



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I506126 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：100144996

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09K19/58 (2006.01)

G06K5/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/07 世界智慧財產權組織 PCT/EP2010/069051

2010/12/07 美國 61/420,582

(71)申請人：西克帕控股有限公司 (瑞士) SICPA HOLDING SA (CH)

瑞士

(72)發明人：卡勒嘉里 安德雅 CALLEGARI, ANDREA (IT)；裘賽 翠斯坦 JAUZEIN, TRISTAN (FR)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

CN 1715309A

CN 101415797A

CN 101417564A

CN 101710192A

CN 101825807A

US 2006/0108063A1

審查人員：陳依微

申請專利範圍項數：41 項 圖式數：2 共 57 頁

(54)名稱

對於手性液晶聚合物的顏色偏移特性之簡化控制

SIMPLIFIED CONTROL OF COLOR SHIFTING PROPERTIES OF A CHIRAL LIQUID CRYSTAL POLYMER

(57)摘要

本發明涉及一種手性液晶前體組合物，其中該手性液晶前體組合物包括至少一種鹽，該鹽與不包含該至少一種鹽之組合物在固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之位置相比改變了這種組合物在固化的狀態下所展現之選擇性反射帶的位置。

The invention relates to a chiral liquid crystal precursor composition, wherein the chiral liquid crystal precursor composition comprises at least one salt that changes a position of a selective reflection band exhibited by the composition in a cured state compared to a position of a selective reflection band exhibited by a composition in a cured state that does not contain the at least one salt.

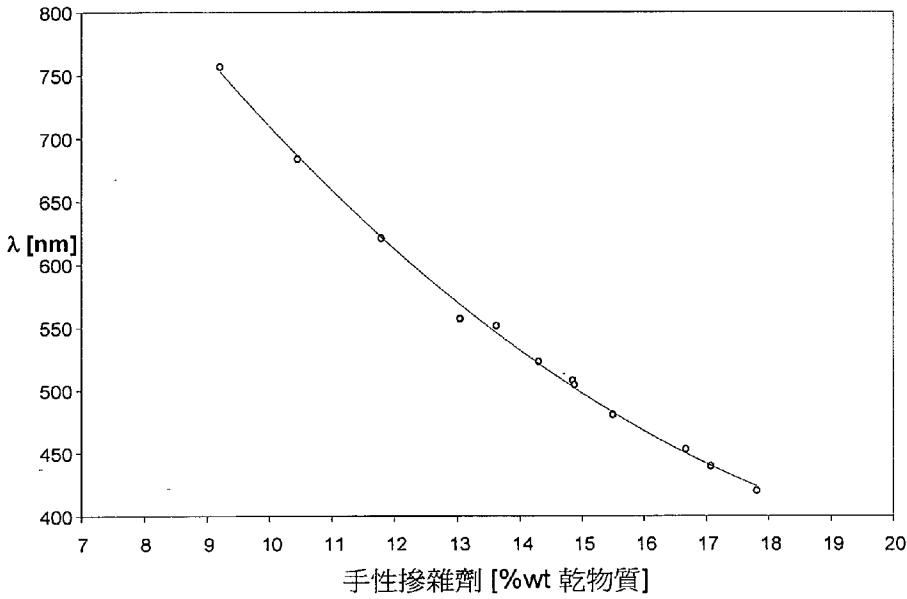


圖 1

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100140996

※申請日：100.12.07

※IPC 分類：

C09K 19/52 (2006.01)
G06K 5/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

對於手性液晶聚合物的顏色偏移特性之簡化控制

SIMPLIFIED CONTROL OF COLOR SHIFTING PROPERTIES
OF A CHIRAL LIQUID CRYSTAL POLYMER

二、中文發明摘要：

本發明涉及一種手性液晶前體組合物，其中該手性液晶前體組合物包括至少一種鹽，該鹽與不包含該至少一種鹽之組合物在固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之位置相比改變了這種組合物在固化的狀態下所展現之選擇性反射帶的位置。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a chiral liquid crystal precursor composition, wherein the chiral liquid crystal precursor composition comprises at least one salt that changes a position of a selective reflection band exhibited by the composition in a cured state compared to a position of a selective reflection band exhibited by a composition in a cured state that does not contain the at least one salt.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

發明背景

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種用於控制手性向列型（也稱為膽甾醇型）液晶聚合物的顏色偏移特性的方法。具體地，本發明涉及藉由將一或多種鹽摻入一手性液晶聚合物中而控制其顏色偏移特性，該等鹽能夠改變該聚合物的選擇性反射帶（顏色）的位置。對應地改性的手性液晶聚合物例如對於標記的目的是有用的。

【先前技術】

偽造品不再是一國家性或地區域性問題而是一世界性問題，它不僅對製造廠家而且對消費者具有影響。偽造對於物品像衣服以及手錶係一顯著的問題，但是當它影響藥物和藥品時變得甚至更嚴重。世界上每年有數千人因為偽造的藥品而死亡。偽造還影響了政府稅收，因為它影響了對例如煙酒的徵稅，這係由於存在著不可能對該等無有效印花的偽造的（走私的、轉移的等等）產品進行追蹤和跟蹤的黑市。

已經提出了許多解決方案來使得偽造係不可能的或至少是非常困難和/或昂貴的，例如 RFID 方案以及使用隱顯墨水。

更近期，已經出現了一安全特徵（security feature）並且它被用來鑒定正品（例如藥品）並且避免偽造。這種技

術係基於光學可變的墨水。其原理係基於一用光學可變的墨水製成的標記物在從不同角度觀看一帶有該標記物的包裝、證券文件（security document）等等時其可觀察到的顏色的差異（“依賴於視角的顏色”）。

光學可變的墨水不僅提供給人第一線的可辨認性而且還有助於機器可讀性。許多專利描述了這種安全產品、其組成及其應用。許多類型的光學可變的墨水的一例子係這類稱為膽甾醇型液晶的化合物。當用白光照射時，該膽甾醇型液晶結構反射了某種顏色的光（這取決於所討論的材料）並且總體上隨著視角以及溫度而改變。這種膽甾醇型材料本身係無色的並且所觀察到的顏色係在給定溫度下在該液晶前體組合物所採用的膽甾醇型螺旋結構處的物理反射效應的結果。參見例如 J.L. Fergason, *Molecular Crystals*, Vol. 1, pp. 293-307 (1966)，其全部揭露內容藉由引用結合在此。

EP-A-1 381 520 以及 EP-A-1 681 586（其全部揭露內容藉由引用結合在此）揭露了一雙折射性標記物以及將其以一液晶層的形式進行塗覆的方法，該液晶層具有多個厚度不同的區域的一種非均一圖案。所塗覆的液晶塗層或層可以在一反射的基底上提供一隱藏的圖像，該圖像在非偏振光下觀看時是不可見的並且使其在偏振光下或在偏振濾光片的幫助下是可見。

美國專利號 5,678,863（其全部揭露內容藉由引用結合在此）揭露了用於鑒別有價值的文件的手段，該等文件包

括一紙質或聚合物區域，所述區域具有透明以及半透明的特徵。將一液晶材料塗覆到該區域上以產生一光學效果，這種效果在透射光和反射光中觀看時不相同。這種液晶材料在室溫下是處於液體的形式並且必須被包封在一容納裝置（例如微膠囊）中以便適合用於一印刷過程中，例如照像凹版、輥、噴霧或噴墨式印刷。

有序的液晶狀態取決於一手性摻雜劑的存在。無手性摻雜劑的向列型液晶顯示了特徵為其雙折射的一分子排列。向列聚合物從例如 EP-A-0 216 712、EP-A-0 847 432、以及美國專利號 6,589,445（其全部揭露內容藉由引用結合在此）中是已知的。

如以上提及的，該基於液晶的安全特徵提供給消費者還以及物品和製品的零售商和生產者第一線的可辨認性。就像對於市場上使用的許多其他安全特徵而言，一直都有誘惑使得偽造者複製該等安全特徵並且因此誤導消費者和零售商。就以上事實而言，繼續要求改進基於液晶前體的液晶聚合物材料的安全性。以嚴格的品質標準來製造安全特徵的能力係對抗偽造的一重要阻礙，因為就偽造者而言需要大量的努力才能生產出一具有可比的品質的假貨。在手性液晶聚合物的情況下，於是高度希望盡可能精確地、常規地並且可靠地獲得該等指定的顏色偏移特性。

一手性液晶聚合物的顏色偏移特性與其組成並且特別是該聚合物中存在的向列型的並且手性的摻雜劑分子的比率緊密相關。獲得一特定的並且受控的、至預定波長的顏

色偏移是困難的，因為許多參數（溫度、基底性質等等）影響了在將一手性液晶前體組合物塗覆到一基底上後所獲得的顏色偏移。由 BASF 以名稱 Paliocolor©出售的一現有系統使用手性摻雜劑在向列化合物與手性摻雜劑的混合物中的濃度來獲得所希望的反射波長。在安全標記物和/或編碼的領域，這種標記物或編碼經常是生產線過程的一部分，例如用來保護包裝、物品以及貨物、鈔票、證券文件等等。非常經常地，在該生產線過程中，有必要改性初始的組合物以便控制所產生的標記物和/或編碼的特性（特別是選擇性反射帶的位置）。一旦製備了混合物，就可以藉由加入適當量值的手性摻雜劑而進行至更短波長的修正。與其相反，進行至更長波長的修正是不實際的，因為它要求加入大量的向列化合物。因此，導致特定的並且所希望的反射波長所進行的組合物的微調係一微妙的步驟，經常產生嚴重的時間和/或材料的浪費。

就以上事實而言，在一條生產線（用於製造如護照、包裝等等事物的工藝）上使用一手性液晶前體組合物以便用例如一數據矩陣來標記包裝和/或在短時期內產生編碼經常產生若干問題。可能遇到的典型的問題係例如以可再現的方式獲得了手性液晶聚合物的所希望的光學特性，並且因此所希望的是具有調節該等光學特性的可供使用的手段。在該等生產線過程中，藉由將該手性摻雜劑以一受控的方式加入現有組合物中而用一印刷站將幾種不同的顏色施加到包裝上也是有問題的。因此，希望在生產線（用於

製造如護照、包裝等事物的工藝)上找到替代的並且有效的解決方案以便快速獲得對一手性液晶前體組合物的顏色偏移特性的改性(或一種單一的穩定的顏色)而不遭遇以上列出的問題。

【發明內容】

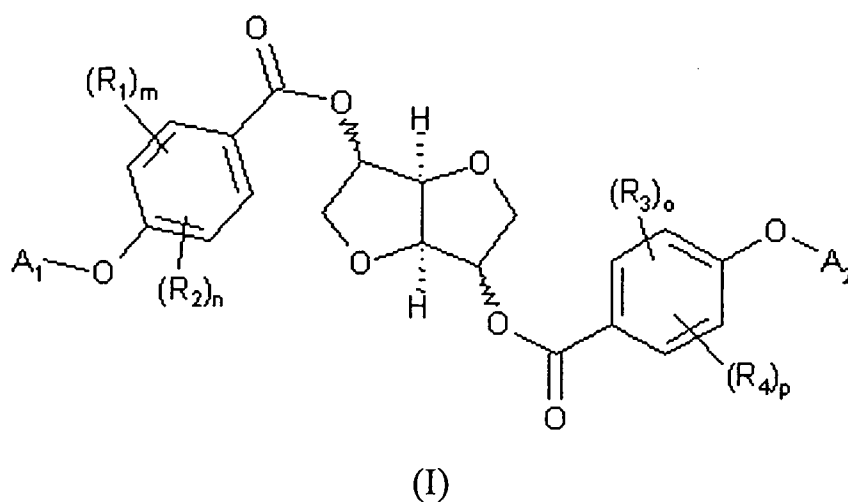
已經出人意料地發現將一類較廉價的物質摻入一手性液晶聚合物前體組合物中以一有效的並且可預測的方式影響了該組合物的顏色偏移特性並且由此消除了必須改變該組合物中一或多種向列化合物與手性摻雜劑之比這種需要。這得到了在僅一外部參數的作用下對一液晶聚合物膜的可改性的光學特性並且與一有效的生產線工藝是相容的。

本發明提供了一手性液晶前體組合物，該組合物包括至少一種鹽，該鹽與該組合物在固化的狀態下在不包含該至少一種鹽時(在其他方面是相同的)所展現之選擇性反射帶的位置相比改變了該組合物(經常是以依賴於濃度的方式)在固化的(手性液晶)狀態下所展現之選擇性反射帶的位置。

在一方面，該手性液晶前體組合物可以包括(i)一或多種(例如兩種、三種、四種、五種或更多種並且特別是至少兩種)不同的向列化合物A以及(ii)能夠在加熱時引起該手性液晶前體組合物的膽甾醇狀態的一或多種(例如，兩種、三種、四種、五種或更多種)不同的手性摻雜劑化合

物 B。此外，該一或多種向列化合物 A 以及該一或多種手性摻雜劑化合物 B 兩者均可以包括至少一種包括至少一個可聚合的基團的化合物。例如，所有的該一或多種向列化合物 A 以及所有的該一或多種手性摻雜劑化合物 B 都可以包括至少一個可聚合的基團。該至少一個可聚合的基團可以例如包括一如下的基團，該基團能夠參與自由基聚合反應並且具體地是一（優選地活化的）不飽和的碳碳鍵，例如具有化學式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$ 的基團。

在本發明的手性液晶前體組合物的另一方面，該前體組合物可以包括至少一種具有化學式 (I) 的手性摻雜劑化合物 B：



其中：

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基；

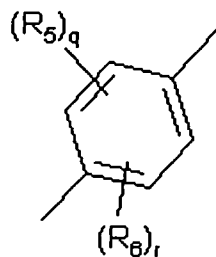
A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 (i) 至 (iii) 的基團：

(i) $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$ ；

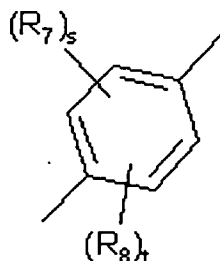
(ii) $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$ ；

(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 表示一具有以下化學式的基團



D_2 表示一具有以下化學式的基團



m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、和 t 各自獨立地表示 0、1、或 2；

y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；

如果 y 等於 0 則 z 等於 0 並且如果 y 等於 1 至 6 則 z 等於 1。

在本發明的前體組合物的又一方面，改變了由該固化的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置的該至少一種鹽（例如，一種、兩種、三種或更多種不同的鹽）可以選自金屬鹽以及（優選地季銨鹽）銨鹽。例如，該至少一種鹽可以包括一金屬例如鹼金屬或鹼土金屬（例如，Li、Na）的至少一種鹽，例如高氯酸鋰、硝酸鋰、四氟硼酸鋰、溴化鋰、氯化鋰、碳酸鈉、氯化鈉、硝酸鈉中的一或多種；和/或一或多種（被有機地取代的）銨鹽如四烷基銨鹽，例如四丁基高氯酸銨、四丁基氯化銨、四丁基四氟

硼酸銨、以及四丁基溴化銨中的一或多種。

在另一方面，該至少一種鹽可以將該固化的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置偏移至少約 5 nm，例如至少約 10 nm、至少約 20 nm、至少約 30 nm、至少約 40 nm、或至少約 50 nm，和/或該至少一種鹽可以將該選擇性反射帶的位置偏移至更短的波長或可以將該選擇性反射帶的位置偏移至更長的波長和/或該選擇性反射帶的偏移後的位置可以是在可見的範圍內和/或該選擇性反射帶的偏移後的位置可以是在不可見的範圍內。在此方面，應注意如在此以及所附申請專利範圍中使用的“偏移該選擇性反射帶的位置”意思係偏移如使用一光譜分析裝置所測量的 $\lambda_{\max}$ ，該裝置測量了一樣品在紅外-近紅外-可見-UV 光譜範圍內的反射率，例如由 Boulder, Colorado 的 Analytical Spectral Devices Inc.製造的 LabSpec Pro 裝置。

在本發明的前體組合物的又一方面，該至少一種鹽在該前體組合物中存在的濃度可以是基於該前體組合物的固體含量（即，不含揮發性組分，例如溶劑）按重量計至少約 0.01%，例如至少約 0.05%、至少約 0.1%、或至少約 0.5%。在另一方面，該至少一種鹽存在的濃度可以是基於該前體組合物的固體含量按重量計不大於約 10%，例如不大於約 5%、或不大於約 2%。

在本發明的前體組合物的另一方面，這種組合物可以進一步包括一或多種聚合引發劑，例如一或多種 UV 聚合引發劑。

在又一方面，該前體組合物可以按至少一種以下形式被塗覆：圖像、照片、徽標、標記、以及代表一編碼的圖案，該編碼係選自以下各項中的一或多種：1-維條碼、堆疊的1-維條碼、2-維條碼、3-維條碼、以及數據矩陣。

本發明進一步提供了處於固化的（手性液晶）狀態的如上列出的本發明的（包括其不同方面）前體組合物。

本發明進一步提供了一基底，該基底包括至少一種處於未固化的狀態亦或固化的（手性液晶）狀態的如上列出的本發明的（包括其不同方面）前體組合物。

在本發明的基底的一方面，該基底可以是或者包括以下各項中的至少一種：標籤、包裝、套盒、容器，包含藥物、營養保健食品、食物、或飲料（例如像咖啡、茶、牛奶、巧克力等）的封閉的套盒（例如，膠囊），鈔票、信用卡、印花、稅務標籤、證券文件、護照、身份證、駕照、門禁卡、交通運輸票、事件票（event ticket）、票券、油墨轉移膜、反射性膜、鋁箔、以及商品。該基底可以是聚對苯二甲酸乙二酯（PET）或聚烯烴（如聚乙烯）的薄膜或片材，例如作為臨時支撐物，由此該固化的前體組合物（例如，處於標記物的形式）可以轉移到一永久性基底（例如，上一句中列出的該等基底之一）上。

本發明進一步提供了一用於改變由處於固化的（手性液晶）狀態的一手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置的方法。該方法包括在該前體組合物中摻入至少一種鹽，該鹽能夠改變該前體組合物在固化的（手性液晶）

狀態下所展現的選擇性反射帶的位置。

本發明進一步提供了用於將處於固化的手性液晶狀態的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置偏移至一預定位置的方法。該方法包括在該前體組合物中摻入至少一種鹽，該鹽的量值導致了該選擇性反射帶至該預定位置的偏移。

在一方面，該方法可以進一步包括隨該至少一種鹽在該前體組合物中存在的量值（濃度）而變來確定該選擇性反射帶的位置的偏移（例如記錄）（例如，藉由對該選擇性反射帶的位置偏移對比鹽的量進行繪圖）並且對該至少一種鹽的量值進行選擇，該量值係使得該固化的前體組合物的選擇性反射帶偏移至該（所希望的）預定的位置。

在該方法的另一方面，該選擇性反射帶的位置可以被偏移至一預定的波長。

本發明進一步提供了一種用於在一基底上提供標記物的方法。該方法包括(a)將如上列出的本發明的（包括其不同方面）至少一種手性液晶前體組合物塗覆到一基底的表面上（一或多個區域）。該方法進一步包括(b)加熱所塗覆的手性液晶前體組合物以將其帶到一手性液晶狀態；並且(c)將該組合物在該手性液晶狀態下進行固化（例如，藉由輻射，例如 UV 輻射）。

在根據本發明的方法的一方面，這種手性液晶前體組合物可以被加熱到從約 55°C 至約 150°C 的溫度以將該手性液晶前體組合物帶到一手性液晶狀態。

在該方法的另一方面，該液晶前體組合物可以藉由以下方式中的至少一種塗覆到該基底的表面上：噴塗、刮刀塗覆、輥塗、絲網塗覆、簾幕塗覆、凹版印刷、苯胺印刷、絲網印刷、移印、以及噴墨印刷（例如連續噴墨印刷、按需噴出式噴墨印刷、閥門式噴墨印刷），和/或可以按至少一種以下形式進行塗覆：圖像、照片、徽標、標記、以及代表一編碼的圖案，該編碼係選自以下各項中的一或多種：1-維條碼、堆疊的1-維條碼、2-維條碼、3-維條碼、以及數據矩陣。

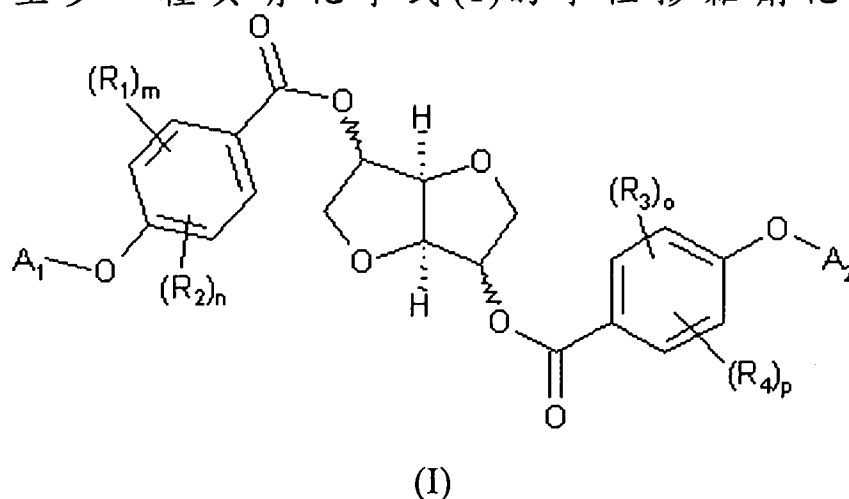
在該基底的還一方面，該基底可以是或者可以包括以下各項中的至少一種：標籤、包裝、套盒、容器，包含藥物、營養保健食品、食物、或飲料（例如像，咖啡、茶、牛奶、巧克力等）的封閉的套盒（例如，膠囊），鈔票、信用卡、印花、稅務標籤、證券文件、護照、身份證、駕照、門禁卡、交通運輸票、事件票（event ticket）、票券、油墨轉移膜、反射性膜、鋁箔、以及商品。

在該方法的另一方面，可以將至少兩種不同的前體組合物（例如，2、3、4或更多種不同的組合物）塗覆（分開地亦或同時地）到該基底上並且可以根據(a)和(b)（一起或分開地）進行處理。例如，該前體組合物可能就其中所包含的至少一種鹽而言不相同和/或它們可能就其中所包含的至少一種鹽（相同的鹽）的濃度而言不相同。

在該方法的又一方面，該手性液晶前體組合物可以包括(i)一或多種（例如兩種、三種、四種、五種或更多種並

且特別是至少兩種)不同的向列化合物 A 以及(ii)能夠在加熱時引起該手性液晶前體組合物的膽甾醇狀態的一或多種(例如,兩種、三種、四種、五種或更多種)手性摻雜劑化合物 B。此外,該一或多種向列化合物 A 以及該一或多種手性摻雜劑化合物 B 兩者均可以包括至少一種包括至少一個可聚合的基團的化合物。例如,所有的該一或多種向列化合物 A 以及所有的該一或多種手性摻雜劑化合物 B 都包括至少一個可聚合的基團。該至少一個可聚合的基團可以例如包括一如下的基團,該基團能夠參與自由基聚合反應並且具體地是一(優選地活化的)不飽和的碳碳鍵,例如具有化學式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$ 的基團。

在本發明的方法的另一方面,該手性液晶前體組合物可以包括至少一種具有化學式(I)的手性摻雜劑化合物 B:



其中:

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基;

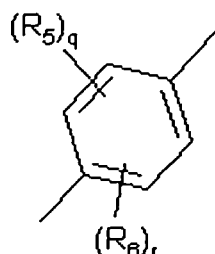
A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式(i)至(iii)的基團:

(i) $-[(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$;

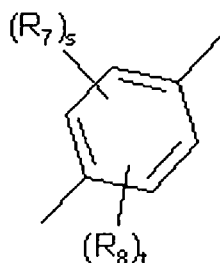
(ii) $-\text{C}(\text{O})-\text{D}_1-\text{O}-[(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$;

(iii) $-\text{C}(\text{O})-\text{D}_2-\text{O}-[(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$;

D_1 表示一具有以下化學式的基團



D_2 表示一具有以下化學式的基團



m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、和 t 各自獨立地表示 0、1、或 2 ;

y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6 ;

如果 y 等於 0 則 z 等於 0 並且如果 y 等於 1 至 6 則 z 等於 1。

在本發明的方法的又一方面，改變了由該固化的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置的該至少一種鹽（例如，一種、兩種、三種或更多種不同的鹽）可以選自金屬鹽以及（優選地季銨鹽）銨鹽。例如，該至少一種鹽可以包括一金屬例如鹼金屬或鹼土金屬（例如，Li、Na）的至少一種鹽，例如高氯酸鋰、硝酸鋰、四氟硼酸鋰、溴化鋰、氯化鋰、碳酸鈉、氯化鈉、硝酸鈉中的一或多種；

和/或一或多種（被有機地取代的）銨鹽如四烷基銨鹽，例如四丁基高氯酸銨、四丁基氯化銨、四丁基四氟硼酸銨、以及四丁基溴化銨中的一或多種。

在一方面，該一或多種鹽可以包括一金屬，例如一鹼金屬和/或鹼土金屬。例如，該金屬可以選自 Li 以及 Na 中的一或多種。

本發明進一步提供了一設有標記物的基底，其中該基底係藉由如上列出的本發明的方法（包括其不同方面）可獲得的。

本發明進一步在以下詳細說明中藉由本發明的示例性實施方式的非限制性例子的方式參照多個附圖進行說明。

發明詳細說明

細節內容在此僅是以舉例的方式示出的並且是用於對本發明的實施方式的說明性討論的目的並且是為以下原因而列出的，即提供被認為是對本發明的原理和概念性方面最有用和容易理解的說明。在此方面，相比對於本發明的基礎理解所必須的，並未嘗試更詳細地展示本發明的結構細節，本說明書與附圖一起使得如何在實際中實施本發明的幾種形式對熟習該項技術者而言變得清楚。

用於本發明中的基底不受具體限制並且可以具有不同的類型。這種基底可以例如由（基本上）以下各項中的一項或多項組成或者包括該一項或多項：金屬（例如，處於

容器的形式，如用於保存不同事物例如像營養保健食品、藥物、飲料或食物（例如，巧克力、咖啡、牛奶或其混合物）的罐頭、或膠囊）、織物、塗層、以及其等效物、玻璃（例如，處於容器的形式，如用於保存不同事物例如像營養保健食品、藥物、飲料或食物（例如，巧克力、咖啡、牛奶或其混合物）的瓶子）、紙板（例如，處於包裝的形式）、紙、以及聚合物材料例如像 PET 或聚乙烯（例如，處於容器的形式或者作為證券文件的一部分）。應指出的是，該等基底材料係出於例示的目而專門給出的，並不限制本發明的範圍。總體上，其表面在該手性液晶聚合物前體組合物中所使用的一或多種溶劑中是不可溶的或僅輕度可溶的任何基底（它可以不必是平坦的並且可以是不平整的）係一對本發明的目的而言合適的基底。

這種基底可以有利地具有一深色或黑色的表面或背景，該前體組合物將被塗覆到其上。不希望受任何理論的限制，在此設想了在深色或黑色背景的情況下，由該膽甾醇型液晶材料透射的光被該背景大大地吸收，由此任何來自該背景的殘餘背散射不會干擾肉眼對這種膽甾醇型液晶材料的自身反射的感知。相比之下，在一具有淺色或白色表面或背景的基底上，由於來自背景的很強的背散射，該膽甾醇型液晶材料的反射顏色與一黑色或深色背景相比是較不可見的。然而，即使在一淺色或白色背景的情況下，在一圓偏振濾光片的幫助下總是可以對一膽甾醇型液晶材料進行鑒定，因為根據其手性的螺旋結構它選擇性地反射

這兩個可能的圓偏振的光分量中的僅僅一個。根據本發明的基底可以進一步包括另外的安全要素，例如有機和/或無機的顏料、染料、薄片、光學可變的元件、磁性顏料、等等。

根據本發明的手性液晶前體組合物優選地包括以下各項的混合物：(i)一或多種向列化合物 A 以及(ii)能夠引起該組合物的膽甾醇狀態的一或多種膽甾醇型（即，手性摻雜劑）化合物 B（包括膽甾醇）。可獲得的膽甾醇狀態的螺距（pitch）取決於該向列化合物與該膽甾醇型化合物的相對比率。典型地，在用於本發明的手性液晶前體組合物中的該一或多種向列化合物 A 的（總）濃度係該一或多種膽甾醇型化合物 B 的（總）濃度的約四至約五十倍。經常，具有高濃度的膽甾醇型化合物的一手性液晶前體組合物不是所希望的（儘管在許多情況下是有可能的），因為該一或多種膽甾醇型化合物易於結晶，由此使之不可能獲得所希望的具有特定的光學特性的液晶狀態。

適合用於該手性液晶前體組合物中的向列化合物 A 在本領域是已知的；當單獨使用（即，沒有膽甾醇型化合物）時，它們以特徵為其雙折射的狀態來排列自己。適合用於本發明中的向列化合物 A 的非限制性例子描述在例如 WO 93/22397、WO 95/22586、EP-B-0 847 432、美國專利號 6,589,445、US 2007/0224341 A1 以及 JP 2009-300662 A 中。將該等文件的全部揭露內容藉由引用結合在此。

用於本發明中的一優選類別的向列化合物包括每分子

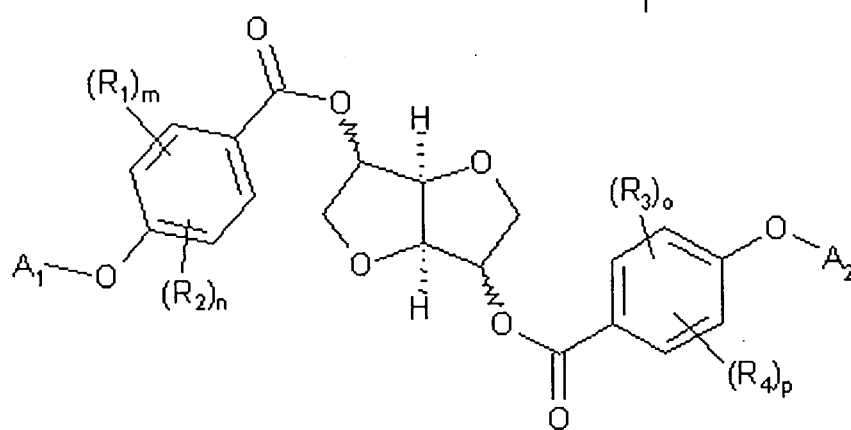
一或多個（例如，1、2 或 3 個）彼此相同或不同的可聚合的基團。可聚合的基團的例子包括能夠參與一自由基聚合反應的基團並且特別是包括一碳碳雙鍵或三鍵的基團，例如一丙烯酸酯部分、乙烯基部分或炔屬的部分。作為可聚合的基團，特別優選的是丙烯酸酯部分。

用於本發明中的該等向列化合物可以進一步包括一或多個（例如，1、2、3、4、5 或 6 個）被任選地取代的芳香族基團，優選苯基基團。芳香族基團的任選取代基的例子包括在此作為該具有化學式(I)的手性摻雜劑化合物的苯環上的取代基的例子列出的那些，例如，烷基以及烷氧基基團。

在向列化合物 A 中可以任選地存在以連接該等可聚合的基團以及該等芳基（例如，苯基）的基團的例子包括在此對於具有化學式(I)的手性摻雜劑化合物 B（包括以下列出的具有化學式(IA)以及化學式(IB)的那些）所例示的那些。例如，該等向列化合物 A 可以包括一或多個具有化學式(i)至(iii)的基團，該等基團如以上對於化學式(I)（以及化學式(IA)以及(IB)）中的 A_1 和 A_2 的含義所指出的，典型地結合到被任選取代的苯基基團上。適合用於本發明中的向列化合物的特定的非限制性例子在實例部分中給出。

用於本發明中的該一或多種膽甾醇型（即，手性摻雜劑）化合物 B 優選地包括至少一個可聚合的基團。

如上列出的，該一或多種手性摻雜劑化合物 B 的適當例子包括具有化學式(I)的那些：



(I)

其中：

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基；

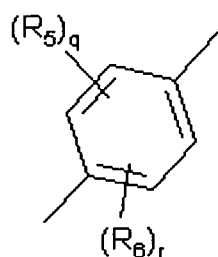
A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式(i)至(iii)的基團：

(i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

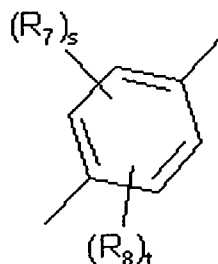
(ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

D_1 表示一具有以下化學式的基團



D_2 表示一具有以下化學式的基團

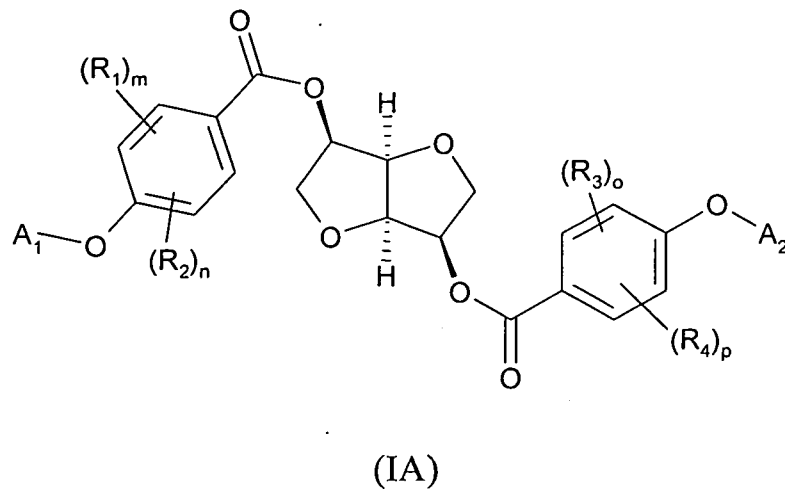


m、n、o、p、q、r、s、和 t 各自獨立地表示 0、1、或 2；

y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；

如果 y 等於 0 則 z 等於 0 並且如果 y 等於 1 至 6 則 z 等於 1。

在一方面，該一或多種手性摻雜劑化合物 B 可以包括一或多種具有化學式 (IA) 的異甘露醇衍生物：



其中：

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6

烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基；

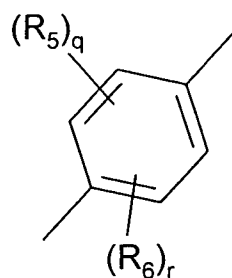
A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 (i) 至 (iii) 的基團：

(i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

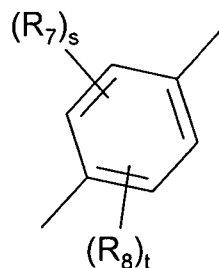
(ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

D_1 表示一具有以下化學式的基團



D_2 表示一具有以下化學式的基團



m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、和 t 各自獨立地表示 0、1、或 2；

y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；

如果 y 等於 0 則 z 等於 0 並且如果 y 等於 1 至 6 則 z 等於 1。

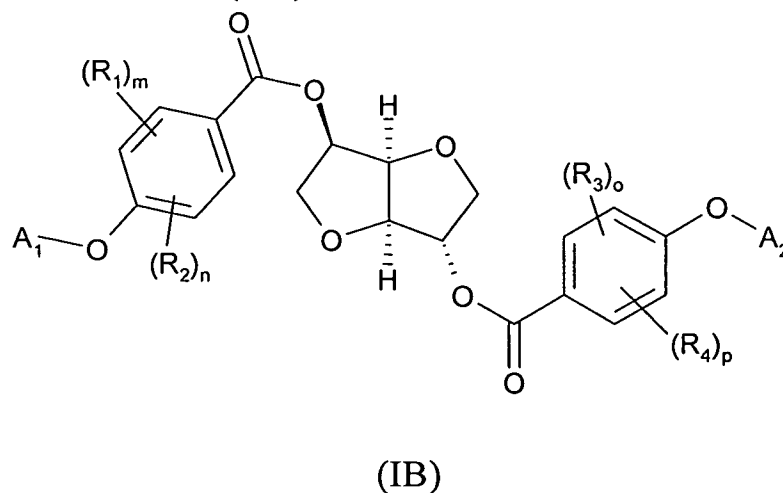
在具有化學式 (IA) (以及具有化學式 (I)) 的化合物的一實施方式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基。在一替代實施方式中，在化學式 (IA) 中 (並且在化學式 (I) 中) R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

在具有化學式 (I) 和具有化學式 (IA) 的化合物的另一實施方式中， A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基；並且 m 、 n 、 o 、和 p 各自獨立地表示 0、1、或 2。在又一實施方式中，化學式 (I) 和化學式 (IA)

中的 A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷氧基；並且 m 、 n 、 o 、和 p 各自獨立地表示 0、1、或 2。

在具有化學式(IA)(以及具有化學式(I))的化合物的另一實施方式中， A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 和 / 或具有化學式 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團；並且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基。在一替代實施方式中，在化學式(IA)中(並且在化學式(I)中) A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團和 / 或一具有化學式 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團；並且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

在另一方面，該一或多種手性摻雜劑化合物 B 可以包括一或多種由化學式(IB)表示的異脫水山梨醇衍生物：



其中：

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基；

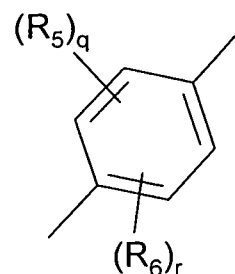
A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式(i)至(iii)的基團：

(i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

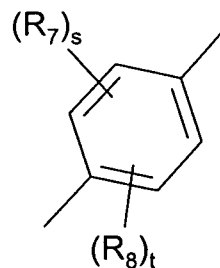
(ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

D_1 表示一具有以下化學式的基團



D_2 表示一具有以下化學式的基團



m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、和 t 各自獨立地表示 0、1、或 2；

y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；

如果 y 等於 0 則 z 等於 0 並且如果 y 等於 1 至 6 則 z 等於 1。

在具有化學式(IB)的化合物的一實施方式中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基。在

一替代實施方式中，化學式(IB)中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

在具有化學式(IB)的化合物的另一實施方式中， A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基；並且 m 、 n 、 o 、和 p 各自獨立地表示 0、1、或 2。在又一實施方式中，化學式(IB)中的 A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷氧基；並且 m 、 n 、 o 、和 p 各自獨立地表示 0、1、或 2。

在具有化學式(IB)的化合物的另一實施方式中， A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 和 / 或具有化學式 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團；並且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基。在一替代實施方式中，化學式 (IB) 中的 A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團和 / 或一具有化學式 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基團；並且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

在一優選實施方式中，在化學式(I)、(IA)和(IB)中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 的烷基以及烷氧基的基團可以包括 3、4、6、或 7 個碳原子並且特別是 4 或 6 個碳原子。

包含 3 或 4 個碳原子的烷基基團的例子包括異丙基以及丁基。包含 6 或 7 個碳原子的烷基基團的例子包括己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2,2-二甲基戊基、以及 2,3-二甲基戊基。

包含 3 或 4 個碳原子的烷氧基基團的例子包括異丙氧基、丁-1-氧基、丁-2-氧基、以及叔丁氧基。包含 6 或 7 個碳原子的烷氧基的例子包括己-1-氧基、己-2-氧基、己-3-氧基、2-甲基戊-1-氧基、2-甲基戊-2-氧基、2-甲基戊-3-氧基、2-甲基戊-4-氧基、4-甲基戊-1-氧基、3-甲基戊-1-氧基、3-甲基戊-2-氧基、3-甲基戊-3-氧基、2,2-二甲基戊-1-氧基、2,2-二甲基戊-3-氧基、2,2-二甲基戊-4-氧基、4,4-二甲基戊-1-氧基、2,3-二甲基戊-1-氧基、2,3-二甲基戊-2-氧基、2,3-二甲基戊-3-氧基、2,3-二甲基戊-4-氧基、以及 3,4-二甲基戊-1-氧基。

用於本發明中的具有化學式(I)的手性摻雜劑化合物 B 的特定的非限制性例子在以下實例部分中給出。

通常該一或多種手性摻雜劑化合物 B 將以基於組合物的總重量按重量計從約 0.1%到約 30%的總濃度存在，例如從約 0.1%到約 25%，或從按重量計約 0.1%到約 20%。例如，在噴墨印刷的情況下，最好的結果經常是以基於該聚合物組合物的總重量按重量計從 3%到 10%的總濃度獲得，例如按重量計從 5%到 8%。通常該一或多種向列化合物 A 將以基於聚合組合物的總重量按重量計從約 30%到約 50%的濃度存在。

用於本發明中的這種可固化的手性液晶前體組合物的組分係一種鹽，並且具體是以下一種鹽，該鹽能夠與不包含該鹽的固化的組合物所展現的選擇性反射帶的位置相比改變由這種固化的手性液晶前體組合物（處於手性液晶狀態）所展現的選擇性反射帶的位置。關於一手性液晶所展現的選擇性反射帶，可以參見例如美國專利號 7,742,136 或 US 20100025641，其全部揭露內容藉由引用清楚地結合在此。

一種鹽的存在可以將一給定的固化的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置進行偏移的程度取決於不同的因素，例如除其他之外是該鹽的陽離子、該鹽的陰離子、以及該鹽的濃度。在此方面，可以參考以下實例部分。通常優選的是一種鹽在一給定的手性液晶前體中存在的濃度為將一固化的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的位置偏移至少約 5 nm，例如至少約 10 nm、至少約 20 nm、至少約 30 nm、至少約 40 nm、或至少約 50 nm。合適的（總）鹽濃度經常是基於該手性液晶前體組合物的固體含量在按重量計從約 0.01%至約 10%的範圍內，例如按重量計從約 0.1%至約 5%。

適當的鹽的非限制性例子包括那些含有一金屬陽離子（主族金屬、過渡金屬、鑼系以及鈷系元素）的鹽。例如這種金屬可以是一鹼金屬或鹼土金屬，例如像 Li 以及 Na。適當的鹽的另外的非限制性例子包括季銨鹽，例如四烷基銨鹽。適當的陰離子的例子包括“規則的(regular)”離子，

例如像鹵離子（例如，氟離子、氯離子、溴離子、碘離子）、高氯酸根、硝酸根、亞硝酸根、硫酸根、磺酸根、亞硫酸根、碳酸根、重碳酸根、氰離子、氰酸根、以及硫氰酸根，連同絡合物例子，例如像四氟硼酸根。當然，也可以使用兩種或更多種鹽（例如，兩種、三種、四種或更多種鹽）的混合物。如果存在兩種或更多種鹽，則它們可以包括或可以不包括相同的陽離子和/或相同的陰離子。

還應理解的是本發明並不限於這種電磁波頻譜的可見範圍。例如，一種鹽可以將一固化的手性液晶前體組合物所展現的選擇性反射帶的全部或一部分從可見範圍偏移至 IR 範圍、或者從 UV 範圍到可見範圍、或者從 UV 範圍到 IR 範圍。

這種手性液晶前體組合物可以藉由任何適當的方法被塗覆到基底表面上，例如像噴塗、刮刀塗覆、輥塗、絲網塗覆、簾幕塗覆、凹版印刷、苯胺印刷、膠版印刷、乾式膠版印刷、凸版印刷、絲網印刷、移印、以及噴墨印刷（例如連續噴墨印刷、按需噴出式噴墨印刷、閥門式噴墨印刷）。在本發明的一優選實施方式中，對於塗覆該手性液晶前體組合物採用苯胺印刷。在本發明的另一優選實施方式中，對於塗覆該手性液晶前體組合物使用了噴墨印刷技術。通常用於在調整線和印刷機上進行編號、編碼和標記物施加的工業噴墨印刷機係特別適合的。優選的噴墨印刷機包括單噴嘴連續噴墨印刷機（還被稱為光柵或多級偏轉印刷機）以及按需噴出式噴墨印刷機，特別是閥門式噴墨

印刷機。根據以上描述的塗覆技術，所塗覆的液晶聚合物組合物在固化之後的厚度經常是至少約 1 μm ，例如至少約 3 μm 、或至少約 4 μm ，並且經常是不大於約 20 μm ，例如不大於約 15 μm 、不大於約 10 μm 、或不大於約 6 μm 。

具體地，如果本發明的一手性液晶前體組合物將藉由以上列出的印刷技術來進行塗覆，則該組合物經常將包括一溶劑來將其粘度調整到適合於所使用的塗覆（印刷）技術的一值。用於苯胺印刷墨料的典型粘度值係在從約 40 秒至約 120 秒的範圍內，使用例如 DIN 數為 4 的杯時。適合的溶劑係熟習該項技術者已知的。其非限制性例子包括低粘度、略微極性的並且疏質子的有機溶劑，例如像甲基乙基酮（MEK）、丙酮、環己酮、乙酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、以及以上兩種或更多種的混合物。

此外，特別地，如果用於本發明的一手性液晶前體組合物將藉由（連續的）噴墨印刷來進行塗覆，則該組合物經常還將包括至少一種熟習該項技術者已知的導電性試劑。

如果本發明的手性液晶前體組合物（包括一或多種可聚合的單體）將藉由 UV 輻射來進行固化/聚合，則該組合物還將包括至少一種光引發劑。許多適當的光引發劑的非限制性例子包括 α -羥基酮，例如 1-羥基-環己基-苯基-酮以及 1-羥基-環己基-苯基-酮與二苯甲酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、和 2-羥基-1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮中的一或多種的一混合物（例如、約 1 : 1）；苯基乙

醛酸酯，例如甲基苯甲醯基甲酸酯以及氧基-苯基-乙酸 2-[2-氧代-2-苯基-乙醯氧基-乙氧基]-乙基酯以及氧基-苯基-乙酸 2-[2-羥基-乙氧基]-乙基酯；苄基二甲基縮酮，例如 α, α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮； α -氨基酮，例如 2-苄基-2-(二甲氨基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮以及 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮；氧化膦以及氧化膦衍生物，例如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦；由 Ciba 提供的苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)；還以及噻噸酮衍生物，例如由 Lambson 提供的 Speedcure ITX (CAS 142770-42-1)、Speedcure DETX (CAS 82799-44-8)、Speedcure CPTX (CAS 5495-84-1-2 或 CAS 83846-86-0)。

如果本發明的手性液晶前體組合物將藉由不同於 UV 光照射的方法（例如，借助高能粒子（例如，電子束）、X 射線、 γ 射線等）來進行固化，則當然可以免除使用一光引發劑。

本發明的手性液晶前體組合物還可以包括多種其他的任選組分，該等組分適合於和/或希望用於實現該組合物的具體的所希望的特性並且總體上可以包括不會在任何顯著程度上不利地影響該組合物的一所需特性的任何組分/物質。此類任選組分的非限制性例子係樹脂、矽烷化合物、助黏附劑、用於該光引發劑的光敏劑（如果存在的話）等等。例如，一用於本發明的手性液晶前體組合物可以包括一或多種矽烷化合物，它們在該組合物中表現出了不可忽略的溶解度。適當的矽烷化合物的非限制性例子包括任選

地可聚合的矽烷，例如具有化學式 $R_1R_2R_3-Si-R_4$ 的那些，其中 R_1 、 R_2 、和 R_3 獨立地代表具有總計從 1 至約 6 個碳原子的烷氧基以及烷氧基烷氧基並且 R_4 代表乙烯基、烯丙基、 (C_{1-10}) 烷基、(甲基)丙烯醯氧基 (C_{1-6}) 烷基、以及縮水甘油基氧基 (C_{1-6}) 烷基，例如像乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、以及來自 Evonik 提供的 Dynasylan® 家族中的 3-縮水甘油基氧基丙基三乙氧基矽烷。

在該手性液晶前體組合物中這一或多種矽烷化合物（如果存在的話）的濃度通常是基於該組合物的總重量按重量計從約 0.5% 到約 5%。

為了增強根據本發明的由一手性液晶前體組合物製成的標記物或層的安全性，該組合物可以進一步包括一或多種在該電磁波頻譜的可見或不可見區域內進行吸收的顏料和/或染料和/或一或多種發光的顏料和/或染料和/或一或多種磁性顏料。在電磁波頻譜的可見或不可見區域進行吸收的適合的顏料和/或染料的非限制性例子包括酞菁衍生物。適合的發光顏料和/或染料的非限制性例子包括釷系衍生物。適當的磁性顏料的非限制性例子包括過渡金屬氧化物（例如鐵以及鉻的氧化物）的顆粒。一或多種顏料和/或一或多種染料的存在將提高並且增強這種標記對抗偽造的安全性。

在將根據本發明的手性液晶前體組合物塗覆（例如，

沉積) 到基底上之後，該組合物被帶到一具有特定的光學特性的手性液晶狀態。術語“特定的光學特性”應理解為具有一反射特定波長範圍(選擇性反射帶)的特定螺距的一液晶狀態。為了這個目的，將這種手性液晶前體組合物加熱，該組合物中存在的溶劑(如果存在的話)被蒸發並且發生了所希望的手性液晶的促進。用來蒸發溶劑並且促進液晶狀態形成的溫度取決於該手性液晶前體組合物的組分並且在許多情況下將是範圍從約 55°C 至約 150°C，例如從約 55°C 至約 100°C、優選地從約 60°C 至約 100°C。適當的加熱源的例子包括常規的加熱裝置，例如熱板、烘箱、熱空氣流並且特別是輻射源，例如像 IR 燈。所要求的加熱時間取決於幾個因素，例如像該聚合物組合物的組分、加熱裝置的類型以及加熱的強度(該加熱裝置的能量輸出)。在許多情況下，從約 0.1 s、約 0.5 s、或約 1 秒至約 30 秒(例如像不大於約 20 秒、不大於約 10 秒、或不大於約 5 秒)的加熱時間係足夠的。

根據本發明的標記物最後藉由將該(全部)組合物在該手性液晶狀態下進行固化和/或聚合而獲得。固定或硬化通常藉由 UV 光的照射來進行，這引發了該前體組合物中存在的該等可聚合的基團的聚合。

因此，用於製造本發明的標記物的整個過程可以包括以下步驟：

- 將本發明的一(含鹽的)液晶前體組合物塗覆到一基底的表面(或其一部分)上；

- 加熱所塗覆的前體組合物以將其帶到該膽甾醇狀態；
- 將該加熱過的液晶前體組合物固化以獲得一根據本發明的標記物。

根據本發明製成的標記物可以結合到例如一安全特徵、真實性特徵、鑒定特徵或跟蹤以及追蹤特徵中。

以下的實例旨在說明本發明而不是限制它。

【實施方式】

實例

手性液晶前體組合物的製備

如下製備了一手性液晶前體組合物(I)，其中所指出的百分比係基於該組合物的總重量而按重量計的：

將一具有以上示出的化學式(I)的手性摻雜劑化合物 B (4.75%)、一向列化合物 A1 (14%)、一向列化合物 A2 (14%)、以及環己酮 (66.45%) 置於一燒瓶中，隨後將該燒瓶加熱直至獲得一溶液。向該溶液中加入 2-甲基-1[4-(甲基)苯基]-2-嗎啉代丙-1-酮 (來自 Cibacron 的 gacure 907®，光引發劑，0.6%) 以及異丙基噻噸酮 (光引發劑，0.2%)。攪拌最終的混合物直至獲得完全溶解從而產生該手性液晶前體組合物(I)。

固化的手性液晶前體組合物層的製備

將以上組合物(I)塗覆到一基底 (透明的 PET 膜，厚度 125 μ m) 上並且將生成的層加熱到約 80°C 持續約 30 秒以蒸發該溶劑並且發展一膽甾醇型液晶相，即顯示一特定反

射帶的一狀態，該反射帶的位置取決於該手性摻雜劑化合物 B 在該組合物中的濃度。此後，將該組合物藉由用 UV 燈（具有 10 mW/cm^2 的 UV 輻射率的低壓汞燈）進行輻射來固化約 1 秒鐘以藉由化合物 A1、A2 以及 B 的可聚合基團的共聚而將該膽甾醇型液晶相凍結。固化之後，該組合物基本上不含溶劑（僅存在痕量的環己酮）並且包括基於該組合物總重量處於以下重量百分比的以上組分（處於聚合的形式）：

41.725%	化合物 A1 （向列前體）
41.725%	化合物 A2 （向列前體）
14.16%	化合物 B （手性摻雜劑）
2.39%	光引發劑

手性摻雜劑化合物 B 在該膽甾醇型液晶前體中的濃度允許控制該選擇性反射帶的位置並且因此控制該固化的手性液晶前體層的顏色。這在圖 1 中展示出，該圖係該最大法向反射的波長隨手性摻雜劑化合物 B 在乾的組合物中的濃度而變的一曲線圖。使用 14.16% 的手性摻雜劑化合物 B，該組合物的最大法向反射的波長係約 510 nm，這提供了對應層的藍綠色。如在圖 1 中所示的，增加（減小）手性摻雜劑化合物 B 在該組合物中的濃度導致了該最大法向反射的波長的減小（增大）。

向手性液晶前體組合物中加入鹽

將兩種不同的鹽，即 LiClO_4 和 LiBr ，加入以上的手性液晶前體組合物(I)中。圖 2 展示了每克乾物質的鹽的莫耳

濃度對該固化的組合物的最大法向反射的波長的影響。如從圖 2 中可見， LiClO_4 和 LiBr 對於該法向反射帶的位置均具有較強的影響。

固化的手性液晶前體組合物的製備

(1) 含鹽組合物的製備

將以上的組合物(I)藉由向其中加入兩種不同的鹽（即 LiClO_4 和 LiBr ）來進行改性，該等係鹽係按照以下的重量百分比（基於該含溶劑的組合物的總重量，以上示出的溶劑的百分比對應地減去了所加入鹽的百分比）：

組合物(Ia)：0.66% LiClO_4

組合物(Ib)：0.55% LiBr 。

以上的百分比反映了該等鹽的不同分子量並且導致了各自的鹽在組合物(Ia)和(Ib)中大致相同的莫耳百分比。

(2) 用於製造標記物的一般程式：

在一基底（透明的 PET 膜，厚度 $125\ \mu\text{m}$ ）的一側上，將以上列出的液晶前體組合物之一的一約 $10\ \mu\text{m}$ 厚的層用一手動塗敷器塗覆到該基底的整個表面上。然後將被塗覆的樣品迅速置於該加熱板（ 80°C ）上以蒸發掉溶劑並且發展該膽甾醇型液晶相。

加熱約 30 秒之後，溶劑被蒸發並且將該液晶前體組合物用一 UV 燈（具有 $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的 UV 輻射率的低壓汞燈）固化約 1 秒。如此固化的膽甾醇型 LC 聚合物層的厚度係約 $3.3\ \mu\text{m}$ 。

以上的實例部分證明，將鹽加入一手性液晶前體組合

物可以用來以一可控的方式偏移該對應的固化聚合物的選擇性反射帶的位置，並且鹽的類型及其濃度可以影響鹽的偏移結果（除了改變手性摻雜劑的濃度之外）。

作為具有化學式(I)的手性摻雜劑化合物 B，在以上的實例部分可以使用例如以下化合物：

(3R,3aR,6R,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯醯氧基)-3-甲氧基-苯甲酸酯)；

(3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯醯氧基)-3-甲氧基苯醯氧基)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3-基4-(4-(丙烯醯氧基)苯醯氧基)-3-甲氧基苯甲酸酯；

(3R,3aR,6R,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(4(丙烯醯氧基)苯醯氧基)-苯甲酸酯)；

(3R,3aR,6R,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(4-(丙烯醯氧基)丁氧基)-苯甲酸酯)；

(3R,3aR,6R,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(丙烯醯氧基)-2-甲基-苯甲酸酯)；

(3R,3aR,6S,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(4-(丙烯醯氧基)苯醯氧基)-3-甲氧基苯甲酸酯)；

(3R,3aR,6R,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基-苯醯氧基)苯甲酸酯)；

(3R,3aR,6R,6aR)-六氫呋喃並[3,2-b]呋喃-3,6-二基雙(4-(4(丙烯醯氧基)苯醯氧基)-3-甲氧基苯甲酸酯)；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯

甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-苯 甲 醯 基]氧 基 }-3-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2,5-雙 -O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-2-甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-3-甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-3-甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-2,5-二 甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-2,5-二 甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-3-甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇 ；

2-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-2-甲 氧 基 -5-甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-5-O-(4-{[4-(丙 烯 醯 氧 基)-3-甲 基 苯 甲 醯 基]氧 基 }-2-甲 氧 基 苯 甲 醯 基)-1,4:3,6-雙 脫 水 -D-甘 露 醇

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2,5-二甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基-5-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-5-甲氧基-2-甲基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-乙氧基苯甲醯基]氧基})

苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基-5-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-乙氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基-5-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-5-乙氧基-2-甲基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-乙氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2,5-二甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2,5-二甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-甘露醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2,5-二甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2,5-二甲基苯甲醯基]氧基

基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基-5-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2,5-二甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-甲氧基苯甲醯

基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基-5-甲基苯甲醯基]氧基}-2-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-5-甲氧基-2-甲基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-乙氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基-5-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-乙氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基-5-甲基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-5-乙氧基-2-甲基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-3-乙氧基苯甲醯基]氧基}苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2,5-二甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-5-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2,5-二甲基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧

基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-乙氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇；以及

2,5-雙-O-(4-{[4-(丙烯醯氧基)-2-乙氧基苯甲醯基]氧基}-3-甲氧基苯甲醯基)-1,4:3,6-雙脫水-D-葡糖醇。

作為以上實例部分中的向列化合物 A1，例如可以使用以下化合物：

苯甲酸,4-[[[4-[(1-氧-2-丙烯-1-基)氧基]丁氧基]羰基]氧基]-1,1'-(2-甲基-1,4-亞苯基)酯；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙[4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲酸酯]；

4-{[4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯基 4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-2-甲基苯甲酸酯；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙[4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-2-甲基-苯甲酸酯]；

2-甲基苯-1,4-二基雙[4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-2-甲基-苯甲酸酯]；

4-{[4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲醯基]氧基}-2-甲基苯基 4-([4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基

基)-3-甲氧基苯甲酸酯；

2-甲基苯-1,4-二基雙[4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲酸酯]；

2-甲基苯-1,4-二基雙[4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3-甲氧基-苯甲酸酯]；

4-{[4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲基苯基 4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯；

2-甲基苯-1,4-二基雙[4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3,5-二甲氧基-苯甲酸酯]；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙[4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯]；以及

4-{[4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3-甲氧基苯甲醯基]氧基}-2-甲氧基苯基 4-({[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯。

作為以上實例部分中的向列化合物 A2，例如可以使用以下化合物：

2-甲基-1,4-亞苯基雙(4-(4-(丙烯醯氧基)丁氧基)-苯甲酸酯)；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲醯基}氧基)-3-甲基苯基 4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲醯基}氧基)-3-甲基苯基 4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯；

2-甲基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2-甲

基苯甲酸酯}；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲醯基}氧基)-3-甲基苯基 4-[4-(丙烯醯-氧基)丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯；

2-甲基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯}

2-甲基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲酸酯}；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3,5-二甲基苯甲醯基}氧基)-3-甲基苯基 4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯；

2-甲基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3,5-二甲基苯甲酸酯}；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3,5-二甲基苯甲酸酯}；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3-甲基苯甲醯基}氧基)-2-甲氧基苯基 4-[4-(丙烯醯-氧基)丁氧基]-3,5-二甲基苯甲酸酯；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯}；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲醯基}氧基)-3-甲氧基苯基 4-[4-(丙烯醯氧基)-丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲醯基}氧基)-3-甲氧基苯基 4-[4-(丙烯醯氧基)-丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2-甲氧基苯甲酸酯}；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3,5-二甲氧基苯甲酸酯}；

2-甲氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3-甲氧基苯甲酸酯}；

2-乙氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲酸酯}；

2-乙氧基苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯}；

2-(丙烷-2-基氧基)苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲酸酯}；

4-({4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]苯甲醯基}氧基)-2-(丙烷-2-基氧基)苯基 4-[4-(丙烯醯-氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯；

2-(丙烷-2-基氧基)苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯}；

2-(丙烷-2-基氧基)苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-2,5-二甲基-苯甲酸酯}；

2-(丙烷-2-基氧基)苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3,5-二甲基-苯甲酸酯}；以及

2-(丙烷-2-基氧基)苯-1,4-二基雙{4-[4-(丙烯醯氧基)丁氧基]-3,5-二甲氧基-苯甲酸酯}。

應指出的是，上述實例僅是出於解釋的目的提供並且

不得解釋為是對本發明的限制。雖然已經參考一示例性實施方式對本發明進行了說明，但應理解的是在此使用的詞彙係描述性和說明性的詞彙而非限制性的詞彙。如當前所陳述並且所修改的，在所附的申請專利範圍的知識範圍內可以進行改變而不會在各個方面上背離本發明的範圍和精神。雖然已經參考多種具體的手段、材料和實施方式對本發明進行了說明，但本發明並非旨在限制於在此揭露的細節；相反，本發明延伸到所有與所附申請專利範圍的範圍內的結構、方法和用途在功能上的等效之物。

同時提交的標題為“基於手性液晶前體的複合標記物”的美國臨時申請（律師案卷號：V38647）的全部揭露內容藉由引用結合在此。

【圖式簡單說明】

-圖 1 係顯示一適合用於本發明中的固化的手性液晶前體組合物的選擇性反射帶（ $\lambda_{\max}$ ）的位置隨著其中包含的手性摻雜劑的濃度（基於乾物質）而變的一圖；並且

-圖 2 係顯示一適合用於本發明中的固化的手性液晶前體組合物的選擇性反射帶（ $\lambda_{\max}$ ）的位置隨著毫莫耳鹽/g 乾物質而變的一圖。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種手性液晶前體組合物，其中該手性液晶前體組合物包括至少一種鹽，該鹽與不包含該至少一種鹽之組合物在一固化的狀態下所展現之選擇性反射帶的位置相比改變了該組合物在一固化的狀態下所展現之選擇性反射帶的位置，

其中該手性液晶前體組合物包括(i)一或多種向列化合物 A 以及(ii)能夠引起該手性液晶前體組合物的膽甾醇狀態的一或多種手性摻雜劑化合物 B。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該手性液晶前體組合物包括至少兩種化合物 A。

3.如申請專利範圍第 1 和 2 項中任一項所述之前體組合物，其中該一或多種向列化合物 A 連同該一或多種手性摻雜劑化合物 B 包括至少一種含有至少一個可聚合的基團的化合物。

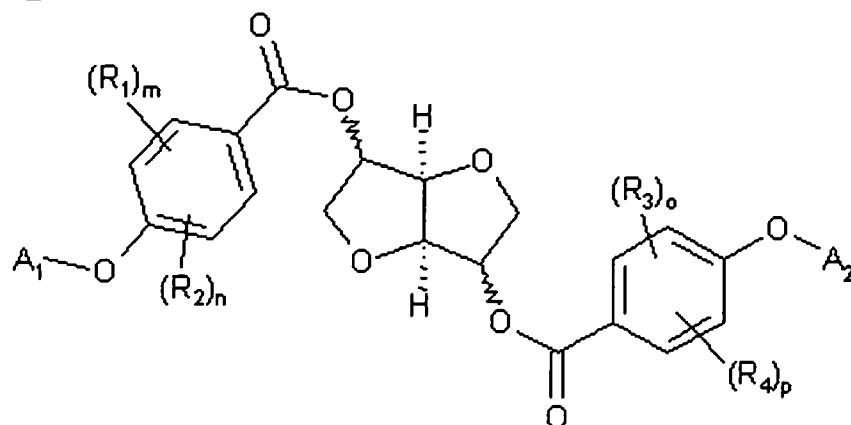
4.如申請專利範圍第 3 項所述之前體組合物，其中該至少一個可聚合的基團包括一不飽和的碳碳鍵。

5.如申請專利範圍第 4 項所述之前體組合物，其中該至少一個可聚合的基團包括一具有化學式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$ 的基團。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中所有的該一或多種向列化合物 A 連同所有的該一或多種手性摻雜劑化合物 B 包括至少一個可聚合的基團。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該手

性液晶前體組合物包括至少一種具有化學式(I)的手性摻雜劑化合物 B：



(I)

其中：

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自獨立地表示 C_1 - C_6 烷基以及 C_1 - C_6 烷氧基；

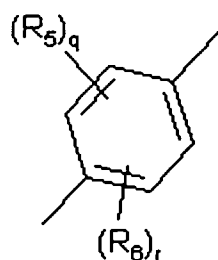
A_1 和 A_2 各自獨立地表示一具有化學式(i)至(iii)的基團：

(i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

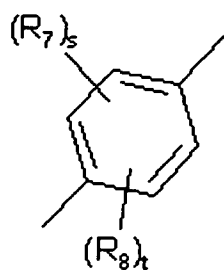
(ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；

D_1 表示一具有以下化學式的基團



D_2 表示一具有以下化學式的基團



m、n、o、p、q、r、s、和 t 各自獨立地表示 0、1、或 2；

y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；

如果 y 等於 0 則 z 等於 0 並且如果 y 等於 1 至 6 則 z 等於 1。

8.如以上申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該至少一種鹽係選自金屬鹽以及銨鹽。

9.如申請專利範圍第 8 項所述之前體組合物，其中該至少一種鹽包括高氯酸鋰、硝酸鋰、四氟硼酸鋰、溴化鋰、氯化鋰、四丁基高氯酸銨、四丁基氯化銨、四丁基四氟硼酸銨、四丁基溴化銨、碳酸鈉、氯化鈉、以及硝酸鈉中的至少一種。

10.如申請專利範圍第 8 項所述之前體組合物，其中該至少一種鹽包括一金屬鹽。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之前體組合物，其中該金屬係選自堿土金屬以及鹼土金屬。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之前體組合物，其中該金屬係選自 Li 和 Na。

13.如申請專利範圍第 12 項所述之前體組合物，其中該金屬係 Li。

14.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該

至少一種鹽係以下面的濃度存在，該濃度導致與不包含該至少一種鹽的該前體組合物在該固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之位置相比將該前體組合物在該固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之位置偏移了至少約 5 nm。

15.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該至少一種鹽在該前體中存在的濃度係基於該前體組合物的固體含量按重量計從約 0.01%至約 10%。

16.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該至少一種鹽將該組合物在該固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之位置偏移至更長的波長。

17.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該至少一種鹽將該組合物在該固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之位置偏移至更短的波長。

18.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該前體組合物在該固化的狀態下所展現的、已經被該至少一種鹽偏移的選擇性反射帶的至少一部分係在可見的範圍內。

19.如申請專利範圍第 1 項所述之前體組合物，其中該組合物進一步包括至少一種聚合引發劑。

20.如申請專利範圍第 19 項所述之前體組合物，其中該至少一種聚合引發劑包括一種 UV 聚合引發劑。

21.如申請專利範圍第 1 項所述之組合物，其中該組合物係處於至少一種以下形式：圖像、照片、徽標、標記、以及代表一種編碼的圖案，該編碼係選自以下各項中的一

或多種：1-維條碼、堆疊的 1-維條碼、2-維條碼、3-維條碼、以及數據矩陣。

22.如申請專利範圍第 21 項所述之前體組合物，其中該前體組合物係處於固化的手性液晶狀態。

23.一種基底，該基底包括至少一種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項所述之前體組合物。

24.如申請專利範圍第 23 項所述之基底，其中該基底係或者包括以下各項中的至少一種：標籤、包裝、套盒，包含營養保健食品、藥物、食物或飲料的容器，鈔票、信用卡、印花、稅務標籤、證券文件、護照、身份證、駕照、門禁卡、交通運輸票、事件票、票券、油墨轉移膜、反射性膜、鋁箔、以及商品。

25.一種用於改變手性液晶前體組合物在固化的狀態下所展現的選擇性反射帶之方法，其中該方法包括在該前體組合物中摻入至少一種鹽，該鹽能夠改變該前體組合物在一固化的狀態下所展現之選擇性反射帶的位置。

26.一種用於將手性液晶前體組合物在固化的狀態下所展現的選擇性反射帶偏移至一預定位置之方法，其中該方法包括在該前體組合物中摻入至少一種鹽，該鹽的量值導致了該選擇性反射帶至該預定位置的偏移。

27.如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該方法進一步包括隨著該至少一種鹽在該前體組合物中存在的量值而變來確定該選擇性反射帶的位置的偏移並且選擇一導致該選擇性反射帶偏移至該預定位置的量值。

28.如申請專利範圍第 26 和 27 項中任一項所述之方法，其中將該選擇性反射帶之位置偏移至一預定的波長。

29.一種藉由申請專利範圍第 26 至 28 項中任一項所述之方法獲得的一種手性液晶前體組合物，該組合物具有由該前體組合物在一固化的狀態下所展現的一選擇性反射帶的一預定的偏移。

30.如申請專利範圍第 29 項所述之前體組合物，其中該前體組合物係處於一固化的狀態。

31.一種用於在基底上提供標記物的方法，其中該方法包括：

a) 將如申請專利範圍第 1 至 21 以及 29 項中任一項所述之一種前體組合物塗覆到該基底的一表面上，

b) 將該被塗覆的組合物加熱以將其帶到一手性液晶狀態；並且

c) 將該組合物在該手性液晶狀態下進行固化。

32.如申請專利範圍第 31 項所述之方法，其中 b)包括將該組合物加熱到從約 55°C 至約 150°C 範圍內的溫度。

33.如申請專利範圍第 31 和 32 項中任一項所述之方法，其中(c)包括施加 UV 輻射。

34.如申請專利範圍第 31 和 32 項中任一項所述之方法，其中該組合物係藉由以下方式中的至少一種而被塗覆：噴塗、刮刀塗覆、輥塗、絲網塗覆、簾幕塗覆、凹版印刷、苯胺印刷、膠版印刷、乾式膠版印刷、凸版印刷、絲網印刷、移印、連續噴墨印刷、按需噴出式噴墨印刷、

以及閥門式噴墨印刷。

35.如申請專利範圍第 31 和 32 項中任一項所述之方法，其中該組合物係以至少一種以下形式被塗覆的：圖像、照片、徽標、標記、以及代表一種編碼的圖案，該編碼係選自以下各項中的一或多種：1-維條碼、堆疊的 1-維條碼、2-維條碼、3-維條碼、以及數據矩陣。

36.如申請專利範圍第 31 和 32 項中任一項所述之方法，其中該基底係或者包括以下各項中的至少一種：標籤、包裝、套盒，包含營養保健食品、藥物、食物或飲料的容器，鈔票、信用卡、印花、稅務標籤、證券文件、護照、身份證、駕照、門禁卡、交通運輸票、事件票、票券、油墨轉移膜、反射性膜、鋁箔、以及商品。

37.如申請專利範圍第 31 和 32 項中任一項所述之方法，其中將至少兩種不同的前體組合物塗覆到該基底上並且根據(b)以及(c)來一起或分開地進行處理。

38.如申請專利範圍第 37 項所述之方法，其中該手性液晶前體組合物就其中所包含的該至少一種鹽而言不相同。

39.如申請專利範圍第 37 項所述之方法，其中該前體組合物就其中所包含的該至少一種鹽的濃度而言不相同。

40.一種基底，該基底包括至少兩種如申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項所述之前體組合物，其中這些前體組合物就該至少一種鹽的濃度而言和/或就該至少一種鹽而言不相同。

41.一種鹽在一種手性液晶前體組合物中之用途，該鹽

用於與不包含該至少一種鹽的一處於固化狀態的組合物所展現的選擇性反射帶之位置相比改變該處於固化狀態的組合物所展現的一選擇性反射帶之位置。

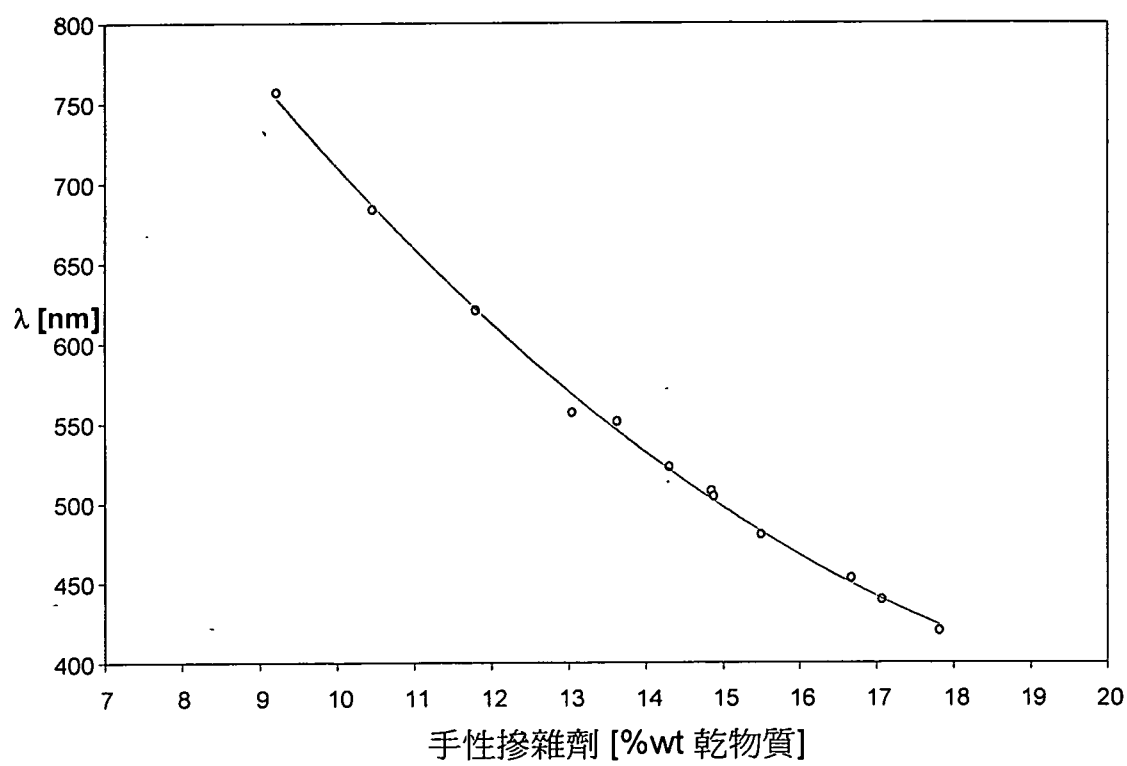


圖 1

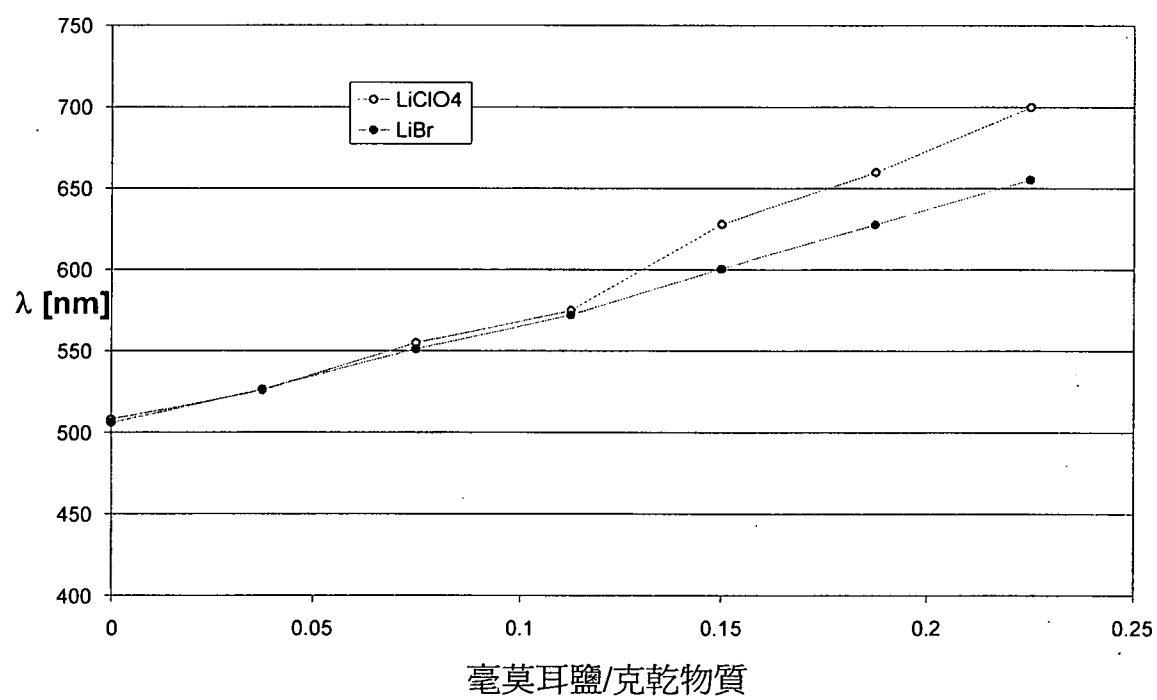


圖 2