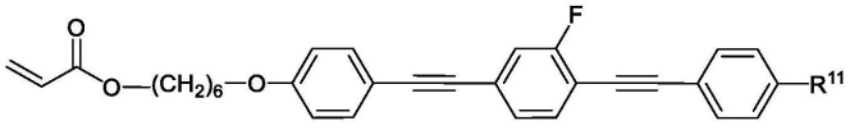


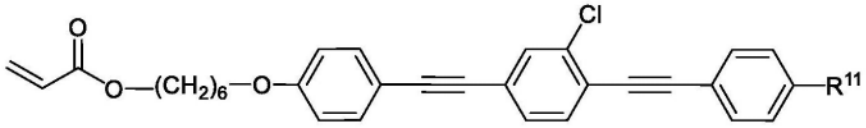
RMTb2-B1

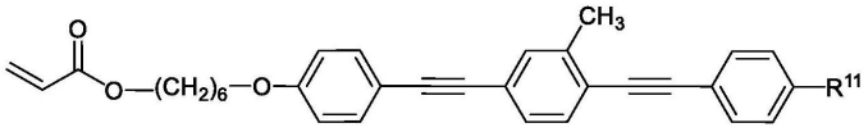


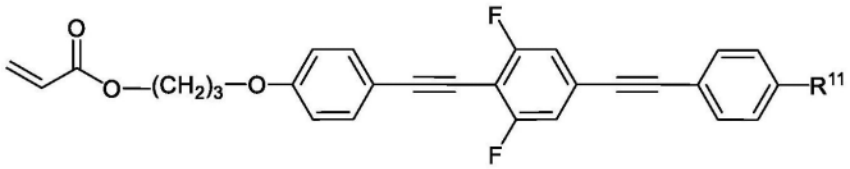
RMTb2-B2


RMTb2-B3

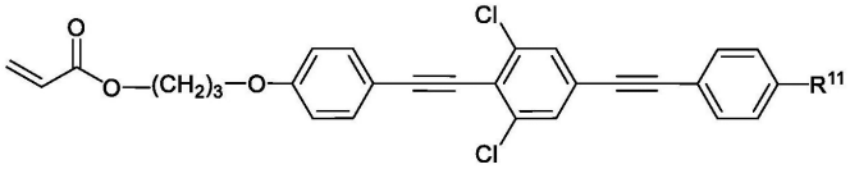

RMTb2-B4

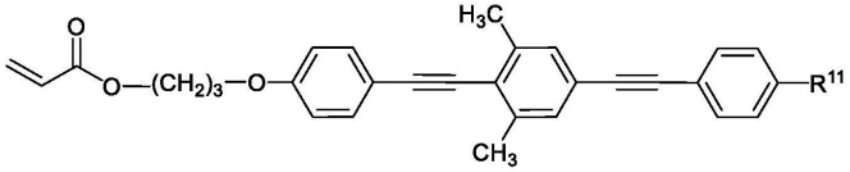

RMTb2-B5

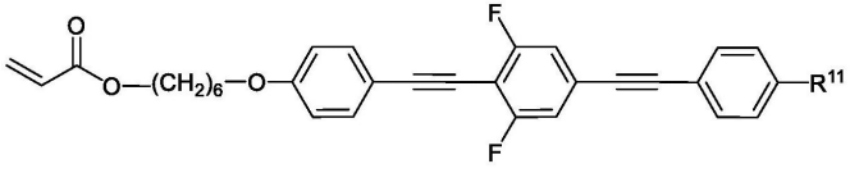

RMTb2-B6

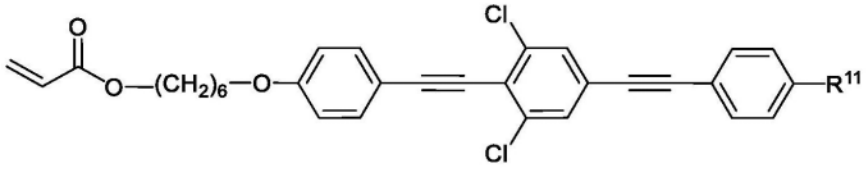

RMTb2-C1

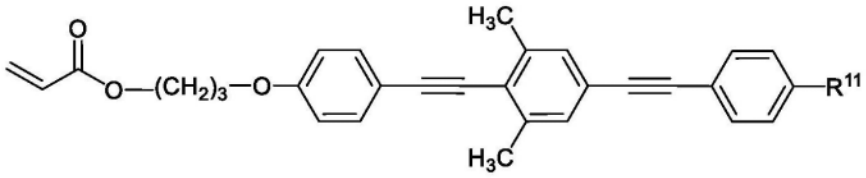
[0291]


RMTb2-C2

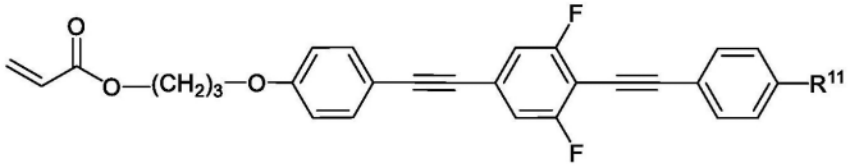

RMTb2-C3


RMTb2-C4

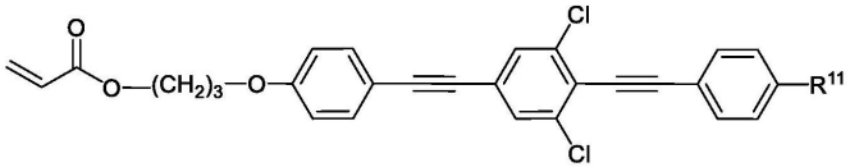

RMTb2-C5



RMTb2-C6

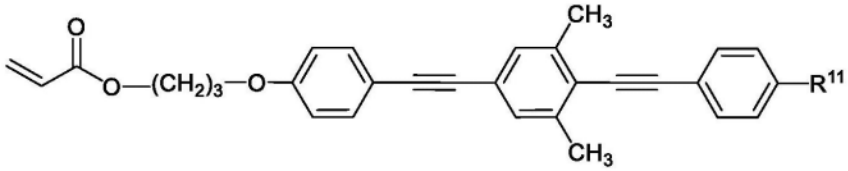


RMTb2-D1

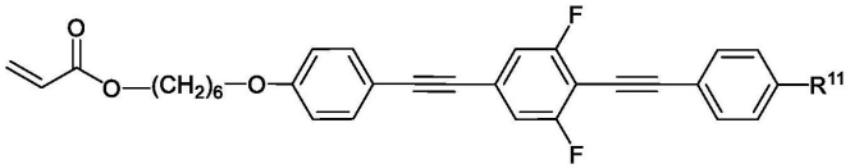


RMTb2-D2

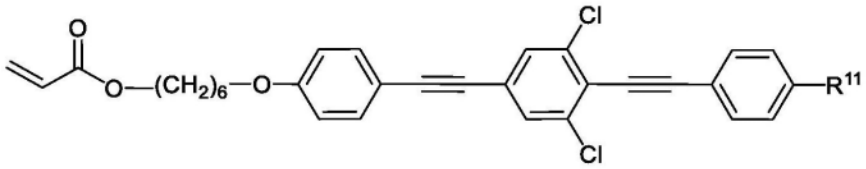
[0292]



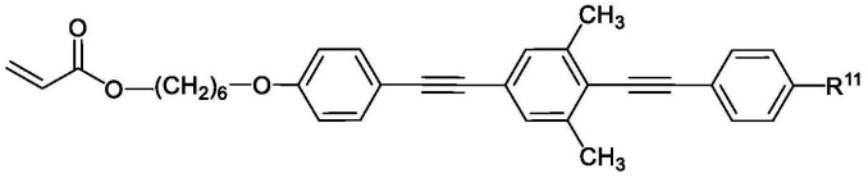
RMTb2-D3



RMTb2-D4



RMTb2-D5



RMTb2-D6

[0293] 其中R^{11}具有如上在式RMT下给出的含义之一,优选R^{11}表示烷基或烷氧基,更优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异丙基或异丁基,特别是甲氧基。

[0294] 优选地,可聚合LC材料包含选自式RMTa2-A3至RMTa2-A6或RMTb2-A3的一种或多种、优选两种或更多种化合物,尤其是可聚合LC材料包含一种或多种式RMTb2-A3的化合物,特别是可聚合LC材料包含式RMTa2-A4和/或RMTa2-A5与RMTb2-A3的化合物的组合。

[0295] 通过在可聚合LC材料中使用一种或多种式RMT化合物,可以有利地增加聚合物膜的双折射率。相应的反射带宽通过以下公式与双折射率相关:

[0296] 带宽=Δn*节距,

[0297] 可以看出,通过增加胆甾醇型聚合物膜的双折射率,可以实现更宽的反射带宽。通

过在可聚合LC材料中利用式RMT的化合物,可显著增宽相应聚合物膜的反射带宽,同时还不会不利地影响膜性质,例如湿膜结晶或反润湿。

[0298] 在可聚合LC材料中,式RMT化合物和其子式化合物的浓度优选为10％至99％,更优选20％至95％,尤其25％至90％。

[0299] 式RMT的化合物可从Merck KGaA,Darmstadt商购获得,或可根据例如在US 6,514,578或US 15/575,415中给出的工序合成。

[0300] 在优选的实施方案中,可聚合LC材料包含一种或多种二反应性或多反应性反应性介晶,其优选选自式DRM

[0301] P^1-Sp^1-MG-Sp^2-P^2 DRM

[0302] 其中

[0303] P^1和P^2彼此独立地表示可聚合基团,

[0304] Sp^1和Sp^2彼此独立地是间隔基团或单键,且

[0305] MG是棒形介晶基团,其优选地选自式MG

[0306] $-(A^1-Z^1)_n-A^2-$ MG

[0307] 其中

[0308] A^1和A^2在多次出现的情形下彼此独立地表示芳香族或脂环族基团,其任选地含有一个或多个选自N、O和S的杂原子,且任选地被L单取代或多取代,

[0309] L是P-Sp-、F、Cl、Br、I、-CN、$-NO_2$、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、$-C(=O)NR^xR^y$、$-C(=O)OR^x$、$-C(=O)R^x$、$-NR^xR^y$、-OH、$-SF_5$、任选地被取代的硅烷基、芳基或杂芳基(具有1至12个、优选地1至6个C原子的),和具有1至12个、优选地1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子任选地被F或Cl替代,

[0310] R^x和R^y彼此独立地表示H或具有1至12个C原子的烷基,

[0311] Z^1在多次出现的情形下彼此独立地表示-O-,-S-,-CO-,-COO-,-OCO-,-S-CO-,-CO-S-,-O-COO-,$-CO-NR^x-$,$-NR^x-CO-$,$-NR^x-CO-NR^y$,$-NR^x-CO-O-$,$-O-CO-NR^x-$,$-OCH_2-$,$-CH_2O-$,$-SCH_2-$,$-CH_2S-$,$-CF_2O-$,$-OCF_2-$,$-CF_2S-$,$-SCF_2-$,$-(CH_2)_{n1}-$,$-CF_2CH_2-$,$-CH_2CF_2-$,$-CF_2CF_2-$,-CH=N-,-N=CH-,-N=N-,$-CH=CR^x-$,$-CY^1=CY^2-$,-C≡C-,-CH=CH-COO-,-OCO-CH=CH-或单键,优选-COO-,-OCO-或单键,

[0312] Y^1和Y^2彼此独立地表示H,F,Cl或CN,

[0313] n为1,2,3或4,优选1或2,最优选2,

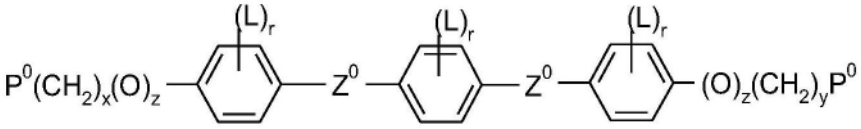
[0314] n1为整数1至10,优选1,2,3或4,

[0315] 然而,条件是式RMT的化合物从式DRM的化合物中排除。

[0316] 优选的基团A^1和A^2包括,但不限于,呋喃、吡咯、噻吩、噁唑、噻唑、噻二唑、咪唑、亚苯基、亚环己基、双亚环辛基、亚环己烯基、吡啶、嘧啶、吡嗪、甘菊环、茚满、芴、萘、四氢化萘、蒽、菲和二噻吩并噻吩,其全部为未取代的或被1、2、3或4个如上所述的基团L取代。

[0317] 特别优选的基团A^1和A^2选自1,4-亚苯基、吡啶-2,5-二基、嘧啶-2,5-二基、噻吩-2,5-二基、萘-2,6-二基、1,2,3,4-四氢化-萘-2,6-二基、茚满-2,5-二基、双亚环辛基或1,4-亚环己基,其中一个或两个不相邻的CH_2基团任选被O和/或S替代,其中这些基团为未取代的或被1、2、3或4个如上所述的基团L取代。

[0318] 式DRM的优选RM选自式DRMa

[0319] 

DRMa

[0320] 其中

[0321] P^0在多次出现的情形下彼此独立地是可聚合基团,优选地是丙烯酰基、甲基丙烯酰基、氧杂环丁基、环氧基、乙烯基、庚二烯基、乙烯基氧基、丙烯基醚基或苯乙烯基,

[0322] Z^0是-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-、-CF_2O-、-OCF_2-、-C≡C-、-CH=CH-,-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-或单键,

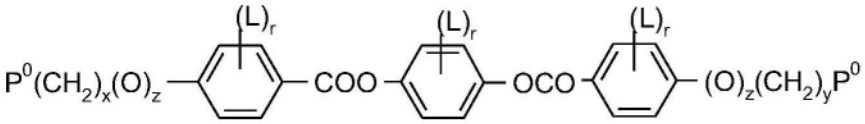
[0323] L在每次出现时相同或不同地具有针对式DRM中的L所给的含义之一,且优选地在多次出现的情形下彼此独立地选自F、Cl、CN或具有1至5个C原子的任选地卤代的烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,

[0324] r是0、1、2、3或4,

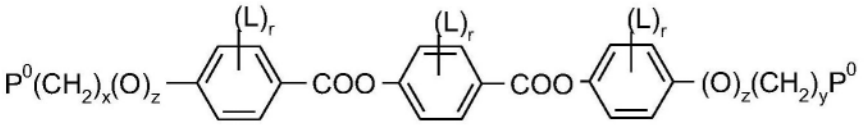
[0325] x和y彼此独立地为0或1至12的相同或不同的整数,

[0326] z是0或1,且若相邻的x或y是0,则z是0。

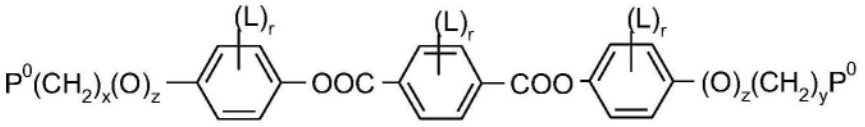
[0327] 非常优选的式DRM的RM选自下式:



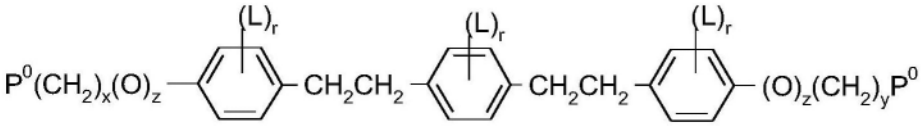
DRMa1



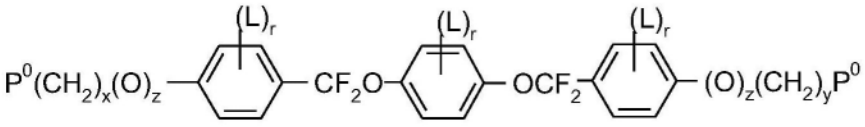
DRMa2

[0328] 

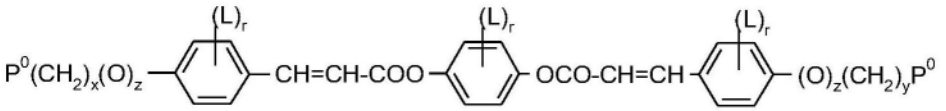
DRMa3

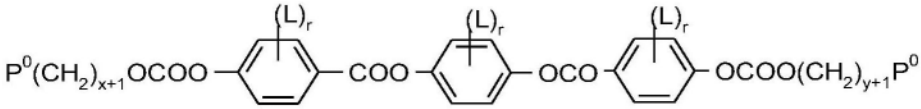


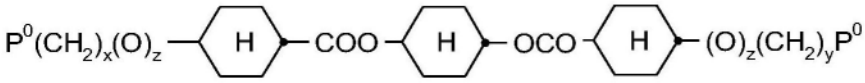
DRMa4



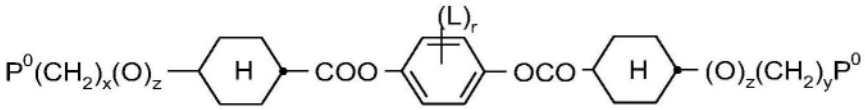
DRMa5

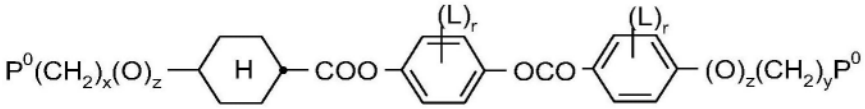

DRMa6

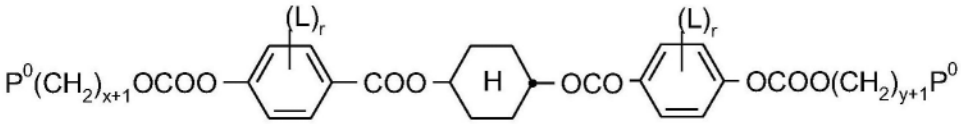

DRMa7


DRMb

[0329]


DRMc


DRMd


DRMe

[0330] 其中P^0、L、r、x、y和z是如式DRMa中所定义。

[0331] 尤其优选的是式DRMa1、DRMa2和DRMa3的化合物,特别是具有式DRMa1的那些。

[0332] RM混合物中二反应性或多反应性RM(优选地具有式DRM和其子式的那些)的浓度优选地为1%至90%,非常优选地10%至80%。

[0333] 在另一实施方案中,RM混合物包含一种或多种单反应性RM。这些额外的单反应性RM优选地选自式MRM:

[0334] P^1-Sp^1-MG-R MRM

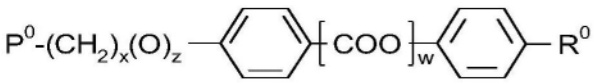
[0335] 其中P^1、Sp^1和MG具有式DRM中所给出的含义,

[0336] R表示P-Sp-、F、Cl、Br、I、-CN、-NO_2、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR^xR^y、-C(=O)X、-C(=O)OR^x、-C(=O)R^y、-NR^xR^y、-OH、-SF_5、任选地被取代的硅烷基、具有1至12个、优选地1至6个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基,其中一个或多个H原子任选地被F或Cl替代,

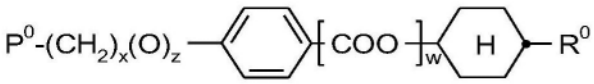
[0337] X是卤素,优选地F或Cl,且

[0338] R^x和R^y彼此独立地为H或具有1至12个C原子的烷基,然而,条件是式RMT的化合物从式MRM的化合物中排除。

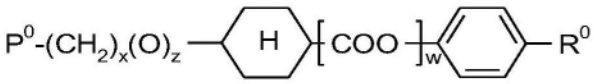
[0339] 优选式MRM的化合物选自下式。



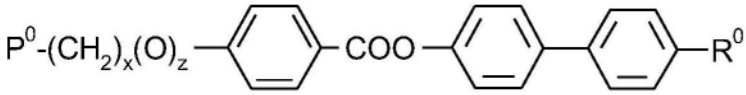
MRM1



MRM2

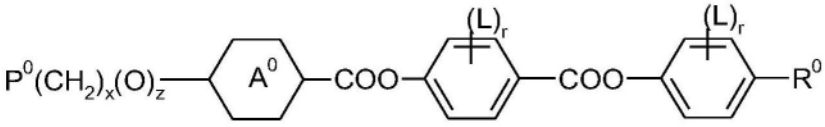


MRM3

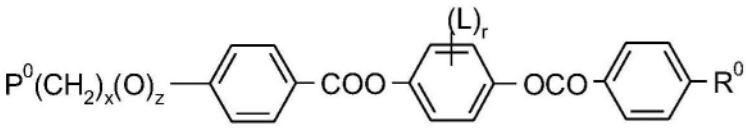


MRM4

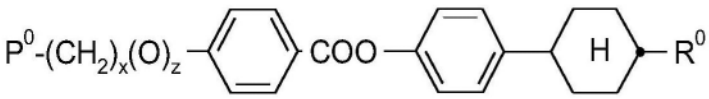
[0340]



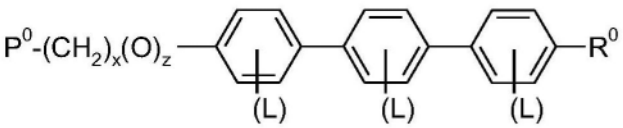
MRM5



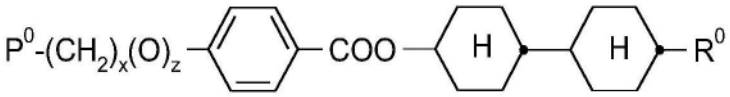
MRM6



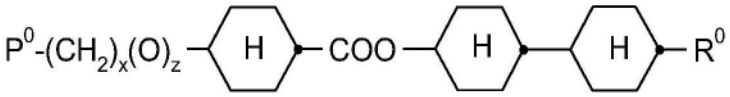
MRM7



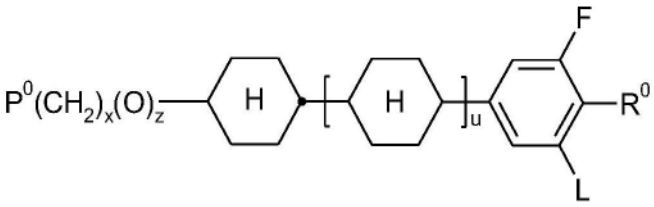
MRM8



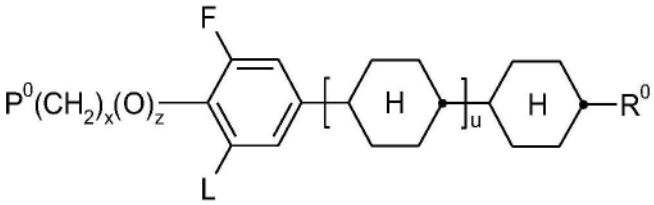
MRM9



MRM10

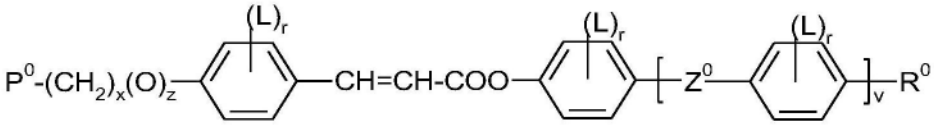


MRM11

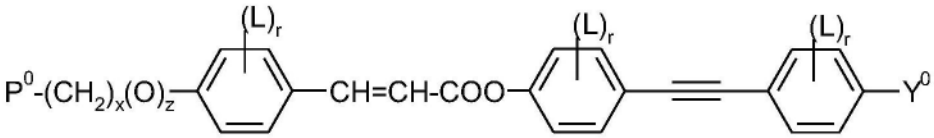


MRM12

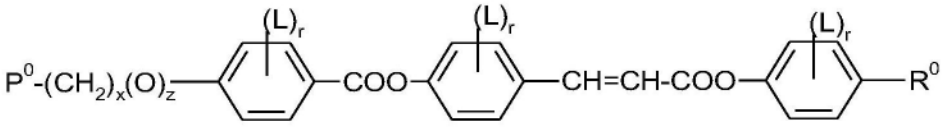
[0341]



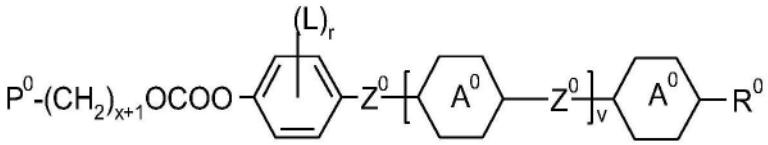
MRM13



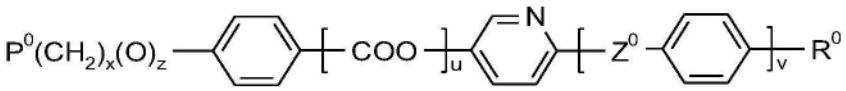
MRM14

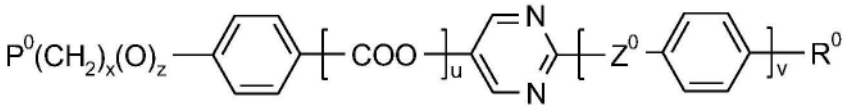


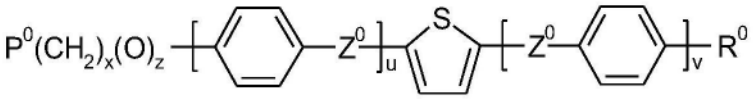
MRM15

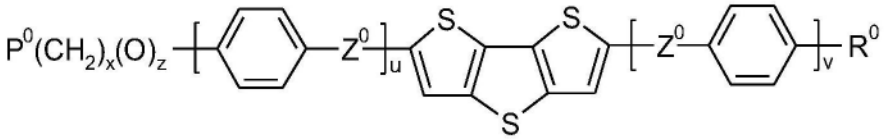


MRM16

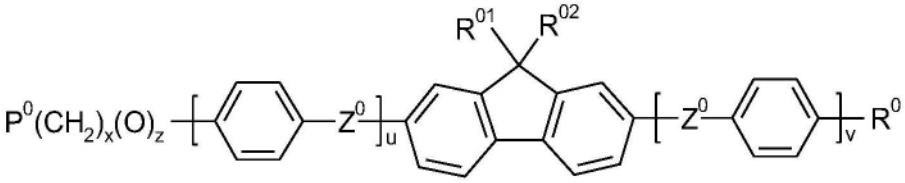

MRM17

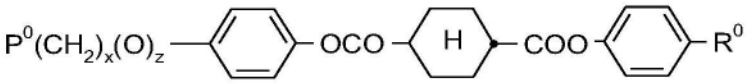

MRM18

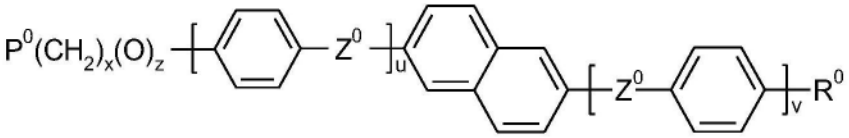

MRM19

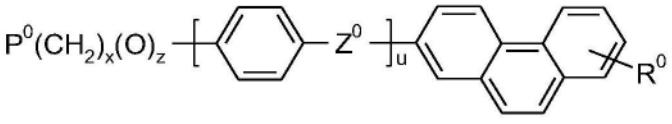

MRM20

[0342]


MRM21


MRM22


MRM23


MRM24

[0343] 其中P^0、L、r、x、y和z是如式DRMa中所定义，

[0344] R^0是具有1或多个、优选地1至15个C原子的烷基、烷氧基、硫代烷基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基或表示Y^0或P-$(CH_2)_y$-$(O)_z$-，

[0345] X^0是-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-COO-、-CO-NR^{01}-、-NR^{01}-CO-、-NR^{01}-CO-NR^{01}-、-OCH_2-、-CH_2O-、-SCH_2-、-CH_2S-、-CF_2O-、-OCF_2-、-CF_2S-、-SCF_2-、-CF_2CH_2-、-CH_2CF_2-、-CF_2CF_2-、-CH=N-、-N=CH-、-N=N-、-CH=CR^{01}-、-CF=CF-、-C≡C-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或单键，

[0346] Y^0是F、Cl、CN、NO_2、OCH_3、OCN、SCN、SF_5或具有1至4个C原子的单氟代、寡氟代或多氟代烷基或烷氧基，

[0347] Z^0是-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-、-CF_2O-、-OCF_2-、-CH=CH-，-OCO-CH=CH-、-CH=CH-COO-或单键，

[0348] A^0在多次出现的情形下彼此独立地为未经取代或被1个、2个、3个或4个基团L取代的1,4-亚苯基，或反式-1,4-亚环己基，

[0349] $R^{01,02}$彼此独立地为H、R^0或Y^0，

[0350] u和v彼此独立地为0、1或2，

[0351] w是0或1，

[0352] 且其中苯环和萘环可另外被一个或多个相同或不同基团L取代。

[0353] 尤其优选的是式MRM1、MRM2、MRM3、MRM4、MRM5、MRM6、MRM7的化合物，特别是具有式MRM1、MRM4、MRM6和MRM7的那些。

[0354] 可聚合LC材料中所有单反应性RM(包括具有式RMT的那些)的浓度优选地均为1％至80％，非常优选地5％至50％。

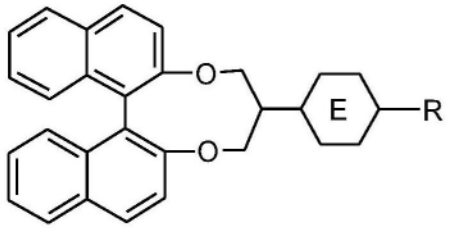
[0355] 在式DRM、MRM和其优选子式中，L优选地选自F、Cl、CN、NO_2或具有1至12个C原子的直链或支链烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基(其中烷基任选地被全氟代)，或P-Sp-。

[0356] 非常优选地L选自F、Cl、CN、NO_2、CH_3、C_2H_5、$C(CH_3)_3$、$CH(CH_3)_2$、$CH_2CH(CH_3)C_2H_5$、OCH_3、OC_2H_5、$COCH_3$、COC_2H_5、$COOCH_3$、$COOC_2H_5$、CF_3、OCF_3、$OCHF_2$、OC_2F_5或P-Sp-，特别是F、Cl、CN、CH_3、C_2H_5、$C(CH_3)_3$、$CH(CH_3)_2$、OCH_3、$COCH_3$或OCF_3，最优选地F、Cl、CH_3、$C(CH_3)_3$、OCH_3或$COCH_3$或P-Sp-。

[0357] 优选地，根据本发明的可聚合LC材料包含一种或多种手性化合物。这些手性化合物可为非介晶化合物或介晶化合物。另外，这些手性化合物无论是介晶或非介晶均可为非反应性、单反应性或多反应性。

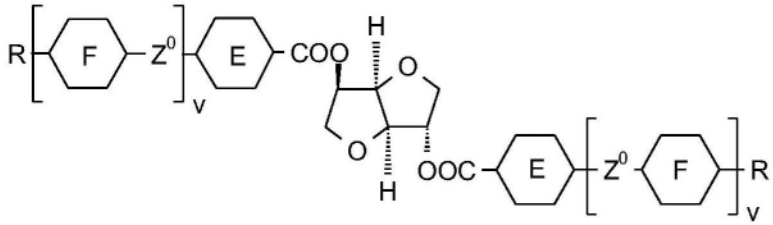
[0358] 优选地，所用手性化合物各自单独或彼此组合的具有20μm^{-1}或更大、优选地40μm^{-1}或更大、更优选地在60μm^{-1}或更大的范围内、最优选地在80μm^{-1}或更大至260μm^{-1}的范围内、特别是公开于WO 98/00428中的那些的螺旋扭曲力($IHTP_{总}I$)的绝对值。

[0359] 优选地，不可聚合手性化合物选自式C-I至C-III化合物，

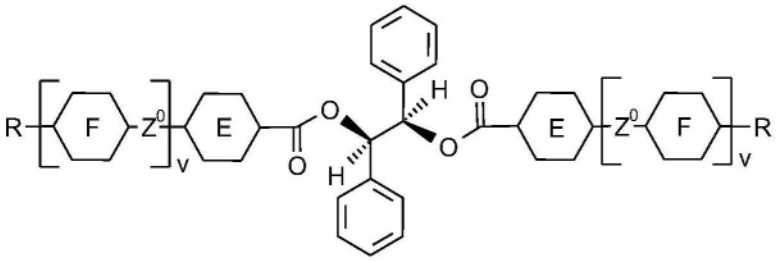


C-I

[0360]



C-II



C-III

[0361] 后者包括相应的(S,S)对映异构体,

[0362] 其中E和F各自独立地为1,4-亚苯基或反式-1,4-亚环已基,v是0或1,Z^0是-COO-、-OCO-、-CH_2CH_2-或单键,且R是具有1至12个C原子的烷基、烷氧基或烷酰基。

[0363] 尤其优选的可聚合LC材料包含一种或多种手性化合物,该化合物不一定必须显示液晶相。

[0364] 式C-II化合物和其合成描述于WO98/00428中。尤其优选的是如下表D中所显示的化合物CD-1。式C-III化合物和其合成描述于GB 2 328 207中。

[0365] 此外,通常使用的手性化合物是例如市售的R/S-5011、CD-1、R/S-811和CB-15(来自Merck KGaA,Darmstadt,Germany)。

[0366] 上文所提及的手性化合物R/S-5011和CD-1和(其他)式C-I、C-II和C-III的化合物展现非常高的螺旋扭曲力(HTP),且因此尤其可用于本发明的目的。

[0367] 可聚合LC材料优选地包含1至5种、特别是1至3种、非常优选地1种或2种手性化合物,优选地选自上文式C-II、特别是CD-1和/或式C-III和/或R-5011或S-5011,非常优选地,手性化合物是R-5011、S-5011或CD-1。

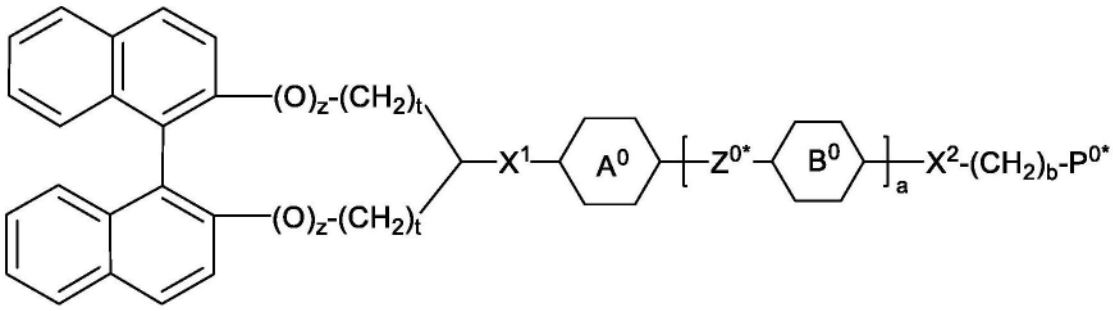
[0368] 优选地,可聚合LC材料包含一种或多种非反应性手性化合物和/或一种或多种反应性手性化合物,该化合物优选地选自单反应性和/或多反应性手性化合物。

[0369] 适合的介晶反应性手性化合物优选地包含一个或多个环要素,该环要素是通过直接键或经由连接基团连接在一起,且其中这些环要素中的两者任选地可彼此直接连接或经由连接基团连接,该连接基团与所提及连接基团可相同或不同。环要素优选地选自4元环、5

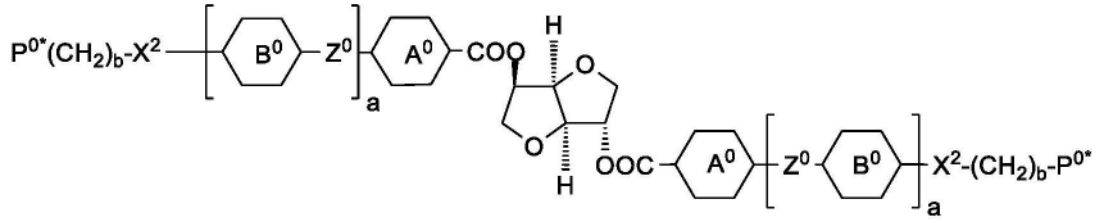
元环、6元环或7元环,优选地5元环或6元环。

[0370] 优选的单反应性手性化合物选自式CRMa至CRMc化合物。

[0371]

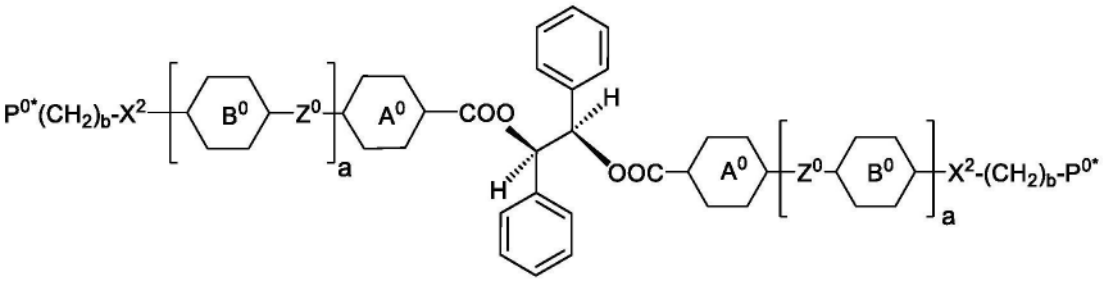


CRMa



CRMb

[0372]



CRMc

[0373] 其中

[0374] P^{0*}表示可聚合基团P,

[0375] Sp^{*}表示间隔基团Sp,

[0376] A^{0}和B^{0}在多次出现的情形下彼此独立地为未经取代或被1个、2个、3个或4个如上文所定义的基团L取代的1,4-亚苯基,或反式-1,4-亚环已基,

[0377] X^{1}和X^{2}彼此独立地为-O-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-或单键,

[0378] Z^{0*}在多次出现的情形下彼此独立地为-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、$-OCH_2-$、$-CH_2O-$、$-CF_2O-$、$-OCF_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-(CH_2)_4-$、$-CF_2CH_2-$、$-CH_2CF_2-$、$-CF_2CF_2-$、-C≡C-、-CH=CH-、-CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-或单键,

[0379] t彼此独立地为0、1、2或3,

[0380] a为0、1或2,

[0381] b是0或1至12的整数,

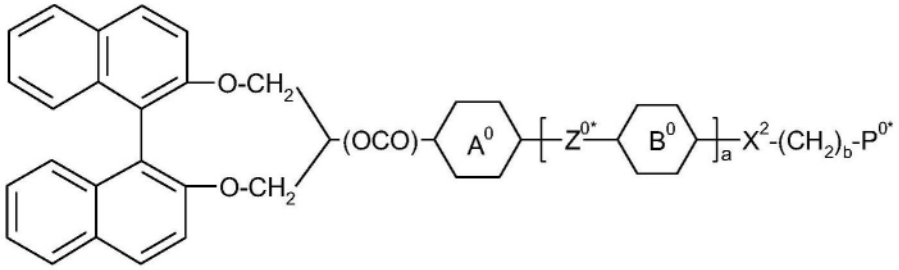
[0382] z是0或1,

[0383] 且其中式CRMa中的萘环可另外经一个或多个相同或不同基团L取代,

[0384] 其中

[0385] L彼此独立地为F、Cl、CN、具有1至5个C原子的卤代烷基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、烷基羰氧基或烷氧基羰氧基。

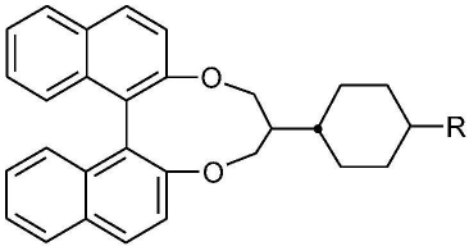
[0386] 式CRMa化合物优选地选自式CRMa-1化合物。

[0387] 

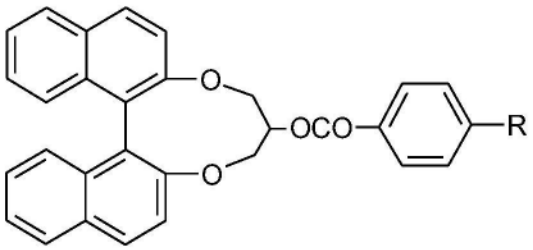
CRMa-1

[0388] 其中X^2,A^0,B^0,Z^{0*},P^{0*}和b具有式CRMa中所给出的含义或上下文所给出的优选含义之一,且(OCO)表示-O-CO-或单键。

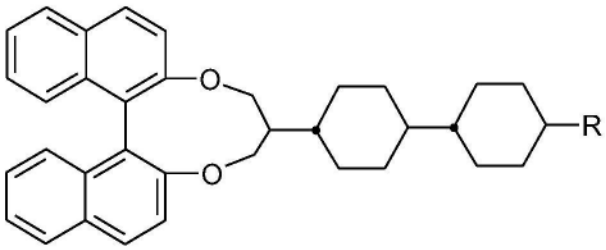
[0389] 尤其优选的式CRM的化合物选以下子式:



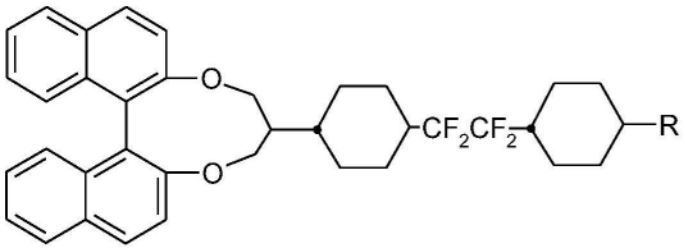
CRMa-1a

[0390] 

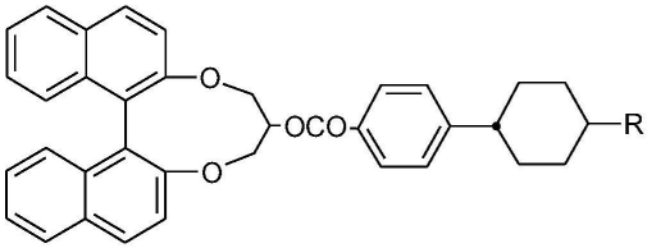
CRMa-1b



CRMa-1c

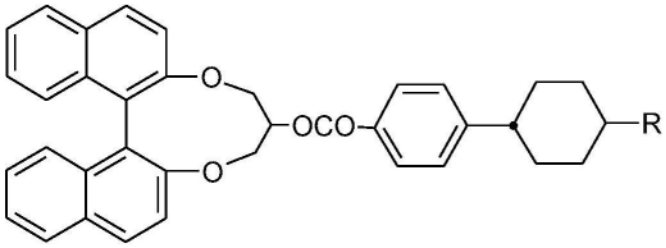


CRMa-1d

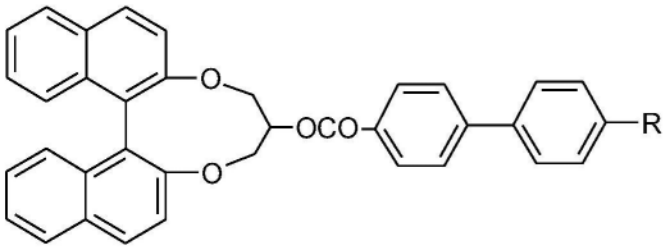


CRMa-1e

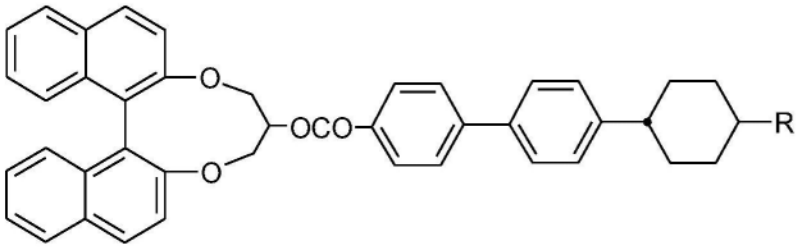
[0391]



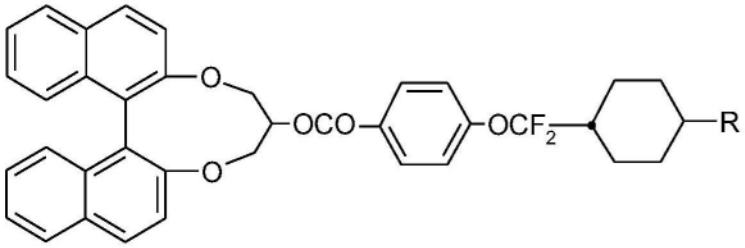
CRMa-1f



CRMa-1g

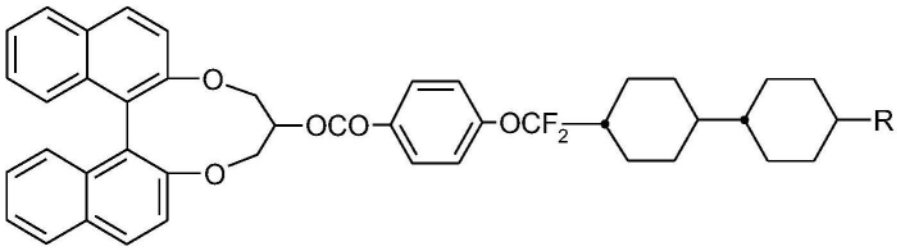


CRMa-1h



CRMa-1i

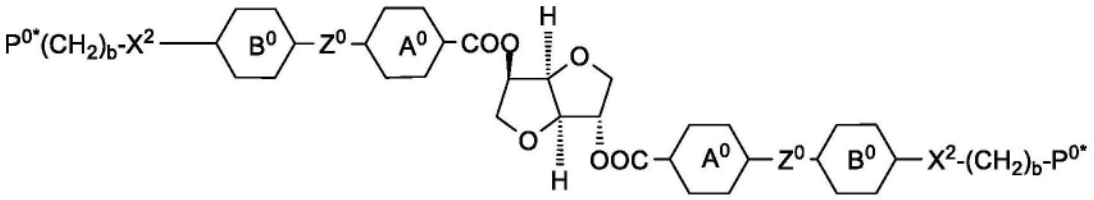
[0392]



CRMa-1j

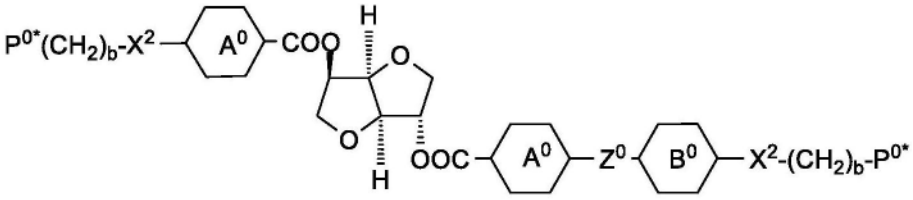
[0393] 其中R是如式CRM-a中所定义的-X^2-$(CH_2)_x$-P^{0*},且苯环和萘环未被取代或被1个、2个、3个或4个如上下文所定义的基团L取代。

[0394] 式CRMb的化合物优选选自式CRMb-1至CRMb-3的化合物,

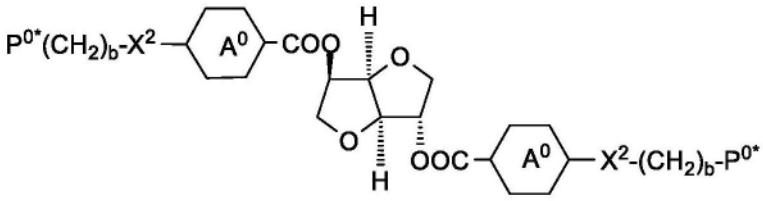


CRMb-1

[0395]



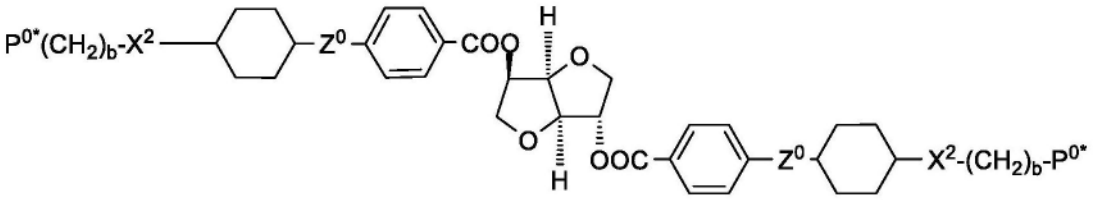
CRMb-2



CRMb-3

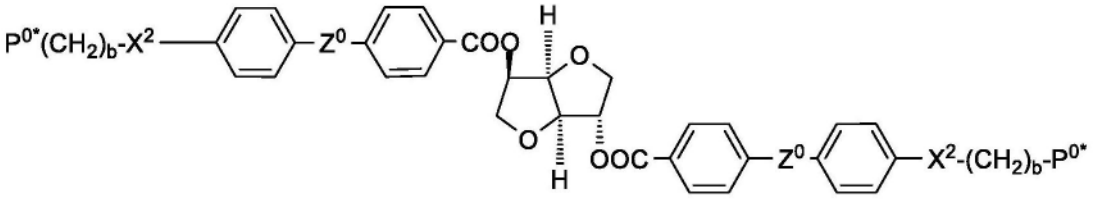
[0396] 其中X^2,A^0,B^0,Z^{0*},P^{0*}和b具有式CRMa中给出的含义或上下文给出的优选含义之一。

[0397] 优选的式CRMb-1的化合物优选选自式CRMb-1a和CRMb-1b的化合物,



CRMb-1a

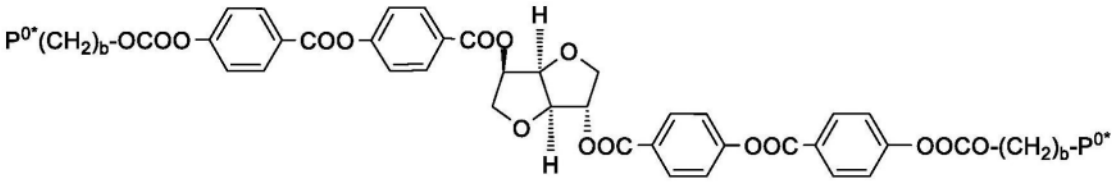
[0398]



CRMb-1b

[0399] 其中X^2,Z^{0*},P^{0*}和b具有式CRMa中给出的含义或上下文给出的优选含义之一。优选在式CRMb-1a和CRMb-1b的化合物中,Z^0表示OCOO,COO,OCO或单键。优选在式CRMb-1a和CRMb-1b的化合物中,X^2表示OCOO,OCO,COO或单键。优选的是式CRMb-1b的化合物,其选自以下化合物,

[0400]



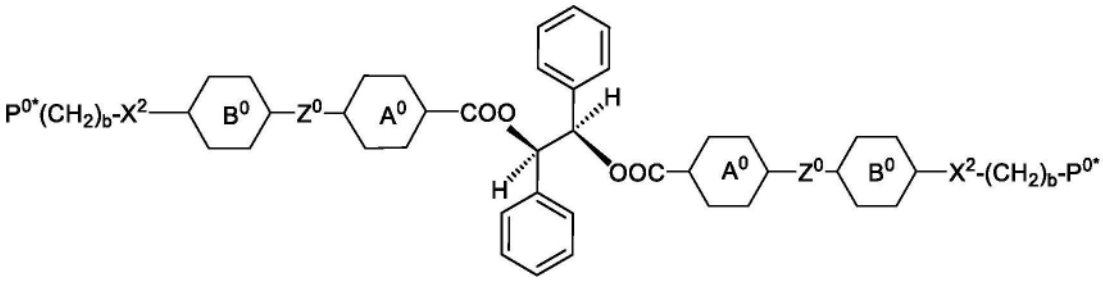
CRMb-1bI

[0401] 其中P^{0*}和b具有式CRMa中给出的含义或上下文给出的优选含义之一。

[0402] 其中P^{0*}在每次出现时表示丙烯酸酯基并且b在每次出现时表示4的化合物CRMb-1bI是特别优选的并且可以商品名LC756从德国BASF商购获得。

[0403] 式CRMc的化合物优选选自式CRMc-1的化合物,

[0404]

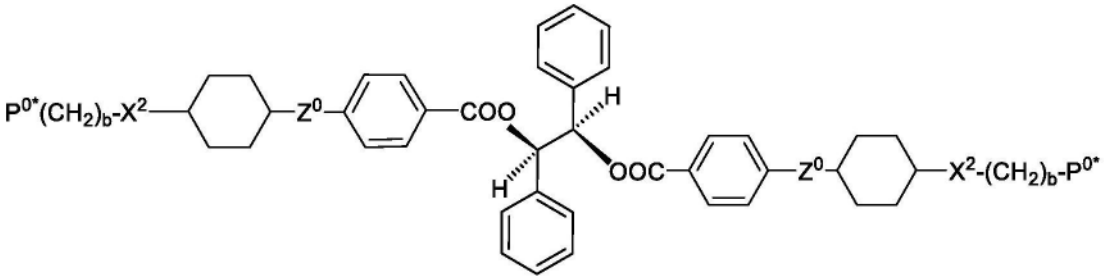


CRMc-1

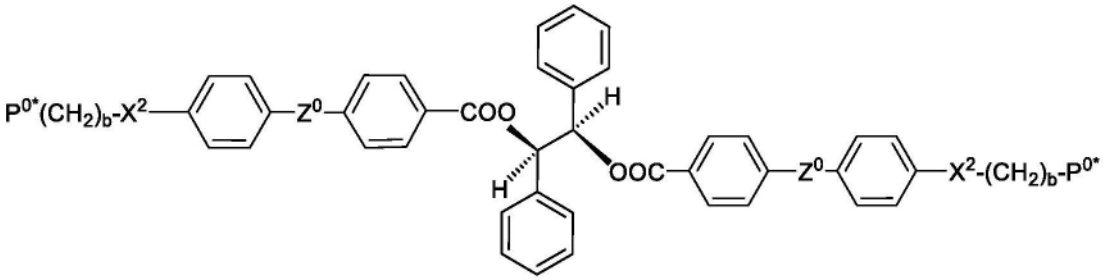
[0405] 其中X^2,A^0,B^0,Z^{0*},P^{0*}和b具有式CRMa中给出的含义或上下文给出的优选含义之一。

[0406] 优选的式CRMc-1的化合物优选选自式CRMc-1a和CRMc-1b的化合物,

[0407]



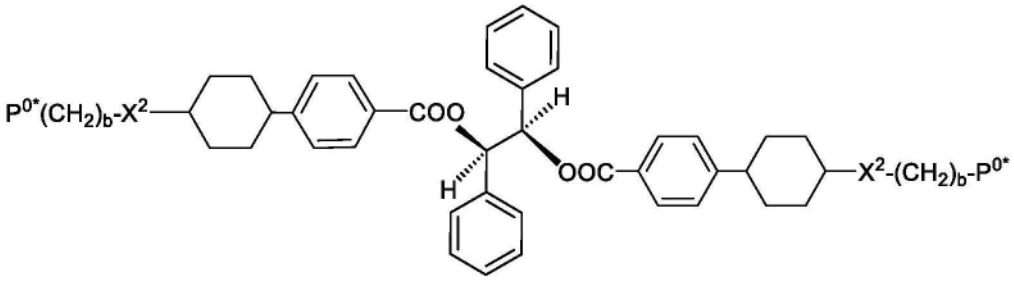
CRMc-1a



CRMc-1b

[0408] 其中X^2,Z^{0*},P^{0*}和b具有式CRMa中给出的含义或上下文给出的优选含义之一。优选在式CRMc-1a和CRMc-1b的化合物中,Z^0表示OCOO,COO,OCO或单键。优选在式CRMc-1a和CRMc-1b的化合物中,X^2表示O,OCOO,OCO,COO或单键。优选的式CRMc-1a的化合物选自以下化合物,

[0409]



CRMc-1aI

[0410] 其中P^{0*}和b具有式CRMa中给出的含义或上下文给出的优选含义之一。

[0411] 化合物CRMc-1aI(其中P^{0*}在每次出现时表示丙烯酸酯基和b在每次出现时表示3或6,和X^2在每次出现时表示O或单键)是尤其优选的。

[0412] 液晶介质中手性化合物的量优选1至20%,更优选1至15%,甚至更优选1至10%,和最优选3至7%,基于总混合物的重量计。

[0413] 在优选的实施方案中,根据本发明的可聚合液晶材料中的可聚合介晶化合物作为整体的比例在30至99重量%的范围内,更优选在40至97重量%的范围内,甚至更优选在50至95重量%的范围内。

[0414] 优选地,所述单反应性液晶化合物、二反应性液晶化合物或多反应性液晶化合物(优选选自如以上和以下在根据本发明的可聚合液晶材料中给出的式DRM、MRM的化合物)的作为整体的比例优选地在30至99.9重量%的范围内,更优选地在40至99.9重量%的范围内,甚至更优选地在50至99.9重量%的范围内。

[0415] 在优选的实施方案中,根据本发明的可聚合液晶材料中的二反应性或多反应性可

聚合介晶化合物作为整体的比例优选在1至70重量%的范围内,更优选在2至60重量%的范围内,甚至更优选在3至50重量%的范围内。

[0416] 在另一个优选的实施方案中,如果存在的话,式MRM的单反应性可聚合的介晶化合物(其不包括式RMT的化合物)在根据本发明的可聚合的液晶材料中作为整体的比例是优选地在1至50重量%的范围内,更优选地在2至45重量%的范围内,甚至更优选地在5至40重量%的范围内。

[0417] 在另一个优选的实施方案中,如果存在的话,根据本发明可聚合液晶材料中的多反应性可聚合介晶化合物作为整体的比例优选地在1至30重量%的范围内,更优选地在2至20重量%的范围内,甚至更优选地在3至10重量%的范围内。

[0418] 在另一个优选实施方案中,可聚合LC材料不包含具有多于两个可聚合基团的可聚合介晶化合物。

[0419] 在另一优选实施方案中,可聚合LC材料包含一种或多种单反应性介晶化合物,优选选自式MRM-1、MRM-4、MRM-6和/或MRM-7,一种或多种二反应性介晶化合物,优选选自式DRMa-1。

[0420] 如果使用手性化合物,则可聚合LC材料还应当具有这样的性质,即不同的反射波长,特别是在VIS光区域中,可以通过简单和目标的变化来实现。优选地,选择可聚合LC材料的胆甾醇型节距,使得它们的反射波长在电磁光谱的红外范围内的范围内,即在300nm至900nm的范围内,更优选地在350至850nm的范围内。特别地,液晶介质的反射波长在400nm至800nm的范围内。

[0421] 根据本发明的可聚合LC材料以常规本身的方式制备,例如通过将一种或多种上述可聚合化合物与一种或多种上下文所述的嵌段共聚物以及一种或多种手性化合物(均如上所述),并且任选地与另外的液晶化合物和/或添加剂和/或溶剂混合来制备。

[0422] 在另一优选实施方案中,可聚合LC材料任选包含一种或多种选自由以下组成的组的其他添加剂:另外的聚合引发剂、抗氧化剂、表面活性剂、稳定剂、催化剂、敏化剂、抑制剂、链转移剂、共反应单体、反应性减粘剂、表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、脱气剂或消泡剂、除气剂、稀释剂、反应性稀释剂、助剂、着色剂、染料、颜料和纳米颗粒。

[0423] 在另外优选的实施方案中,可聚合LC材料任选包含一种或多种选自可聚合非介晶化合物(反应性减粘剂)的添加剂。在可聚合LC材料中这些添加剂的量优选是0至30%,非常优选0至25%。

[0424] 所用的反应性减粘剂不仅仅是实际意义上被称为反应性减粘剂的物质,而还是上文已经提及的助剂化合物,其包含一种或多种补充的反应性单元或可聚合基团P,例如羟基、硫醇基或氨基,通过这些单元与液晶化合物的可聚合单元的反应可以发生。

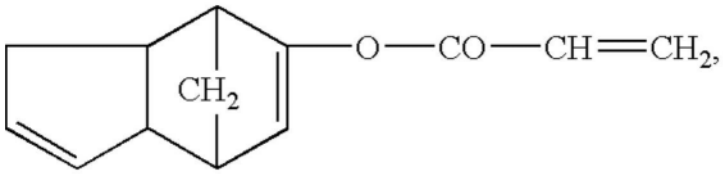
[0425] 通常能够光聚合的物质包括例如包含至少一个烯属双键的单-、二-或多官能化合物。其实例是羧酸的乙烯基酯,例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸的乙烯基酯,和二羧酸的乙烯基酯,例如丁二酸、己二酸的乙烯基酯,单官能醇的烯丙基和乙烯基醚和甲基丙烯酸和丙烯酸酯,例如月桂醇、肉豆蔻醇、棕榈醇和硬脂醇的烯丙基醚和乙烯基醚和甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,和双官能醇的二烯丙基醚和二乙烯基醚,例如乙二醇和1,4-丁二醇的二烯丙基醚和二乙烯基醚。

[0426] 也合适的是例如多官能醇的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯,特别是那些,其除了羟基之外不包含另外的官能团,或至多包含醚基。这样的醇的实例是双官能醇,如乙二醇、丙二醇和它们的更高缩合的代表,例如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等,丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇,烷氧基化酚类化合物,如乙氧基化和丙氧基化双酚,环己烷二甲醇,三官能和多官能醇,如丙三醇、三羟甲基丙烷、丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨醇、甘露醇,以及相应的烷氧基化,特别是乙氧基化和丙氧基化的醇。

[0427] 其他合适的反应性减粘剂是聚酯(甲基)丙烯酸酯,其是聚酯多元醇的(甲基)丙烯酸酯。

[0428] 合适的聚酯多元醇的实例是那些,其可以通过使用多元醇,优选二醇,使多元羧酸,优选二羧酸酯化来制备。用于这样的含羟基聚酯的起始材料是本领域技术人员已知的。可以使用的二羧酸是丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸和其异构体和加氢产物,和所述酸的可酯化或酯基可转移的衍生物,例如酸酐和二烷基酯。合适的多元醇是上文提及的醇,优选乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇和乙二醇和丙二醇类的聚二醇。

[0429] 此外,合适的反应性减粘剂是1,4-二乙烯基苯、氰脲酸三烯丙酯、下式的三环癸烯基醇的丙烯酸酯

[0430] 

[0431] 也被称为丙烯酸二氢二环戊二烯基酯,以及丙烯酸、甲基丙烯酸和氰基丙烯酸的烯丙酯。

[0432] 在通过实例的方式提及的反应性减粘剂中,特别地并且考虑到上文提及的优选的组合物,使用包含可光聚合基团的那些。

[0433] 该基团包括例如二元醇和多元醇,例如乙二醇、丙二醇和其更高缩合的代表,例如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等,丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二三羟甲基丙烷、二季戊四醇、山梨醇、甘露醇以及相应的烷氧基化,特别是乙氧基化和丙氧基化的醇。

[0434] 此外,所述基团还包括例如烷氧基化的酚类化合物,如乙氧基化和丙氧基化双酚。

[0435] 此外,这些反应性减粘剂可以是例如环氧或氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0436] 例如,环氧(甲基)丙烯酸酯是可通过本领域技术人员已知的,环氧化烯烃或多-或二缩水甘油醚如双酚A二缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸反应得到的那些。

[0437] 特别地,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是本领域技术人员同样已知的,(甲基)丙烯酸羟基烷基酯与多-或二异氰酸酯反应的产物。

[0438] 这样的环氧和氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯作为“混合的形式”被包括在上文列举的化合物中。

[0439] 如果使用反应性减粘剂,则它们的量和性能必须与相应的条件相匹配,使得一方面实现满意的期望的效果,例如根据本发明的组合物的期望的色彩,但是另一方面,不过度

地损害液晶组合物的相行为。例如,低交联(高交联)液晶组合物可以使用具有相对低(高)的每分子反应性单元的数量的相应的反应性减粘剂制备。

[0440] 例如,稀释剂的组包括:

[0441] C1-C4-醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇,和特别地C5-C12-醇,正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一烷醇和正十二烷醇和其异构体,二醇,例如1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、2,3-和1,4-丁二醇、二-和三乙二醇和二-和三-丙二醇,醚,例如甲基叔丁基醚、1,2-乙二醇单-和二-甲基醚、1,2-乙二醇单-和二-乙基醚、3-甲氧基丙醇、3-异丙氧基丙醇、四氢呋喃和二氧六环,酮,例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和二丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮),C1-C5-烷基酯,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和乙酸戊酯,脂肪族和芳族烃,例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、石油醚、甲苯、二甲苯、乙苯、四氢萘、十氢萘、二甲基萘,白色溶剂油、Shellsol®和Solvesso®矿物油,例如汽油、煤油、柴油和取暖油,还有天然油,例如橄榄油、大豆油、菜籽油、亚麻籽油和葵花籽油。

[0442] 当然还可以在根据本发明的组合物中使用这些稀释剂的混合物。

[0443] 只要存在至少部分的混溶性,这些稀释剂就还可以与水混合。在此合适的稀释剂的实例是C1-C4-醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和仲丁醇,二醇,例如1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,2-、2,3-和1,4-丁二醇、二-和三-乙二醇和二-和三-丙二醇,醚,例如四氢呋喃和二氧六环,酮,例如丙酮、甲基乙基酮和二丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮),和C1-C4-烷基酯,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯和乙酸丁酯。

[0444] 任选以约0至10.0重量%,优选约0至5.0重量%的比例使用稀释剂,基于所述可聚合LC材料的总重量。

[0445] 不能将消泡剂和除气剂(c1))、润滑剂和流动助剂(c2))、热固化或辐射固化助剂(c3))、基板润湿助剂(c4))、润湿和分散助剂(c5))、疏水剂(c6))、粘合促进剂(c7))和促进抗划伤性的助剂(c8))严格地以其作用彼此划定界限。

[0446] 例如,润滑剂和流动助剂还常常用作消泡剂和/或除气剂和/或促进抗划伤性的助剂。辐射固化助剂还可以用作润滑剂和流动助剂和/或除气剂和/或基板润湿助剂。在各种情况下,这些助剂中的一些还可以实现粘合促进剂(c8))的功能。

[0447] 相应于上文所述的,因此可以将某些添加剂分类为下文描述的若干个c1)至c8)组。

[0448] 在c1)组中消泡剂包括无硅和含硅聚合物。含硅聚合物是例如未改性或改性的聚二烷基硅氧烷或包含聚二烷基硅氧烷和聚醚单元的支化共聚物、梳形或嵌段共聚物,后者可由环氧乙烷或环氧丙烷得到。

[0449] 在c1)组中除气剂包括例如有机聚合物,例如聚醚和聚丙烯酸酯、二烷基聚硅氧烷,特别是二甲基聚硅氧烷,有机改性的聚硅氧烷,例如芳基烷基改性的聚硅氧烷,以及氟硅酮。

[0450] 消泡剂的作用基本上基于防止泡沫形成或破坏已经形成的泡沫。在待脱气的介质中,例如根据本发明的组合物中,消泡剂基本上通过促进细分气体或空气气泡合并以得到更大的气泡来起作用,并由此加速气体(或空气)的逸出。由于消泡剂经常还可以用作除气剂并且反之亦然,因此这些添加剂已经一并被包括在c1)组中。

[0451] 例如,这样的助剂可以从Tego以TEGO® Foamex 800、TEGO® Foamex 805、TEGO® Foamex 810、TEGO® Foamex 815、TEGO® Foamex 825、TEGO® Foamex 835、TEGO® Foamex 840、TEGO® Foamex 842、TEGO® Foamex 1435、TEGO® Foamex 1488、TEGO® Foamex 1495、TEGO® Foamex 3062、TEGO® Foamex 7447、TEGO® Foamex 8020、Tego® Foamex N、TEGO® Foamex K 3、TEGO® Antifoam 2-18、TEGO® Antifoam 2-18、TEGO® Antifoam 2-57、TEGO® Antifoam 2-80、TEGO® Antifoam 2-82、TEGO® Antifoam 2-89、TEGO® Antifoam 2-92、TEGO® Antifoam 14、TEGO® Antifoam 28、TEGO® Antifoam 81、TEGO® Antifoam D 90、TEGO® Antifoam 93、TEGO® Antifoam 200、TEGO® Antifoam 201、TEGO® Antifoam 202、TEGO® Antifoam 793、TEGO® Antifoam 1488、TEGO® Antifoam 3062、TEGOPREN® 5803、TEGOPREN® 5852、TEGOPREN® 5863、TEGOPREN® 7008、TEGO® Antifoam 1-60、TEGO® Antifoam 1-62、TEGO® Antifoam 1-85、TEGO® Antifoam 2-67、TEGO® Antifoam WM 20、TEGO® Antifoam 50、TEGO® Antifoam 105、TEGO® Antifoam 730、TEGO® Antifoam MR 1015、TEGO® Antifoam MR 1016、TEGO® Antifoam 1435、TEGO® Antifoam N、TEGO® Antifoam KS 6、TEGO® Antifoam KS 10、TEGO® Antifoam KS 53、TEGO® Antifoam KS 95、TEGO® Antifoam KS 100、TEGO® Antifoam KE 600、TEGO® Antifoam KS 911、TEGO® Antifoam MR 1000、TEGO® Antifoam KS 1100、Tego® Airex 900、Tego® Airex 910、Tego® Airex 931、Tego® Airex 935、Tego® Airex 936、Tego® Airex 960、Tego® Airex 970、Tego® Airex 980和Tego® Airex 985商购得到和从BYK以BYK®-011、BYK®-019、BYK®-020、BYK®-021、BYK®-022、BYK®-023、BYK®-024、BYK®-025、BYK®-027、BYK®-031、BYK®-032、BYK®-033、BYK®-034、BYK®-035、BYK®-036、BYK®-037、BYK®-045、BYK®-051、BYK®-052、BYK®-053、BYK®-055、BYK®-057、BYK®-065、BYK®-066、BYK®-070、BYK®-080、BYK®-088、BYK®-141和BYK®-A530商购得到。

[0452] 在c1)组中的助剂任选以约0至3.0重量%,优选约0至2.0重量%的比例使用,基于所述可聚合LC材料的总重量。

[0453] 在c2)组中,润滑剂和流动助剂通常包括无硅和含硅的聚合物,例如聚丙烯酸酯或改性剂,低分子量聚二烷基硅氧烷。所述改性在于烷基中的一些已经被宽泛的多种有机基团替代。这些有机基团是例如聚醚、聚酯或甚至长链(氟代)烷基基团,前者最常使用。

[0454] 在相应地改性的聚硅氧烷中聚醚基团通常由环氧乙烷和/或环氧丙烷单元构成。通常,在改性的聚硅氧烷中这些环氧烷烃单元的比例越高,所得产物的亲水性越高。

[0455] 例如,这样的助剂可以从Tego以TEGO® Glide 100、TEGO® Glide ZG 400、TEGO® Glide 406、TEGO® Glide 410、TEGO® Glide 411、TEGO® Glide 415、TEGO®

Glide 420、TEGO®Glide 435、TEGO®Glide 440、TEGO®Glide 450、TEGO®Glide A 115、TEGO®Glide B 1484(还可以用作消泡剂和除气剂)、TEGO®Flow ATF、TEGO®Flow 300、TEGO®Flow 460、TEGO®Flow 425和TEGO®Flow ZFS 460商购得到。合适的可辐射固化的润滑剂和流动助剂,其还可以用于改进抗划伤性,是产品TEGO®Rad 2100、TEGO®Rad 2200、TEGO®Rad 2500、TEGO®Rad 2600和TEGO®Rad 2700,其同样可得自TEGO。

[0456] 例如,这样的助剂还可以从BYK以BYK®-300 BYK®-306、BYK®-307、BYK®-310、BYK®-320、BYK®-333、BYK®-341、Byk® 354、Byk®361、Byk®361N、BYK®388得到。

[0457] 这样的助剂也可例如购自3M,如FC4430®。

[0458] 这样的助剂也可例如购自Cytonix,如FluorN®561或FluorN®562。

[0459] 这样的助剂也可例如购自Merck KGaA,如Tivida®FL 2300和Tivida®FL 2500。

[0460] 在c2)组中的助剂任选以约0至3.0重量%,优选约0至2.0重量%的量使用,基于所述可聚合LC材料的总重量。

[0461] 在c3)组中,辐射固化助剂包括特别是具有末端双键的聚硅氧烷,例如该末端双键为丙烯酸酯基的成分。这样的助剂可以通过光化或例如电子辐射交联。这些助剂通常将若干种性能结合在一起。在未交联状态下,它们可以用作消泡剂、除气剂、润滑剂和流动助剂和/或基板润湿助剂,而在交联状态下,它们特别地提高例如可以使用根据本发明的组合物制备的涂层或膜的抗划伤性。精确地例如那些涂层或膜的光泽性能的改进基本上被认为是作为消泡剂、除气剂和/或润滑剂和流动助剂(在未交联状态下)的这些助剂作用的结果。

[0462] 合适的辐射固化助剂的实例是可得自TEGO的产品TEGO®Rad 2100、TEGO®Rad 2200、TEGO®Rad 2500、TEGO®Rad 2600和TEGO®Rad 2700和可得自BYK的产品BYK®-371。

[0463] 在c3)组中热固化助剂包含例如伯OH基团,其能够与例如粘合剂的异氰酸酯基反应。

[0464] 可用的热固化助剂的实例是可得自BYK的产品BYK®-370、BYK®-373和BYK®-375。

[0465] 在c3)组中的助剂任选以约0至5.0重量%,优选约0至3.0重量%的比例使用,基于所述可聚合LC材料的总重量。

[0466] 在c4)组中的基板润湿助剂特别地用于提高待例如由印刷油墨或涂料组合物(例如根据本发明的组合物)印刷或涂覆的基板的润湿性。通常伴随的这样的印刷油墨或涂料组合物的润滑和流动行为的改进对制成的(例如交联的)印刷品或涂层的外观有影响。

[0467] 宽泛的多种这样的助剂例如可从Tego以TEGO®Wet KL 245、TEGO®Wet 250、TEGO®Wet 260和TEGO®Wet ZFS 453和从BYK以BYK®-306、BYK®-307、

BYK®-310、BYK®-333、BYK®-344、BYK®-345、BYK®-346和Byk®-348商购得到。

[0468] 在c4)组中的助剂任选以约0至3.0重量%,优选约0至1.5重量%的比例使用,基于所述液晶组合物的总重量。

[0469] 在c5)组中的润湿和分散助剂特别地用于防止颜料的浮色和发花以及沉积,并因此(如果必要的话)特别适用于着色的组合物中。

[0470] 这些助剂基本上通过包含这些添加剂的颜料颗粒的静电排斥和/或空间位阻使颜料分散体稳定化,其中在后一种情况下,助剂与周围介质(例如粘合剂)的相互作用起到重要作用。

[0471] 由于这样润湿和分散助剂的使用例如在印刷油墨和漆料技术领域中是常用实践,因此合适的该类型的助剂的选择通常不会给本领域技术人员带来任何困难(如果使用它们的话)。

[0472] 这样的润湿和分散助剂例如可从Tego以TEGO® Dispers 610、TEGO® Dispers 610S、TEGO® Dispers 630、TEGO® Dispers 700、TEGO® Dispers 705、TEGO® Dispers 710、TEGO® Dispers 720W、TEGO® Dispers 725W、TEGO® Dispers 730W、TEGO® Dispers 735W和TEGO® Dispers 740W和从BYK以Disperbyk®、Disperbyk®-107、Disperbyk®-108、Disperbyk®-110、Disperbyk®-111、Disperbyk®-115、Disperbyk®-130、Disperbyk®-160、Disperbyk®-161、Disperbyk®-162、Disperbyk®-163、Disperbyk®-164、Disperbyk®-165、Disperbyk®-166、Disperbyk®-167、Disperbyk®-170、Disperbyk®-174、Disperbyk®-180、Disperbyk®-181、Disperbyk®-182、Disperbyk®-183、Disperbyk®-184、Disperbyk®-185、Disperbyk®-190、Anti-Terra®-U、Anti-Terra®-U 80、Anti-Terra®-P、Anti-Terra®-203、Anti-Terra®-204、Anti-Terra®-206、BYK®-151、BYK®-154、BYK®-155、BYK®-P 104 S、BYK®-P 105、Lactimon®、Lactimon®-WS和Bykumen®商购得到。

[0473] 在c5)组中的助剂的量以助剂的平均分子量使用。因此在任何情况下,预先的实验是可取的,但是这可以由本领域技术人员简单地完成。

[0474] 在c6)组中的疏水剂可以用于赋予例如使用根据本发明的组合物制造的印刷品或涂层憎水性能。这防止或至少大大地抑制了由于水吸收的溶胀和由此例如这样的印刷品或涂层的光学性能的改变。此外,当例如在胶版印刷中使用所述组合物作为印刷油墨时,由此可以防止或至少大幅度地降低水吸收。

[0475] 这样的疏水剂例如可从Tego以Tego® Phobe WF、Tego® Phobe 1000、Tego®

Phobe 1000S、Tego® Phobe 1010、Tego® Phobe 1030、Tego® Phobe 1010、Tego® Phobe 1010、Tego® Phobe 1030、Tego® Phobe 1040、Tego® Phobe 1050、Tego® Phobe 1200、Tego® Phobe 1300、Tego® Phobe 1310和Tego® Phobe 1400商购得到。

[0476] 在c6)组中的助剂任选以约0至5.0重量%,优选约0至3.0重量%的比例使用,基于所述可聚合LC材料的总重量。

[0477] 来自c7)组的另外的粘合促进剂用于改进接触的两个界面的黏附性。由此直接显然的是基本上,有效的粘合促进剂的唯一部分是位于一个或另一个界面或两个界面处的部分。如果例如期望将液体或糊状印刷油墨、涂料组合物或漆料施加到固体基板,这通常意味着必须将粘合促进剂直接加入到后者中,或者必须用粘合促进剂预处理基板(也称为上底漆),即赋予该基板改变的化学和/或物理表面性能。

[0478] 如果已经用底漆预先对基板上底漆,这意味着接触的界面一方面是底漆的界面和另一方面是印刷油墨或涂料组合物或漆料的界面。在这种情况下,不仅基板和底漆之间的粘附性能,而且基板和印刷油墨或涂料组合物或漆料之间的粘附性能也在基板上的整个多层结构的黏附性中起到作用。

[0479] 可以被提及的更广泛意义上的粘合促进剂也是已经在c4)组中列举的基板润湿助剂,但是这些通常不具有相同的粘合促进能力。

[0480] 鉴于基板和旨在用于例如它们的印刷或涂覆的印刷油墨、涂料组合物和漆料的广泛变化的物理和化学特性,粘合促进剂体系的多样性并不是令人惊奇的。

[0481] 基于硅烷的粘合促进剂是例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷,3-氨基丙基三乙氧基硅烷,3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷,N-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,N-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,N-甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,3-脲基丙基三乙氧基硅烷,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷,3-巯基丙基三甲氧基硅烷,3-氯丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。这些和其他硅烷可从Hüls例如以商品名DYNASILAN®商购得到。

[0482] 通常应当使用来自这样的添加剂的制造商的相应的技术信息,或者本领域技术人员可以以简单的方式通过相应的初步实验得到该信息。

[0483] 然而,如果要将这些添加剂作为来自c7)组的助剂加入到根据本发明的可聚合LC材料中,则它们的比例任选对应于约0至5.0重量%,基于所述可聚合LC材料的总重量。这些浓度数据仅仅作为指导,因为添加剂的量和特性(identity)在每种单独的情况下通过基板和印刷/涂料组合物的性质确定。对于该情况,相应的技术信息通常可得自这样的添加剂的制造商,或者可以由本领域技术人员以简单的方式通过相应的初步实验确定。

[0484] 在c8)组中的用于改进抗划伤性的助剂包括例如上文提及的可得自Tego的产品TEGO® Rad 2100,TEGO® Rad 2200,TEGO® Rad 2500,TEGO® Rad 2600和TEGO® Rad 2700。

[0485] 对c3)组给出的量的数据同样适用于这些助剂,即这些添加剂任选以约0至5.0重量%,优选约0至3.0重量%的比例使用,基于所述液晶组合物的总重量。

[0486] 可以提及的其它光、热和/或氧化稳定剂的实例是以下物质:

[0487] 烷基化单苯酚,如2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-

二-叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α-甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二-叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚,具有直链或支链侧链的壬基苯酚,例如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1′-甲基十一烷-1′-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1′-甲基十七烷-1′-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1′-甲基十三烷-1′-基)苯酚和这些化合物的混合物,烷基硫代甲基苯酚,如2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基苯酚和2,6-二(十二烷基)硫代甲基-4-壬基苯酚,

[0488] 氢醌和烷基化氢醌,如2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌(2,5-di-tert-amylhydrocrainone)、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二-叔丁基氢醌、2,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲醚、硬脂酸3,5-二-叔丁基-4-羟基苯酯和双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)己二酸酯,

[0489] 生育酚,如α-生育酚、β-生育酚、γ-生育酚、δ-生育酚和这些化合物的混合物,以及生育酚衍生物,如生育酚乙酸酯、琥珀酸酯、烟酸酯和聚氧乙烯琥珀酸酯(“tocofersolate”),

[0490] 羟基化二苯基硫醚,如2,2′-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2′-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4′-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4′-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4′-硫代双(3,6-二-仲戊基苯酚)和4,4′-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚,

[0491] 亚烷基双酚,例如2,2′-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2′-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2′-亚甲基双[4-甲基-6-(α-甲基环己基)苯酚]、2,2′-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2′-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2′-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2-亚乙基双(4,6-二-叔丁基苯酚)、2,2′-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2′-亚甲基双[6-(α-甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2′-亚甲基双[6-(α,α-二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4′-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)、4,4′-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基-巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3′-叔丁基-4′-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯,双[2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基-巯基丁烷和1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷,

[0492] O-、N-和S-苄基化合物,如3,5,3′,5′-四-叔丁基-4,4′-二羟基二苄基醚、4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸十八烷酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苄基巯基乙酸十三烷酯、三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)胺、双(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)二硫代对苯二甲酸酯、双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)硫醚和异辛基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸酯,

[0493] 芳族羟基苄基化合物,如1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基-苯、1,4-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基-苯和2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)苯酚,

[0494] 三嗪化合物,如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯和1,3,5-三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯,

[0495] 苄基膦酸酯,如2,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷)酯和5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷)酯,

[0496] 酰基氨基苯酚,如4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺和N-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)氨基甲酸辛酯,

[0497] 例如单羟基或多羟基醇的丙酸酯和乙酸酯,如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、季戊四醇、三(羟基乙基)异氰脲酸酯、N,N′-双(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷和4-羟基甲基-1-膦杂(phospha)-2,6,7-三氧杂双环[2.2.2]-辛烷的丙酸酯和乙酸酯,

[0498] 基于胺衍生物的丙酰胺,如N,N′-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N′-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)三亚甲基二胺和N,N′-双(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基丙酰基)肼,

[0499] 抗坏血酸(维生素C)和抗坏血酸衍生物,如抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸月桂酸酯和抗坏血酸硬脂酸酯,以及抗坏血酸硫酸酯和抗坏血酸磷酸酯,

[0500] 基于胺化合物的抗氧剂,如N,N′-二异丙基-对苯二胺、N,N′-二-仲丁基-对苯二胺、N,N′-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N′-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N′-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N′-二环己基-对苯二胺、N,N′-二苯基-对苯二胺、N,N′-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N′-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N′-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N′-苯基-对苯二胺、N-环己基-N′-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯氨磺酰基)二苯胺、N,N′-二甲基-N,N′-二-仲丁基-对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺,辛基-取代的二苯胺,如p,p′-二-叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4-二氨基二苯基甲烷、4,4′-二氨基二苯基甲烷、N,N,N′,N′-四甲基-4,4′-二氨基二苯基甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1′,3′-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基-取代的N-苯基-1-萘胺、单-和二-烷基化叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化壬基二苯胺的混合物,单-和二-烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单-和二-烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单-和二-烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单-和二-烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N′,N′-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-

4-基)六亚甲基二胺、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇,

[0501] 膦、亚磷酸酯和亚膦酸酯,如三苯基膦、三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三(叔丁基苯基))季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4′-二亚苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯(dioxaphosphocine)、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯和双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯,

[0502] 2-(2′-羟基苯基)苯并三唑,如2-(2′-羟基-5′-甲基苯基)苯并三唑、2-(3′,5′-二-叔丁基-2′-羟基苯基)苯并三唑、2-(5′-叔丁基-2′-羟基苯基)苯并三唑、2-(2′-羟基-5′-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3′,5′-二-叔丁基-2′-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3′-仲丁基-5′-叔丁基-2′-羟基苯基)苯并三唑、2-(2′-羟基-4′-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3′,5′-二叔戊基-2′-羟基苯基)苯并三唑、2-(3,5′-双-(α,α-二甲基苄基)-2′-羟基苯基)苯并三唑,以下的混合物:2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3′-叔丁基-5′-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2′-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3′-叔丁基-5′-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2′-羟基苯基)苯并三唑、2-(3′-十二烷基-2′-羟基-5′-甲基苯基)苯并三唑和2-(3′-叔丁基-2′-羟基-5′-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基苯并三唑、2,2′-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚];2-[3′-叔丁基-5′-(2-甲氧基羰基乙基)-2′-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的完全酯化的产物;

[0503] 含硫过氧化物清除剂和含硫抗氧剂,如3,3′-硫代二丙酸的酯,例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基和十三烷基酯,巯基苯并咪唑和2-巯基苯并咪唑的锌盐,二硫代氨基甲酸二丁基锌,二(十八烷基)二硫醚和季戊四醇四(β-十二烷基巯基)丙酸酯,

[0504] 2-羟基二苯甲酮,如4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2′,4′-三羟基和2′-羟基-4,4′-二甲氧基衍生物,

[0505] 未取代和取代苯甲酸的酯,如水杨酸4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰)间苯二酚、苯甲酰间苯二酚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二-叔丁基苯基酯、十六烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十八烷基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和2-甲基-4,6-二-叔丁基苯基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苯甲酸酯,

[0506] 丙烯酸酯,如α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸乙酯、α-氰基-β,β-二苯基丙烯酸异辛酯、α-甲氧基羰基肉桂酸甲酯、α-氰基-β-甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、丁基-α-氰基-β-甲基-对

甲氧基肉桂酸酯和甲基-α-甲氧基羰基-对甲氧基肉桂酸酯,空间位阻胺,如双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-正丁基-3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基丙二酸酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N,N′-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氮基三乙酸酯、四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、1,1′-(1,2-亚乙基)双(3,3,5,5-四甲基哌嗪酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苄基)丙二酸酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯、N,N′-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪和1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]-癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和4-硬脂基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N′-双(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]-癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺-[4.5]癸烷和环氧氯丙烷的缩合产物、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶与四羟甲基乙炔二脲和聚(甲氧基丙基-3-氧基)-[4(2,2,6,6-四甲基)哌啶基]-硅氧烷的缩合产物,

[0507] 草酰胺,如4,4′-二辛氧基草酰苯胺、2,2′-二乙氧基草酰苯胺、2,2′-二辛氧基-5,5′-二-叔丁草酰苯胺(butoxanilide)、2,2′-二(十二烷氧基)-5,5′-二-叔丁草酰苯胺、2-乙氧基-2′-乙基草酰苯胺、N,N′-双(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2′-乙草酰苯胺(ethoxanilide)和其与2-乙氧基-2′-乙基-5,4′-二-叔丁草酰苯胺的混合物、和邻-、对-甲氧基-二取代的草酰苯胺的混合物和邻-和对-乙氧基-二取代草酰苯胺的混合物,以及

[0508] 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪,如2,4,6-三-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)

苯基]-4,6-双(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-双-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪和2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪。

[0509] 在另一优选实施方案中,可聚合LC材料包含优选选自**Irganox®**系列的一种或多种特定抗氧化添加剂,例如可购自Ciba,Switzerland的抗氧化剂**Irganox®**1076和**Irganox®**1010。

[0510] 在另一优选实施方案中,该可聚合LC材料包含一种或多种,更优选地两种或更多种光引发剂,例如选自市售**Irgacure®**或**Darocure®**(Ciba AG)系列,特别是,Irgacure 127、Irgacure 184、Irgacure 369、Irgacure 651、Irgacure 817、Irgacure 907、Irgacure 1300、Irgacure、Irgacure 2022、Irgacure 2100、Irgacure 2959或Darcure TPO。其他优选的光引发剂选自肟酯的光引发剂,例如选自市售OXE02(Ciba AG)、NCI 930、N1919T(Adeka)、SPI-03或SPI-04(Samyang)。

[0511] 在可聚合LC材料中,聚合引发剂作为整体的浓度优选为0.5-10%,非常优选为0.8-8%,更优选为1-7%。

[0512] 在优选实施方案中,可聚合LC材料溶解在合适的溶剂中,该溶剂优选选自有机溶剂。

[0513] 所述溶剂优选选自酮如丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮或环己酮;乙酸酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸丁酯或乙酰乙酸甲酯;醇如甲醇、乙醇或异丙醇;芳族溶剂如甲苯或二甲苯;脂环烃如环戊烷或环己烷;卤代烃如二-或三-氯甲烷;二醇或其酯如PGMEA(丙二醇单甲醚乙酸酯)、γ-丁内酯。还可以使用以上溶剂的二元、三元或更高元的混合物。特别地,对于多层施加,甲基异丁基酮是优选使用的溶剂。

[0514] 在可聚合LC材料包含一种或多种溶剂的情况下,溶剂中所有固体(包括RM)的总浓度优选为10%至60%,更优选为20%至50%,特别为30%至45%。

[0515] 优选地,除了一种或多种嵌段共聚物之外,可聚合LC材料还包含

[0516] a)式I和相应子式的一种或多种可聚合介晶化合物,

[0517] b)任选的一种或多种多或二反应性可聚合介晶化合物,优选选自式DRM化合物和相应子式的化合物,

[0518] c)任选的一种或多种手性介晶化合物,优选选自式CRMa至CRMc(更优选CRMb)和其子式的化合物,

[0519] d)任选的一种或多种单反应性介晶,优选选自式MRM和相应子式的化合物,

[0520] e)任选的一种或多种光引发剂,

[0521] f)任选的一种或多种抗氧化添加剂,

[0522] g)任选的一种或多种附着力促进剂,

[0523] h)任选的一种或多种表面活性剂,

[0524] i)任选的一种或多种单反应性、二反应性或多反应性可聚合非介晶化合物,

[0525] j)任选的在用于引发光聚合的波长下显示最大吸收的一种或多种染料,

[0526] k)任选的一种或多种链转移剂,

[0527] l)任选的一种或多种其它稳定剂,

[0528] m)任选的一种或多种润滑剂和流动助剂,和

[0529] n)任选的一种或多种稀释剂,

[0530] o)任选的非可聚合向列型组分,

[0531] p)任选的一种或多种有机溶剂。

[0532] 更优选地,所述可聚合LC材料包含:

[0533] a)一种或多种式I或其相应的优选子式的化合物,

[0534] b)任选的一种或多种,优选地两种或更多种式RMT和相应的子式的可聚合介晶化合物,优选选自子式RMTa2-A4和/或RMTa2-A5和/或RMTb-A3的化合物,

[0535] c)一种或多种,优选两种或更多种二反应性可聚合的介晶化合物,优选选自式DRMa-1的化合物,

[0536] d)任选地的一种或多种,优选两种或更多种单反应性可聚合介晶化合物,优选选自式MRM-1和/或MRM-4和/或MRM-6和/或MRM-7的化合物,

[0537] e)任选的一种或多种式CRMb的手性介晶化合物,特别是式CRMb-1bI,

[0538] f)任选的一种或多种抗氧化添加剂,优选选自未取代和取代的苯甲酸的酯,特别是**Irganox®**1076,并且如果存在,优选为0.01-2重量%,非常优选0.05-1重量%,

[0539] g)任选的一种或多种光引发剂,优选呫唑肟酯的光引发剂,

[0540] h)任选的一种或多种有机溶剂,优选甲基异丁基酮。

[0541] 本发明进一步涉及通过以下制备聚合物膜的方法

[0542] -将如上文和下文所描述的可聚合LC材料的层提供至基板上,

[0543] -通过光聚合来聚合可聚合LC材料的可聚合的组分,以及

[0544] -任选从基板移除经聚合的LC材料,和/或任选将该经聚合的LC材料提供至另一基板上。

[0545] 可以例如通过旋涂、印刷或其他已知的技术将该可聚合物LC材料涂覆或印刷到基板上,并且在聚合之前将溶剂蒸发掉。在绝大多数情况下,将混合物加热以促进溶剂的蒸发是合适的。

[0546] 可以通过常规的涂覆技术如旋涂、棒涂或刮涂将可聚合LC材料施加到基板上。还可以通过专业人员已知的常规的印刷技术,如例如丝网印刷、胶版印刷、卷对卷印刷、凸版印刷、凹版印刷、轮转凹版印刷、柔版印刷、雕刻凹版印刷、移印、热封印刷、喷墨印刷或借助印模(stamp)或印刷板印刷,将可聚合LC材料施加到基板上。

[0547] 合适的基板材料和基板是专业人员已知的并描述于文献中,如例如用于光学膜工业中的常规的基板,例如玻璃或塑料。特别合适和优选的用于聚合的基板是聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯醇(PVA)、聚碳酸酯(PC)、三乙酰纤维素(TAC)、或环烯烃聚合物(COP)、或公知的滤色材料,特别是三乙酰纤维素(TAC)、环烯烃聚合物(COP)或公知的滤色材料。

[0548] 可聚合LC材料优选在整个层中显示均匀的配向。优选地,可聚合LC材料显示均匀的沿面配向、均匀的垂面配向、均匀的胆甾醇或图案化的配向。

[0549] Friedel-Creagh-Kmetz规则通过比较RM层(γ_{RM})和基板(γ_s)的表面能,可以用于预测混合物是否将采取沿面或垂面配向:

[0550] 如果$\gamma_{RM}>\gamma_s$,则反应性介晶化合物将显示垂面配向,如果$\gamma_{RM}<\gamma_s$,则反应性介晶化合物将显示沿面配向。

[0551] 不受限于理论,当基板的表面能相对低时,反应性介晶之间的分子间力比横跨RM-基板表面的力更强,且因此,反应性介晶垂直于基板配向(垂面配向)以使分子间力最大化。

[0552] 垂面配向还可以通过使用两亲性材料实现;可以将它们直接加入到可聚合LC材料中,或者可以用垂面配向层形式的这些材料处理基板。两亲性材料的极性头部化学键合至基板,和烃尾部垂直指向基板。两亲性材料和RM之间的分子间相互作用促进垂面配向。常用的两亲性表面活性剂描述于上文中。

[0553] 用于促进垂面配向的另一种方法是对塑料基板施加电晕放电处理,从而在基板表面上产生醇或酮官能团。这些极性基团可以与存在于RM或表面活性剂中的极性基团相互作用以促进垂面配向。

[0554] 当基板的表面张力大于RM的表面张力时,横跨界面的力占主导地位。如果反应性介晶平行于基板配向,因此RM的长轴可以与基板相互作用,则界面能最小化。可以通过用聚酰亚胺层涂覆基板,然后用天鹅绒布摩擦配向层促进单向沿面配向。

[0555] 其他合适的沿面配向层是本领域中已知的,如例如通过光配向制备的经摩擦的聚酰亚胺或配向层,如在US 5,602,661、US 5,389,698或US 6,717,644中所描述的。

[0556] 一般而言,配向技术的综述由I.Sage在"Thermotropic Liquid Crystals", edited by G.W.Gray,John Wiley&Sons,1987,第75-77页中;和由T.Uchida和H.Seki在"Liquid Crystals-Applications and Uses第3卷",B.Bahadur编辑,World Scientific Publishing,Singapore 1992,第1-63页中给出。配向材料和技术的另外的综述由J.Cognard,Mol.Cryst.Liq.Cryst.78,Supplement 1(1981),第1-77页给出。

[0557] 为了制备根据本发明的聚合物膜,通过原位光聚合使在可聚合LC材料中的可聚合化合物聚合或交联(如果一种化合物包含两个或更多个可聚合基团)。

[0558] 所述光聚合可以在一步中进行。还可以在第二步中使在第一步中没有反应的化合物光聚合或交联("最终固化")。

[0559] 在优选的制备方法中,如例如在WO 01/20394、GB 2,315,072或WO 98/04651中所描述的,将可聚合LC材料涂覆在基板上,然后通过暴露于光化辐射使其光聚合。

[0560] LC材料的光聚合优选通过使其暴露于光化辐射实现。光化辐射是指用光如UV光、IR光或可见光辐照,用X-射线或伽马射线辐照,或者用高能粒子如离子或电子辐照。优选地,聚合通过特别是用UV光光辐照进行。作为用于光化辐射的源,可以使用例如单独的UV灯或一组UV灯。当使用高的灯功率时,可以降低固化时间。另一种可行的用于光辐射的源是激光,如例如UV激光、IR激光或可见激光。用于光辐射的另一种可能的源是LED灯。

[0561] 固化时间尤其取决于可聚合LC材料的反应性,涂覆层的厚度,聚合引发剂的类型和UV灯的功率。固化时间优选为≤5分钟,非常优选≤3分钟,最优选≤1分钟。对于量产而言,优选≤30秒的短的固化时间。

[0562] 合适的UV辐射功率优选在5至200mWcm^{-2}的范围内,更优选在50至175mWcm^{-2}的范围内和最优选在100至150mWcm^{-2}的范围内。

[0563] 与施加的UV辐射有关和作为时间的函数,合适的UV剂量优选在25至7200mJcm^{-2}的范围内,更优选在100至7200mJcm^{-2}的范围内和最优选在200至7200mJcm^{-2}的范围内。

[0564] 光聚合优选在惰性气体气氛中,优选在加热的氮气气氛中进行,但是在空气中聚合也是可行的。

[0565] 光聚合优选在1至70℃,优选5至50℃,甚至更优选15至30℃的温度下进行。

[0566] 根据本发明的经聚合的LC膜对塑料基板,特别是对TAC、COP和滤色器具有良好的黏附性。因此,其可以用作随后的LC层的粘合剂或基础涂层,否则所述LC层将不会良好地粘附到基板上。

[0567] 对于聚合物膜的光学应用而言,其优选具有0.5至10μm,优选0.5至5μm,特别地0.5至3μm的厚度。

[0568] 作为入射光束的波长(λ)的函数的聚合物膜的光学延迟(δ(λ))由以下等式(7)给出:

[0569] $\delta(\lambda) = (2\pi\Delta n \cdot d)/\lambda$ (7)

[0570] 其中(Δn)是膜的双折射率,(d)是膜的厚度和λ是入射光束的波长。

[0571] 根据Snellius定律,作为入射光束的方向的函数的双折射率定义为

[0572] $\Delta n = \sin\Theta/\sin\Psi$ (8)

[0573] 其中$\sin\Theta$是入射角或在膜中光学轴的倾斜角,和$\sin\Psi$是相应的反射角。

[0574] 基于这些定律,双折射率和因此光学延迟取决于膜的厚度和在膜中光学轴的倾斜角(参见Berek补偿器)。因此,技术人员意识到可以通过调节在聚合物膜中的液晶分子的取向来诱导不同的光学延迟或不同的双折射率。

[0575] 根据本发明的聚合物膜的双折射率(Δn)优选在0.01至0.4的范围内,更优选在0.01至0.3的范围内和甚至更优选在0.01至0.25的范围内。

[0576] 作为根据本发明的聚合物膜的厚度的函数的光学延迟是小于200nm,优选小于180nm和甚至更优选小于150nm。

[0577] 本发明的聚合物膜还可用作用于其它液晶或RM材料的配向膜或基板。本发明人已经发现,由于其改进的反润湿特性,可从如上下文所述的可聚合LC材料获得的聚合物膜特别适用于多层施加。以这种方式,可以制备光学膜或优选地聚合的LC膜的堆叠体。

[0578] 综上所述,根据本发明的经聚合的LC膜和可聚合LC材料可以用于光学元件如偏振器、补偿器、配向层、圆偏振器或滤色器(在液晶显示器或投影系统中),装饰图像,用于制备液晶或效果颜料,和特别地用于具有空间变化反射色彩的反射膜,例如用于装饰的多色图像,信息存储或安全用途,如不可伪造的文件如身份证或信用卡、钞票等中。

[0579] 根据本发明的经聚合的LC膜可以用于透射或反射类型的显示器中。它们可以用于常规的OLED显示器或LCD,特别是LCD。

[0580] 在上下文中特别参照优选的实施方案描述了本发明。应当理解在不背离本发明的精神和范围的情况下,在本文中可以进行各种改变和修改。

[0581] 在上下文中提及的许多化合物或其混合物是可商购得到的。所有这些化合物是已知的或者可以通过如在文献中(例如在标准著作如Houben-Weyl,Methoden der Organischen Chemie[Methods of Organic Chemistry],Georg-Thieme-Verlag,Stuttgart中)所描述的本身已知的方法,准确地说在已知的和适用于所述反应的反应条件

下制备。在此也可以使用本身已知而在此没有提及的变体。

[0582] 应当理解，当仍然落在本发明的范围内时，可以对本发明的前述实施方案进行改变。除非另外说明，否则用于相同、等同或类似目的的替代性的特征可以替换在本说明书中的公开的每个特征。因此，除非另外说明，所公开的每个特征仅仅是等同或类似特征的上位概念的一个实例。

[0583] 在本说明书中公开的所有特征可以以除了其中这样的特征和/或步骤中至少一些相互排斥的结合方式之外的任何结合方式结合。特别地，本发明的优选的特征适用于本发明的所有方面并可以以任何结合方式结合。同样地，以非必要的结合方式描述的特征可以分开使用(不以结合的方式)。

[0584] 应当理解上文所描述的许多特征，特别是优选实施方案的特征本身是创造性的，而不仅仅作为本发明的实施方案的一部分。除了目前要求保护的任何发明之外或者替代目前要求保护的任何发明，还可以寻求对这些特征的独立的保护。

[0585] 现将参考下列工作实施例更详细描述本发明，该实施例仅是说明性的且不限制本发明的范围。

具体实施方式

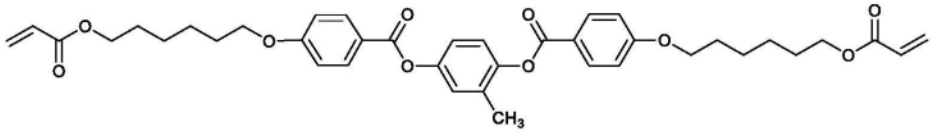
[0586] 实施例1

[0587] 制备了以下混合物：

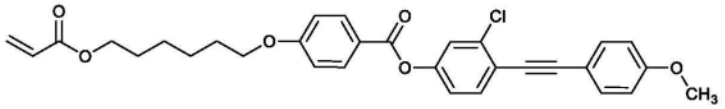
[0588] 混合物1

表面活性剂(参见以下的表 1)	1.000%
Irganox 1076	0.080%
TR-PBG-304	6.80%

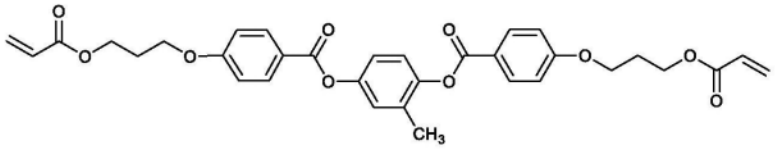
[0589]



19.00%



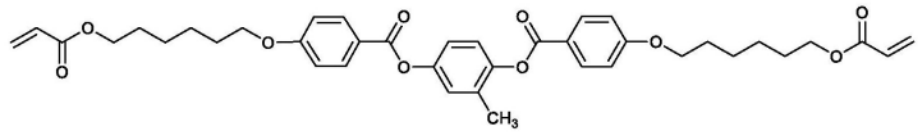
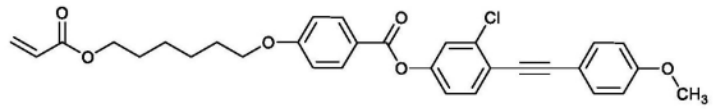
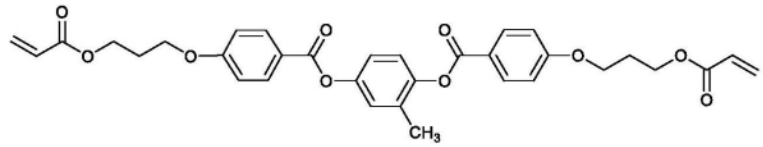
30.000%



43.12%

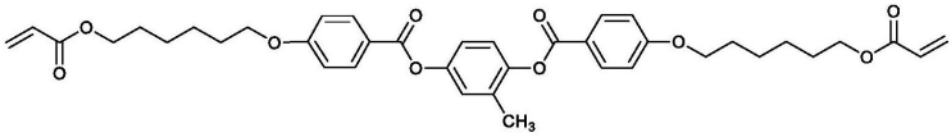
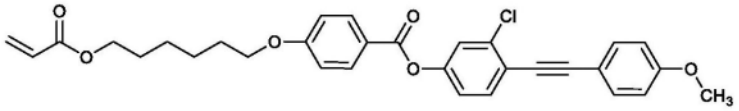
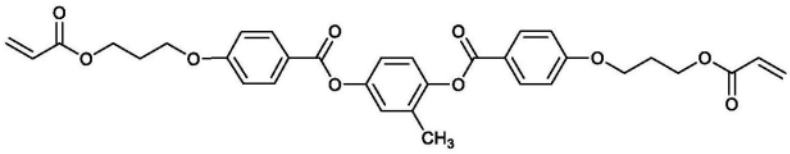
[0590] 混合物2

[0591]

表面活性剂(参见以下的表 1)	0.50%
Irganox 1076	0.08%
TR-PBG-304	6.80
	19.50%
	30.00%
	43.12%

[0592] 混合物3

[0593]

表面活性剂(参见以下的表 1)	0.25%
Irganox 1076	0.08%
TR-PBG-304	6.80%
	19.75%
	30.00%
	43.12%

[0594]

[0595] Irganox 1076、LC756和LC242可商购自BASF,德国;SPI-3可购自Samyang公司,韩国。

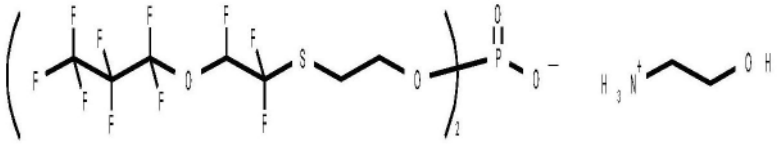
[0596] 将每个混合物1、2和3以上述浓度掺杂表面活性剂以制备对比制剂1至27和根据本发明的制剂28至30。制剂组成总结于以下表1中。

[0597] 表1-制剂组成

[0598]

对比制剂:			
表面活性剂	混合物 1	混合物 2	混合物 3
BYK361N	制剂 1	制剂 2	制剂 3
BYK 310	制剂 4	制剂 5	制剂 6
FluorN 562	制剂 7	制剂 8	制剂 9
FluorN 561	制剂 10	制剂 11	制剂 12
TegoAirex 980	制剂 13	制剂 14	制剂 15
Dynol 980	制剂 16	制剂 17	制剂 18
Tego Flow 300	制剂 19	制剂 20	制剂 21
Tego Flow 425	制剂 22	制剂 23	制剂 24
BYK 388	制剂 25	制剂 26	制剂 27
根据本发明的制剂:			
XXVa	制剂 28	制剂 29	制剂 30

[0599] Tego Airex 980、Tego Airex 920、Tego Airex 931、Tego Airex 962、Tego Glide 435、Tego Wet 260、Tego Wet 500、Tego Wet 510、Tego Twin 4000可商购自Evonik Tego德国。Polyfox PF-3320 Polyfox PF-7002Polyfox PF-656可购自Omnova Solutions Inc.,美国.

[0600] 

(XXVa)

[0601] 用途实施例1

[0602] 使用以下方法由制剂1至30来制备聚合物膜:

[0603] 以3000rpm将制剂1-30旋涂到聚酰亚胺摩擦的玻璃上持续30s。

[0604] ■在60℃将膜退火60s,

[0605] ■在N_2下,在Light Hammer 6 Fusion传送带UV灯(250mJcm^{-2}),固化膜,

[0606] 在初始固化后,视觉检测每层膜的RM配向和目测可见雾度,并在下表中注明。在第二个退火步骤后,视觉检测每层膜是否反润湿(dewetting),并记录在下表2中。

[0607] 表2-聚合物膜检查

[0608]

制剂	表面活性剂的浓度 [% w/w]	配向 在 1st 涂覆	配向 在 2nd 涂覆	反润湿 在 2nd 涂覆
制剂 1	1.00%	0	Δ	0
制剂 2	0.50%	0	X	0
制剂 3	0.25%	0	X	0
制剂 4	1.00%	0	Δ	0
制剂 5	0.50%	0	Δ	Δ
制剂 6	0.25%	0	Δ	Δ
制剂 7	1.00%	0	X	0
制剂 8	0.50%	0	X	0
制剂 9	0.25%	0	X	0
制剂 10	1.00%	0	X	0
制剂 11	0.50%	0	X	0
制剂 12	0.25%	0	Δ	0
制剂 13	1.00%	0	X	Δ
制剂 14	0.50%	0	X	Δ
制剂 15	0.25%	0	Δ	0
制剂 16	1.00%	0	0	Δ
制剂 17	0.50%	0	0	Δ
制剂 18	0.25%	0	0	Δ
制剂 19	1.00%	Δ	Δ	X
制剂 20	0.50%	Δ	Δ	Δ
制剂 21	0.25%	Δ	Δ	X
制剂 22	1.00%	0	0	X
制剂 23	0.50%	0	0	X
制剂 24	0.25%	0	0	Δ
制剂 25	1.00%	0	0	Δ
制剂 26	0.50%	0	0	X
制剂 27	0.25%	0	0	X
制剂 28	1.00%	0	0	0
制剂 29	0.50%	0	0	0
制剂 30	0.25%	0	0	0

[0609]

[0610] ○通过/良好 X未通过/不好 Δ中等/平均

[0611] 如表2所示,使用根据本发明的含氟表面活性剂XXVa作为表面活性剂(在此是黑体)提供了相对于对比实施例(在此是斜体)极宽范围的浓度,该浓度可以用于实现良好的RM配向。相反于对比实施例,该表面活性剂的选择还具有宽范围的浓度,其中其不造成随后经涂覆的层的反润湿并且还提供了对上层的配向,因此在RM层之间不需要额外的配向层。